

(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
2019年1月10日(10.01.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/009332 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 32/05 (2017.01) *H01M 4/587* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/025388
- (22) 国際出願日: 2018年7月4日(04.07.2018)
- (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 2017-133034 2017年7月6日(06.07.2017) 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 1 6
2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 伊 澤 隆 文 (IZAWA, Takafumi);
〒7100801 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地
の 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 立川
賢悟(TACHIKAWA, Kengo); 〒7100801 岡山県
倉敷市酒津 2 0 4 5 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 2 0 4
5 番地の 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 山 尾 憲 人, 外 (YAMAO, Norihito 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, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, 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.
- (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,

(54) Title: CARBON MATERIAL FOR NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERIES, NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE, NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND CARBON MATERIAL PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池の負極活物質用の炭素質材料、非水電解質二次電池用負極、非水電解質二次電池ならびに炭素質材料の製造方法

(57) Abstract: Provided are: a carbon material suitable for a negative electrode active material for non-aqueous electrolyte secondary batteries having high charge and discharge capacity, suitably high charge and discharge efficiency, and low resistance, e.g., lithium ion secondary batteries, sodium ion secondary batteries, lithium sulfur batteries, and lithium air batteries; a negative electrode including said carbon material; a non-aqueous electrolyte secondary battery having said negative electrode; and a production method for said carbon material. The present invention pertains to a carbon material having, as found using element analysis, a nitrogen content of at least 3.5% by mass, a ratio ($R_{N/H}$) between nitrogen content and hydrogen content of 6–100, and a ratio ($R_{O/N}$) between oxygen content and nitrogen content of 0.1–1.0. The carbon material has a carbon surface interval (d_{002}), as measured using X ray diffraction measurement, of at least 3.70 Å.

(57) 要約: 本発明は、高い充放電容量、および好適には高い充放電効率と、低い抵抗を有する非水電解質二次電池、例えばリチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池)の負極活物質に適した炭素質材料、該炭素質材料を含む負極、該負極を有する非水電解質二次電池ならびに該炭素質材料の製造方法を提供する。本発明は、元素分析により求めた、窒素含有量が3.5質量%以上であり、窒素含有量と水素含有量の比($R_{N/H}$)が6以上100以下であり、酸素含有量と窒素含有量の比($R_{O/N}$)が0.1以上1.0以下であり、かつ、X線回折測定により観測される炭素面間隔(d_{002})が3.70 Å以上である炭素質材料に関する。

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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池の負極活物質用の炭素質材料、非水電解質二次電池用負極、非水電解質二次電池ならびに炭素質材料の製造方法

技術分野

[0001] 本特許出願は日本国特許出願第2017-133034号（出願日：2017年7月6日）についてパリ条約上の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、非水電解質二次電池の負極活物質に適した炭素質材料、該炭素質材料を含む非水電解質二次電池用負極、該負極を有する非水電解質二次電池ならびに該炭素質材料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等の非水電解質二次電池は、エネルギー密度が高く、出力特性に優れるため、携帯電話やノートパソコンのような小型携帯機器に広く用いられている。近年では、ハイブリッド自動車や電気自動車などの車載用途への適用も進められている。リチウムイオン二次電池の負極材としては、黒鉛の理論容量 372mAh/g を超える量のリチウムのドーピング（充電）および脱ドーピング（放電）が可能な含窒素難黒鉛化性炭素が開発され（例えば特許文献1、特許文献2、特許文献3）、使用されてきた。

[0003] 含窒素難黒鉛化性炭素は、例えば、フェノール樹脂を炭素源に、アミンを窒素源として用いるか、アニリン樹脂などのアミン基を有する樹脂を炭素源に用いて熱処理を行うことで得ることができる。しかし、これらの原料を用いて、含窒素難黒鉛化性炭素を作製する場合、窒素元素含有量を高めるために窒素元素を固定化する工程が必要となり、生産性が悪い上に、該固定化工程により、酸素や水素元素含有量も増加する傾向がある。

[0004] 炭素材料中の窒素元素は、リチウムイオン吸蔵サイトとなる上に、リチウ

ムイオンが炭素層間や炭素結晶間の空隙や欠陥部分に吸蔵される場合と比較して吸脱着エネルギーが小さいために、イオンの移動が効率よく行われ、低抵抗化に繋がる傾向がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-083012号公報

特許文献2：特許5233314号公報

特許文献3：特許5477391号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 近年、リチウムイオン二次電池の車載用途などへの適用が検討され、リチウムイオン二次電池のさらなる高容量化が求められている。また、非水電解質二次電池の入出力特性をさらに高めるために、低い内部抵抗を有する電池を与える炭素質材料が必要とされることがある。

[0007] したがって、本発明は、高い充放電容量、および好適には高い充放電効率と低い抵抗を有する非水電解質二次電池（例えばリチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池）の負極活物質に適した炭素質材料、該炭素質材料を含む負極、該負極を有する非水電解質二次電池ならびに該炭素質材料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

[0008] 本発明者らは、以下に説明する本発明の炭素質材料により上記目的を達成できることを見出した。

すなわち、本発明は以下の好適な態様を包含する。

〔1〕 元素分析により求めた、窒素元素含有量が3.5質量%以上であり、窒素元素含有量と水素元素含有量の比（ $R_{N/H}$ ）が6以上100以下であり、酸素元素含有量と窒素元素含有量の比（ $R_{O/N}$ ）が0.1以上1.0以下であ

り、かつ、X線回折測定により観測される炭素面間隔 (d_{002}) が $3.70 \text{ \AA}$ 以上である炭素質材料。

〔2〕 レーザラマン分光法により観測されるラマンスペクトルの 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値が 250 cm^{-1} を超え、 1650 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値が 100 cm^{-1} を超える、上記〔1〕に記載の炭素質材料。

〔3〕 B E T 法により求めた比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、マイクロ孔容積とメソ孔容積の和で表される細孔容積が 0.08 mL/g 以上である、上記〔1〕または〔2〕に記載の炭素質材料。

〔4〕 B E T 法により求めた比表面積が $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、マイクロ孔容積とメソ孔容積の和で表される細孔容積が 0.05 mL/g 以下である、上記〔1〕または〔2〕に記載の炭素質材料。

〔5〕 酸素元素含有量が 1.5 質量%を超える、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の炭素質材料。

〔6〕 炭素質材料が糖類に由来する、上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の炭素質材料。

〔7〕 非水電解質二次電池の負極活物質用である、上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の炭素質材料。

〔8〕 上記〔7〕に記載の炭素質材料を含む非水電解質二次電池用負極。

〔9〕 上記〔8〕に記載の非水電解質二次電池用負極を有する非水電解質二次電池。

〔10〕 以下の工程：

(1) 糖類を、アンモニアガスを発生し得る物質と混合する工程、および

(2) 得られた混合物を、不活性ガス雰囲気中、 100°C /時間以上の昇温速度で $500 \sim 1200^\circ\text{C}$ の間の所定温度まで昇温する工程、および

(3) $500 \sim 1200^\circ\text{C}$ の温度で、糖類 5 g に対して流量 $0.5 \sim 5.0 \text{ L/分}$ の不活性ガスで熱処理を施して炭化物を得る工程

を含む、上記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の炭素質材料の製造方法。

〔１１〕以下の工程：

- (１) 糖類を、アンモニアガスを発生し得る物質と混合する工程、
 - (２Ａ) 得られた混合物を、不活性ガス雰囲気中、１００℃／時間以上の昇温速度で５００～１０００℃の間の第１所定温度まで昇温する工程、
 - (３Ａ) ５００～１０００℃の温度で、糖類５ｇに対して流量を０．５～５．０Ｌ／分の不活性ガスで熱処理を施して炭化物を得る工程、
 - (２Ｂ) 得られた炭化物を、不活性ガス雰囲気中、１００℃／時間以上の昇温速度で８００～１４００℃の間の第２所定温度まで昇温する工程、および
 - (３Ｂ) ８００～１４００℃の温度で、炭化物５ｇに対して流量０．５～５．０Ｌ／分の不活性ガスで熱処理を施す工程
- を含む、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の炭素質材料の製造方法。

