

(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2010-526009

(P2010-526009A)

(43) 公表日 平成22年7月29日 (2010.7.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO 1 B 31/36 (2006.01)	CO 1 B 31/36 6 O 1 H	4 G 1 4 6
CO 1 B 31/02 (2006.01)	CO 1 B 31/02 1 O 1 F	4 G 1 6 9
BO 1 J 23/755 (2006.01)	BO 1 J 23/74 3 2 1 M	4 H O O 6
BO 1 J 35/10 (2006.01)	BO 1 J 35/10 3 O 1 G	4 H O 3 9
BO 1 J 27/224 (2006.01)	BO 1 J 35/10 3 O 1 J	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2010-504792 (P2010-504792)	(71) 出願人	509303925
(86) (22) 出願日	平成20年4月30日 (2008.4.30)		シキヤット
(85) 翻訳文提出日	平成21年12月28日 (2009.12.28)		S I C A T
(86) 国際出願番号	PCT/FR2008/000617		フランス共和国, エフー75008 パリ
(87) 国際公開番号	W02008/152221		, アヴニユ オシュ 14
(87) 国際公開日	平成20年12月18日 (2008.12.18)	(71) 出願人	304044818
(31) 優先権主張番号	07/03155		サントル ナショナル ドウ ラ ルシェ
(32) 優先日	平成19年5月2日 (2007.5.2)		ルシュ シアンティフィック
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		CENTRE NATIONAL DE
(31) 優先権主張番号	07/04805		LA RECHERCHE SCIENT
(32) 優先日	平成19年7月3日 (2007.7.3)		I F I Q U E
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		フランス共和国, エフー75794 パリ
			セデックス 16, リュ ミシエルーア
			ンジュ, 3
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 β -S i C 発泡体上のナノチューブまたはナノファイバ複合材

(57) 【要約】

本発明は、 β -S i C 多孔質基板上に、ナノファイバまたはナノチューブを含む複合材の製造方法において、(a) 前記 β -S i C 多孔質基板の中または S i C 前駆体の中に、ナノチューブまたはナノファイバの成長触媒を取込む過程と、(b) 少なくとも一つの炭化水素および水素を含む混合物からカーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバを成長させる過程と、(c) 任意には、前記カーボン製ナノチューブまたはカーボン製ナノファイバを S i C ナノファイバへと変換する過程とを含む方法に関する。この複合製品は、触媒または触媒担体として利用可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒状物、押出し加工物、モノリスの形、さらにはまた発泡体の形を呈する β -SiC 多孔質基板上に、ナノファイバまたはナノチューブを含む複合材の製造方法において、

(a) 前記 β -SiC 多孔質基板の中または β -SiC 前駆体の中に、ナノチューブまたはナノファイバの成長触媒を取込む過程と；

(b) 少なくとも一つの炭化水素および水素を含む混合物からカーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバを成長させる過程と；

(c) 任意には、前記カーボン製ナノチューブまたはカーボン製ナノファイバを SiC ナノファイバへと変換する過程と、

を含む方法。

10

【請求項 2】

前記 β -SiC 前駆体が、ケイ素封入体を含む炭素発泡体である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記 β -SiC 多孔質基板が少なくとも $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは少なくとも $10 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記成長触媒が、ニッケル、鉄、コバルト、これら三つの元素の二元混合物、これら三つの元素の三元混合物からなる群から選択されている、請求項 1～3 のいずれか一つに記載の方法。

20

【請求項 5】

過程 (b) で利用されている前記炭化水素が、脂肪族、オレフィン系またはアセチレン系、直鎖状または分岐状の $\text{C}1 \sim \text{C}10$ である炭化水素の中、または芳香族炭化水素の中から選択されている、請求項 1～4 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 6】

前記炭化水素が $\text{C}1 \sim \text{C}4$ の脂肪族またはオレフィン系炭化水素の中、好ましくは $\text{C}2$ または $\text{C}3$ の炭化水素の中から選択されている、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記炭化水素がアセチレンまたは芳香族炭化水素とフェロセンの混合物である、請求項 5 に記載の方法。

30

【請求項 8】

過程 (c) において、カーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバと SiO 蒸気を、 $1000^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ の間、好ましくは $1050^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ の間に含まれる温度で反応させる、請求項 1～7 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 9】

カーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバ、および／または SiC ナノファイバまたは SiC ナノチューブと共に、粒状物、押出し加工物、モノリスまたは発泡体の形を呈しかつ少なくとも $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは少なくとも $10 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する β -SiC 多孔質基板を含む複合材。

40

【請求項 10】

$60 \text{ m}^2/\text{g}$ 超、好ましくは $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 超、さらに好ましくは $100 \text{ m}^2/\text{g} \sim 160 \text{ m}^2/\text{g}$ の間に含まれる比表面積を呈することを特徴とする、カーボン製ナノチューブまたはカーボン製ナノファイバを伴う請求項 9 に記載の複合材。

【請求項 11】

$20 \text{ m}^2/\text{g}$ 超、好ましくは $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 超、さらに好ましくは $20 \text{ m}^2/\text{g} \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ の間に含まれる比表面積を呈することを特徴とする、SiC 製ナノファイバを伴う請求項 9 に記載の複合材。

【請求項 12】

請求項 9～11 のいずれか一つに記載の複合製品の、液相および／または気相反応にお

50

ける触媒または触媒担体としての使用方法。

【請求項 13】

アルデヒド水素化反応、好ましくは液相での桂皮アルデヒドの水素化における、請求項 12 に記載の使用方法。

【請求項 14】

請求項 10 に記載の複合材の、500℃超の温度での酸化雰囲気下での気相反応における請求項 12 または 13 に記載の使用方法。

【請求項 15】

800℃超の温度での空気下での請求項 14 に記載の使用方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノファイバ、より具体的には β -SiC 発泡体からなる基板上に被着されたカーボンナノファイバまたは SiC ナノファイバの技術分野に関するものである。かくして形成された複合材は、触媒または触媒担体としての応用分野を有する。

【背景技術】

【0002】

カーボン製ナノチューブおよびカーボン製ナノファイバは、かなり以前から公知である。これらの材料は有利な触媒特性を有する。これらの材料は、多くの場合綿毛の外観をもち、非常に高い比体積を有し、そのため取扱いが困難である、非常に微細な長い構造の形を呈している。これらは、特に吸入によって、健康に有害となる可能性が危惧されている。今日、その生産、取扱い、梱包そして輸送の際には、多大な予防策が講じられている。その上、微小サイズの遊離した粒子または繊維（粉末または繊維など）の形を呈する触媒または触媒担体の使用は、これらの粒子または繊維と接触する気体の圧力損失という問題を示す。触媒作用において使用される際には、これらの粒子または繊維が気体流または液体流により運び出されることがないようにすることが必要である。

