(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
2022年12月1日(01.12.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/249886 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 23/34 (2006.01) *C01B 3/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/019927

(22) 国際出願日： 2022年5月11日(11.05.2022)

(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 2021-087653 2021年5月25日(25.05.2021) JP

(71) 出願人:国立研究開発法人物質・材料研究機構(**NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE**) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ Ibaraki (JP).

(72) 発明者:阿部 英樹(**ABE Hideki**); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 大倉 尚子(**OKURA Naoko**); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 本橋 早苗(**MOTOHASHI Sanae**); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目２番地１ 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

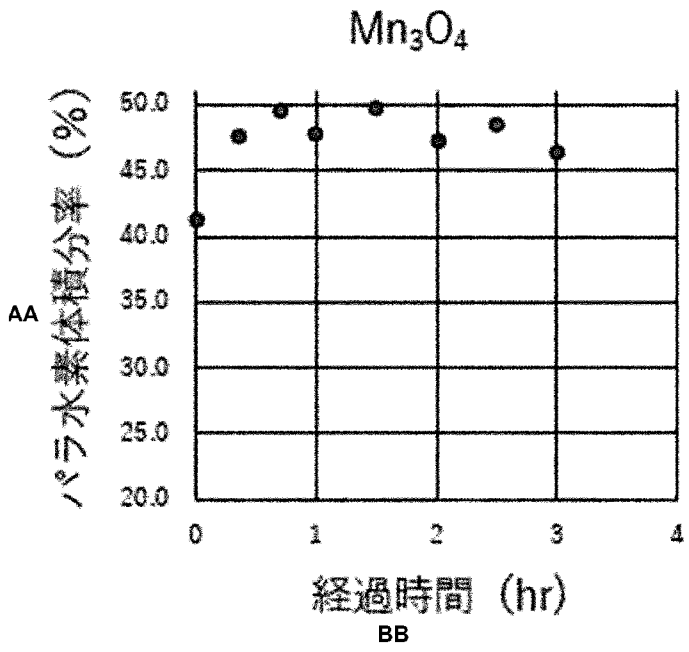
(74) 代理人:金山 義信，外(**KANEYAMA Yoshinobu** et al.); 〒3001207 茨城県牛久市ひたち野東４丁目７－３ブリーズノース１０１ Ibaraki (JP).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,

(54) **Title:** ORTHOHYDROGEN-PARAHYDROGEN CONVERSION CATALYST AND ORTHOHYDROGEN-PARAHYDROGEN CONVERSION METHOD

(54) 発明の名称： オルソ水素－パラ水素変換触媒、及び、オルソ水素－パラ水素変換方法

[図12]



AA Parahydrogen volume percentage
BB Elapsed time

(57) **Abstract:** An orthohydrogen-parahydrogen conversion catalyst according to the present invention contains a mixed valence manganese oxide in which the average oxidation number of manganese is more than +2 but less than +4, and can quickly perform conversion of orthohydrogen-parahydrogen essential for the production of liquid nitrogen.

(57) 要約：本発明のオルソ水素－パラ水素変換触媒は、マンガンの平均酸化数が、＋２を超えて、＋４未満である、混合原子価マンガン酸化物を含み、液体窒素の製造に不可欠な、オルソ水素－パラ水素の変換を素早く実施できる。

［続葉有］

WO 2022/249886 A1

KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ：

オルソ水素－パラ水素変換触媒、及び、オルソ水素－パラ水素変換方法

技術分野

[0001] 本発明は、オルソ水素－パラ水素変換触媒、及び、オルソ水素－パラ水素変換方法に関する。

背景技術

[0002] 液化水素中に残るオルソ水素が経時的にパラ水素に変換し、生じる発熱によって液化水素の貯蔵効率が下がることが知られている。このため、液化水素の製造時には、常温でオルソ：パラが３：１（モル比）である水素ガスのパラ水素の比率を上げる処理が行われている。通常この処理には、効率の向上のために固体触媒が用いられる。このような固体触媒として、非特許文献１には、鉄系化合物が記載されている。

先行技術文献

非特許文献

[0003] 非特許文献1：Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｒｅｓｅａｒｃｈ ｏｆ ｔｈｅ Ｎａｔｉｏｎａｌ Ｂｕｒｅａｕ ｏｆ Ｓｔａｎｄａｒｄｓ Ｖｏｌ．６０，Ｎｏ．３，Ｍａｒｃｈ，１９５８ Ｒｅｓｅａｒｃｈ Ｐａｐｅｒ ２８４０ Ｏｒｔｈｏ－Ｐａｒａ Ｃａｔａｌｙｓｉｓ Ｉｎ Ｌｉｑｕｉｄ－Ｈｙｄｒｏｇｅｎ Ｐｒｏｄｕｃｔｉｏｎ

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明者らの検討によれば、非特許文献１に記載されたような鉄系化合物は、オルソ水素－パラ水素の変換（以下「ＯＰ変換」ともいう。）に要する時間が長いという課題があった。そこで、本発明は、ＯＰ変換を素早く実施できるＯＰ変換触媒を提供することを課題とする。

また、本発明は、ＯＰ変換方法を提供することも課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、以下の構成により上記課題を達成することができることを見出した。

[0006] ［１］ マンガンの平均酸化数が、＋２を超えて、＋４未満である、混合原子価マンガン酸化物を含む、オルソ水素－パラ水素変換触媒。

［２］上記混合原子価マンガン酸化物が、１＜ｘ＜２としたとき、MnO_xで表される［１］に記載のオルソ水素－パラ水素変換触媒。

［３］ 上記オルソ水素－パラ水素変換触媒のＸＰＳ（Ｘ線光電子分光）測定における$Mn2p_{3/2}$に由来するピークの測定データを、以下の参照波形；$Mn^{2+}O$の$Mn2p_{3/2}$に由来するピーク波形Ａ、$Mn^{3+}O(OH)$の$Mn2p_{3/2}$に由来するピーク波形Ｂ、及び、$Mn^{4+}O_2$の$Mn2p_{3/2}$に由来するピーク波形Ｃ、の合成波形によりフィッティングした場合に、上記フィッティングの結果得られたフィッティング波形における上記ピーク波形Ｂの面積分率が０より大きい、［１］又は［２］に記載のオルソ水素－パラ水素変換触媒。

［４］ 上記面積分率が、０．５０以上である、［３］に記載のオルソ水素－パラ水素変換触媒。

［５］ 上記面積分率が０．９０以下である、［４］に記載のオルソ水素－パラ水素変換触媒。

［６］ 上記ピーク波形Ｂの面積分率は、上記ピーク波形Ａの面積分率、及び、上記ピーク波形Ｃの面積分率からなる群より選択される少なくとも一方の面積分率より大きい、［３］～［５］のいずれかに記載のオルソ水素－パラ水素変換触媒。

［７］ 上記ピーク波形Ｂの面積分率が、上記ピーク波形Ａの面積分率、及び、上記ピーク波形Ｃの面積分率より大きい、［６］に記載のオルソ水素－パラ水素変換触媒。

［８］ 上記測定データが、束縛エネルギーで６３６～６５０ｅＶの範囲のデータである、［３］～［７］のいずれかに記載のオルソ水素－パラ水素変

換触媒。

［９］　マンガン以外の金属元素を含む、［１］～［８］のいずれかに記載のオルソ水素－パラ水素変換触媒。

［１０］　上記金属元素が、リチウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、及び、亜鉛からなる群より選択される少なくとも１種である、［９］に記載のオルソ水素－パラ水素変換触媒。

［１１］　［１］～［１０］のいずれかに記載のオルソ水素－パラ水素変換触媒に、気相水素を接触させることを含む、オルソ水素－パラ水素変換方法。

［１２］　上記接触させることが７７Ｋ以下で行われる、［１１］に記載のオルソ水素－パラ水素変換方法。

発明の効果

[0007]　本発明によれば、ＯＰ変換を素早く実施できるＯＰ変換触媒を提供することができる。また、本発明によれば、ＯＰ変換方法を提供することももできる。

[0008]　本発明のＯＰ変換触媒は、マンガンの平均酸化数が、＋２を超えて、＋４未満である、混合原子価マンガン酸化物を含む。

上記によって本発明の効果が得られる機序は必ずしも明らかではないが、所定の電子状態を有するマンガン原子の周囲のごく限られた領域が反応サイトとなり、触媒効果が発揮されるものと推測される。そのため、ＯＰ変換触媒に、例えば、マンガン以外の金属（例えば、リチウム、コバルト、亜鉛、及び、銅等）が含まれていたとしても、触媒の活性自体には特に影響はない。

なお、マンガンの平均酸化数が＋２を超えて、＋３以下であると、より優れたＯＰ変換効率を有するＯＰ変換触媒が得られる。

[0009]　また、本発明のＯＰ変換触媒が、１＜ｘ＜２としたとき、MnO_xで表される混合原子価マンガン酸化物を含む場合、より優れたＯＰ変換効果が得られる。

[0010] また、本発明のＯＰ変換触媒のＸＰＳ測定におけるＭｎ２ｐ$_{3/2}$に由来するピークの測定データを、以下の参照波形；Ｍｎ$^{2+}$ＯのＭｎ２ｐ$_{3/2}$に由来するピーク波形Ａ、Ｍｎ$^{3+}$Ｏ（ＯＨ）のＭｎ２ｐ$_{3/2}$に由来するピーク波形Ｂ、及び、Ｍｎ$^{4+}$Ｏ$_2$のＭｎ２ｐ$_{3/2}$に由来するピーク波形Ｃ、の合成波形によりフィッティングした場合に、フィッティングの結果得られたフィッティング波形におけるピーク波形Ｂの面積分率が０より大きい場合、より優れたＯＰ変換効果が得られる。

[0011] また、ピーク波形Ｂの面積分率が０．５０（５０％）以上であると、より優れたＯＰ変換効果が得られる。

[0012] また、ピーク波形Ｂの面積分率が０．９０以下であると、より優れたＯＰ変換効果が得られる。

[0013] また、ピーク波形Ｂの面積分率が、ピーク波形Ａの面積分率、及び、ピーク波形Ｃの面積分率からなる群より選択される少なくとも一方の面積分率より大きい場合、より優れたＯＰ変換効果が得られる。この傾向は、ピーク波形Ａの面積分率、及び、ピーク波形Ｃの面積分率の両方より大きい場合により顕著である。

[0014] また、測定データが、束縛エネルギーで６３６～６５０ｅＶであると、より優れたＯＰ変換効果が得られる。

[0015] また、マンガン以外の金属元素（例えば、リチウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、及び、亜鉛）を含む場合も、優れたＯＰ変換効果が得られる。

[0016] 本発明のＯＰ変換方法は、上記ＯＰ変換触媒に、気相水素を接触させることを含む。上記ＯＰ変換触媒が有する優れた特性によって、本方法を用いれば、ＯＰ変換に必要な時間が劇的に短縮される。

[0017] また、上記接触することが、７７Ｋ以下で行われる場合、上記ＯＰ変換触媒が有する優れた特性により、気相中のパラ水素の体積分率がより速やかに略５０％以上に達しやすい。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]ＭｎＯのＭｎの２ｐ$_{3/2}$の参照波形（ピーク波形Ａ）を表す図である。

[図2]ＭｎＯ（ＯＨ）の２ｐ$_{3/2}$の参照波形（ピーク波形Ｂ）を表す図である。

[図3]MnO_2のＭｎの２ｐ$_{3/2}$の参照波形（ピーク波形Ｃ）を表す図であり。

[図4]Mn_3O_4のＸＰＳ測定データと、参照波形の合成により得られたフィッティング波形とを表す図である。

[図5]触媒試験に利用したＯＰ変換触媒活性評価装置の構成を表す図である。

[図6]Fe_2O_3触媒によるＯＰ変換の様子を表した図である。

[図7]オルソ水素・パラ水素のそれぞれに特徴的な５８８ｃｍ$^{-1}$・３５３ｃｍ$^{-1}$のピーク強度をもとに算出したパラ水素の体積分率［パラ水素／（オルソ水素＋パラ水素）］を縦軸に、横軸に冷却開始からの経過時間をとった、Fe_2O_3触媒のＯＰ変換効率を表す図である。

