

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年3月26日 (26.03.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/038093 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/066770
- (22) 国際出願日: 2008年9月17日 (17.09.2008)
- (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2007-241266 2007年9月18日 (18.09.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本石油株式会社 (NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058412 東京都港区西新橋一丁目3番12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): 坂本 明男 (SAKAMOTO, Akio) [JP/JP]; 〒1058412 東京都港区西新橋一丁目3番12号新日本石油株式会社内 Tokyo (JP). 竹下 究 (TAKESHITA, Kiwamu) [JP/JP]; 〒1058412 東京都港区西新橋一丁目3番12号新日本石油株式会社内 Tokyo (JP). 藤井 政喜 (FUJII, Masaki) [JP/JP]; 〒2108532 神奈川県川崎市川崎区扇町12番1号新日本石油株式会社内 Kanagawa (JP). 田野 保 (TANO, Tamotsu) [JP/JP]; 〒7400061 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番1号新日本石油精製株式会社内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA, Yoshiki et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座一丁目10番6号銀座ファーストビル 創英国際特許法律事務所 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, 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, 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:
— 国際調査報告書

(54) Title: AMORPHOUS CARBON MATERIAL FOR NEGATIVE ELECTRODE OF LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材料及びその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is an amorphous carbon material for negative electrodes of lithium ion secondary batteries, which is characterized by having a true density of 1.800-2.165 g/cm³. This amorphous carbon material for negative electrodes of lithium ion secondary batteries is also characterized in that the true density becomes not less than 2.255 g/cm³ when it is graphitized at a temperature of 3000°C in an inert gas atmosphere.

(57) 要約: 本発明に係るリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材料は、真密度が1.800~2.165 g/cm³であり且つ不活性ガス雰囲気下、3000°Cの温度での黒鉛化処理が施されると真密度が2.255 g/cm³以上となることを特徴とする。



WO 2009/038093 A1

明 細 書

リチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材料及びその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材料及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、従来の二次電池であるニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池、鉛蓄電池に比較してエネルギー密度が高いことから、ハイブリッド車、電気自動車への応用が期待されている。二次電池の性能を高めるべく、電極を構成する活物質として用いられる炭素材料についてこれまでに種々の検討がされている(例えば、特許文献1, 2を参照)。

[0003] リチウムイオン二次電池の負極材料として使用される炭素材料は、一般に黒鉛系と非晶質系に大別される。黒鉛系炭素材料は、非晶質系炭素材料と比較し、単位体積あたりのエネルギー密度が高いという利点がある。従って、コンパクトでありながら大きい充電放電容量が要求される携帯電話やノート型パソコン用のリチウムイオン二次電池においては、負極材料として黒鉛系炭素材料が一般に用いられている。黒鉛は炭素原子の六角網面が規則正しく積層した構造を有しており、充放電の際には六角網面のエッジ部でリチウムイオンの挿入離脱反応が進行する。

特許文献1:特許第3056519号公報

特許文献2:特公平4-24831号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、リチウムイオン二次電池の負極材料として黒鉛系炭素材料を使用した場合、上述のように単位体積あたりのエネルギー密度を高くできるもののハイブリッド車などの自動車分野に適用するには充放電速度の点で改善の余地があった。これは、黒鉛は結晶性が高いため、結晶内部への溶媒和リチウムイオンの拡散が十分効率的に行われないことが主因と考えられる。

[0005] 一方、非晶質系炭素材料は、六角網面の積層が不規則であるか、あるいは網面構造を有しない。従って、これをリチウムイオン二次電池の負極材料として使用すると、リチウムの挿入離脱反応が炭素粒子の全表面で進行するため、優れた入出力特性を達成できる。しかしながら、負極材料に非晶質系炭素材料を使用したリチウムイオン二次電池は、不可逆容量が大きいことに加え、単位体積当たりのエネルギー密度が低いという欠点があった。不可逆容量が大きい主因は、非結晶系炭素材料の構造の不規則性に起因するものと考えられ、単位体積当たりのエネルギー密度が低い主因は、非晶質系炭素材料の比重が小さいためと考えられる。

[0006] 本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、リチウムイオン二次電池の優れた入出力特性及び単位体積あたりの高いエネルギー密度の両方を高水準に達成するのに有用な非晶質炭素材料及びその製造方法を提供することを目的とする。
課題を解決するための手段

[0007] リチウムイオン二次電池用負極材料として非晶質材料を用いた場合には、黒鉛系材料を用いた場合と比較し、高い放電容量及び低い不可逆容量を両立させることは難しいと考えられてきた。しかしながら、本発明者らは、石油コークス等の易黒鉛化炭素からなる非晶質炭素材料を幅広く検討した結果、非晶質材料に分類され、同程度の真密度を有する易黒鉛化炭素の中には、高い放電容量及び優れた入出力特性の両方を高水準に達成できるという優れた特性を有するものと、そうでないものがあることを見出した。

