

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02020/138233

発行日 令和3年11月18日(2021.11.18)

(43) 国際公開日 令和2年7月2日(2020.7.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H O 1 M 4/587 (2010.01)</b>	H O 1 M 4/587	5 E 0 7 8
<b>H O 1 M 4/133 (2010.01)</b>	H O 1 M 4/133	5 H O 5 0
<b>H O 1 G 11/32 (2013.01)</b>	H O 1 G 11/32	
<b>H O 1 G 11/24 (2013.01)</b>	H O 1 G 11/24	
<b>H O 1 G 11/44 (2013.01)</b>	H O 1 G 11/44	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 32 頁)		

出願番号	特願2020-563384 (P2020-563384)	(71) 出願人	000001085
(21) 国際出願番号	PCT/JP2019/051006		株式会社クラレ
(22) 国際出願日	令和1年12月25日(2019.12.25)		岡山県倉敷市酒津1621番地
(31) 優先権主張番号	特願2018-248063 (P2018-248063)	(74) 代理人	100106518
(32) 優先日	平成30年12月28日(2018.12.28)		弁理士 松谷 道子
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		(74) 代理人	100172605
			弁理士 岩木 郁子
		(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	弘田 恭幸
			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】 電気化学デバイス用の炭素質材料、電気化学デバイス用負極および電気化学デバイス

## (57) 【要約】

本発明は、レーザー散乱法によって測定される平均粒子径  $D_{50}$  が  $30\text{ }\mu\text{m}$  以上であり、かつ、直径  $50\text{ mm}$  および容積  $160\text{ mL}$  の測定容器を備える粉体流動性分析装置により、翼先端速度  $100\text{ mm/秒}$  および粉体試料充填容量  $120\text{ mL}$  の条件下において測定され、式  $BFE = T / (R \tan \theta) + F$  (式中、 $R = 48\text{ mm}$ 、 $\theta = 5^\circ$ 、 $T$  は装置により測定される回転トルクの数値であり、かつ  $F$  は装置により測定される垂直応力の数値である) によって算出される基本流動性エネルギー  $BFE$  が、 $270\text{ mJ}$  以上  $1100\text{ mJ}$  以下である、電気化学デバイス用の炭素質材料に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

レーザー散乱法によって測定される平均粒子径  $D_{50}$  が  $30 \mu\text{m}$  以上であり、かつ、直径  $50 \text{mm}$  および容積  $160 \text{mL}$  の測定容器を備える粉体流動性分析装置により、翼先端速度  $100 \text{mm/秒}$  および粉体試料充填容量  $120 \text{mL}$  の条件下において測定され、式； $BFE = T / (R \tan \theta) + F$ （式中、 $R = 48 \text{mm}$ 、 $\theta = 5^\circ$ 、 $T$  は装置により測定される回転トルクの数値であり、かつ  $F$  は装置により測定される垂直応力の数値である）によって算出される基本流動性エネルギー  $BFE$  が、 $270 \text{mJ}$  以上  $1100 \text{mJ}$  以下である、電気化学デバイス用の炭素質材料。

## 【請求項 2】

前記炭素質材料に満充電状態となるまでリチウムをドープし、 $^7\text{Li}$  核 - 固体 NMR 分析を行ったとき、基準物質である  $\text{LiCl}$  の共鳴ピークに対して低磁場側に  $115 \text{ppm}$  以上シフトした主共鳴ピークが観測される、請求項 1 に記載の炭素質材料。

## 【請求項 3】

広角 X 線回折法による Bragg 式を用いて算出される  $(002)$  面の平均面間隔  $d_{002}$  が  $0.36 \text{nm}$  以上である、請求項 1 または 2 に記載の炭素質材料。

## 【請求項 4】

前記炭素質材料は植物由来である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の炭素質材料。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の炭素質材料を含む、電気化学デバイス用負極。

## 【請求項 6】

負極層の厚さが  $100 \mu\text{m}$  以上である、請求項 5 に記載の電気化学デバイス用負極。

## 【請求項 7】

請求項 5 または 6 に記載の電気化学デバイス用負極を含む、電気化学デバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電気化学デバイス用の炭素質材料、電気化学デバイス用負極および電気化学デバイスに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

電気化学デバイスには、電気化学的な現象を利用する二次電池およびキャパシタ等が挙げられる。例えば、電気化学デバイスの 1 つであるリチウムイオン二次電池は、携帯電話やノートパソコンのような小型携帯機器に広く用いられている。リチウムイオン二次電池の負極材料としては、黒鉛の理論容量  $372 \text{mAh/g}$  を超える量のリチウムのドープ（充電）および脱ドープ（放電）が可能な難黒鉛化性炭素が開発され（例えば特許文献 1）、使用されてきた。

## 【0003】

難黒鉛化性炭素は、例えば石油ピッチ、石炭ピッチ、フェノール樹脂、植物を炭素源として得ることができる。これらの炭素源の中でも、植物は、栽培することによって持続して安定的に供給可能な原料であり、安価に入手できるため注目されている。また、植物由来の炭素原料を焼成して得られる炭素質材料には、細孔が多く存在するため、良好な充放電容量が期待される（例えば特許文献 1 および特許文献 2）。

## 【0004】

難黒鉛化性炭素が例えばリチウムイオン二次電池の負極材料として使用される場合、負極を高密度化し易いように、平均粒子径  $D_{50}$  が約  $15 \mu\text{m}$  以下程度のものが用いられるのが通常であった（例えば特許文献 3）。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

10

20

30

40

50

【特許文献1】特開平9 - 161801号公報  
【特許文献2】特開平10 - 21919号公報  
【特許文献3】特表2012 - 533864号公報  
【発明の概要】  
【発明が解決しようとする課題】  
【0006】

負極材料として炭素質材料、特に難黒鉛化性炭素を用いた電気化学デバイスの様々な用途において、デバイスにおける負極の高エネルギー密度化が求められている。高エネルギー密度化の1つの手段として、負極層の体積を増して、デバイスの内部に占める負極比率を増すことが考えられる。

10

【0007】

しかしながら、負極比率を増すために、通常使用されるような小さい平均粒子径の炭素質材料（例えば特許文献3）を含んでなる負極層の充放電時の体積容量（以下、単に体積容量ともいう）を高めようとする、抵抗が大きくなってしまい、その結果、高レート放電時の放電容量維持率の低下が起こることが分かった。一方、単純にデバイスの負極材料に含まれる炭素質材料の平均粒子径を大きくするだけでは、負極密度が低下してしまい、良好な体積容量を得ることができないことも分かった。

【0008】

本発明の目的は、負極層として適用される際に、良好な体積容量を示し、かつ優れた放電容量維持率を有する、電気化学デバイス（例えば非水電解質二次電池であるリチウムイオン二次電池等）に用いる炭素質材料を提供することにある。本発明の目的はまた、そのような炭素質材料を含む電気化学デバイス用負極、およびそのような電気化学デバイス用負極を含む電気化学デバイスを提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らが鋭意研究した結果、炭素質材料を含む電気化学デバイス用負極に関して、通常より大きい平均粒子径の炭素質材料を含ませて負極層を形成した場合であっても、かかる炭素質材料の粉体流動性分析によって測定される基本流動性エネルギーBFE（Basic Flowability Energy）が特定条件下で所定の範囲内であると、負極層を好適に形成することができ、該負極層を含む電気化学デバイスは、良好な体積容量を示し、かつ優れた放電容量維持率を有することが分かった。

30

【0010】

すなわち、本発明は、以下の好適な態様を包含する。

〔1〕レーザー散乱法によって測定される平均粒子径 $D_{50}$ が $30\mu\text{m}$ 以上であり、かつ、直径 $50\text{mm}$ および容積 $160\text{mL}$ の測定容器を備える粉体流動性分析装置により、翼先端速度 $100\text{mm/秒}$ および粉体試料充填容量 $120\text{mL}$ の条件下において測定され、式 $BFE = T / (R \tan \theta) + F$ （式中、 $R = 48\text{mm}$ 、 $\theta = 5^\circ$ 、 $T$ は装置により測定される回転トルクの数値であり、かつ $F$ は装置により測定される垂直応力の数値である）によって算出される基本流動性エネルギーBFEが、 $270\text{mJ}$ 以上 $1100\text{mJ}$ 以下である、電気化学デバイス用の炭素質材料。

40

〔2〕前記炭素質材料に満充電状態となるまでリチウムをドープし、 $^7\text{Li}$ 核 - 固体NMR分析を行ったとき、基準物質である $\text{LiCl}$ の共鳴ピークに対して低磁場側に $115\text{ppm}$ 以上シフトした主共鳴ピークが観測される、前記〔1〕に記載の炭素質材料。

〔3〕広角X線回折法によるBragg式を用いて算出される（002）面の平均面間隔 $d_{002}$ が $0.36\text{nm}$ 以上である、前記〔1〕または〔2〕に記載の炭素質材料。

〔4〕前記炭素質材料は植物由来である前記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の炭素質材料。

〔5〕前記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の炭素質材料を含む、電気化学デバイス用負極。

〔6〕負極層の厚さが $100\mu\text{m}$ 以上である、前記〔6〕に記載の電気化学デバイス用負

50

極。

〔 7 〕前記〔 5 〕または〔 6 〕に記載の電気化学デバイス用負極を含む、電気化学デバイス。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明の電気化学デバイス用の炭素質材料を負極材料として用いる電気化学デバイスは、良好な体積容量を示し、かつ優れた放電容量維持率を有する。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。なお、本発明を以下の実施形態に制限する趣旨ではない。

10

【 0 0 1 3 】

本明細書において、電気化学デバイスとは、炭素質材料を含有する負極を含み得、かつ電気化学的な現象を利用するデバイス全般をいう。具体的には、電気化学デバイスは、例えば、充電により繰り返し使用が可能である、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素二次電池、ニッケルカドミウム二次電池等の二次電池および電気二重層キャパシタ等のキャパシタ等を含む。これらのうち、電気化学デバイスは、特に非水電解質二次電池（例えばリチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池、全固体電池、有機ラジカル電池等）であり得、より特にリチウムイオン二次電池であり得る。

20

【 0 0 1 4 】

（電気化学デバイス用の炭素質材料）

本発明の 1 つの実施形態に係る電気化学デバイス用の炭素質材料は、レーザー散乱法によって測定される平均粒子径  $D_{50}$  が  $30 \mu\text{m}$  以上であり、かつ、直径  $50 \text{mm}$  および容積  $160 \text{mL}$  の測定容器を備える粉体流動性分析装置により、翼先端速度  $100 \text{mm/s}$  および粉体試料充填容量  $120 \text{mL}$  の条件下において測定され、式  $BFE = T / (R \tan \alpha) + F$ （式中、 $R = 48 \text{mm}$ 、 $\alpha = 5^\circ$ 、 $T$  は装置により測定される回転トルクの数値であり、かつ  $F$  は装置により測定される垂直応力の数値である）によって算出される基本流動性エネルギー  $BFE$  が、 $270 \text{mJ}$  以上  $1100 \text{mJ}$  以下である（以下、特定条件下で所定の範囲内の基本流動性エネルギー  $BFE$  を有する、ともいう）。

