



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106277000 A

(43)申请公布日 2017.01.04

(21)申请号 201610637803.7

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2013.08.20

*C01F 7/16*(2006.01)

(30)优先权数据

*C01C 1/04*(2006.01)

2012-189371 2012.08.30 JP

*B01J 23/02*(2006.01)

*B01J 23/58*(2006.01)

(62)分案原申请数据

*B01J 35/10*(2006.01)

201380044557.9 2013.08.20

*B01J 37/02*(2006.01)

(71)申请人 国立大学法人东京工业大学

*B01J 37/04*(2006.01)

地址 日本东京都

*B01J 37/08*(2006.01)

申请人 国立研究开发法人科学技术振兴机构

*B01J 37/10*(2006.01)

*B01J 37/16*(2006.01)

(72)发明人 细野秀雄 原亨和 井上泰德

*B01J 37/18*(2006.01)

北野政明 林文隆 横山寿治

*B01J 37/34*(2006.01)

松石聪 户田喜丈

(74)专利代理机构 北京三幸商标专利事务所

(普通合伙) 11216

代理人 刘淼

权利要求书1页 说明书12页

(54)发明名称

导电性钙铝石型化合物粉末的制造方法

(57)摘要

人们期待着将导电性钙铝石型化合物应用于冷电子发射器、导电体、有机EL电子注入电极、热电转换材料、热电子发电材料、还原剂、氧化剂、催化剂等中。如果获得比表面积大的导电性钙铝石型化合物，则各用途的有用性会显著变高。通过利用如下工序而制造传导电子浓度为 $10^{15}\text{cm}^{-3}$ 以上并且比表面积为 $5\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 以上的导电性钙铝石型化合物粉末：(1)将原料粉末和水的混合物进行水处理而形成前体粉末的工序；(2)将前述前体粉末进行加热脱水而形成钙铝石型化合物粉末的工序；(3)将化合物粉末在非活性气氛或真空中加热而形成活化了的钙铝石型化合物粉末的工序；(4)将前述活化了的钙铝石型化合物粉末与还原剂混合，通过还原处理而将电子注入钙铝石型化合物的工序。

1. 一种导电性钙铝石型化合物, 传导电子浓度为 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 以上, 其特征在于, 比表面积为 $5 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 以上。

2. 根据权利要求1所述的导电性钙铝石型化合物, 其特征在于, 传导电子浓度为 $2.3 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 以下。

3. 根据权利要求1所述的导电性钙铝石型化合物, 其特征在于, 比表面积为 $31 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 以下。

4. 根据权利要求1所述的导电性钙铝石型化合物, 其特征在于, 呈一次颗粒直径在100nm以下的粉末状, 或呈具有细孔结构的块体的多孔体。

5. 一种负载金属催化剂, 其将金属负载于载体, 其特征在于, 上述载体为导电性钙铝石型化合物, 该导电性钙铝石型化合物的传导电子浓度为 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 以上并且比表面积为 $5 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 以上。

6. 根据权利要求5所述的负载金属催化剂, 其特征在于, 上述金属为过渡金属。

7. 根据权利要求6所述的负载金属催化剂, 其特征在于, 上述过渡金属具有氨合成活性。

8. 根据权利要求5~7中任意一项所述的负载金属催化剂, 其特征在于, 上述载体的比表面积为 $31 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 以下。

9. 根据权利要求5所述的负载金属催化剂, 其特征在于, 呈一次颗粒直径在100nm以下的粉末状, 或呈具有细孔结构的块体的多孔体。

## 导电性钙铝石型化合物粉末的制造方法

[0001] 本发明是2013年8月20日申请的发明名称为“导电性钙铝石型化合物粉末的制造方法”的第201380044557.9号发明专利申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及导电性钙铝石化合物粉末的制造方法,该导电性钙铝石化合物粉末可用于具有电传导性的电子材料、催化剂材料等中,其比表面积大。

### 背景技术

[0003] 在以CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>为构成成分的铝硅酸钙中,存在有矿物名称为钙铝石(mayenite)的物质,将具有与其结晶为同型的晶体结构的化合物称为“钙铝石型化合物”。已知有如下报告,钙铝石型化合物具有12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(以下记作“C12A7”)这样的代表组成,C12A7结晶具有如下的特异的晶体结构:包含2分子的晶胞中存在的66个氧离子之中的2个氧离子以“游离氧”的方式包接于由结晶骨架形成的笼体内的空间中(非专利文献1)。

[0004] 2003年以后,本发明人明确了钙铝石型化合物中所含的游离氧离子可被各种阴离子置换。特别是,在强的还原气氛下保持C12A7时,则可用电子将全部的游离氧离子置换。用电子将游离氧离子置换了的C12A7按照化学式可记作[Ca<sub>24</sub>Al<sub>28</sub>O<sub>64</sub>]<sup>4+</sup>(e<sup>-</sup>)<sub>4</sub>(以下记作“C12A7:e<sup>-</sup>”)。另外,将这样地电子置换了阴离子而得到的物质称为“电子化物(electride)”,电子化物具有显示良好的电子传导特性的特征(非专利文献2)。

[0005] 本发明人发现了,利用如下的方法而获得具有 $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 以上的浓度的传导电子的C12A7:e<sup>-</sup>以及与C12A7为同型的化合物(专利文献1):(a)将C12A7的单晶、微粉末的等静压压制成型体(静水压プレス成型体)在碱金属或碱土金属蒸气中在600~800℃下保持的方法、(b)将非活性离子进行离子注入于C12A7的薄膜的方法或者(c)将C12A7的微粉末的等静压压制成型体在还原气氛下熔融,从熔液直接固化的方法。

