



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200946451 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：097149549

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 12 月 19 日

(51)Int. Cl.：

C01B31/02 (2006.01)

B01J23/889 (2006.01)

B01J8/18 (2006.01)

B01J8/24 (2006.01)

(30)優先權：2007/12/20

德國

10 2007 062 421.4

(71)申請人：拜耳科技服務有限公司 (德國) BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH (DE)
德國

(72)發明人：沃夫 奧瑞 WOLF, AUREL (DE)；米契爾 佛克 MICHELE, VOLKER (DE)；米
拉茲克 雷斯洛 MLECZKO, LESLAW (PL)；艾斯蒙 爵司 ASSMANN, JENS
(DE)；布寇茲 席格 BUCHHOLZ, SIGURD (DE)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 37 頁

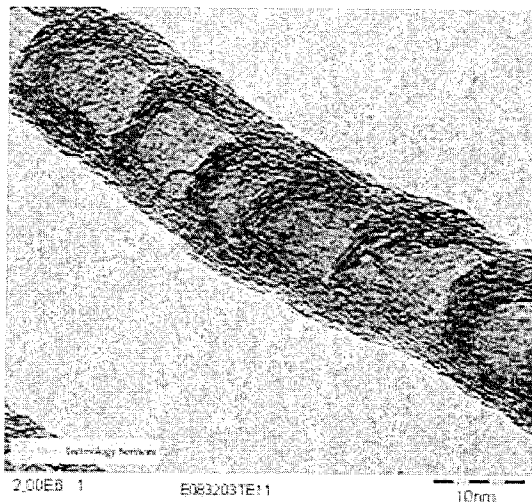
(54)名稱

製造摻雜氮的奈米碳管之方法

PROCESS FOR PRODUCING NITROGEN-DOPED CARBON NANOTUBES

(57)摘要

本發明係有關於一種於流體化床中製造摻雜氮的奈米碳管(NCNTs)之方法。



得自實例 5 之摻雜氮的奈米碳管之透射電子顯微照相



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200946451 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：097149549

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 12 月 19 日

(51)Int. Cl.：

C01B31/02 (2006.01)

B01J23/889 (2006.01)

B01J8/18 (2006.01)

B01J8/24 (2006.01)

(30)優先權：2007/12/20

德國

10 2007 062 421.4

(71)申請人：拜耳科技服務有限公司 (德國) BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH (DE)
德國

(72)發明人：沃夫 奧瑞 WOLF, AUREL (DE)；米契爾 佛克 MICHELE, VOLKER (DE)；米
拉茲克 雷斯洛 MLECZKO, LESLAW (PL)；艾斯蒙 爵司 ASSMANN, JENS
(DE)；布寇茲 席格 BUCHHOLZ, SIGURD (DE)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 37 頁

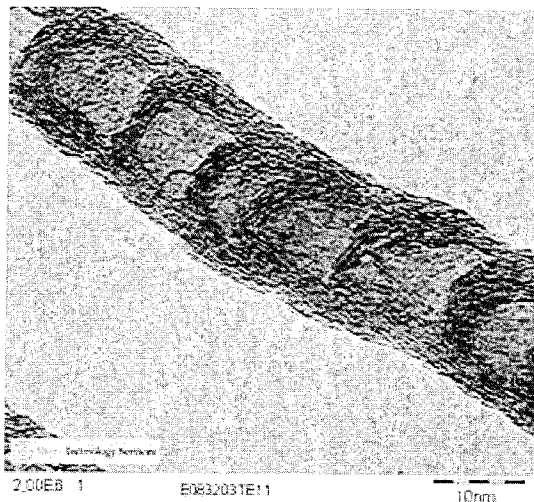
(54)名稱

製造摻雜氮的奈米碳管之方法

PROCESS FOR PRODUCING NITROGEN-DOPED CARBON NANOTUBES

(57)摘要

本發明係有關於一種於流體化床中製造摻雜氮的奈米碳管(NCNTs)之方法。



得自實例 5 之摻雜氮的奈米碳管之透射電子顯微照相

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種於流體化床中製造摻雜氮的奈米碳管(NCNTs)之方法。

【先前技術】

至少自奈米碳管於 1991 年經 Iijima (S. Iijima, Nature, 第 354 期, 第 56 至 58 頁, 1991 年)敘述後, 其對本技術領域中具有通常知識者已成為眾所週知。自那時起, 奈米碳管一詞係指圓柱狀的物體, 其包括碳, 並具有一直徑於 3 至 80 奈米之範圍, 及一長度, 其為直徑之若干倍, 至少為 10 倍。這些奈米碳管之其他特徵為具有排序的碳原子層, 而且奈米碳管通常含有一具有不同形態的核心。奈米碳管之同義字為(例如)「碳細纖維」或「中空碳纖維」或「碳竹」或(於捲繞結構之案例中)「奈米捲軸」或「奈米捲」。

由於其尺寸及其特殊性能, 這些奈米碳管對於工業上製造複合材料十分重要。其他重要的可能性為在電子及能量應用, 因為其通常較石墨碳(例如:以導電碳黑之形態)具有較高的比電導率。當奈米碳管對於前述性能(直徑, 長度等)為非常均勻時, 使用時特別有利。

為了獲得鹼性的催化劑, 在製造奈米碳管之程序期間, 於這些奈米碳管中摻混入雜原子, 例如:第 5 主族之原子(例如:氮), 的可行性亦為週知。

製造摻雜氮的奈米碳管之一般熟知方法為基於習知用於製造傳統碳奈米碳管之方法，例如：電弧、雷射剝蝕、及催化法。

5 電弧及雷射剝蝕法之特徵特別在於：於這些製造程序中，煤煙、非結晶形的碳、及具有大直徑的纖維作為副產物而被形成，致使所獲得之奈米碳管通常必須經過繁複的後處理步驟，以自這些程序獲得產物，因而使這些方法經濟上不具吸引力。

10 相反地，催化法提供可經濟地製造奈米碳管之優點，因為由這些方法可製得一種具有高品質及良好產率的產物。於催化法之案例中，通常將使用載體系統的方法與「浮動催化劑」方法之間予以區分。

