

(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
2015 年 9 月 3 日(03.09.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/129200 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/000734
- (22) 国際出願日: 2015 年 2 月 17 日(17.02.2015)
- (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 2014-039741 2014 年 2 月 28 日(28.02.2014) JP
特願 2014-039742 2014 年 2 月 28 日(28.02.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 Tokyo (JP). 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP). クラレケミカル株式会社(KURARAY CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7050025 岡山県備前市鶴海 4 3 4 2 Okayama (JP). 株式会社クレハ・バッテリー・マテリアルズ・ジャパン(KUREHA BATTERY MATERIALS JAPAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 太田 有紀(OHTA, Yuki); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 小川 秋水(OGAWA, Akimi); 〒7050025 岡山県備前市鶴海 4 3 4 2 クラレケミカル株式会社内 Okayama (JP). 有馬 淳一(ARIMA, Junichi); 〒7050025 岡山県備前市鶴海 4 3 4 2 クラレケミカル株式会社内 Okayama (JP). 小役丸 健一(KOYAKUMARU, Kenichi); 〒7050025 岡山県備前市鶴海 4 3 4 2 クラレケミカル株式会社内 Okayama (JP). 趙 俊相(CHO, Jun-Sang); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 佐野 桂一(SANO, Keiichi); 〒7050025 岡山県備前市鶴海 4 3 4 2 クラレケミカル株式会社内 Okayama (JP). 奥野 壮敏(OKUNO, Taketoshi); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 岩崎 秀治(IWASAKI, Hideharu); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 多田 靖浩(TADA, Yasuhiro); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 今治 誠(IMAJI, Makoto); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号株式会社クレハ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 鎌田 耕一, 外(KAMADA, Koichi et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 4 丁目 3 番 2 5 号梅田プラザビル別館 8 階 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING CARBONACEOUS MATERIAL FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用炭素質材料の製造方法

(57) Abstract: The disclosed manufacturing method is a method for manufacturing a carbonaceous material for a non-aqueous electrolyte secondary cell, including: a step of firing a mixture of a volatile organic substance and a carbon precursor having a specific surface area of 100-500 m²/g in an inert gas atmosphere of 800-1400°C and obtaining a carbonaceous material.

(57) 要約: 開示される製造方法は、比表面積 100~500 m²/g の炭素前駆体と揮発性有機物との混合物を 800~1400°C の不活性ガス雰囲気下で焼成し、炭素質材料を得る工程、を具備する、非水電解質二次電池用炭素質材料の製造方法である。



WO 2015/129200 A1

明 細 書

発明の名称： 非水電解質二次電池用炭素質材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池の負極に適した炭素質材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、携帯電話やノートパソコンのような小型携帯機器に広く用いられている。リチウムイオン二次電池の負極材としては、黒鉛の理論容量 372 mAh/g を超える量のリチウムのドーピング（充電）及び脱ドーピング（放電）が可能な難黒鉛化性炭素が開発され（例えば特許文献1）、使用されてきた。

[0003] 難黒鉛化性炭素は、例えば石油ピッチ、石炭ピッチ、フェノール樹脂、植物を炭素源として得ることができる。これらの炭素源の中でも、植物は栽培することによって持続して安定的に供給可能な原料であり、安価に入手できるため注目されている。また、植物由来の炭素原料を焼成して得られる炭素質材料には、細孔が多く存在するため、大きな充放電容量を有することが期待される（例えば特許文献1、特許文献2）。

[0004] 一方、近年、環境問題への関心の高まりから、リチウムイオン二次電池の車載用途での開発が進められ、実用化されつつある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平9-161801号公報

特許文献2：特開平10-21919号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特に車載用途でのリチウムイオン電池に用いられる炭素質材料には、充放電効率が良好であり、劣化が生じにくいことが求められる。

[0007] 本発明の目的は、非水電解質二次電池（例えばリチウムイオン二次電池）の負極に用いる炭素質材料（非水電解質二次電池用炭素質材料）の製造に適した方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、
比表面積 $100 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ の炭素前駆体と揮発性有機物との混合物を $800 \sim 1400^\circ\text{C}$ の不活性ガス雰囲気下で焼成し、炭素質材料を得る工程、
を具備する、
非水電解質二次電池用炭素質材料の製造方法、を提供する。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、良好な充放電効率を有し、充放電効率が低下しにくい、非水電解質二次電池用炭素質材料の製造に適した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

[0010] 以下は本発明の実施形態を例示する説明であって、本発明を以下の実施形態に制限する趣旨ではない。なお、本明細書において、常温とは 25°C を指す。また、本明細書において、 1360 cm^{-1} 付近のピークとは、 1360 cm^{-1} にピークトップが存在するピークに限らず、 1360 cm^{-1} にピークの中腹が存在するピークも包含される。

[0011] （非水電解質二次電池用炭素質材料）

本実施形態では、炭素前駆体と揮発性有機物との混合物を $800 \sim 1400^\circ\text{C}$ の不活性ガス雰囲気下で焼成して非水電解質二次電池用炭素質材料が得られる。

[0012] 炭素前駆体、すなわち炭素質材料の前駆体は、植物由来の炭素材（以下、「植物由来のチャー」と称することがある）から製造することができる。なお、チャーは、一般には、石炭を加熱した際に得られる溶融軟化しない炭素分に富む粉末状の固体を意味するが、ここでは、その他の有機物を加熱して

得られる溶融軟化しない炭素分に富む粉末状の固体も含む意味で用いている。

[0013] 植物由来のチャーの原料となる植物（以下、「植物原料」と称することがある）としては、例えば、椰子殻、珈琲豆、茶葉、サトウキビ、果実（例えば、みかん、バナナ）、藁、籾殻、広葉樹、針葉樹、竹を例示できる。この例示は、本来の用途に供した後の廃棄物（例えば、使用済みの茶葉）、あるいは植物原料の一部（例えば、バナナやみかんの皮）を包含する。これらの植物原料は、単独で又は２種以上組み合わせて使用することができる。これらの植物原料の中では、大量入手が容易な椰子殻が好ましい。

[0014] 椰子殻としては、例えば、パームヤシ（アブラヤシ）、ココヤシ、サラク、オオミヤシの椰子殻を用いることができる。これらの椰子殻は、単独又は組み合わせて使用することができる。椰子殻としては、食品、洗剤原料、バイオディーゼル油原料等として利用され、大量に発生するバイオマス廃棄物である、ココヤシ及びパームヤシが特に好ましい。

[0015] 植物原料から植物由来のチャーを製造する方法は、例えば植物原料を 300℃以上の不活性ガス雰囲気下で熱処理（以下、「仮焼成」と称することがある）することによって実施できる。

[0016] ただし、植物由来のチャーとして、椰子殻チャー等として市販されているチャーを用いてもよい。

[0017] 植物由来のチャーから製造された炭素質材料は、多量の活物質をドーピング可能であることから、非水電解質二次電池の負極材料として基本的には適している。しかし、植物由来のチャーには、植物に含まれていた金属元素が多く含有されている。例えば、椰子殻チャーは、カリウムを 0.3%程度、鉄を 0.1%程度含んでいる。このような金属元素を多く含んだ炭素質材料を負極として用いると、非水電解質二次電池の電気化学的な特性に好ましくない影響を与えることがある。

[0018] また、植物由来のチャーは、カリウム、鉄とともに、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、カルシウム

