

(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  
2023年4月13日(13.04.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/058499 A1

(51) 国際特許分類:

C01B 32/00 (2017.01) H01G 11/42 (2013.01)  
C01B 32/05 (2017.01) H01G 11/86 (2013.01)  
C04B 35/52 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)  
H01G 11/24 (2013.01)

PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/035912

(22) 国際出願日: 2022年9月27日(27.09.2022)

(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 2021-164241 2021年10月5日(05.10.2021) JP  
特願 2022-116673 2022年7月21日(21.07.2022) JP

(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).

(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 1 6  
2 1 番地 Okayama (JP).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 西村 啓一 (NISHIMURA, Keiichi);  
〒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). 西村 尚大  
(NISHIMURA, Naohiro); 〒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). 西海 洗介(NISHIUMI, Kosuke);  
〒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).

(74) 代理人:山尾 憲人, 外(YAMAOKI, Norihito et al.);  
〒5300017 大阪府大阪市北区角田町 8 番  
1 号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース  
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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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,

(54) Title: CARBONACEOUS MATERIAL, NEGATIVE ELECTRODE FOR POWER STORAGE DEVICE, POWER STORAGE DEVICE, AND METHOD FOR PRODUCING CARBONACEOUS MATERIAL

(54) 発明の名称: 炭素質材料、蓄電デバイス用負極、蓄電デバイス、及び炭素質材料の製造方法

(57) Abstract: The present invention relates to a carbonaceous material having: a nitrogen element content according to elemental analysis of at least 1.0 mass%; and a phosphorous element content according to X-ray fluorescence analysis of at least 0.5 mass%.

(57) 要約: 本発明は、元素分析による窒素元素含有量が 1.0 質量%以上であり、蛍光 X 線分析によるリン元素含有量が 0.5 質量%以上である、炭素質材料に関する。



WO 2023/058499 A1

## 明 細 書

発明の名称：

炭素質材料、蓄電デバイス用負極、蓄電デバイス、及び炭素質材料の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、炭素質材料、蓄電デバイス用負極、蓄電デバイス、及び炭素質材料の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 蓄電デバイスは、電気化学的な現象を利用する二次電池およびキャパシタ等のデバイスであり、広く利用されている。例えば、蓄電デバイスの1つである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料としては、黒鉛の理論容量 $372\text{mAh/g}$ を超える量のリチウムのドーピング（充電）および脱ドーピング（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、例えば糖化合物などの植物由来の原料は、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、良好な充放電容量が期待される（例えば特許文献1および特許文献2）。

[0004] また、リチウムイオン二次電池等の負極として使用され得る炭素質材料として、炭素元素以外の種々の元素を特定量含むように調整した炭素質材料（特許文献3）などが知られている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2019/009332号

特許文献2：国際公開第2019/009333号

特許文献3：特開2009-200014号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 負極材料として使用される炭素質材料が知られてはいるものの、蓄電デバイスの様々な用途において、負極の高容量化と電流効率の向上に対する要求はなお存在する。したがって、本発明は、負極層として適用される際に、重量あたりの高い放電容量と、高い電流効率を有する蓄電デバイスを提供することが可能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含む蓄電デバイス用負極、およびそのような蓄電デバイス用負極を含む蓄電デバイス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

[0007] 本発明者らが鋭意研究した結果、炭素質材料における窒素元素含有量及びリン元素含有量を所定の範囲内とすることによって、重量あたりの高い放電容量と、優れた電流効率を有する蓄電デバイスに適した炭素質材料を得られることが分かった。

[0008] すなわち、本発明は、以下の好適な態様を包含する。

〔1〕 元素分析による窒素元素含有量が1.0質量%以上であり、蛍光X線分析によるリン元素含有量が0.5質量%以上である、炭素質材料。

〔2〕 X線回折測定による炭素面間隔 ( $d_{002}$ ) が3.65 Å以上である、〔1〕に記載の炭素質材料。

〔3〕 元素分析による酸素元素含有量が1.5質量%未満である、〔1〕又は〔2〕に記載の炭素質材料。

〔4〕 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、 $1360\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの半値幅の値が $230\text{ cm}^{-1}$ 以上である、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の炭素質材料。

〔5〕 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、 $1650\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの半値幅の値が $98\text{ cm}^{-1}$ 以上である、〔1〕

～〔４〕のいずれかに記載の炭素質材料。

〔６〕蓄電デバイスの負極用炭素質材料である、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の炭素質材料。

〔７〕〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の炭素質材料を含む、蓄電デバイス用負極。

〔８〕〔７〕に記載の蓄電デバイス用負極を含む、蓄電デバイス。

〔９〕以下の工程：

（１）糖類骨格を有する化合物、及び窒素含有化合物を混合して混合物を得る工程、

（２）前記混合物を、不活性ガス雰囲気下、５００～９００℃で熱処理して炭化物を得る工程、

（３）前記炭化物を粉碎及び／又は分級する工程、及び

（４）粉碎及び／又は分級された前記炭化物を、不活性ガス雰囲気下、８００～１６００℃で熱処理して炭素質材料を得る工程

を少なくとも含み、

（ａ）上記工程（４）における熱処理よりも前に、糖類骨格を有する化合物、該化合物を含む混合物、又は、該混合物の炭化物と、リン含有化合物とを混合する工程

を含む、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の炭素質材料の製造方法。

### 発明の効果

[0009] 本発明によれば、重量あたりの高い放電容量と、優れた電流効率を有する蓄電デバイスに適した炭素質材料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、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、本発明を以下の実施形態に制限する趣旨ではない。

[0011] 本明細書において、蓄電デバイスとは、炭素質材料を含有する負極を含み、かつ電気化学的な現象を利用するデバイス全般をいう。具体的には、蓄電デバイスは、例えば、充電により繰り返し使用が可能である、リチウムイオ

ン二次電池、ニッケル水素二次電池、ニッケルカドミウム二次電池等の二次電池および電気二重層キャパシタ等のキャパシタ等を含む。これらのうち、蓄電デバイスは、二次電池、特に非水電解質二次電池（例えばリチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池、全固体電池、有機ラジカル電池等）であってよく、中でもリチウムイオン二次電池であってよい。

[0012] 本発明の炭素質材料は、重量あたりの高い放電容量と、優れた電流効率を有する蓄電デバイスを提供するに適した炭素質材料であり、元素分析による窒素元素含有量が1.0質量%以上であり、蛍光X線分析によるリン元素含有量が0.5質量%以上である。

[0013] 本発明の炭素質材料の蛍光X線分析によるリン元素含有量は0.5質量%以上である。リン元素含有量は、炭素質材料を蛍光X線分析して得られる分析値である。リン元素含有量が0.5質量%未満である場合、充放電時にリチウムイオンを吸脱着するサイトが少なくなるため、重量あたりの放電容量及び電流効率を十分に高めることができない。リン元素含有量は、放電容量及び電流効率をより高めやすい観点から、好ましくは0.6質量%以上、より好ましくは0.7質量%以上、さらに好ましくは0.9質量%以上、さらにより好ましくは1.2質量%以上である。リン元素含有量は、放電容量をさらに高めやすい観点からは、1.4質量%以上、1.6質量%以上、1.7質量%以上等であってもよい。リン元素含有量の上限は、リチウムイオンを不可逆的に吸着するサイトの発生を抑制しやすく、電流効率を高めやすい観点から、好ましくは4.0質量%以下、より好ましくは3.0質量%以下、さらに好ましくは2.7質量%以下、さらにより好ましくは2.5質量%以下、とりわけ好ましくは2.3質量%以下、とりわけより好ましくは2.0質量%以下である。炭素質材料の蛍光X線分析によるリン元素含有量は、炭素質材料を製造する際に添加され得るリン元素含有化合物の添加量を調整すること、熱処理を施す温度、時間を調整すること等により、上記の範囲に調整することができる。

[0014] 本発明の炭素質材料の元素分析による窒素元素含有量は1.0質量%以上である。窒素元素含有量は、炭素質材料を元素分析して得られる分析値である。炭素質材料が窒素元素を1.0質量%以上含むことによって、リン元素のみを含む炭素質材料に比べて放電容量と電流効率を更に高められることを見出した。リン元素のみを含む炭素質材料は、リン元素が酸化されやすいことに由来し、酸素元素含有量が大きくなる傾向にあり、電流効率が低下しやすい。これに対し、窒素元素とリン元素を共に含む炭素質材料は、理由は明らかではないが、リン元素の還元が起きやすく、酸素元素含有量が小さくなる傾向にあり、電流効率を高めることができると考えられる。加えて、窒素元素含有量が1.0質量%未満である場合、炭素面が互いに近接することにより充放電時にリチウムイオンを吸脱着するサイトが少なくなるため、この点でも、重量あたりの放電容量を十分に高めることができない。窒素元素含有量は、放電容量と電流効率をより高めやすい観点から好ましくは1.2質量%以上、より好ましくは1.5質量%以上、さらに好ましくは1.9質量%以上、さらにより好ましくは2.0質量%以上、とりわけ好ましくは2.2質量%以上である。窒素元素含有量の上限は、充放電を繰り返した時の放電容量低下抑制の観点から、好ましくは8.0質量%以下、より好ましくは6.0質量%以下、さらに好ましくは5.0質量%以下、さらにより好ましくは4.0質量%以下である。炭素質材料の元素分析による窒素元素含有量は、炭素質材料を製造する際に添加され得る窒素含有化合物の添加量を調整すること、熱処理を施す温度、時間を調整する等により、上記の範囲に調整することができる。

