

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5399239号
(P5399239)

(45) 発行日 平成26年1月29日(2014.1.29)

(24) 登録日 平成25年11月1日(2013.11.1)

(51) Int. Cl.		F I	
CO1B	13/14	(2006.01)	CO1B 13/14 Z
CO1G	45/00	(2006.01)	CO1G 45/00
CO1G	9/00	(2006.01)	CO1G 9/00 B
BO1J	35/02	(2006.01)	BO1J 35/02 H
BO1J	37/08	(2006.01)	BO1J 37/08

請求項の数 3 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-518789 (P2009-518789)	(73) 特許権者	512226099
(86) (22) 出願日	平成19年7月11日 (2007.7.11)		ジュートーヘミー イーペー ゲーエムベ ーハー ウント コー カーゲー
(65) 公表番号	特表2009-542573 (P2009-542573A)		SUED-CHEMIE IP GMBH & CO. KG
(43) 公表日	平成21年12月3日 (2009.12.3)		ドイツ連邦共和国 80333 ミュンヘ ン レンバッハプラッツ 6
(86) 国際出願番号	PCT/EP2007/006158		LENBACHPLATZ 6 8033 3 MUENCHEN GERMANY
(87) 国際公開番号	W02008/006565	(74) 代理人	110000671
(87) 国際公開日	平成20年1月17日 (2008.1.17)		八田国際特許業務法人
審査請求日	平成22年3月18日 (2010.3.18)	(74) 代理人	100071216
(31) 優先権主張番号	102006032452.8		弁理士 明石 昌毅
(32) 優先日	平成18年7月13日 (2006.7.13)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ結晶金属酸化物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 気体を用いて金属酸化物を噴霧して反応チャンバに導入する工程と、
 b) 処理ゾーン中の前記金属酸化物を、240～700 の温度で15～40バールの圧力で脈動流により熱処理する工程と、
 c) ナノ結晶金属酸化物粒子を形成する工程と、
 d) 前記工程 b) および c) で得た前記ナノ結晶金属酸化物粒子を反応器から取り出す工程と、
 を含み、

前記金属酸化物は溶液、スラリー、懸濁液、または固体凝集物の形態で前記反応チャンバに導入され、

一つまたは複数の、同一のまたは異なる金属酸化物を用い、

前記脈動流の脈動は規則的または不規則的であり、

前記処理ゾーンにおける熱処理後に、形成した前記ナノ結晶金属粒子を前記反応チャンバの低温ゾーンに移動させる、ナノ結晶金属酸化物粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記ナノ結晶金属酸化物粒子の結晶子サイズが10nm～10μmの範囲である、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記ナノ結晶金属酸化物粒子が、銅酸化物、亜鉛酸化物、およびアルミニウム酸化物；

10

20

または銅酸化物、マンガン酸化物、およびアルミニウム酸化物を含有する、請求項1または2に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノ結晶金属酸化物の製造方法および本発明の製造方法により製造されたナノ結晶金属酸化物、ならびに触媒としてのこれらの利用、特に、一酸化炭素および水素からメタノールを製造するための触媒としての利用に関する。

【背景技術】

【0002】

金属酸化物、特に混合金属酸化物は、例えば、セラミックス、高分子添加物、充填剤、顔料、反応表面、触媒などのような広範な分野で利用されている。

【0003】

特に、金属酸化物は、例えば、自動車の触媒コンバーター分野の触媒、二酸化チタンまたはドーブ二酸化チタンを例とする光触媒の製造に用いる触媒、および酸化触媒の製造用触媒、特にメタノールの製造用触媒としても使用される。ここで、製造工程の際の触媒の出発材料を焼成する工程が最終的な触媒の品質に重大な影響を与える。

【0004】

結晶化工程のターゲット制御は、遊離体 (e d u c t) の組成に影響されうる。ここで、特に重要な一要素は、多様な触媒系における結晶子サイズである (R . S h l o g l r a 20
、 A n g e w a n d t e C h e m i e 116、1628~1637 (2004年))
。

【0005】

いわゆる「ナノ結晶」粉体は、未解決の製造上の問題が多いにもかかわらず、ますます検討されてきている。

【0006】

これまで、ナノ結晶酸化物粉体は、通常、化学的合成法、機械的方法、またはいわゆる熱物理的方法のいずれかによって製造されてきた。ペロプスカイトの場合には、例えば、 $2 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ の B E T 表面積が従来の方法により達成される。

