(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
2016 年 12 月 15 日(15.12.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/199840 A1

(51) 国際特許分類:
H01G 11/32 (2013.01) *H01M 4/587* (2010.01)
C01B 31/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/067182

(22) 国際出願日: 2016 年 6 月 9 日(09.06.2016)

(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 2015-119454 2015 年 6 月 12 日(12.06.2015) JP

(71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津１６２１番地 Okayama (JP). クラレケミカル株式会社(KURARAY CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7050025 岡山県備前市鶴海４３４２ Okayama (JP). 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目３番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 但馬 杏実(TAJIMA, Kyomi); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１ 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 工藤 秀利(KUDO, Hidetoshi); 〒1008115 東京都千代田区大手町１－１－３ 大手センタービル 株式会社クラレ内 Tokyo (JP). 奥野 壮敏(OKUNO, Taketoshi); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１ 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 岩崎 秀治(IWASAKI, Hideharu); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１ 株式会社クラレ内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町８番１号梅田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所 Osaka (JP).

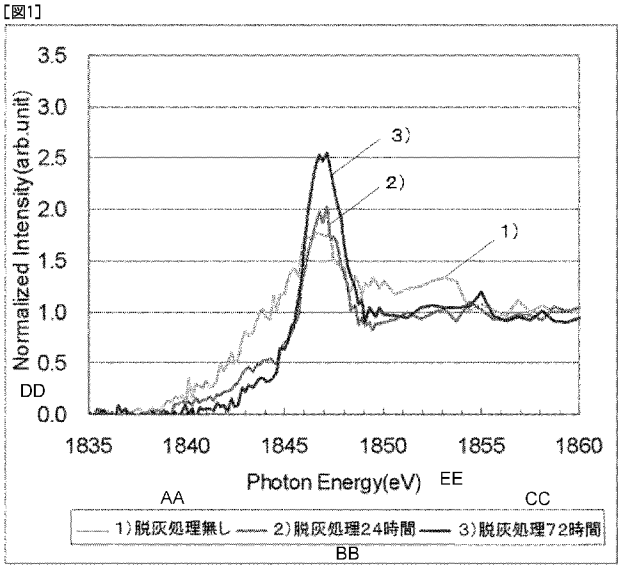
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

[続葉有]

(54) **Title**: CARBONACEOUS MATERIAL FOR ELECTRONIC MATERIALS

(54) 発明の名称 : 電子材料用炭素質材料

[図1]



AA No decalcification treatment
BB Decalcification treatment for 24 hours
CC Decalcification treatment for 72 hours
DD Normalized Intensity (arb. unit)
EE Photon Energy (eV)

(57) **Abstract**: The present invention relates to a carbonaceous material derived from a plant starting material, which is useful for electronic materials for conductive materials, capacitor electrodes, storage battery electrodes, nonaqueous electrolyte secondary battery electrodes and the like. The present invention relates to a carbonaceous material for electronic materials, which is obtained by burning a carbon precursor derived from palm husk, and which is configured such that: the potassium content in the carbonaceous material is 100 ppm or less; the calcium content in the carbonaceous material is 100 ppm or less; and the elemental oxygen content in the carbonaceous material is 0.25% by weight or less.

(57) 要約: 本発明は、導電材、キャパシタ用電極、コンデンサー用電極、蓄電池用電極、非水電解質二次電池用電極等の電子材料に有用な植物原料に由来する炭素質材料に関する。本発明は、椰子殻由来の炭素前駆体を焼成することによって得られる炭素質材料であって、炭素質材料中のカリウムの含有量が１００ｐｐｍ以下およびカルシウムの含有量が１００ｐｐｍ以下であり、炭素質材料中の酸素元素含量が０．２５重量%以下である電子材料用炭素質材料に関する。

WO 2016/199840 A1

(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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 電子材料用炭素質材料

技術分野

[0001] 本特許出願は、日本国特許出願第２０１５－１１９４５４号（出願日２０１５年６月１２日）について優先権を主張するものであり、ここに参照することによって、それらの全体が本明細書中へ組み込まれるものとする。

本発明は、導電材、キャパシタ用電極、コンデンサー用電極、蓄電池用電極、非水電解質二次電池用電極等の電子材料に有用な植物原料に由来する炭素質材料に関する。

背景技術

[0002] 炭素質材料は、導電材、キャパシタ用電極、コンデンサー用電極、蓄電池用電極、非水電解質二次電池用電極など様々な用途に用いられており、今後更なる開発が期待されている分野および素材である。これらの炭素質材料は従来、椰子殻、石炭コークス、石炭または石油ピッチ、フラン樹脂またはフェノール樹脂等を原料として製造される。近年、化石燃料資源の使用は、地球環境に影響を与え、および埋蔵量の減少による価格高騰にも起因して今後の使用が困難になることが予想されている。

[0003] そこで、地球環境に優しい素材として天然素材を原料として用いて製造された炭素質材料が注目されている。しかしながら、天然素材には、生物の生命活動維持に必要である種々の金属が含まれている。したがって、天然由来の炭素質材料を電子材料に用いた場合、このような金属が不純物となり、電気的な障害が生じることが懸念される。具体的にはキャパシタや蓄電池に用いた場合、充放電を行う過程で金属が溶出、析出しショートする、あるいは炭素質材料中の金属不純物を基点とした電解液等との副反応が生じて内部抵抗が増し容量が低下する等の問題が生じる。しかしながら、植物に由来する金属を積極的に除去および精製する方法に関する技術開発はあまり行われていない。

[0004] このような状況下、特開２００８－２７３８１６号（特許文献１）には、炭化物を塩酸のような鉱酸や水酸化ナトリウムのような塩基と併せて精製する方法や、国際公開第２０１４－０３８４９１号（特許文献２）には、珈琲豆や椰子殻等の植物由来の有機物を、脱タールする前に酸性溶液中で脱灰処理を行うことによってカリウムおよびカルシウムを除去する方法が提案されている。

[0005] しかしながら、特許文献１において提案されている方法は、植物由来の材料を８００℃～１４００℃にて炭化した後、得られた炭化物を酸またはアルカリで処理する方法であるため、金属分が炭化時に炭素と化合するため十分に除去されない。また、特許文献１では、炭素と化合後のケイ素を除去するために、腐食性が高い毒劇物であるフッ化水素酸がケイ素化合物に対して過剰量添加されている。しかしながら、フッ化水素酸は、マグネシウムやカルシウムの除去効果が十分でなく、リンについては除去することが困難である。さらに、特許文献１の方法では、植物原料中の不純物は、季節や地域により含有量が異なり、工業原料として平滑化することが難しい等の問題もある。

[0006] また、特許文献２において提案されている方法では、植物由来の有機物として椰子殻を用いた場合には、得られる炭素質材料は水分が多く吸着している。このような炭素質材料を例えばリチウムイオン電池の電極に用いた場合には、リチウムイオンの炭素質材料への吸着量が低下したり、吸着した水分と炭素質材料の窒素原子との反応や、吸着した水分とリチウムイオンとの反応により自己放電が起こり易くなったりする等の問題がある。

