

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第2部門第1区分
 【発行日】平成23年11月4日(2011.11.4)

【公表番号】特表2010-540220(P2010-540220A)
 【公表日】平成22年12月24日(2010.12.24)
 【年通号数】公開・登録公報2010-051
 【出願番号】特願2010-526190(P2010-526190)
 【国際特許分類】

B 0 1 J 23/889 (2006.01)
 B 0 1 J 37/00 (2006.01)
 B 0 1 J 37/18 (2006.01)
 B 0 1 J 37/08 (2006.01)
 C 0 1 B 31/02 (2006.01)

【F I】

B 0 1 J 23/84 3 1 1 M
 B 0 1 J 37/00 F
 B 0 1 J 37/18
 B 0 1 J 37/08
 C 0 1 B 31/02 1 0 1 F

【手続補正書】

【提出日】平成23年9月12日(2011.9.12)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0058】

実施例2：固定床反応器中でのカーボン含有ナノ材料の合成における実施例1に記載の触媒の使用

触媒を固定床装置において実験規模で試験した。この目的のために、実施例1からの所定量の触媒を、伝熱媒体によって外部から加熱した9mmの内径を有する石英管中に設置した。バルク固体の温度は、電気加熱した伝熱媒体のPID制御によって調節した。バルク触媒のまたは触媒/ナノチューブ混合物の温度は、不活性石英キャピラリーによって包囲された熱素子によって決定した。出発物質ガスおよび不活性希釈ガスを電気制御質量流調節器によって反応器中へ通過させた。まず、触媒試料を、650の反応温度まで水素および不活性ガスの流れ中で加熱した。反応温度に達した際、出発物質ガスエテンを投入した。出発物質ガスの体積比はエテン：水素：Ar = 45：60：5であった。全体積流は110 mL N・分⁻¹に調節した。概して触媒が完全に不活性化されるまで、触媒を100～120分間出発物質ガスに暴露した。次いで、堆積炭素の量は重さによって決定した。堆積炭素の構造および形態は、REMおよび/またはTEM分析により決定した。堆積炭素の量は、用いた触媒を基準として、以下、収率と称し、焼成後の触媒の質量(m_{Cat,0})および反応後の重量増加(m_{Total} - m_{Cat,0})を基準として規定した：収率 = (m_{Total} - m_{Cat,0}) / m_{Cat,0}。実施例1において調製した触媒の収率は触媒1gあたりCNTが25.385gであった。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0061】

本発明による噴霧法によって調節した触媒は、時間および費用を節約する簡単な製造、および本発明による触媒の高活性によって、並びにそれによって製造されたカーボンナノチューブの高い品質によって先行技術と区別される。

本発明の好ましい態様は、以下を包含する。

[1] カーボンナノチューブの製造用の、以下の群：コバルト、マンガン、鉄、ニッケルおよびモリブデンからの少なくとも2つの金属に基づく触媒の製造方法であって、以下の工程：

a) コバルト、マンガン、鉄、ニッケルおよびモリブデンの塩の群から選択される触媒の少なくとも2つの熱分解性前駆化合物を溶媒中に溶解させて、懸濁した未溶解前駆化合物を任意に含有する溶液を、好ましくは水性溶媒中で形成する工程、

b) 好ましくはノズルまたは円盤噴霧器を用いて、150～600、好ましくは300～500の温度を有する乾燥ガスでの噴霧造粒または噴霧乾燥によって溶媒を除去して、特に、少なくとも70、好ましくは70～200、特に好ましくは80～120の排ガス（乾燥ガスおよび溶媒蒸気の混合物）の出口温度を得る工程、

c) 任意に、工程b)において得られた混合物を粉砕し、および任意に、工程b)において得られた混合物を60～500、好ましくは150～300（該温度範囲で生成物が接着し易い傾向を有さない場合）、または好ましくは60～120（乾燥材料の接着特性を回避するため）の温度でさらに乾燥する工程、

d) 任意に、工程b)またはc)において得られた混合物を選別して、30～100 μmの範囲での粒径を有する顆粒を得る工程、

e) 任意に、工程d)において得られた顆粒を60～500の温度でさらに乾燥する工程、

f) 工程e)において得られた顆粒を酸素含有ガスの存在下で、特に空気の存在下で、200～900、好ましくは250～800、特に好ましくは300～700の温度で、少なくとも0.5時間、好ましくは1～2.4時間、特に好ましくは2～16時間の処理時間で分解ガスを除去しながら焼成して、触媒を得る工程、