20

【0003】

さまざまな担体上にナノチューブまたはナノファイバを固定することでこの問題を回避することができる。一例として、R. Vieira らによる論文「ニッケル触媒上での C_2H_6/H_2 の触媒分解によって形成された巨視的形状を伴うカーボンナノファイバの合成および特徴づけ」（Applied Catalysis A、274（2004年）、1～8）は、カーボンフェルト上へのカーボンナノファイバの被着について記載している。仏国特許出願公開第 2832649 号明細書（SICAT）は、カーボンフェルト、アルミナ、シリカ、酸化チタン、酸化ジルコニウムまたはコーディエライトといったようなさまざまな担体上でのカーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバの成長について記載している。Sumin Zhu らによる論文「多孔質 SiC セラミックス中の β -SiC ナノワイヤーの原位置成長」（J. Am. Ceram. Soc. 88〔9〕、2619～2621（2005年））は、 α -SiC をベースとするいわゆる「多孔質」セラミック（平均気孔サイズ 1.37 μm で気孔率 47%）上における分子質量約 1250 のポリカルボシランからの SiC ナノファイバの成長について記載している。日本特許出願第 20040067393 号は、 α -SiC セラミック上へのカーボンナノチューブの被着について記載している。

30

40

【0004】

しかしながら、カーボン製ナノチューブおよびカーボン製ナノファイバはそれ自体、酸化しやすいという欠点を有し、このため実際には触媒または触媒担体としての利用は制限されている。

【0005】

同様に、数十ナノメートルの厚みのニッケルフィルムでコーティングされた単結晶ケイ素基板 Si（001）上に非常に少量でかつカーボンナノチューブと同時に被着可能である SiC ナノファイバも公知である。（例えば B. Q. Wei らによる論文「化学蒸着に

50

よる炭化ケイ素ナノロッドおよびカーボンナノチューブの同時成長」、Chemical Physics Letters 354 (2002年)、264～268頁を参照のこと)。カーボンナノチューブ上への非晶質ケイ素の薄層の被着とそれに続く1200℃でのアニーリングにより、カーボンナノチューブ上にSiC層のみが形成される(J. W. Luら「Siで被覆されたカーボンナノチューブのアニーリングによるSiCナノファイバの合成」、Chemical Physics Letters 348、357～360頁(2001年)を参照のこと)。ケイ素基板上のカーボンナノチューブのアニーリング時のSiCナノファイバの形成も記載されている(E. Munozら、「単層カーボンナノチューブシートからのSiCナノロッドの合成」、Chemical Physics Letters 359 (2002年)、397～402頁)。β-SiCナノファイバを形成するためのもう一つの方法が、Y. H. Moらによる論文「高周波誘導CVD反応装置内での異なるケイ素源を用いた反応によるカーボンナノチューブから炭化ケイ素ナノロッドまたは微結晶への構造変換」(Synthetic Metals 140 (2004年)、309～315)の中で記載されている。すなわち、ケイ素基板上に被着されたカーボンナノチューブを1250℃の温度でSiH₄+C₃H₈+H₂またはTMS(テトラメチルシラン)+H₂の混合物と反応させる。

【0006】

さらに、米国特許出願公開第2006/0115648号明細書(「ナノファイバとその製造過程」)は、1600℃に達し得る温度で炉の小さな穴を通して溶融押出方法による、長さが数百メートルに達し得る「SiC+C」、「SiC+TiC」または「SiC+AlN」タイプのいわゆる複合ナノファイバの製造について記載している。これらのファイバの構造については記載されていない。

【0007】

米国特許出願公開第2004/0202599号明細書(「ナノメートル炭化ケイ素材料の製造方法」)は、アルゴン雰囲気中において触媒(AlまたはFe)の存在下での1300℃～2000℃の間に含まれる温度でのSiC粉末からのSiCナノファイバの製造について記載している。これらのファイバの最小直径は5nmであり最大長さは5μmである。

【0008】

米国特許出願公開第2005/0255033号明細書(「連続ナノファイバのレーザーによる製造」)は、500℃～1400℃の間に含まれる温度で触媒として作用する遷移金属の存在下でのレーザービームによって誘発される蒸発方法によるSiCナノファイバの製造について記載している。

【0009】

J. M. Nhutらによる論文「炭素および炭化ケイ素ナノ構造の合成および触媒としての使用」(Catalysis Today 76 (2002年)、11～32)は、SiおよびSiO₂の混合物の反応により反応装置内で生成されたSiO蒸気の影響下での、カーボンナノファイバからSiCナノチューブへの変換について記載している。これらのSiCナノチューブは、非常に脆性であることがわかっており、触媒反応を目的とした取扱いまたは使用は不可能である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、ナノチューブまたはナノファイバをベースとする新規の複合材であって、これらのナノチューブまたはナノファイバの利点、すなわち触媒作用向けの活性相の担体として役立つその適性、ならびにその固有の触媒活性を保ち、しかもその成形の困難さ、塵埃発生、固定床反応装置におけるその利用の困難さ、およびそのコストといったナノチューブまたはナノファイバの公知の欠点を有していない新規の複合材を提案することを目的とする。本発明は同様に、酸化性媒質内での高温での長時間使用に充分耐えるナノチューブまたはナノファイバをベースとする複合材を提案することをも目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の第一の目的は、粒状物、押出し加工物、モノリスの形、さらにはまた発泡体の形を呈する β -SiC多孔質基板上に、ナノファイバまたはナノチューブを含む複合材の製造方法において、

(a) 前記 β -SiC多孔質基板の中またはSiC前駆体の中に、ナノチューブまたはナノファイバの成長触媒を取込む過程と；

(b) 少なくとも一つの炭化水素および水素を含む混合物からカーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバを成長させる過程と；

(c) 任意には、前記カーボン製ナノチューブまたはカーボン製ナノファイバをSiCナノファイバへと変換する過程と、を含む方法にある。

10

【0012】

有利には、前記 β -SiC多孔質基板は少なくとも $5\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは少なくとも $10\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する。

【0013】

この方法によって、カーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバおよび／またはSiCナノファイバを伴うSiC多孔質基板、好ましくはSiCナノファイバを伴う少なくとも $5\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは少なくとも $10\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積をもつ β -SiC発泡体製基板を含む複合材を調製することができる。この複合材が、本発明のもう一つの目的である。

20

【0014】

本発明のさらにもう一つの目的は、液相および／または気相反応における触媒または触媒担体としてのこの複合製品の使用にある。

【0015】

1～3と付番された四つの図は、本発明に従った方法または製品に関するものである。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】 $15^\circ\text{C}/\text{分}$ の勾配（これは図中では温度目盛りを基準にする斜めの直線によって表わされている）で 25°C から 830°C まで温度が上昇する際の、質量分析法によって追跡された CO_2 形成を示す図である。任意単位（a. u.）は、所与の m/z （質量電荷比）値についてのシグナル強度に対応する。曲線（a）は、実施例1に従って調製されたSiC上のカーボンナノファイバ複合材に対応する。曲線（b）は、実施例4に従って調製されたSiC上のSiCナノファイバ複合材に対応する。