[0007] 特許文献1：特開２００８－２７３８１６号公報

特許文献2：国際公開第２０１４－０３８４９１号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、金属元素および／または非金属元素の含有量および吸湿量が十分に低減された植物原料、特に椰子殻に由来する電子材料用炭素質材

料を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、植物原料のうち特に椰子殻原料を有機酸水溶液に浸漬することにより、炭素前駆体中の金属元素および／または非金属元素の含有量が低減され、および炭素前駆体中の金属元素を含有する化合物および／または非金属元素を含有する化合物等の不純物が電気化学的に不活性な形態へと変換されることを見出した。また、本発明者らは、植物原料由来の炭素前駆体を揮発性有機物との混合物として８００℃～１４００℃の不活性ガス雰囲気下で焼成し、炭素質材料中の酸素元素含量を低減することにより、炭素質材料中の吸湿量を減少させることを見出した。

[0010] すなわち、本発明には、以下のものが含まれる。

［１］椰子殻由来の炭素前駆体の炭化物である炭素質材料であって、前記炭素質材料中のカリウムの含有量が１００ｐｐｍ以下およびカルシウムの含有量が１００ｐｐｍ以下であり、炭素質材料中の酸素元素含量が０．２５重量％以下である、電子材料用炭素質材料。

［２]炭素質材料中のマグネシウムの含有量が５０ｐｐｍ以下である［１]に記載の炭素質材料。

［３]炭素質材料中のリンの含有量が１５０ｐｐｍ以下である、［１]または［２]に記載の炭素質材料。

［４］［１]～［３]のいずれかに記載の炭素質材料の製造方法であって、

椰子殻を有機酸水溶液中に浸漬することにより椰子殻中の金属元素および／または非金属元素の含有量を低下させる工程、および

次いで、金属元素および／または非金属元素の含有量を低下させた椰子殻を２５０～８００℃において加熱して炭化することにより椰子殻由来の炭素前駆体を得る工程

を含む、方法。

［５]前記椰子殻由来の炭素前駆体と揮発性有機物との混合物を８００℃～１４００℃の不活性ガス雰囲気下で焼成することより炭素質材料を得る工程を

更に含む、［４］に記載の方法。［６］椰子殻由来の炭素前駆体の炭化物である電子材料であって、前記炭化物中のカリウムの含有量が１００ｐｐｍ以下およびカルシウムの含有量が１００ｐｐｍ以下であり、炭化物中の酸素元素含量が０．２５重量％以下である、電子材料。

発明の効果

[0011] 本発明の電子材料用炭素質材料（以下、本発明の炭素質材料ともいう）は、カリウム、マグネシウムおよびカルシウム等の金属元素および／またはリン等の非金属元素の含有量が低減され、および金属元素および／または非金属元素を含有する不純物が電気化学的に不活性な形態であるため、電子材料の原料として好適に用いることができる。また、本発明の電子材料用炭素質材料は、酸素元素含量が少ないため、例えば電子材料に悪影響を及ぼす吸湿量を低減することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図１は、椰子殻に由来する炭素前駆体を１２７０℃で焼成することにより得られた炭素質材料中のＳｉ化合物のＸＡＮＥＳスペクトルを示す。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の炭素質材料は、植物原料に由来する炭素前駆体を焼成することにより得られるものである。本発明に用いる植物原料としては、特に限定されるものではなく、籾殻、珈琲抽出殻、椰子殻等を用いることができる。

[0014] 本発明では、植物原料としては、入手可能性および金属元素の含有量の低減効果の観点から椰子殻を使用する。本発明の炭素質材料は、椰子殻由来の炭素前駆体を焼成することによって得られる炭素質材料であって、炭素質材料中のカリウムの含有量が１００ｐｐｍ以下およびカルシウムの含有量が１００ｐｐｍ以下であり、炭素質材料中の酸素元素含量が０．２５重量％以下である、電子材料用炭素質材料である。言い換えれば、本発明の炭素質材料は、椰子殻由来の炭素前駆体の炭化物である炭素質材料であって、前記炭素質材料中のカリウムの含有量が１００ｐｐｍ以下およびカルシウムの含有量が１００ｐｐｍ以下であり、炭素質材料中の酸素元素含量が０．２５重量％

以下である、電子材料用炭素質材料である。椰子殻としては、特に限定されないが、ココ椰子、パーム椰子等の椰子殻を用いることができる。

[0015] 椰子殻としては、椰子炭等の燃料や活性炭等の原料として一般的に用いられる椰子殻チップと呼ばれる椰子の実の種子の殻部分を破砕したものを用いる。椰子殻チップは、シェルと呼ばれる組織が緻密である部分から主に構成されることから炭素前駆体として好適に用いることができる。

[0016] 本発明の炭素質材料は、炭素質材料中のカリウムの含有量が１００ｐｐｍ以下およびカルシウムの含有量が１００ｐｐｍ以下である。したがって、本発明の炭素質材料は、電子材料として好適に用いることができる。本発明の炭素質材料中のカリウムの含有量は、好ましくは６０ｐｐｍ以下、より好ましくは３０ｐｐｍ以下である。また、本発明の炭素質材料中のカルシウムの含有量は、好ましくは５０ｐｐｍ以下、より好ましくは２５ｐｐｍ以下である。

[0017] 本発明の好ましい実施態様では、炭素質材料中のマグネシウムの含有量は、５０ｐｐｍ以下、好ましくは３０ｐｐｍ、より好ましくは１０ｐｐｍ以下である。また、本発明の別の好ましい実施態様では、炭素質材料中のリンの含有量は、１５０ｐｐｍ以下、好ましくは１４０ｐｐｍ以下、より好ましくは１３０ｐｐｍ以下である。

[0018] 本発明では、炭素質材料中の金属元素および／または非金属元素の含有量は、後述の測定方法に従い、蛍光Ｘ線分析装置（例えば、株式会社リガク製ＺＳＸ Ｐｒｉｍｕｓμ）を用いて測定することができる。

[0019] 本発明の炭素質材料は、酸素元素含量が、元素分析によって得られた分析値より、０．２５重量％以下、好ましくは０．２４重量％以下である。炭素質材料は、酸素元素含量は少ないほど良く、酸素元素を実質的に含有しないことが更に好ましい。ここで、実質的に含有しないとは、後述の元素分析法（不活性ガス融解－熱伝導法）の検出限界である10^{-6}重量％以下であることを意味する。酸素元素含量が多すぎると、空気中の酸素、水分を誘引し、炭素質材料と反応する確率を高めるだけでなく、水を吸着したときに容易に

