

(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  
2009 年 12 月 3 日(03.12.2009)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/145352 A1

- (51) 国際特許分類:  
C01B 31/02 (2006.01) H01G 9/058 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/060203
- (22) 国際出願日: 2009 年 5 月 28 日(28.05.2009)
- (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 2008-142376 2008 年 5 月 30 日(30.05.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 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): 江口裕規 (EGUCHI, Hironori) [JP/JP]; 〒2990125 千葉県市原市有秋台西 1-9-2 5 0 6 Chiba (JP). 渋田匠 (SHIBUTA, Takumi) [JP/US]; 55108 ミネソタ州セントポール 1 4 1 0 カーリングドライブアパートメント 3 0 1 Minnesota (US). 阪谷泰一 (SAKAYA, Taiichi) [JP/JP]; 〒2660031 千葉県千葉市緑区おゆみ野 1-5-2-1 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 中山亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3

3 号住友化学知的財産センター株式会社内 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, 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, 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, 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: CARBON MATERIAL MOLDED BODY

(54) 発明の名称: 炭素材成形体

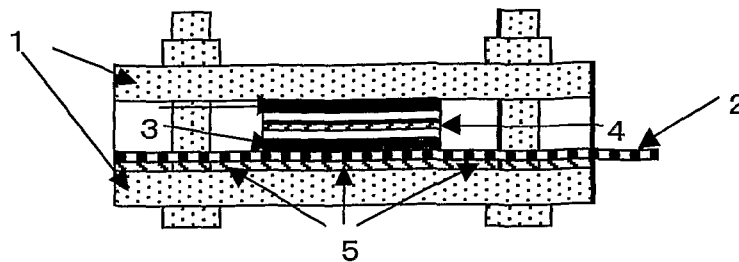


図 1

(57) Abstract: Disclosed is a molded body containing nanostructured hollow carbon materials and inorganic particles, wherein the nanostructured hollow carbon materials are bonded with each other by the inorganic particles. Each nanostructured hollow carbon material has a carbon part and a hollow part, and the hollow part is entirely or partially surrounded by the carbon part.

(57) 要約: ナノ構造中空炭素材料と無機粒子とを含み、前記ナノ構造中空炭素材料同士が前記無機粒子で結着されている成形体が提供され、前記ナノ構造中空炭素材料の各々は、炭素部および中空部を有し、中空部が完全に、または部分的に炭素部により囲まれた構造を有する。



WO 2009/145352 A1

## 明細書

## 炭素材成形体

## 技術分野

- 5      本発明は、ナノ構造中空炭素材料と無機粒子とを含み、前記ナノ構造中空炭素材料同士が前記無機粒子で結着されている成形体およびその製造方法に関する。さらに本発明は、前記成形体からなる膜に関する。

## 背景技術

- 10      炭素材料は、黒鉛、ダイヤモンド、カルビンなどの炭素の同素体、あるいはそれらの複合系から構成される極めて多様な性質を有する材料である。最近では、フラーレン、カーボンナノチューブ類、極細炭素材料等のナノ構造炭素材料は、従来の炭素材料（グラファイト、ダイヤモンド、アモルファスカーボン等）とは異なる構造をもつことから、注目されている。
- 15      また、ナノ構造炭素材料が多方面の応用分野で実用化されるためには、安定した品質の製品を安価に供給する体制が整備される必要がある。更に、応用製品の特性が大きく異なることから、各種応用技術に対応したサイズ、構造、配向制御等の形態制御が重要な課題となっている。

- 20      このような課題の解決に向けた検討の中、最近では新しいナノ構造中空炭素材料が開発されている（US 2007/0060471 A1を参照）。しかしながら、そのサイズや構造に関しては公知であるが、ナノ構造中空炭素材料を含む組成物に造形性を付与して、何らかの用途に応用する技術に関しては、未だ報告されていない。

## 発明の開示

- 25      本発明の目的の一つは、ナノ構造中空炭素材料を含み、高い導電性を有する成形体を得

ることである。

一つの面において、本発明は、ナノ構造中空炭素材料と無機粒子とを含み、前記ナノ構造中空炭素材料同士が前記無機粒子で結着されている成形体に関する。

一つの好ましい態様において、前記ナノ構造中空炭素材料の各々は、炭素部および中空部を有し、中空部の全体が炭素部により囲まれた構造、中空部の一部が炭素部により囲まれた構造、または複数の炭素部が連結され、または塊になっており、各々の炭素部が中空部の全体または一部を囲んでいる構造を有する。

一つの好ましい態様において、ナノ構造中空炭素材料は、以下の（Ａ）、（Ｂ）の要件を満たしている。

10 （Ａ）ナノ構造中空炭素材料の炭素部の厚みが、 $1\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ の範囲である。

（Ｂ）ナノ構造中空炭素材料の中空部の直径が、 $0.5\text{ nm} \sim 90\text{ nm}$ の範囲である。

一つの好ましい態様において、前記ナノ構造中空炭素材料は、以下の（１）、（２）、（３）および（４）の工程をこの順で含む方法により得られるナノ構造中空炭素材料である。