【0007】

一般に、ナノ結晶粉体は、例えば、水酸化物沈殿、有機金属化合物の加水分解による合成、および熱水処理を用いた、いわゆる前駆体化合物から出発する化学的合成の過程で、化学反応により製造される。一般に、ナノ結晶子の最終構造は焼成後にのみ得られる。

【0008】

機械的製造方法は通常、不均一な粒子を徹底的に粉碎して均一な粒子を形成することを特徴とするが、粒子に圧力が加わるために、粒子がアモルファスとなる点への好ましくない相転移が起こることも多い。

【0009】

不都合なことに、この方法により形成された粒子は、均一なサイズ分布を示さない。さらに、粉碎器具により摩耗し、そのため生成物が汚染されるおそれがある。このことは、特に触媒技術の分野では不都合である。

【0010】

熱物理的方法は、例えば国際公開第2004/005184号パンフレットに記載されるように、固体、液体、または気体の出発化合物に熱エネルギーを導入することを基本とする。当該国際特許出願は、特に、出発材料を酸水素炎中で原子化して分解する、いわゆるプラズマ熱分解スプレー法 (P S P) に関する。代表的な技術的应用例としては、揮発性シリコン化合物を酸水素炎中で原子化する二酸化ケイ素の製造がある。

【0011】

さらに、ナノ結晶粒子の合成では、出発材料を6000K以下の温度のプラズマで気化させる、いわゆるプラズマ合成法が使用される。さらに慣用の方法は、例えば、気体の遊 50

離体が反応し、一般に非酸化粉体が生成する、CVD法である。

【発明の概要】

【0012】

しかし、上記の最新の方法は、粒子サイズの分布が広すぎる、粒子同士が好ましくない凝集を起こす、相転移が不完全となるといった不都合がある。

【0013】

そこで本発明の目的は、できる限り単一モードの(monomodal)分布を有するナノ結晶粉体の製造方法を提供することである。これにより、上記最新の方法の不都合、特に好ましくない相転移が回避され、ナノ結晶粒子サイズが調節可能となり、特定の内表面積および所定の結晶構造を有する粒子が提供される。

10

【0014】

本発明によれば、a) キャリア流体を用いて出発化合物を反応チャンバに導入する工程と、b) 処理ゾーン中の前記出発化合物を、脈動流により脈動熱処理する工程(「脈動熱処理」とも称する)と、c) ナノ結晶金属酸化物粒子を形成する工程と、d) 前記工程b) およびc) で得た前記ナノ結晶金属酸化物粒子を反応器から取り出す工程と、を含み、前記出発化合物は溶液、スラリー、懸濁液、または固体の形態で前記反応チャンバに導入されることを特徴とする、ナノ結晶金属酸化物粒子の製造方法により、この目的が達成される。

【0015】

驚くべきことに、本製造方法は、240~700、特に好ましくは240~600、他の形態では340~680 という比較的低温で実施可能であることが明らかになった。さらに特定の実施形態(粉体の直接供給)では、温度が300未満であった。これまで、最新の技術では、700を超える温度が好ましいとされ、1400に達する温度でさえ知られていた。

20

【0016】

非常に驚くべきことに、本発明に係る製造方法を通して、結晶化方法を対象とする形式で制御することができ、特に、結晶子サイズおよび対応する金属酸化物の孔径分布を制御することができる。炎中の滞在時間や反応器温度は、これにさらに有利に作用しうる。脈動熱処理を通して、形成するナノ結晶粒子の凝集が防止される。一般に、ナノ結晶粒子は高温気流によってナノ結晶子が得られる低温ゾーンに直ちに運ばれ、20ナノメートル未満の直径を有する場合がある。

30

【0017】

本発明に従って得られたナノ結晶子の場合、このことにより、BET表面積が明確に増大する。一例を挙げると、従来の合成法では、ナノ結晶ペロブスカイトのBET表面積が約2~10m²/gであるペロブスカイト群となるが、本発明に係る方法によれば、100~200m²/gのBET表面積を有するペロブスカイトのナノ結晶子が得られる。さらに、アルミニウムトリ-sec-ブチラートを出発材料として用いることにより、比表面積が40~150m²/gで、粒子サイズが20~40nmである-Al₂O₃を得た。本発明に従って製造されるムライトは、D₅₀値が2μmであり、BET値が12~14m²/gであった。

