(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
2015 年 9 月 3 日(03.09.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/129471 A1

(51) 国際特許分類:
B01J 27/24 (2006.01) *C01B 31/30* (2006.01)
B01J 27/22 (2006.01) *C01C 1/04* (2006.01)
C01B 21/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/053853

(22) 国際出願日: 2015 年 2 月 12 日(12.02.2015)

(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 2014-037370 2014 年 2 月 27 日(27.02.2014) 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４－１－８ Saitama (JP). 国立大学法人東京工業大学(TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1528550 東京都目黒区大岡山２丁目１２－１ Tokyo (JP).

(72) 発明者: 細野 秀雄(HOSONO Hideo); 〒1528550 東京都目黒区大岡山２丁目１２－１ 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 原 亨和(HARA Michikazu); 〒1528550 東京都目黒区大岡山２丁目１２－１ 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２丁目１２－１ 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２丁目１２－１ 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 井上 泰徳(INOUE Yasunori); 〒1528550 東京都目黒区大岡山２丁目１２－１ 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 神原 慎志(KAMBARA Shinji); 〒1528550 東京都目黒区大岡山２丁目１２－１ 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP).

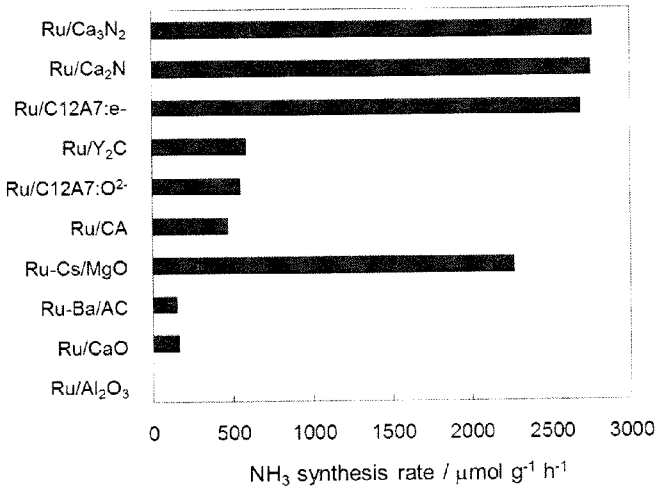
(74) 代理人: 西 義之(NISHI Yoshiyuki); 〒2350033 神奈川県横浜市磯子区杉田１－１７－１－７０４ 西特許事務所 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) **Title**: SUPPORT METAL CATALYST AND METHOD FOR SYNTHESIZING AMMONIA USING SAME CATALYST

(54) 発明の名称 : 担持金属触媒及び該触媒を用いるアンモニア合成法



(57) **Abstract**: [Configuration] A catalyst for continuous synthesis of ammonia using gas containing hydrogen and nitrogen as raw materials is characterized in that a vector supporting a transition metal exhibiting catalytic activity is a two-dimensional electride or a precursor thereof. The two-dimensional electride or the precursor thereof is: MxNyHz (M is one or more types of group 2 metals selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr, and Ba; x, y, and z are defined as $1 \leq x \leq 11$, $1 \leq y \leq 8$, and $0 \leq z \leq 4$, respectively; x is an integer; and y and z are not limited to being integers); a metal nitride represented by M_3N_2 (M being as defined above); or a metal carbide selected from the group consisting of Y_2C, Sc_2C, Gd_2C, Tb_2C, Dy_2C, Ho_2C, and Er_2C. Using such catalysts, the nitrogen and hydrogen as raw materials are continuously reacted on the catalyst in an ammonia synthesis reaction device under the following conditions: a reaction temperature of preferably 100 to 600°C and a reaction pressure of 10 kPa or greater and less than 20 MPa.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/129471 A1

SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

【構成】水素と窒素を含有するガスを原料とする連続的なアンモニア合成用の触媒において、触媒活性を示す遷移金属を担持した担体が２次元エレクトライド又はその前駆体であることを特徴とする。２次元エレクトライド又はその前駆体は、ＭｘＮｙＨｚ（Ｍは、Ｍｇ，Ｃａ，Ｓｒ及びＢａからなる群から選ばれる第２族金属の１種又は二種以上、ｘ、ｙ、ｚは、１≦ｘ≦１１、１≦ｙ≦８、０≦ｚ≦４の範囲であり、ｘは整数であり、ｙ,ｚは整数に限らない。）、M_3N_2(Mは、同上)で示される金属窒化物、又はY_2C, Sc_2C, Gd_2C, Tb_2C, Dy_2C, Ho_2C及びEr_2Cからなる群から選ばれる金属炭化物である。これらの触媒を用い、アンモニア合成反応装置内で、好ましくは１００℃から６００℃以下の反応温度、１０ｋＰａ以上、２０ＭＰａ未満の反応圧力条件で、原料の窒素と水素を前記触媒上で連続的に反応させる。

明　細　書

発明の名称 ： 担持金属触媒及び該触媒を用いるアンモニア合成法

技術分野

[0001] 本発明は、担体に金属が担持されている触媒、特に、層状化合物の層間に電子が陰イオン的電子として存在する物質であるエレクトライド（電子化物）を担体とするアンモニア合成用の担持金属触媒及び該触媒を用いるアンモニア合成法に関する。

背景技術

[0002] M_3N_2（Mは、Ｃａ，Ｓｒ，又はＢａ）で示されるアルカリ土類金属窒化物は、半導体装置に用いる窒化アルミニウムの原料、金属摺動部材用のセラミック粒子、電池電極構成材料、導電性微粒子などに用いられる（特許文献１）。特許文献１には、第２族金属アミドを熱分解してM_3N_2（Mは、Ｂｅ，Ｍｇ，Ｃａ，Ｓｒ，又はＢａ）又はM_2N（Mは、Ｂｅ，Ｍｇ，Ｃａ，Ｓｒ，又はＢａ）等を製造する方法が開示されており、特許文献２には、第２族金属にアンモニアを反応させて液相化し、得られた第２族金属アミドを熱分解して高純度のM_3N_2（Mは、Ｂｅ，Ｍｇ，Ｃａ，Ｓｒ，又はＢａ）を製造する方法が開示されている。

[0003] 窒化カルシウムとしては、これまでにα-Ca_3N_2，β-Ca_3N_2，γ-Ca_3N_2，$Ca_{11}N_8$，Ca_2N等が知られている。また、窒化カルシウムの水素化物であるCa_2NH，CaNH，$Ca(NH_2)_2$等（以下、「Ｃａ－Ｎ－Ｈ系化合物」ということもある）も知られている。

[0004] Ca_3N_2はＣａを液体アンモニア中に溶解させ、窒素雰囲気で熱分解すると得られる。Ca_3N_2は下式に示すように、空気中の水分と反応して水酸化カルシウムとアンモニアになる。この反応は水中でも生じる。

$Ca_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2NH_3$

[0005] また、Ca_2Nは、容易に酸化が起こり、非常に不安定な物質であることが知られており、Ca_2Nが安定に存在できる範囲としてはＡｒ中で１０００℃

以下、又は窒素中で２５０℃から８００℃の間と報告されている(非特許文献１)。

[0006] 一方、２０１３年に、本発明者らによりCa_2Nが２次元のエレクトライドであることが見出された（非特許文献２）。$Ca_2N:e^-$は、$[Ca_2N]^+$で構成される層間に電子が陰イオンとして結びついた層状化合物であり、Ca_3N_2と金属Ｃａを真空中で加熱することにより得られる。$Ca_2N:e^-$の伝導電子濃度は１．３９×10^{22}／cm^3であり、２．６ｅＶの仕事関数を有することが報告されている。その後、非特許文献３において、この２次元のエレクトライドについて報告されている。

[0007] さらに、本発明者らは、層状結晶構造を持ち、イオン式$[AE_2N]^+e^-$で表記される窒化物（ＡＥは、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａから選択される少なくとも一種類の元素）からなる窒化物エレクトライドに係わる発明について特許出願した（特許文献３）。

[0008] 一方、水素と窒素を含有するガスを原料とするアンモニア合成は、酸化鉄を触媒とし、アルミナや酸化カリウムを促進剤として用いるハーバー・ボッシュ(Haber-Bosch)法が普及しており、この方法は、１００年ほど大きな変化はなかった。ハーバー・ボッシュ法によるアンモニア合成では、３００℃～５００℃、２０～４０ＭＰａという高温高圧下で、窒素及び水素ガスを触媒上で反応させて行われる。

[0009] アンモニア合成用の触媒としては、VIII族金属及びVIB族金属の三元窒化物（特許文献４）、コバルト・モリブデン複合窒化物（特許文献５）なども知られている。本発明者らは、マイエナイト型化合物をアンモニア合成触媒の担体とした担持金属触媒を開発した（特許文献６～７、非特許文献４～５）。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特許第４，５８５，０４３号公報(ＵＳ２０１２２２５００５Ａ１)

特許文献2：特開２０１２－６６９９１号公報（特許第５，６２７，１０５）

特許文献3：特開２０１４－２４７１２号公報

特許文献4：特開２０００－２６４６２５号公報(ＵＳ６，２３５，６７６Ｂ１)

特許文献5：特開２００１－０９６１６３号公報（特許第４，０３８，３１１）

特許文献6：ＷＯ２０１２／０７７６５８(ＵＳ２０１３１８３２２４ Ａ１)

