(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
2018年8月30日(30.08.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/155648 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 32/30 (2017.01) *H01G 11/34* (2013.01)
H01G 11/42 (2013.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01G 11/44 (2013.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/006784

(22) 国際出願日： 2018年2月23日(23.02.2018)

(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 2017-035322 2017年2月27日(27.02.2017) 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１６２１番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 小林 祥平 (**KOBAYASHI, Shohei**); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１ 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 松島 基実(**MATSUSHIMA, Motomi**); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１ 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 奥野 壮敏(**OKUNO, Taketoshi**); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１ 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 岩崎 秀治(**IWASAKI, Hideharu**); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津２０４５番地の１ 株式会社クラレ内 Okayama (JP).

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

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, 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)）

WO 2018/155648 A1

(54) Title: CARBONACEOUS MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： 炭素質材料およびその製造方法

(57) Abstract: The present invention pertains to a plant-derived carbonaceous material having a specific surface area of 1,800-3,000 m^2/g as measured by the BET method, a hydrogen atom content of 0.42 mass% or less, and an oxygen atom content of 1.5 mass% or less.

(57) 要約：本発明は、ＢＥＴ法による比表面積が１８００～３０００ｍ^2／ｇであり、水素元素の含有量が０．４２質量％以下、酸素元素の含有量が１．５質量％以下である、植物由来の炭素質材料に関する。

明　細　書

発明の名称 ： 炭素質材料およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭素質材料およびその製造方法に関する。特に、本発明は、高い比表面積を有し、水素含量および表面官能基量の少ない炭素質材料およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、活性炭は、ヤシ殻、木材チップ、木炭、草炭（ピート）、石炭（亜炭、褐炭、瀝青炭、無煙炭等）などを主原料とし、炭化処理、賦活化処理等を施すことにより製造されている。活性炭は、液相においては、高度浄水処理、トリハロメタン除去、下水の浄化、地下水の浄化或いは浄水器といった用途に使用されている。気相においては、工場排ガスの浄化、水銀の除去、ゴミ焼却ガスの除去、燃焼ガス中の硫黄酸化物、窒素酸化物の除去といった用途に使用され、その他、溶剤回収、プロセスガス回収、窒素分離精製、医薬品や食品の脱色、触媒、触媒担体、電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタ用の炭素材料といった幅広い用途に多用されている。

[0003] 加えて、近年では、次世代リチウムイオン電池として期待されるリチウム硫黄電池や有機ラジカル電池などの導電材として、導電性が著しく低い活物質に添加し、導電性を付与するための添加剤としての用法が試行されている。

[0004] このように広範な用途に使用される活性炭は、その用途により要求される性能、およびそのレベルも様々である。例えば吸着を目的とする場合、細孔径が揃い、かつ５００～３０００ｍ^2／ｇの高い比表面積を持つ活性炭が望まれる。また、電気エネルギー貯蔵デバイスとしての電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタとして用いる場合には、電解質イオンを表面吸脱着により充放電するために、また導電材としては、活物質との接触面性を大きくし集電効率を向上させるために、１０００ｍ^2／ｇを超える高い比表面積

を持ち、化学的および電気化学的に不活性であることが求められる。

[0005] 従って、高い耐久性を有するリチウム硫黄電池や有機ラジカル電池用電極を得るには、導電材として用いる活性炭の表面官能基や、電解液と反応する結晶末端すなわち構造末端水素量を低減し、電解液の分解を抑制することが有効である。活性炭の表面官能基を低減する方法としては、不活性ガス雰囲気で活性炭を加熱処理することにより、官能基を分解、脱離除去する方法が提案されている（例えば、特許文献１～５）。

[0006] 一方、構造末端水素量を低減する方法としては、フロロカーボンガス存在下に、プラズマ処理をする方法が提案されている（例えば、特許文献６および７）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００３－２０９０２９号公報

特許文献2：特開２００２－２４９３０７号公報

特許文献3：特開２００２－３６２９１２号公報

特許文献4：特開２０００－２９９２５９号公報

特許文献5：特開２００６－２４７４７号公報

特許文献6：特開２０１０－４５４１４号公報

特許文献7：国際公開第２００５／０６９３２１号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 前記特許文献１～５に開示された方法は、いずれも賦活処理した活性炭に加熱処理を施す工程を含むものであるが、これらの方法において採用されるような比較的高温下での加熱処理は、活性炭の比表面積や細孔面積の低下を生じやすく、このような活性炭を導電材として用いた電極では、活物質への電解質イオンの輸送が阻害され抵抗が増加する傾向にある。したがって、加熱処理温度を高めたり、処理時間を長くしたりすることなく、表面官能基量

を効果的に低減できる方法が望まれている。

[0009] また、特許文献６および７に開示される方法では、人体に影響を及ぼす恐れのあるフロロカーボンガスを用いる必要があることに加え、本処理により発生するフッ化水素の処理に特別な処理装置を必要とする。また、特殊なプラズマを発生させる装置が必要であり、当該装置には大電力が必要であるなど経済性に問題がある。

[0010] したがって、本発明は、高い比表面積を有し、電気化学的に不安定な表面官能基（酸素官能基等）および構造末端水素量が少なく、低抵抗な炭素質材料を提供することを目的とする。また、本発明は、そのような炭素質材料を安全で、経済的に、かつ容易に製造し得る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

[0011] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、以下の好適な態様を包含する。

［１］ＢＥＴ法による比表面積が１８００～３０００ｍ^2／ｇであり、水素元素の含有量が０．４２質量％以下であり、酸素元素の含有量が１．５質量％以下である、植物由来の炭素質材料。

［２］カリウム元素の含有量が５００ｐｐｍ以下である、前記［１］に記載の炭素質材料。

［３］鉄元素の含有量が２００ｐｐｍ以下である、前記［１］または［２］に記載の炭素質材料。

［４］平均粒子径１００～１００００μｍ、ＢＥＴ法による比表面積１６００～３０００ｍ^2／ｇの植物由来の活性炭を、ハロゲン化合物を含む不活性ガス雰囲気中で５００℃～１２５０℃で熱処理して炭素質材料を得る気相脱灰工程を含む、前記［１］～［３］のいずれかに記載の炭素質材料の製造方法。

［５］平均粒子径１００～１００００μｍ、ＢＥＴ法による比表面積１６００～３０００ｍ^2／ｇの植物由来の活性炭にアルカリ金属水酸化物を添着する

工程、および、前記工程により得られたアルカリ金属水酸化物添着活性炭を、ハロゲン化合物を含む不活性ガス雰囲気中、５００℃～１２５０℃で熱処理して炭素質材料を得る、気相脱灰工程を含む、前記［１］～［３］のいずれかに記載の炭素質材料の製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、高い比表面積を有し、電気化学的に不安定な酸素官能基および構造末端水素が少なく、導電材として使用した場合に長期に亘り低抵抗な炭素質材料およびその製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 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することができる。

[0014] 本発明の炭素質材料は、植物由来の炭素質材料であり、ＢＥＴ法による比表面積が１８００ｍ^2／ｇ～３０００ｍ^2／ｇであって、水素元素の含有量が０．４２質量％以下、酸素元素の含有量が１．５重量％以下である。