脱離させないため、吸湿量が多くなるので好ましくない。

[0020] 本発明の炭素質材料は、吸湿量が、好ましくは１５，０００ｐｐｍ以下、より好ましくは１３，５００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは１２，０００ｐｐｍ以下である。炭素質材料の吸湿量は、例えば、カールフィッシャー等を用いて測定することができる。

[0021] 本発明の炭素質材料は、植物原料由来の炭素前駆体を焼成することによって得られる。植物原料に由来する炭素前駆体は、植物原料を有機酸水溶液中に浸漬することにより植物原料中の金属元素および／または非金属元素の含有量を低下させ、次いで２５０～８００℃において加熱して炭化する方法により製造することができる。すなわち、本発明の炭素質材料の製造方法は、椰子殻を有機酸水溶液中に浸漬することにより椰子殻中の金属元素および／または非金属元素の含有量を低下させる工程、および次いで、金属元素および／または非金属元素の含有量を低下させた椰子殻を２５０～８００℃において加熱して炭化することにより椰子殻由来の炭素前駆体を得る工程を含む製造方法である。本発明では、植物原料を有機酸水溶液中に浸漬することにより植物原料中の金属元素および／または非金属元素の含有量を低下させることを、以下、脱灰と称する。また、植物原料を有機酸水溶液中に浸漬することにより植物原料中の金属元素および／または非金属元素の含有量を低下させる工程を、以下、脱灰工程と称する。

[0022] 一般に、植物は、カリウム、マグネシウムおよびカルシウム等のアルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素およびリン等の非金属元素を多く含んでいる。しかしながら、これらの金属を含んだ植物由来の炭素前駆体を炭化すると、炭化時に必要な炭素質が分解されるおそれがある。また、リン等の非金属元素は酸化し易いので、炭化物の表面の酸化度が変化し、炭化物の性状が大きく変化するため、好ましくない。

[0023] また、植物原料を炭化した後に行う精製方法では、リン、カルシウムおよびマグネシウムについては十分に除去することができない場合がある。さらに、炭素前駆体中の金属元素および非金属元素の含有量によって、脱灰実施

時間や脱灰後の炭化物中の金属元素および／または非金属元素の残存量は大きく異なる。したがって、植物原料中の金属元素および／または非金属元素の含有量を、植物原料を炭化する前に十分に除去しておくことは好ましい。

[0024] このような観点から、本発明では、繊維質部分を除去した炭素前駆体を有機酸水溶液中に浸漬することにより、炭素前駆体中の金属元素および／または非金属元素の含有量を低下させることが好ましい。

[0025] また、脱灰処理を行うことにより、金属元素を含有する化合物や非金属元素を含有する化合物等の不純物を電気化学的に不活性な形態へ変換することができる。不純物の化合形態は、例えばＸＰＳ、ＸＡＦＳ等を用いて分析を行うことにより確認することができる。測定範囲および微量金属の測定精度を考慮して、ＸＡＦＳを用いることがより好ましい。

[0026] 例えばＳｉ種の場合、SiO_2は電気化学的に不活性な形態であるが、炭素前駆体を１１００～１４００℃の温度で焼成した場合、SiO_2の一部が炭素により熱還元され、電気化学的に活性なSiO_xおよび／またはＳｉ－Ｏ－Ｃ結合を有する化合物が生成する。しかしながら、脱灰処理を行った場合には、SiO_2は熱還元されにくい形態へと変換され、電気化学的に活性なSiO_xおよび／またはＳｉ－Ｏ－Ｃ結合を有する化合物の生成を抑制することが可能となる。

[0027] 図１は、椰子殻に由来する炭素前駆体を１２７０℃で焼成することにより得られた炭素質材料中の１００～４００ｐｐｍ程度含まれるＳｉ化合物のＸＡＮＥＳスペクトル（立命館大学ＳＲ（放射光）センター　軟Ｘ線ＸＡＦＳビームライン（ＢＬ－１０）、太田俊明、小川雅裕等の分析による）を示す。図中の１）は、後述の比較例１において得られた炭素質材料、すなわち椰子殻について脱灰処理を行わなかった場合に得られた炭素質材料についてのＸＡＮＥＳスペクトルを示す。図中の２）は、後述の実施例２において得られ炭素質材料、すなわち有機酸水溶液としてクエン酸水溶液を用いて脱灰処理（処理時間：２４時間）を行った場合に得られた炭素質材料についてのＸＡＮＥＳスペクトルを示す。図中の３）は、後述の実施例１において得られ

炭素質材料、すなわちクエン酸水溶液を用いて脱灰処理（処理時間：２４時間×３）を行った場合の炭素質材料のＸＡＮＥＳスペクトルを示す。２）および３）では、SiO_2の１８４７ｅＶ付近のピークが主であるのに対し、１）では１８４３．５ｅＶ付近に大きなショルダーが見られ、Ｓｉ－Ｏ－Ｃ結合を有する化合物（約１８４３．５ｅＶ）を含む低エネルギー側のブロードなピークに変化している。この結果より、クエン酸処理によりＳｉ化合物の熱還元が抑制されたことが分かる。

[0028] 脱灰処理では、植物由来の炭素前駆体からアルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素および／または非金属元素を除去するために有機酸水溶液を用いる。有機酸は、リンや硫黄、ハロゲン等の不純物源となる元素を含まないことが好ましい。有機酸がリンや硫黄、ハロゲン等の元素を含まない場合には、脱灰後の水洗を省略し、有機酸が残存する椰子殻チップを炭化した場合であっても、炭素材として好適に用いることできる炭化物が得られるため有利である。また、使用後の有機酸の廃液処理を特別な装置を用いることなく比較的容易に行うことができるため有利である。

[0029] 有機酸の例としては、飽和カルボン酸、例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸、蓚酸、酒石酸、クエン酸等、不飽和カルボン酸、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸等、芳香族カルボン酸、例えば安息香酸、フタル酸、ナフトエン酸等が挙げられる。入手可能性、酸性度による腐食および人体への影響の観点から、酢酸、蓚酸およびクエン酸が好ましい。

[0030] 本発明では、有機酸は通常、溶出する金属化合物の溶解度、廃棄物の処理、環境適合性等の観点から、水性溶液と混合して有機酸水溶液として用いる。水性溶液としては、水、水と水溶性有機溶媒との混合物などが挙げられる。水溶性有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロピレングリコール、エチレングリコールなどのアルコールが挙げられる。

[0031] 有機酸水溶液中の酸の濃度としては、特に限定されるものではなく、用いる酸の種類に応じて濃度を調節して用いることができる。本発明では、通常、有機酸水溶液の総量を基準として０．００１重量％～２０重量％、より好

ましくは０．０１重量％～１８重量％、さらに好ましくは０．０２重量％～１５重量％の範囲の酸濃度の有機酸水溶液を用いる。酸濃度が上記範囲内であれば、適度な金属および／または非金属元素の溶出速度が得られるため実用的な時間で脱灰を行うことが可能となる。また、炭素前駆体における酸の残留量が少なくなるので、その後の製品への影響も少なくなる。