特許文献7：ＷＯ２０１４／０３４４７３

非特許文献

[0011] 非特許文献1：P.Hchn,S.Hoffmann,J.Hunger,S.Leoni,F.Nitsche,W.Schnelle,R.Kniep,"Chem.Eur.J.",15, 3419 (2009)

非特許文献2：K.Lee,S.W.Kim,Y.Toda,S.Matsuishi and H.Hosono, "Nature", 494, 336-341 (2013)

非特許文献3：A.Walsh and D.O.Scanlon,"Journal of materials Chemistry" C,1,3525-3528 (2013)

非特許文献4：M.Kitano,Y.Inoue,Y.Yamazaki,F.Hayashi,S.Kanbara,S. Matsuishi,T. Yokoyama,S.W.Kim, M.Hara and H.Hosono, " Nature Chemistry" vol.4, 934-940 (2012)

非特許文献5：Y.Inoue,M.Kitano,S.W.Kim,T.Yokoyama,M.Hara and H.Hosono," ACS Catal." 4(2),674-680 (2014)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] Ca_3N_2は、半導体装置に用いる窒化アルミニウムの原料、金属摺動部材用のセラミック粒子、電池電極の構成材料、導電性微粒子などに用いられるが、Ca_2Nは、非常に不安定な物質であることが知られており、その用途は、従来殆ど開発されておらず、その構造や物性の研究も進んでいなかった。

[0013] アンモニア合成の触媒は、Ｆｅ粒子を活性金属とした触媒が主流であったが、近年は活性炭を担体としたＲｕ／Ｃ触媒も使用されている。酸化鉄触媒の

発見以来、様々な触媒金属や担体材料が研究開発されてきたが、既知の金属＋担体の組み合わせはほぼ調べ尽くされた。既知の金属＋担体の組み合わせによって達成できる活性を大きく上回る触媒、特に、促進剤を多量に用いないでも高活性で、化学的、熱的に安定な新触媒の探索は極めて困難な現状である。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者は、窒化カルシウムについての物質構造や物性についての研究過程で、前述のとおり、層状化合物であるCa_2Nは、$[Ca_2N]^+$で構成される層間に電子が陰イオンとして結びついた層状化合物、すなわち、層同士を層間に存在する電子が結びつけているエレクトライド（電子化物）であることを発見した。このエレクトライドは、$[Ca_2N]^+ \cdot e^-$という示性式で示され、層状化合物の層同士の隙間、すなわち、２次元の隙間に化学量論から予想される濃度の電子が存在するので「２次元エレクトライド」と言うことができる。２次元エレクトライドでは、電子が２次元的に非局在化された陰イオン的電子として空間的隙間に存在するため、物質全体を極めてスムーズに動き回ることができる。

[0015] 本発明者らは、このCa_2Nは、非常に不安定な物質であるにもかかわらず、窒化カルシウムの高温反応特性が意外にも水素と窒素を含有するガスを原料とする連続的なアンモニア合成に極めて効果的であることを見出した。

[0016] すなわち、Ca_2NにＲｕ、Ｆｅ、Ｃｏ等のアンモニア合成に触媒活性を示す遷移金属（以下、「Ｒｕ等の遷移金属」という）を担持させて担持金属触媒を形成すると、アンモニア合成活性が飛躍的に向上し、不安定なアルカリ金属やアルカリ土類金属及びそれらの化合物を促進剤化合物に用いることなく、長時間の合成反応においても安定であり、従来よりも著しく高性能なアンモニア合成触媒となることを見出した。

[0017] さらに、Ｒｕ等の遷移金属触媒を窒化カルシウムの一種であるCa_3N_2に担持した場合は、アンモニア合成反応中に担体の構造がCa_3N_2から２次元エレクトライドのCa_2N構造に変化し、高い触媒活性を示すことも分かった。す

なわち、Ca_3N_2はCa_2Nからなる２次元エレクトライドの前駆体として用いることができる。

[0018] このような、高い触媒活性は、２次元エレクトライドによってもたらされる特有な特性であり、Ca_2Nと同様のイオン式$[AE_2N]^+e^-$で表記される窒化物であるSr_2NやBa_2Nを担体としても同様の効果が得られる。また、Ca_2NのＣａ，Sr_2NのＳｒ，Ba_2NのＢａの一部はＬｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｒｂ、Ｃｓからなる群から選ばれる少なくとも一種類以上のアルカリ金属元素で置換されていてもよい。

[0019] また、このような、高い触媒活性は、Ca_2Nと同様の層状化合物であるY_2C，Sc_2C，Gd_2C,Tb_2C，Dy_2C，Ho_2C,Er_2Cなどの炭化物からなる２次元エレクトライド及びそれらの前駆体物質を担体にした場合に共通の普遍的な特性であると考えられる。本発明者は、実施例５に示すように炭化物であるY_2CをＲｕ等の遷移金属の担体とした触媒についてもCa_2Nを担体とした場合と同様の高い触媒活性を確認した。Y_2Cは、Ca_2Nと同様に形式的にイオン式$[Y_2C]^{2+}\cdot 2e^-$と表すことができ、また反応中に相間に存在する電子の一部は容易に水素と置き換わり、水素化物の構造を形成すると考えられることから、これらの水素化物も触媒活性に寄与すると推察される。

[0020] また、窒化カルシウムの水素化物であるCa_2NH、ＣａＮＨ、$Ca(NH_2)_2$等（以下、「Ｃａ－Ｎ－Ｈ系化合物」ということもある）も知られており、これらはCa_2Nの前駆体として、又はアンモニア合成反応中にCa_3N_2が反応中にCa_2Nに変化する際、Ca_2NHやＣａＮＨのような水素化物の構造となり、これらの化合物も触媒活性に寄与すると推測される。

[0021] 過去にSr_3N_2、Be_3N_2、Ca_3N_2、Ba_3N_2、Mg_3N_2と水素を反応させてアンモニアが生成する反応を計算した文献（非特許文献４）が存在するが、これらは化学量論反応であり、連続してアンモニアを生成することができない。一方、本発明の触媒を用いる方法は、遷移金属ナノ粒子を２次元エレクトライドに担持して触媒とすることで、連続してアンモニアを生成することが可能な方法である。

非特許文献4：Thermodynamics of synthesis of ammonia through a calcium nitride-hydride system, Kondrat'ev, A. V.; Beglov, B. M.; Rylov, A. A. Deposited Doc. Avail. BLLD. (1975), (VINITI 2626-75), 10 pp

[0022] 本発明の担持金属触媒は、含浸法、物理的混合法、熱分解法、液相法、蒸着法などの方法で製造できる。好ましくは、担体を構成する化合物の粉末又は成型体に、Ｒｕ等の遷移金属錯体の熱分解を利用してＲｕ等の遷移金属を蒸着することにより担持することにより製造される。この触媒を用いて、アンモニア合成反応装置内で、１００℃から６００℃以下の反応温度、好ましくは１０ｋＰａ以上、２０ＭＰａ未満の反応圧力条件で、原料の窒素と水素を触媒上で反応させることによってアンモニアを連続して高効率に合成することができる。

[0023] 本発明の触媒は、例えば、ＲｕをＣａ$_2$ＮやＹ$_2$Ｃのような２次元エレクトライドに担持した場合、従来用いられている触媒の中で最高レベルの活性を示す担持金属触媒であるＲｕ-Ｃｓ/ＭｇＯの活性を上回り、本発明者らが先に開発した１０^{18}ｃｍ$^{-3}$以上の伝導電子を含むマイエナイト型化合物を担体とする担持金属触媒であるＲｕ/Ｃ１２Ａ７：ｅ$^-$と同等以上の活性を示す。さらに、ＲｕをＣａ$_3$Ｎ$_2$に担持した場合は、アンモニア合成反応中に担体の構造がＣａ$_3$Ｎ$_2$から２次元エレクトライドのＣａ$_2$Ｎ、及びＣａ$_2$ＮＨ、ＣａＮＨ、Ｃａ(ＮＨ$_2$)$_2$等の「Ｃａ－Ｎ－Ｈ系化合物」へと構造変化し、３４０℃以下の低温度領域でＲｕ/Ｃ１２Ａ７：ｅ$^-$よりも２倍以上高い触媒活性を示す。

発明の効果

[0024] 本発明の触媒を用いれば、水素と窒素の反応により連続的にアンモニアを合成する方法において、カルシウム、窒素、水素といったクラーク数の順位が上位の元素のみで構成された安価な化合物を用い、かつ、好ましくは、１０ｋＰａ以上、２０ＭＰａ未満、より好ましくは１０ｋＰａ～１０ＭＰａの低い反応圧力で少ないエネルギー消費をもってアンモニアを合成でき、かつ合成反応を繰り返しても触媒活性の低下が見られないので、高効率に長期の化学的、熱的な安定性をもって合成できる。

[0025] また、Ｒｕのような高価な希少金属以外の遷移金属元素、例えば、ＦｅやＣｏなどを坦持物に用いることも可能であり、資源の有効利用の観点からも有用である。また、従来のアルミナ等の担体のようにアルカリ金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物等の促進化合物を添加しないでもよいので、製造が簡便である。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]各種担体上にＲｕを担持した触媒によるアンモニア合成反応の触媒活性を示すグラフである。

[図2]Ｒｕ担持Ca_3N_2とＲｕ担持Ｃ１２Ａ７：e^-を用いて様々な反応温度（横軸；℃）でアンモニア合成反応を行った時のアンモニア合成速度（縦軸）を示すグラフである。

