

(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
2014年9月18日(18.09.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/142187 A1

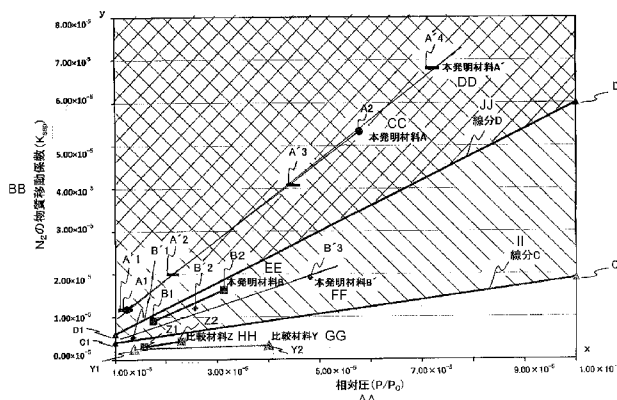
- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01) **B01J 20/20** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/056538
- (22) 国際出願日: 2014年3月12日(12.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-050068 2013年3月13日(13.03.2013) JP
- (71) 出願人: 東洋炭素株式会社(TOYO TANSO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5550011 大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 折笠 広典(ORIKASA, Hironori); 〒5550011 大阪府大阪市西淀川区竹島5-7-12 東洋炭素株式会社内 Osaka (JP). 森下 隆広(MORISHITA, Takahiro); 〒5550011 大阪府大阪市西淀川区竹島5-7-12 東洋炭素株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 来代 哲男, 外(KITADAI, Tetsuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目12番5-605 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, 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, LT, 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, 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, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ADSORBING/DESORBING MATERIAL

(54) 発明の名称: 吸着/脱離剤



AA Relative pressure (P/P_0)
BB Mass transfer coefficient for N_2 (K_{sap})
CC Invention material A
DD Invention material A'
EE Invention material B
FF Invention material B'
GG Comparative material Y
HH Comparative material Z
II Line segment C
JJ Line segment D

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an adsorbing/desorbing material which comprises a porous carbon material and which can smoothly conduct the adsorption and desorption of gas or liquid. An adsorbing/desorbing material that comprises a porous carbon material which is provided with micropores and mesopores and/or macropores, these three kinds of pores being surrounded by carbonaceous walls, and in which the micropores are formed so as to connect to the mesopores and/or the macropores, characterized in that x falls within a range specified by the formula $1.0 \times 10^{-5} \leq x \leq 1.0 \times 10^{-4}$, and x and y satisfy formula (1) $y \geq 1.67 \times 10^{-1}x + 2.33 \times 10^{-6} \dots (1)$ [wherein x is a relative pressure (P/P_0) as determined using nitrogen as an adsorbate gas at 77K, and y is a mass transfer coefficient (K_{sap}) as determined similarly].

(57) 要約: ガスや液体の吸着、脱離を円滑に行うことができる多孔質炭素を含む吸着/脱離剤を提供することを目的としている。ミクロ孔と、メソ孔及び/又はマクロ孔とを備え、これら3種の孔の外郭は炭素質壁で構成されると共に、上記メソ孔及び/又はマクロ孔と連通するように上記ミクロ孔が形成される構造の多孔質炭素を含む吸着/脱離剤であって、窒素を吸着ガスとして用い、77Kで測定した際の相対圧 (P/P_0) を x とし、物質移動係数 (K_{sap}) を y とした場合、 x が $1.0 \times 10^{-5} \leq x \leq 1.0 \times 10^{-4}$ の範囲で、 x と y との関係が下記 (1) 式を満たしていることを特徴とする。 $y \geq 1.67 \times 10^{-1}x + 2.33 \times 10^{-6} \dots (1)$

1.0×10^{-4} の範囲で、 x と y との関係が下記 (1) 式を満たしていることを特徴とする。 $y \geq 1.67 \times 10^{-1}x + 2.33 \times 10^{-6} \dots (1)$

WO 2014/142187 A1

明 細 書

発明の名称：吸着／脱離剤

技術分野

[0001] 本発明は吸着／脱離剤に関するものである。

背景技術

[0002] ガソリン蒸気の吸着、脱着を繰り返して大気汚染を抑制するキャニスターや、化学物質が再結合するときに出す反応熱を外部に取り出すと共に、該化学物質を再循環使用する仕組みのケミカルヒートポンプ等には、炭素材料等が用いられている。この場合、炭素材料として活性炭や、ゼオライト等を用いると、小さな孔が多数形成される構造（表面積が大きな構造）であるため、ガスが吸着され易く吸着容量が大きくなるが、ガスや液体の脱離が困難となるという課題を有していた。一方、大きな細孔を有する炭素材料は、上記活性炭等よりも表面積が小さくなってしまいうので、ガスを吸着し難く、吸着容量が小さくなるという課題を有していた。このため、ガスを吸着し易く、しかも、ガスの脱離を容易に行うことができる材料は無かった。

[0003] ここで、表面積が大きな材料（活性炭等）と、大きな細孔を有する炭素材料とを混合すれば、上記課題を解決できるとも考えられる。しかしながら、単に2つの材料を混合するだけでは、ミクロ的にみると両材料は不均一に存在し、しかも、両材料の粒度の違いに起因して、時間経過と共に両材料が分離する。このため、キャニスター等の性能が劣化してしまう恐れがあった。

[0004] また、活性炭とバインダーとメルタブルコア物質とを混合、成形した後、焼成することにより、吸着材を作製する方法が提案されている（下記特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2011-132903号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記特許文献 1 に記載のキャニスター用吸着材では、メルタブルコア物質が焼成時の熱的影響を受けて気化、昇華または分解によって実質的に消失することにより、100nm以上の細孔を形成する構成である。しかしながら、このような方法で作製すると、メルタブルコア物質の気化等により形成された細孔の近傍に、必ずしも活性炭が存在しない場合があり、また、存在していても活性炭の量が不均一となる。このため、ガスの吸着、脱離を円滑に行うことができないという課題があった。

[0007] そこで本発明は、ガスや液体の吸着、脱離を円滑に行うことができる多孔質炭素を含む吸着／脱離剤を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0008] 上記目的を達成するために本発明は、ミクロ孔と、メソ孔及び／又はマクロ孔とを備え、これら3種の孔の外郭は炭素質壁で構成されると共に、上記メソ孔及び／又はマクロ孔と連通するように上記ミクロ孔が形成される構造の多孔質炭素を含む吸着／脱離剤であって、窒素を吸着ガスとして用い、77Kで測定した際の相対圧 (P/P_0) を x とし、物質移動係数 (K_{sap}) を y とした場合、 x が $1.0 \times 10^{-5} \leq x \leq 1.0 \times 10^{-4}$ の範囲で、 x と y との関係が下記 (1) 式を満たしていることを特徴とする。

$$y \geq 1.67 \times 10^{-1} x + 2.33 \times 10^{-6} \cdots (1)$$

[0009] 気体又は液体の多孔質固体（多孔質炭素等）への吸着、脱離現象の律速過程は、一般に、細孔内や境膜での物質移動過程であると考えられている。したがって、吸着、脱離速度の大小は、物質移動係数によって評価することができる。上記構成の如く、相対圧 (P/P_0) であり、 P は吸着平衡圧、 P_0 は飽和蒸気圧) と物質移動係数 (K_{sap}) との関係が (1) 式を満たしていれば、気体又は液体の多孔質炭素への吸着、脱離が円滑に行われることになる。具体的には、以下の通りである。尚、物質移動係数 (K_{sap}) とは、物質が濃度（圧力）差を駆動力として移動する時の、物質移動の速さを表わす指標である。

