

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5335796号
(P5335796)

(45) 発行日 平成25年11月6日(2013.11.6)

(24) 登録日 平成25年8月9日(2013.8.9)

(51) Int. Cl.	F I
B O 1 J 23/889 (2006.01)	B O 1 J 23/84 3 1 1 M
B O 1 J 37/00 (2006.01)	B O 1 J 37/00 F
B O 1 J 37/18 (2006.01)	B O 1 J 37/18
B O 1 J 37/08 (2006.01)	B O 1 J 37/08
C O 1 B 31/02 (2006.01)	C O 1 B 31/02 1 O 1 F

請求項の数 2 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2010-526190 (P2010-526190)	(73) 特許権者	504037346
(86) (22) 出願日	平成20年9月13日(2008.9.13)		バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ エンゲゼルシャフト
(65) 公表番号	特表2010-540220 (P2010-540220A)		Bayer Material Science AG
(43) 公表日	平成22年12月24日(2010.12.24)		ドイツ連邦共和国デー51368レーフ エルターゼン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/007614	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開番号	W02009/043445		弁理士 田中 光雄
(87) 国際公開日	平成21年4月9日(2009.4.9)	(74) 代理人	100101454
審査請求日	平成23年9月12日(2011.9.12)		弁理士 山田 卓二
(31) 優先権主張番号	102007046160.9	(74) 代理人	100104592
(32) 優先日	平成19年9月27日(2007.9.27)		弁理士 森住 憲一
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブを製造するために用いる触媒の製造方法

(57) 【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形成する工程、

b) 150～600 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する工程、

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 の温度でさらに乾燥する工程、

d) 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、200～900 の温度で、少なくとも 0.5 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 粒状物質 を還元する工程

10

20

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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボンナノチューブの製造のための触媒の製造方法、カーボンナノチューブの製造のための触媒の使用および該製造方法によって得られるカーボンナノチューブに関する。該触媒は、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 つの金属に基づいて、完全または部分的に溶媒中に溶解させた前駆化合物の噴霧、引き続きの焼成によって可溶性前駆化合物から製造される。

【背景技術】

【0002】

先行技術によれば、カーボンナノチューブは、主に、3～100 nm の直径を有する円筒形状カーボンチューブとして理解され、その長さは直径の数倍、少なくとも直径の 20 倍である。これらのチューブは、規則的な炭素原子の層から構成され、および形態が異なったコアを有する。それらの寸法およびそれらの特定の特性から、上記カーボンナノチューブは、複合材料の製造のために工業的に重要である。他の重要な可能性は、電子工学、エネルギーおよびさらなる用途である。

【0003】

カーボンナノチューブは、比較的長期間知られている材料である。I i j i m a は、1991年にナノチューブを発見したと一般的に考えられているが (S . I i j i m a , N a t u r e 354, 56～58頁, 1991年)、これらの材料、特に複数のグラファイト層を有する繊維状グラファイト材料は、より長い間知られている。例えば、炭化水素の触媒分解からの非常に細い繊維状の炭素の堆積は、早くも1970年代および1980年代に記載された (英国特許 G B 1 4 6 9 9 3 0 A 1、1977年、および欧州特許 E P 5 6 0 0 4 A 2、1982年、T a t e s および B a k e r)。しかしながら、短鎖炭化水素に基づいて製造されたカーボンフィラメントは、それらの直径に関してより詳細には特徴付けられていない。また、100 nm未満の直径を有するカーボンナノチューブの製造は、とりわけ、欧州特許 E P 2 0 5 5 5 6 B 1 および国際公開 W O A 8 6 / 0 3 4 5 5 に記載されている。

【0004】

上記の製造のために、軽質 (すなわち、短鎖および中鎖脂肪族または単核または二核芳香族) 炭化水素および鉄系触媒 (この触媒によって炭素担体は 800 超～900 の温度にて分解される) が記載されている。

【0005】

既知の方法としては、例えば、アーク放電法、レーザーアブレーション法および触媒法が挙げられる。触媒法において、担持触媒粒子上の堆積物とインサイチュで形成されるナノメーター範囲の直径を有する金属中心上の堆積物との間に区別がなされ得る (いわゆる流れ法)。これらの方法の多くの場合では、大きな直径 (100 nm を越える) を有するカーボンブラック、非晶質カーボンおよび繊維が副生成物として形成される。

【0006】

反応条件下でガス状である炭化水素からの炭素の触媒堆積による製造の場合 (以下、C C V D ; 触媒の炭素蒸着)、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性のある炭素供与体として挙げられる。一般に、触媒は、金属、金属酸化物または分解性もしくは還元性金属成分を

10

20

30

40

50

含む。例えば、Fe、Mo、Ni、V、Mn、Sn、Co、Cuなどが金属として先行技術に挙げられている。実際、個々の金属のほとんどは、ナノチューブを形成する傾向を有するが、先行技術によれば、高収率および非晶質炭素の低含量が、有利には上記金属の組み合わせを含む金属触媒を用いて達成される。カーボンナノチューブの形成および形成されたチューブの特性は、複雑な様式で、触媒として用いる金属成分または複数の金属成分の組み合わせ、用いる担持材料および触媒と担体との間の相互作用、出発材料ガスおよび分圧、水素またはさらなるガスの混合、反応温度および滞留時間または用いる反応器に依存する。

