

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02016/140227

発行日 平成30年2月1日(2018.2.1)

(43) 国際公開日 平成28年9月9日(2016.9.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B O 1 J 23/755 (2006.01)</b>	B O 1 J 23/755 M	4 G 1 6 9
<b>B O 1 J 35/02 (2006.01)</b>	B O 1 J 35/02 H	
<b>B O 1 J 35/06 (2006.01)</b>	B O 1 J 35/06 L	
<b>B O 1 J 37/02 (2006.01)</b>	B O 1 J 37/02 1 O 1 A	
<b>C O 1 B 3/04 (2006.01)</b>	B O 1 J 37/02 3 O 1 A	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 23 頁) 最終頁に続く

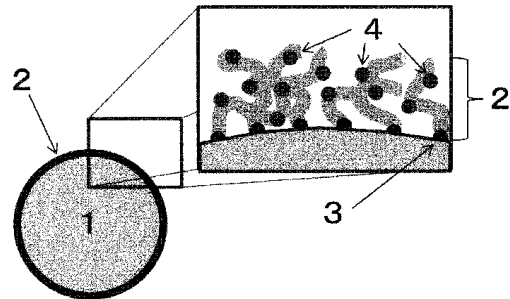
出願番号 特願2017-503665 (P2017-503665)	(71) 出願人 504145364 国立大学法人群馬大学 群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地
(21) 国際出願番号 PCT/JP2016/056279	
(22) 国際出願日 平成28年3月1日(2016.3.1)	
(31) 優先権主張番号 特願2015-42678 (P2015-42678)	(74) 代理人 100126505 弁理士 佐貫 伸一
(32) 優先日 平成27年3月4日(2015.3.4)	(74) 代理人 100131392 弁理士 丹羽 武司
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(74) 代理人 100146330 弁理士 本間 博行
	(72) 発明者 野田 玲治 日本国群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地 国立大学法人群馬大学内
	(72) 発明者 熱海 良輔 日本国群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地 国立大学法人群馬大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ被覆触媒粒子

(57) 【要約】

カーボンナノチューブを触媒粒子に適用し、流動層反応に使用可能で、触媒活性の高い、かつ取扱いが容易な触媒粒子を提供する。担体粒子と該担体粒子の表面上に被覆層とを有するカーボンナノチューブ被覆触媒粒子であって、前記担体粒子が流動層内で流動可能な粒子であり、前記被覆層は金属ナノ粒子が担持され及び/又は窒素もしくはホウ素がドーパされたカーボンナノチューブからなる被覆層であり、流動層反応で流動可能である、カーボンナノチューブ被覆触媒粒子。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

担体粒子と該担体粒子の表面上に被覆層とを有するカーボンナノチューブ被覆触媒粒子であって、

前記担体粒子は流動層内で流動可能な粒子であり、

前記被覆層は金属ナノ粒子が担持された及び/又は窒素もしくはホウ素がドーブされたカーボンナノチューブからなる被覆層であり、

流動層反応で流動可能である、カーボンナノチューブ被覆触媒粒子。

## 【請求項 2】

前記カーボンナノチューブからなる被覆層の被覆率が 10% 以上 50% 以下である、請求項 1 記載のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子。 10

## 【請求項 3】

前記担体粒子が多孔質セラミック粒子である、請求項 1 又は 2 に記載のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子。

## 【請求項 4】

前記多孔質セラミック粒子が、アルミナ、シリカ、ゼオライト、酸化チタン、ジルコニア、酸化ランタン及びセリアからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む請求項 3 記載のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子。

## 【請求項 5】

前記金属ナノ粒子が、ルテニウム、鉄及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む、請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子。 20

## 【請求項 6】

アンモニア分解用である、請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子。

## 【請求項 7】

カーボンナノチューブ被覆触媒粒子の製造方法であって、

担体粒子表面に金属粒子を担持させる工程、

その金属粒子を基点としてカーボンナノチューブを成長させる工程、

カーボンナノチューブに金属ナノ粒子を担持させる及び/又は窒素もしくはホウ素をドーブする工程を含み、 30

該担体粒子が流動層内で流動可能な粒子であり、流動層反応で流動可能であるカーボンナノチューブ被覆触媒粒子の製造方法。

## 【請求項 8】

前記カーボンナノチューブを成長させる工程が流動層 CVD である、請求項 7 記載のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子の製造方法。

## 【請求項 9】

請求項 8 記載のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子の製造方法により製造された、流動層で流動可能なカーボンナノチューブ被覆触媒粒子。

## 【請求項 10】

流動層反応における触媒としての、請求項 1 ~ 6 及び 9 の何れか 1 項に記載のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子又は請求項 7 もしくは 8 記載の方法により製造されたカーボンナノチューブ被覆触媒粒子の使用方法。 40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、カーボンナノチューブ被覆触媒粒子に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

カーボンナノチューブは筒状のグラフェンシートを持つ特徴的な構造の革新的炭素材料であり、そのグラフェンシートの積層構造に由来する機械的・化学的特徴、および高い電 50

気伝導性から様々な分野への応用が期待されている物質である。

カーボンナノチューブはそれ自体がナノスケールの繊維材料であるため、比表面積が高く種々の触媒金属を高分散状態で担持することができ、種々の反応において高い担体効果を持つことが報告されている。カーボンナノチューブの高い担体効果が観察されている反応系としては、例えば燃料電池用電極触媒、乾式メタン改質、Fischer-Tropsch合成触媒、水素製造を目的とした水素化ホウ素ナトリウム分解触媒などがある（例えば、特許文献1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開第2004-253224号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

触媒反応においては、より高効率な反応、触媒活性の向上がさらに求められている。カーボンナノチューブは触媒反応を始め、様々な分野への応用が期待されている一方、その取扱いの難しさといった問題がある。

一般的に、金属触媒表面における反応速度が十分早いとき、拡散過程や伝熱過程が律速段階になる。固定層触媒反応器は比較的伝熱が悪く、熱供給や除熱を効果的に行うには、固定層反応器より流動層反応器の利用が必要である。しかしながら、高い担体効果を持つカーボンナノチューブはナノスケールの繊維材料であるため非常に軽く、流動層からのカーボンナノチューブの飛び出しや、カーボンナノチューブ自身が持つ高いアスペクト比により、安定した流動層を形成したまま触媒反応を行うことが困難であるという問題がある。

本発明では、上記問題を鑑み、カーボンナノチューブを触媒粒子に適用し、流動層反応で使用可能な、触媒活性の高い、かつ取扱いが容易な触媒粒子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】

