

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】令和6年9月4日(2024.9.4)

【国際公開番号】WO2023/182247

【出願番号】特願2024-510149(P2024-510149)

【国際特許分類】

C 0 1 F 7/34(2006.01)

C 0 1 F 7/44(2022.01)

【F I】

C 0 1 F 7/34 Z A B

C 0 1 F 7/44

10

【手続補正書】

【提出日】令和6年7月26日(2024.7.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

20

【特許請求の範囲】

【請求項1】

シリカの添加された多孔質アルミナを形成するための $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液の合成方法であって、

アルコキシシラン、水、アルコール、及び、無機酸を含むアルコキシシラン溶液を調製する工程と、

硝酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、塩化アルミニウム、及び、硫酸アルミニウムの中から選択されるアルミニウム化合物と水を含むアルミニウム溶液を調製する工程と、

前記アルコキシシラン溶液と前記アルミニウム溶液の混合溶液中で、水酸化アルミニウムにケイ素化合物の吸着した沈殿物を析出させる工程と、

30

前記沈殿物を前記混合溶液から濾別し、濾別した前記沈殿物を水洗して沈殿ケーキを調製する工程と、

前記沈殿ケーキに水を加えてスラリー溶液を調製し、前記スラリー溶液に対してpH調整処理を行った後に、オートクレーブ処理を行って、前記 $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を調製する工程と、を有し、

前記スラリー溶液に対する前記pH調整処理によって、前記スラリー溶液のpH値が、前記オートクレーブ処理後の前記 $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液の溶液状態がゾル状態となる特定pH範囲内に制御されることを特徴とするゾル溶液の合成方法。

【請求項2】

40

前記沈殿物を析出させる工程において、

前記アルミニウム化合物が、前記硝酸アルミニウム、前記塩化アルミニウム、及び、前記硫酸アルミニウムの何れかである場合、前記混合溶液を加熱還流した後、pH調整処理を行って前記沈殿物を共沈させ、

前記アルミニウム化合物が、前記アルミン酸ナトリウムである場合、前記アルミニウム溶液を加熱還流した後、pH調整処理を行ってから、前記アルコキシシラン溶液と混合して前記混合溶液を調製し、前記混合溶液中で、前記pH調整処理時に析出した水酸化アルミニウムの沈殿物に前記ケイ素化合物の吸着した沈殿物を析出させることを特徴とする請求項1に記載のゾル溶液の合成方法。

【請求項3】

50

前記特定 pH 範囲は、調製後の前記 $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液中の $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ に対する SiO_2 の質量濃度として定義される SiO_2 濃度に応じて変化し、前記アルミニウム化合物が前記硝酸アルミニウム、前記塩化アルミニウム、及び、前記硫酸アルミニウムの何れかである場合、2.8 以上 7.8 以下の範囲内にあり、前記アルミニウム化合物が前記アルミン酸ナトリウムである場合、1.0 以上 6.2 以下の範囲内にあることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のゾル溶液の合成方法。

【請求項 4】

前記 $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を調製する工程において、

前記オートクレーブ処理の処理温度を 100 以上 200 以下の範囲内の特定処理温度に制御し、

前記オートクレーブ処理の処理時間を、前記オートクレーブ処理後の溶液状態がゾル状態となる特定時間範囲内に制御し、

前記特定時間範囲が、前記特定処理温度、調製後の前記 $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液中の $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量、及び、調製後の前記 $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液中の $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ に対する SiO_2 の質量濃度として定義される SiO_2 濃度に応じて変化し、1 時間以上 100 時間以下の範囲内にあることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のゾル溶液の合成方法。

【請求項 5】

シリカの添加された多孔質アルミナを形成するための $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液の合成方法であって、

アルコキシシラン、水、アルコール、及び、無機酸を含むアルコキシシラン溶液を調製する工程と、

硝酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、塩化アルミニウム、及び、硫酸アルミニウムの中から選択されるアルミニウム化合物と水を含むアルミニウム溶液を調製する工程と、

前記アルミニウム溶液中で、水酸化アルミニウムの沈殿物を析出させる工程と、

前記沈殿物を前記アルミニウム溶液から濾別し、濾別した前記沈殿物を水洗して沈殿ケーキを作製する工程と、

前記沈殿ケーキに水を加えてスラリー溶液を調製し、前記スラリー溶液に対して pH 調整処理を行った後に、オートクレーブ処理を行って、 Al_2O_3 含有ゾル溶液を調製する工程と、

前記 Al_2O_3 含有ゾル溶液に、前記アルコキシシラン溶液を添加して、前記 $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を調製する工程と、を有し、

前記スラリー溶液に対する前記 pH 調整処理によって、前記スラリー溶液の pH 値が、前記オートクレーブ処理後の前記 Al_2O_3 含有ゾル溶液の溶液状態がゾル状態となる特定 pH 範囲内に制御されることを特徴とするゾル溶液の合成方法。

【請求項 6】

前記沈殿物を析出させる工程において、前記アルミニウム溶液を加熱還流した後、pH 調整処理を行って前記沈殿物を析出させることを特徴とする請求項 5 に記載のゾル溶液の合成方法。

【請求項 7】

前記特定 pH 範囲は、前記アルミニウム化合物が前記硝酸アルミニウム、前記塩化アルミニウム、及び、前記硫酸アルミニウムの何れかである場合、3.8 以上 7.8 以下の範囲内にあり、前記アルミニウム化合物が前記アルミン酸ナトリウムである場合、2.0 以上 6.2 以下の範囲内にあることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載のゾル溶液の合成方法。

【請求項 8】

前記 Al_2O_3 含有ゾル溶液を調製する工程において、

前記オートクレーブ処理の処理温度を 100 以上 200 以下の範囲内の特定処理温度に制御し、

10

20

30

40

50

前記オートクレーブ処理の処理時間を、前記オートクレーブ処理後の溶液状態がゾル状態となる特定時間範囲内に制御し、

前記特定時間範囲が、前記特定処理温度、及び、調製後の前記 Al_2O_3 含有ゾル溶液中の Al_2O_3 含有量に応じて変化し、1時間以上100時間以下の範囲内にあることを特徴とする請求項5または6に記載のゾル溶液の合成方法。

【請求項9】

前記アルコキシシランが、テトラエトキシシラン (TEOS) であることを特徴とする請求項1、2、5及び6の何れか1項に記載のゾル溶液の合成方法。

【請求項10】

前記 $SiO_2 Al_2O_3$ 含有ゾル溶液を調製する工程において調製された前記 $SiO_2 Al_2O_3$ 含有ゾル溶液に、バリウム化合物を添加して、Ba添加 $SiO_2 Al_2O_3$ 含有ゾル溶液を調製する工程を更に有することを特徴とする請求項1、2、5及び6の何れか1項に記載のゾル溶液の合成方法。

10

【請求項11】

前記Ba添加 $SiO_2 Al_2O_3$ 含有ゾル溶液を調製する工程において調製された前記Ba添加 $SiO_2 Al_2O_3$ 含有ゾル溶液に、沸点が水より高く表面張力が水より低い有機溶媒を添加する工程を更に有することを特徴とする請求項10に記載のゾル溶液の合成方法。

【請求項12】

前記 $SiO_2 Al_2O_3$ 含有ゾル溶液を調製する工程において調製された前記 $SiO_2 Al_2O_3$ 含有ゾル溶液に、沸点が水より高く表面張力が水より低い有機溶媒とバリウム化合物を添加して、Ba添加 $SiO_2 Al_2O_3$ 含有ゾル溶液を調製する工程を更に有することを特徴とする請求項1、2、5及び6の何れか1項に記載のゾル溶液の合成方法。

20

【請求項13】

前記 $SiO_2 Al_2O_3$ 含有ゾル溶液を調製する工程において調製された前記 $SiO_2 Al_2O_3$ 含有ゾル溶液に、沸点が水より高く表面張力が水より低い有機溶媒を添加する工程を更に有することを特徴とする請求項1、2、5及び6の何れか1項に記載のゾル溶液の合成方法。