[0015] 本発明の炭素質材料のX線回折測定による炭素面間隔 ( $d_{002}$ ) は、炭素面の間隔を広くし、リチウムイオンを効率的に移動させやすくすると共に、微小細孔を十分に発達させクラスター化リチウムの吸蔵サイトを増加させ、重量あたりの放電容量及び電流効率を高めやすい観点から、好ましくは3.65 Å以上、より好ましくは3.68 Å以上、さらに好ましくは3.70 Å以上、さらにより好ましくは3.71 Å以上、とりわけ好ましくは3.73 Å

以上である。また、炭素面間隔 ( $d_{002}$ ) の上限は、 $d_{002}$  を適度に小さくすることで炭素質材料の体積を適度に小さくし、体積あたりの実行容量を高め、体積あたりの放電容量を高めやすい観点からは、好ましくは  $4.00 \text{ \AA}$  以下、より好ましくは  $3.95 \text{ \AA}$  以下、さらに好ましくは  $3.90 \text{ \AA}$  以下、さらにより好ましくは  $3.85 \text{ \AA}$  以下である。炭素面間隔 ( $d_{002}$ ) は、X線回折測定により Bragg 式を用いて測定され、具体的には実施例に記載の方法により測定される。炭素面間隔 ( $d_{002}$ ) は、炭素質材料を製造する際に添加され得る窒素含有化合物の添加量を調整すること、熱処理を施す温度、時間を調整すること等により、上記の範囲に調整することができる。

[0016] 本発明の好ましい一態様において、本発明の炭素質材料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における、 $1360 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークの半値幅の値は、炭素質材料を用いて作製した電極の放電容量をより高めやすい観点から、好ましくは  $230 \text{ cm}^{-1}$  以上、より好ましくは  $240 \text{ cm}^{-1}$  以上、さらに好ましくは  $250 \text{ cm}^{-1}$  以上、さらにより好ましくは  $260 \text{ cm}^{-1}$  以上である。ここで、 $1360 \text{ cm}^{-1}$  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。 $1360 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークは、通常、 $1345 \text{ cm}^{-1} \sim 1375 \text{ cm}^{-1}$ 、好ましくは  $1350 \text{ cm}^{-1} \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$  の範囲に観測される。該ラマンスペクトルは、ラマン分光器を用いて、例えば実施例に記載の条件にて測定される。 $1360 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークの半値幅の値は、炭素質材料を製造する際に添加され得る窒素含有化合物の添加量を調整すること、熱処理を施す温度、時間を調整すること等により、上記の範囲に調整することができる。

[0017] 本発明の好ましい一態様において、本発明の炭素質材料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における、 $1650 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークの半値幅の値は、炭素質材料を用いて作製した電極の重量あたりの放電容量をより高めやすい観点から、好ましくは  $98 \text{ cm}^{-1}$  以上、より好ましくは  $100 \text{ cm}^{-1}$  以上、さらに好ましくは  $101 \text{ cm}^{-1}$  以上、さらにより好

ましくは $102\text{ cm}^{-1}$ 以上である。ここで、 $1650\text{ cm}^{-1}$ 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、グラファイト構造の乱れ・欠陥に起因するピークである。 $1650\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは、通常、 $90\text{ cm}^{-1}\sim 120\text{ cm}^{-1}$ の範囲、好ましくは $100\text{ cm}^{-1}\sim 110\text{ cm}^{-1}$ の範囲に観測される。該ラマンスペクトルは、ラマン分光器を用いて、例えば実施例に記載の条件にて測定される。 $1650\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの半値幅の値は、炭素質材料を製造する際に添加され得る窒素含有化合物の添加量を調整すること、熱処理を施す温度、時間を調整すること等により、上記の範囲に調整することができる。

[0018] 本発明の炭素質材料の元素分析による酸素元素含有量は、電流効率をより高めやすい観点からは、好ましくは1.5質量%未満、より好ましくは1.3質量%以下、さらに好ましくは1.2質量%以下、さらにより好ましくは1.1質量%以下である。酸素元素含有量の下限は小さい程よく、0質量%以上である。炭素質材料の元素分析による酸素元素含有量は、炭素質材料を製造する際に添加され得る窒素含有化合物やリン含有化合物の添加量を増やすことにより低減することができ、熱処理を施す温度、時間を調整する等によっても、上記の範囲に調整することができる。

[0019] 本発明の炭素質材料において、炭素質材料を用いて得られる負極の電極密度を高めやすく、その結果、重量あたりの放電容量に加えて体積あたりの放電容量も高めやすい観点からは、炭素質材料のブタノール浸漬法による真密度は、好ましくは $1.50\text{ g/cc}$ 以上、より好ましくは $1.51\text{ g/cc}$ 以上、さらに好ましくは $1.52\text{ g/cc}$ 以上、さらにより好ましくは $1.55\text{ g/cc}$ 以上であり、好ましくは $1.65\text{ g/cc}$ 以下、より好ましくは $1.64\text{ g/cc}$ 以下、さらに好ましくは $1.62\text{ g/cc}$ 以下、さらにより好ましくは $1.60\text{ g/cc}$ 以下である。

[0020] 本発明の炭素質材料において、電極密度を高めやすい観点からは、炭素質材料のタップ嵩密度は、好ましくは $0.70\text{ g/cc}$ 以上、より好ましくは $0.72\text{ g/cc}$ 以上、さらに好ましくは $0.75\text{ g/cc}$ 以上、さらによ

り好ましくは $0.78\text{ g/cc}$ 以上、とりわけ好ましくは $0.80\text{ g/cc}$ 以上である。また、該タップ嵩密度は、電極を作成する際の電解液の吸液性の観点から、好ましくは $1.0\text{ g/cc}$ 以下、より好ましくは $0.97\text{ g/cc}$ 以下、さらに好ましくは $0.95\text{ g/cc}$ 以下、さらにより好ましくは $0.93\text{ g/cc}$ 以下、とりわけ好ましくは $0.91\text{ g/cc}$ 以下である。炭素質材料のタップ嵩密度は、目開き $300\text{ }\mu\text{m}$ の篩を通して炭素質材料を充填した直径 $1.8\text{ cm}$ の円筒状のガラス製容器を、 $5\text{ cm}$ の高さから自由落下させることを $100$ 回繰り返す工程を1セットとして、炭素質材料の体積と質量から求められる密度の変化率が1セットの操作の前後で $2\%$ 以下となるまで繰り返して測定される。

[0021] 本発明の炭素質材料において、電極密度を高めやすい観点からは、炭素質材料のレーザー回折散乱式粒度分布測定法による体積基準粒度分布における $D_{20}$ に対する $D_{80}$ の割合 $D_{80}/D_{20}$ は、好ましくは $3.5$ 以上、より好ましくは $4.0$ 以上、さらに好ましくは $4.5$ 以上、さらにより好ましくは $5.0$ 以上、とりわけ好ましくは $5.5$ 以上、とりわけより好ましくは $6.0$ 以上であり、同様の観点から、好ましくは $18$ 以下、より好ましくは $16$ 以下、さらに好ましくは $15$ 以下である。 $D_{80}/D_{20}$ は、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による体積基準粒度分布は、炭素質材料の分散液を測定試料とし、粒子径・粒度分布測定装置を用いて測定することができ、該粒度分布における、累積体積が $80\%$ となる粒子径を $D_{80}$ 、累積体積が $20\%$ となる粒子径を $D_{20}$ とする。

[0022] 本発明の炭素質材料において、電極密度を高めやすい観点からは、炭素質材料のフロー式粒子像分析装置による投影面積に相当する円の直径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子について測定した円形度が、好ましくは $0.70$ 以上、より好ましくは $0.71$ 以上、さらに好ましくは $0.72$ 以上、さらにより好ましくは $0.73$ 以上であり、同様の観点から、好ましくは $0.99$ 以下、より好ましくは $0.98$ 以下、さらに好ましくは $0.96$ 以下である。該円形度は、炭素質材料の分散液を測定試料とし、フロー式粒子像分析装置を用いて粒

