

(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
2014年9月4日(04.09.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/133045 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/58 (2006.01) *B01J 37/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/054771
- (22) 国際出願日: 2014年2月26日(26.02.2014)
- (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 2013-035963 2013年2月26日(26.02.2013) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人岡山大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION OKAYAMA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中一丁目1番1号 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 狩野 旬(KANO Jun); 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中三丁目1番1号 国立大学法人岡山大学 大学院自然科学研究科内 Okayama (JP). 池田 直(IKEDA Naoshi); 〒7008530 岡山県岡山市北区津島中三丁目1番1号 国立大学法人岡山大学 大学院自然科学研究科内 Okayama (JP). 太田 美穂(OTA Miho); 〒9560855 新潟県新潟市秋葉区滝谷本町1番26号 日揮触媒化成株式会社 新潟事業所内 Niigata (JP). 三津井 知宏(MITSUI Tomohiro); 〒8080027 福岡県北九州市

若松区北湊町13番2号 日揮触媒化成株式会社 北九州事業所内 Fukuoka (JP). 中島 昭(NAKASHIMA Akira); 〒8080027 福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 日揮触媒化成株式会社 北九州事業所内 Fukuoka (JP). 小松 通郎(KOMATSU Michio); 〒2120013 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地ソリッドスクエア東館16階 日揮触媒化成株式会社内 Kanagawa (JP).

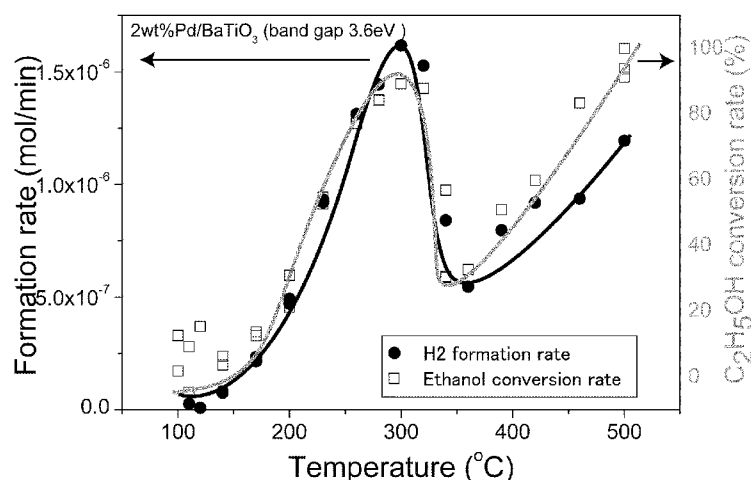
(74) 代理人: 矢野 寿一郎(YANO Juichiro); 〒5406134 大阪府大阪市中央区城見二丁目1番61号 ツイン21 M I Dタワー34階 矢野内外国特許事務所 Osaka (JP).

(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, LT, 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.

[続葉有]

(54) Title: FERROELECTRIC CARRIER CATALYST AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 強誘電体担体触媒及びその製造方法



(57) Abstract: Provided are: a novel ferroelectric carrier catalyst having excellent low-temperature activity; and a method for producing the ferroelectric carrier catalyst. A ferroelectric carrier catalyst that is obtained by having the surface of a ferroelectric body, which is in the form of fine particles, support a metal or a metal oxide. The ferroelectric body has a Curie point (T_c) of 0-200°C. This ferroelectric carrier catalyst exhibits catalytic activity at 300°C or less, and the catalytic activity decreases on the temperature side higher than the temperature range in which the catalytic activity is exhibited. Namely, this ferroelectric carrier catalyst specifically exhibits catalytic activity in a temperature range of 300°C or less. This ferroelectric carrier catalyst is produced by: a step wherein a starting material liquid composed of a ferroelectric body, which is in the form of a paste, is prepared; a step wherein the starting material liquid is dried so as to form a starting material powder; and a step wherein the starting material powder is heated.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/133045 A1



(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, 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))

低温活性に優れた新規な強誘電体担体触媒及びその製造方法を提供する。微粒子状とした強誘電体の表面に金属または金属酸化物を担持させて成る強誘電体担体触媒において、強誘電体のキュリー点 (T_c) が 0~200℃であって、300℃以下で触媒活性を発現するとともに、触媒活性が発現した温度域よりも高温側で触媒活性が低下することで、300℃よりも低温の温度域で特異的に触媒活性が発現する強誘電体担体触媒とする。この強誘電体担体触媒を、ペースト状とした強誘電体から成る原料液を作成する工程と、この原料液を乾燥させて原料粉末を作成する工程と、この原料粉末を加熱する工程とで製造する。

明 細 書

発明の名称： 強誘電体担体触媒及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、低温活性に優れた強誘電体担体触媒及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、適当な担体に金属を担持させた触媒が酸化還元触媒として用いられている。しかしながら、既存の酸化還元触媒において、強誘電体を担体として用いることは必ずしも広く知られていない。

[0003] 本発明者の一人は、強誘電体であるチタン酸鉛 ($\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$) の表面に析出した鉛が酸化せず、金属の状態となっていることを発見し、このチタン酸鉛 ($\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$) が新規な触媒として利用できることを提案した。なお、チタン酸鉛 ($\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$) は、共沈法で作成している（特許文献1：特開2009-207977号公報、特許文献2：特開2009-207978号公報、特許文献3：2009-207979号公報）。

[0004] しかしながら、共沈法で強誘電体を作製する場合には、共沈法が利用できる金属の組み合わせでしか強誘電体を作製できず、加えて強誘電体の収量がわずかであるために製造効率が低く、経済性の点で問題があった。

[0005] そこで、さらに検討した結果、粉末状とした強誘電体と粉末状とした金属との混合物を攪拌しながら焼成することによって、金属の一部を強誘電体の表面に担持させた強誘電体担体触媒を発明した。特に、この強誘電体担体触媒では、強誘電体に担持される金属を、強誘電体の表面から担持された金属表面までの距離を10nm以下とすることが望ましい。すなわち、強誘電体に担持される金属は、粒子径が10nm以下であることが望ましいことを発見した（特許文献4：特開2012-161751号公報）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2009-207977号公報