30

【図2】桂皮アルデヒドの液相水素化のための β -SiC発泡体上のSiCナノファイバ複合材上に担持されたPd触媒の活性および選択性を示す図である。縦座標は、%単位の選択性または転換収率を表わす。横座標は、触媒と反応媒質の間の接触時間の長さを表わす。曲線a）：転換 曲線b）：ヒドロ桂皮アルデヒドの収率 曲線c）：桂皮アルコールの収率 曲線d）：フェニルプロパノールの収率

【図3】同じ厚みの三つの発泡体について、気体（空気）流を用いて測定された、本発明に従った複合材の圧力損失を示す図である。横座標は、気体の線速度（ $\text{m}/\text{秒}$ ）を表わす。縦座標はミリバール単位の圧力損失を表わす。黒色正方形： β -SiC発泡体+38%（質量）のSiCナノファイバ 白色方形： β -SiC発泡体+23%（質量）のSiCナノファイバ 黒色三角形： β -SiC発泡体。

40

【0017】

定義

本発明の枠内で、「カーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバ」および「炭素ベースのナノ構造化化合物」という用語は、ここでは、或る種の条件において合成可能な、黒鉛タイプの六角形で構成された高秩序原子構造のチューブまたはファイバを意味する（MRS Bulletin誌に掲載されたS. Iijimaの「カーボンナノチューブ」43～49頁（1994年）、およびCatalysis Today誌に掲載された

50

M. J. LedouxおよびC. Pham-Huuによる「触媒利用分野向けのカーボンナノ構造」、102～103、2～14頁（2005年）という論文を参照のこと）。蒸着による合成条件に応じて、そして特に利用される触媒に応じて、場合によっては異なる直径の複数の同心チューブで形成される中空チューブか、または、同じく糸状であるものの典型的には比較的秩序の低い形状で黒鉛炭素を含む中実ファイバかを得ることができるということは公知である。前記チューブまたはファイバは、典型的には2～200nmの間に含まれる直径を有することができ、この直径は、各チューブまたはファイバの全長にわたりほぼ均一である。

【0018】

この用語は、SiCといったようなその他の材料でできたナノファイバまたはナノチューブについても、必要な変更を加えて同様に用いられる。

10

【0019】

「比表面積」という用語は、当業者にとって周知であり特にフランス規格NF X11-621に記載されている、いわゆるBrunauer-Emmet-Teller技術に従って液体窒素温度での窒素の吸着によって測定される「BET」比表面積を意味する。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明に従うと、 β -SiCタイプの炭化ケイ素の多孔質担体上、または炭化ケイ素前駆体上に直接ナノチューブまたはナノファイバを成長させることによって課題が解決される。 β -SiCは、そのようなものとして公知であり、場合によってはゼオライト層の被着の後、触媒担体または触媒としてこれを使用できることがわかっている（J. Molecular Catalysis A248中に掲載されたG. Wineらによる論文「 β -SiC発泡体モノリス上に支持されたベータゼオライト：固定床フリーデル・クラフツ反応用の無拡散触媒」、113～120頁（2006年）を参照のこと）。 β -SiCは、1100℃～1400℃の間に含まれる温度で反応性炭素とSiO蒸気を反応させることによって（Ledouxの方法、欧州特許第0313480B1号明細書）、または液体またはペースト状のプレポリマーとケイ素粉末の混合物を1000℃～1400℃の間に含まれる温度で押出し加工、網状化、炭化および加炭する方法によって（Dubotsの方法、欧州特許第0440569B1号明細書または欧州特許第0952889B1号明細書）得ることができる。

20

30

【0021】

さらに、有機樹脂におけるケイ素粉末の懸濁液でのポリウレタン発泡体の含浸を含む、Dubotsの方法の一変形形態（Prinの方法、欧州特許第0624560B1号明細書、欧州特許第0836882B1号明細書または欧州特許出願公開第1007207A1号明細書）によって得ることのできる β -SiC発泡体も公知である。

【0022】

これらの β -SiC担体は全て、本発明の枠内で利用可能である。有利には、 β -SiCのモノリス、押出し加工物、粒状物または発泡体が用いられる。当業者には周知であるBET方法によって測定される担体の比表面積は、好ましくは $5\text{ m}^2/\text{g}$ 超であり、そしてより好ましくは $10\text{ m}^2/\text{g}$ 超である。上述したPrinの方法またはその他のあらゆる方法によって調製される、比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 超そして有利には $10\text{ m}^2/\text{g}$ 超である β -SiC発泡体は、本発明の実施のために特に好ましい担体である。

40

【0023】

カーボンナノチューブもしくはカーボンナノファイバ、またはSiCナノチューブもしくはSiCナノファイバを β -SiCの多孔質担体上で成長させることのできる本発明に従った方法には、以下の過程が含まれる。

【0024】

過程（a）： β -SiC多孔質担体中へのナノチューブまたはナノファイバの成長触媒の取込み。

【0025】

50

この触媒は、カーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバの成長を触媒するためのものである。有利には、特にカーボンナノファイバを製造するためにニッケルが使用され、あるいはカーボン製ナノチューブを製造するために鉄、コバルトまたは鉄とコバルトの混合物が使用される。これら三つの元素のその他のあらゆる二元または三元混合物も使用可能である。

【0026】

ここでは、この過程のための典型的な一実施形態について記載する。 β -SiC多孔質担体には活性相前駆体溶液が含浸される。水溶液またはアルコール溶液が適切である。前駆体は、例えば $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ などの遷移金属の塩であってよい。金属含有量は、有利には0.4質量%~3質量%の間、好ましくは0.5質量%~2質量%の間に含まれる。含浸の後、恒温器で好ましくは80℃~120℃の間に含まれる温度で1~10時間乾燥させ、その後、250℃~500℃の間に含まれる温度で空気下または不活性雰囲気下で焼する。このとき活性相前駆体は、好ましくは、例えば水素下で250℃~500℃の間に含まれる温度といったような、還元性ガス下における適切な温度での還元によって活性相へと変換される。この還元の持続時間は、典型的に0.2時間~3時間の間にある。

【0027】

過程(b)：少なくとも一つの炭化水素と水素を含む混合物からのカーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバの成長。

【0028】

炭化水素は、脂肪族、オレフィン系、アセチレン系または芳香族のC1~C10の炭化水素である。脂肪族、オレフィン系またはアセチレン系炭化水素は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。C1~C4の脂肪族またはオレフィン系炭化水素、特にC2またはC3の脂肪族またはオレフィン系の炭化水素が好ましい。アセチレンも同じく適切である。利用可能な芳香族炭化水素としては、本発明者らの確認事実によるとフェロセンと混合させた場合にSiC基板上で整列したカーボン製ナノチューブを形成させることになるトルエンがある。

【0029】

M. Pinaultらによる論文「整列多層カーボンナノチューブ多重層の成長における逐次持ち上げの証拠」(Nano Letters第5巻、第12号、2394~2398頁(2005年))から、ベンゼンまたはトルエンおよびフェロセンの混合物を含有するエアロゾルを用いたCVD(化学蒸着)技術が、ケイ素基板上で、整列した多重層をもつカーボンナノチューブの形成をもたらすことがわかっている。

