

(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3月4日(04.03.2010)



(10) 国際公開番号
WO 2010/024459 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/065379
- (22) 国際出願日: 2009年8月27日(27.08.2009)
- (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 2008-219565 2008年8月28日(28.08.2008) 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番1号 Kumamoto (JP). クラレルミナス株式会社(KURARAY LUMINAS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008115 東京都千代田区大手町一丁目1番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 横井裕之(YOKOI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒8608555 熊本県熊本市黒髪二丁目3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番1号 国立大学法人熊本大学内 Kumamoto (JP). 真下茂(MASHIMO, Tsutomu) [JP/JP]; 〒8608555 熊本県熊本市黒髪二丁目3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2045番地の1 クラレルミナス株式会社内 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206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, 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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CARBON NANOTUBE

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブの製造方法

(57) Abstract: A method for stably producing a carbon nanotube on an industrial scale. Specifically disclosed is a method for producing a carbon nanotube, wherein a pulse plasma discharge is caused between carbon electrodes in a liquid in the presence of a catalyst. The catalyst is preferably selected from the group consisting of group 6-10 metals and compounds thereof.

(57) 要約: 本発明の課題は、工業的規模で安定的にカーボンナノチューブを製造できる方法を提供することである。液体中で触媒の存在下に炭素電極間にパルスプラズマ放電させるカーボンナノチューブの製造方法によって上記課題を解決する。該触媒は6族~10族の金属、およびその化合物からなる群から選択することが好ましい。



WO 2010/024459 A1

明 細 書

発明の名称：カーボンナノチューブの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブの製造方法に関する。

背景技術

[0002] カーボンナノチューブ（以下、CNTと略することがある）は、黒鉛の一層に相当するグラフェンシート（炭素原子が六角網目状に配列したシート）を筒状に丸めた立体構造からなる物質である。CNTは、1枚の円筒状グラフェンシートからなる単層CNTと、複数枚の円筒状グラフェンシートが同心円状に重なった多層CNTが存在することが知られている。また、一般的に、合成直後のCNTの突端は、通常、「キャップ」と呼ばれる半球状のグラファイト層で閉じられた構造になっていることが解っている。

[0003] CNTは、nmオーダーの直径と、 μm ～cmオーダーの長さを有しており、アスペクト比（CNTの長さを同単位の直径で除した値）が極めて大きく、先端の曲率半径が数nm～数十nmと極めて小さいという特徴がある。CNTは、物理的・機械的にも強靱で、化学的・熱的安定性に優れ、円筒部のらせん構造に応じて金属にも半導体にもなるという特徴を有している。そのため、CNTは、発光デバイス用の電子配線材料、放熱材料、繊維材料、フラットパネルディスプレイ用の電子放出源、トランジスタ材料、電子顕微鏡用の電子放出源（点光源）等への応用が期待されている。

[0004] CNTを合成する方法としては、

（１）Arやヘリウム等の気体雰囲気中において炭素棒間でアーク放電を行わせ、陰極上にCNTを堆積させるアーク法（特許文献１参照）、

（２）触媒を混ぜたグラファイトの表面にYAGレーザー等の強いパルス光を当て、これにより発生した炭素の煙を電気炉で加熱し、反応管の下流側でCNTを回収するレーザー蒸発法（特許文献２参照）

（３）触媒金属微粒子上で、例えば、メタン、アセチレン、一酸化炭素、ベンゼンなどの低沸点炭素化合物を熱分解させる化学気相成長法（特許文献３、特許文献４、非特許文献１参照）などの方法が知られている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献 1 特開 2 0 0 2 - 2 0 1 0 1 4 号公報
特許文献 2 特開平 1 0 - 2 7 3 3 0 8 号公報
特許文献 3 特開 2 0 0 0 - 8 6 2 1 7 号公報
特許文献 4 特開 2 0 0 0 - 8 6 2 1 8 号公報

非特許文献

- [0006] 非特許文献 1 ケミカル・フィジクス・レターズ (Chemical Physics Letters)、第 3 1 7 巻、第 4 9 7 ~ 5 0 3 項 (2 0 0 0 年)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] (1) 及び (2) の合成法により得られる CNT は、いずれも完全にランダムな方向を向いて絡み合った状態になっている。また、多量のカーボンナノカプセルやアモルファス粒子等を含んでいる場合もある。また、アーク放電、高いパルス光を発生させるために高エネルギーが必要であったり、高温を必要とするために、製造コストが高くなるなどの問題を有している。