【0005】

本発明者らは、鋭意検討の結果、担体粒子の表面上に、金属ナノ粒子が担持された及び/又は窒素もしくはホウ素がドーブされたカーボンナノチューブからなる被覆層を有することにより、高い活性を有する触媒粒子として利用することに想到した。

【0006】

すなわち、本発明は以下の通りである。

[1] 担体粒子と該担体粒子の表面上に被覆層とを有するカーボンナノチューブ被覆触媒粒子であって、

前記担体粒子は流動層内で流動可能な粒子であり、

前記被覆層は金属ナノ粒子が担持された及び/又は窒素もしくはホウ素がドーブされたカーボンナノチューブからなる被覆層であり、

流動層反応で流動可能である、カーボンナノチューブ被覆触媒粒子。

[2] 前記カーボンナノチューブからなる被覆層の被覆率が10%以上50%以下である、[1]記載のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子。

[3] 前記担体粒子が多孔質セラミック粒子である、[1]又は[2]に記載のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子。

[4] 前記多孔質セラミック粒子が、アルミナ、シリカ、ゼオライト、酸化チタン、ジルコニア、酸化ランタン及びセリアからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む[3]記載のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子。

[5] 前記金属ナノ粒子が、ルテニウム、鉄及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、[1]～[4]の何れかに記載のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子。

。

10

20

30

40

50

[ 6 ] アンモニア分解用である、[ 1 ] ~ [ 5 ] の何れかに記載のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子。

[ 7 ] カーボンナノチューブ被覆触媒粒子の製造方法であって、

担体粒子表面に金属粒子を担持させる工程、

その金属粒子を基点としてカーボンナノチューブを成長させる工程、

カーボンナノチューブに金属ナノ粒子を担持させる及び/又は窒素もしくはホウ素をドーピングする工程を含み、

該担体粒子が流動層内で流動可能な粒子であり、流動層反応で流動可能であるカーボンナノチューブ被覆触媒粒子の製造方法。

[ 8 ] 前記カーボンナノチューブを成長させる工程が流動層CVDである、請求項7記載のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子の製造方法。

[ 9 ] [ 8 ] 記載のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子の製造方法により製造された、流動層で流動可能なカーボンナノチューブ被覆触媒粒子。

[ 10 ] 流動層反応における触媒としての、[ 1 ] ~ [ 6 ] 及び[ 9 ] の何れかに記載のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子又は[ 7 ] もしくは[ 8 ] 記載の方法により製造されたカーボンナノチューブ被覆触媒粒子の使用方法。

【発明の効果】

【0007】

本発明により、流動層反応で使用可能な、触媒活性が高く、かつ取扱いが容易なカーボンナノチューブ被覆触媒粒子が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、本発明のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子の模式図である。

【図2】図2は、流動層反応内の様子を表す模式図である。

【図3】図3は、アンモニア分解反応における流速とアンモニア転化率の関係を示すグラフである。

【図4】図4は、アンモニア分解反応における流速とアンモニア転化率の関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明を実施形態に即して詳細に説明する。ただし、本発明は本明細書に明示的又は黙示的に記載された実施形態に限定されるものではない。また、本発明の全ての態様は、組み合わせる又は単独で実施できる。

【0010】

本発明の一実施形態である触媒粒子は、担体粒子と該担体粒子の表面上に被覆層とを有するカーボンナノチューブ被覆触媒粒子であって、前記担体粒子は流動層内で流動可能な粒子であり、前記被覆層は金属ナノ粒子が担持され及び/又は窒素もしくはホウ素がドーピングされたカーボンナノチューブからなる被覆層であり、流動層反応で流動可能である。本明細書において、本発明の触媒粒子を、カーボンナノチューブ被覆触媒粒子ともいう。

【0011】

図1に、本発明のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子の模式図を示す。以下、図1を用いて、本発明のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子を説明する。

【0012】

本発明の触媒粒子は、担体粒子1の表面上に、金属ナノ粒子が担持された及び/又は窒素もしくはホウ素がドーピングされたカーボンナノチューブからなる被覆層2を有する。本明細書においては、カーボンナノチューブ被覆層は、金属ナノ粒子の担持の有無及び/又は窒素もしくはホウ素のドーピングに関わらず、担体粒子を被覆していれば、カーボンナノチューブ被覆層と表記する。

【0013】

本発明の触媒粒子に用いることができる担体粒子は、流動層内で流動可能な粒子であれ

10

20

30

40

50

ば特に限定されない。流動層内で流動可能とは、ガス流速  $0.1 \sim 20 \text{ m/sec}$  のガスの流通下で浮遊する平均粒径  $10 \sim 1000 \mu\text{m}$  程度の粒子が、層内で混合されることをいう。例えば、セラミック粒子、高比表面積を有する炭素材料が挙げられる。また、中空状の粒子であってもよい。このような粒子を用いることで、カーボンナノチューブ被覆触媒粒子としたときに流動層で流動可能な触媒粒子を実現しやすくなる。また、流動層反応で流動可能とは、ガス流速  $0.1 \sim 20 \text{ m/sec}$  のガスの流通下での反応において、浮遊する平均粒径  $10 \sim 1000 \mu\text{m}$  程度の粒子が、層内で混合されることをいう。

#### 【0014】

セラミック粒子としては特に限定されないが、カーボンナノチューブ合成の観点からはマグネシアなどの固体塩基粒子が望ましい。アルミナ、多孔質シリカ、ゼオライト、マグネシア、酸化チタン、ジルコニア、酸化ランタン及びセリアからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、アルミナ、多孔質シリカ、及びマグネシアからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことがより好ましい。セラミック粒子は、例えば、ゾルゲル法によって作製して用いることもできるし、市販されている和光純薬社製活性アルミナなどを用いることもできる。また、耐久性の観点から、多孔質活性アルミナが好ましい。

10

#### 【0015】

高比表面積を有する炭素材料とは、いわゆる活性炭などであり、高比表面積を持つものであれば特に限定されないが、比表面積は、BET法により測定することができ、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$  以上が好ましく、 $300 \text{ m}^2/\text{g}$  以上がより好ましい。市販の炭素材料を用いることができ、例えば、和光純薬社製活性炭素が挙げられる。