子の投影像を得て、該投影像における1つの粒子について、同じ投影面積を持つ相当円の直径を $D \mu\text{m}$ とし、該粒子像を挟む二本の平行線の距離が最大になる長さを $M \mu\text{m}$ として、次の式： $\text{円形度} = (D/M)^2$ により粒子あたりの円形度を算出し、該粒子あたりの円形度を $D$ が $5 \mu\text{m}$ 以上の粒子の例えば5000個以上、好ましくは1万個以上について測定して得た円形度の平均値である。

[0023] 本発明の炭素質材料の製造方法は、上記のような特性を有する炭素質材料が得られる限り特に限定されないが、炭素源となる化合物と窒素含有化合物とを混合し、得られた混合物を $500^\circ\text{C}$ 以上 $900^\circ\text{C}$ 以下の不活性ガス雰囲気下で熱処理し、その後、粉碎及び／又は分級し、得られた炭化物をさらに $800\sim 1600^\circ\text{C}$ で熱処理する方法であって、 $800\sim 1600^\circ\text{C}$ での熱処理の前に、リン含有化合物との混合工程を含む方法が挙げられる。原料として使用する炭素源となる化合物は、上記の特性を満たす炭素質材料が得られる限り特に限定されないが、炭素質材料の上記の特性を好ましい範囲に調整しやすい観点から、好ましくは糖類骨格を有する化合物である。したがって、本発明の炭素質材料は、好ましくは糖由来の炭素質材料である。以下において、糖類骨格を有する化合物を炭素源として用いる製造方法について説明する。なお、本明細書において、糖類骨格を有する化合物を糖類化合物とも称する。

[0024] 本発明の好ましい一態様において、本発明の炭素質材料の製造方法は、以下の工程：

(1) 糖類骨格を有する化合物、及び窒素含有化合物を混合して混合物を得る工程、

(2) 前記混合物を、不活性ガス雰囲気下、 $500\sim 900^\circ\text{C}$ で熱処理して炭化物を得る工程、

(3) 前記炭化物を粉碎及び／又は分級する工程、及び

(4) 粉碎及び／又は分級された前記炭化物を、不活性ガス雰囲気下、 $800\sim 1600^\circ\text{C}$ で熱処理して炭素質材料を得る工程

を少なくとも含み、

(a) 上記工程(4)における熱処理よりも前に、糖類骨格を有する化合物、該化合物を含む混合物、又は、該混合物の炭化物と、リン含有化合物とを混合する工程

を含む。本発明は、上記の炭素質材料の製造方法も提供する。

[0025] 工程(1)は、糖類骨格を有する化合物、及び窒素含有化合物を混合して混合物を得る工程である。原料として使用し得る糖類骨格を有する化合物としては、例えばグルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトース、リボース、グルコサミンなどの単糖類や、スクロース、トレハロース、マルトース、セロビオース、マルチトール、ラクトビオン酸、ラクトサミンなどの二糖、デンプン、グリコーゲン、アガロース、ペクチン、セルロース、キチン、キトサン、オリゴ糖、キシリトールなどの多糖類が挙げられる。糖類骨格を有する化合物として、これらの1種の化合物を使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。これらの糖類骨格を有する化合物の中で、大量入手が容易であるため、デンプンが好ましい。デンプンとしては、コーンスターチ、馬鈴薯デンプン、小麦デンプン、米デンプン、タピオカデンプン、サゴデンプン、甘藷デンプン、マイロスターチ、葛デンプン、わらびデンプン、蓮根デンプン、緑豆デンプン、片栗デンプンが例示される。これらのデンプンは、物理的、酵素的、又は化学的加工を施していてもよく、アルファ化デンプン、リン酸架橋デンプン、酢酸デンプン、ヒドロキシプロピルデンプン、酸化デンプン、デキストリンなどへ加工したデンプンであってもよい。入手性に加えて安価であることから、デンプンとして、コーンスターチ及び小麦デンプン、並びにこれらのアルファ化デンプンが好ましい。

[0026] 本発明の製造方法の好ましい一態様において、炭素質材料から得られる電極の密度を高めやすい観点からは、糖類骨格を有する化合物として、該化合物の粒子の断面を二次電子顕微鏡観察して得た画像において、断面積が $3\mu\text{m}^2$ 以上 $100\mu\text{m}^2$ 以下の粒子を任意に20個選択した際に、 $1\mu\text{m}^2$ 以上の空隙を有する粒子が、好ましくは3個以下、より好ましくは2個以下、さら

に好ましくは1個以下である化合物を用いることが好ましい。このような空隙の少ない化合物を原料として用いて炭化物を製造する場合には、後述する工程（b）のような追加の処理は通常は不要である。

[0027] 工程（1）で使用し得る窒素含有化合物は、窒素原子を分子内に有する化合物であれば特に限定されないが、例えば塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、硝酸アンモニウムなどの無機アンモニウム塩や、ギ酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、蔞酸アンモニウム、クエン酸水素二アンモニウムなどの有機アンモニウム塩や、アニリン塩酸塩、アミノナフタレン塩酸塩などの芳香族アミン塩酸塩、メラミン、ピリミジン、ピリジン、ピロール、イミダゾール、インドール、尿素、シアヌル酸、ベンゾグアニミンなどの含窒素有機化合物が挙げられる。窒素含有化合物として、これらの1種の窒素含有化合物を使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの窒素含有化合物の中で、窒素元素が炭素質材料に多く取り込まれやすい観点から、分子内の窒素含有率が高いメラミン、尿素が好ましい。窒素含有化合物としては、熱処理過程における糖類化合物との反応の観点からは、揮発温度が好ましくは100℃以上、より好ましくは150℃以上である化合物が好ましい。

[0028] 糖類骨格を有する化合物、及び窒素含有化合物の混合割合は特に限定されず、所望の特性を有する炭素質材料が得られるように適宜調整してよい。例えば、窒素含有化合物の量を増やすと、炭素質材料に含まれる窒素元素含有量が多くなる傾向がある。

[0029] 本発明の好ましい一態様において、工程（1）で得られる混合物に含まれる糖類骨格を有する化合物の量は、糖類骨格を有する化合物、及び窒素含有化合物の合計量に基づいて、好ましくは50～99質量%、より好ましくは80～95質量%である。また、該混合物に含まれる窒素含有化合物の量は、糖類骨格を有する化合物、及び窒素含有化合物の合計量に基づいて、好ましくは1～30質量%、より好ましくは3～15質量%である。また、工程（1）において混合する窒素含有化合物の量は、原料として使用する糖類骨

格を有する化合物におけるデンプン単糖ユニット 1 モルに対して、好ましくは 0.03~0.30 モル、より好ましくは 0.05~0.20 モル、さらに好ましくは 0.07~0.15 モルである。

[0030] 工程(1)において、炭素前駆体及び窒素含有化合物を混合して混合物を得る際に、少なくとも 1 種の架橋剤をさらに混合してもよい。架橋剤は、原料として用いる糖類骨格を有する化合物を架橋可能な化合物であり、糖類化合物の加水分解反応や脱水反応と並行して進行する、糖類化合物の鎖間結合形成反応及び／又は糖類化合物と窒素含有化合物の反応を促進する触媒として作用したり、それ自身が、糖類化合物、及び／又は窒素含有化合物を架橋したりする。糖類骨格を有する化合物は、焼成工程において溶融、融着、発泡等する場合が多く、その結果、得られる炭素質材料は球状ではなく扁平な形状を有する場合が多い。架橋剤を用いて焼成を行う場合、原料同士の融着や発泡を抑制しやすく、その結果、得られる炭素質材料を用いて得られる電極の密度を向上させやすい。

[0031] 架橋剤を使用する場合、その種類は特に限定されないが、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、リノール酸、オレイン酸等の脂肪族一価カルボン酸；安息香酸、サリチル酸、トルイル酸などの芳香族一価カルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン、フタル酸、テレフタル酸等の多価カルボン酸；乳酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸等のヒドロキシカルボン酸；エチレンジアミン四酢酸等のカルボン酸、 $\rho$ -トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等のスルホン酸；グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、トレオニン、システイン、メチオニン、アスパラギン、グルタミン、プロリン、フェニルアラニン、チロシン、トリプトファン等のアミノ酸；塩酸、硫酸等が挙げられる。架橋剤を使用する場合、これらの 1 種の架橋剤を使用してもよいし、2 種以上を組み合わせて使用してもよい。これらの架橋剤の中で、熱処理して炭化物

を得る工程での原料の溶融、発泡の抑制の観点から、多価カルボン酸やヒドロキシカルボン酸が好ましく、中でもコハク酸、アジピン酸、クエン酸がより好ましい。

[0032] さらに、架橋剤を使用する場合、その量は、混合物に含まれる糖類骨格を有する化合物、窒素含有化合物、及び架橋剤の合計量に基づいて、好ましくは1～30質量%、より好ましくは3～10質量%である。架橋剤を添加する場合、架橋剤の量を増やすと、炭素質材料の真密度が高くなる傾向がある。

