

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年5月14日 (14.05.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/060891 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2006.01)

Akio) [JP/JP]; 〒1058412 東京都港区西新橋一丁目3番
12号新日本石油株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/070192

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA, Yoshiki et al.);
〒1040061 東京都中央区銀座一丁目10番6号銀座
ファーストビル 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2008年11月6日 (06.11.2008)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2007-291194 2007年11月8日 (08.11.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本石
油株式会社 (NIPPON OIL CORPORATION) [JP/JP];
〒1058412 東京都港区西新橋一丁目3番12号 Tokyo
(JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 田野 保 (TANO,
Tamotsu) [JP/JP]; 〒7400061 山口県玖珂郡和木町和
木六丁目1番1号新日本石油精製株式会社内 Ya-
maguchi (JP). 大山 隆 (OYAMA, Takashi) [JP/JP]; 〒
7400061 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番1号
新日本石油精製株式会社内 Yamaguchi (JP). 橋坂 博
光 (HASHISAKA, Hiromitsu) [JP/JP]; 〒7400061 山口
県玖珂郡和木町和木六丁目1番1号新日本石油精製
株式会社内 Yamaguchi (JP). 坂本 明男 (SAKAMOTO,

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: RAW MATERIAL CHARCOAL COMPOSITION FOR NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL OF LITHIUM ION
SECONDARY BATTERY AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池負極材料用原料炭組成物及びその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a raw material charcoal composition which is used as a raw material for a negative electrode material of
lithium ion secondary batteries. This raw material charcoal composition is characterized in that when the composition is graphitized
in an inert gas atmosphere at 2,800°C, the ratio between the crystallite size Lc(002) and the lattice constant co(002) of the (002) plane
as determined by x-ray diffraction analysis, namely Lc(002)/co(002), is not more than 180, and the ratio between the crystallite size
La(110) and the lattice constant ao(110) of the (110) plane as determined by x-ray diffraction analysis, namely La(110)/ao(110), is
not more than 1,500.

(57) 要約: 本発明に係る原料炭組成物は、リチウムイオン二次電池負極材料の原料となるものであって、不活性
ガス雰囲気下、2800°Cの温度で黒鉛化処理されると、X線回折によって求められる002面における結晶子サ
イズLc(002)と格子定数co(002)の比(Lc(002)/co(002))が180以下であり且つ110面における結晶子サ
イズLa(110)と格子定数ao(110)の比(La(110)/ao(110))が1500以下となることを特徴とする。



WO 2009/060891 A1

明 細 書

リチウムイオン二次電池負極材料用原料炭組成物及びその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池の負極材料の原料となる原料炭組成物及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、従来の二次電池であるニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池、鉛電池に比較し、軽量であり且つ高い入出力特性を有することから、近年、電気自動車やハイブリッド車用の電源として期待されている。二次電池の電極を構成する活物質には炭素材料が用いられており、二次電池の性能を高めるべく、炭素材料についてこれまでに種々の検討がされている(例えば、特許文献1, 2を参照)。

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

特許文献1:特許第3056519号公報

特許文献2:特公平4-24831号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、リチウムイオン二次電池の負極材料として黒鉛系炭素材料を使用した場合、上述のように単位体積あたりのエネルギー密度を高くできるもののハイブリッド車などの自動車分野に適用するには高速充放電特性、特に高速充電特性の点で改善の余地があった。これは、黒鉛系炭素材料は結晶性の高いことから、それをリチ

ウムイオン二次電池の負極に用いた場合、炭素層における溶媒和リチウムイオンの拡散が制限されることが主因と考えられる。

- [0005] 本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであり、リチウムイオン二次電池の優れた高速充電放電特性を達成するのに有用なリチウムイオン二次電池負極材料用原料炭組成物及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0006] 充放電容量が大きく且つ高速充電放電特性に優れたリチウムイオン二次電池を製造するには、負極材料として用いる炭素材料の結晶構造を極めて発達したものとすると共にその炭素層内に溶媒和リチウムイオンの拡散経路が多数並ぶように形成する必要がある。すなわち、炭素層面の発達と、より多くの炭素エッジ面の形成とが必要である。

- [0007] 本発明者らは、上記のような優れた結晶構造を具備する炭素材料について、結晶構造の生成機構に着目して検討を行った。例えば、ニードルコークスは、重質油を高温処理することによって熱分解及び重縮合反応が起きてメソフェーズと呼ばれる液晶球体が生成し、これらが合体してバルクメソフェーズと呼ばれる大きな液晶が中間性生物として生成する過程を経て製造される。本発明者らは、炭素材料の製造に使用する原料油組成物及び原料炭組成物が結晶構造に与える影響について幅広い検討を行った。

- [0008] 上記検討の結果、本発明者らは、上記要求性能を満足するリチウムイオン二次電池を得るためには、良好なバルクメソフェーズを生成する重質油と、このバルクメソフェーズが重縮合して炭化及び固化する際に炭素層内にリチウムイオンの拡散経路を形成するのに寄与するガスを生じ得る重質油とを混合した原料油組成物から原料炭組成物を製造することが有用であるとの知見を得た。かかる知見に基づき、得られる原料炭組成物の好適な特性について種々の評価試験を行ったところ、2800℃の温度で黒鉛化処理した場合に、所定の特性を具備する炭素材料となるものが負極材料の原料炭組成物として好適であることを見出し、本発明を完成させた。

