(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
2019年10月3日(03.10.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/189032 A1

(51) 国際特許分類:
B82B 1/00 (2006.01)　*B82Y 30/00* (2011.01)
B01D 53/86 (2006.01)　*C01G 3/02* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)　*F01N 3/10* (2006.01)
B01J 23/72 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2019/012603

(22) 国際出願日：　2019年3月25日(25.03.2019)

(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 2018-060414　2018年3月27日(27.03.2018)　JP

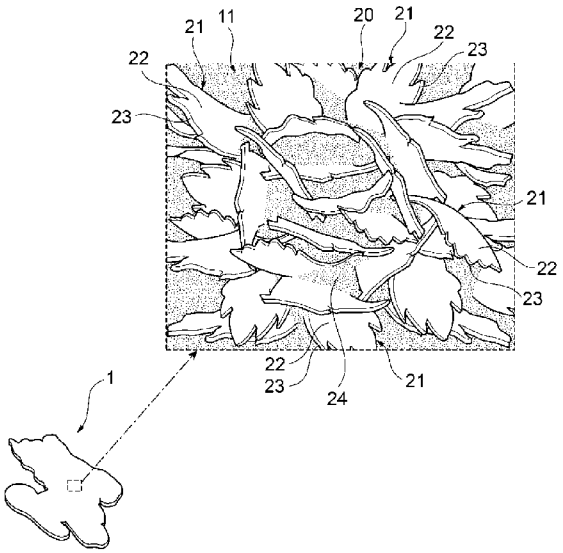
(71) 出願人: 古河電気工業株式会社(**FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1008322 東京都千代田区丸の内二丁目２番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 都築　秀和 (**TSUZUKI Yoshikazu**); 〒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). 若江 真理子(**WAKAE Mariko**); 〒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). 青木 智(**AOKI Satoshi**); 〒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). 三好 悟朗(**MIYOSHI Goro**); 〒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).

(54) **Title:** CRYSTAL ORIENTATION CONTROL COMPLEX

(54) 発明の名称： 結晶配向制御複合体

[図2]



(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a crystal orientation control complex as a nanocrystal material, which has excellent handleability as an industrial component while having improved characteristics as a nanocrystal material (for example, excellent catalyst activity). This crystal orientation control complex is a thin-film connected aggregate comprising multiple interconnected crystal flakes that have a main surface and an end face, wherein the main surface has crystal orientation with respect to a specific crystal plane, and the thin film connected aggregate has

WO 2019/189032 A1

[続葉有]

(74) 代理人: アインゼル・フェリックス＝ラインハルト，外(**EINSEL Felix-Reinhard** et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内１丁目６番２号 新丸の内センタービルディング ゾンデルホフ＆アインゼル法律特許事務所 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：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

polarization specificity.

(57) 要約：ナノ結晶材料としての特性（例えば、優れた触媒活性等）を向上させつつ、工業部品としての取り扱い性に優れたナノ結晶材料としての結晶配向制御複合体を提供することを目的とする。 薄片状であり、主表面及び端面をもつ複数の結晶片が、相互に連結された、薄膜状の連結集合体であり、前記主表面が、特定の結晶面に対する結晶配向性を有し、前記薄膜状連結集合体が、偏光特異性を有する結晶配向制御複合体。

明　細　書

発明の名称 ： 結晶配向制御複合体

技術分野

[0001] 本発明は、工業的部品としての使用に優れた結晶配向制御複合体に関する。

背景技術

[0002] ナノメートルスケールの結晶質材料（ナノ結晶材料）は、触媒等、様々な分野で広く用いられている。近年、ナノ結晶材料では、ナノメートルスケールの粒径をもつナノ粒子として、さらなる微細化や、活性面の制御等の検討が積極的に行われている。

[0003] 例えば、特許文献１では、特定の単結晶の特定な面を一面とするナノ単結晶板材を、隣接するナノ単結晶板材間で触媒活性面同士を接面させることなく集積したナノ単結晶板材集積触媒、いわゆる、ナノフラワー形態の触媒が提案されている。また、特許文献１には、ナノ単結晶板材集積触媒を用いることによって、熱凝集しても、触媒活性面同士が接面されることがなく、触媒活性面の前にスペース（空隙部）が確保され、熱凝集による触媒活性の低下を抑制でき、触媒活性を高い状態で維持することができることが記載されている。さらに、ナノ単結晶板材を、触媒活性面を（００１）面とする、遷移金属酸化物であるＣｕＯのナノ単結晶板材とすることによって、触媒の材料コストを低減できることが記載されている。

[0004] しかし、特許文献１に記載のナノ単結晶板材集積触媒や、一般的なナノ結晶粉末は、粒径がナノスケール（２０～２００ｎｍ程度）であるため、実際の使用に当たっては、取り扱い性に問題があった。

[0005] 取り扱い性の問題としては、例えば、以下の点が挙げられる。（ｉ）粉末形状のナノ結晶材料は、そのままの状態では使用できないため、接着剤等を用いて、一定の大きさをもつ担体に固定する必要がある。その際、担持されるナノ結晶材料の量の１０倍以上の材料を準備する必要があり、これは材料

ロスの問題となる。（ｉｉ）担持するにあたっては接着剤に粉末形状のナノ結晶材料を分散させて埋め込むことになるため、例えば、触媒として使用する場合には、担持した面に、ナノ結晶材料の活性面が効率的に配置できず、ナノ結晶材料としての触媒活性を十分に発揮できないという問題がある。（ｉｉｉ）粉末形状のナノ結晶材料は、微細であるため、飛散防止等の観点でその取り扱いに際して特殊な治具や設備が必要となるという問題がある。（ｉｖ）微細なナノ結晶材料は、製造後の洗浄や単離が煩雑であり、微細な状態での保管が困難で散逸の問題もある。

[0006] また、特許文献１に記載のナノ単結晶板材集積触媒では、例えば、近年の、車両や工場等から排出される排ガス等に対する環境規制のさらなる強化等の観点から、触媒活性のさらなる向上の点で改善の余地があった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１３－２４０７５６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、ナノ結晶材料としての特性（例えば、優れた触媒活性等）を向上させつつ、取り扱い性に優れたナノ結晶材料としての結晶配向制御複合体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] ［１］本発明の態様は、薄片状であり、主表面及び端面をもつ複数の結晶片が、相互に連結された、薄膜状の連結集合体であり、前記主表面が、特定の結晶面に対する結晶配向性を有し、前記薄膜状連結集合体が、偏光特異性を有する結晶配向制御複合体である。

