

(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
2024年12月5日(05.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/247448 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 23/63 (2006.01) C01B 3/04 (2006.01)
B01J 23/83 (2006.01) C01C 1/04 (2006.01)
B01J 35/61 (2024.01) C01F 17/30 (2020.01)
B01J 37/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/011019

(22) 国際出願日: 2024年3月21日(21.03.2024)

(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 2023-086677 2023年5月26日(26.05.2023) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人科学技術振興機構(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY

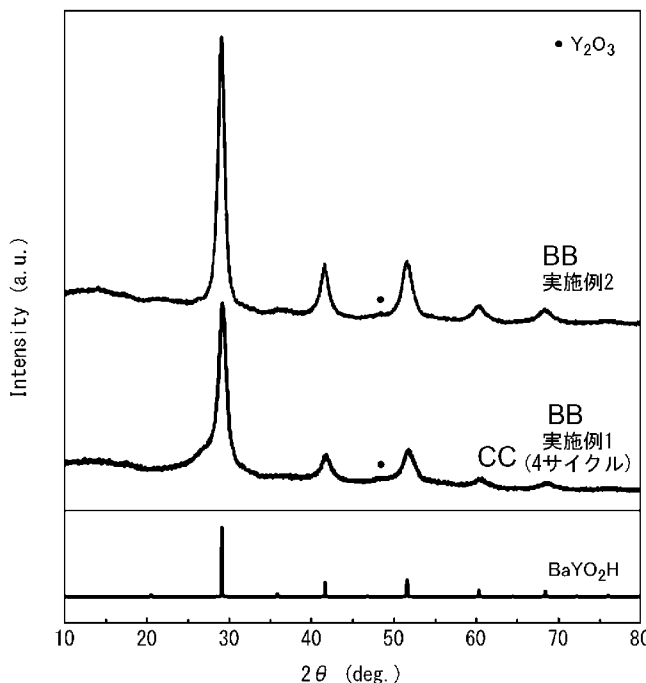
AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama (JP).

(72) 発明者: 細野 秀雄(HOSONO Hideo); 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 北野 政明(KITANO Masaaki); 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 松石 聡(MATSUISHI Satoru); 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 横山 壽治(YOKOYAMA Toshiharu); 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 宮崎 雅義(MIYAZAKI Masayoshi); 〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目12番1号 国立大学法人東京

(54) Title: CATALYST COMPOSITION, AMMONIA SYNTHESIS METHOD, AMMONIA DECOMPOSITION METHOD, AND METHOD FOR PRODUCING PEROVSKITE-TYPE ACID HYDRIDE

(54) 発明の名称: 触媒組成物、アンモニア合成方法、アンモニア分解方法およびペロブスカイト型酸水素化物の製造方法

[図2]



BB ... Example
CC ... 4 cycles

(57) Abstract: Provided is a catalyst composition that has sufficient reaction activity even under low-temperature low-pressure conditions. The catalyst composition according to the present embodiment contains a perovskite-type acid hydride represented by a predetermined formula.

(57) 要約: 低温、低圧の条件下でも十分な反応活性を有する触媒組成物を提供する。本実施形態に係る触媒組成物は、所定の式で示されるペロブスカイト型酸水素化物を含有する。

[続葉有]

工業大学内 Tokyo (JP). 佐藤 駿(SATO Shun);
〒1528550 東京都目黒区大岡山二丁目 1 2 番 1
号 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 松沼 泰史, 外(MATSUNUMA Yasushi
et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一
丁目 9 番 2 号 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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：

触媒組成物、アンモニア合成方法、アンモニア分解方法およびペロブスカイト型酸水素化物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、触媒組成物、アンモニア合成方法、アンモニア分解方法およびペロブスカイト型酸水素化物の製造方法に関する。

本願は、2023年5月26日に、日本に出願された特願2023-086677号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] アンモニアは、様々な化成品の原料として重要な化合物である。例えば、代表的なアンモニア合成方法であるハーバー・ボッシュ法は、 Fe_3O_4 に数質量%の Al_2O_3 と K_2O とを含んだ二重促進鉄（*doubly promoted iron*）触媒を用い、この触媒に窒素と水素との混合気体を高温高压条件で直接反応させ、アンモニアを製造する方法である。この技術は現在でも、ほぼ完成当時のままの製造工程で工業的に用いられている。

[0003] 一方、ハーバー・ボッシュ法の反応温度よりも低い温度でアンモニアを合成する方法が検討されている。窒素及び水素と接触させることでアンモニアを合成することができる触媒が検討され、遷移金属がその触媒活性成分として検討されている。このうち、触媒活性成分としてルテニウム（*Ru*）を各種担体に担持させてアンモニア合成反応用触媒として用いる方法が、効率のよい方法として提案されている（例えば特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-231229号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 主として二重促進鉄触媒を用いるハーバー・ボッシュ法によるアンモニア合成は、実用化されているが、高温高压条件を必要とするため、装置面、コスト面での負担が大きいと問題がある。

特許文献1に記載されるような担持金属触媒は、通常、活性炭等の炭素質担体や、無機酸化物担体を用いている。しかしながら、これらの担持金属触媒は、実用に用いるには常に十分な性能を有しているとは言えない。

すなわちハーバー・ボッシュ法の反応条件に比べ、例えば、より低温、低圧の条件下でも十分な反応活性を有するような、一層優れた触媒活性を有するアンモニア合成用触媒が求められている。

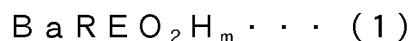
[0006] 本発明は上記の事情を鑑みなされた発明であり、低温、低圧の条件下でも十分な反応活性を有する触媒組成物、アンモニア合成方法、アンモニア分解方法およびペロブスカイト型酸水素化物の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 前記課題を解決するために、本発明は以下の手段を提案している。

<1>本発明の態様1の触媒組成物は、

下記(1)式で示されるペロブスカイト型酸水素化物を含有する。



(式(1)において、REは、Y、Sc、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群から選ばれる希土類元素を表し、mは0.5以上1.0以下の範囲に含まれる数字を表す。)

<2>本発明の態様2は、態様1の触媒組成物において、

前記REが、Y、Sc、Tb、Dy、Ho、Er、YbおよびLuからなる群から選ばれる希土類元素であってもよい。

<3>本発明の態様3は、態様1の触媒組成物において、

前記REが、YまたはScであってよい。

<4>本発明の態様4は、態様1の触媒組成物において、

アンモニア合成反応用またはアンモニア分解反応用であってもよい。

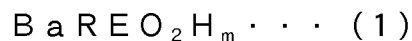
<5>本発明の態様5は、態様1～4のいずれか1つの触媒組成物において、

前記ペロブスカイト型酸水素化物がRu、Co、Fe、CrおよびMnからなる群から選ばれる1種以上の遷移金属を担持していてもよい。

<6>本発明の態様6のアンモニア合成方法は、態様1～5のいずれか1つの触媒組成物の存在下において、窒素と水素とを反応させる工程を含む。

<7>本発明の態様7のアンモニア分解方法は、態様1～6のいずれか1つの触媒組成物の存在下においてアンモニアを水素および窒素に分解させる工程を含む。

<8>本発明の態様8のペロブスカイト型酸水素化物の製造方法は、下記（1）式



（式（1）において、REは、Y、Sc、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群から選ばれる希土類元素を表し、mは0.5以上1.0以下の範囲に含まれる数字を表す。）

で示されるペロブスカイト型酸水素化物を製造する方法であって、

BaOと、

BaH₂と、

下記式（2）



（式（2）において、REは、Y、Sc、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群から選ばれる希土類元素を表す。）

で示される化合物と、

を不活性ガス雰囲気下において、メカノケミカル法を用いて、微細化および均質化した合成反応生成物の粒子が形成されるまで、圧着および粉碎を繰り返す工程を含む。

<9>本発明の態様9は、態様8のペロブスカイト型酸水素化物の製造方法

において、

前記 R E が、Y、S c、T b、D y、H o、E r、Y b および L u からなる群から選ばれる希土類元素であってもよい。

< 1 0 > 本発明の態様 1 0 は、態様 8 のペロブスカイト型酸水素化物の製造方法において、

前記 R E が、Y または S c であってもよい。

< 1 1 > 本発明の態様 1 1 は、態様 8 のペロブスカイト型酸水素化物の製造方法において、

前記 R E が、Y であってもよい。

< 1 2 > 本発明の態様 1 2 は、態様 8 のペロブスカイト型酸水素化物の製造方法において、

前記メカノケミカル法において、遊星ボールミルまたは転動ボールミルを使用してもよい。

< 1 3 > 本発明の態様 1 3 は、態様 8 のペロブスカイト型酸水素化物の製造方法において、前記圧着および前記粉碎が、3 0 0℃以下で行われてもよい。

< 1 4 > 本発明の態様 1 4 は、態様 8 のペロブスカイト型酸水素化物の製造方法において、前記微細化および均質化した合成反応生成物の粒子の比表面積が $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよい。

< 1 5 > 本発明の態様 1 5 は、態様 8 のペロブスカイト型酸水素化物の製造方法により得られうる。

< 1 6 > 本発明の態様 1 6 は、態様 1 5 のペロブスカイト型酸水素化物において前記 R E が、Y であってもよい。

発明の効果

[0008] 本発明の上記各態様によれば、低温、低圧の条件下でも十分な反応活性を有する触媒組成物、アンモニア合成方法、アンモニア分解方法およびペロブスカイト型酸水素化物の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の一実施形態に係る触媒組成物の製造方法のフローチャートである。

[図2]実施例1のペロブスカイト型酸水素化物 (BaYO_2H 、焼結処理前) および実施例2のペロブスカイト型酸水素化物 (BaYO_2H 、焼結処理後) についてのXRDパターンである。

[図3]実施例3のペロブスカイト型酸水素化物 (ペロブスカイト型酸水素化物 (BaScO_2H 、焼結処理前) の反応サイクル3回後のXRDパターンおよび反応サイクル4回のXRDパターンならびに実施例3のペロブスカイト型酸水素化物 (BaScO_2H 、焼結処理後) のXRDパターンである。

[図4]実施例2のペロブスカイト型酸水素化物 (BaYO_2H 、焼結処理後) および実施例2の触媒組成物 (即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物 (BaYO_2H 、焼結処理後)) についてのTDSの測定結果である。

[図5]実施例3のペロブスカイト型酸水素化物 (BaScO_2H 、焼結処理後) および実施例3の触媒組成物 (即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物 (BaScO_2H 、焼結処理後)) についてのTDSの測定結果である。

[図6]実施例1のペロブスカイト型酸水素化物 (BaYO_2H 、焼結処理前) を各種温度において水素雰囲気中で72時間加熱処理を行った後に得られたペロブスカイト型酸水素化物についてのXRD測定結果である。

[図7]0.9MPa、300℃の H_2 および N_2 の混合気流下に曝露した際の実施例2の触媒組成物 (即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物 (BaYO_2H 、焼結処理後))、実施例4の触媒組成物 (即ち、Co担持ペロブスカイト型酸水素化物 (BaYO_2H 、焼結処理後)) および実施例5の触媒組成物 (即ち、Fe担持ペロブスカイト型酸水素化物 (BaYO_2H 、焼結処理後)) についてのアンモニア合成速度の経時変化である。

[図8]320℃の H_2 および N_2 の混合気流下に曝露した際の実施例2の触媒組成物 (即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物 (BaYO_2H 、焼結処理後))、実施例4の触媒組成物 (即ち、Co担持ペロブスカイト型酸水素化物 (BaYO_2H 、焼結処理後)) および実施例5の触媒組成物 (即ち、Fe

担持ペロブスカイト型酸水素化物（ BaYO_2H 、焼結処理後））についてのアンモニア合成速度の圧力依存性である。

[図9] 0.9 MPa の H_2 および N_2 の混合気流下に曝露した際の実施例2の触媒組成物（即ち、Ru 担持ペロブスカイト型酸水素化物（ BaYO_2H 、焼結処理後））、実施例4の触媒組成物（即ち、Co 担持ペロブスカイト型酸水素化物（ BaYO_2H 、焼結処理後））および実施例5の触媒組成物（即ち、Fe 担持ペロブスカイト型酸水素化物（ BaYO_2H 、焼結処理後））についてのアンモニア合成速度の温度依存性である。

[図10] 0.9 MPa、300℃の H_2 および N_2 の混合気流下に曝露した際の実施例1の触媒組成物（即ち、Ru 担持ペロブスカイト型酸水素化物（ BaYO_2H 、焼結処理前））および実施例2の触媒組成物（即ち、Ru 担持ペロブスカイト型酸水素化物（ BaYO_2H 、焼結処理後））についてのアンモニア合成速度の経時変化である。

[図11] 実施例2の触媒組成物（即ち、Ru 担持ペロブスカイト型酸水素化物（ BaYO_2H 、焼結処理後））および実施例3の触媒組成物（即ち、Ru 担持ペロブスカイト型酸水素化物（ BaScO_2H 、焼結処理後））についてのアンモニア合成速度の経時変化である。

[図12] 0.9 MPa、300℃の H_2 および N_2 の混合気流下に曝露した際の実施例2（即ち、Ru 担持ペロブスカイト型酸水素化物（ BaYO_2H 、焼結処理後））、実施例4（即ち、Co 担持ペロブスカイト型酸水素化物（ BaYO_2H 、焼結処理後））、実施例5（即ち、Fe 担持ペロブスカイト型酸水素化物（ BaYO_2H 、焼結処理後））および比較例1～8の触媒組成物についてのアンモニア合成速度である。

[図13] 0.1 MPa でアンモニアを曝露した際の実施例2の触媒組成物（即ち、Ru 担持ペロブスカイト型酸水素化物（ BaYO_2H 、焼結処理後））および比較例9の触媒組成物についてのアンモニア転化率の温度依存性である。

[図14] 実施例7のペロブスカイト型酸水素化物（ BaTbO_2H 、 BaDyO

BaHoO_2H 、 BaErO_2H 、 BaYbO_2H 、 BaLuO_2H 、焼結処理後) についてのXRDパターンである。

[図15]実施例7のペロブスカイト型酸水素化物(BaTbO_2H 、 BaDyO_2H 、 BaHoO_2H 、 BaErO_2H 、 BaYbO_2H 、 BaLuO_2H 、焼結処理後) についてのTDSの測定結果である。

[図16]実施例8の触媒組成物(即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物(BaTbO_2H 、 BaDyO_2H 、 BaHoO_2H 、 BaErO_2H 、 BaYbO_2H 、 BaLuO_2H 、焼結処理後)) についてのTDSの測定結果である。

[図17]0.9MPa、300℃の H_2 および N_2 の混合気流下に曝露した際の実施例2の触媒組成物(即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物(BaYO_2H 、焼結処理後)) および実施例3の触媒組成物(即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物(BaScO_2H 、焼結処理後)) および実施例8の触媒組成物(即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物(BaTbO_2H 、 BaDyO_2H 、 BaHoO_2H 、 BaErO_2H 、 BaYbO_2H 、 BaLuO_2H 、焼結処理後)) についてのアンモニア合成速度の経時変化である。

[図18]0.9MPa、300℃の H_2 および N_2 の混合気流下に曝露した際の実施例2の触媒組成物(即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物(BaYO_2H 、焼結処理後)) および実施例3の触媒組成物(即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物(BaScO_2H 、焼結処理後)) および実施例8の触媒組成物(即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物(BaTbO_2H 、 BaDyO_2H 、 BaHoO_2H 、 BaErO_2H 、 BaYbO_2H 、 BaLuO_2H 、焼結処理後)) についてのアンモニア合成速度である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の一実施形態に係る触媒組成物、アンモニア合成方法、アンモニア分解方法およびペロブスカイト型酸水素化物の製造方法を説明する。

[0011] (触媒組成物)

本発明の実施形態に係る触媒組成物は、ペロブスカイト型酸水素化物を含

有する。ここで、ペロブスカイト型酸水素化物とは、ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 の酸素アニオン O^{2-} を一部、水素アニオン H^- に置換した物質をいう。本実施形態に係る触媒組成物は、アンモニア合成反応用の触媒組成物またはアンモニア分解反応用の触媒組成物であることが好ましい。

[0012] 「ペロブスカイト型酸水素化物」

本実施形態に係るペロブスカイト型酸水素化物は、下記（１）式で示されるペロブスカイト型酸水素化物である。下記式（１）において、REは、Y、Sc、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群から選ばれる希土類元素を表し、mは0.5以上1.0以下の範囲に含まれる数字を表す。本実施形態に係る触媒組成物が下記（１）式で示されるペロブスカイト型酸水素化物を含有することで、比較的容易に当該触媒の表面において水素空孔を形成させることが可能となる。これによって、触媒組成物の触媒性能を一層向上させることができる。

[0013] $BaREO_2H_m \cdots (1)$

[0014] 本発明の実施形態に係る触媒組成物は、例えば、 $BaYO_2H_{m1}$ ($0.5 \leq m1 \leq 1.0$)、 $BaScO_2H_{m2}$ ($0.5 \leq m2 \leq 1.0$)、 $BaGdO_2H_{m3}$ ($0.5 \leq m3 \leq 1.0$)、 $BaTbO_2H_{m4}$ ($0.5 \leq m4 \leq 1.0$)、 $BaDyO_2H_{m5}$ ($0.5 \leq m5 \leq 1.0$)、 $BaHoO_2H_{m6}$ ($0.5 \leq m6 \leq 1.0$)、 $BaErO_2H_{m7}$ ($0.5 \leq m7 \leq 1.0$)、 $BaYbO_2H_{m8}$ ($0.5 \leq m8 \leq 1.0$)、 $BaLuO_2H_{m9}$ ($0.5 \leq m9 \leq 1.0$) が挙げられる。

[0015] 本実施形態に係る触媒組成物において、上記（１）式中のREが、Y、Sc、Tb、Dy、Ho、Er、YbおよびLuからなる群から選ばれる少なく1種の希土類元素であることが好ましく、YまたはScであることがより好ましい。YまたはScであることで、より一層触媒性能を向上することができる。REがYまたはScである本実施形態に係る触媒組成物としては、例えば、 $BaYO_2H_{m1}$ ($0.5 \leq m1 \leq 1.0$)、 $BaScO_2H_{m2}$ ($0.5 \leq m2 \leq 1.0$) が挙げられる。本実施形態に係る触媒組成物としては、

BaYO_2H および BaScO_2H が好ましい。 BaYO_2H は、 BaScO_2H よりも原料費が安く、長期的にアンモニア合成に利用した場合の安定性も高い。そのため、本実施形態に係る触媒組成物としては、 BaYO_2H がさらに好ましい。

