

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2011年3月10日(10.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2011/027864 A1

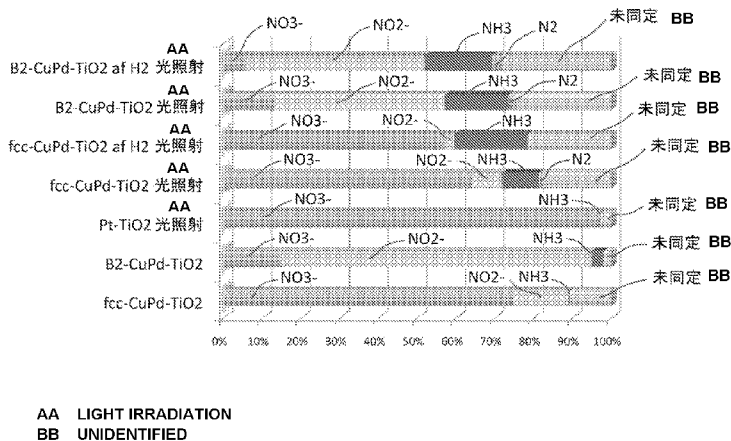
- (51) 国際特許分類:  
B01J 23/89 (2006.01) C01C 1/04 (2006.01)  
B01J 35/02 (2006.01) C02F 1/70 (2006.01)  
C01C 1/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/065157
- (22) 国際出願日: 2010年9月3日(03.09.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2009-204556 2009年9月4日(04.09.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人北海道大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 Hokkaido (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山内 美穂 (YAMAUCHI, Miho). 阿部 竜(ABE, Ryu).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & Co.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

[続葉有]

(54) Title: PHOTOREDUCTION CATALYST, METHOD FOR SYNTHESIZING AMMONIA USING SAME, AND METHOD FOR DECREASING NITROGEN OXIDE IN WATER USING SAME

(54) 発明の名称: 光還元触媒並びにそれを用いたアンモニアの合成方法および水中の窒素酸化物低減方法

[図2]



(57) Abstract: Disclosed are: a catalyst which is capable of reducing and converting nitrate ions into ammonia without adding a hydrogen gas thereto; a method for synthesizing ammonia using the catalyst, wherein nitrate ions are reduced without adding a hydrogen gas thereto; and a method for decreasing nitrogen oxide in water by reducing nitrate ions contained in the water. Specifically disclosed is a photocatalyst composition that is obtained by loading a photocatalyst, which is capable of photoreducing protons into a hydrogen gas, with CuPd alloy nanoparticles. The photocatalyst composition is used for the purpose of producing ammonia by photoreducing nitrogen that is coexistent with water and nitrogen oxide. The CuPd alloy nanoparticles are (1) CuPd alloy nanoparticles having a B2 type crystal structure and represented by  $Cu_xPd_{(1-x)}$  (wherein  $0.3 < x < 0.7$ ), (2) CuPd alloy nanoparticles having a bcc type crystal structure and represented by  $Cu_xPd_{(1-x)}$  (wherein  $0.3 < x < 0.7$ ), (3) CuPd alloy nanoparticles having an fcc type crystal structure and represented by  $Cu_xPd_{(1-x)}$  (wherein  $0.01 \leq x \leq 0.99$ ), (4) CuPd alloy nanoparticles having an  $L1_2$  type crystal structure and represented by  $Cu_xPd_{(1-x)}$  (wherein  $0.7 \leq x \leq 0.98$ ), or (5) CuPd alloy nanoparticles having a crystal structure wherein at least two of a B2 type portion, a bcc type portion, an fcc type portion, an  $L1_2$  type portion and a phase separation type portion are mixed. Also specifically disclosed are a method for synthesizing ammonia using the photocatalyst composition, and a method for decreasing nitrogen oxide in water using the photocatalyst composition.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/027864 A1

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, 添付公開書類:  
SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

水素ガスを加えることなしに硝酸イオンを還元してアンモニアに変換できる触媒、この触媒を用いて、水素ガスを加えることなしに硝酸イオンを還元してアンモニアを合成する方法、水に含まれる硝酸イオンを還元して水中の窒素酸化物の低減方法を提供する。CuPd合金ナノ粒子を、プロトン在水素ガスに光還元できる光触媒に担持した、水と共存する窒素および窒素酸化物を光還元してアンモニアを生成するために用いる光触媒組成物。CuPd合金ナノ粒子は、(1)結晶構造がB2型であり、 $Cu_xPd_{(1-x)}$ で示される(但し、 $0.3 < x < 0.7$ )、(2)結晶構造がbcc型であり、かつ $Cu_xPd_{(1-x)}$ で示される(但し、 $0.3 < x < 0.7$ )CuPd合金ナノ粒子、(3)結晶構造がfcc型であり、 $Cu_xPd_{(1-x)}$ で示される(但し、 $0.01 \leq x \leq 0.99$ )、(4)結晶構造がL1<sub>2</sub>型であり、 $Cu_xPd_{(1-x)}$ で示される(但し、 $0.7 \leq x \leq 0.98$ )、または(5)結晶構造にB2型である部分、bcc型である部分、fcc型である部分、L1<sub>2</sub>型である部分及び相分離型である部分の少なくとも2種が混在するCuPd合金ナノ粒子である。光触媒組成物を用いるアンモニア合成方法および水中の窒素酸化物の低減方法。

## 明 細 書

発明の名称：

光還元触媒並びにそれを用いたアンモニアの合成方法および水中の窒素酸化物低減方法

### 関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2009年9月4日出願の日本特願2009-204556号の優先権を主張し、それらの全記載は、ここに特に開示として援用される。

### 技術分野

[0002] 本発明は、CuPd合金ナノ粒子を用いた光還元触媒、並びにそれを用いたアンモニアの合成方法および水中の窒素酸化物低減方法に関する。

### 背景技術

[0003] [アンモニアの生産]

アンモニアの生産量は全世界で現在、約1億5,000万トンである。その8割近くが肥料の原料に、残りの2割は合成樹脂や繊維の製造に利用されている。特に、農作物（人体のタンパク質）の窒素成分はアンモニアでしか供給できず、アンモニアは化学肥料の原料として欠くことができない物質である。世界的な人口増や耕地面積の不足、新興国の食生活の高度化による食糧不足に対応するには、アンモニアの需要は今後、年率3~4%以上の増加が見込まれている。特に、食糧危機が危惧されるアジア、中南米、アフリカでの需要の伸びは確実であり、このため、アンモニアが食糧需給の戦略物資と位置づけられている。

[0004] また、アンモニアは貴金属フリー（非白金）の燃料電池であるアニオン型燃料電池の燃料として、炭素フリーの燃料としての期待も高い。

[0005] 一見、アンモニアは炭素を含まないクリーンな燃料であるように考えられる。しかし、現在工業的に唯一の方法は、100年近く前に発明されたハーバーボッシュ法（窒素を水素と結合させてアンモニアとする方法）であり、その水素は天然ガス由来のものである。アンモニア合成の経済性は水素をいかに

安価に得るかによっている。つまり、現在、生産されているアンモニアは、膨大なエネルギーを投入して化石燃料の炭素と窒素を置き換えた化石代替化合物に過ぎない。また、その製造には膨大な天然ガスの消費と二酸化炭素の放出を伴うため、望ましくない。

[0006] 従って、石油が枯渇する将来において前記生物体内で必要とされる窒素を供給するためには、ハーバーボッシュ法の代替プロセスの開発が急務であり、国際的な問題となっている。

[0007] それに対して、特許文献1には、窒素固定効率を顕著に向上させた光触媒活性無機酸化物半導体と導電性ポリマー接触複合体材料を提供することが開示されている。光触媒機能を持つ無機酸化物半導体と、溶媒可溶なあるいは溶媒に分散可能な導電性ポリマーを接触複合化した複合化光触媒材料に光照射を講じ、空気中の窒素ガスをアンモニウム塩及びアンモニアとして固定化することを開示している。

[0008] [水中の硝酸イオン除去]

硝酸イオンは、体内で発ガン性物質である亜硝酸やニトロソアミンの生成に関与することが危惧されている成分であり、硝酸イオンの摂取は健康上好ましくない。このため、飲料水ではその含有濃度に制限値が設けられている。

[0009] 従来より、水中の硝酸イオンを除去する方法としては、吸着剤を用いて硝酸イオンを水中から取り除く方法や、微生物を用いて硝酸イオンを分解除去する方法が考えられてきた。しかしながら、これら従来の方法のうち前者の場合、吸着により濃縮された硝酸イオンの処理技術が確立されておらず、また後者の場合には、微生物を扱うという技術的制約から、その処理費用や処理技術の難しさから未だ実用に至っていない。

[0010] そこで、最近では、こうした問題点を克服するべく、光触媒を用いて、還元剤の共存下で硝酸イオンを還元的に分解しようとする試みがなされている(特許文献2、3)。

[0011] 水から硝酸イオンを除くための手法として、さまざまな還元剤を使って、

硝酸イオンを還元して除去し、飲用に適した水にする努力もなされており、種々の還元剤について検討されている（非特許文献1）。また、硝酸の還元触媒としては、CuPdが水素雰囲気下で硝酸を還元できるもっとも有用な合金として知られている（非特許文献2）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0012] 特許文献1：特開2008-221037号公報

特許文献2：特開平8-192149号公報

特許文献3：特開平11-151445号公報

#### 非特許文献

[0013] 非特許文献1：Coordination Chemistry Reviews, 199, 159-179 (2000)

非特許文献2：J. Phys. Chem. C, 113, 8177-8185 (2009)

[0014] 特許文献1～3及び非特許文献1～2の全記載は、ここに特に開示として援用される。

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0015] しかしながら、非特許文献2に記載のCuPd合金触媒を用いて硝酸イオンを還元する場合、水素の導入が必須である。また、硝酸イオンからアンモニアへの変換率は低い[非特許文献2および実施例(2)の光照射しない場合(fcc-CuPd-TiO<sub>2</sub>とB2-CuPd-TiO<sub>2</sub>) ]。

[0016] そこで本発明の目的は、水素ガスを加えることなしに硝酸イオンを還元してアンモニアに変換できる触媒を提供することにある。さらに本発明の目的は、この触媒を用いて、水素ガスを加えることなしに硝酸イオンを還元してアンモニアを合成する方法を提供することにある。加えて、本発明の目的は、上記触媒を用いて、上下水道水などの水に含まれる硝酸イオンを還元して水中の硝酸イオン等の窒素酸化物の低減方法を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

[0017] 本発明者らは、所定の結晶構造と粒子径を有するCuPd合金ナノ粒子と光触媒とを組合せた、CuPd合金ナノ粒子担持光触媒が、水素ガスを加えることなしに水中で窒素および窒素酸化物からアンモニアを生成すること、さらには水中の窒素酸化物をアンモニアとして低減できることを見出して本発明を完成させた。

[0018] 本発明は以下のとおりである。

[1]

CuPd合金ナノ粒子を、プロトン在水素に光還元できる光触媒に担持した、水と共存する窒素および窒素酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種を光還元してアンモニアを生成するために用いる光触媒組成物。

[2]

前記CuPd合金ナノ粒子が、規則合金または不規則合金を含む [1] に記載の光触媒組成物。

[3]

前記CuPd合金ナノ粒子が、以下の(1)～(5)の少なくとも1種のCuPd合金ナノ粒子である [1] に記載の光触媒組成物。

(1) 結晶構造がB2型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.3 < x < 0.7$ ）CuPd合金ナノ粒子、

(2) 結晶構造がbcc型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.3 < x < 0.7$ ）CuPd合金ナノ粒子、

(3) 結晶構造がfcc型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.01 \leq x \leq 0.99$ ）CuPd合金ナノ粒子、

(4) 結晶構造が $L_{12}$ 型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.7 \leq x \leq 0.98$ ）CuPd合金ナノ粒子

(5) 結晶構造にB2型である部分、bcc型である部分、fcc型である部分、 $L_{12}$ 型である部分及び相分離型である部分の少なくとも2種が混在するCuPd合金ナノ粒子

[4]

前記プロトン水を水素に光還元できる光触媒が、1.23V以上のバンドギャップを有する半導体からなる [1] ~ [3] のいずれかに記載の光触媒組成物。

[5]

前記半導体が、金属酸化物 ( $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{TaON}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ )、金属硫化物 ( $\text{ZnS}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{HgS}$ )、金属セレン化物 ( $\text{CdSe}$ ) または、それらの誘導体である [4] に記載の光触媒組成物。

[6]

前記窒素および窒素酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種を光還元してアンモニアを生成する反応が、反応系に反応系の外部から水素ガスを添加することなく実施される [1] ~ [5] のいずれかに記載の光触媒組成物。

[7]

前記CuPd合金ナノ粒子の粒子径が1~200nmの範囲である [1] ~ [6] のいずれかに記載の光触媒組成物。

[8]

CuPd合金ナノ粒子を、プロトン水を水素に光還元できる光触媒に担持した光触媒組成物の存在下、かつ前記光触媒組成物に含まれる光触媒を活性化できる光の前記光触媒組成物への照射下で、窒素および窒素酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種を水中で還元してアンモニアを生成することを含む、アンモニアの製造方法。

[9]

前記CuPd合金ナノ粒子が、規則合金または不規則合金を含む [8] に記載の製造方法。

[10]

前記CuPd合金ナノ粒子が、以下の(1)~(5)の少なくとも1種のCuPd合金ナノ粒子である [8] または [9] に記載の製造方法。

(1) 結晶構造がB2型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される (但し、 $0.3 < x < 0.7$ ) CuPd合金ナノ粒子、

