

(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
2012 年 5 月 18 日(18.05.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/063591 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 3/11 (2006.01) *B01J 20/26* (2006.01)
B01J 20/02 (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/073481
- (22) 国際出願日: 2011 年 10 月 13 日(13.10.2011)
- (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 2010-251317 2010 年 11 月 9 日(09.11.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人大阪大学 (OSAKA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒5650871 大阪府吹田市山田丘 1 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宇山浩 (UYAMA Hiroshi), 辻本 敬 (TSUJIMOTO Takashi), 嶋村剛直 (SHIMAMURA Takanao).
- (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT

ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋 1 丁目 8 番 3 0 号 O A P タワー 2 6 階 Osaka (JP).

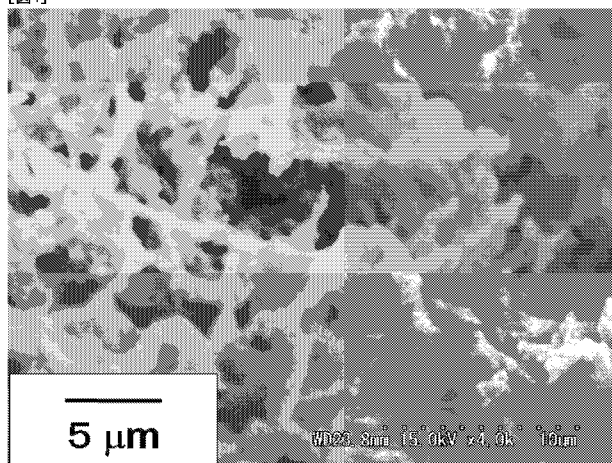
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PROCESSES FOR PRODUCING POROUS METAL BODY AND POROUS METAL-CONTAINING BODY, AND POROUS METAL BODY AND POROUS METAL-CONTAINING BODY

(54) 発明の名称: 金属多孔質体および金属含有多孔質体の製造方法ならびに金属多孔質体および金属含有多孔質体

[図4]



(57) Abstract: A process for producing a porous metal body which includes a step of subjecting a porous metal-ion-containing body to reduction and sintering either simultaneously or successively to obtain a porous metal body, said porous metal-ion-containing body being a body obtained by employing a monolith-shaped starting porous body which comprises a polymer as the main component and which is modified with functional groups having chelating groups, and coordinating metal ions to the chelating groups. A process for producing a porous metal-containing body which includes a step of reducing a porous metal-ion-containing body to obtain a porous metal-containing body, said porous metal-ion-containing body being a body obtained by employing a monolith-shaped starting porous body which comprises a polymer as the main component and which is modified with functional groups having chelating groups, and coordinating metal ions to the chelating groups.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/063591 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

金属多孔質体の製造方法であって、前記製造方法は、キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体のキレート基と金属イオンとを配位結合させた金属イオン含有多孔質体に還元処理および焼結処理を同時または順次行い、金属多孔質体を得る工程を含む。また、金属含有多孔質体の製造方法であって、前記製造方法は、キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体のキレート基と金属イオンとを配位結合させた金属イオン含有多孔質体に還元処理を行い、金属含有多孔質体を得る工程を含む。

明 細 書

発明の名称：

金属多孔質体および金属含有多孔質体の製造方法ならびに金属多孔質体および金属含有多孔質体

技術分野

[0001] 本発明は、金属多孔質体および金属含有多孔質体の製造方法ならびに金属多孔質体および金属含有多孔質体に関する。

背景技術

[0002] 多孔質体および多孔質膜は、分離剤、吸着剤等として多方面で多く用いられている。無機系多孔質体としては、シリカ系多孔質体に関して膨大な研究がなされている。シリカ系多孔質体の中でも多孔質体シリカ粒子を作成する技術が一般的である。この多孔質体シリカ粒子は、分析用材料として実用化されている。

[0003] 連続した骨格と空隙が互いに絡み合った構造を有する一塊の材料は、モノリス体と呼ばれる。本発明者らは、既に、アクリル樹脂等の熱誘起相分離により、厚みのあるモノリス体の製造方法を完成している（例えば、特許文献1）。

[0004] ところで、金属多孔質体としては、骨格及び孔サイズがサブミクロンオーダー以上の薄膜タイプの製造が、既に報告されている。具体的には、テンプレート法が報告されている。前記テンプレート法は、ポリマー、コロイダルシリカ等の表面に金属を付着させて、そのポリマーを焼結して、金属多孔質体を得る方法である（例えば、非特許文献1）。このような方法により得られた薄膜タイプの金属多孔質体は、200～600nm程度の孔径と、中程度の比表面積（例えばNiの場合10～30m²/g）を有する。このようなテンプレート法により得られる金属多孔質体は、メタマテリアルなど光学材料への応用が期待できるが、いずれの方法によっても得られる金属多孔質体は、薄膜タイプである。これは、テンプレート法において原料として用いら

れるポリマーにおけるサブミクロン孔が狭小であり、その結果、金属や金属前駆体（金属イオンなど）をサブミクロン孔へ浸透させるのが困難であることが一因として考えられる。

[0005] 金属多孔質体は、ゾルーゲル法、金属塩の焼結法、脱合金化法等により製造することも知られている。ゾルーゲル法によれば、nanosmeltingプロセスにより有機-無機ハイブリッドエアロゲルを得ることができる（例えば、非特許文献2）。このゾルーゲル法によれば、超臨界相において金属多孔質体を製造することができる。このようなゾルーゲル法により得られる金属多孔質体は、2～50 nm程度の孔径と、大きな比表面積（95～300 m²/g）と、小さな密度（バルクFeの170分の1以下）とを有する。このようなゾルーゲル法は、アニーリングによって多孔度を制御することができるという利点を有する。一方、このようなゾルーゲル法によれば、得られる金属多孔質体の体積変化やクラッキングが生じるため、問題がある。

[0006] 金属塩の焼結法は、金属塩とデキストリンを混合したペーストを、焼結することにより金属多孔質体を得る方法である（例えば、非特許文献3）。このような金属塩の焼結法により得られる金属多孔質体は、1～15 μmの孔径を有する。

[0007] 脱合金化法は、2種以上の合金の反応性の差異を利用し、電氣的または酸などにより卑金属を溶出させる方法である（例えば、非特許文献4）。このような脱合金化法により得られる金属多孔質体は、100 nm以下の孔径と、比較的大きな（Raneyニッケルを用いた場合、70～100 m²/g）比表面積と、数cmの大きさを有する。しかしながら、このような脱合金化法においては、耐酸性の観点から、扱いやすい金属しか原料にすることができず、具体的には、Au-Ag、Au-Cu、Ni-Al（Raneyニッケル）等しか原料にすることができない。さらに、この脱合金化法には、溶出させるほうの金属が金属多孔質体に残留する、得られる金属多孔質体の形態が薄膜か、または寸法の小さな多孔質体に限定されるという問題点がある。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2009-30017号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：Steinら、Advanced Materials、1999年、11巻、p. 1003-1006.

非特許文献2：Leventisら、Journal of the American Chemical Society、2009年、131巻、p. 4576-4577.

非特許文献3：Mannら、Nature Materials、2003年、2巻、p. 386-390.

非特許文献4：Andersonら、Journal of Catalysis、14巻、p. 247-256.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] そこで、本発明は、安全かつ簡便に、厚みのあるモノリス状の金属多孔質体を製造する方法および、そのような金属多孔質体の原料となる厚みのあるモノリス状の金属含有多孔質体を製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、金属多孔質体の製造方法であって、

前記製造方法は、

キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体のキレート基と金属イオンとを配位結合させた金属イオン含有多孔質体に還元処理および焼結処理を同時または順次行い、金属多孔質体を得る工程を含み、

前記金属イオン含有多孔質体が、キレート基を有する官能基で修飾された

、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体と金属イオンとを接触させ、前記原料多孔質体のキレート基と前記金属イオンとを配位結合させることにより得られ、

前記キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体が、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む多孔質体を、キレート基を有する官能基を含む化合物で修飾することにより得られ、

前記モノリス状の、主成分としてポリマーを含む多孔質体は、
水と相互に混和性であり、かつ水を除く、前記ポリマーに対する貧溶媒と、水とを含む液体に、前記ポリマーを溶解してポリマー溶液を調製し、
前記ポリマー溶液から析出したポリマー析出物を分離し、
前記ポリマー析出物を乾燥して得られ、
前記ポリマーは、
アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される１以上を含んでいてもよい炭素数１～６の低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマー、
アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される１以上を含んでいてもよい炭素数１～６の低級アルキルアルコールとのエステル類を含むコポリマー、
メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される１以上を含んでいてもよい炭素数１～６の低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマーおよび
メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される１以上を含んでいてもよい炭素数１～６の低級アルキルアルコールとのエステル類を含むコポリマー
からなる群から選択される１以上である。

[0012] また、本発明は、金属含有多孔質体の製造方法であって、
前記製造方法は、

キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体のキレート基と金属イオンとを配位結合させた金属イオン含有多孔質体に還元処理を行い、金属含有多孔質体を得る工程を含み、

前記金属イオン含有多孔質体が、キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体と金属イオンとを接触させ、前記原料多孔質体のキレート基と前記金属イオンとを配位結合させることにより得られ、

前記キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体が、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む多孔質体を、キレート基を有する官能基を含む化合物で修飾することにより得られ、

前記モノリス状の、主成分としてポリマーを含む多孔質体が、

水と相互に混和性であり、かつ水を除く、前記ポリマーに対する貧溶媒と、水とを含む液体に、前記ポリマーを溶解してポリマー溶液を調製し、

前記ポリマー溶液から析出したポリマー析出物を分離し、

前記ポリマー析出物を乾燥して得られ、

前記ポリマーが、

アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマー、

アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類を含むコポリマー、

メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマーおよび

メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロ

ゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 6 の低級アルキルアルコールとのエステル類を含むコポリマーからなる群から選択される 1 以上である。

発明の効果

[0013] 本発明により、安全かつ簡便に、厚みのあるモノリス状の金属多孔質体および金属含有多孔質体を製造する方法を提供することが可能である。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]図 1 は、実施例 1 (2) で得られた p (GM) の原料多孔質体の SEM 画像を示す。

[図2]図 2 は、実施例 1 (3) で得られた PEI 化原料多孔質体の SEM 画像を示す。

[図3]図 3 は、実施例 1 (5) で得られた Ni 金属含有多孔質体の SEM 画像を示す。

[図4]図 4 は、実施例 1 (6) で得られた Ni 金属多孔質体の SEM 画像を示す。

[図5]図 5 は、実施例 2 (2) で得られた Au 金属含有多孔質体の SEM 画像を示す。

[図6]図 6 は、実施例 2 (3) で得られた Au 金属多孔質体の SEM 画像を示す。

[図7]図 7 は、実施例 3 (2) で得られた Cu 金属含有多孔質体の SEM 画像を示す。

[図8]図 8 は、実施例 3 (3) で得られた Cu 金属多孔質体の SEM 画像を示す。

[図9]図 9 は、実施例 4 (2) で得られた Ni 金属含有多孔質体の SEM 画像を示す。

[図10]図 10 は、実施例 4 (3) で得られた Ni 金属多孔質体の SEM 画像を示す。

[図11]図 11 は、実施例 5 (1) で得られた Ni 金属多孔質体の SEM 画像

を示す。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明において、「金属含有多孔質体」とは、複数の孔を有する金属以外の材料からなる物体に、金属が含まれている材料、好ましくは、複数の孔を有する金属以外の材料からなる物体の表面（孔内の表面も含む）上に、金属が含まれている材料を意味する。また、「金属多孔質体」とは、複数の孔を有する金属材料を意味する。この金属多孔質体は、ほぼ金属からなることを意味する。例えば、この金属材料には、金属が90重量%以上、含まれていることを意味する。また、「金属イオン含有多孔質体」とは、複数の孔を有する金属以外の材料からなる物体に、金属イオンが含まれている材料、好ましくは、複数の孔を有する金属以外の材料からなる物体の表面（孔内の表面も含む）上に、金属イオンが含まれている材料を意味する。

[0016] 本発明は、前記のように、金属多孔質体の製造方法であって、前記製造方法は、キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体のキレート基と金属イオンとを配位結合させた金属イオン含有多孔質体に還元処理および焼結処理を同時または順次行い、金属多孔質体を得る工程を含む。

[0017] 前記金属イオン含有多孔質体に還元処理および焼結処理を同時または順次行い、金属多孔質体を得る工程は、例えば、還元処理と焼結処理を同時に行うか、または還元処理の後、焼結処理を行うことにより成される。前記還元処理は、前記金属イオン含有多孔質体に含まれる金属イオンを還元するような処理であれば、限定されない。また、前記焼結処理は、前記金属イオン含有多孔質体に含まれるポリマーを焼結するような処理であれば、限定されない。

[0018] 前記金属イオン含有多孔質体に還元処理および焼結処理を同時または順次行い、金属多孔質体を得る工程は、
前記金属イオン含有多孔質体を水素雰囲気下で焼結するか、または、
前記金属イオン含有多孔質体を還元剤で還元して、前記金属イオンを金属

