

(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
2016 年 9 月 1 日(01.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/136938 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 37/02 (2006.01) *H01M 4/88* (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) *H01M 4/92* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/055791
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 26 日(26.02.2016)
- (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 2015-039661 2015 年 2 月 28 日(28.02.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社フルヤ金属(FURUYA METAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1700005 東京都豊島区南大塚二丁目 3 7 番 5 号 Tokyo (JP). 国立大学法人京都大学(KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 草田 康平(KUSADA, Kohei); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 北川 宏(KIT-AGAWA, Hiroshi); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 池田 泰之(IKEDA, Yasuyuki); 〒1700005 東京都豊島区南大塚二丁目 3 7 番 5 号

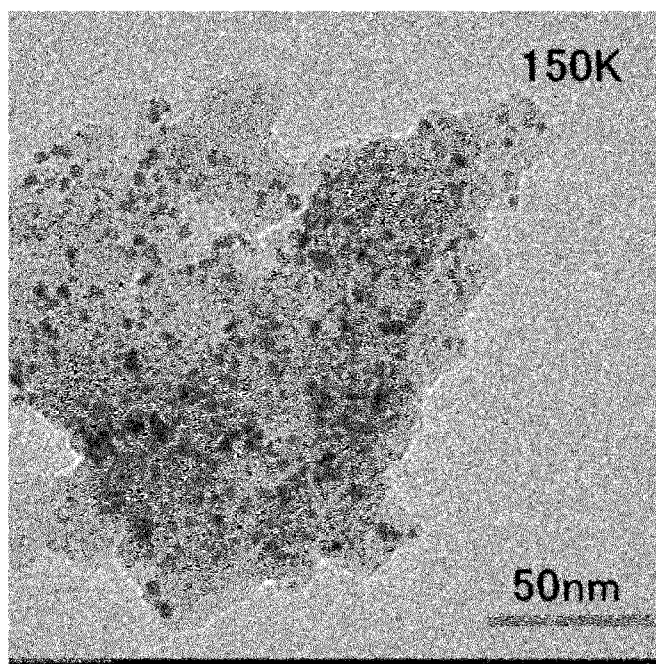
株式会社フルヤ金属内 Tokyo (JP). 丸子 智弘(MARUKO, Tomohiro); 〒1700005 東京都豊島区南大塚二丁目 3 7 番 5 号 株式会社フルヤ金属内 Tokyo (JP). 竹内 正史(TAKEUCHI, Masashi); 〒1700005 東京都豊島区南大塚二丁目 3 7 番 5 号 株式会社フルヤ金属内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 今下 勝博, 外(IMASHITA, Katsuhiko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋二丁目 1 2 番 5 号瀬戸ロビル 3 階アイル知財事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, 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, 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

[続葉有]

(54) Title: PRODUCTION METHOD OF PRODUCING SUPPORTED CATALYST FREE OF PROTECTIVE POLYMER MATERIALS

(54) 発明の名称: 高分子保護材フリー担持触媒の製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a production method which makes it possible to obtain, more efficiently than by conventional methods, a protective polymer material-free supported catalyst which sufficiently exhibits a catalyst effect without the use of protective polymer materials, which lower the catalyst performance. This production method of a protective polymer material-free supported catalyst, which comprises nanoparticles supported on a carrier and which does not contain a protective polymer material, involves a step 1 in which a mixture which contains a compound serving as the starting material for synthesis of nanoparticles, a carrier, and a reductive organic solvent having two or more carbon atoms and which does not contain a protective polymer material is heated to synthesize the nanoparticles and said nanoparticles are caused to be supported on the carrier.

(57) 要約: 本発明の目的は、触媒の性能を低下させる高分子保護材を用いず、触媒の効果を十分に発揮できる高分子保護材フリー担持触媒を、従来の方法よりも効率的に得ることができる製造方法を提供することである。本発明に係る高分子保護材フリー担持触媒の製造方法は、ナノ粒子が担持体に担持され、高分子保護材を含有しない高分子保護材フリー担持触媒の製造方法であって、ナノ粒子の合

成原料となる化合物と、担持体と、炭素数が 2 以上の還元性をもつ有機溶媒と、を含有し、かつ、高分子保護材を含有しない混合物を加熱して、ナノ粒子を合成するとともに、該ナノ粒子を前記担持体に担持させる工程 1 を有する。



ロツパ (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))

明 細 書

発明の名称： 高分子保護材フリー担持触媒の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ナノ粒子が担持体に担持され、高分子保護材を含有しない高分子保護材フリー担持触媒の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、化学反応触媒又は燃料電池などでは、カーボン系の担体にナノ粒子を担持した不均一系触媒が用いられている。また、ボイラー又は排ガスの浄化などでは、セラミックス系の担体にナノ粒子を担持した不均一系触媒が用いられている。不均一系触媒に用いるナノ粒子として（f c c）R u ナノ粒子が開示されている（例えば、特許文献1、又は非特許文献1を参照。）。非特許文献1では、（f c c）R u ナノ粒子を担体に担持して不均一系触媒として使用する場合、ポリビニルピロリドンなどの高分子保護材を用いてナノ粒子を合成・精製した後に、得られたナノ粒子を担体に担持している。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：WO 2013／038674号公報

