

(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
2011年1月6日(06.01.2011)



(10) 国際公開番号
WO 2011/001677 AI

- (51) 国際特許分類:
B22F 9/24 (2006.01) *B22F 1/02* (2006.01)
BOLJ 23/44 (2006.01) *C02F 1/58* (2006.01)
BOLJ 35/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP20 10/0043 16
- (22) 国際出願日: 2010年6月30日(30.06.2010)
- (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 2009-156825 2009年7月1日(01.07.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (Nippon Sheet Glass Company, Limited) [JP/JP]; 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27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): 吉井哲朗 (YOSHII, Teikuroo) [JP/JP]; 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP). 堀口治子 (HORIGUCHI, Haruko) [JP/JP]; 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 鎌田耕一, 外 (KAMADA, Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号梅田フラザビル別館8階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のな1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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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1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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), -L-ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第21条(3))

(54) Title: NOBLE METAL COLLOIDAL PARTICLES, NOBLE METAL COLLOIDAL SOLUTION, AND CATALYST FOR HYDROGEN PEROXIDE DECOMPOSITION

(54) 発明の名称: 貴金属コロイド粒子及び貴金属コロイド溶液、並びに、過酸化水素分解用触媒

(57) Abstract: Disclosed are noble metal colloidal particles comprising Pd colloidal particles and Pt supported on the surfaces of the aforementioned Pd colloidal particles. The noble metal colloidal particles are essentially free of protective colloids, the average diameter of the aforementioned Pd colloidal particles is 7-20 nm, and, expressing the quantity of the aforementioned Pt supported on the surface of the aforementioned Pd colloidal particles as the number of atomic layers of Pt atoms, the quantity of the aforementioned Pt is 0.5-2 atomic layers. Also disclosed is a noble metal colloidal solution that can be obtained by dispersing the noble metal colloidal particles in a solvent.

(57) 要約: 本発明の貴金属コロイド粒子は、Pdコロイド粒子と、前記Pdコロイド粒子の表面に担持されたPtを含む貴金属コロイド粒子であって、実質的に保護コロイドを含まず、前記Pdコロイド粒子の平均粒径が7~20nmであり、前記Pdコロイド粒子の表面に担持されたPtの量をPt原子の原子層数で示した場合に、前記Ptの量が0.5~2原子層である。本発明の貴金属コロイド溶液は、このような本発明の貴金属コロイド粒子を溶媒に分散させることによって得ることができる。



WO 2011 01677 1

明 細 書

発明の名称：

貴金属コロイド粒子及び貴金属コロイド溶液、並びに、過酸化水素分解用触媒

技術分野

[0001] 本発明は、貴金属コロイド粒子及び貴金属コロイド溶液と、過酸化水素分解用触媒とに関する。

背景技術

[0002] 過酸化水素水は、廃水処理や半導体の洗浄等のように工業的に広く利用されており、また、一般家庭でも、コンタクトレンズの消毒等に利用されている。しかし、過酸化水素が残留している廃液をそのまま廃棄すると、河川の生態系に悪影響を及ぼすことがある。そのため、廃液中に残留する過酸化水素を分解除去することが必要となる。また、消毒後のコンタクトレンズには過酸化水素が残留しており、そのまま使用すると眼に重大な障害をもたらす危険性がある。そのため、コンタクトレンズに残留する過酸化水素を、完全に分解除去しなければならない。

[0003] 従来、過酸化水素を分解する方法として種々の方法が提案されているが、その一例として、白金（Pt）コロイド触媒を利用する方法が広く知られている（例えば、特許文献「及び非特許文献」参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-100040号公報

特許文献

[0005] 非特許文献1：多羅間公雄編、「触媒光学講座2 触媒物性論」、地人書館、昭和41年、P. 271

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] Ptは希少で高価であるので、その使用量を減らすことが望まれる。しかしながら、Pt単体では、Pt本来の触媒性能以上の性能を実現することが出来ないため、単にPt量を減らすと過酸化水素を確実に分解することが出来ないという問題があった。

[0007] 本発明は、上記問題点を解決するためになされたものであり、Pt量を低く抑えつつ、かつ効率良く過酸化水素を分解することが可能な、貴金属コロイド粒子及び貴金属コロイド溶液を提供することを課題とする。さらに、本発明は、このような貴金属コロイド粒子を用いた過酸化水素用触媒を提供することも課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、Pdコロイド粒子と、前記Pdコロイド粒子の表面に担持されたPtとを含む貴金属コロイド粒子であって、実質的に保護コロイドを含まず、前記Pdコロイド粒子の平均粒径が7～20nmであり、前記Pdコロイド粒子の表面に担持された前記Ptの量をPt原子の原子層数で示した場合に、前記Ptの量が0.5～2原子層である、貴金属コロイド粒子を提供する。

[0009] また、本発明は、溶媒と、前記溶媒に分散した上記本発明の貴金属コロイド粒子とを含む貴金属コロイド溶液も提供する。

[0010] さらに、本発明は、上記本発明の貴金属コロイド粒子を含む、過酸化水素分解用触媒も提供する。

発明の効果

[0011] 本発明の貴金属コロイド粒子に含まれるPt量は、Pdコロイド粒子の表面に0.5～2原子層の範囲で担持される程度の量でよいため、少量である。さらに、本発明の貴金属コロイド粒子は、Pt単体のコロイド粒子と比較して、Pt量は非常に少ないものの、より高い過酸化水素分解の触媒性能を実現できる。このように、本発明の貴金属コロイド粒子は、Pt量を低く抑えつつ、かつ効率良く過酸化水素を分解できる。また、このような貴金属コ

