

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2022-103013
(P2022-103013A)

(43)公開日 令和4年7月7日(2022.7.7)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)	
<i>C O 1 B</i>	<i>32/05</i>	<i>(2017. 01)</i>	<i>C O 1 B</i>	<i>32/05</i>	4 G 1 4 6
<i>H O 1 M</i>	<i>4/587</i>	<i>(2010. 01)</i>	<i>H O 1 M</i>	<i>4/587</i>	5 E 0 7 8
<i>H O 1 G</i>	<i>11/24</i>	<i>(2013. 01)</i>	<i>H O 1 G</i>	<i>11/24</i>	5 H 0 5 0
<i>H O 1 G</i>	<i>11/50</i>	<i>(2013. 01)</i>	<i>H O 1 G</i>	<i>11/50</i>	
<i>H O 1 G</i>	<i>11/86</i>	<i>(2013. 01)</i>	<i>H O 1 G</i>	<i>11/86</i>	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 26 頁)

(21)出願番号	特願2021-70567(P2021-70567)	(71)出願人	000001085
(22)出願日	令和3年4月19日(2021.4.19)		株式会社クラレ
(31)優先権主張番号	特願2020-217413(P2020-217413)		岡山県倉敷市酒津1621番地
(32)優先日	令和2年12月25日(2020.12.25)	(74)代理人	100106518
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 松谷 道子
		(74)代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		(72)発明者	有馬 淳一
			岡山県備前市鶴海4342 株式会社クラレ内
		(72)発明者	田子 慎也
			岡山県備前市鶴海4342 株式会社クラレ内
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】炭素質材料、その製造方法および電気化学デバイス

(57)【要約】

【課題】高速にブレードが可能であり、かつ高容量、高初期効率および高サイクル耐久性を同時に満足する炭素質材料およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】二酸化炭素の吸脱着等温線にグラントカノニカルモンテカルロシミュレーションを行うことによって求めた細孔容積は、 $0.05\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.20\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、前記吸脱着等温線において相対圧 0.01 における脱着量と吸着量の比は 1.05 以上であり、B J H法により求めたメソ孔容積は $3.7\text{ mm}^3/\text{g}$ 以上 $41\text{ mm}^3/\text{g}$ 以下である、炭素質材料。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

二酸化炭素の吸脱着等温線にグランドカノニカルモンテカルロシミュレーションを行うことによって求めた細孔容積は、 $0.05\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.20\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、前記吸脱着等温線において相対圧 0.01 における脱着量と吸着量の比は 1.05 以上であり、B J H法により求めたメソ孔容積は $3.7\text{ mm}^3/\text{g}$ 以上 $41\text{ mm}^3/\text{g}$ 以下である、炭素質材料。

【請求項2】

平均粒子径 (D_{50}) は $1.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $9.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項1に記載の炭素質材料。

10

【請求項3】

窒素吸着法によるB E T法により求めた比表面積は $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、請求項1または2に記載の炭素質材料。

【請求項4】

広角X線回折法によるB r a g g式を用いて算出される (002) 面の平均面間隔 d_{002} は 0.36 nm 以上 0.42 nm 以下である、請求項1～3のいずれかに記載の炭素質材料。

【請求項5】

電気化学デバイス用である、請求項1～4のいずれかに記載の炭素質材料。

【請求項6】

金属イオンがプレドーピングされて用いられる、請求項5に記載の炭素質材料。

20

【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、電気化学デバイス。

【請求項8】

炭素前駆体を 600°C 以下の温度から 900°C まで昇温させる昇温工程、および 900°C 以上 1260°C 以下の温度で熱処理する熱処理工程を含む、請求項1～6のいずれかに記載の炭素質材料の製造方法。

【請求項9】

前記昇温工程を揮発性有機物および／または揮発性有機物に由来する揮発物質の存在下で行う、請求項8に記載の製造方法。

30

【請求項10】

前記昇温工程を揮発性有機物および揮発性有機物に由来する揮発物質の不存在下で行い、前記熱処理工程を 1100°C 超の温度で行う、請求項8に記載の製造方法。

【請求項11】

前記炭素前駆体および／または熱処理後の前記炭素前駆体を粉砕する粉砕工程をさらに含む、請求項8～10のいずれかに記載の製造方法。

【請求項12】

前記昇温工程において、 600°C から 900°C までの昇温速度は $60^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下である、請求項8～11のいずれかに記載の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素質材料、その製造方法および電気化学デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

炭素質材料は、リチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン電池のような非水電解質電池、リチウムイオンキャパシタ等の電気化学デバイスに用いられており、用途に応じた特性を有する炭素質材料が求められている。例えば、携帯電話およびノートパソコンといった小型携帯機器用途では、体積当たりの電池容量が重要となるため、放電容量を高くすることが求められている。また、車載用リチウムイオン二次電池は大型で且つ高価であること

50

から使用途中での交換が困難であるため、少なくとも自動車と同じ耐久性が必要であり、充放電を繰り返しても放電容量が落ちにくい、高いサイクル耐久性が求められている。

【0003】

電池の放電容量を高める方法の1つとして、炭素質材料をプレドープして用いることが提案されている。特許文献1には、メソ・マクロ孔比表面積を特定の範囲とした炭素質材料を含むプレドープ型蓄電デバイスが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特許第5302646号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、特許文献1に記載された炭素質材料は、耐久性および初期効率が必ずしも十分に高いものではなく、プレドープして用いる炭素質材料において、高容量、高耐久性および高初期効率を同時に満足する炭素質材料が求められていた。

【0006】

したがって本発明は、高速にプレドープが可能であり、かつ高容量、高初期効率および高サイクル耐久性を同時に満足する炭素質材料およびその製造方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、前記課題を解決するために詳細に検討を重ねた結果、炭素質材料の細孔容積、脱着量と吸着量の比、およびメソ孔容積を適切な範囲とすることで、これまで同時に満足させることが困難であった、高速にプレドープが可能であり、かつ高容量、高初期効率および高サイクル耐久性を実現する炭素質材料が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明は以下の好適な態様を包含する。

〔1〕二酸化炭素の吸脱着等温線にグランドカノニカルモンテカルロシミュレーションを行うことによって求めた細孔容積は、 $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、前記吸脱着等温線において相対圧0.01における脱着量と吸着量の比は1.05以上であり、B J H法により求めたメソ孔容積は $3.7 \text{ mm}^3/\text{g}$ 以上 $41 \text{ mm}^3/\text{g}$ 以下である、炭素質材料。

30

〔2〕平均粒子径 (D_{50}) は $1.3 \mu\text{m}$ 以上 $9.5 \mu\text{m}$ 以下である、〔1〕に記載の炭素質材料。

〔3〕窒素吸着法によるB E T法により求めた比表面積は $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、〔1〕または〔2〕に記載の炭素質材料。

〔4〕広角X線回折法によるB r a g g式を用いて算出される(002)面の平均面間隔 d_{002} は 0.36 nm 以上 0.42 nm 以下である、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の炭素質材料。

40

〔5〕電気化学デバイス用である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の炭素質材料。

〔6〕金属イオンがプレドープされて用いられる、〔5〕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、電気化学デバイス。

〔8〕炭素前駆体を 600°C 以下の温度から 900°C まで昇温させる昇温工程、および 900°C 以上 1260°C 以下の温度で熱処理する熱処理工程を含む、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の炭素質材料の製造方法。

〔9〕前記昇温工程を揮発性有機物および／または揮発性有機物に由来する揮発物質の存在下で行う、〔8〕に記載の製造方法。

〔10〕前記昇温工程を揮発性有機物および揮発性有機物に由来する揮発物質の不存在下

50

で行い、前記熱処理工程を1100℃超の温度で行う、〔8〕に記載の製造方法。

〔11〕前記炭素前駆体および／または熱処理後の前記炭素前駆体を粉砕する粉砕工程をさらに含む、〔8〕～〔10〕のいずれかに記載の製造方法。

〔12〕前記昇温工程において、600℃から900℃までの昇温速度は60℃／分以下である、〔8〕～〔11〕のいずれかに記載の製造方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、高速にプレドープが可能であり、かつ高容量、高初期効率および高サイクル耐久性を同時に満足する炭素質材料およびその製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。なお、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限定することは意図されていない。

【0011】

＜炭素質材料＞

本発明の炭素質材料において、二酸化炭素の吸脱着等温線にグランドカノニカルモンテカルロシミュレーションを行うことによって求めた細孔容積（以下、単に「細孔容積」と称することがある）は、 $0.05\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.20\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、前記吸脱着等温線において相対圧0.01における脱着量と吸着量の比（以下、単に「脱着量と吸着量の比」と称することがある）は1.05以上であり、B J H法により求めたメソ孔容積（以下、単に「メソ孔容積」と称することがある）は $3.7\text{ mm}^3/\text{g}$ 以上 $41\text{ mm}^3/\text{g}$ 以下である。

