

(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
2024年11月28日(28.11.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/242138 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 19/00 (2006.01) B01J 13/00 (2006.01)

京都羽村市緑ヶ丘1-5-12 マンション中野102号室内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/018848

(74) 代理人: 松山 裕一郎(MATSUYAMA Yuichiro);
〒1040033 東京都中央区新川1-2-14
新川1丁目ビル4B Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2024年5月22日(22.05.2024)

(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 2023-086547 2023年5月25日(25.05.2023) JP

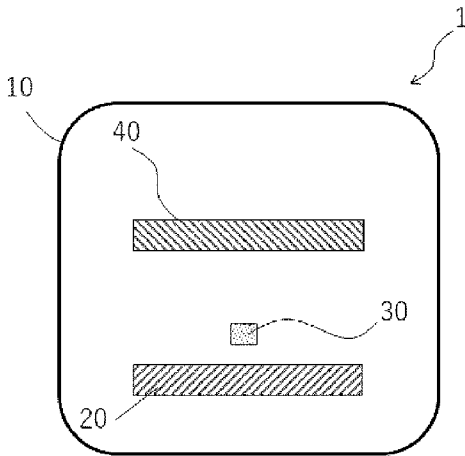
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人: カルコジェニック株式会社 (CHALCOGENIC CO., LTD.) [JP/JP];
〒1901224 東京都西多摩郡瑞穂町南平2丁目28番地1 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 西村 重雄 (NISHIMURA Shigeo);
〒2050003 東京都羽村市緑ヶ丘1-5-12 マンション中野102号室内 Tokyo (JP).
野瀬 嘉太郎 (NOSE Yoshitaro); 〒2050003 東

(54) Title: SNS DISPERSION LIQUID AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: SnS分散液及びその製造方法



(57) Abstract: [Problem] To provide: an SnS particle dispersion liquid which has fine dispersibility and in which precipitates do not appear when being preserved; a method for producing the same; and an SnS particle production method. [Solution] This SnS dispersion liquid has SnS particles dispersed in a water-based or alcohol-based dispersion liquid. In the SnS dispersion liquid, the average major axis of the dispersed SnS particles is 100-2000 nm, the average minor axis of the SnS particles is 50-1000 nm, and the average aspect ratio (major axis/minor axis) is 1.2-1.6. This method for producing an SnS dispersion liquid comprises: a vapor deposition step for heating an SnS raw material housed in an evaporation source container and capturing SnS in a capturing container; an isolation step for separating an obtained vapor deposition product from the capturing container to obtain SnS particles; and a dispersion step for dispersing the vapor deposition product obtained in the isolation step in a water-based dispersion liquid. In the vapor deposition step, the heating temperature of the evaporation source container is 700-900 °C, and the maximum capturing container temperature of the capturing container is 80-130°C.

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 【課題】分散性が良く、保存時に沈殿しないSnS粒子の分散液及びその製造方法及びSnS粒子の製造方法を提供すること。【解決手段】SnS粒子が水系又はアルコール系分散液に分散されてなるSnS分散液であって、分散されたSnS粒子の平均長径が100~2000nmであり、SnS粒子の平均短径が50~1000nmであり、平均アスペクト比(長径/短径)が1.2~1.6である、SnS分散液、及び蒸発源容器内に収容されたSnS原料を加熱して捕獲容器にSnSを捕獲する蒸着工程と、得られた蒸着物を上記捕獲容器から分離して、SnS粒子を得る単離工程と、上記単離工程で得られた蒸着物を、水系分散液に分散させる分散工程とを具備し、上記蒸着工程は、蒸発源容器の加熱温度が700~900℃であり、上記捕獲容器の最大捕獲容器温度が80~130℃であるSnS分散液の製造方法。

明 細 書

発明の名称：SnS分散液及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、SnS分散液及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、分散性が良く、保存時に沈殿しないSnS分散液及びSnS粒子並びにSnS粒子の製造方法及びSnS分散液の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 金属硫化物は各種分野、例えば、エネルギー関連分野、潤滑剤分野等で注目されており、特に優れた特性を有することから、硫化第一錫（SnS）は注目されている。そのため、粒度などを調整した硫化第一錫を含む金属硫化物やその製造方法が種々提案されている。例えば、特許文献1には、真空めっき法で特定方向に結晶が配向した硫化スズ膜の製造方法が提案されている。具体的には、基体表面に真空めっき法により真空度 $1.33 \times 10^{-4} \sim 1.33 \times 10^{-7}$ Paの範囲で硫化スズ膜を形成する硫化スズ膜の製造方法において、基体温度を $120 \sim 400$ °Cの範囲に、また、成膜速度を $0.05 \sim 0.5$ $\mu\text{m}/\text{min}$ の範囲に制御し、硫化スズ膜結晶に特定方向への配向性をもたせることを特徴とする硫化スズ膜の製造方法が提案されている。特許文献2には、高圧設備等の特殊な設備や水銀等の有害な物質を用いることなく、未反応硫黄による反応系汚染が防止でき、工業的に簡便且つ安全な、スズ硫化物の製造方法が提案されている。具体的には、金属スズと硫黄とを含み、金属スズの含有量に対する硫黄の含有量が、原子換算のモル比（S/Sn）で、 $1 \sim 4$ である被処理物を、メカノケミカル処理することにより、該金属スズと該硫黄とを反応させて、スズ硫化物を得ることを特徴とするスズ硫化物の製造方法が提案されている。特許文献3には、エネルギー効率及び製造効率が良好で、連続的に製造することのできる、硫化第一錫を含む粉体の製造方法が提案されている。具体的には、錫の原子数に対する硫黄の原子数の比（S/Sn）が 0.95 以上 1.50 以下の、錫の粉体及び硫黄の粉体又

は塊を、ミルに導入する仕込工程と、ミルを稼働して錫及び硫黄を機械的活性処理し、錫及び硫黄の合成反応熱による連鎖的な合成反応を行う処理工程と、を含み、仕込工程が、ミルの内部温度が硫黄の融点よりも低い温度で行われる製造方法が提案されている。特許文献4には、従来は困難であった、周期表第14族元素と第16族元素の約1：1の高純度なカルコゲナイド化合物を得る製造方法が提案されており、具体的には、一般式： $M^1M^2_x$ [式中、 M^1 は周期表第14族元素を示す。 M^2 は周期表第16族元素を示す。 x は0.9~1.1を示す。]で表されるカルコゲナイド化合物を含有し、X線回折測定において、前記カルコゲナイド化合物の存在量が90モル%以上である、高純度カルコゲナイド材料及びその製造方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開平8-144044号公報
特許文献2：特開2015-120607号公報
特許文献3：特開2018-5278号公報
特許文献4：WO2020/013191号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0004] しかしながら、上述の提案にかかる錫硫化物及び製造方法により得られた錫硫化物は、未だ要求されている性能を実現できるものではなかった。本発明者は、従来提案されている錫硫化物が所望の性能を実現できない原因について鋭意検討した結果、錫硫化物を使用する前の状態である分散液における分散性が悪いことが一因であることを知見した。すなわち、分散性の良い錫硫化物を得ることが所望の性能を実現する上で重要であり、かかる分散性が良く、保存時に沈殿しない錫硫化物の分散液が必要である。
- [0005] したがって、本発明の目的は、分散性が良く、保存時に沈殿しないSnS粒子の分散液、SnS粒子及びSnS分散液の製造方法及びSnS粒子の製造