- [0008] (3) の方法では、比較的安定な方法で、CNT を製造することが出来るが、原料がアセチレン、一酸化炭素など有害かつ爆発性など危険性質を持つ物質や、メタンなど高圧ガスとしての保存が必要かつ発火の危険性が高い物質を用いるなどの問題点がある。また、ベンゼンなどの液体原料を使用する場合には、気化させる必要があるなど、付帯設備が大きく、複雑な工程を取る必要があるなどの問題点を有している。

- [0009] したがって、本発明の目的は、工業的規模で安定的に、CNT 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

- [0010] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ね、液体中で、触媒存在下に炭素金属電極間にパルスプラズマを発生させることにより、CNT を得ることができることを見出し、本発明に至った。

- [0011] すなわち、本発明によれば、

[1] 液体中で触媒の存在下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カーボンナノチューブの製造方法；

[2] 該触媒が、長周期型の周期律表における6族～10族の金属、およびその化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である[1]記載の製造方法；が提供される。

発明の効果

[0012] 本発明の製造方法により、CNTを比較的低エネルギー（例えば低電圧）で製造することができる。即ち、液体中で実施することでエネルギーの拡散が抑制され、エネルギー効率が高まるので、従来技術よりも低いエネルギーで、高い反応速度で目的物を得ることができる。

[0013] 一般にCNTは金属触媒上に生成するので生成物に触媒成分が付着している状態が観測されるが、本発明によれば、生成物であるCNT末端に触媒が残留しないという、従来技術からは予想外の効果も見出されている。

図面の簡単な説明

[0014] [図1] 実施例1で得られた黒色粉末の透過型電子顕微鏡（TEM）写真である（倍率：10万倍）。

[図2] 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3] 実施例3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4で得られた黒色粉末のTEM写真である（倍率：10万倍）。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明のカーボンナノチューブの製造方法は、液体中、触媒の存在下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る。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。

[0016] 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構わない。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。

[0017] 本発明では、液体中でCNTを生成させる。使用できる液体（溶媒）としては、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。使用できる液体としては、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が挙げられる。生成する炭素生成物の分散、引火、酸化性を考慮して、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より好ましい。

[0018] 液体の使用量は、特に制限されず、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であればよい。

[0019] 本発明では、CNTの製造は触媒の存在下に実施される。触媒としては、長周期型の周期律表における6族～10族の金属、およびその化合物を用いる。触媒は1種を単独で使用してもよいし、2種以上を同時に又は段階的に使用してもよい。6族～10族の金属としては、鉄族金属（即ち、鉄、コバルト、ニッケル）、クロム、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金が挙げられる。触媒形状としては、板状、線状、粒子状のいずれの形状を使用してもよいが、CNTの生成効率を考慮すると、粒状のものを使用することが好ましい。使用する粒状物の粒度は、特に制限されないが、細かな粒子を用いることがCNT生成向上に繋がるため、通常、粒径1 nm～100 μ mの粒子を使用するが、凝集の回避や、生成効率を考慮して、2 nm～50 μ mであることが好ましく、5 nm～10 μ mの粒子を使用することがさらに好ましい。

[0020] 6族～10族の金属化合物としては特に制限されず、例えば炭化鉄、炭化ニ

ッケル、炭化コバルトのような炭化物、塩化クロム、塩化モリブデン、塩化鉄、塩化ニッケル、塩化コバルト、塩化ルテニウム、塩化ロジウム、塩化パラジウム、塩化白金、臭化クロム、臭化モリブデン、臭化鉄、臭化ニッケル、臭化コバルト、臭化ルテニウム、臭化ロジウム、臭化パラジウム、臭化白金、硫酸鉄、硫酸ニッケル、硫酸コバルトのような鉱酸塩、酢酸鉄、酢酸ニッケル、酢酸コバルト、酢酸パラジウム、酪酸鉄、酪酸ニッケル、酪酸コバルト、乳酸鉄、乳酸ニッケル、乳酸コバルト、酒石酸鉄、酒石酸ニッケル、酒石酸コバルトのような有機酸塩、クロムアセチルアセトネート、モリブデンアセチルアセトネート、鉄アセチルアセトネート、ニッケルアセチルアセトネート、コバルトアセチルアセトネート、ルテニウムアセチルアセトネート、ロジウムアセチルアセトネート、パラジウムアセチルアセトネート、白金アセチルアセトネート、ジシクロペンタジエニル鉄、ジシクロペンタジエニルニッケル、トリシクロペンタジエニルコバルト、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウムなどの有機金属錯体、鉄ペンタカルボニル、ニッケルペンタカルボニル、コバルトペンタカルボニルなどの金属錯体などを使用することができる。

