

(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2016-520510

(P2016-520510A)

(43) 公表日 平成28年7月14日(2016.7.14)

(51) Int.Cl.

C01B 31/02

(2006.01)

F 1

C01B 31/02

101F

テーマコード(参考)

4G146

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2016-517604 (P2016-517604)
 (86) (22) 出願日 平成26年6月5日 (2014.6.5)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年1月29日 (2016.1.29)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2014/061722
 (87) 國際公開番号 WO2014/195415
 (87) 國際公開日 平成26年12月11日 (2014.12.11)
 (31) 優先権主張番号 102013210679.3
 (32) 優先日 平成25年6月7日 (2013.6.7)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 515280045
 コペストロ・ドイチュラント・アクチエン
 ゲゼルシャフト
 ドイツ連邦共和国、51373・レーバー
 クーゼン、カイザーヴィルヘルム・アレ
 ー・60
 (74) 代理人 100114188
 弁理士 小野 誠
 (74) 代理人 100119253
 弁理士 金山 賢教
 (74) 代理人 100124855
 弁理士 坪倉 道明
 (74) 代理人 100129713
 弁理士 重森 一輝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】多層カーボンナノチューブの製造方法、多層カーボンナノチューブおよびカーボンナノチューブ粉末

(57) 【要約】

本発明は、下記の工程を含む、多層カーボンナノチューブ(60、70、80、90、100)を製造するための方法に関連する：カーボンナノチューブから作製される基体(18、42)を反応器(2、32)の移動床(27、45)に与える工程、炭素質前駆体を移動床(27、45)に導入する工程、前駆体を、炭素の黒鉛状析出を基体(18、42)のカーボンナノチューブの表面において達成する好適なプロセス処理条件のもとで移動床(27、45)において反応させる工程、カーボンナノチューブ(60、70、80、90、100)を反応器(2、32)から排出する工程。本発明はまた、少なくとも1つの第1のグラフェン様層および1つの第2のグラフェン様層(62、64、72、76、84、92、94、102、104、120)を有する多層カーボンナノチューブ(60、70、80、90、100)であって、第2の層がカーボンナノチューブ(60、70、80、90、100)の断面において第1の層の外側に配置され、これら2つの層(62、64、72、76、84、92、94、102、104、120)のう

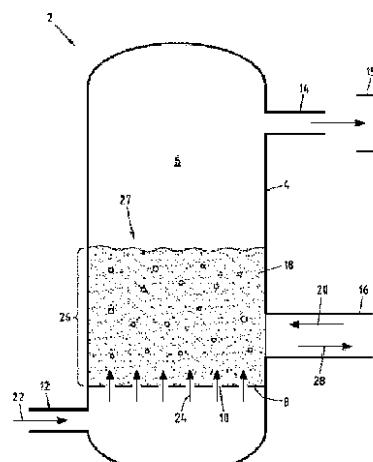


Fig.1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多層カーボンナノチューブ(60、70、80、90、100)を製造するためのプロセスであって、下記の工程：

最初に、カーボンナノチューブから構成される基体(18、42)を反応器(2、32)の揺動床(27、45)に装荷する工程、

炭素含有前駆体を前記揺動床(27、45)に導入する工程、

前記前駆体を、炭素の黒鉛状析出を前記基体(18、42)の前記カーボンナノチューブの表面にもたらす好適なプロセス条件のもとで前記揺動床(27、45)において反応させる工程、

前記カーボンナノチューブ(60、70、80、90、100)を前記反応器(2、32)から排出する工程

を含むプロセス。

【請求項 2】

850 ~ 1300 の範囲、好ましくは900 ~ 1300 の範囲、特に950 ~ 1300 の範囲におけるプロセス温度が、黒鉛状析出をもたらす前記プロセス条件のために設定されること

を特徴とする、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記揺動床(27、45)における、プロセス期間中のカーボンナノチューブ(60、70、80、90、100)の長さ成長をもたらす触媒の割合が5000 ppm未満であり、好ましくは1000 ppm未満であり、特に500 ppm未満であること

を特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

清浄化された、具体的には酸で清浄化されたカーボンナノチューブ(60、70、80、90、100)が前記基体(18、42)のために使用されること

を特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 5】

前記プロセス条件、具体的には前記反応器における温度、圧力および/またはガス組成が、前記カーボンナノチューブの厚さ成長についての速度定数の、触媒成分によって引き起こされる前記カーボンナノチューブの長さ成長についての速度定数に対する比率が1を超えるように、好ましくは5を超えるように、特に10を超えるように選択されること

を特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 6】

流動床反応器(2)の流動床(26)が揺動床(27、45)として使用されること

を特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 7】

1グラムの基体(18、42)あたり1分につき0.0001g ~ 1gの前記反応器(2、32)内への前駆体投入量が、黒鉛状析出をもたらす前記プロセス条件のために設定されること

を特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 8】

前記炭素含有前駆体が、置換されていてもよい脂肪族化合物、環式化合物、複素環式化合物、芳香族化合物および/もしくはヘテロ芳香族化合物またはそれらの混合物を含有するか、あるいは、置換されていてもよい脂肪族化合物、環式化合物、複素環式化合物、芳香族化合物および/もしくはヘテロ芳香族化合物またはそれらの混合物からなること

を特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 9】

前記脂肪族化合物または複素環式化合物が少なくとも部分的に不飽和であること

を特徴とする、請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記炭素含有前駆体が、炭素と、窒素、ホウ素、リンおよびケイ素からなる群に由来する少なくとも1つのヘテロ原子とを含有するか、または、炭素と、窒素、ホウ素、リンおよびケイ素からなる群に由来する少なくとも1つのヘテロ原子とからなり、あるいは、前記炭素含有前駆体が少なくとも2つの化合物を含有し、ただし、前記少なくとも2つの化合物のうちの少なくとも1つが炭素を含み、かつ、前記少なくとも2つの化合物のうちの少なくとも1つの他のものが、窒素、ホウ素、リンおよびケイ素からなる群に由来する元素を含むこと

を特徴とする、請求項1～9のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 11】

少なくとも1つの第1のグラフェン様層および第2のグラフェン様層(62、64、72、76、84、92、94、102、104、120)を有し、前記第2の層が当該カーボンナノチューブ(60、70、80、90、100)の断面において前記第1の層の外側に配置される多層カーボンナノチューブ(60、70、80、90、100)、具体的には請求項1～9のいずれかに記載されるプロセスによって製造することができる多層カーボンナノチューブ(60、70、80、90、100)であって、

前記2つの層(62、64、72、76、84、92、94、102、104、120)のうちの一方が第1のドーピングを有し、前記2つの層(62、64、72、76、84、92、94、102、104、120)のうちの他方が第2の異なるドーピングを有するか、またはドープされていないこと

を特徴とする、多層カーボンナノチューブ(60、70、80、90、100)。

【請求項 12】

前記層(62、64、72、76、84、92、94、102、104、120)の1つが、窒素、ホウ素、リンまたはケイ素によりドープされること

を特徴とする、請求項11に記載のカーボンナノチューブ。

【請求項 13】

請求項11または12に記載されるカーボンナノチューブ(60、70、80、90、100)を含むカーボンナノチューブ粉末。

【請求項 14】

前記カーボンナノチューブ(60、70、80、90、100)が平均直径を3nm～100nmの範囲に有し、好ましくは5nm～50nmの範囲に有し、特に10nm～25nmの範囲に有すること

を特徴とする、請求項13に記載のカーボンナノチューブ粉末。

【請求項 15】

直径比D90/D10が4未満であり、好ましくは3未満であること

を特徴とする、請求項13または14に記載のカーボンナノチューブ粉末。

【請求項 16】

嵩密度が20kg/m³～500kg/m³であること

を特徴とする、請求項13～15のいずれかに記載のカーボンナノチューブ粉末。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多層カーボンナノチューブを製造するためのプロセスに関連する。本発明はさらに、多層カーボンナノチューブ、および、これらのカーボンナノチューブを含むカーボンナノチューブ粉末に関連する。

【背景技術】

【0002】

先行技術によれば、カーボンナノチューブは、3nm～100nmの範囲にある直径と、直径の数倍である長さとを有する主に円筒状のカーボンチューブである。これらのチューブは、整列した炭素原子の1層または複数層からなり、異なる形態を有するコアを有す

10

20

30

40

50

る。これらのカーボンナノチューブはまた、例えば、「カーボンフィブリル」または「中空カーボン繊維」と呼ばれる。

【0003】

様々なカーボンナノチューブが科学文献において以前から知られている。Iijima (刊行物: S. Iijima, Nature, 354, 56~58, 1991) が一般には、ナノチューブの発見者であると思われているにもかかわらず、これらの材料、具体的には複数層のグラフェン層を有する繊維状のグラファイト材料が1970年代または1980年代初期もの早くに知られていた。Tates および Baker (英国特許第1469930号明細書(1977年)および欧州特許出願公開第0056004号明細書(1982年))が最初に、非常に微細な繊維状炭素が炭化水素の触媒的分解から析出することを記載している。しかしながら、短鎖炭化水素に基づいて生じたこれらの炭素フィラメントは、より詳細な特徴づけがそれらの直径に関しては行われていない。

10

【0004】

直径が100nm未満であるカーボンナノチューブの製造が欧州特許第205556号明細書または国際公開第86/03455号において初めて記載された。これらは、軽質炭化水素(すなわち、短鎖および中鎖の脂肪族炭化水素または単環式もしくは二環式の芳香族炭化水素)と、これらの炭素キャリア化合物が800~900を超える温度で分解される鉄系触媒とを使用して製造された。

20

【0005】

カーボンナノチューブを製造するために今日知られている方法は、電気アークプロセス、レーザーアブレーションプロセスおよび触媒プロセスを包含する。これらのプロセスの多くにおいて、カーボンブラック、無定形炭素、および、大きい直径を有する繊維が副産物として形成される。触媒プロセスの中では、導入された触媒粒子における析出と、その場で形成され、ナノメートル範囲での直径を有する金属部位における析出とを区別することができる(これらはフロープロセスとして知られている)。反応条件下でガス状である炭化水素からの炭素の触媒的析出(これは以降、CCVD(触媒的炭素気相析出)として示される)による生成経路では、アセチレン、メタン、エタン、エチレン、ブタン、ブテン、ブタジエン、ベンゼンおよびさらなる炭素含有出発物質が、可能な炭素供与体として述べられている。

30

【0006】

上記触媒は一般には、金属、金属酸化物、または、分解可能もしくは還元可能な金属成分を含む。例えば、Fe、Mo、Ni、V、Mn、Sn、CoおよびCuなどが、触媒について議論される金属として先行技術では言及されている。使用されるこれらの個々の金属は通常、単独でさえ、ナノチューブの形成を触媒する傾向を有している。しかしながら、先行技術によれば、ナノチューブの高収率および無定形炭素の少ない割合が、上記金属の組合せを含有する金属触媒を使用して都合よく達成される。

40

【0007】

特に好都合な触媒系が、先行技術によれば、FeまたはNiを含有する組合せに基づく。カーボンナノチューブの形成および形成されるチューブの特性が、触媒として使用される金属成分または金属成分の組合せ、使用される支持体材料および触媒と支持体との間ににおける相互作用、供給ガスおよび供給ガス分圧、水素またはさらなるガスの添加、反応温度および滞留時間、ならびに、使用される反応器に複雑な様式で依存する。最適化が工業用プロセスのための特別な課題である。

