



TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：改質用触媒

技術分野

[0001] 本開示は、改質用触媒に関し、特に改質用電場触媒に関する

背景技術

[0002] 近年、電場を印加して使用する電場触媒が知られるようになってきた（例えば特許文献1）。電場触媒は、電気エネルギーを付与して使用することにより、通常の触媒に比べて低温下で触媒反応を発現させることができるため、新たな触媒として注目されている。

[0003] 特許文献1に開示された電場触媒は、絶縁材料からなるハニカム構造の支持体上に触媒層を形成してなり、電極を前記支持体及び／又は触媒層に接触させ電場を印加して反応促進させる触媒であり、前記触媒層は、イオン・電子混合伝導性セラミックからなる担体粒子に触媒金属を担持させてなる触媒粒子を焼結して形成されるものであり、前記電極間で測定される450℃における触媒間抵抗率が50Ω・m以上270Ω・m以下である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2017-87088号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 触媒を用いた水蒸気改質等において、触媒反応をより低温で発現させることができれば、反応装置に求められる耐熱温度を低く設定できる利点がある。

特許文献1では、電場触媒による水蒸気改質の反応温度の下限を450℃に設定しており、さらなる低温（例えば300℃）で触媒反応を発現し得る電場触媒が望まれている。

[0006] 本発明の実施形態の1つの目的は、電場を印加して使用する触媒であって

、従来に比べ低い反応温度で触媒反応を発現できる触媒を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明の態様 1 は、
電場を印加して使用される触媒であって、
多孔質のハニカム基材と、前記ハニカム基材の表面を覆う触媒層とを含み、
前記ハニカム基材と前記触媒層との間に、前記触媒層よりも電気抵抗率が高い高抵抗層が設けられている、触媒である。
- [0008] 本発明の態様 2 は、
前記高抵抗層の電気抵抗率は、前記触媒層の電気抵抗率の 2 倍以上高い、
態様 1 に記載の触媒である。
- [0009] 本発明の態様 3 は、
前記ハニカム基材の表面に、多孔質由来の穴が開口しており、
前記穴の少なくとも一部が、前記高抵抗層によって埋められている、態様 1 または 2 に記載の触媒である。
- [0010] 本発明の態様 4 は、
前記触媒層は、Ru、Ba、Zr、Y および O を含む電場触媒材料からなり、
前記高抵抗層は、Ba、Zr、Y および O を含む絶縁性材料からなる、態様 1 ～ 3 のいずれか 1 つに記載の触媒である。

発明の効果

- [0011] 本発明の実施形態に係る触媒は、電場を印加して使用することで、従来に比べ低い反応温度で触媒反応を発現できる。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1] 図 1 は、本発明の実施形態に係る触媒を説明するための概略断面図である。
- [図2] 図 2 は、図 1 の領域 A の部分拡大断面図である。

[図3]図3は、図2の領域Bの部分拡大断面図である。

[図4]図4は、第1の変形例に係る触媒を説明するための部分拡大概略断面図である。

[図5]図5は、第2の変形例に係る触媒を説明するための部分拡大概略断面図である。

[図6]図6は、触媒を用いたガス改質方法で使用する反応装置の一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0013] 電場触媒における特有の課題は、印加した電気エネルギーを如何に触媒反応の活性化に利用することができるかという点にあるといえる。そのような課題を解決するために、特許文献1では、 450°C における触媒間抵抗率を $50\Omega\cdot\text{m}$ 以上 $270\Omega\cdot\text{m}$ 以下に制御することを提案している。

「 450°C 」は、水蒸気改質反応の反応温度の下限であるとされており、特許文献1においても、触媒反応は 450°C 以上で行うことを前提としている。また、 450°C という反応温度は、電場触媒に印加する電力が 0W （つまり、電場を印加していない状態）であっても、ある程度触媒反応が進む温度である。

[0014] 本発明者は、より低い反応温度、特に、印加する電力が 0W では触媒反応は進まないほどに低い反応温度（例えば 300°C ）であっても、水蒸気改質反応等を実現できる電場触媒を得るために鋭意研究を行った。その結果、基材と触媒層との間に、触媒層よりも電気抵抗が高い高抵抗層を設けることにより、低い反応温度であっても、触媒反応を発現できることを見いだして、本発明を完成するに至った。

[0015] 以下、実施形態に係る触媒について詳述する。

[0016] (触媒100)

図1は、本発明の実施形態に係る触媒100の概略断面図であり、図2は、図1の領域Aの部分拡大断面図であり、図3は、図2の領域Bの部分拡大断面図である。

触媒１００は、電場を印加して使用される、いわゆる電場触媒である。触媒１００は、多孔質のハニカム基材１１０と、ハニカム基材１１０の表面１１０ｓを覆う触媒層１３０とを含む。

図１に示すハニカム基材１１０は、外形が円筒形状を有しており、その内部に多数のセル１５０（被処理ガスが通過するガス通路）を含んでいる。セル１５０は、円筒形状の軸方向（図１の紙面垂直方向）に延在している。図１に例示したハニカム基材１１０は、断面矩形のセル１５０を備えたタイプであり、この他に、断面六角形または断面円形のセルを備えたハニカム基材が知られている。

隣接するセル１５０は、隔壁１６０によって互いに分離されている。

[0017] 本明細書において、「ハニカム基材１１０の表面１１０ｓ」とは、ハニカム基材１１０のセル１５０の内面、つまり、隔壁１６０の表面のことを指す。

セル１５０内を通過する被処理ガスは、ハニカム基材１１０の表面１１０ｓと接触する。そこで、その表面１１０ｓを覆うように触媒層１３０を形成することで、被処理ガスを触媒層１３０と接触させて、ガス処理を促進する。

[0018] 実施形態に係る触媒１００は、ハニカム基材１１０と触媒層１３０との間に高抵抗層１２０が設けられている。この高抵抗層１２０は、触媒層１３０よりも高い電気抵抗率を有している。

[0019] ハニカム基材１１０と触媒層１３０との間に高抵抗層１２０を設けることにより、触媒１００に電場を印加したときに、触媒層１３０に電流を集中させることができる。つまり、触媒層１３０に電気エネルギーが集中するため、電気エネルギーは、触媒層１３０で起こる触媒反応に効率よく利用される。その結果、従来であれば触媒反応が発現しないような低い反応温度であっても、触媒反応を発現させることができる。

[0020] 触媒層１３０および高抵抗層１２０は、ハニカム基材１１０の表面１１０ｓに薄く形成されているため、それらの電気抵抗率を直接測定することは困

難な場合がある。そのときは、実際の触媒 100 を分析して、触媒層 130 および高抵抗層 120 の各々について、成分組成と組織（特に気孔率）とを調べて、同様の成分組成および組織を有するサンプルを作製して、そのサンプルの電気抵抗率を測定することで、触媒層 130 および高抵抗層 120 の各々の電気抵抗率を推定することができる。

[0021] 高抵抗層 120 の電気抵抗率は、触媒層 130 の電気抵抗率の 2 倍以上高いことが好ましい。つまり（高抵抗層 120 の電気抵抗率）／（触媒層 130 の電気抵抗率）が 2.0 以上であることが好ましい。触媒層 130 に電流を集中して流す効果がより顕著になると期待される。

（高抵抗層 120 の電気抵抗率）／（触媒層 130 の電気抵抗率）は、より好ましくは 3.0 以上、さらに好ましくは 10.0 以上、特に好ましくは 50.0 以上である。

[0022] 図 3 に示すように、ハニカム基材 110 の表面 110s には、多孔質由来の穴 110a（開気孔）が開口していてもよい。このような穴 110a の少なくとも一部が、高抵抗層 120 によって埋められていることが好ましい。

本明細書において、「穴 110a の少なくとも一部」とは、2 つの意味を含み得る。

第 1 の意味は、複数の穴 110a が存在し、高抵抗層 120 で埋められている穴 110a と、埋められていない穴 110a が混在している、という意味である。