方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解消すべく鋭意検討した結果、SnS粒子の分散液を特定の温度条件の蒸着工程を行うことにより製造したSnS粒子を分散させた分散液とすることにより上記目的を達成し得ることを知見し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下の各発明を提供するものである。1. SnS粒子が水系又はアルコール系分散液に分散されてなるSnS分散液であって、分散されたSnS粒子の平均長径が100~2000nmであり、SnS粒子の平均短径が50~1000nmであり、平均アスペクト比（長径/短径）が1.2~1.6である、SnS分散液。2. 上記水系分散液中の上記SnS粒子の濃度が、0.0001~50質量%である1記載のSnS分散液。3. 上記SnS粒子の平均厚みが100~1000nmであり、上記SnS粒子の粒度分布（散乱強度基準、D50）が100~700nmの範囲である、1記載のSnS分散液。4. 乾燥させたSnS粒子のXRD測定によるSnS純度が90質量%以上である1記載のSnS分散液。5. SnS粒子の比表面積がBET測定法で5m²/g以上である1記載のSnS分散液。6. 質量吸光係数（0.001質量%）が波長600nmにおいて、15000cm⁻¹以上である1記載のSnS分散液。7. 1記載のSnS分散液から抽出されたSnS粒子であって、SnS粒子の平均長径が100~2000nmであり、SnS粒子の平均短径が50~1000nmであり、平均アスペクト比（長径/短径）が1.2~1.6である、SnS粒子。8. 上記SnS粒子の平均厚みが100~1000nmであり、上記SnS粒子の粒度分布（散乱強度基準、D50）が100~700nmの範囲である、7記載のSnS粒子。9. 乾燥させたSnS粒子のXRD測定によるSnS純度が90質量%以上である7記載のSnS粒子。10. SnS粒子の比表面積がBET測定法で5m²/g以上である7記載のSnS粒子。

11, SnS粒子は、SnSに加えて、更にアセチレンブラックを含有する

S n Sとアセチレンブラックとの混合粒子である7記載のS n S粒子。

12. 蒸発源容器内に收容されたS n S原料を加熱して捕獲容器にS n Sを捕獲する蒸着工程と、得られた蒸着物を上記捕獲容器から分離して、S n S粒子を得る単離工程とを具備し、上記蒸着工程は、蒸発源容器の加熱温度が700～900℃であり、上記捕獲容器の最大捕獲容器温度が80～130℃であるS n S粒子の製造方法。13. 上記蒸着工程における、平均捕獲速度が20mg/分以上である12記載のS n S粒子の製造方法。14. 1記載のS n S分散液の製造方法であって、蒸発源容器内に收容されたS n S原料を加熱して捕獲容器にS n Sを捕獲する蒸着工程と、得られた蒸着物を上記捕獲容器から分離して、S n S粒子を得る単離工程と、上記単離工程で得られた蒸着物を、水系又はアルコール系分散液に分散させる分散工程とを具備し、上記蒸着工程は、蒸発源容器の加熱温度が700～900℃であり、上記捕獲容器の最大捕獲容器温度が80～130℃であるS n S分散液の製造方法。15. 上記分散工程は、振幅50～150μmで超音波分散を行う超音波分散工程を有する14載のS n S分散液の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明のS n S分散液は、分散性が良く、保存時に沈殿しないものである。

本発明のS n S粒子は、上記の本発明のS n S分散液を構成するものであり、優れた特性を示し得るものである。また、本発明のS n S分散液の製造方法によれば、分散性が良く、保存時に沈殿しないS n S粒子の分散液を製造することができる。本発明のS n S粒子の製造方法によれば、優れた特性を示しうる上記S n S分散液を構成するS n S粒子を得ることができる。本発明のS n S分散液から得られるS n S粒子は、優れた特性を示し得るため、エネルギー関連分野、潤滑剤分野等の原材料として有用である。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、本発明のS n S分散液の製造方法における蒸着工程を実施するための蒸着装置を示す模式図である。

[図2]図2は、実施例1で得られたS n S分散液に分散されるS n S粒子の粒

子状態を示すSEM写真（図面代用写真）である。

[図3]図3は、実施例2で得られたSnS分散液に分散されるSnS粒子の粒子状態を示すSEM写真（図面代用写真）である。

[図4]図4は、実施例3で得られたSnS分散液に分散されるSnS粒子の粒子状態を示すSEM写真（図面代用写真）である。

[図5]図5はSnS分散液の分散状態を示す図面代用写真であり、（a）は実施例1で得られたSnS分散液の初期状態を示し、（b）は実施例1で得られたSnS分散液の17時間経過後の状態を示し、（c）は実施例2で得られたSnS分散液の初期状態を示し、（d）は実施例2で得られたSnS分散液の17時間経過後の状態を示し、（e）は実施例3で得られたSnS分散液の初期状態を示し、（f）は実施例3で得られたSnS分散液の17時間経過後の状態を示し、（g）は比較例で得られたSnS分散液の初期状態を示し、（h）は比較例で得られたSnS分散液の17時間経過後の状態を示す。

[図6]図6は、比較例で得られたSnS分散液に分散されるSnS粒子の粒子状態を示すSEM写真（図面代用写真）である。

[図7]図7は、実施例及び比較例で得られたSnS粒子のXRD測定結果を示すチャートである。

[図8]図8はSnS分散液の分散状態を示す図面代用写真であり、（a）は実施例4で得られたSnS分散液の初期状態を示し、（b）は実施例5で得られたSnS分散液の初期状態を示し、（c）は実施例6で得られたSnS分散液の初期状態を示し、（d）は実施例7で得られたSnS・アセチレンブラック分散液の初期状態を示し、（e）は実施例7で得られた硫化錫・アセチレンブラック混合粒子を示し、（f）は実施例7で得られた粒子を水に再分散させた分散液の初期状態を示し、（g）は実施例8で得られたSnS・アセチレンブラック分散液の初期状態を示し、（h）は実施例9で得られた硫化錫・アセチレンブラック混合粒子を示し、（i）は実施例8で得られた粒子を水に再分散させた分散液の初期状態を示す。

[図9]図9は、実施例4～8で得られたSnS粒子又はSnS・アセチレンブラック粒子の粒度分布を示すチャートである。

[図10]図10(a)～(d)は、それぞれ実施例7～8で得られたSnS分散液に分散されるSnS・アセチレンブラック粒子の粒子状態を示すSEM写真(図面代用写真)である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。〈SnS分散液及びSnS粒子〉
本発明のSnS分散液は、SnS粒子が水又はアルコール系分散液に分散されてなるSnS分散液であって、分散されたSnS粒子の平均粒子径(長径の平均)及び平均アスペクト比(長径/短径)が特定の範囲である。また、本発明のSnS粒子は、本発明のSnS分散液から得られるものであり、平均粒子径(長径の平均)及び平均アスペクト比(長径/短径)が特定の範囲である。本発明のSnS粒子は、上述のSnS分散液を構成するSnS粒子から抽出され(取り出され)、乾燥されたものであるが、

[0010] [SnS粒子(本発明のSnS粒子)] 本発明において、SnS分散液に分散されるSnS粒子(本発明のSnS粒子)は、その平均長径が100～2000nmであり、好ましくは100～500nmであり、最も好ましくは100～200nmである。また、その平均短径が50～1000nmであり、好ましくは50～200nmであり、最も好ましくは50～150nmである。平均アスペクト比(長径/短径)が1.2～1.6である。
なお、これらの測定方法については実施例において詳述するが、いずれもSnS分散液を用いて測定する事が可能である。したがって、換言すると、本発明のSnS粒子は、SnS分散液において計測される上記平均長径、上記平均短径及び上記平均アスペクト比が上記範囲内となる粒子であると言える。上記平均長径、上記平均短径及び上記平均アスペクト比が上記範囲内であることで、分散液における分散性が向上し、ひいてはSnS粒子そのものの各種性能が要求されているレベルにまで向上すると考えられる。なお、上記平均長径とは、粒子の最も長い部分の径の平均値であり、上記平均短径と

は、粒子の最も短い部分の径の平均値である。また、上記SnS粒子の平均厚みは100～1000nmであるのが好ましく、100～300nmであるのが更に好ましい。上記SnS粒子の粒度分布（散乱強度基準、D10）は100～200nmの範囲であるのが好ましい。上記SnS粒子の粒度分布（散乱強度基準、D50）は100～700nmの範囲であるのが好ましく、200～500nmであるのが更に好ましい。上記SnS粒子の粒度分布（散乱強度基準、D90）は500～1500nmの範囲であるのが好ましい。上記平均厚みや上記粒度分布（特にD50）が上述の範囲内であることにより、より分散性が向上し、ひいては要求される性能が向上する。

