

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5343597号
(P5343597)

(45) 発行日 平成25年11月13日 (2013. 11. 13)

(24) 登録日 平成25年8月23日 (2013. 8. 23)

(51) Int. Cl.	F I
CO 1 B 31/02 (2006. 01)	C O 1 B 31/02 1 O 1 Z
HO 1 M 4/587 (2010. 01)	H O 1 M 4/587
HO 1 G 11/22 (2013. 01)	H O 1 G 9/00 3 O 1 A

請求項の数 12 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2009-28126 (P2009-28126)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成21年2月10日 (2009. 2. 10)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2010-132523 (P2010-132523A)		東京都中央区新川二丁目2 7 番 1 号
(43) 公開日	平成22年6月17日 (2010. 6. 17)	(74) 代理人	100113000
審査請求日	平成24年1月18日 (2012. 1. 18)		弁理士 中山 亨
(31) 優先権主張番号	特願2008-30010 (P2008-30010)	(74) 代理人	100151909
(32) 優先日	平成20年2月12日 (2008. 2. 12)		弁理士 坂元 徹
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	鈴木 純次
(31) 優先権主張番号	特願2008-191892 (P2008-191892)		大阪市此花区春日出中三丁目1 番 9 8 号
(32) 優先日	平成20年7月25日 (2008. 7. 25)		住友化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	菊池 武利
(31) 優先権主張番号	特願2008-280994 (P2008-280994)		大阪市此花区春日出中三丁目1 番 9 8 号
(32) 優先日	平成20年10月31日 (2008. 10. 31)		住友化学株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

審査官 磯部 香

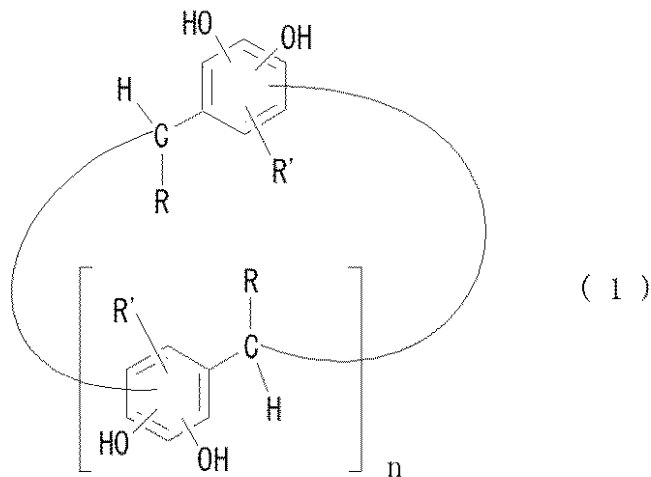
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (1) で表される化合物及びアルデヒド化合物を重合する第一工程と、前記第一工程で得られた重合物を不活性ガス雰囲気下、600℃～3000℃で加熱する第二工程とを含むことを特徴とする炭素材料の製造方法。



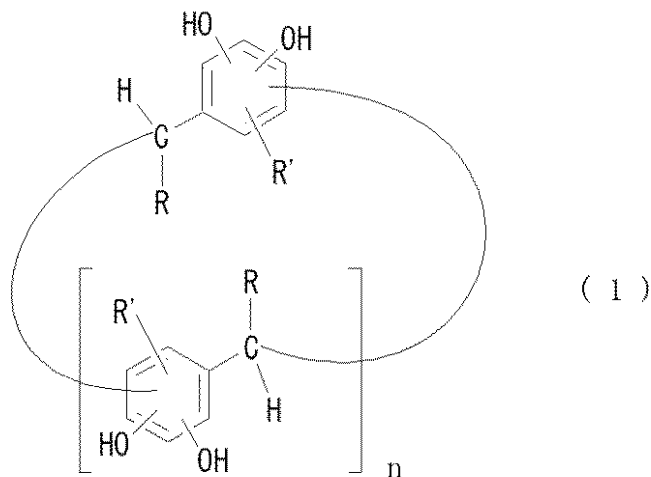
10

(式中、Rは、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～12の炭化水素基を表し、該炭化水素基は、水酸基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、スルホン酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数1～6のチオアルキル基、炭素数2～20のアシルアミノ基、シアノ基、カルボキシ基、アミノ基又はカルバモイル基を有していてもよい。R'は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。nは3、5又は7を表す。)

20

【請求項2】

式(1)で表される化合物及びアルデヒド化合物を重合する第一工程と、前記第一工程で得られた重合物を酸化性ガス雰囲気下で400℃以下にて加熱する不融化工程と、前記不融化工程で得られた焼成品を不活性ガス雰囲気下、600℃～3000℃で加熱する第二工程とを含むことを特徴とする炭素材料の製造方法。



30

40

(式中、Rは、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～12の炭化水素基を表し、該炭化水素基は、水酸基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、スルホン酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数1～6のチオアルキル基、炭素数2～20のアシルアミノ基、シアノ基、カルボキシ基、アミノ基又はカルバモイル基を有していてもよい。R'は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。nは3、5又は7を表す。)

【請求項3】

50

第一工程が、式（１）で表される化合物及びアルデヒド化合物を混合した後、当該混合物を 0～100℃の温度条件下に10分間～10日間、重合させる工程を含むことを特徴とする請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】

第一工程が、塩基性触媒下に重合する工程であることを特徴とする請求項1～3のいずれか記載の製造方法。

【請求項5】

第一工程で得られた重合物を水洗する水洗工程をさらに含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか記載の製造方法。

【請求項6】

第一工程で得られた重合物を乾燥する乾燥工程をさらに含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか記載の製造方法。

【請求項7】

式（１）で表される化合物におけるR'がいずれも水素原子であることを特徴とする請求項1～6のいずれか記載の製造方法。

【請求項8】

式（１）で表される化合物におけるRがいずれも炭素数1～12のアルキル基であることを特徴とする請求項1～7のいずれか記載の製造方法。

【請求項9】

アルデヒド化合物がホルムアルデヒドであることを特徴とする請求項1～8のいずれか記載の製造方法。

【請求項10】

請求項1～9のいずれか記載の製造方法で得られた炭素材料を含むことを特徴とする電極。

【請求項11】

請求項10記載の電極を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項12】

請求項10記載の電極を含むことを特徴とするリチウムイオンキャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素材料の製造方法等に関する。

【背景技術】

【0002】

炭素粉末など炭素材料は、例えば、リチウムイオン二次電池などの電極用材料に使用され、その製造方法としては、オルソクレゾールホルムアルデヒドの重合体をヘキサメチレンテトラミンで硬化させたものを、不活性ガス雰囲気下、1000℃で加熱する方法が特許文献1に開示されている。そして、得られた炭素材料を含むリチウムイオン二次電池は、初期充放電容量341mAh/gを与えることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開平10-188978号（〔実施例5〕）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

初期充放電容量が一層、向上したリチウムイオン二次電池を与える電極用の炭素材料の製造方法が求められている。

【課題を解決するための手段】

【0005】

10

20

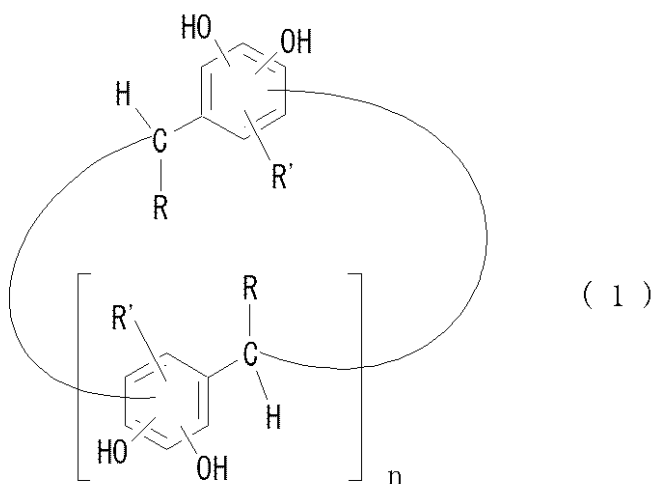
30

40

50

このような状況下、本発明者らは鋭意検討した結果、以下の〔１〕～〔１６〕記載の発明に至った。すなわち、本発明は、

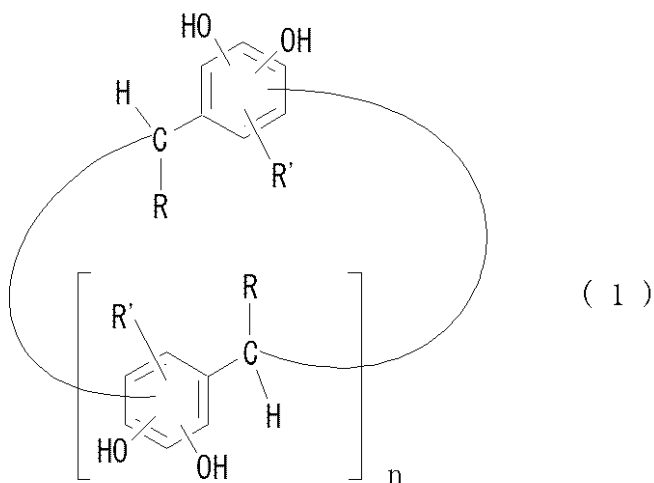
〔１〕 式（１）で表される化合物及びアルデヒド化合物を重合する第一工程と、前記第一工程で得られた重合物を不活性ガス雰囲気下、 600°C ～ 3000°C で加熱する第二工程とを含むことを特徴とする炭素材料の製造方法。