【0008】

CCVDにおいて使用され、触媒として示される金属成分が合成プロセスの経過の期間中に消費されることには留意しなければならない。この消費は、例えば、炭素が粒子全体に析出し、これにより、(当業者には「エンキャッピング」として知られている)粒子の完全な被覆が引き起こされることの結果としての金属成分の失活のためであると考えられる。再活性化は一般には可能でなく、または、経済的に実行可能でない。最大でもほんの数グラムのカーボンナノチューブが多くの場合、1グラムの触媒あたり得られるだけであ

50

り、ただし、その場合の触媒は、使用される支持体および触媒の総量を含む。触媒の示された消費のために、使用される触媒に基づくカーボンナノチューブの大きい収率が、触媒およびプロセスが満たさなければならない本質的な要件である。

【0009】

カーボンナノチューブの典型的な構造が円筒型の構造（管状構造）である。円筒状構造の場合、単層カーボンナノチューブ（SWCNT）と多層カーボンナノチューブ（MWCNT）とが区別される。それらを製造するための通例的なプロセスとして、例えば、電気アークプロセス（アーク放電）、レーザーアブレーション、気相からの化学的析出（CVDプロセス）、および、気相からの触媒的化学的析出（CCVDプロセス）が挙げられる。

10

【0010】

このタイプの円筒状カーボンチューブを同様に、電気アークプロセスによって製造することができる。Iijima (Nature, 354, 1991, 56~8) は、巻かれて、継ぎ目のない閉じた円筒を形成し、かつ、互いに入れ子状になっている2層以上のグラフェン層からなるカーボンチューブが電気アークプロセスによって形成されることを報告する。巻き上げベクトルに依存して、カーボン繊維の縦軸に沿った炭素原子のキラル型配置およびアキラル型配置が可能である。

【0011】

2層以上の重畠した黒鉛層からなる1層または複数層の黒鉛層が、巻かれた構造を形成する渦巻き構造を有するカーボンナノチューブを、国際公開第2009/036877号に記載されるプロセスによって製造することができる。

20

【0012】

カーボンナノチューブのさらなる知られている構造が総説に記載される（Milne他、Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 2003、第X巻、1頁~22頁；ISBN1-58883-001-2）。これらの構造は、「ヘリングボーン」構造、「カップ積み重ね」構造およびスタック構造およびバンブー構造、小板構造である。カーボンナノ繊維を同様に、ポリアクリロニトリルのエレクトロスピニングおよびその後の黒鉛化によって製造することができる（Jo他、Macromolecular Research, 2005、第13巻、521頁~528頁）。

30

【0013】

カーボンナノチューブの増大しつつある工業的重要性および技術的重要性により、カーボンナノチューブ、および同様に、カーボンナノチューブから構成されるカーボンナノチューブ粉末の性質および特性に関しての要求が高まっている。したがって、まず第一に、大きい直径を有するカーボンナノチューブ、すなわち、複数のグラフェン様炭素層を有するカーボンナノチューブについての要望が高まっている。他方で、所定の直径分布を有するカーボンナノチューブ粉末もまた望まれている。

【0014】

そのうえ、チューブの特性が、炭素層に外来原子をドープすることによって改変される場合には、ドープされたカーボンナノチューブにもまた一般に関心がもたれている。ドープされたカーボンナノチューブは、例えば、ナノメートル範囲におけるさらに小型化された電子回路のための有望な候補物である。

40

【0015】

特に直径またはドーピングに関しての所定の特性を有するカーボンナノチューブの目指された製造のための好適かつ効率的な製造プロセスが要求されている。

【0016】

先行技術において、Oberlin、EndoおよびKoyamaにより、円筒状カーボンナノチューブを製造する方法が記載された（Carbon 14, 1976, 133）。ただし、この方法では、芳香族炭化水素（例えば、ベンゼンなど）が同伴流反応器（entrained-flow reactor）において約1100で金属触媒の上

50

で反応させられる。この場合、黒鉛型コアを有するカーボンナノチューブが形成され、しかし、このコアは無定形炭素の被覆により覆われる。カーボンナノチューブのグラフェン様層の数が増大する目指された厚さ成長が、このプロセスを使用しても直接には可能でない。

【0017】

カーボンナノチューブを製造するためのさらなるプロセスが欧州特許出願公開第0205556号明細書(Hyperion Catalysts International)に記載されており、このプロセスでは、炭化水素が、800～1000を超える温度で鉄含有触媒の上で反応させられる。しかしながら、カーボンナノチューブにおけるグラフェン様層の目指された成長が同様に、このプロセスによって可能でない。

10

【0018】

Huang他による論文(Smal11、2007、3、1735)は、存在するカーボンナノチューブにおける非触媒的な層成長を記載する。このプロセスでは、カーボンナノチューブが、2つの金電極の間における電流の流れによるエネルギー入力によって約2000に加熱され、その結果、無定形炭素がナノチューブの表面に析出する。ナノチューブにおけるグラフェン様炭素層の成長が同様に、このプロセスによって達成されていない。加えて、このプロセスは非常に複雑である。

【0019】

ドープされたカーボンナノチューブを製造するためのプロセスが国際公開第2009/080204号から知られている。このプロセスでは、窒素ドープされたカーボンナノチューブの触媒的成长が流動床において生じる。しかしながら、カーボンナノチューブの目指されたドーピング、具体的には、それぞれの炭素層の異なるドーピングがこのプロセスでは可能でない。

20

【0020】

したがって、結論として、炭素を、存在するカーボンナノチューブの表面に黒鉛状に析出させること、したがって、カーボンナノチューブのグラフェン様層の数を上記の先行技術によって増大させることはこれまで可能でなかった。特に、カーボンナノチューブの直径が以前には、目指された様式で設定することができなかった。そのうえ、知られているプロセスではまた、カーボンナノチューブの個々の層の目指されたドーピングを行うことができない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0021】

【特許文献1】英国特許第1469930号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第0056004号明細書

【特許文献3】欧州特許第205556号明細書

【特許文献4】国際公開第86/03455号

【特許文献5】国際公開第2009/036877号

【特許文献6】欧州特許出願公開第0205556号明細書

【特許文献7】国際公開第2009/080204号

40

【非特許文献】

【0022】

【非特許文献1】S. Iijima、Nature、354、56～58、1991

【非特許文献2】Milne他、Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology、2003、第X巻、1頁～22頁；ISBN1-58883-001-2

【非特許文献3】Jo他、Macromolecular Research、2005、第13巻、521頁～528頁

【非特許文献4】Oberlin、EndoおよびKoyama、Carbon 14、1976、133

50

【非特許文献5】Huang他、Small、2007、3、1735

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

とりわけ、カーボンナノチューブを製造するためのプロセスであって、カーボンナノチューブのグラフェン様層の数を直接に増大させることができるプロセスを提供することが本発明の目的である。具体的には、目指された様式でカーボンナノチューブの厚さ成長を設定することができるプロセスを提供することが本発明の目的である。とりわけ、目指されたドーピングを特定のグラフェン様層において有するカーボンナノチューブを製造することができるプロセスを提供することもまた、本発明の目的である。本発明のさらなる目的が、対応するカーボンナノチューブ、および同様に、対応するカーボンナノチューブ粉末を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0024】

これらの目的が、本発明によれば、下記の工程を含む、多層カーボンナノチューブを製造するためのプロセスによって少なくとも部分的に達成される：

最初に、カーボンナノチューブから構成される基体を反応器の揺動床 (agitated bed) に装荷する工程、

炭素含有前駆体を揺動床に導入する工程、

前駆体を、炭素の黒鉛状析出を基体のカーボンナノチューブの表面にもたらす好適なプロセス条件のもとで揺動床において反応させる工程、

20

カーボンナノチューブを反応器から排出する工程。

【0025】

本発明との関連において、これらの工程を有するプロセスは、炭素を、さらなるグラフェン様層が個々のカーボンナノチューブの周りに形成されるような様式で、基体に存在するカーボンナノチューブの表面に黒鉛状に析出させることを可能にすることが見出されている。先行技術から知られている触媒依存的な黒鉛の長さ成長とは対照的に、触媒にほとんど依存しない厚さ成長が本発明に従って生じる。このようにして、カーボンナノチューブの直径を目指された様式で増大させることができる（これはエピタキシャル成長として知られている）。

30

【0026】

基体としては、すべてのタイプのカーボンナノチューブを使用することが原理的に可能である。カーボンナノチューブの様々なタイプの例として、下記のものが挙げられる：1層だけのグラフェン様層を有する単層ナノチューブ；複数のグラフェン様層を有する多層ナノチューブ；管状構造、バンブー構造、巻かれた構造または渦巻き構造を有するカーボンナノチューブ；少なくとも1つの管状グラフェン様層がフラーレンの半球によってその末端で閉じられるキャップ化されたカーボンナノチューブ；または、どのような組合せであれ、上記タイプの可能な組合せ、および同様に、カーボンナノ纖維。

【0027】

基体が最初に反応器の揺動床に装荷される。揺動床を有する反応器は、プロセス工学の点から、特に、固定床反応器、または、床を有しない反応器（例えば、同伴流反応器）とは異なる。床を有する反応器の場合には、基体が支持体の上方に物理的に位置する。固定床反応器の場合には、基体を、例えば、上部が開いているボートに存在させることができる（この場合のボートは支持体として働く）。したがって、対象はプロセスの期間中は本質的には静止している。

40

【0028】

それとは対照的に、揺動床の場合には、基体が、プロセスを行いながら混合される。この目的のために、基体は好ましくは、最初、支持体の表面に加えられ、それによって、基体が反応器内に保たれ、空間的に局在化させられる。プロセスの期間中に、基体はその後、例えば、支持体の攪拌によって、または、基体を通り抜けるガス流の流れによって混合

50

される。基体の混合により、基体内における改善された熱移動および質量移動、ならびに、より効率的な反応が引き起こされる。

【0029】

床を有しない反応器、例えば、同伴流反応器の場合には、基体は対照的に、支持体の上方に空間的に局在化するのではなく、その代わりに、例えば、ガス流と一緒に反応器の中を進む。

【0030】

実験において、揺動床を有する反応器を使用することにより、黒鉛状炭素をカーボンナノチューブの表面に析出させることができることが可能になることが見出されている。それとは対照的に、炭素層が、とりわけ無定形炭素の形態でナノチューブの表面に析出することだけが、固定床反応器を使用する実験では見出された。冒頭で示されたように、Oberlin、EndoおよびKoyamaもまた、炭素の黒鉛状析出を同伴流反応器においては、すなわち、床を有しない反応器においては認めることができなかった。

10

【0031】

したがって、本発明によれば、揺動床の使用が、非常に重要な役割をカーボンナノチューブにおける炭素の黒鉛状析出において果たすことが認識された。

【0032】

基体が好ましくは最初に、粉末として、具体的には易流動性の粉末として装荷される。DIN EN ISO 6186に従った粉末の粉体流速が好ましくは5m1/s～100m1/sであり、特に10m1/s～70m1/sである。このようにして、揺動床における基体の良好な混合がプロセスの期間中に達成される。粉体流速は、例えば、標準法ISO 6186に従って、Karg-Industrieotechnikから得られる粉体流装置（コード番号：1012.000）モデルPMおよび15mmのノズルによって求めることができる。