[0015] ［ＢＥＴ比表面積］

本発明の炭素質材料のＢＥＴ法による比表面積（「ＢＥＴ比表面積」ともいう）は、１８００ｍ^2／ｇ以上であり、１８００ｍ^2／ｇより大きいことが好ましく、１８５０ｍ^2／ｇ以上がより好ましく、１９００ｍ^2／ｇ以上がさらに好ましく、特に好ましくは２０００ｍ^2／ｇ以上、時に２０００ｍ^2／ｇより大きいことが好ましく、また３０００ｍ^2／ｇ以下であり、２８００ｍ^2／ｇ以下が好ましい。ＢＥＴ比表面積が３０００ｍ^2／ｇを超えると、炭素質材料の機械的強度が大きく低下することがある。ＢＥＴ比表面積が１８００ｍ^2／ｇ未満であると、該炭素質材料を導電材として電極に用いた電池において、電解液の分解生成物による細孔閉塞が起きやすくなるため、初期段階では低く抑えられていた抵抗が経時的に上昇する傾向にあり、その低い抵抗を長期（例えば、好ましくは３．３Ｖ駆動ＥＤＬＣにおいて２００時間以上）に亘って維持することは難しい。なお、本発明において、ＢＥＴ比表面積は窒素吸

着法により算出することができ、例えば実施例に記載の方法により算出することができる。

[0016] ［平均粒子径］

本発明の炭素質材料の平均粒子径（Ｄｖ５０）は、用途等に応じて適宜決定すればよいが、各種電池デバイスの極材や導電材等として用いる場合には、好ましくは２～３０μｍである。平均粒子径が２μｍ以上であると、微粉の増加による電極作成時のペーストの増粘を抑えることができ、電極作成効率の低下を抑制することができる。また、得られた炭素質材料を用いて電極を製造した場合には、炭素質材料の間に十分な大きさの空隙を形成することができ、電解液中の電解質の移動を妨げ難い点でも好ましい。炭素質材料の平均粒子径は、好ましくは２μｍ以上、より好ましくは２．１μｍ以上、さらに好ましくは２．５μｍ以上、特に好ましくは３μｍ以上である。一方、炭素質材料の平均粒子径が３０μｍ以下であると、粒子内への電解質の拡散経路が短く、炭素質材料を導電材として用いた電極において、活物質への急速な充放電が可能であり好ましい。さらに、入出力特性の向上には電極厚みを薄くすることが重要である。電極作製時に集電板への活物質や導電材を含む合剤スラリーの塗工厚みを薄くするには、活物質や導電材の粒子径を小さくする必要がある。このような観点から、平均粒子径の上限としては３０μｍ以下が好ましいが、より好ましくは１９μｍ以下であり、さらに好ましくは１７μｍ以下であり、特に好ましくは１６μｍ以下、最も好ましくは１５μｍ以下である。

[0017] ［ラマンスペクトル］

また、本発明の炭素質材料は、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１３６０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度（I_D）と１５８０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度（I_G）の強度比（Ｒ値＝I_D／I_G）が１．２以上であることが好ましい。ここで、１３６０ｃｍ$^{-1}$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。また、１５８０ｃｍ$^{-1}$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、グラファイト構造に由来するピークである。ここで、１３６０ｃｍ$^{-1}$付近のピークは、通常、１３４５ｃｍ$^{-1}$～１３７５ｃｍ$^{-1}$、好ましくは１３５０ｃｍ$^{-1}$～１３７０ｃｍ$^{-1}$の範囲に観測される。また、１５８０ｃｍ$^{-1}$付近のピークは、通常、１５６５ｃｍ$^{-1}$～１６１５ｃｍ$^{-1}$、好ましくは１５６０ｃｍ$^{-1}$～１６１０ｃｍ$^{-1}$の範囲に観測される。

[0018] これらのピークの強度比であるＲ値は、炭素質材料の結晶性に関係する。炭素質材料の結晶性が高すぎると、グラファイト構造の発達により炭素エッジが減少し、炭素質材料と電解液との親和性が低下する傾向にある。そのため、炭素質材料の細孔内部への電解質の拡散抵抗が増加する場合があり、特に低温での使用において抵抗が大きく増加するなどの問題が生じることがある。また、炭素質材料の結晶性が低すぎると、非晶質が多くなり、電気抵抗が高くなる傾向にある。上記の観点から、Ｒ値は、好ましくは１．２５以上であり、より好ましくは１．３以上であり、さらに好ましくは１．３５以上である。また、Ｒ値は、電解液親和性の観点から１．５以下であることが好ましい。

[0019] このＧバンド半値幅は、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。ここで、半値幅が低すぎると、炭素質材料中に含まれるグラファイト構造の乱れ・欠陥が少なすぎて、グラファイト構造の発達により炭素エッジが減少、電解質が配位するサイトが少なくなるため、低温での特性が低下したり、抵抗が高くなるなどの問題が生じる。また、半値幅が広すぎると、炭素質材料中に含まれるグラファイト構造の乱れ・欠陥が多く、非晶質が多くなり、抵抗が高くなる。上記の観点から、１５８０ｃｍ$^{-1}$付近のピークの半値幅（Ｇバンド半値幅）は、７１ｃｍ$^{-1}$以上であり、好ましくは７１．５ｃｍ$^{-1}$以上、より好ましくは７２ｃｍ$^{-1}$以上、さらに好ましくは７２.５ｃｍ$^{-1}$以上である。また、Ｇバンド半値幅は好ましくは８８ｃｍ$^{-1}$以下、より好ましくは８７ｃｍ$^{-1}$以下、さらに好ましくは８６ｃｍ$^{-1}$以下、特に好ましくは８５．５ｃｍ$^{-1}$以下、非常に好ましくは８５ｃｍ$^{-1}$以下、とりわけ好ましくは８４．５ｃｍ$^{-1}$以下である。上記Ｇバンド半値幅が上記

範囲内であると、該炭素質材料を導電材として電極に用いた場合に、長期に亘り低い電気抵抗を維持することができる。

[0020] ［金属元素］

本発明の炭素質材料にふくまれ得る金属元素としては、例えばアルカリ金属（例えば、ナトリウム）、アルカリ土類金属（例えばマグネシウム、またはカルシウム）、遷移金属（例えば、鉄や銅）等が挙げられる。

[0021] 本発明の一実施態様において、炭素質材料に含まれるナトリウム元素含有量は、１０００ｐｐｍ以下が好ましく、より好ましくは５００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは３００ｐｐｍ以下、特に好ましくは１００ｐｐｍ以下、非常に好ましくは５０ｐｐｍ以下である。本発明の炭素質材料に含まれるカリウム元素含有量は、５００ｐｐｍ以下が好ましく、より好ましくは３００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは１５０ｐｐｍ以下、特に好ましくは１００ｐｐｍ以下、より特に好ましくは５０ｐｐｍ以下である。また、本発明の炭素質材料に含まれる鉄元素含有量は、好ましくは２００ｐｐｍ以下が好ましく、より好ましくは１５０ｐｐｍ以下、さらに好ましくは１００ｐｐｍ以下、特に好ましくは６０ｐｐｍ以下、非常に好ましくは４０ｐｐｍ以下である。前記炭素質材料に含まれるナトリウム元素含有量、カリウム元素含有量および鉄元素含有量は、いずれも通常、０ｐｐｍ以上である。炭素質材料中の金属元素の含有量が上記上限値以下であると、炭素質材料を導電材に用いた場合において、金属元素による電気化学的な特性や安全性への影響を低減することができる。なお、カリウム元素および鉄元素の含有量が低いと、他の金属元素の含有量も低い傾向にある。

