

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-508159

(P2012-508159A)

(43) 公表日 平成24年4月5日(2012.4.5)

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)
CO1B 31/02 (2006.01)	CO1B 31/02	IO1F		4G146
BO1J 29/48 (2006.01)	BO1J 29/48	M		4G169
BO1J 23/88 (2006.01)	BO1J 23/88	M		

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2011-536267 (P2011-536267)	(71) 出願人	511114900 ユニバーシティ サインズ マレーシア
(86) (22) 出願日	平成20年11月18日 (2008.11.18)		マレーシア国, 11800 プラウ ピナ ン, ユーエスエム
(85) 翻訳文提出日	平成23年5月11日 (2011.5.11)	(74) 代理人	100125689 弁理士 大林 章
(86) 国際出願番号	PCT/MY2008/000143	(74) 代理人	100125335 弁理士 矢代 仁
(87) 国際公開番号	W02010/059027	(72) 発明者	モハメド, アブドゥル, ラーマン
(87) 国際公開日	平成22年5月27日 (2010.5.27)		マレーシア国, 11800 プラウ ピナ ン, ユーエスエム, ユニバーシティ サイ ンズ マレーシア

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ (carbonnanotubes, CNTs) を生成するプロセス

(57) 【要約】

本発明は、実質的に均一のサイズのカーボンナノチューブ (CNTs) を生成するプロセスであって、650 から850 の間の温度にてメタンを触媒粒子に接触させるステップを備えるプロセスを提供する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

実質的に均一のサイズのカーボンナノチューブ (CNTs) を生成するプロセスであって、

メタン、エチレン、もしくはアセチレンのグループから個別に選択されたガスまたはそれらの任意の組合せを、コバルトおよびモリブデンが付着された支持体を有する触媒粒子に接触させるステップを備え、

コバルトとモリブデンの比 (Co : Mo) は 1 : 0 から 2 : 3 (w / w) であり、前記接触させるステップは 650 から 850 の間の温度にて実行されるプロセス。

10

【請求項 2】

生成された前記 CNTs は、直径が、6 nm から 14 nm であり、好ましくは 9.0 ± 1.4 nm (平均値 \pm 標準偏差) である複層 CNTs である

請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記プロセスは、リアクター内にて実行される

請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 4】

反応時間が約 30 分から約 180 分である

請求項 3 に記載のプロセス。

20

【請求項 5】

前記リアクター内の圧力は、0.1 気圧から 3 気圧であり、好ましくは 1 気圧である

請求項 3 に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記ガスはメタンである

請求項 3 に記載のプロセス。

【請求項 7】

窒素、アルゴン、もしくはヘリウムから成るグループから個別に選択された希釈ガスまたはそれらの組合せを、好ましくは窒素を、メタンがさらに含む

請求項 6 に記載のプロセス。

30

【請求項 8】

メタンおよび窒素のガスが、約 1 : 0 から約 1 : 9 までに及ぶ CH_4 と N_2 の体積比 ($\text{CH}_4 : \text{N}_2$) にて混合される

請求項 6 に記載のプロセス。

【請求項 9】

メタンおよび窒素のガスの混合物が、約 20 ml / 分から約 150 ml / 分の流速で連続的に前記リアクターに供給される

請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記支持体に付着された前記触媒粒子は、約 5 重量% から約 20 重量% のコバルトおよびモリブデンを含む

請求項 1 に記載のプロセス。

40

【請求項 11】

シリカ、H-ZSM-5、チタニア、マグネシア、セリア、およびアルミナのグループから個別にまたはそれらの任意の組合せから前記支持体が選択される

請求項 10 に記載のプロセス。

【請求項 12】

前記支持体はアルミナである

請求項 10 に記載のプロセス。

【請求項 13】

50

反応温度は、650 から850 の間である
請求項1に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボンナノチューブ (carbon nanotubes, CNTs) を生成するプロセスに関するものである。

