

(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
2010 年 9 月 16 日(16.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/104200 A1

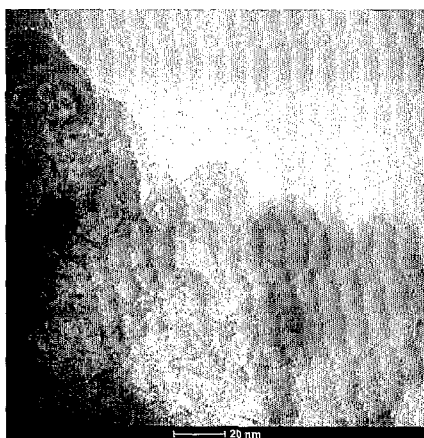
- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/054469
- (22) 国際出願日: 2010 年 3 月 10 日(10.03.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-057555 2009 年 3 月 11 日(11.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人 熊本大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KUMAMOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒8608555 熊本県熊本市黒髪二丁目 3 9 番 1 号 Kumamoto (JP). 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 真下 茂 (MASHIMO, Tsutomu) [JP/JP]; 〒8608555 熊本県熊本市黒髪二丁目 3 9 番 1 号 国立大学法人熊本大学内 Kumamoto (JP). エミル オムルザクウル(EMIL, Omurzak Uulu) [KG/JP]; 〒8608555 熊本県熊本市黒髪二丁目 3 9 番 1 号 国立大学法人熊本大学内 Kumamoto (JP). 岩崎 秀治 (IWASAKI, Hideharu) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 - 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 小野 新次郎, 外(ONO, Shinjiro et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 2 0 6 区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, 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 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, 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).

[続葉有]

(54) Title: ONION-LIKE CARBON AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: オニオンライクカーボンおよびその製造方法

[図 1]



(57) Abstract: Disclosed is a method by which an onion-like carbon can be stably produced on a commercial scale. Specifically disclosed is a method for producing an onion-like carbon, wherein pulse plasma is discharged between carbon electrodes in a liquid.

(57) 要約: 本発明の課題は、工業的規模で安定的に、オニオンライクカーボンを製造できる方法を提供することである。液体中で炭素電極間にパルスプラズマ放電させるオニオンライクカーボンの製造方法によって上記課題を解決する。



WO 2010/104200 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

オニオンライクカーボンおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、オニオンライクカーボンおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] オニオンライクカーボンはカーボンオニオン、炭素オニオン、ナノサイズ真球状黒鉛、オニオングラファイト、オニオンフラーレンなどとも呼ばれ、フラーレンやカーボンナノチューブの同属体であり、新しい炭素材料として注目されている材料である。その形状は、同心球状の炭素構造で、タマネギのように球状炭素構造が入れ子を成して重なっている。

[0003] オニオンライクカーボンは、軽量かつ安定であり、放射線に対する耐性、高温での耐性が優れている。また、その形状から、高弾性が期待され、真空下あるいは無潤滑環境下で利用できる固体潤滑剤としての応用が考えられている。また、医薬品、化粧品、燃料電池用水素吸蔵炭素材料としての用途も考えられている。

[0004] しかし、オニオンライクカーボンはその生産性に大きな課題があり、従来より様々な製造方法が提案されているが、未だ、実用に供するにはいずれの方法も問題があった。

[0005] すなわち、(1) オニオンライクカーボンの合成法としては、グラッシーカーボンからなる成形体を熱間静水圧加圧法で、1 0 0 0～3 0 0 0気圧下、2 0 0 0～3 0 0 0℃の熱処理を行って製造する方法が示されている（特許文献1参照）。

[0006] また、(2) ダイヤモンド微粉末を不活性ガス雰囲気中にて1 6 0 0～1 8 0 0℃で加熱する方法（特許文献2参照）、(3) ダイヤモンド微粉末を不活性ガス中で赤外線ランプを用いて1 7 0 0℃以上に加熱する方法が開示されている（特許文献3参照）。

