

(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7月1日(01.07.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/074281 A1

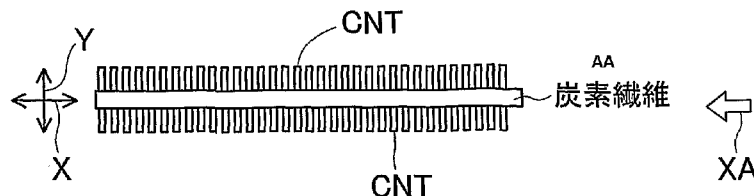
- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)
C23C 16/26 (2006.01) H01M 4/96 (2006.01)
D01F 9/127 (2006.01) H01G 9/058 (2006.01)
H01M 4/583 (2010.01) H01M 8/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/071730
- (22) 国際出願日: 2009年12月18日(18.12.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-324953 2008年12月22日(22.12.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): アイシン精機株式会社 (AISIN SEIKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4488650 愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 Aichi (JP). トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古池陽祐 (KOIKE, Yosuke) [JP/JP]; 〒4488650 愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 大川宏 (OHKAWA, Hiroshi); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目2番5号 Aichi (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

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITE CARBON AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 複合型炭素およびその製造方法

図1



AA Carbon fiber

(57) Abstract: Disclosed is a composite carbon having a novel structure. This composite carbon has fibrous carbon which extends in the direction of the long axis, and multiple carbon nanotubes which are formed on the surface of the fibrous carbon and have a smaller diameter than the diameter of the fibrous carbon. The carbon nanotubes are formed as a group of multiple carbon nanotubes, with the lengthwise directions of each of the carbon nanotubes aligned in the same direction.

(57) 要約: 新規な構造を有する複合型炭素が提供される。この複合型炭素は、長軸方向に沿って延びる繊維状炭素と、繊維状炭素の表面に形成された、繊維状炭素の径よりも小さな径をもつ多数のカーボンナノチューブとを備えている。カーボンナノチューブは、各カーボンナノチューブの長さ方向が同じ方向にそろった多数のカーボンナノチューブの群として形成されている。



WO 2010/074281 A1



(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))

明細書

複合型炭素およびその製造方法

技術分野

本発明は、繊維状炭素の表面に極微小の多数のカーボンナノチューブを生成させた構造をもつ複合型炭素およびその製造方法に関する。

背景技術

特許文献 1, 2 には、炭素繊維の外周面に、極微小のカーボンナノチューブを多数個ランダムに集積させた複合型炭素が開示されている。特許文献 1 では、カーボンペーパーの表面に鉄触媒を付着させる工程、そのカーボンペーパーの両端を金属電極で挟み、そのカーボンペーパーをメタノール中に浸漬させ、電極間に直流電流を通電してカーボンペーパーを 800℃ に加熱させ、これによりカーボンペーパーを構成する炭素繊維の表面の全体にカーボンナノチューブを形成させる方法が開示されている。上記した特許文献に係るカーボンナノチューブは、カーボンナノチューブの長さ方向が炭素繊維の長軸方向に対して同じ方向に揃った構造ではない。

特許文献 1：特開 2005-213700 号公報

特許文献 2：特開 2007-194354 号公報

発明の開示

本発明は上記した実情に鑑みてなされたものであり、極微小の多数個のカーボンナノチューブを方向性を持たせて繊維状炭素の外表面に集積させた新規な構造を有する複合型炭素およびその製造方法を提供することを課題とする。

本発明の複合型炭素は、長軸方向に沿って延びる繊維状炭素と、繊維状炭素の表面に形成された、繊維状炭素の径よりも小さな径をもつ多数のカーボンナノチューブとを備えており、カーボンナノチューブは、カーボンナノチューブの長さ

方向が同じ方向にそろった多数のカーボンナノチューブの群として形成されていることを特徴とする。

本発明に係る複合型炭素の製造方法は、表面にアルミニウムの下地とアルミニウムの下地の上に設けられた鉄の触媒とを有すると共に、長軸方向に沿って延びる繊維状炭素を用意する工程と、

炭素源をCVD装置でCVD処理することにより、繊維状炭素の径よりも小さな径をもつ多数のカーボンナノチューブを繊維状炭素の表面に形成すると共に、カーボンナノチューブの長さ方向が同じ方向にそろった多数のカーボンナノチューブの群としてカーボンナノチューブを形成する工程とを実施することを特徴とする。

このような本発明に係る複合型炭素によれば、繊維状炭素の長軸方向に直交する方向に沿ってカーボンナノチューブの長さ方向が配向するように、多数のカーボンナノチューブが繊維状炭素の表面に生成されている。このため繊維状炭素に比べて、比表面積を高めるのに有利な新規な構造をもつ複合型炭素を提供することができる。また長いカーボンナノチューブを成長させることができるため、カーボンナノチューブのアスペクト比（長軸／短軸）を向上させるのに有利な新規な構造をもつ複合型炭素を提供することができる。

このような複合型炭素は、比表面積の増加、多孔質性の向上、電気抵抗の低減、導電性の向上に貢献することができる。更に、複合型炭素が触媒を担持する場合には、触媒利用率の向上を期待できる。このような複合型炭素は、例えば、燃料電池に使用される炭素材料、キャパシタ、リチウム電池、二次電池、湿式太陽電池などの電極等に使用される炭素材料、産業機器の電極等に利用することができる。

図面の簡単な説明

図1は実施例1に係り、複合型炭素の概念を示す模式図である。

図2は実施例1に係り、異なる方向から視認する複合型炭素の概念を示す模式図である。

図3は実施例1に係り、複合型炭素の電子顕微鏡写真（SEM）を示す図であ

る。

図4は実施例1に係り、複合型炭素の電子顕微鏡写真（SEM）を示す図である。

図5は実施例1に係り、複合型炭素のカーボンナノチューブ付近を拡大して示す電子顕微鏡写真（SEM）を示す図である。

図6は実施例1に係り、複合型炭素のカーボンナノチューブ付近を更に拡大して示す電子顕微鏡写真（SEM）を示す図である。

図7は実施例5に係り、複合型炭素の電子顕微鏡写真（SEM）を示す図である。

図8は実施例5に係り、複合型炭素の電子顕微鏡写真（SEM）を示す図である。

図9は実施例5に係り、複合型炭素の電子顕微鏡写真（SEM）を示す図である。

図10は実施例6に係り、複合型炭素の電子顕微鏡写真（SEM）を示す図である。

図11は実施例6に係り、複合型炭素の電子顕微鏡写真（SEM）を示す図である。

図12は参考例1に係り、複合型炭素の電子顕微鏡写真（SEM）を示す図である。

図13は参考例1に係り、複合型炭素の電子顕微鏡写真（SEM）を示す図である。

図14は適用例に係り、燃料電池を模式的に示す断面図である。

図15は適用例に係り、キャパシタを模式的に示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の複合型炭素は、1本1本の繊維状炭素の表面側に多数のカーボンナノチューブを生成させた構造をもつ。カーボンナノチューブの長さおよび径は、繊維状炭素の長さおよび径よりもそれぞれ小さい。この場合、カーボンナノチューブの長さ方向が繊維状炭素の長軸方向に直交する方向に沿うように、多数のカー

ボンナノチューブが繊維状炭素の表面に対して群を構成しつつ配向している。この場合、複合型炭素の比表面積および導電パスを増加させるのに有利となる。また細孔の大きさや細孔分布などの細孔制御にも有利となる。

上記した繊維状炭素は繊維状をなす炭素とすることができる。繊維状炭素としては例えば炭素繊維自体とすることができる。繊維状炭素は、連続的に延びる長繊維でも良いし、繊維長さが30ミリメートル以下の短繊維でも良い。あるいは繊維状炭素としては、カーボンペーパー、カーボクロス、カーボンフェルト等といった炭素繊維集積体を構成する炭素繊維とすることができる。カーボンナノファイバとすることもできる。従って、炭素繊維集積体は、カーボンペーパー、カーボクロス、カーボンフェルトのうちの一つであることが好ましい。カーボンペーパーは、炭素繊維およびセルロース系焼失繊維（例えばパルプ）を含む分散液を抄紙用の網体で抄紙して繊維集積体を形成した後、セルロース系焼失繊維を焼失させて形成されているものを採用できる。なお、繊維状炭素の繊維長および繊維径はカーボンナノチューブを保持できるものであれば良く、特に限定されるものではないが、繊維長さとしては5nm～300mm、特に1nm～10mm、繊維径としては5nm～100μm、3nm～10μmが例示される。また繊維長さとしては5μm～300mm、特に1μm～10mm、繊維径としては5μm～100μm、3μm～10μmが例示される。

ここで、群を構成するカーボンナノチューブは、カーボンナノチューブの長さ方向が繊維状炭素の長軸方向に直交するように配向していても良い。あるいは、カーボンナノチューブの長さ方向が繊維状炭素の長軸方向に直交する方向に対して角度 θ となるように、カーボンナノチューブは配向していても良い。角度 θ としては0～プラスマイナス45°、あるいは、0～プラスマイナス30°、あるいは、0～プラスマイナス10°、あるいは、0～プラスマイナス5°、あるいは、0～プラスマイナス3°が例示される。要するには、本発明によれば、群を構成する多数のカーボンナノチューブは、カーボンナノチューブの長さ方向が繊維状炭素の長軸方向に直交する方向（即ち、繊維状炭素の径方向）に沿って配向している。ただし、ここで言う角度 θ は、カーボンナノチューブの成長直後の角度であり、後修飾（白金担持、電解液含浸他）によりカーボンナノチューブが

凝集して θ が 90° 近傍まで倒れることもある。

カーボンナノチューブを生成させるにあたり、炭素源として、アルカン、アルケン、アルキン等の脂肪族炭化水素、アルコール、エーテル等の脂肪族化合物、芳香族炭化水素等の芳香族化合物が挙げられる。従って、炭素源として、アルコール系の原料ガス、炭化水素系の原料ガスを用いるCVD法が例示される。アルコール系の原料ガスとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール等のガスが例示される。更に炭化水素系の原料ガスとしてはメタンガス、エタンガス、アセチレンガス、プロパンガス等が例示される。

