

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年2月16日 (16.02.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/016673 A1

(51) 国際特許分類:

C01B 31/02 (2006.01) B01J 20/20 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/014835

(22) 国際出願日:

2005年8月12日 (12.08.2005)

(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2004-236195 2004年8月13日 (13.08.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 飯島 澄男 (IIJIMA, Sumio) [JP/JP]; 〒4670032 愛知県名古屋市長区弥富町紅葉園7-404 Aichi (JP). 湯田坂 雅子 (YUDASAKA, Masako) [JP/JP]; 〒3002635 茨城

県つくば市東光台2-8-3 Ibaraki (JP). 村田 克之 (MURATA, Katsuyuki) [JP/JP]; 〒3050051 茨城県つくば市二の宮2-15-4 木村ロイヤルマンション11102号室 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 山下 穰平 (YAMASHITA, Johei); 〒1050001 東京都港区虎ノ門五丁目13番1号虎ノ門4OMTビル 山下国際特許事務所 Tokyo (JP).

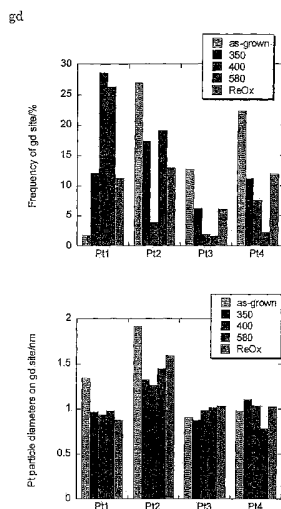
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD,

[続葉有])

(54) Title: METHOD FOR PREPARING CARBON MATERIAL HAVING METAL CARRIED THEREON

(54) 発明の名称: 金属担持炭素材料の製造方法



(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a novel technical means for controlling the position whereon a metal is carried and further for controlling the amount of a metal to be carried, which allows the selection of the type of function or the degree of activity as a catalyst, an adsorbing agent, a reactant or the like. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A method for preparing a carbon material having a metal carried thereon, which comprises contacting a solution containing the metal with a carbon material or the carbon material having been subjected to an oxidation treatment, a reduction treatment or an oxidation-reduction treatment, to thereby allow the material to carry the metal while controlling the position whereon the metal is carried; the above method, characterized in that the above control of the position for carrying comprising the contact of a carbon material with a solution containing a metal is achieved by changing a hydrogen ion concentration of the solution; and the above method, characterized in that the above carbon material is carbon nanohorn.

(57) 要約:

【課題】触媒、吸着材、反応材等としての機能や活性を選択可能とするための担持位置の制御、さらには担持量の制御を行うことのできる新しい技術的手段を提供する。

【解決手段】炭素材料もしくは酸化処理、還元処理または酸化・還元処理が施された炭素材料を金属成分含有溶液と接触させることで、担持位置を制御して金属を担持させる。前記金属成分含有溶液との接触による担持位置の制御は、溶液の水素イオン濃度の変化により行うことを特徴とする。また、前記炭素材料は、カーボンナノホーンであることを特徴とする。

WO 2006/016673 A1



SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

金属担持炭素材料の製造方法

技術分野

- [0001] この出願の発明は、触媒、吸着剤、分離剤等として有用な、ナノ構造体等の炭素材料に金属を担持させた金属担持炭素材料の製造方法に関するものである。

背景技術

- [0002] 炭素材料は従来より吸着材、分離材、触媒担体等として利用されてきており、近年では、ナノチューブ、そしてナノホーンの出現とともに、ナノ構造体としての特徴が注目されている。
- [0003] このようなカーボンナノホーン、そしてカーボンナノチューブ等のナノ構造体を主とする炭素材料について検討も精力的に進められてきており、たとえば、単層カーボンナノホーンや、その壁部、先端部に細孔を開いたカーボンナノホーンを吸着材や金属担持のための触媒担体とすることの報告、そして提案(特許文献1-2)がなされて以来、炭素材料と金属等の物質を蒸発させて金属等を担持したカーボンナノホーンを製造する方法(特許文献3)や、貴金属をガス状で炭素材料と接触させて貴金属を担持させる方法(特許文献4)をはじめ、カーボンナノチューブの切断にともなうエッジサイトに触媒金属成分の溶液を用いて金属を担持すること(特許文献5)、カーボンナノ材料との反応により金属を担持すること(特許文献6)、さらには固相での乾式拡散法によってカーボン担体に活性種金属を担持する方法(特許文献7)等が提案されている。