【請求項14】

前記バリウム化合物が、硝酸バリウム、水酸化バリウム、塩化バリウム、及び、酢酸バリウムの中から選択される少なくとも1つであることを特徴とする請求項10に記載のゾル溶液の合成方法。

30

【請求項15】

前記バリウム化合物が、硝酸バリウム、水酸化バリウム、塩化バリウム、及び、酢酸バリウムの中から選択される少なくとも1つであることを特徴とする請求項11に記載のゾル溶液の合成方法。

【請求項16】

前記バリウム化合物が、硝酸バリウム、水酸化バリウム、塩化バリウム、及び、酢酸バリウムの中から選択される少なくとも1つであることを特徴とする請求項12に記載のゾル溶液の合成方法。

40

【請求項17】

前記有機溶媒が、エチレングリコール、または、N,N-ジメチルホルムアミドであることを特徴とする請求項11に記載のゾル溶液の合成方法。

【請求項18】

前記有機溶媒が、エチレングリコール、または、N,N-ジメチルホルムアミドであることを特徴とする請求項12に記載のゾル溶液の合成方法。

【請求項19】

前記有機溶媒が、エチレングリコール、または、N,N-ジメチルホルムアミドであることを特徴とする請求項13に記載のゾル溶液の合成方法。

【請求項20】

50

多孔質アルミナ膜を形成する方法であって、
請求項 1、2、5 及び 6 の何れか 1 項に記載のゾル溶液の合成方法を用いて、前記合成方法により合成されるゾル溶液である $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を準備する工程と

、
前記ゾル溶液を基材表面に塗布する工程と、
前記ゾル溶液の塗布膜を乾燥する工程と、
乾燥した前記ゾル溶液の塗布膜を焼成する工程と、を有することを特徴とする多孔質アルミナ膜の形成方法。

【請求項 2 1】

多孔質アルミナ膜を形成する方法であって、
請求項 1 0 に記載のゾル溶液の合成方法を用いて、前記合成方法により合成されるゾル溶液である Ba 添加 $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を準備する工程と、
前記ゾル溶液を基材表面に塗布する工程と、
前記ゾル溶液の塗布膜を乾燥する工程と、
乾燥した前記ゾル溶液の塗布膜を焼成する工程と、を有することを特徴とする多孔質アルミナ膜の形成方法。

10

【請求項 2 2】

多孔質アルミナ膜を形成する方法であって、
請求項 1 1 に記載のゾル溶液の合成方法を用いて、前記合成方法により合成されるゾル溶液である Ba 添加 $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を準備する工程と、
前記ゾル溶液を基材表面に塗布する工程と、
前記ゾル溶液の塗布膜を乾燥する工程と、
乾燥した前記ゾル溶液の塗布膜を焼成する工程と、を有することを特徴とする多孔質アルミナ膜の形成方法。

20

【請求項 2 3】

多孔質アルミナ膜を形成する方法であって、
請求項 1 2 に記載のゾル溶液の合成方法を用いて、前記合成方法により合成されるゾル溶液である Ba 添加 $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を準備する工程と、
前記ゾル溶液を基材表面に塗布する工程と、
前記ゾル溶液の塗布膜を乾燥する工程と、
乾燥した前記ゾル溶液の塗布膜を焼成する工程と、を有することを特徴とする多孔質アルミナ膜の形成方法。

30

【請求項 2 4】

多孔質アルミナ膜を形成する方法であって、
請求項 1 3 に記載のゾル溶液の合成方法を用いて、前記合成方法により合成されるゾル溶液である $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を準備する工程と、
前記ゾル溶液を基材表面に塗布する工程と、
前記ゾル溶液の塗布膜を乾燥する工程と、
乾燥した前記ゾル溶液の塗布膜を焼成する工程と、を有することを特徴とする多孔質アルミナ膜の形成方法。

40

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 2 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 2 7】

上記第 4 乃至第 6 の特徴のゾル溶液の合成方法の好ましい一実施態様において、前記有機溶媒が、エチレングリコール、または、N, N - ジメチルホルムアミドである。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

50

【補正対象項目名】 0 0 2 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 2 8 】

更に、本発明に係る多孔質アルミナ膜の形成方法は、多孔質アルミナ膜を形成する方法であって、

上記第 1 乃至第 6 の何れかの特徴のゾル溶液の合成方法を用いて、前記合成方法により最終的に合成されるゾル溶液である $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液または Ba 添加 $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を準備する工程と、

前記ゾル溶液を基材表面に塗布する工程と、

前記ゾル溶液の塗布膜を乾燥する工程と、

乾燥した前記ゾル溶液の塗布膜を焼成する工程と、を有することを特徴とする。

10

【手続補正 4】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 3 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 3 0 】

【図 1】 第 1 実施形態における $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液の合成方法（第 1 合成方法）の概要を示す工程遷移図

20

【図 2】 溶液状態がゾル、ゲル、第 1 ハーフゾル、及び、沈殿となっている 4 種類の $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液の TEM 写真

【図 3】 第 1 合成方法で合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液の溶液状態とスラリー溶液の pH 値と SiO_2 濃度との関係を示す散布図

【図 4】 第 1 合成方法で合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液の溶液状態とゾル溶液濃度と SiO_2 濃度との関係を示す散布図

【図 5】 第 1 合成方法で合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液の溶液状態とオートクレーブ処理の加熱条件（処理温度、処理時間）との関係を示す散布図

【図 6】 第 1 合成方法で合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液の溶液状態とゾル溶液濃度とオートクレーブ処理の処理時間との関係を示す散布図

30

【図 7】 第 1 合成方法で合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製した本粉末試料 S 1 の初期熱処理、第 1 熱処理、及び、第 2 熱処理後の各比表面積の測定結果を示すグラフ

【図 8】 沈殿法で作製された比較例 C 1 の初期熱処理、第 1 熱処理、及び、第 2 熱処理後の各比表面積の測定結果を示すグラフ

【図 9】 第 1 合成方法で合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製した SiO_2 濃度 1 質量%の本粉末試料 S 1 の初期熱処理、第 1 熱処理、及び、第 2 熱処理後の結晶構造を示す XRD パターン図

【図 10】 沈殿法で作製された SiO_2 濃度 1 質量%の比較例 C 1 の初期熱処理、第 1 熱処理、及び、第 2 熱処理後の結晶構造を示す XRD パターン図

40

【図 11】 第 1 合成方法で合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を乾燥した初期熱処理前の本粉末試料 S 1（本乾燥試料 S 1 D）の結晶構造を示す XRD パターン図

【図 12】 初期熱処理前の比較例 C 1（比較乾燥試料 C 1 D）の結晶構造を示す XRD パターン図

【図 13】 SiO_2 濃度 3 質量%の第 1 熱処理後の本粉末試料 S 1 と比較試料 C 1 B の細孔分布を示す BJH プロット図

【図 14】 SiO_2 濃度 1 0 質量%の第 1 熱処理後の本粉末試料 S 1 と比較例 C 1 の細孔分布を示す BJH プロット図

【図 15】 第 2 実施形態における $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液の合成方法（第 2 合成方法）の概要を示す工程遷移図