）、遷移金属（例えば、銅）等を含む場合もある。炭素質材料がこれらの金属元素を含む場合にも、非水電解質二次電池の電池性能に好ましくない影響を与える可能性がある。

[0019] さらに、本発明者の検討により、灰分により炭素質材料の細孔が閉塞され、電池の充放電容量に悪影響を及ぼす場合があることが確認されている。

[0020] 従って、植物由来のチャーに含まれているこのような灰分（アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属等の金属元素）は、炭素質材料を得るための焼成の前に、脱灰処理によって減少させておくことが望ましい。脱灰方法は、例えば、塩酸、硫酸等の鉱酸、酢酸、蟻酸等の有機酸等を含む酸性水を用いて金属分を抽出脱灰する方法（液相脱灰）、塩化水素等のハロゲン含有化合物を含有した高温の気相に暴露させて脱灰する方法（気相脱灰）として実施することができる。適用する脱灰方法を限定する趣旨ではないが、以下では、脱灰後に乾燥処理の必要がない点で好ましい気相脱灰について説明する。

[0021] 気相脱灰では、植物由来のチャーを、ハロゲン含有化合物を含む気相中で熱処理することが好ましい。ハロゲン含有化合物とは、例えば、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（ C l F ）、塩化ヨウ素（ l C l ）、臭化ヨウ素（ l B r ）、塩化臭素（ B r C l ）である。熱分解によりこれらのハロゲン含有化合物を発生する化合物、又はこれらの混合物を用いて気相脱灰を実施してもよい。好ましいハロゲン含有化合物は塩化水素である。

[0022] 気相脱灰において、ハロゲン含有化合物は、不活性ガスと混合して使用してもよい。不活性ガスは、植物由来のチャーを構成する炭素成分と反応しないガスであればよい。不活性ガスとしては、例えば、窒素、ヘリウム、アルゴン、クリプトン、又はそれらの混合ガスを用いることができる。好ましい不活性ガスは窒素である。

[0023] 気相脱灰において、ハロゲン含有化合物と不活性ガスとの混合比は、十分な脱灰が達成できる限り限定されないが、例えば不活性ガスに対するハロゲ

ン含有化合物の比率は0.01～10.0体積%であり、好ましくは0.05～8.0体積%であり、さらに好ましくは0.1～5.0体積%である。

[0024] 気相脱灰の温度は、例えば500～950℃、好ましくは600～940℃、より好ましくは650～940℃、さらに好ましくは850～930℃である。脱灰温度が低すぎると、脱灰効率が低下し、十分に脱灰できないことがある。脱灰温度が高くなりすぎると、ハロゲン含有化合物による賦活が起きることがある。気相脱灰の時間は、特に制限されるものではないが、例えば5～300分であり、好ましくは10～200分であり、より好ましくは20～150分である。

[0025] 気相脱灰の条件は、炭素前駆体の諸物性、例えば後述するラマンスペクトルのピークの半値幅及び比表面積に影響を与えることがある。

[0026] 気相脱灰により、植物由来のチャーに含まれているカリウム、鉄等の含有率は低下する。気相脱灰処理後に得られる炭素前駆体に含まれるカリウムの含有率は、0.1重量%以下が好ましく、0.05重量%以下がより好ましく、0.03重量%以下がさらに好ましい。気相脱灰処理後に得られる炭素前駆体に含まれる鉄の含有率は、0.02重量%以下が好ましく、0.015重量%以下がより好ましく、0.01重量%以下がさらに好ましい。

[0027] 気相脱灰の対象となる植物由来のチャーの粒子径が小さすぎる場合、除去されたカリウム等を含む気相と植物由来のチャーとの分離が困難になり得ることから、粒子径の平均値の下限は100μm以上が好ましく、300μm以上がより好ましく、500μm以上がさらに好ましい。また、粒子径の平均値の上限は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。

[0028] 気相脱灰に用いる装置は、植物由来のチャーとハロゲン含有化合物を含む気相とを混合しながら加熱できる装置であれば、特に限定されない。例えば、流動炉を用い、流動床等による連続式又はバッチ式の層内流通方式により気相脱灰を実施することができる。気相の供給量（流動量）は、例えば植物由来のチャー1g当たり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。

[0029] 気相脱灰を行った後に、気相脱灰処理後の炭素前駆体の脱酸処理を実施してもよい。例えば、植物由来のチャーにハロゲン含有化合物と窒素ガスとを供給しながら加熱処理して気相脱灰を行った後、ハロゲン含有化合物の供給のみを停止し、窒素ガスを供給しながらさらに処理を続けることによって、気相脱酸処理を行うことができる。

[0030] 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において、炭素前駆体の 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値は $230\sim 260\text{ cm}^{-1}$ の範囲にあることが好ましく、 $235\sim 250\text{ cm}^{-1}$ の範囲にあることがより好ましい。ラマンスペクトルの 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値幅は、炭素前駆体が有する非晶質の量と関連する。ラマンスペクトルの 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値幅が上記の範囲に含まれる炭素前駆体を焼成すると、熱的に安定な構造が形成され、結晶構造が発達しやすい。その結果、このような炭素前駆体を焼成して得られる炭素質材料に含まれる微細欠陥の量を、十分に減少できると考えられる。このような欠陥の少ない炭素質材料は、非水電解質二次電池の電気抵抗の抑制に寄与し得る。

[0031] なお、ラマンスペクトルは後述する方法を用いて測定することができる。本明細書において、半値幅とは、半値全幅（FWHM）を示す。ラマンスペクトルの 1360 cm^{-1} 付近のピークは、Dバンドと呼ばれ、炭素前駆体や炭素質材料における非弾性散乱を伴う二重共鳴効果によってラマンスペクトルに現れるピークである。

[0032] 炭素前駆体は、必要に応じて、粉碎工程、分級工程を経て、その平均粒子径を調整される。

[0033] 粉碎工程では、炭素前駆体を粉碎し、焼成工程後の炭素質材料の平均粒子径が例えば $3\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲になるように調整する。

[0034] 粉碎工程は、例えばジェットミル、ボールミル、ハンマーミル、又はロッドミル等の粉碎機を用いて実施することができる。炭素前駆体に含まれる微粉の量を減らすためには、粉碎工程において、分級機能を備えたジェットミ

ルを使用することが好ましい。ボールミル、ハンマーミル、又はロッドミル等を用いる場合は、粉碎工程後に分級を行うことで微粉を取り除くことができる。

[0035] 分級工程では、炭素前駆体を粒子径に基づいて選別する。分級工程によって、例えば炭素前駆体に含まれる微粉の量を減少させることができ、より具体的には粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子を除くことができる。また、炭素前駆体を分級することによって、炭素前駆体を焼成して得られる炭素質材料の粒子径を正確に調整することが可能となる。

[0036] 分級方法は、例えば篩を用いた分級、湿式分級、乾式分級により実施することができる。湿式分級機としては、例えば重力分級、慣性分級、水力分級、遠心分級等の原理を利用した分級機を挙げることができる。乾式分級機としては、沈降分級、機械的分級、遠心分級等の原理を利用した分級機を挙げることができる。