［２］本発明の態様は、前記結晶片が、ナノ結晶片である［１］に記載の結晶配向制御複合体である。

[0010] ナノ結晶配向制御複合体の偏光特異性の有無は、偏光顕微鏡にてナノ結晶

配向制御複合体表面の観察で判断できる。また、本発明のナノ結晶配向制御複合体は、粉体ではなく、薄膜状である、すなわち、二次元方向へ延伸して薄膜となり、偏光特異性を有する。

[0011] ［３］本発明の態様は、前記結晶面が、原子交互積層面で原子最密面である［１］または［２］に記載の結晶配向制御複合体である。

[0012] ［４］本発明の態様は、前記主表面が、前記連結集合体の表面を形成している［１］乃至［３］のいずれか１つに記載の結晶配向制御複合体である。

[0013] ［５］本発明の態様は、前記主表面が、前記端面よりも高い触媒活性を有する［１］乃至［４］のいずれか１つに記載のナノ結晶配向制御複合体である。

[0014] ［６］本発明の態様は、前記結晶片が、酸化物である［１］乃至［５］のいずれか１つに記載の結晶配向制御複合体である。

[0015] ［７］本発明の態様は、前記結晶片が、酸化銅である［１］乃至［６］のいずれか１つに記載の結晶配向制御複合体である。

[0016] ［８］本発明の態様は、平面視における面積が２００ｍｍ^{2}以上、厚さが１～５００μｍである［１］乃至［７］のいずれか１つに記載のナノ結晶配向制御複合体である。

[0017] ［９］本発明の態様は、［１］乃至［８］のいずれか１つに記載の結晶配向制御複合体が、基材と一体になった結晶配向制御複合部品である。

発明の効果

[0018] 本発明の態様によれば、主表面が、特定の結晶面に対する結晶配向性を有し、薄膜状で、さらに偏光特異性を有する結晶配向制御複合体であることにより、ナノ結晶材料としての特性（例えば、優れた触媒活性等）を向上させつつ、取り扱い性に優れたナノ結晶材料としての結晶配向制御複合体を得ることができる。

[0019] 本発明の態様によれば、主表面が端面よりも高い触媒活性を有し、前記主表面が薄膜状の表面を形成していることにより、ナノ結晶材料としての特性（例えば、優れた触媒活性等）をさらに向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]薄膜状である本発明のナノ結晶配向制御複合体の概略斜視図である。

[図2]薄膜状である本発明のナノ結晶配向制御複合体の薄膜表面部の概略拡大図である。

[図3]（ａ）図は、本発明のナノ結晶配向制御複合体の光学顕微鏡の画像、（ｂ）図は、本発明のナノ結晶配向制御複合体の偏光顕微鏡の画像である。

[図4]薄膜状である本発明のナノ結晶配向制御複合体の薄膜表面部のＳＥＭ画像である。

[図5]本発明のナノ結晶配向制御複合体の一例であるＣｕＯナノ結晶配向制御複合体の結晶構造の説明図である。

[図6]本発明の実施例におけるナノ結晶配向制御複合体のＮＯ還元率の結果を示すグラフである。

[図7]本発明の実施例におけるナノ結晶配向制御複合体のN_2生成率の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0021] ＜ナノ結晶配向制御複合体＞

本発明の結晶配向制御複合体は、薄片状のナノ結晶配向制御複合体であり、主表面及び端面をもつ複数のナノ結晶片が、相互に連結された、薄膜状の連結集合体であり、前記主表面が、特定の結晶面の結晶配向性を有し、薄膜状で、さらに偏光特異性を有することを特徴とする。

[0022] 本発明のナノ結晶配向制御複合体は、従来の粉末形状のナノ結晶材料とは異なり、複数のナノ結晶片が相互に連結されて、二次元方向へ延伸した薄膜を形成する。従って、実際の使用に当たっては、薄膜形状やシート形状の部材と同様の取り扱いが可能となるので、（ｉ）担体の覆いたい部分を選択的に覆うことができ、必要な分量のナノ結晶配向制御複合体を準備すればよく、材料のロスを防止できる。（ｉｉ）薄膜状のナノ結晶配向制御複合体を、担体に接着剤で貼り付けて使用できるため、例えば、触媒として使用する場合には、担体の担持したい部分（反応面）に、ナノ結晶配向制御複合体の触

媒活性面を効率的に配置でき、優れた触媒活性を得ることができる。（ｉｉｉ）薄膜状なので、取り扱い時の飛散を防止でき、取り扱い性に優れる。（ｉｖ）薄膜状なので、製造後の洗浄や単離も容易であり、散逸等の問題もないので保管も容易である。

[0023] また、本発明のナノ結晶配向制御複合体は、薄膜状で偏光特異性を有するナノ結晶配向制御複合体なので、ナノ結晶材料としての優れた特性（例えば、優れた触媒活性等）を発揮できる。

[0024] 図１は、本発明の実施形態例に係るナノ結晶配向制御複合体１であり、表面部１１と側面部１２とを有し、表面部１１が二次元方向に延伸した薄膜状となっている。表面部１１の平面視における面積の下限値は、例えば、優れた触媒活性等のナノ結晶材料特有の特性と取り扱い性の点から２００ｍｍ^{2}以上が好ましく、２５０ｍｍ^{2}以上がより好ましく、３００ｍｍ^{2}以上が特に好ましい。

[0025] 側面部１２の平均高さ、すなわち、ナノ結晶配向制御複合体１の平均厚さの下限値は、例えば、優れた触媒活性等のナノ結晶材料特有の特性と取り扱い性の点から１μｍ以上が好ましく、１０μｍ以上が特に好ましい。

[0026] また、図３に示すように、本発明の実施形態例に係るナノ結晶配向制御複合体１は、薄膜状であり、光沢を有している。また、ナノ結晶配向制御複合体１が光沢を有するのは、表面の平坦性に起因するのではなく、偏光特異性に起因する。ナノ結晶配向制御複合体１は、薄膜状でさらに光沢と偏光特異性を有することで、薄膜状だが光沢と偏光特異性を有さないナノ結晶材料複合体と比較して、優れた触媒活性等、ナノ結晶材料としての優れた特性を発揮できる。後述するように、ナノ結晶配向制御複合体１の表面部１１の制御された結晶配向性により、優れた触媒活性等、ナノ結晶材料としての優れた特性が発揮でき、また、ナノ結晶配向制御複合体１の表面部１１の制御された結晶配向性により、ナノ結晶材料は光沢と偏光特異性を有する。