[0006] 另外,本发明人对如下的发明进行了专利申请:将良好的导电性钙铝石型化合物的原料物质进行熔融,在低氧分压的气氛中保持之后进行冷却凝固的方法相关的发明(专利文献2),将原料粉末进行高温保持并且利用固相反应而烧结得到烧结物,将该烧结物进行粉碎,向粉碎得到的粉末、该粉末的压制成型体或者将该成型体于1200~1350℃烧结而得到的烧结体中加入碳、Al、Ti等还原剂,以600~1415℃进行热处理从而赋予导电性(即,游离氧离子与电子的置换)的方法相关的发明(专利文献3、4)。进一步,将C12A7单晶在钛金属(Ti)蒸气中进行退火,成功地获得显示出金属电传导性的C12A7:e<sup>-</sup>,对于其制法以及作为电子释出材料的其用途相关的发明进行了专利申请(专利文献5)。

[0007] 作为导电性钙铝石型化合物的制造方法,例如对与如下方法相关的发明进行专利申请:将通过将非水溶液原料于500~1500℃进行加热焙烧而获得的由 $12\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_7\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $x=0\sim 1$ )表示的复合氧化物膜于700~1500℃加热而进行还原处理的方法(专利文献6);将混合后的原料在还原气氛下,在氧分压为1000Pa以下的非活性气氛或真空气氛中,于1200~1415℃加热的方法(专利文献7);将金属Al、金属Ca等还原剂与原料的混合物在1200~

1415℃烧结,或者以1415~1600℃熔融的方法(专利文献8);将钙铝石型化合物粉末于300~1200℃加热而形成具有开气孔的烧结体,将所获得的烧结体在还原性气氛中于1200~1450℃加热的方法(专利文献9)等。

[0008] 关于显示出金属电传导性的 $C12A7:e^-$ ,也可将通过以11:7的比例混合 $CaCO_3$ 和 $Al_2O_3$ ,并且于1300℃加热而得到的产物在金属Ca蒸气气氛中进行加热从而直接合成粉末(非专利文献3)。关于导电性钙铝石型化合物,应用于电子发射器、场致发射显示装置、冷阴极荧光管、平面型照明装置以及电子释出材料(专利文献10)、放电灯用电极(专利文献11)等。

[0009] 进一步,正在对作为导电性钙铝石型化合物的 $C12A7$ 的 $Al1$ 的一部分被Ga或In置换而得到的钙铝石型化合物相关的发明进行申请,其适于用作PDP保护膜材料、有机EL设备中的电荷注入材料等需要进行高温加热处理的电极材料(专利文献12)。

[0010] 本发明人对如下发明进行了专利申请,其中具有:在导电性钙铝石型化合物上负载Ru、Fe等金属而得到的氨合成反应的催化剂相关的发明(专利文献13)、以及使用导电性钙铝石型化合物将二氧化碳还原为一氧化碳的方法相关的发明(专利文献14)。另外已知晓,关于 $C12A7$ ,即使不具有导电性也具有作为催化剂、催化剂载体而言的用途,例如,将通过将原料的络合物溶液进行喷雾干燥后于1300~1400℃预烧2小时以上而获得的催化剂用作软质烯烃生成用的水蒸气分解反应催化剂(专利文献15)。最近提出了一种通过利用水热法、溶胶-凝胶法合成前体之后进行焙烧的方法而获得高比表面积的载体的方法(非专利文献1、5)。

[0011] 此外报告有如下内容:将 $C12A7$ 放置于包含水分的气氛时则将氢氧根离子( $OH^-$ )包接于笼体中,即使在高温也不易脱离(非专利文献6)。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:W02005/000741

[0015] 专利文献2:W02005/077859

[0016] 专利文献3:W02006/129674

[0017] 专利文献4:W02006/129675

[0018] 专利文献5:W02007/060890

[0019] 专利文献6:日本特开2009-107858号公报

[0020] 专利文献7:日本特开2010-132467号公报

[0021] 专利文献8:日本特开2012-082081号公报

[0022] 专利文献9:日本特开2012-126618号公报

[0023] 专利文献10:W02006/112455

[0024] 专利文献11:W02011/024821

[0025] 专利文献12:日本特开2009-203126号公报

[0026] 专利文献13:W02012/077658

[0027] 专利文献14:日本特开2012-025636号公报

[0028] 专利文献15:美国专利第6,696,614号说明书

[0029] 非专利文献

- [0030] 非专利文献1: Von Hans Bartl und Thomas Scheller, "N. Jahrbuch F. Mineralogie. Monatshefte", 35, 547-552, (1970)
- [0031] 非专利文献2: S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka and H. Hosono, "Science", 301, 626-629, (2003)
- [0032] 非专利文献3: S. Matsuishi, T. Nomura, M. Hirano, K. Kodama, S. Shamoto and H. Hosono, "Chemistry of Materials", 21, 2589-2591, (2009)
- [0033] 非专利文献4: L. Gong, Z. Lin, S. Ning, J. Sun, J. Shen, Y. Torimoto and Q. Li, "Material Letters", 64, 1322-1324, (2010)
- [0034] 非专利文献5: C. Li, D. Hirabayashi and K. Suzuki, "Materials Research Bulletin", 46, 1307-1310, (2011)
- [0035] 非专利文献6: K. Hayashi, M. Hirano and H. Hosono, "J. Phys. Chem. B", 109, 11900-11906, (2005)