第 2 の意味は、複数の穴の個々において、穴の空孔体積の一部分が、高抵抗層 120 によって埋められている、という意味である（例えば、図 5 参照）。第 2 の意味について、図 3 ～図 5 を参照しながら以下に詳述する。

[0023] 図 3 に示す触媒 100 の例では、高抵抗層 120 は、穴 110a を全て埋め、さらにはハニカム基材 110 の表面 110s を全て覆っている。

図 4 は、触媒 101 の第 1 の変形例であり、高抵抗層 120 は、穴 110a を全て埋めており、高抵抗層 120 の表面は、ハニカム基材 110 の表面 110s とほぼ面一となっている。第 1 の変形例では、ハニカム基材 110

の表面 110s は、高抵抗層 120 で覆われていない。

[0024] 図5は、触媒 102 の第2の変形例であり、高抵抗層 120 は、穴 110a の各々において、穴 110a の内部空洞の一部のみを埋めている。そのため、高抵抗層 120 の表面はハニカム基材 110 の表面 110s まで到達せず、高抵抗層 120 の形成後も、ハニカム基材 110 の表面 110s には、埋まりきらなかった穴 110a（ただし、高抵抗層 120 の形成前よりは浅い）による凹部が存在する。その凹部は、その後に形成される触媒層 130 の一部 130a によって埋められる。

[0025] ハニカム基材 110 の表面 110s に開口した穴 110a が、高抵抗層 120 によって少なくとも部分的に埋めることにより、高抵抗層 120 を設けなかった場合に比べて、穴 110a の中に入る「触媒層 130 の一部 130a」の体積を減らすことができる。これにより、以下のような効果が期待される。

[0026] セル 150 を通過する被処理ガスは、穴 110a の中に存在する触媒層 130 の一部 130a にまで到達しにくいいため、触媒層 130 の一部 130a は、触媒反応に殆ど寄与しない。しかしながら、触媒に電場を印加すると、穴 110a の中にある触媒層 130 の一部 130a にも電流が流れる。つまり、触媒反応に寄与しない触媒層 130 の領域に電流が流れるため、触媒反応に寄与する電流量が減ることになる。

穴 110a の少なくとも一部を、高抵抗層 120 によって埋めることにより、穴 110a の中に入る触媒層 130 の量が減るため、触媒反応に寄与しない電流量を減らして（つまり、触媒反応に寄与する電流量を増やして）、触媒反応を促進することができる。

[0027] また、穴 110a の中に入る触媒層 130 を減らすことができるので、触媒層 130 の形成時に使用する触媒材料の使用量を減らす効果も期待される。

[0028] これらの効果は、穴 110a の空孔体積のうち、高抵抗層 120 によって埋められる体積の割合が多いほど高くなる。そのため、穴 110a の全てが

高抵抗層 120 によって埋められていることが特に好ましい（図 3 および図 4）。これにより、上述した効果が得られるだけでなく、触媒層 130 の厚さ 130 t（図 3 参照）を、触媒層 130 の全体にわたってより均一にできるため、電流の偏りがさらに低減され、触媒反応をより効率的に促進できる効果も期待される。

[0029] なお、穴 110 a の一部が高抵抗層 120 で埋められていなくても、触媒層 130 がハニカム基材 110 の表面 110 s よりも内側に侵入できなければ、高抵抗層 120 で全て埋められているのと同様の効果が得られる。例えば、穴 110 a の内部に、高抵抗層 120 で埋めることのできなかった空洞が残っていたとしても、穴 110 a の開口部 110 b が高抵抗層 120 で完全にふさがれていれば、その残った空洞には触媒層 130 は侵入できないため、完全に埋まっている場合と同様の効果が期待できる。

[0030] 図 4 および図 5 の触媒 101、102 では、ハニカム基材 110 の表面 110 s は、高抵抗層 120 から露出している。その場合、ハニカム基材 110 の表面 110 s と、触媒層 130 とが接触することになる。ハニカム基材 110 を構成する材料と、触媒層 130 を構成する触媒材料との組み合わせによっては、ハニカム基材 110 と触媒層 130 との間で化学反応が起こり得、触媒反応に悪影響を与えるおそれがある。

そのため、図 3 に示す触媒 100 のように、ハニカム基材 110 の表面 110 s を、高抵抗層 120 で全て覆って、ハニカム基材 110 の表面 110 s と、触媒層 130 との接触を回避することが特に好ましい。

[0031] なお、ハニカム基材 110 の表面 110 s に開口した穴 110 a（開気孔）について説明してきたが、多孔質のハニカム基材 110 では、隔壁 160 の内部に、表面 110 s に開口していない空孔 110 c（閉気孔）も存在している。このような空孔 110 c は、高抵抗層 120 で埋められていても、いなくてもよい。

[0032] 高抵抗層 120 の厚さ 120 t は特に限定されないが、例えば $0\ \mu\text{m} \sim 70\ \mu\text{m}$ であり、好ましくは $5\ \mu\text{m} \sim 70\ \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $10\ \mu\text{m}$

m～40 μ mである。

なお、高抵抗層120の厚さ120tは、ハニカム基材110の表面110sから測定しているため、図5のように、高抵抗層120が穴110aの一部のみを埋めている場合は、ハニカム基材110（より具体的には、ハニカム基材110の穴110aの内面）と触媒層130との間に高抵抗層120が存在しているにも関わらず、高抵抗層120の厚さが0 μ mになることがある。

[0033] 触媒層130の厚さ130tは、好ましくは5 μ m～80 μ mであり、より好ましくは10 μ m～50 μ mであり、特に好ましくは20 μ m～40 μ mである。

[0034] 高抵抗層120と触媒層130の厚さが増えると、使用する材料が増えるとともに、被覆時にハニカム基材110のセル150の目詰まりのリスクが高まる。例えば、3mil／750cpsiのハニカム基材110であれば、高抵抗層120と触媒層130の合計厚さが80 μ m以下であることが好ましい。

[0035] 高抵抗層120の厚さ120tおよび触媒層130の厚さ130tは、サンプルの断面のSEM観察（1000倍または2000倍）により計測する。

ハニカム基材110を、セル150の延在方向（被処理ガスの流路方向）と直交する断面（図1～図2で示した断面）で切断する。その断面において、セル150の一辺150Lのほぼ中央の位置において、そのセル150の一辺と直交する方向（図2のX-X線方向）における触媒層130の厚さ130tと高抵抗層120の厚さ120tとを測定する。

3つの断面を作成し、各断面において、無作為に抽出した3つの辺で厚さ測定を行う。

なお、断面の形成位置は、ハニカム基材110の全長（セル150の延在方向におけるハニカム基材110の寸法）のうち、両端から1／10の範囲を除く位置で断面を形成する。また、3つの辺を無作為に抽出する際は、外

周から $1/10$ の範囲を除く位置の辺とする。

[0036] 触媒層 130 は、Ru、Ba、Zr、Y および O を含む電場触媒材料から形成し得、高抵抗層 120 は、Ba、Zr、Y および O を含む絶縁性材料から形成し得る。

具体的には、触媒層 130 を構成する電場触媒材料として、Ba、Zr および Y の酸化物（化学式： $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Y})\text{O}_3$ ）を主成分とし、活性金属として Ru が添加されているものが好適である。Ru の添加量を制御することで、触媒層 130 の導電性（電気抵抗率）を制御することができる。

[0037] 各元素（Y、Ru）の好ましい含有量は、Ba の含有量を 1.0 モルとしたとき、

Y : 0 ~ 0.03 モル

Ru : 0.04 ~ 0.20 モル

であることが好ましい。

Y が上記範囲にあると、電場活性の高い触媒材料を得ることができる。

Ru が上記範囲にあると、触媒層 130 の電気抵抗率を十分に下げることができる。かつ電場活性の高い触媒材料を得ることができる。なお、Ru の上限以上に Ru を添加しても触媒作用に悪影響はないが、Ru を 0.20 モル超で添加しても電場触媒活性が飽和し、単にコストが増加するだけなので、好ましい上限を 0.20 モルとする。