本発明に係る複合型炭素によれば、カーボンナノチューブの群は、繊維状炭素の周方向において間隔で隔てて複数の群として形成されている形態が例示される（図2参照）。この場合、カーボンナノチューブの群は、炭素繊維の周方向において、1群、2群、3群、4群のうちのいずれかとして生成されていることが好ましい。また本発明に係る複合型炭素によれば、多数のカーボンナノチューブは、繊維状炭素の長軸方向に沿って並設されており、カーボンナノチューブの群を形成している（図1参照）。この場合、多数のカーボンナノチューブは繊維状炭素の長軸方向に沿って並設されている。この場合、複合型炭素の比表面積の増加に一層有利である。カーボンナノチューブの長さは、繊維状炭素の長さよりも小さい方が好ましい。

繊維状炭素は、複数の炭素繊維を含む炭素繊維集積体を構成する炭素繊維であることが好ましい。カーボンナノチューブは、CVD法により形成されていることが好ましい。カーボンナノチューブは、繊維状炭素の表面に形成された鉄の薄膜上に形成されていることが好ましい。鉄の薄膜は、繊維状炭素の表面に設けられたアルミニウムの下地上に形成されていることが好ましい。アルミニウムの下地の厚さは $20 \sim 50 \text{ nm}$ であり、鉄の薄膜の厚さは $18 \sim 80 \text{ nm}$ 、 $20 \sim 65 \text{ nm}$ であることが好ましい。

複合型炭素の製造方法によれば、アルミニウムの下地とアルミニウムの下地上に設けられた鉄の触媒とを有すると共に、長軸方向に沿って延びる繊維状炭素を用意する。この場合、繊維状炭素の表面にアルミニウムの下地を形成する。そ

の後、アルミニウムの下地の上に鉄の触媒を設ける。アルミニウムの下地の厚さは2～50nm、10～50nm、20～50nmであることが好ましい。鉄の薄膜の厚さは2～80nm、10～80nm、20～65nmであることが好ましい。但し、当該厚さはこれらに限定されるものではない。

そして、炭素源をCVD装置でCVD処理することにより、繊維状炭素の径よりも小さな径をもつ多数のカーボンナノチューブを繊維状炭素の表面に形成すると共に、カーボンナノチューブの長さ方向が同じ方向にそろった多数のカーボンナノチューブの群としてカーボンナノチューブを形成する工程とを実施する。このように繊維状炭素の上にアルミニウムの下地を設け、アルミニウムの下地の上に鉄の触媒を設ければ、繊維状炭素の上に鉄の触媒を設けた場合に比較して、カーボンナノチューブの長さ方向が同じ方向にそろった多数のカーボンナノチューブの群としてカーボンナノチューブを効果的に形成することができる。その理由としては、必ずしも明確ではないが、アルミニウムの下地が形成されている方が、鉄の触媒をより微細にできるためと推察される。

(実施例1)

以下、本発明の実施例1について図1～図5を参照して説明する。本実施例の複合型炭素は、繊維状炭素として機能する炭素繊維と、多数のカーボンナノチューブとを備えている。ここで、炭素繊維の長軸方向に直交する方向に沿ってカーボンナノチューブの長さ方向が配向するように、多数のカーボンナノチューブは炭素繊維に対して配向して群として形成されている。本実施例の複合型炭素の製造工程について説明を加える。

(カーボンペーパーの作製)

まず、繊維状炭素として機能する炭素繊維と、熱処理により焼失する焼失繊維として機能するパルプとを用意した。この炭素繊維およびパルプ（セルロース系焼失繊維）を水に分散させた分散液を形成した。パルプは、抄紙操作において炭素繊維の捕獲率を高める機能を果たす。分散液の配合比は質量比で炭素繊維：パルプ＝6：4としたが、特に限定されるものではなく、要するに炭素繊維をシート状に捕獲できれば良い。水の配合割合は特に限定されるものではなく、抄紙できる配合割合であれば良い。上記した炭素繊維は、ピッチ系炭素繊維（繊維長：

平均 3 mm、繊維径：平均 $15\ \mu\text{m}$ ）と、PAN系炭素繊維（繊維長：平均 3 mm、繊維径：平均 $7\ \mu\text{m}$ ）とが混在していた。

上記した分散液を抄紙用の網体で抄紙し、水分と固形分とを分離させた。これにより固形分である炭素繊維およびパルプを集積させたカーボンシート（炭素繊維パルプ集積体）を形成した。

上記したカーボンシートを大気中（酸素含有雰囲気）において所定温度で所定時間（ $380^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間）加熱して熱処理した。これによりカーボンシートに含まれているパルプを焼失させ、カーボンペーパーを形成した。カーボンペーパーは、多数の炭素繊維が絡み合った構造をもつ炭素繊維の集積体であり、多数の細孔を有する。上記した熱処理の温度および時間は、カーボンシートに含まれているパルプを焼失させ得る温度および時間であれば良く、上記した温度および時間に限定されない。熱処理後のカーボンペーパーの坪量は、 $4.0\ \text{mg}/\text{cm}^2$ あった。なお、坪量は上記した値に限定されるものではなく、適宜変更される。

（カーボンナノチューブの成長）

上記したカーボンペーパーを、スパッタリング装置の反応容器内に設置し、アルミニウム源を用いスパッタリング法（物理的成膜法）によりアルミニウムの下地をカーボンペーパーに成膜させた。アルミニウム源は純アルミニウムターゲットを使用した。この場合、反応容器内の圧力を $0.6\ \text{Pa}$ 、基板の温度を常温域（ 25°C ）、アルミニウムの下地の厚みを $20\ \text{nm}$ とした。更に、下地の上に、スパッタリング法により鉄源を用い、鉄の薄膜（鉄の層）を成膜させた。鉄源は純鉄ターゲットを使用した。ここで、鉄の薄膜の厚みを $20\ \text{nm}$ とした。アルミニウムの下地および鉄の薄膜は、カーボンナノチューブを成長させる触媒として機能できる種材を構成する。なお、下地および薄膜の厚みについては、オージェ電子分光分析装置（AES）により測定した。なお、下地および薄膜の材質および／または厚みは、触媒作用に影響を与えるため、カーボンナノチューブの群の生成にあたり重要であると考えられる。鉄の薄膜を積層後（薄膜を成膜させた後）、圧力 $100\ \text{Pa}$ の真空条件下で 350°C 、5 分間熱処理し、カーボンナノチューブ成長用の種触媒が準備される。

その後、CVD（Chemical Vapor Deposition）処理装置を用い、カーボンナ

ノチューブを成長させた。CVD処理は、カーボンナノチューブを構成する炭素源として機能する原料ガスをキャリアガスによって反応部に導き、カーボンペーパーを構成する炭素繊維の表面において原料ガスを分解または反応させる処理である。CVD処理では、あらかじめ10Paに真空引きされた反応容器中にキャリアガスとしてアルゴンガスを導入し、圧力を 4×10^4 Paに調整した。その後、カーボンペーパーの表面温度を780℃に昇温させ、その雰囲気中で液体エタノール5ccを揮発させながら6分間反応させる。これによりカーボンペーパーを構成する炭素繊維に、極微小の多数のカーボンナノチューブ(CNT)を成長させた。このようにして本実施例に係る複合型炭素を形成した。

本実施例によれば、カーボンペーパーの上面にアルミニウムの下地および鉄の薄膜が生成されるため、カーボンナノチューブはカーボンペーパーの上面側の炭素繊維に生成し易かった。但し、観察したところ、カーボンナノチューブは、カーボンペーパーの厚み方向の内部側の炭素繊維にも生成することができた。

本実施例において実際に製造された複合型炭素においては、多数のカーボンナノチューブは群をなしており、カーボンナノチューブの長さ方向が繊維状炭素の長軸方向にほぼ直交する方向に沿って配向していた。カーボンナノチューブは多少カールしていた。

走査型電子顕微鏡(SEM)で測定したところ、カーボンナノチューブの長さは10～30マイクロメートルであった。透過型電子顕微鏡(TEM)で測定したところ、カーボンナノチューブの径は10～30nmであった。CVD前後の重量差よりカーボンナノチューブの担持量は 0.3 mg/cm^2 であった。

図1および図2は、上記した製造方法で製造された複合型炭素をそれぞれ異なる方向から視認した概念図を模式的に示す。図1および図2に示すように、複合型炭素については、カーボンペーパーを構成する多数の炭素繊維(繊維状炭素)と、炭素繊維の1本1本の表面に成長している極微小サイズの多数個のカーボンナノチューブ(CNT)の群とを有していることが、電子顕微鏡により観察された。

ここで、図1から理解できるように、炭素繊維の長軸方向(矢印X方向)に沿って複合型炭素が視認されるとき、極微サイズをなす多数のカーボンナノチューブの群は、炭素繊維の長軸方向(矢印X方向)において互いに高密度状態で隣設

しつつ、カーボンナノチューブの長さ方向が互いに同じ方向にそろった霜柱状に密集状態で成長していることが観察された。

図2は、異なる方向（図1に示す矢印X方向）から複合型炭素を視認した状態を示す。図2から理解できるように、炭素繊維の長軸の端方向から複合型炭素が視認されるとき、炭素繊維の1本1本について、カーボンナノチューブ（CNT）の長さ方向は、炭素繊維の長軸方向（矢印X方向）に直交する方向（矢印Y方向、炭素繊維の径方向）に沿って配向していた。そしてカーボンナノチューブの群は、炭素繊維の周方向（図2に示す矢印R方向）において、空間を形成するように約90°の間隔で隔てて複数の群（4つの群）として生成されていた。かかる空間は、多孔質性の向上、ガス透過性の向上に貢献できると推察される。

すなわち、図2に示す形態によれば、観察部位によっては、複数列（4列）を形成するカーボンナノチューブの群が、あたかも多数個（4個）の翼を形成するように、各炭素繊維の周方向（矢印R方向）においてほぼ均等の間隔を隔てて生成されていた。このような構造をもつ複合型炭素が得られる理由としては、現時点では、必ずしも明確ではない。本発明者が現時点で推測するところ、触媒として機能する鉄の薄膜で形成された種材が、基材である炭素繊維による成長の妨げを抑制しながら、カーボンナノチューブの配向成長を促していると推察される。