（式中、Rは、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～１２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は、水酸基、炭素数１～６のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリールオキシ基、スルホン酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数１～６のチオアルキル基、炭素数２～２０のアシルアミノ基、シアノ基、カルボキシ基、アミノ基又はカルバモイル基を有していてもよい。R'は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。nは３、５又は７を表す。）

【０００６】

〔２〕 式（１）で表される化合物及びアルデヒド化合物を重合する第一工程と、前記第一工程で得られた重合物を酸化性ガス雰囲気下で 400°C 以下にて加熱する不融化工程と、前記不融化工程で得られた焼成品を不活性ガス雰囲気下、 600°C ～ 3000°C で加熱する第二工程とを含むことを特徴とする炭素材料の製造方法。



（式中、Rは、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～１２の炭化水素基を表し、該炭化水素基は、水酸基、炭素数１～６のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリールオキシ

基、スルホン酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数 1～6 のチオアルキル基、炭素数 2～20 のアシルアミノ基、シアノ基、カルボキシル基、アミノ基又はカルバモイル基を有していてもよい。R' は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。n は 3、5 又は 7 を表す。)

【0007】

〔3〕 第一工程が、式 (1) で表される化合物及びアルデヒド化合物を混合した後、当該混合物を 0～100℃の温度条件下に 10 分間～10 日間、重合させる工程を含むことを特徴とする〔1〕又は〔2〕記載の製造方法。

〔4〕 第一工程が、塩基性触媒下に重合する工程であることを特徴とする〔1〕～〔3〕のいずれか記載の製造方法。

〔5〕 第一工程で得られた重合物を水洗する水洗工程をさらに含むことを特徴とする〔1〕～〔4〕のいずれか記載の製造方法。

〔6〕 第一工程で得られた重合物を乾燥する乾燥工程をさらに含むことを特徴とする〔1〕～〔5〕のいずれか記載の製造方法。

【0008】

〔7〕 式 (1) で表される化合物における R' がいずれも水素原子であることを特徴とする〔1〕～〔6〕のいずれか記載の製造方法。

〔8〕 式 (1) で表される化合物における R がいずれも炭素数 1～12 のアルキル基であることを特徴とする〔1〕～〔7〕のいずれか記載の製造方法。

〔9〕 アルデヒド化合物がホルムアルデヒドであることを特徴とする〔1〕～〔8〕のいずれか記載の製造方法。

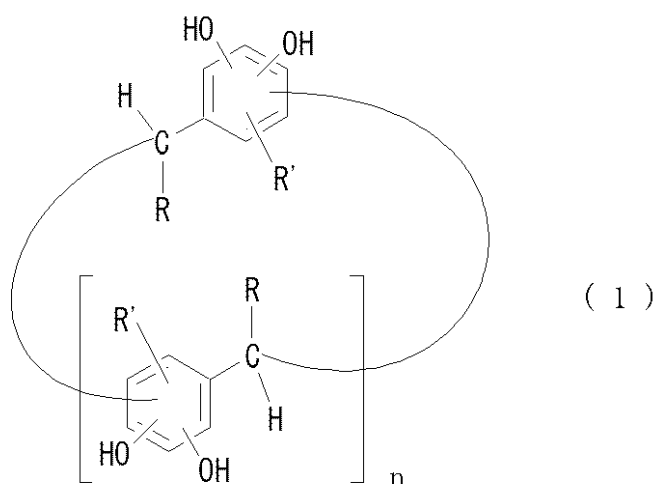
【0009】

〔10〕 〔1〕～〔9〕のいずれか記載の製造方法で得られた炭素材料を含むことを特徴とする電極。

〔11〕 〔10〕記載の電極を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

〔12〕 〔10〕記載の電極を含むことを特徴とするリチウムイオンキャパシタ。

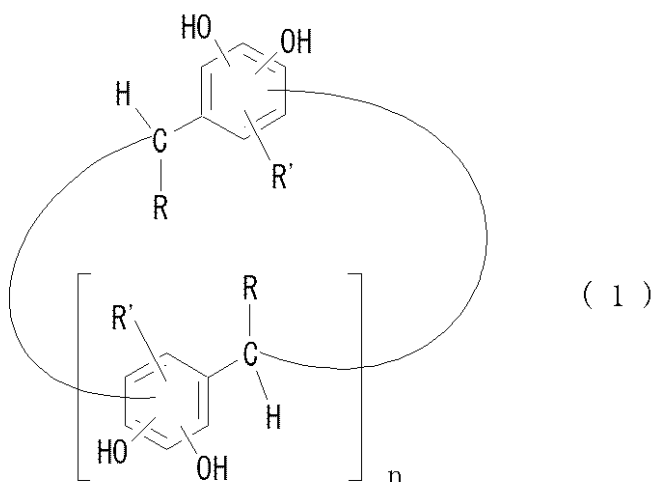
〔13〕 式 (1) で表される化合物及びアルデヒド化合物を重合し、得られた重合物を不活性ガス雰囲気下、600℃～3000℃で加熱してなることを特徴とする炭素材料。



(式中、R は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1～12 の炭化水素基を表し、該炭化水素基は、水酸基、炭素数 1～6 のアルコキシル基、炭素数 6～20 のアリールオキシ基、スルホン酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数 1～6 のチオアルキル基、炭素数 2～20 のアシルアミノ基、シアノ基、カルボキシル基、アミノ基又はカルバモイル基を有していてもよい。R' は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。n は 3、5 又は 7 を表す。)

【0010】

〔14〕 式（1）で表される化合物及びアルデヒド化合物を重合し、得られた重合物を酸化性ガス雰囲気下で400℃以下にて加熱した後、得られた焼成品を不活性ガス雰囲気下、600℃～3000℃で加熱してなることを特徴とする炭素材料。



10

20

（式中、Rは、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～12の炭化水素基を表し、該炭化水素基は、水酸基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、スルホン酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数1～6のチオアルキル基、炭素数2～20のアシルアミノ基、シアノ基、カルボキシ基、アミノ基又はカルバモイル基を有していてもよい。R'は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。nは3、5又は7を表す。）

【0011】

〔15〕 水素及び炭素の原子数比（H/C）が0.08～0.25であることを特徴とする〔13〕又は〔14〕記載の炭素材料。

〔16〕 比表面積が、0～1000m²/gであることを特徴とする〔13〕～〔15〕のいずれか記載の炭素材料。

30

【発明の効果】

【0012】

本発明の製造方法は、リチウムイオン二次電池に対して一層、向上した初期充放電容量を与える電極用の炭素材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】 2極式セルの分解図（横から見た図）

【図2】 2極式の立体分解図

【発明を実施するための形態】

40

【0014】

本発明で用いられる式（1）で表される化合物（以下、化合物（1）と記すことがある。）中、Rは、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～12の炭化水素基を表す。該炭化水素基は、水酸基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、スルホン酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素数1～6のチオアルキル基、炭素数2～20アシルアミノ基、シアノ基、カルボキシ基、アミノ基又はカルバモイル基を有していてもよい。

炭素数1～6のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、ターシャリーブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基などが挙げられる。

50

炭素数 6 ～ 20 のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、ナフトキシ基などが挙げられる。

炭素数 1 ～ 6 のチオアルキル基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、イソブチルチオ基、ターシャリーブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基などが挙げられる。

炭素数 2 ～ 20 のアシルアミノ基としては、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

R としては、例えば、水素原子、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、例えば、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、例えば、フェニル基、ナフチル基などの芳香族基が挙げられる。また、前記置換基を有する炭化水素基としては、例えば、2-ヒドロキシベンジル基、3-ヒドロキシベンジル基、4-ヒドロキシベンジル基、2-メトキシフェニル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-ブロモフェニル基、3-ブロモフェニル基、4-ブロモフェニル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-メチルチオフェニル基、3-メチルチオフェニル基、4-メチルチオフェニル基、2-カルボキシフェニル基、3-カルボキシフェニル基、4-カルボキシフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-アミノフェニル基、4-シアノフェニル基、4-アセチルアミノ基などが挙げられる。

R としては、特に、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基であることが好ましく、特に、炭素数 2 ～ 6 のアルキル基が好ましい。

【0015】

式 (1) 中の R' は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、特に、水素原子が好ましい。

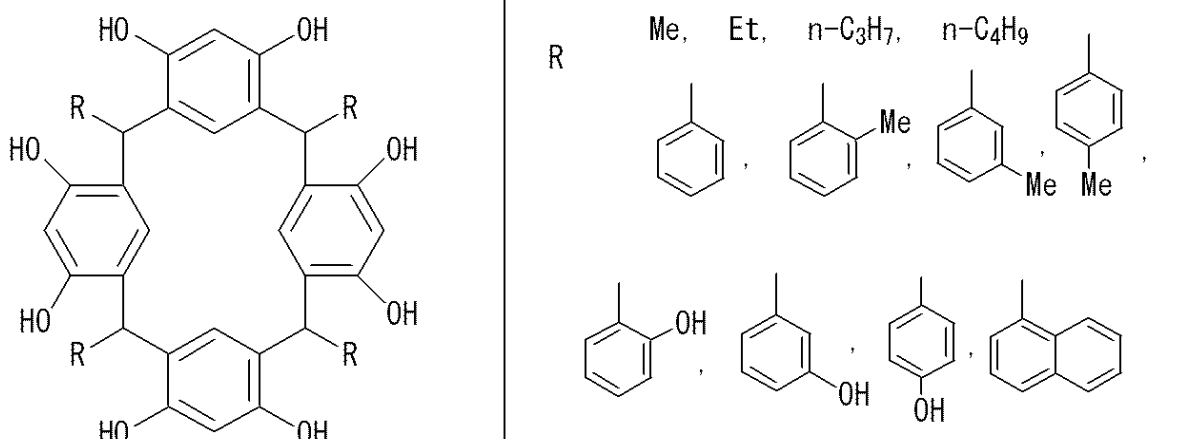
式 (1) 中の n は 3、5 又は 7 であるが、特に、n は 3 であることが好ましい。