[0008] しかしながら、非晶質材料は結晶が未発達であるため、X線回折などの技術を駆使しても優れた特性を有するものと、そうでないものとを区別するための情報を得ることが困難であった。そこで、本発明者らは、種々の易黒鉛化炭素を3000°Cの温度で黒鉛化处理し、得られた黒鉛材料の分析を行った。その結果、黒鉛化处理後の真密度が所定値以上となる易黒鉛化炭素のグループと、優れた特性を有するグループとが一致することを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明に係るリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材料は、真密度が $1.800 \sim 2.165 \text{g/cm}^3$ であり且つ不活性ガス雰囲気下、3000°Cの温度での黒鉛化处理が施されると真密度が 2.255g/cm^3 以上となることを特徴とする。

- [0010] 本発明の非晶質炭素材料によれば、これを負極材料として使用することにより、リチウムイオン二次電池の優れた入出力特性及び単位体積あたりの高いエネルギー密度の両方を高水準に達成することができる。
- [0011] 更に、本発明者らは、高い放電容量及び低い不可逆容量の両方を高水準に達成でき、極めて優れた充電特性を有する易黒鉛化炭素のグループがあることを見出した。当該グループは、(1) 黒鉛化処理後の結晶子サイズ(Lc及びLa)が大きい、(2) 黒鉛化処理後の面間隔(d_{002})が小さい、などの特徴を有し、非常に黒鉛化性が高いグループと一致した。すなわち、3000°Cの温度での黒鉛化処理によって黒鉛の結晶が発達する易黒鉛化炭素は、結晶未発達の段階では結晶発達を阻害しない微小な隙間を持ち、その隙間が溶媒和リチウムの拡散を容易にし、高い充電特性に寄与すると考えられる。従って、本発明の非晶質炭素材料は以下の構成を具備することが好ましい。
- [0012] すなわち、本発明の非晶質炭素材料においては、X線回折によって求められるc軸方向の結晶子サイズLcが3~12nmであり且つ不活性ガス雰囲気下、3000°Cの温度での黒鉛化処理が施されると結晶子サイズLcが80nm以上となることが好ましい。
- [0013] また、本発明の非晶質炭素材料においては、不活性ガス雰囲気下、3000°Cの温度での黒鉛化処理が施されると、X線回折によって求められる平均層間距離 d_{002} が0.3361nm以下となることが好ましい。また、本発明の非晶質炭素材料においては、不活性ガス雰囲気下、3000°Cの温度での黒鉛化処理が施されるとX線回折によって求められるa軸方向の結晶子サイズLaが250nm以上となることが好ましい。
- [0014] 本発明に係るリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材料の製造方法は、得られる非晶質炭素材料の真密度が1.800~2.165g/cm³であり且つ当該非晶質炭素材料が不活性ガス雰囲気下、3000°Cの温度で黒鉛化処理されると真密度が2.255g/cm³以上となるように、石油の精製過程で生じる減圧残渣油、FCC重質油及び脱硫重質油から選ばれる少なくとも2種の原料油を混合してなる原料油組成物をコーキング処理した後、か焼する工程を備えることを特徴とする。
- [0015] 本発明の方法によれば、リチウムイオン二次電池の高い放電容量及び低い不可逆容量の両方を高水準に達成可能な非晶質炭素材料を工業的に再現性よく製造する

ことができる。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、リチウムイオン二次電池の優れた入出力特性及び単位体積当たりの高いエネルギー密度の両方を高水準に達成するのに有用なリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材料及びその製造方法を提供することができる。

[0017] 本発明に係る非晶質炭素材料をリチウムイオン二次電池の負極に用いることにより、充電速度が速く、かつ単位体積当たりのエネルギー密度の大きいリチウムイオン二次電池を得ることができる。かかるリチウムイオン二次電池は、携帯電話、ノート型パソコンのみならず、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、電気自動車やパワーツールなど高速充放電が必要とされる用途に好適である。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0019] <リチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材料>

非晶質炭素材料がリチウムイオン二次電池用の負極材料として優れた性能を発揮するためには、真密度が $1.800\sim 2.165\text{g}/\text{cm}^3$ であり且つ不活性ガス雰囲気下、 3000°C の温度での黒鉛化処理が施されると真密度が $2.255\text{g}/\text{cm}^3$ 以上となる必要がある。なお、上記黒鉛化処理は、95体積%以上の窒素ガス雰囲気下、 3000°C での熱処理を1時間以上行うものをいう。

[0020] 非晶質炭素材料の真密度が $1.800\text{g}/\text{cm}^3$ 未満であると、電極密度が上がらないため単位体積あたりのエネルギー密度が小さくなり、且つ不可逆容量も大きくなる。他方、真密度が $2.165\text{g}/\text{cm}^3$ を超えると、電極密度は上がるものの、リチウムの吸蔵に有効に働く炭素数が少なくなるため、単位体積あたりのエネルギー密度が小さくなる。また、黒鉛化処理後の真密度が $2.255\text{g}/\text{cm}^3$ 未満であると、電極内での溶媒とリチウムイオンの拡散が制限され、リチウムイオン二次電池の充電速度が不十分となる。ここで、「真密度」とは、JIS R7222に準拠した方法によって測定された値を意味する。