[0038] Y、Ru のより好ましい含有量は、Ba の含有量を 1.0 モルとしたとき、

Y : 0 ~ 0.02 モル

Ru : 0.04 ~ 0.12 モル

である。

[0039] 高抵抗層 120 を構成する絶縁性材料は、Ba、Zr および Y の酸化物（化学式： $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Y})\text{O}_3$ ）を主成分としている。高抵抗層 120 は、導電性を付与する元素である Ru を含まないため、絶縁性となっている。

[0040] 触媒層 130 と高抵抗層 120 の主成分が同じであることから、触媒層 1

30と高抵抗層120との間で化学反応が起こりにくく、化学反応によって触媒層130の触媒反応が劣化することを抑制し得る。

[0041] 触媒層130を構成する触媒材料としては、上記の他に、Niを含むYSZ、Niを含むBaZrO₃系、Pd、Pt、Rh、Ruの少なくとも1種を担持したCeO₂系など、電場改質反応を発現できる材料が適用可能である。

高抵抗層120を構成する絶縁材料は、触媒層130と比較して電気抵抗率が高ければ特に限定されず、Al₂O₃などの一般的なセラミックスを用いてもよい。また、使用するハニカム基材110を構成する材料（通常は絶縁材料）および触媒層130を構成する触媒材料のいずれに対しても反応性が低く、かつ、いずれの材料とも熱膨張係数が近い材料を選択することが望ましい。

[0042] 多孔質のハニカム基材110は、通常は、絶縁性材料から形成する。これにより、電場触媒に電場を印加したときに、ハニカム基材110に電流が流れることを抑制して、触媒層130に電流を集中させることができる。

ハニカム基材110に適した材料としては、例えばコーゼライトが挙げられる。

[0043] (触媒100の製造方法)

触媒100の製造方法では、

- 1) ハニカム基材110を準備する工程
- 2) 高抵抗層120を形成する工程
- 3) 触媒層130を形成する工程

をこの順で含む。

触媒100の製造方法は、一般的に知られている方法を適用できる。以下に、触媒100の代表的な製造方法を説明する。

[0044] 工程1) ハニカム基材110を準備する工程

ハニカム基材110は、適当な抵抗率を有するセラミックス（例えば、コーゼライト、アルミナ、安定化ジルコニアなど）を押し出し成型し、乾燥および焼成することを得る。コーゼライト製の場合は、市販のハニカム基

材を用いることもできる。

[0045] 工程 2) 高抵抗層 120 を形成する工程

高抵抗層 120 は、例えば絶縁性材料から形成できる。

絶縁性材料の合成法に制限はなく、固相法、共沈法などのセラミックス材料の合成で使用されている合成法が適用できる。ここでは固相法で説明する。

原料（例えば、炭化水素改質用の場合、 BaCO_3 、および ZrO_2 ）を用意し、所定のモル比となるように秤量し、玉石と水を加えて湿式混合し、混合物を得る。

得られた混合物をオープン内で $100 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度で乾燥させた後、空气中で $900 \sim 1300^\circ\text{C}$ 、1～6 時間の条件で焼成することにより、絶縁性材料を得る。

[0046] 得られた絶縁性材料と、溶媒として水と、任意で造孔剤（カーボン、樹脂等）とを加えて、ボールミルにて、2 時間混合することで、コート用のスラリーを作製する。造孔剤によって、高抵抗層 120 の気孔率および気孔径を制御することで、ハニカム基材 110 との熱膨張係数差によって生じる応力を低減することができる。

[0047] 所定量の高抵抗層 120 用のスラリーをハニカム基材 110 の全面に塗布（ウォッシュコート）し、乾燥させて、高抵抗層 120（造孔剤を含む）を形成する。

[0048] 工程 3) 触媒層 130 を形成する工程

原料（例えば、炭化水素改質用の場合、 BaCO_3 、 ZrO_2 、および RuO_2 ）を用意し、所定のモル比となるように秤量し、玉石と水を加えて湿式混合し、混合物を得る。

得られた混合物をオープン内で $100 \sim 150^\circ\text{C}$ の温度で乾燥させた後、空气中で $900 \sim 1200^\circ\text{C}$ 、1～6 時間の条件で焼成することにより、触媒材料を得る。

[0049] 得られた触媒材料と、溶媒として水と、任意で造孔剤（カーボン、樹脂等

）とを加えて、ボールミルにて、2時間混合することで、コート用のスラリーを作製する。造孔剤によって、触媒層130の気孔率および気孔径を制御することで、ハニカム基材110との熱膨張係数差によって生じる応力を低減することができる。また、触媒層130の内部への被処理ガスの供給パスを形成することもできる。

[0050] 高抵抗層120が形成されたハニカム基材110の全面に、所定量の触媒層130用のスラリーを塗布（ウォッシュコート）し、乾燥させて、触媒層130（造孔剤を含む）を形成する。その後、500～900℃で1～6時間焼成する。任意添加した造孔剤は、焼成中に燃焼や熱分解等で焼失する。

このようにして、実施形態に係る触媒100を形成することができる。

[0051] ここに記載した製造方法は一例であり、当業者であれば、公知の技術を参酌して、異なる方法によって実施形態に係る触媒100を製造できることは言うまでもない。

[0052] （触媒100を用いたガス改質装置）

図6は、実施形態に係る触媒100を用いたガス改質方法で使用する反応装置10の一例を示す概略図である。

反応装置10としては、例えば、一对の電極を13、14備えた常圧固定床流通式反応器を用いることができる。常圧固定床流通式反応器（反応装置）10の反応容器12の内部に、触媒100を配置し、触媒100の両端の各々に、一对の電極13、14の各々を直接接触させる。ガスの改質を行う場合は、一对の電極13、14の間に電圧を印加して、触媒100に電場を印加する。

[0053] ガス改質処理の際は、電場触媒を200℃以上400℃以下（473K以上673K以下）の反応温度に加熱し、さらに電場を印加する。その状態の電場触媒に、改質すべきガス（例えば炭化水素）を接触させることにより、ガスを反応させる（改質する）。

実施例

[0054] 本発明の本質は、ここに記載した実施例に限定されるものではなく、使用

する基材、触媒材料によって最適条件が異なっても、より効率的な触媒を提供できることにある。

[0055] ハニカム基材 110 には、市販されている、コーゼライト製の円筒型ハニカム基材 ($\phi 30\text{ mm} \times 30\text{ mm t}$ 、セル数: 750 cpsi) を使用した (日本ガイシ製、ハニセラム、 $3\text{ mil} / 750\text{ cpsi}$)。

[0056] 高抵抗層 120 は、各元素が表 2 に示す比率となるように、 BaCO_3 、 ZrO_2 および Y_2O_3 を秤量し、玉石と水を加えて湿式混合し、混合物を得た。なお、サンプル No. 13 は Ba を含まないため、Ba 以外の各元素が表 2 に示すモル比となるように各原料を秤量した。

得られた混合物をオープン内で 120°C の温度で乾燥させた後、空气中で 1100°C 、1 時間の条件で焼成することにより、絶縁性材料を得た。

[0057] 得られた絶縁性材料と、溶媒として水と、造孔剤とを加えて、ボールミルにて、2 時間混合することで、コート用のスラリーを作製した。造孔剤には、アクリル樹脂製の平均粒径 $1.8\text{ }\mu\text{m}$ (綜研化学社製 MX-180TA) のものを用い、造孔剤の添加量については、スラリー中の全固形分を 100 質量%としたときの比率として、表 2 に示す量を添加した。

表 2 に記載した塗布量で、高抵抗層 120 用のスラリーをハニカム基材 110 の全面に塗布 (ウォッシュコート) し、乾燥させて、高抵抗層 120 (造孔剤を含む) を形成した。

[0058] 触媒層 130 は、各元素が表 1 に示す比率となるように、 BaCO_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 および RuO_2 を秤量し、玉石と水を加えて湿式混合し、混合物を得た。

