

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6647457号  
(P6647457)

(45) 発行日 令和2年2月14日 (2020.2.14)

(24) 登録日 令和2年1月16日 (2020.1.16)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 B 32/05 (2017.01)  
H O 1 M 4/587 (2010.01)C O 1 B 32/05  
H O 1 M 4/587

請求項の数 12 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2019-527747 (P2019-527747)  
 (86) (22) 出願日 平成30年7月4日 (2018.7.4)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2018/025389  
 (87) 国際公開番号 W02019/009333  
 (87) 国際公開日 平成31年1月10日 (2019.1.10)  
 審査請求日 令和1年9月10日 (2019.9.10)  
 (31) 優先権主張番号 特願2017-133040 (P2017-133040)  
 (32) 優先日 平成29年7月6日 (2017.7.6)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000001085  
 株式会社クラレ  
 岡山県倉敷市酒津1621番地  
 (74) 代理人 100106518  
 弁理士 松谷 道子  
 (74) 代理人 100104592  
 弁理士 森住 憲一  
 (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  
 (72) 発明者 立川 賢悟  
 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】 非水電解質二次電池の負極活物質用の炭素質材料、非水電解質二次電池用負極、非水電解質二次電池ならびに炭素質材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

元素分析により求めた、窒素元素含有量が1.0質量%以上、酸素含有量が1.5質量%以下であり、窒素元素含有量と水素元素含有量の比 ( $R_{N/H}$ ) が6以上100以下であり、酸素含有量と窒素含有量の比 ( $R_{O/N}$ ) が0.1以上1.0以下であり、かつ、X線回折測定により観測される炭素面間隔 ( $d_{002}$ ) が3.70以上である炭素質材料。

【請求項 2】

レーザーラマン分光法により観測されるラマンスペクトルの  $1360\text{ cm}^{-1}$  付近のピークの半値幅の値が  $190 \sim 270\text{ cm}^{-1}$  である請求項1に記載の炭素質材料。

【請求項 3】

レーザーラマン分光法により観測されるラマンスペクトルの  $1360\text{ cm}^{-1}$  付近のピークの半値幅の値が  $190 \sim 250\text{ cm}^{-1}$  である請求項1に記載の炭素質材料。

【請求項 4】

レーザーラマン分光法により観測されるラマンスペクトルの  $1650\text{ cm}^{-1}$  付近のピークの半値幅の値が  $100\text{ cm}^{-1}$  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】

レーザーラマン分光法により観測されるラマンスペクトルの  $1650\text{ cm}^{-1}$  付近のピークの半値幅の値が  $100\text{ cm}^{-1}$  を超える、請求項1～3のいずれかに記載の炭素質材

10

20

料。

【請求項 6】

BET法により求めた比表面積が  $40 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上であり、マイクロ孔容積とメソ孔容積の和で表される細孔容積が、 $0.05 \text{ mL} / \text{g}$  以上である請求項 1～5 のいずれかに記載の炭素質材料。

【請求項 7】

BET法により求めた比表面積が  $35 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下であり、マイクロ孔容積とメソ孔容積の和で表される細孔容積が、 $0.05 \text{ mL} / \text{g}$  未満である請求項 1～5 のいずれかに記載の炭素質材料。

【請求項 8】

炭素質材料が糖類に由来する、請求項 1～7 のいずれかに記載の炭素質材料。

【請求項 9】

非水電解質二次電池の負極活物質用である、請求項 1～8 のいずれかに記載の炭素質材料。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の炭素質材料を含む非水電解質二次電池用負極。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の非水電解質二次電池用負極を有する非水電解質二次電池。

【請求項 12】

以下の工程：

- (1) 糖類を、アンモニアガスを発生し得る物質と混合する工程、
- (2) 得られた混合物を、不活性ガス雰囲気中、 $100$  / 時間以上の昇温速度で  $500 \sim 1200$  の間の第 1 所定温度まで昇温する工程、
- (3)  $500 \sim 1200$  の温度で、糖類  $5 \text{ g}$  に対して流量を  $0.5 \sim 5.0 \text{ L} / \text{分}$  の不活性ガスで熱処理を施して炭化物を得る工程、
- (4) 得られた炭化物を、不活性ガス雰囲気中、 $100$  / 時間以上の昇温速度で前記第 1 所定温度  $\sim 1400$  の間の第 2 所定温度まで昇温する工程、および
- (5)  $1000 \sim 1400$  の温度で、炭化物  $5 \text{ g}$  に対して流量  $0.5 \sim 5.0 \text{ L} / \text{分}$  の不活性ガスで熱処理を施す工程

を含む、請求項 1～9 のいずれかに記載の炭素質材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本特許出願は日本国特許出願第 2017-133040 号（出願日：2017 年 7 月 6 日）についてパリ条約上の優先権を主張するものであり、ここに参照することによって、その全体が本明細書中へ組み込まれるものとする。

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、該炭素質材料を含む非水電解質二次電池用負極、該負極を有する非水電解質二次電池ならびに該炭素質材料の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池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  $372 \text{ mAh} / \text{g}$  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）が可能な含窒素難黒鉛化性炭素が開発され（例えば特許文献 1、特許文献 2、特許文献 3）、使用されてきた。

【0003】

含窒素難黒鉛化性炭素は、例えば、フェノール樹脂を炭素源に、アミンを窒素源として用いるか、アニリン樹脂などのアミン基を有する樹脂を炭素源に用いて熱処理を行うこと

10

20

30

40

50

で得ることができる。しかし、これらの原料を用いて、含窒素難黒鉛化性炭素を作製する場合、窒素元素含有量を高めるために窒素元素を固定化する工程が必要となり、生産性が悪い上に、該固定化工程により、酸素や水素元素含有量も増加する傾向がある。

【 0 0 0 4 】

炭素材料中の窒素元素は、リチウムイオン吸蔵サイトとなる上に、リチウムイオンが炭素層間や炭素結晶間の空隙や欠陥部分に吸蔵される場合と比較して吸脱着エネルギーが小さいために、イオンの移動が効率よく行われ、低抵抗化に繋がる傾向がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 5 】

10

【特許文献 1】特開 2 0 0 6 - 0 8 3 0 1 2 号公報

【特許文献 2】特許 5 2 3 3 3 1 4 号公報

【特許文献 3】特許 5 4 7 7 3 9 1 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

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が必要とされることがある。

20

【 0 0 0 7 】

したがって、本発明は、高い充放電容量、および好適には高い充放電効率と、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、該炭素質材料を含む負極、該負極を有する非水電解質二次電池ならびに該炭素質材料の製造方法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】

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、以下に説明する本発明の炭素質材料により上記目的を達成できることを見出した。

30

すなわち、本発明は以下の好適な態様を包含する。

〔 1 〕元素分析により求めた、窒素元素含有量が 1 . 0 質量 % 以上、酸素含有量が 1 . 5 質量 % 以下であり、窒素元素含有量と水素元素含有量の比 ( $R_N / H$ ) が 6 以上 1 0 0 以下であり、酸素含有量と窒素含有量の比 ( $R_O / N$ ) が 0 . 1 以上 1 . 0 以下であり、かつ、X 線回折測定により観測される炭素面間隔 ( $d_{002}$ ) が 3 . 7 0 以上である炭素質材料。

〔 2 〕レーザーラマン分光法により観測されるラマンスペクトルの  $1360\text{ cm}^{-1}$  付近のピークの半値幅の値が  $190\text{ cm}^{-1}$  以上、 $270\text{ cm}^{-1}$  以下である〔 1 〕に記載の炭素質材料。