- [0021] 触媒は、液体中に分散、または溶解していても、炭素電極中に分散していても構わない。反応の効率を考慮すると炭素電極中に分散している方が好ましいが、使用する触媒種、反応条件にも影響されるため、特に制限されない。
- [0022] 触媒の使用量は特に制限されず、プラズマの発生に影響を与えない濃度で存在していればよい。触媒を液体中に分散、または溶解させる場合には、0.001モル/L～5モル/Lの範囲であることが好ましく、電極中に混合する場合、0.01重量%～10重量%の範囲で混合することが好ましい。
- [0023] パルスプラズマ放電させる温度は、特に制限されず、使用する液体の種類にも依存するが、通常、室温～300℃の範囲である。300℃を超える温度では、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恐れがあるため好ましくなく、室温よりも低い温度では、溶媒の粘度が上がり、生成物の拡散性が損なわれる傾向があるため好ましくない。
- [0024] 本発明でプラズマを発生させる電圧としては、特に制限されず、通常、50V～500Vの範囲であり、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。

[0025] また、プラズマを発生させる電流は、特に制限されず、通常0.1～20Aの範囲であり、エネルギー効率を考慮して、0.2～10Aの範囲であるのが好ましい。

[0026] パルスプラズマ放電のパルス間隔に関しては、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。

[0027] パルスプラズマ放電1回あたりの持続時間も、プラズマを発生させる電圧および電流によって異なるが、通常1～50マイクロ秒の範囲であり、放電の効率を考慮すると、2～30マイクロ秒の範囲であることが好ましい。

[0028] 本発明では、電極に振動を与えてもよい。電極に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、放電が効率的に行われるため好ましい。振動を与える方法は、特に限定されず、定期的に振動を与える方法や、間欠的に振動を与える方法のいずれでも構わない。例えば振動を与える手段として電動アクチュエータを用いると振動の振幅および電極間距離を安定化できるので、より好ましい。

[0029] 本発明を実施する雰囲気は、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、安全性及び、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好ましい。

[0030] 本発明の方法で生成するCNTは、液体中に堆積するので、一般的な方法、例えば、ろ過操作を行ったのち、減圧等の操作で使用した液体を除去することにより、CNTを得ることができる。

[0031] 以上のようにして得られるCNTは、通常、チューブ径で0.7～50nmの範囲、チューブ長で50nm～10μmの範囲のものであるが、条件によりこれら範囲外の寸法のものも得られる。

[0032] CNTのアスペクト比、先端の曲率は、プラズマ発生電圧、プラズマ発生電流、放電のパルス間隔、パルスプラズマ放電1回あたりの持続時間を適宜調整することによって変化させることができる。

実施例

実施例1

[0033] 容量300mlのビーカーに無水エタノール200gと酢酸鉄(III)0.001gを秤量し、超音波分散を15分間実施した。得られた溶液に、直径6mm、長さ100mmの円柱状のグラファイト電極(純度99%以上)を挿入し、電極間を1mmに固定し、電動アクチュエータを用いて電極に振動を与えた。各電極を交流電源に接続し、200V、2Aでパルスプラズマ放電した。パルス間隔は20ミリ秒、パルスプラズマ放電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、反応後、エタノールを除去し、残渣に硝酸20gを添加し、アモルファス分を酸化分解した。イオン交換水200gを用いて、酸化分解物を洗浄除去し、100℃で減圧乾燥した結果、3.14gの黒色粉末を得た。

[0034] 得られた黒色粉末のTEM写真(倍率:10万倍)を図1に示す。TEM写真から、得られた黒色粉末が、チューブ径約3nmのCNTであると判断した。電極の重量減量分が100%反応によって消費されたとして計算するとCNTの収率は48%であった。