[0016] なお、本実施形態に係るペロブスカイト型酸水素化物のキャラクタリゼーションは、当該技術分野において通常使用される方法を単独または組み合わせて用いて行えばよい。例えば、X線回折（XRD）パターンのリートベルト解析や、Thermal Desorption Spectrometry（TDS）測定、Fourier Transform Infrared Spectroscopy（FT-IR）測定、窒素吸着測定等を実施すればよい。

[0017] 本実施形態に係るペロブスカイト型酸水素化物は立方晶の結晶を形成する。立方晶ペロブスカイト構造は、最密充填を基本とするペロブスカイト構造の中で最も密に原子が充填された構造であり、メカノケミカル法などの高圧力が発生する合成法において安定化されやすい。ペロブスカイト型酸水素化物が立方晶であることの確認は、X線回折法（XRD）を用いて測定し、得られたXRDパターンをリートベルト解析することによって行うことができる。

[0018] 本実施形態に係るペロブスカイト型酸水素化物の形状は粒子状であることが好ましい。本実施形態に係るペロブスカイト型酸水素化物の粒子径は、1 nm以上、10 μm 以下であることがよい。好ましくは、ペロブスカイト型酸水素化物の粒子径は1 nm以上、1 μm 以下であり、より好ましくは、1 nm以上、100 nm以下であり、特に好ましくは、1 nm以上、50 nm以下である。

[0019] 因みに、ペロブスカイト型酸水素化物におけるカチオンの組成比は、例えば、電子プローブマイクロアナライザ（EPMA）を用いて測定することができる。

[0020] 本実施形態に係るペロブスカイト型酸水素化物の比表面積（BET比表面

積)は、 $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。本実施形態に係るペロブスカイト型酸水素化物の比表面積は $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよい。本実施形態に係るペロブスカイト型酸水素化物の比表面積は $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

[0021] 「担持金属」

触媒組成物において、ペロブスカイト型酸水素化物が金属（担持金属と称する場合がある）を担持することが好ましい。担持金属は、触媒活性を有する。担持金属は、アンモニア合成反応またはアンモニア分解反応を促進するのであれば、特に限定されない。担持金属としては、Ru、Co、Fe、Ni、Mo、Rh、Re、Cr及びMnなどが挙げられる。本実施形態に係るペロブスカイト型酸水素化物がRu、Co、Fe、CrおよびMnからなる群から選ばれる1種以上の遷移金属（以下、担持遷移金属と称する場合がある）を担持していることが好ましい。本実施形態に係るペロブスカイト型酸水素化物がRuを担持していることがより好ましい。本実施形態に係るペロブスカイト型酸水素化物がRu、Co、Fe、CrおよびMnからなる群から選ばれる1種以上の遷移金属を担持していることで、ペロブスカイト型酸水素化物の表面における水素の拡散および可逆的な水素交換がより促進され、触媒性能が一層向上するので好ましい。

[0022] 担持金属の各元素は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。またこれらの元素の化合物、例えば、 $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ 、 $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{N}$ 、 Mo_2N 等を担持金属として用いてもよい。

[0023] 本実施形態に係るペロブスカイト型酸水素化物に対する担持遷移金属の担持率は、触媒組成物の全質量に対して、 $1 \text{ wt} \%$ 以上 $10 \text{ wt} \%$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、担持遷移金属の担持率は、触媒組成物の全質量に対して、 $1 \text{ wt} \%$ 以上、 $8 \text{ wt} \%$ 以下である。さらに好ましくは、 $3 \text{ wt} \%$ 以上、 $5 \text{ wt} \%$ 以下である。

[0024] （触媒組成物の製造方法）

次に、本実施形態に係る触媒組成物の製造方法について、説明する。図1

は、本発明の一実施形態に係る触媒組成物の製造方法のフローチャートである。図1に示すように、触媒組成物は、担体である、ペロブスカイト型酸水素化物を作製する第1工程S1と、第1工程S1で作製したペロブスカイト型酸水素化物に遷移金属を担持する第2工程S2と、を含む。

[0025] 「第1工程」

まず、第1工程S1であるペロブスカイト型酸水素化物の製造方法について説明する。下記式(1)で示されるペロブスカイト型酸水素化物の製造方法は、BaOと、BaH₂と、下記式(2)で示される化合物と、を不活性ガス雰囲気下において、メカノケミカル法を用いて、微細化および均質化した合成反応生成物の粒子が形成されるまで、圧着および粉碎を繰り返す工程を含む。形成された微細化および均質化した合成反応生成物の粒子がペロブスカイト型酸水素化物である。

[0026] 「原料」

第1工程S1では、原料として、BaOと、BaH₂と、下記式(2)で示される化合物と、を用いる。下記式(1)において、REは、Y、Sc、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群から選ばれる希土類元素を表し、mは0.5以上1.0以下の範囲に含まれる数字を表す。また下記式(2)において、REは、Y、Sc、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群から選ばれる希土類元素を表す。式(2)において、REは、YまたはScであることが好ましい。



[0028] 上記式(2)で示される化合物としては、例えば、Y₂O₃、Sc₂O₃、Gd₂O₃、Tb₂O₃、Dy₂O₃、Ho₂O₃、Er₂O₃、Tm₂O₃、Yb₂O₃、Lu₂O₃などが挙げられる。上記式(2)で示される化合物としては、Y₂O₃またはSc₂O₃が好ましい。上記式(2)で示される化合物としては、Y₂O₃がさらに好ましい。

[0029] BaOと、BaH₂と、下記式(2)で示される化合物との物質量基準での

仕込み比率（以下、仕込みモル比と称する場合がある）（ $\text{BaO} : \text{BaH}_2$: 上記式（2）で示される化合物）は、例えば、 $1.0 : 0.90 \sim 1.10 : 0.90 \sim 1.10$ である。より好ましくは、 BaO と、 BaH_2 と、上記式（2）で示される化合物との仕込みモル比は、 $1.0 : 1.0 : 1.0$ である。

なお、前記合成反応生成物の粒子を、メカノケミカル法を用いて形成させるための上記の合成反应用原料は、上記の仕込みモル比で添加して得られたものであってもよいし、予め上記の仕込みモル比で予備混合して得られたものであってもよい。

[0030] （圧着および粉砕）

上述の原料を不活性ガス雰囲気下において、メカノケミカル法を用いて、微細化および均質化した合成反応生成物の粒子が形成されるまで、圧着および粉砕を繰り返す。メカノケミカル法は、機械的エネルギーによって周囲の物質との化学変化などを起こす方法をいう。機械的エネルギーを与える（例えば、ボール同士を衝突させる）ことで、原料同士が圧着される。さらにボールが衝突すると圧着された圧着物が粉砕される。この圧着と粉砕とが繰り返されることで、原料が反応しながら微細化および均質化し、合成反応生成物の粒子が形成される。

[0031] メカノケミカル法において、遊星ボールミルまたは転動ボールミルを使用することが好ましい。遊星ボールミルまたは転動ボールミルを用いることで、原料の圧着と粉砕とを効率よく行うことができる。ボールミルに用いるボールおよび容器の材質としては、特に限定されないが、例えば、 ZrO_2 、 WC などが挙げられる。ボールミルに用いるボールの直径は例えば、 $10\text{ mm} \sim 20\text{ mm}$ である。

[0032] ボールミルの回転速度は、微細化および均質化した合成反応生成物の粒子を製造することができれば特に限定されず、例えば、 $600\text{ rpm} \sim 900\text{ rpm}$ である。

[0033] 微細化および均質化した合成反応生成物の粒子が形成されるまで、圧着お

よび粉碎（以下、メカノケミカル反応と称する場合がある）と冷却とを交互に繰り返すことが好ましい。メカノケミカル反応と冷却とを交互に行うことで、より効率よく微細化および均質化した合成反応生成物の粒子を形成することができる。冷却後に、原料が反応した反応物の塊を乳鉢などで粉末状にしてもよい。

[0034] 圧着および粉碎の1回当たりの処理時間（メカノケミカル反応の反応時間）は特に限定されないが、例えば、1min～10minである。このメカノケミカル反応において、原料の圧着および粉碎が繰り返し行われる。

[0035] 圧着および粉碎は、300℃以下で行われることが好ましい。300℃以下でメカノケミカル反応を行うことで、水素の脱離を抑制することができる。

[0036] メカノケミカル反応後の冷却は、室温まで行うことが好ましい。冷却方法は、特に限定されないが、例えば、メカノケミカル反応終了後放熱することで冷却してもよい。

[0037] 微細化および均質化した合成反応生成物の粒子が形成されたかどうかは以下の方法で確認することができる。まず、試料のX線回折（XRD）測定を行う。得られたXRDパターンにおいて、原料由来の回折線が確認されない場合、均質化した合成反応生成物が形成されたと判断する。また、メカノケミカル反応前後でXRDパターンに変化がない場合も同様に均質化した合成反応生成物が形成されたと判断する。

[0038] 次に、均質化した合成反応生成物と確認された試料に対し、走査型電子顕微鏡（SEM）観察を行う。SEM確認によって、粒子径が10μm以下のペロブスカイト型酸水素化物の粒子を確認できれば、微細化および均質化した合成反応生成物の粒子が形成されたと判断する。ペロブスカイト型酸水素型水素化物の粒子の判定は、SEMに付属するEDX（エネルギー分散型蛍光X線分析装置）を用いて行うことができる。

勿論、上記の微細化および均質化の確認は、上記とは逆に、まず微細化した合成反応生成物が形成されたことを確認した後、ついで微細化した合成反

応生成物と確認された試料に対し、微細化および均質化した合成反応生成物の粒子が形成されたことを確認してもよい。

- [0039] 第1工程において、微細化および均質化した合成反応生成物の粒子をさらに焼結してもよい。焼結を行うことにより、結晶化を促進することができる。焼結温度は、450℃以上600℃未満が好ましい。より好ましい焼結温度は500℃以上550℃以下である。焼結時間は、特に限定されないが1時間（1h）以上である。焼結時間は、例えば、72時間以下であってもよい。焼結処理は真空雰囲気下または水素雰囲気下で行うとよい。好ましくは、水和等の表面改質が少ないであろうことから、真空雰囲気（例えば、 10^{-3} Pa程度以下の真空度）下で行うことがよい。なお、真空雰囲気は、例えば、ターボ分子ポンプを用いて形成すればよい。

また焼結前に、合成反応生成物の粒子を $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{MeOH}$ （濃度は例えば、0.1mol/L）で洗浄して、残留した BaH_2 および BaO を除去してもよい。

- [0040] （アンモニア合成方法）

次に、アンモニア合成方法について説明する。本実施形態に係るアンモニア合成方法は、本実施形態に係る触媒組成物の存在下において、水素（ H_2 ）と窒素（ N_2 ）とを反応させる工程を含む。水素（ H_2 ）と窒素（ N_2 ）とを反応させることでアンモニアを得ることができる。

- [0041] 本実施形態に係る触媒組成物の存在下において、窒素と水素とを反応させる方法は特に限定されない。例えば、触媒を充填した容器に、水素と窒素とを流入させて、窒素と水素とを反応させてもよい。

- [0042] 混合気体の作製方法は特に限定されない。例えば、水素（ H_2 ）と窒素（ N_2 ）とを別々に容器内に流してもよいし、予め所定の比の混合気体を容器に流してもよい。容器内に流入する水素（ H_2 ）と窒素（ N_2 ）とのモル比は3：1であることが好ましい。

- [0043] アンモニア合成時の容器内の圧力は、特に限定されないが、例えば、0.1MPa～0.9MPaである。圧力が高いほど反応が進むので好ましい。

[0044] アンモニア合成時の反応温度は、300℃以上であることが好ましい。反応温度が高いほどアンモニアの合成速度は向上するが、600℃以上では、触媒が分解するおそれがある。そのため、アンモニア合成時の温度は、600℃未満であることが好ましい。より好まし反応温度は、550℃以下である。反応温度は反応系内の温度であり、触媒の表面温度と同一であるとみなしてもよい。

[0045] (アンモニア分解方法)

次に、本実施形態に係るアンモニア分解方法について説明する。本実施形態に係るアンモニア分解方法は、本実施形態に係る触媒組成物の存在下において、アンモニアを水素および窒素に分解させる工程を含む。

[0046] 本実施形態に係る触媒組成物の存在下において、アンモニアを水素および窒素に分解させる方法は特に限定されない。例えば、触媒を充填した容器に、アンモニアを流入させて、窒素と水素とに分解させてもよい。

[0047] アンモニア分解時の容器内の圧力は、特に限定されないが、例えば、0.1MPa～0.9MPaである。圧力が高いほど反応が進むので好ましい。

[0048] アンモニア分解時の反応温度は、300℃以上であることが好ましい。反応温度が高いほどアンモニアの分解速度は向上するが、600℃以上では、触媒が分解するおそれがある。そのため、アンモニア合成時の温度は、600℃未満であることが好ましい。より好まし反応温度は、550℃以下である。反応温度は反応系内の温度であり、触媒の表面温度と同一であるとみなしてもよい。

[0049] 以上、本実施形態に係る触媒組成物、アンモニア合成方法、アンモニア分解方法およびペロブスカイト型酸水素化物の製造方法について説明した。本実施形態に係る触媒組成物は、低温、低圧の条件下でも十分な反応活性を有する。また、本実施形態に係る触媒組成物を用いることで、低温、低圧の条件下でもアンモニアの合成およびアンモニアの分解を行うことができる。

[0050] なお、本発明の技術的範囲は前記実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である

。その他、本発明の趣旨に逸脱しない範囲で、前記実施形態における構成要素を周知の構成要素に置き換えることは適宜可能であり、また、前記した変形例を適宜組み合わせてもよい。

実施例

[0051] (BaH_2)

BaH_2 は、 Ba (dendritic pieces, 99.99 %, Aldrich) を水素中、 600°C で12時間加熱することにより合成した。

[0052] (実施例1) ペロブスカイト型酸水素化物 (BaYO_2H 、焼結処理前) およ

びRu担持ペロブスカイト型酸水素化物 (BaYO_2H 、焼結処理前) の製造

メカノケミカル法の操作はすべてArで満たされたグローブボックス内で実施した。メカノケミカル法を行う装置には遊星ボールミル (Pulverisette 7 Premium Line, Fritsch) を使用した。粉砕容器には容量が20mLのWC製の材質の容器 (Fritsch) を使用し、粉砕容器と同じ材質で直径10mmのボール10個を用いて粉砕を行った。 BaO (99.99 %, Aldrich)、 BaH_2 および Y_2O_3 (> 99.9 %, 高純度化学) を仕込みモル比 (1 : 1 : 1) で総量が約2gになるように秤量し、粉砕容器にボールと一緒に入れてシリコンガasketで密閉する形で容器のふたを閉めてボールミルに設置した。この際、もう片方の容器設置場所には重量を合わせたダミー容器を設置して重量の平衡を保った。粉砕容器の公転速度は、コンタミネーションがない状態で反応を限界まで促進させるために800rpmに設定した。2分間回転 (反応) した後3分間回転停止 (放熱) を30回繰り返す処理を1回のメカノケミカル法の反応処理 (以下、反応サイクルと称する場合がある) とした。1回の反応サイクル後は容器の壁面に張り付いた試料を引きはがしてメノウ製の乳鉢と乳棒とを用いて予備粉砕した。試料のX線回折 (XRD) パターンにおいて原料由来の回折線が確認されない場合か、もしくはXRDパターンに変化がなくなった場合、均質化した合成反応生成物が形成されたと

判断して反応を終了した。そうでない場合は上述の条件が達成されるまで上記の反応サイクルを繰り返した。さらにメカノケミカル反応終了後の合成反応生成物を走査型電子顕微鏡（SEM）観察によって、粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下のペロブスカイト型酸水素化物の粒子であることを確認したうえで、実施例1のペロブスカイト型酸水素化物 BaYO_2H とした。なお、前記の反応サイクルでは、上記のような放熱操作を行うことにより、メカノケミカル反応中の試料の連続した温度上昇を抑制し、これにより 300°C 以下の温度条件下で行った。

[0053] Arで満たされたグローブボックス内で実施例1のペロブスカイト型酸水素化物と $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ （99%，Aldrich）とを、Ruの担持率が2wt%になるように秤量（実施例1のペロブスカイト型酸水素化物1gあたり42.2mg）し、よく乾燥させたメノウ製の乳棒と乳鉢とを用いて5分ほど混合した。混合後、一端を閉じた石英ガラス管に試料を充填してもう一端に風船をつけ、グローブボックス外に取り出してから真空封緘した。その後、真空封緘した試料を回転攪拌が可能な電気炉にセットし、 100rpm で回転攪拌させながら段階的に昇温した。具体的には、 40°C で0.04時間保持し、 40°C から 70°C まで平均昇温速度 $60^\circ\text{C}/\text{h}$ で昇温し1時間保持した。次に、 70°C から 120°C まで平均昇温速度 $25^\circ\text{C}/\text{h}$ で昇温し、1時間保持した。次に、 120°C から 250°C まで平均昇温速度 $52^\circ\text{C}/\text{h}$ で昇温し、 250°C で2時間保持し、室温まで冷却した。このようにして、Ruを担持した実施例1の触媒組成物（即ち、Ru（2wt%）担持ペロブスカイト型酸水素化物（ BaYO_2H 、焼結処理前））を得た。

[0054] （実施例2）ペロブスカイト型酸水素化物（ BaYO_2H 、焼結処理後）およびRu担持ペロブスカイト型酸水素化物（ BaYO_2H 、焼結処理後）の製造
実施例1のペロブスカイト型酸水素化物を直径 10mm のダイスに充填して $20\sim 30\text{MPa}$ の圧力をかけて一軸プレスを行いペレット状に成型した。その後、石英ガラス管に成型した試料を入れてから大気暴露しないようにグローブボックス外へ取り出し、真空封緘を行ったのちに電気炉に設置して

加熱した。焼結時の温度プログラムには $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で昇温して 500°C で 72 時間保持したのち室温まで放冷し、焼結処理を行った。このようにして、実施例 2 のペロブスカイト型酸水素化物 (BaYO_2H 、焼結処理後) を得た。

[0055] Ar で満たされたグローブボックス内で実施例 2 のペロブスカイト型酸水素化物と $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (99 %, Aldrich) とを、Ru の担持率が 2 wt % になるように秤量 (実施例 2 のペロブスカイト型酸水素化物 1 g あたり 42.2 mg) し、よく乾燥させたメノウ製の乳棒と乳鉢とを用いて 5 分ほど混合した。混合後、一端を閉じた石英ガラス管に試料を充填してもう一端に風船をつけ、グローブボックス外に取り出してから真空封緘した。その後、真空封緘した試料を回転攪拌が可能な電気炉にセットし、100 rpm で回転攪拌させながら段階的に昇温した。具体的には、 40°C で 0.04 時間保持し、 40°C から 70°C まで平均昇温速度 $60^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で昇温し 1 時間保持した。次に、 70°C から 120°C まで平均昇温速度 $25^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で昇温し、1 時間保持した。次に、 120°C から 250°C まで平均昇温速度 $52^{\circ}\text{C}/\text{h}$ で昇温し、 250°C で 2 時間保持し、室温まで冷却した。このようにして、Ru を 2 wt % 担持した実施例 2 の触媒組成物 (即ち、Ru 担持ペロブスカイト型酸水素化物 (BaYO_2H 、焼結処理後)) を得た。因みに、得られた Ru 担持ペロブスカイト型酸水素化物の粒子径は、CO 化学吸着法 ($\text{CO}:\text{Ru}=1:1$) による計算結果によれば、8.6 nm であった。