## 发明内容

[0036] 发明想要解决的课题

[0037] 人们期待着将导电性钙铝石型化合物应用于冷电子发射器、导体、有机EL的电子注入电极、热电转换材料、热电子发电材料、还原剂、氧化剂、催化剂等中。

[0038] 关于用于制造包含 $10^{15}\text{cm}^{-3}$ 以上的传导电子的导电性钙铝石型化合物的公知方法,例如,如将混合了还原剂的原料以 $1200^\circ\text{C}$ 以上的高温进行焙烧并且同时进行还原处理(专利文献8)或者对于通过以 $1200^\circ\text{C}$ 以上的高温进行焙烧而合成的钙铝石型化合物进行还原处理(专利文献8)等方法那样,必须进行高温的合成工序。

[0039] 因此,即使使用比表面积大的原料,钙铝石型化合物也在生成并结晶化的过程中发生颗粒的烧结(sintering),结果成为表面积小的颗粒或块状物,因而仅能获得比表面积充其量为 $2\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 左右的小的钙铝石型化合物。因此,以往人们并不知晓比表面积大并且包含 $10^{15}\text{cm}^{-3}$ 个以上传导电子的钙铝石型化合物及其制造手段。可认为,如果获得比表面积为 $5\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 以上的导电性钙铝石型化合物,则导电性钙铝石型化合物的上述各用途的有用性显著变高。

[0040] 用于解决问题的方案

[0041] 本发明人为了实现上述目的而进行了深入研究,结果发现了比表面积大的导电性钙铝石型化合物粉末的制造方法,以至完成本发明。

[0042] 即,在以往的方法中,需要对于钙铝石型化合物进行基于 $1200^\circ\text{C}$ 以上的高温的还原处理的电子注入操作,即使使用比表面积大的原料粉末,也因高温处理而导致原料粉体发生烧结,因而无法获得比表面积大的粉末,但本发明人发现了可在 $1100^\circ\text{C}$ 以下的低温进行电子注入操作的方法,实现了比表面积为 $5\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 以上的导电性钙铝石型化合物粉末的制造。

[0043] 本发明是传导电子浓度为 $10^{15}\text{cm}^{-3}$ 以上并且比表面积为 $5\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 以上的导电性钙铝石型化合物粉末的制造方法,其至少包含如下工序:

[0044] (1)将钙铝石型化合物的原料粉末和水的混合物进行水热处理而形成钙铝石型化合物的前体粉末的工序;

[0045] (2)将前述前体粉末进行加热脱水而形成钙铝石型化合物粉末的工序；

[0046] (3)将前述钙铝石型化合物粉末在非活性气体气氛或真空中在400~1100℃的温度范围加热3小时以上而形成活化了的钙铝石型化合物粉末的工序；

[0047] (4)将前述活化了的钙铝石型化合物粉末与还原剂混合，在400~1100℃的温度范围加热，通过还原处理而将电子注入钙铝石型化合物的工序。

[0048] 另外，本发明是一种导电性钙铝石型化合物粉末的制造方法，在上述的制造方法中，在工序(4)之后，进一步具有如下的工序：(5)利用迅速升温加热法(RTA法)而反复进行30~60℃min<sup>-1</sup>的升温速度、900~1100℃的加热保持的工序。

[0049] 在本发明的方法中，钙铝石型化合物的代表为12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。另外，还原剂优选为Ca或CaH<sub>2</sub>。

[0050] 获得了比表面积为5m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>以上的导电性钙铝石型化合物粉末的理由在于以下的两点。首先，作为第1点，使用水热合成法，将钙铝石型化合物的原料，例如，在C12A7的情况下将Ca源与Al源均匀地充分地搅混，可将低温成为结晶的基础的水合氧化物作为前体而形成。通过将该前体进行加热脱水，从而相比于固相合成而言在低温获得钙铝石化合物。其结果，由于所获得的钙铝石化合物是亚微米级的微粒，因而具有高的比表面积。然而，关于这样的微粒，在与以往的方法同样的方法中即使使用还原能力高的还原剂，还原剂也不发挥功能，难以进行电子的注入。将这样的比表面积大的钙铝石化合物粉末以800~1000℃进行真空排气处理时，则可将吸附水、表面羟基、笼体内的OH<sup>-</sup>等充分去除，因而可在不会使还原剂失活的状态下进行利用。另外，使用还原能力高的CaH<sub>2</sub>时，则以低温(700~800℃)进行还原处理，从而可获得导电性钙铝石化合物粉末。

[0051] 作为第2点，在将在前述还原处理后表面的一部分变为了绝缘的粉末表面进一步进行还原之时，使用迅速升温加热法(Rapid Thermal Annealing, 以下称为RTA法)的话，则可进行高速升温，因而可在引起颗粒的烧结/凝集之前结束还原处理，因此即使以比较高的温度(900~1100℃)进行加热还原，也可获得高的比表面积的导电性钙铝石化合物。

[0052] 进一步，本发明为如下方法：利用浸渍法、物理性混合法、热分解法、液相法、溅射法或蒸镀法将金属催化剂负载于通过上述的方法而制造的导电性钙铝石型化合物粉末，从而制造负载金属催化剂。