- [0009] すなわち、本発明は、リチウムイオン二次電池の負極材料の原料となる原料炭組成物の製造方法であって、水素化脱硫処理を経て得られ且つ硫黄分含有量0.6質量

%以下、窒素分含有量0.3質量%以下、芳香族指数0.1以上である第1の重質油と、芳香族指数0.3以上、初留点150°C以上である第2の重質油とを含有する原料油組成物を調製する第1工程と、得られる原料炭組成物が下記条件(A)を満たすように、上記原料油組成物をコーキング処理する第2工程と、を備えることを特徴とする。

(A) 不活性ガス雰囲気下、2800°Cの温度で原料炭組成物を黒鉛化処理したとき、X線回折によって求められる002面における結晶子サイズ $L_c(002)$ と格子定数 $a_c(002)$ の比($L_c(002)/a_c(002)$)が180以下であり且つ110面における結晶子サイズ $L_a(110)$ と格子定数 $a_a(110)$ の比($L_a(110)/a_a(110)$)が1500以下である。

[0010] 本発明によれば、得られる原料炭組成物が更なる熱処理によって炭化固化する際のガス発生源となる飽和分を含む水素化脱硫処理油(第1の重質油)と、例えば、流動接触分解処理によって得られ、良好なバルクメソフェーズ生成に寄与する重質油(第2の重質油)とを含有する原料油組成物を用いることによって、リチウムイオン二次電池の優れた高速充電放電特性を達成するのに有用な原料炭組成物を安定的に製造することができる。

[0011] 本発明においては、第1の重質油として、硫黄分含有量1質量%以上の重質油を、水素分圧5MPa以上の条件下で水素化脱硫処理し、硫黄分含有量が0.6質量%以下となったものを用いることが好ましい。このような条件における水素化脱硫処理を行うことで、炭化固化する際のガス発生源となる飽和分を十分に含む重質油を得ることができる。

[0012] 第2工程を経て得られる原料炭組成物は、以下の条件を満たすことが好ましい。すなわち、原料炭組成物は、硫黄分の含有量が0.4質量%以下であり且つ窒素分の含有量が0.3質量%以下であることが好ましい。このことにより、原料炭組成物を負極材料として使用するために熱処理を施し、この原料炭組成物が炭化及び黒鉛化する際の脱ガスを抑制することができる。その結果、結晶の配向性の乱れによる結晶欠陥の発生を十分に低減でき、結晶構造が極めて発達した炭素材料を得ることができる。

[0013] リチウムイオン二次電池の負極材料として優れた性能を発揮し得る原料炭組成物

を安定的に得る観点から、原料油組成物の全質量100質量部に対して、第1の重質油の含有量が10～50質量部であり、第2の重質油の含有量が50～90質量部であることが好ましい。

[0014] また、本発明は、リチウムイオン二次電池負極材料の原料となる原料炭組成物であって、不活性ガス雰囲気下、2800℃の温度で黒鉛化処理されると、X線回折によって求められる002面における結晶子サイズ $L_c(002)$ と格子定数 $c_o(002)$ と比($L_c(002)/c_o(002)$)が180以下であり且つ110面における結晶子サイズ $L_a(110)$ と格子定数 $a_o(110)$ の比($L_a(110)/a_o(110)$)が1500以下となることを特徴とする原料炭組成物を提供する。

[0015] 本発明に係る原料炭組成物を用いてリチウムイオン二次電池の負極材料を製造することによって、リチウムイオン二次電池の大きい充放電容量及び優れた高速充電放電特性の両方を高水準に達成し得る。なお、本発明に係る原料炭組成物は、リチウムイオン二次電池負極用の炭素材料としてそのまま用いてもよいが、原料炭素組成物に対して熱処理を更に施して得られた炭素材料をリチウムイオン二次電池負極用の炭素材料(活物質)として用いることが好ましい。

[0016] 本発明に係る原料炭組成物を熱処理して得られる炭素材料の結晶構造を極めて発達したものとする観点から、原料炭組成物は硫黄分の含有量が0.4質量%以下であり且つ窒素分の含有量が0.3質量%以下であることが好ましい。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、リチウムイオン二次電池の優れた高速充電放電特性を達成するのに有用なリチウムイオン二次電池負極材料用原料炭組成物及びその製造方法が提供される。

発明を実施するための最良の形態

[0018] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0019] (リチウムイオン二次電池負極材料用原料炭組成物)

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池負極材料原料炭組成物は、2800℃での黒鉛化処理が施されると、X線回折によって求められる特性が所定の条件を満たすものである。ここで、2800℃での黒鉛化処理とは、高純度アルゴンガス雰囲気下、

毎分15℃程度で昇温し、2800℃での熱処理を1分以上行うものをいう。本実施形態に係る原料炭組成物を熱処理した炭素材料は、リチウムイオン二次電池用の負極材料として優れた性能を発揮する。

[0020] 本実施形態に係る原料炭組成物は2800℃での黒鉛化処理が施されると、X線回折によって求められる002面における結晶子サイズ $L_c(002)$ と格子定数 $c_0(002)$ の比($L_c(002)/c_0(002)$)が180以下となる。 $L_c(002)/c_0(002)$ の値は、175以下であることが好ましく、170以下であることがより好ましい。 $L_c(002)/c_0(002)$ の値が180を超える原料炭組成物は、結晶子に占める六角網面のエッジ面の割合が不足していると考えられる。従って、充放電の際にエッジ部からのリチウムイオンの挿入離脱反応が制約され、このような原料炭組成物を用いて製造された材料で負極が構成されたリチウムイオン二次電池は、充放電容量の低く且つ高速充電特性が不十分となる。