発明の効果

- [0009] 本発明の炭素質材料を含む負極を用いる非水電解質二次電池は、高い充放電容量、および好適には高い充放電効率と低い抵抗を有する。

発明を実施するための形態

- [0010] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。なお、本発明の範囲はここで説明する実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を損なわない範囲で種々の変更を加えることができる。
- [0011] 本発明の炭素質材料において、元素分析により求めた窒素元素の含有量は３．５質量％以上である。炭素質材料中の窒素元素の含有量が３．５質量％よりも少ないと、充放電時にリチウムイオンを吸脱着するサイトが少なくなり、充放電容量が低下する傾向がある。十分な放電容量を発現させる観点から、本発明の炭素質材料における窒素元素の含有量は、好ましくは３．５質量％以上であり、より好ましくは３．６５質量％以上であり、さらに好ましくは３．７５質量％以上、よりさらに好ましくは３．８５質量％以上である。本発明の炭素質材料における窒素元素の含有量は、多くなりすぎると炭素質材料の構造に歪が生じやすくなり、層状構造が維持できなくなるために、リチウムイオンを吸脱着するサイトが少なくなる。また、炭素骨格内に取

り込まれなかった窒素は、例えば -NH_2 基のような表面官能基として存在するものと予想され、このような表面官能基の存在量が多くなると、充放電時に生じ得る不可逆的な副反応を抑制することができず、放電容量が低下し、充放電効率が低下する。充放電時の不可逆的な副反応を抑制し、放電容量および充放電効率を高めやすい観点から、本発明の炭素質材料における窒素元素の含有量は、好ましくは5.5質量%以下であり、より好ましくは5.2質量%以下であり、さらに好ましくは5.0質量%以下、よりさらに好ましくは4.7質量%以下、特に好ましくは4.5質量%以下である。窒素元素含有量の測定の詳細は後述の通りであり、元素分析法（不活性ガス溶解法）により測定される。窒素元素含有量を上記の範囲に調整する方法は何ら限定されないが、例えば、糖類を、アンモニアガスを発生し得る物質と混合して、不活性ガス雰囲気中、 100°C /時間以上で昇温し、 $500\sim 1200^\circ\text{C}$ の温度で、糖類5gに対して不活性ガス流量を $0.5\sim 5.0\text{ L/分}$ として熱処理する方法を用いることができる。特に、不活性ガス流量を大きくしたり、昇温速度を小さくしすぎると、炭素質材料中の窒素元素が脱離しやすくなり、得られる炭素質材料の窒素元素量が低減してしまうため、不活性ガス流量や昇温速度ならびに熱処理の温度を調整すると良い。窒素元素の含有量が上記の範囲であると、複数回（例えば2回、3回、5回またはそれ以上の回数）の充放電を実施した後のインピーダンスの値が小さいという効果も得られる。

[0012] 本発明の炭素質材料において、元素分析により求めた水素元素の含有量は好ましくは 0.50 質量%以下であり、より好ましくは 0.40 質量%以下であり、さらに好ましくは 0.35 質量%以下である。炭素質材料中の水素元素の含有量が上記の上限以下であることが、炭素のエッジ部分が減少し、炭素平面が広がり、電子の移動が容易になる観点から好ましい。本発明の炭素質材料における水素元素の含有量は、リチウムイオンの吸脱着が容易になる観点からは、好ましくは 0.10 質量%以上であり、より好ましくは 0.15 質量%以上である。水素元素含有量の測定の詳細は後述の通りであり、

元素分析法（不活性ガス溶解法）により測定される。水素元素含有量を上記の範囲に調整する方法は何ら限定されないが、例えば、糖類を、アンモニアガスを発生し得る物質と混合して、不活性ガス雰囲気中、 100°C ／時間以上で昇温し、 $500\sim1200^{\circ}\text{C}$ の温度で、糖類5gに対して不活性ガス流量を $0.5\sim5.0\text{L}/\text{分}$ として熱処理する方法を用いることができる。

[0013] 本発明の炭素質材料において、電解液との親和性を向上させ炭素質材料と電解液との間での電子の受け渡しをしやすくし、抵抗を小さくする観点からは、元素分析により求めた酸素元素の含有量は 0.9 質量%以上であることが好ましく、 1.10 質量%以上であることがより好ましく、 1.50 質量%を超えることがさらに好ましい。一方、酸素元素の含有量が多すぎると、充放電時に生じ得る不可逆的な副反応を抑制することができず、放電容量が低下し、充放電効率が低下する。充放電時の不可逆的な副反応を抑制し、放電容量および充放電効率を高めやすい観点から、本発明の炭素質材料における酸素元素の含有量は、好ましくは 3.0 質量%以下であり、より好ましくは 2.75 質量%以下であり、さらに好ましくは 2.50 質量%以下である。また、より高い放電容量と充放電効率が求められる場合には、本発明の炭素質材料における酸素元素の含有量は、 1.5 質量%以下であることも好ましい態様である。酸素元素含有量の測定の詳細は後述の通りであり、元素分析法（不活性ガス溶解法）により測定される。酸素元素含有量を上記の範囲に調整する方法は何ら限定されないが、例えば、糖類を、アンモニアガスを発生し得る物質と混合して、不活性ガス雰囲気中、 100°C ／時間以上で昇温し、 $500\sim1200^{\circ}\text{C}$ の温度で、糖類5gに対して不活性ガス流量を $0.5\sim5.0\text{L}/\text{分}$ として熱処理する方法を用いることができる。

[0014] 本発明の炭素質材料において、窒素元素含有量と水素元素含有量との比 R_{N}/H （窒素元素含有量／水素元素含有量）は、窒素元素含有量を増加し、放電容量を高めやすい観点から、 6 以上 100 以下であり、好ましくは 10 以上 80 以下であり、より好ましくは 11 以上 60 以下であり、さらに好ましくは 12 以上 50 以下である。また、酸素元素含有量と窒素元素含有量との比

$R_{O/N}$ （酸素元素含有量／窒素元素含有量）は、酸素元素含有量と窒素元素含有量の両方を増加し、抵抗を下げやすい観点からは、0.10以上1.0以下であり、好ましくは0.15以上0.90以下であり、より好ましくは0.20以上0.80以下であり、さらに好ましくは0.25以上0.70以下である。窒素元素含有量と水素元素含有量との比 $R_{N/H}$ は、上記のようにして測定した窒素元素含有量および水素元素含有量から、 $R_{N/H}$ ＝窒素元素含有量／水素元素含有量の式により算出され、酸素元素含有量と窒素元素含有量との比 $R_{O/N}$ は、上記のようにして測定した酸素元素含有量および窒素元素含有量から、 $R_{O/N}$ ＝酸素元素含有量／水素元素含有量の式により算出される。

[0015] 本発明の炭素質材料において、粉末X線回折法により観測されるピーク位置（回折角 2θ ）からBraggの式により算出される炭素面間隔（ d_{002} ）は、3.70 Å以上である。 d_{002} は、例えば、黒鉛の様に最も炭素面が近接する場合、3.35～3.40 Å程度であり、4.00 Åを超えると炭素面同士が相互作用できなくなり、層構造を維持できなくなることがある。本発明の炭素質材料は、リチウムイオンが効率良く移動できる観点から、 d_{002} が4.00 Åを超えない程度に広い方が良い。したがって、本発明の炭素質材料における、 d_{002} の範囲は、通常3.70 Å以上4.00 Å以下、好ましくは3.74 Å以上3.95 Å以下、より好ましくは3.76 Å以上3.90 Å以下である。

[0016] 本発明の炭素質材料において、レーザーラマン分光法により観測されるラマンスペクトルの 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値は、 250 cm^{-1} を超える範囲であることが好ましい。ここで、 1360 cm^{-1} 付近のピークとは、一般にDバンドと称されるラマンピークであり、グラファイト構造の乱れ・欠陥に起因するピークである。 1360 cm^{-1} 付近のピークは、通常、 1345 cm^{-1} ～ 1375 cm^{-1} 、好ましくは 1350 cm^{-1} ～ 1370 cm^{-1} の範囲に観測される。また、本発明の炭素質材料において、レーザーラマン分光法により観測されるラマンスペクトルの 1650 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値は、 100 cm^{-1} を超える範囲であることが好ましい。こ

