(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7404663号
(P7404663)

(45)発行日　令和5年12月26日(2023.12.26)

(24)登録日　令和5年12月18日(2023.12.18)

(51)国際特許分類

Ｂ０１Ｊ　31/06　(2006.01)	Ｂ０１Ｊ	31/06	Ｚ	
Ｂ０１Ｊ　35/08　(2006.01)	Ｂ０１Ｊ	35/08	Ｂ	
Ｂ０１Ｊ　37/02　(2006.01)	Ｂ０１Ｊ	37/02	１０１Ａ	
Ｂ０１Ｊ　37/04　(2006.01)	Ｂ０１Ｊ	37/02	１０１Ｚ	
Ｄ０６Ｍ　23/08　(2006.01)	Ｂ０１Ｊ	37/02	３０１Ｃ	

ＦＩ

請求項の数　1　（全44頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2019-106121(P2019-106121)
(22)出願日　令和1年6月6日(2019.6.6)
(65)公開番号　特開2020-199428(P2020-199428A)
(43)公開日　令和2年12月17日(2020.12.17)
審査請求日　令和4年5月25日(2022.5.25)

(73)特許権者　000003193
ＴＯＰＰＡＮホールディングス株式会社
東京都台東区台東１丁目５番１号
(74)代理人　100105854
弁理士　廣瀬 一
(74)代理人　100116012
弁理士　宮坂 徹
(72)発明者　林 佑美
東京都台東区台東１丁目５番１号 凸版印刷株式会社内
(72)発明者　薮原 靖史
東京都台東区台東１丁目５番１号 凸版印刷株式会社内
審査官　磯部 香

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　触媒粒子の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

セルロース原料を溶媒中で解繊してセルロースナノファイバーの分散液を得る工程と、

前記セルロースナノファイバーの分散液にコア粒子前駆体を含む液滴を分散させ、前記液滴の表面を前記セルロースナノファイバーで被覆する工程と、

前記液滴の内部の前記コア粒子前駆体を固体化して、コア粒子の表面に前記セルロースナノファイバーが被覆されたセルロースナノファイバー被覆粒子の分散液を得る工程と、

前記セルロースナノファイバー被覆粒子の分散液中で前記セルロースナノファイバー被覆粒子の表面のセルロースナノファイバーに、触媒として機能する機能性材料を担持させる工程と、

を有し、

前記コア粒子前駆体として、重合性モノマー、溶解ポリマー、および溶融ポリマーの少なくともいずれかを用いる触媒粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、触媒粒子、触媒粒子の製造方法、乾燥粉体、繊維シート、および多孔体に関する。

【背景技術】

【０００２】

近年、木材中のセルロース繊維を、その構造の少なくとも一辺がナノメートルオーダーになるまで微細化し、新規な機能性材料として利用しようとする試みが活発に行われている。

例えば、特許文献１には、木材セルロースに対しブレンダーやグラインダーによる機械処理を繰り返すことで、微細化セルロース（以下、セルロースナノファイバー、ＣＮＦとも称する）が得られることが開示されている。この方法で得られるＣＮＦは、短軸径が１０～５０ｎｍ、長軸径が１μｍから１０ｍｍに及ぶことが報告されている。このＣＮＦは、鋼鉄の１／５の軽さで５倍以上の強さを誇り、２５０m^2／ｇ以上の膨大な比表面積を有することから、樹脂強化用フィラーや吸着剤としての利用が期待されている。

【０００３】

また、木材中のセルロース繊維を微細化しやすいように予め化学処理したのち、家庭用ミキサー程度の低エネルギー機械処理により微細化してＣＮＦを製造する試みが活発に行われている。上記化学処理の方法は特に限定されないが、セルロース繊維にアニオン性官能基を導入して微細化しやすくする方法が好ましい。セルロース繊維にアニオン性官能基が導入されることによってセルロースミクロフィブリル構造間に浸透圧効果で溶媒が浸入しやすくなり、セルロース原料の微細化に要するエネルギーを大幅に減少することができる。

【０００４】

上記アニオン性官能基の導入方法としては特に限定されないが、例えば非特許文献１にはリン酸エステル化処理を用いて、セルロースの微細繊維表面を選択的にリン酸エステル化処理する方法が開示されている。

また、特許文献２には、高濃度アルカリ水溶液中でセルロースをモノクロロ酢酸又はモノクロロ酢酸ナトリウムと反応させることにより、カルボキシメチル化を行う方法が開示されている。また、オートクレーブ中でガス化したマレイン酸やフタル酸等の無水カルボン酸系化合物とセルロースを直接反応させてカルボキシ基を導入してもよい。

【０００５】

また、比較的安定なＮ－オキシル化合物である２，２，６，６－テトラメチルピペリジニル－１－オキシラジカル（ＴＥＭＰＯ）を触媒として用い、セルロースの微細繊維表面を選択的に酸化する方法も報告されている（例えば、特許文献３を参照）。ＴＥＭＰＯを触媒として用いる酸化反応（ＴＥＭＰＯ酸化反応）は、水系、常温、常圧で進行する環境調和型の化学改質が可能であり、木材中のセルロースに適用した場合、結晶内部には反応が進行せず、結晶表面のセルロース分子鎖が持つアルコール性１級炭素のみを選択的にカルボキシ基へと変換することができる。

【０００６】

ＴＥＭＰＯ酸化によって選択的に結晶表面に導入されたカルボキシ基同士の電離に伴う浸透圧効果により、溶媒中で一本一本のセルロースミクロフィブリル単位に分散させた、セルロースシングルナノファイバー（以下ＣＳＮＦ、ＴＥＭＰＯ酸化セルロースナノファイバー、ＴＥＭＰＯ酸化ＣＮＦとも称する）を得ることが可能となる。ＣＳＮＦは表面のカルボキシ基に由来した高い分散安定性を示す。木材からＴＥＭＰＯ酸化反応によって得られる木材由来のＣＳＮＦは、短軸径が３ｎｍ前後、長軸径が数十ｎｍ～数μｍに及ぶ高アスペクト比を有する構造体であり、その水分散液および成形体は高い透明性を有することが報告されている。

【０００７】

また、特許文献４には、ＣＳＮＦ分散液を塗布乾燥して得られる積層膜が、ガスバリア性を有することが報告されている。

更に、ＣＮＦまたはＣＳＮＦに更なる機能性を付与する検討がなされている。例えば、ＣＳＮＦ表面のカルボキシ基を利用した更なる機能性付与も可能である。特許文献５には、ＣＳＮＦ表面のカルボキシ基に金属イオンを吸着させた状態で金属を還元析出させることにより、金属ナノ粒子がＣＳＮＦに担持された複合体（金属ナノ粒子担持ＣＳＮＦ）が開示されている。この特許文献５には、金属ナノ粒子担持ＣＳＮＦを触媒として用いる例

が開示されており、金属ナノ粒子を高比表面積な状態で分散安定化させることが可能となることにより触媒活性が向上することが報告されている。

【０００８】

このように、カーボンニュートラル材料であるＣＮＦまたはＣＳＮＦをはじめとする、セルロースナノファイバーに新たな機能性を付与する高機能部材開発に関して、様々な検討がなされている。

ここで、セルロースナノファイバーの実用化に向けては、得られるセルロースナノファイバー分散液の固形分濃度が０．１～５％程度と低くなってしまうことが課題となっている。例えばセルロースナノファイバー分散体を輸送しようとした場合、大量の溶媒を輸送するに等しいため、輸送費の高騰を招き、事業性が著しく損なわれるという問題がある。

【０００９】

しかしながら、単純に熱乾燥などでセルロースナノファイバー分散液の溶媒を除去してしまうと、セルロースナノファイバー同士が凝集・角質化し、あるいは膜化してしまい、セルロースナノファイバーの高比表面積である特性を有効に活用することが困難であり、触媒活性等の安定な機能発現が困難になってしまう。さらに、セルロースナノファイバーの固形分濃度が低いため、乾燥による溶媒除去工程自体に多大なエネルギーがかかってしまうことも事業性を損なう一因となる。

このように、セルロースナノファイバーを分散液の状態で取り扱うこと自体が事業性を損なう原因となる。よって、セルロースナノファイバーの高比表面積である特性を有効に活用できる新たな取り扱い様態を有し、洗浄や溶媒からの分離が容易な触媒粒子が強く望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００１０】

【文献】特開２０１０－２１６０２１号公報
【文献】国際公開第２０１４／０８８０７２号パンフレット
【文献】特開２００８－００１７２８号公報
【文献】国際公開第２０１３／０４２６５４号パンフレット
【文献】国際公開第２０１０／０９５５７４号パンフレット

【非特許文献】

【００１１】

【文献】Noguchi Y, Homma I, Matsubara Y. “Complete nanofibrillation of cellulose prepared by phosphorylation.” Cellulose. 2017;24:1295.10.1007/s10570-017-1191-3

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１２】

本発明の課題は、高い触媒活性を有すると共に、安定的に繰り返し使用することができ、ろ過や遠心分離による洗浄や分離が容易な触媒粒子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【００１３】

上記課題を解決するために、本発明の第一態様、第二態様、第三態様は以下の構成を有する。

〔第一態様〕

ポリマーを含有する材料で形成されたコア粒子と、前記コア粒子の表面に結合されて不可分の状態にあるセルロースナノファイバーと、前記セルロースナノファイバーに担持されている、触媒として機能する機能性材料と、を有する触媒粒子。

【００１４】

〔第二態様〕

セルロース原料を溶媒中で解繊してセルロースナノファイバーの分散液を得る工程と、

前記セルロースナノファイバーの分散液中で前記セルロースナノファイバーに、触媒として機能する機能性材料を担持させて、機能性材料担持セルロースナノファイバーの分散液を得る工程と、前記機能性材料担持セルロースナノファイバーの分散液にコア粒子前駆体を含む液滴を分散させ、前記液滴の表面を前記機能性材料担持セルロースナノファイバーで被覆する工程と、前記機能性材料担持セルロースナノファイバーで被覆された前記液滴の内部の前記コア粒子前駆体を固体化する工程と、を有する触媒粒子の製造方法。

【００１５】

〔第三態様〕

セルロース原料を溶媒中で解繊してセルロースナノファイバーの分散液を得る工程と、前記セルロースナノファイバーの分散液にコア粒子前駆体を含む液滴を分散させ、前記液滴の表面を前記セルロースナノファイバーで被覆する工程と、前記液滴内部の前記コア粒子前駆体を固体化して、コア粒子の表面に前記セルロースナノファイバーが被覆されたセルロースナノファイバー被覆粒子の分散液を得る工程と、前記セルロースナノファイバー被覆粒子の分散液中で前記セルロースナノファイバー被覆粒子の表面のセルロースナノファイバーに、触媒として機能する機能性材料を担持させる工程と、を有する触媒粒子の製造方法。

第一態様の触媒粒子は、乾燥粉体、繊維シート、および多孔体に含有させることができる。

【発明の効果】

【００１６】

第一態様の触媒粒子によれば、高比表面積のセルロースナノファイバーに触媒として機能する機能性材料が担持されているために、高い触媒活性を有すると共に、機能性材料がコア粒子の表面に不可分に結合されているために安定的に繰り返し使用可能であり、ろ過や遠心分離による洗浄や分離が容易になる。

また、第一態様の触媒粒子が磁性材料を内包することにより、磁石により回収可能な触媒粒子を提供することができる。

さらに、セルロースナノファイバーは生分解性ポリマーであるため、コア粒子に含まれるポリマーとして生分解性ポリマーを使用することにより、第一態様の触媒粒子は、環境への負荷が低減された触媒粒子となる。

本発明の第二態様および第三態様の製造方法によれば、本発明の第一態様の触媒粒子を効率よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１７】

【図１】本発明の一実施形態の触媒粒子を示す概略図である。

【図２】実施形態の触媒粒子の製造方法（製造方法Ｉ）を説明する図である。

【図３】実施形態の触媒粒子の製造方法（製造方法II）を説明する図である。

【図４】実施例１で得られたセルロースナノファイバーの水分散液について分光透過スペクトルを測定した結果を示すグラフである。

【図５】実施例１で得られたセルロースナノファイバーの水分散液に対し、レオメーターを用いて定常粘弾性測定を行った結果を示すグラフである。

【図６】実施例１で得られた銀微粒子が担持された触媒粒子の顕微鏡写真（ＳＥＭ画像）である。

【図７】実施例９で得られた金微粒子が担持された触媒粒子の顕微鏡写真（ＳＥＭ画像）である。

【発明を実施するための形態】

【００１８】

以下、本発明の実施形態について、図面を用いて説明する。ただし、以下に説明する各図において相互に対応する部分には同一符号を付し、重複部分においては後述での説明を適宜省略する。また、本実施形態は、本発明の技術的思想を具体化するための構成を例示するものであって、各部の材質、形状、構造、配置、寸法等を下記のものに特定するもの

でない。本発明の技術的思想は、特許請求の範囲に記載された請求項が規定する技術的範囲内において、種々の変更を加えることができる。

【００１９】

図１に示すように、本実施形態の触媒粒子１は、ポリマーを含有する材料で形成されたコア粒子２と、コア粒子２の表面に結合されて不可分の状態にあるセルロースナノファイバー３と、触媒として機能する機能性材料４と、からなる。機能性材料４はセルロースナノファイバー３に担持されている。

本実施形態では、セルロースナノファイバー３がコア粒子２の表面を覆う被覆層として形成されていることが好ましい

触媒粒子１の製造方法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができ、化学的調製法や物理化学的調製法を用いることができる。

【００２０】

化学的調製法としては、重合性モノマーから重合過程で粒子形成を行う重合造粒法（乳化重合法、懸濁重合法、シード重合法、放射線重合法等）が挙げられる。

物理化学的調製法としては、微小液滴化したポリマー溶液から粒子形成を行う分散造粒法（スプレードライ法、液中硬化法、溶媒蒸発法、相分離法、溶媒分散冷却法等）が挙げられる。

例えば、セルロースナノファイバー３を用いたＯ／Ｗ型ピッカリングエマルションを形成することで、液滴内部のコア粒子前駆体を固体化させて、コア粒子２の表面にセルロースナノファイバー３Ａが被覆されたセルロースナノファイバー被覆粒子１０（セルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子）を作製する。得られたセルロースナノファイバー被覆粒子１０の表面のセルロースナノファイバー３Ａに、触媒として機能する機能性材料４を担持させる。これにより、コア粒子２とセルロースナノファイバー３とが結合して不可分の状態にある触媒粒子１を得ることができる。セルロースナノファイバー３を用いることで、界面活性剤等の添加物を用いることなく、安定した液滴を形成することが可能であるため、分散性が高く、高い触媒特性を発揮する触媒粒子１を得ることができる。

【００２１】

コア粒子前駆体は、固体化してコア粒子２を形成するものであればよく、例えば、重合性モノマー、溶融ポリマー、溶解ポリマーが挙げられる。

コア粒子前駆体を固体化する方法は特に限定されず、重合性モノマーを重合させる方法、溶融ポリマーを凝固させる方法、溶解ポリマーから溶媒を除去する方法などが挙げられる。

【００２２】

本実施形態の触媒粒子１は、図２および図３に示す製造方法で製造することができる。

図２に示す製造方法は、上述の第二態様の製造方法（製造方法Ｉ）に相当し、第１工程と第ｉ工程と第２工程と第３工程を有する。

第１工程は、図２(a)に示すように、セルロース原料を親水性溶媒７中で解繊して、未担持のセルロースナノファイバー３Ａの分散液１１Ａを得る工程である。

第ｉ工程は、図２(b)に示すように、セルロースナノファイバーの分散液１１Ａ中で、セルロースナノファイバー３Ａに、触媒として機能する機能性材料４を担持させて、機能性材料担持セルロースナノファイバー３Ｂの分散液１１Ｂを得る工程である。

【００２３】

第２工程は、図２(c)に示すように、機能性材料担持セルロースナノファイバー３Ｂの分散液１１Ｂにコア粒子前駆体を含む液滴６を分散させ、液滴６の表面を機能性材料担持セルロースナノファイバー３Ｂで被覆する工程である。

第３工程は、図２(d)に示すように、液滴６の内部のコア粒子前駆体を固体化する工程である。この工程により、触媒粒子（コア粒子２の表面に機能性材料担持セルロースナノファイバー３Ｂが被覆された、機能性材料担持セルロースナノファイバー被覆粒子）１が得られる。