[0021] 非晶質炭素材料は、下記の条件を更に満たすものであることが好ましい。

[0022] 非晶質炭素材料は、上述の通り、真密度が $1.800\sim 2.165\text{g}/\text{cm}^3$ であるが、当

該真密度の下限値は、 $2.105\text{g}/\text{cm}^3$ であることがより好ましく、 $2.125\text{g}/\text{cm}^3$ であることが更に好ましい。他方、非晶質炭素材料の真密度の上限値は、 $2.150\text{g}/\text{cm}^3$ であることがより好ましく、 $2.139\text{g}/\text{cm}^3$ であることが更に好ましい。また、非晶質炭素材料は、リチウムイオン二次電池の高い充電速度を達成する観点から、黒鉛化処理後の真密度が $2.257\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましい。

[0023] 非晶質炭素材料は、X線広角回折法によって求められるc軸方向の結晶子サイズ L_c の下限値が3nmであることが好ましく、5nmであることがより好ましい。結晶子サイズ L_c が3nm未満であると、電極密度が上がらないため、リチウムの吸蔵に有効に働く炭素数が多くなり単位炭素重量あたりのエネルギー密度が大きくなるものの、単位体積あたりのエネルギー密度が小さくなりやすく、且つ不可逆容量も大きくなりやすい。他方、当該結晶子サイズ L_c の上限値は12nmであることが好ましく、8nmであることがより好ましい。結晶子サイズ L_c が12nmを超えると、電極密度は上がるものの、リチウムの吸蔵に有効に働く炭素数が少なくなるため単位炭素重量あたりのエネルギー密度が小さくなり、単位体積あたりのエネルギー密度が小さくなりやすい。

[0024] 非晶質炭素材料は、黒鉛化処理後の結晶子サイズ L_c が80nm以上であることが好ましく、100nm以上であることがより好ましく、150nm以上であることが更に好ましい。黒鉛化処理後の結晶子サイズ L_c が80nm未満であると、リチウムイオン二次電池の充電速度が不十分となりやすい。

[0025] 非晶質炭素材料は、X線広角回折法によって求められる黒鉛化処理後の平均層間距離(d_{002})が0.3361nm以下であることが好ましく、0.3359nm以下であることがより好ましい。黒鉛化処理後の平均層間距離(d_{002})が0.3361nmを超えると、リチウムイオン二次電池の充電速度が不十分となりやすい。

[0026] 非晶質炭素材料は、X線広角回折法によって求められる黒鉛化処理後のa軸方向の結晶子サイズ L_a が250nm以上であることが好ましく、300nmであることがより好ましく、500nm以上であることが更に好ましい。黒鉛化処理後の結晶子サイズ L_a が250nm未満であると、リチウムイオン二次電池の充電速度が不十分となりやすい。

[0027] なお、本実施形態においては、非晶質炭素材料及びその黒鉛化処理後の層間距離 d_{002} (格子定数)及び結晶子サイズ L_c , L_a は、日本学術振興会第117委員会にお

いて制定された「人造黒鉛の格子定数および結晶子の大きさ測定法」に従いX線回折法によって求められた値を意味し、以下のようにして求めたものである。

- [0028] すなわち、試料粉末を試料ホルダーに充填し、グラファイトモノクロメーターにより単色化したCuK α 線を線源としX線回折図形を得る。この回折図形のピーク位置は重心法(回折線の重心位置を求め、これに対応する 2θ 値でピーク的位置を求める方法)により求め、標準物質用高純度シリコン粉末の(111)面の回折ピークを用いて補正する。そして、CuK α 線の波長を0.15418nmとし、下記式(1)で表されるBraggの公式により微結晶炭素の層間距離 d_{002} を計算する。

$$d_{002} = \lambda / (2 \sin \theta) \quad (1)$$

- [0029] そして、試料中の黒鉛構造の形成の有無は、例えば、試料の粉末X線回折パターンにおいて 2θ が約 25° 付近に明白なピークを持つことにより確認することができる。すなわち、黒鉛はいわゆるベンゼン環状の平面網目構造を有する層を複数積層した構造を有しており、粉末X線回折による測定において、 C_{002} に基づく回折ピークが層間距離 $d_{002} = 0.335\text{nm}$ に鋭く尖鋭なピーク(2θ が約 25° 付近)として観測される。また、回折線図形からその半価幅(β)を測定し結晶子の大きさを下記の式(2)で求める。

$$Lc_{002} = 91 / \beta \quad (2)$$

- [0030] 本実施形態に係る非晶質炭素材料を黒鉛化処理して得られたものは、X線回折パターンを比較すると、構造が極めて黒鉛に近いという特徴を有する。

[0031] <製造方法>

次に、リチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材料の製造方法について詳細に説明する。上記の条件を満足する非晶質炭素材料が得られればその製造方法は、特に限定されないが、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材料は、石油の精製過程で生じる減圧残渣油、FCC重質油及び脱硫重質油から選ばれる少なくとも2種の原料油を混合してなる原料油組成物を乾留処理(コーキング処理)した後、か焼する工程を備える製造方法によって好適に得ることができる。

- [0032] なお、この製造方法によって得られた非晶質炭素材料が真密度に係る要件を満たさないものであった場合、結晶子サイズ Lc 、 La 及び平均層間距離 d_{002} に係る好適な

条件を満たさないものであった場合には、原料油組成物の種類や配合比率、コーキング処理条件又はか焼条件を適宜変更すればよい。

[0033] (原料油組成物)