ここで、 1650 cm^{-1} 付近のピークとは、一般にGバンドと称されるラマンピークであり、グラファイト構造の乱れ・欠陥に起因するピークである。 1650 cm^{-1} 付近のピークは、通常、 $90\text{ cm}^{-1}\sim 120\text{ cm}^{-1}$ の範囲、好ましくは $100\text{ cm}^{-1}\sim 110\text{ cm}^{-1}$ の範囲に観測される。

[0017] これらのピークの半値幅は、炭素質材料中に含まれるグラファイト構造の乱れ・欠陥の量に関係する。このような構造の乱れは、窒素元素が炭素骨格内に導入されることにより引き起こされ得る。Dバンドにおけるラマンピークの半値幅が 250 cm^{-1} 以下であると、構造発達が進み過ぎて、グラファイト構造の発達により、リチウムイオンが効率よく出入りすることが出来なくなる傾向がある。そのため、抵抗が増加するなどの問題が生じることがある。抵抗を下げやすい観点からは、 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値幅は、好ましくは 250 cm^{-1} を超える範囲であり、より好ましくは 260 cm^{-1} 以上であり、更に好ましくは 270 cm^{-1} 以上である。また、半値幅が 300 cm^{-1} より大きいと、炭素質材料中に含まれるグラファイト構造が維持できにくくなり、非晶質が多くなり、リチウムを吸蔵し得るサイトが減少する傾向がある。そのためリチウムイオンの吸蔵量が低下し、放電容量が低下することがある。このような観点から、 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値幅は、好ましくは 300 cm^{-1} 以下である。またGバンドにおけるラマンピークの半値幅が 100 cm^{-1} 以下であると、構造発達が進み過ぎて、グラファイト構造の発達により、リチウムイオンが効率よく出入りすることが出来なくなる傾向がある。そのため、抵抗が増加するなどの問題が生じることがある。抵抗を下げやすい観点から、 1650 cm^{-1} 付近のピークの半値幅は、好ましくは 100 cm^{-1} を超え、より好ましくは 102 cm^{-1} 以上であり、更に好ましくは 105 cm^{-1} 以上であって、通常は 115 cm^{-1} 以下、好ましくは 110 cm^{-1} 以下、より好ましくは 107 cm^{-1} 以下である。

[0018] レーザーラマン分光法により観測されるラマンスペクトルの 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値が 250 cm^{-1} を超える範囲であり、元素分析により求めた水素元素含有量が0.50質量%以下である本発明の好適な炭素

質材料によれば、炭素構造の乱れは大きいながらも、炭素エッジ部が比較的少ないために、リチウムイオンの輸送効率が高まるため、低抵抗かつ高充放電効率が達成される。

[0019] ラマンスペクトルの測定は、ラマン分光器（例えば、堀場製作所製ラマン分光器「L a b R A M A R A M I S (V I S)」）を用いて行う。具体的には、例えば、測定対象粒子を観測台ステージ上にセットし、対物レンズの倍率を100倍とし、ピントを合わせ、測定セル内に532nmのアルゴンイオンレーザ光を照射しながら、露光時間1秒、積算回数100回、測定範囲を50-2000 cm^{-1} として測定する。

[0020] 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値幅と1650 cm^{-1} 付近のピークの半値幅を上記の範囲に調整する方法は何ら限定されないが、例えば、糖類を、アンモニアガスを発生し得る物質と混合して、不活性ガス雰囲気中、100℃/時間以上で昇温し、500~1200℃の温度で、糖類5gに対して不活性ガス流量を0.5~5.0L/分として熱処理する方法を用いることができる。

[0021] 本発明の炭素質材料の窒素吸着BET法により求めた比表面積は、電解液が浸透しやすくなり、電池の抵抗を下げやすい観点からは、好ましくは100 m^2/g 以上、より好ましくは150 m^2/g 以上、さらに好ましくは200 m^2/g 以上である。炭素質材料の比表面積が上記の下限以上であると、複数回（例えば2回、3回、5回またはそれ以上の回数）の充放電を実施した後のインピーダンスの値が小さいという効果も得られる。上記比表面積は、炭素質材料の吸湿性を低下させ、炭素質材料中に存在する水分による電解液や水の加水分解に伴う酸やガスの発生を抑制させる観点や、空気と炭素質材料との接触面積が低下することにより、炭素質材料自体の酸化を抑制させる観点からは、好ましくは400 m^2/g 以下、より好ましくは350 m^2/g 以下、さらに好ましくは300 m^2/g 以下である。窒素吸着BET法による比表面積の測定の詳細は後述の通りである。

[0022] 本発明の炭素質材料の窒素吸着BET法により求めた比表面積は、より一

層炭素質材料の吸湿性を低下させ、炭素質材料中に存在する水分による電解液や水の加水分解に伴う酸やガスの発生を抑制させることが求められる場合や、空気と炭素質材料との接触面積が低下することにより、炭素質材料自体の酸化を抑制させることが求められる場合には、 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがさらに好ましく、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがさらに好ましく、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが特に好ましく、 $12\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが最も好ましい。

[0023] 比表面積を上記の範囲に調整する方法は何ら限定されないが、例えば、糖類を、アンモニアガスを発生し得る物質と混合して、不活性ガス雰囲気中、 $100^\circ\text{C}/\text{時間}$ 以上で昇温し、 $500\sim1200^\circ\text{C}$ の温度で、糖類 5 g に対して不活性ガス流量を $0.5\sim5.0\text{ L}/\text{分}$ として熱処理する方法を用いることができる。

[0024] 本発明の炭素質材料において、電解液が浸透しやすく、電池の抵抗を下げやすい観点からは、DFT法により算出されるメソ孔容積は、好ましくは $0.01\text{ mL}/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.02\text{ mL}/\text{g}$ 以上である。メソ孔容積が上記の下限以上であると、繰り返しの充放電時に生成する分解物による細孔閉塞が抑制でき、抵抗の上昇を避けやすいため好ましい。また、嵩密度低下が抑制でき、電極密度を高めやすい観点からは、メソ孔容積は、 $0.07\text{ mL}/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $0.06\text{ mL}/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $0.05\text{ mL}/\text{g}$ 以下であることがさらに好ましい。なお、本明細書において、メソ孔は、DFT法において 2 nm 以上 50 nm 以下の孔径（細孔直径）を有する孔である。

[0025] 一方、本発明の炭素質材料において、より一層嵩密度低下を抑制し、電極密度を高めることが求められる場合や充放電過程における副反応を抑制し、より一層不可逆容量を低減させることが求められる場合には、DFT法により算出されるメソ孔容積は、 $0.02\text{ mL}/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $0.01\text{ mL}/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。

[0026] 本発明の炭素質材料において、D F T法により算出されるマイクロ孔容積は、L i イオンの吸脱着を容易に生じさせる観点からは、好ましくは0. 0 3 m L / g 以上であり、より好ましくは0. 0 4 m L / g 以上であり、さらに好ましくは0. 0 5 m L / g 以上である。また、水分の吸着などによる充放電時に生じる炭素質材料と水分との反応を抑制しやすい観点から、マイクロ孔容積は、0. 1 5 m L / g 以下であることが好ましく、0. 1 2 m L / g 以下であることがより好ましく、0. 1 0 m L / g 以下であることがさらに好ましい。なお、本明細書において、マイクロ孔は、D F T法において2 n m未満の孔径（細孔直径）を有する孔である。

[0027] 一方、本発明の炭素質材料において、より一層水分の吸着などにより充放電時に生じる炭素質材料と水分との反応を抑制が求められる場合には、D F T法により算出されるマイクロ孔容積は、0. 0 3 m L / g 以下であることが好ましく、0. 0 1 m L / g 以下であることがより好ましい。

[0028] ここで、D F T法とは、分子動力学及びコンピュータシミュレーション方法を利用して、被吸着体の表面及び細孔に吸着した気体の平衡密度プロファイルを計算し、それにより、吸脱着等温線、吸着熱などが算出できる解析手法である。この解析法は、マイクロ細孔及びメソ細孔の全領域に適用可能となるため、マイクロ孔容積、メソ孔容積、および、マイクロ孔・メソ孔分布を同時に測定する求めることができる。本発明において、窒素吸着法によって測定した窒素吸脱着等温線に対し、D F T法を適用することによって、マイクロ孔容積・メソ孔容積を算出することができる。