50

- 【図16】第2合成方法で合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液の溶液状態とスラリー溶液のpH値と SiO_2 濃度との関係を示す散布図
- 【図17】第2合成方法で合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液の溶液状態とゾル溶液濃度と SiO_2 濃度との関係を示す散布図
- 【図18】第2合成方法で合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製した SiO_2 濃度1質量%の本粉末試料S2の初期熱処理、第1熱処理、及び、第2熱処理後の結晶構造を示すXRDパターン図
- 【図19】沈殿法で作製された SiO_2 濃度1質量%の比較例C2の初期熱処理、第1熱処理、及び、第2熱処理後の結晶構造を示すXRDパターン図
- 【図20】第2合成方法で合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製した本粉末試料S2の初期熱処理、第1熱処理、及び、第2熱処理後の各比表面積の測定結果を示すグラフ 10
- 【図21】沈殿法で作製された比較例C2の初期熱処理、第1熱処理、及び、第2熱処理後の各比表面積の測定結果を示すグラフ
- 【図22】第3実施形態における $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液の合成方法(第3合成方法)の概要を示す工程遷移図
- 【図23】第1合成方法、第3合成方法(実施例5)、沈殿法でそれぞれ合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製した本粉末試料S1、本粉末試料S3、比較例C1の初期熱処理後の各比表面積の測定結果を示すグラフ
- 【図24】第1合成方法、第3合成方法(実施例5)、沈殿法でそれぞれ合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製した本粉末試料S1、本粉末試料S3、比較例C1の第1熱処理後の各比表面積の測定結果を示すグラフ 20
- 【図25】第1合成方法、第3合成方法(実施例5)、沈殿法でそれぞれ合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製した本粉末試料S1、本粉末試料S3、比較例C1の第2熱処理後の各比表面積の測定結果を示すグラフ
- 【図26】第3合成方法(実施例5)で合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製した SiO_2 濃度1質量%の本粉末試料S3の初期熱処理、第1熱処理、及び、第2熱処理後の結晶構造を示すXRDパターン図
- 【図27】第2合成方法、第3合成方法(実施例6)、沈殿法でそれぞれ合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製した本粉末試料S2、本粉末試料S4、比較例C2の初期熱処理後の各比表面積の測定結果を示すグラフ 30
- 【図28】第2合成方法、第3合成方法(実施例6)、沈殿法でそれぞれ合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製した本粉末試料S2、本粉末試料S4、比較例C2の第1熱処理後の各比表面積の測定結果を示すグラフ
- 【図29】第2合成方法、第3合成方法(実施例6)、沈殿法でそれぞれ合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製した本粉末試料S2、本粉末試料S4、比較例C2の第2熱処理後の各比表面積の測定結果を示すグラフ
- 【図30】第3合成方法(実施例6)で合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製した SiO_2 濃度1質量%の本粉末試料S4の初期熱処理、第1熱処理、及び、第2熱処理後の結晶構造を示すXRDパターン図 40
- 【図31】第4実施形態における $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液の合成方法(第4合成方法)の概要を示す工程遷移図
- 【図32】 SiO_2 濃度3質量%の特定添加物のEGとDMFを各別に添加した本粉末試料S5と特定添加物を添加していない本粉末試料S1の第1熱処理後の細孔分布を示すBJHプロット図
- 【図33】 SiO_2 濃度10質量%の特定添加物のEGとDMFを各別に添加した本粉末試料S5と特定添加物を添加していない本粉末試料S1の第1熱処理後の細孔分布を示すBJHプロット図
- 【図34】第4合成方法(実施例7)、第4合成方法(実施例9)、沈殿法でそれぞれ合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製した本粉末試料S5、 50

本粉末試料 S 1 1、比較例 C 1 の初期熱処理後の各比表面積の測定結果を示すグラフ

【図 3 5】第 4 合成方法（実施例 7）、第 4 合成方法（実施例 9）、沈殿法でそれぞれ合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製した本粉末試料 S 5、本粉末試料 S 1 1、比較例 C 1 の第 1 熱処理後の各比表面積の測定結果を示すグラフ

【図 3 6】第 4 合成方法（実施例 7）、第 4 合成方法（実施例 9）、沈殿法でそれぞれ合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製した本粉末試料 S 5、本粉末試料 S 1 1、比較例 C 1 の第 2 熱処理後の各比表面積の測定結果を示すグラフ

【図 3 7】第 4 合成方法（実施例 8）、第 4 合成方法（実施例 10）、沈殿法でそれぞれ合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製した本粉末試料 S 6、本粉末試料 S 1 2、比較例 C 2 の初期熱処理後の各比表面積の測定結果を示すグラフ

【図 3 8】第 4 合成方法（実施例 8）、第 4 合成方法（実施例 10）、沈殿法でそれぞれ合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製した本粉末試料 S 6、本粉末試料 S 1 2、比較例 C 2 の第 1 熱処理後の各比表面積の測定結果を示すグラフ

【図 3 9】第 4 合成方法（実施例 8）、第 4 合成方法（実施例 10）、沈殿法でそれぞれ合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製した本粉末試料 S 6、本粉末試料 S 1 2、比較例 C 2 の第 2 熱処理後の各比表面積の測定結果を示すグラフ

【図 4 0】第 5 実施形態における Ba 添加 $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液の合成方法（第 5 合成方法）の概要を示す工程遷移図

【図 4 1】第 5 合成方法で合成された Ba 添加 $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製した SiO_2 濃度 1 質量%、BaO 濃度 6.5 質量%の本粉末試料 S 7 の初期熱処理、第 1 熱処理、及び、第 2 熱処理後の結晶構造を示す XRD パターン図

【図 4 2】沈殿法で作製された SiO_2 濃度 1 質量%、BaO 濃度 6.5 質量%の比較例 C 7 の初期熱処理、第 1 熱処理、及び、第 2 熱処理後の結晶構造を示す XRD パターン図

【図 4 3】第 5 合成方法で合成された Ba 添加 $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製した SiO_2 濃度 1 質量%、BaO 濃度 6.5 質量%の本粉末試料 S 8 の初期熱処理、第 1 熱処理、及び、第 2 熱処理後の結晶構造を示す XRD パターン図

【図 4 4】沈殿法で作製された SiO_2 濃度 1 質量%、BaO 濃度 6.5 質量%の比較例 C 8 の初期熱処理、第 1 熱処理、及び、第 2 熱処理後の結晶構造を示す XRD パターン図

【図 4 5】第 6 実施形態における Ba 添加 $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液の合成方法（第 6 合成方法）の概要を示す工程遷移図

【図 4 6】第 6 合成方法（実施例 13）で合成された Ba 添加 $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製した SiO_2 濃度 1 質量%、BaO 濃度 6.5 質量%の本粉末試料 S 9 の初期熱処理、第 1 熱処理、及び、第 2 熱処理後の結晶構造を示す XRD パターン図

【図 4 7】第 6 合成方法（実施例 14）で合成された Ba 添加 $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製した SiO_2 濃度 1 質量%、BaO 濃度 6.5 質量%の本粉末試料 S 10 の初期熱処理、第 1 熱処理、及び、第 2 熱処理後の結晶構造を示す XRD パターン図

【図 4 8】第 7 実施形態における多孔質アルミナ膜を形成する方法（本形成方法）の概要を示す工程遷移図

【図 4 9】ガラスクロスとシリカクロスの表面に形成された 6.5% BaO - 1% $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ の多孔質アルミナ膜の FE-SEM 写真

【図 5 0】ゾル溶液濃度 2.5 質量%と 3.75 質量%の 2 種類の 1% $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を使用してガラスプレート表面に形成された 1% $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ の多孔質アルミナ膜の断面及び表面の FE-SEM 写真

【図 5 1】シリカクロスの表面に形成された 6.5% BaO - 1% $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ とシリカクロス単体の初期熱処理、第 1 熱処理、及び、第 2 熱処理後の結晶構造を示す XRD パターン図

【図 5 2】第 8 実施形態における $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液の合成方法（第 7 合成方法）の概要を示す工程遷移図

10

20

30

40

50

【図53】第8実施形態におけるBa添加SiO₂Al₂O₃含有ゾル溶液の合成方法の一例（第7合成方法の実施例20）の概要を示す工程遷移図

【図54】第8実施形態におけるBa添加SiO₂Al₂O₃含有ゾル溶液の合成方法の一例（第7合成方法の実施例21）の概要を示す工程遷移図

【図55】第8実施形態における高ゾル溶液濃度のSiO₂Al₂O₃含有ゾル溶液の合成方法の一例（第7合成方法の実施例22）の概要を示す工程遷移図

【図56】第7合成方法の実施例18で合成されたSiO₂Al₂O₃含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製したSiO₂濃度1質量%の本粉末試料S11の初期熱処理、第1熱処理、及び、第2熱処理後の結晶構造を示すXRDパターン図