〔 3 〕レーザーラマン分光法により観測されるラマンスペクトルの  $1360\text{ cm}^{-1}$  付近のピークの半値幅の値が  $190 \sim 250\text{ cm}^{-1}$  である〔 1 〕に記載の炭素質材料。

40

〔 4 〕レーザーラマン分光法により観測されるラマンスペクトルの  $1650\text{ cm}^{-1}$  付近のピークの半値幅の値が  $100\text{ cm}^{-1}$  以下である、〔 1 〕～〔 3 〕のいずれかに記載の炭素質材料。

〔 5 〕レーザーラマン分光法により観測されるラマンスペクトルの  $1650\text{ cm}^{-1}$  付近のピークの半値幅の値が  $100\text{ cm}^{-1}$  を超える、〔 1 〕～〔 3 〕のいずれかに記載の炭素質材料。

〔 6 〕BET 法により求めた比表面積が  $40\text{ m}^2 / \text{g}$  以上であり、マイクロ孔容積とメソ孔容積の和で表される細孔容積が、 $0.05\text{ mL} / \text{g}$  以上である〔 1 〕～〔 5 〕のいずれかに記載の炭素質材料。

50

〔 7 〕 B E T 法により求めた比表面積が  $35 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下であり、マイクロ孔容積とメソ孔容積の和で表される細孔容積が、 $0.05 \text{ mL} / \text{g}$  未満である〔 1 〕～〔 5 〕のいずれかに記載の炭素質材料。

〔 8 〕炭素質材料が糖類に由来する、〔 1 〕～〔 7 〕のいずれかに記載の炭素質材料。

〔 9 〕非水電解質二次電池の負極活物質用である、〔 1 〕～〔 8 〕のいずれかに記載の炭素質材料。

〔 10 〕〔 9 〕に記載の炭素質材料を含む非水電解質二次電池用負極。

〔 11 〕〔 10 〕に記載の非水電解質二次電池用負極を有する非水電解質二次電池。

〔 12 〕以下の工程：

（ 1 ）糖類を、アンモニアガスを発生し得る物質と混合する工程、

（ 2 ）得られた混合物を、不活性ガス雰囲気中、 $100$  / 時間以上の昇温速度で  $500 \sim 1200$  の間の第 1 所定温度まで昇温する工程、

（ 3 ） $500 \sim 1200$  の温度で、糖類  $5 \text{ g}$  に対して流量を  $0.5 \sim 5.0 \text{ L} / \text{分}$  の不活性ガスで熱処理を施して炭化物を得る工程、

（ 4 ）得られた炭化物を、不活性ガス雰囲気中、 $100$  / 時間以上の昇温速度で前記第 1 所定温度  $\sim 1400$  の間の第 2 所定温度まで昇温する工程、および

（ 5 ） $1000 \sim 1400$  の温度で、炭化物  $5 \text{ g}$  に対して流量  $0.5 \sim 5.0 \text{ L} / \text{分}$  の不活性ガスで熱処理を施す工程

を含む、〔 1 〕～〔 9 〕のいずれかに記載の炭素質材料の製造方法。

【発明の効果】

【 0009 】

本発明の炭素質材料を含む負極を用いる非水電解質二次電池は、高い充放電容量、および好適には高い充放電効率と、低い抵抗を有する。

【図面の簡単な説明】

【 0010 】

【図 1】図 1 に、実施例 1 に記載の方法で作製した炭素質材料の透過電子顕微鏡（TEM）観察による写真（TEM 象）を示す。

【発明を実施するための形態】

【 0011 】

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、本発明の趣旨を損なわない範囲で種々の変更を加えることができる。

【 0012 】

本発明の炭素質材料において、元素分析により求めた窒素元素の含有量は  $1.0$  質量% 以上である。炭素質材料中の窒素元素の含有量が  $1.0$  重量% よりも少ないと、充放電時にリチウムイオンを吸脱着するサイトが少なくなり、充放電容量が低下する傾向がある。十分な放電容量を発現させる観点から、本発明の炭素質材料における窒素元素の含有量は、好ましくは  $1.10$  質量% 以上であり、より好ましくは  $1.50$  質量% 以上であり、さらに好ましくは  $1.75$  質量% 以上である。本発明の炭素質材料における窒素元素の含有量は、多くなりすぎると炭素質材料の構造に歪が生じやすくなり、層状構造が維持できなくなるために、リチウムイオンを吸脱着するサイトが少なくなる。また、炭素骨格内に取り込まれなかった窒素は、例えば  $\text{NH}_2$  基のような表面官能基として存在するものと予想され、このような表面官能基の存在量が多くなると、充放電時に生じ得る不可逆的な副反応を抑制することができず、放電容量が低下し、充放電効率が低下する。充放電時の不可逆的な副反応を抑制し、放電容量および充放電効率を高めやすい観点から、本発明の炭素質材料における窒素元素の含有量は、通常  $5.0$  質量% 以下であり、好ましくは  $3.5$  質量% 以下（または未満）であり、より好ましくは  $3.0$  質量% 以下であり、さらに好ましくは  $2.5$  質量% 以下であり、特に好ましくは  $2.0$  質量% 以下である。窒素元素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。窒素元素含有量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、糖類を、

10

20

30

40

50

アンモニアガスを発生し得る物質と混合して、不活性ガス雰囲気中、100 / 時間以上で昇温し、500 ~ 1000 の温度で、糖類5gに対して不活性ガス流量を0.5 ~ 5.0 L / 分として処理を行って炭化物を得た後に、100 / 時間以上で昇温し、1000 ~ 1400 の温度下で、炭化物5gに対して不活性ガス流量を0.5 ~ 5.0 L / 分として熱処理する方法を用いることができる。特に、不活性ガス流量を大きくしたり、昇温速度を小さくしすぎると、炭素質材料中の窒素元素が脱離しやすくなり、得られる炭素質材料の窒素元素量が低減してしまうため、不活性ガス流量や昇温速度ならびに熱処理の温度を調整すると良い。

#### 【0013】

本発明の炭素質材料において、元素分析により求めた水素元素の含有量は好ましくは0.10質量%以下であり、より好ましくは0.08質量%以下であり、さらに好ましくは0.06質量%以下である。炭素質材料中の水素元素の含有量が上記の上限以下であることが、炭素のエッジ部分が減少し、炭素平面が広がり、電子の移動が容易になる観点から好ましい。本発明の炭素質材料における水素元素の含有量は、リチウムイオンの吸脱着が容易になる観点からは、好ましくは0.01質量%以上であり、より好ましくは0.02質量%以上である。水素元素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。水素元素含有量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、糖類を、アンモニアガスを発生し得る物質と混合して、不活性ガス雰囲気中、100 / 時間以上で昇温し、500 ~ 1000 の温度で、糖類5gに対して不活性ガス流量を0.5 ~ 5.0 L / 分として処理を行って炭化物を得た後に、100 / 時間以上で昇温し、1000 ~ 1400 の温度下で、炭化物5gに対して不活性ガス流量を0.5 ~ 5.0 L / 分として熱処理する方法を用いることができる。

#### 【0014】

本発明の炭素質材料において、元素分析により求めた酸素元素の含有量は1.50質量%以下である。炭素質材料中の酸素元素の含有量が1.50質量%を超えると、充放電時に生じ得る不可逆的な副反応を抑制することができず、放電容量が低下し、充放電効率が低下することがある。充放電時の不可逆的な副反応を抑制し、放電容量および充放電効率を高めやすい観点から、本発明の炭素質材料における酸素元素の含有量は、好ましくは1.30質量%以下であり、より好ましくは1.20質量%以下であり、さらに好ましくは1.15質量%以下である。本発明の炭素質材料における酸素元素の含有量は少なくとも少ないほどよく、その下限は0質量%以上であるが、通常は0.10質量%以上である。酸素元素含有量の測定の詳細は実施例に記載する通りであり、後述する元素分析法（不活性ガス溶解法）により測定される。酸素元素含有量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、糖類を、アンモニアガスを発生し得る物質と混合して、不活性ガス雰囲気中、100 / 時間以上で昇温し、500 ~ 1000 の温度で、糖類5gに対して不活性ガス流量を0.5 ~ 5.0 L / 分として処理を行って炭化物を得た後に、100 / 時間以上で昇温し、1000 ~ 1400 の温度下で、炭化物5gに対して不活性ガス流量を0.5 ~ 5.0 L / 分として熱処理する方法を用いることができる。