15 （１）テンプレート触媒ナノ粒子を製造する工程。

（２）前記テンプレート触媒ナノ粒子の存在下、炭素材料前駆体の重合を行い、前記テンプレート触媒ナノ粒子の表面に炭素材料中間体を形成させる工程。

（３）前記炭素材料中間体を炭化して炭素材料を形成させ、ナノ構造複合材料を製造する工程。

20 （４）前記ナノ構造複合材料から、テンプレート触媒ナノ粒子を除去して、ナノ構造中空炭素材料を製造する工程。

一つの好ましい態様において、前記無機粒子はシリカである。

一つの好ましい態様において、前記成形体は膜状である。

一つの面において、本発明は、前記成形体の製造方法であって、

25 ナノ構造中空炭素材料と無機粒子とが液体媒体中に分散された分散液を支持体に塗布して

分散液膜を形成すること、および

前記分散液膜から前記液体媒体を除去してナノ構造中空炭素材料と無機粒子とを含む膜を形成すること

を含む方法である。

- 5      本発明によれば、ナノ構造中空炭素材料を含み、高い導電性を有する成形体を得ることができる。例えば、本発明の成形体を膜状にすれば、それは、その高い導電性を活かし、導電膜や帯電防止膜として応用可能であるし、本発明の成形体を線状にすれば、導線としての応用が可能となる。

#### 10      図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例及び比較例で作製した積層型電気二重層キャパシタの概略図である。図中、参照符号1は加圧板を、2は集電極を、3は極を、4はセパレーターを、5は絶縁材料をそれぞれ表す。

#### 15      発明を実施するための形態

本発明の成形体は、ナノ構造中空炭素材料と無機粒子とを含む。

本発明において、ナノ構造中空炭素材料は、ナノサイズ（0.5 nm～1 μm程度）であり、前記ナノ構造中空炭素材料の各々は、炭素部および中空部を有する。本発明におけるナノ構造中空炭素材料は、以下の（A）の要件を満たすことが好ましく、さらに以下の

- 20      （B）、（C）の要件を満たすことがより好ましい。

（A）ナノ構造中空炭素材料の各々が炭素部および中空部を有し、中空部の全体が炭素部により囲まれた構造、中空部の一部が炭素部により囲まれた構造、または複数の炭素部が連結され、または塊になっており、各々の炭素部が中空部の全体または一部を囲んでいる構造を有する。

- 25      （B）ナノ構造中空炭素材料の炭素部の厚みが、1 nm～100 nmの範囲である。

(C) ナノ構造中空炭素材料の中空部の径が、0.5 nm～90 nmの範囲である。

また、本発明において、ナノ構造中空炭素材料は、その炭素部が多層状であってもよく、以下の(D)の要件を満たしていてもよい。

(D) ナノ構造中空炭素材料の炭素部は、2～200層からなる多層状の構造である。製造効率の観点で好ましいのは、2～100層からなる多層状の構造である。

また、本発明において、ナノ構造中空炭素材料は、以下の(1)、(2)、(3)および(4)の工程をこの順で含む方法により得られる。

(1) テンプレート触媒ナノ粒子を製造する工程。

(2) 前記テンプレート触媒ナノ粒子の存在下、炭素材料前駆体の重合を行い、前記テンプレート触媒ナノ粒子の表面に炭素材料中間体を形成させる工程。

(3) 前記炭素材料中間体を炭化して炭素材料を形成させ、ナノ構造複合材料を製造する工程。

(4) 前記ナノ構造複合材料から、テンプレート触媒ナノ粒子を除去して、ナノ構造中空炭素材料を製造する工程。

以下、上記の(1)、(2)、(3)および(4)の工程につき、具体的に説明する工程(1)において、テンプレート触媒ナノ粒子は、以下のようにして製造される。

1種類以上の触媒前駆体と1種類以上の分散剤を用い、次に触媒前駆体と分散剤を反応もしくは結合させて触媒複合体を形成させる。一般的には、触媒前駆体と分散剤とを適当な溶媒に溶解または分散させ、触媒と分散剤とが結合することによりこの触媒複合体は形成される。ここで、触媒前駆体と分散剤とを溶媒に溶解させて得られる溶液を「触媒溶液」と称し、触媒前駆体と分散剤とを溶媒に分散させて得られる分散液を「触媒懸濁液」と称する。

触媒前駆体は、後述の炭素材料前駆体の重合および／または後述の炭素材料中間体の炭化を促進するものであれば特に限定されないが、好ましくは、鉄、コバルト、ニッケルなどの遷移金属から選択され、より好ましくは鉄である。

触媒複合体は1種類以上の分散剤を含む。この分散剤は、目的とする安定性、大きさ、均一性を有する触媒ナノ粒子の生成を促進されるものから選ばれる。分散剤とは種々の有機分子、高分子、オリゴマー等である。この分散剤は、適当な溶媒に溶解もしくは分散させて用いる。

- 5 触媒複合体調製用の溶媒としては、水や有機溶媒を含む種々の溶媒を利用してよい。触媒前駆体と分散剤とを相互作用させるために、溶媒を用いる。また、溶媒は、分散剤として作用してもよい。溶媒は触媒ナノ粒子を懸濁液にすることもできる。好ましい溶媒としては、水、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、アセトニトリル、アセトン、テトラヒドロフラン、エチレングリコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、メチレンクロライド等が挙げられ、これらを混合して用いてもよい。

- この触媒複合体は溶媒分子によって囲まれていると考えられる。触媒複合体を触媒溶液または触媒懸濁液中で生成させたのち、溶媒を除去することにより、乾燥された触媒複合体を得ることができる。またこの乾燥された触媒複合体は適当な溶媒を加えることで懸濁液に戻すこともできる。