特許文献2：特開2009-207978号公報

特許文献3：特開2009-207979号公報

特許文献4：特開2012-161751号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者らは、強誘電体担体触媒に関する研究を行う中で、様々な種類の強誘電体を担体として強誘電体担体触媒の作製を行っていたところ、キュリー点（ T_c ）の低い強誘電体を担体とした場合に、通常の触媒活性が発現する温度よりも低い温度において触媒活性が発現する現象を見出した。

[0008] 本発明者らは、この現象の理由をより詳細に研究していくことで、本発明を完成するに到った。本発明は、担体である強誘電体に金属または金属酸化物を担持させた触媒であって、低温活性に優れた触媒を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の強誘電体担体触媒は、微粒子状とした強誘電体の表面に金属または金属酸化物を担持させて成る強誘電体担体触媒において、強誘電体のキュリー点（ T_c ）が0～200℃であって、300℃以下で触媒活性を発現するとともに、触媒活性が発現した温度域よりも高温側で触媒活性が低下することで、300℃よりも低温の温度域で特異的に触媒活性が発現する強誘電体担体触媒である。

[0010] さらに、本発明の強誘電体担体触媒は、誘電体のバンドギャップが3.2～4.0eVであって、強誘電体の平均粒子径が10～200nmであるとともに、金属または金属酸化物に含まれる金属の仕事関数が4.5～6eVであって、強誘電体に担持された金属または金属酸化物の平均粒子径が1～20nmであり、強誘電体100質量部に対して、金属または金属酸化物を金属に換算して1～30質量部含有していることにも特徴を有する。

[0011] さらには、本発明の強誘電体担体触媒は、強誘電体が ABO_3 で表されるペ

ロブスカイト型結晶構造を有する結晶であって、元素AがBaまたは、Ca、Sr、Li、K、Na、Ag、La、およびTmから選ばれる少なくとも1種の元素とBaであり、元素BがTiまたは、Nb、Fe、Mn、Ta、ZrおよびLaから選ばれる少なくとも1種の元素とTiであり、金属または金属酸化物に含まれる金属がPd、Rh、Au、Ru、Ni、Pt、Cu、Fe、Ag、Co、In、Mg、Bi、Sn、Mnから選ばれる少なくとも1種であることにも特徴を有するものである。

[0012] また、本発明の強誘電体担体触媒の製造方法では、キュリー点（ T_c ）が0～200℃である微粒子状とした強誘電体の表面に、金属または金属酸化物を担持させることで、300℃以下で触媒活性を発現するとともに、触媒活性が発現した温度域よりも高温側で触媒活性が低下することで、300℃よりも低温の温度域で特異的に触媒活性が発現する強誘電体担体触媒の製造方法において、強誘電体に水を加えてペースト状とし、このペースト状の強誘電体に、金属の塩を溶解させて前記の水と等量とした金属塩水溶液を混合して原料液を作成する工程と、この原料液を乾燥させて原料粉末を作成する工程と、この原料粉末を加熱する工程とを有するものである。

発明の効果

[0013] 本発明では、低温活性に優れており、各種の触媒反応に用いることができる強誘電体担体触媒を提供できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明に係る強誘電体担体触媒によるエタノール改質の温度依存性のグラフである。

[図2]本発明に係る強誘電体担体触媒で生じている物理現象の説明図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明に係る強誘電体担体触媒及びその製造方法について説明する。

本発明に係る強誘電体担体触媒は、微粒子状とした強誘電体を担体として、この担体の表面に金属または金属酸化物を担持させているものである。

[0016] 強誘電体とは、一般的に外部からの電場が印加されていない状態でも、電

電気双極子が整列し、自発的に電気分極を形成した状態を有する物質である。

[0017] 電気双極子とは、強誘電体等の誘電体の物体内に存在している電荷分布の不均一によって生じているミクロサイズの電氣的な状態である。すなわち、電気双極子は、相対的に電子が多いことで電氣的に負に帯電していると思わせる微小領域と、相対的に電子が少ないことで電氣的に正に帯電していると思わせる微小領域とで1つの対を形成した状態であって、微小な電場を形成していることとなっている。

[0018] 特に、強誘電体では、その結晶構造に起因して電荷分布の不均一が生じることで電気双極子が生じるとともに、各電気双極子の向きが揃っている、すなわち整列し分極した状態となっている。この状態を強誘電体における強誘電相と呼んでいる。

[0019] しかし、キュリー点 (T_c) を超える温度となると、強誘電体では、電子の運動エネルギーが大きくなることにより電荷分布の変動が大きくなって、電気双極子の向きが揃わない状態が生じることとなる。この電気双極子の向きが揃っていないランダムな状態を常誘電相と呼んでいる。すなわち、キュリー点 (T_c) とは、強誘電相と常誘電相との相転移温度となっている。

[0020] 本発明者の一人は、特許文献4：特開2012-161751号公報において、粉末状とした強誘電体の表面に金属を担持させることで触媒となることを報告している。特に、同文献において、強誘電体で生じた分極揺らぎによって強誘電体と界面接触した金属の電位ポテンシャルが揺動されることで電子-正孔対が生成され、この生成された電子-正孔対が強誘電体に担持された金属の表面に移動して、触媒としての反応を生じさせていると考えていた。

[0021] この「分極揺らぎ」とは、上述した電気双極子の向きの時空間的な揺らぎである。特に、強誘電体においては、強誘電相では分極揺らぎはほとんど存在し得ないが、常誘電相となることで生じる。

[0022] なお、常誘電相での分極揺らぎに起因して触媒活性が発現するのであれば、状態的には同じである常誘電体を担体として金属等を担持させても同様の

触媒機能を発現すると考えられる。しかし、常誘電体を担体として用いた場合では、本発明の強誘電体担体触媒で顕著な低温での触媒活性が発現しない。

[0023] このことから、本発明の強誘電体担体触媒では、担体としての強誘電体がキュリー点 (T_c) より低い温度において強誘電相となっている際の秩序状態が、キュリー点 (T_c) より高い温度で融けた状態となって生じた分極揺らぎが低温での触媒活性の発現に寄与していると考えられる。したがって、強誘電体担体触媒を構成するための担体は、キュリー点 (T_c) を有する強誘電体である必要がある。

