(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2010 年 12 月 2 日(02.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/137249 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/003309

(22) 国際出願日: 2010 年 5 月 17 日(17.05.2010)

(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 2009-131482 2009 年 5 月 29 日(29.05.2009) JP
特願 2009-266765 2009 年 11 月 24 日(24.11.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日鐵化学株式会社(NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目１４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 池田大佐(IKEDA, Taisa) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜４６－８０ 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP). 田川和樹(TAGAWA, Kazuki) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜４６－８０ 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人サクラ国際特許事務所 (SAKURA PATENT OFFICE, p.c.); 〒1010046 東京都千代田区神田多町二丁目１番地 神田東山ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2010/137249 A1

(54) **Title**: NEGATIVE-ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY CELL, NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY CELL, VEHICLE-MOUNTED LITHIUM SECONDARY CELL MAKING USE THEREOF, AND METHOD FOR MANUFACTURING NEGATIVE-ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY CELL

(54) 発明の名称 : リチウム二次電池用負極活物質、リチウム二次電池用負極電極、それらを用いた車載用リチウム二次電池、及びリチウム二次電池用負極活物質の製造方法

(57) **Abstract**: Coke material with additions of phosphorous compounds and boron compounds in phosphorus or boron equivalent at a proportion of 0.1 to 6.0 parts per weight each for 100 parts per weight of carbonaceous and/or petroleum-based ("green") coke is burned to obtain a novel negative-electrode active material for lithium secondary cell with stable charge-discharge characteristics and excellent output characteristics, initial stage efficiency and capacity maintenance rate.

(57) 要約: 石炭系及び／又は石油系（以下、石炭系等という）生コークス１００重量部に対して、リン化合物及びホウ素化合物を、リン及びホウ素換算で各々０．１重量部～６．０重量部の割合で添加したコークス材料を焼成し、安定した充放電特性を呈し、出力特性、初期効率及び容量維持率に優れた、新規なリチウム二次電池負極活物質を得る。

明　細　書

発明の名称 ：

リチウム二次電池用負極活物質、リチウム二次電池用負極電極、それらを用いた車載用リチウム二次電池、及びリチウム二次電池用負極活物質の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池用負極活物質、リチウム二次電池用負極電極、それらを用いた車載用リチウム二次電池、及びリチウム二次電池用負極活物質の製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウム二次電池は、他の二次電池と比較して高いエネルギー密度を有することから、小型化・軽量化が可能であるため、携帯電話、パソコン、携帯情報端末（ＰＤＡ：Ｐｅｒｓｏｎａｌ　Ｄｉｇｉｔａｌ　Ａｓｓｉｓｔａｎｔ）およびハンディビデオカメラ等の移動電子機器の電源として多く利用されており、今後もその需要は益々高くなると予想されている。

[0003] また、エネルギー問題や環境問題に対応するために、電気自動車やニッケル水素電池駆動のモーターとガソリンエンジンとを組み合わせたハイブリッド電気自動車（ＨＥＶ：Ｈｙｂｒｉｄ　Ｅｌｅｃｔｒｉｃ　Ｖｅｈｉｃｌｅ）が開発され、その普及台数を伸ばしている。これらの自動車では、使用する電池のさらなる高性能化が要求されており、この要求に応えるものとしてもリチウム二次電池が注目を集めている。

[0004] リチウム二次電池は、負極材（負極活物質）として、安全性および寿命の面で優れる炭素材料が一般に用いられる。炭素材料のなかでも黒鉛材料は、少なくとも２，０００℃程度以上、通常は２，６００～３，０００℃程度の高温で得られる、高エネルギー密度を持つ優れた材料であるが、高入出力特性やサイクル特性に課題を有している。このため、例えば電力貯蔵用や電気自動車等の高入出力用途には、黒鉛材料よりも低い温度で焼成され、黒鉛化

度の低い低結晶炭素材料の利用が主に研究されている。

[0005] 近年においては、ハイブリッド電気自動車のさらなる高性能化の観点から、リチウム二次電池に対してもさらなる高性能化が求められており、その性能の向上が急務となっている。特にリチウム二次電池の特性としては、負電極側の電位を十分に低減して実電池電圧を向上させ、十分に高い出力特性を呈することが要求される。

[0006] また、ハイブリッド電気自動車のエネルギー源である電流を十分に供給できるように、リチウム二次電池の放電容量が重要な特性として上げられる。加えて、充電電流量に比較して放電電流量が十分に高くなるように、放電容量に対する充電容量の割合、すなわち初期効率が高いことも要求される。

[0007] さらに、短時間での充電を可能とすべく、リチウム二次電池は高電流密度まで高い充電容量を維持することが好ましく、容量維持率が高いことも要求されている。すなわち、この様な出力特性、放電容量、初期効率、容量維持率等の特性をバランス良く高めることが要求される。

[0008] この様なリチウム二次電池を目的として、負極材としてコークスや黒鉛等の炭素材料が多く検討されているが、上述した放電容量を増大させることはできるものの、初期効率は十分でない。また、実電池電圧が不十分であって近年の高出力特性を満足することができず、容量維持率の要件をも満足することができない。