に変換し、次いで空気雰囲気下で焼結するか、

いずれかにより行われるのが好ましい。

[0019] 前記金属イオン含有多孔質体を水素雰囲気下で焼結して金属多孔質体を得る工程は、例えば、前記金属イオン含有多孔質体を不活性ガスと水素ガスの混合雰囲気下に、 $1 \sim 20^\circ\text{C}/\text{分}$ 、好ましくは $1 \sim 12^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で加熱して行うことができる。前記不活性ガスと水素ガスの混合雰囲気としては、例えば、不活性ガス：水素ガス（容積比）＝ $3 \sim 1 : 1$ の雰囲気が挙げられる。前記不活性ガスとしては、アルゴンガス、窒素ガス等が挙げられる。

[0020] 前記金属イオン含有多孔質体を還元剤で還元して、前記金属イオンを金属に変換し、次いで空気雰囲気下で焼結する工程のうち、前記金属イオン含有多孔質体を還元して、前記金属イオンを金属に変換する工程は、例えば、以下のようにして行うことができる。

[0021] 還元剤の溶液に、例えば、前記金属イオン含有多孔質体を加え、室温（例えば、 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 30^\circ\text{C}$ ）で $1 \sim 72$ 時間、振とうする。前記還元剤としては、水素、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素アンモニウム、アルデヒド、ヒドラジン、ジメチルアミノボラン、還元糖、アルコール等が挙げられる。前還元剤の溶液用の溶媒としては、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、アセトン、ピロリドン等が挙げられる。前記還元剤の溶液の濃度としては、例えば、 $0.05 \sim 2 \text{ M}$ が挙げられる。この後、前記多孔質体を、水等の溶媒で洗浄し、得られた多孔質体を減圧下で常温で乾燥させる。このようにして、前記金属イオン含有多孔質体を還元して、前記金属イオンを金属に変換する工程を行うことができる。

[0022] 前記金属イオン含有多孔質体を還元剤で還元して、前記金属イオンを金属に変換し、次いで空気雰囲気下で焼結する工程のうち、空気雰囲気下で焼結する工程は、例えば、以下のようにして行うことができる。例えば、前記金属イオン含有多孔質体を還元した後に空気を吹き込みながら、 $1 \sim 20^\circ\text{C}/$

分、好ましくは $1 \sim 2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で加熱して行うことができる。この後、さらに水素雰囲気下で焼結する工程を任意に行ってもよい。この任意の水素雰囲気下で焼結する工程は、前記金属イオン含有多孔質体を還元し、空気雰囲気下で焼結した後に、例えば、水素雰囲気下に、 $1 \sim 20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、好ましくは $1 \sim 10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で加熱して行うことができる。

[0023] このような本発明の製造方法によれば、モノリス状であり、膜より厚みがある金属多孔質体を得ることができる。この金属多孔質体の形状は限定されないが、この金属多孔質体の縦横高さの3つの方向のうち、最も短いものを便宜的に厚みと呼ぶ。前記金属多孔質体の厚みは、例えば 0.05 mm 以上であり、好ましくは 0.1 mm 以上であり、より好ましくは 0.2 mm 以上である。前記金属多孔質体は、例えば孔径は、例えば $0.001\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.002\text{ }\mu\text{m} \sim 3\text{ }\mu\text{m}$ であり、前記孔の骨格径は、例えば $0.001\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.002\text{ }\mu\text{m} \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ である。このような金属多孔質体は、触媒、電池材料、センサー材料、脱臭材として有用である。

[0024] 前記金属イオン含有多孔質体は、前記のように、キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体と金属イオンとを接触させ、前記原料多孔質体のキレート基と前記金属イオンとを配位結合させることにより得られる。前記キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体と金属イオンとを接触させ、前記原料多孔質体のキレート基と前記金属イオンとを配位結合させた金属イオン含有多孔質体を得る工程は、例えば、以下のようにして行うことができる。

[0025] まず、例えば、前記キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体に前記金属イオンを含む化合物を含む溶液を加え、室温（例えば、 $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 30^{\circ}\text{C}$ ）で $1 \sim 72$ 時間、振とうする。前記金属イオンを含む化合物としては、水に溶解することができる金属を含む化合物であれば限定されず、例えば、前

記金属のハロゲン化物塩、前記金属の硫酸塩、亜硫酸塩、水酸化物塩、硝酸塩、亜硝酸塩、リン酸塩、有機酸塩（酢酸塩、ナフテン酸塩、2-エチルヘキサン塩）などが挙げられる。前記金属としては、金、銀、白金、パラジウム、ニッケル、銅、マンガン、ロジウム、コバルト、ルテニウム、レニウム、モリブデン、錫、亜鉛、鉄、チタン、バナジウム、クロミウム、オセニウム、イリジウム、ビスマス、カドミウムおよびガリウムが挙げられる。前記化合物の溶液用の溶媒としては、水が挙げられる。前記金属イオンを含む化合物を含む溶液の濃度としては、例えば、0.01～2 Mが挙げられる。この後、前記多孔質体を、水等の溶媒で洗浄し、得られた多孔質体を減圧下で常温で乾燥させる。このようにして、前記原料多孔質体と金属イオンとを接触させ、前記原料多孔質体のキレート基と前記金属イオンとを配位結合させた金属イオン含有多孔質体を得る工程を行うことができる。

[0026] 本発明の製造方法において、前記金属イオンは、金、銀、白金、パラジウム、ニッケル、銅、マンガン、ロジウム、コバルト、ルテニウム、レニウム、モリブデン、錫、亜鉛、鉄、チタン、バナジウム、クロミウム、オセニウム、イリジウム、ビスマス、カドミウムおよびガリウムのイオンからなる群から選択される1以上であるのが好ましい。

[0027] 本発明において、前記キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体は、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む多孔質体を、キレート基を有する官能基を含む化合物で修飾することにより得られる。前記モノリス状の、主成分としてポリマーを含む多孔質体を、キレート基を有する官能基を含む化合物で修飾する工程は、例えば、以下のようにして行うことができる。

[0028] まず、前記モノリス状の、主成分としてポリマーを含む多孔質体に、例えば、前記キレート基を有する官能基を含む化合物を含む溶液を加え、加熱（例えば、20～90℃、好ましくは30～80℃で）しながら2～24時間、振とうする。前記化合物の溶液用の溶媒としては、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホル

ムアミド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、アセトン、ピロリドン等が挙げられる。この後、前記多孔質体を、水等の溶媒で洗浄し、得られた多孔質体を減圧下で常温で乾燥させる。このようにして、前記モノリス状の、主成分としてポリマーを含む多孔質体を、キレート基を有する官能基を含む化合物で修飾する工程を行うことができる。

[0029] 本発明の製造方法において、前記キレート基を有する官能基を含む化合物は、アミン、アミンとエチレンジアミン四酢酸との縮合体、アミンとエピクロロヒドリンとの縮合体、アミンとイミノジ酢酸との縮合体、アミンとブロモ酢酸との縮合体、ホスフィン、チオール、カルベンなどの官能基を有する化合物などから選択されるのが好ましい。前記アミンとしては、アルキルアミン、分岐状または直鎖状ポリエチレンジアミン〔例えば、式 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\text{H}$ で表されるポリエチレンジアミン（例えば、エチレンジアミン（ $n=1$ ）、ジエチレントリアミン（ $n=2$ ）、トリエチレンテトラミン（ $n=3$ ））〕、複素環式アミン（例えばピペラジン）、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン等が挙げられる。前記キレート基を有する官能基を含む化合物が前記縮合体である場合、例えばアミンとエチレンジアミン四酢酸との縮合体である場合、前記モノリス状の、主成分としてポリマーを含む多孔質体を、まずアミンで修飾し、次いで、そのアミンとエチレンジアミン四酢酸とを縮合させることにより、最終的に、前記キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体を得ることができる。

[0030] 前記モノリス状の、主成分としてポリマーを含む多孔質体は、水と相互に混和性であり、かつ水を除く、前記ポリマーに対する貧溶媒と、水とを含む液体に、前記ポリマーを溶解してポリマー溶液を調製し、前記ポリマー溶液から析出したポリマー析出物を分離し、前記ポリマー析出物を乾燥することにより、得る。

[0031] この際、前記ポリマーは、
アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲ

ン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 6 の低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマー、
アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシ基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 6 の低級アルキルアルコールとのエステル類を含むコポリマー、
メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシ基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 6 の低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマーおよび
メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシ基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 6 の低級アルキルアルコールとのエステル類を含むコポリマー
からなる群から選択される 1 以上である。

[0032] 前記アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシ基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 6 の低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマーとしては、例えば、アクリル酸ヒドロキシメチルエステルのホモポリマー、アクリル酸カルボキシエチルエステルのホモポリマー、アクリル酸グリシジルのホモポリマー、アクリル酸クロロメチルエステルのホモポリマー等が挙げられる。

[0033] 前記アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシ基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 6 の低級アルキルアルコールとのエステル類を含むコポリマーとしては、例えば、前記アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシ基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 6 の低級アルキルアルコールとのエステル類とアクリル酸のコポリマー、前記アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシ基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 6 の低級アルキルアルコールとのエステル類とメタクリル酸のコポリマー、前記アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシ基、オキシラニル基お

よびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 6 の低級アルキルアルコールとのエステル類とアクリル酸エステル類のコポリマー、前記アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 6 の低級アルキルアルコールとのエステル類とメタクリル酸エステル類のコポリマー等が挙げられる。

[0034] 前記メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 6 の低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマーとしては、例えば、メタクリル酸ヒドロキシメチルエステルのホモポリマー、メタクリル酸カルボキシルエチルエステルのホモポリマー、メタクリル酸グリシジルのホモポリマー、メタクリル酸クロロメチルエステルのホモポリマー等が挙げられる。

[0035] 前記メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 6 の低級アルキルアルコールとのエステル類を含むコポリマーとしては、例えば、前記メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 6 の低級アルキルアルコールとのエステル類とアクリル酸のコポリマー、前記メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 6 の低級アルキルアルコールとのエステル類とメタクリル酸のコポリマー、前記メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 6 の低級アルキルアルコールとのエステル類とアクリル酸エステル類のコポリマー、前記メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでいてもよい炭素数 1 ～ 6 の低級アルキルアルコールとのエステル類とメ

タクリル酸エステル類のコポリマー等が挙げられる。前記メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでいてもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類とメタクリル酸エステル類のコポリマーとしては、例えば、グリシジルメタクリレートとメタクリル酸メチルとのコポリマーが挙げられる。

[0036] なお、前記ポリマーを製造する際の重合法は、限定されず、例えば、ラジカル重合、イオン重合等であってもよい。また、前記ポリマーがコポリマーの場合、モノマー組成比は限定されないが、そのポリマーの水に対する溶解性が低くなるようなものが挙げられる。例えば、メタクリル酸メチルとグリシジルメタクリレートとの共重合体の場合、グリシジルメタクリレートのモル比は5モル%～50モル%が好ましい。前記ポリマーのモノマー配列はランダム、ブロック等であってもよい。さらに、前記ポリマーの分子量は限定されないが、例えば、数平均分子量 (M_n) は1,000～100,000,000であり、好ましくは2,000～50,000,000であり、より好ましくは3,000～20,000,000である。また、例えば、重量平均分子量 (M_w) は1,000～150,000,000であり、好ましくは2,000～80,000,000であり、より好ましくは3,000～40,000,000である。分子量分布の測定は、サイズ排除クロマトグラフィーで測定するのが一般的である。サイズ排除クロマトグラフィーとしては、例えば、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) やゲル濾過クロマトグラフィー (GFC) が挙げられる。GPCの移動相としてクロロホルムやTHFを、カラムとしてポリスチレンゲルカラムを用い、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

[0037] 前記のとおり、前記モノリス状の、主成分としてポリマーを含む多孔質体は、水と相互に混和性であり、かつ水を除く、前記ポリマーに対する貧溶媒と、水とを含む液体に、前記ポリマーを溶解してポリマー溶液を調製し、前記ポリマー溶液から析出したポリマー析出物を分離し、前記ポリマー析出物

を乾燥することにより、得る。本願において前記貧溶媒とは、前記ポリマーを溶かす能力の小さい溶媒のことを意味する。具体的には、前記貧溶媒 1 L に対して前記ポリマー 50 g 以上が、好ましくは 30 g 以上が、より好ましくは 10 g 以上が溶解しないことを意味する。また、前記貧溶媒は、水と相互に混和性であり、水を除く。

[0038] 前記貧溶媒としては、例えば、脂肪族アルコール等が挙げられる。前記脂肪族アルコールとしては、例えば、水酸基を 1 以上有する炭素原子数が 1 ～ 8 の脂肪族炭化水素を含む脂肪族アルコール、好ましくは水酸基を 1 ～ 3 有する炭素原子数が 1 ～ 6 の脂肪族炭化水素を含む脂肪族アルコール、より好ましくは水酸基を 1 有する炭素原子数が 1 ～ 3 の脂肪族炭化水素を含む脂肪族アルコールが挙げられる。具体的には、前記脂肪族アルコールとしては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、2-ブタノール、*i*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*t*-アミルアルコール、*n*-ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、*n*-オクタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、2-エトキシエタノール、2-メトキシエタノール等が挙げられる。