[0027] ナノ結晶配向制御複合体１における、薄膜状での光沢の有無は、光学顕微鏡やマイクロスコープで確認でき、ナノ結晶配向制御複合体１が平面視にお

いて所定の大きさの面積を有する場合には、肉眼でも確認できる。ナノ結晶配向制御複合体１における、薄膜状における偏光特異性の有無は、偏光顕微鏡で確認できる。なお、従来の粉末形状のナノ結晶材料は、薄膜状に凝集しても、構成単位が粉末形状であり、光沢も偏光特異性も有さない。

[0028] 図２に示すように、本発明の実施形態例に係るナノ結晶配向制御複合体１は、薄片状であり、主表面２２および端面２３からなるナノ結晶片２１が、複数、相互に連結された、薄膜状の連結集合体２０からなる。ナノ結晶片２１の連結状態は、特に限定されず、結晶成長のような化学的な結合であってもよいし、静電気力のような電気的な結合や、分子間力のような集積による結合であってもよく、全体としてナノ結晶片２１が連結して薄膜状の集合体を形成していればよい。特に、連結集合体２０は、ナノ結晶片２１同士が、相互に、化学的な結合により連結一体化されていることが好ましい。

[0029] また、連結集合体２０は、複数のナノ結晶片２１が相互に連結されることで形成された連結基部２４を有している。連結基部２４は略薄膜形状となっている。ナノ結晶片２１は、連結基部２４を介して相互に密に連結されている。また、複数のナノ結晶片２１のが、連結基部２４を介して相互に密に連結されていることにより、複数の主表面２２が、連結基部２４を介して、所定の間隔をおいて相互に密に連結されている。

[0030] 図２に示すように、複数の主表面２２が、所定の間隔をおいて相互に密に連結されていることで、主に、ナノ結晶片２１の主表面２２が、薄膜状であるナノ結晶配向制御複合体１の表面部１１を形成している。連結基部２４表面の平面視における面積が、表面部１１の平面視における面積に略対応する。主に、ナノ結晶片２１の主表面２２が、ナノ結晶配向制御複合体１の表面部１１を形成していることで、ナノ結晶配向制御複合体１は、優れた触媒活性等、ナノ結晶材料特有の特性を有する。また、連結基部２４は略薄膜形状となっていることで、ナノ結晶配向制御複合体１は、優れた取り扱い性を有する。

[0031] 図２、図４に示すように、連結集合体２０は、連結基部２４の表面から、

複数のナノ結晶片２１がランダムな方向に突出している状態で、複数のナノ結晶片２１が連結されて形成されている。連結集合体２０は、いわゆる、ナノフラワーの形態であるナノ結晶片２１が複数連結された構造を有している。このような複数のナノ結晶片２１を有する連結集合体２０は、平面視における面積が、例えばミリスケール以上でありながら、ナノ結晶材料特有の特性を発揮し得る。連結集合体２０において、連結基部２４に連結されているナノ結晶片２１の連結状態は、特に限定されず、上述のような結合状態が挙げられ、連結基部２４とナノ結晶片２１との結合強度を高める点から、ナノ結晶片２１は、連結基部２４に対して化学的な結合により連結されていることが好ましい。

[0032] ナノ結晶片２１は、連結集合体２０を構成する部分であり、略薄膜形状である連結基部２４を形成するように連結されている。このようなナノ結晶片２１は、薄片形状であり、主表面２２と端面２３を有する。ここで、ナノ結晶片２１の主表面２２とは、薄片状のナノ結晶片２１を構成する外面のうち、表面積が広い面であり、表面積が狭い端面２３の上下端縁を区画形成する両表面を意味する。

[0033] ナノ結晶片２１の主表面２２の最小寸法および最大寸法は、ナノ結晶片２１の形状を損なわないように、連結基部24から突出したナノ結晶片２１を、個別のナノ結晶片２１として測定することにより求める。測定法の具体例としては、ナノ結晶片２１の主表面２２に対し、外接する最小面積の長方形Ｑを描き、長方形Ｑの短辺Ｌ１および長辺Ｌ２を、ナノ結晶片２１の最小寸法および最大寸法として、それぞれ測定する。ナノ結晶片２１の主表面２２の最小寸法（例えば、幅方向の寸法）は、特に限定されず、例えば、１ｎｍ～２μｍであることが好ましく、最大寸法（例えば、突出方向の寸法）は、特に限定されず、例えば、１０ｎｍ～１０μｍであることが好ましい。また、ナノ結晶片２１の端面２３の最大寸法は、特に限定されず、例えば、主表面２２の最小寸法の１／１０、または１０ｎｍ以下であることが好ましい。また、ナノ結晶片２１において、端面２３の表面積に対する主表面２２の表面

積の割合は、特に限定されず、例えば、ナノ結晶材料特有の特性が触媒活性の場合には、より優れた触媒活性を奏する点から１０倍以上が好ましい。また、ナノ結晶片２１の厚さは、好ましくは０．５～１００ｎｍであり、特に好ましくは１～２０ｎｍである。また、ナノ結晶片２１の主表面２２の最小寸法は、ナノ結晶片２１の厚さとの関係では、該厚さの１０倍以上であることが好ましく、２０倍以上が特に好ましい。

[0034] 連結集合体２０は、連結基部２４の表面から、複数のナノ結晶片２１がランダムな方向に突出している状態で、複数のナノ結晶片２１が連結されて形成されているので、比表面積が比較的大きい。連結集合体２０の比表面積は、５m^2／ｇ以上であることが好ましく、１０m^2／ｇ以上であることが特に好ましい。また、連結集合体２０の比表面積の上限は、特に限定されないが、製造上または物理上の限界としての上限は、例えば、１００m^2／ｇである。上記した高い比表面積を有する連結集合体２０からなるナノ結晶配向制御複合体１は、例えば、触媒として用いた場合に、ナノ結晶材料特有の特性として、低温での高い触媒活性等、優れた触媒活性を発揮する。

[0035] 本発明のナノ結晶配向制御複合体１を構成するナノ結晶片２１は、金属および金属酸化物の少なくとも一方で構成されることが好ましい。金属としては、例えば、貴金属、遷移金属、これらの金属を含む合金が挙げられる。貴金属及びその合金としては、パラジウム（Ｐｄ）、ロジウム（Ｒｈ）、ルテニウム（Ｒｕ）、白金（Ｐｔ）、銀（Ａｇ）及び金（Ａｕ）の群から選択される１種の成分からなる金属またはこれらの群から選択される１種以上の成分を含む合金が挙げられる。また、遷移金属及びその合金としては、銅（Ｃｕ）、ニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）及び亜鉛（Ｚｎ）の群から選択される１種の成分からなる金属またはこれらの群から選択される１種以上の成分を含む合金が挙げられる。また、金属酸化物としては、例えば、上記した貴金属、遷移金属またはそれらの合金の酸化物や複合酸化物等が挙げられる。