本実施例によれば、カーボンペーパーの上にアルミニウムの下地を設け、アルミニウムの下地の上に鉄の触媒を設けている。この場合、アルミニウムの下地を設けることなく、カーボンペーパーの上に鉄の触媒を設けた場合に比較して、カーボンナノチューブの長さ方向が同じ方向にそろった多数のカーボンナノチューブの群としてカーボンナノチューブを効果的に形成することができる。その理由としては、必ずしも明確ではないが、アルミニウムの下地が形成されている方が、鉄の触媒をより微細にできるためと推察される。

上記した複合型炭素を観察したところ、観察部位によっては、カーボンナノチューブの群は、炭素繊維の周方向（矢印R方向）において約180°の間隔で隔てて2群として生成されていた場合もあった。更に、観察部位によっては、カーボンナノチューブの群は、炭素繊維の周方向（矢印R方向）において約120°の間隔で隔てて3群として生成されていた場合もあった。更に、観察部位によっ

て1群として生成されていた場合もあった。

上記したように形成された複合型炭素を異なる部位で撮影した走査型の電子顕微鏡写真（SEM）を、基準サイズと共に図3～図6に示す。図3～図6に示すように、炭素繊維の長さおよび径よりも小さな長さおよび径をもつカーボンナノチューブが、炭素繊維の長軸方向に沿って生成している群の状態（霜柱状）が理解される。図3～図6に示すように、群を構成する多数のカーボンナノチューブの長さ方向は、炭素繊維の長軸方向に直交する方向（炭素繊維の径方向）に沿うように、多数のカーボンナノチューブは霜柱状に配向していた。図6は、カーボンナノチューブ付近を拡大して示す拡大写真を基準サイズと共に示す。

本実施例で製造された複合型炭素は、比表面積の増加、多孔質性の向上に貢献することができる。更に炭素繊維上にカーボンナノチューブが直接形成されているため、カーボンナノチューブと炭素繊維との間の界面抵抗が低く、導電性の向上および電気抵抗の低減化にも貢献することができる。更に、複合型炭素が白金粒子等の触媒を担持する場合には、触媒利用率の向上を期待することができる。なお、カーボンペーパーの片面側を原料ガスに曝した状態でCVDしたが、カーボンペーパーの両面とも原料ガスに曝すか、片面側を原料ガスに曝した状態でCVDしたのち、他面側を原料ガスに曝した状態でCVDしてもよい。

本実施例によれば、前述したように、炭素繊維の表面に形成されたアルミニウムの下地の上に鉄の薄膜が形成されている。アルミニウムの下地が炭素繊維の表面に形成されている場合には、触媒として機能する鉄の微粒子を微細化させ、本発明に係る構造の複合型炭素を形成させるのに有効であると考えられる。

（実施例2）

実施例2は実施例1と基本的には同様の手順で形成した。本実施例によれば、実施例1と同様なカーボンペーパーを基板に載せた状態で、スパッタリング装置の反応容器内に設置し、スパッタリング法により鉄の薄膜をカーボンペーパーに成膜させた。この場合、反応容器内の圧力を0.6Pa、基板の温度を常温域（25℃）、下地の厚みを50nm、薄膜の厚みを65nmとした。

本実施例においても、実施例1の場合と同様に、複合型炭素は、カーボンペーパーを構成する多数の炭素繊維と、各炭素繊維の表面側に霜柱状（配向状）に成長

している極微小サイズの多数個のカーボンナノチューブの群とを有していた。カーボンナノチューブの長さ方向が、繊維状炭素の長軸方向に直交する方向に沿うように、多数のカーボンナノチューブは炭素繊維の1本1本に成長していた。

(実施例3)

実施例3について説明する。本実施例の手順によっても、本発明の複合型炭素は作製され得ると考えられる。カーボンペーパーの作製は実施例1と同様に実施できる。上記したカーボンペーパーの上に、スパッタリング法によりアルミニウムの下地の厚みを20nm、鉄の薄膜の厚みを20nmとすることができる。鉄の薄膜は、カーボンナノチューブを触媒として成長させる種材を構成することができる。

その後、CVD処理装置を用い、炭素源となる原料ガスとしてアセチレンガス（炭化水素ガス）を使用し、キャリアガスとして窒素ガスを使用し、アセチレンガス200cc/分（5～500cc/分）および窒素ガス1000cc/分（10～5000cc/分）を導入し、圧力を 10^5 （ $10^3 \sim 10^5$ ）Paでカーボンナノチューブを成長させることができる。この場合、ガス流量としては反応温度（カーボンペーパー表面温度）としては700℃～900℃、770～830℃、800℃を選択することができる。反応時間としては1～60分間、10分間が考えられる。

(実施例4)

実施例4について説明する。本実施例の手順によっても、本発明の複合型炭素は作製され得ると考えられる。カーボンペーパーの作製は実施例1と同様に実施できる。上記したカーボンペーパーの上に、湿式ディップ法により鉄の薄膜を成膜する。この場合、エタノールおよびテルピネオールの混合溶媒（配合比：質量比で8：2）に、粉末状の硝酸鉄9水和物を0.3（0.001～1）mol/Lの濃度で溶解させる溶液を形成する。この溶液にカーボンペーパーを浸漬させた後、所定の速度で溶液からカーボンペーパーを引き上げ、乾燥させる。引き上げ速度は、0.01～1.0ミリメートル/秒の速度が考えられるが、これらに限定されるものではない。乾燥温度は200～350℃、250℃が考えられる。これによりカーボンペーパーに鉄の薄膜を成膜できる。

(実施例 5)

実施例 5 について説明する。まず、繊維状炭素として、カーボンペーパーを用いた（東レ株式会社，TGP-H-060，厚み $170\text{ }\mu\text{m}$ ）。カーボンペーパーには実施例 1 のような熱処理は施されていない。カーボンペーパーによれば、強度および導電性を良好に期待できる。上記したカーボンペーパーを、実施例 1 の条件とほぼ同様に、スパッタリング装置の反応容器内に設置し、スパッタリング法によりアルミニウムの下地（厚さ： 7 nm ）をカーボンペーパーに成膜させた。この場合、反応容器内の圧力を 0.6 Pa 、基板の温度を常温域（ 25°C ）とした。その後、下地の上に、スパッタリング法により鉄の薄膜（厚み： 5 nm ）を成膜させた。これによりカーボンナノチューブ成長用の種触媒が準備された。

その後、CVD（Chemical Vapor Deposition）処理装置を用い、カーボンナノチューブをカーボンペーパーに成長させた。この場合、あらかじめ 10 Pa に真空引きされた反応容器中にキャリアガスとして窒素ガスを導入し、容器内の圧力を 0.1 MPa に調整した。その後、基板の温度を 620°C に昇温させた状態で、アセチレンと窒素とが混合した原料ガス（流量比 1 : 5）を容器内に供給した。そして原料ガスの雰囲気下で、基板温度 620°C から 650°C まで昇温させながら 6 分間反応させた。原料ガスの流量は 1000 cc/分 とした。これによりカーボンペーパーを構成する炭素繊維に、極微小の多数のカーボンナノチューブ（CNT）を成長させた。このようにして本実施例に係る複合型炭素を形成した。

図 7～図 9 は本実施例に係る複合型炭素の構造を基準サイズと共に示す SEM 写真である。図 7～図 9 に示すように、炭素繊維の長さおよび径よりも小さな長さおよび径をもつカーボンナノチューブが、炭素繊維の長軸方向に沿って生成している群の状態（霜柱状）が理解される。図 7～図 9 に示すように、群を構成する多数のカーボンナノチューブの長さ方向が炭素繊維の長軸方向に直交する方向に沿うように、多数のカーボンナノチューブは配向していた。更に、カーボンナノチューブの群は、炭素繊維の周方向において間隔で隔てて複数の群として形成されていた。

(実施例 6)

実施例 6 について説明する。まず、繊維状炭素として、カーボンペーパーを用い

た（東レ株式会社，TGP-H-060）。カーボンペーパーには実施例1のような熱処理は施されていない。上記したカーボンペーパーを、実施例1の条件とほぼ同様に、スパッタリング装置の反応容器内に設置し、スパッタリング法によりアルミニウムの下地（厚さ：7 nm）をカーボンペーパーに成膜させた。この場合、反応容器内の圧力を0.6 Pa、基板の温度を常温域（25℃）とした。その後、下地の上に、スパッタリング法により鉄の薄膜（厚み：15 nm）を成膜させた。これによりカーボンナノチューブ成長用の種触媒が準備された。

その後、実施例5の条件と同様に、CVD（Chemical Vapor Deposition）処理装置を用い、カーボンナノチューブをカーボンペーパーに成長させた。これによりカーボンペーパーを構成する炭素繊維に、極微小の多数のカーボンナノチューブ（CNT）を成長させた。このようにして本実施例に係る複合型炭素を形成した。

図10および図11は、本実施例に係る複合型炭素の構造を基準サイズと共に示すSEM写真である。図10および図11に示すように、炭素繊維の長さおよび径よりも小さな長さおよび径をもつカーボンナノチューブが、炭素繊維の長軸方向に沿って生成している群の状態（霜柱状）が理解される。図10に示すように、群を構成する多数のカーボンナノチューブの長さ方向が炭素繊維の長軸方向に直交する方向に沿うように、多数のカーボンナノチューブは配向していた。更に図10に示すように、カーボンナノチューブの群は、炭素繊維の周方向において間隔で隔てて複数の群として形成されていた。

本実施例によれば、カーボンペーパーの上面にアルミニウムの下地および鉄の薄膜がこの順に生成されるため、カーボンナノチューブはカーボンペーパーの上面側の炭素繊維に生成し易かった。但し、観察したところ、カーボンナノチューブは、カーボンペーパーの厚み方向の内部側の炭素繊維にも生成することができた。本実施例において実際に製造された複合型炭素においては、多数のカーボンナノチューブは群をなしており、カーボンナノチューブの長さ方向が繊維状炭素の長軸方向にほぼ直交する方向に沿って配向していた。