g) 次いで、任意に、還元ガスを用いて、特に水素を用いて、特に250～750の温度で粒状物質を還元する工程を含む、前記方法。

[2] 工程a)のための溶媒は、以下の群：水、アルコール、脂肪族および芳香族低沸点炭化水素、ニトロメタンまたは超臨界CO₂からの少なくとも1つの溶媒から選択され、好ましくは水およびアルコールまたは可能なこれらの混合物であることを特徴とする、

[1]に記載の方法。

[3] 乾燥e)を、粘着相を形成し易い生成物のために80～120の温度で、および粘着相を形成しにくい生成物のために150～300の温度で行うことを特徴とする、

[1]または[2]に記載の方法。

[4] 選別d)を行って、40～70 μmの範囲での粒径を有する顆粒を得ることを特徴とする、

[1]～[3]のいずれかに記載の方法。

[5] 前駆化合物は、金属コバルト、マンガン、鉄、モリブデンおよびニッケルの、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩または他の低級カルボン酸の塩、特に酢酸塩から選択されることを特徴とする、

[1]～[4]のいずれかに記載の方法。

[6] 前駆化合物として、少なくともコバルト、マンガン、鉄、モリブデンまたはニッケルの、水酸化物、炭酸塩または硝酸塩、特に硝酸塩が挙げられることを特徴とする、

[1]～[5]のいずれかに記載の方法。

[7] アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、チタニウム、セリウムおよびランタンの金属化合物の群から選択される触媒担体用の前駆化合物、好ましくはアルミニウム、マグネシウム、カルシウムおよびチタニウムの水酸化物、炭酸塩または硝酸塩を、触媒のための前駆化合物と共に、工程a)において溶媒中に溶解および/または懸濁させること

を特徴とする、[1] ~ [6] のいずれかに記載の方法。

[8] 工程 a) において、工程 d) における選別からの触媒物質の再生微細ダストをさらに溶液または懸濁液に添加することを特徴とする、[1] ~ [7] のいずれかに記載の方法。

[9] 乾燥工程 e) および焼成工程 f) を共通反応炉において行うことを特徴とする、[1] ~ [8] のいずれかに記載の方法。

[10] 噴霧造粒または噴霧乾燥 b) を、単一成分噴霧ノズルまたは二成分噴霧ノズルを用いて、噴霧において不活性ガスまたは空気の混合により行うことを特徴とする、[1] ~ [9] のいずれかに記載の方法。

[11] 噴霧造粒または噴霧乾燥を、単一成分噴霧ノズルを用いて、 $5 \times 10^5 \sim 300 \times 10^5 \text{ Pa}$ (5 ~ 300 パール)、好ましくは $20 \times 10^5 \sim 100 \times 10^5 \text{ Pa}$ (20 ~ 100 パール)、特に好ましくは $40 \times 10^5 \sim 70 \times 10^5 \text{ Pa}$ (40 ~ 70 パール) のノズル全体の圧力差で行うことを特徴とする、[10] に記載の方法。

[12] 噴霧造粒または噴霧乾燥を、二成分噴霧ノズルを用いて、不活性ガスまたは空気の混合により行い、ガス質量流と液体質量流との比は 0 . 1 : 1 ~ 2 : 1 であることを特徴とする、[10] に記載の方法。

[13] 工程 b) において溶媒を取り除くために、2000 ~ 20000 rpm の範囲での噴霧円盤の速度で操作する円盤噴霧器を用いることを特徴とする、[1] ~ [9] のいずれかに記載の方法。

[14] 乾燥工程 e) および / または焼成工程 g) において得られた排ガスおよび / または熱ガスを、噴霧乾燥を実施する際に熱交換のためにフィードバックすることを特徴とする、[1] ~ [13] のいずれかに記載の方法。