20

#### 【0016】

また、担体粒子の大きさは  $\mu\text{m}$  のオーダーであり、粒径は篩を用いて測定することができる。粒度分布がシャープな場合、粒径が  $30 \mu\text{m}$  程度の粒子を用いることができるが、粒径の下限は、通常  $50 \mu\text{m}$  以上、好ましくは  $60 \mu\text{m}$  以上、より好ましくは  $70 \mu\text{m}$  以上である。粒径が  $50 \mu\text{m}$  を下回ると、粒子と粒子の付着力が相対的に大きくなり、凝集しやすくなる。粒径の上限は、流動性の観点から、通常  $200 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $190 \mu\text{m}$  以下、より好ましくは  $180 \mu\text{m}$  以下、さらに好ましくは  $150 \mu\text{m}$  以下である。また、上限を  $200 \mu\text{m}$  以下とすることにより、流動層反応器での反応においても、ガス流量を抑制することができる。通常、担体粒子の粒径には幅がある。本発明の効果を損なわない範囲であれば、上記の範囲外の粒径の担体粒子が含まれていてもよく、粒度分布がシャープな場合、 $30 \mu\text{m}$  程度の粒子を用いることもできる。

30

#### 【0017】

本実施形態において、カーボンナノチューブからなる被覆層2は、金属ナノ粒子が担持された及び/又は窒素もしくはホウ素がドーブされたものである。すなわち、金属ナノ粒子がカーボンナノチューブ表面に結合していること及び/又は窒素もしくはホウ素がグラフェンシート構造に取り込まれていることにより、触媒機能を発揮する。

#### 【0018】

カーボンナノチューブからなる被覆層2（被覆層ともいう）は、通常には、担体粒子表面上に結合する金属粒子3（担持金属粒子ともいう）を基点として成長したものであり、図1に示されるように、担体粒子表面を全体的に被覆していてもよいし、部分的に被覆していてもよい。また、担体粒子上を3次元的に絡み合って被覆していてもよい。

40

#### 【0019】

被覆層2を構成するカーボンナノチューブは単層であっても多層であってもよく、好ましくは多層である。また、直径は、触媒金属担持の観点から、好ましくは  $20 \text{ nm}$  以上、より好ましくは  $50 \text{ nm}$  以上である。また、触媒金属の高分散担持の観点から、好ましくは  $100 \text{ nm}$  以下、より好ましくは  $50 \text{ nm}$  以下である。カーボンナノチューブの直径は、透過型電子顕微鏡（TEM）で観察することにより、求めることができる。

カーボンナノチューブの直径は、金属粒子3の粒径に近い直径になるので、金属粒子3の粒径により、カーボンナノチューブの直径を制御することができる。

50

## 【0020】

金属粒子3は、黒鉛化能を有する金属を用いる。具体的には、例えばFe、Ni、Mo、Coやこれらの合金が挙げられる。黒鉛化能の観点から、好ましくはFe又はFe-Moである。金属粒子3の平均粒径は通常30nm程度以下のナノサイズである。触媒金属の高分散担持の観点から、好ましくは20nm以下である。また、触媒金属担持の観点から、通常5nm以上である。金属粒子3の担持量は目的とする被覆層の被覆率に応じて決定する。具体的には担体粒子1の質量に対し、金属粒子3を1質量%~10質量%の範囲で担持する。

## 【0021】

被覆層2の被覆率は、担体効果発揮の観点から、好ましくは5%以上、より好ましくは10%以上、さらに好ましくは20%以上である。また、流動性の観点から、好ましくは50%以下、より好ましくは40%以下である。担体効果とは、触媒が担体に担持されることにより、担体に担持されていない状態よりも触媒活性が高くなることをいう。

なお、被覆層の被覆率とは、カーボンナノチューブ被覆触媒粒子全体の質量に対するカーボンナノチューブ被覆層の質量の割合(%)である。被覆率は、カーボンナノチューブ被覆粒子を熱天秤分析装置により、室温~900℃までの範囲で昇温させながら温度に対する重量変化を観察することにより測定できる。

## 【0022】

金属ナノ粒子の種類は、目的に応じて、適宜決定する。例えば、アンモニア分解用触媒とするときは、ルテニウム、鉄、ニッケルなどを用いればよい。乾式メタン改質用触媒とするときは、ニッケルなどを用いればよい。Fischer-Tropsch反应用触媒とするときは、鉄またはコバルトなどを用いればよい。

アンモニア分解用触媒とするときは、アンモニア分解反応活性の観点から、ルテニウム、鉄及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、ニッケル及び/又はルテニウムがより好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を複合化して用いてもよく、合金のみならず酸化物や窒化物を用いてもよい。本明細書においては、金属ナノ粒子には、酸化物や窒化物を含める。

## 【0023】

金属ナノ粒子(触媒金属粒子ともいう)の粒径は小さい程触媒活性が高いため、50nm以下が好ましく、10nm以下がより好ましい。触媒金属粒子の粒径の下限は特に限定されないが、通常は、5nm以上である。金属ナノ粒子の粒径は、TEM像により求めることができる。

## 【0024】

金属ナノ粒子の量は特に限定されないが、触媒活性、活性安定性の観点から、触媒粒子全体の2質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましく、10質量%以上が特に好ましい。また、触媒金属の高分散担持の観点から、触媒粒子全体の50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましい。金属ナノ粒子の量はキレート滴定または蛍光X線解析装置による元素分析により求めることができる。

## 【0025】

カーボンナノチューブに窒素又はホウ素をドーピングすることにより、カーボンナノチューブの電気伝導度が上がる。このようなカーボンナノチューブ被覆触媒粒子は、燃料電池に用いる酸型高分子電解質膜の触媒への適用が期待される。窒素ドーピングカーボンナノチューブはまた、グラフェンシートの欠陥が増えることなどにより、カーボンナノチューブの担体効果を増加させる。

窒素又はホウ素のドーピング量は、触媒粒子全体の質量に対し、1質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましい。また、触媒安定性の観点から、触媒粒子全体の質量に対し、15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。ドーピング量は、X線光電子分光法により求めることができる。窒素又はホウ素をドーピングすることにより、カーボンナノ粒子にドーピングされた窒素又はホウ素が触媒として機能する。また、ドーピングした元素が触媒金属に対し電子供与を行い、触媒活性を上昇させる。

10

20

30

40

50

## 【0026】

また、窒素又はホウ素がドーブされることにより、カーボンナノチューブのグラフェンシートの欠陥が増えることなどにより、電気伝導度などの物性が変化する。カーボンナノチューブへの金属ナノ粒子の担持と窒素又はホウ素のドーブを併用することで、より触媒活性の向上が期待できる。

## 【0027】

カーボンナノチューブ被覆触媒微粒子は、例えば、走査型電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察することができる。また、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) を用いて分析できる。