[0022] ［水素元素］

本発明の炭素質材料の水素元素の含有量は、０．４２質量％以下であり、好ましくは０．３９質量％以下、より好ましくは０．３質量％以下、さらに好ましくは０．１４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上限値以下であると、電解質との反応性が低下し、安定である。なお、炭素質材料中の水素元素の含有量の下限値は、通常０．０５質量％以上であ

る。

[0023] ［酸素元素］

本発明の炭素質材料の酸素元素の含有量は、１．５質量％以下であり、好ましくは１．４質量％以下であり、より好ましくは１．３質量％以下である。炭素質材料中の酸素元素の含有量が上記上限値以下であると、電解質との反応性が低下し、安定である。なお、炭素質材料中の酸素元素の含有量の下限値は、通常０．１質量％以上である。

[0024] 本発明の炭素質材料は、電気抵抗が非常に低いため、各種電池デバイスの極材、静電除去用材料、導電材料等として好適に用いることができる。特に、例えばリチウム硫黄電池や有機ラジカル電池などの活物質の導電性が低い電極の導電材として好適であり、本発明の炭素質材料を用いることにより、長期に亘り低い電気抵抗を維持することができる。

[0025] 本発明の炭素質材料は、例えば、平均粒子径１００～１００００μｍ、ＢＥＴ法による比表面積１６００～３０００ｍ^2／ｇの植物由来の活性炭を、ハロゲン化合物を含む不活性ガス雰囲気中で５００℃～１２５０℃で熱処理する気相脱灰工程（以下、「気相脱灰工程」ともいう）を含む方法によって製造することができる。また、上記製造方法は、平均粒子径１００～１００００μｍ、ＢＥＴ法による比表面積１６００～３０００ｍ^2／ｇの植物由来の活性炭にアルカリ金属水酸化物を添着する工程（以下、「アルカリ金属水酸化物添着工程」ともいう）を含んでもよい。さらに、上記製造方法は、例えば、

（１）炭素質前駆体を賦活して原料となる活性炭を得る賦活工程、

（２）最終的に得られる炭素質材料の平均粒子径を制御するために、活性炭または炭素質材料を粉砕する粉砕工程、および／または

（３）気相脱灰工程を経て得られた活性炭を不活性ガス雰囲気中で５００℃～１２５０℃で熱処理する工程

を含んでもよい。

[0026] 本発明の炭素質材料は植物由来であり、植物由来の炭素質前駆体（以下、

「植物由来のチャー」ともいう）を主原料として得ることができる。本発明においては、炭素質材料が植物由来であることにより、アルカリ金属水酸化物を添着下後、ハロゲン化合物を含む不活性ガス下で熱処理しても、構造収縮することなく、高い比表面積を維持することができる。また、鉱物由来、合成素材由来等の炭素質材料と比較して有害不純物を低減する観点、環境保護の観点および商業的な観点等においても有利である。

[0027] 本発明において、植物由来のチャー（炭素質前駆体）の原料となる植物は特に限定されるものではなく、例えば、椰子殻、珈琲豆、茶葉、サトウキビ、果実（みかん、またはバナナ）、藁、広葉樹、針葉樹、竹、または籾殻等を挙げることができる。これらの植物は、単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。大量に入手可能であることから、原料植物として椰子殻を用いることは商業的に有利である。

[0028] 椰子殻の原料となる椰子としては、特に限定されるものではなく、例えば、パームヤシ（アブラヤシ）、ココヤシ、サラクおよびオオミヤシ等を挙げることができる。これらの椰子から得られた椰子殻は、単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。中でも、食品、洗剤原料、バイオディーゼル油原料などとして利用され、大量に発生するバイオマス廃棄物であるココヤシ由来またはパームヤシ由来の椰子殻は、入手が容易であり、低価格であることから特に好ましい。

[0029] 本発明においては、これらの植物を仮焼成してチャーの形態で入手することが可能で（例えば椰子殻チャー）、これを素原料として使用することが好ましい。ここで、チャーとは、一般的には石炭を加熱した際に溶融軟化しないで生成する炭素分に富む粉末状の固体をいうが、ここでは有機物を加熱し、溶融軟化しないで生成する炭素分に富む粉末状の固体も指すこととする。植物からチャーを製造する方法は、特に限定されるものではなく、当該分野において既知の方法を用いて製造することができる。例えば、原料となる植物を不活性ガス雰囲気下、例えば３００℃以上の温度で１～２０時間程度加熱処理（炭化処理）することによって製造することができる。

[0030] ［賦活工程］

本発明において用いられる植物由来の活性炭は、例えば、上記炭素質前駆体（植物由来のチャー）を賦活処理することにより得ることができる。賦活処理とは、炭素質前駆体の表面に細孔を形成し多孔質の炭素質物質に変える処理であり、これにより大きな比表面積および細孔容積を有する活性炭（以下、賦活処理された炭素質前駆体を「原料活性炭」ともいう）を得ることができる。賦活処理を行わず、炭素質前駆体をそのまま用いた場合には、比表面積や細孔容積が十分でなく、導電材として用いた場合に、活物質との大きな接触面積を確保し、集電効率を向上させることが困難である。賦活処理は、当該分野において一般的な方法により行うことができ、主に、ガス賦活処理と薬剤賦活処理の２種類の処理方法を挙げることができる。

[0031] ガス賦活処理としては、例えば、水蒸気、二酸化炭素、空気、酸素、燃焼ガス、またはこれらの混合ガスの存在下、炭素質前駆体を加熱する方法が知られている。また、薬剤賦活処理としては、例えば、塩化亜鉛、塩化カルシウム、リン酸、硫酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどの賦活剤を炭素質前駆体と混合し、不活性ガス雰囲気下で加熱する方法が知られている。本発明においては、得られる原料活性炭の比表面積を大きくすることができ、細孔容積を容易に制御することができること、また、薬剤賦活により残留する薬剤を取り除く工程も必要なく、製造方法が煩雑になりにくいことから、ガス賦活処理を用いることが好ましい。

[0032] ガス賦活処理においては、賦活ガス剤として燃焼ガスを用いることが好ましい。燃焼ガスを賦活ガス剤として用いることにより、比表面積の大きな原料活性炭を容易に得ることができる。特に、植物由来の炭素質前駆体では、細孔容積の制御も容易であり、本発明において燃焼ガスを用いて賦活処理をした植物由来の原料活性炭を用いた場合には、他の炭素質前駆体を用いた場合や他の賦活処理（特に、薬剤賦活処理）により得られた原料活性炭を用いる場合と比較して、比表面積や細孔容積が大きな炭素質材料を得やすくなる

。また、ガス賦活により得られる原料活性炭は非晶質炭素を多く含み、冷却中であっても容易に酸化されるため、ガス賦活処理を行って得られる活性炭には易分解性の酸性官能基がより多く生成される。このため、活性炭に存在する酸性官能基の量を低減することにより、低い抵抗を長期に亘って維持できる導電材として好適な炭素質材料を提供するという本発明の効果をより顕著に発現させることができる。したがって、本発明においては、燃焼ガスによる賦活処理により得られた植物由来の原料活性炭を用いることがより好ましい。なお、水蒸気が存在する場合、賦活ガスにおける水蒸気分圧は、例えば２０～６０％、好ましくは２５～５０％、より好ましくは３０～４０％である。

[0033] 本発明において原料活性炭のＢＥＴ比表面積は、１６００m^2／ｇ以上が好ましく、１８００m^2／ｇ以上がより好ましく、２０００m^2／ｇ以上がさらに好ましく、また３０００m^2／ｇ以下が好ましく、２８００m^2／ｇ以下がより好ましい。原料活性炭のＢＥＴ比表面積が前記範囲内にある場合、導電材用途として、低い抵抗を長期に亘って維持することができる炭素質材料を得ることができる。