特許文献1:特開2002-159851号公報

特許文献2:特開2002-326032号公報

特許文献3:特開2003-25297号公報

特許文献4:特開2003-181288号公報

特許文献5:特開2003-261311号公報

特許文献6:特開2004-59409号公報

特許文献7:特開2004-82007号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] しかしながら、従来においては、カーボンナノホーン、カーボンナノチューブ等のナノ構造体をはじめとする炭素材料に金属を担持することの検討や提案が様々になされてきているものの、金属担持炭素材料の機能やその活性を大きく左右することになる金属の担持位置や担持粒子径についての選択性、その制御のための方策は実際的に見出されていないのが実情である。
- [0005] そこで、この出願の発明は、以上のような背景から、従来の問題点を解消し、触媒、吸着材、反応材等としての機能や活性を選択可能とするための担持位置の制御、さらには担持粒子径を制御できる新しい技術的手段を提供することを課題としている。
- [0006] この出願の発明の金属担持炭素材料の製造方法は、上記の課題を解決するものとして以下のことを特徴としている。
- [0007] <1>炭素材料もしくは酸化処理、還元処理または酸化・還元の処理が施された炭素材料を金属成分含有溶液と接触させることで、担持位置を制御して金属を担持させる。
- [0008] <2>炭素材料を酸化処理、還元処理または酸化・還元処理した後に金属成分含有溶液と接触させることで、担持位置を制御して金属を担持させる。
- [0009] <3>前記酸化処理は、酸素または酸化剤による処理とする。
- [0010] <4>前記酸化処理は、酸素濃度1%以上の気流中での温度100℃～600℃の範囲の加熱処理とする。
- [0011] <5>前記酸化処理は、過酸化水素と無機酸のいずれか、もしくはその混合物を用いる処理とする。
- [0012] <6>前記還元処理は、水素または還元剤による処理とする。
- [0013] <7>前記還元処理は、水素濃度0.1%以上の気流中での温度800℃～1500℃の範囲の加熱処理とする。
- [0014] <8>前記酸化・還元処理は、酸化処理に続いての還元処理もしくは還元処理に続いての酸化処理とする。
- [0015] <9>前記金属成分含有溶液は、水溶液またはアルコール溶液とする。

- [0016] <10>前記金属成分溶液は、金属の塩または錯塩のいずれかか、もしくはその混合物の溶液とする。
- [0017] <11>前記金属成分溶液は、貴金属成分の溶液であつて炭素材料には貴金属が担持されることとする。
- [0018] <12>前記金属成分含有溶液は、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Au、Agの錯塩の少くとも1種の水溶液またはエタノール溶液とする。
- [0019] <13>前記金属成分含有溶液は、白金アンミン、ビスエタノールアンモニウム白金、ジニトロジアミン白金のいずれかの水溶液またはエタノール溶液とする。
- [0020] <14>前記金属成分含有溶液との接触による担持位置の制御は、溶液の水素イオン濃度の変化により行う。
- [0021] <15>前記炭素材料は、カーボンナノホーンまたはカーボンナノチューブとする。
- [0022] <16>金属の担持位置は、カーボンナノホーンまたはカーボンナノチューブの壁面、外側先端、内側先端および粒子相互の間のうちの少くともいずれかとする。
- [0023] <17>前記炭素材料は、グラファイトナノファイバー、黒鉛、非晶質炭素または活性炭カーボンブラックとする。
- [0024] <18>担持される金属の平均粒子径を0.5nm～5nmの範囲とする。

発明の効果

- [0025] 上記のとおりこの出願の発明によれば、触媒、吸着材、反応材等としての機能や活性を選択可能とするための担持位置の制御、さらには担持粒子径の制御を行うことのできる金属担持炭素材料の製造が実現される。

発明を実施するための最良の形態

- [0026] この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。
- [0027] まず、この出願の発明の製造方法は、次の(A)、(B)いずれかのプロセスとして構成される。
- [0028] (A)炭素材料または酸化処理、もしくは還元処理あるいは酸化・還元の処理が施された炭素材料を金属成分含有溶液と接触させることで、担持位置の制御して金属を担持させる。

- [0029] (B)炭素材料を酸化処理、還元処理または酸化・還元処理した後に金属成分含有溶液と接触させることで、担持位置を制御して金属を担持させる。
- [0030] ここで、酸化処理については酸素ガスあるいは酸化剤による処理の適宜なものが考慮されてよいが、より実際的な好適な手段としては、酸素濃度1%以上の気流中での温度100℃～600℃の範囲の加熱、あるいは過酸化水素と無機酸のいずれか、もしくはその混合物を用いる処理が例示される。
- [0031] 還元処理についても水素ガスあるいは還元剤による処理の各種の手段であってよいが、より実際的には、水素濃度0.1%以上の気流中での温度800℃～1500℃の範囲の加熱処理が好適に考慮される。
- [0032] 炭素材料の外表面、あるいは内表面の位置に応じた官能基あるいは活性基の導入や変換がこのような酸化処理や還元処理、さらには、酸化処理に続いての還元処理もしくは還元処理に続いての酸化処理という酸化・還元処理によって実現される。これらの官能基や活性基の位置選択性は、上記の手段やその条件によって、また、炭素材料の種類(構造)によって相違するが、その確認は容易である。
- [0033] この出願の発明の炭素材料は各種のものであってよいが、より代表的には、金属担持炭素材料としての機能、有用性、その用途を考慮すると、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンが挙げられる。これらは単層または多層であってよく、集合体として構成されていてもよい。また、これらは、公知の方法をはじめとして各種の手段により製造、さらには精製されたものであってよい。
- [0034] また、従来公知の手段によって製造もしくは加工された、細孔開口を有するものや、切断(破断)されたもの等の各種のものであってよい。
- [0035] 金属の担持位置は、カーボンナノホーンまたはカーボンナノチューブの場合には、たとえばその外、内または内外の壁面、外側先端、内側先端および粒子相互の間のうちの少なくともいずれかであることになる。
- [0036] もちろん、炭素材料は、グラファイトナノファイバー、黒鉛、非晶質炭素または活性炭カーボンブラック等であってよく、これらの層間に金属が担持されていてもよい。
- [0037] そして、この出願の発明においては、金属成分含有の溶液を用いることを特徴としているが、この場合の金属成分含有溶液は、水溶液または有機溶媒溶液であって、