触媒溶液または触媒懸濁液の中で、分散剤と触媒前駆体とのモル比を制御できる。好ましくは、分散剤の官能基に対する触媒原子の割合としては0.01:1~100:1程度であり、さらに好ましくは0.05:1~50:1程度である。

- 分散剤は、非常に小さくかつ均一な粒径の触媒ナノ粒子の形成を促進させることができる。一般的に、分散剤存在下で1  $\mu$ m以下の大きさの触媒ナノ粒子が形成される。触媒ナノ粒子の粒径は、好ましくは、50 nm以下であって、さらに好ましくは20 nm以下である。

- 上記の触媒溶液または触媒懸濁液は、触媒ナノ粒子の形成を促進させるための添加物を含んでもよい。添加物としては、例えば、無機酸や塩基化合物を加えることができる。無機酸としては例えば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸などであり、無機塩基化合物としては水

酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化アンモニウムなどである。塩基性物質（例えば、アンモニア水溶液）を溶液または懸濁液のpHを8～13に調整するため、加えてもよい。より好ましくは、溶液または懸濁液のpHを10～11に調整する。高いpH値では、触媒前駆体が微細に分離し、触媒ナノ粒子の粒径に影響を与える。

5      また、触媒ナノ粒子の形成を促進させるための固体物質を触媒溶液または触媒懸濁液に加えてもよい。例えば、イオン交換樹脂を触媒ナノ粒子形成時に加えることができる。固体物質は、最終的な触媒溶液もしくは触媒懸濁液から簡単な操作によって除去することができる。

典型的には、上記の触媒溶液または触媒懸濁液を0.5時間～14日間混合することにより、触媒ナノ粒子は得られる。混合温度は0℃～200℃程度である。混合温度は、触媒ナノ粒子の粒径に影響を与える重要な因子である。

触媒前駆体として鉄を用いた場合には、鉄は、典型的には、溶媒内で塩化鉄、硝酸鉄、硫化鉄などの鉄化合物として存在し、このような鉄化合物が分散剤と反応もしくは結合することにより、触媒ナノ粒子となる。塩化鉄、硝酸鉄、硫化鉄などの鉄化合物は水系の溶媒に溶解する場合が多い。金属塩を用いた触媒ナノ粒子の形成によって、副生成物が生成する。典型的な副生成物としては、金属を用いて触媒を調製したときに出る水素ガスである。典型的な実施形態では、触媒ナノ粒子は、混合工程で活性化されるか、水素を用いて更に還元を行う。

好ましくは、触媒ナノ粒子は、安定的に活性な金属触媒ナノ粒子の懸濁液として形成される。触媒ナノ粒子の安定性により粒子同士の凝集を抑制する。一部もしくはすべての触媒ナノ粒子が沈降したとしても、混合することによって容易に再懸濁化することができる。

上記のようにして得られる触媒ナノ粒子をテンプレート触媒ナノ粒子として用いる。テンプレート触媒ナノ粒子は、炭素材料前駆体の重合および／または炭素材料中間体の炭化を促進する触媒としての役割を担う。

工程（２）において、炭素材料前駆体は、テンプレート触媒ナノ粒子を分散できるものであれば特に限定されるものではない。テンプレート触媒ナノ粒子を媒体中に分散させて、該テンプレート触媒ナノ粒子の存在下に炭素材料前駆体を重合することにより、ナノ粒子の表面に炭素材料中間体が形成される。炭素材料前駆体として好適な有機材料としては、分子中に芳香族環を１個以上有し重合のための官能基を有するベンゼンやナフタレン誘導体が挙げられる。重合化のための官能基としては、 $\text{COOH}$ 、 $\text{C=O}$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{C=C}$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{NH}_2$ 、 $\text{SOH}$ 、 $\text{N=C=O}$ などが例示される。

好ましい炭素材料前駆体の例としては、レゾルシノール、フェノール樹脂、メラニールホルムアルデヒドゲル、ポリフルフリルアルコール、ポリアクリロニトリル、砂糖、石油ピッチが挙げられる。

テンプレート触媒ナノ粒子は、その表面で炭素材料前駆体が重合するように、炭素材料前駆体と混合される。テンプレート触媒ナノ粒子は触媒活性であるため、その粒子近傍で炭素材料前駆体の重合の開始および／または促進の役割を担う。

炭素材料前駆体に対するテンプレート触媒ナノ粒子の量は、炭素材料前駆体が、均一にナノ炭素材料中間体を最大量形成するように設定ことができる。テンプレート触媒ナノ粒子の量は、用いる炭素材料前駆体の種類にも依存する。（炭素材料前駆体）：（テンプレート触媒ナノ粒子）モル比は、 $0.1 : 1 \sim 100 : 1$ 程度であり、好ましくは $1 : 1 \sim 30 : 1$ である。このモル比、触媒ナノ粒子の種類、触媒ナノ粒子の粒径は、得られるナノ構造中空炭素材料における炭素部の厚みに影響を与える。