得られた混合物をオープン内で 120°C の温度で乾燥させた後、空气中で 1100°C 、1 時間の条件で焼成することにより、触媒材料を得た。

[0059] 得られた触媒材料と、溶媒として水と、造孔剤とを加えて、ボールミルにて、2 時間混合することで、コート用のスラリーを作製した。造孔剤には、アクリル樹脂製の平均粒径 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ (綜研化学社製 MX-80H3WT) のものを用い、造孔剤の添加量については、スラリー中の全固形分を 100

0質量%としたときの比率として、表1に示す量を添加した。

高抵抗層120が形成されたハニカム基材110の全面に、表1に記載した塗布量で、触媒層130用のスラリーをハニカム基材110の全面に塗布（ウォッシュコート）し、乾燥させて、触媒層130（造孔剤を含む）を形成した。その後、800℃で3時間焼成した。造孔剤は、焼成中に燃焼や熱分解等で焼失した。

このようにして、測定用の触媒サンプルを調製した。

[0060] 比較用のサンプル14は、高抵抗層120用のスラリー塗布を省略することで、ハニカム基材110の表面に、触媒層130を直接形成した。

[0061] 触媒層130の厚さ130t、高抵抗層120の厚さ120tは、サンプルの断面のSEM観察（1000倍または2000倍）により計測した。

ハニカム基材110を、セル150の延在方向（被処理ガスの流路方向）と直交する断面（図1～図2で示した断面）で切断した。その断面において、セル150の一辺150Lのほぼ中央の位置において、そのセル150の一辺と直交する方向（図2のX-X線方向）における触媒層130の厚さ130tと高抵抗層120の厚さ120tとを測定した。厚さ測定は、画像処理ソフトにより自動測定した。

[0062] 3つの断面を作成し、各断面において、無作為に抽出した3つの辺で触媒層130の厚さ130tと高抵抗層120の厚さ120tとを測定し、合計9点での測定結果について、各々に算術平均値をとって、そのサンプルの触媒層130の厚さ130tと高抵抗層120の厚さ120とした。

[0063] <活性評価>

得られたサンプル電場活性評価を行った。

活性評価は、水蒸気改質反応についての活性評価を行った。

固定床式触媒反応装置の石英反応管にハニカム触媒をセットし、SUS製の電極（正極、負極）をハニカムの上下端に接触させた。電気炉温度は300℃として、反応ガスを導入し、直流電源にて、電場を印加し、電場水蒸気改質反応の評価を実施した。詳細な反応条件は下記の通りである。

- ・ 反応ガス： CH_4 ：1200cc/分、 N_2 ：240cc/分、
- ・ 水蒸気：2400cc/分
- ・ 空間速度（SV）：約10000/時間
- ・ S/C（スチーム/カーボン比）：2.0
- ・ 電気炉温度：300℃

なお、電場印加無しの場合のメタン転化率は、0%であった。

[0064] <抵抗率評価>

本発明において、各層の抵抗値は重要な設計値である。抵抗率（ ρ ）は以下の手法で評価し、触媒活性との関係性を整理した。

触媒層130および高抵抗層120に使用したセラミックスと、造孔剤とを表1、表2に記載の混合比で準備し、溶媒、バインダーを添加後、混練し、プレス成型した。成型品をハニカム焼き付けと同様の温度で焼成し、抵抗測定用のサンプルを得た。

[0065] サンプルサイズは4mm×3mm×30mmとし、4端子法で測定した。抵抗率は以下の式で示されるもので、厚み、幅、長さから規格化された値であり、材料および気孔、材料間の接触状態の影響も加味した値である。

$$\rho = R \times A / T$$

ここで

ρ ：抵抗率（ Ωcm ）

R：抵抗（ Ω ）

A：サンプル断面積（ cm^2 ）

T：サンプル長さ（cm）

である。

[0066] 表3に、投入電力が100Wとなるように電場を印加したときの測定結果を示す。

[0067] サンプル1～13は実施例であり、ハニカム基材110と触媒層130との間に高抵抗層120が設けられていた。高抵抗層120により、電流が触媒層130に集中し、メタン転化率が向上した（後述する比較例に比べて、

メタン転化率は2倍以上高かった)。

なお、高抵抗層120を形成する際の塗布量によって、高抵抗層120の態様は、図3～図5のいずれかであった。

[0068] 一方、サンプル14(比較例)は、高抵抗層120を設けていない。そのため、サンプル14では、ハニカム基材110の表面110sに開口した穴110aは、触媒層130の一部によって埋められていた。穴110aの中に存在する触媒層130の一部130aは、セル150を通過する被処理ガスと接触しないため、触媒反応に殆ど寄与しないにも拘わらず、電流が流れてしまう。その結果、触媒反応に寄与する触媒層130の部分(主に、セル150に隣接している触媒層130の上側部分)に流れる電流量が減少し、メタン転化率が低くなったと考えられる。

[0069] 実施例であるサンプル1～13について、さらに詳細に検討する。

[0070] サンプル1は、Ru含有量(モル比)を0.04含む触媒材料を用いて、厚さ130tが10 μ mの触媒層130を設けた。高抵抗層120の厚さ120tは10 μ mであった。触媒層中のRu量が比較的少なく、また触媒層も比較的薄いことから、触媒全体としての電気抵抗が比較的高く、メタン転化率は、実施例の中では低めであった。

[0071] サンプル2は、触媒層130の厚さ130tを20 μ mとした点以外は、サンプル1と同じであった。サンプル1よりも触媒層が厚かったため、触媒全体の電気抵抗が下がり、電流が多く流れ、結果として、メタン転化率が向上した。

[0072] サンプル3～5は、触媒材料中のRu含有量(モル比)を0.08、0.10、および0.12と変化させて、厚さ130tが10 μ mの触媒層130を設けた。高抵抗層120の厚さ120tは10 μ mであった。Ru含有量が増加すると、触媒層の抵抗率は低下し、触媒全体の電気抵抗も低下した。しかしながら、メタン転化率については、Ru含有量の低いサンプル3および4の方が、Ru含有量の高いサンプル5よりも高いメタン転化率を示し

た。これは、Ru含有量が多くなったため、Ruの分散度が低下して、電場触媒反応の反応場と考えられているRuとBaZrY₃O₃の界面が減少したためであると考えられる。

[0073] サンプル6～9は、Ru含有量（モル比）を0.08含む触媒材料を用いて、厚さ130tを5～30μmの範囲で変化させた触媒層130を設けた。高抵抗層120の厚さ120tは10μmであった。

触媒層130の厚さ130tが5μmのサンプル6は、触媒全体としての電気抵抗がやや高く、そのためメタン転化率はやや低かった。

触媒層130の厚さ130tが20μmのサンプル8と、厚さ130tが30μmのサンプル9では、触媒全体の電気抵抗は低下するが、メタン転化率は、サンプル6より低かった。これは、触媒層130の厚みがあるため、触媒層の下側部分（触媒層130の厚さ130tのうち、ハニカム基材110側の部分）が触媒反応に十分に寄与できなかったためであると考えられる。

[0074] 触媒層130の厚さ130tが15μmのサンプル7は、サンプル8および9と比べて、触媒全体の電気抵抗は高いものの、メタン転化率は向上した。

なお、Ru含有量（モル比）が0.08であるサンプル3（触媒層130の厚さ130tが10μm）も、サンプル8および9と比べて、メタン転化率は向上した。

これらの結果から、Ru含有量（モル比）が0.08の場合は、触媒層130の厚さ130tが10～15μmであると、最も効率よくメタン転化できることが分かった。

[0075] サンプル10～12は、触媒層に含まれるRu含有量（モル比）を0.08、触媒層130の厚さ130tを10μmに固定して、高抵抗層120の厚さ120tを0～40μmの範囲で変化させた。なお、サンプル10では、高抵抗層120を塗布量40g/Lで形成したものの、ハニカム基材110の表面に開口した穴の一部（より正確には、穴の内部にある空間の一部分