[0039] 前記液体としては、例えば、脂肪族アルコールと水とを含み、好ましくは水酸基を 1 以上有する炭素原子数が 1 ～ 8 の脂肪族炭化水素を含む脂肪族アルコールと水とを含み、より好ましくは水酸基を 1 ～ 3 有する炭素原子数が 1 ～ 6 の脂肪族炭化水素を含む脂肪族アルコールと水とを含み、さらに好ましくはエタノールまたは *i*-プロパノールと水とを含む。

[0040] 前記液体に含まれる前記貧溶媒と水との割合は、特に限定されないが、前記貧溶媒 / (水 + 前記貧溶媒) の割合は、例えば 30 ～ 99 %、好ましくは 50 ～ 97 %、より好ましくは 60 ～ 95 % であってもよい。

[0041] 本発明において、前記ポリマーと前記液体とを混合し、前記ポリマーを前記液体に溶解する際の温度は特に限定されないが、例えば、10 ～ 80 °C、

好ましくは15～75℃、より好ましくは20～70℃であってもよい。

[0042] 本発明において、前記ポリマーと前記液体とを混合し、前記ポリマーを前記液体に溶解する際、物理的刺激を与えて行ってもよい。その物理的刺激としては、例えば、攪拌、振とう、超音波処理等が挙げられる。

[0043] このような工程によれば、モノリス状であり、膜より厚みがある金属イオン含有多孔質体を得ることができる。この金属イオン含有多孔質体の形状は限定されないが、この金属イオン含有多孔質体の縦横高さの3つの方向のうち、最も短いものを便宜的に厚みと呼ぶ。前記金属イオン含有多孔質体の厚みは、例えば0.5mm以上であり、好ましくは0.7mm以上であり、より好ましくは1mm以上である。前記金属イオン含有多孔質体の孔径は、例えば0.01 μ m～5 μ m、好ましくは0.03 μ m～3 μ m、前記孔の骨格径は、例えば0.01 μ m～5 μ m、好ましくは0.03 μ m～3 μ mである。

[0044] 前記のように本発明の金属含有多孔質体の製造方法は、キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体のキレート基と金属イオンとを配位結合させた金属イオン含有多孔質体に還元処理を行い、金属含有多孔質体を得る工程を含む。

[0045] 前記金属イオン含有多孔質体に還元処理を行う工程は、例えば、以下のように行うことができる。還元剤の溶液に、前記金属イオン含有多孔質体を加え、室温（例えば、0～50℃、好ましくは20～30℃）で1～72時間、振とうする。前記還元剤としては、水素、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素アンモニウム、アルデヒド、ヒドラジン、ジメチルアミノボラン、還元糖、アルコール等が挙げられる。前記還元剤の溶液用の溶媒としては、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、アセトン、ピロリドン等が挙げられる。前記還元剤の溶液の濃度としては、例えば、0.05～2Mが挙げられる。この後、前記多孔質体を、水等の溶媒で洗浄し、得られた多孔質体を減圧下で常温で乾

燥させる。このようにして、前記金属イオン含有多孔質体を還元して、前記金属イオンを金属に変換し、金属含有多孔質体を得る工程を行うことができる。

[0046] 前記金属含有多孔質体の製造方法において、前記のように、前記金属イオン含有多孔質体は、キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体と金属イオンとを接触させ、前記原料多孔質体のキレート基と前記金属イオンとを配位結合させることにより得られ、

前記キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体は、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む多孔質体を、キレート基を有する官能基を含む化合物で修飾することにより得られ、

前記モノリス状の、主成分としてポリマーを含む多孔質体は、水と相互に混和性であり、かつ水を除く、前記ポリマーに対する貧溶媒と、水とを含む液体に、前記ポリマーを溶解してポリマー溶液を調製し、前記ポリマー溶液から析出したポリマー析出物を分離し、前記ポリマー析出物を乾燥して得られる。

[0047] 前記キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体、前記モノリス状の、主成分としてポリマーを含む多孔質体、および前記キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体のキレート基と金属イオンとを配位結合させた金属イオン含有多孔質体は、本発明の金属多孔質体の製造方法における、前記キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体、前記モノリス状の、主成分としてポリマーを含む多孔質体、および前記キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体のキレート基と金属イオンとを配位結合させた金属イオン含有多孔質体と同様にして得ることができる。

[0048] このような本発明の製造方法によれば、モノリス状であり、膜より厚みがある金属含有多孔質体を得ることができる。この金属含有多孔質体の形状は限定されないが、この金属含有多孔質体の縦横高さの3つの方向のうち、最も短いものを便宜的に厚みと呼ぶ。前記金属含有多孔質体の厚みは、例えば0.5 mm以上であり、好ましくは0.7 mm以上であり、より好ましくは1 mm以上である。前記金属含有多孔質体の孔径は、例えば0.01 μm ~ 5 μm 、好ましくは0.03 μm ~ 3 μm 、前記孔の骨格径は、例えば0.01 μm ~ 5 μm 、好ましくは0.03 μm ~ 3 μm である。このような金属含有多孔質体は、触媒、センサー、発光材料、殺菌剤として有用である。

[0049] 以下に本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明の範囲は、以下の実施例により限定されない。

本明細書の記載において、以下の略語を使用する。

MMA : メタクリル酸メチル

GMA : グリシジルメタクリレート

PEI : ポリエチレンジアミン

EDTA : エチレンジアミン四酢酸

p (GM) : MMA-GMA共重合体

DMSO : ジメチルスルホキシド

[0050] 本明細書において、測定機器は以下の機器を用いた。

NMR (核磁気共鳴) : ブルーカー (B r u k e r) D P X 4 0 0

G P C (ゲル浸透クロマトグラフィー) : T O S O H D P - 8 0 2 0 ポンプ、T O S O H R I - 8 0 2 0 R I 検出器、T O S O H S D - 8 0 2 0 デガッサー、T O S O H C O - 8 0 2 0 カラムオーブン、T O S O H A S - 8 0 2 0 オートサンプラで構成されており、T O S O H T S K g e l G M H - M と T O S O H T S K g e l G M H - N の 2 つのカラムをつないで測定した。

[0051] バイオシェイカー : M B R - 0 2 2 U P (T A I T E C)

示差熱重量同時測定装置 (T G - D T A) : セイコーインスツルメンツ

株式会社、SSC/5200 (TG/DTA220)

EDX (エネルギー分散X線分光法) 日立卓上顕微鏡: Miniscope TM3000

走査型電子顕微鏡 SEM: 日立S-3000N (株式会社日立ハイテクノロジーズ製)

イオンスパッタ: 日立E-1010

BET (比表面積測定): マイクロメリティックス トライスター3000 (島津製作所)

導電率測定: SANWA デジタルマルチメーター CD770

水素雰囲気下炉: 横型雰囲気管状炉 (アサヒ理化学製作所製)

本明細書において孔径および骨格径は、走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて撮影した画像より求めた。

[0052] <SEM観察>

多孔質体について、15.0 mAの放電電流で150 sスパッタリングを行った後、15.0 kVから25.0 kVの印加電圧でSEM観察を行った。

[0053] <BET比表面積測定>

多孔質体について、サンプル脱ガス装置を用い、減圧下40℃で240分間脱気した後、BET 3点法による比表面積測定を行った。

[0054] <導電性>

幅1 mmに成形した測定試料の両端に端子を当て、上下左右3カ所で2回ずつ計ったときの最小値と最大値を記録した。

[0055] <M_nとM_w>

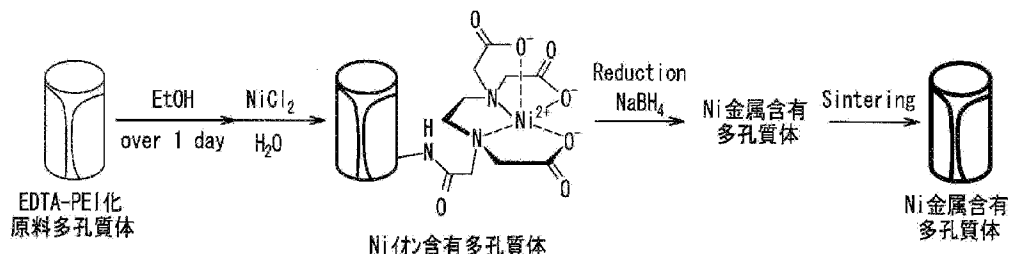
M_n (数平均分子量)、M_w (重量平均分子量) およびM_w/M_n (分子量分布) は、GPC (ゲルパー浸透クロマトグラフィー) を用い、クロロホルム溶媒で、40℃で測定した。得られた重合体の分子量は、ポリスチレン換算の分子量をユニバーサル法によりポリスチレン換算値に変換した。

実施例 1

[0056] <Ni金属多孔質体の製造>

Ni金属含有多孔質体およびNi金属多孔質体を、以下のスキーム1に従い、製造した。

[0057] [化1]



スキーム1

[0058] (1) MMA-GMA共重合体（以下、p(GM)と呼ぶ）の製造

撹拌子を入れた200mLナスフラスコにメタクリル酸メチル（152mmol、30g、和光純薬製）、グリシジルメタクリレート（15.2mmol、4.65g、ナカライテクス製）、アゾビスイソブチロニトリル（0.1mmol、0.0301g、和光純薬製）およびトルエン（120mL、ナカライテクス製）を加えた。混合溶液をスターラー上に設置した油浴中、撹拌しながら80℃で加熱した。6時間後、加熱を止め、メタノール（キシダ製）2L中で再沈殿を行ったところ白色固体が得られた。得られた固体を吸引ろ過により集め、50℃、10Torrで減圧乾燥を行った。生成物の分子量はGPC（展開溶媒：クロロホルム、検量線トルエン）により、 $M_n=99,400$ 、 $M_w=272,000$ 、 $M_w/M_n=2.74$ であることを確認した。重合比は、MMA：GMA=89：11であることをNMRにより確認した。

[0059] (2) モノリス状の、主成分としてp(GM)を含む原料多孔質体（以下、「p(GM)の原料多孔質体」と呼ぶ）の製造

撹拌子を入れた5mLのサンプル管にエタノール（信和アルコール産業製

) : 水 (80 : 20 v o l %) の混合溶液に p (GM) ($M_w = 272$, 000) を 120 mg/mL の濃度で加え、攪拌しながら 60°C で加熱して溶解させた。その後、混合液から攪拌子を取り出してバイオシェイカー中 20°C で8時間冷却して相分離を誘起させ、白色固体を得た。得られた固体はサンプル管 (円柱状) の形状であった。これを 10 mL の水で2時間溶媒置換し、溶媒置換後の水を廃棄して新たな水に入れ替えるという操作を2回行った後、 10 Torr で8時間の常温減圧乾燥を行って p (GM) の原料多孔質体 (寸法 : 直径 10 mm 、厚み 12 mm の略円柱状、 120 mg) を得た。得られた p (GM) の原料多孔質体の BET 比表面積は $7.50 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。得られた p (GM) の原料多孔質体の元素分析の結果は、C : 59.2%、H 9.43% であった (理論値は、C : 65.2%、H 9.43%)。得られた p (GM) の原料多孔質体の SEM 画像を図 1 に示す。図 1 に示すように、p (GM) の原料多孔質体は、骨格径が $1 \sim 2 \mu\text{m}$ および孔径 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ の共連続構造を有する多孔質体であることが確認できた。なお、孔が共連続構造であることは、複数の多孔質体サンプルの SEM 写真において、孔の形状が同一または類似の形状であることから推測できた。得られた p (GM) の原料多孔質体は、導電性を示さなかった。

[0060] (3) キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分として p (GM) を含む原料多孔質体の製造

あらかじめ実施例 1 (2) で得られた p (GM) の原料多孔質体 (120 mg) をエタノール中で8時間浸漬した。サンプル管に質量比で分岐状ポリエチレンイミン ($M_w = 300$ 、日本触媒) $75 \text{ wt} \%$ のエタノール混合溶液 5 mL と p (GM) 原料多孔質体を加え、バイオシェイカーによって8時間、攪拌しながら 40°C で加熱した。生成物を 10 mL の水で2時間溶媒置換し、溶媒置換後の水を廃棄して新たな水に入れ替えるという操作を2回行った後、 10 Torr で8時間の常温減圧乾燥を行って PEI 化された p (GM) の原料多孔質体 (以下、「PEI 化原料多孔質体」と呼ぶ) (200 mg) を得た。得られた PEI 化原料多孔質体の BET 比表面積は 5.00

m^2/g であった。得られたPEI化原料多孔質体の元素分析の結果は、C : 50.7%、H 8.58%、N 10.1%であった。得られたPEI化原料多孔質体のSEM画像を図2に示す。図2に示すように、PEI化原料多孔質体は、骨格径が $1\sim 2\ \mu\text{m}$ および孔径 $1\sim 2.5\ \mu\text{m}$ の共連続構造を有する多孔質体であることが確認できた。なお、孔が共連続構造であることは、複数の多孔質体サンプルのSEM写真において、孔の形状が同一または類似の形状であることから推測できた。