## 【0028】

<カーボンナノチューブ被覆触媒粒子の製造方法>

本発明の一実施形態であるカーボンナノチューブ被覆触媒粒子の製造方法は、(1)担体粒子表面に金属粒子を担持させる工程、(2)その金属粒子を基点としてカーボンナノチューブを成長させる工程、(3)カーボンナノチューブに金属ナノ粒子を担持させる及び/又は窒素もしくはホウ素をドーブする工程を含む。以下、本発明の一実施形態であるカーボンナノチューブ被覆触媒粒子の製造方法を詳細に説明する。

## 【0029】

(1)担体粒子表面に金属粒子を担持させる工程

担体粒子表面に金属粒子を担持させる工程としては、担体粒子に金属粒子が担持できれば特に限定されない。例えば、含浸法や共沈法が挙げられる。

具体的には、例えば金属粒子として鉄を担持させる場合、鉄を含む塩の溶液を調製し、この含塩溶液をアルミナに含浸させた後、焼成すればよい。

含塩溶液としては、例えば、硝酸塩水溶液、塩化物水溶液、ヘキサアンミン塩化物水溶液、ジニトロジアンミン硝酸水溶液、ヘキサクロロ酸水和物などが挙げられる。

次に、アルミナに鉄を含む塩の溶液を含浸させた金属粒子と担体粒子の混合物を、不活性ガス雰囲気下で焼成し、続いて水素雰囲気下で還元処理を行う。焼成、還元は、300~700の温度範囲で1~12時間行えばよい。不活性ガスとしては、N<sub>2</sub>ガスやArガスを用いることができる。

## 【0030】

以下に、含浸法による鉄粒子担持アルミナ (Fe / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) の調製方法の一例を述べる。

まず、アルミナとFe前駆体である硝酸鉄九水和物 (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 9H<sub>2</sub>O、和光純薬社製) をイオン交換水中で攪拌する。この際、3~40wt%のFeが担持されるように調製する。次に、ロータリーエバポレーターを用いてこの混合物から水分を蒸発させる。その後、Arガス流通下で700、2時間焼成し、続いて、水素ガス流通下で700、1時間還元処理を行うことで、Fe担持アルミナを得ることができる。

## 【0031】

(2)カーボンナノチューブを成長させる工程

本実施形態においては、CVD法を用いてカーボンナノチューブ被覆触媒粒子を作製する。

種々の炭化水素や一酸化炭素が高温で担持金属粒子に接触すると、金属粒子の黒鉛化能により、担体粒子上の金属粒子を基点としてカーボンナノチューブが成長する。

金属粒子が担持された担体粒子と炭素源である炭素含有物の接触のさせ方としては、例えば、金属粒子が担持された担体粒子を加熱炉内に保持し、炭素源を加熱炉内に供給して加熱炉内で接触させる方法(固定床)や、金属粒子が担持された担体粒子を加熱炉内で流動させ、炭素源を加熱炉内に供給して加熱炉内で接触させる方法(流動層CVD)などがある。流動層CVDにより担体粒子上にカーボンナノチューブを形成することで、簡易に、得られる触媒粒子を流動層反応に使用可能な触媒粒子とすることができる。本発明者らは、流動層CVDで合成することにより、カーボンナノチューブは絡み合い、また、削られながら成長し、個々の担体粒子の表面上にカーボンナノチューブを被覆されると推測する

10

20

30

40

50

。そして、流動層反応において触媒として使用可能な、絡み難い粒子が得られる。なお、本明細書において、流動層反応に使用可能とは、流動層反応において流動可能であることをいう。

#### 【0032】

炭素源としては、300～1000の温度条件下でガス状となるものであれば限定されない。例えば、メタン、アセチレン、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、一酸化炭素、天然ガス等を用いることができる。これらは、単独で使用しても、混合して使用しても構わない。炭素源の取り扱い簡便さと安全性の観点から、メタノールやエタノールなどのアルコールを用いることが好ましい。

#### 【0033】

CVDの反応管には、例えば、石英管を用いることができる。また、反応管の中に石英製の分散板を有してもよい。加熱には、例えば電気炉、高周波誘導加熱炉を用いることができる。反応温度は収率の観点から、通常300以上、好ましくは400以上、より好ましくは500以上であり、反応容器の材質の制約の観点及び生成したカーボンナノチューブの分解の観点から通常1000以下、好ましくは900以下、より好ましくは700以下である。

#### 【0034】

本実施形態において、反応管中を流動層とするには、N<sub>2</sub>ガスなどの不活性ガスを流通させればよい。不活性ガスを流通させ、電気炉等により所定の温度に加熱された反応管に、原料ガスを導入する。不活性ガスと原料ガスとの混合割合、分圧、温度等は、目的とする触媒粒子により適宜調整する。例えば、炭素源ガスは流動層中で5体積%～40体積%となるように調整する。好ましくは、10体積%～30体積%である。流動層CVD処理を行っている最中は、カーボンナノチューブの成長に伴って流動状態が悪化していくが、流動層を形成している間、任意の反応時間で合成を終了させればよい。

#### 【0035】

(3)カーボンナノチューブに金属ナノ粒子を担持させる及び/又は窒素もしくはホウ素をドーピングする工程

触媒として機能する金属ナノ粒子は、担体粒子に金属粒子を担持後、該金属粒子を基点としてカーボンナノチューブを成長させた工程(2)の後に、カーボンナノチューブ被覆粒子に担持させることができる。

#### 【0036】

以下、カーボンナノチューブ被覆粒子への金属ナノ粒子の担持方法について説明する。

例えば、Niナノ粒子を担持する場合、CVDにより得られたカーボンナノチューブ被覆粒子とNi前駆体(硝酸ニッケル・六水和物、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O、和光純薬社製)、尿素をイオン交換水中で12～24時間攪拌する。尿素はイオン交換水中で電離したNi<sup>2+</sup>をカーボンナノチューブに吸着させる目的で添加する分散剤である。攪拌後、ロータリーエバポレーターを用いて、攪拌により得られた混合物から水分を蒸発させる。次に、例えばArガスなどの不活性ガス流通下で700、2時間焼成し、その後、水素ガス流通下で700、1時間還元処理を行うことでNi担持カーボンナノチューブ触媒粒子が得られる。焼成・還元処理の温度条件は、300以上700の間で変化させてもよい。