[0029] 本発明の炭素質材料において、上記の方法によりそれぞれ算出される、マイクロ孔容積とメソ孔容積の和（メソ孔容積+マイクロ孔容積の式で算出され、以下において「メソ孔容積+マイクロ孔容積」とも称する）で表される細孔容積は、電解液が浸透しやすく、低い内部抵抗を有する電池を作製するに適した炭素材料が得られる観点からは、メソ孔容積+マイクロ孔容積が0. 0 8 m L / g 以上であることが好ましい。上記の効果が得られる理由は明らかではないが、繰り返し充放電により閉塞しやすい孔の大きさは、用いる

電解液やバインダーの種類に依存し、一定の規則は有さない。そのため、マイクロ孔容積またはメソ孔容積が一定以上存在することにより、低い抵抗値が維持され则认为られる。なお、上記のメソ孔容積+マイクロ孔容積の上限は、例えば0.30 mL/g以下である。メソ孔容積+マイクロ孔容積が上記の範囲であると、複数回（例えば2回、3回、5回またはそれ以上の回数）の充放電を実施した後のインピーダンスの値が小さいという効果も得られる。

[0030] メソ孔容積およびマイクロ孔容積、ならびに、メソ孔容積+マイクロ孔容積を上記の範囲に調整する方法は何ら限定されないが、例えば、糖類を、アンモニアガスを発生し得る物質と混合して、不活性ガス雰囲気中、100℃/時間以上で昇温し、500～1200℃の温度で、糖類5gに対して不活性ガス流量を0.5～5.0 L/分として熱処理する方法を用いることができる。

[0031] 一方、本発明の炭素材料において、より一層水分吸着量を減らし、不可逆容量の増大を抑制する観点からは、上記の方法によりそれぞれ算出される、メソ孔容積+マイクロ孔容積は0.07 mL/g以下であることが好ましく、0.05 mL/g以下であることがより好ましく、0.03 mL/g以下であることがさらに好ましい。この場合、上記のメソ孔容積+マイクロ孔容積の下限は、例えば0.001 mL/g以上である。

[0032] メソ孔容積およびマイクロ孔容積、ならびに、メソ孔容積+マイクロ孔容積を上記の範囲に調整する方法は何ら限定されないが、例えば、糖類を、アンモニアガスを発生し得る物質と混合して、不活性ガス雰囲気中、100℃/時間以上で昇温し、500～1000℃の間の第1所定温度で、糖類5gに対して不活性ガス流量を0.5～5.0 L/分として熱処理を施し、得られた炭化物を、不活性ガス雰囲気中、100℃/時間以上で昇温し、800～1400℃の間の第2所定温度で、糖類5gに対して不活性ガス流量を0.5～5.0 L/分として熱処理する方法を用いることができる。

[0033] 本発明の炭素質材料の平均粒子径（ D_{50} ）は、電極作製時の塗工性の観点

から、好ましくは $2 \sim 30 \mu\text{m}$ である。平均粒子径が上記の下限以上であることが、炭素質材料中の微粉による比表面積の増加および電解液との反応性の増加を抑制し、不可逆容量の増加を抑制しやすいため好ましい。また、得られた炭素質材料を用いて負極を製造する場合に、炭素質材料の間に形成される空隙を確保でき、電解液中のリチウムイオンの移動が抑制されにくい。このような観点から、本発明の炭素質材料の平均粒子径 (D_{50}) は、より好ましくは $3 \mu\text{m}$ 以上、さらにより好ましくは $4 \mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $7 \mu\text{m}$ 以上である。一方、平均粒子径が上記の上限以下であることが、粒子内でのリチウムイオンの拡散自由行程が少なく、急速な充放電が得やすいため好ましい。さらに、リチウムイオン二次電池では、入出力特性を向上させるために電極面積を大きくすることが重要であり、そのためには、電極調製時に集電板への活物質の塗工厚みを薄くする必要がある。塗工厚みを薄くするには、活物質の粒子径を小さくする必要がある。このような観点から、平均粒子径は、より好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下、さらにより好ましくは $18 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $16 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $15 \mu\text{m}$ 以下である。 D_{50} は、累積体積が 50% となる粒子径であり、例えば粒子径・粒度分布測定装置（マイクロトラック・ベル株式会社製「マイクロトラックMT3300EXII」）を用いたレーザー散乱法により粒度分布を測定することにより求めることができる。

[0034] 本発明はまた、高い充放電容量と、低い抵抗を有する非水電解質二次電池（例えばリチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池）の負極活物質または導電材に適した炭素質材料の製造方法も提供する。該製造方法は、以下の工程：

- (1) 糖類を、アンモニアガスを発生し得る物質と混合する工程、
- (2) 得られた混合物を、不活性ガス雰囲気中、 100°C ／時間以上の昇温速度で $500 \sim 1200^\circ\text{C}$ の間の所定温度まで昇温する工程、および
- (3) $500 \sim 1200^\circ\text{C}$ の温度で、糖類 5g に対して流量 $0.5 \sim 5.0\text{L}$ ／分の不活性ガスで熱処理を施して炭化物を得る工程

を含む方法であって、かかる方法により本発明の炭素質材料を得ることができる。炭素質材料は、通常の方法、例えば炭化物をボールミルやジェットミルで粉砕すること等により得ることができる。

[0035] 別の実施形態では、非水電解質二次電池（例えばリチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池）の負極活物質または導電材において、電極密度を高めることが求められる場合や充放電過程における副反応を抑制しより一層不可逆容量を低減させることが求められる場合には、本発明は、以下の工程：

- （１）糖類を、アンモニアガスを発生し得る物質と混合する工程、
 - （２Ａ）得られた混合物を、不活性ガス雰囲気中、１００℃／時間以上の昇温速度で５００～１０００℃の間の第１所定温度まで昇温する工程、
 - （３Ａ）５００～１０００℃の温度で、糖類５ｇに対して流量を０．５～５．０Ｌ／分の不活性ガスで熱処理を施して炭化物を得る工程、
 - （２Ｂ）得られた炭化物を、不活性ガス雰囲気中、１００℃／時間以上の昇温速度で８００～１４００℃の間の第２所定温度まで昇温する工程、および
 - （３Ｂ）８００～１４００℃の温度で、炭化物５ｇに対して流量０．５～５．０Ｌ／分の不活性ガスで熱処理を施す工程
- を含む、上記炭素質材料の製造方法に関する。

[0036] 原料として用いる糖類は、特に限定されない。例えば、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、リボース、グルコサミンなどの単糖類や、スクロース、トレハロース、マルトース、セロビオース、マルチトール、ラクトビオン酸、ラクトサミンなどの二糖、でんぷん、グリコーゲン、アガロース、ペクチン、セルロース、キチン、キトサンなどの多糖類を例示できる。これらの糖類は、単独でまたは２種以上を組み合わせで使用することができる。これらの糖類の中で、大量入手が容易であるためグルコースが好ましい。このような糖類を原料として用いることにより、糖類に由来する炭素質材料を得ることができる。

[0037] アンモニアガスを発生し得る物質は特に限定されないが、加熱によりアン

モニアガスを発生し得る物質であれば良く、このような物質として、例えば、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、硝酸アンモニウムなどの無機アンモニウム塩や、ギ酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、蔞酸アンモニウム、クエン酸水素二アンモニウムなどの有機アンモニウム塩や、アニリン塩酸塩、アミノナフタレン塩酸塩などの芳香族アミン塩酸塩を例示できる。

[0038] 糖類とアンモニアガスを発生し得る物質との混合方式としては、特に限定されないが、乾式または湿式混合を用いることができる。

[0039] 乾式混合の場合、アンモニアガスを発生し得る物質を糖類に添加することによって、これらの混合物を得ることができる。この場合、アンモニアガスを発生し得る物質と糖類とを均一に混合させる観点から、例えば、アンモニアガスを発生し得る物質と糖類とを乳鉢ですり潰すか、ボールミルで粉碎しながら粉末状にして混合することが好ましい。