非特許文献

[0004] 非特許文献1：J. Am. Chem. Soc. , 2013, 135 (15) ,
pp 5493－5496

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、ナノ粒子の合成時に用いた高分子保護材が触媒中に残っていると、触媒の効果が十分に発揮されない場合がある。高分子保護材の除去を目的としてナノ粒子の精製を繰り返すと、精製回数が増加するにつれて得られるナノ粒子の収量が少なくなるという問題である。

[0006] 本発明の目的は、触媒の性能を低下させる高分子保護材を用いず、触媒の

効果を十分に発揮できる高分子保護材フリー担持触媒を、従来の方法よりも効率的に得ることができる製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明に係る高分子保護材フリー担持触媒の製造方法は、ナノ粒子が担持体に担持され、高分子保護材を含有しない高分子保護材フリー担持触媒の製造方法であって、前記ナノ粒子の合成原料となる化合物と、前記担持体と、炭素数が2以上の還元性をもつ有機溶媒と、を含有し、かつ、前記高分子保護材を含有しない混合物を加熱して、前記ナノ粒子を合成するとともに、該ナノ粒子を前記担持体に担持させる工程1を有することを特徴とする。
- [0008] 本発明に係る高分子保護材フリー担持触媒の製造方法では、前記有機溶媒の沸点は100℃以上であることが好ましい。取り扱い性に優れる。また、担持触媒をより安全に得ることができる。
- [0009] 本発明に係る高分子保護材フリー担持触媒の製造方法では、前記有機溶媒は、多価アルコール、ブタノール、イソブタノール、エトキシエタノール、ジメチルホルムアミド、キシレン、N-メチルピロリジノン、ジクロロベンゼン、トルエン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルラクテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル及びポリエチレングリコールモ

ノメチルエーテルの中から選ばれる１種以上であることが好ましい。担持触媒をより安全、かつ、より効率的に得ることができる。

[0010] 本発明に係る高分子保護材フリー担持触媒の製造方法では、前記多価アルコールは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール及びブチレングリコールの中から選ばれる１種以上であることが好ましい。担持触媒をより安全、かつ、より効率的に得ることができる。

[0011] 本発明に係る高分子保護材フリー担持触媒の製造方法では、前記担持体は、カーボン若しくはセラミックスのいずれか一方又は両方である形態を包含する。

[0012] 本発明に係る高分子保護材フリー担持触媒の製造方法では、前記担持体は、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、カルシア、マグネシア、チタニア、セリア、ジルコニア、セリアジルコニア、ランタナ、ランタナアルミナ、酸化スズ、酸化タングステン、アルミノシリケート、アルミノホスフェート、ボロシリケート、リンタングステン酸、ヒドロキシアパタイト、ハイドロタルサイト、ペロブスカイト、コージェライト、ムライト、シリコンカーバイド、活性炭、カーボンブラック、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ及びカーボンナノホーンの中から選ばれる１種以上である形態を包含する。

[0013] 本発明に係る高分子保護材フリー担持触媒の製造方法では、前記ナノ粒子がRu粒子であり、該Ru粒子はfcc構造を有していることが好ましい。hcp構造を有するRu粒子を担持させた触媒と比較し、異なる触媒活性を得ることができる。

[0014] 本発明に係る高分子保護材フリー担持触媒の製造方法では、前記ナノ粒子がRu粒子であり、前記ナノ粒子の合成原料となる化合物はRu有機化合物であることが好ましい。担持触媒をより効率的に得ることができる。

[0015] 本発明に係る高分子保護材フリー担持触媒の製造方法では、前記Ru有機化合物は、ジケトナート又はアセテートを含有する化合物であることが好ま

しい。担持触媒をより効率的に得ることができる。

[0016] 本発明に係る高分子保護材フリー担持触媒の製造方法では、前記 R u 有機化合物が R u (a c a c)₃ 又は酢酸 R u であることが好ましい。担持触媒をより効率的に得ることができる。

発明の効果

[0017] 本発明は、触媒の性能を低下させる高分子保護材を用いず、触媒の効果を十分に発揮できる高分子保護材フリー担持触媒を、従来の方法よりも効率的に得ることができる製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]実施例 1 A の T E M 像である。

[図2]実施例 2 A の T E M 像である。

[図3]実施例 1 A の X R D パターンである。

[図4]実施例 2 A の X R D パターンである。

発明を実施するための形態

[0019] 次に本発明について実施形態を示して詳細に説明するが本発明はこれらの記載に限定して解釈されない。本発明の効果を奏する限り、実施形態は種々の変形をしてもよい。