[0036] ナノ結晶片２１は、遷移金属の群から選択される１種または２種以上の金

属を含む金属酸化物からなることが、特に好ましい。このような金属酸化物は、金属資源として地球上に豊富に存在しており、貴金属に比べて安価であることから、価格を抑えることができる。遷移金属のうち、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｃｏ及びＺｎの群から選択される１種または２種以上の金属を含む金属酸化物からなることが好ましく、このような金属酸化物は少なくとも銅を含むことが特に好ましい。また、上記のような金属酸化物としては、例えば、酸化ニッケル、酸化銅、Ｎｉ－Ｃｕ酸化物、Ｃｕ－Ｐｄ酸化物等が挙げられ、このうち、酸化銅、Ｎｉ－Ｃｕ複合酸化物が好ましい。

[0037] 本発明のナノ結晶配向制御複合体１は、例えば、上記した所定の平面視における面積を有する薄膜状でありながら、複数のナノ結晶片２１が相互に連結された集積体であるため、ナノ結晶材料特有の特性も発揮する。このようなナノ結晶配向制御複合体１は、平面視における面積が、例えばミリスケール以上のマクロな薄膜として取り扱うことができため、ナノ結晶材料として、従来にはない優れた取り扱い性や作業性を実現できる。一方で、電解銅箔のような従来の金属箔等では実現できなかった表面性状を実現でき、薄膜形状でありながらナノ結晶粉末のようなナノ結晶材料特有の特性を発揮し得る。

[0038] 本発明のナノ結晶配向制御複合体１は、様々な用途に用いることができ、例えば、触媒、電極材料、人工光合成材料等として用いることができる。特に、本発明のナノ結晶配向制御複合体１を触媒として用いる場合には、基材に担持する際に、ナノ結晶粉末のように接着剤中に分散させて埋め込む必要がない。従って、ナノ結晶配向制御複合体１の触媒活性面を効率的に反応表面に配置でき、結果、触媒効率が向上する。

[0039] 本発明のナノ結晶配向制御複合体１が、触媒として使用される場合、主に、薄膜状であるナノ結晶配向制御複合体１の表面を形成している主表面２２が、活性面となるように、主表面２２が特定の結晶配向性（結晶面）を有するように制御されている。また、ナノ結晶配向制御複合体１が触媒として使用される場合、ナノ結晶片２１は金属酸化物により構成されることが好まし

い。

[0040] ナノ結晶片２１の主表面２２が還元性の触媒活性面となるように構成するには、ナノ結晶片２１を構成する金属酸化物において、触媒活性を発揮する金属原子を、主表面２２に位置するように配列させて、主表面２２を金属原子面で構成する。主表面２２を金属原子面で構成するには、例えば、主表面２２に存在する金属酸化物を構成する、金属原子および酸素原子に占める金属原子の個数割合を８０％以上とすることが挙げられる。金属原子より構成する金属原子面として、金属原子が密に配列した方が、触媒活性が向上するので、密になるような特定の結晶面で主表面を構成するのが望ましい。

[0041] 一方で、ナノ結晶片２１の主表面２２が酸化性の触媒活性面となるように構成するには、ナノ結晶片２１を構成する金属酸化物において、触媒活性を発揮する酸素原子を主表面２２に位置するように配列させて、主表面２２を酸素原子面で構成する。主表面２２を酸素原子面で構成するには、例えば、主表面２２に存在する金属酸化物を構成する、金属原子および酸素原子に占める酸素原子の個数割合を８０％以上とすることが挙げられる。酸素原子より構成する酸素原子面として、酸素原子が密に配列した方が、触媒活性が向上するので、密になるような特定の結晶面で主表面を構成するのが望ましい。

[0042] 触媒活性面の役割に応じて、ナノ結晶片２１の主表面２２に存在する金属酸化物を構成する、金属原子及び酸素原子に占める金属原子または酸素原子の個数割合を調整することにより、ナノ結晶片２１の主表面２２を所望の触媒活性機能に高めることができ、ひいては、ナノ結晶配向制御複合体１としての触媒活性機能を向上させることができる。

[0043] また、ナノ結晶片２１の主表面２２が結晶配向性を制御した特定の結晶面より構成されるとしたのは、ナノ結晶片２１を構成する金属酸化物の種類に応じて、触媒活性に対する優先的な結晶面が異なるためであり、主表面２２の結晶配向性（結晶面）を具体的には記載しない。例えば、金属酸化物が酸化銅（ＣｕＯ）の場合には、図５に示すように主表面を構成する単結晶の主

な結晶面は（００１）面であることが好ましい。その理由は、酸化銅（ＣｕＯ）の（００１）面は、銅（Ｃｕ）原子が並ぶ平面と酸素（Ｏ）原子が並ぶ平面が交互に積層する構造であり、同じ平面上に銅（Ｃｕ）原子と酸素（Ｏ）原子が存在していない面であり、且つ平面上に原子が多く並んでいる原子最密面であるためである。酸化銅（ＣｕＯ）の（０１０）面も、銅（Ｃｕ）原子と酸素（Ｏ）原子が交互に積層する面ではあるが、平面上に並ぶ原子の数が（００１）面よりも少なく、平面上の酸素（Ｏ）原子でできる四角形の面積は、（００１）面は５．６５ｎｍ^{2}に対して、（０１０）面は２３．５８ｎｍ^{2}と広く、（００１）面よりも原子が疎の配列である。表面エネルギーの大小は、定性的に原子の疎密度に対応しており、平面上に原子が多く並んでいる原子最密面が触媒活性において高い値を示す。（００１）面に次いで表面エネルギーが高い（１１０）面は、酸素（Ｏ）原子が並ぶ平面に銅（Ｃｕ）原子が一部存在し、積層構造とはなっておらず、平面上の酸素（Ｏ）原子でできる四角形の面積は、（１１０）面は１４．７ｎｍ^{2}と（００１）面より原子の並びは疎である。面内の原子の疎密度は、便宜上、面間隔に対応し、面間隔が広いと面内の原子の数が密で、面間隔が狭いと面内の原子の数は疎になり、原子が交互に積層しにくくなる。そこで、触媒活性の指標として、面間隔が広い方が高いと見なすことができる。一般的に結晶は表面エネルギーを低くするような形状で成長するので、球状が多く、また表面エネルギーが低い面が優先的に成長した形状となる。例えば、酸化銅（ＣｕＯ）の場合には、上記のように、表面エネルギーが低い（０１０）面が優先的に生成され、相対的に表面エネルギーが高い（００１）面は主要な結晶面を構成し難い。しかしながら、本願発明のナノ結晶配向制御複合体は、単結晶の主要な結晶面（ナノ結晶片２１の主表面２２）が（００１）面なので、高い触媒活性機能を有する。