[0007] また、(4) ポリインに光、電子線またはイオンビームを照射、あるいは加熱処理を施すことによりオニオンライクカーボンを製造する方法が示されてい

る（特許文献4参照）。さらに、（5）ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニリデンまたはポリフッ化ビニリデンに光、電子線またはイオンビームを照射する方法（特許文献5参照）、（6）煤状炭素に電子線、ガンマ線、X線、イオン線などの高エネルギービームを照射してオニオンライクカーボンへ転換する方法が示されている（特許文献6参照）。

[0008] （7）二重結合または三重結合を持つ炭素材料にX線、マイクロ波および超音波の1種以上を照射し、中空または金属を内包するオニオンライクカーボンを製造する方法が示されている（特許文献7参照）。（8）二重結合または三重結合を持つ材料に光、電子線またはイオンビームを照射し、オニオンライクカーボンを製造する方法も示されている（特許文献8参照）。

[0009] （9）アンバランスドマグネトロンスパッタリング法でオニオンライクカーボン膜を製造する方法が示されている（特許文献9参照）。

[0010] （10）SiC粉末とCu粉末の加圧成形体に35万気圧以上、2700℃以上の超高压・超高温の圧縮衝撃を加えて生成する方法が示されている（特許文献10参照）。

[0011] 更に、放電現象を使用した方法としては、（11）水中で、炭素電極間にアーク放電を発生させ、オニオンライクカーボンを製造する方法が示されている（非特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1： 特開平5-208805号公報
特許文献2： 特開平11-157818号公報
特許文献3： 特開2002-80212号公報
特許文献4： 特開平11-310406号公報
特許文献5： 特開平11-349307号公報
特許文献6： 特開2001-48508号公報
特許文献7： 特開2000-109310号公報
特許文献8： 特開2000-16806号公報

特許文献 9 : 特開 2002-105623 号公報

特許文献 10 : 特開 2003-137518 号公報

非特許文献

[0013] 非特許文献 1 : Materials Research Bulletin 44 (2009) 324-327.

マテリアル リサーチ ブレティン 44 巻 2009 年 324-327 頁
発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] (1) の方法には、ダイヤモンドの高圧合成に相当する高価な装置を必要とし、製造原価も合成ダイヤモンドに匹敵するものと考えられ、汎用的ではない。

(2、3) の方法では、これらの方法は、原料粉末が高価であることから、オニオングラファイトは原料粉末よりさらに高価になるという問題がある。

(4、5、6、7、8) の方法では、これらの方法はいずれも対象とする原料への投入エネルギーが限られており、量産には限界がある。

(9) の方法では、薄膜法ゆえ、オニオンライクカーボン粉末の製造には限界があり、生成速度も低く、量的にも限界がある。

(10) の方法では、高温・高圧という極限環境を作る必要があり装置上の対応が困難であることに加え、合成後の分離精製にも課題を残している。

(11) の方法では、反応の選択率が低く、アモルファス炭素が多量に生成し、分離が困難という問題点がある。

[0015] したがって、本発明の目的は、工業的規模で安定的に、オニオンライクカーボンを製造できる方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ね、溶媒中、触媒存在下で炭素金属電極間にパルスプラズマを発生することにより、オニオンライクカーボンを得ることができることを見出し、本発明に至った。

[0017] すなわち、本発明によれば、以下のものが提供される。

[1] オニオンライクカーボンの製造方法であって、液体中で炭素電極間にパルスプラズマ放電させることを特徴とするオニオンライクカーボンの製造方法。

[2] グラファイト層間距離が0.40 nm以上のオニオンライクカーボン。

発明の効果

[0018] 本発明の製造方法により、オニオンライクカーボンを比較的低電圧、低電流であり、パルス放電を行うなどの低エネルギーで製造することができる。また、本発明のオニオンライクカーボンは、グラファイト層間距離が広く、L i イオン2次電池の電極用途などにも有用である。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]実施例1で得られた黒色粉末のTEM写真である(倍率:10万倍)。