R' とともに式 (1) のベンゼン環に結合する水酸基は、通常、-CH(R)- のオルト位及びパラ位に結合している。

化合物 (1) は立体異性体を有するが、いずれか一方のみの立体異性体であっても立体異性体の混合物であってもよい。化合物 (1) を後述するように酸触媒を用いて製造すれば、通常、立体異性体の混合物が得られる。

【0016】

化合物 (1) の具体例を示せば、下記式の化合物が挙げられる。ここで、R は右に示した基が例示される。



【0017】

化合物 (1) の製造方法としては、例えば、P.Timmermanら、Tetrahedron, 52, (1996) p 2663-2704 に記載のように、水系溶媒存在下、置換基を有していてもよいレゾルシノール

(以下、レゾルシノール類という場合がある。)とアルデヒド化合物とを、酸触媒を用いて、脱水縮重合する方法などが挙げられる。

化合物(1)の製造に用いられるレゾルシノール類としては、例えば、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノールなどが挙げられ、好ましくは、レゾルシノールである。

【0018】

化合物(1)の製造に用いられるアルデヒド化合物としては、 RCHO (Rは前記のRと同じ意味を表す。)で表される化合物及び該化合物の無水物である。具体例としては、パラホルムアルデヒド、トリオキサンなどのホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、*n*-ヘキシルアルデヒド、*n*-ドデシルアルデヒド、3-フェニルプロピオンアルデヒド又は5-ヒドロキシペンタナールなどの脂肪族アルデヒド、例えば、ベンズアルデヒド、1-ナフトアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、2-ヒドロキシベンズアルデヒド、3-ヒドロキシベンズアルデヒド、4-ヒドロキシベンズアルデヒド、4-*n*-ブチルベンズアルデヒド、4-フェニルベンズアルデヒド、2-メトキシベンズアルデヒド、3-メトキシベンズアルデヒド、4-メトキシベンズアルデヒド、2-クロロベンズアルデヒド、3-クロロベンズアルデヒド、4-クロロベンズアルデヒド、2-ブロモベンズアルデヒド、3-ブロモベンズアルデヒド、4-ブロモベンズアルデヒド、2-フルオロベンズアルデヒド、3-フルオロベンズアルデヒド、4-フルオロベンズアルデヒド、2-メチルチオベンズアルデヒド、3-メチルチオベンズアルデヒド、4-メチルチオベンズアルデヒド、2-カルボキシベンズアルデヒド、3-カルボキシベンズアルデヒド、4-カルボキシベンズアルデヒド、3-ニトロベンズアルデヒド、4-アミノベンズアルデヒド、4-アセチルアミノベンズアルデヒド又は4-シアノベンズアルデヒドなどの芳香族アルデヒドなどが挙げられる。

尚、アルデヒド化合物は水溶液や無水物のものでもよい。具体的には、ホルムアルデヒドの水溶液を用いてもよい。

アルデヒド化合物としては、化合物(1)のRに炭素数1~12のアルキル基を与えるアルデヒド化合物が好ましく、特に、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒドが好ましい。

アルデヒドの使用量は、通常、レゾルシノール類1モルに対し、1~3モル程度であり、好ましくは1.2~2.5モル程度である。

【0019】

化合物(1)の製造に用いられる酸触媒としては、例えば、*p*-トルエンスルホン酸、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、酢酸などが挙げられ、中でも塩酸、硫酸が好ましい。酸触媒の使用量は、通常、レゾルシノール類1モルに対し、0.001~3モル程度である。

【0020】

化合物(1)の製造に用いられる水系溶媒とは、水と任意の割合で混合し得る有機溶媒との混合溶媒または水であり、具体的には、メタノール、エタノール、*i*-プロピルアルコールなどのアルコール系溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒などが挙げられる。これらの溶媒を用いる場合には、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

水系溶媒としては、炭素数3以下のアルコール溶媒又は水と炭素数3以下のアルコールとの混合溶媒が好ましく、とりわけ炭素数3以下のアルコール溶媒が好ましい。

水系溶媒とレゾルシノール類との使用量の比は、水系溶媒1重量部あたり、通常、レゾルシノール類0.01~5重量部であり、好ましくは0.1~2重量部である。

【0021】

化合物(1)の製造方法としては、例えば、レゾルシノール類、アルデヒド化合物、酸触媒及び水系溶媒を一括で混合し、0~100℃、好ましくは30~90℃にて攪拌し、化合物(1)を析出させて濾別する方法；レゾルシノール類、酸触媒及び水系溶媒からなる混合物にアルデヒドを0~100℃、好ましくは30~90℃にて混合させ、化合物(

1) を析出させて濾別する方法；アルデヒド、酸触媒及び水系溶媒からなる混合物にレゾルシノール類を0～100℃、好ましくは30～90℃にて混合させ、化合物(1)を析出させて濾別する方法；レゾルシノール類、アルデヒド及び水系溶媒からなる混合物に酸触媒を0～100℃、好ましくは30～90℃にて混合させ、化合物(1)を析出させて濾別する方法などが挙げられる。

これらの製造方法において、化合物(1)を濾別する前に水などの貧溶媒を加えてもよい。

【0022】

濾別された化合物(1)は、10～100℃程度で通風乾燥、減圧乾燥などの方法で乾燥してもよい。また、濾別された化合物(1)を親水性有機溶媒で置換した後で乾燥してもよい。ここで、親水性有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール及びt-ブチルアルコール等のアルコール類；アセトニトリル等の脂肪族ニトリル類；アセトン等の脂肪族ケトン類；ジメチルスルホキシド等の脂肪族スルホキシド類；酢酸等の脂肪族カルボン酸類が挙げられる。

最も推奨される実施態様は、レゾルシノール類とアルデヒド化合物とを酸触媒を用いて脱水縮重合して得られた化合物(1)の反応マスをそのまま、後述する第一工程を行う方法である。

【0023】

本発明の製造方法を以下に具体的に説明する。

まず、化合物(1)及びアルデヒド化合物を重合させる第一工程、好ましくは、化合物(1)及びアルデヒド化合物を塩基性触媒下に重合させる第一工程を行う。第一工程で得られた重合物は、続いて、後述する第二工程を行う。

第一工程に用いられる塩基性触媒の量は化合物(1)に対して0.001～1000当量比程度の範囲であり、0.005～10当量比程度が好ましい範囲として挙げられ、0.01～5当量比が特に好ましい範囲として挙げられる。

ここで、当量比とは、[化合物(1)のモル数] / [(塩基性触媒のモル数) / (塩基性触媒の価数)] を表す。また、レゾルシノール類とアルデヒド化合物とを酸触媒を用いて脱水縮重合して得られた化合物(1)の反応マスをそのまま、第一工程を行う場合には、上記塩基性触媒の量には、さらに、脱水縮重合の際に用いた酸触媒の量を中和する程度の量が必要である。

【0024】

塩基性触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウムなどのアルカリ金属炭酸塩、例えば、アンモニアなどが挙げられる。特に、炭酸ナトリウム及びアンモニアが好ましく、とりわけアンモニアが好ましい。ここで、アンモニアは通常、水溶液として取り扱う。

【0025】

第一工程に用いられるアルデヒド化合物としては、化合物(1)を製造する際に用いられたアルデヒド化合物と同様のものが例示される。化合物(1)を製造する際に用いられたアルデヒド化合物(RCHO)とアルデヒド化合物とは同一でも異なってもよい。

特に、ホルムアルデヒドが好ましい。ホルムアルデヒドは、パラホルムアルデヒド、トリオキサンなどの水をほとんど含まない形態でもよいが、通常、ホルムアルデヒド水溶液が用いられる。

第一工程に用いられるアルデヒド化合物の量は、通常、化合物(1)に対して0.1～6等量比であり、好ましくは、1～5等量比である。

【0026】

第一工程を具体的に説明すると、例えば、化合物(1)、アルデヒド化合物、水系溶媒及び塩基性触媒の全てを一括して混合し、通常、0～100℃、好ましくは30～90℃にて反応を行い、重合物を得る方法、例えば、化合物(1)、塩基性触媒及び水系溶媒からなる混合物にアルデヒド化合物を混合し、通常、0～100℃、好ましくは30～90

10

20

30

40

50

℃にて反応を行い、重合物を得る方法、例えば、アルデヒド化合物、塩基性触媒及び水系溶媒からなる混合物に化合物（１）を混合し、通常、０～１００℃、好ましくは３０～９０℃にて反応を行い、重合物を得る方法、例えば、化合物（１）、アルデヒド化合物及び水系溶媒からなる混合物に塩基性触媒を混合し、通常、０～１００℃、好ましくは３０～９０℃にて反応を行い、重合物を得る方法などが挙げられる。

