

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6225400号
(P6225400)

(45) 発行日 平成29年11月8日(2017.11.8)

(24) 登録日 平成29年10月20日(2017.10.20)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 G 49/00 (2006.01)
B O 1 J 32/00 (2006.01)
B O 1 J 23/89 (2006.01)
B O 1 J 23/889 (2006.01)

C O 1 G 49/00 A
 B O 1 J 32/00
 C O 1 G 49/00 C
 B O 1 J 23/89 M
 B O 1 J 23/889 M

請求項の数 6 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2015-13794 (P2015-13794)
 (22) 出願日 平成27年1月28日(2015.1.28)
 (65) 公開番号 特開2016-138015 (P2016-138015A)
 (43) 公開日 平成28年8月4日(2016.8.4)
 審査請求日 平成28年10月26日(2016.10.26)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000231970
 パウダーテック株式会社
 千葉県柏市十余二 2 1 7 番地
 (74) 代理人 100124327
 弁理士 吉村 勝博
 (72) 発明者 安賀 康二
 千葉県柏市十余二 2 1 7 番地 パウダーテック株式会社内
 (72) 発明者 杉浦 隆男
 千葉県柏市十余二 2 1 7 番地 パウダーテック株式会社内

審査官 延平 修一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 外殻構造を有する触媒担持体用フェライト粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

T i が固溶されたフェライトを含む外殻構造を有し、
当該フェライト粒子内部に存在する細孔と当該外殻構造に存在する細孔とが連通し、
当該フェライト粒子内部に存在する細孔及び当該外殻構造に存在する細孔は、細孔容積が 0 . 0 6 ~ 0 . 2 m l / g であり、ピーク細孔径は 0 . 7 ~ 2 μ m である
 ことを特徴とする触媒担持体用フェライト粒子。

【請求項 2】

上記外殻構造を有する部分の厚さが 0 . 5 ~ 1 0 μ m である請求項 1 に記載の触媒担持体用フェライト粒子。

【請求項 3】

粒子内部の密度が上記外殻構造の密度より低い請求項 1 又は 2 に記載の触媒担持体用フェライト粒子。

【請求項 4】

体積平均粒径が 1 0 ~ 1 0 0 μ m である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の触媒担持体用フェライト粒子。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のフェライト粒子を触媒担持体として用いた触媒。

【請求項 6】

触媒活性成分が金、銀、銅、白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、ニッケル、コ

バルトから選ばれる１種類以上の金属コロイド粒子である請求項５記載の触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明はフェライト粒子に関し、詳しくは触媒担持体として好適に用いられる触媒担持体用フェライト粒子及び該フェライト粒子を触媒担持体とする触媒に関する。

【背景技術】

【０００２】

フェライト粒子は、種々の用途に用いられている。例えば特許文献１（特開平６－３１３１７６号公報）には、活性成分であるゼオライトと支持母体であるマトリックスからなる流動接触分解触媒が記載され、マトリックス中に飽和磁化が 10 emu/g 以下、平均粒径が $0.001\sim20\text{ }\mu\text{m}$ のフェライト粒子を含有することが記載されている。

10

さらに、特許文献２（特開２００４－１８９５１３号公報）には、フェライト粒子の表面にガラス質粒子を付着させ、熔融したガラス質層の被覆を形成させ、ガラス被覆フェライト粒子の表面に酸化チタンを被覆させ、再度熱処理する機能性フェライト粒子の製造方法が記載されており、この機能性フェライト粒子は光触媒材料として有用であるとされている。ここで用いられるフェライト粒子としては、 MnZn 系、 MgCuZn 系、 NiCuZn 系等が挙げられている。

【０００３】

これら特許文献１及び２には、フェライト粒子を触媒成分として用いることが記載されているが、フェライト粒子個々の諸特性に着目したものではない。

20

【０００４】

一方、特許文献３（特開２００７－３２０８４７号公報）には、複数の一次微粒子及び複数の一次細孔を含むコア微粒子構造体と、コア微粒子構造体を少なくとも部分的に囲繞するシェルとを含むコアシェルセラミック微粒子を複数含む物品が記載され、物品として、膜、センサー、電極及びゲッターが記載されている。

【０００５】

この特許文献３に記載のコアシェルセラミック微粒子は、イットリウム安定化ジルコニアをコア、ランタンフェライトをシェルとして構成されるもので、ランタンフェライトをシェルとして用いていることから、低い見掛け密度を有し、さまざまな特性を制御可能な状態に維持したままで、一定容積に少ない重量で満たすことができるものではない

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】特開平６－３１３１７６号公報

【特許文献２】特開２００４－１８９５１３号公報

【特許文献３】特開２００７－３２０８４７号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

40

従って、本発明の目的は、低い見掛け密度を有し、さまざまな特性を制御可能な状態に維持し、一定容積に少ない重量で満たすことが可能な触媒担持体用フェライト粒子、該フェライト粒子を用いた触媒を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明者らは、上記のような課題を解決すべく鋭意検討した結果、 Ti 酸化物を含有する外殻構造を有しているフェライト粒子が上記目的を達成し得ることを知見し、本発明に至った。本発明は、これらの知見に基づきなされたものである。

【０００９】

すなわち、本発明は、

50

Tiが固溶されたフェライトを含む外殻構造を有し、当該フェライト粒子内部に存在する細孔と当該外殻構造に存在する細孔とが連通し、当該フェライト粒子内部に存在する細孔及び当該外殻構造に存在する細孔は、細孔容積が $0.06 \sim 0.2 \text{ ml/g}$ であり、ピーク細孔径は $0.7 \sim 2 \mu\text{m}$ であることを特徴とする触媒担持体用フェライト粒子を提供するものである。

【0010】

本発明に係る上記フェライト粒子は、上記外殻構造を有する部分の厚さが $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることが望ましい。

【0011】

本発明に係る上記フェライト粒子は、粒子内部の密度が上記外殻構造の密度より低いことが望ましい。

10

【0012】

本発明に係るフェライト粒子の体積平均粒径は、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが望ましい。

【0013】

また、本発明は、上記フェライト粒子を触媒担持体として用いた触媒を提供するものである。

【0014】

本発明に係る触媒は、触媒活性成分が金、銀、銅、白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、ニッケル、コバルトから選ばれる1種類以上の金属コロイド粒子であることが望ましい。

20

【発明の効果】

【0015】

本発明に係るフェライト粒子は、Tiを含有する外殻構造を有することで低い見掛け密度を有し、さまざまな特性を制御可能な状態に維持したままで、一定容積に少ない重量で満たすことができる。そのため、上記フェライト粒子を触媒担持体として用い、これに触媒活性成分を担持させた触媒は、触媒活性成分が好適に分散担持することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明に係るフェライト粒子断面の電子顕微鏡写真($\times 200$)であり、外殻構造を有する部分の厚さを測定する方法を示す。