【0007】

種々の方法および触媒は、カーボンナノチューブの製造に関して既知である。このようなカーボンナノチューブは、欧州特許EP0205556A1(Hyperion Catalysis International)に記載されている。上記特許出願は、鉄含有触媒および800超~1000の高温での多種多様な炭化水素の反応を記載している。同様に、触媒としてのNiの使用は、例えばM.G.Nijkampの論文、ユトレヒト大学、オランダ国、2002年「Hydrogen Storage using Physisorption Modified Carbon Nanofibers and Related Materials」に記載されている。同様に、Niをベースとする系は、Shaikhutdinovらにより、カーボンナノ材料に対してメタンの分解において活性であると記載されている(Shamil' K. Shaikhutdinov, L.B. Avdeeva, O.V. Goncharova, D.I. Kochubey, B.N. Novgorodov, L.M. Plyasova, 「Coprecipitated Ni-Al and Ni-Cu-Al catalysts for methane decomposition and carbon deposition I.」, Applied Catalysis A: General, 126, 1995年, 125~139頁)。さらなる製造方法の概観は、例えば、GeusおよびDe Jongにより概説論文(K.P. De JongおよびJ.W. Geus, Catal. Rev. - Sci. Eng. 42(4), 2000年, 481~510頁)中に与えられている。

【0008】

特にポリマーにおける使用のためのカーボンナノチューブの特定の変形体の製造のために、明確な構造を有する担体の使用も、例えば、米国特許US6,358,878B1(Hyperion Catalyst International Inc.)に報告されている。束になる長いナノチューブおよび繊維の部分的平行配向は、開裂可能な平面の構造を有するか、またはこのような開裂可能な表面を有する晶子から構成される担持材料の使用によって達成される。これらの材料は、実際、ポリマーにおける使用に特に適当である材料を生じさせるが、該活性成分は、好ましくは、浸漬法および含浸法によって付与される。しかしながら、不均一触媒の製造に関する文献において通常知られているように、触媒充填の量は、分散度が同時に高い場合に制限される。しかしながら、活性触媒成分の非常に高い分散性または小さい直径は、カーボンナノチューブの成長に有利である。小さい活性成分の直径は、充填が少なくおよび分散度が高い場合にのみ触媒担体上での含浸または沈澱の場合に達成される。それによって、使用される触媒の性能は、かなり制限される。米国特許US6,358,878B1は、用いる触媒の量の20~25倍のオーダーの典型的収率が記載されている。より高い収率は開示されていない。触媒および担体の残渣の含量は、記載の触媒において非常に高くなるので、これらの残渣は、さらなる使用のために除去されなければならない。これは、複数のさらなるプロセス工程により生じる工業的経費の増大をもたらす。さらに、カーボンナノチューブの形態および特性は、選択される手順に応じて、加工および精製によって影響を受け得る。

【0009】

CNTからの触媒残渣の簡単な除去も、例えば国際公開WO03/004410A1の目的である。可溶性担体、例えば担体としてのCa、Mg、Al、Ce、TiおよびLa

10

20

30

40

50

の水酸化物および/または炭酸塩等の使用は、この問題の解決策として記載されている。触媒活性化化合物とアルカリ性担体成分との激しい混合によるその調製は、実質的には、乾燥状態（必要に応じてペースト状態）で混合装置、例えばボールミル、ニーダー等で行われる。このようにして調製された粉末のマイクロ混合は準最適であり、金属クラスター、従ってCNTの直径にかなりの変動を生じさせる。

【0010】

原則として、先行技術に記載の触媒は、不均一触媒の製造のための経費が比較的高いことが欠点である。担持触媒の製造では、成長に寄与する主要な触媒は十分に分散されていることが必要である。これは、例えば、不均一な触媒作用において知られているように、活性金属の比較的低含量での含浸によって達成することができる（*Handbook of Heterogeneous Catalysis*、第1巻、1997年、第2.2章）。触媒活性金属の比較的低い表面濃度により、適切な分散、およびそれ故の活性金属クラスターの小さな直径が保証される。前述の特定の粒度の担体上でのまたは特定の触媒担体の懸濁液上での活性成分の沈殿物の場合には、条件の変化が通常要求され、これは、例えば、温度の上昇、濃度の上昇および沈降剤の添加であってよい（*Handbook of Heterogeneous Catalysis*、第1巻、1997年、第2.1.3章）。これによって、さらなる成分は系中に導入され、さらなる廃棄物および副生成物流は、特に沈降剤を用いる場合に形成される。さらに、沈殿物から得られる二次成分、例えばアルカリ酸化物およびハライド等は触媒特性の低下をもたらすことがある。その結果、得られる触媒固体の時間を消費する洗浄が多くの場合に必要とされる。例えば、WO2006/050903A2には、触媒用の前駆化合物をアルカリ性沈殿反応させるCNT製造用触媒の製造方法、および該触媒が複雑な方法で沈殿混合水酸化物から製造されることが記載されている。沈殿および含浸における多くの局所パラメーターのために、金属クラスターの直径分布が広い触媒が通常、実際には得られるので、製造のスケールアップが困難であることがさらに知られている。