ロイ ト粒子を含む貴金属コロイ ト溶液及び過酸化水素分解用触媒も、同様に、Pt量を低く抑えつつ、かつ効率良く過酸化水素を分解できる。

発明を実施するための形態

0012] 本発明の貴金属コロイ ト粒子は、Pdコロイ ト粒子の表面にPtが担持されることによって形成されている。

0013] Ptは、Pdコロイ ト粒子の表面に部分的に設けられていてもよいし、Pdコロイ ト粒子の表面全体を被覆するPt層として設けられていてもよい。すなわち、本発明の貴金属コロイ ト粒子は、PdがコアでPtがシエルのコア-シェル構造を有していてもよい。Pdコロイ ト粒子の表面に担持されるPtの量は、Pt原子の原子層数で示した場合に、0.5~2原子層である。なお、ここでの「原子層数」とは、Pdコロイ ト粒子を球体と仮定し、その表面にn（nは正数）原子層分の厚さのPtが存在しているということを意味している。Pt原子が立方最密充填されることを考慮すると、「原子層の厚さはPt原子の直径（0.276nm）、2原子層の厚さは（ $r + 3^{1/2} / 2$ ）×Pt原子の直径、3原子層の厚さは（ $r + 3^{1/2}$ ）×Pt原子の直径、m（mは「以上の整数）原子層の厚さは（ $r + (m - 1) \times 3^{1/2} / 2$ ）×Pt原子の直径、となる。なお、原子層数が「よりも小さい場合のPtの量は、Ptが「原子層の場合のPtの量を基準として算出される。例えば、原子層数が0.5の場合のPtの量とは、まず「原子層分のPtの量を求めて、その値に0.5を乗じた値となる。

[0014] 本発明の貴金属コロイ ト粒子では、Ptの原子層数を0.5以上とすることにより、十分な触媒活性を得ることができる。本発明の貴金属コロイ ト粒子がPtの触媒性能を効果的に発揮するためには、PtがPdコロイ ト粒子の表面全体をほぼ被覆していることが好ましく、例えば、Pdコロイ ト粒子の表面に担持されるPtの量が0.75原子層以上であることが好ましい。また、原子層数が2原子層を超えると、反応原料（本実施の形態では、分解する対象である過酸化水素）と接触しないPtの割合が増加するので、Pt単位重量当たりの触媒活性量が低下してしまう。すなわち、2原子層を超え

ると、Ptの触媒としての機能を効率的に発揮させることが困難となる。Ptの触媒としての機能をより効率的に発揮させるためには、Ptの量を「原子層以下とすることが好ましい。

[0015] Pdコロイド粒子は、その平均粒径が7~20nmである。Pdコロイド粒子の平均粒径が7nmよりも小さいと、Pdの結晶性が悪く、Pdコロイド粒子の表面に担持されたPtの結晶性が悪くなる。さらに、PtとコアとなるPdとの間での電子のやり取りがスムーズに行われずに、Ptの触媒性能が効果的に発揮できない。一方、Pdコロイド粒子の平均粒径が20nmよりも大きいと、Pdコロイド粒子の単位重量当たりの表面積が小さくなるため、同量の表面積を得るための粒子数、すなわちPdコロイド粒子の濃度が増加する。そのため、コロイドの分散安定性が低下する。このように、Pdコロイド粒子の結晶性と分散性の両方を満足するために、Pdコロイド粒子の平均粒径を7~20nmとする。なお、ここでのPdコロイド粒子の粒径とは、動的散乱法を用いて測定したものである。具体的には、光散乱光度計（大塚電子社製 DJS-2000）を用いて非接触後方散乱強度を測定し、強度基準粒度分布を求めて、その体積累積50%の位置を平均粒径とした。

[0016] 本発明の貴金属コロイド粒子は、実質的に保護コロイドを含んでいない。ここで、「実質的に保護コロイドを含まない」とは、当該貴金属コロイド溶液中の保護コロイド形成剤の含有量を保護コロイド形成剤に含まれる炭素量で示した場合に、貴金属コロイド溶液中の全炭素濃度が200質量ppm以下程度であることを意味する。一般的に、保護コロイド形成剤にはタンパク質や高分子物質が用いられるため、貴金属コロイド溶液中の全炭素濃度によって、貴金属コロイド溶液に含まれる保護コロイド形成剤量の程度を表すことができる。なお、保護コロイド形成剤については後述する。このように、本発明の貴金属コロイド粒子は、実質的に保護コロイドを含んでいないので、反応原料（本実施の形態では、分解する対象である過酸化水素）とPtとの接触面積を充分確保でき、触媒としての機能を効率的に発揮できる。

- [0017] 本発明の貴金属コロイド粒子は、P dコロイド粒子の表面にP tを担持した構成を有する。P dとP tとでは、酸化還元電位の関係によりP tがP dよりも電子リッチとなる。そのため、本発明の貴金属コロイド粒子は、P t単体のコロイド粒子よりも還元力が強くなり、高い触媒活性を得ることができ。
- [0018] 次に、本発明の貴金属コロイド粒子の製造方法の一例について説明する。ここでは、貴金属コロイド粒子を溶媒に分散させた貴金属コロイド溶液を得る方法の一例を説明する。
- [0019] まず、P d塩溶液を作製する。P d塩及び還元剤を、溶媒に添加する。さらに、P d塩の還元反応を促進する反応促進剤を溶媒に添加してもよい。このP d塩溶液を加熱し、P d塩に含まれるP dイオンを還元して、P dコロイド粒子の分散液（P dコロイド溶液）を得る。
- [0020] その後、得られたP dコロイド溶液から不純物を除去するために、イオン交換樹脂でP dコロイド溶液のイオン交換を行う。
- [0021] 次に、P dコロイド粒子の表面にP tを析出させるために、P dコロイド溶液にP t塩を添加する。この時、還元剤や反応促進剤をさらに添加してもよい。この溶液を加熱し、P t塩に含まれるP tイオンを還元して、P dコロイド粒子の表面にP tを析出させる。
- [0022] その後、得られたコロイド溶液から不純物を除去するためにイオン交換樹脂でイオン交換を行い、P dコロイド粒子の表面にP tが担持された貴金属コロイド溶液を得る。
- [0023] 上記の方法で用いるP d塩及びP t塩は、溶媒に充分溶解し、還元剤によって還元されるものであれば、特に限定されない。例えば、P d及びP tの塩化物、硝酸塩、硫酸塩及び金属錯化合物等を用いることができる。
- [0024] 溶媒は、P d塩、P t塩、還元剤及び反応促進剤を溶解できるものであれば、特に限定されない。水、アルコール類、ケトン類及びエーテル類を溶媒として用いることができる。P d塩及びP t塩を十分に溶解するという観点から、水及びアルコールが好適に用いられる。なお、還元剤を加える前に