30

【図2】図1により得られた画像を画像解析したグラフ。

【図3】外殻構造を有する部分の外周部分の測定する方法を示す図1の電子顕微鏡写真。

【図4】図3により得られた画像を画像解析したグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

<本発明に係るフェライト粒子>

本発明に係るフェライト粒子は、チタンを含有する外殻構造(コアシェル形状)を有する。このことで低い見掛け密度を有し、さまざまな特性を制御可能な状態に維持できる。また、本発明に係るフェライト粒子は、一定容積に少ない重量でフェライト粒子を満たすことができる。なお、本発明でいうフェライト粒子とは、特記しない限り個々のフェライト粒子の集合体を意味し、また単に粒子とは、個々のフェライト粒子をいう。

40

【0018】

ここでいう外殻構造とは、フェライト粒子を樹脂に包埋させたのち、SEMを用いて断面観察をした際に、断面SEM画像において、目視でわかる程度に外殻構造が形成されていることが必要である。より具体的には、一定範囲の厚みを持った外周部分が粒子の周囲長の80%以上を持っているものをいう。より好ましくは、外周部分の周囲長に占める割合は90%以上である。

【0019】

50

この外殻構造の厚さは、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが望ましく、この範囲で所期の目的が達成できる。外殻構造の厚みが $0.5 \mu\text{m}$ 未満では、フェライト粒子の機械的強度が弱く、破壊されることで本来持っていた各種粉体特性が発揮できないことがある。特にキャリアとして使用する際に割れてしまい感光体ドラム傷の原因となる可能性がある。外殻構造の厚みが $10 \mu\text{m}$ を超えると、従来のフェライト粒子と変わらないため、外殻構造を有していても所望の効果を発揮することができない。外殻構造の厚さは $0.5 \sim 8 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $0.5 \sim 6.5 \mu\text{m}$ であることが最も好ましい。

【0020】

この外殻構造の厚さの測定は、下記に詳述される通り、フェライト粒子を樹脂に包埋させたのち、図1及び図3に示されるように、SEMを用いて断面観察、及び得られた画像を画像処理することで測定することができる。

10

【0021】

〔外殻構造の厚さの測定〕

ここで、粒子の外殻構造の厚さの測定は下記の手順にて行う。

フェライト粒子を樹脂に包埋・成形したのち、研磨機にて断面を研磨し、金蒸着を行い断面観察用（外殻部の厚さ測定用）サンプルとした。得られたサンプルは日本電子社製JSM-6060Aを用い、加速電圧は 5 kV とし、SEMを200倍視野にて撮影し、その画像情報を、インターフェースを介してメディアサイバネティクス社製画像解析ソフト(Image-Pro PLUS)に導入して解析を行った。具体的には得られた画像のコントラストを調整後、本解析ソフトウェアのラインプロファイル機能により、画像の輝度を1粒子ごとに抽出する。この時ラインプロファイルは粒子のほぼ中心を水平方向に通過するよう直線を設定し、得られたプロファイルに存在するピークのうち、外殻部に対応するピークを2つのマーカーで挟み、このときの幅を外殻部の厚さとした。なお、上記ピークはラインプロファイルの極大値を挟む極小値と極小値として定義される。また、コントラストは包埋樹脂の部分（バックグラウンドに相当）の輝度は最大輝度の50%以下になるように調整することが好ましい。同様の操作を30粒子について同様に行い、平均値を外殻構造の厚さとした。

20

【0022】

また、外殻構造の外周部分の周囲長に占める割合は、下記に詳述される通り、フェライト粒子を樹脂に包埋させたのち、図1及び図3に示されるように、SEMを用いて断面観察、及び得られた画像を画像処理することで測定することができる。

30

【0023】

〔外殻構造の外周方向の割合の測定〕

上記と同様の画像処理を行い、ラインプロファイルを円環または自由曲線（閉曲線）とし1粒子ごとに粒子の外殻構造に対して設定する。このときプロファイルの最大輝度を $I_{\text{最大}}$ 、最小輝度を $I_{\text{最小}}$ とし、最大輝度と最小輝度の差を I としたとき、 $I_{\text{最小}}$ 以上、 $I_{\text{最小}} + I \times 0.2$ 未満の範囲は外殻構造がない部分、 $I_{\text{最小}} + I \times 0.2$ 以上 $I_{\text{最大}}$ 以下が外殻部と判別する。したがってラインプロファイル機能で得られたラインプロファイル長（周囲長）の輝度データのうち、 $I_{\text{最小}} + I \times 0.2$ 以上 $I_{\text{最大}}$ 以下となっている輝度のラインプロファイル長を積算し、ラインプロファイル長（周囲長）で割ることで、一定範囲の厚みを持った外周部分の比率を算出することで求めることができる。同様の操作を30粒子について行い、平均値を外周部分の周囲長にしめる割合（＝外周部分の密度）とした。

40

【0024】

〔粒子内部の多孔質部分の割合の測定〕上記と同様の画像処理を行い、ラインプロファイルを直線とし、1粒子ごとに粒子の中心付近を通過するように設定する。このときプロファイルの最大輝度を $I_{\text{最大}}$ 、最小輝度を $I_{\text{最小}}$ とし、最大輝度と最小輝度の差を I としたとき、 $I_{\text{最小}}$ 以上、 $I_{\text{最小}} + I \times 0.2$ 未満の範囲はフェライト部分がない部分、 $I_{\text{最小}} + I \times 0.2$ 以上 $I_{\text{最大}}$ 以下がフェライトが存在する部分と判別する。したがってラインプロファイル機能で得られたラインプロファイル長（直線）の輝度データのうち

50

、 $I_{\text{最小}} + I_{\text{最大}} \times 0.2$ 以上 $I_{\text{最大}}$ 以下となっている輝度のラインプロファイル長を積算し、ラインプロファイル長（直線）で割ることで、粒子内部のフェライト部分の比率を算出することで求めることができる。同様の操作を 30 粒子について行い、平均値を粒子内部の密度とした。

【0025】

従来のフェライト粒子の低見掛け密度化は、主としてフェライト粒子の多孔質化のみによって達成されるものである。この多孔質化は本焼成時の焼成条件を変更することで簡便に実施できる点を特徴としている反面、多孔質独特の細孔が表面から内部に至るまで均一に生成する。したがって、樹脂被覆や樹脂含浸による特性制御を行う場合、粒子の表面に樹脂が多く存在するため、被覆や含浸した樹脂の影響が大きく、特性の制御が極めて難しくなる。