[0033] 次に、工程（2）において、工程（1）で得た混合物を、不活性ガス雰囲気下、500～900℃で熱処理して炭化物を得る。工程（2）における熱処理温度は、好ましくは550～850℃、より好ましくは600～800℃である。また、上記の熱処理温度（到達温度）に到達するまでの昇温速度は、50℃/時間以上、好ましくは50℃/時間～200℃/時間である。また、熱処理時間は、到達温度での保持時間が通常5分以上であり、好ましくは5分～2時間、より好ましくは10分～1時間、さらに好ましくは30分～1時間である。熱処理温度及び時間が上記の範囲内であれば、糖類骨格を有する化合物の炭化を制御しやすく、炭素質材料の上記の特性値を所望の範囲に調整しやすい。ここで、熱処理温度は、一定の温度であってよいが、上記範囲内であれば特に限定されない。

[0034] 工程（2）は、不活性ガス雰囲気下で行われる。該工程が不活性ガス雰囲気中で行われる限り、不活性ガスの積極的な供給が行われていても、行われていなくてもよい。不活性ガスとしては、例えば、アルゴンガス、ヘリウムガス、窒素ガスが挙げられ、好ましくは窒素ガスである。このような熱処理工程により、炭素質材料を与える前駆体である炭化物が得られる。

[0035] 工程（3）において、得られた炭化物を粉砕及び/又は分級する。粉砕及び分級の方法は特に限定されず、通常の方法、例えばボールミルやジェットミルを用いる方法等により行ってよい。炭化物を粉砕及び/又は分級することにより、工程（2）の熱処理によって生じた凝集物を解砕したり、除去す

ることができる。

[0036] 工程（４）において、粉碎及び／又は分級された炭化物を、不活性ガス雰囲気下、 $800\sim 1600^{\circ}\text{C}$ で熱処理することにより、本発明の炭素質材料を得ることができる。工程（４）における熱処理温度は、好ましくは $900\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $1000\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $1100\sim 1200^{\circ}\text{C}$ である。また、上記の熱処理温度（到達温度）に到達するまでの昇温速度は、 $50^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 以上、好ましくは $50^{\circ}\text{C}/\text{時間}\sim 200^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ である。また、熱処理時間は、到達温度での保持時間が、通常１分以上であり、好ましくは５分～２時間、より好ましくは１０分～１時間、さらに好ましくは１０分～３０分である。熱処理温度及び時間が上記の範囲内であれば、最終的に得られる炭素質材料の上記の特性値を所望の範囲に調整しやすい。ここで、熱処理温度は、一定の温度であってよいが、上記範囲内であれば特に限定されない。

[0037] ここで、本発明の製造方法は、工程（４）において $800\sim 1600^{\circ}\text{C}$ で熱処理を行う前に、糖類骨格を有する化合物、該化合物を含む混合物、又は、該混合物の炭化物と、リン含有化合物とを混合する工程（a）を含む。工程（a）を含む製造方法により炭素質材料を製造することによって、炭素質材料中にリン元素を含ませることができる。炭素質材料中に所定量の窒素元素とリン元素が存在することによって、理由は明らかではないが、重量あたりの高い放電容量と、優れた電流効率を有する蓄電デバイスに適した炭素質材料を提供することができる。

[0038] 工程（a）は、工程（１）で使用する糖類骨格を有する化合物とリン含有化合物とを混合することにより行ってもよいし、工程（１）において糖類骨格を有する化合物及び窒素含有化合物を混合して混合物を得る際にリン含有化合物も共に混合することによって行ってもよいし、工程（１）で得た混合物とリン含有化合物とを混合することにより行ってもよいし、工程（２）で得た炭化物とリン含有化合物とを混合することにより行ってもよいし、工程（３）で得た粉碎及び／又は分級された炭化物とリン含有化合物とを混合す

ることにより行ってもよい。

[0039] 工程（a）で使用し得るリン含有化合物は、リン原子を分子内に有する化合物であれば特に限定されないが、例えば無機リン酸、有機リン酸、及びそれらの塩、有機リン、ホスホニウム塩などを使用することができる。リン含有化合物として、1種のリン含有化合物を使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0040] 無機リン酸としては、例えばリン酸、リン酸二水素塩、リン酸二水素アンモニウム、第一リン酸塩、第二リン酸塩、第三リン酸塩、ピロリン酸、ピロリン酸塩、トリポリリン酸、トリポリリン酸塩、亜リン酸、亜リン酸塩、次亜リン酸、次亜リン酸塩、五酸化二リン等が挙げられる。有機リン酸としては、ホスホン酸（ホスホン酸化合物）が挙げられ、ホスホン酸としては、例えば、ニトリロトリスメチレンホスホン酸、ホスフォノブタントリカルボン酸、メチルジホスホン酸、メチレンホスホン酸、エチリデンジホスホン酸、リン酸トリフェニル等が挙げられる。これらのリン酸が塩である場合、塩は、例えばアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩であってもよいし、アンモニウム塩であってもよい。有機リンとしては、例えばトリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキシド、トリシクロヘキシルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンオキシド、トリアルキルホスフィン、トリアルキルホスフィンオキシド等が挙げられる。ホスホニウム塩としては、例えばテトラアルキルホスホニウム塩、テトラフェニルホスホニウム塩等が挙げられる。これらの塩は、例えばハロゲン化物であってもよいし、硫酸塩であってもよいし、リン酸塩であってもよいし、酢酸塩であってもよい。これらのリン含有化合物の中で、リン元素が炭素質材料に多く取り込まれやすい観点から、分子内のリン含有率が高いリン酸、リン酸二水素アンモニウムが好ましい。リン含有化合物としては、熱処理過程における糖類化合物との反応の観点からは、揮発温度が好ましくは100℃以上、より好ましくは150℃以上である化合物が好ましい。

[0041] 工程（a）においてリン含有化合物を混合する方法も特に限定されず、リ

ン含有化合物が固体の場合、固体状のリン含有化合物と糖類骨格を有する化合物等を混合してもよい。また、リン含有化合物が例えば水溶性の場合には、リン含有化合物の水溶液と糖類骨格を有する化合物等とを混合してもよい。

[0042] 工程（a）において混合するリン含有化合物の量は、最終的に上記範囲のリン元素含有量を有する炭素質材料が得られる限り特に限定されないが、例えば、糖類骨格を有する化合物、及び窒素含有化合物の合計量に基づいて、又は、工程（2）で得た炭化物の量に基づいて、好ましくは0.5～10質量%、より好ましくは0.6～8質量%である。また、工程（a）において混合するリン含有化合物の量は、原料として使用する糖類骨格を有する化合物におけるデンプン単糖ユニット1モルに対して、好ましくは0.001～0.20モル、より好ましくは0.005～0.15モル、さらに好ましくは0.01～0.10モルである。

[0043] また、工程（4）において、工程（3）から得られた粉砕及び／又は分級した炭化物に揮発性有機物を添加し、工程（4）に供してもよい。揮発性有機物は窒素等不活性ガスにより熱処理をする際（例えば500℃以上）において、ほとんど（例えば80%以上、好ましくは90%以上）炭化せず、揮発する（気化もしくは熱分解し、ガスになる）有機化合物を指す。揮発性有機物としては、特に限定されないが、例えば、熱可塑性樹脂、低分子有機化合物が挙げられる。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が挙げられる。なお、この明細書において、（メタ）アクリルとは、メタクリルとアクリルの総称である。低分子有機化合物としては、エチレン、プロパン、ヘキサン、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、ピレン等が挙げられる。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ことから、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（たとえば20℃）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、ピレン等が好ましい。このような揮発性有機物を添加すると、本発明の特徴的な構造を維持しながら、より酸素元素含有量と比表面積を小さくできる点で好ましい。

[0044] また、揮発性有機物をガス化させて窒素等不活性ガスと混合して、工程（4）に供してもよい。揮発性有機物としては、特に限定されないが、低分子有機化合物が挙げられる。低分子有機化合物としては、エチレン、プロパン、ヘキサン、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、ピレン等が挙げられる。低分子有機化合物としては、窒素等不活性ガスとの混合性の観点から揮発性が大きいことが好ましく、エチレン、プロパン、ヘキサン、トルエン等が好ましい。このような揮発性有機物を添加すると、本発明の特徴的な構造を維持しながら、より酸素元素含有量と比表面積を小さくできる点で好ましい。