【0012】

〔細孔容積〕

本発明において、二酸化炭素の吸脱着等温線にグランドカノニカルモンテカルロシミュレーションを行うことによって求めた細孔容積は、 $0.05\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.20\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。細孔容積が $0.05\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.20\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であると、高速にプレドープが可能であり、かつ高容量、高初期効率および高サイクル耐久性を同時に満足する炭素質材料となる。細孔容積が $0.05\text{ cm}^3/\text{g}$ 未満であると、熱収縮によって過剰に細孔が塞がれていると考えられ、放電容量が低下しやすい。細孔容積が $0.20\text{ cm}^3/\text{g}$ を超えると、副反応の起点となる活性点が増えやすいため、サイクル耐久性および初期効率が低下しやすい。細孔容積は、好ましくは $0.07\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.13\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、好ましくは $0.19\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、より好ましくは $0.17\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。細孔容積が前記範囲内であると、高速にプレドープが可能であり、かつ高容量、高初期効率および高サイクル耐久性を、同時により満足しやすい。本発明の炭素質材料の細孔容積は、後述する本発明の炭素質材料の製造方法における炭素前駆体の種類；昇温工程の昇温速度；熱処理工程の温度および／または時間；揮発性有機物の種類および／または量等を適宜調整することによって前記範囲内に調整できる。二酸化炭素の吸脱着等温線にグランドカノニカルモンテカルロシミュレーションを行うことによって、例えば細孔直径0.35～1.47 nmにおける細孔容積を求めることができる。細孔容積は、ガス吸着装置を用いて測定することができ、例えば実施例に記載の方法によって求めることができる。

【0013】

ここで、本発明における二酸化炭素の吸脱着等温線にグランドカノニカルモンテカルロシミュレーションを行うことによって求めた細孔容積について説明する。通常は77 Kにおける窒素の吸脱着等温線に対して、B J H法またはM P法と呼ばれる解析方法を適用することによって、メソ孔（細孔直径約2 nm以上約50 nm以下の細孔）またはミクロ孔（細孔直径約2 nm未満の細孔）の細孔容積を求めることができる。しかし、本発明においては、273 Kにおける二酸化炭素の吸脱着等温線を用いる。本方法は、窒素よりも分子サイズの小さな二酸化炭素を使用していること、およびより高温で測定しているため分子

10

20

30

40

50

同士がクラスターを形成していないことから、より詳細な細孔構造の評価が可能となることが分かった。これによって、通常の測定方法では評価が困難であった、サイクル耐久性に影響を与える副反応の起点となる細孔をより精密に評価でき、後述するインクボトル型細孔に由来すると考えられる吸着曲線と脱着曲線の不一致（ヒステリシス）等をより精密に測定することができることが判明した。

【0014】

〔二酸化炭素の脱着量と吸着量の比〕

本発明において、二酸化炭素の吸脱着等温線において相対圧0.01における脱着量と吸着量の比は、1.05以上である。脱着量と吸着量の比が1.05以上であると、高速にプレドープが可能であり、かつ高容量、高初期効率および高サイクル耐久性を同時に満足する炭素質材料となり、特にサイクル耐久性を高める。脱着量と吸着量の比が1.05未満であると、副反応が起こりやすくサイクル耐久性の低下につながりやすい。脱着量と吸着量の比は、好ましくは1.08以上、より好ましくは1.1以上、さらに好ましくは1.2以上、よりさらに好ましくは1.4以上である。脱着量と吸着量の比の上限は特に制限されないが、通常10.0以下である。脱着量と吸着量の比が前記範囲内であると、サイクル耐久性がより向上する傾向にある。なお、本発明において、脱着量と吸着量の比とは、脱着量を吸着量で割った値、すなわち脱着量／吸着量の値を指す。本発明において、脱着量と吸着量の比は、後述する本発明の炭素質材料の製造方法における、昇温工程の昇温速度；熱処理工程の温度および／または時間；揮発性有機物の種類および／または量等を適宜調整することによって前記下限以上に調整できる。二酸化炭素の脱着量と吸着量は、ガス吸着装置を用いて測定することができ、例えば実施例に記載の方法によって求めることができる。

【0015】

ここで、二酸化炭素の吸脱着等温線において相対圧0.01における脱着量と吸着量の比（脱着量／吸着量）について説明する。一端が閉塞された筒状の細孔を想定した場合、吸着曲線と脱着曲線は理論的には一致するはずである。しかし、細孔の構造によっては吸着曲線と脱着曲線の不一致（ヒステリシス）が生じることがある。この現象の原因は諸説あるが、インクボトル型の細孔の場合にヒステリシスが生じる説が提案されている。すなわち、インクボトル型は首部（首部半径は底部半径より短い）を有するため、異なる飽和蒸気圧を有していることになる。相対圧を低下させる方向で変化させると、首部の吸着層は、首部半径に対応する飽和蒸気圧に到達するまでは蒸発は起こらない。つまり、底部の吸着層から蒸発していこうとしても、入口の凝縮層で押さえられて脱着しにくく、首部半径に対応する飽和蒸気圧に達すると急激に脱離する。このようにして吸着量と脱着量にずれが生じやすく、脱着量が吸着量よりも多くなりやすい。したがって、吸脱着等温線において相対圧0.01における脱着量と吸着量の比が前記範囲であることは、インクボトル型の細孔の存在の可能性を示す。

【0016】

〔メソ孔容積〕

本発明の炭素質材料のBJH法により求めたメソ孔容積は、 $3.7 \text{ mm}^3/\text{g}$ 以上 $41 \text{ mm}^3/\text{g}$ 以下である。メソ孔容積が $3.7 \text{ mm}^3/\text{g}$ 以上 $41 \text{ mm}^3/\text{g}$ 以下であると、高速にプレドープが可能であり、かつ高容量、高初期効率および高サイクル耐久性を同時に満足する炭素質材料となり、特に高速なプレドープが可能となる。メソ孔容積が $3.7 \text{ mm}^3/\text{g}$ 未満であると、電解液中から炭素質材料へのイオンの拡散速度が低下する傾向にあるため、プレドープの速度が遅くなりやすい。メソ孔容積が $41 \text{ mm}^3/\text{g}$ を超えると、副反応の起点となる活性点が増加しやすいため、初期効率およびサイクル耐久性が低下しやすい。メソ孔容積は、好ましくは $4.0 \text{ mm}^3/\text{g}$ 以上、より好ましくは $8.0 \text{ mm}^3/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $10.5 \text{ mm}^3/\text{g}$ 以上であり、好ましくは $35 \text{ mm}^3/\text{g}$ 以下、より好ましくは $22 \text{ mm}^3/\text{g}$ 以下である。メソ孔容積が前記範囲内であると、高速にプレドープが可能であり、かつ高容量、高初期効率および高サイクル耐久性を、同時に満足しやすく、特に高速なプレドープを達成しやすい。ここで、「メソ孔容積

」とは、一般に細孔直径が約 2 nm 以上約 50 nm 以下の細孔の容積のことを指すが、本発明においては、特に副反応の起点となる活性点および電解液の拡散性の評価の観点から、2.5 nm 以上 33 nm 以下の細孔のことを指すことがある。メソ孔容積は、例えば、後述する本発明の炭素質材料の製造方法における炭素前駆体の種類および粒子径；熱処理工程の温度および／または時間；揮発性有機物の種類および／または量等を適宜調整することによって、前記範囲内に調整できる。メソ孔容積は、ガス吸着装置を用いて測定することができ、例えば実施例に記載の方法によって求めることができる。

【0017】

〔平均粒子径 (D_{50})〕

本発明において、炭素質材料の平均粒子径 (D_{50}) は、好ましくは 1.3 μm 以上、より好ましくは 2.2 μm 以上、さらに好ましくは 2.6 μm 以上であり、好ましくは 9.5 μm 以下、より好ましくは 8.0 μm 以下、さらに好ましくは 5.5 μm 以下、よりさらに好ましくは 4.9 μm 以下、特に好ましくは 4.7 μm 以下である。炭素質材料の平均粒子径 (D_{50}) が前記下限以上であると、副反応の起点となる活性点が発生しにくい。ため、サイクル耐久性および初期効率が向上しやすい。平均粒子径 (D_{50}) が前記上限以下であると、電極密度を高めて、イオンの拡散速度を向上しやすいため、高速なプレドープが可能となる傾向にある。また、メソ孔容積を前述の範囲に調整しやすい。ここで、本発明における平均粒子径 (D_{50}) とは、レーザー散乱法により測定される粒度分布において、微粒側からの累積容積が 50 % となる体積平均粒子径を指す。平均粒子径 (D_{50}) は、例えば後述する本発明の炭素質材料の製造方法における炭素前駆体の粒子径；粉砕工程の条件；熱処理工程の温度および／または時間；異なる粒子径を有する炭素質材料の混合比率等を適宜調整することによって、前記範囲内に調整できる。特に、所望の平均粒子径を有する炭素質材料とするために、平均粒子径の異なる 2 種以上の炭素質材料を混合することによって、平均粒子径を前記範囲内に調整してよい。

【0018】

〔窒素吸着法による BET 比表面積〕

本発明の炭素質材料の窒素吸着法による BET 比表面積（以下、単に「比表面積」とも称する）は、好ましくは 3 m^2/g 以上、より好ましくは 9 m^2/g 以上、さらに好ましくは 13 m^2/g 以上、さらにより好ましくは 16 m^2/g 以上、特に好ましくは 22 m^2/g 以上であり、好ましくは 60 m^2/g 以下、より好ましくは 40 m^2/g 以下、さらに好ましくは 35 m^2/g 以下である。比表面積が前記範囲内であると、副反応の起点となる活性点が少なくなりやすく、また、電解液との適度な反応面積を確保できるため、高速にプレドープが可能となりやすく、かつ高容量、高初期効率および高サイクル耐久性を同時に満足しやすい。本発明の炭素質材料の比表面積は、後述する本発明の炭素質材料の製造方法における炭素前駆体の種類および／または粒子径；熱処理工程の温度および／または時間；粉砕工程の条件；揮発性有機物の種類および／または量等を適宜調整することによって、前記範囲内に調整できる。本発明の炭素質材料の比表面積は、ガス吸着装置を用いて測定することができ、例えば実施例に記載の方法によって求めることができる。