そして、図２(d)に示す状態の分散液をろ過することで、触媒粒子１を分離することがで

きる。
つまり、製造方法Ｉでは、親水性溶媒７に分散した液滴６の界面に機能性材料担持セルロースナノファイバー３Ｂが吸着することによって、Ｏ／Ｗ型ピッカリングエマルションが安定化する。そして、この安定化状態を維持したまま、エマルションの液滴６内部のコア粒子前駆体を固体化することによって、触媒粒子１を得る。
【００２４】
図３に示す製造方法は、上述の第三態様の製造方法（製造方法II）に相当し、第１工程と第２工程と第３工程と第ii工程を有する。
第１工程は、図3(a)に示すように、セルロース原料を親水性溶媒７中で解繊して、未担持のセルロースナノファイバー３Ａの分散液１１Ａを得る工程である。第２工程は、図3(b)に示すように、未担持のセルロースナノファイバーの分散液１１Ａにコア粒子前駆体を含む液滴６を分散させ、液滴６の表面を未担持のセルロースナノファイバー３Ａで被覆する工程である。
【００２５】
第３工程は、図３(c)に示すように、液滴６内部のコア粒子前駆体を固体化して、コア粒子２の表面に未担持のセルロースナノファイバー３Ａが被覆されたセルロースナノファイバー被覆粒子１０の分散液１２を得る工程である。
第ii工程は、図３(d)に示すように、セルロースナノファイバー被覆粒子１０の分散液１２中でセルロースナノファイバー被覆粒子１０の表面のセルロースナノファイバー３Ａに、触媒として機能する機能性材料４を担持させる工程である。この工程により、触媒粒子（コア粒子２の表面に機能性材料担持セルロースナノファイバー３Ｂが被覆された、機能性材料担持セルロースナノファイバー３Ｂ被覆粒子）１が得られる。
そして、図３(d)に示す状態の分散液をろ過することで、触媒粒子１を分離することができる。
【００２６】
つまり、製造方法IIでは、親水性溶媒７に分散したコア粒子前駆体を含む液滴６の界面にセルロースナノファイバー３Ａが吸着することによって、Ｏ／Ｗ型ピッカリングエマルションが安定化する。そして、この安定化状態を維持したまま、エマルション内部のコア粒子前駆体を固体化して、コア粒子２の表面がセルロースナノファイバー３Ａで被覆されたセルロースナノファイバー被覆粒子１０を得る。その後、セルロースナノファイバー被覆粒子１０の表面のセルロースナノファイバー３Ａに機能性材料４を担持させることにより、触媒粒子１を得る。
【００２７】
ここで言う「不可分」とは、触媒粒子１を含む分散液を遠心分離処理して上澄みを除去し、さらに溶媒を加えて再分散することで触媒粒子１を精製・洗浄する操作、あるいはメンブレンフィルターを用いたろ過洗浄によって繰り返し溶媒による洗浄する操作を繰り返した後であっても、コア粒子２とセルロースナノファイバー３とが分離せず、セルロースナノファイバー３によるコア粒子２の被覆状態が保たれることを意味する。
【００２８】
被覆状態の確認は走査型電子顕微鏡による触媒粒子１の表面観察により確認することができる。触媒粒子１においてセルロースナノファイバー３（３Ａ，３Ｂ）とコア粒子２の結合メカニズムについては定かではないが、触媒粒子１がセルロースナノファイバー３によって安定化されたＯ／Ｗ型エマルションを鋳型として作製されるため、エマルションの液滴６内部のコア粒子前駆体にセルロースナノファイバー３が接触した状態で、コア粒子前駆体を固体化してコア粒子２とするために、物理的にセルロースナノファイバー３がコア粒子２表面に固定化されて、最終的にコア粒子２とセルロースナノファイバー３とが不可分な状態に至ると推察される。
【００２９】
ここで、Ｏ／Ｗ型エマルションは、水中油滴型（Ｏｉｌ－ｉｎ－Ｗａｔｅｒ）とも言われ、水を連続相とし、その中に油が油滴（油粒子）として分散しているものである。

特に限定されないが、セルロースナノファイバー３によって安定化されたＯ／Ｗ型エマルションを鋳型として触媒粒子１を作製すると、Ｏ／Ｗ型エマルションが安定化されるため、Ｏ／Ｗ型エマルションの形状に由来して真球状の触媒粒子１を得ることができる。詳細には、真球状のコア粒子２の表面にセルロースナノファイバー３からなる被覆層３０が比較的均一な厚みで形成された様態となることが好ましい。

【００３０】

触媒粒子１の粒径は光学顕微鏡観察により確認できる。１００箇所ランダムに測定し、粒子の直径の平均値を取ることで平均粒径を算出できる。平均粒径は特に限定されないが、０．１μｍ以上１０００μｍ以下であることが好ましい。

分散安定性の観点から、セルロースナノファイバー３は、コア粒子２の表面に被覆層３０を形成することが好ましい。被覆層３０はコア粒子２の表面の全面を覆うことが好ましいが、必ずしも全面を覆わなくてもよい。

【００３１】

セルロースナノファイバー３で構成される被覆層の厚みは特に限定されないが、３ｎｍ以上１０００ｎｍ以下であることが好ましい。

被覆層３０の平均厚みは、触媒粒子１を包埋樹脂で固定したものをミクロトームで切削して走査型電子顕微鏡観察を行い、画像中の触媒粒子１の断面像における被覆層の厚みを画像上で１００箇所ランダムに測定し、平均値を取ることで算出できる。

また、触媒粒子１は、比較的揃った厚みの被覆層３０で均一に被覆されていることが好ましい。被覆層３０の厚みが均一であると分散安定性が高い。具体的には、上述した被覆層３０の厚みの値の変動係数は０．５以下となることが好ましく、０．４以下となることがより好ましい。

【００３２】

本発明において、セルロースナノファイバー３は、セルロースおよび／またはセルロース誘導体からなる数平均短軸径が１ｎｍ以上１０００ｎｍ以下のファイバーである。

なお、使用するセルロースナノファイバー３としては、結晶表面にイオン性官能基を有するものが好ましい。イオン性官能基を有することで、触媒粒子１の凝集を抑制することができ、高い触媒特性を発揮できる。更に、イオン性官能基を利用して機能性材料４を担持することにより、機能性材料４の脱離を抑制或いは制御することができる。

【００３３】

イオン性官能基の種類は特に限定されないが、アニオン性官能基であることが好ましい。アニオン性官能基を有することで、例えば、金属微粒子を担持させる場合に、金属イオンをセルロースナノファイバー３のアニオン性官能基に配位させて還元析出することで、効率よく金属微粒子を担持させることができ、セルロースナノファイバー３が分散安定剤と機能するため、生成する金属微粒子の形状や粒子径を制御することができる。更に、触媒粒子１においてセルロースナノファイバー３からの金属微粒子の脱離を抑制できる。

【００３４】

アニオン性官能基としては、特に限定されないが、例えば、カルボキシ基、リン酸基、スルホ基が挙げられる。中でも、カルボキシ基やリン酸基が好ましく、セルロース結晶表面への選択的な導入のしやすさから、カルボキシ基が好ましい。

イオン性官能基の含有量は、１ｇのセルロースナノファイバー３当たり０．１ｍｍｏｌ以上５．０ｍｍｏｌ以下であることが好ましい。０．１ｍｍｏｌ未満であると、触媒粒子１の分散安定性が悪くなることがあり、５．０ｍｍｏｌを超えると機能性材料４を安定して担持することが難しくなることがある。

【００３５】

さらに、セルロースナノファイバー３は、ミクロフィブリル構造由来の繊維形状であることが好ましい。具体的には、セルロースナノファイバー３は繊維状であって、数平均短軸径が１ｎｍ以上１０００ｎｍ以下、数平均長軸径が５０ｎｍ以上であり、かつ数平均長軸径が数平均短軸径の５倍以上であることが好ましい。また、セルロースナノファイバー３の結晶構造は、セルロースＩ型であることが好ましく、結晶化度は５０％以上であるこ

とが好ましい。

【００３６】

本実施形態の触媒粒子１は、機能性材料４が担持されたセルロースナノファイバー３がコア粒子２表面に被覆されるため、比表面積が高くなり、高い触媒特性を発揮する。機能性材料４がセルロースナノファイバー３に「担持」されるとは、物理的或いは化学的に、可逆的或いは不可逆的に、結合或いは吸着することである。機能性材料４の担持方法は公知の方法が採用できる。

本実施形態の触媒粒子１では、機能性材料４とセルロースナノファイバー３は「不可分」の状態にあることが好ましい。セルロースナノファイバー３と機能性材料４とが「不可分」とは、触媒粒子１を含む分散液を遠心分離処理して上澄みを除去し、さらに溶媒を加えて再分散することで触媒粒子１を精製・洗浄する操作、あるいはメンブレンフィルターを用いたろ過洗浄によって繰り返し溶媒による洗浄する操作を繰り返した後であっても、セルロースナノファイバー３と機能性材料４が分離しないことである。

【００３７】

機能性材料４としては、触媒特性を有するものであれば公知のものを用いることができる。機能性材料４の具体例としては、金属触媒（金属微粒子等）、金属酸化物触媒（遷移金属酸化物、典型金属酸化物等）、錯体触媒（ロジウム錯体、ルテニウム錯体、パラジウム錯体等）、硫化物触媒（モリブデン硫化物、ニッケル硫化物、ロジウム硫化物等）、酵素触媒（タンパク質等）、有機分子触媒（アミノ酸等）、塩化物触媒、有機塩触媒等が挙げられる。中でも、金属触媒、金属酸化物触媒、酵素触媒、有機分子触媒を用いることが好ましい。

【００３８】

金属触媒としては、公知の金属微粒子を用いることができる。金属微粒子を構成する元素は特に限定されないが、少なくともルビジウム（Ｒｕ）、鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、ロジウム（Ｒｈ）、ニッケル（Ｎｉ）、パラジウム（Ｐｄ）、白金（Ｐｔ）、銅（Ｃｕ）、銀（Ａｇ）、金（Ａｕ）、亜鉛（Ｚｎ）のいずれかを含有することが好ましい。金属微粒子を構成する元素は単一でもよく、複数でもよい。

中でも、ニッケル（Ｎｉ）、パラジウム（Ｐｄ）、銀（Ａｇ）、金（Ａｕ）より選ばれた1種類以上の金属または金属化合物を含むことが好ましいが、特にこれに限定されるものではない。複数の金属種を用いる場合、例えば析出した銀（Ａｇ）微粒子の周りを銀より貴な金属あるいはシリカ等の金属酸化物などで被覆して、銀（Ａｇ）微粒子の安定性を向上させてもよい。

【００３９】

金属微粒子の平均粒子径は特に限定されないが、５００ｎｍ以下であることが好ましい。平均粒子径が５００ｎｍを超えるとセルロースナノファイバー３に担持するのが難しくなる。より好ましくは０．１ｎｍ以上５０ｎｍ以下である。金属微粒子の平均粒子径により触媒活性が変化することがあるため、金属微粒子の形状を制御することが重要である。金属微粒子の形状は、特に限定されない。例えば、球状、平板状、ロッド状が挙げられる。

【００４０】

金属酸化物触媒としては、公知の遷移金属酸化物、典型金属酸化物を用いることができる。遷移金属酸化物としては、酸化クロム（Cr_2O_3）、五酸化バナジウム（V_2O_5）、酸化チタン（TiO_2）、酸化タングステン（WO_3）、酸化セリウム（CeO_2）、四酸化三コバルト（Co_3O_4）、酸化銅（ＣｕＯ）、酸化マンガン（MnO_2）等が挙げられる。典型元素酸化物としては、ゼオライト、ヘテロポリ酸が挙げられる。金属酸化物は公知の方法で製造することができ、例えば鉄酸化細菌やマンガン酸化細菌等の微生物に生産させることができる。

【００４１】

酵素触媒は、生体で起こる化学反応に対して触媒として機能する分子であり、多くの酵素触媒は生体内で作り出されるタンパク質を基にして構成されている。例えば、酸化還元酵素、転移酵素、加水分解酵素、リアーゼ、異性化酵素、リガーゼが挙げられる。

有機分子触媒は、炭素（Ｃ）、水素（Ｈ）、酸素（Ｏ）、窒素（Ｎ）、リン（Ｐ）、硫黄（Ｓ）等からなる低分子化合物の触媒である。有機分子触媒としては、例えば、エナミン（プロリン及びその誘導体）、イミニウム塩（マクラミン触媒、エナミンおよびイミニウム塩触媒、ジアリールプロリノールシリルエーテル触媒）、相間移動触媒、ブロンステッド酸触媒（キラルリン酸触媒、チオ尿素触媒、ＴＡＤＯＬ誘導体）、カルベン（トリアゾリウム触媒、環状ケトン誘導体等が上げられる。

【００４２】

特に、アミノ酸のプロリンであることが好ましい。プロリンは、α位に水素原子を有するカルボニル化合物が、アルデヒドまたはケトンと反応してβ－ヒドロキシカルボニル化合物が生成するアルドール反応を促進する触媒である。

セルロースナノファイバー３Ａへの機能性材料４の担持方法は、特に限定されないが、図２のように、セルロースナノファイバー３Ａに機能性材料４を担持して機能性材料担持セルロースナノファイバー３Ｂを作製した後、前記機能性材料担持セルロースナノファイバー３Ｂを用いてコア粒子前駆体を含む液滴６を有するＯ／Ｗ型ピッカリングエマルションを調製し、エマルションの液滴６内部のコア粒子前駆体を固体化して機能性材料担持セルロースナノファイバー３Ｂ被覆粒子（触媒粒子１）を作製することができる。

【００４３】

図３のように、セルロースナノファイバー３Ａを用いて、コア粒子前駆体を含む液滴６を有するＯ／Ｗ型ピッカリングエマルションを作製し、エマルションの液滴６内部のコア粒子前駆体を固体化してセルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子を作製後、セルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子の表面のセルロースナノファイバー３Ａに機能性材料４を担持して機能性材料担持セルロースナノファイバー３Ｂ被覆粒子（触媒粒子１）を作製することができる。

【００４４】

セルロースナノファイバー３Ａへの機能性材料４の担持方法は特に限定されない。例えば、市販の或いは予め作製した機能性材料４をセルロースナノファイバー３Ａまたはセルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子の表面に付着させてもよい。

好適には、セルロースナノファイバー３Ａ或いはセルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子の存在下で機能性材料４を作製する方法である。セルロースナノファイバー３Ａ或いはセルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子存在下で機能性材料４を作製することにより、セルロースナノファイバー３Ａに機能性材料４が安定的に担持される。また、セルロースナノファイバー３Ａが分散剤として機能するため、微小な機能性材料４を生成することができ、より高い触媒活性を発揮することが可能である。

【００４５】

コア粒子２は、少なくとも一種類以上のポリマーを含む。ポリマーは、公知のポリマーを用いることができ、重合性モノマーを公知の方法で重合させたポリマーでもよい。

ポリマーとしては、例えば、アクリル系ポリマー、エポキシ系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、アミノ系ポリマー、シリコーン系ポリマー、フッ素系ポリマー、ウレタン・イソシアネート系ポリマー等が挙げられる。

特に限定されないが、ポリマーは生分解性ポリマーであることが好ましい。生分解性とは、土壌や海水中などの地球環境において分解して消滅するポリマー、または／および生体内で分解して消滅するポリマーのことである。一般的に、土壌や海水中では微生物がもつ酵素によりポリマーが分解されるのに対し、生体内では酵素を必要とせず物理化学的な加水分解により分解される。

【００４６】

ポリマーの分解は、ポリマーが低分子化或いは水溶性化して形態を消失することである。ポリマーの分解は、特に限定されないが、主鎖、側鎖、架橋点の加水分解や、主鎖の酸化分解により起こる。

生分解性ポリマーは、天然由来の天然高分子、或いは合成高分子がある。

天然高分子としては、例えば、植物が生産する多糖（セルロース、デンプン、アルギン

酸等）、動物が生産する多糖（キチン、キトサン、ヒアルロン酸等）、タンパク質（コラーゲン、ゼラチン、アルブミン等）、微生物が生産するポリエステル（ポリ（３－ヒドロキシアルカノエート））、多糖（ヒアルロン酸等）等が挙げられる。

【００４７】

合成高分子としては、例えば、脂肪族ポリエステル、ポリオール、ポリカーボネート等が挙げられる。

脂肪酸ポリエステルとしては、例えば、グリコール・ジカルボン酸重縮合系（ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート等）、ポリラクチド類（ポリグリコール酸、ポリ乳酸等）、ポリラクトン類（β－カプロラクトン、ε－カプロラクトン等）、その他（ポリブチレンテレフタレート・アジペート等）が挙げられる。

【００４８】

ポリオールとしては、例えば、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

ポリカーボネートとしては、例えば、ポリエステルカーボネート等が挙げられる。

その他、ポリ酸無水物、ポリシアノアクリレート、ポリオルソエステル、ポリフォスファゼン等も生分解性の合成高分子である。

コア粒子２はポリマー以外に機能性成分等他の成分を含んでも良い。例えば、防カビ剤、香料、肥料（生物肥料、化学肥料、有機肥料等）、ｐＨ調整剤、農薬（殺虫剤、殺菌剤、除草剤等）、植物活力剤、植物延命剤、害虫及び動物の忌避剤、土壌浸透剤、栄養成分（ミネラル等）、植物ホルモン、無機質粒子（酸化チタン、シリカ、クレー等）、磁性材料、抗菌性物質等が挙げられる。

【００４９】

上記機能性成分は固体、気体、液体のいずれの形態であってもよい。機能性成分の触媒粒子１中の含有率は、特に限定されず、触媒粒子１が安定して形態を保つことができる範囲であることが好ましい。機能性成分の含有率は、触媒粒子１を１００質量部とすると、機能性成分は０．００１質量部以上８０質量部以下であることが好ましい。

中でも、コア粒子２に磁性材料を内包することが好ましい。磁性材料を内包することにより、触媒粒子１を様々な環境下において、分散、分離、回収、攪拌、混合、流速制御、などの操作を可能となる。特に限定されないが、磁性材料としては、自発磁化を有する強磁性材料を用いることが好ましい。強磁性材料とは、フェロ磁性、フェリ磁性など自発磁化を有する磁性材料である。強磁性材料としては、例えば、金属、合金、金属間化合物、酸化物、金属化合物が挙げられる。また、本実施形態の触媒粒子１の使用方法によっては残留磁化の少ない磁性材料が求められ、一般的に軟磁性を示す磁性材料が好適である。強磁性材料をナノオーダーのサイズにした超常磁性材料も好適である。

【００５０】

上記磁性材料に用いる金属としては遷移金属のＦｅ、Ｎｉ、Ｃｏが代表的であるが、これらの金属との合金として、Ｆｅ－Ｖ、Ｆｅ－Ｃｒ、Ｆｅ－Ｎｉ、Ｆｅ－Ｃｏ、Ｎｉ－Ｃｏ、Ｎｉ－Ｃｕ、Ｎｉ－Ｚｎ、Ｎｉ－Ｖ、Ｎｉ－Ｃｒ、Ｎｉ－Ｍｎ、Ｃｏ－Ｃｒ、Ｃｏ－Ｍｎ、５０Ｎｉ５０Ｃｏ－Ｖ、５０Ｎｉ５０Ｃｏ－Ｃｒ系なども使用できる。これらのうち、飽和磁気モーメントの大きいＦｅや、Ｎｉを含む系が好ましく、Ｆｅ－Ｎｉ系が特に好ましい。他の金属材料としては、希土類のＧｄおよびその合金が挙げられる。

【００５１】

上記金属間化合物としては、$ZrFe_2$、$HfFe_2$、$FeBe_2$の他、$ScFe_2$、YFe_2、$CeFe_2$、$SnFe_2$、$GdFe_2$、$DyFe_2$、$HoFe_2$、$ErFe_2$、$TmFe_2$、$GdCo_2$などが挙げられる。また、YCo_5、$LaCo_5$、$CeCo_5$、$SmCo_5$、Sm_2Co_{17}、$Gd2O_{17}$、さらに、Ni_3Mn、FeCa、FeNi、Ni_3Fe、$CrPt_3$、$MnPt_3$、FePd、$FePd_3$、Fe_3Pt、FePt、CoPt、$CoPt_3$、Ni_3Ptなどが挙げられる。