30

【 0 0 1 5 】

本実施形態の炭素質材料のレーザー散乱法によって測定される平均粒子径  $D_{50}$  は、 $30 \mu\text{m}$  以上、好ましくは  $38 \mu\text{m}$  以上、より好ましくは  $40 \mu\text{m}$  以上、さらに好ましくは  $45 \mu\text{m}$  以上、よりさらに好ましくは  $50 \mu\text{m}$  以上である。

【 0 0 1 6 】

平均粒子径  $D_{50}$  とは、累積体積が  $50\%$  となる粒子径である。本明細書において、平均粒子径  $D_{50}$  は、レーザー散乱法によって、粒度分布測定器を用いて測定される。本実施形態の炭素質材料の平均粒子径  $D_{50}$  だけでなく、後述する植物由来のチャーの状態の平均粒子径  $D_{50}$  および必要に応じて実施する焼成工程の前かつ粉碎工程および / または分級工程後の植物由来のチャー炭素前駆体の状態の平均粒子径  $D_{50}$  についても、同様の方法を用いて測定することができる。

40

【 0 0 1 7 】

本実施形態の炭素質材料の平均粒子径  $D_{50}$  を  $30 \mu\text{m}$  以上とすることによって、電気化学デバイスの負極層に適用される際に、容易に負極層の体積を増加させ、効率的に電気化学デバイスの内部に占める負極比率を増すことができる。かかる平均粒子径  $D_{50}$  の上限は、特に限定されないが、通常、 $500 \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $400 \mu\text{m}$  以下、より好ましくは  $300 \mu\text{m}$  以下、さらに好ましくは  $200 \mu\text{m}$  以下、よりさらに好ましくは  $100 \mu\text{m}$  以下、特に好ましくは  $80 \mu\text{m}$  以下とすることができる。これは、平均粒子径  $D_{50}$  がかかる上限値以下であると、後述する粉体流動性分析によって測定される基本流動性エネルギー  $BFE$  を、特定条件下において所定の範囲内に調整し易く、その結果、電極密

50

度も高まり易くなるためである。

#### 【0018】

本実施形態の炭素質材料は、直径50mmおよび容積160mLの測定容器を備える粉体流動性分析装置により、翼先端速度100mm/秒および粉体試料充填容量120mLの条件下において測定され、式 $BFE = T / (R \tan \theta) + F$ （式中、 $R = 48\text{mm}$ 、 $\theta = 5^\circ$ 、 $T$ は装置により測定される回転トルクの数値であり、かつ $F$ は装置により測定される垂直応力の数値である）によって算出される基本流動性エネルギー $BFE$ が、270mJ以上1100mJ以下、好ましくは270mJ以上1000mJ以下、より好ましくは280mJ以上800mJ以下、さらに好ましくは290mJ以上800mJ以下、さらにより好ましくは290mJ以上600mJ以下である。

10

#### 【0019】

基本流動性エネルギー $BFE$ とは、粉体流動性分析装置により測定される、装置内に充填された試料粉体について装置に設置されているブレードを動かすときに必要とする、ブレード高さに応じたブレードの移動エネルギーの値（J）である。基本流動性エネルギー $BFE$ は、フリーマンテクノロジー社製のパウダーレオメーターFT4により測定することができる。

#### 【0020】

例えば、フリーマンテクノロジー社製のパウダーレオメーターFT4による測定は、粉体が充填された容器にブレードを一定の翼先端速度で回転させながら進入させ、装置底部のロードセルにより垂直応力 $F$ を、上部トルク計により回転トルク $T$ を測定することにより行われる。このときの垂直応力 $F$ 、回転トルク $T$ およびブレード高さから、ブレードが粉体中を移動する際に要したエネルギーを算出する。ブレード半径（ブレード翼径ともいう）を $R$ 、ブレード先端が移動する螺旋角度を $\theta$ とすると、ブレード高さに応じたブレードの移動エネルギー、すなわち基本流動性エネルギー $BFE$ は、 $BFE = T / (R \tan \theta) + F$ で求められる。なお、フリーマンテクノロジー社製のパウダーレオメーターFT4では、 $\theta = 5^\circ$ 、 $R = 48\text{mm}$ 、粉体を充填する容器の直径50mm、容器の容積160mm<sup>3</sup>となっている（平村行慶、「粉体のレオロジー評価と流動性に関する考察」、粉体工学会誌、2017年、Vol. 54、No. 9、p604 - 608参照）。例えば、かかる装置に粉体を120mL充填して、100mm/秒の翼先端速度で回転させながら進入させることで、基本流動性エネルギー $BFE$ を算出することができる。

20

30

#### 【0021】

一般的に、炭素質材料の粉体の基本流動性エネルギー $BFE$ は、該粉体の粒子が軽く平均粒子径 $D_{50}$ が小さい場合小さくなり、該粉体の平均粒子径 $D_{50}$ が大きいものであると大きくなり得る。しかしながら、基本流動性エネルギー $BFE$ は、炭素質材料の粉体の平均粒子径 $D_{50}$ だけでなく、該粉体に含まれる微粉の量、粒度分布、粉体の粒子表面の物性および表面官能基の量等の種々の物性も関連すると推定される。これらの物性の1例として、微粉の量に関して、次のような事が推定される。炭素質材料の粉体の平均粒子径 $D_{50}$ が大きく例えば本実施形態のように30 $\mu\text{m}$ 以上であっても、例えば微粉量が適量である場合には、基本流動性エネルギー $BFE$ が大きくなり過ぎることはない。このような粉体の炭素質材料で、電極を形成する場合、電極密度が不足してしまうことはない。一方、同様に、炭素質材料の粉体の平均粒子径 $D_{50}$ が大きく30 $\mu\text{m}$ 以上であり、かつ例えば微粉量が少量過ぎる場合には、基本流動性エネルギー $BFE$ は極めて大きくなり得る。このような粉体の炭素質材料で、電極を形成する場合、電極密度が不足し得る。また、炭素質材料の粉体の平均粒子径 $D_{50}$ が小さく例えば30 $\mu\text{m}$ 未満である場合には、基本流動性エネルギー $BFE$ は小さくなる。このような粉体の炭素質材料で、電極を形成する場合、好適に利用可能な電極層を適切に得ることができないということが分かった。詳細には、体積が大きい電極層、特に厚さが大きい電極層を形成すると、添加するバインダーの量が少ない場合電極層は成形不良となり、成形不良を改善するためにバインダー量を増加すると良好な電極密度を得られず、その結果、体積容量が減少することが分かった。

40

#### 【0022】

50

すなわち、本実施形態の炭素質材料は、平均粒子径  $D_{50}$  が  $30\text{ }\mu\text{m}$  以上であり、該炭素質材料の粉体中の微粉の量、粒度分布、粉体の粒子表面の物性および表面官能基の量等の種々の物性が調整されていることによって、レーザー散乱法によって測定される平均粒子径  $D_{50}$  が  $30\text{ }\mu\text{m}$  以上であり、かつ、直径  $50\text{ mm}$  および容積  $160\text{ mL}$  の測定容器を備える粉体流動性分析装置により、翼先端速度  $100\text{ mm/秒}$  および粉体試料充填容量  $120\text{ mL}$  の条件下において測定され、式  $BFE = T / (R \tan \theta) + F$  (式中、 $R = 48\text{ mm}$ 、 $\theta = 5^\circ$ 、 $T$  は装置により測定される回転トルクの数値であり、かつ  $F$  は装置により測定される垂直応力の数値である) によって算出される基本流動性エネルギー  $BFE$  が、 $270\text{ mJ}$  以上  $1100\text{ mJ}$  以下となっている。このような炭素質材料を電気化学デバイス用の負極材料として用いると、良好な充放電体積容量を示し、かつ優れた放電容量維持率を有することができる。かかる効果は、負極層の体積、特に負極層の厚さが大きい場合において、より顕著に発揮される。

10

#### 【0023】

例えば、炭素質材料の粉体に含まれる微粉の量の調整方法は、特に限定されないが、後述する炭素質材料の製造過程の際の粉碎工程および/または分級工程、特に分級工程において調整することができる。

#### 【0024】

炭素質材料において、好ましくは、該炭素質材料に満充電状態となるまでリチウムをドープし、 $^7\text{Li}$  核 - 固体 NMR 分析を行ったとき、基準物質である  $\text{LiCl}$  の共鳴ピークに対して低磁場側に  $115\text{ ppm}$  以上、より好ましくは  $115\text{ ppm}$  以上  $145\text{ ppm}$  以下シフトした主共鳴ピークが観測される。このような炭素質材料は、電気化学デバイスの1つであるリチウムイオン二次電池に適用される場合、好適に機能する。具体的には、主共鳴ピークの低磁場側へのシフト値が大きいことは、クラスター化して存在するリチウムの量が多いことを示している。本実施形態の炭素質材料において、クラスターを迅速に解離させ、早い充放電を達成しやすい観点からは、上記の低磁場側へのシフト値は、 $142\text{ ppm}$  以下であることがより好ましく、 $138\text{ ppm}$  以下であることがさらに好ましい。主共鳴ピークの低磁場側へのシフト値が小さいことは、炭素層間に存在するリチウムの量が多いことを示している。充放電体積容量を高めやすい観点からは、上記の低磁場側へのシフト値は、 $120\text{ ppm}$  以上であることがより好ましい。

20

#### 【0025】

ここで、本明細書において、「主共鳴ピークが観測される」とは、主共鳴ピークを与えるリチウム種が後述する  $^7\text{Li}$  核 - 固体 NMR 分析法の検出限界である  $3\%$  以上存在することを意味する。

30

#### 【0026】

また、本明細書において、「満充電状態となるまでリチウムをドープし」とは、炭素質材料を含む電極を正極とし、金属リチウムを含む電極を負極とする非水電解質二次電池を組み立て、終了電圧を、通常  $0.1 \sim 0\text{ mV}$ 、好ましくは  $0.05 \sim 0\text{ mV}$ 、より好ましくは  $0.01 \sim 0\text{ mV}$  の範囲として充電を行うことを意味する。

#### 【0027】

特に、 $^7\text{Li}$  核 - 固体 NMR スペクトルの測定は、後述する実施例と同様に、核磁気共鳴装置を用いて測定することができる。

40

#### 【0028】

主共鳴ピークの低磁場側への化学シフト値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、植物由来のチャー、炭素前駆体または炭素前駆体と揮発性有機物との混合物を、 $800$  以上  $1400$  以下の温度で、ハロゲン化合物を含む不活性ガスまたはハロゲン化合物を含まない不活性ガスをこれらの物質  $50\text{ g}$  あたり  $14\text{ L/分}$  以上の量で供給しながら熱処理する方法を用いることができる。なお、炭素前駆体と揮発性有機物との混合物はハロゲン化合物を含まない不活性ガスで熱処理することが好ましい。