[0056] (実施例 3) ペロブスカイト型酸水素化物 (BaScO_2H 、焼結処理前) ならびにペロブスカイト型酸水素化物 (BaScO_2H 、焼結処理後) および Ru 担持ペロブスカイト型酸水素化物 (BaScO_2H 、焼結処理後) の製造
メカノケミカル法の操作はすべて Ar で満たされたグローブボックス内で実施した。メカノケミカル法を行う装置には遊星ボールミル (Pulverisette 7 Premium Line, Fritsch) を使用した。粉碎容器には容量が 20 mL の WC 製の材質の容器 (Fritsch) を使用し、粉碎容器と同じ材質で直径 10 mm のボール 10 個を用いて粉

砕を行った。 BaO (99.99 %, Aldrich)、 BaH_2 および Sc_2O_3 (> 99.9 %, 高純度化学)を仕込みモル比(1 : 1 : 1)で総量が約2 gになるように秤量し、粉碎容器にボールと一緒に入れてシリコンガasketで密閉する形で容器のふたを閉めてボールミルに設置した。この際、もう片方の容器設置場所には重量を合わせたダミー容器を設置して重量の平衡を保った。粉碎容器の公転速度は、コンタミネーションがない状態で反応を限界まで促進させるために800 rpmに設定した。1回の反応サイクル後は容器の壁面に張り付いた試料を引きはがしてメノウ製の乳鉢と乳棒とを用いて予備粉碎した。メカノケミカル反応サイクルを3回繰り返した試料についてのXRDパターンにおいて、目的物である BaScO_2H に由来する回折線が主な回折線として観測された。しかしながら、 Sc_2O_3 に由来する回折線がわずかに観測されたことから、再度反応を繰り返した。追加で反応を1回実行した試料のXRDパターンは、追加の反応を実行する前の試料についてのXRDパターンと比較してほとんど変化が確認されなかった。したがって、これ以上反応が進行しないものと判断し、メカノケミカル法を終了した。このようにて、焼結処理前の実施例3のペロブスカイト型酸水素化物(BaScO_2H 、焼結処理前)を得た。

[0057] 前記の焼結処理前の実施例3のペロブスカイト型酸水素化物を直径10 mmのダイスに充填して20～30 MPaの圧力をかけて一軸プレスを行いペレット状に成型した。その後、石英ガラス管に成型した試料を入れてから大気暴露しないようにグローブボックス外へ取り出し、真空封緘を行ったのちに電気炉に設置して加熱した。焼結時の温度プログラムには100℃/hで昇温して500℃で72時間保持したのち室温まで放冷した。このようにして、焼結処理後の実施例3のペロブスカイト型酸水素化物(BaScO_2H 、焼結処理後)を得た。

[0058] Arで満たされたグローブボックス内で焼結処理を行った実施例3のペロブスカイト型酸水素化物と $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (99 %, Aldrich)とを、Ruの担持率が2 wt %になるように秤量(実施例3のペロブスカイ

ト型酸水素化物 1 g あたり 42.2 mg) し、よく乾燥させたメノウ製の乳棒と乳鉢とを用いて 5 分ほど混合した。混合後、一端を閉じた石英ガラス管に試料を充填してもう一端に風船をつけ、グローブボックス外に取り出してから真空封緘した。その後、真空封緘した試料を回転攪拌が可能な電気炉にセットし、100 rpm で回転攪拌させながら段階的に昇温した。具体的には、40℃で0.04時間保持し、40℃から70℃まで平均昇温速度60℃/hで昇温し1時間保持した。次に、70℃から120℃まで平均昇温速度25℃/hで昇温し、1時間保持した。次に、120℃から250℃まで平均昇温速度52℃/hで昇温し、250℃で2時間保持し、室温まで冷却した。このようにして、Ruを担持した実施例3の触媒組成物（即ち、Ru (2 wt %) 担持ペロブスカイト型酸水素化物 (BaScO₂H、焼結処理後)) を得た。因みに、得られたRu担持ペロブスカイト型酸水素化物の粒子径は、CO化学吸着法 (CO:Ru = 1 : 1) による計算結果によれば、6.3 nmであった。

[0059] (実施例4) Co担持ペロブスカイト型酸水素化物 (BaYO₂H、焼結処理後) の製造 Arで満たされたグローブボックス内で実施例2の焼結処理を行ったペロブスカイト型酸水素化物 (BaYO₂H、焼結処理後) とCo₂ (CO)₈ (>95 %, TCI) とを、Coの担持率が2 wt %になるように秤量 (BaYO₂H 1 g あたりCo₂ (CO)₈ : 59.8 mg) し、よく乾燥させたメノウ製の乳棒と乳鉢とを用いて10分ほど混合した。混合後、ガラス反応管に石英ウールを詰めて片方をふさいだものに試料を充填してパラフィルムで両端を封し、グローブボックス外に取り出してからあらかじめ水素でパージされた水素流通炉に素早く接続した。接続後、水素を流しながら (Co : 3 mL/min)、室温から250℃まで平均昇温速度220℃/hで昇温し、250℃で1.5時間保持した後、室温まで冷却した。このようにして、実施例4の触媒組成物（即ち、Co (2 wt %) 担持ペロブスカイト型酸水素化物 (BaYO₂H、焼結処理後)) を得た。

[0060] (実施例5) Fe担持ペロブスカイト型酸水素化物 (BaYO₂H、焼結処理

後)の製造 Arで満たされたグローブボックス内で実施例2の焼結処理を行ったペロブスカイト型酸水素化物 (BaYO_2H 、焼結処理後)と $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (99%, Thermo Fisher Scientific) とを、Feの担持率が2wt%になるように秤量 (BaYO_2H 1gあたり $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: 65.1mg) し、よく乾燥させたメノウ製の乳棒と乳鉢とを用いて10分ほど混合した。混合後、ガラス反応管に石英ウールを詰めて片方をふさいだものに試料を充填してパラフィルムで両端を封し、グローブボックス外に取り出してからあらかじめ水素でパージされた水素流通炉に素早く接続した。接続後、水素を流しながら (Fe : 5 mL/min)、200℃まで平均昇温速度85℃/minで昇温し、200℃で1時間保持した。その後、200℃から400℃まで平均昇温速度200℃/hで昇温し、400℃で2時間保持した後、室温まで冷却した。このようにして、実施例5の触媒組成物(即ち、Fe(1wt%)担持ペロブスカイト型酸水素化物 (BaYO_2H 、焼結処理後))を得た。

[0061] (比較例1)

CeO_2 を600℃で真空加熱処理することで表面に吸着している水などを除去し、脱水処理した CeO_2 と $\text{Ba}(\text{NH}_2)_2$ とをArグローブボックス中で、メノウの乳棒と乳鉢とを用いて混合した。この時、CeとBaとの仕込みモル比が1:1になるように混ぜた。得られた粉体を NH_3 気流中で、600℃で6時間加熱処理を行った。このようにして、 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 粉末を得た。

[0062] 粉末状 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 0.50gと、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (Aldrich社製、99%) 0.056g ($\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ に対し、担持される金属Ruとして5質量%に相当)とをシリカガラス管内に挿入し、真空中にて70℃で1時間加熱し、その後引き続き120℃で1時間加熱することにより、粉末状 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ の表面に $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を付着させた。得られた生成物を、最後に250℃で2時間加熱し、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ を熱分解することにより、 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ にRuを固定した比較例1の触媒組

成物 ($\text{Ru (5 wt \% BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z)$) を得た。

[0063] (比較例 2)

粉末状 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 95 mg と、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 14.5 mg ($\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ に対し、担持される金属 Co として 5 質量% に相当) とを石英ガラス反応管に入れ、次いで当該反応管に窒素ガス 15 mL/min と水素ガス 45 mL/min (計 60 mL/min) とを流通させ、400 °C まで 2 時間昇温し、5 時間保持することにより、 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ に Co を固定した比較例 2 の触媒組成物 ($\text{Co (5 wt \% BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z)$) を得た。

[0064] (比較例 3)

粉末状 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ 95 mg と、 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 16.3 mg ($\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ に対し、担持される金属 Fe として 5 質量% に相当) とを石英ガラス反応管に入れ、次いで当該反応管に窒素ガス 15 mL/min と水素ガス 45 mL/min (計 60 mL/min) とを流通させ、400 °C まで 2 時間昇温し、5 時間保持することにより、 $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ に Fe を固定した比較例 3 の触媒組成物 ($\text{Fe (5 wt \% BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z)$) を得た。

[0065] (比較例 4)

硝酸バリウム 5.23 g (0.02 mol) 及び硝酸セリウム 6 水和物 8.68 g (0.02 mol) 及びクエン酸 38.4 g (0.2 mol) を水に溶解させ、得られた溶解物にジエチレングリコール 42.4 g (0.4 mol) を加えることにより、混合物を得た。得られた混合物を一時間攪拌した後、120 °C で 4 時間加熱しゲル化させた。その後、ゲル化した混合物を 450 °C で 5 時間加熱することにより、炭化させた。炭化した混合物を 900 °C で 6 時間加熱することにより、粉末状の BaCeO_3 を得た。

[0066] 比較例 1 と同様の方法を用いることにより、金属 Ru が BaCeO_3 に対して 5 質量% となるように担持させることにより、比較例 4 の触媒組成物 ($\text{Ru (5 wt \% BaCeO}_3)$) を得た。

[0067] (比較例 5)

比較例 1 の $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ に代えて Cs を添加した MgO (Cs/MgO と表記する) を用いた以外は比較例 1 と同様の方法を用いることにより、比較例 5 の触媒組成物 (Ru (5 wt %) - Cs/MgO (Cs/Ru 元素比 = 1)) を得た。

[0068] (比較例 6)

比較例 1 の $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ に代えて CeO_2 を用いた以外は、比較例 1 と同様の方法を用いることにより、比較例 6 の触媒組成物 (Ru (5 wt %) / CeO_2) を得た。

[0069] (比較例 7)

国際公開第 2015/129471 号に記載と同様の方法で、比較例 7 の触媒組成物 (Ru (5 wt %) / Ca_2N) を得た。

[0070] (比較例 8)

国際公開第 2012/0077658 号に記載された方法と同様の方法で、比較例 8 の触媒組成物 (Ru (2 wt %) / C12A7:e-) を得た。

[0071] (比較例 9)

$\text{Ru}/\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ は以下の方法で得た。

炭酸バリウム (>99%、高純度化学) と酸化イットリウム (>99.9%、高純度化学) とを大気中で、メノウの乳棒と乳鉢とを用いて混合した。この時、炭酸バリウムと酸化イットリウムとの仕込みモル比が 3:2 になるように混ぜた。得られた粉体を大気中で、1300℃で5時間加熱処理を行った。このようにして、 $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ 粉末を得た。その後、比較例 1 の $\text{BaCeO}_{3-x}\text{N}_y\text{H}_z$ に代えて得られた $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$ を用いた以外は、比較例 1 と同様の方法を用いることにより、比較例 9 の触媒組成物 (Ru (2 wt %) / $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$) を得た。

[0072] (X線回折法 (XRD))

X線回折装置 (MiniFlex 600, Rigaku) を使用し、X線源には $\text{Cu-K}\alpha$ 線 ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) を使用し、測定範囲は

10～80°、測定間隔は0.02°、スキンスピードは1～2°/minで測定を行った。なお、試料は大気中で分解してしまうため、Arで満たされたグローブボックス中で大気不安定試料用の密閉ホルダーに収納してから測定を行った。試料はTOPAS (Bruker AXS) を用いてXRDパターンのリートベルト解析を実行して結晶相の同定を行った。

[0073] (昇温脱離ガス分析 (TDS))

四重極質量分析計 (PrismaPlus QMG220, Pfeiffer Vacuum) を備えた高真空熱特性測定装置 (TDS1400TV, ESCO) を使用し、真空度は 10^{-4} ～ 10^{-7} Pa、熱源は赤外線、昇温速度は60°C/min、保持温度は1200°C、SEM電圧は1200 Vで測定を行った。なお、試料はArで満たされたグローブボックス中で1～3 mg程度をSiO₂ホルダーに載せて専用のトランスファーベッセルを用いて装置に搬送した。水素化物であることを確認し、かつ、水素放出特性を調査するために、得られたTDSスペクトルのうち水素に由来する質量比2のフラグメントに注目してその脱離温度や脱離量から内包する水素の有無やその内包量を調査した。さらに、水素化物は雰囲気中の水によって水酸化されている場合が多々あることから、水に由来する質量比18のフラグメントにも注目して解析を行うことにより、水酸化の有無を確認した。なお、TDS スペクトルの解析にはTDS Data Viewer (ESCO) を用いた。

[0074] (窒素吸着測定)

比表面積測定装置 (BELSORP mini, MicrotracBEL) を使用し、相対圧が0～0.4の範囲で測定を行った。なお、試料はArで満たされたグローブボックス内で密閉式の試料管に0.1 g程度充填してから大気暴露しないように装置に接続した。窒素吸着測定を実施し、下記式 (3) で示されるBrunauer-Emmett-Teller (BET) 式を用いてBET比表面積を求めた。ここで、 V_a は平衡圧における吸着量、 V_m は単原子層吸着量、 p_0 は飽和蒸気圧、 p は平衡圧、 C は第1

層吸着と2層目以降の吸着における吸着熱の差に関するパラメータである。具体的には、BET式がよく成り立つ相対圧が0.05～0.35の範囲で、BET式のCが液体窒素温度で推奨される50～300程度になるようにBrunauer-Emmett-Teller (BET) 式に基づいたプロットを行い、各試料の比表面積を算出した。実施例1のペロブスカイト型酸水素化物のBET比表面積は2.60 m²/gであった。実施例2のペロブスカイト型酸水素化物のBET比表面積は2.17 m²/gであった。実施例3のペロブスカイト型酸水素化物のBET比表面積は4.38 m²/gであった。

[0075] [数1]

$$\frac{p}{V_a(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)p}{V_m C p_0} \quad \dots (3)$$

[0076] (耐熱性評価試験)

試料である実施例1のペロブスカイト型酸水素化物に対し水素雰囲気下で加熱処理を行うことにより、当該試料の耐熱性を調べた。具体的には、アルミナタンマン管に実施例1のペロブスカイト型酸水素化物を入れてからニードルバルブ付きのベッセルに装填し、大気暴露しないようにグローブボックス外へ取り出して水素炉に取り付けてからベッセル内を水素置換したのちに種々の加熱温度(500℃、550℃、600℃、700℃、または800℃)で加熱した。72時間保持したのち室温まで放冷後、取り出した試料のXRD測定を行った。

[0077] (アンモニア合成)

アンモニア合成試験は窒素ガスと水素ガスとの流量比が1:3になるようにそれぞれ15 mL/minと45 mL/minとの各流量で流通させ、触媒の充填量は0.1 gで統一した。また、反応時間は0～80時間、温度は200～400℃、圧力は0.1～0.9 MPaの範囲で試験を行い、触媒を通過したガスを5 mMの希硫酸に通過させてアンモニアをアンモニウムイオンとしてトラップしたものを一定時間ごとにサンプリングしてイオンク

ロマトグラフィー (Prominence, Shimadzu) で測定してアンモニアの定性・定量を行った。その後、サンプリング時間に対するアンモニウムイオンの生成量をプロットした傾きからアンモニア合成速度を算出した。

[0078] (アンモニア分解)

アンモニア分解試験はアンモニアを 25 mL/min の流量で流通させ、触媒の充填量は 0.1 g で統一した。また、反応時間は $0 \sim 80$ 時間、温度は $220 \sim 520^\circ\text{C}$ 、圧力は 0.1 MPa で試験を行い、触媒を通過したガスをガスクロマトグラフィー (GC-14A, Shimadzu) で測定することにより、アンモニアの転化率を求めた。なお、アンモニアの転化率は、分母「分解前の流通仕込み NH_3 量」、分子「(分解前の流通仕込み NH_3 量) - (分解後の流通回収された残存 NH_3 量)」である比の百分率である。

[0079] 図2に実施例1のペロブスカイト型酸水素化物 (BaYO_2H 、焼結処理前) および実施例2のペロブスカイト型酸水素化物 (BaYO_2H 、焼結処理後) のXRDパターンを示す。図2の横軸は $2\theta (^\circ)$ であり、縦軸は回折強度 (a. u. (任意単位)) である。図2に示すように実施例1および2共に、 BaYO_2H に由来すると考えられる回折線とわずかな Y_2O_3 に由来する回折線とが観測された。観測された Y_2O_3 に由来する回折線については、 Y_2O_3 以外の原料の回折線が確認されなかったことから残留分であると推定される。実施例2のペロブスカイト型酸水素化物について、リートベルト解析を行った。この際、 BaYO_2H が、すでに合成報告がある立方晶のペロブスカイト型酸水素化物である BaScO_2H と同様の結晶構造の有していると仮定した。 BaScO_2H の構造を鋳型として Sc を Y に置き換えることで作成した構造を用いて、格子定数などのパラメータを最適化した結果、実施例2のペロブスカイト型酸水素化物のXRDパターンが、パラメータを最適化させた構造から計算されたパターンと良い一致を示すことが確認された。得られた結果から、前記の実施例1のペロブスカイト型酸水素化物および前記の実施例2のペロブスカイト型酸水素化物が BaYO_2H (立方晶) であることが確認さ

れた。

[0080] 図3に実施例3のペロブスカイト型酸水素化物（ペロブスカイト型酸水素化物（ BaScO_2H 、焼結処理前）の反応サイクル3回後のXRDパターンおよび反応サイクル4回のXRDパターンならびに実施例3のペロブスカイト型酸水素化物（ BaScO_2H 、焼結処理後）のXRDパターンを示す。図3の横軸は 2θ （°）であり、縦軸は回折強度(a.u.(任意単位))である。図3に示すように、 BaScO_2H に由来すると考えられる回折線と、わずかな Sc_2O_3 に由来する回折線とが観測された。反応サイクル3回目と反応サイクル4回目とで Sc_2O_3 に由来する回折線に変化が見られないことから、観測された Sc_2O_3 に由来する回折線は、残留分と推定される。前記の実施例3のペロブスカイト型酸水素化物のXRDパターンについてリートベルト解析を行ったところ、既に報告されている BaScO_2H の結晶構造から計算されたパターンと良い一致を示した。得られた結果から、前記の実施例3のペロブスカイト型酸水素化物が BaScO_2H （立方晶）であることが確認された。