溶媒を十分に煮沸しておいたり、溶媒に窒素等の不活性ガスを吹き込んでおく等して、溶媒中に存在する酸素を除去しておくことが望ましい。酸素が存在している溶媒にPd塩及びPt塩を添加すると、PdやPtの還元反応が進みにくく、コロイド粒子が形成されにくい。

[0025] 還元剤は、溶媒に溶解し、Pd塩及びPt塩を還元するものであればよく、特に限定されない。クエン酸類、アルコール類、カルボン酸類、ケトン類、エーテル類、アルデヒド類及びエステル類等を還元剤として用いることができる。これらを2種類以上組み合わせて用いてもよい。クエン酸類としては、クエン酸や、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム及びクエン酸アンモニウム等のクエン酸塩が例示される。アルコール類としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、エチレングリコール、グリセリン等が例示される。カルボン酸類としては、ギ酸、酢酸、フマル酸、リンゴ酸、コハク酸、アスパラギン酸、没食子酸、アスコルビン酸及びそれらのカルボン酸塩等が例示される。また、没食子酸と糖の脱水体であるタンニン酸も好適に用いられる。ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン等が例示される。エーテル類としては、ジエチルエーテル等が例示される。アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等が例示される。エステル類としては、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチルなどが例示される。これらの中でも、還元性が高く、取り扱いも容易なタンニン酸、没食子酸、クエン酸ナトリウム、アスコルビン酸及びその塩が特に好ましい。

[0026] 反応促進剤としては、例えば、炭酸カリウムなどの炭酸アルカリ類、炭酸水素ナトリウムなどの炭酸水素アルカリ類、水酸化リチウムなどの水酸化アルカリ類を用いることができる。

[0027] なお、本発明の貴金属コロイド粒子は、実質的に保護コロイドを含まないため、実質的に保護コロイド形成剤を用いずに作製される。ここで、保護コロイド形成剤とは、従来、コロイド粒子の分散安定性を保持するためにコロイド溶液に含有されているもので、コロイド粒子表面に付着して保護コロイド

ドを形成する物質のことである。このような保護コロイド形成剤としては、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ゼラチンなどの水溶性高分子物質、界面活性剤及び高分子キレート化剤等が挙げられる。本発明の貴金属コロイド粒子は、表面に負の電荷を有し、お互いに電氣的反発力をもっているため、保護コロイドを含んでいないのにもかかわらず分散安定性を維持できる。

[0028] 以上のような方法により、本発明の貴金属コロイド粒子及び貴金属コロイド溶液を得ることができる。

[0029] 次に、本発明の過酸化水素分解用触媒について説明する。本発明の過酸化水素分解用触媒は、本発明の貴金属コロイド粒子を含んでいる。本発明の貴金属コロイド粒子を溶媒に分散させて、コロイド溶液の状態では過酸化水素分解用触媒として用いてもよい。さらに、カーボンや酸化物粒子、または、イオン交換樹脂やイオン交換膜等に本発明の貴金属コロイド粒子を担持して、過酸化水素分解用触媒として用いることもできる。

実施例

[0030] 以下、本発明について実施例を用いてさらに詳細に説明するが、本発明は、本発明の要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0031] (実施例「」)

まず、塩化パラジウム溶液を作製した。塩化パラジウム(粉末)「**68**gを3.65wt% (「mol/l」)の塩酸水溶液20ml」と純水500mlとの混合液に溶解した後、「」になるように純水でメスアップした。これを、「g/l」のパラジウム原料溶液(「g/l」-Pd原料)として使用した。

[0032] 還元剤には、クエン酸ナトリウムとタンニン酸を用いた。具体的には、クエン酸ナトリウムを純水で「0wt%」に希釈したクエン酸ナトリウム溶液と、タンニン酸を純水で「1.43wt%」に希釈したタンニン酸溶液とを用いた。反応促進剤として、炭酸カリウムを用いた。具体的には、炭酸カリウムを純水で「13.82wt% (「mol/l」)」に希釈した炭酸カリウム溶液を用

いた。

[0033] 「」の丸底フラスコに「g／」のパラジウム原料溶液200gと純水730.6「gとを混合した。このとき、3.65wt%（「mol／」）塩酸溶液を少量添加して、pH値が2.3となるように調整した。これを「時間煮沸還流した。ここに、クエン酸ナトリウム溶液「5g、タンニン酸溶液35g、炭酸カリウム溶液「.25gを混合して投入した。これらの溶液を投入して「0分間煮沸還流した後、フラスコを氷水中に入れ室温まで冷却した。その後、不純物イオンを除去するためにイオン交換樹脂（アンバーライトMBー「（オルガノ株式会社製））70gでイオン交換することで、PdーPtコロイド粒子のコア部分となるPdコロイド粒子のコロイド溶液を調製した。得られたPdコロイド粒子の粒径を動的散乱法を用いて測定し、平均粒径を求めた。具体的には、光散乱光度計（大塚電子社製 DJS-2000）を用いて非接触後方散乱強度を測定し、強度基準粒度分布を求めて、その体積累積50%の位置を平均粒径とした。本実施例のPdコロイド粒子の平均粒径は、「0nmであった。