[0045] 上記の製造方法によって炭素質材料を製造する場合、該製造方法は、工程（1）～（4）に加えて、さらに、糖類骨格を有する化合物、及び窒素含有化合物を混合して混合物を得る工程（1）の前、工程（1）と同時、又は工程（1）の後に、糖類骨格を有する化合物を糊化させる工程（b）をさらに含んでもよい。工程（b）をさらに行う場合には、原料として用いる糖類骨格を有する化合物に含まれる空洞が閉じられ、その結果、最終的に得られる炭素質材料から形成した電極の密度を高めやすく、体積あたりの放電容量を高めやすくなる。

[0046] 工程（b）を行う場合、糊化の方法は特に限定されず、水の存在下で、糖類骨格を有する化合物を、単独で、又は、窒素含有化合物等との任意の混合物の状態加熱する方法や、糖類骨格を有する化合物を、単独で、又は、窒素含有化合物等との任意の混合物の状態、衝撃、圧潰、摩擦、及び／又はせん断の作用を有する機械的処理を施す方法が挙げられる。このような熱や外力がかかることにより、糖類骨格を有する化合物に含まれる空洞が閉塞される。上記の工程（b）における糊化は、例えば、糊化後の糖類骨格を有す

る化合物の粒子の断面を二次電子顕微鏡観察して得た画像において、断面積が $3\ \mu\text{m}^2$ 以上 $100\ \mu\text{m}^2$ 以下の粒子を任意に20個選択した際に、 $1\ \mu\text{m}^2$ 以上の空隙を有する粒子が所定の量以下、好ましくは3個以下、より好ましくは2個以下、さらに好ましくは1個以下となるまで行うことが好ましい。上記の顕微鏡観察は、糊化後の化合物に含まれる凝集物を粉碎、又は、分級により除去してから行ってよい。工程（b）を行う場合、上記のような工程（1）と任意の工程（b）とを経て得られた混合物を、工程（2）にて熱処理する。したがって、工程（b）を行う場合、該工程（b）は工程（2）の前に行われる工程である。

[0047] 本発明の好ましい一態様において、本発明の製造方法は、工程（b）として次のような工程を含んでよい：

工程（1）の前に、糖類骨格を有する化合物に、該化合物の質量に対して5～50質量%の水を混合し、50～200℃の温度で1分～5時間加熱する工程（b1）、

工程（1）の前に、糖類骨格を有する化合物に、衝撃、圧潰、摩擦、及び／又はせん断の作用を有する機械的処理を施す工程（c1）、

工程（1）と同時に、もしくは工程（1）の後に、糖類骨格を有する化合物を含む混合物に、糖類骨格を有する化合物の質量に対して5～50質量%の水を混合し、50～200℃の温度で1分～5時間加熱する工程（b2）、及び／又は、

工程（1）と同時に、もしくは工程（1）の後に、糖類骨格を有する化合物を含む混合物に、衝撃、圧潰、摩擦、及び／又はせん断の作用を有する機械的処理を施す工程（c2）。

[0048] 工程（b1）は、工程（1）の前に、糖類骨格を有する化合物に、該化合物の質量に対して5～50質量%の水を混合し、50～200℃の温度で1分～5時間加熱する工程である。糖類骨格を有する化合物に水を混合する際の水の量は、一定量以上は必要であるが、炭素質材料を製造する過程において、混合した水を留去させるのに必要なエネルギーを抑制する観点からは少

ない方がよく、該化合物の質量に対して5～50質量%、好ましくは10～50質量%、より好ましくは10～30質量%である。また、加熱温度は50～200℃、好ましくは60～180℃、より好ましくは80～180℃である。さらに、加熱時間は1分～5時間、好ましくは3分～1時間、より好ましくは10分～30分である。

[0049] 工程(c1)は、工程(1)の前に、糖類骨格を有する化合物に、衝撃、圧潰、摩擦、及び／又はせん断の作用を有する機械的処理を施す工程である。衝撃、圧潰、摩擦、及び／又はせん断の作用を有する機械的処理において使用される装置としては、例えば粉砕機、押出機、製粉機、摩砕機、混練装置が挙げられる。処理時間等の処理条件は特に限定されないが、例えばボール振動ミルを用いる場合、20Hz、10分の処理条件が挙げられる。

[0050] 工程(b2)は、工程(1)と同時に、もしくは工程(1)の後に、糖類骨格を有する化合物を含む混合物に、糖類骨格を有する化合物の質量に対して5～50質量%の水を混合し、50～200℃の温度で1分～5時間加熱する工程であり、工程(b1)に関して記載した好ましい態様等の記載が同様に当てはまる。

[0051] 工程(c2)は、工程(1)と同時に、もしくは工程(1)の後に、糖類骨格を有する化合物を含む混合物に、衝撃、圧潰、摩擦、及び／又はせん断の作用を有する機械的処理を施す工程であり、工程(c1)に関して記載した好ましい態様等の記載が同様に当てはまる。

[0052] 本発明の炭素質材料、又は本発明の製造方法により得られる炭素質材料は、蓄電デバイス用の負極の活物質として好適に使用することができる。

[0053] 以下において、本発明の炭素質材料を用いて蓄電デバイス用の負極を製造する方法を具体的に述べる。負極は、例えば、炭素質材料に結合剤(バインダー)を添加し、適当な溶媒を適量添加した後、これらを混練し電極合剤を調製する。得られた電極合剤を、金属板等からなる集電板に塗布および乾燥後、加圧成形することにより、蓄電デバイス用の負極、例えばリチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池

等の非水電解質二次電池用の負極を製造することができる。

[0054] 本発明の炭素質材料を用いることにより、重量あたりの高い放電容量と、優れた電流効率を有する電極（負極）を製造することができる。電極により高い導電性を賦与することが所望される場合、必要に応じて、電極合剤の調製時に導電助剤を添加することができる。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。導電助剤の添加量は、使用する導電助剤の種類によっても異なるが、添加する量が少なすぎると期待する導電性が得られないことがあり、多すぎると電極合剤中の分散が悪くなることがある。このような観点から、導電助剤を添加する場合、その量は、活物質（炭素質材料）量＋結合剤（バインダー）量＋導電助剤量＝100質量%としたとき、好ましくは0.5～10質量%、より好ましくは0.5～7質量%、さらに好ましくは0.5～5質量%である。結合剤としては、電解液と反応しないものであれば特に限定されないが、例えばPVDF（ポリフッ化ビニリデン）、ポリテトラフルオロエチレン、および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）との混合物等が挙げられる。中でもSBRとCMCとの混合物は、活物質表面に付着したSBRとCMCがリチウムイオン移動を阻害することが少なく、良好な入出力特性が得られるため好ましい。SBR等の水性エマルジョンやCMCを溶解し、スラリーを形成するために、水等の極性溶媒が好ましく用いられるが、PVDF等の溶剤性エマルジョンをN-メチルピロリドン等に溶解して用いることもできる。結合剤の添加量が多すぎると、得られる電極の抵抗が大きくなるため、電池の内部抵抗が大きくなり電池特性を低下させることがある。また、結合剤の添加量が少なすぎると、負極材料の粒子相互間および集電材との結合が不十分になることがある。結合剤の好ましい添加量は、使用するバインダーの種類によっても異なるが、例えば溶媒に水を使用するバインダーでは、SBRとCMCとの混合物など、複数のバインダーを混合して使用することが多く、使用する全バインダーの総量として0.5～5質量%が好ましく、1～4質量%がよ

り好ましい。一方、P V D F系のバインダーでは好ましくは3～13質量%であり、より好ましくは3～10質量%である。また、電極合剤中の炭素質材料の量は、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましい。また、電極合剤中の炭素質材料の量は100質量%以下が好ましく、97質量%以下がより好ましい。

[0055] 電極活物質層は、基本的には集電板の両面に形成されるが、必要に応じて片面に形成されていてもよい。電極活物質層が厚いほど、集電板やセパレータ等が少なく済むため、高容量化には好ましい。しかし、対極と対向する電極面積が広いほど入出力特性の向上に有利なため、電極活物質層が厚すぎると入出力特性が低下することがある。活物質層の厚み（片面あたり）は、電池放電時の出力の観点から、好ましくは10～80  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは20～75  $\mu\text{m}$ 、さらにより好ましくは30～75  $\mu\text{m}$ である。

[0056] 本発明の炭素質材料を用いた蓄電デバイスは、重量あたりの高い放電容量、及び優れた電流効率を有する。本発明の炭素質材料を用いて蓄電デバイス用の負極を形成する場合、正極材料、セパレータ、および電解液などの電池を構成する他の材料は特に限定されることなく、蓄電デバイス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。

