

(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
2014年4月17日(17.04.2014)



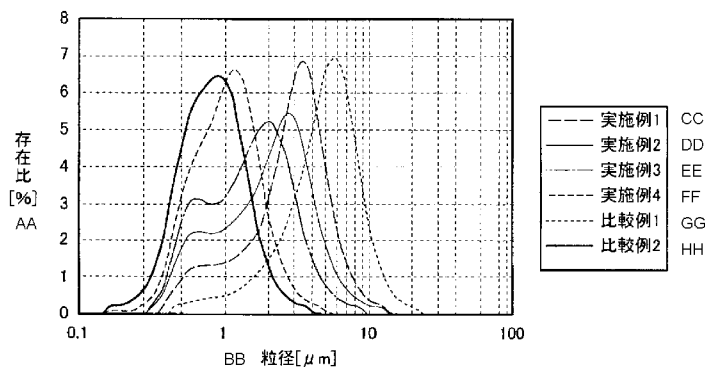
(10) 国際公開番号
WO 2014/057909 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 11/24 (2013.01) H01G 11/86 (2013.01)
C01B 31/04 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01G 11/44 (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/077253
- (22) 国際出願日: 2013年10月7日(07.10.2013)
- (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 2012-224117 2012年10月9日(09.10.2012) JP
- (71) 出願人: イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5038604 岐阜県大垣市神田町2-1
Gifu (JP).
- (72) 発明者: 井戸 貴彦 (IDO, Takahiko); 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北事業場内 Gifu (JP). 高木 拓也 (TAK-AGI, Takuya); 〒5010695 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北事業場内 Gifu (JP).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー 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, 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, LT, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: CARBON MATERIAL FOR ELECTRICITY STORAGE DEVICE, PROCESS FOR MANUFACTURING SAME, AND ELECTRICITY STORAGE DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: 蓄電デバイス用炭素材料、その製造方法及びそれを用いた蓄電デバイス



AA Abundance ratio [%]
BB Particle diameter [μm]
CC Example 1
DD Example 2
EE Example 3
FF Example 4
GG Comparative example 1
HH Comparative example 2

(57) Abstract: Provided are: a carbon material for an electricity storage device which exhibits, even under low-temperature conditions, sufficiently excellent characteristics from the standpoint of resistivity; and a process for manufacturing the same. This carbon material for an electricity storage device is a carbon material which is obtained by pulverizing a graphite material and in which the 10% volume cumulative diameter, 50% volume cumulative diameter and 90% volume cumulative diameter are controlled to 0.45 to 1.7μm, 0.8 to 4.0μm and 1.55 to 8.9μm respectively. Further, the carbon material is characterized by exhibiting, in the volume-based particle diameter distribution, a second peak having the highest frequency of appearance and a first peak present in the smaller particle diameter side of the second peak. The use of the carbon material in an electricity storage device makes it possible to lower the low-temperature charge transfer resistance of the device.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/057909 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

低温環境下にあっても、抵抗値の観点から十分に優れた特性を発揮できる蓄電デバイス用炭素材料及びその製造方法を提供する。本発明に係る蓄電デバイス用炭素材料は、黒鉛材料を粉砕してなる蓄電デバイス用炭素材料であって、10%体積累積径が0.45 μm 以上かつ1.7 μm 以下、50%体積累積径が0.8 μm 以上かつ4.0 μm 以下、90%体積累積径が1.55 μm 以上かつ8.9 μm 以下、となるようにそれぞれ制御されている。さらに、体積平均粒子径分布が、出現頻度の最も高い第2のピークと、前記第2のピークよりも小さい粒子径側に位置する第1のピークと、を少なくとも有することを特徴とする。本発明に係る蓄電デバイス用炭素材料を蓄電デバイスに用いた場合、当該蓄電デバイスの低温環境下における電荷移動抵抗を低減することができる。

明 細 書

発明の名称：

蓄電デバイス用炭素材料、その製造方法及びそれを用いた蓄電デバイス 技術分野

[0001] 本発明は、蓄電デバイス用炭素材料、その製造方法及びそれを用いた蓄電デバイスに関する。さらに詳細には、本発明は、低温特性に優れたリチウムイオン二次電池又はリチウムイオンキャパシタの負極用炭素材料、その製造方法及びそれを用いた蓄電デバイスに関する。

背景技術

[0002] 高エネルギー密度、高出力特性が要求される用途に対応する蓄電装置として、近年、リチウムイオン二次電池と電気二重層キャパシタの蓄電原理を組み合わせた蓄電装置が注目されている。このような蓄電装置は、ハイブリッドキャパシタとも呼ばれるものである。ハイブリッドキャパシタに関しては、予め化学的方法又は電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵、担持させて負極電位を下げることにより、エネルギー密度を大幅に大きくすることを意図したものが提案されている。このようなキャパシタの負極は、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる負極をリチウム金属と接触させて前処理するという手法で作製されるものである。

[0003] 負極にリチウムイオンをドーピングする上記のようなタイプのキャパシタ、すなわちリチウムイオンキャパシタにおいては、 -20°C ～ -10°C 程の低温下において、その特性が顕著に低下する現象が見出されている。リチウムイオンキャパシタを自動車用などの蓄電装置として用いる場合、寒冷地での使用に耐えるべく、上記低温下での特性も極めて重要視される。

[0004] 上記の問題に関し、特許文献1においては、リチウムイオンキャパシタにおいて、ポリアセン系負極活物質粒子の50%体積累積径を $0.1\sim 2.0\ \mu\text{m}$ にすることで、低温特性が改善されとの報告がなされている。すなわち、 -20°C における静電容量が改善されることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-303330号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 炭素材料には、ポリアセン系物質の他にも、コークス、ハードカーボン、グラファイト等の種類がある。これらの炭素材料は、六方晶系の結晶形態を有する。かかる結晶構造におけるc軸方向は、ファンデルワールス力で結合されているため、当該炭素材料は劈開性の強い材料といえることができる。また、結晶性が高まるにつれて劈開性が高くなり、軟らかくなると共に、粉碎された粒子が鱗片状になっていくことが知られている。すなわち、炭素材料の結晶性が、その粉碎性、粉碎形状に大きく影響を及ぼすものと考えられている。

なお、特許文献1に記載されているポリアセン系炭素材料は、フェノール樹脂等を炭化して得られる材料であり、他の炭素材料に対して比較的結晶性の悪い材料と評価されるものである。