[0024] キュリー点 (T_c) を有する強誘電体としては、 ABO_3 で表されるペロブスカイト型結晶構造、いわゆる酸素八面体構造を有する結晶であるものが好ましい。

[0025] ここで、元素Aは、Baまたは、Ca、Sr、Li、K、Na、Ag、La、およびTmから選ばれる少なくとも1種の元素とBaであり、元素Bは、Tiまたは、Nb、Fe、Mn、Ta、ZrおよびLaから選ばれる少なくとも1種の元素とTiであることが望ましい。これらの元素を配合したペロブスカイト型結晶構造とすることで、結晶性に優れた強誘電体とすることができ、キュリー点 (T_c) が低く、低温活性に優れた強誘電体担体触媒を得ることができる。

[0026] 特に、前記Bが、Tiまたは、Nb、Fe、Mn、Ta、ZrおよびLaから選ばれる少なくとも1種の元素とTiである場合には、Tiの元素の割合が50%以上であることが好ましい。これらの元素からなるペロブスカイト型結晶構造の強誘電体とすることで、キュリー点 (T_c) が低く、低温活性に優れた強誘電体担体触媒を得ることができる。

[0027] 強誘電体のキュリー点 (T_c) は、 $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、さらには $20\sim 180^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることが好ましい。

[0028] なお、キュリー点 (T_c) が 0°C 未満となる強誘電体は、その強誘電体を得ること自体が困難である。

[0029] 一方、キュリー点 (T_c) が 200°C を超える強誘電体は、 200°C を超える温度

領域で分極揺らぎが生じることとなるものの、分極揺らぎによる触媒活性の向上効果が期待できる温度領域では、強誘電体に担持させた金属または金属酸化物自体が有している触媒活性も発現するために、どちらの触媒活性の効果が主として効いているかを判別が極めて困難である。また、その場合には、触媒活性が低温の温度領域で発現しているとは言いにくい。

[0030] これらのことから、強誘電体のキュリー点 (T_c) は、 $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、さらには $20\sim 180^{\circ}\text{C}$ の範囲にあることが好ましい。

[0031] より具体的な例を示して、本発明の強誘電体担体触媒における低温での触媒活性の発現について説明する。

[0032] ここで示す強誘電体担体触媒は、強誘電体としてチタン酸バリウム (BaTiO_3) を用い、後述する方法でパラジウム (Pd) をチタン酸バリウム (BaTiO_3) に担持させているものである。また、チタン酸バリウム (BaTiO_3) は、固相反応法でバルク作成したものをビーズミルで平均粒子径 50nm 程度に粉砕したものであり、パラジウム (Pd) は $1\sim 2\text{nm}$ 程度の粒子径としてチタン酸バリウム (BaTiO_3) に高分散させて担持させている。チタン酸バリウム (BaTiO_3) のキュリー点 (T_c) は約 130°C である。

[0033] この強誘電体担体触媒によるエタノール改質の温度依存性を図 1 のグラフに示す。すなわち、図 1 のグラフは、気化させたエタノールを強誘電体担体触媒に接触させた際の水素ガスの発生量、及びエタノールの変換率を、強誘電体担体触媒の温度を適宜調整して計測した結果を示している。

[0034] 図 1 のグラフから明らかなように、強誘電体担体触媒の触媒能は、キュリー点 (T_c) を超えたあたりから大きくなり始め、キュリー点 (T_c) から充分離れた高温で低下し、さらに高温となることで再度大きくなっている。すなわち、触媒活性が低温の温度領域で発現している。

[0035] すなわち、本実施例の強誘電体担体触媒では、 $250\sim 300^{\circ}\text{C}$ の温度域で触媒活性を発現するとともに、触媒活性が発現した温度域よりも高温側の $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ の温度域で触媒活性が低下することで、 300°C よりも低温の温度域で特異的に触媒活性が発現している。

[0036] このような結果が得られることについて考察した結果、本発明者らは、以下のようなメカニズムが存在していると考えている。

[0037] まず、図2（a）に示すように、強誘電体担体触媒の担体である強誘電体は、キュリー点（ T_c ）未満では所定の大きさで、キュリー点（ T_c ）以上では消失する電気分極を有している。この電気分極とは、強誘電体の強誘電相で揃っている電気双極子によって生成される内部電場の大きさを表している。

[0038] また、強誘電体では、図2（b）に示すように、誘電率の温度依存性があることが知られており、キュリー点（ T_c ）近傍で誘電率が著しく増大することとなっている。

[0039] 一方、強誘電体担体触媒において担体である強誘電体に担持される金属または金属酸化物は、図2（c）に示すように、一般的に比較的高温の状態において触媒活性を示すことが知られている。

[0040] この金属または金属酸化物が強誘電体に担持されて強誘電体担体触媒となることで、キュリー点（ T_c ）近傍で増大した誘電率にアシストされて、図2（d）に示すように通常よりも低温側においても触媒活性が一旦向上し、N字型の特性曲線を描くものと考えられる。

[0041] ここで、誘電率にアシストされると説明したが、図2（d）に基づく説明としての表現であり、正確には、以下のメカニズムが存在しているものと考えられる。

[0042] すなわち、キュリー点（ T_c ）を超えた温度域では、強誘電体の分極は消失し、大きな分極揺らぎが発生していると考えられ、この分極揺らぎによって、強誘電体に担持された金属中または金属酸化物中の電子は大きく振動されているものと考えられる。

[0043] 本発明者らは、この強誘電体に担持された金属中または金属酸化物中の電子の分極揺らぎに起因した振動を「電荷ゆらぎ」と呼んでいる。

[0044] 特に、図2（b）に示すように、キュリー点（ T_c ）の近傍では誘電率が大きくなっているため、電荷ゆらぎはキュリー点（ T_c ）の近傍で大きく、キュリー点（ T_c ）よりも高温側では小さくなる。