[図2]実施例1で得られた黒色粉末のTEM写真である(倍率:50万倍)。

[図3]実施例2で得られた黒色粉末のTEM写真である(倍率:10万倍)。

[図4]実施例2で得られた黒色粉末のTEM写真である(倍率:50万倍)。

[図5]比較例で得られた黒色粉末のTEM写真である(倍率:20万倍)。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明のオニオンライクカーボンは、その形状が同心球状の炭素構造をしているが、グラファイト層間距離が0.40 nm以上、より特定的には0.50 nm以上であることが特徴的である。このような広いグラファイト層間距離をもったオニオンライクカーボンは先行技術の方法では得られておらず、新規である。グラファイト層間に各種イオンを収容することができ、特に、L i イオン2次電池の電極用途などに有用である。

[0021] 本発明のオニオンライクカーボンの製造方法は、液体中に炭素電極間にパルスプラズマ放電させることを特徴とするものであり、炭素電極としては、グラファイト、アモルファスカーボン、グラッシーカーボンなどいずれの炭素材料を使用することができる。

[0022] 電極の形態としては、棒状、針金状、板状などいずれの形態であってもかまわない。両極の大きさに関しても、どちらかの大きさが異なるなどの形状を有していてもかまわない。また、両極は、同一の炭素材料または異なった材料を使用しても良く、単一または複数の炭素材料で成型されたものを使用しても構わない。

[0023] 本発明では、液体中でオニオンライクカーボンを生成させる。使用できる

液体（溶媒）としては、特に限定されるものではなく、反応に影響を与えないものであれば、特に制限されない。液体は2種以上の化合物の混合物でもよい。ヘキサン、オクタン、デカン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレンのような芳香族炭化水素、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールなどのアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸メチル、フタル酸ジメチルなどのエステル類、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどのエーテル類を使用することもできる。生成する炭素生成物の分散、引火、酸化性を考慮して、水、飽和炭化水素、芳香族炭化水素およびアルコール類の使用が好ましく、メタノール、エタノールの使用が好ましい。

[0024] 液体の使用量としては、特に制限されるものではなく、両電極が液体中にあればよい。より好ましくは、プラズマの発生により液体が飛散したり、生成物濃度によって、液の拡散性がなくなる程度にあればよい。

[0025] パルスプラズマ放電させる温度としては、特に制限されるものではなく、使用する液体の種類にも依存する。通常、室温～300℃の範囲で実施される。高すぎる温度では、使用する溶媒の蒸気圧が上がり、プラズマにより引火する可能性があるため好ましくなく、低すぎる温度では、溶媒の粘度が上がり、生成物の拡散性が損なわれるため好ましくない。

[0026] 本発明では、液体中で炭素電極間にパルスプラズマ放電させることにより、オニオンライクカーボンが生成される。プラズマを発生させる電圧としては、特に制限されるものではなく、20V～500Vの範囲、安全性、特殊な装置の必要性を考慮して、60V～400Vの範囲が好ましく、80V～300Vの範囲がより好ましい。

[0027] プラズマを発生させる電流としては、特に制限されるものではなく、0.1～20Aの範囲、エネルギー効率を考慮して、0.2～10Aの範囲で実施することが好ましい。

[0028] パルスプラズマを与える間隔に関しては、特に制限されるものではないが、5～100ミリ秒が好ましく、6～50ミリ秒のサイクルがより好ましい。プラズマを与える間隔が短すぎると、プラズマ放電により発生した炭素ラジカルの消失前に、更に炭素ラジカルの発生を誘発するため、オニオンライクカーボンへの成長のほか、アモルファス炭素の生成に繋がるため好ましくない。また、長すぎる放電間隔では、プラズマを誘起するために使用されるエネルギーが多く必要となり、オニオンライクカーボンの生成効率が低下するため好ましくない。