【００５２】

上記酸化物としてはスピネル型、ガーネット型、ペロブスカイト型、マグネトプランバイト型などの結晶構造を有する磁性酸化物が使用できる。

スピネル型の例として、$MnFe_2O_4$、$FeFe_2O_4$、$CoFe_2O_4$、$NiFe_2O_4$、$CuFe_2O_4$、$MgFe_2O_4$、$ZnFe_2O_4$、$Li_{0.5}Fe_{0.5}Fe_2O_4$、$FeMn_2O_4$、$FeCo_2O_4$、$NiCo_2O_4$、$\gamma-Fe_2O_3$、などが挙げられる。$\gamma-Fe_2O_3$は、マグヘマイトと呼ばれる酸化鉄である。これは顔料として知られている$\alpha-Fe_2O_3$（べんがら）とは異なり、比較的低密度（約３．６ｇ／ｃｍ^3）で飽和磁気モーメントの大きい材料として知られており、本発明に用いる磁性材料として特に好ましい。これらはいずれも軟磁性材料として知られているが、それらの中でも特に$Mn-ZnFe_2O_4$、$Ni-ZnFe_2O_4$、すなわちマンガンジンクフェライト、ニッケルジンクフェライト等は残留磁化が少なく、磁性樹脂粒子の磁場による回収・分散操作特性が良好となり好ましい。

【００５３】

ガーネット型酸化物としては、希土類鉄ガーネットが使用できる。$Y_3Fe_5O_{12}$、$Sm_3Fe_5O_{12}$、$Zn_3Fe_5O_{12}$、$Gd_3Fe_5O_{12}$、$Tb_3Fe_5O_{12}$、$Dy_3Fe_5O_{12}$、$Ho_3Fe_5O_{12}$、$Er_3Fe_5O_{12}$、$Tm3Fe_5O_{12}$、$Yb_3Fe_5O_{12}$、$Lu3Fe_5O_{12}$においてフェリ磁性を示すことが知られている。このうち、Ｙ、Ｓｍ、Ｙｂ、Ｌｕなどが、飽和磁化が大きい点で好ましい。中でも、Ｙは密度が低く（５．１７ｇ／ｃｍ^3）特に好ましい。

【００５４】

マグネトプランバイト型の酸化物としては、$BaFe_{12}O_{19}$、$SrFe_{12}O_{19}$、$CaFe_{12}O_{19}$、$PbFe_{12}O_{19}$、$Ag_{0.5}La_{0.5}Fe_{12}O_{19}$、$Ni_{0.5}La_{0.5}Fe_{12}O_{19}$、$Mn_2BaFe_{16}O_{27}$、$Fe_2BaFe_{16}O_{27}$、$Ni_2BaFe_{16}O_{27}$、$FeZnBaFe_{16}O_{27}$、$MnZnBaFe_{16}O_{27}$、$Co_2Ba_3Fe_{24}O_{41}$、$Ni_2Ba_3Fe_{24}O_{41}$、$Cu_2Ba_3Fe_{24}O_{41}$、$Mg_2Ba_3Fe_{24}O_{41}$、$Co_{1.5}Fe_{0.5}Ba_3Fe24O41$、$Mn_2Ba_2Fe_{12}O_{22}$、$Co_2Ba_2Fe12O_{22}$、$Ni_2Ba_2Fe_{12}O_{22}$、$Mg_2Ba_2Fe_{12}O_{22}$、$Zn_2Ba_2Fe_{12}O_{22}$、$Fe_{0.5}Zn_{1.5}Ba_2Fe_{12}O_{22}$などが挙げられる。

【００５５】

ペロブスカイト型の酸化物としては$RFeO_3$（Ｒ＝希土類イオン）が挙げられる。

金属化合物としては、ホウ化物（Co_3B、CoB、Fe_3B、MnB、FeBなど）、Ａｌ化合物（Fe_3Al、Cu_2MnAlなど）、炭化物（Fe_3C、Fe_2C、Mn_3ZnC、Co_2Mn_2Cなど）、珪化物（Fe_3Si、Fe_5Si_3、Co_2MnSiなど）、窒化物（Mn_4N、Fe_4N、Fe_8N、Fe_3NiN、Fe_3PtN、$Fe_2N_{0.75}$、$Mn_4N_{0.75}C_{0.25}$、$Mn_4N_{0.5}C_{0.5}$、$Fe_3N_{1-x}C_x$など）の他、リン化物、ヒ素化合物、Ｓｂ化合物、Ｂｉ化合物、硫化物、Ｓｅ化合物、Ｔｅ化合物、ハロゲン化合物、希土類元素なども使用できる。

【００５６】

一方、超常磁性体としては強磁性材料を数ｎｍから数十ｎｍサイズの粒子として得られるものであればいかなるものも使用できる。特に、マグネタイト等のナノ粒子が好ましい。

磁性材料の平均粒子径は０．００１μｍ以上１０μｍ以下が好ましい。平均粒子径が０．００１μｍよりも小さい場合、磁性材料を分散安定性が悪く、自己凝集しやすくなり、１０μｍより大きい場合、触媒粒子にした際にうまくコア粒子に内包されなくなってしまう。磁性材料の平均粒子径は走査型電子顕微鏡観察を行い、画像中の磁性材料の大きさを画像上で１００箇所ランダムに測定し、平均値を取ることで算出できる。

【００５７】

＜触媒粒子の製造方法について＞

上述したように、実施形態の触媒粒子１は、図２および図３に示す方法（製造方法Ｉおよび製造方法II）により製造することができる。

製造方法Ｉおよび製造方法IIにより得られた触媒粒子１は分散体として得られる。さらに溶媒を除去することにより乾燥固形物として得られる。溶媒の除去方法は特に限定されず、例えば遠心分離法やろ過法によって余剰の水分を除去し、さらにオーブンで熱乾燥することで乾燥固形物として得ることができる。この際、得られる乾燥固形物は膜状や凝集

体状にはならず、肌理細やかな粉体として得られる。
この理由としては定かではないが、通常、セルロースナノファイバー３分散体から溶媒を除去すると、セルロースナノファイバー３同士が強固に凝集、膜化することが知られている。
【００５８】
一方、触媒粒子１を含む分散液の場合、セルロースナノファイバー３が表面に固定化された真球状の触媒粒子１であるため、溶媒を除去してもセルロースナノファイバー３同士が凝集することなく、触媒粒子１間の点と点で接するのみであるため、その乾燥固形物は肌理細やかな粉体として得られると考えられる。また、触媒粒子１同士の凝集がないため、乾燥粉体として得られた触媒粒子１を再び溶媒に再分散することも容易であり、再分散後も触媒粒子１の表面に結合されたセルロースナノファイバー３に由来した分散安定性と高い触媒活性を示す。
【００５９】
なお、触媒粒子１の乾燥粉体は溶媒をほとんど含まず、さらに溶媒に再分散可能であることを特長とする乾燥固形物であり、具体的には固形分率を８０％以上とすることができ、さらに９０％以上とすることができ、さらに９５％以上とすることができる。溶媒をほぼ除去することができるため、輸送費の削減、腐敗防止、添加率向上、樹脂との混練効率向上、といった観点から好ましい効果を得る。
なお、乾燥処理により固形分率を８０％以上にした場合、セルロースナノファイバー３は吸湿しやすいため、空気中の水分を吸着して固形分率が経時的に低下することがある。
【００６０】
以下に、各工程について、詳細に説明する。
上述のように、製造方法Ｉは第１工程と第ｉ工程と第２工程と第３工程を有し、製造方法IIは第１工程と第２工程と第３工程と第ii工程を有する。
（第１工程）
第１工程はセルロース原料を溶媒中で解繊してセルロースナノファイバー３Ａの分散液を得る工程である。まず、各種セルロース原料を溶媒中に分散し、懸濁液とする。懸濁液中のセルロース原料の濃度としては０．１％以上１０％未満が好ましい。０．１％未満であると、溶媒過多となり生産性を損なうため好ましくない。１０％以上になると、セルロース原料の解繊に伴い懸濁液が急激に増粘し、均一な解繊処理が困難となるため好ましくない。
【００６１】
懸濁液作製に用いる溶媒としては、親水性溶媒７を用いることが好ましい。
親水性溶媒７については特に制限はないが、水；メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン等の環状エーテル類、或いはこれらの混合物が好ましい。
好適には、水を５０％以上含むことが好ましい。懸濁液中の水の割合が５０％以下になると、後述するセルロース原料を溶媒中で解繊してセルロースナノファイバー分散液を得る工程において、セルロースナノファイバー３の分散が阻害される。また、水以外に含まれる溶媒としては前述の親水性溶媒が好ましい。
【００６２】
必要に応じて、セルロースや生成するセルロースナノファイバー３の分散性を上げるために、懸濁液のｐＨ調整を行ってもよい。ｐＨ調整に用いられるアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、アンモニア水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液、水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液、水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム水溶液などの有機アルカリなどが挙げられる。コストなどの面から水酸化ナトリウム水溶液が好ましい。
【００６３】
続いて、懸濁液に物理的解繊処理を施して、セルロース原料を微細化する。物理的解繊

処理の方法としては特に限定されないが、高圧ホモジナイザー、超高圧ホモジナイザー、ボールミル、ロールミル、カッターミル、遊星ミル、ジェットミル、アトライター、グラインダー、ジューサーミキサー、ホモミキサー、超音波ホモジナイザー、ナノジナイザー、水中対向衝突などの機械的処理が挙げられる。このような物理的解繊処理を行うことで、上記親水性溶媒７を溶媒としたセルロース原料の懸濁液中のセルロースが微細化され、その構造の少なくとも一辺がナノメートルオーダーになるまで微細化されたセルロースの分散液を得ることができる。また、このときの物理的解繊処理の時間や回数により、得られるセルロースナノファイバー３の数平均短軸径および数平均長軸径を調整することができる。

【００６４】

上記のようにして、その構造の少なくとも一辺がナノメートルオーダーになるまで微細化されたセルロースの分散体（セルロースナノファイバー分散液）が得られる。得られた分散体は、そのまま、または希釈、濃縮等を行って、後述するＯ／Ｗ型エマルションの安定化剤として用いることができる。

また、セルロースナノファイバー３の分散体は、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、セルロースおよびｐＨ調整に用いた成分以外の他の成分を含有してもよい。上記他の成分としては、特に限定されず、触媒粒子１の用途等に応じて、公知の添加剤のなかから適宜選択できる。具体的には、アルコキシシラン等の有機金属化合物またはその加水分解物、無機層状化合物、無機針状鉱物、消泡剤、無機系粒子、有機系粒子、潤滑剤、酸化防止剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、安定剤、磁性粉、配向促進剤、可塑剤、架橋剤、磁性体、医薬品、農薬、香料、接着剤、酵素、顔料、染料、消臭剤、金属、金属酸化物、無機酸化物等が挙げられる。

【００６５】

通常、セルロースナノファイバー３は、ミクロフィブリル構造由来の繊維形状であるため、本実施形態の製造方法に用いるセルロースナノファイバー３としては、以下に示す範囲にある繊維形状のものが好ましい。すなわち、セルロースナノファイバー３の形状としては、繊維状であることが好ましい。また、繊維状のセルロースナノファイバー３は、短軸径において数平均短軸径が１ｎｍ以上１０００ｎｍ以下であればよく、好ましくは２ｎｍ以上５００ｎｍ以下であればよい。ここで、数平均短軸径が１ｎｍ未満では高結晶性の剛直なセルロースナノファイバー３繊維構造をとることができず、エマルションの安定化と、エマルションを鋳型とした重合反応やポリマーの固体化等による触媒粒子１の形成が難しくなる。一方、１０００ｎｍを超えると、エマルションを安定化させるにはサイズが大きくなり過ぎるため、得られる触媒粒子１のサイズや形状を制御することが困難となる。また、数平均長軸径においては特に制限はないが、好ましくは数平均短軸径の５倍以上であればよい。数平均長軸径が数平均短軸径の５倍未満であると、触媒粒子１のサイズや形状を十分に制御することができないために好ましくない。

【００６６】

なお、セルロースナノファイバー３の数平均短軸径は、透過型電子顕微鏡観察および原子間力顕微鏡観察により１００本の繊維の短軸径（最小径）を測定し、その平均値として求められる。一方、セルロースナノファイバー３の数平均長軸径は、透過型電子顕微鏡観察および原子間力顕微鏡観察により１００本の繊維の長軸径（最大径）を測定し、その平均値として求められる。

セルロースナノファイバー３の原料として用いることができるセルロースの種類や結晶構造も特に限定されない。具体的には、セルロースＩ型結晶からなる原料としては、例えば、木材系天然セルロースに加えて、コットンリンター、竹、麻、バガス、ケナフ、バクテリアセルロース、ホヤセルロース、バロニアセルロースといった非木材系天然セルロースを用いることができる。さらには、セルロースＩＩ型結晶からなるレーヨン繊維、キュプラ繊維に代表される再生セルロースも用いることができる。材料調達の容易さから、木材系天然セルロースを原料とすることが好ましい。木材系天然セルロースとしては、特に限定されず、針葉樹パルプや広葉樹パルプ、古紙パルプ、など、一般的にセルロースナノ

ファイバーの製造に用いられるものを用いることができる。精製および微細化のしやすさから、針葉樹パルプが好ましい。

【００６７】

さらにセルロースナノファイバー原料は化学改質されていることが好ましい。より具体的には、セルロースナノファイバー原料の結晶表面にイオン性官能基が導入されていることが好ましい。セルロース結晶表面にイオン性官能基が導入されていることによって浸透圧効果でセルロース結晶間に溶媒が浸入しやすくなり、セルロース原料の微細化が進行しやすくなるためである。さらに、イオン性官能基を介して機能性材料４を吸着させることにより、担持することができる。

【００６８】

セルロースの結晶表面に導入されるイオン性官能基の種類は特に限定されない。例えば、アニオン性官能基を有することで、セルロースナノファイバー３とカチオン性の機能性材料４を担持することができる。

また、アニオン性官能基を有するセルロースナノファイバー３に金属イオンを配位させて還元析出することで、機能性材料４として金属微粒子を担持することができる。

アニオン性官能基の種類や導入方法は特に限定されないが、カルボキシ基やリン酸基が好ましい。セルロース結晶表面への選択的な導入のしやすさから、カルボキシ基が好ましい。

【００６９】

セルロースの繊維表面にカルボキシ基を導入する方法は、特に限定されない。具体的には、例えば、高濃度アルカリ水溶液中でセルロースをモノクロロ酢酸またはモノクロロ酢酸ナトリウムと反応させることによりカルボキシメチル化を行ってもよい。また、オートクレーブ中でガス化したマレイン酸やフタル酸等の無水カルボン酸系化合物とセルロースを直接反応させてカルボキシ基を導入してもよい。さらには、水系の比較的温和な条件で、可能な限り構造を保ちながら、アルコール性一級炭素の酸化に対する選択性が高い、ＴＥＭＰＯをはじめとするＮ－オキシル化合物の存在下、共酸化剤を用いた手法を用いてもよい。カルボキシ基導入部位の選択性および環境負荷低減のためにはＮ－オキシル化合物を用いた酸化がより好ましい。

【００７０】

ここで、Ｎ－オキシル化合物としては、ＴＥＭＰＯ（２，２，６，６－テトラメチルピペリジニル－１－オキシラジカル）、２，２，６，６－テトラメチル－４－ヒドロキシピペリジン－１－オキシル、４－メトキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－Ｎ－オキシル、４－エトキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－Ｎ－オキシル、４－アセトアミド－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－Ｎ－オキシル、等が挙げられる。そのなかでも、反応性が高いＴＥＭＰＯが好ましい。Ｎ－オキシル化合物の使用量は、触媒としての量でよく、特に限定されない。通常、酸化処理する木材系天然セルロースの固形分に対して０．０１質量％以上５．０質量％以下である。

【００７１】

Ｎ－オキシル化合物を用いた酸化方法としては、例えば木材系天然セルロースを水中に分散させ、Ｎ－オキシル化合物の共存下で酸化処理する方法が挙げられる。このとき、Ｎ－オキシル化合物とともに、共酸化剤を併用することが好ましい。この場合、反応系内において、Ｎ－オキシル化合物が順次共酸化剤により酸化されてオキソアンモニウム塩が生成し、上記オキソアンモニウム塩によりセルロースが酸化される。この酸化処理によれば、温和な条件でも酸化反応が円滑に進行し、カルボキシ基の導入効率が向上する。酸化処理を温和な条件で行うと、セルロースの結晶構造を維持しやすい。

【００７２】

共酸化剤としては、ハロゲン、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸や過ハロゲン酸、またはそれらの塩、ハロゲン酸化物、窒素酸化物、過酸化物など、酸化反応を推進することが可能であれば、いずれの酸化剤も用いることができる。入手の容易さや反応性から、次亜塩素酸ナトリウムが好ましい。上記共酸化剤の使用量は、酸化反応を促進することができる

量でよく、特に限定されない。通常、酸化処理する木材系天然セルロースの固形分に対して１～２００質量％程度である。

【００７３】

また、Ｎ－オキシル化合物および共酸化剤とともに、臭化物およびヨウ化物からなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物をさらに併用してもよい。これにより、酸化反応を円滑に進行させることができ、カルボキシ基の導入効率を改善することができる。このような化合物としては、臭化ナトリウムまたは臭化リチウムが好ましく、コストや安定性から、臭化ナトリウムがより好ましい。化合物の使用量は、酸化反応を促進することができる量でよく、特に限定されない。通常、酸化処理する木材系天然セルロースの固形分に対して１～５０質量％程度である。

【００７４】

酸化反応の反応温度は、４℃以上８０℃以下が好ましく、１０℃以上７０℃以下がより好ましい。４℃未満であると、試薬の反応性が低下し反応時間が長くなってしまう。８０℃を超えると副反応が促進して試料が低分子化して高結晶性の剛直なセルロースナノファイバー３繊維構造が崩壊し、Ｏ／Ｗ型エマルションの安定化剤として用いることができない。