[0057] 例えば、正極材料としては、層状酸化物系（ $\text{LiMO}_2$ と表されるもので、Mは金属：例えば $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、または $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mo}_z\text{O}_2$ （ここでx、y、zは組成比を表わす））、オリビン系（ $\text{LiMPO}_4$ で表され、Mは金属：例えば $\text{LiFePO}_4$ など）、スピネル系（ $\text{LiM}_2\text{O}_4$ で表され、Mは金属：例えば $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ など）の複合金属カルコゲン化合物が好ましく、これらのカルコゲン化合物を必要に応じて混合して使用してもよい。これらの正極材料を適当なバインダーと電極に導電性を付与するための炭素質材料とともに成形して、導電性の集電材上に層形成することにより正極が形成される。

[0058] 例えば蓄電デバイスが非水電解質二次電池である場合、非水溶媒型電解液は、一般に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、例えば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-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、または1, 3-ジオキサラン等の有機溶媒を、一種または二種以上を組み合わせて用いることができる。また、電解質としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、または $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等が用いられる。

[0059] また、蓄電デバイスが非水電解質二次電池である場合、非水電解質二次電池は、一般に上記のようにして形成した正極と負極とを必要に応じて透液性セパレータを介して対向させ、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からなる透過性または透液性のセパレータを用いることができる。あるいはセパレータの代わりに、もしくはセパレータと一緒に、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。

[0060] 本発明の炭素質材料は、例えば自動車などの車両に搭載される蓄電デバイス（典型的には車両駆動用非水電解質二次電池）用の炭素質材料として好適である。本発明において車両とは、通常、電動車両として知られるものや、燃料電池や内燃機関とのハイブリッド車など、特に限定されることなく対象とすることができるが、少なくとも上記電池を備えた電源装置と、該電源装置からの電源供給により駆動する電動駆動機構と、これを制御する制御装置とを備えるものである。車両は、さらに、発電ブレーキや回生ブレーキを備え、制動によるエネルギーを電気に変換して、前記非水電解質二次電池に充電する機構を備えていてもよい。

## 実施例

[0061] 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、以下に炭素質材料及びそれを用いた負極の物性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

性および測定（または物性値および測定値）は、以下の方法により求めた値に基づくものである。

[0062]（酸素及び窒素元素含有量）

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、不活性ガス溶解法に基づ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<sub>2</sub>（H標準試料）、SS-3（O標準試料）、SiN（N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秒脱ガスした後測定した。試験は3検体で分析し、平均値を分析値とした。上記のようにして、試料中の酸素及び窒素元素含有量を得た。

[0063]（リン元素含有量）

株式会社リガク製。ZSX Primus-μを用いて、蛍光X線分析法に基づいて分析を行った。

上部照射方式用ホルダーを用い、試料測定面積を直径30mmの円周内とした。被測定試料2.0gとポリマーバインダ2.0g（Chemplex社製Spectro Blend 44 μ Powder）とを乳鉢で混合し、成形機に入れた。成形機に15tonの荷重を1分間かけて、直径40mmのペレットを作製した。作製したペレットをポリプロピレン製のフィルムで包み、試料ホルダーに設置して測定を行った。X線源は30kV、100mAに設定した。リンK $\alpha$ 線の強度からリン元素含有量を求めるため、分光結晶にGe（111）、検出器にガスフロー型比例係数管を使用し、2 $\theta$ が137~144°の範囲を、走査速度4°/分で測定した。

[0064]（X線回折測定によるBragg式を用いた平均面間隔 $d_{002}$ 測定）

「株式会社リガク製MiniFlex II」を用い、後述する実施例および比較例で調製した炭素質材料の粉体を試料ホルダーに充填し、Niフィル

ターにより単色化したCuK $\alpha$ 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2 $\theta$ 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。CuK $\alpha$ 線の波長 $\lambda$ を0.15418nmとし、以下に記すBraggの公式により $d_{002}$ を算出した。

[0065] [数1]

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

[0066] (レーザー散乱法による粒度分布)

炭化物の平均粒子径（粒度分布）は、以下の方法により測定した。試料5mgを界面活性剤（和光純薬工業株式会社製「ToritonX100」）が5質量%含まれた2mL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・粒度分布測定装置（マイクロトラック・ベル株式会社製「マイクロトラックMT3300EXII」）を用いて行った。D<sub>50</sub>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。

[0067] (ラマンスペクトル)

ラマン分光器（ナノフォトン社製「レーザーラマン顕微鏡Ramanforce」）を用い、炭素質材料である測定対象粒子を観測台ステージ上にセットし、対物レンズの倍率を20倍とし、ピントを合わせ、アルゴンイオンレーザー光を照射しながら測定した。測定条件の詳細は以下のとおりである。

アルゴンイオンレーザー光の波長：532nm

試料上のレーザーパワー：100–300W/cm<sup>2</sup>

分解能：5–7cm<sup>-1</sup>

測定範囲：150–4000cm<sup>-1</sup>

測定モード：XY Averaging

露光時間：20秒

積算回数：2回

ピーク強度測定：ベースライン補正 Polynom-3次で自動補正

## ピークサーチ&amp;フィッティング処理 Gauss Loren

## [0068] (実施例1)

デンプン（コーンスターチ）10gとメラミン0.54g（デンプン単糖ユニット1モルに対して0.07モル）、アジピン酸0.38g（デンプン単糖ユニット1モルに対して0.04モル）、リン酸二水素アンモニウム0.2g（デンプン単糖ユニット1モルに対して0.03モル）をサンプル瓶に入れ振り混ぜることで混合物を得た（工程1及び工程a）。得られた混合物を、窒素ガス雰囲気中、600℃まで昇温した。この際、600℃までの昇温速度は600℃/時間（10℃/分）とした。次いで、窒素ガス気流下、600℃で30分間熱処理する炭化処理を行うことにより炭化物を得た（工程2）。この際、窒素ガスの供給量は、デンプン10gあたり0.5L/分であった。その後、得られた炭化物をボールミルで粉砕することにより、 $D_{50}$ が5.5 $\mu$ mの粉砕した炭化物を得た（工程3）。得られた粉砕した炭化物を、1200℃まで昇温し、1200℃で60分間熱処理する高温焼成処理を行うことにより炭素質材料を得た（工程4）。この際、1200℃までの昇温速度は600℃/時間（10℃/分）とした。上記の昇温および熱処理は窒素ガス気流下で行った。窒素ガスの供給量は、粉砕した炭化物5gあたり3L/分であった。

## [0069] (実施例2)

デンプン（コーンスターチ）10gとメラミン1.16g（デンプン単糖ユニット1モルに対して0.15モル）、アジピン酸0.76g（デンプン単糖ユニット1モルに対して0.08モル）、リン酸二水素アンモニウム0.4g（デンプン単糖ユニット1モルに対して0.06モル）をサンプル瓶に入れ振り混ぜることで混合物を得た（工程1及び工程a）。その後、実施例1の工程2、工程3、及び工程4と同様の処理を行い、炭素質材料を得た。

## [0070] (実施例3)

実施例2の工程1及び工程aと工程2、工程3と同様の処理を行い、粉砕

した炭化物を得た。得られた粉碎した炭化物を、1100℃まで昇温し、1100℃で60分間熱処理する高温焼成処理を行うことにより炭素質材料を得た（工程4）。この際、1100℃までの昇温速度は600℃/時間（10℃/分）とした。上記の昇温および熱処理は窒素ガス気流下で行った。窒素ガスの供給量は、粉碎した炭化物5gあたり3L/分であった。

[0071]（実施例4）

デンプン（コーンスターチ）10gとメラミン1.16g（デンプン単糖ユニット1モルに対して0.15モル）、アジピン酸0.76g（デンプン単糖ユニット1モルに対して0.08モル）、リン酸二水素アンモニウム0.2g（デンプン単糖ユニット1モルに対して0.03モル）をサンプル瓶に入れ振り混ぜることで混合物を得た（工程1及び工程a）。その後、実施例3の工程2、工程3、及び工程4と同様の処理を行い、炭素質材料を得た。

[0072]（実施例5）

デンプン（コーンスターチ）10gとメラミン1.16g（デンプン単糖ユニット1モルに対して0.15モル）、アジピン酸0.76g（デンプン単糖ユニット1モルに対して0.08モル）、リン酸二水素アンモニウム0.1g（デンプン単糖ユニット1モルに対して0.01モル）をサンプル瓶に入れ振り混ぜることで混合物を得た（工程1及び工程a）。その後、実施例3の工程2、工程3、及び工程4と同様の処理を行い、炭素質材料を得た。

[0073]（実施例6）

デンプン（コーンスターチ）10gとメラミン1.16g（デンプン単糖ユニット1モルに対して0.15モル）、アジピン酸0.76g（デンプン単糖ユニット1モルに対して0.08モル）、リン酸二水素アンモニウム0.6g（デンプン単糖ユニット1モルに対して0.08モル）をサンプル瓶に入れ振り混ぜることで混合物を得た（工程1及び工程a）。その後、実施例3の工程2、工程3、及び工程4と同様の処理を行い、炭素質材料を得た。