減圧残渣油は、所定の原料油を減圧蒸留したときに残渣油として得られる初留点300°C以上、アスファルテン分12質量%以下、飽和分50質量%以上、且つ硫黄分0.3質量%以下の重質油であることが好ましい。この原料油としては、例えば、原油、原油の蒸留により得られる減圧蒸留残渣油、及びこれらの混合油等が挙げられる。これらの原料油を減圧蒸留するときの処理条件は、得られる減圧残渣油の沸点、アスファルテン分、飽和分及び硫黄分がそれぞれ上記条件を満たす限りにおいて特に制限されないが、圧力はマイナス30kPa以下が好ましく、温度は400°C以上が好ましい。

[0034] FCC重質油は、所定の原料油を流動接触分解して得られる初留点150°C以上、硫黄分0.5質量%以下の重質油であることが好ましい。ここで、「流動接触分解」とは、固体酸触媒などを用いて高沸点留分を分解する処理を意味する。かかる処理に用いられる流動接触分解装置はFCC (Fluidized Catalytic Cracking) 装置とも呼ばれる。FCC重質油の原料油としては、流動接触分解により沸点、硫黄分が上記条件を満たす重質油を得ることが可能なものであれば特に制限されないが、15°Cにおける密度が0.8g/cm³以上である炭化水素油が好ましい。このような原料油としては、常圧蒸留残渣油、減圧蒸留残渣油、シェールオイル、タールサンドピチューメン、オリノコタール、石炭液化油、及びこれらを水素化精製した重質油等が挙げられる。上記以外に、直留軽油、減圧軽油、脱硫軽油、脱硫減圧軽油等の比較的軽質な油をさらに含有していてもよい。なお、本実施形態においては、常圧蒸留残渣油、及び減圧蒸留残渣油が特に好ましく用いられる。

[0035] 流動接触分解の条件は、沸点及び硫黄分が上記条件を満たす重質油が得られるならば特に制限はされないが、例えば、反応温度480~550°C、全圧0.1~0.3MPa、触媒/油比1~20wt/wt、接触時間1~10秒とすることが好ましい。また、流動接触分解に用いられる触媒としては、例えばシリカ・アルミナ触媒、ゼオライト触媒、あるいはこれらの触媒に白金などの金属を担持したものなどが挙げられる。これらの触媒は市販品を用いてもよい。

- [0036] 脱硫重質油は、硫黄分2質量%以上の重質油を、全圧16MPa以上の条件下、水素化分解率が30%以下となるように水素化脱硫して得られる初留点200°C以上の重質油であることが好ましい。脱硫重質油の原料油として用いられる重質油は、例えば、原油、原油の蒸留により得られる常圧蒸留残油又は減圧蒸留残油、ビスブレーキング油、タールサンド油、シェールオイル、及びこれらの混合油等が挙げられる。これらの中でも、常圧蒸留残油及び減圧蒸留残油が好ましく用いられる。
- [0037] また、脱硫重質油を得るための水素化脱硫は、全圧16MPa以上、好ましくは17MPa以上、より好ましくは18MPa以上の条件で行われる。なお、全圧が16MPa未満であると、水素化脱硫による重質油の分解が過剰に進行し、原料炭(石油コークス)の原料油として有効な重質油を得ることができない。
- [0038] また、水素化脱硫における全圧以外の条件は、水素化分解率が30%以下であれば特に制限されないが、各種条件を以下のように設定することが好ましい。すなわち、水素化脱硫の温度は、好ましくは300~500°C、より好ましくは350~450°Cであり；水素／油比は、好ましくは400~3000NL/L、より好ましくは500~1800NL/Lであり；水素分圧は、好ましくは7~20MPa、より好ましくは8~17MPaであり；液空間速度(LHSV)は、好ましくは0.1~3h⁻¹、より好ましくは0.15~1.0h⁻¹、更に好ましくは0.15~0.75h⁻¹である。
- [0039] また、水素化脱硫に用いられる触媒(水素化脱硫触媒)としては、Ni-Mo触媒、Co-Mo触媒、あるいは両者を組合せた触媒などが挙げられ、これらは市販品を用いてもよい。
- [0040] 上記の水素化脱硫により得られる水素化脱硫油のうち、初留点が200°C以上、好ましくは250°C以上の重質油が脱硫重質油として用いられる。
- [0041] 本実施形態に係る非晶質炭素材料を得る方法としては、減圧残渣油、FCC重質油及び脱硫重質油から選択される原料油を2種以上ブレンドして原料油組成物を得、該原料油組成物をコーキングして石油生コークスとし、該石油生コークスをか焼するのが好ましい。
- [0042] 減圧残渣油、FCC重質油、脱硫重質油のブレンド割合は、目的とする非晶質炭素材料が得られれば特に限定されず、2種類の組み合わせ、又は、3種類の組み合わせ

せとすることができる。例えば、FCC重質油と脱硫重質油の組み合わせの場合は、脱硫重質油の含有割合が、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは15質量%以上であり、好ましくは95質量%以下、より好ましくは90質量%以下、さらに好ましくは85質量%以下となるようにブレンドする。