また、酸化処理の反応時間は、反応温度、所望のカルボキシ基量等を考慮して適宜設定でき、特に限定されないが、通常、１０分以上５時間以下である。

【００７５】

酸化反応時の反応系のｐＨは特に限定されないが、９以上１１以下が好ましい。ｐＨが９以上であると反応を効率良く進めることができる。ｐＨが１１を超えると副反応が進行し、試料の分解が促進されてしまうおそれがある。また、酸化処理においては、酸化が進行するにつれて、カルボキシ基が生成することにより系内のｐＨが低下してしまうため、酸化処理中、反応系のｐＨを９以上１１以下に保つことが好ましい。反応系のｐＨを９以上１１以下に保つ方法としては、ｐＨの低下に応じてアルカリ水溶液を添加する方法が挙げられる。

【００７６】

アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、アンモニア水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液、水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液、水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム水溶液などの有機アルカリなどが挙げられる。コストなどの面から水酸化ナトリウム水溶液が好ましい。

Ｎ－オキシル化合物による酸化反応は、反応系にアルコールを添加することにより停止させることができる。このとき、反応系のｐＨは上記の範囲内に保つことが好ましい。 添加するアルコールとしては、反応をすばやく終了させるためメタノール、エタノール、プロパノールなどの低分子量のアルコールが好ましく、反応により生成される副産物の安全性などから、エタノールが特に好ましい。

【００７７】

酸化処理後の反応液は、そのまま微細化工程に供してもよいが、Ｎ－オキシル化合物等の触媒、不純物等を除去するために、反応液に含まれる酸化セルロースを回収し、洗浄液で洗浄することが好ましい。酸化セルロースの回収は、ガラスフィルターや２０μｍ孔径のナイロンメッシュを用いたろ過等の公知の方法により実施できる。酸化セルロースの洗浄に用いる洗浄液としては純水が好ましい。

得られたＴＥＭＰＯ酸化セルロースに対し解繊処理を行うと、３ｎｍの均一な繊維幅を有するＴＥＭＰＯ酸化セルロースナノファイバー（ＴＥＭＰＯ酸化ＣＮＦ、セルロースシングルナノファイバー、ＣＳＮＦともいう）が得られる。ＣＳＮＦを触媒粒子１のセルロースナノファイバー３の原料として用いると、その均一な構造に由来して、得られるＯ／Ｗ型エマルションの粒径も均一になりやすい。

【００７８】

以上のように、本実施形態で用いられるＣＳＮＦは、セルロース原料を酸化する工程と

、微細化して分散液化する工程と、によって得ることができる。また、ＣＳＮＦに導入するカルボキシ基の含有量としては、０．１ｍｍｏｌ／ｇ以上５．０ｍｍｏｌ／ｇ以下が好ましく、０．５ｍｍｏｌ／ｇ以上２．０ｍｍｏｌ／ｇ以下がより好ましい。ここで、カルボキシ基量が０．１ｍｍｏｌ／ｇ未満であると、セルロースミクロフィブリル間に浸透圧効果による溶媒進入作用が働かないため、セルロースを微細化して均一に分散させることは難しい。また、５．０ｍｍｏｌ／ｇを超えると化学処理に伴う副反応によりセルロースミクロフィブリルが低分子化するため、高結晶性の剛直なセルロースナノファイバー３繊維構造をとることができず、Ｏ／Ｗ型エマルションの安定化剤として用いることができない。

【００７９】

（第ｉ工程）

第ｉ工程は、セルロースナノファイバー３Ａ分散液中においてセルロースナノファイバー３Ａに機能性材料４を担持させて機能性材料担持セルロースナノファイバー３Ｂの分散液を得る工程である。

セルロースナノファイバー３に機能性材料４を付与する方法については特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、セルロースナノファイバー３の分散液に機能性材料４を添加して混合し、付着させる方法が用いられる。また、セルロースナノファイバー３の分散液中で機能性材料４を合成して担持することができる。

【００８０】

ここで、上述したように、セルロースナノファイバー３に対し、機能性材料４を担持する際、セルロースナノファイバー３の結晶表面に予めアニオン性官能基が導入されていることが好ましい。アニオン性官能基を有するセルロースナノファイバー３の分散液にカチオン性の機能性材料４を添加して混合することで、セルロースナノファイバー３に機能性材料４を安定的に担持することができる。また、分散液のｐＨを調整することにより、機能性材料４の担持或いは脱離を制御することができる。

【００８１】

機能性材料４を担持する際のセルロースナノファイバー３Ａの濃度は特に限定されないが、好ましくは０．１質量％以上２０質量％以下、より好ましくは０．５質量％以上１０質量％以下であることが好ましい。セルロースナノファイバー３Ａの濃度が０．１％未満であると、機能性材料４を効率よく担持させることが難しい。セルロースナノファイバー３Ｂの濃度が２０質量％を超えると、セルロースナノファイバー３Ａの粘度が非常に高く、十分に攪拌できずに均一な反応が難しくなる。

【００８２】

セルロースナノファイバー３Ａの分散液の溶媒は特に限定されないが、親水性溶媒７であることが好ましい。

親水性溶媒７は、特に制限はないが、水；メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン等の環状エーテル類が好ましい。

特に、水を５０質量％以上含むことが好ましい。懸濁液中の水の割合が５０質量％未満になると、セルロースナノファイバー３の分散性が悪くなることがある。また、水以外に含まれる溶媒としては前述の親水性溶媒が好ましい。

【００８３】

必要に応じて、セルロースや生成するセルロースナノファイバー３の分散性を上げるために、懸濁液のｐＨ調整を行ってもよい。ｐＨ調整に用いられるアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、アンモニア水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液、水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液、水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム水溶液などの有機アルカリなどが挙げられる。コストなどの面から水酸化ナトリウム水溶液が好ましい。

【００８４】

アニオン性官能基を有するセルロースナノファイバー３Ａに機能性材料４として金属微

粒子を担持する方法としては、特に限定されないが、例えば以下の方法で製造することができる。
工程ｉａ）少なくとも１種類のセルロースナノファイバー３Ａを含有する分散液を調製する、セルロースナノファイバー分散液準備工程と、
工程ｉｂ）少なくとも１種類の金属塩と少なくとも１種類のセルロースナノファイバー３とを含有する分散液を調製する、金属塩およびセルロースナノファイバー含有液準備工程と、
工程ｉｃ）上記金属塩およびセルロースナノファイバー含有液中の金属イオンを還元して金属微粒子を担持させる、金属微粒子担持セルロースナノファイバー分散液調製工程と、
を有する。

【００８５】
（工程ｉａ：セルロースナノファイバー分散液準備工程）
セルロースナノファイバー３Ａへの金属微粒子の担持方法において、工程ｉａでは、少なくとも１種類のセルロースナノファイバー分散液を準備する。
まず、セルロースナノファイバー分散液を準備する。セルロースナノファイバー分散液の固形分濃度は、特に限定されないが、０．１質量％以上２０質量％以下であることが好ましく、より好ましくは０．５質量％以上１０質量％であることがより好ましい。

【００８６】
セルロースナノファイバー分散液の固形分濃度が０．１質量％未満では、金属微粒子の粒子径の制御が難しい。一方、セルロースナノファイバー分散液の固形分濃度が２０質量％を超えると、セルロースナノファイバー分散液の粘度が高くなり、工程ｉｂ（金属塩およびセルロースナノファイバー含有液準備工程）において、金属塩とセルロースナノファイバーとを均一に混ぜるのが難しくなり、工程ｉｃ（金属微粒子担持セルロースナノファイバー分散液調製工程）において、均一に還元反応を進行させることができなくなる。

【００８７】
セルロースナノファイバー３を分散させる溶媒としては、セルロースナノファイバー３が充分に溶解または分散するものであれば、特に限定されない。環境への負荷の面からは、溶媒としては、水を用いることが好ましい。
金属微粒子およびセルロースナノファイバー３の分散性の観点からは、溶媒としては、水や親水性溶媒を用いることが好ましい。親水性溶媒としては、特に限定されないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類が好ましい。

【００８８】
少なくとも１種類のセルロースナノファイバー分散液のｐＨは、特に限定されないが、ｐＨ２以上ｐＨ１２以下であることが好ましい。
（工程ｉｂ：金属塩およびセルロースナノファイバー含有液準備工程）
セルロースナノファイバー３への金属微粒子の担持方法において、工程ｉｂでは、少なくとも１種類の金属塩と少なくとも１種類のセルロースナノファイバー３とを含有する分散液を調製し、金属塩およびセルロースナノファイバー含有液を準備する。

【００８９】
少なくとも１種類の金属塩と少なくとも１種類のセルロースナノファイバー３を含有する溶液または分散液を調製する方法は、特に限定されない。例えば、少なくとも１種類のセルロースナノファイバー３を含有する分散液（セルロースナノファイバー分散液）と、少なくとも１種類の金属塩を含有する溶液（金属塩含有溶液）とを用意し、セルロースナノファイバー分散液を攪拌しながら、セルロースナノファイバー分散液に金属塩含有溶液を添加して調製することができる。また、セルロースナノファイバー分散液に、直接、固体の金属塩を加えてもよく、金属塩含有溶液にセルロースナノファイバー分散液を添加してもよい。

【００９０】
金属塩としては、硝酸銀、塩化銀、酸化銀、硫酸銀、酢酸銀、亜硝酸銀、塩素酸銀、塩化金酸、塩化金酸ナトリウム、塩化金酸カリウム、塩化白金、酸化白金および酸化白金か

らなる群から選択される少なくとも１種類であることが好ましい。これらの金属塩は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

金属塩含有溶液を準備する場合、金属塩含有溶液に用いる溶媒は、金属塩が充分に分散または溶解するものであれば、特に限定されない。

【００９１】

環境への負荷の面からは、溶媒としては、水を用いることが好ましい。

金属塩の溶解性の観点からは、溶媒としては、水や親水性溶媒を用いることが好ましい。親水性溶媒としては、特に限定されないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類が好ましい。

また、金属塩含有溶液中の金属塩の濃度も特に限定されない。

金属塩およびセルロースナノファイバー分散液における金属塩の濃度は、特に限定されないが、０．００２ｍｍｏｌ／Ｌ以上２０．０ｍｍｏｌ／Ｌ以下であることが好ましい。特に、アニオン性官能基を有するセルロースナノファイバーを用いる場合、アニオン性官能基に金属イオンが配位するため、金属塩の濃度（金属イオンの濃度）が、アニオン性官能基量未満となるように調製することが好ましい。金属塩の濃度（金属イオンの濃度）がセルロースナノファイバー３のアニオン性官能基量を上回るとセルロースナノファイバー３が凝集することがある。

【００９２】

金属塩およびセルロースナノファイバー含有液に用いる溶媒は、セルロースナノファイバー３が充分に分散または溶解するものであれば、特に限定されない。

環境への負荷の面からは、溶媒としては、水を用いることが好ましい。

セルロースナノファイバー３の分散性の観点からは、溶媒としては、水や親水性溶媒を用いることが好ましい。親水性溶媒としては、特に限定されないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類が好ましい。

【００９３】

金属塩およびセルロースナノファイバー分散液におけるセルロースナノファイバー３の固形分濃度は、特に限定されないが、０．１質量％以上２０質量％以下であることが好ましく、０．１質量％以上５０質量％以下であることがより好ましい。

セルロースナノファイバー３の固形分濃度が０．１質量％未満では、金属微粒子の粒子径を制御するのが難しくなる。一方、セルロースナノファイバー３の固形分濃度が２０質量％を超えると、セルロースナノファイバー分散液の粘度が高くなり、工程ｉｂにおいて、金属塩とセルロースナノファイバー３とを均一に混ぜるのが難しくなり、工程ｉｃにおいて、均一に還元反応を進行させることができなくなる。

【００９４】

金属塩およびセルロースナノファイバー含有液の溶媒としては、セルロースナノファイバー３が充分に溶解または分散するものであれば、特に限定されない。

環境への負荷の面からは、溶媒としては、水を用いることが好ましい。

金属微粒子およびセルロースナノファイバー３の分散性の観点からは、溶媒としては、水や親水性溶媒を用いることが好ましい。親水性溶媒としては、特に限定されないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類が好ましい。

金属塩およびセルロースナノファイバー含有液のｐＨは、特に限定されないが、ｐＨ２以上ｐＨ１２以下であることが好ましい。

また、金属塩およびセルロースナノファイバー含有液の温度は、特に限定されないが、溶媒に水を用いる場合には４℃以上１００℃以下であることが好ましい。

【００９５】

（工程ｉｃ：金属微粒子担持セルロースナノファイバー分散液調製工程）

セルロースナノファイバー３Ａへの金属微粒子の担持方法において、工程ｉｃでは、金属塩およびセルロースナノファイバー含有液中の金属イオンを還元し、反応液を調製して金属微粒子を担持したセルロースナノファイバー３を得る。

金属塩およびセルロースナノファイバー含有液中の金属イオンを還元させる方法は、特

に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、還元剤、紫外線、電子線、液中プラズマ等を用いる方法を採用することができる。金属イオンの還元に用いる還元剤としては、公知の還元剤を用いることができる。

還元剤としては、例えば、金属ヒドリド系、ボロヒドリド系、ボラン系、シラン系、ヒドラジンおよびヒドラジド系の還元剤が挙げられる。一般に、液相還元法では、還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボラン、クエン酸ナトリウム、アスコルビン酸およびアスコルビン酸アルカリ金属塩、ヒドラジン等が用いられる。

【００９６】

金属塩およびセルロースナノファイバー含有液における還元剤の添加量（還元剤の濃度）は、特に限定されないが、金属塩およびセルロースナノファイバー含有液における金属塩の濃度と等量以上となるようにすることが好ましく、０．００２ｍｍｏｌ／Ｌ以上２０００ｍｍｏｌ／Ｌ以下であることがより好ましい。

金属塩およびセルロースナノファイバー含有液における還元剤の濃度が、金属塩およびセルロースナノファイバー含有液における金属塩の濃度以下であると、未還元の金属イオンが金属塩およびセルロースナノファイバー含有液中に残存してしまう。

【００９７】

還元剤を用いて、金属塩およびセルロースナノファイバー含有液中の金属イオンを還元させる場合の還元剤の添加方法は特に限定されないが、予め還元剤を水等の溶媒に溶解または分散させてから、その溶液または分散液を金属塩およびセルロースナノファイバー含有液に添加してもよい。

また、金属塩およびセルロースナノファイバー含有液に対する還元剤の添加速度は、特に限定されないが、還元反応が均一に進行するような方法で添加することが好ましい。

なお、セルロースナノファイバー３への金属微粒子の担持方法は、特に限定されないが、上述の工程ｉａ、工程ｉｂ、工程ｉｃを少なくとも含むことが好ましい。各工程の間に他の工程が入ってもよい。

【００９８】

必要に応じて、金属微粒子の表面を少なくとも一部が半導体または金属、その金属酸化物で被覆されてもよい。被覆に用いられる半導体や金属及びその酸化物は、特に限定されないが、例えば、金、銀、銅、アルミニウム、鉄、白金、亜鉛、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、オスミウム、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、モリブデン、ガリウム、アルミニウム等の金属、金属塩、金属錯体およびこれらの合金、または酸化物、複酸化物、シリカ等が挙げられる。特に、安定性や汎用性の観点から、金及びシリカを被覆するのが好ましい。

必要に応じて機能性材料担持セルロースナノファイバー３Ｂをろ過や遠心分離等により洗浄し、遊離の機能性材料４を除去してもよい。

【００９９】

（第２工程）

第２工程は、上記セルロースナノファイバー３（３Ａまたは３Ｂ）分散液中においてコア粒子前駆体を含む液滴６の表面を上記セルロースナノファイバー３（３Ａまたは３Ｂ）で被覆し、エマルションとして安定化させる工程である。

具体的には、製造方法Ｉでは、第ｉ工程で得られた機能性材料担持セルロースナノファイバー分散液１１Ｂに、製造方法IIでは、第１工程で得られたセルロースナノファイバー分散液１１Ａに、コア粒子前駆体含有液を添加し、セルロースナノファイバー３の分散液中に液滴６として分散させ、液滴６の表面をセルロースナノファイバー３によって被覆し、セルロースナノファイバー３によって安定化されたＯ／Ｗ型エマルションを作製する工程である。セルロースナノファイバー３によって安定化されたＯ／Ｗ型エマルションをエマルション液と呼ぶ。

【０１００】

Ｏ／Ｗ型エマルションを作製する方法としては特に限定されないが、一般的な乳化処理、例えば各種ホモジナイザー処理や機械攪拌処理を用いることができ、具体的には高圧ホ

モジナイザー、超高圧ホモジナイザー、万能ホモジナイザー、ボールミル、ロールミル、カッターミル、遊星ミル、ジェットミル、アトライター、グラインダー、ジューサーミキサー、ホモミキサー、超音波ホモジナイザー、ナノジナイザー、水中対向衝突、ペイントシェイカーなどの機械的処理が挙げられる。また、複数の機械的処理を組み合わせて用いてもよい。

【０１０１】

例えば超音波ホモジナイザーを用いる場合、セルロースナノファイバー３の分散液に対しコア粒子前駆体含有液を添加して混合溶媒とし、混合溶媒に超音波ホモジナイザーの先端を挿入して超音波処理を実施する。超音波ホモジナイザーの処理条件としては特に限定されないが、例えば周波数は２０ｋＨｚ以上が一般的であり、出力は１０Ｗ／ｃｍ^{2}以上が一般的である。処理時間についても特に限定されないが、通常１０秒から１時間程度である。

【０１０２】

上記超音波処理により、セルロースナノファイバー３の分散液中にコア粒子前駆体を含む液滴６が分散してエマルション化が進行し、さらに液滴６とセルロースナノファイバー分散液の液／液界面に選択的にセルロースナノファイバー３が吸着することで、液滴６がセルロースナノファイバー３で被覆されＯ／Ｗ型エマルションとして安定した構造を形成する。このように、液／液界面に固体物が吸着して安定化したエマルションは、学術的には「ピッカリングエマルション」と呼称されている。前述のようにセルロースナノファイバー３によってピッカリングエマルションが形成されるメカニズムは定かではないが、セルロースはその分子構造において水酸基に由来する親水性サイトと炭化水素基に由来する疎水性サイトとを有することから両親媒性を示すため、両親媒性に由来して疎水性モノマーと親水性溶媒の液／液界面に吸着すると考えられる。