【0030】

本発明の枠内では、少なくとも一つの炭化水素および水素を含む気体混合物が利用される。反応の温度は、300℃~1000℃の間に含まれていなければならない、好ましくは600℃~800℃の間にある。かくして、カーボンナノファイバまたはカーボンナノチューブが得られる。SiCナノファイバを得るためには、第三の過程が必要である。

【0031】

過程(c)：カーボン製ナノチューブまたはカーボン製ナノファイバからSiCナノチューブおよびSiCナノファイバへの変換。

【0032】

この任意の過程においては、熱処理エンクロージャ内でカーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバとSiO蒸気を反応させる。SiO蒸気を、熱処理エンクロージャ内の、SiCに転換すべき含炭素構造に最も近いところで生成させることができる。一実施形態においては、SiOを、カーボン製ナノチューブまたはカーボン製ナノファイバの近くに置かれたSiとSiO₂の混合物の加熱により生成させることができる。別の実施形態では、例えばSiとフェノール樹脂の混合物を含むSiC前駆体マトリクス(この用語については以下で説明する)の中にカーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバを包埋させることができる。

【0033】

β -SiCを得るためには、反応温度を有利には1000℃～1500℃の間、好ましくは1050℃～1400℃の間、さらに一層好ましくは1150℃～1350℃の間に
する。

【0034】

反応の持続時間に応じて、カーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバからSiCナノファイバ特に β -SiCナノファイバへの部分的または完全な転換が得られる。

【0035】

かくして、過程(a)および(b)と任意にはそれに続く過程(c)により、カーボンナノチューブもしくはカーボンナノファイバおよび／またはSiCのナノチューブまたはナノファイバを伴う β -SiC多孔質基板を含む新規の複合製品がもたらされる。これらのナノチューブまたはナノファイバは、(i)少なくとも一つの芳香族炭化水素、好ましくはトルエンと、(ii)フェロセンとで形成された混合物を過程(b)における炭化水素として使用することによって、整列させることが可能である。

10

【0036】

特に好ましい製品は、

(i)少なくとも10m²/gの比表面積を有する β -SiCの発泡体で構成され、かつ、

(ii)カーボンナノファイバまたはカーボンナノチューブ、および／またはSiCナノファイバを含む、

複合材である。

20

【0037】

この新規製品は、触媒または触媒担体として利用可能である。

【0038】

以下では、本発明に従った方法の一変形形態について記載する。この方法に従うと、SiC多孔質基板上ではなく、ここで「SiC前駆体」と呼ぶこのようなSiC多孔質基板の前駆体上にナノチューブまたはナノファイバを被着させる。この変形形態の枠内では、炭素およびケイ素を含有する多孔質基板上にカーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバを成長させる。この基板は例えば押出し加工物または発泡体の形態を呈する。その後、この基板およびナノチューブまたはナノファイバをSiC、特に β -SiCへと変換させる。この変形形態の典型的な一実施形態においては、過程(a)には、熱硬化性樹脂およびケイ素粉末を含む液体混合物を炭化性重合体発泡体に浸潤させ、その後浸潤を受けた発泡体を乾燥させ、次に樹脂を重合させ、その後樹脂と発泡体を炭化させることによる、SiC多孔質基板の前駆体の調製が含まれる。

30

【0039】

熱硬化性樹脂は、純粋なものであってもよく、またエタノール、アセトンまたは別の適当な有機溶媒といった適切な溶媒中に希釈されていてもよい。こうして、その粘度を調整でき、このことはケイ素粉末との混合そして重合体発泡体中へのその浸潤に有利に作用する。熱硬化性樹脂としては、例えばフェノール樹脂またはフルフリル樹脂を利用することができる。

【0040】

重合体発泡体としては、有利には気泡ポリウレタンフォームが用いられる。この発泡体は、例えば、約600μm～4500μmの間で選択される平均直径を有する開放的な巨視的構造を呈してよい。

40

【0041】

浸潤後、発泡体を周囲空気にて乾燥させることができる。重合温度は、典型的には130℃～200℃の間であり、炭化温度は500℃～900℃の間である。約800℃の温度が特に有利である。この処理をアルゴン雰囲気下で実施することが好ましい。かくして、ケイ素封入体を含む炭素骨格を有し、かつ、SiC前駆体を形成する炭素発泡体が得られる。この炭素発泡体は有利には、80m²/g～250m²/g、より有利には100m²/g～200m²/gの間に含まれるBET比表面積を有する。この非常に高い比表面積

50

は、S i C前駆体上のナノチューブまたはナノファイバの成長触媒の優れた分散を可能にすることから有利である。この非常に優れた分散のおかげで、形成されたナノチューブまたはナノファイバの表面密度、ひいてはその合成時の効率が非常に高いものとなる。

【0042】

好適度は下がるものの代替的には、典型的に炭素サブミクロン結晶粒で構成されケイ素封入体を含む、炭素押出し加工物を利用することができる。これらの押出し加工物は、炭化性樹脂とケイ素粉末の混合物を炭化することによって調製可能である。そのBET比表面積は、典型的に $20\text{ m}^2/\text{g} \sim 70\text{ m}^2/\text{g}$ の間である。

【0043】

ナノチューブまたはナノファイバ成長触媒をこのS i C前駆体の中に取込む作業は、ニッケル、鉄、コバルトまたはこれら三つの元素の二元または三元混合物の塩の水溶液（エタノールといったアルコールとの混合も可能）を含浸させることによって実施できる。この塩が活性相前駆体である。一例を挙げると、ニッケル塩、典型的には $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ を被着させることができる。0.1%~10%の間、好ましくは0.2%~5%の間（質量パーセント）に含まれる金属含有量が有利である。上述されているように、活性相前駆体を乾燥させか焼して活性相に変換する。

【0044】

この材料上で、上述のとおり過程（b）においてカーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバを成長させる。 β -S i C基板上にS i CナノチューブまたはS i Cナノファイバを有する複合材料を得るためには、過程（c）において、 $1200^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ の間および好ましくは $1300^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ の間に含まれる温度での熱処理により、カーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバおよびS i C前駆体を同時に β -S i Cに変換させる。0.5~5時間の間、典型的には1時間の持続時間中、約 1350°C の温度が適切である。アルゴン下での作業が好ましい。これらの方法条件の中で、ケイ素粉末は、炭素骨格の炭素と反応する。この反応はおそらく、炭素発泡体中心部から外部へと拡散する、*in situ*で生成されたS i O蒸気を伴う。S i Oの酸素は特に、ケイ素の不動態化層（酸化物層）ならびに樹脂層に由来する。さらに加えて、上述のとおり、外因性S i O源を利用することもできる。上述のとおり、S i Cの前駆体も追加してよい。利用可能なケイ素の量が不十分である場合、または充分量のS i Oを形成できないような形で条件が選択された場合には、カーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバは、S i Cに全く変換されないかまたは部分的にしか変換されない。