[0021] また、本実施形態に係る原料炭組成物は2800℃での黒鉛化処理が施されると、X線回折によって求められる110面における結晶子サイズ $L_a(110)$ と格子定数 $a_0(110)$ の比($L_a(110)/a_0(110)$)が1500以下となる。 $L_a(110)/a_0(110)$ の値は、1400以下であることが好ましく、1300以下であることがより好ましい。 $L_a(110)/a_0(110)$ の値が1500を超える原料炭組成物は、結晶子に占める六角網面のエッジ面の割合が不足していると考えられる。従って、充放電の際にエッジ部からのリチウムイオンの挿入離脱反応が制約され、このような原料炭組成物を用いて負極が構成されたリチウムイオン二次電池は、充放電容量の低く且つ高速充電特性が不十分となる。

[0022] 原料炭組成物の硫黄分含有量は、全質量基準で0.4質量%以下であることが好ましく、0.3質量%以下であることがより好ましい。また、原料炭組成物の窒素分含有量は、全質量基準で0.3質量%以下であることが好ましく、0.2質量%以下であることがより好ましい。原料炭組成物の硫黄分及び窒素分の含有量が上記の上限値を超えると、原料炭組成物を更に熱処理した際に、脱ガスによって結晶の配向性に乱れが生じて結晶欠陥が発生しやすくなる。ここで、原料炭組成物の硫黄分及び窒素分の含有量は、JIS M 8813に従って測定される値を意味する。

[0023] なお、本実施形態においては、2800℃における黒鉛化処理後の原料炭組成物の格子定数及び結晶子サイズは、日本学術振興会第117委員会において制定された

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

[0024] すなわち、試料粉末(2800℃で黒鉛化処理した原料炭組成物)に内部標準試料を10mass%混合したものをガラス製試料ホルダーに充填し、グラフアイトモノクロメーターにより単色化したCuK α 線を線源としX線回折図形を得る。この回折図形のピーク位置は重心法(回折線の重心位置を求め、これに対応する2 θ 値でピークの位置を求める方法)により求め、標準物質用高純度シリコン粉末の回折ピークを用いて補正する。

[0025] より具体的には、測定データにスムージング処理及びバックグラウンドの除去を行った後、吸収補正、偏光補正、Lorentz補正を施し、シリコン標準試料のピーク位置及び半価幅を用いて試料のピークに対して補正を行い格子定数と結晶子サイズを学振法に従い求めた。結晶子サイズは、補正ピーク半価幅から下記のScherrerの式を用いて計算した。なお、測定及び解析は、3回ずつ実施した。

$$L = K \lambda / \beta_{\circ} \cos \theta_{\text{B}}$$
 式中、Lは結晶子サイズ(nm); Kは定数(=1.0); λ は波長(=0.15406nm); θ_{B} はブラッグ角; $\beta_{\circ}$ は半価幅(補正值)をそれぞれ示す。

[0026] 本実施形態に係る原料炭組成物を2800℃で黒鉛化処理して得られたものは、X線回折パターンを比較すると、構造が極めて黒鉛に近いのが特徴である。

[0027] (第1及び第2の重質油)

次に、原料炭組成物の製造に用いる第1の重質油及び第2の重質油について説明する。

[0028] 第1の重質油は、水素化脱硫処理によって得られる重質油であり、第1の重質油の全質量基準で硫黄分0.6質量%以下、窒素分0.3質量%以下であり且つ芳香族指数0.1以上である。

[0029] 第1の重質油の硫黄分含有量は、0.6質量%以下であるが、0.5質量%以下であることが好ましい。硫黄分含有量が0.6質量%を超えると硫黄分によって早期コーキングが誘引される。そうすると、原料炭組成物は結晶性の低い構造となり、原料炭組成物に対して更に炭化黒鉛化処理を施しても炭素六角網平面の発達が不十分とな

る。その結果、リチウムイオンを取り込んだ黒鉛層間化合物の形態で貯蔵可能なリチウムイオンの量が不十分となり、充放電特性に優れた負極炭素材料を得ることが困難となる。また、第1の重質油の硫黄分が0.6質量%を超えると原料炭組成物に残存する硫黄分が多くなり、原料炭組成物を炭化黒鉛化する過程で硫黄分が揮発する際にパuffingと呼ばれる膨張が生じ、負極炭素材料の強度が不十分となるおそれがある。このようなパuffingの発生を抑制する点からも硫黄分の含有量が十分に低減された第1の重質油を用いることが好ましい。

[0030] 第1の重質油の窒素分含有量は、0.3質量%以下であるが、0.2質量%以下であることが好ましい。窒素分含有量が0.3質量%を超えると原料炭組成物中に残存する窒素分が多くなり、原料炭組成物を炭化黒鉛化する過程で窒素分が揮発する際に、硫黄分が多い場合と同様、結晶欠陥が生じて負極炭素材料の強度低下を引き起こすおそれがある。