- [0045] この電荷揺らぎによる電荷分布変動によって、強誘電体に担持された金属または金属酸化物の金属のフェルミ準位が変動し、金属または金属酸化物の金属の表面に電子－正孔対が形成され、この電子－正孔対が触媒反応に利用されていると考えられる。一方、キュリー点（ T_c ）よりも高温側では、電荷揺らぎが小さくなることで十分な電子－正孔対が形成されなくなり、触媒活性が低下するものと考えられる。
- [0046] このように、本発明の強誘電体担体触媒では、金属または金属酸化物を担持する強誘電体が比較的低温のキュリー点（ T_c ）を有することで、低温での触媒活性を発現させることができると考えている。
- [0047] さらに、本発明の強誘電体担体触媒では、電荷揺らぎの影響を受けていると考えられることから、金属または金属酸化物を担持する強誘電体のバンドギャップ、及び強誘電体に担持される金属または金属酸化物の仕事関数が重要であることがわかる。本発明の強誘電体担体触媒では、強誘電体に担持された金属または金属酸化物の金属のフェルミ準位が変動することで触媒反応に寄与する電子－正孔対が形成されることが考えられるからである。
- [0048] この点について検討した結果、強誘電体のバンドギャップは3.2～4.0eV、さらには3.5～4.0eVの範囲にあることが好ましい。強誘電体のバンドギャップはこの範囲である場合には、強誘電体に酸素欠損あるいは不純物が無い或少ないことを意味しており、分極揺らぎにより低温で活性の高い触媒を得ることができる。
- [0049] なお、本発明では、バンドギャップは、島津製分光光度計V-550に積分球ユニット（I S N－470）を組み込んだ装置を用いて反射スペクトルを測定することにより、その反射スペクトルの吸収端から算出した。本来ならば、透過スペクトルを測定するのが望ましいが、用いた強誘電体は微粒子粉末体のため検出光を透過させることができないため、粉末試料用ホルダーP S H－001を利用して、反射スペクトルを測定した。特に、強誘電体は、ホルダー内部の25mm口径のセルに厚さ1～2mm程度として均等に敷き詰め、石英ガラス窓で押さえつけて固定し、この石英ガラス窓から光を入射させて強誘電

体で反射させ、反射光のスペクトルから反射率を求める形式を採用した。分光光度計により得られるスペクトルは縦軸が反射率（%R）、横軸が波長（nm）となる。高エネルギー側（低波長側）に現れる吸収端、すなわち反射率が0に漸近する波長領域を確認し、 $1240 \div \text{吸収端波長} = \text{バンドギャップ (eV)}$ とした。

[0050] また、金属または金属酸化物中の金属の仕事関数は、4.5～6.0eV、さらには5.0～6.0eVの範囲が好ましい。

[0051] 仕事関数が4.5～6.0eVの金属を強誘電体に担持させた場合には、強誘電体とショットキー接合し、生成させたいガスの酸化還元準位と強誘電体の伝導帯もしくは価電子帯の裾を階段状に架橋することできる。

[0052] したがって、キュリー点（T_c）近傍において、強誘電体に担持させた金属には、強誘電体の分極揺らぎに揺動されることで同じ時間スケールで金属の電位ポテンシャルの変動を生じさせることができる。

[0053] そして、金属の電位ポテンシャルが変動することで、強誘電体に担持された金属または金属酸化物に電荷揺らぎが生じて、外部から拡散してきた炭化水素ガス等の反応物との電子の授受が促進され、比較的低温でも高い活性を発現すると考えられる。

[0054] 強誘電体に担持される金属としては、Pd、Rh、Au、Ru、Ni、Pt、Cu、Fe、Ag、Co、In、Mg、Bi、Sn、Mnが好適であり、これらの少なくとも一種、または複数種の合金、あるいは一種または複数種からなる金属酸化物であってもよい。これらの金属または金属酸化物は、金属の仕事関数が前記の範囲にあり、強誘電体の分極揺らぎによる金属の電位ポテンシャルが十分に揺動され、低温で高い活性を発現すると考えられる。

[0055] なお、仕事関数が4.5eVよりも小さい場合には、強誘電体に担持させた金属または金属酸化物の金属が、強誘電体の伝導帯付近で強誘電体とオーミック接合するため、強誘電体の分極揺らぎによる金属の電位ポテンシャルが十分には揺動されず、そのため触媒の活性が不十分となる傾向にある。また、仕事関数が6.0eVよりも大きい場合には、強誘電体に担持させた金属または金属

酸化物の金属が、強誘電体の電子帯付近でショットキー接合するため、強誘電体のp型特性が顕著に現れることとなり、金属の電位ポテンシャルの揺動が限定されることで活性が不十分となる傾向にある。

[0056] 以下において、本発明の強誘電体担体触媒の製造方法を説明する。

[0057] 本発明の強誘電体担体触媒は、微粒子状とした強誘電体と、微粒子状とした金属または金属酸化物を用いるが、微粒子状とした強誘電体は、平均粒子径を10～200nm、さらには10～100nmの範囲とすることが好ましい。

[0058] 強誘電体の平均粒子径が10nm未満の場合は、強誘電体に生じる分極揺らぎが極端に小さくなるために、強誘電体担体触媒とした際に十分な活性が得られない可能性が高い。また、強誘電体の平均粒子径が200nmを超える場合は、強誘電体に担持させた金属または金属酸化物の担持量によっても異なるが、担持させた金属または金属酸化物の平均粒子径が大きくなる傾向にあるために、強誘電体担体触媒とした際に活性が不十分となる可能性がある。

[0059] 強誘電体の平均粒子径の測定方法は、走査透過型電子顕微鏡（STEM）（日立製作所：機種S-5500）もしくは電解放出形電子顕微鏡（フィールドエミッションTEM）（日本電子：JEM-2100F）を用いて微粒子状の強誘電体を撮影し、50個の微粒子について粒子径を測定し、その平均値とした。