走査型電子顕微鏡（SEM）で測定したところ、カーボンナノチューブの長さは10～30マイクロメートルであった。透過型電子顕微鏡（TEM）で測定したところ、カーボンナノチューブの径は10～30 nmであった。CVD前後の

重量差よりカーボンナノチューブの担持量は 0.3 mg/cm^2 であった。

(参考例 1)

参考例 1 について説明する。まず、繊維状炭素として、カーボンペーパーを用いた（東レ株式会社，TGP-H-060）。カーボンペーパーには実施例 1 とは異なり、熱処理は施されていない。上記したカーボンペーパーを、実施例 1 の条件とほぼ同様に、スパッタリング装置の反応容器内に設置し、スパッタリング法により鉄の薄膜（厚さ： 15 nm ）をカーボンペーパーに成膜させた。アルミニウムの下地を形成しなかった。この場合、反応容器内の圧力を 0.6 Pa 、基板の温度を常温域（ 25°C ）とした。カーボンナノチューブ成長用の種触媒を準備した。その後、実施例 5 の条件と同様に、CVD（Chemical Vapor Deposition）処理装置を用い、カーボンナノチューブをカーボンペーパーに成長させた。これによりカーボンペーパーを構成する炭素繊維に、極微小の多数のカーボンナノチューブ（CNT）を成長させた。このようにして参考例 1 に係る複合型炭素を形成した。

図 1 2 および図 1 3 は参考例 1 の結果を示す。図 1 2 および図 1 3 に示すように、カーボンペーパーを形成する炭素繊維の外周面全体に多数の微小なカーボンナノチューブが形成されていた。カーボンナノチューブは、これの長さ方向が同じ方向にそろっている構造ではない。

(適用例 1)

図 1 4 はシート型の燃料電池の要部の断面を模式的に示す。燃料電池は、燃料極用の配流板 101 と、燃料極用のガス拡散層 102 と、燃料極用の触媒を有する触媒層 103 と、炭化フッ素系または炭化水素系の高分子材料で形成されたイオン伝導性（プロトン伝導性）を有する電解質膜 104 と、酸化剤極用の触媒を有する触媒層 105 と、酸化剤極用のガス拡散層 106 と、酸化剤極用の配流板 107 とを厚み方向に順に積層して形成されている。ガス拡散層 102，106 は、反応ガスを透過できるようにガス透過性を有する。電解質膜 104 はイオン伝導性を有するガラス系で形成しても良いし、酸（例えば、りん酸）を高分子に含ませて形成しても良い。また電解質として、電解質膜ではなくりん酸を使用した所謂りん酸形燃料電池にも適用できる。

本発明の複合型炭素は、ガス拡散層 102 および／またはガス拡散層 106 に使用されることができる。この場合、本発明の複合型炭素は、大きな比表面積をもち、多孔質であるため、ガス透過性の増加、フラッディングの抑制、電気抵抗の低減、導電性の向上を期待できる。フラッディングは、反応ガスの流路が水で小さくなり、反応ガスの通過性が低下する現象をいう。

場合によっては、本発明の複合型炭素は、燃料極用の触媒層 103 および／または酸化剤極用の触媒層 105 に使用されることがもできる。この場合、本発明の複合型炭素は、大きな比表面積をもち、多孔質であるため、生成水の排出性の調整および反応ガスの透過性の調整を期待することができ、よってフラッディングを抑制するのに有利である。更には白金粒子、ルテニウム粒子、白金・ルテニウム粒子等といった触媒粒子の利用率の向上を期待できる。

更に場合によっては、複合型炭素によりガス拡散層と触媒層の両方の機能を兼ね備えた電極構造の一体化が可能になる。複合型炭素に白金、アイオノマー、必要に応じて撥水材を付与した一体化電極により、各々の部材に適用することによる前述の効果に加えて、更に拡散層/触媒層間の界面抵抗の低減、電極プロセスの低コスト化が図れる。なお燃料電池としてはシート型に限らず、チューブ型でも良い。

(適用例 2)

図 15 は集電用のキャパシタを模式的に示す。キャパシタは、炭素系材料で形成された多孔質の正極 201 と、炭素系材料で形成された多孔質の負極 202 と、正極 201 および負極 202 を仕切るセパレータ 203 とを有する。本発明の複合型炭素は、大きな比表面積をもち、多孔質であるため、正極 201 および／または負極 202 に使用されるとき、集電容量の増加を期待でき、キャパシタの能力を向上できる。

(他の実施例)

上記した実施例 1 によれば、抄紙で形成したカーボンペーパーが採用されているが、これに限らず、抄紙以外の方法で形成したカーボンペーパーに適用することも可能であり、織物で形成されたカーボクロス、あるいは、カーボンフェルトでも良い。上記した実施例 1 によれば、カーボンペーパーを構成する炭素繊維は、タ

ールピッチや石油ピッチを原料とするピッチ系の炭素繊維と、アクリル繊維を原料とするPAN系の炭素繊維が混在されているが、ピッチ系の炭素繊維のみから形成されていても良いし、あるいは、PAN系の炭素繊維のみから形成されていても良い。炭素繊維に限定されず、カーボンナノファイバでも良い。更には気相成長炭素繊維でも良い。なお、繊維状炭素は集積体ではなく、バラバラな状態の繊維状炭素を使用してもよい。

触媒として機能できる種材としては、鉄のほかに、コバルト、ニッケル等の遷移金属、これらを含む合金が例示される。また炭素繊維の周方向への触媒薄膜のつきまわり性や繊維状炭素の深さ方向のつきまわり性を向上させるために、スパッタ工程において基板もしくはターゲットを回転させることが有効であり、実施例4に示すような湿式法も有効である。また逆に触媒薄膜のつきまわり性を低下させ、局所的にカーボンナノチューブを形成することも、CNT生成量を面内方向や深さ方向に対して傾斜させることも可能である。CVDの前処理として、触媒金属の合金化や酸化を目的とした熱処理工程が含まれていてもよい。熱処理温度は300～900℃が例示される。CVDにおける反応温度（具体的にはカーボンペーパー表面温度）としては100～700℃が例示される。その他、本発明は上記した実施例のみに限定されるものではなく、要旨を逸脱しない範囲内で適宜変更して実施可能である。

産業上の利用可能性

本発明は比表面積が大きいことが要請される炭素材料に利用することができる。例えば、燃料電池に使用される炭素材料、キャパシタ、二次電池、湿式太陽電池等の各種電池に使用される炭素材料、浄水器フィルターの炭素材料、ガス吸着の炭素材料等に利用することができる。

請求の範囲

1. 長軸方向に沿って延びる繊維状炭素と、前記繊維状炭素の表面に形成された、前記繊維状炭素の径よりも小さな径をもつ多数のカーボンナノチューブとを備えており、

前記カーボンナノチューブは、前記カーボンナノチューブの長さ方向が同じ方向にそろった多数のカーボンナノチューブの群として形成されていることを特徴とする複合型炭素。

2. 請求項 1 において、前記カーボンナノチューブの群は、前記繊維状炭素の周方向において間隔で隔てて複数の群として形成されていることを特徴とする複合型炭素。

3. 請求項 1 または 2 において、前記カーボンナノチューブの群は、炭素繊維の周方向において、1 群、2 群、3 群、4 群のうちのいずれかとして生成されていることを特徴とする複合型炭素。

4. 請求項 1 ～ 3 のうち的一项において、多数の前記カーボンナノチューブは、前記繊維状炭素の長軸方向に沿って並設されて、前記カーボンナノチューブの群を形成していることを特徴とする複合型炭素。

5. 請求項 1 ～ 3 のうちのいずれか一項において、前記カーボンナノチューブの長さ方向は、前記繊維状炭素の長軸に直交していることを特徴とする複合型炭素。

6. 請求項 1 ～ 5 のうち的一项において、前記繊維状炭素は、複数の炭素繊維を含む炭素繊維集積体を構成する炭素繊維であることを特徴とする複合型炭素。

7. 請求項 6 において、前記炭素繊維集積体は、カーボンペーパー、カーボンクロ

ス、カーボンフェルトのうちの一つであることを特徴とする複合型炭素。

8. 請求項7において、前記カーボンペーパーは、炭素繊維およびセルロース系焼失繊維を含む分散液を抄紙用の網体で抄紙して炭素繊維パルプ集積体を形成した後、前記セルロース系焼失繊維を焼失させて形成されていることを特徴とする複合型炭素。

9. 請求項1～8のうちのいずれか一項において、前記カーボンナノチューブは、前記繊維状炭素の表面に形成された鉄の薄膜上に形成されていることを特徴とする複合型炭素。

10. 請求項9において、前記鉄の薄膜は、前記繊維状炭素の表面に形成されたアルミニウムの薄膜上に形成されていることを特徴とする複合型炭素。

11. 請求項10において、前記アルミニウムの下地の厚さは2～50nmであり、前記鉄の薄膜の厚さは2～65nmであることを特徴とする複合型炭素。

12. 表面にアルミニウムの下地と前記アルミニウムの下地の上に設けられた鉄の触媒とを有すると共に、長軸方向に沿って延びる繊維状炭素を用意する工程と、炭素源をCVD装置でCVD処理することにより、前記繊維状炭素の径よりも小さな径をもつ多数のカーボンナノチューブを前記繊維状炭素の表面に形成すると共に、前記カーボンナノチューブの長さ方向が同じ方向にそろった多数のカーボンナノチューブの群として前記カーボンナノチューブを形成する工程とを実施することを特徴とする複合型炭素の製造方法。