[0010] 多孔質炭素にミクロ孔が存在すれば、気体や液体を多孔質炭素に容易に吸着させることができる一方、多孔質炭素にメソ孔及び／又はマクロ孔が存在すれば、気体や液体を多孔質炭素から容易に脱離させることができる。しかしながら、単に、ミクロ孔とメソ孔及び／又はマクロ孔とが存在するだけでは、ミクロ孔とメソ孔及び／又はマクロ孔との間で、気体や液体が円滑に移動できなくなって、気体や液体を吸着できるが、気体や液体が脱離し難くなる。しかしながら、上記構成の如く、メソ孔及び／又はマクロ孔と連通するようにミクロ孔が形成されていれば、ミクロ孔で吸着された気体や液体は、メソ孔やマクロ孔に容易に移動することができる。したがって、ミクロ孔によって気体や液体を容易に吸着できると共に、メソ孔及び／又はマクロ孔によって気体又は液体の脱離も極めて円滑に行われる。このことから、上記の如く、相対圧 (P/P_0) と物質移動係数 ($K_{s,a,p}$) との関係が (1) 式を満たすことが可能となる。

[0011] 尚、 x の範囲を $1.0 \times 10^{-5} \leq x \leq 1.0 \times 10^{-4}$ に限定したのは、小さな相対圧でも吸着サイトとして有効に働くような微細なミクロ孔への吸着現象を指標化するためである。 $1.0 \times 10^{-5} \leq x$ に限定したのは、 x の値が余りに小さいと、細孔は微細すぎて、多くの吸着材料で有効な細孔が極めて少なくなることを考慮したものである。また、 $x \leq 1.0 \times 10^{-4}$ に限定したのは、 x の値があまりにも大きいと、 y の値に対して、ミクロ細孔への吸着現象だけでなくより大きな細孔の吸着現象の影響が現れることを考慮したものである。

ここで、本明細書においては、孔径が 2 nm 未満のものをミクロ孔、孔径が 2 ~ 50 nm のものをメソ孔、孔径が 50 nm を超えるものをマクロ孔と称する。

[0012] 上記 x と y との関係が下記 (2) 式を満たしていることが望ましい。

$$y \geq 6.00 \times 10^{-1} x \cdots (2)$$

(2) 式を満たしていれば、気体又は液体の吸着、脱離が、一層円滑に行われることになる。

[0013] タップかさ密度が 0.1 g/ml 以上 0.18 g/ml 以下であることが望ましい。

タップかさ密度が 0.1 g/ml 未満であると、体積あたりの吸着可能な量が少なく、タップかさ密度が 0.18 g/ml を超えると、吸着される物質の拡散通路となる粗大な細孔が減少するからである。

[0014] 窒素を吸着ガスとして用い、 77 K で測定した際に、相対圧 $P/P_0=0.95$ での吸着量から求めた細孔容量が、 1.3 ml/g 以上 2.1 ml/g 未満であることが望ましい。

細孔容量が 1.3 ml/g 未満であると、重量あたりの吸着可能な量が小さすぎる一方、細孔容量が 2.1 ml/g を超えると、平均細孔径が大きくなり、分子の吸着に有効なミクロ孔が減少するためである。

尚、ここにいう細孔容量とは、ミクロ孔の容量とメソ孔の容量との和であり、マクロ孔の容量は含まない。

[0015] 上記タップかさ密度と上記細孔容量とを用いて算出した上記マクロ孔の容量が、 3.0 ml/g 以上 10 ml/g 以下であることが望ましい。

マクロ孔の容量が 3.0 ml/g 未満であると、気体又は液体の細孔内での拡散が円滑に行われなくなることがある一方、マクロ孔の容量が 10 ml/g を超えると、吸着可能な量が著しく低下するためである。

[0016] 窒素を吸着ガスとして用い、 77 K で測定した窒素吸着等温線より算出されるミクロ孔の容量が 0.2 ml/g 以上 1.0 ml/g 以下であることが望ましい。

ミクロ孔の容量が 0.2 ml/g 未満であると、気体又は液体の吸着量が少なく、特に分子径の小さなガス吸着剤として有効に機能しない。一方、ミクロ孔の容量が 1.0 ml/g を超えると、上記タップかさ密度と下記メソ孔の値を同時に満たすことができなくなる。

[0017] 窒素を吸着ガスとして用い、 77 K で測定した窒素吸着等温線より算出されるメソ孔の容量が 0.8 ml/g 以上 1.5 ml/g 以下であることが望ましい。

メソ孔の容量が0.8 ml/g未満であると、気体又は液体の拡散や比較的大きな分子の吸着が円滑に行われなくなることがある一方、メソ孔の容量が1.5 ml/gを超えると、ミクロ孔の容量が減少するためである。

[0018] (その他の事項)

上記炭素質壁は3次元網目構造を成すことが望ましい。炭素質壁が3次元網目構造であれば、気体や液体の流れを阻害しないので、気体や液体の吸着能が向上する。

[0019] 上記メソ孔は開気孔であって、気孔部分が連続するような構成となっていることが望ましい。このような構成であれば、気体や液体の流れがより円滑になる。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、ガスや液体の吸着、脱離を円滑に行うことができる多孔質炭素を含む吸着／脱離剤を提供できるといった優れた効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の多孔質炭素の製造工程を示す図であって、同図(a)はポリビニルアルコールと酸化マグネシウムとを混合した状態を示す説明図、同図(b)は混合物を熱処理した状態を示す説明図、同図(c)は多孔質炭素を示す説明図である。

[図2]本発明の多孔質炭素の拡大説明図。

[図3]本発明材料AのTEM(透過型電子顕微鏡)写真。

[図4]本発明材料BのTEM写真。

[図5]相対圧力とN₂の物質移動係数との関係を示すグラフ。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の実施形態を以下に説明する。

本発明の多孔質炭素は、有機質樹脂を、酸化物(鋳型粒子)と溶液または粉末状態において湿式もしくは乾式混合し、混合物を非酸化雰囲気気或いは減圧雰囲気気で、例えば500℃以上の温度で炭化させた後、洗浄処理することで酸化物を取り除いて作製することができる。

[0023] 上記多孔質炭素は、大きさが略同等である多数のメソ孔及び／マクロ孔を有しており、このメソ孔及び／マクロ孔間に形成された炭素質壁におけるメソ孔及び／マクロ孔に臨む位置には、メソ孔及び／マクロ孔と連通するミクロ孔が形成されている。

[0024] 上記有機質樹脂としては、単位構造中に少なくとも一つ以上の窒素もしくはフッ素原子を含むポリイミドもしくは炭素化収率が40重量%以上85重量%以下の樹脂、例えばフェノール樹脂やピッチが好ましく用いられる。