【背景技術】

【0002】

1991年に、カーボンナノチューブと命名される新たな形態の炭素種を飯島澄男が発見した。カーボンナノチューブは、完全なフラーレンキャップを有し中空形状に丸められたグラフェンシートから成る継ぎ目のないチューブである。カーボンナノチューブには、単層 (single-walled) カーボンナノチューブ (SWNTs) および複層 (multi-walled) カーボンナノチューブ (MWNTs) と呼ばれる2つの一般型が存在する。SWNTsは、理論的には、円筒シート状に丸められた、六角形に配置された炭素原子から成る、原子1個分の厚さの殻 (shell) である。一方、MWNTsは、共通軸の周りにあり外側ほど直径が大きい複数の同軸円筒から成る。

【0003】

カーボンナノチューブの合成には一般的に3つの技術が採用されている。それらは、炭素アーク放電、レーザーアブレーション、および化学蒸着 (CVD) である。前者2つの方法は、主に、実験室スケールでのカーボンナノチューブ合成のために設計され、主として理論的な研究のために用いられた。触媒的CVDは、カーボンナノチューブを大規模に合成できる可能性があるため、最も魅力的な方法であると広く認識されている。このプロセスによれば、反応条件を操作することにより合成されたカーボンナノチューブの性質をよりよく制御できるからである。

【0004】

この時代で最も進歩的な材料であるカーボンナノチューブは、ヤング率および引張強度が1 TPaおよび200 GPaに達するという注目すべき機械的特性を記録している。この引張強度はステンレス鋼 (1.5 GPa) より強い。カーボンナノチューブは化学的に非常に不活性であるし、切断無しに高度の変形 (10~30%) に耐えることが可能である。さらに、ナノチューブは銅よりも良い高熱伝導率および電気伝導率を有するので、複合回路基板の強化および信号伝達という二重の作用を有することにより微細構造を強化することが可能である。近い将来、量子ケーブル、フラットパネルディスプレイ、充電式バッテリー、メモリチップ、構造補強材、生物医学的アプリケーション、触媒支持体およびその他のアプリケーションのための先進材料としてナノチューブ関連の構造が設計され得ると予想できる。

【0005】

これら可能性のあるアプリケーションを実現するために、均一な直径を有するカーボンナノチューブが必要とされる。これは、カーボンナノチューブの特性 (金属的、半導体的、および機械的特性) がキラリティーおよび直径に強く依存するからである。これらの顕著な特徴は、双方ともカーボンナノチューブの重要なアプリケーションへの影響が大きい。キラリティーは、カーボンナノチューブの直径と密接な相関関係がある。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Odom et al., "Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes," Nature, Vol. 391, p.62 (1998)

【非特許文献2】Saito et al., "Electronic structure of chiral graphene tubules," Appl. Phys. Lett., Vol 60, p. 2204 (1992)

【非特許文献3】Reich et al., "Carbon nanotubes: basic concepts and physical pro

10

20

30

40

50

perties," Germany:Wiley-VCH, Chap. 3 (2004)

【 0 0 0 7 】

したがって、カーボンナノチューブの直径の均一性を制御することによって、カーボンナノチューブのキラリティー、ひいてはカーボンナノチューブの特性をコントロールすることができる。

【 0 0 0 8 】

触媒材料中の金属粒子の寸法が、生成されるカーボンナノチューブの直径を決定する。Vander et al., "Substrate-support interaction in metal-catalyzed carbon nanofibers growth," Carbon, Vol 39, p. 2277 (2001)およびTakenaka et al., "Ni/SiO₂ catalyst effective for methane decomposition into hydrogen and carbon nanofibers," J. Catal, Vol 217, p. 79 (2003)を参照のこと。それ故に、CVDプロセスにて用いられる触媒の金属粒子のサイズ分布を絞り込むことによって、均一な直径を有するカーボンナノチューブが合成され得る。

10

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

ほぼ均一な直径を有するCNTsを生成する多くの効果的な方法が文献にて提案されてきたが、それらのアプローチは触媒調製の複雑な手順または精巧な機器の使用を必要とする。近い将来、ほぼ均一な直径のCNTsが応用（アプリケーション）目的のために必要とされることが知られている。したがって、ほぼ均一な直径のCNTsを合成する単純かつ簡便な方法が確立されるべきである。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