40

【0018】

本発明に係る製造方法の非常に一般的なさらに重要な利点は、例えば通常、懸濁液を、従来の方法に比べて比較的低温を用い、非常に短時間(典型的には数ミリ秒以内)で、追加の濾過工程および/もしくは乾燥工程を行うことなく、または追加の溶媒を添加せずに、焼成できることである。形成するナノ結晶子は有意に増大したBET表面積を有し、触媒活性材料の場合に、反応性が増大し、転化率および選択性が向上した触媒が得られる。本方法によって作り出される均一な温度場における各粒子の滞留時間がほとんど同一であることにより、単一モードの狭い粒子分布を有する極めて均一な最終生成物が得られる。

【0019】

このような単一モードのナノ結晶金属酸化物粉体の製造において本発明に係る製造方法

50

を実施するための装置は、例えば、独国特許出願公開第10109892号明細書に開示されている。ただし、当該文献に開示された装置および製造方法とは異なり、本発明の製造方法は、出発材料を蒸発温度まで加熱する蒸発工程を予め行う必要はない。

【0020】

通常、本発明に係る金属酸化物粉体を製造するための材料は、いわゆる反応チャンバ、より正確には燃焼チャンバに、キャリア流体、特にキャリア気体、好ましくは不活性キャリア気体（例えば、窒素など）を介して、直接導入される。反応チャンバの排気側には、反応チャンバに比べてフロー断面が明らかに減少した共鳴管が設置されている。燃焼チャンバの床面には、燃焼ガスを燃焼チャンバに投入するための数個のバルブが設置されている。燃焼チャンバで発生する均質な「無火炎」温度場の圧力波が主に共鳴管中を脈動しながら広がるように、空気力学的なバルブは燃焼チャンバおよび共鳴管の形状と流体的かつ音響的に適合している。脈動流を有するいわゆるヘルムホルツ共鳴器が、10～150 Hz、好ましくは30～110 Hzの脈動周波数で形成される。

10

【0021】

通常は、注入器または好適な2-コンポーネントジェットまたはシェンク(Schenk)ディスペンサーのいずれかを用いて材料を反応チャンバに投入する。

【0022】

本発明に係る製造方法によれば、単一モードのナノ結晶酸化物粉体を直接的に導入して調製することが可能となる。驚くべきことに、形成する結晶材料を濾過する必要がなく、酸化物粉体を燃焼チャンバに直接導入することもできる。さらに、本発明に係る製造方法によれば、本発明に係る金属酸化物の調製の際に、従来に比べて低い温度を使用することが可能となる。その結果、非常に高い温度(<1000)を使用することによって想定される生成物の表面の減少傾向が防止される。さらに、金属塩の溶液を使用する際に、追加の沈殿工程を回避することができ、その結果、これらを反応器で直接焼成することができる。

20

【0023】

キャリア流体は、例えば、空気、窒素、または空気/窒素の混合物などのキャリア気体であることが好ましい。当然ながら、液体またはすでに溶液中に含まれる出発材料でさえも、流体として、代替使用することができる。キャリア流体の種類は、特に処理ゾーンにおける滞留時間に影響を与える。したがって、本発明によれば、例えば、硫酸塩、酸化物、および窒化物などのような難溶性化合物の懸濁液およびスラリーを直接使用することもできる。

30

【0024】

好ましくは、出発化合物を原子化した形態で反応チャンバに導入する。その結果、処理ゾーンの領域の微細分布が確保される。

【0025】

異なる出発化合物、特に、複合金属酸化物または混合酸化物を調製することができるように互いに異なる出発化合物を使用すると、好都合である。特に、異なる金属酸化物の共同作用に基づく、製造予定の触媒系が複雑であるほど、このことは好都合である。

【0026】

結晶子サイズも、脈動(脈動熱処理の規則性もしくは不規則性または継続時間および振幅)および出発化合物の処理ゾーンにおける滞留時間(通常は200ms～2s)を制御することにより明確に決定することができる。典型的な結晶子サイズは、脈動周波数30～110 Hzで5～100 nmである。