[0009] 例えば、特許文献１には、インターカレーション又はドーピングを利用した負極材として、有機化合物の熱分解又は焼成炭化により得られる特定の比表面積及びＸ線回折結晶厚み等を規定した炭素質材料が開示されているが、HEV用などの車載用途においては未だ不十分であった。

[0010] 特許文献２には、黒鉛類似構造を有する炭素質などに特定の被覆層を設けて熱処理して得られる炭素質材料を負極材として用いることが開示され、特許文献３には、負極材として低温で熱処理されたコークスを原料として不活性雰囲気下、熱処理をすることにより、より高度に不純物を除去することで、比較的高い放電容量を有する炭素材料が開示されているが、いずれもやは

りＨＥＶ用などの車載用途において十分な電池特性を有するものではなかった。

[0011] また、特許文献４には、石油又は石炭の生コークスを５００～８５０℃にて熱処理した熱処理コークスを負極材とすることで、充・放電容量の大きなリチウム二次電池を供給しうることが開示されているが、ＨＥＶ用などの車載用途において出力特性の面で十分でなかった。

[0012] 以上のようなコークス等を原料とした低結晶炭素材料のリチウム二次電池用負極材の研究は殆んどが小型携帯機器用電源としての二次電池用負極材の特性改善に向けられていて、ＨＥＶ用二次電池に代表される大電流入出力リチウム二次電池用に適した充分な特性を有する負極材が開発されていなかったのが実情である。

[0013] 他方、有機材料又は炭素質材料に、各種化合物を添加して電池特性を向上させることも検討されている。例えば、特許文献５には、有機材料又は炭素質材料にリン化合物を添加して炭素化することにより得られる負極材が開示され、特許文献６には、ホウ素及びケイ素を含有する炭素材料を黒鉛化して得られる負極材が開示されているが、いずれも、上記と同様に、ＨＥＶ用などの車載用途において出力特性等の面で実用化には未だ十分ではない。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開昭６２－９０８６３号公報

特許文献2：特開平６－５２８７号公報

特許文献3：特開平８－１０２３２４号公報

特許文献4：特開平９－３２０６０２号公報

特許文献5：特開平３－１３７０１０号公報

特許文献6：特開平１１－４０１５８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明は、リチウム二次電池の出力特性を十分に向上させることができるとともに、放電容量、初期効率及び容量維持率を含むＨＥＶ用などの車載用途に要求される実用特性を備えた、新規な負極活物質を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を実施した。その結果、石炭系及び／又は石油系（以下、石炭系等という）生コークス１００重量部に対して、リン化合物及びホウ素化合物を、リン及びホウ素換算で各々０．１重量部～６．０重量部の割合で添加したコークス材料を、焼成してなることを特徴とするリチウム二次電池用負極活物質が、リチウム二次電池の負電極の電位を十分に低減して実電池電圧を向上させることができ、出力特性、放電容量、初期効率及び容量維持率などの車載用途に要求される実用特性を備えたものであることを見出し、本発明を完成した。

[0017] なお、本発明における“石炭系等生コークス”とは、石油系及び／又は石炭系重質油を例えばディレードコーカー等のコークス化設備を用い、最高到達温度が４００℃～７００℃程度の温度で２４時間程度、熱分解・重縮合反応を実施して得たものを意味する。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、リチウム二次電池の出力特性を十分に向上させることが出来るとともに、放電容量、初期効率及び容量維持率を含むＨＥＶ用などの車載用途に要求される実用特性を備え、性能バランスに優れた負極活物質を提供することが出来る。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明を、リチウム二次電池用負極活物質の実施の形態に基づいて、より詳細に説明する。

[0020] 本発明のリチウム二次電池用負極活物質は、最初に、石炭系等重質油を例えばディレードコーカー等のコークス化設備を用い、最高到達温度が４００℃～７００℃程度の温度で２４時間程度、熱分解・重縮合反応を進めること

によって石炭系等生コークスを得る。その後、得られた石炭系等生コークスの塊を所定の大きさに粉砕する。粉砕には、工業的に用いられる粉砕機を使用することができる。具体的にはアトマイザー、レイモンドミル、インペラーミル、ボールミル、カッターミル、ジェットミル、ハイブリダイザー等を挙げることができるが、特にこれに限定されるものではない。

[0021] ここで使用される石炭系等重質油は、石油系重質油であっても石炭系重質油であっても構わないが、石炭系重質油の方が芳香族性に富んでおり、且つリチウムとの不可逆反応を生じるＮ、Ｓ等のヘテロ元素の含有量が少ない利点を有し、揮発分も少ないため、石炭系重質油を使用する方が好ましい。

[0022] なお、粉砕後の石炭系等生コークス粉及び石炭系等か焼コークス粉の大きさは特に限定されるものではないが、メジアン径として求められる平均粒子径が５～１５μｍであるとより好ましく、このとき、ＢＥＴ比表面積が５ｍ^2／ｇ以下であるとより好ましい。平均粒子径が５μｍを下回ると比表面積が過度に増加して、得られたリチウム二次電池の初期効率が低下するおそれがある。一方、平均粒子径が１５μｍを上回るとリチウム二次電池の充放電特性が低下するおそれがある。ＢＥＴ比表面積は５ｍ^2／ｇを上回ると、上述したように、比表面積が過度に増加して、リチウム二次電池の初期効率が低下するおそれがある。ＢＥＴ比表面積は微細細孔を形成する観点からは２ｍ^2／ｇ以上程度であることが望ましい