【図57】第7合成方法の実施例19で合成されたSiO₂Al₂O₃含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製したSiO₂濃度1質量%の本粉末試料S12の初期熱処理、第1熱処理、及び、第2熱処理後の結晶構造を示すXRDパターン図

【図58】第7合成方法の実施例20で合成されたBa添加SiO₂Al₂O₃含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製したSiO₂濃度1質量%の本粉末試料S13の初期熱処理、第1熱処理、及び、第2熱処理後の結晶構造を示すXRDパターン図

【図59】第7合成方法の実施例21で合成されたBa添加SiO₂Al₂O₃含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して作製したSiO₂濃度1質量%の本粉末試料S14の初期熱処理、第1熱処理、及び、第2熱処理後の結晶構造を示すXRDパターン図

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0059

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0059】

SiO₂濃度1質量%の実施例1のステップ#15において、スラリー溶液のpH値を変化させて、溶液状態がゾル、ゲル、第1ハーフゾル、及び、沈殿となる4種類のSiO₂Al₂O₃含有ゾル溶液を調製し、これら4種類のゾル溶液に対して、TEM（透過型電子顕微鏡）観察を行った。透過型電子顕微鏡は日本電子株式会社製の電界放出型のJEM-2100を使用した。図2に、TEM写真を示す。各ゾル溶液をエタノールで希釈してCuメッシュ上で観察した。写真(a)のゲルは、幅5nm、長さ50~100nmの針状粒子が凝集した状態であった。写真(b)の第1ハーフゾルもゲルと同様の針状粒子が観察された。しかし、写真(c)のゾルは、一辺が10~15nm程度の薄板状の粒子が観察された。また、写真(d)の沈殿は、幅2~3nm、長さ20~30nmの針状粒子と一辺が10~15nm程度の薄板状粒子が観察された。図2に示すように、溶液状態によって粒子形態が大きく異なり、特に、ゾルは、粘性が高いゲルや沈殿とは明らかに異なる構造を示すことが分かった。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0088

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0088】

以上、図4~図6、表1及び表2に示す溶液状態の結果より、SiO₂濃度とゾル溶液濃度の少なくとも一方が低くなるまたは高くなるに伴い、溶液状態がゾル状態となり得る処理時間と処理温度の範囲が拡大または縮小し、SiO₂濃度とゾル溶液濃度の両方が共に高くなると、溶液状態がゾル状態となり得る処理時間と処理温度の範囲が存在しなくなることが分かる。従って、SiO₂濃度とゾル溶液濃度は、それぞれ10質量%程度を上限に、一方を高めを設定する場合は、他方を溶液状態がゾル状態となり得る範囲に低く設定する必要がある。しかし、全体を通して見れば、溶液状態がゾル状態となり得るSiO₂濃度、ゾル溶液濃度、オートクレーブ処理の処理時間と処理温度の組み合わせの自由度

10

20

30

40

50

は極めて高いと言える。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0113

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0113】

そこで、このことを検証するために、本粉末試料 S 1 と同じ要領で、ステップ # 1 5 のスラリー溶液に対する pH 調整処理で、スラリー溶液の pH 値を 6 通りに変化させて作製した 6 種類のゾル溶液を調製した。そして、当該 6 種類のゾル溶液を乾燥及び 1000 5 時間の初期熱処理で焼成した 6 種類の粉末試料 S A を作製し、更に、6 種類の粉末試料 S A に対して、1200 5 時間の第 1 熱処理をそれぞれ追加した 6 種類の粉末試料 S B と、6 種類の粉末試料 S A に対して、1200 30 時間の第 2 熱処理をそれぞれ追加した 6 種類の粉末試料 S C を作製し、合計 18 種類のスラリー溶液の pH 値と熱処理条件の異なる粉末試料を準備した。

10

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0124

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0124】

ステップ # 2 4 は、ステップ # 2 3 で得られた沈殿物を混合溶液から濾別し、濾別した沈殿物を水洗して沈殿ケーキを作製するという点では、第 1 合成方法のステップ # 1 4 と同じである。しかし、濾別した沈殿物を水洗するに当たり、第 1 合成方法の実施例では、濾別した沈殿物を常温のイオン交換水で水洗するが、第 2 合成方法の実施例では、濾別した沈殿物を例えば 60 のイオン交換水で水洗する点で、ステップ # 2 4 はステップ # 1 4 と相違している。ステップ # 2 5 で合成される SiO_2 Al_2O_3 含有ゾル溶液中にアルミニウム化合物に含まれていたナトリウムが存在していると、当該ゾル溶液を乾燥して焼成する際に、アルミナの焼結が促進されるため、ステップ # 2 4 において、濾別した沈殿物の水洗に 60 の温水を使用して洗浄性を高め、沈殿物から当該ナトリウムを除去している。

20

30

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0175

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0175】

ステップ # 3 1 は第 1 及び第 2 合成方法のステップ # 1 1 及び # 2 1 と同じであり、ステップ # 3 2 は第 1 及び第 2 合成方法のステップ # 1 2 及び # 2 2 と同じである。ステップ # 3 4 は、沈殿ケーキにシリカが存在していない点を除き、第 1 及び第 2 合成方法のステップ # 1 4 及び # 2 4 と同じである。よって、第 1 及び第 2 合成方法と重複する説明は割愛する。

40

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0225

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0225】

図 3 2 及び図 3 3 に示すように、 SiO_2 濃度 3 質量% と 10 質量% の何れの場合も、ステップ # 4 1 において特定添加物の EG と DMF を添加することで、本試料 S 5 B の全

50

細孔容積と最頻細孔径が、特定添加物が添加されずに合成された本試料 S 1 B の全細孔容積と最頻細孔径より増加している。S i O₂ 濃度 10 質量% の場合、特定添加物が添加されていない本試料 S 1 B の最頻細孔径が、4.17 nm であったのに対し、E G 及び D M F を添加した本試料 S 5 B の最頻細孔径は、5.45 nm まで拡大していた。以上より、水より高沸点且つ低表面張力の有機溶媒を添加することによって、S i O₂ A l₂ O₃ の細孔容積の減少を抑制し、比表面積の向上に効果があることが分かった。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 2 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 2 6】

次に、ステップ # 4 0 においてアルミニウム化合物として硝酸アルミニウムを使用して第 1 合成方法で S i O₂ A l₂ O₃ 含有ゾル溶液を合成する第 4 合成方法の実施例 7 として、上記 4 種類の本試料 S 5 B (S i O₂ 濃度 : 3 質量% , 10 質量%) に加えて、S i O₂ 濃度を 0 質量%、1 質量%、及び 5 質量% に変化させて特定添加物が D M F の本試料 S 5 A ~ S 5 C (初期熱処理、第 1 熱処理、第 2 熱処理) を作製した。図 3 4 ~ 図 3 6 に、各 S i O₂ 濃度の本試料 S 5 A、本試料 S 5 B、及び、本試料 S 5 C の各比表面積 (m² / g) の測定結果を、熱処理別に示す。更に、ステップ # 4 0 においてアルミニウム化合物として硝酸アルミニウムを使用して第 3 合成方法で S i O₂ A l₂ O₃ 含有ゾル溶液を合成する第 4 合成方法の実施例 9 として、S i O₂ 濃度 1 質量% に加えて、S i O₂ 濃度を 0 質量%、3 質量%、5 質量%、及び 10 質量% に変化させて合成された S i O₂ A l₂ O₃ 含有ゾル溶液を調製し、特定添加物として D M F を添加し、室温で攪拌して得た特定添加物の添加された S i O₂ A l₂ O₃ 含有ゾル溶液に対して、1 0 0 0 5 時間の焼成 (初期熱処理) により S i O₂ A l₂ O₃ 粉末 (本試料 S 5 a A) を作製した。更に、本試料 S 5 a A に対して 1 2 0 0 5 時間の第 1 熱処理を追加した本試料 S 5 a B、及び、本試料 S 5 a A に対して 1 2 0 0 3 0 時間の第 2 熱処理を追加した本試料 S 5 a C を作製した。図 3 4 ~ 図 3 6 に、各 S i O₂ 濃度の本試料 S 5 a A、本試料 S 5 a B、及び、本試料 S 5 a C の各比表面積 (m² / g) の測定結果を、熱処理別に併記する。更に、図 3 4 ~ 図 3 6 に、比較対照のため、アルミニウム化合物として硝酸アルミニウムを使用し、沈殿法で作製した S i O₂ 濃度が 0 質量%、1 質量%、3 質量%、5 質量%、及び 10 質量% の比較試料 C 1 A、比較試料 C 1 B、及び、比較試料 C 1 C の各比表面積の測定結果を、熱処理別に併記する。