[0037] 本実施形態において、炭素前駆体の比表面積は、 $100\sim500\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、好ましくは $200\sim500\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあり、場合によっては $200\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある。上記の範囲の比表面積を有する炭素前駆体を焼成することによって、炭素質材料の有する微細孔を減少させることができる。このような炭素質材料を非水電解質二次電池に用いると、炭素質材料に含まれる水分に起因する反応、例えば電解液の加水分解反応や水の電気分解反応が生じにくく、電解液の加水分解により生じる酸や水の電気分解により生じるガスの発生が抑制される。さらに、この炭素質材料は、比表面積が小さいため、空気雰囲気下において酸化されにくく、炭素質材料の酸化に起因する非水電解質二次電池の電池性能の低下を抑制することができる。また、この炭素質材料は、比表面積が小さいため、炭素質材料とリチウムイオンとの接触可能な面積が小さく、リチウムイオンの利用効率の低下の一因である炭素質材料とリチウムイオンとの反応が発生しにくい。従って、この炭素質材料を用いると、非水電解質二次電池におけるリチウムイオンの利用効率を向上させることができる。炭素前駆体の比表面積は、気相脱灰の温

度等の条件を制御することによって調整できる。なお、本明細書において、比表面積はBET法（窒素吸着BET3点法）により定まる比表面積（BET比表面積）を意味する。具体的には、比表面積は、後述する方法を用いて測定することができる。

[0038] 炭素前駆体と揮発性有機物との混合物を焼成することによって、本実施形態の炭素質材料が得られる。炭素前駆体は、揮発性有機物と混合して焼成されることにより、比表面積が低減した炭素質材料となる。炭素前駆体と揮発性有機物とを混合して焼成することにより、炭素質材料への二酸化炭素の吸着量を低減することができる。

[0039] 揮発性有機物としては、常温で固体状態であり、残炭率が5重量%未満である有機物が好ましい。揮発性有機物としては、植物由来のチャーから製造される炭素前駆体の比表面積を低減させることのできる揮発物質（例えば、炭化水素系ガスやタール）を発生させるものが好ましい。

[0040] 揮発性有機物としては、例えば熱可塑性樹脂、低分子有機化合物を用いることができる。具体的には、熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリル酸エステル等を用いることができる。なお、この明細書において、（メタ）アクリルとは、メタクリルとメタアクリルの総称である。低分子有機化合物としては、トルエン、キシレン、メシチレン、スチレン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、ピレン等を用いることができる。このような揮発性有機物は、焼成温度下で揮発し、熱分解した場合に炭素前駆体の表面を酸化賦活しないものが好ましい。従って、熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンを用いることが好ましい。低分子有機化合物としては、さらに安全上の観点から常温下において揮発性が小さいことが好ましく、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、ピレン等を用いることが好ましい。

[0041] 残炭率は、試料を不活性ガス中で強熱した後の強熱残分の炭素量を定量することにより測定する。強熱とは、揮発性有機物およそ1g（この正確な重

量を W_1 (g) とする) を坩堝に入れ、1 分間に20リットルの窒素を流しながらこの坩堝を電気炉にて、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で常温から 800°C まで昇温、その後 800°C で1時間熱することである。このときの残存物を強熱残分とし、その重量を W_2 (g) とする。

[0042] 次いで上記強熱残分について、JIS (日本工業規格) M8819 : 1997 に定められた方法に準拠して元素分析を行い、強熱残分中の炭素の重量割合 P_1 (%) を測定する。これらの得られた値を用いて、残炭率 P_2 (%) は以下の式により算出する。

[0043] [数1]

$$P_2 = P_1 \times \frac{W_2}{W_1}$$

[0044] 炭素前駆体と揮発性有機物との混合物は、炭素前駆体と揮発性有機物とを97 : 3 ~ 40 : 60の重量比で含むことが好ましい。この混合物における炭素前駆体と揮発性有機物との重量比は、より好ましくは95 : 5 ~ 60 : 40であり、さらに好ましくは93 : 7 ~ 80 : 20である。揮発性有機物が上記の比率で含まれた混合物を用いることによって、炭素前駆体に対する揮発性有機物の吸着の効率が良好になり、得られる炭素質材料の比表面積を十分に低減することができる。

[0045] 炭素前駆体と揮発性有機物との混合は、炭素前駆体と揮発性有機物とを粉碎装置に同時に供給することにより実施してもよい。また、粉碎工程の後に、公知の混合方法を用いて炭素前駆体と揮発性有機物とを混合してもよい。このような揮発性有機物は粒子形状であることが好ましい。揮発性有機物を炭素前駆体に均一に分散させる観点から、揮発性有機物の平均粒子径は好ましくは $0.1 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $2 \sim 600 \mu\text{m}$ である。

[0046] 炭素前駆体と揮発性有機物との混合物は、炭素前駆体及び揮発性有機物以外の成分をさらに含んでもよい。炭素前駆体及び揮発性有機物以外の成分としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、金属系材料、合金系材料、又は

酸化物系材料を用いることができる。このような成分の含有比率は、炭素前駆体と揮発性有機物との混合物100重量部に対して、好ましくは50重量部以下であり、より好ましくは30重量部以下であり、さらに好ましくは20重量部以下であり、最も好ましくは10重量部以下である。

[0047] 焼成工程では、炭素前駆体と揮発性有機物との混合物を800～1400℃で焼成する。

[0048] 焼成工程は、

(a) 炭素前駆体と揮発性有機物との混合物を800～1400℃で焼成する焼成工程（本焼成工程）のみであってもよく、

(b) 炭素前駆体と揮発性有機物との混合物を350℃以上800℃未満で予備焼成する工程（予備焼成工程）と、その後800～1400℃で焼成する焼成工程（本焼成工程）とを具備していてもよい。

[0049] （予備焼成）

予備焼成工程を実施する温度は、400℃以上であることがより好ましい。予備焼成工程は、本焼成と同様、不活性ガス雰囲気中で実施することが好ましい。予備焼成工程は、減圧下、例えば10kPa以下、で実施できる。予備焼成工程を実施する時間は、例えば0.5～10時間の範囲、好ましくは1～5時間の範囲である。予備焼成工程を実施すると、本焼成工程における揮発分や過剰なタール分の発生を軽減して、焼成機の負担を軽減することができる。

[0050] （本焼成）

本焼成工程を実施する温度は、800～1400℃であり、1000～1350℃であることが好ましく、1100～1300℃であることがより好ましい。本焼成工程は、不活性ガス雰囲気下で実施する。本明細書において、不活性ガス雰囲気とは、不活性ガスを主成分、すなわち50体積%以上を占める成分とし、炭素に対する活性が高い酸素に代表される酸化性ガスを含まない雰囲気を言う。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等の前述のガスを用いることができる。不活性ガス雰囲気は、不活性ガスから構成されるこ

とが好ましいが、不活性ガスとともに、ハロゲン含有化合物等を含有していてもよい。また、本焼成工程は、減圧下、例えば10kPa以下、で実施できる。本焼成工程を実施する時間は、例えば0.05～10時間、好ましくは0.05～8時間、より好ましくは0.05～6時間である。

[0051] 炭素質材料の窒素吸着BET3点法により求められる比表面積は、好ましくは $1\text{ m}^2/\text{g} \sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $1.2\text{ m}^2/\text{g} \sim 9.5\text{ m}^2/\text{g}$ であり、さらに好ましくは $1.4\text{ m}^2/\text{g} \sim 9.0\text{ m}^2/\text{g}$ である。炭素質材料の比表面積が小さすぎると、炭素質材料に対するリチウムイオンの吸着量が少なくなり、この炭素質材料を用いた非水電解質二次電池の充電容量が低下することがある。比表面積が大きすぎると、リチウムイオンが炭素質材料の表面で反応し、この炭素質材料を用いた非水電解質二次電池におけるリチウムイオンの利用効率が低くなることがある。