【0019】

〔(002) 面の平均面間隔 d_{002} 〕

本発明の炭素質材料の、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} は、好ましくは 0.36 nm 以上、より好ましくは 0.38 nm 以上であり、好ましくは 0.42 nm 以下、より好ましくは 0.40 nm 以下である。(002) 面の平均面間隔 d_{002} が前記範囲内であると、低温での容量維持率が優れる傾向にある。また、イオンが侵入しやすくなるため、様々な電気化学デバイスに好適な炭素質材料になりやすい。本発明の炭素質材料の (002) 面の平均面間隔 d_{002} は、例えば後述する本発明の炭素質材料の製造方法における昇温工程の昇温速度；熱処理工程の温度および／または時間等を適宜調整することにより、前記範囲内に調整できる。(002) 面の平均面間隔 d_{002} は、X 線回折によって測定でき、例えば実施例に記載の方法によって求めることができる。

【0020】

＜炭素質材料の製造方法＞

本発明の炭素質材料は、例えば、炭素前駆体を600℃以下の温度から900℃まで昇温させる昇温工程、および900℃以上1260℃以下の温度で熱処理する熱処理工程を含む方法によって製造することができる。

【0021】

〔炭素前駆体〕

本発明において、炭素前駆体は炭素質材料を形成するものであればその原料は特に限定されず、植物由来の炭素前駆体、鉱物由来の炭素前駆体、天然素材由来の炭素前駆体および合成素材由来の炭素前駆体等から広く選択できる。環境保護の観点および商業的な観点から、本発明の炭素質材料は、植物由来の炭素前駆体に基づくものであることが好ましく、言い換えると、本発明の炭素質材料となる炭素前駆体が植物由来であることが好ましい。

10

【0022】

鉱物由来の炭素前駆体としては、例えば、石油系および石炭系ピッチ、コークスが挙げられる。天然素材由来の炭素前駆体としては、例えば、木綿、麻等の天然繊維、レーヨン、ビスコースレーヨン等の再生繊維、アセテート、トリアセテート等の半合成繊維が挙げられる。合成素材由来の炭素前駆体としては、例えば、ナイロン等のポリアミド系、ビニロン等のポリビニルアルコール系、アクリル等のポリアクリロニトリル系、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系、ポリウレタン、フェノール系樹脂、塩化ビニル系樹脂が挙げられる。

20

【0023】

植物由来の炭素前駆体（以下、「植物由来のチャー」と称することがある）の原料となる植物には、特に制限はない。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）、あるいは原料となる植物の一部（例えば、みかん、バナナの皮）を包含する。これらの植物は、単独でまたは2種以上組み合わせ使用できる。これらの植物の中でも、大量入手が容易な椰子殻が好ましい。なお、チャーとは、一般的には、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指すが、ここでは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指す。

30

【0024】

椰子殻としては、特に限定されるものではなく、例えば、パームヤシ（アブラヤシ）、ココヤシ、サラク、オオミヤシの椰子殻を挙げることができる。これらの椰子殻は、単独または組み合わせて使用できる。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、ココヤシおよびパームヤシの椰子殻が特に好ましい。

【0025】

椰子殻からチャーを製造する方法は特に限定されるものではなく、当該分野において既知の方法を用いて製造することができる。例えば、椰子殻を、例えば、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン、一酸化炭素もしくは燃料排ガス等の不活性ガス、これら不活性ガスの混合ガス、またはこれら不活性ガスを主成分とする他のガスとの混合ガス（例えば窒素とハロゲンガスとの混合ガス）雰囲気下で、300～1000℃程度の温度で熱処理（以下、「仮焼成」と称することがある）することによって製造することができる。

40

【0026】

また、チャー（例えば、椰子殻チャー）の形態で入手することも可能である。

【0027】

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プ可能であることから、非水電解質二次電池などの電気化学デバイス用の炭素質材料として基本的には適している。しかし、植物由来のチャーは、一般に、植物原料に含まれていた金属元素（特に、

50

カリウム、鉄など）を多量に含むことが多く、このような金属元素の含有量が多い炭素質材料を含む電極を電気化学デバイスに用いると、電気化学的な特性および安全性に好ましくない影響を与えることがある。したがって、炭素質材料に含まれるカリウム元素、鉄元素などの含有量は、極力低下させることが好ましい。

【0028】

また、植物由来のチャーは、カリウム、鉄元素以外にも、アルカリ金属（例えば、ナトリウム）、アルカリ土類金属（例えばマグネシウム、またはカルシウム）、遷移金属（例えば、銅）およびその他の元素類（以下において、これらを総称して「灰分」ともいう）を含むことが多い。これらの金属元素類を含有する炭素質材料を含む電極を、例えばリチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池の負極に用いる場合、負極からの脱ドープ時に不純物が電解液中に溶出し、電池性能に好ましくない影響を与え、非水電解質二次電池の信頼性が損なわれる可能性があるため、これらの金属類の含有量も低減させることが好ましい。

【0029】

したがって、植物原料または植物由来のチャーにおける灰分（アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、遷移金属元素、およびその他の元素類）の含有量を、炭素質材料を得るために炭素前駆体を昇温および熱処理する前に低下させておくことが好ましい。ここで、植物原料または植物由来原料のチャーにおける灰分の含有量を低下させることを、以下において「脱灰」ともいう。脱灰方法は特に制限されず、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溶液を用いて金属分を抽出脱灰する方法（液相脱灰）、塩化水素などのハロゲン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）を用いることができる。

【0030】

液相脱灰は、植物原料または植物由来のチャーのいずれの形態で実施してもよい。液相脱灰は、例えば、植物原料または植物由来のチャーを酸性溶液に浸漬することにより行うことができる。酸性溶液は酸と水性溶液との混合物である。酸としては、特に限定されないが、例えば塩酸、硫酸などの鉱酸、酢酸、酪酸、クエン酸などの有機酸の水溶液が挙げられる。被脱灰物に不要なイオンが残留することが回避される観点から、酸として有機酸を用いることが好ましく、脱灰の効率、酸の価格等の経済性、使用後の廃液処理が比較的容易である観点から、酢酸および／またはクエン酸を用いることがより好ましい。水性溶液としては、水、水と水溶性有機溶媒との混合物などが挙げられる。水溶性有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロピレングリコール、エチレングリコールなどのアルコールが挙げられる。

【0031】

酸性溶液中の酸濃度は特に限定されないが、酸の濃度に脱灰速度が影響されるため、好ましくは0.001～1 Mの範囲であり、より好ましくは0.002～0.9 Mの範囲であり、さらに好ましくは0.005～0.5 Mの範囲である。酸性溶液の使用量も特に限定されないが、浸漬させる植物原料または植物由来のチャーが酸性溶液に浸る程度であることが好ましく、例えば浸漬させる植物原料または植物由来のチャーの質量に対する酸性溶液の質量は、好ましくは100～1000質量%であり、より好ましくは200～900質量%であり、さらに好ましくは250～800質量%である。

【0032】

液相脱灰の温度は、被脱灰物である植物原料または植物由来のチャーに応じて決定すればよく、例えば10～120℃であってよく、好ましくは20～100℃、より好ましくは25～95℃である。脱灰温度が上記範囲内であると、植物を構成する有機物の加水分解による炭素含量の低下を抑制しながら、効率よく脱灰を行うことができる。

【0033】

液相脱灰の時間は、特に制限されないが、例えば0.1～100時間であってよく、好ましくは0.2～50時間、より好ましくは0.5～20時間である。液相脱灰は、植物原料または植物由来のチャーを酸性溶液に浸漬し続けて行ってもよいし、脱灰に使用する酸

性溶液を更新しながら複数回に分けて行ってもよい。複数回に分けて液相脱灰を行う場合には、合計した脱灰時間を液相脱灰の時間とする。

【0034】

液相脱灰に用いる装置は、植物原料または植物由来のチャーを酸性溶液に浸漬することが可能な装置である限り特に限定されない。例えば、ガラスライニング製攪拌槽を用いることができる。

【0035】

気相脱灰は、植物原料または植物由来のチャーのいずれの形態で実施してもよい。気相脱灰は、例えば、植物原料または植物由来のチャーを、ハロゲン化合物を含む気相中で熱処理することにより行うことができる。ハロゲン化合物としては、特に限定されず、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(C1F)、塩化ヨウ素(IC1)、臭化ヨウ素(IBr)、塩化臭素(BrC1)等が挙げられる。熱分解によりこれらのハロゲン化合物を発生する化合物またはこれらの混合物を用いることもできる。ハロゲン化合物は、供給安定性および使用するハロゲン化合物の安定性の観点から、塩化水素であることが好ましい。

【0036】

気相脱灰は、ハロゲン化合物と不活性ガスとを混合した気相中で行ってよい。不活性ガスは、脱灰温度において被脱灰物(植物原料または植物由来のチャー)および脱灰後の植物原料または植物由来のチャーと反応しないガスであれば特に制限されない。例えば、窒素、ヘリウム、アルゴン、クリプトン、またはそれらの混合ガスが挙げられる。不活性ガスは、供給安定性および経済性の観点から、窒素であることが好ましい。

【0037】

ハロゲン化合物と不活性ガスとを混合した気相中で気相脱灰を行う場合、ハロゲン化合物と不活性ガスとの混合比は、十分な脱灰が達成できる限り特に限定されない。例えば不活性ガスに対するハロゲン化合物の量が、0.01~10.0体積%であることが好ましく、0.05~8.0体積%であることがより好ましく、0.1~5.0体積%であることがさらに好ましい。