ここで、上記単位構造中に少なくとも一つ以上の窒素もしくはフッ素原子を含むポリイミドは、酸成分とジアミン成分との重縮合により得ることができる。但し、この場合、酸成分及びジアミン成分のいずれか一方又は両方に、一つ以上の窒素原子もしくはフッ素原子を含む必要がある。

具体的には、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を成膜し、溶媒を加熱除去することによりポリアミド酸膜を得る。次に、得られたポリアミド酸膜を200℃以上で熱イミド化することによりポリイミドを製造することができる。

[0025] 前記ジアミンとしては、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン〔2, 2-Bis(4-aminophenyl)hexafluoropropane〕、2, 2-ビス(トリフルオロメチル)-ベンジジン〔2, 2'-Bis(trifluoromethyl)-benzidine〕、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニルや、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5

, 5' - テトラフルオロ - 4, 4' - ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'
, 5, 5' - テトラ (トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノジフェ
ニルプロパン、3, 3', 5, 5' - テトラフルオロ - 4, 4 - ジアミノジ
フェニルヘキサフルオロプロパン、1, 3 - ジアミノ - 5 - (パーフルオロ
ノネニルオキシ) ベンゼン、1, 3 - ジアミノ - 4 - メチル - 5 - (パーフ
ルオロノネニルオキシ) ベンゼン、1, 3 - ジアミノ - 4 - メトキシ - 5 -
(パーフルオロノネニルオキシ) ベンゼン、1, 3 - ジアミノ - 2, 4, 6
- トリフルオロ - 5 - (パーフルオロノネニルオキシ) ベンゼン、1, 3 -
ジアミノ - 4 - クロロ - 5 - (パーフルオロノネニルオキシ) ベンゼン、1
, 3 - ジアミノ - 4 - ブロモ - 5 - (パーフルオロノネニルオキシ) ベン
ゼン、1, 2 - ジアミノ - 4 - (パーフルオロノネニルオキシ) ベンゼン、
1, 2 - ジアミノ - 4 - メチル - 5 - (パーフルオロノネニルオキシ) ベン
ゼン、1, 2 - ジアミノ - 4 - メトキシ - 5 - (パーフルオロノネニルオキ
シ) ベンゼン、1, 2 - ジアミノ - 3, 4, 6 - トリフルオロ - 5 - (パー
フルオロノネニルオキシ) ベンゼン、1, 2 - ジアミノ - 4 - クロロ - 5 -
(パーフルオロノネニルオキシ) ベンゼン、1, 2 - ジアミノ - 4 - ブロモ
- 5 - (パーフルオロノネニルオキシ) ベンゼン、1, 4 - ジアミノ - 3 -
(パーフルオロノネニルオキシ) ベンゼン、1, 4 - ジアミノ - 2 - メチル
- 5 - (パーフルオロノネニルオキシ) ベンゼン、1, 4 - ジアミノ - 2 -
メトキシ - 5 - (パーフルオロノネニルオキシ) ベンゼン、1, 4 - ジアミ
ノ - 2, 3, 6 - トリフルオロ - 5 - (パーフルオロノネニルオキシ) ベン
ゼン、1, 4 - ジアミノ - 2 - クロロ - 5 - (パーフルオロノネニルオキシ
) ベンゼン、1, 4 - ジアミノ - 2 - ブロモ - 5 - (パーフルオロノネニ
ルオキシ) ベンゼン、1, 3 - ジアミノ - 5 - (パーフルオロヘキセニルオ
キシ) ベンゼン、1, 3 - ジアミノ - 4 - メチル - 5 - (パーフルオロヘキ
セニルオキシ) ベンゼン、1, 3 - ジアミノ - 4 - メトキシ - 5 - (パーフ
ルオロヘキセニルオキシ) ベンゼン、1, 3 - ジアミノ - 2, 4, 6 - トリ
フルオロ - 5 - (パーフルオロヘキセニルオキシ) ベンゼン、1, 3 - ジア

ミノー４－クロロ－５－（パーフルオロヘキセニルオキシ）ベンゼン、１，３－ジアミノ－４－ブromo－５－（パーフルオロヘキセニルオキシ）ベンゼン、１，２－ジアミノ－４－（パーフルオロヘキセニルオキシ）ベンゼン、１，２－ジアミノ－４－メチル－５－（パーフルオロヘキセニルオキシ）ベンゼン、１，２－ジアミノ－４－メトキシ－５－（パーフルオロヘキセニルオキシ）ベンゼン、１，２－ジアミノ－３，４，６－トリフルオロ－５－（パーフルオロヘキセニルオキシ）ベンゼン、１，２－ジアミノ－４－クロロ－５－（パーフルオロヘキセニルオキシ）ベンゼン、１，２－ジアミノ－４－ブromo－５－（パーフルオロヘキセニルオキシ）ベンゼン、１，４－ジアミノ－３－（パーフルオロヘキセニルオキシ）ベンゼン、１，４－ジアミノ－２－メチル－５－（パーフルオロヘキセニルオキシ）ベンゼン、１，４－ジアミノ－２－メトキシ－５－（パーフルオロヘキセニルオキシ）ベンゼン、１，４－ジアミノ－２，３，６－トリフルオロ－５－（パーフルオロヘキセニルオキシ）ベンゼン、１，４－ジアミノ－２－クロロ－５－（パーフルオロヘキセニルオキシ）ベンゼン、１，４－ジアミノ－２－ブromo－５－（パーフルオロヘキセニルオキシ）ベンゼンやフッ素原子を含まないｐ－フェニレンジアミン（ＰＰＤ）、ジオキシジアニリン等の芳香族ジアミンが例示できる。また、上記ジアミン成分は上記各芳香族ジアミンを２種以上組み合わせて使用してもよい。

[0026] 一方、酸成分としては、フッ素原子を含む４，４－ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物（６ＦＤＡ）、およびフッ素原子を含まない３，４，３’，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ＢＰＤＡ）、ピロメリット酸二無水物（ＰＭＤＡ）等が挙げられる。

また、ポリイミド前駆体の溶媒として用いる有機溶媒は、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

[0027] イミド化の手法としては公知の方法〔例えば高分子学会編「新高分子実験学」共立出版、１９９６年３月２８日、第３巻高分子の合成・反応（２）１５８頁参照〕に示されるように、加熱あるいは化学イミド化のどちらの方法

に従ってもよく、本発明はこのイミド化の方法には左右されない。

更に、ポリイミド以外の樹脂としては、石油系タールピッチ、アクリル樹脂等40%以上の炭素収率を持つものが使用できる。

[0028] 一方、上記酸化物として用いる原料はアルカリ土類金属酸化物（酸化マグネシウム、酸化カルシウム等）の他に、熱処理により熱分解過程で酸化マグネシウムへと状態が変化する、金属有機酸（クエン酸マグネシウム、シュウ酸マグネシウム、クエン酸カルシウム、シュウ酸カルシウム等）を使用することもできる。

また、酸化物を取り除く洗浄液としては、塩酸、硫酸、硝酸、クエン酸、酢酸、ギ酸など一般的な無機酸を使用し、 2 mol/l 以下の希酸として用いるのが好ましい。また、 80°C 以上の熱水を使用することも可能である。