実施例2

[0035] 実施例1において、酢酸鉄(III)を触媒として用いず、1重量%の鉄を含有するグラファイトを電極として用いた以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られた黒色粉末のTEM写真を図2(倍率:10万倍)に示す。TEM写真から、得られた黒色粉末が、チューブ径約4nmのCNTであると判断した。

実施例3

[0036] 実施例1において、酢酸鉄(III)0.001gに換えてモリブデンアセチルアセトネート0.001gを使用した以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られた黒色粉末のTEM写真(倍率:10万倍)を図3に示す。TEM写真から、得られた黒色粉末が、チューブ径約6nmのCNTであると判断した。

実施例4

[0037] 実施例1において、溶媒の無水エタノール200gに換えて、イオン交換水

200 gを使用した以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られた黒色粉末のTEM写真（倍率：10万倍）を図4に示す。TEM写真から、得られた黒色粉末が、チューブ径約4 nmのCNTであると判断した。

[0038] TEM-EDX（透過型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光法）の観察結果

[0039] 上記実施例1～4で得られたCNTをTEM-EDX（TEM：日本電子製 JEOL JEM-3000F、EDX：NORAN社製 System SIX）で観測したところ金属元素が観測されなかった。このことから生成物に触媒金属が付着していないことがわかった。

比較例1

[0040] 300 ml ビーカーに無水エタノール200 gと酢酸鉄（III）0.001 gを秤量し、超音波分散を15分間実施した。得られた溶液に、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）を挿入し、電極間を1 mmに固定し、電動アクチュエータを用いて電極に振動を与えた。各電極を直流電源に接続し、200 V、2 Aで連続放電した。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、溶液を遠心分離、無水エタノールを適量加えて、洗浄と分離を行った。実施例と同様、アモルファス分を分解し、イオン交換水で酸化分解物を洗浄除去したところ、黒色粉末は残らず、CNTが生成していないと判断した。

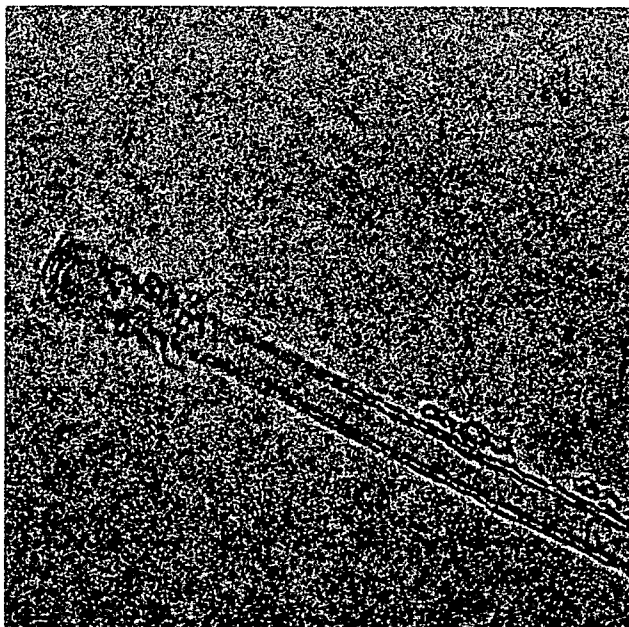
産業上の利用可能性

[0041] 本発明の製造方法によれば、カーボンナノチューブを比較的低電圧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。