【0045】

β -S i C基板から出発する方法には、出発 β -S i Cの形成をもたらした過程を入れて三つの高温処理過程が含まれるのに対し、この方法の変形形態は、二つの高温処理過程しか含んでいないため、 β -S i C基板上のS i Cナノファイバの複合材を得たい場合に特に有利である。

【0046】

一方で、この方法の変形形態は、カーボンナノファイバまたはカーボンナノチューブの成長触媒として使用された活性相粒子（例えばニッケル）が過程（c）の条件下で炭化またはケイ化されることから、前記粒子を不活性化させるという利点を呈している。これらの不活性化粒子は、触媒または触媒担体としての複合材のその後の用途の妨げになるものではない。

【0047】

本発明の利点と使用

本発明は数多くの利点を呈している。ナノチューブまたはナノファイバの成長は、特に β -S i C発泡体の場合において、担体の気孔、特にマクロ孔を十分に満たすことができる。ナノチューブまたはナノファイバの存在が場合によって引き起こす気体流または液体流の圧力損失は極めて小さいものであることが確認されている。一方、ナノチューブまたはナノファイバは、超音波処理の際などに確認されるとおり、その担体から容易に離脱しない。ナノチューブまたはナノファイバは同様に優れた固有の安定性も示し、そのため触

媒として利用に適する。

【0048】

その上、本発明に従った複合製品は、大きい比表面積を呈する。カーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバを用いると、有利には $60\text{ m}^2/\text{g}$ 超、さらに一層有利には $100\text{ m}^2/\text{g}$ 超であり、さらに $200\text{ m}^2/\text{g}$ にも達し得る非常に大きい比表面積が得られる。 $60\text{ m}^2/\text{g} \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ の間に含まれる比表面積をもつ複合材が好ましく、さらに詳細には、 $100\text{ m}^2/\text{g} \sim 160\text{ m}^2/\text{g}$ の間に含まれる比表面積をもつものが好ましい。

【0049】

S i C ナノファイバを用いると、やや小さい比表面積が得られる。すなわち、比表面積は有利には $20\text{ m}^2/\text{g}$ 超であり、さらに一層有利には $30\text{ m}^2/\text{g}$ 超である。本発明に従ったこのような製品は、典型的には $20\text{ m}^2/\text{g} \sim 80\text{ m}^2/\text{g}$ の間に含まれる比表面積を呈し、 $30\text{ m}^2/\text{g} \sim 50\text{ m}^2/\text{g}$ の間に含まれる比表面積を有する製品が好ましい。

【0050】

この比表面積は、気相での化学反応において触媒または触媒担体としてそれが使用される際に、気相がきわめて容易にアクセスできるものであり、しかも多孔質材料の大きい厚みを横断する拡散によってこのアクセスが制限されることはない。このことは触媒される反応の選択性をうまく制御する上で有利である。実際、本発明に従ったこれらの複合製品の大きな表面は、一方では非多孔質表面（ナノチューブの外部幾何学表面）そして他方では数十ミクロンを超えない厚み上にわたるメソ多孔質およびマクロ多孔質表面（S i C の気泡発泡体の多孔質表面）で構成されている。

【0051】

一方、S i C 担体上のS i C ナノチューブまたはS i C ナノファイバで形成された本発明に従った複合製品は、S i C 担体上のカーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバで形成された材料に比べて、酸化性媒質内で改善された安定性を呈する。このことは、熱重量分析（TGA）曲線を示す図1に示されている。この新しい触媒担体は、酸化性媒質で、そしてより詳細には酸化性気相と共に、例えば空気下で 500°C 超さらには 800°C 超ひいては 900°C 超の温度で空気下において、工業的に許容される寿命で利用可能である。従って、カーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバを用いた本発明に従った複合材の比表面積よりもわずかに低い比表面積にも関わらず、S i C 製ナノファイバを用いた本発明に従ったこの複合材は、化学工業にとってきわめて有利である。

【0052】

本発明に従った複合製品は、適切な活性相を被着させた後、触媒担体として使用できる。一例を挙げると、既知の方法により担体上にパラジウム粒子を被着させることができる。アルデヒドの水素化反応といったような、気相および／または液相化学反応を触媒させることが可能である。液相での桂皮アルデヒドの水素化は、適切な活性相の被着後に本発明に従った複合製品が触媒しうる反応の一例である。触媒は非常に安定している。

【0053】

本発明に従った複合製品は、触媒として直接使用することもできる。

【0054】

S i C 発泡体のモノリシック部品であることから、触媒と反応生成物の分離には全く問題がない。

【0055】

以下の実施例は、本発明の実施形態を例示しているものの、本発明の範囲を限定するものではない。

【実施例1】

【0056】

実施例1：

本発明に従った「 β -S i C 発泡体上のカーボンナノファイバ」製品の調製

【0057】

約 $1700\text{ }\mu\text{m}$ のマクロ孔平均サイズと $10\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する、公知の技術に従って調製した $\beta\text{-SiC}$ 発泡体に、 $\beta\text{-SiC}$ 発泡体中に 1 質量% のニッケル含有量を得るような形で、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を含浸させた。炉内において 100°C で 2 時間、含浸させた発泡体を乾燥させ、次に 400°C で空気下にてか焼した。この温度で in situ で水素による還元を実施した。その後、水素を C_2H_6 と H_2 の混合物（流量： $60\text{ ml分}^{-1}/40\text{ ml分}^{-1}$ ）で置き換え、 20°C分^{-1} の加熱速度で 400°C から 750°C まで反応温度を上昇させた。これらの条件下で 2 時間カーボンナノファイバの合成を行ない、その後、 $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ の気体流を維持しながら周囲温度まで反応装置を冷却させた。

【0058】

このようにして得た「 $\beta\text{-SiC}$ 発泡体上のカーボンナノファイバ」複合製品は、28 質量% のカーボンナノファイバを含有し、最初の $\beta\text{-SiC}$ の緑灰色が黒色に変化したという点を除き、出発発泡体と同じ外観および形態そして同じ機械的挙動を有していた。走査型電子顕微鏡（金薄膜コーティングされた表面上に 3 kV の加速電圧を有する、CCD カメラの備わった JSM-6700F タイプの Jeol（登録商標）顕微鏡を用いた SEM）による形態の顕微鏡観察は、最初の $\beta\text{-SiC}$ 発泡体の空洞全てが、カーボンナノファイバの絡み合った高密度網状構造で満たされていたということを示している。