両者の混合であってもよい。有機溶媒としては一般的には極性溶媒であることが好ましい。なかでも、アルコール溶液であることが好適に考慮される。

[0038] また、金属成分溶液は、金属の塩または錯塩のいずれかか、もしくはその混合物の溶液であることが好ましい。金属成分も各種であってよいが、金属としての機能、活性の観点からは、貴金属成分の溶液であって炭素材料には貴金属が担持されるようにすることが好ましい。

[0039] より具体的には、たとえば、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Au、Agの錯塩の少くとも1種の水溶液またはエタノール溶液であり、さらには、たとえばPt担持の場合には、白金アンミン、ビスエタノールアンモニウム白金、ジニトロジアミン白金のいずれかの水溶液またはエタノール溶液である。

[0040] 金属担持位置、さらには担持金属の粒子径の制御においては、溶液の水素イオン濃度を変化させることが重要である。一般的にはpH1～11の範囲が選択されることになるが、この出願の発明の方法においては、ナノホーン、ナノチューブという構造体の場合には、通常、次のことを指針、あるいは目安とすることができる。

[0041] 1) 外側壁面、内側壁面、開口部への金属担持のためには、溶液pHを比較的酸性側にあるようにすることが好ましい。

[0042] この場合の粒子径の制御は、pH7～9の中性からアルカリ側へシフトさせることによりより顕著となる。

[0043] 2) ナノ構造体の相互の間に担持させるためには、アルカリ側のpHとすることにより選択性を強めることができる。

[0044] 酸化もしくは還元処理を行わない炭素材料ではより強アルカリ側へのシフトが有効である。

[0045] 3) エッジサイト、テラスサイトへの担持のためには、pHはアルカリ側が有効であり、粒子径の増大も同様である。

[0046] 4) ナノホーンの先端内側への担持には酸性pH側へのシフトと、酸化処理しておくことが有効である。

[0047] 一方、先端外側への担持は、アルカリ側にシフトすることが有効であり、より高温での酸化処理も有効である。この処理は粒子径の増大に寄与することになる。

[0048] そして、この出願の発明においては、上記のような制御された金属担持の粒子径は、0.5nm～5nmの範囲になるようにすることができる。

[0049] そこで、以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。もちろん以下の例によって発明が限定されることはない。

実施例

[0050] 単層カーボンナノホーン(SWNH)をAr雰囲気中でのグラファイトターゲットを用いてのレーザーアブレーションにより調製し、Ag-grownのSWNH、300℃、400℃、580℃酸素中で酸化したSWNH、580℃酸素中で酸化したのち1100℃5%水素／ヘリウムバランス中で還元したSWNHの5種の試料に次の4種のPt薬液を用いてPtを担持した。

[0051] Pt1:4価白金アンミン水酸塩

Pt2:ビスエタノールアンモニウム白金

Pt3:Pソルト(ジニトロジアミン白金)硝酸溶液

Pt4:Pソルト(ジニトロジアミン白金)硝酸溶液(Pt3より硝酸濃度が低いもの)

溶液のpHは、Pt1が10、Pt2が8、Pt3が3、Pt4が5であった。

[0052] SWNHと白金薬液を混合し1時間攪拌の後、加圧ろ過、エタノールで洗浄の後、150℃で乾燥した。

[0053] TEM観察により各々のPtの担持位置、粒子径を調べた。

[0054] 担持位置は図1のようにgd, is, it, ot, wと定義した。

[0055] その結果を図2から図6に示した。各々の図には、上記gd, is等の担持位置についての金属の担持割合(Frequency:%)と、白金粒子平均径(Pt particle diameters:nm)が示されている。これらの図から以下のことが確認された。

[0056] gd(図2)についてはアルカリ性の薬液が選択性が良い。粒子径はPt1と2を用いることで制御できる。

[0057] is(図3)については弱アルカリ性の薬液を用いることで選択的に担持できた。またas-grownのSWNHについてはpHの大きな薬液が選択性が良い。またPt3と4のように粒子径も制御できた。