[0032] 有機酸水溶液のｐＨは、好ましくは３．５以下、好ましくは３以下である。有機酸水溶液のｐＨが上記の値を超えない場合には、金属元素および／または非金属元素の有機酸水溶液への溶解速度が低下することなく、金属元素および／または非金属元素の除去を効率的に行うことができる。

[0033] 植物原料を浸漬する際の有機酸水溶液の温度は、特に限定されないが、好ましくは４５℃～１２０℃、より好ましくは５０℃～１１０℃、さらに好ましくは６０℃～１００℃の範囲である。植物原料を浸漬する際の有機酸水溶液の温度が、上記範囲内であれば、使用する酸の分解が抑制され、実用的な時間での脱灰の実施が可能となる金属元素および／または非金属元素の溶出速度が得られるため好ましい。また、特殊な装置を用いずに脱灰を行うことができるため好ましい。

[0034] 植物原料を有機酸水溶液に浸漬する時間としては、用いる酸に応じて適宜調節することができる。本発明では、浸漬する時間は、経済性および脱灰効率の観点から、通常０．１～２４時間、好ましくは０．２～１２時間、より好ましくは０．５～５時間の範囲である。

[0035] 有機酸水溶液の重量に対する浸漬する植物原料の重量の割合は、用いる有機酸水溶液の種類、濃度および温度等に応じて適宜調節することが可能であり、通常０．１重量％～２００重量％、好ましくは１重量％～１５０重量％、より好ましくは１．５重量％～１２０重量％の範囲である。上記範囲内であれば、有機酸水溶液に溶出した金属元素および／または非金属元素が有機酸水溶液から析出しにくく、炭素前駆体への再付着が抑制されるため好ましい。また、上記範囲内であれば、容積効率が適切となるため経済的観点から好ましい。

[0036] 脱灰を行う雰囲気としては、特に限定されず、浸漬に使用する方法に応じて異なっていてよい。本発明では、脱灰は、通常大気下で実施する。

[0037] これらの操作は、通常１回～５回、好ましくは３回～５回繰り返して行うことができる。脱灰操作を繰り返し行う場合、植物由来原料から溶出し、植物由来原料まわりに滞留している各種金属塩を一度除去され、更なる金属塩の溶出が容易となるため好ましい。

[0038] 脱灰後、必要に応じて洗浄および／または乾燥を行うことができる。

[0039] 次に、上記の通り金属元素および／または非金属元素の含有量を低下させた植物原料を２５０～８００℃において加熱することにより炭化し、炭素前駆体を得る。

[0040] 本発明では、炭化する際の温度が８００℃を超える温度では、結晶化により炭素骨格が剛直化し、様々な電子材料に用いる炭素前駆体として好ましくない。また、炭化する際の温度が２５０℃より低い温度では、蓄熱発火の可能性が高く、また空気中の酸素により容易に酸化され保存安全性が低くなる問題がある。本発明では、炭化する際の温度は、好ましくは２７０℃～８００℃の範囲、より好ましくは３００℃～７５０℃の範囲、更に好ましくは４００～７５０℃の範囲で行う。上記範囲で炭化を行うことは、得られた炭素前駆体の酸化等による変質の抑制、保存安定性確保の観点から好ましい。

[0041] また、加熱速度としては、特に限定されるものではなく、加熱の方法により異なるが、好ましくは１℃／分～１００℃／分、より好ましくは１℃／分～６０℃／分である。昇温速度が上記範囲内であれば、炭化時の縮合が進行し、良好な炭素前駆体の回収率が得られるため好ましい。また、用いる機器の稼働時間が適切なものとなるため、経済的観点から好ましい。

[0042] 炭化する際の加熱温度の制御パターンとしては、所望の温度にまで一気に昇温することもできるし、２５０～４００℃の範囲で一旦温度を維持し、再び昇温して所望の温度まで昇温することもできる。上記範囲内で一旦温度を維持することは、炭化時の縮合を容易に進め、炭化率、炭素密度および炭化物の回収率の向上に寄与する場合がある。

[0043] 加熱温度の最高温度での保持時間は、特に限定されないが、通常、１０分～３００分程度保持すればよく、好ましくは３０分～２４０分程度保持すればよい。

[0044] 炭化する雰囲気としては、不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましく、窒素雰囲気中で行うことがより好ましい。炭化中、酸化による炭素材の構造変化および酸化分解助長による炭素前駆体の回収率低下を回避し易くするために、酸化性ガス、即ち酸素の存在は、好ましくは１容積%以下、より好ましくは０．５容積%以下である。

[0045] 炭化時の不活性ガス気流は特に限定されるものではなく、通常０．００１メートル／秒～１メートル／秒の範囲であればよい。

[0046] 炭化後の取り出し温度としては、空気中の酸素により酸化されない温度であれば特に限定されるものではなく、通常２００℃以下、より好ましくは１００℃以下で空気中に取り出すことが好ましい。

[0047] 炭化する方式としては、特に限定されるものではなく、バッチ式および連続式の何れの方式でもよく、外熱式および内熱式の何れの方式でもよい。

[0048] 得られた炭素前駆体について、必要に応じて、除金属処理、粉砕処理および／または焼成処理を施すことができる。また、炭素前駆体を、ハロゲン化合物、例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、臭化ヨウ素、フッ化塩素（ＣｌＦ）、塩化ヨウ素（ＩＣｌ）、臭化ヨウ素（ＩＢｒ）、塩化臭素（ＢｒＣｌ）等を含む不活性ガス雰囲気中、５００℃～９４０℃で熱処理する工程を含む方法で気相脱灰することにより、酸素元素含量をさらに低減することもできる。

[0049] 炭素前駆体は、脱灰処理の後、必要に応じて粉砕工程、分級工程を経て、平均粒子径を調節することが好ましい。

[0050] 粉砕工程では、炭素前駆体を、本発明の炭素質材料の平均粒子径（Dv_{50}）が例えば３～３０μｍの範囲になるように粉砕することが好ましい。本発明の炭素質材料の平均粒子径（Dv_{50}）は、好ましくは３μｍ以上、より好ましくは４μｍ以上、更に好ましくは５μｍ以上である。また、平均粒子径

は３０μｍ以下であることが好ましく、より好ましくは１９μｍ以下であり、更に好ましくは１７μｍ以下であり、特に好ましくは１６μｍ以下であり、最も好ましくは１５μｍ以下である。

[0051] なお、植物由来の炭素前駆体は、後述する本焼成の条件により、０～２０％程度収縮する。そのため、焼成後の平均粒子径が３～３０μｍとなるようにするためには、植物由来のチャー炭素前駆体の平均粒子径を、所望する焼成後の平均粒子径よりも０～２０％程度大きい粒子系となるように調製することが好ましい。したがって、粉砕後の平均粒子径が、好ましくは３～３６μｍ、より好ましくは３～２２．８μｍ、更に好ましくは３～２０．４μｍ、特に好ましくは３～１９．２μｍ、最も好ましくは３～１８μｍとなるように粉砕を行うことが好ましい。