そのため、実質的に均一のサイズのカーボンナノチューブ（CNTs）を生成するプロセスであって、メタン、エチレン、もしくはアセチレンのグループから個別に選択されたガスまたはそれらの任意の組合せを、コバルトおよびモリブデンが付着された支持体を有する触媒粒子に接触させるステップを備え、コバルトとモリブデンの比（Co : Mo）は1 : 0から2 : 3（w / w）であり、前記接触させるステップは650 から850 の間の温度にて実行されるプロセスが提供される。

【 0 0 1 1 】

本発明は、添付の記述にて十分に記載され説明されるいくつかの新規な特徴および部分の組合せから成る。本発明の範囲から逸脱しない範囲において、また、本発明のいかなる利点をも犠牲にしない限りにおいて、詳細における様々な変形がなされてもよいことが理解される。

30

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 2 】

本発明は、CNTsを生成するプロセスに関するものである。以下、この明細書は、本発明の好ましい実施の形態に基づいて本発明を説明する。しかしながら、発明の好ましい実施の形態に記載を限定することは単に本発明に関する議論を容易にするためのものに過ぎないと理解されるべきであり、添付のクレームの要旨を逸脱しない範囲において当業者は様々な修正および均等物を案出するであろうと想定される。

40

【 0 0 1 3 】

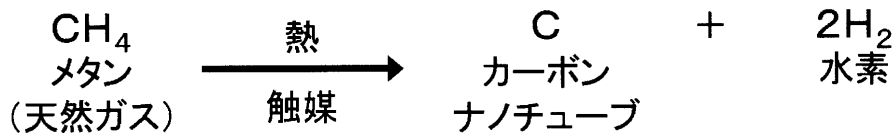
前述のように、本発明は、実質的に均一のサイズのカーボンナノチューブ（CNTs）を生成するプロセスであって、メタン、エチレン、もしくはアセチレンのグループから個別に選択されたガスまたはそれらの任意の組合せを、コバルトおよびモリブデンが付着された支持体を有する触媒粒子に接触させるステップを備え、コバルトとモリブデンの比（Co : Mo）は1 : 0から2 : 3（w / w）であり、接触させるステップは650 から850 の間の温度にて実行されるプロセスを提供する。

【 0 0 1 4 】

このプロセスは以下のように要約され得る。

50

【化 1】



【0015】

好ましくは、本発明のプロセスを用いて生成されたCNTsは、直径が6nmから14nmであり、好ましくは 9.0 ± 1.4 nm（平均値 \pm 標準偏差）である複層CNTsである。

10

【0016】

本発明の好適な態様において、このプロセスはリアクター内にて実行される。かかるリアクター内において、反応時間は約30分から約180分であり、リアクター内の圧力は、0.1気圧から3気圧であり、好ましくは1気圧である。反応温度は650 から850 の間である。

【0017】

CNTsを生成するのに用いられるガスはメタンである。しかしながら、本発明の好適な態様において、メタンガスは、窒素、アルゴン、もしくはヘリウムから成るグループから個別に選択された希釈ガスまたはそれらの組合せと混合されてもよい。

20

【0018】

希釈ガスは好ましくは窒素である。メタンおよび窒素のガスは、約1:0から約1:9までに及ぶ CH_4 と N_2 の体積比（ CH_4 : N_2 ）にて混合される。メタンおよび窒素のガスの混合物は、約20ml/分から約150ml/分の流速で連続的にリアクターに供給される。

【0019】

支持体に付着された触媒粒子は、約5重量%から約20重量%のコバルトおよびモリブデンを含む。好ましくは、コバルトとモリブデンの比は8:2（w/w）である。支持体は、シリカ、H-ZSM-5、チタニア、マグネシア、セリア、およびアルミナのグループから個別にまたはそれらの任意の組合せから選択される。好ましくは、支持体はアルミナである。

30

【0020】

本発明は、単純な触媒分解プロセスを採用し、また、天然ガスをCVDプロセスにおける原料として使用することにより、CNTsを単一のステップで生成するものである。この技術は、低コストプロセスを、天然ガスをCNTsと水素とに分解するための強化剤（enhancement agent）としての触媒に適用している。さらに、開発されたこの技術は、大規模なCNTs生成におけるスケールアップが容易である。

【0021】

触媒分解プロセスでのCNTs形成の強化においては、触媒が効率的であることが重要である。本発明のプロセスにおいては、天然ガスから分解された炭素原子が、特別設計された触媒の活性部位に付着して自己組織化（self-assemble）し、管状のナノ炭素構造（CNTs）を形成する。