15 前者通常使用位於一本身具活性之支撐母體上之催化劑，而後者通常指在製造奈米碳管的反應條件下，自一前驅物形成催化劑之方法。

20 Maldonado 等人(碳 2006 年，第 44 卷(第 8 期)，第 1429 至 1437 頁)揭示一種根據先前技術「浮動催化劑」法之典型實例。此用於製造摻雜氮的奈米碳管之方法，其特徵在於：在 NH_3 與二甲苯或吡啶存在下，原位分解一催化組份(二茂鐵)。此類方法之一般缺點為：進行此類方法無法避免地需要使用昂貴的有機金屬化學品。此外，大多數有機金屬化合物對健康為高度的危害，或者至少有致癌的疑慮。

WO 2005/035841 A2 揭示一種方法，其包括製造電極，其包括一導電的核心及一沉積於其上之摻雜氮的奈米碳管層。此方法係根據前述定義之「浮動催化劑」法，並且具有相關聯的缺點。

5 Van Dommele 等人及 Matter 等人(S. van Dommele 等人，及 Surf. Sci. and Cat.，2006 年，第 162 期，第 29 至 36 頁，編者:E.M. Gaigneaux 等人；P.H. Matter 等人，J. Mol. Cat A: Chemical，第 264 期(2007 年)，第 73 至 81 頁)各自揭示一種根據先前技術之載體法的典型實
10 例，其使用摻雜氮的奈米碳管於一載體催化劑上，該載體催化劑係包括鈷、鐵、或鎳於二氧化矽或氧化鎂母體上，藉以於其上沉積乙腈或吡啶，在形成奈米碳管時作為碳及氮的來源。這些製造方法之特徵特別在於：其在實驗室中於固定床反應器中進行。

15 這些方法之另一選擇被揭示於 US 2007/0157348，其中摻雜氮的奈米碳管係於一固定床中，使用水的等離子 (H_2O plasma) 催化地製得。此方法特別地包括在隨後形成奈米碳管之基材表面上製造一催化性的金屬層。因此，此為用於製造奈米碳管的變化載體法之特殊
20 實施例。

前述之諸方法(載體法及「浮動催化劑」法)對本技術領域中具有通常知識者亦為週知，其統合名稱為：催化的化學氣相沉積(催化的化學蒸汽沉積;CCVD)。所有

5 的 CCVD 法之特徵為所使用及被稱為催化劑的金屬組份，在合成程序的過程中被消耗。此消耗通常可歸因於金屬組份之失活，例如：由於碳沉積於整體顆粒上，此會導致顆粒完全被覆蓋（對本技術領域中具有通常知識者，此習知為「加蓋」）。

10 再活化一般為不可行或經濟上不合宜。由於所示之催化劑消耗，使得以所使用催化劑為基準之奈米碳管之高產率大幅仰仗於催化劑及製造程序。對於奈米碳管之工業製造而言，高的空-時產率，同時保有奈米碳管之特殊性能，及亦能令所使用的能量及操作物料減至最低者，被所有的工業製程所追尋。

15 各種方法，例如：先前所揭示 Van Dommele 等人及 Matter 等人，以及 US 2007/0157348 之方法對達成此目標為不利，因為其係於固定床反應器中進行，因此交換及置換任何失活之催化劑十分困難。那些使用載體之實施例同樣地為不利，由於可供起始物料反應以形成摻雜氮的奈米碳管之催化的金屬點僅存在於顆粒或基質的表面。因而導致這些實施例對下者具有一固有限制：每個顆粒或基質數量之摻雜氮的奈米碳管可達成之產率。此外，所使用反應器之類型不適合用於長時間的連續操作，因為於奈米碳管形成期間固定床之體積有甚大的改變。因此，無法將這些類型反應器以經濟的方式放大。

20

不受此侷限的方法為，特別是，流體化床法。DE 102006017695 A1 揭示一種方法，其包括於一流體化床中製造奈米碳管。特別揭示一種有利的流體化床操作模式，藉其可連續地製造奈米碳管，並引入新鮮的催化劑及排出產物。其同樣陳述所使用的起始物料可包括雜原子。未揭示使用可導致奈米碳管摻雜氮的起始物料。

另外一種方法可達成以所使用催化劑為基準之高產率，並達成奈米碳管有利的產品性能者被揭示於 DE 102006007147。此處揭示一種催化劑，其包括一高比率的催化活性的金屬組份，且因此導致所欲之高產率。其同樣陳述所使用的起始物料可包括雜原子。未揭示使用可導致奈米碳管摻雜氮的起始物料。

【發明內容】

因此本發明之一目的為提供一種方法，其使製造摻雜氮的奈米碳管成為可能並且可被放大，而不會喪失根據先前技術之未經摻雜的奈米碳管之有利性能，例如：外徑自 3 至 150 奈米及長徑比 (aspect ratio) $L:D > 10$ (直徑對於橫向尺寸之比率)。此方法應可較佳地被連續地操作。

令人驚訝地發現此目的可被達成，經由一種用於製造摻雜氮的奈米碳管 (NCNTs) 之方法，其特徵在於包括至少下列步驟：

a) 在一溶劑 (L) 中，自一至少一種金屬 (M) 的金屬

鹽(MS)的溶液沉澱至少一種金屬(M)，以獲得一包含固體(F)之懸浮液(S)，

b) 分離且若是適當，自懸浮液(S)將固體(F)後處理，以獲得一異相金屬催化劑(K)，

5 c) 將該異相金屬催化劑(K)引入流體化床中，

d) 將至少一種包含碳及氮之起始物料(E)或至少二種起始物料(E)，其中至少一種包含碳及至少一種包含氮，在流體化床中於異相金屬催化劑(K)上反應，以獲得摻雜氮的奈米碳管(NCNTs)，

10 e) 自該流體化床排出該摻雜氮的奈米碳管(NCNTs)。

用於本發明方法步驟 a)中之至少一種金屬(M)通常包括一過渡金屬。較佳的金屬(M)係為選自清單包括：鐵、鎳、銅、鎢、鈮、鉻、錫、鈷、錳、及鉬的金屬(M)。特佳的金屬(M)為鈷、錳、鐵、及鉬。