[0031] 第1の重質油の芳香族指数は、0.1以上であるが、0.15以上であることが好ましい。第1の重質油の芳香族指数が0.1未満であると、原料炭組成物の収率が不十分となる。なお、第1の重質油に含まれる飽和分の含有量は、40質量%以上であることが好ましく、55質量%以上であることがより好ましく、60質量%以上であることが更に好ましい。他方、飽和分の含有量の上限は、85質量%であることが好ましく、80質量%であることがより好ましい。

[0032] 第1の重質油を得る水素化脱硫処理の条件について説明する。第1の重質油を得るための水素化脱硫処理は、硫黄分1質量%以上の重質油を、水素分圧が5MPa以上、好ましくは8MPa以上、より好ましくは10MPa以上の条件で行われる。なお、水素分圧が上記下限値未満であると、水素化が不十分となりやすく、リチウムイオン二次電池負極材料用の原料炭組成物の原料油として有効な重質油を得ることが困難となる傾向となる。

[0033] 水素化脱硫処理における水素分圧以外の条件は、特に制限されないが、各種条件を以下のように設定することが好ましい。すなわち、水素化脱硫処理時の全圧は、好ましくは6～25MPa、より好ましくは10～22MPa；水素化脱硫の温度は、好ましくは300～500℃、より好ましくは350～450℃であり；水素／油比は、好ましくは400

～3000NL/L、より好ましくは500～1800NL/Lであり；液空間速度(LHSV)は、好ましくは $0.1 \sim 3\text{h}^{-1}$ 、より好ましくは $0.15 \sim 1.0\text{h}^{-1}$ 、更に好ましくは $0.15 \sim 0.75\text{h}^{-1}$ である。

[0034] 水素化脱硫処理に用いる触媒(水素化脱硫触媒)としては、Ni-Mo触媒、Co-Mo触媒、あるいは両者を組合せた触媒などが挙げられ、これらは市販品を用いてもよい。

[0035] 第1の重質油の原料油として用いられる重質油は、硫黄分含有量が1質量%以上であることが好ましく、例えば、原油、原油の蒸留により得られる常圧蒸留残油又は減圧蒸留残油、ビスブレーキング油、タールサンド油、シェールオイル、並びにこれらの混合油等が挙げられる。これらの中でも、常圧蒸留残留及び減圧蒸留残油が好ましく用いられる。

[0036] 第2の重質油は、流動接触分解処理によって得られる重質油であり、初留点 150°C 以上であり且つ芳香族指数0.3以上である。

[0037] 第2の重質油の初留点は、 150°C 以上であるが、 170°C 以上であることが好ましい。初留点が 150°C 未満であると原料炭組成物の収率が不十分となる。

[0038] 第2の重質油の芳香族指数は、0.3以上であるが、0.4以上であることが好ましい。芳香族指数が0.3未満であると、原料炭組成物の収率が不十分となる。また、芳香族指数の上限は、第1の重質油との共炭化(コーキング)時の馴染みの観点から、0.9であることが好ましく、0.8であることがより好ましい。

[0039] 第2の重質油は、当該重質油の全質量基準で硫黄分の含有量が0.5質量%以下であることが好ましく、0.4質量%以下であることがより好ましく、0.3質量%以下であることが更に好ましい。また、第2の重質油は、当該重質油の全質量基準で窒素分の含有量が0.2質量%以下であることが好ましく、0.15質量%以下であることがより好ましく、0.1質量%以下であることが更に好ましい。第2の重質油の硫黄分及び窒素分の含有量が上記のように所定値以下であることが好ましい理由は、第1の重質油に係る理由と同様である。

[0040] 第2の重質油を得る流動接触分解処理の条件について説明する。ここで、「流動接触分解処理」とは、固体酸触媒などを用いて高沸点留分を分解する処理を意味する

。この処理に用いられる流動接触分解装置はFCC (Fluidized Catalytic Cracking) とも呼ばれる。

[0041] 第2の重質油を得るための流動接触分解処理は、初留点150°C以上、芳香族指数が0.3以上の重質油を得ることが可能なものであれば特に制限されないが、例えば反応温度480～550°C、全圧100～300kPa、触媒／油比1～20、接触時間1～10秒とすることが好ましい。

[0042] また、流動接触分解処理に用いられる触媒としては、例えば、シリカ・アルミナ触媒、ゼオライト触媒、あるいはこれらの触媒に白金(Pt)などの金属を担持したものなどが挙げられる。これらの触媒は市販品を用いてもよい。

[0043] 第2の重質油の原料油としては、流動接触分解処理によって初留点150°C以上、芳香族指数が0.3以上の重質油を得ることが可能なものであれば特に制限されないが、15°Cにおける密度が0.8g/cm³以上である炭化水素油が好ましい。このような原料油としては、常圧蒸留残油、減圧蒸留残油、シェールオイル、タールサンドビチューメン、オリノコタール、石炭液化油、及びこれらを水素化精製した重質油などが挙げられる。

[0044] なお、重質油の硫黄分及び窒素分の含有量は、JIS K2541及びJIS K2609に従ってそれぞれ測定される値を意味する。また、重質油の芳香族指数は、Knight法によって求められた値を意味し、物質中の芳香族炭素の分率を示すものである(「ピッチのキャラクタリゼーション II. 化学構造」横野、真田(炭素、1981, No105, p73～81)を参照)。重質油に含まれる飽和分の含有量は、薄層クロマトグラフを用いて測定される値を意味する。重質油の初留点は、JIS K2254に従って測定される値を意味する。

[0045] (原料炭組成物の製造方法)