テンプレート触媒ナノ粒子および炭素材料前駆体の混合物は、テンプレートナノ触媒粒子の表面に炭素材料中間体が十分に形成されるまで、十分熟成させる。炭素材料中間体を形成させるのに必要な時間は、温度、触媒の種類、触媒の濃度、溶液のpH、用いる炭素材料前駆体の種類に依存する。

pH調整のためにアンモニアを加えることで、重合の速度を速め、炭素材料前駆体同士の架橋量が増え、効果的に重合できることがある。

熱により重合可能な炭素材料前駆体は、通常、重合温度が高いほど重合が速く進む。重合温度は、好ましくは0～200℃であり、さらに好ましくは25℃～120℃である。

鉄粒子を用い、懸濁液のpHが1～14の範囲内にある場合、レゾルシノールホルムアルデヒドゲルの最適な重合条件は、0～90℃であり、熟成時間は1～72時間である

5 。

工程（3）において、炭素材料中間体を炭化して炭素材料を形成させ、ナノ構造複合材料を得る。炭化は、通常焼成により行う。典型的には、焼成は、500～2500℃の温度で行う。焼成時には、炭素材料中間体における酸素原子、窒素原子が放出され、炭素原子の再配列が起こり、炭素材料が形成される。好ましくは、炭素材料は、グラファイト様の層状構造（多層状）であり、厚みが1～100nm、より好ましくは1～20nmの構造である。層数は、炭素材料中間体の種類、厚み、焼成温度により制御できる。また、ナノ構造中空炭素材料の炭素部の厚みは、炭素材料前駆体の重合および／または炭素材料中間体の炭化の進行度の調整によっても制御できる。

工程（4）において、ナノ構造複合材料から、テンプレート触媒ナノ粒子を除去して、  
15 ナノ構造中空炭素材料を得る。除去は、典型的には、ナノ構造複合材料と、硝酸、フッ酸溶液などの酸や、水酸化ナトリウムなどの塩基とを接触させることによって行う。テンプレート触媒ナノ粒子を除去するには、ナノ構造複合材料を硝酸（例えば5規定の硝酸）と接触させるのが好ましく、ナノ構造複合材料を含有する硝酸を3～6時間リフラックスすればよい。この除去においては、ナノ中空体構造やナノリング構造を完全には壊すことのない手法を用いればよい。ナノ構造中空炭素材料において、炭素部の厚みは、上記の工程  
20 （3）における炭素材料の厚みに依存する。

本発明において、ナノ構造中空炭素材料は、形状、大きさ、電気的特性において特異的である。ナノ構造中空炭素材料の典型的な形状としては中空部を有する略球状、もしくは中空部を有する略球状体の一部を含む形状である。ナノ構造中空炭素材料の形状、粒径は  
25 、製造時に用いたテンプレート触媒ナノ粒子の形状、大きさに大きく依存する。ナノ構造

中空炭素材料の形状、粒径は、テンプレート触媒ナノ粒子の周囲に炭素材料が形成されるので、中空部の形状、径、ナノ構造中空炭素材料の形状、粒子径にも影響を与える。ナノ構造中空炭素材料は、中空部の全体が炭素部により囲まれた構造、中空部の一部が炭素部により囲まれた構造、または複数の炭素部が連結されまたは塊になっており、各々の炭素部が中空部の全体または一部を囲んでいる構造を有していてもよい。

上記のナノ構造中空炭素材料において、その形状、炭素部が多層状の場合の炭素部の層数、炭素部の厚み、中空部の径は、透過型電子顕微鏡（TEM）によって測定することができる。また、本発明におけるナノ構造中空炭素材料のBET比表面積は、通常、 $50 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$  程度である。

本発明における無機粒子とは、炭素原子を含まない固体粒子である。但し、炭素を含んでいても、一酸化炭素、二酸化炭素、あるいは炭酸カルシウムなどの金属炭酸塩、青酸、金属青酸塩、金属シアン酸塩、金属チオシアン酸塩は無機粒子に含まれる。本発明の成形体において、無機粒子は、ナノ構造中空炭素材料同士を結着しているバインダーである。

無機粒子の粒径は、 $0.1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$  の範囲が好ましく、 $0.1 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$  の範囲であることがより好ましい。また、無機粒子の粒径は、ナノ構造中空炭素材料との結着力の観点から、ナノ構造中空炭素材料の粒径以下であることがより好ましく、ナノ構造中空炭素材料の粒径の10分の1以下であることがより好ましい。本発明において無機粒子の粒径は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定される平均粒径である。

無機粒子は、ナノ構造中空炭素材料との結着力の観点から、シリカ粒子、アルミナ粒子、またはシリカ粒子とアルミナ粒子との混合粒子であることが好ましく、シリカ粒子であることがより好ましい。

本発明において、無機粒子の形状に限定は無いが、ナノ構造中空炭素材料との結着力の観点から、球状、棒状、または鎖状であることが好ましく、球状の粒子がつながった鎖状粒子が好ましい。

具体的には、球状のシリカ粒子としては日産化学工業（株）製のスノーテックス ST-

XS（商品名）、スノーテックス ST-XL（商品名）、鎖状のシリカ粒子としては日産化学工業（株）製のスノーテックス PS-S、スノーテックス PS-SO（商品名）等が挙げられる。

本発明の成形体における無機粒子の含有量は、ナノ構造中空炭素材料同士の結着効果という観点から、ナノ構造中空炭素材料 100 重量部に対して 1～100 重量部の範囲内であることが好ましく、成形体の強度と安定性の観点から 10～70 重量部の範囲であることがより好ましく、15～65 重量部の範囲内であることが特に好ましく、20～60 重量部の範囲内であることが最も好ましい。