40

【0022】

本発明は、単純な単一ステップのプロセスであり、より安価で豊富な天然ガスを原料として活用するものであり、単一の操作者によって操作され得るものであり、CNTs合成のための唯一の最も安価なプロセスではなかったとしても最も安価なものの一つであり、任意の生成規模に拡張可能であり、望ましくない副生成物無しに高純度のCNTsおよび水素を生成し、必要とするエネルギーは最も低い唯一のものでなかったとしても最も低いものの一つであって約60kJ/モルに過ぎない。

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/MY2008/000143
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01B31/02 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 333 016 B1 (RESASCO DANIEL E [US] ET AL) 25 December 2001 (2001-12-25) column 3, line 25 - line 40 column 4, line 34 - column 4, line 44 column 4, line 52 - line 65 column 5, line 7 - column 6, line 6 column 6, line 18 - column 6, line 22	1-13
X	WO 2004/096725 A2 (BALZANO LEANDRO [US]; RESASCO DANIEL E [US]) 11 November 2004 (2004-11-11) paragraphs [0017], [0018], [0021] page 7, table 1 claims 21-23, 41-50	1-5, 10-13
A		6-9
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the International search		Date of mailing of the international search report
4 January 2011		12/01/2011
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Rigondaud, Bernard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/MY2008/000143

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WILLEMS I ET AL: "CONTROL OF THE OUTER DIAMETER OF THIN CARBON NANOTUBES SYNTHESIZED BY CATALYTIC DECOMPOSITION OF HYDROCARBONS", CHEMICAL PHYSICS LETTERS, NORTH-HOLLAND, AMSTERDAM, NL, vol. 317, no. 1/02, 28 January 2000 (2000-01-28), pages 71-76, XP000951419, ISSN: 0009-2614, DOI: DOI:10.1016/S0009-2614(99)01300-7 the whole document</p> <p>-----</p>	1-13
A	<p>KITIYANAN B ET AL: "Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts", CHEMICAL PHYSICS LETTERS, NORTH-HOLLAND, AMSTERDAM, NL, vol. 317, no. 3-5, 4 February 2000 (2000-02-04), pages 497-503, XP002149234, ISSN: 0009-2614, DOI: DOI:10.1016/S0009-2614(99)01379-2 the whole document</p> <p>-----</p>	1-13
A	<p>BROTONS V ET AL: "CATALYTIC INFLUENCE OF BIMETALLIC PHASES FOR THE SYNTHESIS OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBES", JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS. A, CHEMICAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 116, no. 3, 1 January 1997 (1997-01-01), pages 397-403, XP000951417, ISSN: 1381-1169, DOI: DOI:10.1016/S1381-1169(96)00235-X the whole document</p> <p>-----</p>	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/MY2008/000143

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 6333016	B1	25-12-2001	AT 369314 T	15-08-2007
			AU 780726 B2	14-04-2005
			AU 5462200 A	18-12-2000
			BR 0011106 A	05-03-2002
			CA 2375887 A1	07-12-2000
			CN 1360558 A	24-07-2002
			CN 1495127 A	12-05-2004
			DE 60035875 T2	30-04-2008
			EP 1192104 A1	03-04-2002
			ES 2291212 T3	01-03-2008
			JP 2003500326 T	07-01-2003
			MX PA01012386 A	07-11-2002
			WO 0073205 A1	07-12-2000
			US 2002165091 A1	07-11-2002
WO 2004096725	A2	11-11-2004	AU 2004234395 A1	11-11-2004
			BR PI0409874 A	16-05-2006
			CA 2523911 A1	11-11-2004
			JP 2006524631 T	02-11-2006
			JP 2008195607 A	28-08-2008
			US 2004261668 A1	30-12-2004

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 チャイ, シャン, ピャオ
マレーシア国, 11800 プラウ ピナン, ユーエスエム, ユニバーシティ サインス マレーシア

Fターム(参考) 4G146 AA11 AB08 AC03A BA48 BC42 BC43 BC44
4G169 AA03 BA01A BA02A BA04A BA06A BA07A BB04A BC43A BC59A BC67A
CB81 DA05 ZA11A