[0034] また、原料活性炭の細孔容積は、０．７ｍＬ／ｇ以上が好ましく、０．８ｍＬ／ｇ以上がより好ましく、０．９ｍＬ／ｇ以上が更に好ましい。また、３．４ｍＬ／ｇ以下が好ましく、２．９ｍＬ／ｇ以下がより好ましく、２．４ｍＬ／ｇ以下が更に好ましい。原料活性炭の細孔容積が、前記範囲内にある場合、導電材用途として、低い抵抗を長期に亘って維持することができる炭素質材料を得ることができる。

なお、本発明において、細孔容積は窒素吸着法により算出することができる。

[0035] 原料活性炭の比表面積や細孔容積は、炭素質前駆体の賦活処理方法およびその条件等を変えることにより制御することができる。例えば、ガス賦活処理により原料活性炭を得る場合、用いるガスや加熱温度および時間等により制御することができる。ガス賦活処理において、得られる原料活性炭の比表

面積や平均細孔径は、加熱温度が低いと小さくなる傾向にあり、加熱温度が高いと大きくなる傾向にある。本発明において、ガス賦活処理により原料活性炭を得る場合、その加熱温度は用いるガスの種類にもよるが、例えば５００～１０００℃程度であり、５００～９００℃であることが好ましい。また、加熱時間は、通常１００～５００分程度であり、１１０～３００分であることが好ましい。処理時間が１００分未満では、本発明の効果を得るのに充分な比表面積が得られないことが有り、処理時間が５００分を超えると、得られた活性炭粒子の機械的強度が大きく低下することがある。

[0036] また、本発明において、後述する気相脱灰工程またはアルカリ金属水酸化物添着工程に用いる原料活性炭の平均粒子径は、１００μｍ以上が好ましく、２００μｍ以上がより好ましく、３００μｍ以上がさらに好ましい。また、活性炭の平均粒子径の上限値は１００００μｍ以下が好ましく、８０００μｍ以下がより好ましく、５０００μｍ以下がさらに好ましい。原料活性炭の平均粒子径が上記範囲にあると、アルカリ金属水酸化物の添着時に粒子内への拡散が均質に進み、且つ、ハロゲン化合物を含む不活性ガス下に処理する場合に気流同伴により気散することを防ぐことができる。本発明において、原料となる活性炭の平均粒子径を所望する範囲に制御するために、賦活工程により得られた活性炭を粉砕する工程を含んでいてもよい。

なお、本発明において、平均粒子径は、例えばレーザー散乱法により測定することができる。

[0037] ［気相脱灰工程］

植物由来の炭素質材料は多量の活物質を担持することが可能であることから、リチウム硫黄電池や有機ラジカル電池などの導電材として有用である。しかしながら、植物由来のチャーは多くの金属元素を含有しており、特にカリウム（例えば、椰子殻チャーでは０．３％程度）や鉄（例えば、椰子殻チャーでは鉄元素を０．１％程度）を多く含んでいる。このように多量のカリウムや鉄などの金属元素を含んだ植物由来のチャーから製造された炭素質材料は、導電材として用いた場合、電気化学的な特性や安全性に好ましくない

影響を与える可能性がある。したがって、炭素質材料に含まれるカリウム元素や鉄元素などの含有量は、極力低下させることが好ましい。

また、植物由来のチャーは、カリウムや鉄元素以外にも、アルカリ金属（例えば、ナトリウム）、アルカリ土類金属（例えばマグネシウム、またはカルシウム）、遷移金属（例えば、銅）およびその他の元素類を含んでおり、これらの金属類の含有量も低減させることが好ましい。これらの金属を含んでいると電極への電圧印加時に不純物が電解液中に溶出し、電池性能や安全性に悪影響を及ぼす可能性が高いからである。

[0038] 本発明において、気相脱灰工程は、上記特定の平均粒子径およびＢＥＴ比表面積を有する植物由来の活性炭（原料活性炭）を、ハロゲン化合物を含む不活性ガス雰囲気中、５００℃～１２５０℃で熱処理し、炭素質材料を得る工程である。この気相脱灰工程によって、原料となる活性炭に含まれるナトリウム元素、カリウム元素および鉄元素などを効率よく除去することができ、特に液相脱灰と比較して、鉄元素を効率よく除去することができる。また、他のアルカリ金属、アルカリ土類金属、さらには銅やニッケルなどの遷移金属を除去することが可能である。

[0039] 気相脱灰工程に用いる不活性ガスに含まれるハロゲン化合物は、特に限定されるものではなく、例えばフッ素、塩素および／またはヨウ素を含む化合物が挙げられる。具体的にはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、臭化ヨウ素、フッ化塩素（ＣｌＦ）、塩化ヨウ素（ＩＣｌ）、臭化ヨウ素（ＩＢｒ）、塩化臭素（ＢｒＣｌ）など、もしくは熱分解によりこれらのハロゲン化合物を発生する化合物、またはそれらの混合物を挙げることができる。これらのハロゲン化合物は１種のみを単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。入手性、化合物の安定性の観点から、好ましくは塩化水素または臭化水素であり、より好ましくは塩化水素である。

[0040] ハロゲン化合物は不活性ガスと混合して使用されることが好ましい。混合する不活性ガスは、前記処理温度において活性炭および炭素質材料と反応し

ないものであれば、特に限定されるものではない。例えば、窒素、ヘリウム、アルゴン、クリプトン、またはそれらの混合ガスを挙げることができ、好ましくは窒素である。

また、不活性ガスに含まれる不純物ガス、特に酸素の濃度は低ければ低いほど好ましい。通常許容される酸素濃度としては、好ましくは０～２０００ｐｐｍ、より好ましくは０～１０００ｐｐｍである。

[0041] 気相脱灰工程において、ハロゲン化合物と不活性ガスとの混合比は、十分な脱灰が達成される限り限定されるものではなく、用いるハロゲン化合物や不活性ガスの種類、処理を施す活性炭の状態、処理量等に応じて適宜決定すればよい。使用する機器の腐食安定性、ハロゲン吸着の吸着平衡の観点から、不活性ガスに対するハロゲン化合物の量が０．１～１０体積％であることが好ましく、より好ましくは０．３～５体積％であり、さらに好ましくは０．５～３体積％である。なお、塩酸溶液等で処理する液相脱灰処理では十分な乾燥処理を行う必要が生じるのに対して、乾燥処理を容易に行い得るまたは必要としない気相脱灰処理を採用することは、生産性および工業的な観点から有利である。また、本発明においては、ハロゲン化合物を含む不活性ガス雰囲気中で気相脱灰処理を行うため、金属元素の削減だけでなく、炭素構造末端の水素を削減することができ、炭素質材料としての活性部位を削減できるため有利である。

[0042] 気相脱灰の温度は、通常５００℃～１２５０℃であり、好ましくは６００℃以上、より好ましくは７００℃以上、さらに好ましくは８００℃以上、特に好ましくは９００℃以上であり、また、好ましくは１２００℃以下、より好ましくは１１５０℃以下、さらに好ましくは１１００℃以下、特に好ましくは１０８０℃以下、非常に好ましくは１０５０℃以下である。本発明の一実施態様において、気相脱灰処理の温度は、通常５００℃～１２５０℃であり、例えば、好ましくは６００℃～１２００℃、より好ましくは７００℃～１１５０℃、さらに好ましくは８００℃～１１００℃、特に好ましくは８００℃～１０８０℃、非常に好ましくは９００℃～１０５０℃である。気相脱