[0058] it(図4)については400℃処理したSWNHが選択性が良い。弱アルカリ性の薬液

はほとんど選択されない。

[0059] ot(図5)については、アルカリ性(pH10)の薬液で選択性が良い。酸化温度を高くすることで粒子径を大きくできる。

[0060] w(図6)の場合には、酸性側の薬液で選択性が良い。粒子径はPt1と2を用いることで制御できる。

図面の簡単な説明

[0061] [図1]担持位置の類型を示した模式図である。

[図2]gdの場合の結果を示した図である。

[図3]isの場合の結果を示した図である。

[図4]itの場合の結果を示した図である。

[図5]otの場合の結果を示した図である。

[図6]wの場合の結果を示した図である。

請求の範囲

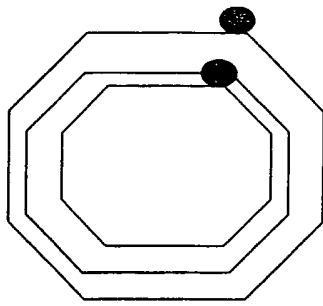
- [1] 炭素材料もしくは酸化処理、還元処理または酸化・還元処理が施された炭素材料を金属成分含有溶液と接触させることで、担持位置を制御して金属を担持させることを特徴とする金属担持炭素材料の製造方法。
- [2] 炭素材料を酸化処理、還元処理または酸化・還元処理した後に金属成分含有溶液と接触させることで、担持位置を制御して金属を担持させることを特徴とする金属担持炭素材料の製造方法。
- [3] 前記酸化処理は、酸素または酸化剤による処理であることを特徴とする請求項1または2の金属担持炭素材料の製造方法。
- [4] 前記酸化処理は、酸素濃度1%以上の気流中での温度100℃～600℃の範囲の加熱処理であることを特徴とする請求項3の金属担持炭素材料の製造方法。
- [5] 前記酸化処理は、過酸化水素と無機酸のいずれか、もしくはその混合物を用いる処理であることを特徴とする請求項3の金属担持炭素材料の製造方法。
- [6] 前記還元処理は、水素または還元剤による処理であることを特徴とする請求項1または2の金属担持炭素材料の製造方法。
- [7] 前記還元処理は、水素濃度0.1%以上の気流中での温度800℃～1500℃の範囲の加熱処理であることを特徴とする請求項6の金属担持炭素材料の製造方法。
- [8] 前記酸化・還元処理は、酸化処理に続いての還元処理もしくは還元処理に続いての酸化処理であることを特徴とする請求項1から7のいずれかの金属担持炭素材料の製造方法。
- [9] 前記金属成分含有溶液は、水溶液またはアルコール溶液であることを特徴とする請求項1または2の金属担持炭素材料の製造方法。
- [10] 前記金属成分溶液は、金属の塩または錯塩のいずれかか、もしくはその混合物の溶液であることを特徴とする請求項1または2の金属担持炭素材料の製造方法。
- [11] 前記金属成分溶液は、貴金属成分の溶液であって炭素材料には貴金属が担持されることを特徴とする請求項1または2の金属担持炭素材料の製造方法。
- [12] 前記金属成分含有溶液は、Pt、Pd、Rh、Ru、Ir、Au、Agの錯塩の少なくとも1種の水溶液またはエタノール溶液であることを特徴とする請求項11の金属担持炭素材料

の製造方法。

- [13] 前記金属成分含有溶液は、白金アンミン、ビスエタノールアンモニウム白金、ジニトロジアミン白金のいずれかの水溶液またはエタノール溶液であることを特徴とする請求項12の金属担持炭素材料の製造方法。
- [14] 前記金属成分含有溶液との接触による担持位置の制御は、溶液の水素イオン濃度の変化により行うことを特徴とする請求項1または2の金属担持炭素材料の製造方法。
- [15] 前記炭素材料は、カーボンナノホーンまたはカーボンナノチューブであることを特徴とする請求項1または2の金属担持炭素材料の製造方法。
- [16] 金属の担持位置は、カーボンナノホーンまたはカーボンナノチューブの壁面、外側先端、内側先端および粒子相互の間のうちの少くともいずれかであることを特徴とする請求項15の金属担持炭素材料の製造方法。
- [17] 前記炭素材料は、グラファイトナノファイバー、黒鉛、非晶質炭素または活性炭カーボンブラックであることを特徴とする請求項1または2の金属担持炭素材料の製造方法。
- [18] 担持される金属の平均粒子径を0.5nm～5nmの範囲とすることを特徴とする請求項1または2の金属担持炭素材料の製造方法。

