

(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
2020年6月11日(11.06.2020)



(10) 国際公開番号

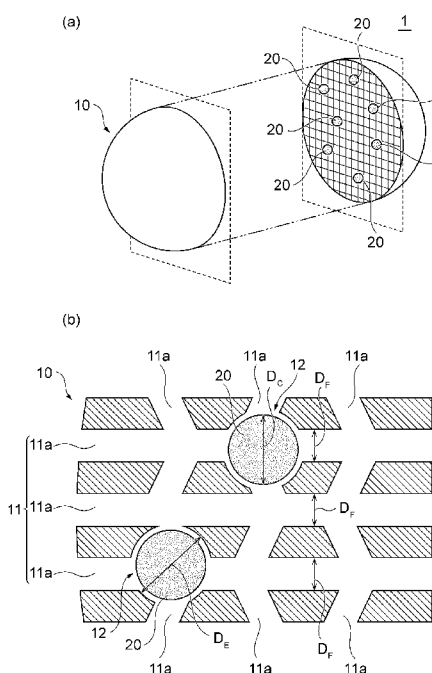
WO 2020/116470 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 35/04 (2006.01) *B01J 29/46* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/047293
- (22) 国際出願日: 2019年12月3日(03.12.2019)
- (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 2018-226919 2018年12月3日(03.12.2018) JP
- (71) 出願人: 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). 古河電気工業株式会社(FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 西井 麻衣(NISHII Mai); 〒1008322 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 馬場 祐一郎

(BANBA Yuichiro); 〒1008322 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 関根 可織(SEKINE Kaori); 〒1008322 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 中井 祐賀子(NAKAI Yukako); 〒1008322 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 福嶋 将行(FUKUSHIMA Masayuki); 〒1008322 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 加藤 禎宏(KATO Sadahiro); 〒1008322 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 古河電気工業株式会社内 Tokyo (JP). 増田 隆夫(MASUDA Takao); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 中坂 佑太(NAKASAKA Yuta); 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内 Hokkaido (JP). 吉川 琢也(YOSHIKAWA Takuya); 〒0600808 北

(54) Title: FUNCTIONAL STRUCTURE

(54) 発明の名称: 機能性構造体



(57) Abstract: A functional structure is provided which can suppress functional degradation of a functional substance to achieve longer life. This functional structure is provided with a porous structure carrier which is configured from a zeolite compound, and at least one functional substance which is present inside the carrier. The carrier has interconnected passages, the functional substance is present at least in the passages of the carrier, and the functional substance, which is present inside of the carrier, has a metal element (M), and the content of the metal element (M) makes up more than 2.5 mass% of the functional structure.

(57) 要約: 機能性物質の機能低下を抑制して長寿命化を実現することができる機能性構造体を提供する。機能性構造体は、ゼオライト型化合物で構成される多孔質構造の担体と、前記担体に内在する少なくとも1つの機能性物質と、を備える機能性構造体であって、前記担体が、互いに連通する通路を有し、前記機能性物質が、前記担体の少なくとも前記通路に存在し、前記担体に内在する前記機能性物質は金属元素(M)を含み、前記金属元素(M)の含有量が、前記機能性構造体に対して2.5質量%よりも多い。

北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学
法人北海道大学内 Hokkaido (JP).

(74) 代理人: 齋藤 拓也, 外 (SAITO Takuya et al.);
〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 - 7 -
1 2 サピアタワー 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, 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, IR, IS, JO, JP, 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,
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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：機能性構造体

技術分野

[0001] 本発明は、多孔質構造の担体（骨格体）と機能性物質とを備える機能性構造体に関し、特にその多孔質構造の骨格体内部に、金属の含有量が多い機能性物質が内在する機能性構造体に関する。

背景技術

[0002] 石油コンビナートの製油所では、原油から、ナフサと呼ばれる石油化学原料や、重油、軽油、灯油、ガソリン、L P ガス等の各種燃料が製造されている。原油は、上記の石油化学原料や各種燃料の他、様々な不純物が混ざり合った混合物であるため、原油に含まれる各成分を蒸留、分離する工程が必要となる。

[0003] そこで石油精製プロセスでは、各成分の沸点差を利用し、常圧蒸留装置における塔内の棚段で原油を加熱して成分毎に分離し、分離後の各物質を濃縮している。これにより、L P ガス、ナフサ等の低沸点物質が常圧蒸留装置の上部棚段で取り出されると共に、重油等の高沸点物質が常圧蒸留装置の底部から取り出される。そして、分離、濃縮された各物質に脱硫等の二次処理を施すことにより、各種燃料製品が製造される。

[0004] 一般に、石油改質用触媒は、上記石油精製プロセスにおいて低沸点のナフサ等を効率良く改質してオクタン価の高いガソリン等を製造するために使用されている。原油中のナフサ留分はそのままではオクタン価が低く、車両を走らせるガソリンとしては不適合であるため、ナフサ留分中のオクタン価の低いパラフィン分およびナフテン分を、石油改質用触媒を用いてオクタン価の高い芳香族分に改質することにより、車両の燃料に適した性状の改質ガソリンを製造している。

[0005] また、原油の重質化に伴い、重質油を直脱装置、間脱装置などの水素化脱硫装置にて水素化脱硫処理して得られる脱硫重油、脱硫重質軽油等を更に分

解して、脱硫ナフサ、脱硫灯油、脱硫軽油等を増産する水素化分解処理が行われている。例えば、常圧蒸留残渣油を水素化分解処理することにより、脱硫灯・軽油留分、脱硫ナフサ留分の得率を増大して脱硫重油を低減し、且つ、その脱硫重油を接触分解装置にてLPG留分、FCCガソリン留分、LCO留分を生産することによって残渣油を低減し、軽質油留分を増大させる。このとき、代表的なゼオライトである結晶性アルミノシリケート担体からなる触媒や、ゼオライトと多孔性無機酸化物とを特定の割合で含む水素化分解触媒が提案されている。

[0006] 例えば、水素化分解触媒として、Y型ゼオライトからなる担体の表面に、Pd、Pt、Co、Fe、Cr、Mo、W及びこれらの混合物から選択される材料からなる金属が沈着されてなる触媒が開示されている（特許文献1）。

[0007] また、自動車分野においては、ディーゼルエンジンを搭載した車両の排気ガス用触媒構造体として、基材セラミック表面にセラミック担体を配置し、該セラミック担体に主触媒成分及び助触媒成分の双方を担持してなるセラミック触媒体が提案されている。このセラミック触媒体では、 γ -アルミナからなるセラミック担体の表面に、結晶格子中の格子欠陥等からなる多数の細孔が形成されており、Ce-Zr、Pt等からなる主触媒成分がセラミック担体の表面近傍に直接担持された構成を有している（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：米国特許出願公開第2016/0030934号明細書
特許文献2：米国特許出願公開第2003/0109383号明細書
特許文献3：特開平3-502067号公報
特許文献4：特開2017-128480号公報
特許文献5：国際公開第2010/097108号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、上記のような触媒構造体では、触媒粒子が担体の表面或いは表面近傍に担持されているため、改質処理中に被改質物質等の流体から受ける力や熱などの影響に因って触媒粒子が担体内で移動し、触媒粒子同士の凝集（シンタリング）が発生し易い。触媒粒子同士の凝集が生じると、触媒としての有効表面積が減少することで触媒活性が低下することから寿命が通常よりも短くなるため、触媒構造体自体を短期間で交換・再生しなければならず、交換作業が煩雑であると共に、省資源化を図ることができないという問題がある。また、石油改質用触媒は、通常、常圧蒸留装置の下流側に連結されて石油精製プロセスにおいて連続的に使用されるため、触媒の再活性化技術を適用し難く、仮に再活性化技術を適用できたとしても作業が非常に煩雑となる。

[0010] また、実用化の観点から、さらなる触媒活性の向上が求められており、その方策として、例えば、触媒粒子の含有量を増加することが挙げられる。具体的に、特許文献3には、触媒担体に対するコバルト金属粒子の含有量が40%程度まではその含有量が多いほど、フィッシャー・トロプシュ合成反応（以下、「F T合成反応」という。）のCO転化率が向上することが開示されている。しかしながら、その一方で、触媒粒子の含有量が多いほど担体表面に存在する触媒粒子が増加し、触媒粒子同士の凝集がより起こりやすくなる。

[0011] また、以上のような機能の経年的な低下の抑制或いは防止は、触媒分野のみならず様々な技術分野での課題として挙げられており、機能の長期的な維持を図るべく解決策が望まれている。例えば特許文献4、5において、触媒の凝集を抑制するために、エマルション法によりアモルファスシリカ被覆金属微粒子を作製し、次いでこの粒子を水熱処理することで、ゼオライトに金属微粒子を包摂させた技術が報告されている。エマルション法によるアモルファスシリカ被覆金属微粒子の作製は、有機溶媒中で界面活性剤と金属源を混合した乳濁液に、還元剤を加えることによって金属微粒子を形成させた後

に、シランカップリング剤を添加して金属微粒子表面にシリカ層を形成することで達成される。しかしながら、エマルション法により金属粒子を作製する場合、得られる粒子の粒子サイズは、エマルション化した際の液滴のサイズと、金属粒子の凝集のしやすさに影響を受ける。一般的に、卑金属はナノ粒子の状態を維持することが困難である。実際に、引用文献4、5でナノサイズの粒径を有する粒子について記載されているのは、実施例においては、貴金属の試料のみであり、凝集しやすい卑金属とその酸化物の試料について、ナノサイズの粒径を有する粒子は開示されていない。また、引用文献4、5において、エマルション法では、有機溶媒、界面活性剤などが残留し、ゼオライト構造を形成する際に使用する試薬等が不純物となり、ゼオライトの熱安定性に悪影響を与えることも報告されている。

[0012] 本発明の目的は、機能性物質が有する各種機能を増加すると共に、力や熱などの影響によって生じる機能性物質の機能低下を抑制して、長寿命化を実現することができる機能性構造体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ゼオライト型化合物で構成される多孔質構造の担体と、前記担体に内在する少なくとも1つの機能性物質と、を備える機能性構造体であって、前記担体が、互いに連通する通路を有し、前記機能性物質が、前記担体の少なくとも前記通路に存在し、前記担体に内在する前記機能性物質は金属元素（M）を含み、前記金属元素（M）の含有量が、前記機能性構造体に対して2.5質量%よりも多いことを特徴とする機能性構造体によって、機能性物質の機能を増加すると共に、力や熱などの影響によって生じる機能性物質の機能低下を抑制し、長寿命化を実現できる機能性構造体が見出され、かかる知見に基づき本発明を完成させるに至った。

[0014] すなわち、本発明の要旨構成は、以下のとおりである。

[1] ゼオライト型化合物で構成される多孔質構造の担体と、前記担体に内在する少なくとも1つの機能性物質と、を備える機能性構造体であって、前

記担体が、互いに連通する通路を有し、前記機能性物質が、前記担体の少なくとも前記通路に存在し、前記担体に内在する前記機能性物質は金属元素（M）を含み、前記金属元素（M）の含有量が、前記機能性構造体に対して2．5質量％よりも多いことを特徴とする機能性構造体。