#### 【0015】

本発明の炭素質材料において、窒素元素含有量と水素元素含有量との比  $R_{N/H}$ （窒素元素含有量 / 水素元素含有量）は、窒素元素含有量を増加し、放電容量を高めやすい観点から、6以上100以下であり、好ましくは10以上80以下であり、より好ましくは11以上60以下であり、さらに好ましくは12以上50以下である。また、酸素元素含有量と窒素元素含有量との比  $R_{O/N}$ （酸素元素含有量 / 窒素元素含有量）は、酸素元素含有量を低減し、充放電時の副反応を抑制しやすい観点からは、0.10以上1.0以下であり、好ましくは0.15以上0.90以下であり、より好ましくは0.20以上0.80以下であり、さらに好ましくは0.25以上0.70以下である。窒素元素含有量と水素元素含有量との比  $R_{N/H}$  は、上記のようにして測定した窒素元素含有量および水素元素含有量から、 $R_{N/H} = \text{窒素元素含有量} / \text{水素元素含有量}$  の式により算出され、酸素元素含有量と窒素元素含有量との比  $R_{O/N}$  は、上記のようにして測定した酸素元素含有量

および窒素元素含有量から、 $R_{O/N} = \text{酸素元素含有量} / \text{水素元素含有量}$ の式により算出される。

#### 【0016】

本発明の炭素質材料において、粉末X線回折法により観測されるピーク位置（回折角 $2\theta$ ）からBraggの式により算出される炭素面間隔（ $d_{002}$ ）は、 $3.70$ 以上である。 $d_{002}$ は、例えば、黒鉛の様に最も炭素面が近接する場合、 $3.35 \sim 3.40$ 程度であり、 $4.00$ を超えると炭素面同士が相互作用できなくなり、層構造を維持できなくなる。本発明の炭素質材料は、リチウムイオンが効率良く移動できる観点から、 $d_{002}$ が $4.00$ を超えない程度に広い方が良い。したがって、本発明の炭素質材料における、 $d_{002}$ の範囲は、 $3.70$ 以上 $4.00$ 以下、好ましくは、 $3.74$ 以上 $3.95$ 以下、より好ましくは、 $3.76$ 以上 $3.90$ 以下である。

10

#### 【0017】

本発明の炭素質材料において、レーザーラマン分光法により観測されるラマンスペクトルの $1360\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの半値幅の値は、 $190\text{ cm}^{-1}$ 以上、 $270\text{ cm}^{-1}$ 以下であることが好ましい。ここで、 $1360\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークとは、一般にDバンドと称されるラマンピークであり、グラファイト構造の乱れ・欠陥に起因するピークである。 $1360\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは、通常、 $1345\text{ cm}^{-1} \sim 1375\text{ cm}^{-1}$ 、好ましくは $1350\text{ cm}^{-1} \sim 1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲に観測される。

#### 【0018】

これらのピークの半値幅は、炭素質材料中に含まれるグラファイト構造の乱れ・欠陥の量に関係する。このような構造の乱れは、窒素元素が炭素骨格内に導入されることにより引き起こされ得る。Dバンドにおけるラマンピークの半値幅が $190\text{ cm}^{-1}$ より小さいと、炭素質材料中に含まれるグラファイト構造の乱れ・欠陥が少なすぎて、グラファイト構造の発達により結晶間の微細孔が減少し、リチウムイオンが吸蔵されるサイトが少なくなる傾向がある。そのため、充放電容量が低下するなどの問題が生じる。充放電容量を高めやすい観点からは、 $1360\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの半値幅は、好ましくは $200\text{ cm}^{-1}$ 以上であり、より好ましくは $215\text{ cm}^{-1}$ 以上である。また、半値幅が $270\text{ cm}^{-1}$ より大きいと、炭素質材料中に含まれるグラファイト構造の乱れ・欠陥が多く、非晶質が多くなり、リチウムを吸蔵し得るサイトが減少する傾向がある。そのためリチウムイオンの吸蔵量が低下し、放電容量が低下することがある。このような観点から、 $1360\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの半値幅は、好ましくは $270\text{ cm}^{-1}$ 以下又は未満であり、より好ましくは $260\text{ cm}^{-1}$ 以下であり、さらに好ましくは $250\text{ cm}^{-1}$ 以下であり、さらに好ましくは $245\text{ cm}^{-1}$ 以下である。

20

30

#### 【0019】

また、本発明の炭素質材料においては、レーザーラマン分光法により観測されるラマンスペクトルの $1650\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの半値幅の値は、 $110\text{ cm}^{-1}$ 以下であることが好ましい。ここで、 $1650\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークとは、一般にGバンドと称されるラマンピークであり、グラファイト構造の乱れ・欠陥に起因するピークである。 $1650\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークは、通常、 $80\text{ cm}^{-1} \sim 110\text{ cm}^{-1}$ の範囲、好ましくは $90\text{ cm}^{-1} \sim 100\text{ cm}^{-1}$ の範囲に観測される。また、Gバンドにおけるラマンピークの半値幅は、 $90\text{ cm}^{-1}$ 以上であることが好ましく、 $93\text{ cm}^{-1}$ 以上であることがより好ましく、 $95\text{ cm}^{-1}$ 以上であることがさらに好ましい。より構造発達が進み、炭素層間へのリチウムイオンの格納がされやすく、放電容量が増加しやすい観点からは、 $100\text{ cm}^{-1}$ 以下であることが好ましく、 $99.5\text{ cm}^{-1}$ 以下であることがより好ましく、 $99\text{ cm}^{-1}$ 以下であることがさらに好ましい。一方、構造発達を抑制し、リチウムイオンを放出されやすくし、充放電効率をより向上させる観点からは、Gバンドにおけるラマンピークの半値幅は、 $100\text{ cm}^{-1}$ を超えることが好ましく、 $100.5\text{ cm}^{-1}$ 以上であることがより好ましく、 $101\text{ cm}^{-1}$ 以上であることがさらに好ましい。

40

#### 【0020】

レーザーラマン分光法により観測されるラマンスペクトルの $1360\text{ cm}^{-1}$ 付近のピ

50

ークの半値幅の値が $190$ 以上、 $270\text{ cm}^{-1}$ 以下であり、元素分析により求めた水素元素含有量が $0.10$ 質量%以下である本発明の好適な炭素質材料によれば、炭素質材料がリチウムイオンを吸蔵するに十分な微細孔を有するため高い充放電容量が得られるとともに、炭素エッジ部が少なく、炭素平面が広がっているために、リチウムイオンの輸送効率が高まるため、低抵抗かつ高充放電効率が達成される。

#### 【0021】

ラマンスペクトルの測定は、ラマン分光器（例えば、堀場製作所製ラマン分光器「Lab RAM ARAMIS (VIS)」）を用いて行う。具体的には、例えば、測定対象粒子を観測台ステージ上にセットし、対物レンズの倍率を $100$ 倍とし、ピントを合わせ、測定セル内に $532\text{ nm}$ のアルゴンイオンレーザ光を照射しながら、露光時間 $1$ 秒、積算回数 $100$ 回、測定範囲を $50 - 2000\text{ cm}^{-1}$ として測定する。