13. 請求項12において、前記アルミニウムの下地の厚さは2～50nmであり、前記鉄の薄膜の厚さは2～65nmであることを特徴とする複合型炭素の製造方法。

図1

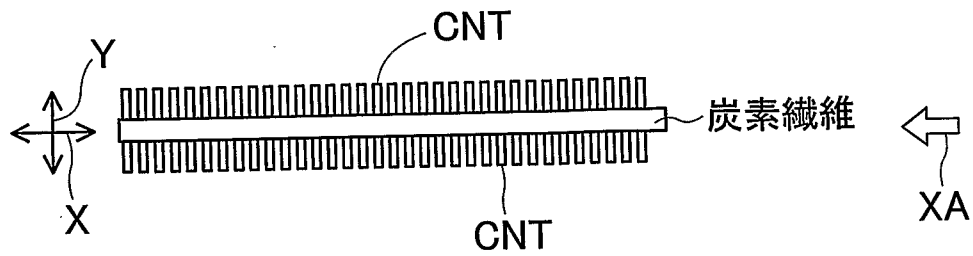


図2

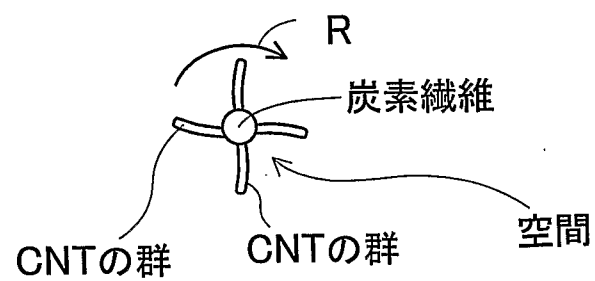
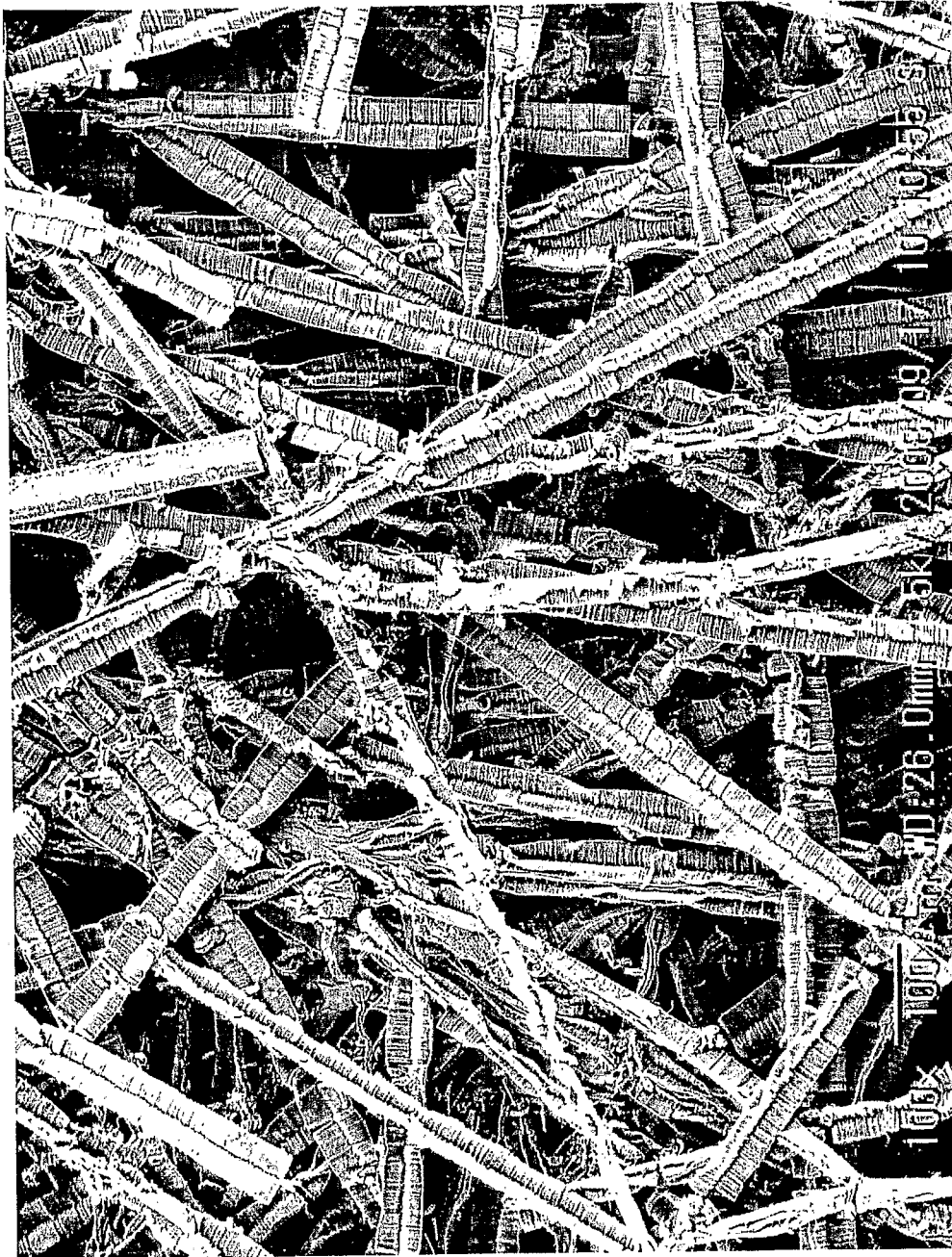