[0052] 炭素前駆体は、後述する熱処理工程を実施しても溶解しないため、粉砕工程の順番は、脱灰工程後であれば特に限定されない。炭素質材料の比表面積の低減の観点から、焼成工程の前に実施することが好ましい。これは植物由来の炭素前駆体を揮発性有機物と混合して焼成した後に粉砕すると、比表面積が十分に低減されない場合があるためである。しかしながら、焼成工程後に粉砕工程を実施することを排除するものではない。

[0053] 粉砕工程に用いる粉砕機は特に限定されるものではなく、例えばジェットミル、ボールミル、ハンマーミル、またはロッドミルなどを使用することができる。微粉の発生が少ない観点からは、分級機能を備えたジェットミルが好ましい。ボールミル、ハンマーミル、またはロッドミルなどを用いる場合は、粉砕工程後に分級を行うことで微粉を取り除くことができる。

[0054] 分級工程によって、炭素質材料の平均粒子径をより正確に調製することが可能となる。例えば、粒子径が１μｍ以下の粒子を除くことが可能となる。この場合、粒子径１μｍ以下の粒子の含量は３体積％以下が好ましく、２．５体積％以下であることがより好ましく、２．０体積％以下であることが更に好ましい。粒子径１μｍ以下の粒子の除去は、粉砕後であれば特に限定されないが、粉砕において分級と同時に行うことが好ましい。

[0055] 分級方法は、特に制限されないが、例えば篩を用いた分級、湿式分級、乾式分級を挙げることができる。湿式分級機としては、例えば重力分級、慣性分級、水力分級、遠心分級等の原理を利用した分級機を挙げることができる。乾式分級機としては、沈降分級、機械的分級、遠心分級等の原理を利用した分級機を挙げることができる。

[0056] 粉砕工程と分級工程は、１つの装置を用いて実施することもできる。例えば、乾式の分級機能を備えたジェットミルを用いて、粉砕工程と分級工程を実施することができる。更に、粉砕機と分級機とが独立した装置を用いることもできる。この場合、粉砕と分級とを連続して行うこともできるが、粉砕と分級とを不連続に行うこともできる。

[0057] 次に、上記の通り得られた炭素前駆体と揮発性有機物との混合物を８００℃～１４００℃の不活性ガス雰囲気下で焼成して炭素質材料を得る。本発明の炭素質材料の製造方法は、前記椰子殻由来の炭素前駆体と揮発性有機物との混合物を８００℃～１４００℃の不活性ガス雰囲気下で焼成することより炭素質材料を得る工程を更に含み得る。

[0058] 揮発性有機物は、常温で固体状態であり、残炭率が５％未満である有機物であることが好ましい。揮発性有機物は、植物由来の炭素前駆体から製造される炭素質材料の酸素元素含量を低減させることのできる揮発物質（例えば、炭化水素系ガスやタール）を発生させるものが好ましい。なお、揮発性有機物において、酸素元素含量を低減させることのできる揮発物質（例えば、炭化水素系ガスまたはタール成分）の含量は特に限定されるものではない。

[0059] 揮発性有機物としては、例えば熱可塑性樹脂、低分子有機化合物が挙げられる。具体的には、熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリル酸エステル等を挙げることができる。なお、この明細書において、（メタ）アクリルとは、メタクリルとメタアクリルの総称である。低分子有機化合物としては、トルエン、キシレン、メシチレン、スチレン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、ピレン等を挙げることができる。焼成温度下で揮発し、

熱分解した場合に炭素前駆体の表面を酸化賦活しないものが好ましいことから、熱可塑性樹脂としてはポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンが好ましい。低分子有機化合物としては、さらに安全上の観点から常温下において揮発性が小さいことが好ましく、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、ピレン等が好ましい。

[0060] 残炭率は、試料を不活性ガス中で強熱した後の強熱残分の炭素量を定量することにより測定する。強熱とは、揮発性有機物およそ１ｇ（この正確な重量をＷ１（ｇ）とする）を坩堝に入れ、１分間に２０リットルの窒素を流しながら坩堝を電気炉にて、１０℃／分の昇温速度で常温から８００℃まで昇温、その後８００℃で１時間強熱する。このときの残存物を強熱残分とし、その重量をＷ２（ｇ）とする。

[0061] 次いで上記強熱残分について、ＪＩＳ　Ｍ８８１９に定められた方法に準拠して元素分析を行い、炭素の重量割合Ｐ１（％）を測定する。残炭率Ｐ２（％）は以下の式により算出する。

[0062] [数1]

$$P_2 = P_1 \times \frac{W_2}{W_1}$$

[0063] 本実施形態において焼成される混合物は、特に限定されるものではないが、好ましくは炭素前駆体と揮発性有機物とを９７：３～４０：６０の重量比で含む混合物である。炭素前駆体と揮発性有機物との混合量は、より好ましくは９５：５～６０：４０、更に好ましくは９３：７～８０：２０である。例えば、揮発性有機物が３重量部以上であると酸素元素含量を十分に低減させることができる。一方、揮発性有機物が多すぎると、酸素元素含量の低減効果が飽和し、揮発性有機物を無駄に消費してしまうことがあるため好ましくない。

[0064] 炭素前駆体と揮発性有機物との混合は、粉砕工程の前あるいは粉砕工程の後のいずれの段階で行ってもよい。

[0065] 粉砕工程の前に混合する場合には、炭素前駆体と揮発性有機物とを計量し

ながら、粉砕装置に同時に供給することにより粉砕と混合を同時に行うことができる。

[0066] 粉砕工程の後に混合する場合には、混合方法は両者が均一に混合される手法であれば、公知の混合方法を用いることができる。揮発性有機物は、粒子の形状で混合されることが好ましいが、粒子の形や粒子径は特に限定されない。揮発性有機物を粉砕された炭素前駆体に均一に分散させる観点からは、揮発性有機物の平均粒子径は好ましくは０．１～２０００μｍ、より好ましくは１～１０００μｍ、更に好ましくは２～６００μｍである。

[0067] 上述した混合物は、炭素前駆体及び揮発性有機物以外の他の成分を含んでいてもよい。例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、金属系材料、合金系材料、または酸化物系材料を含むことができる。他の成分の含有量は、特に限定されるものではないが、好ましくは、炭素前駆体と揮発性有機物との混合物１００重量部に対して、５０重量部以下であり、より好ましくは３０重量部以下であり、更に好ましくは２０重量部以下であり、最も好ましくは１０重量部以下である。