[0023] 上述したコークス粉には、リン化合物及びホウ素化合物を添加する。添加は、上述した石炭系等生コークス粉と、以下に示すような量のリン化合物及びホウ素化合物とを配合して所定の型に入れることによって行う（第１の添加法）。

[0024] リン化合物及びホウ素化合物の添加は、石炭系等生コークス粉を得た後に行なう代わりに、石炭系等生コークスの塊を得た時点で行なうこともできる（第２の添加法）。この場合は、石炭系等生コークスの塊を粉砕機に入れるとともに、同時に上述したリン化合物及びホウ素化合物を前記粉砕機に入れて前記塊の粉砕を行なうことによって、前記リン化合物及び前記ホウ素化

合物が添加してなる石炭系等生コークス粉を得ることができる。

[0025] したがって、石炭系等生コークスの塊の粉砕と同時にリン化合物及びホウ素化合物を添
加させることができるので、焼成の際に別途リン化合物等を添加させる操作を省略することができ、リチウム二次電池用負極活物質の製造工程の全体を簡略化することができる。

[0026] 但し、上記第１の添加法及び第２の添加法のいずれも、添加の具体的な手法が異なることによって、リチウム二次電池負極活物質の製造工程が異なるのみであって、リチウム二次電池用負極活物質自体の出力特性や放電容量、初期効率、容量維持率にはほとんど変化がない。

[0027] 上記リン化合物の添加量は、石炭系等生コークス１００重量部に対してリン換算で０．１～６．０重量部であることが好ましく、さらには０．５～５．０重量部であることが好ましい。添加量が下限未満ではリン化合物を添加する効果が十分得られないおそれがあり、一方、添加量が上限を超えるとコークスの表面の低結晶化が進み、出力特性が低下するおそれがあるためである。

[0028] また、上記ホウ素化合物の添加量は、石炭系等生コークス１００重量部に対してホウ素換算で０．１～６．０重量部であることが好ましく、さらには０．５～５．０重量部であることが好ましい。添加量が下限未満ではホウ素化合物を添加する効果が十分得られないおそれがあり、一方、添加量が上限を超えるとコークスの炭化が過剰に促進されるためと、未反応のホウ素が残存するおそれがあり、リチウム二次電池用負極活物質の出力特性や放電容量、初期効率、容量維持率が劣化してしまう恐れがある。

[0029] 上述したリン化合物としては、容易に水溶液を調製でき、かつ高い安全性を有する等の観点からリン酸類が好ましい。リン酸類としては、リン酸（オルトリン酸）を用いることがより好ましいが、これに限らず直鎖状ポリリン酸や環状ポリリン酸、あるいは各種リン酸エステル化合物等から適宜選択して用いることができる。これらのリン酸類は、いずれか１つを単独で使用し

てよく、また、２以上を配合して使用してもよい。

[0030] また、上述したホウ素化合物としては炭化ホウ素（B_4C）を用いることが好ましい。これは、炭化ホウ素が焼成中に分解したとしても、その結果得られる成分は、本発明の目的を達成するためのホウ素、及び負極活物質の母材であるコークスの構成元素である炭素のみであって、その他の成分を含まないことから、かかる成分による負極活物質への悪影響を抑制することができるからである。

[0031] こうしたコークスについて、焼成を行う。この焼成温度は、最高到達温度で８００℃以上１４００℃以下とすることがよい。好ましくは９００℃～１２００℃、更に好ましくは９００℃～１１００℃の範囲である。焼成温度が上限を超えると、コークス材料の結晶成長が過剰に促進され、リチウム二次電池用負極活物質の出力特性や放電容量、初期効率、容量維持率が劣化してしまう恐れがあり、また、量産性の観点からも好ましくない。一方、焼成温度が下限よりも低いと、十分な結晶成長ができないのみならず、コークスの炭化過程でリン化合物及びホウ素化合物の添加効果が十分でなく、同様に、リチウム二次電池用負極活物質の出力特性や放電容量、初期効率、容量維持率が劣化してしまう恐れがある。

[0032] また、最高到達温度での保持時間は特に限定しないが３０分以上が好ましい。また、焼成雰囲気は、特に限定されないが、アルゴンあるいは窒素等の不活性ガス雰囲気でもよく、ロータリーキルンの様な非密閉状態での非酸化雰囲気でもよいし、リードハンマー炉の様な密閉状態での非酸化雰囲気でもよい。

[0033] こうした本発明の負極活物質を負極材に用いてリチウム二次電池を構成する場合、相対する正極としては、リチウム含有遷移金属酸化物$LiM(1)_xO_2$(式中、ｘは０≦ｘ≦１の範囲の数値であり、式中Ｍ（１）は遷移金属を表し、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｖ、Ｆｅ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｓｎ、Ｉｎの少なくとも１種類からなる)、あるいは$LiM(1)_yM(2)_{2-y}O_4$(式中、ｙは０≦ｙ≦１の範囲の数値であり、式中、Ｍ（１）、Ｍ（２）は遷移金