図3



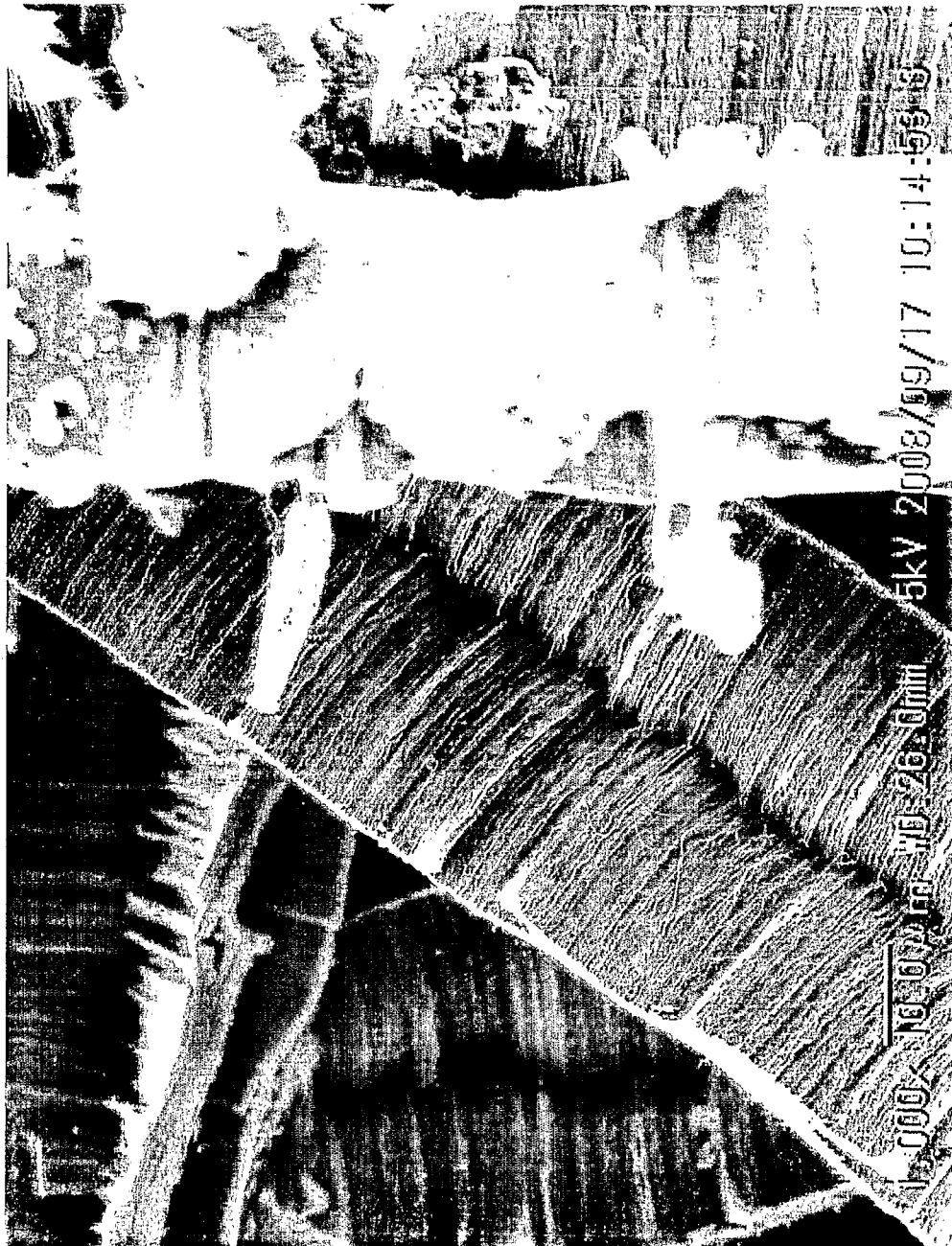
— 100 μm

図4



— 20.0 μ m

5



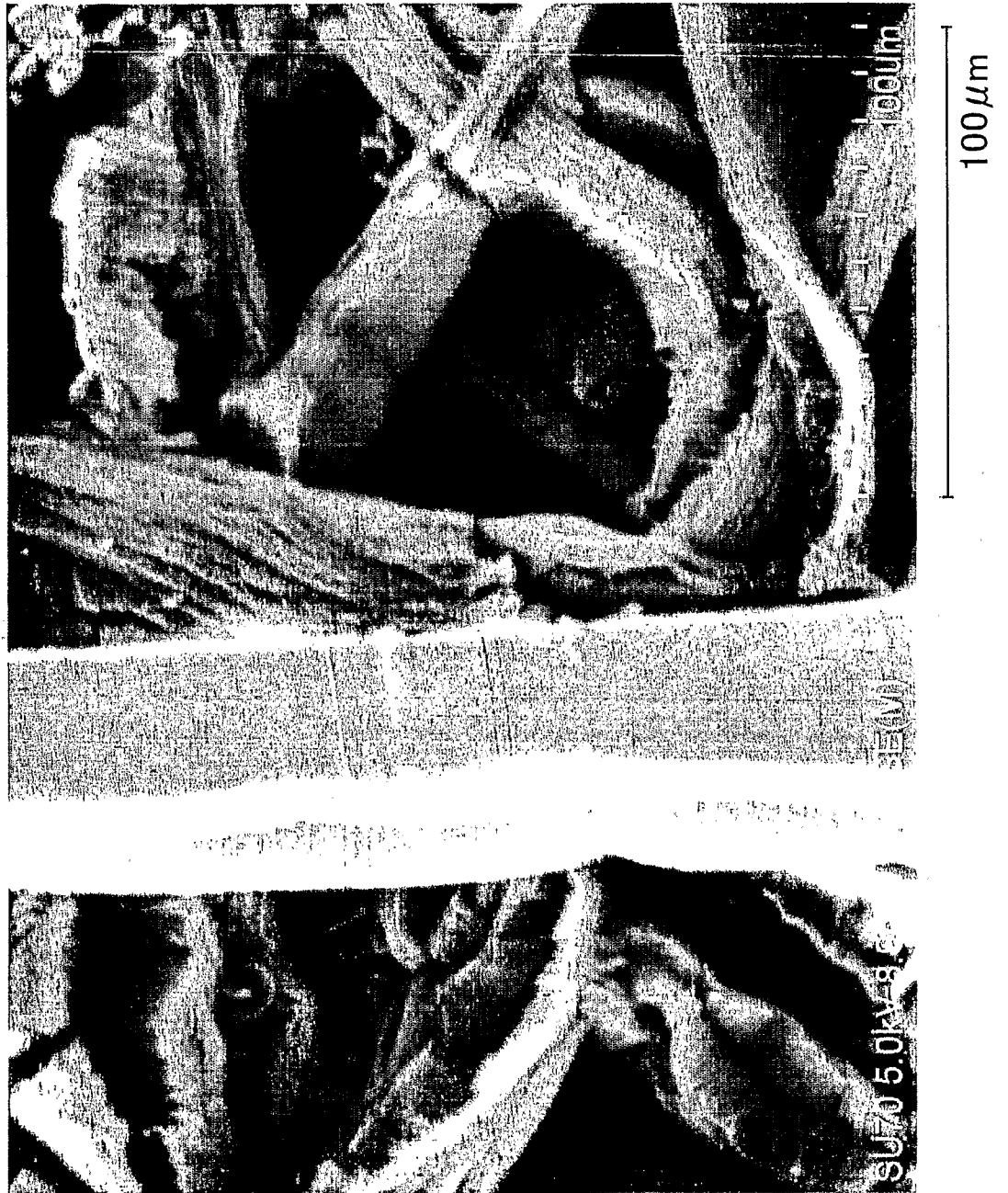
10.0 μm

図6