〔2〕前記担体に内在する前記機能性物質は、金属および金属酸化物のうち少なくともいずれかを含むことを特徴とする、〔1〕に記載の機能性構造体。

〔3〕前記通路は、前記ゼオライト型化合物の骨格構造の一次元孔、二次元孔及び三次元孔のうちのいずれかと、前記一次元孔、前記二次元孔及び前記三次元孔のうちのいずれとも異なる拡張部とを有し、かつ

前記機能性物質が、少なくとも前記拡張部に存在していることを特徴とする、〔1〕または〔2〕に記載の機能性構造体。

〔4〕前記拡張部は、前記一次元孔、前記二次元孔及び前記三次元孔のうちのいずれかを構成する複数の孔同士を連通している、〔3〕に記載の機能性構造体。

〔5〕前記機能性物質の平均粒径が、前記通路の平均内径よりも大きく、且つ前記拡張部の内径以下であることを特徴とする、〔3〕または〔4〕に記載の機能性構造体。

〔6〕前記機能性物質は、触媒物質であり、

前記担体は、前記少なくとも1つの触媒物質を担持することを特徴とする、〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の機能性構造体。

〔7〕前記機能性物質の平均粒径が、0．08nm～50nmであることを特徴とする、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の機能性構造体。

〔8〕前記通路の平均内径に対する前記機能性物質の平均粒径の割合が、0．05～500であることを特徴とする、〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の機能性構造体。

〔9〕前記通路の平均内径は、0．1nm～1．5nmであることを特徴とする、〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の機能性構造体。

〔１０〕前記担体の外表面に保持された少なくとも１つの他の機能性物質を更に備えることを特徴とする、〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の機能性構造体。

〔１１〕前記担体に内在する前記少なくとも１つの機能性物質の含有量が、前記担体の外表面に保持された前記少なくとも１つの機能性物質の含有量よりも多いことを特徴とする、〔１０〕に記載の機能性構造体。

〔１２〕前記ゼオライト型化合物は、ケイ酸塩化合物であることを特徴とする、〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の機能性構造体。

〔１３〕ゼオライト型化合物で構成される多孔質構造の担体を得るための前駆体材料（Ａ）に金属含有溶液が含浸された前駆体材料（Ｂ）を焼成する焼成工程と、前記前駆体材料（Ｂ）を焼成して得られた前駆体材料（Ｃ）に、シリカ粒子から構成される膜の存在下で構造規定剤を添加して水熱処理する水熱処理工程と、を有することを特徴とする機能性構造体の製造方法。

発明の効果

〔００１５〕 本発明によれば、力や熱などの影響によって生じる機能性物質の機能低下を抑制して長寿命化を実現することができる機能性構造体を提供することができる。

図面の簡単な説明

〔００１６〕〔図１〕図１は、本発明の実施形態に係る機能性構造体の内部構造が分かるように概略的に示したものであって、図１（ａ）は斜視図（一部を横断面で示す。）、図１（ｂ）は部分拡大断面図である。

〔図２〕図２は、図１の機能性構造体の機能の一例を説明するための部分拡大断面図であり、図２（ａ）は篩機能、図２（ｂ）は触媒機能を説明する図である。

〔図３〕図３は、図１の機能性構造体の製造方法の一例を示すフローチャートである。

〔図４〕図４は、図１の機能性構造体の変形例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施形態を、図面を参照しながら詳細に説明する。

[0018] [機能性構造体の構成]

図1は、本発明の実施形態に係る機能性構造体の構成を概略的に示す図であり、(a)は斜視図(一部を横断面で示す。)、(b)は部分拡大断面図である。なお、図1における機能性構造体は、その一例を示すものであり、本発明に係る各構成の形状、寸法等は、図1のものに限られないものとする。

[0019] 図1(a)に示されるように、機能性構造体1は、ゼオライト型化合物で構成される多孔質構造の担体である骨格体10と、該骨格体10に内在する少なくとも1つの機能性物質20とを備える。

[0020] 機能性物質20は、単独で、または骨格体10と協働することで、一又は複数の機能を発揮する物質である。また、上記機能の具体例としては、触媒機能、発光(または蛍光)機能、吸光機能、識別機能等が挙げられる。機能性物質20は、例えば触媒機能を有する触媒物質であることが好ましい。なお、機能性物質20が触媒物質であるとき、骨格体10は、触媒物質を担持する担体である。

[0021] 機能性構造体1において、複数の機能性物質20、20、・・・は、骨格体10の多孔質構造の内部に包接されている。機能性物質20の一例である触媒物質は、好ましくは金属酸化物微粒子および金属微粒子の少なくとも一方である。金属酸化物微粒子および金属微粒子については、詳しくは後述する。また、機能性物質20は、金属酸化物や合金、またはこれらの複合材料を含む粒子であってもよい。

[0022] 骨格体10は、多孔質構造であり、図1(b)に示すように、好適には複数の孔11a、11a、・・・が形成されることにより、互いに連通する通路11を有する。ここで機能性物質20は、骨格体10の少なくとも通路11に存在しており、好ましくは骨格体10の少なくとも通路11に保持されている。

[0023] このような構成により、骨格体10内での機能性物質20の移動が規制さ

れ、機能性物質 20、20 同士の凝集が有効に防止されている。その結果、機能性物質 20 としての有効表面積の減少を効果的に抑制することができ、機能性物質 20 の機能は長期にわたって持続する。すなわち、機能性構造体 1 によれば、機能性物質 20 の凝集による機能の低下を抑制でき、機能性構造体 1 としての長寿命化を図ることができる。また、機能性構造体 1 の長寿命化により、機能性構造体 1 の交換頻度を低減でき、使用済みの機能性構造体 1 の廃棄量を大幅に低減することができ、省資源化を図ることができる。

[0024] 通常、機能性構造体を、流体（例えば、重質油や、NO_x等の改質ガスなど）の中で用いる場合、流体から外力を受ける可能性がある。この場合、機能性物質が、骨格体 10 の外表面に付着状態で保持されているだけであると、流体からの外力の影響で骨格体 10 の外表面から離脱しやすいという問題がある。これに対し、機能性構造体 1 では、機能性物質 20 は骨格体 10 の少なくとも通路 11 に保持されているため、流体による外力の影響を受けたとしても、骨格体 10 から機能性物質 20 が離脱しにくい。すなわち、機能性構造体 1 が流体内にある場合、流体は骨格体 10 の孔 11a から、通路 11 内に流入するため、通路 11 内を流れる流体の速さは、流路抵抗（摩擦力）により、骨格体 10 の外表面を流れる流体の速さに比べて、遅くなると考えられる。このような流路抵抗の影響により、通路 11 内に保持された機能性物質 20 が流体から受ける圧力は、骨格体 10 の外部において機能性物質が流体から受ける圧力に比べて低くなる。そのため、骨格体 11 に内在する機能性物質 20 が離脱することを効果的に抑制でき、機能性物質 20 の機能を長期的に安定して維持することが可能となる。なお、上記のような流路抵抗は、骨格体 10 の通路 11 が、曲がりや分岐を複数有し、骨格体 10 の内部がより複雑で三次元的な立体構造となっているほど、大きくなると考えられる。

[0025] また、機能性物質の金属元素（M）の含有量は、機能性構造体 1 に対して 2.5 質量%よりも多いことを特徴とする。これにより、機能性物質の機能がより効果的に得られる。例えば、機能性物質 20 が触媒機能を有する物質

である場合、金属元素（M）の含有量が多いほど、触媒反応の原料と、骨格体10の内部に存在する機能性物質20との衝突頻度・接触頻度が高くなるため、触媒活性が高くなる。しかも、このように金属元素（M）の含有量が多くても、上述したとおり機能性物質20の移動が規制されているため、機能性物質20、20同士の凝集を有効に防止することができ、機能性物質20の機能を長期的に安定して維持することが可能となる。

[0026] 機能性構造体1に含まれる金属元素（M）の定量は、ICP（高周波誘導結合プラズマ）単体か、或いはICPとXRF（蛍光X線分析）を組み合わせで行った。XRF（エネルギー分散型蛍光X線分析装置「SEA1200VX」、エスエスアイ・ナノテクノロジー社製）は、真空雰囲気、加速電圧15kV（Crフィルター使用）或いは加速電圧50kV（Pbフィルター使用）の条件で行う。

[0027] また、通路11は、ゼオライト型化合物の骨格構造によって画定される一次元孔、二次元孔及び三次元孔のうちのいずれかと、上記一次元孔、上記二次元孔及び上記三次元孔のうちのいずれとも異なる拡張部12とを有していることが好ましく、このとき、機能性物質20は、少なくとも拡張部12に存在していることが好ましく、少なくとも拡張部12に包接されていることがより好ましい。ここでいう一次元孔とは、一次元チャンネルを形成しているトンネル型またはケージ型の孔、もしくは複数の一次元チャンネルを形成しているトンネル型またはケージ型の複数の孔（複数の一次元チャンネル）を指す。また、二次元孔とは、複数の一次元チャンネルが二次元的に連結された二次元チャンネルを指し、三次元孔とは、複数の一次元チャンネルが三次元的に連結された三次元チャンネルを指す。

[0028] これにより、機能性物質20の骨格体10内での移動がさらに規制され、機能性物質20の離脱や、機能性物質20、20同士の凝集をさらに有効に防止することができる。包接とは、機能性物質20が骨格体10に内包されている状態を指す。このとき機能性物質20と骨格体10とは、必ずしも直接的に互いが接触している必要はなく、機能性物質20と骨格体10との間

に他の物質（例えば、界面活性剤等）が介在した状態で、機能性物質 20 が骨格体 10 に間接的に保持されていてもよい。

[0029] 図 1（b）では機能性物質 20 が拡張部 12 に包接されている場合を示しているが、この構成だけには限定されず、機能性物質 20 は、その一部が拡張部 12 の外側にはみ出した状態で通路 11 に保持されていてもよい。また、機能性物質 20 は、拡張部 12 以外の通路 11 の部分（例えば通路 11 の内壁部分）に部分的に埋設され、または固着等によって保持されていてもよい。

[0030] また、拡張部 12 は、上記一次元孔、上記二次元孔及び上記三次元孔のうちのいずれかを構成する複数の孔 11a、11a 同士を連通しているのが好ましい。これにより、骨格体 10 の内部に、一次元孔、二次元孔又は三次元孔とは異なる別途の通路が設けられるので、機能性物質 20 の機能をより発揮させることができる。

[0031] また、通路 11 は、骨格体 10 の内部に、分岐部または合流部を含んで三次元的に形成されており、拡張部 12 は、通路 11 の上記分岐部または合流部に設けられるのが好ましい。

