

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02014/034473

発行日 平成28年8月8日 (2016.8.8)

(43) 国際公開日 平成26年3月6日 (2014.3.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1F 7/16 (2006.01)	CO1F 7/16	4G076
BO1J 32/00 (2006.01)	BO1J 32/00	4G169
BO1J 23/02 (2006.01)	BO1J 23/02 M	
BO1J 37/16 (2006.01)	BO1J 37/16	
BO1J 37/00 (2006.01)	BO1J 37/00 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く		

出願番号	特願2014-532935 (P2014-532935)	(71) 出願人	304021417 国立大学法人東京工業大学 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2013/072163		
(22) 国際出願日	平成25年8月20日 (2013.8.20)		
(31) 優先権主張番号	特願2012-189371 (P2012-189371)	(71) 出願人	503360115 国立研究開発法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(32) 優先日	平成24年8月30日 (2012.8.30)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100108671 弁理士 西 義之
		(72) 発明者	細野 秀雄 東京都目黒区大岡山2丁目12-1 国立 大学法人東京工業大学内
		(72) 発明者	原 亨和 東京都目黒区大岡山2丁目12-1 国立 大学法人東京工業大学内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 導電性マイエナイト型化合物粉末の製造方法

(57) 【要約】

【課題】導電性マイエナイト型化合物は、コールド電子エミッター、導電体、有機EL電子注入電極、熱電変換材料、熱電子発電材料、還元剤、酸化剤、触媒、などへの応用が期待されている。比表面積が大きい導電性マイエナイト型化合物が得られれば、各用途の有用性は著しく高まる。

【解決手段】(1)原料粉末と水の混合物を水熱処理して前駆体粉末を形成する工程、(2)前記前駆体粉末を加熱脱水してマイエナイト型化合物粉末を形成する工程、(3)化合物粉末を不活性ガス雰囲気又は真空中で加熱して活性化したマイエナイト型化合物粉末を形成する工程、(4)前記活性化したマイエナイト型化合物粉末と還元剤を混合し、還元処理によりマイエナイト型化合物に電子を注入する工程によって、伝導電子濃度が $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上であり、比表面積が $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上の導電性マイエナイト型化合物粉末を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) マイエナイト型化合物の原料粉末と水の混合物を水熱処理してマイエナイト型化合物の前駆体粉末を形成する工程、

(2) 前記前駆体粉末を加熱脱水してマイエナイト型化合物粉末を形成する工程、

(3) 前記マイエナイト型化合物粉末を不活性ガス雰囲気又は真空中で 400 ~ 1000 の温度範囲で、3 時間以上加熱して活性化したマイエナイト型化合物粉末を形成する工程、

(4) 前記活性化したマイエナイト型化合物粉末と還元剤を混合し、400 ~ 1100 の温度範囲に加熱して還元処理によりマイエナイト型化合物に電子を注入する工程、
 によって伝導電子濃度が 10^{15} cm^{-3} 以上であり、比表面積が $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上の導電性マイエナイト型化合物粉末を得ることを特徴とするマイエナイト型化合物の製造方法。

10

【請求項 2】

請求項 1 記載の製造方法において、工程 (4) の後に、さらに、(5) 迅速昇温加熱法 (RTA 法) により、30 ~ 60 min^{-1} の昇温速度、900 ~ 1100 の加熱保持を繰り返す工程を有することを特徴とするマイエナイト型化合物の製造方法。

【請求項 3】

マイエナイト型化合物が、 $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のマイエナイト型化合物の製造方法。

20

【請求項 4】

還元剤が、Ca 又は CaH_2 であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のマイエナイト型化合物の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 又は 2 に記載した方法で製造した導電性マイエナイト型化合物粉末に遷移金属触媒を含浸法、物理的混合法、熱分解法、液相法、スパッタリング法又は蒸着法により担持させることを特徴とする担持金属触媒の製造方法。

【請求項 6】

請求項 5 記載の方法で製造した担持金属触媒を窒素ガス (N_2) と水素ガス (H_2) を反応させてアンモニアガス (NH_3) を生成する合成反応に用いることを特徴とするアンモニア合成法。

30

【請求項 7】

請求項 1 記載の工程 (1) ~ (3) で得られた、粉末の表面又はケージ骨格内を活性化したことを特徴とするマイエナイト型化合物粉末。

【請求項 8】

請求項 1 記載の工程 (1) ~ (4) で得られた、伝導電子濃度が 10^{15} cm^{-3} 以上であり、比表面積が $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上であることを特徴とするマイエナイト型化合物。

【請求項 9】

請求項 5 記載の方法で得られた、導電性マイエナイト型化合物粉末に遷移金属触媒を担持させたことを特徴とする担持金属触媒。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気伝導性を有する電子材料や触媒材料などに有用な、比表面積の大きい導電性マイエナイト化合物粉末の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

CaO、 Al_2O_3 、 SiO_2 を構成成分とするアルミノケイ酸カルシウム中に、鉱物名をマイエナイトと呼ぶ物質があり、その結晶と同型の結晶構造を有する化合物を「マイエナイト型化合物」という。マイエナイト型化合物は、 $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (以下、「C12A7」と記す) なる代表組成を有し、C12A7 結晶は、2 分子を含む単位胞にあ

50

る66個の酸素イオンの内の2個が、結晶骨格で形成されるケージ内の空間に「フリー酸素」として包接されているという、特異な結晶構造を持つことが報告されている（非特許文献1）。

【0003】

2003年以降、マイエナイト型化合物に含まれるフリー酸素イオンが種々の陰イオンで置換できることが本発明者らにより明らかにされた。特に、強い還元雰囲気にてC12A7を保持すると、全てのフリー酸素イオンを電子で置換することができる。フリー酸素イオンを電子で置換したC12A7は、化学式で、 $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(e^-)_4$ （以下、「C12A7:e⁻」）と記すことができる。また、このように、陰イオンに対し電子が置き換わった物質を「エレクトライド」と呼び、エレクトライドは良好な電子伝導特性を示す特徴を有する（非特許文献2）。