次に、原料炭組成物の製造方法について説明する。本実施形態に係る原料炭組成物の製造方法は、得られる原料炭組成物のX線回折によって求められる特性が上述の条件(不活性ガス雰囲気下、2800°Cの温度で黒鉛化処理したとき、002面における結晶子サイズ $L_c(002)$ と格子定数 $c_o(002)$ の比($L_c(002)/c_o(002)$)が180以下であり且つ110面における結晶子サイズ $L_a(110)$ と格子定数 $a_o(110)$ の比($L_a(110)/a_o$

(110))が1500以下)を満たすように、水素化脱硫処理油の残渣油(第1の重質油)と、流動接触分解油の残渣油(第2の重質油)とを混合して原料油組成物を調製する工程(第1工程)と、この原料油組成物をコーキング処理する工程(第2工程)とを備える。本実施形態に係る製造方法によれば、第1の重質油と第2の重質油とが上記のように混合された原料油組成物をコーキング処理することによって、リチウムイオン二次電池負極材料として優れた特性を発揮し得る原料炭組成物を安定的に得ることができる。

[0046] 原料油組成物を調製するに際し、第1の重質油と第2の重質油との混合比は、上述の条件を満たす原料炭組成物が得られるならば、特に制限されないが、リチウムイオン二次電池負極用の炭素材料として優れた性能を発揮し得る原料炭組成物を安定的に得る観点から、原料油組成物100質量部に対して、第1の重質油の含有量が10～50質量部であることが好ましく、20～50質量部であることがより好ましい。他方、原料油組成物100質量部に対して、第2の重質油の含有量が50～90質量部であることが好ましく、50～80質量部であることがより好ましい。また、同様の観点から、原料油組成物100質量部に対して、第1及び第2の重質油の含有量の合計が60～100質量部であることが好ましく、70～100質量部であることがより好ましい。

[0047] なお、原料油組成物に含まれる第1及び第2の重質油以外の成分としては、低硫黄減圧軽油、脱硫減圧軽油などを挙げることができる。

[0048] 原料油組成物をコーキング処理して原料炭組成物を得る方法としては、ディレードコーキング法が好ましい。より具体的には、ディレードコーカーで加圧下、原料油組成物を熱処理する。ディレードコーカーの圧力及び温度はそれぞれ300～800kPa、400～600℃とすることが好ましい。

[0049] コーキング処理によって得られた原料炭組成物(石油生コークス)は、リチウムイオン二次電池負極材料としてそのまま用いてもよいが、原料炭組成物を更に熱処理したものをリチウムイオン二次電池負極材料として用いることが好ましい。具体的には、リチウムイオン二次電池負極用炭素材料として、原料炭組成物を不活性ガス雰囲気下で、1200～1500℃でか焼して得られる炭素材料(か焼炭)、あるいは、原料炭組成物又はか焼炭を更に2000～3000℃で熱処理して人造黒鉛化された炭素材料を

用いることが好ましい。

[0050] なお、上記実施形態においては、第2の重質油として流動接触分解処理によって得られる重質油を使用する場合を例示したが、芳香族指数及び初留点に係る条件を満たすものであれば、これに限定されるものではない。例えば、第2の重質油として流動接触分解処理によって得られる重質油の代わりに、エチレンタールを用いてもよい。エチレンタールとは、エチレン、プロピレン等のオレフィン類を製造するナフサの熱分解装置の塔底部で得られるものである。例えば、エチレンタールは、その代表的な管式加熱炉プロセス、いわゆるスチームクラッキング法において、ナフサをスチームと共に加熱分解炉に導入し、760～900℃程度の温度で加熱分解して得られる炭化水素類を急冷した後、これを精留塔に導入してその塔底部から得ることができる。

[0051] (リチウム二次電池)

次に、本発明に係る原料炭組成物から得られるリチウムイオン二次電池負極用炭素材料を用いたリチウム二次電池について説明する。

[0052] リチウムイオン二次電池用負極の製造方法としては特に限定されず、例えば、本実施形態に係る原料炭組成物を熱処理して得た炭素材料、バインダー、必要に応じて導電助剤、有機溶媒を含む混合物を加圧成形して得られる。また他の方法としては、原料炭組成物を熱処理して得た炭素材料、バインダー、導電助剤等を有機溶媒中でスラリー化し、該スラリーを集電体上に塗布した後、乾燥して得られる。なお、原料炭組成物を熱処理して得た炭素材料を、以下、場合により単に「炭素材料」という。

[0053] 上記バインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、SBR(スチレンーブタジエンラバー)等を挙げることができる。バインダーの使用量は、炭素材料100質量部に対して1～30質量部が適当であるが、3～20質量部程度が好ましい。

[0054] 上記導電助剤としては、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック、又は導電性を示すインジウムー錫酸化物、又は、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリフェニレンビニレン等の導電性高分子を挙げることができる。導電助剤の使用量は、炭素材料100質量部に対して1～15質量部が好ましい。

[0055] 上記有機溶媒としては、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、イソプロパノール

ル、トルエン等を挙げることができる。

[0056] 炭素材料、バインダー、必要に応じて導電助剤、有機溶媒を混合する方法としては、スクリー型ニーダー、リボンミキサー、万能ミキサー、プラネタリーミキサー等の公知の装置を用いることができる。該混合物は、ロール加圧、プレス加圧することにより成形されるが、このときの圧力は100～300MPa程度が好ましい。