[0029] 尚、酸化物（鋳型粒子）の径は、 10 nm 以上 $5\text{ }\mu\text{ m}$ 以下が好ましく、特に 50 nm 以上 $5\text{ }\mu\text{ m}$ 以下が望ましい。酸化物の径が小さ過ぎると、マクロ孔が少なくなり過ぎることがある一方、酸化物の径が大き過ぎると、多孔質炭素の表面積が小さくなり過ぎることがある。

[0030] また、酸化物（鋳型粒子）と有機質樹脂との重量比率は、 $1:9\sim 9:1$ であることが望ましく、特に、 $3:7\sim 8:2$ であることが望ましく、その中でも、 $5:5\sim 7:3$ であることが望ましい。

実施例

[0031] （実施例1-1）

先ず、図1（a）に示すように、鋳型粒子としての酸化マグネシウム（ MgO 、平均粒径は 50 nm ）2と、炭素前駆体としてのポリビニルアルコール1とを、 $3:2$ の重量比で混合した。次に、図1（b）に示すように、この混合物を窒素雰囲気中 1000°C で2時間熱処理して、ポリビニルアルコールを熱分解させることにより炭素質壁3を備えた焼成物を得た。次いで、図1（c）に示すように、得られた焼成物を 1 mol/l の割合で添加された硫酸溶液で洗浄して、 MgO を完全に溶出させた。これにより、孔径が 50 nm 前後の多数のメソ孔（或いはマクロ孔）4を有する非晶質の多孔質炭

素5を得た。

このようにして作製した多孔質炭素材料を、以下、本発明材料Aと称する。

[0032] 尚、図3（写真の左下にあるスケールバーは100nmである）に示すように、本発明材料Aは3次元網目構造（スポンジ状のカーボン形状）を成し、更に、上記メソ孔（或いはマクロ孔）は開気孔であって、気孔部分が連続するような構成となっていることが認められた。また、上記メソ孔（或いはマクロ孔）を拡大すると、図2に示すように、メソ孔（或いはマクロ孔）4の外郭を構成する炭素質壁3に、メソ孔（或いはマクロ孔）4と連通するミクロ孔7が多数形成される構造となっていた。

[0033] （実施例1-2）

上記実施例1-1と同様の方法であるが、別ロットで多孔質炭素を作製した。

このようにして作製した多孔質炭素材料を、以下、本発明材料A'と称する。

[0034] （実施例2-1）

鋳型粒子と炭素前駆体とを添加、混合した後に熱処理するのではなく、鋳型粒子としての機能と炭素前駆体としての機能とを兼ね備えたクエン酸マグネシウム9水和物を熱処理した以外は、上記実施例1と同様にして多孔質炭素を作製した。尚、上記クエン酸マグネシウム9水和物では、クエン酸部分が炭素前駆体となり、マグネシウム部分が鋳型前駆体となる。

このようにして作製した多孔質炭素材料を、以下、本発明材料Bと称する。

[0035] 尚、図4（写真の左下にあるスケールバーは10nmである）に示すように、本発明材料Bは3次元網目構造（スポンジ状のカーボン形状）を成し、また、鋳型粒子を溶出させた後の孔の径は10nm前後であることから、鋳型粒子から直接的に形成される孔はメソ孔となっていることがわかった。但し、上記本発明材料Aと同様、メソ孔は開気孔であって、気孔部分が連続す

るような構成となっている。

[0036] また、上記本発明材料Aでは、鑄型粒子により直接的に形成される孔がマクロ孔の場合もあるが、メソ孔が合体することによるマクロ孔が形成される場合もある。更に、本発明材料Bのメソ孔（或いはマクロ孔）を拡大すると、上記本発明材料Aと同様、メソ孔（或いはマクロ孔）の外郭を構成する炭素質壁に、メソ孔（或いはマクロ孔）と連通するミクロ孔が多数形成される構造となっていた。

[0037] （実施例2-2）

上記実施例2-1と同様の方法であるが、別ロットで多孔質炭素を作製した。

このようにして作製した多孔質炭素材料を、以下、本発明材料B'と称する。

[0038] （比較例1）

Y型ゼオライト（和光純薬社製HS-320）を用いた。

このような材料を、以下、比較材料Zと称する。

[0039] （比較例2）

フェノール樹脂を原料に用い、窒素気流中で900℃、1時間の熱処理を行った後、水蒸気気流中で900℃、1時間の賦活処理を行い、活性炭を作製した。

このような材料を、以下、比較材料Yと称する。

[0040] （実験1）

上記本発明材料A、A'、B、B'及び比較材料Y、ZにおけるBET比表面積、ミクロ孔容量、メソ孔容量、吸着法による細孔容量、マクロ孔容量、タップかさ密度について、下記の方法で調べたので、それらの結果を表1に示す。

[0041] （1）窒素を吸着ガスとして用い、77Kで測定した窒素吸着等温線からのBET比表面積、吸着法による細孔容量、ミクロ孔容量、及びメソ孔容量の導出

77 Kでの窒素吸着等温線を求め、その解析によりBET比表面積等を求めた。尚、吸着法による細孔容量は相対圧 (P/P_0) 0.95における吸着量から求め、ミクロ孔の容量はDubinin-Astakhov (DA) 法によって求めた。また、メソ孔容量は上記細孔容量とミクロ孔の容量との差から求めた。

[0042] (2) マクロ孔容量の推算

窒素吸着法ではマクロ孔の容量を求めることができない。そこで、かさ密度と窒素吸着法で求めたミクロ孔及びメソ孔の容量とからマクロ孔の容量を求めた。尚、この際、炭素の真比重を2.0 g/mlと仮定して計算を行った。

[0043] (3) タップかさ密度の測定

タッピングマシンを用い、測定値が十分に安定するまでタッピングを行ってから重量と体積とを測定することで、タップかさ密度を測定した。

[0044] [表1]

材料	BET 比表面積 (m^2/g)	ミクロ孔 容量 (ml/g)	メソ孔 容量 (ml/g)	吸着法による 細孔容量 (ml/g)	マクロ孔 容量 (ml/g)	タップ かさ密度 (g/cc)
A	620	0.29	1.23	1.52	6.3	0.12
A'	580	0.25	1.31	1.56	7.6	0.1
B	1620	0.79	1.05	1.84	3.9	0.16
B'	1530	0.74	1.01	1.75	4.1	0.13
Z	810	0.36	0.03	0.39	—	—
Y	1320	0.51	0.21	0.73	2.1	0.09

[0045] 表1から明らかなように、本発明材料A、A'、B、B'は比較材料Y、Zに比べて、細孔容量とメソ孔容量とが大きくなっている。また、本発明材料A、A'、B、B'はミクロ孔もある程度発達しており、且つ、BET比表面積も580 ml/g 以上であって、十分に大きいことがわかる。更に、比較材料Yに比べて、本発明材料A、A'、B、B'はマクロ孔容量が極めて大きく、また、このこと等に起因して、タップかさ密度が低くなっていることが認められる。

[0046] (実験2)