【0038】

気相脱灰の温度は、被脱灰物である植物原料または植物由来のチャーに応じて決定すればよく、例えば500~1100℃であってよく、好ましくは600~1050℃、より好ましくは650~1000℃、さらに好ましくは850~1000℃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。脱灰温度が高すぎると、ハロゲン化合物による賦活が起きることがある。

【0039】

気相脱灰の時間は特に制限されないが、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15~150分である。

【0040】

気相脱灰における気相の供給量(流動量)は特に限定されず、例えば植物原料または植物由来のチャー1g当たり好ましくは1ml/分以上、より好ましくは5ml/分以上、さらに好ましくは10ml/分以上である。

【0041】

気相脱灰に用いる装置は、植物原料または植物由来のチャーとハロゲン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またはバッチ式の層内流通方式の装置を用いることができる。

【0042】

気相脱灰を行う場合、ハロゲン化合物を含む気相中での熱処理の後で、さらに、ハロゲン化合物非存在下での熱処理を行ってもよい。ハロゲン化合物を含む気相中での熱処理によって、通常、植物原料または植物由来のチャーにはハロゲンが含まれる。植物原料または植物由来のチャーに含まれているハロゲンを、ハロゲン化合物非存在下での熱処理によって除去することができる。例えば、前記ハロゲン化合物を含む気相中での熱処理後に、ハ

ロゲン化合物の供給を遮断して熱処理を行うことにより、ハロゲンを除去することができる。具体的には、ハロゲン化合物非存在下での熱処理は、ハロゲン化合物を含まない不活性ガス雰囲気中で500℃～1100℃、好ましくは600～1050℃、より好ましくは650～1000℃、さらに好ましくは850～1000℃で熱処理することによって行ってよい。ハロゲン化合物非存在下での熱処理の温度は、ハロゲン化合物を含む気相中での熱処理の温度と同じか、またはそれよりも高い温度で行うことが好ましい。また、ハロゲン化合物非存在下での熱処理の時間も特に限定されないが、好ましくは5分～300分であり、より好ましくは10分～200分であり、さらに好ましくは10分～100分である。

【0043】

本実施形態における液相脱灰および気相脱灰は、植物原料または植物由来のチャーに含まれているカリウム、鉄等の灰分を除去する処理である。液相脱灰処理後または気相脱灰処理後に得られる炭素前駆体のカリウム元素の含有量は、好ましくは1000ppm（0.1質量％）以下であり、より好ましくは500ppm以下であり、さらに好ましくは300ppm以下である。液相脱灰処理後または気相脱灰処理後に得られる炭素前駆体の鉄元素の含有量は、好ましくは200ppm以下であり、より好ましくは150ppm以下であり、さらに好ましくは100ppm以下である。炭素前駆体のカリウム元素および鉄元素の含有量が上記上限以下であると、得られる炭素質材料を非水電解質二次電池等の電気化学デバイス用電極に用いる場合に、脱ドープ時における不純物の電解液中への溶出を低減でき、電気化学デバイスの性能向上および信頼性向上の点で好ましい。

【0044】

炭素前駆体の比表面積（後述する粉碎工程を炭素前駆体に施す場合は粉碎工程後の比表面積）は、好ましくは500m²/g以下、より好ましくは450m²/g以下である。炭素前駆体の比表面積が前記上限値以下であると、炭素表面の改質が十分に行われ、熱処理後に好ましい細孔構造が得られやすい。炭素前駆体の比表面積の下限値は特に限定されないが、通常25m²/g以上である。炭素前駆体の比表面積は、炭素前駆体の種類；仮焼成の温度および時間；仮焼成を行う雰囲気等を適宜調整することによって前記上限値以下に調整できる。炭素前駆体の比表面積は、例えばBET法を用いて測定できる。

【0045】

【昇温工程】

本発明の製造方法の好ましい一態様において、昇温工程は揮発性有機物の存在下で行うことができる。本発明において、揮発性有機物とは、残炭率が5質量％未満である有機物であることが好ましく、800℃で灰化した場合に残炭率が5質量％未満である有機物であることが好ましい。揮発性有機物は、揮発物質（例えば、炭化水素系ガス、タール）を発生させるものが好ましい。なお、揮発性有機物において、前記揮発物質（例えば、炭化水素系ガス、またはタール成分）の含量は特に限定されるものではないが、使用機器の安定稼働の観点から、好ましくは10質量％以上である。また、揮発成分の含量の上限は、特に限定されないが、機器中でのタール分の生成を抑制する観点から、好ましくは95質量％以下、より好ましくは80質量％以下、さらに好ましくは50質量％以下である。揮発成分は、試料を不活性ガス中で強熱した後の強熱残分、仕込み量から算出する。強熱は、揮発性有機物約1g（この正確な質量をW₀（g）とする）をるつぽに入れ、1分間に20リットルの窒素を流しながらるつぽを電気炉にて10℃/分で800℃まで昇温、その後800℃で1時間強熱する。このときの残存物を強熱残分とし、その質量をW（g）とし、以下の式から揮発成分P（％）を算出する。

【0046】

【数1】

$$P = \frac{W_0 - W}{W_0}$$

10

20

30

40

50

【0047】

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を挙げることができる。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、ピレン等を挙げることができる。昇温温度範囲内で揮発し、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。

10

【0048】

本発明の一態様において、熱可塑性樹脂として、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、および（メタ）アクリル酸系樹脂を挙げることができる。オレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンとプロピレンのランダム共重合体、エチレンとプロピレンのブロック共重合体等を挙げることができる。スチレン系樹脂としては、ポリスチレン、ポリ（ α -メチルスチレン）、スチレンと（メタ）アクリル酸アルキルエステル（アルキル基の炭素数は1～12、好ましくは1～6）との共重合体等を挙げることができる。（メタ）アクリル酸系樹脂としては、ポリアクリル酸、ポリメタアクリル酸、（メタ）アクリル酸アルキルエステル重合体（アルキル基の炭素数は1～12、好ましくは1～6）等を挙げることができる。

20

【0049】

本発明の一態様において、低分子有機化合物として、例えば、炭素数が1～20の炭化水素化合物を用いることができる。炭化水素化合物の炭素数は、好ましくは2～18、より好ましくは3～16である。炭化水素化合物は、飽和炭化水素化合物または不飽和炭化水素化合物でもよく、鎖状の炭化水素化合物でも、環式の炭化水素化合物でもよい。不飽和炭化水素化合物の場合、不飽和結合は二重結合でも三重結合でもよく、1分子に含まれる不飽和結合の数も特に限定されるものではない。例えば、鎖状の炭化水素化合物は、脂肪族炭化水素化合物であり、直鎖状または分枝状のアルカン、アルケン、またはアルキンを挙げることができる。環式の炭化水素化合物としては、脂環式炭化水素化合物（例えば、シクロアルカン、シクロアルケン、シクロアルキン）または芳香族炭化水素化合物を挙げることができる。具体的には、脂肪族炭化水素化合物としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、ノナン、デカン、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセンまたはアセチレン等を挙げることができる。脂環式炭化水素化合物としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロプロパン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、デカリン、ノルボルネン、メチルシクロヘキサン、またはノルボルナジエン等を挙げることができる。さらに、芳香族炭化水素化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、ブチルベンゼン、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ビニルキシレン、 p -tert-ブチルスチレン、エチルスチレン等の単環芳香族化合物、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、ピレン等の3環～6環の縮合多環芳香族化合物を挙げることができるが、好ましくは縮合多環芳香族化合物、より好ましくはナフタレン、フェナントレン、アントラセンまたはピレンである。ここで、前記炭化水素化合物は、任意の置換基を有してよい。置換基は特に限定されるものではないが、例えば炭素数1～4のアルキル基（好ましくは炭素数1～2のアルキル基）、炭素数2～4のアルケニル基（好ましくは炭素数2のアルケニル基）、炭素数3～8のシクロアルキル基（好ましくは炭素数3～6のシクロアルキル基）を挙げることができる。

30

40

【0050】

揮発性有機物は、常温で固体であることが好ましく、例えばポリスチレン、ポリエチレン

50

またはポリプロピレン等の常温で固体の熱可塑性樹脂、または、ナフタレン、フェナントレン、アントラセンまたはピレン等の常温で固体の低分子有機化合物がより好ましい。揮発し、昇温温度範囲内で熱分解した場合に、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、オレフィン系樹脂およびスチレン系樹脂が好ましく、ポリスチレン、ポリエチレンおよびポリプロピレンがより好ましい。低分子有機化合物としては、安全性の観点から、炭素数1～20の炭化水素化合物が好ましく、縮合多環芳香族化合物がより好ましく、ナフタレン、フェナントレン、アントラセンまたはピレンがさらに好ましい。さらに、残炭率の観点から、熱可塑性樹脂が好ましく、オレフィン系樹脂およびスチレン系樹脂がより好ましく、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンがさらに好ましく、ポリスチレン、ポリエチレンが特に好ましい。

10

【0051】

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（この正確な質量を 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時間強熱する。このときの残存物を強熱残分とし、その質量を W_2 （g）とする。

【0052】

次いで上記強熱残分について、JIS M8819に定められた方法に準拠して元素分析を行い、炭素の質量割合 P_1 （質量％）を測定する。残炭率 P_2 （質量％）は以下の式により算出する。