[図8]ＦｅＯの液体窒素温度（７７Ｋ）でのＯＰ変換効率を表す図である。

[図9]Fe_2O_3の液体窒素温度（７７Ｋ）でのＯＰ変換効率を表す図である。

[図10]ＦｅＯＯＨの液体窒素温度（７７Ｋ）でのＯＰ変換効率を表す図である。

[図11]ＭｎＯの液体窒素温度（７７Ｋ）でのＯＰ変換効率を表す図である。

[図12]Mn_3O_4の液体窒素温度（７７Ｋ）でのＯＰ変換効率を表す図である。

[図13]MnO_2の液体窒素温度（７７Ｋ）でのＯＰ変換効率を表す図である。

[図14]Mn_3O_4触媒の内殻領域のＨａｒｄ　Ｘ－ｒａｙ　Ｐｈｏｔｏｅｍｉｓｓｉｏｎ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ　（ＨＡＸＰＥＳ）スペクトラのうち、Ｍｎ２ｐ領域を表す図である。

[図15]Mn_3O_4触媒の内殻領域のＨａｒｄ　Ｘ－ｒａｙ　Ｐｈｏｔｏｅｍｉｓｓｉｏｎ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ　（ＨＡＸＰＥＳ）スペクトラのうち、Ｏ１ｓ領域を表す図である。

[図16]Mn_3O_4、Mn_2O_3、$LiMnO_2$、$LiMn_2O_4$、及び、ＭｎＯの液体窒素温度（７７Ｋ）でのＯＰ変換効率を表す図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施形態に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に制限されるものではない。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0020] ［ＯＰ変換触媒］

本発明の実施形態に係るＯＰ変換触媒は、マンガンの平均酸化数が、＋２を超えて、＋４未満である、混合原子価マンガン酸化物を含む。

本明細書において、混合原子価マンガン酸化物とは、マンガンを含む酸化物であって、複数の酸化数のマンガン原子を含むものを意味し、例えば、Ｍｎ（ＩＩ）、Ｍｎ（ＩＩＩ）、及び、Ｍｎ（ＩＶ）からなる群より選択されるマンガン原子を含むものが挙げられる。

[0021] なお、マンガン酸化物の原子価は後述するＨＡＸＰＥによる方法で測定することができる。

混合原子価マンガン酸化物は上記以外の金属元素を含んでいてもよい。このような金属としては、特に制限されないが、Ｌｉ（リチウム）等のアルカリ金属、Ｃｒ（クロム）、Ｆｅ（鉄）、Ｃｏ（コバルト）、Ｎｉ（ニッケル）、及び、Ｚｎ（亜鉛）等が挙げられ、なかでもアルカリ金属が好ましい。なお、混合原子価マンガン酸化物は、異なる酸化数を有するマンガン酸化物の混合物とは異なる。

[0022] 上記混合原子価マンガン酸化物を含むＯＰ変換触媒は、ＯＰ変換触媒のＸＰＳ（Ｘ線光電子分光）測定におけるＭｎ２ｐ$_{3/2}$に由来するピークの測定データを、参照波形；

・$Mn^{2+}O$のＭｎ２ｐ$_{3/2}$に由来するピーク波形Ａ

・$Mn^{3+}O$（ＯＨ）のＭｎ２ｐ$_{3/2}$に由来するピーク波形Ｂ

・$Mn^{4+}O_2$のＭｎ２ｐ$_{3/2}$に由来するピーク波形Ｃ

の合成波形によりフィッティングした場合に、上記フィッティングの結果得られたフィッティング波形における、上記ピーク波形Ｂの面積分率が０より大きいことが好ましい。

[0023] ピーク波形Ｂの面積分率が０より大きいことは、ＯＰ触媒中の混合原子価マンガン酸化物中に、酸化数が＋３のＭｎが存在することを示唆するものである。ピーク波形Ｂの面積比率は０より大きいことが好ましく、より優れた本発明の効果を有するＯＰ変換触媒が得られる点で０．５０以上が好ましい。上限は特に制限されないが、一般に、０．９０以下が好ましい。

[0024] 次に、ピーク波形Ｂの面積分率の算出方法について説明する。

まず、参照波形について説明する。参照波形は、Ａｐｐｌｉｅｄ Ｓｕｒｆａｃｅ Ｓｃｉｅｎｃｅ ３６６（２０１６）４７５－４８５の「Ｆｉｇ．１」から算出する。

まず、上記「Ｆｉｇ．１」には３枚×３枚のマトリクス状に図面が配置されているが、このうち、左側の列の３枚の図を用いる。すなわち、$Mn^{2+}O$の$Mn2p_{3/2}$、$Mn^{3+}O(OH)$の$Mn2p_{3/2}$、及び、$Mn^{4+}O_2$の$Mn2p_{3/2}$のスペクトルである。

[0025] 次に、$Mn^{2+}O$の$Mn2p_{3/2}$の場合について参照波形の算出方法を説明する。まず、「Ｆｉｇ．１」には、実測値が、白丸「ｄａｔａ」としてプロットされている。これをデジタルデータとして読み取り、ＢＩＣ（Ｂａｙｅｓｉａｎ ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ ｃｒｉｔｅｒｉｏｎ）－ｆｉｔｔｉｎｇで自動ピーク分離を行い、和の擬似Ｖｏｉｇｔ関数を基底関数としてフィッティング結果を得る。なお、ピーク本数はＢＩＣ値を評価基準として自動的に選出される。

[0026] このようにして、$Mn^{2+}O$の$Mn2p_{3/2}$の参照波形（ピーク波形Ａ）、$Mn^{3+}O(OH)$の$Mn2p_{3/2}$の参照波形（ピーク波形Ｂ）、及び、$Mn^{4+}O_2$の$Mn2p_{3/2}$の参照波形（ピーク波形Ｃ）が得られる。図１は、このようにして得られたピーク波形Ａを表す図である。同様に、図２はピーク波形Ｂ、図３はピーク波形Ｃを表す図である。なお、図１～３のそれぞれの図中

において、白丸で「ｓｐｅｃｔｒｕｍ」とあるのは、上記文献からの引用データである。また、「ｂａｃｋｇｒｏｕｎｄ」とは、背景からの白色放射を表し、「ｆｉｔｔｅｄ」は得られた各参照波形を表す。なお、各参照波形は、それぞれ４～５つのピーク波形に分離されている。

[0027] 次に、ＯＰ変換触媒のＸＰＳ測定結果（実測データ）の解析処理について説明する。ＯＰ変換触媒のＸＰＳ測定方法は、後段の実施例に記載の方法に従う。具体的には、励起光に硬Ｘ線を用いた、硬Ｘ線光電子分光（ＨＡＸＰＥＳ）により行う。

[0028] まず、ＯＰ変換触媒のＸＰＳ測定結果（測定データ）のうち、束縛エネルギー（ＢＥ）が６３６－６５０ｅＶの範囲を切り出す。本明細書では、上記範囲の測定データを、Ｍｎ２ｐ$_{3/2}$に由来する信号と定義し、その範囲におけるピークを、Ｍｎ２ｐ$_{3/2}$に由来するピークと定義する。

[0029] 次に、測定データから得られたＭｎ２ｐ$_{3/2}$に由来するピーク（測定データ）を、ピーク波形Ａ～Ｃの合成波形によってフィッティングする。

図４は、Ｍｎ$_3$Ｏ$_4$のＸＰＳ測定データと、参照波形の合成により得られたフィッティング波形とを表す図である。図４中、黒丸（図４中では「ｓｐｅｃｔｒｕｍ」と記載されている）は、実測データを表す。これに対し、３つの参照波形を合成してフィッティングしたのが、「ｆｉｔｔｉｎｇ＿ｓｐｅｃｔｒｕｍ」である。図４中では、この合成波形は、ピーク波形Ａとピーク波形Ｂとを重ね合わせてなり、ピーク波形Ｃは使われていない。

図４中、ＭｎＯとある波形は、合成波形中のピーク波形Ａ成分であり、同様にして、ＭｎＯ（ＯＨ）とある波形はピーク波形Ｂ成分、ＭｎＯ$_2$とある波形はピーク波形Ｃ成分を表している。

合成波形におけるピーク波形Ｂの面積分率は１．２０３／（１＋１．２０３＋０）＝０．５４６（５４．６％）だった。

[0030] なお、合成波形におけるピーク波形Ｂの面積分率は以下の計算式から算出される。式：（合成波形におけるピーク波形Ｂの面積分率）＝（合成波形におけるピーク波形Ｂの面積）／（合成波形におけるピーク波形Ａ～Ｃの面積

の合計）

[0031] 得られたフィッティング波形（合成波形）におけるピーク波形Ｂの面積分率が０より大きい場合、ＯＰ変換触媒はより優れたＯＰ変換効率を有する。

[0032] また、より優れた本発明の効果を有するＯＰ変換触媒が得られる観点からは、ピーク波形Ｂの面積分率は、ピーク波形Ａの面積分率、及び、ピーク波形Ｃの面積分率（いずれも算出方法は、上記式と同様とする。）からなる群より選択される少なくとも一方より大きいことが好ましく、両方より大きいことが好ましい。

[0033] また、より優れた本発明の効果を有するＯＰ変換触媒が得られる観点からは、合成波形が、ピーク波形Ａ、及び、ピーク波形Ｂの合成で表されることが好ましい。

[0034] 本発明者らの検討によれば、本発明のＯＰ変換触媒によるＯＰ変換は、所定の電子状態にあるＭｎ原子の近傍のごく狭い領域をその反応サイトとするものと推測される。上記方法で測定される$Mn2p_{3/2}$スペクトルにおいて、ピーク波形Ｂの面積分率が０より大きい場合、上記のような電子状態にあるＭｎ原子が存在することを意味し、優れたＯＰ変換触媒としての機能を発揮し得る

このような観点からは、ＯＰ変換触媒中に他の電子状態のＭｎ原子が含まれる、及び／又は、他の金属元素が含まれる場合であっても、反応サイトは所定の電子状態にあるＭｎ原子の近傍のごく狭い領域であるから、ＯＰ変換触媒としての機能には影響を与えず、優れたＯＰ変換効果が得られる。

[0035] 混合原子価マンガンとしては、より優れた本発明の効果を有するＯＰ変換触媒が得られる観点で、$1<x<2$としたとき、MnO_Xで表されることが好ましい。このような混合原子価マンガンとしては、Mn_3O_4等が挙げられる。

また、他の形態としては、混合原子価マンガンは、MMn_2O_4（マンガン酸アルカリ金属；Ｍはアルカリ金属）、及び、上記のＭｎサイトの一部がＣｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、及び、Ｚｎ等によって置換されたもの等が挙げられ

る。

[0036] ＯＰ変換触媒の形状は特に制限されず、使用の形態に合わせて適宜選択されればよく、このような選択は当業者にとって公知である。

例えば、ＯＰ変換触媒が平均粒子径が１～１００００ｎｍの粒子状であれば、これをガスの入り口と出口とを備えた密閉ケーシング内に充填し、典型的には冷却しながら気相水素を通せばよい。

[0037] 本発明の実施形態に係るＯＰ変換触媒は市販品を用いてもよいし、公知の方法によって製造して用いてもよい。ＯＰ変換触媒の製造方法としては特に制限されないが、Ｍｎ金属、Ｍｎ酸化物、Ｍｎ窒化物、及び、Ｍｎ炭化物等と、必要に応じてドーパント金属成分（純金属、及び、金属化合物等）を混合して、例えば、酸化雰囲気で焼成すればよい。

[0038] ［ＯＰ変換方法］

本発明の実施形態に係るＯＰ変換方法は、すでに説明したＯＰ変換触媒に水素ガスを接触させることを含む、ＯＰ変換方法である。

水素ガスをＯＰ変換触媒に接触させる方法としては、例えば、水素ガスの流路の内面にＯＰ変換触媒を担持させる方法等が挙げられる。

このとき、典型的には、水素ガスが冷却される。冷却の方法としては特に制限されないが、例えば、液体窒素等によって冷却すればよい。

[0039] 本方法によって、オルソ水素の少なくとも一部がパラ水素に変換される。

本方法では、上記ＯＰ触媒を用いるため、ＯＰ変換効率が高く、より短時間でＯＰ変換が実現できる。

実施例

[0040] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0041] Mn_3O_4粉末（スピネル構造；$(Mn^{2+})(Mn^{3+})_2O_4$；粒子径～１００ｎｍ）は、購入した後に前処理をしないまま、ＯＰ触媒試験に利用した。