(2) 結晶構造がbcc型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.3 < x < 0.7$ ）CuPd合金ナノ粒子、

(3) 結晶構造がfcc型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.01 \leq x \leq 0.99$ ）CuPd合金ナノ粒子、

(4) 結晶構造が $L1_2$ 型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.7 \leq x \leq 0.98$ ）CuPd合金ナノ粒子

(5) 結晶構造にB2型である部分、bcc型である部分、fcc型である部分、 $L1_2$ 型である部分及び相分離型である部分の少なくとも2種類が混在するCuPd合金ナノ粒子

[ 1 1 ]

CuPd合金ナノ粒子を、プロトン在水素に光還元できる光触媒に担持した光触媒組成物の存在下、かつ前記光触媒組成物に含まれる光触媒を活性化できる光の前記光触媒組成物への照射下で、少なくとも1種の窒素酸化物を含有する水中の前記窒素酸化物を還元してアンモニアとすることを含む、水中の窒素酸化物低減方法。

[ 1 2 ]

前記CuPd合金ナノ粒子が、規則固溶体型構造または不規則固溶体型構造を有する [ 1 1 ] に記載の方法。

[ 1 3 ]

前記CuPd合金ナノ粒子が、以下の(1)～(5)の少なくとも1種のCuPd合金ナノ粒子である [ 1 1 ] または [ 1 2 ] に記載の方法。

(1) 結晶構造がB2型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.3 < x < 0.7$ ）CuPd合金ナノ粒子、

(2) 結晶構造がbcc型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.3 < x < 0.7$ ）CuPd合金ナノ粒子、

(3) 結晶構造がfcc型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.01 \leq x \leq 0.99$ ）CuPd合金ナノ粒子、

(4) 結晶構造が $L1_2$ 型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.7 \leq x \leq 0.98$ ）CuPd合金ナノ粒子



98) CuPd合金ナノ粒子

(5)結晶構造にB2型である部分、bcc型である部分、fcc型である部分、L<sub>12</sub>型である部分及び相分離型である部分の少なくとも2種が混在するCuPd合金ナノ粒子

[14]

前記CuPd合金ナノ粒子の粒子径が1~200nmの範囲である[7]~[13]のいずれかに記載の方法。

[15]

前記還元反応は、反応系に反応系の外部から水素ガスを添加することなく実施される[7]~[14]のいずれかに記載の方法。

### 発明の効果

[0019] 本発明によれば、CuPd合金ナノ粒子担持光触媒を用いることで、水素ガスを加えることなしに窒素または窒素酸化物からアンモニアを生成することができ、その際に必要なCuPd合金量は、従来法と比較して少なく、かつ効率よくアンモニアを生成し得る。

[0020] 本発明では、水素源として水を利用し、光エネルギーを用いて発生させた水素と硝酸イオンからアンモニアを合成する、低炭素・省エネルギー社会に適合したクリーンなアンモニア合成法を提供する。

[0021] さらに本発明のCuPd合金ナノ粒子担持光触媒を用いることで、硝酸イオンを含有する水から硝酸イオンを除去する新たな方法も提供できる。

### 図面の簡単な説明

[0022] [図1]図1は、実施例1における各担持触媒の光水分解反応における水素発生量を示す。

[図2]図2は、実施例1における各担持TiO<sub>2</sub>によるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の還元反応における生成物とその変換率を示す。

[図3]図3は、実施例1におけるB2-CuPd担持触媒によるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の還元反応における生成物とその変換率を示す。

[図4]図4は、実施例2の(1)で作製したCuPdナノ粒子(Cu<sub>x</sub>Pd(1-x)、x=0.

10) のTEM像及び粒度分布を示す。

[図5] 図5は、実施例2の(1)で作製したCuPdナノ粒子(Cu<sub>x</sub>Pd(1-x)、x=0.20)のTEM像及び粒度分布を示す。

[図6] 図6は、実施例2の(1)で作製したCuPdナノ粒子(Cu<sub>x</sub>Pd(1-x)、x=0.51)のTEM像及び粒度分布を示す。

[図7] 図7は、実施例2の(1)で作製したCuPdナノ粒子(Cu<sub>x</sub>Pd(1-x)、x=0.59)のTEM像及び粒度分布を示す。

[図8] 図8は、実施例2の(1)で作製したCuPdナノ粒子の粉末XRDパターンを示す。

[図9] 図9は、実施例2の(2)で作製した合金ナノ粒子0.12mmol(Cu0.5Pd0.5、1wt%)をTiO<sub>2</sub>に担持した触媒のTEM像を示す。

[図10] 図9は、実施例2における各担持触媒によるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の還元反応における生成物とその変換率を示す。

### 発明を実施するための形態

#### [0023] [光触媒組成物]

本発明の光触媒組成物は、以下の(1)~(5)の少なくとも1種のCuPd合金ナノ粒子を、プロトン水を水素に光還元できる光触媒に担持したものである。

#### [0024] <CuPd合金ナノ粒子>

本発明の光触媒組成物で用いられるCuPd合金ナノ粒子は、規則合金または不規則合金を含む合金ナノ粒子であることができる。一般に合金は、構造の面から、(1)相分離型、(2)不規則合金(固溶体型とも呼ばれる)及び(3)規則合金(金属間化合物とも呼ばれる)に分類される。本発明のCuPd合金ナノ粒子は、相分離型であることもできるが、高い触媒活性が得られるという観点からは、不規則合金または規則合金であることが好ましく、さらには不規則合金または規則合金を含み、残部は相分離型合金であることもできる。本発明のCuPd合金ナノ粒子は、例えば、不規則合金と相分離型合金が混在した合金、規則合金と相分離型合金が混在した合金、または不規則合金と規則合金と相分離型合金が混在した合金であることもできる。より具体的に

は、本発明のCuPd合金ナノ粒子は、以下の(1)～(5)の少なくとも1種のCuPd合金ナノ粒子であることができる。

(1)結晶構造がB2型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.3 < x < 0.7$ ）CuPd合金ナノ粒子、

(2)結晶構造がbcc型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.3 < x < 0.7$ ）CuPd合金ナノ粒子、

(3)結晶構造がfcc型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.01 \leq x \leq 0.99$ ）CuPd合金ナノ粒子、

(4)結晶構造が $L1_2$ 型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.7 \leq x \leq 0.98$ ）CuPd合金ナノ粒子

(5)結晶構造がB2型である部分、bcc型である部分、fcc型である部分、 $L1_2$ 型である部分及び相分離型である部分の少なくとも2種が混在するCuPd合金ナノ粒子

[0025] (1)のCuPd合金ナノ粒子

(1)のCuPd合金ナノ粒子は、結晶構造がB2型である。B2型の結晶構造は、体心立方構造を基本にしており、立方体の八つの頂点をCu、体心の位置にPdが配置した構造である。但し、結晶構造中でCuとPdが入れ替わってもかまわない。また、組成によっては一方の金属の位置が他方の金属に置換されてもよい。(1)のCuPd合金ナノ粒子は、規則合金に分類される。(1)のCuPd合金ナノ粒子は、 $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示され、かつ $0.3 < x < 0.7$ である。xが0.3以下では、不規則fcc型となり、0.7以上では $L1_2$ あるいは不規則fcc型となる。xは、結晶構造がB2型になり易いという観点からは、 $0.4 < x < 0.6$ である。(1)のCuPd合金ナノ粒子は、硝酸イオンからのアンモニア合成においては $\text{NO}_3^-$ から $\text{NO}_2^-$ への還元の仕事が強く、利用価値が高い。

[0026] (2)のCuPd合金ナノ粒子

(2)のCuPd合金ナノ粒子は、結晶構造がbcc型である。bcc型の結晶構造は、体心立方構造を基本にしており、立方体の八つの頂点に構成元素であるCu及びPdが無秩序に配列した構造である。(2)のCuPd合金ナノ粒子は、不規則合金

に分類される。(2)のCuPd合金ナノ粒子は、 $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示され、かつ $0.3 < x < 0.7$ である。 $x$ が $0.3$ 以下では、不規則fcc型となり、 $0.7$ 以上では $L1_2$ あるいは不規則fcc型となる。 $x$ は、結晶構造がbcc型になり易いという観点からは、 $0.4 < x < 0.6$ である。(2)のCuPd合金ナノ粒子は、硝酸イオンからのアンモニア合成においては $\text{NO}_3^-$ から $\text{NO}_2^-$ への還元の仕事が強く、利用価値が高い。

[0027] (3)のCuPd合金ナノ粒子

(2)のCuPd合金ナノ粒子は、結晶構造が不規則fcc型である。不規則fcc型の結晶構造は、面心立方の格子点に構成元素が無秩序に配列した構造である。(3)のCuPd合金ナノ粒子は、不規則合金に分類される。(3)のCuPd合金ナノ粒子は、 $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示され、かつ $0.01 \leq x \leq 0.99$ である。(3)のCuPd合金ナノ粒子 $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ の $x$ は、 $B2$ 型および $L1_2$ 型と重複するが、製造条件により、結晶構造を適宜選択することができる。製造条件については後述する。尚、不規則fcc型のCuPd合金ナノ粒子は一酸化炭素への耐被毒性が、 $B2$ 型および $L1_2$ 型のCuPd合金ナノ粒子より弱い、 $B2$ 型および $L1_2$ 型のCuPd合金ナノ粒子にない、特異な窒素酸化物への吸着特性を有しており、利用価値は高い。(3)のCuPd合金ナノ粒子は、硝酸イオンからのアンモニア合成においては $\text{NO}_2^-$ からアンモニア生成の仕事が強く、利用価値が高い。

[0028] (4)のCuPd合金ナノ粒子

(3)のCuPd合金ナノ粒子は、結晶構造が $L1_2$ 型である。 $L1_2$ 型の結晶構造は、面心立方構造を基本にしており、立方体の八つの頂点をPd、面心にCuが配置した構造である。但し、組成によっては一方の金属の位置が他方の金属に置換されてもよい。(4)のCuPd合金ナノ粒子は、規則合金に分類される。(4)のCuPd合金ナノ粒子は、 $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示され、かつ $0.7 \leq x \leq 0.98$ である。 $x$ が $0.98$ を超えると、不規則fcc構造となり、 $x$ が $0.7$ 未満では、上述のように、 $B2$ 型の結晶構造となる。(4)のCuPd合金ナノ粒子は、硝酸イオンからのアンモニア合成においては $\text{NO}_3^-$ から $\text{NO}_2^-$ への還元の仕事が強く、利用価値が高い。

## [0029] (5)のCuPd合金ナノ粒子

(5)のCuPd合金ナノ粒子は、結晶構造にB2型またはL1<sub>2</sub>型である部分とfcc型またはbcc型である部分が混在するCuPd合金ナノ粒子であるか、そこにさらに相分離型合金が混在した合金である。従って、(5)のCuPd合金ナノ粒子は、規則合金と不規則合金の混合物であるか、規則合金と相分離型合金の混合物であるか、不規則合金と相分離型合金の混合物であるか、または規則合金と不規則合金と相分離型合金の混合物である。これらの粒子の内、例えば、結晶構造にB2型である部分とfcc型またはbcc型である部分が混在するCuPd合金ナノ粒子は、Cu<sub>x</sub>Pd<sub>(1-x)</sub>で示され、かつ0.3 < x < 0.7であるが、粒子の一部はB2型であり、一部は不規則fcc型またはbcc型である。また、結晶構造にL1<sub>2</sub>型である部分とfcc型である部分が混在するCuPd合金ナノ粒子は、Cu<sub>x</sub>Pd<sub>(1-x)</sub>で示され、かつ0.7 ≤ x ≤ 0.98であるが、粒子の一部はL1<sub>2</sub>型であり、一部は不規則fcc型である。混在型のCuPd合金ナノ粒子の作製方法および条件については後述する。(5)のCuPd合金ナノ粒子における、結晶構造におけるB2型またはL1<sub>2</sub>型である部分とfcc型またはbcc型である部分の混在割合は、使用する反応に応じて適宜決定できるが、例えば、fccまたはbcc型構造を有する部分の体積の全体積に占める割合が、1~99%の範囲であり、好ましくは、10~80%の範囲であることができる。また、相分離型合金を含む場合には、相分離型合金が体積の全体積に占める割合は、50%以下であり、好ましくは30%以下であり、より好ましくは10%の範囲であることができる。(5)のCuPd合金ナノ粒子は、硝酸イオンからのアンモニア合成においてはNO<sub>3</sub><sup>-</sup>からアンモニア生成の働きが強く、かつNO<sub>2</sub><sup>-</sup>生成を抑制できることから、利用価値が高い。

[0030] 上記(1)および(4)のCuPd合金ナノ粒子は、結晶構造の規則性が向上した(規則合金である)CuPd合金ナノ粒子であり、具体的には、下記式(A)で表される規則化度が95%以上であり、規則化度は、好ましくは99.0%以上、より好ましくは99.5%以上、最も好ましくは100%である。

$$(1 - (m - M) / M) \times 100\% \quad (A)$$

m : CuPd合金ナノ粒子の格子定数

M : Cu原子とPd原子が規則的に配列したバルクの格子定数

[0031] 規則化度の算出の元となるCu原子とPd原子が規則的に配列したバルクの格子定数Mは粉末あるいは単結晶X線回折などの実験により得ることができる。あるいは、化学便覧等に示されたCu原子及びPd原子の金属結合半径値を基にMの推定値Lを計算することもできる。また、CuPd合金ナノ粒子の結晶構造と格子定数mは、粉末X線回折を行い、得られた回折パターンを解析することで求めることができる。