15 一般用於本發明方法的步驟 a)中之包含至少一種金屬(M)之金屬鹽(MS)，通常包括一可溶於溶劑(L)(例如：乙酸鹽、硝酸鹽、碳酸鹽、及氯化物)之至少一種金屬(M)的金屬鹽(MS)，較佳的至少一種金屬(M)的金屬鹽(MS)為硝酸鹽、碳酸鹽、及氯化物。

20 通常用於本發明方法的步驟 a)中之溶劑(L)包含短鏈(C₁至C₆)醇類，例如：甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、

或丁醇、或水、及其混合物。以水為特佳。

在本發明方法的步驟 a)中之沉澱可予達成，例如：經由改變溫度、濃度(包括藉蒸發溶劑)、經由改變 pH 值、及/或藉添加一種沉澱劑、或其組合。

5 較佳者為：在本發明方法的步驟 a)中沉澱之進行係藉由添加一沉澱劑或經由組合前述的實施例，但至少使用一沉澱劑。適合的沉澱劑為下列溶液：碳酸銨、氫氧化銨、脲、鹼金屬或鹼土金屬之碳酸鹽、及鹼金屬或鹼土金屬之氫氧化物於前述的溶劑中。以鹼金屬或鹼土金屬之氫氧化物之溶液為較佳。

10

沉澱可批次地或連續地進行。以連續地沉澱為較佳。特佳者為：將至少一種金屬(M)的金屬鹽溶液(MS)與，若是適當，沉澱劑經由傳輸設備於一具有高混合強度的混合裝置中混合。非常特佳者為：靜態混合器、Y-混合器、多胺化反應混合器、閥式混合器、微混合器、(二種流體)噴嘴混合器。其他類似這些裝置並為本領域中具有通常知識者所習知之混合器，同樣可被用於此目的。

15

在根據本發明步驟 a)之另一較佳程序中，添加表面活性物質(例如：離子性或非離子性界面活性劑或羧酸)，以改善沉澱作用及將所製得固體的表面改質

20

在根據本發明步驟 a)之另一同樣較佳的程序中，添加至少一種其他組份(I)，其可與至少一種金屬(M)一同

形成一催化活性之混合化合物。

可使用之其他組份(I)包括例如:鎂、鋁、矽、鋯、鈦、及本技術領域中具有通常知識者所習知之其他元素、及所形成混合的金屬氧化物、及其鹽類與氧化物。

5 較佳的其他組份(I)為下列物質:鎂、鋁、及矽、及其鹽類與氧化物。

本發明方法之步驟 a)特佳地進行，以使至少二種包括不同金屬(M)之金屬鹽(MS)，其特佳係根據前述，在 pH 值大於 7 之下，藉添加作為沉澱劑之碳酸銨、氫氧化銨、脲、鹼金屬之碳酸鹽及氫氧化物，與其他組份(I)一同沉澱。

得自根據本發明方法步驟 a)之懸浮液(S)則包括根據本發明之固體(F)於溶劑(L)中，固體(F)較佳地包括所使用金屬鹽(MS)之金屬(M)的氫氧化物及/或碳酸鹽及/或氧化物、及/或其他組份(I)、或前述組份之混合物。

進行在本發明方法步驟 b)中之分離時，通常將固體(F)自懸浮液(S)分離出來，其藉由一種本技術領域中具有通常知識者所熟知之習用固體-液體分離方法。此類方法非詳盡的實例中，值得一提者為:過濾、溶液蒸發、離心等。

在本發明方法步驟 b)中之分離可連續地或批次地進行。步驟 b)之操作以連續的模式為較佳。

在本發明方法步驟 b) 分離之另一較佳程序中，分離係以一種過濾的形式進行，隨後經至少一次的固體(F)清洗。該清洗可使用本技術領域中具有通常知識者熟知之方法進行，例如：薄膜法。進行分離之較佳者為使用
5 包括下列形式的程序：過濾、壓乾、漿化 (slurrying)、清洗、及壓乾。特佳者為下列程序步驟：在過濾及壓乾形式之分離後，進行漿化、清洗、及壓乾若干次。

於本發明說明書中，搗成泥漿包括將固體(F)懸浮於一溶劑(L)中。

10 在本發明說明書中，壓乾包括自固體(F)的懸浮液(S)壓出液體至最多量，直至達到所獲得固體餅中之液體比率對應於顆粒間毛細管水之比率。因此其不同於在本發明方法的步驟 b) 中後處理內容中之乾燥。

對於本發明方法步驟 b) 之分離，依照較佳的其他程序，可連續地或批次地進行。以連續地進行為特佳。非常特佳者為連續地進行並使用薄膜法清洗。
15

此種其他程序特別有利，因為自本發明方法步驟 a) 所沉澱之任何鹽類或其他物料被帶入依本發明方法步驟 b) 者，可自固體(F)移除，故異相金屬催化劑(K)之純度，及導致其活性，得以增加。
20

在固體(F)自懸浮液分離後，進行本發明方法步驟 b) 可予以或不予以後處理。較佳者為提供一固體(F)之後處理，藉以增加隨後異相金屬催化劑(K)之品質。

本發明方法步驟 b)內容中之後處理通常包括至少一種固體(F)之乾燥及/或固體(F)之煅燒。煅燒僅於下列情況下需要:在步驟 a)沉澱及在步驟 b)中將固體(F)分離後，若固體(F)非於一混合相的形態及/或合金，其包括
5 於任意比率之金屬(M)、其他組份(I)、及（若是適當）氧。

若以煅燒形式提供後處理時，此較佳地於乾燥後進行。

若固體(F)經步驟 a)沉澱及於步驟 b)分離後，包括
10 一混合相及/或包含於任意比率之金屬(M)、若是適當，其他組份(I)、及若是適當，氧，之合金，則此已是根據本發明之異相金屬催化劑(K)，其僅需，若是適當，以乾燥的形式予以後處理，及若是適當，予以依下述之分級。

15 後處理內容中之乾燥，較佳地於空氣中，在大氣壓力(1013 hPa)下溫度範圍自 150°C 至 250°C 下進行。以於空氣中，在大氣壓力(1013 hPa)及溫度約 180°C 下乾燥為較佳。