10

【0004】

本発明者らは、(イ)C12A7の単結晶や微粉末の静水圧プレス成型体をアルカリ金属又はアルカリ土類金属蒸気中、600～800 に保持する方法、(ロ)C12A7の薄膜に不活性イオンをイオン打ち込みする方法、又は、(ハ)C12A7の微粉末の静水圧プレス成型体を還元雰囲気中で溶融し、融液から直接固化する方法で、 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上の濃度の伝導電子を有するC12A7:e⁻及びC12A7と同型化合物が得られることを見出した（特許文献1）。

【0005】

また、本発明者らは、良好な導電性マイエナイト型化合物の原料物質を溶融し、低酸素分圧の雰囲気中で保持してから冷却凝固させる方法に関する発明（特許文献2）、原料粉末を高温保持して固相反応で焼結した焼結物を粉砕した粉末、その粉末のプレス成型体、又はその成型体を1200～1350 で焼結した焼結体に炭素、Al、Ti等の還元剤を加えて、600～1415 で熱処理して導電性を付与（すなわち、フリー酸素イオンと電子の置換）する方法に関する発明（特許文献3、4）を特許出願した。さらに、C12A7単結晶をチタン金属（Ti）蒸気中でアニールし、金属電気伝導性を示すC12A7:e⁻を得ることに成功し、その製法及び電子放出材料としてのその用途に関する発明を特許出願した（特許文献5）。

20

【0006】

導電性マイエナイト型化合物の製造方法としては、例えば、非水溶液原料を500～1500 に加熱焼成して得られる $12Ca_{1-x}Sr_xO_7Al_2O_3$ ($x=0\sim1$)で示される複合酸化物膜を700～1500 に加熱して還元処理する方法（特許文献6）、混合した原料を還元雰囲気中で、酸素分圧が1000Pa以下の不活性雰囲気又は真空雰囲気中において、1200～1415 で加熱する方法（特許文献7）、金属Alや金属Ca等の還元剤と原料の混合物を1200～1415 で焼結するか、1415～1600 で溶融する方法（特許文献8）、マイエナイト型化合物粉末を300～1200 に加熱して開気孔を有する焼結体を形成し、得られた焼結体を還元性雰囲気中で1200～1450 に加熱する方法（特許文献9）などに関する発明が特許出願されている。

30

【0007】

金属電気伝導性を示すC12A7:e⁻に関しては、CaCO₃及びAl₂O₃を11:7で混合して、1300 で加熱した生成物を金属Ca蒸気雰囲気中で加熱することで粉末を直接合成することもできる（非特許文献3）。導電性マイエナイト型化合物は、電子エミッター、フィールドエミッションディスプレイ装置、冷陰極蛍光管、平面型照明装置、及び電子放出材料（特許文献10）、放電ランプ用電極（特許文献11）等に使用される。

40

【0008】

さらに、導電性マイエナイト型化合物であるC12A7のAlの一部をGa又はInで置換したマイエナイト型化合物に係わる発明の出願がなされており、これは、PDP保護膜材料や、有機ELデバイスにおける電荷注入材料など、高温加熱処理が必要とされる電極材料として適する（特許文献12）。

50

【0009】

本発明者らは、導電性マイエナイト型化合物に、RuやFeなどの金属を担持したアンモニア合成反応の触媒に関する発明（特許文献13）及び導電性マイエナイト型化合物を用いて二酸化炭素を一酸化炭素に還元する方法に関する発明（特許文献14）について特許出願した。また、C12A7は、導電性を有しないものでも触媒や触媒担体としての用途を有し、例えば、原料の錯体溶液を噴霧乾燥後1300～1400で2時間以上仮焼して得られた触媒を軟質オレフィン生成用の水蒸気分解反応触媒として使用することが知られている（特許文献15）。最近では、水熱法やゾルゲル法で前駆体を合成後、焼成する方法により高比表面積の担体を得る方法が提案されている（非特許文献4,5）。

【0010】

なお、C12A7を、水分を含む雰囲気中に放置すると水酸基イオン(OH⁻)がケージ中に包接され、高温でも離脱し難いことが報告されている（非特許文献6）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】WO2005/000741

【特許文献2】WO2005/077859

【特許文献3】WO2006/129674

【特許文献4】WO2006/129675

【特許文献5】WO2007/060890

【特許文献6】特開2009-107858号公報

【特許文献7】特開2010-132467号公報

【特許文献8】特開2012-082081号公報

【特許文献9】特開2012-126618号公報

【特許文献10】WO2006/112455

【特許文献11】WO2011/024821

【特許文献12】特開2009-203126号公報

【特許文献13】WO2012/077658

【特許文献14】特開2012-025636号公報

【特許文献15】米国特許第6,696,614号明細書

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】Von Hans Bartl und Thomas Scheller, "N. Jahrbuch F. Mineralogie. Monatshefte", 35, 547-552, (1970)

【非特許文献2】S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka and H. Hosono, "Science", 301, 626-629, (2003)

【非特許文献3】S. Matsuishi, T. Nomura, M. Hirano, K. Kodama, S. Shamoto and H. Hosono, "Chemistry of Materials", 21, 2589-2591, (2009)

【非特許文献4】L. Gong, Z. Lin, S. Ning, J. Sun, J. Shen, Y. Torimoto and Q. Li, "Material Letters", 64, 1322-1324, (2010)

【非特許文献5】C. Li, D. Hirabayashi and K. Suzuki, "Materials Research Bulletin", 46, 1307-1310, (2011)

【非特許文献6】K. Hayashi, M. Hirano and H. Hosono, "J. Phys. Chem. B", 109, 11900-11906, (2005)

【発明の概要】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

導電性マイエナイト型化合物は、コールド電子エミッター、導電体、有機ELの電子注入電極、熱電変換材料、熱電子発電材料、還元剤、酸化剤、触媒、などへの応用が期待されている。