[0044] 例えば、ナノ結晶片２１の主表面２２が特定の結晶配向性に制御されている酸化銅（ＣｕＯ）を作製する場合、混合溶液中でCu^{2+}イオンとOH^-イオンからなる金属錯体を所定の結晶配向性に制御し、水素結合で連結配置した

後、脱水反応を実施することで、特定の結晶配向性を有する酸化銅（ＣｕＯ）を作製できる。本発明は、図５に示すように、主表面２２が銅原子と酸素原子が交互に密に配置された（００１）面に相当するように、酸化銅を析出させる制御方法を適用したので、主表面２２が端面２３よりも高い触媒活性を有する。なお、結晶配向性は、Ｘ線回折測定により定量化できる。Ｘ線回折測定のＸ線回折スペクトルにおいて、結晶面（００２）は３５．６４度、結晶面（２００）面は３９．２度、結晶面（－１　１１）面は３５．７６度、結晶面（１１１）面は３８．９６度に、それぞれピークを有し、結晶配向性の度合いに応じてＸ線回折スペクトルでのピーク強度が強くなる。Ｘ線回折スペクトルでは、消滅則により（００１）面に相当するピークが現れないので、結晶面（００２）のピークが出れば、（００１）面の配向に相当する。

[0045] ＜ナノ結晶配向制御複合体の製造方法＞

本発明の実施形態例に係るナノ結晶配向制御複合体の製造方法としては、例えば、まず、ナノ結晶片の二次元成長を優先的に起こすことで、複数のナノ結晶片が相互に連結された、薄膜状であるナノ結晶複合体を調製する。薄膜状であるナノ結晶複合体を調製するには、例えば、気相と液相の間、気相と液相と固相との間のような、異なる相が存在する境界に接する境界面を、核生成場所として利用する。具体例としては、気体と溶液の境界面、気体と溶液と反応装置壁面である固体との境界面、異なる種類の溶液の境界面、または溶液中に配置した基材（支持台）との境界面等に、複数のナノ結晶片が相互に連結された、薄膜状であるナノ結晶複合体を調製する。なお、本発明の製造方法では、核生成場所を限定して二次元成長させるので、通常の水熱法よりは低い温度で製造することが望ましい。

[0046] 上記のように調製された薄膜状であるナノ結晶複合体のうち、光学顕微鏡、マイクロスコープまたは肉眼で薄膜状において光沢を有するものを特定し選別する、または偏光顕微鏡で薄膜状において偏光特異性を有するものを特定し選別することで、偏光特異性を有するナノ結晶の割合を高めた配向制御複合体を製造できる。

[0047] 以上、本発明の実施形態例に係るナノ結晶配向制御複合体について説明したが、本発明は上記実施形態例に限定されるものではなく、本発明の概念および請求の範囲に含まれるあらゆる態様を含み、本発明の範囲内で種々に改変することができる。

実施例

[0048] 次に、本発明の実施例を説明するが、本発明はその趣旨を超えない限り、これらの例に限定されるものではない。

[0049] （実施例）

２．０ｇの塩化銅（ＩＩ）二水和物（純正化学株式会社製）と、１．６ｇの尿素（純正化学株式会社製）とを混合した後、１８０ｍｌのエチレングリコール（純正化学株式会社製）と１２０ｍｌの水を添加してさらに混合した。得られた塩化銅と尿素の混合溶液を、内容積５００ｍｌの耐圧硝子容器に注入し、該容器内の密閉雰囲気下で１５０℃、１２時間の熱処理を行った。その後、混合溶液を、室温に冷却して１日保持し、密閉容器から薄膜状の浮遊物であるナノ結晶複合体を生成させた。生成したナノ結晶複合体を回収し、メタノールおよび純水で洗浄後、真空下、７０℃で１０時間真空乾燥させて、酸化銅のナノ結晶片が連結された薄膜状の連結集合体からなるナノ結晶配向制御複合体を作製した。さらに、回収したナノ結晶複合体の光沢の有無を光学顕微鏡、マイクロスコープまたは肉眼での観察により、光沢を有するナノ結晶複合体、すなわち、偏光特異性を有するナノ結晶配向制御複合体（薄膜状において光沢を有する、偏光特異性を有するナノ結晶配向制御複合体）の触媒材料を得た。

[0050] （比較例）

実施例において、回収したナノ結晶複合体の光沢の有無を光学顕微鏡、マイクロスコープまたは肉眼で観察することで、光沢を有するナノ結晶複合体（偏光特異性を有するナノ結晶複合体）を選別、採取したことに代えて、回収したナノ結晶複合体の光沢の有無を光学顕微鏡または肉眼で観察することで、光沢を有さないナノ結晶複合体（偏光特異性を有さないナノ結晶複合体

）を選別、採取した以外は、実施例と同様にして触媒を調製した。

[0051] ［評価］

上記実施例および比較例に係る触媒を用いて、触媒性能を評価した。触媒性能の評価は、ガス供給ライン、反応管及びガスサンプリング部よりなる試験装置を用いて行った。具体的には以下の通りである。

まず、反応管のガラスフィルタの間に、触媒を２０ｍｇ充填した。次に、触媒を充填した反応管を、室温で試験装置の恒温槽にセットした。その後、キャリアガス（ヘリウム）を流して２００℃まで加熱して表面に吸着した水分を除去後、原料ガスを反応管に一定量充填した後、一定時間毎に反応管出口ガスを採取・ガス分析を行い、触媒性能としてのＮＯ還元率、N_2生成率を算出した。

[0052] なお、原料ガスとして、一酸化窒素と一酸化炭素の含有ガス（体積比でＮＯ１％、ＣＯ１％、残部ヘリウムの混合ガス）を用いた。

[0053] ＮＯ還元率及びN_2生成率は、上記反応管の入口および出口で採取したガス中の窒素及び一酸化窒素の各量（ｐｐｍ）から、下記式（１）及び（２）により算出した。