[0053] 负载金属成分没有特别限制，但是可使用选自1A族元素中的Li、Na、K、Rb或者Cs，选自2A族元素中的Mg、Ca、Sr或者Ba，选自3A族中的Sc、Y、镧系元素或者铷系元素，选自4A族元素中的Ti、Zr或者Hf、5A族元素的V、Nb或者Ta，6A族元素的Cr、Mo或者W，7A族元素中的Mn、Tc或者Re，8族过渡金属的Fe、Ru或者Os，9族元素的Co、Rh或者Ir，10族元素的Ni、Pd或者Pt、11族元素的Cu、Ag或者Au，12族元素的Zn、Cd或者Hg，13族元素的B、Al、Ga、In或者Tl，选自14族元素中的Si、Ge、Sn或者Pb，选自15族元素中的As、Sb或者Bi，选自16族元素中的Se或者Te中的任一种。或者，也可组合这些成分。

[0054] 本发明的催化剂可用于氧化、氢化、异构化、歧化、酯化、缩合反应、酸碱反应或者聚合反应等各种催化剂反应，但是不受限于此。其中，过渡金属元素作为均相/非均相催化剂而使用于各种合成反应，特别是，Fe、Ru、Os、Co、Rh、Mo等6族、8族或者9族过渡金属适于用作通过与氢气和氮气的直接反应而合成氨的催化剂。

[0055] 例如，作为具有氨合成活性的过渡金属，已知有Mo、W、Re、Fe、Co、Ru、Rh、Os，将这些

成分由碱金属、碱土金属等电子注入材料进行修饰而得到的催化剂,或者前述元素的组合、8族或者6B族过渡金属的氮化物、Co·Mo复合氮化物作为催化剂而使用。

[0056] 在使用钙铝石型化合物粉末、多孔体作为载体的情况下,利用浸渍法、物理性混合法将由前述工序获得的包含 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 以上传导电子的钙铝石型化合物粉末、多孔体与过渡金属化合物进行混合,然后进行加热,从而将过渡金属化合物还原分解为过渡金属从而获得。进一步可使用:利用CVD法、溅射法等将过渡金属化合物堆积于其表面,将该过渡金属化合物进行热分解而析出过渡金属等方法。

[0057] 过渡金属化合物没有特别限制,例如可例示出:十二羰基三钌 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ 、二氯四(三苯基膦)钌(II) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4]$ 、二氯三(三苯基膦)钌(II) $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ 、三(乙酰丙酮)钌(III) $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$ 、二茂钌 $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 、氯化钌 $[\text{RuCl}_3]$ 、五羰基铁 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 、九羰基铁 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$ 、四羰基碘化铁 $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ 、氯化铁 $[\text{FeCl}_3]$ 、二茂铁 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 、三(乙酰丙酮)铁(III) $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ 、十二羰基三铁 $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ 、氯化钴 $[\text{CoCl}_3]$ 、三(乙酰丙酮)钴(III) $[\text{Co}(\text{acac})_3]$ 、乙酰丙酮化钴(II) $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ 、八羰基钴 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ 、二茂钴 $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ 、十二羰基三钼 $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ 、六羰基钼 $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ 、等容易热分解的无机金属化合物或有机金属络合物等。

[0058] 作为浸渍法,可采用下面的工序。例如,将炭体粉末分散于过渡金属化合物溶液(例如,Ru羰基络合物的己烷溶液),进行搅拌。此时,关于过渡金属化合物,相对于载体粉末为0.01~40wt%左右,优选为0.02~30wt%左右,更优选为0.05~20wt%左右。其后,在氮气、氩、氦气等非活性气体气流中,或者在真空下,于50~200℃加热30分钟至5小时从而将溶剂蒸发并且干固。接着,将干固了的包含过渡金属化合物的催化剂前体进行还原。通过以上的工序而获得以数nm~数百nm的粒径的微粒的方式将过渡金属负载于载体粉末而得到的负载金属催化剂。

[0059] 过渡金属的量相对于载体粉末而言为0.01~30wt%,优选为0.02~20wt%,更优选为0.05~10wt%。关于负载有过渡金属的载体粉末,在负载工序后也包接有与当初同程度的电子,由于作为载体而言功函数小,因而朝向过渡金属的供电子能力大,显著地促进在过渡金属上的氮以及氢的活化,结果作为高性能的氨合成催化剂而起作用。

[0060] 关于本发明的催化剂,即使不将碱金属、碱土金属以及这些化合物用作促进剂化合物,也成为高性能的氨合成催化剂,但是根据需要而使用这些促进剂化合物也没有关系。

[0061] 另外,负载金属催化剂可通过使用通常的成型技术而以成型体的形式使用。具体列举出粒状、球状、片状、环、通心粉(macaroni)、四叶、骰子、蜂窝状等形状。另外,也可涂布于适当的支撑体之后而使用。

[0062] 另外,本发明是,将通过上述的方法而制造的负载金属催化剂应用于使氮气( $\text{N}_2$ )和氢气( $\text{H}_2$ )进行反应而生成氨气( $\text{NH}_3$ )的合成反应中的氨合成法。

[0063] 发明的效果

[0064] 根据本发明的方法,可通过使用以往的还原剂的电子注入法而提供一种比表面积大的导电性钙铝石型化合物粉末,其可用作PDP保护膜材料、需要进行高温加热处理的电极材料等电子材料部件或者催化剂原材料。

## 具体实施方式

[0065] 以下,对本发明的制造方法进行详细说明。

[0066] 关于钙铝石型化合物的结晶,内径0.4nm左右的笼状的结构(笼体)共有其壁面,通过三维地相连而构成。通常,在钙铝石型化合物的笼体的内部包含有 $O^{2-}$ 等阴离子,但是通过化学处理从而可将它们置换为传导电子。通过使退火时间变长,使得钙铝石型化合物中的传导电子浓度变高。