一方、炭素材料の中でも黒鉛材料としては、コークス、ピッチなど易黒鉛化性炭素を原材料として高温で黒鉛化した人造黒鉛、天然資源として産出される天然黒鉛などが挙げられる。ポリアセン系物質と比較すると、これらの黒鉛材料は結晶性が高いため、劈開性が高く、微粉碎が困難であるといえる。さらに、当該黒鉛材料を粉碎して得られる粒子のアスペクト比が高いため、微粉碎し、低温での電荷移動抵抗を小さくすることによって上記ポリアセン系物質と同等の性能を発揮することは非常に困難であった。

[0007] 本発明は、このような従来技術が有する課題に鑑みてなされたものである。そして、本発明の目的は、結晶性が高く劈開性の材料である黒鉛材料を微粉碎することにより、低温での電荷移動抵抗を低減できる構成の蓄電デバイス用炭素材料、その製造方法及びそれを用いた蓄電デバイスを提供すること

にある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の第1の態様に係る蓄電デバイス用炭素材料は、黒鉛材料を粉砕してなる蓄電デバイス用炭素材料であって、10%体積累積径が0.45 μm以上かつ1.7 μm以下、50%体積累積径が0.8 μm以上かつ4.0 μm以下、90%体積累積径が1.55 μm以上かつ8.9 μm以下、となるようにそれぞれ制御されている。さらに、体積平均粒子径分布が、出現頻度の最も高い第2のピークと、前記第2のピークよりも小さい粒子径側に位置する第1のピークと、を少なくとも有することを特徴としている。

[0009] 本発明の第2の態様に係る蓄電デバイス用炭素材料は、第1のピークは粒子径0.01 μm以上かつ1 μm未満の第1の範囲に存在し、第2のピークは粒子径1 μm以上かつ10 μm以下の第2の範囲に存在することを特徴としている。

[0010] 本発明の第3の態様に係る蓄電デバイス用炭素材料は、第1の範囲に含まれる炭素材料(a)と、前記第2の範囲に含まれる炭素材料(b)との存在比(X)を、下記数式1で求めた場合、0.1～0.9の範囲であることを特徴としている。

[数1]

$$X = \frac{A}{B} \quad \dots \text{(数式1)}$$

(式中、Aは炭素材料(a)の最大出現頻度を表し、Bは炭素材料(b)の最大出現頻度を表す。)

[0011] 本発明の第4の態様に係る蓄電デバイス用炭素材料は、第2のピークを構成する成分と第1のピークを構成する成分は、黒鉛材料を流動層式ジェットミルで粉砕することにより同時に得られたことを特徴としている。

[0012] 本発明の第5の態様に係る蓄電デバイス用炭素材料負極は、本発明の蓄電デバイス用炭素材料を備えることを特徴としている。

[0013] 本発明の第6の態様に係る蓄電デバイスは、本発明の蓄電デバイス用炭素

材料又は本発明の蓄電デバイス用負極を備えることを特徴としている。

[0014] 本発明の第7の態様に係る蓄電デバイスは、リチウムイオン二次電池又はリチウムイオンキャパシタであることを特徴としている。

[0015] 本発明の第8の態様に係る蓄電デバイス用炭素材料の製造方法は、本発明の蓄電デバイス用炭素材料を製造する製造方法であって、黒鉛材料を流動層式ジェットミルで粉砕する工程を含むことを特徴としている。

[0016] 本発明の第9の態様に係る蓄電デバイス用炭素材料の製造方法は、黒鉛材料として、アモルファスコークスを原材料として含む等方性黒鉛材料を用いることを特徴としている。

[0017] 本願の開示は、2012年10月9日に日本国において出願された特願2012-224117に記載の主題と関連しており、それらの開示内容は引用によりここに援用される。

発明の効果

[0018] 本発明の蓄電デバイス用炭素材料は、高い劈開性を有する黒鉛材料において、その粒子径分布がバイモーダルとなっているため、当該材料を蓄電デバイスに用いた場合の低温環境下における電荷移動抵抗を著しく低減することができる。その結果、低温環境下でも優れた出力特性を発揮する蓄電デバイスとすることができる。

[0019] また、本発明の蓄電デバイス用炭素材料の製造方法によれば、高い劈開性を有する黒鉛材料を、ジェットミルにより粉砕するため、バイモーダルである粒子径分布を有する炭素材料を得ることができる。その結果、蓄電デバイスに適用した場合に低温環境下における電荷移動抵抗を低減できる蓄電デバイス用炭素材料の製造に適している。

[0020] さらに本発明の蓄電デバイスは、本発明の蓄電デバイス用炭素材料を適用するため、低温環境下における電荷移動抵抗が低減される。その結果、低温環境下でも優れた出力特性を発揮することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の一実施形態に係る蓄電デバイス用炭素材料に電流が流れる様子

を示す概略図である。(a)は、体積平均粒子径分布がバイモーダルである炭素材料を示す。(b)は、体積平均粒子径分布がシングルピークである炭素材料を示す。

[図2]本発明の一実施形態に係る蓄電デバイス用炭素材料の体積平均粒子径分布が極大を示さない場合において、各ピークを特定するための説明図である。

[図3]交流インピーダンス測定により得られたインピーダンスの実部と虚部をプロットしたコール・コール・プロットである。

[図4]各実施例及び比較例に係る炭素材料を、体積基準の頻度で評価した場合の粒子径分布である。

[図5]粒子径が異なる2種類の炭素材料の存在比と抵抗値との関係を示す各実施例及び比較例のグラフである。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、図面を用いて本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0023] [蓄電デバイス用炭素材料]

[0024] 本発明の蓄電デバイス用炭素材料は、黒鉛材料を粉砕してなるものである。

黒鉛材料としては、コークス、ピッチなど易黒鉛化性材料を原材料として高温で処理した人造黒鉛、天然資源として産出される天然黒鉛などを挙げることができる。これらの黒鉛材料は、製鋼用電極、等方性黒鉛材など黒鉛関連産業で大量に生産され、加工粉など容易に入手可能である。また天然黒鉛は、天然資源として産出され、とくに熱処理など必要としないので容易に入手することができる。

[0025] 本発明の蓄電デバイス用炭素材料は、その10%体積累積径が $0.45\mu\text{m}$ 以上かつ $1.7\mu\text{m}$ 以下、50%体積累積径が $0.8\mu\text{m}$ 以上かつ $4.0\mu\text{m}$ 以下、90%体積累積径が $1.55\mu\text{m}$ 以上かつ $8.9\mu\text{m}$ 以下、にそれぞれ制御されている。

ここで、10%体積累積径、50%体積累積径及び90%体積累積径は、

例えば、一般的なレーザー回折散乱法により測定することができる。すなわち、10%体積累積径、50%体積累積径及び90%体積累積径とは、それぞれ、レーザー回折散乱法において体積粒子径の累積度数分布の10%、50%、90%を示す粒子径（直径）である。