[0034] ア記のように調製ーイオン交換したPdコロイド溶液を全量「」フラスコに入れ、攪拌子で攪押しながら30分間煮沸還流した。ここに、シエル部分を形成するPtの原料として、4wt%の塩化白金酸水溶液4.「4gを添加した。塩化白金酸水溶液添加後、再煮沸させた後に、「0wt%クエン酸ナトリウム溶液「4gを添加し、さらに「時間煮沸還流した。その後、フラスコを水中に入れ室温まで冷却した。次に、不純物イオンを除去するためにイオン交換樹脂（アンバーライトMBー「（オルガノ株式会社製））36gでイオン交換することで、PdーPtコロイド溶液を得た。

[0035] 本実施例では、PdーPtコロイド溶液に含まれるPtーPdコロイド粒子におけるPtの原子層数が「となるように、Pt重量濃度を決定した。具体的には、Pd濃度からPdコロイド粒子の個数を求め、Pdコロイド粒子「個当たりに担持されるPtの重量にPdコロイド粒子の個数を乗ずることによって決定した。詳しくは、以下のとおりである。

[0036] <コア (Pd) コロイド粒子の個数ノ

まず、Pdコロイド粒子の濃度をPdコロイド粒子「個当たりの重さで除することによって、溶液「」当たりのPdコロイド粒子の個数を求めた。具体的な求め方は、以下のとおりである。

[0037] (1) Pdコロイド粒子を球とみなして、平均粒径「0nmを用いてPdコロイド粒子の体積 (V_{Pd}) を算出した。 $V_{Pd} = 5.24 \times 10^{-25} \text{ m}^3 / \text{個}$ であった。

(2) Pdの密度 (d_{Pd}) とPdコロイド粒子の体積 (V_{Pd}) とから、Pdコロイド粒子「個の重さ m_{Pd} を算出した。 $d_{Pd} = 2030 \text{ kg} / \text{m}^3$ を用いたところ、 $m_{Pd} = 6.30 \times 10^{-21} \text{ kg} / \text{個}$ であった。

(3) 「」当たりのPdコロイド粒子の個数 (N_{Pd}) は、Pd濃度 (M_{Pd}) をPdコロイド粒子「個当たりの重さ (m_{Pd}) で除して、 $N_{Pd} = M_{Pd} / m_{Pd} = 3.18 \times 10^{16} \text{ 個} / \text{」}$ であった。なお、本実施例におけるPd濃度 (M_{Pd}) は、 $200 \text{ mg} / \text{」}$ であった。

[0038] <Pt重量濃度ノ

Pdコロイド粒子の半径にPtの厚みを足してPd-Ptコロイド粒子の体積 (球換算) を求め、得られた体積からPdコロイド粒子の体積を引いて、Ptのみの体積を求めた。このPtの体積にPtの密度を乗じてPd-Ptコロイド粒子「個当たりに必要なPtの重量を求め、さらに溶液「」当たりのPdコロイド粒子の個数を乗じてPt重量濃度を決定した。具体的な求め方は、以下のとおりである。

[0039] (1) 本実施例ではPtの原子層数を「としたため、Pdコロイド粒子の平均粒径「0nmとPt原子の直径 0.276 nm ($2.76 \times 10^{-10} \text{ m}$) とを用いて、Pd-Ptコロイド粒子の体積 (V_{Pd-Pt}) を求めた。 $V_{Pd-Pt} = 6.15 \times 10^{-25} \text{ m}^3 / \text{個}$ であった。

(2) Pd-Ptコロイド粒子の体積 (V_{Pd-Pt}) からPdコロイド粒子の体積 (V_{Pd}) を引いて、Ptのみの体積 (V_{Pt}) を求めた。 $V_{Pt} = 9.16 \times 10^{-26} \text{ m}^3 / \text{個}$ であった。

(3) Pt の体積 (V_p) に Pt の密度 (d_p) を乗じて、Pd-Pt コロイド粒子 1 個あたりに必要な Pt の重量 (m_p) を求めた。 $d_p = 21.450 \text{ kg/m}^3$ を用いたところ、 $m_p = 1.96 \times 10^{-21} \text{ kg/個}$ であった。

(4) Pd-Pt コロイド粒子 1 個あたりの Pt の重量 (m_p) に 1 ㍓あたりの Pt コロイド粒子の個数 (N_{pd}) を乗じ、必要な Pt 重量濃度 (M_p) を求めた。 $M_p = 6.24 \times 10^{-5} \text{ kg/㍓} = 62.4 \text{ mg/㍓}$ であった。

[0040] そこで、本実施例では、Pt の重量濃度が 62.4 mg/㍓ となるように、Pd-Pt コロイド溶液を調製した。

[0041] 得られた Pd-Pt コロイド溶液について、過酸化水素分解の触媒性能（過酸化水素分解活性）を測定した。まず、30wt% 過酸化水素水 10mL を 50mL 三角フラスコに入れ、温浴中で 50°C に加熱しながらスターラーで 5 分間攪拌した。その後、作製した Pd-Pt コロイド溶液 100μL を添加し、45 秒間に発生する酸素量を流量計を用いて測定した。その結果、酸素発生量は 0.17 mL であった。これは、Pt 重量が同じである Pt コロイド溶液（後述の比較例 1）の 2.8 倍の酸素発生量に相当する。

[0042] （実施例 2）

Pd コロイド溶液調製時の純水量を 7.36 g とし、Pt 原料液（塩化白金酸水溶液）を 8.09 g とし、Pt 還元時のクエン酸ナトリウム溶液の使用量を 27.3 g とした以外は、実施例 1 と同じ製法で Pd-Pt コロイド溶液を調製した。なお、Pd コロイド溶液調製後及び Pt を Pd コロイド粒子に担持させた後に使用したイオン交換樹脂は、それぞれ 70 g 、 68 g であった。Pd コロイド粒子の平均粒径を実施例 1 と同様の方法で求めたところ、本実施例における Pd コロイド粒子の平均粒径は 10 nm であった。また、本実施例では、Pt の原子層数が 2 原子層となるように、Pd-Pt コロイド溶液における Pt の重量濃度を決定した。Pt 重量濃度は、実施例 1 と同様の手順で決定した。ただし、2 原子層の Pt の厚さは、 $(1.35 \text{ nm} / 2) \times \text{Pt 原子の直径} (0.276 \text{ nm})$ とした。