10

【0026】

一方、本発明によるフェライト粒子の形状は、一見すると従来から存在する粒状粒子であるが、外殻構造を有する部分（外殻部）と多孔質構造を有する粒子内部で粒子の密度が異なっている。より具体的な特徴として、粒子内部の密度が低いため粒子の細孔容積は大きく、かつ、外殻部の密度が高いため細孔径が大きくなっている。また、外殻構造を有しているため、従来の多孔質コアと比較して、低い見掛け密度を有している。また、フェライト粒子の外側と内部は局在する細孔によってつながっているため、低見掛け密度でありながらフェライト粒子の表面が露出した状態を維持したまま、粒子内部に樹脂や機能性ナノ粒子を分散させた懸濁液を含浸させることができるため、外殻部分と内部の多孔質部分において別の機能を持たせることが可能となり、従来のフェライト粒子では得られなかった特性を新たに獲得できるようになる。

20

【0027】

本発明に係るフェライト粒子は、Mg を 0.5 ~ 4 重量% 及び Mn を 3 ~ 20 重量% を含有することが望ましい。

【0028】

本発明に係るフェライト粒子は、Fe を 47 ~ 70 重量% を含有することが望ましい。

【0029】

本発明に係るフェライト粒子は、Ti を 0.5 ~ 4.5 重量% を含有することが望ましい。

30

【0030】

本発明に係るフェライト粒子が Mg を含有することで磁化の調整が容易に行えるようになる。Mg が 0.5 重量% 未満では添加効果が弱く、磁化の制御が十分行えない。4 重量% より多い場合は、磁化が低くなり磁気特性を活かした用途での使用が難しくなる。

【0031】

本発明に係るフェライト粒子が Mn を含有することでも磁化や抵抗の調整が容易に行えるようになる。Mn が 3 重量% 未満では添加効果が弱く、磁化の制御が十分行えない。20 重量% より多い場合は、Mn フェライトの化学量論比に近い Mn が含有されるようになるため含有効果が小さくなり、含有する意味がない。また Mn を含有させることで酸素濃度が一定でも焼成温度で磁化を制御することが可能となる。

40

【0032】

なお、Mn と Mg の両方の元素を含有することは焼成温度の制御を精度良く行える点から好ましい。すなわち、フェライト粒子の大まかな磁化の制御は Mg の含有量で行い、Mn の含有量で焼成温度と磁化の関係をさらに詳細に制御することが可能になる。

【0033】

さらに、電子写真現像剤用キャリア用途においては、フェライト粒子が Mg を含有することによって、フェライト粒子を用いたフェライトキャリアとフルカラー用のトナーで構成される帯電の立ち上がりが良い現像剤を得ることができる。また抵抗を高くすることができる。Mg の含有量が 0.5 重量% 未満では、十分な含有効果が得られず、抵抗が低くなり、カブリの発生や階調性の悪化等、画質が悪化する。また、電子写真現像剤用キャリ

50

アとして用いたときに、磁化が高くなりすぎるため、磁気ブラシの穂が硬くなり、はけ筋等の画像欠陥の発生原因となる。一方、Mgの含有量が4重量%を超えると、磁化が低下するためにフェライトキャリア飛散が発生するだけでなく、焼成温度が低い場合にはMgに起因する水酸基の影響で水分吸着量が大きくなり、帯電量や抵抗といった電気的特性の環境依存性を悪化させる原因となる。

【0034】

本発明に係るフェライト粒子中のFeの含有量が47重量%未満では、外殻構造が形成されない。一方、Feの含有量が70重量%を超えると、Mg含有効果は得られず実質的にマグネタイトと同等のフェライト粒子になってしまう。

【0035】

本発明に係るフェライト粒子はTiを0.5~4.5重量%含有することが望ましい。Tiは焼成温度を下げる効果を有し、凝集粒子を減らすことができるだけでなく、均一でシワ状の表面性を得ることができる。一方、フェライト粒子中のTiの含有量が0.5重量%未満では、Tiの含有効果が得られず、外殻構造を持った粒子が得られない。また、Tiの含有量が4.5重量%を超えてもコアシェル粒子は生成するがフェライト粒子の磁気特性を用いた用途では使用しにくくなるので好ましくない。

【0036】

本発明に係るフェライト粒子のTi含有量と外殻構造を有しないフェライト粒子のTi含有量の差、すなわち粒子表面近傍と粒子内部とのTi含有量の差は0.5~4.5重量%であることが好ましい。

【0037】

Ti含有量の差が0.5重量%より小さい場合は、複合酸化物粒子の被覆量が少ないため外殻構造が形成できない。4.5重量%より多い場合は磁化が低くなりやすく、フェライト粒子の磁気特性を用いた用途では使用しにくくなるので好ましくない。

【0038】

外殻構造にTi酸化物が含有されていることは前述の断面SEM用サンプルをEDXによりマッピングによる元素分析を行うことで確認することができる。ここでいうTi酸化物はTiO₂だけでなく、母体となったフェライト粒子を構成する1種類以上の元素と固溶した化合物、例えばFe-Ti酸化物、Mg-Ti酸化物、Sr-Ti酸化物、Mn-Ti酸化物、Mg-Fe-Ti酸化物、Mg-Mn-Ti酸化物、Sr-Fe-Ti酸化物、Sr-Mn-Ti酸化物、Sr-Mg-Ti酸化物、Fe-Mn-Ti酸化物、Fe-Mn-Mg-Ti酸化物、Sr-Mn-Mg-Ti酸化物、Sr-Fe-Mg-Ti酸化物、及び、Sr-Fe-Mn-Ti酸化物も含むものとする。

【0039】

本発明に係るフェライト粒子はSrを0~1.5重量%含有することが望ましい。Srは抵抗や表面性の調整に寄与し、高磁化を保つ効果を有するだけでなく、含有することでフェライト粒子の帯電能力を高める効果も得られ、特にTi存在下ではその効果は大きい。Srの含有量が1.5重量%を超えると、残留磁化や保磁力が高くなり、フェライト粒子の軟磁気特性を用いた用途では使用しにくくなる。

【0040】

{Fe、Mg、Ti及びSrの含有量}

これらFe、Mg、Ti及びSrの含有量は、下記によって測定される。

フェライト粒子(フェライトキャリア芯材)0.2gを秤量し、純水60mlに1Nの塩酸20ml及び1Nの硝酸20mlを加えたものを加熱し、フェライト粒子を完全溶解させた水溶液を準備し、ICP分析装置(島津製作所製ICPS-1000IV)を用いてFe、Mg、Ti及びSrの含有量を測定した。

【0041】

本発明に係るフェライト粒子は、5K・1000/4・A/mの磁場をかけたときのVSM測定による磁化が55~85Am²/kgであることが望ましい。フェライト粒子の5K・1000/4・A/mにおける磁化が55Am²/kg未満であると、フェラ