比較試料として、他に、粒子径約１００ｎｍのＭｎＯ粉末（ＮａＣｌ構造）、MnO_2粉末（歪みルチル構造）、ＦｅＯ粉末（ＮａＣｌ構造）、及び、

Fe_2O_3（コランダム構造）を、いずれも購入後、特段の前処理をしないまま、触媒試験に利用した。以下、上記各試料を「試料粉末」ともいう。

[0042] 図５は、触媒試験に利用したＯＰ変換触媒活性評価装置の構成を表す図である。ＯＰ変換触媒活性評価装置１０は、試料管１１と、ガスセル１３が組み込まれたラマン分光装置１２と、試料管１１及びガスセル１３を接続する管路１４と、試料管１１及びラマン分光装置１２の間にポンプ１５とが配置されている。試料管１１は、冷却室１６内に配置されている。

[0043] 上記装置を用いると、ポンプ１５によって、管路１４及び試料管１１内に気相水素を循環させる（図中矢印「Ｆ」方向）ことができ、そのオルソ－パラの組成をラマン分光装置１２で測定できる。この時、冷却室１６（例えば、液体窒素を満たした容器等であってよい）を用いることもできる。

[0044] 具体的な実験方法は以下のとおりである。

まず、試料粉末１００ｍｇを、内直径４ｍｍのパイレックス（登録商標）ガラス製試料管に、ひとつまみの石英綿で上下から挟み込む形で充填して試料管とした。

ラマン分光装置（ＪＡＳＣＯ　ＲＭＰ－５１０）に組み込まれたガスセル（容量５０ｍｌ；石英窓）と試料管とをプラスティック管で接続し、両者の間にプランジャポンプを挟んだ循環システムを構築し、試料粉末を通過する形で、水素（H_2）ガスを繰り返し流通した。

[0045] 試料管を液体窒素を満たしたデュワー瓶に漬けこむことで試料の冷却を開始し、その時点から、水素ガス中のオルソ水素とパラ水素の存在比率を、時間の関数として、ラマン分光装置によって定量測定した。オルソ水素とパラ水素の存在比率は、ラマンスペクトル上にあらわれるそれぞれを特徴づけるピーク（オルソ水素：５８８ｃｍ$^{-1}$；パラ水素：３５３ｃｍ$^{-1}$）の強度比から算出した。

[0046] 図６は、Fe_2O_3触媒によるＯＰ変換の様子を表した図である。常温時（ＲＴ）、７７Ｋ冷却開始後０．０時間（「７７Ｋ　０ｈｒ」）、１．５時間（「７７Ｋ　１．５ｈｒ」）、及び、２．０時間（「７７Ｋ　２．０ｈｒ」

）経過後の水素ガスのラマンスペクトラを表している。

[0047] 図７は、オルソ水素・パラ水素のそれぞれに特徴的な５８８ｃｍ$^{-1}$・３５３ｃｍ$^{-1}$のピーク強度をもとに算出したパラ水素の体積分率［パラ水素／（オルソ水素＋パラ水素）］を縦軸に、横軸に冷却開始からの経過時間をとった、Fe_2O_3触媒のＯＰ変換効率を表す図である。パラ水素の体積分率は、常温（ＲＴ）における熱力学平衡値（＝２５％）から７７Ｋにおける熱力学平衡値（＝５０％）へ向かってなだらかに増加していく。

[0048] 図８～図１３は、ＦｅＯ（図８）、Fe_2O_3（図９）、ＦｅＯＯＨ（図１０）、ＭｎＯ（図１１）、Mn_3O_4（図１２）、及び、MnO_2（図１３）の、液体窒素温度（７７Ｋ）でのＯＰ変換効率を表す図である。

各図は、縦軸がパラ水素の体積分率に、横軸が冷却開始時からの経過時間に、それぞれ対応している。

[0049] ＦｅＯ（図８）やＭｎＯ（図１１）の場合、冷却開始時から３時間にわたり、オルソ水素の体積分率は初期の２５％からほとんど変化しなかった。

一方、MnO_2（図１３）やFe_2O_3（図９）の場合は、オルソ水素の体積分率は２５％から増加傾向を見せ、３時間経過時点で４０％に達した。

しかし、いずれの場合のパラ水素体積分率も、冷却開始後３時間を過ぎた段階で、目的とする５０％には達しなかった。

[0050] これに対し、Mn_3O_4（図１２）の場合、冷却直後から急速にオルソ水素の体積分率は上昇し、３０分から４５分経過した時点で５０％に達した。

[0051] 図１４、及び、図１５は、Mn_3O_4触媒の内殻領域のＨａｒｄ Ｘ－ｒａｙ Ｐｈｏｔｏｅｍｉｓｓｉｏｎ Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ （ＨＡＸＰＥＳ）スペクトラのうち、Ｍｎ２ｐ、及び、Ｏ１ｓ領域である。

[0052] なお、ＨＡＸＰＥＳ測定は、播磨「ＳＰｒｉｎｇ－８（登録商標）」のアンジュレータ型ビームラインにおいて、入射エネルギー５．９５ｋｅＶのＸ線を利用して、実施した。測定には、常温の超高真空下において、半球型電子分光器（ＶＧ ＳＣＩＥＮＴＡ Ｒ４０００；エネルギー分解能２２０ｍｅＶ）を利用した。光電子の束縛エネルギーは、金薄膜のフェルミ準位を

ゼロ点として算出した。

[0053] Mn_3O_4のＭｎ２ｐ領域には、Mn^{3+}からの光電子放出に由来する６４２．２ｅＶの強いピークとMn^{2+}に由来する弱い肩が６４１．１ｅＶに観測され、混合原子価マンガンであることがわかる。すなわち、強いMn^{3+}光電子放出と弱いMn^{2+}光電子放出からなるひとつの肩を持った束縛エネルギー６４２．２ｅＶの光電子ピークが観察された。

[0054] 図１６は、上記と同様の方法で測定したMn_3O_4、Mn_2O_3、ＬｉＭｎO_2、$LiMn_2O_4$、及び、ＭｎＯの液体窒素温度（７７Ｋ）でのＯＰ変換効率を表す図である。横軸が経過時間、縦軸がパラ水素変換効率を表している。

[0055] なお、Mn_2O_3、ＬｉＭｎO_2、$LiMn_2O_4$は、Ａｌｄｒｉｃｈ社製の粉末試料を前処理なしに使用した。

ここで、Mn_2O_3、及び、ＬｉＭｎO_2におけるＭｎの平均酸化数は＋３のみである（混合原子価マンガン酸化物ではない）。また、同様に、ＭｎＯにおけるＭｎの平均酸化数は＋２のみである（混合原子価マンガン酸化物ではない）。

一方、Mn_3O_4におけるＭｎの平均酸化数は、＋８／３であり、酸化数が＋２のＭｎと、酸化数が＋３のＭｎとを含む混合原子価マンガン酸化物である。

また、$LiMn_2O_4$におけるＭｎの平均酸化数は、＋７／２であり、酸化数が＋３のＭｎと、酸化数が＋４のＭｎとを含む混合原子価マンガン酸化物である。

[0056] 上記の結果から、Ｍｎの平均酸化数が＋２を超えて＋４未満である混合原子価マンガン酸化物である、Mn_3O_4、及び、$LiMn_2O_4$は、Ｍｎの平均酸化数が＋３であって、混合原子価マンガン酸化物ではないMn_2O_3、及び、ＬｉＭｎO_2、並びに、Ｍｎの平均酸化数が＋２であって、混合原子価マンガン酸化物ではないＭｎＯと比較して、優れたＯＰ変換効率を有していた。

[0057] また、Ｍｎの平均酸化数が＋２を超えて＋３以下である、Mn_3O_4は、$LiMn_2O_4$と比較して、より優れたＯＰ変換効率を有していた。

産業上の利用可能性

[0058] 現行のＯＰ触媒は、Ｆｅ系触媒の効率を最高として、そこでとどまっており、この数十年間飛躍的な進歩が見られなかった。Ｆｅは資源豊富であるが、Ｆｅ系ＯＰ変換触媒には変換効率に上限がある。ＣｒはＦｅにくらべて優れたＯＰ変換効率を示す場合があるものの、その資源量はＦｅの１０００分の１程度である。

[0059] それに引き換えＭｎは鉄よりも産出量は低いものの大規模な鉱床が海中に分布するなど未開発な面が多く、今後採掘量の増大に伴って原料コストの低下が見込まれる。本発明の混合原子価マンガン酸化物を含むＯＰ変換触媒は、その変換効率が従来のＦｅ系触媒を大きく上回り、既存のＦｅ系触媒を駆逐するに十分な価値がある。

[0060] 本ＯＰ変換触媒、及び、ＯＰ変換方法を用いることにより、液化水素の製造に係るコストの大部分を占める貯留に係る時間、費用を大幅に削減できる可能性があり、今後の水素社会に向けて多大な利用可能性がある。

符号の説明

[0061] １０ ：ＯＰ変換触媒活性評価装置
１１ ：試料管
１２ ：ラマン分光装置
１３ ：ガスセル
１４ ：管路
１５ ：ポンプ
１６ ：冷却室

請求の範囲

[請求項1] マンガンの平均酸化数が、＋２を超えて、＋４未満である、混合原子価マンガン酸化物を含む、オルソ水素－パラ水素変換触媒。

[請求項2] 前記混合原子価マンガン酸化物が、１＜ｘ＜２としたとき、MnO_xで表される請求項１に記載のオルソ水素－パラ水素変換触媒。

[請求項3] 前記オルソ水素－パラ水素変換触媒のＸＰＳ（Ｘ線光電子分光）測定における$Mn2p_{3/2}$に由来するピークの測定データを、以下の参照波形；

$Mn^{2+}O$の$Mn2p_{3/2}$に由来するピーク波形Ａ、

$Mn^{3+}O$（ＯＨ）の$Mn2p_{3/2}$に由来するピーク波形Ｂ、及び、

$Mn^{4+}O_2$の$Mn2p_{3/2}$に由来するピーク波形Ｃ、

の合成波形によりフィッティングした場合に、

前記フィッティングの結果得られたフィッティング波形における、前記ピーク波形Ｂの面積分率が０より大きい、請求項１又は２に記載のオルソ水素－パラ水素変換触媒。

[請求項4] 前記面積分率が、０．５０以上である、請求項３に記載のオルソ水素－パラ水素変換触媒。

[請求項5] 前記面積分率が０．９０以下である、請求項４に記載のオルソ水素－パラ水素変換触媒。

[請求項6] 前記ピーク波形Ｂの面積分率は、前記ピーク波形Ａの面積分率、及び、前記ピーク波形Ｃの面積分率からなる群より選択される少なくとも一方の面積分率より大きい、請求項３～５のいずれか１項に記載のオルソ水素－パラ水素変換触媒。

[請求項7] 前記ピーク波形Ｂの面積分率が、前記ピーク波形Ａの面積分率、及び、前記ピーク波形Ｃの面積分率より大きい、請求項６に記載のオルソ水素－パラ水素変換触媒。