[0043] また、得られた Pd-Pt コロイド溶液について、実施例 1 と同様の方法

で過酸化水素分解活性を測定した。ただし、測定時に用いたPd-Ptコロイド溶液の量は、5「ば」とした。その結果、45秒間に発生した酸素発生量は0.「3」であった。これは、Pt重量が同じであるPtコロイド溶液（後述の比較例「」）の2.2倍の酸素発生量に相当する。

[0044] (実施例3)

Pdコロイド溶液調製時の純水量を744.94gとし、Pd還元時のクエン酸ナトリウム溶液の使用量を10gとし、Pt原料液（塩化白金酸水溶液）の使用量を2.0「gとし、Pt還元時のクエン酸ナトリウム溶液の使用量を6.8gとした以外は、実施例「と同じ製法でPd-Ptコロイド溶液を調製した。なお、Pdコロイド溶液調製後及びPtをPdコロイド粒子に担持させた後に使用したイオン交換樹脂は、それぞれ55g、「8gであった。Pdコロイド粒子の平均粒径を実施例「と同様の方法で求めたところ、本実施例におけるPdコロイド粒子の平均粒径は20nmであった。また、本実施例では、Ptの原子層数が「原子層となるように、Pd-Ptコロイド溶液におけるPt重量濃度を決定した。Ptの重量濃度は、実施例「と同様の手順で決定した。

[0045] また、得られたPd-Ptコロイド溶液について、実施例「と同様の方法で過酸化水素分解活性を測定した。ただし、測定時に用いたPd-Ptコロイド溶液の量は、206μ「とした。その結果、45秒間に発生した酸素発生量は0.「2」であった。これは、Pt重量が同じであるPtコロイド溶液（後述の比較例「）の2.0倍の酸素発生量に相当する。

[0046] (実施例4)

Pdコロイド溶液調製時の純水量を496.22gとし、Pd原料液（塩化パラジウム溶液）の使用量を400gとし、Pd還元時のクエン酸ナトリウム溶液の使用量を30gとし、反応促進剤としての炭酸カリウム溶液の使用量を2.5gとし、Pt原料液（塩化白金酸水溶液）の使用量を8.28gとし、Pt還元時のクエン酸ナトリウム溶液の使用量を28.0gとした以外は、実施例「と同じ製法でPd-Ptコロイド溶液を調製した。なお、

Pdコロイド溶液調製後及びPtをPdコロイド粒子に担持させた後に使用したイオン交換樹脂は、それぞれ「49g、70gであった。Pdコロイド粒子の平均粒径を実施例「と同様の方法で求めたところ、本実施例におけるPdコロイド粒子の平均粒径は「0nmであった。また、本実施例では、Ptの原子層数が「原子層となるように、Pd-Ptコロイド溶液におけるPt重量濃度を決定した。Ptの重量濃度は、実施例「と同様の手順で決定した。

[0047] また、得られたPd-Ptコロイド溶液について、実施例「と同様の方法で過酸化水素分解活性を測定した。ただし、測定時に用いたPd-Ptコロイド溶液の量は、50%とした。その結果、45秒間に発生した酸素発生量は0.「5」であった。これは、Pt重量が同じであるPtコロイド溶液（後述の比較例「）の2.「7倍の酸素発生量に相当する。

[0048] （実施例5）

Pdコロイド溶液調製時の純水量を739.「74gとし、Pt原料液（塩化白金酸水溶液）の使用量を2.「0「gとし、Pt還元時のクエン酸ナトリウム溶液の使用量を7.「0gとした以外は、実施例「と同じ製法でPd-Ptコロイド溶液を調製した。なお、Pdコロイド溶液調製後及びPtをPdコロイド粒子に担持させた後に使用したイオン交換樹脂は、それぞれ70g、「8gであった。Pdコロイド粒子の平均粒径を実施例「と同様の方法で求めたところ、本実施例におけるPdコロイド粒子の平均粒径は「0nmであった。また、本実施例では、Ptの原子層数が0.「5原子層となるように、Pd-Ptコロイド溶液におけるPt重量濃度を決定した。まず、実施例「と同様の手順で原子層数が「の場合のPt重量濃度を決定した。次に、原子層数「の場合のPt重量濃度に0.「5を乗じて、得られた値を0.「5原子層数に必要なPt重量濃度とした。

[0049] また、得られたPd-Ptコロイド溶液について、実施例「と同様の方法で過酸化水素分解活性を測定した。ただし、測定時に用いたPd-Ptコロイド溶液の量は、200%とした。その結果、45秒間に発生した酸素発

生量は0.「2」であった。これは、Pt重量が同じであるPtコロイド溶液（後述の比較例「）の2.0倍の酸素発生量に相当する。

0050] (実施例6)

Pdコロイド溶液調製時の純水量を735.「4gとし、Pt原料液（塩化白金酸水溶液）の使用量を3.「gとし、Pt還元時のクエン酸ナトリウム溶液の使用量を「0.5gとした以外は、実施例「と同じ製法でPd-Ptコロイド溶液を調製した。なお、Pdコロイド溶液調製後及びPtをPdコロイド粒子に担持させた後に使用したイオン交換樹脂は、それぞれ70g、26gであった。Pdコロイド粒子の平均粒径を実施例「と同様の方法で求めたところ、本実施例におけるPdコロイド粒子の平均粒径は「0nmであった。また、本実施例では、Ptの原子層数が0.75原子層となるように、Pd-Ptコロイド溶液におけるPt重量濃度を決定した。まず、実施例「と同様の手順で原子層数が「の場合のPt重量濃度を決定した。次に、原子層数「の場合のPt重量濃度に0.75を乗じて、得られた値を0.75原子層数に必要なPt重量濃度とした。