[図3]アンモニア合成反応と同じ条件下でのＲｕ担持Ca_3N_2（ａ）とCa_2N（ｂ）のRamanスペクトルの結果を示す図である。

[図4]実施例２の触媒についての安定性評価試験の結果を示すグラフ（横軸；反応時間、縦軸；アンモニア合成速度）である。

発明を実施するための形態

[0027] 本発明は、水素と窒素を含有するガスを原料とする連続的なアンモニア合成用の触媒に関する。この触媒は、触媒活性を示す遷移金属を担持した担体が２次元エレクトライド又はその前駆体である。

[0028] 前記２次元エレクトライド又はその前駆体は、ＭｘＮｙＨｚ（ただし、Ｍは、Ｍｇ，Ｃａ，Ｓｒ及びＢａからなる群から選ばれる第２族金属の１種又は二種以上、ｘ、ｙ、ｚは、１≦ｘ≦１１、１≦ｙ≦８、０≦ｚ≦４の範囲であり、ｘは整数であり、ｙ，ｚは整数に限らない。）で示される。この式においてｚ＝０の場合は、金属窒化物であり、０＜ｚの場合は水素化物である。Ｎは欠損を生じる場合があり、ｙは整数に限らない。また、水素は、金属窒化物に取り込まれるので、ｚは整数に限らない。

[0029] 代表的な金属窒化物としては、ｘ＝３、ｙ＝２、Ｚ＝０の場合、M_3N_2(ただし、Ｍは、Ｍｇ，Ｃａ，Ｓｒ及びＢａからなる群から選ばれる第２族金属

の１種又は二種以上)で示される金属窒化物が挙げられる。具体的な金属窒化物としては、ＭがＣａの場合のCa_3N_2又はCa_2Nで示されるカルシウム窒化物が挙げられる。前記２次元エレクトライド又はその前駆体は、金属窒化物に限られず、Y_2C，Sc_2C，Gd_2C，Tb_2C，Dy_2C，Ho_2C及びEr_2Cからなる群から選ばれる金属炭化物、又はその水素化物でもよい。

[0030] 以下、本発明の触媒及び該触媒の製造方法並びに該触媒を用いたアンモニア合成方法（以下、「本発明の方法」という）について窒化カルシウムを具体例として詳細に説明するが、他の２次元エレクトライド化合物についても同様に実施することができる。

[0031] カルシウム窒化物系の化合物として水素化物も含めると、α-Ca_3N_2，β-Ca_3N_2，γ-Ca_3N_2，$Ca_{11}N_8$，Ca_2N，Ca_2NH，ＣａＮＨ，Ｃａ（NH_2）$_2$等が知られており、Ｃａは最大１１、Ｎは最大８、Ｈは最大４を取り得る。したがって、本発明の触媒におけるカルシウム窒化物及び「Ｃａ－Ｎ－Ｈ系化合物」は、包括して一般式ＣａxNyHz（ただし、Ｍは、Ｍｇ，Ｃａ，Ｓｒ及びＢａからなる群から選ばれる第２族金属の１種又は二種以上、ｘ、ｙ、ｚは、１≦ｘ≦１１、１≦ｙ≦８、０≦ｚ≦４の範囲であり、ｘは整数であり、ｙ，ｚは整数に限らない。）で表される。０＜ｚは水素化物を意味するが、水素化物の場合は、ｚは１未満の値もとり得るし、整数に限られない。

[0032] 更に、窒化カルシウム以外のMg_3N_2、Sr_2N、Ba_2Nの各金属窒化物もアンモニア合成反応中にCa_3N_2と同様な構造変化が進行していると考えられることから、本発明の触媒における窒化物又は水素を含む窒化物は、一般式、MxNyHz（ただし、Ｍは、Ｍｇ，Ｃａ，Ｓｒ及びＢａからなる群から選ばれる第２族金属の１種又は二種以上、ｘ、ｙ、ｚは、１≦ｘ≦１１、１≦ｙ≦８、０≦ｚ≦４の範囲であり、ｘは整数であり、ｙ，ｚは整数に限らない。）で示すことができる。

[0033] ＜窒化カルシウムの合成＞

窒化カルシウム(Ca_3N_2)は、市販されているが、金属カルシウムを液体アン

モニアに溶解させ、得られたカルシウムアミドを窒素気流中で熱分解する方法等でも得られる。窒化カルシウム(Ca_2N)は、例えば、Ca_3N_2を金属カルシウムとともに、真空中１０００℃程度で加熱することにより得られる　。

[0034] ＜Ｃａ－Ｎ－Ｈ系化合物触媒の合成＞

式ＣａxNyHz（ｘ、ｙ、ｚは、１≦ｘ≦１１、１≦ｙ≦８、０＜ｚ≦４の範囲であり、ｘは整数であり、ｙ，ｚは整数に限らない。）で示される窒化カルシウムの水素化物も、担体として用いてCa_2Nと同様の高い触媒活性を示す。これらのＣａ－Ｎ－Ｈ系化合物の具体例としては、Ca_2NH，ＣａＮＨ，$Ca(NH_2)_2$等が挙げられる。

[0035] 窒化カルシウム（Ca_3N_2）に、Ｒｕ等の遷移金属元素触媒を担持し、アンモニア合成を行うことで、合成反応中にCa_3N_2が還元され、Ｒｕ担持Ca_2N、Ｒｕ担持Ｃａ－Ｎ－Ｈ化合物又はそれらの混合化合物へと変化する。また、別の方法として、Ca_3N_2又はCa_2Nを水素気流中、５００℃程度で加熱することでＣａ－Ｎ－Ｈ化合物が得られ、これにＲｕ等の遷移金属元素を担持することでも触媒として機能する。

[0036] ＜Ｒｕ等の遷移金属の担持工程＞

遷移金属元素は均一系・不均一系の触媒として各種の合成反応に使用されており、特に、Ｆｅ，Ｒｕ，Ｏｓ，Ｃｏ，Ｍｏ等の６族、８族又は９族遷移金属は水素と窒素との直接反応によりアンモニアを合成する触媒として適することが知られている。本発明においては、遷移金属元素として、Ｃｒ，Ｍｏ，Ｗから選ばれる６族金属、Ｍｎ，Ｔｃ，Ｒｅから選ばれる７族、Ｆｅ，Ｒｕ，Ｏｓから選ばれる８族、Ｃｏ，Ｒｈ，Ｉｒから選ばれる９族の各元素を単独又は組み合わせて用いることができる。また、これらの元素の化合物、例えば、Co_3Mo_3N，Fe_3Mo_3N，Ni_2Mo_3N，Mo_2Nを用いることもできる。

[0037] 窒化カルシウムやＣａ－Ｎ－Ｈ系化合物を担体として用いる場合は、前記窒化カルシウムの合成工程で得られた物質を、Ｒｕ等の遷移金属化合物と含浸法や物理的混合法で混合する。物理的混合法とは例えば、Ｒｕ等の金属錯

体と窒化カルシウムを乳鉢などで粉砕しながら、混合する方法、ガラス管封入後、振とう又は回転することにより混合する方法、ボールミルによる粉砕混合法などがあげられる。

[0038] 担体として、固体焼結体、薄膜、固体単結晶などを用いる場合は、粉末や多孔体と同様に含浸法や、Ｒｕ等の遷移金属化合物をその表面にＣＶＤ法(化学蒸着法)、スパッタ法等で堆積させ、該遷移金属化合物を熱分解して遷移金属を析出させるなどの方法を使用できる。前記の遷移金属の化合物を用いる場合は、例えば、それぞれの金属原料を担体上にＣＶＤ法等で堆積させ、熱分解した後にアンモニアガスにより窒化させる方法を使用することができる。

[0039] 前記遷移金属化合物は特に限定されないが、例えば、トリルテニウムドデカカルボニル[$Ru_3(CO)_{12}$]、ジクロロテトラキス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（II）[$RuCl_2(PPh_3)_4$]、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（II）[$RuCl_2(PPh_3)_3$]、トリス（アセチルアセトナト）ルテニウム（III）[$Ru(acac)_3$]、ルテノセン[$Ru(C_5H_5)$]、塩化ルテニウム[$RuCl_3$]、ペンタカルボニル鉄[$Fe(CO)_5$]、テトラカルボニル鉄ヨウ化物[$Fe(CO)_4I_2$）]、塩化鉄[$FeCl_3$]、フェロセン[$Fe(C_5H_5)_2$]、トリス（アセチルアセトナト）鉄（III）[$Fe(acac)_3$]、ドデカカルボニル三鉄[$Fe_3(CO)_{12}$]、塩化コバルト[$CoCl_3$]、トリス（アセチルアセトナト）コバルト（III）[$Co(acac)_3$]、コバルト（II）アセチルアセトナト[$Co(acac)_2$]、コバルトオクタカルボニル[$Co_2(CO)_8$]、コバルトセン[$Co(C_5H_5)_2$]、トリオスミウムドデカカルボニル[$Os_3(CO)_{12}$]、モリブデンヘキサカルボニル[$Mo(CO)_6$]、などの熱分解し易い無機金属化合物又は有機金属錯体などを例示できる。

[0040] 含浸法としては、次の工程を採用できる。例えば、担体粉末、あるいは成型体を遷移金属化合物溶液（例えば、Ｒｕカルボニル錯体のヘキサン溶液）に分散し、撹拌する。この際、遷移金属化合物は、担体粉末に対して０．０１～４０ｗｔ％、好ましくは０．０２～３０ｗｔ％、より好ましくは０．０５～２０ｗｔ％程度である。その後、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性