特に、化合物（１）、塩基性触媒及び水系溶媒からなる混合物にアルデヒド化合物を混合し、３０～９０℃にて反応を行い、重合物を得る方法が好ましい。

反応は攪拌下、静置下のどちらで実施してもよい。

【００２７】

静置下で反応を行う方法としては、化合物（１）、塩基性触媒、水系溶媒、及びアルデヒド化合物を混合した当該混合物を０～１００℃の温度条件下に１０分間～１０日間、静置する方法が挙げられる。

10

具体的には、当該混合物を平皿に置き、通風オープンなどで０～１００℃、好ましくは３０～９０℃で加熱する方法などが例示される。静置しての加熱に供する保温時間としては、通常、１０分間～１０日間程度である。また、静置工程としては、例えば、当該混合物を２０℃以上、６０℃未満の低温で１０分間～５日間、保温したのち、６０℃以上、１００℃以下にて保温するなど、保温中の温度を変化させてもよい。

【００２８】

第一工程に用いられる水系溶媒とは、水、水と任意の割合で混合し得る有機溶媒、該有機溶媒と水との混合物を意味する。ここで、該有機溶媒としては、具体的には、メタノール、エタノール、i-プロピルアルコールなどのアルコール系溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒などが挙げられる。これらの溶媒は、単独でも２種以上を混合して用いてもよい。

20

水系溶媒としては、水、炭素数３以下のアルコール系溶媒、水と炭素数３以下のアルコール系溶媒との混合物が好ましく用いられる。

【００２９】

水系溶媒と化合物（１）との量比は、水系溶媒１重量部に対して、通常、化合物（１）０．００１～５重量部であり、好ましくは０．０１～１重量部である。

本発明の製造方法において、水系溶媒の使用量は、重合時における水系溶媒の使用量を意味することから、化合物（１）やアルデヒド化合物に含まれる水系溶媒も使用量に算入する。例えば、３７％ホルムアルデヒド水溶液であれば、６３％の水は水系溶媒として計算する。

30

【００３０】

第一工程が塩基性触媒を用いて重合物を得る場合には、得られた重合物を水洗あるいは酸を含有させた水で水洗する工程（以下、水洗工程を記すことがある）をさらに有することが好ましい。

【００３１】

本発明の製造方法は、第一工程で得られた重合物を乾燥する工程（以下、乾燥工程を記すことがある）を有していてもよく、上述のように、水洗工程を経て得られた重合物を乾燥工程に供することが好ましい。具体的には、第一工程で得られた重合物、又は、第一工程及び水洗工程を経て得られた重合物を室温～１００℃程度で通風乾燥するか、減圧乾燥する方法などが挙げられる。また、重合物中の溶媒が水である場合、親水性有機溶媒で置換した後、室温（約２５℃）～１００℃程度で通風するか、減圧乾燥する方法などが挙げられる。

40

上記の親水性有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、t-ブチルアルコール等のアルコール類；アセトニトリル等の脂肪族ニトリル類；アセトン等の脂肪族ケトン類；ジメチルスルホキシド等の脂肪族スルホキシド類；酢酸等の脂肪族カルボン酸類が挙げられる。

親水性有機溶媒としては、t-ブチルアルコール、ジメチルスルホキシド、酢酸が好ましく用いられ、t-ブチルアルコールは水と置換し易いことから特に好ましい。

50

また、室温～100℃程度で通風するか、減圧乾燥する方法に代えて、凍結乾燥を実施してもよい。凍結乾燥における温度は、通常、－70～20℃の範囲であり、好ましくは－30～10℃の範囲である。また、凍結乾燥は、通常、真空下で実施される。

さらに、特開平9－328308号公報に記載されているように、二酸化炭素などを用いて、超臨界状態で乾燥してもよい。

【0032】

第二工程は、前記第一工程で得られた重合物を不活性ガス雰囲気下、600℃～3000℃、好ましくは800℃～1000℃、特に好ましくは850～990℃で加熱する工程である。具体的には、炭素に対して不活性ガス（例えば、窒素、アルゴンなど）雰囲気下に重合物を600℃～3000℃、好ましくは800℃～1000℃、特に好ましくは850～990℃の範囲にて、通常、1分間～24時間程度加熱する方法などが挙げられる。

10

また、加熱は、昇温しながら行ってもよいし、最高温度や昇温途中の任意の一定温度で保持しながら加熱してもよい。

不活性ガス雰囲気下での加熱の際に、密閉容器の不活性ガス雰囲気下で加熱してもよいし、不活性ガスを通気させてもよい。

【0033】

第二工程は、重合物の量、加熱機器の種類、昇温速度などによって異なるが、通常、第一工程で得られた重合物を不活性ガス雰囲気下に600～3000℃の範囲にて、通常、1分間～24時間程度加熱する方法などが例示される。

20

【0034】

第二工程は、ロータリーキルン、ローラーハースキルン、プッシャーキルン、多段炉、流動炉、高温焼成炉などの焼成炉を用いて加熱することが好ましい。

特に、ロータリーキルンは、大量の重合物を容易に加熱することができ、特に粉碎することがなくとも、粉末状の炭素材料を得ることができる。

【0035】

第二工程を焼成炉で行う場合、例えば、重合物を焼成炉内で不活性ガス雰囲気に置換した後、600～3000℃の温度範囲まで昇温させ、該温度で加熱する方法などが挙げられる。

後述する不融化工程を経て第二工程を焼成炉で行う場合、酸化性ガス雰囲気下の焼成炉に重合物を仕込み、酸化性ガス雰囲気下、25℃程度の室温～190℃の範囲で加熱したのち、焼成炉内を不活性ガスの雰囲気下に置換した後に昇温し、焼成炉内を不活性ガスの雰囲気下にて600℃～3000℃、好ましくは800℃～1000℃、特に好ましくは850～990℃の温度範囲まで昇温させ、該温度で加熱する方法などが挙げられる。

30

【0036】

本発明の製造方法の異なる実施態様として、前記第一工程で得られた重合物を酸化性ガス雰囲気下で400℃以下にて加熱する不融化工程と、前記不融化工程で得られた焼成品を不活性ガス雰囲気下、600℃～3000℃で加熱する第二工程とを含むことを特徴とする炭素材料の製造方法が挙げられる。

不融化工程に用いられる第一工程で得られた重合物は、さらに水洗工程及び／又は乾燥工程を経て得られた重合物であってもよく、好ましくは、第一工程で得られた重合物をさらに水洗工程を行い、該水洗工程で得られた重合物をさらに乾燥工程を行って得られた重合物である。

40

【0037】

不融化工程を具体的に説明すると、第一工程で得られた重合物を空気、 H_2O 、 CO_2 又は O_2 等の酸化性ガスの存在下に、400℃以下、好ましくは、150℃～300℃で加熱する工程である。

不融化工程が150～190℃で行われる場合、通常、重合物を空気雰囲気下にて加熱する。空気は、通気させるようにしてもよい。

また、不融化工程が190～400℃で行われる場合、窒素やアルゴンなどの不活性ガ

50

スを主成分とし、酸素などの酸化性ガスの含有量を15容量%以下まで低減させた混合ガス雰囲気下で加熱してもよい。該混合ガスは、通気させるようにしてもよい。

前記不融化工程を経て得られたものは、重合物が一部又は全部架橋して高分子量化したもの、及び／又は、重合物が一部又は全部炭化したものである。

【0038】

不融化工程における加熱は、例えば、ロータリーキルン、ローラーハースキルン、プッシュャーキルン、多段炉、流動炉、高温焼成炉などの焼成炉を用いて加熱する。

【0039】

第二工程を経て得られた炭素材料をさらに粉碎してもよい。粉碎方法としては、例えば、ジェットミルなどの衝撃摩擦粉碎機、遠心力粉碎機、ボールミル（チューブミル、コンパウンドミル、円錐形ボールミル、ロッドミル）、振動ミル、コロイドミル、摩擦円盤ミルなどの微粉碎用の粉碎機が好適に用いられる。

粉碎方法としては、ジェットミル、ボールミルが好ましく、ボールミルを用いる場合、金属粉の混入を避けるために、ボールや粉碎容器は、アルミナ、メノウなどの非金属製であることが好ましい。

得られる炭素材料のメジアン径（体積基準）としては、通常、4～10 μmであり、好ましくは、5 μm以上7 μm未満である。

【0040】

かくして得られた本発明の炭素材料に含まれる水素及び炭素の原子数比（H/C）は、通常、0.08～0.25、好ましくは、0.10～0.25、特に好ましくは、0.12～0.25である。

炭素材料における炭素含有率（元素分析値）は、通常、80%以上である。

【0041】

かくして得られた本発明の炭素材料の比表面積は、通常、0～1000 m²/gであり、好ましくは、1～1000 m²/g、より好ましくは、1～600 m²/g、特に好ましくは100～600 m²/gである。

【0042】

本発明の炭素材料は、例えば、乾電池、圧電素子用センサー、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、リチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池及び燃料電池などの電極用材料；触媒を担持するための担体；クロマトグラフ用担体；吸着剤などに使用することができる。