40

【0027】

熱処理の後、形成したナノ結晶金属酸化物を、可能であれば、キャリア流体によって反応チャンバの低温ゾーンに直ちに移動させる。これにより、これらを、低温ゾーンで沈殿させ、取り出すことができる。形成する生成物の全てを反応器から取り出すことができるため、本発明に係る製造方法の収率はほぼ100%である。

【0028】

50

上述したように、驚くべきことに、既に固体形態で存在する酸化物をも出発材料として使用することができ、本発明によれば、この出発材料は後続の脈動温度処理によってナノ結晶粒子に変換されることが明らかとなった。有利なことに、これにより、溶解性や蒸発作用の観点で特定の出発化合物を選択する必要がなく、溶解性や蒸発作用を任意に利用すればよいので、本発明に係る製造方法の利用分野が特に広範囲に拡大される。本発明に係る製造方法の好適な展開例として、溶解性金属化合物を出発化合物として使用することも同様に可能である。特に容易に入手できる出発化合物、例えば、金属または遷移金属の金属硝酸塩、塩化物、酢酸塩などを使用することができる。

【0029】

驚くべきことに、熱処理を240～700の温度で実施することができることがわかった。これは、通常1000を超える温度で実施される従来公知の熱分解法に比べて有利である。生成物の汚染をもたらす可能性のある、分解や二次反応の危険性も小さい。そして、本発明に係る製造方法を実施する場合には、エネルギー消費がより小さいためにエネルギー収支もより有利である。

【0030】

一般に、本製造方法は、15～40バールの圧力で実施される。

【0031】

本発明に係る製造方法に加えて、本発明の目的は本発明に係る製造方法によって得られるナノ結晶金属酸化物材料によっても達成される。本発明に係るナノ結晶金属酸化物材料は結晶子サイズが好ましくは5nm～100μmの範囲、より好ましくは10nm～100μmの範囲、特に好ましくは10～100nmの範囲であり、上述したように、この結晶子サイズを熱処理の脈動によって調節できることが好ましいことがわかった。

【0032】

特に好ましい実施形態において、本発明に係る結晶金属酸化物材料は、好ましくはCOおよび水素からメタノールを合成する際の触媒として使用されるような、銅酸化物、亜鉛酸化物およびアルミニウム酸化物；または銅酸化物、マンガン酸化物およびアルミニウム酸化物を含む混合酸化物である。さらに好ましい金属酸化物は、非ドーブのおよびドーブされたペロブスカイト、スピネル、および他の多成分系である。

【0033】

下記の例示的な実施例を参照して本発明に係る製造方法をより詳細に記載するが、これらに限定して解釈されるべきではない。使用される装置は、独国特許出願公開第10109892号明細書に記載された装置とほとんど一致しており、本発明に係る製造方法を実施するために使用された装置は予備的な蒸発工程を含まなかった点が相違する。

【実施例】

【0034】

一般例

[変形例1]

噴霧乾燥粉体の反応チャンバへの直接投入

金属酸化物を含み、噴霧乾燥された（必須ではない）粉体をシェンク（Schenk）ディスペンサーを用いて投入した。反応器における粉体の滞留時間は510～700msであった。投入量を1時間あたり約10キログラムとした。温度は245～265であった。

【0035】

[変形例2]

懸濁液の投入

水性懸濁液（30%固形分）を沈殿した出発生成物の濾過ケーキ2つから調製し、この懸濁液を反応器の燃焼チャンバに2-コンポーネントノズルを用いて噴霧した。本方法は、460～680の温度で実施した。

【0036】

反応器の空間に導入する前に、ふるいを用いて懸濁液を非溶解残留物から分離した。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

[変形例 3]

溶液の注入

Cu - Zn - Al のギ酸塩（あるいはCu - Mn - Al ギ酸塩）の水性溶液（約 40 %）をシュリック（Schlick）ノズルを用いて燃焼チャンバに噴霧した。本発明に係る製造方法を実施するために、温度範囲は 350 ~ 460 とした。対応する溶液を一層低濃度（10 ~ 30 %）で使用することができることがさらに明らかになった。材料の BET 表面積は 60（Cu / Mn / Al 混合酸化物）と 70 m² / g（Cu / Zn / Al 混合酸化物）との間であった。従来の「湿式化学」法によって製造された Cu / Zn / Al 混合酸化物の場合には BET 表面積が 15 ~ 35 m² / g であった。本発明に係る材料の細孔容積分布を表 1 に示す。