【0011】

特に、カーボンナノチューブの製造の場合には、狭い粒径分布が生成物に望ましいカーボンナノ材料の直径を再現性良く得るために重要である。WO2007/093337A2には、マイクロミキサー中での連続的な沈殿による触媒の製造が記載されている。これにより極めて小さいクラスターまたは同時に直径の極めて狭い分布が達成されるが、該方法は、より高い活性触媒を製造するために、費用がかかる過および洗浄工程を必要とする。

【0012】

先行技術による触媒の製造におけるさらなる欠点は、沈殿または浸漬の形態での湿潤化学調製による活性成分の損失を許容しなければならないことである。ほとんどの場合には、該溶液は、触媒活性金属が得られる高希釈度のため困難を伴ってのみ処理される。

【0013】

さらなる複雑な問題は、得られる触媒の成形性である。これらを、触媒粒子または触媒/炭素ナノ材料凝集体または炭素凝集体を反応器内に液体の流し込みによって移動させる、または反応器中に含まれる固体材料を移動させる方法に用いる場合には、規定の粒度分布が必要とされ、これは狭い制限内でのみ停止しにくい効率的な反応器操作をしばしば可能とする。本明細書では、粒度は、充填担体または反応に用いる担体および活性物質の混合物の寸法ことである。従って、通常の触媒の場合には、さらなるプロセス工程、例えば粉碎または凝集および選別等が必要とされる。後者の場合には、沈殿反応からの触媒の収率が著しく減少することがある。例えば装置または他の投入物からの不純物が材料の品質に影響を与え得るさらなる危険性が存在する。

【0014】

規定粒度を有するCNT触媒は、特に、触媒を、反応のために流動床、循環床、移動床中で、同様に他の理由のために、固定床において（バルク触媒を越える圧力損失を低減するために）、浮遊反応器、噴流床/（*Flugwollen*）反応器、ダウンナーまたはラ

10

20

30

40

50

イザー中で用いる場合に必要とされる。記載の反応器においては、粒子速度およびそれ故の一般的な反応器中での混合時間または滞留時間は粒径に依存するので、可能な限り狭い粒度分布は工業的に有利である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献1】英国特許出願第1469930号明細書

【特許文献2】欧州特許出願第56004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号パンフレット

10

【特許文献5】欧州特許出願第0205556号明細書

【特許文献6】米国特許第6358878号明細書

【特許文献7】国際公開第03/004410号パンフレット

【特許文献8】国際公開第2006/050903号パンフレット

【特許文献9】国際公開第2007/093337号パンフレット

【非特許文献】

【0016】

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

【非特許文献2】Nijkamp、「Hydrogen Storage using Physisorption Modified Carbon Nanofibers and Related Materials」、Universiteit Utrecht、オランダ、2002年

20

【非特許文献3】Shamil' K. Shaikhutdinov、L. B. Avdeeva、O. V. Goncharova、D. I. Kochubey、B. N. Novgorodov、L. M. Plyasova、「Coprecipitated Ni-Al and Ni-Cu-Al catalysts for methane decomposition and carbon deposition I.」、Applied Catalysis A: General、126、1995年、125～139頁

30

【非特許文献4】K. P. De JongおよびJ. W. Geus、Catal. Rev. - Sci. Eng. 42(4)、2000年、481～510頁

【非特許文献5】Handbook of Heterogeneous Catalysis、第1巻、1997年、第2.2章および第2.1.3章

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明の目的は、先行技術を根幹として、CNT製造用の触媒の製造のための方法を開発することであり、該方法は、上記の既知の方法の欠点を回避し、特にエネルギー効率の良い方法で作用し、触媒の製造に用いる物質の使用を効率的にし、好ましくは、触媒の製造において形成される廃棄物または処理されるべき排水の量を最小化し、その結果、固体形態での触媒の製造において処理工程の数を最少化し、特に、有利な触媒の粒度が調節可能となる。

40

【0018】

特に、例えば、所望の粒度分布の範囲で得られないような触媒を製造工程中に再生することが可能である。また、好ましくは、上記の全ての反応器型において、特に移動床、例えば流動床において得られる触媒を用いることが可能である。

【課題を解決するための手段】

【0019】

驚くべきことに、試験により、適当な触媒を、意外にも簡単な方法で活性金属および担

50

体物質の塩溶液から大部分または完全に溶解させた形態で噴霧乾燥または噴霧凝集により製造することができることが示された。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】図1は、本発明により製造された実施例2による触媒を用いて製造されたカーボンナノ材料の透過電子顕微鏡写真を示す(TEM: FEU/Philips Tecnai 20、LaB₆カソード、カメラTietz F114T 1x1K、製造業者の説明書による手法)。

【図2】図2は、本発明より製造された実施例2による触媒を用いて製造されたカーボンナノ材料の高解像度透過電子顕微鏡写真を示す(TEM: FEU/Philips Tecnai 20、LaB₆カソード、カメラTietz F114T 1x1K、製造業者の説明書による手法)。