[0032] 例えば、B2型 $A_xB_{(1-x)}$ 合金 ( $0.3 < x < 0.7$ ) の室温における格子定数の推定値Lは、AおよびBの金属結合半径（化学便覧改訂5版、基礎編II、p. 887参照）から見積もられ、AおよびBの金属結合半径をそれぞれa、bとした場合、おおよそ以下のように表される。

$$L = 2 \times (a \times x + b \times (1-x)) / \sqrt{3}$$

作製したばかりのB2型 $A_xB_{(1-x)}$ 合金ナノ粒子の格子定数mはA原子とB原子が規則的に配列したバルクの格子定数M（Mは上記式により算出された推定値Lに等しい）よりは大きい。後述のように水素雰囲気暴露処理によって、金属原子間の相互作用を強め、 $A_xB_{(1-x)}$ 合金ナノ粒子の格子定数をmより減少させ、Mと同程度にすることが出来る。

[0033] 実施例2では、合成したばかりの $Cu_{0.5}Pd_{0.5}$ ナノ粒子の規則化度は  
 $(1 - (3.036 - 2.99) / 2.99) \times 100 = 98.5\%$

であったが、水素雰囲気暴露処理によって、100%とすることが出来た。

CuPd合金ナノ粒子の格子定数は、粉末X線回折パターンをリートベルト法などによって解析することで求めることができる。

[0034] 本発明で用いる(1)～(5)のCuPd合金ナノ粒子の平均粒子径は、高い触媒活性が得られるという観点からは、好ましくは1～200nmであり、より好ましくは1～100nm、さらに好ましくは1～20nm、さらに一層好ましくは1～10nm、より一層好ましくは1～5nmの範囲であり、なお一層好ましくは1～4nmの範囲である。CuPd合金ナノ粒子の平均粒子径は、小さいほど、触媒として利用する場合には活性が高くなる傾向があり好まし

い。従って、CuPd合金ナノ粒子の平均粒子径は、小さいほど好ましい。尚、本発明においてCuPd合金ナノ粒子の平均粒子径は、実施例に記載のように、透過型電子顕微鏡（例えば、JEM-2000FX）による粒子の観察で得られた写真に撮影された任意の200個の粒子から見積られた値である。

[0035] <CuPd合金ナノ粒子の製造方法>

CuPd合金ナノ粒子の製造方法は、例えば、

水または水溶液中に保護ポリマーの存在下でCuイオン及びPdイオンの分散液または溶解液を調製する工程、及び

得られた分散液または溶解液に、前記Cuイオン及びPdイオンに対する還元剤を添加して、Cuイオン及びPdイオンを還元してCuPd合金ナノ粒子を調製する工程を含むものであることができる。

[0036] （分散液または溶解液を調製する工程）

Cuイオン源としては、銅を含有する化合物を用いることができ、水または水溶液に対する溶解性に優れたものであることが適当である。そのような化合物としては、例えば、酢酸銅、塩化銅、硫酸銅、塩化銅、硝酸銅およびそれらの水和物などの無機銅含有化合物、さらには、Cuを含む錯体を挙げることができる。

[0037] Pdイオン源としては、パラジウムを含有する化合物を用いることができ、水または水溶液に対する溶解性に優れたものであることが適当である。そのような化合物としては、例えば、酢酸パラジウム、塩化パラジウム、硝酸パラジウムおよびそれらの水和物などの無機パラジウム含有化合物、さらには、パラジウムを含む錯体を挙げることができる。

[0038] 保護ポリマーは、水溶性のポリマーであることが好ましく、具体的にはPVPのような環状アミド構造を有するポリマーが好適である。しかし、これに限らず、保護対象である合金粒子の種類等に応じて、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、ポリアクリレート、ポリ（メルカプトメチレンスリレン-N-ビニル-2-ピロリドン）、ポリアクリロニトリルを用いることもできる。

- [0039] 保護ポリマーの役割は、主に、後段の還元工程で生成する合金粒子間の凝集を防止することと、生成する合金粒子のサイズを制御することである。CuPd合金ナノ粒子は、平均粒子径は1~200nmであり、より好ましくは1~100nmであり、さらに好ましくは1~20nmであり、さらに一層好ましくは1~10nmであり、より一層好ましくは1~7nmであり、最も好ましくは、平均粒子径は1~4nmの範囲である。そのためこの粒子径を維持するために、各ナノ粒子を凝集等から保護する手段を用いることが好ましく、そのための手段として保護ポリマーを用いる。さらに、合金の粒子径は、金属と保護ポリマーの比率を調整することによって制御することが出来る。例えば、溶液中における保護ポリマーの量を相対的に増やすと、析出する合金粒子の粒径は小さくなる。この現象を利用すれば合金粒子の粒径を制御できる。尚、析出する合金粒子の粒径は、Cuイオン源及びPdイオン源となる金属含有化合物（例えば、塩）の濃度を調整することでも調整できる。
- [0040] 分散液または溶解液の調製には、溶媒として、水または水溶液を用いることができる。水溶液は、水と水に親和性のある有機溶媒の混合溶媒であることができる。混合溶媒に用いる有機溶媒は、有機高分子の種類等に応じて適宜選択するとよく、例えばプロパノールやエチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコールを用いることができる。水と有機溶媒の混合溶媒を用いる場合には、金属原料と保護剤の溶解性等を考慮して、有機溶媒の種類や有機溶媒と水との混合比を適宜調整できる。
- [0041] 分散液または溶解液の調製は、上記溶媒に保護ポリマー並びにCuイオン源及びPdイオン源を加えて、溶解または分散することで行うことができる。保護ポリマー並びにCuイオン源及びPdイオン源の添加順序には制限はない。保護ポリマーを分散または溶解した溶液とCuイオン源を溶解した溶液及びPdイオン源を溶解した溶液を、適宜混合することで調製することもできる。
- [0042] 分散液または溶解液中の保護ポリマーの濃度、Cuイオンの濃度及びPdイオンの濃度は、例えば、保護ポリマーが $1 \times 10^{-4}$ ~5質量%の範囲、Cuイオンが $3 \times 10^{-7}$ ~ $5 \times 10^{-1}$ 質量%の範囲、及びPdイオンが $3 \times 10^{-7}$ ~ $5 \times 10^{-1}$ 質量%の範囲で



あることができる。

[0043] (還元工程)

上記工程で得られた分散液または溶解液に、前記Cuイオン及びPdイオンに対する還元剤を添加する。還元剤としては、標準還元電位が室温における水素 (0eV) よりも負である化合物を用いることが、Cuイオン及びPdイオンを金属に還元する力が強いという観点から適当である。そのような還元剤としては、例えば、 $\text{MBH}_4$ 、 $\text{MEt}_3\text{BH}$  (M=Na, K)、水素化シアノホウ素ナトリウム $\text{NaBH}_3\text{CN}$ 、水素化ホウ素リチウム  $\text{LiBH}_4$ 、水素化トリエチルホウ素リチウム  $\text{LiBHEt}_3$ 、ボラン錯体  $\text{BH}_3 \cdot \text{L}$ 、トリエチルシラン  $\text{Et}_3\text{SiH}$ 、水素化ビス (2-メトキシエトキシ) アルミニウムナトリウム (Sodium Bis(2-methoxyethoxy)Aluminium Hydride; Red-Al)などを挙げることができる。但し、これらの還元剤の中には、水と爆発的に反応して危険であるため水溶液中で使用できないものもあるので注意を要する。その場合は、溶媒として水以外の溶媒 (例えば、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド等のアprotic極性溶媒) を使用することが適当である。

[0044] 還元剤の使用量は、金属原料に含まれるCuの物質量等を考慮して適宜決定され、例えば、還元すべきCuイオン及びPdイオンの合計量の当量から50倍当量以下の範囲とすることができる。

[0045] 上記還元剤でCuイオン及びPdイオンを還元することで、CuPd合金ナノ粒子が調製される。還元温度は、還元により調製されるべき合金の結晶構造を考慮して決定され、例えば、 $0 \sim 110^\circ\text{C}$ の範囲とすることが適当である。合金の結晶構造と還元温度との関係は後述する。

[0046] (1)の結晶構造がB2型であるCuPd合金ナノ粒子を調製する場合には、前記分散液または溶解液中のCuイオンとPdイオンのモル比を0.3超:0.7未満 $\sim$ 0.7未満:0.3超の範囲とし、かつ還元温度を、 $10^\circ\text{C}$ 以上の温度とする。この条件で還元を実施すると、結晶構造がB2型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示されるCuPd合金ナノ粒子を調製することができる。規則構造をもつ合金は還元温度が低いと生成しにくい傾向があり、そのため還元温度を、 $10^\circ\text{C}$ 以

上の温度とし、好ましくは $20^{\circ}\text{C}$ 以上、より好ましくは $30^{\circ}\text{C}$ 以上とする。還元温度の上限は、例えば、 $100^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $80^{\circ}\text{C}$ である。 $x$ の値はナノ粒子のサイズによって変化する。小さいサイズのナノ粒子は、保護ポリマーの量を増量すること、または、還元剤の量を減量すること、またはその両方により得ることができる。

[0047] (4)の結晶構造が $L1_2$ 型であるCuPd合金ナノ粒子を調製する場合には、前記分散液または溶解液中のCuイオンとPdイオンのモル比を $0.7 : 0.3 \sim 0.98 : 0.02$ の範囲とし、かつ還元温度を、 $10^{\circ}\text{C}$ 以上の温度とし、結晶構造が $L1_2$ 型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示されるCuPd合金ナノ粒子を調製することができる。規則構造をもつ合金は還元温度が低いと生成しにくい傾向があり、そのため還元温度を、 $10^{\circ}\text{C}$ 以上の温度とし、好ましくは $20^{\circ}\text{C}$ 以上、より好ましくは $30^{\circ}\text{C}$ 以上とする。還元温度の上限は、例えば、 $100^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $80^{\circ}\text{C}$ である。

[0048] (1)の結晶構造が $B2$ 型であるCuPd合金ナノ粒子を調製する場合及び(4)結晶構造が $L1_2$ 型であるCuPd合金ナノ粒子を調製する場合には、前記還元剤が水素を含有する化合物であることが好ましい。上記で、標準還元電位が室温における水素( $0\text{eV}$ )よりも負である化合物の例として挙げた化合物は、いずれも水素を含有する化合物である。水素を含有する化合物を還元剤として用いると、還元過程で水素原子が金属原子の隙間に入り込んで金属間の結合を弱くし、金属原子の再配列を促進し、さらには、規則構造をより安定化する傾向がある。また、水素を含有する化合物を還元剤として用いることで、後述する水素雰囲気暴露における規則性の向上がより容易に起こるという利点もある。還元剤に金属水素化物等の水素を含有する化合物を用いることで、合成時から水素を金属に作用させることで効率的に $B2$ 型合金及び $L1_2$ 型を得ることができる。

[0049] この製造方法によれば、溶媒として水を使用することができ、かつ比較的低温で、短時間の操作で合金ナノ粒子を作製することができる。さらに、上記の方法では、構成元素であるCu及びPdが交互にあるいは数個おきに配列し

た規則合金ナノ粒子であるB2型またはL1<sub>2</sub>型CuPd合金ナノ粒子を調製できる。

[0050] (2)の結晶構造がbccであるCuPd合金ナノ粒子の調製には、還元力の強い無機水素化物を還元剤として用いる。2-エトキシエタノールをなどのアルコールを混在させることで還元速度を速め、多数の金属核を生成させることで粒子成長が抑制され、粒子の直径が3nm以下の粒子を得ることができる。粒径の小さい粒子の場合、不規則bcc型の粒子が生成する傾向がある。前記分散液または溶解液中のCuイオンとPdイオンのモル比は0.7 : 0.3 ~ 0.3 : 0.7の範囲とし、かつ還元温度を50°C未満とする。この条件で還元を実施すると、結晶構造がbcc型であり、かつCu<sub>x</sub>Pd<sub>(1-x)</sub>で示される（但し、0.3 < x < 0.7）CuPd合金ナノ粒子を調製することができる。bcc型の合金は還元温度が高すぎても低すぎても生成しにくい傾向があり、そのため還元温度を0-50°C未満とし、好ましくは5-35°C、より好ましくは10-30°Cである。還元温度の下限は、例えば、0°Cである。

[0051] (3)の結晶構造がfcc型であるCuPd合金ナノ粒子の調製には、還元力の強い無機水素化物を還元剤として用いる。前記分散液または溶解液中のCuイオンとPdイオンのモル比は0.01 : 0.99 ~ 0.99 : 0.01の範囲とし、かつ還元温度を10°C未満とする。この条件で還元を実施すると、結晶構造がfcc型であり、かつCu<sub>x</sub>Pd<sub>(1-x)</sub>で示される（但し、0.01 < x < 0.99）CuPd合金ナノ粒子を調製することができる。fcc型の合金は還元温度が高いと生成しにくい傾向があり、そのため還元温度を10°C未満とし、好ましくは5°C以下、より好ましくは0°C以下である。還元温度の下限は、例えば、-10°Cである。