リチウムイオンを電解質に用いた蓄電デバイスでは、炭素材料と電解質との界面でのリチウムイオンの移動をスムーズに行うため、炭素材料の表面積は大きいことが好ましく、粒子径は小さい方が好ましい。特に、50%体積累積径が4.0 μm 以下であると炭素材料の負極と電解質との界面におけるリチウムイオンの移動をスムーズに行うことができ、抵抗を小さくすることができる。

このようにして測定される50%体積累積径を4.0 μm 以下に制御することで、当該炭素材料の比表面積を十分に確保することができる。そのため、このような炭素材料を蓄電デバイスに適用すると、電荷移動抵抗を十分に低減することができる。なお、50%体積累積径が4.0 μm を超える場合は、当該比表面積が減少し、電荷移動抵抗が増大する傾向がある。

10%体積累積径が、0.45 μm 未満であると、微小粒子が多くなり過ぎ、電極がかさ高くなるため、体積基準の蓄電容量が小さくなると推定される。10%体積累積径が、1.0 μm を超えると、2つのピークが重なりバイモーダルな粒度分布を形成しにくくなると推定される。このような観点から、10%体積累積径の範囲を0.45以上かつ1.0 μm 以下とすることが望ましい。

90%体積累積径が、1.55 μm 未満であると、2つのピークが重なりバイモーダルな粒度分布を形成しにくくなると推定される。8.9 μm を超えると、十分な比表面積が確保できず電荷移動抵抗が大きくなると推定される。このような観点から、90%体積累積径の範囲を1.8 μm 以上かつ6.0 μm 以下とすることが望ましい。

[0026] 一方、リチウムイオンを電解質に用いた蓄電デバイスでは、負極を構成する炭素材料粒子の表面にSEI (Solid Electrolyte I

interface) 膜を形成することが知られている。電解液の酸化還元によって形成されるSEI膜は、電気的には抵抗となるため、特に物質の移動速度が遅くなる低温環境下では、抵抗の増加を助長するものと考えられる。

図1を参照して、バイモーダルな粒度分布を持つ本形態の炭素材料の電気的特性を、シングルピークの粒度分布を持つ炭素材料と比較しながら説明する。図1(a)は、本発明に係るバイモーダルな粒度分布を持つ炭素材料を示し、図1(b)はシングルピークの粒度分布を持つ炭素材料である。

SEI膜は、炭素材料の表面に形成される。すなわち、細かく粉砕された炭素材料を採用することにより、負極を構成する炭素材料内を通過する電流のSEI膜を通過する頻度が増える。また、SEI膜の厚みは、炭素材料、電解質、温度などに依存する傾向はあるものの、炭素材料の粒子径とはほとんど無関係である。そのため、粒子径を小さくすると、炭素材料内を流れる電流のSEI膜を通過する頻度が増加することとなる。その結果、低温環境下での抵抗が高くなり、低温での性能劣化の原因となると考えられる。このため、50%体積累積径が十分に小さい場合は、これが小さくなるにつれて低温環境下での抵抗が増加する傾向がある。一方、50%体積累積径を0.8 μm 以上とすることで、炭素材料内部での低温での抵抗増加を抑制することができ、低温環境下での抵抗を低減することができると考えられる。

[0027] また、本発明の蓄電デバイス用炭素材料の体積平均粒子径分布が、出現頻度の最も高い第2のピークと、前記第2のピークよりも小さい粒子径側に位置する第1のピークと、を少なくとも有するように制御されている。すなわち、本形態に係る蓄電デバイス用炭素材料は、出現頻度の高い第2のピークと、それより粒子径が粗い側に存在する第1のピークと、を有するいわゆるバイモーダルである。

バイモーダルであるとは、すなわち、粒子径分布を解析した際、ピーク部分が少なくとも2箇所（第1のピークと、第2のピーク）認められることを意味する。ここでいう第1のピークとは、明らかに極大を示すものとして観察される部分に限定されない。図2に示す粒度分布では、明らかな極大が認

められない。このような場合、第1のピークは第1の凸部に含まれ、第2のピークは、第2の凸部に含まれているものと評価する。

すなわち、体積平均粒子径分布の第2のピークより細かい側に存在する第2の凸部の頂点と共通の接線を有する肩状の部分が第1の凸部である。第1の凸部と前記接線との接点（第1の接点）の近傍粗い側に第1のピークが存在し、その粒子径の値は前記第1の接点における粒子径で近似できる。

粒子径分布と前記共通の接線との関係は、第1の接点で第1のピークと接した後、一旦分布曲線から離れ、凹部と接することなく第2の凸部における第2の接点で再度接する。このため、第1の接点と第2の接点の間には変曲点が少なくとも2カ所存在する。

なお、レーザー回折散乱法により測定された散乱光強度の情報は、フーリエ変換され、横軸を粒子径、縦軸を体積基準の頻度とする連続した分布曲線として与えられる。この分布曲線を少なくとも一階微分することで極大、極小及び変曲点を特定することができる。すなわち、極大、極小においては、体積平均粒子径分布の一階微分値が0となり、極大値はピークに対応する粒子径に相当する。さらに、一階微分及び二階微分の結果に基づき、粒子径分布の変曲点を特定することができる。このようにバイモーダルと評価できる粒子径分布を有することは、当該炭素材料を粒子径が大きい炭素材料（a）と小さい炭素材料（b）との2種類に大別できることを意味する。

[0028] 粒子径の大きな第2のピークを構成する炭素材料によって、炭素材料内を流れる電流のSEI膜を通過する頻度を減らすことができ、炭素材料内の抵抗を減少させることができる。その結果、蓄電デバイスの低温環境下での優れた特性に寄与することができる。すなわち、まずは、粒子径の大きな第2のピークを構成する炭素材料により、SEI膜を通過する回数の少ない電流のネットワークが構成される。そして、粒子径の大きな第2のピークを構成する炭素材料の隙間に、さらに細かい第2のピークあるいは肩を構成する炭素材料が配置するものと考えられる。これらの微細粒子により、炭素材料と電解質との界面の面積を増やすことができ、リチウムイオンの移動する界面

が増えるので導電性を確保することができるものと考えられる。

上記効果について、図1に基づき、1つのピークで炭素材料が構成する場合と比較し説明する。図1(a)は、炭素材料が、バイモーダルあるいは肩を有する場合を示す。図1(b)は、炭素材料が、1つのピークで構成される炭素材料である場合を示す。