#### 【0037】

触媒として機能する窒素又はホウ素は、担体粒子に金属粒子を担持後、該金属粒子を基点としてカーボンナノチューブを成長させた工程(2)の後に、カーボンナノチューブ被覆粒子にドーピングすることができる。また、炭素含有物と窒素含有物又はホウ素含有物の混合ガスをCVD反応器に導入し反応させることで、カーボンナノチューブに窒素又はホウ素をドーピングすることができる。すなわち、工程(2)と工程(3)の処理を同時に行ってもよい。

#### 【0038】

カーボンナノチューブ被覆粒子への窒素又はホウ素のドーピング方法については、金属ナノ

10

20

30

40

50



粒子を担持させる方法と同様の方法を用いることもできる。例えば、前駆体となる窒素含有物又はホウ素含有物を適当な溶媒に溶解させ、カーボンナノチューブ被覆粒子を含浸させ、溶媒を除去し、焼成・還元処理を行う方法が挙げられる。

【0039】

窒素含有物としては、アンモニア、ベンジルアミン、塩化アンモニウムなどが挙げられる。

ホウ素含有物としては、ホウ酸、ホウ酸トリイソプロピル、酸化ホウ素、三フッ化ホウ素、水素化ホウ素ナトリウム、モノボラン、ジボラン、トリメチルボロンなどが挙げられる。

ドーブ量は、炭素含有物と窒素含有物又はホウ素含有物の混合割合、CVDでは分圧、温度等を調整することで制御すればよい。

【0040】

触媒粒子は、反応終了後に合成したままの状態でもよいが、精製を行うことが好ましい。精製の方法としては、400以上、500以下、好ましくは450程度で加熱酸化処理する方法などが挙げられる。

【0041】

本発明のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子は、固定層反応器での反応に用いることもできるし、流動層反応器での反応に用いることもできる。

固定層反応器においては、上記触媒粒子は、一定の形に成形して使用することができる。成形体の形状は、顆粒状、ペレット状、リング状、ハニカム状などが挙げられる。また、ハニカム等のモノリス、リング状、球状等に成形された構造体表面に上記触媒粒子を被覆した状態で使用してもよい。

【0042】

本実施形態のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子は、流動層からのカーボンナノチューブの飛び出しやカーボンナノチューブ自身の高いアスペクト比などのために従来は適用が困難であった流動層反応器においても簡便に取扱うことができ、ガスの流入により触媒が流動しながら、高い触媒活性を発揮することができる。図2は、流動層反応器内の様子を表す模式図である。図2に示すように、流動層反応では、反応器の下の矢印で示されるように、反応器の底部から上方に向かってガスが流れる。そして、反応器内の矢印で示したように、流動層内で触媒粒子が流動することにより、層内熱伝達が良好となる。これにより、熱移動、物質移動が促進され、反応効率がさらに向上すると考えられる。

また、本実施形態のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子は、略球形形状を有し、担体粒子が担持金属粒子を基点としてカーボンナノチューブで被覆されている構造を有するため、凝集し難く安定して流動し易いため、流動層反応に固有の運転上の問題、すなわち、圧力変動等も抑制可能であり、流動層反応装置の維持管理も問題なく、用いることができる。また、流動層反応においては、流動層の層内に物体、例えば石英板などが存在する場合、その物体には大きな力が変動的に加わり、物体の破損を招く恐れがある。本実施形態のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子は、軽く、凝集し難く安定して流動し易いため、このような物体の破損も回避できる。また、カーボンナノチューブの成長に伴う流動状態の変化には、反応時間を短くするなどして対応することができる。なお、略球形形状とは、電子顕微鏡を用いてカーボンナノチューブ被覆触媒粒子を観察し、カーボンナノチューブ被覆触媒粒子の最長と最短の径の比が2以下であるものを言う。

また、上述したように、本実施形態のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子は、市販されている原料を用い、公知の方法を用いて製造できる。すなわち、本発明により、触媒活性が高くかつ流動層反応で使用可能である、優れたカーボンナノチューブ被覆触媒粒子を、安価な原料から既存の設備を用いて製造できるので、低い製造コストで得ることができる。

【0043】

本発明のカーボンナノチューブ被覆触媒微粒子の使用法の例として、アンモニア分解工程での使用について以下に説明する。

10

20

30

40

50

本発明のカーボンナノチューブ被覆触媒微粒子をアンモニア分解工程に用いる触媒反応器は、管型反応器（連続）、連続槽型反応器を用いることができる。本発明のカーボンナノチューブ被覆触媒微粒子を用いた触媒層は、流動層として好適に用いることができる。触媒反応器の素材としては、ステンレスなどが挙げられ、SUS316が好ましい。

#### 【0044】

流動層反応器を用いる場合、700 程度の高温条件下では、アンモニア流量が大きくなっても、高いアンモニア転化率を達成することができる。

反応器内の反応温度は、触媒層に設けたCHINO製のK熱電対により測定することができる。反応温度は、アンモニア転化率の観点から、400 以上が好ましく、500 以上がより好ましい。また、800 以下が好ましく、700 以下がより好ましい。

10

#### 【0045】

反応器内の圧力は、アンモニア分解の平衡の観点からは、低圧になるほど有利である。一方、減圧するためには動力を要する。そのため、本実施形態においては、反応器内の圧力は大気圧程度の圧力が好ましい。

触媒反応器内には、キャリアガスとして、不活性なArガスなどを流してもよい。ガス流量は、反応効率の観点から、触媒充填量あたりのアンモニアガス流量が100ml/(min·gcat)以上が好ましく、250ml/(min·gcat)以上がより好ましい。また、500ml/(min·gcat)以下が好ましく、300ml/(min·gcat)以下がより好ましい。なお、気体の供給量は、ノルマル表記による気体流量を表した単位であり、0、1atm（大気圧）の状態（基準状態）における気体の流量を表す。

20

#### 【0046】

下水汚泥、し尿、家畜ふん尿や食品廃棄物などの含水率の高いバイオマスはメタン発酵槽で発酵され、メタンガスとともに原料とほぼ同量の消化液（水性廃棄物）が生成される。この水性廃棄物は、アンモニア態窒素を含む。アンモニア態窒素を含む消化液である廃棄物から得られるアンモニアを分解して水素を得ることができる。アンモニアを水素へ分解し、水素エネルギーを取り出すことは、再生可能エネルギーの利用につながる。国内のみならず世界において、水素エネルギーが関連する燃料電池車、定置型燃料電池、水素発電所、周辺インフラなど水素の需要がある。本実施形態のカーボンナノチューブ被覆触媒微粒子を利用することで、高効率で水素エネルギーを取り出すことを実現できる。さらに、触媒層への反応熱供給もできる。