[0061] 10 mLのサンプル管に0.5 Mのエチレンジアミン四酢酸・二無水物（東京化成製）のジメチルスルホキシド（DMSO、和光純薬製）溶液5 mLとPEI化原料多孔質体200 mgを加え、バイオシェイカーによって24時間、振とうしながら 40°C で加熱した。反応後、得られた多孔質体をDMSO、0.1 M水酸化ナトリウム水溶液（和光純薬製）、水の順に洗浄した。その多孔質体を10 Torrで8時間の常温減圧乾燥を行って、EDTA-PEI化された原料多孔質体（以下、「EDTA-PEI化原料多孔質体」と呼ぶ）（230 mg）を得た。得られたEDTA-PEI化原料多孔質体のBET比表面積は $3.70\ \text{m}^2/\text{g}$ であった。得られたEDTA-PEI化原料多孔質体の元素分析の結果は、C : 50.9%、H 7.27%、N 5.72%であった。得られたEDTA-PEI化原料多孔質体は、導電性を示さなかった。

[0062] （4）前記原料多孔質体のキレート基とNiイオンとを配位結合させた金属イオン含有多孔質体の製造

あらかじめ実施例1（3）で得られたEDTA-PEI化原料多孔質体（120 mg）をエタノール中で8時間浸漬した。塩化ニッケル（無水）（8 mmol、1.03 g）を10 mLの水に溶解し、0.8 Mの塩化ニッケル水溶液を調整した。10 mLのサンプル管に0.8 Mの塩化ニッケル水溶液5 mLと実施例1（3）で得られたEDTA-PEI化原料多孔質体（230 mg）を加え、バイオシェイカーによって常温で24時間、振とうした。反応後、水で洗浄し、10 Torrで8時間の常温減圧乾燥を行って前記原

料多孔質体のキレート基とNiイオンとを配位結合させた金属イオン含有多孔質体（以下、「Niイオン含有多孔質体」と呼ぶ）（275mg）を得た。得られたNiイオン含有多孔質体の元素分析の結果は、C：4.39%、H26.3%、N2.51%であった。得られたNiイオン含有多孔質体の抵抗値は、 $20 \times 10^6 \Omega$ であり、Niイオン含有多孔質体は導電性を示さなかった。前記Niイオン含有多孔質体の厚みは、2cmであり、孔径は0.6 μm ～1.2 μm であり、前記孔の骨格径は0.5 μm ～1.0 μm であった。

[0063] （5）Niイオンを金属に変換した、金属含有多孔質体の製造

水素化ホウ素ナトリウム（10mmol、0.0378g、和光純薬製）を10mLのメタノールに溶解し、1Mの水素化ホウ素ナトリウムのメタノール溶液を調整した。10mLのサンプル管に1Mの水素化ホウ素ナトリウムのメタノール溶液5mLと実施例1（4）で得たNiイオン含有多孔質体（275mg）を加え、バイオシェイカーによって常温で24時間、振とうした。反応後、水で洗浄し、10Torrで8時間の常温減圧乾燥を行ってNiイオンを金属に変換した、Ni金属含有多孔質体を得た。得られたNi金属含有多孔質体のSEM画像を図3に示す。図3に示すように、Ni金属含有多孔質体は、骨格径が1～2 μm および孔径1～2.5 μm の共連続構造を有する多孔質体であることが確認できた。なお、孔が共連続構造であることは、複数の多孔質体サンプルのSEM写真において、孔の形状が同一または類似の形状であることから推測できた。前記Ni金属含有多孔質体の厚みは、2cmであった。

[0064] （6）Ni金属多孔質体の製造

実施例1（5）で得たNi金属含有多孔質体（10mg）を空気をフローしながら、10℃/分の速度で焼成してNi金属多孔質体（25mg）を得た。得られたNi金属多孔質体は、EDX装置によりNiの存在が確認された。得られたNi金属多孔質体の元素分析の結果は、C：1.44%、H0.52%、N0.13%であった（理論値は、C：0%、H0%、N0%）

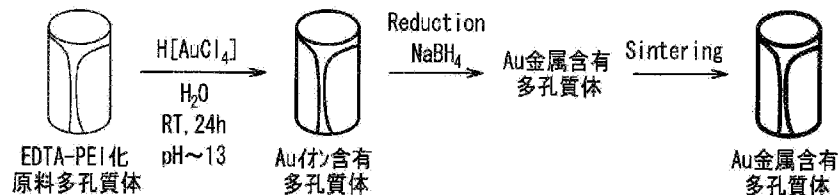
。得られたNi金属多孔質体は、ほぼNi金属から構成されていると推定できる。得られたNi金属多孔質体のSEM画像を図4に示す。図4に示すように、Ni金属多孔質体は、骨格径が $0.05\mu\text{m}\sim 0.4\mu\text{m}$ および孔径 $0.4\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ の共連続構造を有する多孔質体であることが確認できた。なお、孔が共連続構造であることは、複数の多孔質体サンプルのSEM写真において、孔の形状が同一または類似の形状であることから推測できた。得られたNi金属多孔質体の抵抗値は、 50Ω であり、Ni金属多孔質体は導電性を示した。前記Ni金属多孔質体の厚みは、 0.5mm であった。

実施例 2

[0065] <Au金属多孔質体の製造>

Au金属含有多孔質体およびAu金属多孔質体を、以下のスキーム2に従い、製造した。

[0066] [化2]



スキーム2

[0067] (1) 前記原料多孔質体のキレート基とAuイオンとを配位結合させた金属イオン含有多孔質体の製造

あらかじめ実施例1(3)で得られたEDTA-PEI化原料多孔質体(20mg)をエタノール中で8時間浸漬した。H[AuCl₄](2mmol、0.68g)を5mLの水に溶解し、0.4MのH[AuCl₄]水溶液を調整した。10mLのサンプル管に0.4MのH[AuCl₄]水溶液5mLと実施例1(3)で得られたEDTA-PEI化原料多孔質体(20mg)を加え、バイオシェイカーによって常温で24時間、振とうした。反応後、

水で洗浄し、10 Torrで8時間の常温減圧乾燥を行って前記原料多孔質体のキレート基とAuイオンとを配位結合させた金属イオン含有多孔質体（以下、「Auイオン含有多孔質体」と呼ぶ）（23 mg）を得た。前記Auイオン含有多孔質体の厚みは、2 cmであり、孔径は0.8 μm ～1.5 μm であり、前記孔の骨格径は0.3 μm ～1.0 μm であった。

[0068] （2）Auイオンを金属に変換した、金属含有多孔質体の製造

水素化ホウ素ナトリウム（0.5 mmol、19 mg、和光純薬製）を5 mLのメタノールに溶解し、100 mMの水素化ホウ素ナトリウムのメタノール溶液を調整した。10 mLのサンプル管に100 mMの水素化ホウ素ナトリウムのメタノール溶液5 mLと実施例2（1）で得たAuイオン含有多孔質体（23 mg）を加え、バイオシェイカーによって常温で24時間、振とうした。反応後、水で洗浄し、10 Torrで8時間の常温減圧乾燥を行ってAuイオンを金属に変換した、Au金属含有多孔質体を得た。得られたAu金属含有多孔質体のSEM画像を図5に示す。図5に示すように、Au金属含有多孔質体は、骨格径が1～2 μm および孔径1～2.5 μm の共連続構造を有する多孔質体であることが確認できた。なお、孔が共連続構造であることは、複数の多孔質体サンプルのSEM写真において、孔の形状が同一または類似の形状であることから推測できた。前記Au金属含有多孔質体の厚みは、2 cmであった。

[0069] （3）Au金属多孔質体の製造

実施例2（2）で得たAu金属含有多孔質体（23 mg）を空気をフローしながら、2℃/分の速度で焼成してAu金属多孔質体（4.3 mg）を得た。得られたAu金属多孔質体は、EDX装置によりAuの存在が確認された。得られたAu金属多孔質体のSEM画像を図6に示す。図6に示すように、Au金属多孔質体は、骨格径が0.1 μm ～0.3 μm および孔径0.8 μm ～1 μm の共連続構造を有する多孔質体であることが確認できた。なお、孔が共連続構造であることは、複数の多孔質体サンプルのSEM写真において、孔の形状が同一または類似の形状であることから推測できた。得ら

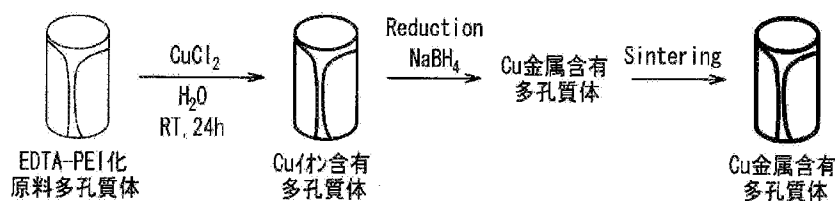
れたAu金属多孔質体の抵抗値は、 $0.75\ \Omega$ であり、Au金属多孔質体は導電性を示した。前記Au金属多孔質体の厚みは、 0.5 mm であった。

実施例 3

[0070] <Cu金属多孔質体の製造>

Cu金属含有多孔質体およびCu金属多孔質体を、以下のスキーム3に従い、製造した。

[0071] [化3]



スキーム3

[0072] (1) 前記原料多孔質体のキレート基とCuイオンとを配位結合させた金属イオン含有多孔質体の製造

あらかじめ実施例1(3)で得られたEDTA-PEI化原料多孔質体(50mg)をエタノール中で24時間浸漬した。CuCl₂(20mmol、0.34g)を100mLの水に溶解し、0.2MのCuCl₂水溶液を調整した。10mLのサンプル管に0.2MのCuCl₂水溶液100mLと実施例1(3)で得られたEDTA-PEI化原料多孔質体(50mg)を加え、バイオシェイカーによって常温で24時間、振とうした。反応後、水で洗浄し、10 Torrで8時間の常温減圧乾燥を行って前記原料多孔質体のキレート基とCuイオンとを配位結合させた金属イオン含有多孔質体(以下、「Cuイオン含有多孔質体」と呼ぶ)(64mg)を得た。前記Cuイオン含有多孔質体の厚みは、1.2cmであり、孔径は $0.7\ \mu\text{m} \sim 1.4\ \mu\text{m}$ であり、前記孔の骨格径は $0.5\ \mu\text{m} \sim 1.0\ \mu\text{m}$ であった。

[0073] (2) Cuイオンを金属に変換した、金属含有多孔質体の製造

水素化ホウ素ナトリウム（2.0 mmol、75 mg、和光純薬製）を20 mLのメタノールに溶解し、100 mMの水素化ホウ素ナトリウムのメタノール溶液を調整した。10 mLのサンプル管に100 mMの水素化ホウ素ナトリウムのメタノール溶液20 mLと実施例2（1）で得たCuイオン含有多孔質体（64 mg）を加え、バイオシェイカーによって常温で24時間、振とうした。反応後、水で洗浄し、10 Torrで8時間の常温減圧乾燥を行ってCuイオンを金属に変換した、Cu金属含有多孔質体を得た。得られたCu金属含有多孔質体のSEM画像を図7に示す。図7に示すように、Cu金属含有多孔質体は、骨格径が1～2 μm および孔径1～2.5 μm の共連続構造を有する多孔質体であることが確認できた。なお、孔が共連続構造であることは、複数の多孔質体サンプルのSEM写真において、孔の形状が同一または類似の形状であることから推測できた。前記Cu金属含有多孔質体の厚みは、1.2 cmであった。

[0074] （3）Cu金属多孔質体の製造

実施例3（2）で得たCu金属含有多孔質体（30 mg）を空気をフローしながら、2℃/分の速度で焼成してCu金属多孔質体（5.5 mg）を得た。得られたCu金属多孔質体は、EDX装置によりCuの存在が確認された。得られたCu金属多孔質体のSEM画像を図8に示す。図8に示すように、Cu金属多孔質体は、骨格径が0.4～1 μm および孔径0.8～2 μm の共連続構造を有する多孔質体であることが確認できた。なお、孔が共連続構造であることは、複数の多孔質体サンプルのSEM写真において、孔の形状が同一または類似の形状であることから推測できた。前記Cu金属多孔質体の厚みは、2.0 mmであった。

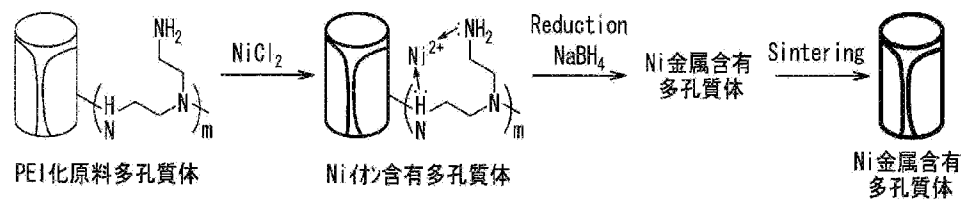
実施例 4

[0075] <別のNi金属多孔質体の製造>

別のNi金属含有多孔質体およびNi金属多孔質体を、以下のスキーム4に従い、製造した。

[0076]