属を表し、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｔｉ、Ｃｒ、Ｖ、Ｆｅ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｓｎ、Ｉｎの少なくとも１種類からなる)、遷移金属カルコゲン化物（Ｔｉ、S_2、ＮｂＳｅ、等)、バナジウム酸化物(V_2O_5、V_6O_{13}、V_2O_4、V_3O_6、等)およびリチウム化合物、一般式$M_xMo_6Ch_{6-y}$(式中、ｘは０≦ｘ≦４、ｙは０≦ｙ≦１の範囲の数値であり、式中Ｍは遷移金属をはじめとする金属、Ｃｈはカルコゲン金属を表す)で表されるシュブレル相化合物、あるいは活性炭、活性炭素繊維等の正極活物質を用いることができる。

[0034] また、上記正極と負極との間を満たす電解質としては、従来公知のものをいずれも使用することができ、例えばＬｉＣｌＯ$_4$、ＬｉＢＦ$_4$、ＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＡｓＦ$_6$、ＬｉＢ(C_6H_5)、ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、Li_3SO_3、Ｌｉ（$CF_3SO_2)_2N$、Ｌｉ（$CF_3SO_2)_3C$、Ｌｉ）$CF_3CH_2OSO_2)_2N$、Ｌｉ（$CF_3CF_2CH_2OSO_2)_2N$、Ｌｉ（$HCF_2CF_2CH_2OSO_2)_2N$、Ｌｉ（（$CF_3)_2CHOSO_2)_2N$、ＬｉＢ[C_6H_3（$CF_3)_2]_4$等の１種または２種以上の混合物を挙げることができる。

[0035] また、非水系電解質としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロ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、エチルメチルカーボネート、１，１－ジメトキシエタン、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、γ－ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、１，３－ジオキソラン、４－メチル－１，３－ジオキソラン、アニソール、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、クロロニトリル、プロピオニトリル、ホウ酸トリメチル、ケイ酸テトラメチル、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドン、酢酸エチル、トリメチルオルトホルメート、ニトロベンゼン、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、３－メチル－２－オキサゾリドン、エチレングリコール、サルファイト、ジメチルサルファイト等の単独溶媒もしくは２種類以上の混合溶媒を使用できる。

[0036] なお、上記負極活物質を用いて負極を構成する場合は、一般には、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）等のフッ素系樹脂粉末あるいはポリイミド（ＰＩ）系樹脂、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）等の水溶性粘結剤を炭素質バインダーにして、このバインダーと、上記負極活物質とを、Ｎ-メチルピロリドン（ＮＭＰ）、ジメチルホルムアミドあるいは水、アルコール等の溶媒を用いて混合することによりスラリーを作製し、集電体上に塗布、乾燥することによって行う。

実施例

[0037] 以下に本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。但し、これら実施例によって、本発明の内容が制限されるものではない。

[0038] （実施例１）

石炭系重質油よりキノリン不溶分を除去した精製ピッチを用い、ディレードコーキング法によって５００℃の温度で２４時間熱処理して製造した塊状コークス（生コークス）を得、ジェットミルにて微粉砕及び整粒し、平均粒径が９．９μｍの生コークス粉を得た。

[0039] 上述のようにして得た生コークス粉１００重量部に対して、リン酸エステル（１４質量%活性リン固形樹脂：三光社製商品名ＨＣＡ、化学名：９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０－オスファフェナントレン－１０－オキサイド）２５．０重量部（リン換算：３．５重量部）、炭化ホウ素１．９重量部（ホウ素換算：１．５重量部）を添加した。

[0040] 次いで、リン酸エステル及び炭化ホウ素を添加してなる上記コークス材料を、室温から６００℃／時間の速度で昇温して、９００℃に到達（最高到達温度）後、さらに２時間保持して炭化処理（焼成）を行い、リチウム二次電池用負極活物質を得た。

[0041] 次いで、リチウム二次電池用負極活物質にバインダーとしてポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ、（株式会社クレハ製）を５質量%加え、Ｎ-メチルピロリドン（ＮＭＰ）を溶媒として混練してスラリーを作製し、これを厚さ１８μｍの銅箔に均一となるように塗布して負極電極箔を得た。この負極電極箔

を乾燥し所定の電極密度にプレスすることにより電極シートを作製し、このシートから直径１５ｍｍΦの円形に切り出すことにより負極電極を作製した。この負極電極単極での電極特性を評価するために、対極には約１５．５ｍｍΦに切り出した金属リチウムを用いた。

[0042] また、電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒（体積比１：１混合）に$LiPF_6$を１ｍｏｌ／ｌの濃度で溶解したものを用い、セパレーターにプロピレンの多孔質膜を用いてコインセルを作製し、リチウム二次電池を作製した。２５℃の恒温下、端子電圧の充電下限電圧を０Ｖ、放電の上限電圧を１．５Ｖとした電圧範囲で５ｍＡ／cm^2の定電流放電を実施した際の、放電特性を調べた。結果を表１に示す。

[0043] （実施例２～３）

実施例１において、添加するリン酸エステルの量と炭化ホウ素の量を、リン換算で３．５重量部、ホウ素換算１．５重量部から、リン換算で２．５重量部、ホウ素換算で２．５重量部（実施例２）、リン換算で１．５重量部、ホウ素換算で３．５重量部（実施例３）、に変更した以外は、実施例１と同様の操作を行い、リチウム二次電池を得た。また、実施例１と同様にして放電特性を調べた。結果を表１に示す。