[0057] リチウムイオン二次電池用負極の他の製造法としては、炭素材料、バインダー、導電助剤等を有機溶媒中でスラリー化し、該スラリーを集電体上に塗布したのち、乾燥する方法が挙げられる。

[0058] 上記集電体の材質及び形状については、特に限定されず、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等を、箔状、穴開け箔状、メッシュ状等にした帯状のものをを用いればよい。また、多孔性材料、例えばポーラスメタル(発泡メタル)やカーボンペーパーなども使用可能である。

[0059] 上記負極材スラリーを集電体に塗布する方法としては、特に限定されないが、例えば、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法など公知の方法が挙げられる。塗布後は、必要に応じて平板プレス、カレンダーロール等による圧延処理を行う。

[0060] また、シート状、ペレット状等の形状に成形された負極材スラリーと集電体との一体化は、例えば、ロール、プレス、もしくはこれらの組み合わせ等、公知の方法により行うことができる。

[0061] 本実施形態に係るリチウムイオン二次電池負極用炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池は、例えば、上記のようにして製造したリチウムイオン二次電池用負極と正極とをセパレータを介して対向して配置し、電解液を注入することにより得ることができる。

[0062] 正極に用いる活物質としては、特に制限はなく、例えば、リチウムイオンをドーピング又はインターカレーション可能な金属化合物、金属酸化物、金属硫化物、又は導電性高分子材料を用いればよく、例えば、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)、マンガン酸リチウム(LiMnO_2)、及びこれらの複酸化物(LiCo_xN

$i \text{ Mn}_Z \text{ O}_2$ 、 $X+Y+Z=1$ ）、リチウムマンガンスピネル($\text{LiMn}_2 \text{ O}_4$)、リチウムバナジウム化合物、 $\text{V}_2 \text{ O}_5$ 、 $\text{V}_6 \text{ O}_{13}$ 、 VO_2 、 MnO_2 、 TiO_2 、 $\text{MoV}_2 \text{ O}_8$ 、 TiS_2 、 $\text{V}_2 \text{ S}_5$ 、 VS_2 、 MoS_2 、 MoS_3 、 $\text{Cr}_3 \text{ O}_8$ 、 $\text{Cr}_2 \text{ O}_5$ 、オリビン型 LiMPO_4 (M: Co, Ni, Mn, Fe)、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセン等の導電性ポリマー、多孔質炭素等及びこれらの混合物を挙げることができる。

[0063] セパレータとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微孔フィルム又はそれらを組み合わせたものを使用することができる。なお、作製するリチウムイオン二次電池の正極と負極が直接接触しない構造にした場合は、セパレータを使用する必要はない。

[0064] リチウム二次電池に使用する電解液及び電解質としては公知の有機電解液、無機固体電解質、高分子固体電解質が使用できる。好ましくは、電気伝導性の観点から有機電解液が好ましい。

[0065] 有機電解液としては、ジブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル等のエーテル；N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド等のアミド；ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄化合物；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のジアルキルケトン；テトラヒドロフラン、2-メトキシテトラヒドロフラン等の環状エーテル；エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等のカーボネート； γ -ブチrolacton；N-メチルピロリドン；アセトニトリル、ニトロメタン等の有機溶媒を挙げることができる。なかでも、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -ブチrolacton、ジエトキシエタン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン等を好ましい例として挙げることができ、特に好ましい例として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネー

ト等のカーボネート系非水溶媒を挙げることができる。これらの溶媒は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0066] これらの溶媒の溶質(電解質)には、リチウム塩が使用される。一般的に知られているリチウム塩には LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3)_2$ 等がある。

[0067] 高分子固体電解質としては、ポリエチレンオキサイド誘導体及び該誘導体を含む重合体、ポリプロピレンオキサイド誘導体及び該誘導体を含む重合体、リン酸エステル重合体、ポリカーボネート誘導体及び該誘導体を含む重合体等が挙げられる。

[0068] なお、上記以外の電池構成上必要な部材の選択についてはなんら制約を受けるものではない。

[0069] リチウムイオン二次電池の構造は、特に限定されないが、通常、正極及び負極と、必要に応じて設けられるセパレータとを、扁平渦巻状に巻回して巻回式極板群とし、これらを平板状として積層して積層式極板群とし、これら極板群を外装体中に封入した構造とするのが一般的である。リチウムイオン二次電池は、例えば、ペーパー型電池、ボタン型電池、コイン型電池、積層型電池、円筒型電池などとして使用される。

[0070] 本実施形態に係るリチウムイオン二次電池負極用炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池は、従来の炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池と比較して、急速充放電特性に優れ、自動車用、具体的にはハイブリッド自動車用、プラグインハイブリッド自動車用、電気自動車用に使用することができる。

実施例

[0071] 以下、実施例及び比較例に基づき本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0072] (実施例1)

(1)負極炭素材料の作製

硫黄分4.0質量%の常圧蒸留残油を、Ni-Mo触媒の存在下、水素分圧8MPaで水素化脱硫し、硫黄分含有量0.31質量%、窒素分含有量0.22質量%、芳香族指数0.2の水素化脱硫油(第1の重質油)を得た。一方、脱硫減圧軽油(硫黄分500

質量ppm、15°Cにおける密度 $0.88\text{g}/\text{cm}^3$)を流動接触分解し、芳香族指数0.4、初留点200°C、硫黄分0.24質量%、窒素分0.11質量%の流動接触分解残油(第2の重質油)を得た。