[0052] 炭素質材料は、広角X線回折法からBragg式を用いて算出される(002)面の平均面間隔 d_{002} が、0.38nm以上0.40nm以下の範囲にあることが好ましく、0.381nm以上0.389nm以下の範囲にあることがより好ましい。炭素質材料の(002)面の平均面間隔 d_{002} が小さすぎる場合には、炭素質材料にリチウムイオンがドーピング及び脱ドーピングする時の抵抗が大きくなることがある。その結果、この炭素質材料を用いた非水電解質二次電池における入出力特性が低下することがある。また、炭素質材料はリチウムイオンのドーピング及び脱ドーピング時に膨張収縮を繰り返すため、炭素質材料が損傷を受けることがあり、電池材料としての安定性が低下することがある。炭素質材料の(002)面の平均面間隔 d_{002} が大きすぎる場合には、リチウムイオンの拡散抵抗は小さくなるものの、炭素質材料の体積が大きくなるため、炭素質材料の体積あたりの実効容量が小さくなることがある。

[0053] 炭素質材料に含まれる窒素原子の量は、少ないほどよいが、元素分析により得られた分析値(炭素質材料の重量に対する炭素質材料に含まれる窒素原子の重量の比率)が0.5重量%以下であることが好ましい。このような炭素質材料を非水電解質二次電池に用いると、リチウムイオンと炭素質材料に

含まれる窒素原子との反応を抑制できる。このような炭素質材料を用いると、窒素原子を含む炭素質材料と空気中の酸素との反応が生じにくくなる。

[0054] 炭素質材料に含まれる酸素原子の量は、少ないほどよいが、元素分析により得られた分析値（炭素質材料の重量に対する炭素質材料に含まれる酸素原子の重量の比率）が0.25重量%以下であることが好ましい。このような炭素質材料を非水電解質二次電池に用いると、リチウムイオンと炭素質材料に含まれる酸素原子との反応が生じにくい。このような炭素質材料には空気中の水分が吸着されにくい。

[0055] ラマンスペクトルにおいて観察される炭素質材料の 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値は、 $155\sim190\text{ cm}^{-1}$ の範囲にあることが好ましく、 $175\sim190\text{ cm}^{-1}$ の範囲にあることがより好ましく、 $175\sim180\text{ cm}^{-1}$ の範囲にあることがさらに好ましい。このような炭素質材料にはより多くのリチウムイオン及びリチウムクラスターが吸蔵され得るため、この炭素質材料を用いると、良好な電池特性を有する非水電解質二次電池を得ることが可能になる。また、この炭素質材料は良好な導電性を有するため、この炭素質材料を用いた非水電解質二次電池は十分な放電特性（放電容量）を有することができる。なお、リチウムクラスターとは、リチウムイオン間の相互作用によりリチウムイオンが結合したものである。リチウムイオンは、リチウムイオン又はリチウムクラスターの状態で炭素質材料に吸蔵されるが、リチウムクラスターを形成して吸蔵されることによって電池特性のより良好な非水電解質二次電池を得ることができる。炭素質材料の吸湿性を特に抑制する観点から、炭素質材料の半値幅の値は、上記の範囲内で小さい値であることが、好ましい。

[0056] 焼成前の炭素前駆体のレーザーラマン分光法により観測されるラマンスペクトルの 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値と、焼成後に得られる炭素質材料の 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値との差（半値幅の値の差）は、 50 cm^{-1} 以上 88 cm^{-1} 以下の範囲にあることが好ましい。この半値幅の値の差は、 50 cm^{-1} 以上 84 cm^{-1} 以下の範囲にあることがより好ましく

、 55 cm^{-1} 以上 83 cm^{-1} 以下の範囲にあることがさらに好ましく、 60 cm^{-1} 以上 80 cm^{-1} 以下の範囲にあることが特に好ましい。半値幅の値の差が 50 cm^{-1} 以上になるように炭素前駆体を焼成すると、熱的に安定な構造が形成されやすくなるために、結晶性の高い炭素質材料が得られると考えられる。このような炭素質材料は、非電解質二次電池の充放電効率の向上に寄与し得る。炭素質材料の吸湿性を特に抑制する観点からは、半値幅の値の差が大きいことが好ましい。吸湿性を低減した炭素質材料においては、炭素質材料に含まれる水分に起因する反応が生じにくく、炭素質材料が劣化しにくい。しかし、半値幅の値の差が大きくなりすぎると、焼成工程において炭素質材料に欠陥が形成されることがある。欠陥を有する炭素質材料を用いると、非水電解質二次電池の充放電の効率が低下することがある。また、半値幅の値の差が大きくなりすぎると、炭素質材料の吸湿性が高くなることがある。吸湿性の高い炭素質材料を非水電解質二次電池に用いると、炭素質材料に含まれる水分に起因する反応、例えば電解液の加水分解反応や水の電気分解反応が生じることがある。これらの反応により生じた酸又はガス、具体的には電解液の加水分解反応により生じた酸や水の電気分解反応により生じたガス、により、炭素質材料が劣化することがある。

[0057] 上記のように、炭素質材料の(002)面の平均面間隔 d_{002} 、比表面積、ラマンスペクトルにおいて観察される炭素前駆体の 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値と、炭素質材料の 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値との差は、炭素質材料の劣化の抑制と吸湿性の抑制、さらにこの炭素質材料を非水電解質二次電池の負極として用いた場合に良好な充放電容量を得ることに効果がある。従って、本発明は、その別の側面から、

非水電解質二次電池用炭素質材料の製造方法であって、

炭素前駆体と揮発性有機物とを $800\sim 1400^{\circ}\text{C}$ の不活性ガス雰囲気下で焼成し、炭素質材料を得る工程、
を具備し、

広角X線回折法においてBragg式を用いて算出される、前記炭素質材

料の(002)面の平均面間隔 d_{002} が0.38~0.40 nmの範囲にあり、

窒素吸着BET3点法により求めた前記炭素質材料の比表面積が1~10 m²/gの範囲にあり、

ラマンスペクトルにおいて観察される前記炭素前駆体の1360 cm⁻¹付近のピークの半値幅の値と、前記炭素質材料の1360 cm⁻¹付近のピークの半値幅の値との差が50~84 cm⁻¹である、

非水電解質二次電池用炭素質材料の製造方法を提供する。

[0058] この側面によれば、良好な充放電効率とともに、さらに低い吸湿性とを有し、炭素質材料の劣化の生じにくい、非水電解質二次電池用炭素質材料の製造方法を提供することができる。