[0044] （比較例１）

生コークス粉１００重量部のコークス材料を使用し、リン酸エステル及び炭化ホウ素を添加せずに、実施例１と同様の操作を行い、リチウム二次電池を得た。また、実施例１と同様にして放電特性を調べた。結果を表１に示す。

[0045] （比較例２）

生コークス粉１００重量部のコークス材料を使用し、リン酸エステルのみをリン換算で５．０重量部添加した以外は、実施例１と同様の操作を行い、リチウム二次電池を得た。また、実施例１と同様にして放電特性を調べた。結果を表１に示す。

[0046] （比較例３）

生コークス粉１００重量部のコークス材料を使用し、炭化ホウ素のみをホウ

素換算で５．０重量部添加した以外は、実施例１と同様の操作を行い、リチウム二次電池を得た。また、実施例１と同様にして放電特性を調べた。結果を表１に示す。

[0047] （実施例４～６）

実施例１～３において、コークス材料の焼成温度（最高到達温度）を９００℃から１０００℃に変更した以外は、それぞれ実施例１～３と同様の操作を行い、リチウム二次電池を得た。また、実施例１と同様にして放電特性を調べた。結果を表１に示す。

[0048] （比較例４～６）

比較例１～３において、コークス材料の焼成温度（最高到達温度）を９００℃から１０００℃に変更した以外は、それぞれ比較例１～３と同様の操作を行い、リチウム二次電池を得た。また、実施例１と同様にして放電特性を調べた。結果を表１に示す。

[0049] （実施例７～９）

実施例１～３において、コークス材料の焼成温度（最高到達温度）を９００℃から１１００℃に変更した以外は、それぞれ実施例１～３と同様の操作を行い、リチウム二次電池を得た。また、実施例１と同様にして放電特性を調べた。結果を表１に示す。

[0050] （比較例７～９）

比較例１～３において、コークス材料の焼成温度（最高到達温度）を９００℃から１１００℃に変更した以外は、それぞれ比較例１～３と同様の操作を行い、リチウム二次電池を得た。また、実施例１と同様にして放電特性を調べた。結果を表１に示す。

[0051] （実施例１０～１２）

実施例１～３において、コークス材料の焼成温度（最高到達温度）を９００℃から１２００℃に変更した以外は、それぞれ実施例１～３と同様の操作を行い、リチウム二次電池を得た。また、実施例１と同様にして放電特性を調べた。結果を表１に示す。

[0052] （比較例１０～１２）

比較例１～３において、コークス材料の焼成温度（最高到達温度）を９００℃から１２００℃に変更した以外は、それぞれ比較例１～３と同様の操作を行い、リチウム二次電池を得た。また、実施例１と同様にして放電特性を調べた。結果を表１に示す。

[0053] （実施例１３～２０）

実施例５において、添加するリン酸エステルの量と炭化ホウ素の量を、リン及びホウ素換算で各々２．５重量部から、リン換算で０．５重量部、ホウ素換算で０．５重量部（実施例１３）、リン換算で０．５重量部、ホウ素換算で２．５重量部（実施例１４）、リン換算で０．５重量部、ホウ素換算で５．０重量部（実施例１５）、リン換算で２．５重量部、ホウ素換算で０．５重量部（実施例１６）、リン換算で２．５重量部、ホウ素換算で５．０重量部（実施例１７）、リン換算で５．０重量部、ホウ素換算で０．５重量部（実施例１８）、リン換算で５．０重量部、ホウ素換算で２．５重量部（実施例１９）、リン換算で５．０重量部、ホウ素換算で５．０重量部（実施例２０）、とした以外は、それぞれ実施例５と同様の操作を行い、リチウム二次電池を得た。また、実施例１と同様にして放電特性を調べた。結果を表２に示す。

[0054]

[表1]

	生コークス（重量部）	リン化合物（重量部）	ホウ素化合物（重量部）	焼成温度（℃）	DOD:50（V）	出力特性（W）	放電容量（mAh/g）	初期効率（%）	0.5mA/cm^2 維持率(%)	2.5mA/cm^2 維持率(%)	5.0mA/cm^2 維持率(%)
比較例1	100	0	0	900	0.66	10.4	524	80.3	91.0	73.1	66.3
比較例2		5	0		0.79	5.8	549	81.3	87.6	63.1	38.3
実施例1		3.5	1.5		0.75	11.7	516	80.1	93.2	84.4	76.5
実施例2		2.5	2.5		0.71	11.4	483	79.0	91.4	79.6	74.0
実施例3		1.5	3.5		0.67	12.0	450	77.8	93.2	84.4	76.5
比較例3		0	5		0.63	10.4	417	76.6	76.1	70.3	65.3
比較例4		0	0	1,000	0.38	10.6	303	73.7	93.3	72.8	62.2
比較例5		5	0		0.63	8.7	445	83.3	90.0	71.6	54.6
実施例4		3.5	1.5		0.60	13.0	426	83.5	100.3	87.1	81.1
実施例5		2.5	2.5		0.57	12.6	406	83.7	96.2	83.8	77.9
実施例6		1.5	3.5		0.50	11.2	367	82.1	94.4	76.9	68.1
比較例6		0	5		0.43	8.8	328	80.5	92.5	70.1	52.3
比較例7		0	0	1100	0.35	11.0	296	83.9	92.6	76.8	63.5
比較例8		5	0		0.49	10.5	388	86.7	93.1	79.4	63.6
実施例7		3.5	1.5		0.43	12.8	353	86.2	95.3	84.4	75.8
実施例8		2.5	2.5		0.47	13.7	360	84.3	96.6	88.0	82.1
実施例9		1.5	3.5		0.37	11.7	305	84.8	95.9	83.7	68.4
比較例9		0	5		0.35	9.7	291	84.0	93.7	78.6	56.3
比較例10		0	0	1,200	0.29	12.0	274	87.6	93.7	81.0	68.2
比較例11		5	0		0.39	11.4	325	86.3	94.1	81.1	66.7
実施例10		3.5	1.5		0.38	13.8	319	85.6	98.1	88.8	80.6
実施例11		2.5	2.5		0.37	14.8	313	84.9	97.1	92.2	86.3
実施例12		1.5	3.5		0.36	13.2	286	84.4	95.8	86.7	76.6
比較例12		0	5		0.35	11.4	258	83.8	94.4	81.3	66.8