[0073] 上記の水素化脱硫油と流動接触分解残油とを1:3(質量比)で混合し、その混合物をディレドコーカー装置に導入しコークス化处理し、硫黄分0.29質量%、窒素分0.14質量%の原料炭組成物を得た。次いで、当該原料炭組成物をロータリーキルンに導入して1500°Cでか焼し、炭素材料を得た。得られた炭素材料を粉碎して平均粒子径 $25\mu\text{m}$ の炭素微粒子材料Aを得た。

[0074] 上記の原料炭組成物に対して2800°Cの温度での黒鉛化处理を施し、黒鉛化処理後の特性について評価を行った。得られた黒鉛化物(2800°C処理品)の特性を表1に示す。なお、格子定数、結晶子サイズは日本学術振興会第117委員会において制定された「人造黒鉛の格子定数および結晶子の大きさ測定法」に従いX線回折法により測定した。

[0075] (2)負極材料の充放電評価

(a)負極の作製

負極の活物質として炭素微粒子材料A(処理温度:1500°C)、導電材としてアセチレンブラック(AB)、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を80:10:10(質量比)の割合でN-メチル-2-ピロリドン中で混合し、スラリーを作製した。該スラリーを銅箔上に塗布し、ホットプレートで10分間乾燥したのち、ロールプレスでプレス成形した。

(b)評価用電池の作製

負極(30×50mm)として上記の組成物、正極(30×50mm)としてニッケル酸リチウム、電解液としてエチレンカーボネート(EC)/メチルエチルカーボネート(MEC)混合液(EC/MEC質量比:3/7、溶質: LiPF_6 (1M体積モル濃度)、及びセパレータとしてポリエチレン微孔膜を用いた。

(c)高速充放電レート特性の評価

上記電池の高速(10C)充放電特性の測定結果を表1に示す。本実施例で作製した電池は、10Cの高速充電を行ったとき、充電容量は $170\text{mAh}/\text{g}$ であり、高速充

電特性に極めて優れていた。

[0076] (実施例2)

負極の活物質として、炭素微粒子材料A(処理温度:1500℃)の代わりに、炭素微粒子材料Aを窒素ガス雰囲気下、2400℃で30分間熱処理して得た炭素微粒子材料B(処理温度:2400℃)を用いたことの他は、実施例1と同様にして評価用電池を作製した。実施例1と同様の操作で高速充放電特性を評価した結果を、表1に示す。本実施例で作製した電池は、10Cの高速充電を行ったとき、充電容量は260mAh/gであり、高速充電特性に極めて優れていた。

[0077] (比較例1)

水素化脱硫油と流動接触分解残油とを併用して原料油組成物を調製する代わりに、実施例1において用いた流動接触分解残油と同様の重質油(芳香族指数0.4、初留点200℃、硫黄分0.24質量%、窒素分0.11質量%)のみを原料油組成物として用いたことの他は、実施例1と同様にして原料炭組成物(硫黄分0.31質量%、窒素分0.19質量%)を得た。次いで、当該原料炭組成物をロータリーキルンに導入して1500℃で焼し、炭素材料を得た。得られた炭素材料を粉砕して平均粒子径25 μ mの炭素微粒子材料Cを得た。そして、不活性ガス雰囲気下、2800℃の温度で炭素微粒子材料Cの黒鉛化処理を更に行った。表1に2800℃における黒鉛化処理後の黒鉛化物(2800℃処理品)の特性を示す。

[0078] また、炭素微粒子材料Aの代わりに炭素微粒子材料Cを負極の活物質として用いたことの他は実施例1と同様にして評価用電池を作製した。そして、実施例1と同様の操作で高速充放電特性を評価した結果を、表1に示す。本比較例で作製した電池は、10Cの高速充電を行ったとき、充電容量は100mAh/gであり、実施例1, 2で作製した電池と比較して劣っていた。

[0079] (比較例2)

負極の活物質として、炭素微粒子材料C(処理温度:1500℃)の代わりに、炭素微粒子材料Cを窒素ガス雰囲気下、2400℃で30分間熱処理して得た炭素微粒子材料D(処理温度:2400℃)を用いたことの他は、比較例1と同様にして評価用電池を作製した。実施例1と同様の操作で高速充放電特性を評価した結果を、表1に示す。

本比較例で作製した電池は、10Cの高速充電を行ったとき、充電容量は100mAh/gであり、実施例1, 2に比較して劣っていた。

[0080] (比較例3)

負極の活物質として、炭素微粒子材料A(処理温度:1500℃)の代わりに、天然黒鉛を用いたことの他は、実施例1と同様にして評価用電池を作製した。実施例1と同様の操作で高速充放電特性を評価した結果を、表1に示す。本比較例で作製した電池は、10Cの高速充電を行ったとき、充電容量は10mAh/g以下であり、実施例1, 2に比較して著しく劣っていた。

[0081] [表1]