【０１０３】

Ｏ／Ｗ型エマルション構造は、光学顕微鏡観察により確認することができる。Ｏ／Ｗ型エマルションの粒径は特に限定されないが、平均粒径が０．１μｍ以上１０００μｍ以下であることが好ましい。平均粒径は、ランダムに１００個のエマルションの直径を測定し、平均値を取ることで算出できる。

Ｏ／Ｗ型エマルション構造において、液滴６の表層に形成された被覆層３０（セルロースナノファイバー層）の厚みは特に限定されないが、３ｎｍ以上１０００ｎｍ以下であることが好ましい。特に限定されないが、エマルション構造における粒径が第３工程において得られる触媒粒子１の粒径と同程度となる。被覆層の厚みは、例えばクライオＴＥＭを用いて計測することができる。

【０１０４】

第２工程において用いることができるセルロースナノファイバー分散液とコア粒子前駆体の重量比については特に限定されないが、セルロースナノファイバー３が１００質量部に対し、重合性モノマーが１質量部以上５０質量部以下であることが好ましい。重合性モノマーが１質量部以下となると触媒粒子１の収量が低下するため好ましくなく、５０質量部を超えると液滴６をセルロースナノファイバー３で均一に被覆することが困難となり好ましくない。

【０１０５】

上記コア粒子前駆体含有液は、コア粒子前駆体を含有し、Ｏ／Ｗ型エマルションを形成することができればよく、Ｏ／Ｗ型エマルションを安定的に形成するためには、疎水性であることが好ましい。また、上記コア粒子前駆体は、化学的な変化或いは物理化学的な変化により固体化してコア粒子２を形成する前駆体である。コア粒子前駆体は、特に限定されないが、液滴６を安定して形成できるものであれば特に限定されない。コア粒子前駆体としては、例えば、重合性モノマー（モノマー）、溶融ポリマー、溶解ポリマーを用いることができる。

【０１０６】

第２工程で用いることができる重合性モノマーの種類としては、ポリマーの単量体であ

って、その構造中に重合性の官能基を有し、常温で液体であって、水と相溶せず、重合反応によってポリマー（高分子重合体）を形成できるものであれば特に限定されない。重合性モノマーは少なくとも一つの重合性官能基を有する。重合性官能基を一つ有する重合性モノマーは単官能モノマーとも称する。また、重合性官能基を二つ以上有する重合性モノマーは多官能モノマーとも称する。重合性モノマーの種類としては特に限定されないが、例えば、（メタ）アクリル系モノマー、ビニル系モノマーなどが挙げられる。また、エポキシ基やオキセタン構造などの環状エーテル構造を有する重合性モノマー（例えばε-カプロラクトン等）を用いることも可能である。

なお、「（メタ）アクリレート」の表記は、「アクリレート」と「メタクリレート」との両方を含むこと示す。

【０１０７】

単官能の（メタ）アクリル系モノマーとしては、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、アクリロイルモルフォリン、Ｎ－ビニルピロリドン、テトラヒドロフルフリールアクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、２－エトキシエチル（メタ）アクリレート、３－メトキシブチル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、リン酸（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性リン酸（メタ）アクリレート、フェノキシ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性フェノキシ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性フェノキシ（メタ）アクリレート、ノニルフェノール（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ノニルフェノール（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性ノニルフェノール（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシプロピレングリコール（メタ）アクリレート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチル－２－ヒドロキシプロピルフタレート、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルハイドロゲンフタレート、２－（メタ）アクリロイルオキシプロピルハイドロゲンフタレート、２－（メタ）アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロハイドロゲンフタレート、２－（メタ）アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロハイドロゲンフタレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロプロピル（メタ）アクリレート、オクタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、オクタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、２－アダマンタンおよびアダマンタンジオールから誘導される１価のモノ（メタ）アクリレートを有するアダマンチルアクリレートなどのアダマンタン誘導体モノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【０１０８】

２官能の（メタ）アクリル系モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートなどのジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【０１０９】
３官能以上の（メタ）アクリル系モノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリス２－ヒドロキシエチルイソシアヌレートトリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート等のトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の３官能の（メタ）アクリレート化合物や、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンヘキサ（メタ）アクリレート等の３官能以上の多官能（メタ）アクリレート化合物や、これら（メタ）アクリレートの一部をアルキル基やε－カプロラクトンで置換した多官能（メタ）アクリレート化合物等が挙げられる。
【０１１０】
単官能のビニル系モノマーとしては例えば、ビニルエーテル系、ビニルエステル系、芳香族ビニル系、特にスチレンおよびスチレン系モノマーなど、常温で水と相溶しない液体が好ましい。
単官能ビニル系モノマーのうち（メタ）アクリレートとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、アルキル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ヘプタフルオロデシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。
【０１１１】
また、単官能芳香族ビニル系モノマーとしては、スチレン、α－メチルスチレン、ｏ－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、エチルスチレン、イソプロペニルトルエン、イソブチルトルエン、ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルビフェニル、１，１－ジフェニルエチレンなどが挙げられる。
多官能のビニル系モノマーとしてはジビニルベンゼンなどの不飽和結合を有する多官能基が挙げられる。常温で水と相溶しない液体が好ましい。
【０１１２】
例えば多官能性ビニル系モノマーとしては、具体的には、（１）ジビニルベンゼン、１，２，４－トリビニルベンゼン、１，３，５－トリビニルベンゼン等のジビニル類、（２）エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、１，３－プロピレングリコールジメタクリレート、１，４－ブチレングリコールジメタクリレート、１，６－ヘキサメチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、２，２－ビス（４－メタクリロキシジエトキシフェニル）プロパン等のジメタクリレート類、（３）トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリエチロールエタントリメタクリレート等のトリメタクリレート類、（４）エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、１，３－ジプロピレングリコールジア

クリレート、１，４－ジブチレングリコールジアクリレート、１，６－ヘキシレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、２，２－ビス（４－アクリロキシプロポキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－アクリロキシジエトキシフェニル）プロパン等のジアクリレート類、（５）トリメチロールプロパントリアクリレート、トリエチロールエタントリアクリレート等のトリアクリレート類、（６）テトラメチロールメタンテトラアクリレート等のテトラアクリレート類、（７）その他に、例えばテトラメチレンビス（エチルフマレート）、ヘキサメチレンビス（アクリルアミド）、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートが挙げられる。

【０１１３】

例えば官能性スチレン系モノマーとしては、具体的には、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルナフタレン、ジビニルキシレン、ジビニルビフェニル、ビス（ビニルフェニル）メタン、ビス（ビニルフェニル）エタン、ビス（ビニルフェニル）プロパン、ビス（ビニルフェニル）ブタン等が挙げられる。

また、これらの他にも重合性の官能基を少なくとも１つ以上有するポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂等を使用することができ、特にその材料を限定しない。

【０１１４】

上記重合性モノマーは単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

また、重合性モノマーに重合開始剤を添加してもよい。一般的な重合開始剤としては有機過酸化物やアゾ重合開始剤などのラジカル開始剤が挙げられる。

有機過酸化物としては、例えばパーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシカーボネート、パーオキシエステルなどが挙げられる。

【０１１５】

アゾ重合開始剤としては、例えばＡＤＶＮ，ＡＩＢＮが挙げられる。

例えば２,２－アゾビス（イソブチロニトリル）（ＡＩＢＮ）、２,２－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）（ＡＭＢＮ）、２,２－アゾビス（２,４－ジメチルバレロニトリル）（ＡＤＶＮ）、１,１－アゾビス（１－シクロヘキサンカルボニトリル）（ＡＣＨＮ）、ジメチル－２,２－アゾビスイソブチレート（ＭＡＩＢ）、４,４－アゾビス（４－シアノバレリアン酸）（ＡＣＶＡ）、１,１－アゾビス（１－アセトキシ－１－フェニルエタン）、２,２－アゾビス（２－メチルブチルアミド）、２,２－アゾビス（４－メトキシ－２,４－ジメチルバレロニトリル）、２,２－アゾビス（２－メチルアミジノプロパン）二塩酸塩、２,２－アゾビス［２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン］、２,２－アゾビス［２－メチル－Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）プロピオンアミド］、２,２－アゾビス（２,４,４－トリメチルペンタン）、２－シアノ－２－プロピルアゾホルムアミド、２,２－アゾビス（Ｎ－ブチル－２－メチルプロピオンアミド）、２,２－アゾビス（Ｎ－シクロヘキシル－２－メチルプロピオンアミド）等が挙げられる。

【０１１６】

第２工程において、重合性モノマー及び重合開始剤を含んだコア粒子前駆体含有液を用いれば、後述の第３工程でＯ／Ｗ型エマルションの液滴６中に重合開始剤が含まれるため、後述の第３工程においてエマルションの液滴６内部のモノマーを重合させる際に重合反応が進行しやすくなる。

第２工程において用いることができる重合性モノマーと重合開始剤の重量比については特に限定されないが、通常、重合性モノマー１００質量部に対し、重合性開始剤が０．１質量部以上であることが好ましい。重合性モノマーが０．１質量部未満となると重合反応が充分に進行せずに触媒粒子１の収量が低下するため好ましくない。

【０１１７】

コア粒子前駆体含有液は、溶媒を含んでも構わない。特に限定されないが、第２工程に

てエマルションを安定化させるためには、有機溶媒を用いることが好ましい。例えば、例えば、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）、イソホロン、セロソルブアセテート、イソホロン、ソルベッソ１００、トリクレン、ヘキサン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、イソオクタン、ノナン等を用いることができる。

【０１１８】

第２工程において用いることができる重合性モノマーと溶媒の重量比については特に限定されないが、重合性モノマー１００質量部に対し、溶媒が８０質量部以下であることが好ましい。

溶解ポリマーを得るためのポリマーとしては、特に限定されないが、上記親水性溶媒７に溶解しにくいことが好ましい。ポリマーが親水性溶媒７に溶解すると、安定したエマルションを形成することができない。

【０１１９】

例えば、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート等のセルロースアセテート誘導体、キチン、キトサン等の多糖類、ポリ乳酸、乳酸と他のヒドロキシカルボン酸との共重合体等のポリ乳酸類、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンアジペート等の二塩基酸ポリエステル類、ポリカプロラクトン、カプロラクトンとヒドロキシカルボン酸との共重合体等のポリカプロラクトン類、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシブチレートとヒドロキシカルボン酸との共重合体等のポリヒドロキシブチレート類、ポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ酪酸と他のヒドロキシカルボン酸との共重合体等の脂肪族ポリエステル類、ポリアミノ酸類、ポリエステルポリカーボネート類、ロジン等の天然樹脂等が挙げられ、これらは１種又は２種以上を併用して用いることができる。

【０１２０】

上記ポリマーが溶解する溶媒に溶解させることで溶解ポリマーを得ることができる。上記ポリマーを溶解させる溶媒としては、セルロースナノファイバー３の分散液への相溶性が低い溶媒を用いることが好ましい。親水性溶媒７への溶解度が高い場合、溶媒が液滴６相から親水性溶媒７相へ容易に溶解してしまうため、エマルション化が困難となる。また、上記溶媒は沸点が９０℃以下であることが好ましい。沸点が９０℃より高い場合、上記溶媒よりも先にセルロースナノファイバー３の分散液の親水性溶媒７が蒸発してしまい触媒粒子１を得ること困難となる。用いることができる溶媒として、具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）、イソホロン、セロソルブアセテート、イソホロン、ソルベッソ１００、トリクレン、ヘキサン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、イソオクタン、ノナン等を用いることができる。

【０１２１】

溶解させるポリマーと溶媒の重量比については、特に限定されず、ポリマーを溶解することができればよい。好ましくは、ポリマー１００質量部に対し、溶媒の重量は０．００５質量部以上１００質量部以下であることが好ましく、より好ましくは０．１質量部以上８０質量部以下であることが好ましい。

ポリマーを溶融させた溶融ポリマーを得る方法としては、例えば常温で固体のポリマーを溶融させて液体とする。上記溶融ポリマーを前述のように超音波ホモジナイザー等による機械処理を加えながら、ポリマーの溶融状態を維持可能な温度にまで加熱されたセルロースナノファイバー３の分散液に添加することによって、分散液中で溶融ポリマー液滴をＯ／Ｗ型エマルションとして安定化することが好ましい。

【０１２２】

溶融ポリマーとしては、セルロースナノファイバー３の親水性溶媒７への溶解性が低いものが好ましい。親水性溶媒７への溶解度が高い場合、溶融ポリマー液滴６相から親水性溶媒７相へポリマーが容易に溶解してしまうため、エマルション化が困難となる。また、溶融ポリマーは融点が９０℃以下であることが好ましい。融点が９０℃より高い場合、セ

ルロースナノファイバー３の分散液４中の水が蒸発してしまい、エマルション化が困難となる。

【０１２３】

溶融ポリマーに用いるポリマーとしては、具体的には、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、ステアリルステアレート、ステアリン酸バチル、ステアリン酸ステアリル、ミリスチン酸ミリスチル、パルミチン酸セチル、ジステアリン酸エチレングリコール、ベヘニルアルコール、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、炭化水素ワックス、脂肪酸アルキルエステル、ポリオール脂肪酸エステル、脂肪酸エステルとワックスの混合物、脂肪酸エステルの混合物、グリセリンモノパルミテート(／ステアリン酸モノグリセライド)、グリセリンモノ・ジステアレート（／グリセリンステアレート）、グリセリンモノアセトモノステアレート（／グリセリン脂肪酸エステル）、コハク酸脂肪族モノグリセライド（／グリセリン脂肪酸エステル）、クエン酸飽和脂肪族モノグリセライド、ソルビタンモノステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル、ソルビタントリベヘネート、プロピレングリコールモノベヘネート（／プロピレングリコール脂肪酸エステル）、アジピン酸ペンタエリスリトールポリマーのステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ジペンタエリスリトールヘキサステアレート、ステアリルシトレート、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、超淡色ロジン、ロジン含有ジオール、超淡色ロジン金属塩、水素化石油樹脂、ロジンエステル、水素化ロジンエステル、特殊ロジンエステル、ノボラック、結晶性ポリαオレフィン、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールエステル、ポリオキシアルキレンエーテル、ポリ乳酸、乳酸と他のヒドロキシカルボン酸との共重合体等のポリ乳酸類；ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンアジペート等の二塩基酸ポリエステル類、ポリカプロラクトン、カプロラクトンとヒドロキシカルボン酸との共重合体等のポリカプロラクトン類、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシブチレートとヒドロキシカルボン酸との共重合体等のポリヒドロキシブチレート類、ポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ酪酸と他のヒドロキシカルボン酸との共重合体等の脂肪族ポリエステル類、ポリアミノ酸類、ポリエステルポリカーボネート類、ロジン等の天然樹脂等を用いることができる。

【０１２４】

また、液滴６には予め重合開始剤以外の機能性成分が含まれていてもよい。具体的には磁性材料、医薬品、農薬、香料、接着剤、酵素、顔料、染料、消臭剤、金属、金属酸化物、無機酸化物、等が挙げられる。重合性モノマーに、予め重合開始剤以外の他の機能性成分が含まれている場合、触媒粒子１として形成した際のコア粒子２内部に上述の機能性成分を含有させることができ、用途に応じた機能発現が可能となる。

機能性成分は、液滴６へ溶解または分散しやすく、親水性溶媒７に溶解または分散しにくいことが好ましい。液滴６に溶解或いは分散することにより、Ｏ／Ｗ型エマルションを形成した際にエマルションの液滴６中に機能性成分を内包しやすく、機能性成分を内包する触媒粒子１を効率的に得ることができる。また、内包する機能性成分の量を増やすことが可能である。

【０１２５】

中でも、磁性材料を内包することが好ましい。磁性材料を内包することにより、触媒粒子１を様々な環境下において、分散、分離、回収、攪拌、混合、流速制御、などの操作を可能とさせることである。前述のように、磁性材料としては、自発磁化を有する強磁性材料を用いることが好ましい。強磁性材料とは、フェロ磁性、フェリ磁性など自発磁化を有する磁性材料である。強磁性材料としては、例えば、金属、合金、金属間化合物、酸化物、金属化合物が挙げられる。また、本発明の触媒粒子の使用方法によっては残留磁化の少ない磁性材料が求められ、一般的に軟磁性を示す磁性材料が好適である。強磁性材料をナノオーダーのサイズにした超常磁性材料も好適である。

【０１２６】

磁性材料は、液滴６内部のコア粒子前駆体との親和性、分散性との観点から表面が疎水

化されたものが好ましい。磁性材料の表面の疎水化処理方法としては、磁性材料と極めて親和性の高い部分と疎水性の部分とを分子内に有する化合物を磁性材料に接触させて結合させる方法を挙げることができる。このような親和性の高い部分と疎水性の部分とを分子内に有する化合物としては、シランカップリング剤に代表されるシラン化合物を挙げることができる。

【０１２７】

シランカップリング剤に代表されるシラン化合物としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス（β－メトキシエトキシ）シラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ－グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）－γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ドデシルトリクロロシラン、ヘキシルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシランなどがある。

【０１２８】

これらのシラン化合物を磁性材料に結合させる方法としては、例えば、磁性材料と、シラン化合物とを水などの無機媒質またはアルコール、エーテル、ケトン、エステルなどの有機媒質中で混合し、撹拌しながら加熱した後、磁性材料をデカンテーションなどにより分離して減圧乾燥により無機媒質または有機媒質を除去する手段を挙げることができる。また、磁性材料とシラン化合物とを直接混合し加熱させて両者を結合させてもよい。これらの手段において、加熱温度は通常３０～１００℃であり、加熱温度は０．５～２時間程度である。

【０１２９】

上記の様に磁性材料表面に疎水化処理を行うことで、磁性材料が液滴６内部に分散しやすくなり、磁性材料を内包した触媒粒子を得ることができる。磁性材料が触媒粒子に内包されることで、磁性材料を外部から保護することができ、磁性材料の劣化を防ぐことができる。