[0059] 本実施形態で得られる炭素質材料の平均粒子径(D_{v50})は、好ましくは3~30 μmである。平均粒子径が小さすぎると、炭素質材料中に含まれる微粉の比率が多くなり、炭素質材料の比表面積が大きくなり過ぎことがある。比表面積の大きな炭素質材料を用いると、炭素質材料と電解液とが反応する可能性が高くなる。このような炭素質材料を非水電解質二次電池に用いると、非水電解質二次電池の不可逆容量が大きくなることがある。ここで、不可逆容量とは、非電解質二次電池に充電した容量(充電容量)と放電容量との差である。また、平均粒子径が小さすぎる炭素質材料を用いて負極電極を製造した場合、炭素質材料間の有する空隙が小さくなり、負極電極中における電解液中のリチウムの移動が制限されることがある。従って、炭素質材料の平均粒子径の下限值は、より好ましくは4 μm以上、特に好ましくは5 μm以上である。また、適切な平均粒子径の炭素質材料を用いると、炭素質材料の粒子内でのリチウムの拡散に起因する抵抗が小さくなり、急速な充放電が可能な非水電解質二次電池を得られる。また、適切な平均粒子径の炭素質材料を用いることによって、集電板へ活物質を塗工する厚みを薄くすることができ、電極の面積を大きくすることができ、その結果非水電解質二次電池の入出力特性を向上することができる。従って、炭素質材料の平均粒子径の上

限値は、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $19\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $17\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $16\text{ }\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0060] (非水電解質二次電池用負極)

本実施形態の非水電解質二次電池用負極は、本発明の非水電解質二次電池用炭素質材料を含むものである。

[0061] 以下において、本実施形態の非水電解質二次電池用の負極の製造方法を具体的に述べる。本実施形態の負極は、本発明の炭素質材料に結合剤（バインダー）を添加し、適切な溶媒を適量添加、混練し、電極合剤を調製し、この電極合剤を金属板等からなる集電板に塗布及び乾燥した後、乾燥後の集電板を加圧成形することにより製造することができる。

[0062] 本発明の炭素質材料を用いると、良好な導電性を有する電極を製造するための電極合剤を調製できる。この電極合剤に、さらに導電助剤を添加することによって、より良好な導電性を有する電極を形成することができる。導電助剤としては、導電性のカーボンブラック、気相成長炭素繊維（VGCF）、ナノチューブ等を用いることができる。十分な導電性及び良好な分散性を有する電極合剤を得る観点から、 $0.5\sim 10$ 重量%（ここで、活物質（炭素質材料）の重量＋結合剤の重量＋導電助剤の重量＝ 100 重量%とする）、好ましくは $0.5\sim 7$ 重量%、さらに好ましくは $0.5\sim 5$ 重量%の導電助剤を配合することができる。

[0063] 電極合剤に含まれる結合剤としては、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、ポリテトラフルオロエチレン、及びSBR（スチレン・ブタジエン・ラバー）とCMC（カルボキシメチルセルロース）との混合物等の電解液と反応しないものを用いることができる。結合剤は、特にPVDFを用いることが好ましい。活物質の表面に付着したPVDFはリチウムイオンの移動を阻害することが少ないため、PVDFを用いると非水電解質二次電池の入出力特性の向上に寄与できるためである。適切な量の結合剤を添加することにより、電極の抵抗値及び電池の内部抵抗を抑制でき、良好な電池特性を有する非

水電解質二次電池を得ることができる。また、適切な量の結合剤を添加することにより、負極材である炭素質材料の粒子相互間の結合が良好になり、炭素質材料と集電材との結合が良好になる。このような結合剤は、溶媒等に溶解又は分散させて用いることができる。例えばP V D Fは、極性溶媒を用いてスラリー状態を形成して用いることができる。このような極性溶媒としては、N－メチルピロリドン（NMP）等を用いることができる。このようなP V D F系の結合剤を用いる場合には、電極合剤の合計重量に対し結合剤を3～13重量%添加することが好ましく、3～10重量%添加することがより好ましい。また、S B R等の水性エマルジョンやCMCは、水に溶解して用いることができる。このような水に溶解して用いることのできる結合剤は、複数の種類を混合して使用することが好ましい。この場合、電極合剤の合計重量に対する結合剤の合計重量の比率は、0.5～5重量%の範囲が好ましく、1～4重量%の範囲がより好ましい。

[0064] 電極活物質層は、一般に集電板の両面に形成されるが、集電板の片面のみに形成されてもよい。適切な厚みの電極活物質層を形成することによって、十分な容量を有し、良好な入出力特性を有する非水電解質二次電池を得ることができる。活物質層（片面当たり）の厚みは、好ましくは10～80 μm であり、さらに好ましくは20～75 μm 、特に好ましくは20～60 μm である。

[0065] （非水電解質二次電池）

本実施形態の非水電解質二次電池は、本発明の非水電解質二次電池用負極を含むものである。本発明の炭素質材料を使用した非水電解質二次電池用負極電極を用いた非水電解質二次電池は、優れた出力特性及び優れたサイクル特性を示す。

[0066] 本発明の炭素質材料（負極材）を用いて、非水電解質二次電池用の負極電極を形成した場合、正極材料、セパレータ、及び電解液等の電池を構成する他の材料は特に限定されることなく、非水溶媒二次電池として従来使用され、あるいは提案されている種々の材料を使用することが可能である。

[0067] 例えば、正極材料としては、層状酸化物系 (LiMO_2 と表されるもので、Mは金属：例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、又は $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mo}_z\text{O}_2$ （ここでx、y、zは組成比を表わす））、オリビン系 (LiMPO_4 で表され、Mは金属：例えば LiFePO_4 等）、スピネル系 (LiM_2O_4 で表され、Mは金属：例えば LiMn_2O_4 等)の複合金属カルコゲン化合物を好ましく用いることができる。これらのカルコゲン化合物は、必要に応じて複数の種類を混合して用いてもよい。これらの正極材料と、適切なバインダー及び電極に導電性を付与するための炭素材料とを用いて、導電性の集電材上に層を形成することにより正極が形成される。

[0068] 非水電解質二次電池に用いる非水溶媒型電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより形成される。非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、 γ -ブチラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、又は1,3-ジオキソラン等の有機溶媒を用いることができる。これらの有機溶媒は、単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。電解質としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、又は $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等を用いることができる。

[0069] 非水電解質二次電池は、上記のようにして形成した正極及び負極と、これらの両極の間に設置した多孔質材料（例えば不織布）等からなる透液性セパレータとを、電解液中に浸漬させることにより形成される。このようなセパレータとしては、二次電池に通常用いられる不織布、その他の多孔質材料を用いることができる。セパレータの代わりに又はセパレータと併用して、電解液を含浸させたポリマーゲルからなる固体電解質を用いることもできる。

実施例

[0070] 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、以下に非水電解質二次電池用炭素質材料の物性値の測定法を記載するが、実施例を含めて、本明細書中に記載する物

性値は、以下の方法により求めた値に基づくものである。

[0071] (窒素吸着法による比表面積測定)

以下にB E Tの式から誘導された近似式を記す。

[0072] [数2]

$$p/[v(p_0-p)] = (1/v_m c) + [(c-1)/v_m c](p/p_0)$$

[0073] 上記の近似式を用いて、液体窒素温度において、窒素吸着による3点法により v_m を求め、次式により試料の比表面積を計算した。

[0074] [数3]

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

[0075] このとき、 v_m は試料表面に単分子層を形成するために必要な吸着量 (cm^3/g)、 v は実測される吸着量 (cm^3/g)、 p_0 は飽和蒸気圧、 p は絶対圧、 c は定数(吸着熱を反映)、 N はアボガドロ数 6.022×10^{23} 、 a (nm^2)は吸着質分子が試料表面で占める面積(分子占有断面積)である。