【0014】

伝導電子を 10^{15} cm^{-3} 以上含む導電性マイエナイト型化合物を製造するための公知方法においては、例えば、還元剤を混合した原料を 1200 以上の高温で焼成すると同時に還元処理する(特許文献8)か、 1200 以上の高温で焼成して合成したマイエナイト型化合物に対して還元処理する(特許文献8)等の方法のように、高温の合成工程が必要である。

10

【0015】

そのため、比表面積の大きな原料を用いてもマイエナイト型化合物が生成、結晶化する過程において粒子のシンタリングが生じ、結果として表面積が小さい粒子又は塊となってしまうので、比表面積がせいぜい $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度の小さなマイエナイト型化合物しか得られない。したがって、従来、比表面積が大きく、且つ、 10^{15} cm^{-3} 以上の伝導電子を含むマイエナイト型化合物及び、その製造手段は知られていない。比表面積が $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上の導電性マイエナイト型化合物が得られれば、導電性マイエナイト型化合物の上記の各用途の有用性は著しく高まると考えられる。

20

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、比表面積が大きい導電性マイエナイト型化合物粉末の製造方法を見出し、本発明を完成するに至った。

【0017】

すなわち、従来の方法では、マイエナイト型化合物に 1200 以上の高温での還元処理による電子注入操作が必要であり、比表面積の大きな原料粉末を用いても高温処理による原料粉末の焼結により、比表面積の大きな粉末が得られなかったが、本発明者らは 1100 以下の低温で電子注入操作が可能な手段を見出し、比表面積が $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上の導電性マイエナイト型化合物粉末の製造を実現した。

30

【0018】

本発明は、(1)マイエナイト型化合物の原料粉末と水の混合物を水熱処理してマイエナイト型化合物の前駆体粉末を形成する工程、
(2)前記前駆体粉末を加熱脱水してマイエナイト型化合物粉末を形成する工程、
(3)前記マイエナイト型化合物粉末を不活性ガス雰囲気又は真空中で $400 \sim 1100$ の温度範囲で、3時間以上加熱して活性化したマイエナイト型化合物粉末を形成する工程、
(4)前記活性化したマイエナイト型化合物粉末と還元剤を混合し、 $400 \sim 1100$ の温度範囲に加熱して還元処理によりマイエナイト型化合物に電子を注入する工程、を少なくとも含む、伝導電子濃度が 10^{15} cm^{-3} 以上であり、比表面積が $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上の導電性マイエナイト型化合物粉末の製造方法、である。

40

【0019】

また、本発明は、上記の製造方法において、工程(4)の後に、さらに、(5)迅速昇温加熱法(RTA法)により、 $30 \sim 60 \text{ min}^{-1}$ の昇温速度、 $900 \sim 1100$ の加熱保持を繰り返す工程を有する導電性マイエナイト型化合物粉末の製造方法、である。

【0020】

本発明の方法において、マイエナイト型化合物は、代表的には $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ である。また、還元剤は、好ましくはCa又は CaH_2 である。

【0021】

比表面積が $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上の導電性マイエナイト型化合物粉末が得られた理由は以下の2点である。まず、1点目として、水熱合成法を用いることで、マイエナイト型化合物の

50

原料、例えば、C 1 2 A 7 の場合はCa源とAl源が均一によく混ざり、低温で結晶の元となる水和酸化物を前駆体として形成することができる。その前駆体を加熱脱水することで、固相合成よりも低温でマイエナイト化合物が得られる。その結果、得られたマイエナイト化合物はサブマイクロオーダーの微粒子であるため高い比表面積を有する。しかし、このような微粒子は従来の方法と同様な方法では還元能力が高い還元剤を用いても、還元剤が機能せず、電子の注入は困難である。このような比表面積が大きいマイエナイト化合物粉末を800~1000 で真空排気処理すると、吸着水、表面水酸基、ケージ内のOH⁻等を十分除去できるため、還元剤を失活させることなく利用できる。また、還元能力の高いCaH₂を用いると、低温(700~800)で還元処理することで、導電性マイエナイト化合物粉末を得ることができる。

10

【0022】

2点目として、前記還元処理後に表面の一部が絶縁的になった粉末表面をさらに還元する際に、迅速昇温加熱法(Rapid Thermal Annealing(以下、RTA法という))を用いると、高速昇温ができるため、粒子の焼結・凝集が起こる前に還元処理を終えることができるため、比較的高い温度(900~1100)で加熱還元しても、高い比表面積の導電性マイエナイト化合物が得られる。

【0023】

さらに、本発明は、上記の方法で製造した導電性マイエナイト型化合物粉末に金属触媒を含浸法、物理的混合法、熱分解法、液相法、スパッタリング法又は蒸着法により担持させて担持金属触媒を製造する方法である。

20

【0024】

担持金属成分は特に限定しないが、1A族元素から選ばれるLi、Na、K、Rb、あるいはCs、2A族元素から選ばれるMg、Ca、Sr、あるいはBa、3A族から選ばれるSc、Y、ランタニド、あるいはアクチニド、4A族元素から選ばれるTi、Zr、あるいはHf、5A族元素のV、Nb、あるいはTa、6A族元素のCr、MoあるいはW、7A族元素のMn、Tc、あるいはRe、8族遷移金属のFe、Ru、あるいはOs、9族元素のCo、Rh、あるいはIr、10族元素のNi、Pd、あるいはPt、11族元素のCu、Ag、あるいはAu、12族元素のZn、Cd、あるいはHg、13族元素のB、Al、Ga、In、あるいはTl、14族元素から選ばれるSi、Ge、Sn、あるいはPb、15族元素から選ばれるAs、Sb、あるいはBi、16族元素から選ばれるSe、あるいはTeのいずれかを用いることができる。あるいは、これら成分を組み合わせることもできる。