20 若本發明方法步驟 b)為批次地進行，則乾燥以使用一接觸式乾燥器(例如:槳式乾燥器)為較佳。

若本發明方法步驟 b)為連續地進行，則乾燥以使用噴霧乾燥為較佳。

在批次後處理之乾燥方式中，乾燥步驟之一般固體 (F) 滯留時間為 4 至 18 小時的範圍。以滯留時間約 12 小時為較佳。

5 在連續後處理之乾燥方式中，乾燥步驟之一般固體 (F) 滯留時間為 0.1 至 60 秒的範圍。以 1 至 10 秒為較佳。

固體 (F) 之煅燒通常在溫度為約 250°C 至 650°C 下進行，以於溫度自約 300°C 至 600°C 為較佳。例如在乾燥的案例中，煅燒較佳地於空氣中，在大氣壓力 (1013 hPa) 下進行。

10 於煅燒步驟中，固體 (F) 之滯留時間通常於 2 至 12 小時的範圍，以約 4 小時為較佳。

若煅燒為連續地進行，其執行可於一例如：較依本發明方法步驟 c) 為佳之不同流體化床中，或於回轉式管形爐、隧道式窯、移動床反應器、或本技術領域中具有通常知識者所習知之類似設備。本技術領域中具有通常知識者通常知曉於個別案例中此種設備需如何予以裝配。

15 獲得之異相金屬催化劑 (K) 較佳地包括一 $M_1:M_2:I_1O:I_2O$ 形式之混合物及/或合金，其 M_1 ， M_2 成份包括根據本發明之金屬 (M)，及 I_1O 與 I_2O 成份包括至少部份的較佳其他組份 (I) 之氧化物。同時前示者為所獲得異相金屬催化劑 (K) 中諸成份之質量比率，加總至 20 100%。特佳者係 M_1 為錳，及前示之質量比率為自 2 至

65%。特佳者同樣係 M_2 為鈷，及質量比率為自 2 至 80%。較佳者同樣係 I_1O 為氧化鋁，及質量比率為自 5 至 75%。較佳者同樣係 I_2O 為氧化鎂，及質量比率為自 5 至 70%。

5 非常特佳者為具有類似的錳及鈷質量比率之異相金屬催化劑(K)。在此案例中，較佳者為 2:1 至 1:2 的錳/鈷比率，以自 1.5:1 至 1:1.5 為較佳。

10 獲得之異相金屬催化劑(K)同樣較佳地包括顆粒，其具有自 20 微米至 1500 微米的外徑範圍，以顆粒外徑於範圍自 30 微米至 600 微米為特佳，以自 30 微米至 100 微米為非常特佳。在此案例中顆粒尺寸分佈之測量係例如：使用雷射光散射或經由篩分。

15 本技術領域中具有通常知識者知曉於沉澱時控制顆粒尺寸之方法。其達成例如可經由在沉澱浴中經歷充分長的滯留時間。

20 若異相金屬催化劑(K)具有一顆粒尺寸分佈比率大於所欲的範圍時，則在一較佳的根據本發明方法之步驟 b) 程序中，其後處理另外包括分級。可使用的分級方法對本技術領域中具有通常知識者為習知，例如：篩分 (sieving) 或選篩(sifting)。

 在分級後獲得過大顆粒之部份，於另一特佳的根據本發明方法之步驟 b) 程序中，予以粉碎及再分級。

分級及特別是依照較佳的其他程序予以粉碎及再分級為有利，因為相較於可被理想地用於程序工程理由之顆粒尺寸，異相金屬催化劑之比催化表面積可藉此法予以最佳化。相對地小的顆粒易於結塊(agglomerate)或形成粉末，此自程序工程之觀點來看為不利的，然而相對地大的顆粒具有較低的比表面積，並且因此就本發明方法所欲之空-時(space-time)產率而言為不利的。

本發明之方法及其較佳的實施例及截至步驟 b)之其他程序為特別有利，因為所使用之任何其他組份(I)與至少一種金屬(M)之共沉澱及後處理可予控制，故所獲得異相金屬催化劑(K)之孔隙率及在異相金屬催化劑(K)表面上之至少一種金屬(M)，其催化活性點之形態可予設定，致使摻雜氮的奈米碳管能以高產率獲得，並且具有一約為所欲尺寸之小的尺寸分佈。

異相金屬催化劑(K)因此為多孔的結構，其表面具有至少一種金屬(M)之催化活性點。因此，所使用每單位數量異相金屬催化劑(K)之較高摻雜氮的奈米碳管產率可使用根據本發明之異相金屬催化劑(K)予以達成，因為多孔的異相金屬催化劑(K)之內部亦可進入起始物料。

如在異相催化劑之案例所知的，調理異相金屬催化劑(K)予以進一步的後處理可為有利的。此調理包括(例如)使用反應性環境予以處理，例如：蒸汽，目的在於

改善催化性能。此調理可在成形及/或分級之前或之後。在特殊的案例中，使用一反應性氣體，如：氫、碳氫化合物、一氧化碳、或前述氣體之混合物調理異相金屬催化劑(K)可為有利，藉以獲得一特別反應性之金屬催化劑(K)。此調理可使存在於異相金屬催化劑(K)中之金屬化合物的氧化態改變，亦能使所獲得催化劑結構之形態受到影響。較佳者為直接使用催化劑、還原性調理、或其他將存在於異相金屬催化劑(K)中之金屬化合物調理至一形態，其被完全或部份地轉變成對應的碳化物。

在依本發明方法之步驟 c)中將異相金屬催化劑(K)引入流體化床中，可連續地或批次地進行。以將異相金屬催化劑(K)連續地引入流體化床中為較佳。異相金屬催化劑(K)可於引入前如前述般被還原，被加至金屬(M)之一氧化形態中，或者甚至被加至沉澱的氫氧化物形態或碳酸鹽中。

在本發明方法之步驟 c)至 e)中所使用之流體化床可包括一反應空間，其包含一泡沫-形成的流體化床、紊流的流體化床、或氣體可經其噴射通過之流體化床，可使用具有內部或外部循環的流體化床。亦可將異相金屬催化劑(K)引入已充滿顆粒的流體化床中。這些顆粒可為惰性顆粒及/或完全地或部份地由另一種異相金屬催化劑(K)所構成。這些顆粒亦可為奈米碳管或雜氮的