[0043] FCC重質油と脱硫重質油と減圧残渣油の組み合わせの場合は、減圧残渣油の含有割合が、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、さらに好ましくは30質量%以上であり、好ましくは70質量%以下、より好ましくは60質量%以下、さらに好ましくは50質量%以下となるようにブレンドする。このとき、FCC重質油及び脱硫重質油は、各々10質量%以上になるようにブレンドする。上記ブレンド組成物中に、少なくとも、脱硫重質油を含有させることが、好ましい。

[0044] 上記ブレンド物をコーキングして石油生コークスとする方法としては、ディレードコーキング法が好ましい。より具体的には、上記ブレンド組成物をディレードコーカーに入れ、加圧下にコーキング処理を行う。ディレードコーカーの圧力及び温度はそれぞれ300～800kPa、400～600℃とすることが好ましい。

[0045] 上記石油生コークスを、ロータリーキルン、シャフト炉等を用いて1200～1500℃、好ましくは1350～1450℃でか焼して目的の非晶質炭素材料を得る。

[0046] <リチウム二次電池>

次に、本発明のリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材料を用いたリチウム二次電池について説明する。

[0047] リチウムイオン二次電池用負極の製造方法としては特に限定されず、例えば、本実施形態に係る非晶質炭素材料、バインダー、必要に応じて導電助剤、有機溶媒を含む混合物を加圧成形して得られる。また他の方法としては、非晶質炭素材料、バインダー、導電助剤等を有機溶媒中でスラリー化し、該スラリーを集電体上に塗布したのち、乾燥して得られる。

[0048] 上記バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、SBR(スチレンーブタジエンラバー)等を挙げることができる。バインダーの使用量は、非晶質炭素材料100質量部に対して1～30質量部が適当であるが、3～20質量部程度が好ましい。

- [0049] 上記導電助剤としては、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック、又は導電性を示すインジウム－錫酸化物、又は、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリフェニレンビニレン等の導電性高分子を挙げることができる。導電助剤の使用量は、非晶質炭素材料100質量部に対して1～15質量部が好ましい。
- [0050] 上記有機溶媒としては、ジメチルホルムアミド、N－メチルピロリドン、イソプロパノール、トルエン等を挙げることができる。
- [0051] 非晶質炭素材料、バインダー、必要に応じて導電助剤、有機溶媒を混合する方法としては、スクルー型ニーダー、リボンミキサー、万能ミキサー、プラネタリーミキサー等の公知の装置を用いることができる。該混合物は、ロール加圧、プレス加圧することにより成形されるが、このときの圧力は1～3t/cm²程度が好ましい。
- [0052] リチウムイオン二次電池用負極の他の製造法としては、非晶質炭素材料、バインダー、導電助剤等を有機溶媒中でスラリー化し、該スラリーを集電体上に塗布したのち、乾燥する方法が挙げられる。
- [0053] 上記集電体の材質及び形状については、特に限定されず、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等を、箔状、穴開け箔状、メッシュ状等にした帯状のものを用いればよい。また、多孔性材料、たとえばポーラスメタル(発泡メタル)やカーボンペーパーなども使用可能である。
- [0054] 上記負極材スラリーを集電体に塗布する方法としては、特に限定されないが、例えば、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法など公知の方法が挙げられる。塗布後は、必要に応じて平板プレス、カレンダーロール等による圧延処理を行う。また、シート状、ペレット状等の形状に成形された負極材スラリーと集電体との一体化は、例えば、ロール、プレス、もしくはこれらの組み合わせ等、公知の方法により行うことができる。
- [0055] 本実施形態に係るリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池は、例えば、上記のようにして製造したリチウムイオン二次電池用負極と正極とをセパレータを介して対向して配置し、電解液を注入することにより得ることができる。

- [0056] 正極に用いる活物質としては、特に制限はなく、例えば、リチウムイオンをドーピング又はインターカレーション可能な金属化合物、金属酸化物、金属硫化物、又は導電性高分子材料を用いればよく、例えば、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)、マンガン酸リチウム(LiMnO_2)、及びこれらの複酸化物($\text{LiCo}_X\text{Ni}_Y\text{Mn}_Z\text{O}_2$ 、 $X+Y+Z=1$)、リチウムマンガンスピネル(LiMn_2O_4)、リチウムバナジウム化合物、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 VO_2 、 MnO_2 、 TiO_2 、 MoV_2O_8 、 TiS_2 、 V_2S_5 、 VS_2 、 MoS_2 、 MoS_3 、 Cr_3O_8 、 Cr_2O_5 、オリビン型 LiMPO_4 (M: Co, Ni, Mn, Fe)、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセン等の導電性ポリマー、多孔質炭素等及びこれらの混合物を挙げることができる。
- [0057] セパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微孔フィルム又はそれらを組み合わせたものを使用することができる。なお、作製するリチウムイオン二次電池の正極と負極が直接接触しない構造にした場合は、セパレータを使用する必要はない。
- [0058] リチウム二次電池に使用する電解液及び電解質としては公知の有機電解液、無機固体電解質、高分子固体電解質が使用できる。好ましくは、電気伝導性の観点から有機電解液が好ましい。
- [0059] 有機電解液としては、ジブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル等のエーテル；N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド等のアミド；ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄化合物；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のジアルキルケトン；テトラヒドロフラン、2-メトキシテトラヒドロフラン等の環状エーテル；エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等のカーボネート； γ -ブチロラクトン；N-メチルピロリドン；アセトニトリル、ニトロメタン等の有機溶媒を挙げることができる。なかでも、エチレンカーボネート、ブチレンカ

ーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ジエトキシエタン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等を好ましい例として挙げる事ができ、特に好ましい例として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系非水溶媒を挙げる事ができる。これらの溶媒は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0060] これらの溶媒の溶質(電解質)には、リチウム塩が使用される。一般的に知られているリチウム塩には LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3)_2\text{SO}_2$ 等がある。

[0061] なお、黒鉛材料をリチウムイオン電池の負極に用いた場合、プロピレンカーボネートを電解液溶媒に用いると、充電時にプロピレンカーボネートの還元分解が起こり易くなる事が知られている。従って、還元分解が起こり難いエチレンカーボネート等の高粘性溶媒等が一般に用いているが、この場合は低温での特性がプロピレンカーボネートに比較して著しく低下するという欠点がある。本発明者らの検討によると、本実施形態に係る非晶質炭素材料を負極材料に用いることにより、充電時にプロピレンカーボネートの還元分解が起こり難いという効果が奏されることが確認されている。

[0062] 高分子固体電解質としては、ポリエチレンオキサイド誘導体及び該誘導体を含む重合体、ポリプロピレンオキサイド誘導体及び該誘導体を含む重合体、リン酸エステル重合体、ポリカーボネート誘導体及び該誘導体を含む重合体等が挙げられる。

[0063] なお、上記以外の電池構成上必要な部材の選択についてはなんら制約を受けるものではない。

[0064] 本実施形態に係る非晶質炭素材料を負極材料に用いたリチウムイオン二次電池の構造は、特に限定されないが、通常、正極及び負極と、必要に応じて設けられるセパレータとを、扁平渦巻状に巻回して巻回式極板群としたり、これらを平板状として積層して積層式極板群とし、これら極板群を外装体中に封入した構造とするのが一般的である。リチウムイオン二次電池は、例えば、ペーパー型電池、ボタン型電池、コイン型電池、積層型電池、円筒型電池などとして使用される。

[0065] 本実施形態に係るリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材料を用いたリチウ

ムイオン二次電池は、従来の炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池と比較して、急速充放電特性に優れ、自動車用、すなわち、ハイブリッド自動車用、プラグインハイブリッド自動車用、電気自動車用に使用することができる。

実施例

[0066] 以下に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

[0067] [実施例1]

(1) 負極炭素材料の作製

硫黄分3.0質量%の常圧蒸留残油を、Ni-Mo触媒の存在下、水素化脱硫し、水素化脱硫油を得た。一方、脱硫減圧軽油(硫黄分500質量ppm、15°Cにおける密度0.88g/cm³)を流動接触分解し、流動接触分解残油を得た。上記水素化脱硫油と流動接触分解残油を1:3で混合し、その混合物をディレドコーカー装置に導入し、不活性ガス下、550°Cで処理し、石油生コークスを得た。次いで、該生コークスをロータリーキルンに導入し、1400°Cでか焼し、ニードルコークスを得た。得られたニードルコークスを粉砕し、平均粒子径25 μmのコークス微粒子を得た。

[0068] 上記コークス微粒子を3000°Cで黒鉛化処理を行い、得られた黒鉛化物の特性を、コークス微粒子の特性と併せて表1に示した。なお、真密度はJIS R7222に準拠した方法により、層間距離(d_{002})、結晶子の大きさ(La、Lc)は日本学術振興会第117委員会において制定された「人造黒鉛の格子定数および結晶子の大きさ測定法」に従いX線回折法により測定した。

[表1]

炭素材料	真密度 (g/cm ³)	d_{002} (nm)	La (nm)	Lc (nm)
コークス微粒子	2.138	0.3444	—	6
3000°C処理品	2.260	0.3357	710	226

[0069] (2) 負極材料の充放電評価

(a) 負極の作製

活物質としてコークス微粒子、導電材としてアセチレンブラック(AB)、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を80:10:10(重量比)の割合でN-メチルー2-ピ

ロリドン中で混合し、スラリーを作製した。該スラリーを銅箔上に塗布し、ホットプレートで10分間乾燥したのち、ロールプレスでプレス成形した。

(b) 評価用電池の作製

負極として上記の組成物(30×50mm)、正極としてニッケル酸リチウム(30×50mm)、電解液としてエチレンカーボネート(EC)/メチルエチルカーボネート(MEC)混合液(EC/MEC質量比:3/7、溶質:LiPF₆(1M体積モル濃度))、及びセパレータとしてポリエチレン微孔膜を用いた。

(c) 充電レート特性の評価

定電流で充電を行い、一定電圧(4.2V)になってから定電圧充電に切り替えるという方法で、電流密度を変えて(0.5C、1C、3C、5C、10C、20C)充電レート进行评估した。結果を表2に示した。

[表2]

レート (C)	充電容量 (mAh)	利用率 (%)
0.5	16.1	100
1	15.9	98.8
3	15.2	94.2
5	14.5	89.8
10	12.6	78.1
20	6.1	37.8

[0070] (d) 放電レート特性の評価

0.2Cで充電を行い、一定電圧になってから定電圧充電に切り替え、8時間充電したのち、電流密度を変えて(0.5C、1C、3C、5C、10C、20C)放電し、放電レート进行评估した。結果を表3に示した。