のみ)を埋めただけであった(図5)。そのため、ハニカム基材110の表面110sから計測した「高抵抗層120の厚さ120t」としては0 μ mとなった。

[0076] サンプル10では、ハニカム基材110の表面110sに開口した穴110aの一部が高抵抗材料で埋まっておらず、ハニカム基材110の表面110sに凹部が残っていた(図5)。そのため、触媒層130の一部130aが凹部に入り込んだ。触媒層130の一部130aに流れた電流は触媒反応に寄与しないため、メタン転化率が若干低下したと考えられる。また、ハニカム基材110の表面110sの大部分が高抵抗層から露出していたため、ハニカム基材110の表面110sと触媒層130とが接触していた。その接触面において、ハニカム基材110を構成する材料と触媒層130を構成する触媒材料との化学反応に起因すると推定される元素の相互拡散が僅かに確認されており、この化学反応も、メタン転化率の低下の一因と考えられる。

[0077] サンプル11および12では、ハニカム基材110の表面110sと触媒層130に開口した穴110aは高抵抗層によって完全に埋められており、さらに、ハニカム基材の表面も、高抵抗層で全て覆われていた。その結果、メタン転化率が顕著に向上した。

[0078] サンプル13では、高抵抗層120の組成を、Baを含まない組成に変更した以外は、サンプル3と同じであった。サンプル3と比較して、同程度のメタン転化率を達成することができた。

[0079] 高抵抗層120の電気抵抗率が、触媒層130の電気抵抗率よりも2倍以上高いと、電場触媒反応を効率的に発現させることができた(サンプル1、2)。高抵抗層120の電気抵抗率が、触媒層130の電気抵抗率よりも一桁以上大きいことがより好ましい(サンプル3～13)。

[0080]

[表1]

サンプル No.	触媒層130							
	含有量 (Ba量を1.00とした ときのモル比)				造孔剤 (固形分を100 質量%とした ときの質量%)	厚さ 130t (μm)	塗布量 (g/L)	電気 抵抗率 (Ωcm)
	Ba	Zr	Y	Ru				
1	1.00	0.90	0.10	0.04	10	10	50	5012
2	1.00	0.90	0.10	0.04	10	20	100	5012
3	1.00	0.90	0.10	0.08	10	10	50	158
4	1.00	0.90	0.10	0.10	10	10	50	126
5	1.00	0.90	0.10	0.12	10	10	50	63
6	1.00	0.90	0.10	0.08	10	5	30	158
7	1.00	0.90	0.10	0.08	10	15	80	158
8	1.00	0.90	0.10	0.08	10	20	100	158
9	1.00	0.90	0.10	0.08	10	30	150	158
10	1.00	0.90	0.10	0.08	10	10	50	158
11	1.00	0.90	0.10	0.08	10	10	50	158
12	1.00	0.90	0.10	0.08	10	10	50	158
13	1.00	0.90	0.10	0.08	10	10	50	158
14 (比較例)	1.00	0.90	0.10	0.08	10	20	175	158

[0081] [表2]

サンプル No.	高抵抗層120								電気抵抗率 の比 高抵抗層(Ωcm) ／触媒層(Ωcm)
	含有量 (Ba量を1.00とした ときのモル比)				造孔剤 (固形分を100 質量%とした ときの質量%)	厚さ 120t (μm)	塗布量 (g/L)	電気 抵抗率 (Ωcm)	
	Ba	Zr	Y	Ru					
1	1.00	0.90	0.10	0.00	20	10	75	12589	2.5
2	1.00	0.90	0.10	0.00	20	10	75	12589	2.5
3	1.00	0.90	0.10	0.00	20	10	75	12589	79.7
4	1.00	0.90	0.10	0.00	20	10	75	12589	99.9
5	1.00	0.90	0.10	0.00	20	10	75	12589	199.8
6	1.00	0.90	0.10	0.00	20	10	75	12589	79.7
7	1.00	0.90	0.10	0.00	20	10	75	12589	79.7
8	1.00	0.90	0.10	0.00	20	10	75	12589	79.7
9	1.00	0.90	0.10	0.00	20	10	75	12589	79.7
10	1.00	0.90	0.10	0.00	20	0	40	12589	79.7
11	1.00	0.90	0.10	0.00	20	20	100	12589	79.7
12	1.00	0.90	0.10	0.00	20	40	150	12589	79.7
13	0.00	0.80	0.20	0.00	20	10	100	1002300	63243.7
14 (比較例)	-	-	-	-		-			

[0082]

[表3]

サンプル No.	電力(W)	電流(mA)	電圧(V)	CH ₄ 転化率(%)
1	100	25	4000	30
2	102	70	1450	38
3	100	80	1250	42
4	100	125	800	41
5	100	160	625	38
6	100	100	1000	40
7	100	120	835	43
8	100	200	500	35
9	98	280	350	30
10	96	80	1200	36
11	100	80	1250	50
12	98	80	1230	49
13	101	78	1300	40
14 (比較例)	98	350	280	15

産業上の利用可能性

[0083] 本開示に係る触媒は、水蒸気改質、トリリフォーミング、ドライリフォーミング、メタン化処理、逆水性ガスシフト（RWGS）反応、メタン酸化カップリング（OCM）反応、アンモニア合成、メチルシクロヘキサン（MCH）からの脱水素反応、排メタン処理
三元触媒反応などに適用することで、低温での触媒反応が可能になると期待される。

[0084] 本願は、2023年3月23日付けで日本国にて出願された特願2023-047176に基づく優先権を主張し、その記載内容の全てが、参照することにより本明細書に援用される。