[0067] 在钙铝石型化合物中,将内包于结构中的氧化物离子( $O^{2-}$ )置换后的电子成为传导电子,在C12A7的情况下,由组成式( $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}(O^{2-})_{2-x}(e^-)_{2x}$ )( $0 < x < 2$ )表示。进一步,通过用电子将氧化物离子置换,从而传导电子浓度变为 $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 以上。因此,包含传导电子的钙铝石型化合物可称为“导电性钙铝石型化合物”。传导电子的理论的最大浓度在C12A7: $e^-$ 的情况下为 $2.3 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ ,通过前述的方法,可获得具有相等于理论值的量的传导电子浓度的钙铝石型化合物。

[0068] 导电性钙铝石型化合物在2.8eV以及0.4eV发生光吸收。通过测定该光吸收系数而获得电子密度。试样为粉末体时,使用散射反射法的话,则简便地获得电子密度。另外,笼体中的电子具有自旋活性,因而也可使用电子自旋共振(ESR)而测定笼体中的电子密度。进一步,关于包含传导电子的钙铝石型化合物,通过溶化于包含碘的溶液中从而将碘还原。可利用该作用,通过氧化还原滴定而测定笼体中的电子密度。

[0069] 本发明中,比表面积是,根据液氮温度( $-196^\circ\text{C}$ )下的氮分子的吸附等温线而测定出的值。在吸附等温线的平衡压( $P/P_0$ ;P是在 $-196^\circ\text{C}$ 与试样表面处于平衡状态的吸附气体的分压( $P_a$ ), $P_0$ 是吸附气体的蒸气压( $P_a$ ))0.05~0.3的范围,适用BET(Brunauer, Emmett and Teller)式,估计出合成的导电性钙铝石型化合物的比表面积。

[0070] <钙铝石型化合物的合成>

[0071] 在本发明的方法中,关于目标化合物的起始原料中使用的钙铝石型化合物,如果是微粉末(一次颗粒尺寸100nm以下)或具有细孔结构的块体的多孔体则更优选。通过将钙铝石型化合物制成微粒,从而每克的表面积增加,颗粒的间隙也变为中孔(mesopore)区域(2nm至100nm以下)。关于成为钙铝石型化合物的前体的氢氧化物,可通过水热处理法来获得。

[0072] <基于水热处理的钙铝石型化合物的合成方法>

[0073] 水热合成法作为结晶性好的微粒的无机氧化物的合成方法从很久以前就一直进行着研究。可通过将水、乙醇等溶剂和原料加入于耐压容器,在溶剂的沸点以上的温度加热数小时~数天而获得前体化合物。

[0074] 关于成为钙铝石型化合物C12A7的前体的氢氧化物 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ,可通过将水与氢氧化钙、氢氧化铝按照化学计量组成而混合,例如在 $150^\circ\text{C}$ 加热6小时左右从而获得。将所获得的前体在大气中在 $400 \sim 1000^\circ\text{C}$ 左右进行加热而脱水,从而获得比表面积大( $20 \sim 60 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 左右)的钙铝石型化合物粉末C12A7。

[0075] <钙铝石型化合物的前处理>

[0076] 关于经由水热处理而合成的高比表面积的钙铝石型化合物粉末,保有着牢固地结合于表面、笼体骨架内的羟基,在将传导电子进行包含的工序中还原剂与羟基反应( $2\text{CaH}_2 + 2\text{OH} \rightarrow 2\text{CaO} + 3\text{H}_2$ )而被消耗,因而需要预先利用注入电子工序的前处理工序而极力消除羟基从而事先将粉末的表面或笼体骨架内进行活化。前处理后的比表面积伴随着前处理温度的



升高而减少,在400~1000℃的温度范围时比表面积例如从 $60\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 变化为 $6\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0077] 作为前处理法,在400~1100℃的温度,在非活性气氛或真空下加热的方法是良好的。加热温度优选为700~1000℃,更优选为800~900℃的范围为良好。在不足400℃的温度时,获得具有高的比表面积的粉末,但是在还原处理工序中还原剂被粉末中保有着的羟基消耗,因而无法获得高的传导电子浓度。另一方面,在超过1100℃的温度时,获得高的传导电子浓度,但由于进行粉末的烧结,因而无法获得高的比表面积的钙铝石型化合物粉末。为了充分进行活化因而优选加热3小时以上。

[0078] <通过还原处理而使得在钙铝石型化合物中包含传导电子的工序>

[0079] 在制作包含传导电子的钙铝石型化合物的粉末的情况下,将化学当量组成的钙铝石型化合物的原料的粉末在还原气氛下在400~1100℃的范围加热即可。优选的是600~900℃的范围,更优选为700~800℃的范围。不足400℃时,笼体内的氧离子与还原剂的反应不充分,无法获得高的传导电子浓度。另一方面,在超过1100℃的温度时,可获得高的传导电子浓度,但是因烧结而发生比表面积的降低。关于处理时间,为了充分地使氧离子扩散,与传导电子进行更换,因而优选为3小时以上。