20

【数2】

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

【0053】

本発明において、炭素前駆体と揮発性有機物とを昇温させる方法は特に限定されず、炭素前駆体と有機物とを昇温前にあらかじめ混合させておいてもよく、炭素前駆体と揮発性有機物とを別個に昇温系内に入れてもよい。炭素前駆体表面が均一に改質されやすいため、あらかじめ混合しておく態様が好ましい。

30

【0054】

本発明において、昇温工程における600℃から900℃までの昇温速度は好ましくは60℃/分以下、より好ましくは50℃/分以下、さらに好ましくは40℃/分以下、よりさらに好ましくは30℃/分以下、特に好ましくは20℃/分以下である。昇温速度の下限は通常、5℃/分以上である。昇温速度が前記範囲内であると、炭素表面の改質が十分に行われやすいため好ましい。

【0055】

600℃以下の任意の出発温度（例えば、室温）から600℃までの昇温速度は特に限定されないが、商業的観点から好ましくは5～300℃/分、より好ましくは10～60℃/分である。

40

【0056】

昇温装置としては、通常炭素質材料の製造に用いられるいずれの装置も使用できる。そのような装置の例としては、循環式乾燥機、オーブンまたはロータリーキルン等が挙げられる。均一に昇温させるために、混合物を適宜攪拌しながら加熱してもよい。

【0057】

揮発性有機物が常温で固体の場合は、粒子の形状で混合されることが好ましいが、粒子の形および粒子径は特に限定されない。揮発性有機物を炭素前駆体に均一に分散させる観点

50

からは、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。

【0058】

前記混合物は、炭素前駆体および揮発性有機物以外の他の成分を含んでいてもよい。例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、カーボンナノファイバー、金属系材料、合金系材料、または酸化物系材料を含むことができる。他の成分の含有量は、特に限定されるものではないが、好ましくは、炭素前駆体と揮発性有機物との混合物100質量部に対して、50質量部以下であり、より好ましくは30質量部以下であり、さらに好ましくは20質量部以下であり、特に好ましくは10質量部以下である。

【0059】

昇温系内の炭素前駆体と揮発性有機物の質量比は、特に限定されるものではないが、好ましくは炭素前駆体と揮発性有機物は97:3~40:60、より好ましくは95:5~60:40、さらに好ましくは93:7~80:20である。揮発性有機物が3質量部以上であると改質が十分に行われやすい。一方、揮発性有機物が多すぎると、粉末表層で過剰に反応し、塊状物を生成しやすいため好ましくない。

【0060】

昇温工程は、不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等を挙げることができる。また、昇温工程は、大気圧下または減圧下で実施してよく、減圧下で行う場合、例えば、10kPa以下で行うことができる。

【0061】

本発明の別の一実施態様において、昇温工程は炭素前駆体と、揮発性有機物に由来する揮発物質（以下、単に「揮発物質」とも称することがある）の存在下で実施してもよい。揮発物質は、前記の揮発性有機物が揮発して気体となったもの、および揮発性有機物の熱分解によって生じた物質である。揮発性有機物が揮発して気体となったものの具体例は、例えば、炭素数が1~20の炭化水素化合物を用いることができる。炭化水素化合物の炭素数は、好ましくは2~18、より好ましくは3~16である。炭化水素化合物は、飽和炭化水素化合物または不飽和炭化水素化合物でもよく、鎖状の炭化水素化合物でも、環式の炭化水素化合物でもよい。不飽和炭化水素化合物の場合、不飽和結合は二重結合でも三重結合でもよく、1分子に含まれる不飽和結合の数も特に限定されるものではない。例えば、鎖状の炭化水素化合物は、脂肪族炭化水素化合物であり、直鎖状または分枝状のアルカン、アルケン、またはアルキンを挙げることができる。環式の炭化水素化合物としては、脂環式炭化水素化合物（例えば、シクロアルカン、シクロアルケン、シクロアルキン）または芳香族炭化水素化合物を挙げることができる。具体的には、脂肪族炭化水素化合物としては、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、ノナン、デカン、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセンまたはアセチレン等を挙げることができる。脂環式炭化水素化合物としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロプロパン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、デカリン、ノルボルネン、メチルシクロヘキサン、またはノルボルナジエン等を挙げることができる。さらに、芳香族炭化水素化合物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、ブチルベンゼン、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ビニルキシレン、 p -tert-ブチルスチレン、エチルスチレン等の単環芳香族化合物、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、ピレン等の3環~6環の縮合多環芳香族化合物を挙げることができる。炭素質材料との反応性、取り扱い性の観点から、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、ブチルベンゼン、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ビニルキシレン、 p -tert-ブチルスチレン、エチルスチレン等の単環芳香族化合物がより好ましい。

【0062】

揮発物質の昇温系中の濃度は、好ましくは1.0体積%以上、より好ましくは1.5体積

10

20

30

40

50

%以上、さらに好ましくは5体積%以上であり、好ましくは95体積%以下、より好ましくは85体積%以下、さらに好ましくは75体積%以下である。揮発物質の濃度が前記範囲内であると、炭素前駆体の改質が十分になされ、かつ熱処理機器への影響が少なくなりやすい。

【0063】

昇温系中に含まれる揮発物質以外の気体としては、不活性ガスが挙げられ、具体的には窒素、アルゴン等を挙げることができる。また、昇温工程は、大気圧下または減圧下で実施してよく、減圧下で行う場合、例えば、10kPa以下で行うことができる。

【0064】

昇温工程を揮発物質の存在下で実施する場合、例えば揮発性有機物のみを単独で炉等に入れた後に加熱し、系内を揮発物質で満たした後に炭素前駆体を系内に導入してもよく、または炭素前駆体が存在する系中に揮発物質を導入してもよい。

【0065】

本発明の別の好ましい一実施態様において、昇温工程は揮発性有機物および揮発物質の不存在下で行ってもよい。本発明において、「揮発性有機物および揮発物質が存在しない（不存在）」とは、昇温系中の揮発性有機物の割合が、炭素前駆体の質量に対して好ましくは2質量%以下、より好ましくは1質量%以下、および揮発物質の濃度が好ましくは1体積%未満、より好ましくは0.5体積%以下であることを指す。

【0066】

揮発性有機物および揮発物質の不存在下で昇温を実施する場合も、昇温工程における600℃から900℃までの昇温速度は好ましくは60℃/分以下、より好ましくは50℃/分以下、さらに好ましくは40℃/分以下、よりさらに好ましくは30℃/分以下、特に好ましくは20℃/分以下である。昇温速度の下限は通常、5℃/分以上である。

また、600℃以下の任意の出発温度（例えば、室温）から600℃までの昇温速度も揮発性有機物および揮発物質の存在下で昇温工程を実施する場合と同様に、特に限定されないが、商業的観点から好ましくは5～300℃/分、より好ましくは10～60℃/分である。

【0067】

揮発性有機物および揮発物質の不存在下で昇温を実施する場合、昇温工程は不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等を挙げることができる。また、昇温工程は、大気圧下または減圧下で実施してよく、減圧下で行う場合、例えば、10kPa以下で行うことができる。

【0068】

揮発性有機物および揮発物質の不存在下で昇温を実施する場合、炭素前駆体以外の他の成分が系中に含まれていてもよい。例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、カーボンナノファイバー、金属系材料、合金系材料、または酸化物系材料を含むことができる。他の成分の昇温系中の量は、特に限定されるものではないが、好ましくは、炭素前駆体100質量部に対して、50質量部以下であり、より好ましくは30質量部以下であり、さらに好ましくは20質量部以下である。

【0069】

〔熱処理工程〕

本発明において、熱処理工程の温度は900℃以上1260℃以下であることが好ましい。熱処理工程の温度が前記範囲内であると、高速にプレドープが可能であり、かつ高容量、高初期効率および高サイクル耐久性を同時に満足する炭素質材料を得やすい。熱処理工程の温度はより好ましくは930℃以上、さらに好ましくは1020℃以上であり、より好ましくは1200℃以下、さらに好ましくは1170℃以下である。

【0070】

本発明の好ましい一態様において、揮発性有機物および揮発物質の不存在下で昇温を実施する場合、熱処理工程の温度は、好ましくは1100℃超、より好ましくは1140℃以上であり、好ましくは1260℃以下、より好ましくは1230℃以下である。熱処理工

10

20

30

40

50

程の温度が前記範囲内であると、昇温工程時に揮発性有機物を使用しなくても、高速にプレドープが可能であり、かつ高容量、高初期効率および高サイクル耐久性を同時に満足する炭素質材料を得やすい。

【0071】

熱処理工程の時間は、揮発性有機物の有無にかかわらず好ましくは10分以上、より好ましくは20分以上であり、好ましくは360分未満、より好ましくは180分以下、さらにより好ましくは90分以下、特に好ましくは50分以下である。熱処理工程の時間が前記範囲内であると放電容量が高い炭素質材料を得やすい。

【0072】

熱処理工程は不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等を挙げることができる。また、昇温工程は、大気圧下または減圧下で実施してよく、減圧下で行う場合、例えば、10kPa以下で行うことができる。

【0073】

上記の通り、揮発性有機物と炭素前駆体とを昇温すること、および／または炭素前駆体を揮発性有機物に由来する揮発物質の存在下で熱処理することによって以下の反応が起こると推定される。昇温および／または熱処理工程において、揮発成分がコアである炭素前駆体の熱処理物の表面にスキン部を形成することが可能と考えられる。このとき、昇温および／または熱処理工程の昇温速度を適切に調整することで、効果的にスキン部の形成がなされ、それにより、炭素前駆体の細孔が狭まり、開口部を有するインクボトル型の細孔となることが考えられる（スキン部の形成を改質と称することがある）。このような構造を有する炭素質材料は、低い熱処理温度であっても、揮発性有機物に由来する揮発物質による改質によって、副反応の起点となる活性点が低減されているため、放電容量を維持しながらも高いサイクル耐久性を有する炭素質材料となると考えられる。ただし、仮に実際の態様が前記推定とは異なっていたとしても、本発明の範囲内に含まれる。