【0059】

出発 $\beta\text{-SiC}$ 発泡体の比表面積が約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ にすぎなかったのに対し、この複合製品の比表面積は $52\text{ m}^2/\text{g}$ であった。カーボンナノファイバの比表面積は約 $140\text{ m}^2/\text{g}$ であると推定されている。粉碎し超音波攪拌下でエタノール中に分散させた後、炭素がコーティングされた銅格子上に液滴を被着させた試料についての、 200 kV の加速電圧および 0.17 nm の点間分解能をもつ 002B 型の Topcon（登録商標）顕微鏡を用いた透過型電子顕微鏡（TEM）分析は、カーボンナノ粒子がほぼ存在しないことを示している。すなわち、均一な層を形成し、およそ 40 nm のほぼ恒常な直径と数十マイクロメートルに達し得る長さをもつ繊維が互いにブリッジにより連結されて絡み合った網状構造を表わすカーボンナノファイバしか見られない。気体流または液体流下での優れた機械的安定性を呈する触媒の入手が望まれる触媒作用における使用に好都合な特性であるこのナノファイバの絡み合いの高い機械的強度の原因は、おそらくこれらのブリッジにある。さらに、ナノファイバ内には気孔が存在しないことが指摘される。このためにこれらのナノファイバは、特に拡散現象が優勢となる液体媒質内で、触媒または触媒担体として

【0060】

製品は、図 1 の曲線（a）が示すとおり、カーボンナノファイバが CO_2 へと酸化し始める約 600°C の温度まで、酸化性媒質内で優れた安定性を呈する。

【0061】

本発明に従った複合材における圧力損失を測定した。結果は図 3 に示されている。この圧力損失は、ナノスケール材料で基板（ $\beta\text{-SiC}$ 発泡体）のマクロ孔を充てんする場合には大きな圧力損失が予測できるのに対し、きわめて小さい。同様に、最初の $\beta\text{-SiC}$ 発泡体のマクロ多孔率の減少が、カーボンナノファイバの成長に際しては非常にわずか（すなわち、20 質量% のカーボンナノファイバ率について 0.9 （すなわち空の見かけ体積の 90% ） ~ 0.85 ）であることも確認される。

【0062】

30 分間の超音波処理試験により、 $\beta\text{-SiC}$ 発泡体担体上でのナノファイバの定着を判定した。この試験の際にはナノファイバの損失は見られなかった。

【実施例 2】

【0063】

実施例 2：

本発明に従った「 $\beta\text{-SiC}$ 発泡体上の SiC ナノファイバ」製品の調製

【0064】

実施例 1 で記述された方法の一変形形態においては、反応装置を周囲温度まで冷却させ

10

20

30

40

50

る代りに、温度を1200℃まで上昇させた。この温度で、SiO蒸気のin situでの生成により、カーボンナノファイバをSiCナノファイバに変換させることが可能である。1200℃の温度は4時間1200℃であった。この反応はCOとCO₂の形成を伴っていたことから、これらの気体を圧送によって常時除去した。得られた製品は、約25 m²/gというBET比表面積を呈する。

【0065】

1200℃の反応温度は、きわめて顕著な比表面積の損失を生み出すと思われる、β-SiC発泡体からα-SiCへの変換を誘発するには不十分である。実際、さらに高い適切な温度で形成されたα-SiCの比表面積はおよそ0.1 m²/g ~ 1 m²/gであることがわかった。

10

【0066】

この複合材の顕微鏡観察を、実施例1において記載されているものと類似の条件で実施した。SiCナノファイバはナノファイバの軸に沿ってSiCナノ粒子を積層することで形成され、これらのナノ粒子はおよそ30 nm ~ 60 nmのサイズを有し、SiCナノファイバの直径はこれらのナノファイバが由来したカーボンナノファイバの直径よりもわずかに大きい、ということが確認された。

【実施例3】

【0067】

実施例3：液相での化学反応を触媒させるための本発明に従った製品の使用

【0068】

20

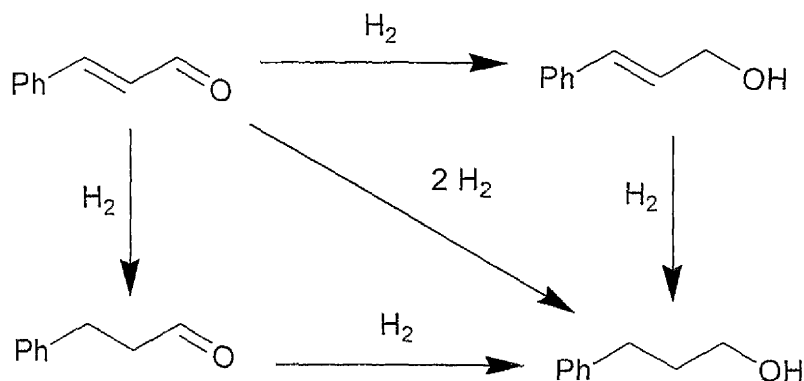
機械的攪拌機を備えた有効容積1000 mlのガラス製オートクレーブ反応装置中で、液相での桂皮アルデヒドの水素化を実施した。反応溶液は、500 mlのジオキサンおよび10 mlの桂皮アルデヒドを含有していた。望ましくない重い副産物をもたらす可能性のある均一な反応を回避するため、アルコールではなくむしろジオキサンを使用した。ガラス棒上に発泡体触媒（直径30 mm、厚み15 mm）を固定し、これを攪拌機として使用した。溶液中の微量酸素を全て除去するため、勢いよく攪拌しながら（約500回転・分⁻¹）この液相の全体にわたり周囲温度でアルゴンの気泡を導入した（50 ml分⁻¹の流量）。その後、約10℃分⁻¹の加熱速度で80℃まで温度を上昇させ、アルゴン流束を同じ流量の水素流束に置き換えた。全反応中、メチルシロキサンでコーティングされたPONA毛管カラムおよび水素炎イオン化検出器（英語で「Flame Ionization Detector」、FID）を備えたVarian（登録商標）3800タイプのクロマトグラフを用いたガスクロマトグラフィにより、時間に応じた桂皮アルデヒドの濃度および様々な生成物の分布を追跡し、このクロマトグラフィにより、定期的に採取しジオキサン中に希釈させた微小試料が分析された。桂皮アルデヒド、桂皮アルコール、3-フェニルプロパノールおよび3-フェニルプロペナールの既知の濃度の純粋物質を用いて、クロマトグラムを校正した。

30

【0069】

【化1】

40



50

【0070】

この複雑な反応には、 $C=C$ および $C=O$ 結合の水素化が伴い、この反応は、複数の中間生成物、特に桂皮アルコール（反応スキームの右上）およびヒドロ桂皮アルデヒド（反応スキームの左下）を通過し、これらの中間生成物は次に3-フェニル-1-プロパノール（反応スキームの右下）に転換され得る。

【0071】

触媒と反応媒質を24時間接触させた後、少なくとも90%の桂皮アルデヒド転換率および少なくとも75%のヒドロ桂皮アルデヒド収率を得、桂皮アルコール収率は15%以下である。これらの試験の典型的な結果は図2に示されている。