[0076] 具体的には、日本B E L L社製「B E L L S o r b M i n i」を用いて、以下のようにして液体窒素温度における炭素前駆体又は炭素質材料への窒素の吸着量を測定した。粒子径約5～50 μm に粉砕した炭素前駆体又は炭素質材料を試料管に充填し、試料管を-196℃に冷却した状態で、一旦減圧し、その後所望の相対圧にて炭素前駆体又は炭素質材料に窒素(純度99.999%)を吸着させた。所望の相対圧にて平衡圧に達した時の試料に吸着した窒素量を吸着ガス量 v とした。

[0077] (X線回折法による平均層面間隔 d_{002} 測定)

「株式会社リガク製M i n i F l e x II」を用い、炭素質材料粉末を試料ホルダーに充填し、N i フィルターにより単色化したC u K α 線を線源とし、X線回折図形を得た。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 2θ 値でピーク位置を求める方法)により求め、標準物質用高純度シリコン粉末の(111)面の回折ピークを用いて補正した。C u K α 線の波長を0.15418 nmとし、以下に記すB r a g gの公

式により d_{002} を算出した。

[0078] [数4]

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (\text{Braggの公式})$$

[0079] (ラマンスペクトル)

株式会社堀場製作所製、L a b R A M A R A M I S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、各サンプルにおいて無作為に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において2箇所について測定した。測定条件は、波長範囲50～2000 cm^{-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。

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(1360 cm^{-1} 付近)とGバンド(1590 cm^{-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。

[0080] (元素分析)

株式会社堀場製作所製、酸素・窒素・水素分析装置E M G A - 9 3 0を用いて元素分析を行った。当該装置の検出方法は、酸素：不活性ガス融解－非分散型赤外線吸収法(N D I R)、窒素：不活性ガス融解－熱伝導度法(T C D)、水素：不活性ガス融解－非分散型赤外線吸収法(N D I R)を用いた。校正は、(酸素・窒素) N i カプセル、T i H 2 (H標準試料)、S S - 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N i 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。3検体で分析し、得られた3検体の平均値を分析値とした。

[0081] (残炭率の測定)

残炭率は、試料を不活性ガス中で強熱した後の強熱残分の炭素量を定量することにより測定した。強熱とは、揮発性有機物およそ1g(この正確な重量を W_1 (g)とする)を坩堝にいれ、1分間に20リットルの窒素を流しながら坩堝を電気炉にて、10℃/分の昇温速度で常温から800℃まで昇温

、その後800℃で1時間熱した。このときの残存物を強熱残分とし、その重量を W_2 (g) とした。

次いで上記強熱残分について、JIS (日本工業規格) M8819:1997に定められた方法に準拠して元素分析を行い、強熱残分中の炭素の重量割合 P_1 (%) を測定した。これらの得られた値を用いて、残炭率 P_2 (%) は以下の式により算出した。

[0082] [数5]

$$P_2 = P_1 \times \frac{W_2}{W_1}$$

[0083] (調製例1)

椰子殻を破碎し、500℃で乾留して、粒子径2.360~0.850 mmの椰子殻チャー(粒子径2.360~0.850 mmの粒子を98重量%含有)を得た。この椰子殻チャー100 gに対して、塩化水素ガスを1体積%含む窒素ガスを10 L/分の流量で供給しながら870℃で50分間気相脱灰処理を実施した。その後、塩化水素ガスの供給のみを停止し、窒素ガスを10 L/分の流量で供給しながら、さらに900℃で30分間気相脱酸処理を実施し、炭素前駆体を得た。

得られた炭素前駆体を、ボールミルを用いて平均粒子径10 μ mに粗粉碎した後、コンパクトジェットミル(株式会社セイシン企業製、コジェットシステム α -mk111)を用いて粉碎及び分級し、平均粒子径9.6 μ mの炭素前駆体を得た。得られた炭素前駆体のレーザーラマン分光法により観測されるラマンスペクトルの1360 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値は245 cm^{-1} であった。

[0084] (調製例2)

気相脱灰処理温度及び気相脱酸処理温度を900℃に変更した以外は、調製例1と同様にして、炭素前駆体を得た。得られた炭素前駆体のレーザーラマン分光法により観測されるラマンスペクトルの1360 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値は237 cm^{-1} であった。得られた炭素前駆体の比表面積は、2

10 m²/g であった。

[0085] (調製例 3)

気相脱灰処理温度及び気相脱酸処理温度を 870℃に変更した以外は、調製例 2 と同様にして、炭素前駆体を得た。得られた炭素前駆体の比表面積は、350 m²/g であった。

[0086] (調製例 4)

気相脱灰処理温度及び気相脱酸処理温度を 980℃に変更した以外は、調製例 1 と同様にして、炭素前駆体を得た。得られた炭素前駆体のレーザーラマン分光法により観測されるラマンスペクトルの 1360 cm⁻¹付近のピークの半値幅の値は 220 cm⁻¹であった。

[0087] (調製例 5)

気相脱灰処理温度及び気相脱酸処理温度を 800℃に変更した以外は、調製例 1 と同様にして、炭素前駆体を得た。得られた炭素前駆体のレーザーラマン分光法により観測されるラマンスペクトルの 1360 cm⁻¹付近のピークの半値幅の値は 267 cm⁻¹であった。得られた炭素前駆体の比表面積は、520 m²/g であった。

[0088] (調製例 6)

気相脱灰処理温度及び気相脱酸処理温度を 950℃に変更した以外は、調製例 2 と同様にして、炭素前駆体を得た。得られた炭素前駆体の比表面積は、70 m²/g であった。

[0089] (実施例 1)

調製例 2 で調製した炭素前駆体 9.1 g と、ポリスチレン 0.9 g (積水化成品工業株式会社製、平均粒径 400 μm、残炭率 1.2 重量%) を混合した。この混合物 10 g を、黒鉛製鞘 (縦 100 mm、横 100 mm、高さ 50 mm) に入れ、株式会社モトヤマ製高速昇温炉中、毎分 5 L の窒素流量下、毎分 60℃の昇温速度で 1290℃まで昇温した後、1290℃ (焼成温度) において 11 分間保持し、自然冷却した。炉内温度が 200℃以下に低下したことを確認し、炉内から炭素質材料を取り出した。回収された炭素

質材料は 8.1 g であり、炭素前駆体に対する回収率は 89%であった。得られた炭素質材料の物性を表 1 に示す。

[0090] (実施例 2)

調製例 1 で調製した炭素前駆体を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、炭素質材料を得た。炭素質材料の回収量は、8.1 g であり、炭素前駆体に対する回収率は 89%であった。得られた炭素質材料の物性を表 1 に示す。

[0091] (実施例 3)

焼成温度を 1270℃に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、炭素質材料を得た。炭素質材料の回収量は、8.1 g であり、炭素前駆体に対する回収率は 89%であった。得られた炭素質材料の物性を表 1 に示す。

[0092] (実施例 4)

焼成温度を 1270℃に変更した以外は、実施例 2 と同様にして、炭素質材料を得た。炭素質材料の回収量は、8.1 g であり、炭素前駆体に対する回収率は 89%であった。得られた炭素質材料の物性を表 1 に示す。

[0093] (実施例 5)

焼成温度を 1300℃に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、炭素質材料を得た。炭素質材料の回収量は、8.1 g であり、炭素前駆体に対する回収率は 89%であった。得られた炭素質材料の物性を表 1 に示す。