【手続補正 1 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 3 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 3 3】

次に、ステップ # 4 0 において、アルミニウム化合物としてアルミン酸ナトリウムを使用し、第 2 合成方法に代えて第 3 合成方法で S i O₂ A l₂ O₃ 含有ゾル溶液を合成する第 4 合成方法の実施例 8 として、上記 2 種類の本試料 S 6 A ~ S 6 C (S i O₂ 濃度 : 5 質量% , 10 質量%) に加えて、S i O₂ 濃度を 0 質量%、1 質量%、及び 3 質量% に変化させて特定添加物が D M F の本試料 S 6 A ~ S 6 C (初期熱処理、第 1 熱処理、第 2 熱処理) を作製した。図 3 7 ~ 図 3 9 に、各 S i O₂ 濃度の本試料 S 6 A、本試料 S 6 B、及び、本試料 S 6 C の各比表面積 (m² / g) の測定結果を、熱処理別に示す。更に、ステップ # 4 0 においてアルミニウム化合物としてアルミン酸ナトリウムを使用して第 2 合成方法で S i O₂ A l₂ O₃ 含有ゾル溶液を合成する第 4 合成方法の実施例 1 0 として、S i O₂ 濃度を 0 質量%、1 質量%、3 質量%、5 質量%、及び 10 質量% の 5 通りに変化させて合成された S i O₂ A l₂ O₃ 含有ゾル溶液を調製し、特定添加物として D M F

10

20

30

40

50

を添加し、室温で攪拌して得た特定添加物の添加された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液に対して、1000 5時間の焼成（初期熱処理）により $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末（本試料 S 6 a A）を作製した。更に、本試料 S 6 a A に対して1200 5時間の第1熱処理を追加した本試料 S 6 a B、及び、本試料 S 6 a A に対して1200 30時間の第2熱処理を追加した本試料 S 6 a C を作製した。図 3 7 ~ 図 3 9 に、各 SiO_2 濃度の本試料 S 6 a A、本試料 S 6 a B、及び、本試料 S 6 a C の各比表面積 (m^2/g) の測定結果を、熱処理別に併記する。更に、図 3 7 ~ 図 3 9 に、比較対照のため、アルミニウム化合物としてアルミン酸ナトリウムを使用し、沈殿法で作製した SiO_2 濃度が0質量%、1質量%、3質量%、5質量%、及び10質量%の比較試料 C 2 A、比較試料 C 2 B、及び、比較試料 C 2 C の各比表面積の測定結果を、熱処理別に併記する。

10

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 4 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 4 7】

下記の表 1 1 に、作製した本試料 S 7 A、本試料 S 7 B、及び、本試料 S 7 C の各比表面積 (m^2/g) の測定結果、及び、比較試料 C 7 A、比較試料 C 7 B、及び、比較試料 C 7 C の各比表面積 (m^2/g) の測定結果を示す。更に、比較対照のため、上述の「[4] 第 1 合成方法の耐熱性評価 (1)」で説明した、第 1 合成方法の実施例 1 で合成された SiO_2 濃度 1 質量%の Ba 未添加 $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して得られた本試料 S 1 A、本試料 S 1 B、及び、本試料 S 1 C の各比表面積 (m^2/g) の測定結果 (図 7 参照)、並びに、沈殿法で合成された SiO_2 濃度 1 質量%でバリウム未添加の比較試料 C 1 A、比較試料 C 1 B、及び、比較試料 C 1 C の各比表面積 (m^2/g) の測定結果 (図 8 参照) も、表 1 1 に併記する。

20

【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 5 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 5 9】

下記の表 1 3 に、作製した本試料 S 8 A、本試料 S 8 B、及び、本試料 S 8 C の各比表面積 (m^2/g) の測定結果、及び、比較試料 C 8 A、比較試料 C 8 B、及び、比較試料 C 8 C の各比表面積 (m^2/g) の測定結果を示す。更に、比較対照のため、上述の「[1 0] 第 2 合成方法の耐熱性評価」で説明した、第 2 合成方法の実施例 4 で合成された SiO_2 濃度 1 質量%の Ba 未添加 $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を乾燥及び焼成して得られた本試料 S 2 A、本試料 S 2 B、及び、本試料 S 2 C の各比表面積 (m^2/g) の測定結果 (図 1 8 参照)、並びに、沈殿法で合成された SiO_2 濃度 1 質量%でバリウム未添加の比較試料 C 2 A、比較試料 C 2 B、及び、比較試料 C 2 C の各比表面積 (m^2/g) の測定結果 (図 1 9 参照) も、表 1 3 に併記する。

40

【手続補正 1 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 6 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 6 0】

50

【表 1 3】

BaO 濃度	試料	合成方法	比表面積(m ² /g)		
			(1000°C5h) S8A/C8A/ S2A/C2A	(1200°C5h) S8B/C8B/ S2B/C2B	(1200°C30h) S8C/C8C/ S2C/C2C
6.5質量%	S8A-S8C	第5合成方法	122	61	51
	C8A-C8C	沈殿法	133	72	34
0質量%	S2A-S2C	第2合成方法	134	23	15
	C2A-C2C	沈殿法	161	22	14

10

【手続補正 1 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 7 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 7 7】

20

更に、本試料 S 9 A と本試料 S 1 0 A に対してそれぞれ 1 2 0 0 5 時間の第 1 熱処理を追加した本試料 S 9 B と本試料 S 1 0 B、及び、本試料 S 9 A と本試料 S 1 0 A に対してそれぞれ 1 2 0 0 3 0 時間の第 2 熱処理を追加した本試料 S 9 C と本試料 S 1 0 C を作製した。尚、6 . 5 % B a O - 1 % S i O ₂ A l ₂ O ₃ 2 . 5 % ゴルに添加された D M F は、初期熱処理で燃焼しており、焼成後の本試料 S 9 A ~ S 9 C 及び本試料 S 1 0 A ~ S 1 0 C には存在していない。

【手続補正 1 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 9 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 9 5】

30

図 5 0 に、実施例 1 7 のゾル溶液濃度の異なる 2 種類の 1 % S i O ₂ A l ₂ O ₃ 含有ゾル溶液を使用して形成された 1 % S i O ₂ A l ₂ O ₃ の多孔質アルミナ膜の断面と表面の上記 F E - S E M で撮影した S E M 写真を示す。図 5 0 の断面写真より、塗布したゾル溶液濃度の異なる 2 種類のゾル溶液の何れにおいても、多孔質アルミナ膜がガラスプレート上に密着して形成されているが分かる。多孔質アルミナ膜の膜厚は、ゾル溶液濃度 2 . 5 質量%では 0 . 6 5 μ m であり、ゾル溶液濃度 3 . 7 5 質量%では 1 . 2 μ m であった。この結果、多孔質アルミナ膜の膜厚は、ゾル溶液濃度により調整可能であることが分かる。また、図 5 0 の表面写真より、何れのゾル溶液濃度でも、多孔質アルミナ膜が、ガラスプレート表面を均一に被覆していることが確認できた。当該結果より、上記第 1 乃至第 6 合成方法で合成された S i O ₂ A l ₂ O ₃ 含有ゾル溶液または B a 添加 S i O ₂ A l ₂ O ₃ 含有ゾル溶液を用いることで容易に、表面が平坦であっても基材表面に均一且つ密着性の優れた多孔質アルミナ膜を形成できることが分かる。