ガス気流中、又は真空下、５０～２００℃で３０分から５時間の間、加熱して溶媒を蒸発させ乾固する。次に、乾固した遷移金属化合物からなる触媒前駆体を還元する。以上の工程により担体粉末に数ｎｍ～数百ｎｍの粒子径の微粒子としてＲｕ等の遷移金属を坦持した担持金属触媒が得られる。

[0041] この担持金属触媒の比表面積は０．１～２００m^2／ｇ程度であり、Ｒｕ等の遷移金属の担持量は担体粉末、あるいは成型体に対して０．０１～３０ｗｔ％、好ましくは０．０２～２０ｗｔ％、より好ましくは０．０５～１０ｗｔ％である。

[0042] また、上記の方法に代えて、同様の条件で窒化カルシウムやＣａ－Ｎ－Ｈ系化合物とＲｕ等の遷移金属化合物粉末とを物理的混合法により固相混合した後に加熱して、Ｒｕ等の遷移金属化合物をＲｕ等の遷移金属に還元分解することによっても同様の形態の担持金属触媒を得ることができる。

[0043] また、本発明の担持金属触媒は通常の成型技術を用い成型体として使用することができる。具体的には、粒状、球状、タブレット、リング、マカロニ、四葉、サイコロ、ハニカム状などの形状の成型体が挙げられる。また、本発明の担持金属触媒は、適当な支持体にコーティングしてから使用することもできる。

[0044] ＜アンモニアの合成＞

本発明のアンモニア合成方法は、前記の担持金属触媒を触媒として用い、水素と窒素とを触媒上で反応させてアンモニアを合成する方法である。反応の代表的一形態は、従来のハーバー・ボッシュ法と同じく、原料の窒素と水素の混合気体を加熱加圧下で直接反応させ、$N_2+3H_2\rightarrow 2NH_3$の反応よって生成したアンモニアを冷却又は水で吸収して分離する方法である。窒素及び水素ガスは、反応器内に設置した担持金属触媒に接触するように供給する。未反応窒素及び水素ガスは生成アンモニアを除去後、反応器にリサイクル循環される。窒素及び水素ガスを供給する前に担持金属触媒の表面を水素ガス又は水素と窒素の混合ガスで還元処理を行い、担持されたＲｕ等の遷移金属に付着している酸化物等を還元除去する前処理をすることが好ましい。

[0045] 窒化カルシウムやＣａ－Ｎ－Ｈ系化合物は大気中では、水の吸着が優先されてしまい、また、過剰な水分下では化合物自体が分解してしまうので、アンモニア合成反応はできるだけ水分を含有しない雰囲気、すなわち、水分含有量が１００ｐｐｍ以下、好ましくは、５０ｐｐｍ以下の、窒素、及び水素ガスを原料として使用することが好ましい。

[0046] 次に、原料の窒素と水素の混合ガス雰囲気下で担持金属触媒を加熱することによって、アンモニアを合成する。窒素と水素のモル比は約１／１０～１／１、好ましくは１／５～１／１の条件で行うことが好ましい。反応温度は好ましくは１００℃以上～６００℃未満、好ましくは２００℃以上～５００℃程度、より好ましくは２５０℃以上～５００℃程度がよい。反応温度が低いほど平衡はアンモニア生成に有利であり、十分なアンモニア生成速度を得ると同時に平衡をアンモニア生成に有利にするには上記範囲が好ましい。

[0047] 合成反応を行う際の窒素と水素の混合ガスの反応圧力は特に限定されないが、好ましくは１０ｋＰａ以上、２０ＭＰａ未満、実用的な利用を考えると、加圧条件下で反応することが好ましく、実用上は、１００ｋＰａ～２０ＭＰａ程度がより好ましく、３ＭＰａ未満でも合成反応が十分可能である。

[0048] 合成反応の形式は、バッチ式反応形式、閉鎖循環系反応形式、流通系反応形式のいずれでもかまわないが、実用的な観点からは流通系反応形式が最も好ましい。アンモニア合成反応は平衡の関係で、高圧でかつ低温条件が有利である。また、発熱反応のため、反応熱を除去しながら反応させると有利であり、工業的には収率をあげるため、様々な工夫がなされている。例えば、流通系反応装置を用いる場合、触媒が充填された反応器を直列に複数個連結し、各反応器の出口にインタークーラーを設置して除熱することで、各反応器の入り口温度を下げ、高いアンモニア収率を得る方法が提案されている。また、Ｆｅ触媒とＲｕ系触媒を充填した触媒層複数個を内部に有する反応器を使用し、各反応層の出口温度を精密制御する方法も提案されている。

[0049] 本発明においては、従来行われている方法と同様に、触媒を充填した一種類の反応器、又は複数の反応器を用いて、アンモニア合成を行うことができ

る。使用する触媒は本発明の触媒単独、又は本発明の触媒から選ばれる二種類以上の触媒の組み合わせ、若しくは本発明の触媒と公知触媒との組み合わせ、の何れも使用することができる。また、複数の反応器を連結させる方法や、同一の反応器内に複数の反応層を設ける方法の何れの方法も使用することができる。

[0050] 本発明において、触媒を組み合わせて使用する場合、本発明の触媒は低温での活性が高いことから、最後の反応器で使用することが好ましい。すなわち、最終的な反応を平衡的に有利な低温で行うことにより高いアンモニア収率を得ることができる。

[0051] 工業的なアンモニア合成の平衡反応条件下において、平衡制約のため反応器の出口の反応ガス中のアンモニア濃度は２０％以下であるので、反応ガス中の生成アンモニアを冷却除去後、未反応原料は反応ガスや未反応原料中に含まれる不純物の一部を膜分離などで分離して系外にパージした後、原料としてリサイクル使用される。

[0052] アンモニア合成法の水素原料は、石炭や石油又は天然ガスを原料に用いて、水蒸気改質、部分酸化改質法、あるいは水蒸気改質と部分酸化を組み合わせた自己熱改質法やシフト反応の組み合わせで製造する方法、バイオマスを原料に用いる方法、水の電気分解による方法、光触媒による水分解の方法など各種の方法で製造される水素原料のいずれの原料も使用することができる。

[0053] アンモニア合成法の原料として天然ガス原料を用いる場合、水素ガスと窒素ガスは天然ガスの水蒸気改質工程及び部分酸化改質工程、ＣＯのシフト反応工程、CO_2除去工程、引き続くＣＯメタネーションによるＣＯ除去工程を経て製造される。前記水蒸気改質反応は吸熱であるためオートサーマル反応で発生する反応熱を利用しており、窒素ガス原料として空気を用いる場合のＨ／Ｎ比は、１．７－２．５モル比程度である。水蒸気改質の未反応ガスは水素ガスを含むため改質工程にリサイクルガスとして循環使用することが好ましく、フレッシュガスとリサイクルガスの比をコントロールすることによ

って効率的に反応を行う方法が開発されており、本発明においても、同様に前述の方法を使用することができる。

[0054] 一方、高いＨ／Ｎ比の原料を得る方法として、酸素富化した空気を用いる方法が開発されており、このような原料を用いるとリサイクルガス量が減るのでエネルギー的に好ましい方法である。更に、空気を圧縮分離後、酸素はオートサーマル法による水素製造に使用し、窒素を反応ガスやプロセス窒素に使用する方法は、エネルギー節約の観点から好ましい方法であり、本発明における原料製造法としていずれも使用できる。

[0055] 以下に、実施例に基づいて、本発明をより詳細に説明する。NH_3の生成量をガスクロマトグラフで求めるか、又は硫酸水溶液中に生成したNH_3を溶解させ、その溶液をイオンクロマトグラフにより定量してアンモニア合成速度を求めることにより本発明及び比較例の触媒のアンモニア合成活性の評価行った。

実施例 1

[0056] ＜Ｒｕを担持したCa_3N_2の調製＞

市販試薬のCa_3N_2粉末（BET表面積約1m^2g^{-1}）１ｇをＡｒ雰囲気のグローブボックス中で$Ru_3(CO)_{12}$粉末０．０４２ｇと混合して真空の石英ガラスに封入した。ガラス封入した試料を回転させながら２５０℃で１５時間加熱した。これにより２ｗｔ％のＲｕ金属粒子を担持したCa_3N_2触媒が得られた。この触媒のＢＥＴ表面積は、約１m^2g^{-1}であり、担持後もほとんどＢＥＴ表面積は変わらなかった。ＣＯ吸着法で測定したＲｕ分散度(%)は３．０であった。

[0057] ＜アンモニア合成反応＞

窒素ガス（N_2）と水素ガス（H_2）を反応させてアンモニアガス（NH_3）を生成する合成反応を行った。上記の方法で得られた触媒を反応温度が４００℃の場合は、０．２ｇ、３４０℃の場合は０．１ｇをガラス管に詰め、固定床流通式反応装置で合成反応を行った。ガスの流量は、N_2：１５ｍＬ／ｍｉｎ，H_2：４５ｍＬ／ｍｉｎ，計６０ｍＬ／ｍｉｎに設定し、圧力：大気圧で反応

を行った。流通系の反応器から出てきたガスを０．００５Ｍ硫酸水溶液中にバブリングさせ、生成したアンモニアを溶液中に溶解させ、生じたアンモニウムイオンをイオンクロマトグラフにより定量した。４００℃におけるアンモニアの合成速度は図１に示すとおり、２７６０μｍｏｌｇ$^{-1}$ｈ$^{-1}$であった。３４０℃におけるアンモニアの合成速度は、表１に示すとおり、３１６４μｍｏｌｇ$^{-1}$ｈ$^{-1}$であった。ＴＯＦ(×１０$^{-3}$ｓ$^{-1}$)は１６４．２であった。