[0080] 作为还原剂,在上述加热温度范围内与笼体内的氧离子反应的还原剂即可,例如,可使用Na、Li等碱金属,Mg、Ca、 $\text{CaH}_2$ 等碱土金属以及它们的氢化物。 $\text{CaH}_2$ 在还原后变为CaO而以杂质的形式残留,因而成为降低导电性钙铝石型化合物的有效表面积的主要原因。关于经由了包含传导电子的处理工序的钙铝石型化合物粉末,工序时的处理温度越高则比表面积越变小,例如针对于通过将钙铝石型化合物粉末在800℃进行了前处理而得到的试样而言,在600℃至800℃的温度区域进行还原处理时,则例如从 $30\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 向 $20\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 左右变化。

[0081] <RTA处理法>

[0082] 与还原剂反应的钙铝石型化合物粉末的表面的一部分例如有时会被氧化钙覆盖而变为绝缘。作为将该变为绝缘的粉末表面还原的方法,可使用RTA法。RTA法是迅速升温加热法的略称,作为提高半导体的结晶性的方法而为人们所知。在用于将粉末的表面加热的以往的方法中,升温速度很慢,为 $5\sim 10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ 左右,无法防止由颗粒的烧结导致的比表面积的降低。另一方面,使用RTA法时则可在不降低比表面积的状态下提高电子化物表面的结晶性,且可实现包含了钙铝石型化合物粉末的表面在内的传导化。通过RTA法进行结晶化的情况下,在非活性气氛、还原性气氛或真空中以 $30\sim 60^\circ\text{Cmin}^{-1}$ 的升温速度升温,作为加热温度在900~1100℃保持5~15秒,将升温 and 加热保持工序反复进行2~5次而进行加热。优选的是,保持温度为950~1100℃的范围是良好的。

[0083] <将导电性钙铝石型化合物设为载体的催化剂的制造工序>

[0084] 可通过利用浸渍法、物理性混合法、热分解法、液相法、溅射法或蒸镀法将Ru等过渡金属催化剂负载于通过上述的方法而制造的导电性钙铝石型化合物粉末而制造催化剂。关于物理性混合法,通过物理性混合法将导电性钙铝石型化合物粉末与过渡金属化合物粉末进行了固相混合,然后在氢气气氛等还原气氛下在50~600℃的温度范围将过渡金属化合物进行加热还原从而获得负载金属催化剂。在加热还原之前,在真空中反复进行数次升温、维持,这从抑制负载金属颗粒的烧结的观点考虑是优选的。

[0085] 浸渍法包含:将导电性钙铝石型化合物粉末分散于过渡金属化合物的溶剂溶液的工序;将该溶剂溶液的溶剂蒸发而形成由于固了的该过渡金属化合物构成的催化剂前体的

工序;在还原气氛中进行加热而将该过渡金属化合物进行还原而形成前述金属催化剂的工序。

[0086] 关于负载有过渡金属的载体粉末,在负载工序后也包接有与当初同程度的电子,作为载体而言功函数小,因而朝向过渡金属的供电子能力大,且载体的比表面积大,因此显著地促进在过渡金属上的氮以及氢的活化,结果是,作为与使用了比表面积小的导电性钙铝石粉末的情况相比而言性能高的氮合成催化剂而发挥作用。可使用通过这些方法而负载于导电性钙铝石型化合物粉末的过渡金属催化剂,在反应装置内,在从100℃到600℃以下的反应温度、10kPa~30MPa的反应压力条件下,使得原料的氮和氢在所述催化剂上进行反应而合成氨。

[0087] 实施例1

[0088] <钙铝石型化合物粉末的合成>

[0089] 将Ca(OH)<sub>2</sub>与Al(OH)<sub>3</sub>按照Ca:Al=12:14的方式称量、混合。按照混合粉体的重量成为10wt%的方式测取蒸馏水,将合计160g在行星型球磨机中搅拌、混合了4小时。将所获得的混合溶液加入于耐压密闭容器,一边搅拌一边在150℃实施了6小时的加热处理(水热处理)。将所获得的沉淀物进行过滤分离、干燥后进行粉碎从而获得了钙铝石型化合物的前体粉末:Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>约20g。将该前体粉末在大气中在600℃实施加热脱水5小时,获得了原料的比表面积大的钙铝石型化合物粉体。该原料的比表面积为60m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>。

[0090] <前处理>

[0091] 作为前处理,将前述粉体加入于二氧化硅玻璃管内,在1×10<sup>-4</sup>Pa的真空中于900℃以5小时一边排气一边加热从而取出。在该阶段获得的粉体的比表面积为约30m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>。

[0092] <基于还原处理的电子注入>

[0093] 向前处理后的3g粉体中加入0.4g作为还原剂的CaH<sub>2</sub>并且充分地混合而制成混合物,然后将前述混合物填塞于Ta制细管。将塞满了前述混合物的Ta制细管加入于二氧化硅玻璃管内,从而在1×10<sup>-4</sup>Pa的真空中于700℃加热15小时。获得了传导电子浓度为1.0×10<sup>21</sup>cm<sup>-3</sup>、比表面积为17m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>的导电性钙铝石型化合物粉末。

[0094] [比较例1]

[0095] <钙铝石型化合物粉末的合成>

[0096] 将CaCO<sub>3</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的各粉末按照Ca与Al的比例成为11:14的方式混合,将合计30g在氧化铝坩埚中于1300℃加热6小时。将所获得的粉末插入于二氧化硅玻璃管内,在1×10<sup>-4</sup>Pa的真空中于1100℃加热15小时而获得了原料的钙铝石型化合物粉末。在该阶段获得的粉体的比表面积为1m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>以下。

