

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02020/071428

発行日 令和3年9月2日(2021.9.2)

(43) 国際公開日 令和2年4月9日(2020.4.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C O 1 B 32/00 (2017.01)</b>	C O 1 B 32/00	4 G 1 4 6
<b>H O 1 M 4/587 (2010.01)</b>	H O 1 M 4/587	5 H O 5 0

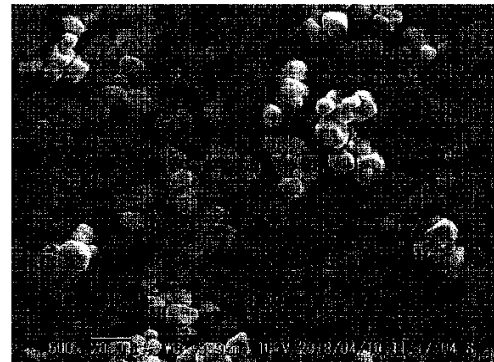
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

出願番号	特願2020-550505 (P2020-550505)	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ
(21) 国際出願番号	PCT/JP2019/038932		岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 国際出願日	令和1年10月2日(2019.10.2)	(74) 代理人	100106518 弁理士 松谷 道子
(31) 優先権主張番号	特願2018-189333 (P2018-189333)	(74) 代理人	100104592 弁理士 森住 憲一
(32) 優先日	平成30年10月4日(2018.10.4)	(72) 発明者	伊澤 隆文 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式 会社クラレ内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72) 発明者	小林 祥平 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式 会社クラレ内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 炭素前駆体および炭素前駆体の製造方法

## (57) 【要約】

本発明は、元素分析による酸素原子含有量と炭素原子含有量の比( $O/C$ )が $0.10 \sim 0.85$ であり、かつ、IRスペクトルの $1720\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの強度( $I_A$ )と $3330\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの強度( $I_B$ )の比( $I_A/I_B$ )が $0.50$ 以上である、炭素前駆体を提供する。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

元素分析による酸素原子含有量と炭素原子含有量の比 ( $O/C$ ) が  $0.10 \sim 0.85$  であり、かつ、IR スペクトルの  $1720\text{ cm}^{-1}$  付近のピークの強度 ( $I_A$ ) と  $3330\text{ cm}^{-1}$  付近のピークの強度 ( $I_B$ ) の比 ( $I_A/I_B$ ) が  $0.50$  以上である、炭素前駆体。

**【請求項 2】**

TG-DTA 測定による DTA 曲線において、 $100 \sim 500$  の範囲に吸熱ピークを有さない、請求項 1 に記載の炭素前駆体。

**【請求項 3】**

$^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルにおいて、 $0 \sim 50\text{ ppm}$  の範囲にピークを有する、請求項 1 または 2 に記載の炭素前駆体。

**【請求項 4】**

糖類骨格を有する物質に由来する、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の炭素前駆体。

**【請求項 5】**

炭素前駆体の原料を、酸素含有気体の供給下、 $215 \sim 240$  の温度範囲で  $1 \sim 12$  時間熱処理して炭素前駆体を得る、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の炭素前駆体の製造方法。

**【請求項 6】**

酸素含有気体の供給量は、炭素前駆体の原料の単位表面積あたり  $0.005 \sim 5.0\text{ L}/(\text{分} \cdot \text{m}^2)$  である、請求項 5 に記載の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、非水電解質二次電池の負極活物質に適した炭素質材料を製造するに有用な炭素前駆体ならびに該炭素前駆体の製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

リチウムイオン二次電池等の非水電解質二次電池は、エネルギー密度が高く、出力特性に優れるため、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。近年では、ハイブリッド自動車や電気自動車などの車載用途への適用も進められている。リチウムイオン二次電池の負極材としては、黒鉛の理論容量  $372\text{ mAh/g}$  を超える量のリチウムのドーブ（充電）および脱ドーブ（放電）が可能な難黒鉛化性炭素が開発され、使用されてきた。

**【0003】**

難黒鉛化性炭素の原料としては、石油ピッチや石炭ピッチ、フェノール樹脂などの樹脂組成物、椰子殻等の植物由来原料が用いられる。原料コストの観点からは、植物由来原料が好適であるが、多くの植物由来原料は不純物金属を含んでいるため、工業原料として品質を安定させるためには、精製工程が必要となる。

**【0004】**

植物由来原料の中でも、予め精製工程を経たものとしては、例えば、でんぶん等の糖類が挙げられ、これらを用いて炭素材料を得る試みがなされている（例えば、非特許文献 1）。また、糖類を変性させる方法として、でんぶんを高温焙煎することにより粘度を低下させる方法も知られている（特許文献 1）。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特開 2012 - 100650 号公報

**【非特許文献】****【0006】**

10

20

30

40

50

【非特許文献１】Materials Letters 2008, Vol. 62、第3  
322～3324頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

近年、リチウムイオン二次電池の車載用途などへの適用が検討され、リチウムイオン二次電池のさらなる高容量化が求められている。また、非水電解質二次電池の入出力特性をさらに高めるために、低い内部抵抗を有する電池を与える炭素質材料も必要とされている。

【0008】

例えば非特許文献１に記載されるような炭素材料は、黒鉛様の構造を有しており、十分な充放電容量を有するものではない。また、糖類を用いて高い放電容量を有する難黒鉛化性炭素を得るために、糖類を変性させて構造調整を行うことが考えられるが、例えば特許文献１に記載されるような方法は、主に食品用途を指向した方法であり、高い放電容量を有する難黒鉛化性炭素の前駆体を得る方法として適するものではない。

【0009】

したがって、本発明は、高い充放電容量と、低い抵抗を有する非水電解質二次電池（例えばリチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池）の負極活物質に適した炭素質材料を製造するに有用な炭素前駆体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】

【0010】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、元素分析による酸素原子含有量と炭素原子含有量の比（ $O/C$ ）が $0.10 \sim 0.85$ であり、かつ、IRスペクトルの $1720\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの強度（ $I_A$ ）と $3330\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの強度（ $I_B$ ）の比（ $I_A/I_B$ ）が $0.50$ 以上である炭素前駆体によって、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち、本発明は以下の好適な態様を含む。

〔１〕元素分析による酸素原子含有量と炭素原子含有量の比（ $O/C$ ）が $0.10 \sim 0.85$ であり、かつ、IRスペクトルの $1720\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの強度（ $I_A$ ）と $3330\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの強度（ $I_B$ ）の比（ $I_A/I_B$ ）が $0.50$ 以上である、炭素前駆体。

〔２〕TG-DTA測定によるDTA曲線において、 $100 \sim 500$  の範囲に吸熱ピークを有さない、前記〔１〕に記載の炭素前駆体。

〔３〕 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルにおいて、 $0 \sim 50\text{ ppm}$ の範囲にピークを有する、前記〔１〕または〔２〕に記載の炭素前駆体。

〔４〕糖類骨格を有する物質に由来する、前記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の炭素前駆体。