10

#### 【0022】

$1360\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの半値幅と $1650\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークの半値幅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、糖類を、アンモニアガスを発生し得る物質と混合して、不活性ガス雰囲気中、 $100$  / 時間以上で昇温し、 $500 \sim 1000$  の温度で、糖類 $5\text{ g}$ に対して不活性ガス流量を $0.5 \sim 5.0\text{ L / 分}$ として処理を行って炭化物を得た後に、 $100$  / 時間以上で昇温し、 $1000 \sim 1400$  の温度下で、炭化物 $5\text{ g}$ に対して不活性ガス流量を $0.5 \sim 5.0\text{ L / 分}$ として熱処理する方法を用いることができる。

#### 【0023】

20

本発明の炭素質材料の窒素吸着BET法により求めた比表面積は、電解液を浸透させ、電池の抵抗を実用的な範囲とする観点から、 $1\text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることが好ましく、 $3\text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることがより好ましい。上記比表面積は、炭素質材料の吸湿性を低下させ、炭素質材料中に存在する水分による電解液や水の加水分解に伴う酸やガスの発生を抑制させる観点や、空気と炭素質材料との接触面積が低下することにより、炭素質材料自体の酸化を抑制させる観点からは、好ましくは $100\text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、より好ましくは $85\text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、さらに好ましくは $75\text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。窒素吸着BET法による比表面積の測定の詳細は後述の通りである。より一層電解液が浸透しやすくなり、電池の抵抗を下げやすい観点からは、好ましくは $40\text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、より好ましくは $45\text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、さらに好ましくは $50\text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である。

30

#### 【0024】

本発明の炭素質材料の窒素吸着BET法により求めた比表面積は、より一層炭素質材料の吸湿性を低下させ、炭素質材料中に存在する水分による電解液や水の加水分解に伴う酸やガスの発生を抑制させる観点や、空気と炭素質材料との接触面積が低下することにより、炭素質材料自体の酸化を抑制させるか観点からは、好ましくは $35\text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、より好ましくは $30\text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、さらに好ましくは $20\text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、よりさらに好ましくは $15\text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、特に好ましくは $12\text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。

#### 【0025】

比表面積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、糖類を、アンモニアガスを発生し得る物質と混合して、不活性ガス雰囲気中、 $100$  / 時間以上で昇温し、 $500 \sim 1000$  の温度で、糖類 $5\text{ g}$ に対して不活性ガス流量を $0.5 \sim 5.0\text{ L / 分}$ として処理を行って炭化物を得た後に、 $100$  / 時間以上で昇温し、 $1000 \sim 1400$  の温度下で、炭化物 $5\text{ g}$ に対して不活性ガス流量を $0.5 \sim 5.0\text{ L / 分}$ として熱処理する方法を用いることができる。

40

#### 【0026】

本発明の炭素質材料において、DFT法により算出されるメソ孔容積は、 $0.005 \sim 0.07\text{ mL / g}$ 、より好ましくは $0.01 \sim 0.06\text{ mL / g}$ 、さらにより好ましくは $0.02 \sim 0.05\text{ mL / g}$ である。メソ孔容積が上記の下限以上であると、繰り返しの充放電時に生成する分解物による細孔閉塞が抑制でき、抵抗の上昇を避けやすいため好ましい。また、メソ孔容積が上記の上限以下であると、嵩密度低下が抑制でき、電極密度を

50

高めやすいため好ましい。なお、本明細書において、メソ孔は、D F T 法において 2 n m 以上 5 0 n m 以下の孔径（細孔直径）を有する孔である。

D F T 法により算出されるメソ孔容積は、電解液が浸透しやすく、電池の抵抗を下げやすい観点からは、0 . 0 3 m L / g 以上であることが好ましい態様である。

【 0 0 2 7 】

一方、本発明の炭素質材料において、D F T 法により算出されるメソ孔容積は、より一層嵩密度低下が抑制でき、電極密度を高めやすく、充放電効率を向上させる観点からは、0 . 0 3 m L / g 未満であることが好ましく、0 . 0 2 5 m L / g 以下であることがより好ましい。

【 0 0 2 8 】

本発明の炭素質材料において、D F T 法により算出されるマイクロ孔容積は、0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 0 5 m L / g、より好ましくは 0 . 0 0 1 m L / g ~ 0 . 0 5 m L / g、さらに好ましくは 0 . 0 0 4 ~ 0 . 0 4 m L / g、さらにより好ましくは 0 . 0 0 5 ~ 0 . 0 3 m L / g である。なお前記下限値および上限値はそれぞれ組み合わせることができる。マイクロ孔容積が上記の下限以上であると、L i イオンの吸脱着を容易に生じさせやすいため好ましい。また、マイクロ孔容積が上記の上限以下であると、水分の吸着などにより充放電時に生じる炭素質材料と水分との反応を抑制しやすいため好ましい。なお、本明細書において、マイクロ孔は、D F T 法において 2 n m 未満の孔径（細孔直径）を有する孔である。

また、D F T 法により算出されるマイクロ孔容積は、より一層リチウムイオンの吸脱着を容易に生じさせ、電池の抵抗を下げやすい観点からは、好ましくは 0 . 0 0 5 m L / g 以上、より好ましくは 0 . 0 1 m L / g 以上である。

【 0 0 2 9 】

一方、本発明の炭素質材料において、D F T 法により算出されるマイクロ孔容積は、より一層水分の吸着などにより充放電時に生じる炭素質材料と水分との反応を抑制する必要がある場合、より充放電効率を向上させる必要がある場合には、好ましくは 0 . 0 0 5 m L / g 未満、より好ましくは 0 . 0 0 4 5 m L / g 以下である。

【 0 0 3 0 】

ここで、D F T 法とは、分子動力学及びコンピュータシミュレーション方法を利用して、被吸着体の表面及び細孔に吸着した気体の平衡密度プロファイルを計算し、それにより、吸脱着等温線、吸着熱などが算出できる解析手法である。この解析法は、マイクロ細孔及びメソ細孔の全領域に適用可能となるため、マイクロ孔容積、メソ孔容積、および、マイクロ孔・メソ孔分布を同時に測定する求めることができる。本発明において、窒素吸着法によって測定した窒素吸脱着等温線に対し、D F T 法を適用することによって、マイクロ孔容積・メソ孔容積を算出することができる。

【 0 0 3 1 】

本発明の炭素質材料において、上記の方法によりそれぞれ算出される、マイクロ孔容積とメソ孔容積の和（メソ孔容積 + マイクロ孔容積の式で算出され、以下において「メソ孔容積 + マイクロ孔容積」とも称する）で表される細孔容積は、電解液を浸透させ、電池の抵抗を実用的な範囲とする観点から、0 . 0 0 5 m L / g 以上であることが好ましい。上記の効果が得られる理由は明らかではないが、繰り返し充放電により閉塞しやすい孔の大きさは、用いる電解液やバインダーの種類に依存し、一定の規則は有さない。そのため、マイクロ孔容積またはメソ孔容積が一定以上存在することにより、低い抵抗値が維持されると考えられる。なお、上記のメソ孔容積 + マイクロ孔容積の上限は、例えば 0 . 1 5 m L / g 以下である。

また、電解液が浸透しやすく、電池の内部抵抗を下げやすい観点からは、0 . 0 5 m L / g 以上であることが好ましい。

【 0 0 3 2 】

一方、本発明の炭素質材料において、水分吸着量を減らし、不可逆容量の増大を抑制する必要がある場合には、上記の方法によりそれぞれ算出される、メソ孔容積 + マイクロ孔容