— 2.00 μ m

図7



8

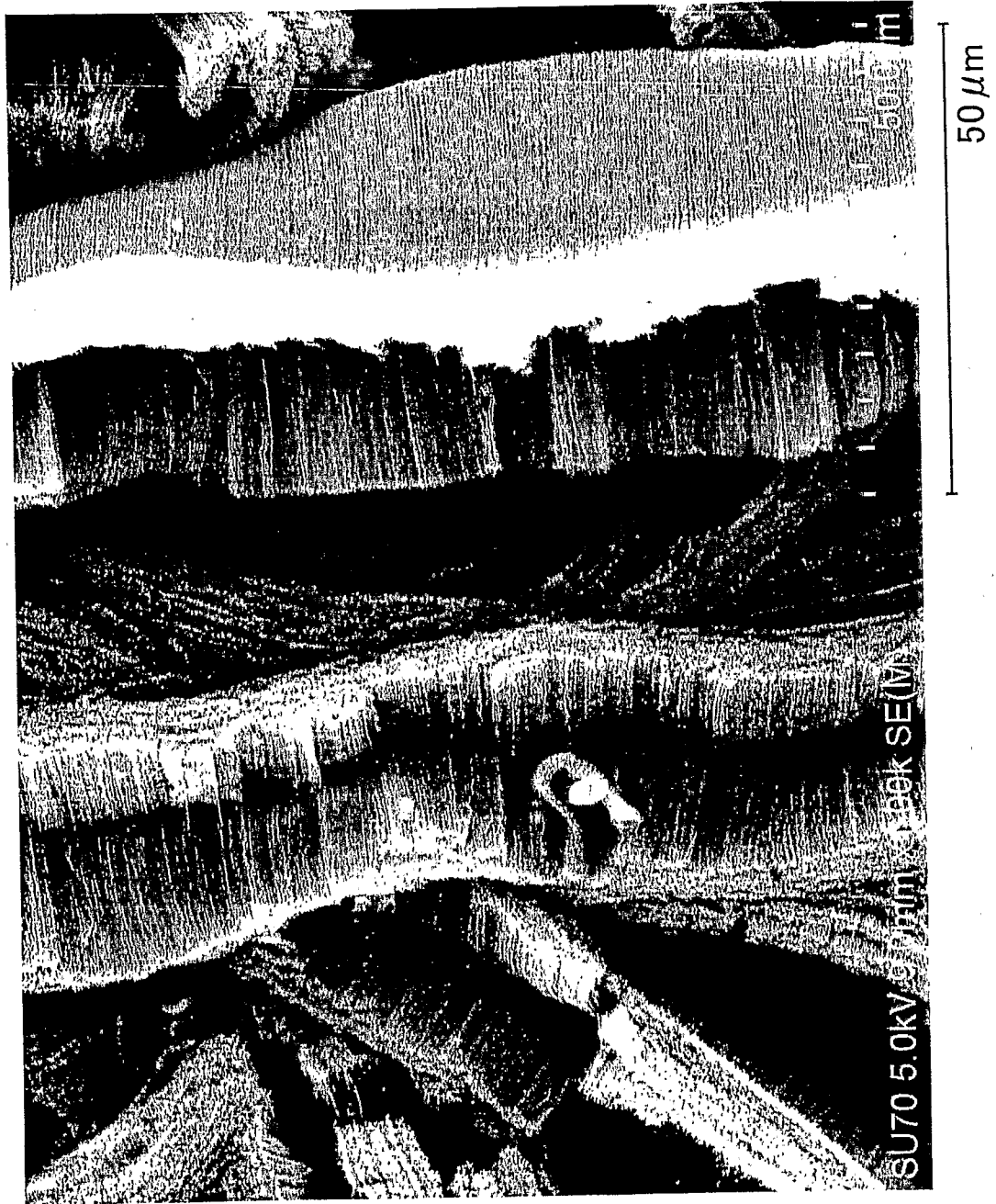
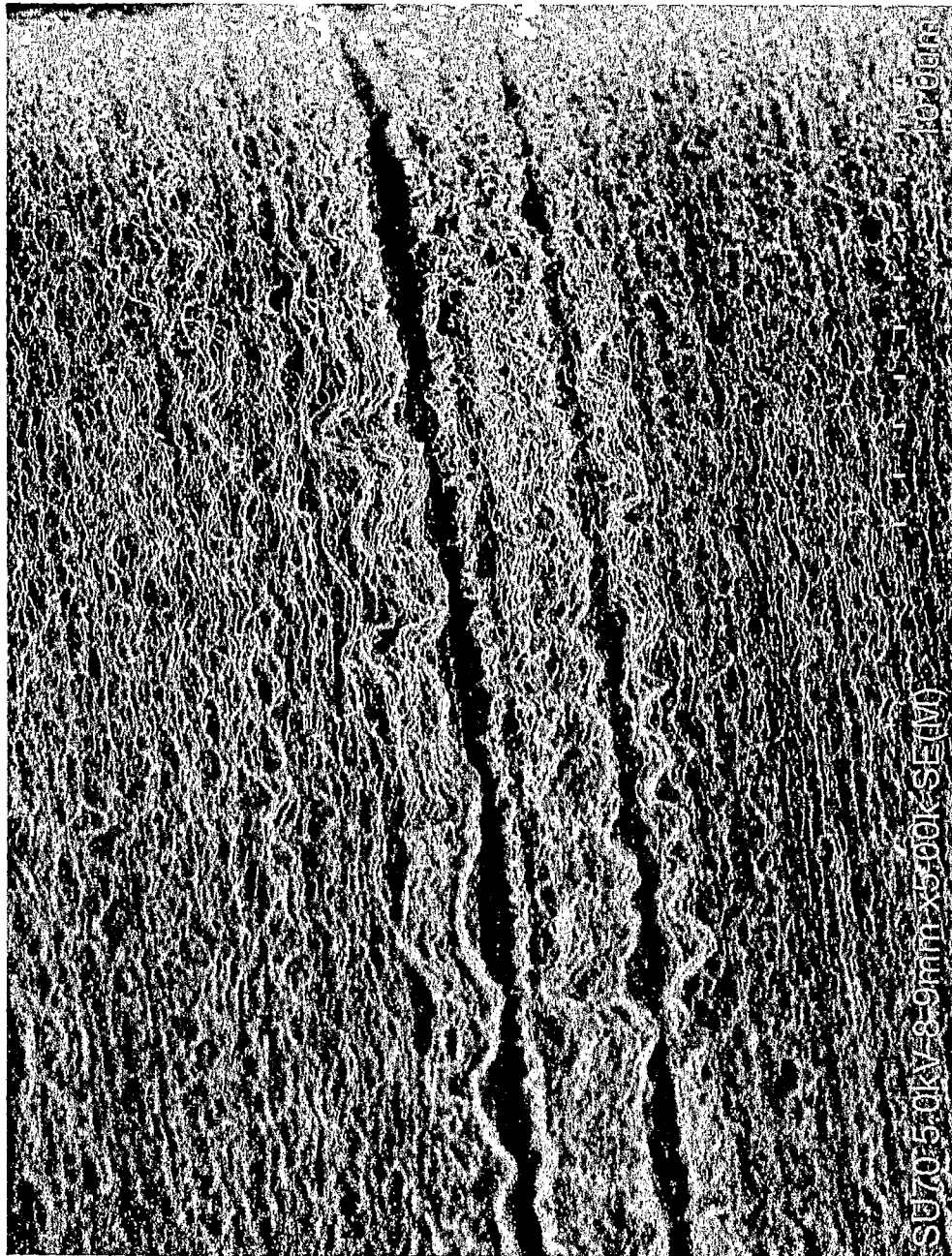
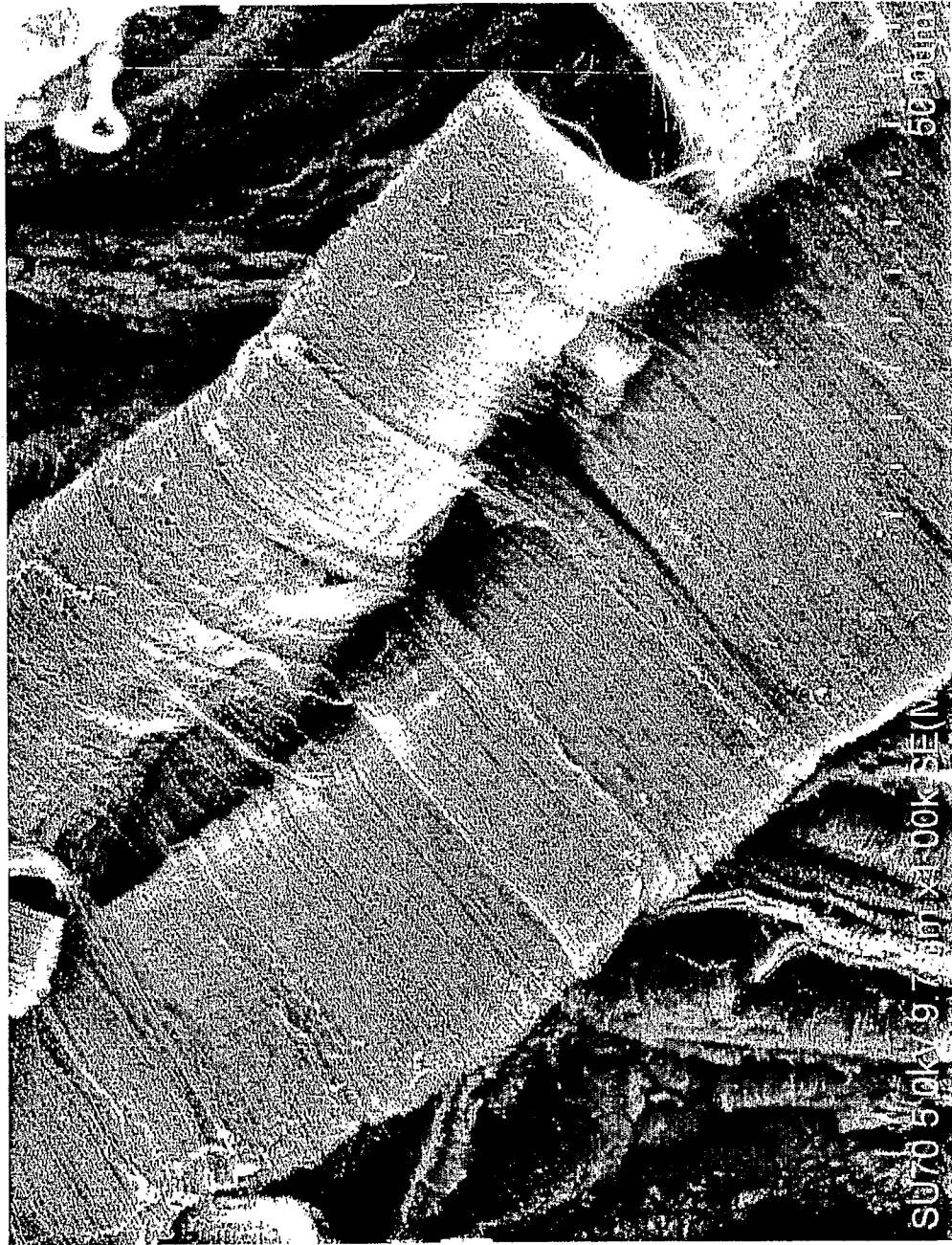