ＮＯ還元率（％）＝｛ＮＯ（入口）－ＮＯ（出口）｝×１００／ＮＯ（入口）・・・（１）

N_2生成率（％）＝N_2（出口）×１００／ＮＯ（入口）・・・（２）

本実施例では、ＮＯ還元率及びN_2生成率が、それぞれ５０％以上を良好と評価した。

[0054] ＮＯ還元率（％）の測定結果を図６に、N_2生成率（％）の測定結果を図７に、それぞれ示す。

[0055] 図６に示すように、実施例に係る偏光特異性を有するナノ結晶配向制御複合体（図６のＦｌａｋｅ光沢あり）では、試験開始後約４分後にてＮＯ還元率が８０％に達し、約１５分後にはＮＯ還元率が１００％に到達した。また、図７に示すように、実施例に係る偏光特異性を有するナノ結晶配向制御複合体（図７のＦｌａｋｅ光沢あり）では、試験開始後約４分後にてN_2生成率

が６０％に達し、約１５分後にはN_2生成率が７０％に到達した。従って、実施例では、優れた還元性の触媒活性を得ることができた。

[0056] これに対し、図６に示すように、比較例に係る偏光特異性を有さないナノ結晶複合体（図６のＦｌａｋｅ光沢なし）では、試験開始後約４分後におけるＮＯ還元率が２０％未満にとどまり、約２４分後にて、ようやくＮＯ還元率が６０％となった。また、比較例では、ＮＯ還元率が１００％に達するのに、約５５分を要した。また、図７に示すように、比較例に係る偏光特異性を有さないナノ結晶複合体（図７のＦｌａｋｅ光沢なし）では、測定時間内にN_2生成率が良好と評価できる５０％に達することはできなかった。

産業上の利用可能性

[0057] 本発明の薄膜状において偏光特異性を有するナノ結晶配向制御複合体は、ナノ結晶材料としての特性（例えば、優れた触媒活性等）を向上させつつ、工業部品としての取り扱い性に優れたナノ結晶材料としてのナノ結晶配向制御複合体を得ることができるので、触媒、電極材料、人工光合成材料等、広汎な分野で利用可能であり、例えば、車両や工場等から排出される排ガスを浄化する触媒の分野で利用することができる。

符号の説明

[0058]

１	ナノ結晶配向制御複合体
２０	連結集合体
２１	ナノ結晶片
２２	主表面
２３	端面

請求の範囲

[請求項1] 薄片状であり、主表面及び端面をもつ複数の結晶片が、相互に連結された、薄膜状の連結集合体であり、
前記主表面が、特定の結晶面に対する結晶配向性を有し、
前記薄膜状連結集合体が、偏光特異性を有する結晶配向制御複合体。

[請求項2] 前記結晶片が、ナノ結晶片である請求項１に記載の結晶配向制御複合体。

[請求項3] 前記結晶面が、原子交互積層面で原子最密面である請求項１または２に記載の結晶配向制御複合体。

[請求項4] 前記主表面が、前記連結集合体の表面を形成している請求項１乃至３のいずれか１項に記載の結晶配向制御複合体。

[請求項5] 前記主表面が、前記端面よりも高い触媒活性を有する請求項１乃至４のいずれか１項に記載の結晶配向制御複合体。

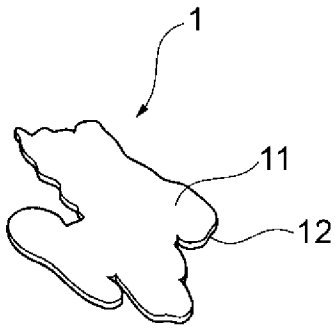
[請求項6] 前記結晶片が、酸化物である請求項１乃至５のいずれか１項に記載の結晶配向制御複合体。

[請求項7] 前記結晶片が、酸化銅である請求項１乃至６のいずれか１項に記載の結晶配向制御複合体。

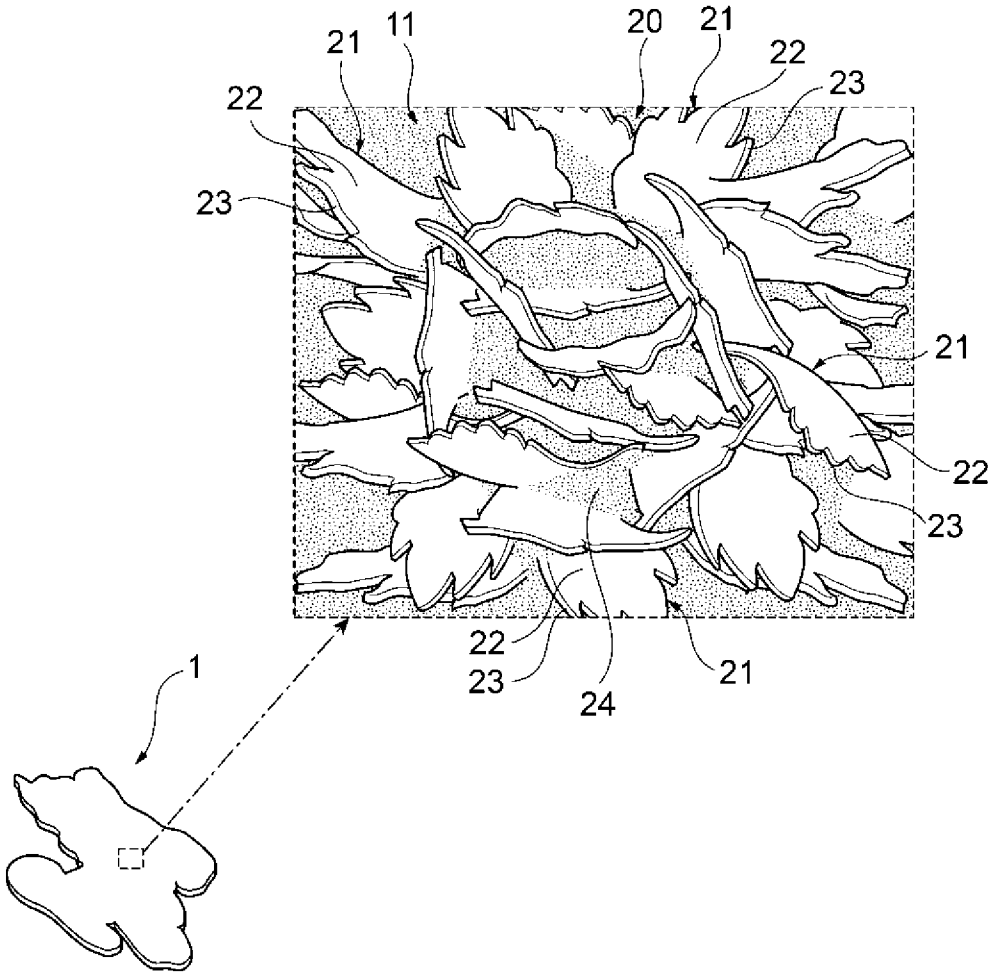
[請求項8] 平面視における面積が２００ｍｍ^{2}以上、厚さが１～５００μｍである請求項１乃至７のいずれか１項に記載の結晶配向制御複合体。