〔５〕炭素前駆体の原料を、酸素含有気体の供給下、 $215 \sim 240$  の温度範囲で $1 \sim 12$ 時間熱処理して炭素前駆体を得る、前記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の炭素前駆体の製造方法。

〔６〕酸素含有気体の供給量は、炭素前駆体の原料の単位表面積あたり $0.005 \sim 5.0\text{ L}/(\text{分} \cdot \text{m}^2)$ である、前記〔５〕に記載の製造方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、高い充放電容量および低い抵抗を有する非水電解質二次電池の負極活物質に適した炭素質材料を製造するに有用な炭素前駆体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

10

20

30

40

50

【図 1】実施例 1 で得た炭素前駆体の S E M 画像を示す図である。

【図 2】比較例 1 で得た炭素前駆体の S E M 画像を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。なお、本発明の範囲はここで説明する実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の変更を加えることができる。

【0015】

本発明において、炭素前駆体は、炭素質材料の製造に用いる原料であって、炭水化物、植物原料、糖類骨格を有する物質等の炭素前駆体の原料に、例えば熱処理を施して得られるものをいう。本発明の炭素前駆体は、例えば高温でさらに熱処理することにより、炭素質材料へと導くことができる物質である。

10

【0016】

本発明の炭素前駆体は、炭素前駆体の原料に、例えば熱処理を施して製造される。かかる熱処理工程においては、炭素前駆体の原料となる物質に含まれる物理吸着水が乾燥されると共に、分子レベルでの脱水反応が起こると考えられる。上記工程における水分の乾燥および脱水が不十分である場合、炭素質材料を得るために、炭素前駆体を高温でさらに熱処理する際に、炭素前駆体から多量の水蒸気が発生し、該水蒸気により炭素前駆体が溶融し、充放電容量を高めるに適した構造を有する炭素質材料が得られないことが明らかになった。また、上記工程における脱水反応が進行しすぎている場合、構造が固定化され過ぎてしまい、後の熱処理での構造形成が生じ難いために、炭素質材料を得るために炭素前駆体を高温でさらに熱処理する際に、リチウムイオンを吸脱着するサイトが形成されにくいことがわかった。

20

【0017】

さらに、炭素前駆体の原料に、例えば熱処理を施して、本発明の炭素前駆体を製造する際、上記に述べた脱水反応に加えて、カルボニル基を有する架橋構造が形成される架橋反応が進行していると考えられる。上記架橋構造が形成されるメカニズムは明らかではないが、かかる構造が形成されることにより、炭素質材料を得るために炭素前駆体を高温でさらに熱処理する際に、リチウムイオンを吸脱着するサイトが形成されやすく、その結果、非水電解質二次電池の充放電容量を高めやすく、かつ、抵抗を低下させやすいことがわかった。

30

【0018】

上記の観点から、本発明の炭素前駆体において、元素分析による酸素原子含有量と炭素原子含有量の比 (O/C) は、0.10 ~ 0.85 である。上記の酸素原子含有量と炭素原子含有量の比が 0.85 よりも大きい場合、上記工程における水分の乾燥および脱水が不十分であり、かかる比が 0.10 よりも小さいと、脱水反応が進行しすぎているといえる。炭素前駆体の溶融を防止しやすく、リチウムイオンを吸脱着する構造を形成しやすく、これらの結果、充放電容量を高めやすい観点からは、酸素原子含有量と炭素原子含有量の比は、好ましくは 0.2 以上 0.80 以下、より好ましくは、0.3 以上 0.79 以下、さらに好ましくは、0.4 以上 0.78 以下である。

40

【0019】

本発明の炭素前駆体において、元素分析による酸素原子含有量は、好ましくは 35 質量% 以上、より好ましくは 38 質量% 以上、さらにより好ましくは 40 質量% 以上である。また、酸素原子含有量は、好ましくは 45 質量% 以下、より好ましくは 43 質量% 以下、さらにより好ましくは 42 質量% 以下である。酸素原子含有量が上記の範囲内であれば、炭素前駆体の溶融を防止しやすく、リチウムイオンを吸脱着する構造を形成させやすい。

【0020】

本発明の炭素前駆体において、元素分析による炭素原子含有量は、好ましくは 45 質量% 以上、より好ましくは 48 質量% 以上、さらにより好ましくは 50 質量% 以上、特に好ましくは 51 質量% 以上である。また、炭素原子含有量は、好ましくは 60 質量% 以下、

50

より好ましくは5.7質量%以下、さらにより好ましくは5.5質量%以下、特に好ましくは5.4質量%以下である。炭素原子含有量が上記の範囲内であれば、炭素前駆体の熔融を防止しやすく、リチウムイオンを吸脱着する構造を形成させやすい。

#### 【0021】

酸素原子含有量および炭素原子含有量の測定の詳細は後述の通りであり、元素分析法（不活性ガス溶解法）により測定される。また、酸素原子含有量を炭素原子含有量で除して、酸素原子含有量と炭素原子含有量の比（O/C）を算出することができる。該比を上記の範囲に調整する方法は何ら限定されないが、例えば、炭素前駆体の原料を、酸素含有気体の供給下、215～240の温度範囲で1～12hr熱処理する方法を用いることができる。特に、炭素前駆体の原料の量を増やす、酸素含有気体の供給量を小さくすると、脱水反応が生じる際に水蒸気を除去しにくくなり、原料が水蒸気と水熱反応し、その結果、酸素原子含有量が増加する傾向にある。そのため、原料の量や酸素含有気体の供給量を調整することにより、酸素原子含有量と炭素原子含有量の比を上記の範囲に調整することができる。

10

20

30

#### 【0022】

本発明の炭素前駆体において、IRスペクトルの $1720\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの強度（ $I_A$ ）と $3330\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの強度（ $I_B$ ）の比（ $I_A/I_B$ ）は、0.50以上である。IRスペクトルの $1720\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク（ $I_A$ ）は、カルボニル基由来のピークであり、通常 $1695\sim1750\text{ cm}^{-1}$ に観察される。また、 $3330\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク（ $I_B$ ）は、水酸基由来のピークであり、通常 $3200\sim3600\text{ cm}^{-1}$ に観察される。炭素前駆体を製造する際の熱処理において、カルボニル基を有する架橋構造が形成される架橋反応が進行すると $I_A$ が大きくなり、それと同時に、脱水反応が進行すると $I_B$ が小さくなる。これらの反応が進行することで、 $I_A/I_B$ が大きくなると考えられる。 $I_A/I_B$ が0.50より小さいと、架橋反応が不十分であるか、脱水反応が不十分であるために、炭素前駆体から炭素質材料を得るために高温で熱処理を行う際に、炭素前駆体が熔融してしまう。炭素前駆体の熔融を防ぎ、リチウムイオンを吸脱着する構造を形成し、放電容量を高めやすい観点から、 $I_A/I_B$ は、好ましくは、0.55以上、より好ましくは、0.60以上、さらに好ましくは0.65以上である。 $I_A/I_B$ の上限は特に限定されないが、脱水反応を進行させ過ぎない観点からは、好ましくは2.0以下、より好ましくは1.6以下である。