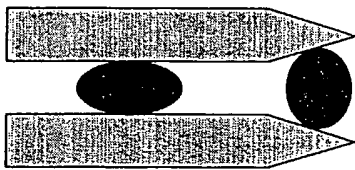
[図1]

gd



エッジサイト、テラスサイト等

is



NH 間隙

it



NH 内側先端

ot



NH 外側先端

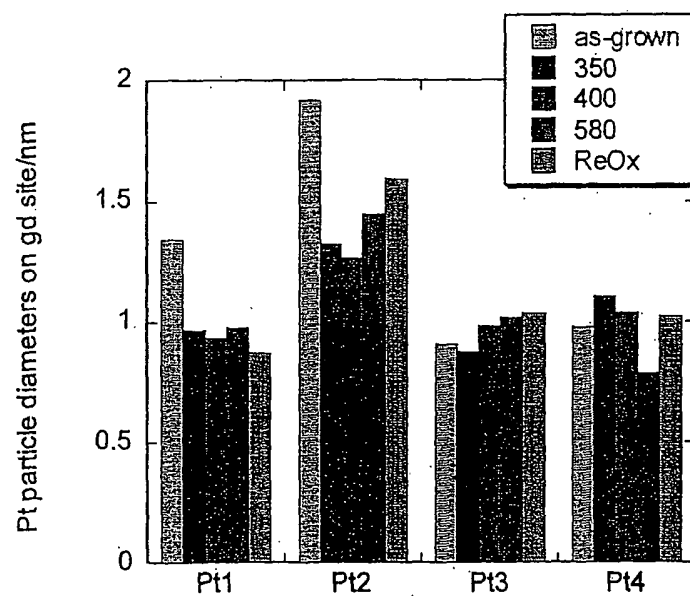
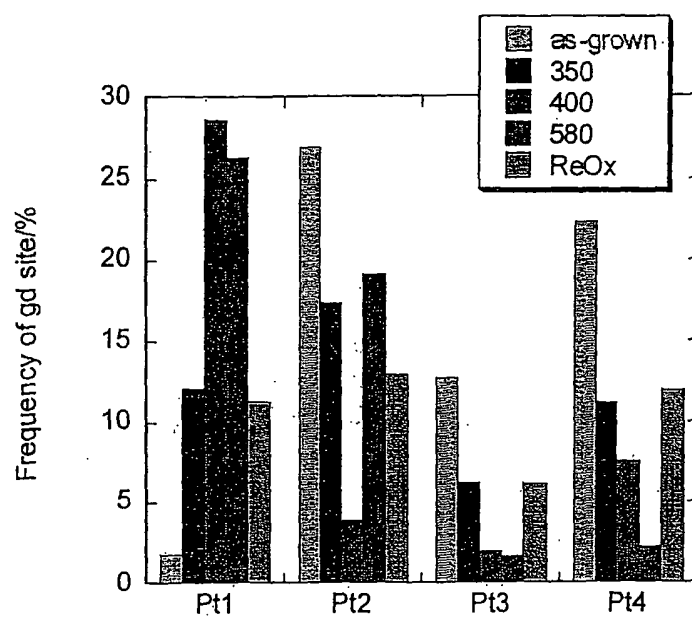
w



外側壁面、内側壁面、窓

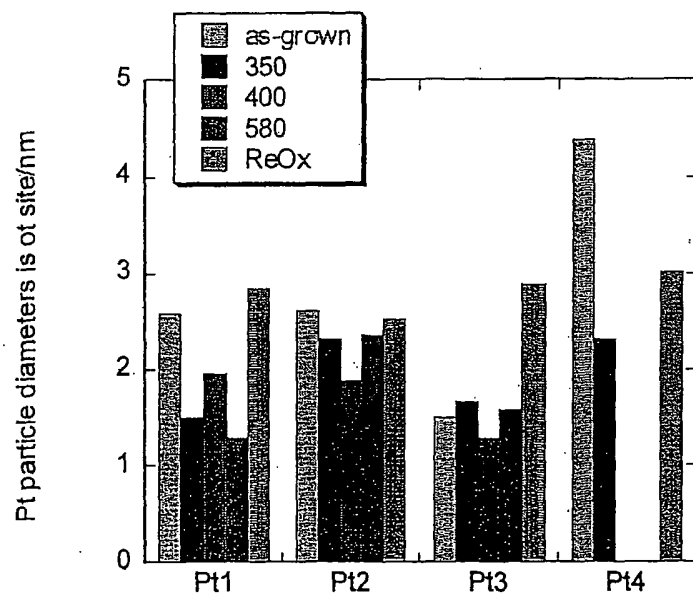
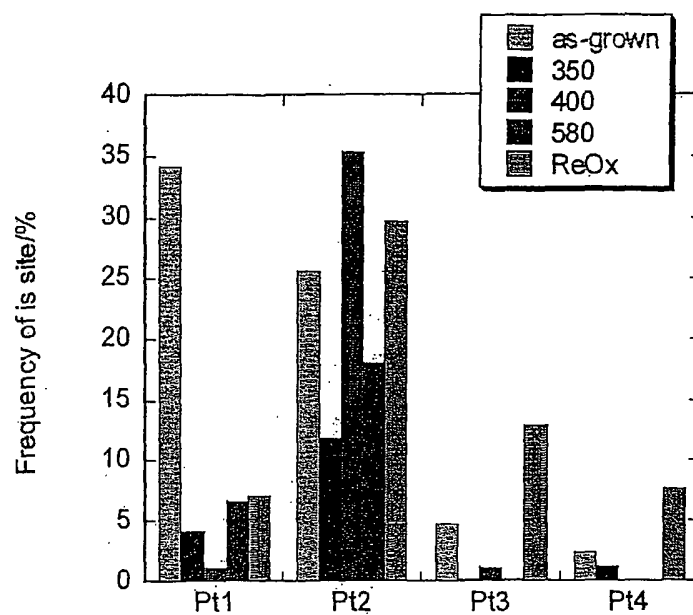
[図2]