符号の説明

[0085] 100、101、102 触媒
110 ハニカム基材
110a 穴
110s ハニカム基材の表面

1 2 0 高抵抗層

1 3 0 触媒層

1 5 0 セル

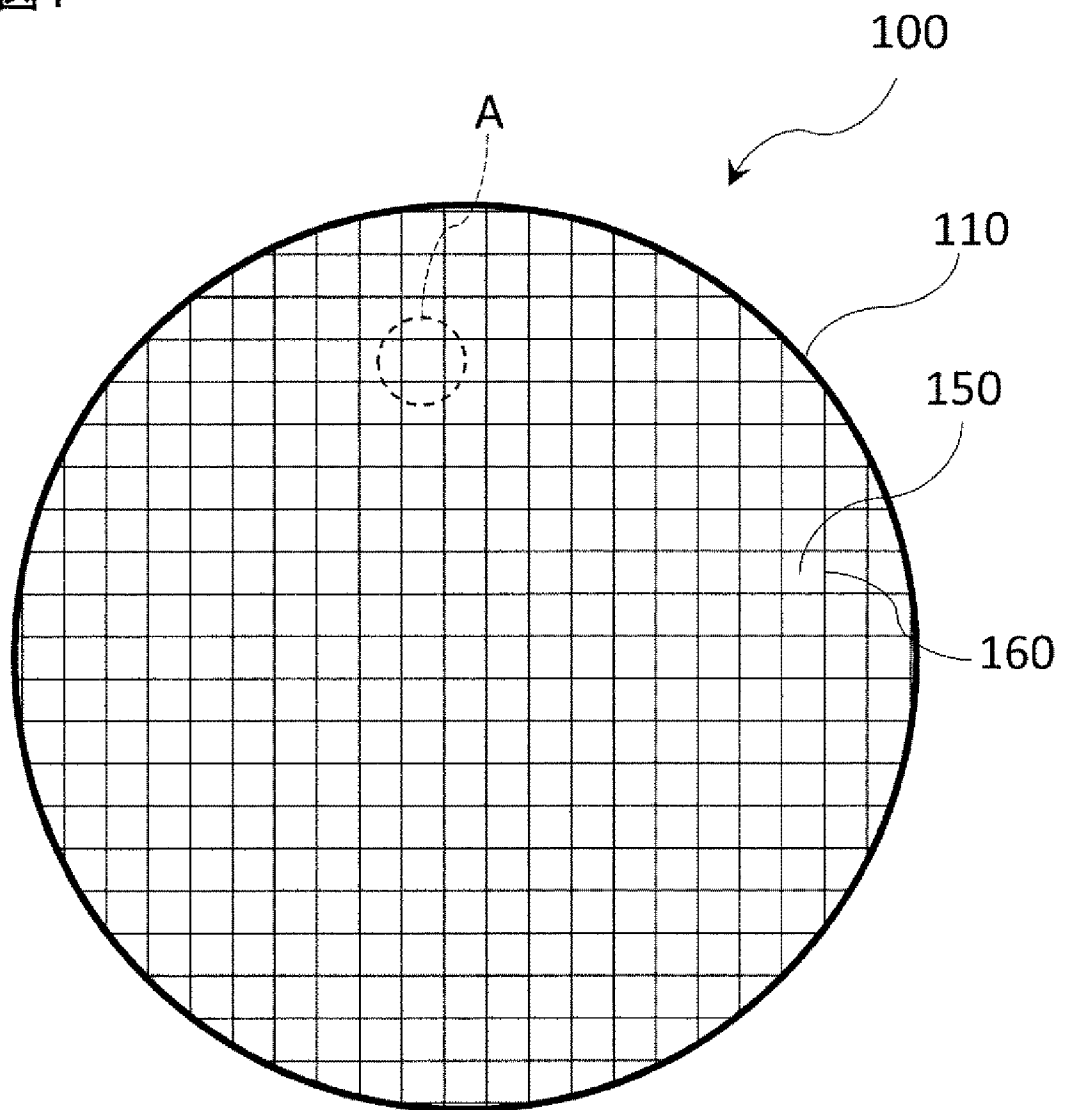
1 6 0 隔壁

請求の範囲

- [請求項1] 電場を印加して使用される触媒であって、
多孔質のハニカム基材と、前記ハニカム基材の表面を覆う触媒層とを含み、
前記ハニカム基材と前記触媒層との間に、前記触媒層よりも電気抵抗率が高い高抵抗層が設けられている、触媒。
- [請求項2] 前記高抵抗層の電気抵抗率は、前記触媒層の電気抵抗率の2倍以上高い、請求項1に記載の触媒。
- [請求項3] 前記ハニカム基材の表面に、多孔質由来の穴が開口しており、
前記穴の少なくとも一部が、前記高抵抗層によって埋められている、請求項1または2に記載の触媒。
- [請求項4] 前記触媒層は、Ru、Ba、Zr、YおよびOを含む電場触媒材料からなり、
前記高抵抗層は、Ba、Zr、YおよびOを含む絶縁性材料からなる、請求項1～3のいずれか1項に記載の触媒。

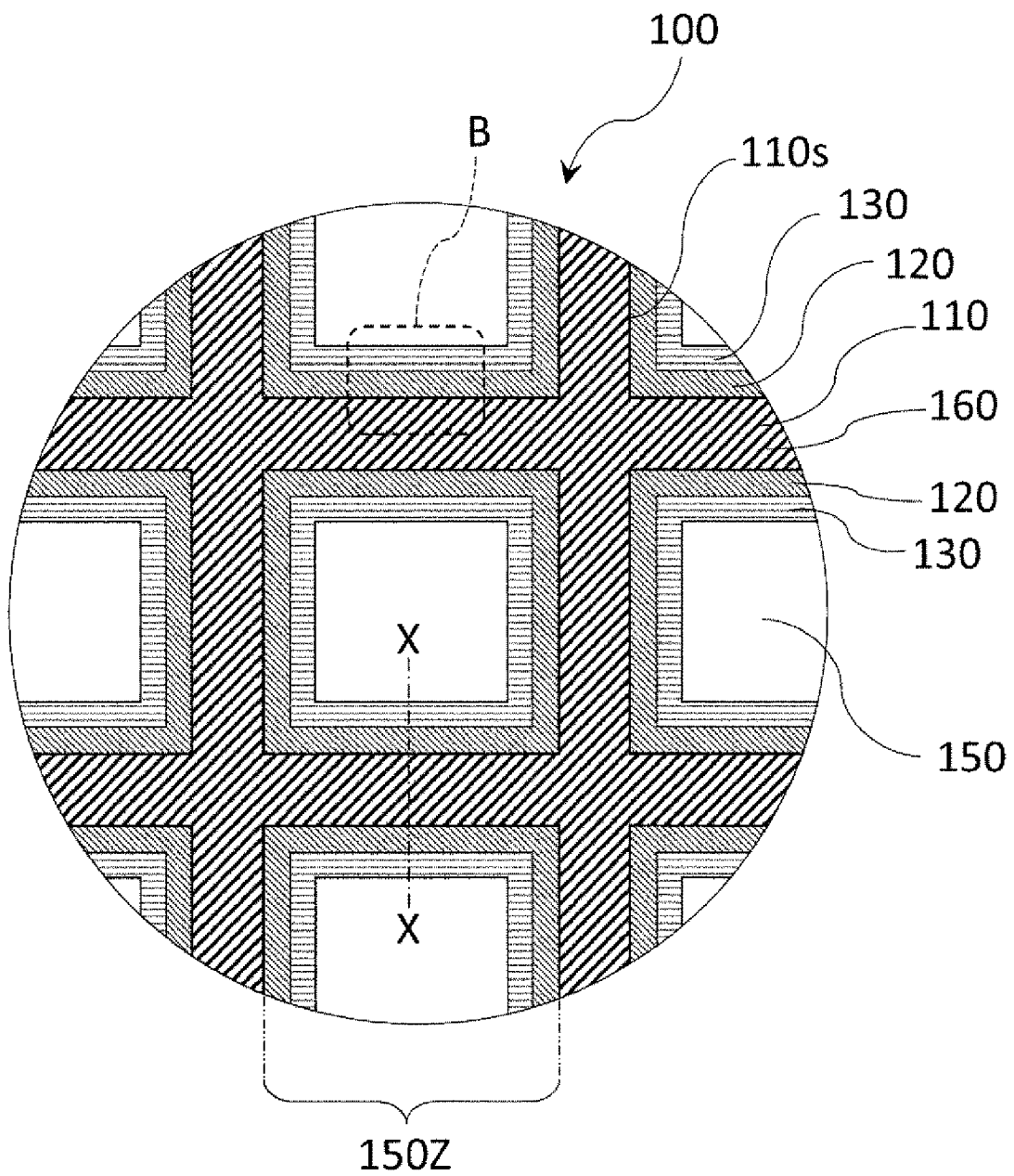
[図1]