図1(a)に示す系における電流の流れる経路については、主に粗い粒子を経由する導電経路になりやすいものと考えられる。そのため、銅箔から離れた炭素粒子へ電流が流れるに際して、図1(b)の場合よりも図1(a)の場合の方が、電流がSEI膜を通過する回数が低減されるものと評価できる。したがって、図1(a)の場合は、銅箔から離れた炭素材料まで小さな抵抗で電流を流すことができると考えられる。

また、バイモーダルの炭素粉末の場合、細かな炭素粒子を多く含有している。細かな粒子は体積に対する表面積の比率（比表面積）が大きく、このような粒子を多く含むことにより、十分大きな表面積の確保に資する。したがって、図1(a)の場合の方が、炭素と電解質間のリチウムの移動する界面を十分に大きくすることができるものと考えられる。

[0029] なお、上述のような二つのピーク以外にも、粒度の小さいものの微弱なピークが認められ、厳密にはいわゆるマルチモーダルな粒子径分布と評価できる場合も想定されうる。マルチモーダルとは、厳密にはピークが3つ以上認められることを指す。このような場合でも、本発明の上記趣旨に合致する限り、バイモーダルとみなすことができる。

[0030] 本形態に係る蓄電デバイス用炭素材料において、上記第1のピークが粒子径 $0.01\mu\text{m}$ 以上かつ $1\mu\text{m}$ 未満の第1の範囲に存在し、上記第2のピークが粒子径 $1\mu\text{m}$ 以上かつ $10\mu\text{m}$ 以下の第2の範囲に存在するように粒子径分布を制御することが好ましい。このような粒子径分布となるように制御することにより、電荷移動抵抗値をより低減することができる。なお、さらに電荷移動抵抗値を低減する観点から、第1のピークとしては、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満の領域に含まれるものであることが好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以

上0.7 μm 未満の領域に含まれるものであることがより好ましい。また、同様の観点から、第2のピークとしては、1 μm 以上5 μm 以下の領域に含まれるものであることがより好ましい。

[0031] 本形態に係る蓄電デバイス用炭素材料において、上記第1の範囲に含まれる炭素材料(a)と、上記第2の範囲に含まれる炭素材料(b)との存在比(X)が、0.1～0.9の範囲であることが好ましい。このような値に制御することによって、電荷移動抵抗値をより低減することができる。なお、さらに電荷移動抵抗値を低減させる観点から、Xの範囲が0.2～0.8であることがより好ましく、0.2～0.6であることがさらに好ましく、0.3～0.5であることが最も好ましい。ところで、このようなXの値は次の数式1に基づいて算出することができる。

[0032] [数2]

$$X = \frac{A}{B} \quad \dots \text{(数式1)}$$

(式中、Aは炭素材料(a)の最大出現頻度を表し、Bは炭素材料(b)の最大出現頻度を表す。)

[0033] 上記数式1においては、それぞれのピークを代表する粒子径に基づいて評価するべく、各ピーク位置における最大出現頻度で存在比を求めることとしている。ここで、頻度は、レーザー回折式粒度分布系によるレーザー回折散乱法により求めることができる。そして最大出現頻度は、横軸を粒子径の対数、縦軸を存在比とした粒子径分布により決定される値である。この粒子径分布は、累積粒子径分布を一定区間毎に分割し、1区間内に含まれる度数の割合を存在比として表示して得ることができる。

[0034] 本形態に係る蓄電デバイス用炭素材料において、第2のピークを構成する成分と第1のピークを構成する成分とは、黒鉛材料を流動層式ジェットミルで粉碎し同時に得られたことが好ましい。

ジェットミルの方式には、衝突板式ジェットミル、旋回式ジェットミル、流動層式ジェットミル等が挙げられる。これらの中で、流動層式ジェットミ

ルは、対抗するノズルから噴射される高圧の空気を超高速ジェットとして衝突させ、粒子を気流の衝突する領域に供給し粒子どうしの衝撃によって数 μ mオーダーまでの粉砕を実現する装置である。当該装置は、気流式粉砕装置とも称されるものである。

上記の流動層式ジェットミルは、粒子同士の衝突による粉砕メカニズムであるので、粒子の表面が削られるように粉砕され则认为られる。粒子径が小さくなってくると、粒子同士が衝突しても破壊するほどのエネルギーが与えられなければそれ以上粉砕することは困難になる。このため、ジェットミル粉砕に供された炭素材料は過粉砕されにくく、第1のピークを構成する炭素材料は、粒子径分布中の安定した位置に対応するものとして形成される。

上記のとおり、本形態におけるジェットミルの方式としては、流動層式ジェットミルが適切であり、これを用いることで、炭素材料の50%体積累積径を徐々に細かくしながら、体積平均粒子径分布のほぼ定位置に、第1のピークを形成することができる。すなわち、体積平均粒子径分布における第1のピークに対応する炭素材料と、第2のピークに対応する炭素材料と、を同時に得ることができる。第1のピークの粒子径が安定しているので、過粉砕することなく、低温での抵抗の小さい炭素材料を得ることができると思われる。

また、流動層式ジェットミルは、粉砕装置内で循環を繰り返しながら粉砕されるので過粉砕されにくく、バイモーダル炭素材料が得られやすいとえられる。

大きな剛体との摩擦、衝撃などによる摩砕等により粉砕を行う機械式粉砕装置では、衝撃が強いために微細な粒子が発生し、ブロードな粒度分布を形成しやすくなるものと考えられる。そのため、低温での抵抗の小さい炭素材料を得られにくいと考えられる。

[0035] なお、本形態に係る蓄電デバイス負極は、本発明の蓄電デバイス用炭素材料を備えるものである。前述のとおり、本発明の本発明の蓄電デバイス用炭素材料は、低温での抵抗を小さくする特性を発揮することができる。そのた

め、これを適用した本形態の蓄電デバイス用負極も同様に、低温での抵抗を小さくする特性を発揮することができる。

[0036] また、本形態に係る蓄電デバイスは、本発明の蓄電デバイス用炭素材料又は本発明の蓄電デバイス負極を備えるものである。前述のとおり、本発明の本発明の蓄電デバイス用炭素材料及び本発明の蓄電デバイス負極は、いずれも低温での抵抗を小さくする特性を発揮することができる。そのため、これらのいずれかを適用した本形態の蓄電デバイスは、低温下でも抵抗が低減されており、優れた特性を発揮することができる。なお、本形態において、蓄電デバイスをリチウムイオン二次電池又はリチウムイオンキャパシタとすることができる。このように適用することで、リチウムイオン二次電池又はリチウムイオンキャパシタの電荷移動抵抗値が低減され、これらの出力特性を向上させることができる。特に、リチウムイオンキャパシタにおいては、リチウムイオン電池よりも高い大きな電流を扱うので、内部抵抗の小さい本発明の炭素材料を好適に利用することができる。