灰の温度が５００℃未満では、脱灰効率が低下して、脱灰が十分でないことがあり、気相脱灰の温度が１２５０℃を超えるとハロゲン化合物による賦活効果を得難く、熱収縮により、ＢＥＴ比表面積が小さくなるため好ましくない。

また、気相脱灰の時間は、特に限定されるものではないが、好ましくは５～３００分であり、より好ましくは１０～２００分であり、さらに好ましくは３０～１５０分である。

[0043] 上記気相脱灰工程により、処理を施す活性炭に含まれている金属元素、特にナトリウム、カリウムおよび鉄などを除去することができる。したがって、気相脱灰工程後の炭素質材料におけるナトリウム含有量は、０．０５質量％以下が好ましく、０．０３質量％以下がより好ましい。カリウム含有量は、０．０５質量％以下が好ましく、０．０３質量％以下がより好ましい。また、鉄含有量は、０．０２質量％以下が好ましく、０．０１５質量％以下がより好ましく、０．０１質量％以下がより好ましく、０．００５質量％以下がさらに好ましい。ナトリウム含有量、カリウム含有量および鉄含有量が上記上限値以下であると、得られた炭素質材料を導電材に用いた電池において、これらの金属元素由来の電解質の生成に起因するセパレータまたは電極表面への析出および短絡を引き起こしにくく、このような炭素質材料を導電材として用いることにより、安全性の高い電池を提供することができる。

[0044] 本発明における気相脱灰工程によって、ナトリウム、カリウム、他のアルカリ金属、アルカリ土類金属、および遷移金属などが、効率よく除去できるメカニズムは明らかではないが、以下のように考えられる。植物由来のチャーに含まれているカリウムなどの金属が、チャー中に拡散したハロゲン化合物と反応し、金属ハロゲン化物（例えば、塩化物または臭化物）となる。そして生成された金属ハロゲン化物が、加熱により揮発（散逸）することにより、カリウムおよび鉄などを脱灰できると考えられる。このような、チャー中へのハロゲン化合物の拡散、反応による金属ハロゲン化物の生成メカニズムでは、気相でのハロゲン化合物の高拡散により、液相脱灰と比較して効率

よくカリウムや鉄を除去できるものと考えられるが、本発明は、前記の説明に限定されるものではない。

[0045] 気相脱灰に用いる装置は、原料となる植物由来の活性炭（原料活性炭）と、不活性ガスおよびハロゲン化合物の混合ガスとを混合しながら加熱できる限り、特に限定されるものではない。例えば、流動炉を用いて、流動床等による連続式またはバッチ式の層内流通方式で行うことができる。混合ガスの供給量（流通量）も、限定されるものではなく、原料活性炭１ｇ当たり、通常１ｍＬ／分以上、好ましくは５ｍＬ／分以上、さらに好ましくは１０ｍＬ／分以上である。

[0046] ［アルカリ金属水酸化物添着工程］

本発明の一実施態様において、本発明の炭素質材料の製造方法はアルカリ金属水酸化物添着工程を含む。本発明において、アルカリ金属水酸化物添着工程は、原料となる植物由来の活性炭にアルカリ金属水酸化物を添加混合する工程であり、アルカリ金属水酸化物添着工程を含む場合、かかる工程は通常、先に記載した気相脱灰工程の上流で行われる。このアルカリ金属水酸化物の添着により、気相脱灰工程における熱処理やその後の熱処理工程において、脱水素や脱酸素官能基を促進することができる。

[0047] アルカリ金属水酸化物添着工程に用いることができるアルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウムなどが挙げられる。経済性や操作性を考慮して、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが好ましく、比表面積低減抑制効果の観点から、水酸化ナトリウムがより好ましい。これらのアルカリ金属水酸化物は、無水物または水和物のいずれを用いてもよく、１種のみを単独で用いても、２種以上の複数種を混合して用いてもよい。

[0048] アルカリ金属水酸化物の使用量は、特に限定されるものではなく、用いるアルカリ金属水酸化物の種類や原料活性炭の物性および特性等に応じて適宜決定すればよい。効果をより明確に得るためには、通常原料活性炭１００質量％に対し１０～４００質量％の範囲で用いることが好ましい。また、経済

性や得られる炭素質材料の力学的な強度を考慮して、原料活性炭１００質量％に対して１５～２００質量％の範囲で用いることがより好ましく、２０～１００質量％の範囲で用いることがさらに好ましい。

[0049] アルカリ金属水酸化物を添着する方法は特に制限されるものではなく、例えば、アルカリ金属水酸化物を水や、メタノール、エタノールなどのアルコール類に溶解した混合物に、原料活性炭を加えて浸漬した後、脱溶媒する方法が挙げられる。この添着工程における処理温度や処理時間は特に限定されるものではなく、用いるアルカリ金属水酸化物や溶媒の種類、溶液の濃度等に応じて適宜決定すればよい。例えば、処理温度が低すぎる場合には、アルカリ金属水酸化物と原料活性炭を混合した混合物の粘度が上昇する傾向にあり、アルカリ金属水酸化物の拡散が不十分となる結果、比表面積の低下抑制効果や脱水素および脱酸素官能基の促進効果が十分に得られない可能性がある。また、処理時間があまりに短すぎる場合にもアルカリ金属水酸化物の拡散が不十分となる結果、比表面積の低下抑制効果や脱水素および脱酸素官能基の促進効果が十分に得られない可能性がある。本発明の一実施態様において、添着工程の処理温度は、通常１０℃以上であり、１５～８０℃程度であることが好ましく、処理時間は、通常１０～１８０分程度である。

また、アルカリ金属水酸化物と原料活性炭とを固体混合した後３００℃程度に加熱し、アルカリ金属水酸化物を潮解、原料活性炭に吸着する方法等も挙げられる。これらの方法により得られたアルカリ金属水酸化物が添着した活性炭（以下、「アルカリ金属水酸化物添着活性炭」ともいう）は、そのまま気相脱灰工程において使用することもできる。

[0050] ［熱処理工程］

本発明においては、ハロゲン化合物を含む不活性ガス雰囲気中での気相脱灰工程の後に、さらにハロゲン化合物非存在下、気相脱灰工程を経て得られた炭素質材料を加熱する熱処理工程を行うことが好ましい。気相脱灰処理における前記ハロゲン化合物との接触により、ハロゲンが得られる炭素質材料中に含まれるため、ハロゲン化合物非存在下で熱処理を行い、かかる処理に

より炭素質材料中に含まれているハロゲンを除去することが好ましい。具体的には、ハロゲン化合物非存在下での熱処理は、ハロゲン化合物を含まない不活性ガス雰囲気中で、通常５００℃～１２５０℃で熱処理することによって行うが、ハロゲン化合物非存在下での熱処理の温度は、気相脱灰工程における温度と同じか、またはそれよりも高い温度で行うことが好ましい。熱処理工程の温度は、好ましくは５００℃～１２５０℃であり、より好ましくは６００℃～１２００℃、さらに好ましくは７００℃～１２００℃、さらにより好ましくは７５０℃～１２００℃、特に好ましくは７５０℃～１１５０℃であり、非常に好ましくは８００℃～１１００℃である。熱処理温度を前記範囲内とすることで、熱収縮によるBET比表面積の低下を抑制しながら、炭素質材料中のハロゲンを充分に除去することができ、低い電気抵抗を長期に亘って発揮することができる。熱処理工程は、例えば、前記ハロゲン化合物を含む不活性ガス雰囲気中での熱処理（気相脱灰工程）の後に、ハロゲン化合物の供給を遮断して熱処理を行うことにより、ハロゲン化合物非存在下での熱処理を行うことができる。また、ハロゲン化合物非存在下での熱処理の時間も特に限定されるものではないが、好ましくは５～３００分であり、より好ましくは１０～２００分であり、さらに好ましくは１０～１５０分であり、最も好ましくは１０～１００分である。