[0052] (5)の結晶構造として、例えば、fcc型とB2型が混在するCuPd合金ナノ粒子は、CuイオンとPdイオンのモル比をB2型が生成する条件に調整した上で、還元温度をfcc型とB2型が混在するCuPd合金ナノ粒子が生成する温度条件、例えば、5~20°Cの範囲とすることで調製できる。あるいは、B2型が生成するCuイオンとPdイオンのモル比で調製したfcc型CuPd合金ナノ粒子を、後述する水素雰囲気暴露処理に付すことでも、結晶構造としてfcc型とB2型が混在するCuPd

合金ナノ粒子を得ることはできる。

[0053] (5)の結晶構造として、例えば、bcc型とB2型が混在するCuPd合金ナノ粒子は、CuイオンとPdイオンのモル比をB2型が生成する条件に調整した上で、還元温度をbcc型とB2型が混在するCuPd合金ナノ粒子が生成する温度条件、例えば、5~20°Cの範囲とすることで調製できる。あるいは、B2型が生成するCuイオンとPdイオンのモル比で調製したbcc型CuPd合金ナノ粒子を、後述する水素雰囲気暴露処理に付すことでも、結晶構造としてbcc型とB2型が混在するCuPd合金ナノ粒子を得ることはできる。

[0054] また、(5)の結晶構造としてfcc型とL<sub>1</sub><sub>2</sub>型が混在するCuPd合金ナノ粒子も調製することは可能であり、このCuPd合金ナノ粒子は、CuイオンとPdイオンのモル比をL<sub>1</sub><sub>2</sub>型が生成する条件に調整した上で、還元温度をfcc型とL<sub>1</sub><sub>2</sub>型が混在するCuPd合金ナノ粒子が生成する温度条件、例えば、5~20°Cの範囲とすることで調製できる。同様に、L<sub>1</sub><sub>2</sub>型が生成するCuイオンとPdイオンのモル比で調製したfcc型CuPd合金ナノ粒子を、後述する水素雰囲気暴露処理に付すことでも、結晶構造としてfcc型とL<sub>1</sub><sub>2</sub>型が混在するCuPd合金ナノ粒子を得ることはできる。

[0055] また、(5)の結晶構造としてbcc型とL<sub>1</sub><sub>2</sub>型が混在するCuPd合金ナノ粒子も調製することは可能であり、このCuPd合金ナノ粒子は、CuイオンとPdイオンのモル比をL<sub>1</sub><sub>2</sub>型が生成する条件に調整した上で、還元温度をbcc型とL<sub>1</sub><sub>2</sub>型が混在するCuPd合金ナノ粒子が生成する温度条件、例えば、5~20°Cの範囲とすることで調製できる。同様に、L<sub>1</sub><sub>2</sub>型が生成するCuイオンとPdイオンのモル比で調製したbcc型CuPd合金ナノ粒子を、後述する水素雰囲気暴露処理に付すことでも、結晶構造としてbcc型とL<sub>1</sub><sub>2</sub>型が混在するCuPd合金ナノ粒子を得ることはできる。

[0056] 上記(5)のfcc型とB2型が混在するCuPd合金ナノ粒子、bcc型とB2型が混在するCuPd合金ナノ粒子、fcc型とL<sub>1</sub><sub>2</sub>型が混在するCuPd合金ナノ粒子、bcc型とL<sub>1</sub><sub>2</sub>型が混在するCuPd合金ナノ粒子においてさらに相分離型合金を混在させるには以下のようにすることができる。B2型、bcc型、fcc型あるいはL<sub>1</sub><sub>2</sub>型が生

成する条件に調製した上で、金属イオンに対するモル比で400倍以上の水素を含む還元剤を投入したり、1時間以上の長時間の調製を行ったり、あるいは10分程度の還元反応後に例えば70°C以上の高温にすることで調製をすればよい。

[0057] (水素雰囲気暴露処理)

上記方法により結晶構造がB2型またはL1<sub>2</sub>型であるCuPd合金ナノ粒子を製造し、製造されたCuPd合金ナノ粒子を水素雰囲気に暴露して、結晶構造の規則性が向上したCuPd合金ナノ粒子を得る、結晶構造の規則性が向上したCuPd合金ナノ粒子を製造することもできる。

[0058] 上記方法により製造した結晶構造がB2型またはL1<sub>2</sub>型であるCuPd合金ナノ粒子は、下記式(A)で表される規則化度が99%未満である。それに対して、水素雰囲気に暴露することで、下記式(A)で表される規則化度が99%以上である、結晶構造の規則性が向上したB2型またはL1<sub>2</sub>型であるCuPd合金ナノ粒子を得ることができる。

$$(1 - (m - M) / M) \times 100\% \quad (A)$$

m : CuPd合金ナノ粒子の格子定数

M : Cu原子とPd原子が規則的に配列したバルクの格子定数

[0059] 前記水素雰囲気への暴露処理は、上記方法で得られたCuPd合金ナノ粒子と保護ポリマーの混合物から溶媒である水等を除去(例えば、乾燥により)した後、所定の温度及び水素圧力にて行うことができる。温度は、例えば、0~200°Cの範囲であり、水素圧力は1Pa~10MPaの範囲であることができる。水素雰囲気暴露処理の条件は、好ましくは50~150°Cの範囲で、かつ水素圧1MPa~5MPaの範囲である。処理時間は、温度及び圧力に応じて適宜設定することができる、例えば、1~10時間の範囲とすることができる。但し、この範囲に限定される意図ではない。

[0060] 上記方法により製造した規則化度が99%未満である結晶構造がB2型またはL1<sub>2</sub>型であるCuPd合金ナノ粒子を水素雰囲気暴露処理に付すことで、結晶構造の規則性が向上した、規則化度が95%以上、好ましくは99.5%以上

、より好ましくは100%のB2型またはL1<sub>2</sub>型であるCuPd合金ナノ粒子を得ることができる。特に、上記方法において還元剤として水素を含有する化合物を用いた場合、還元のプロセスで水素原子が金属原子の隙間に入り込んでいるため、水素雰囲気暴露処理による規則化度の向上は容易になる、という利点がある。

[0061] 上記方法により得られる組成物におけるCuPd合金ナノ粒子、保護ポリマー及び溶媒の組成比は、例えば、CuPd合金ナノ粒子の濃度が1～99質量%、好ましくは20～99質量%の範囲であり、保護ポリマーの濃度が1～99質量%、好ましくは1～10質量%の範囲であることができる。但し、CuPd合金ナノ粒子、保護ポリマー及び溶媒の合計が100質量%になるように選択する。尚、これらの範囲に限定される意図ではない。

[0062] [光触媒組成物]

本発明の光触媒組成物は、上記のCuPd合金ナノ粒子を担体に担持した光触媒組成物であり、担体は、プロトン在水素に光還元できる光触媒である。本発明の光触媒組成物は、水と共存する窒素および窒素酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種を光還元してアンモニアを生成するために用いるものである。そのため、担体としては、プロトン在水素に光還元できる光触媒を用いる。プロトン在水素に光還元できる光触媒は、特定の結晶構造を示す金属元素と酸素、窒素、硫黄、フッ素との化合物等から適宜選択できる。金属元素としては、例えば、Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Tc, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Bi, La, Ceが挙げられる。その化合物としては、これらの金属の一種類、または二種類以上の酸化物、窒化物、硫化物、酸窒化物、酸硫化物、フッ化物、窒フッ化物、酸フッ化物、酸窒フッ化物、セレン化物などが挙げられる。

[0063] さらに、プロトン在水素に光還元できる光触媒は、1.23V以上のバンドギャップを有する半導体からなることが適当である。1.23V以上のバンドギャップを有する半導体としては、例えば、金属酸化物（例えば、TiO<sub>2</sub>、SrTiO<sub>3</sub>、TaON、ZnO、NiO、Cu<sub>2</sub>O）、金属硫化物（例えば、ZnS、CdS、HgS）、金属セレン化

物（例えば、CdSe）または、それらの誘導体を挙げることができる。ここで誘導体とは、前述の化合物に不純物として、または半導体の構成元素として、上記した構成元素以外の元素が導入されたものである。但し、上記プロトン水を水素に光還元できる光触媒は、これらの半導体に限定される意図ではない。なお、光触媒は単独で用いても良いし、2種類以上を併用してもよい。

[0064] また、担体である光触媒は、通常の触媒用担体と同様に種々の形状であることができ、粉末、顆粒状、粒状、成形体（例えば、ハニカム構造）等であることができる。但し、照射された光を効率よく活用できるという観点からは、粉末、顆粒状、粒状であることが好ましく、粒子径は、0.01～10  $\mu\text{m}$ の範囲であることが適当である。

[0065] 光触媒担体に対するCuPd合金ナノ粒子の担持量は、特に制限はなく、例えば、0.1～50質量%の範囲であることができ、触媒活性や性能を考慮すれば、好ましくは0.1～10質量%の範囲である。但し、用いる触媒反応の種類や条件によっては上記範囲外の担持量を選択することもできる。

[0066] 本発明の光触媒組成物は、上記方法で調製されたCuPd合金ナノ粒子を含有する組成物（保護ポリマーと溶媒を含有）を、常法（例えば、浸漬法等）により担体に担持することができる。担持後は、乾燥し、必要により活性化処理（例えば、水素雰囲気暴露処理）を施すこともできる。本発明の光触媒組成物は、担体にCu塩及びPd塩の溶液を含浸して調製する従来の触媒に比べて、光照射下で高いアンモニア生成能を示す。

[0067] [光触媒反応]

本発明の光触媒組成物は、水と共存する窒素および窒素酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種を光還元してアンモニアを生成するために用いる。

[0068] 上記光触媒反応は、本発明の光触媒組成物を窒素および窒素酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する水と混合し、あるいは接触させ、紫外光あるいは可視光、または両者を照射することで実施される。照射波長は、使用する半導体（光触媒）の種類に応じて適宜決定でき、半導体（光触媒

)のバンドギャップエネルギーに相当する光を十分含む波長領域であればよい。

[0069] 本発明の光触媒組成物で用いたCuPd合金ナノ粒子は、特に窒素酸化物への親和性が高く、窒素酸化物の還元特に適している。しかし、窒素からのアンモニア生成にも活性を示す。光触媒反応を硝酸イオンからのアンモニア生成反応を例に説明する。反応用の硝酸イオン含有水溶液を準備する。硝酸イオン濃度は、本発明の光触媒組成物の耐酸性等を考慮して適宜決定できるが、例えば、0.00001~1質量%の範囲とすることができる。硝酸イオン含有水溶液には、硝酸イオンを還元するための還元剤を添加する必要はない。したがって、上記反応は、反応系に反応系の外部から、硝酸イオンの還元剤である水素ガスを添加することなく実施される。

[0070] 一般の光触媒による水の光分解では、水の酸化と還元二つの反応が生じる。より具体的には水酸イオンの酸化により酸素が生成し、水素イオン(プロトン)の還元により水素が生成する。本発明における硝酸イオンからのアンモニア生成においては、照射下にある水中の光触媒組成物によって生じる反応性の高い発生期水素を使って硝酸イオンを還元してアンモニアを合成する。この還元反応は、水の酸化還元半反応である水の還元である。後述の実施例では、水の酸化還元半反応であるアンモニア合成のみを観察するためには、水の酸化部分の要素を排除するために反応速度の非常に早いメタノールの酸化を利用した。実際の硝酸イオンからのアンモニア生成においては、水の酸化能の高い光触媒を担体に用いるか、あるいは、助触媒を使用することで、メタノールの介在なしにアンモニアの生成が可能となる。尚、助触媒としては、例えば酸化イリジウムを挙げることができる。

[0071] 本発明の光触媒組成物は、(1)のCuPd合金ナノ粒子を、プロトン水素に光還元できる光触媒に担持した光触媒組成物および(2)または(3)のCuPd合金ナノ粒子を、プロトン水素に光還元できる光触媒に担持した光触媒組成物の混合物であるか、または(1)および(2)または(3)のCuPd合金ナノ粒子を、プロトン水素に光還元できる光触媒に担持した光触媒組成物であることができ



る。また、光触媒組成物は、結晶構造としてfcc型とB2型またはL1<sub>2</sub>型が混在するCuPd合金ナノ粒子のような(5)のCuPd合金ナノ粒子を、プロトン在水素に光還元できる光触媒に担持した光触媒組成物であることが好ましい。

[0072] CuPd合金ナノ粒子は結晶構造等により、吸着特性等が異なり、触媒する反応に対する選択性を有する。(2)のCuPd合金ナノ粒子(bcc構造)または(3)のCuPd合金ナノ粒子(fcc構造)は、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>からアンモニアの生成を促す効果が強く、(1)のCuPd合金ナノ粒子(B2構造)は、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>からNO<sub>2</sub><sup>-</sup>への還元を促進する働きが強い。そのため、両構造の部位が、同一合金ナノ粒子内に存在することが望ましいが、別のナノ粒子上に存在していても良い。

[0073] [アンモニアの製造方法]

本発明のアンモニアの製造方法は、上記(1)～(5)の少なくとも1種のCuPd合金ナノ粒子を、プロトン在水素に光還元できる光触媒に担持した光触媒組成物の存在下、かつ前記光触媒組成物に含まれる光触媒を活性化できる光の前記光触媒組成物への照射下で、窒素および窒素酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種を水中で還元してアンモニアを生成することを含む。

[0074] 光触媒組成物および光触媒組成物に含まれる光触媒を活性化できる光については上記のとおりである。また、窒素および窒素酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種を水中で還元してアンモニアを生成する方法は、窒素および窒素酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種を水に溶解または分散した溶液に、本発明の光触媒組成物を共存させ、光触媒(半導体)のバンドギャップエネルギーに相当する波長領域の光を含む光を照射して実施できる。反応温度および時間等は、反応速度や生産性等を考慮して適宜決定できる。尚、この還元反応は、反応系に反応系の外部から水素ガスを添加することなく実施される。