10

20

30

40

50

イト粒子の磁気特性を用いた用途では十分に生かすことができない。一方、フェライト粒子の $5 \text{ K} \cdot 1000 / 4 \cdot \text{A} / \text{m}$ における磁化が $85 \text{ A m}^2 / \text{kg}$ を超えることは本発明に係るフェライト粒子の組成の範囲ではない。

【0042】

〔磁気特性〕

磁気特性は、振動試料型磁気測定装置（型式：VSM-C7-10A（東英工業社製））を用いて測定した。測定試料（フェライト粒子）は、内径5mm、高さ2mmのセルに詰めて上記装置にセットした。測定は、印加磁場を加え、 $5 \text{ K} \cdot 1000 / 4 \cdot \text{A} / \text{m}$ まで掃引した。次いで、印加磁場を減少させ、記録紙上にヒステリシスカーブを作成した。このカーブのデータより印加磁場が $5 \text{ K} \cdot 1000 / 4 \cdot \text{A} / \text{m}$ における磁化を読み取った。また、残留磁化及び保磁力も同様に算出した。

10

【0043】

本発明に係るフェライト粒子は、レーザー回折式粒度分布測定装置により測定される体積平均粒径が好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $15 \sim 50 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $20 \sim 50 \mu\text{m}$ である。フェライト粒子の体積平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 未満であると、フェライト粒子内部の密度の低い部分が相対的に小さくなり十分な低見かけ密度の粒子が得られないことがある。フェライト粒子の体積平均粒径が $100 \mu\text{m}$ を超えてもコアシェル粒子は生成させることができるが一定の容積中に密にフェライト粒子を充填する際の間隙を小さくする意味で $100 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0044】

〔体積平均粒径〕

この体積平均粒径は、レーザー回折散乱法により測定した。装置として日機装株式会社製マイクロトラック粒度分析計（Model 9320-X100）を用いた。屈折率は 2.42 とし、 25 ± 5 、湿度 $55 \pm 15\%$ の環境下で測定を行った。ここで言う体積平均粒径（メジアン径）とは、体積分布モード、ふるい下表示での累積 50% 粒子径である。分散媒には水を用いた。

20

【0045】

本発明に係るフェライト粒子は、BET比表面積が $0.2 \sim 1 \text{ m}^2 / \text{g}$ が望ましく、 $0.2 \sim 0.85 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることがさらに望ましい。

【0046】

BET比表面積が上記範囲よりも小さい場合には、十分に外殻構造が形成されず粒子内部も密に詰まった粒子が生成していることを意味しており、好ましくない。BET比表面積が上記範囲よりも大きい場合も、外殻構造が形成されず多孔質状のフェライト粒子が得られたことを意味している。なお、BET比表面積測定を行う際、測定結果は測定サンプルであるフェライト粒子表面の水分の影響を受ける可能性があるので、可能な限りサンプル表面に付着している水分を除去するような前処理を行うことが好ましい。

30

【0047】

〔BET比表面積〕

このBET比表面積の測定は、比表面積測定装置（型式：MacSorbs HM model-1208（マウンテック社製））を用いた。測定試料を比表面積測定装置専用の標準サンプルセルに約 $5 \sim 7 \text{ g}$ 入れ、精密天秤で正確に秤量し、測定ポートに試料（フェライト粒子）をセットし、測定を開始した。測定は1点法で行い、測定終了時に試料の重量を入力すると、BET比表面積が自動的に算出される。なお、測定前に前処理として、測定試料を薬包紙に 20 g 程度を取り分けた後、真空乾燥機で -0.1 MPa まで脱気し、 -0.1 MPa 以下に真空度が到達していることを確認した後、 200 で2時間加熱した。

40

環境：温度； $10 \sim 30$ 、湿度；相対湿度で $20 \sim 80\%$ 結露なし

【0048】

本発明に係るフェライト粒子は、 6.5 mmGaP 印加電圧 50 V における電気抵抗が $5 \times 10^7 \sim 1 \times 10^{11}$ であることが望ましい。

50

【0049】

6.5 mm Gap 印加電圧 50 V におけるフェライト粒子の電気抵抗が 5×10^7 よりも小さい場合はフェライト組成がマグネタイトに近くなっているか Ti 添加量が少なく外殻構造が十分に形成されていないことを意味している。フェライト粒子の電気抵抗が 1×10^{11} よりも高い場合はフェライト粒子表面の Ti 含有量が多くなりすぎ、磁化が大きく下がっている可能性がある。

【0050】

〔電気抵抗〕

この電気抵抗は、下記によって測定される。

電極間間隔 6.5 mm で非磁性の平行平板電極 (10 mm × 40 mm) を対向させ、その間に、試料 (フェライト粒子) 200 mg を秤量して充填する。磁石 (表面磁束密度: 1500 Gauss、電極に接する磁石の面積: 10 mm × 30 mm) を平行平板電極に付けることにより電極間に試料を保持させ、50 V、100 V、250 V、500 V 及び 1000 V の電圧を印加し、それらの印加電圧における抵抗を絶縁抵抗計 (SM-8210、東亜ディケーター (株) 製) にて測定した。

【0051】

このフェライト粒子の細孔容積は 0.06 ~ 0.2 ml / g (60 ~ 200 μ l / g)、ピーク細孔径は 0.7 ~ 2 μ m であることが望ましい。

【0052】

フェライト粒子の細孔容積が 0.06 ml / g (60 μ l / g) 未満であると、粒子内部の細孔が小さく低い見掛け密度の粒子となっていないことを意味している。また、フェライト粒子の細孔容積が 0.2 ml / g (200 μ l / g) を超えると、見掛け密度が低くなりすぎていることを意味しており、1 粒子の磁性粉としての磁力が下がってしまいフェライト粒子の磁気特性を用いた用途で不具合が出る可能性がある。

【0053】

フェライト粒子のピーク細孔径が 2 μ m を超えると、低い見掛け密度の粒子となっていないことを意味しており、フェライト粒子内部の密度の低い部分を利用した用途において十分な特性を得ることができない。また、フェライト粒子のピーク細孔径が 0.7 μ m 未満であると、外殻構造を持たない多孔質状のフェライト粒子となっている可能性が高く、フェライト粒子内部と外部で機能を分けた用途での使用が難しくなる可能性がある。