10

20

30

40

50



積は  $0.05 \text{ mL/g}$  未満であることが好ましく、 $0.04 \text{ mL/g}$  以下であることがより好ましく、 $0.03 \text{ mL/g}$  以下であることがさらに好ましい。

【0033】

メソ孔容積およびマイクロ孔容積、ならびに、メソ孔容積 + マイクロ孔容積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、糖類を、アンモニアガスを発生し得る物質と混合して、不活性ガス雰囲気中、 $100$  / 時間以上で昇温し、 $500 \sim 1000$  の温度で、糖類  $5 \text{ g}$  に対して不活性ガス流量を  $0.5 \sim 5.0 \text{ L/分}$  として処理を行って炭化物を得た後に、 $100$  / 時間以上で昇温し、 $1000 \sim 1400$  の温度下で、炭化物  $5 \text{ g}$  に対して不活性ガス流量を  $0.5 \sim 5.0 \text{ L/分}$  として熱処理する方法を用いることができる。

10

【0034】

本発明の炭素質材料の平均粒子径 ( $D_{50}$ ) は、電極作製時の塗工性の観点から、好ましくは  $2 \sim 30 \mu\text{m}$  である。平均粒子径が上記の下限以上であることが、炭素質材料中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ため好ましい。また、得られ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でき、電解液中のリチウムイオンの移動が抑制されにくい。このような観点から、本発明の炭素質材料の平均粒子径 ( $D_{50}$ ) は、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、特に好ましくは  $5 \mu\text{m}$  以上、最も好ましくは  $7 \mu\text{m}$  以上である。一方、平均粒子径が上記の上限以下であることが、粒子内でのリチウムイオンの拡散自由行程が少なく、急速な充放電が得やすいため好ましい。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。塗工厚みを薄くするには、活物質の粒子径を小さくする必要がある。このような観点から、平均粒子径は、より好ましくは  $20 \mu\text{m}$  以下、さらにより好ましくは  $18 \mu\text{m}$  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。 $D_{50}$  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 MT3300EII」) 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。

20

【0035】

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製造方法も提供する。該製造方法は、以下の工程:

30

- (1) 糖類を、アンモニアガスを発生し得る物質と混合する工程、
- (2) 得られた混合物を、不活性ガス雰囲気中、 $100$  / 時間以上の昇温速度で  $500 \sim 1200$  の間の第1所定温度まで昇温する工程、
- (3)  $500 \sim 1200$  の温度で、糖類  $5 \text{ g}$  に対して流量  $0.5 \sim 5.0 \text{ L/分}$  の不活性ガスで熱処理を施して炭化物を得る工程、および
- (4) 得られた炭化物を、不活性ガス雰囲気中、 $100$  / 時間以上の昇温速度で前記第1所定温度  $\sim 1400$  の間の第2所定温度まで昇温する工程、および
- (5)  $1000 \sim 1400$  の温度で、炭化物  $5 \text{ g}$  に対して流量  $0.5 \sim 5.0 \text{ L/分}$  の不活性ガスで熱処理を施す工程

40

を含む方法であって、かかる方法により本発明の炭素質材料を得ることができる。本明細書では、上記の工程 (2) および / または (3) を低温焼成 (工程)、上記の工程 (4) および / または (5) を高温焼成 (工程) と、それぞれ称することがある。炭素質材料は、通常の方法、例えば炭化物をボールミルやジェットミルで粉碎すること等により得ることができる。粉碎は、工程 (3) の後および / または工程 (5) の後に行ってもよい。

【0036】

原料として用いる糖類は、特に限定されない。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

50

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を例示できる。これらの糖類は、単独でまたは2種以上を組み合わせで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グルコースが好ましい。このような糖類を原料として用いることにより、糖類に由来する炭素質材料を得ることができる。

【0037】

アンモニアガスを発生し得る物質は特に限定されないが、加熱によりアンモニアガスを発生し得る物質であれば良く、このような物質として、例えば、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、硝酸アンモニウムなどの無機アンモニウム塩や、ギ酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、蓚酸アンモニウム、クエン酸水素二アンモニウムなどの有機アンモニウム塩や、アニリン塩酸塩、アミノナフタレン塩酸塩などの芳香族アミン塩酸塩を例示できる。

10

【0038】

糖類とアンモニアガスを発生し得る物質との混合方式としては、特に限定されないが、乾式または湿式混合を用いることができる。

【0039】

乾式混合の場合、アンモニアガスを発生し得る物質を糖類に添加することによって、これらの混合物を得ることができる。この場合、アンモニアガスを発生し得る物質と糖類とを均一に混合させる観点から、例えば、アンモニアガスを発生し得る物質と糖類とを乳鉢ですり潰すか、ボールミルで粉碎しながら粉末状にして混合することが好ましい。

20

【0040】

湿式混合の場合、例えば、溶媒に糖類を溶解させて溶液を調製し、次に、この溶液にアンモニアガスを発生し得る物質を添加することにより混合することができる。また、溶液を、アンモニアガスを発生し得る物質に散布（スプレー散布等）することによって、混合を行ってもよい。また、溶媒にアンモニアガスを発生し得る物質を溶解させて調製した溶液に、糖類を添加して混合を行ってもよい。混合後、必要に応じて溶媒を蒸発させてもよい。かかる処理により、糖類とアンモニアガスを発生する物質との混合物を得ることができる。用いる溶媒は特に限定されないが、例えば水、アルコール溶媒（エタノール、メタノール、エチレングリコール、イソプロピルアルコール等）、エステル溶媒（酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル等）、エーテル溶媒（テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン等）、ケトン溶媒（アセトン、2-ブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等）、脂肪族炭化水素溶媒（ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等）、芳香族炭化水素溶媒（トルエン、キシレン、メシチレン等）、ニトリル溶媒（アセトニトリル等）、および塩素化炭化水素溶媒（ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン等）、ならびにこれらの混合物が挙げられる。糖類とアンモニアガスを発生し得る物質を均一に混合させるためには、両者がいずれも溶媒に溶解し易いことが有効であるため、水、アルコール溶媒ならびにこれらの混合物が溶媒として好ましい。溶媒を蒸発させる方法は特に限定されないが、例えば、熱処理および減圧処理、ならびにこれらの組み合わせを施す方法が挙げられる。熱処理の温度は、アンモニアガスを発生し得る物質の熱分解が生じ難い温度、または、糖類の熱分解が生じ難い温度であればよく、溶媒の種類によって異なるが、好ましくは40～150、より好ましくは50～120、さらに好ましくは60～100である。

30

40

【0041】

糖類と混合するアンモニアガスを発生し得る物質の量（添加量）は、得られる混合物の質量に対して、好ましくは0.5モル当量以上、より好ましくは0.7モル当量以上、さらに好ましくは0.9モル当量以上、特に好ましくは1.0モル当量以上であり、好ましくは5.0モル当量以下、より好ましくは4.0モル当量以下、さらに好ましくは3.5モル当量以下である。混合するアンモニアガスを発生し得る物質の量が上記下限以上であると、得られる炭素質材料に効率的に窒素元素が取り込まれるため好ましい。混合するア

50

ンモニアガスを発生し得る物質の量が上記上限以下であると、過剰な窒素元素の取り込みを抑制することができ、過度な炭素構造の乱れを生じないため、得られる炭素質材料を含む非水電解質二次電池は、高い充放電容量を示し、さらに、低い抵抗を示すことが容易となる。

#### 【0042】

本発明の製造方法において、糖類を、アンモニアガスを発生し得る物質と混合する工程(1)から得られた混合物を昇温して第1の焼成を行い、さらに得られた炭化物に対して第2の焼成が施される。