[化4]



スキーム4

[0077] (1) 前記原料多孔質体のキレート基とNiイオンとを配位結合させた金属イオン含有多孔質体の製造

あらかじめ実施例1(3)で得られたPEI化原料多孔質体(100mg)をエタノール中で24時間浸漬した。塩化ニッケル(無水)(10mmol、1.26g)を50mLの水に溶解し、0.2Mの塩化ニッケル水溶液を調整した。10mLのサンプル管に200mMの塩化ニッケル水溶液50mLと実施例1(3)で得られたPEI化原料多孔質体(100mg)を加え、バイオシェイカーによって常温で24時間、振とうした。反応後、水で洗浄し、10Torrで8時間の常温減圧乾燥を行って前記原料多孔質体のキレート基とNiイオンとを配位結合させた金属イオン含有多孔質体(以下、「Niイオン含有多孔質体」と呼ぶ)(142mg)を得た。前記Niイオン含有多孔質体の厚みは、2cmであり、孔径は0.6 μm ~1.2 μm であり、前記孔の骨格径は0.5 μm ~1.0 μm であった。

[0078] (2) Niイオンを金属に変換した、金属含有多孔質体の製造

水素化ホウ素ナトリウム(5mmol、188mg、和光純薬製)を50mLのメタノールに溶解し、100mMの水素化ホウ素ナトリウムのメタノール溶液を調整した。10mLのサンプル管に100mMの水素化ホウ素ナトリウムのメタノール溶液50mLと実施例4(1)で得たNiイオン含有多孔質体(50mg)を加え、バイオシェイカーによって常温で24時間、振とうした。反応後、水で洗浄し、10Torrで8時間の常温減圧乾燥を

行ってNiイオンを金属に変換した、Ni金属含有多孔質体を得た。得られたNi金属含有多孔質体のSEM画像を図9に示す。図9に示すように、Ni金属含有多孔質体は、骨格径が0.6～1.0 μm および孔径0.8～1.0 μm の共連続構造を有する多孔質体であることが確認できた。なお、孔が共連続構造であることは、複数の多孔質体サンプルのSEM写真において、孔の形状が同一または類似の形状であることから推測できた。

[0079] (3) Ni金属多孔質体の製造

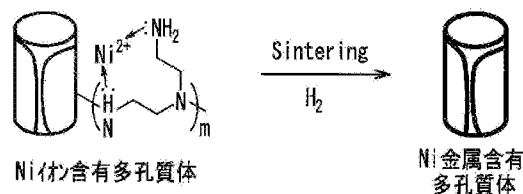
実施例4(2)で得たNi金属含有多孔質体(60mg)を空気をフローしながら、2℃/分の速度で焼成してNi金属多孔質体(9mg)を得た。得られたNi金属多孔質体は、EDX装置によりNiの存在が確認された。得られたNi金属多孔質体のSEM画像を図10に示す。図10に示すように、Ni金属多孔質体は、骨格径が0.05 μm ～0.4 μm および孔径0.4 μm ～1 μm の共連続構造を有する多孔質体であることが確認できた。なお、孔が共連続構造であることは、複数の多孔質体サンプルのSEM写真において、孔の形状が同一または類似の形状であることから推測できた。前記Ni金属イオン含有多孔質体の厚みは、0.6mmであった。得られたNi金属多孔質体の抵抗値は、90 Ω であり、Ni金属多孔質体は導電性を示した。

実施例 5

[0080] <別のNi金属多孔質体の製造>

Ni金属多孔質体を、以下のスキーム5に従い、製造した。

[0081] [化5]



スキーム5

[0082] (1) Ni イオンを金属に変換した、金属多孔質体の製造

実施例4 (1) で得たNi イオン含有多孔質体 (95 mg、厚み9.1 mm) をアルゴンと水素 (アルゴン：水素 (容積比) = 2 : 1) の混合気体をフローしながら10℃/分の速度で250℃まで焼成し、次いで2℃/分の速度で450℃まで昇温した。そのまま2時間温度を維持した後、加温を止め、放冷してNi イオンを金属に変換した、Ni 金属多孔質体 (5.5 mg) を得た。得られたNi 金属多孔質体は、EDX装置によりNi の存在が確認された。得られたNi 金属多孔質体のSEM画像を図11に示す。図11に示すように、Ni 金属多孔質体の骨格径は0.05 μm~0.4 μmであり、孔径は0.2 μm~1 μmであった。Ni 金属多孔質体の厚みは2 mmであり、抵抗値は45 Ω (幅2 mmにおいて) であり、Ni 金属多孔質体は導電性を示した。なお、孔が共連続構造であることは、複数の多孔質体サンプルのSEM写真において、孔の形状が同一または類似の形状であることから推測できた。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明の方法により、様々な種類の金属多孔質体を得ることができる。このような金属多孔質体は、触媒、電池材料、センサー材料、脱臭材等として応用できる可能性がある。また、本発明の方法により、様々な種類の金属含有多孔質体を得ることができる。このような金属含有多孔質体は、触媒、センサー、発光材料、殺菌剤等として応用できる可能性がある。

請求の範囲

[請求項1]

金属多孔質体の製造方法であって、

前記製造方法は、

キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体のキレート基と金属イオンとを配位結合させた金属イオン含有多孔質体に還元処理および焼結処理を同時または順次行い、金属多孔質体を得る工程を含み、

前記金属イオン含有多孔質体が、キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体と金属イオンとを接触させ、前記原料多孔質体のキレート基と前記金属イオンとを配位結合させることにより得られ、

前記キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体が、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む多孔質体を、キレート基を有する官能基を含む化合物で修飾することにより得られ、

前記モノリス状の、主成分としてポリマーを含む多孔質体が、

水と相互に混和性であり、かつ水を除く、前記ポリマーに対する貧溶媒と、水とを含む液体に、前記ポリマーを溶解してポリマー溶液を調製し、

前記ポリマー溶液から析出したポリマー析出物を分離し、

前記ポリマー析出物を乾燥して得られ、

前記ポリマーが、

アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭素数1～6の低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマー、

アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される1以上を含んでもよい炭

素数 1 ～ 6 の低級アルキルアルコールとのエステル類を含むコポリマー、

メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでもよい炭素数 1 ～ 6 の低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマーおよび

メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでもよい炭素数 1 ～ 6 の低級アルキルアルコールとのエステル類を含むコポリマー

からなる群から選択される 1 以上である製造方法。

[請求項2] 前記キレート基を有する官能基を含む化合物が、アミン、アミンとエチレンジアミン四酢酸との縮合体、アミンとエピクロロヒドリンとの縮合体、アミンとイミノジ酢酸との縮合体、アミンとブromo酢酸との縮合体、ならびにホスフィン、チオールおよび／またはカルベンの官能基を有する化合物からなる群から選択される 1 以上である請求項 1 に記載の製造方法。

[請求項3] 前記金属イオンが、金、銀、白金、パラジウム、ニッケル、銅、マンガン、ロジウム、コバルト、ルテニウム、レニウム、モリブデン、錫、亜鉛、鉄、チタン、バナジウム、クロミウム、オセニウム、イリジウム、ビスマス、カドミウムおよびガリウムのイオンからなる群から選択される 1 以上である請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

[請求項4] 前記金属イオン含有多孔質体に還元処理および焼結処理を同時または順次行い、金属多孔質体を得る工程が、

前記金属イオン含有多孔質体を水素雰囲気下で焼結するか、または、

前記金属イオン含有多孔質体を還元剤で還元して、前記金属イオンを金属に変換し、次いで酸素雰囲気下で焼結するか、

いずれかにより行われる請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の製造方法。
。

[請求項5] 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の製造方法により得られた金属多孔質体であって、骨格径が、 $0.001\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ の範囲である金属多孔質体。

[請求項6] 金属含有多孔質体の製造方法であって、
前記製造方法は、

キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体のキレート基と金属イオンとを配位結合させた金属イオン含有多孔質体に還元処理を行い、金属含有多孔質体を得る工程を含み、

前記金属イオン含有多孔質体が、キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体と金属イオンとを接触させ、前記原料多孔質体のキレート基と前記金属イオンとを配位結合させることにより得られ、

前記キレート基を有する官能基で修飾された、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む原料多孔質体が、モノリス状の、主成分としてポリマーを含む多孔質体を、キレート基を有する官能基を含む化合物で修飾することにより得られ、

前記モノリス状の、主成分としてポリマーを含む多孔質体が、

水と相互に混和性であり、かつ水を除く、前記ポリマーに対する貧溶媒と、水とを含む液体に、前記ポリマーを溶解してポリマー溶液を調製し、

前記ポリマー溶液から析出したポリマー析出物を分離し、

前記ポリマー析出物を乾燥して得られ、

前記ポリマーが、

アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでもよい炭

素数 1 ～ 6 の低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマー、

アクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでもよい炭素数 1 ～ 6 の低級アルキルアルコールとのエステル類を含むコポリマー、

メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでもよい炭素数 1 ～ 6 の低級アルキルアルコールとのエステル類のホモポリマーおよび

メタクリル酸とヒドロキシ基、カルボキシル基、オキシラニル基およびハロゲン原子からなる群から選択される 1 以上を含んでもよい炭素数 1 ～ 6 の低級アルキルアルコールとのエステル類を含むコポリマー

からなる群から選択される 1 以上である製造方法。

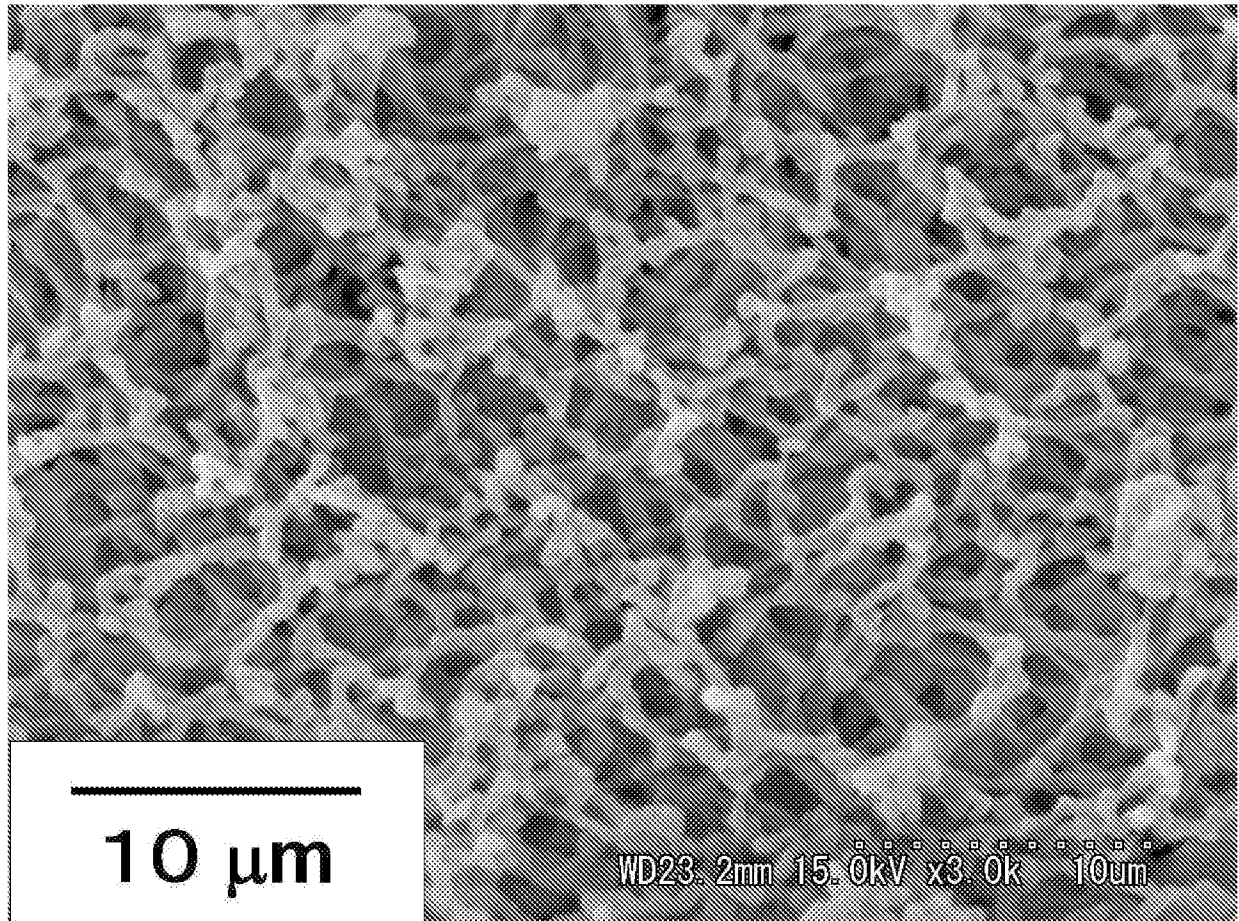
[請求項7] 前記キレート基を有する官能基を含む化合物が、アミン、アミンとエチレンジアミン四酢酸との縮合体、アミンとエピクロロヒドリンとの縮合体、アミンとイミノジ酢酸との縮合体、アミンとブromo酢酸との縮合体、ならびにホスフィン、チオールおよび／またはカルベンの官能基を有する化合物からなる群から選択される 1 以上である請求項 6 に記載の製造方法。