図9



10.0 μ m

図10



50 μm

図11

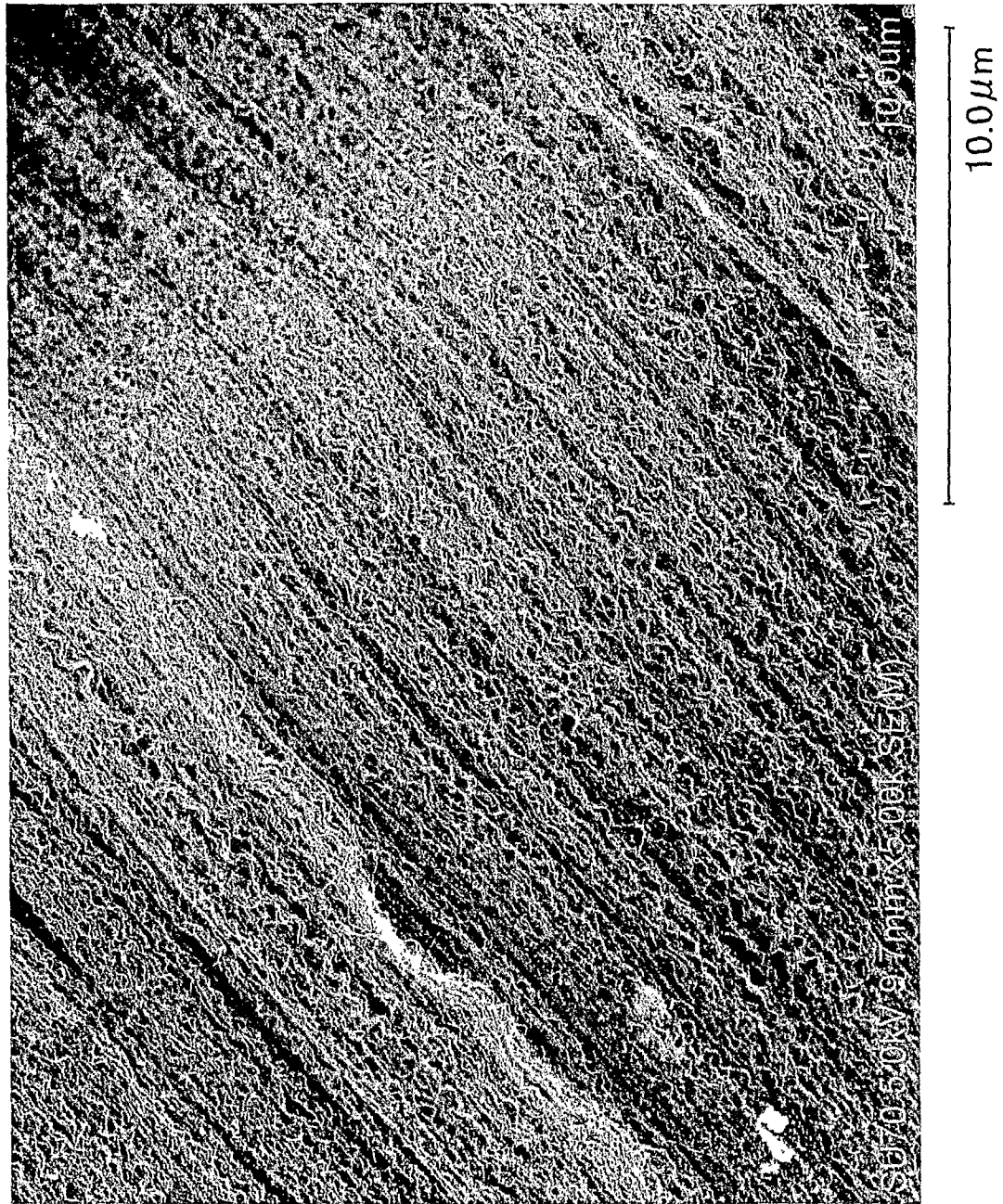


図12

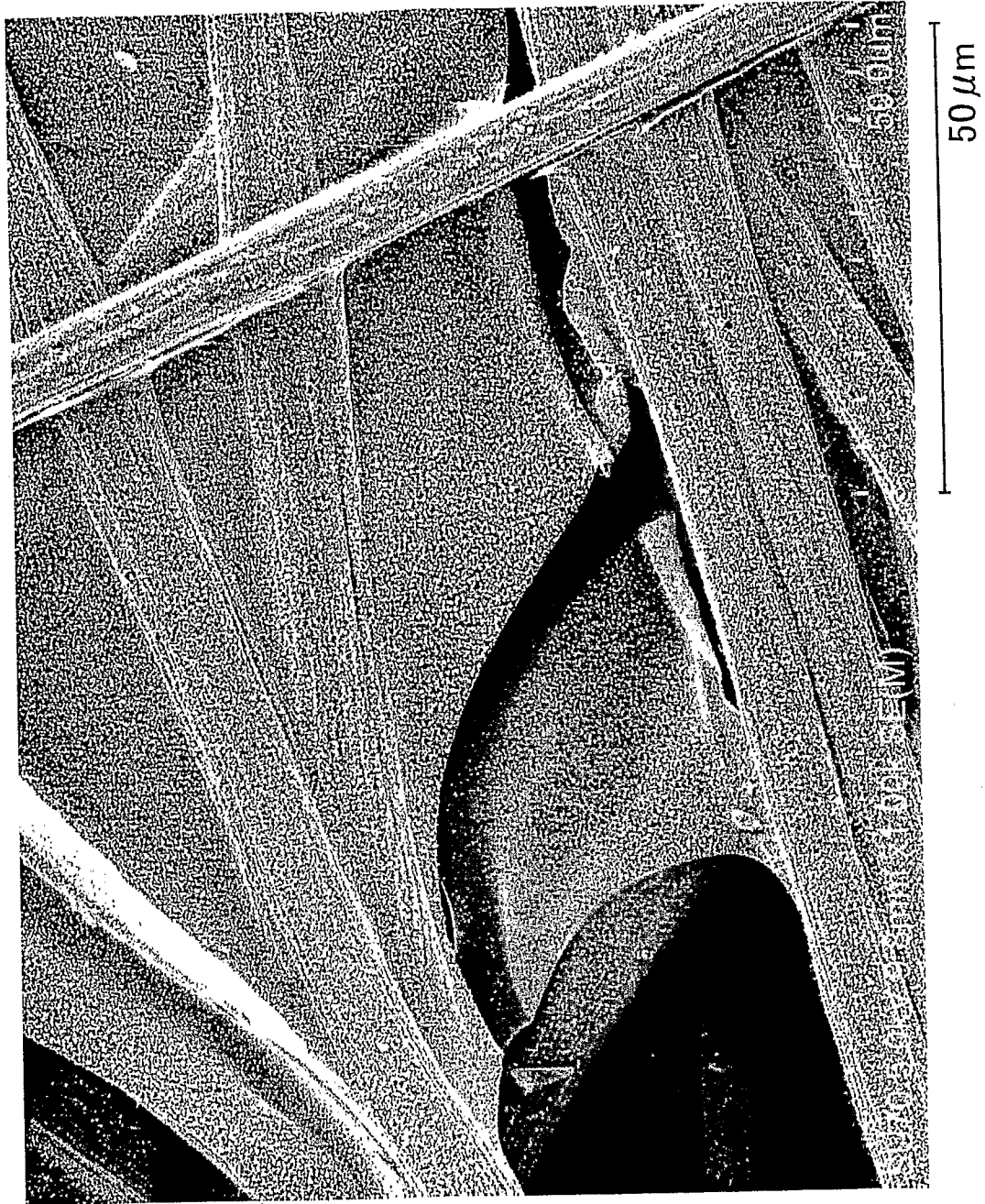


図13

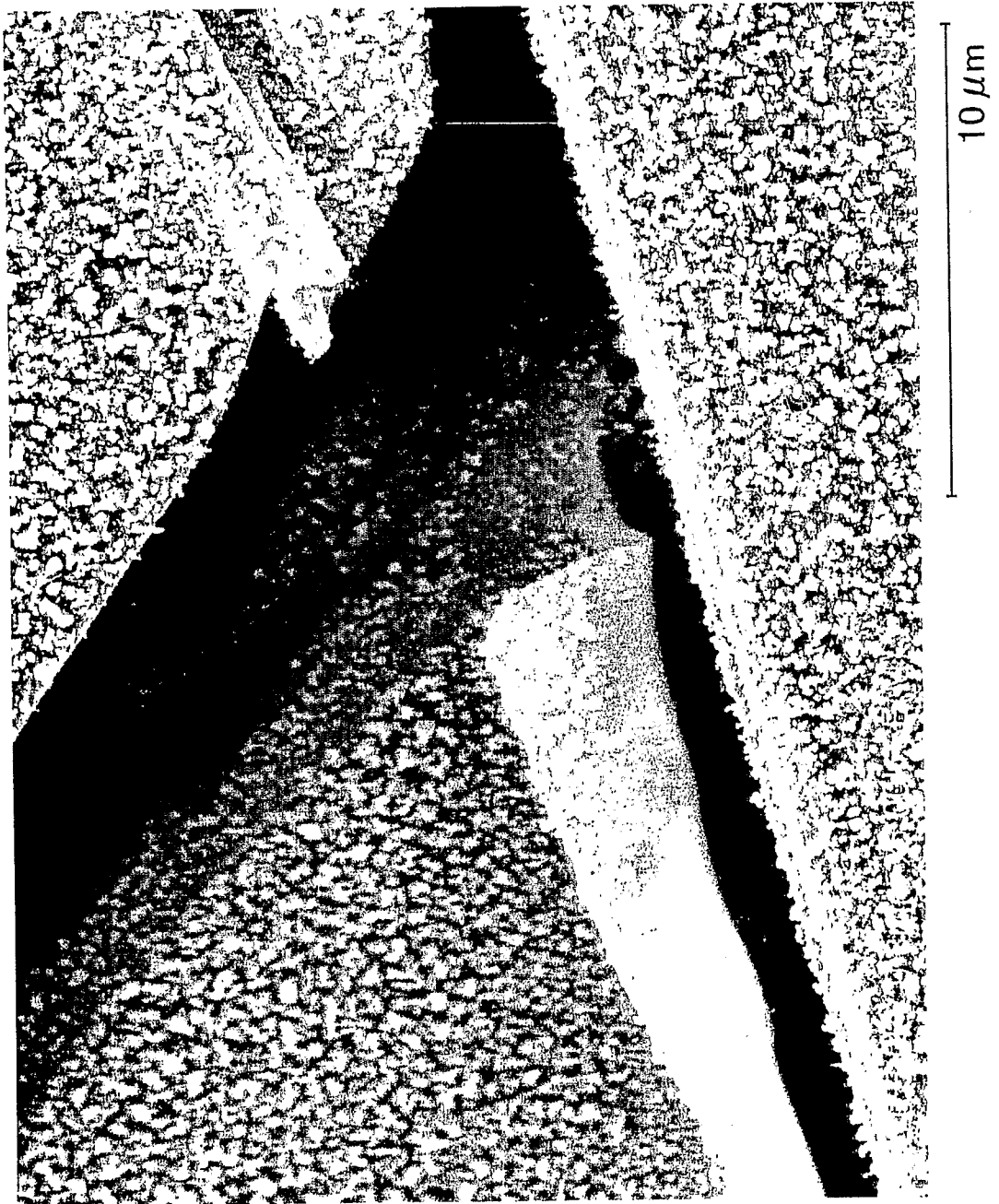


図14

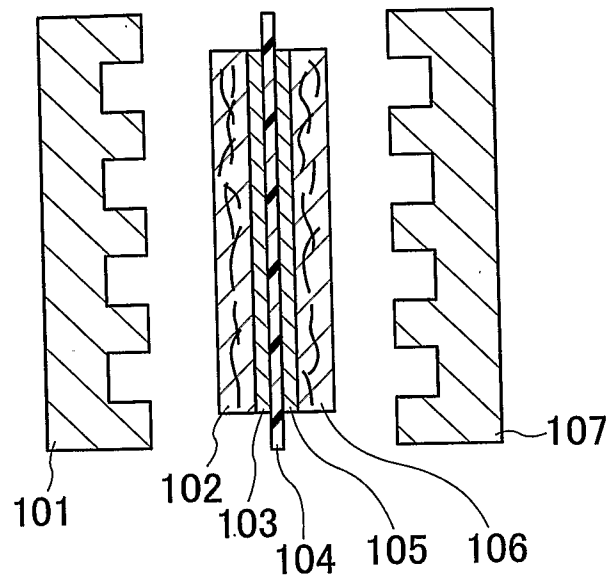
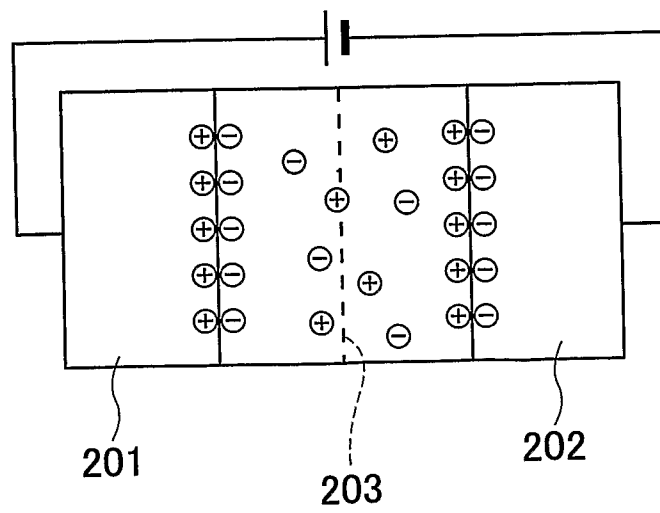


図15



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071730

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02(2006.01)i, C23C16/26(2006.01)i, D01F9/127(2006.01)i, H01M4/583(2010.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M4/96(2006.01)i, H01G9/058(2006.01)n, H01M8/10(2006.01)n

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, C23C16/00-16/56, D01F9/00-9/32, H01M4/00-4/98, 8/00-8/24, H01G9/00-9/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-194354 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 02 August 2007 (02.08.2007), (Family: none)	1-13
A	JP 2005-213700 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 11 August 2005 (11.08.2005), (Family: none)	1-13
A	JP 2008-120658 A (Sonac Inc.), 29 May 2008 (29.05.2008), & WO 2008/059889 A1	1-13



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

02 March, 2010 (02.03.10)

Date of mailing of the international search report

23 March, 2010 (23.03.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/071730

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 2007-182352 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 19 July 2007 (19.07.2007), & WO 2007/078005 A1	1-13
A	JP 2006-518543 A (Nanomix, Inc.), 10 August 2006 (10.08.2006), & US 2007/0140946 A1 & WO 2004/040671 A2	1-13
A	JP 2006-278364 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 12 October 2006 (12.10.2006), (Family: none)	1-13

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, C23C16/26(2006.01)i, D01F9/127(2006.01)i, H01M4/583(2010.01)i,
H01M4/86(2006.01)i, H01M4/96(2006.01)i, H01G9/058(2006.01)n, H01M8/10(2006.01)n

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, C23C16/00-16/56, D01F9/00-9/32, H01M4/00-4/98, 8/00-8/24, H01G9/00-9/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

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

JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

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	JP 2007-194354 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2007.08.02, (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2005-213700 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2005.08.11, (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2008-120658 A (ソナック株式会社) 2008.05.29, & WO 2008/059889 A1	1-13

☒ 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

0 2 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

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

4 G

3 8 3 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 2007-182352 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2007.07.19, & WO 2007/078005 A1	1-13
A	JP 2006-518543 A (ナノミックス・インコーポレーテッド) 2006.08.10, & US 2007/0140946 A1 & WO 2004/040671 A2	1-13
A	JP 2006-278364 A (新日鐵化学株式会社) 2006.10.12, (ファミリーなし)	1-13