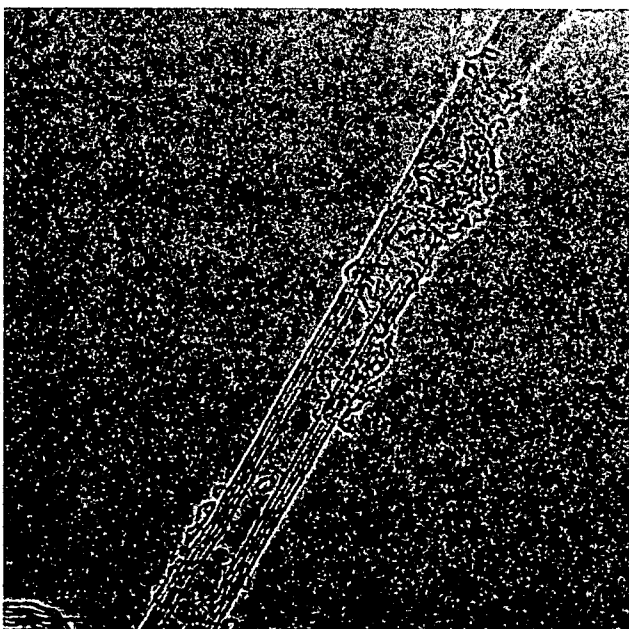
請求の範囲

- [請求項 1] 液体中で触媒の存在下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カーボンナノチューブの製造方法。
- [請求項 2] 該触媒が、長周期型の周期律表における 6 族～10 族の金属、およびその化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 記載の製造方法。

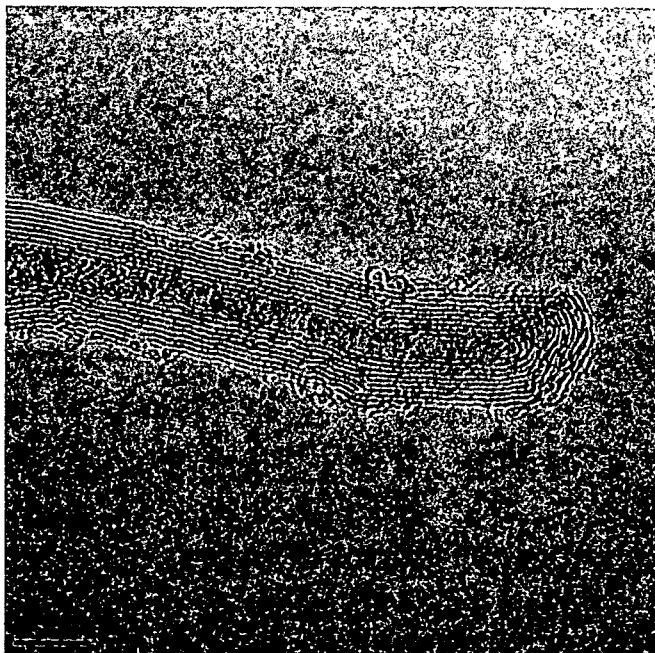
〔図1〕



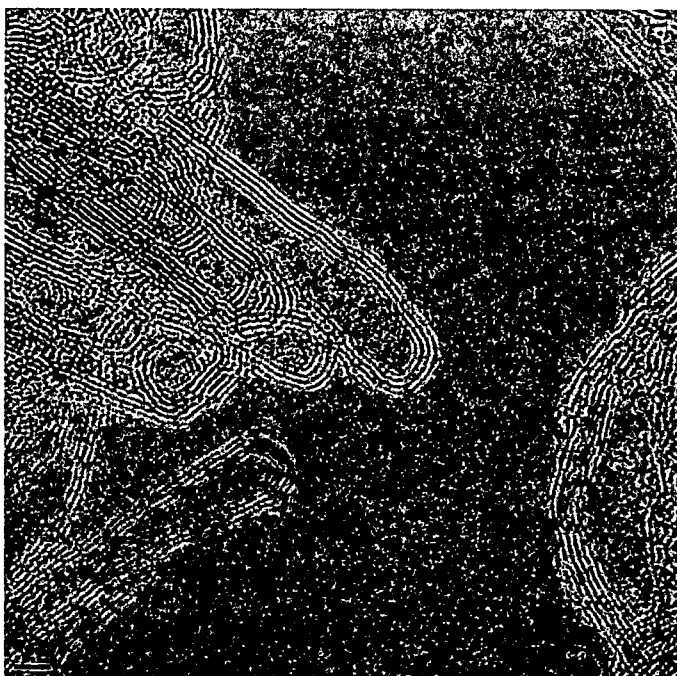
〔図2〕



〔図3〕



〔図4〕



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065379

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)

C01B31/02

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

JSTPlus/JMEDPlus/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	JP 2007-169159 A (Rosseter Holdings Ltd.), 05 July 2007 (05.07.2007), paragraphs [0127], [0145] to [0155]; fig. 1, 5 & JP 2005-502572 A & JP 2005-503989 A & JP 2007-145713 A & US 2004/0258604 A1 & US 2002/0122754 A1 & US 2004/0241077 A1 & WO 2003/022739 A2 & WO 2003/029141 A1	1, 2
X	Hitoharu KAWASAKI et al., "Ekichu Pulsed Arc Hoden Plasma o Mochiita Nano Kozo Busshitsu no Shisaku", The Institute of Electrical Engineers of Japan Kenkyukai Shiryo, Plasma Kenkyukai, 21 October 2004 (21.10.2004), PST-04-62 to 69, pages 33 to 36	1, 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
20 October, 2009 (20.10.09)