[0081] 図4に実施例2のペロブスカイト型酸水素化物（ BaYO_2H 、焼結処理後）および実施例2の触媒組成物（即ち、 Ru 担持ペロブスカイト型酸水素化物（ BaYO_2H 、焼結処理後））の両者についてのTDSの測定結果を示す。横軸は温度（°C）であり、縦軸はイオン電流（ μA ）である。前記の実施例2のペロブスカイト型酸水素化物では、 $50\sim 250^\circ\text{C}$ および 350°C 以降に強い水素脱離が確認された。一方、 H_2O に由来する質量比18のフラグメントはほとんど確認されなかった。定量性が担保される範囲（昇温中）でこのフラグメントの積分値から H_2 と H_2O とを定量すると、 H_2 は理想値と同スケールの値であり、 H_2O は H_2 の2%程度であったことから、 BaYO_2H が水酸化を受けていない純粋な水素化物であることが示唆された。また、 200°C 以下の低温でも水素脱離が確認されたことから、オンサイトアンモニア条件（ 400°C 以下）において可逆的な水素交換を起こす可能性があり、アンモニア合成反应用の触媒の担体に適していることが確認された。

[0082] 前記の実施例2の触媒組成物については、低温領域（50～200℃）の水素脱離ピークは高温側に、高温領域（350℃以降）の水素脱離ピークは低温側にシフトしていることが確認された。400℃以下の低温領域において、解離吸着した水素原子がRu表面を被覆することで窒素の吸着が阻害される水素被毒を起こすほど、Ru表面は水素吸着が強いことが知られている。そのため、低温領域のピークシフトは、水素脱離の形態がBaYO₂H表面から直接脱離する形から、ペロブスカイト型酸水素化物表面の水素が担持されたRu上に逆スピルオーバーする形へと変化したと推定される。ここで、逆スピルオーバーとは、金属と担体とからなる触媒で、担体などに吸着された原子やイオンなどが、拡散によって担持金属表面に移動し、再結合することで分子として気相に脱離する現象のことをいう。一方で、高温領域のピークシフトはバルク内から表面への水素拡散が容易になっていることを示しており、Ruの担持による表面近傍の水素拡散の促進に伴いバルク内水素拡散も促進されていると推定される。そして、全体として150℃以降の温度領域全体において均一な水素脱離を示すようにスペクトル形状が変化したため、150℃以上の温度領域で触媒活性を示すとともにBaYO₂Hが分解しない限り温度上昇に伴って活性が向上する可能性が示唆された。

[0083] 図5に、実施例3のペロブスカイト型酸水素化物（BaScO₂H、焼結処理後）および実施例3の触媒組成物（即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物（BaScO₂H、焼結処理後））の両者についてのTDSの測定結果を示す。横軸は、温度（℃）であり、縦軸はイオン電流（μA）である。前記の実施例3のペロブスカイト型酸水素化物については、100～200℃および350℃以降に強い水素脱離が確認された。一方、H₂Oに由来する質量比18のフラグメントはほとんど確認されなかった。定量性が担保される範囲（昇温中）でこのフラグメントの積分値からH₂とH₂Oとを定量すると、H₂OはH₂の1%未満であったことから、BaScO₂Hが水酸化を受けていない純粋な水素化物であることが示唆された。また、200℃以下の低温でも水素脱離が確認されたことから、オンサイトアンモニア条件（400℃

以下)において可逆的な水素交換を起こす可能性があり、アンモニア合成反応用の触媒の担体に適していることが確認された。

[0084] 実施例3の触媒組成物については、実施例2の場合と同様に、低温領域(50~200℃)の水素脱離ピークは高温側に、高温領域(350℃以降)の水素脱離ピークは低温側にシフトしていることが確認された。全体として150℃以降の温度領域全体において均一な水素脱離を示すようにスペクトル形状が変化したため、150℃以上の温度領域で触媒活性を示すとともにBaScO₂Hが分解しない限り温度上昇に伴って活性が向上する可能性が示唆された。

[0085] (耐熱性試験)

図6に、実施例1のペロブスカイト型酸水素化物(BaYO₂H、焼結処理前)を各種温度において水素雰囲気中で72時間加熱処理を行った後に得られたペロブスカイト型酸水素化物のXRD測定を行った結果を示す。図6の横軸は2θ(°)であり、図6の縦軸は回折強度(a.u.(任意単位))を意味する。600℃以上でBaY₂O₄、BaO、BaH₂およびY₂O₃が析出していることが確認され、BaYO₂Hが分解していることが示唆された。また、BaYO₂H由来と考えられる回折線は温度上昇に伴って半値幅が小さくなっていることから結晶性が向上していることが確認され、水素欠陥が補完されて格子が広がっていることも確認された。

[0086] 図7に0.9MPa、300℃のH₂およびN₂の混合気流下(H₂:N₂=3:1)に曝露した際の実施例2の触媒組成物(即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物(BaYO₂H、焼結処理後))、実施例4の触媒組成物(即ち、Co担持ペロブスカイト型酸水素化物(BaYO₂H、焼結処理後))および実施例5の触媒組成物(即ち、Fe担持ペロブスカイト型酸水素化物(BaYO₂H、焼結処理後))についてのアンモニア(NH₃)合成速度(mmolg⁻¹h⁻¹)の経時変化を示す。図7の横軸は反応時間(h)であり、縦軸は、アンモニア合成速度(mmolg⁻¹h⁻¹)である。前記の実施例2の触媒組成物の場合、アンモニア合成速度は20時間まで上昇し、それ以降

安定した挙動を示した。一方、前記の実施例4の触媒組成物および前記の実施例5の触媒組成物の場合、アンモニア合成速度は20時間までに低下し、それ以降安定した挙動を示した。また、前記の実施例2の触媒組成物が最もアンモニア合成速度の値が高く、次に、アンモニア合成速度の値が高かった触媒組成物は、前記の実施例4の触媒組成物であった。前記の実施例5の触媒組成物のアンモニア合成速度が最も低かった。

[0087] 図8に320℃の H_2 および N_2 の混合気流下($H_2:N_2=3:1$)に曝露した際の実施例2の触媒組成物(即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物($BaYO_2H$ 、焼結処理後))、実施例4の触媒組成物(即ち、Co担持ペロブスカイト型酸水素化物($BaYO_2H$ 、焼結処理後))および実施例5の触媒組成物(即ち、Fe担持ペロブスカイト型酸水素化物($BaYO_2H$ 、焼結処理後))についてのアンモニア(NH_3)合成速度($mmol\ g^{-1}\ h^{-1}$)の圧力依存性を示す。図8の横軸は、圧力(MPa)であり、縦軸は、アンモニア合成速度($mmol\ g^{-1}\ h^{-1}$)である。図8に示す通り、前記の実施例2の触媒組成物、前記の実施例4の触媒組成物および前記の実施例5の触媒組成物については、圧力が上昇することで、アンモニア合成速度が上昇した。特に、前記の実施例4の触媒組成物および前記の実施例5の触媒組成物については、0.1MPaから0.9MPaに圧力を上げることで、アンモニア合成速度が3倍に上昇した。

[0088] 図9に0.9MPaの H_2 および N_2 の混合気流下($H_2:N_2=3:1$)に曝露した際の実施例2の触媒組成物(即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物($BaYO_2H$ 、焼結処理後))、実施例4の触媒組成物(即ち、Co担持ペロブスカイト型酸水素化物($BaYO_2H$ 、焼結処理後))および実施例5の触媒組成物(即ち、Fe担持ペロブスカイト型酸水素化物($BaYO_2H$ 、焼結処理後))についてのアンモニア(NH_3)合成速度($mmol\ g^{-1}\ h^{-1}$)の温度依存性を示す。図9の横軸は温度(℃)であり、縦軸はアンモニア合成速度($mmol\ g^{-1}\ h^{-1}$)である。前記の実施例2の触媒組成物、前記の実施例4の触媒組成物および前記の実施例5の触媒組成物についての

アンモニア合成速度は温度上昇に伴って上昇した。

[0089] 図10に、0.9MPa、300℃の H_2 および N_2 の混合気流下（ $H_2 : N_2 = 3 : 1$ ）に曝露した際の実施例1の触媒組成物（即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物（ $BaY O_2 H$ 、焼結処理前））および実施例2の触媒組成物（即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物（ $BaY O_2 H$ 、焼結処理後））についてのアンモニア合成速度の経時変化を示す。図10の横軸は時間（h）であり、縦軸はアンモニア合成速度（ $mmol g^{-1} h^{-1}$ ）である。前記の実施例1の触媒組成物および前記の実施例2の触媒組成物については、焼結の有無によらず同様の挙動を示すことが確認された。また、前記の実施例2の触媒組成物についてのアンモニア合成速度は、前記の実施例1の触媒組成物についてのアンモニア合成速度よりも高かった。

[0090] 図11に実施例2の触媒組成物（即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物（ $BaY O_2 H$ 、焼結処理後））および実施例3の触媒組成物（即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物（ $BaSc O_2 H$ 、焼結処理後））についてのアンモニア合成速度の経時変化を示す。図11の横軸は反応時間（h）であり、縦軸は、アンモニア合成速度（ $mmol g^{-1} h^{-1}$ ）である。前記の実施例3の触媒組成物において、アンモニア合成速度は目標温度達成直後に測定された値から時間経過に伴い少し上昇し、20時間経過以降は少しずつ減少した。一方で、前記の実施例2の触媒組成物については、20時間が経過するまでのアンモニア合成速度の挙動は実施例3の触媒組成物と同様であったが、20時間経過以降は、アンモニア合成速度は一定であった。したがって、より長期間アンモニアを合成する際には、前記の実施例2の触媒組成物が有効であることが分かった。

[0091] 図12に0.9MPa、300℃の H_2 および N_2 の混合気流下（ $H_2 : N_2 = 3 : 1$ ）に曝露した際の実施例2の触媒組成物（即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物（ $BaY O_2 H$ 、焼結処理後））、実施例4の触媒組成物（即ち、Co担持ペロブスカイト型酸水素化物（ $BaY O_2 H$ 、焼結処理後））、実施例5の触媒組成物（即ちFe担持ペロブスカイト型酸水素化物（B

a Y O₂ H、焼結処理後)) および比較例 1 ~ 8 の触媒組成物についてのアンモニア合成速度を示す。比較例 1 ~ 8 は、既存の触媒組成物である。前記の実施例 2 の触媒組成物についてのアンモニア合成速度の値は、同じ R u を担持した比較例 2 ~ 8 についてのアンモニア合成速度の値よりも高かった。また、前記の実施例 2 の触媒組成物における R u の担持率は、比較例 1 の触媒組成物における担持率の半分以下であったにもかかわらず、アンモニア合成速度は、同程度であった。以上より、本開示の触媒組成物は、アンモニア合成反応に適していることが確認された。

[0092] 図 13 に、0.1 MPa でアンモニアを曝露した際の実施例 2 の触媒組成物 (即ち、R u 担持ペロブスカイト型酸水素化物 (B a Y O₂ H、焼結処理後)) および比較例 9 の触媒組成物についてのアンモニア転化率の温度依存性を示す。前記の実施例 2 の触媒組成物および比較例 9 の触媒組成物については共に、温度が上昇することで、アンモニア転化率が上昇した。また、前記の実施例 2 の触媒組成物については、より高い転化率を示した。以上より、本開示の触媒組成物は、アンモニア分解反応に適していることが確認された。

[0093] (実施例 6) ペロブスカイト型酸水素化物 (B a T b O₂ H、B a D y O₂ H、B a H o O₂ H、B a E r O₂ H、B a Y b O₂ H、B a L u O₂ H、焼結処理前) の製造

Y₂O₃ の代わりに、それぞれ、T b₂O₃、D y₂O₃、H o₂O₃、E r₂O₃、Y b₂O₃、及び L u₂O₃ (いずれも、99.9%, 高純度化学) を用いた以外は、実施例 1 と同様な方法で、それぞれのペロブスカイト型酸水素化物 (B a T b O₂ H、B a D y O₂ H、B a H o O₂ H、B a E r O₂ H、B a Y b O₂ H、及び B a L u O₂ H、焼結処理前) を得た。

[0094] (実施例 7) ペロブスカイト型酸水素化物 (B a T b O₂ H、B a D y O₂ H、B a H o O₂ H、B a E r O₂ H、B a Y b O₂ H、B a L u O₂ H、焼結処理後) の製造

実施例 1 のペロブスカイト型酸水素化物 (B a Y O₂ H、焼結処理前) の代

わりに、実施例6のそれぞれのペロブスカイト型酸水素化物 (BaTbO_2H 、 BaDyO_2H 、 BaHoO_2H 、 BaErO_2H 、 BaYbO_2H 、 BaLuO_2H 、焼結処理前)を用いた以外は、実施例2と同様な方法で、実施例7のそれぞれのペロブスカイト型酸水素化物 (BaTbO_2H 、 BaDyO_2H 、 BaHoO_2H 、 BaErO_2H 、 BaYbO_2H 、 BaLuO_2H 、焼結処理後)を得た。

実施例2のペロブスカイト型酸水素化物 (BaYO_2H 、焼結処理後)と同様にXRD、TDSの測定を行った。その結果を図14、15に示す。

[0095] (実施例8) Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物 (BaTbO_2H 、 BaDyO_2H 、 BaHoO_2H 、 BaErO_2H 、 BaYbO_2H 、 BaLuO_2H 、焼結処理後)の製造

実施例2のペロブスカイト型酸水素化物 (BaYO_2H 、焼結処理後)の代わりに、実施例7で得たペロブスカイト型酸水素化物 (BaTbO_2H 、 BaDyO_2H 、 BaHoO_2H 、 BaErO_2H 、 BaYbO_2H 、 BaLuO_2H 、焼結処理後)を用いた以外は、実施例2と同様な方法で、Ruを2wt%担持した実施例8のそれぞれの触媒組成物(即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物 (BaTbO_2H 、 BaDyO_2H 、 BaHoO_2H 、 BaErO_2H 、 BaYbO_2H 、 BaLuO_2H 、焼結処理後)を得た。

実施例2の触媒組成物(即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物 (BaYO_2H 、焼結処理後))と同様にTDS、アンモニア合成速度の経時変化、触媒活性の測定を行った。その結果を図16、17、18、表1に示す。

[0096]

[表1]

触媒	Ruの担持率 (wt%)	Ru粒子径 (nm)	アンモニア合成速度 (mmol g ⁻¹ h ⁻¹)
Ru/BaTbO ₂ H	1.5	17.9	3.60
Ru/BaDyO ₂ H	1.7	16.8	4.48
Ru/BaHoO ₂ H	1.8	14.8	3.83
Ru/BaErO ₂ H	1.7	12.8	4.29
Ru/BaYbO ₂ H	2.0	14.1	5.23
Ru/BaLuO ₂ H	1.9	11.4	4.39
Ru/BaYO ₂ H	1.8	8.6	4.35
Ru/BaScO ₂ H	1.6	6.3	7.87

[0097] 表1において、「Ruの担持率」は蛍光X線（XRF）分析を用いて決定した。XRF測定は、波長分散型蛍光X線分析装置S8 TIGER（Bruker社製）を用いて、以下に示す条件で行った。

[0098] XRFの測定条件：

- ・使用装置：Bruker製波長分散型蛍光X線分析装置 S8 TIGER
- ・X線源：Rh-L α 線
- ・回折結晶：LiF（200）
- ・雰囲気：真空
- ・コリメータマスク（X線の照射範囲）：直径5mmの円
- ・測定対象元素：Ba、RE、Ru
- ・定量方法：ファンダメンタルパラメータ（FP）法（即ち、構成元素の種類と量との両者から、理論的に蛍光X線強度が計算できることを利用して、実測の蛍光X線強度に一致するように組成を推定する方法）

[0099] XRF測定からRu/BaまたはRu/REの比が重量比で得られるため、担体の単位重量あたりのBaまたはREの含有量（BaREO₂Hを合成する際の原料に含まれる各元素の重量に該当する）が分かれば、Ru担持率wt%（ $100 \times \text{Ru} [\text{g}] / (\text{Ru} [\text{g}] + \text{担体} [\text{g}])$ ）を求めることが

できる。表1では、蛍光X線強度が高くマトリクスによる強度変化の影響が小さいR_EとR_uとの両者の重量比からR_u担持率を算出している。

[0100] (例) $R_u/Y = 0.0541$ 、担体1gあたりのY含有量 = 0.343 gの場合

担体1gに対するR_uの重量 = $0.0541 \times 0.343 = 0.0186$ g

R_u担持率 = $100 \times 0.0186 / (0.0186 + 1) = 1.8 \text{ wt} \%$

[0101] 表1において、「R_u粒子径」はCO化学吸着測定により見積もった(CO : R_u = 1 : 1)。CO化学吸着量の測定は、BELCAT-A装置(マイクロトラック・ベル社製)を用いて、以下に示す条件で行った。

[0102] ・使用装置：マイクロトラック・ベル製触媒分析装置 BELCAT-A

・測定温度：50℃

・キャリアガス：He (30 mL/min)

・吸着ガス：CO/He (9.51%)

・パルス体積：0.031 mL

・試料量：0.15 - 0.2 g程度

・前処理：400℃、水素雰囲気中で2時間加熱する。その後、ガスをHeに切り替えて400℃で30分加熱する。(R_u₃(CO)₁₂を前駆体に用いてR_uを担持したことにより、測定前に既にR_u表面にCOが吸着している状態であることから、そのままではCO吸着量を測定できない。このため、水素流通下で加熱することにより、吸着COを除去する。また、R_uへの水素吸着が強く、水素流通のみではR_uに吸着した水素が残ってしまうため、Heを流通させて吸着水素を除去する。これらの前処理を実施することにより、吸着種が存在しない清浄なR_u表面が得られる。尚、実際の測定では、CO吸着量が実測値として得られ、試料の充填量とR_u担持率の入力値との両者からR_uの粒径や分散度が求められる(ソフトウェア：Chem Master内で自動計算される)。

[0103] (考察)

表1の結果から、全ての触媒組成物において実際のR_u担持率は1.5～

2. 0 wt %の範囲であった。また、Ruの粒子径はREがScのときに最も小さく、REのイオン半径が大きくなるごとにRuの粒子径も大きくなる傾向が確認され、REがTbのときに最も大きくなった。Ruの担持率とRuの粒径との間における相関関係は見られなかったため、担体の表面物性や担体－Ru間の相互作用（比表面積、表面粗さ、Ruの吸着エネルギーなど）の違いが原因でこのような傾向が得られている可能性がある。