奈米碳管之結塊 (agglomerate)。

5 用於進行此方法之流體化床可包括一適合的高耐熱鋼或對於催化效用為惰性之材料，例如：石墨或熔融的二氧化矽。這些材料被使用乃因根據本發明流體化床之反應區的條件對其加諸之特別要求。

10 進行根據本發明方法之步驟 d) 中之反應，通常使用至少一種包括碳與氮之起始物料(E)，或使用至少二種起始物料(E)，其中至少一種包括碳及至少一種包括氮。較佳者為使用至少一種包括碳與氮之起始物料(E)進行反應。特佳者為進行反應使用至少一種起始物料(E)，其包括一種含氮的有機化合物，該有機化合物於下述反應區內的條件下以氣體形態存在。非常特佳者為進行反應，使用至少一種起始物料(E)選自下者：乙腈、二甲基甲醯胺、丙烯腈、丙腈、丁腈、吡啶、吡咯、吡唑、吡咯啶、及哌啶。

20 同樣較佳者為：除了至少一種包括碳與氮之起始物料(E)外，另外使用一種起始物料(E)，其不包含任何氮。較佳之另外一種起始物料(E)係選自下者：甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、及於下述之反應區操作條件下以氣體形態存在之較高的脂肪族化合物、及乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、及於下述之反應區操作條件下以氣體形態存在之較高的烯烴、乙炔、或於下述之反應區操作條件下以氣體形態存在之芳族碳氮化合物。

在根據本發明流體化床中，有一反應區供進行如本發明方法步驟 d)之反應，此反應區的特徵在於：使用根據本發明之反應溫度、根據本發明之反應壓力、及引入的氣體使用根據本發明之氣體速度。

5 引入的氣體可包括至少一種於氣相之根據本發明之起始物料(E)，以及其他氣體。其他氣體較佳地包括氫及/或惰性氣體。惰性氣體 (inert gas) 較佳地包括惰性氣體(noble gas)或氮氣。

10 引入反應區之氣體混合物，其組成通常為：0-90 體積%之氫、0-90 體積%之一惰性氣體，如：氮氣或氫氣、及 5-100 體積%之至少一種於氣態之起始物料(E)，較佳者為：0-50 體積%之氫、0-80 體積%之一惰性氣體，如：氮氣或氫氣、及 10-100 體積%之至少一種於氣態之起始物料(E)，特佳者為：0-40 體積%之氫、0-50 體積%之一
15 惰性氣體，如：氮氣或氫氣、及 20-100 體積%之至少一種於氣態之起始物料(E)。

20 為使於反應區以氣體形態存在，該至少一種起始物料(E)可在引入依本發明流體化床之前予以蒸發，其藉由裝設一本技術領域中具有通常知識者所知之設備(例如：熱交換器)，或以另一種物質狀態餵入流體化床，並在進入反應區前於流體化床中予以汽化。

 包括至少一種起始物料(E)之氣體線流可被直接地引入，或者根據本發明方法步驟 d)之另一較佳程序，以

預熱的形態引入流體化床及/或流體化床之反應區中。包括至少一種起始物料(E)之氣體線流在進入流體化床及/或流體化床之反應區前，較佳地被預熱至 25°C 至 300°C，以 200°C 至 300°C 為特佳。被用於此目的之設備對本技術領域中具有通常知識者為周知。

在進行根據本發明方法步驟 d) 反應之反應區中，根據本發明之溫度一般於範圍自 300°C 至 1600°C，以自 500°C 至 1000°C 為較佳，以自 600°C 至 850°C 為特佳。

當溫度過低時通常導致緩慢的反應速率，因此有時無法達到根據本發明目標之高的空-時產率。溫度過高則導致氣態的至少一種起始物料(E)之自發性熱解，故其可能無法於異相金屬催化劑(K)上再被轉化成產物，亦即：摻雜氮的奈米碳管。

在進行本發明方法步驟 d) 反應之反應區中，根據本發明之壓力一般於範圍自 0.05 巴至 200 巴，以自 0.1 巴至 100 巴為較佳，以自 0.2 巴至 10 巴為特佳。

根據本發明之壓力及較佳的壓力，連同前述的根據本發明之溫度及較佳的溫度，促成於反應區中之條件，其通常容許所有的，特別是較佳的起始物料(E)存在於氣相中。若是至少一種起始物料(E)未如前述般被引入流體化床之氣相中，則必須於流體化床內，在反應區之上游提供一具有這些條件之蒸發區，或者操作前述的設備，藉以於例如，這些條件下將至少一種起始物料(E)

蒸發。

在步驟 d) 中，根據本發明方法之流體化床通常予以操作，致使：至少於反應區內設定氣體速度，以使其為存在於流體化床中所有顆粒之最小流體化速度的 1.1 至 60 倍。以最小流體化速度的 2 至 30 倍為較佳，以 5 至 20 倍為特佳。此外，將氣體速度較佳地設定，以使其較流體化床中每個個別顆粒之沉降速度為小。

過高的氣體速度會導致相對地細微聚結顆粒之排出，特別是經歷甚少或未經歷反應的催化劑。過低的氣體速度會造成相對地大聚結體之去流體化，因此於反應器容量形成不欲的結塊餅(cake)。

最低流體化速度一詞有關於流體化床之操作，為本技術領域中具有通常知識者所熟知並且被廣泛地敘述於文獻中(Daizo Kunii, Octave Levenspiel, "流體化工程", 第 2 版, Butterworth-Heinemann 波士頓, 倫敦, 新加坡, 雪梨, 多倫多, 威靈頓, 1991 年)。測定此最低流體化速度之方法同樣為本技術領域中具有通常知識者所熟知。最低流體化速度與個別顆粒之沉降速度不同。本技術領域中具有通常知識者應知曉此區別之理論背景。然而，為給予一較佳的瞭解，其可被述說為：個別顆粒之沉降速度大於包含這些個別顆粒之床之最低流體化速度。