Date of mailing of the international search report
02 November, 2009 (02.11.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/065379

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 2007-504944 A (Nahum Parkansky), 08 March 2007 (08.03.2007), claims 1, 23; examples; fig. 1 & US 2007/0080054 A1 & WO 2005/023406 A2	1, 2
A	N. PARKANSKY et al., Magnetic properties of carbon nano-particles produced by a pulsed arc submerged in ethanol, Carbon, 2008.02, Vol.46, No.2, pp.215-219	1, 2
A	E. OMURZAK et al., Synthesis Method of Nanomaterials by Pulsed Plasma in Liquid, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2007.09, Vol.7, no.9, pp.3157-3159	1, 2
A	Noriaki SANO et al., "Ekichu Arc Plasma o Mochiita Carbon Nano Kozotai no Gosei", Material Integration, 25 March 2007 (25.03.2007), vol.20, no.04, pages 58 to 63	1, 2
A	J. SUEHIRO et al., Production of Carbon Nanoparticles Using Pulsed Arc Discharge Triggered by Dielectric Breakdown in Water, Japanese Journal of Applied Physics, 01 December 2003 (01.12.2003), Vol.42, No.12A, pp.L1483-L1485	1, 2
A	Yutaka OSHIRO et al., "Suichu Pulsed Arc Hoden o Mochiita Carbon Nano Ryushi no Gosei", The Institute of Electrical Engineers of Japan Kenkyukai Shiryo, Hoden, Yuden·Zetsuen Zairyo, Koden'atsu Godo Kenkyukai, 23 January 2004 (23.01.2004), ED-04-27 to 43, pages 25 to 30	1, 2

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. C01B31/02

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

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 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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/JMEDPlus/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	JP 2007-169159 A (ロゼッター、ホールディングス、リミテッド) 2007.07.05, 【0127】、【0145】～【0155】、【図 1】、【図 5】 & JP 2005-502572 A & JP 2005-503989 A & JP 2007-145713 A & US 2004/0258604 A1 & US 2002/0122754 A1 & US 2004/0241077 A1 & WO 2003/022739 A2 & WO 2003/029141 A1	1, 2
X	川崎仁晴他, 液中パルスアーク放電プラズマを用いたナノ構造物質 の試作, 電気学会研究会資料 プラズマ研究会, 2004.10.21, PST-04-62～69, pp.33-36	1, 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

2 0 . 1 0 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 2 . 1 1 . 2 0 0 9

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)

壺内 信吾

4 G

3 7 7 3

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	JP 2007-504944 A (ナフム パランスキ) 2007.03.08 請求項 1, 23、実施例、【図 1】 & US 2007/0080054 A1 & WO 2005/023406 A2	1, 2
A	N. PARKANSKY et al., Magnetic properties of carbon nano-particles produced by a pulsed arc submerged in ethanol, Carbon, 2008.02, Vol.46, No.2, pp.215-219	1, 2
A	E. OMURZAK et al., Synthesis Method of Nanomaterials by Pulsed Plasma in Liquid, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2007.09, Vol.7, No.9, pp.3157-3159	1, 2
A	佐野紀彰他, 液中アークプラズマを用いたカーボンナノ構造体の合 成, マテリアル インテグレーション, 2007.03.25, 第 20 巻, 第 04 号, pp.58-63	1, 2
A	J. SUEHIRO et al., Production of Carbon Nanoparticles Using Pulsed Arc Discharge Triggered by Dielectric Breakdown in Water, Japanese Journal of Applied Physics, 2003.12.01, Vol.42, No.12A, pp.L1483-L1485	1, 2
A	大城豊他, 水中パルスアーク放電を用いたカーボンナノ粒子の合成, 電気学会研究会資料 放電、誘電・絶縁材料、高電圧合同研究会, 2004.01.23, ED-04-27~43, pp.25-30	1, 2