[0040] 湿式混合の場合、例えば、溶媒に糖類を溶解させて溶液を調製し、次に、この溶液にアンモニアガスを発生し得る物質を添加することにより混合することができる。また、溶液を、アンモニアガスを発生し得る物質に散布（スプレー散布等）することによって、混合を行ってもよい。また、溶媒にアンモニアガスを発生し得る物質を溶解させて調製した溶液に、糖類を添加して混合を行ってもよい。混合後、必要に応じて溶媒を蒸発させてもよい。かかる処理により、糖類とアンモニアガスを発生する物質との混合物を得ることができる。用いる溶媒は特に限定されないが、例えば水、アルコール溶媒（エタノール、メタノール、エチレングリコール、イソプロピルアルコール等）、エステル溶媒（酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル等）、エーテル溶媒（テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン等）、ケトン溶媒（アセトン、2-ブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等）、脂肪族炭化水素溶媒（ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等）、芳香族炭化水素溶媒（トルエン、キシレン、メシチレン等）、ニトリル溶媒（アセトニトリル等）、および塩素化炭化水素溶媒（ジクロロメタン、クロロホルム

、クロロベンゼン等)、ならびにこれらの混合物が挙げられる。糖類とアンモニアガスを発生し得る物質を均一に混合させるためには、両者がいずれも溶媒に溶解し易いことが有効であるため、水、アルコール溶媒ならびにこれらの混合物が溶媒として好ましい。溶媒を蒸発させる方法は特に限定されないが、例えば、熱処理および減圧処理、ならびにこれらの組み合わせを施す方法が挙げられる。熱処理の温度は、アンモニアガスを発生し得る物質の熱分解が生じ難い温度、または、糖類の熱分解が生じ難い温度であればよく、溶媒の種類によって異なるが、好ましくは40～150℃、より好ましくは50～120℃、さらに好ましくは60～100℃である。

[0041] 糖類と混合するアンモニアガスを発生し得る物質の量(添加量)は、得られる混合物の質量に対して、好ましくは0.5モル当量以上、より好ましくは0.7モル当量以上、さらに好ましくは0.9モル当量以上、特に好ましくは1.0モル当量以上であり、好ましくは5.0モル当量以下、より好ましくは4.0モル当量以下、さらに好ましくは3.5モル当量以下である。混合するアンモニアガスを発生し得る物質の量が上記下限以上であると、得られる炭素質材料に効率的に窒素元素が取り込まれるため好ましい。混合するアンモニアガスを発生し得る物質の量が上記上限以下であると、過剰な窒素元素の取り込みを抑制することができ、過度な炭素構造の乱れを生じないため、得られる炭素質材料を含む非水電解質二次電池は、高い充放電容量を示し、さらに、低い抵抗を示すことが容易となる。

[0042] 本発明の製造方法において、糖類を、アンモニアガスを発生し得る物質と混合する工程(1)から得られた混合物を昇温して焼成[工程(2)及び工程(3)]することにより、炭化物が得られる。好適には、工程(1)から得られた混合物を昇温し、500～1200℃、好ましくは600～1150℃、より好ましくは700～1100℃、さらに好ましくは800～1100℃の間の温度で、糖類5gに対して流量0.5～5.0L/分、好ましくは流量0.6～4.0L/分、より好ましくは流量0.7～3.0L/分の不活性ガスで熱処理を施して炭化物を得る[工程(3)]。不活性ガスと

しては例えば窒素ガスが挙げられる。不活性ガスにより熱処理を施す温度は一定温度であってよいが、上記範囲内であれば特に限定されない。

[0043] この際、糖類を、アンモニアガスを発生し得る物質と混合する工程（１）から得られた混合物は、好適には、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中、１００℃／時間以上、好ましくは１００～３５０℃／時間、より好ましくは１３０～３２０℃／時間、さらに好ましくは１５０～３００℃／時間の昇温速度で、５００～１２００℃、好ましくは６００～１１５０℃、より好ましくは７００～１１００℃、さらに好ましくは８００～１１００℃の間の所定温度まで昇温される〔工程（２）〕。工程（２）の昇温は不活性ガス雰囲気中で行われるが、糖類５ｇに対して流量０．５～５．０Ｌ／分、好ましくは流量０．６～４．０Ｌ／分、より好ましくは流量０．７～３．０Ｌ／分の不活性ガスで熱処理を施してもよい。

[0044] 上記の焼成工程、即ち昇温工程及び熱処理工程の組合せは複数回を繰り返してよく、２回繰り返す場合、好適には、工程（２Ａ）において５００～１０００℃、好ましくは５２０～９５０℃、より好ましくは５４０～９００℃、さらに好ましくは５６０～８５０℃の間の温度で、糖類５ｇに対して流量０．５～５．０Ｌ／分、好ましくは流量０．６～４．０Ｌ／分、より好ましくは流量０．７～３．０Ｌ／分の不活性ガスで熱処理を施して炭化物を得た〔工程（３Ａ）〕後、工程（２Ｂ）において８００～１４００℃、好ましくは８４０～１３００℃、より好ましくは８８０～１２００℃、さらに好ましくは９２０～１１００℃の間の温度で、糖類５ｇに対して流量０．５～５．０Ｌ／分、好ましくは流量０．６～４．０Ｌ／分、より好ましくは流量０．７～３．０Ｌ／分の不活性ガスで熱処理を施して炭化物を得る〔工程（３Ｂ）〕。

[0045] 本発明の炭素質材料、又は、本発明の製造方法により得られる炭素質材料は、非水電解質二次電池の負極活物質として好適に使用することができる。本発明はまた、本発明の炭素質材料を含む非水電解質二次電池用負極も提供する。

[0046] 以下において、本発明の非水電解質二次電池用の負極の製造方法を具体的に述べる。本発明の負極は、本発明の炭素質材料に結合剤（バインダー）を添加し、適当な溶媒を適量添加および混練し、電極合剤とした後に、金属板等からなる集電板に塗布および乾燥後、加圧成形することにより製造することができる。

[0047] 本発明の炭素質材料を用いることにより、導電助剤を添加しなくとも高い導電性を有する電極（負極）を製造することができる。さらに高い導電性を賦与することを目的として、必要に応じて電極合剤の調製時に、導電助剤を添加することができる。導電助剤としては、導電性のカーボンブラック、気相成長炭素繊維（VGCF）、ナノチューブ等を用いることができる。導電助剤の添加量は、使用する導電助剤の種類によっても異なるが、添加する量が少なすぎると期待する導電性が得られないことがあり、多すぎると電極合剤中の分散が悪くなることがある。このような観点から、添加する導電助剤の好ましい割合は0.5～10質量%（ここで、活物質（炭素質材料）量＋バインダー量＋導電助剤量＝100質量%とする）であり、さらにより好ましくは0.5～7質量%、特に好ましくは0.5～5質量%である。結合剤としては、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、ポリテトラフルオロエチレン、およびSBR（スチレン・ブタジエン・ラバー）とCMC（カルボキシメチルセルロース）との混合物等のように電解液と反応しないものであれば特に限定されない。中でもPVDFは、活物質表面に付着したPVDFがリチウムイオン移動を阻害することが少なく、良好な入出力特性が得られるため好ましい。PVDFを溶解し、スラリーを形成するために、N-メチルピロリドン（NMP）等の極性溶媒が好ましく用いられるが、SBR等の水性エマルジョンやCMCを水に溶解して用いることもできる。結合剤の添加量が多すぎると、得られる電極の抵抗が大きくなるため、電池の内部抵抗が大きくなり電池特性を低下させることがある。また、結合剤の添加量が少なすぎると、負極材料の粒子相互間および集電材との結合が不十分になることがある。結合剤の好ましい添加量は、使用するバインダーの種類によっても異

なるが、例えばP V D F系のバインダーでは好ましくは3～13質量%であり、より好ましくは3～10質量%である。一方、溶媒に水を使用するバインダーでは、S B RとC M Cとの混合物など、複数のバインダーを混合して使用することが多く、使用する全バインダーの総量として0.5～5質量%が好ましく、1～4質量%がより好ましい。また、電極合剤中の本発明の炭素質材料は、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましい。また、電極合剤中の本発明の炭素質材料は100質量%以下が好ましく、97質量%以下がより好ましい。

[0048] 電極活物質層は、基本的には集電板の両面に形成されるが、必要に応じて片面に形成されていてもよい。電極活物質層が厚いほど、集電板やセパレータ等が少なく済むため、高容量化には好ましい。しかし、対極と対向する電極面積が広いほど入出力特性の向上に有利なため、電極活物質層が厚すぎると入出力特性が低下することがある。活物質層の厚み（片面当たり）は、電池放電時の出力の観点から、好ましくは10～80 μm 、より好ましくは20～75 μm 、さらに好ましくは30～75 μm である。