実施例 2

[0058] 実施例１のCa_3N_2に代えてCa_2N（BET表面積1m^{2}g^{-1}）を用いた以外は、実施例１と同じ方法で２ｗｔ％Ｒｕ／Ca_2N触媒を調製し、実施例１と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。４００℃におけるアンモニアの合成速度は図１に示すとおり、２７５０μｍｏｌｇ$^{-1}$ｈ$^{-1}$であった。３４０℃におけるアンモニアの合成速度は、表１に示すとおり、３３８６μｍｏｌｇ$^{-1}$ｈ$^{-1}$であった。ＴＯＦ(×１０$^{-3}$ｓ$^{-1}$)は１７１．２であった。

実施例 3

[0059] 実施例１のCa_3N_2に代えて$Ca(NH_2)_2$（BET表面積120 m^{2}g^{-1}）を用いた以外は、実施例１と同じ方法で２ｗｔ％Ｒｕ／$Ca(NH_2)_2$触媒を調製し、実施例１と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。３４０℃におけるアンモニアの合成速度は、表１に示すとおり、２１１８μｍｏｌｇ$^{-1}$ｈ$^{-1}$であった。ＴＯＦ(×１０$^{-3}$ｓ$^{-1}$)は３．２であった。

実施例 4

[0060] 実施例１のCa_3N_2に代えてＣａＮＨ（BET表面積1m^{2}g^{-1}）を用いた以外は、実施例１と同じ方法で２ｗｔ％Ｒｕ／ＣａＮＨ触媒を調製し、実施例１と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。３４０℃におけるアンモニアの合成速度は、表１に示すとおり、１１０７μｍｏｌｇ$^{-1}$ｈ$^{-1}$であった。ＴＯＦ(×１０$^{-3}$ｓ$^{-1}$)は３８．４であった。

実施例 5

[0061] 実施例１のCa_3N_2に代えてY_2C（BET表面積0.2 m^{2}g^{-1}）を用いた以外は、

実施例１と同じ方法で２ｗｔ％Ｒｕ／Y_2C触媒を調製し、実施例１と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。４００℃におけるアンモニアの合成速度は図１に示すとおり、５８０μｍｏｌ$g^{-1}h^{-1}$であった。３４０℃におけるアンモニアの合成速度は、表１に示すとおり、１１０１μｍｏｌ$g^{-1}h^{-1}$であった。ＴＯＦ(×１０$^{-3}s^{-1}$)は５９．４であった。

[0062] 表１に、各種担体にＲｕを担持した触媒によるアンモニア合成反応の結果を示す（反応温度：340℃、流量：60mLmin^{-1}，圧力：0.1MPa、N_2:H_2=1:3)。

[表1]

実施例No. 比較例No.	触媒	触媒表面積 ($m^2 g^{-1}$)	Ru 分散度 (%)	NH_3生成速度 ($\mu mol\ g^{-1}\ h^{-1}$)	TOF ($x10^{-3}\ s^{-1}$)
比較例7	Ru/γ-Al_2O_3	170	20	10	0.1
比較例6	Ru/CaO	3	4.9	261	7.5
比較例5	Ba-Ru/Active carbon	310	25.2	29	0.2
比較例4	Cs-Ru/MgO	12	25	2367	13.3
比較例3	Ru/CaOAl2O3	1	4.5	22	0.7
比較例2	Ru/C12A7:O^{2-}	1	4.6	88	2.7
比較例1	Ru/C12A7:e^-	1	4.7	1571	52.1
実施例5	Ru/Y2C	0.2	2.6	1101	59.4
実施例4	Ru/CaNH	1	4.5	1107	38.4
実施例3	Ru/$Ca(NH_2)_2$	120	93.6	2118	3.2
実施例2	Ru/Ca_2N	1	3.1	3386	171.2
実施例1	Ru/Ca_3N_2	1	3.0	3164	164.2

実施例 6

[0063] 実施例１のCa_3N_2に担持するＲｕ量を０．５ｗｔ％にした以外は、実施例１と同じ方法で０．５ｗｔ％Ｒｕ／Ca_3N_2触媒を調製し、実施例１と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。３４０℃におけるアンモニアの合成速度は、表２に示すとおり、２００９μｍｏｌ$g^{-1}h^{-1}$であった。

実施例 7

[0064] 実施例１のCa_3N_2に担持するＲｕ量を１．０ｗｔ％にした以外は、実施例

１と同じ方法で１．０ｗｔ％Ｒｕ／Ca_3N_2触媒を調製し、実施例１と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。３４０℃におけるアンモニアの合成速度は、表２に示すとおり、２３９９μｍｏｌ$g^{-1}h^{-1}$であった。

実施例 8

[0065] 実施例１のCa_3N_2に担持するＲｕ量を３．０ｗｔ％にした以外は、実施例１と同じ方法で３．０ｗｔ％Ｒｕ／Ca_3N_2触媒を調製し、実施例１と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。３４０℃におけるアンモニアの合成速度は、表２に示すとおり、３４４６μｍｏｌ$g^{-1}h^{-1}$であった。

実施例 9

[0066] 実施例１のCa_3N_2に担持するＲｕ量を５．０wt%にした以外は、実施例１と同じ方法で５．０ｗｔ％Ｒｕ／Ca_3N_2触媒を調製し、実施例１と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。３４０℃におけるアンモニアの合成速度は、表２に示すとおり、３９２２μｍｏｌ$g^{-1}h^{-1}$であった。

[0067] 表２に、Ｒｕ担持量の異なるCa_3N_2によるアンモニア合成反応の結果を示す（反応温度：340℃、流量：60mLmin^{-1}，圧力：0.1MPa、N_2:H_2=1:3)。

[表2]

実施例No. 比較例No.	Ru担持量 (wt%)	表面積 ($m^2 g^{-1}$)	アンモニア合成速度 ($\mu mol\ g^{-1}\ h^{-1}$)
実施例6	0.5	1.0	2009
実施例7	1	1.0	2399
実施例1	2	1.0	3164
実施例8	3	1.0	3446
実施例9	5	1.0	3922

実施例 10

[0068] ＜Ｃｏを担持したＣａ$_3$Ｎ$_2$の合成＞

市販試薬のＣａ$_3$Ｎ$_2$粉末１ｇをＡｒ雰囲気のグローブボックス中でＣｏ$_2$（ＣＯ）$_8$粉末０．０５８ｇと混合し、真空の石英ガラスに封入した。ガラス封入した試料を２５０℃で１５時間加熱した。これにより２ｗｔ％のＣｏ金属を担持したＣａ$_3$Ｎ$_2$触媒が得られた。この触媒のＢＥＴ表面積は、約１m^2g^{-1}であった。合成した触媒を用い、実施例1と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。３４０℃におけるアンモニアの合成速度は、表３に示すとおり、４３９$\mu molg^{-1}h^{-1}$であった。

実施例 11

[0069] ＜Ｆｅを担持したＣａ$_3$Ｎ$_2$の合成＞

市販試薬のＣａ$_3$Ｎ$_2$粉末１ｇをＡｒ雰囲気のグローブボックス中でＦｅ$_2$（ＣＯ）$_8$粉末０．０６５ｇと混合し、真空の石英ガラスに封入した。ガラス封入した試料を２５０℃で１５時間加熱した。これにより２ｗｔ％のＦｅ金属を担持したＣａ$_3$Ｎ$_2$触媒が得られた。この触媒のＢＥＴ表面積は、約１m^2g^{-1}であった。合成した触媒を用い、実施例１と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。３４０℃におけるアンモニアの合成速度は、表３に示すとおり、２８４$\mu molg^{-1}h^{-1}$であった。

[0070] 表３に、各種遷移金属を担持したＣａ$_3$Ｎ$_2$によるアンモニア合成反応の結果を示す（反応温度：340℃、流量：60mLmin^{-1}，圧力：0.1MPa、N_2:H_2=1:3)。

[表3]

実施例No. 比較例No.	触媒	表面積 ($m^2 g^{-1}$)	アンモニア合成速度 ($\mu mol\ g^{-1}\ h^{-1}$)
実施例1	Ru/Ca_3N_2	1.0	3164
実施例10	Co/Ca_3N_2	1.0	439
実施例11	Fe/Ca_3N_2	1.0	284

実施例 12

[0071] 実施例１のCa_3N_2に代えてMg_3N_2（BET表面積1m^2g^{-1}）を用いた以外は、実施例１と同じ方法で、２ｗｔ％Ｒｕ／Mg_3N_2触媒を調製し、実施例１の条件でアンモニア合成反応を実施した。３４０℃におけるアンモニアの合成速度は、表４に示すとおり、３６５μｍｏｌ$g^{-1}h^{-1}$であった。ＴＯＦ（×１０$^{-3}$ｓ$^{-1}$）は１６．９であった。

実施例 13

[0072] 実施例１のCa_3N_2に代えてSr_2N（BET表面積1m^2g^{-1}）を用いた以外は、実施例１と同じ方法で２ｗｔ％Ｒｕ／Sr_2N触媒を調製し、実施例１の条件でアンモニア合成反応を実施した。３４０℃におけるアンモニアの合成速度は、表４に示すとおり、１５２０μｍｏｌ$g^{-1}h^{-1}$であった。ＴＯＦ（×１０$^{-3}$ｓ$^{-1}$）は７０．２であった。