[請求項8] 前記金属イオンが、金、銀、白金、パラジウム、ニッケル、銅、マンガン、ロジウム、コバルト、ルテニウム、レニウム、モリブデン、錫、亜鉛、鉄、チタン、バナジウム、クロミウム、オセニウム、イリジウム、ビスマス、カドミウムおよびガリウムのイオンからなる群から選択される 1 以上である請求項 6 ～ 8 のいずれかに記載の製造方法。

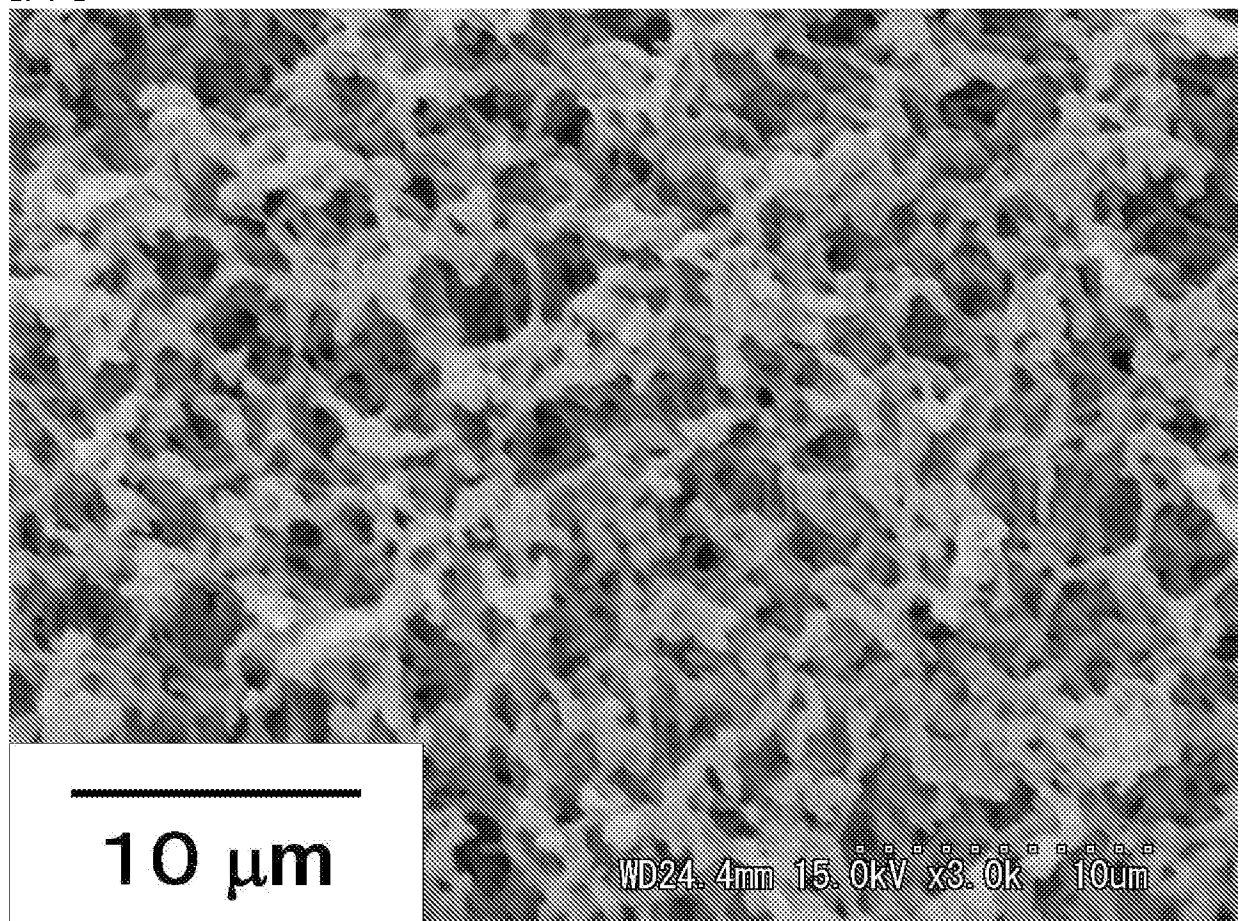
[請求項9] 請求項 6 ～ 8 のいずれかに記載の製造方法により得られた金属含有

多孔質体であって、骨格径が、 $0.001\text{ }\mu\text{m}\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である金属含有多孔質体。

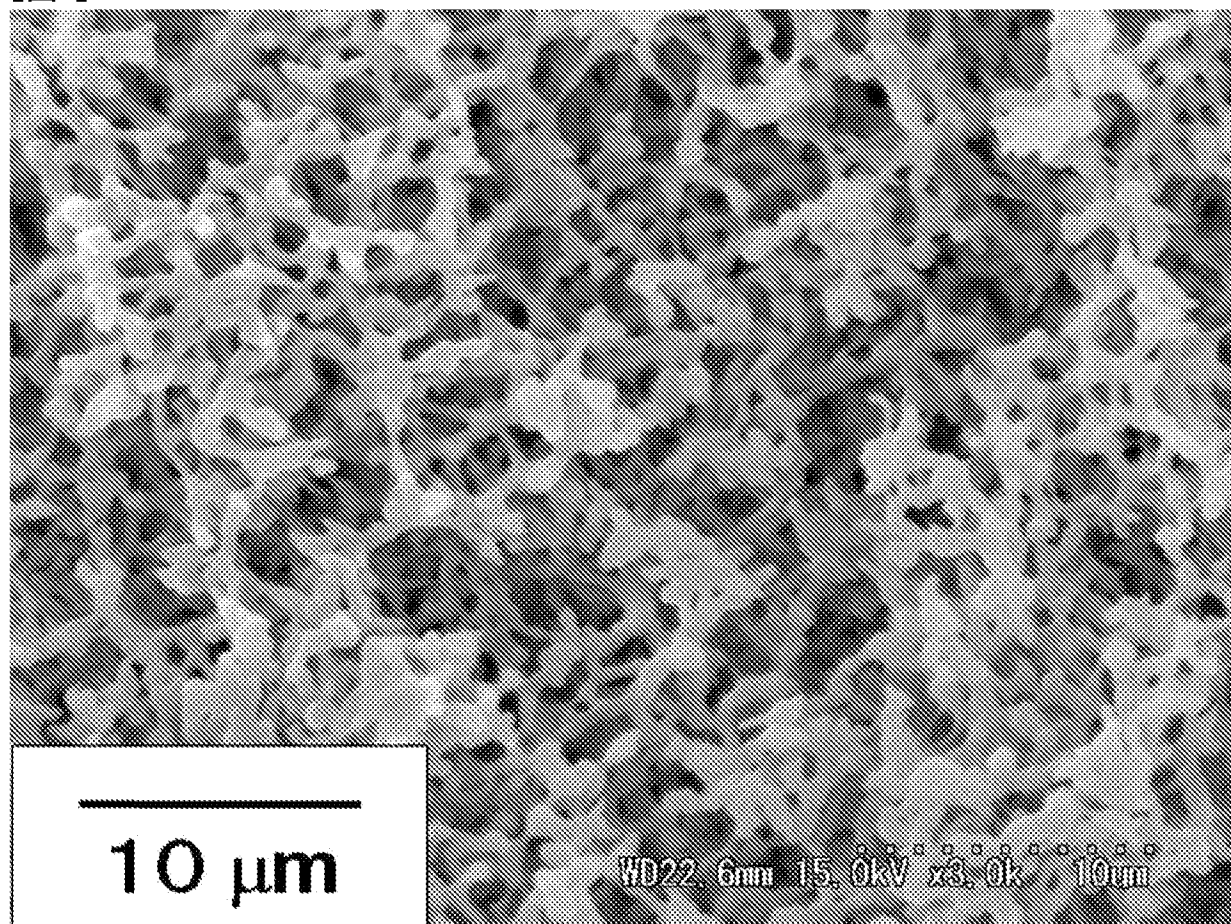
[図1]



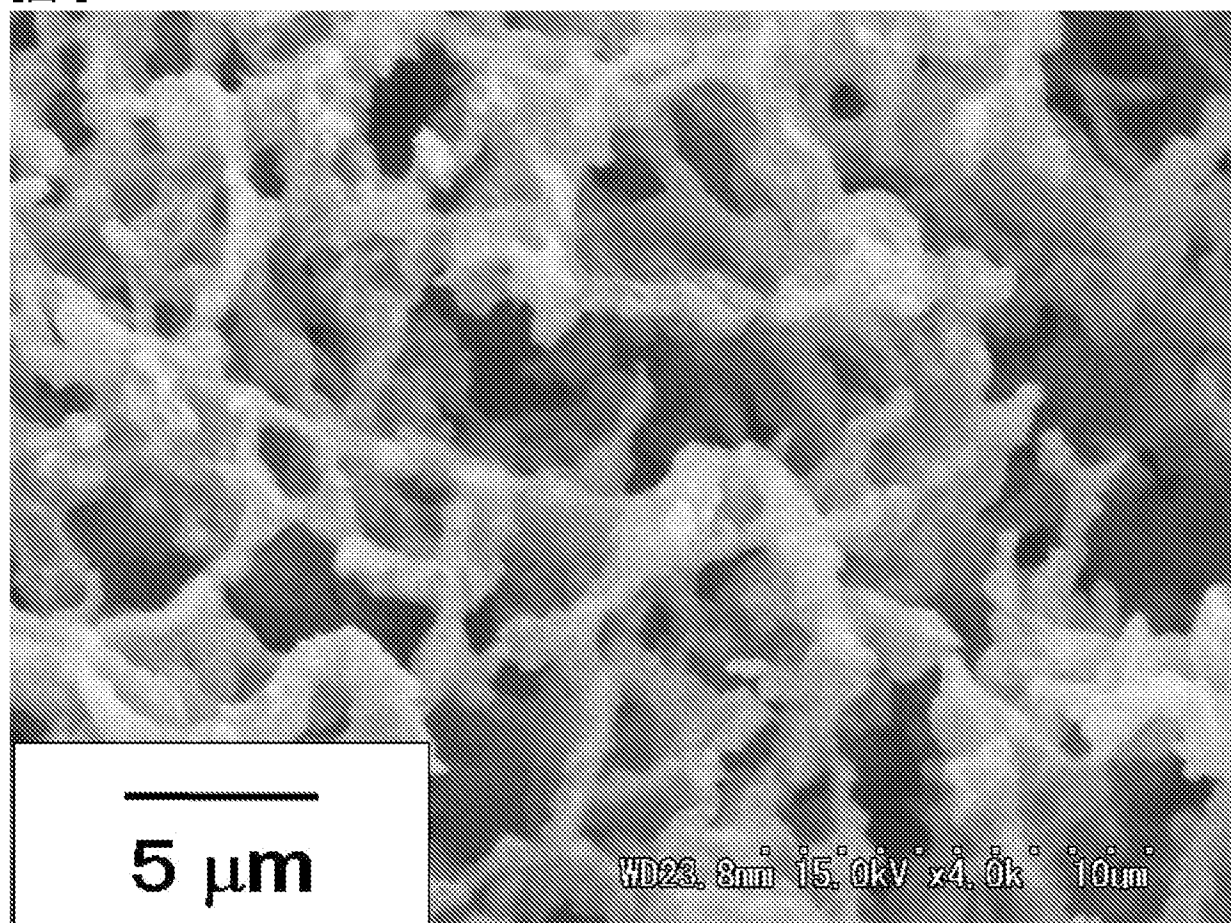
[図2]