さらに、本発明者らの検討によると、熱処理工程の温度を適切な範囲とすることで、揮発性有機物および揮発物質が存在しなくとも高容量、高初期効率および高サイクル耐久性を同時に満足する炭素質材料が得られることを見出した。また、特定のメソ孔容積を有することで、電解液の拡散性が向上しプレドープ特性をも満足することを見出した。

【0074】

【粉碎工程】

本発明の製造方法において、炭素質材料を所望の粒子径とするために、必要に応じて炭素前駆体および／または熱処理後の炭素前駆体を粉碎する粉碎工程を実施してもよい。また、粉碎工程を実施する場合、分級工程も実施することが好ましい。

【0075】

炭素前駆体は、昇温および熱処理工程では溶解しないため、粉碎工程の順番は、特に限定されず、昇温および熱処理工程前に炭素前駆体を粉碎してもよく、昇温および熱処理工程後の炭素前駆体を粉碎してもよい。粉碎による表面酸化を抑制する観点から、昇温および熱処理工程前に炭素前駆体を粉碎することが好ましい。

【0076】

なお、炭素前駆体は、昇温および／または熱処理工程の条件により、0～20％程度収縮する。そのため、昇温および熱処理工程前の炭素前駆体を粉碎する場合、炭素前駆体の平均粒子径を、炭素質材料として所望する平均粒子径よりも0～20％程度大きい粒子径となるように調製することが好ましい。

【0077】

粉碎工程に用いる粉碎機は特に限定されるものではなく、例えば、ジェットミル、ボールミル、ハンマーミル、またはロッドミル等を使用できる。微粉の発生が少ない観点からは、分級機能を備えたジェットミルが好ましい。ボールミル、ハンマーミル、また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。

【0078】

粉碎は、湿式粉碎、乾式粉碎のいずれであってもよい。粉碎後の乾燥などの後処理が不要

10

20

30

40

50

なことからは乾式粉碎が好ましい。

【0079】

分級工程によって、炭素質材料の平均粒子径をより正確に調製することが可能となる。

【0080】

分級方法は、特に制限されないが、例えば、篩を用いた分級、湿式分級、乾式分級を挙げることができる。湿式分級機としては、例えば、重力分級、慣性分級、水力分級、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。

【0081】

粉碎工程と分級工程は、1つの装置を用いて実施することもできる。例えば、乾式の分級機能を備えたジェットミルを用いて、粉碎工程と分級工程を実施できる。さらに、粉碎機と分級機とが独立した装置を用いることもできる。この場合、粉碎と分級とを連続して行うこともできるが、粉碎と分級とを不連続に行うこともできる。

【0082】

所望の平均粒子径を有する炭素質材料を得るために、粉碎工程および場合により分級工程を経た、特定の異なる平均粒子径を有する2種以上の炭素前駆体または熱処理後の炭素前駆体（炭素質材料）を混合することができる。

【0083】

＜電気化学デバイス＞

本発明の炭素質材料は、電気化学デバイスに好適に使用できる。

電気化学デバイスの例としては、鉛炭素電池のような水系電解質電池、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、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、全固体電池および有機ラジカル電池のような非水電解質電池、燃料電池等の様々な電池ならびに電気二重層キャパシタ、ハイブリッドキャパシタおよびリチウムイオンキャパシタ等のキャパシタが挙げられる。これらのうち、電気化学デバイスは、好ましくは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、全固体電池および有機ラジカル電池等）であってよく、特に好ましくはリチウムイオン二次電池である。

【0084】

電気化学デバイスに金属イオンをプレドープして用いる場合、プレドープされる金属イオンとしてはアルカリ金属イオンが好ましく、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンがより好ましく、リチウムイオンが特に好ましい。

【0085】

したがって、本発明は、本発明の炭素質材料を含む電気化学デバイスも対象とする。そのような電気化学デバイスにおいて、本発明の炭素質材料以外の構成要素としては、一般的に使用されている構成要素を使用できる。例えば、リチウムイオン二次電池においては、本発明の炭素質材料を含む負極電極は、本発明の炭素質材料に結合剤（バインダー）を添加し、適当な溶媒を適量添加、混練し、電極合剤とした後に、金属板等からなる集電板に塗布・乾燥後、加圧成形することにより製造することができる。

【0086】

本発明の炭素質材料を用いることにより、導電助剤を添加しなくとも高い導電性を有する電極を製造することができる。さらに高い導電性を賦与することを目的として、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、添加する導電助剤の好ましい割合は0.5～10質量%（ここで、活物質（炭素質材料）量+バインダー量+導電助剤量=100質量%とする）であり、さらに好ましくは0.5～7質量%、特に好ましくは0.5～5質量%である。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

10

20

30

40

50

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）との混合物等の電解液と反応しないものであれば特に限定されない。中でもPVDFは、活物質表面に付着したPVDFがリチウムイオン移動を阻害することが少なく、良好な入出力特性を得るために好ましい。PVDFを溶解し、スラリーを形成するためにN-メチルピロリドン（NMP）等の極性溶媒を好ましく用いられるが、SBR等の水性エマルジョンまたはCMCを水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となることがある。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PVDF系のバインダーでは好ましくは3～13質量%であり、さらに好ましくは3～10質量%である。一方、溶媒に水を使用するバインダーでは、SBRとCMCとの混合物等、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、さらに好ましくは1～4質量%である。

10

【0087】

電極活物質層は、集電板の両面に形成されることが基本であるが、必要に応じて片面に形成されてもよい。電極活物質層が厚いほど、集電板、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。好ましい活物質層（片面当たり）の厚みは、電池放電時の出力の観点から、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。

20

【0088】

本発明の炭素質材料を用いて、リチウムイオン二次電池用の負極を形成した場合、正極材料、セパレータ、および電解液等電池を構成する他の材料は特に限定されることなく、リチウムイオン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。

【0089】

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 、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（ 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。

30

【0090】

これらの正極および負極と組み合わせて用いられる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-ジオキソ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、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 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。

40

【0091】

リチウムイオン二次電池は、一般に前記のようにして形成した正極と負極とを必要に応じて不織布、その他の多孔質材料等からなる透過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。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

50

なる固体電解質を用いることもできる。

【0092】

上記のリチウムイオン二次電池をプレドープして用いる場合、正極、負極、セパレータ、および電解液等を組み合わせて電池の形態として初回の充電をする前に、負極中の負極活物質に金属イオンをあらかじめ吸蔵させるプレドープ工程を実施することができる。負極活物質にリチウムイオンをドープする方法は特に限定されないが、例えば電解液中に負極活物質および金属リチウムを分散させてスラリーを調製し、調製したスラリーを混練混合する方法（この場合、金属リチウムの添加量に相当する量のリチウムイオンを負極活物質にドープできる）、負極活物質を用いて作成した負極活物質層、セパレータ、およびリチウム金属層（例えばリチウム金属箔）をこの順に積層した積層体を一对の集電体（例えば銅箔）で挟持し、公知の充放電装置を用いて積層体の負極活物質層とリチウム金属層とを外部短絡し、負極活物質層を充電処理して電気化学的にプレドープする方法等が挙げられる。

10

【実施例】

【0093】

＜二酸化炭素の吸脱着等温線の測定＞

実施例および比較例で得られた炭素質材料について、ガス吸着測定装置（Quantachrome社製、AUTOSORB-iQ MP-XR）を用い、273 Kでの二酸化炭素の吸脱着を0.00075から0.030までの相対圧（ p/p_0 ）で測定することにより吸脱着等温線を得た。

【0094】

20

〔細孔容積〕

前記で得られた吸脱着等温線に対し、Calculation modelとして「CO₂ at 273K on carbon」を適用してグランドカノニカルモンテカルロ（Grand Canonical Monte Carlo）法の解析を行い、細孔直径0.35～1.47 nmの細孔容積を求めた。

【0095】

〔二酸化炭素の吸脱着量〕

前記で得られた吸脱着等温線より、相対圧0.01における脱着量と吸着量の比（脱着量／吸着量）を求めた。

【0096】

＜メソ孔容積＞

30

日本ベル（株）製のBELSORP-miniを使用し、実施例および比較例で得られた炭素質材料を試料管に充填し、減圧状態にて300℃で5時間加熱処理した後、77 Kにおける炭素質材料の窒素吸着等温線を測定した。得られた吸着等温線に対し、Barrett-Joyner-Halenda（BJH）法を適用し、細孔直径2.5 nmから33 nmの範囲をメソ孔容積とした。

【0097】

＜平均粒子径（ D_{50} ）＞

実施例および比較例で使用した炭素前駆体ならびに実施例および比較例で得られた炭素質材料の平均粒子径 D_{50} （粒度分布）は、レーザー散乱法により以下の通りに測定した。後述する実施例および比較例の炭素前駆体および炭素質材料の試料を界面活性剤（和光純薬工業（株）製「ToritonX 100」）が0.3質量%含まれた水溶液に投入し、超音波洗浄機で10分以上処理し、水溶液中に分散させた。この分散液を用いて粒度分布を測定した。粒度分布測定は、粒子径・粒度分布測定器（日機装（株）製「マイクロトラックMT3000」）を用いて、溶媒屈折率を1.33、粒子透過性を吸収として行った。累積体積が50%となる粒子径を平均粒子径 D_{50} とした。