[0104] 図14に実施例7のペロブスカイト型酸水素化物（BaTbO₂H、BaDyO₂H、BaHoO₂H、BaErO₂H、BaYbO₂H、BaLuO₂H、焼結処理後）のXRDパターンを示す。図14の横軸は2θ（°）であり、縦軸は回折強度（a. u.（任意単位））である。図14に示すように、前記の実施例7の各ペロブスカイト型酸水素化物がそれぞれ、BaTbO₂H（立方晶）、BaDyO₂H（立方晶）、BaHoO₂H（立方晶）、BaErO₂H（立方晶）、BaYbO₂H（立方晶）、BaLuO₂H（立方晶）であることが確認された。

また、全ての試料において立方晶ペロブスカイト構造に由来する回折線が得られていることが確認され、REの原子番号がTbからLuに向かって大きくなるに伴って、前記REの回折ピークが高角度側にシフトし、格子定数が減少することが確認された。これは、ランタノイド収縮によるイオン半径の減少が反映された結果である。

[0105] 図15に実施例7のペロブスカイト型酸水素化物（BaTbO₂H、BaDyO₂H、BaHoO₂H、BaErO₂H、BaYbO₂H、BaLuO₂H、焼結処理後）についてのTDSの測定結果を示す。横軸は温度（℃）であり、縦軸は試料重量で規格化したイオン電流（μA/mg）である。

図15の結果から、いずれの試料においても水素脱離のみが確認されており、試料は水酸基（OH⁻）を含まない純粋な水素化物であることが確認された。また、すべての試料で100℃以上200℃以下の温度領域および350℃以降の温度領域において、水素脱離を示す同様のスペクトル形状が得られているため、異なる材料間での水素脱離能に有意な差はないと考えられる。

。

[0106] 図16に前記の実施例8の触媒組成物（即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物（BaTbO₂H、BaDyO₂H、BaHoO₂H、BaErO₂H、BaYbO₂H、BaLuO₂H、焼結処理後））についてのTDSの測定結果を示す。横軸は温度（℃）であり、縦軸は試料重量で規格化したイオン電流（μA/mg）である。

図16の結果から、Ruを担持することにより、全体として100℃以上の温度領域全体において均一な水素脱離を示すようにスペクトル形状が変化したため、100℃以上の温度領域で触媒活性を示すとともに担体が分解しない限り温度上昇に伴って活性が向上する可能性が示唆された。

[0107] 図17に0.9MPa、300℃のH₂およびN₂の混合気流下（H₂:N₂=3:1）に曝露した際の実施例8の触媒組成物（即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物（BaTbO₂H、BaDyO₂H、BaHoO₂H、BaErO₂H、BaYbO₂H、BaLuO₂H、焼結処理後））についてのアンモニア（NH₃）合成速度（mmol g⁻¹ h⁻¹）の経時変化を示す。図17の横軸は反応時間（h）であり、縦軸は、アンモニア合成速度（mmol g⁻¹ h⁻¹）である。

図17の結果から、前記の実施例8の触媒組成物の場合、時間経過に伴うアンモニア合成速度の変化の挙動に若干の差異は存在しているものの、Ru/BaTbO₂H、Ru/BaDyO₂H、Ru/BaHoO₂H、BaErO₂H、BaYbO₂H、Ru/BaLuO₂Hにおいては反応開始後40時間経過した以降においては、一定のアンモニア合成速度を示した。このことから、上記触媒組成物も長期的なアンモニア合成に適していることが確認された。

。

[0108] 図18に0.9MPa、300℃のH₂およびN₂の混合気流下（H₂:N₂=3:1）に曝露した際の実施例8の触媒組成物（即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物（BaTbO₂H、BaDyO₂H、BaHoO₂H、BaErO₂H、BaYbO₂H、BaLuO₂H、焼結処理後））、実施例2の触

媒組成物（即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物（BaYO₂H、焼結処理後））および実施例3の触媒組成物（即ち、Ru担持ペロブスカイト型酸水素化物（BaScO₂H、焼結処理後））についてのアンモニア合成速度を示す。

図18の結果から、いずれの試料においても高いアンモニア合成速度を示すことが確認された。特に、REがScの場合のアンモニア合成速度が顕著に高かった。表1の結果から、REがScの場合のRuの粒子径がYの場合と比較して3/4程度、TbからLuまでのランタノイドと比較して1/2～1/3程度小さいことから、REがScの場合に触媒反応活性点が他の触媒組成物よりも多くなっていることが予想され、これにより顕著に高いアンモニア合成速度が達成されたと考えられる。

符号の説明

[0109] S1 第1工程、S2 第2工程

請求の範囲

- [請求項1] 下記（１）式で示されるペロブスカイト型酸水素化物を含有することを特徴とする触媒組成物。
- $$\text{BaREO}_2\text{H}_m \cdots (1)$$
- （式（１）において、REは、Y、Sc、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群から選ばれる希土類元素を表し、mは0.5以上1.0以下の範囲に含まれる数字を表す。）
- [請求項2] 前記REが、Y、Sc、Tb、Dy、Ho、Er、YbおよびLuからなる群から選ばれる少なく１種の希土類元素であることを特徴とする請求項１記載の触媒組成物。
- [請求項3] 前記REが、YまたはScであることを特徴とする請求項１記載の触媒組成物。
- [請求項4] アンモニア合成反应用またはアンモニア分解反应用であることを特徴とする請求項１記載の触媒組成物。
- [請求項5] 前記ペロブスカイト型酸水素化物がRu、Co、Fe、CrおよびMnからなる群から選ばれる１種以上の遷移金属を担持していることを特徴とする請求項１記載の触媒組成物。
- [請求項6] 請求項１～５のいずれか１項に記載の触媒組成物の存在下において、窒素と水素とを反応させる工程を含むことを特徴とするアンモニア合成方法。
- [請求項7] 請求項１～５のいずれか１項に記載の触媒組成物の存在下においてアンモニアを水素および窒素に分解させる工程を含むことを特徴とするアンモニア分解方法。
- [請求項8] 下記（１）式
- $$\text{BaREO}_2\text{H}_m \cdots (1)$$
- （式（１）において、REは、Y、Sc、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群から選ばれる希土類元素を表し、mは0.5以上1.0以下の範囲に含まれる数字を表す。）

で示されるペロブスカイト型酸水素化物を製造する方法であって、

BaO と、

BaH_2 と、

下記式 (2)

$\text{RE}_2\text{O}_3 \cdots (2)$

(式 (2) において、RE は、Y、Sc、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb および Lu からなる群から選ばれる希土類元素を表す。)

で示される化合物と、

を不活性ガス雰囲気下において、メカノケミカル法を用いて、微細化および均質化した合成反応生成物の粒子が形成されるまで、圧着および粉砕を繰り返す工程を含むことを特徴とするペロブスカイト型酸水素化物の製造方法。

[請求項9] 前記 RE が、Y、Sc、Tb、Dy、Ho、Er、Yb および Lu からなる群から選ばれる少なく 1 種の希土類元素である、請求項 8 記載のペロブスカイト型酸水素化物の製造方法。

[請求項10] 前記 RE が、Y または Sc である、請求項 8 記載のペロブスカイト型水素化物の製造方法。

[請求項11] 前記 RE が、Y であることを特徴とする請求項 8 記載のペロブスカイト型酸水素化物の製造方法。

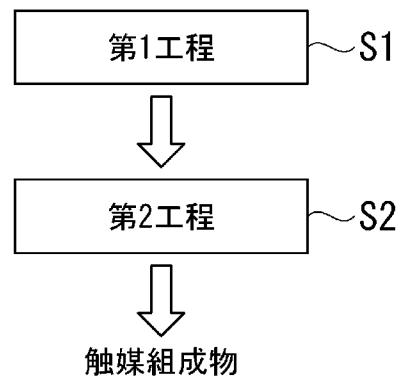
[請求項12] 前記メカノケミカル法において、遊星ボールミルまたは転動ボールミルを使用することを特徴とする請求項 7 記載のペロブスカイト型酸水素化物の製造方法。

[請求項13] 前記圧着および前記粉砕が、 300°C 以下で行われることを特徴とする請求項 8 記載のペロブスカイト型酸水素化物の製造方法。

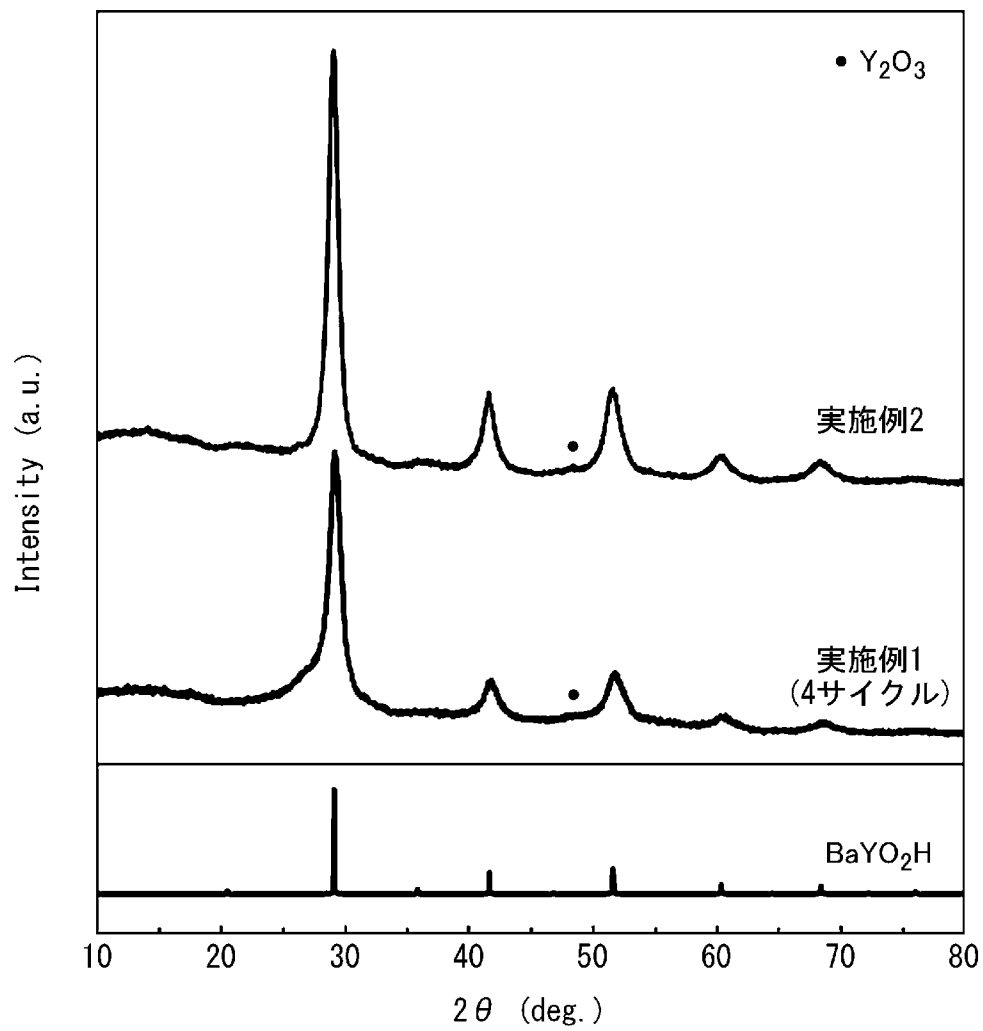
[請求項14] 前記微細化および均質化した合成反応生成物の粒子の比表面積が $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項 8 記載のペロブスカイト型酸水素化物の製造方法。

- [請求項15] 請求項8記載のペロブスカイト型酸水素化物の製造方法により得られうることを特徴とするペロブスカイト型酸水素化物。
- [請求項16] 前記R E が、Yであることを特徴とする請求項15記載のペロブスカイト型酸水素化物。

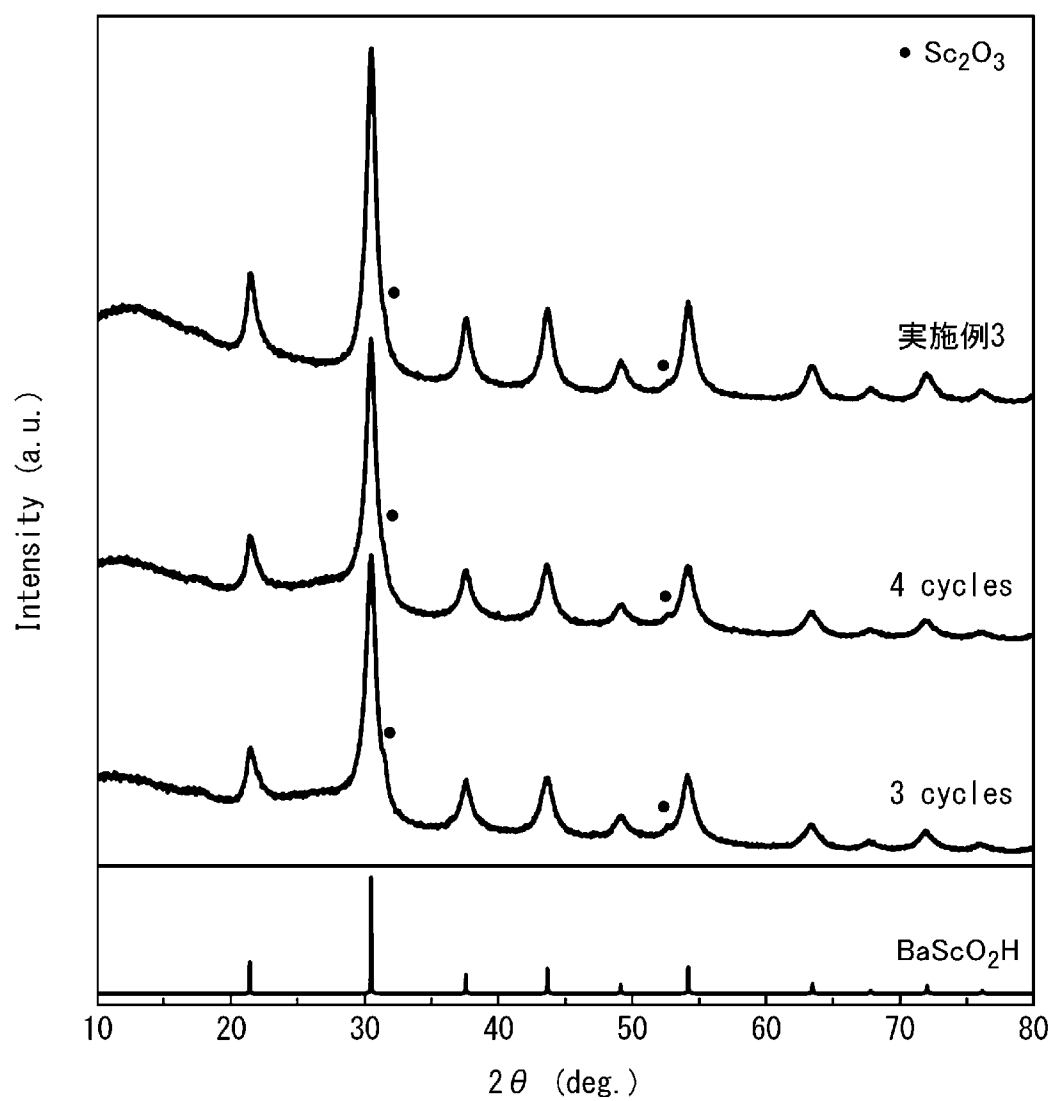
[図1]



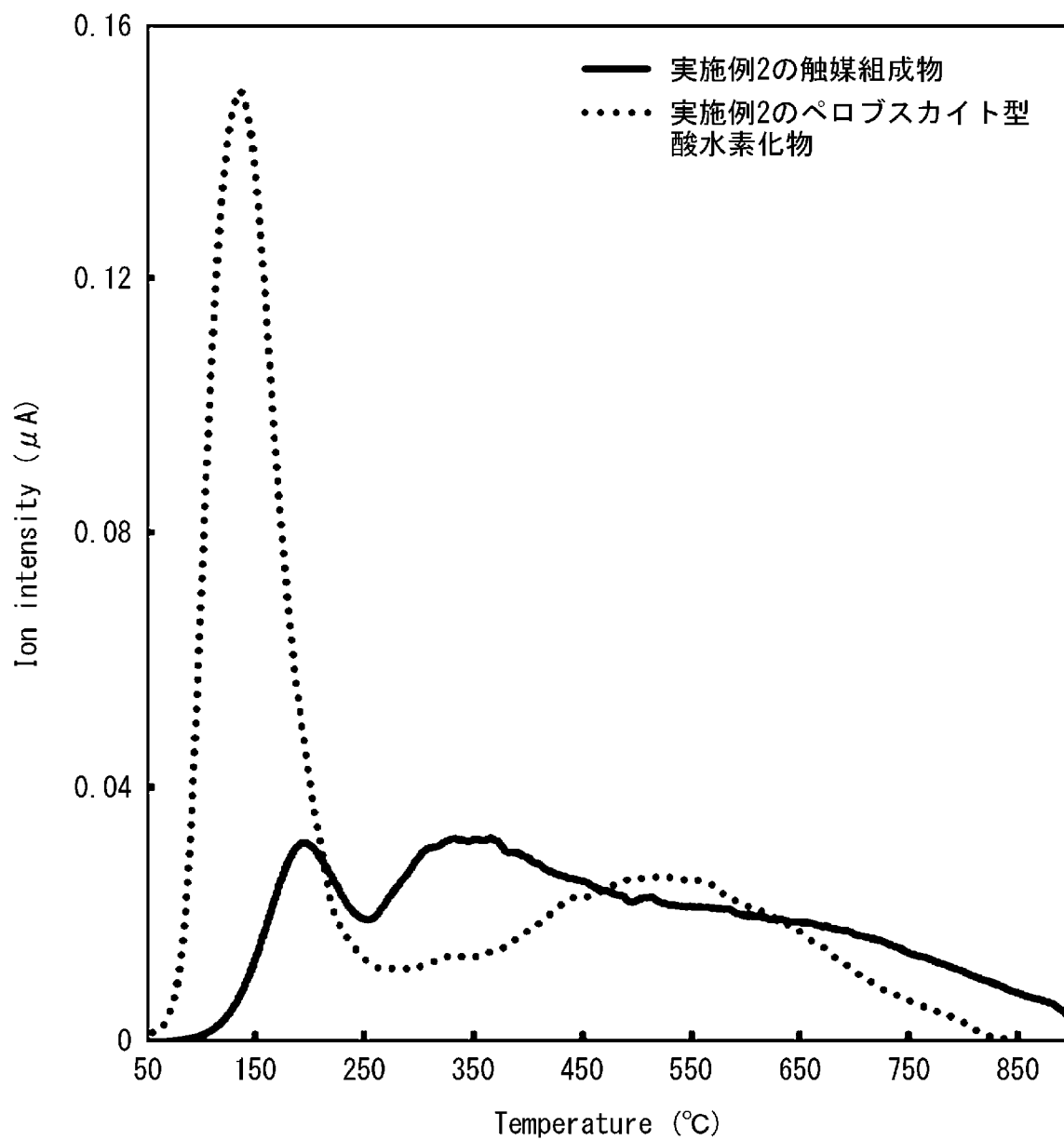
[図2]