特に、リチウムイオン二次電池やリチウムイオンキャパシタ等のリチウムイオンを吸蔵放出可能な電極材料に好適である。

【0043】

本発明の電極は、本発明の炭素材料を含む電極であり、リチウムイオン二次電池の負極、リチウムイオンキャパシタの負極として好適に用いられる。

以下、本発明の炭素材料を含む電極について説明する。

【0044】

本発明の炭素材料を含む電極は、通常、電極として成形しやすいように、結合剤などを原料として用いる。

電極の製造方法としては、通常、集電体の上に本発明の炭素材料及び結合剤等を含む混合物を成形する。具体的には、例えば、本発明の炭素材料及び結合剤等に溶剤を添加した混合スラリーを集電体に、ドクターブレード法などで塗布又は浸漬し乾燥する方法、例えば、本発明の炭素材料及び結合剤等に溶剤を添加して混練、成形し、乾燥して得たシートを集電体表面に導電性接着剤等を介して接合した後にプレス及び熱処理乾燥する方法、例えば、本発明の炭素材料、結合剤及び液状潤滑剤等からなる混合物を集電体上に成形した後、液状潤滑剤を除去し、次いで、得られたシート状の成形物を一軸又は多軸方向に延伸処理する方法などが挙げられる。

電極をシート状とする場合、その厚みは、通常、5～1000 μm程度である。

【0045】

集電体の材料としては、例えば、ニッケル、アルミニウム、チタン、銅、金、銀、白金、アルミニウム合金又はステンレス等の金属、例えば、炭素素材又は活性炭繊維に、ニッケル、アルミニウム、亜鉛、銅、スズ、鉛又はこれらの合金をプラズマ溶射又はアーク溶射することによって形成されたもの、例えば、ゴム又はスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体（SEBS）など樹脂に導電剤を分散させた導電性フィルムなどが挙げられる。

集電体の形状としては、例えば、箔、平板状、メッシュ状、ネット状、ラス状、パンチング状若しくはエンボス状であるもの又はこれらを組み合わせたもの（例えば、メッシュ状平板など）等が挙げられる。

集電体表面にエッチング処理により凹凸を形成させてもよい。

10

【0046】

結合剤としては、例えば、フッ素化合物の重合体が挙げられる。フッ素化合物としては、例えば、フッ素化アルキル（炭素数1～18）（メタ）アクリレート、パーフルオロアルキル（メタ）アクリレート〔例えば、パーフルオロドデシル（メタ）アクリレート、パーフルオロ n -オクチル（メタ）アクリレート、パーフルオロ n -ブチル（メタ）アクリレート〕、パーフルオロアルキル置換アルキル（メタ）アクリレート〔例えばパーフルオロヘキシルエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート〕、パーフルオロオキシアルキル（メタ）アクリレート〔例えば、パーフルオロドデシルオキシエチル（メタ）アクリレート及びパーフルオロドデシルオキシエチル（メタ）アクリレートなど〕、フッ素化アルキル（炭素数1～18）クロトネット、フッ素化アルキル（炭素数1～18）マレート及びフマレート、フッ素化アルキル（炭素数1～18）イタコネット、フッ素化アルキル置換オレフィン（炭素数2～10程度、フッ素原子数1～17程度）、例えばパーフルオロヘキシルエチレン、炭素数2～10程度、及びフッ素原子の数1～20程度の二重結合炭素にフッ素原子が結合したフッ素化オレフィン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン又はヘキサフルオロプロピレンなどが挙げられる。

20

【0047】

結合剤のその他の例示としては、フッ素原子を含まないエチレン性二重結合を含む単量体の付加重合体が挙げられる。かかる単量体としては、例えば、（シクロ）アルキル（炭素数1～22）（メタ）アクリレート〔例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、 n -ブチル（メタ）アクリレート、iso-ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート等〕；芳香環含有（メタ）アクリレート〔例えば、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニルエチル（メタ）アクリレート等〕；アルキレングリコールもしくはジアルキレングリコール（アルキレン基の炭素数2～4）のモノ（メタ）アクリレート〔例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート〕；（ポリ）グリセリン（重合度1～4）モノ（メタ）アクリレート；多官能（メタ）アクリレート〔例えば、（ポリ）エチレングリコール（重合度1～100）ジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコール（重合度1～100）ジ（メタ）アクリレート、2, 2-ビス（4-ヒドロキシエチルフェニル）プロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等〕などの（メタ）アクリル酸エステル系単量体；（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミド系誘導体〔例えば、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド等〕などの（メタ）アクリルアミド系単量体；（メタ）アクリロニトリル、2-シアノエチル（メタ）アクリレート、2-シアノエチルアクリルアミド等のシアノ基含有単量体；スチレン及び炭素数7～18のスチレン誘導体〔例えば、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 p -ヒドロキシスチレン及びジビニルベンゼン等〕などのスチレン系単量体；炭素数4～12のアルカジエン〔例えば、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等〕などのジエン系単量体；カルボン酸（炭素数2～12

30

40

50

）ビニルエステル〔例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル及びオクタン酸ビニル等〕、カルボン酸（炭素数2～12）（メタ）アリルエステル〔例えば、酢酸（メタ）アリル、プロピオン酸（メタ）アリル及びオクタン酸（メタ）アリル等〕などのアルケニルエステル系単量体；グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有単量体；炭素数2～12のモノオレフィン〔例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-オクテン及び1-ドデセン等〕のモノオレフィン類；塩素、臭素又はヨウ素原子含有単量体、塩化ビニル及び塩化ビニリデンなどのフッ素以外のハロゲン原子含有単量体；アクリル酸、メタクリル酸などの（メタ）アクリル酸；ブタジエン、イソプレンなどの共役二重結合含有単量体などが挙げられる。

また、付加重合体として、例えば、エチレン・酢酸ビニル共重合体、スチレン・ブタジエン共重合体又はエチレン・プロピレン共重合体などの共重合体でもよい。また、カルボン酸ビニルエステル重合体は、ポリビニルアルコールなどのように、部分的又は完全にケン化されていてもよい。

結合剤はフッ素化合物とフッ素原子を含まないエチレン性二重結合を含む単量体との共重合体であってもよい。

【0048】

結合剤のその他の例示としては、例えば、デンプン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース、ニトロセルロースなどの多糖類及びその誘導体；フェノール樹脂；メラミン樹脂；ポリウレタン樹脂；尿素樹脂；ポリイミド樹脂；ポリアミドイミド樹脂；石油ピッチ；石炭ピッチなどが挙げられる。

結合剤としては、特に、フッ素化合物の重合体が好ましく、とりわけ、テトラフルオロエチレンの重合体であるポリ弗化ビニリデンが好ましい。

【0049】

結合剤としては複数種の結合剤を使用してもよい。

電極における結合剤の配合量としては、本発明の炭素材料の合計100重量部に対し、通常、0.5～30重量部程度、好ましくは2～30重量部程度である。

結合剤に用いられる溶剤としては、例えば、イソプロピルアルコール、エチルアルコール若しくはメチルアルコールなどのアルコール類、N-メチル-2-ピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒、エーテル類又はケトン類などが挙げられる。

結合剤が増粘する場合には、集電体への塗布を容易にするために、可塑剤を使用してもよい。

【0050】

本発明の電極を用いたリチウムイオン二次電池について以下について説明する。リチウムイオン二次電池とは、通常、正極、セパレータ、電解液及び負極を含み、正極及び負極の両極においてリチウムの酸化・還元が行われ、電気エネルギーを貯蔵、放出する電池である。

本発明のリチウムイオン二次電池においては、負極は前記の本発明の電極であり、正極はリチウム金属又はリチウムを含む金属酸化物である。

【0051】

正極は、通常、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料、導電材及び結合剤を含む合剤を集電体上に担持したものである。

リチウムイオンをドーブ・脱ドーブ可能な材料の具体例としては、例えば、V、Mn、Fe、Co、Niなどの遷移金属を少なくとも1種含むリチウム複合酸化物、リチウム箔などが挙げられる。中でも好ましくは、平均放電電位が高いという点で、コバルト／リチウム複合酸化物、ニッケルとニッケル以外の遷移金属またはアルミを含有するリチウムとの複合酸化物、などの α -NaFeO₂型構造を母体とする層状リチウム複合酸化物、リチウムマンガンスピネルなどのスピネル型構造を母体とするリチウム複合酸化物が挙げられる。尚、本特許の炭素材料評価用のリチウムイオン二次電池の正極には、リチウム箔（

10

20

30

40

50

リチウム金属)を用いた。

正極に含まれる結合剤は前記電極で例示された結合剤と同じものが例示される。

正極に含まれる導電材は、例えば、本発明の炭素材料、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、カーボンブラックなどが挙げられる。導電材として、それぞれ単独で用いてもよいし、例えば人造黒鉛とカーボンブラックとを混合して用いるといった複合導電材系を選択してもよい。

【0052】

本発明のリチウムイオン電池で用いる電解質溶液としては、例えばリチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解質溶液などが挙げられる。リチウム塩としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム塩、 LiAlCl_4 などのうち1種または2種以上の混合物が挙げられる。リチウム塩として、これらの中でもフッ素を含む LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ からなる群から選ばれた少なくとも1種を含むものを用いることが好ましい。

【0053】

本発明の電解液で用いる有機溶媒としては、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、エチルメチルカーボネート、4-トリフルオロメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,2-ジ(メトキシカルボニルオキシ)エタンなどのカーボネート類；1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、 γ -ブチロラクトンなどのエステル類；アセトニトリル、ブチロニトリルなどのニトリル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；3-メチル-2-オキサゾリドンなどのカーバメート類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、1,3-プロパンサルトンなどの含硫黄化合物、または上記の有機溶媒にフッ素置換基を導入したものを用いることができるが、通常はこれらのうちの2種以上を混合して用いる。

【0054】

セパレータは、作用極と対極とを分離し、電解液を保持する役割を担うもので、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持ち絶縁性の膜が用いられる。