上記SnS粒子の比表面積は、BET測定法において、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるのが分散性向上の観点から好ましく、 $5\sim 20\text{ m}^2/\text{g}$ であるのが更に好ましく、 $8\sim 15\text{ m}^2/\text{g}$ であるのが最も好ましい。また、本発明のSnS粒子は、SnS分散液に分散されているSnS粒子を乾燥させることにより得られる。そして、得られる乾燥させたSnS粒子は、用いる原料の純度によっても種々変動しうるが、そのXRD測定によるSnS純度が90質量%以上であるのが好ましく、95～100質量%であるのが更に好ましい。この純度は後述する製造方法により実現でき、これにより、より分散性に優れ、所望の特性を発揮する粒子を有する分散液を得ることができる。XRD測定によるSnS純度の求め方については実施例において詳述する。ここで「乾燥させた」とは分散液から取り出したSnS粒子の水分を除去した状態を意味するが、通常は水分量が0.1質量%以下となった状態を意味する。水分量については常法を特に制限なく用いて測定する事が可能である。また、乾燥方法は常法を特に制限なく用いて行う事が可能であるが、真空乾燥器を用いて、減圧状態で、 $50\sim 100^\circ\text{C}$ で1～10時間乾燥させることで乾燥させることができる。特に、その平均長径が好ましくは100～500nmであり、より好ましくは100～200nmであり、その平均短径が好ましくは50～200nmであり、最も好ましくは50～150nmであり、平均アスペクト比（長径／短径）が1.2～1.6であるSnS粒子は、分

散性に優れ、各種分野の材料として有用であると考えられる。更に、平均厚みが100～300nmであり、粒度分布（散乱強度基準、D50）が200～500nmである場合が特に好ましい。このようなSnS粒子は、後述する製造方法において、超音波分散工程を経て得られるSnS分散液からSnS粒子を取り出し、上記乾燥方法と同様にして乾燥させることで得ることができる。その意味では、SnS分散液の製造方法において、超音波分散工程を含む場合には、当該SnS分散液の製造方法はSnS粒子の製造方法に該当するといえる。

また、本発明におけるSnS粒子は、他の粒子を含んでいても良い。上記の他の粒子としては、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン、酸化グラフェン、グラファイト、シリコン、酸化珪素、炭化珪素等が挙げられる。ここで「含まれる」形態には、単にSnS粒子と他の粒子とが分散混合されている状態のほか、それぞれが凝集してそれぞれの凝集体が更に凝集した状態となっている場合、それぞれの粒子が凝集した状態となっている場合が含まれる。この場合、他の粒子の配合割合は、SnS 99～70：他の粒子 1～30（重量比、合計量100）とするのが好ましい。

[0011]〔水系分散液〕 本発明のSnS分散液に用いられる上記水系分散液は、水又は水と水溶解性の有機溶剤との混合液を用いることができる。上記有機溶剤としては、エタノール、イソプロパノール（IPA）、メタノール等のアルコール類等を用いることができ、その際の配合割合は特に制限されない。〔アルコール系分散液〕 本発明のSnS分散液に用いられる上記アルコール系分散液としては、エタノール、イソプロパノール（IPA）、メタノール等を用いることができる。

[0012]〔SnS分散液〕 上記水系分散液中の上記SnS粒子（他の粒子を含む場合を含む）の濃度は、0.0001～50質量%であるのが好ましく、0.0001～25質量%であるのがより好ましく、0.001～20質量%であるのが更に好ましく、0.01～10質量%が最も好ましい。この範囲未満であるとSnS粒子の特性を得ることが困難となる場合があり、この範囲

をを超えると分散性が低下し、結果粒子の凝集が生じて粒子の性能が低下する
場合があるので好ましくない。分散液の吸光度は、波長600nmで0.15
以上であるのが好ましく、波長1250nmで0.1以上であるのが好
ましい。透過率は、波長600nmで70%以下であるのが好ましい。ま
た、分散液の質量吸光係数(0.001質量%のもの)は、波長600nm
において、15000cm⁻¹以上であるのが好ましく、50000~800
00cm⁻¹であるのが更に好ましい。上記吸光度、上記透過率及び上記質
量吸光係数はいずれもSnS粒子濃度0.001質量%におけるものであり
、上述の範囲内であることが分散性向上の観点から好ましい。測定法は実施
例の記載のとおりである。なお、SnS粒子濃度5質量%においては、吸光
度は、波長600nmで1以上であるのが好ましく、波長1250nmで0.
8以上であるのが好ましい。透過率は、波長600nmで5以下であるの
が好ましい。質量吸光係数は25cm⁻¹以上であるのが好ましく、50~8
0cm⁻¹であるのが更に好ましい。

[0013] <SnS分散液の製造方法及びSnS粒子の製造方法> 次に、上述の本発
明のSnS分散液及びSnS粒子の製造方法について説明する。本発明の
SnS粒子の製造方法は、蒸発源容器内に収容されたSnS原料を加熱して
捕獲容器にSnSを捕獲する蒸着工程と、得られた蒸着物を上記捕獲容器か
ら分離して、SnS粒子を得る単離工程とを行うことにより実施できる。こ
の製造方法により、上述の本発明のSnS分散液を構成するSnS粒子を得
ることができるが、上述の本発明のSnS粒子の中でも特に好ましいSnS
粒子は、以下のSnS分散液の製造方法を行った後、得られたSnS分散液
を乾燥させて、SnS分散液からSnS粒子を抽出する(取り出す)ことで
得ることができる。また、本発明のSnS分散液の製造方法は、上述の本
発明のSnS分散液を製造する方法であり、蒸発源容器内に収容されたSn
S原料を加熱して捕獲容器にSnSを捕獲する蒸着工程と、得られた蒸着物
を上記捕獲容器から分離して、SnS粒子を得る単離工程と、上記単離工程
で得られた蒸着物を、水系分散液に分散させる分散工程とを行うことにより

実施できる。なお、SnS粒子の製造方法とSnS分散液の製造方法とにおいて、上記蒸着工程と上記単離工程とは共通する。換言すると、SnS分散液の製造方法は、SnS粒子の製造方法に更に上記分散工程を行うことにより実施できるといえる。よって、以下SnS粒子の製造方法における説明が、SnS分散液の製造方法においても適用される。

[0014]〔原料〕本発明において用いられるSnS原料は、バルクのSnS原料であればその純度などは特に制限されないが、純度90%以上のものを好ましく用いることができる。

[0015]〔蒸着工程〕蒸着工程は、蒸発源容器内に收容されたSnS原料を加熱して捕獲容器にSnSを捕獲する工程であり、図1に示す蒸着装置を用いて行うことができる。図1に示す蒸着装置1は、密閉可能で内部を真空にできるチャンバー10と、チャンバー10内に設置されたヒーター20、蒸発源容器30、及び捕獲容器40と具備する。蒸発源容器30は蒸発源を内部に收容するように構成されており、この蒸発源容器30に温度計（図示せず）が敷設されて、温度を計測できるように構成されている。また、蒸発源容器30は、ヒーター20により加熱可能になっている。捕獲容器40は、蒸発源容器30から所定距離離隔させて設置されており、温度計（図示せず）が敷設されて温度を計測可能になされている。上記ヒーター、上記蒸発源容器及び上記捕獲容器としては、通常この種の蒸着装置において用いられるものを特に制限なく用いることができる。例えば、捕獲容器としては、ホウケイ酸ガラス等のガラス製のもの、アルミナ製の金属製のもの等、耐熱性があり、蒸着されるSnS粒子を変性させないものであればよい。また、特に図示しないが、チャンバー10は減圧して真空状態にするため、減圧ポンプに連結されており、減圧状態から常圧状態に戻すためのバルブも備えている。特に図示しない温度計としては、通常の熱電対等を用いることができる。温度測定点についても特に制限されないが、蒸着源容器については側面付近とするのがヒーターによる影響が低減するので好ましく、捕獲容器については捕獲される面の裏面を測定点とするのが同様の理由で好ましい。蒸着