20

【0033】

良好な収率を達成するために、すなわち、カーボンナノチューブにおける黒鉛状炭素の大きな程度の析出を達成するために、基体を最初に、DIN EN ISO 60に従った嵩密度が好ましくは20kg/m³～500kg/m³で、より好ましくは20kg/m³～450kg/m³で、特に80kg/m³～350kg/m³で、反応器の支持体に配置することができる。

30

【0034】

使用される基体における表面積が、DIN ISO 9277に従ってBET表面積として測定される場合、好ましくは20m²/gよりも大きく、より好ましくは100m²/gよりも大きく、特に200m²/gよりも大きい。このことにより、より大きな表面積が黒鉛状析出のために利用可能となり、その結果、収率を増大させることができる。

40

【0035】

炭素含有前駆体は好ましくは、置換されていてもよい脂肪族化合物、環式化合物、複素環式化合物、芳香族化合物もしくはヘテロ芳香族化合物またはそれらの混合物を含むか、あるいは、置換されていてもよい脂肪族化合物、環式化合物、複素環式化合物、芳香族化合物もしくはヘテロ芳香族化合物またはそれらの混合物からなる。

【0036】

ここで、脂肪族は、非分岐型、分岐型および/または環式のアルカン、アルケンまたはアルキンを意味する。そのような脂肪族分子は好ましくは約1個～約20個の炭素原子を有し、特に約1個～約12個の炭素原子を有し、特に好ましくは約2個～約6個の炭素原子を有する。

【0037】

実際の実験では、特に良好な結果が、炭素含有前駆体が少なくとも部分的に不飽和な化合物または芳香族化合物であるとき、あるいは、前駆体がそのような化合物またはそれらの混合物を含有するときに得られることが示されている。

【0038】

50

部分的に不飽和な化合物の例が、置換されていてもよいことが可能である非分岐型、分岐型および／または環式のアルケンまたはアルキンである。

【0039】

ここで使用されるような用語「アルケン」は、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を含有する炭化水素骨格を示す。本発明に従って使用することができる炭素含有前駆体が、例えば、エチレン、プロパン、ブテン、ブタジエン、ペンタン、イソブレン、ヘキセン、1-、2-もしくは3-ヘブテン、1-、2-、3-もしくは4-オクテン、1-ノネンまたは1-デセンであり、これらは置換されることが可能であってもよい（例えば、アクリロニトリル）。

【0040】

ここで使用されるような用語「アルキン」は、少なくとも1つの炭素-炭素三重結合を含有する炭化水素骨格を示す。本発明に従って使用することができる炭素含有前駆体が、例えば、エチン、プロピン、ブチル、ペンチル、ヘキシン、1-、2-もしくは3-ヘブチル、1-、2-、3-もしくは4-オクチル、ノニンまたはデシンであり、これらは置換されることが可能であってもよい。

10

【0041】

可能な環式アルケンまたは環式アルキンは、例えば、約3個～約10個の炭素原子、好ましくは約5個～約10個の炭素原子を有し、ただし、シクロアルケンの場合には少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を含有し、シクロアルキンの場合には少なくとも1つの炭素-炭素三重結合を含有する非芳香族の単環式環系または多環式環系である。単環式シクロアルケンの例が、シクロペタン、シクロヘキセンおよびシクロヘプタンなどである。多環式アルケンの一例がノルボルネンである。

20

【0042】

炭素含有前駆体はまた、置換されていてもよい複素環式分子を含有することができ、または、後者からなることができる。ここで、用語「複素環式」は、約3個～約10個の炭素原子、好ましくは約5個～約10個の炭素原子、特に約5個～約6個の炭素原子を有し、環系における1つまたは複数の炭素原子がヘテロ原子によって置換されている単環式環系または多環式環系を示す。

30

【0043】

ここで使用されるような用語「ヘテロ原子」は、酸素、イオウ、窒素、ホウ素、リンまたはケイ素の中から選択される1つまたは複数の原子を示し、ただし、それぞれの場合における酸化された形態が含まれる。

【0044】

本発明の特に好ましい実施形態において、炭素含有前駆体として使用される複素環式化合物は、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合または炭素-ヘテロ原子二重結合を含有する。

【0045】

ここで使用されるような用語「芳香族分子」または用語「芳香族化合物」は、共役二重結合系を含有する置換されていてもよい炭素環式化合物および複素環式化合物を包含する。複素環式芳香族はまた、「ヘテロ芳香族」として示される。本発明による芳香族分子の例が、O、NおよびSの中から独立して選択される0個～3個のヘテロ原子を有する置換されていてもよい単環式芳香族環、または、O、NおよびSの中から独立して選択される0個～5個のヘテロ原子を有する8員～12員の芳香族二環式環系である。本発明に従って使用することができる炭素含有前駆体が、例えば、置換されていてもよいベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ピリジン、キノリン、イソキノリン、ピラジン、キノキサリン、アクリジン、ピリミジン、キナゾリン、ピリダジン、シンノリン、フラン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ピロール、インドール、イソインドール、チオフェン、ベンゾチオフェン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、プリン、ピラゾール、インダゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、チアゾールおよび／またはベンゾチアゾールである。

40

50

【0046】

表現「置換されていてもよい」がここで用いられるとき、これは、分子または化合物が、非置換であること、または、複数の置換基を有すること、好ましくは1つ～3つの置換基を有することのどちらもが可能であることを意味する。置換基は純粹に脂肪族であることが可能であり、あるいは、1つまたは複数のヘテロ原子を含有することが可能である。好ましい実施形態において、置換基が、C₁～C₁₀の脂肪族、C₃～C₁₀の脂環式、C₆～C₁₀のアリール、5員～10員のヘテロアリールおよび3員～10員のヘテロシリル、C₁～C₆のハロアルキル、C₁～C₁₀のアルコキシ、ハロゲン、NO₂、-OH、-CN、-スルホ、-ホスホノならびに-シラニルからなる群から選択される。

【0047】

良好から非常に良好までの結果を実際に達成している炭素含有前駆体の例が、不飽和な炭化水素（例えば、エチレンまたはアクリロニトリルなど）、および、芳香族分子（例えば、ベンゼンまたはピリジンなど）である。

【0048】

揺動床を有する反応器の使用により、炭素が基体におけるカーボンナノチューブの表面に黒鉛状に析出させられるプロセス条件を設定することが可能となる。炭素の黒鉛状析出は、とりわけ無定形炭素の析出とは対照的に、カーボンナノチューブにおけるさらなるグラフェン様層の形成をもたらす。これらの層は、例えば、管状構造、またはそうでなければ、渦巻き構造を有することができる。

【0049】

黒鉛状析出が生じるプロセス条件のためのパラメーターが、使用される反応器に部分的に依存している。典型的なプロセスパラメーターに対する指針として、黒鉛状析出をこれまで認めることができたプロセス条件の様々な例が下記において示される。そのようなプロセス条件は具体的には、プロセス温度および揺動床のかき混ぜの重要なパラメーターを包含する。流動床反応器の場合には、床のかき混ぜが、例えば、流動床を通過するガス流量によって決定される。そのうえ、プロセス時間、および同様に、使用される前駆体のタイプが、カーボンナノチューブの製造のために重要である可能性がある。

【0050】

プロセス実施後において、カーボンナノチューブを反応器から取り出すことができる。プロセスの期間中にカーボンナノチューブの表面に析出したグラフェン様層のために、カーボンナノチューブはこのときは、より大きい平均外径を有する。

【0051】

黒鉛状析出をもたらすプロセス条件のためには、プロセス温度を850～1300の範囲において、より好ましくは900～1300の範囲において、特に950～1300の範囲において設定することが好ましい。測定では、850の温度よりも低い場合には、黒鉛状炭素の感知できるほどの析出が生じないことが示されている。1300を超えると、反応器に対する熱応力が大きくなりすぎて、プロセスを高費用かつ非経済的にするであろう特殊な反応器材料のみを使用することが可能となる。プロセスの最大収率が、950～1050の好ましい範囲において実験により見出された。

【0052】

プロセスの好ましい実施形態において、プロセスの期間中の揺動床におけるカーボンナノチューブの長さ成長をもたらし得るであろう活性触媒の割合が5000ppm未満であり、好ましくは1000ppm未満であり、特に500ppm未満である。このようにして、厚さ成長を増大させることができる。すなわち、カーボンナノチューブの表面に黒鉛状に析出させられる前駆体として導入される炭素の割合を増大させることができる。

【0053】

カーボンナノチューブの長さ成長をもたらす様々な触媒が特に、知られているプロセスでのカーボンナノチューブの製造において使用される。例えば、鉄含有触媒、コバルト含有触媒またはニッケル含有触媒がこの目的のために頻繁に使用される。

【0054】

10

20

30

40

50

記載されるプロセスにおけるそのような触媒の存在は、カーボンナノチューブの厚さ成長を低下させる可能性があることが見出されている。これはおそらくは、前駆体によって利用可能になる炭素が、触媒によって誘導されるカーボンナノチューブの長さ成長のために消費され、その結果、十分な炭素が黒鉛状析出のために、したがって、カーボンナノチューブの厚さ成長のためにもはや利用できなくなるためである。

【0055】

百万部率(ppm)の単位で報告される触媒の量が、基体の総重量に基づく触媒金属の重量比割合に関連する。そのうえ、この数字は、基体において触媒のために有効に利用可能である触媒粒子に限定される。不動態化された触媒粒子、具体的には、エンキャッピングによって、例えば、触媒ナノチューブの内部に封入される触媒粒子は、目下の目的には無関係であり、したがって、示された数字においては考慮に入れられない。

10

【0056】

プロセスのために好都合である触媒の低い濃度をさらなる実施形態においては、清浄化されたカーボンナノチューブ、具体的には酸で清浄化されたカーボンナノチューブが基体のために使用されることによって達成することができる。カーボンナノチューブの触媒的製造においては、使用される触媒の残渣が通常、製造されたカーボンナノチューブ粉末に残留する。このことが、例えば、市販のカーボンナノチューブについては、例えば、*B a y t u b e s (R) C 1 5 0 P*などについては当てはまる。これらの触媒残渣は、触媒ナノチューブ粉末から酸洗浄によって、具体的には塩酸を使用する酸洗浄によって大部分を除くことができ、その結果、酸で清浄化されたカーボンナノチューブは非常に低い触媒残渣含有量を有するにすぎない。

20

【0057】

プロセスのさらなる実施形態において、プロセス条件、具体的には反応器における温度、圧力および/またはガス組成が、カーボンナノチューブの厚さ成長についての速度定数、すなわち、カーボンナノチューブの外側グラフェン層における炭素の黒鉛状析出についての速度定数が、触媒成分によって引き起こされるカーボンナノチューブの長さ成長についての速度定数よりも大きくなるように選択される。これらの速度定数は好ましくは、厚さ成長のために消費される炭素の、長さ成長のために消費される炭素に対する比率が1を超えるような様式で、好ましくは5を超えるような様式で、特に10を超えるような様式でプロセス条件により設定される。中程度の温度において、触媒プロセス、例えば、カーボンナノチューブの長さ成長などは一般には、非触媒プロセスよりも、例えば、カーボンナノチューブの厚さ成長などよりも大きい転化率を示す。したがって、上記の比率を、具体的には非常に高いプロセス温度において、好ましくは900を超えるプロセス温度において、特に少なくとも950のプロセス温度において達成することができる。