40

#### 【0023】

本発明の炭素前駆体において、IRスペクトルの $1720\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク強度（ $I_A$ ）は、好ましくは0.005～0.05、より好ましくは0.008～0.045、さらに好ましくは0.010～0.040である。 $1720\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク強度（ $I_A$ ）が上記の範囲内であれば、炭素前駆体の熔融を防止しやすく、リチウムイオンを吸脱着する構造を形成させやすい。

#### 【0024】

本発明の炭素前駆体において、IRスペクトルの $3330\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク強度（ $I_B$ ）は、好ましくは0.015～0.060、より好ましくは0.020～0.055、さらに好ましくは0.025～0.050である。 $3330\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク強度（ $I_B$ ）が上記の範囲内であれば、炭素前駆体の熔融を防止しやすく、リチウムイオンを吸脱着する構造を形成させやすい。

40

#### 【0025】

IRの測定方法の詳細は実施例に記載する通りであり、後述するATR法（全反射測定法）により測定される。 $I_A/I_B$ を上記の範囲に調整する方法は何ら限定されないが、例えば、炭素前駆体の原料を、酸素含有気体の供給下、215～240の温度範囲で1～12hr熱処理する方法を用いることができる。特に、炭素前駆体の原料の量を増やす、酸素含有気体の供給量を小さくすると、架橋反応が進行しにくくなると共に、脱水反応が生じる際に水蒸気を除去しにくくなり、原料が水蒸気と水熱反応する。その結果、 $I_A$ が小さくなる、および/または、 $I_B$ が大きくなり、 $I_A/I_B$ が小さくなる傾向がある

50

。そのため、原料の量や酸素含有気体の供給量を調整することにより、 $I_A / I_B$ を上記の範囲に調整することができる。

【0026】

本発明の炭素前駆体は、TG-DTA測定によるDTA曲線において、100～500の範囲に吸熱ピークを有さないことが好ましい。上記温度範囲に吸熱ピークを有することは、上記温度範囲に融点を有することを表す。炭素前駆体が100～500の間に吸熱ピークを有さない場合、炭素前駆体中の炭素構造が固定化されており、炭素前駆体から炭素質材料を得るために高温で熱処理を行う際に炭素前駆体が溶融しにくく、得られる非水電解質二次電池の充放電容量を高めやすく、抵抗を低下させやすいと考えられる。TG-DTA測定の詳細は実施例に記載する通りである。DTA曲線において、100～500の間に吸熱ピークを有さないようにする方法は何ら限定されないが、例えば、炭素前駆体の原料を、酸素含有気体の供給下、215～240の温度範囲で1～12hr熱処理する方法を用いることができる。特に、炭素前駆体の原料の量を増やす、酸素含有気体の供給量を小さくすると、100～500の間に吸熱ピークを有する構造となり易い傾向がある。そのため、原料の量や酸素含有気体の供給量を調整することにより、100～500の範囲に吸熱ピークを有さないように調整することができる。

10

【0027】

本発明の炭素前駆体は、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルにおいて、0～50ppmの間にピークを有することが好ましい。 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルにおける0～50ppmの間に観測されるピークは、メチル基やメチレン基、メチン基の炭素に由来するピークである。上記範囲にピークを有することは、炭素前駆体の構造中に飽和炭化水素の構造が含まれることを意味する。飽和炭化水素は、炭素前駆体の構造骨格同士を架橋するような作用があるため、飽和炭化水素の構造が炭素前駆体に含まれることにより、炭素前駆体の構造が固定化され、溶融しにくくなる。飽和炭化水素の構造が形成される機構としては、原料に含まれる脂環式構造の一部が開環し、脱水反応などにより再反応することなどが考えられる。 $^{13}\text{C}$ -NMR測定の詳細は実施例に記載する通りであり、後述の固体NMR法により測定される。 $^{13}\text{C}$ -NMRで0～50ppmにピークを有するようにする方法は何ら限定されないが、例えば、炭素前駆体の原料を、酸素含有気体の供給下、215～240の温度範囲で1～12hr熱処理する方法を用いることができる。特に熱処理温度が高くなると、脂環式構造が開環しにくく、架橋構造を形成しにくくなるため、0～50ppmの間にピークが観察されなくなる傾向がある。そのため、熱処理温度を調整することで、上記範囲にピークを有するようにすることができる。

20

30

【0028】

本発明の炭素前駆体において、形状粒度分布測定により測定される円形度は、好ましくは0.95以上、より好ましくは0.97以上、さらにより好ましくは0.980以上、さらにより好ましくは0.981以上、特に好ましくは0.983以上である。円形度が上記の下限以上である場合、構造の固定化が十分に進行しており、炭素前駆体粒子の溶融や、炭素前駆体粒子同士の融着が生じていないと考えられる。その結果、炭素前駆体の構造固定化を進めやすく、リチウムイオンを吸脱着する構造を形成し、充放電容量を高めやすい。また、炭素前駆体から得られる炭素質材料において、電極密度を高めやすい。円形度の測定方法の詳細は実施例に記載する通りであり、後述する形状粒度分布測定法により測定される。円形度を上記の範囲に調整する方法は何ら限定されないが、例えば、炭素前駆体の原料を、酸素含有気体の供給下、215～240の温度範囲で1～12hr熱処理する方法を用いることができる。特に、炭素前駆体の原料の量を増やす、酸素含有気体の供給量を小さくすると、炭素前駆体から炭素質材料を製造する際に、炭素前駆体が溶融しやすくなる。そのため、原料の量や酸素含有気体の供給量を調整し、炭素前駆体の溶融を防ぐことにより、円形度を上記範囲に調整することができる。

40

【0029】

本発明の炭素前駆体の平均粒子径( $D_{50}$ )は、好ましくは30 $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは25 $\mu\text{m}$ 以下、さらにより好ましくは20 $\mu\text{m}$ 以下、さらにより好ましくは18 $\mu\text{m}$

50

以下、特に好ましくは $16\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $15\mu\text{m}$ 以下である。平均粒子径が上記の上限以下である場合、電極作製時の塗工性が良好となることに加えて、炭素前駆体から得た炭素質材料の粒子内でのリチウムイオンの拡散自由行程が少なくなるため、急速な充放電が得やすくなる。さらに、リチウムイオン二次電池では、入出力特性を向上させるために電極面積を大きくすることが重要であり、そのためには、電極調製時に集電板への活物質の塗工厚みを薄くする必要がある。炭素前駆体の平均粒子径が上記の上限以下である場合、活物質となる炭素質材料の平均粒子径も低下させやすく、その結果、電極調製時に塗工厚みを薄くしやすい。また、本発明の炭素前駆体の平均粒子径 $D_{50}$ は、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上、さらにより好ましくは $4\mu\text{m}$ 以上、さらにより好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上、さらにより好ましくは $6\mu\text{m}$ 以上、さらにより好ましくは $7\mu\text{m}$ 以上、さらにより好ましくは $8\mu\text{m}$ 以上、特に好ましくは $9\mu\text{m}$ 以上である。平均粒子径 $D_{50}$ が上記の下限以上である場合、炭素前駆体中の微粉に由来する炭素質材料の微粉による比表面積の増加および電解液との反応性の増加を抑制し、不可逆容量の増加を抑制しやすい。また、炭素前駆体から得た炭素質材料を用いて負極を製造する場合に、炭素質材料の間に形成される空隙を確保しやすく、電解液中でのリチウムイオンの移動が抑制されにくく、非水電解質二次電池の抵抗を低下させやすい。平均粒子径 $D_{50}$ は、累積体積が $50\%$ となる粒子径であり、例えば粒子径・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」）を用いたレーザー散乱法により粒度分布を測定することにより求めることができる。