[0020] 本実施形態に係る高分子保護材フリー担持触媒の製造方法は、ナノ粒子が担持体に担持され、高分子保護材を含有しない高分子保護材フリー担持触媒の製造方法であって、ナノ粒子の合成原料となる化合物と、担持体と、炭素数が 2 以上の還元性をもつ有機溶媒と、を含有し、かつ、高分子保護材を含有しない混合物を加熱して、ナノ粒子を合成するとともに、該ナノ粒子を前記担持体に担持させる工程 1 を有する。

[0021] 本実施形態に係る担持触媒の製造方法は、高分子保護材を用いずにナノ粒子を合成する点、及びナノ粒子の合成とナノ粒子の担持体への担持とを同時に行う点が、例えば非特許文献 1 に記載されたような従来の製造方法と異なる点である。高分子保護材を用いないことで、触媒の作用を十分に発揮させることができる担持触媒を製造することができる。また、ナノ粒子の合成と

ナノ粒子の担持体への担持とを同時に行うことで、従来の製造方法と比較して製造工程を少なくすることができる。本明細書において、ナノ粒子とは、平均粒子径が100nm以下の微細粒子をいう。ナノ粒子の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM）によって得られた粒子像から少なくとも100個以上の粒子の粒子径を計測し、その平均を求めることによって算出した値である。TEMの観察倍率は、例えば、120000倍又は150000倍であることが好ましい。ナノ粒子は、例えば、Ru粒子、Pd粒子、Pt粒子、Ir粒子又はAu粒子である。ナノ粒子の平均粒子径の下限は、特に限定されないが、1nm以上であることが好ましい。

[0022] 次に、工程1で用いる各物質について説明する。

[0023] （ナノ粒子の合成原料となる化合物）

本実施形態に係る高分子保護材フリー担持触媒の製造方法では、ナノ粒子がRu粒子であるとき、合成原料はRu化合物である。Ru化合物はRu有機化合物であることが好ましい。担持触媒をより効率的に得ることができる。Ru有機化合物は、ジケトナート又はアセテートを含む化合物であることが好ましい。ジケトナートを含むRu有機化合物は、例えば、トリス（アセチルアセトナト）ルテニウム（III）（以降、Ru（acac）₃という。）である。アセテートを含むRu有機化合物は、例えば、酢酸ルテニウム（以降、酢酸Ruという。）である。

[0024] （担持体）

担持体は、カーボン若しくはセラミックスのいずれか一方又は両方である形態を包含する。セラミックスは、例えば、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、カルシア、マグネシア、チタニア、セリア、ジルコニア、セリアジルコニア、ランタナ、ランタナアルミナ、酸化スズ、酸化タングステン、アルミノシリケート、アルミノホスフェート、ボロシリケート、リンタングステン酸、ヒドロキシアパタイト、ハイドロタルサイト、ペロブスカイト、コーゼライト、ムライト又はシリコンカーバイドである。カーบอนは、例えば、活性炭、カーボンブラック、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ

又はカーボンナノホーンである。本実施形態では、これらの担持体の中から1種だけを使用するか、又は2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合は、セラミックスから2種以上を組合せて用いるか、カーボンから2種以上を組合せて用いるか、又はセラミックスから1種以上及びカーボンから1種以上を組合せて用いてもよい。より好ましくは、アルミナ、シリカ、チタニア、セリア、ジルコニア、活性炭及びカーボンブラックの中から選ばれる1種以上を用いる。

[0025] (有機溶媒)

有機溶媒は、炭素数が2以上であり、還元性をもつ。有機溶媒の炭素数は、4以上であることがより好ましい。有機溶媒の炭素数の上限は、特に限定されないが、常温において液体であることが望ましい。

[0026] 有機溶媒の沸点は100℃以上であることが好ましい。取り扱い性に優れる。また、担持触媒をより安全に得ることができる。有機溶媒の沸点は、160℃以上であることがより好ましい。有機溶媒の沸点の上限は、特に限定されないが、担持触媒から溶媒をより容易に除去できる点で、300℃以下であることが好ましく、290℃以下であることがより好ましい。

[0027] 有機溶媒は、多価アルコール、ブタノール、イソブタノール、エトキシエタノール、ジメチルホルムアミド、キシレン、N-メチルピロリジノン、ジクロロベンゼン、トルエン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルラクテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、トリエチレングリコ

ールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル及びポリエチレングリコールモノメチルエーテルの中から選ばれる1種以上であることが好ましい。担持触媒をより安全、かつ、より効率的に得ることができる。このうち、多価アルコールがより好ましい。

[0028] 多価アルコールは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール及びブチレングリコールの中から選ばれる1種以上であることが好ましい。このうち、トリエチレングリコールがより好ましい。担持触媒をより安全、かつ、より効率的に得ることができる。

[0029] (高分子保護材)