0051] また、得られたPd-Ptコロイド溶液について、実施例「と同様の方法で過酸化水素分解活性を測定した。ただし、測定時に用いたPd-Ptコロイド溶液の量は、「33μ」とした。その結果、45秒間に発生した酸素発生量は0.「9」であった。これは、Pt重量が同じであるPtコロイド溶液（後述の比較例「）の3.2倍の酸素発生量に相当する。

[0052] (実施例7)

Pdコロイド溶液調製時の純水量を733.25gとし、Pd還元時の還元剤として2wt%没食子酸溶液を50g使用し、反応促進剤としての炭酸カリウム溶液を「.0g使用し、Pt原料液（塩化白金酸水溶液）の使用量を4.「4gとし、Pt還元時に還元剤として8.「wt%没食子酸溶液を「0g使用した以外は、実施例「と同じ製法でPd-Ptコロイド溶液を調製した。なお、Pdコロイド溶液調製後及びPtをPdコロイド粒子に担持させた後に使用したイオン交換樹脂は、それぞれ23g、「5gであった。

Pdコロイド粒子の平均粒径を実施例「と同様の方法で求めたところ、本実施例におけるPdコロイド粒子の平均粒径は「0nmであった。また、本実施例では、Ptの原子層数が「原子層となるように、実施例「と同様の手順でPd-Ptコロイド溶液におけるPt重量濃度を決定した。

[0053] また、得られたPd-Ptコロイド溶液について、実施例「と同様の方法で過酸化水素分解活性を測定した。ただし、測定時に用いたPd-Ptコロイド溶液の量は、100μlとした。その結果、45秒間に発生した酸素発生量は0.「5」であった。これは、Pt重量が同じであるPtコロイド溶液（後述の比較例「）の2.「7倍の酸素発生量に相当する。

[0054] （比較例「）

4wt%塩化白金酸26.「6gを「」の丸底フラスコに入れ、純水を加えて95「.「8gとした。これに冷却管を付けてマントルヒーターで加熱しながら60分間煮沸還流した。これに「0wt%クエン酸ナトリウム水溶液48.「2gを加えて煮沸還流を続けると、5分程度で、薄い樟色の溶液が急激に黒くなった。その後さらに「時間還流し、Ptコロイド溶液を作製した。このように作製されたPtコロイド溶液を、イオン交換樹脂（アンバーライトMB-「（オルガノ株式会社製））によってイオン交換し、不純物を取り除いた。このようにして得られた比較例「のPtコロイド溶液について、実施例「と同様の方法で過酸化水素分解活性を測定した。ただし、測定時に用いたPtコロイド溶液は、「9μl」であった。その結果、45秒間に発生した酸素発生量は0.「06」であった。

[0055] （比較例2）

Pt還元用のクエン酸ナトリウム溶液を添加して30分間煮沸還流した後、PVP（ポリビニルピロリドン：平均分子量4万）624mgを2mlの純水に溶解して、煮沸還流中の反応系に添加し、さらに30分間煮沸還流した。それ以外の方法は、実施例「と同様とした。本比較例においても、Pdコロイド粒子の平均粒径を実施例「と同様の方法で求めたところ、Pdコロイド粒子の平均粒径は「0nmであった。また、本比較例では、Ptの原子

層数が「原子層となるように、Pd-Ptコロイド溶液におけるPt重量濃度を決定した。Pt重量濃度は、実施例「と同様の手順で決定した。

[0056] また、得られたPd-Ptコロイド溶液について、実施例「と同様の方法で過酸化水素分解活性を測定した。ただし、測定時に用いたPd-Ptコロイド溶液の量は、「0.06」gとした。その結果、45秒間に発生した酸素発生量は0.06」であった。これは、Pt重量が同じであるPtコロイド溶液（比較例「）の「.0倍の酸素発生量に相当する。

[0057] （比較例3）

Pdコロイド溶液調製時の純水量を692.45gとし、Pt原料液（塩化白金酸水溶液）の使用量を「2.4gとし、Pt還元時のクエン酸ナトリウム溶液の使用量を4「.9gとした以外は、実施例「と同じ製法でPd-Ptコロイド溶液を調製した。なお、Pdコロイド溶液調製後及びPtをPdコロイド粒子に担持させた後に使用したイオン交換樹脂は、それぞれ70g、「05gであった。本比較例においても、Pdコロイド粒子の平均粒径を実施例「と同様の方法で求めたところ、Pdコロイド粒子の平均粒径は「0nmであった。また、本比較例では、Ptの原子層数が3原子層となるように、Pd-Ptコロイド溶液におけるPt重量濃度を決定した。Pt重量濃度は、実施例「と同様の手順で決定した。ただし、3原子層のPtの厚さは、（「+3^{1/2}）×Pt原子の直径（0.276nm）とした。

[0058] また、得られたPd-Ptコロイド溶液について、実施例「と同様の方法で過酸化水素分解活性を測定した。ただし、測定時に用いたPd-Ptコロイド溶液の量は、3.3」gとした。その結果、45秒間に発生した酸素発生量は0.08」であった。これは、Pt重量が同じであるPtコロイド溶液（比較例「）の「.3倍の酸素発生量に相当する。

[0059] （比較例4）

Pdコロイド溶液調製時の純水量を695.5「gとし、Pd還元時のクエン酸ナトリウム溶液の使用量を30gとし、Pt原料液（塩化白金酸水溶液）の使用量を8.74gとし、Pt還元時のクエン酸ナトリウム溶液の使

用量を29.5gとした以外は、実施例「と同じ製法でPd-Ptコロイド溶液を調製した。なお、Pdコロイド粒子調製後及びPtをPdコロイド粒子に担持させた後に使用したイオン交換樹脂は、それぞれ「40g、75gであった。本比較例においても、Pdコロイド粒子の平均粒径を実施例「と同様の方法で求めたところ、Pdコロイド粒子の平均粒径は5nmであった。また、本比較例では、Ptの原子層数が「原子層となるように、Pd-Ptコロイド溶液におけるPt重量濃度を決定した。Pt重量濃度は、実施例「と同様の手順で決定した。