#### 【0029】

炭素質材料は、広角 X 線回折法から  $\text{Bragg}$  式を用いて算出される  $(002)$  面の平

50

均面間隔  $d_{002}$  が、好ましくは  $0.36 \text{ nm}$  以上であり、より好ましくは  $0.36 \text{ nm}$  以上  $0.42 \text{ nm}$  以下であり、さらに好ましくは  $0.38 \text{ nm}$  以上  $0.4 \text{ nm}$  以下であり、よりさらに好ましくは  $0.382 \text{ nm}$  以上  $0.396 \text{ nm}$  であり得る。 $(002)$  面の平均面間隔  $d_{002}$  が小さすぎる場合には、電気化学デバイスに利用されるイオン（例えばリチウムイオン）が炭素質材料に挿入される際の抵抗が大きくなることがあり、さらに出力時の抵抗が大きくなることがあり、電気化学デバイスとしての入出力特性が低下することがある。また、炭素質材料が膨張収縮を繰り返すため、電極材料としての安定性を損なうことがある。平均面間隔  $d_{002}$  が大きすぎる場合には、かかるイオンの拡散抵抗は小さくなるものの、炭素質材料の体積が大きくなり、体積あたりの実行容量が小さくなることがある。

10

#### 【0030】

平均面間隔を上記範囲に調整する方法は何ら限定されないが、例えば、炭素質材料を与える炭素前駆体に対して後述する焼成を行う場合、その温度を  $800$  以上  $1400$  以下の範囲で行えばよい。また、ポリスチレン等の熱分解性樹脂と混合して焼成する方法を用いることもできる。

#### 【0031】

炭素質材料の比表面積は、好ましくは  $1 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上  $100 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下であり、より好ましくは  $3 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上  $50 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下、さらに好ましくは  $3 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上  $30 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下、よりさらに好ましくは  $5 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上  $25 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下、例えば  $5 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上  $20 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下である。小さすぎる比表面積では、炭素質材料への電気化学デバイスに利用されるイオン（例えばリチウムイオン）の吸着量が少なくなり、非水電解質二次電池の充電容量が少なくなることがある。大きすぎる比表面積では、かかるイオンが炭素質材料の表面で反応して消費されるので、該イオンの利用効率が低くなる。

20

#### 【0032】

なお、本明細書において、炭素質材料および後述する炭素前駆体の比表面積は、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。

#### 【0033】

##### 【数1】

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

30

#### 【0034】

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3点法により  $v_m$  を求め、以下の式により試料の比表面積を計算する。

#### 【0035】

##### 【数2】

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

40

#### 【0036】

このとき、 $v_m$  は試料表面に単分子層を形成するに必要な吸着量 ( $\text{cm}^3 / \text{g}$ )、 $v$  は実測される吸着量 ( $\text{cm}^3 / \text{g}$ )、 $p_0$  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  $6.022 \times 10^{23}$ 、 $a$  ( $\text{nm}^2$ ) 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。

#### 【0037】

より詳細には、例えば日本BELLS社製「BELLSorbMini」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することができる。試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

50

相対圧にて試料に窒素（純度 99.999%）を吸着させる。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  $v$  とする。

【0038】

比表面積を上記範囲に調整する他の方法は何ら限定されないが、例えば、炭素質材料を製造する際に、炭素前駆体の必要に応じて行う焼成の温度や焼成時間を調整する方法を用いることができる。すなわち、焼成温度を高くしたり、焼成時間を長くすると比表面積は小さくなる傾向があるので、上記の範囲の比表面積が得られるように、焼成温度や焼成時間を調整すればよい。また、揮発性有機物と混合して焼成する方法を用いてもよい。後述するように、炭素前駆体と揮発性有機物とを混合して焼成することで、炭素前駆体の表面には、揮発性有機物の熱処理により得られる炭素質被膜が形成されると考えられる。そして、この炭素質被膜により、炭素前駆体から得た炭素質材料の比表面積が減少すると考えられる。そのため、混合する揮発性有機物の量を調整することで、炭素質材料の比表面積の上記の範囲に調整することができる。

10

【0039】

炭素質材料が含む窒素元素含量は、少ないほどよいが、通常、元素分析によって得られた分析値において、1.0質量%以下、好ましくは0.8質量%以下、より好ましくは0.7質量%以下、さらに好ましくは0.5質量%以下、特に好ましくは0.4質量%以下、とりわけ好ましくは0.3質量%以下、極めて好ましくは0.25質量%以下、最も好ましくは0.2質量%以下、例えば0.15質量%以下である。炭素質材料は、窒素元素を実質的に含有しないことがさらに好ましい。ここで、実質的に含有しないとは、後述の元素分析（不活性ガス融解・熱伝導度法）の検出限界である  $10^{-6}$  質量%以下であることを意味する。窒素元素含量が多すぎると、電気化学デバイスに利用されるイオンと窒素とが反応してかかるイオンが消費されるので、イオンの利用効率を低下させるだけでなく、保存中に空気中の酸素と反応することがある。

20

【0040】

窒素元素含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、後述する製造方法において、植物由来のチャーを、ハロゲン化合物を含む不活性ガス雰囲気中、500以上940以下で熱処理する工程を含む方法で気相脱灰すること、または、炭素前駆体を揮発性有機物と混合して必要に応じて焼成することにより、窒素元素含量を上記の範囲に調整することができる。

30

【0041】

炭素質材料が含む酸素元素含量は、少ないほどよいが、通常、元素分析によって得られた分析値において、0.8質量%以下、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.3質量%以下である。炭素質材料は、酸素元素を実質的に含有しないことがさらに好ましい。ここで、実質的に含有しないとは、後述の元素分析（不活性ガス融解・熱伝導度法）の検出限界である  $10^{-6}$  質量%以下であることを意味する。酸素元素含量が多すぎると、電気化学デバイスに利用されるイオン（例えばリチウムイオン）と酸素とが反応してイオンが消費されるので、かかるイオンの利用効率を低下させる場合がある。さらに、空気中の酸素および水分を誘引し、炭素質材料と反応する確率を高めるだけでなく、水を吸着したときに、容易に脱離させない等、イオンの利用効率が低下することがある。

40

【0042】

酸素元素含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、後述する製造方法において、植物由来のチャーを、ハロゲン化合物を含む不活性ガス雰囲気中、500以上940以下で熱処理する工程を含む方法で気相脱灰すること、または、炭素前駆体を揮発性有機物と混合して必要に応じて焼成することにより、酸素元素含量を上記の範囲に調整することができる。

【0043】

窒素元素含量または酸素元素含量は、市販されている酸素・窒素分析装置を用いて元素分析を行い、測定することができる。

【0044】

50



炭素質材料に含まれるカリウム元素含量は、脱ドープ容量を大きくする観点および非脱ドープ容量を小さくする観点から、0.1質量%以下が好ましく、0.05質量%以下がより好ましく、0.03質量%以下がさらに好ましく、0.01質量%以下が特に好ましく、0.005質量%以下がとりわけ好ましい。炭素質材料に含まれる鉄元素含量は、脱ドープ容量を大きくする観点および非脱ドープ容量を小さくする観点から、0.02質量%以下が好ましく、0.015質量%以下がより好ましく、0.01質量%以下がさらに好ましく、0.006質量%以下が特に好ましく、0.004質量%以下がとりわけ好ましい。炭素質材料に含まれるカリウム元素および/または鉄元素の含量が上記上限値以下であると、この炭素質材料を用いた非水電解質二次電池において、脱ドープ容量が大きくなり、また、非脱ドープ容量が小さくなる傾向にある。さらに、炭素質材料に含まれるカリウム元素および/または鉄元素の含量が上記上限値以下であると、これらの金属元素が電解液中に溶出して再析出することにより短絡が生じることが抑制されるため、非水電解質二次電池の安全性を確保することができる。前記炭素質材料は、カリウム元素および鉄元素を、実質的に含有しないことが特に好ましい。カリウム元素および鉄元素の含量の測定の詳細は実施例に記載するとおりであり、蛍光X線分析装置を用いることができる。なお、前記炭素質材料に含まれるカリウム元素含量および鉄元素含量は、通常0質量%以上である。炭素質材料に含まれるカリウム元素含量および鉄元素含量は、炭素前駆体に含まれるカリウム元素含量および鉄元素含量が少ない程低下する傾向にある。

10

#### 【0045】

炭素質材料は、電気化学デバイスにおける質量あたりの容量を高くする観点から、ブタノール法による真密度  $B_t$  が  $1.4 \text{ g/cm}^3$  以上  $1.7 \text{ g/cm}^3$  以下であることが好ましく、 $1.42 \text{ g/cm}^3$  以上  $1.65 \text{ g/cm}^3$  以下であることがより好ましく、 $1.44 \text{ g/cm}^3$  以上  $1.6 \text{ g/cm}^3$  以下であることがさらに好ましい。このような真密度  $B_t$  を有する炭素質材料は、例えば植物原料を800以上1400以下で焼成することによって製造することができる。ここで、真密度  $B_t$  の測定の詳細は、実施例に記載する通りである。すなわち、真密度  $B_t$  は、JIS R 7212に定められた方法に従い、ブタノール法により測定することができる。

20

#### 【0046】

炭素質材料の吸湿量は、好ましくは40,000ppm以下、より好ましくは20,000ppm以下、さらに好ましくは10,000ppm以下である。吸湿量が少ないほど、炭素質材料に吸着する水分が減り、炭素質材料に吸着する電気化学デバイスに利用されるイオン（例えばリチウムイオン）が増加するので好ましい。また、吸湿量が少ないほど、吸着した水分と炭素質材料の窒素原子との反応や、吸着した水分と該イオンとの反応による自己放電を低減できるので好ましい。炭素質材料の吸湿量は、例えば、炭素質材料に含まれる窒素原子や酸素原子の量を減らすことにより、減らすことができる。

30

#### 【0047】

本明細書において、炭素質材料の吸湿量は、カールフィッシャー法を用いて測定することができる。

#### 【0048】

以下、炭素質材料の製造方法の1例について、詳細に説明する。

40

#### 【0049】

炭素質材料は、例えば炭素前駆体または炭素前駆体と揮発性有機物との混合物を800以上1400以下の不活性ガス雰囲気下で必要に応じて焼成して得られる。炭素質材料がこれにより得られるものであると、十分に炭化させることが可能であり、かつ電極材料に適した細孔を有する炭素質材料を得ることができる。

#### 【0050】

炭素前駆体は、炭素質材料を製造する際に炭素成分を供給する炭素質材料の前駆体であり、植物由来の炭素材（本明細書において、「植物由来のチャー」ともいう）を原料に用いて製造することができる。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示すが、ここでは有機物を加熱して得られ

50

る溶融軟化しない炭素分に富む粉末状の固体も示す。炭素前駆体が植物由来であると、カーボンニュートラルの観点および入手が容易性であるという観点から、環境面および経済面で有利である。

【0051】

植物由来のチャーの原料となる植物（本明細書において、「植物原料」ともいう）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、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）、あるいは植物原料の一部（例えば、バナナやみかんの皮）を包含する。これらの植物は、単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。これらの植物の中でも、大量入手が容易であり工業的に有利であるため、椰子殻が好ましい。

10

【0052】

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することができる。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。

【0053】

植物原料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いが、例えば植物原料を、300以上の不活性ガス雰囲気下で、熱処理（本明細書において、「仮焼成」ともいう）することによって製造することができる。

20

【0054】

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。

【0055】

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、電気化学デバイスの負極材料として基本的には適している。しかし、植物由来のチャーには、植物に含まれていた金属元素が多く含有されている。例えば、椰子殻チャーでは、カリウム元素を0.3質量％程度、鉄元素を0.1質量％程度含んでいることがある。このような金属元素を多く含んだ炭素質材料を負極として用いると、非水電解質二次電池の電気化学的な特性や安全性に好ましくない影響を与えることがある。