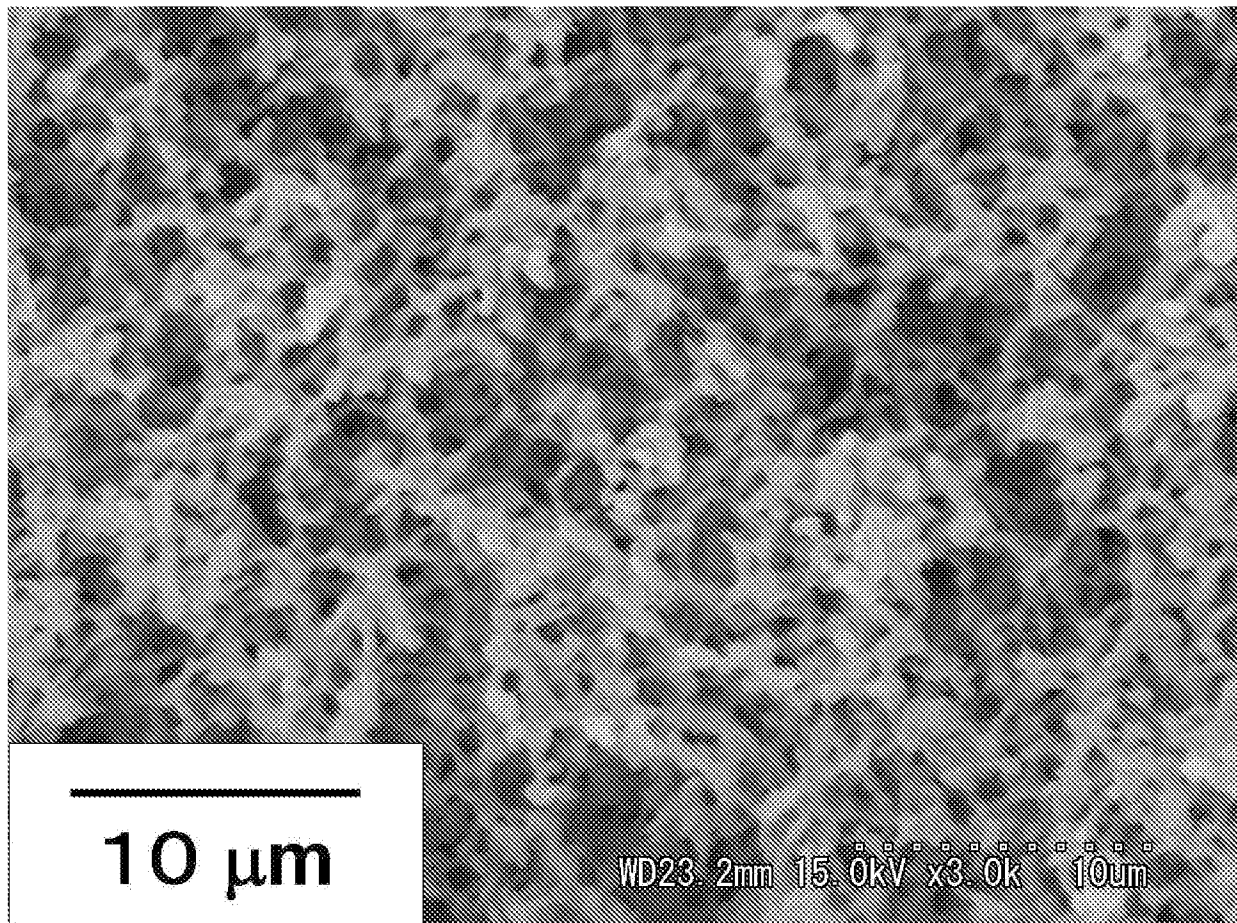
[図3]



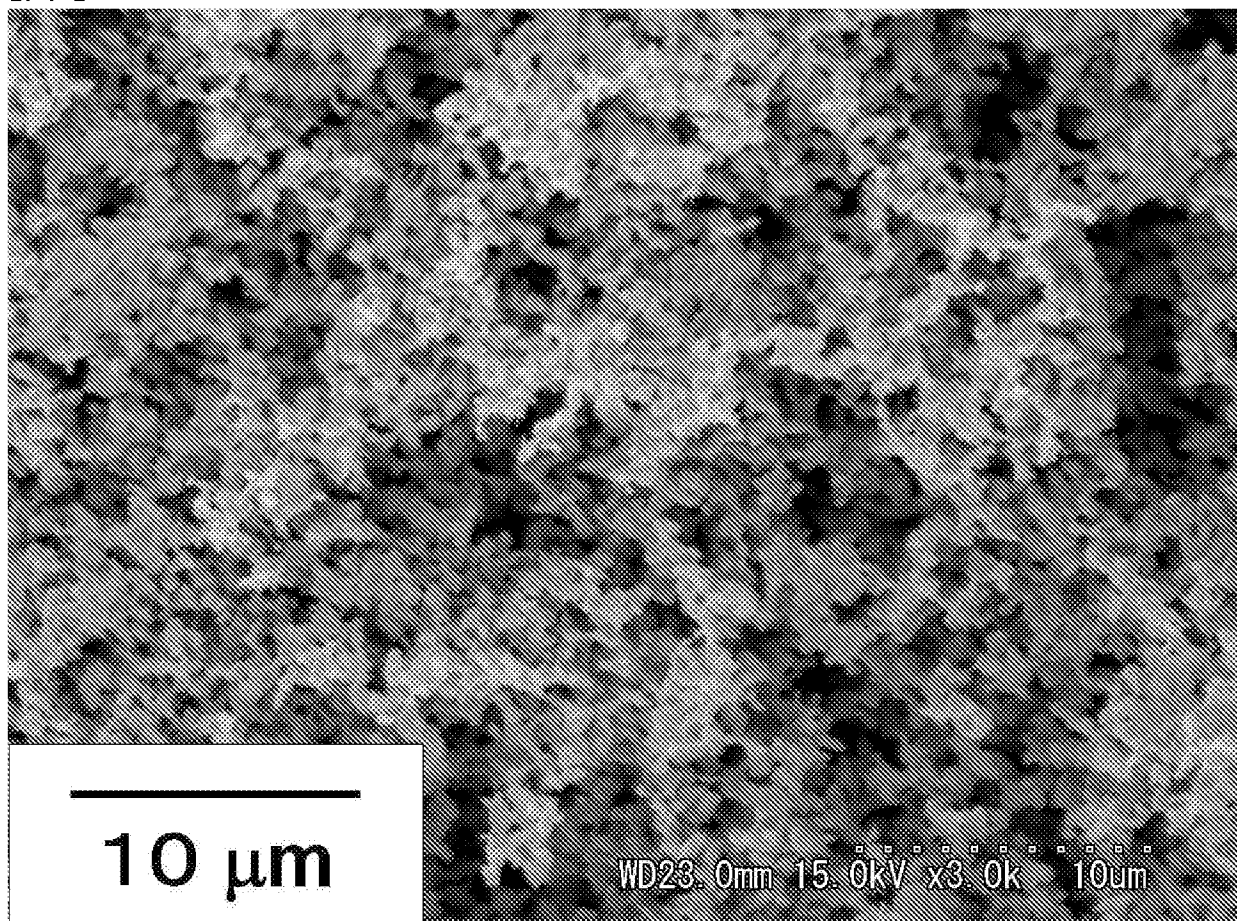
[図4]



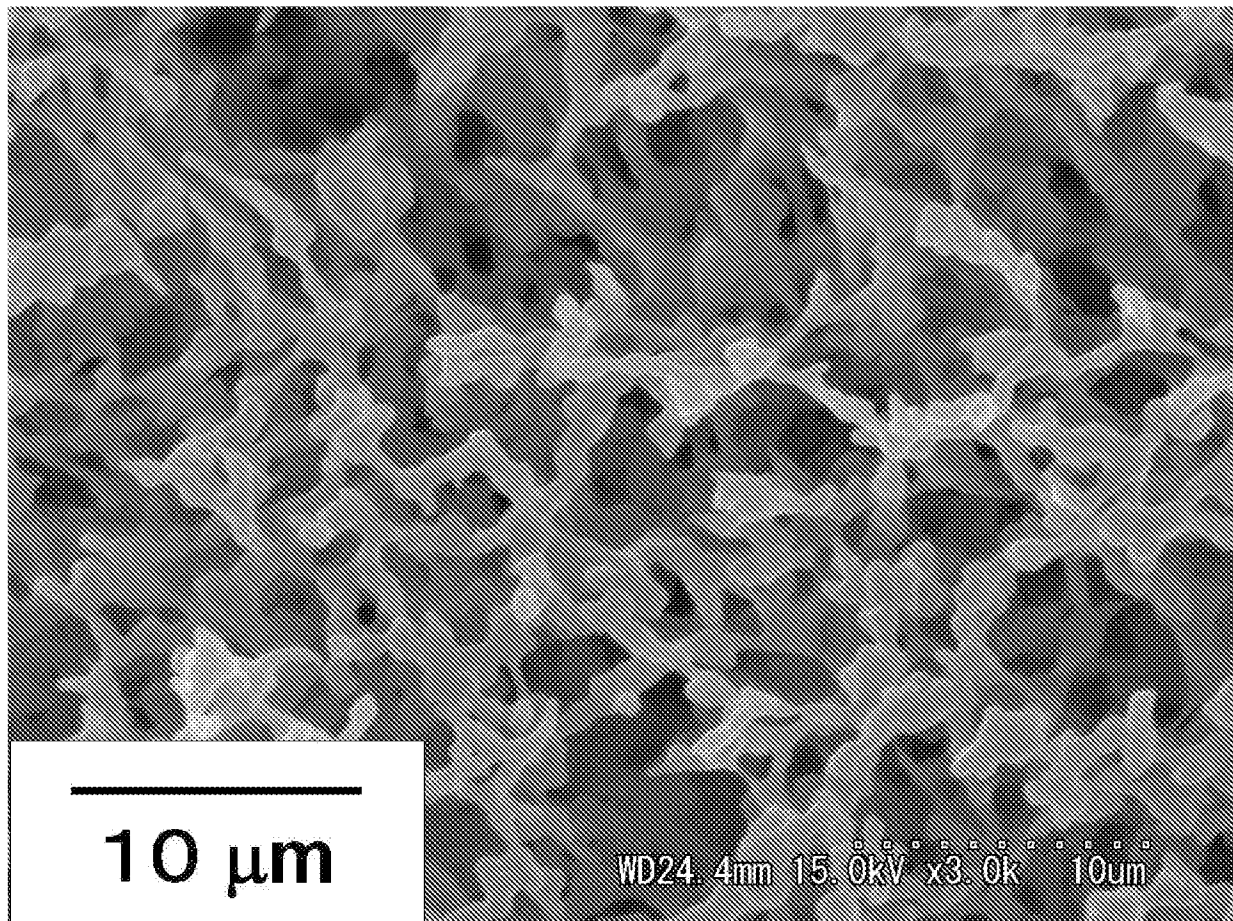
[図5]



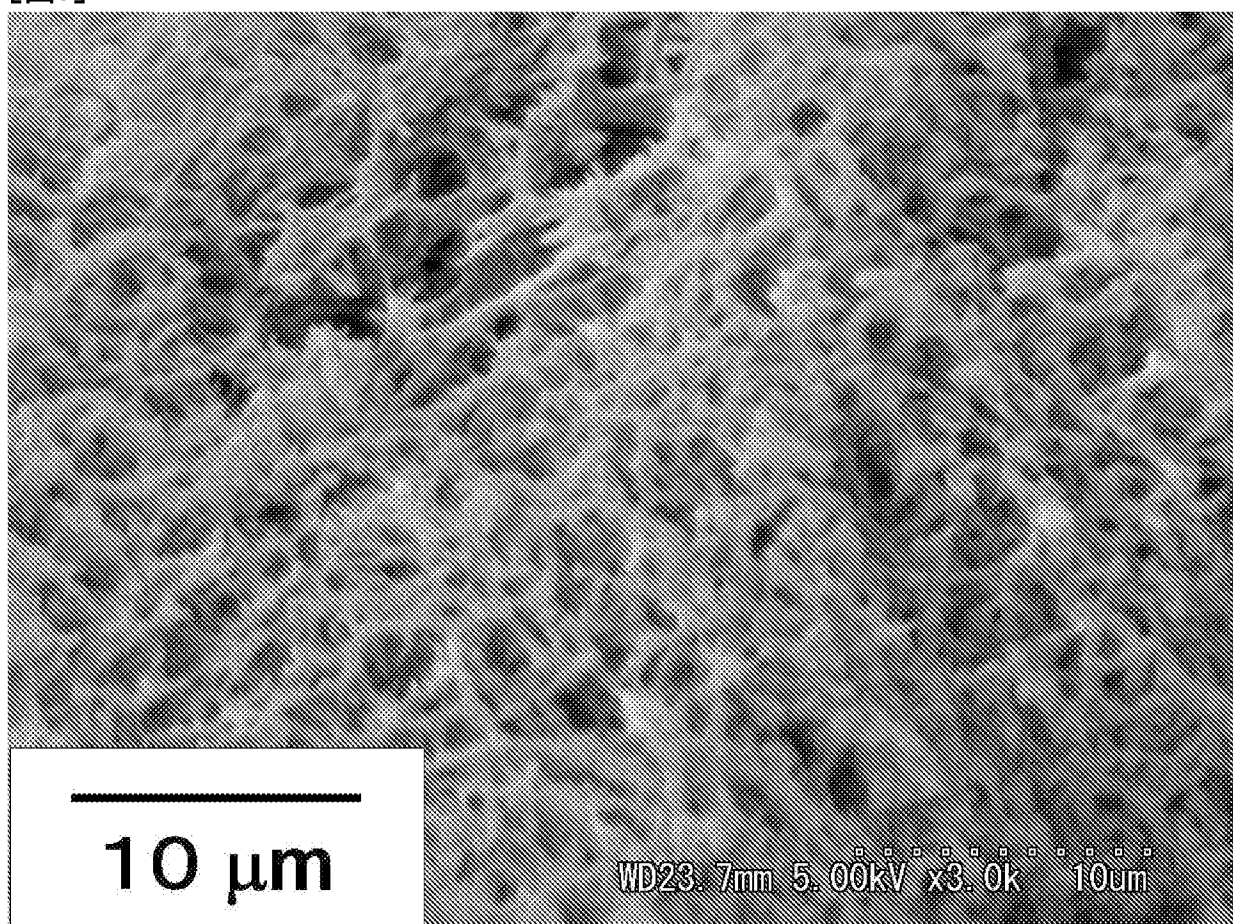
[図6]