[0060] 強誘電体は、通常、粒子径が10～200nmよりも大きい状態で作成されており、ビーズミル等の適宜の粉砕機を用いて粉砕することで、平均粒子径を10～200nmに調整・選別することが好ましい。

[0061] また、強誘電体は一般的に多結晶体であって、結晶子を有しているが、強誘電体の結晶子径は5～100nm、さらには7～50nmの範囲にあることが好ましい。

[0062] 強誘電体の結晶子径が5nm未満の場合は、強誘電体の結晶性が低いことを意味しており、このため、強誘電体に生じる分極揺らぎが十分に大きくなり、十分な活性が得られない可能性がある。また、強誘電体の結晶子径が100nmを超える場合は、得ることが困難であるだけでなく、強誘電体

の平均粒子径が大きくなることのデメリットが生じる可能性がある。

[0063] なお、結晶子径の計測は、X線回折測定装置で、 $2\theta = 31.5$ 度付近の（110）面のピークの半価幅を測定し、下記Scherrerの式により計算して求めた。

$$D = K \lambda / \beta \cos \theta$$

D：結晶子径（オングストローム）、

K：Scherrer定数、

λ ：X線波長（1.7889オングストロームCuランプ）、

β ：半価幅（rad）、

θ ：反射角。

[0064] 微粒子状とした金属または金属酸化物は、平均粒子径を1～20nm、さらには2～15nmの範囲とすることが好ましい。

[0065] 金属または金属酸化物の平均粒子径が1nm未満の場合は、得ることが困難である。また、金属または金属酸化物の平均粒子径が20nmを超える場合は、金属の種類によらず、また、後述する担持量によらず、十分な活性が得られないことが多い。これは、強誘電体の分極揺らぎによって生成された電子－正孔対が、金属または金属酸化物の表面に達する前に再結合等により消失して、触媒反応に寄与できていないためだと考えられる。

[0066] 微粒子状とした金属または金属酸化物の平均粒子径の測定方法は、CO吸着量から算出することができる。CO吸着量は、触媒分析装置（日本ベル株式会社製：BEL-CAT）を用いて測定した。測定のための前処理は、触媒学会参照触媒委員会の「参照触媒を用いた測定法の標準化」を参考にした。なお、CO吸着からの金属の平均粒子は、担持した金属の割合より担持金属の平均原子量および平均原子半径を算出し、触媒分析装置（BEL-CAT）の取扱説明書に記載されている計算式を用いて算出することができる。

[0067] 微粒子状とした強誘電体による微粒子状とした金属または金属酸化物の担持量は、強誘電体100質量部に対して、金属または金属酸化物は金属に換算して1～30質量部、さらには1.5～20質量部の範囲にあることが好ましい。

[0068] 強誘電体100質量部に対して、金属または金属酸化物が金属に換算して1質量部満とした場合には、十分な活性が得られない可能性がある。また、強誘電体100質量部に対して、金属または金属酸化物が金属に換算して30質量部を超える場合には、強誘電体に担持された金属または金属酸化物の粒子径が大きくなり過ぎることがあり、十分な活性が得られない可能性がある。

[0069] 微粒子状とした強誘電体への微粒子状とした金属または金属酸化物の担持は、所定量とした微粒子状の強誘電体と、所定量とした微粒子状の金属または金属酸化物とを混合し、所定の容器に入れて、その容器を回転させながら加熱することで、強誘電体と金属または金属酸化物を攪拌しながら加熱して、強誘電体の表面に金属または金属酸化物を担持させることができる。

[0070] なお、このように回転攪拌させながら強誘電体の表面に金属または金属酸化物を担持させた場合では、強誘電体に担持されない金属または金属酸化物が生じることがあり、製造ロットごとのバラツキがおおきくなる傾向がある。

[0071] そこで、以下のように含浸・吸着工程、乾燥工程および加熱工程によって金属または金属酸化物を強誘電体に担持させることで、均質な強誘電体担体触媒を製造することができる。

[0072] <含浸・吸着工程>

まず、所定量の微粒子状の強誘電体に水を滴下してペースト状とするとともに、滴下した水の量、すなわち吸水量を求める。

ついで、強誘電体に担持させる金属の塩を用いて、滴下した水の量と同量の金属塩水溶液を調製する。ここで、金属塩水溶液に含まれる金属の量は、ペースト状とした強誘電体の水の滴下前の質量を基準として、強誘電体100質量部に対して、金属に換算して1～30質量部としている。

次いで、金属塩水溶液にペースト状とした強誘電体を混合して、原料液を作成する。

[0073] <乾燥工程>

原料液を乾燥させることで、原料液から水分を概ね除去して原料粉末とす

る。

原料液から水分を概ね除去することができれば、乾燥方法はどのような方法であってもよい。ちなみに、乾燥温度は、概ね80～200℃、好ましくは100～180℃であり、乾燥時間は乾燥温度によっても異なるが、概ね1～48時間である。

[0074] <加熱工程>

原料粉末を、適宜の雰囲気下で加熱することで、強誘電体に金属を接合させる。加熱雰囲気は、空気や酸素等の酸化雰囲気下であってもよいし、N₂やHeあるいはAr等の不活性ガス雰囲気下であってもよいし、H₂等の還元ガス雰囲気下であってもよい。特に、酸化雰囲気下で加熱することで、強誘電体に担持させた金属を金属酸化物としてもよい。

加熱温度は、強誘電体に接合させる金属に応じて適宜とすることができ、一般的には、200～600℃、さらには250～550℃の範囲にあることが好ましい。

実施例

[0075] 以下において、実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0076] [実施例1]：強誘電体担体触媒（1）の調製

硝酸パラジウム水溶液（硝酸パラジウム濃度＝4.347質量％）46gに、微粒子状の強誘電体としてBaTiO₃（関東電化工業（株）製：平均粒子径＝50nm、結晶子径＝25.3nm）100gを攪拌しながら添加した後、室温で3時間静置した。