30

【0056】

また、植物由来のチャーは、カリウム以外のアルカリ金属（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、カルシウム）、遷移金属（例えば、鉄、銅）およびその他の金属類も含んでいる。炭素質材料がこれらの金属類を含むと、電気化学デバイスの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、安全性を害する可能性がある。

【0057】

さらに、本発明者等の検討により、灰分により炭素質材料の細孔が閉塞され、電池の充放電体積容量に悪影響を及ぼすことがあると確認されている。

【0058】

40

従って、植物由来のチャーに含まれているこのような灰分（アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、およびその他の元素類）は、炭素質材料を得るために必要に応じて行う焼成工程の前に、脱灰処理によって灰分を減少させておくことが望ましい。脱灰方法は特に制限されないが、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水を用いて金属分を抽出脱灰する方法（液相脱灰）、塩化水素等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。適用する脱灰方法を限定する趣旨ではないが、以下では、脱灰後に乾燥処理の必要が無い点で好ましい気相脱灰について説明する。なお、脱灰された植物由来のチャーを、本明細書において、「植物由来のチャー炭素前駆体」ともいう。

【0059】

50

気相脱灰としては、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が好ましい。ハロゲン化合物は特に制限されないが、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（ $\text{ClF}$ ）、塩化ヨウ素（ $\text{ICl}$ ）、臭化ヨウ素（ $\text{IBr}$ ）および塩化臭素（ $\text{BrCl}$ ）等を挙げることができる。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。使用するハロゲン化合物の安定性およびその供給安定性の観点から、好ましくは塩化水素である。

#### 【0060】

気相脱灰は、ハロゲン化合物と不活性ガスとを混合して使用してもよい。不活性ガスは、植物由来のチャーを構成する炭素成分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、アルゴンおよびクリプトン、ならびにそれらの混合ガスを挙げることができる。供給安定性および経済性の観点から、好ましくは窒素である。

10

#### 【0061】

気相脱灰において、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、限定されるものではないが、例えば、安全性、経済性および炭素中への残留性の観点から、不活性ガスに対するハロゲン化合物の量は好ましくは0.01体積%以上10体積%以下であり、より好ましくは0.05体積%以上8体積%以下であり、さらに好ましくは0.1体積%以上5体積%以下である。

#### 【0062】

気相脱灰の温度は、脱灰の対象物である植物由来のチャーにより変えてよいが、カリウム含量、鉄含量、窒素元素含量および酸素元素含量等を好ましい範囲に調整しやすい観点から、例えば500以上980以下、好ましくは600以上950以下、より好ましくは650以上940以下、さらに好ましくは850以上930以下で実施することができる。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。脱灰温度が高くなりすぎると、ハロゲン化合物による賦活が起きることがある。

20

#### 【0063】

気相脱灰の時間は、特に制限されるものではないが、反応設備の経済効率および炭素分の構造保持性の観点から、例えば5分間以上300分間以下であり、好ましくは10分間以上200分間以下であり、より好ましくは20分間以上150分間以下である。

#### 【0064】

気相脱灰により、植物由来のチャーに含まれているカリウムおよび鉄等を除去することができる。気相脱灰後に得られる炭素前駆体に含まれるカリウム元素含量は、脱ドープ容量を大きくする観点および非脱ドープ容量を小さくする観点から、0.1質量%以下が好ましく、0.05質量%以下がより好ましく、0.03質量%以下がさらに好ましい。気相脱灰後に得られる炭素前駆体に含まれる鉄元素含量は、脱ドープ容量を大きくする観点および非脱ドープ容量を小さくする観点から、0.02質量%以下が好ましく、0.015質量%以下がより好ましく、0.01質量%以下がさらに好ましい。炭素前駆体に含まれるカリウム元素や鉄元素の含量が多くなると、得られる炭素質材料を用いた電気化学デバイスにおいて、脱ドープ容量が小さくなることがある。また、非脱ドープ容量が大きくなることがある。さらに、これらの金属元素が電解液中に溶出し、再析出した際に短絡が生じ、電気化学デバイスの安全性に大きな問題が生じることがある。気相脱灰後の植物由来のチャー炭素前駆体は、カリウム元素および鉄元素を、実質的に含有しないことが特に好ましい。カリウム元素および鉄元素の含量の測定の詳細は上述した通りである。なお、前記炭素前駆体に含まれるカリウム元素含量および鉄元素含量は、通常0質量%以上である。

30

40

#### 【0065】

気相脱灰の対象となる植物由来のチャーの粒子径は、特に限定されるものではないが、粒子径が小さすぎる場合、除去されたカリウム等を含む気相と、植物由来のチャーとを分離することが困難になり得る。そのため、植物由来のチャーの平均粒子径 $D_{50}$ の下限は100 $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、300 $\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、500 $\mu\text{m}$ 以上がさらに好

50

ましい。また、平均粒子径  $D_{50}$  の上限は、混合ガス気流中での流動性の観点から、 $10000\mu\text{m}$  以下が好ましく、 $8000\mu\text{m}$  以下がより好ましく、 $5000\mu\text{m}$  以下がさらに好ましい。

#### 【0066】

気相脱灰に用いる装置は、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を用いることができる。気相の供給量（流動量）は特に限定されないが、混合ガス気流中での流動性の観点から、例えば植物由来のチャー  $1\text{g}$  当たり好ましくは  $1\text{ml}$  / 分以上、より好ましくは  $5\text{ml}$  / 分以上、さらに好ましくは  $10\text{ml}$  / 分以上の気相を供給する。

10

#### 【0067】

気相脱灰においては、ハロゲン化合物を含む不活性ガス雰囲気中での熱処理（本明細書において、「ハロゲン熱処理」ともいう）の後に、さらにハロゲン化合物不存在下での熱処理（本明細書において、「気相脱酸処理」ともいう）を行うことが好ましい。前記ハロゲン熱処理により、ハロゲンが植物由来のチャーに含まれるため、気相脱酸処理により植物由来のチャーに含まれているハロゲンを除去することが好ましい。具体的には、気相脱酸処理は、ハロゲン化合物を含まない不活性ガス雰囲気中で、例えば  $500$  以上  $980$  以下、好ましくは  $600$  以上  $950$  以下、より好ましくは  $650$  以上  $940$  以下、さらに好ましくは  $850$  以上  $930$  以下で熱処理することによって行うが、熱処理の温度は、最初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。例えば、前記ハロゲン熱処理後に、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。また、気相脱酸処理の時間も特に限定されるものではないが、好ましくは  $5$  分間以上  $300$  分間以下であり、より好ましくは  $10$  分間以上  $200$  分間以下であり、さらに好ましくは  $10$  分間以上  $100$  分間以上である。

20

#### 【0068】

炭素前駆体は、粉碎工程および／または分級工程を経て、平均粒子径  $D_{50}$  および基本流動性エネルギー  $BFE$  を調整することができる。粉碎工程および／または分級工程は、脱灰処理の後に実施することが好ましい。

#### 【0069】

後述する焼成工程は必要に応じて行われるが、焼成工程が行われる場合、粉碎工程および／または分級工程では、炭素前駆体を、焼成工程後の本実施形態の炭素質材料が  $30\mu\text{m}$  以上の平均粒子径  $D_{50}$  を有し、かつ特定条件下で所定の範囲内の基本流動性エネルギー  $BFE$  を有するように、焼成工程前に粉碎および／または分級することが、電極作製時の塗工性の観点から好ましい。粉碎工程および分級工程のいずれか一方のみ行ってもよいし、粉碎工程および分級工程の両方を行ってもよい。あるいは、炭素前駆体の焼成工程後に粉碎工程および／または分級工程を行うことによって、炭素質材料が  $30\mu\text{m}$  以上の平均粒子径  $D_{50}$  を有し、かつ特定条件下で所定の範囲内の基本流動性エネルギー  $BFE$  を有するように調整することも可能である。つまり、本実施形態においては、粉碎工程および／または分級工程は、焼成工程前に行ってもよく、焼成工程後に行ってもよく、焼成工程前と焼成工程後との両方において行ってもよい。

30

40

#### 【0070】

なお、炭素前駆体は、後述する必要に応じて行われる本焼成の条件により、収縮しない場合もあるが、 $0\sim20\%$  程度の範囲において収縮する場合もある。そのため、後述する焼成工程が行われるとき、粉碎工程および／または分級工程を焼成工程前にのみ行う場合は、焼成後の本実施形態の炭素質材料が  $30\mu\text{m}$  以上の平均粒子径  $D_{50}$  を有し、かつ特定条件下で所定の範囲内の基本流動性エネルギー  $BFE$  を有するように、収縮を考慮して、粉碎および／または分級を行ってもよい。具体的には、植物由来のチャー炭素前駆体の平均粒子径  $D_{50}$  については、所望する焼成後の平均粒子径  $D_{50}$  よりも  $0\sim20\%$  程度大きい粒子径となるように調整してもよい。

#### 【0071】

50

脱灰工程後の粉砕および／または分級工程後に得られる炭素前駆体は、後述する焼成工程を行わず、そのまま本発明の炭素質材料となり得る。一方、焼成工程を行う場合、炭素前駆体は、後述する熱処理工程を実施しても溶解しないため、粉砕工程の順番は、脱灰工程後であれば特に限定されない。後述する炭素質材料の比表面積の低減の観点から、焼成工程の前に粉砕工程を実施することが好ましい。これは植物由来のチャーを、必要に応じて揮発性有機物と混合して、焼成した後に粉砕すると、比表面積が十分に低減されない場合があるためである。しかしながら、焼成工程後に粉砕工程を実施することを排除するものではない。

#### 【0072】

粉砕工程に用いる粉砕装置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、ピーズミル、ハンマーミル、またはロッドミル等を使用することができる。粉砕の効率からするとジェットミルのような粒子同士の接触により粉砕する方式は粉砕時間が長く、容積の効率が低下するため、ボールミル、ピーズミルのような粉砕メディア共存下に粉砕する方式が好ましく、粉砕メディアからの不純物混入を回避する観点からは、ピーズミルの使用が好ましい。

10

#### 【0073】

分級工程を粉砕工程後に行ってもよい。粉砕工程後の分級工程によって、炭素質材料の平均粒子径 $D_{50}$ および流動性エネルギーBFE、特に流動性エネルギーBFEについては、より正確に調整することが可能となる。例えば、分級工程では、粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下程度の小さい微粉を除くことおよび過度に粗大な粒子を除くことができる。

20

#### 【0074】

分級方法は、特に制限されないが、例えば篩を用いた分級、湿式分級および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。

#### 【0075】

特に、粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下程度の小さい微粉の含有量は、前述したように基本流動性エネルギーBFEの数値に大きく影響を与える粉体特性の1例である。粉砕工程および／または分級工程において、本実施形態の炭素前駆体が特定条件下で所定の範囲内の基本流動性エネルギーBFEを有するように、微粉の含有量を少量過ぎず、適切な量になるように調整することが好ましい。