[請求項8] 前記測定データが、束縛エネルギーで６３６～６５０ｅＶの範囲のデータである、請求項３～７のいずれか１項に記載のオルソ水素－パ

ラ水素変換触媒。

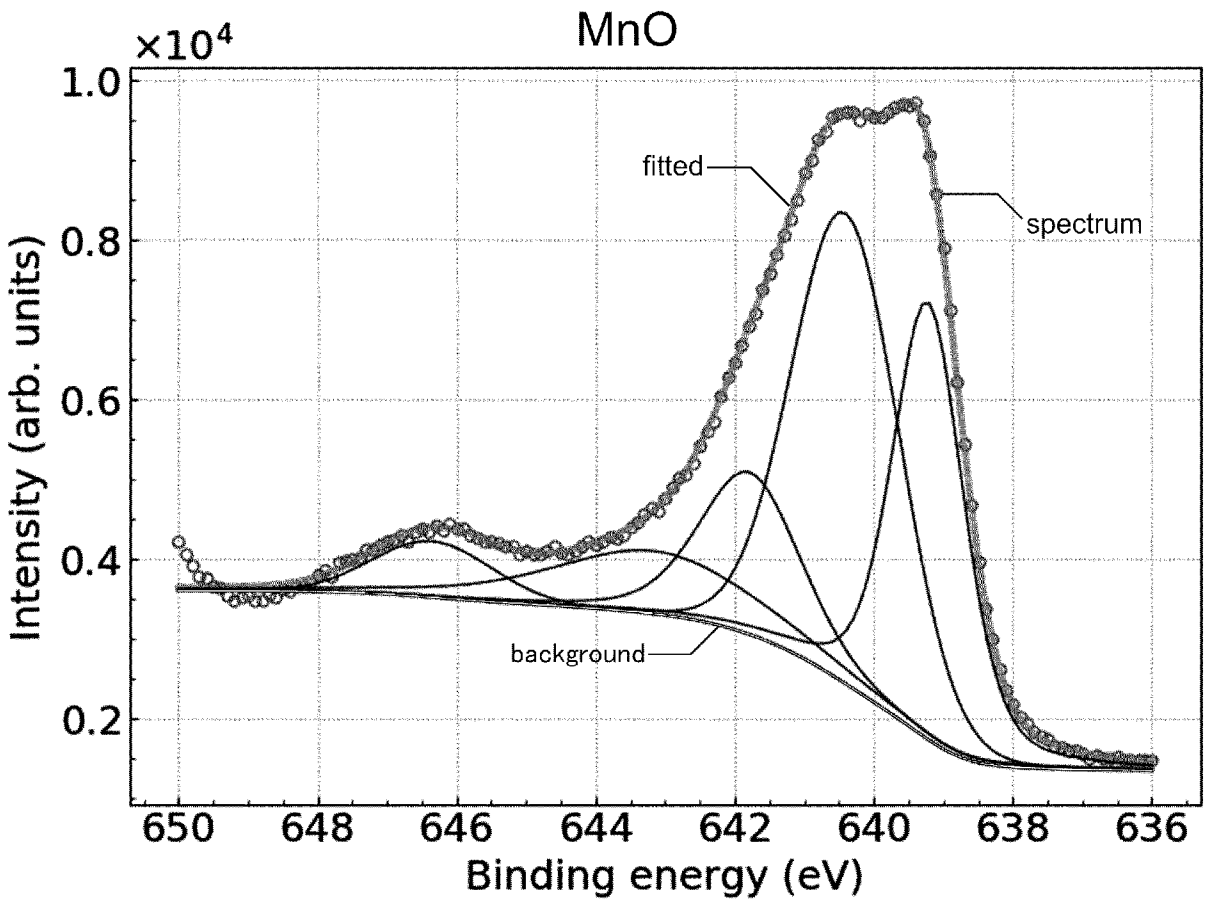
[請求項9] マンガン以外の金属元素を含む、請求項１～８のいずれか１項に記載のオルソ水素－パラ水素変換触媒。

[請求項10] 前記金属元素が、リチウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、及び、亜鉛からなる群より選択される少なくとも１種である、請求項９に記載のオルソ水素－パラ水素変換触媒。

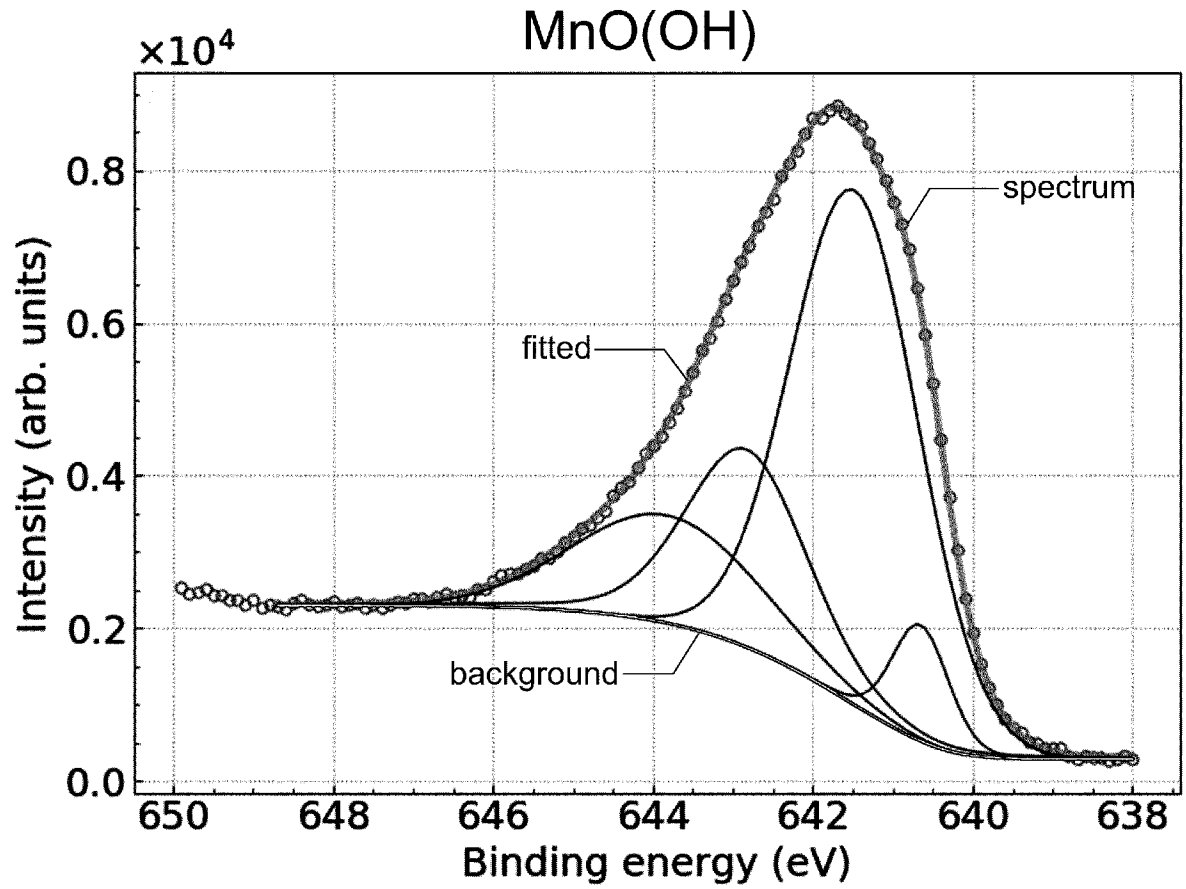
[請求項11] 請求項１～１０のいずれか１項に記載のオルソ水素－パラ水素変換触媒に、気相水素を接触させることを含む、オルソ水素－パラ水素変換方法。

[請求項12] 前記接触させることが７７Ｋ以下で行われる、請求項１１に記載のオルソ水素－パラ水素変換方法。

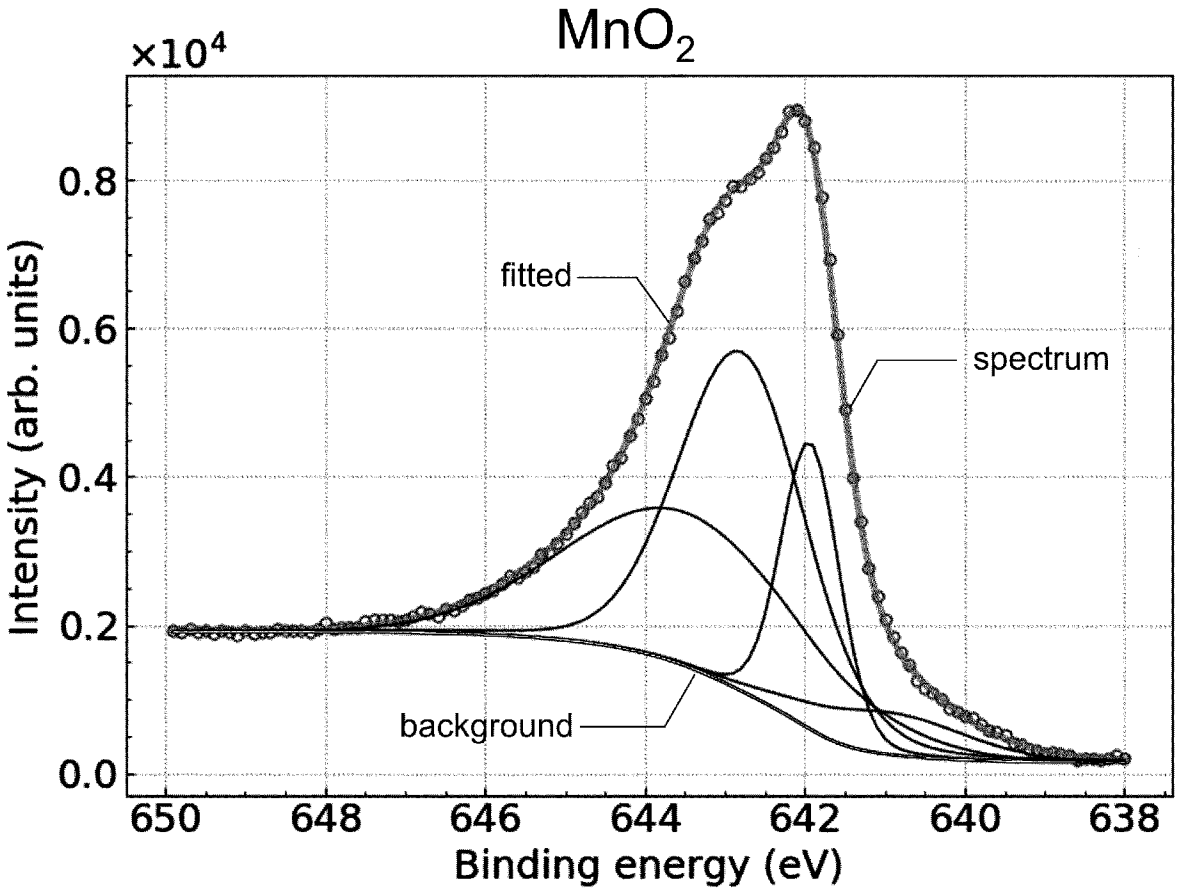
[図1]


MnO
×10⁴
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
Intensity (arb. units)
fitted
spectrum
background
650
648
646
644
642
640
638
636
Binding energy (eV)

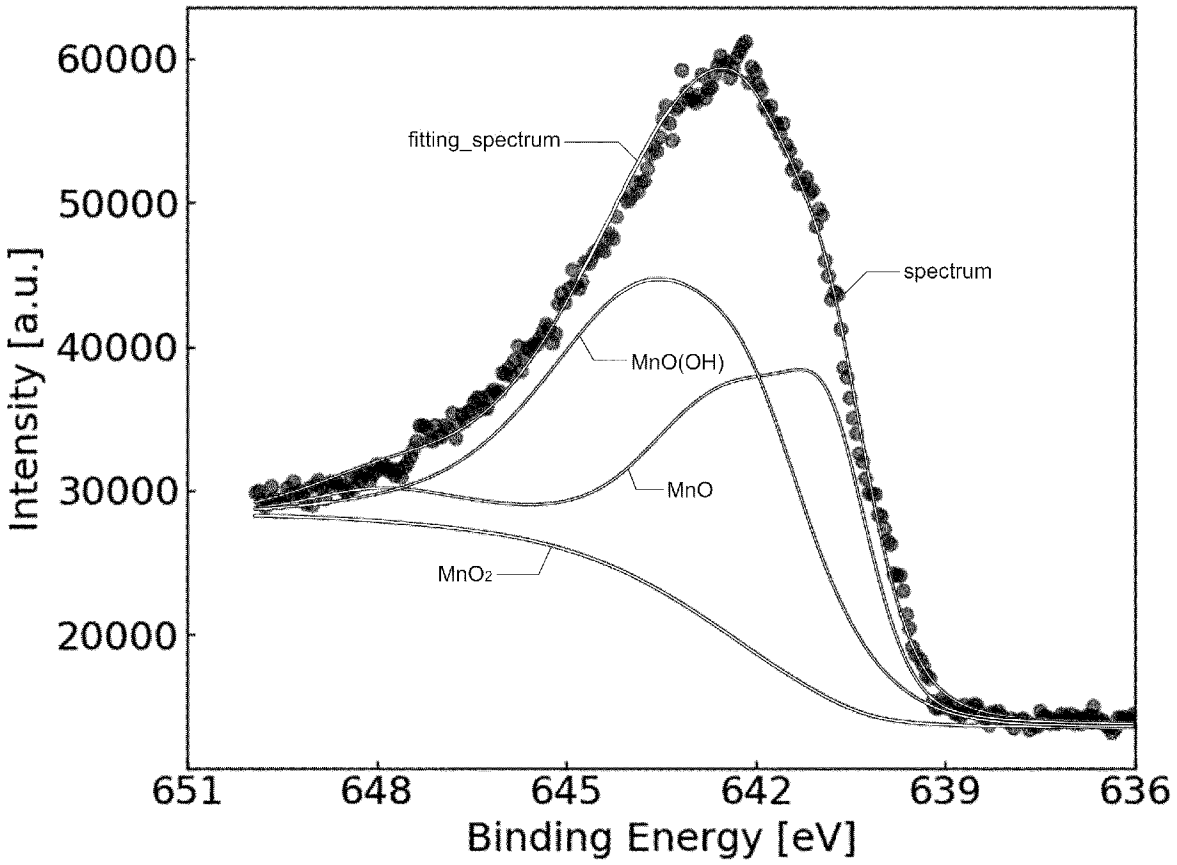
[図2]