ついで、150℃で24時間乾燥した後、空気雰囲気下で、400℃で3時間加熱処理することで強誘電体担体触媒（1）を調製した。

得られた強誘電体担体触媒（1）について、金属の担持量を原料の使用量からの計算値で示し、また平均粒子径を測定し、結果を表1に示す。

[0077] 強誘電体担体触媒（1）のエタノール分解反応

粉末状の強誘電体担体触媒（1）をプレスして解砕し、ついで、整粒して粒子径が335～710μmの顆粒状サンプルを調製し、これを反応器に0.05g充填

して反応に供した。

反応は、パルス法にてエタノールをパルスサイズ1 μ L導入し、反応温度を140, 170, 200, 230, 260及び290 $^{\circ}$ Cと変更して実施した。

生成ガスはガスクロマトグラフ（島津製作所製：GC-8A）を用いて定量した。このとき、検出器は熱伝導検出（Thermal Conductivity Detector, TCD）、キャピラリーカラムにはPEG6000 Shimadzu 10% TPA 60~80meshを使用した。キャリアガスにはヘリウムを用い、流量は50mL/minとした。

分解率は、以下の式によって求め、各温度での分解率を表1に示す。

$$\text{分解率(\%)} = (\text{導入エタノール量} / \text{未反応エタノール量}) / \text{導入エタノール量} \times 100$$

[0078] [実施例2]：強誘電体担体触媒（2）の調製

実施例1において、硝酸パラジウム水溶液（硝酸パラジウム濃度=10.868質量%）46gを用いた以外は同様にして強誘電体担体触媒（2）を調製した。

得られた強誘電体担体触媒（2）について、金属の担持量と、平均粒子径を測定し、結果を表1に示す。また、エタノール分解活性を評価し、結果を表1に示す。

[0079] [実施例3]：強誘電体担体触媒（3）の調製

実施例1において、強誘電体としてBaTiO₃（戸田工業（株）製：平均粒子径=20nm、結晶子径=22.5nm）100gを用いた以外は同様にして強誘電体担体触媒（3）を調製した。

得られた強誘電体担体触媒（3）について、金属の担持量と、平均粒子径を測定し、結果を表1に示す。また、エタノール分解活性を評価し、結果を表1に示す。

[0080] [実施例4]：強誘電体担体触媒（4）の調製

特許文献1～3における手法により、強誘電体としてBaSrTiO₃を調整した。得られたBaSrTiO₃の平均粒子径および結晶子径を測定し、結果を表1に示す。

ついで、実施例1において、強誘電体としてBaSrTiO₃粒子100gを用いた以外は同様にして強誘電体担体触媒（4）を調製した。

得られた強誘電体担体触媒（４）について、金属の担持量と、平均粒子径を測定し、結果を表１に示す。また、エタノール分解活性を評価し、結果を表１に示す。

[0081] [比較例１]：強誘電体担体触媒（Ｒ１）の調製

実施例１において、硝酸パラジウム水溶液（硝酸パラジウム濃度＝１．０８５質量％）４６ｇを用いた以外は同様にして、強誘電体担体触媒（Ｒ１）を調製した。

得られた強誘電体担体触媒（Ｒ１）について、金属の担持量と、平均粒子径を測定し、結果を表１に示す。また、エタノール分解活性を評価し、結果を表１に示す。

[0082] [比較例２]：強誘電体担体触媒（Ｒ２）の調製

実施例１において、強誘電体として BaTiO_3 （（株）高純度科学研究所製：平均粒子径＝１０００nm、結晶子径＝３６．４nm）１００ｇを用いた以外は同様にして強誘電体担体触媒（Ｒ２）を調製した。

得られた強誘電体担体触媒（Ｒ２）について、金属の担持量と、平均粒子径を測定し、結果を表１に示す。また、エタノール分解活性を評価し、結果を表１に示す。

[0083] [比較例３]：非強誘電体（常誘電体）担体触媒（Ｒ３）の調製

実施例１において、非強誘電体、すなわち常誘電体として微粒子状の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （日本軽金属（株）製：粒子径分布１５～１００nm）１００ｇを用いた以外は同様にして非強誘電体（常誘電体）触媒（Ｒ３）を調製した。

得られた強誘電体担体触媒（Ｒ３）について、金属の担持量と、平均粒子径を測定し、結果を表１に示す。また、エタノール分解活性を評価し、結果を表１に示す。

[0084] [比較例４]：非強誘電体（常誘電体）担体触媒（Ｒ４）の調製

実施例１において、非強誘電体、すなわち常誘電体として微粒子状の TiO_2 （日揮触媒化成（株）製：HPW-60R、平均粒子径＝６０nm、結晶形アナターゼ）１００ｇを用いた以外は同様にして非強誘電体（常誘電体）触媒（Ｒ４）

を調製した。

得られた強誘電体担体触媒（R 4）について、金属の担持量と、平均粒子径を測定し、結果を表 1 に示す。また、エタノール分解活性を評価し、結果を表 1 に示す。

[0085]

[表1]

	強誘電体担体触媒						エタノール分解反応					
	強誘電体微粒子			金属微粒子および/または金属酸化物微粒子			分解率 (140°C)	分解率 (170°C)	分解率 (200°C)	分解率 (230°C)	分解率 (280°C)	分解率 (290°C)
	結晶構造	種類	平均 粒子径 nm	結晶子径 nm	キュリー点 (T _c) °C	仕事関数 eV						
実施例1	ペロブスカイト	BaTiO ₃	50	25.3	130	3.60	4.1	20	47	50	60	77
実施例2	ペロブスカイト	BaTiO ₃	50	25.3	130	3.60	4.2	20	60	60	70	80
実施例3	ペロブスカイト	BaTiO ₃	20	22.5	130	3.52	3.2	12	30	43	47	68
実施例4	ペロブスカイト	BaSrTiO ₃	20	20.8	80°C	3.42	7.1	19	24	35	52	77
比較例1	ペロブスカイト	BaTiO ₃	50	25.3	130	3.60	-	-	-	21	26	34
比較例2	ペロブスカイト	BaTiO ₃	1000	36.4	130	3.37	1.7	11	14	17	21	29
比較例3	α	Al ₂ O ₃	15-100	-	-	-	-	9.4	14	21	26	22
比較例4	アナターゼ	TiO ₂	60	-	-	3.56	-	1.5	4.1	3.9	5.4	8.1