【0054】

このように、細孔容積とピーク細孔径が上記範囲にあることで、上記した各不具合がなく、適度に軽量化されたフェライト粒子を得ることができる。

【0055】

〔フェライト粒子の細孔径及び細孔容積〕

このフェライト粒子の細孔径及び細孔容積の測定は、次のようにして行われる。すなわち、水銀ボロシメーター Pascal 140 と Pascal 240 (Thermo Fisher Scientific 社製) を用いて測定した。ディラトメーターは CD3P (粉体用) を使用し、サンプルは複数の穴を開けた市販のゼラチン製カプセルに入れて、ディラトメーター内に入れた。Pascal 140 で脱気後、水銀を充填し低圧領域 (0 ~ 400 kPa) を測定し、1st Run とした。次に再び脱気と低圧領域 (0 ~ 400 kPa) の測定を行い、2nd Run とした。2nd Run の後、ディラトメーターと水銀とカプセルとサンプルを合わせた重量を測定した。次に Pascal 240 で高圧領域 (0.1 MPa ~ 200 MPa) を測定した。この高圧部の測定で得られた水銀圧入量をもって、フェライト粒子の細孔容積、細孔径分布及びピーク細孔径を求めた。また、細孔径を求める際には水銀の表面張力を 480 dyne / cm、接触角を 141.3° とし計算した。

【0056】

< 本発明に係るフェライト粒子の製造方法 >

次に、本発明に係るフェライト粒子の製造方法について説明する。

【0057】

本発明に係るフェライト粒子の製造方法は、例えば次のように行われる。

【0058】

(フェライト芯材用粒子の調製)

Fe、Mn及びMgの各化合物、さらに必要に応じてSr、Ti等の化合物を粉碎、混合、仮焼した後、ロッドミルで粉碎し、フェライト仮焼粉とする。

【0059】

フェライト仮焼粉の好ましい組成の一例は、Fe 45～68重量%、Mg 0.5～4重量%、Mn 3～22重量%、Ti 0.25～6重量%、Sr 0～2重量%である。

【0060】

上記のフェライト仮焼粉の組成範囲を満たすことでTi化合物を被覆後、焼成を行うことで用途に応じたフェライト粒子として必要十分な各種特性を得ることが出来る。

【0061】

上記したフェライト仮焼粉を水及び必要に応じ分散剤、バインダー等を添加し、スラリーとし、粘度調整後、スプレードライヤーにて粒状化し、造粒を行い、さらに脱バインダー処理して被覆前フェライト粒子を得る。脱バインダー処理は600～1000で行われる。

【0062】

上記スラリーのスラリー粒径 D_{50} が0.5～4.5 μm であることが望ましい。スラリー粒径を上記範囲とすることによって、所望のBET比表面積を有したフェライト粒子を得ることができる。スラリー粒径 D_{50} が0.5 μm 未満では、粉碎後のフェライト仮焼粉の比表面積が大きくなりすぎ、被覆用TiO₂粒子被覆後フェライト粒子の焼成を行った場合、焼成が進みすぎることによって所望のBET比表面積を持ったフェライト粒子が得られない。4.5 μm を超えると被覆用TiO₂粒子による被覆を行い、焼成を行った場合でも十分に外殻構造が形成されず、所望のフェライト粒子にならない可能性がある。

【0063】

スラリー粒径を上記範囲とするには、本造粒用のスラリーを調製する際に粉碎時間を制御するか、粉碎メディアを目標のスラリー粒径及び粒度分布になるように選択するか、湿式サイクロンを用いてスラリー中に存在する原料粒子を分級すればよい。湿式サイクロンを用いた場合には分級後のスラリーの固形分が異なるので再度固形分の調整が必要になるものの、短時間で目標のスラリー粒径とすることができるため、粉碎時間の制御と組み合わせ用いてもよい。

【0064】

被覆用TiO₂粒子は体積平均粒径が0.05～3 μm であることが望ましい。0.05 μm よりも小さい場合には被覆前フェライト粒子の表面に微粒子を付着させる際に被覆粒子が凝集体となりやすく、所望の被覆量で被覆前フェライト粒子表面に被覆しても被覆層にムラができやすく、部分的に外殻構造が形成されない可能性がある。3 μm を超えると均一に被覆前フェライト粒子に付着しにくく、フェライト粒子に部分的に外殻構造が生成されない可能性がある。

【0065】

被覆用TiO₂粒子は、その体積平均粒径にもよるが、被覆前フェライト粒子に対して0.8～7重量%であることが好ましい。0.8重量%よりも少ない場合は、本焼成後に十分な抵抗が得られない。7重量%よりも多い場合には被覆前フェライト粒子に付着しなかったフェライト被覆用粒子同士が凝集し、低磁化粒子を形成することがあり、フェライト粒子の磁気特性を用いた用途で使用する際に不具合の原因となる可能性がある。

【0066】

(フェライト粒子の調製)

上記のようにして得られた被覆前フェライト粒子に被覆用TiO₂粒子を添加し、混合ミルで混合し、フェライト粒子用原料とした。このフェライト粒子用原料を不活性雰囲気

10

20

30

40

50

又は弱酸化性雰囲気、例えば窒素雰囲気下や酸素濃度が3体積%以下の窒素と酸素の混合ガス雰囲気下、850～1230 で加熱することにより焼成した。

【0067】

その後、焼成物を解砕、分級を行ってフェライト粒子を得る。分級方法としては、既存の風力分級、メッシュ濾過法、沈降法等を用いて所望の粒径に粒度調整する。乾式回収を行う場合は、サイクロン等で回収することも可能である。

【0068】

このようにして、上記各特性を有する本発明に係るフェライト粒子が得られる。

【0069】

本発明に係るフェライト粒子においては付着させる被覆用 TiO_2 粒子の表面に対して易分散性を得られるようにするため、帯電付与の表面処理を行ってもよい。帯電付与の表面処理を行うことで粒子同士の凝集が減少し、本焼成前の被覆用 TiO_2 粒子が付着しやすくなる。また、被覆前フェライト粒子の帯電極性と逆極性の表面処理剤を用いることで本焼成前の被覆前フェライト粒子に付着した被覆用 TiO_2 粒子の脱離を防止する効果が得られる。

【0070】

本焼成前の被覆前フェライト粒子の表面に被覆用 TiO_2 粒子を付着させた後に本焼成を行う方法については前述の通り提案されているが、乾式で帯電付与の前処理を行わない被覆用 TiO_2 粒子を用いて本焼成前の被覆前フェライト粒子の表面に付着させる場合、付着させる被覆用 TiO_2 粒子の凝集が激しく被覆前フェライト粒子に付着しにくい、大きな凝集体として付着するため組成の偏りが大きく、本焼成後に得られたフェライト粒子の特性は劣る場合がある。

【0071】

湿式による本焼成前の被覆前フェライト粒子に対する被覆用 TiO_2 粒子の表面被覆は、表面被覆を行なったフェライト粒子用原料ごと溶媒となる液体の除去が必要となるため、工程として大掛かりになるためコストがかさむ。乾式による被覆用 TiO_2 粒子の被覆前フェライト粒子への被覆は被覆用 TiO_2 粒子の表面処理のみを行えば良く、容易に行え、コストの上昇も少ないのが特徴である。