図1



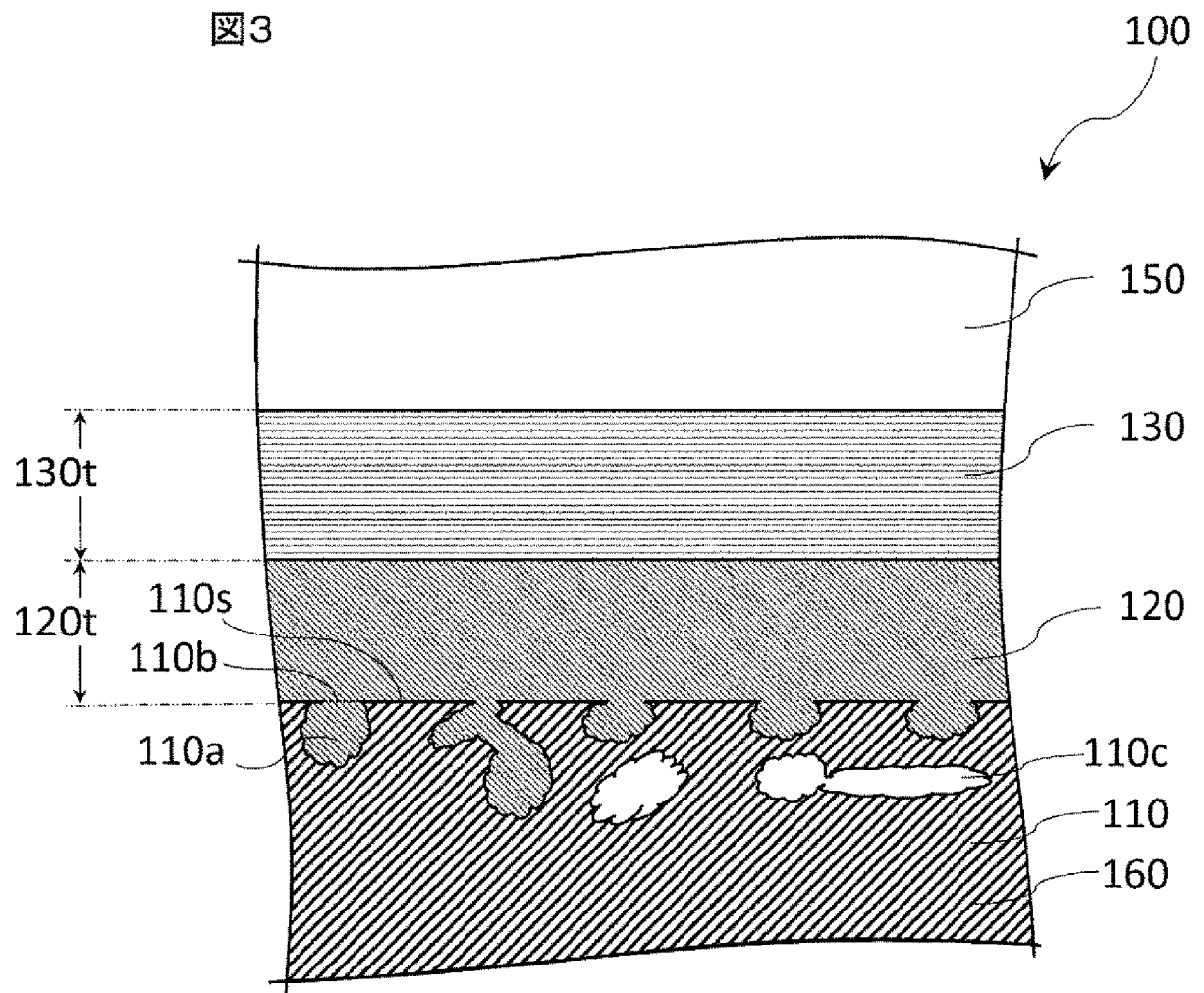
[図2]

図2



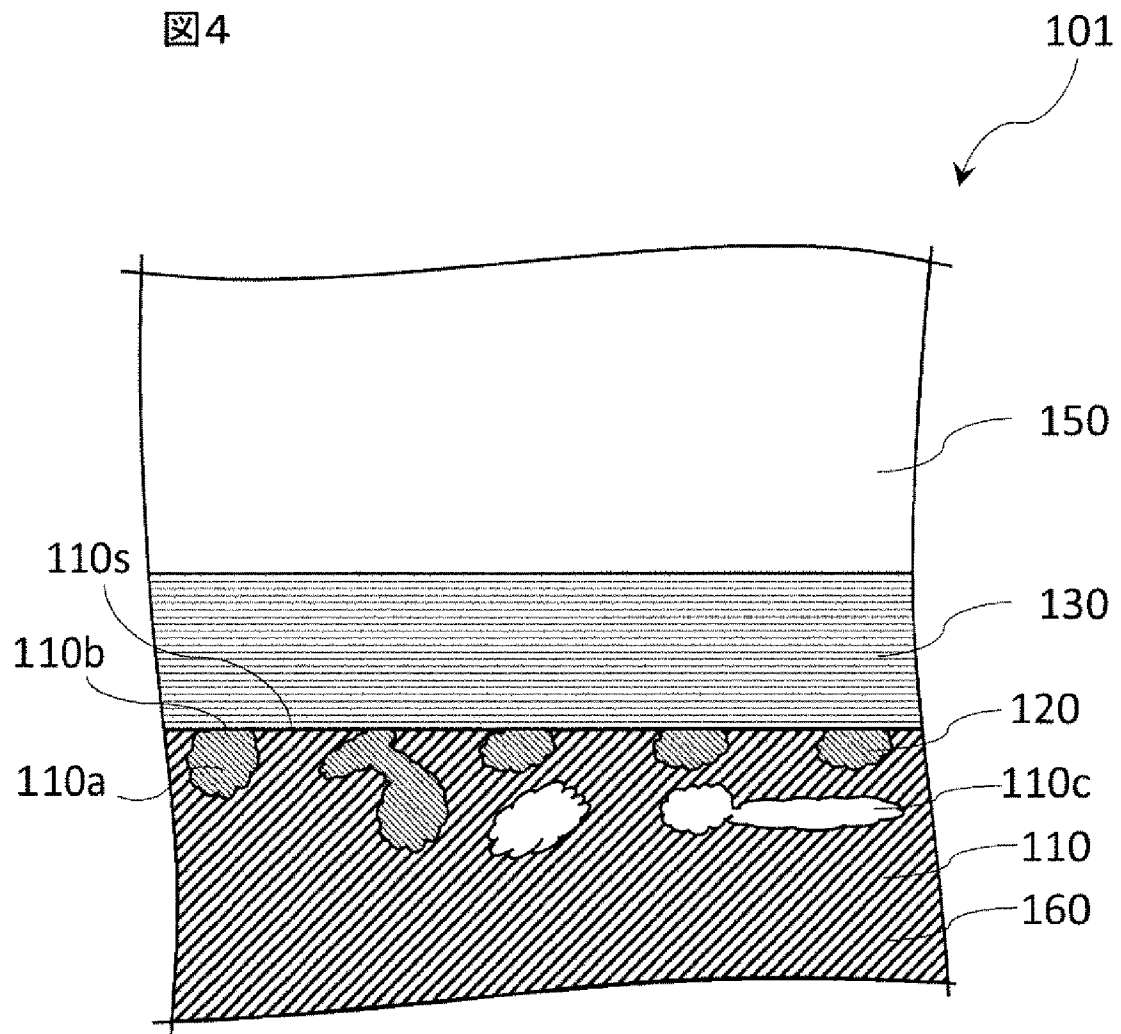
[図3]