【実施例4】

【0072】

実施例4：本発明に従った β -SiC発泡体上のSiCナノファイバ複合製品の調製

【0073】

（粘度を調整するためエタノール中に希釈させた）フェノール樹脂とケイ素粉末を含む液体混合物を、気泡ポリウレタンフォームに浸潤させた。乾燥後、約160℃での重合、およびアルゴン下で約800℃の温度での炭化を行なった。かくして、ケイ素粉末封入体を含む炭素骨格を得た。これに対して、1%（質量パーセント）のニッケル含有量を得るような形で、 $Ni(NO_3)_2$ 水溶液を含浸させる。その後この材料を、実施例1と同様に処理して、炭化前駆体上のカーボンナノファイバを得た。このようにして得られた複合材料を1時間1バールのアルゴン下で1360℃に置き、*in situ*で存在するケイ素と反応させることにより、炭素骨格およびカーボンナノファイバを β -SiCに変換させた。

【0074】

炭化後に得られた製品は、 β -SiCの特徴である「青色」を呈する。この材料を30分間超音波処理したが、いかなる質量損失も観察されず、このことはナノ構造体はその担体上に正しく定着していることを証明している。

【0075】

製品は、 $55\text{ m}^2/\text{g}$ というBET比表面積と、730℃超の温度まで酸化性媒質内での優れた安定性を呈する。図1の曲線（b）は、カーボンナノファイバ由来の残留炭素に起因する第一の酸化ピークと、それに続くSiCナノファイバの酸化開始に起因するより高温での肩部を示している。

【実施例5】

【0076】

実施例5

本発明の二つの異なる変形形態に従って、 β -SiC製多孔質担体上にカーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバを被着させた。

【0077】

（i）アルゴン下750℃で3時間、樹脂とケイ素粉末の混合物を熱分解することにより、平均サイズ1mmの炭素押し出し加工物をSiC前駆体として調製した。このようにして得られた炭素押し出し加工物は、 $34.9\text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有していた。これらの押し出し加工物上に、1%のニッケル含有量に対応するニッケル塩の溶液を被着させた。この基板の上に、カーボンナノチューブまたはカーボンナノチューブを成長させ、24質量%、50質量%および73質量%のカーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバに対応する三つの異なる持続時間の後に成長反応を停止させた。その後、合計BET表面積を測定した。これはそれぞれ、 $71.8\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $98.9\text{ m}^2/\text{g}$ および $148\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0078】

（ii）押し出し加工物の粉碎によって得られた、 $125\text{ }\mu\text{m}\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ の間に含まれる直径と $30.7\text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する β -SiC結晶粒の上に、1%のニッケル含有量に対応するニッケル塩の溶液を被着させた。この基板の上に、カーボンナノチ

10

20

30

40

50

ューブまたはカーボンナノチューブを成長させ、10質量%および19質量%のカーボンナノチューブまたはカーボンナノファイバに対応する二つの異なる持続時間の後に成長反応を停止させた。その後、合計BET表面積を測定した。これはそれぞれ、 $80.4 \text{ m}^2/\text{g}$ および $101 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【先行技術文献】

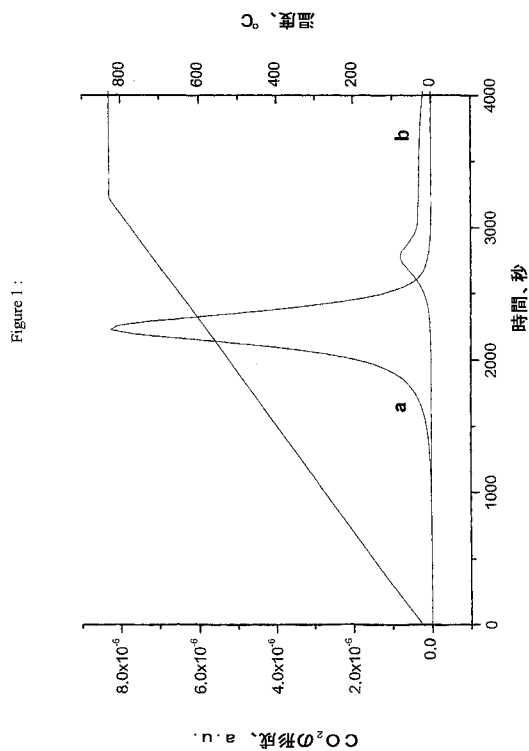
【特許文献】

【0079】

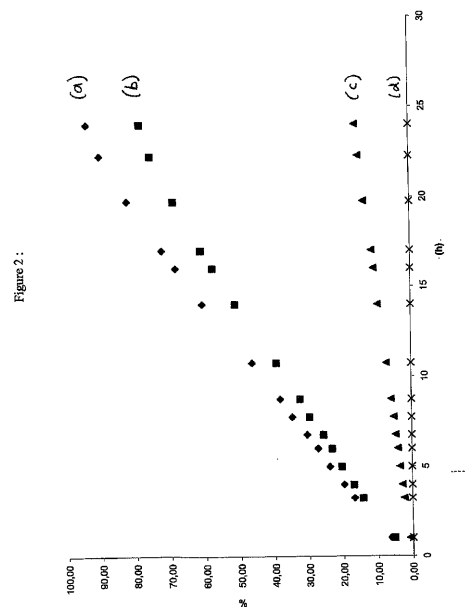
【特許文献1】 仏国特許出願公開第2832649号明細書

【特許文献2】 米国特許出願公開第2006/0115648号明細書

【図1】

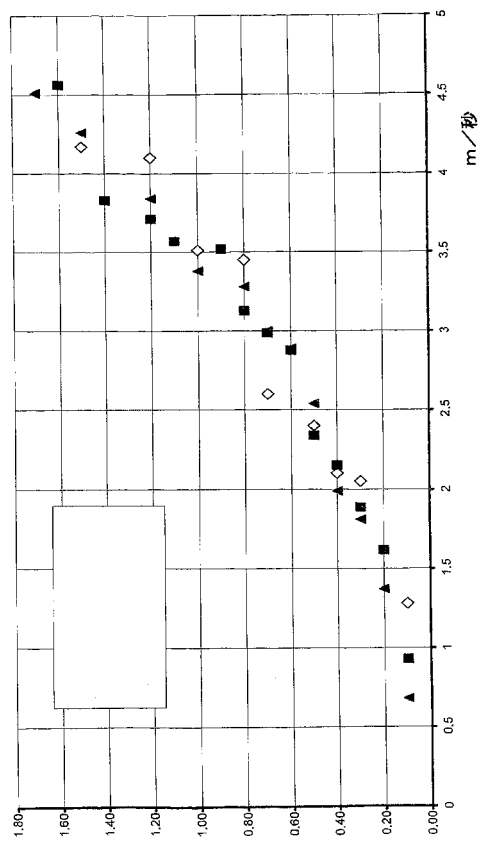


【図2】



【図 3】

Figure 3 :