実施例 14

[0073] 実施例１のCa_3N_2に代えてBa_2N（BET表面積1m^2g^{-1}）を用いた以外は、実施例１と同じ方法で２ｗｔ％Ｒｕ／Ba_2N触媒を調製し実施例１の条件でアンモニア合成反応を実施した。３４０℃におけるアンモニアの合成速度は、表４に示すとおり、５６６μｍｏｌ$g^{-1}h^{-1}$であった。ＴＯＦ（×１０$^{-3}$ｓ$^{-1}$）は

２６．１であった。

[0074] 表４に、各種金属窒化物担体にＲｕ(2wt%)を担持した触媒によるアンモニア合成反応の結果を示す（反応温度：340℃、流量：60mLmin^{-1}，圧力：0.1MPa、N_2:H_2=1:3)。

[表4]

実施例No. 比較例No.	触媒	表面積 ($m^2 g^{-1}$)	アンモニア合成 速度 ($\mu mol\ g^{-1}\ h^{-1}$)	TOF ($x10^3\ s^{-1}$)
実施例1	Ru/Ca_3N_2	1.0	3164	164.0
実施例2	Ru/Ca_2N	1.0	3368	171.0
実施例12	Ru/Mg_3N_2	1.0	365	16.9
実施例13	Ru/Sr_2N	1.0	1520	70.2
実施例14	Ru/Ba_2N	1.0	568	26.1

[0075] ［比較例１］

＜マイエナイト型化合物粉末の合成＞

$CaCO_3$及びAlI_2O_3の各粉末をＣａとＡｌの割合が１１：１４となるように混合し、合計３０ｇをアルミナ坩堝中にて１３００℃で６時間加熱した。得られた粉末をシリカガラス管内に挿入し１×１０$^{-4}$Ｐａの真空中で１１００℃、１５時間加熱し原料のマイエナイト型化合物粉末を得た。この段階での比表面積は１$m^2 g^{-1}$以下であった。

[0076] ＜還元処理による電子注入＞

これによって得た粉末３ｇを、シリカガラス管内に金属Ｃａ粉末０．１８ｇとともに挿入し、７００℃で１５時間加熱することにより内部を金属Ｃａ蒸気雰囲気として粉体と反応させた。真空に封管された試料を取り出し、乳鉢ですりつぶした後再びシリカガラス管内に詰めて真空に引きながら封管した。これを１１００℃、２時間加熱することで伝導電子濃度が約２×１０^{21}ｃ

m^{-3}、比表面積は１m^2g^{-1}の導電性マイエナイト型化合物粉末Ｃ１２Ａ７：ｅ⁻を得た。Ｃ１２Ａ７：ｅ⁻を用いた以外は実施例１と同じ条件でＲｕを２ｗｔ％担持し、アンモニア合成反応を実施した。４００℃におけるアンモニアの合成速度は図１に示すとおり、２６８４μｍｏｌ$g^{-1}h^{-1}$であった。３４０℃におけるアンモニアの合成速度は、表１に示すとおり、１５７１μｍｏｌ$g^{-1}h^{-1}$であった。ＴＯＦ(×$10^{-3}s^{-1}$)は５２．１であった。

[0077] ［比較例２］

比較例１の導電性マイエナイト型化合物に代えて伝導電子を含まない化学当量組成のＣ１２Ａ７(non-doping)を用いた以外は、実施例１と同じ方法で２ｗｔ％Ｒｕ／Ｃ１２Ａ７触媒を調製し、実施例１の条件でアンモニア合成反応を実施した。４００℃におけるアンモニアの合成速度は図１に示すとおり、５４６μｍｏｌ$g^{-1}h^{-1}$であった。３４０℃におけるアンモニアの合成速度は、表１に示すとおり、８８μｍｏｌ$g^{-1}h^{-1}$であった。ＴＯＦ(×$10^{-3}s^{-1}$)は２．７であった。

[0078] [比較例３]

実施例１のCa_3N_2に代えて$CaO・Al_2O_3$（ＣＡと表記する）（BET表面積1 m^2g^{-1}）を用いた以外は、実施例１と同じ方法で２ｗｔ％Ｒｕ／ＣＡ触媒を調製し、実施例１の条件でアンモニア合成反応を実施した。４００℃におけるアンモニアの合成速度は図１に示すとおり、４６７μｍｏｌ$g^{-1}h^{-1}$であった。３４０℃におけるアンモニアの合成速度は、表１に示すとおり、２２μｍｏｌ$g^{-1}h^{-1}$であった。ＴＯＦ(×$10^{-3}s^{-1}$)は０．７であった。

[0079] [比較例４]

実施例１のCa_3N_2に代えてＣｓを添加したＭｇＯ（Cs/MgOと表記する）（BET表面積12 m^2g^{-1}）を用いた以外は、実施例１と同方法で、２ｗｔ％Ｒｕ－Ｃｓ／ＭｇＯ触媒(Cs/Ru元素比＝１)を調製し、実施例１と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。４００℃におけるアンモニアの合成速度は図１に示すとおり、２２６４μｍｏｌ$g^{-1}h^{-1}$であった。３４０℃におけるアンモニアの合成速度は、表１に示すとおり、２３６７μｍｏｌ$g^{-1}h^{-1}$であった。ＴＯ

Ｆ(×１０$^{-3}$ｓ$^{-1}$)は１３．３であった。

[0080] [比較例５]

実施例１のＣａ$_3$Ｎ$_2$に代えてＢａを添加した活性炭（Ba/ACと表記する）（BET表面積310 ㎡g^{-1}）を用いた以外は、実施例１と同じ方法で２ｗｔ％Ｒｕ－Ｂａ／Ｃ触媒(Ba/Ru元素比＝１)を調製し実施例１と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。４００℃におけるアンモニアの合成速度は図１に示すとおり、１４８μｍｏｌｇ$^{-1}$ｈ$^{-1}$であった。３４０℃におけるアンモニアの合成速度は、表１に示すとおり、２９μｍｏｌｇ$^{-1}$ｈ$^{-1}$であった。ＴＯＦ(×１０$^{-3}$ｓ$^{-1}$)は０．２であった。

[0081] [比較例６]

実施例１のＣａ$_3$Ｎ$_2$に代えてＣａＯ（BET表面積3 ㎡g^{-1}）を用いた以外は、実施例１と同じ方法で２ｗｔ％Ｒｕ／ＣａＯ触媒を調製し、実施例１と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。４００℃におけるアンモニアの合成速度は図１に示すとおり、１５８μｍｏｌｇ$^{-1}$ｈ$^{-1}$であった。３４０℃におけるアンモニアの合成速度は、表１に示すとおり、２６１μｍｏｌｇ$^{-1}$ｈ$^{-1}$であった。ＴＯＦ(×１０$^{-3}$ｓ$^{-1}$)は７．５であった。

[0082] [比較例７]

実施例１のＣａ$_3$Ｎ$_2$に代えてＡｌ$_2$Ｏ$_3$（BET表面積170 ㎡g^{-1}）を用いた以外は、実施例１と同じ方法で２ｗｔ％Ｒｕ／Ａｌ$_2$Ｏ$_3$触媒を調製し、実施例１と同じ条件でアンモニア合成反応を実施した。４００℃におけるアンモニアの合成速度は図１に示すとおり、８．５μｍｏｌｇ$^{-1}$ｈ$^{-1}$であった。３４０℃におけるアンモニアの合成速度は、表１に示すとおり、１０μｍｏｌｇ$^{-1}$ｈ$^{-1}$であった。ＴＯＦ(×１０$^{-3}$ｓ$^{-1}$)は０．１であった。

[0083] [アンモニア合成速度の比較]

表１に示すアンモニア合成速度からみて、既存の触媒担体（Ａｌ$_2$Ｏ$_3$、ＣａＯ、Ｂａ/ＡＣ、Ｃｓ/ＭｇＯ、ＣＡ）にＲｕを担持した触媒と比較すると、Ｒｕを担持したＣａ$_3$Ｎ$_2$、Ｃａ$_2$Ｎは、比表面積が小さいにもかかわらず、同じ重量あたりの触媒活性が高く、高いＴＯＦ値を示す非常に優れた触媒である

ことが分かった。この触媒活性は、Ｒｕを担持したＣ１２Ａ７：ｅ⁻よりも高い値を示すことが分かった。

[0084] 一方、実施例５のＲｕを担持したY_2Cは、単位重量あたりのアンモニア合成速度は、Ｒｕ/Ｃ１２Ａ７：ｅ⁻に劣るが、ＢＥＴ表面積が０．２m^2/g^{-1}であることを考慮すると、表面積あたりの触媒活性では、Ｒｕ/Ｃ１２Ａ７：ｅ⁻に匹敵する触媒性能である。

[評価試験１]

[0085] 反応温度以外は実施例１と同様の条件により、アンモニア合成反応を行い、触媒の反応温度依存性を評価した。触媒量は０．１ｇ、ガスの流量は、N_2：１５ｍＬ/ｍｉｎ，H_2：４５ｍＬ/ｍｉｎ，計６０ｍＬ/ｍｉｎに設定し、圧力：大気圧で反応を行った。図２に、２ｗｔ％Ｒｕ／Ca_3N_2と２ｗｔ％Ｒｕ/Ｃ１２Ａ７：ｅ⁻を触媒として用いて、様々な反応温度でアンモニア合成反応を行った結果について示す。４００℃ではほぼ同等の活性であったが、３４０℃以下の低温度領域では、２ｗｔ％Ｒｕ／Ca_3N_2は２ｗｔ％Ｒｕ/Ｃ１２Ａ７：ｅ⁻と比較して２倍程度触媒活性が高いことが明らかとなった。