前述のように、磁性材料の平均粒子径は０．００１μｍ以上、１０μｍ以下が好ましい。平均粒子径が０．００１μｍよりも小さい場合、磁性材料を分散安定性が悪く、自己凝集しやすくなり、１０μｍより大きい場合、触媒粒子１にした際にコア粒子２に磁性材料が内包されにくくなる。磁性材料の平均粒子径は走査型電子顕微鏡観察を行い、画像中の磁性材料の大きさを画像上で１００箇所ランダムに測定し、平均値を取ることで算出できる。

【０１３０】

さらに、コア粒子前駆体として、重合性モノマーおよび溶解ポリマー、溶融ポリマーを併用して用いて液滴６を形成し、エマルション化することも可能である。また、触媒粒子１のコア粒子２のポリマー種として生分解性ポリマー（樹脂）を選択した場合、得られる触媒粒子１は生分解性ポリマーからなるコア粒子２およびセルロースナノファイバー３で構成されることにより、生分解性材料を有する環境調和性の高い触媒粒子１として提供することも可能である。

【０１３１】

（第３工程）

上記液滴６内部の上記コア粒子前駆体を固体化させてコア粒子２の表面にセルロースナノファイバー３（３Ａまたは３Ｂ）が被覆されたセルロースナノファイバー３（３Ａまたは３Ｂ）被覆粒子の分散液を得る工程である。

コア粒子前駆体を固体化させる方法については特に限定されない。コア粒子前駆体として重合性モノマーを用いた場合、重合性モノマーを重合することによりポリマー化することで、固体化できる。コア粒子前駆体として溶解ポリマーを用いた場合、液滴６内部の溶媒を親水性溶媒７に拡散させる方法や、溶媒を蒸発させる方法により溶媒を除去し、ポリ

マーを固体化できる。コア粒子前駆体として溶融ポリマーを用いた場合、溶融ポリマーを冷却して凝固させて固体化させることができる。

【０１３２】

例えば第２工程で作製された、コア粒子前駆体として重合性モノマー、更に重合開始剤を含む液滴６がセルロースナノファイバー３によって被覆され安定化したＯ／Ｗ型エマルションを、攪拌しながら加熱して重合性モノマーを重合し、コア粒子前駆体を固体化する。攪拌の方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができ、具体的にはディスパーや攪拌子を用いることができる。また、攪拌せずに加熱処理のみでもよい。

また、加熱時の温度条件については重合性モノマーの種類および重合開始剤の種類によって適宜設定することが可能であるが、２０℃以上１５０℃以下が好ましい。２０℃未満であると重合の反応速度が低下するため好ましくなく、１５０℃を超えるとセルロースナノファイバー３が変性する可能性があるため好ましくない。重合反応に供する時間は重合性モノマーの種類および重合開始剤の種類によって適宜設定することが可能であるが、通常１時間～２４時間程度である。また、重合反応は電磁波の一種である紫外線照射処理によって実施してもよい。また、電磁波以外にも電子線などの粒子線を用いても良い。

【０１３３】

溶解ポリマーの溶媒を蒸発させる方法としては、具体的には、加熱または／および減圧乾燥により溶媒を蒸発させ、除去する。上記有機溶媒の沸点が水より低いと、有機溶媒を選択的に除去することが可能である。特に限定されないが、減圧条件下で加熱することにより効率的に溶媒を除去することができる。加熱温度は２０℃以上１００℃以下であることが好ましく、圧力は６００ｍＨｇ以上７５０ｍｍＨｇ以下であることが好ましい。

溶解ポリマーの溶媒を拡散させる方法は、具体的には上記Ｏ／Ｗ型エマルション液に更に溶媒や塩の添加により液滴６内部の溶媒を拡散させる。親水性溶媒７への溶解性の低い溶媒が経時的に親水性溶媒７相へと拡散して行くことで、溶解ポリマーが析出して粒子として固体化させることができる。

【０１３４】

溶融ポリマーを凝固させる方法としては、上記Ｏ／Ｗ型エマルション液を冷却することで、溶融ポリマーを凝固させることができる。

上述の工程を経て、コア粒子２がセルロースナノファイバー３によって被覆された粒子（セルロースナノファイバー被覆粒子１０、触媒粒子１）を作製することができる。なお、セルロースナノファイバー被覆粒子１０（セルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子）または触媒粒子１（機能性材料担持セルロースナノファイバー３Ｂ被覆粒子）の状態は、セルロースナノファイバー被覆粒子１０または触媒粒子１の分散液中に多量の水と被覆層３０に形成に寄与していない遊離したセルロースナノファイバー３が混在した状態となっている。そのため、触媒粒子１を回収・精製する必要があり、回収・精製方法としては、遠心分離による洗浄またはろ過洗浄が好ましい。また、残留溶媒を除去してもよい。

【０１３５】

遠心分離による洗浄方法としては公知の方法を用いることができ、具体的には遠心分離によってセルロースナノファイバー被覆粒子１０または触媒粒子１を沈降させて上澄みを除去し、水・メタノール混合溶媒に再分散する操作を繰り返し、最終的に遠心分離によって得られた沈降物から残留溶媒を除去してセルロースナノファイバー被覆粒子１０または触媒粒子１を回収することができる。ろ過洗浄についても公知の方法を用いることができ、例えば孔径０．１μｍのＰＴＦＥメンブレンフィルターを用いて水とメタノールで吸引ろ過を繰り返し、最終的にメンブレンフィルター上に残留したペーストからさらに残留溶媒を除去して触媒粒子１を回収することができる。

残留溶媒の除去方法は特に限定されず、風乾やオーブンで熱乾燥にて実施することが可能である。こうして得られた触媒粒子１を含む乾燥固形物は上述のように膜状や凝集体状にはならず、肌理細やかな粉体として得られる。

【０１３６】

（第ｉｉ工程）

第ｉｉ工程は、上記セルロースナノファイバー被覆粒子１０（セルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子）の分散液中で上記セルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子の表面のセルロースナノファイバー３Ａに機能性材料４を担持させる工程である。

セルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子の表面のセルロースナノファイバー３Ａに機能性材料４を担持させる方法については特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、セルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子を水やアルコール等の親水性溶媒に再分散させてセルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子の分散液を作製し、機能性材料４をセルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子の分散液に添加、混合して付着させる方法が用いることができる。また、セルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子の分散液中で機能性材料４を合成して担持することができる。

【０１３７】

ここで、上述したように、セルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子に機能性材料４を担持する際、セルロースナノファイバー３の結晶表面に予めアニオン性官能基が導入されていることが好ましい。アニオン性官能基を有するセルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子の分散液にカチオン性の機能性材料４を添加して混合することで、セルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子の表面のセルロースナノファイバー３Ａに機能性材料４を安定的に担持することができる。また、セルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子の分散液のｐＨを調整することにより、機能性材料４の担持或いは脱離を制御することができる。

【０１３８】

機能性材料４を担持する際のセルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子の濃度は特に限定されないが、好ましくは０．１質量％以上５０質量％以下、より好ましくは０．５質量％以上２０質量％以下であることが好ましい。セルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子の濃度が０．１％未満であると、機能性材料４を効率よく担持させることが難しい。セルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子の濃度が５０質量％を超えると、セルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子の分散性が悪くなり、均一な反応が難しくなる。

【０１３９】

セルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子の分散液の溶媒は特に限定されないが、親水性溶媒７であることが好ましい。

親水性溶媒７は、特に制限はないが、水；メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン等の環状エーテル類が好ましい。特に、水を５０質量％以上含むことが好ましい。懸濁液中の水の割合が５０質量％未満になると、セルロースナノファイバー被覆粒子の分散性が悪くなることがある。また、水以外に含まれる溶媒としては前述の親水性溶媒が好ましい。

【０１４０】

必要に応じて、セルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子の分散性を上げるために、懸濁液のｐＨ調整を行ってもよい。ｐＨ調整に用いられるアルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、アンモニア水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液、水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液、水酸化テトラブチルアンモニウム水溶液、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム水溶液などの有機アルカリなどが挙げられる。コストなどの面から水酸化ナトリウム水溶液が好ましい。

【０１４１】

アニオン性官能基を有するセルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子に、機能性材料４として金属微粒子を担持する方法としては、特に限定されないが、例えば以下の方法で製造することができる。

工程ｉｉａ）少なくとも１種類のセルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子を含有する分散液を調製する、セルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子分散液準備工程と、

工程ｉｉｂ）少なくとも１種類の金属塩と少なくとも１種類のセルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子とを含有する分散液を調製する、金属塩およびセルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子含有液準備工程と、

工程ｉｉｃ）上記金属塩およびセルロースナノファイバー被覆粒子含有液中の金属イオン

を還元し、反応液を調製する、金属微粒子担持セルロースナノファイバー被覆粒子分散液調製工程と、
を有する。
【０１４２】
（工程ｉｉａ：セルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子分散液準備工程）
セルロースナノファイバー被覆粒子１０（セルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子）への金属微粒子の担持方法において、工程ｉｉａでは、少なくとも１種類のセルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子分散液を準備する。
まず、セルロースナノファイバー被覆粒子分散液を準備する。セルロースナノファイバー被覆粒子分散液の固形分濃度は、特に限定されないが、０．１質量％以上５０質量％以下であることが好ましく、より好ましくは０．５質量％以上２０質量％であることがより好ましい。
【０１４３】
セルロースナノファイバー被覆粒子分散液の固形分濃度が０．０１質量％未満では、金属微粒子の粒子径の制御が難しくなる。一方、セルロースナノファイバー被覆粒子分散液の固形分濃度が５０質量％を超えると、セルロースナノファイバー被覆粒子の分散性が悪くなり、工程ｉｉｂ（金属塩およびセルロースナノファイバー含有液準備工程）において、金属塩とセルロースナノファイバー被覆粒子とを均一に混ぜるのが難しくなり、工程ｉｉｃ（金属微粒子担持セルロースナノファイバー被覆粒子分散液調製工程）において、均一に還元反応を進行させることができなくなる。
セルロースナノファイバー被覆粒子を分散させる溶媒、ｐＨは第ｉａ工程と同様である。
【０１４４】
（工程ｉｉｂ：金属塩およびセルロースナノファイバー被覆粒子含有液準備工程）
セルロースナノファイバー被覆粒子への金属微粒子の担持方法において、工程ｉｉｂでは、少なくとも１種類の金属塩と少なくとも１種類のセルロースナノファイバー被覆粒子とを含有する分散液を調製する。
少なくとも１種類の金属塩と少なくとも１種類のセルロースナノファイバー被覆粒子分散液を調製する方法は、特に限定されない。例えば、少なくとも１種類のセルロースナノファイバー被覆粒子分散液と、少なくとも１種類の金属塩を含有する溶液（金属塩含有溶液）とを用意し、セルロースナノファイバー被覆粒子分散液を攪拌しながら、セルロースナノファイバー被覆粒子分散液に金属塩含有溶液を添加して調製することができる。また、セルロースナノファイバー被覆粒子分散液に、直接、固体の金属塩を加えてもよく、金属塩含有溶液にセルロースナノファイバー被覆粒子分散液を添加してもよい。
【０１４５】
金属塩、金属塩含有液としては、第ｉｂ工程と同じ同様に準備することができる。
金属塩およびセルロースナノファイバー被覆粒子分散液における金属塩の濃度は、特に限定されないが、０．００２ｍｍｏｌ／Ｌ以上２０．０ｍｍｏｌ／Ｌ以下であることが好ましい。特に、アニオン性官能基を有するセルロースナノファイバー被覆粒子を用いる場合、アニオン性官能基に金属イオンが配位するため、金属塩の濃度（金属イオンの濃度）が、アニオン性官能基量未満となるように調製することが好ましい。金属塩の濃度（金属イオンの濃度）がセルロースナノファイバー被覆粒子のアニオン性官能基量を上回るとセルロースナノファイバー被覆粒子が凝集することがある。
【０１４６】
金属塩およびセルロースナノファイバー被覆粒子含有液に用いる溶媒は、第ｉ工程と同じものを用いることができる。
金属塩およびセルロースナノファイバー被覆粒子分散液におけるセルロースナノファイバー被覆粒子の固形分濃度は、特に限定されないが、０．１質量％以上５０質量％以下であることが好ましく、０．１質量％以上２０質量％以下であることがより好ましい。
【０１４７】
セルロースナノファイバー被覆粒子の固形分濃度が０．１質量％未満では、金属微粒子

の粒子径を制御するのが難しくなる。一方、セルロースナノファイバー３の固形分濃度が５０質量％を超えると、セルロースナノファイバー被覆粒子の分散性が悪くなり、工程ｉｉｂにおいて、金属塩とセルロースナノファイバー被覆粒子とを均一に混ぜるのが難しくなり、工程ｉｉｃにおいて、均一に還元反応を進行させることができなくなる。

金属塩およびセルロースナノファイバー被覆粒子含有液の溶媒としては、第ｉｂ工程と同じものを用いることができる。ｐＨ、温度も第ｉ工程と同様にすることができる。

【０１４８】

（工程ｉｉｃ：金属微粒子担持セルロースナノファイバー被覆粒子分散液調製工程）

セルロースナノファイバー被覆粒子への金属微粒子の担持方法において、工程ｉｉｃでは、金属塩およびセルロースナノファイバー被覆粒子含有液中の金属イオンを還元し、反応液を調製して金属微粒子を担持したセルロースナノファイバー被覆粒子を得る。

金属塩およびセルロースナノファイバー被覆粒子含有液中の金属イオンを還元させる方法は、工程ｉｃの方法と同様の方法を用いることができ、還元剤も同様のものを用いることができる。

金属塩およびセルロースナノファイバー被覆粒子含有液における還元剤の添加量（還元剤の濃度）は、特に限定されないが、金属塩およびセルロースナノファイバー被覆粒子含有液における金属塩の濃度と等量以上となるようにすることが好ましく、０．００２ｍｍｏｌ／Ｌ以上２０００ｍｍｏｌ／Ｌ以下であることがより好ましい。

【０１４９】

金属塩およびセルロースナノファイバー被覆粒子含有液における還元剤の濃度が、金属塩およびセルロースナノファイバー被覆粒子含有液における金属塩の濃度以下であると、未還元の金属イオンが金属塩およびセルロースナノファイバー被覆粒子含有液中に残存してしまう。

還元剤を用いて、金属塩およびセルロースナノファイバー被覆粒子含有液中の金属イオンを還元させる場合の還元剤の添加方法は特に限定されないが、予め還元剤を水等の溶媒に溶解または分散させてから、その溶液または分散液を金属塩およびセルロースナノファイバー被覆粒子含有液に添加してもよい。

【０１５０】

また、金属塩およびセルロースナノファイバー被覆粒子含有液に対する還元剤の添加速度は、特に限定されないが、還元反応が均一に進行するような方法で添加することが好ましい。

なお、セルロースナノファイバー被覆粒子への金属微粒子の担持方法は、特に限定されないが、上述の工程ｉｉａ、工程ｉｉｂ、工程ｉｉｃを少なくとも含むことが好ましい。各工程の間に他の工程が入ってもよい。

【０１５１】

必要に応じて、金属微粒子の表面を少なくとも一部が半導体または金属、その金属酸化物で被覆されてもよい。被覆に用いられる半導体や金属及びその酸化物は、特に限定されないが、例えば、金、銀、銅、アルミニウム、鉄、白金、亜鉛、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、オスミウム、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、モリブデン、ガリウム、アルミニウム等の金属、金属塩、金属錯体およびこれらの合金、または酸化物、複酸化物、シリカ等が挙げられる。特に、安定性や汎用性の観点から、金及びシリカを被覆するのが好ましい。

【０１５２】

必要に応じて機能性材料担持セルロースナノファイバー３Ｂ被覆粒子（触媒粒子１）をろ過や遠心分離等により洗浄し、遊離の機能性材料４を除去してもよい。

尚、特に記載のない限り、第ｉｉ工程においては、第ｉ工程におけるセルロースナノファイバー３Ａの代わりにセルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子を用いて同様の条件を適用することができる。

本実施形態の触媒粒子１を基材に吸着、或いは分散させて使用することができる。触媒粒子１の表面のセルロースナノファイバー３の特性を利用して容易に基材に固定化できる

。基材としては、特に限定されないが、多孔体や繊維、紙等のシートを用いることができる。

【０１５３】

（触媒粒子の効果）

本発明の触媒粒子の一態様によれば、高比表面積の微細化セルロース（セルロースナノファイバー）に触媒特性を有する機能性材料が担持されるために、高い触媒活性を有すると共に、機能性材料の脱離を抑制して安定的に繰り返し使用可能であり、ろ過や遠心分離による洗浄や分離が容易な触媒粒子を提供できる。

また、磁性材料を内包することにより、磁石により回収可能な触媒粒子を提供できる。さらに、触媒粒子の乾燥粉体や触媒粒子を含有する多孔体や繊維シートを提供できる。

セルロースナノファイバーは生分解性が高いため、コア粒子も生分解性ポリマーを含む材料で構成することにより、環境への負荷を低減した触媒粒子を提供できる。

【０１５４】

以上、本発明の実施形態について図面を参照して詳述したが、具体的な構成は本実施形態に限られるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲の設計変更等も含まれる。また、上述の実施形態において示した構成要素は適宜に組み合わせて構成することが可能である。例えば、コア粒子２にはポリマー及び機能性成分の他にその他成分を含んでも構わない。

【実施例】

【０１５５】

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明の技術範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。以下の各例において、「％」は、特に断りのない限り、質量％（ｗ／ｗ％）を示す。

＜実施例１＞

（第１工程：セルロースナノファイバー分散液を得る工程）

（木材セルロースのＴＥＭＰＯ酸化）

針葉樹クラフトパルプ７０ｇを蒸留水３５００ｇに懸濁し、蒸留水３５０ｇにＴＥＭＰＯを０．７ｇ、臭化ナトリウムを７ｇ溶解させた溶液を加え、２０℃まで冷却した。ここに２ｍｏｌ／Ｌ、密度１．１５ｇ／ｍＬの次亜塩素酸ナトリウム水溶液４５０ｇを滴下により添加し、酸化反応を開始した。系内の温度は常に２０℃に保ち、反応中のｐＨの低下は０．５Ｎの水酸化ナトリウム水溶液を添加することでｐＨ１０に保ち続けた。セルロースの重量に対して、水酸化ナトリウムの添加量の合計が３．０ｍｍｏｌ／ｇに達した時点で、約１００ｍＬのエタノールを添加し反応を停止させた。その後、ガラスフィルターを用いて蒸留水によるろ過洗浄を繰り返し、酸化パルプ（酸化セルロース）を得た。