30

【0058】

本発明のプロセスのさらなる例示的な実施形態において、流動床反応器の流動床が揺動床として使用される。流動床反応器では、基体が支持体に置かれ、具体的には支持体プレートに置かれる。ガス流が、支持体に設けられるノズル開口部を通って基体内に流通し、その結果、基体とガス流とにより、流動床が形成される。流動床は、基体の個々の粒子がガス流において混合される液体様挙動を呈する。基体の良好な混合のほかに、良好な熱移動および質量移動もまた、流動床において達成され、その結果、本質的に均一なプロセス条件が流動床には存在する。このことは、カーボンナノチューブにおける炭素の均質な黒鉛状析出を促進させる。実験では、それに対応して大きい収率が、流動床を使用して得られた。

40

【0059】

流動床反応器としては、例えば、溶融シリカ流動床反応器を使用することが可能であり、この場合、反応器が本質的には、例えば、溶融シリカの管を収容する溶融シリカのハウジングによって形成される。

【0060】

プロセスの代替的実施形態において、揺動床はまた、回転管型反応器によって提供され

50

ることが可能である。回転管型反応器は、縦軸が、例えば、水平に対して $1^{\circ} \sim 5^{\circ}$ の小さい角度で整列させられる反応器用の管を有する。反応器用の管は、その縦軸の周りに回転可能であるように取り付けられ、この軸の周りに回転するように駆動させることができる。プロセスを実施するために、基体が最初に、反応器用管の内側表面に加えられる。続いて、反応器用管は、炭素含有前駆体が反応器用管の中に導入されながらその縦軸の周りに回転させられる。

【0061】

流動床反応器の流動床が揺動床として使用されるプロセスのさらなる実施形態においては、黒鉛状析出をもたらすプロセス条件のために、流動床を通過するガス流量が、安定な流動化が保証されるような様式で設定される。良好な収率が、このガス流量範囲を炭素の黒鉛状析出において使用するとき、実験により見出されている。収率およびプロセス自体を制御するために、ガス混合物、例えば、不活性なキャリアガスの炭素含有前駆体との混合物を使用することもまた可能である。

10

【0062】

本発明の目的のために、安定な流動化は、ガス流量が、最小流動化速度以上である速度を有することを意味する。最小流動化速度の決定に関しては、国際公開第2007/118668号が参照される場合がある（その内容は参考によって本明細書に組み込まれる）。具体的には、最小流動化速度を決定するための国際公開第2007/118668号の7頁における式（1）が参照される。

20

【0063】

プロセスのさらなる実施形態において、1グラムの基体あたり1分につき0.0001g～1g、好ましくは1グラムの基体あたり1分につき0.001g～0.2g、特に1グラムの基体あたり1分につき0.005g～0.1gの反応器内への前駆体投入量が、黒鉛状析出をもたらすプロセス条件のために設定される。この前駆体投入量がプロセスからの大きい収率のために好都合であることが実験により見出されている。より少ない前駆体投入量では、最適な黒鉛状析出のために利用可能な炭素が少なすぎる。より大きい前駆体投入量では、前駆体の一部が未反応で残るか、または、非黒鉛状の形態で析出さえし、その結果、プロセスの結果が損なわれる。

【0064】

プロセスは、連続式、擬似的連続式または回分式で行うことができる。連続プロセスでは、基体としてのカーボンナノチューブが流動床反応器に連続的に供給され、かつ／または、プロセス処理されたカーボンナノチューブが連続的に取り除かれる。回分式プロセスでは、プロセスが、連続する回分処理を使用して行われる。回分処理のために、基体が最初に反応器に入れられ、生成物に好ましくは完全に転換された基体が本質的にはすべて、プロセス終了時に流動床反応器から取り出される。擬似的連続プロセスでは、生成物のある一部のみが、プロセス操作が終了したときに流動床反応器から取り出され、対応する量の基体が補充される。

30

【0065】

プロセスのさらなる実施形態において、準連続式プロセスまたは回分式プロセスの場合には特に、10分～600分の範囲でのプロセス時間が設定され、好ましくは10分～120分の範囲でのプロセス時間が設定される。

40

【0066】

プロセス時間は好ましくは、製造されたカーボンナノチューブの直径分布がプロセス終了後において4未満の直径比D90/D10を有するように、好ましくは3未満の直径比D90/D10を有するように設定される。プロセス時間はより好ましくは、製造されたカーボンナノチューブの直径比D90/D10が、出発物質（すなわち、基体として最初に装荷されたカーボンナノチューブ）の対応する直径比と比較した場合、少なくとも20%小さくなっているように、好ましくは少なくとも30%小さくなっているように、特に少なくとも40%小さくなっているように設定される。炭素の黒鉛状析出が、基体に対して平均未満の直径を有するカーボンナノチューブにおいて優先的に生じることが見出され

50

ている。これは、これらのカーボンナノチューブがより大きい表面積対質量比を有しており、したがって、炭素の析出のためのより大きい反応面積を有しているからである。この作用のために、比較的薄いカーボンナノチューブの直径が概して、より厚いカーボンナノチューブの直径よりも迅速に増大し、その結果、結果的には、カーボンナノチューブの直径分布がより狭くなる。

【0067】

直径値のD90またはD10は、カーボンナノチューブの90%または10%がそれぞれ、この直径よりも小さい直径を有することを意味する。直径比D90/D10はD90対D10の比率に対応する。

【0068】

炭素含有前駆体は、プロセスのさらなる実施形態によれば、少なくとも部分的に不飽和な化合物または芳香族化合物を含有するか、あるいは、少なくとも部分的に不飽和な化合物または芳香族化合物からなる。実験において、そのような分子（例えば、ベンゼンまたはエチレン）が炭素の黒鉛状析出をもたらすことが見出されている。したがって、炭素-炭素または炭素-ヘテロ原子の二重結合、あるいは、特に芳香族環により、黒鉛状析出が促進させられる。

【0069】

個々のドープされたグラフェン様層を有するカーボンナノチューブの製造をプロセスのさらなる好ましい実施形態では、炭素と、窒素、ホウ素、リンおよびケイ素からなる群に由来する少なくとも1つのヘテロ原子とを含む化合物を含む炭素含有前駆体、またはそのような化合物からなる炭素含有前駆体によって達成することができる。代替として、炭素含有前駆体はまた、少なくとも2つの化合物を含有することができ、ただし、この場合、それらのうちの少なくとも1つが炭素を含み、それらのうちの少なくとも別のものが、窒素、ホウ素、リンおよびケイ素からなる群に由来する元素を含む。酸素、窒素、ホウ素、リンまたはケイ素の代わりに、ドーピングのために好適である他の外来原子もまた、上記の実施形態においては可能である。

【0070】

この実施形態においては、前駆体に対応するドーピングを有するグラフェン様層を目指された様式で、基体におけるカーボンナノチューブの表面に析出させることができる。このようにして、例えば、異なるドーピングを有する様々な層を有する、または、ドープされた層およびドープされていない層の両方を有するカーボンナノチューブを製造することが可能である。

【0071】

プロセスにおいて、例えば、第1の前駆体が第1の工程において揺動床に導入され、第2の前駆体が、続いて行われる第2の工程において揺動床に導入されることが可能である。このようにして、異なるグラフェン様層を、具体的には、ドープされた層およびドープされていない層、または、異なってドープされた層をカーボンナノチューブの表面に連続して析出させることができる。このことは、カーボンナノチューブの特性に対する影響を個々のドーピングによって目指された様式で達成し、したがって、目的に合わせたカーボンナノチューブを提供するという可能性を開くことになる。例えば、それらのドーピングに関して交互になっている層を有するカーボンナノチューブを、様々な前駆体を交互に導入することによって製造することができる。

【0072】

少なくとも1つの第1のグラフェン様層と第2のグラフェン様層とを有する多層カーボンナノチューブであって、第2の層が当該カーボンナノチューブの断面において第1の層の外側に位置する多層カーボンナノチューブに関しての本発明の目的が、これら2つの層のうちの一方が第1のドーピングを有し、かつ、これら2つの層のうちの他方が第2の異なるドーピングを有するか、またはドープされていないことによって本発明に従って達成される。例えば、第2の層、すなわち、外側層は第1のドーピングを有することができ、その一方で、第1の層、すなわち、内側層はドープされていないか、または、第2の異なる

10

20

30

40

50

るドーピングを有する。代替として、第1の層、すなわち、内側層は第1のドーピングを有することができ、その一方で、第2の層、すなわち、外側層はドープされていないか、または、第2の異なるドーピングを有する。

【0073】

個々のグラフェン様層の目指されたドーピングにより、カーボンナノチューブの特性を調整することができる。これにより、カーボンナノチューブのための新しい使用分野がもたらされる。電気的特性または電子的特性の目指された設定により、カーボンナノチューブを電子回路における構成部品として使用することが可能となる。化学的特性の目指された設定により、カーボンナノチューブを触媒として使用することが可能となる。この目的のために、カーボンナノチューブをドーピングによって目指された様式で機能化することができる。そのうえ、他の材料とのカーボンナノチューブの適合性を、例えば、複合材における使用のために、ドーピングによって調節することができる。目指されたドーピングを有するカーボンナノチューブのさらなる可能な使用が、電極材料およびリチウムイオン電池の分野においてである。具体的には、カーボンナノチューブを電気伝導率添加剤またはアノード材料として使用することが可能である。

10

【0074】

上記カーボンナノチューブは好ましくは、上記で記載されるプロセスの1つによって製造される。逆に言えば、上記プロセスは好ましくは、そのようなカーボンナノチューブを製造するために使用することができる。

20

【0075】

カーボンナノチューブの第2の層が断面において第1の層の外側に配置される。本発明の目的のために、そのような配置は、第1の層が、カーボンナノチューブの断面に対してさらに内側に位置する層であり、第2の層が、さらに外側に位置する層、すなわち、断面の中間点からさらに遠い層であることを意味する。

30

【0076】

第1層および第2の層は互いの上に直接に位置することができる。代替として、さらなる層が第1の層と第2の層との間に配置されることもまた可能である。

【0077】

第1の層および第2の層は、例えば、それぞれが管状構造を有することができ、その結果、これら2つの層のそれぞれが、第2の層が第1の層を囲むことによる管状形状を有する。代替として、これらの層はまた、渦巻き構造で存在することができ、この場合、複数の重畠したグラフェン様層が、当該構造を形成するように巻かれる。この巻き物の外側のグラフェン様層はその場合、第2の層であると見なすことができ、内側のグラフェン様層は第1の層であると見なすことができる。そのうえ、例えば、渦巻きタイプの管状の内側層および外側層との組合せ、または、逆になっている組合せもまた可能である。

30

【0078】

本発明の目的のために、ドーピングは、層のそうでないグラフェン様構造が炭素原子に加えて外来原子を有すること、好ましくは少なくとも1.5 a t. %の外来原子を有すること、より好ましくは少なくとも2 a t. %の外来原子を有すること、一層より好ましくは少なくとも5 a t. %の外来原子を有すること、特に少なくとも10 a t. %の外来原子を有することを意味する。これら外来原子は、例えば、グラフェン格子の格子部位または格子欠陥部において炭素原子の代わりに配置されることが可能である。本発明の目的のために、ドープされていない層は、外来原子によって故意にドープされておらず、その結果、この層の内部における欠陥が天然欠陥の範囲にある、すなわち、具体的には1 a t. %以下の範囲にある、特に0.5 a t. %以下の範囲にあるグラフェン様層である。