窒素を吸着ガスとして用い、77 Kで測定した際の相対圧 (P/P_0) を x とし、物質移動係数 (K_{sap}) を y とした場合の、 x と y との関係を以下のようにして調べたので、その結果を表2、3及び図5に示す。

[0047] ・LDF近似による物質移動係数 (K_{sap}) の導出

窒素吸着等温線の測定における吸着平衡に達するまでの窒素の圧力変化を、物質移動係数を求めるために用いられる、簡略化されたLinear Driving Force (LDF) モデルに基づいて整理し、窒素ガスの物質移動係数 (K_{sap}) を求めた。そして、相対圧 (P/P_0) が異なる場合の物質移動係数 (K_{sap}) を、各材料につき2点ずつ (但し、材料A'では4点、材料B'では3点) 求めたので、その結果を表2に示す。

[0048] [表2]

材料	調査点	P/P_0 (x)	K_{sap} (y)
A	A 1	1.22×10^{-5}	1.18×10^{-5}
	A 2	5.77×10^{-5}	5.33×10^{-5}
A'	A' 1	1.20×10^{-5}	1.17×10^{-5}
	A' 2	2.11×10^{-5}	1.99×10^{-5}
	A' 3	4.48×10^{-5}	4.08×10^{-5}
	A' 4	7.21×10^{-5}	6.80×10^{-5}
B	B 1	1.75×10^{-5}	8.98×10^{-6}
	B 2	3.12×10^{-5}	1.63×10^{-5}
B'	B' 1	1.35×10^{-5}	5.10×10^{-6}
	B' 2	2.56×10^{-5}	1.20×10^{-5}
	B' 3	4.80×10^{-5}	1.92×10^{-5}
Z	Z 1	1.57×10^{-5}	3.00×10^{-6}
	Z 2	2.30×10^{-5}	4.29×10^{-6}
Y	Y 1	1.37×10^{-5}	2.50×10^{-6}
	Y 2	4.00×10^{-5}	3.29×10^{-6}

[0049] 表2から明らかなように、本発明材料A、A'、B、B'では、比較的大きな物質移動係数を示し、特に本発明材料A、A'の物質移動係数は極めて大きい。具体的には、本発明材料A、A'の物質移動係数は、従来から用いられている活性炭の物質移動係数に対して、2～5倍となっていた。尚、本発明材料A、A'、B、B'で物質移動係数が大きくなるのは、上記実験1で示したように、ミクロ孔の容量をある程度大きく保ちつつ、メソ孔とマク

口孔の容量の向上（特に、マクロ孔の容量向上）を図ることができるためと考えられる。

[0050] 次に、相対圧（ P/P_0 ）と物質移動係数（ $K_{s a p}$ ）との関係は正の関係にあると考えられるので、材料A、B、Y、Zにおける線分（例えば、材料Aであれば、調査点A1とA2とを結んだ線分）を $y = ax + b$ とし、これに各調査点における値を代入して、 a と b との値を算出した。尚、材料A'、B'では4つ又は3つの調査点から近似曲線を描くことによって、 a と b との値を算出した。

[0051] その結果、本発明材料Aにおいて、 $a = 9.12 \times 10^{-1}$ 、 $b = 6.73 \times 10^{-7}$ であったので、調査点A1とA2とを結んだ線分（以下、線分Aと称することがある）は、 $y = 9.12 \times 10^{-1}x + 6.73 \times 10^{-7}$ で表される。この線分Aを図5に示す。

更に、本発明材料A'において、 $a = 9.34 \times 10^{-1}$ 、 $b = 8.42 \times 10^{-8}$ であり、 $y = 9.34 \times 10^{-1}x + 8.42 \times 10^{-8}$ で表される線A'を得た。この線A'を図5に示す。

[0052] また、本発明材料Bにおいて、 $a = 5.34 \times 10^{-1}$ 、 $b = -3.70 \times 10^{-7}$ であったので、調査点B1とB2とを結んだ線分（以下、線分Bと称することがある）は、 $y = 5.34 \times 10^{-1}x - 3.70 \times 10^{-7}$ で表される。この線分Bを図5に示す。

更に、本発明材料B'において、 $a = 3.98 \times 10^{-1}$ 、 $b = 5.52 \times 10^{-7}$ であり、 $y = 3.98 \times 10^{-1}x + 5.52 \times 10^{-7}$ で表される線B'を得た。この線B'を図5に示す。

[0053] また、比較材料Zにおいて、 $a = 1.77 \times 10^{-1}$ 、 $b = 2.26 \times 10^{-7}$ であったので、調査点Z1とZ2とを結んだ線分（以下、線分Zと称することがある）は、 $y = 1.77 \times 10^{-1}x + 2.26 \times 10^{-7}$ で表される。この線分Zを図5に示す。

更に、比較材料Yにおいて、 $a = 3.00 \times 10^{-2}$ 、 $b = 2.09 \times 10^{-6}$ であったので、調査点Y1とY2とを結んだ線分（以下、線分Yと称するこ

とがある)は、 $y = 3.00 \times 10^{-2}x + 2.09 \times 10^{-6}$ で表される。この線分Yを図5に示す。

[0054] 次に、上記線分Y及び線分Zより上で、線分B及び線分B'より下となり、且つ、 $1.0 \times 10^{-5} \leq x \leq 1.0 \times 10^{-4}$ の範囲で線分B、B'、Y、Zと交わらない線分Cを求めた。 $1.0 \times 10^{-5} \leq x$ に限定したのは、 x の値が余りに小さいと、細孔は微細すぎて、多くの吸着材料で有効な細孔が極めて少なくなることを考慮したものである。また、 $x \leq 1.0 \times 10^{-4}$ に限定したのは、 x の値があまりにも大きいと、 y の値に対して、ミクロ細孔への吸着現象だけでなくより大きな細孔の吸着現象の影響が現れることを考慮したものである。

[0055] 更に、上記線分B及び線分B'より上で、線分A及び線分A'より下となり、且つ、 $1.0 \times 10^{-5} \leq x \leq 1.0 \times 10^{-4}$ の範囲で線分A、A'、B、B'と交わらない線分Dを求めた。上記線分C、Dを図5に示す。

ここで、上記線分C、Dは、以下のようにして求めた。まず、相対圧(P/P_0)が 1.00×10^{-5} と 1.00×10^{-4} との場合の物質移動係数(K_{sap})を、下記表3のように設定した。

[0056] [表3]

線分	設定点	P/P_0 (x)	K_{sap} (y)
線分C	C 1	1.00×10^{-5}	4.00×10^{-6}
	C 2	1.00×10^{-4}	1.90×10^{-5}
線分D	D 1	1.00×10^{-5}	6.00×10^{-6}
	D 2	1.00×10^{-4}	6.00×10^{-5}

[0057] 次に、各線分C、Dを $y = ax + b$ とし、これに各設定点における値を代入して、 a と b との値を算出した。

[0058] その結果、線分Cにおいて、 $a = 1.67 \times 10^{-1}$ 、 $b = 2.33 \times 10^{-6}$ であったので、設定点C 1とC 2とを結んだ線分Cは、 $y = 1.67 \times 10^{-1}x + 2.33 \times 10^{-6}$ で表される。