10

20

#### 【0030】

本発明の炭素前駆体を製造するための方法は、上記特性を有する炭素前駆体を得られる限り特に限定されないが、例えば後述する製造方法を用いて製造することができる。

#### 【0031】

本発明は、高い充放電容量および低い抵抗を有する、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）の負極活物質または導電材に適した炭素質材料を製造するに有用な、炭素前駆体の製造方法も提供する。

#### 【0032】

本発明の一態様において、本発明の炭素前駆体の製造方法は、

(1) 炭素前駆体の原料を、酸素含有気体の供給下、 $215\sim 240$  の温度範囲で $1\sim 12$ 時間熱処理して炭素前駆体を得る、製造方法である。

30

#### 【0033】

本発明の別の態様において、本発明の炭素質材料の製造方法は、

(2) 炭素前駆体の原料を、該原料 $50$ 質量部に対して $80\sim 500$ 質量部の少なくとも1種の耐熱性オイルと混合して得た混合物を、 $150\sim 300$  の温度範囲で $0.5\sim 12$ 時間熱処理して炭素前駆体を得る、製造方法である。

#### 【0034】

上記製造方法(1)および(2)に記載する炭素前駆体の原料は、続く熱処理等の工程を経て本発明の炭素前駆体を与え、さらに続く熱処理等の工程を経て最終的に炭素質材料を与える物質であれば特に限定されず、例えば炭水化物等であってよいが、上記特徴を有する本発明の炭素前駆体を得やすい観点から、好ましくは糖類骨格を有する物質である。糖類骨格を有する物質を原料として用いることにより、糖類骨格を有する物質に由来する炭素前駆体を得ることができる。糖類骨格を有する物質（糖類）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、でんぷん、グリコーゲン、アガロース、ペクチン、セルロース、キチン、キトサンなどの多糖類が挙げられる。これらの糖類を、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの糖類の中で、大量入手が容易であるためでんぷんが好ましい。

40

#### 【0035】

50

上記の本発明の製造方法(1)は、炭素前駆体の原料を、酸素含有気体の供給下、215～240の温度範囲で1～12時間熱処理して炭素前駆体を得る製造方法である。酸素含有気体としては、酸素を含有する気体であれば特に限定されないが、空気、酸素、空気または酸素と例えば不活性ガス等のその他の気体との混合気体であってもよい。酸素含有気体中の酸素濃度も特に限定されない。当該工程を実施しやすく、製造コストを下げやすい観点からは、酸素含有気体が空気であることが好ましい。

#### 【0036】

酸素含有気体の供給下で熱処理を行うとは、酸素含有気体を供給しながら熱処理を行うことを意味する。ここで、例えば空気等の酸素含有気体の単なる雰囲気下での熱処理、例えば単なる大気雰囲気下での熱処理は、積極的な酸素含有気体の供給が行われているとはいえず、酸素含有気体の供給下で熱処理が行われているとはいえない。よって、このような製造方法は、本発明の製造方法(1)には該当しない。酸素含有気体の供給量は、供給が行われる限り特に限定されないが、例えば炭素前駆体の原料の単位表面積あたり、好ましくは0.007～3.0L/(分・m<sup>2</sup>)、より好ましくは0.009～2.0L/(分・m<sup>2</sup>)、さらに好ましくは0.01～0.50L/(分・m<sup>2</sup>)である。なお、単位表面積あたりの供給量は、例えば酸素含有気体の1分あたりの供給量を、被処理物(炭素前駆体の原料)の重量と比表面積の積で除して算出される。

10

#### 【0037】

ここで、上記の熱処理工程においては、熱処理により、炭素前駆体の原料に含まれる物理吸着水が乾燥されると共に、炭素前駆体の原料中の分子レベルでの脱水反応が起こり、炭素前駆体が得られると考えられる。さらに、上記工程において、カルボニル基を有する架橋構造が形成される架橋反応も進行していると考えられる。この工程を酸素含有気体の供給下で行うことにより、後述するメカニズムは本発明を何ら限定するものではないが、炭素前駆体の原料から水が乾燥、脱水により除去される際に、供給される酸素が炭素前駆体の原料と相互作用し、カルボニル基を有する架橋構造が形成されると同時に、除去される水が気体と共に系中から除去される。その結果、炭素前駆体の原料が熱処理により融化することなく、微細な構造を維持する炭素前駆体が得られると考えられる。

20

#### 【0038】

本発明の製造方法(1)では、原料を昇温し、上記のように215～240の温度範囲で1～12時間熱処理を行う。本発明の製造方法(1)における熱処理温度は、好ましくは217～235、より好ましくは219～230である。熱処理時間は、好ましくは2～8時間、より好ましくは2.5～6時間、さらにより好ましくは3～5時間である。熱処理温度および時間が上記範囲内であれば、炭素前駆体の原料から、乾燥および脱水により水を効率的かつ十分に除去しやすく、また、上記特徴を有する炭素質材料を最終的に得やすいと考えられる。ここで、熱処理温度は、一定の温度であってもよいが、上記範囲内であれば特に限定されない。

30

#### 【0039】

上記の本発明の製造方法(2)は、炭素前駆体の原料を、該原料50質量部に対して80～500質量部の少なくとも1種の耐熱性オイルと混合して得た混合物を、150～300の温度範囲で0.5～12時間熱処理して炭素前駆体を得る製造方法である。耐熱性オイルとしては、特に限定されないが、少なくとも熱処理温度範囲で揮発や変質が起こらない物質であれば良く、例えば、シリコンオイル、フッ素オイル、クレオソート油、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。

40

#### 【0040】

炭素前駆体の原料と混合する耐熱性オイルの量は、原料を分散させ、融着を生じさせ難い観点から、炭素前駆体の原料50質量部に対して80～500質量部、好ましくは100～400質量部、より好ましくは150～300質量部、さらにより好ましくは180～280質量部である。炭素前駆体の原料を耐熱性オイルと混合する方法は特に限定されず、炭素前駆体の原料を耐熱性オイルと直接混合してもよいし、炭素前駆体および/また

50



は有機酸を少なくとも１種の液体に分散および／または溶解させた状態で混合してもよい。また、少なくとも１種の液体を用いて混合を行う場合、必要に応じて該液体を蒸発等により除去して混合物を得てもよい。