40

【0079】

カーボンナノチューブの好ましい実施形態において、上記層のうちの1つが、窒素、ホウ素、リンまたはケイ素あるいはそれらの組合せによりドープされる。層の特性、具体的には電気的特性を、これらの外来原子の1つまたは複数のタイプによるドーピングによって目指された様式で変化させることができる。上記2つの層のうちの他方がこの場合には

50

好ましくは、ドープされておらず、または、窒素、ホウ素、リンおよびケイ素からなる群に由来する異なるタイプの外来原子によりドープされる。

【0080】

カーボンナノチューブの、次に好ましい実施形態が、カーボンナノチューブが第3のグラフェン様層を有すること、第2の層がカーボンナノチューブの断面において第3の層の内部に配置されること、そして、第1の層および第3の層がドープされていないことにおいて特徴づけられる。このことにより、交互する層を有し、かつ、ドープされた層が2つのドープされていない層によって取り囲まれるカーボンナノチューブがもたらされる。そのようなカーボンナノチューブを、例えば、様々な前駆体を種々の時間間隔で振動床に導入することにより上記プロセスの1つによって製造することができる。

10

【0081】

本発明の目的がまた、上記カーボンナノチューブを含有するカーボンナノチューブ粉末によって達成される。

【0082】

カーボンナノチューブ粉末のカーボンナノチューブは好ましくは平均直径が3nm～100nmであり、より好ましくは5nm～50nmであり、特に10nm～25nmである。この直径範囲は多くの産業用要求に対応しており、本発明によって容易に達成することができる。

20

【0083】

さらなる実施形態において、プロセス実施後のカーボンナノチューブの直径分布は、D90/D10の直径比が4未満であり、好ましくは3未満である。さらなる実施形態において、プロセス実施後のカーボンナノチューブの直径分布が、基体として最初に装荷された出発物質の直径比よりも少なくとも20%小さい直径比、好ましくは少なくとも30%小さい直径比、特に少なくとも40%小さい直径比を有する。

30

【0084】

これらの実施形態は、カーボンナノチューブの新しい用途ではしばしば、所定の一般には狭い直径分布が要求されるので好都合である。このことを本発明のカーボンナノチューブおよび対応するカーボンナノチューブ粉末によって達成することができる。これらの製造を、例えば、プロセス時間を適切に設定することによってプロセスについて上記で記載されるように行うことができる。

30

【0085】

カーボンナノチューブ粉末は好ましくは純度が少なくとも90%であり、好ましくは少なくとも95%であり、特に少なくとも97%である。目下の目的のために、純度は、他の成分（例えば、具体的には無定形炭素および無機金属酸化物）に対する粉末におけるカーボンナノチューブの重量比パーセントでの割合である。高い純度を有するカーボンナノチューブ粉末が本発明によって製造され得ることが見出されている。

40

【0086】

カーボンナノチューブ粉末における黒鉛状炭素の割合が大きいことの尺度として、ラマンスペクトルにおけるDバンド対Gバンドの面積比D/Gを用いることが可能である。Dバンド（無秩序バンド）が約1300cm⁻¹に存在し、Gバンド（黒鉛バンド）が約1588cm⁻¹に存在する。面積比D/Gを計算するために、DバンドおよびGバンドについてのラマンスペクトルの積分が求められ、その後、比が計算される。本発明のカーボンナノチューブ粉末は好ましくは、ラマンスペクトルにおいて1.5未満のD/G比を示し、好ましくは1未満のD/G比を示す。

【0087】

本発明のさらなる特徴および利点、ならびに同様に、本発明のプロセスを実施する具体的な例を、数多くの例示的な実施形態および同様に実験結果の下記の説明から得ることができる。この場合、添付された図面もまた参照されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0088】

50

【図1】流動床反応器を使用する本発明のプロセスの例示的な実施形態を示す。

【図2】回転管型反応器を使用する本発明のプロセスのさらなる例示的な実施形態を示す。

【図3a】本発明のプロセスによって特に製造することができる本発明によるカーボンナノチューブの例示的な実施形態を示す。

【図3b】本発明のプロセスによって特に製造することができる本発明によるカーボンナノチューブの例示的な実施形態を示す。

【図3c】本発明のプロセスによって特に製造することができる本発明によるカーボンナノチューブの例示的な実施形態を示す。

【図3d】本発明のプロセスによって特に製造することができる本発明によるカーボンナノチューブの例示的な実施形態を示す。

10

【図3e】本発明のプロセスによって特に製造することができる本発明によるカーボンナノチューブの例示的な実施形態を示す。

【図4】グラフエン構造の概略図をドーピング原子の可能な位置とともに示す。

【図5】本発明のプロセスのさらなる例示的な実施形態を示す。

【発明を実施するための形態】

【0089】

20

図1は、流動床反応器を使用する本発明のプロセスの例示的な実施形態を示す。流動床反応器2は、反応器空間6を取り囲む反応器ハウジング4を有する。反応器ハウジング4は目下の場合には、両端が閉じられる溶融シリカの管として構成される。反応器空間6は、底部が、複数のノズル開口部10を有する支持体プレート8に接する。反応器2はさらに、ガスがガス入口12を介して流れ、ノズル開口部10を通って反応器空間6に入り、そして、再び反応器空間6からガス出口14を通って出るように配置されるガス入口12およびガス出口14を有する。凝縮トラップ15を、プロセス期間中に反応しなかった前駆体材料の量を求めるようにするためにガス出口14に設けることができる。

【0090】

30

凝縮トラップ15の代わりに、または、凝縮トラップ15に加えて、処理後のオフガスのための適切なデバイス、例えば、オフガス燃焼装置、フィルターおよびオフガス洗浄装置などもまたこの位置に設けることができる。

【0091】

30

プロセス開始時に、カーボンナノチューブから構成される粉状の基体18が出発物質として、この目的のために設けられる導管16を介して反応器空間6に導入され（矢印20を参照のこと）、例えば、20 kg / m³ ~ 450 kg / m³の嵩密度により支持体プレート8に加えられる。

【0092】

40

プロセスガス（例えば、窒素など）がガス入口12を介して反応器2に導入され（矢印22を参照のこと）、ノズル開口部10を通って（矢印24を参照のこと）基体18の中に搬送される。ノズル開口部10を基体18と一緒に通って流れるプロセスガスは、プロセスガスおよび基体の混合物が流動状態（すなわち、液体様状態）で存在する流動床26を形成する。基体の徹底した混合および良好な熱平衡が流動床26において生じる。流動床26の結果として、反応器2における基体は揺動床27に存在する。

【0093】

950 ~ 1300 の範囲におけるプロセス温度、具体的には1000 のプロセス温度が、この目的のために提供される加熱手段（示されず）によって反応器空間6の内部において、具体的には流動床26の内部において設定される。例えば、プロセスガスを流動床への導入の前に加熱手段によって所望の温度に加熱することができる。その後、熱エネルギーがプロセスガスに蓄えられ、流動床における基体に伝えられる。

【0094】

50

炭素含有前駆体、具体的にはエチレンまたはベンゼンがその後、流動床26に導入され

る。このことを、入口 1 2 を介したプロセスガス、または、別個の入口を通るプロセスガスと一緒に行うことができる。ガス状前駆体が使用されるとき、これは同時にまた、プロセスガスとして使用することができる。

【 0 0 9 5 】

反応器空間 6 の内部では、前駆体が流動床 2 6 において反応し、そして、プロセス条件が適切に設定されているときには、黒鉛状炭素の析出をカーボンナノチューブの表面にもたらす。

【 0 0 9 6 】

プロセス終了後、プロセス生成物、すなわち、黒鉛状炭素の析出によって変えられている基体 1 8 のカーボンナノチューブが、導管 1 6 を通って流動床反応器 2 から再び取り除かれる（矢印 2 8 ）。基体 1 8 におけるカーボンナノチューブは平均して、増大した直径および増大した嵩密度をプロセス終了時に有している。これは、さらなるグラフェン様層が黒鉛状析出のために個々のカーボンナノチューブの周りに形成されているからである。導管 1 6 はロックを有することができ、このロックを通して出発物質をプロセス開始時に搬送することができ、また、生成物をプロセス終了時に搬送することができる。ここで、流動床反応器とのガス交換を行うことができる。ロックが、特に回分式操作のために設けられる。しかしながら、連続式または擬似的連続式の操作方式もまた可能である。

10

【 0 0 9 7 】

好適なプロセス条件の様々な例が実験結果の記載に関連して下記において記載される。

20

【 0 0 9 8 】

図 2 は、回転管型反応器を使用するプロセスの第 2 の例示的な実施形態を示す。回転管反応器 3 2 は、縦軸 3 8 が、水平な土台 3 6 に対して、例えば、1° ~ 5° の小さい角度によって傾斜する管 3 4 を有する。管 3 4 は、その縦軸 3 8 の周りでの回転をこの目的のために設けられる駆動装置によって行うことができる（矢印 4 0 ）。

20

【 0 0 9 9 】

プロセス開始時に、カーボンナノチューブから構成される基体 4 2 が出発物質として管 3 4 に導入され（矢印 4 4 ）、例えば、20 kg / m³ ~ 450 kg / m³ の嵩密度により管の内壁に加えられる。管 3 4 は駆動装置によって回転させられ、その結果、管 3 4 における基体 4 2 がその後、揺動床 4 5 に存在する。基体 4 2 がこのようにプロセス期間中に十分に混合される。そのうえ、良好な熱平衡が基体内部において得られる。

30

【 0 1 0 0 】

950 ~ 1300 の範囲におけるプロセス温度、具体的には 1000 のプロセス温度が、提供される加熱手段（示されず）によって管 3 4 の内部において、具体的には基体 4 2 の内部において設定される。

30

【 0 1 0 1 】

管 3 4 の一方の端部から、炭素含有前駆体（例えば、エチレンまたはベンゼンなど）が管 3 4 に導入される（矢印 4 6 ）。前駆体は、例えば、単独で、または、プロセスガス（例えば、窒素など）と一緒にそのどちらでも管に導入することができる。回転管型反応器 3 2 の揺動床において、前駆体が、適切に設定されているプロセス条件のもとで反応し、その結果、炭素がカーボンナノチューブおよび基体 4 2 の表面に黒鉛状に析出する。過剰な前駆体物質、または、前駆体物質を輸送するプロセスガスが、反対側の端部において再び管 3 4 から出ることができる（矢印 4 8 ）。代替として、プロセスガスは炭素含有前駆体物質と一緒にになって、基体と同じ方向で搬送されることもまた可能である。

40

【 0 1 0 2 】

プロセス終了後、プロセス生成物、すなわち、黒鉛状炭素の析出によって変えられている基体 4 2 におけるカーボンナノチューブを管 3 4 から取り出すことができる（矢印 5 0 ）。プロセス終了時に基体に存在するカーボンナノチューブは、増大した直径を有している。これは、炭素の黒鉛状析出により、さらなるグラフェン様層の形成が個々のカーボンナノチューブの周りに引き起こされているからである。