[0075] [水中の窒素酸化物低減方法]

本発明の水中の窒素酸化物低減方法は、上記(1)～(5)の少なくとも1種のCuPd合金ナノ粒子を、プロトン在水素に光還元できる光触媒に担持した光触媒組成物の存在下、かつ前記光触媒組成物に含まれる光触媒を活性化できる光

の前記光触媒組成物への照射下で、少なくとも1種の窒素酸化物を含有する水中の前記窒素酸化物を還元してアンモニアとすることを含む。この方法で得られるアンモニア含有水は、肥料として再利用することが可能である。

[0076] 光触媒組成物および光触媒組成物に含まれる光触媒を活性化できる光については上記のとおりである。また、少なくとも1種の窒素酸化物を含有する水中の前記窒素酸化物を還元してアンモニアとて除去する方法は、以下のよう実施できる。少なくとも1種の窒素酸化物、具体的には例えば、硝酸イオンを含有する水溶液に、本発明の光触媒組成物を共存させ、光触媒(半導体)のバンドギャップエネルギーに相当する波長領域の光を含む光を照射して実施できる。反応温度および時間は、硝酸イオンや目標とする硝酸イオン率等を考慮して適宜決定できる。尚、この還元反応は、反応系に反応系の外部から水素ガスを添加することなく実施される。

## 実施例

[0077] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

[0078] 実施例 1

(1) 触媒の調製

(CuPd合金ナノ粒子の調製)

・不規則fcc型CuPd合金ナノ粒子の調製

$7.5 \times 10^{-4}$ molの酢酸銅を100mlのイオン交換水、 $7.5 \times 10^{-4}$ molの酢酸パラジウムを50mlのアセトンに溶解した。これらの溶液と $1.5 \times 10^{-1}$ molのポリ[N-ビニル-2-ピロリドン](NW=48000)を混合し、イオン交換水を加えて300mlの溶液を作製し、 $0^{\circ}\text{C}$ に冷却した。100mlのイオン交換水に溶解した $7.5 \times 10^{-3}$ molの $\text{NaBH}_4$ を一度に加えると黒褐色のコロイド溶液が得られた。30分間攪拌した後、アセトン、水、ジエチルエーテルを用いた再沈殿を3回繰り返して、溶媒、および複生成物の無機化合物を取り除いて不規則fcc型CuPd合金ナノ粒子(fcc-CuPd)を得た(平均粒子径= $4.5 \pm 1.7$ nm)。

[0079] ・規則B2型CuPd合金ナノ粒子の調製

$7.5 \times 10^{-4}$ molの酢酸銅を100mlのイオン交換水、 $7.5 \times 10^{-4}$ molの酢酸パラジウム

ムを50mlのアセトンに溶解した。これらの溶液と $1.5 \times 10^{-1}$ molのポリ[N-ビニル-2-ピロリドン] (NW=48000)を混合し、イオン交換水を加えて300mlの溶液を作製し、30°Cに加熱した。100mlのイオン交換水に溶解した $7.5 \times 10^{-3}$ molのNaBH<sub>4</sub>を一度に加えると黒褐色のコロイド溶液が得られた。50分間攪拌した後、アセトン、水、ジエチルエーテルを用いた再沈殿を3回繰り返して、溶媒、および複生成物の無機化合物を取り除いて規則B2型CuPd合金ナノ粒子(B2-CuPd)を得た。(平均粒子径=5.6±1.7nm)。

[0080] (CuPd合金ナノ粒子の光触媒への担持)

総金属量にして10mgのCuPd合金ナノ粒子(fcc-CuPdまたはB2-CuPd)の10~20mlを水に溶かした水溶液に1gのTiO<sub>2</sub>粉末(Degussa、P25)を加え、15分間超音波を印加する。得られたCuPd合金ナノ粒子担持TiO<sub>2</sub>(fcc-CuPd-TiO<sub>2</sub>またはB2-CuPd-TiO<sub>2</sub>)を、メンブレンフィルターを用いて濾過した。

[0081] (担持触媒の水素雰囲気暴露処理)

CuPd合金ナノ粒子担持TiO<sub>2</sub>を真空乾燥後、373K(100°C)において水素を2MPa(20気圧)下に6時間放置した。その後、水素ガスを373Kにて排気して、室温にしてfcc-CuPd-TiO<sub>2</sub> af H<sub>2</sub>(水素雰囲気暴露処理品)またはB2-CuPd-TiO<sub>2</sub> af H<sub>2</sub>(水素雰囲気暴露処理品)を得た。

[0082] (2) 光による硝酸からのアンモニア合成(実験1)

パイレックス製硝子容器中で100mgのCuPd担持TiO<sub>2</sub>と250mlのメタノール水溶液(25vol%)および(145ppmの硝酸イオンに相当)を含む硝酸ナトリウムあるいは硝酸カリウムを混合したものを幕張理化学硝子製造所製の閉鎖循環装置に設置した。パイレックス容器に100WのXeランプを用いて紫外線を照射し、ガスクロマトグラフィーにより生成する水素量を調べた。水素ガス測定と同時に、N<sub>2</sub>ガスも、ガスクロマトグラフィー法で測定した。3時間後にアンモニア選択電極により溶液中のアンモニア濃度を調べた。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>およびNO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンの濃度は、イオンクロマトグラフィー法で測定した。

[0083] 図1に各担持触媒の光水分解反応における水素発生量を示す。全ての水溶液で水素の発生が確認された。水素雰囲気暴露処理したfcc-CuPd-TiO<sub>2</sub>(fcc-CuP

d-TiO<sub>2</sub> af H<sub>2</sub>)では、水素雰囲気暴露未処理のfcc-CuPd-TiO<sub>2</sub>に比べて、明らかに水素発生量が増大することがわかった。

[0084] 図2に各担持TiO<sub>2</sub>によるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の還元反応における生成物とその変換率を示す。光照射なしの場合(B2-CuPd-TiO<sub>2</sub>およびfcc-CuPd-TiO<sub>2</sub>)は、アンモニアの生成量は極めて少量である。それに対して光照射(with light)により非常に増大した。

[0085] 例えば、B2-CuPd担持触媒(B2-CuPd-TiO<sub>2</sub> with light)からのアンモニア生成量は約17%であり、非特許文献2の結果(水溶液中、水素ガス下)と比較して、金属使用量が約1/10であるにも関わらず、アンモニアへの変換率は倍になることがわかった。単純計算では、約20倍の効果である。

[0086] 不規則fcc担持触媒は水素雰囲気暴露処理前(fcc-CuPd-TiO<sub>2</sub> with light)では低い変換率を示したが、水素雰囲気暴露処理後(fcc-CuPd-TiO<sub>2</sub> af H<sub>2</sub> with light)には、水素およびアンモニア発生量が増加し、変換率が19%にまで向上することがわかった。また、そのNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の生成量は低いことからアンモニア生成の選択性が向上することが明らかとなった。これは、水素雰囲気暴露処理後のfcc-CuPd-TiO<sub>2</sub>にはB2型-CuPdの成分が増大し、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>からNO<sub>2</sub><sup>-</sup>への反応の活性化障壁が減少したことに加え、発生する水素量も増大するため、NH<sub>3</sub>の生成がスムーズに進行するためであると考えられる。

[0087] また、参考例として調製したPt-TiO<sub>2</sub>は、図1に示すように水素発生量は多いが、図に示すように、アンモニア発生量は非常に少ない。この結果は、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>からNH<sub>3</sub>を得るには、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>と親和性のあるCuPdと活性の高い水素(光水分解により発生)が共存することが大事であることを示している。

[0088] (3) 光による硝酸からのアンモニア合成(実験2)

パイレックス製硝子容器中で100mgのCuPd担持TiO<sub>2</sub>と250mlのメタノール水溶液(10vol%)および12mgの硝酸カリウム(29ppmの硝酸イオンに相当)を含む硝酸ナトリウムを混合したものを幕張理化学硝子製造所製の閉鎖循環装置に設置した。パイレックス容器に100WのXeランプを用いて紫外線を照射し、ガスクロマトグラフィーにより生成する水素量を調べた。水素ガス測定と同時に

、N<sub>2</sub>ガスも、ガスクロマトグラフィー法で測定した。3時間後にアンモニア選択電極により溶液中のアンモニア濃度を調べた。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>およびNO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンの濃度は、イオンクロマトグラフィー法で測定した。

[0089] 図3にB2-CuPd担持触媒によるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の還元反応における生成物とその変換率を示す。光照射なしの場合は、アンモニアの生成量は極めて少量である。それに対して光照射(with light)の場合は、照射時間に応じてアンモニアの生成量は増大した。

[0090] また、図3に比較として示したPd-TiO<sub>2</sub>は、光照射なしの場合は、アンモニアの生成は実質的にはなく、光照射(with light)の場合は、アンモニアが生成した。しかし、B2-CuPd担持触媒の場合のアンモニア生成量に比べて格段に少なかった。

[0091] B2-CuPd担持触媒を用いた場合の上記実験で硝酸カリウムを用いた場合の1及び2で得られた結果をまとめて以下の表1に示す。

(a)及び(b)には、水素圧下 (dark) とUV照射下 (UV) の反応溶液中の硝酸イオンの減少量 ( $[\text{NO}_3^-]_{\text{int}} - [\text{NO}_3^-]$ ) と生成した亜硝酸イオン ( $[\text{NO}_2^-]$ ) およびアンモニアの濃度 ( $[\text{NH}_3]$ ) を示す。初期硝酸濃度は、(a) 実験2: 29ppm、(b) 実験1: 145ppmである。(c)は、それぞれの濃度におけるUV条件での値をdark条件での値を割った値である。表1に示すように、水素圧下 (dark) に比べて、UV照射下 (UV) ではアンモニア生成能力が約10倍高いことが分かる。

[0092] [表1]

(a) (実験 2)			
	$[\text{NO}_3^-]_{\text{int}} - [\text{NO}_3^-] / \text{mM}$	$[\text{NO}_2^-] / \text{mM}$	$[\text{NH}_3] / \text{mM}$
dark	408	350	35
UV	467	48	311
(b) (実験 1)			
	$[\text{NO}_3^-]_{\text{int}} - [\text{NO}_3^-] / \text{mM}$	$[\text{NO}_2^-] / \text{mM}$	$[\text{NH}_3] / \text{mM}$
dark	1638	1367	71
UV	2216	1201	618
(c)			
$[\text{NO}_3^-]_{\text{initial}}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NH}_3$
29 ppm	1.1	0.1	8.9
145 ppm	1.4	0.9	8.7

## [0093] 実施例2

(1) 小粒径の $\text{Cu}_x\text{Pd}(1-x)$  ナノ粒子の作製法

合成に使用する原料の酢酸銅および酢酸パラジウム中に含まれるCuとPdの濃度比を変化することで( $0 < x < 0.8$ )の $\text{Cu}_x\text{Pd}(1-x)$  ナノ粒子を作製した。

[0094]  $\text{Cu}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$  ナノ粒子の作製法を以下に示す。

ガラス管中で0.3gの酢酸銅 ( $1.5 \times 10^{-3}\text{mol}$ ) と1.666gのポリビニルピロリドンK30 ( $1.5 \times 10^{-2}\text{mol}$ ) を10mlの2-エトキシエタノールに混合し、 $50^\circ\text{C}$ 1300rpmで一時間ほど待つことで、溶解する。溶解した溶液は $30^\circ\text{C}$ まで冷却する。酢酸別のガラス容器に0.337gの酢酸パラジウムを15mlのアセトンに溶解する。この酢酸パラジウム溶液を酢酸銅の溶液に加え、1.5mlのミリポア水に溶解した0.227gの $\text{NaBH}_4$  ( $6.0 \times 10^{-3}\text{mol}$ ) を酢酸パラジウムと酢酸銅の混合溶液に加え、 $30^\circ\text{C}$ 、で1300rpmの速度で攪拌しながら1時間反応する。 $\text{NaBH}_4$ 水溶液を加えた直後から反応液は黒褐色となった。得られた反応溶液を二つに分け、それぞれに、全体の量が45mlとなるように、5mlの水とアセトンを加える。この混合物を3500rpmで遠心分離し、過剰のポリビニルピロリドンおよび無機塩を含む上澄みの液を廃棄すると沈殿物として $\text{CuPd}$ ナノ粒子が得られた。同様な洗浄を4回と、5mlのエタノールと25mlのアセトンおよびジエチルエーテルを含む混合溶媒で最沈殿を3-5回繰り返す、 $\text{CuPd}$ ナノ粒子を得た。

[0095] 作製したナノ粒子のICP発光分析(ICPE-9000)により、 $x=0.10, 0.20, 0.51, 0.59$ ナノ粒子を得た。

[0096] 作製した $\text{CuPd}$ ナノ粒子のTEM像 (JEM 2000、加速電圧200kV)

TEM観察の結果、水と2-エタノールを、混合溶媒を用いて作製した $\text{Cu}_x\text{Pd}(1-x)$  ( $x=0.10, 0.20, 0.51, \text{または} 0.59$ ) ナノ粒子の平均粒径はどれの試料も2.5nm程度で水のみを溶媒とするとき(実施例1)よりも小粒径であることが確かめられた。また、一つ一つの粒子が分散性も高いことがわかった。結果を図4~7に示す。