gd



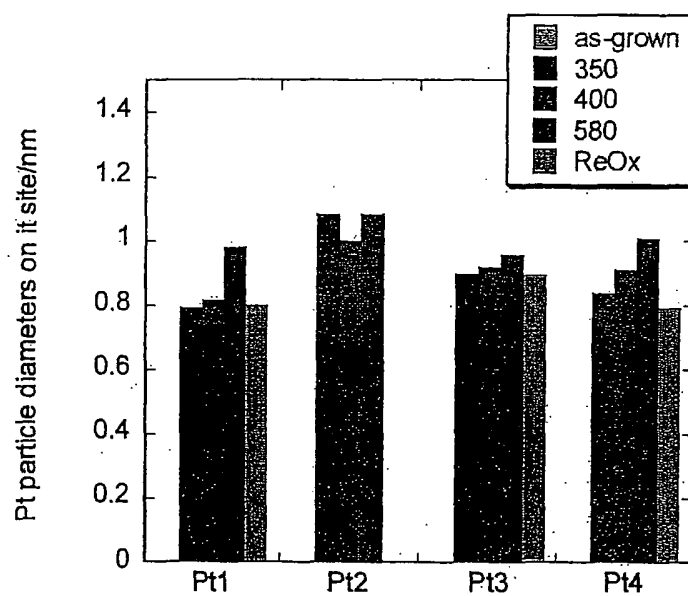
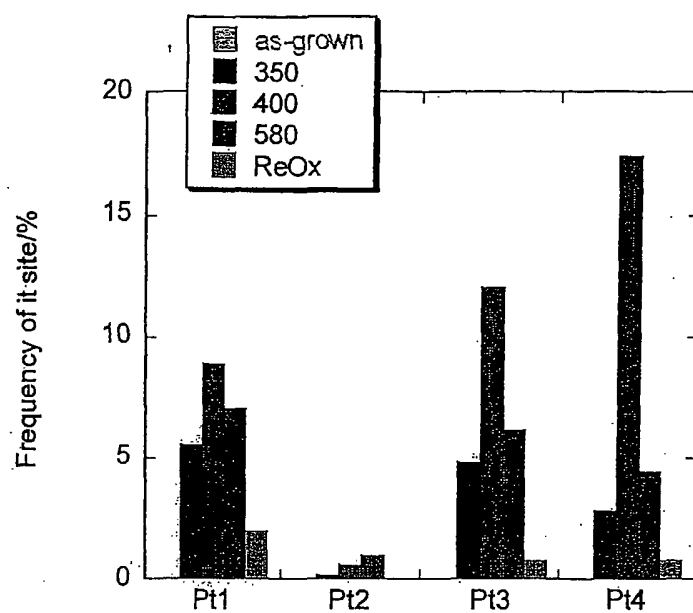
[図3]

is



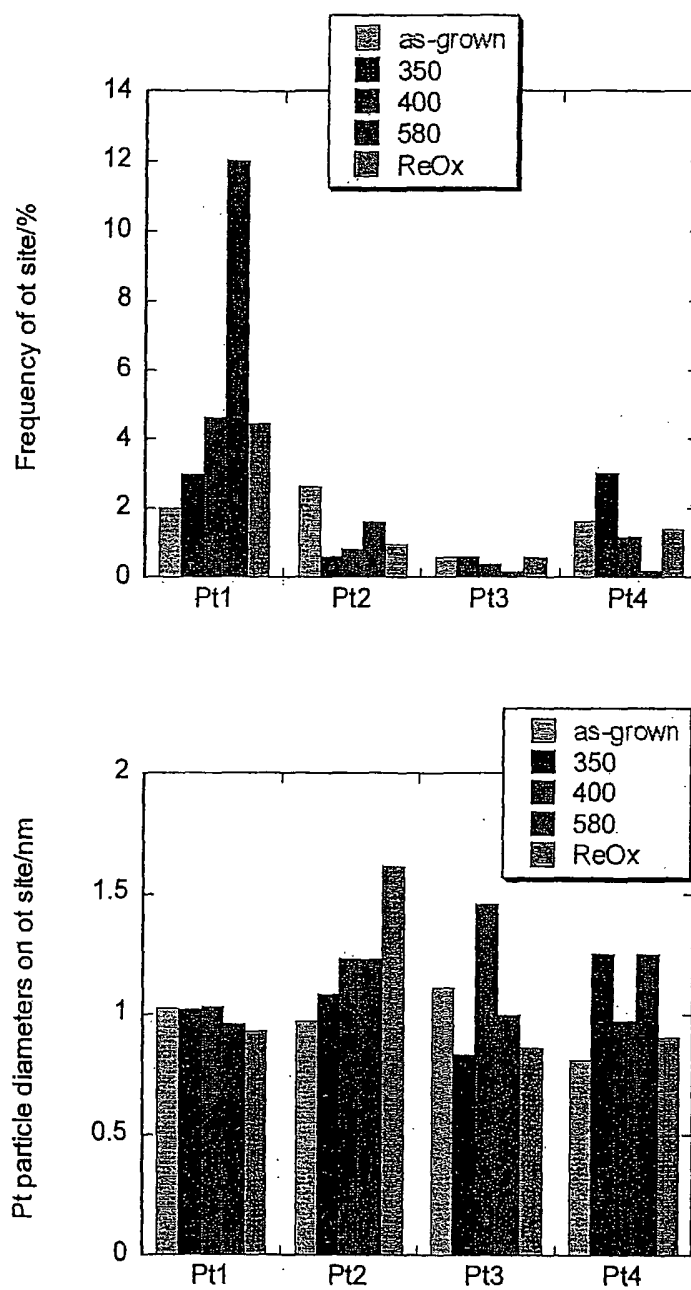
[図4]