本実施形態では、高分子保護材を用いない。高分子保護材は、例えば、ポリビニルピロリドン (PVP) である。

[0030] 次に、工程1について、ナノ粒子がRu粒子である形態を例にとって説明する。

[0031] 本実施形態に係る担持触媒の製造方法では、ナノ粒子がRu粒子であり、工程1が、Ru化合物と、担持体と、有機溶媒と、を含有し、高分子保護材を含有しない混合物を作製した後に加熱する工程であることが好ましい。

[0032] 工程1では、まず、Ru化合物と、担持体と、有機溶媒と、を含有する混合物を作製する。混合物中のRu化合物の濃度は、125 mM (mmol/l) 以下であることが好ましく、100 mM (mmol/l) 以下であることがより好ましい。また、Ru化合物と担持体との割合は、担持触媒中のRu粒子の担持量が所定の範囲となるように調整する。担持触媒中のRu粒子の担持量は、0.001～60質量%であることが好ましい。ここで、担持量は、乾燥状態の担持触媒の質量に対するナノ粒子の質量の割合であり、例えば高周波誘導結合プラズマ発光分光分析又は原子吸光分光光度分析で測定することができる。

- [0033] 混合物の作製にあたり、Ru化合物及び担持体を有機溶媒中に懸濁させた後、例えば超音波などの分散機を用いて分散させることが好ましい。本発明は、各物質の添加順は特に限定されない。
- [0034] 次いで、混合物を加熱する。加熱方法は、特に限定されず、例えば、オイルバス、マントルヒーター、ブロックヒーター若しくは熱媒循環式ジャケットなどの外部加熱方式、又はマイクロ波照射方式である。加熱温度は、100～300℃であることが好ましく、180～230℃であることがより好ましい。目的とする加熱温度に到達させるまでの昇温速度は、4℃/分以上であることが好ましく、6℃/分以上であることがより好ましい。昇温速度を所定の範囲とすることで、fcc構造を有するRu粒子を形成することができる。また、目的とする加熱温度で保持する時間は、使用する化合物の種類、混合物の液量又は加熱温度などに依存するが、例えば、10～300分であることが好ましく、120～240分であることがより好ましい。
- [0035] 工程1では、Ru化合物が有機溶媒によって還元され、担持体の表面でRu粒子の核生成及び粒成長が起こる。そして、Ru粒子が担持体に担持された担持触媒が得られる。このRu粒子はfcc構造を有している。Ru粒子がfcc構造を有することで、hcp構造を有するRu粒子を担持させた触媒と比較し、異なる触媒活性を得ることができる。Ru粒子の結晶構造は、例えば、X線回折パターン(XRDパターン)によって確認できる。Ru粒子の平均粒子径は、30nm以下であることが好ましく、10nm以下であることがより好ましい。Ru粒子の平均粒子径の下限は、特に限定されないが、1nm以上であることが好ましい。
- [0036] 工程1の後、担持触媒を溶媒から分離精製することが好ましい。担持触媒を分離精製する方法は、特に限定されないが、例えば、温度が下がった混合物をろ過し、洗浄・乾燥する方法である。
- [0037] 本実施形態に係る製造方法で得られた担持触媒は、担持触媒の外表面に高分子保護材が存在しない。また、ナノ粒子と担持体との間に高分子保護材が介在しないことが好ましい。担持触媒が高分子保護材を含有するか否かは、

例えば、X線回折パターン（XRDパターン）によって確認できる。例えば高分子保護材がPVPであるとき、室温で $\lambda = \text{Cu K}\alpha$ の測定条件で測定したXRDパターンにおいて、 10° 付近にPVP由来のパターンの有無によって確認することができる。

実施例

[0038] 以降、実施例を示しながら本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明は実施例に限定して解釈されない。

[0039] （実施例1A）

フラスコにトリエチレングリコール（以下、TEG）を125mL投入した。トリス（アセチルアセトナト）ルテニウム（III）（以下、 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ ）を1.9918g（5mmol）と活性炭（FAM-50、日本エンバイロケミカルズ社製）を4.5031gとを秤とり前記TEG中に添加し、超音波で30min分散して混合液を作製した。混合液に高分子保護材は添加しなかった。この混合液を $6^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 200°C まで加熱し、 200°C で3hr加熱攪拌し、その後冷却した。冷却した混合液を減圧ろ過し、固体成分（濾物）をエタノールで十分に洗浄した後減圧乾燥を実施し、担持触媒を得た。

[0040] （実施例2A）

フラスコにTEGを40mL投入した。 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ を1.9920g（5mmol）と活性炭（FAM-50）を4.5022gとを秤とり前記TEG中に添加し、超音波で30min分散して混合液を作製した。混合液に高分子保護材は添加しなかった。この混合液を $6^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 200°C まで加熱し、 200°C で3hr加熱攪拌し、その後冷却した。冷却した混合液を減圧ろ過し、固体成分（濾物）をエタノールで十分に洗浄した後減圧乾燥を実施し、担持触媒を得た。