MnO(OH)
×10⁴
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Intensity (arb. units)
spectrum
fitted
background
650
648
646
644
642
640
638
Binding energy (eV)

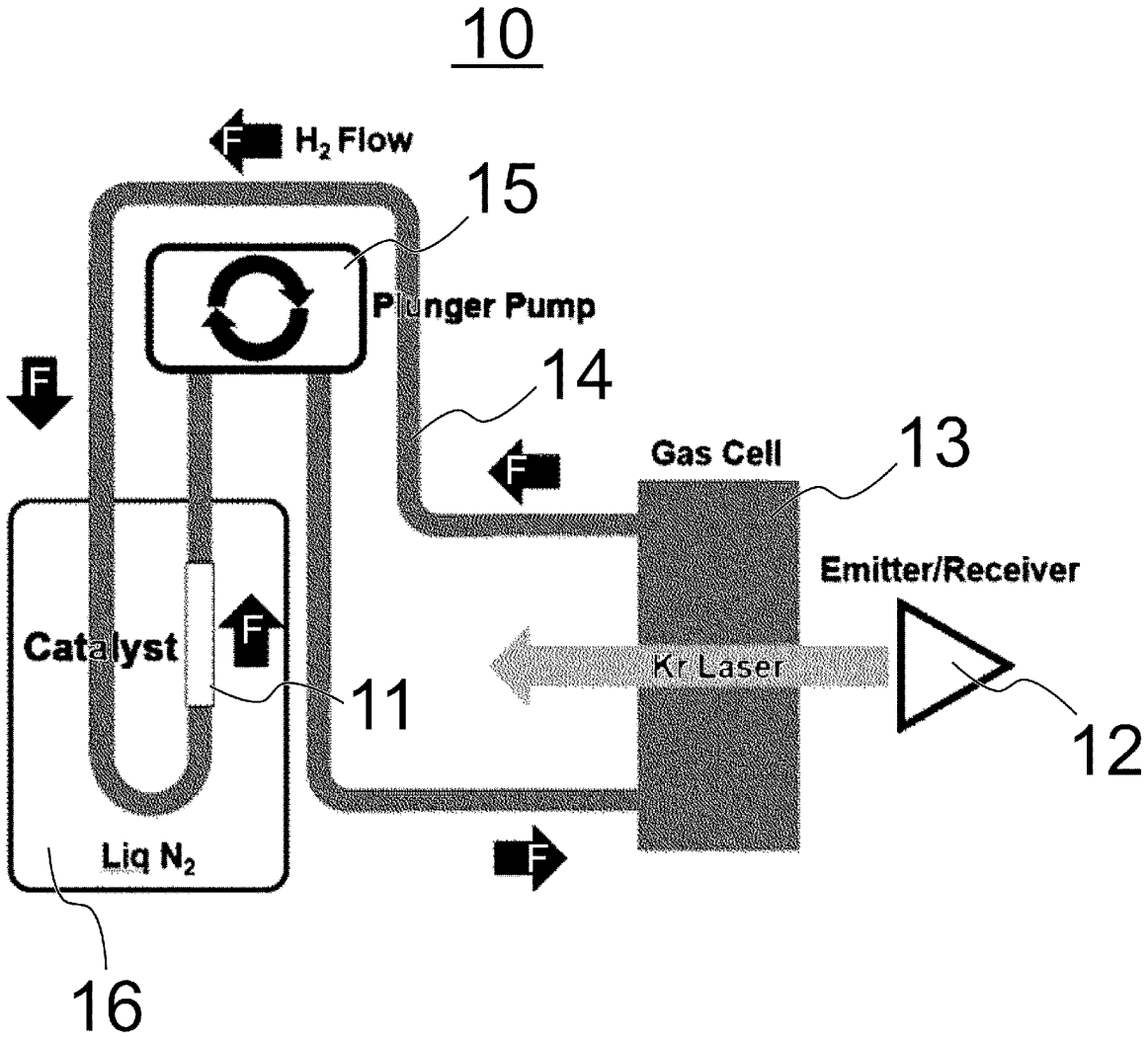
[図3]


MnO2
×10^4
Intensity (arb. units)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
fitted
spectrum
background
650
648
646
644
642
640
638
Binding energy (eV)

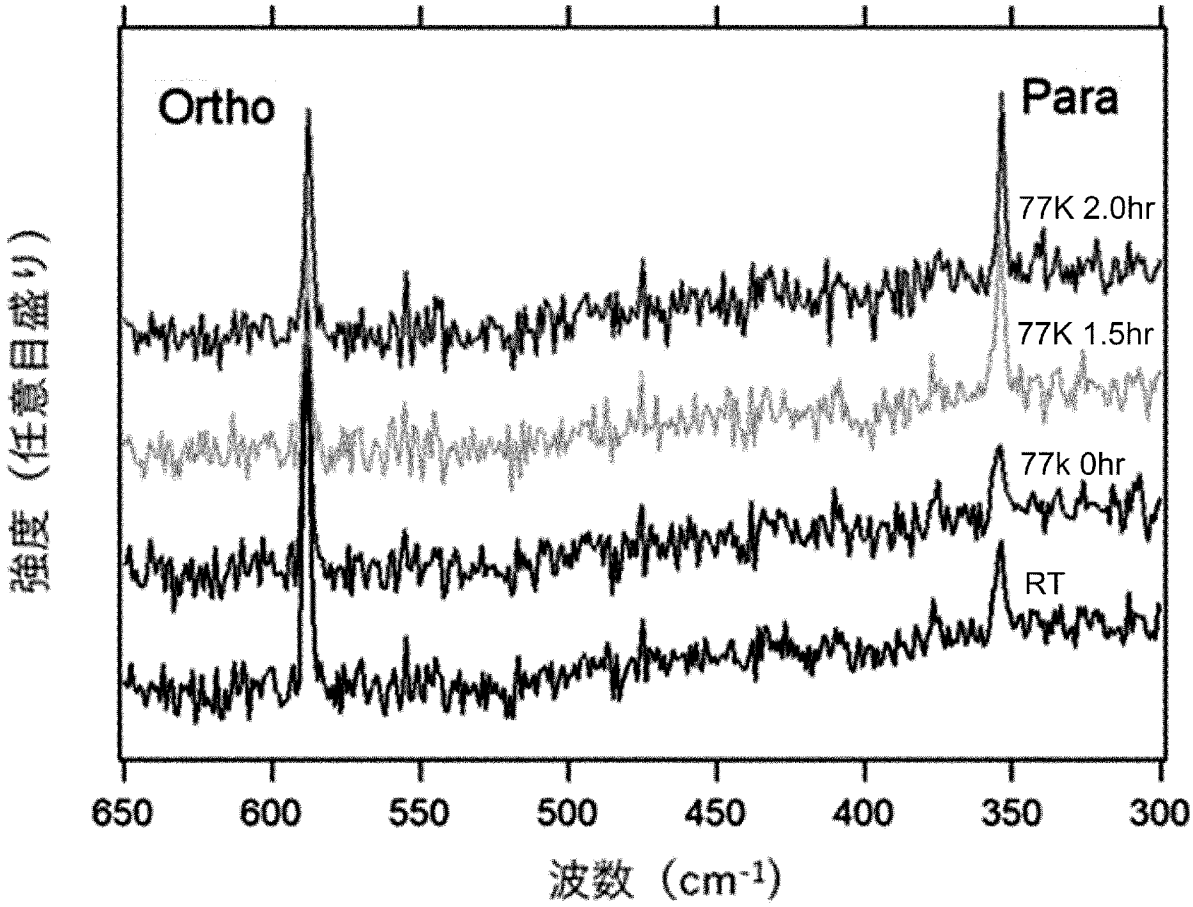
[図4]


Intensity [a.u.]
60000
50000
40000
30000
20000
fitting_spectrum
spectrum
MnO(OH)
MnO
MnO2
651
648
645
642
639
636
Binding Energy [eV]

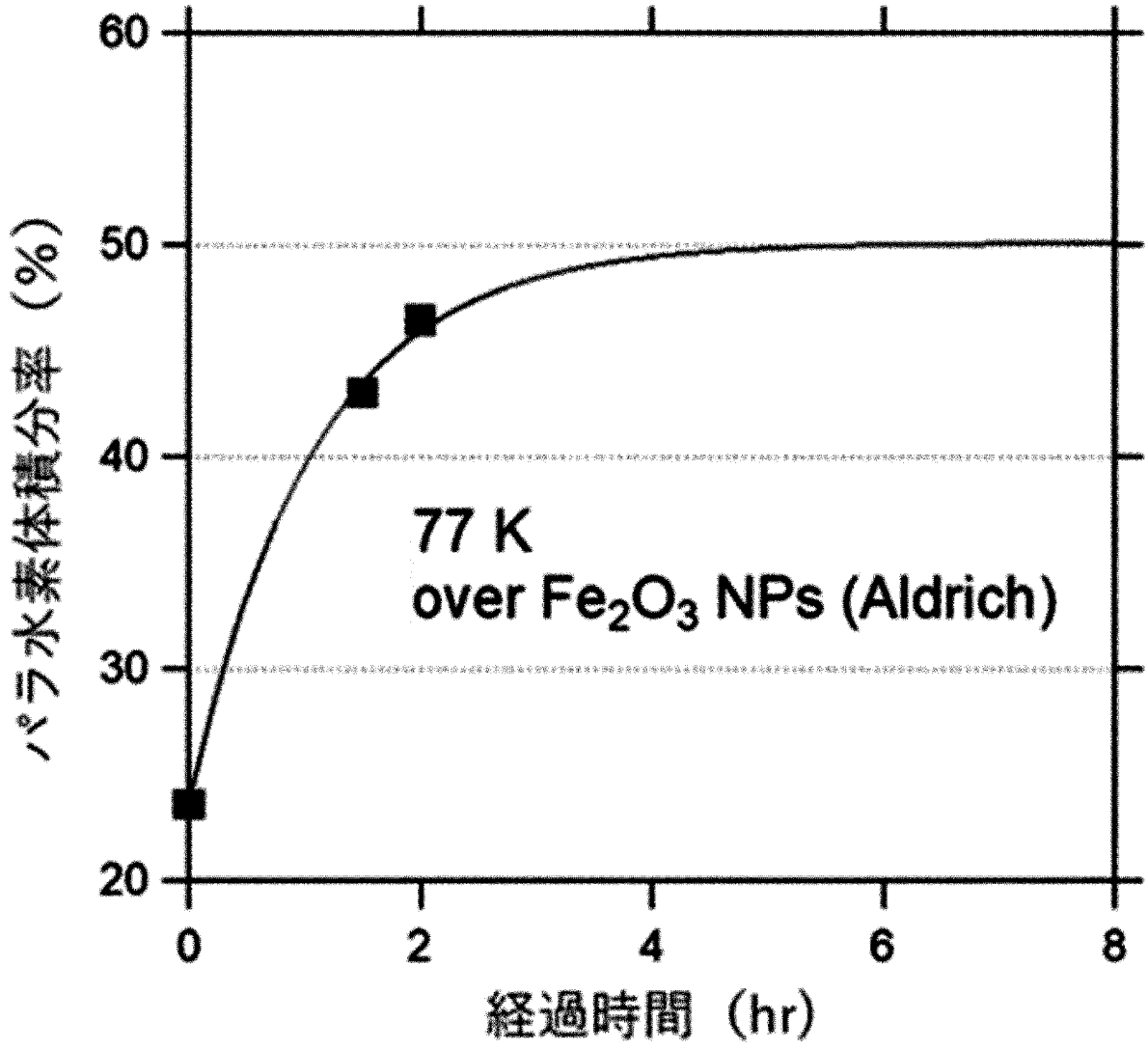
[図5]