【０１５６】

（酸化セルロースのカルボキシ基量測定）

上記ＴＥＭＰＯ酸化で得た酸化パルプおよび再酸化パルプを固形分重量で０．１ｇ量りとり、１％濃度で水に分散させ、塩酸を加えてｐＨを２．５とした。その後０．５Ｍ水酸化ナトリウム水溶液を用いた電導度滴定法により、カルボキシ基量（ｍｍｏｌ／ｇ）を求めた。

（酸化セルロースの解繊処理）

上記ＴＥＭＰＯ酸化で得た酸化セルロース０．５ｇを９９．５ｇの蒸留水に分散させ、ジューサーミキサーで３０分間微細化処理し、濃度０．５％のセルロースナノファイバー水分散液を得た。

（セルロースナノファイバーの評価）

得られた酸化セルロース、セルロースナノファイバーについて、カルボキシ基量、結晶化度、長軸の数平均軸径、光線透過率およびレオロジーの測定や算出を次のように行った。得られたセルロースナノファイバーの評価結果を表１、図４、図５に示す。

【０１５７】

（カルボキシ基量の測定）

分散処理前の酸化セルロースについて、カルボキシ基量を以下の方法にて算出した。
酸化セルロースの乾燥重量換算０．２ｇをビーカーに採り、イオン交換水８０ｍＬを添加した。
そこに、０．０１ｍｏｌ／Ｌ塩化ナトリウム水溶液５ｍＬを加え、撹拌しながら、０．１ｍｏｌ／Ｌ塩酸を加えて、全体がｐＨ２．８となるように調整した。
そこに、自動滴定装置（商品名：ＡＵＴ－７０１、東亜ディーケーケー社製）を用いて、０．１ｍｏｌ／Ｌ水酸化ナトリウム水溶液を０．０５ｍＬ／３０秒で注入し、３０秒毎の電導度とｐＨ値を測定し、ｐＨ１１まで測定を続けた。
得られた電導度曲線から、水酸化ナトリウムの滴定量を求め、カルボキシ基の含有量を算出した。

【０１５８】
（結晶化度の算出）
ＴＥＭＰＯ酸化セルロースの結晶化度を算出した。
ＴＥＭＰＯ酸化セルロースについて、試料水平型多目的Ｘ線回折装置（商品名：ＵｌｔｉｍａIII、Ｒｉｇａｋｕ社製）を用い、Ｘ線出力：（４０ｋｖ、４０ｍＡ）の条件で、５°≦２θ≦３５°の範囲でＸ線回折パターンを測定した。得られるＸ線回折パターンはセルロースＩ型結晶構造に由来するものであるため、下記の式（２）を用い、以下に示す手法により、ＴＥＭＰＯ酸化セルロースの結晶化度を算出した。
結晶化度（％）＝〔（Ｉ２２．６－Ｉ１８．５）／Ｉ２２．６〕×１００・・・（２）
ただし、Ｉ２２．６は、Ｘ線回折における格子面（００２面）（回折角２θ＝２２．６°）の回折強度、Ｉ１８．５は、アモルファス部（回折角２θ＝１８．５°）の回折強度を示す。

【０１５９】
（セルロースナノファイバー３の長軸の数平均軸径の算出）
原子間力顕微鏡を用いて、セルロースナノファイバーの長軸の数平均軸径を算出した。
まず、セルロースナノファイバー水分散液を０．００１％となるように希釈した後、マイカ板上に２０μＬずつキャストして風乾した。
乾燥後に原子間力顕微鏡（商品名：ＡＦＭ５４００Ｌ、日立ハイテクノロジーズ社製）を用い、ＤＦＭモードでセルロースナノファイバーの形状を観察した。
セルロースナノファイバーの長軸の数平均軸径は、原子間力顕微鏡による観察画像から１００本の繊維の長軸径（最大径）を測定し、その平均値として求めた。

【０１６０】
（セルロースナノファイバー水分散液の光線透過率の測定）
セルロースナノファイバー０．５質量％の水分散液について、光線透過率を測定した。
石英製のサンプルセルの一方にはリファレンスとして水を入れ、もう一方には気泡が混入しないようにセルロースナノファイバー水分散液を入れ、光路長１ｃｍにおける波長２２０ｎｍから８００ｎｍまでの光線透過率を分光光度計（商品名：ＮＲＳ－１０００、日本分光社製）にて測定した。

【０１６１】
（レオロジー測定）
セルロースナノファイバー０．５質量％の分散液のレオロジーをレオメータ（商品名：ＡＲ２０００ｅｘ、ティー・エイ・インスツルメント社製）傾斜角１°のコーンプレートにて測定した。
測定部を２５℃に温調し、せん断速度を０．０１s^{-1}から１０００s^{-1}について連続的にせん断粘度を測定した。その結果を図５に示す。図５から明らかなように、セルロースナノファイバー分散液はチキソトロピック性を示した。せん断速度が１０s^{-1}と１００s^{-1}のときのせん断粘度を表１に示す。

【０１６２】

【表１】

カルボキシ基量（mmol／g）	結晶化度（%）	数平均短軸径（nm）	数平均長軸径（nm）	透過率（%）	粘度(mPa･s)	
					[$10s^{-1}$]	[$100s^{-1}$]
1.44	83	3	831	99.1	446.4	106.8

【０１６３】
図４から明らかなように、セルロースナノファイバー水分散液は高い透明性を示した。また、セルロースナノファイバー水分散液に含まれるセルロースナノファイバー（ＴＥＭＰＯ酸化ＣＮＦ）の数平均短軸径は３ｎｍ、数平均長軸径は８３１ｎｍであった。さらに、レオメーターを用いて定常粘弾性測定を行った結果を図５に示す。図５から明らかなように、セルロースナノファイバー分散液はチキソトロピック性を示した。
【０１６４】
（第ｉ工程：機能性材料の担持工程）
（工程ｉａ：セルロースナノファイバー分散液の準備）
０．５質量%のセルロースナノファイバーの分散液５０ｇを準備した。
（工程ｉｂ：硝酸銀水溶液及びセルロースナノファイバー含有液の調製）
１００ｍＭの硝酸銀（Ｉ）水溶液を調製した。０．５質量%のセルロースナノファイバーの分散液５０ｇに対し、温度一定（２５℃）に保ち、攪拌子で攪拌しながら、１００ｍＭの硝酸銀水溶液１．０ｇを添加し、３０分攪拌を続けた。
（工程ｉｃ：還元析出）
水素化ホウ素ナトリウムを蒸留水に溶解し、１００ｍＭ水素化ホウ素ナトリウム水溶液を調製した。硝酸銀水溶液及びセルロースナノファイバー含有液を温度一定（２５℃）に保ち、攪拌子で攪拌しながら、１００ｍＭ水素化ホウ素ナトリウム水溶液を１．０ｇ添加し、さらに６０分攪拌を続けることによって銀微粒子担持セルロースナノファイバー３Ｂの分散液を作製した。得られた分散液は銀微粒子由来の黄色を呈し、銀微粒子の生成が示された。
【０１６５】
（第２工程：Ｏ／Ｗ型エマルションを作製する工程）
次に、重合性モノマーであるジビニルベンゼン（以下、ＤＶＢとも称する。）１０ｇに対し、重合開始剤である２、２－アゾビス－２、４－ジメチルバレロニトリル（以下、ＡＤＶＮとも称する。）を１ｇ溶解させた。
上記重合性モノマー混合液全量を、銀微粒子担持セルロースナノファイバー分散液４０ｇに対し添加したところ、重合性モノマー混合液とセルロースナノファイバー分散液はそれぞれ２相に分離した。
次に、上記２相分離した状態の混合液における上相の液面から超音波ホモジナイザーのシャフトを挿入し、周波数２４ｋＨｚ、出力４００Ｗの条件で、超音波ホモジナイザー処理を３分間行った。超音波ホモジナイザー処理後の混合液の外観は白濁した乳化液の様態であった。混合液一滴をスライドグラスに滴下し、カバーガラスで封入して光学顕微鏡で観察したところ、数μｍ程度のエマルション液滴が無数に生成し、Ｏ／Ｗ型エマルションとして分散安定化している様子が確認された。
【０１６６】
（第３工程：コア粒子前駆体を固体化する工程）
Ｏ／Ｗ型エマルション分散液を、ウォーターバスを用いて７０℃の湯浴中に供し、攪拌子で攪拌しながら８時間処理し、重合反応を実施した。８時間処理後に上記分散液を室温まで冷却した。重合反応の前後で分散液の外観に変化はなかった。
【０１６７】
（洗浄及び乾燥工程）
得られた分散液に対し、遠心力７５,０００ｇで５分間処理したところ、沈降物を得た。

デカンテーションにより上澄みを除去して沈降物を回収し、さらに孔径０．１μｍのＰＴＦＥメンブレンフィルターを用いて、純水とメタノールで交互に２回ずつ洗浄した。こうして得られた精製・回収物を１％濃度で再分散させ、粒度分布計（ＮＡＮＯＴＲＡＣ　ＵＰＡ－ＥＸ１５０、日機装株式会社）を用いて粒径を評価した。次に精製・回収物を風乾し、さらに室温２５℃にて真空乾燥処理を２４時間実施したところ、肌理細やかな乾燥粉体（触媒粒子）を得た。

【０１６８】

（走査型電子顕微鏡による形状観察）

得られた乾燥粉体を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）にて観察した。そのＳＥＭ画像を図６に示す。Ｏ／Ｗ型エマルション液滴を鋳型として重合反応を実施したことにより、エマルション液滴の形状に由来した、真球状の粒子が無数に形成していることが確認され、さらに、その表面は幅数ｎｍのセルロースナノファイバーによって均一に被覆されていることが確認された。

ろ過洗浄によって繰り返し洗浄したにも拘らず、粒子の表面は等しく均一にセルロースナノファイバーによって被覆されていることから、コア粒子とセルロースナノファイバーは結合しており、不可分の状態にあることが示された。

更に、ろ過洗浄により繰り返し洗浄したのにも関わらず、粒子表面のセルロースナノファイバーには、微小な球状の銀微粒子が確認された。このことから、粒子表面のセルロースナノファイバーに機能性材料である銀微粒子が担持されており、セルロースナノファイバーと銀微粒子が不可分であることが示唆された。

【０１６９】

乾燥粉体を樹脂に包埋し、ミクロトームにより断面を切削して走査型電子顕微鏡にて観察を行ったところ、コア粒子の表面に均一な被覆層が形成されていることが確認された。

このように、ろ過洗浄によって繰り返し洗浄したにも拘らず、真球状の粒子表面は等しく均一にセルロースナノファイバーによって被覆され、セルロースナノファイバーの表面に機能性材料として球状銀微粒子が担持されていることから、本実施形態の触媒粒子を得られたことが示された。

【０１７０】

（分散性の評価）

乾燥粉体を１質量％の濃度で純水に添加し、攪拌子で２４時間攪拌して再分散させたところ、容易に再分散し、目視で凝集も見られなかった。また、粒度分布計を用いて粒径を評価したところ、平均粒径は乾燥前と同程度であり、粒度分布計のデータにおいても凝集を示すようなシグナルは存在しなかった。以上のことから、触媒粒子はその表面がセルロースナノファイバーで被覆されているにもかかわらず、乾燥によって膜化することなく粉体として得られ、かつ再分散性も良好であることが示された。

【０１７１】

＜実施例２＞

実施例１の第２工程において、重合性モノマーであるジビニルベンゼン（以下、ＤＶＢとも称する。）１０ｇに対し、重合開始剤である２、２－アゾビス－２、４－ジメチルバレロニトリル（以下、ＡＤＶＮとも称する。）を１ｇ溶解させ、さらに酸化鉄粒子（粒子径３０ｎｍ、疎水化処理）を１ｇ添加して混合したこと以外は、実施例１と同様の条件で触媒粒子を作製した。

【０１７２】

＜実施例３＞

実施例１においてＤＶＢの代わりにヘキサンジオールジアクリレート（商品名Ａ－ＨＤ－Ｎ、新中村化学工業、以下、Ａ－ＨＤ－Ｎとも称する。）を用いたこと以外は、実施例１と同様の条件で触媒粒子を作製した。

＜実施例４＞

実施例１において、ＴＥＭＰＯ酸化の代わりに、先行技術文献として挙げた特許文献２に従いカルボキシメチル化（以下、ＣＭ化とも称する。）処理を行って得られたＣＭ化Ｃ

ＮＦ分散液を用いたこと以外は、実施例１と同様の条件で触媒粒子を作製した。
＜実施例５＞
実施例１において、ＴＥＭＰＯ酸化の代わりに、先行技術文献として挙げた非特許文献１に従いリン酸エステル化処理を行って得られたリン酸エステル化ＣＮＦ分散液を用いたこと以外は、実施例１と同様の条件で触媒粒子を作製した。
【０１７３】
＜実施例６＞
（第１工程：セルロースナノファイバー３Ａ分散液を得る工程）
実施例１と同様の条件でセルロースナノファイバー分散液を得た。
（第ｉ工程：機能性材料担持工程）
実施例１と同様の条件で銀微粒子担持セルロースナノファイバー分散液を得た。
【０１７４】
（第２工程：Ｏ／Ｗ型エマルションを作製する工程）
次に、ポリ乳酸（ＰＬＡ）１０ｇを１００ｇのジクロロエタンに溶解、混合し、溶解ポリマーを調製した。
溶解ポリマー全量を、０．５質量％の銀微粒子担持セルロースナノファイバー分散液５００ｇに対し添加したところ、溶解ポリマーとセルロースナノファイバー分散液はそれぞれ２相に分離した。
次に、上記２相分離した状態の混合液における上層の液面から超音波ホモジナイザーを用いて実施例１の第２工程と同様に超音ホモジナイザー処理した。光学顕微鏡にて１～数十μｍ程度のエマルション液滴が無数に生成し、Ｏ／Ｗ型エマルションとして分散安定化している様子が確認された。
【０１７５】
（第３工程：コア粒子前駆体を固体化する工程）
上記Ｏ／Ｗ型エマルション液を７００ｍｇＨｇの減圧条件下で４０℃で３時間減圧乾燥してジクロロエタンを完全に揮発させた。ジクロロエタンの揮発前後で分散液の外観に変化はなかった。
得られた分散液を実施例１と同様の条件で分離・精製したところ、１～数十μｍ程度の粒子径の触媒粒子を得た。実施例１と同様の条件で回収物を乾燥したところ、肌理細やかな乾燥粉体（触媒粒子）が得られた。
【０１７６】
＜実施例７＞
実施例６において、第１工程、第ｉ工程と同様の条件で銀微粒子担持セルロースナノファイバーを調製し、第２工程にて、ポリ－ε－カプロラクトン（ＰＣＬ、和光純薬製）１０ｇを２００ｇの酢酸エチルに溶解して溶解ポリマーを調製した以外は第２工程と同様にＯ／Ｗ型エマルション液を調製後、第３工程にてＯ／Ｗ型エマルション液を７００ｍｇＨｇの減圧条件下で、４０℃で５時間減圧乾燥し、酢酸エチルを完全に揮発させた。それ以外は実施例６と同様の条件で触媒粒子を得た。
【０１７７】
＜実施例８＞
実施例１において、第１工程の後に第ｉ工程を行わずに第２工程を行い、第３工程を行い、洗浄及び乾燥工程を行った後に以下の第ｉｉ工程を行い、以下の方法で洗浄及び乾燥した。それ以外は実施例１と同様の条件で触媒粒子を得た。
（第ｉｉ工程：機能性材料４担持工程）
（工程ｉｉａ：セルロースナノファイバー被覆粒子分散液の準備）
第１工程、第２工程、第３工程において得られた０．５質量％のセルロースナノファイバー被覆粒子の分散液５０ｇを準備した。
（工程ｉｉｂ：硝酸銀水溶液及びセルロースナノファイバー被覆粒子含有液の調製）
１００ｍＭの硝酸銀（Ｉ）水溶液を調製した。０．５質量％のセルロースナノファイバー被覆粒子の分散液５０ｇに対し、温度一定（２５℃）に保ち、攪拌子で攪拌しながら、

１００ｍＭの硝酸銀水溶液１．０ｇを添加し、３０分攪拌を続けた。
【０１７８】
（工程ｉｉｃ：還元析出）
水素化ホウ素ナトリウムを蒸留水に溶解し、１００ｍＭ水素化ホウ素ナトリウム水溶液を調製した。硝酸銀水溶液及びセルロースナノファイバー被覆粒子含有液を温度一定（２５℃）に保ち、攪拌子で攪拌しながら、１００ｍＭ水素化ホウ素ナトリウム水溶液を１．０ｇ添加し、さらに６０分攪拌を続けることによって銀微粒子担持セルロースナノファイバー被覆粒子の分散液を作製した。得られた分散液は銀微粒子由来の黄色を呈し、銀微粒子の生成が示された。
【０１７９】
（洗浄および乾燥工程）
孔径０．１μｍのＰＴＦＥメンブレンフィルターを用いて、純水を用いて４回洗浄した。こうして得られた精製・回収物を１％濃度で再分散させ、粒度分布計（ＮＡＮＯＴＲＡＣ　ＵＰＡ－ＥＸ１５０、日機装株式会社）を用いて粒径を評価した。
次に精製・回収物を風乾し、さらに室温２５℃にて真空乾燥処理を２４時間実施したところ、球状銀微粒子に由来した黄色を呈する肌理細やかな乾燥粉体（触媒粒子）を得た。
【０１８０】
＜実施例９＞
実施例１の第ｉ工程において、硝酸銀水溶液の代わりにテトラクロロ金（ＩＩＩ）酸ナトリウムの水溶液を用いた以外は実施例１と同様の条件で触媒粒子を得た。得られた触媒粒子のＳＥＭ画像を図７に示す。
＜実施例１０＞
実施例１の第ｉ工程において、硝酸銀水溶液の代わりにヘキサクロロ白金（ＩＶ）酸ナトリウムの水溶液を用いた以外は実施例１と同様の条件で触媒粒子を得た。
＜実施例１１＞
実施例１の第ｉ工程において、硝酸銀水溶液の代わりに硝酸ニッケル（ＩＩ）の水溶液を用いた以外は実施例１と同様の条件で触媒粒子を得た。
【０１８１】
＜比較例１＞
実施例１において、工程２及び工程３を行わなかった以外は実施例１と同様に実施した。
＜比較例２＞
実施例１において、ＴＥＭＰＯ酸化ＣＮＦ分散液の代わりに純水を用いたこと以外は、実施例１と同様の条件で実施した。
＜比較例３＞
実施例１において、ＴＥＭＰＯ酸化ＣＮＦ分散液の代わりにカルボキシメチルセルロース（以下、ＣＭＣとも称する。）水溶液を用いたこと以外は、実施例１と同様の条件で実施した。
【０１８２】
＜比較例４＞
実施例６において、第１工程において、セルロースナノファイバー３Ａ分散液の代わりにポリビニルアルコール（ＰＶＡ）を８質量部、ラウリン酸ポリグリセリル－１０（ＰＧＬＥ　ＭＬ１０）０．５質量部を純水５００ｇに溶かした水溶液を用い、第２工程は実施例６と同様の条件でＯ／Ｗ型エマルション液を調製した。第３工程において、得られたＯ／Ｗ型エマルション液を、スプレードライヤー装置を用いて乾燥温度１００℃で噴霧乾燥し、粒子を作製した。
【０１８３】
＜比較例５＞
比較例４において、ラウリン酸ポリグリセリル－１０（ＰＧＬＥ　ＭＬ１０）を添加しなかった以外は比較例４と同様の条件で実施した。
＜比較例６＞