[0032] 骨格体 10 に形成された通路 11 の平均内径 D_F は、上記一次元孔、二次元孔及び三次元孔のうちのいずれかを構成する孔 11a の短径及び長径の平均値から算出され、例えば $0.1\text{ nm} \sim 1.5\text{ nm}$ であり、好ましくは $0.3\text{ nm} \sim 0.8\text{ nm}$ である。また、拡張部 12 の内径 D_E は、例えば $0.5\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ であり、好ましくは $1.1\text{ nm} \sim 40\text{ nm}$ 、より好ましくは $1.1\text{ nm} \sim 3.3\text{ nm}$ である。拡張部 12 の内径 D_E は、例えば後述する前駆体材料（A）の細孔径、及び包接される機能性物質 20 の平均粒径 D_C に依存する。拡張部 12 の内径 D_E は、機能性物質 20 を包接し得る大きさである。

[0033] 骨格体 10 は、ゼオライト型化合物で構成される。ゼオライト型化合物としては、例えば、ゼオライト（アルミノケイ酸塩）、陽イオン交換ゼオライト、シリカライト等のケイ酸塩化合物、アルミノホウ酸塩、アルミノヒ酸塩、ゲルマニウム酸塩等のゼオライト類縁化合物、リン酸モリブデン等のリン

酸塩系ゼオライト類似物質などが挙げられる。中でも、ゼオライト型化合物はケイ酸塩化合物であることが好ましい。

[0034] ゼオライト型化合物の骨格構造は、FAU型（Y型またはX型）、MTW型、MFI型（ZSM-5）、FER型（フェリエライト）、LTA型（A型）、MWW型（MCM-22）、MOR型（モルデナイト）、LTL型（L型）、BEA型（ベータ型）などの中から選択され、好ましくはMFI型であり、より好ましくはZSM-5である。ゼオライト型化合物には、各骨格構造に応じた孔径を有する孔が複数形成されており、例えばMFI型の最大孔径は0.636 nm（6.36 Å）、平均孔径0.560 nm（5.60 Å）である。

[0035] 以下、機能性物質20が金属酸化物微粒子および金属微粒子の少なくとも一方（以下、総称して「微粒子」ということがある。）である場合について詳しく説明する。

[0036] 機能性物質20が上記微粒子である場合、微粒子20は一次粒子である場合と、一次粒子が凝集して形成した二次粒子である場合とがあるが、微粒子20の平均粒径 D_0 は、好ましくは通路11の平均内径 D_F よりも大きく、且つ拡径部12の内径 D_E 以下である（ $D_F < D_0 \leq D_E$ ）。このような微粒子20は、通路11内では、好適には拡径部12に包接されており、骨格体10内での微粒子20の移動が規制される。よって、微粒子20が流体から外力を受けた場合であっても、骨格体10内での微粒子20の移動が抑制され、骨格体10の通路11に分散配置された拡径部12、12、...のそれぞれに包接された微粒子20、20、...同士が接触するのを有効に防止することができる。

[0037] 機能性物質20が金属酸化物微粒子である場合には、金属酸化物微粒子20の平均粒径 D_0 は、一次粒子および二次粒子のいずれの場合も、好ましくは0.1 nm～50 nmであり、より好ましくは0.1 nm以上30 nm未満であり、さらに好ましくは0.4 nm～14.0 nm、特に好ましくは1.0 nm～3.3 nmである。また、通路11の平均内径 D_F に対する金属酸化

物微粒子 20 の平均粒径 D_c の割合 (D_c/D_F) は、好ましくは 0.06 ~ 500 であり、より好ましくは 0.1 ~ 36 であり、更に好ましくは 1.1 ~ 36 であり、特に好ましくは 1.7 ~ 4.5 である。

[0038] また、機能性物質 20 が金属酸化物微粒子である場合、金属酸化物微粒子の金属元素 (M) は、機能性構造体 1 に対して 2.5 質量%超 7.55 質量%以下で含有されているのが好ましく、2.5 質量%超 6.86 質量%以下で含有されているのがより好ましく、3.4 質量%超 6.86 質量%以下で含有されているのがさらに好ましい。例えば、金属元素 (M) が Co である場合、Co 元素の含有量 (質量%) は、(Co 元素の質量) / (機能性構造体 1 の全元素の質量) $\times 100$ で表される。

[0039] 上記金属酸化物微粒子は、金属酸化物で構成されていればよく、例えば、単一の金属酸化物で構成されていてもよく、あるいは 2 種以上の金属酸化物の混合物で構成されていてもよい。なお、本明細書において、金属酸化物微粒子を構成する (材質としての) 「金属酸化物」は、1 種の金属元素 (M) を含む金属酸化物と、2 種以上の金属元素 (M) を含む金属複合酸化物とを含む意味であり、1 種以上の金属元素 (M) を含む酸化物の総称である。

[0040] このような金属酸化物としては、例えば酸化コバルト (CoO_x)、酸化ニッケル (NiO_x)、酸化鉄 (FeO_x)、酸化銅 (CuO_x)、酸化ジルコニウム (ZrO_x)、酸化セリウム (CeO_x)、酸化アルミニウム (AlO_x)、酸化ニオブ (NbO_x)、酸化チタン (TiO_x)、酸化ビスマス (BiO_x)、酸化モリブデン (MoO_x)、酸化バナジウム (VO_x)、酸化クロム (CrO_x) 等が挙げられ、上記のいずれか 1 種以上を主成分とすることが好ましい。

[0041] また、機能性物質 20 が金属微粒子である場合には、金属微粒子 20 の平均粒径 D_c は、一次粒子および二次粒子のいずれの場合も、好ましくは 0.08 ~ 30 nm であり、より好ましくは 0.08 nm 以上 25 nm 未満であり、さらに好ましくは 0.4 nm ~ 11.0 nm であり、特に好ましくは 0.8 ~ 2.7 nm である。また、通路 11 の平均内径 D_F に対する金属微粒子 2

0の平均粒径 D_c の割合(D_c/D_F)は、好ましくは0.05~300であり、より好ましくは0.1~30であり、更に好ましくは1.1~30であり、特に好ましくは1.4~3.6である。

[0042] 機能性物質20が金属微粒子である場合、金属微粒子の金属元素(M)は、機能性構造体1に対して2.5質量%超7.55質量%以下で含有されているのが好ましく、2.5質量%超6.86質量%以下で含有されているのがより好ましく、3.4質量%超6.86質量%以下で含有されているのがさらに好ましい。

[0043] 上記金属微粒子は、酸化されていない金属で構成されていればよく、例えば、単一の金属で構成されていてもよく、あるいは2種以上の金属で形成される合金または混合物で構成されていてもよい。なお、本明細書において、金属微粒子を構成する(材質としての)「金属」は、1種の金属元素(M)を含む単体金属と、2種以上の金属元素(M)で形成される合金または混合物を含む意味であり、1種以上の金属元素を含む金属の総称である。

[0044] このような金属としては、例えば白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ルテニウム(Ru)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、鉄(Fe)、クロム(Cr)、セリウム(Ce)、銅(Cu)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)等が挙げられ、上記のいずれか1種以上を主成分とすることが好ましい。

[0045] なお、機能性物質20は、耐久性の観点では、金属酸化物微粒子であることが好ましい。

[0046] また、微粒子20を構成する金属元素(M)に対する、骨格体10を構成するケイ素(Si)の割合(原子数比 Si/M)は、10~1000であるのが好ましく、25~100であるのがより好ましい。上記割合が1000より大きいと、活性が低いなど、機能性物質としての作用が十分に得られない可能性がある。一方、上記割合が10よりも小さいと、微粒子20の割合が大きくなりすぎて、骨格体10の強度が低下する傾向がある。なお、ここでいう微粒子20は、骨格体10の内部に保持され、または担持された微粒

子をいい、骨格体 10 の外表面に付着した微粒子を含まない。

[0047] [機能性構造体の機能]

機能性構造体 1 は、上記のとおり、多孔質構造の骨格体 10 と、骨格体に内在する少なくとも 1 つの機能性物質 20 とを備える。機能性構造体 1 は、骨格体に内在する機能性物質 20 が流体と接触することにより、機能性物質 20 に応じた機能を発揮する。具体的に、機能性構造体 1 の外表面 10a に接触した流体は、外表面 10a に形成された孔 11a から骨格体 10 内部に流入して通路 11 内に誘導され、通路 11 内を通過して移動し、他の孔 11a を通じて機能性構造体 1 の外部へ出る。流体が通路 11 内を通過して移動する経路において、通路 11 に保持された機能性物質 20 と接触することによって、機能性物質 20 の機能に応じた反応（例えば、触媒反応）が生じる。また、機能性構造体 1 は、骨格体が多孔質構造であることにより、分子篩能を有する。

[0048] まず、機能性構造体 1 の分子篩能について、図 2（a）を用いて、流体がベンゼン、プロピレン及びメシチレンを含む液体である場合を例として説明する。図 2（a）に示すように、孔 11a の孔径以下、言い換えれば、通路 11 の内径以下の大きさを有する分子で構成される化合物（例えば、ベンゼン、プロピレン）は、骨格体 10 内に浸入することができる。一方、孔 11a の孔径を超える大きさを有する分子で構成される化合物（例えば、メシチレン）は、骨格体 10 内へ浸入することができない。このように、流体が複数種類の化合物を含んでいる場合に、骨格体 10 内に浸入することができない化合物の反応は規制され、骨格体 10 内に浸入することができる化合物を反応させることができる。

[0049] 反応によって骨格体 10 内で生成した化合物のうち、孔 11a の孔径以下の大きさを有する分子で構成される化合物のみが孔 11a を通じて骨格体 10 の外部へ出ることができ、反応生成物として得られる。一方、孔 11a から骨格体 10 の外部へ出ることができない化合物は、骨格体 10 の外部へ出ることができる大きさの分子で構成される化合物に変換させれば、骨格体 1

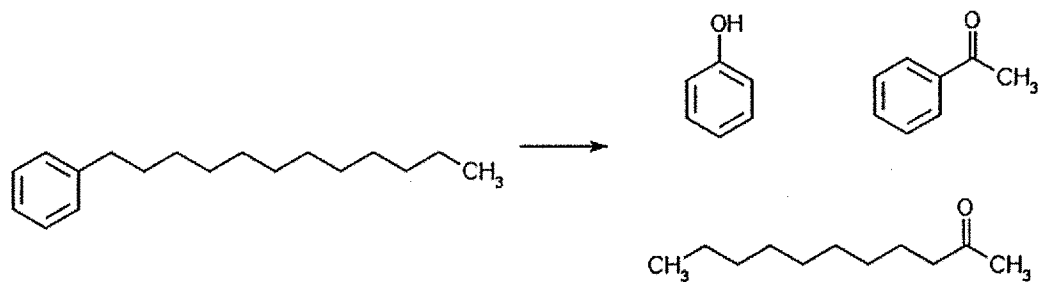
0の外部へ出すことができる。このように、機能性構造体1を用いることにより、特定の反応生成物を選択的に得ることができる。

[0050] 機能性構造体1では、図2(b)に示すように、好適には通路11の拡張部12に機能性物質20が包接されている。機能性物質20の平均粒径 D_C が、通路11の平均内径 D_F よりも大きく、拡張部12の内径 D_E よりも小さい場合には($D_F < D_C < D_E$)、機能性物質20と拡張部12との間に小通路13が形成される。そこで、図2(b)中の矢印に示すように、小通路13に浸入した流体が機能性物質20と接触する。各機能性物質20は、拡張部12に包接されているため、骨格体10内での移動が制限されている。これにより、骨格体10内における機能性物質20同士の凝集が防止される。その結果、機能性物質20と流体との大きな接触面積を安定して維持することができる。