[0049] 本発明の非水電解質二次電池は、本発明の非水電解質二次電池用負極を含む。本発明の炭素質材料を含む非水電解質二次電池用負極を有する非水電解質二次電池は、高い充放電容量および充放電効率と、低い抵抗を有する。

[0050] 本発明の炭素質材料を用いて非水電解質二次電池用の負極を形成する場合、正極材料、セパレータ、および電解液などの電池を構成する他の材料は特に限定されることなく、非水溶媒二次電池として従来使用され、あるいは提案されている種々の材料を使用することが可能である。

[0051] 例えば、正極材料としては、層状酸化物系（ LiMO_2 と表されるもので、Mは金属：例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、または $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mo}_z\text{O}_2$ （ここでx、y、zは組成比を表わす））、オリビン系（ LiMPO_4 で表され、Mは金属：例えば LiFePO_4 など）、スピネル系（ LiM_2O_4 で表され、Mは金属：例えば LiMn_2O_4 など）の複合金属カルコゲン化合物が好ましく、これらのカルコゲン化合物を必要に応じて混合し

て使用してもよい。これらの正極材料を適当なバインダーと電極に導電性を付与するための炭素材料とともに成形して、導電性の集電材上に層形成することにより正極が形成される。

[0052] これらの正極および負極と組み合わせて用いられる非水溶媒型電解液は、一般に非水溶媒に電解質を溶解することにより形成される。非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、γ-ブチラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、または1,3-ジオキソラン等の有機溶媒を、一種または二種以上を組み合わせて用いることができる。また、電解質としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、または $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等が用いられる。

[0053] 非水電解質二次電池は、一般に上記のようにして形成した正極と負極とを必要に応じてセパレータを介して対向させ、電解液中に浸漬させることにより形成される。このようなセパレータとしては、二次電池に通常用いられる不織布、その他の多孔質材料からなる透過性または透液性のセパレータを用いることができる。あるいはセパレータの代わりに、もしくはセパレータと一緒に、電解液を含浸させたポリマーゲルからなる固体電解質を用いることもできる。

[0054] 本発明の炭素質材料は、例えば自動車などの車両に搭載される電池（典型的には車両駆動用非水電解質二次電池）用炭素質材料として好適である。本発明において車両とは、通常、電動車両としてしられるものや、燃料電池や内燃機関とのハイブリッド車など、特に限定されることなく対象とすることができるが、少なくとも上記電池を備えた電源装置と、該電源装置からの電源供給により駆動する電動駆動機構と、これを制御する制御装置とを備えるものである。車両は、さらに、発電ブレーキや回生ブレーキを備え、制動によるエネルギーを電気に変換して、前記非水電解質二次電池に充電する機構

を備えていてもよい。

[0055] 本発明の炭素質材料は、低抵抗性を有することから、例えば、電池の電極材に導電性を付与する添加材として使用することもできる。電池の種類は特に限定されないが、非水電解質二次電池、鉛蓄電池が好適である。このような電池の電極材に添加すると導電ネットワークを形成することができ、その結果、導電性が高まることにより不可逆反応を抑制することができるため、電池を長寿命化することもできる。

実施例

[0056] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。なお、以下に炭素質材料の物性値の測定法を記載するが、実施例を含めて、本明細書中に記載する物性値は、以下の方法により求めた値に基づくものである。

[0057] (元素分析)

株式会社堀場製作所製、酸素・窒素・水素分析装置 E M G A - 9 3 0 を用いて、不活性ガス溶解法に基づいて元素分析を行った。

当該装置の検出方法は、酸素：不活性ガス融解－非分散型赤外線吸収法 (N D I R)、窒素：不活性ガス融解－熱伝導法 (T C D)、水素：不活性ガス融解－非分散型赤外線吸収法 (N D I R) であり、校正は、(酸素・窒素) N i カプセル、T i H₂ (H 標準試料)、S S - 3 (N、O 標準試料) で行い、前処理として 2 5 0 ° C、約 1 0 分で水分量を測定した試料 2 0 m g を N i カプセルに取り、元素分析装置内で 3 0 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。

[0058] (X 線回折)

炭素質材料粉末を試料ホルダーに充填し、リガク社製 M i n i F l e x I I を用いて、X線回折測定を行った。C u K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) を線源とし、走査範囲は $10^{\circ} < 2\theta < 35^{\circ}$ とした。

[0059] (ラマンスペクトル)

ラマン分光器 (堀場製作所製「L a b R A M A R A M I S (V I S)」)

を用い、炭素質材料である測定対象粒子を観測台ステージ上にセットし、対物レンズの倍率を100倍とし、ピントを合わせ、アルゴンイオンレーザ光を照射しながら測定した。測定条件の詳細は以下のとおりである。

アルゴンイオンレーザ光の波長：532 nm

試料上のレーザーパワー：15 mW

分解能：5 – 7 cm⁻¹

測定範囲：50 – 2000 cm⁻¹

露光時間：1 秒

積算回数：100回

ピーク強度測定：ベースライン補正 Polynom-3次で自動補正

ピークサーチ&フィッティング処理 GaussLoren

[0060] (窒素吸着BET法による比表面積)

以下にBETの式から誘導された近似式を記す。

[数1]

$$\frac{p/p_0}{v(1-p/p_0)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)p}{v_m c p_0}$$

[0061] 上記の近似式を用いて、液体窒素温度における、窒素吸着による多点法により所定の相体圧（ p/p_0 ）における実測される吸着量（ v ）を代入して v_m を求め、次式により試料の比表面積（SSA：単位はm²g⁻¹）を計算した。

[0062] [数2]

$$\text{比表面積} = \left(\frac{v_m N_A}{22400} \right) \times 10^{-18}$$

[0063] 上記の式中、 v_m は試料表面に単分子層を形成するに必要な吸着量（cm³/g）、 v は実測される吸着量（cm³/g）、 p_0 は飽和蒸気圧、 p は絶対

圧、 c は定数（吸着熱を反映）、 N はアボガドロ数 6.022×10^{23} 、 a (nm^2)は吸着質分子が試料表面で占める面積（分子占有断面積）である。

[0064] 具体的には、カンタクローム社製「Autosorb-iQ-MP」を用いて、以下のようにして液体窒素温度における炭素質材料への窒素の吸着量を測定した。測定試料である炭素質材料を試料管に充填し、試料管を -196°C に冷却した状態で、一旦減圧し、その後所望の相対圧にて測定試料に窒素（純度99.999%）を吸着させた。各所望の相対圧にて平衡圧に達した時の試料に吸着した窒素量を吸着ガス量 v とした。

[0065] 上記の窒素の吸着量の測定より得られた吸着等温線をDFT法により解析し、 2nm 未満の孔径（細孔直径）を有する孔の容積をマイクロ孔容積、 2nm 以上 50nm 以下の孔径（細孔直径）を有する孔の容積をメソ孔容積として算出した。

[0066] （レーザー散乱法による平均粒子径）

植物由来のチャーおよび炭素質材料の平均粒子径（粒度分布）は、以下の方法により測定した。試料を界面活性剤（和光純薬工業株式会社製「Toriton X100」）が5質量%含まれた水溶液に投入し、超音波洗浄器で10分以上処理し、水溶液中に分散させた。この分散液を用いて粒度分布を測定した。粒度分布測定は、粒子径・粒度分布測定装置（マイクロトラック・ベル株式会社製「マイクロトラックMT3300EXII」）を用いて行った。 D_{50} は、累積体積が50%となる粒子径であり、この値を平均粒子径として用いた。

[0067] （実施例1）

グルコースと塩化アンモニウム（グルコース1モルに対して1.1モル）を乳鉢で混合した。得られた混合物を、窒素ガス雰囲気中、 1000°C まで昇温した。この際、 1000°C までの昇温速度は $240^\circ\text{C}/\text{時間}$ （ $4^\circ\text{C}/\text{分}$ ）とした。次いで、窒素ガス気流下、 1000°C で60分間熱処理することにより炭化処理を行なうことにより炭化物を得た。この際、窒素ガスの供給量は、グルコース5gあたり1L/分であった。その後、ボールミルで粉碎