。

## [0074] (実施例7)

デンプン（コーンスターチ）10gとメラミン1.16g（デンプン単糖ユニット1モルに対して0.15モル）、アジピン酸0.76g（デンプン単糖ユニット1モルに対して0.08モル）をサンプル瓶に入れ振り混ぜることで混合物を得た（工程1）。得られた混合物を、窒素ガス雰囲気中、600℃まで昇温した。この際、600℃までの昇温速度は600℃/時間（10℃/分）とした。次いで、窒素ガス気流下、600℃で30分間熱処理する炭化処理を行うことにより炭化物を得た（工程2）。この際、窒素ガスの供給量は、デンプン10gあたり0.5L/分であった。その後、得られた炭化物をボールミルで粉砕することにより、 $D_{50}$ が5.5 $\mu$ mの粉砕した炭化物を得た（工程3）。得られた粉砕した炭化物5gに対して、85質量%のリン酸水溶液0.5gを加え、乳鉢にて混合することでリン含有化合物の混合炭化物を得た（工程a）。得られた炭化物を、1100℃まで昇温し、1100℃で60分間熱処理する高温焼成処理を行うことにより炭素質材料を得た（工程4）。この際、1100℃までの昇温速度は600℃/時間（10℃/分）とした。上記の昇温および熱処理は窒素ガス気流下で行った。窒素ガスの供給量は、粉砕した炭化物5gあたり3L/分であった。

## [0075] (比較例1)

デンプン（コーンスターチ）10gを、窒素ガス雰囲気中、600℃まで昇温した。この際、600℃までの昇温速度は600℃/時間（10℃/分）とした。次いで、窒素ガス気流下、600℃で60分間熱処理することにより炭化処理を行うことにより炭化物を得た。この際、窒素ガスの供給量は、デンプン10gあたり1L/分であった。その後、得られた炭化物をボールミルで粉砕することにより、 $D_{50}$ が5.5 $\mu$ mの粉砕した炭化物を得た。得られた粉砕後に混合した炭化物を、1200℃まで昇温し、1200℃で60分間熱処理する高温焼成処理を行うことにより炭素質材料を得た。この際、1200℃までの昇温速度は600℃/時間（10℃/分）とした。上

記の昇温および熱処理は窒素ガス気流下で行った。窒素ガスの供給量は、粉碎した炭化物 5 g あたり 3 L / 分であった。

[0076] (比較例 2)

デンプン (コーンスターチ) 10 g と 85 質量% のリン酸水溶液 0.2 g を加え、乳鉢にて混合することで混合物を得た。得られた混合物を、窒素ガス雰囲気中、600℃ まで昇温した。この際、600℃ までの昇温速度は 600℃ / 時間 (10℃ / 分) とした。次いで、窒素ガス気流下、600℃ で 30 分間熱処理する炭化処理を行うことにより炭化物を得た。この際、窒素ガスの供給量は、デンプン 10 g あたり 0.5 L / 分であった。その後、得られた炭化物をボールミルで粉碎することにより、 $D_{50}$  が 5.5  $\mu\text{m}$  の粉碎した炭化物を得た。得られた粉碎した炭化物を、1200℃ まで昇温し、1200℃ で 60 分間熱処理する高温焼成処理を行うことにより炭素質材料を得た。この際、1200℃ までの昇温速度は 600℃ / 時間 (10℃ / 分) とした。上記の昇温および熱処理は窒素ガス気流下で行った。窒素ガスの供給量は、粉碎した炭化物 5 g あたり 3 L / 分であった。

[0077] (比較例 3)

デンプン (コーンスターチ) 10 g とメラミン 0.58 g (デンプン単糖ユニット 1 モルに対して 0.08 モル)、アジピン酸 0.38 g (デンプン単糖ユニット 1 モルに対して 0.04 モル) をサンプル瓶に入れ振り混ぜることで混合物を得た。得られた混合物を、窒素ガス雰囲気中、600℃ まで昇温した。この際、600℃ までの昇温速度は 600℃ / 時間 (10℃ / 分) とした。次いで、窒素ガス気流下、600℃ で 30 分間熱処理する炭化処理を行うことにより炭化物を得た。この際、窒素ガスの供給量は、デンプン 10 g あたり 0.5 L / 分であった。その後、得られた炭化物をボールミルで粉碎することにより、 $D_{50}$  が 5.5  $\mu\text{m}$  の粉碎した炭化物を得た。得られた粉碎した炭化物を、1200℃ まで昇温し、1200℃ で 60 分間熱処理する高温焼成処理を行うことにより炭素質材料を得た。この際、1200℃ までの昇温速度は 600℃ / 時間 (10℃ / 分) とした。上記の昇温および

熱処理は窒素ガス気流下で行った。窒素ガスの供給量は、粉碎した炭化物5 gあたり3 L/分であった。

[0078] (比較例4)

デンプン(コーンスターチ)10 gとメラミン0.2 g(デンプン単糖ユニット1モルに対して0.026モル)、アジピン酸0.76 g(デンプン単糖ユニット1モルに対して0.08モル)、リン酸二水素アンモニウム0.4 g(デンプン単糖ユニット1モルに対して0.06モル)をサンプル瓶に入れ振り混ぜることで混合物を得た(工程1及び工程a)。得られた混合物を、窒素ガス雰囲気中、600℃まで昇温した。この際、600℃までの昇温速度は600℃/時間(10℃/分)とした。次いで、窒素ガス気流下、600℃で30分間熱処理する炭化処理を行うことにより炭化物を得た(工程2)。この際、窒素ガスの供給量は、デンプン10 gあたり0.5 L/分であった。その後、得られた炭化物をボールミルで粉碎することにより、 $D_{50}$ が5.5  $\mu\text{m}$ の粉碎した炭化物を得た(工程3)。得られた粉碎した炭化物を、1200℃まで昇温し、1200℃で60分間熱処理する高温焼成処理を行うことにより炭素質材料を得た(工程4)。この際、1200℃までの昇温速度は600℃/時間(10℃/分)とした。上記の昇温および熱処理は窒素ガス気流下で行った。窒素ガスの供給量は、粉碎した炭化物5 gあたり3 L/分であった。

[0079] (比較例5)

デンプン(コーンスターチ)10 gとメラミン1.16 g(デンプン単糖ユニット1モルに対して0.15モル)、アジピン酸0.76 g(デンプン単糖ユニット1モルに対して0.08モル)をサンプル瓶に入れ振り混ぜることで混合物を得た。得られた混合物を、窒素ガス雰囲気中、600℃まで昇温した。この際、600℃までの昇温速度は600℃/時間(10℃/分)とした。次いで、窒素ガス気流下、600℃で30分間熱処理する炭化処理を行うことにより炭化物を得た。この際、窒素ガスの供給量は、デンプン10 gあたり0.5 L/分であった。その後、得られた炭化物をボールミル

で粉碎することにより、 $D_{50}$ が $5.5\ \mu\text{m}$ の粉碎した炭化物を得た。得られた粉碎した炭化物を、 $1100^\circ\text{C}$ まで昇温し、 $1100^\circ\text{C}$ で60分間熱処理する高温焼成処理を行うことにより炭素質材料を得た。この際、 $1100^\circ\text{C}$ までの昇温速度は $600^\circ\text{C}/\text{時間}$  ( $10^\circ\text{C}/\text{分}$ )とした。上記の昇温および熱処理は窒素ガス気流下で行った。窒素ガスの供給量は、粉碎した炭化物5gあたり3L/分であった。

[0080] (電極の作製)

各実施例および各比較例で得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を作製した。

炭素質材料95質量部、導電性カーボンブラック (TIMCAL製「Super-P (登録商標)」) 2質量部、カルボキシメチルセルロース (CMC) 1質量部、スチレン・ブタジエン・ラバー (SBR) 2質量部および水90質量部を混合し、スラリーを得た。得られたスラリーを厚さ $15\ \mu\text{m}$ の銅箔に塗布し、乾燥後プレスして、直径14mmで打ち抜き厚さ $45\ \mu\text{m}$ の電極を得た。

[0081] (重量あたりの放電容量)

上記で作製した電極を作用極とし、金属リチウムを対極および参照極として使用した。溶媒として、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートを、体積比で1:1:1となるように混合して用いた。この溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を $1\ \text{mol}/\text{L}$ 溶解し、電解質として用いた。セパレータにはポリプロピレン膜を使用した。アルゴン雰囲気下のグローブボックス内でコインセルを作製した。

上記構成のリチウム二次電池について、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 $70\ \text{mA}/\text{g}$ の速度で行い、リチウム電位に対して $1\ \text{mV}$ 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 $1\ \text{mV}$ の定電圧を印加して、活物質質量に対し $2\ \text{mA}/\text{g}$ の速度になった段階でドーピングを終了した。このときの容量を充電容量とした。次いで、活物