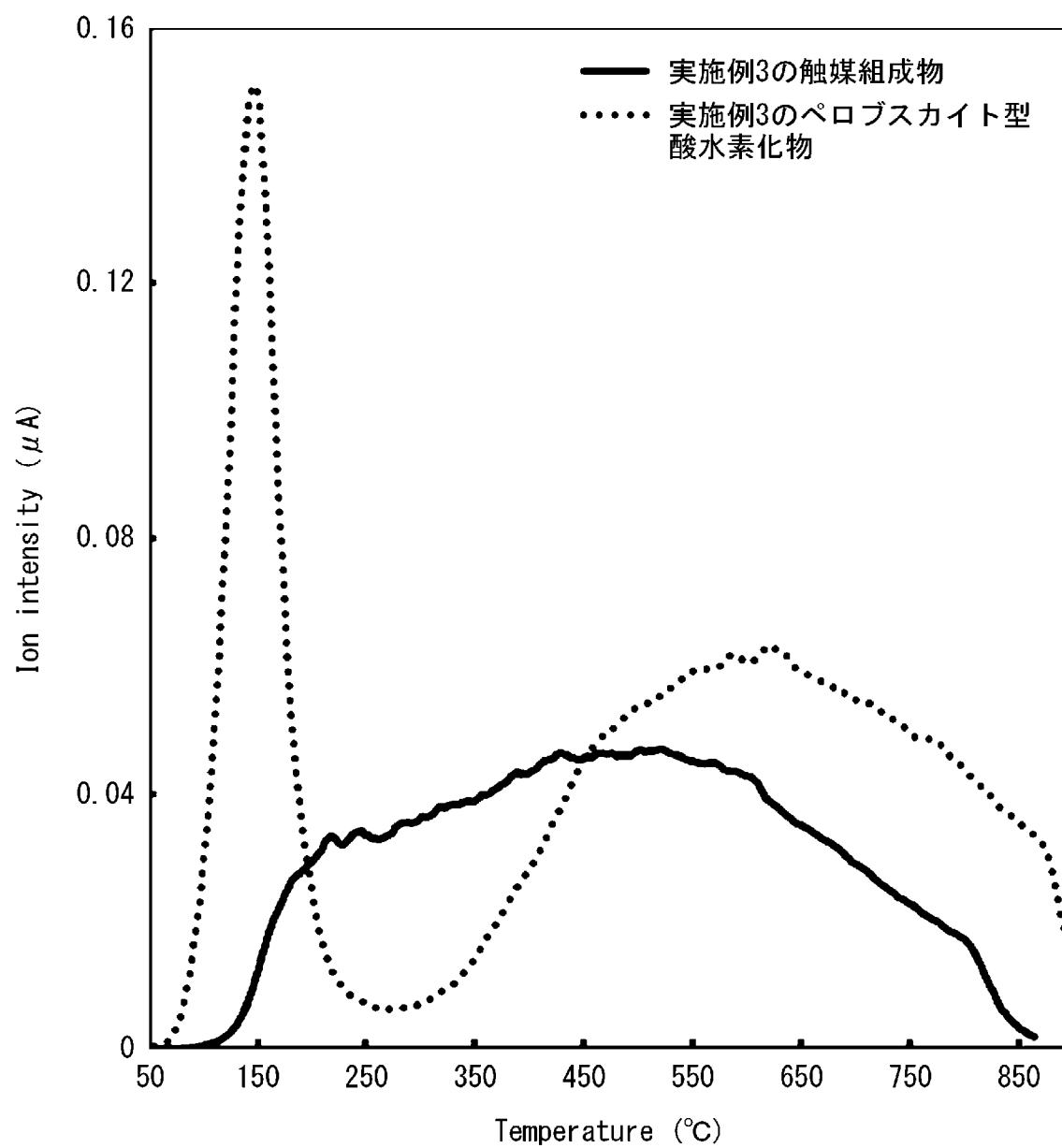
[図3]



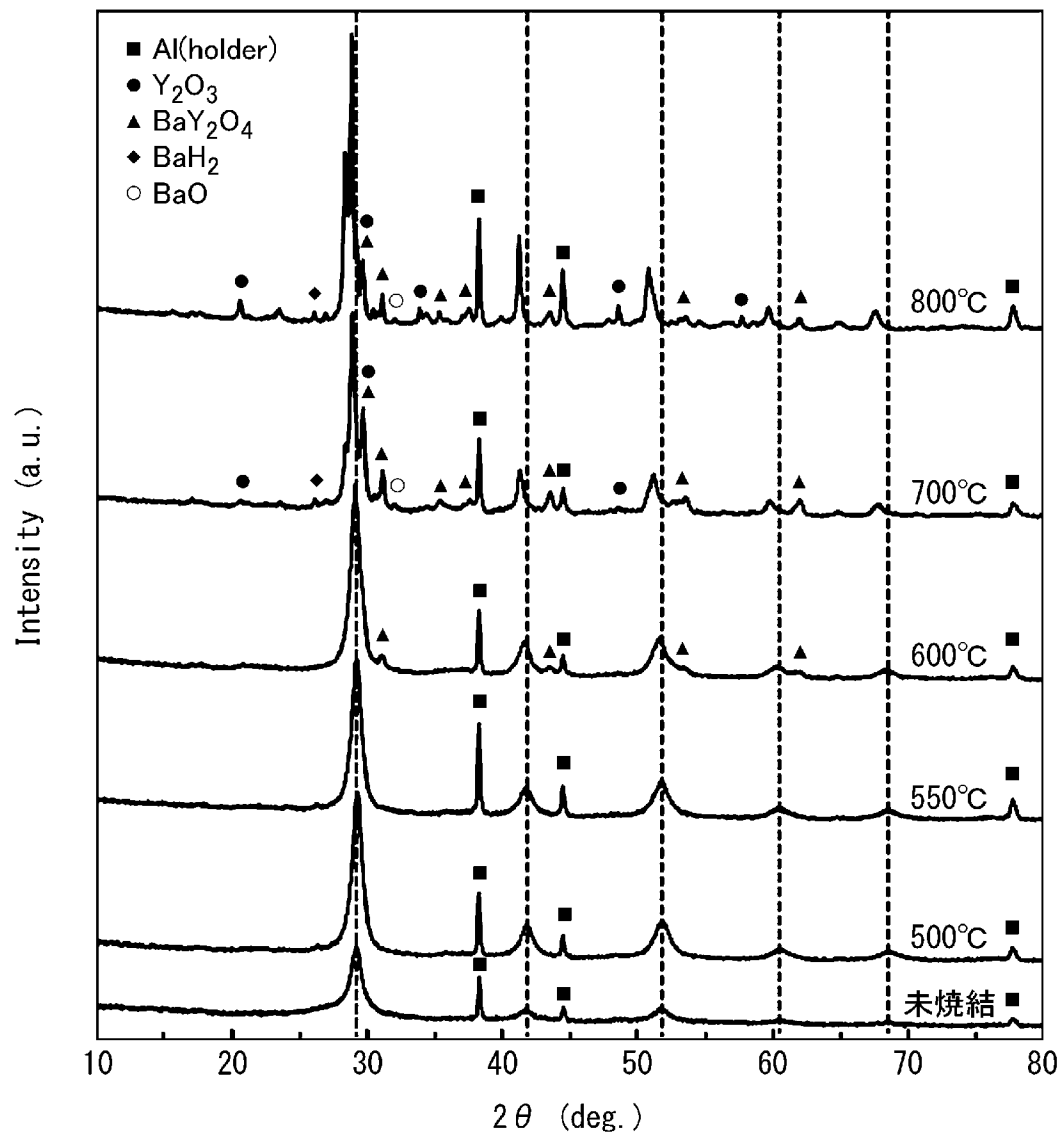
[図4]



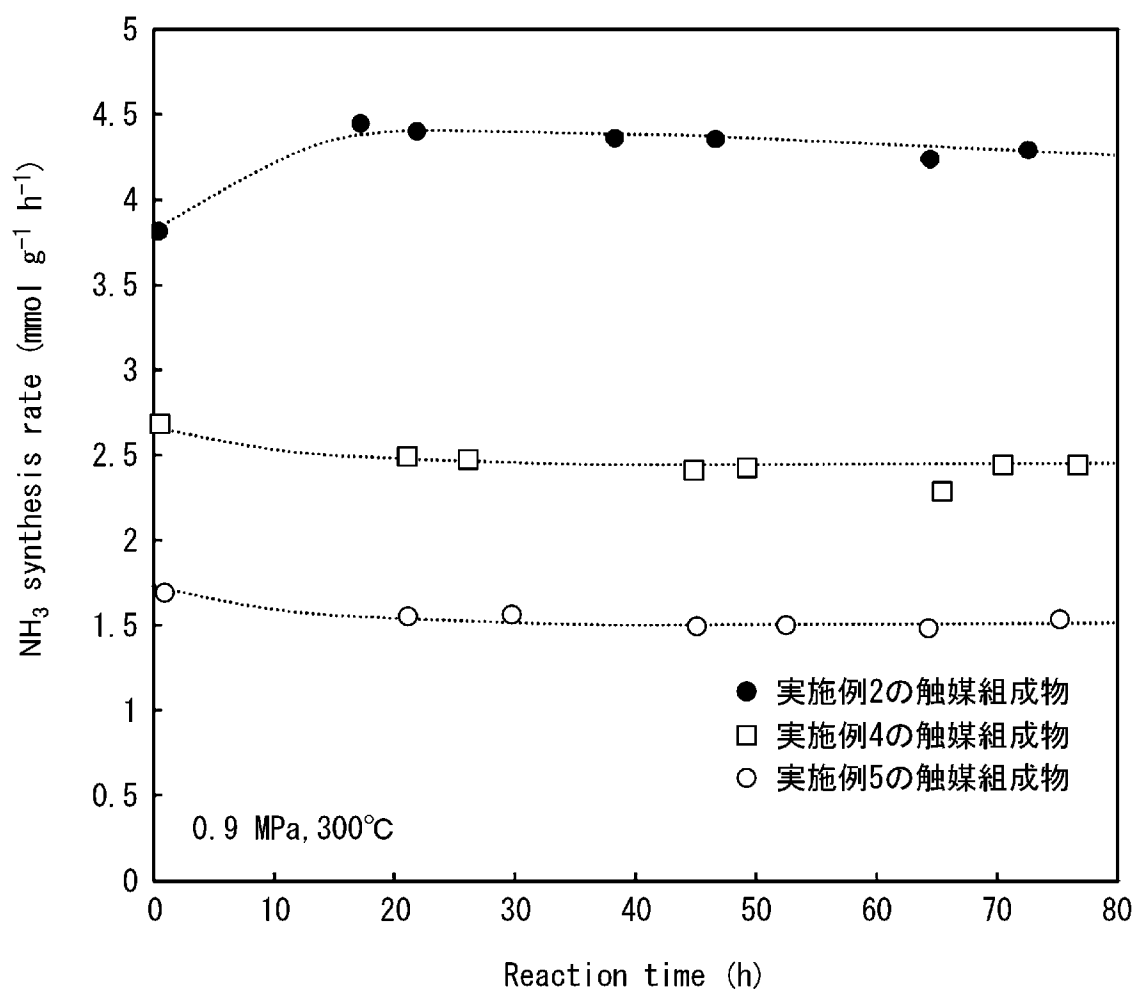
[図5]



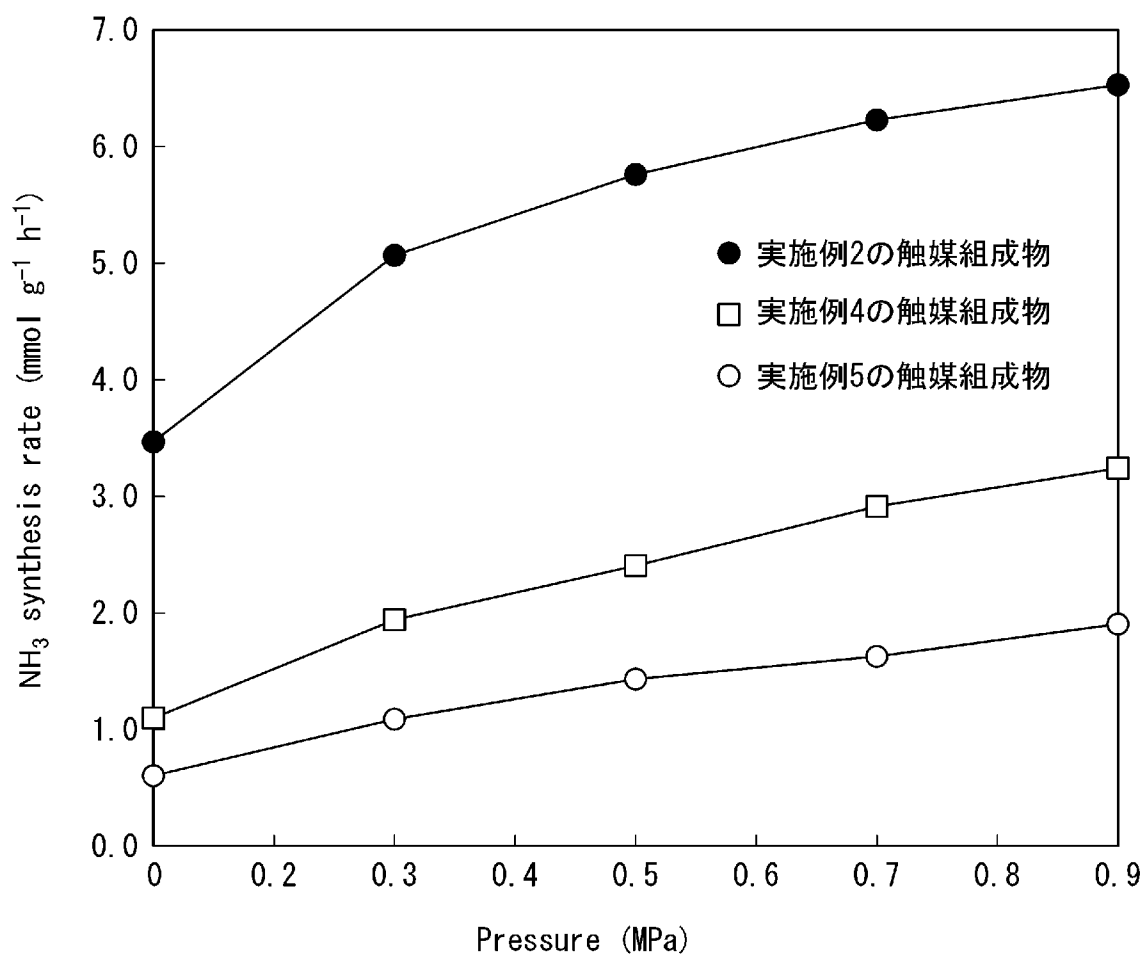
[図6]



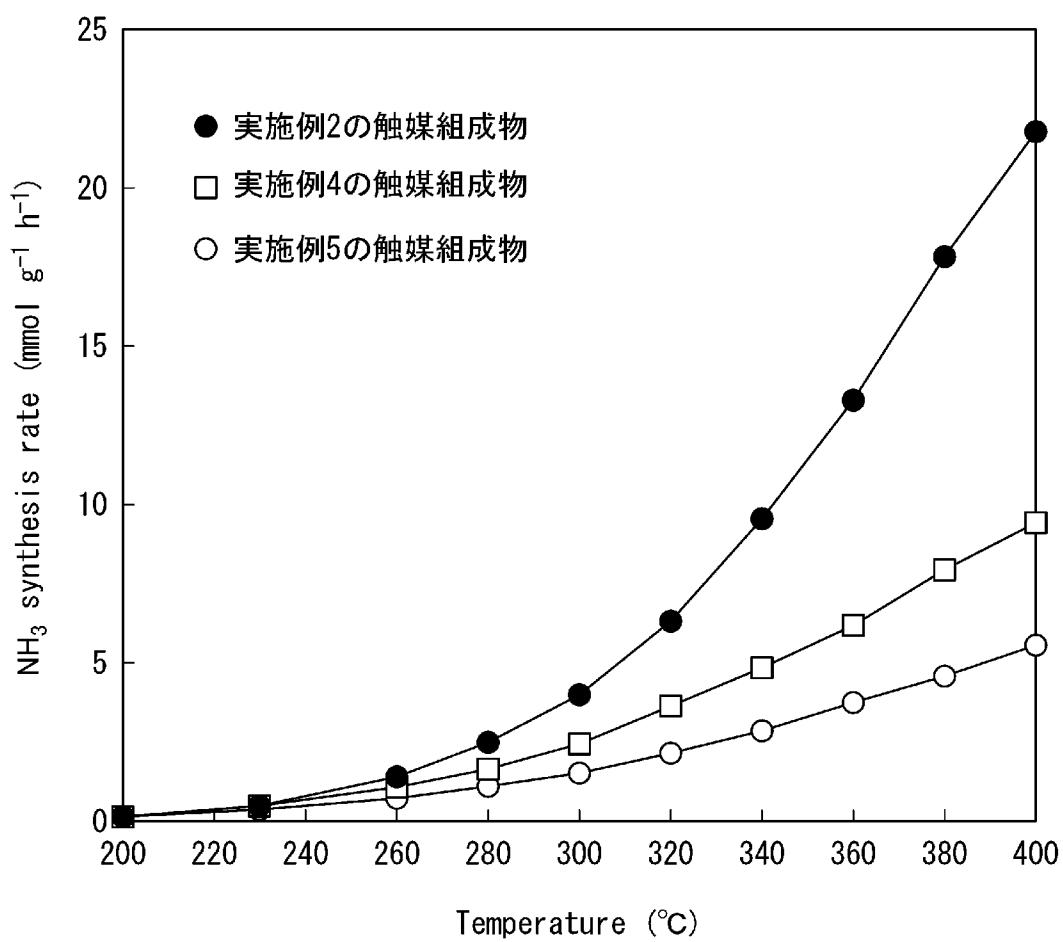
[図7]