40

【手続補正 1 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 2 9 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 2 9 6】

50

次に、本形成方法のステップ#71で準備されるゾル溶液の溶液状態と、塗布膜の基材表面への密着性について検証した結果を説明する。ステップ#71において、第1合成方法の実施例1の要領で、ステップ#15のスラリー溶液に対するpH調整処理で、スラリー溶液のpH値を3通りに変化させて、溶液状態がゲル、ゾル、及び沈殿となる3種類の溶液を調製した。ゲル及び沈殿の溶液も十分に攪拌して均一な溶液とした。そして、当該3種類の溶液に、王水で洗浄したガラスプレートを10分間浸漬して引き上げ、15030分間で乾燥させた。乾燥後の基材と塗布膜を5005時間で焼成して、基材表面に $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ の多孔質アルミナ膜が形成された。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0299

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0299】

数式(2)において、 S_b は使用した各基材の比表面積(m^2/g)であり、 S_t は基材と多孔質アルミナ膜の試料全体の比表面積(m^2/g)であり、 x は上記数式(1)で与えられる担持量である。比表面積 S_b 及び S_t は、上述の第1合成方法の耐熱性評価(1)で説明した比表面積の測定方法と同様に、窒素吸着BET法により実測される値である。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0303

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0303】

表17及び表18に示すように、数式(2)で算出した多孔質アルミナ膜の比表面積 S_a と、比較例の $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末の比表面積 S_{c1} 、 S_{c2} を比較すると、概ね同程度の比表面積を示している。これより、上述の第1乃至第6合成方法の耐熱性評価の結果は、各種基材表面に形成された多孔質アルミナ膜の耐熱性評価においても妥当するものと考えられる。従って、第1乃至第6合成方法で合成された $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液またはBa添加 $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有ゾル溶液を各種基材表面に塗布することにより、高比表面積の $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜またはBa添加 $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜が形成されることが確認できた。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0304

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0304】

[30]本形成方法の耐熱性評価(2)

本形成方法の実施例16で、上記1)及び5)の2種類の基材(cicaAl、シリカクロス)の表面にそれぞれ形成された6.5%BaO-1% $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ の多孔質アルミナ膜(以下、「本膜試料 S_f 」と総称する)の耐熱性を以下の要領で評価した。

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0305

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0305】

本膜試料 S_f として、上記2種類の基材に対して、本形成方法の実施例16で初期熱処

10

20

30

40

50

理 (1 0 0 0 5 時間) の焼成を経て 6 . 5 % B a O - 1 % S i O ₂ A l ₂ O ₃ の多孔質アルミナ膜 (本試料 S f A) をそれぞれ作製した。更に、 2 種類の本試料 S f A に対して 1 2 0 0 5 時間の第 1 熱処理を追加した本試料 S f B、及び、本試料 S f A に対して 1 2 0 0 3 0 時間の第 2 熱処理を追加した本試料 S f C をそれぞれ作製した。

【 手 続 補 正 2 3 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 3 0 6

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 3 0 6 】

10

下 記 の 表 1 9 に、 上 記 2 種 類 の 基 材 (c i c a A l、シリカクロス) の 表 面 対 して 作 製 し た 本 試 料 S f A ~ S f C の 比 表 面 積 S t と 比 表 面 積 S a を 基 材 別 に 示 す。

【 手 続 補 正 2 4 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 3 0 7

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 3 0 7 】

【 表 1 9 】

20

基材		比表面積 (m ² / g)		
		(1000°C5h) SfA	(1200°C5h) SfB	(1200°C30h) SfC
c i c a A l	比表面積 S <u>t</u>	10.3	7.5	6.3
	比表面積 S <u>a</u>	110	52	26
シリカクロス	比表面積 S <u>t</u>	7.6	4.6	2.6
	比表面積 S <u>a</u>	123	74	42

30

【 手 続 補 正 2 5 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 3 0 8

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 3 0 8 】

表 1 9 に 示 す よ う に、 本 試 料 S f A ~ S f C の 比 表 面 積 S a は、 上 記 表 1 1 に 示 し た 本 試 料 S 7 A ~ S 7 C (第 5 合 成 方 法 に よ り 合 成 さ れ た 6 . 5 % B a O - 1 % S i O ₂ A l ₂ O ₃ 2 . 5 % ゴルを乾燥及び焼成した本粉末試料 S 7) の 比 表 面 積 に 近 い 値 と な っ て い る。この結果、第 5 または第 6 合成方法で合成された B a 添 加 S i O ₂ A l ₂ O ₃ 含 有 ゴ ル 溶 液 を 各 種 基 材 表 面 に 塗 布 す る こ と に よ り、 高 比 表 面 積 の B a 添 加 S i O ₂ A l ₂ O ₃ 膜 が 形 成 さ れ る こ と が 確 認 で き た。

40

【 手 続 補 正 2 6 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 3 0 9

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 3 0 9 】

図 5 1 に、 基 材 が シ リ カ ク ロ ス で あ る 本 試 料 S f A ~ S f C に お け る 各 熱 処 理 後 の 結 晶

50

構造を示す X R D パターンを示す。担持量 x は 6 . 2 質量%である。尚、図 5 1 には、参考として、Ba 添加 Si O₂ Al₂ O₃ 膜を形成していない基材の X R D パターンも併せて示す。図 5 1 に示すように、1 0 0 0 5 時間の焼成（初期熱処理）では、- Al₂ O₃ のピークが検出され、1 2 0 0 5 時間及び 3 0 時間の焼成（第 1 及び第 2 熱処理）では、基材の Si O₂ の結晶化に伴ってクリスタライトのピークが検出された。しかしながら、1 2 0 0 で 3 0 時間焼成した本試料 S f C においても - Al₂ O₃ のピークは検出されず、バリウム添加効果により、高温側でも Al₂ O₃ の耐熱性が維持されていることが確認された。

【手続補正 2 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 3 2 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 3 2 2】

実施例 2 0 及び実施例 2 1 は、実施例 1 8 のステップ # 8 0 ~ # 8 2 を実施するに当たり、特定添加物とバリウム化合物の添加するタイミングが異なる。実施例 2 0 では、ステップ # 8 0 の後で、第 1 ゾルに対して、特定添加物とバリウム化合物を添加し、実施例 2 1 では、ステップ # 8 2 の後で、第 2 ゾルに対して、特定添加物とバリウム化合物を添加する。実施例 2 0 及び実施例 2 1 の何れにおいても、添加した特定添加物とバリウム化合物の粉末は、第 2 ゾルにおいて完全に溶解しており、均一な D M F の添加された 6 . 5 % Ba O - 1 % Si O₂ Al₂ O₃ 含有ゾル溶液の調製が可能であった。

【手続補正 2 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 3 3 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 3 3 6】

【表 2 1】

SiO ₂ 濃度	試料	比表面積(m ² /g)		
		(1000°C5h) S12A/S2A/ S4A	(1200°C5h) S12B/S2B/ S4B	(1200°C30h) S12C/S2C/ S4C
1質量%	S12A-S12C	149	28	16
	S2A-S2C	134	23	15
	S4A-S4C	130	23	17
3質量%	S12A-S12C	161	71	52
	S2A-S2C	130	52	37
	S4A-S4C	149	48	36

【手続補正 2 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 3 3 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 3 3 8】