[0029] パルスプラズマ1回あたりの持続時間もまた、与える電圧および電流によって異なるが、通常1～50マイクロ秒、放電の効率を考慮して、好ましくは2～30マイクロ秒の範囲で実施される。プラズマ発生時間が長すぎると、プラズマ放電により発生した炭素ラジカルが多量に誘発されるため、オニオンライクカーボンへの成長のほか、アモルファス炭素の生成に繋がり、選択性が低下するため好ましくない。また、短すぎる放電時間では、十分なエネルギーが供給されず、プラズマを誘起するために使用されるエネルギーが多く必要となり、オニオンライクカーボンの生成効率が低下するため好ましくない。

[0030] 本発明では、電極に振動を与えることも可能である。振動を与えることで、電極間に析出する炭素化合物の滞留もなく、滞留物上への反応性生物付着を抑制できるだけでなく、放電が効率的に行われるため好ましい。振動を与える方法としては、特に限定されるものではなく、定期的に振動を与えても、間欠的に振動を与える方法でもかまわない。

[0031] 本発明を実施する雰囲気としては特に限定するものではなく、減圧下、加圧下、常圧下いずれの状態でも実施することができるが、通常、安全、操作性を考慮して、窒素、アルゴンなどの不活性ガス下で実施することができる。

[0032] 生成するオニオンライクカーボンは、液体中に堆積するので、一般的な方法、例えば、ろ過し、使用した液体を減圧等の操作で除去することにより、オニオンライクカーボンを得ることができる。

実施例

[0033] 実施例1

300 ml ビーカーにトルエン200 gを取り、直径6 mm、長さ100 mmの円柱状のグラファイト電極（純度99%以上）2本を該トルエン中に挿入し、電極間を1 mmに固定し、電極表面に反応生成物が堆積することを防止して反応効率を高めるために振動を与えた。各電極を交流電源に接続し、200 V、2 Aでパルス放電した。パルスプラズマの間隔は20 ミリ秒、パルスプラズマ1回あたりの持続時間は10 マイクロ秒で行った。放電開始と同時に、黒色の粉体が液中に分散して、反応が起こったことが観測された。30 分間反応を継続し、既沈降物を分離、黒色溶液を遠心分離、トルエンを適量加えて、洗浄と分離を行った。電極の消費量は、380 mgであった。

[0034] 得られた黒色粉末を真空下加熱乾燥した。得られた黒色粉末は、254.6 mgであり、得られた黒色粉末のTEM写真（倍率：10万倍）を図1に（図1のスケールは20 nm）、TEM写真（倍率：50万倍）を図2に示す（図2のスケールは10 nmであり、図2において層間距離を2つの矢印で示す）。写真から、得られた黒色粉末が、層間距離0.62 nmのオニオンライクカーボンであることがわかる。収率は67%であった。

[0035] 実施例2

実施例1において、溶媒として水を用いた以外は、実施例1と同様に行った。得られた黒色粉末のTEM写真（倍率：10万倍）を図3（図3のスケールは10 nm）、TEM写真（倍率：50万倍）を図4に示す（図4のスケールは5 nm）。電極の消費量は412 mgであり、得られた黒色粉末は271.9 mg、収率は66%であり、写真から、層間距離0.55 nmのオニオンライクカーボンであることがわかる。

[0036] 比較例

実施例1において、電極を直流電源に接続し、200 V 2 Aで連続放電した以外は、実施例1と同様におこなった。得られた黒色粉末は312 mgであり、得られた黒色粉末のTEM写真（倍率：20万倍）を図5に示す（図5のスケールは5 nm）。同心球状のオニオンライクカーボンは観測されなかった。