産業上の利用可能性

[0086] 本発明の強誘電体担体触媒及びその製造方法では、低温活性に優れた新規

な強誘電体担体触媒が提供可能となるため、触媒の選択肢を増やすことができる。しかも、必要に応じて強誘電体のキュリー点 (T_c) を調整することで目的とする触媒を得られやすくすることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 微粒子状とした強誘電体の表面に金属または金属酸化物を担持させて成る強誘電体担体触媒において、
- 前記強誘電体のキュリー点 (T_c) が $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ であって、 300°C 以下で触媒活性を発現するとともに、触媒活性が発現した温度域よりも高温側で触媒活性が低下することで、 300°C よりも低温の温度域で特異的に触媒活性が発現する強誘電体担体触媒。
- [請求項2] 前記強誘電体のバンドギャップが $3.2\sim 4.0\text{eV}$ であって、前記強誘電体の平均粒子径が $10\sim 200\text{nm}$ であるとともに、
- 前記金属または前記金属酸化物に含まれる金属の仕事関数が $4.5\sim 6\text{eV}$ であって、前記強誘電体に担持された前記金属または前記金属酸化物の平均粒子径が $1\sim 20\text{nm}$ であり、
- 前記強誘電体100質量部に対して、前記金属または前記金属酸化物を金属に換算して $1\sim 30$ 質量部含有している請求項1に記載の強誘電体担体触媒。
- [請求項3] 前記強誘電体が ABO_3 で表されるペロブスカイト型結晶構造を有する結晶であって、
- 前記元素AがBaまたは、Ca、Sr、Li、K、Na、Ag、La、およびTmから選ばれる少なくとも1種の元素とBaであり、
- 前記元素BがTiまたは、Nb、Fe、Mn、Ta、ZrおよびLaから選ばれる少なくとも1種の元素とTiであり、
- 前記金属または前記金属酸化物に含まれる金属がPd、Rh、Au、Ru、Ni、Pt、Cu、Fe、Ag、Co、In、Mg、Bi、Sn、Mnから選ばれる少なくとも1種である請求項1または請求項2に記載の強誘電体担体触媒。
- [請求項4] キュリー点 (T_c) が $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ である微粒子状とした強誘電体の表面に、金属または金属酸化物を担持させることで、 300°C 以下で触媒活性を発現するとともに、触媒活性が発現した温度域よりも高温側で触媒活性が低下することで、 300°C よりも低温の温度域で特異的に触媒活