it



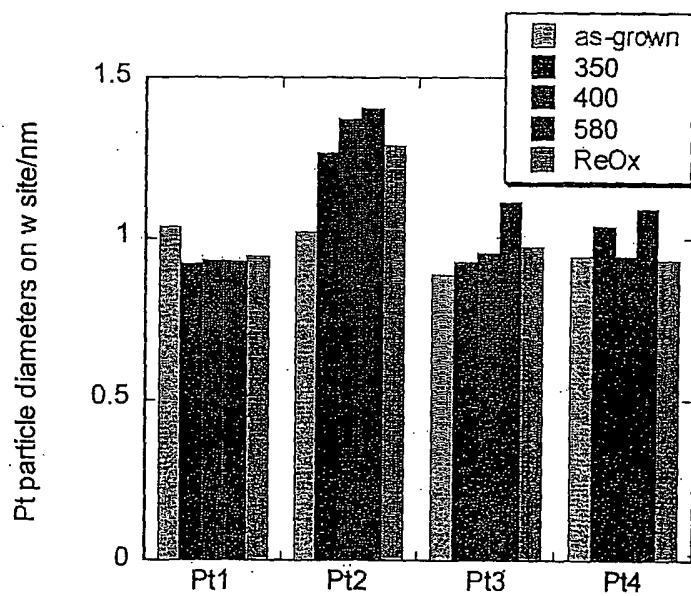
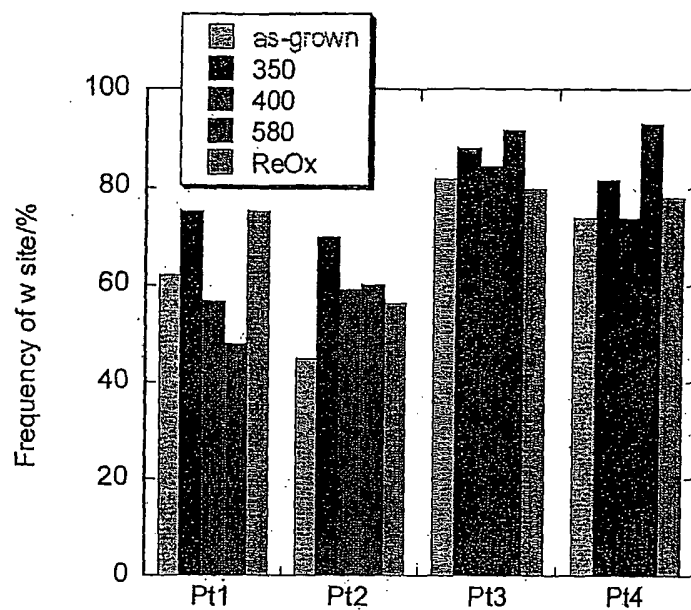
[図5]

ot



[図6]

W



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014835

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02 (2006.01), **B01J35/02** (2006.01), **B01J20/20** (2006.01),
B01J20/30 (2006.01), **C01B31/02**

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)

C01B31/02 (2006.01), **B01J35/02** (2006.01), **B01J20/20** (2006.01),
B01J20/30 (2006.01)

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-261311 A (President of Shinshu University), 16 September, 2003 (16.09.03), Full text (Family: none)	1-18
P, A	JP 2005-7281 A (Japan Science and Technology Agency), 13 January, 2005 (13.01.05), Full text (Family: none)	1-18
T	Xiang Li et al., Microwave polyol synthesis of Pt/CNTs catalysts: Effects of pH on particle size and electrocatalytic activity for methanol electrooxidation, CARBON, 2005.08, Vol.43, No.10, pages 2168 to 2174	1-18



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
27 October, 2005 (27.10.05)

Date of mailing of the international search report
08 November, 2005 (08.11.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