30

【0025】

本発明の触媒は、酸化、水素化、異性化、不均化、エステル化、縮合反応、酸塩基反応、あるいは重合反応など各種の触媒反応に用いることができるが、これに限定されるものではない。なかでも遷移金属元素は均一系・不均一系の触媒として各種の合成反応に使用されており、特に、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Mo等の6族、8族又は9族遷移金属は、水素と窒素との直接反応によりアンモニアを合成する触媒として適する。

【0026】

例えば、アンモニア合成活性をもつ遷移金属として、Mo、W、Re、Fe、Co、Ru、Rh、Osが知られており、これら成分にアルカリ金属、アルカリ土類金属などの電子注入材で修飾した触媒、あるいは前述元素の組み合わせや、8族又は6B族遷移金属の窒化物やCo・Mo複合窒化物を触媒に用いることができる。

40

【0027】

マイエナイト型化合物粉末や多孔体を担体として用いる場合は、前記工程で得られた伝導電子を $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上含むマイエナイト型化合物粉末や多孔体を、遷移金属化合物と含浸法や物理的混合法で混合した後に加熱して、遷移金属化合物を遷移金属に還元分解することで得られる。さらに、遷移金属化合物をその表面にCVD法、スパッタ法等で堆積させ、該遷移金属化合物を熱分解して遷移金属を析出させるなどの方法を使用できる。

50

【 0 0 2 8 】

遷移金属化合物は特に限定されないが、例えば、トリルテニウムドデカルボニル $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ 、ジクロロテトラキス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ 、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(II) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ 、トリス(アセチルアセトナト)ルテニウム(III) $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$ 、ルテノセン $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ 、塩化ルテニウム $[\text{RuCl}_3]$ 、ペンタカルボニル鉄 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 、ノナカルボニル鉄 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ 、テトラカルボニル鉄ヨウ化物 $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ 、塩化鉄 $[\text{FeCl}_3]$ 、フェロセン $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 、トリス(アセチルアセトナト)鉄(III) $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ 、ドデカルボニル三鉄 $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ 、塩化コバルト $[\text{CoCl}_3]$ 、トリス(アセチルアセトナト)コバルト(III) $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ 、コバルト(II)アセチルアセトナト $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ 、コバルトオクタカルボニル $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ 、コバルトセン $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 、トリオスミウムドデカルボニル $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ 、モリブデンヘキサカルボニル $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ 、などの熱分解し易い無機金属化合物又は有機金属錯体などを例示できる。

10

【 0 0 2 9 】

含浸法としては、次の工程を採用できる。例えば、炭体粉末を遷移金属化合物溶液(例えば、Ruカルボニル錯体のヘキサン溶液)に分散し、攪拌する。この際、遷移金属化合物は、担体粉末に対して0.01~40wt%、好ましくは0.02~30wt%、より好ましくは0.05~20wt%程度である。その後、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス気流中、又は真空下、50~200で30分から5時間の間、加熱して溶媒を蒸発させ乾固する。次に、乾固した遷移金属化合物からなる触媒前駆体を還元する。以上の工程により担体粉末に数nm~数百nmの粒子径の微粒子として遷移金属を担持した担持金属触媒が得られる。

20

【 0 0 3 0 】

遷移金属の量は担体粉末に対して0.01~30wt%、好ましくは0.02~20wt%、より好ましくは0.05~10wt%である。遷移金属が担持された担体粉末は、担持工程後も当初と同程度の電子を包接しており、担体として仕事関数が小さいので遷移金属への電子供与能力が大きく、遷移金属上での窒素及び水素の活性化を著しく促進する結果、高性能なアンモニア合成触媒として機能する。

本発明の触媒は、アルカリ金属やアルカリ土類金属及びそれらの化合物を促進剤化合物に用いないでも高性能なアンモニア合成触媒となるが、必要に応じてこれらの促進剤化合物を用いてもかまわない。

30

【 0 0 3 1 】

また、担持金属触媒は通常の成型技術を用い成型体として使用することができる。具体的には、粒状、球状、タブレット、リング、マカロニ、四葉、サイコロ、ハニカム状などの形状が挙げられる。また、適当な支持体にコーティングしてから使用することもできる。

【 0 0 3 2 】

また、本発明は、上記の方法で製造した担持金属触媒を窒素ガス(N_2)と水素ガス(H_2)を反応させてアンモニアガス(NH_3)を生成する合成反応に用いるアンモニア合成法、である。

40

【 発明の効果 】

【 0 0 3 3 】

本発明の方法により、PDP保護膜材料や高温加熱処理が必要とされる電極材料などの電子材料部品や、あるいは触媒素材として有用な、比表面積の大きい、導電性マイエナイト型化合物粉末を従来の還元剤を用いる電子注入法により提供することができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 4 】

以下、本発明の製造法について詳細に説明する。

マイエナイト型化合物の結晶は、内径0.4nm程度の籠状の構造(ケージ)がその壁面を共有し、三次元的に繋がることで構成される。通常、マイエナイト型化合物のケージ

50

の内部には O^{2-} などのアニオンが含まれているが、化学処理によってそれらを伝導電子に置換できる。アニール時間を長くすることで、マイエナイト型化合物中の伝導電子濃度は高くなる。

【0035】

マイエナイト型化合物は、構造中に内包する酸化物イオン(O^{2-})を置換した電子が伝導電子となり、C12A7の場合、組成式($[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(O^{2-})_{2-x}(e^-)_{2x}$) ($0 < x < 2$)で示される。更に、酸化物イオンを電子で置換することにより、伝導電子濃度は $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上になる。したがって、伝導電子を含むマイエナイト型化合物は、「導電性マイエナイト型化合物」と称することができる。伝導電子の理論的最大濃度はC12A7: e^- の場合、 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であり、前記の方法により、理論値に等しい量の伝導電子濃度を持つマイエナイト型化合物を得ることができる。