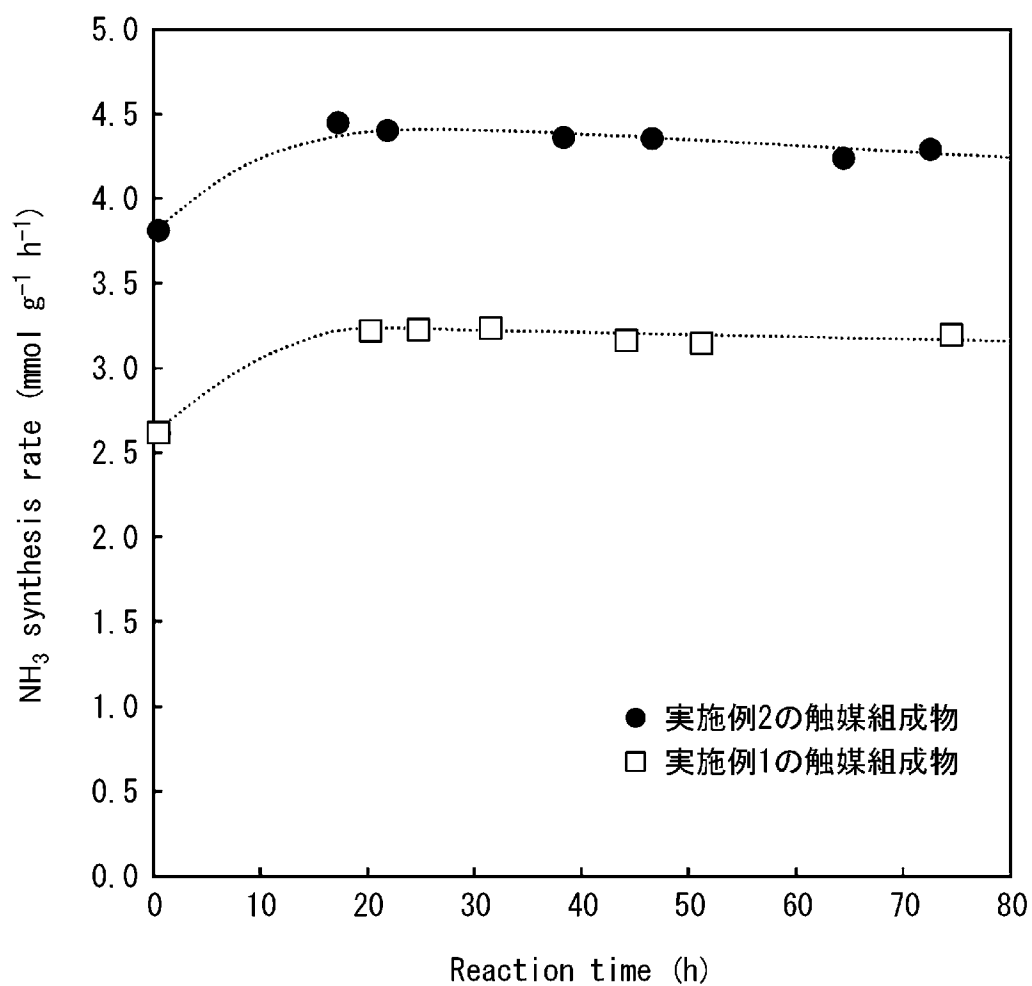
[図8]



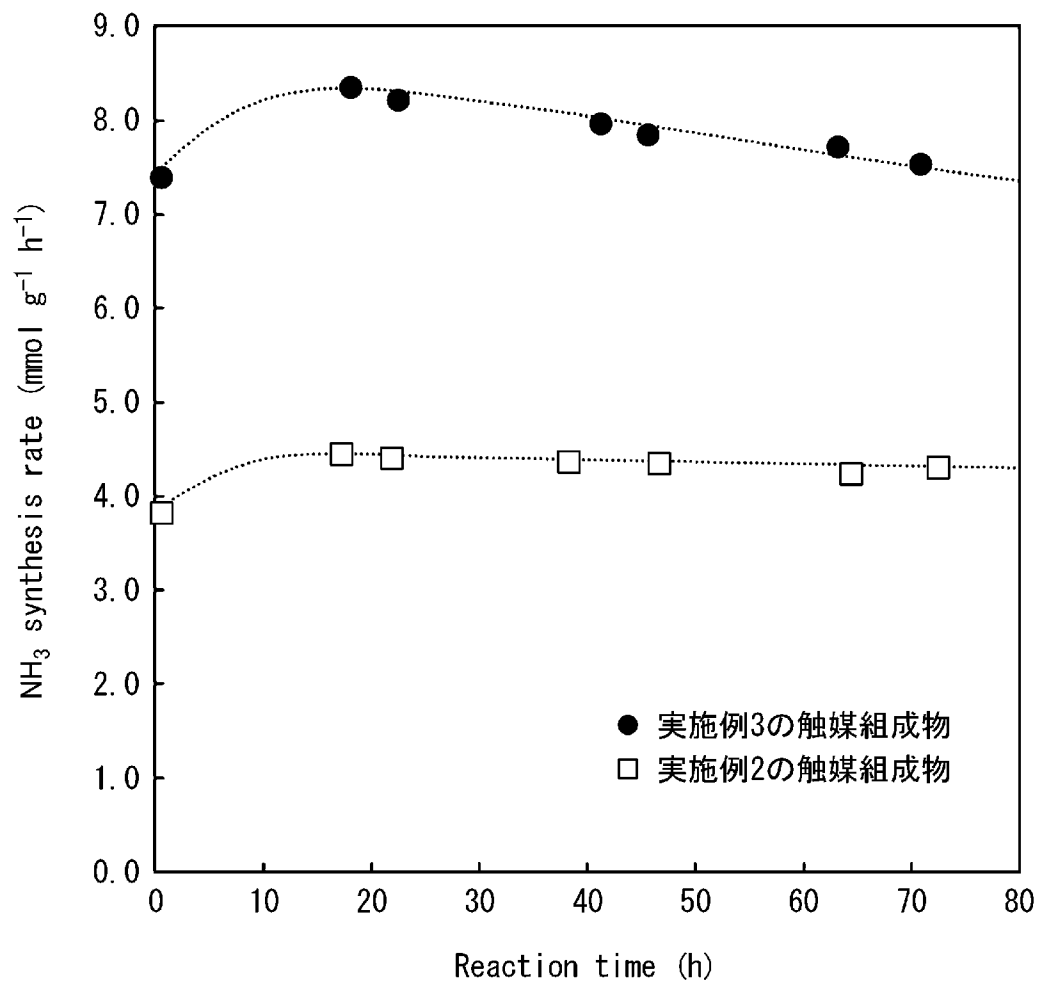
[図9]



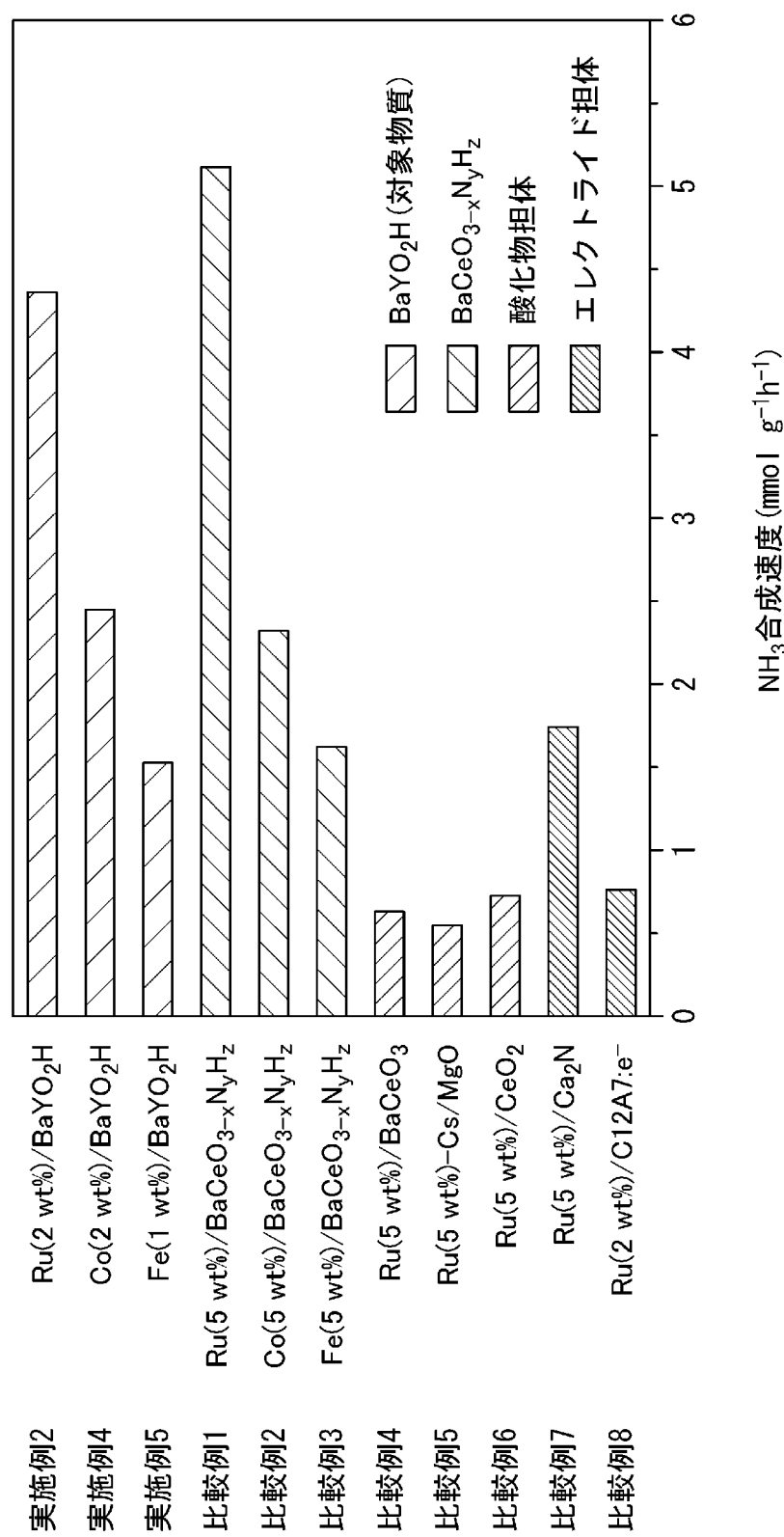
[図10]



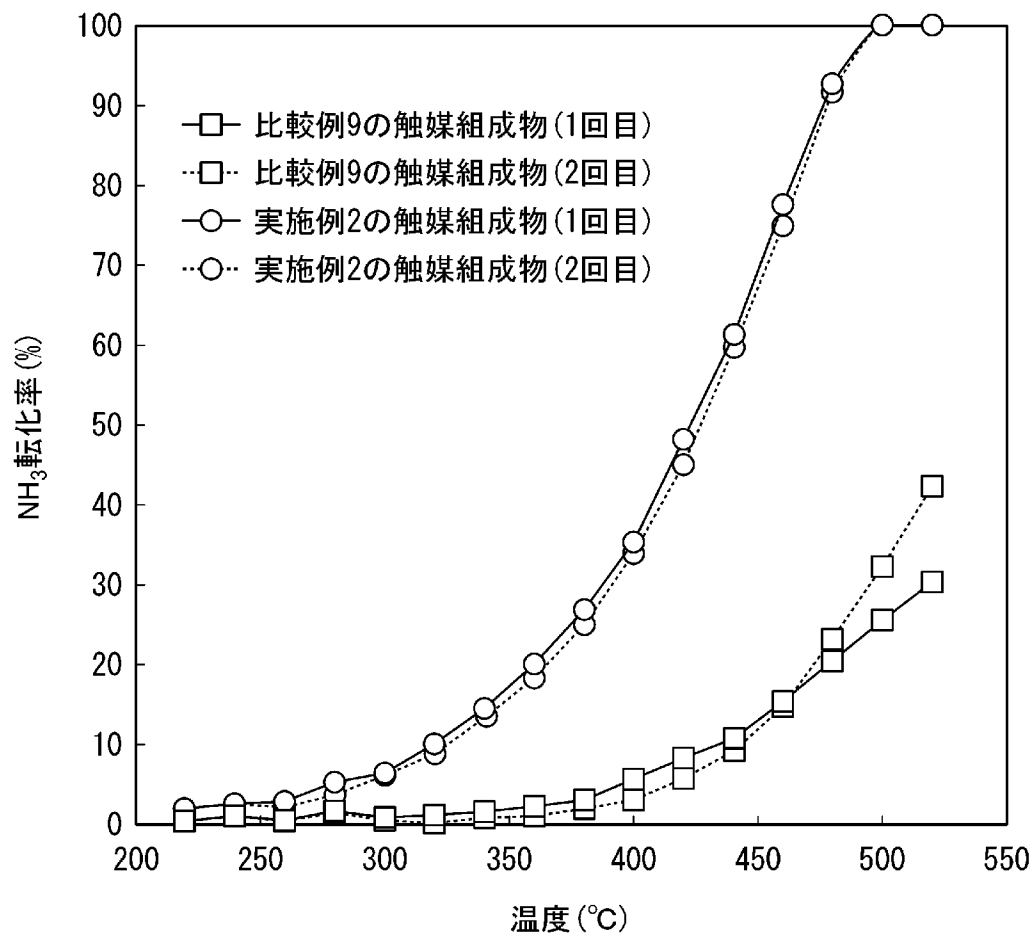
[図11]



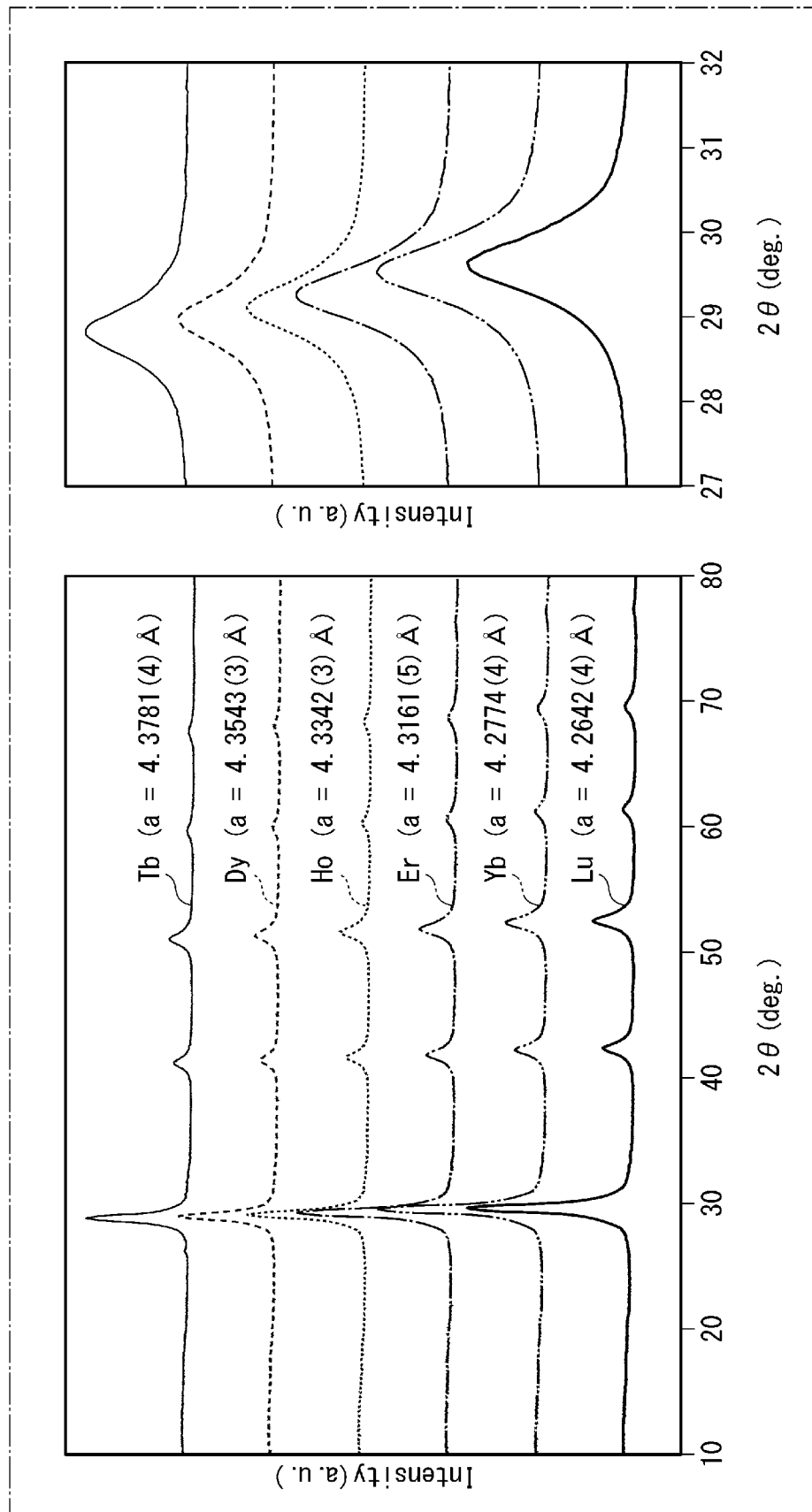
[図12]