In the example of the present specification, there is described a method for carrying Pt on a single wall carbon nanohorn (SWNH), wherein a tetravalent platinum ammine hydroxo salt solution (Pt1, pH 10), a bis-ethanol ammoniunplatinum solution (Pt2, pH 8), a nitric acid solution of dinitrodiamine platinum (Pt3, pH 3) and a nitric acid solution of dinitrodiamine platinum (Pt4, pH 5) are used to five samples of SWNH, that is, an As-grown SWNH sample, three SWNH samples having been subjected to the oxidation in the oxygen at 300°C, 400°C or 580°C, and an SWNH sample having been subjected to the oxidation in the oxygen at 580°C and then to the reduction at 1100°C in 5 % hydrogen/helium balance, and it is also described that platinum is carried on an etched side with better selectivity in an alkaline solution, is carried between NH with better selectivity in a weekly alkaline solution, is carried on the end of the outside of NH with better selectivity in an alkaline solution (pH 10), is carried on the surface of the outside wall, the inside wall and the window portion thereof with better selectivity in an acidic solution, and is carried on the end of the inside of NH with better selectivity in the case of SWNH having been subjected to the oxidation at 400°C.

The example merely show the relationship between the position based on the shape of SWNH and the position whereon Pt is carried, and it is unclear that said technique can be applied to a general carbon material not having a shape similar to that of SWNH.

Further, the example only shows the selectivity in each position, whereon a metal is carried, depending on the type (a pH value) of a chemical solution (a pH value) and the selectivity at the end of the inside of NH in the case of using SWNH having been subjected to the oxidation in the oxygen at 400°C, and the example does not describe specifically the relationship of the treatments of oxidation, reduction and oxidation-reduction and the position whereon a metal is carried.

Further, the example describes only with respect to a solution of Pt, which is a noble metal, and it is unclear that said technique is applicable to all the metals including the ones except a noble metal.

As pointed out above, claims 1 to 18 are not fully supported by the specification.

Consequently, the search has been carried out with respect to the scope supported by and disclosed in the specification, that is, to a method for preparing a carbon material having a metal carried thereon, wherein the carbon material is a single wall carbon nanohorn, a solution containing a noble metal is used, and the control of the position, whereon the metal is carried, is carried by the change of the hydrogen ion concentration of the solution.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ **C01B31/02** (2006.01), **B01J35/02** (2006.01), **B01J20/20** (2006.01), **B01J20/30** (2006.01)
C01B31/02

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.⁷ **C01B31/02** (2006.01), **B01J35/02** (2006.01), **B01J20/20** (2006.01), **B01J20/30** (2006.01)

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で利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(JOIS)

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 請求の範囲の番号
A	JP 2003-261311 A (信州大学長) 2003.09.16 全文、(ファミリーなし)	1-18
P,A	JP 2005-7281 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2005.01.13 全文、(ファミリーなし)	1-18
T	Xiang Li et al, Microwave polyol synthesis of Pt/CNTs catalysts: Effects of pH on particle size and electrocatalytic activity for methanol electrooxidation, CARBON, 2005.08, Vol.43, No.10, p.2168-2174	1-18

☐ 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

27. 10. 2005

国際調査報告の発送日

08. 11. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

宮澤 尚之

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

9278

明細書の実施例には、As-grownの単層カーボンナノホーン(SWNH)、300℃、400℃、580℃酸素中で酸化したSWNH、580℃酸素中で酸化したのち1100℃5%水素／ヘリウムバランス中で還元したSWNHの5種の試料に対して、4価白金アンミン水酸塩溶液(Pt1、pH10)、ビスエタノールアンモニウム白金溶液(Pt2、pH8)、ジニトロジアミン白金硝酸溶液(Pt3、pH3)、ジニトロジアミン白金硝酸溶液(Pt4、pH5)を用いて、SWNHにPtを担持することが示されており、エッチサイドでの担持は、アルカリ性薬液で選択性がよいこと、NH間隔での担持は、弱アルカリ性の薬液で選択性が良いこと、NH外側先端の担持では、アルカリ性(pH10)の薬液で選択性が良いこと、外側壁面・内側壁面・窓の担持は、酸性側の薬液で選択性が良いこと、および、NH内側先端での担持は、400℃酸化処理したSWNHの選択性が良いことが示されている。

実施例では、SWNHの形状に基づいた位置とPtの担持位置の関係を示したものにすぎず、SWNHのような形状を有さない炭素材料一般にまで、当該技術を適用できることが明らかにされていない。

また、実施例では、薬剤の種類(pH値)による各担持位置での選択性や、400℃酸化処理したSWNHを用いたときのNH内側先端での選択性が示されているだけであり、酸化処理、還元処理、酸化還元処理を施すことと、担持位置を制御することとの関係が具体的に記載されていない。

また、実施例では、貴金属であるPtの溶液について示されているだけであり、貴金属以外を含む金属全般まで、当該技術を適用できることが明らかにされていない。

以上のとおり、請求の範囲1～18は、明細書による十分な裏付けがなされていない。

したがって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、炭素材料は、単層カーボンナノホーンであり、貴金属成分含有溶液を用い、担持位置の制御を溶液の水素イオン濃度の変化により行う、金属担持炭素材料の製造方法について行った。