#### 【００４１】

ここで、上記の熱処理工程においては、熱処理により、炭素前駆体の原料に含まれる物理吸着水が乾燥されると共に、炭素前駆体の原料中の分子レベルでの脱水反応が起こり、炭素前駆体が得られると考えられる。さらに、上記工程において、カルボニル基を有する架橋構造が形成される架橋反応も進行していると考えられる。この工程を耐熱性オイルと混合した状態で行うことにより、後述するメカニズムは本発明を何ら限定するものではないが、炭素前駆体の原料から乾燥、脱水により生じた水が、耐熱性オイルの存在により炭素前駆体表面から効率的に除去されることが考えられる。その結果、炭素前駆体の原料が熱処理により融化することなく、微細な構造を維持する炭素前駆体を得られると考えられる。

10

#### 【００４２】

本発明の製造方法（２）では、炭素前駆体の原料を耐熱性オイルと混合して得た混合物を５０～３００の温度範囲で０．５～１２時間熱処理して炭素前駆体を得る。工程（７）における熱処理温度は、５０～３００、好ましくは１５０～３００、より好ましくは１８０～２８０、さらにより好ましくは２００～２６０、特に好ましくは２１０～２５０である。熱処理時間は、０．５～１２時間、好ましくは１～８時間、より好ましくは２～６時間、さらにより好ましくは３～５時間である。熱処理温度および時間が上記範囲内であれば、炭素前駆体の原料から、乾燥および脱水により水を効率的かつ十分に除去しやすく、また、充放電容量が高く、抵抗が低い非水電解質二次電池を製造するに適した炭素質材料を最終的に得やすいと考えられる。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。

20

#### 【００４３】

本発明の炭素前駆体を原料とし、以下の工程を少なくとも含む方法により、炭素質材料を製造することができる：

（３Ａ）本発明の炭素前駆体を、不活性ガス雰囲気下、１００／時間以上の昇温速度で、５００～９００の範囲の第１温度まで加熱する工程、

（３Ｂ）前記炭素前駆体を、不活性ガスの供給下、５００～９００の温度で熱処理して炭化物を得る工程、ここで、不活性ガスの供給量は炭素前駆体の単位表面積あたり０．０１～５．０Ｌ／（分・ｍ<sup>２</sup>）である、

30

（４Ａ）前記炭化物を、不活性ガス雰囲気下、１００／時間以上の昇温速度で、１０００～１４００の範囲の第２温度まで加熱する工程、および

（４Ｂ）前記炭化物を、不活性ガスの供給下、１０００～１４００の温度で熱処理して炭素質材料を得る工程、ここで、不活性ガスの供給量は炭化物の単位表面積あたり０．０１～５．０Ｌ／（分・ｍ<sup>２</sup>）である。

#### 【００４４】

工程（３Ａ）は、本発明の製造方法で得た炭素前駆体を、不活性ガス雰囲気下、１００／時間以上の昇温速度で、５００～９００の範囲の第１温度まで加熱する工程であり、工程（３Ｂ）は、次いで、該炭素前駆体を、不活性ガスの供給下、５００～９００の温度で熱処理して炭化物を得る工程である。工程（３Ａ）は、不活性ガス雰囲気下で行われ、工程（３Ｂ）は、不活性ガスの供給下で行われ、工程（３Ｂ）における不活性ガスの供給量は炭素前駆体の単位表面積あたり０．０１～５．０Ｌ／（分・ｍ<sup>２</sup>）である。ここで、工程が不活性ガス雰囲気下で行われるとは、該工程が不活性ガス雰囲気中で行われることを表し、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。これに対し、工程が不活性ガス供給下で行われるとは、不活性ガスが供給される雰囲気下であることを意味し、例えば不活性ガスの単なる雰囲気下での熱処理は、積極的な不活性ガスの供給が行われているとはいえず、不活性ガスの供給下で熱処理が行われているとはいえない。なお、本明細書において、当該工程（３Ａ）および／または（３Ｂ）を低温焼成（工程）とも称する。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

40

50

ガスが挙げられ、好ましくは窒素ガスである。

【0045】

工程(3A)における昇温速度は、充放電容量が高く、抵抗が低い非水電解質二次電池を製造するに適した炭素質材料を最終的に得やすい観点から、好ましくは100 / 時間以上、より好ましくは300 / 時間以上、さらに好ましくは400 / 時間以上、特に好ましくは500 / 時間以上である。昇温速度の上限は特に限定されないが、急激な熱分解による比表面積増大を抑制しやすい観点から、好ましくは1000 / 時間以下、より好ましくは800 / 時間以下である。工程(3A)における第1温度は、500~900、好ましくは550~880、より好ましくは600~860、さらに好ましくは700~840 である。

10

【0046】

次いで、工程(3B)では、炭素前駆体を、不活性ガスの供給下、500~900 の温度で熱処理して炭化物を得る。工程(3B)における熱処理温度を以下において低温焼成温度とも称する。工程(3B)における低温焼成温度は、500~900、好ましくは550~880、より好ましくは600~860、さらに好ましくは700~840 である。低温焼成温度が上記の範囲内であれば、充放電容量が高く、抵抗が低い非水電解質二次電池を製造するに適した炭素質材料を最終的に得やすい。低温焼成温度は、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。工程(3B)における熱処理時間は、好ましくは0.1~5時間、より好ましくは0.3~3時間、さらにより好ましくは0.5~2時間である。不活性ガスの供給量は、炭素前駆体の単位表面積あたり0.01~5.0 L / (分・m<sup>2</sup>)、好ましくは0.015~4.0 L / (分・m<sup>2</sup>)、より好ましくは0.020~3.0 L / (分・m<sup>2</sup>) である。工程(3A)も上記不活性ガスの供給量で不活性ガスを供給しながら行われることが好ましい。また、操作を簡便にし易い観点から、工程(3A)における第1温度と工程(3B)における熱処理温度とが等しいことが好ましい。

20

【0047】

工程(4A)は、前記工程(3B)で得た炭化物を、不活性ガス雰囲気下、100 / 時間以上の昇温速度で、1000~1400 の範囲の第2温度まで加熱する工程であり、工程(4B)は、次いで、該炭化物を、不活性ガスの供給下、1000~1400 の温度で熱処理して炭素質材料を得る工程である。ここで、工程(4A)は、不活性ガス雰囲気下で行われ、工程(4B)は、不活性ガスの供給下で行われ、工程(4B)における不活性ガスの供給量は炭素前駆体の単位表面積あたり0.01~5.0 L / (分・m<sup>2</sup>) である。ここで、不活性ガス雰囲気下、不活性ガス供給下という条件については、上記で(3A)および(3B)について記載したとおりである。また、本明細書において、当該工程(4A)および/または(4B)を高温焼成(工程)とも称する。不活性ガスとしては、上記で(3A)および(3B)について上記に記載したものが挙げられ、好ましくは窒素ガスである。

30

【0048】

工程(4A)における昇温速度は、充放電容量が高く、抵抗が低い非水電解質二次電池を製造するに適した炭素質材料を最終的に得やすい観点から、好ましくは100 / 時間以上、より好ましくは300 / 時間以上、さらに好ましくは400 / 時間以上、特に好ましくは500 / 時間以上である。昇温速度の上限は特に限定されないが、急激な熱分解による比表面積増大を抑制しやすい観点から、好ましくは800 / 時間以下、より好ましくは700 / 時間以下、さらにより好ましくは600 / 時間以下である。工程(4A)における第2温度は、1000~1400、好ましくは1050~1380、より好ましくは1100~1370、さらに好ましくは1150~1360、特に好ましくは1200~1350 である。