30

#### 【0076】

粉砕および／または分級後の炭素前駆体の比表面積は、好ましくは $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $800\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、より好ましくは $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $700\text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、例えば $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $600\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。かかる範囲内の比表面積を有する炭素前駆体が得られるように粉砕および／または分級工程を行うことが好ましい。なお、粉砕工程および分級工程のいずれか一方のみ行ってもよいし、粉砕工程および分級工程の両方を行ってもよい。比表面積が小さすぎると、後述する焼成工程を経ても、炭素質材料の微細孔を十分に低減することができないことがあり、炭素質材料の吸湿性が低下しにくくなることがある。炭素質材料に水分が存在すると、電解液の加水分解に伴う酸の発生や水の電気分解によるガスの発生が問題を引き起こすことがある。また、空気雰囲気下で炭素質材料の酸化が進み、電池性能が大きく変化することもある。比表面積が大きくなりすぎると、後述する焼成工程を経ても炭素質材料の比表面積が小さくならず、例えば二次電池の利用効率が低下することがある。炭素前駆体の比表面積を、気相脱灰の温度の制御によって調整することも可能である。

40

#### 【0077】

炭素質材料の製造方法は、炭素前駆体または炭素前駆体と揮発性有機物との混合物を $800$ 以上 $1400$ 以下の不活性ガス雰囲気下で焼成し、炭素質材料を得る工程（本明細書において、「焼成工程」ともいう）を必要に応じて具備してもよい。焼成工程を行わ

50

ない場合は、前述したように炭素前駆体をそのまま本発明の炭素質材料とすることができる。焼成工程は、脱灰工程後に実施するのが好ましく、脱灰工程、粉碎工程および分級工程後に実施するのが好ましい。

【0078】

以下、炭素質材料を得る工程において、焼成工程を具備する場合の製造方法の1例について述べる。

【0079】

炭素前駆体と揮発性有機物との混合物を焼成することによって、本実施形態の炭素質材料を得ることができる。炭素前駆体と揮発性有機物とを混合して焼成することにより、得られる炭素質材料のBFEを上記の好ましい範囲に調整しやすく、また、比表面積を低減させやすい。さらに、炭素質材料への二酸化炭素の吸着量を調整することもできる。

10

【0080】

炭素前駆体と揮発性有機物とを混合して焼成することによって炭素質材料の比表面積が低減される機構は、詳細には説明されていないが、以下のように考えることができる。しかしながら、本発明は、以下の説明によって限定されるものではない。植物由来のチャー炭素前駆体と、揮発性有機物とを混合して焼成することで、植物由来のチャー炭素前駆体の表面に、揮発性有機物の熱処理により得られる炭素質被膜が形成されると考えられる。この炭素質被膜により、植物由来のチャー炭素前駆体から生成する炭素質材料の比表面積が減少し、その炭素質材料と電気化学デバイスに利用されるイオン（例えばリチウムイオン）との反応によるSEI（Solid Electrolyte Interphase）と呼ばれる被膜の形成反応が抑制されるので、不可逆容量を低減させることが期待できる。また、生成した炭素質被膜もかかるイオンをドーブおよび脱ドーブすることができるため、容量が増加する効果も期待できる。

20

【0081】

揮発性有機物としては、例えば熱可塑性樹脂および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、およびポリ（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、アクリルとメタ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、および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。

30

【0082】

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（ $\alpha$ -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、ポリメタクリル酸、および（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。

40

【0083】

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

50

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、ヘキセンおよび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、および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、プチルベンゼン、スチレン、*p*-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-プチルスチレン、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。

10

20

#### 【0084】

揮発性有機物は、混合の容易性および偏在の回避の観点から、常温で固体状態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、焼成温度下に熱分解した場合に、植物由来のチャー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、さらに常温下に揮発性が小さいことが安全上好ましいことから、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、炭素前駆体との混合し易さの観点から、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。

30

#### 【0085】

揮発性有機物は、焼成機器の安定稼働の観点から、残炭率が好ましくは5質量%未満、より好ましくは3質量%未満である有機物である。本発明における残炭率は、好ましくは800℃で灰化した場合の残炭率である。揮発性有機物は、植物由来のチャーから製造される炭素前駆体の比表面積を低減させることのできる揮発物質（例えば、炭化水素系ガスやタール成分）を発生させるものが好ましい。また、焼成後生成する炭素質材料の性状を維持する観点から、残炭率は5質量%未満が好ましい。残炭率が5%未満であると局部的に性状の異なる炭素質材料が生成しにくい。

40

#### 【0086】

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ことができる。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。次いで、上記強熱残分について、JIS M 8819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

50

割合  $P_1$  ( %) を測定する。残炭率  $P_2$  ( 質量 % ) は以下の式により算出することができる。

【 0 0 8 7 】

【 数 3 】

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

10

【 0 0 8 8 】

炭素前駆体と揮発性有機物とを混合する場合、混合物における炭素前駆体と揮発性有機物との質量比は、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との質量比が 9 7 : 3 ~ 4 0 : 6 0 である。上記混合物における炭素前駆体と揮発性有機物との質量比は、より好ましくは 9 5 : 5 ~ 6 0 : 4 0 、さらに好ましくは 9 3 : 7 ~ 8 0 : 2 0 である。例えば、揮発性有機物が 3 質量部以上であると比表面積を十分に低減させることができる。また、揮発性有機物が 6 0 質量部以下であると、比表面積の低減効果を飽和させず、揮発性有機物を過剰に消費し難いため、工業的に有利である。

【 0 0 8 9 】

炭素前駆体と常温で液体または固体の揮発性有機物との混合は、粉碎工程の前または粉碎工程の後のいずれの段階で行ってもよい。

20

【 0 0 9 0 】

粉碎工程の前に炭素前駆体を揮発性有機物と混合する場合には、炭素前駆体と常温で液体または固体の揮発性有機物とを計量しながら、粉碎装置に同時に供給することにより粉碎と混合とを同時に行うことができる。また、常温で気体である揮発性有機物を用いる場合、気体の揮発性有機物を含む非酸化性ガスを、植物由来のチャー炭素前駆体を含む熱処理装置内に流通させて熱分解させて、植物由来のチャー炭素前駆体と混合させる方法を用いることができる。

【 0 0 9 1 】

粉碎工程の後に混合する場合には、混合方法は両者が均一に混合される手法であれば、公知の混合方法を用いることができる。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、粒子の形や粒子径は特に限定されない。揮発性有機物を粉碎された炭素前駆体に均一に分散させる観点からは、揮発性有機物の平均粒子径  $D_{50}$  は、好ましくは 0 . 1  $\mu\text{m}$  以上 2 0 0 0  $\mu\text{m}$  以下、より好ましくは 1  $\mu\text{m}$  以上 1 0 0 0  $\mu\text{m}$  以下、さらに好ましくは 2  $\mu\text{m}$  以上 6 0 0  $\mu\text{m}$  以下である。

30

【 0 0 9 2 】

上述した炭素前駆体または混合物は、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、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、炭素前駆体または該炭素前駆体と揮発性有機物との混合物 1 0 0 質量部に対して、5 0 質量部以下であり、より好ましくは 3 0 質量部以下であり、さらに好ましくは 2 0 質量部以下であり、最も好ましくは 1 0 質量部以下である。

40

【 0 0 9 3 】

製造方法における焼成工程においては、好ましくは、炭素前駆体または該炭素前駆体と揮発性有機物との混合物を 8 0 0 以上 1 4 0 0 以下で焼成する。

【 0 0 9 4 】

焼成工程は、( a ) 粉碎された炭素前駆体または混合物を、8 0 0 以上 1 4 0 0 以下で焼成し、本焼成を行う焼成工程、および、( b ) 粉碎された炭素前駆体または混合物を、3 5 0 以上 8 0 0 未満で予備焼成し、その後 8 0 0 以上 1 4 0 0 以下で本焼成を行う焼成工程、のいずれであってもよい。

50



## 【0095】

焼成工程（a）を実施する場合、本焼成の工程で炭素前駆体へのタール成分および炭化水素系ガスの被覆が起こると考えられる。焼成工程（b）を実施する場合には、予備焼成の工程で炭素前駆体へのタール成分および炭化水素系ガスの被覆が起こると考えられる。

## 【0096】

以下に、焼成工程を行う場合における、予備焼成および本焼成の手順の1例を説明するが、本発明はこれに制限されるものではない。

## 【0097】

## （予備焼成）

予備焼成工程は、例えば粉碎された炭素前駆体または混合物を350 以上800 未満で焼成することによって行うことができる。予備焼成工程によって、揮発分（例えばCO<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>等）とタール成分とを除去できる。予備焼成工程後に実施する本焼成工程における揮発分やタール成分の発生を軽減でき、焼成機器の負担を軽減することができる。

10

## 【0098】

予備焼成工程は、350 以上で実施することが好ましく、400 以上で実施することがより好ましい。予備焼成工程は、通常の予備焼成の手順に従って実施することができる。具体的には、予備焼成は、不活性ガス雰囲気中で行うことができる。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、予備焼成は、減圧下で実施してもよく、例えば、10kPa以下で行うことができる。予備焼成の時間も特に限定されるものではないが、例えば0.5時間以上10時間以下の範囲で実施することができ、1時間以上5時間以下が好ましい。

20

## 【0099】

## （本焼成）

本焼成工程は、通常の本焼成の手順に従って行うことができる。本焼成を行うことにより、非水電解質二次電池用炭素質材料を得ることができる。

## 【0100】

具体的な本焼成工程の温度は、好ましくは800 以上1400 以下であり、より好ましくは1000 以上1350 以下であり、さらに好ましくは1100 以上1300 以下である。本焼成は、不活性ガス雰囲気下で実施する。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、ハロゲンガスを含有する不活性ガス中で本焼成を行うことも可能である。また、本焼成工程は、減圧下で行うこともでき、例えば、10kPa以下で実施することも可能である。本焼成工程を実施する時間は特に限定されるものではないが、例えば0.05時間以上10時間以下で行うことができ、0.05時間以上8時間以下が好ましく、0.05時間以上6時間以下がより好ましい。

30

## 【0101】

焼成物（炭素質材料）は、上記のとおり、焼成工程の後に、粉碎工程および/または分級工程を行うことで、30μm以上の平均粒子径D<sub>50</sub>を有し、かつ特定条件下で所定の範囲内の基本流動性エネルギーBFEを有するように、調整してもよい。焼成工程後に粉碎工程および/または分級工程を行う場合、焼成時に微粉が飛散しない等の工程管理上の利点がある。

40

## 【0102】

## （電気化学デバイス用負極）

本発明の1つの実施形態に係る電気化学デバイス用負極は、前述の実施形態の炭素質材料を含む。本実施形態の電気化学デバイス用負極は、特に、前述の実施形態の炭素質材料を含む非水電解質二次電池用負極であり得る。

## 【0103】

以下において、本実施形態の電気化学デバイス用負極の製造方法を具体的に述べる。本実施形態の負極は、上述した実施形態の炭素質材料にバインダー（結合剤）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