【図3】図3は、本発明より製造された実施例3による触媒を用いて製造されたカーボンナノ材料の走査電子顕微鏡写真を示す(REM: FEI SFESEM Sirion 100 T、製造業者の説明書による手法)。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明は、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つの熱分解可能な前駆化合物を溶媒中に溶解させて、必要に応じて、懸濁した未溶解前駆化合物を含有する溶液を、好ましくは水性溶媒中で形成する工程、

b) 150～600 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、好ましくはノズルまたは円盤噴霧器を用いて、溶媒を除去して、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 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、好ましくは40～70 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) 任意に、次いで、工程f)からの触媒を、還元ガスを用いて、特に水素を用いて、特に250～750 の温度で還元する工程

を含む、カーボンナノチューブの製造のための、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つの触媒活性金属に基づく触媒の製造方法に関する。

【0022】

第1工程では、触媒活性物質および担体物質を、溶媒中に溶解させ、もはや溶解しなくなった任意の画分を懸濁させる。従って、適当な溶媒は、例えば水、アルコール、脂肪族および芳香族低沸点炭化水素、炭素含有溶媒、概して例えばニトロメタンまたは超臨界CO₂である。既知の技術の即時の有用性のため、アルコール性または水性溶媒またはこれらの混合物が好ましい。水性溶媒は特に好ましい。

【0023】

触媒活性物質のための適当な前駆化合物および担体物質は、好ましくは、用いる溶媒または溶媒混合物中に溶解することができ、および熱的に分解して、溶媒を取り除いた後に相当する触媒化合物(すなわち、金属酸化物)が得られる化合物である。適当な化合物の

例は、無機塩であり、例えば次のものである：水酸化物、炭酸塩、硝酸塩等ならびにシュウ酸塩または低級カルボン酸の塩、特に酢酸塩またはその誘導体、ならびに金属コバルト、マンガン、鉄、モリブデンおよびニッケルの有機金属化合物、例えばアセチルアセトネート、金属は任意に可能性のある酸化状態であることが可能である。1以上の担体成分は必要に応じて、懸濁液が得られるように、不溶性固体の形態で溶液に添加してすることもできる。固体の粒度は有利には、好ましくは、該方法によって得られた触媒凝集体の粒径よりも全的として小さい。さらなる好ましい第一工程の変法では、工程d)における選別からの微細なダスト(すなわち直径が所定の特定の範囲未満である粒子)は溶液/懸濁液に添加され、微細なダスト粒子は種晶として働き、および該方法の全体収率は微細なダストの再循環によって増加する。

10

【0024】

噴霧造粒または噴霧乾燥では、処理に用いる乾燥機から出てくる乾燥ガスおよび溶媒のガス混合物の最大温度は、噴霧造粒または噴霧乾燥において形成される固体の粘着相が乾燥機から排気口に生じないように選択される。

【0025】

乾燥のための乾燥ガスの選択ガス吸気口温度は、可能な限り高い乾燥効率を得るために可能な限り高くすべきである。ガス吸気口温度は、150~600の範囲で選択することができる。安全性への懸念がないか、または吹き戻された乾燥材料の熱分解もしくはガス吸気口におけるケーキングから品質低下が懸念されない場合には、好ましい乾燥ガス吸気口温度は300~500の範囲である。乾燥ガスとして、空気または不活性ガス、特に窒素を用いる。

20

【0026】

噴霧乾燥では(以下の文献を参照：K. Masters、「Spray Drying Handbook」、Longman Scientific & Technical 1991年、第725頁、ISBN 0-582-06266-7)、液体スラリー、例えば溶液または懸濁液は、程度の差はあるが小さな液滴に分割され、熱ガス流との接触によって乾燥する。粒度分布を液滴寸法分布によって決定的に調節することができる粉末が得られる。噴霧乾燥は、塔の長さに応じて、1秒未満~最大約30秒の滞留時間での短い乾燥であるので、液滴は通常500 μ 未満に、相応に短い滞留時間を有する実験装置では<50 μ mに調節される。造粒技術から既知であるように、粗乾燥材料を、少なくともより長い噴霧塔においては粒径100 μ m越~200 μ mで製造することが可能であるので、用語噴霧造粒も頻繁に用いる。しかしながら、さらに、噴霧塔の円錐領域中に統合することもできる下流凝集工程も可能である(Gehrmannら、「Trockner」、Chem. Ing. Tech. (75) 2003年、第1706~1714頁)。

30

【0027】

スラリーの噴霧は、いわゆる二成分ノズルを用いて実施してよく、これは低スループットで小さな液滴を得るために好ましく用いる。これによって、噴霧性ガスは主に、圧縮空気または窒素が適用される。供給に応じて、外部混合での二成分ノズルと内部混合での二成分ノズルとの間で区別される。前者は通常、50 μ m未満の液滴寸法を得るために、スラリー1kgあたりガススループットが2kgまでのより多いガス量で操作される。内部混合での二成分ノズルの場合には、スラリー1kgあたりガスが約0.1kgのより小さいガススループットが通常充分である。あるいは、本明細書では、100 μ 未満の比較的小さい粒度で供給される用途のために、2000rpmの領域での速度で、および100m/秒以上の円周速度で操作される円盤噴霧器を用いることも可能である。二成分ノズルおよび円盤の技術はいずれも、<100 μ mのより小さい液滴直径に特に適している。より粗い液滴もまた、適切に気体の量または速度を低減させることによって製造することができる。より狭い液滴分布は通常、噴霧エネルギーをスラリーの増加した吸圧によって供給する単一成分ノズルによって達成することができる。約5~20バールの圧力で、直径 $d_{50} > 100 \mu\text{m}$ を有するより粗い液滴に調節することができる。しかしながら、300バールまでの例外の場合には、50~100バールのより高い圧力で、粘度およびス