工程における、蒸発源容器30の加熱温度（上記温度計による測定温度）が700～900℃であり、捕獲容器40の最大捕獲容器温度（上記温度異型による測定温度の最高温度）が80～130℃ある。これらがこの範囲外であると上述の本発明のSnS分散液を作成することができない。捕獲容器40は蒸発源容器30から所定距離離隔させて設置されているが、この距離は捕獲容器40の最大捕獲容器温度を調節する上で重要であり、チャンバー10の大きさやSnS原料の量などに応じて変更する必要があるが、この距離を調節することで上記の最大捕獲容器温度を調節することができる。上記蒸着工程における、平均捕獲速度が20mg/分以上であるのが、より良質な分散液を得る点で好ましい。蒸着工程は、蒸発源容器30内の蒸発源であるSnS原料がなくなった時点で終了となる。処理中の圧力は5Pa～ 1×10^{-5} Paを保持するのが好ましい。

[0016]〔単離工程〕 単離工程は、得られた蒸着物を上記捕獲容器から分離して、SnS粒子を得る工程である。具体的には、捕獲容器40内のSnS粒子を機械的に剥離・捕集することで実施できる。この剥離・捕集は蒸着により粒子を製造して単離・回収する際に用いる常法を特に制限なく用いて行うことができる。また、本工程は、捕獲容器に付着したSnS粒子をエタノール等の揮発性溶剤中に補修することで単離して回収することもできる。このようにして分散させたエタノール分散液を得ることで捕集時のSnS粒子の飛散による損失を低減させることができる。単に機械的に剥離・捕集した場合には得られたSnS粒子をそのまま、揮発性溶剤を用いて補修した場合には当該揮発性溶剤を除去してSnS粒子を乾燥させることでSnS粒子を得ることができる。また、後述する分散工程を行うことでSnS分散液を得ることができる。

[0017]〔分散工程〕 分散工程は、本発明のSnS分散液の製造方法を実施するために必要な工程であり、上記単離工程で得られた蒸着物としてのSnS粒子を上記水系又はアルコール系分散液に投入し、常法によりSnS粒子の分散を行うことで、本発明のSnS分散液を得る工程である。また、本発明に

おいては、分散工程において、好ましくは振幅 $50\sim 150\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $100\sim 130\mu\text{m}$ で超音波分散を行う超音波分散工程を更に行うこともできる。超音波分散工程は、超音波ホモジナイザー等の通常分散に用いられる超音波装置を用いて行うことができ、周波数は任意であるが、 $20\text{Hz}\sim 60\text{Hz}$ とすることができる。振幅を上述の範囲内として、超音波分散工程を行うことで、より分散性に優れたSnS分散液を得ることができる。また、上述の他の粒子を含むSnS分散液を得る場合には、得られたSnS分散液に更に他の粒子、例えばアセチレンブラック粒子を混合して、更に上述の分散（必要に応じて超音波分散工程）を行い、他の粒子を含むSnS分散液を得ることができる。この場合、粒子を抽出した場合得られるSnS粒子は他の粒子を含有するSnS粒子となる。

[0018]〔他の工程〕 本発明においては、上記の蒸着工程、単離工程及び分散工程に加えて本発明の趣旨を逸脱しない範囲で他の工程を行うことができる。例えば、上述の本発明のSnS粒子は、SnS分散液を構成するSnS粒子を抽出する（取り出す）ことにより得られるものであるため、SnS分散液を乾燥させてSnS粒子を得る、乾燥工程を実施する必要がある。この乾燥工程は、乾燥させるSnS粒子の量によって温度や時間は変動する可能性があるが、例えば真空乾燥器を用いて、減圧下において、 $50\sim 100^\circ\text{C}$ で $1\sim 10$ 時間乾燥させることにより実施することができる。

実施例

[0019] 以下実施例および比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに何ら制限されるものではない。〔実施例1〕 図1に示す蒸着装置を用いて上述の蒸着工程を行った。蒸着源容器30内に原料としてのバルク状の硫化錫（純度98%程度）13gを投入した。また、蒸着源容器30と捕獲容器40との間の距離は、12.3cmとした。次に、真空ポンプを使用してチャンバー内の圧力を $5\times 10^{-4}\text{Pa}$ 台まで排気し、ヒーターにより蒸着源容器を 900°C まで昇温して、 900°C で4時間加熱した。捕獲容器40の温度は最高温度で 101°C であった。処理中の圧力は $5\times 10^{-3}\text{Pa}\sim 1\times$

10⁻⁴ Paであった。また、上述の測定方法で測定される平均捕獲速度は46.7 mg/minであった。ついで、単離工程及び分散工程を行った。

まず、真空チャンバー1内の捕獲容器40を取外し、捕獲容器40内にエタノールを投入し、SnS（以下「硫化錫」とも言う）をガラス容器から剥離させて、硫化錫エタノール溶液を得た。得られた硫化錫エタノール溶液からエタノールを除去した。除去は、真空乾燥器にて、減圧状態で硫化錫エタノール溶液の乾燥（乾燥温度70℃、4時間）を行うことで単離工程を行った。乾燥した硫化錫0.4gに純水を加え、通常の攪拌方法（スターラーで攪拌すること）により攪拌を行い、8gの5質量%硫化錫水溶液（本発明のSnS分散液）を得た。得られた分散液におけるSnS粒子を乾燥させて、SnS粒子を得、得られた硫化錫を用いて以下の各試験を行った。粒子形状写真を図2に、XRDの結果を図7に、その他の結果を表1に示す。

[0020] 得られたSnS分散液を用いて沈殿テストを行った。保管容器を手でよく攪拌してから沈殿テストを開始した。沈殿テストは、開始時の沈殿状態と17時間後の沈殿状態を確認することで行った。その結果を図3(a)及び(b)に示す。また、得られたSnS分散液を用いて以下の各測定を行った。その結果を表1に示す。粒度分布測定及びゼータ電位測定：使用した溶媒は、SnS分散液と同一の溶媒である純水を用い、SnS分散液を0.001質量%まで希釈し、測定を行った。また、得られたSnS分散液（濃度5質量%）をそのまま使用して測定を行った。粒度分布測定はアントンパール製粒子径分布測定装置「Litesizer（登録商標）500」を用いて行った。測定方法は動的光散乱法を用いて、散乱強度基準で、粒度分布を測定し、D10、D50、D90を算出した。粒度分布測定後、ゼータ電位の測定も同じ装置を用いて行った。測定時のpHは7であった。吸光度及び透過率：得られたSnS分散液（5質量%）と、この分散液（5質量%）を0.001質量%まで純水で希釈し、得られた希釈液とを用いて日本分光株式会社製紫外可視近赤外分光光度計商品名「V770」を用いて測定を行った。セ

ルは光路長10mmの石英製を用い、なお、質量吸光係数と透過率の算出はランベルト・ベールの法則を用いた。式は以下に示す。質量吸光係数(cm^{-1})=吸光度/(硫化錫質量分率×セルの光路長(cm)) 透過率(%)= $10^{-(\text{吸光度})} \times 100$ これらの結果を表1に示す。得られたSnS分散液を測定基板上に微量滴下した。これを減圧状態で、4時間、70度で加熱し、水分を除去し、硫化錫粒子を得た。電界放射形走査電子顕微鏡透過型電子顕微鏡『FE-SEM』(JEOL製JSM-6500F)により撮影した硫化錫粒子の画像を図2に、当該画像から求められた硫化錫粒子の長径A及び短径B寸法を表1に示す。また、厚みL寸法はレーザー顕微鏡(キーエンス社製、商品名「KEYENCE VK-9700」)を用いて測定した。なお、A及びBは画像から目視により50個程度検出して求め、それらの平均とした。真空乾燥器にて、減圧状態でSnS分散液の乾燥を行った。乾燥温度は70℃に設定し、乾燥時間は4時間程度とした。乾燥終了後、本発明の硫化錫(SnS)粉末を取得した。得られた硫化錫粉末を用いて、X線回折装置『XRD』(Malvern Panalytical製商品名「Empyrean」)を用いて硫化錫粉末の同定を行った。測定結果を図7に示す。その結果、硫化錫以外のピークは検出されなかったため、硫化錫純度は99質量%以上であると認められた。次にBET測定法にて比表面積(比表面積/細孔分布測定装置 マイクロトラック・ベル株式会社製商品名「BELSORP-max」)測定を行った。その結果を表1に示す。