[0097] <基于还原处理的电子注入>

[0098] 将通过上述的合成法获得的粉末3g与金属Ca粉末0.18g一同地插入二氧化硅玻璃管内,于700℃加热15小时将内部设为金属Ca蒸气气氛而与粉体进行了反应。取出封管为真空的试样,由研钵研碎后,再次填塞于二氧化硅玻璃管内而一边抽真空一边封管。将该二氧化硅玻璃管于1100℃加热2小时而获得了传导电子浓度为约2×10<sup>21</sup>cm<sup>-3</sup>、比表面积为1m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>的导电性钙铝石型化合物粉末C12A7:e<sup>-</sup>(表记为C12A7e<sup>21</sup>)。

[0099] 实施例2

[0100] 替代实施例1的原料的前处理温度900℃,而在800℃下进行了前处理,除此以外,

在与实施例1相同的条件下实施了比表面积大的钙铝石型化合物粉末的合成。在该阶段获得的粉体的比表面积为 $40\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0101] <基于还原处理的电子注入>

[0102] 替代实施例1的还原处理温度 $700^\circ\text{C}$ ，而在 $600^\circ\text{C}$ 下进行了还原处理，除此以外，在与实施例1相同的条件下实施了导电性钙铝石化合物粉末的合成。传导电子浓度为 $1.0 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ ，比表面积为 $31\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0103] 实施例3

[0104] <基于还原处理的电子注入>

[0105] 替代实施例1的还原处理温度 $700^\circ\text{C}$ ，而在 $600^\circ\text{C}$ 下进行了还原处理，除此以外，在与实施例1相同的条件下实施了导电性钙铝石化合物粉末的合成。传导电子浓度为 $0.8 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ ，比表面积为 $20\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0106] 实施例4

[0107] <前处理>

[0108] 替代实施例1的原料的前处理温度 $900^\circ\text{C}$ ，而在 $800^\circ\text{C}$ 下进行了前处理，除此以外，在与实施例1相同的条件下实施了比表面积大的钙铝石型化合物粉末的合成。该阶段的比表面积为 $40\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0109] <基于还原处理的电子注入>

[0110] 在与实施例1同样的条件下进行还原处理而实施了导电性钙铝石化合物粉末的合成。传导电子浓度为 $1.0 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ ，比表面积为 $23\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0111] 实施例5

[0112] <前处理>

[0113] 替代实施例1的原料前处理温度 $900^\circ\text{C}$ ，而在 $800^\circ\text{C}$ 下进行了前处理，除此以外，在与实施例1相同的条件下实施了比表面积大的钙铝石型化合物粉末的合成。该阶段的比表面积为 $40\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0114] <基于还原处理的电子注入>

[0115] 替代实施例1的还原处理温度 $700^\circ\text{C}$ ，而在 $800^\circ\text{C}$ 下进行了还原处理，除此以外，在与实施例1相同的条件下实施了导电性钙铝石化合物粉末的合成。传导电子浓度为 $0.4 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ ，比表面积为 $10\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0116] [比较例2]

[0117] 通过与实施例1相同的方法而合成了钙铝石型化合物粉末。但是，不进行实施例1的前处理，也没有实施基于还原处理的电子注入。传导电子浓度为零，并且比表面积为 $60\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0118] 实施例6

[0119] <前处理>

[0120] 替代实施例1的原料的前处理温度 $900^\circ\text{C}$ ，在 $1000^\circ\text{C}$ 下进行了前处理，除此以外，在与实施例1相同的条件下实施了电子化物的合成。获得了传导电子浓度为 $1.4 \times 10^{21}\text{cm}^{-1}$ 、比表面积为 $6\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 的导电性钙铝石型化合物粉末。

[0121] 实施例7

[0122] <钙铝石型化合物的合成>

[0123] 将由实施例1获得的 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ 在氧气气流中,于 $800^\circ\text{C}$ 加热脱水2小时,获得了原料的钙铝石型化合物粉末。

[0124] <前处理>

[0125] 作为该原料的前处理,将粉体加入于二氧化硅玻璃管内,在 $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 的真空中于 $800^\circ\text{C}$ 、进行20小时的一边排气一边加热。

[0126] <基于还原处理的电子注入>

[0127] 使用了Ca金属来替代实施例1的 $\text{CaH}_2$ 作为还原剂。向前处理后的粉体2g中加入作为还原剂的Ca金属0.12g,并加入到二氧化硅玻璃管内,从而在 $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 的真空中于 $700^\circ\text{C}$ 加热15小时。

[0128] <RTA处理>

[0129] 进一步为了粉体的表面活化,填塞于碳粒发热管(Tammann tube)而进行真空封管,然后将以 $45^\circ\text{Cmin}^{-1}$ 的升温速度升温、在 $950^\circ\text{C}$ 加热保持5秒的工序反复进行2次而进行了RTA处理。获得了传导电子浓度为 $0.5 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ 、比表面积为 $19\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 的导电性钙铝石型化合物粉末。

[0130] 实施例8

[0131] <RTA处理>

[0132] 替代实施例7的RTA处理温度 $950^\circ\text{C}$ ,而以处理温度 $1000^\circ\text{C}$ 进行了RTA处理,除此以外,在与实施例7相同的条件下实施了导电性钙铝石型化合物粉末的合成。获得了传导电子浓度为 $1.5 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ 、比表面积为 $14\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 的导电性钙铝石型化合物粉末。

[0133] 将实施例1~8、比较例1、2的合成以及处理条件汇总示于表1。

[0134] 表1

[0135]