[0055] [表2]

	生コークス（重量部）	リン化合物（重量部）	ホウ素化合物（重量部）	焼成温度（℃）	DOD:50（V）	出力特性（W）	放電容量（mAh/g）	初期効率（%）	0.5mA/cm^{2}維持率(%)	2.5mA/cm^{2}維持率(%)	5.0mA/cm^{2}維持率(%)
比較例4	100	0	0	1000	0.38	10.6	303	73.7	93.3	72.8	62.2
実施例13		0.5	0.5		0.48	12.7	364	82.4	96.7	83.0	76.5
実施例14		0.5	2.5		0.51	11.9	375	82.2	97.6	81.6	72.4
実施例15		0.5	5.0		0.53	11.2	386	81.9	98.5	80.3	68.3
実施例16		2.5	0.5		0.55	11.8	396	82.8	97.3	82.0	73.1
実施例5		2.5	2.5		0.57	12.6	406	83.7	96.2	83.8	77.9
実施例17		2.5	5.0		0.50	13.5	367	84.3	96.6	88.0	82.1
実施例18		5.0	0.5		0.49	13.5	388	85.0	97.4	88.4	81.3
実施例19		5.0	2.5		0.38	13.0	353	86.2	95.3	84.4	75.8
実施例20		5.0	5.0		0.35	10.6	296	83.9	94.1	80.0	61.6

[0056] 表１及び表２から明らかなように、本発明に従って生コークス粉にリン酸エステル及び化ホウ素を添加したコークス材料を焼成することにより得た、実施例に係わるリチウム二次電池用負極活物質においては、出力特性、放電容量、初期効率及び容量維持率の性能バランスがよいことがわかる。特にその添加量を、生コークス粉１００重量部に対してリン及びホウ素換算で各々０．５重量部～５．０重量部の割合で添加することによって、出力特性（W）が１０W以上であって、放電容量（ｍＡｈ／ｇ）が２８０（ｍＡｈ／ｇ）以上、かつ初期効率（%）が７５（%）以上、かつ容量維持率（%）が６８(%)以上の良好な放電特性を示すリチウム二次電池の負極材用炭素材料（リチウム二次電池用負極活物質）が得られることが分かる

[0057] なお、比較例１、４、７及び１０は、生コークス粉のみからなるコークス材料を使用した場合であるが、容量維持率が本発明に従った実施例に比較して、各焼成温度において当該特性が劣ることが分かる。特に焼成温度が１０００℃以下の場合には、放電容量（ｍＡｈ／ｇ）が２８０（ｍＡｈ／ｇ）以上であるが、出力特性（W）が本発明に従った実施例に比較して低下しており、リチウム二次電池の負極材用炭素材料としての特性のバランスが劣ることが分かる。また、焼成温度が１２００℃の場合には、出力特性（W）が１０（W）以上あるが、放電容量（ｍＡｈ／ｇ）が２８０（ｍＡｈ／ｇ）未満であり、リチウム二次電池の負極材用炭素材料としての特性のバランスが劣ることが分かる。

[0058] また、比較例２、５、８及び１１は、生コークス粉にリン化合物のみを添加した場合であるが、容量維持率が本発明に従った実施例に比較して、各焼成温度において当該特性が劣ることが分かる。特に焼成温度が１１００℃以下の場合には、出力特性（W）が１１（W）未満であり、本発明に従った実施例に比較して、当該特性のバランスが劣ることが分かる。

[0059] また、比較例３、６、９及び１２は、生コークス粉にホウ素化合物のみを添加した場合であるが、容量維持率が本発明に従った実施例に比較して、各焼成温度において当該特性が劣ることが分かる。特に焼成温度が１１００℃

以下の場合には、放電容量（ｍＡｈ／ｇ）が２８０（ｍＡｈ／ｇ）以上であるが、出力特性（Ｗ）が本発明に従った実施例に比較して低下しており、リチウム二次電池の負極材用炭素材料としての特性のバランスが劣ることが分かる。