[0041] （実施例3A）

フラスコにTEGを185mL投入した。 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ を5.9056g（14.8mmol）とケッチェンブラック（EC300J、ライオン

社製)とを4.5022g秤とり前記TEG中に添加し、超音波で30minの間分散して混合液を作製した。混合液に高分子保護材は添加しなかった。この混合液を6℃/分の昇温速度で200℃まで加熱し、200℃で3hr加熱攪拌し、その後冷却した。冷却した混合液を減圧ろ過し、固体成分(濾物)をエタノールで十分に洗浄した後減圧乾燥を実施し、担持触媒を得た。

[0042] (実施例4A)

フラスコにTEGを125mL投入した。Ru(acac)₃を0.9869g(2.5mmol)と活性炭(FAM-50)を4.7496gとを秤とり前記TEG中に添加し、超音波で30minの間分散して混合液を作製した。混合液に高分子保護材は添加しなかった。この混合液を6℃/分の昇温速度で200℃まで加熱し、200℃で3hr加熱攪拌し、その後冷却した。遠心分離を用いて冷却後の混合液から固体成分を沈降させ上澄みを除去し、固体成分をエタノールで十分に洗浄した後減圧乾燥を実施し、担持触媒を得た。

[0043] (Ru粒子の平均粒子径)

実施例1A及び実施例2Aの担持触媒をTEMでそれぞれ倍率150000倍、200000倍で観察し、得られた粒子像から100個の粒子の粒子径を計測し、その平均を求め、Ru粒子の平均粒子径とした。図1に実施例1AのTEM像を、図2に実施例2AのTEM像を示す。実施例1Aの平均粒子径は3.34nm、実施例2Aの平均粒子径は3.14nmであった。また、図1及び図2から、凝集した粒子の存在は確認されなかった。

[0044] (結晶状態)

実施例1A及び実施例2Aの担持触媒について、XRD測定を行った。XRD測定条件は、室温で $\lambda = \text{Cu K}\alpha$ である。図3に実施例1AのXRDパターンを、図4に実施例2AのXRDパターンを示す。図3において、Ruのパターンは(fcc)Ruのパターンを示しており、Ru粒子がfcc構造を有することが確認できた。図4において、Ruのパターンは(fcc)

Ruのパターン及び(hcp)Ruのパターンを含むことが示されていた。

請求の範囲

- [請求項1] ナノ粒子が担持体に担持され、高分子保護材を含有しない高分子保護材フリー担持触媒の製造方法であって、
- 前記ナノ粒子の合成原料となる化合物と、前記担持体と、炭素数が2以上の還元性をもつ有機溶媒と、を含有し、かつ、前記高分子保護材を含有しない混合物を加熱して、前記ナノ粒子を合成するとともに、該ナノ粒子を前記担持体に担持させる工程1を有することを特徴とする高分子保護材フリー担持触媒の製造方法。
- [請求項2] 前記有機溶媒の沸点は100℃以上であることを特徴とする請求項1に記載の高分子保護材フリー担持触媒の製造方法。
- [請求項3] 前記有機溶媒は、多価アルコール、ブタノール、イソブタノール、エトキシエタノール、ジメチルホルムアミド、キシレン、N-メチルピロリジノン、ジクロロベンゼン、トルエン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルラクテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールイソプロピルメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、トリプロピレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル及びポリエチレングリコールモノメチルエーテルの中から選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載

の高分子保護材フリー担持触媒の製造方法。

[請求項4] 前記多価アルコールは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール及びブチレングリコールの中から選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項3に記載の高分子保護材フリー担持触媒の製造方法。

[請求項5] 前記担持体は、カーボン若しくはセラミックスのいずれか一方又は両方であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一つに記載の高分子保護材フリー担持触媒の製造方法。

[請求項6] 前記担持体は、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、カルシア、マグネシア、チタニア、セリア、ジルコニア、セリアジルコニア、ランタナ、ランタナアルミナ、酸化スズ、酸化タングステン、アルミノシリケート、アルミノホスフェート、ボロシリケート、リンタングステン酸、ヒドロキシアパタイト、ハイドロタルサイト、ペロブスカイト、コージェライト、ムライト、シリコンカーバイド、活性炭、カーボンブラック、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ及びカーボンナノホーンの中から選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一つに記載の高分子保護材フリー担持触媒の製造方法。

[請求項7] 前記ナノ粒子がRu粒子であり、該Ru粒子はfcc構造を有していることを特徴とする請求項1～6のいずれか一つに記載の高分子保護材フリー担持触媒の製造方法。