10
F
H2 Flow
15
Plunger Pump
F
14
F
Gas Cell
13
Emitter/Receiver
Catalyst
F
Kr Laser
11
12
F
Liq N2
16

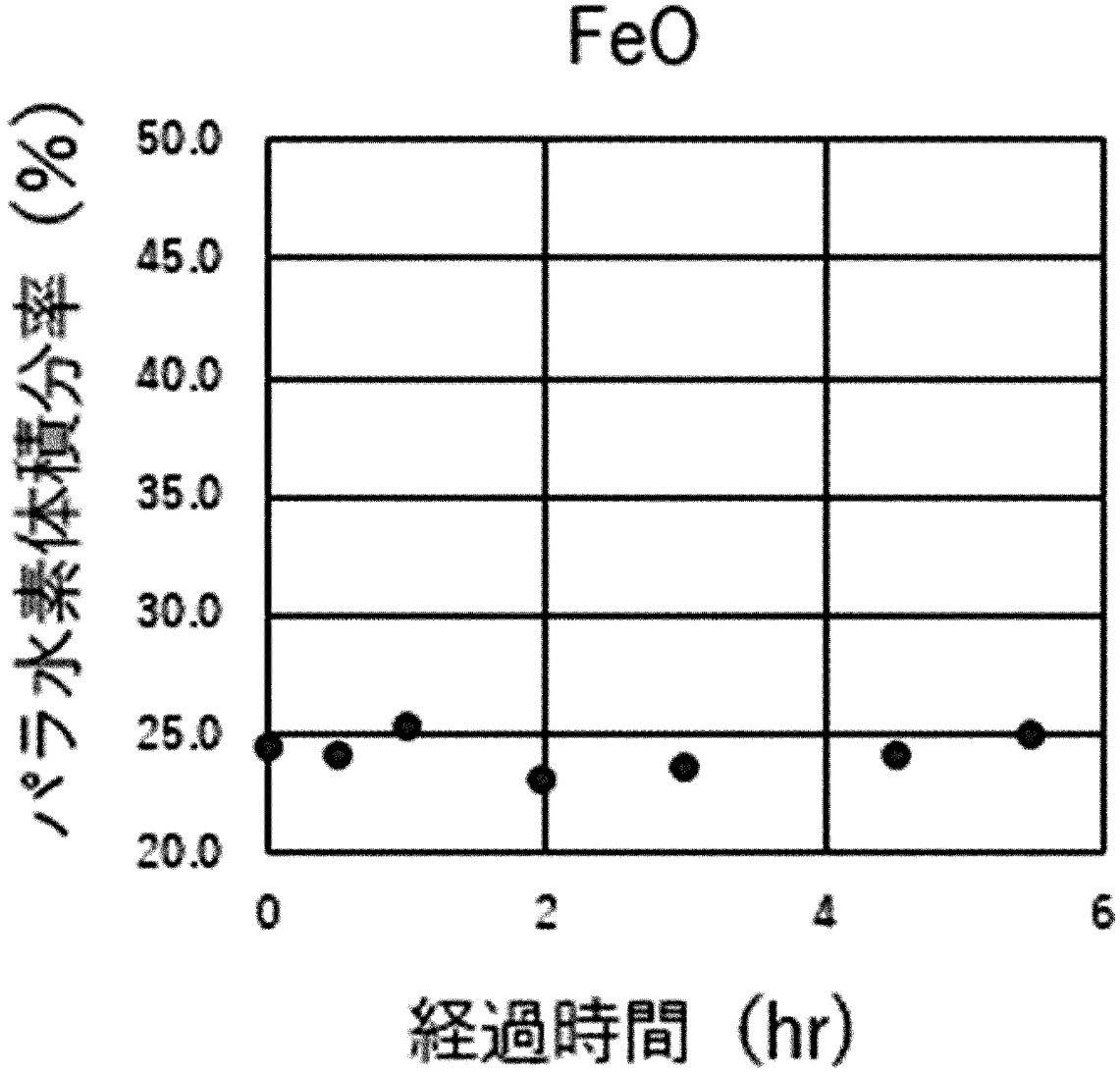
[図6]


Ortho
Para
77K 2.0hr
77K 1.5hr
77k 0hr
RT
強度（任意目盛り）
650
600
550
500
450
400
350
300
波数（cm-1）

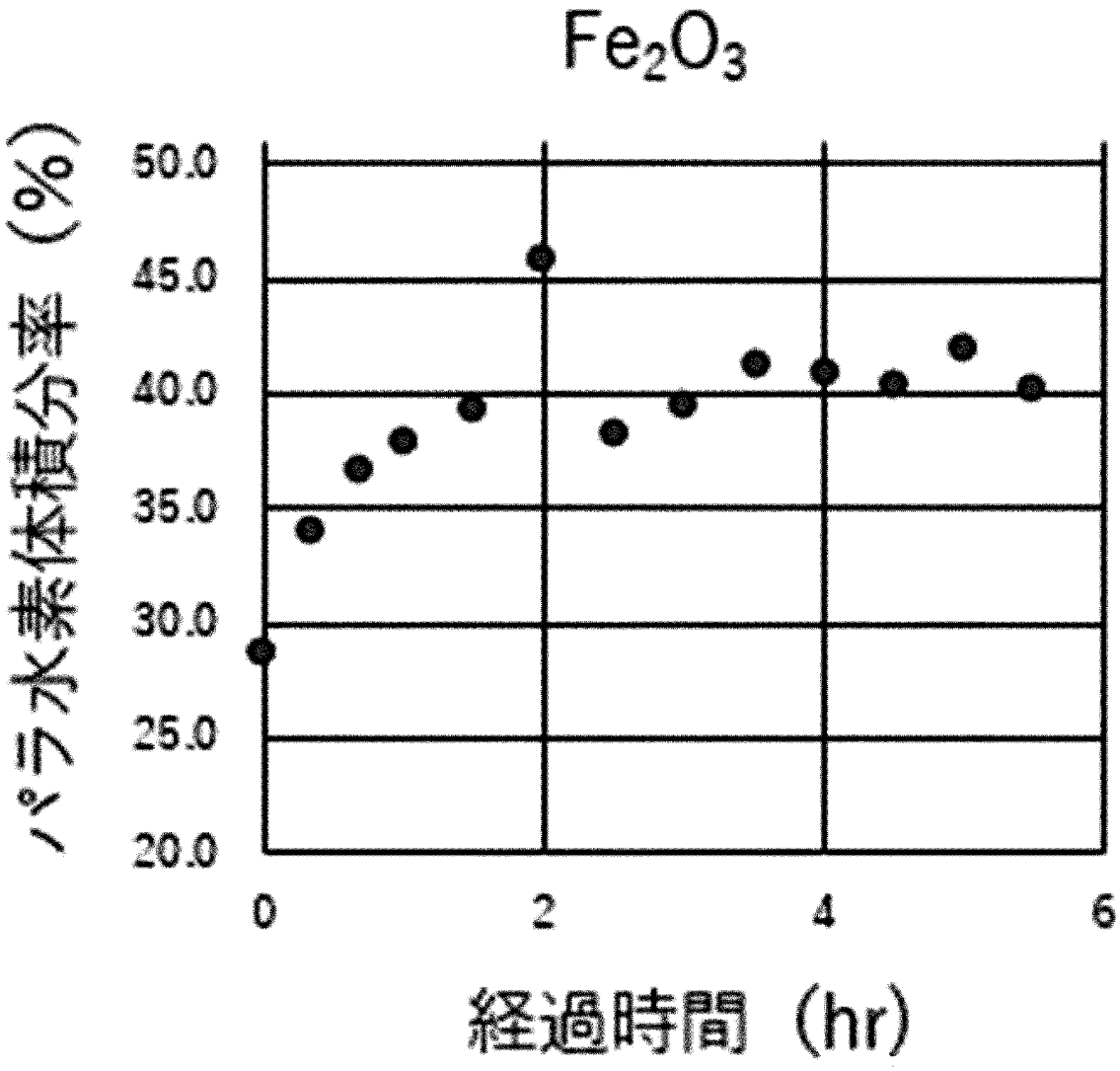
[図7]


60
50
40
30
20
パラ水素体積分率（%）
77 K
over Fe_2O_3 NPs (Aldrich)
0
2
4
6
8
経過時間（hr）

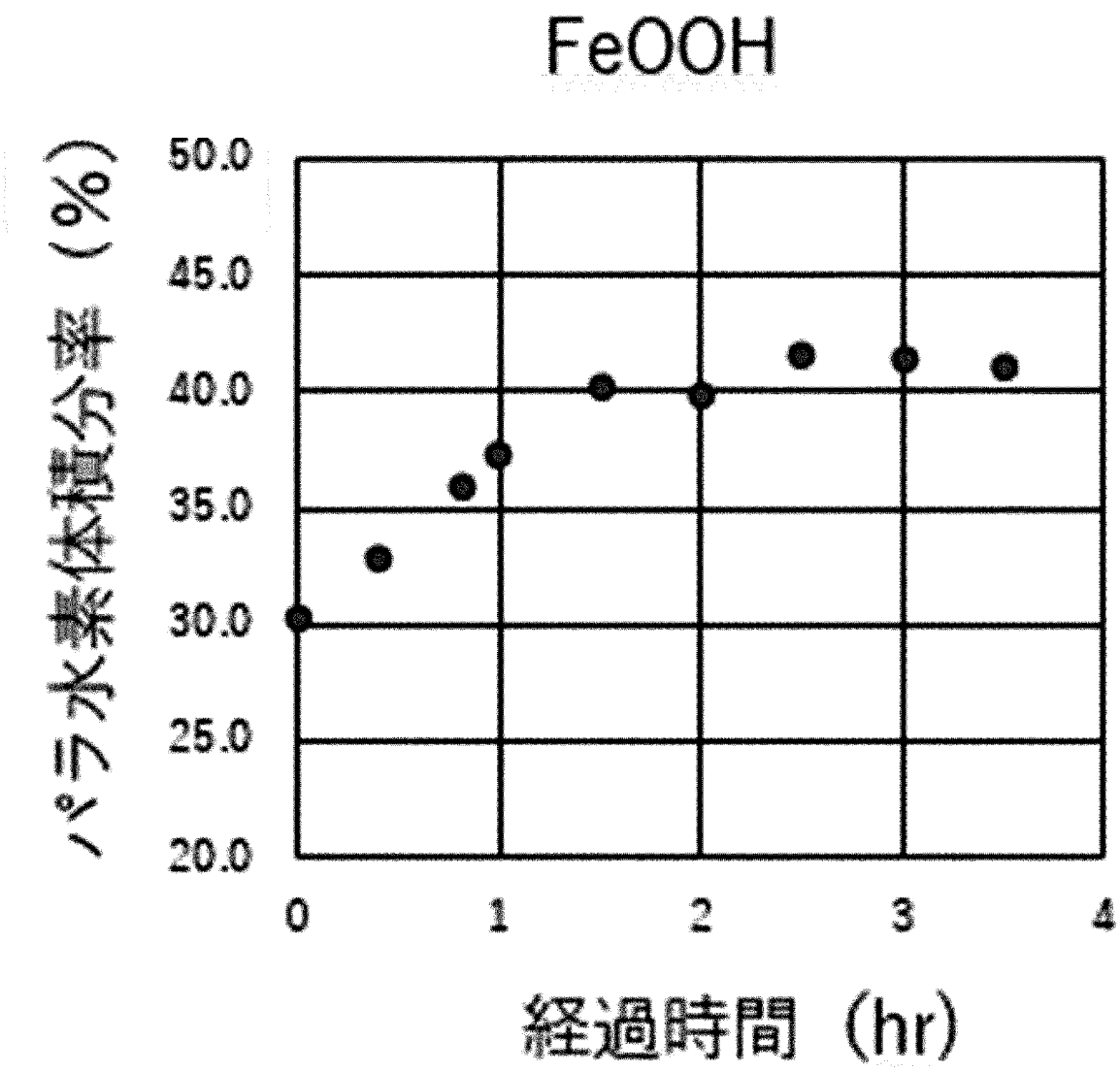
[図8]