実施例８において、ＴＥＭＰＯ酸化ＣＮＦ分散液の代わりにカルボキシメチルセルロース（以下、ＣＭＣとも称する。）水溶液を用いたこと以外は、実施例２と同様の条件で触媒粒子の作製を試みた。

【０１８４】

＜比較例７＞

比較例１において、硝酸銀水溶液の代わりにテトラクロロ金（ＩＩＩ）酸ナトリウムの水溶液を用いた以外は実施例１と同様の条件で実施した。

＜比較例８＞

比較例１において、硝酸銀水溶液の代わりにヘキサクロロ白金（ＩＶ）酸ナトリウムの水溶液を用いた以外は実施例１と同様の条件で実施した。

＜比較例９＞

比較例１において、硝酸銀水溶液の代わりに硝酸ニッケル（ＩＩ）の水溶液を用いた以外は実施例１と同様の条件で実施した。

【０１８５】

＜評価方法＞

（触媒粒子生成可否評価）

触媒粒子の形成可否は、走査型電子顕微鏡による形状観察により判断した。得られた乾燥粉体を走査型電子顕微鏡にて観察した。

○：真球状の粒子が得られ、表面にセルロースナノファイバーが被覆されており、セルロースナノファイバーに機能性材料が担持されていた。

×：上記粒子は得られなかった。

として判定した。

【０１８６】

（精製可否評価）

第３工程或いは第ｉｉ工程にて得られた分散液に対し、遠心力７５,０００ｇで５分間処理し、デカンテーションにより上澄みを除去して沈降物を回収し、さらに孔径０．１μｍのＰＴＦＥメンブレンフィルターを用いて、純水とメタノールで交互に２回ずつ洗浄した。

○：遠心分離により沈殿物を回収し、メンブレンフィルター上に試料を回収できた。

×：遠心分離により沈殿物を回収できなかった。または、メンブレンフィルター上に試料を回収できなかった

として判定した。

【０１８７】

（分散性の評価）

乾燥粉体を１質量％の濃度で純水に添加し、攪拌子で２４時間攪拌して分散させ、目視で凝集があるか確認した。

〇：目視で凝集物が確認されなかった。

×：目視で凝集物が確認された。

として判定した。

【０１８８】

（金属微粒子の触媒活性の評価）

０．１ｍＭの４－ニトロフェノール水溶液５０ｍｌを準備し、これに乾燥粉体１．０ｇを添加して攪拌子で攪拌して分散させた。続いて、室温で攪拌しながら、２５０ｍＭの水素化ホウ素ナトリウム水溶液５ｍｌを添加して還元反応を開始した。還元反応開始から３０分後に、孔径０．１μｍのＰＴＦＥメンブレンフィルターを用いてろ過して粒子を回収し、残りの溶液の吸光度を紫外―可視分光光度計により測定して転化率を算出した。４－ニトロフェノールの吸収ピークに由来する４００ｎｍの吸光度と、還元体である４－アミノフェノールの吸収ピークに由来する３００ｎｍの吸光度より算出した。

〇：３０分後の転化率が６０％以上であった。

△：３０分後の転化率が３０％以上６０％未満であった。

×：３０分後の転化率が３０％未満であった。

として判定した。
【０１８９】
（磁気応答性の評価）
　磁性材料内包触媒粒子の乾燥粉体を１％の濃度で純水に添加し、超音波照射により再分散させた分散液の入った容器の外部から永久磁石を近づけ、１２時間静置させた。
〇：１２時間以内に磁石に引き寄せられ、試料を分離できた。
×：１２時間以内に試料を分離できなかった。
として判定した。
【０１９０】
　以上の実施例および比較例を用いた評価結果については、以下の表２にまとめて掲載した。表２におけるエマルション安定化剤は、セルロースナノファイバーまたはセルロースナノファイバーの代わりに用いたエマルション安定化剤である。コア粒子についてはポリマー、コア粒子に内包した機能性成分を示した。図２に示した製造方法Ｉまたは図３に示した製造方法IIを用いて触媒粒子の作製を行った。
【０１９１】

【表２】

	エマルション安定化剤	コア粒子（ポリマー／機能性成分）	担持材料／製造方法	粒子化	精製	分散性	金属微粒子の触媒活性
実施例１	TEMPO酸化CNF	DVB重合物	銀／I	○	○	○	○
実施例２	TEMPO酸化CNF	DVB重合物／磁性材料	銀／I	○	○	○	○
実施例３	TEMPO酸化CNF	A－HD－N重合物	銀／I	○	○	○	○
実施例４	CM化CNF	DVB重合物	銀／I	○	○	○	○
実施例５	リン酸エステル化CNF	DVB重合物	銀／I	○	○	○	○
実施例６	TEMPO酸化CNF	PLA	銀／I	○	○	○	○
実施例７	TEMPO酸化CNF	PCL	銀／I	○	○	○	○
実施例８	TEMPO酸化CNF	DVB重合物	銀／II	○	○	○	○
実施例９	TEMPO酸化CNF	DVB重合物	金／I	○	○	○	○
実施例10	TEMPO酸化CNF	DVB重合物	白金／I	○	○	○	○
実施例11	TEMPO酸化CNF	DVB重合物	ニッケル／I	○	○	○	○
比較例１	TEMPO酸化CNF	—	銀／—	—	×	—	—
比較例２	なし（純水のみ）	DVB重合物	銀／I	×	○	×	×
比較例３	CMC	DVB重合物	銀／I	×	○	×	△
比較例４	PVA／PGLE ML10	PLA	銀／I	×	○	×	△
比較例５	PVA	PLA	銀／I	×	○	×	×
比較例６	CMC	DVB重合物	銀／II	×	○	×	△
比較例７	TEMPO酸化CNF	—	金／—	—	×	—	—
比較例８	TEMPO酸化CNF	—	白金／—	—	×	—	—
比較例９	TEMPO酸化CNF	—	ニッケル／—	—	×	—	—

【０１９２】

表２比較例中の各セルにおける「－」の表記は、実施していない、或いは評価の遂行が不可能となり、実施していないことを示している。

表２の実施例１から実施例１１の評価結果において明らかなように、セルロースナノファイバーの種類（ＴＥＭＰＯ酸化ＣＮＦ、ＣＭ化ＣＮＦ、リン酸エステル化ＣＮＦ）によらず、各種モノマーの重合物や生分解性ポリマーを含むコア粒子とする触媒粒子１を作製可能であることが確認された。また、実施例１及び実施例８に示すように、製造方法Ｉ及び製造方法IIにおいて機能性材料を担持した触媒粒子を作製できた。

実施例１及び実施例９から実施例１１に示すように、銀、金、白金、ニッケルの微粒子を担持した触媒粒子を作製できた。

実施例１から実施例１１で得られた触媒粒子は、ろ過洗浄が可能であり、乾燥後も再分

散性が良好であり、高い触媒活性を示した。

【０１９３】

一方、比較例１、比較例７から比較例９においては機能性材料をセルロースナノファイバーに担持して機能性材料担持セルロースナノファイバーを作製した。比較例１及び比較例７から比較例９においては精製できなかったため、分散安定性及び機能性材料の安定性、触媒活性の評価を実施できなかった。

比較例２及び比較例５においては、第２工程の遂行が不可能であった。具体的には、超音波ホモジナイザー処理を実施してもモノマー相或いは溶解ポリマー相とセルロースナノファイバー分散液相が２相分離したままの状態、或いはエマルションがすぐに崩壊してしまい、安定したＯ／Ｗ型エマルションの作製が不可能であった。

【０１９４】

また、比較例３、比較例４、比較例６においては、第２工程におけるＯ／Ｗ型エマルションの形成は可能であった。これはＣＭＣやＰＧＬＥ　ＭＬ１０がセルロースナノファイバーと同様に両親媒性を示したため、エマルションの安定化剤として機能したと考えられる。しかしながら、続く第３工程において重合性モノマーの重合、或いは溶解ポリマーからの溶媒の除去によりコア粒子前駆体の固体化を実施すると、エマルションが崩壊してしまい、Ｏ／Ｗ型エマルションを鋳型とした触媒粒子を得ることができなかった。この理由としては定かではないが、ＣＭＣやＰＶＡ／ＰＧＬＥ　ＭＬ１０は水溶性であるため、コア粒子前駆体の固体化中にエマルション形状を維持するための被覆層としては脆弱である可能性が高く、そのためコア粒子前駆体の固体化中にエマルションが崩壊したと考えられる。

【０１９５】

比較例２から比較例６において、精製を行うと、比較例２から比較例６において試料を回収することが可能であった。分散安定性を評価すると、比較例２から比較例６の全てで、目視で凝集物が確認された。中でも、比較例２と比較例５において特に粗大な凝集物が確認された。

機能性材料の触媒活性を評価した結果、比較例２と比較例５においては触媒活性が低かった。比較例３、比較例４、比較例６においては、比較例２と比較例５に対して触媒活性が高かったが、実施例１から実施例１１と比較すると触媒活性が低いことが示唆された。

実施例２において、磁気応答性を評価した結果、１２時間以内に永久磁石により試料が引き寄せられ、分離をすることができ、磁気応答性の評価は「〇」であった。

【産業上の利用可能性】

【０１９６】

本発明の触媒粒子によれば、高比表面積のセルロースナノファイバーに触媒特性を有する機能性材料が担持されるために、高い触媒活性を有すると共に、機能性材料の脱離を抑制して安定的に繰り返し使用可能であり、ろ過や遠心分離による洗浄や分離が容易な触媒粒子を提供できる。そのため、触媒粒子は、金属触媒、有機分子触媒、酵素触媒等として、燃料電池用の触媒、自動車の排ガスの無害化、壁紙用のＶＯＣ等の無害化、光触媒による殺菌処理や汚れ防止等に利用することができる。

また、磁性材料を内包することにより、磁石により回収可能な触媒粒子を提供できる。さらに、触媒粒子の乾燥粉体や触媒粒子を含有する多孔体や繊維シートを提供できる。

セルロースナノファイバーは生分解性が高いため、コア粒子も生分解性ポリマーを含む材料で構成することにより、環境への負荷を低減した触媒粒子を提供でき、環境中でも使用しやすい。

【符号の説明】

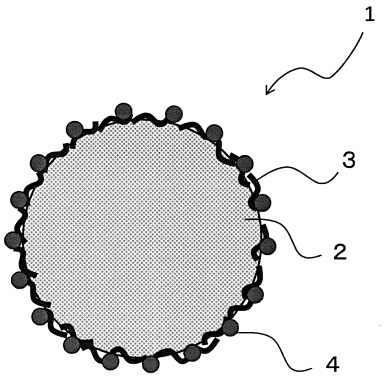
【０１９７】

１　触媒粒子
２　コア粒子
３　セルロースナノファイバー
３Ａ　未担持のセルロースナノファイバー

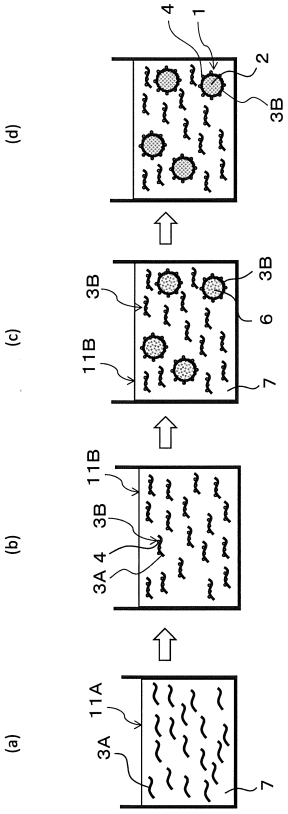
３Ｂ　機能性材料が担持されたセルロースナノファイバー
３０　セルロースナノファイバーからなる被覆層
４　機能性材料
６　液滴
７　親水性溶媒
１０　セルロースナノファイバー被覆粒子（セルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子）
１１　セルロースナノファイバーの分散液
１１Ａ　未担持のセルロースナノファイバーの分散液
１１Ｂ　機能性材料が担持されたセルロースナノファイバーの分散液
１２　セルロースナノファイバー被覆粒子（セルロースナノファイバー３Ａ被覆粒子）の分散液

【図面】

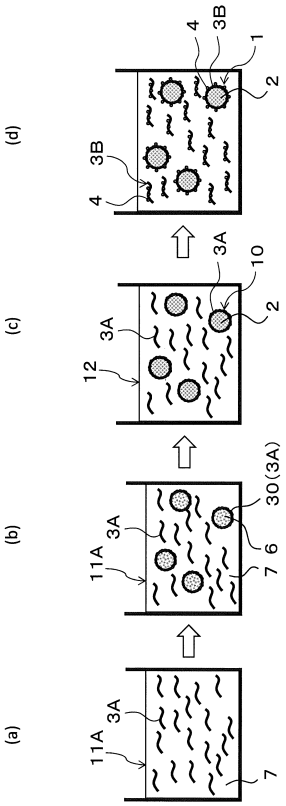
【図１】



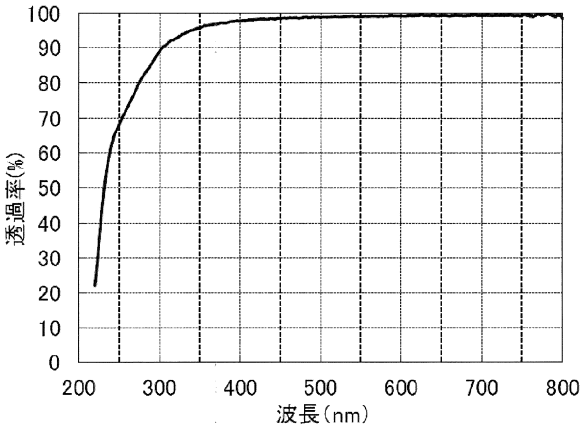
【図２】



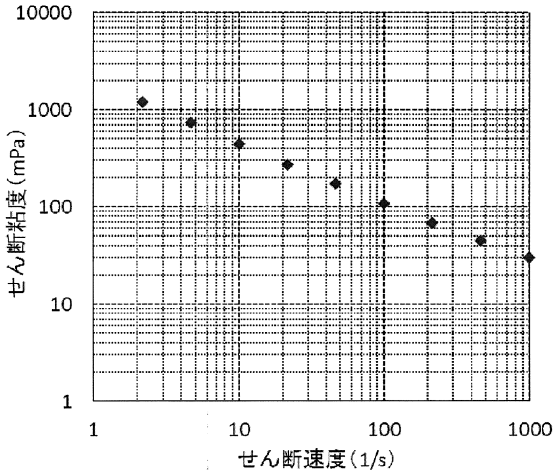
【図３】


(a)
(b)
(c)
(d)
11A
3A
7
30(3A)
6
12
10
4
3B
1
2

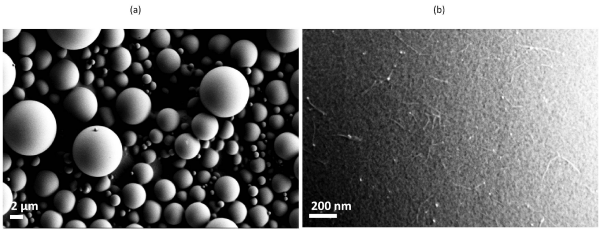
【図４】


透過率(%)
波長(nm)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
200
300
400
500
600
700
800

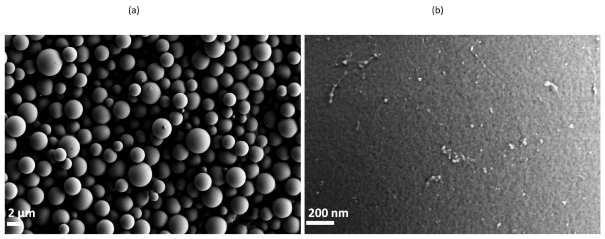
【図５】


せん断粘度(mPa)
せん断速度(1/s)
10000
1000
100
10
1
1
10
100
1000

【図６】


(a)
(b)
2 μm
200 nm

【図７】



フロントページの続き

(51)国際特許分類　　ＦＩ
　　Ｂ０１Ｊ　37/04　１０２
　　Ｄ０６Ｍ　23/08

(56)参考文献　　特開２０１９－０３８９４９（ＪＰ，Ａ）
　　国際公開第２０１０／０９５５７４（WO，Ａ１）
　　特開２０１４－２４０５３８（ＪＰ，Ａ）
　　特表平０９－５０４９９１（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０６－１７０２４５（ＪＰ，Ａ）
　　特開２０１８－０２４４７１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
　　Ｂ０１Ｊ　２１／００－３８／７４
　　Ｄ０６Ｍ　２３／０８
　　ＪＳＴＰｌｕｓ（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）
　　ＪＳＴ７５８０（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）
　　ＪＳＴＣｈｉｎａ（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）