[0060] また、得られたPd-Ptコロイド溶液について、実施例「と同様の方法で過酸化水素分解活性を測定した。ただし、測定時に用いたPd-Ptコロイド溶液の量は、47ば」とした。その結果、45秒間に発生した酸素発生量は0.「0」であった。これは、Pt重量が同じであるPtコロイド溶液（比較例「）の「.7倍の酸素発生量に相当する。

[0061] （比較例5）

Pdコロイド溶液調製時の純水量を600.33gとし、Pd還元時のクエン酸ナトリウム溶液の使用量を60gとし、タンニン酸溶液の使用量を70gとし、Pt原料液（塩化白金酸水溶液）の使用量を「5.62gとし、Pt還元時のクエン酸ナトリウム溶液の使用量を52.8gとした以外は、実施例「と同じ製法でPd-Ptコロイド溶液を調製した。なお、Pdコロイド粒子調製後及びPtをPdコロイド粒子に担持させた後に使用したイオン交換樹脂は、それぞれ280g、「35gであった。本比較例においても、Pdコロイド粒子の平均粒径を実施例「と同様の方法で求めたところ、Pdコロイド粒子の平均粒径は3nmであった。また、本比較例では、Ptの原子層数が「原子層となるように、Pd-Ptコロイド溶液におけるPt重量濃度を決定した。Pt重量濃度は、実施例「と同様の手順で決定した。

[0062] また、得られたPd-Ptコロイド溶液について、実施例「と同様の方法で過酸化水素分解活性を測定した。ただし、測定時に用いたPd-Ptコロイド溶液の量は、27ば」とした。その結果、45秒間に発生した酸素発生

量は0.07」であった。これは、Pt重量が同じであるPtコロイド溶液（比較例「）の「2倍の酸素発生量に相当する。

[0063] （比較例6）

Pdコロイド溶液調製時の純水量を748.75gとし、Pd還元時のクエン酸ナトリウム溶液の使用量を8gとし、Pt原料液（塩化白金酸水溶液）の使用量を「.6gとし、Pt還元時のクエン酸ナトリウム溶液の使用量を5.4gとした以外は、実施例「と同じ製法でPd-Ptコロイド溶液を調製した。なお、Pdコロイド粒子調製後及びPtをPdコロイド粒子に担持させた後に使用したイオン交換樹脂は、それぞれ40g、「5gであった。本比較例においても、Pdコロイド粒子の平均粒径を実施例「と同様の方法で求めたところ、Pdコロイド粒子の平均粒径は25nmであった。また、本比較例では、Ptの原子層数が「原子層となるように、Pd-Ptコロイド溶液におけるPt重量濃度を決定した。Pt重量濃度は、実施例「と同様の手順で決定した。

[0064] また、得られたPd-Ptコロイド溶液について、実施例「と同様の方法で過酸化水素分解活性を測定した。ただし、測定時に用いたPd-Ptコロイド溶液の量は、259「とした。その結果、45秒間に発生した酸素発生量は0.04」であった。これは、Pt重量が同じであるPtコロイド溶液（比較例「）の0.7倍の酸素発生量に相当する。

[0065] （比較例7）

Pdコロイド溶液調製時の純水量を744.24gとし、Pt原料液（塩化白金酸水溶液）の使用量を「.0「gとし、Pt還元時のクエン酸ナトリウム溶液の使用量を3.5gとした以外は、実施例「と同じ製法でPd-Ptコロイド溶液を調製した。なお、Pdコロイド溶液調製後及びPtをPdコロイド粒子に担持させた後に使用したイオン交換樹脂は、それぞれ70g、「8gであった。本比較例においても、Pdコロイド粒子の平均粒径を実施例「と同様の方法で求めたところ、Pdコロイド粒子の平均粒径は10nmであった。また、本比較例では、Ptの原子層数が0.25原子層となる

ように、Pd-Ptコロイド溶液におけるPt重量濃度を決定した。まず、実施例「と同様の手順で原子層数が「の場合のPt重量濃度を決定した。次に、原子層数「の場合のPt重量濃度に0.25を乗じて、得られた値を0.25原子層数に必要なPt重量濃度とした。

[0066] また、得られたPd-Ptコロイド溶液について、実施例「と同様の方法で過酸化水素分解活性を測定した。ただし、測定時に用いたPd-Ptコロイド溶液の量は、400μlとした。その結果、45秒間に発生した酸素発生量は0.「0であった。これは、Pt重量が同じであるPtコロイド溶液（比較例「）の「.7倍の酸素発生量に相当する。