【 0 1 0 3 】

50

図3a～図3eは、本発明のプロセスによって特に製造することができる本発明によるカーボンナノチューブの例示的な実施形態を示す。

【0104】

図3aは、概略的な等角投影での第1のカーボンナノチューブ60を示す。カーボンナノチューブ60は、第1の内側のグラフェン様層64と、第2の外側のグラフェン様層62とを有する。第1および第2のグラフェン様層(62、64)はそれぞれが管状構造を有する。第1のグラフェン様層64はドープされていないが、第2のグラフェン様層62には窒素がドープされる。したがって、窒素原子が、第2の層62のグラフェン構造における炭素の格子部位に存在する。

【0105】

図3bは、第1の層72、第2の層74および第3の層76を有するさらなるカーボンナノチューブ70を断面で示す。第1および第3の層(72および76)はドープされておらず、その一方で、第2の層74には窒素がドープされる。

【0106】

図3aおよび図3bに示されるようなカーボンナノチューブを本発明のプロセスによって製造することができる。図3aにおけるカーボンナノチューブ60の場合、窒素ドープされた第2の層62がこの目的のためには、最初に基体に装荷され、かつ、最初は第1の層64のみからなるカーボンナノチューブに対して、炭素および窒素を含有する前駆体(例えば、ピリジン)をプロセスの期間中に移動床に導入することによって析出させられる。炭素含有前駆体のみが、必要な応じたさらなる工程において移動床に導入されるならば、第3のドープされていないグラフェン様層を経て析出させることができ、その結果、図3bに示される構造が得られる。

【0107】

図3cは、1つだけのグラフェン層が巻かれて、その結果、第1の内側の層82および外側の第2の層84を与えるようにされる巻かれた構造(巻き物構造)を有するさらなるカーボンナノチューブ80を断面で示す。内側層82にはケイ素がドープされ、その一方で、外側層84はドープされていない。カーボンナノチューブ80を、炭素から構成される第2のドープされていないグラフェン様層84が、ケイ素ドープされたグラフェン様層からなる巻かれた構造を有し、かつ、炭素含有前駆体を揺動床に導入することにより基体に最初に装荷されているカーボンナノチューブに加えられることによって、本発明のプロセスによって製造することができる。示されるこの例示的な実施形態において、このプロセスで析出する層は、最初のグラフェン層に直接に結合しており、その結果、連続する巻かれたグラフェン層の印象が与えられる。

【0108】

図3dは、巻かれた構造の形態での第1の内側の層92と、管状構造を有する外側の層94とを有するさらなるカーボンナノチューブ90を断面で示す。内側層92はドープされておらず、その一方で、外側層94には窒素がドープされる。このカーボンナノチューブを、管状の窒素ドープされたグラフェン様の第2の層94が、炭素および窒素を含有する前駆体を揺動床に導入することにより基体における巻かれた構造を有するカーボンナノチューブに加えられることによって、記載されるプロセスによって製造することができる。

【0109】

図3eは、3つのグラフェン様層(102a～102c)を有する内側での渦巻き構造と、外側の巻かれた構造104とを有するさらなるカーボンナノチューブ100を断面で示す。渦巻き構造の層(102a～102c)はドープされておらず、その一方で、外側層104には窒素がドープされる。カーボンナノチューブ100は、さらなる巻かれているドープされた層104が、炭素および窒素を含有する前駆体を反応器の揺動床に導入することにより基体における渦巻き構造を有するカーボンナノチューブに加えられることによって、記載されるプロセスによって製造することができる。

【0110】

10

20

30

40

50

図4はグラフェン様層の概略図を示す。グラフェン様層120において、炭素原子122が、炭素原子122のハニカム様配置を与える、二原子基礎を有する特徴的な六方晶系結晶構造で配置される。グラフェン様層がドープされるとき、ある割合の外来原子124が意図的にグラフェン層120に導入される。外来原子は炭素の格子部位(124a)に位置することができ、したがって、それぞれの場合において炭素原子に取って代わることができ。外来原子によるグラフェン様層120のドーピングにより、層の特性、具体的には電気的特性を目指された様式で変化させることができる。したがって、カーボンナノチューブの個々の層の目指されたドーピングにより、カーボンナノチューブの所望される特性を設定することができる。

【0111】

10

図5は、本発明のプロセスのさらなる例示的な実施形態の概略図を示す。プロセス130において、カーボンナノチューブから構成される基体が最初に、第1の工程132で反応器の揺動床に装荷される。第2の工程134で、炭素含有前駆体が揺動床に導入される。第3の工程136で、前駆体が、炭素の黒鉛状析出を基体のカーボンナノチューブの表面にもたらす好適なプロセス条件のもとで揺動床において反応する。第4の工程138で、カーボンナノチューブが反応器から排出される。プロセス生成物として排出されるこれらのカーボンナノチューブは、さらなるグラフェン様層が少なくともカーボンナノチューブの一部に析出しているという点で、プロセス出発物質として最初に装荷されたカーボンナノチューブとは異なる。

【0112】

20

下記には、本発明のプロセスを行うための具体的な例示的実施形態、および同様に、行われた実験の結果が示される。

【0113】

実験手順：

実験を、内径が5cmである溶融シリカの管を有する溶融シリカ流動床反応器を使用して行った。出発基体として、タイプBaytubes(R)C 150Pのカーボンナノチューブを(別途示される場合を除き)使用した。これらのカーボンナノチューブを(別途示される場合を除き)、触媒残渣をほとんど除くために酸で清浄化した。

【0114】

30

それぞれの実験において、約30gのカーボンナノチューブ(初期重量)を(別途示される場合を除き)最初に、窒素および水素のガス流(例えば、約21/分の窒素および約61/分の水素)において反応器に基体として装荷し、所望の析出温度に加熱した。その後、所望の前駆体を最初に装荷された床に輸送した。液状前駆体はこの目的のために、注入ポンプによって予蒸発器に搬送され、最初の装荷された床に窒素ガス流によって輸送された。ガス状前駆体は直接、窒素ガス流に導入され、したがって、最初の装荷された床に輸送された。プロセス終了後、カーボンナノチューブを再び反応器から取り出した。

【0115】

析出した物質の量を再度の重量測定によって求めた。収率、すなわち、基体の重量における相対的増加を、初期重量に対する最終重量の比率から計算した。

【0116】

40

カーボンナノチューブ粉末の性状をプロセス実施後に透過型電子顕微鏡(TEM)で調べた。加えて、カーボンナノチューブの直径分布をTEMのもとで求めた。

【0117】

そのうえ、析出した層の性状をカーボンナノチューブ粉末に関して光学ラマン測定によって調べた。この目的のために、sp³共有結合の炭素-炭素結合およびsp²共有結合の炭素-炭素結合についての相対的なシグナル強度をラマンスペクトルから求め、それらの比を計算した。sp²共有結合は黒鉛およびグラフェンにおける結合タイプに対応しており、したがって、層のグラフェン様構造を実証する。他方で、sp³共有結合はダイヤモンドにおける結合タイプに対応しており、カーボンナノチューブの場合には無定形炭素の存在を示している。したがって、小さいsp³/sp²比は、炭素が黒鉛状に析出した

50

ということを示すものである。

【0118】

ラマン測定の結果は $s p^3$ 結合および $s p^2$ 結合の絶対比を与えないことには留意しなければならない。比較例および出発物質（すなわち、最初に装荷される基体）との相対的比較は極めて重要である。

【0119】

外来元素を含有する前駆体、例えば、窒素またはケイ素を含有する前駆体などが使用されたときには、生成物における外来元素の濃度もまた、X線光電子分光法によって求めた。

【0120】

実験の結果：

様々な実験（A～N）を上記の実験説明に従って行った。実験Aおよび実験Bでは、炭素含有前駆体を、ドープされていない黒鉛層を析出させるために使用した。そのうえ、窒素またはケイ素がドープされた層を析出させるために、窒素および炭素を含有する芳香族前駆体のピリジンを使用する実験（実験C～実験H）、また同様に、ケイ素および炭素を含有する前駆体の $C_6H_{19}NSi_2$ を使用する実験（実験I）、窒素および炭素を含有する不飽和な前駆体のアクリロニトリルを使用する実験（実験J）、ならびに、置換された窒素および炭素を含有する複素環式前駆体イミダゾールを使用する実験（実験K）を行った。実験Lおよび実験Mは、水素および窒素の2つの前駆体を使用する比較実験として役立つ。そのうえ、黒鉛をカーボンナノチューブの代わりに基体して使用する比較実験Nを行った。

【0121】

個々の実験についての実験パラメーター、および同様に、性状研究の結果が、下記の表1および表2にまとめられる。

【表1】

	A	B	C	D	E	F	G (1)	H (2)
前駆体	ペソゼン	エチル	エチル	エチル	エチル	エチル	エチル	エチル
蓄密度 [kg/m ³]	336	329	425	283	277	233	253,6	233,9
温度 [°C]	1000	1000	1000	950	900	850	1000	1000
アセタニス流 N ₂ [l/min]	2	-	2	2	2	2	2	2
アセタニス流 H ₂ [l/min]	6,2	6,2	6	6	6	6	6	6
前駆体流量 (g/s) [l/min]	1	3	1	1	1	1	1	1
前駆体総量 [g]	34,8	34,8	34,8	34,8	34,8	34,8	34,8	34,8
時間 [分]	10	10	10	10	10	10	10	10
收率 [%]	40	49	41	23	19	9	70	53
TEM-平均値 [nm]	14	14,6	13,4	14,4	12,9	12,7	12	14,6
TEM D90/D10	3,1	3,1	3	2,75	2,8		3,1	
彫マシ sp ³ /sp ²	0,89	1	0,78	-	-			
外来原子含有量 [at.%]			N: 2,5	N: 2,8	N: 1,8	N: 1,5	N: 2,5	
結果	++	++	++	+	0	-	++	++

表1

【表2】

	I	J	K	L	M	N(4)
前駆体	$C_6H_{12}NSi_2$	アクリロニトリル (3)	1-メチル/ビニル- γ -ブタジエン H ₂	N ₂	$\text{C}^\circ\text{シ}\text{ン}$	
嵩密度 [kg/m ³]	302	238	276	217	215	343,3
温度 [°C]	1000	1000	1000	1000	1000	1000
アセスカス流 N ₂ [l/min]	4,5	1	1	2	7	1
アセスカス流 H ₂ [l/min]	0	2	2	6,2	-	2
前駆体流量 (kg/s) [l/min]	0,082			= H ₂	= N ₂	0,3
前駆体総量 [g]	11,9	2,5	8,1			34,8
時間 [分]	20	6	10	20	20	10
収率 [%]	30	13	25	0	0	0
TEM-平均値 [nm]	12,7	11,1	12,6	-	-	
TEM D90/D10	2,6	3,6	3,7			
テマン sp ³ /sp ²				1,05	1	
外来原子含有量 [at.%] ²	Si: 4,7	N: 1,9	N: 1,9			
結果	+	0	+	比較	比較	比較