本発明の成形体の一態様は、ナノ構造中空炭素材料と無機粒子とを含む膜である。本発明の膜とは成形体の中でも厚みが 1 cm 未満のものをいう。成形体について、厚みとは、成形体を成す面のうち最も大きい面同士の距離をいう。ナノ構造中空炭素材料は電氣的にも特異性を持っているため、本発明の膜も、帯電防止、電磁波シールドや赤外線カットなどの導電膜として、あるいは乾電池、一次電池、二次電池、レドックスキャパシタ、ハイブリッドキャパシタ、電気二重層キャパシタなどの電極膜としても応用可能である。

次に本発明のナノ構造中空炭素材料と無機粒子とを含む膜の製造方法を説明する。

本発明の膜は、ナノ構造中空炭素材料と無機粒子の混合物をロール成形やプレス成形を用いて膜にするシート成形法や、前記混合物が液体媒体中に分散された分散液を支持体上に塗布して分散液膜を形成し、次いで前記分散液から液体媒体を除去して膜を形成する塗布法等、公知の方法により製造することができる。

シート成形法では、まずナノ構造中空炭素材料と無機粒子とを混合機に投入して混合し、ペースト状混合物を得る。このとき、少量の液体媒体を加えることにより、混合物の均一性を向上させることができる。次に前記ペースト状混合物を、カレンダー成形等のロール成形やプレス成形等の成形方法でシート状に成形することにより、本発明の膜を得ることができる。また、前記した方法で得られた膜を、所定の厚みにするためにさらにロールにより圧延しても良い。膜に液体媒体が残存している場合には、液体媒体を蒸発させて除

去する。

厚みの均一な膜を容易に作製できることから、塗布法により膜を製造することが好ましい。ここで塗布法による本発明の膜の製造について更に詳細に説明する。塗布法とは、ナノ構造中空炭素材料と無機粒子とが液体媒体中に分散された分散液を支持体上に塗布して分散液膜を形成した後、前記分散液膜から液体媒体を除去して、ナノ構造中空炭素材料と無機粒子を含む膜を作製する方法である。塗布法では、先ず、ナノ構造中空炭素材料と無機粒子を含む分散液を調製する。分散液の調製方法としては、液体媒体に所定量のナノ構造中空炭素材料と無機粒子を添加して混合する方法、所定量のナノ構造中空炭素材料と無機粒子の混合物に液体媒体を添加して混合する方法、所定量の無機粒子が液体媒体に分散された中間分散液に所定量のナノ構造中空炭素材料を添加して混合する方法、所定量の無機粒子が液体媒体に分散された第1の中間分散液と所定量のナノ構造中空炭素材料が液体媒体に分散された第2の中間分散液とを混合する方法、所定量のナノ構造中空炭素材料が液体媒体に分散された中間分散液に無機粒子を添加して混合する方法が挙げられる。混合には、公知の混合機を用いることができる。無機粒子およびナノ構造中空炭素材料をより均一に分散させやすいことから、無機粒子が液体媒体に分散された中間分散液にナノ構造中空炭素材料を添加して分散させる方法により分散液を調製することが好ましい。また、分散性の高い膜を得るためには、中間分散液としてコロイダルシリカにナノ構造中空炭素材料を分散させて分散液を調製することが好ましい。コロイダルシリカとは、シリカまたはその水和物のコロイドである。

本発明における液体媒体は、特に限定されるものではない。分散液膜を形成した後に液体媒体を除去する際の、除去のしやすさや、分散液の取扱の観点から、液体媒体として、水、アルコール、水とアルコールの混合媒体を用いることが好ましく、水を用いることが最も好ましい。

本発明において分散液を作製する際に用いる装置としては、ボールミルや振動ミルなど一般に湿式粉砕で用いられる装置が挙げられる。ボールミルや振動ミルを用いる場合は、

特にボールや容器の限定はされるものではなく、目的とするナノ構造中空炭素材料、無機粒子の粒径によって選択すればよい。

分散液を支持体上に塗布して分散液膜を形成するのには、ハンディ・フィルムアプリケーションター、バーコーター、ダイコーター等の公知の塗布装置を用いることができる。形成した分散液膜から液体媒体を除去することにより、支持体上にナノ構造中空炭素材料と無機粒子を含む膜を形成することができる。

液体媒体を除去する方法としては、通常50～500℃の温度で液体媒体を蒸発させる方法が挙げられる。中間分散液としてコロイダルシリカを用いる場合、まず50～80℃の温度で1～60分の乾燥した後、さらに100～200℃の温度で1～360分乾燥することが、ナノ構造中空炭素材料同士の結着性を高め、造形性を高める観点から好ましい。また、塗布法で支持体上に膜を形成した後、膜の厚さを調整する為に支持体上の膜をプレスしても良い。

本発明の成形体の一態様は、ナノ構造中空炭素材料と無機粒子とを含む線である。ナノ構造中空炭素材料は電氣的にも特異性を持っているため、本発明の線は、コンデンサリード線、トランジスタリード線、半導体リード線、管球用リード線などの導線としても応用可能である。

次に本発明のナノ構造中空炭素材料と無機粒子とを含む線の製造方法を説明する。

本発明の線は、ナノ構造中空炭素材料と無機粒子の混合物をダイスより線状に押出して線に成形する押出し法など公知の方法により製造できる。

押出し法では、まずナノ構造中空炭素材料と無機粒子とを混合機に投入して混合し、ペースト状混合物を得る。このとき、少量の液体媒体を加えることにより、混合物の均一性を向上させることができる。次に前記ペースト状混合物を、押出し機のダイスより線状に押出し成形することにより、本発明の線を得ることができる。また、ダイスを加熱しておく事で押出し成形時に線中に存在している液体媒体を蒸発させて除去することができる。