[0021] [比較例] バルク状の硫化錫(純度98%程度)の量を1.7gとし、加熱温度を900℃3時間とし、捕獲容器40と蒸着源容器30との間の距離を3.8cmとした。そして、捕獲容器40の最高温度を199℃とした以外は、実施例1と同様にして投入し、蒸着高地を行った。更に実施例1と同様にして分散工程を行い、SnS分散液を得た。得られたSnS粒子及びSnS分散液について実施例1と同様の各試験・測定を行った。その結果を図5、6及び7並びに表1に示す。

[0022] [実施例2] 分散工程において、通常の攪拌に加えて、以下の超音波分散工程を行った以外は実施例1と同様にしてSnS分散液を作成し、各試験・測定を行った。超音波分散工程：超音波ホモジナイザー(QSONICA製超音波ホモジナイザー商品名「Q125」)を用いて、周波数20kHz・振幅60μmにて50分間得られた5質量%SnS分散液の分散を行った。その結果を図3、5及び7並びに表1に示す。[実施例3] 周波数20kHz・振幅120μmとした以外は実施例2と同様にして、SnS分散液を得た。得られたSnS分散液について、実施例1と同様に各試験・測定を行った。その結果を図4、5及び7並びに表1に示す。

[0023] [表1]

試験番号	分散液の種類	分散時間 (分)	分散後の状態				分散後の状態				分散後の状態				分散後の状態	分散後の状態	分散後の状態	分散後の状態			
			質量%	分散率 (%)	分散率 (%)	分散率 (%)	質量%	分散率 (%)	分散率 (%)	分散率 (%)	質量%	分散率 (%)	分散率 (%)	分散率 (%)							
実施例1	5質量%	50	5.0	100	100	100	5.0	100	100	5.0	100	100	5.0	100	100	5.0	100	100	5.0	100	100
実施例2	5質量%	50	5.0	100	100	100	5.0	100	100	5.0	100	100	5.0	100	100	5.0	100	100	5.0	100	100
実施例3	5質量%	50	5.0	100	100	100	5.0	100	100	5.0	100	100	5.0	100	100	5.0	100	100	5.0	100	100
比較例	5質量%	50	5.0	100	100	100	5.0	100	100	5.0	100	100	5.0	100	100	5.0	100	100	5.0	100	100

表1において「%」はそれぞれ「質量%」を示す。

[0024] 図5に示す結果から明らかなように、本発明のSnS分散液は、17時間経過後も沈殿が生じておらず、分散性に優れたものであることがわかる。一方、比較例の分散液は、時間の経過により沈殿が生じており、分散性に劣る。よって、本発明のSnS粒子は、このような分散性に優れたものであり、種々の用途において優れた特性を発揮しうると考えられる。

[0025] [実施例4]

実施例1と同様にして得られた、乾燥した硫化錫0.8gに純水を加え、通常の攪拌方法(スターラーで攪拌すること)により攪拌を行い、8gの10質量%硫化錫水溶液(SnS分散液)を作成した。

超音波ホモジナイザー(QSONICA製超音波ホモジナイザー商品名「Q125」)を用いて、周波数20kHz・振幅120μmにて90分間得られたSnS分散液の分散を行い、本発明のSnS分散液を得た(得られた分散液を図8(a)に示す)。

得られたSnS分散液を用いて、粒度分布測定を行った。使用した溶媒は、SnS分散液と同一の溶媒である純水を用い、SnS分散液を0.001質量%まで希釈し、測定を行った。粒度分布測定はアントンパール製粒子径分布測定装置「Litesizer（登録商標）500」を用いて行った。測定方法は動的光散乱法を用いて、散乱強度基準で、粒度分布を測定し、D10、D50、D90を算出した。得られた結果を表2及び図9に示す。

[0026] 〔実施例5〕

実施例1と同様にして得られた、乾燥した硫化錫1.6gに純水を加え、通常の攪拌方法（スターラーで攪拌すること）により攪拌を行い、8gの20質量%硫化錫水溶液（SnS分散液）を作成した。

超音波ホモジナイザー（QSONICA製超音波ホモジナイザー商品名「Q125」）を用いて、周波数20kHz・振幅120 μ mにて90分間得られたSnS分散液の分散を行い、本発明のSnS分散液を得た（得られた分散液を図8（b）に示す）。

得られたSnS分散液を用いて、粒度分布測定を行った。使用した溶媒は、SnS分散液と同一の溶媒である純水を用い、SnS分散液を0.001質量%まで希釈し、測定を行った。粒度分布測定はアントンパール製粒子径分布測定装置「Litesizer（登録商標）500」を用いて行った。測定方法は動的光散乱法を用いて、散乱強度基準で、粒度分布を測定し、D10、D50、D90を算出した。得られた結果を表2及び図9に示す。

[0027] 〔実施例6〕

実施例1と同様にして得られた、乾燥した硫化錫1.6gにイソプロピルアルコール（関東化学株式会社製2-プロパノール 特級）を加え、通常の攪拌方法（スターラーで攪拌すること）により攪拌を行い、8gの20質量%硫化錫イソプロピルアルコール溶液（SnSをIPAに分散してなるSnS・IPA分散液）を作成した。

超音波ホモジナイザー（QSONICA製超音波ホモジナイザー商品名「Q125」）を用いて、周波数20kHz・振幅120 μ mにて90分間得

られたSnS・IPA分散液の分散を行い、本発明のSnS分散液を得た。得られた分散液を図8(c)に示す。

得られたSnS・IPA分散液を用いて、粒度分布測定を行った。使用した溶媒は、SnS・IPA分散液と同一の溶媒であるイソプロピルアルコールを用い、SnS・IPA分散液を0.001質量%まで希釈し、測定を行った。粒度分布測定はアントンパール製粒子径分布測定装置「Litesizer(登録商標)500」を用いて行った。測定方法は動的光散乱法を用いて、散乱強度基準で、粒度分布を測定し、D10、D50、D90を算出した。得られた結果を表2及び図9に示す。

[0028] [実施例7]

実施例6と同じ作業を行い、20質量%SnS・IPA分散液を得た。

別にアセチレンブラック(デンカ株式会社製DENKABLACKLiLi-100粉状品 平均粒径:35nm 比表面積:68m²/g かさ密度:0.04g/ml)を用意した。このアセチレンブラックを、硫化スズ:アセチレンブラックの比が95:5になるように20質量%SnS・IPA分散液へ投入し、超音波(アズワン製超音波洗浄器ASU-2 発振回路:他励発振方式 高周波出力:40W 発振周波数:42kHz)による分散・混合を1時間行い、硫化スズ・アセチレンブラック混合分散液(本発明のSnS分散液、SnS及びアセチレンブラックの濃度:20.8質量%)を作成した。得られた結果を図8(d)に示す。)

得られた硫化スズ・アセチレンブラック混合分散液を減圧状態で、4時間、70度で加熱し、水分を除去し、硫化錫・アセチレンブラック混合粒子を得た。得られた粒子を図8(e)に示す。

硫化スズ・アセチレンブラック混合粒子を電界放射形走査電子顕微鏡透過型電子顕微鏡『FE-SEM』(JEOL製JSM-6500F、以下SEMという)により撮影した硫化錫粒子の画像を図10(a)に示す。また、硫化スズ・アセチレンブラック混合分散液を0.01質量%まで希釈したのち、同様の方法で乾燥させ、SEMを用いて撮影し、アセチレンの分散状態

を確認した。その結果を図10(b)に示す。

また、得られた硫化スズ・アセチレン混合粒子を用いて、粒度分布測定を行った。硫化スズ・アセチレンブラック混合粒子0.1gを用い、そこに純水を加え、0.01質量%の水分散液を製作し測定を行った。粒度分布測定はアントンパール製粒子径分布測定装置「Litesizer(登録商標)

500」を用いて行った。測定方法は動的光散乱法を用いて、散乱強度基準で、粒度分布を測定し、D10、D50、D90を算出した。その結果を表2及び図9に示す。

硫化錫・アセチレンブラック混合粒子を0.5g用いて、純水を加え、通常の攪拌方法(スターラーで攪拌すること)により攪拌を行い、1質量%硫化錫・アセチレンブラック混合水分散液を製作し、純水中の分散状態を確認した。その結果を図8(f)に示す。