[0097] 作製した $\text{CuPd}$ ナノ粒子の粉末XRDパターンを図8に示す。(Bruker社製D8 ADVANCE,  $\text{CuK}\alpha$ )

すべての試料も単一構造からの回折を示したため、一つの粒子の中で成分金属が混合した合金構造を取ることがわかった。Pd濃度が高いCu<sub>0.10</sub>Pd<sub>0.90</sub>およびCu<sub>0.2</sub>Pd<sub>0.8</sub>は不規則fcc構造をとり、Cu<sub>0.51</sub>Pd<sub>0.49</sub>はB2あるいは不規則bcc型構造を取ることがわかった。Cu<sub>0.59</sub>Pd<sub>0.41</sub>ナノ粒子のパターンは不鮮明であるため、詳細な構造の決定は出来ていない。

[0098] (2) (1) で作製した合金ナノ粒子0.12mmol (Cu<sub>0.5</sub>Pd<sub>0.5</sub>の場合、1wt%) を含むTiO<sub>2</sub>担持触媒の作製法

[0099] 総金属量にして0.12のCuPd合金ナノ粒子の10~20mlを水に溶かした水溶液に1gのTiO<sub>2</sub>粉末(p25)を加え、15分間超音波を印加する。得られたCuPd合金ナノ粒子担持TiO<sub>2</sub> (fcc-CuPd-TiO<sub>2</sub>またはB2-CuPd-TiO<sub>2</sub>)を、メンブレンフィルターを用いて濾過した。得られた担持触媒のTEM観察(図9)よりナノ合金がTiO<sub>2</sub>に担持されていることが確認された。

[0100] 光水還元発生期水素を用いた硝酸還元アンモニア生成反応

パイレックス製硝子容器中で100mgのCuPd担持TiO<sub>2</sub>と250mlのメタノール水溶液(10vol%)および20.4mgの硝酸カリウム(50ppmの硝酸イオンに相当)を含む硝酸ナトリウムを混合したものを幕張理化学硝子製造所製の閉鎖循環装置に設置した。パイレックス容器に100WのXeランプを用いて紫外線を照射し、ガスクロマトグラフィーにより生成する水素量を調べた。水素ガス測定と同時に、N<sub>2</sub>ガスも、ガスクロマトグラフィー法で測定した。3時間後にアンモニア選択電極により溶液中のアンモニア濃度を調べた。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>およびNO<sub>2</sub><sup>-</sup>イオンの濃度は、イオンクロマトグラフィー法で測定した。結果を図10に示す。

[0101] 図10に示すように、作製した担持触媒は、反応に用いた硝酸濃度が先の1.7倍であったのにも関わらず、高いアンモニア選択性を示した。また、合金中のCuの割合が51atom%のときにアンモニア生成に対する選択率が67%と最も高い値を取ることが明らかとなった。これは、CuとPdが原子レベルで良く混合した合金ナノ粒子がアンモニア生成には有利であることを示している。

## 産業上の利用可能性

[0102] 本発明はアンモニア製造分野および水処理分野において有用である。



## 請求の範囲

- [請求項1] CuPd合金ナノ粒子を、プロトン在水素に光還元できる光触媒に担持した、水と共存する窒素および窒素酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種を光還元してアンモニアを生成するために用いる光触媒組成物。
- [請求項2] 前記CuPd合金ナノ粒子が、規則合金または不規則合金を含む請求項1に記載の光触媒組成物。
- [請求項3] 前記CuPd合金ナノ粒子が、以下の(1)～(5)の少なくとも1種のCuPd合金ナノ粒子である請求項1に記載の光触媒組成物。
- (1) 結晶構造がB2型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.3 < x < 0.7$ ）CuPd合金ナノ粒子、
  - (2) 結晶構造がbcc型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.3 < x < 0.7$ ）CuPd合金ナノ粒子、
  - (3) 結晶構造がfcc型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.01 \leq x \leq 0.99$ ）CuPd合金ナノ粒子、
  - (4) 結晶構造が $L_{12}$ 型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.7 \leq x \leq 0.98$ ）CuPd合金ナノ粒子
  - (5) 結晶構造にB2型である部分、bcc型である部分、fcc型である部分、 $L_{12}$ 型である部分及び相分離型である部分の少なくとも2種が混在するCuPd合金ナノ粒子
- [請求項4] 前記プロトン在水素に光還元できる光触媒が、1.23V以上のバンドギャップを有する半導体からなる請求項1～3のいずれかに記載の光触媒組成物。
- [請求項5] 前記半導体が、金属酸化物（ $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{TaON}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ ）、金属硫化物（ $\text{ZnS}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{HgS}$ ）、金属セレン化物（ $\text{CdSe}$ ）または、それらの誘導体である請求項4に記載の光触媒組成物。
- [請求項6] 前記窒素および窒素酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種を光還元してアンモニアを生成する反応が、反応系に反応系の外部から

水素ガスを添加することなく実施される請求項 1～5 のいずれかに記載の光触媒組成物。

[請求項7] 前記CuPd合金ナノ粒子の粒子径が1～200nmの範囲である請求項 1～6 のいずれかに記載の光触媒組成物。

[請求項8] CuPd合金ナノ粒子を、プロトン水を水素に光還元できる光触媒に担持した光触媒組成物の存在下、かつ前記光触媒組成物に含まれる光触媒を活性化できる光の前記光触媒組成物への照射下で、窒素および窒素酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種を水中で還元してアンモニアを生成することを含む、アンモニアの製造方法。

[請求項9] 前記CuPd合金ナノ粒子が、規則合金または不規則合金を含む請求項 8 に記載の製造方法。

[請求項10] 前記CuPd合金ナノ粒子が、以下の(1)～(5)の少なくとも1種のCuPd合金ナノ粒子である請求項 8 または 9 に記載の製造方法。

(1) 結晶構造がB2型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.3 < x < 0.7$ ）CuPd合金ナノ粒子、

(2) 結晶構造がbcc型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.3 < x < 0.7$ ）CuPd合金ナノ粒子、

(3) 結晶構造がfcc型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.01 \leq x \leq 0.99$ ）CuPd合金ナノ粒子、

(4) 結晶構造が $L1_2$ 型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.7 \leq x \leq 0.98$ ）CuPd合金ナノ粒子

(5) 結晶構造にB2型である部分、bcc型である部分、fcc型である部分、 $L1_2$ 型である部分及び相分離型である部分の少なくとも2種類が混在するCuPd合金ナノ粒子

[請求項11] CuPd合金ナノ粒子を、プロトン水を水素に光還元できる光触媒に担持した光触媒組成物の存在下、かつ前記光触媒組成物に含まれる光触媒を活性化できる光の前記光触媒組成物への照射下で、少なくとも1種の窒素酸化物を含有する水中の前記窒素酸化物を還元してアンモニアと

することを含む、水中の窒素酸化物低減方法。

[請求項12] 前記CuPd合金ナノ粒子が、規則固溶体型構造または不規則固溶体型構造を有する請求項11に記載の方法。

[請求項13] 前記CuPd合金ナノ粒子が、以下の(1)～(5)の少なくとも1種のCuPd合金ナノ粒子である請求項11または12に記載の方法。

(1) 結晶構造がB2型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.3 < x < 0.7$ ）CuPd合金ナノ粒子、

(2) 結晶構造がbcc型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.3 < x < 0.7$ ）CuPd合金ナノ粒子、

(3) 結晶構造がfcc型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.01 \leq x \leq 0.99$ ）CuPd合金ナノ粒子、

(4) 結晶構造が $L1_2$ 型であり、かつ $\text{Cu}_x\text{Pd}_{(1-x)}$ で示される（但し、 $0.7 \leq x \leq 0.98$ ）CuPd合金ナノ粒子

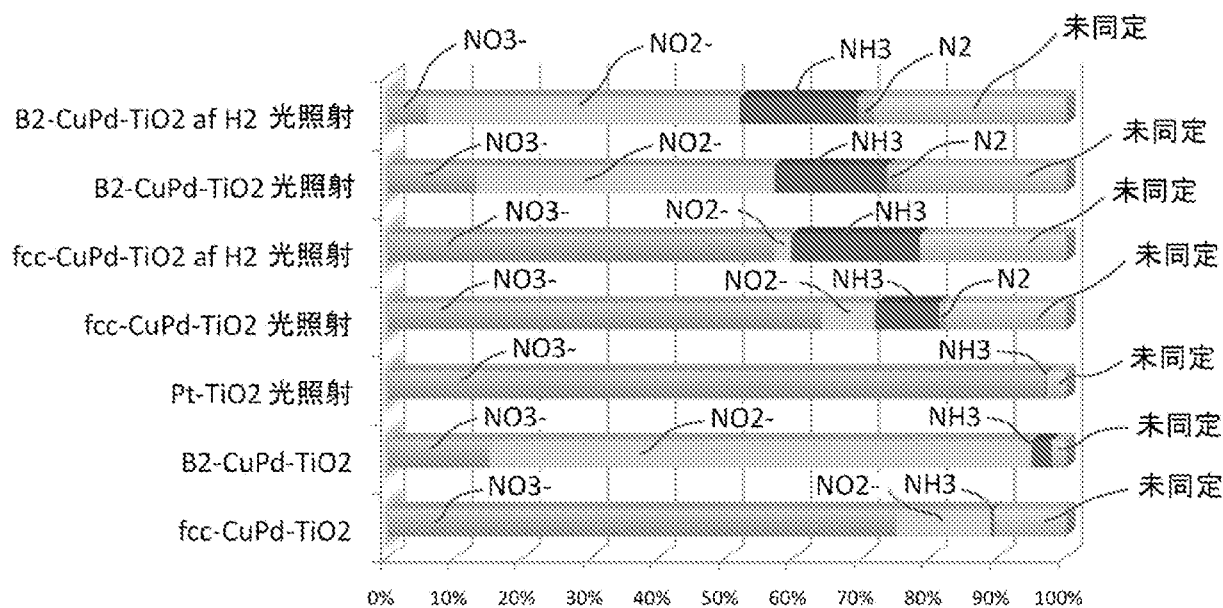
(5) 結晶構造にB2型である部分、bcc型である部分、fcc型である部分、 $L1_2$ 型である部分及び相分離型である部分の少なくとも2種が混在するCuPd合金ナノ粒子

[請求項14] 前記CuPd合金ナノ粒子の粒子径が1～200nmの範囲である請求項7～13のいずれかに記載の方法。

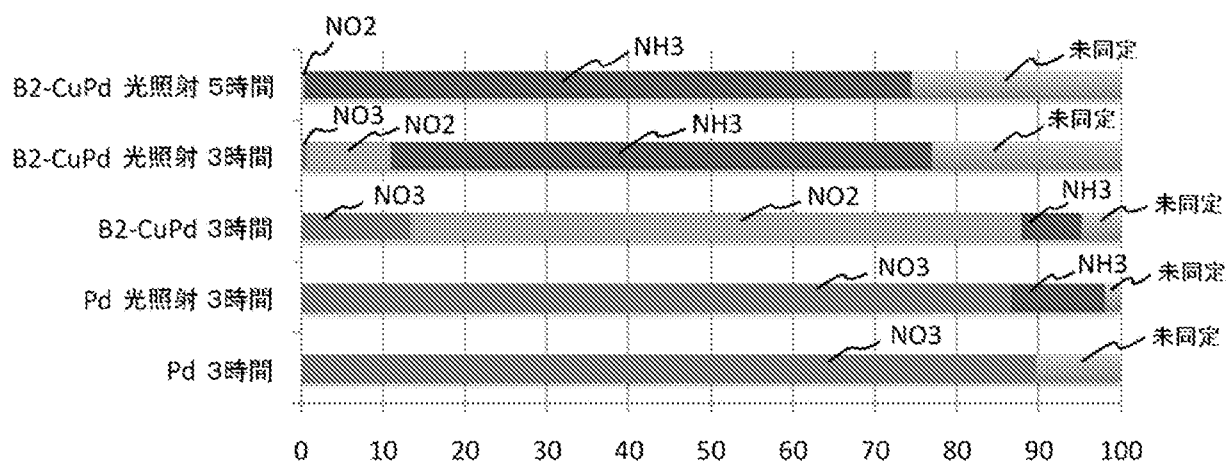
[請求項15] 前記還元反応は、反応系に反応系の外部から水素ガスを添加することなく実施される請求項7～14のいずれかに記載の方法。