[表3]

レート (C)	放電容量 (mAh)	利用率 (%)
0.5	16.3	100
1	15.8	97.3
3	15.0	92.1
5	14.5	88.9
10	13.2	80.9
20	4.7	29.0

[0071] 表2, 3に示す通り、本例の炭素材料をリチウムイオン二次電池負極に用い、電解液溶媒としてエチレンカーボネート／メチルエチルカーボネート系を用いた場合、充放電レートが高いとき(10C)でも、充放電容量、及び利用率が比較的高く維持されていた。

[0072] [実施例2]

電解液としてプロピレンカーボネート(PC)／メチルエチルカーボネート(MEC)混合液(PC／MEC質量比が3／7、溶質:LiPF₆(1M体積モル濃度)を用いた以外は、実施例1と同じ操作で評価用電池を作製した。充電レート特性の評価結果を表4に、放電レート特性の評価結果を表5に示した。

[表4]

レート (C)	充電容量 (mAh)	利用率 (%)
0.5	16.1	100
1	15.7	97.5
3	15.0	93.2
5	14.1	87.6
10	12.4	77.0
20	6.0	37.3

[表5]

レート (C)	放電容量 (mAh)	利用率 (%)
0.5	16.1	100
1	15.5	96.2
3	14.5	90.7
5	14.0	86.9
10	13.0	80.7
20	4.5	28.0

[0073] 表4, 5に示す通り、実施例1において製造したコークス微粒子をリチウムイオン二次電池負極に用い、電解液溶媒としてプロピレンカーボネート／メチルエチルカーボネート系を用いた場合、充放電レートが高いとき(10C)でも、充放電容量、及び利用率が比較的高く維持されていた。

[0074] [比較例1]

実施例1において製造したニードルコークスを粉砕し、平均粒子径25 μ mのコーク

ス微粒子を得た。上記コークス微粒子を3000°Cで黒鉛化処理を行い、得られた黒鉛化物の特性は表1に記載した通りである。

[0075] 上記黒鉛化物を負極活物質として用いた以外は実施例1と同じ操作で、評価用電池を作製した。実施例1と同様の操作で充電レート特性及び放電レート特性を評価したが、初期充電容量に対する初期放電容量の割合が1%に達せず、電池として用をなさなかった。

[0076] [比較例2]

か焼温度を1600°Cにした以外は実施例1と同一の方法でニードルコークスを得た。得られたニードルコークスを粉砕し、平均粒子径25 μ mのコークス微粒子を得た。上記コークス微粒子を3000°Cで黒鉛化処理を行い、得られた黒鉛化物の特性を、1600°Cか焼コークス微粒子の特性と併せて表6に示した。また、上記1600°Cか焼品を負極活物質として用いた以外は実施例1と同じ操作で、評価用電池を作製した。実施例1と同様の操作で充電レート特性及び放電レート特性を評価した結果を、表7、表8に示した。

[表6]

炭素材料	真密度 (g/cm ³)	d ₀₀₂ (nm)	La (nm)	Lc (nm)
1600°Cか焼コークス	2.188	0.3432	6	13
3000°C処理品	2.260	0.3357	710	226

[表7]

レート (C)	充電容量 (mAh)	利用率 (%)
0.5	14.9	100
1	14.9	100
3	14.2	95.3
5	13.5	90.6
10	11.4	76.5
20	5.6	37.6

[表8]

レート (C)	放電容量 (mAh)	利用率 (%)
0.5	15.5	100
1	14.9	96.8
3	14.5	94.2
5	14.0	90.9
10	12.8	83.1
20	3.6	23.4

[0077] 本例の炭素材料をリチウムイオン二次電池負極に用いた場合、充放レートが高いとき(10C)でも、その利用率は同程度となったが、各レートにおける充放電容量は実施例1、2に比較して若干低かった。

[0078] [比較例4]

(1)負極炭素材料の作製

脱硫減圧軽油(硫黄分500質量ppm、15°Cにおける密度0.88g/cm³)を流動接触分解し、流動接触分解残油を得た。流動接触分解残油をディレドコーカー装置に導入し、不活性ガス下、550°Cで処理し、石油生コークスを得た。次いで、該生コークスをロータリーキルンに導入し、1400°Cでか焼し、単一原料油ニードルコークスを得た。得られたニードルコークスを粉砕し、平均粒子径25μmの単一原料油コークス微粒子を得た。

[0079] 上記単一原料油コークス微粒子を3000°Cで黒鉛化処理を行い、得られた黒鉛化物の特性を、単一原料油コークス微粒子の特性と併せて表9に示した。

[表9]

炭素材料	真密度 (g/cm ³)	d ₀₀₂ (nm)	La (nm)	Lc (nm)
単一原料コークス	2.133	0.3446	—	6
3000°C処理品	2.254	0.3362	240	75

[0080] (2)負極材料の充放電評価

負極活物質として上記のニードルコークスを用いた以外は、実施例1と同じ操作で、評価用電池を作製した。実施例1と同様の操作で充電レート特性及び放電レート特性を評価した結果を、表10、表11に示した。

[表10]