[0067] 以上、実施例「～7及び比較例「～7の結果を、表「にまとめて示す。

[0068]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1 Ptのみ	比較例 2 保護コロイド付き	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
コア(Pd)平均粒径(nm)	10	10	20	10	10	10	10		10	10	5	3	25	10
コア(Pd)濃度 (mg/L)	200	200	200	400	200	200	200		200	200	200	200	200	200
Pt層数	1層	2層	1層	1層	0.5層	0.75層	1層		1層	3層	1層	1層	1層	0.25層
Pd-Ptコロイド溶液のPt重量濃度 (mg/L)	62.4	121.9	30.3	124.7	31.2	46.8	62.4	324	62.4	186.9	131.6	235.3	24.1	15.6
PVP(保護コロイド) (ppm)	—	—	—	—	—	—	—		624	—	—	—	—	—
<コロイド作製>														
純水(g)	730.61	713.36	744.94	496.22	739.74	735.14	733.25		730.61	692.45	695.51	600.33	748.75	744.24
1g/L-Pd原料(g)	200	200	200	400	200	200	200		200	200	200	200	200	200
10wt%クエン酸Na溶液(g)	15	15	10	30	15	15	—		15	15	30	60	8	15
1.43wt%タンニン酸溶液(g)	35	35	35	35	35	35	—		35	35	35	70	35	35
2wt%没食子酸溶液(g)	—	—	—	—	—	—	50		—	—	—	—	—	—
13.82wt%(1mol/L)炭酸カリウム溶液(g)	1.25	1.25	1.25	2.5	1.25	1.25	1.0		1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
イオン交換樹脂(g)	70	70	55	149	70	70	23		70	70	140	280	40	70
Pt還元時														
4wt%塩化白金酸溶液(g)	4.14	8.09	2.01	8.28	2.01	3.11	4.14		4.14	12.4	8.74	15.62	1.6	1.01
10wt%クエン酸Na溶液(g)	14	27.3	6.8	28	7.0	10.5	—		14	41.9	29.5	52.8	5.4	3.5
8.1wt%没食子酸溶液(g)	—	—	—	—	—	—	10		—	—	—	—	—	—
イオン交換樹脂(g)	36	68	18	70	18	26	15		36	105	75	135	15	18
<活性測定>														
測定液量(μL)	100	51	206	50	200	133	100	19	100	33	47	27	259	400
活性(45秒間に発生したO ₂ 量(L))	0.17	0.13	0.12	0.15	0.12	0.19	0.15	0.06	0.06	0.08	0.10	0.07	0.04	0.10
活性比(同Pt重量のPtコロイド溶液のO ₂ 発生量に対するO ₂ 発生量の比)	2.8	2.2	2.0	2.7	2.0	3.2	2.7		1.0	1.3	1.7	1.2	0.7	1.7

[0069] 実施例「～7及び比較例「～7間で、過酸化水素分解活性を比較した。保護コロイドが含まれている比較例2のPd-Ptコロイド溶液は、実施例「や実施例4のPd-Ptコロイド溶液とPdコロイド粒子の平均粒径及びPt原子層数が同じであるにもかかわらず、これらと比較して低い活性しか得られなかった。これは、比較例「には保護コロイドが含まれているため、過酸化水素とPtとの十分な接触が得られず、効率的な触媒活性を発揮できなかったためであると考えられる。また、Ptの原子層数が3原子層である比較例3のPd-Ptコロイド溶液は、Ptの原子層数が2を超えていたため、効率的な触媒活性を発揮できなかった。比較例4～6は、Pdコロイド粒子の平均粒径が7～20nmの範囲外であったため、Pt単位重量当たりの酸素発生量が低かった。また、比較例7で効率的な触媒活性を発揮できなかった理由は定かではないが、Pdコロイド表面上、Ptに被覆されていない部分が過酸化水素分解に対して負の効果を示したものと思われる。一方、実施例「～7のPd-Ptコロイド溶液では、Pdコロイド粒子の平均粒径が7～20nmであり、かつPtの原子層数が0.5～2原子層の範囲を満たしているため、活性比が2.0以上であり、高い触媒活性を発揮することが確認された。また、実施例「～7のPd-Ptコロイド溶液は、Pt単体のコロイド溶液である比較例「の場合よりも、高い触媒活性が得られた。

産業上の利用可能性

[0070] 本発明の貴金属コロイド粒子及び貴金属コロイド溶液は、少ないPt量で効率良く高い触媒活性を実現できるので、種々の分野において過酸化水素分解用の触媒として利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] Pdコロイド粒子と、前記Pdコロイド粒子の表面に担持されたPtを含む貴金属コロイド粒子であって、
実質的に保護コロイドを含まず、
前記Pdコロイド粒子の平均粒径が7～20nmであり、
前記Pdコロイド粒子の表面に担持された前記Ptの量をPt原子の原子層数で示した場合に、前記Ptの量が0.5～2原子層である、
貴金属コロイド粒子。
- [請求項2] 溶媒と、前記溶媒に分散した貴金属コロイド粒子とを含む貴金属コロイド溶液であって、
前記貴金属コロイド粒子が請求項1に記載の貴金属コロイド粒子である、貴金属コロイド溶液。
- [請求項3] 請求項1に記載の貴金属コロイド粒子を含む、過酸化水素分解用触媒。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/004316

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F9/24(2006.01)i, *Ba J23/4* (2006.01)i, *Ba J35/02* (2006.01)i, *B22F1/02*
(2006.01)i, *C02 F2/58*(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)

B22F9/24 , *B0U23/44* , *B0U35/02* , *B22F1/02* , *C02F1/58*

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>JP 2008-525638 A (Brookhaven Science Associates) , 17 July 2008 (17.07.2008) , claims & US 2006/0134505 A & EP 1838480 A & WO 2006/135396 A2 & CA 2591162 A & KR 2007/0091358 A & CN 101111337 A & RU 2007127811 A</p>	1-3

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
16 September, 2010 (16.09.10)

Date of mailing of the international search report
28 September, 2010 (28.09.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl B22F9/24 (2006.01)i, B01J23/44 (2006.01)i, B01J35/02 (2006.01)i, B22F1/02 (2006.01)i, C02F1/58 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl B22F9/24, B01J23/44, B01J35/02, B22F1/02, C02F1/58

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 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010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)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリーホ	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 2008-525638 A (ブルックヘイデン サイエンス アソシエイツ) 2008.07.17, 特許請求の範囲 & US 2006/0134505 A & EP 1838480 A & WO 2006/135396 A2 & CA 2591162 A & KR 2007/0091358 A & CN 101111337 A & RU 2007127811 A	1-3

ヴ C欄の続きにも文献が列挙されている。

ヴ パテントファミリーに関する別紙を参照。

ホ 引用文献のカテゴリー

- IA」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
- IE」国際出願日前の出願または特許であるか、国際出願日以後に公表されたもの
- IL」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)
- IO」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- rp」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の役に公表された文献

- IT」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
- IX」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
- IY」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
- I&J 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
16.09.2010

国際調査報告の発送日
28.09.2010

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

特許庁審査官 (権限のある職員)
 米田 健志
 電話番号 03-3581-1101 内線 3477