質質量に対し70 mA/gの速度で、リチウム電位に対して1.5 Vになるまで脱ドーピングを行い、このとき充電した容量を充電容量 (mAh)、放電した容量を放電容量 (mAh) とした。得られた充電容量と放電容量を、それぞれ負極の重量で除して、得られた値を重量あたりの充電容量 (mAh/g) と重量あたりの放電容量 (mAh/g) とした。また、放電容量を、充電容量で除して、得られた値の百分率を電流効率 (%) とした。

[0082] 実施例及び比較例で得た炭素質材料について、上記の測定方法に従い、窒素元素含有量、リン元素含有量、炭素面間隔 ( $d_{002}$ )、酸素元素含有量、 $1360\text{ cm}^{-1}$  付近のピークの半値幅、及び $1650\text{ cm}^{-1}$  付近のピークの半値幅を測定した結果を表1に示す。また、得られた電池について測定した、重量あたりの放電容量及び電流効率も表1に示す。

[0083] 各実施例の炭素質材料を用いて作製した電池は、高い重量あたりの放電容量を有すると共に、優れた電流効率を示した。一方で、所定の窒素元素含有量及びリン元素含有量を有さない、各比較例の炭素質材料を用いて作製した電池では、重量あたりの放電容量が十分に高いものではないか、電流効率が十分に高いものではなかった。

[0084] [表1]

		窒素元素含有量 [質量%]	リン元素含有量 [質量%]	$d_{002}$ [Å]	酸素元素含有量 [質量%]	$1360\text{ cm}^{-1}$ 半値幅 [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$1650\text{ cm}^{-1}$ 半値幅 [ $\text{cm}^{-1}$ ]	放電容量 [mAh/g]	電流効率 [%]
実施例	1	1.29	1.29	3.80	0.95	237	101	550	83.8
	2	1.51	1.48	3.77	0.48	245	101	560	85.0
	3	2.09	2.28	3.79	0.78	265	103	630	83.0
	4	2.33	1.43	3.79	0.76	270	103	597	82.0
	5	2.54	0.80	3.78	0.70	272	102	575	78.5
	6	1.97	2.52	3.82	1.04	263	102	623	81.4
	7	2.08	1.78	3.78	0.97	260	101	604	80.1
比較例	1	0.74	—	3.87	1.00	198	97	410	79.0
	2	0.64	1.25	3.92	2.50	192	100	479	77.2
	3	1.45	—	3.82	0.48	259	96	502	82.3
	4	0.94	1.41	3.80	0.90	225	100	539	82.9
	5	2.67	—	3.78	0.76	271	103	541	78.1

## 請求の範囲

- [請求項1] 元素分析による窒素元素含有量が1.0質量%以上であり、蛍光X線分析によるリン元素含有量が0.5質量%以上である、炭素質材料。
- [請求項2] X線回折測定による炭素面間隔 ( $d_{002}$ ) が3.65 Å以上である、請求項1に記載の炭素質材料。
- [請求項3] 元素分析による酸素元素含有量が1.5質量%未満である、請求項1又は2に記載の炭素質材料。
- [請求項4] 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、 $1360\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの半値幅の値が $230\text{ cm}^{-1}$ 以上である、請求項1～3のいずれかに記載の炭素質材料。
- [請求項5] 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、 $1650\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの半値幅の値が $98\text{ cm}^{-1}$ 以上である、請求項1～4のいずれかに記載の炭素質材料。
- [請求項6] 蓄電デバイスの負極用炭素質材料である、請求項1～5のいずれかに記載の炭素質材料。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の炭素質材料を含む、蓄電デバイス用負極。
- [請求項8] 請求項7に記載の蓄電デバイス用負極を含む、蓄電デバイス。
- [請求項9] 以下の工程：
- (1) 糖類骨格を有する化合物、及び窒素含有化合物を混合して混合物を得る工程、
  - (2) 前記混合物を、不活性ガス雰囲気下、 $500\sim 900^{\circ}\text{C}$ で熱処理して炭化物を得る工程、
  - (3) 前記炭化物を粉碎及び／又は分級する工程、及び
  - (4) 粉碎及び／又は分級された前記炭化物を、不活性ガス雰囲気下、 $800\sim 1600^{\circ}\text{C}$ で熱処理して炭素質材料を得る工程を少なくとも含み、

(a) 上記工程(4)における熱処理よりも前に、糖類骨格を有する化合物、該化合物を含む混合物、又は、該混合物の炭化物と、リン含有化合物とを混合する工程を含む、請求項1～6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/JP2022/035912

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C01B 32/00</i> (2017.01)i; <i>C01B 32/05</i> (2017.01)i; <i>C04B 35/52</i> (2006.01)i; <i>H01G 11/24</i> (2013.01)i; <i>H01G 11/42</i> (2013.01)i; <i>H01G 11/86</i> (2013.01)i; <i>H01M 4/587</i> (2010.01)i FI: C01B32/00; H01M4/587; H01G11/42; H01G11/24; H01G11/86; C01B32/05; C04B35/52		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B32/00-32/991; C04B35/52; H01G11/24; H01G11/42; H01G11/86; H01M4/587		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-200014 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 03 September 2009 (2009-09-03) claims, paragraphs [0009]-[0013], [0026], [0029], [0043]-[0066]	1-3, 6-8 4-5, 9
Y	WO 2019/009333 A1 (KURARAY CO., LTD.) 10 January 2019 (2019-01-10) claims, paragraphs [0006]-[0023], [0035]-[0048], [0071]-[0094]	1-9
Y	WO 2019/235469 A1 (NEC CORP.) 12 December 2019 (2019-12-12) abstract, claims, paragraphs [0006]-[0012]	1-9
Y	JP 2018-95517 A (SHOWA DENKO KK) 21 June 2018 (2018-06-21) abstract, claims	1-9
A	WO 2019/009332 A1 (KURARAY CO., LTD.) 10 January 2019 (2019-01-10) entire text	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>10 November 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>29 November 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/035912**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2009-200014	A 03 September 2009	(Family: none)	
WO 2019/009333	A1 10 January 2019	US 2021-0094826 A1 claims, example	
		EP 003650410 A1 claims, example	
		CN 110799456 A	
		KR 10-2020-00024784 A	
WO 2019/235469	A1 12 December 2019	US 2021-0230002 A1 claims, abstract	
JP 2018-95517	A 21 June 2018	(Family: none)	
WO 2019/009332	A1 10 January 2019	US 2021-0098788 A1 entire text	
		EP 003650409 A1 entire text	
		CN 110869317 A	
		KR 10-2020-0024783 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 32/00(2017.01)i; C01B 32/05(2017.01)i; C04B 35/52(2006.01)i; H01G 11/24(2013.01)i; H01G 11/42(2013.01)i; H01G 11/86(2013.01)i; H01M 4/587(2010.01)i FI: C01B32/00; H01M4/587; H01G11/42; H01G11/24; H01G11/86; C01B32/05; C04B35/52		
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）） C01B32/00-32/991; C04B35/52; H01G11/24; H01G11/42; H01G11/86; H01M4/587 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X  A	JP 2009-200014 A（住友ベークライト株式会社）03.09.2009（2009-09-03） [特許請求の範囲]、[0009]～[0013]、[0026]、[0029]、[0043]～ [0066]	1-3, 6-8  4-5, 9
Y	WO 2019/009333 A1（株式会社クラレ）10.01.2019（2019-01-10） [特許請求の範囲]、[0006]～[0023]、[0035]～[0048]、[0071]～ [0094]	1-9
Y	WO 2019/235469 A1（日本電気株式会社）12.12.2019（2019-12-12） [要約]、[特許請求の範囲]、[0006]～[0012]	1-9
Y	JP 2018-95517 A（昭和電工株式会社）21.06.2018（2018-06-21） [要約]、[特許請求の範囲]	1-9
A	WO 2019/009332 A1（株式会社クラレ）10.01.2019（2019-01-10） 全文	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵 触するものではなく、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	10.11.2022	国際調査報告の発送日 29.11.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  廣野 知子 4G 9266  電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2022/035912

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2009-200014 A	03.09.2009	(ファミリーなし)	
WO 2019/009333 A1	10.01.2019	US 2021-0094826 A1 Claims, Example	
		EP 003650410 A1 Claims, Example	
		CN 110799456 A	
		KR 10-2020-00024784 A	
WO 2019/235469 A1	12.12.2019	US 2021-0230002 A1 Claims, Abstract	
JP 2018-95517 A	21.06.2018	(ファミリーなし)	
WO 2019/009332 A1	10.01.2019	US 2021-0098788 A1 全文	
		EP 003650409 A1 全文	
		CN 110869317 A	
		KR 10-2020-0024783 A	