[0051] ［粉砕工程］

本発明においては必要に応じて、最終的に得られる炭素質材料の形状や粒径を所望する形状や粒径に制御するための粉砕処理を施してもよい。粉砕処理は、原料活性炭、アルカリ金属水酸化物添着活性炭、気相脱灰処理後および／またはその後の熱処理後に得られた炭素質材料のいずれに対して行ってもよい。

[0052] 粉砕に用いる粉砕機は、特に限定されるものではなく、例えばビーズミル、ジェットミル、ボールミル、ハンマーミル、またはロッドミルなどを単独または組み合わせて使用することができる。微粉の発生が少ないという点では、分級機能を備えたジェットミルが好ましい。一方、ボールミル、ハンマ

ーミル、またはロッドミルなどを用いる場合は、粉砕後に分級を行うことで微粉を除くことができる。

[0053] 粉砕処理後に分級することにより、平均粒子径をより正確に調整することができる。分級として、篩による分級、湿式分級、または乾式分級を挙げることができる。湿式分級機としては、例えば重力分級、慣性分級、水力分級、または遠心分級などの原理を利用した分級機を挙げることができる。また、乾式分級機としては、沈降分級、機械的分級、または遠心分級の原理を利用した分級機を挙げることができる。

[0054] 粉砕工程において、粉砕と分級は１つの装置を用いて行うこともできる。例えば、乾式の分級機能を備えたジェットミルを用いて、粉砕と分級を行うことができる。さらに、粉砕機と分級機とが独立した装置を用いることもできる。この場合、粉砕と分級とを連続して行うこともできるが、粉砕と分級とを不連続に行うこともできる。

実施例

[0055] 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、以下に炭素質材料および活性炭の物性値の測定方法を記載するが、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。

[0056] ［ＢＥＴ比表面積測定］

マイクロトラック・ベル社製窒素吸着量測定装置ＢＥＬＳＯＲＰ－ＭＡＸを使用し、試料の窒素吸着等温線を測定するＢＥＴ法により比表面積を求めた。

[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ＥＭＧＡ－９３０を用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（ＮＤＩＲ）、窒素：不活性ガス融解－熱伝導度法（ＴＣＤ）、水素：不活性

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

[0058] ［ラマンスペクトル］

株式会社堀場製作所製、ＬａｂＲＡＭ　ＡＲＡＭＩＳを用い、レーザー波長５３２ｎｍの光源を用いて、ラマンスペクトルを測定した。試験は、各試料において無作為に３箇所の粒子をサンプリングし、さらにサンプリングした各粒子内から２箇所について測定した。測定条件は、波長範囲５０～２０００ｃｍ$^{-1}$、積算回数１０００回であり、計６箇所の平均値を計測値として算出した。Ｇバンド半値幅は、上記測定条件にて得られたスペクトルに対し、Ｄバンド（１３６０ｃｍ$^{-1}$付近）とＧバンド（１５９０ｃｍ$^{-1}$付近）とのピーク分離を、ガウス関数でフィッティングして実施した後、測定した。また、Ｒ値はＤバンドとＧバンドの各ピークの強度比I_D／I_G（Ｄバンドピーク強度／Ｇバンドピーク強度）とした。

[0059] ［平均粒子径測定］

試料の平均粒子径（粒度分布）は、レーザー散乱法による以下の通りに測定した。試料を界面活性剤（和光純薬工業(株)製「ＴｏｒｉｔｏｎＸ１００」）が０．３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・粒度分布測定器（日機装（株）製「マイクロトラックＭ　Ｔ３０００」）を用いて行った。Ｄ５０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。

[0060] ［金属元素の含有量測定］

ナトリウム元素の含有量、カリウム元素の含有量および鉄元素の含有量の測定方法は、以下の方法により測定した。予め所定量のナトリウム元素、カリウム元素および鉄元素を含有する炭素試料を調製し、蛍光Ｘ線分析装置を

用いて、ナトリウム、カリウムＫα線の強度とナトリウム元素、カリウム元素含有量との関係、および鉄Ｋα線の強度と鉄元素含有量との関係に関する検量線を作成した。ついで試料について蛍光Ｘ線分析におけるナトリウムＫα線、カリウムＫα線および鉄Ｋα線の強度を測定し、先に作成した検量線よりナトリウム元素含有量、カリウム元素含有量および鉄元素含有量を求めた。

蛍光Ｘ線分析は、（株）島津製作所製ＬＡＢ　ＣＥＮＴＥＲ　ＸＲＦ－１７００を用いて、以下の条件で行った。上部照射方式用ホルダーを用い、試料測定面積を直径２０ｍｍの円周内とした。被測定試料の設置は、内径２５ｍｍのポリエチレン製容器の中に被測定試料を０．５ｇ入れ、裏をプランクトンネットで押さえ、測定表面をポリプロピレン製フィルムで覆い測定を行った。Ｘ線源は４０ｋＶ、６０ｍＡに設定した。カリウムについては、分光結晶にＬｉＦ（２００）、検出器にガスフロー型比例係数管を使用し、２θが９０～１４０°の範囲を、走査速度８°／分で測定した。鉄については、分光結晶にＬｉＦ（２００）、検出器にシンチレーションカウンターを使用し、２θが５６～６０°の範囲を、走査速度８°／分で測定した。

[0061] ［製造例１］

ＢＥＴ比表面積５００ｍ^2／ｇの椰子殻由来の炭素質前駆体を、灯油燃焼ガス（H_2O、CO_2、ＣＯ、N_2の混合ガス）にスチームを供給して水蒸気分圧３５％に調整した賦活ガス中、９００℃で１２０分間賦活し、椰子殻由来の原料活性炭を調製した。この椰子殻原料活性炭のＢＥＴ比表面積は２１００ｍ^2／ｇであった。

[0062] ［製造例２］

ＢＥＴ比表面積５００ｍ^2／ｇの椰子殻由来の炭素質前駆体を、灯油燃焼ガス（H_2O、CO_2、ＣＯ、N_2の混合ガス）にスチームを供給して水蒸気分圧３５％に調整した賦活ガス中、９００℃で９０分間賦活し、椰子殻由来の原料活性炭を調製した。この椰子殻原料活性炭のＢＥＴ比表面積は１５００ｍ^2／ｇであった。

[0063] ［実施例１］

（炭素質材料の調製）

製造例１で製造した椰子殻原料活性炭を粉砕して平均粒子径８５０～２３６０μｍの椰子殻活性炭を得た。次にこの粉砕後の椰子殻活性炭１００ｇに対して、２体積％塩化水素ガスを含む窒素ガス（混合ガス）を１０Ｌ／分の流量で供給して、処理温度１０００℃で５０分間のハロゲン化合物処理（気相脱灰工程）を行った。その後、塩化水素ガスの供給のみを停止し、さらに処理温度１０００℃で５０分間の熱処理（熱処理工程）を行い、炭素質材料を得た。得られた炭素質材料を、ボールミルで平均粒子径８μｍに粗粉砕した後、コンパクトジェットミル（コジェットシステムα－ｍｋＩＩＩ）で粉砕および分級し、平均粒子径４μｍの炭素質材料（１）を得た。