表 2 1 に示す測定結果より、第 7 合成方法でも、第 2 合成方法及び第 3 合成方法で作製した試料と同等以上の比表面積を示すことが分かる。更に、図 5 7 に示す第 7 合成方法で作製した試料の X R D パターンと、図 1 8 及び図 3 0 に示す第 2 合成方法及び第 3 合成方法で作製した試料の X R D パターンを比較すると、同様のピークが発現しており、表 2 1 に示す測定結果も考慮すると、第 2、第 3、及び第 7 合成方法では、作製された各試料が同様の物性を有していることが確認できる。

【手続補正 3 0】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 3 4 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 3 4 2】

下記の表 2 2 に、S i O₂ 濃度 1 質量%の本試料 S 1 3 A ~ S 1 3 C 及び本試料 S 1 4 A ~ S 1 4 C の各比表面積 (m² / g)、及び、S i O₂ 濃度 1 質量%の本試料 S 1 3 B 及び本試料 S 1 4 B の全細孔容積 (c m³ / g) の測定結果を示す。比較対照のため、第 7 合成方法の実施例 1 8 で作製した特定添加物 (D M F) 及びバリウム化合物の添加されていない S i O₂ 濃度 1 質量%の本試料 S 1 1 A ~ S 1 1 C の各比表面積 (表 2 0 参照)、及び、本試料 S 1 1 B の全細孔容積の測定結果と、第 6 合成方法 (実施例 1 3) で作製した特定添加物 (D M F) とバリウム化合物の添加された S i O₂ 濃度 1 質量%の本試料 S 9 A ~ S 9 C の各比表面積、及び、本試料 S 9 B の全細孔容積の測定結果 (表 1 4 参照) も、表 2 2 に併記する。

【手続補正 3 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 3 4 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 3 4 5】

表 2 2 に示すように、第 7 合成方法の実施例 1 8 で作製した D M F 及びバリウム化合物未添加の本粉末試料 S 1 1 は、1 2 0 0 の第 1 及び第 2 熱処理後に、比表面積が低下している。これは、図 5 6 の X R D パターンにおいて、D M F 及びバリウム化合物未添加の本粉末試料 S 1 1 は、1 2 0 0 の第 1 及び第 2 熱処理後にアルミナが完全に化していることと符合している。これに対して、第 7 合成方法の実施例 2 0 及び実施例 2 1 で作製した本粉末試料 S 1 3 及び本粉末試料 S 1 4 は、1 2 0 0 の第 1 及び第 2 熱処理後の比表面積の低下が大幅に抑制されており、D M F 及びバリウム化合物未添加の本粉末試料 S 1 1 と比較すると、第 1 及び第 2 熱処理後の比表面積及び全細孔容積が、D M F 及びバリウム化合物の添加により増加していることが分かる。また、このことは、図 5 8 及び図 5 9 に示す本粉末試料 S 1 3 及び S 1 4 の X R D パターンにおいて 1 2 0 0 の第 1 及び第 2 熱処理後の化が抑制されていることと符合している。

【手続補正 3 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 3 4 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 3 4 8】

本粉末試料 S 1 5 として、実施例 2 2 のステップ # 8 0 (# 8 0 A , # 8 0 B) ~ ステップ # 8 2 を経て得られた S i O₂ 濃度 1 質量%、ゾル溶液濃度 1 0 . 3 1 質量%の S i O₂ A l₂ O₃ 含有ゾル溶液を 1 5 0 で乾燥し、引き続き、粉碎して粉末状にし、空气中で 1 0 0 0 5 時間の焼成 (初期熱処理) により S i O₂ A l₂ O₃ 粉末 (本試料 S 1 5 A) を作製した。更に、本試料 S 1 5 A に対して 1 2 0 0 5 時間の第 1 熱処理を追加した本試料 S 1 5 B、及び、本試料 S 1 5 A に対して 1 2 0 0 3 0 時間の第 2 熱処理を

10

20

30

40

50

追加した本試料 S 1 5 C を作製した。

【手続補正 3 3】

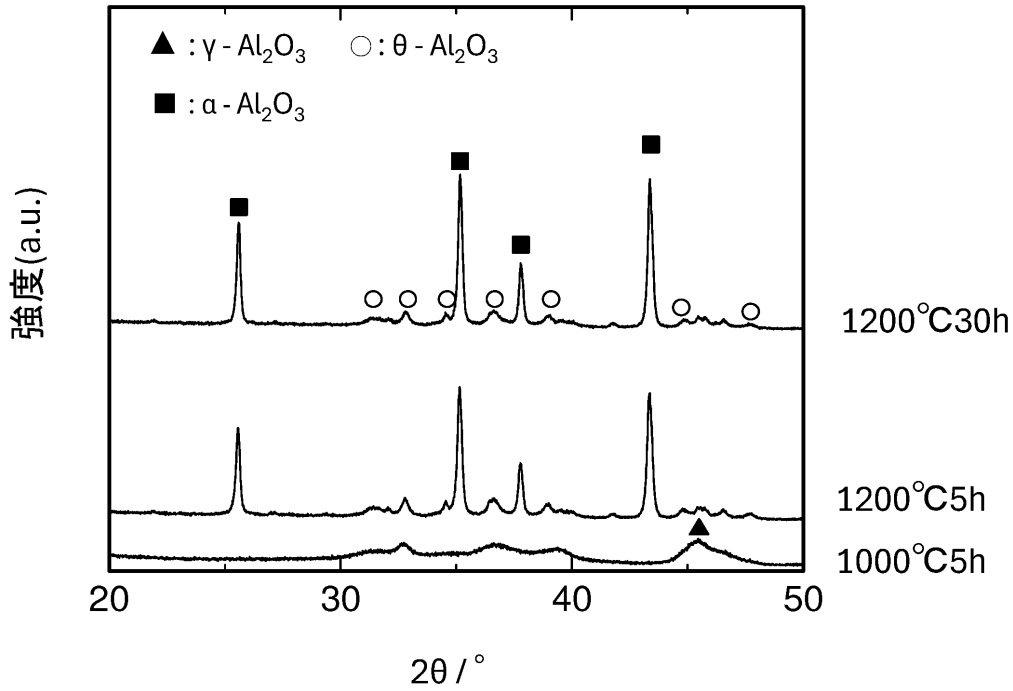
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 2 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 2 6】



10

20

30

40

50

【手続補正 3 4】

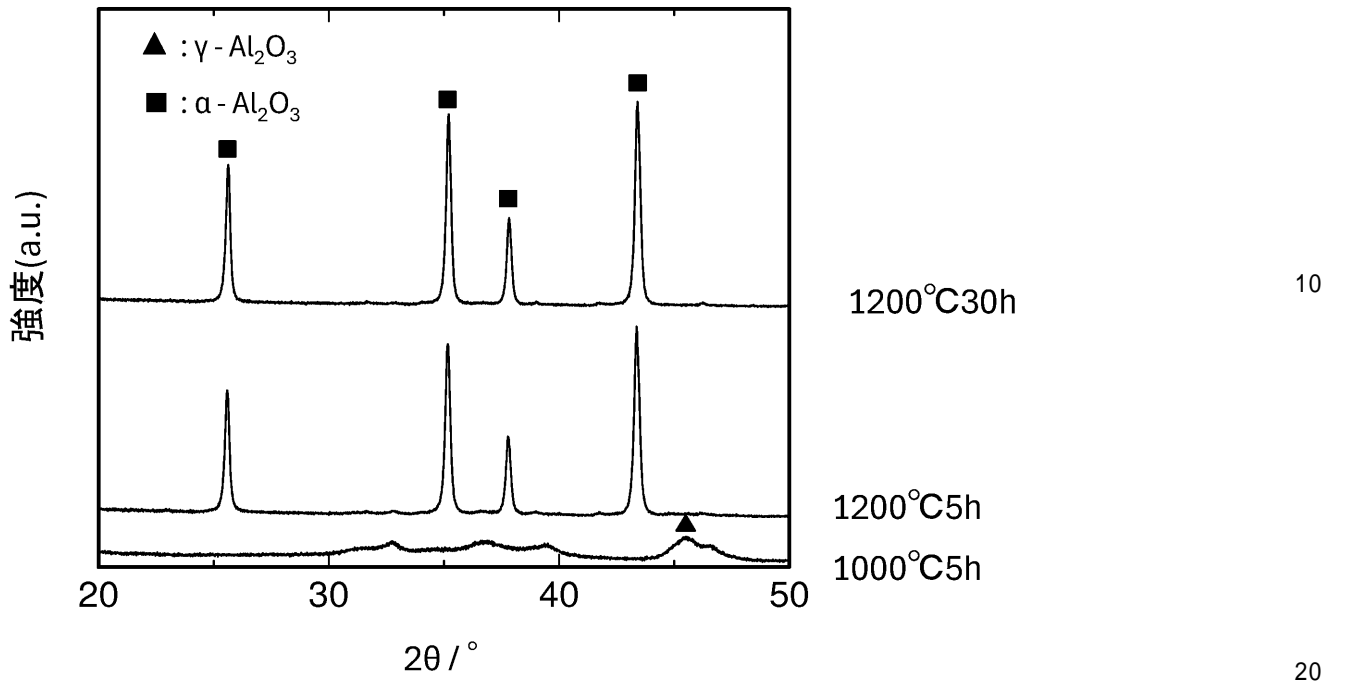
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 3 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 図 3 0 】