40

【0049】

リチウムイオンを吸蔵しやすい構造を作り、放電容量を高めやすい観点から、通常、工程(3B)に続いて工程(4A)が行われる。したがって、工程(4A)における昇温工

50

程は、500～900 の範囲の低温焼成温度から、上記1000～1400 の範囲の第2温度まで昇温する工程である。例えば、上記の昇温速度で、低温焼成温度(500～900)から第2温度(1000～1400)まで、好ましくは低温焼成温度(550～880)から第2温度(1050～1380)まで、より好ましくは低温焼成温度(600～860)から第2温度(1100～1370)まで、さらにより好ましくは低温焼成温度(600～860)から第2温度(1150～1360)まで、特に好ましくは低温焼成温度(700～840)から第2温度(1200～1350)まで、昇温される。

#### 【0050】

次いで、工程(4B)では、炭化物を、不活性ガスの供給下、1000～1400 の温度で熱処理して炭素質材料を得る。工程(4B)における熱処理温度を以下において高温焼成温度とも称する。工程(4B)における高温焼成温度は、操作を簡便にやすく、充放電容量が高く、抵抗が低い非水電解質二次電池を製造するに適した炭素質材料を得やすい観点から、1000～1400、好ましくは1050～1380、より好ましくは1100～1370、さらに好ましくは1150～1360、特に好ましくは1200～1350 である。高温焼成温度は、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。工程(4B)における熱処理時間は、好ましくは0.1～5時間、より好ましくは0.3～3時間、さらにより好ましくは0.5～2時間である。不活性ガスの供給量は、炭化物の単位表面積あたり0.01～5.0L/(分・m<sup>2</sup>)、好ましくは0.015～4.0L/(分・m<sup>2</sup>)、より好ましくは0.020～3.0L/(分・m<sup>2</sup>)である。工程(4A)も上記不活性ガスの供給量で不活性ガスを供給しながら行われることが好ましい。また、操作を簡便にしやすい観点から、工程(4A)における第2温度と工程(4B)における熱処理温度とが等しいことが好ましい。

#### 【0051】

高温焼成温度(すなわち工程(4B)における焼成温度)は、好ましくは上記工程(4A)における第2温度と等しく、電極に用いた際に高い充放電容量および充放電効率と低い抵抗を与える炭素質材料を得やすい観点で、工程(3B)における焼成温度(好ましい態様において工程(3A)における第1温度)以上の温度であることが好ましい。高温焼成温度は、低温焼成温度よりも、好ましくは50～700、より好ましくは100～600、さらにより好ましくは150～500、特に好ましくは200～400 高い温度である。

#### 【0052】

炭化物を高温で焼成する工程(4A)および(4B)に供する前に、工程(3B)で得た炭化物に少なくとも1種の揮発性有機物を添加する工程(10)をさらに含んでもよい。工程(10)を行うことにより、炭化物を高温で焼成する際に揮発した有機物が炭化物表面に付着し、その結果、より低い比表面積を有する炭素質材料を製造しやすくなる。このような炭素質材料は、高い充放電容量および低い抵抗を維持しつつ、炭素質材料中に存在する水分の量を低下させ、水分による電解液の加水分解および水の電気分解を抑制することができる。

#### 【0053】

揮発性有機物は、窒素等の不活性ガス雰囲気下、例えば500 以上の温度で熱処理をする際に、ほぼ炭化せず(例えば物質の好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上が炭化せず)、揮発する(気化もしくは熱分解し、ガスになる)有機化合物である。揮発性有機物としては、以下に限定されるものではないが、例えば熱可塑性樹脂、低分子有機化合物が挙げられる。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、本明細書において、(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、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化合物がさらに好ましく、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、ピレン等が特に好ましい。

【0054】

工程（10）において、工程（3B）で得た炭化物に少なくとも1種の揮発性有機物を添加する。添加方法は特に限定されないが、例えば工程（3B）で得た炭化物と少なくとも1種の揮発性有機物とを混合して添加を行ってよい。揮発性有機物の添加量は、特に限定されないが、炭化物100質量部に対して、好ましくは2～30質量部、より好ましくは4～20質量部、さらに好ましくは5～15質量部である。

【0055】

上記炭素質材料の製造方法は、炭素前駆体、炭化物および／または炭素質材料を粉砕する工程（11）をさらに含んでいてもよい。粉砕工程（11）は、炭素前駆体、炭化物および／または炭素質材料を、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。粉砕工程（11）は、例えば工程（1）、（3B）および／または（4B）の後で行ってよく、熱処理による収縮や、形状変化が生じにくく、充放電容量が高く、抵抗が低い非水電解質二次電池を製造するに適した炭素質材料を最終的に得やすい観点からは、工程（3B）または（4B）の後に行うことが好ましい。

【0056】

本発明の炭素前駆体、又は、本発明の製造方法により得られる炭素前駆体は、非水電解質二次電池の負極活物質として好適に使用することができる炭素質材料を製造するための原料として適している。

【0057】

以下において、本発明の炭素前駆体を原料として、上記のような製造方法で製造した炭素質材料を用いて、非水電解質二次電池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、非水電解質二次電池用の負極を製造することができる。

【0058】

本発明の炭素前駆体から製造した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（負極）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、さらにより好ましくは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）との混合物等のように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C

10

20

30

40

50

MC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、PVDF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。

#### 【0059】

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(片面当たり)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。

10

#### 【0060】

本発明の炭素前駆体から製造した炭素質材料を用いた非水電解質二次電池は、高い充放電容量および低い抵抗を有する。本発明の炭素前駆体から製造した炭素質材料を用いて非水電解質二次電池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、非水溶媒二次電池として従来使用され、あるいは提案されている種々の材料を使用することが可能である。

20

#### 【0061】

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。

#### 【0062】

これらの正極および負極と組み合わせる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、 $\gamma$ -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る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。

30

#### 【0063】

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。

40

#### 【0064】

本発明の炭素前駆体は、例えば自動車などの車両に搭載される電池(典型的には車両駆動用非水電解質二次電池)用の炭素質材料を製造する原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

50

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。

#### 【0065】

本発明の炭素前駆体を用いて製造した炭素質材料は、低抵抗性を有することから、例えば、電池の電極材に導電性を付与する添加剤として使用することもできる。電池の種類は特に限定されないが、非水電解質二次電池、鉛蓄電池が好適である。このような電池の電極材に添加することにより、導電ネットワークを形成することができ、導電性が高まることで、不可逆反応を抑制することができるため、電池を長寿命化することもできる。

#### 【0066】

本発明はまた、高い充放電容量と、低い抵抗を有する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）の負極活物質または導電材に適した炭素質材料の原料となる、炭素前駆体の製造方法も提供する。該製造方法は、糖類骨格を有する物質を原料とし、215～240の温度範囲で1～12hr熱処理する方法であって、かかる方法により本発明の炭素前駆体を得ることができる。