10

【0036】

導電性マイエナイト型化合物は、 2.8 eV 及び 0.4 eV に光吸収を生じる。この光吸収係数を測定することにより電子密度が得られる。試料が粉末体であるとき、拡散反射法を用いると簡便に電子密度が得られる。また、ケージ中の電子はスピン活性があるので、電子スピン共鳴(ESR)を用いてケージ中の電子密度を測定することも可能である。さらに、伝導電子を含むマイエナイト型化合物は、ヨウ素を含む溶液中に溶かすことでヨウ素を還元する。この作用を利用し、酸化還元滴定でケージ中の電子密度を測定できる。

【0037】

本発明に関して、比表面積は、液体窒素温度(-196)における窒素分子の吸着等温線により測定した値である。吸着等温線の平衡圧(P/P_0 ; P は -196 で試料表面と平衡状態にある吸着気体の分圧(Pa)、 P_0 は吸着気体の蒸気圧(Pa)) $0.05 \sim 0.3$ の範囲においてBET(Brunauer, Emmett and Teller)式を適用し、合成した導電性マイエナイト型化合物の比表面積を見積もった。

20

【0038】

<マイエナイト型化合物の合成>

本発明の方法において、目的化合物の出発原料に用いるマイエナイト型化合物は、微粉末(一次粒子サイズ 100 nm 以下)又は細孔構造を持ったバルクの多孔体であればより好ましい。マイエナイト型化合物を微粒子にすることにより、グラム当たりの表面積が増加し、粒子の間隙もメソ孔領域(2 nm から 100 nm 以下)になる。マイエナイト型化合物の前駆体となる水酸化物は、水熱処理法により得ることができる。

30

【0039】

<水熱処理によるマイエナイト型化合物の合成方法>

水熱合成法は結晶性の良い微粒子の無機酸化物を合成する方法として古くから検討されている。水やアルコール等の溶媒と原料を耐圧容器に入れて溶媒の沸点以上の温度で数時間~数日加熱することで前駆体化合物を得ることができる。

【0040】

マイエナイト型化合物C12A7の前駆体となる水酸化物である $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ は水と水酸化カルシウム、水酸化アルミニウムを化学量論組成で混合し、例えば、 $150 \sim 6$ 時間程度加熱することで得ることができる。得られた前駆体を大気中で、 $400 \sim 1000$ 程度で加熱して脱水することにより、比表面積の大きな($20 \sim 60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度)マイエナイト型化合物粉末C12A7が得られる。

40

【0041】

<マイエナイト型化合物の前処理>

水熱処理を経由して合成した高比表面積のマイエナイト型化合物粉末は表面やケージ骨格内に強固に結合した水酸基を保有しており、伝導電子を含ませる工程で還元剤が水酸基と反応($2CaH_2 + 2OH \rightarrow 2CaO + 3H_2$)して消費されるため、電子を注入する工程の前処理工程により水酸基を極力なくして粉末の表面又はケージ骨格内を活性化しておく必要がある。前処理後の比表面積は前処理温度の上昇に伴い減少し、 $400 \sim 1000$ の温度範囲では比表面積は、例えば、 $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ から $6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ に変化する。

50

【0042】

前処理法としては、400～1100 の温度で、不活性ガス雰囲気又は真空下で加熱する方がよい。加熱温度は、好ましくは700～1000、より好ましくは、800～900 の範囲が良い。400 未満の温度では、高い比表面積を有する粉末が得られるが、還元処理工程において還元剤が粉末に保有されている水酸基により消費されるため高い伝導電子濃度を得ることはできない。一方、1100 を超える温度では、高い伝導電子濃度が得られるが、粉末の焼結が進行するので、高い比表面積のマイエナイト型化合物粉末を得ることはできない。活性化を十分行うために3時間以上加熱することが好ましい。

【0043】

10

<マイエナイト型化合物に還元処理により伝導電子を含ませる工程>

伝導電子を含んだマイエナイト型化合物の粉末を作製する場合、化学当量組成のマイエナイト型化合物の原料の粉末を還元雰囲気下、400～1100 の範囲で加熱すればよい。好ましくは、600～900 の範囲が、より好ましくは700～800 が良い。400 未満では、ケージ内の酸素イオンと還元剤との反応が不十分で、高い伝導電子濃度を得る事が出来ない。一方、1100 超の温度では、高い伝導電子濃度を得ることができるが、シンタリングにより比表面積の低下が生じる。処理時間は十分に酸素イオンを拡散させ、伝導電子と交換させるため3時間以上が好ましい。

【0044】

20

還元剤としては、上記加熱温度範囲でケージ内の酸素イオンと反応するものであればよく、例えば、Na、Liなどのアルカリ金属、Mg、Ca、CaH₂などのアルカリ土類金属及びそれらの水素化物が使用できる。CaH₂は還元後CaOとなって不純物として残留するため導電性マイエナイト型化合物の有効表面積を低下させる要因となる。伝導電子を含ませる処理工程を経たマイエナイト型化合物粉末は工程時の処理温度が高いほど比表面積は小さくなり、例えばマイエナイト型化合物粉末を800 で前処理を行った試料に対して600 から800 の温度領域で還元処理を行うと、例えば30 m² g⁻¹から20 m² g⁻¹程度へと変化する。

【0045】

30

<RTA処理法>

還元剤と反応したマイエナイト型化合物粉末の表面の一部は、例えば酸化カルシウムに覆われて絶縁的になっていることがある。この絶縁的になった粉末表面を還元する方法として、RTA法を使用できる。RTA法は迅速昇温加熱法の略であり、半導体の結晶性を向上させる方法として知られている。粉末の表面を加熱するための従来の方法では、昇温速度が5～10 min⁻¹程度と遅く、粒子のシンタリングによる表面積の低下を防ぐことはできなかった。一方、RTA法を用いると表面積を低下させることなく、エレクトライド表面の結晶性を上げることができ、かつマイエナイト型化合物粉末の表面を含めた伝導化が可能である。RTA法で結晶化する場合、不活性雰囲気、還元性雰囲気、又は真空中で30～60 min⁻¹の昇温速度で昇温し、加熱温度として900～1100 で5～15秒間保持して、昇温と加熱保持工程を2～5回繰り返し加熱する。好ましくは、保持温度は950～1100 の範囲が良い。