[請求項9] 請求項１乃至８のいずれか１項に記載の結晶配向制御複合体が、基材と一体になった結晶配向制御複合部品。

[図1]

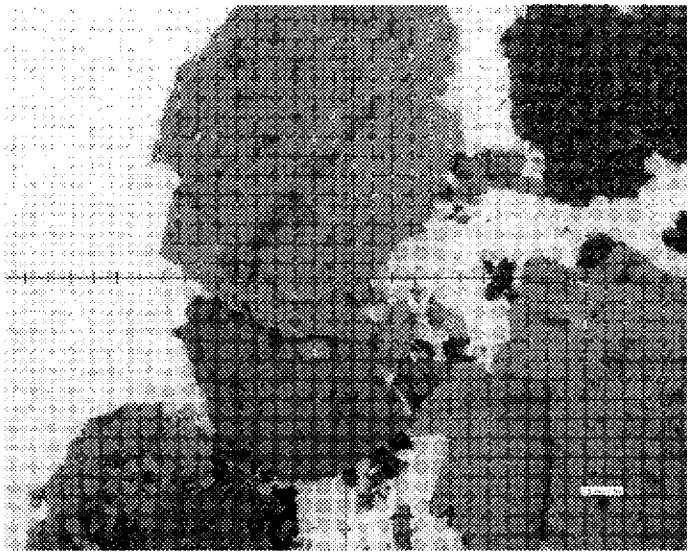


[図2]

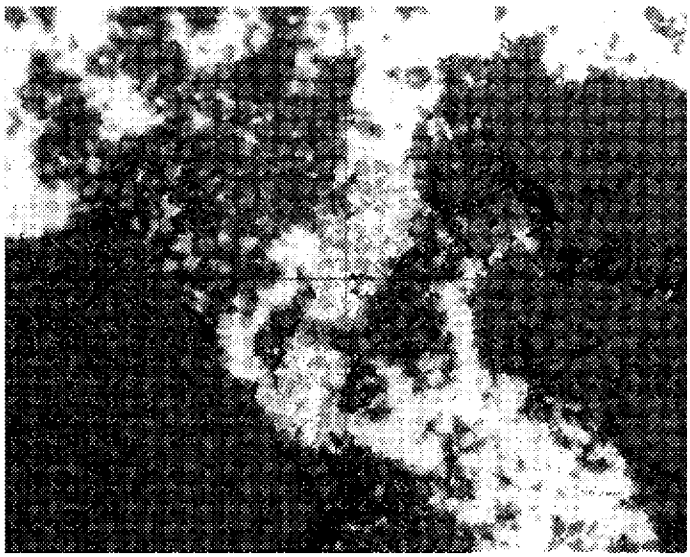


[図3]

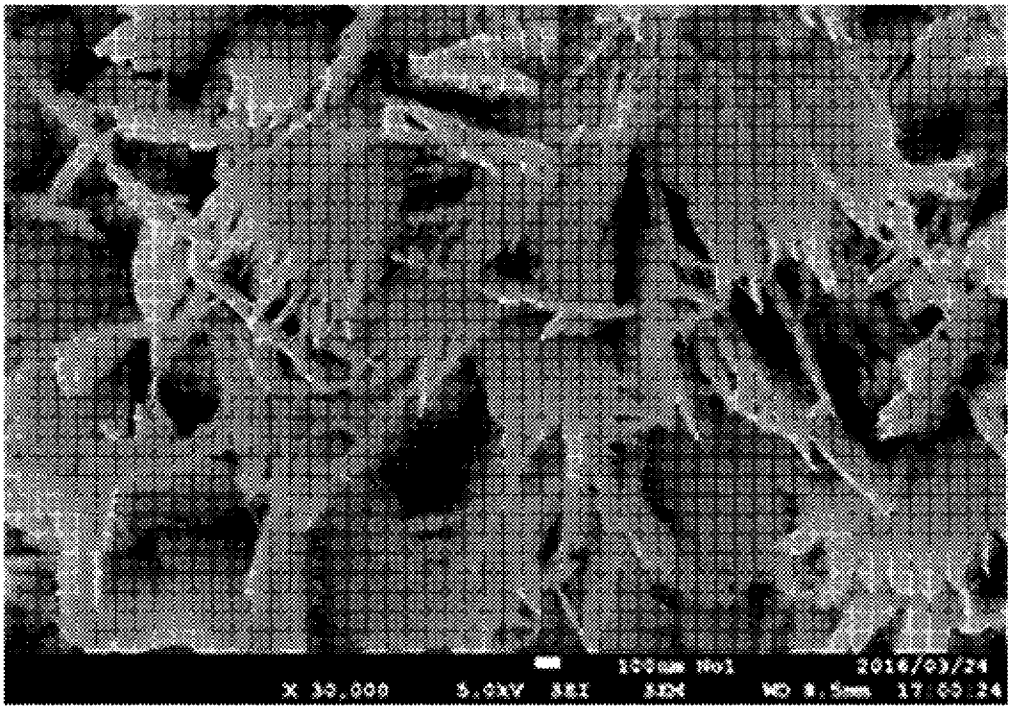
(a)



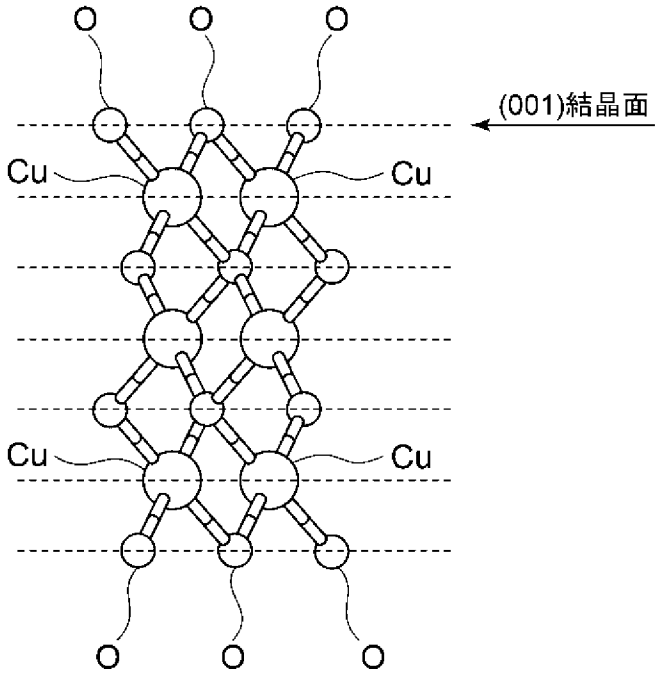
(b)