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/000617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01J27/224 C04B41/85 C07C45/62		
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) C04B B01J		
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, COMPENDEX, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 2 832 649 A (SICAT [FR]) 30 May 2003 (2003-05-30) cited in the application claims 1,4 page 5, line 5 - line 8 page 5, line 14 - line 20 page 7, line 6 - line 10 page 10, line 1 - line 8 ----- -/--	1-8, 10-16
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.		
☒ 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
10 décembre 2008		19/12/2008
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 Rosenberger, Jürgen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/000617

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SUMIN ZHU ET AL: "In situ growth of [beta]-SiC nanowires in porous SiC ceramics" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY AMERICAN CERAMIC SOC USA, vol. 88, no. 9, September 2005 (2005-09), pages 2619-2621, XP002471720 ISSN: 0002-7820 abstract * page 2621 "IV. Conclusions" *	1-8, 10-16
Y	DATABASE WPI Week 200569 Thomson Scientific, London, GB; AN 2005-668777 XP002471722 & JP 2005 255439 A (UNIV NAGOYA IND) 22 September 2005 (2005-09-22) cited in the application abstract	1-8, 10-16
Y	MO Y H ET AL: "Structural transformation of carbon nanotubes to silicon carbide nanorods or microcrystals by the reaction with different silicon sources in rf induced CVD reactor" SYNTHETIC METALS ELSEVIER SWITZERLAND, vol. 140, no. 2-3, 27 February 2004 (2004-02-27), pages 309-315, XP002471721 ISSN: 0379-6779 cited in the application page 310, left-hand column	1-8, 10-16
Y	WINE ET AL: "Beta zeolite supported on a beta-SiC foam monolith: A diffusionless catalyst for fixed-bed Friedel-Crafts reactions" JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS. A, CHEMICAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 248, no. 1-2, 3 April 2006 (2006-04-03), pages 113-120, XP005358375 ISSN: 1381-1169 cited in the application abstract	1-8, 10-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2008/000617

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2832649	A	30-05-2003	AU 2002364790 A1	17-06-2003
			EP 1448477 A2	25-08-2004
			WO 03048039 A2	12-06-2003
			US 2005103990 A1	19-05-2005
JP 2005255439	A	22-09-2005	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2008/000617

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J27/224 C04B41/85 C07C45/62		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C04B B01J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 2 832 649 A (SICAT [FR]) 30 mai 2003 (2003-05-30) cité dans la demande revendications 1,4 page 5, ligne 5 - ligne 8 page 5, ligne 14 - ligne 20 page 7, ligne 6 - ligne 10 page 10, ligne 1 - ligne 8 ----- -/--	1-8, 10-16
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		
T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
10 décembre 2008		19/12/2008
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Rosenberger, Jürgen

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2008/000617

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	SUMIN ZHU ET AL: "In situ growth of [beta]-SiC nanowires in porous SiC ceramics" JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY AMERICAN CERAMIC SOC USA, vol. 88, no. 9, septembre 2005 (2005-09), pages 2619-2621, XP002471720 ISSN: 0002-7820 abrégé * page 2621 "IV. Conclusions" *	1-8, 10-16
Y	DATABASE WPI Week 200569 Thomson Scientific, London, GB; AN 2005-668777 XP002471722 & JP 2005 255439 A (UNIV NAGOYA IND) 22 septembre 2005 (2005-09-22) cité dans la demande abrégé	1-8, 10-16
Y	MO Y H ET AL: "Structural transformation of carbon nanotubes to silicon carbide nanorods or microcrystals by the reaction with different silicon sources in rf induced CVD reactor" SYNTHETIC METALS ELSEVIER SWITZERLAND, vol. 140, no. 2-3, 27 février 2004 (2004-02-27), pages 309-315, XP002471721 ISSN: 0379-6779 cité dans la demande page 310, colonne de gauche	1-8, 10-16
Y	WINE ET AL: "Beta zeolite supported on a beta-SiC foam monolith: A diffusionless catalyst for fixed-bed Friedel-Crafts reactions" JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS. A, CHEMICAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 248, no. 1-2, 3 avril 2006 (2006-04-03), pages 113-120, XP005358375 ISSN: 1381-1169 cité dans la demande abrégé	1-8, 10-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2008/000617

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR 2832649	A	30-05-2003	AU	2002364790 A1		17-06-2003
			EP	1448477 A2		25-08-2004
			WO	03048039 A2		12-06-2003
			US	2005103990 A1		19-05-2005
JP 2005255439	A	22-09-2005	AUCUN			

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 32/00 (2006.01)	B 0 1 J 27/224	Z
B 0 1 J 35/02 (2006.01)	B 0 1 J 32/00	
B 0 1 J 37/08 (2006.01)	B 0 1 J 35/02	H
C 0 7 C 29/17 (2006.01)	B 0 1 J 37/08	
C 0 7 C 33/20 (2006.01)	C 0 7 C 29/17	
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 C 33/20	
	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(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, T R), 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, K G, 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, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(71)出願人 503089537

ユニヴェルシテ ルイ パストゥール

フランス国 エフ 6 7 0 0 0 ストラスブール、リュ ブレズパスカル、4

(74)代理人 100080447

弁理士 太田 恵一

(72)発明者 ファムーフー、クオン

フランス共和国、エフー 6 7 7 0 0 サヴェルヌ、リュ デ フレール、9

(72)発明者 ファム、シャルロット

フランス共和国、エフー 6 7 7 0 0 サヴェルヌ、リュ デ フレール、9

(72)発明者 グエン、パトリック

フランス共和国、エフー 6 7 0 0 0 ストラスブール、リュ モルスハイム、17

(72)発明者 ヴァンヘック、エステル

フランス共和国、エフー 6 7 0 0 0 ストラスブール、リュ デュ フォブール ドゥ サヴェルヌ、30

(72)発明者 ヴィヌ、ゴティエ

フランス共和国、エフー 6 7 1 0 0 ストラスブール、リュ ジェズユイット、2

(72)発明者 イヴァノヴァ、スヴェトラナ

フランス共和国、エフー 6 7 2 0 5 オベルハウスベルゲン、リュ デュ ヴィエイユ エタン、5

(72)発明者 ドゥヌーヴ、アドリアン

フランス共和国、エフー 6 7 2 0 0 ストラスブール、リュ ドゥ クロンタル、19 A

F ターム(参考) 4G146 AA11 AB06 AD35 BA12 BA48 BC08 BC25 BC26 BC33B BC44
CB02 CB19 CB32 MA14 MA15 MB04 MB05 MB10 MB14 MB18A
MB18B MB30 NA04 NA05 NA12 NA21 NA28 NB04 NB09 NB14
NB18 PA20
4G169 AA01 AA03 AA08 AA09 BA08A BA08B BA21C BB15A BB15B BC66A
BC67A BC68A BC68B BC72A BD05A BD05B BD05C BE01C BE03C CB02
CB81 EA03X EA03Y EB19 EC02X EC02Y EC03X EC03Y FA01 FA02
FB01 FB29 FB66 FC02 FC07
4H006 AA02 AC11 AC41 BA21 BA53 BA55 BA61 BA81 BC14 BE20
FC52 FE11
4H039 CA19 CA60 CB10