[0060] （実施例２１）

負極電極箔を作製する際に用いるバインダーをポリフッ化ビニリデンからポリイミド樹脂（宇部興産社製）に代えた以外は、実施例２と同様にしてリチウム二次電池を作製した。また、実施例１と同様にして放電特性を調べた。結果を表３に示す。なお、比較のため、実施例２に関する結果も併せて表２に示す。

[0061] （実施例２２）

負極電極箔を作製する際に用いるバインダーをポリフッ化ビニリデンからポリイミド樹脂（宇部興産社製）に代えた以外は、実施例５と同様にしてリチウム二次電池を作製した。また、実施例１と同様にして放電特性を調べた。結果を表３に示す。なお、比較のため、実施例５に関する結果も併せて表２に示す。

[0062] （実施例２３）

負極電極箔を作製する際に用いるバインダーをポリフッ化ビニリデンからポリイミド樹脂（宇部興産社製）に代えた以外は、実施例８と同様にしてリチウム二次電池を作製した。また、実施例１と同様にして放電特性を調べた。結果を表３に示す。なお、比較のため、実施例８に関する結果も併せて表２に示す。

[0063]

[表3]

	炭素 (重量部)	生コークス (重量部)	リン化合物 (重量部)	ホウ素化合物 (重量部)	焼成温度 (℃)	バインダー	DOD:50 (V)	出力特性 (W)	放電容量 (mAh/g)	初期効率 (%)	0.5mA/cm^2 維持率(%)	2.5mA/cm^2 維持率(%)	5.0mA/cm^2 維持率(%)
実施例21	100	100	2.5	2.5	900	PVDF	0.71	11.4	483	79.0	91.4	79.6	74.0
実施例 2						PI	0.77	11.7	473	77.4	95.0	82.7	76.9
実施例22					1000	PVDF	0.57	12.6	406	83.7	96.2	83.8	77.9
実施例 5						PI	0.63	13.3	398	82.0	98.1	87.1	84.0
実施例23					1100	PVDF	0.47	13.7	360	84.3	96.6	88.0	82.1
実施例 8						PI	0.53	14.5	352	82.6	98.6	91.4	88.5

[0064] 表３から明らかなように、リチウム二次電池用負極活物質から負極電極を作製する際に使用するバインダーを、ポリフッ化ビニリデンからポリイミドに変更した場合においても、ＤＯＤ（放電深度：Ｄｅｐｔｈ　ｏｆ　Ｄｉｓｃｈａｒｇｅ）：５０が十分に小さく、出力特性が増大していることが分かる。すなわち、上記負極材用炭素材料からなる上記負極電極の実質的な電位が低下して上記二次電池の実電池電圧が上昇し、これによって出力特性が増大していることが分かる。

[0065] また、出力特性（Ｗ）が１１Ｗ以上であって、放電容量（ｍＡｈ／ｇ）が３５０（ｍＡｈ／ｇ）以上、かつ初期効率（％）が７７（％）以上、かつ容量維持率（％）が７６(％)以上の良好な放電特性を示すリチウム二次電池の負極材用炭素材料（リチウム二次電池用負極活物質）が得られることが分かる。

[0066] 一方、表３から明らかなように、リチウム二次電池の負極電極を作製する際に使用するバインダーがポリイミドの場合において、ポリフッ化ビニリデンをバインダーとした場合に比較して、ＤＯＤ（放電深度：Ｄｅｐｔｈ　ｏｆ　Ｄｉｓｃｈａｒｇｅ）：５０が減少し、これによって出力特性（Ｗ）が向上していることが分かる。また、容量維持率（％）についても、向上していることが分かる。なお、このようにバインダーの種類を代えたことによって、二次電池の放電特性が変化する原因については、現在明らかとはなっていない。

[0067] 以上、本発明を上記具体例に基づいて詳細に説明したが、本発明は上記具体例に限定されるものではなく、本発明の範疇を逸脱しない限りにおいてあらゆる変形や変更が可能である。

請求の範囲

[請求項1] 石炭系及び／又は石油系（以下、石炭系等という）生コークス１００重量部に対して、リン化合物及びホウ素化合物を、リン及びホウ素換算で各々０．１重量部～６．０重量部の割合で添加したコークス材料を、焼成してなることを特徴とする、リチウム二次電池負極活物質。

[請求項2] 前記生コークスが粉砕された粉末状であることを特徴とする、請求項１記載のリチウム二次電池負極活物質。

[請求項3] 前記生コークスの平均粒子径が、５μｍ～１５μｍの範囲であることを特徴とする、請求項２記載のリチウム二次電池負極活物質。

[請求項4] 前記生コークスのＢＥＴ比表面積が、５ｍ^2／ｇ以下であることを特徴とする、請求項２又は３記載のリチウム二次電池負極活物質。

[請求項5] 前記生コークスの合計量１００重量部に対して、前記リン化合物をリン換算で０．５重量部～５．０重量部、前記ホウ素化合物をホウ素換算で０．５重量部～５．０重量部の割合で添加させることを特徴とする、請求項１～４のいずれかに記載のリチウム二次電池負極活物質。