50

燥後、加圧成形することにより製造することができる。本明細書中では、加圧成形後、集電板上に成形された層を負極層という。

#### 【0104】

上述した実施形態の炭素質材料に、導電助剤を添加してもよい。導電助剤の添加によって、より高い導電性を有する電極を製造することができる。更に高い導電性を付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（V G C F）、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質量%以上10質量%以下（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質量%以上7質量%以下、特に好ましくは0.5質量%以上5質量%以下である。バインダーとしては、P V D F（ポリフッ化ビニリデン）、S B R（スチレン・ブタジエン・ラバー）、ポリテトラフルオロエチレン、C M C（カルボキシメチルセルロース）またはそれら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P V D Fは、活物質表面に付着したP V D Fが電気化学デバイスに利用されるイオン（例えばリチウムイオン）の移動を阻害することが少なく、良好な入出力特性を得やすいために好ましい。P V D F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（N M P）等の極性溶媒が好ましく用いられる。一方で、S B R等の水性エマルジョンやC M Cを水に溶解して用いることもできる。バインダー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性能を低下させることがある。また、バインダー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板との結合が不十分となることがある。バインダー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0.5質量%以上5質量%以下であり、より好ましくは0.8質量%以上4質量%以下であり、さらに好ましくは1質量%以上3質量%以下である。一方、溶媒に水を使用するバインダーでは、S B RまたはS B RとC M Cとの混合物等の複数のバインダーの混合物を使用することができる。溶媒に水を使用する場合に使用される全バインダーの総量として、好ましくは0.1質量%以上5質量%以下、より好ましくは0.5質量%以上3質量%以下、さらに好ましくは0.8質量%以上2質量%以下である。

#### 【0105】

負極層は、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。負極層の体積が大きい、特に負極層の厚さが大きいほど、適用される電気化学デバイスの内部に占める負極比率を増すことができ、高容量化に繋がるため、好ましい。例えば、負極層（片面当たり）の厚さは、適用させる電気化学デバイスの種類およびサイズに応じて異なるが、好ましくは100  $\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは120  $\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは130  $\mu\text{m}$ 以上、さらにより好ましくは150  $\mu\text{m}$ 以上、またさらに好ましくは160  $\mu\text{m}$ 以上である。これは、例えば通常リチウムイオン二次電池等で使用される負極層の厚さは20  $\mu\text{m}$ 以上60  $\mu\text{m}$ 以下程度であるが、上述した実施形態の炭素質材料は、特に負極層の厚さが大きい場合であっても優れた充放電体積容量を示すことができるため、かかる範囲における厚さを有する負極において該炭素質材料の効果が好適に発揮されるためである。負極層（片面当たり）の厚さの上限は、通常、特に限定されないが、例えば10 mm以下、特に5 mm以下、より特に1 mm以下、さらに特に500  $\mu\text{m}$ 以下、さらにより特に280  $\mu\text{m}$ 以下とすることによって、入出力特性を高め易く、かつ電気化学デバイスに適合し易くすることができる。なお、本明細書において、負極層の厚さとは、集電板を含む負極厚み方向の厚みをマイクロメーター等により測定した後に集電板の厚みを差し引いた値として算出することができる。

#### 【0106】

本実施形態に係る電気化学デバイス用負極の負極密度、すなわち前述の実施形態の炭素

質材料の質量 (g) を負極層の体積 ( $\text{cm}^3$ ) で除した数値 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) は、好ましくは  $0.95 \text{ g}/\text{cm}^3$  を超える値であり、より好ましくは  $0.97 \text{ g}/\text{cm}^3$  を超える値であり、さらに好ましくは  $0.98 \text{ g}/\text{cm}^3$  以上であり、よりさらに好ましくは  $1 \text{ g}/\text{cm}^3$  以上である。負極密度が大きい程、電気化学デバイスにおける体積容量も大きくなる。

#### 【0107】

(電気化学デバイス)

本発明の1つの実施形態に係る電気化学デバイスは、前述の実施形態の電気化学デバイス用負極を含む。本実施形態の電気化学デバイスは、特に、前述の実施形態の電気化学デバイス用負極を含む非水電解質二次電池であり得る。

10

#### 【0108】

電気化学デバイスは、特に内部の負極層の体積を大きくした場合でも、良好な体積容量を示し、かつ優れた放電容量維持率を有する。これは、前述した特定の炭素質材料が負極材料として用いられることで、良好な体積容量を有したまま、効果的にデバイスの内部に占める負極比率を増すことができるためである。

#### 【0109】

前述の実施形態の炭素質材料を用いて、電気化学デバイスの負極を形成する場合、正極材料、セパレータ、および電解液等の電気化学デバイス(例えば二次電池およびキャパシタ等)を構成する他の材料は、特に限定されることはない。電気化学デバイスにおいては、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

#### 【0110】

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  $\text{LiFePO}_4$  等)、スピネル系 ( $\text{LiM}_2\text{O}_4$  で表され、Mは金属：例えば  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  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、導電性の集電板上に層形成することにより正極が形成される。

#### 【0111】

これらの正極および負極と組み合わせて電気化学デバイスに適用される場合、例えば非水溶媒型電解液が用いられ得る。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、1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。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  $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  等が用いられ得る。

30

#### 【0112】

例えば、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不織布、その他の多孔質材料等からなる透液性セパレータを介して対向させて、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なる固体電解質を用いることもできる。

40

#### 【0113】

本発明に係る電気化学デバイス用の炭素質材料は、例えば自動車等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として好適である。車両とは、通常、電動車両として知られる車、燃料電池または内燃機関とのハイブリッド車等

50

、特に制限されることなく対象とすることができる。しかし、少なくともこのような本発明の実施形態の1つにおける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。車両は、さらに、発電ブレーキや回生ブレーキを備え、制動によるエネルギーを電気に変換して、前記非水電解質二次電池に充電する機構を備えていてもよい。

#### 【実施例】

##### 【0114】

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、以下に電気化学デバイス用の炭素質材料およびそれを用いた負極層の物性の測定方法を記載するが、実施例を含めて、本明細書中に記載する物性および測定（または物性値および測定値）は、以下の方法により求めた値に基づくものである。

##### 【0115】

（レーザー散乱法による平均粒子径 $D_{50}$ の測定）

炭素前駆体および炭素質材料の平均粒子径 $D_{50}$ （粒度分布）は、以下の方法により測定した。後述する実施例および比較例で調製した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「Toriton X100」）が0.3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・粒度分布測定器（日機装（株）製「マイクロトラックMT3000」）を用いて行った。累積体積が50%となる粒子径を、平均粒子径 $D_{50}$ とした。

##### 【0116】

（基本流動性エネルギーBFEの測定）

後述する実施例および比較例で調製した炭素質材料の試料の粉体の基本流動性エネルギーBFEを、フリーマンテクノロジ社製のパウダーレオメーターFT4を用いて測定した。具体的には以下の操作により基本流動性エネルギーBFEの測定を行った。まず、各炭素質材料の試料の粉体を、測定容器（直径50mm、容積160ml）に120mL充填した。粉体が充填された測定容器に、測定用ブレード（ブレード翼径Rは48mm、螺旋角度は5°）を、100mm/秒の翼先端速度で回転させながら進入させ、装置底部のロードセルにて垂直応力F、上部トルク計により回転トルクTを測定した。これらの垂直応力Fおよび回転トルクTの測定値を、前述したブレード翼径R=48mmおよび螺旋角度=5°の数値と共に、式； $BFE = T / (R \tan \theta) + F$ に当てはめ、ブレード高さに応じたブレードの移動エネルギーの値（J）である基本流動性エネルギーBFE（J）を算出した。

##### 【0117】

（広角X線回折法によるBragg式を用いた平均面間隔 $d_{002}$ 測定）

「株式会社リガク製MiniFlex II」を用い、後述する実施例および比較例で調製した炭素質材料の粉体を試料ホルダーに充填し、Niフィルターにより単色化したCuK $\alpha$ 線を線源とし、X線回折図形を得た。回折図形のピーク位置は重心法（回折線の重心位置を求め、これに対応する2 $\theta$ 値でピーク位置を求める方法）により求め、標準物質用高純度シリコン粉末の（111）面の回折ピークを用いて補正した。CuK $\alpha$ 線の波長を0.15418nmとし、以下に記すBraggの公式により $d_{002}$ を算出した。

##### 【0118】

##### 【数4】

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

##### 【0119】

（金属含量測定）

カリウム元素含量および鉄元素含量の測定方法は、以下の方法により測定した。予め所定のカリウム元素および鉄元素を含有する炭素試料を調製し、蛍光X線分析装置を用いて

、カリウム K 線の強度とカリウム元素含量との関係、および鉄 K 線の強度と鉄元素含量との関係に関する検量線を作成した。次いで、後述する実施例および比較例で調製した炭素質材料の粉体の試料について蛍光 X 線分析におけるカリウム K 線および鉄 K 線の強度を測定し、先に作成した検量線よりカリウム元素含量および鉄元素含量を求めた。蛍光 X 線分析は、(株)島津製作所製 L A B C E N T E R X R F - 1 7 0 0 を用いて、以下の条件で行った。上部照射方式用ホルダーを用い、試料測定面積を直径 2 0 m m の円周内とした。被測定試料の設置は、内径 2 5 m m のポリエチレン製容器の中に被測定試料を 0 . 5 g 入れ、裏をプランクトンネットで押さえ、測定表面をポリプロピレン製フィルムで覆い測定を行った。X 線源は 4 0 k V 、 6 0 m A に設定した。カリウムについては、分光結晶に L i F ( 2 0 0 ) 、検出器にガスフロー型比例係数管を使用し、 $2\theta$  が 9 0 ~ 1 4 0 ° の範囲を、走査速度 8 ° / 分で測定した。鉄については、分光結晶に L i F ( 2 0 0 ) 、検出器にシンチレーションカウンターを使用し、 $2\theta$  が 5 6 ~ 6 0 ° の範囲を、走査速度 8 ° / 分で測定した。

#### 【 0 1 2 0 】

( ブタノール法による真密度測定 )

真密度  $\rho_{Bt}$  は、J I S R 7 2 1 2 に定められた方法に従い、ブタノール法により測定した。内容積約 4 0 m L の側管付比重びんの質量 ( $m_1$ ) を正確に量った。次に、その底部に後述する実施例および比較例で調製した炭素質材料の粉体の試料を約 1 0 m m の厚さになるように平らに入れた後、その質量 ( $m_2$ ) を正確に量った。これに 1 - ブタノールを静かに加えて、底から 2 0 m m 程度の深さにした。次に比重びんに軽い振動を加えて、大きな気泡の発生がなくなったのを確かめた後、真空デシケーター中に入れ、徐々に排気して 2 . 0 ~ 2 . 7 k P a とした。その圧力に 2 0 分間以上保ち、気泡の発生が止まった後に、比重びんを取り出し、さらに 1 - ブタノールを満たし、栓をして恒温水槽 ( 3 0 ± 0 . 0 3 に調節してあるもの ) に 1 5 分間以上浸し、1 - ブタノールの液面を標線に合わせた。次に、これを取り出して外部をよくぬぐって室温まで冷却した後質量 ( $m_4$ ) を正確に量った。次に、同じ比重びんに 1 - ブタノールだけを満たし、前記と同じようにして恒温水槽に浸し、標線を合わせた後質量 ( $m_3$ ) を量った。また使用直前に沸騰させて溶解した気体を除いた蒸留水を比重びんにとり、前記と同様に恒温水槽に浸し、標線を合わせた後質量 ( $m_5$ ) を量った。真密度  $\rho_{Bt}$  は以下の式により計算した。このとき、 $d$  は水の 3 0 ° C における比重 ( 0 . 9 9 4 6 ) である。