40

50

ラリーの表面張力に応じて、より微細な液滴直径に調節することができる。単一成分ノズルは、比較的高価な圧縮ガスを用いないので高スループットに特に適しているが、スループット変化に対して敏感である。単一成分ノズルは、大規模の使用に有利であると考えられる。他方では、開発規模では、二成分ノズルがより良好である。

【 0 0 2 8 】

噴霧乾燥成分の残留湿分は、生成物特有の乾燥挙動に応じて、乾燥機の排ガス温度によって特定の制限内で調節することができる。他方、選択ガス吸入温度は可能な限り高いが、乾燥機中での温度差もまたスループットを決定するからである。乾燥する間、気化冷却のため、生成物は、乾燥ガス中での溶媒充填に応じて、ガス温度と比して著しく低い定常状態温度、通常 40 ~ 100 となる。次いで、乾燥材料は、極めて素早く局所ガス温度 10
となるので、生成物は、おおよそ排ガス温度で乾燥機を出る。過乾燥の危険性およびより高い温度による乾燥材料の接着の危険性および関連する溶融プロセスが無い場合には、より高い排ガス温度は、生成物を同時に焼き戻すために許容される。しかしながら、これと引き換えに、相当するスループットの減少を受け入れなければならない。乾燥のために焼き戻しからの排熱を用いることが可能であり、その結果、全エネルギー消費を低減することができる。

【 0 0 2 9 】

工程 b) において得られた固体材料は、手順に応じて、残留湿分を有さないかまたは少量のみ有し、記載の工程 d) において選別される。望ましくない粗物質または微細物質を選別により抽出し、再び工程 a) または b) による工程に供給することができる。さらに 20
、例外として、成形処理は、その後の C N T 製造工程において所望の形態が未だに得られない場合に、例えば圧縮、タブレット形成または中間生成物の凝集によって可能である。しかしながら、これは通常は必要ではない。さらなるプロセスに関連した工程、例えばダスト除去、圧縮または特に、選別前の中間生成物の乾燥および粉碎を挿入することが可能である。粉碎および乾燥 (任意の工程 c)) は通常、中間生成物が多くの場合、所望の粒度で工程 b) による噴霧乾燥工程から得られるので省くことができる。さらなる固体処理または成形を伴わない、所望の粒度範囲外の寸法を有する中間生成物の選別および画分の再使用は好ましい。微細なダスト (すなわち、直径が特定の制限未満である粒子の画分) の場合、このような再使用が可能であり、溶液の調製 (工程 a)) にダストを戻すことによりさらなる処理を伴わない場合が好ましく、粗物質 (すなわち、直径が特定制限を超える粒子) については、粉碎工程が再使用前に通常必要とされる。 30

【 0 0 3 0 】

次いで、必要に応じて選別された、工程 c) または b) からの得られる触媒活性中間生成物をさらに乾燥させ (工程 e)) 、次いで焼成する (工程 f)) 。この目的のために、バッチ法または連続法を用いることができる。用いる出発物質に応じて、分解生成物 (例えば NO_x) が形成され、これは該方法において分離されなければならない。従って、方法は、触媒の工業調製から当業者に既知である。工程 e) によるさらなる乾燥は、好ましくは、溶融プロセスによって粘着相を形成しない温度安定性触媒中間生成物の場合には 150 ~ 300 の温度で実施することができ、粘着相を形成しやすい感温性触媒中間生成物の場合には 80 ~ 120 の範囲で好ましく実施することができる。 40

【 0 0 3 1 】

用いる出発物質に応じて、焼成温度は、連続的または段階的に上昇または低下させることができる。

【 0 0 3 2 】

必要焼成温度に応じて、乾燥および焼成の工程は工程 b) において組み合わせることができ、噴霧熱分解物質が直接得られる。湿分含量および分解されるべき前駆体の反応度のため、さらなる焼成段階を噴霧熱分解部の下流に挿入することをさらに必要としてよく、さらなる焼成段階の廃熱を噴霧乾燥に用いてよい。

【 0 0 3 3 】

上記の熱処理 (工程 f) による焼成) は、例えば固定床、棚オープン、流動および攪拌 50

床、ドラム型加熱炉、ライザー、ダウナー、循環系において実施することができる。また、焼成時間を反応装置の選択に応じて適合させる。

【0034】

用いる触媒活性金属に応じて、還元は必要に応じて有利であり得る。これは、工程 e) のための上記の反応器中で、別々にまたはインサイチュで、還元剤、特に水素を含有する液体の添加によって実施することができる。

【0035】

本発明の特に好適な実施態様は下記のとおりである：

【0036】

工程 a) のための溶媒は、好ましくは、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 CO_2 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その可能性のある混合物である。