[請求項6] 前記焼成は、８００℃～１４００℃の温度で実施することを特徴とする、請求項１～５のいずれかに記載のリチウム二次電池負極活物質。

[請求項7] 出力特性（Ｗ）が１０Ｗ以上、放電容量（ｍＡｈ／ｇ）が２８０（ｍＡｈ／ｇ）以上、初期効率（％）が７５（％）以上、及び容量維持率（％）が６８（％）以上であることを特徴とする、請求項１～６のいずれかに記載のリチウム二次電池負極活物質。

[請求項8] 請求項１～７のいずれかに記載のリチウム二次電池負極活物質と、このリチウム負極活物質に対するバインダーとを備えることを特徴とする、リチウム二次電池負極電極。

[請求項9] 前記バインダーは、ポリフッ化ビニリデン及びポリイミドの少なく

とも一方であることを特徴とする、請求項８記載のリチウム二次電池負極電極。

[請求項10] 前記バインダーは、ポリイミドであることを特徴とする、請求項９記載のリチウム二次電池負極電極。

[請求項11] 請求項１～７のいずれかに記載のリチウム二次電池負極活物質を用いた車載用二次電池。

[請求項12] ハイブリッド自動車、電気自動車用途であることを特徴とする請求項１１記載の車載用二次電池。

[請求項13] 石炭系及び／又は石油系（以下、石炭系等という）生コークス１００重量部に対して、リン化合物及びホウ素化合物を、リン及びホウ素換算で各々０．１重量部～６．０重量部の割合で添加してコークス材料を調整する工程と、

前記コークス材料を焼成する工程と、

を備えることを特徴とする、リチウム二次電池負極活物質の製造方法。

[請求項14] 前記コークス材料を調整する際に、前記石炭系等生コークスを粉砕して粉末状とすることを特徴とする、請求項１３記載のリチウム二次電池負極活物質の製造方法。

[請求項15] 前記コークス材料を調整する際に、前記石炭系等生コークスを粉砕する前若しくは同時に、前記リン化合物及びホウ素化合物を添加することを特徴とする、請求項１４記載のリチウム二次電池負極活物質の製造方法。

[請求項16] 前記石炭系等コークスの１００重量部に対して、前記リン化合物をリン換算で０．５重量部～５．０重量部、前記ホウ素化合物をホウ素換算で０．５重量部～５．０重量部の割合で添加させることを特徴とする、請求項１３～１５のいずれかに記載のリチウム二次電池負極活物質の製造方法。

[請求項17] 前記焼成は、８００℃～１４００℃の温度で実施することを特徴と

する、請求項１３～１６のいずれかに記載のリチウム二次電池負極活物質の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/003309

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/587(2010.01)i, *H01M4/133*(2010.01)i, *H01M4/62*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/587, H01M4/133, H01M4/62

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-233207 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 02 September 1998 (02.09.1998), entire text (Family: none)	1-17
A	JP 11-067207 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 09 March 1999 (09.03.1999), entire text (Family: none)	1-17
A	JP 05-290843 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 05 November 1993 (05.11.1993), entire text & US 5358805 A & EP 565273 A1	1-17

☒ 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
05 August, 2010 (05.08.10)	17 August, 2010 (17.08.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/003309

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-031422 A (Nippon Steel Corp., Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 02 February 1996 (02.02.1996), entire text (Family: none)	1-17
A	JP 2003-297357 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 17 October 2003 (17.10.2003), entire text (Family: none)	1-17
A	JP 2002-270169 A (Nippon Steel Corp., Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 20 September 2002 (20.09.2002), entire text & US 2004/0091782 A1 & EP 1387420 A1 & WO 2002/071515 A1	1-17
A	JP 09-320599 A (Ricoh Co., Ltd.), 12 December 1997 (12.12.1997), entire text (Family: none)	1-17
A	JP 2005-203370 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 28 July 2005 (28.07.2005), claims 2, 3; paragraph [0017] & US 2005/0158624 A1	1-17

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／００３３０９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/587(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/587, H01M4/133, H01M4/62

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	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０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
A	JP 10-233207 A（株式会社豊田中央研究所）1998.09.02, 全文（ファミリーなし）	１－１７
A	JP 11-067207 A（株式会社豊田中央研究所）1999.03.09, 全文（ファミリーなし）	１－１７
A	JP 05-290843 A（三洋電機株式会社）1993.11.05, 全文 & US 5358805 A & EP 565273 A1	１－１７

☑　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 ０５．０８．２０１０	国際調査報告の発送日 １７．０８．２０１０
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）　４Ｘ　４４９１ 小森　利永子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 08-031422 A（新日本製鐵株式会社、新日鐵化学株式会社）1996.02.02, 全文（ファミリーなし）	１－１７
A	JP 2003-297357 A（新日鐵化学株式会社）2003.10.17, 全文（ファミリーなし）	１－１７
A	JP 2002-270169 A（新日本製鐵株式会社、新日鐵化学株式会社）2002.09.20, 全文 & US 2004/0091782 A1 & EP 1387420 A1 & WO 2002/071515 A1	１－１７
A	JP 09-320599 A（株式会社リコー）1997.12.12, 全文（ファミリーなし）	１－１７
A	JP 2005-203370 A（三星エスディアイ株式会社）2005.07.28, 請求項２、請求項３、段落００１７ & US 2005/0158624 A1	１－１７