また、線分Dにおいて、 $a = 6.00 \times 10^{-1}$ 、 $b = 0$ であったので、設

定点D 1とD 2とを結んだ線分Cは、 $y = 6.00 \times 10^{-1}x$ で表される。

[0059] そして、 $y = 1.67 \times 10^{-1}x + 2.33 \times 10^{-6}$ で表される線分Cより上方の範囲（図5における右下がりのハッチング部）に物質移動係数（ K_{sap} ）が存在することが必要であるので、これを数式で表すと、 $y \geq 1.67 \times 10^{-1}x + 2.33 \times 10^{-6}$ となる。また、 $y = 6.00 \times 10^{-1}x$ で表される線分Dより上方の範囲（図5における右上がりのハッチング部）に物質移動係数（ K_{sap} ）が存在することが特に望ましいので、これを数式で表すと、 $y \geq 6.00 \times 10^{-1}x$ となる。

[0060] 尚、 $x = 1.0 \times 10^{-5}$ （下限）、及び、 $x = 1.0 \times 10^{-4}$ （上限）における線分A、A'、B、B'、C、D、Y、Zの $K_{sap}(y)$ の値を求めたので、その結果を表4に示す。

[0061] [表4]

線分	$K_{sap}(y)$ の値	
	$x = 1.0 \times 10^{-5}$	$x = 1.0 \times 10^{-4}$
A	9.79×10^{-6}	9.19×10^{-5}
A'	9.42×10^{-6}	9.35×10^{-5}
D	6.00×10^{-6}	6.00×10^{-5}
B	4.97×10^{-6}	5.31×10^{-5}
B'	4.53×10^{-6}	4.04×10^{-5}
C	4.00×10^{-6}	1.90×10^{-5}
Z	1.89×10^{-6}	1.79×10^{-5}
Y	2.39×10^{-6}	5.09×10^{-6}

[0062] 上記表4から明らかなように、 $x = 1.0 \times 10^{-5}$ 及び $x = 1.0 \times 10^{-4}$ の場合における $K_{sap}(y)$ の値は、線分A、A'＞線分D＞線分B、B'＞線分C＞線分Y、Zとなっていることがわかる。

産業上の利用可能性

[0063] 本発明はキャニスターや、ケミカルヒートポンプガス等に用いることができる。

符号の説明

[0064] 1：ポリビニルアルコール
2：酸化マグネシウム

3 : 炭素質壁

4 : メソ孔（マクロ孔）

5 : 多孔質炭素

6 : ミクロ孔

請求の範囲

【請求項1】 ミクロ孔と、メソ孔及び／又はマクロ孔とを備え、これら3種の孔の外郭は炭素質壁で構成されると共に、上記メソ孔及び／又はマクロ孔と連通するように上記ミクロ孔が形成される構造の多孔質炭素を含む吸着／脱離剤であって、

窒素を吸着ガスとして用い、77 Kで測定した際の相対圧 (P/P_0) を x とし、物質移動係数 (K_{sap}) を y とした場合、 x が $1.0 \times 10^{-5} \leq x \leq 1.0 \times 10^{-4}$ の範囲で、 x と y との関係が下記 (1) 式を満たしていることを特徴とする多孔質炭素を含む吸着／脱離剤。

$$y \geq 1.67 \times 10^{-1} x + 2.33 \times 10^{-6} \dots (1)$$

【請求項2】 上記 x と y との関係が下記 (2) 式を満たしている、請求項1に記載の多孔質炭素を含む吸着／脱離剤。

$$y \geq 6.00 \times 10^{-1} x \dots (2)$$

【請求項3】 タップかさ密度が 0.1 g/ml 以上 0.18 g/ml 以下である、請求項1又は2に記載の多孔質炭素を含む吸着／脱離剤。

【請求項4】 窒素を吸着ガスとして用い、77 Kで測定した際に、相対圧 $P/P_0 = 0.95$ での吸着量から求めた細孔容量が、 1.3 ml/g 以上 2.1 ml/g 以下である、請求項1～3の何れか1項に記載の多孔質炭素を含む吸着／脱離剤。

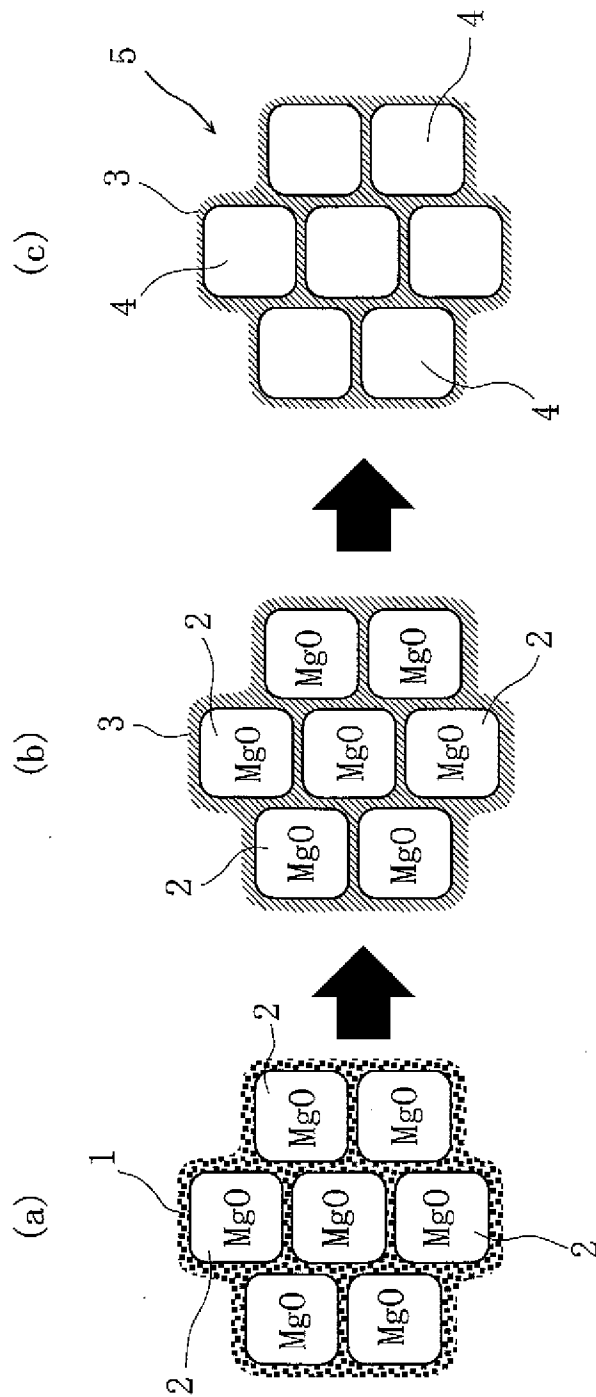
【請求項5】 タップかさ密度と上記細孔容量とを用いて算出した上記マクロ孔の容量が、 3.0 ml/g 以上 10 ml/g 以下である、請求項4に記載の多孔質炭素を含む吸着／脱離剤。