30

#### 【実施例】

#### 【0047】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は、そ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。

#### 【0048】

< 実験例1 > 触媒粒子の合成

< 工程(1) >

粒径範囲75~150 $\mu$ m（平均粒径：100 $\mu$ m）の塩基性 $\gamma$ -アルミナ（和光純薬社製）と、硝酸鉄九水和物（ $Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ 、和光純薬社製）をイオン交換水中で二十四時間攪拌した。Fe担持量は3質量%となるように調製した。攪拌後の混合物から、ロータリーエバポレーターを用いて水分を蒸発させ、Fe担持 $\gamma$ -アルミナを得た。このFe担持 $\gamma$ -アルミナをArガス流通下、500 まで1時間かけて昇温後、2時間焼成した。その後、水素ガス流通下、500 で2時間還元処理を行った。

40

< 工程(2) >

焼成・還元処理後のFe担持 $\gamma$ -アルミナを用いて、流動層CVDによるカーボンナノチューブ合成を行った。炭素源化合物はエタノールを用いた。石英分散板を有する石英反応管中で、窒素ガスを用いて流動層を形成しながら、電気炉で700 まで昇温した。流動層が安定して形成されていることを確認しながら、揮発させたエタノールを流動層へ供給した。供給したエタノールは、流動層中で25体積%となるように調整した。本実施例

50

では、合成時間を15分とした。

<工程(3)>

上記工程で得られたカーボンナノチューブ被覆粒子にNiを10質量%担持した。

上記工程で得られたカーボンナノチューブ被覆粒子とNi前駆体水溶液(硝酸ニッケル・六水和物、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬社製)、尿素(和光純薬社製)を1:1のモル比となるように混合シオン交換水中で24時間攪拌した。その後、カーボンナノチューブ被覆粒子とNi前駆体の混合物から、ロータリーエバポレーターを用いて水分を蒸発させ、Ni担持カーボンナノチューブ被覆粒子を得た。このNi担持カーボンナノチューブ被覆粒子を、Arガス流通下、500℃で2時間焼成した。続いて、水素ガス流通下、500℃で1時間還元処理を行った。得られたカーボンナノチューブ被覆触媒粒子の被覆層の被覆率は、10%であった。

10

【0049】

<実験例2> 触媒粒子の合成

<工程(1)>

粒径範囲75~150 $\mu\text{m}$ (平均粒径:100 $\mu\text{m}$ )の塩基性 $\gamma$ -アルミナ(和光純薬社製)と、硝酸鉄九水和物( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬社製)をイオン交換水中で二十四時間攪拌した。Fe担持量は20質量%となるように調製した。攪拌後の混合物から、ロータリーエバポレーターを用いて水分を蒸発させ、Fe担持 $\gamma$ -アルミナを得た。このFe担持 $\gamma$ -アルミナをArガス流通下、500℃まで1時間かけて昇温後、2時間焼成した。その後、水素ガス流通下、500℃で2時間還元処理を施した。

20

<工程(2)> 焼成・還元処理後の20質量%Fe担持 $\gamma$ -アルミナを用いて、流動層CVDによるカーボンナノチューブ合成を行った。炭素源化合物はエタノールを用いた。石英分散板を有する石英反応管中で、窒素ガスを用いて流動層を形成しながら、電気炉で600℃まで昇温した。流動層が安定して形成されていることを確認しながら、揮発させたエタノールを流動層へ供給した。供給したエタノールは、流動層中で25体積%となるように調整した。本実施例では、合成時間を1時間とした。このように合成したカーボンナノチューブ被覆粒子中の被覆層の被覆率は、おおよそ50%であった。

【0050】

<実験例3>

実験例1で合成したNi担持カーボンナノチューブ被覆粒子を用いて、固定層反応器におけるアンモニア転化率を調べた。

30

反応温度が873K(600℃)、923K(650℃)、973K(700℃)の各温度で、また、アンモニア流速が1250~6200 $\text{ml}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$ の条件下での、アンモニア分解試験を実施した。生成ガスの体積流量を石鹼膜流量計によって測定し、アンモニア転化率を算出した。

また、湿式含浸法によりNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒(Ni担持量:10質量%)を調製して、Ni担持カーボンナノチューブ被覆粒子と同様に、アンモニア転化率を測定した。Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒の調製は、まず、硝酸ニッケル六水和物( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )を前駆体として、10質量%のNiが担持されるようにした。次に、触媒金属と担体の混合物を700℃で2時間Arガス流通下で焼成し、続いて、700℃で1時間、H<sub>2</sub>ガス流通下で還元処理を行うことにより、Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒を得た。

40

結果を図3に示す。図3より、Ni担持カーボンナノチューブ被覆触媒粒子(印CNTs粒子)は、Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒(印Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子)に比べ、高い活性効果を有することがわかる。

【0051】

<実験例4>

実験例1で合成した触媒粒子を用いて、流動層反応器におけるアンモニア転化率を調べた。実験例3同様、反応温度が873K(600℃)、923K(650℃)、973K(700℃)の各温度で、また、アンモニア流速が1250~6200 $\text{ml}/(\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}})$ の条件下での、アンモニア転化率を算出した。

50

結果を図4に示す。図4には、実験例3の固定層反応器での結果も併せて示した。本発明のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子は、流動層反応器に用いた場合、固定層反応器に用いた場合より高いアンモニア転化率を示した。同じ転化率では、流動層反応器では固定層反応器で反応させるより、ほぼ2倍のアンモニアを処理できることがわかる。

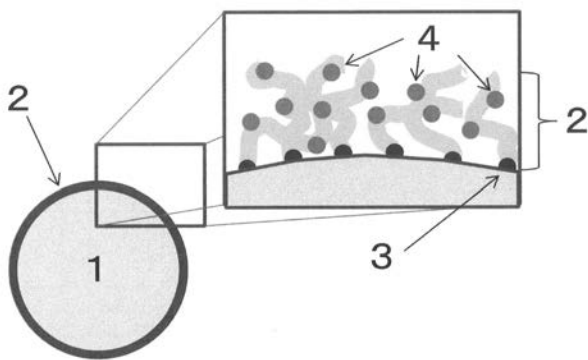
以上から、本発明に係るカーボンナノチューブ被覆触媒粒子は、公知の方法で簡易に、低コストで製造でき、さらに触媒流動層内部で安定的に良好な流動化状態を維持することが可能であり、かつ高い触媒活性を有することが示された。