【0072】

<本発明に係る触媒>

本発明に係る触媒は、上記フェライト粒子を触媒担持体として触媒活性成分（触媒粒子）を担持させる。触媒活性成分としては金、銀、銅、白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、ニッケル、コバルトから選ばれる1種類以上の金属コロイド粒子が好ましい。

【0073】

以下、実施例等に基づき本発明を具体的に説明する。

【実施例】

【0074】

[実施例1]

[フェライト粒子の調製]

Fe_2O_3 を100モル、 MgCO_3 を10モル、 Mn_3O_4 13.3モル及び SrCO_3 を1モルとなるように秤量し、さらに、還元剤としてカーボンブラックを原料重量に対して1.35重量%添加したものを混合、粉碎後、ローラーコンパクターでペレット化した。得られたペレットを980 にて酸素濃度0体積%下の窒素雰囲気下、ロータリー式の焼成炉で仮焼成を行った。これをロッドミルにて粉碎したものをフェライト芯材用仮焼粉とした。

【0075】

このフェライト芯材用仮焼粉を湿式ビーズミルで1時間粉碎し、バインダー成分としてPVAをスラリー固形分に対して1重量%となるように添加し、ポリカルボン酸系分散剤をスラリーの粘度が2～3ポイズになるように添加した。この際のスラリー粒径の D_{50} は3.259 μm であった。

【 0 0 7 6 】

このようにして得られた粉碎スラリーをスプレードライヤーにて造粒、乾燥し、酸素濃度 0 体積 % 下の窒素雰囲気下、ロータリーキルンを用いて 8 5 0 で脱バインダー処理し、フェライト芯材用粒子を得た。

【 0 0 7 7 】

被覆用 TiO_2 粒子を、上記フェライト芯材用粒子に対して 4 重量 % 添加し、混合ミルで 1 0 分間混合撹拌した。得られた混合物を 8 0 メッシュの振動ふるいで凝集体をほぐし、フェライト粒子用原料とした。

【 0 0 7 8 】

上記で得られたフェライト粒子用原料を、電気炉を用いて、酸素濃度 0 体積 % 下の窒素雰囲気下、1 0 1 0 で 4 時間保持し、本焼成を行なった。その後、解砕し、さらに分級してフェライト粒子を得た。

10

【 0 0 7 9 】

[実施例 2]

フェライト原料として、 Fe_2O_3 を 1 0 0 モル、 MgCO_3 を 5 モル、 Mn_3O_4 2 6 . 6 モル及び SrCO_3 を 0 モルとなるように秤量した以外は、実施例 1 と同様の方法でフェライト粒子を得た。

【 0 0 8 0 】

[実施例 3]

フェライト原料として、 Fe_2O_3 を 1 0 0 モル、 MgCO_3 を 2 0 モル、 Mn_3O_4 6 . 6 5 モル及び SrCO_3 を 0 モルとなるように秤量した以外は、実施例 1 と同様の方法でフェライト粒子を得た。

20

【 0 0 8 1 】

[実施例 4]

フェライト原料として、 Fe_2O_3 を 1 0 0 モル、 MgCO_3 を 5 モル、 Mn_3O_4 5 モル、及び SrCO_3 を 0 モルとなるように秤量した以外は、実施例 1 と同様の方法でフェライト粒子を得た。

【 0 0 8 2 】

[実施例 5]

フェライト原料として、 Fe_2O_3 を 1 0 0 モル、 MgCO_3 を 2 0 モル、 Mn_3O_4 2 6 . 6 モル及び SrCO_3 を 0 モルとなるように秤量した以外は、実施例 1 と同様の方法でフェライト粒子を得た。

30

【 0 0 8 3 】

[実施例 6]

SrCO_3 を 0 モルとし、被覆用 TiO_2 粒子を、上記フェライト芯材用粒子に対して 2 . 5 重量 % 添加した以外は、実施例 1 と同様の方法でフェライト粒子を得た。

【 0 0 8 4 】

[実施例 7]

SrCO_3 を 0 モルとし、被覆用 TiO_2 粒子を、上記フェライト芯材用粒子に対して 5 重量 % 添加した以外は、実施例 1 と同様の方法でフェライト粒子を得た。

40

【 0 0 8 5 】

[実施例 8]

本焼成温度を 9 5 0 とした以外は、実施例 6 と同様の方法でフェライト粒子を得た。

【 0 0 8 6 】

[実施例 9]

本焼成温度を 1 0 5 0 とした以外は、実施例 6 と同様の方法でフェライト粒子を得た。

。

【 0 0 8 7 】

[比較例 1]

SrCO_3 を 0 モルとし、本焼成温度を 9 2 0 とした以外は、実施例 1 と同様の方法

50

でフェライト粒子を得た。

【0088】

[比較例2]

SrCO₃を0モルとし、被覆用TiO₂粒子を、フェライト芯材用粒子に対して添加しなかった以外は、実施例1と同様の方法でフェライト粒子を得た。

【0089】

[比較例3]

SrCO₃を0モルとし、本焼成温度を1165とした以外は、実施例1と同様の方法でフェライト粒子を得た。

【0090】

実施例1～9及び比較例1～3で用いられたフェライト粒子の配合割合（原料仕込量モル比）、炭素量、仮焼条件（仮焼温度及び仮焼雰囲気）、本造粒条件（スラリー粒径及びPVA添加量）、脱バインダー処理条件（処理温度及び処理雰囲気）、TiO₂混合条件（添加量及び混合条件）及び本焼成条件（本焼成温度及び本焼成雰囲気）を表1に示し、得られたフェライト粒子の組成、磁気特性（磁化、残留磁化及び保磁力）及びフェライト粒子の形状（断面形状、外殻構造を有する部分が周囲長に占める割合、外殻構造を有する部分の厚さ及び粒子内部のフェライト部分が占める割合）を表2に示す。また、実施例1～9及び比較例1～3のフェライト粒子の粉体特性（BET比表面積、平均粒径、見掛け密度、真比重、細孔容積及びピーク細孔径）及び6.5mmGapのブリッジ式抵抗（50V、100V、250V、500V及び1000V）を表3に示す。各測定方法は上述の通りである。