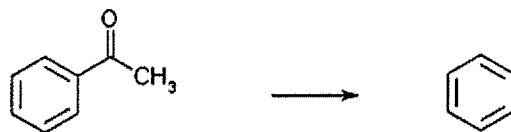
[0051] 次に、機能性物質20が触媒機能を有する場合について説明する。一例として具体的に、機能性物質20が酸化鉄(FeO_x)微粒子であり、機能性構造体1の骨格体10内に、重質油であるドデシルベンゼンを浸入させた場合を例として説明する。骨格体10内にドデシルベンゼンが浸入すると、下記に示すように、ドデシルベンゼンが、酸化分解反応によって種々のアルコール及びケトンに分解される。さらに、分解物の1つであるケトン(ここではアセトフェノン)から、軽質油であるベンゼンが生成される。これは、機能性物質20が酸化分解反応における触媒として機能することを意味する。このように、機能性構造体1を用いることにより、重質油を軽質油に変換することができる。従来、重質油を軽質油に変換するためには、水素を用いた水素化分解処理が行われていた。これに対して、機能性構造体1を用いれば、水素が不要となる。そのため、水素の供給が難しい地域においても重質油を軽質油に変換するために利用することができる。また、水素が不要となることで、低コスト化を実現でき、これまで十分に利用することができなかった重質油の利用が促進されることが期待できる。

[0052]

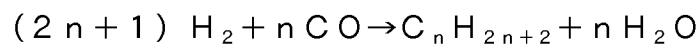
[化1]



[化2]



[0053] 次に、機能性物質 20 が触媒機能を有する場合について説明する。具体的に、機能性物質 20 が鉄 (Fe) 微粒子である場合、機能性構造体 1 は、例えば FT 合成反応用触媒として用いることができる。この FT 合成反応は、一酸化炭素と水素から触媒反応を用いて液体炭化水素を合成する反応であり、概略、以下の式で表されるものである。



[0054] [第一の態様の機能性構造体の製造方法]

図 3 は、図 1 の機能性構造体 1 の製造方法を示すフローチャートである。以下、骨格体に内在する機能性物質が金属酸化物微粒子である場合を例に、機能性構造体の製造方法の一例を説明する。

[0055] (ステップ S1 : 準備工程)

図 3 に示すように、まず、ゼオライト型化合物で構成される多孔質構造の骨格体を得るための前駆体材料 (A) を準備する。前駆体材料 (A) は、好ましくは規則性メソ細孔物質であり、機能性構造体の骨格体を構成するゼオライト型化合物の種類 (組成) に応じて適宜選択できる。

[0056] ここで、機能性構造体の骨格体を構成するゼオライト型化合物がケイ酸塩

化合物である場合には、規則性メソ細孔物質は、細孔径 1 ～ 50 nm の細孔が 1 次元、2 次元または 3 次元に均一な大きさかつ規則的に発達した Si-O 骨格からなる化合物であることが好ましい。このような規則性メソ細孔物質は、合成条件によって様々な合成物として得られるが、合成物の具体例としては、例えば SBA-1、SBA-15、SBA-16、KIT-6、FSM-16、MCM-41 等が挙げられ、中でも MCM-41 が好ましい。なお、SBA-1 の細孔径は 10 ～ 30 nm、SBA-15 の細孔径は 6 ～ 10 nm、SBA-16 の細孔径は 6 nm、KIT-6 の細孔径は 9 nm、FSM-16 の細孔径は 3 ～ 5 nm、MCM-41 の細孔径は 1 ～ 10 nm である。また、このような規則性メソ細孔物質としては、例えばメソポーラスシリカ、メソポーラスアルミノシリケート、メソポーラスメタロシリケート等が挙げられる。

[0057] 前駆体材料 (A) は、市販品および合成品のいずれであってもよい。前駆体材料 (A) を合成する場合には、公知の規則性メソ細孔物質の合成方法により行うことができる。例えば、前駆体材料 (A) の構成元素を含有する原料と、前駆体材料 (A) の構造を規定するための鋳型剤とを含む混合溶液を調製し、必要に応じて pH を調整して、水熱処理 (水熱合成) を行う。その後、水熱処理により得られた沈殿物 (生成物) を回収 (例えば、ろ別) し、必要に応じて洗浄および乾燥し、さらに焼成することで、粉末状の規則性メソ細孔物質である前駆体材料 (A) が得られる。ここで、混合溶液の溶媒としては、例えば水、またはアルコール等の有機溶媒、若しくはこれらの混合溶媒等を用いることができる。また、原料は、骨格体の種類に応じて選択されるが、例えばテトラエトキシシラン (TEOS) 等のシリカ剤、フュームドシリカ、石英砂等が挙げられる。また、鋳型剤としては、各種界面活性剤、ブロックコポリマー等を用いることができ、規則性メソ細孔物質の合成物の種類に応じて選択することが好ましく、例えば MCM-41 を作製する場合にはヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド等の界面活性剤が好適である。水熱処理は、例えば、密閉容器内で、80 ～ 800 °C、5 時間 ～ 2

40時間、0～2000kPaの処理条件で行うことができる。焼成処理は、例えば、空气中で、350～850℃、2～30時間の処理条件で行うことができる。

[0058] (ステップS2：含浸工程)

次に、準備した前駆体材料(A)に、金属含有溶液を含浸させ、前駆体材料(B)を得る。

[0059] 金属含有溶液は、機能性構造体の金属酸化物微粒子を構成する金属元素(M)に対応する金属成分(例えば、金属イオン)を含有する溶液であればよく、例えば、溶媒に、金属元素(M)を含有する金属塩を溶解させることにより調製できる。このような金属塩としては、例えば、塩化物、水酸化物、酸化物、硫酸塩、硝酸塩等の金属塩が挙げられ、中でも硝酸塩が好ましい。溶媒としては、例えば水、またはアルコール等の有機溶媒、若しくはこれらの混合溶媒等を用いることができる。

[0060] 前駆体材料(A)に金属含有溶液を含浸させる方法は、特に限定されないが、例えば、後述する焼成工程の前に、粉末状の前駆体材料(A)を攪拌しながら、金属含有溶液を複数回に分けて少量ずつ添加することが好ましい。また、前駆体材料(A)の細孔内部に金属含有溶液がより浸入し易くなる観点から、前駆体材料(A)に、金属含有溶液を添加する前に予め、添加剤として界面活性剤を添加しておくことが好ましい。このような添加剤は、前駆体材料(A)の外表面を被覆する働きがあり、その後に添加される金属含有溶液が前駆体材料(A)の外表面に付着することを抑制し、金属含有溶液が前駆体材料(A)の細孔内部により浸入し易くなると考えられる。

[0061] このような添加剤としては、例えばポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の非イオン性界面活性剤が挙げられる。これらの界面活性剤は、分子サイズが大きく前駆体材料(A)の細孔内部には浸入できないため、細孔の内部に付着することは無く、金属含有溶液が細孔内部に浸入することを妨げないと考えられる。非イオン性界面活性剤の添加方法としては、例

例えば、後述する焼成工程の前に、非イオン性界面活性剤を、前駆体材料（A）に対して50～500質量%添加するのが好ましい。非イオン性界面活性剤の前駆体材料（A）に対する添加量が50質量%未満であると上記の抑制作用が発現し難く、非イオン性界面活性剤を前駆体材料（A）に対して500質量%よりも多く添加すると粘度が上がりすぎるので好ましくない。よって、非イオン性界面活性剤の前駆体材料（A）に対する添加量を上記範囲内の値とする。

[0062] また、前駆体材料（A）に添加する金属含有溶液の添加量は、前駆体材料（A）に含浸させる金属含有溶液中に含まれる金属元素（M）の量（すなわち、前駆体材料（B）に内在させる金属元素（M）の量）を考慮して、適宜調整することが好ましい。例えば、後述する焼成工程の前に、前駆体材料（A）に添加する金属含有溶液の添加量を、前駆体材料（A）に添加する金属含有溶液中に含まれる金属元素（M）に対する、前駆体材料（A）を構成するケイ素（Si）の比（原子数比Si/M）に換算して、10～1000となるように調整することが好ましく、25～100となるように調整することがより好ましい。例えば、前駆体材料（A）に金属含有溶液を添加する前に、添加剤として界面活性剤を前駆体材料（A）に添加した場合、前駆体材料（A）に添加する金属含有溶液の添加量を、原子数比Si/Mに換算して25～100とすることで、金属酸化物微粒子の金属元素（M）を、機能性構造体に対して少なくとも2.5質量%超で含有させることができる。前駆体材料（B）の状態で、その細孔内部に存在する金属元素（M）の量は、金属含有溶液の金属濃度や、上記添加剤の有無、その他温度や圧力等の諸条件が同じであれば、前駆体材料（A）に添加する金属含有溶液の添加量に概ね比例する。また、前駆体材料（B）に内在する金属元素（M）の量は、機能性構造体の骨格体に内在する金属酸化物微粒子を構成する金属元素の量と比例関係にある。したがって、前駆体材料（A）に添加する金属含有溶液の添加量を上記範囲に制御することにより、前駆体材料（A）の細孔内部に金属含有溶液を十分に含浸させることができ、ひいては、機能性構造体の骨格体

に内在させる金属酸化物微粒子の量を調整することができる。

[0063] 前駆体材料（A）に金属含有溶液を含浸させた後は、必要に応じて、洗浄処理を行ってもよい。洗浄溶液として、水、またはアルコール等の有機溶媒、若しくはこれらの混合溶液を用いることができる。また、前駆体材料（A）に金属含有溶液を含浸させ、必要に応じて洗浄処理を行った後、さらに乾燥処理を施すことが好ましい。乾燥処理としては、一晚程度の自然乾燥や、150℃以下の高温乾燥が挙げられる。なお、金属含有溶液に含まれる水分や、洗浄溶液の水分が、前駆体材料（A）に多く残った状態で、後述の焼成処理を行うと、前駆体材料（A）の規則性メソ細孔物質としての骨格構造が壊れる恐れがあるので、十分に乾燥するのが好ましい。

[0064] （ステップS3：焼成工程）

次に、ゼオライト型化合物で構成される多孔質構造の骨格体を得るための前駆体材料（A）に金属含有溶液が含浸された前駆体材料（B）を焼成して、前駆体材料（C）を得る。

[0065] 焼成処理は、例えば、空气中で、350～850℃、2～30時間の処理条件で行うことが好ましい。このような焼成処理により、規則性メソ細孔物質の孔内に含浸された金属成分が結晶成長して、孔内で金属酸化物微粒子が形成される。