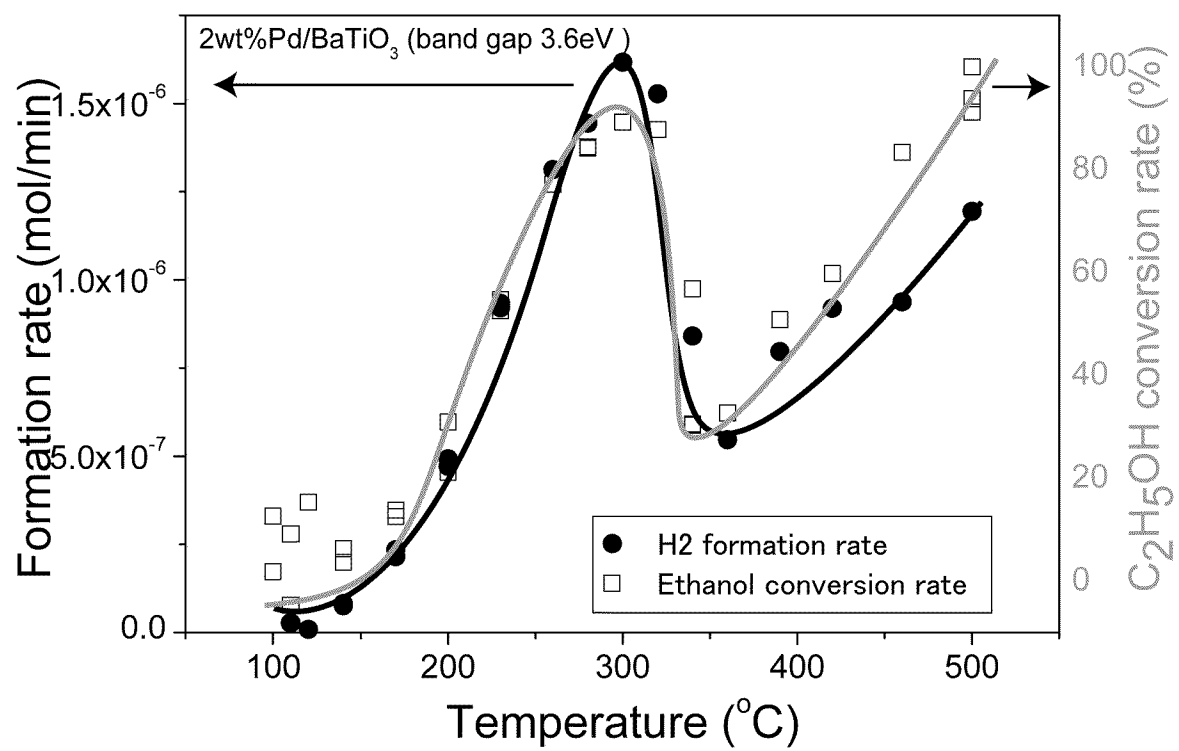
性が発現する強誘電体担体触媒の製造方法において、

前記強誘電体に水を加えてペースト状とし、このペースト状の強誘電体に、前記金属の塩を溶解させて前記水と等量とした金属塩水溶液を混合して原料液を作成する工程と、

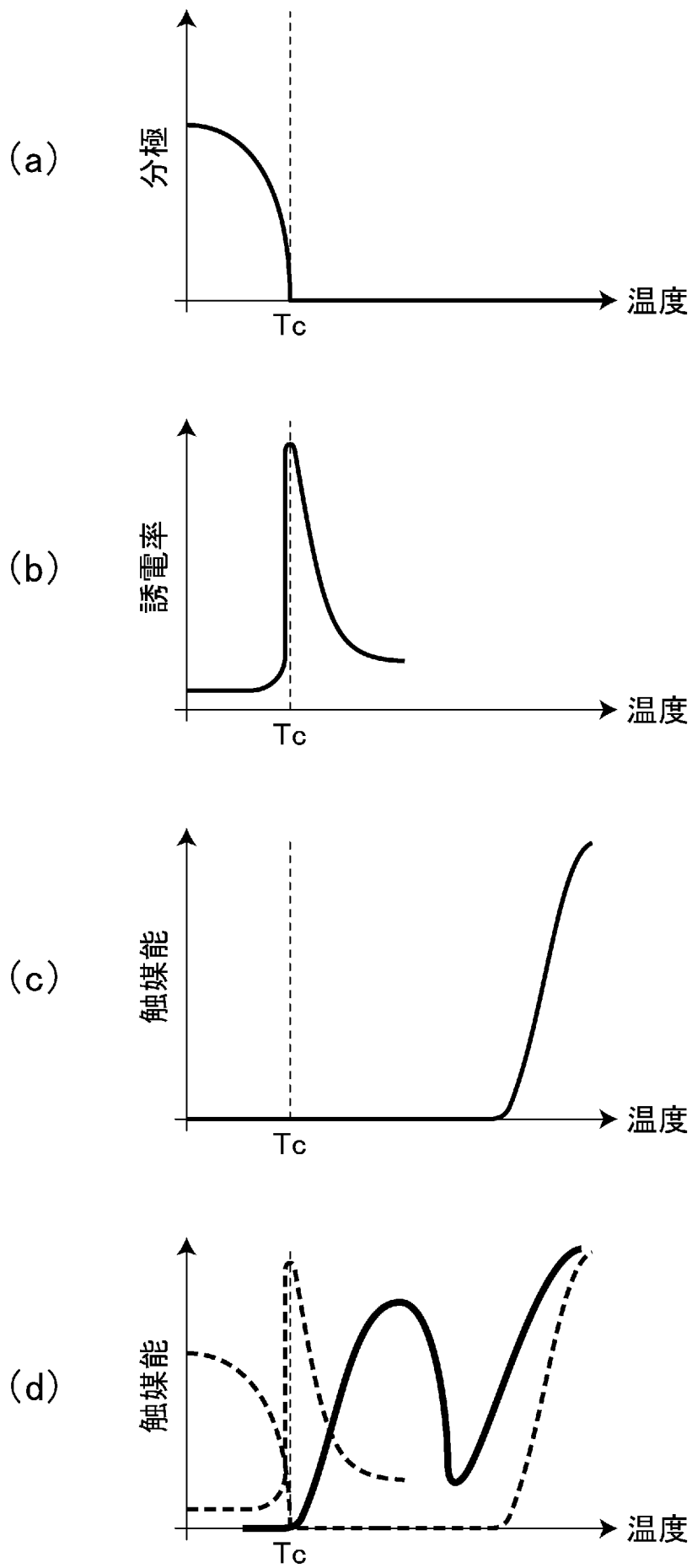
前記原料液を乾燥させて原料粉末を作成する工程と、

前記原料粉末を加熱する工程と
を有する強誘電体担体触媒の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054771

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/58(2006.01) i, B01J37/04(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)

B01J23/58, B01J37/04

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

JSTPlus(JDreamIII), 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 Y	JP 2012-161751 A (Okayama University), 30 August 2012 (30.08.2012), claims 1, 5; paragraphs [0023] to [0024], [0027], [0029]; examples & WO 2012/108402 A1	1-3 4
X Y A	JP 2011-000502 A (Nippon Steel Materials Co., Ltd.), 06 January 2011 (06.01.2011), claims 1 to 3; paragraphs [0036] to [0037]; example 2; table 15 (Family: none)	1, 3 4 2
Y	JP 2012-223769 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 15 November 2012 (15.11.2012), claim 1; paragraphs [0019] to [0020] (Family: none)	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

"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
17 April, 2014 (17.04.14)

Date of mailing of the international search report
28 April, 2014 (28.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054771

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-206649 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 20 October 2011 (20.10.2011), paragraphs [0080], [0119] & US 2013/0008827 A1 & EP 2554259 A1 & WO 2011/122446 A1	4
P,X P,A	Jun KANO, "A New Scheme to Design a Catalyst Using Ferroelectric Polarization Fluctuation", Bulletin of the Ceramic Society of Japan, 01 July 2013 (01.07.2013), vol.48, no.7, pages 525 to 531	1,3 2,4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. B01J23/58(2006.01)i, B01J37/04(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（I P C）） Int.Cl. B01J23/58, B01J37/04			
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 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 4 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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(JDreamIII), 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 Y	JP 2012-161751 A（国立大学法人 岡山大学）2012.08.30, 請求項 1、5、【0023】－【0024】、【0027】、【0029】、実施例 & WO 2012/108402 A1	1-3 4	
X Y A	JP 2011-000502 A（新日鉄マテリアルズ株式会社）2011.01.06, 請 求項1－3、【0036】－【0037】、実施例2、表15（ファミリーな し）	1, 3 4 2	
☒ 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 1 7 . 0 4 . 2 0 1 4		国際調査報告の発送日 2 8 . 0 4 . 2 0 1 4	
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） 磯部 香	4 G 3 6 3 7
		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	JP 2012-223769 A (株式会社日本触媒) 2012. 11. 15, 請求項 1、 【0019】－【0020】 (ファミリーなし)	4
Y	JP 2011-206649 A (J X 日鉱日石エネルギー株式会社) 2011. 10. 20, 【0080】、【0119】 & US 2013/0008827 A1 & EP 2554259 A1 & WO 2011/122446 A1	4
P, X P, A	狩野旬, 強誘電性電荷揺らぎを利用した触媒設計, セラミックス, 2013. 07. 01, Vol. 48, No. 7, p. 525-531	1, 3 2, 4