[0068] 本実施形態の製造方法における焼成工程は、炭素前駆体と揮発性有機物との混合物を８００～１４００℃で焼成する。

[0069] 焼成工程は、

（ａ）粉砕された混合物を８００～１４００℃で焼成し、本焼成を行う焼成工程を具備していてもよく、

（ｂ）粉砕された混合物を３５０℃以上８００℃未満で予備焼成し、その後８００～１４００℃で本焼成を行う焼成工程を具備していてもよい。

[0070] 以下に、本発明の一実施形態として、予備焼成及び本焼成の手順の一例を説明するが、本発明はこれに制限されるものではない。

[0071]（予備焼成）

本実施形態における予備焼成工程は、例えば粉砕された混合物を３５０℃以上８００℃未満で焼成することによって行うことができる。予備焼成工程によって、揮発分（例えばCO_2、ＣＯ、CH_4、H_2等）とタール分とを除去

できる。予備焼成工程後に実施する本焼成工程における揮発分やタール分の発生を軽減でき、焼成機の負担を軽減することができる。

[0072] 予備焼成工程は、３５０℃以上で実施することが好ましく、４００℃以上で実施することがより好ましい。予備焼成工程は、通常の予備焼成の手順に従って実施することができる。具体的には、予備焼成は、不活性ガス雰囲気中で行うことができる。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等を挙げることができる。また、予備焼成は、減圧下で実施してもよく、例えば、１０ｋＰａ以下で行うことができる。予備焼成の時間も特に限定されるものではないが、例えば０．５～１０時間の範囲で実施することができ、１～５時間がより好ましい。

[0073] （本焼成）

本焼成工程は、通常の本焼成の手順に従って行うことができる。本焼成を行うことにより、非水電解質二次電池用炭素質材料を得ることができる。

[0074] 具体的な本焼成工程の温度は、８００～１４００℃であり、好ましくは１０００～１３５０℃であり、より好ましくは１１００～１３００℃である。本焼成は、不活性ガス雰囲気下で実施する。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等を挙げることができ、ハロゲンガスを含有する不活性ガス中で本焼成を行うことも可能である。また、本焼成工程は、減圧下で行うこともでき、例えば、１０ｋＰａ以下で実施することも可能である。本焼成工程を実施する時間は特に限定されるものではないが、例えば０．０５～１０時間で行うことができ、０．０５～８時間が好ましく、０．０５～６時間がより好ましい。

[0075] このようにして得られた本発明の炭素質材料は、例えば導電材、キャパシタ用電極、コンデンサー用電極、蓄電池用電極、非水電解質二次電池用電極等の電子材料に好適に用いることができる。

実施例

[0076] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

[0077] ［金属元素／非金属元素含有量の測定］

各実施例および比較例において得られた炭素質材料中の金属元素含有量は、蛍光Ｘ線分析装置（株式会社リガク製ＺＳＸ Ｐｒｉｍｕｓμ）を用いて評価した。

[0078] ［酸素元素含量］

株式会社堀場製作所製、酸素・窒素・水素分析装置ＥＭＧＡ－９３０を用いて元素分析を行った。

当該装置の酸素についての検出方法は、不活性ガス融解－非分散型赤外線吸収法（ＮＤＩＲ）であり、校正は、（酸素・窒素）Ｎｉカプセル、TiH_2（Ｈ標準試料）、ＳＳ－３（Ｎ、Ｏ標準試料）で行い、前処理として２５０℃、約１０分で水分量を測定した試料２０ｍｇをＮｉカプセルに取り、元素分析装置内で３０秒脱ガスした後に測定した。試験は３検体で分析し、平均値を分析値とした。

[0079] ［吸湿量］

粒子径約５～５０μｍに粉砕した炭素質材料１０ｇをサンプル管に入れ、１３３Ｐａの減圧下、１２０℃にて２時間事前乾燥し、５０ｍｍφのガラス製シャーレに移し、２５℃、湿度５０％の恒温恒湿槽にて、所定時間暴露した。サンプル１ｇを取り、カールフィッシャー（三菱化学アナリテック社製）にて、２５０℃に加熱し、窒素気流下に水分量を測定した。

[0080] ［炭素前駆体を得るための植物原料の炭化条件］

植物原料２０ｇを坩堝に入れ、光洋サーモ製ＫＴＦ１１００炉（内径７０ｍｍΦ）を用いて、酸素含量１５ｐｐｍの窒素気流３Ｌ／分（０．０１２メートル／秒）の流量下、１０℃／分で７００℃まで昇温、６０分保持した後、６時間かけて冷却し、５０℃以下で取り出した。

[0081] ［炭素質材料を得るための炭素前駆体の焼成条件］

炭素前駆体を、ポリスチレン（積水化成品工業株式会社製、平均粒径４００μｍ、残炭率１．２％）１０重量部と混合した後、株式会社モトヤマ製高速昇温炉中、毎分５Ｌの窒素流量下、毎分１２℃の昇温速度で１２７０℃ま

で昇温した後、１１分間保持し、自然冷却した。炉内温度が２００℃以下に低下したことを確認し、炉内から炭素質材料を取り出した。

[0082] ＜実施例１＞

約５ｍｍ角の椰子殻チップ１００ｇを７．６重量％クエン酸水溶液１５０ｇに浸漬し、９５℃に加温し、２４時間加熱した後、室温まで冷却し、ろ過により脱液することにより脱灰を行った。この脱灰操作を３回繰り返した。脱灰した椰子殻を真空１Ｔｏｒｒ下、８０℃で２４時間乾燥した。このようにして精製した椰子殻チップを、上記の炭化条件に従って炭化し、炭素前駆体を得た。次いで得られた炭素前駆体を上記焼成条件に従って焼成し、炭素質材料を得た。得られた炭素質材料に含まれる金属元素および非金属元素の含有量、酸素元素含量および吸湿量を上記測定条件に従って測定した。結果を表１に示す。

[0083] ＜実施例２＞

実施例１において脱灰操作の繰り返し回数を１回としたことを除いて、実施例１と同様に炭素質材料を製造し、評価を行った。結果を表１に示す。

[0084] ＜実施例３＞

実施例１において脱灰時間を４時間とし、脱灰操作の繰り返し回数を５回としたことを除いて、実施例１と同様に炭素質材料を製造し、評価を行った。結果を表１に示す。

[0085] ＜比較例１＞

実施例２において、椰子殻チップを脱灰せずに椰子殻チップを炭化した後に得られた炭化物について同様の脱灰操作を行って得られた炭素前駆体を用いたことを除いて、実施例２と同様に炭素質材料を製造し、評価を行った。結果を表１に示す。

[0086] ＜比較例２＞

実施例１において脱灰操作を行わなかったことを除いて、実施例１と同様に炭素質材料を製造し、評価を行った。結果を表１に示す。

＜比較例３＞

焼成時にポリスチレンを用いなかったことを除いて、実施例３と同様に炭素質材料を製造し、評価を行った。結果を表１に示す。

[0087] [表1]