[0066] （ステップS4：水熱処理工程）

次いで、前駆体材料（C）と構造規定剤とを混合した混合溶液を調製し、前記前駆体材料（B）を焼成して得られた前駆体材料（C）を水熱処理して、機能性構造体を得る。

[0067] 構造規定剤は、機能性構造体の骨格体の骨格構造を規定するための鋳型剤であり、例えば界面活性剤を用いることができる。構造規定剤は、機能性構造体の骨格体の骨格構造に応じて選択することが好ましく、例えばテトラメチルアンモニウムブロミド（TMABr）、テトラエチルアンモニウムブロミド（TEABr）、テトラプロピルアンモニウムブロミド（TPABr）等の界面活性剤が好適である。これらは通常、有機の構造規定剤（organic）

nic structure directing agents, OSDA
)と表記される。

[0068] 前駆体材料(C)と構造規定剤との混合は、本水熱処理工程時に行ってもよいし、水熱処理工程の前に行ってもよい。また、上記混合溶液の調製方法は、特に限定されず、前駆体材料(C)と、構造規定剤と溶媒とを同時に混合してもよいし、溶媒に前駆体材料(C)と構造規定剤とをそれぞれ個々の溶液に分散させた状態にした後に、それぞれの分散溶液を混合してもよい。溶媒としては、例えば水、またはアルコール等の有機溶媒、若しくはこれらの混合溶媒等を用いることができる。また、混合溶液は、水熱処理を行う前に、酸または塩基を用いてpHを調整しておくことが好ましい。

[0069] 前駆体材料(C)の加水分解速度が速すぎると、内部から金属酸化物微粒子が流出してしまい、ゼオライト内部に包接しにくくなる。加水分解速度が遅すぎると、ゼオライトが形成しにくくなる。したがって、包接させたい金属量によって、適切な加水分解速度に調整する必要がある。加水分解速度は、合成時の温度、合成溶液のpH調整、合成時間の延長などいずれか1つの手法を用いて、あるいは組み合わせて調整することができる。

[0070] 水熱処理は、公知の方法に対し以上の事項を考慮して行うことができ、例えば、密閉容器内で、80～800℃、5時間～240時間、0～2000kPaの処理条件で行うことが好ましい。また、水熱処理は、塩基性雰囲気下で行われることが好ましい。

[0071] ここでの反応メカニズムは必ずしも明らかではないが、前駆体材料(C)を原料として水熱処理を行うことにより、前駆体材料(C)の規則性メソ細孔物質としての骨格構造は次第に崩れるが、前駆体材料(C)の細孔内部での金属酸化物微粒子の位置は概ね維持されたまま、構造規定剤の作用により、機能性構造体の骨格体としての新たな骨格構造(多孔質構造)が形成される。このようにして得られた機能性構造体は、多孔質構造の骨格体と、骨格体に内在する金属酸化物微粒子を備え、さらに骨格体はその多孔質構造により複数の孔が互いに連通した通路を有し、金属酸化物微粒子はその少なくと

も一部分が骨格体の通路に保持されている。

[0072] また、本実施形態では、上記水熱処理工程において、前駆体材料（C）と構造規定剤とを混合した混合溶液を調製して、前駆体材料（C）を水熱処理しているが、これに限らず、前駆体材料（C）と構造規定剤とを混合すること無く、前駆体材料（C）を水熱処理してもよい。

[0073] 水熱処理後に得られる沈殿物（機能性構造体）は、回収（例えば、ろ別）後、必要に応じて洗浄、乾燥および焼成することが好ましい。洗浄溶液としては、水、またはアルコール等の有機溶媒、若しくはこれらの混合溶液を用いることができる。乾燥処理としては、一晚程度の自然乾燥や、150℃以下の高温乾燥が挙げられる。なお、沈殿物に水分が多く残った状態で、焼成処理を行うと、機能性構造体の骨格体としての骨格構造が壊れる恐れがあるので、十分に乾燥するのが好ましい。また、焼成処理は、例えば、空気中で、350～850℃、2～30時間の処理条件で行うことができる。このような焼成処理により、機能性構造体に付着していた構造規定剤が焼失する。また、機能性構造体は、使用目的に応じて、回収後の沈殿物を焼成処理することなくそのまま用いることもできる。例えば、機能性構造体の使用する環境が、酸化性雰囲気の高湿環境である場合には、使用環境に一定時間晒すことで、構造規定剤は焼失し、焼成処理した場合と同様の機能性構造体を得られるので、そのまま使用することが可能となる。

[0074] [第二の態様の機能性構造体の製造方法]

本発明の第二の態様の機能性構造体の製造方法は、ゼオライト型化合物で構成される多孔質構造の担体を得るための前駆体材料（A）に金属含有溶液が含浸された前駆体材料（B）を焼成する焼成工程と、前駆体材料（B）を焼成して得られた前駆体材料（C）に、シリカ粒子から構成される膜の存在下で構造規定剤を添加して水熱処理する水熱処理工程と、を有することを特徴とする。

[0075] 上述した、本発明の第二の態様の機能性構造体の製造方法と異なる点は、含浸工程において、焼成工程の前に、前駆体材料（A）に添加する金属含有

溶液の添加量を、前駆体材料（A）に添加する金属含有溶液中に含まれる金属元素（M）に対する、前駆体材料（A）を構成するケイ素（Si）の比（原子数比Si／M）に換算して、10～1000となるように調整することができる点と、水熱処理工程において、シリカ粒子から構成される膜の存在下で水熱処理を行う点のみである。

[0076] このように、シリカ粒子から構成される膜の存在下で水熱処理を行うことにより、水熱処理の原料であるケイ素の一部が水熱条件下で、シリカ粒子の成長によって消費され、相対的に、金属元素（M）の含有量が高くなる。

[0077] シリカ膜は、水熱処理を行うための容器（例えばオートクレーブ）の内壁に付着させたものを用いてもよいし、水熱条件で溶解しにくい基板に付着させて混合溶液に添加してもよいし、強度が十分であればシリカ膜をそのまま添加してもよい。シリカ膜の厚さは、特に限定されないが、0.1 μm～1.0 μmの厚さが好ましい。シリカ膜が0.1 μmより薄いとシリカ粒子の成長に使われるケイ素が少なく、シリカ源が、シリカ膜の成長に十分に費やされない可能性がある。また、シリカ膜が1.0 μmより厚いとシリカ膜の形成に時間がかかることがある。

[0078] 以上、機能性物質が金属酸化物微粒子である場合の機能性構造体の製造方法を例に説明してきたが、機能性物質が金属微粒子である場合も概ね上記と同様に、機能性構造体を作製することができる。例えば、上記のようにして金属酸化物粒子を有する機能性構造体を得た後、水素ガス等の還元ガス雰囲気下で還元処理することで、骨格体に金属微粒子が内在する機能性構造体を得ることができる。この場合、骨格体に内在する金属酸化物微粒子が還元され、金属酸化物微粒子を構成する金属元素（M）に対応した金属微粒子が形成される。あるいは、前駆体材料（A）に含浸させる金属含有溶液に含まれる金属元素（M）を、酸化され難い金属種（例えば、貴金属）とすることにより、焼成工程（ステップS3）にて金属微粒子を結晶成長させることができ、その後に水熱処理を行うことで、骨格体に金属微粒子が内在する機能性構造体を得ることができる。

[0079] [機能性構造体 1 の変形例]

図 4 は、図 1 の機能性構造体 1 の変形例を示す模式図である。

図 1 の機能性構造体 1 は、骨格体 10 と、骨格体 10 に内在する機能性物質 20 とを備える場合を示しているが、この構成だけには限定されず、例えば、図 4 に示すように、機能性構造体 2 が、骨格体 10 の外表面 10a に保持された他の機能性物質 30 を更に備えていてもよい。

[0080] この機能性物質 30 は、一又は複数の機能を発揮する物質である。他の機能性物質 30 が有する機能は、機能性物質 20 が有する機能と同一であってもよいし、異なってもよい。他の機能性物質 30 が有する機能の具体例は、機能性物質 20 について説明したものと同様であり、中でも触媒機能を有することが好ましく、このとき機能性物質 30 は触媒物質である。また、機能性物質 20、30 の双方が同一の機能を有する物質である場合、他の機能性物質 30 の材料は、機能性物質 20 の材料と同一であってもよいし、異なってもよい。本構成によれば、機能性構造体 2 に保持された機能性物質の含有量を増大することができ、機能性物質の機能発揮を更に促進することができる。

[0081] この場合、骨格体 10 に内在する機能性物質 20 の含有量は、骨格体 10 の外表面 10a に保持された他の機能性物質 30 の含有量よりも多いことが好ましい。これにより、骨格体 10 の内部に保持された機能性物質 20 による機能が支配的となり、安定的に機能性物質の機能が発揮される。

[0082] 以上、本発明の実施形態に係る機能性構造体について述べたが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術思想に基づいて各種の変形および変更が可能である。

実施例

[0083] (実施例 1 ～ 4)

[前駆体材料 (A) の合成]

シリカ剤 (テトラエトキシシラン (TEOS)、和光純薬工業株式会社製) と、鑄型剤としての界面活性剤とを混合した混合水溶液を作製し、適宜 p

H調整を行い、密閉容器内で、80～350℃、100時間、水熱処理を行った。その後、生成した沈殿物をろ別し、水およびエタノールで洗浄し、さらに550℃、24時間、空气中で焼成して、表1に示される種類および孔径の前駆体材料(A)を得た。なお、界面活性剤は、前駆体材料(A)の種類に応じて(「前駆体材料(A)の種類：界面活性剤」)以下のものを用いた。

・MCM-41：ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)
(和光純薬工業株式会社製)

[0084] [前駆体材料(B)および(C)の作製]

次に、表1に示される種類の金属酸化物微粒子を構成する金属元素(M)に応じて、該金属元素(M)を含有する金属塩を、水に溶解させて、金属含有水溶液を調製した。なお、金属塩は、金属酸化物微粒子の種類に応じて(「金属酸化物微粒子：金属塩」)以下のものを用いた。

・ CoO_x ：硝酸コバルト(II)六水和物(和光純薬工業株式会社製)

・ NiO_x ：硝酸ニッケル(II)六水和物(和光純薬工業株式会社製)

[0085] 次に、粉末状の前駆体材料(A)に、金属含有水溶液を複数回に分けて少量ずつ添加し、室温(20℃±10℃)で12時間以上乾燥させて、前駆体材料(B)を得た。

[0086] なお、表1に示す添加剤の有無の条件が「有り」の場合は、金属含有水溶液を添加する前の前駆体材料(A)に対して、添加剤としてのポリオキシエチレン(15)オレイルエーテル(NIKKOL BO-15V、日光ケミカルズ株式会社製)の水溶液を添加する前処理を行い、その後、上記のように金属含有水溶液を添加した。なお、添加剤の有無の条件で「無し」の場合については、上記のような添加剤による前処理は行っていない。

[0087] また、前駆体材料(A)に添加する金属含有水溶液の添加量は、該金属含有水溶液中に含まれる金属元素(M)に対する、前駆体材料(A)を構成するケイ素(Si)の比(原子数比Si/M)に換算したときの数値が、表1の値になるように調整した。