第1の焼成において、好適には、工程(1)から得られた混合物を昇温し、500~1200、好ましくは600~1150、より好ましくは700~1100、さらに好ましくは800~1100の間の温度で、糖類5gに対して流量0.5~5.0L/分、好ましくは流量0.6~4.0L/分、より好ましくは流量0.7~3.0L/分の不活性ガスで熱処理を施して炭化物を得る[工程(3)]。不活性ガスとしては例えば窒素ガスが挙げられる。不活性ガスにより熱処理を施す温度は一定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。

10

#### 【0043】

この際、糖類を、アンモニアガスを発生し得る物質と混合する工程(1)から得られた混合物は、好適には、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中、100/時間以上、好ましくは100~350/時間、より好ましくは130~320/時間、さらに好ましくは150~300/時間の昇温速度で、500~1200、好ましくは600~1150、より好ましくは700~1130、さらに好ましくは800~1100の間の第1所定温度まで昇温される[工程(2)]。工程(2)の昇温は不活性ガス雰囲気中で行われるが、糖類5gに対して流量0.5~5.0L/分、好ましくは流量0.6~4.0L/分、より好ましくは流量0.7~3.0L/分の不活性ガスで熱処理を施してもよい。

20

#### 【0044】

本発明の製造方法では、次に、第1の焼成によって得られた炭化物に対し、第2の焼成が施される。第2の焼成において、好適には、工程(3)から得られた炭化物を昇温し、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の間の温度で、糖類5gに対して流量0.5~5.0L/分、好ましくは流量0.6~4.0L/分、より好ましくは流量0.7~3.0L/分の窒素ガスなどの不活性ガスで熱処理を施す[工程(5)]。不活性ガスにより熱処理を施す温度は、下記の第2所定温度であることが好ましいが、上記範囲内であれば特に限定されない。また、熱処理を施す温度は一定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。

30

#### 【0045】

この際、工程(3)から得られた炭化物に揮発性有機物を添加し、工程(4)に供してもよい。揮発性有機物は窒素等不活性ガスにより熱処理をする際(例えば500以上)において、ほとんど(例えば80%以上、好ましくは90%以上)炭化せず、揮発する(気化もしくは熱分解し、ガスになる)有機化合物を指す。揮発性有機物としては、特に限定されないが、例えば、熱可塑性樹脂、低分子有機化合物が挙げられる。具体的には、熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸エステル等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。焼成温度下で揮発し、熱分解した場合に炭素前駆体の表面を酸化賦活しないものが好ましいことから、熱可塑性樹脂としてはポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンが好ましい。低分子有機化合物としては、さらに安全上の観点から常温下(たとえば20)において揮発性が小さいことが好ましく、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、ピレン等が好ましい。このような揮発性有

40

50

機物を添加すると、本発明の特徴的な構造を維持しながら、より比表面積を小さくできる点で好ましい。

【0046】

この際、工程(3)から得られた炭化物は、好適には、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気中、100 /時間以上、好ましくは100~350 /時間、より好ましくは130~320 /時間、さらに好ましくは150~300 /時間の昇温速度で、500~1200 の間の前記第1所定温度~1400、好ましくは600~1150 の間の前記第1所定温度~1380、より好ましくは700~1130 の間の前記第1所定温度~1360、さらに好ましくは800~1100 の間の前記第1所定温度~1350 の間の第2所定温度まで昇温される[工程(4)]。工程(4)の昇温は不活性ガス雰囲気中で行われるが、糖類5gに対して流量0.5~5.0L/分、好ましくは流量0.6~4.0L/分、より好ましくは流量0.7~3.0L/分の不活性ガスで熱処理を施してもよい。

【0047】

第2の焼成は、通常、第1の焼成の温度以上の温度、好ましくは第1の焼成の温度より高い温度で実施される。そのため、本明細書において、第1の焼成と第2の焼成を、それぞれ低温焼成、高温焼成と称することがある。第2の焼成の温度、すなわち工程(4)における第2所定温度は、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が得られる点で、第1の焼成の温度、すなわち工程(2)における第1所定温度以上の温度であることが好ましい。第2所定温度は、より好ましくは第1所定温度より50~700 高い温度、さらに好ましくは第1所定温度より100~500 高い温度、よりさらに好ましくは第1所定温度より150~400 高い温度、特に好ましくは第1所定温度より200~300 高い温度である。

【0048】

本発明の炭素質材料、又は、本発明の製造方法により得られる炭素質材料は、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。本発明はまた、本発明の炭素質材料を含む非水電解質二次電池用負極も提供する。

【0049】

以下において、本発明の非水電解質二次電池用の負極の製造方法を具体的に述べる。本発明の負極は、本発明の炭素質材料に結合剤(バインダー)を添加し、適当な溶媒を適量添加および混練し、電極合剤とした後に、金属板等からなる集電板に塗布および乾燥後、加圧成形することにより製造することができる。

【0050】

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(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、良好な入出力特性が得られるため好ましい。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)等の極性溶媒が好ましく用いられるが、SBR等の水性エマルジョンや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P V D F系のバインダーでは好ましくは3 ~ 13質量%であり、より好ましくは3 ~ 10質量%である。一方、溶媒に水を使用するバインダーでは、S B RとC M C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。また、電極合剤中の本発明の炭素質材料は、80質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましい。また、電極合剤中の本発明の炭素質材料は100質量%以下が好ましく、97質量%以下がより好ましい。

#### 【0051】

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。

#### 【0052】

本発明の非水電解質二次電池は、本発明の非水電解質二次電池用負極を含む。本発明の炭素質材料を含む非水電解質二次電池用負極を有する非水電解質二次電池は、高い充放電容量および充放電効率と、低い抵抗を有する。

#### 【0053】

本発明の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。

#### 【0054】

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。

#### 【0055】

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、 $\gamma$ -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。

#### 【0056】

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。

## 【 0 0 5 7 】

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

## 【 0 0 5 8 】

本発明の炭素質材料は、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材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。

## 【実施例】

## 【 0 0 5 9 】

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。

## 【 0 0 6 0 】

## (元素分析)

株式会社堀場製作所製、酸素・窒素・水素分析装置 E M G A - 9 3 0 を用いて、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 ( N D I R )、窒素：不活性ガス融解 - 熱伝導法 ( T C D )、水素：不活性ガス融解 - 非分散型赤外線吸収法 ( N D I R ) であり、校正は、(酸素・窒素) N i カプセル、T i H<sub>2</sub> ( H 標準試料 )、S S - 3 ( N、O 標準試料 ) で行い、前処理として 2 5 0 、約 1 0 分で水分量を測定した試料 2 0 m g を N i カプセルに取り、元素分析装置内で 3 0 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。

## 【 0 0 6 1 】

## ( X 線回折 )

炭素質材料粉末を試料ホルダーに充填し、リガク社製 M i n i F l e x I I を用いて、X 線回折測定を行った。C u K $\alpha$  (  $\lambda = 1.5418$  ) を線源とし、走査範囲は  $10^\circ < 2\theta < 35^\circ$  とした。

## 【 0 0 6 2 】

## (ラマンスペクトル)

ラマン分光器 ( 堀場製作所製「L a b R A M A R A M I S ( V I S )」 ) を用い、炭素質材料である測定対象粒子を観測台ステージ上にセットし、対物レンズの倍率を 1 0 0 倍とし、ピントを合わせ、アルゴンイオンレーザ光を照射しながら測定した。測定条件の詳細は以下のとおりである。