10

【0037】

好適な方法では、さらなる乾燥 e) は、粘着相を形成し易い生成物のために、80 ~ 120 の温度で、溶融を避けるために実施される。先行する噴霧乾燥では、このような生成物の場合には、溶融プロセスおよび相当する粘着相の形成を避けるために、低い排ガス温度および高い残留湿分含量で操作することが必要であり、さらなる乾燥は通常避けられない。

【0038】

さらなる好適な代替法では、乾燥 e) は、150 ~ 300 の温度で、焼成前に水和物シェルの形態で結合水を取り除くために実施する。これは、材料が上記の接着し易い傾向を有さない場合に可能である。

20

【0039】

選別 d) は特に好ましくは、40 ~ 70 μm の範囲での粒度を有する顆粒が得られるような方法で実施する。平均触媒粒径は、製造されるべき CNT 凝集体の所望の寸法により選択される。可能な限り狭い粒度分布は、触媒の使用に、特に流動床において技術的に有利であるが、より重くて大きい CNT 凝集体が反応器中で非流動化せず、同時に微細な触媒粒子が該床から頂上で排出されず、すなわち、反応器の定常状態操作が特定の再循環手段を伴わずに可能である比較的狭い速度窓 (Geschwindigkeitssfenster) のみが通常存在するからである。

30

【0040】

好適な方法では、前駆化合物は、金属 Co、Mn、Fe、Ni および Mo の、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩または低級カルボン酸の塩、特に酢酸塩から選択される。前駆化合物として、特に、少なくともコバルトおよびマンガンの、水酸化物、炭酸塩または硝酸塩、特に、硝酸塩が挙げられる。

【0041】

特に好適な新規方法の変法では、触媒用の前駆化合物とともに、アルカリ土類金属 (例えばマグネシウム、カルシウム)、アルミニウム、ケイ素、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た触媒担体用の前駆化合物、好ましくは、アルカリ土類金属、アルミニウム、ケイ素、チタニ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工程 a) において溶媒に溶解および/または懸濁させる。

40

【0042】

さらなる乾燥工程 e) および焼成工程 f) を共通反応炉において実施する好ましい方法は、エネルギーについて特に効率的である。

【0043】

工程 b) による噴霧造粒または噴霧乾燥は、単一成分噴霧ノズルまたは二成分噴霧ノズルを用いて、噴霧中に不活性ガスまたは空気を混合させて好ましく実施する。単一成分噴霧の場合には、液滴を製造するための必要エネルギー (表面エネルギー) は液体からのみ得られ、これはそのために高い吸圧および相応に高い速度で開放する小さなノズルによって運ばれる。平均径および得られる液滴の直径分布の幅は、所望の方法で、吸圧およびノ

50

ズル径の賢明な選択によって、さらなるパラメーターの材料特性、例えば、上流スピンまたは混合炉の形状等の物理特性に応じて調節することができる。二成分噴霧の場合には、液滴を製造するための必要エネルギーは、液体からまたは液体からだけではなく、さらに、高圧下で、気体を液体の噴流と接触させて得られる。液体吸圧は、単一成分噴霧の場合よりもかなり低くてよいか、または完全に無くてもよい。所定の噴霧物品のための適当な方法の選択は、さらに、所望のスループットに依存する。正確な操作パラメーターは通常、パラメーターの相互依存が複雑であるので、相当する予備試験の実施後に確定することができる。

【0044】

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実施する場合には、ノズル全体の圧力差が $5 \times 10^5 \sim 300 \times 10^5 \text{ Pa}$ (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) である。

10

【0045】

噴霧造粒または噴霧乾燥 b) を二成分噴霧ノズルを用いて好ましく実施する場合には、該工程は、不活性ガスまたは空気を混合させて、ガス流量と液体流量との比を 0.1 : 1 ~ 2 : 1 で実施する。より少ない空気量は主に二成分ノズル中で内部混合および液体吸圧で達成することができ、圧縮ガスの節約に加えてノズル閉塞の危険性を含む。外部混合での二成分ノズルでは、ノズルが閉塞される危険性はないが、噴霧ガスを通常用いなければならない。

20

【0046】

さらなる好適な方法は、工程 b) において溶媒を除去するために、2000 ~ 20000 rpm の範囲での噴霧円盤の速度で操作される円盤噴霧器を、特に、円盤の直径に応じて $50 \sim 150 \text{ m/s}$ の円周速度で用いることを特徴とする。円盤噴霧の優位性は、圧縮ガスおよび液体噴霧圧についての節約、並びに1つの噴霧部材のみを有する噴霧塔中での液滴噴霧の広い局所分布である。

【0047】

また、さらなる乾燥工程 e) および/または焼成工程 f) において得られる排ガスおよび/または熱ガスを、噴霧乾燥を実施する際に熱交換のためフィードバックする、新規な方法の好ましい変法は非常に有利である。