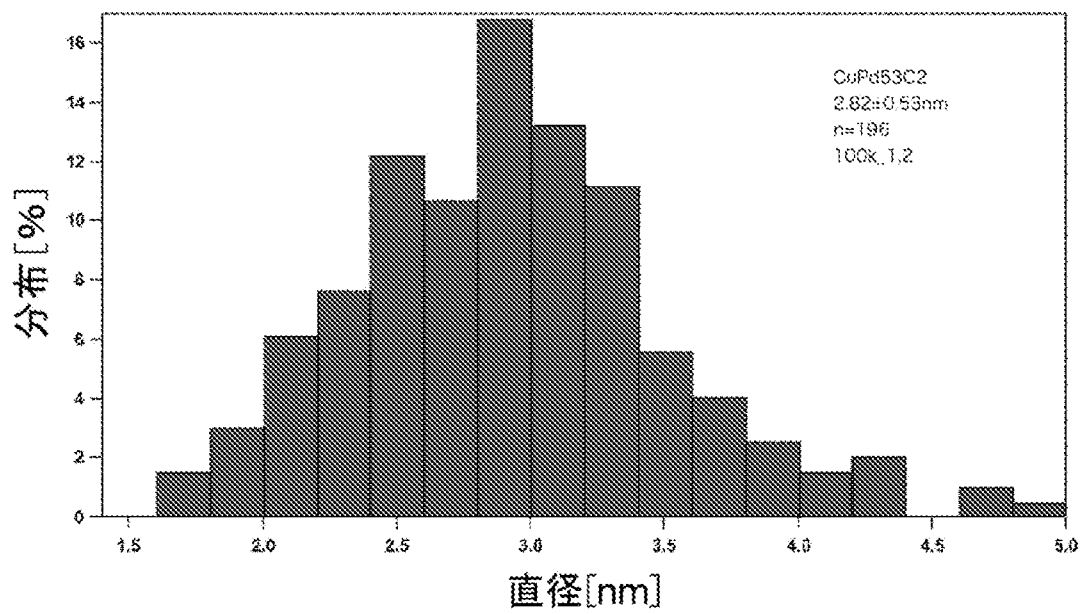
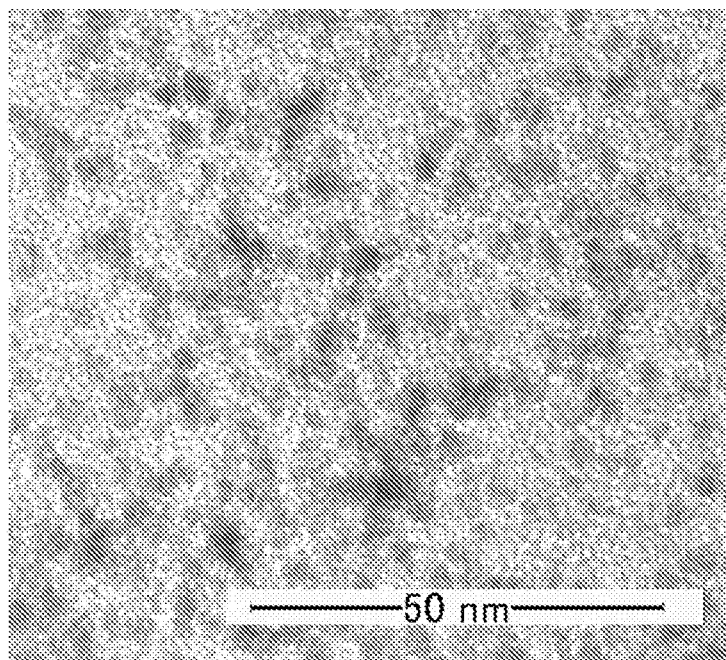
[図2]



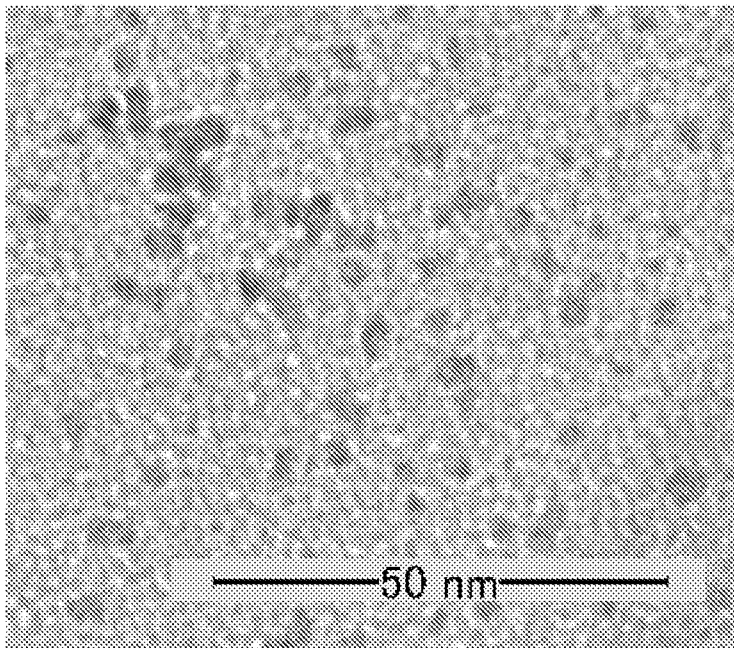
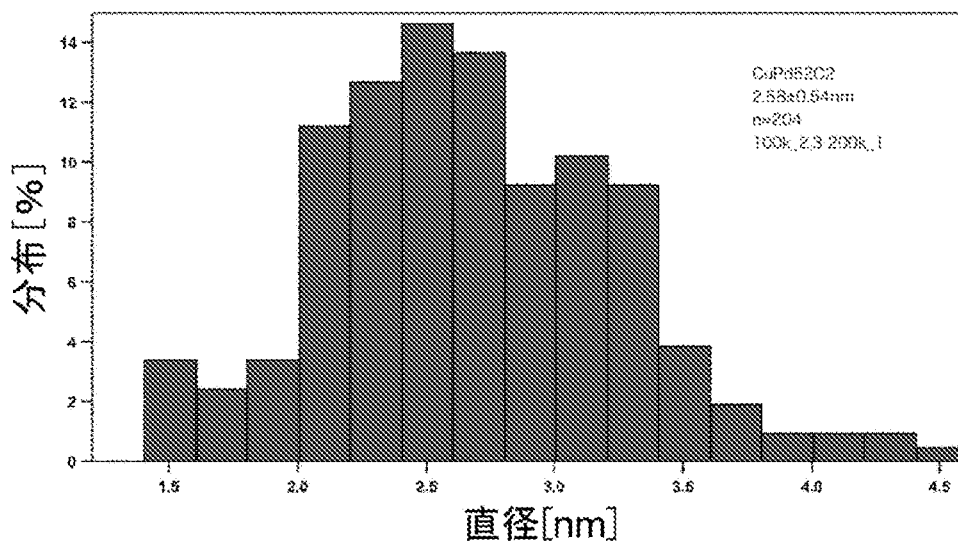
[図3]



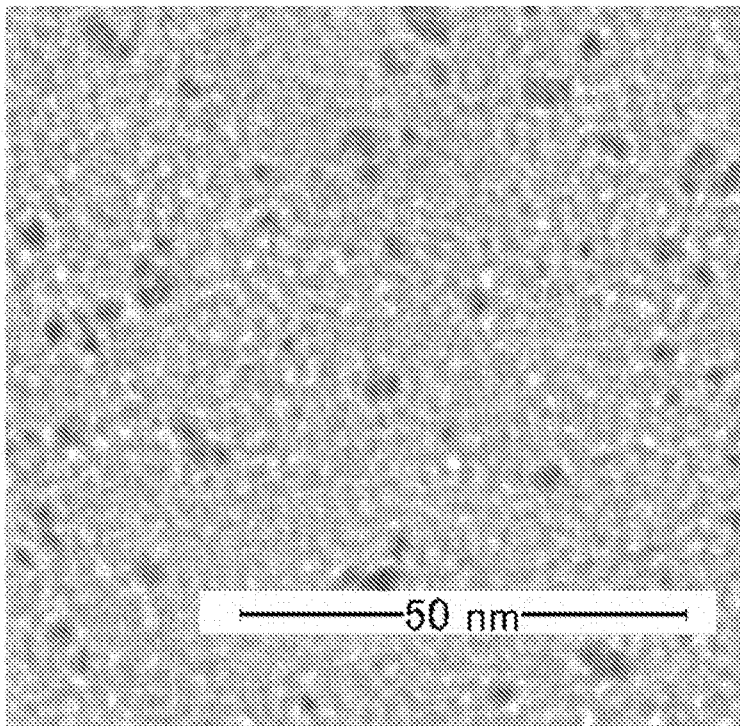
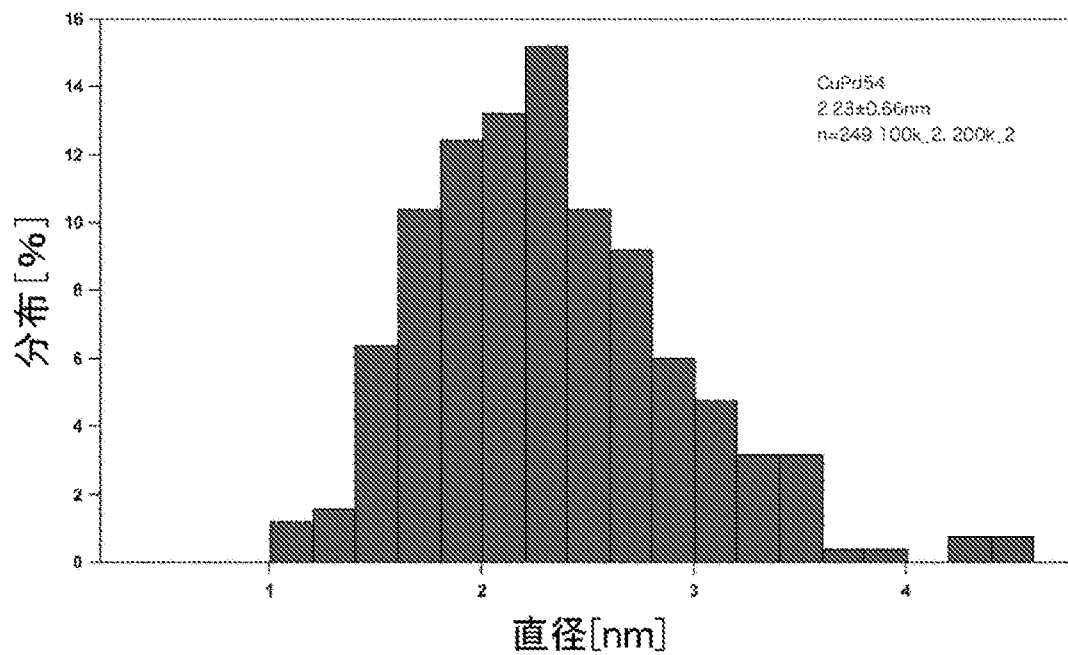
[図4]

Cu<sub>0.10</sub>Pd<sub>0.90</sub>ナノ粒子

[図5]

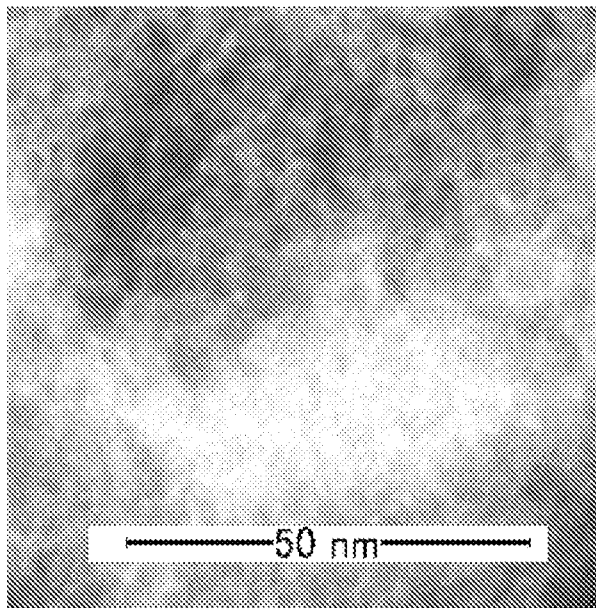
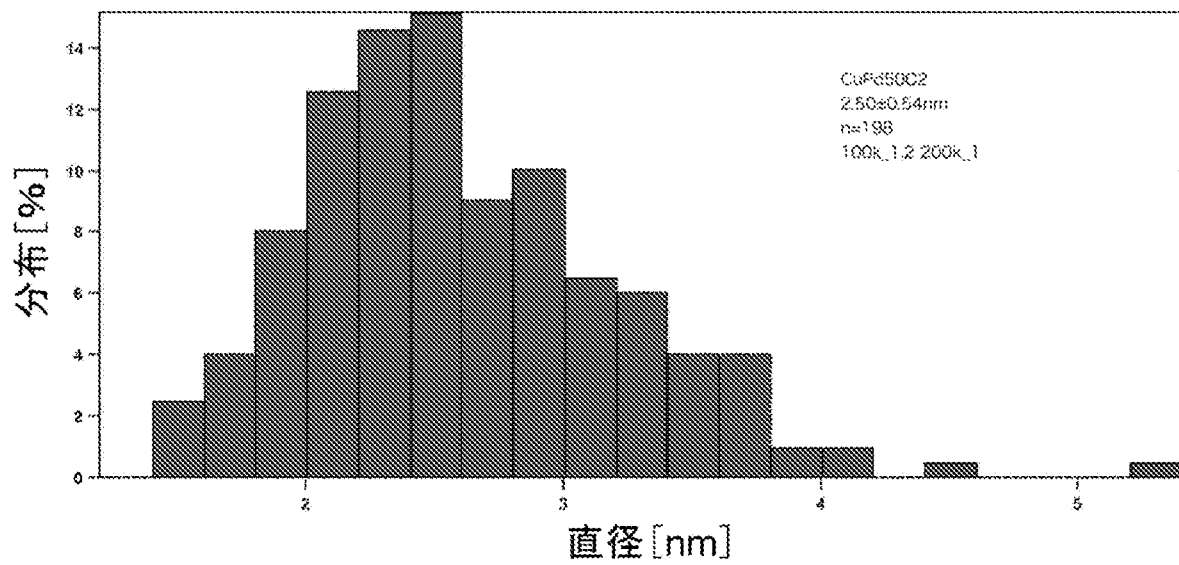
Cu<sub>0.20</sub>Pd<sub>0.80</sub>ナノ粒子平均粒径 $2.6 \pm 0.5$ nm