混合物は、前記シート成形法の説明にて記載した方法で作製する事ができる。

## 実施例

以下、本件を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限られることではない。

### [実施例 1]

- 5      ナノ構造中空炭素材料は前記の方法で製造したものを用いた。用いたナノ構造中空炭素材料の炭素部は多層状であり、炭素部の厚みは16～20 nmであり、中空部の径は8～11 nmであり、また、BET比表面積は106 m<sup>2</sup>/gであった。無機粒子としてはコロイダルシリカ（日産化学工業のスノーテックスPS-S；平均粒径10～50 nm；球状シリカが50～200 nmの長さに結合した鎖状粒子；固形分濃度：20 wt%）を用いた。また、導電性を向上させるため導電材としてアセチレンブラック（電気化学工業株式会社のデンカブラック、平均粒径36 nm；50%プレス品）を用いた。

- ナノ構造中空炭素材料32.0 gとアセチレンブラック4.0 gにコロイダルシリカ80.0 gを添加し、さらに純水を添加して、固形分濃度30重量%のスラリーを調製した。該スラリーは、ナノ構造中空炭素材料32.0 g、アセチレンブラック4.0 g、シリカ16.0 gを含有していた。すなわちナノ構造中空炭素材料100重量部当りの無機粒子の量は50重量部であった。

- 厚さ20 μmのアルミニウム箔（支持体）上に、前記スラリーをハンディ・フィルムアプリケーションターを用いて塗布しスラリー膜を形成した後、60℃で1時間、さらに150℃で6時間加熱して水を除去することで、支持体上に膜を形成することが出来た。

- 20      また、電気特性の評価も行った。まず、得られた支持体と該支持体上に形成された膜とからなる積層体を1.5 cm×2.0 cmの大きさに2枚切り出した。それぞれの厚みは、77 μmと80 μmであった。これらを十分に乾燥した後、グローブボックス（窒素雰囲気）中で、ステンレス鋼を集電極として用い、図1に示すような電気二重層キャパシタを組み立てた。すなわち、前記2枚の積層体片を、電極膜同士が対向するように配置し、  
25      両電極膜間に天然セルロース紙（セパレーター）を配置してセルを形成し、これを電解液

(富山薬品工業株式会社のLIPASTE-P/TEMAF14N) と共にアルミニウム製ケースに封入し、電気二重層キャパシタを得た。

得られた電気二重層キャパシタを 300 mA/g の定電流で電圧が 2.8 V に達するまで充電後、300 mA/g の停電電で電圧が 0 V になるまで放電させることにより、充放電試験

5   を行った。この結果より電気抵抗を概算し、その結果を表 1 に示した。

[比較例 1]

コロイダルシリカを添加しなかった以外は、実施例 1 と同様にしてスラリーを調製した。該スラリーは、ナノ構造中空炭素材料 16.0 g、アセチレンブラック 2.0 g を含有していた。すなわち固体粒子 100 重量部当りの無機粒子の量は 0 重量部であった。次に、

10   実施例 1 と同様に支持体上に膜を形成させようとしたが、製膜できなかった。

[比較例 2]

ナノ構造中空炭素材料の代わりに活性炭を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてスラリーを調製した。該スラリーは、活性炭 16.0 g、アセチレンブラック 2.0 g、シリカ 8.0 g を含有していた。すなわち固体粒子 100 重量部当りの無機粒子の量は 44.4 重量部であった。厚さ 20  $\mu$ m のアルミニウム箔（支持体）上に、前記スラリーをハンディ・フィルムアプリーケーターを用いて塗布しスラリー膜を形成した後、60℃で 1 時間、さらに 150℃で 6 時間加熱して水を除去することで、支持体上に膜を形成することが出来た。

また、電気特性の評価も行った。使用した膜の厚みはそれぞれ、87  $\mu$ m、78  $\mu$ m で

20   あった。実施例 1 と同様に電極を作製し、電気二重層キャパシタを組み立て、充放電試験を行った。この結果より電気抵抗を概算し、その結果を表 1 に示した。

表 1

|               | 実施例 1                | 比較例 1 | 比較例 2              |
|---------------|----------------------|-------|--------------------|
| 活性炭[g]        | 0                    | 0     | 32.0               |
| ナノ構造中空炭素材料[g] | 32.0                 | 16.0  | 0                  |
| 導電剤[g]        | 4.0                  | 2.0   | 4.0                |
| 無機粒子[g]       | 16.0                 | 0     | 16.0               |
| 静電容量[F/g]     | 3.2                  | —     | 27.5               |
| 電気抵抗[Ω]       | $1.0 \times 10^{-3}$ | —     | $3.03 \times 10^1$ |

実施例 1 により作製した膜は、導電性が高いため乾電池、一次電池、二次電池、レドックスキャパシタ、ハイブリッドキャパシタ、電気二重層キャパシタなどの電極に用いることができるのはもちろん帯電防止、電磁波シールドや赤外線カットなどの導電膜としても応用可能である。