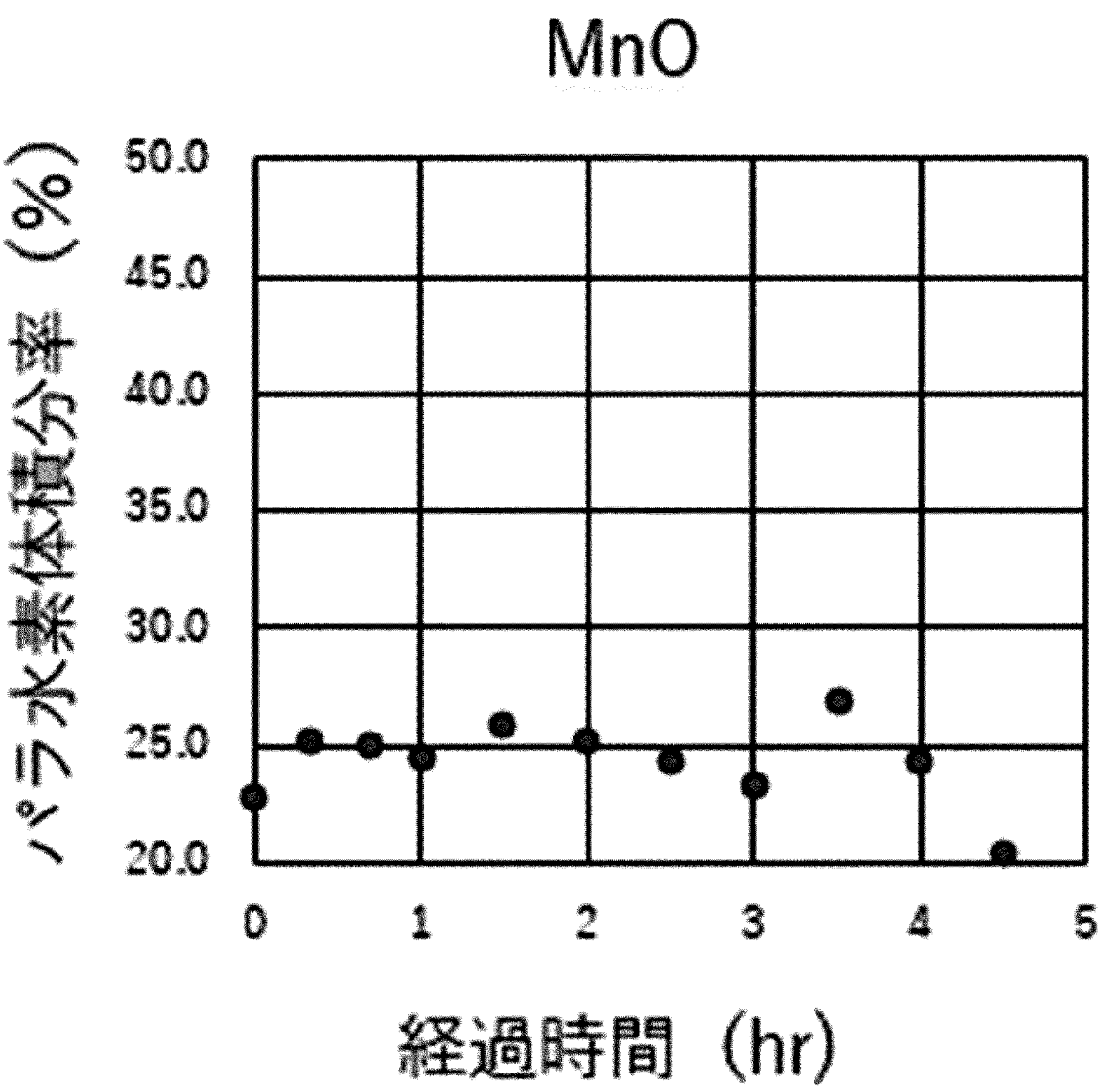
[図9]



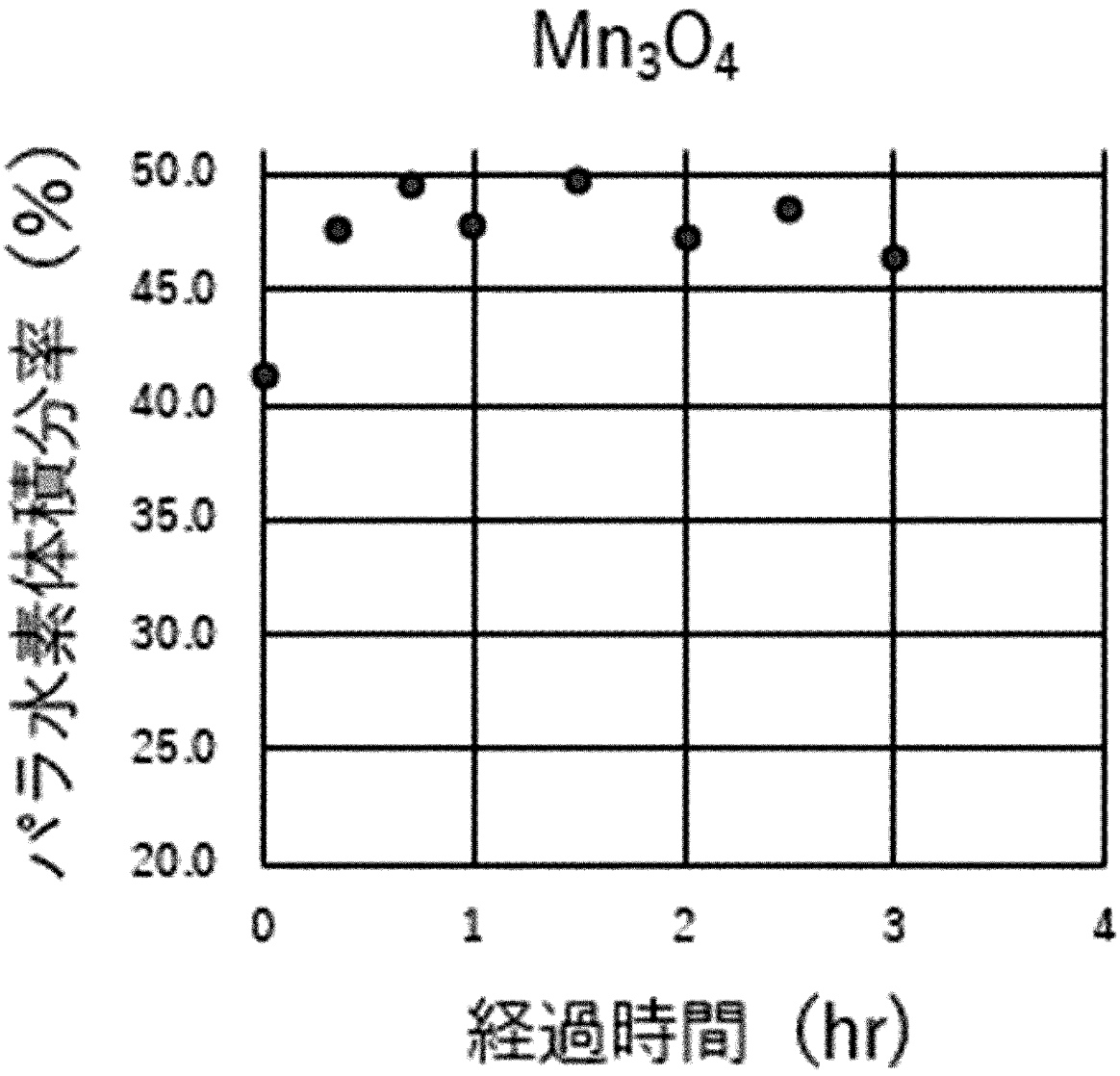
[図10]



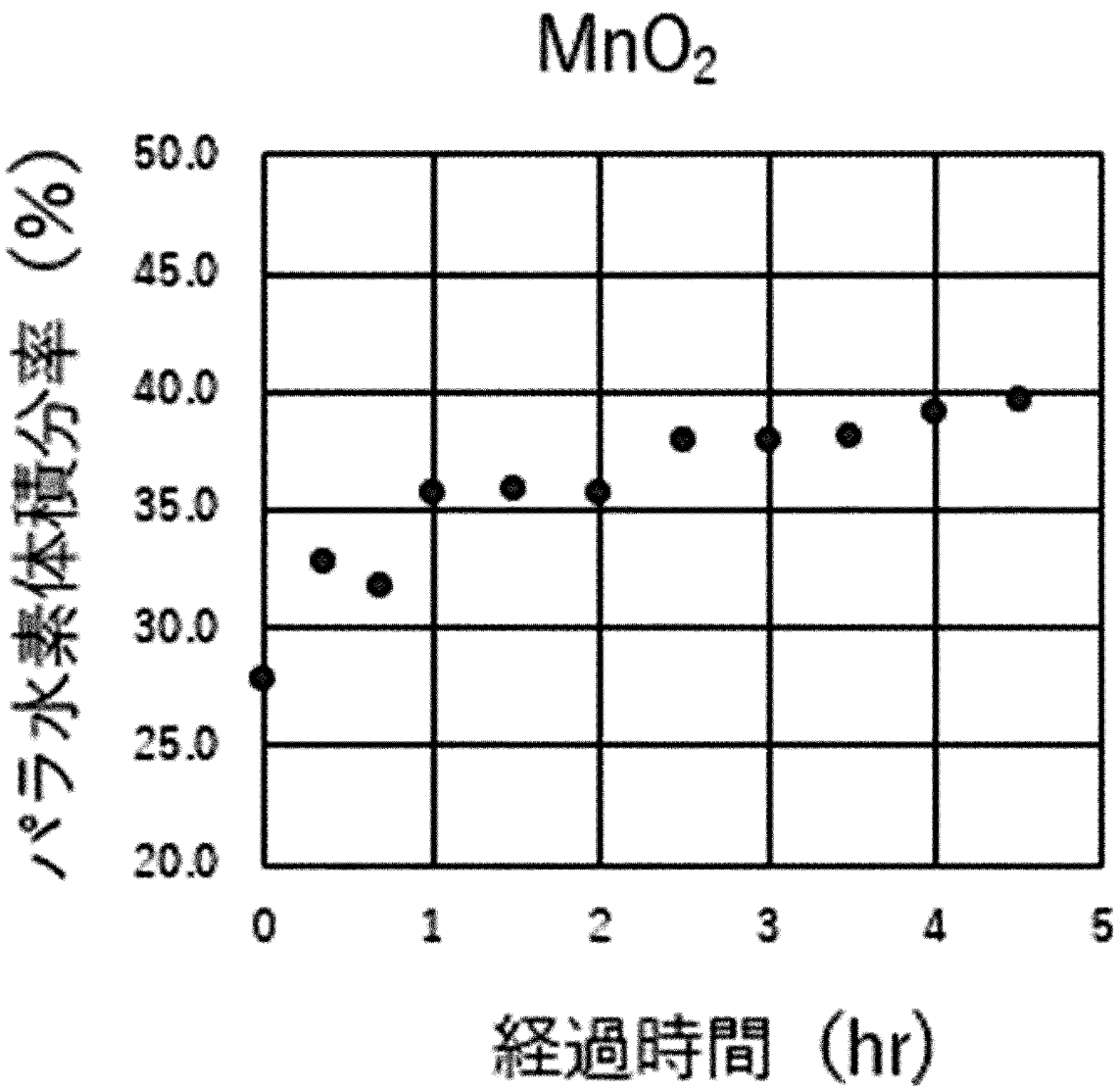
[図11]