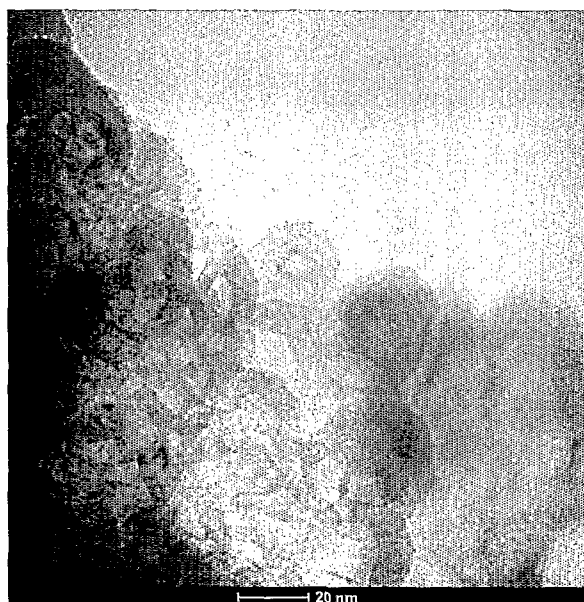
産業上の利用可能性

[0037] 本発明の製造方法によれば、オニオンライクカーボンを比較的低電圧、低電流であり、パルス放電を行うなどの低エネルギーで製造することができ、産業上の有用性が大きい。

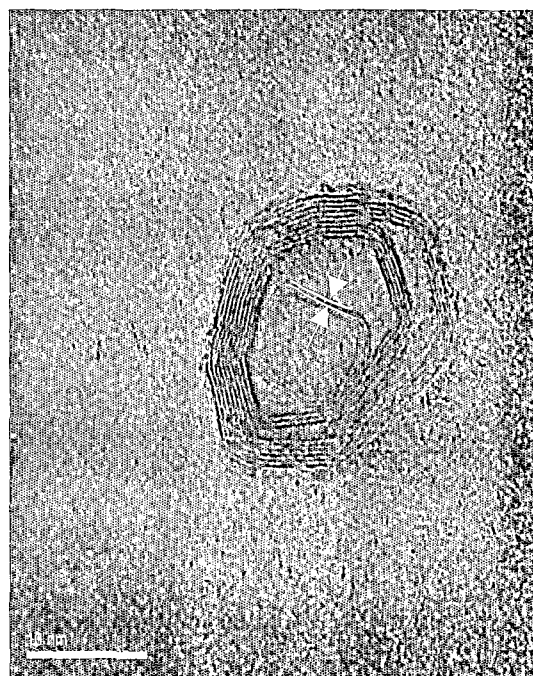
請求の範囲

- [1] オニオンライクカーボンの製造方法であって、液体中で炭素電極間にパルスプラズマ放電させることを特徴とするオニオンライクカーボンの製造方法。
- [2] グラファイト層間距離が0.40 nm以上のオニオンライクカーボン。

[図 1]



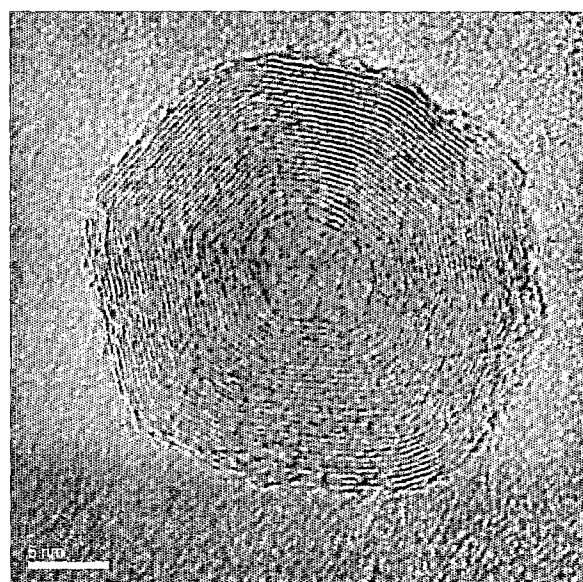
[図 2]



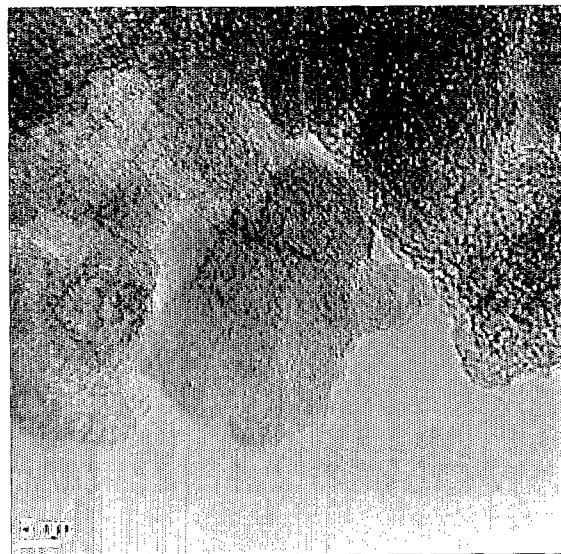
[図 3]