這些速度之個別測定為可行，因為異相金屬催化劑

(K)之顆粒尺寸係根據本發明方法或其較佳的一種變化予以設定。

於前述之條件或氣體速度下操作流體化床或至少流體化床之反應區為有利，因為其可避免個別顆粒自流體化床排出，並且同時可予以強烈的混合，因而可確保使包括至少一種氣體的起始物料(E)之氣體線流與固體接觸，其會導致在根據本發明異相金屬催化劑(K)上之最大轉化。因為與流體化相關的顆粒性能分佈，例如：顆粒密度及直徑，在本發明方法所使用異相金屬催化劑(K)之案例中為特別廣闊，而且得到一含氮奈米碳管之高比產率(每添加之催化劑質量所製得之產物質量)，故依照前述的實施例進行此法為特別有利。

取代遵照設定氣體速度致使其低於每個個別顆粒的沉降速度之要求，可在流體化床之下游裝設一用於循環排出顆粒的設備，例如：旋風分離器，除遵照前述的要求外，亦可增設此設備，藉以在操作失常時能夠防止排出。

根據本發明實施例及本方法中步驟 d)之較佳實施例，根據本發明之摻雜氮的奈米碳管(NCNTs)被形成於異相金屬催化劑(K)上，其結果為：根據本發明，異相金屬催化劑(K)之顆粒遭到分裂，使形成摻雜氮的奈米碳管(NCNTs)與異相金屬催化劑(K)殘餘物之結塊顆粒。

根據本發明方法步驟 e)中摻雜氮的奈米碳管

(NCNTs)之排出通常以下法進行:將那些已達到意欲最大結塊直徑的摻雜氮的奈米碳管(NCNTs)之結塊顆粒，自流體化床移除。

5 本發明方法步驟 e)中之排出可批次地或連續地進行。本發明方法步驟 e)之批次實施例，其進行可使用一適合的排放設備，於經歷成長時間後單純地自流體化床排出。於此，可預先停止將包括至少一種起始物料(E)之氣體線流引入流體化床。

10 然而，本發明方法步驟 e)之排出以連續地進行為較佳。特佳者為:連續地進行步驟 e)，及流體化床裝設一篩選排放裝置。此種裝置對本技術領域中具有通常知識者為熟知，例如:篩網，並將細粒循環回送至流體化床，且流體化床之反應區同樣必須裝設此種裝置。此種裝置可確保僅有具有一高於所選擇最大直徑之結塊可自反應器排出，較小的顆粒則留存於反應器中。

15 此種裝置可被安裝於流體化床之內部或者外部地安置於流體化床的外側，且經由一傳輸環路與流體化床相接。其可由例如:適合的篩網組成或以空氣分選(例如:藉由鋸齒形分選器(zig-zag classfier))進行。

20 使用一篩網裝置之連續式實施例為特別有利的，因為其依此方式可確保一以產率為基準之固定產物品質，及摻雜氮的奈米碳管(NCNTs)之異相金屬催化劑(K)的殘留含量。

本發明之整體方法及其較佳實施例使得下者成為可能:於流體化床中以令人驚訝地有利的方式，連續地異相地催化製造摻雜氮的奈米碳管(NCNTs)。特別是發現一令人驚訝地有利的實施例，用於製造一異相金屬催化劑(K)，其藉由連續地自金屬鹽溶液(MS)沉澱，併同其他的方法步驟，以達成後續於流體化床中反應步驟之特定性能(見前:顆粒尺寸之設定及適合的處理)，使形成所製造的摻雜氮的奈米碳管(NCNTs)。

此外，令人驚訝地發現本發明方法製得之異相金屬催化劑(K)於後續的使用中顯示未形成氮化物，且因此於製造摻雜氮的奈米碳管(NCNTs)時未耗損催化活性。其結果為:可獲得，尤其是，如下文實例中所揭示之每異相金屬催化劑(K)用量所得到摻雜氮的奈米碳管(NCNTs)之產率。

整體而言，於此展示之方法能夠達成:以所使用催化劑質量為基準，製得高產率摻雜氮的奈米碳管(NCNTs)，併同非常良好的品質及高比率的石墨物料，而且這些奈米碳管同時具有一非常狹窄的幾何尺寸分佈。

本發明方法另一值得一提的優點為其易於放大規模，因為於所有實施例中揭示方法之程序步驟，皆可經由諸設備以簡單的方式連續地進行，其可被本技術領域中具有通常知識者容易地放大規模。

藉由本發明方法及其較佳的變化製得之摻雜氮的奈米碳管(NCNTs)，由於其低的異相金屬催化劑(K)含量，實質上總是可被使用而無需進一步的處理。

然而若是意欲加以處理，可將摻雜氮的奈米碳管(NCNTs)進一步純化，使用本技術領域中具有通常知識者所周知用於此目的之方法(例如：藉由將催化劑及載體之殘餘物予以化學溶解，藉由將所形成非常少量之無定形碳進行氧化反應，或藉由於一惰性或反應性氣體中予以熱之後處理)。

同樣地可將製得之奈米碳管予以化學官能化，藉以獲得例如：改良的鍵結於母體內、或使表面性能以一目標的方式符合意欲的用途。

根據本發明製得之摻雜氮的奈米碳管(NCNTs)可被用於許多材料中作為添加劑、機械增強、增加導電率、著色、增加耐燃性。

較佳者為使用根據本發明製得之摻雜氮的奈米碳管(NCNTs)於聚合物、陶瓷、或金屬中作為一種複合材料之成份，藉以增進電及/或熱之傳導性及/或機械性能。

較佳者同樣為使用根據本發明製得之摻雜氮的奈米碳管(NCNTs)於製造導體軌道及傳導結構。

特佳者為用於電池、電容器、圖像顯示器(例如：平面圖像顯示器)、或照明裝置、及場效電晶體。

根據本發明製得之摻雜氮的奈米碳管(NCNTs)之其他用途包括:用作儲存介質(例如:於氫或鋰)、用於薄膜(例如:於純化氣體)、作為催化劑或載體材料(例如:於化學反應中用作具催化活性之組份)、於燃料電池、
5 於醫療部分(例如:作為控制細胞組織生長之骨架)、於診斷部分(例如:作為標識)、及於化學及物理分析(例如:於原子力顯微鏡)。