[0064] ［実施例２］

気相脱灰工程における処理時間を５０分に代えて１００分とした以外は、実施例１と同様の手順で、平均粒子径４μｍの炭素質材料（２）を得た。

[0065] ［実施例３］

製造例１で製造した椰子殻原料活性炭を粉砕して平均粒子径８５０～２３６０μｍの椰子殻活性炭を得た。次にこの粉砕後の椰子殻活性炭８０ｇに対して、水酸化ナトリウム２０ｇをイオン交換水１００ｇに溶解した水溶液を加え、１時間浸漬含浸した後、８０℃熱風乾燥機にて１２時間乾燥した。乾燥して得られた活性炭を、２体積％塩化水素ガスを含む窒素ガスを１０Ｌ／分の流量で供給して、処理温度１０００℃で１００分間処理した。その後、塩化水素ガスの供給のみを停止し、さらに処理温度１０００℃で５０分間熱処理し、炭素質材料を得た。得られた炭素質材料を、ボールミルで平均粒子径８μｍに粗粉砕した後、コンパクトジェットミル（コジェットシステムα－ｍｋＩＩＩ）で粉砕および分級し、平均粒子径４μｍの炭素質材料（３）を得た。

[0066] ［実施例４］

製造例１で製造した椰子殻原料活性炭を粉砕して平均粒子径８５０～２３

６０μｍの椰子殻活性炭を得た。次にこの粉砕後の椰子殻活性炭７０ｇに対して、水酸化ナトリウム３０ｇをイオン交換水１００ｇに溶解した水溶液を加え、１時間浸漬含浸した後、８０℃熱風乾燥機にて１２時間乾燥した。乾燥して得られた活性炭を、２体積％塩化水素ガスを含む窒素ガスを１０Ｌ／分の流量で供給して、処理温度１０００℃で１００分間処理した。その後、塩化水素ガスの供給のみを停止し、さらに処理温度１０００℃で５０分間熱処理し、炭素質材料を得た。得られた炭素質材料を、ボールミルで平均粒子径８μｍに粗粉砕した後、コンパクトジェットミル（コジェットシステムα－ｍｋＩＩＩ）で粉砕および分級し、平均粒子径４μｍの炭素質材料（４）を得た。

[0067] ［実施例５］

製造例１で製造した椰子殻原料活性炭を粉砕して平均粒子径８５０～２３６０μｍの椰子殻原料活性炭を得た。次にこの粉砕後の椰子殻原料活性炭６０ｇに対して、水酸化ナトリウム４０ｇをイオン交換水１００ｇに溶解した水溶液を加え、１時間浸漬含浸した後、８０℃熱風乾燥機にて１２時間乾燥した。乾燥して得られた活性炭を、２体積％塩化水素ガスを含む窒素ガスを１０Ｌ／分の流量で供給して、処理温度１０００℃で１００分間処理した。その後、塩化水素ガスの供給のみを停止し、さらに処理温度１０００℃で５０分間熱処理し、炭素質材料を得た。得られた炭素質材料を、ボールミルで平均粒子径８μｍに粗粉砕した後、コンパクトジェットミル（コジェットシステムα－ｍｋＩＩＩ）で粉砕および分級し、平均粒子径４μｍの炭素質材料（５）を得た。

[0068] ［比較例１］

製造例１で製造した椰子殻原料活性炭に代えて製造例２で製造した椰子原料殻活性炭を使用して、粉砕により平均粒子径８５０～２３６０μｍの椰子殻活性炭を得たこと以外は、実施例１と同様に行い、平均粒子径４μｍの炭素質材料（６）を得た。

[0069] ［比較例２］

製造例１で製造した椰子殻原料活性炭に代えて製造例２で製造した椰子殻原料活性炭を使用して、粉砕により平均粒子径８５０～２３６０μｍの椰子殻活性炭を得たこと以外は、実施例４と同様に行い、平均粒子径４μｍの炭素質材料（７）を得た。

[0070] ［比較例３］

気相脱灰処理を行わず、塩化水素ガスを含まない窒素ガスを用いて１０００℃で５０分間の熱処理のみを行った以外は、実施例１と同様に行い、平均粒子径４μｍの炭素質材料（８）を得た。

[0071] [表1]

		気相脱灰工程					熱処理工程		
		NaOH添着量[質量%]	塩化水素ガス[体積%]	窒素ガス[体積%]	温度[℃]	処理時間[分]	窒素ガス[体積%]	温度[℃]	処理時間[分]
実施例	1	0	2	98	1000	50	100	1000	50
	2	0	2	98	1000	100	100	1000	50
	3	20	2	98	1000	100	100	1000	50
	4	30	2	98	1000	100	100	1000	50
	5	40	2	98	1000	100	100	1000	50
比較例	1	0	2	98	1000	50	100	1000	50
	2	30	2	98	1000	100	100	1000	50
	3		-	-	-	-	100	1000	50

[0072] ＜炭素質材料の分析＞

次に、炭素質材料（１）～（８）それぞれを試料として用いて、水素元素含有量、酸素元素含有量、金属元素（ナトリウム元素、カリウム元素、鉄元素）の含有量、ＢＥＴ比表面積、Ｒ値、およびGバンド半値幅の測定を行った。その結果を表２に示す。

[0073]

[表2]

		水素元素含有量 [質量%]	酸素元素含有量 [質量%]	Na元素含有量 [ppm]	K元素含有量 [ppm]	Fe元素含有量 [ppm]	BET比表面積 [m^2/g]	ラマンスペクトル	
								R値 [I_D/I_G]	Gバンド半値幅 cm^{-1}
実施例	1	0.383	1.351	0	150	22	2100	1.34	72.5
	2	0.373	1.322	0	20	18	2110	1.35	72.8
	3	0.125	0.821	5	35	20	2050	1.38	82.7
	4	0.105	0.815	13	60	21	2000	1.40	83.8
	5	0.082	0.803	21	80	19	2000	1.41	84.3
比較例	1	0.421	1.314	0	180	7	1610	1.27	71.6
	2	0.148	0.958	11	85	13	1550	1.35	83.2
	3	0.468	1.623	0	13000	90	2080	1.20	67.8

[0074] ［炭素材含有膜の作製］

実施例１～５および比較例１～３で得られた炭素質材料（１）～（８）それぞれに、ＪＳＲ（株）のスチレンブタジエンラバー（ＳＢＲ）と第一工業製薬（株）のカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）を、電極材料：ＳＢＲ：ＣＭＣ＝９０：３：２（質量比）になるように水と混合し、スラリーを得た。得られたスラリーを白色スライドガラスにバーコーターで塗工後、８０℃熱風乾燥し、ガラスチューブオーブンを用いて減圧雰囲気下１５０℃で７時間乾燥して炭素材含有膜（１）～（８）を得た。得られた炭素材含有膜（１）～（８）の厚みはそれぞれ１００μｍであった。