[図 4]



[図 5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/054469

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02 (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)

C01B31/00-31/36

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)

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII),
Science Citation Index Expanded (Web of Science)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SUEHIRO, J. et al., "Production of carbon nanoparticles using pulsed arc discharge triggered by dielectric breakdown in water", Jpn. J. Appl. Phys., 2003.12.01, Vol. 42, Pt. 2, No. 12A, pp. L1483-L1485 ISSN: 0021-4922	1
X	JP 08-217431 A (Research Development Corp. of Japan), 27 August 1996 (27.08.1996), entire text (Family: none)	2
X	SANO, N. et al., "Synthesis of carbon 'onions' in water", Nature, 2001.11.29, Vol. 414, No. 6863, pp. 506-507 ISSN: 0028-0836	2

☒ 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
10 June, 2010 (10.06.10)

Date of mailing of the international search report
22 June, 2010 (22.06.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/054469

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SANO, N. et al., "Properties of carbon onions produced by an arc discharge in water", J. Appl. Phys., 2002.09.01, Vol. 92, No. 5, pp. 2783-2788 ISSN: 0034-6748	2
X	LI, C. P. et al., "Hydrocarbon and carbon nanostructures produced by sonochemical reactions of organic solvents on hydrogen-passivated silicon nanowires under ambient conditions", Chem. Mat., 2005.11.15, Vol. 17, No. 23, pp. 5780-5788 ISSN: 0897-4756	2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/054469

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 is not novel in view of "a method for producing an onion-like carbon" which is disclosed in document 1. Consequently, there is no technical relationship between the invention of claim 1 and the invention of claim 2 involving one or more of the same or corresponding special technical features, and thus the invention of claim 1 and the invention of claim 2 are not considered so linked as to form a single general inventive concept.

Consequently, this international application is considered to contain two different inventions, namely the invention set forth in claim 1 and the invention set forth in claim 2.

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.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. 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 (I P C))

Int.Cl. C01B31/00-31/36

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII), Science Citation Index Expanded(Web of Science)

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	SUEHIRO, J. et al., “Production of carbon nanoparticles using pulsed arc discharge triggered by dielectric breakdown in water”, Jpn. J. Appl. Phys., 2003.12.01, Vol. 42, Pt. 2, No. 12A, pp. L1483-L1485 ISSN: 0021-4922	1
X	JP 08-217431 A (新技術事業団) 1996.08.27, 全文 (ファミリーなし)	2

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

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

1 0 . 0 6 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 6 . 2 0 1 0

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)

若土 雅之

4 G

3 7 7 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	SANO, N. et al., “Synthesis of carbon ‘onions’ in water” , Nature, 2001.11.29, Vol. 414, No. 6863, pp. 506-507 ISSN: 0028-0836	2
X	SANO, N. et al., “Properties of carbon onions produced by an arc discharge in water” , J. Appl. Phys., 2002.09.01, Vol. 92, No. 5, pp. 2783-2788 ISSN: 0034-6748	2
X	LI, C. P. et al., “Hydrocarbon and carbon nanostructures produced by sonochemical reactions of organic solvents on hydrogen- passivated silicon nanowires under ambient conditions” , Chem. Mat., 2005.11.15, Vol. 17, No. 23, pp. 5780-5788 ISSN: 0897-4756	2

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ころの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、文献1に開示された「オニオンライクカーボンの製造方法」に照らして新規性を有しておらず、請求項1に係る発明と請求項2に係る発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係になく、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

したがって、この出願は、請求項1に記載された発明と、請求項2に記載された発明の、異なる2つの発明を包含するものと認められる。

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。