40

【0098】

＜窒素吸着法によるBET比表面積＞

実施例および比較例で使用した炭素前駆体ならびに実施例および比較例で得られた炭素質材料の比表面積は、BET法（窒素吸着BET3点法）により定められる（BET比表面積）。以下にBETの式から誘導された近似式を記す。

50

【数3】

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

前記の近似式を用いて、液体窒素温度における、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。

【数4】

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

10

このとき、 v_m は試料表面に単分子層を形成するのに必要な吸着量 (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。

【0099】

具体的には、日本BELLS社製「BELL Sorb Mini」を用いて、次のようにして液体窒素温度における試料への窒素の吸着量を測定した。試料を試料管に充填し、減圧状態にて、300℃で5時間加熱処理した後、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試料に窒素 (純度99.999%) を吸着させた。各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。

20

【0100】

<(002)面の面間隔 d_{002} >

株式会社リガク製「MiniFlexII」を用い、実施例および比較例で得られた炭素質材料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 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。CuK α 線の波長 λ を0.15418nmとし、以下に記すBraggの公式により d_{002} を算出した。

30

【数5】

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

【0101】

<残炭率の測定>

40

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。強熱は、揮発性有機物およそ1g (この正確な質量を 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時間強熱した。このときの残存物を強熱残分とし、その質量を W_2 (g) とした。

次いで上記強熱残分について、JIS M8819に定められた方法に準拠して元素分析を行い、炭素の質量割合 P_1 (質量%) を測定した。残炭率 P_2 (質量%) は以下の式により算出した。

50

【数6】

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

【0102】

<炭素前駆体の作製>

椰子殻を破碎し、500℃で乾留して得られた椰子殻チャーA（粒子径0.850～2.360mmの粒子を98質量%含有）100gに対して、塩化水素ガスを1体積%含む窒素ガスを10L/分の流量で供給して、950℃で80分間処理後、塩化水素ガスの供給のみを停止し、さらに950℃で30分間熱処理した。

その後、ファインミルSF5（日本コークス製）で平均粒子径10μmに粉碎した後、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-mkIII」）で粉碎した。さらに、ラボクラッシャーN-01（株式会社セイシン企業製）を用いて分級し、平均粒子径5.1μm（比表面積410m²/g）の炭素前駆体Aと、平均粒子径9.7μm（比表面積400m²/g）の炭素前駆体Bをそれぞれ得た。

得られた平均粒子径5.1μmの炭素前駆体AをさらにファインミルSF5（日本コークス製）で粉碎し、平均粒子径1.3μm、2.2μm、2.6μm、3.1μmの炭素前駆体（それぞれ炭素前駆体C、D、E、Fとする）をそれぞれ得た。

【0103】

<実施例1>

平均粒子径9.7μmの炭素前駆体B9.1gに、ポリスチレン（積水化成品工業株式会社製、平均粒子径400μm、残炭率1.2質量%）0.9gを混合した。この混合物10gを試料層厚さが約3mmとなるよう黒鉛性のサヤに入れ、株式会社モトヤマ製高速昇温炉中に置いて、毎分5Lの窒素流量下、600℃から900℃の昇温速度を毎分5℃（昇温時間60分）、それ以外の温度域では毎分60℃とした。900℃まで昇温後、その温度で20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、平均粒子径9.6μmの炭素質材料を得た。

平均粒子径2.2μmの炭素前駆体Dを、平均粒子径9.7μmの炭素前駆体Bと同様の方法で処理し、平均粒子径2.1μmの炭素質材料を得た。

次いで、平均粒子径2.1μmの炭素質材料と平均粒子径9.7μmの炭素質材料を、質量比で1:1になるように混合し、平均粒子径4.5μmの炭素質材料を得た。

【0104】

<実施例2>

600℃から900℃の昇温速度を毎分20℃（昇温時間15分）とし、1000℃まで昇温後その温度で20分保持した以外は実施例1と同様に処理し、炭素質材料を得た。

【0105】

<実施例3>

平均粒子径2.2μmの炭素前駆体D9.1gに、ポリスチレン（積水化成品工業株式会社製、平均粒子径400μm、残炭率1.2質量%）0.9gを混合した。この混合物10gを試料層厚さが約3mmとなるよう黒鉛性のサヤに入れ、株式会社モトヤマ製高速昇温炉中に置いて、毎分5Lの窒素流量下、600℃から900℃の昇温速度を毎分20℃（昇温時間15分）、それ以外の温度域では毎分60℃とした。1100℃まで昇温後、その温度で20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、平均粒子径2.1μmの炭素質材料を得た。

【0106】

<実施例4>

平均粒子径2.6μmの炭素前駆体Eを用いた以外は、実施例3と同様に処理し、平均粒子径2.5μmの炭素質材料を得た。

【0107】

＜実施例5＞

平均粒子径3.1 μm の炭素前駆体を用いた以外は、実施例3と同様に処理し、平均粒子径3.0 μm の炭素質材料を得た。

【0108】

＜実施例6＞

実施例5で得られた平均粒子径3.0 μm の炭素質材料と後述する比較例3で得られた平均粒子径9.6 μm の炭素質材料とを、質量比で1:1になるように混合した。得られた炭素質材料の平均粒子径は4.8 μm であった。

【0109】

＜実施例7＞

実施例3で得られた平均粒子径2.1 μm の炭素質材料と後述する比較例3で得られた平均粒子径9.6 μm の炭素質材料とを、質量比で1:1になるように混合した。得られた炭素質材料の平均粒子径は4.5 μm であった。

【0110】

＜実施例8＞

600℃から900℃の昇温速度を毎分20℃（昇温時間15分）とし、1175℃まで昇温後その温度で20分保持した以外は実施例1と同様に処理し、炭素質材料を得た。

【0111】

＜実施例9＞

平均粒子径5.1 μm の炭素前駆体A 9.1 gを試料層厚さが約3 mmとなるよう黒鉛性のサヤに入れ、株式会社モトヤマ製高速昇温炉中に置いて、毎分5 Lの窒素流量下、600℃から900℃の昇温速度を毎分60℃（昇温時間5分）、それ以外の温度域でも毎分60℃とした。1150℃まで昇温後、その温度で20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、平均粒子径5.0 μm の炭素質材料を得た。

【0112】

＜比較例1＞

600℃から900℃の昇温速度を毎分300℃（昇温時間1分）とした以外は実施例1と同様に処理し、炭素質材料を得た。

【0113】

＜比較例2＞

平均粒子径1.3 μm の炭素前駆体Cを用いた以外は、実施例3と同様に処理し、平均粒子径1.2 μm の炭素質材料を得た。

【0114】

＜比較例3＞

平均粒子径9.7 μm の炭素前駆体Bを用いた以外は、実施例3と同様に処理し、平均粒子径9.6 μm の炭素質材料を得た。

【0115】

＜比較例4＞

600℃から900℃の昇温速度を毎分60℃（昇温時間5分）とし、1270℃まで昇温後その温度で20分保持した以外は実施例1と同様に処理し、炭素質材料を得た。

【0116】

＜比較例5＞

600℃から900℃の昇温速度を毎分60℃（昇温時間5分）とし、1100℃まで昇温後その温度で20分保持した以外は実施例9と同様に処理し、炭素質材料を得た。

【0117】

＜比較例6＞

600℃から900℃の昇温速度を毎分60℃（昇温時間5分）とし、1100℃まで昇温後その温度で60分保持した以外は実施例9と同様に処理し、炭素質材料を得た。

10

20

30

40

50

【0118】

<比較例7>

600℃から900℃の昇温速度を毎分60℃（昇温時間5分）とし、1050℃まで昇温後その温度で360分保持した以外は実施例9と同様に処理し、炭素質材料を得た。

【0119】

実施例および比較例で得られた炭素質材料について、細孔容積、メソ孔容積、二酸化炭素の吸着量、脱着量および吸着量と脱着量の比（吸着量／脱着量）、平均粒子径（ D_{50} ）、比表面積および面間隔 d_{002} を表1に示す。

【0120】

【表1】

10

	細孔容積	メソ孔容積	脱着量	吸着量	脱着量／吸着量	D_{50}	比表面積	d_{002}
	cm ³ /g	mm ³ /g	cm ³ /g			μm	m ² /g	nm
実施例1	0.192	14.5	50.2	43.5	1.15	4.5	22	0.39
実施例2	0.178	10.8	48.8	35.6	1.37	4.5	22	0.39
実施例3	0.163	22.5	48.2	21.0	2.30	2.1	40	0.39
実施例4	0.160	14.1	47.6	20.5	2.32	2.5	22	0.39
実施例5	0.156	10.9	46.3	20.1	2.30	3.0	12	0.39
実施例6	0.153	7.7	46.3	19.7	2.35	4.8	8	0.39
実施例7	0.157	13.1	47.2	19.8	2.38	4.5	15	0.39
実施例8	0.072	10.3	24.9	6.2	4.02	4.5	21	0.39
実施例9	0.133	3.9	32.6	30.7	1.06	5.0	29	0.39
比較例1	0.204	20.0	55.0	53.0	1.04	4.5	26	0.39
比較例2	0.171	41.4	49.5	23	2.15	1.2	46	0.39
比較例3	0.151	3.6	46.1	19.4	2.38	9.6	4	0.39
比較例4	0.040	10.2	6.7	3.1	2.16	4.5	20	0.39
比較例5	0.189	13.2	45.2	44.8	1.01	5.0	58	0.39
比較例6	0.182	2.8	43.2	41.3	1.05	5.0	21	0.39
比較例7	0.194	14.5	47.0	45.0	1.04	5.0	47	0.39