することで、炭素質材料を得た。

[0068] (実施例 2)

塩化アンモニウムの代わりに硫酸アンモニウムを用いた以外は、実施例 1 と同様に処理を行い、炭素質材料を得た。

[0069] (実施例 3)

塩化アンモニウムの添加量をグルコース 1 モルに対して 0.33 モルとした以外は、実施例 1 と同様に処理を行い、炭素質材料を得た。

[0070] (実施例 4)

塩化アンモニウムの添加量をグルコース 1 モルに対して 3.3 モルとした以外は、実施例 1 と同様に処理を行い、炭素質材料を得た。

[0071] (実施例 5)

グルコースの代わりにでんぷんを用いて、塩化アンモニウムの代わりにクエン酸水素二アンモニウム（でんぷんの単糖ユニット 1 モルに対して 1.1 モル）を用いたこと、及び、得られた混合物を、窒素ガス雰囲気中、1000℃まで昇温する工程に先立ち、得られた混合物を、窒素ガス雰囲気中、600℃まで昇温し、この際、600℃までの昇温速度は240℃/時間（4℃/分）とし；次いで、窒素ガス気流下、600℃で60分間熱処理することにより炭化処理を行なうことにより炭化物を得た後に；得られた炭化物に対して実施例 1 と同様の昇温工程及び熱処理工程を施したこと以外は、実施例 1 と同様に処理を行い、炭素質材料を得た。

[0072] (実施例 6)

クエン酸水素二アンモニウムの添加量をでんぷんの単糖ユニット 1 モルに対して 0.55 モルを用いたこと以外は、実施例 5 と同様に処理を行い、炭素質材料を得た。

[0073] (比較例 1)

塩化アンモニウムを混合しなかった点以外は実施例 1 と同様にして、炭素質材料を得た。

[0074] (比較例 2)

炭素源として椰子殻を用いた以外は、比較例 1 と同様に処理を行い、炭素質材料を得た。

[0075] (比較例 3)

炭素源として椰子殻を用い、塩化アンモニウム（椰子殻に対して 36 質量％）を混合した点以外は、実施例 1 と同様に処理を行い、炭素質材料を得た。

[0076] (比較例 4)

炭化処理時の窒素ガス供給量をグルコース 5 g あたり 10 L / 分とした以外は、実施例 1 と同様に処理を行い、炭素質材料を得た。

[0077] (比較例 5)

アニリン 100 部と 37%ホルムアルデヒド水溶液 697 部、蔞酸 2 部を攪拌装置及び冷却管を備えた 3 口フラスコに入れ、100℃で 3 時間反応後、脱水し、アニリン樹脂 110 部を得た。得られたアニリン樹脂の重量平均分子量は約 700 であった。以上の様にして得られたアニリン樹脂 100 部とヘキサメチレンテトラミン 10 部を粉碎混合し得られた樹脂組成物を、以下の工程 (1) ~ (4) の順で処理を行い、炭素質材料を得た。

(1) 還元ガス置換、不活性ガス置換、還元ガス流通、不活性ガス流通のいずれも行わないで、昇温時間を 100℃/時間 (1.7℃/分) として、500℃まで昇温した後に、500℃で 2 時間脱脂処理後、冷却して炭化物を得た。

(2) ボールミルで粉碎して、粉碎炭化物を得た。

(3) 窒素ガス供給量を粉碎炭化物 5 g あたり 3 L / 分、昇温速度を 100℃/時間 (1.7℃/分) として、1100℃まで昇温した後に、8 時間保持した。

(4) 窒素ガス供給量を粉碎炭化物 5 g あたり 3 L / 分として、室温まで冷却して、炭素質材料を得た。

[0078] (電極の作製)

各実施例および各比較例で得た炭素質材料をそれぞれ用いて、以下の手順

に従って負極の作製を行った。

炭素質材料 96 質量部、P V D F（ポリフッ化ビニリデン）4 質量部および N M P（N-メチルピロリドン）90 質量部を混合し、スラリーを得た。厚さ $14\ \mu\text{m}$ 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 $75\ \mu\text{m}$ の電極を得た。得られた電極の密度は、 $0.8\sim 1.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。

[0079]（インピーダンス）

上記で作製した電極を用いて、電気化学測定装置（ソーラトロン社製「1255WB型高性能電気化学測定システム」）を用い、 25°C で、 $0\ \text{V}$ を中心に $10\ \text{mV}$ の振幅を与え、周波数 $10\ \text{mHz}\sim 1\ \text{MHz}$ の周波数で定電圧交流インピーダンスを測定し、周波数 $1\ \text{kHz}$ 、 $1\ \text{Hz}$ 、 $0.1\ \text{Hz}$ における実部抵抗をインピーダンス抵抗として測定した。

[0080]（直流抵抗値、電池初期容量および充放電効率）

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、プロピレンカーボネートとエチレングリコールジメチルエーテルとを、体積比で $1:1$ となるように混合して用いた。この溶媒に、 LiClO_4 を $1\ \text{mol/L}$ 溶解し、電解質として用いた。セパレータにはポリプロピレン膜を使用した。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。

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、「T O S C A T」）を用いて、初期充電前に直流抵抗値を測定後、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 $70\ \text{mA}/\text{g}$ の速度で行い、リチウム電位に対して $1\ \text{mV}$ になるまでドーピングした。さらにリチウム電位に対して $1\ \text{mV}$ の定電圧を 8 時間印加して、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、活物質質量に対し $70\ \text{mA}/\text{g}$ の速度で、リチウム電位に対して $2.5\ \text{V}$ 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。また、上記の充放電を3回繰り返した後で、インピーダンスの測定を行った。

[0081] 各実施例および各比較例における炭素質材料の製造条件、得られた炭素質材料の物性の評価結果および電池特性の評価結果を、それぞれ以下の各表に示す。

各実施例の炭素質材料を用いて作製した電池は、低い抵抗値を有すると共に、高い放電容量を示した。特に、3回充放電測定を実施した後のインピーダンスの値が小さいことが明らかになった。また、実施例5及び6の炭素質材料を用いて作製した電池は、各比較例と比べ、不可逆容量を低減効果が顕著であり、高い充放電効率を有していた。一方で、所定の範囲の $R_{N/H}$ や $R_{O/N}$ を有さないか、所定の窒素含有量を有さない、各比較例の炭素質材料を用いて作製した電池では、十分に低い抵抗値が達成されず、放電容量が十分であるとはいえなかった。

[0082] [表1]

種別	No.	炭素質材料の製造条件					
		原料		混合割合	焼成温度	焼成時の昇温速度	焼成時の N_2 流量
		炭素源	アンモニウム塩	mol比	℃	℃/分	L/分
実施例	1	グルコース	NH_4Cl	1:1.1	1000	4	1
	2	グルコース	$(NH_4)_2SO_4$	1:1.1	1000	4	1
	3	グルコース	NH_4Cl	1:0.33	1000	4	1
	4	グルコース	NH_4Cl	1:3.3	1000	4	1
	5	でんぷん	クエン酸水素二アンモニウム	1:1.1	1000	4	1
	6	でんぷん	クエン酸水素二アンモニウム	1:0.55	1000	4	1
比較例	1	グルコース	なし	なし	1000	4	1
	2	椰子殻	なし	なし	1000	4	1
	3	椰子殻	NH_4Cl	1:0.36 (質量比)	1000	4	1
	4	グルコース	NH_4Cl	1:1.1	1000	4	10
	5	アニリン樹脂:ホルムアルデヒド: 彦酸		100:697:2	1100	1.7	3

[0083]

[表2]

種別	No.	炭素質材料の物性			
		X線回折	ラマンスペクトル		
		d ₀₀₂	D-band	G-band	R値
		Å	cm ⁻¹	cm ⁻¹	I _D /I _G
実施例	1	3.80	283	102	1.17
	2	3.82	294	108	1.28
	3	3.80	254	100	1.17
	4	3.75	288	103	1.21
	5	3.75	288	103	1.21
	6	3.80	276	102	1.18
比較例	1	3.92	219	96	1.18
	2	3.79	246	97	1.08
	3	3.77	264	99	1.12
	4	3.89	244	97	1.16
	5	3.66	165	97	1.12

[0084] [表3]