10

【 0 0 3 8 】

全ての変形例において、常に、アモルファスで単一モードのナノ結晶材料が得られた。

【 0 0 3 9 】

【表 1】

表1:本発明によるCu/Zn/Al混合酸化物の細孔サイズ分布(BET:70m²/g)

細孔半径(nm)	細孔容積分布(%)
7500~875	0.83
875~40	9.42
40~7	67.27
7~3.7	22.48

20

【 0 0 4 0 】

表 1 からわかるように、形成した生成物はほとんど単一モードの細孔半径分布を有し、細孔半径の過半数が 40 ~ 7 nm の範囲にある。

【 0 0 4 1 】

[実施例 1]

本発明に係る製造方法を用いて得られうるナノ結晶粉体において、異なる出発材料を使用することにより、例えば、BET 表面積および粒子サイズの点で異なる粉体特性を得ることも可能である。

30

【 0 0 4 2 】

表 2 に、異なる出発材料を用いて得たアルミニウム酸化物の粉体特性を示す。

【 0 0 4 3 】

【表 2】

表2:異なる出発材料を使用した際のAl₂O₃の粉体特性

出発材料	実験式	比表面積	XRD コランダム D=2.088A	粒子サイズ
		m ² /g	cps	nm
Alアルコキシド	Al(C ₄ H ₉ O) ₃	53	33	0.5~50
Al塩化物	AlCl ₃	81	3	5~100
Al硝酸塩	Al(NO ₃) ₃ * 9H ₂ O	17	56	5~75
「擬」ペーサイト	AlO(OH) * H ₂ O	11	286	300~500
ギブサイト	Al(OH) ₃	26	419	60~100
Al酸化物	Al ₂ O ₃	55	12	30~50

40

【 0 0 4 4 】

本発明に係る製造方法を用いて得られた異なる金属酸化物についてのナノ結晶粉体の特

50

性を表3に示す。

【0045】

【表3】

表3:異なるナノ結晶粉体の特性

生成物	TiO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	ZrO ₂	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃
粒子サイズ(nm)	5…50	5…75	50…100	10…50	10…50
形態	球状	球状	球状	球状	中空球
結晶相	ルチル80% アナターゼ20%	γ-α-Al ₂ O ₃	紅亜鉛鉱	混合相 正方晶/単斜晶	正方晶
比表面積(BET)(m ² /g)	25	50…150	19	14	10

10

【0046】

表2の生成物を従来の方法(湿式化学的沈殿および焼成)により製造し、BET値を測定したところ、以下のようになった。

【0047】

【表4】

TiO ₂ :	15~17m ² /g
Al ₂ O ₃ :	30~40m ² /g
ZnO:	1.0~1.5m ² /g
ZnO ₂ :	1~1.8m ² /g
ZnO ₂ /Y ₂ O ₃ :	0.5~1.5m ² /g

20

【0048】

これにより、本発明に係る製造方法を用いると、特に大きなBET表面積を有する酸化物を製造することができることが明確に示される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 B 0 1 J 23/72 (2006.01) B 0 1 J 23/72 M

- (72)発明者 ヴォルク, ハンス - ヨルグ
 ドイツ, 8 3 0 2 2 ローゼンハイム, カイザーストラッセ 2 2
- (72)発明者 ブルグフェルス, ゴッツ
 ドイツ, 8 3 0 4 3 パッド アイブリング, マリーエンパーター ストラッセ 1 3
- (72)発明者 ポリーア, ジーグフリード
 ドイツ, 8 3 0 5 2 ブルックミュール, フラウンホーファーストラッセ 2 4

審査官 大城 公孝

- (56)参考文献 特表2004-526653(JP, A)
 特開2006-248872(JP, A)
 特表2008-512337(JP, A)
 特開2004-321924(JP, A)
 国際公開第2004/041427(WO, A1)
 GRYGAR, T. et al, Voltammetric and X-ray diffraction analysis of the early stages of the thermal crystallization of mixed Cu, Mn oxides, Journal of Solid State Electrochemistry, , 2003年 9月27日, Vol.8, No.4, p.252-259, doi:10.1007/s10008-003-0439-z

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 1 B 1 3 / 1 4 - 1 3 / 3 6
 B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4