[0088] 次に、上記のようにして得られた金属含有水溶液を含浸させた前駆体材料（B）を550℃、24時間、空气中で焼成して、前駆体材料（C）を得た。

[0089] [機能性構造体の合成]

上記のようにして得られた前駆体材料（C）と構造規定剤とを混合して混合水溶液を作製し、密閉容器内で、80～350℃、表1に示すpHおよび時間の条件で、水熱処理を行った。なお、実施例3においては、このとき密閉容器の内壁にシリカ粒子が厚さ0.1～0.2mm付着したものをを用いた。その後、生成した沈殿物をろ別し、水洗し、100℃で12時間以上乾燥させ、さらに600℃、24時間、空气中で焼成して、表1に示す骨格体と機能性物質としての金属酸化物微粒子とを有する機能性構造体を得た（実施例1～4）。

[0090] （比較例1）

比較例1では、酸化コバルト微粒子を付着させる工程を省略したこと以外は、実施例1と同様の方法にてMFⅠ型シリカライト（機能性構造体C1）を合成した。

[0091] （比較例2）

比較例2では、MFⅠ型シリカライトに平均粒径50nm以下の酸化コバルト粉末（II，III）（シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社製）を混合し、骨格体としてのシリカライトの外表面に、機能性物質として酸化コバルト微粒子を付着させた機能性構造体C2を得た。MFⅠ型シリカライトは、比較例1と同様の方法で合成した。

[0092] （比較例3）

比較例3では、前駆体材料（A）を構成するケイ素（Si）の比（原子数比Si/M）を100としたこと以外は、実施例1と同様の方法で機能性構造体C3を合成した。

[0093] [評価]

上記実施例の機能性構造体ならびに比較例の機能性構造体C1～C3につ

いて、以下に示す条件で、各種特性評価を行った。

[0094] [A] 断面観察

上記実施例の機能性構造体および比較例の機能性構造体C1～C3について、粉碎法にて観察試料を作製し、透過電子顕微鏡（TEM）（TITAN G2、FEI社製）を用いて、断面観察を行った。

[0095] その結果、上記実施例の機能性構造体および機能性構造体C3では、ゼライトからなる骨格体の内部に機能性物質が内在し、保持されていることが確認された。一方、比較例1の機能性構造体C1では、機能性物質が存在しなかった。また、比較例2の機能性構造体C2では、機能性物質が骨格体の外表面に付着しているのみで、骨格体の内部には存在していなかった。

[0096] また、上記実施例および比較例3のうち金属酸化物が酸化コバルト微粒子（ CoOx ）である機能性構造体について、FIB（集束イオンビーム）加工により断面を切り出し、SEM（SU8020、日立ハイテクノロジーズ社製）、EDX（X-Max、堀場製作所製）を用いて断面元素分析を行った。その結果、骨格体内部からCo元素が検出された。

[0097] 上記TEMとSEM/EDXによる断面観察の結果から、骨格体内部に酸化コバルト微粒子が存在していることが確認された。

[0098] [B] 骨格体の通路の平均内径および機能性物質の平均粒径

上記評価[A]で行った断面観察により撮影したTEM画像にて、骨格体の通路を、任意に500個選択し、それぞれの長径および短径を測定し、その平均値からそれぞれの内径を算出し（ $N=500$ ）、さらに内径の平均値を求めて、骨格体の通路の平均内径 D_F とした。また、機能性物質についても同様に、上記TEM画像から、機能性物質を、任意に500個選択し、それぞれの粒径を測定して（ $N=500$ ）、その平均値を求めて、機能性物質の平均粒径 D_G とした。結果を表1に示す。

[0099] また、機能性物質の平均粒径及び分散状態を確認するため、SAXS（小角X線散乱）を用いて分析した。SAXSによる測定は、Spring-8のビームラインBL19B2を用いて行った。得られたSAXSデータは、

Guinier 近似法により球形モデルでフィッティングを行い、粒径を算出した。粒径は、金属酸化物が酸化コバルト微粒子である機能性構造体について測定した。また、比較対象として、市販品である酸化コバルト微粒子（Wako 製）を SEM にて観察、測定した。

[0100] この結果、市販品では粒径約 50 nm ~ 400 nm の範囲で様々なサイズの酸化コバルト微粒子がランダムに存在しているのに対し、各実施例の機能性構造体では、粒径が 10 nm 以下の、表 1 における各実施例の値に応じた散乱ピークが検出された。また、SAXS の測定結果から、骨格体内部に、粒径 10 nm 以下の機能性物質が、粒径が揃いかつ非常に高い分散状態で存在していることが分かった。

[0101] [C] 金属含有溶液の添加量と含有金属量との関係

原子数比 Si / M = 50 (M = Co) の添加量で、金属酸化物微粒子を骨格体内部に包接させた機能性構造体を作製し、その後、上記添加量で作製された機能性構造体の骨格体内部に包接された金属量（質量%）を測定した。

金属量の定量は、ICP（高周波誘導結合プラズマ）と ICP と XRF（蛍光 X 線分析）を組み合わせで行った。XRF（エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置「SEA1200VX」、エスエスアイ・ナノテクノロジー社製）は、真空雰囲気、加速電圧 15 kV（Cr フィルター使用）或いは加速電圧 50 kV（Pb フィルター使用）の条件で行った。

XRF は、金属の存在量を蛍光強度で算出する方法であり、XRF 単体では定量値（質量%換算）を算出できない。そこで、Si / M = 100 で金属を添加して合成した機能性構造体の金属量を標準サンプルとして、ICP 分析により定量した。コバルト元素の含有量は 1.3 質量%であった。（比較例 3）

実施例中の機能性構造体を XRF で測定し、以下の計算式で含有金属量を求めた。

[0102] 機能性構造体の金属量[w t %] = 標準サンプルの ICP 測定値[w t %] × (機能性構造体の XRF カウント値[c p s] / 標準サンプルの XRF カウン

ト値[cps])

[0103] 結果、金属の含有量が多くなるほど、F T合成反応の転化率が高くなる傾向がわかった。

[0104] [D] 機能性構造体中の金属元素(M)の含有量

金属量の定量は、ICP(高周波誘導結合プラズマ)単体か、或いはICPとXRF(蛍光X線分析)を組み合わせで行った。XRF(エネルギー分散型蛍光X線分析装置「SEA1200VX」、エスエスアイ・ナノテクノロジー社製)は、真空雰囲気、加速電圧15kV(Crフィルター使用)或いは加速電圧50kV(Pbフィルター使用)の条件で行った。

[0105] [E] 性能評価

上記実施例の機能性構造体および比較例の機能性構造体C1~C3について、機能性物質(触媒物質)がもつ触媒能(性能)を評価した。結果を表1に示す。

[0106] (1) 触媒活性

触媒活性は、以下の条件で評価した。

まず、触媒構造体を、常圧流通式反応装置に70mg充填し、水素(8ml/分)と一酸化炭素(4ml/分)を供給し、100~700℃、0.1MPaで1時間加熱しながら、F T合成反応を行った。常圧流通式反応装置は、シングルマイクロリアクター(フロンティアラボ社、Rx-3050SR)を使用した。

[0107] 反応終了後に、回収した生成ガスおよび生成液を、ガスクロマトグラフィー質量分析法(GC/MS)により成分分析した。なお、生成ガスの分析装置には、TRACE 1310GC(サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製、検出器:熱伝導度検出器)を用いた。

[0108] 上記分析の結果に基づき、250℃における基質ガス(CO)の転化率を算出した。

基質ガスの転化率が9%以上の場合を、F T合成反応における触媒活性が良好であると判断して「○」、3%以上9%未満の場合を、触媒活性が良好で

はないものの合格レベル（可）であると判断して「△」、3%未満の場合を、触媒活性が劣る（不可）と判定して「×」とした。

[0109] 表1から明らかなように、断面観察により担体（骨格体）の内部に触媒物質が保持されていることが確認された触媒構造体（実施例1～4）は、単に担体（骨格体）のみで構成された構造体（比較例1）、および単に触媒物質が担体（骨格体）の外表面に付着しているだけの触媒構造体（比較例2）と比較して、F T合成反応において優れた触媒活性を示すことが分かった。

[0110] また、上記評価[D]で金属微粒子の金属元素（M）の含有量が2.5質量%よりも多いことが確認された触媒構造体（実施例1～4）は、金属酸化物微粒子の金属元素（M）の含有量が1.3質量%と少ない触媒構造体（比較例3）と比較して、F T合成反応において優れた触媒活性を示すことが分かった。そして、金属酸化物微粒子の金属元素（M）の含有量は、2.6～6.9質量%と2.5質量%よりも多いと、F T合成反応において触媒活性が向上する傾向にあることがわかった。

[0111]

[表1]

No.	機能性構造体の製造条件						機能性構造体						性能評価 (FT合成反応 転化率)		
	前駆体材料(A)		前駆体材料(A) に対する添加		前駆体材料(C)を用いた 水熱処理条件		骨格体			機能性物質		金属元素 (M) 含有量		D _C /D _F	
							ゼラチン型化合物	通路の 平均内径 D _F (nm)	構造	種類	平均粒径 D _C (nm)				
種類	孔径	添加剤 の有無	金属含有溶 液の添加量 の換算比 (原子数比) Si/M	シリカ膜の 添加	構造規 定剤の 種類	合成溶液の pH	時間								
	(nm)						(h)								
実施例1	MCM-41	2.5	有り	50	無し	TPABr	11	80	MFI	0.56	CoOx	2.5	2.6	4.6	○
実施例2	MCM-41	2.5	有り	50	無し	TPABr	11	85	MFI	0.56	CoOx	2.5	3.4	6.1	○
実施例3	MCM-41	2.5	有り	100	有り	TPABr	12	72	MFI	0.56	NiOx	2.5	3.1	5.5	○
実施例4	MCM-41	2.5	有り	25	無し	TPABr	11	90	MFI	0.56	CoOx	2.5	6.9	12.3	○
比較例1	MCM-41	2.5	無し	0	無し	TPABr	12	72	MFI	0.56	無し	-	-	-	×
比較例2	MCM-41	2.5	無し	0	無し	TPABr	12	72	MFI	0.56	CoOx	-	-	≦67.6	×
比較例3	MCM-41	2.5	有り	100	無し	TPABr	12	72	MFI	0.56	CoOx	2.5	1.3	2.3	△