セパレータとしては、例えば、ビスコースレーヨン又は天然セルロースなどの抄紙、セルロースやポリエステル等の繊維を抄紙して得られる混抄紙、電解紙、クラフト紙、マニラ紙、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布、ガラス繊維、多孔質ポリエチレン、多孔質ポリプロピレン、多孔質ポリエステル、アラミド繊維、ポリブチレンテレフタレート不織布、パラ系全芳香族ポリアミド、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンと6フッ化プロピレンとの共重合体、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂などの不織布又は多孔質膜等が挙げられる。

セパレータとしては、シリカなどのセラミック粉末粒子と前記結合剤とからなる成形物であってもよい。該成形物は通常、作用極及び対極と一体成形される。また、ポリエチレンやポリプロピレンなどを用いたセパレータについては、親水性を向上させるために界面活性剤やシリカ粒子を混合させてもよい。さらに、セパレータには、アセトン等の有機溶媒、ジブチルフタレート(DBP)等の可塑剤等が含有されていてもよい。

【0055】

セパレータとして、プロトン伝導型ポリマーを用いてもよい。

セパレータとしては、特に電解紙、ビスコースレーヨン又は天然セルロースの抄紙、クラフト紙、マニラ紙、セルロース又はポリエステルの繊維を抄紙して得られる混抄紙、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布、マニラ麻シート、ガラス繊維シート等が好ましい。

セパレータの孔径は、通常、0.01~10 μm 程度である。セパレータの厚さは、通

10

20

30

40

50

常、 $1 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度である。

セパレータは空孔率の異なるセパレータを積層したものであってもよい。特に、ポリオレフィン多孔質膜とポリエステル樹脂多孔質膜とからなるセパレータが好適である。

【0056】

本発明の電極を有するリチウムイオン二次電池は、初期充放電容量が、通常、 350mAh/g 以上、好ましくは、 $390 \text{mAh/g} \sim 460 \text{mAh/g}$ である。ここで、初期充放電容量は、図1記載の2極式セル（分解図、以下、セルと記すことがある）を用い、東洋システム（株）TOSCAT-3100充放電評価装置を用い、前記2極式セルを、 0V に達するまで電流密度 60mA/g で定電流充電を行い、 0V に到達後、定電流充電との充電時間の合計が12時間となるように 0V にて定電位充電を行った後、電流密度

10

【0057】

図1の2極式セルは以下のように調製する。本発明の炭素材料91部、ポリ弗化ビニリデン（PVDF）9部（固形分）にN-メチル-2-ピロリドンを適量加えた混合物を混練した後、ドクターブレード法により厚さ $20 \mu\text{m}$ の銅集電体上に塗布し、 50°C で2h予備乾燥した。次いで、 3cm^2 （ $2 \text{cm} \times 1.5 \text{cm}$ ）に切断して、さらに、 120°C 、8時間真空乾燥して、負極となる電極（11）を得る。

固定用金属板（14、SUS304製）、絶縁板（13、PTFE製）、金属板（12、SUS304製）、及び厚さ 2mm の筐体（10、PTFE製）を下から順に積層する。筐体（10）には $2 \text{cm} \times 1.5 \text{cm}$ の孔（9）が貫通しており、該孔に、金属板（12、SUS304製、厚み約 $100 \mu\text{m}$ ）、電極（11）、セパレータ（8、ニッポン高度紙工業社製TF40-50、 $2 \text{cm} \times 1.5 \text{cm} \times 50 \mu\text{m}$ のセルロース不織布）及び正極（7、リチウム箔、 $2 \text{cm} \times 1.5 \text{cm} \times$ 約 $300 \mu\text{m}$ ）を積層し、濃度1モル／リットルの LiPF_6 ／プロピレンカーボネートの電解液を該孔に浸漬させる。続いて、該孔に金属板（6、SUS304製、 $2 \text{cm} \times 1.5 \text{cm} \times$ 約 $500 \mu\text{m}$ ）及び羽根ばね（5）を積層し、固定用金属板（4、SUS304製）を置いて、ボルト及びナットでセル全体を締め付け、密閉する。

20

ナット（1）には、充放電評価装置の-の電流端子と-の電圧端子が接続され、金属板（12）には、充放電評価装置の+の電流端子と+の電圧端子が接続される。

【0058】

30

本発明の電極は、繰り返し使用しても優れた性能を示す。

【0059】

本発明の電極は、リチウムイオンキャパシタの電極に用いることができる。本発明の電極を有するリチウムイオンキャパシタとしては、例えば、正極が活性炭、負極が本発明の電極であり、負極にあらかじめリチウムが担持されているリチウムイオンキャパシタなどが挙げられる。

リチウムイオンキャパシタの電解液は上記リチウムイオン二次電池の電解液と同様のリチウム塩を有機溶媒に溶解させた非水電解質溶液が好適に用いられる。

また、リチウムイオンキャパシタには、リチウムイオン二次電池で用いられたセパレータが含まれていてもよい。

40

【実施例】

【0060】

以下、実施例により本発明をより詳細に説明する。部、％は、特に断りがない限り、重量基準を意味する。また、1容量部とは水1部が 4°C で示す容量を意味する。

（実施例1）

（化合物（1）の合成例1）

テトラノルマルプロピルカリックス[4]レゾルシナレン（以下、PCRAと記すことがある。）の製造例

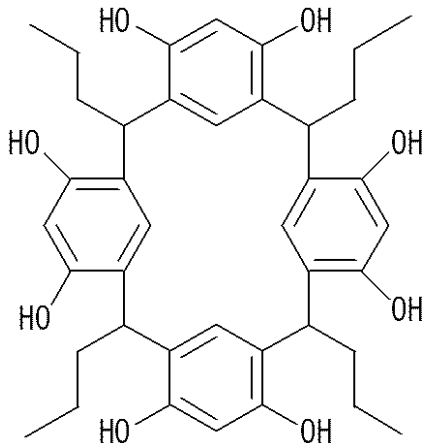
フラスコに、窒素気流下でレゾルシノール30部、エタノール120容量部、n-ブチルアルデヒド19.8部を入れ氷冷し、攪拌しながら36％塩酸54部（レゾルシノール

50

／塩酸＝0.5モル比)を滴下した。滴下終了後60℃に昇温し、その後同温度で1時間保温した。得られた反応混合物に水320部を加え、生成した沈殿を濾取し、濾液が中性になるまで水で洗浄し、下記式で示されるPCRA(化合物(1)に相当)を40.2部得た。

PCRAの質量分析値(FD-MS) $m/z = 656$ 。

【0061】



テトラノルマルプロピル
カリックス[4]レゾルシナレーン

10

【0062】

(重合物の製造例1：第一工程、水洗工程及び乾燥工程)

20

容器にて、PCRA 3.82部、10重量%炭酸ナトリウム水溶液25部(PCRA／Naイオン＝0.125当量比)、37重量%ホルムアルデヒド 1.89部(ホルムアルデヒド／テトラノルマルプロピルカリックス[4]レゾルシナレーン 4モル比)、水130部を室温下、攪拌して混合した(PCRA／水＝0.025重量比、水の重量は炭酸ナトリウム水とホルムアルデヒド水溶液中の水を含む)。得られた反応液を、ステンレス製容器に拔出し、80℃で20時間静置保温し、重合物を得た。

(水洗工程)

得られた重合物を粗砕した後、50%酢酸溶液を加えた容器に加え、攪拌下、60℃で1時間保温することで、重合物中のNaイオンを除去した。この操作を計2回繰り返した。

30

(乾燥工程)

前記水洗工程で得られたものをt-ブチルアルコールを加えた反応容器に加え、攪拌下、60℃で1時間保温することで、水洗工程で得られたものに含まれる水をt-ブチルアルコールに置換した。この溶媒置換操作を1回行った後、固形分を濾別し、60℃で24時間減圧乾燥し、乾燥した重合物を得た。

【0063】

(炭素材料の製造例1：第二工程)

乾燥工程で得られた重合物をロータリーキルン(アドバンテック製)中をアルゴン雰囲気下とした後、アルゴンガスを毎分0.1L/g(重合物の重量)の割合で流通させながら、室温から毎分約5℃の割合で昇温して800℃(最高温度)に達するまで加熱し、引き続き、アルゴンガスを毎分0.1L/g(重合物の重量)の割合で流通させながら、800℃で1時間保持した後、冷却して本発明の炭素材料を得た。次いで、ボールミル(メノウ製ボール、28rpm、5分間)で粉碎し、粉末状の炭素材料を得た。

40

【0064】

(水素及び炭素の原子数比)

上記炭素材料をエレメンタール社製CHN自動分析装置(型式：varioEL)にて元素分析を行い、水素及び炭素の原子数比(H/C)を算出したところ0.17であった。また、炭素の元素分析値は86%であった。

【0065】

(比表面積)

50

上記炭素材料の比表面積（BET表面積）は、 $12\text{ m}^2/\text{g}$ であった。本実施例では、比表面積は、ユアサアイオニクス社製、AUTOSORBを用い、液体窒素温度での窒素吸着等温線から算出される値を用いた。

【0066】

（メジアン径）

上記炭素材料をレーザー回折散乱法（島津製作所製SALD-2200）で測定した体積基準のメジアン径（ D_{50} ）は $6.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0067】