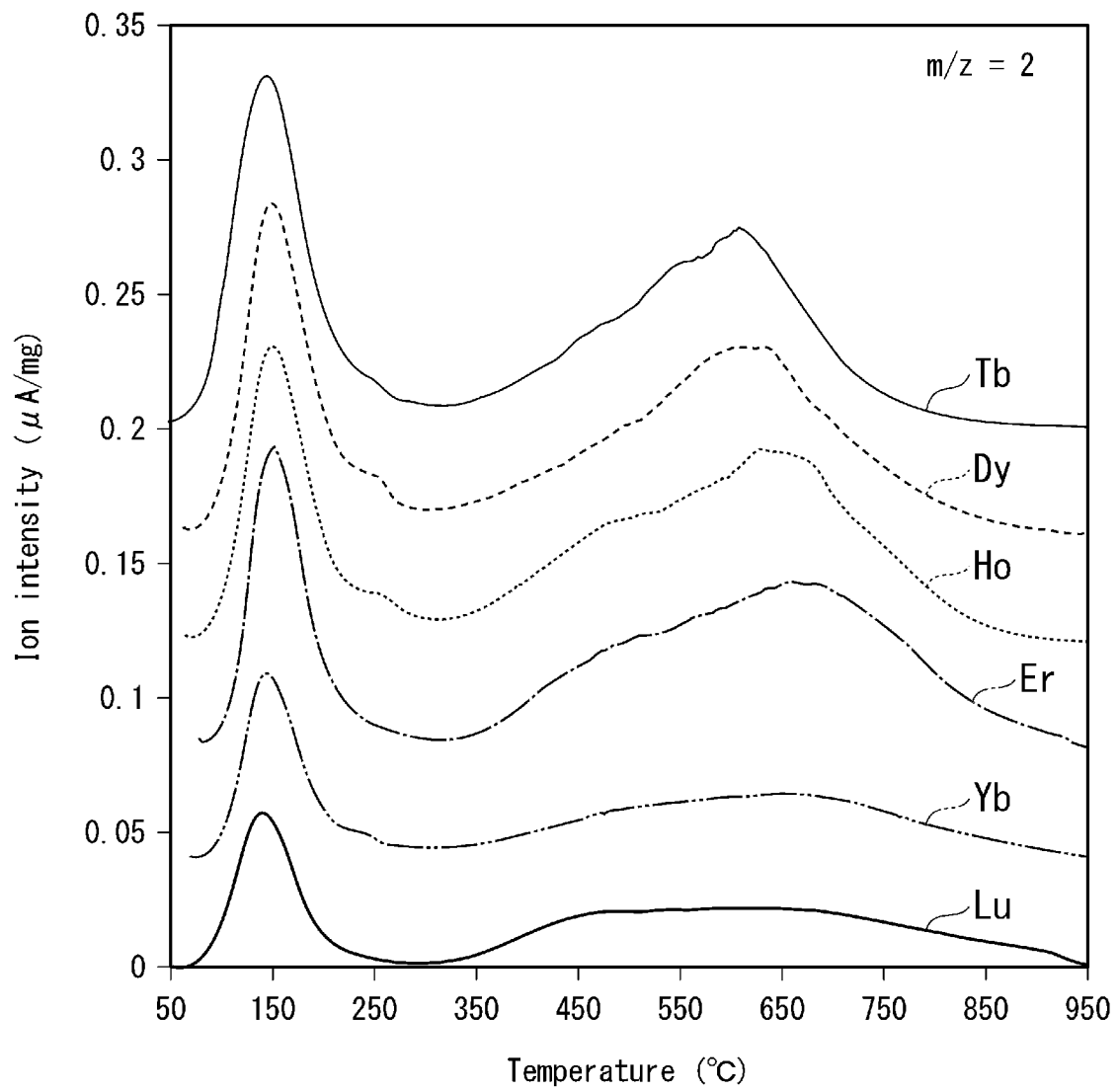
[図13]



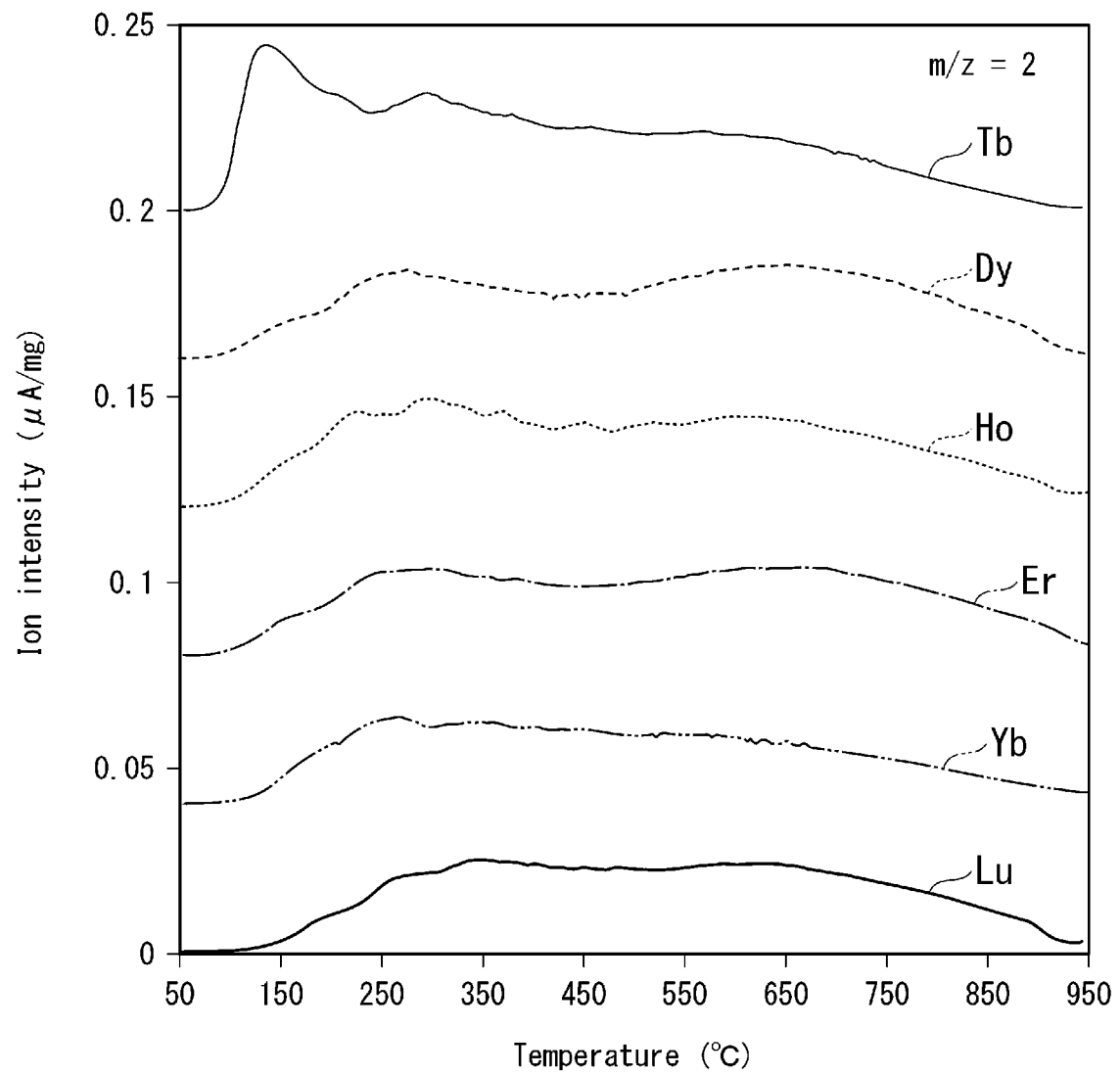
[図14]



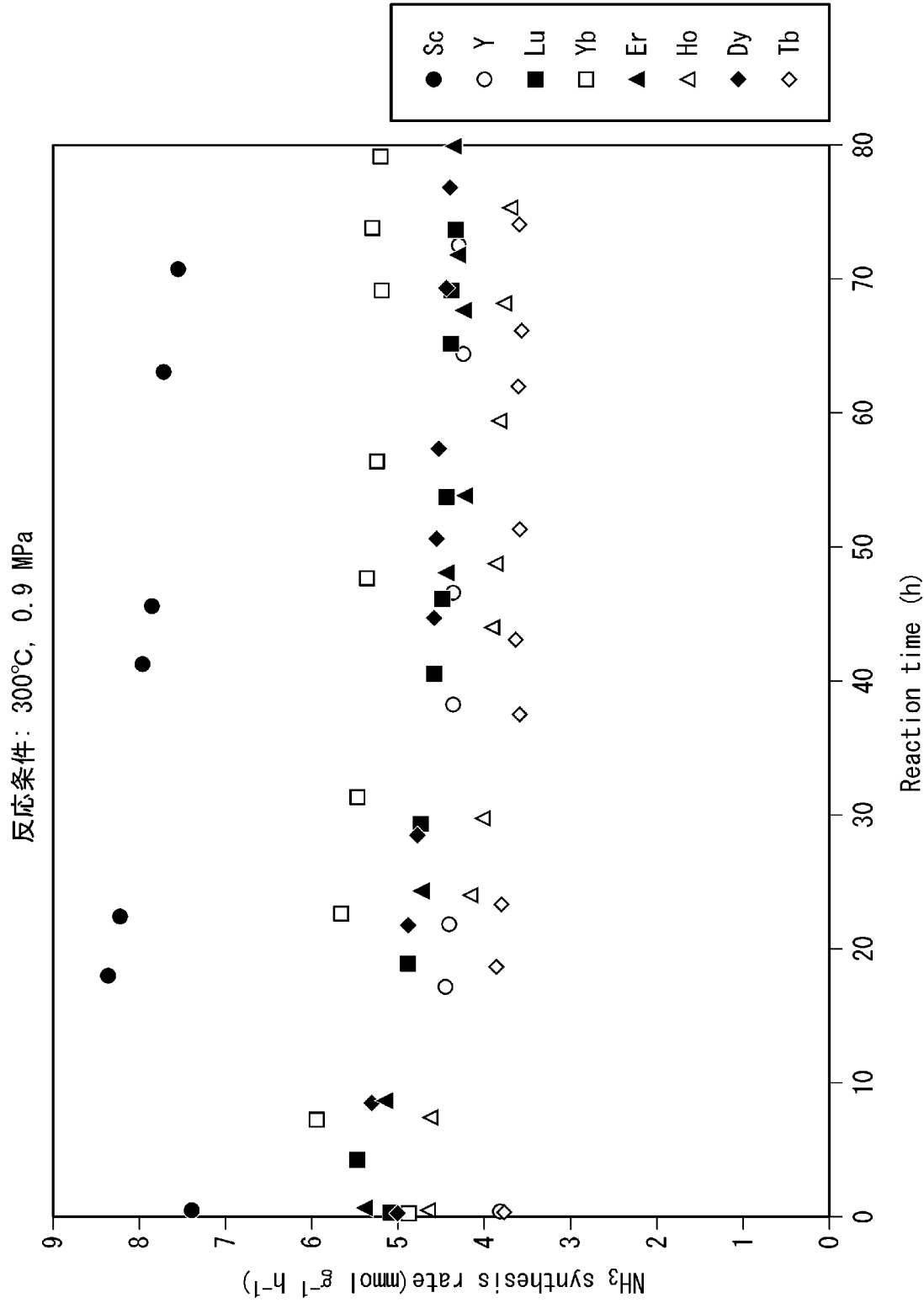
[図15]



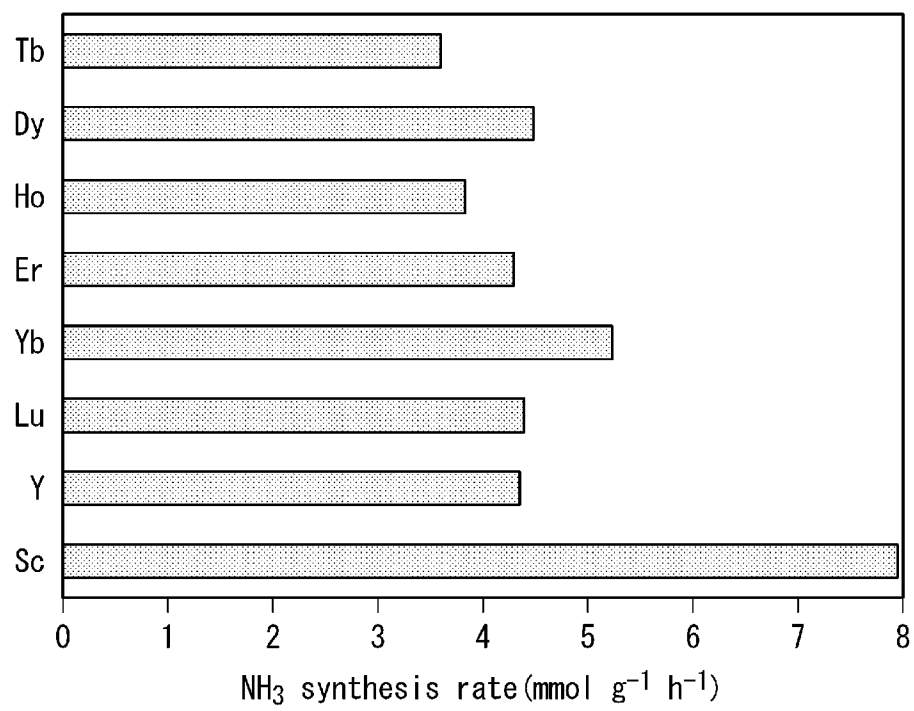
[図16]



[図17]



[図18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/011019

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J 23/63 (2006.01)i; B01J 23/83 (2006.01)i; B01J 35/61 (2024.01)i; B01J 37/04 (2006.01)i; C01B 3/04 (2006.01)i; C01C 1/04 (2006.01)i; C01F 17/30 (2020.01)i FI: B01J23/63 M; C01C1/04 E; C01B3/04 B; B01J37/04 101; B01J35/61; B01J23/83 M; C01F17/30 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J21/00-38/74; C01B3/04; C01C1/04; C01F17/00-17/38,C01B6/00-6/34 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN);JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GOTO, Yoshihiro, et al., Pressure to Stabilized Cubic Perovskite Oxyhydride BaScO ₂ H, Inorganic Chemistry, 2017, vol. 56, p.4840-4845, DOI:10.1021/acs.inorgchem.6b02834 abstract, experimental section, table 1, fig. 1, 3	15
Y		1-6, 16
A		7-14
Y	WO 2021/006136 A1 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) 14 January 2021 (2021-01-14) claims 8, 11, 13-17, paragraphs [0002], [0104]-[0130]	1-6, 16
A	JP 2017-98067 A (TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 01 June 2017 (2017-06-01) claims 1-8, example 3	1-16
A	WO 2020/175558 A1 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) 03 September 2020 (2020-09-03) Claims 1-11	1-16
☒ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 30 May 2024		Date of mailing of the international search report 11 June 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/011019

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-100902 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 01 May 2008 (2008-05-01) claim 1	1-16

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The claims are classified into the following two inventions.

(Invention 1) Claims 1-7

Claim 1 is classified as invention 1 as a result of having the special technical feature of "a catalyst composition containing the perovskite-type oxyhydride represented by formula (1)". Furthermore, claims 2-7, which share the same or corresponding special technical feature with claim 1, are classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 8-16

Claims 8-16 share, with claim 1 classified as invention 1, the feature of "the perovskite-type oxyhydride represented by formula (1)". However, this feature does not make a contribution over the prior art in the light of the content described in document 1 (GOTO, Yoshihiro, et al., Pressure-Stabilized Cubic Perovskite Oxyhydride BaScO₂H, Inorganic Chemistry, 2017, vol. 56, p.4840-4845, DOI:10.1021/acs.inorgchem.6b02834), and thus this feature cannot be said to be a special technical feature. Furthermore, there are no other identical or corresponding special technical features between the inventions.

Additionally, claims 8-16 do not depend from claim 1. Moreover, claims 8-16 are not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1.

Therefore, claims 8-16 cannot be classified as invention 1.

Claims 8-16 are classified as invention 2 as a result of having the special technical feature of a method for producing the the perovskite-type oxyhydride represented by formula (1), "including a step for repeatedly crimping and crushing of BaO, BaH₂, and the compound represented by formula (2) below

(2) RE₂O₃

(in formula (2), RE represents a rare earth element selected from the group consisting of Y, Sc, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu)

under an inert gas atmosphere using a mechanochemical method until particles of a finely divided and homogenized synthetic reaction product are formed".

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/011019

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/006136	A1	14 January 2021	US 2022/0241754 A1 claims 8, 11, 13-17, paragraphs [0003], [0168]-[0213] CN 113993818 A	
JP	2017-98067	A	01 June 2017	(Family: none)	
WO	2020/175558	A1	03 September 2020	EP 3932546 A1 Claims 1-11 US 2022/0048782 A1 CN 113747971 A	
JP	2008-100902	A	01 May 2008	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

B01J 23/63(2006.01)i; B01J 23/83(2006.01)i; B01J 35/61(2024.01)i; B01J 37/04(2006.01)i; C01B 3/04(2006.01)i; C01C 1/04(2006.01)i; C01F 17/30(2020.01)i
FI: B01J23/63 M; C01C1/04 E; C01B3/04 B; B01J37/04 101; B01J35/61; B01J23/83 M; C01F17/30

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

B01J21/00-38/74; C01B3/04; C01C1/04; C01F17/00-17/38, C01B6/00-6/34

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 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024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）

CAlplus/REGISTRY (STN); JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	GOTO, Yoshihiro, et al., Pressure-Stabilized Cubic Perovskite Oxyhydride BaScO2H, Inorganic Chemistry, 2017, vol. 56, p.4840-4845, DOI:10.1021/acs.inorgchem.6b02834 ABSTRACT, EXPERIMENTAL SECTION, Table 1, Figure 1, 3	15
Y		1-6, 16
A		7-14
Y	WO 2021/006136 A1（国立研究開発法人科学技術振興機構）14.01.2021（2021-01-14） 請求項8, 11, 13-17, [0002], [0104]-[0130]	1-6, 16
A	JP 2017-98067 A（国立大学法人東京工業大学）01.06.2017（2017-06-01） 請求項1-8, 実施例3	1-16
A	WO 2020/175558 A1（国立研究開発法人科学技術振興機構）03.09.2020（2020-09-03） 請求項1-11	1-16

☒ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
“I” 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 30.05.2024

国際調査報告の発送日 11.06.2024

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

権限のある職員（特許庁審査官）

安齋 美佐子 4Q 9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

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 2008-100902 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 01.05.2008 (2008 - 05 - 01) 請求項1	1-16

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲は以下の2つの発明に区分される。

（発明1）請求項1－7

請求項1は、「（1）式で示されるペロブスカイト型酸水素化物を含有する触媒組成物」という特別な技術的特徴を有しているため、発明1に区分する。また、請求項1と同一のまたは対応する特別な技術的特徴を有する請求項2－7を発明1に区分する。

（発明2）請求項8－16

請求項8－16は、発明1に区分された請求項1と、「（1）式で示されるペロブスカイト型酸水素化物」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献1（GOTO, Yoshihiro, et al., Pressure-Stabilized Cubic Perovskite Oxyhydride BaScO₂H, Inorganic Chemistry, 2017, vol. 56, p.4840-4845, DOI:10.1021/acs.inorgchem.6b02834）の開示内容に照らし、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項8－16は、請求項1の従属請求項ではない。また、請求項8－16は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項8－16は発明1に区分できない。

そして、請求項8－16は、（1）式で示されるペロブスカイト型酸水素化物を製造する方法において、「BaOと、BaH₂と、下記式（2）

RE₂O₃・・・（2）

（式（2）において、REは、Y、Sc、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuからなる群から選ばれる希土類元素を表す。）

で示される化合物と、を不活性ガス雰囲気下において、メカノケミカル法を用いて、微細化および均質化した合成反応生成物の粒子が形成されるまで、圧着および粉碎を繰り返す工程を含む」という特別な技術的特徴を有しているため、発明2に区分する。

- ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
- ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
- ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
- ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

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/JP2024/011019

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2021/006136	A1	14.01.2021	US 2022/0241754 A1 請求項8, 11, 13-17, [0003], [0168]-[0213] CN 113993818 A	
JP	2017-98067	A	01.06.2017	(ファミリーなし)	
WO	2020/175558	A1	03.09.2020	EP 3932546 A1 請求項1-11 US 2022/0048782 A1 CN 113747971 A	
JP	2008-100902	A	01.05.2008	(ファミリーなし)	