【産業上の利用可能性】

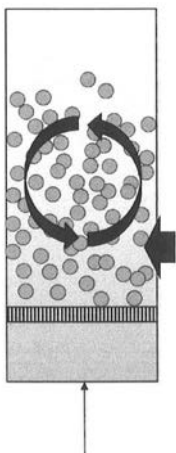
【0052】

本発明のカーボンナノチューブ被覆触媒粒子は、流動層反応に使用可能で、取扱いが容易で、かつ高い触媒活性を有する。また、バイオマスからのエネルギー変換プロセスにも用いることができ、産業上非常に有用である。

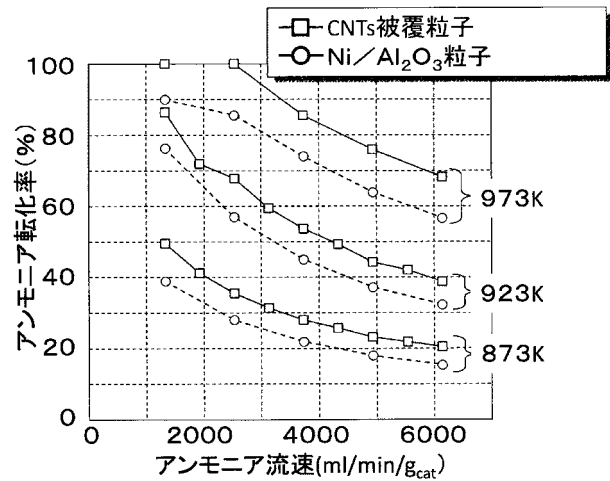
【図1】



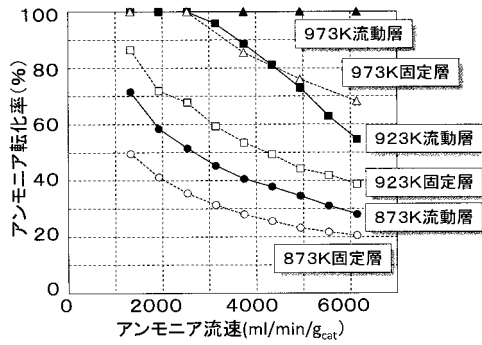
【図2】



【図3】



【 図 4 】



【 手続 補正書 】

【 提出日 】 平成28年8月12日 (2016.8.12)

【 手続 補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

アンモニアの分解方法であって、

カーボンナノチューブ被覆触媒粒子を含む流動層反応器を用いてアンモニアを分解する工程を含み、

該カーボンナノチューブ被覆触媒粒子は担体粒子と該担体粒子の表面上に被覆層とを有するカーボンナノチューブ被覆触媒粒子であって、

前記担体粒子は流動層内で流動可能な粒子であり、

前記被覆層は金属ナノ粒子が担持された及び/又は窒素もしくはホウ素がドーブされたカーボンナノチューブからなる被覆層であり、

該カーボンナノチューブ被覆触媒粒子が流動層反応で流動可能である、

アンモニアの分解方法。

【 請求項 2 】

前記カーボンナノチューブからなる被覆層の被覆率が10%以上50%以下である、請求項1記載のアンモニアの分解方法。

【 請求項 3 】

前記担体粒子が多孔質セラミック粒子である、請求項1又は2に記載のアンモニアの分解方法。

## 【請求項 4】

前記多孔質セラミック粒子が、アルミナ、シリカ、ゼオライト、酸化チタン、ジルコニア、酸化ランタン及びセリアからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む請求項3記載のアンモニアの分解方法。

## 【請求項 5】

前記金属ナノ粒子が、ルテニウム、鉄及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1～4の何れか1項に記載のアンモニアの分解方法。

## 【請求項 6】

(削除)

## 【請求項 7】

アンモニアの分解方法であって、  
カーボンナノチューブ被覆触媒粒子を製造する工程、及び  
該カーボンナノチューブ被覆触媒粒子を含む流動層反応器を用いてアンモニアを分解する工程、を含み、

該カーボンナノチューブ被覆触媒粒子を製造する工程は  
担体粒子表面に金属粒子を担持させる工程、  
その金属粒子を基点としてカーボンナノチューブを成長させる工程、  
カーボンナノチューブに金属ナノ粒子を担持させる及び/又は窒素もしくはホウ素をドーピングする工程を含み、  
該担体粒子が流動層内で流動可能な粒子であり、カーボンナノチューブ被覆触媒粒子が流動層反応で流動可能である、  
アンモニアの分解方法。

## 【請求項 8】

前記カーボンナノチューブを成長させる工程が流動層CVDである、請求項7記載のアンモニアの分解方法。

## 【手続補正書】

【提出日】平成28年11月28日(2016.11.28)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アンモニアの分解方法であって、  
カーボンナノチューブ被覆触媒粒子を含む流動層反応器を用いてアンモニアを分解する工程を含み、

該カーボンナノチューブ被覆触媒粒子は担体粒子と該担体粒子の表面上に被覆層とを有するカーボンナノチューブ被覆触媒粒子であって、

前記担体粒子は流動層内で流動可能な粒子であり、

前記被覆層は金属ナノ粒子が担持されたカーボンナノチューブからなる被覆層であり、

該カーボンナノチューブ被覆触媒粒子が流動層反応で流動可能である、

アンモニアの分解方法。

## 【請求項 2】

前記カーボンナノチューブからなる被覆層の被覆率が10%以上50%以下である、請求項1記載のアンモニアの分解方法。

## 【請求項 3】

前記担体粒子が多孔質セラミック粒子である、請求項1又は2に記載のアンモニアの分解方法。

## 【請求項 4】

前記多孔質セラミック粒子が、アルミナ、シリカ、ゼオライト、酸化チタン、ジルコニア、酸化ランタン及びセリアからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む請求項3記載のアンモニアの分解方法。

【請求項5】

前記金属ナノ粒子が、ルテニウム、鉄及びニッケルからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1～4の何れか1項に記載のアンモニアの分解方法。

【請求項6】

(削除)