[15] [1] ~ [14] のいずれかに記載の方法から得られる、カーボンナノチューブを製造するための触媒。

[16] ヘテロ原子を有するまたは有さない炭化水素、特に $C_1 - \sim C_5 -$ アルカンまたは $C_2 - \sim C_5 -$ アルケンを、触媒上で、必要に応じて不活性ガスおよび水素の存在下、450 ~ 1200 の温度で、固定床または移動床、好ましくは流動床において分解し、得られるカーボンナノチューブを処理および精製することによって、繊維状カーボン材料、特に 2 ~ 60 nm の平均個別直径およびアスペクト比長さ : 直径 (L : D) > 10 を有するカーボンナノチューブを製造するための方法であって、[1] ~ [14] のいずれかに記載の製造方法から得られた触媒を用いることを特徴とする、前記方法。

[17] カーボンナノチューブまたはカーボンナノチューブの凝集体の製造における、[15] に記載の触媒の使用。

[18] 複合材料、セラミックまたは金属複合材料における電気または熱伝導性および機械的特性を向上させるための、導電性の被覆物および複合材料の製造のための、着色剤としての、バッテリー、コンデンサ、ディスプレイ (例えばフラットスクリーンディスプレイ) または発光体の製造のための、電界効果トランジスタとしての、例えば水素またはリチウムのための貯蔵媒体としての、例えばガスの精製の膜中での、触媒としてのまたは担体物質としての、例えば化学反応における触媒活性成分のための、燃料電池における、医療分野における、例えば細胞組織の成長を制御するための構造としての、診断分野における、例えばマーカーとしての、ならびに化学的および物理的分析における (例えば原子間力顕微鏡における)、[16] に記載の方法から得られたカーボンナノチューブの使用。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カーボンナノチューブの製造用の、以下の群：コバルト、マンガン、鉄、ニッケルおよびモリブデンからの少なくとも2つの金属に基づく触媒の製造方法であって、以下の工程：

- a) コバルト、マンガン、鉄、ニッケルおよびモリブデンの塩の群から選択される触媒の少なくとも2つの熱分解性前駆化合物を溶媒中に溶解させて、懸濁した未溶解前駆化合物を任意に含有する溶液を、好ましくは水性溶媒中で形成する工程、
- b) 好ましくはノズルまたは円盤噴霧器を用いて、150～600℃、好ましくは300～500℃の温度を有する乾燥ガスでの噴霧造粒または噴霧乾燥によって溶媒を除去して、特に、少なくとも70℃、好ましくは70～200℃、特に好ましくは80～120℃の排ガス（乾燥ガスおよび溶媒蒸気の混合物）の出口温度を得る工程、
- c) 任意に、工程b)において得られた混合物を粉碎し、および任意に、工程b)において得られた混合物を60～500℃、好ましくは150～300℃（該温度範囲で生成物が接着し易い傾向を有さない場合）、または好ましくは60～120℃（乾燥材料の接着特性を回避するため）の温度でさらに乾燥する工程、
- d) 任意に、工程b)またはc)において得られた混合物を選別して、30～100μmの範囲での粒径を有する顆粒を得る工程、
- e) 任意に、工程d)において得られた顆粒を60～500℃の温度でさらに乾燥する工程、
- f) 工程e)において得られた顆粒を酸素含有ガスの存在下で、特に空気存在下で、200～900℃、好ましくは250～800℃、特に好ましくは300～700℃の温度で、少なくとも0.5時間、好ましくは1～24時間、特に好ましくは2～16時間の処理時間で分解ガスを除去しながら焼成して、触媒を得る工程、
- g) 次に、任意に、還元ガスを用いて、特に水素を用いて、特に250～750℃の温度で粒状物質を還元する工程を含む、前記方法。

【請求項2】

ヘテロ原子を有するまたは有さない炭化水素、特にC₁-～C₅-アルカンまたはC₂-～C₅-アルケンを、触媒上で、必要に応じて不活性ガスおよび水素の存在下、450～1200℃の温度で、固定床または移動床、好ましくは流動床において分解し、得られるカーボンナノチューブを処理および精製することによって、繊維状カーボン材料、特に2～60nmの平均個別直径およびアスペクト比長さ：直径（L：D）>10を有するカーボンナノチューブを製造するための方法であって、請求項1に記載の製造方法から得られた触媒を用いることを特徴とする、前記方法。