20

30

【0121】

<電池評価>

〔炭素電極の作製〕

実施例および比較例で得られた炭素質材料96、2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、CMC1質量部、所定量のSBRおよび水を混合し、スラリーを得た。得られたスラリーを銅箔に塗布し、乾燥、プレスし、厚さ60～80μmの電極を得た。得られた電極の密度は、0.95g/cm³であった。この電極を直径14mmの円板状に打ち抜き、炭素極板を得た。

【0122】

〔負極ハーフセルの作製〕

得られた炭素電極を直径14mmの円板状に打ち抜き作用極とし、金属リチウムを対極として使用した。溶媒として、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートおよび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、

40

50

LiPF₆を1mol/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。

【0123】

〔放電容量および初期効率の測定〕

前記構成の負極ハーフセルについて、充放電試験装置（東洋システム株式会社製、「TOSCAT」）を用いて、25℃の恒温槽内で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70mA/gの速度で行い、リチウム電位に対して1mV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1mVの定電圧を8時間印加して、ドーピングを終了した。このときの容量を充電容量（mAh/g）とした。次いで、活物質質量に対し70mA/gの速度で、リチウム電位に対して1.5V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（mAh/g）、放電容量（mAh/g）を充電容量（mAh/g）で除した数値の百分率を充放電効率（初期効率）（%）として、電池内におけるリチウムイオンの利用効率の指標とした。本実施例に従って測定した場合の放電容量は、好ましくは430mAh/g、より好ましくは470mAh/g以上、さらに好ましくは480mAh/g以上である。また、初期効率は好ましくは75%以上、より好ましくは77%以上、さらに好ましくは80%以上である。

【0124】

〔入力特性の測定〕

放電容量および初期効率測定に引き続き、負極ハーフセルについて、充放電試験装置（東洋システム株式会社製、「TOSCAT」）を用いて、充放電試験を行い入力特性の評価を行った。25℃の恒温槽内で負極活物質質量に対して500mA/gの速度で、リチウム電位に対して0mVまでドーピングを行った。次いで、活物質質量に対し100mA/gの速度で、リチウム電位に対して1.5V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、25℃1Cでの放電容量（mAh/g）とした。

次いで、-20℃の恒温槽内で負極活物質質量に対して100mA/gの速度で、リチウム電位に対して0mVまでドーピングを行った。次いで、活物質質量に対し100mA/gの速度で、リチウム電位に対して1.5V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、-20℃0.2Cでの放電容量（mAh/g）とした。

引き続き、-20℃の恒温槽内で負極活物質質量に対して500mA/gの速度で、リチウム電位に対して0mVまでドーピングを行った。次いで、活物質質量に対し100mA/gの速度で、リチウム電位に対して1.5V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、-20℃1Cでの放電容量（mAh/g）とした。

そして、-20℃1C/25℃1Cおよび、-20℃1C/-20℃0.2Cを入力特性およびプレドープの指標とした。本実施例に従って測定した場合の-20℃1C/25℃1Cの値は、好ましくは30%以上、より好ましくは40%以上、さらに好ましくは45%以上であり、-20℃1C/-20℃0.2Cは、好ましくは50%以上、より好ましくは70%以上、さらに好ましくは75%以上である。

【0125】

〔正極の作製〕

正極活物質としてりん酸鉄リチウム（LiFePO₄）90質量部、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）5質量部、アセチレンブラック5質量部およびNMP（N-メチルピロリドン）を混合し、スラリーを得た。アルミニウム箔に、得られたスラリーを塗布し、乾燥後プレスして、厚さ80~140μmの電極を得た。得られた電極の密度は、1.8g/cm³であった。この電極を直径14mmの円板状に打ち抜き、正極板を得た。

【0126】

〔正極ハーフセルの作製〕

得られた正極に対して、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およびメチルエチルカーボネートを、体積比で3:7となるように混合して用いた。この溶媒に、LiPF₆を1mol/L溶解し、電解質として用いた。セパレータにはガラス繊維不織布を使用した。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。

前記構成の正極ハーフセルについて、充放電試験装置（東洋システム株式会社製、「T O S C A T」）を用いて充放電試験を行った。正極からのリチウム脱ドーピングは、活物質質量に対して 15 mA/g の速度で、リチウム電位に対して 4.0 V になるまで行い、このときの容量を充電容量とした。次いで、正極へのリチウムドーピングは、活物質質量に対し 15 mA/g の速度で、リチウム電位に対して 2.0 V になるまで行い、このときの容量を放電容量とした。得られた充電容量は 153 mAh/g 、放電容量は 141 mAh/g 、放電容量／充電容量の百分率で算出される充放電効率（初期の充放電効率）は 92% であった。

【0127】

10

〔コインセル（フルセル）の作製〕

得られた炭素電極を直径 15 mm の円板状に打ち抜き、負極として使用した。負極面内から正極（直径 14 mm ）がはみ出さないように、ガラス繊維不織布からなるセパレータを介して負極および正極の合剤塗工面を対向させた。このとき、対向面積あたりの負極充電容量 (mAh) と正極充電容量 (mAh) の比率（負極容量／正極容量）は 1.05 となるよう調整した。溶媒として、エチレンカーボネートおよびメチルエチルカーボネートを、体積比で $3:7$ となるように混合して用いた。この溶媒に、 LiPF_6 を 1 mol/L 溶解し、電解質として用いた。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。

【0128】

20

〔充放電試験（サイクル耐久試験）〕

前記構成のコインセル（フルセル）について、充放電試験装置（東洋システム株式会社製、「T O S C A T」）を用いて充放電試験を行った。充電は、負極活物質質量に対して 70 mA/g の速度で、リチウム電位に対して 4.0 V になるまで行った。次いで放電は、負極活物質質量に対し 70 mA/g の速度で、リチウム電位に対して 2.0 V になるまで行った。このサイクルを 3 回繰り返した。

その後、負極活物質質量に対して 500 mA/g の速度で、リチウム電位に対して 4.0 V になるまで充電を行い、このときの容量を充電容量とした。次いで放電は、負極活物質質量に対し 500 mA/g の速度で、リチウム電位に対して 2.0 V になるまで放電を行い、このときの容量を放電容量とした。このサイクルを 500 サイクル繰り返した。そして、500 サイクル目の放電容量を 1 サイクル目の放電容量で除した数値の百分率を 500 サイクル維持率とした。本実施例に従って測定した場合のサイクル維持率は、好ましくは 70% 以上、より好ましくは 75% 以上、さらに好ましくは 80% 以上である。

30

【0129】

実施例および比較例で得られた炭素質材料を含む電池の特性について、表 2 に結果を示す。

【0130】

40

50

【表 2】

	放電 容量	初期 効率	500 サイクル 維持率	25°C 1Cでの 放電 容量	-20°C 0.2Cでの 放電 容量	-20°C 1Cでの 放電 容量	-20°C1C/ 25°C1C	-20°C1C/ -20°C0.2C
	mAh/g	%	%	mAh/g	mAh/g	mAh/g	%	%
実施例 1	525	75	77	217	110	82	38	75
実施例 2	478	80	78	214	108	83	39	77
実施例 3	468	77	74	194	112	87	45	78
実施例 4	477	78	77	211	121	95	45	79
実施例 5	481	79	82	163	110	84	52	76
実施例 6	488	81	86	158	92	67	42	73
実施例 7	472	78	83	201	104	80	40	77
実施例 8	433	82	88	160	98	73	46	74
実施例 9	488	82	72	155	86	64	41	74
比較例 1	489	68	42	189	102	72	38	71
比較例 2	410	69	68	172	105	73	42	70
比較例 3	484	82	89	154	95	39	25	41
比較例 4	377	88	82	154	92	63	41	68
比較例 5	498	73	57	163	105	74	45	70
比較例 6	495	77	71	132	83	36	27	43
比較例 7	507	70	58	172	105	73	42	70

【0131】

実施例 1～9 で得られた炭素質材料を含む負極を備える非水電解質二次電池は、高速にプレドープが可能であり、かつ高容量、高初期効率および高サイクル耐久性を同時に満足することが分かる。一方、比較例 1、2、5 および 7 で得られた炭素質材料は初期効率およびサイクル維持率が低く、比較例 2 および 4 で得られた炭素質材料は放電容量が低い。さらに比較例 3 および 6 で得られた炭素質材料はプレドープ特性が悪いことが分かる。

フロントページの続き

(72)発明者 山端 昭典

岡山県備前市鶴海 4 3 4 2 株式会社クラレ内

(72)発明者 奥野 壮敏

岡山県備前市鶴海 4 3 4 2 株式会社クラレ内

F ターム(参考) 4G146 AA01 AB01 AC02A AC02B AC04A AC04B AC07A AC07B AC13A AC13B
AC28A AC28B AD23 AD25 AD28 BA31 BA43 BA45 BA46 BB03
BB04 BB06 BB11 BC23 BC33A BC33B BC34A BC34B BC37B
5E078 AA01 AA05 AB02 AB06 BA13 BA62 BA67 BA70 BA73 BB05
BB07
5H050 AA02 AA07 AA08 BA17 CA01 CA08 CA09 CB07 EA10 EA24
EA27 EA28 FA15 FA19 GA02 GA05 GA16 GA27 HA07 HA13
HA14 HA15 HA20