30

【0048】

本発明はまた、カーボンナノチューブの製造のための触媒を提供し、該触媒は本発明による方法から得られる。

【0049】

本発明による触媒製造法によって得られた触媒は原則として、高温でのカーボン含有ガスまたはその混合物の分解によって、不活性ガス、すなわち化学的に分解反応に直接的に関与しないガスの存在または不存在下で、少なくとも1つの空間方向においてナノスケールでもあるナノ構造カーボン材料、特にカーボンナノチューブを製造するために、記載の反応器の種類において用いることができる。本発明による触媒製造法は、広い範囲の用途に利用可能な活性触媒物質を製造するので、広い範囲の反応パラメーター、例えば反応温度 ($T = 300 \sim 2500$)、濃度 (選択条件下でナノスケールカーボン材料を形成する1以上の炭素含有出発物質ガス) および $0.01 \text{ s} < t < 36000 \text{ s}$ (10時間) の範囲での滞留時間 (触媒活性材料の、触媒活性材料およびナノスケールカーボン材料の混合物の、および主にカーボンから構成されるカーボンナノ材料の滞留時間) を適用することができる。

40

【0050】

本発明はさらに、本発明による触媒製造方法から得られた触媒を用いることを特徴とし、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、不活性ガスおよび必要に応じて水素の存在下、 $450 \sim 1200$ 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、および

50

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を提供する。

【0051】

本発明はまた、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、本発明による触媒製造法から得られた触媒の使用を提供する。

【0052】

用いる触媒からのナノスケールカーボン材料の分離および任意の精製は、先行技術から原則として既知の物理的および/または化学的手法によって行う。本発明の好ましい実施態様では、精製において得られた触媒活性物質および担体物質は製造工程に戻される。

10

【0053】

本発明による方法によって得られたカーボンナノチューブは、低欠陥チューブ部を有する主に同心円状のグラファイト層から実質的に構成されるか、またはヘリングボーン構造またはらせん構造を有しおよび無充填または充填コアを有する。

【0054】

カーボンナノチューブは特に好ましくは、凝集体の形態で得られ、該凝集体は特に0.5～2mmの範囲の平均直径を有する。さらに好適な方法は、カーボンナノチューブが3～100nm、好ましくは3～80nm、特に好ましくは5～25nmの平均直径を有することを特徴とする。

【0055】

本発明によるCNT製造法によって得られるカーボンナノチューブは、特に機械的に強化するためおよび電気伝導性を増強させるために添加剤としてポリマー中で用いるのに適している。記載のカーボンナノ材料は、ガスおよびエネルギー貯蔵のための材料、着色のため、および難燃剤として用いることもできる。その良好な電気伝導性のため、本発明により製造されたカーボンナノチューブは、電極材としてまたはストリップ導体および導電性構造の製造のために用いることができる。本発明によるカーボンナノチューブをディスプレイにおけるエミッターとして用いることも可能である。カーボンナノ材料は、好ましくは、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に複合材料、セラミックまたは金属複合材料中において、導電性の被覆物および複合材料の製造のために、着色剤として、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、電界効果トランジスタとして、例えば水素またはリチウムのための貯蔵媒体として、例えばガスの精製用の膜中で、触媒としてまたは担体物質として、例えば化学反応における触媒活性成分のために、燃料電池において、医療分野において、例えば細胞組織の成長を制御するための構造として、診断分野において、例えばマーカーとして、および化学的および物理的分析において（例えば原子間力顕微鏡において）に用いる。

20

30

【0056】

本発明を、例として、以下の実施態様および図を参照して以下に詳細に説明する。

【実施例】

【0057】

実施例1：噴霧乾燥および引き続く焼成による触媒の製造：

40

549.5mlの脱イオン水中の213.2gの $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、549.5mlの脱イオン水中の186.8gの $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、384.6mlの脱イオン水中の395.6gの $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ および384.6mlの脱イオン水中の336.3gの $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の4つの溶液を調製した。Mn-およびCo-含有溶液およびAl-およびMg-含有溶液を組み合わせ、5分間室温で攪拌した。次いで、得られる二成分溶液を同様に組み合わせ、5分間攪拌した。濁りは希釈 HNO_3 の滴下によって溶解した。2.84kgの該溶液を1時間Nubilos噴霧乾燥機中に計量投入した(d=0.8m、H_{シリンダー}=1m、Nubilos二成分ノズル、サイクロンによる生成物堆積)。吸入口温度は180であったが、排出口温度(サイクロン後)は92であった。これによって N_2 を100Nm³/時の体積流で

50

計量投入した。約 282 g の固体をサイクロンから取り出した。固体は一次粒度（直径）が 5 ~ 50 μm の範囲であり、該生成物は、乾燥機からの排出において凝集し易い傾向であり、これは粒度の粗大化をもたらす。次いで、該固体は、さらに一晩かけて 180 で乾燥させ、次いで、空気中において 4 時間 400 で焼成した。焼成後の収率は 55 % であった。用いた活性金属の理論比は、担体物質を基準として、 $\text{Mn} : \text{Co} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 17 : 18 : 44 : 22$ である。

【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 9 mm 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 $\text{mL N} \cdot \text{分}^{-1}$ 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 ($m_{\text{Cat}, 0}$) および反応後の重量増加 ($m_{\text{Total}} - m_{\text{Cat}, 0}$) を基準として規定した：収率 = $(m_{\text{Total}} - m_{\text{Cat}, 0}) / m_{\text{Cat}, 0}$ 。実施例 1 において調製した触媒の収率は触媒 1 g あたり CNT が 25.385 g であった。