（非水電解液型リチウムイオン二次電池の負極としての評価）

炭素材料の製造例1で得られた炭素材料91部、ポリ弗化ビニリデン（PVDF）9部（固形分）にN-メチル-2-ピロリドンを適量加えた混合物を混練した後、ドクターブレード法により厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の銅集電体上に塗布し、 50°C で2h予備乾燥した。次いで、 3 cm^2 （ $2\text{ cm}\times 1.5\text{ cm}$ ）に切断して、電極を作成し、得られた電極を 120°C 、8時間真空乾燥した。得られた電極には、炭素材料及びPVDFの混合物 8.2 mg が塗布されていた。真空乾燥後、図1に記載された2極式セルを組み立てた。

ここで、本発明における初期放電容量は、東洋システム（株）TOSCAT-3100充放電評価装置を用い、前記2極式セルを、0Vに達するまで電流密度 60 mA/g で定電流充電を行い、0Vに到達後、定電流充電との充電時間の合計が12時間となるように0Vにて定電位充電を行った後、電流密度 60 mA/g の定電流にて、 1.5 V に達するまで放電された放電時の積算電気量を意味する。結果を表1に示した。

【0068】

（実施例2）

（化合物（1）の合成例2）

フラスコに、窒素気流下でレゾルシノール30部、メタノール88部、濃硫酸7部（レゾルシノール／硫酸＝4モル比）を入れ氷冷し、攪拌しながらn-ブチルアルデヒド21.1部を滴下した。滴下終了後 60°C に昇温し、その後同温度で2時間保温した。得られた溶液を氷冷後、25%アンモニア水13.9部（PCRA／ NH_3 ＝1当量比）を滴下して、PCRAを含む溶液を得た。

【0069】

（重合物の製造例2：第一工程、水洗工程及び乾燥工程）

続いて、PCRAを含む溶液に37%ホルムアルデヒド水溶液を22.1部滴下した。滴下終了後、 70°C に昇温し、その後、同温度で12時間保温した。保温終了後、室温まで冷却し、反応溶液をろ過し、PCRAに由来する構造単位含む重合物85.1部（固形分）を得た。

前記重合物85.1部（固形分）を水340部の入った反応容器に移し、 60°C で1時間保温することで水洗工程を行った。この操作を計3回繰り返した後、固形分を濾別し、 60°C で24時間減圧乾燥によって乾燥工程を行い、乾燥した重合物53.8部を得た。

【0070】

（炭素材料の製造例2：第二工程）

得られた重合物をロータリーキルン（アドバンテック製）中を窒素雰囲気下とした後、窒素ガスを毎分 0.1 L/g （重合物の重量）の割合で流通させながら、室温から毎分約 5°C の割合で昇温して 1000°C （最高温度）に達するまで加熱し、 1000°C で1時間保持した後冷却し、本発明の炭素材料を得た。次いで、ボールミル（メノウ製ボール、 28 rpm 、5分間）で粉碎し、粉末状の炭素材料を得た。

【0071】

（非水電解液型リチウムイオン二次電池の負極としての評価）

実施例1と同様に得られた非水電解液型リチウムイオン二次電池としての評価を行い、結果を実施例1とともに表1に表した。

【0072】

(実施例 3)

不活性ガス雰囲気下の最高温度を 900℃とする以外は実施例 2 と同様に行った。結果を表 1 にまとめた。

【0073】

(実施例 4～6：不融化工程を含む炭素材料の製造方法)

(不融化工程)

実施例 2 と同様にして得られた重合体（第一工程、水洗工程及び乾燥工程を経て得られた重合体）をロータリーキルン中、空気を毎分 0.05 L/g（重合体の重量）の割合で流通させながら、室温から毎分約 3℃の割合で昇温し、酸化性ガス雰囲気下最高温度（185℃）に達するまで加熱した後、ただちに室温まで放冷した。

10

(第二工程)

次に、キルン内部を窒素ガス置換した後、窒素ガスを毎分 0.1 L/g（不融化工程で得られた焼成品の重量）の割合で流通させながら、室温から毎分約 5℃の昇温速度で表 1 記載の不活性ガス雰囲気下最高温度まで昇温し、同温度にて同様に窒素ガスを流通させながら表 1 記載の保持時間で保持し、本発明の炭素材料を得た。次いで、ボールミル（メノウ製ボール、28 rpm、5 分間）で粉碎し、粉末状の炭素材料を得た。結果を表 1 にまとめた。

【0074】

(サイクル特性)

実施例 5 の炭素材料を用いた電極を負極とし、CR2032 型（IEC/JIS規格）のコインセルを用いて、正極としてリチウム箔、セパレータとしてニッポン高度紙工業社製TF40-50、電解液として濃度 1 モル/リットルの LiPF_6 /プロピレンカーボネートを用い、45℃、300 mA/g で 0.01 V まで充電、300 mA/g で 3 V まで放電するサイクルを 300 回繰り返したところ、300 回目の放電時の積算電気量は、充放電容量が安定した 11 サイクル目の積算電気量の 89%であり、繰り返し使用しても優れたサイクル特性を示した。

20

【0075】

(実施例 7：不融化工程を含む炭素材料の製造方法)

室温から毎分約 3℃の割合で昇温し、酸化性ガス雰囲気下最高温度（185℃）に達するまで加熱した後、同温度で 1 時間保持したのち、室温まで放冷する以外は実施例 4 と同様にして粉末状の炭素材料を得た。結果を表 1 にまとめた。

30

【0076】

(実施例 8)

第一工程において、PCRA/アンモニア（当量比）を 50 とする以外は実施例 3 と同様の条件で PCRA にホルムアルデヒド水溶液を滴下した後、50℃に昇温し、その後、同温度で 6 時間保温した。保温終了後、室温まで冷却し、反応溶液をろ過し、PCRA に由来する構造単位含む重合体を得る以外は、実施例 3 と同様にして、粉末状の炭素材料を得た。結果を表 1 にまとめた。

【0077】

(実施例 9)

第二工程での窒素ガス流通量を毎分 0.08 L/g（重合体の重量）とする以外は、実施例 3 と同様にして、粉末状の炭素材料を得た。結果を表 1 にまとめた。

40

【0078】

(実施例 10)

第二工程での窒素ガス流通量を毎分 0.05 L/g（不融化工程で得られた焼成品の重量）とする以外は、実施例 5 と同様にして、粉末状の炭素材料を得た。結果を表 1 にまとめた。

【0079】

(実施例 11)

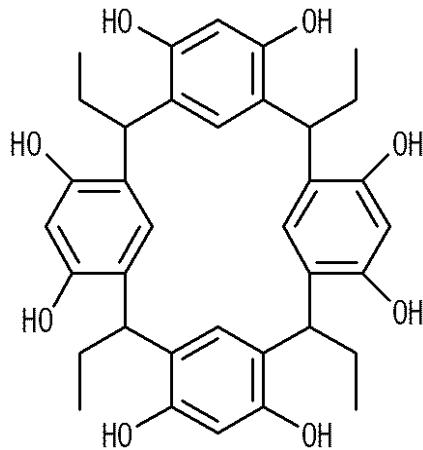
(テトラエチルカリックス[4]レゾルシナレン（ECRA と記すことがある。）の製造

50

例)

フラスコに、窒素気流下でレゾルシノール 120 部、メタノール 352 部、濃硫酸 28 部（レゾルシノール／硫酸＝4 モル比）を入れ氷冷し、攪拌しながらプロピオンアルデヒド 66 部を滴下した。滴下終了後 60℃ に昇温し、その後同温度で 5 時間保温した。得られた溶液を氷冷後、25% アンモニア水 56 部（ECRA／NH₃＝1 当量比）を滴下して、ECRA を含む溶液を得た。

【0080】



テトラエチル
カリックス[4]レゾルシナレーン

【0081】

（重合物の製造例 3：第一工程、水洗工程及び乾燥工程）
（第一工程）

続いて、ECRA を含む溶液に 37% ホルムアルデヒド水溶液を 88 部滴下した。滴下終了後、60℃ に昇温し、その後同温度で 6 時間保温した。保温終了後、室温まで冷却し、反応溶液をろ過し、ECRA を構造中に含むウェット固形分 380 部を得た。

（水洗工程）

ECRA を構造中に含むウェット固形分 100 部を水 400 部の入った反応容器に移し、60℃ で 1 時間保温することで水洗を行った。この操作を計 3 回繰り返した後、固形分を濾別した。

（乾燥工程）

水洗工程で得られたものを 60℃ で 24 時間減圧乾燥し、乾燥した重合物 51 部を得た。

【0082】

（炭素材料の製造例 3：不融化工程を含む炭素材料の製造方法）
（不融化工程）

第一工程、水洗工程及び乾燥工程を経て得られた重合物をロータリーキルン中、空気を毎分 0.05 L/g（重合物の重量）の割合で流通させながら、室温から毎分約 3℃ の割合で昇温し、酸化性ガス雰囲気下最高温度（185℃）に達するまで加熱した後、ただちに室温まで放冷した。

（第二工程）

次に、キルン内部を窒素ガス置換した後、窒素ガスを毎分 0.1 L/g（不融化工程で得られた焼成品の重量）の割合で流通させながら、室温から毎分約 5℃ の昇温速度で不活性ガス雰囲気下最高温度（900℃）まで昇温し、同温度にて同様に窒素ガスを流通させながら表 1 記載の保持時間で保持し、本発明の炭素材料を得た。次いで、ボールミル（メノウ製ボール、28 rpm、5 分間）で粉碎し、粉末状の炭素材料を得た。結果を表 1 にまとめた。

【0083】

（実施例 12）

第一工程において、実施例 11 と同様の条件で、ECRA に由来する構造単位含む重合物を得、前記重合物を水の入った反応容器に移し、60℃ で 1 時間保温することで水洗を