[0094] (実施例 6)

焼成温度を 1300℃に変更した以外は、実施例 2 と同様にして、炭素質材料を得た。炭素質材料の回収量は、8.1 g であり、炭素前駆体に対する回収率は 89%であった。得られた炭素質材料の物性を表 1 に示す。

[0095] (実施例 7)

焼成温度を 1350℃に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、炭素質材料を得た。炭素質材料の回収量は、8.1 g であり、炭素前駆体に対する回収率は 89%であった。得られた炭素質材料の物性を表 1 に示す。

[0096] (実施例 8)

焼成温度を 1350℃に変更した以外は、実施例 2 と同様にして、炭素質

材料を得た。炭素質材料の回収量は、8.1 gであり、炭素前駆体に対する回収率は89%であった。得られた炭素質材料の物性を表1に示す。

[0097] (実施例9)

調製例3で調製した炭素前駆体を用いた以外は、実施例1と同様にして、炭素質材料を得た。炭素質材料の回収量は8.1 gであり、炭素前駆体に対する回収率は89%であった。得られた炭素質材料の物性を表1に示す。

[0098] (実施例10)

焼成温度を1270℃に変更した以外は、実施例9と同様にして、炭素質材料を得た。炭素質材料の回収量は8.1 gであり、炭素前駆体に対する回収率は89%であった。得られた炭素質材料の物性を表1に示す。

[0099] (実施例11)

1290℃における保持時間を23分に変更した以外は、実施例1と同様にして、炭素質材料を得た。炭素質材料の回収量は8.1 gであり、炭素前駆体に対する回収率は89%であった。得られた炭素質材料の物性を表1に示す。

[0100] (実施例12)

1290℃における保持時間を23分に変更した以外は、実施例9と同様にして、炭素質材料を得た。炭素質材料の回収量は8.1 gであり、炭素前駆体に対する回収率は89%であった。得られた炭素質材料の物性を表1に示す。

[0101] (比較例1)

調製例4で調製した炭素前駆体9.1 gと、ポリスチレン0.9 g（積水化成品工業株式会社製、平均粒径400 μm、残炭率1.2重量%）とを混合した。この混合物10 gを、黒鉛製鞘（縦100 mm、横100 mm、高さ50 mm）に入れ、株式会社モトヤマ製高速昇温炉中、毎分5 Lの窒素流量下、毎分60℃の昇温速度で1290℃まで昇温、その後1290℃（焼成温度）において11分間保持した後、自然冷却した。炉内温度が200℃以下に低下したことを確認し、炉内から炭素質材料を取り出した。回収され

た炭素質材料は8.1 gであり、炭素前駆体に対する回収率は89%であった。得られた炭素質材料の物性を表1に示す。

[0102] (比較例2)

調製例5で調製した炭素前駆体を使用した以外は、比較例1と同様にして、炭素質材料を得た。炭素質材料の回収量は8.1 gであり、炭素前駆体に対する回収率は89%であった。得られた炭素質材料の物性を表1に示す。

[0103] (比較例3)

調製例6で調製した炭素前駆体を使用した以外は、比較例1と同様にして、炭素質材料を得た。炭素質材料の回収量は8.1 gであり、炭素前駆体に対する回収率は89%であった。得られた炭素質材料の物性を表1に示す。

[0104] (電極の作製方法)

実施例1～12、比較例1～3で得られた炭素質材料をそれぞれ用いて、以下の手順に従って負極電極を作製した。

負極用炭素質材料92質量部、アセチレンブラック2質量部、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）6質量部及びNMP（N-メチルピロリドン）90質量部を混合し、スラリーを得た。厚さ14 μm の銅箔に、得られたスラリーを塗布し、乾燥後プレスして、厚さ60 μm の電極を得た。得られた電極の密度は、0.9～1.1 g/cm^3 であった。

[0105] (電池初期容量及び充放電効率)

上記で作製した電極を作用極とし、金属リチウムを対極及び参照極として使用した。溶媒は、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとを、3：7の体積比で混合して用いた。この溶媒に、電解質として1 mol/Lの LiPF_6 を溶解した。セパレータにはガラス繊維不織布を使用した。これらを用いて、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内でリチウム二次電池を作製した。

[0106] 上記構成のリチウム二次電池を用い、充放電試験装置（東洋システム株式会社製、「TOSCAT」）を用いて充放電試験を行った。リチウムのドーピングは、活物質質量に対し70 mA/gの速度で行い、リチウム電位に対

して1 mVになるまでドーピングした。さらにリチウム電位に対して1 mVの定電圧を8時間印加して、ドーピングを終了した。このときの容量 (mA h / g) を充電容量とした。次いで、活物質重量に対し70 mA / gの速度で、リチウム電位に対して2.5 Vになるまで脱ドーピングを行い、このとき放電した容量を放電容量とした。放電容量 / 充電容量の百分率を充放電効率 (初期の充放電効率) とし、電池内におけるリチウムイオンの利用効率 (リチウム効率) の指標とした。また、7日後に再度同様の電池性能を測定し、放電容量、充電容量、充放電効率を測定した。初期の充放電効率の値に対する、7日後の充放電効率の値を、効率維持率 (%) とし、炭素質材料の劣化に対する耐久性の指標とした。得られた電池性能を表2に示す。

[0107] 表1における、半値幅の値の差は、焼成前の半値幅の値 (炭素前駆体の半値幅の値) と焼成後の半値幅の値 (炭素質材料の半値幅の値) との差である。なお、表において、炭素質材料の窒素含量は、元素分析により求めた分析値 (炭素質材料の重量に対する炭素質材料が含む窒素原子の重量の比率) を意味する。炭素質材料の酸素含量は、同様に元素分析により求めた分析値を意味する。

[0108]

[表1]

	気相脱灰 処理温度 (°C)	炭素前駆体の 半値幅 (cm^{-1})	炭素前駆体の 比表面積 (m^2/g)	焼成 温度 (°C)	炭素質材料の d_{002} (nm)	炭素質材料の 比表面積 (m^2/g)	炭素質材料の 半値幅 (cm^{-1})	半値幅の値の 差 (cm^{-1})	炭素質材料の 窒素含量 (wt%)	炭素質材料の 酸素含量 (wt%)
実施例 1	900	237	210	1290	0.389	6.2	176	61	0.21	0.14
実施例 2	870	245	290	1290	0.389	6	176	69	0.2	0.14
実施例 3	900	237	210	1270	0.389	6.6	177	60	0.35	0.16
実施例 4	870	245	290	1270	0.389	6.4	177	68	0.35	0.15
実施例 5	900	237	210	1300	0.388	4.7	175	62	0.19	0.11
実施例 6	870	245	290	1300	0.388	4.9	175	70	0.17	0.11
実施例 7	900	237	210	1350	0.387	3.6	155	82	0.16	0.10
実施例 8	870	245	290	1350	0.387	3.9	157	88	0.17	0.10
実施例 9	870	252	350	1290	0.389	6.0	176	76	0.21	0.15
実施例 10	870	252	350	1270	0.389	6.4	177	75	0.37	0.17
実施例 11	900	237	210	1290	0.388	4.7	169	68	0.19	0.14
実施例 12	870	252	350	1290	0.388	4.9	174	78	0.20	0.15
比較例 1	980	220	62	1290	0.387	6.8	176	49	0.33	0.38
比較例 2	800	267	520	1290	0.390	12.4	182	85	0.41	0.26
比較例 3	950	231	70	1290	0.387	10.1	184	47	0.35	0.37