[0029] [実施例8]

実施例6と同じ作業を行い、20質量%SnS・IPA分散液を得た。

硫化スズ：アセチレンブラックの質量比が90：10になるように、アセチレンブラックを20質量%SnS・IPA分散液へ投入し、超音波による分散・混合を1時間行い、硫化スズ・アセチレンブラック混合分散液(本発明のSnS分散液、SnS及びアセチレンブラックの濃度：21.7質量%)を作成した。得られた分散液を図8(g)に示す。

以下、実施例7と同様にして、硫化錫・アセチレンブラック混合粒子を得た。得られた粒子を図8(h)に示す。また、硫化スズ・アセチレンブラック混合粒子をFE-SEMにより撮影した画像を図10(c)に示す。また、硫化スズ・アセチレンブラック混合分散液を0.01質量%まで希釈したのち、同様の方法で乾燥させ、SEMを用い撮影し、アセチレンの分散状態を確認した。その結果を図10(d)に示す。

また、実施例7と同様にして粒度分布測定を行った。その結果を表2及び図9に示す。

硫化錫・アセチレンブラック混合粒子を0.5g用いて、純水を加え、通

常の攪拌方法（スターラーで攪拌すること）により攪拌を行い、1質量%硫化錫・アセチレンブラック混合水分散液を製作し、純水中の分散状態を確認した。その結果を図8（i）に示す。

[0030] [表2]

	蒸発液温度 (°C)	最大攪拌速度 (°C)	攪拌容器材料	平均攪拌速度 (mg/min)	蒸発液濃度 (μm)	攪拌液照射時間 (min)	溶媒	濃度 (%)	形態	混合比		粒度分布 数値換算基準(μm)			
										硫化スズ比	アセチレンブラック比	D10	D50	D90	(D90-D10)/D50
実施例4	700 ~ 900	101	ソラージュ ガラス	45.7	120	90	水	10	分散液	100	0	108.8	241.7	488.1	1.61
20								119.3				201.8	323.9	1.01	
実施例5							1μA	20	粉末	95	5	183.0	350.3	988.9	1.69
										90	10	266.1	476.5	1462.5	2.51

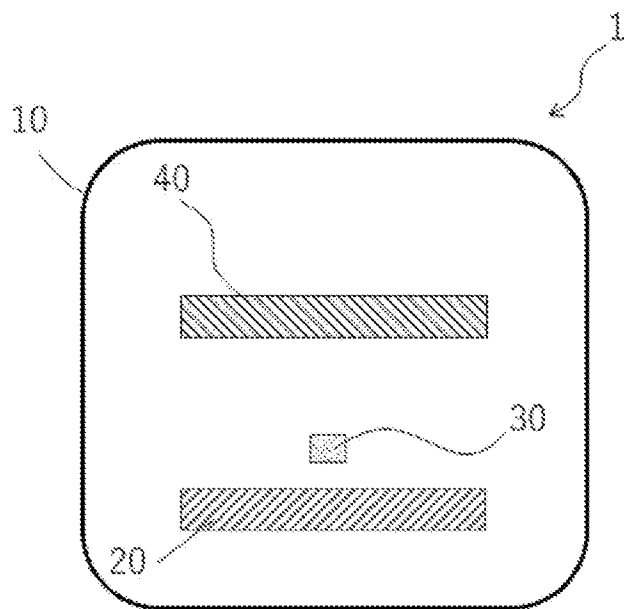
表2において「%」はそれぞれ「質量%」を示す。

請求の範囲

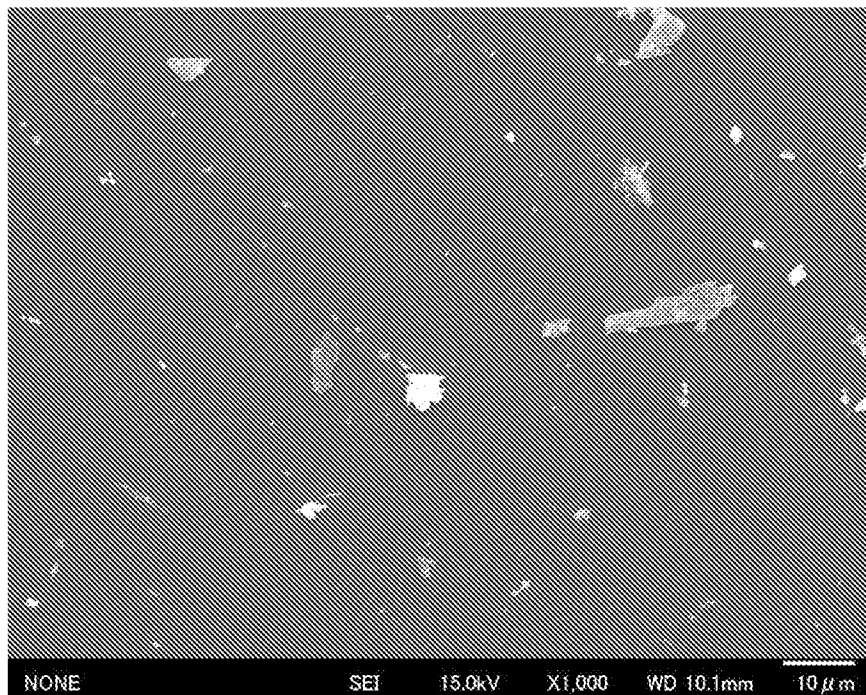
- [請求項1] SnS粒子が水系又はアルコール系分散液に分散されてなるSnS分散液であって、
分散されたSnS粒子の平均長径が100～2000nmであり、
SnS粒子の平均短径が50～1000nmであり、平均アスペクト比（長径／短径）が1.2～1.6である、
SnS分散液。
- [請求項2] 上記水系分散液中の上記SnS粒子の濃度が、0.0001～50質量%である請求項1記載のSnS分散液。
- [請求項3] 上記SnS粒子の平均厚みが100～1000nmであり、
上記SnS粒子の粒度分布（散乱強度基準、D50）が100～700nmの範囲である、請求項1記載のSnS分散液。
- [請求項4] 乾燥させたSnS粒子のXRD測定によるSnS純度が90質量%以上である請求項1記載のSnS分散液。
- [請求項5] SnS粒子の比表面積がBET測定法にて5m²/g以上である請求項1記載のSnS分散液。
- [請求項6] 質量吸光係数（0.001質量%）が波長600nmにおいて、15000cm⁻¹以上である請求項1記載のSnS分散液。
- [請求項7] 請求項1記載のSnS分散液から抽出されたSnS粒子であって、
SnS粒子の平均長径が100～2000nmであり、SnS粒子の平均短径が50～1000nmであり、平均アスペクト比（長径／短径）が1.2～1.6である、
SnS粒子。
- [請求項8] 上記SnS粒子の平均厚みが100～1000nmであり、
上記SnS粒子の粒度分布（散乱強度基準、D50）が100～700nmの範囲である、請求項7記載のSnS粒子。
- [請求項9] 乾燥させたSnS粒子のXRD測定によるSnS純度が90質量%以上である請求項7記載のSnS粒子。

- [請求項10] SnS粒子の比表面積がBET測定法で $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である請求項7記載のSnS粒子。
- [請求項11] SnS粒子は、SnSに加えて、更にアセチレンブラックを含有するSnSとアセチレンブラックとの混合粒子である請求項7記載のSnS粒子。
- [請求項12] 蒸発源容器内に収容されたSnS原料を加熱して捕獲容器にSnSを捕獲する蒸着工程と、
得られた蒸着物を上記捕獲容器から分離して、SnS粒子を得る単離工程とを具備し、
上記蒸着工程は、蒸発源容器の加熱温度が $700\sim 900^\circ\text{C}$ であり、
上記捕獲容器の最大捕獲容器温度が $80\sim 130^\circ\text{C}$ である
SnS粒子の製造方法。
- [請求項13] 上記蒸着工程における、平均捕獲速度が $20\text{ mg}/\text{分}$ 以上である
請求項13記載のSnS粒子の製造方法。
- [請求項14] 請求項1記載のSnS分散液の製造方法であって、
蒸発源容器内に収容されたSnS原料を加熱して捕獲容器にSnSを捕獲する蒸着工程と、
得られた蒸着物を上記捕獲容器から分離して、SnS粒子を得る単離工程と、
上記単離工程で得られた蒸着物を、水系又はアルコール系分散液に分散させる分散工程とを具備し、
上記蒸着工程は、蒸発源容器の加熱温度が $700\sim 900^\circ\text{C}$ であり、
上記捕獲容器の最大捕獲容器温度が $80\sim 130^\circ\text{C}$ であるSnS分散液の製造方法。
- [請求項15] 上記分散工程は、振幅 $50\sim 150\ \mu\text{m}$ で超音波分散を行う超音波分散工程を有する請求項14記載のSnS分散液の製造方法。