#### 【 0 1 2 1 】

【数 5】

$$\rho_{Bt} = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_1 - (m_4 - m_3)} \times \frac{m_3 - m_1}{m_5 - m_1} d$$

#### 【 0 1 2 2 】

(  $^{7}\text{Li}$  核 - 固体 N M R )

後述する実施例および比較例で調製した炭素質材料 9 6 . 2 質量部、導電性カーボンブラック ( T I M C A L 製「 S u p e r - P ( 登録商標 ) 」 ) 2 質量部、C M C 1 質量部、所定量の S B R 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、炭素電極を得た。得られた炭素電極を作用極とし、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とジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートとを、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、L i P F <sub>6</sub> を 1 m o l / 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。

#### 【 0 1 2 3 】

作製したコインセルを用いて、電流密度 0 . 2 m A / c m <sup>2</sup> の電流量で 0 m V に到達するまでドーピングし、その後、比容量が 1 0 0 0 m A h / g になるまで充電することで、リチウムイオンが満充電状態となるまでドープされた炭素電極を得た。ドープ終了後にド

ープを2時間休止し、アルゴン雰囲気下で炭素電極を取り出し、電解液を拭き取り、得られた炭素電極を全てNMR用のサンプル管に充填した。

【0124】

NMR分析は、核磁気共鳴装置(BRUKER製「AVANCE300」)を用い、MAS-<sup>7</sup>Li-NMRの測定を行った。測定に際して、塩化リチウムを基準物質として用い、塩化リチウムのピークを0ppmに設定した。

【0125】

(負極層の厚さの測定)

負極層の厚さは、後述する実施例および比較例で作製された負極層の厚さを、マイクロメーターにより測定した後に集電板の厚みを差し引いた数値とした。

10

【0126】

(負極密度)

負極密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )は、後述する実施例および比較例で負極層を作製する際に、スラリー中に混合した炭素質材料の質量( $\text{g}$ )を、作製された負極層の体積( $\text{cm}^3$ )で除した数値( $\text{g}/\text{cm}^3$ )とした。なお、負極層の体積は、負極層の厚みと負極層の直径(14mm)を用いて算出した。

【0127】

(実施例1)

椰子殻を500で乾留した後に破碎し、平均粒子径約2mmの椰子殻チャーを得た。この椰子殻チャー100gに対して、塩化水素ガス1体積%を含む窒素ガスを18L/分の流量で供給しながら、900で30分間ハロゲン熱処理を実施した。その後、塩化水素ガスの供給のみを停止し、窒素ガスを18L/分の流量で供給しながら、さらに900で30分間熱処理することにより気相脱酸処理を実施し、炭素前駆体を得た。得られた炭素前駆体を、ボールミルを用いて平均粒子径44 $\mu\text{m}$ に粗粉碎した後、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-mkIII)を用いて粉碎および分級し、平均粒子径 $D_{50}$ 50 $\mu\text{m}$ の炭素前駆体を得た。

20

【0128】

このように調製した炭素前駆体6.4gと、ポリスチレン(積水化成品工業株式会社製、平均粒子径400 $\mu\text{m}$ 、残炭率1.2%)0.6gとを混合した。この混合物7gを試料層高さが約3mmとなるよう黒鉛製のサヤに入れ、株式会社モトヤマ製管状炉中において、毎分6Lの窒素流量下、毎分10の昇温速度で1310まで昇温した後、10分間保持し、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た。取り出した炭素質材料の平均粒子径 $D_{50}$ は50 $\mu\text{m}$ であり、基本流動性エネルギーBFEは340mJであった。なお、回収された難黒鉛化炭素質材料は6.2gであり、回収率は89%であった。

30

【0129】

このようにして得た炭素質材料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、SBR0.8質量部および水を混合し、スラリーを得た。得られたスラリーを銅箔に塗布し、乾燥後プレスして、厚さ160 $\mu\text{m}$ の負極(負極層)を得た。

40

【0130】

上述したように、炭素質材料を得た後、かかる炭素質材料を含む負極を得た。炭素質材料の製造の際の焼成時の条件、炭素質材料の物性および作製した負極層の物性を、後の表1においてまとめて示す。

【0131】

(実施例2)

負極層を形成する際に厚さを変更した事以外は、実施例1と同様にして、平均粒子径 $D_{50}$ が50 $\mu\text{m}$ であり、基本流動性エネルギーBFEが340mJである炭素質材料、およびそれを用いて作製した厚さ280 $\mu\text{m}$ の負極(負極層)を得た。炭素質材料の製造の際の焼成時の条件、炭素質材料の物性および作製した負極層の物性を、後の表1において

50

まとめて示す。

【0132】

(実施例3)

焼成時にポリスチレンを混合しなかった事以外は、実施例1と同様にして、平均粒子径 $D_{50}$ が $50\mu\text{m}$ であり、基本流動性エネルギーBFEが $352\text{mJ}$ である炭素質材料、およびそれを用いて作製した厚さ $160\mu\text{m}$ の負極(負極層)を得た。炭素質材料の製造の際の焼成時の条件、炭素質材料の物性および作製した負極層の物性を、後の表1においてまとめて示す。

【0133】

(実施例4)

焼成時の混合物の仕込み量を $50\text{g}$ とし、試料層高さが約 $20\text{mm}$ となるようサヤに入れた事以外は、実施例1と同様にして、平均粒子径 $D_{50}$ が $50\mu\text{m}$ であり、基本流動性エネルギーBFEが $332\text{mJ}$ である炭素質材料、およびそれを用いて作製した厚さ $160\mu\text{m}$ の負極(負極層)を得た。炭素質材料の製造の際の焼成時の条件、炭素質材料の物性および作製した負極層の物性を、後の表1においてまとめて示す。

【0134】

(実施例5)

炭素前駆体および炭素質材料の平均粒子径 $D_{50}$ がより小さくなるように、より細かく粉碎し、微粉および過度に大きい粒子を取り除くよう適宜分級を実施した事以外は、実施例1と同様にして、平均粒子径 $D_{50}$ が $38\mu\text{m}$ であり、基本流動性エネルギーBFEが $301\text{mJ}$ である炭素質材料、およびそれを用いて作製した厚さ $160\mu\text{m}$ の負極(負極層)を得た。炭素質材料の製造の際の焼成時の条件、炭素質材料の物性および作製した負極層の物性を、後の表1においてまとめて示す。

【0135】

(実施例6)

分級工程により、基本流動性エネルギーBFEが大きくなるように、微粉の量の割合を調整した事以外は、実施例1と同様にして、平均粒子径 $D_{50}$ が $42\mu\text{m}$ であり、基本流動性エネルギーBFEが $573\text{mJ}$ である炭素質材料、およびそれを用いて作製した厚さ $160\mu\text{m}$ の負極(負極層)を得た。炭素質材料の製造の際の焼成時の条件、炭素質材料の物性および作製した負極層の物性を、後の表1においてまとめて示す。

【0136】

(比較例1)

炭素前駆体および炭素質材料の平均粒子径 $D_{50}$ が極めて小さくなるように、極めて細かく粉碎し、微粉およびさらに大きい粒子については概ね取り除くように分級を実施した事以外は、実施例1と同様にして、平均粒子径 $D_{50}$ が $5\mu\text{m}$ であり、基本流動性エネルギーBFEが $125\text{mJ}$ である炭素質材料、およびそれを用いて作製した厚さ $160\mu\text{m}$ の負極(負極層)を得た。炭素質材料の製造の際の焼成時の条件、炭素質材料の物性および作製した負極層の物性を、後の表1においてまとめて示す。

【0137】

(比較例2)

負極層形成時にSBRの量を1.5質量%に増加した事以外は、比較例1と同様にして、平均粒子径 $D_{50}$ が $5\mu\text{m}$ であり、基本流動性エネルギーBFEが $125\text{mJ}$ である炭素質材料、およびそれを用いて作製した厚さ $160\mu\text{m}$ の負極(負極層)を得た。炭素質材料の製造の際の焼成時の条件、炭素質材料の物性および作製した負極層の物性を、後の表1においてまとめて示す。

【0138】

(比較例3)

基本流動性エネルギーBFEが非常に大きくなるように、分級工程を強化して微粉の量が極めて少量となるようにした事以外は、実施例1と同様にして、平均粒子径 $D_{50}$ が $50\mu\text{m}$ であり、基本流動性エネルギーBFEが $1140\text{mJ}$ である炭素質材料、およびそ

10

20

30

40

50

れを用いて作製した厚さ160  $\mu\text{m}$ の負極（負極層）を得た。炭素質材料の製造の際の焼成時の条件、炭素質材料の物性および作製した負極層の物性を、後の表1においてまとめて示す。

【0139】

（比較例4）

焼成時にポリスチレンを混合しなかった事以外は、比較例1と同様にして、平均粒子径 $D_{50}$ が5  $\mu\text{m}$ であり、基本流動性エネルギーBFEが112 mJである炭素質材料、およびそれを用いて作製した厚さ160  $\mu\text{m}$ の負極（負極層）を得た。炭素質材料の製造の際の焼成時の条件、炭素質材料の物性および作製した負極層の物性を、後の表1においてまとめて示す。

10

【0140】

（比較例5）

焼成時にポリスチレンを混合せず、かつ負極層形成時にSBRの量を1.5質量%に増加した事以外は、比較例1と同様にして、平均粒子径 $D_{50}$ が5  $\mu\text{m}$ であり、基本流動性エネルギーBFEが112 mJである炭素質材料、およびそれを用いて作製した厚さ160  $\mu\text{m}$ の負極（負極層）を得た。炭素質材料の製造の際の焼成時の条件、炭素質材料の物性および作製した負極層の物性を、後の表1においてまとめて示す。

【0141】

（比較例6）

炭素前駆体および炭素質材料の平均粒子径 $D_{50}$ がさらにわずかに小さくなるよう、さらにより細かく粉碎し、微粉および過度に大きい粒子を取り除くよう適宜分級を実施した事以外は、実施例5と同様にして、平均粒子径 $D_{50}$ が25  $\mu\text{m}$ であり、基本流動性エネルギーBFEが260 mJである炭素質材料、およびそれを用いて作製した厚さ160  $\mu\text{m}$ の負極（負極層）を得た。炭素質材料の製造の際の焼成時の条件、炭素質材料の物性および作製した負極層の物性を、後の表1においてまとめて示す。