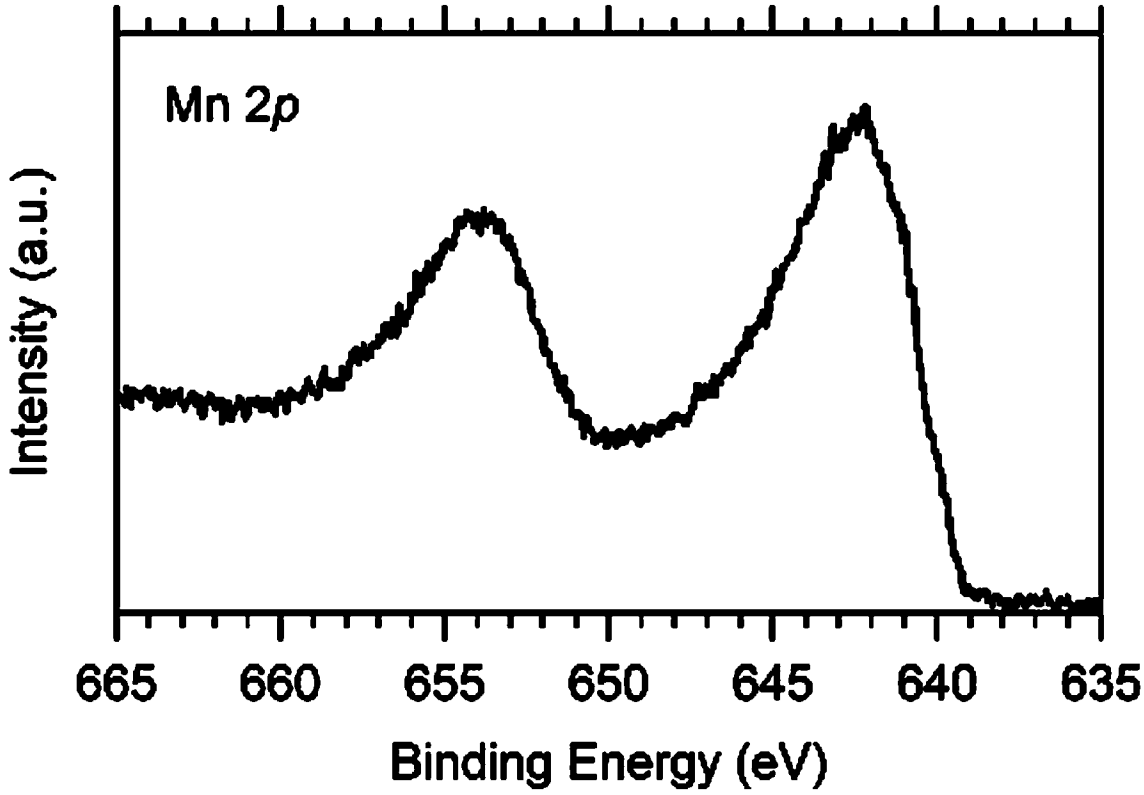
[図12]



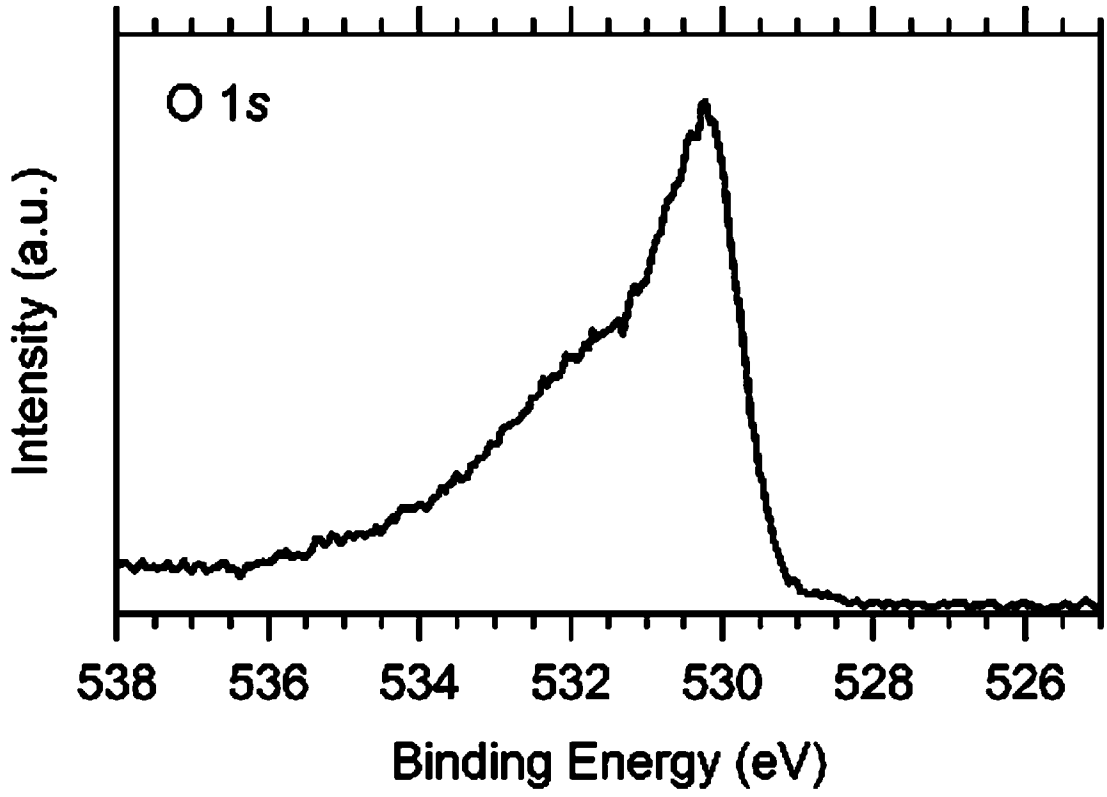
[図13]



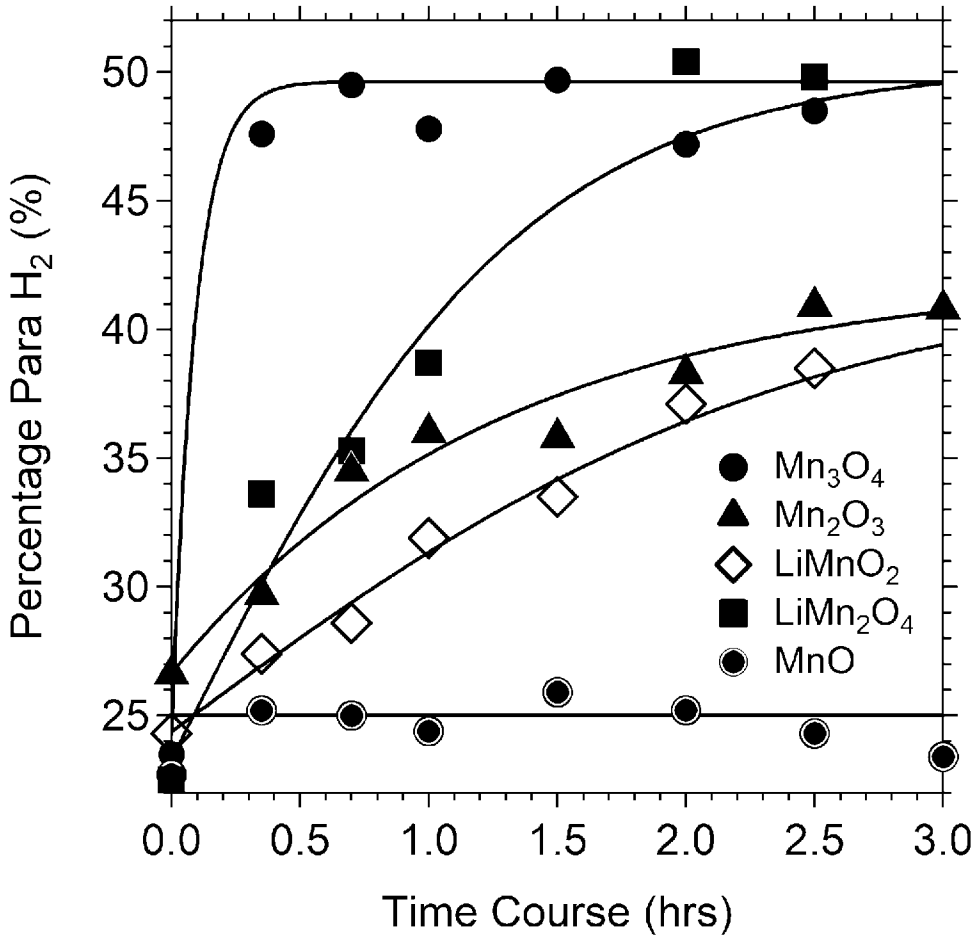
[図14]


Mn 2p
Intensity (a.u.)
665
660
655
650
645
640
635
Binding Energy (eV)

[図15]


O 1s
Intensity (a.u.)
538
536
534
532
530
528
526
Binding Energy (eV)

[図16]


Percentage Para H_2 (%)
50
45
40
35
30
25
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
Time Course (hrs)
Mn_3O_4
Mn_2O_3
$LiMnO_2$
$LiMn_2O_4$
MnO

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/019927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 23/34(2006.01)i; ***C01B 3/00***(2006.01)i
FI: B01J23/34 M; C01B3/00 Z

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)

B01J21/00-38/74; C01B3/00;F25J1/00-5/00;F17C1/00-13/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

CAplus/REGISTRY (STN)JSTPlus/JST7580 /JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	OTSUKA, Kiyoshi et al. Comparison of the Catalytic Activities of Metal Oxides for Hydrogen-Deuterium Equilibration and Ortho- Parahydrogen conversion. Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1974, vol. 47, no. 1, pp. 234-235, DOI: 10.1246/bcsj.47.234 p. 234, left column, lines 21-24, Results and Discussion, table 1, 3, fig. 1	1-12
A	NG, C. F. Ortho ⇔ para-hydrogen conversion on CoO, MnO and some rare- earth oxides. A note on a recent theory of ortho ⇔ para-hydrogen conversion on magnetic surfaces. Chemical Physics Letters. 1979, vol. 62, no. 1, pp. 187-191, DOI: 10.1016/0009-2614(79)80440-6 abstract, 2.3.	1-12
A	CN 105889748 A (BEIJING INSTITUTE OF AEROSPACE TESTING TECHNOLOGY) 24 August 2016 (2016-08-24) claims 1, 5	1-12
A	JP 50-115690 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER COMPANY, LIMITED) 10 September 1975 (1975-09-10) page 1, lower left column, line 9 to page 2, upper left column, line 7	1-12

☐ 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	Date of mailing of the international search report
01 July 2022	**12 July 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/019927

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 105889748 A	24 August 2016	(Family: none)	
JP 50-115690 A	10 September 1975	US 4205056 A column 1, lines 17-51 GB 1506901 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/019927

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B01J 23/34(2006.01)i; C01B 3/00(2006.01)i
FI: B01J23/34 M; C01B3/00 Z

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））

B01J21/00-38/74; C01B3/00;F25J1/00-5/00;F17C1/00-13/12

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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）

CAplus/REGISTRY (STN)JSTPlus/JST7580 /JSTChina (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
X	OTSUKA, Kiyoshi, et al., Comparison of the Catalytic Activities of Metal Oxides for Hydrogen-Deuterium Equilibration and Ortho- Parahydrogen Conversion, Bulletin of the Chemical Society of Japan , 1974, Vol.47, No,1, p.234 -235, DOI:10.1246/bcsj.47.234 p.234左欄21-24行,Results and Discussion, Table 1,3, Fig.1	1-12
A	NG, C. F., Ortho ⇔ para-hydrogen conversion on CoO, MnO and some rare-earth oxides. A note on a recent theory of ortho ⇔ para-hydrogen conversion on magnetic surfaces, Chemical physics letters, 1979, Vol. 62, No.1, p.187 -191, DOI:10.1016/0009-2614(79)80440-6 Abstract,2.3.	1-12
A	CN 105889748 A (BEIJING INSTITUTE OF AEROSPACE TESTING TECHNOLOGY) 24.08.2016 (2016-08-24) 請求項1,5	1-12
A	JP 50-115690 A (日本合成ゴム株式会社) 10.09.1975 (1975-09-10) 1頁左下欄9行-2頁左上欄7行	1-12

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
01.07.2022	12.07.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
安齋　美佐子 4G 9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/019927

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 105889748 A	24.08.2016	（ファミリーなし）	
JP 50-115690 A	10.09.1975	US 4205056 A 1欄17-51行 GB 1506901 A	