符号の説明

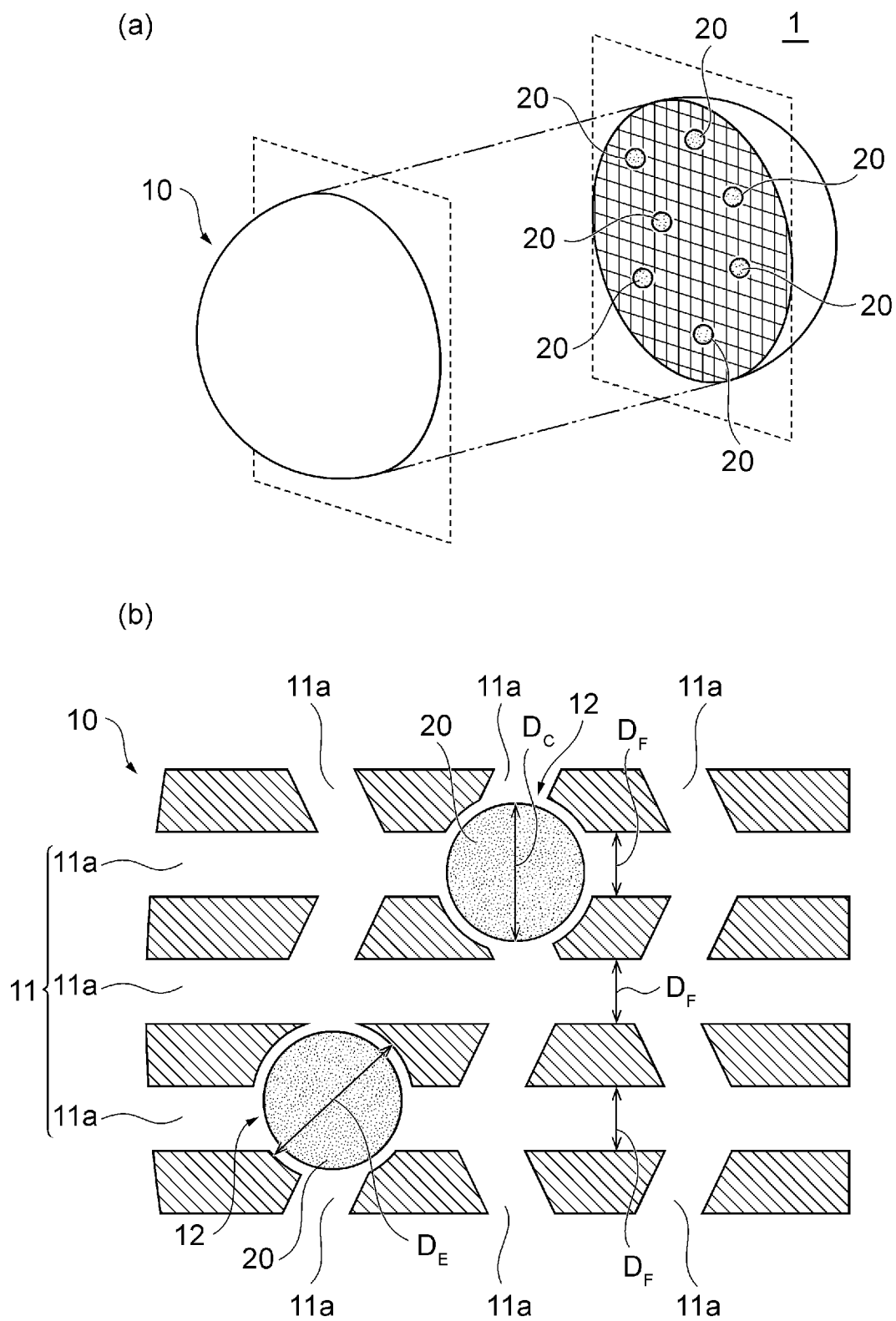
- [0112] 1 機能性構造体
- 1 0 担体（または骨格体）
- 1 0 a 外表面
- 1 1 通路
- 1 1 a 孔
- 1 2 拡径部
- 2 0 機能性物質
- 3 0 機能性物質
- D_C 平均粒径
- D_F 平均内径
- D_E 内径

請求の範囲

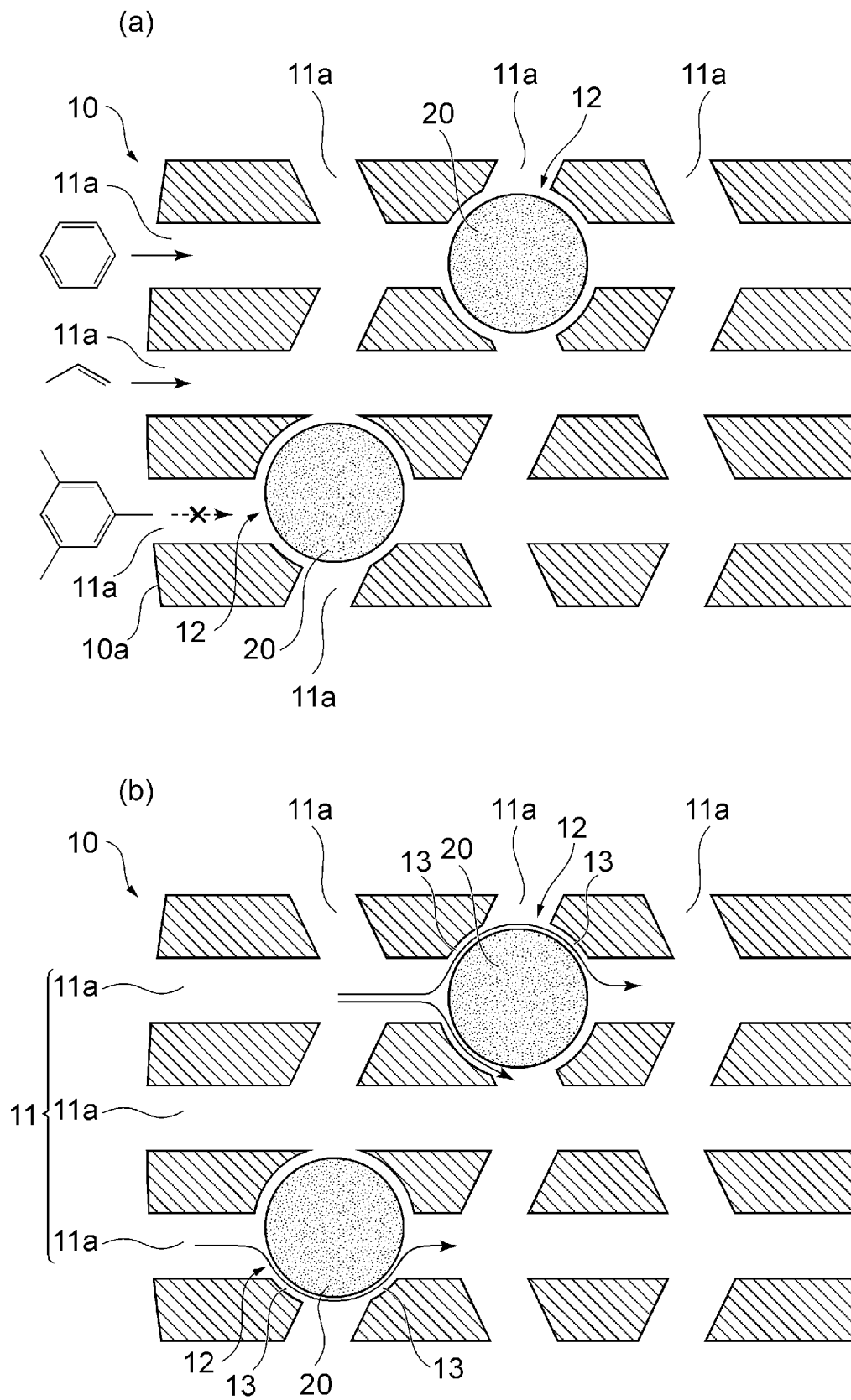
- [請求項1] ゼオライト型化合物で構成される多孔質構造の担体と、
前記担体に内在する少なくとも1つの機能性物質と、
を備える機能性構造体であって、
前記担体が、互いに連通する通路を有し、
前記機能性物質が、前記担体の少なくとも前記通路に存在し、
前記担体に内在する前記機能性物質は金属元素（M）を含み、前記
金属元素（M）の含有量が、前記機能性構造体に対して2.5質量％
よりも多いことを特徴とする機能性構造体。
- [請求項2] 前記担体に内在する前記機能性物質は、金属および金属酸化物のう
ち少なくともいずれかを含むことを特徴とする、請求項1に記載の機
能性構造体。
- [請求項3] 前記通路は、前記ゼオライト型化合物の骨格構造の一次元孔、二次
元孔及び三次元孔のうちのいずれかと、前記一次元孔、前記二次元孔
及び前記三次元孔のうちのいずれとも異なる拡張部とを有し、かつ
前記機能性物質が、少なくとも前記拡張部に存在していることを特
徴とする、請求項1または2に記載の機能性構造体。
- [請求項4] 前記拡張部は、前記一次元孔、前記二次元孔及び前記三次元孔のう
ちのいずれかを構成する複数の孔同士を連通している、請求項3に記
載の機能性構造体。
- [請求項5] 前記機能性物質の平均粒径が、前記通路の平均内径よりも大きく、
且つ前記拡張部の内径以下であることを特徴とする、請求項3または
4のいずれか1項に記載の機能性構造体。
- [請求項6] 前記機能性物質は、触媒物質であり、
前記担体は、前記少なくとも1つの触媒物質を担持することを特徴
とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の機能性構造体。
- [請求項7] 前記機能性物質の平均粒径が、0.08nm～50nmであることを
特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載の機能性構造体。

- [請求項8] 前記通路の平均内径に対する前記機能性物質の平均粒径の割合が、
0.05～500であることを特徴とする、請求項1～7のいずれか
1項に記載の機能性構造体。
- [請求項9] 前記通路の平均内径は、0.1nm～1.5nmであることを特徴
とする、請求項1～8のいずれか1項に記載の機能性構造体。
- [請求項10] 前記担体の外表面に保持された少なくとも1つの他の機能性物質を
更に備えることを特徴とする、請求項1～9のいずれか1項に記載の
機能性構造体。
- [請求項11] 前記担体に内在する前記少なくとも1つの機能性物質の含有量が、
前記担体の外表面に保持された前記少なくとも1つの機能性物質の含
有量よりも多いことを特徴とする、請求項10に記載の機能性構造体
。
- [請求項12] 前記ゼオライト型化合物は、ケイ酸塩化合物であることを特徴とす
る、請求項1～11のいずれか1項に記載の機能性構造体。
- [請求項13] ゼオライト型化合物で構成される多孔質構造の担体を得るための前
駆体材料（A）に金属含有溶液が含浸された前駆体材料（B）を焼成
する焼成工程と、
前記前駆体材料（B）を焼成して得られた前駆体材料（C）に、シ
リカ粒子から構成される膜の存在下で構造規定剤を添加して水熱処理
する水熱処理工程と、
を有することを特徴とする機能性構造体の製造方法。