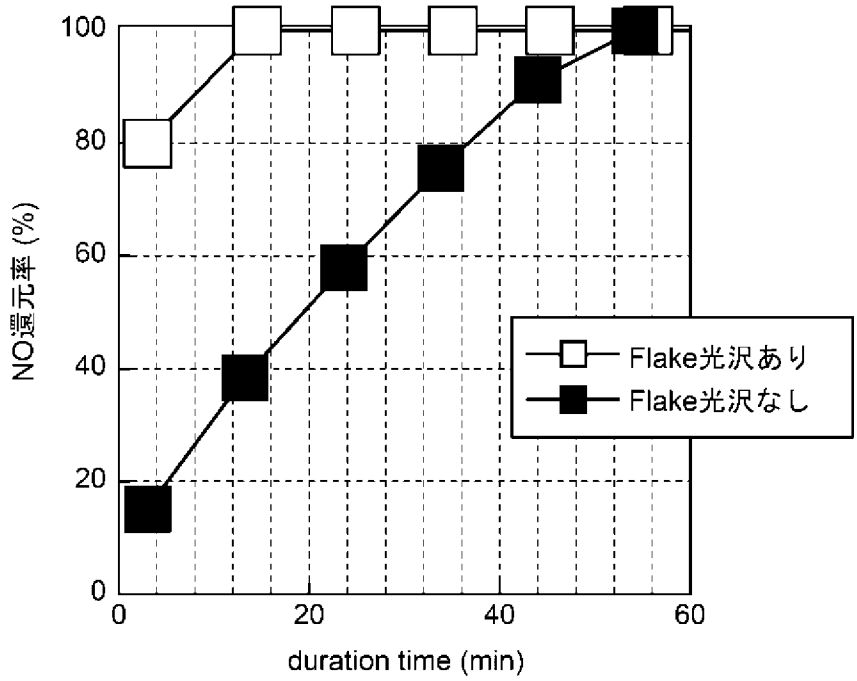
[図4]



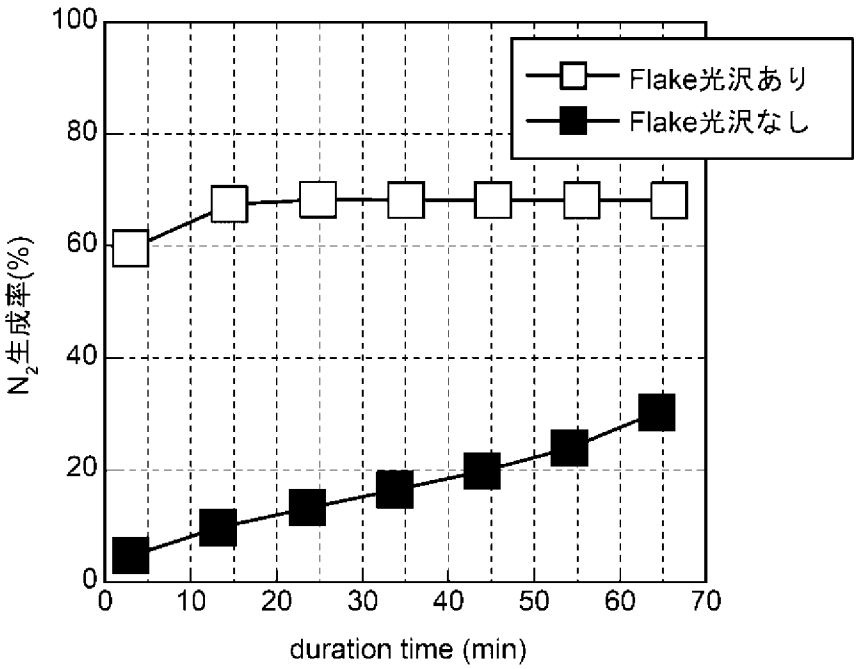
[図5]



[図6]


NO還元率 (%)
duration time (min)
Flake光沢あり
Flake光沢なし
0
20
40
60
80
100

[図7]


N2生成率(%)
duration time (min)
Flake光沢あり
Flake光沢なし
0
10
20
30
40
50
60
70
80
100

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/012603

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. B82B1/00(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/72(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, C01G3/02(2006.01)i, F01N3/10(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)
Int.Cl. B82B1/00, B01D53/86, B01D53/94, B01J23/72, B82Y30/00, C01G3/02, F01N3/10

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
A	JP 2013-240756 A (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 05 December 2013 (Family: none)	1-9
A	WO 2017/010491 A1 (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 19 January 2017 & US 2018/0134550 A1 & EP 3323506 A1	1-9
A	WO 2017/010492 A1 (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 19 January 2017 & US 2018/0133649 A1 & EP 3323507 A1	1-9
A	JP 2018-30739 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 01 March 2018 (Family: none)	1-9

☒ 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 03 June 2019 (03.06.2019)	Date of mailing of the international search report 11 June 2019 (11.06.2019)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１９／０１２６０３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B82B1/00(2006.01)i, B01D53/86(2006.01)i, B01D53/94(2006.01)i, B01J23/72(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, C01G3/02(2006.01)i, F01N3/10(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.　B82B1/00, B01D53/86, B01D53/94, B01J23/72, B82Y30/00, C01G3/02, F01N3/10

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	１９７１－２０１９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１９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
A	JP 2013-240756 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2013.12.05, (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2017/010491 A1 (古河電気工業株式会社) 2017.01.19, & US 2018/0134550 A1 & EP 3323506 A1	1-9
A	WO 2017/010492 A1 (古河電気工業株式会社) 2017.01.19, & US 2018/0133649 A1 & EP 3323507 A1	1-9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０３．０６．２０１９	１１．０６．２０１９

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）　２Ｇ　９２１６
山口　敦司
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２２６

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2018-30739 A（日本ゼオン株式会社）2018.03.01,（ファミリーなし）	1-9