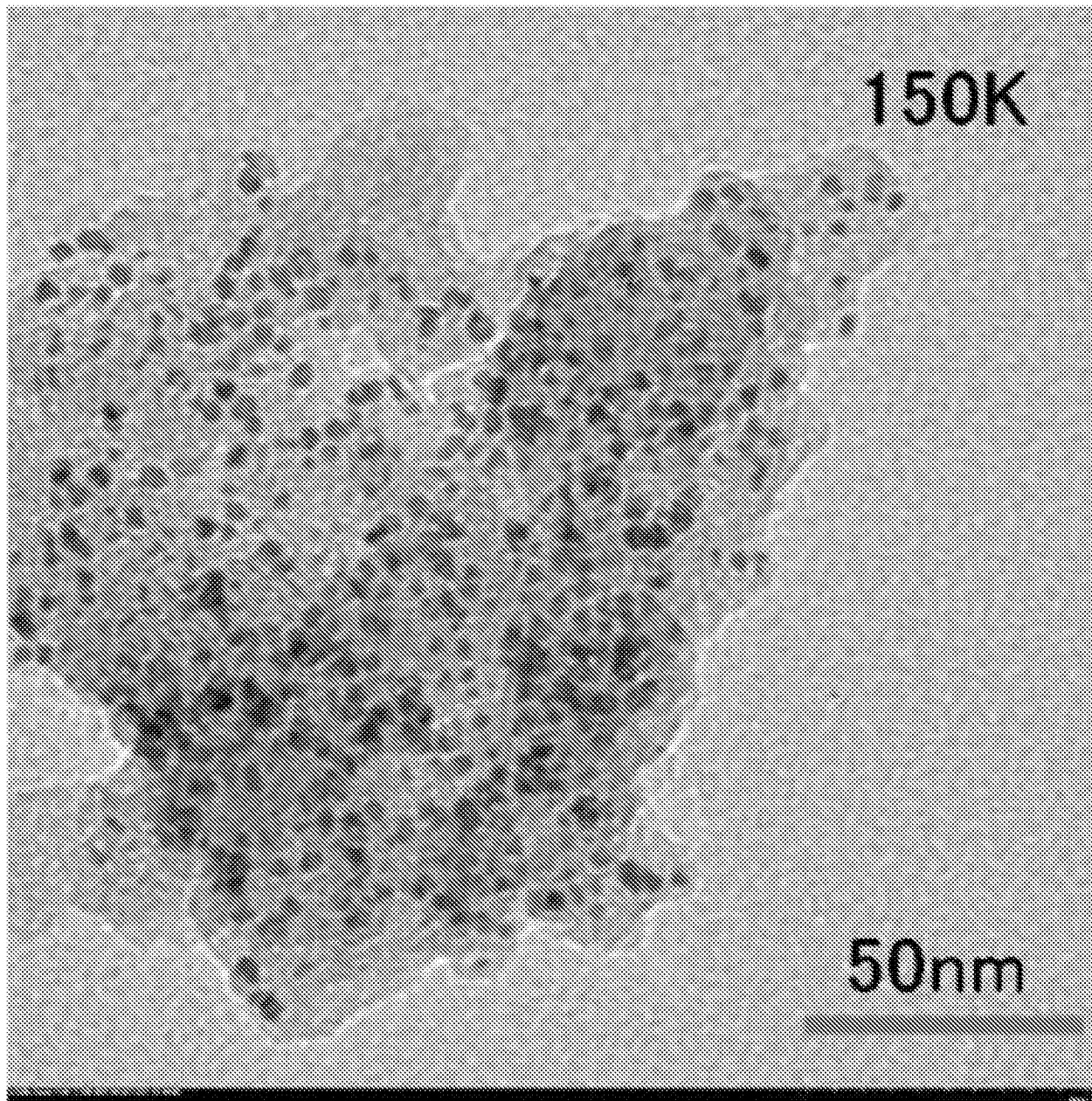
[請求項8] 前記ナノ粒子がRu粒子であり、前記ナノ粒子の合成原料となる化合物はRu有機化合物であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一つに記載の高分子保護材フリー担持触媒の製造方法。