	原料合成方法	原料前处理	还原剂	还原条件	RTA处理
实施例1	水热合成	排气、 $900^\circ\text{C}$	$\text{CaH}_2$	$700^\circ\text{C}$	无
实施例2	水热合成	排气、 $800^\circ\text{C}$	$\text{CaH}_2$	$600^\circ\text{C}$	无
实施例3	水热合成	排气、 $900^\circ\text{C}$	$\text{CaH}_2$	$600^\circ\text{C}$	无
实施例4	水热合成	排气、 $800^\circ\text{C}$	$\text{CaH}_2$	$700^\circ\text{C}$	无
实施例5	水热合成	排气、 $800^\circ\text{C}$	$\text{CaH}_2$	$800^\circ\text{C}$	无
实施例6	水热合成	排气、 $1000^\circ\text{C}$	$\text{CaH}_2$	$700^\circ\text{C}$	无
实施例7	水热合成	排气、 $800^\circ\text{C}$	Ca	$700^\circ\text{C}$	$950^\circ\text{C}$
实施例8	水热合成	排气、 $800^\circ\text{C}$	Ca	$700^\circ\text{C}$	$1000^\circ\text{C}$
比较例1	固相法	排气、 $1100^\circ\text{C}$	Ca	$1100^\circ\text{C}$	无
比较例2	水热合成	无	无	无	无

[0136] 实施例9

[0137] <Ru向导电性钙铝石型化合物粉末的负载>

[0138] 将由实施例1获得的电子注入量为 $1.0 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ 、比表面积为 $17\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 的 $\text{C}_{12}\text{A}_7\text{e}$ -粉末1g和 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 0.042g加入于Pyrex(注册商标)玻璃管,进行了真空封管。将真空封管的物体在电炉内一边旋转一边按照以下的程序进行加热处理。

[0139] [ $40^\circ\text{C}$ 、20min升温→ $40^\circ\text{C}$ 、60min维持→ $70^\circ\text{C}$ 、120min升温→ $70^\circ\text{C}$ 、60min维持→120

℃、120min升温→120℃、60min维持→250℃、150min升温→250℃、120min维持]

[0140] 其后,打破真空封管,在氢气(26.7kPa)气氛下,于300℃升温5小时,进行2小时加热处理,从而获得了负载有2wt%的Ru的导电性钙铝石型化合物粉末。

[0141] <氨合成反应>

[0142] 进行了通过使氮气(N<sub>2</sub>)和氢气(H<sub>2</sub>)进行反应而生成氨气(NH<sub>3</sub>)的反应。将所获得的催化剂0.2g填塞于石英玻璃管,安装于固定床流通式反应装置进行反应。将气体的流量设定为N<sub>2</sub>:15mLmin<sup>-1</sup>,H<sub>2</sub>:45mLmin<sup>-1</sup>,共计60mLmin<sup>-1</sup>,在压力为大气压、反应温度为320~400℃的条件下进行反应。将从流通式的反应器出来的气体鼓泡于0.005M硫酸水溶液中,将所生成的氨溶解于溶液中,所生成的铵离子通过离子色谱仪来定量。340℃下的氨的生成速度为2388μmolg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>。

[0143] [比较例3]

[0144] 使用由比较例1获得的电子注入量为 $2.0 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 、比表面积为1m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>的C12A7e<sup>21</sup>粉末,除此以外,通过与实施例9同样的方法制备负载2wt%Ru的催化剂,实施了氨合成反应。340℃下的氨生成速度为1229μmolg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>。

[0145] 实施例10

[0146] 使用由实施例2获得的比表面积为31m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>的导电性钙铝石型化合物粉末,除此以外,通过与实施例9同样的方法制备负载2wt%Ru的催化剂,实施了氨合成反应。340℃下的氨生成速度为1575μmolg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>。

[0147] 实施例11

[0148] 使用由实施例3获得的比表面积为20m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>的导电性钙铝石型化合物粉末,除此以外,通过与实施例9同样的方法制备负载2wt%Ru的催化剂,实施了氨合成反应。340℃下的氨生成速度为1831μmolg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>。

[0149] 实施例12

[0150] 使用由实施例4获得的比表面积为23m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>的导电性钙铝石型化合物粉末,除此以外,通过与实施例9同样的方法制备负载2wt%Ru的催化剂,实施了氨合成反应。340℃下的氨生成速度为1696μmolg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>。

[0151] 实施例13

[0152] 使用由实施例5获得的比表面积为10m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>的导电性钙铝石型化合物粉末,除此以外,通过与实施例9同样的方法制备负载2wt%Ru的催化剂,实施了氨合成反应。340℃下的氨生成速度为1793μmolg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>。

[0153] [比较例4]

[0154] 使用由比较例2获得的比表面积为60m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>的钙铝石型化合物粉末,除此以外,通过与实施例9同样的方法制备负载2wt%Ru的催化剂,实施了氨合成实验。340℃下的氨生成速度为895μmolg<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>。

[0155] 将实施例9~13、比较例3、4的结果汇总示于表2。

[0156] 表2

[0157]

	使用的载体	NH <sub>3</sub> 生成速度(μmolg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )
实施例9	实施例1	2388

实施例10	实施例2	1575
实施例11	实施例3	1831
实施例12	实施例4	1696
实施例13	实施例5	1793
比较例3	比较例1	1229
比较例4	比较例2	895

[0158] 产业上的可利用性

[0159] 通过本发明的制造方法获得的比表面积大的导电性钙铝石型化合物可用作电子的特性优异的透明电极、冷发射器等的电子材料。进一步,也可作为高性能的还原剂、催化剂材料等来利用。