40

【0046】

<導電性マイエナイト型化合物を担体とする触媒の製造工程>

上記の方法で製造した導電性マイエナイト型化合物粉末にRu等の遷移金属触媒を含浸法、物理的混合法、熱分解法、液相法、スパッタリング法、又は蒸着法により担持させることにより触媒を製造することができる。物理的混合法は、導電性マイエナイト型化合物粉末と遷移金属化合物粉末とを物理的混合法により固相混合した後に水素雰囲気等の還元雰囲気で50～600 の温度範囲で遷移金属化合物を加熱還元することによって担持金属触媒を得る。加熱還元の前に、真空中で昇温、維持を数回繰り返すことが担持金属粒子のシンタリングを抑制させる点で望ましい。

【0047】

50

含浸法は、導電性マイエナイト型化合物粉末を遷移金属化合物の溶媒溶液に分散させる工程、該溶媒溶液の溶媒を蒸発させて乾固した該遷移金属化合物からなる触媒前駆体を形成する工程、還元雰囲気中で加熱して該遷移金属化合物を還元して前記金属触媒を形成する工程からなる。

【0048】

遷移金属が担持された担体粉末は、担持工程後も当初と同程度の電子を包接しており、担体として仕事関数が小さいので遷移金属への電子供与能力が大きく、かつ担体の比表面積が大きいので遷移金属上での窒素及び水素の活性化を著しく促進する結果、比表面積の小さい導電性マイエナイト粉末を用いた場合よりも高性能なアンモニア合成触媒として機能する。これらの方法で導電性マイエナイト型化合物粉末に担持された遷移金属触媒を用い、反応装置内で、100 から600 以下の反応温度、10 kPa ~ 30 MPaの反応圧力条件で、原料の窒素と水素を前記触媒上で反応させてアンモニアを合成することができる。

10

【実施例1】

【0049】

<マイエナイト型化合物粉末の合成>

Ca(OH)₂とAl(OH)₃をCa : Al = 12 : 14となるように秤量し、混合した。混合粉末の重量が10 wt %となるように蒸留水を測りとり、合計160 gを遊星型ボールミルにて4時間攪拌・混合した。得られた混合溶液を耐圧密閉容器に入れ、攪拌しながら150 、6時間加熱処理(水熱処理)を施した。得られた沈殿物を濾別し、乾燥後粉砕してマイエナイト型化合物の前駆体粉末: Ca₃Al₂(OH)₁₂約20 gを得た。この前駆体粉末を大気中で600 、5時間加熱脱水を施し、原料の比表面積の大きいマイエナイト型化合物粉末を得た。この原料の比表面積は60 m² g⁻¹であった。

20

【0050】

<前処理>

前処理として前記粉末をシリカガラス管内に入れ、1 × 10⁻⁴ Paの真空中で900 、5時間排気しながら加熱して取り出した。この段階で得られた粉末の比表面積は約30 m² g⁻¹であった。

【0051】

<還元処理による電子注入>

前処理後の粉末3 gに対し還元剤であるCaH₂を0.4 g加え十分に混合して混合物とした後、Ta製チューブに前記混合物を詰めた。前記混合物の詰まったTa製チューブをシリカガラス管内に入れて、1 × 10⁻⁴ Paの真空中で700 、15時間加熱した。伝導電子濃度が1.0 × 10²¹ cm⁻³、比表面積が17 m² g⁻¹の導電性マイエナイト型化合物粉末を得た。

30

[比較例1]

【0052】

<マイエナイト型化合物粉末の合成>

CaCO₃及びAl₂O₃の各粉末をCaとAlの割合が11 : 14となるように混合し、合計30 gをアルミナ坩堝中にて1300 で6時間加熱した。得られた粉末をシリカガラス管内に挿入し1 × 10⁻⁴ Paの真空中で1100 、15時間加熱し原料のマイエナイト型化合物粉末を得た。この段階で得られた粉末の比表面積は1 m² g⁻¹以下であった。

40

【0053】

<還元処理による電子注入>

上記の合成法によって得た粉末3 gを、シリカガラス管内に金属Ca粉末0.18 gとともに挿入し、700 で15時間加熱することにより内部を金属Ca蒸気雰囲気として粉末と反応させた。真空に封管された試料を取り出し、乳鉢ですりつぶした後、再びシリカガラス管内に詰めて真空に引きながら封管した。このシリカガラス管を1100 、2時間加熱することで伝導電子濃度が約2 × 10²¹ cm⁻³、比表面積は1 m² g⁻¹の導電性

50

マイエナイト型化合物粉末 C 1 2 A 7 : e⁻ (C 1 2 A 7 e²¹ と表記する) を得た。

【実施例 2】

【0054】

実施例 1 の原料の前処理温度 900 に代えて、800 で前処理した以外は実施例 1 と同じ条件で比表面積の大きいマイエナイト型化合物粉末の合成を実施した。この段階で得られた粉体の比表面積は $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ となっていた。

【0055】

<還元処理による電子注入>

実施例 1 の還元処理温度を 700 に代えて、600 で還元処理した以外は実施例 1 と同じ条件で導電性マイエナイト化合物粉末の合成を実施した。伝導電子濃度が $1.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であり、比表面積は $31 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。

【実施例 3】

【0056】

<還元処理による電子注入>

実施例 1 の還元処理温度を 700 に代えて、600 で還元処理した以外は実施例 1 と同じ条件で導電性マイエナイト化合物粉末の合成を実施した。伝導電子濃度が $0.8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であり、比表面積は $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。

【実施例 4】

【0057】

<前処理>

実施例 1 の原料の前処理温度 900 に代えて、800 で前処理した以外は実施例 1 と同じ条件で比表面積の大きいマイエナイト型化合物粉末の合成を実施した。この段階の比表面積は $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ となっていた。