[0037] 以上述べたように、本形態に係る蓄電デバイス用炭素材料では、所望の粒子径分布を有するように制御されているため、電荷移動抵抗を低減することができる。そして、当該蓄電デバイス用炭素材料をリチウムイオン二次電池の負極やリチウムイオンキャパシタの負極等の蓄電デバイス用負極として適用することにより、これらの蓄電デバイスの出力特性を向上させることができる。

[0038] [蓄電デバイス用炭素材料の製造方法]

次に、本形態に係る蓄電デバイス用炭素材料の製造方法について説明する。

[0039] 本形態に係る蓄電デバイス用炭素材料の製造方法は、前述した流動層式ジェットミルを用い、空気を媒体として黒鉛材料を粉砕する工程を含んでいる。

上記ジェットミルの機能としては、前述したとおりである。すなわち、粒子同士の衝突による粉砕メカニズムを採用しているため、粒子の表面が削ら

れるように粉砕が行われる。また、粒子径が小さくなってくると、粒子同士が衝突しても破壊するほどのエネルギーが与えられなければそれ以上粉砕することは困難になるため、ジェットミル粉砕に供された黒鉛材料は過粉砕されにくい。したがって、上記工程により、第1のピークを構成する炭素材料は、粒子径分布中の安定した位置に対応するものとして形成される。

また、上記ジェットミルを使用することで、炭素材料の50%体積累積径を徐々に細かくしながら、体積平均粒子径分布のほぼ定位置に、第1のピークを形成することができる。すなわち、体積平均粒子径分布における第1のピークに対応する炭素材料と、第2のピークに対応する炭素材料と、を同時に得ることができる。第1のピークの粒子径が安定しているので、過粉砕することなく、低温での抵抗の小さい炭素材料を得ることができると考えられる。

また、流動層式ジェットミルは、粉砕装置内で循環を繰り返しながら粉砕されるので過粉砕されにくく、バイモーダルな炭素材料が得られやすいと考えられる。

大きな剛体との摩擦、衝撃などによる摩砕等により粉砕を行う機械式粉砕装置では、衝撃が強いために微細な粒子が発生し、ブロードな粒度分布を形成しやすくなるものと考えられる。そのため、低温での抵抗の小さい炭素材料を得られにくいと考えられる。

[0040] 本形態に係る蓄電デバイス用炭素材料の製造方法において、上記黒鉛材料としては、天然黒鉛又は人造黒鉛を採用することができる。なお、本発明が所望とするバイモーダルな粒子径分布を有するものとして最適化された炭素材料を得る観点から、特にアモルファスコークスを原材料として含む等方性黒鉛材料を採用することが好ましい。アモルファスコークスを原材料として含む等方性黒鉛材料は、製造工程に黒鉛化処理が含まれているので、不純物含有量が少ないことが特徴として挙げられる。また、原材料にアモルファス部分を含んでいるので、粒子の表面が削られるように粉砕される傾向が強くなる。そのため、過粉砕されにくく、低温環境下での抵抗増加を抑制するこ

とができると考えられる。

[0041] 上記流動層式ジェットミルの稼動条件としては、粉砕機の圧力バランスをとる観点から、粉砕機と気流分級機を連結した粉砕系を形成し、気流分級機の調整により粒度分布を調整することが好ましい。気流分級機は、粉体粒子の質量に作用する力と、表面に作用する力との差を利用して粉体を分級する装置である。粉体粒子の質量に作用する力は、遠心力、慣性力、重力などを利用し、表面に作用する力は、気流による摩擦力を利用する。一般的には、次のようにして分級が行われる。すなわち、装置内で回転するロータの外側から内側に向かう気体の流れを形成し、比表面積の小さい粗大粒子は遠心力でロータ外側に分離され、比表面積の大きい微小粒子はロータ内部に気流に乗って分離される。

得られる炭素材料を細かくするためには、ロータの回転数を早くして遠心力の作用を大きくする、気流を早くして粉体の表面に作用する力を大きくするなどの方法が挙げられる。さらに、粉砕機側の圧縮空気の圧力を変えるなどの方法を用いることもできる。なお、これらの方法を複数組み合わせることもできる。しかしながら、これらの方法に限定されるものではない。

[0042] 以上述べたように、本形態に係る蓄電デバイス用炭素材料の製造方法では、流動層式ジェットミルを用いて所望の炭素材料の粉砕を行う工程を有するため、所望の粒子径分布を有する蓄電デバイス用炭素材料の製造に適している。すなわち、低温環境下における電荷移動抵抗が著しく低減された炭素材料を製造することができる。

実施例

[0043] 以下、本発明を実施例及び比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0044] まず、アーステクニカ社製流動層式ジェットミルを用い、空気を媒体として人造黒鉛を粉砕した。アーステクニカ社製流動層式ジェットミルには、分級機が一体的に組み込まれている。当該分級機におけるロータ回転数を適宜変えることにより分級点を調整し、10%体積累積径(D10)、50%体積

累積径（D₅₀）及び90%体積累積径（D₉₀）が、それぞれ異なる実施例1～実施例4及び比較例1～2の炭素材料を準備した。これらの値は表1にまとめて示す。

[0045]

[表1]

	D 5 0 μ m	D 1 0 μ m	D 9 0 μ m	第1のピーク		第2のピーク		存在比X (%／%)	電荷移動抵抗 (Ω)
				体積平均粒子径 (μ m)	最大出現頻度A (%)	体積平均粒子径 (μ m)	最大出現頻度B (%)		
実施例1	2.89	0.84	5.39	0.69	1.3	3.57	6.8	0.20	7301.00
実施例2	2.06	0.61	4.44	0.69	2.3	2.75	5.5	0.41	6369.60
実施例3	1.50	0.55	3.22	0.69	3.1	1.95	5.2	0.60	6958.72
実施例4	1.00	0.49	1.90	0.69	4.6	1.16	6.6	0.70	7925.98
比較例1	4.90	1.86	8.99	0.69	0.4	5.50	6.9	0.06	7970.00
比較例2	0.79	0.41	1.51	-	-	0.89	6.5	-	8873.26

[0046] 次に、実施例1～4及び比較例1～2の炭素材料90質量部に対し、ア

セチレンブラック粉体 5 質量部、SBR 系共重合体バインダー 4 質量部、カルボキシメチルセルロース (CMC) 2 質量部、イオン交換水 200 質量部を加えた。これらを混合攪拌機にて十分混合することにより実施例 1～5 に係る負極スラリーを得た。