[請求項9] 前記Ru有機化合物は、ジケトナート又はアセテートを含有する化合物であることを特徴とする請求項8に記載の高分子保護材フリー担持触媒の製造方法。

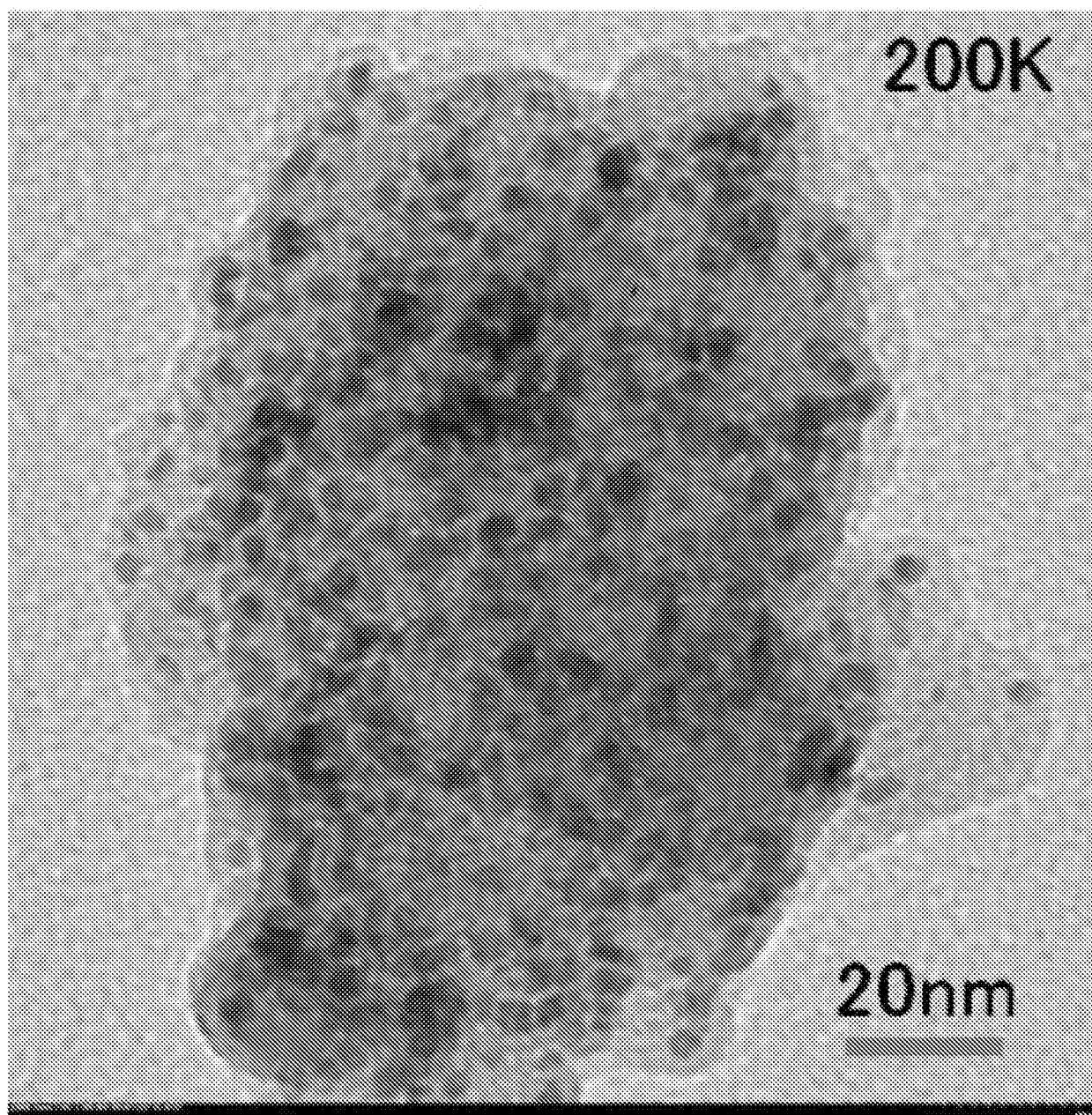
[請求項10] 前記Ru有機化合物がRu(acac)₃又は酢酸Ruであること

を特徴とする請求項 8 に記載の高分子保護材フリー担持触媒の製造方法。

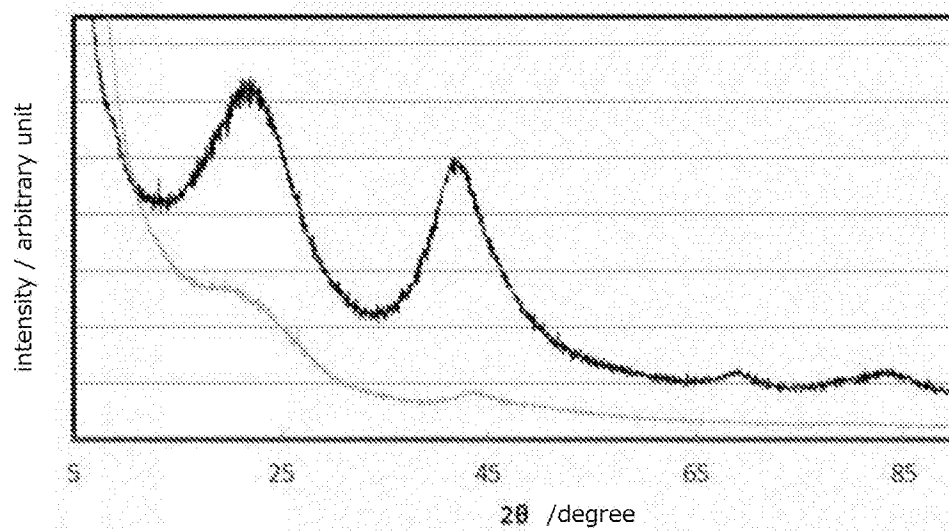
[図1]