【0091】

10

20

【 表 1 】

	原料仕込み量比(mol)					炭素量 ※1 (wt%)		仮焼条件		本造粒条件		脱ハインダー条件		TiO ₂ 混合条件		本焼成条件	
	Fe ₂ O ₃	MgCO ₃	Mn ₂ O ₄	TiO ₂	SrCO ₃			仮焼温度 (°C)	仮焼雰囲気 (vol%)	スラリー 粒径(D ₅₀) (μm)	PVA添加 量(10wt% 水溶液)	処理温度 (°C)	処理雰囲気 (vol%)	添加量 (wt%)※2	混合時間 (min)	本焼成温 度(°C)	本焼成雰 囲気 (vol%)
実施例1	100	10	13.3	0	1	1.35	980	0	0	3.259	1	850	0	4	10	1010	0
実施例2	100	5	26.6	0	0	1.35	980	0	0	3.245	1	850	0	4	10	1010	0
実施例3	100	20	6.65	0	0	1.35	980	0	0	3.268	1	850	0	4	10	1010	0
実施例4	100	5	5	0	0	1.35	980	0	0	3.229	1	850	0	4	10	1010	0
実施例5	100	20	26.6	0	0	1.35	980	0	0	3.242	1	850	0	4	10	1010	0
実施例6	100	10	13.3	0	0	1.35	980	0	0	3.231	1	850	0	2.5	10	1010	0
実施例7	100	10	13.3	0	0	1.35	980	0	0	3.269	1	850	0	5	10	1010	0
実施例8	100	10	13.3	0	0	1.35	980	0	0	3.24	1	850	0	2.5	10	950	0
実施例9	100	10	13.3	0	0	1.35	980	0	0	3.274	1	850	0	2.5	10	1050	0
比較例1	100	10	13.3	0	0	1.35	980	0	0	3.247	1	850	0	4	10	920	0
比較例2	100	10	13.3	0	0	1.35	980	0	0	3.236	1	850	0	0	10	1010	0
比較例3	100	10	13.3	0	0	1.35	980	0	0	3.228	1	850	0	4	10	1165	0

※1:混合原料の重量に対する割合
 ※2:フェライト芯材用粒子に対する重量

【 0 0 9 2 】

10

20

30

40

【表 2】

	フェライト粒子の組成(ICP)(重量%)					5K・1000／4 π ・A／mにおける磁気特性(VSM)				フェライト粒子形状			
	Fe	Mg	Mn	Ti	Sr	磁化 (Am ² ／kg)	残留磁化 (Am ² ／kg)	保磁力 (A／m)	断面形状(SEM)	外殻構造を有する部分が周囲長に占める割合(%)	外殻構造を有する部分の厚さ(μm)	粒子内部のフェライト部分が占める割合(%)	
実施例1	56.36	1.23	11.06	1.95	0.59	72.66	3.27	35.97	コアシェル形状	92	2.42	61	
実施例2	49.51	0.54	19.43	1.95	0.00	74.30	3.34	37.39	コアシェル形状	90	1.87	55	
実施例3	60.41	2.63	5.43	1.95	0.00	67.63	3.04	33.29	コアシェル形状	95	2.65	54	
実施例4	64.24	0.70	4.74	1.95	0.00	77.70	3.5	38.45	コアシェル形状	96	2.53	58	
実施例5	48.01	2.09	11.84	1.95	0.00	66.64	3	32.78	コアシェル形状	85	2.16	52	
実施例6	57.66	1.25	11.31	1.24	0.00	76.28	3.43	38.61	コアシェル形状	96	2.33	65	
実施例7	56.50	1.23	11.09	2.42	0.00	71.08	3.2	35.83	コアシェル形状	98	3.65	49	
実施例8	57.66	1.25	11.31	1.24	0.00	73.18	3.81	42.5	コアシェル形状	95	2.4	73	
実施例9	57.66	1.25	11.31	1.24	0.00	77.66	3.05	29.13	コアシェル形状	94	2.59	45	
比較例1	56.96	1.24	11.18	1.95	0.00	68.38	4.23	46.22	多孔質状	測定不能※	測定不能※	73	
比較例2	58.87	1.28	11.55	0.00	0.00	81.70	3.68	40.3	多孔質状	測定不能※	測定不能※	65	
比較例3	56.96	1.24	11.18	1.95	0.00	78.56	2.98	32.31	粒状	測定不能※	測定不能※	96	

※外殻構造が存在しない

【表 3】

	フェライト粒子の特性						抵抗(6.5mmGap)(Ω)				
	BET比表面積(m^2/g)	平均粒径(μm)	見掛け密度(g/cm^3)	真比重(g/cm^3)	細孔容積($\mu\text{l}/\text{g}$)	ピーク細孔径(μm)	50V	100V	250V	500V	1000V
実施例1	0.3413	29.66	1.23	4.69	131.220	0.992	2.9×10^9	1.3×10^9	5.4×10^8	2.4×10^7	測定不能
実施例2	0.3653	29.54	1.42	4.66	137.330	0.948	8.5×10^8	7.0×10^8	9.5×10^7	6.5×10^6	測定不能
実施例3	0.3005	29.32	1.16	4.72	120.490	1.080	3.4×10^9	1.8×10^9	6.4×10^8	3.6×10^7	測定不能
実施例4	0.392	29.60	1.35	4.78	143.980	0.904	7.8×10^9	4.3×10^8	2.2×10^6	測定不能	測定不能
実施例5	0.2926	29.29	1.51	4.63	118.360	1.100	5.6×10^9	3.8×10^9	8.7×10^8	6.2×10^7	測定不能
実施例6	0.3823	29.74	1.21	4.73	141.580	0.919	5.8×10^7	3.8×10^7	2.7×10^6	測定不能	測定不能
実施例7	0.3374	29.45	1.18	4.70	130.210	1.000	1.5×10^{10}	8.5×10^9	7.5×10^7	測定不能	測定不能
実施例8	0.4724	29.58	1.01	4.73	163.150	0.798	9.0×10^7	6.4×10^7	2.0×10^6	測定不能	測定不能
実施例9	0.2569	29.71	1.62	4.73	108.480	1.200	3.5×10^9	2.1×10^9	7.2×10^8	1.4×10^7	測定不能
比較例1	0.5766	29.42	0.97	4.86	86.460	0.498	3.8×10^7	6.9×10^6	測定不能	測定不能	測定不能
比較例2	0.4373	29.42	1.09	4.91	74.920	0.840	1.3×10^7	7.5×10^6	1.6×10^6	測定不能	測定不能
比較例3	0.0857	29.33	2.16	4.86	10.990	0.718	6.2×10^8	3.5×10^8	8.5×10^7	2.5×10^7	7.6×10^6

【0094】

表2に示されるように、実施例1～9のフェライト粒子は、いずれも外殻構造を持ったものが得られた。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 5 】

これに対し、比較例 1 のフェライト粒子では焼成温度が低く、多孔質構造を生成したものの、外殻構造を持ったフェライト粒子は得られなかった。

【 0 0 9 6 】

比較例 2 のフェライト粒子は、被覆用 TiO_2 粒子をフェライト芯材用粒子に対して添加しなかったため、外殻構造を持ったフェライト粒子とならなかった。

【 0 0 9 7 】

比較例 3 のフェライト粒子は、焼成温度が高く、外殻構造を持ったフェライト粒子とならなかった。

【 0 0 9 8 】

(触媒担持体の作製)