【請求項6】 窒素を吸着ガスとして用い、77 Kで測定した窒素吸着等温線より算出されるミクロ孔の容量が 0.2 ml/g 以上 1.0 ml/g 以下である、請求項4又は5に記載の多孔質炭素を含む吸着／脱離剤。

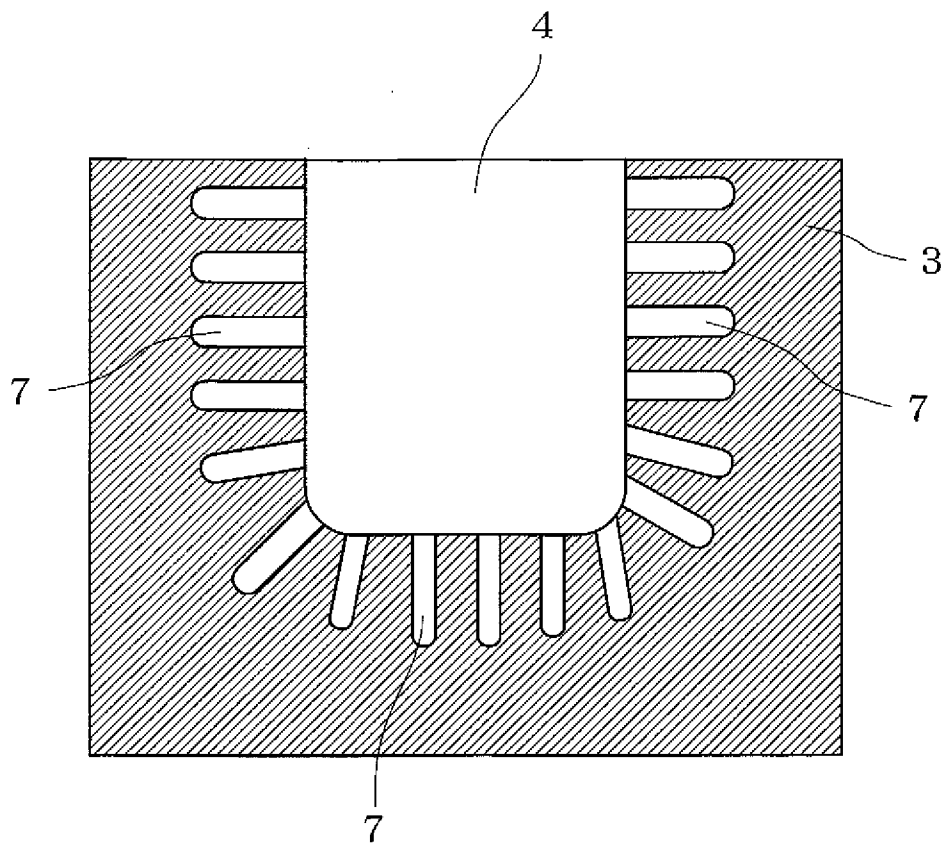
【請求項7】 窒素を吸着ガスとして用い、77 Kで測定した窒素吸着等温線より算出されるメソ孔の容量が 0.8 ml/g 以上 1.5 ml/g 以下で

ある、請求項 4 ～ 6 の何れか 1 項に記載の多孔質炭素を含む吸着／脱離剤。

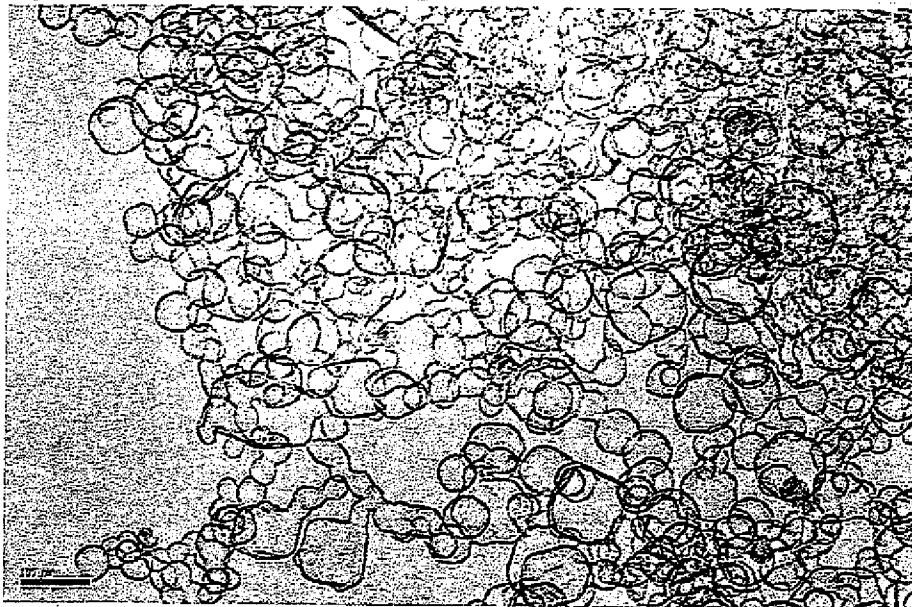
[図1]



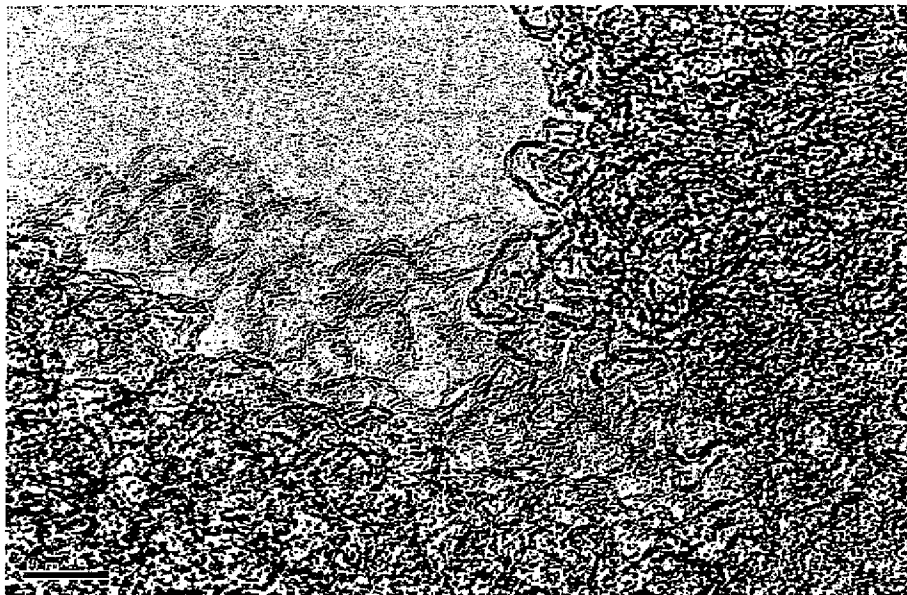
[図2]