レート (C)	充電容量 (mAh)	利用率 (%)
0.5	16.0	100
1	15.0	93.7
3	13.7	85.6
5	13.0	81.2
10	10.0	62.5
20	3.0	18.8

[表11]

レート (C)	放電容量 (mAh)	利用率 (%)
0.5	16.0	100
1	14.8	92.5
3	13.5	84.3
5	12.3	76.8
10	10.2	63.7
20	2.8	17.5

[0081] 表10, 11に示す通り、本例の炭素材料をリチウムイオン二次電池負極に用いた場合、充放電レートが高いとき(10C)、実施例1、2に比較して、充放電容量、及び利用率が低かった。

産業上の利用可能性

[0082] 本発明によれば、リチウムイオン二次電池の優れた入出力特性及び単位体積当たりの高いエネルギー密度の両方を高水準に達成するのに有用なリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材料及びその製造方法を提供することができる。

請求の範囲

- [1] 真密度が $1.800\sim 2.165\text{g}/\text{cm}^3$ であり且つ不活性ガス雰囲気下、 3000°C の温度での黒鉛化処理が施されると真密度が $2.255\text{g}/\text{cm}^3$ 以上となることを特徴とするリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材料。
- [2] X線回折によって求められるc軸方向の結晶子サイズ L_c が $3\sim 12\text{nm}$ であり且つ前記黒鉛化処理が施されると結晶子サイズ L_c が 80nm 以上となることを特徴とする、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材料。
- [3] 前記黒鉛化処理が施されるとX線回折によって求められる平均層間距離 d_{002} が 0.3361nm 以下となることを特徴とする、請求項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材料。
- [4] 前記黒鉛化処理が施されるとX線回折によって求められるa軸方向の結晶子サイズ L_a が 250nm 以上となることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材料。
- [5] 石油の精製過程で生じる減圧残渣油、FCC重質油及び脱硫重質油から選ばれる少なくとも2種の原料油を混合してなる原料油組成物をコーキング処理した後、か焼して製造されることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材料。
- [6] 得られる非晶質炭素材料の真密度が $1.800\sim 2.165\text{g}/\text{cm}^3$ であり且つ当該非晶質炭素材料が不活性ガス雰囲気下、 3000°C の温度で黒鉛化処理されると真密度が $2.255\text{g}/\text{cm}^3$ 以上となるように、石油の精製過程で生じる減圧残渣油、FCC重質油及び脱硫重質油から選ばれる少なくとも2種の原料油を混合してなる原料油組成物をコーキング処理した後、か焼する工程を備えることを特徴とするリチウムイオン二次電池負極用非晶質炭素材料の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/066770

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/58 (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)
H01M4/00-4/32, H01M10/00-10/40

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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 2006-66334 A (Japan Energy Corp.), 09 March, 2006 (09.03.06), Par. Nos. [0018] to [0020], [0031], [0034], [0039] (Family: none)	1-6
A	JP 2007-19257 A (Japan Energy Corp.), 25 January, 2007 (25.01.07), Claim 1; Par. Nos. [0011], [0023], [0045] to [0048] (Family: none)	1-6
A	JP 2006-252817 A (Japan Energy Corp.), 21 September, 2006 (21.09.06), Full text (Family: none)	1, 5, 6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 03 December, 2008 (03.12.08)	Date of mailing of the international search report 16 December, 2008 (16.12.08)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/066770

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 2007-149706 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 14 June, 2007 (14.06.07), Full text & US 6632569 B1 & EP 1005097 A1 & TW 459416 B & KR 10-2000-0035742 A & CN 1261729 A	1-3,5,6
A	JP 2000-223123 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 11 August, 2000 (11.08.00), Full text (Family: none)	1,5,6
A	JP 8-104510 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 23 April, 1996 (23.04.96), Full text (Family: none)	2,3,5,6
A	JP 8-298116 A (The Kansai Coke and Chemicals Co., Ltd.), 12 November, 1996 (12.11.96), Full text (Family: none)	2-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/58(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 (IPC))

Int.Cl. H01M4/00-4/32, H01M10/00-10/40

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	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2006-66334 A (株式会社ジャパンエナジー) 2006.03.09, 【0018】 - 【0020】、【0031】、【0034】、【0039】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2007-19257 A (株式会社ジャパンエナジー) 2007.01.25, 【請求項1】、【0011】、【0023】、【0045】 - 【0048】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2006-252817 A (株式会社ジャパンエナジー) 2006.09.21, 全文	1, 5, 6

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、一般的な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

03.12.2008

国際調査報告の発送日

16.12.2008

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 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)

瀧 恭子

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

3559

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 請求の範囲の番号
	(ファミリーなし)	
A	JP 2007-149706 A (三菱化学株式会社) 2007.06.14, 全文 & US 6632569 B1& EP 1005097 A1& TW 459416 B& KR 10-2000-0035742 A& CN 1261729 A	1-3, 5, 6
A	JP 2000-223123 A (三菱化学株式会社) 2000.08.11, 全文 (ファミリーなし)	1, 5, 6
A	JP 8-104510 A (三菱化学株式会社) 1996.04.23, 全文 (ファミリーなし)	2, 3, 5, 6
A	JP 8-298116 A (関西熱化学株式会社) 1996.11.12, 全文 (ファミリーなし)	2-6