アルゴンイオンレーザ光の波長 : 5 3 2 n m

試料上のレーザーパワー : 1 5 m W

分解能 : 5 - 7 c m<sup>-1</sup>

測定範囲 : 5 0 - 2 0 0 0 c m<sup>-1</sup>

露光時間 : 1 秒

積算回数 : 1 0 0 回

ピーク強度測定 : ベースライン補正 P o l y n o m - 3 次で自動補正

ピークサーチ & フィッティング処理 G a u s s L o r e n

## 【 0 0 6 3 】

( 窒素吸着 B E T 法による比表面積 )

以下に B E T の式から誘導された近似式を記す。

【数 1】

$$\frac{p/p_0}{v(1-p/p_0)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)p}{v_m c p_0}$$

10

【 0 0 6 4 】

上記の近似式を用いて、液体窒素温度における、窒素吸着による多点法により所定の相対圧 (  $p/p_0$  ) における実測される吸着量 (  $v$  ) を代入して  $v_m$  を求め、次式により試料の比表面積 (  $SSA$  : 単位は  $m^2 g^{-1}$  ) を計算した。

【 0 0 6 5 】

【数 2】

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

20

【 0 0 6 6 】

上記の式中、 $v_m$  は試料表面に単分子層を形成するに必要な吸着量 (  $cm^3 / g$  )、 $v$  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  $6.022 \times 10^{23}$ 、 $a$  (  $nm^2$  ) 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。

【 0 0 6 7 】

30

具体的には、カンタクローム社製「Autosorb-iQ-MP」を用いて、以下のようにして液体窒素温度における炭素質材料への窒素の吸着量を測定した。測定試料である炭素質材料を試料管に充填し、試料管を - 196 に冷却した状態で、一旦減圧し、その後所望の相対圧にて測定試料に窒素 ( 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。

【 0 0 6 8 】

上記の窒素の吸着量の測定より得られた吸着等温線を D F T 法により解析し、2 nm 未満の孔径 ( 細孔直径 ) を有する孔の容積をマイクロ孔容積、2 nm 以上 50 nm 以下の孔径 ( 細孔直径 ) を有する孔の容積をメソ孔容積として算出した。

【 0 0 6 9 】

40

( レーザー散乱法による平均粒子径 )

植物由来のチャーおよび炭素質材料の平均粒子径 ( 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「Toriton X100」 ) が 5 質量% 含まれた水溶液に投入し、超音波洗浄器で 10 分以上処理し、水溶液中に分散させた。この分散液を用いて粒度分布を測定した。粒度分布測定は、粒子径・粒度分布測定装置 ( マイクロトラック・ベル株式会社製「マイクロトラック MT3300EXII」 ) を用いて行った。 $D_{50}$  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。

【 0 0 7 0 】

( T E M 観察 )

50

電解放出形透過電子顕微鏡（日本電子株式会社製「J E M - 2 1 0 0 F」）を用いて、T E M観察を行った。得られたT E M像からは、炭素骨格の積層構造や平面構造は認められず、乱層構造が認められた。

【 0 0 7 1 】

（実施例 1）

グルコースと塩化アンモニウムを乳鉢で混合した。得られた混合物を、窒素ガス雰囲気中、1 0 0 0 まで昇温した。この際、1 0 0 0 までの昇温速度は2 4 0 / 時間（4 / 分）とした。次いで、窒素ガス気流下、1 0 0 0 で6 0 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（第 1 焼成）。この際、窒素ガスの供給量は、グルコース 5 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、1 3 0 0 まで昇温し、1 3 0 0 で6 0 分間熱処理することにより高温焼成処理を行うことにより炭素質材料を得た（第 2 焼成）。この際、1 3 0 0 までの昇温速度は6 0 0 / 時間（1 0 / 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。

10

【 0 0 7 2 】

（実施例 2）

塩化アンモニウムの代わりに硫酸アンモニウムを用いた以外は、実施例 1 と同様に処理を行い、炭素質材料を得た。

【 0 0 7 3 】

20

（実施例 3）

第 2 焼成時の焼成温度を 1 2 0 0 とした以外は、実施例 1 と同様に処理を行い、炭素質材料を得た。

【 0 0 7 4 】

（実施例 4）

第 2 焼成時の焼成温度を 1 2 0 0 とした以外は、実施例 2 と同様に処理を行い、炭素質材料を得た。

【 0 0 7 5 】

（実施例 5）

グルコースの代わりにでんぷん、塩化アンモニウムの代わりにクエン酸水素二アンモニウムを用い、第 1 焼成時の昇温速度を 1 0 / 分とした以外は、実施例 3 と同様に処理を行い、炭素質材料を得た。

30

【 0 0 7 6 】

（実施例 6）

第 1 焼成時の焼成温度を 6 0 0 とした以外は、実施例 5 と同様に処理を行い、炭素質材料を得た。

【 0 0 7 7 】

（実施例 7）

クエン酸水素二アンモニウムの添加量をでんぷんの単糖ユニット 1 モルに対して 0 . 5 5 モルにした以外は、実施例 6 と同様に処理を行い、炭素質材料を得た。

40

【 0 0 7 8 】

（実施例 8）

クエン酸水素二アンモニウムの代わりに塩化アンモニウムを用いて、第 2 焼成時にポリスチレン（P S t）を第 1 焼成で得られた炭化物 1 0 0 質量部に対して 1 0 質量部添加した以外は、実施例 5 と同様に処理を行い、炭素質材料を得た。

【 0 0 7 9 】

（比較例 1）

塩化アンモニウムを混合しなかった点以外は実施例 1 と同様にして、炭素質材料を得た。

【 0 0 8 0 】

50



(比較例2)

焼成温度を1500とした以外は、実施例1と同様に処理を行い、炭素質材料を得た。

【0081】

(比較例3)

炭化処理時の窒素ガス供給量をグルコース5gあたり10L/分とした以外は、実施例1と同様に処理を行い、炭素質材料を得た。

【0082】

(比較例4)

炭化処理時の1000までの昇温速度を60/時間(1/分)とした以外は、実施例1と同様に処理を行い、炭素質材料を得た。 10

【0083】

(比較例5)

アニリン100部と37%ホルムアルデヒド水溶液697部、蔞酸2部を攪拌装置及び冷却管を備えた3つ口フラスコに入れ、100で3時間反応後、脱水し、アニリン樹脂110部を得た。得られたアニリン樹脂の重量平均分子量は約700であった。以上の様にして得られたアニリン樹脂100部とヘキサメチレンテトラミン10部を粉碎混合し得られた樹脂組成物を、以下の工程(1)~(4)の順で処理を行い、炭素質材料を得た。

(1)還元ガス置換、不活性ガス置換、還元ガス流通、不活性ガス流通のいずれも行わないで、昇温時間を100/時間(1.7/分)として、500まで昇温した後に、500で2時間脱脂処理後、冷却して炭化物を得た。 20

(2)ボールミルで粉碎して、粉碎炭化物を得た。

(3)窒素ガス供給量を粉碎炭化物5gあたり3L/分、昇温速度を100/時間(1.7/分)として、1200まで昇温した後に、8時間保持した。

(4)窒素ガス供給量を粉碎炭化物5gあたり3L/分として、室温まで冷却して、炭素質材料を得た。

【0084】

(比較例6)

クエン酸水素二アンモニウムの添加量をでんぶんの単糖ユニット1モルに対して0.1モルにした以外は、実施例6と同様に処理を行い、炭素質材料を得た。 30

【0085】

(電極の作製)

各実施例および各比較例で得た炭素質材料をそれぞれ用いて、以下の手順に従って負極の作製を行った。

炭素質材料96質量部、PVDF(ポリフッ化ビニリデン)4質量部およびNMP(N-メチルピロリドン)90質量部を混合し、スラリーを得た。厚さ14μm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75μmの電極を得た。得られた電極の密度は、0.8~1.0g/cm<sup>3</sup>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、0Vを中心に10mVの振幅を与え、周波数10mHz~1MHzの周波数で定電圧交流インピーダンスを測定し、周波数1kHz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。 40