図3



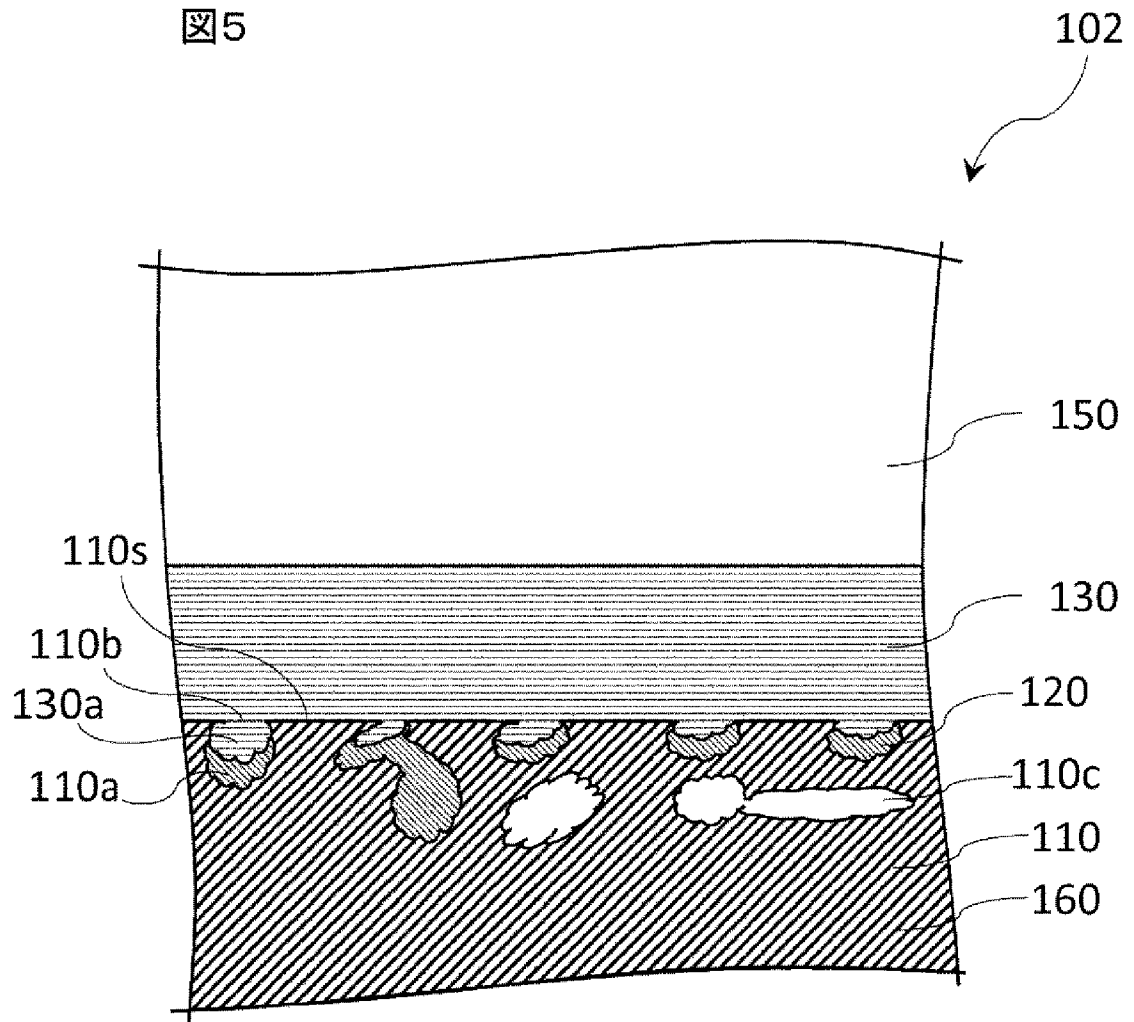
[図4]

図4



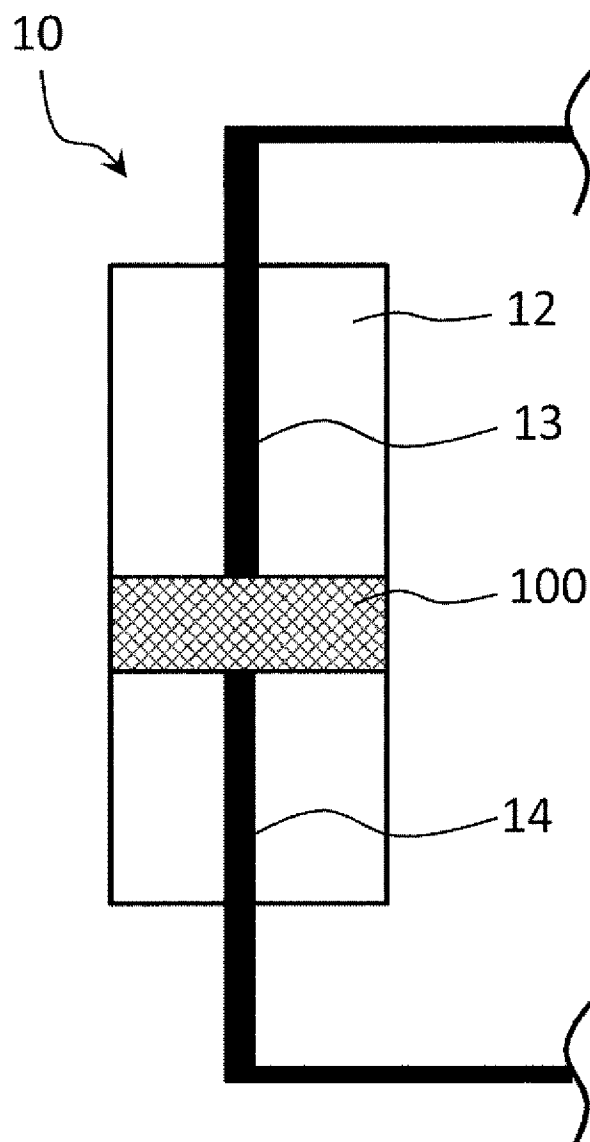
[図5]

図5



[図6]

図6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/009087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J 35/57 (2024.01)i; B01J 23/63 (2006.01)i; C01B 3/40 (2006.01)i FI: B01J35/57 Z; C01B3/40; B01J23/63 M According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J21/00-38/74; C01B3/40; B01D53/86-53/90,53/94-53/96 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2017-87088 A (TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK) 25 May 2017 (2017-05-25) claims, paragraphs [0040]-[0051]	1, 3 2, 4
X A	WO 2021/131545 A1 (CATALER CORP.) 01 July 2021 (2021-07-01) claims 1, 5, paragraph [0033] example 1, fig. 1	1, 3 2, 4
X A	JP 2005-35852 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 10 February 2005 (2005-02-10) claims 1, 2, paragraphs [0026], [0046], [0048]	1, 3 2, 4
A	JP 8-10566 A (NGK INSULATORS LTD.) 16 January 1996 (1996-01-16) claims 1, 30, example 76	1-4
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 02 May 2024		Date of mailing of the international search report 14 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/009087

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/012687 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 16 January 2020 (2020-01-16) claims 1, 4, table 1	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/009087

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2017-87088	A	25 May 2017	(Family: none)	
WO	2021/131545	A1	01 July 2021	EP 4079403 A1	
				claims 1, 5, paragraph [0048], example 1, fig. 1	
				JP 2021-104484 A	
				US 2023/0032414 A1	
				CN 114845809 A	
JP	2005-35852	A	10 February 2005	(Family: none)	
JP	8-10566	A	16 January 1996	US 2001/0053340 A1	
				claims 1, 30, example 76	
				EP 782880 A1	
WO	2020/012687	A1	16 January 2020	US 2021/0107787 A1	
				claims 1, 4, table 1	
				EP 3804850 A1	
				CN 112203761 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

B01J 35/57(2024.01)i; B01J 23/63(2006.01)i; C01B 3/40(2006.01)i

FI: B01J35/57 Z; C01B3/40; B01J23/63 M

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

B01J21/00-38/74; C01B3/40; B01D53/86-53/90, 53/94-53/96

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2024年

日本国実用新案登録公報 1996-2024年

日本国登録実用新案公報 1994-2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2017-87088 A（田中貴金属工業株式会社）25.05.2017（2017-05-25） 特許請求の範囲, [0040]-[0051]	1, 3
A		2, 4
X	WO 2021/131545 A1（株式会社キャタラー）01.07.2021（2021-07-01） 請求項1, 5, [0033]実施例1, 図1	1, 3
A		2, 4
X	JP 2005-35852 A（日産自動車株式会社）10.02.2005（2005-02-10） 請求項1, 2, [0026], [0046], [0048]	1, 3
A		2, 4
A	JP 8-10566 A（日本碍子株式会社）16.01.1996（1996-01-16） 請求項1, 30, 実施例76	1-4
A	WO 2020/012687 A1（株式会社村田製作所）16.01.2020（2020-01-16） 請求項1, 4, 表1	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“I” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.05.2024

国際調査報告の発送日

14.05.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

安齋 美佐子 4Q 9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/009087

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2017-87088	A	25.05.2017	(ファミリーなし)	
WO	2021/131545	A1	01.07.2021	EP 4079403 A1	
				請求項1, 5, [0048]実施例1, 図1	
				JP 2021-104484 A	
				US 2023/0032414 A1	
				CN 114845809 A	
JP	2005-35852	A	10.02.2005	(ファミリーなし)	
JP	8-10566	A	16.01.1996	US 2001/0053340 A1	
				請求項1, 30, 実施例76	
				EP 782880 A1	
WO	2020/012687	A1	16.01.2020	US 2021/0107787 A1	
				請求項1, 4, 表1	
				EP 3804850 A1	
				CN 112203761 A	