[図6]

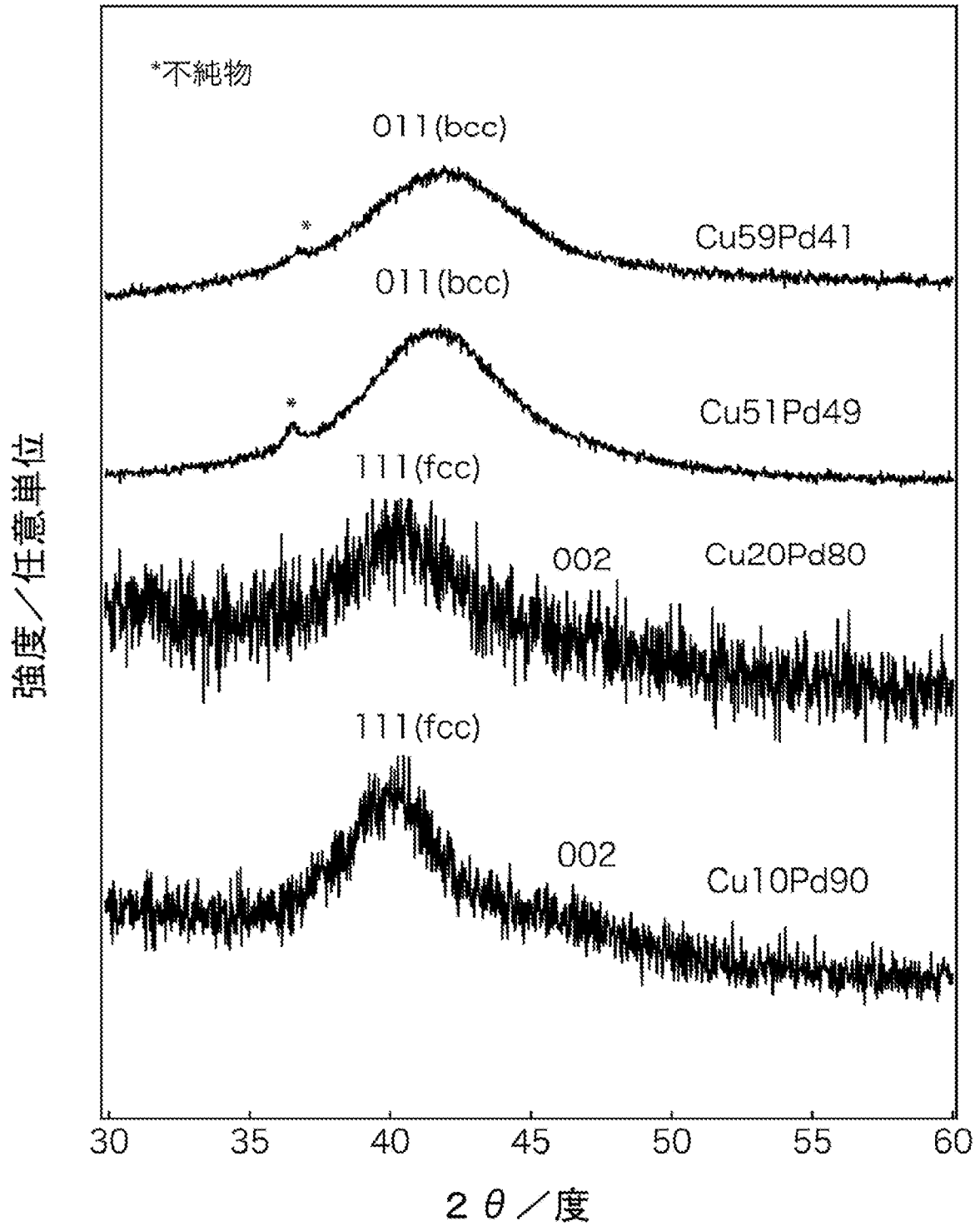
Cu<sub>0.51</sub>Pd<sub>0.49</sub>ナノ粒子平均粒径 $2.2 \pm 0.7$ nm



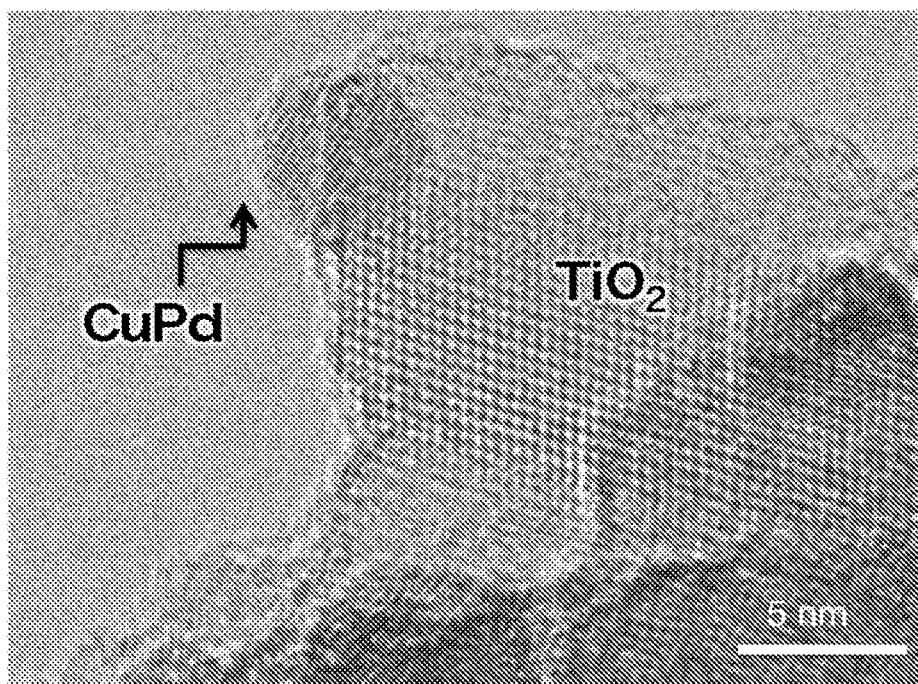
[図7]

Cu<sub>0.59</sub>Pd<sub>0.41</sub>ナノ粒子平均粒径  $2.5 \pm 0.5$  nm

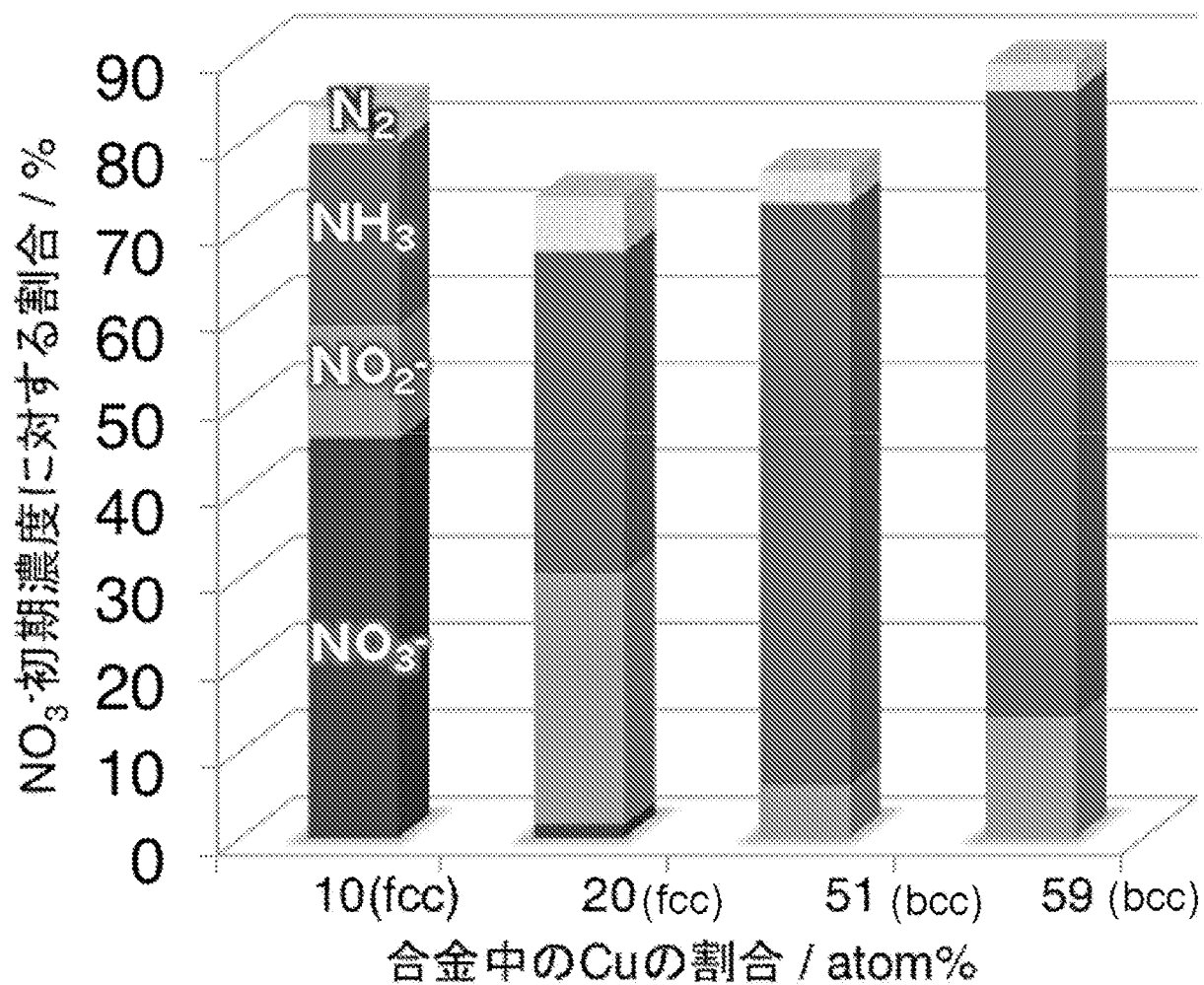
[図8]



[図9]



[図10]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065157

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/89(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, C01C1/02(2006.01)i, C01C1/04(2006.01)i, C02F1/70(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)

B01J23/89, B01J35/02, C01C1/02, C01C1/04, C02F1/70

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Yumiko SHIMADA et al., "Kinzoku Tanji Sanka Titanium Hikari Shokubai ni yoru Suichu Shosan Ion no Chisso eno Kangen Mugaika -Tanji Hoho no Eikyo-", Dai 94 Kai Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 27 September 2004 (27.09.2004), page 41	1-15
Y	KOMINAMI H. et al., Effective photocatalytic reduction of nitrate to ammonia in an aqueous suspension of metal-loaded titanium(IV) oxide particles in the presence of oxalic acid, Catalysis Letters, 2001, Vol.76, No.1-2, page. 31-34	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier 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  
17 November, 2010 (17.11.10)

Date of mailing of the international search report  
07 December, 2010 (07.12.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065157

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Miho YAMAUCHI et al., "Polymer Hogo CuPd Nano Ryushi no Suiso Kyuzo Tokusei", 85th Annual Meeting of Chemical Society of Japan in Spring Koen Yokosku I, 11 March 2005 (11.03.2005), page 385	1-15
Y	JP 2007-021289 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 01 February 2007 (01.02.2007), claims; examples (Family: none)	1-15
A	Kathryn A. et al., Catalytic Nitrate and Nitrite Reduction with Pd-Cu/PVP Colloids in Water:Composition, Structure, and Reactivity Correlations, J.Phys.Chem.C, 2009.05.14, Vol.113, page.8177-8185	1-15
P,X	WEHBE Najah et al., Comparative study of photocatalytic and non-photocatalytic reduction of nitrates in water, Applied Catalysis A:General, 2009.10.31, Vol.368, No.1-2, page.1-8	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J23/89(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, C01C1/02(2006.01)i, C01C1/04(2006.01)i, C02F1/70(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. B01J23/89, B01J35/02, C01C1/02, C01C1/04, C02F1/70

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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)

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
Y	嶋田佑美子 他, 金属担持酸化チタン光触媒による水中硝酸イオンの窒素への還元無害化 -担持方法の影響-, 第94回触媒討論会討論会A予稿集, 2004.09.27, page.41	1-15
Y	KOMINAMI H. et al., Effective photocatalytic reduction of nitrate to ammonia in an aqueous suspension of metal-loaded titanium(IV) oxide particles in the presence of oxalic acid, Catalysis Letters, 2001, Vol.76, No.1-2, page.31-34	1-15

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、一般的な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

17. 11. 2010

国際調査報告の発送日

07. 12. 2010

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
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)

後藤 政博

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

8926

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
Y	山内美穂 他, ポリマー保護CuPdナノ粒子の水素吸蔵特性, 日本化学会第85春季年会 講演予稿集I, 2005.03.11, page.385	1-15
Y	JP 2007-021289 A (触媒化成工業株式会社) 2007.02.01, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-15
A	Kathryn A. et al., Catalytic Nitrate and Nitrite Reduction with Pd-Cu/PVP Colloids in Water:Composition, Structure, and Reactivity Correlations, J.Phys.Chem.C, 2009.05.14, Vol.113, page.8177-8185	1-15
P, X	WEHBE Najah et al., Comparative study of photocatalytic and non-photocatalytic reduction of nitrates in water, Applied Catalysis A:General, 2009.10.31, Vol.368, No.1-2, page.1-8	1-15