#### [実施例 2]

ナノ構造中空炭素材料 36.0 g とアセチレンブラック 2.8 g にコロイダルシリカ 12.0 g を添加し、さらに純水を添加して、固形分濃度 50 重量%のスラリーを調製した。該スラリーは、ナノ構造中空炭素材料 36.0 g、アセチレンブラック 2.8 g、シリカ 2.4 g を含有していた。すなわちナノ構造中空炭素材料 100 重量部当りの無機粒子の量は 6.6 重量部であった。

厚さ 20 μm のアルミニウム箔（支持体）上に、前記スラリーをハンディ・フィルムアプリケーションターを用いて塗布しスラリー膜を形成した後、60℃で 1 時間、さらに 150℃で 6 時間加熱して水を除去することで、支持体上に膜を形成することが出来た。得られた膜の厚さは 108 μm であった。

得られた膜から 3.0 cm × 3.0 cm の大きさの膜片 1 枚を切り出して、膜の表面抵抗を測定した。表面抵抗の測定にはロレスタ（株式会社ダイアインストルメンツ製）を用

いた。重量と膜厚から算出した密度と表面抵抗結果を表2に示した。

[実施例3]

コバルト酸リチウム（正極材）36.0gとナノ構造中空炭素材料2.8gにコロイダルシリカ12.0gを添加し、さらに純水を添加して、固形分濃度50重量%のスラリーを調製した。該スラリーは、コバルト酸リチウム36.0g、ナノ構造中空炭素材料2.8g、シリカ2.4gを含有していた。すなわちナノ構造中空炭素材料100重量部当りの無機粒子の量は85.7重量部であった。

厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔（支持体）上に、前記スラリーをハンディ・フィルムアプリケーターを用いて塗布しスラリー膜を形成した後、60℃で1時間、さらに150℃で6時間加熱して水を除去することで、支持体上に膜を形成することが出来た。得られた膜の厚さは75.0 $\mu$ mであった。

得られた膜から3.0cm×3.0cmの大きさの膜片1枚を切り出して、膜の表面抵抗を測定した。表面抵抗の測定にはロレスタ（株式会社ダイアインストルメンツ製）を用いた。重量と膜厚から算出した密度と表面抵抗結果を表2に示した。

15    なお、使用したコバルト酸リチウムは、日本化学株式会社の商品名「セルシードC-10N」（平均粒径：12.0 $\mu$ m）である。

[比較例3]

20    コバルト酸リチウム（セルシードC-10N）36.0gとアセチレンブラック2.8gにコロイダルシリカ12.0gを添加し、さらに純水を添加して、固形分濃度50重量%のスラリーを調製した。該スラリーは、コバルト酸リチウム36.0g、アセチレンブラック2.8g、シリカ2.4gを含有していた。すなわちナノ構造中空炭素材料は0重量部であった。

25    厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔（支持体）上に、前記スラリーをハンディ・フィルムアプリケーターを用いて塗布しスラリー膜を形成した後、60℃で1時間、さらに150℃で6時間加熱して水を除去することで、支持体上に膜を形成することが出来た。得られた

膜の厚さは  $85.3 \mu\text{m}$  であった。

得られた膜から  $3.0 \text{ cm} \times 3.0 \text{ cm}$  の大きさの膜片 1 枚を切り出して、膜の表面抵抗を測定した。表面抵抗の測定にはロレスタ（株式会社ダイアインストルメンツ製）を用いた。重量と膜厚から算出した密度と表面抵抗結果を表 2 に示した。

5

表 2

|                          | 実施例 2                 | 実施例 3              | 比較例 3              |
|--------------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|
| 正極材[g]                   | 0                     | 36.0               | 36.0               |
| ナノ構造中空炭素材料[g]            | 36.0                  | 2.8                | 0                  |
| 導電剤[g]                   | 2.8                   | 0                  | 2.8                |
| 無機粒子[g]                  | 2.4                   | 2.4                | 2.4                |
| 表面抵抗[ $\Omega/\square$ ] | $1.91 \times 10^{-1}$ | $4.67 \times 10^1$ | $5.14 \times 10^2$ |

#### 産業上の利用可能性

本発明によれば、ナノ構造中空炭素材料を含み、高い導電性を有する成形体を得ることができる。例えば、本発明の成形体を膜状にすれば、それは、その高い導電性を活かし、導電膜や帯電防止膜として応用可能であるし、本発明の成形体を線状にすれば、導線としての応用が可能となる。

10

## 請求の範囲

[1] ナノ構造中空炭素材料と無機粒子とを含み、前記ナノ構造中空炭素材料同士が前記無機粒子で結着されている成形体。

- 5 [2] ナノ構造中空炭素材料の各々が、炭素部および中空部を有し、中空部の全体が炭素部により囲まれた構造、中空部の一部が炭素部により囲まれた構造、または複数の炭素部が連結されまたは塊になっており、各々の炭素部が中空部の全体または一部を囲んでいる構造を有する第1項に記載の成形体。

- 10 [3] ナノ構造中空炭素材料が、以下の(A)、(B)の要件を満たす第2項に記載の成形体。

(A) ナノ構造中空炭素材料の炭素部の厚みが、1 nm～20 nmの範囲である。

(B) ナノ構造中空炭素材料の中空部の直径が、0.5 nm～90 nmの範囲である。

- 15 [4] 前記ナノ構造中空炭素材料は、以下の(1)、(2)、(3)および(4)の工程をこの順で含む方法により得られるナノ構造中空炭素材料である第1項～第3項のいずれか1項に記載の成形体。