[評価試験２]

[0086] 図３に、反応温度以外は実施例１と同様の条件でアンモニア合成反応を行いながら２ｗｔ％Ｒｕ／Ca_3N_2触媒（ａ）と２ｗｔ％Ｒｕ／Ca_2N触媒（ｂ）の構造変化をRamanスペクトルで調べた結果を示す。反応温度を上昇させると、２ｗｔ％Ｒｕ/Ca_3N_2では２５８ｃm^{-1}に見られたＣａ-Ｎ伸縮振動に由来するピークが減少し、反応温度３５０℃になると、１８０ｃm^{-1}と３２２ｃm^{-1}に二本のピークが観察された。

[0087] 一方、２ｗｔ％Ｒｕ／Ca_2Nもアンモニア合成条件である窒素と水素気流中で加熱すると、１８０ｃm^{-1}と３２２ｃm^{-1}に二本のピークが観察された。これらの結果から、２ｗｔ％Ｒｕ/Ca_3N_2はアンモニア合成反応条件下、３５０℃で加熱すると、Ca_2Nと類似した構造に変化し、高い触媒活性を示すようになることが明らかとなった。

[評価試験３]

[0088] 反応温度３４０℃で２０時間合成反応を継続して反応を行い、触媒の安定性を評価した。図４に、実施例２の２ｗｔ％Ｒｕ/Ｃａ$_2$Ｎを触媒として用いて、アンモニア合成を行った結果を示す。約２０時間の反応においても安定してアンモニアを生成し、ほとんど反応活性が低下しないことが分かった。

[0089] Ｒｕの他にＣｏやＦｅをCa_3N_2上に担持した触媒の反応温度３４０℃でのアンモニア合成活性を表２に示した。実施例１の２ｗｔ％Ｒｕ/Ca_3N_2と比較すると、ＣｏやＦｅを担持した触媒（実施例６、実施例７）の性能は劣るが、比較例４のＲｕ-Ｃｓ/ＭｇＯ以外の既存のＲｕ触媒に匹敵するか、それ以上の触媒性能を示した。

[0090] カルシウム窒化物（Ca_3N_2、Ca_2N）及びマグネシウム窒化物、ストロンチウム窒化物、バリウム窒化物（Mg_3N_2、Sr_2N、Ba_2N）の上に２ｗｔ％Ｒｕ担持した触媒の、反応温度３４０℃でのアンモニア合成活性を表３に示した。実施例８の２ｗｔ％Ｒｕ/Mg_3N_2、実施例９の２ｗｔ％Ｒｕ/Sr_2N、実施例１０の２ｗｔ％Ｒｕ/Ba_2N触媒は、２ｗｔ％Ｒｕ/Ca_3N_2や２ｗｔ％Ｒｕ/Ｃａ$_2$Ｎと比較すると、触媒の性能は劣るが、比較例４のＲｕ-Ｃｓ/ＭｇＯ以外の既存のＲｕ触媒よりも高い触媒性能を示した。

産業上の利用可能性

[0091] 現在、アンモニア製造で多用されているFe_3O_4に数重量％のAl_2O_3とK_2Oを含んだ二重促進鉄触媒を用いる合成方法（ハーバー・ボッシュ法）では約２０ＭＰａ以上の高圧を要するのに対し、本発明の方法では高圧を必要とせず２０ＭＰａ未満、さらには、３ＭＰａ未満の比較的低圧での合成反応が十分可能であり、製造過程の簡便化、エネルギー消費の削減からも好ましい方法といえる。また、従来のＲｕ触媒と比べて安価で、著しく高効率でアンモニアを製造できる。

請求の範囲

[請求項1] 水素と窒素を含有するガスを原料とする連続的なアンモニア合成用の触媒において、

触媒活性を示す遷移金属を担持した担体が２次元エレクトライド又はその前駆体であることを特徴とするアンモニア合成用担持金属触媒。

[請求項2] 前記２次元エレクトライド又はその前駆体が、ＭｘＮｙＨｚ（ただし、Ｍは、Ｍｇ，Ｃａ，Ｓｒ及びＢａからなる群から選ばれる第２族金属の１種又は二種以上、ｘ、ｙ、ｚは、１≦ｘ≦１１、１≦ｙ≦８、０≦ｚ≦４の範囲であり、ｘは整数であり、ｙ，ｚは整数に限らない。）で示される金属窒化物又はその水素化物であることを特徴とする請求項１記載のアンモニア合成用担持金属触媒。

[請求項3] 前記２次元エレクトライド又はその前駆体が、M_3N_2(ただし、Ｍは、Ｍｇ，Ｃａ，Ｓｒ及びＢａからなる群から選ばれる第２族金属の１種又は二種以上)で示される金属窒化物であることを特徴とする請求項１記載のアンモニア合成用担持金属触媒。

[請求項4] 前記２次元エレクトライド又はその前駆体が、Ca_2Nで示されるカルシウム窒化物であることを特徴とする請求項１記載のアンモニア合成用担持金属触媒。

[請求項5] 前記２次元エレクトライド又はその前駆体が、Y_2C，Sc_2C，Gd_2C，Tb_2C，Dy_2C，Ho_2C及びEr_2Cからなる群から選ばれる金属炭化物、又はその水素化物であることを特徴とする請求項１記載のアンモニア合成用担持金属触媒。

[請求項6] 前記遷移金属の担持量は担体に対して０．０１～３０ｗｔ％あることを特徴とする請求項１記載のアンモニア合成用担持金属触媒。

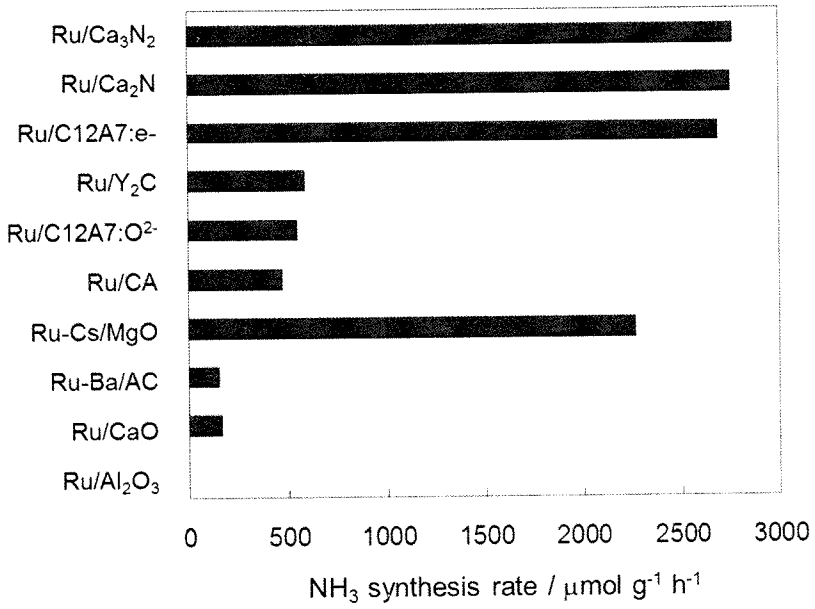
[請求項7] 前記遷移金属がＲｕ、Ｃｏ、又はＦｅからなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする請求項１記載のアンモニア合成用担持金属触媒。

[請求項8] 前記担体を構成する化合物粉末に前記遷移金属を含浸法、物理的混合

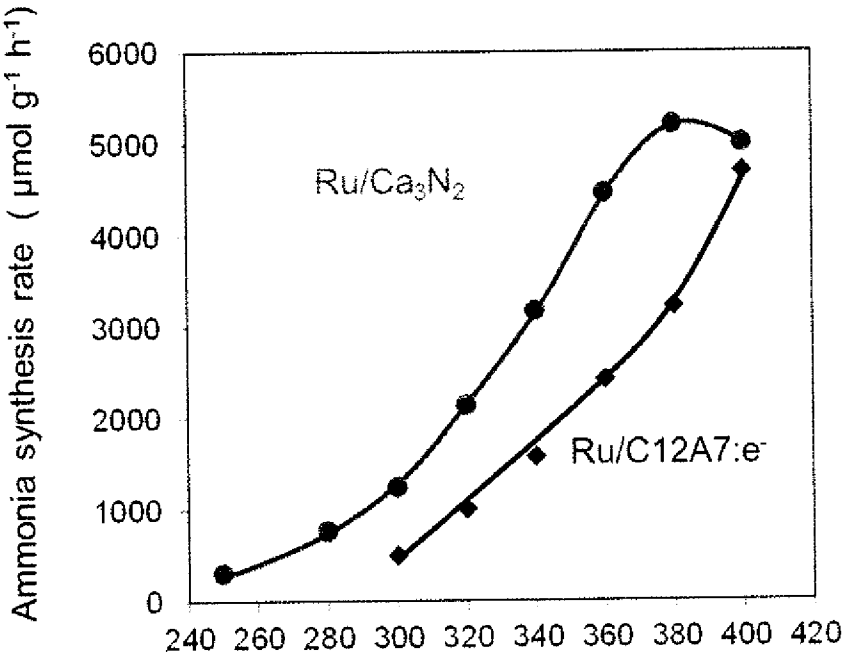
法、熱分解法、液相法、又は蒸着法により担持させることを特徴とする請求項１乃至７のいずれかに記載の触媒の製造方法。