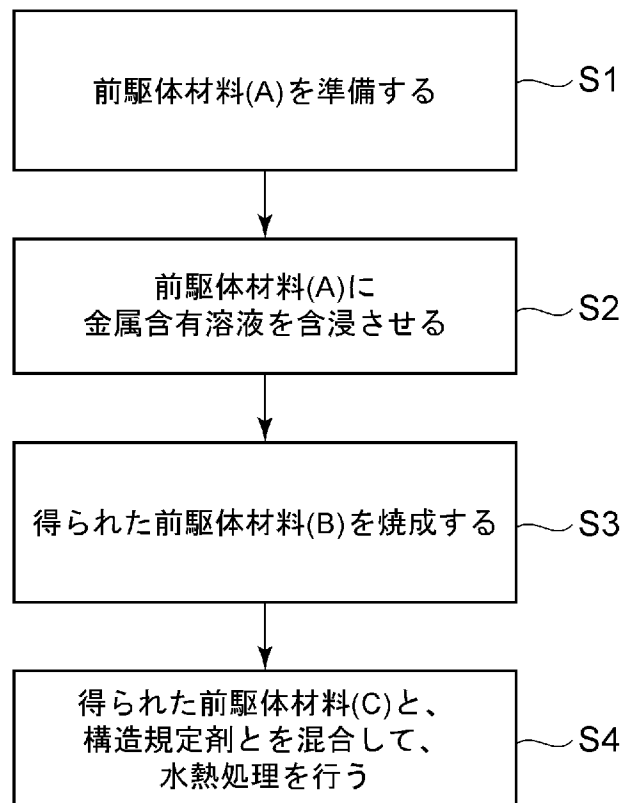
[図1]



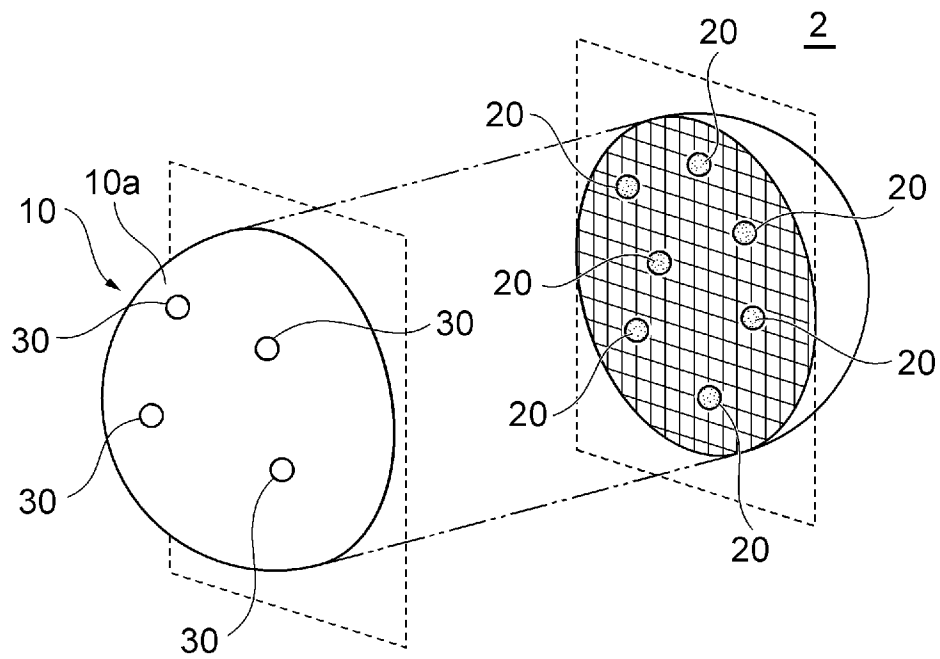
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/047293

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 35/04(2006.01)i; B01J 29/46(2006.01)i
 FI: B01J35/04 301C; B01J35/04 301A; B01J29/46 M

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)
 B01J35/04; B01J29/46

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
X	JP 2017-128480 A (JGC CATALYSTS AND CHEMICALS LTD.) 27.07.2017 (2017-07-27) claims 1, 2, paragraphs [0010], [0013], [0020], [0022], [0023], fig. 1	1-9, 12
X	WO 2018/164989 A1 (SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B. V.) 13.09.2018 (2018-09-13) paragraphs [0008]-[0009], [0021], [0029], [0047], [0063], fig. 2-3	1-12
X	JP 2017-515785 A (DANMARKS TEKNISKE UNIVERSITET) 15.06.2017 (2017-06-15) paragraphs [0072]-[0074], [0077]-[0079], [0081], [0097], [0110], [0113]-[0115], fig. 1, 2a-2e	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
 10 February 2020 (10.02.2020)

Date of mailing of the international search report
 25 February 2020 (25.02.2020)

Name and mailing address of the ISA/
 Japan Patent Office
 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
 Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/047293

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LAPRUNE, D. et al., "Highly Dispersed Nickel Particles Encapsulated in 1-12 Multi-hollow Silicalite-1 Single Crystal Nanoboxes: Effects of Siliceous Deposits and Phosphorous Species on the Catalytic Performances", ChernCatChern, 22 June 2017, vol. 9, no. 12, pp. 2297-2307, DOI: 10.1002/cctc.201700233 in particular, pp. 2228-2229 Results and Discussion, Synthesis and characterization of single-hollow and multi-hollow silicalite-1 crystals, Ni-loaded silicalite-1 hollow crystals, table 2, fig. 1-3	1-12
A	JP 2017-523113 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 17.08.2017 (2017-08-17) entire text	1-13
A	JP 2014-534902 A (IGTL TECHNOLOGY LTD.) 25.12.2014 (2014-12-25) entire text	1-13
A	WO 2010/097108 A1 (HALDOR TOPSOE A/S) 02.09.2010 (2010-09-02) entire text	1-13
A	JP 2000-511107 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 29.08.2000 (2000-08-29) entire text	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/047293

Patent referred in the Report	Documents in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-128480 A	A	27 Jul. 2017	(Family: none)	
WO 2018/164989 A1	A1	13 Sep. 2018	(Family: none)	
JP 2017-515785 A	A	15 Jun. 2017	US 2017/0036197 A1 paragraphs [0085]- [0097], [0090]- [0092], [0094], [0110], [0123], [0126][0128], fig. 1, 2a-2e EP 3129138 A1 CA 2945409 A CN 106457229 A	
JP 2017-523113 A	A	17 Aug. 2017	US 2016/0023913 A1 the whole document WO 2016/014691 A1 EP 3172167 A1 CN 107041128 A SG 11201700549P A	
JP 2014-534902 A	A	25 Dec. 2014	US 2014/0303266 A1 the whole document GB 201118228 D GB 2513488 A GB 201118228 DO WO 2013/057319 A2 EP 2768612 A1 CA 2851988 A AU 2012324802 A CN 103889577 A EA 201400487 A AU 2017201067 A CN 106964391 A ZA 201403535 B ZA 201606806 B BR 112014009541 A	
WO 2010/097108 A1	A1	02 Sep. 2010	(Family: none)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/047293

Patent referred in the Report	Documents in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
-------------------------------	-------------------------	------------------	---------------	------------------

WO 2010/097108 A1 02 Sep. 2010

JP 2000-511107 A 29 Aug. 2000

US 5994603 A

the whole document

US 6040259 A

US 6831203 B1

WO 1997/045197 A1

WO 1997/045387 A1

EP 958050 A1

EP 912473 A1

AU 3475797 A

BR 9709400 A

EA 199801059 A

AU 3228997 A

BR 9709620 A

CA 2255873 A

CA 2256515 A

AU 737003 B

EA 2376 B

KR 10-2000-0016112

A

CN 1224408 A

EA 199801061 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01J 35/04(2006.01)i; B01J 29/46(2006.01)i FI: B01J35/04 301C; B01J35/04 301A; B01J29/46 M										
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）） B01J35/04; B01J29/46										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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								
X	JP 2017-128480 A（日揮触媒化成株式会社）27.07.2017（2017 - 07 - 27） 請求項1, 2, 段落[0010], [0013], [0020], [0022], [0023], 図1	1-9, 12								
X	WO 2018/164989 A1（SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V.）13.09.2018（2018 - 09 - 13） 段落[0008]-[0009], [0021], [0029], [0047], [0063], 図2-3	1-12								
X	JP 2017-515785 A（ダンマークス・テクニスケ・ユニヴェルシテット）15.06.2017 （2017 - 06 - 15） 段落[0072]-[0074], [0077]-[0079], [0081], [0097], [0110], [0113]-[0115], 図1, 2a-2e	1-12								
X	LAPRUNE, D. et al., Highly Dispersed Nickel Particles Encapsulated in Multi-hollow Silicalite-1 Single Crystal Nanoboxes: Effects of Siliceous Deposits and Phosphorous Species on the Catalytic Performances, ChemCatChem, 2017.06.22, Vol. 9, No. 12, pp. 2297-2307, DOI: 10.1002/cctc.201700233 特に、第2228-2229頁 Results and Discussion の Synthesis and characterization of single-hollow and multi-hollow silicalite-1 crystals, Ni-loaded silicalite-1 hollow crystals, Table 2, Figures 1-3	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 10.02.2020		国際調査報告の発送日 25.02.2020								
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） 若土 雅之 4G 3774 電話番号 03-3581-1101 内線 3465								

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2017-523113 A (ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシティ オブ カリフォルニア) 17.08.2017 (2017 - 08 - 17) 全文	1-13
A	JP 2014-534902 A (アイジーティエル・テクノロジー・リミテッド) 25.12.2014 (2014 - 12 - 25) 全文	1-13
A	WO 2010/097108 A1 (HALDOR TOPSOE A/S) 02.09.2010 (2010 - 09 - 02) 全文	1-13
A	JP 2000-511107 A (エクソン・ケミカル・パテント・インク) 29.08.2000 (2000 - 08 - 29) 全文	1-13

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/JP2019/047293

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2017-128480	A	27.07.2017	(ファミリーなし)	
WO	2018/164989	A1	13.09.2018	(ファミリーなし)	
JP	2017-515785	A	15.06.2017	US 2017/0036197	A1
				paragraphs [0085]-[0097],	
				[0090]-[0092], [0094],	
				[0110], [0123], [0126]-	
				[0128], Figs. 1, 2a-2e	
				EP 3129138	A1
				CA 2945409	A
				CN 106457229	A
JP	2017-523113	A	17.08.2017	US 2016/0023913	A1
				the whole document	
				WO 2016/014691	A1
				EP 3172167	A1
				CN 107041128	A
				SG 11201700549P	A
JP	2014-534902	A	25.12.2014	US 2014/0303266	A1
				the whole document	
				GB 201118228	D
				GB 2513488	A
				GB 201118228	D0
				WO 2013/057319	A2
				EP 2768612	A1
				CA 2851988	A
				AU 2012324802	A
				CN 103889577	A
				EA 201400487	A
				AU 2017201067	A
				CN 106964391	A
				ZA 201403535	B
				ZA 201606806	B
				BR 112014009541	A
WO	2010/097108	A1	02.09.2010	(ファミリーなし)	
JP	2000-511107	A	29.08.2000	US 5994603	A
				the whole document	
				US 6040259	A
				US 6831203	B1
				WO 1997/045197	A1
				WO 1997/045387	A1
				EP 958050	A1
				EP 912473	A1
				AU 3475797	A
				BR 9709400	A
				EA 199801059	A
				AU 3228997	A
				BR 9709620	A
				CA 2255873	A
				CA 2256515	A
				AU 737003	B
				EA 2376	B
				KR 10-2000-0016112	A

国際出願番号
PCT/JP2019/047293

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
		CN	1224408 A
		EA	199801061 A