[0047] 上記負極スラリーを、厚さ $18\ \mu\text{m}$ の銅箔片面に対し、固形分目付量にして $1.0\ \text{g}/\text{cm}^2$ となるように塗工し、 60°C で乾燥した。そして、各電極を $\phi 15\ \text{mm}$ サイズに切り出し、さらに 200°C で 2 時間真空乾燥し、実施例 1～4 及び比較例 1～2 に係る負極電極を作製した。

[0048] 上記負極箔電極と、その対極となる $\phi 15\ \text{mm}$ 、厚み $20\ \mu\text{m}$ の金属リチウムとを、厚さ $20\ \mu\text{m}$ のポリエチレン製セパレータを介在させて配置し、実施例 1～4 及び比較例 1～2 に係る模擬セルを組んだ。この模擬セルに注入する電解液としては、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネートを重量比で 1 : 1 とした混合溶媒に対して、濃度が $1\ \text{mol}/\text{L}$ となるように LiPF_6 を溶解させた溶液を用いた。

[0049] 上記模擬セルに対し、 25°C において、上限電圧 $2.0\ \text{V}$ 、下限電圧 $0.01\ \text{V}$ で充放電を行い、さらに上限電圧 $2.0\ \text{V}$ 、下限電圧 $0.1\ \text{V}$ で充放電を行った。そして、 -30°C の環境下で周波数を $10\ \text{mHz} \sim 1\ \text{MHz}$ まで変化させ、これらのセルを交流インピーダンス測定に供した。測定した交流インピーダンスのデータに基づき、図 3 に示す複素平面表示図 (コール・コール・プロット) を作成し、図 3 における R_{ct} を -30°C における電荷移動抵抗 (Ω) として測定・算出した。その結果を表 1 に併せて示す。

[0050] なお、各例に係る粉碎後の黒鉛材料については、それぞれレーザー回折式粒子径分布測定装置 (MT3300EX II ; 日機装株式会社製) を用いた測定に供した。その測定結果を図 4 に示す。実施例 1～3 に係る炭素材料では、各々の粒子径分布において、第 1 のピークと第 2 のピークとの間に極小を有することが確認された。また、実施例 4 では、第 2 のピークと共通の接線を有する第 1 のピークが存在し、接線と第 1 のピーク及び第 2 のピークとの接点の間には、2 つの変曲点が存在する粒度分布であった。さらに、実施例

1～4 はいずれも、第1のピークが0.01 μm 以上1 μm 未満の領域に含まれ、第2のピークが1 μm 以上10 μm 以下の領域に含まれるものであることが確認された。次いで、これらの測定結果から、第1のピークのピークトップの体積平均粒子径 (μm) 及び最大出現頻度 A (%) と、第2のピークのピークトップの体積平均粒子径 (μm) 及び最大出現頻度 B (%) をそれぞれ求め、表1に併せて示した。さらに、A及びBの値から上記数式1に基づいて存在比Xを算出し、Xの値も表1に併せて示すこととした。また、各実施例及び各比較例のXの値と電荷移動抵抗値との関係を図5に示した。

[0051] 表1及び図5に示すように、実施例1～4のセルは、上記数式1に基づいて算出されるXの値で、0.1～0.9の範囲に包含されるものと認められた。このように粒子径分布が最適化された各実施例のセルにおいては、電荷移動抵抗の値が6.3～7.95 k Ω となっており、低温環境下における抵抗の値としては十分に低減されていることがわかる。

また、図4に示す体積平均粒子径分布において、実施例1～3は、第1のピークと第2のピークとの間に極小値を有することがわかる。さらに、実施例1～3は、電荷移動抵抗の値が6.3～7.5 k Ω となっており、低温環境下における抵抗の値としてはさらに低減されていることがわかる。

これに対し、比較例2では、第2のピークの存在は確認されたが、第1のピークの存在は確認できなかった。また、比較例1、比較例2の電荷移動抵抗の値は、それぞれ約8.0 k Ω 、8.9 k Ω と非常に高い値が得られた。つまり、これら比較例に係るセルの低温環境下における抵抗の値は、体積平均粒子径分布において、少なくとも1つの出現頻度の最も高い第2のピークと、それより小さい粒子径側に第1のピークと、を有する実施例の炭素材料よりも高いことが確認された。

[0052] 以上、本発明を実施例及び比較例によって説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内で種々の変形が可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 黒鉛材料を粉砕してなる蓄電デバイス用炭素材料であって、
10%体積累積径が0.45 μm以上かつ1.7 μm以下であり、
50%体積累積径が0.8 μm以上かつ4.0 μm以下であり、90%体積累積径が1.55 μm以上かつ8.9 μm以下であり、
体積平均粒子径分布が、出現頻度の最も高い第2のピークと、前記第2のピークよりも小さい粒子径側に位置する第1のピークと、を少なくとも有することを特徴とする蓄電デバイス用炭素材料。
- [請求項2] 前記第1のピークは粒子径0.01 μm以上かつ1 μm未満の第1の範囲に存在し、前記第2のピークは粒子径1 μm以上かつ10 μm以下の第2の範囲に存在することを特徴とする請求項1に記載の蓄電デバイス用炭素材料。
- [請求項3] 前記第1の範囲に含まれる炭素材料(a)と、前記第2の範囲に含まれる炭素材料(b)との存在比(X)を、下記数式1で求めた場合、0.1～0.9の範囲であることを特徴とする請求項2に記載の蓄電デバイス用炭素材料。
- [数1]
- $$X = \frac{A}{B} \quad \dots \text{(数式1)}$$
- (式中、Aは炭素材料(a)の最大出現頻度を表し、Bは炭素材料(b)の最大出現頻度を表す。)
- [請求項4] 前記第2のピークを構成する成分と第1のピークを構成する成分は、黒鉛材料を流動層式ジェットミルで粉砕することにより同時に得られたことを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用炭素材料。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用炭素材料を備えることを特徴とする蓄電デバイス用負極。
- [請求項6] 請求項1～4のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用炭素材料又は