#### 【実施例】

#### 【0067】

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、以下に炭素質材料の物性値の測定法を記載するが、実施例を含めて、本明細書中に記載する物性値は、以下の方法により求めた値に基づくものである。

#### 【0068】

##### （元素分析）

株式会社堀場製作所製、酸素・窒素・水素分析装置EMGA-930を用いて、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（N、O標準試料）で行い、前処理として250、約10分で水分量を測定した試料20mgをNiカプセルに取り、元素分析装置内で30秒脱ガスした後に測定した。試験は3検体で分析し、平均値を分析値とした。上記のようにして、炭素前駆体における酸素原子含有量、窒素原子含有量および水素原子含有量を得た。次いで、炭素原子含有量は、100質量%から酸素、窒素および水素原子含有量を減算することにより算出した。

#### 【0069】

##### （IR測定）

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製、フーリエ変換赤外分光光度計Nicolet i s 10 + Nicolet Continuumを用いて、全反射測定法に基づいてIR測定を行った。測定試料をダイヤモンド製のセルに載せ、赤外光を照射し、得られるスペクトルデータを採取した。

#### 【0070】

##### （TG-DTA測定）

株式会社日立ハイテクサイエンス社製のTG-DTA分析装置TG/DTA6300（商品名）を用いて、TG分析をした。試料10mgをアルミナ製の試料パンの中に入れ、100mL/minの窒素気流下、昇温速度10/minで500まで昇温した。この時に得られる示差熱（DTA）曲線において、100～500の範囲で吸熱ピークの有無を確認した。上記範囲に吸熱ピークが存在する場合は「☐」、存在しない場合は「x」と評価した。

#### 【0071】

##### （<sup>13</sup>C-NMR測定）

10

20

30

40

50

BRUKER製、核磁気共鳴装置AVANCE300によりCP/MAS- $^{13}\text{C}$ -NMRの測定を行った。測定に際して、アダマントンを基準物質として、これのメチン由来のピークを29.47ppmに設定した。得られた結果において、0~50ppmの範囲でピークの有無を確認した。上記範囲にピークが存在する場合は「 $\square$ 」、存在しない場合は「 $\times$ 」と評価した。

#### 【0072】

(円形度)

炭素前駆体の円形度は、以下の方法により測定した。試料を界面活性剤(和光純薬工業株式会社製「ToritonX100」)が5質量%含まれた水溶液に投入し、水溶液中に分散させた。この分散液を用いて、シスメックス株式会社製、形状粒度分布測定装置FPIA-3000を用いて、形状粒度分布測定を行い、円形度の算出を行った。

10

#### 【0073】

(レーザー散乱法による平均粒子径)

炭素前駆体の平均粒子径(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%含まれた水溶液に投入し、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MT3300EII」)を用いて行った。 $D_{50}$ 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。

20

#### 【0074】

(電極密度)

後述の参考例1の方法で作製した電極の重量を計測し、該重量を、電極面積と電極の厚さの積から算出した電極体積で除することで、電極密度を算出した。

#### 【0075】

(実施例1)

でんぶん10gを、空気雰囲気中、215℃まで昇温した。この際、215℃までの昇温速度は600℃/時間(10℃/分)とした。次いで、空気気流下、215℃で8時間熱処理することにより炭素前駆体を得た。この際、空気の供給量は、でんぶん100gあたり35L/分であり、でんぶんの単位表面積あたり0.49L/(分 $\cdot$ m<sup>2</sup>)であった。

30

#### 【0076】

(実施例2)

熱処理温度を220℃、空気の供給量をでんぶん100gあたり10L/分(でんぶんの単位表面積あたり0.14L/(分 $\cdot$ m<sup>2</sup>))とした以外は、実施例1と同様に処理を行い、炭素前駆体を得た。

#### 【0077】

(実施例3)

でんぶんの量を20g、空気の供給量をでんぶん100gあたり50L/分(でんぶんの単位表面積あたり0.35L/(分 $\cdot$ m<sup>2</sup>))とした以外は、実施例2と同様に処理を行い、炭素前駆体を得た。

40

#### 【0078】

(比較例1)

流入するガスを窒素とした以外は、実施例1と同様にして、炭素前駆体を得た。

#### 【0079】

(比較例2)

でんぶんの量を20gとし、ガスを流入しなかった以外は、実施例1と同様に処理を行い、炭素前駆体を得た。

#### 【0080】

(比較例3)

処理温度を250℃とし、処理時間を6時間とした以外は、実施例1と同様に処理を行

50

い、炭素前駆体を得た。

【 0 0 8 1 】

各実施例および各比較例における焼成条件を表 1 に、得られた炭素前駆体の物性の評価結果を表 2 に示す。なお、表 2 中の T G - D T A に関し、上記 T G - D T A 測定に従い 1 0 0 ~ 5 0 0 の範囲に吸熱ピークが見られた場合とし、見られなかった場合×と記載する。また、表 2 中の  $^{13}\text{C}$  - N M R に関し、上記  $^{13}\text{C}$  - N M R 測定に従い 0 ~ 5 0 p p m の範囲にピークが見られた場合とし、見られなかった場合×と記載する。また、実施例 1 で得た炭素前駆体の S E M 画像を図 1 に、比較例 1 で得た炭素前駆体の S E M 画像を図 2 に示す。

【 0 0 8 2 】

【表 1】

炭素質材料		熱処理				
		処理温度 [℃]	時間 [h r]	原料の量 [g]	雰囲気	供給量 [L/(分・m <sup>2</sup> )]
実施例	1	215	8	10	空気	0.49
	2	220	3	10	空気	0.14
	3	220	3	20	空気	0.35
比較例	1	215	8	10	窒素	0.25
	2	210	8	20	空気	0
	3	250	6	10	空気	0.25

10

20

【 0 0 8 3 】

【表 2】

炭素 質材 料		物性値									
		元素分析			I R			TG- DTA	<sup>13</sup> C- NMR	平均粒子 径 D <sub>50</sub> [μm]	円形度
		酸素原子 含有量 [質量%]	炭素原子 含有量 [質量%]	O／C比	I <sub>A</sub>	I <sub>B</sub>	I <sub>A</sub> ／I <sub>B</sub>				
実施 例	1	40.6	53.2	0.76	0.033	0.048	0.69	×	○	11.9	0.981
	2	41.6	52.0	0.80	0.014	0.027	0.53	×	○	17.8	0.983
	3	41.2	52.4	0.79	0.033	0.048	0.69	×	○	17.5	0.983
比較 例	1	43.0	50.2	0.86	0.027	0.062	0.44	○	×	— (融着)	—
	2	42.5	50.7	0.84	0.030	0.072	0.41	○	×	— (融着)	—
	3	35.6	58.9	0.60	0.017	0.053	0.31	○	×	— (融着)	—

30

40

【 0 0 8 4 】

( 参考例 1 )