		炭素質材料中の金属元素および非金属元素の含有量				酸素元素含量（wt%）	吸湿量（ppm）
		K（ppm）	Ca（ppm）	Mg（ppm）	P（ppm）		
実施例	1	49	41	22	129	0.21	8900
	2	78	89	47	141	0.24	11300
	3	19	24	10	120	0.20	7800
比較例	1	2300	341	176	372	0.43	24100
	2	10303	372	201	422	0.79	29400
	3	18	23	10	116	0.55	42080

[0088] ＜参考例１＞

実施例１において得られた炭素質材料をそれぞれ用いて以下の手順に従ってリチウム二次電池の負極の作製を行い、電池初期容量および充放電効率について評価を行った。

[0089] 調製した炭素質材料９４質量部、ＰＶＤＦ（ポリフッ化ビニリデン）６質量部およびＮＭＰ（Ｎ－メチルピロリドン）を混合し、スラリーを得た。厚さ１４μｍの銅箔に、得られたスラリーを塗布し、乾燥後プレスして、厚さ６０μｍの電極を得た。得られた電極の密度は、０．９～１．１ｇ／ｃｍ^{3}であった。

[0090] 上記で作製した電極を作用極とし、金属リチウムを対極および参照極として使用した。溶媒として、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとを、体積比で３：７となるように混合して用いた。この溶媒に、ＬｉＰＦ$_6$を１ｍｏｌ／Ｌ溶解し、電解質として用いた。セパレータにはガラス繊維不織布を使用した。アルゴン雰囲気下のグローブボックス内でコインセルを作製した。

[0091] 上記構成のリチウム二次電池について、充放電試験装置（東洋システム株式会社製、「ＴＯＳＣＡＴ」）を用いて充放電試験を行った。リチウムのドーピングは、活物質質量に対し７０ｍＡ／ｇの速度で行い、リチウム電位に

対して０ｍＶになるまでドーピングした。更にリチウム電位に対して０ｍＶの定電圧を電流値が０．０２ｍＡになるまで印加して、ドーピングを終了した。このときの容量（ｍＡｈ／ｇ）を充電容量とした。次いで、活物質重量に対し７０ｍＡ／ｇの速度で、リチウム電位に対して１．５Ｖになるまで脱ドーピングを行い、このとき放電した容量を放電容量とした。放電容量／充電容量の百分率を充放電効率（初期の充放電効率）とし、電池内におけるリチウムイオンの利用効率の指標とした。

結果を表２に示す。

[0092] ＜参考例２～６＞

参考例１と同様にして、実施例２及び３、比較例１、２及び３において得られた炭素質材料をそれぞれ用いてリチウム二次電池の負極を作製し、電池初期容量および充放電効率について評価を行った。結果を表２に示す。

[0093] [表2]

		用いた炭素質材料	電池特性			
			充電 (mAh/g)	放電 (mAh/g)	不可逆容量 (mAh/g)	効率 (%)
参考例	1	実施例1	422	356	66	84.4
	2	実施例2	426	355	71	83.3
	3	実施例3	411	352	59	85.6
	4	比較例1	439	346	93	78.8
	5	比較例2	441	337	104	76.4
	6	比較例3	437	349	88	79.9

[0094] 表１に示される通り、本発明の炭素質材料中の金属元素の含有量、非金属元素の含有量、酸素元素含量および吸湿量はそれぞれ、本発明によらない炭素質材料より低い値となった。また、表２に示される通り、本発明の炭素質材料を用いた場合、良好な電池特性を有するリチウム二次電池が得られた。

このように、本発明の炭素質材料は、電子材料に極めて有用であることが理解される。

請求の範囲

[請求項1] 椰子殻由来の炭素前駆体の炭化物である炭素質材料であって、前記炭素質材料中のカリウムの含有量が１００ｐｐｍ以下およびカルシウムの含有量が１００ｐｐｍ以下であり、炭素質材料中の酸素元素含量が０．２５重量％以下である、電子材料用炭素質材料。