[0075] 上記で得た炭素材含有膜（１）～（８）を、ローレスタＧＰ（株式会社三菱化学アナリテック製）を用いてシート抵抗を測定した。

[0076] ［炭素材含有電極の作製］

実施例１～５および比較例１～３で得られた炭素質材料（１）～（８）それぞれに、ＪＳＲ（株）のスチレンブタジエンラバー（ＳＢＲ）と第一工業

製薬（株）のカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）を、電極材料：ＳＢＲ：ＣＭＣ＝９０：３：２（質量比）になるように水と混合し、スラリーを得た。得られたスラリーを厚み２０μｍの宝泉（株）のエッチドＡｌ箔にバーコーターで塗工後、ガラスチューブオーブンを用いて減圧雰囲気下１５０℃で７時間乾燥して炭素材含有電極（１）～（８）を得た。得られた炭素材含有電極（１）～（８）の厚みはそれぞれ１００μｍであった。

[0077] ［抵抗測定用セルの組み立て］

上記で得た炭素材含有電極（１）～（８）をそれぞれ用いて、以下の手順に従って抵抗測定用セルを作製した。

炭素材含有電極の抵抗特性は２０３２型コインセルを作製して評価した。２０３２型コインセル部材は宝泉（株）から入手した。炭素材含有電極は１４ｍｍΦに打抜いたものを用いた。セパレータは日本板硝子（株）のガラス繊維セパレータを１７ｍｍΦに打抜いて用いた。電解液は富山薬品工業（株）の１．４ｍｏｌ／Ｌのトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートのプロピレンカーボネート溶液（ＴＥＭＡ－ＢＦ４／ＰＣ）を用いた。コインセルの作製はアルゴン雰囲気下のグローブボックス中で行った。上記の炭素材含有電極２枚を、セパレータを介して重ね合わせてコインセルの中に入れ、電解液を注入して炭素材含有電極やセパレータを充分に含浸させた後、かしめ機を用いて封止した。

[0078] ＜内部抵抗算出方法＞

充放電装置（（株）計測器センター製ＢＬＳ５５１６）にコインセルを接続し、２５℃で、電圧が３．３Ｖになるまで電流密度３ｍＡ／ｃｍ^{2}で定電流充電を行い、続けて、３．３Ｖの電圧を印加した状態で２００時間保持した。その後、定電流（電流密度３ｍＡ／ｃｍ^2）で放電を行った。このとき、放電時間１０秒～３０秒の電圧降下特性を、最小二乗法を用いて直線近似し、この直線の放電開始時間のおける切片（電圧値）を算出した。この電圧値と充電電圧３．３Ｖの差をΔＶとし、下式から炭素材含有電極の内部抵抗（３．３Ｖ２００時間電圧維持後）を算出した。

$R = \Delta V / I$

R：内部抵抗（Ω）

ΔＶ：降下電圧（Ｖ）

Ｉ：放電電流（Ａ）

[0079] ＜分析および試験結果＞

上記炭素材含有膜（１）～（８）のシート抵抗および上記炭素材含有電極（１）～（８）の内部抵抗の測定結果を、表３に示す。

[0080] [表3]

		シート抵抗（Ω／□）	3.3V25℃ 200Hr 内部抵抗（Ω）
実施例	1	260	130
	2	240	115
	3	152	90
	4	124	76
	5	95	60
比較例	1	520	430
	2	185	315
	3	585	420

[0081] 表３より、実施例１～５で得られた炭素質材料（１）～（５）を用いた場合、水素元素含有量や酸素元素含有量が多い、比較例１および３で得られた炭素質材料（６）および（８）を用いた場合と比較して、大幅にシート抵抗が低くなり、導電性向上が観測された。また、水素元素含有量や酸素元素含有量が少ない場合であっても、ＢＥＴ比表面積が１８００m^2／ｇ未満であると長時間使用した場合の内部抵抗が増加した（比較例２）のに対して、実施例１～５で得られた炭素質材料（１）～（５）では、長時間使用した場合であっても内部抵抗の増加を抑制できることが観測された。

請求の範囲

[請求項1] ＢＥＴ法による比表面積が１８００～３０００ｍ^2／ｇであり、水素元素の含有量が０．４２質量％以下であり、酸素元素の含有量が１．５質量％以下である、植物由来の炭素質材料。

[請求項2] カリウム元素の含有量が５００ｐｐｍ以下である、請求項１に記載の炭素質材料。

[請求項3] 鉄元素の含有量が２００ｐｐｍ以下である、請求項１または２に記載の炭素質材料。

[請求項4] 平均粒子径１００～１００００μｍ、ＢＥＴ法による比表面積１６００～３０００ｍ^2／ｇの植物由来の活性炭を、ハロゲン化合物を含む不活性ガス雰囲気中で５００℃～１２５０℃で熱処理して炭素質材料を得る気相脱灰工程を含む、請求項１～３のいずれかに記載の炭素質材料の製造方法。

[請求項5] 平均粒子径１００～１００００μｍ、ＢＥＴ法による比表面積１６００～３０００ｍ^2／ｇの植物由来の活性炭にアルカリ金属水酸化物を添着する工程、および、前記工程により得られたアルカリ金属水酸化物添着活性炭を、ハロゲン化合物を含む不活性ガス雰囲気中、５００℃～１２５０℃で熱処理して炭素質材料を得る、気相脱灰工程を含む、請求項１～３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/JP2018/006784

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C01B32/30(2017.01)i, H01G11/42(2013.01)i, H01G11/44(2013.01)i, H01G11/34(2013.01)n, H01M4/62(2006.01)n

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. C01B32/30, H01G11/42, H01G11/44, H01G11/34, H01M4/62

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/JST7580/JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2014/077229 A1 (KURARAY CHEMICAL CO., LTD.) 22 May 2014, paragraphs [0031], [0039], [0043], [0048], [0089] & US 2015/0287545 A1, paragraphs [0039], [0047], [0051], [0056], [0099] & CN 104903984 A	1-3 4 5
Y	WO 2014/034859 A1 (KUREHA CHEMICAL IND CO., LTD.) 06 March 2014, claim 1, paragraphs [0020]-[0023] & US 2015/0270072 A1, claim 1, paragraphs [0038]-[0041] & EP 2892066 A1 & CN 104641435 A	2-4

☒ 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
15.03.2018	03.04.2018
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/JP2018/006784

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 2014/034858 A1 (KUREHA CHEMICAL IND CO., LTD.) 06 March 2014, paragraph [0012] & US 2016/0064735 A1, paragraph [0023] & EP 2892095 A1 & CN 104641499 A	2-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／００６７８４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01B32/30(2017.01)i, H01G11/42(2013.01)i, H01G11/44(2013.01)i, H01G11/34(2013.01)n, H01M4/62(2006.01)n

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.　C01B32/30, H01G11/42, H01G11/44, H01G11/34, 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	１９７１－２０１８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/JST7580/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
X Y A	WO 2014/077229 A1（クラレケミカル株式会社）2014.05.22, 段落００３１、００３９、００４３、００４８、００８９ &US 2015/0287545 A1, 段落００３９、００４７、００５１、００５６、００９９ &CN 104903984 A	1-3 4 5
Y	WO 2014/034859 A1（株式会社クレハ）2014.03.06, 請求項１、段落００２０－００２３ & US 2015/0270072 A1, 請求項１、段落００３８－００４１ & EP 2892066 A1 & CN 104641435 A	2-4

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１５．０３．２０１８	０３．０４．２０１８

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）　４Ｇ　６１０９
神▲崎▼　賢一
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
Y	WO 2014/034858 A1（株式会社クレハ）2014.03.06，段落００１２ & US 2016/0064735 A1，段落００２３ & EP 2892095 A1 & CN 104641499 A	2-4