(1) テンプレート触媒ナノ粒子を製造する工程。

(2) 前記テンプレート触媒ナノ粒子の存在下、炭素材料前駆体の重合を行い、前記テンプレート触媒ナノ粒子の表面に炭素材料中間体を形成させる工程。

- 20 (3) 前記炭素材料中間体を炭化して炭素材料を形成させ、ナノ構造複合材料を製造する工程。

(4) 前記ナノ構造複合材料から、テンプレート触媒ナノ粒子を除去して、ナノ構造中空炭素材料を製造する工程。

[5] 前記無機粒子がシリカである第1項～第4項のいずれか1項に記載の成形体。

[6] 膜状である、第1項～第5項のいずれか1項に記載の成形体。

- 25 [7] 第1項に記載の成形体の製造方法であって、

ナノ構造中空炭素材料と無機粒子とが液体媒体中に分散された分散液を支持体に塗布して分散液膜を形成すること、および  
前記分散液膜から前記液体媒体を除去してナノ構造中空炭素材料と無機粒子とを含む膜を形成すること

5   を含む方法。

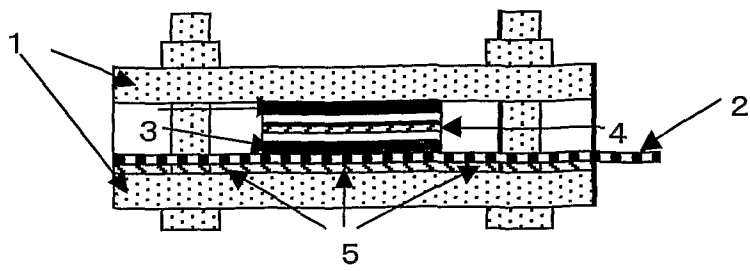


図 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/060203

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02(2006.01) i, H01G9/058(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 | 1996-2009 |
| 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)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2003-303539 A (Mitsubishi Electric Corp.),<br>24 October, 2003 (24.10.03),<br>Claims 1 to 3<br>(Family: none)                       | 1-7                   |
| X         | JP 2004-148305 A (Osaka Gas Co., Ltd.),<br>27 May, 2004 (27.05.04),<br>Par. Nos. [0093], [0094], [0096]<br>(Family: none)              | 1-7                   |
| X         | JP 2008-37919 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.),<br>21 February, 2008 (21.02.08),<br>Par. Nos. [0044] to [0046], [0085]<br>(Family: none) | 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  
21 August, 2009 (21.08.09)

Date of mailing of the international search report  
08 September, 2009 (08.09.09)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/060203

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2007-290913 A (Sharp Corp.),<br>08 November, 2007 (08.11.07),<br>Claim 4; Par. Nos. [0019], [0036]<br>& US 2007/0249493 A1                                                                                                          | 1-7                   |
| A         | WO 2007/044614 A2 (HEADWATERS NANOKINETIX,<br>INC.),<br>19 April, 2007 (19.04.07),<br>Claim 1; page 14, lines 4 to 12; page 14, lines<br>17 to 18; page 15, lines 4 to 5<br>& JP 2009-514762 A & US 2007/0265162 A1<br>& EP 1931595 A2 | 3, 4                  |
| P, A      | WO 2009/008558 A1 (Sumitomo Chemical Co.,<br>Ltd.),<br>15 January, 2009 (15.01.09),<br>Claims 1 to 5; page 13, lines 16 to 17<br>& JP 2009-38023 A                                                                                     | 1-7                   |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2009/060203

**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 cannot be considered novel and does not have a special technical feature. Consequently, the inventions of claims 1-7 do not satisfy the requirement of unity of invention. In this connection, the invention of claims 1-6 is regarded as the main invention.

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

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, 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, H01G9/058 (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 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)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 2003-303539 A (三菱電機株式会社) 2003.10.24, 請求項1-3 (ファミリーなし)                 | 1-7            |
| X               | JP 2004-148305 A (大阪瓦斯株式会社) 2004.05.27, 【0093】, 【0094】, 【0096】 (ファミリーなし) | 1-7            |
| X               | JP 2008-37919 A (三菱レイヨン株式会社) 2008.02.21, 【0044】-【0046】, 【0085】 (ファミリーなし) | 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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 8 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 9 . 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)

西山 義之

4 G

3 1 2 9

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<br>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<br>請求項の番号 |
| X                     | JP 2007-290913 A (シャープ株式会社) 2007.11.08, 請求項4, 【0019】, 【0036】 & US 2007/0249493 A1                                                                                             | 1-7            |
| A                     | WO 2007/044614 A2 (HEADWATERS NANOKINETIX, INC.)<br>2007.04.19, 請求項1, 第14頁第4行-第12行, 第14頁第17行-第18<br>行, 第15頁第4行-第5行 & JP 2009-514762 A & US 2007/0265162 A1<br>& EP 1931595 A2 | 3, 4           |
| P, A                  | WO 2009/008558 A1 (住友化学株式会社) 2009.01.15, 請求項1-5, 第<br>13頁第16行-第17行 & JP 2009-38023 A                                                                                          | 1-7            |

## 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に係る発明は新規性が認められず、特別な技術的特徴を有さない。したがって、請求項1－7に係る発明は、発明の単一性の要件を満たしていない。なお、請求項1－6に係る発明が主発明である。

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。