在下借助一些實例解說本發明方法及根據本發明所使用之催化劑,但是這些實例不構成對於本發明範疇之限制。

【實施方式】

實例:

一種根據本發明催化劑之製造

實例 1:

製備下列 4 種溶液:943.7 公克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 於 2441.4 毫升之去離子水中、830.1 公克 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 於 2441.4 毫升之去離子水中、1757.8 公克 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 於 1709 毫升之去離子水中、及 1494.1 公克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 於 1709 毫升之去離子水中。將包含錳及鈷之溶液及包含鋁及鎂之溶液於各案例中併合,且於室溫下攪拌 5 分鐘。獲得之二種溶液隨後同樣地予以併合並且攪拌 5 分鐘。任何的渾濁可藉滴加稀硝酸將其溶

解。以此方法得到之溶液於後稱為溶液 A。於下稱為溶液 B 之溶液，其製備係將 1464.8 公克氫氧化鈉攪拌加入 4882.8 毫升之去離子水中。於室溫下，經由泵浦將 A 與 B 二種溶液輸送通過一閥混合器，藉以確保強烈的連續混合。將獲得之懸浮液線流收集至一容器中，其包含一起始加料約 500 毫升之去離子水，並在攪拌下維持 pH 值於 10。溶液 A 之體積流量為 2.8 公升/小時。溶液 B 之體積流量被連續地調整，以確保有一固定的 pH 值。將以此方式獲得之固體過濾取出，而後藉置換清洗將氫氧化鈉洗除。濾餅於 180°C 之空氣中乾燥過夜，並且隨後於 400°C 之空氣中煅燒 4 小時。煅燒獲得 1046.9 公克黑色固體。所使用組份之理論比率為錳:鈷:氧化鋁:氧化鎂 = 17:18:44:21。

實例 2:

製備下列 4 種溶液: 863.4 公克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 於 1439 毫升之去離子水中、736.8 公克 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 於 1439 毫升之去離子水中、264.8 公克 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 於 575.6 毫升之去離子水中、及 230.2 公克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 於 431.7 毫升之去離子水中。將包含錳及鈷之溶液及包含鋁及鎂之溶液於各案例中併合，且於室溫下攪拌 5 分鐘。獲得之二種溶液隨後同樣地予以併合，並且攪拌 5 分鐘。任何的渾濁可藉滴加稀硝酸將其溶解。以此方法得到之溶液於後稱為溶液 A。於下稱為溶液 B

之溶液，其製備係將 544.3 公克氫氧化鈉攪拌加入 2099.3 毫升之去離子水中。於室溫下，經由泵浦將 A 與 B 二種溶液輸送通過一閥混合器，藉以確保連續的混合。將獲得之懸浮液線流收集至一容器中，其包含一起始加料約 500 毫升之去離子水，並在攪拌下維持 pH 值於 10。溶液 A 及 B 之體積流量分別為 2.8 公升/小時及約 1.5 公升/小時。溶液 B 之體積流量被連續地調整，以確保有一固定的 pH 值。將以此方式獲得之固體過濾取出，而後藉置換清洗將氫氧化鈉洗除。濾餅於 180°C 之空氣中乾燥過夜，並且隨後於 400°C 之空氣中煅燒 4 小時。煅燒獲得 550 公克黑色固體，所使用組份之理論比率為錳:鈷:氧化鋁:氧化鎂 = 36:39:16:9。

含氮奈米碳管之製造

將使用本發明方法製造摻雜氮的奈米碳管之 4 實例列示於下，所有相關的實驗參數皆顯示於表 1 中；於此詳加敘述實例 5(具有低載量之催化劑，未添加乙烯至餵料氣體)。

實例 5:

將 24 公克得自實例 1 之催化劑引入一流體化床反應器中，其係由耐高溫不鏽鋼製造，具有內徑為 100 毫米，及於其中已存在一起始加料為 350 公克含氮的奈米碳管團塊 (agglomerate)。催化劑顆粒具有 32 微米至 90 微米之直徑範圍。反應器自外側予以電加熱至 750

°C 之反應溫度，在反應器經處理成惰性後，將由 15 公克/分鐘之乙腈、25 標準公升/分鐘之氮氣、及 3.6 標準公升/分鐘之氫氣所組成之反應混合物，經由反應器下部之穿孔板餵入設備中。在操作條件下於反應器下部之表面氣體速度為 0.27 公尺/分鐘。餵料氣體混合物係於一上游經電熱之固定床(直徑:50 毫米，高度:1000 毫米，以玻璃 Raschig 環充填)中製得；乙腈係以液體形態藉由一計量泵浦被計量加入，氮氣及氫氣以氣體形態被引入蒸發的乙腈中，致使過熱的氣體混合物在離開固定床時於溫度約 200°C，及進入流體化床反應器。摻雜氮的奈米碳管係於流體化床中起始加入之催化劑上形成，其造成:催化劑顆粒被打破，及形成摻雜氮的奈米碳管與催化劑殘餘物之結塊顆粒。餵料氣體被供應至催化劑經歷 90 分鐘的時間直至催化劑完全地失活，催化劑活性之監控係經由反應器中氫氣之釋出，藉由氣相層析法測定。在反應器經氮氣處理使成惰性後，自反應器取出 220 公克黑色粉末及另外約 350 公克產物留在反應器內作為下一批次之起始加料。沉積之摻雜氮的奈米碳管的結構及形態藉 TEM 分析予以測定(儀器得自 FEI，型號:Tecnai20，Megaview III;方法如製造商之明確說明)。所添加之氮氣量經由 ESCA 分析予以測定(儀器得自 ThermoFisher，型號:ESCALab 220iXL;方法如製造商之明確說明)。以所使用催化劑為基準之氮氣含量，於後稱為產率，其界定係以煅燒後之催化劑質量($m_{\text{催化劑},0}$)

及反應後之增加重量($m_{\text{總量}} - m_{\text{催化劑},0}$)為基準:產率= $(m_{\text{總量}} - m_{\text{催化劑},0}) / m_{\text{催化劑},0}$ 。在詳述的實例 5 中，達到 8.2 公克 NCNT/公克催化劑之產率，及產物之氮含量為 4.28 重量%。