請求項 5 に記載の蓄電デバイス用負極を備えることを特徴とする蓄電デバイス。

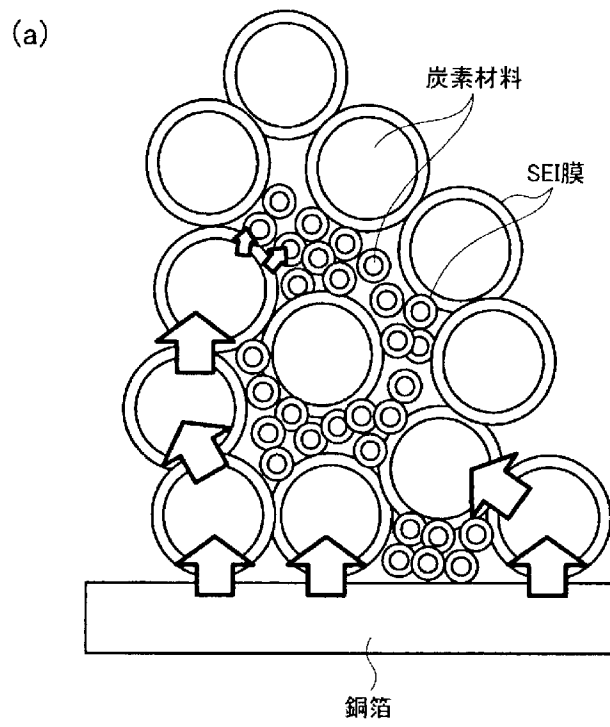
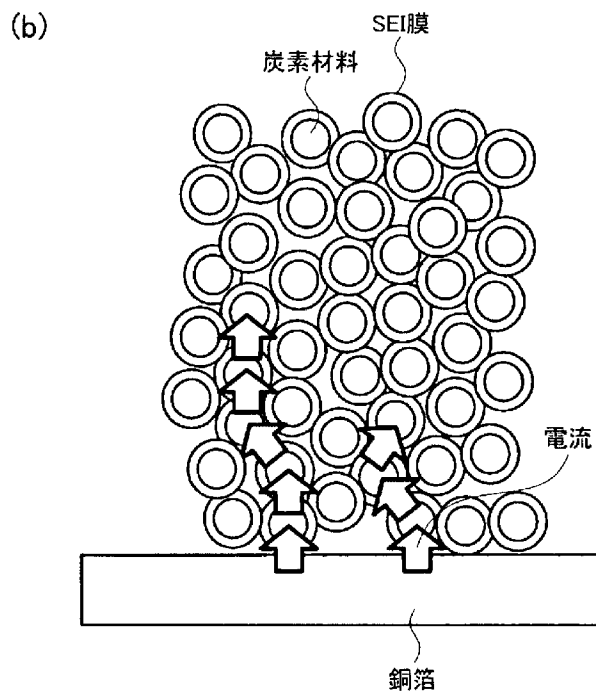
[請求項7] リチウムイオン二次電池又はリチウムイオンキャパシタであることを特徴とする請求項 6 に記載の蓄電デバイス。

[請求項8] 請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用炭素材料の製造方法であって、

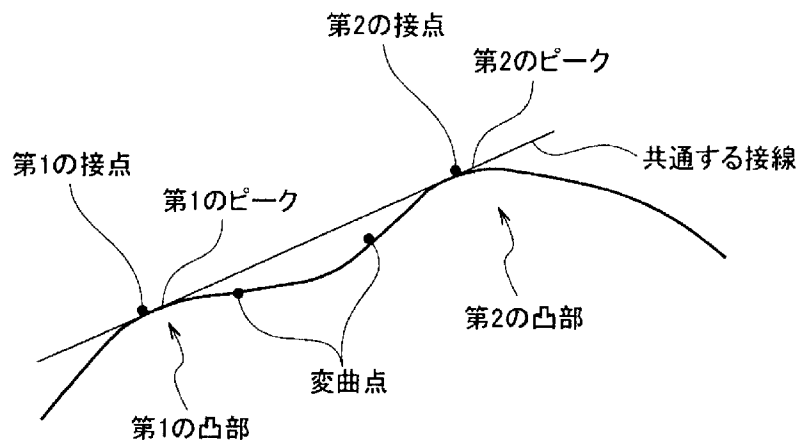
 黒鉛材料を流動層式ジェットミルで粉砕する工程を含むことを特徴とする蓄電デバイス用炭素材料の製造方法。

[請求項9] 前記黒鉛材料として、アモルファスコークスを原材料として含む等方性黒鉛材料を用いることを特徴とする請求項 8 に記載の蓄電デバイス用炭素材料の製造方法。

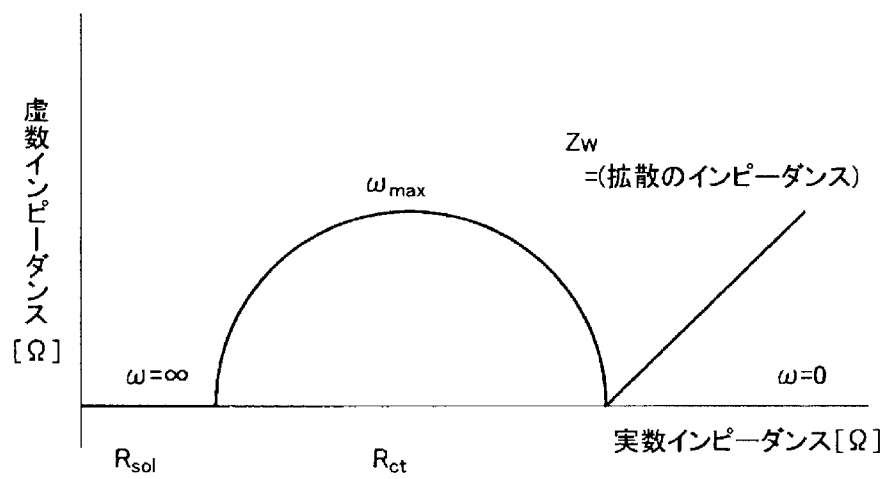
[図1]



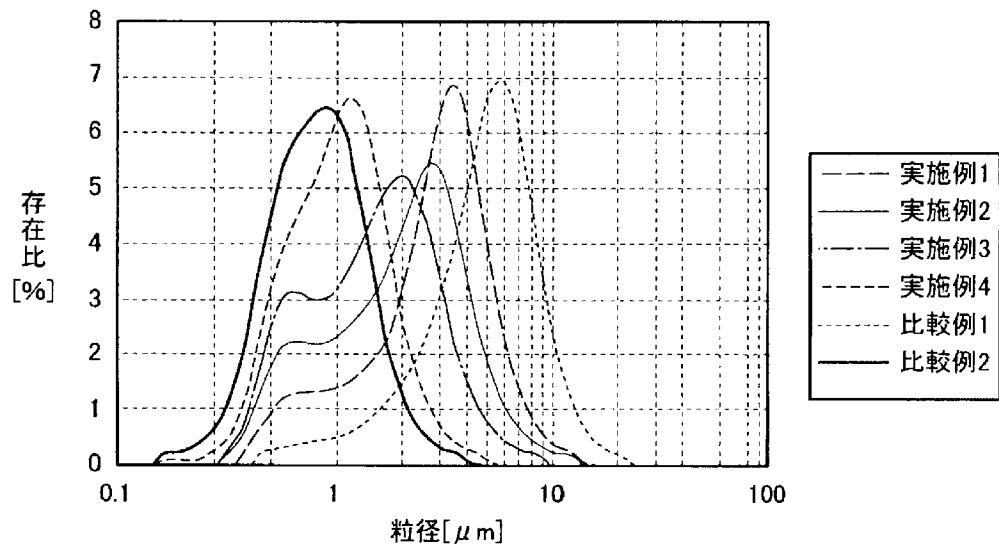
[図2]