【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、プロピレンカーボネートとエチレングリコールジメチルエーテルとを、体積比で1:1となるように混合して用いた。この溶媒に、LiClO<sub>4</sub>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 50

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、「T O S C A T」）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。

10

【 0 0 8 8 】

各実施例および各比較例における炭素質材料の製造条件、得られた炭素質材料の物性の評価結果および電池特性の評価結果を、それぞれ以下の各表に示す。

各実施例の炭素質材料を用いて作製した電池は、一定の充放電効率を維持しつつ、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、所定の範囲の  $R_{N/H}$  または  $R_{O/N}$  を有さないか、所定の窒素含有量を有さない、各比較例の炭素質材料を用いて作製した電池では、十分に低い抵抗値が達成されず、放電容量が十分であるとはいえなかった。

【 0 0 8 9 】

【表 1】

種別	No.	炭素質材料の製造条件						
		原料		混合割合	第1焼成時の昇温速度	第1焼成時のN <sub>2</sub> 流量	第1焼成温度	第2焼成温度
		炭素源	アンモニウム塩	mol比	℃/分	L/分	℃	℃
実施例	1	グルコース	NH <sub>4</sub> Cl	1:1.1	4	1	1000	1300
	2	グルコース	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:1.1	4	1	1000	1300
	3	グルコース	NH <sub>4</sub> Cl	1:1.1	4	1	1000	1200
	4	グルコース	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:1.1	4	1	1000	1200
	5	でんぷん	クエン酸水素二アンモニウム	1:1.1	10	1	1000	1200
	6	でんぷん	クエン酸水素二アンモニウム	1:1.1	10	1	600	1200
	7	でんぷん	クエン酸水素二アンモニウム	1:0.55	10	1	600	1200
	8	でんぷん	NH <sub>4</sub> Cl	1:1.1	10	1	1000	1200
比較例	1	グルコース	なし	なし	4	1	1000	1300
	2	グルコース	NH <sub>4</sub> Cl	1:1.1	4	1	1000	1500
	3	グルコース	NH <sub>4</sub> Cl	1:1.1	4	10	1000	1300
	4	グルコース	NH <sub>4</sub> Cl	1:1.1	1	1	1000	1300
	5	アニリン樹脂:ホルムアルデヒド:樟酸		100:697:2	1.7	3	1000	1200
	6	でんぷん	クエン酸水素二アンモニウム	1:0.11	4	1	1000	1200

10

20

30

40

【表 2】

種別	No.	炭素質材料の物性			
		X線回折	ラマンスペクトル		
		d <sub>002</sub>	D-band	G-band	R値
		Å	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
実施例	1	3.82	209	97	1.09
	2	3.81	204	97	1.12
	3	3.81	239	99	1.12
	4	3.80	234	98	1.13
	5	3.79	249	102	1.11
	6	3.77	249	101	1.15
	7	3.82	240	101	1.09
	8	3.79	244	101	1.13
比較例	1	3.81	166	95	1.18
	2	3.72	175	93	1.19
	3	3.79	171	92	1.18
	4	3.81	170	93	1.16
	5	3.64	162	96	1.11
	6	3.69	188	96	1.17

10

20

【 0 0 9 1 】

【表 3】

種別	No.	炭素質材料の物性		
		N <sub>2</sub> 吸着測定		
		SSA	マイクロ孔	メソ孔
		m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	mLg <sup>-1</sup>	mLg <sup>-1</sup>
実施例	1	58.0	0.0053	0.0517
	2	68.9	0.0231	0.0286
	3	40.2	0.0105	0.0412
	4	51.5	0.0202	0.0312
	5	6.6	0.0011	0.0125
	6	3.5	0.0012	0.0134
	7	7.2	0.0022	0.0119
	8	4.1	0.0045	0.0238
比較例	1	54.1	0.0000	0.0443
	2	32.1	0.0041	0.0321
	3	28.4	0.0031	0.0293
	4	16.3	0.0021	0.0062
	5	6.2	0.0011	0.0031
	6	25.4	0.0024	0.0088

30

40

【 0 0 9 2 】

【表 4】

種別	No.	炭素質材料の物性				
		元素分析				
		O	N	H	N/H比	O/N比
		質量%	質量%	質量%		
実施例	1	0.55	1.11	0.06	19.04	0.50
	2	0.58	1.18	0.02	49.11	0.49
	3	1.03	1.79	0.10	17.56	0.58
	4	1.07	1.90	0.05	38.00	0.56
	5	0.45	1.69	0.08	21.13	0.27
	6	0.42	1.67	0.11	15.18	0.25
	7	0.46	1.55	0.10	15.50	0.30
	8	0.40	1.75	0.10	18.01	0.23
比較例	1	0.42	0.12	0.06	1.98	3.43
	2	0.33	0.33	0.04	8.25	1.00
	3	0.31	0.78	0.02	39.00	0.40
	4	0.52	0.18	0.07	2.74	2.85
	5	1.48	1.60	0.42	3.8	0.93
	6	0.87	0.72	0.11	6.55	1.21

10

20

【 0 0 9 3 】

【表 5】

種別	No.	炭素質材料の電池特性		
		充放電特性		
		放電容量	不可逆容量	効率
		mAhg <sup>-1</sup>	mAhg <sup>-1</sup>	%
実施例	1	415	79	84.0
	2	423	85	83.3
	3	509	124	80.4
	4	512	128	80.0
	5	483	88.0	84.6
	6	492	83.8	85.4
	7	497	88.8	84.8
	8	493	89.2	84.7
比較例	1	351	73	82.8
	2	321	51	86.5
	3	362	73	83.2
	4	352	72	83.0
	5	390	70	85.0
	6	345	74	83.5

30

40

【 0 0 9 4 】

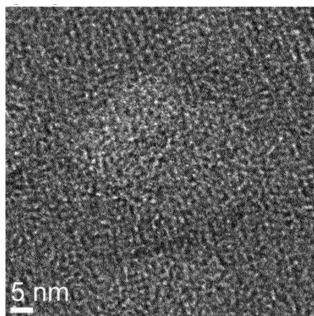
【表 6】

種別	No.	炭素質材料の電池特性	
		充放電特性	
		初回充放電時 直流抵抗	初回充放電時 インピーダンス
		$\Omega$	$\Omega$
実施例	1	582	9.5
	2	560	9.6
	3	572	9.5
	4	554	9.5
	5	595	9.8
	6	598	9.9
	7	614	10
	8	632	9.9
比較例	1	657	9.8
	2	695	10.1
	3	595	9.7
	4	632	9.7
	5	701	10.2
	6	662	10

10

20

【図 1】



---

フロントページの続き

(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

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 7 / 0 2 2 4 4 9 ( W O , A 1 )

特開 2 0 1 7 - 8 4 7 0 6 ( J P , A )

国際公開第 2 0 1 5 / 1 2 9 2 0 0 ( W O , A 1 )

国際公開第 2 0 1 4 / 0 3 4 8 5 8 ( W O , A 1 )

国際公開第 2 0 1 4 / 0 3 8 4 9 2 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 1 B 3 2 / 0 0 - 3 2 / 9 9 1

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2

C 2 3 C 1 4 / 0 0 - 1 4 / 5 8

C 0 1 C 1 / 0 2

C 0 1 C 1 / 0 8

J S T P l u s ( J D r e a m I I I )

J S T 7 5 8 0 ( J D r e a m I I I )

J S T C h i n a ( J D r e a m I I I )