- 5 表 1 顯示其他實例，其進行與先前詳述之實例 5 相似。可得知:使用以錳-鈷-鋁-鎂化合物為基質之催化劑可得到以所使用催化劑量為基準之高產率摻雜氮的奈米碳管。以所使用催化劑量為基準之摻雜氮的奈米碳管之產率可藉由添加乙烯作為對餵料氣體之額外碳供給而增加，但自反應器所取出產物之氮含量則減少。
- 10

表 1:流體化床設備中測試催化劑之實驗之概述

實例	得自 實例 的催 化劑	催化劑組成物 重量%	溫度 ℃	餵料氣 體中之 乙腈 公克/分 鐘	餵料氣 體中之 乙烯 標準公 升/分鐘	餵料氣 體中之 氫氣 標準公 升/分鐘	餵料氣 體中之 氮氣 標準公 升/分鐘	以公克 NCNT/ 公克催 化劑表 示之產 率	產物之 氮含量 重量%
3	1	錳:鈷:三氧化 二鋁:氧化鎂 17:18:44:21	750	3.9	33	0	3.3	33.5	0.51%
4	1	錳:鈷:三氧化 二鋁:氧化鎂 17:18:44:21	750	15.3	33	0	3.3	17.4	0.84%
5	1	錳:鈷:三氧化 二鋁:氧化鎂 17:18:44:21	750	15.0	0	3.6	25	8.2	5.74%
6	2	錳:鈷:三氧化 二鋁:氧化鎂 36:39:16:9	750	17.2	0	3.6	25	9.3	5.42%

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示一得自實例 5 之摻雜氮的奈米碳管之透射電子顯微照相。

圖 2 顯示一得自實例 6 之摻雜氮的奈米碳管之一透射電子顯微照相。

5

【主要元件符號說明】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97149549

※ 申請日：97.12.19

※IPC 分類：C12N1/02 (2006.01)

B01J23/889 (2006.01)

8/18 (2006.01)

8/27 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造摻雜氮的奈米碳管之方法

PROCESS FOR PRODUCING NITROGEN-DOPED CARBON
NANOTUBES

二、中文發明摘要：

本發明係有關於一種於流體化床中製造摻雜氮的
奈米碳管(NCNTs)之方法。

三、英文發明摘要：

The invention relates to a process for producing
nitrogen-doped carbon nanotubes (NCNTs) in a fluidized bed.

七、申請專利範圍：

1. 一種製造摻雜氮的奈米碳管(NCNTs)之方法，其特徵在於包括至少下列步驟：

5 a. 在一溶劑 (L) 中，自一至少一種金屬(M)的金屬鹽(MS)的溶液沉澱至少一種金屬(M)，以獲得一包含固體(F)之懸浮液(S)，

b. 分離且若是適當，自懸浮液(S)將固體(F)後處理，以獲得一異相金屬催化劑(K)，

c. 將該異相金屬催化劑(K)引入流體化床中，

10 d. 將至少一種包含碳及氮之起始物料(E)或至少二種起始物料(E)，其中至少一種包含碳及至少一種包含氮者，在流體化床中於異相金屬催化劑(K)上反應，以獲得摻雜氮的奈米碳管(NCNTs)，

15 e. 自該流體化床排出該摻雜氮的奈米碳管(NCNTs)。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於該至少一種金屬(M)包括一過渡金屬。

3. 根據申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其特徵在於該金屬鹽(MS)包括一可溶於溶劑(L)之至少一種金屬(M)的金屬鹽(MS)。

20 4. 根據上述申請專利範圍中任一項之方法，其特徵在於步驟 a)中之沉澱係藉由添加一沉澱劑進行。

5. 根據上述申請專利範圍中任一項之方法，其特徵在於將與至少一種金屬(M)一同形成一催化地混合化合物之至少一種其他組份(I)添加在步驟 a)之沉澱中。
- 5 6. 根據上述申請專利範圍中任一項之方法，其特徵在於步驟 b)中之分離係以一過濾形式進行，隨後經至少一次的固體(F)清洗。
7. 根據上述申請專利範圍中任一項之方法，其特徵在於提供一固體(F)之後處理。
- 10 8. 根據申請專利範圍第 7 項之方法，其特徵在於步驟 b)中之後處理包括至少一種固體(F)之乾燥及/或固體(F)之煅燒。
- 15 9. 根據上述申請專利範圍中任一項之方法，其特徵在於該異相金屬催化劑(K)包括一 $M_1:M_2:I_1O:I_2O$ 形式之混合物及/或合金。
- 20 10. 根據申請專利範圍第 9 項之方法，其特徵在於 M_1 為錳且以 2 至 65 質量%的比率存在，及 M_2 為鈷且以 2 至 80 質量%的比率存在，及 I_1O 為 Al_2O_3 且以 5 至 75 質量%的比率存在，及 I_2O 為 MgO 且以 5 至 70 質量%的比率存在。
11. 根據上述申請專利範圍中任一項之方法，其特徵在於該異相金屬催化劑(K)包括具有外徑為 20 微米至 1500 微米，較佳為 30 微米至 600 微米，特佳為 30 微米至 100 微米之範圍的顆粒。

12. 根據上述申請專利範圍中任一項之方法，其特徵在於步驟 d) 中之反應係於溫度為 300°C 至 1600°C ，較佳為 500°C 至 1000°C ，特佳為 600°C 至 850°C 的範圍中進行。
- 5 13. 根據上述申請專利範圍中任一項之方法，其特徵在於操作步驟 d) 中之流體化床使得至少在反應區內設定氣體速度為存在於流體化床中所有顆粒之最小流體化速度的 1.1 至 60 倍。
- 10 14. 一種根據上述申請專利範圍中任一項之方法所製得摻雜氮的奈米碳管(NCNTs)之用途，其係於聚合物、陶瓷、或金屬中作為一複合材料之成份，以增進電及/或熱之傳導性及/或機械性能。
- 15 15. 一種根據上述申請專利範圍第 1 至 14 項中任一項之方法所製得摻雜氮的奈米碳管(NCNTs)於製造導體軌道及/或傳導結構之用途。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明： 無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無