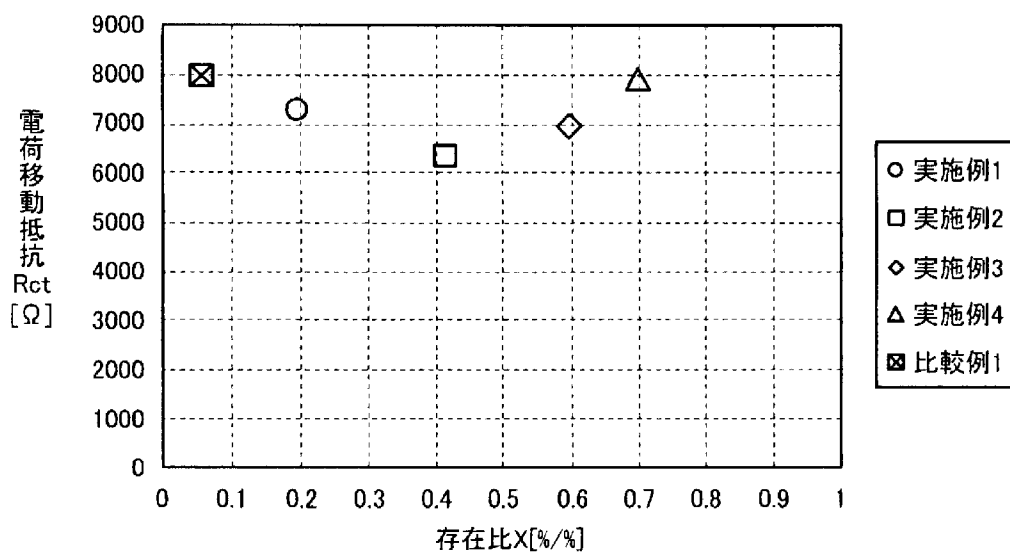
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/077253

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G11/24(2013.01)i, C01B31/04(2006.01)i, H01G11/44(2013.01)i, H01G11/86(2013.01)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)

H01G11/24, C01B31/04, H01G11/44, H01G11/86, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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	JP 2008-103596 A (Fuji Heavy Industries Ltd.), 01 May 2008 (01.05.2008), paragraphs [0057], [0084] to [0086]; fig. 3 & US 2008/0094778 A1 & EP 1914764 A1 & CN 101165829 A & KR 10-2008-0035964 A	1, 5-7
Y	JP 2009-231234 A (Fuji Heavy Industries Ltd.), 08 October 2009 (08.10.2009), paragraph [0036] & US 2009/0246624 A1 & US 2011/0014358 A1 & EP 2105985 A1 & CN 101546829 A & KR 10-2009-0102670 A	1, 5-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 December, 2013 (16.12.13)

Date of mailing of the international search report
24 December, 2013 (24.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/077253

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/121407 A1 (Kureha Corp.), 13 September 2012 (13.09.2012), paragraphs [0023] to [0024], [0042], [0052]; table 1; fig. 1 (Family: none)	1, 5-7
A	JP 2010-114206 A (Hitachi Powdered Metals Co., Ltd.), 20 May 2010 (20.05.2010), example 1; table 1 (Family: none)	1-9
A	JP 8-031420 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 02 February 1996 (02.02.1996), example 1; fig. 1 (Family: none)	1-9
A	JP 2010-97830 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 30 April 2010 (30.04.2010), example 1; fig. 4 (Family: none)	1-9
A	JP 11-045703 A (TDK Corp.), 16 February 1999 (16.02.1999), example 1; fig. 1 & US 6300012 B1 & WO 1998/054771 A1 & AU 7451998 A	1-9
A	JP 8-227708 A (Ricoh Co., Ltd.), 03 September 1996 (03.09.1996), example 3; comparative example 3 (Family: none)	1-9
A	JP 4-082172 A (Yuasa Corp.), 16 March 1992 (16.03.1992), page 1, right column, line 4 to page 2, left column, line 6 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01G11/24(2013.01)i, C01B31/04(2006.01)i, H01G11/44(2013.01)i, H01G11/86(2013.01)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（I P C））

Int.Cl. H01G11/24, C01B31/04, H01G11/44, H01G11/86, 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	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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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	JP 2008-103596 A（富士重工業株式会社）2008.05.01, 段落【0057】、【0084】－【0086】、図3 & US 2008/0094778 A1 & EP 1914764 A1 & CN 101165829 A & KR 10-2008-0035964 A	1, 5-7
Y	JP 2009-231234 A（富士重工業株式会社）2009.10.08, 段落【0036】 & US 2009/0246624 A1 & US 2011/0014358 A1 & EP 2105985 A1 & CN 101546829 A & KR 10-2009-0102670 A	1, 5-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 6 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 4 . 1 2 . 2 0 1 3

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）

小林 大介

5 D

5 2 9 2

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	WO 2012/121407 A1 (株式会社クレハ) 2012.09.13, 段落【0023】 －【0024】、【0042】、【0052】、表1、図1 (ファミリー なし)	1, 5-7
A	JP 2010-114206 A (日立粉末冶金株式会社) 2010.05.20, 実施例1、 表1 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 8-031420 A (大阪瓦斯株式会社) 1996.02.02, 実施例1、図1 (フ ァミリーなし)	1-9
A	JP 2010-97830 A (日本ゼオン株式会社) 2010.04.30, 実施例1、図 4 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 11-045703 A (ティーディーケイ株式会社) 1999.02.16, 実施例 1、図1 & US 6300012 B1 & WO 1998/054771 A1 & AU 7451998 A	1-9
A	JP 8-227708 A (株式会社リコー) 1996.09.03, 実施例3、比較例3 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 4-082172 A (株式会社ユアサコーポレーション) 1992.03.16, 第 1頁右欄第4行－第2頁左欄第6行 (ファミリーなし)	1-9