[実施例 1 0]

実施例 1 で得られたフェライト粒子に金コロイド溶液をコロイド粒子の重量がフェライト粒子の 1 重量 % となるように含浸させ、コロイド溶液の溶媒を蒸発させたのち、イナートオープンを用いて 7 0 0 、窒素雰囲気酸化で 6 時間熱処理を行った。熱処理後のフェライト粒子 (触媒担持した状態のフェライト粒子) を樹脂に包埋したのち、イオンミリングにて粒子断面が見えるように加工した。E D X を用いて得られた粒子内部の元素の分布状態を確認した。

【 0 0 9 9 】

[実施例 1 1]

コロイド溶液を銀コロイド溶液とした以外は実施例 1 0 と同様の方法で触媒担持体粒子作製し、元素分布の状態を確認した。

【 0 1 0 0 】

[実施例 1 2]

コロイド溶液を銅コロイド溶液とした以外は実施例 1 0 と同様の方法で触媒担持体粒子作製し、元素分布の状態を確認した。

【 0 1 0 1 】

[実施例 1 3]

コロイド溶液を白金コロイド溶液とした以外は実施例 1 0 と同様の方法で触媒担持体粒子作製し、元素分布の状態を確認した。

【 0 1 0 2 】

[実施例 1 4]

コロイド溶液をロジウムコロイド溶液とした以外は実施例 1 0 と同様の方法で触媒担持体粒子作製し、元素分布の状態を確認した。

【 0 1 0 3 】

[実施例 1 5]

コロイド溶液をルテニウムコロイド溶液とした以外は実施例 1 0 と同様の方法で触媒担持体粒子作製し、元素分布の状態を確認した。

【 0 1 0 4 】

[実施例 1 6]

コロイド溶液をパラジウムコロイド溶液とした以外は実施例 1 0 と同様の方法で触媒担持体粒子作製し、元素分布の状態を確認した。

【 0 1 0 5 】

[実施例 1 7]

コロイド溶液をニッケルコロイド溶液とした以外は実施例 1 0 と同様の方法で触媒担持体粒子作製し、元素分布の状態を確認した。

【 0 1 0 6 】

[実施例 1 8]

コロイド溶液をコバルトコロイド溶液とした以外は実施例 1 0 と同様の方法で触媒担持体粒子作製し、元素分布の状態を確認した。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 7 】

実施例 1 0 ~ 1 8 で使用したフェライト粒子（触媒担持体粒子）、コロイド溶液の種類（触媒活性成分、触媒粒子の固形分、粒子径）、フェライト粒子への処理（溶媒、フェライト粒子に対するコロイド粒子の重量、熱処理）及び E D X による元素分布状態の確認（ナノ粒子の担持）を表 4 に示す。

【 0 1 0 8 】

【表 4】

	触媒担持体粒子	コロイド溶液の種類			フェライト粒子への処理			EDXによる元素 分布状態の確認
		触媒活性成分	触媒粒子の固形分 (wt%)	粒子径 (nm)	溶媒	フェライト粒子に対するコロイ ド粒子の重量 (wt%)	熱処理 (°C)	
実施例10	実施例1で得られたフェライト粒子	金	0.1	8	メタノール	1	700	○
実施例11	実施例1で得られたフェライト粒子	銀	0.1	10	メタノール	1	700	○
実施例12	実施例1で得られたフェライト粒子	銅	0.1	15	メタノール	1	700	○
実施例13	実施例1で得られたフェライト粒子	白金	0.1	5	メタノール	1	700	○
実施例14	実施例1で得られたフェライト粒子	ロジウム	0.1	7	メタノール	1	700	○
実施例15	実施例1で得られたフェライト粒子	ルテニウム	0.1	10	メタノール	1	700	○
実施例16	実施例1で得られたフェライト粒子	パラジウム	0.1	6	メタノール	1	700	○
実施例17	実施例1で得られたフェライト粒子	ニッケル	0.1	8	メタノール	1	700	○
実施例18	実施例1で得られたフェライト粒子	コバルト	0.1	8	メタノール	1	700	○

【0109】

表4に示されるように、実施例10～18のいずれフェライト粒子においても粒子の表面だけでなく、粒子内部にも触媒となる微粒子が存在しており、本発明に係るフェライト粒子は触媒担持体として使用できることが確認できた。

【産業上の利用可能性】

10

20

30

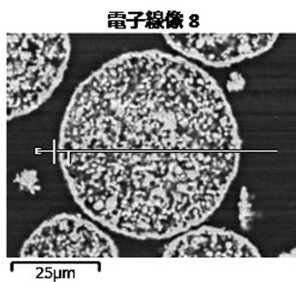
40

50

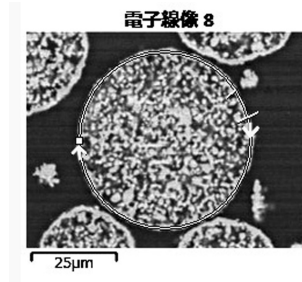
【 0 1 1 0 】

本発明に係るフェライト粒子は、外殻構造を有することで低い見掛け密度を有し、さまざまな特性を制御可能な状態に維持したままで、一定容積に少ない重量で満たすことができる。そのため、上記フェライト粒子を触媒担持体として用い、これを触媒活性成分として担持した触媒は、触媒活性成分が良好に分散担持される。

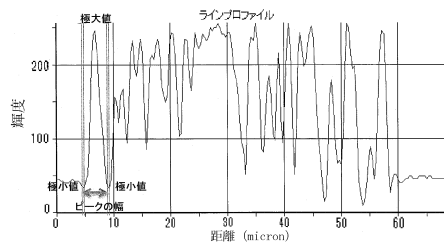
【 図 1 】



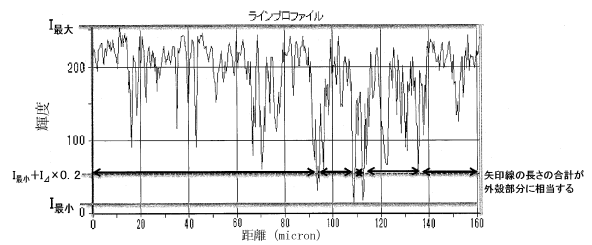
【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-237542(JP,A)
特開2013-205689(JP,A)
特開2009-234839(JP,A)
特開2002-093614(JP,A)
特開2004-189513(JP,A)
国際公開第2005/067985(WO,A1)
特開2000-355663(JP,A)
特開2014-182304(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01G 49/00 - 49/08
B01J 23/889
B01J 23/89
B01J 32/00
Japio-GPG/FX
CAplus(STN)
JSTPlus(JDreamIII)
JST7580(JDreamIII)
JSTChina(JDreamIII)