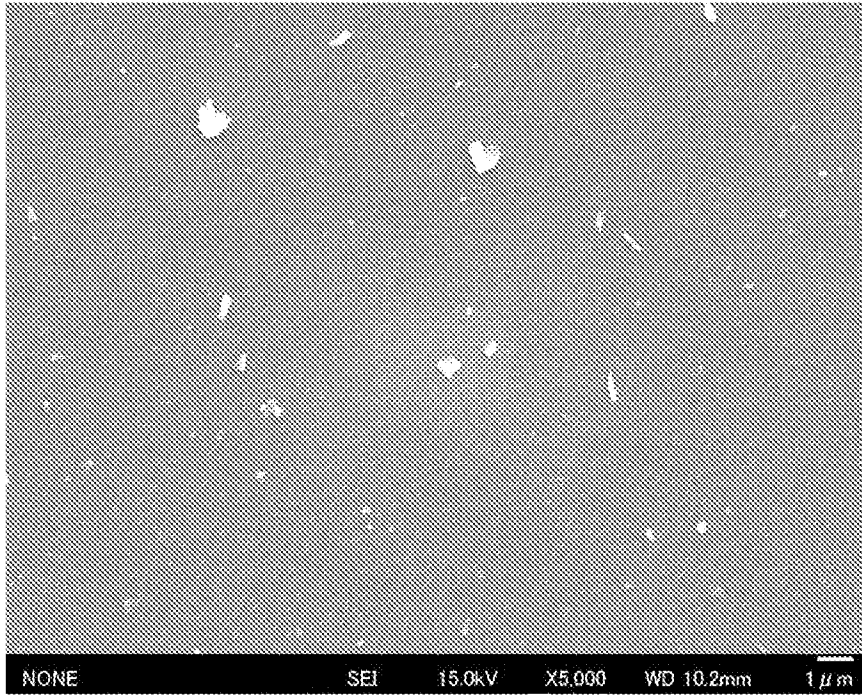
[図1]



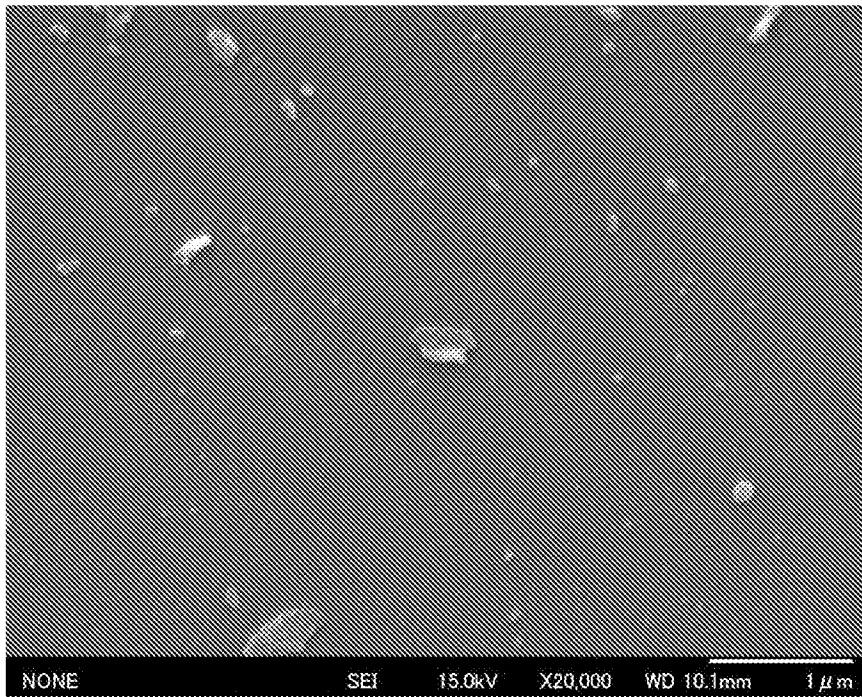
[図2]



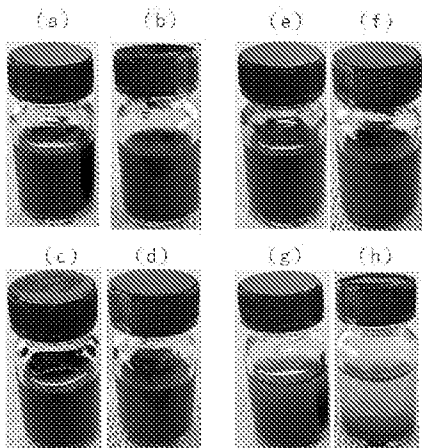
[図3]



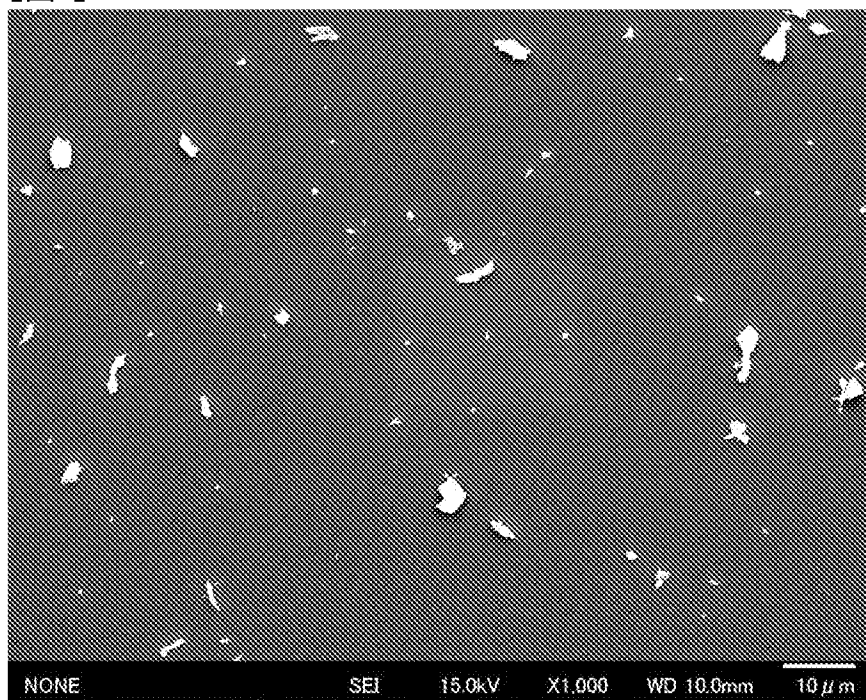
[図4]