【0058】

<還元処理による電子注入>

実施例 1 と同様の条件で還元処理して導電性マイエナイト化合物粉末の合成を実施した。伝導電子濃度が $1.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であり、比表面積は $23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。

【実施例 5】

【0059】

<前処理>

実施例 1 の原料前処理温度 900 に代えて、800 で前処理した以外は実施例 1 と同じ条件で比表面積の大きいマイエナイト型化合物粉末の合成を実施した。この段階の比表面積は $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ となっていた。

【0060】

<還元処理による電子注入>

実施例 1 の還元処理温度を 700 に代えて、800 で還元処理した以外は実施例 1 と同じ条件で導電性マイエナイト化合物粉末の合成を実施した。伝導電子濃度が $0.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であり、比表面積は $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。

[比較例 2]

【0061】

実施例 1 と同じ方法でマイエナイト型化合物粉末を合成した。ただし、実施例 1 の前処理を行わず、還元処理による電子注入も実施しなかった。伝導電子濃度はゼロで、比表面積は $60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。

【実施例 6】

【0062】

<前処理>

実施例 1 の原料の前処理温度 900 に代えて、1000 で前処理した以外は実施例 1 と同じ条件でエレクトライドの合成を実施した。伝導電子濃度が $1.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-1}$ 、比表面積が $6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の導電性マイエナイト型化合物粉末が得られた。

【実施例 7】

10

20

30

40

50

【0063】

<マイエナイト型化合物の合成>

実施例1で得た $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ を酸素気流中、800 で2時間加熱脱水し、原料のマイエナイト型化合物粉末を得た。

【0064】

<前処理>

この原料の前処理として粉末をシリカガラス管内に入れ、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の真空中で800、20時間排気しながら加熱した。

【0065】

<還元処理による電子注入>

実施例1の CaH_2 の代わりに、還元剤としてCaメタルを用いた。前処理後の粉末2gに対し還元剤であるCaメタルを0.12g加えて、シリカガラス管内に入れて、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の真空中で700、15時間加熱した。

【0066】

<RTA処理>

さらに粉末の表面活性化のため、タンマン管に詰めて真空封管したのち、 45 min^{-1} の昇温速度で昇温し、950 で5秒間加熱保持する工程を、2回繰り返してRTA処理した。伝導電子濃度は $0.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、比表面積が $19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の導電性マイエナイト型化合物粉末が得られた。

【実施例8】

【0067】

<RTA処理>

実施例7のRTA処理温度950 に代えて、処理温度1000 でRTA処理したこと以外は実施例7と同じ条件で導電性マイエナイト型化合物粉末の合成を実施した。伝導電子濃度が $1.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 、比表面積が $14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の導電性マイエナイト型化合物粉末が得られた。

実施例1～8、比較例1、2の合成及び処理条件を表1にまとめて示す。

【表1】

	原料 合成方法	原料前処理	還元剤	還元条件	RTA処理
実施例1	水熱合成	排気, 900°C	CaH_2	700°C	なし
実施例2	水熱合成	排気, 800°C	CaH_2	600°C	なし
実施例3	水熱合成	排気, 900°C	CaH_2	600°C	なし
実施例4	水熱合成	排気, 800°C	CaH_2	700°C	なし
実施例5	水熱合成	排気, 800°C	CaH_2	800°C	なし
実施例6	水熱合成	排気, 1000°C	CaH_2	700°C	なし
実施例7	水熱合成	排気, 800°C	Ca	700°C	950°C
実施例8	水熱合成	排気, 800°C	Ca	700°C	1000°C
比較例1	固相法	排気, 1100°C	Ca	1100°C	なし
比較例2	水熱合成	なし	なし	なし	なし

【実施例9】

【0068】

<導電性マイエナイト型化合物粉末へのRuの担持>

実施例1で得られた電子注入量が $1.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であり、比表面積が $17 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の $\text{Cl}_2\text{A}_7\text{e}^-$ 粉末1gと $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 0.042gをパイレックス(登録商標)ガラス管に入れ、真空封管した。真空封管したものを電気炉内で回転させながら以下のプログラムで加熱処理をした。

【0069】

[40、20min昇温 40、60min維持 70、120min昇温 70、60min維持 120、120min昇温 120、60min維持 250、150min昇温 250、120min維持]

その後、真空封管を破り、水素ガス(26.7kPa)雰囲気下、300で5時間昇温、2時間加熱処理をすることで、2wt%のRuを担持した導電性マイエナイト型化合物粉末を得た。

【0070】

<アンモニア合成反応>

窒素ガス(N_2)と水素ガス(H_2)を反応させてアンモニアガス(NH_3)を生成する反応を行った。得られた触媒0.2gを石英ガラス管に詰め、固定床流通系反応装置に取り付けて反応を行った。ガスの流量は、 N_2 :15mLmin⁻¹, H_2 :45mLmin⁻¹, 計60mLmin⁻¹に設定し、圧力:大気圧、反応温度:320~400で反応を行った。流通系の反応器から出てきたガスを0.005M硫酸水溶液中にバブリングさせ、生成したアンモニアを溶液中に溶解させ、生じたアンモニウムイオンをイオンクロマトグラフにより定量した。340におけるアンモニアの生成速度は、2388マイクロmolg⁻¹h⁻¹であった。

10

【0071】

[比較例3]

比較例1で得られた電子注入量が $2.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であり、比表面積が1m²g⁻¹のC12A7e²¹粉末を使う以外は実施例9と同様な方法で2wt%Ru担持触媒を調製し、アンモニア合成反応を実施した。340におけるアンモニア生成速度は、1229マイクロmolg⁻¹h⁻¹であった。

20

【実施例10】

【0072】

実施例2で得られた比表面積が31m²g⁻¹の導電性マイエナイト型化合物粉末を使う以外は実施例9と同様な方法で2wt%Ru担持触媒を調製し、アンモニア合成反応を実施した。340におけるアンモニア生成速度は、1575マイクロmolg⁻¹h⁻¹であった。