10

20

30

40

50

行った。この操作を繰り返すことなく、固形分を濾別し、60℃で24時間減圧乾燥し、重合物を得た。不融化工程及び第二工程は、実施例11と同様の条件で行い、粉末状の炭素材料を得た。結果を表1にまとめた。

【0084】

【表 1】

実施例	第一工程			水洗 ^{*1} 工程	不融化工程			第二工程			炭素材料		
	塩基性触媒種類	PCRA塩基性触媒(当量比)	重合条件		酸化性ガス雰囲気		不活性ガス雰囲気	最高温度	最高温度保持時間	不活性ガス流量	初期充放電容量mAh/g	H/C原子数比	比表面積m ² /g
					最高温度	最高温度保持時間							
1	Na ₂ CO ₃	0.25	80°C 20hr	あり	なし	なし	なし	800°C	1hr	0. 1L/(min・g)	386	0.17	12
2	NH ₃	1	70°C 12hr	あり	なし	なし	なし	1000°C	1hr	0. 1L/(min・g)	398	0.11	141
3	NH ₃	1	70°C 12hr	あり	なし	なし	なし	900°C	1hr	0. 1L/(min・g)	395	0.11	472
4	NH ₃	1	70°C 12hr	あり	185°C	0hr	0. 05L/(min・g)	1000°C	1hr	0. 1L/(min・g)	384	0.10	141
5	NH ₃	1	70°C 12hr	あり	185°C	0hr	0. 05L/(min・g)	900°C	1hr	0. 1L/(min・g)	451	0.13	325
6	NH ₃	1	70°C 12hr	あり	185°C	0hr	0. 05L/(min・g)	800°C	1hr	0. 1L/(min・g)	435	0.21	469
7	NH ₃	1	70°C 12hr	あり	185°C	1hr	0. 05L/(min・g)	1000°C	1hr	0. 1L/(min・g)	413	0.22	421
8	NH ₃	50	50°C 6hr	あり	なし	なし	なし	900°C	1hr	0. 1L/(min・g)	414	0.13	445
9	NH ₃	1	70°C 12hr	あり	なし	なし	なし	900°C	1hr	0. 08L/(min・g)	423	0.18	399
10	NH ₃	1	70°C 12hr	あり	185°C	0hr	0. 05L/(min・g)	900°C	1hr	0. 05L/(min・g)	430	0.21	391
11	NH ₃	1 ^{*2}	60°C 6hr	あり ^{*3}	185°C	0hr	0. 05L/(min・g)	900°C	1hr	0. 1L/(min・g)	416	0.12	252
12	NH ₃	1 ^{*2}	60°C 6hr	あり	185°C	0hr	0. 05L/(min・g)	900°C	1hr	0. 1L/(min・g)	430	0.16	493

*1:乾燥工程はいずれも行った。

*2:PCRAではなく、ECRAを用いた。

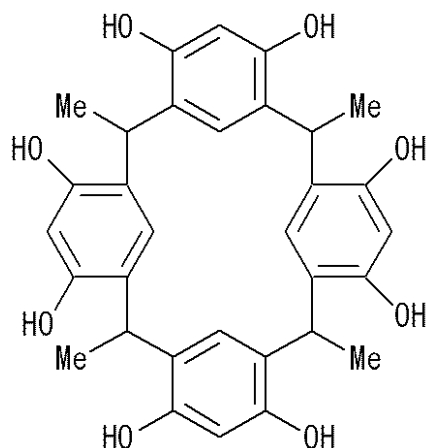
*3:3回洗浄を行った。

(実施例 13)

(テトラメチルカリックス[4]レゾルシナレン (MCRA と記すことがある。) の製造例)

フラスコに、窒素気流下でレゾルシノール 30 部、エタノール 120 容量部、アセトアルデヒド 12.1 部を入れ氷冷し、攪拌しながら 36 重量%塩酸 54 部を滴下した。滴下終了後 65℃ に昇温し、その後同温度で 5 時間保温した。得られた反応混合物に水 320 部を加え、生成した沈殿を濾取し、濾液が中性になるまで水で洗浄し、乾燥後、水-エタノールの混合溶媒から再結晶して、下記式で示される MCRA (化合物 (1) に相当) を 13.1 部得た。

【0086】



テトラメチルカリックス
[4]レゾルシナレン

(MCRA)

【0087】

MCRA の質量分析値 (FD-MS) m/z 544

MCRA の $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6) : δ 1.29 (s, 12H)、4.45 (q, 4H)、6.14 (s, 4H)、6.77 (s, 4H)、8.53 (s, 8H)

【0088】

(重合物の製造例 4 : 第一工程、水洗工程及び乾燥工程)

(第一工程)

容器にて、MCRA 1.36 部、炭酸ナトリウム 1.06 部 (MCRA/Na イオン = 0.125 当量比)、37 重量%ホルムアルデヒド水溶液 0.81 部 (ホルムアルデヒド/MCRA = 4 モル比) を混合し、水で希釈した。得られた反応液を 50℃ で 2 日間、及び 85℃ で 6 日間、静置保温することで重合物を得た。

(水洗工程)

得られた重合物を 50 重量%酢酸水溶液にて 3 回洗浄し、酢酸水で洗浄された重合物を得た。酢酸水で洗浄された重合物を t-ブチルアルコール中、50℃ で 8 時間以上保持することを 5 回繰り返す、t-ブチルアルコールで洗浄された重合物を得た。

(乾燥工程)

前記水洗工程を経た重合物を -10℃ で 24 時間、10℃ で 8 時間真空凍結乾燥し、乾燥した重合物を得た。

【0089】

(炭素材料の製造例 3 : 第二工程)

第一工程、水洗工程及び乾燥工程を経て得られた重合物をロータリーキルン (アドバンテック製) 中をアルゴン雰囲気下とし、1000℃ で 4 時間加熱し、炭素材料を得た。次いで、ボールミル (メノウ製ボール、28 rpm、5 分間) で粉碎し、炭素材料の微粒子を得た。

得られた炭素材料を前記と同様に電極とし、非水電解液型リチウムイオン二次電池の負極としての評価することができる。

【0090】

(実施例 14)

実施例 5 のセルを用いて充電し、リチウムイオンをドーピングした電極を作成する。作成したリチウムドーピング済みの電極を負極とし、リチウムイオンをドーピングしていない電極を正極としてセルを作成する。すなわち、本発明の電極を 2 枚含むセルはリチウムイオンキャパシタとして用いることができる。

【0091】

(実施例 15)

粉碎前の炭素材料としては、実施例 2 と同様にして得られた重合物を実施例 5 と同様に不融化工程及び第 2 工程を経て得られた炭素材料を用いた。粉碎は、窒素ガスを流通したジェットミルにて窒素ガス押し込み圧 1.0 MPa、粉碎圧 0.3 MPa の条件で行った。

得られた炭素材料について、実施例 1 と同様に評価したところ、水素及び炭素の原子数比 (H/C) は 0.13、比表面積は $507 \text{ m}^2/\text{g}$ 、メジアン径は $5.0 \text{ }\mu\text{m}$ であった。

ジェットミルで粉碎された炭素材料について、実施例 1 と同様に得られた非水電解液型リチウムイオン二次電池としての評価を行い、初期充放電容量は 405 mAh/g であった。

【産業上の利用可能性】**【0092】**

本発明の製造方法は、リチウムイオン二次電池に対して一層、向上した初期充放電容量を与える電極用の炭素材料を提供することができる。

【符号の説明】**【0093】**

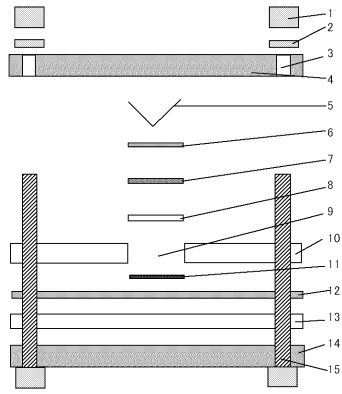
- 1 ナット
- 2 座金
- 3 ボルト穴
- 4 固定用金属板
- 5 羽根ばね
- 6 金属板
- 7 対極 (リチウム箔)
- 8 セパレータ
- 9 孔
- 10 筐体
- 11 電極 (炭素材料を銅に塗布した作用極)
- 12 金属板
- 13 絶縁板
- 14 固定用金属板
- 15 ボルト

10

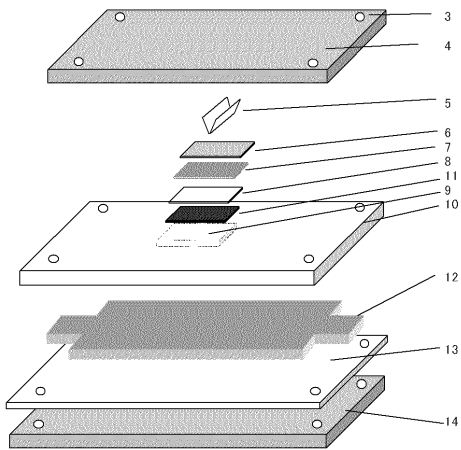
20

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2008-286279(P2008-286279)

(32)優先日 平成20年11月7日(2008.11.7)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(56)参考文献 特開平06-119923(JP, A)
特表2009-538813(JP, A)
特開2006-319321(JP, A)
特開2001-102053(JP, A)
特開2007-039313(JP, A)
特開平03-241704(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 31/02

H01G 11/22

H01M 4/587

JSTPlus(JDreamII)