		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
第1の重質油	硫黄分(質量%)	0.31	0.31	—	—	—
	窒素分(質量%)	0.22	0.22	—	—	—
	芳香族指数	0.2	0.2	—	—	—
第2の重質油	芳香族指数	0.4	0.4	0.4	0.4	—
	初留点	200	200	200	200	—
原料炭組成物	硫黄分(質量%)	0.29	0.29	0.31	0.31	—
	窒素分(質量%)	0.14	0.14	0.19	0.19	—
負極の活物質に使用した炭素材料		材料 A	材料 B	材料 C	材料 D	天然黒鉛
原料炭組成物の 2800℃処理品	Lc(002)/co(002)	165	165	200	200	—
	La(110)/ao(110)	1140	1140	1660	1660	—
高速充放電容量 (10C)	放電容量(mAh/g)	190	260	120	120	50 以下
	放電容量(mAh/g)	170	260	100	100	10 以下

産業上の利用可能性

[0082] 本発明によれば、リチウムイオン二次電池の優れた高速充電放電特性を達成するのに有用なリチウムイオン二次電池負極材料用原料炭組成物及びその製造方法が提供される。

請求の範囲

- [1] リチウムイオン二次電池の負極材料の原料となる原料炭組成物の製造方法であつて、
- 水素化脱硫処理を経て得られ且つ硫黄分含有量0.6質量%以下、窒素分含有量0.3質量%以下、芳香族指数0.1以上である第1の重質油と、芳香族指数0.3以上、初留点150℃以上である第2の重質油とを含有する原料油組成物を調製する第1工程と、
- 得られる原料炭組成物が下記条件(A)を満たすように、前記原料油組成物をコーキング処理する第2工程と、
- を備えることを特徴とする製造方法。
- (A) 不活性ガス雰囲気下、2800℃の温度で前記原料炭組成物を黒鉛化処理したとき、X線回折によって求められる002面における結晶子サイズ $L_c(002)$ と格子定数 $co(002)$ の比($L_c(002)/co(002)$)が180以下であり且つ110面における結晶子サイズ $La(110)$ と格子定数 $ao(110)$ の比($La(110)/ao(110)$)が1500以下である。
- [2] 前記第1の重質油は、硫黄分含有量1質量%以上の重質油を、水素分圧5MPa以上の条件下で水素化脱硫処理して得られたものであることを特徴とする、請求項1に記載の製造方法。
- [3] 前記第2工程で得られる前記原料炭組成物は、硫黄分の含有量が0.4質量%以下であり且つ窒素分の含有量が0.3質量%以下であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [4] 前記原料油組成物の全質量100質量部に対して、前記第1の重質油の含有量が10～50質量部であり、前記第2の重質油の含有量が50～90質量部であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の製造方法。
- [5] リチウムイオン二次電池負極材料の原料となる原料炭組成物であつて、
- 不活性ガス雰囲気下、2800℃の温度で黒鉛化処理されると、X線回折によって求められる002面における結晶子サイズ $L_c(002)$ と格子定数 $co(002)$ の比($L_c(002)/co(002)$)が180以下であり且つ110面における結晶子サイズ $La(110)$ と格子定数 $ao(110)$ の比($La(110)/ao(110)$)が1500以下となることを特徴とする原料炭組成物。

- [6] 硫黄分の含有量が0.4質量%以下であり且つ窒素分の含有量が0.3質量%以下であることを特徴とする、請求項5に記載の原料炭組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/070192

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/00-4/62, 10/36-10/40

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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 2003-297357 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 17 October, 2003 (17.10.03), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2006-66334 A (Japan Energy Corp.), 09 March, 2006 (09.03.06), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2006-252817 A (Japan Energy Corp.), 21 September, 2006 (21.09.06), Full text (Family: none)	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
02 February, 2009 (02.02.09)

Date of mailing of the international search report
24 February, 2009 (24.02.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/070192

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 2005/27242 A1 (Japan Energy Corp.), 24 March, 2005 (24.03.05), Full text & US 2007/0009418 A1 & EP 1667259 A1 & CA 2535853 A & KR 10-2006-0041315 A & CN 1846322 A	1-6
A	JP 9-63584 A (Petoca, Ltd.), 07 March, 1997 (07.03.97), Full text & US 5698341 A & EP 762522 A1 & DE 69609384 T & KR 10-0273710 B & CN 1151617 A	1-6
A	JP 10-36108 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 10 February, 1998 (10.02.98), Full text & US 6156432 A & EP 916618 A1 & WO 1998/004497 A1 & DE 69710073 D & DE 69710073 T & CA 2261807 A & KR 10-2000-0029478 A & CN 1226224 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/58(2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/00-4/62, 10/36-10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
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）	1-6
A	JP 2006-66334 A（株式会社ジャパンエナジー）2006. 03. 09, 全文（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2006-252817 A（株式会社ジャパンエナジー）2006. 09. 21, 全文（ファミリーなし）	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

0 2 . 0 2 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 2 . 2 0 0 9

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 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

瀧 恭子

4 X

3 5 5 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 2005/27242 A1 (株式会社ジャパンエナジー) 2005.03.24, 全文 & US 2007/0009418 A1 & EP 1667259 A1 & CA 2535853 A & KR 10-2006-0041315 A & CN 1846322 A	1-6
A	JP 9-63584 A (株式会社ペトカ) 1997.03.07, 全文 & US 5698341 A & EP 762522 A1 & DE 69609384 T & KR 10-0273710 B & CN 1151617 A	1-6
A	JP 10-36108 A (大阪瓦斯株式会社) 1998.02.10, 全文 & US 6156432 A & EP 916618 A1 & WO 1998/004497 A1 & DE 69710073 D & DE 69710073 T & CA 2261807 A & KR 10-2000-0029478 A & CN 1226224 A	1-6