[請求項9] 請求項１乃至７のいずれかに記載の触媒を用い、アンモニア合成反応装置内で、１００℃から６００℃以下の反応温度、１０ｋＰａ以上、２０ＭＰａ未満の反応圧力条件で、原料の窒素と水素を前記触媒上で連続的に反応させることを特徴とするアンモニア合成方法。

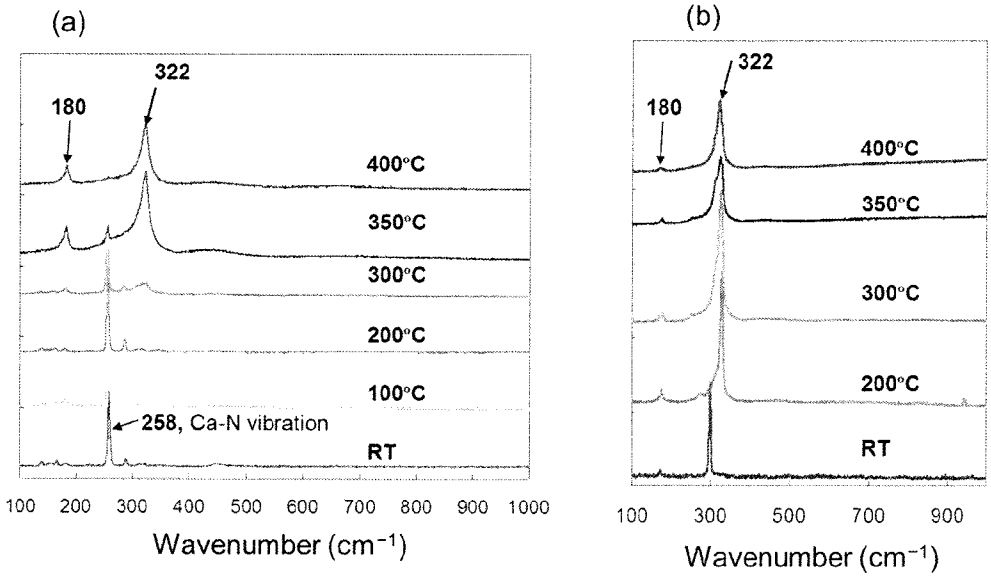
[図1]


Ru/Ca3N2
Ru/Ca2N
Ru/C12A7:e-
Ru/Y2C
Ru/C12A7:O2-
Ru/CA
Ru-Cs/MgO
Ru-Ba/AC
Ru/CaO
Ru/Al2O3
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
NH3 synthesis rate / μmol g-1 h-1

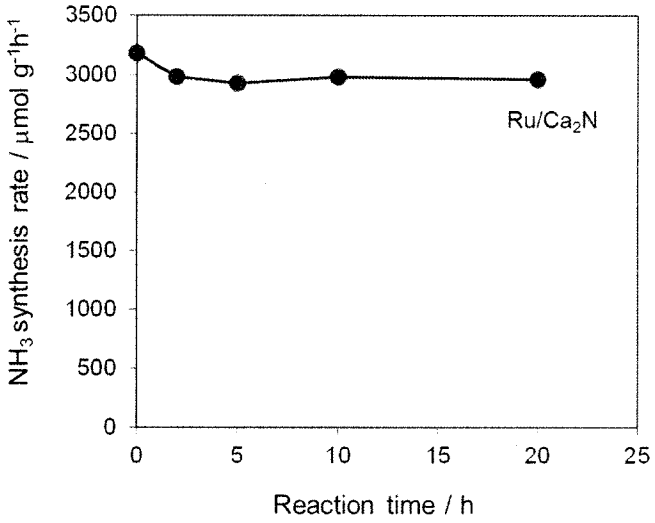
[図2]


Ammonia synthesis rate (μmol g-1 h-1)
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
240 260 280 300 320 340 360 380 400 420
Ru/Ca3N2
Ru/C12A7:e-

[図3]


(a)
322
180
400°C
350°C
300°C
200°C
100°C
258, Ca-N vibration
RT
100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000
Wavenumber (cm⁻¹)
(b)
322
180
400°C
350°C
300°C
200°C
RT
100 300 500 700 900
Wavenumber (cm⁻¹)

[図4]


NH3 synthesis rate / μmol g-1h-1
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
Ru/Ca2N
0 5 10 15 20 25
Reaction time / h

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/053853

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01J27/24(2006.01)i, *B01J27/22*(2006.01)i, *C01B21/06*(2006.01)i, *C01B31/30*(2006.01)i, *C01C1/04*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J27/24, B01J27/22, C01B21/06, C01B31/30, C01C1/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus(STN), JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), 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 A	JP 2006-007064 A (Taiheiyo Cement Corp.), 12 January 2006 (12.01.2006), claims; paragraphs [0024] to [0053]; examples & US 2006/0127304 A1 & WO 2005/014165 A1	1-3,6-8 4,5,9
X A	JP 2005-126273 A (Taiheiyo Cement Corp.), 19 May 2005 (19.05.2005), claims; paragraphs [0013] to [0018]; examples & US 2006/0127304 A1 & WO 2005/014165 A1	1,2,6-8 3-5,9
Y A	WO 2012/077658 A1 (Tokyo Institute of Technology), 14 June 2012 (14.06.2012), claims; paragraphs [0030] to [0054]; examples & US 2013/0183224 A1 & EP 2650047 A1 & CA 2812521 A & CN 103237599 A	1-4,6-9 5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 March 2015 (05.03.15)	17 March 2015 (17.03.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/053853

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	K. LEE et al., Dicalcium nitride as a two-dimensional electride with an anionic electron layer, Nature, 2013, 494, 336-341., whole document.	1-4,6-9 5
Y A	JP 2014-024712 A (Tokyo Institute of Technology), 06 February 2014 (06.02.2014), claims; paragraphs [0018] to [0046]; examples (Family: none)	1-4,6-9 5
P,A	X. ZHANG et al., Two-Dimensional Transition-Metal Electride Y_2C, Chem. Mater., 2014, 26, 6638-6643., Published: October 24, 2014.	5
P,A	T. TADA et al., High-Throughput ab Initio Screening for Two-Dimensional Electride Materials, Inorg. Chem., 2014, 53, 10347-10358., Published: September 11, 2014.	5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/053853

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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 invention of claim 1 does not have novelty, since the invention is disclosed in the document 1 (JP 2006-007064 A (Taiheiyo Cement Corp.), 12 January 2006 (12.01.2006)) and the document 2 (JP 2005-126273 A (Taiheiyo Cement Corp.), 19 May 2005 (19.05.2005)) which are cited in this international search report.

Consequently, it is considered that the following two groups of inventions are involved in claims.

Invention group 1: the inventions of claims 1-7

Invention group 2: the inventions of claims 8 and 9

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.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０５３８５３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J27/24(2006.01)i, B01J27/22(2006.01)i, C01B21/06(2006.01)i, C01B31/30(2006.01)i, C01C1/04(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B01J27/24, B01J27/22, C01B21/06, C01B31/30, C01C1/04

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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）

CAplus(STN), JSTPlus(JDreamⅢ), JST7580(JDreamⅢ), 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 A	JP 2006-007064 A (太平洋セメント株式会社) 2006.01.12, 特許請求の範囲、［００２４］～［００５３］、実施例 & US 2006/0127304 A1 & WO 2005/014165 A1	1-3,6-8 4,5,9
X A	JP 2005-126273 A (太平洋セメント株式会社) 2005.05.19, 特許請求の範囲、［００１３］～［００１８］、実施例 & US 2006/0127304 A1 & WO 2005/014165 A1	1,2,6-8 3-5,9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０５．０３．２０１５	１７．０３．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　５０７７
山口　俊樹
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y A	WO 2012/077658 A1 (国立大学法人東京工業大学) 2012.06.14, 請求の範囲、［００３０］～［００５４］、実施例 & US 2013/0183224 A1 & EP 2650047 A1 & CA 2812521 A & CN 103237599 A	1-4,6-9 5
Y A	K. LEE et al., Dicalcium nitride as a two-dimensional electride with an anionic electron layer, Nature, 2013, 494, 336-341., whole document.	1-4,6-9 5
Y A	JP 2014-024712 A (国立大学法人東京工業大学) 2014.02.06, 特許請求の範囲、［００１８］～［００４６］、実施例（ファミリーなし）	1-4,6-9 5
P,A	X. ZHANG et al., Two-Dimensional Transition-Metal Electride Y_2C, Chem. Mater., 2014, 26, 6638-6643., Published: October 24, 2014.	5
P,A	T. TADA et al., High-Throughput ab Initio Screening for Two-Dimensional Electride Materials, Inorg. Chem., 2014, 53, 10347-10358., Published: September 11, 2014.	5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０５３８５３

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項＿＿＿＿＿＿＿＿は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

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。

請求項１に係る発明は、国際調査報告で引用された文献１（JP 2006-007064 A（太平洋セメント株式会社）2006.01.12）、文献２（JP 2005-126273 A（太平洋セメント株式会社）2005.05.19）に記載されているから、新規性を有しない。

よって、請求の範囲には、以下の２群の発明が存在すると認められる。

発明１：請求項１～７に係る発明
発明２：請求項８、９に係る発明

１．☐ 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。

２．☑ 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。

３．☐ 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ので、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。

４．☐ 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ので、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。