[0109] [表2]

	充電 容量 (mAh/g)	放電 容量 (mAh/g)	充放電 効率 (%)	充電 容量 7日後 (mAh/g)	放電 容量 7日後 (mAh/g)	充放電 効率 7日後 (%)	効率 維持率 (%)	吸湿量 (ppm)
実施例 1	439	391	89.1	442	387	87.6	98.3	9300
実施例 2	441	412	93.4	466	414	88.8	95.1	9100
実施例 3	457	408	89.3	460	392	85.2	95.5	12500
実施例 4	463	416	89.8	463	412	89.0	99.0	12000
実施例 5	422	380	90.0	427	379	88.8	98.6	6400
実施例 6	427	388	90.9	430	385	89.5	98.5	6700
実施例 7	365	328	89.9	366	327	89.3	99.3	2100
実施例 8	359	325	90.5	360	325	90.3	99.8	1800
実施例 9	441	412	93.4	466	414	88.8	95.1	9100
実施例 10	463	416	89.8	463	412	89.0	99.0	12000
実施例 11	427	382	89.5	431	378	87.7	98.0	7900
実施例 12	432	389	90.0	442	386	87.3	97.0	7800
比較例 1	418	368	88.0	432	354	81.9	93.1	16700
比較例 2	449	389	86.6	461	362	78.5	90.6	21000
比較例 3	418	368	88.0	432	354	81.9	93.1	16700

[0110] 実施例 1 ～ 12 で得られた炭素質材料を用いると、充電容量及び放電容量は、比較例 1 ～ 3 で得られた炭素質材料と同等の値が得られた。この値は満足できるレベルであった。さらに炭素質材料の酸化劣化に対する耐性の指標でもある効率維持率の値も良好となった。また、実施例 1 ～ 12 で得られた炭素質材料の吸湿量は、比較例 1 ～ 3 で得られた炭素質材料の吸湿量よりも低減できた。さらに、実施例 1 ～ 12 で得られた炭素質材料を用いると、充放電効率が良好であり、7 日後の効率維持率も良好となった。

産業上の利用可能性

[0111] 本発明の炭素質材料を用いた非水電解質二次電池は、良好な充放電効率とともに、さらに低い吸湿性とを有し、炭素質材料の劣化が生じにくい。従って、長寿命が求められるハイブリッド自動車（HEV）及び電気自動車（EV）等の車載用途に特に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 比表面積 $100 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ の炭素前駆体と揮発性有機物との混合物を $800 \sim 1400^\circ\text{C}$ の不活性ガス雰囲気下で焼成し、炭素質材料を得る工程、
を具備する、
非水電解質二次電池用炭素質材料の製造方法。
- [請求項2] 前記炭素前駆体が植物由来である、
請求項1に記載の非水電解質二次電池用炭素質材料の製造方法。
- [請求項3] 前記揮発性有機物は、常温で固体状態であり、残炭率が5重量%未満である、
請求項1に記載の非水電解質二次電池用炭素質材料の製造方法。
ここで、残炭率とは、前記揮発性有機物1gを、不活性ガス中で常温から $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 800°C まで昇温した後、 800°C で1時間灰化して得た残存物の重量と前記残存物の炭素含有率との積により定まる数値である。
- [請求項4] 広角X線回折法により Bragg 式を用いて算出される、前記炭素質材料の (002) 面の平均面間隔 d_{002} が $0.38 \sim 0.40 \text{ nm}$ の範囲にあり、
窒素吸着 BET 3点法により求めた前記炭素質材料の比表面積が $1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある、
請求項1に記載の非水電解質二次電池用炭素質材料の製造方法。
- [請求項5] ラマンスペクトルにおいて観察される前記炭素前駆体の 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値と、前記炭素質材料の 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値との差が $50 \sim 88 \text{ cm}^{-1}$ である、
請求項1に記載の非水電解質二次電池用炭素質材料の製造方法。
- [請求項6] ラマンスペクトルにおいて観察される前記炭素質材料の 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値が、 $155 \sim 190 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にある、

請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用炭素質材料の製造方法。

[請求項 7]

ラマンスペクトルにおいて観察される前記炭素前駆体の 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値が、 $230\sim 260\text{ cm}^{-1}$ の範囲にある、

請求項 1 に記載の非水電解質二次電池用炭素質材料の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/000734

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/587(2010.01)i, H01M4/36(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, H01M4/36

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 10-59703 A (Moli Energy (1990) Ltd.), 03 March 1998 (03.03.1998), claims 1, 10, 11; paragraphs [0012] to [0037] (Family: none)	1, 3, 4 2, 5-7
A	JP 2013-534024 A (BTR New Energy Materials Inc.), 29 August 2013 (29.08.2013), claims 1, 6; paragraphs [0017], [0111] to [0121], [0140] to [0147] & WO 2011/157013 A1 & CN 101887966 A	1-7

☒ 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
11 May 2015 (11.05.15)

Date of mailing of the international search report
19 May 2015 (19.05.15)

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/JP2015/000734

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 2012-160456 A (Sony Corp.), 23 August 2012 (23.08.2012), claim 1; paragraphs [0047] to [0078] & US 2010/0069507 A1 & WO 2008/123606 A1 & EP 2060535 A1 & CA 2659765 A & CN 101541676 A & KR 10-2010-0014074 A	1-7
A	JP 2011-29197 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 February 2011 (10.02.2011), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 10-21919 A (Kureha Chemical Industry Co., Ltd.), 23 January 1998 (23.01.1998), entire text & US 6303249 B1 & EP 817295 A2	1-7
A	JP 2004-253363 A (Hitachi, Ltd.), 09 September 2004 (09.09.2004), paragraphs [0020] to [0030]; fig. 1 & US 2004/0126662 A1	5-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/587(2010.01)i, H01M4/36(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. H01M4/587, H01M4/36

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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(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 A	JP 10-59703 A（モリ・エナジー（1 9 9 0） リミテッド） 1998.03.03, 【請求項1】、【請求項10】、【請求項11】、【0012】－【0037】（ファミリーなし）	1, 3, 4 2, 5-7
A	JP 2013-534024 A（深▲せん▼市貝特瑞新能源材料股▲ふん▼有限公司）2013.08.29, 【請求項1】、【請求項6】、【0017】、【0111】－【0121】、【0140】－【0147】 & W0 2011/157013 A1 & CN 101887966 A	1-7

☒ 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 1 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 5 . 2 0 1 5

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）

瀧 恭子

4 X

3 5 5 9

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 2012-160456 A (ソニー株式会社) 2012. 08. 23, 【請求項 1】、【0047】－【0078】 & US 2010/0069507 A1 & WO 2008/123606 A1 & EP 2060535 A1 & CA 2659765 A & CN 101541676 A & KR 10-2010-0014074 A	1-7
A	JP 2011-29197 A (日立化成工業株式会社) 2011. 02. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 10-21919 A (呉羽化学工業株式会社) 1998. 01. 23, 全文 & US 6303249 B1 & EP 817295 A2	1-7
A	JP 2004-253363 A (株式会社日立製作所) 2004. 09. 09, 【0020】－【0030】、図 1 & US 2004/0126662 A1	5-7