【0059】

実施例 3：流動床中での炭素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

触媒をバッチ的に Technikum 流動床装置において試験した。該装置は、ID = 100 mm の直径および約 1200 mm の高さを有し、拡大ヘッドを備えたステンレスチール製反応器から構成される。生成物を、下部第三段においてガス分配器から著しい距離で放出した。上部では、反応器ヘッドの真下に、触媒を伝達管系により添加することができる。触媒の噴霧および生成物または生成物および触媒の放出は、バッチ式にまたは半連続的に行うことができる。反応器を電氣的に加熱し、出発物質ガスの供給用の市販の質量中調節器で供給される。反応器中に充填されるバルクの床温度は、複数の熱素子により計測および調節することができる。

【0060】

試験では、32 ~ 80 μm の粗粒分を実施例 1 において調製した材料から選別することによって調製した。反応器内部の温度を $T = 650$ (N_2 中で加熱) に調節し、試験中に調節した。2 つの連続的試験では、20 g の触媒および 25 g の触媒を添加した。触媒は、実験規模での計量を容易にするために少量のカーボンナノチューブと混合した。各添加後、4 LN / 分の窒素および 36 LN / 分のエチレンの出発物質流を調節し、ドロップの始まりが変換において観測されるまで反応を継続した。初期変換は $X_{\text{C}_2\text{H}_4} = 67\%$ と $X_{\text{C}_2\text{H}_4} = 72\%$ との間であった。各試験の反応時間後、反応炉を不活性にし、材料を取り出し、新たな触媒を供給した。従って、合計 45 g の添加触媒から、1514 g のカーボンナノチューブを製造し、これは反応器に添加した触媒 1 g あたり 33.64 g のカーボンナノチューブの収率に相当する。失敗は、カーボンバランスにおいて 4 % 未満であった。少量（いずれの場合にも選択性 8 % 未満）のエタンおよびメタンを、ガスクロマトグラフィーによりガス状副生成物として検出した。

【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、30～100 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。

10

20

30

40

50

[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、 $5 \times 10^5 \sim 300 \times 10^5$ Pa (5 ~ 300 パール)、好ましくは $20 \times 10^5 \sim 100 \times 10^5$ Pa (20 ~ 100 パール)、特に好ましくは $40 \times 10^5 \sim 70 \times 10^5$ 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 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 ~ 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。

10

20

30

【 図 1 】

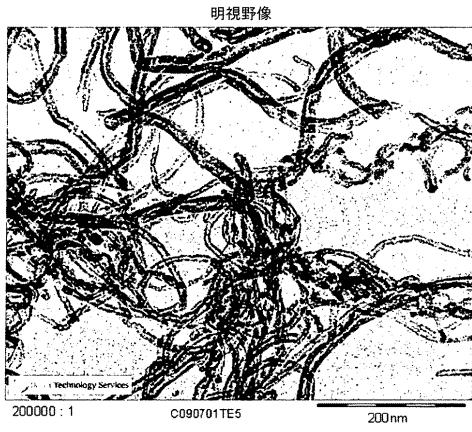


Fig.1

【 図 2 】

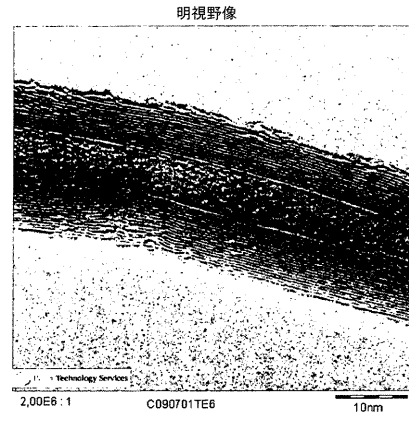


Fig. 2

【 図 3 】

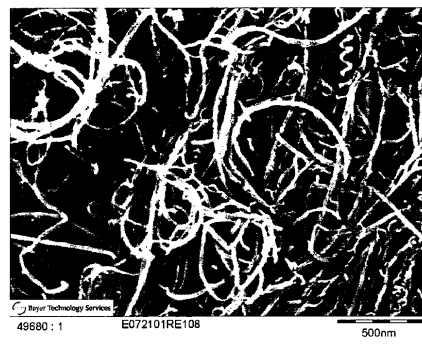


Fig. 3

フロントページの続き

- (74)代理人 100162710
弁理士 梶田 真理奈
- (72)発明者 ジグルト・ブーフホルツ
ドイツ50767ケルン、ビューディガー・ヴェーク11番
- (72)発明者 フォルカー・ミヒエレ
ドイツ51065ケルン、アウグスタシュトラッセ13番
- (72)発明者 レスラフ・ムレチュコ
ドイツ41542ドルマゲン、クヴィッテンヴェーク1番
- (72)発明者 ライナー・ベリングハウゼン
ドイツ51519オーデンタール、フォルストシュトラッセ21番
- (72)発明者 アウレル・ヴォルフ
ドイツ42489ヴェルフラート、ヴァイルヒェンヴェーク18番

審査官 山口 俊樹

- (56)参考文献 特開2002-004134(JP, A)
国際公開第2006/050903(WO, A2)
欧州特許出願公開第01797950(EP, A1)
特表2004-526660(JP, A)
国際公開第2006/079186(WO, A1)
特表2009-508667(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B01J21/00-38/74
C01B31/02
B82Y30/00
JSTPlus(JDreamII)