【請求項7】

アンモニアの分解方法であって、

カーボンナノチューブ被覆触媒粒子を製造する工程、及び

該カーボンナノチューブ被覆触媒粒子を含む流動層反応器を用いてアンモニアを分解する工程、を含み、

該カーボンナノチューブ被覆触媒粒子を製造する工程は

担体粒子表面に金属粒子を担持させる工程、

その金属粒子を基点としてカーボンナノチューブを成長させる工程、

カーボンナノチューブに金属ナノ粒子を担持させる工程を含み、

該担体粒子が流動層内で流動可能な粒子であり、カーボンナノチューブ被覆触媒粒子が流動層反応で流動可能である、

アンモニアの分解方法。

【請求項8】

前記カーボンナノチューブを成長させる工程が流動層CVDである、請求項7記載のアンモニアの分解方法。

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056279

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> B01J23/755(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, B01J35/06(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C01B31/02(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J23/755, B01J35/02, B01J35/06, B01J37/02, B82Y30/00, B82Y40/00, C01B31/02		
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 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-509290 A (Infra Technologies Ltd.), 14 March 2013 (14.03.2013), claims 1 to 12; paragraphs [0004], [0012], [0013], [0043] to [0057]; examples 1 to 15 & US 2012/0214664 A1 paragraphs [0004], [0012], [0013], [0050] to [0062]; examples; claims & WO 2011/053192 A2 & EP 2501471 A2 & CN 102762296 A	1-10 1-10
X Y	JP 2008-66230 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 21 March 2008 (21.03.2008), claims 1 to 3; paragraphs [0014], [0015], [0019], [0024] to [0027]; example 1; fig. 2, 5 (Family: none)	1,5-9 1,5-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 06 May 2016 (06.05.16)		Date of mailing of the international search report 17 May 2016 (17.05.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056279

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2012/0238021 A1 (WILLIAM MARSH RICE UNIVERSITY), 20 September 2012 (20.09.2012), paragraphs [0004], [0005] (Family: none)	1-10
A	JP 2012-506312 A (Cheil Industries Inc.), 15 March 2012 (15.03.2012), paragraphs [0004], [0010], [0025], [0028], [0029]; examples & US 2011/0212016 A1 & WO 2010/047439 A1 & EP 2340114 A1 & KR 10-2010-0045247 A & CN 102196860 A	1-10
A	WO 2011/030821 A1 (The University of Tokyo), 17 March 2011 (17.03.2011), claim 5; examples & US 2012/0219490 A1 & EP 2476648 A1 & CN 102482098 A & KR 10-2012-0082869 A	1-10
A	JP 2012-11373 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 19 January 2012 (19.01.2012), paragraphs [0002], [0010] & US 2013/0058862 A1 & WO 2011/125653 A1 & EP 2554257 A1 & CN 102858452 A & KR 10-2013-0062902 A	1-10
A	ZAMAN, M. et al, Fischer-Tropsch synthesis over cobalt dispersed on carbon nanotubes-based supports and activated carbon, Fuel Processing Technology, 2009.06.21, Vol.90, No.10, p.1214- 1219, DOI:10.1016/j.fuproc.2009.05.026	1-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056279

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the documents 1 and 2, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1-6 and 10

Document 1: JP 2013-509290 A (Infra Technologies Ltd.), 14 March 2013 (14.03.2013)

(Continued to extra sheet)

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2016/056279

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Document 2: JP 2008-66230 A (Independent Administrative Institution  
National Institute for Materials Science), 21 March 2008 (21.03.2008)

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 5 6 2 7 9									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B01J23/755(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, B01J35/06(2006.01)i, B01J37/02(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, C01B31/02(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. B01J23/755, B01J35/02, B01J35/06, B01J37/02, B82Y30/00, B82Y40/00, C01B31/02											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2016年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2016年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2016年	日本国実用新案登録公報	1996-2016年	日本国登録実用新案公報	1994-2016年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2016年										
日本国実用新案登録公報	1996-2016年										
日本国登録実用新案公報	1994-2016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									
X	JP 2013-509290 A (インフラ・テクノロジーズ・リミテッド)	1-10									
Y	2013.03.14, 請求項 1-12, [0004], [0012], [0013], [0043]-[0057], 実施例 1-15 & US 2012/0214664 A1, [0004], [0012], [0013], [0050]-[0062], EXAMPLES, Claims & WO 2011/053192 A2 & EP 2501471 A2 & CN 102762296 A	1-10									
X	JP 2008-66230 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2008.03.21, 請求項 1-3, [0014], [0015], [0019], [0024]-[0027], 実施例 1, 図 2, 5 (ファミリーなし)	1, 5-9									
Y		1, 5-9									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 06.05.2016		国際調査報告の発送日 17.05.2016									
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) 大城 公孝	4G 4488								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 5 6 2 7 9
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	US 2012/0238021 A1 (WILLIAM MARSH RICE UNIVERSITY) 2012. 09. 20, [0004], [0005] (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2012-506312 A (チェイル インダストリーズ インコーポレイテッド) 2012. 03. 15, [0004], [0010], [0025], [0028], [0029], 実施例 & US 2011/0212016 A1 & WO 2010/047439 A1 & EP 2340114 A1 & KR 10-2010-0045247 A & CN 102196860 A	1-10
A	WO 2011/030821 A1 (国立大学法人東京大学) 2011. 03. 17, 請求項 5, 実施例 & US 2012/0219490 A1 & EP 2476648 A1 & CN 102482098 A & KR 10-2012-0082869 A	1-10
A	JP 2012-11373 A (株式会社日本触媒) 2012. 01. 19, [0002], [0010] & US 2013/0058862 A1 & WO 2011/125653 A1 & EP 2554257 A1 & CN 102858452 A & KR 10-2013-0062902 A	1-10
A	ZAMAN, M. et al, Fischer-Tropsch synthesis over cobalt dispersed on carbon nanotubes-based supports and activated carbon, Fuel Processing Technology, 2009. 06. 21, Vol. 90, No. 10, p. 1214-1219, DOI:10. 1016/j. fuproc. 2009. 05. 026	1-10

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 6 / 0 5 6 2 7 9

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、文献1、2に記載されており、新規性がなく、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1-6、10

文献1：JP 2013-509290 A (インフラ・テクノロジーズ・リミテッド) 2013.03.14,

文献2：JP 2008-66230 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2008.03.21,

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

様式PCT/ISA/210 (第1ページの続葉(2)) (2015年1月)

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
 B 0 1 J 37/02 3 0 1 P  
 C 0 1 B 3/04 B

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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

(72)発明者 鰐淵 恭也

日本国群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地 国立大学法人群馬大学内

Fターム(参考) 4G169 AA03 BA01A BA01B BA02A BA04A BA05A BA07A BA08A BA08B BA21C  
 BB04A BC42A BC43A BC66A BC66B BC68A BC68B BC70A CB81 DA08  
 EA04Y FA01 FA02 FA03 FB03 FB14

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。