【実施例11】

30

【0073】

実施例3で得られた比表面積が20m²g⁻¹の導電性マイエナイト型化合物粉末を使う以外は実施例9と同様な方法で2wt%Ru担持触媒を調製し、アンモニア合成反応を実施した。340におけるアンモニア生成速度は、1831マイクロmolg⁻¹h⁻¹であった。

【実施例12】

【0074】

実施例4で得られた比表面積が23m²g⁻¹の導電性マイエナイト型化合物粉末を使う以外は実施例9と同様な方法で2wt%Ru担持触媒を調製し、アンモニア合成反応を実施した。340におけるアンモニア生成速度は、1696マイクロmolg⁻¹h⁻¹であった。

40

【実施例13】

【0075】

実施例5で得られた比表面積が10m²g⁻¹の導電性マイエナイト型化合物粉末を使う以外は実施例9と同様な方法で2wt%Ru担持触媒を調製し、アンモニア合成反応を実施した。340におけるアンモニア生成速度は、1793マイクロmolg⁻¹h⁻¹であった。

[比較例4]

【0076】

比較例2で得られた比表面積が60m²g⁻¹のマイエナイト型化合物粉末を使う以外は

50

実施例 9 と同様な方法で 2 w t % R u 担持触媒を調製し、アンモニア合成実験を実施した。340 におけるアンモニア生成速度は 895 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ であった。

実施例 9 ~ 13、比較例 3、4 の結果を表 2 にまとめて示す。

【0077】

【表 2】

	使用した担体	NH ₃ 生成速度 ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)
実施例 9	実施例 1	2388
実施例 10	実施例 2	1575
実施例 11	実施例 3	1831
実施例 12	実施例 4	1696
実施例 13	実施例 5	1793
比較例 3	比較例 1	1229
比較例 4	比較例 2	895

10

20

【産業上の利用可能性】

【0078】

本発明の製造方法で得られる比表面積の大きい導電性マイエナイト型化合物は、電子的特性の優れた透明電極やコールドエミッターなどの電子材料として利用することができる。さらに、高性能な還元剤や触媒材料などとしても利用可能である。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2013/072163
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01F7/16(2006.01)i, B01J23/58(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, C01C1/04(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i 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) C01F7/16, B01J23/58, B01J37/02, C01C1/04, H01B13/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A X	WO 2012/077658 A1 (Tokyo Institute of Technology), 14 June 2012 (14.06.2012), claims 1, 2, 5, 7; paragraphs [0019], [0028], [0041] & US 2013/0183224 A1 & CA 2812521 A & CN 103237599 A	1-4 5-9
A	JP 2012-82081 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 26 April 2012 (26.04.2012), entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2007-83126 A (Hirosaki University), 05 April 2007 (05.04.2007), entire text & US 2009/0148369 A1 & WO 2007/034839 A1	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 "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 25 September, 2013 (25.09.13)		Date of mailing of the international search report 08 October, 2013 (08.10.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072163

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-83009 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 30 March 2006 (30.03.2006), entire text (Family: none)	1-9

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 7 2 1 6 3	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01F7/16(2006.01)i, B01J23/58(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, C01C1/04(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01F7/16, B01J23/58, B01J37/02, C01C1/04, H01B13/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A X	WO 2012/077658 A1 (国立大学法人東京工業大学) 2012.06.14, 請求 項 1, 2, 5, 7, 【0019】、【0028】、【0041】 & US 2013/0183224 A1 & CA 2812521 A & CN 103237599 A	1-4 5-9	
A	JP 2012-82081 A (住友化学株式会社) 2012.04.26, 全文 (ファミリ ーなし)	1-9	
A	JP 2007-83126 A (国立大学法人弘前大学) 2007.04.05, 全文 & US 2009/0148369 A1 & WO 2007/034839 A1	1-9	
C欄の続きにも文献が列挙されている。		パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 25.09.2013		国際調査報告の発送日 08.10.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 森坂 英昭	4G 4760
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 7 2 1 6 3
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-83009 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2006.03.30, 全文 (ファミリーなし)	1-9

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 37/08 (2006.01)	B 0 1 J 37/08	
B 0 1 J 37/10 (2006.01)	B 0 1 J 37/10	
B 0 1 J 35/10 (2006.01)	B 0 1 J 35/10	3 0 1 G
B 0 1 J 37/02 (2006.01)	B 0 1 J 35/10	3 0 1 J
B 0 1 J 23/58 (2006.01)	B 0 1 J 37/02	3 0 1 P
C 0 1 C 1/04 (2006.01)	B 0 1 J 23/58	M
	C 0 1 C 1/04	D
	C 0 1 C 1/04	E

(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, T M), 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, 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, UZ

(72) 発明者 井上 泰徳

東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 - 1 国立大学法人東京工業大学内

(72) 発明者 北野 政明

東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 - 1 国立大学法人東京工業大学内

(72) 発明者 林 文隆

東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 - 1 国立大学法人東京工業大学内

(72) 発明者 横山 壽治

東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 - 1 国立大学法人東京工業大学内

(72) 発明者 松石 聡

東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 - 1 国立大学法人東京工業大学内

(72) 発明者 戸田 喜丈

東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 2 - 1 国立大学法人東京工業大学内

F ターム(参考) 4G076 AA02 AA18 BA12 BA42 BA50 BC02 BD02 BF10 CA28 CA40
DA01 FA10

4G169 AA01 AA03 AA08 AA09 BB02C BB06A BB06B BB19C BC09A BC09B
BC09C BC16A BC16B BC29A BC70B BD01C CB82 DA06 EC01X EC01Y
EC02X EC02Y EC03X EC03Y EC04X EC04Y EC05X EC05Y EC22X EC22Y
EC27 FA01 FA02 FA08 FB02 FB04 FB06 FB10 FB14 FB29
FB34 FB43 FC04 FC06 FC07

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。