【 手続補正 3 5 】

【 補正対象書類名 】 図面

【 補正対象項目名 】 図 4 8

【 補正方法 】 変更

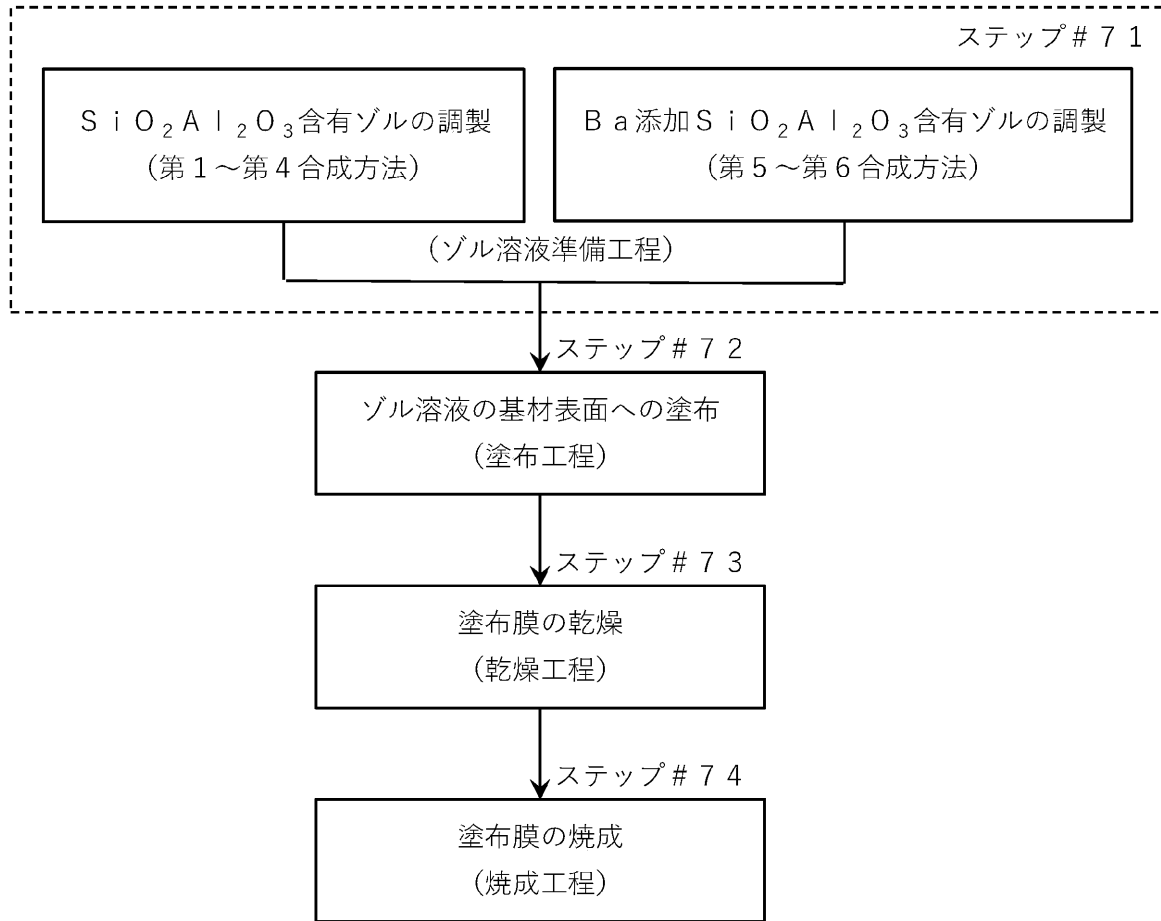
【 補正の内容 】

30

40

50

【 図 4 8 】



10

20

【 手続補正 3 6 】

【 補正対象書類名 】 図面

30

【 補正対象項目名 】 図 5 5

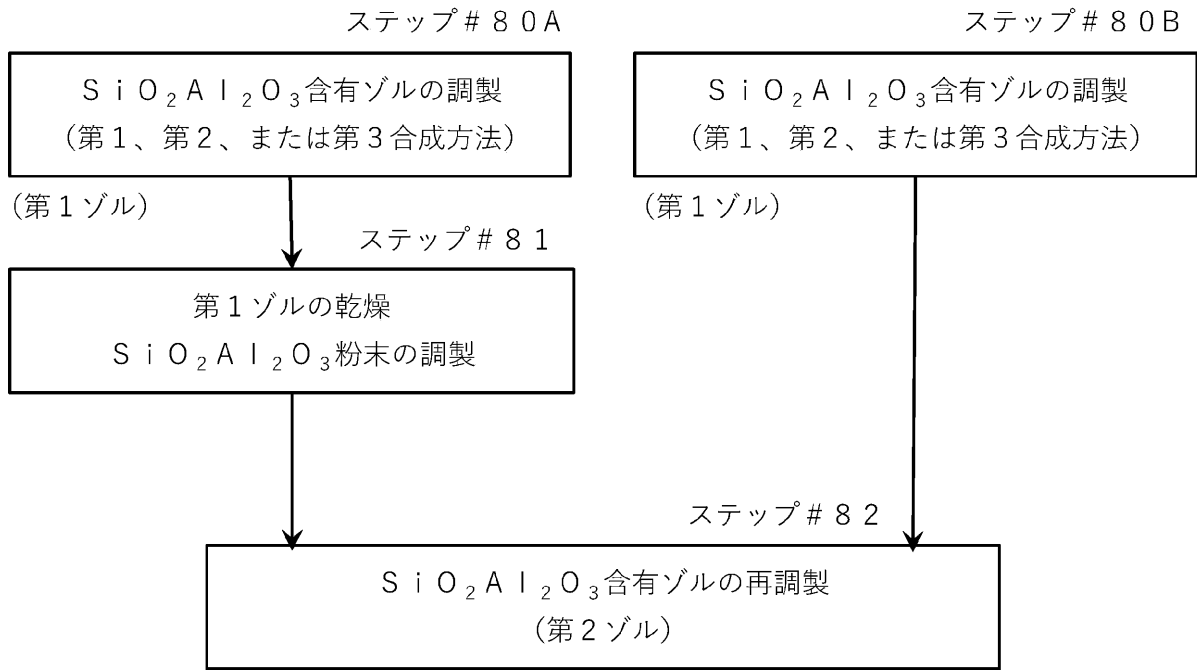
【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

40

50

【図55】



10

20

30

40

50