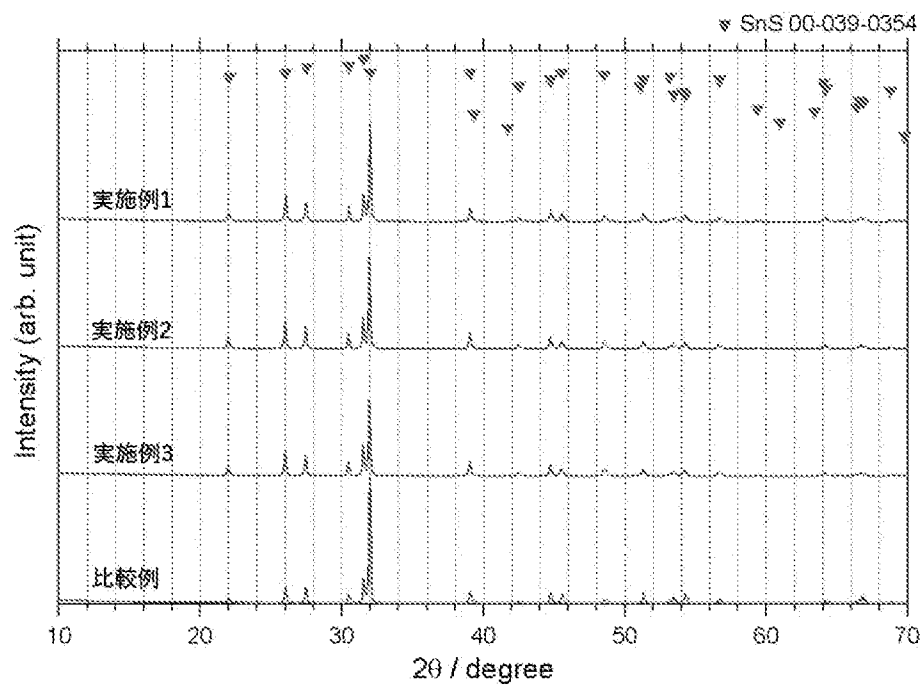
[図5]



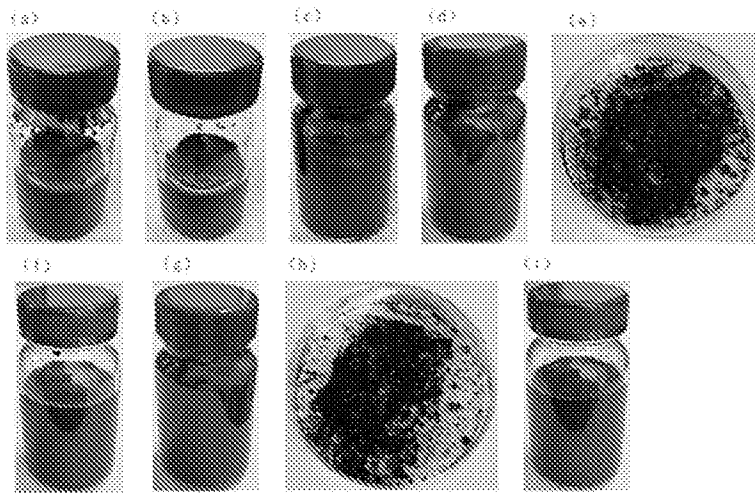
[図6]



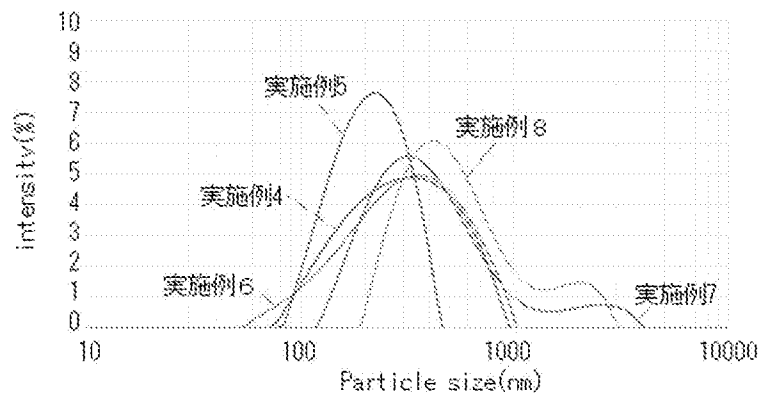
[図7]



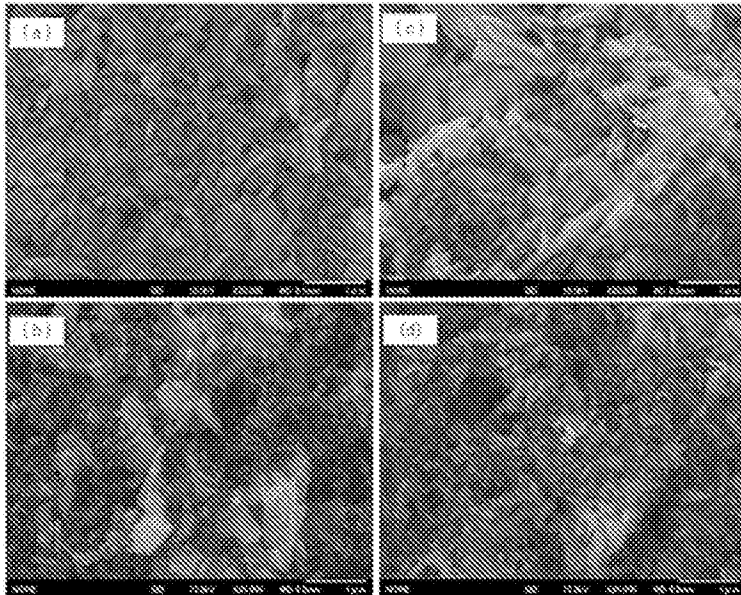
[图8]



[图9]



[图10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/018848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C01G 19/00</i> (2006.01)i; <i>B01J 13/00</i> (2006.01)i FI: C01G19/00 Z; B01J13/00 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) C01G19/00; B01J13/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/013191 A1 (KYOTO UNIVERSITY) 16 January 2020 (2020-01-16) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2022-131898 A (INSTITUTE OF PHYSICAL & CHEMICAL RESEARCH) 07 September 2022 (2022-09-07) claims 1-14, paragraphs [0071]-[0108]	1-15
A	JP 2015-532611 A (IMRA EUROPE SAS) 12 November 2015 (2015-11-12) entire text, all drawings	1-15
A	JP 2013-544038 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 09 December 2013 (2013-12-09) entire text, all drawings	1-15
A	CN 102503161 A (TIANJIN UNIVERSITY) 20 June 2012 (2012-06-20) entire text, all drawings	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 19 July 2024		Date of mailing of the international search report 30 July 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/018848

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/013191	A1	16 January 2020	(Family: none)	
JP	2022-131898	A	07 September 2022	(Family: none)	
JP	2015-532611	A	12 November 2015	US 2015/0194548 A1 entire text, all drawings	
				WO 2014/016489 A3	
				EP 2877277 A2	
JP	2013-544038	A	09 December 2013	US 2013/0221489 A1 entire text, all drawings	
				WO 2012/071287 A1	
				CN 103222062 A	
				KR 10-2013-0121129 A	
CN	102503161	A	20 June 2012	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01G 19/00(2006.01)i; B01J 13/00(2006.01)i FI: C01G19/00 Z; B01J13/00		
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）） C01G19/00; B01J13/00		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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 (JDreamIII); CPlus/REGISTRY (STN)		
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 2020/013191 A1 (国立大学法人京都大学) 16.01.2020 (2020-01-16) 全文, 全図	1-15
A	JP 2022-131898 A (国立研究開発法人理化学研究所) 07.09.2022 (2022-09-07) 請求項1-14, 段落[0071]-[0108]	1-15
A	JP 2015-532611 A (イエムエルアー ウーロプ エスアーエス) 12.11.2015 (2015-11-12) 全文, 全図	1-15
A	JP 2013-544038 A (イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 09.12.2013 (2013-12-09) 全文, 全図	1-15
A	CN 102503161 A (TIANJIN UNIVERSITY) 20.06.2012 (2012-06-20) 全文, 全図	1-15
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" 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 “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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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 19.07.2024	国際調査報告の発送日 30.07.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 森坂 英昭 4G 4760 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/018848

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2020/013191	A1	16.01.2020	(ファミリーなし)	
JP	2022-131898	A	07.09.2022	(ファミリーなし)	
JP	2015-532611	A	12.11.2015	US 2015/0194548	A1
				全文,全図	
				WO 2014/016489	A3
				EP 2877277	A2
JP	2013-544038	A	09.12.2013	US 2013/0221489	A1
				全文,全図	
				WO 2012/071287	A1
				CN 103222062	A
				KR 10-2013-0121129	A
CN	102503161	A	20.06.2012	(ファミリーなし)	