【0122】

(1) 実験Gについては、20gのタイプ Nanocyl (TM) NC7000の酸清浄化カーボンナノチューブを基体として使用した。

【0123】

(2) 実験Hについては、チューブ Baytubes (R) C 150Pの非清浄化カーボンナノチューブを基体として使用した。

【0124】

(3) 実験Kについては、120gのエタノールと100gのイミダゾールとの混合物を前駆体として使用した。

【0125】

(4) 実験Nについては、黒鉛をカーボンナノチューブの代わりに基体として使用した。

【0126】

表2

詳しくは、下記のデータが表 1 および表 2 に示される：

前駆体：それぞれの実験で使用された前駆体。

【0127】

嵩密度：秤量時の、DIN EN ISO 60 による基体の嵩密度 (kg/m³)。

【0128】

温度：流動床におけるプロセス温度 ()。

【0129】

プロセスガス流N₂：流動床を通過する窒素ガス流量 (1 / 分)。

【0130】

プロセスガス流H₂：流動床を通過する水素ガス流量 (1 / 分)。

10

【0131】

前駆体流入量：標準状態下における流動床を通過する前駆体ガス流量 (1 / 分)。

【0132】

前駆体総量：プロセスの全期間中に流動床を通過した前駆体の量 (g)。

【0133】

時間：プロセスの継続期間（前駆体の導入開始から導入終了まで）(分)。

【0134】

収率：下記の式から計算される基体の重量増加 (パーセント)：100% * (最終重量 - 初期重量) / 初期重量。

【0135】

20

TEM平均値：TEMのもとで求められたカーボンナノチューブの直径分布の統計学的平均。

【0136】

TEM D90 / D10：直径値 D90 および直径値 D10 の比。

【0137】

ラマン D / G：D バンドおよび G バンドについてのラマンシグナルの比。

【0138】

外来原子含有量：X線光電子分光法 (XPS) によって求められる外来原子（それらの場合において示される元素）の割合 (at.%)。

【0139】

30

結果：カーボンナノチューブにおける黒鉛状炭素の効率的析出に関する実験の結果；+ +：非常に良好；+：良好；O：合格；-：不良；比較：比較実験。

【0140】

表 2 に示される実験 L および実験 M は、炭素非含有前駆体が使用された比較実験である。したがって、カーボンナノチューブにおける炭素の析出がこれらの実験では生じず、その結果、基体はまた、重量における増大を何ら受けなかった。したがって、収率はゼロである。ラマン測定において、初期シグナルの場合のように約 1 のラマンシグナル比 D / G がこれらのカーボンナノチューブについては測定された。この比較値は、炭素の主に黒鉛状の成長が 1 または 1 未満の s p³ / s p² シグナル比によってラマン測定では示されることを明らかにする。

40

【0141】

表 1 における実験 A および実験 B では、炭素含有前駆体を使用した。これら 2 つの実験は 40% および 49% の良好な収率をそれぞれ示す。ラマンシグナルの比が、ベンゼンを使用する実験 C については 1 よりも著しく低く、その結果、炭素がカーボンナノチューブの表面に本質的には黒鉛状に析出した。実験 B におけるエチレンの場合には、示される実験条件のもとでのラマンシグナルの比が 1 である。このことは、析出した炭素が、出発物質のカーボンナノチューブと同じ黒鉛化を有することを示している。

【0142】

実験 C ~ 実験 F は、ピリジンを前駆体として使用する一連の実験であり、ただし、この場合、プロセス温度を、他の点では本質的に同じである実験条件のもとで変化させた。実

50

験 C における 1000 では、41% の良好な収率が達成される。0.78 のラマンシグナルの比は、炭素の黒鉛状析出が優勢であることを示している。プロセス温度が低下するにつれ、収率における低下が、850 のプロセス温度ではほんの 9% の収率が達成されるまで認められた。

【 0143 】

前駆体のピリジンは、炭素および窒素を含有する前駆体であるので、実験 C における析出したグラフェン様層は窒素ドープされている。1.5 a t . % から 2.8 w t . % までのドーピング度が XPS 研究によって見出された。

【 0144 】

実験 G では、別の製造者から得られる酸清浄化カーボンナノチューブ、すなわち、タイプ Nanocyl (TM) NC7000 の酸清浄化カーボンナノチューブを基体として使用した。70% の非常に良好な収率もまた、これらのカーボンナノチューブを使用して達成することができた。

【 0145 】

実験 H では、タイプ Baytubes (R) C 150P のカーボンナノチューブをもう一度、基体として使用し、しかし、これらは酸洗浄されておらず、その結果、基体は、ある特定の割合の触媒残渣を含有した。53% の収率を同様に、1000 の温度で達成することができた。したがって、実験 H では、カーボンナノチューブの目指された厚さ成長もまた、例えば、プロセスパラメーターが選択されて、その結果、特に、厚さ成長についての速度定数が、触媒成分によって引き起こされるカーボンナノチューブの長さ成長についての速度定数よりも大きくなるときには触媒残渣の存在下において成功し得ることが明らかにされる。

【 0146 】

実験 I を、炭素に加えてケイ素を含有する前駆体の $C_6H_{19}NSi_2$ を使用して、また、ケイ素ドープされたグラフェン様層を析出させることができる手段によって行った。この実験では、4.7 a t . % の生成物中の Si 含有量および 30% の収率が達成された。

【 0147 】

実験 J および実験 K を、再度ではあるが、窒素含有前駆体を使用して、すなわち、アクリロニトリルおよび 1 - メチルイミダゾールを使用してそれぞれ行った。実験 K では、120 g のエタノールと 100 g のイミダゾールとの混合物をこの目的のための前駆体として使用した。

【 0148 】

TEM のもとで求められたカーボンナノチューブの直径分布の D90 / D10 比が、上記実験の多くについて表 1 および表 2 に示される。これらの値は、カーボンナノチューブの直径分布に関する情報を与える。黒鉛状析出が、比較的小さい直径を有するカーボンナノチューブにおいて優先的に生じるので、直径分布がプロセス経過期間中により狭くなる。行われた実験の場合、6 分 ~ 20 分の範囲におけるプロセス時間は依然として比較的短かった。析出が生じるすべての実験において、析出は、4 よりも著しく小さい D90 / D10 の直径比をもたらし、その一方で、出発物質は、4 よりも著しく大きい比を有していた。プロセス時間を少なくとも 20 分または少なくとも 30 分に増大することにより、直径分布を一層より狭くすること、および、D90 / D10 比をそれに対応してより小さくすることができる。

【 0149 】

最後に、表 2 における実験 N は、黒鉛がカーボンナノチューブの代わりに基体として使用された別の比較例を表す。実験 E の場合と同じ前駆体および同じプロセス温度にもかかわらず、炭素の析出をこの実験では全く認めることができなかった。その結果、収率はそれに対応して 0% である。

10

20

30

40

【図 1】

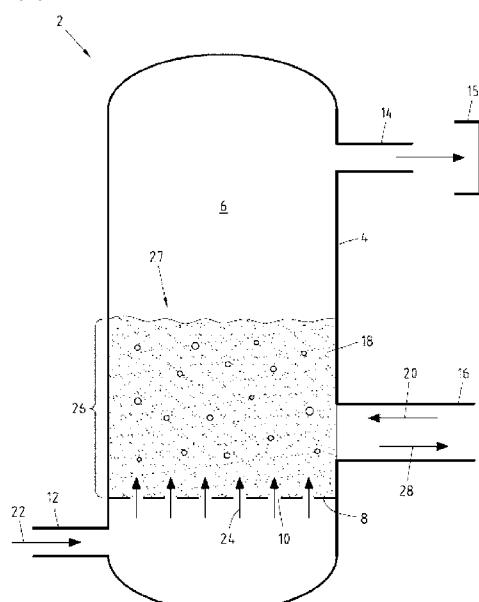


Fig.1

【図 2】

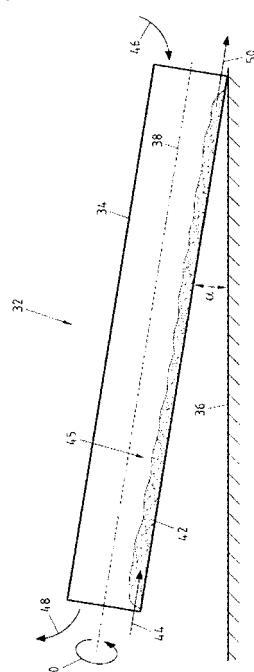


Fig.2

【図 3 a】

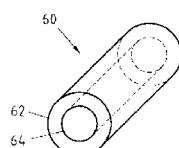


Fig.3a

【図 3 d】

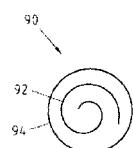


Fig.3d

【図 3 b】

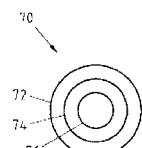


Fig.3b

【図 3 e】

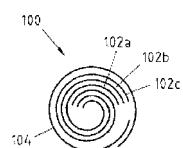


Fig.3e

【図 3 c】

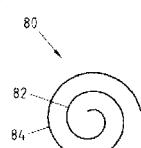


Fig.3c

【図 4】

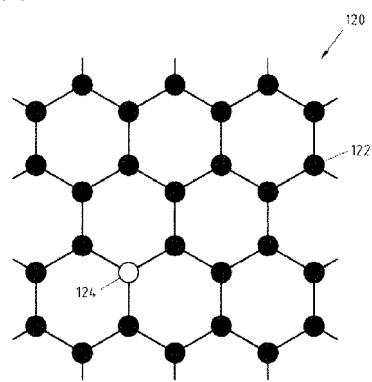


Fig.4

【図 5】

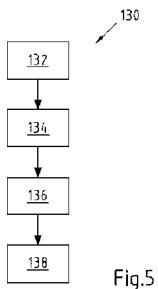


Fig.5

【手続補正書】

【提出日】平成28年2月4日(2016.2.4)

【手続補正1】

【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】

多層カーボンナノチューブ(60、70、80、90、100)を製造するためのプロセスであって、下記の工程：

最初に、カーボンナノチューブから構成される基体(18、42)を反応器(2、32)の揺動床(27、45)に装荷する工程、

炭素含有前駆体を前記揺動床(27、45)に導入する工程、

前記前駆体を、炭素の黒鉛状析出を前記基体(18、42)の前記カーボンナノチューブの表面にもたらす好適なプロセス条件のもとで前記揺動床(27、45)において反応させる工程、

前記カーボンナノチューブ(60、70、80、90、100)を前記反応器(2、32)から排出する工程
を含むプロセス。

【請求項2】

850 ~ 1300 の範囲、好ましくは900 ~ 1300 の範囲、特に950 ~ 1300 の範囲におけるプロセス温度が、黒鉛状析出をもたらす前記プロセス条件のために設定されること
を特徴とする、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記搖動床(27、45)における、プロセス期間中のカーボンナノチューブ(60、70、80、90、100)の長さ成長をもたらす触媒の割合が5000 ppm未満であり、好ましくは1000 ppm未満であり、特に500 ppm未満であることを特徴とする、請求項1または2に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記プロセス条件、具体的には前記反応器における温度、圧力および/またはガス組成が、前記カーボンナノチューブの厚さ成長についての速度定数の、触媒成分によって引き起こされる前記カーボンナノチューブの長さ成長についての速度定数に対する比率が1を超えるように、好ましくは5を超えるように、特に10を超えるように選択されることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 5】

1グラムの基体(18、42)あたり1分につき0.0001g～1gの前記反応器(2、32)内への前駆体投入量が、黒鉛状析出をもたらす前記プロセス条件のために設定されること