実施例 1 で得られた炭素前駆体を用いて、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なうことにより炭化物を得た。この際、窒素ガスの供給量は、炭素前駆体 10 g あたり 1 L / 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、粉砕炭化物を得た。次に、粉砕炭化物を、1200 まで昇温し、1200 で 60 分間熱処理することにより高温焼成処理を行い、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、粉砕炭化物 5 g あたり 3 L / 分であった。

【 0 0 8 5 】

( 電極の作製 )

参考例 1 で得た炭素質材料を用いて、以下の手順に従って負極の作製を行った。

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、CMC 1 質量部、SBR 2 質量部および水 90 質量部を混合し、スラ

50



リーを得た。厚さ  $18\ \mu\text{m}$  の銅箔に、得られたスラリーを塗布し、乾燥後プレスして、厚さ  $45\ \mu\text{m}$  の電極を得た。得られた電極の密度は、表 3 に示す通りであった。

#### 【0086】

(インピーダンス)

上記で作製した電極を用いて、電気化学測定装置(ソーラトロン社製「1255WB型高性能電気化学測定システム」)を用い、25 で、0 V を中心に  $10\ \text{mV}$  の振幅を与え、周波数  $10\ \text{mHz} \sim 1\ \text{MHz}$  の周波数で定電圧交流インピーダンスを測定し、周波数  $1\ \text{kHz}$  における実部抵抗をインピーダンス抵抗として測定した。得られた結果を、表 3 中、初回充放電時インピーダンスとして示す。

#### 【0087】

(直流抵抗値、電池初期容量および充放電効率)

上記で作製した電極を作用極とし、金属リチウムを対極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  $1\ \text{mol/L}$  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、初期充電前に直流抵抗値を測定後、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  $70\ \text{mA/g}$  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 8 時間印加して、ドーピングを終了した。このときの容量 ( $\text{mAh/g}$ ) を充電容量とした。次いで、活物質質量に対し  $70\ \text{mA/g}$  の速度で、リチウム電位に対して  $2.5\ \text{V}$  になるまで脱ドーピングを行い、このとき放電した容量を放電容量とした。放電容量 / 充電容量の百分率を充放電効率(初期の充放電効率)とし、電池内におけるリチウムイオンの利用効率の指標とした。

#### 【0088】

上記のようにして電池の評価を行った結果を表 3 に示す。

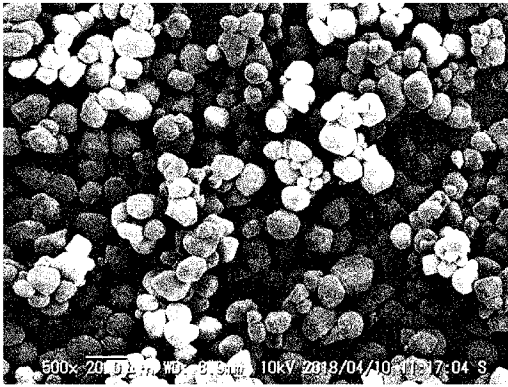
【表 3】

	放電容量 [mAh/g]	不可逆 容量 [mAh/g]	充放電 効率 [%]	初回充放 電時直流 抵抗 [Ω]	初回充放 電時イン ピーダン ス [Ω]	電極密度 [g/cc]
参考例 1	450	91	83.2	849	10.5	1.007

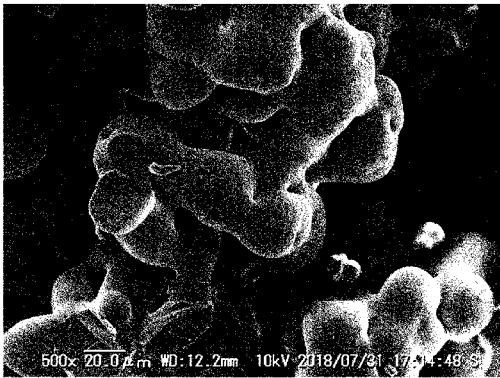
#### 【0089】

実施例 1 の炭素前駆体を用いて、高温焼成した場合、熔融や融着が生じず、原料の粒子形状を保ったまま炭素質材料が得られ、電池材料として適した炭素構造を示した。特に、参考例 1 に示した炭素質材料を用いて作製した電池は、低い抵抗値を有すると共に、高い放電容量を示した。一方で、所定の範囲  $\text{O/C}$  比を示さないか、 $\text{I}_\text{A} / \text{I}_\text{B}$  を示さない、各比較例の炭素前駆体を用いて、参考例 1 と同様の方法で、炭化、高温焼成した場合には、得られた炭素質材料は電池材料に適した炭素構造を示さなかった。

【 図 1 】



【 図 2 】



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2019/038932
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl. C01B32/00 (2017.01) i, C01B32/05 (2017.01) i, H01M4/587 (2010.01) i  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) Int.Cl. C01B32/00, C01B32/05, 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 1971-2019 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)		
<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 2017-107856 A (TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE) 15 June 2017, claims 6, 8, 13, paragraph [0068] (Family: none)	5 1-4, 6
A	JP 2000-90916 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 31 March 2000, claims 1-9 (Family: none)	1-6
A	WO 2007/040007 A1 (KUREHA CORPORATION) 12 April 2007, claims 1-10 & US 2009/0297953 A1, claims 1-15	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 26 November 2019 (26.11.2019)		Date of mailing of the international search report 10 December 2019 (10.12.2019)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/038932

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/074303 A1 (KURARAY CO., LTD.) 26 April 2018, claims 1-4 & CN 109890754 A	1-6

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 9 / 0 3 8 9 3 2	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C)) Int.Cl. C01B32/00(2017.01)i, C01B32/05(2017.01)i, H01M4/587(2010.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C)) Int.Cl. C01B32/00, C01B32/05, 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 1971-2019年 日本国実用新案登録公報 1996-2019年 日本国登録実用新案公報 1994-2019年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X A	JP 2017-107856 A (学校法人東京理科大学) 2017.06.15, 請求項 6、8、13、段落 0068 (ファミリーなし)	5 1-4, 6	
A	JP 2000-90916 A (三菱化学株式会社) 2000.03.31, 請求項 1-9 (ファミリーなし)	1-6	
A	WO 2007/040007 A1 (株式会社クレハ) 2007.04.12, 請求項 1-10 & US 2009/0297953 A1, 請求項 1-15	1-6	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 26.11.2019		国際調査報告の発送日 10.12.2019	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (I S A / J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 神▲崎▼ 賢一 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 6109

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 9 / 0 3 8 9 3 2
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2018/074303 A1 (株式会社クラレ) 2018.04.26, 請求項 1 - 4 & CN 109890754 A	1-6

## フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(72)発明者 西村 啓一

岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内

(72)発明者 岩崎 秀治

岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内

F ターム(参考) 4G146 AA01 AA15 AC02B AC16A AC16B AC25A AC25B AC27A AC27B AD23

AD25 BA11 BC02 BC24 BC32B BC37B

5H050 AA02 AA08 AA12 AA19 BA15 BA16 BA17 BA20 CA01 CA08

CA09 CB07 GA02 GA27 HA00 HA02 HA07 HA14

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。