[請求項2] 炭素質材料中のマグネシウムの含有量が５０ｐｐｍ以下である、請求項１に記載の炭素質材料。

[請求項3] 炭素質材料中のリンの含有量が１５０ｐｐｍ以下である、請求項１または２に記載の炭素質材料。

[請求項4] 請求項１～３のいずれかに記載の炭素質材料の製造方法であって、

椰子殻を有機酸水溶液中に浸漬することにより椰子殻中の金属元素および／または非金属元素の含有量を低下させる工程、および

次いで、金属元素および／または非金属元素の含有量を低下させた椰子殻を２５０～８００℃において加熱して炭化することにより椰子殻由来の炭素前駆体を得る工程

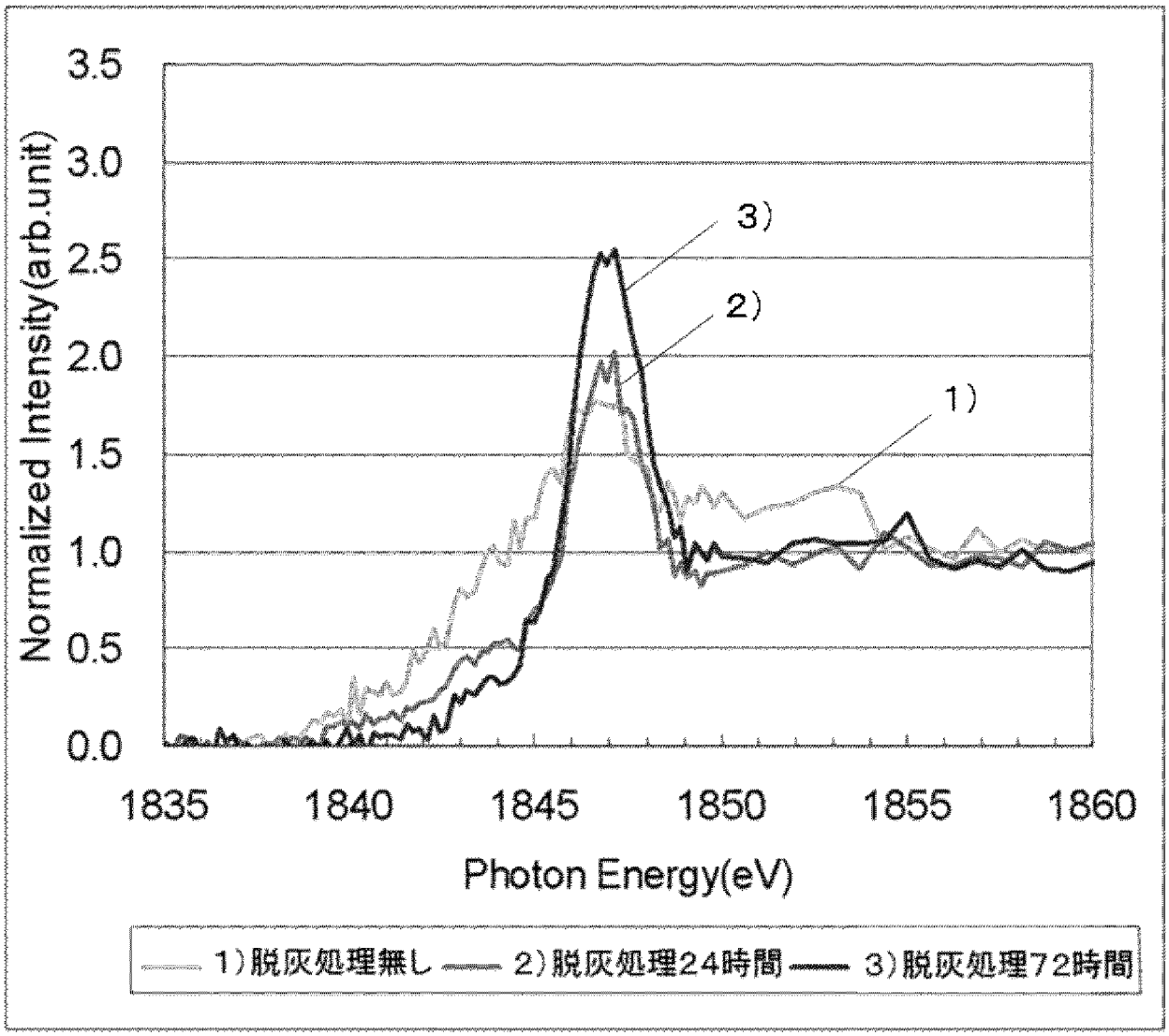
を含む、方法。

[請求項5] 前記椰子殻由来の炭素前駆体と揮発性有機物との混合物を８００℃～１４００℃の不活性ガス雰囲気下で焼成することより炭素質材料を得る工程を更に含む、請求項４に記載の方法。

[請求項6] 椰子殻由来の炭素前駆体の炭化物である電子材料であって、前記炭化物中のカリウムの含有量が１００ｐｐｍ以下およびカルシウムの含有量が１００ｐｐｍ以下であり、炭化物中の酸素元素含量が０．２５重量％以下である、電子材料。

WO 2016/199840 PCT/JP2016/067182

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/067182

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01G11/32(2013.01)i, *C01B31/02*(2006.01)i, *H01M4/587*(2010.01)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)
H01G11/32, C01B31/02, H01M4/587

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
Y	WO 2014/034857 A1 (Kureha Corp.), 06 March 2014 (06.03.2014), paragraphs [0019], [0079] to [0081], [0099] to [0103], [0108], [0144]; table 1 & US 2015/0263347 A1 paragraphs [0032] to [0035], [0151] to [0155], [0190] to [0194], [0201], [0237] to [0238]; table 1 & EP 2892096 A1 & KR 10-2015-0042865 A & CN 104620428 A & TW 201421786 A	1-6

☒ 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	Date of mailing of the international search report
01 August 2016 (01.08.16)	16 August 2016 (16.08.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/067182

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-511322 A (EnerG2 Technologies, Inc.), 15 May 2014 (15.05.2014), paragraphs [0057], [0150] & US 2012/0202033 A1 paragraphs [0091], [0186] & EP 2659498 A1 & CN 103370756 A & KR 10-2014-0092231 A	1-6
Y	JP 2013-157603 A (Samsung Electro-Mechanics Co., Ltd.), 15 August 2013 (15.08.2013), paragraphs [0033] to [0034] & US 2013/0194721 A1 paragraphs [0033] to [0034]	1-6
Y	WO 2014/038491 A1 (Kureha Corp.), 13 March 2014 (13.03.2014), paragraphs [0055], [0059] to [0062], [0133] & US 2015/0188137 A1 paragraphs [0063], [0067] to [0070], [0139] & EP 2894702 A1 & KR 10-2015-0021045 A & CN 104412425 A & TW 201419639 A & CN 104412426 A & KR 10-2015-0030731 A	4-5
A	JP 10-21919 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 23 January 1998 (23.01.1998), paragraph [0029] & US 6303249 B1 column 5, lines 30 to 34 & EP 817295 A2 & KR 10-0264400 B	1-6
A	JP 2013-23405 A (The Kansai Coke and Chemicals Co., Ltd.), 04 February 2013 (04.02.2013), paragraphs [0013], [0047] to [0057]; table 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2002-33249 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 31 January 2002 (31.01.2002), paragraphs [0007], [0019] & US 2002/0114126 A1 paragraphs [0010], [0033] & EP 1211702 A1	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６７１８２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01G11/32(2013.01)i, C01B31/02(2006.01)i, H01M4/587(2010.01)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.　H01G11/32, C01B31/02, H01M4/587

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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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	関連する請求項の番号
Y	WO 2014/034857 A1 (株式会社クレハ) 2014.03.06, 段落[0019], [0079]-[0081], [0099]-[0103], [0108], [0144], 表１ & US 2015/0263347 A1, 段落[0032]-[0035], [0151]-[0155], [0190]-[0194], [0201], [0237]-[0238], 表１ & EP 2892096 A1 & KR 10-2015-0042865 A & CN 104620428 A & TW 201421786 A	1-6

☑　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	国際調査報告の発送日
０１．０８．２０１６	１６．０８．２０１６

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）　５Ｄ　５２９２
多田　幸司
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５５１

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
Y	JP 2014-511322 A (エナジー２　テクノロジーズ，インコーポレイテッド) 2014.05.15, 段落[0057], [0150] & US 2012/0202033 A1, 段落[0091], [0186] & EP 2659498 A1 & CN 103370756 A & KR 10-2014-0092231 A	1-6
Y	JP 2013-157603 A (サムソン　エレクトローメカニックス　カンパニーリミテッド．) 2013.08.15, 段落[0033]-[0034] & US 2013/0194721 A1, 段落[0033]-[0034]	1-6
Y	WO 2014/038491 A1 (株式会社クレハ) 2014.03.13, 段落[0055], [0059]-[0062], [0133] & US 2015/0188137 A1, 段落[0063], [0067]-[0070], [0139] & EP 2894702 A1 & KR 10-2015-0021045 A & CN 104412425 A & TW 201419639 A & CN 104412426 A & KR 10-2015-0030731 A	4-5
A	JP 10-21919 A (呉羽化学工業株式会社) 1998.01.23, 段落[0029] & US 6303249 B1, 第５欄第30-34行 & EP 817295 A2 & KR 10-0264400 B	1-6
A	JP 2013-23405 A (関西熱化学株式会社) 2013.02.04, 段落[0013], [0047]-[0057], 表１（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2002-33249 A (三菱化学株式会社) 2002.01.31, 段落[0007], [0019] & US 2002/0114126 A1, 段落[0010], [0033] & EP 1211702 A1	1-6