を特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 6】

前記炭素含有前駆体が、炭素と、窒素、ホウ素、リンおよびケイ素からなる群に由来する少なくとも1つのヘテロ原子とを含有するか、または、炭素と、窒素、ホウ素、リンおよびケイ素からなる群に由来する少なくとも1つのヘテロ原子とからなり、あるいは、前記炭素含有前駆体が少なくとも2つの化合物を含有し、ただし、前記少なくとも2つの化合物のうちの少なくとも1つが炭素を含み、かつ、前記少なくとも2つの化合物のうちの少なくとも1つの他のものが、窒素、ホウ素、リンおよびケイ素からなる群に由来する元素を含むこと

を特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 7】

少なくとも1つの第1のグラフェン様層および第2のグラフェン様層(62、64、72、76、84、92、94、102、104、120)を有し、前記第2の層が当該カーボンナノチューブ(60、70、80、90、100)の断面において前記第1の層の外側に配置される多層カーボンナノチューブ(60、70、80、90、100)、具体的には請求項1～5のいずれかに記載されるプロセスによって製造することができる多層カーボンナノチューブ(60、70、80、90、100)であって、

前記2つの層(62、64、72、76、84、92、94、102、104、120)のうちの一方が第1のドーピングを有し、前記2つの層(62、64、72、76、84、92、94、102、104、120)のうちの他方が第2の異なるドーピングを有するか、またはドープされていないこと

を特徴とする、多層カーボンナノチューブ(60、70、80、90、100)。

【請求項 8】

前記層(62、64、72、76、84、92、94、102、104、120)の1つが、窒素、ホウ素、リンまたはケイ素によりドープされること

を特徴とする、請求項7に記載のカーボンナノチューブ。

【請求項 9】

請求項7または8に記載されるカーボンナノチューブ(60、70、80、90、100)を含むカーボンナノチューブ粉末。

【請求項 10】

直径比D90/D10が4未満であり、好ましくは3未満であること

を特徴とする、請求項9に記載のカーボンナノチューブ粉末。

【請求項 11】

嵩密度が20kg/m³～500kg/m³であること

を特徴とする、請求項9～10のいずれかに記載のカーボンナノチューブ粉末。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/EP2014/061722									
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01B31/02 B82Y40/00 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 B82Y											
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data											
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="padding: 2px;">YANG ET AL: "Double Coaxial Structure and Dual Physicochemical Properties of Carbon Nanotubes Composed of Stacked Nitrogen-Doped and Undoped Multiwalls", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 17, no. 11, 1 May 2005 (2005-05-01), pages 2940-2945, XP055133205, ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/cm047830m Paragraph 2.1. bis 2.2 und 3.1 bis 3.5</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">11-16</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">----- -/-</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-10</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	YANG ET AL: "Double Coaxial Structure and Dual Physicochemical Properties of Carbon Nanotubes Composed of Stacked Nitrogen-Doped and Undoped Multiwalls", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 17, no. 11, 1 May 2005 (2005-05-01), pages 2940-2945, XP055133205, ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/cm047830m Paragraph 2.1. bis 2.2 und 3.1 bis 3.5	11-16	A	----- -/-	1-10
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	YANG ET AL: "Double Coaxial Structure and Dual Physicochemical Properties of Carbon Nanotubes Composed of Stacked Nitrogen-Doped and Undoped Multiwalls", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 17, no. 11, 1 May 2005 (2005-05-01), pages 2940-2945, XP055133205, ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/cm047830m Paragraph 2.1. bis 2.2 und 3.1 bis 3.5	11-16									
A	----- -/-	1-10									
<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 application or patent 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											
Date of the actual completion of the international search 25 August 2014		Date of mailing of the international search report 29/08/2014									
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 Bomm, Jana									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/061722

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	QUAN-HONG YANG ET AL: "Dual Raman Features of Double Coaxial Carbon Nanotubes with N-Doped and B-Doped Multiwalls", NANO LETTERS, vol. 5, no. 12, 1 December 2005 (2005-12-01), pages 2465-2469, XP055133142, ISSN: 1530-6984, DOI: 10.1021/nl051779j page 2465	11
A	----- US 2003/129122 A1 (CHEN PING [SG] ET AL) 10 July 2003 (2003-07-10)	1-10, 12-16
A	claims 1-3, 9; example 1	10-16
Y	----- US 2010/255402 A1 (HEO JEONG-NA [KR] ET AL) 7 October 2010 (2010-10-07)	1-9
A	paragraph [0029] - paragraph [0031]; claim 1; example 1	10-16
A	----- SEUNG YONG SON ET AL: "High-Quality Multiwalled Carbon Nanotubes from Catalytic Decomposition of Carbaceous Materials in Gas-Solid Fluidized Beds", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, vol. 47, no. 7, 1 April 2008 (2008-04-01), pages 2166-2175, XP055133574, ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/ie0711630 the whole document	1-16
A	----- US 2012/251433 A1 (GAILLARD PATRICE [FR] ET AL) 4 October 2012 (2012-10-04)	1-16
A	claim 1	
A	----- EP 2 467 328 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 27 June 2012 (2012-06-27)	1-16
	claims 1, 3	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2014/061722

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2003129122	A1 10-07-2003	SG 126710 A1		29-11-2006
		US 2003129122 A1		10-07-2003
US 2010255402	A1 07-10-2010	CN 101024495 A		29-08-2007
		JP 4624368 B2		02-02-2011
		JP 2007223891 A		06-09-2007
		US 2010255402 A1		07-10-2010
US 2012251433	A1 04-10-2012	CN 103502146 A		08-01-2014
		EP 2688838 A1		29-01-2014
		FR 2972942 A1		28-09-2012
		JP 2014513661 A		05-06-2014
		KR 20140034159 A		19-03-2014
		US 2012251433 A1		04-10-2012
		WO 2012131225 A1		04-10-2012
EP 2467328	A1 27-06-2012	CN 102471067 A		23-05-2012
		DE 102009038464 A1		24-02-2011
		EP 2467328 A1		27-06-2012
		JP 2013502361 A		24-01-2013
		KR 20120053501 A		25-05-2012
		TW 201121885 A		01-07-2011
		US 2012149824 A1		14-06-2012
		WO 2011020568 A1		24-02-2011

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2014/061722

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C01B31/02 B82Y40/00 ADD.
--

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01B B82Y

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	YANG ET AL: "Double Coaxial Structure and Dual Physicochemical Properties of Carbon Nanotubes Composed of Stacked Nitrogen-Doped and Undoped Multiwalls", CHEMISTRY OF MATERIALS, Bd. 17, Nr. 11, 1. Mai 2005 (2005-05-01), Seiten 2940-2945, XP055133205, ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/cm047830m Paragraph 2.1. bis 2.2 und 3.1 bis 3.5	11-16
A	----- -/-	1-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
 "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 "V" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 "B" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 25. August 2014	Abeendeatum des internationalen Recherchenberichts 29/08/2014
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentamt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bomm, Jana

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/061722

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	QUAN-HONG YANG ET AL: "Dual Raman Features of Double Coaxial Carbon Nanotubes with N-Doped and B-Doped Multiwalls", NANO LETTERS, Bd. 5, Nr. 12, 1. Dezember 2005 (2005-12-01), Seiten 2465-2469, XP055133142, ISSN: 1530-6984, DOI: 10.1021/nl051779j Seite 2465	11
A	-----	1-10, 12-16
Y	US 2003/129122 A1 (CHEN PING [SG] ET AL) 10. Juli 2003 (2003-07-10)	1-9
A	Ansprüche 1-3, 9; Beispiel 1	10-16
Y	US 2010/255402 A1 (HEO JEONG-NA [KR] ET AL) 7. Oktober 2010 (2010-10-07)	1-9
A	Absatz [0029] - Absatz [0031]; Anspruch 1; Beispiel 1	10-16
A	----- SEUNG YONG SON ET AL: "High-Quality Multiwalled Carbon Nanotubes from Catalytic Decomposition of Carbaceous Materials in Gas-Solid Fluidized Beds", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, Bd. 47, Nr. 7, 1. April 2008 (2008-04-01), Seiten 2166-2175, XP055133574, ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/ie0711630 das ganze Dokument	1-16
A	----- US 2012/251433 A1 (GAILLARD PATRICE [FR] ET AL) 4. Oktober 2012 (2012-10-04) Anspruch 1	1-16
A	----- EP 2 467 328 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 27. Juni 2012 (2012-06-27) Ansprüche 1, 3	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur **selben** Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/061722

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2003129122	A1	10-07-2003	SG US	126710 A1 2003129122 A1	29-11-2006 10-07-2003	
US 2010255402	A1	07-10-2010	CN JP JP US	101024495 A 4624368 B2 2007223891 A 2010255402 A1	29-08-2007 02-02-2011 06-09-2007 07-10-2010	
US 2012251433	A1	04-10-2012	CN EP FR JP KR US WO	103502146 A 2688838 A1 2972942 A1 2014513661 A 20140034159 A 2012251433 A1 2012131225 A1	08-01-2014 29-01-2014 28-09-2012 05-06-2014 19-03-2014 04-10-2012 04-10-2012	
EP 2467328	A1	27-06-2012	CN DE EP JP KR TW US WO	102471067 A 102009038464 A1 2467328 A1 2013502361 A 20120053501 A 201121885 A 2012149824 A1 2011020568 A1	23-05-2012 24-02-2011 27-06-2012 24-01-2013 25-05-2012 01-07-2011 14-06-2012 24-02-2011	

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,H,R,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,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,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(74) 代理人 100137213

弁理士 安藤 健司

(74) 代理人 100143823

弁理士 市川 英彦

(74) 代理人 100151448

弁理士 青木 孝博

(74) 代理人 100183519

弁理士 櫻田 芳恵

(74) 代理人 100196483

弁理士 川寄 洋祐

(74) 代理人 100203035

弁理士 五味渕 琢也

(74) 代理人 100185959

弁理士 今藤 敏和

(74) 代理人 100160749

弁理士 飯野 陽一

(74) 代理人 100146318

弁理士 岩瀬 吉和

(74) 代理人 100127812

弁理士 城山 康文

(72) 発明者 ホツケ,ハイコ

ドイツ国、51375・レーバークーゼン、モルスプロイヒヤー・シユトラーセ・48

(72) 発明者 シユリューター,オリヴァー・フェリクス - カール

ドイツ国、51381・レーバークーゼン、ロムベルク・28

(72) 発明者 ミケーレ, フォルカー

ドイツ国、51065・ケルン、アウグスタシユトラーセ・13

(72) 発明者 ムレチユコ, レスワフ

ドイツ国、41542・ドルマーゲン、クヴィツテンヴエーク・1

F ターム(参考) 4G146 AA11 AA15 AA17 AB01 AC03A AC03B AC16B AC22A AC22B BA04

CA11 CB11 CB26 CB33 DA03 DA13

【要約の続き】

ちの一方が第1のドーピングを有し、これら2つの層(62、64、72、76、84、92、94、102、104、120)のうちの他方が第2の異なるタイプのドーピングを有するか、またはドープされていない多層カーボンナノチューブ(60、70、80、90、100)に関連する。本発明はさらに、カーボンナノチューブ粉末に関連する。

【選択図】図1