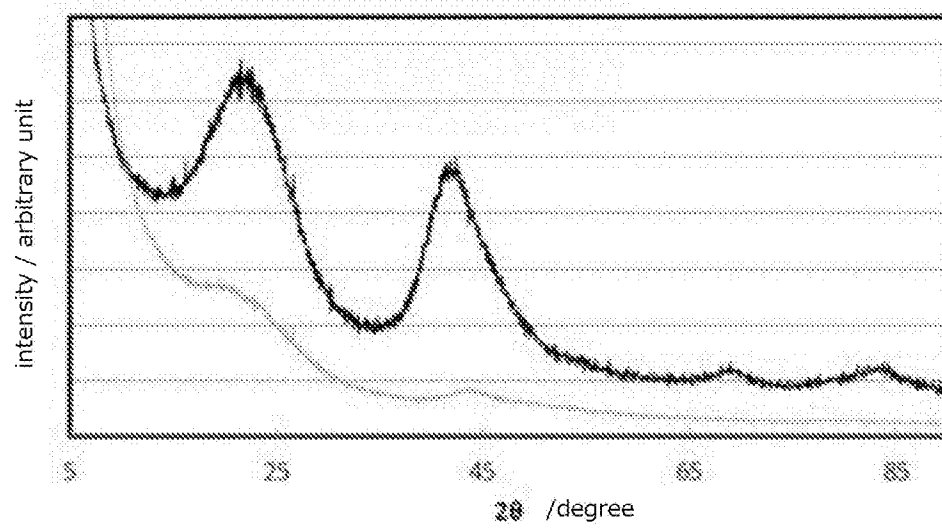
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/055791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J37/02(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)n, H01M4/92(2006.01)n

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)

B01J37/02, B01J23/46, H01M4/88, H01M4/92

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LI, Y. et al, Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation, Carbon, 2009.11.24, Vol.48, No.4, p.1124-1130, DOI:10.1016/j.carbon.2009.11.034	1-6
Y	JP 1-307445 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 12 December 1989 (12.12.1989), claims; page 2, upper left column, line 15 to page 3, upper left column, line 8 (Family: none)	1-10

☒ 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
29 March 2016 (29.03.16)

Date of mailing of the international search report
12 April 2016 (12.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/055791

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/038674 A1 (Japan Science and Technology Agency), 21 March 2013 (21.03.2013), examples 1 to 6; claims 3 to 5 & US 2014/0377126 A1 examples 1 to 6; claims 3 to 5 & EP 2756899 A1 & CN 103796775 A & KR 10-2014-0089349 A	1-10
A	JP 2005-515063 A (3M Innovative Properties Co.), 26 May 2005 (26.05.2005), claims 22, 31, 33; paragraphs [0013], [0019] to [0024] & US 2003/0104936 A1 & US 2005/0009696 A1 & WO 2003/061827 A2 & EP 1450948 A2	1-10
A	JP 2008-49336 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 06 March 2008 (06.03.2008), paragraphs [0017] to [0026], [0036] to [0038], [0050] (Family: none)	1-10
A	JP 3-60534 B2 (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 17 September 1991 (17.09.1991), column 3, line 42 to column 5, line 13 (Family: none)	1-10
P,A	JP 2015-90855 A (Japan Advanced Institute of Science and Technology), 11 May 2015 (11.05.2015), paragraphs [0020] to [0024]; examples (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B01J37/02(2006.01)i, B01J23/46(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)n, H01M4/92(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. B01J37/02, B01J23/46, H01M4/88, H01M4/92

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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）

JSTPlus/JST7580 (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	LI, Y. et al, Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation, Carbon, 2009. 11. 24, Vol. 48, No. 4, p. 1124-1130, DOI:10.1016/j.carbon.2009.11.034	1-6
Y	JP 1-307445 A (松下電器産業株式会社) 1989. 12. 12, 特許請求の範囲, 第 2 頁左上欄第 15 行-第 3 頁左上欄第 8 行 (ファミリーなし)	1-10

☒ 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

2 9 . 0 3 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 4 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

大城 公孝

4 G

4 4 8 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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	WO 2013/038674 A1 (独立行政法人科学技術振興機構) 2013. 03. 21, 実施例 1-6, 請求項 3-5 & US 2014/0377126 A1 Example 1-6, Claims 3-5 & EP 2756899 A1 & CN 103796775 A & KR 10-2014-0089349 A	1-10
A	JP 2005-515063 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 2005. 05. 26, 請求項 22, 31, 33, [0013], [0019]-[0024] & US 2003/0104936 A1 & US 2005/0009696 A1 & WO 2003/061827 A2 & EP 1450948 A2	1-10
A	JP 2008-49336 A (株式会社日本触媒) 2008. 03. 06, [0017]-[0026], [0036]-[0038], [0050] (ファミリーなし)	1-10
A	JP 3-60534 B2 (工業技術院長) 1991. 09. 17, 第 3 欄第 42 行-第 5 欄第 13 行 (ファミリーなし)	1-10
P, A	JP 2015-90855 A (国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学) 2015. 05. 11, [0020]-[0024], 実施例 (ファミリーなし)	1-10