種別	No.	炭素質材料の物性		
		N ₂ 吸着測定		
		SSA	マイクロ孔	メソ孔
		m ² g ⁻¹	mLg ⁻¹	mLg ⁻¹
実施例	1	260.7	0.0930	0.0612
	2	203.4	0.0975	0.0379
	3	116.3	0.0442	0.0142
	4	180.2	0.0640	0.0284
	5	5.9	0.0009	0.0121
	6	9.1	0.0014	0.0061
比較例	1	117.3	0.0416	0.0210
	2	45.2	0.0071	0.0172
	3	39.1	0.0052	0.0180
	4	72.5	0.0092	0.0234
	5	7.1	0.0015	0.0037

[0085]

[表4]

種別	No.	炭素質材料の物性				
		元素分析				
		O	N	H	N/H比	O/N比
		質量%	質量%	質量%		
実施例	1	1.90	4.48	0.31	14.62	0.42
	2	1.76	4.81	0.23	21.10	0.37
	3	2.53	3.84	0.33	11.57	0.66
	4	2.64	5.17	0.30	17.15	0.51
	5	1.12	4.48	0.27	16.59	0.25
	6	1.39	4.43	0.27	16.41	0.31
比較例	1	1.23	0.63	0.37	1.71	1.95
	2	1.91	1.14	0.54	2.09	1.68
	3	2.39	2.09	0.49	4.24	1.14
	4	1.21	0.92	0.25	3.68	1.32
	5	1.55	2.90	0.55	5.3	0.53

[0086] [表5]

種別	No.	炭素質材料の電池特性		
		充放電特性		
		放電容量	不可逆容量	効率
		mAhg ⁻¹	mAhg ⁻¹	%
実施例	1	516	270	65.7
	2	506	304	62.5
	3	447	282	61.3
	4	508	281	64.4
	5	533	208	71.9
	6	546	198	73.4
比較例	1	460	273	62.8
	2	361	261	58.0
	3	410	291	58.5
	4	405	242	62.6
	5	412	237	63.5

[0087]

[表6]

種別	No.	炭素質材料の電池特性				
		充放電特性				
		初回充放電時 直流抵抗	初回充放電時 インピーダンス	インピーダンス（3回充放電後）		
				1kHz	1Hz	0.1Hz
		Ω	Ω	Ω	Ω	Ω
実施例	1	410	9.1	5.0	6.2	7.1
	2	401	9.7	4.9	6.0	7.0
	3	500	9.9	5.2	6.1	7.2
	4	405	9.3	4.9	6.0	7.3
	5	658	10.8	5.0	6.1	7.2
	6	693	10.9	5.3	6.3	7.2
比較例	1	514	9.7	5.3	6.9	9.8
	2	1037	12	6.9	9.2	11.2
	3	1098	11	7.0	9.1	10.2
	4	595	9.7	5.7	6.6	9.9
	5	720	10.4	6.2	9.5	11.2

請求の範囲

- [請求項1] 元素分析により求めた、窒素元素含有量が3.5質量%以上であり、窒素元素含有量と水素元素含有量の比 ($R_{N/H}$) が6以上100以下であり、酸素元素含有量と窒素元素含有量の比 ($R_{O/N}$) が0.1以上1.0以下であり、かつ、X線回折測定により観測される炭素面間隔 (d_{002}) が3.70 Å以上である炭素質材料。
- [請求項2] レーザーラマン分光法により観測されるラマンスペクトルの1360 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値が250 cm^{-1} を超え、1650 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値が100 cm^{-1} を超える、請求項1に記載の炭素質材料。
- [請求項3] BET法により求めた比表面積が100 m^2/g 以上であり、マイクロ孔容積とメソ孔容積の和で表される細孔容積が0.08 mL/g 以上である、請求項1または2に記載の炭素質材料。
- [請求項4] BET法により求めた比表面積が70 m^2/g 以下であり、マイクロ孔容積とメソ孔容積の和で表される細孔容積が0.05 mL/g 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5] 酸素元素含有量が1.5質量%を超える、請求項1～4のいずれかに記載の炭素質材料。
- [請求項6] 炭素質材料が糖類に由来する、請求項1～5のいずれかに記載の炭素質材料。
- [請求項7] 非水電解質二次電池の負極活物質用である、請求項1～6のいずれかに記載の炭素質材料。
- [請求項8] 請求項7に記載の炭素質材料を含む非水電解質二次電池用負極。
- [請求項9] 請求項8に記載の非水電解質二次電池用負極を有する非水電解質二次電池。
- [請求項10] 以下の工程：
(1) 糖類を、アンモニアガスを発生し得る物質と混合する工程、
(2) 得られた混合物を、不活性ガス雰囲気中、100℃/時間以上

の昇温速度で500～1200℃の間の所定温度まで昇温する工程、および

(3) 500～1200℃の温度で、糖類5 gに対して流量0.5～5.0 L/分の不活性ガスで熱処理を施して炭化物を得る工程を含む、請求項1～7のいずれかに記載の炭素質材料の製造方法。

[請求項11]

以下の工程：

(1) 糖類を、アンモニアガスを発生し得る物質と混合する工程、

(2 A) 得られた混合物を、不活性ガス雰囲気中、100℃/時間以上の昇温速度で500～1000℃の間の第1所定温度まで昇温する工程、

(3 A) 500～1000℃の温度で、糖類5 gに対して流量を0.5～5.0 L/分の不活性ガスで熱処理を施して炭化物を得る工程、

(2 B) 得られた炭化物を、不活性ガス雰囲気中、100℃/時間以上の昇温速度で800～1400℃の間の第2所定温度まで昇温する工程、および

(3 B) 800～1400℃の温度で、炭化物5 gに対して流量0.5～5.0 L/分の不活性ガスで熱処理を施す工程

を含む、請求項1～7のいずれかに記載の炭素質材料の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/025388

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C01B32/05 (2017.01) 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)

Int.Cl. C01B32/00-32/991, H01M4/00-4/62, C23C14/00-14/58

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017/022449 A1 (KURARAY CO., LTD.) 09 February 2017, entire text & CN 107949540 A	1-11
A	JP 2017-84706 A (KURARAY CO., LTD.) 18 May 2017, entire text & WO 2017/073687 A1 & TW 201724628 A	1-11
A	WO 2015/129200 A1 (KUREHA CHEMICAL IND CO., LTD.) 03 September 2015, entire text & JP 2015-164110 A & TW 201545976 A	1-11



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
08.08.2018

Date of mailing of the international search report
21.08.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/025388

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/034858 A1 (KUREHA CHEMICAL IND CO., LTD.) 06 March 2014, entire text & US 2016/0064735 A1, entire text & EP 2892095 A1 & KR 10-2015-0039884 A & CN 104641499 A & TW 201420497 A	1-11
A	WO 2014/038492 A1 (KUREHA CHEMICAL IND CO., LTD.) 13 March 2014, entire text & US 2015/0180020 A1, entire text & US 2015/0188137 A1 & EP 2894702 A1 & CN 104412426 A & KR 10-2015-0030731 A & TW 201421787 A & TW 201419639 A & KR 10-2015-0021045 A & CN 104412425 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C01B32/05(2017.01)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. C01B32/00-32/991, H01M4/00-4/62, C23C14/00-14/58

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2017/022449 A1（株式会社クラレ）2017.02.09, 全文 & CN 107949540 A	1-11
A	JP 2017-84706 A（株式会社クラレ）2017.05.18, 全文 & WO 2017/073687 A1 & TW 201724628 A	1-11
A	WO 2015/129200 A1（株式会社クレハ）2015.09.03, 全文 & JP 2015-164110 A & TW 201545976 A	1-11

☑ 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

08.08.2018

国際調査報告の発送日

21.08.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

廣野 知子

4G

9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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	WO 2014/034858 A1 (株式会社クレハ) 2014.03.06, 全文 & US 2016/0064735 A1, 全文 & EP 2892095 A1 & KR 10-2015-0039884 A & CN 104641499 A & TW 201420497 A	1-11
A	WO 2014/038492 A1 (株式会社クレハ) 2014.03.13, 全文 & US 2015/0180020 A1, 全文 & US 2015/0188137 A1 & EP 2894702 A1 & CN 104412426 A & KR 10-2015-0030731 A & TW 201421787 A & TW 201419639 A & KR 10-2015-0021045 A & CN 104412425 A	1-11