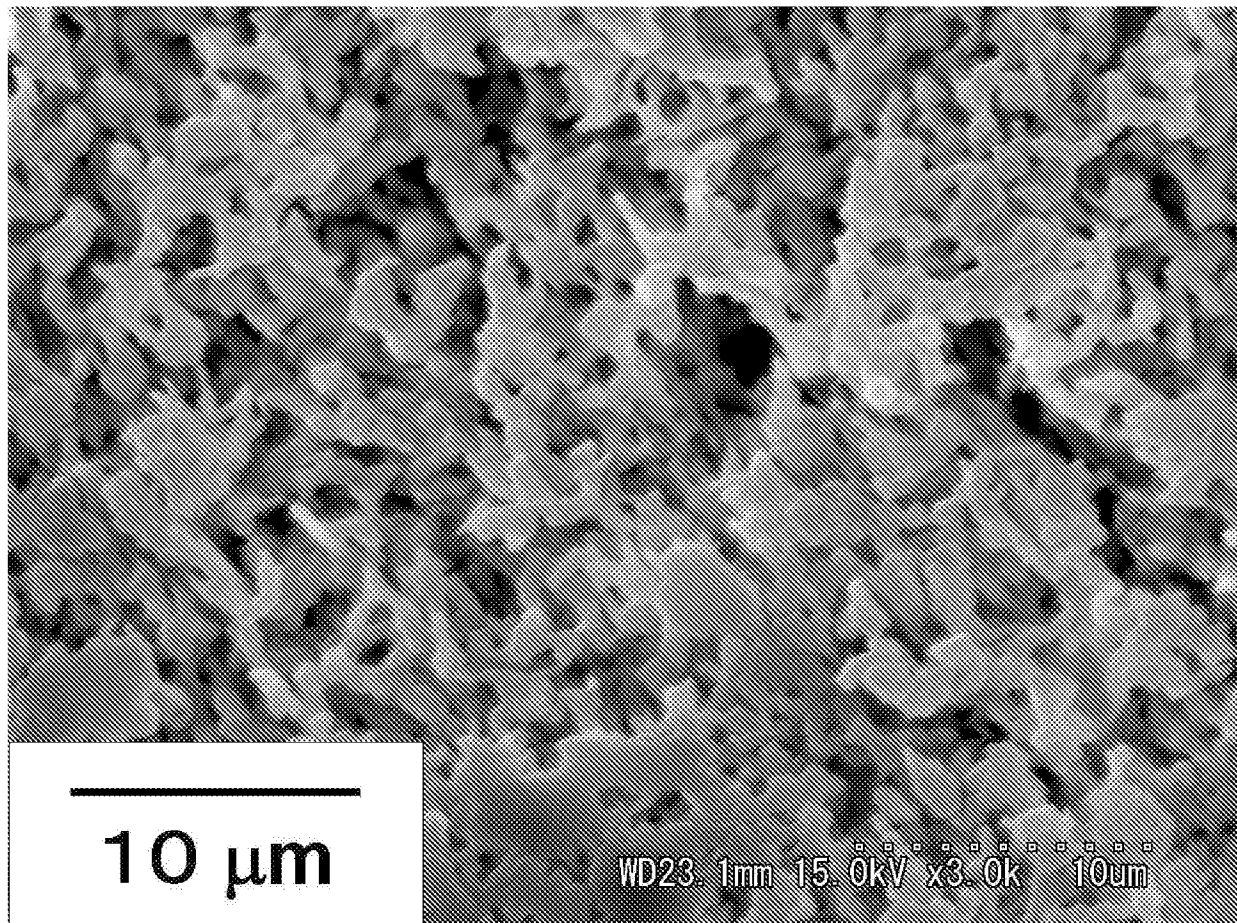
[図7]



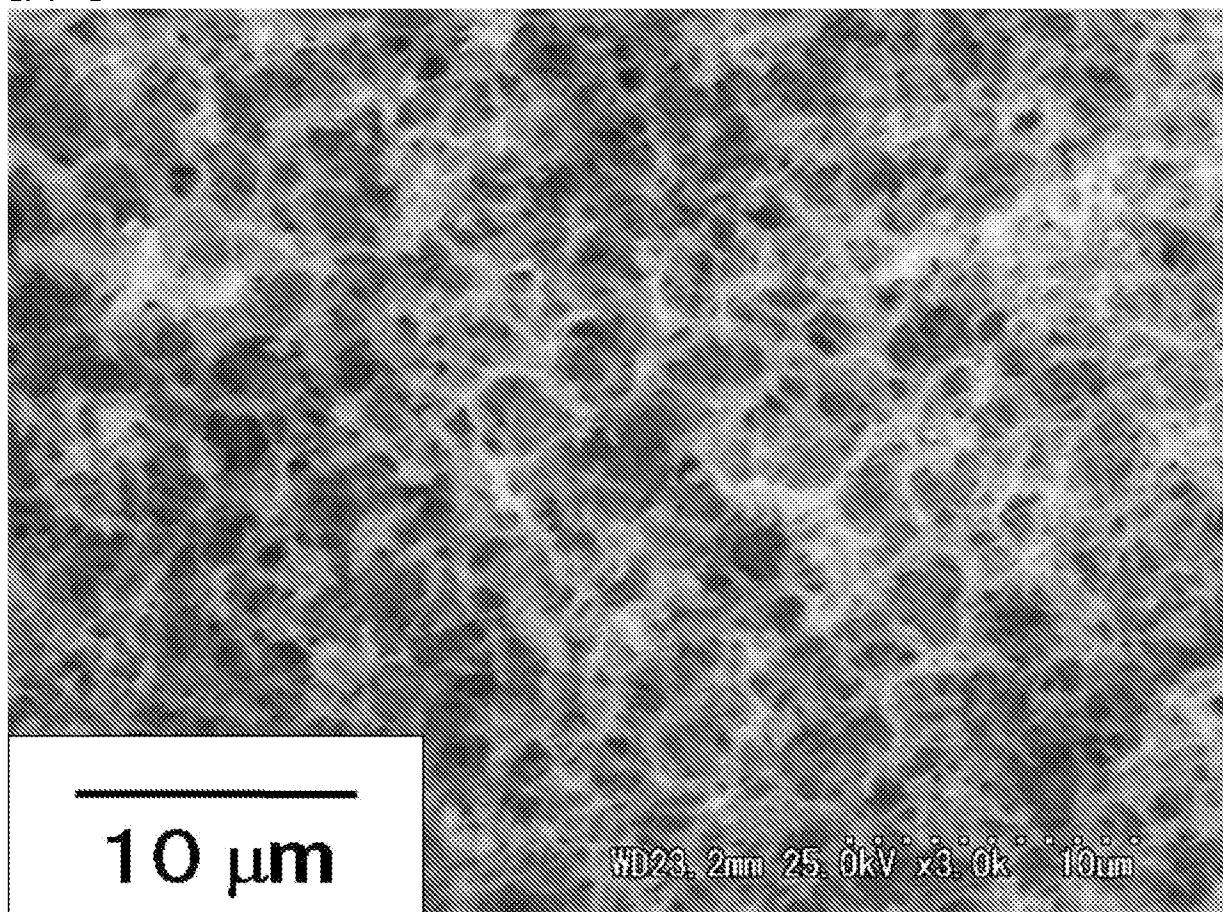
[図8]



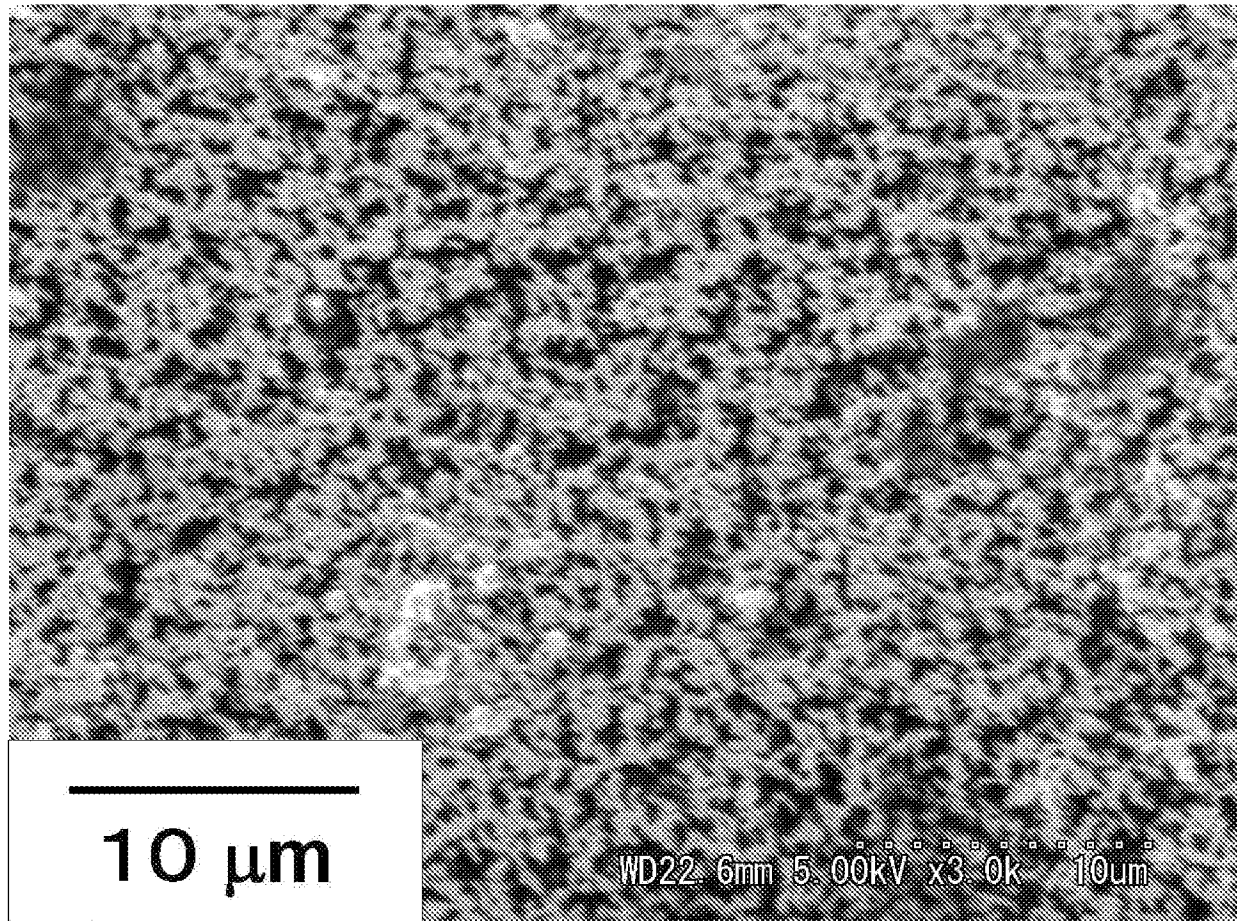
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073481

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F3/11(2006.01)i, B01J20/02(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, B01J20/30(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)

B22F1/00-8/00, C22C1/04, C22C1/05, C22C33/02, C22C1/08, B01J20/00-20/34

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
A	JP 2008-115439 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 22 May 2008 (22.05.2008), claims (Family: none)	1-9
A	JP 2006-22367 A (Kawamura Institute of Chemical Research), 26 January 2006 (26.01.2006), claims; paragraphs [0011] to [0013] (Family: none)	1-9
A	JP 2003-239028 A (Japan Science and Technology Corp.), 27 August 2003 (27.08.2003), claims; paragraph [0010] (Family: none)	1-9



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
20 December, 2011 (20.12.11)Date of mailing of the international search report
27 December, 2011 (27.12.11)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（I P C））

Int.Cl. B22F3/11(2006.01)i, B01J20/02(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, B01J20/30(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. B22F1/00-8/00, C22C1/04, C22C1/05, C22C33/02, C22C1/08, B01J20/00-20/34

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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*	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
A	JP 2008-115439 A（独立行政法人産業技術総合研究所） 2008.05.22, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-9
A	JP 2006-22367 A（財団法人川村理化学研究所）2006.01.26, 特許請求の範囲, 段落 0 0 1 1 - 0 0 1 3（ファミリーなし）	1-9
A	JP 2003-239028 A（科学技術振興事業団）2003.08.27, 特許請求の範囲, 段落 0 0 1 0（ファミリーなし）	1-9

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 7 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

浅井 雅弘

4 K

3 9 5 0

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