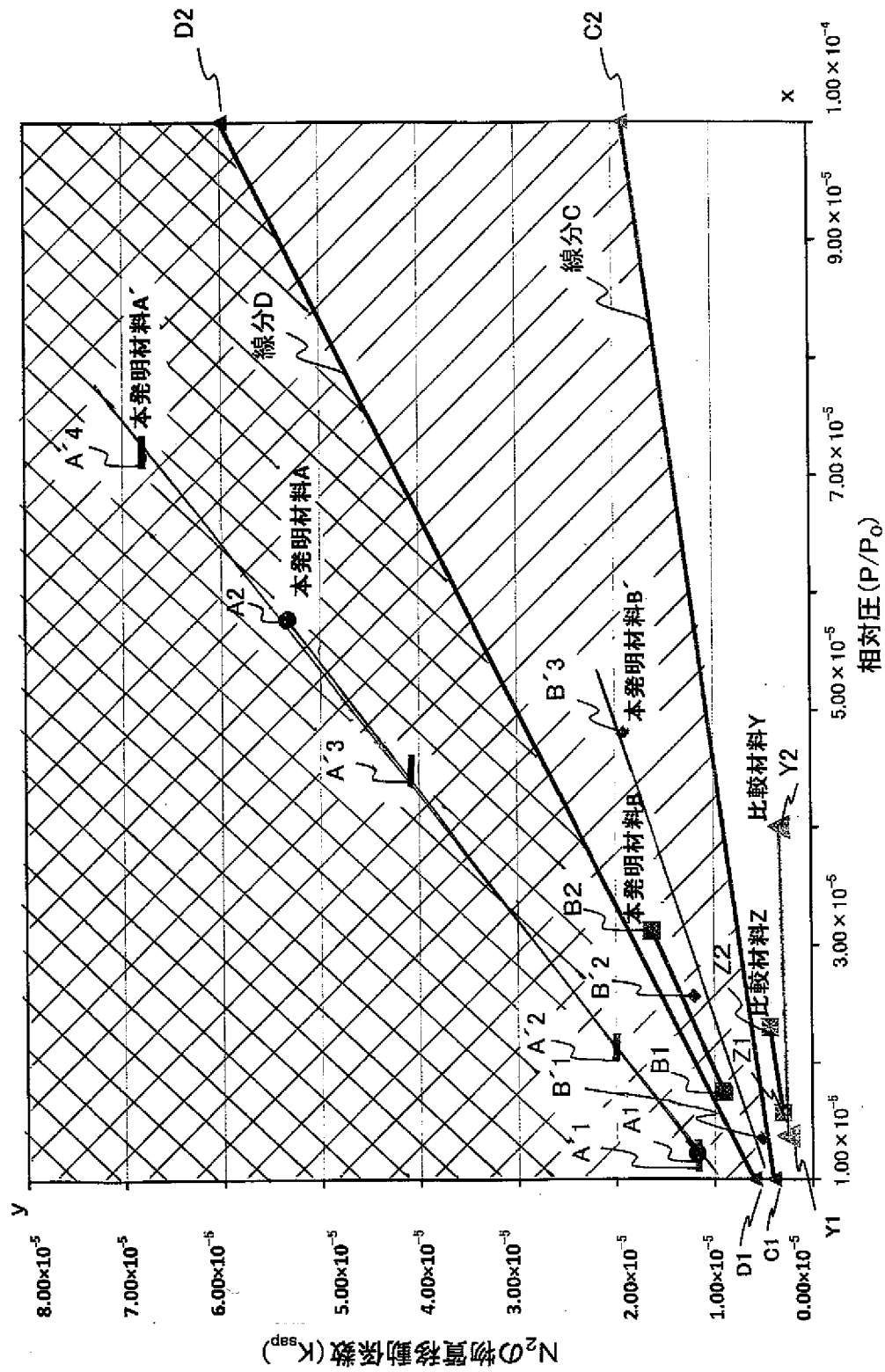
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02(2006.01) i, B01J20/20(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)

C01B31/00-31/02, B01J20/20, B01D53/34, B01D53/62

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	WO 2010/104102 A1 (Toyo Tanso Co., Ltd.), 16 September 2010 (16.09.2010), paragraphs [0001], [0008] to [0032]; claims; fig. 1 to 6 & JP 2010-208887 A & US 2011/0318254 A1 & EP 2407423 A1 & CN 102325721 A & TW 201105575 A & KR 10-2011-0128324 A	1-7
A	WO 2012/121363 A1 (Toyo Tanso Co., Ltd.), 13 September 2012 (13.09.2012), paragraphs [0001], [0008] to [0014], [0031] to [0043], [0049] to [0050], [0056] to [0057]; claims; fig. 1 to 4 & JP 2012-188309 A & JP 2012-188310 A & JP 2012-188311 A & TW 201302608 A	1-7

☒ 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, 2014 (10.06.14)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2014 (17.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056538

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-218999 A (Toyo Tanso Co., Ltd.), 12 November 2012 (12.11.2012), claims; paragraphs [0009] to [0010], [0020] to [0035], [0051] to [0052], [0060] (Family: none)	1-7
A	WO 2010/147087 A1 (Toyo Tanso Co., Ltd.), 23 December 2010 (23.12.2010), paragraphs [0006] to [0007], [0020] to [0023], [0026] to [0034]; claims; fig. 1, 4 & US 2012/0077670 A1 & EP 2444369 A1 & CN 102414122 A & TW 201119939 A & KR 10-2012-0039517 A	1-7
A	JP 2001-224958 A (Isuzu Ceramics Research Institute Co., Ltd.), 21 August 2001 (21.08.2001), paragraphs [0009], [0011]; fig. 1, 2 & US 2001/0027164 A1 & EP 1125631 A2	1-7

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, B01J20/20(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 - 31/02, B01J20/20, B01D53/34, B01D53/62

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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	WO 2010/104102 A1（東洋炭素株式会社）2010.09.16, [0001], [0008] - [0032], 請求の範囲, [図1] - [図6] & JP 2010-208887 A & US 2011/0318254 A1 & EP 2407423 A1 & CN 102325721 A & TW 201105575 A & KR 10-2011-0128324 A	1 - 7

☒ 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 4

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 6 . 2 0 1 4

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）

吉川 潤

4 G

9 6 5 1

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
A	WO 2012/121363 A1 (東洋炭素株式会社) 2012. 09. 13, [0001], [0008] - [0014], [0031] - [0043], [0049] - [0050], [0056] - [0057], 請求の範囲, [図 1] - [図 4] & JP 2012-188309 A & JP 2012-188310 A & JP 2012-188311 A & TW 201302608 A	1 - 7
A	JP 2012-218999 A (東洋炭素株式会社) 2012. 11. 12, 特許請求の範囲, 【0009】 - 【0010】 , 【0020】 - 【0035】 , 【0051】 - 【0052】 , 【0060】 (ファミリーなし)	1 - 7
A	WO 2010/147087 A1 (東洋炭素株式会社) 2010. 12. 23, [0006] - [0007], [0020] - [0023], [0026] - [0034], 請求の範囲, [図 1], [図 4] & US 2012/0077670 A1 & EP 2444369 A1 & CN 102414122 A & TW 201119939 A & KR 10-2012-0039517 A	1 - 7
A	JP 2001-224958 A (株式会社いすゞセラミックス研究所) 2001. 08. 21, 【0009】 , 【0011】 , 【図 1】 , 【図 2】 & US 2001/0027164 A1 & EP 1125631 A2	1 - 7