20

【0142】



【表 1】

		$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	BFE ( $\text{mJ}$ )	焼成時 添加剤	焼成時 炭素前駆体(及びPSt) 仕込量 ( $\text{g}$ )	焼成時 サヤ層高 ( $\text{mm}$ )	$d_{002}$ ( $\text{nm}$ )	カリウム 含有量 (質量%)	鉄 含有量 (質量%)	ブタノール 真密度 ( $\text{g/cc}$ )	NMRシフト値 (ppm)	SBR 質量比 (%)	負極層の 厚さ ( $\mu\text{m}$ )	負極密度 ( $\text{g/cm}^3$ )
実施例	1	50	340	PSt	7	3	0.386	0.0025	0.002	1.47	126	0.8	160	1.02
	2	50	340	PSt	7	3	0.386	0.0025	0.002	1.47	119	0.8	280	1.03
	3	50	352	なし	7	3	0.384	0.0021	0.0023	1.48	119	0.8	160	1.02
	4	50	332	PSt	50	20	0.385	0.0021	0.002	1.47	109	0.8	160	1.03
	5	38	301	PSt	7	3	0.384	0.0023	0.0022	1.47	121	0.8	160	1.02
	6	43	573	PSt	7	3	0.384	0.0022	0.0024	1.47	124	0.8	160	1.00
比較例	1	5	125	PSt	7	3	0.385	0.0022	0.0025	1.48	×	0.8	160	×
	2	5	125	PSt	7	3	0.385	0.0022	0.0025	1.48	119	1.5	160	0.95
	3	50	1140	PSt	7	3	0.385	0.002	0.0025	1.46	125	0.8	160	0.93
	4	5	112	なし	7	3	0.386	0.002	0.002	1.47	×	0.8	160	×
	5	5	112	なし	7	3	0.386	0.002	0.002	1.47	117	1.5	160	0.95
	6	25	260	PSt	7	3	0.386	0.0023	0.002	1.47	121	0.8	160	0.97

【0143】

上記表1に示すように、実施例1～6ではいずれも負極密度が $1\text{ g/cm}^3$ を下回ることとはなく、負極層の厚さが $160\text{ }\mu\text{m}$ または $280\text{ }\mu\text{m}$ であり、負極層の体積が大きい場合であっても、良好な負極層を成形することができた。なお、実施例4では、焼成時のサ

10

20

30

40

50

ヤ層高を大きくしたため、焼成中において試料内に脱離した水素が滞留し、炭素構造を浸食し、その結果、リチウムクラスターの比率が減ったため、NMRシフト値が他と比較して好適ではなかったものと考えられる。

#### 【0144】

一方、比較例1および4では、平均粒子径 $D_{50}$ に対してバインダーが不足し、成形不良により負極層に割れや脱落が生じたため、負極密度およびNMRシフト値が測定できなかった。一方、比較例2および5では、該成形不良を改善するためバインダーの添加量を増加したが、負極密度が低下していた。比較例3では、平均粒子径 $D_{50}$ は $50\mu\text{m}$ であり実施例1～4と同様の値であるが、微粉の量がほとんどなくなるよう取り除いたため、基本流動性エネルギーBFEが極めて大きい数値となり、負極密度が低下していた。比較例6では、平均粒子径 $D_{50}$ が $30\mu\text{m}$ を下回ってしまったため、負極層を形成すると、実施例5と比較して電極密度が低下したものと考えられる。

10

#### 【0145】

(体積容量(充電および放電)、充放電効率および放電容量維持率の測定)

上記で作製した実施例1～6および比較例1～6の負極を作用極とし、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とジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートとを、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、LiPF<sub>6</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。アルゴン雰囲気下のグローブボックス内でコインセルを作製した。

#### 【0146】

上記構成のリチウム二次電池について、充放電試験装置(東洋システム株式会社製、「TOSCAT」)を用いて、充放電試験を行った。リチウムのドーピングは、活物質質量に対し $70\text{mA/g}$ 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。このときの容量を充電容量( $\text{mAh/g}$ )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 $1.5\text{V}$ 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( $\text{mAh/g}$ )(以下、放電容量 $X_1$ ともいう)とした。なお、不可逆容量は、充電容量( $\text{mAh/g}$ )から放電容量 $X_1$ ( $\text{mAh/g}$ )を差し引くことにより算出することができる。上記表1の電極密度( $\text{g/cm}^3$ )と該充電容量( $\text{mAh/g}$ )とを乗じた数値を体積容量(充電)( $\text{mAh/cm}^3$ )とし、上記表1の電極密度( $\text{g/cm}^3$ )と該放電容量 $X_1$ ( $\text{mAh/g}$ )とを乗じた数値を体積容量(放電)( $\text{mAh/cm}^3$ )とした。さらに、放電容量 $X_1$ ( $\text{mAh/g}$ )を充電容量( $\text{mAh/g}$ )で除した数値の百分率を充放電効率(初期の充放電効率)(%)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。実施例1～6および比較例1～6における体積容量(充電)( $\text{mAh/cm}^3$ )、体積容量(放電)( $\text{mAh/cm}^3$ )および充放電効率(%)を、後の表2においてまとめて示す。

20

30

#### 【0147】

加えて、上記構成のリチウム二次電池について、レート試験を実施した。リチウムのドーピングを、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。このときの容量を充電容量( $\text{mAh/g}$ )とした。次いで、活物質質量に対し $1050\text{mA/g}$ の速度で、リチウム電位に対して $1.5\text{V}$ 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 $X_2$ ( $\text{mAh/g}$ )とした。かかる放電容量 $X_2$ ( $\text{mAh/g}$ )を上記の放電容量 $X_1$ で除した数値の百分率を、放電容量維持率( $3\text{C}/0.2\text{C}$ )(%)として、電池内におけるリチウムイオンの拡散のし易さ(抵抗)の指標とした。放電容量維持率( $3\text{C}/0.2\text{C}$ )を、以下の表2においてまとめて示す。

40

#### 【0148】

【表 2】

		体積容量(充電) (mAh/cm <sup>3</sup> )	体積容量(放電) (mAh/cm <sup>3</sup> )	充放電効率 (%)	放電容量 維持率 (3C/0.2C)
実施例	1	397	350	88.2%	77%
	2	399	348	87.3%	72%
	3	413	341	82.5%	74%
	4	386	330	85.3%	72%
	5	400	345	86.2%	72%
	6	391	341	87.2%	75%
比較例	1	×	×	×	×
	2	381	314	82.3%	68%
	3	359	318	88.6%	79%
	4	×	×	×	×
	5	398	294	73.7%	64%
	6	387	321	83.0%	70%

10

## 【 0 1 4 9 】

上記表 2 に示すように、実施例 1 ～ 6 で得られた炭素質材料を用いて作製したリチウムイオン二次電池では、高い体積容量および放電容量維持率を同時に得られる結果となった。これより、本発明の炭素質材料を含む負極を用いた非水電解質二次電池および電気二重層キャパシタ等の電気化学デバイスは、良好な体積容量を示し、かつ優れた放電容量維持率を有することが明らかとなった。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2019/051006
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int. Cl. H01M4/133(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01G11/24(2013.01)i, H01G11/32(2013.01)i, H01G11/44(2013.01)i, C01B32/00(2017.01)i FI: H01M4/587, H01M4/133, H01G11/24, H01G11/44, H01G11/32, C01B32/00 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. H01M4/133, H01M4/587, H01G11/24, H01G11/32, H01G11/44, C01B32/00  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 1971-2020 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JDreamIII); JST7580 (JDreamIII); 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.
Y	WO 2013/118757 A1 (KUREHA CORP.) 15 August 2013, claims 1-3, 7, 12, 15, paragraphs [0005], [0015], [0038], [0053]	1-7
Y	WO 2017/057146 A1 (KUREHA CORP.) 06 April 2017, claims 1, 4-5, paragraphs [0005], [0014], [0030], examples 1-5, 7-9, table 1	1-7
Y	WO 2017/057145 A1 (KUREHA CORP.) 06 April 2017, claims 1, 7, 9, paragraphs [0013]-[0015], [0022], [0023]	1-7
Y	JP 2015-005377 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 08 January 2015, paragraphs [0010], [0092]-[0101], examples 4-5, 9-10, tables 2, 3	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05.02.2020		Date of mailing of the international search report 18.02.2020
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**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2019/051006

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2013/118757 A1	15.08.2013	US 2015/0024277 A1 claims 16-18, 21-22, 25, paragraphs [0008], [0032], [0079], [0103] CN 104094458 A KR 10-2014-0121450 A KR 10-2016-0148718 A TW 201338253 A	
WO 2017/057146 A1	06.04.2017	US 2018/0287153 A1 claims 1, 4-5, paragraphs [0008], [0017], [0033], examples 1-5, 7-9, table 1 EP 3343679 A1 KR 10-2018-0054844 A CN 108140832 A TW 201711956 A	
WO 2017/057145 A1	06.04.2017	US 2018/0261875 A1 claims 1, 7, 9, paragraphs [0038]- [0041], [0051]-[0055] EP 3358656 A1 CN 108028378 A KR 10-2018-0044302 A TW 201712929 A	
JP 2015-005377 A	08.01.2015	US 2014/0377647 A1 paragraphs [0022], [0119]-[0129], examples 4-5, 9-10, tables 2, 3 CN 104241652 A KR 10-2014-0147708 A	

## 国際調査報告

国際出願番号

PCT/JP2019/051006

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01G 11/24(2013.01)i; H01G 11/32(2013.01)i; H01G 11/44(2013.01)i; C01B 32/00(2017.01)i FI: H01M4/587; H01M4/133; H01G11/24; H01G11/44; H01G11/32; C01B32/00										
B. 調査を行った分野										
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/133; H01M4/587; H01G11/24; H01G11/32; H01G11/44; C01B32/00										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2020年									
日本国実用新案登録公報	1996-2020年									
日本国登録実用新案公報	1994-2020年									
国際調査で使用了電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus (JDreamIII); JST7580 (JDreamIII); 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								
Y	WO 2013/118757 A1 (株式会社クレハ) 15.08.2013 (2013-08-15) 請求項1-3, 7, 12, 15, [0005], [0015], [0038], [0053]	1-7								
Y	WO 2017/057146 A1 (株式会社クレハ) 06.04.2017 (2017-04-06) 請求項1, 4-5, [0005], [0014], [0030], 実施例1-5, 7-9, 表1	1-7								
Y	WO 2017/057145 A1 (株式会社クレハ) 06.04.2017 (2017-04-06) 請求項1, 7, 9, [0013]-[0015], [0022]-[0023]	1-7								
Y	JP 2015-005377 A (信越化学工業株式会社) 08.01.2015 (2015-01-08) [0010], [0092]-[0101], 実施例4-5, 9-10, 表2-3	1-7								
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的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、国際出願日後に公表されたもの “I” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 05.02.2020		国際調査報告の発送日 18.02.2020								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官）  磯部 香 4X 3637  電話番号 03-3581-1101 内線 3435								

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/051006

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2013/118757	A1	15.08.2013	US 2015/0024277 A1 請求項16-18, 21-22, 25, [0008], [0032], [0079], [0103] CN 104094458 A KR 10-2014-0121450 A KR 10-2016-0148718 A TW 201338253 A	
WO	2017/057146	A1	06.04.2017	US 2018/0287153 A1 請求項1, 4-5, [0008], [0017], [0033], 実施例 1-5, 7-9, 表1 EP 3343679 A1 KR 10-2018-0054844 A CN 108140832 A TW 201711956 A	
WO	2017/057145	A1	06.04.2017	US 2018/0261875 A1 請求項1, 7, 9, [0038]- [0041], [0051]-[0055] EP 3358656 A1 CN 108028378 A KR 10-2018-0044302 A TW 201712929 A	
JP	2015-005377	A	08.01.2015	US 2014/0377647 A1 [0022], [0119]-[0129], 実 施例4-5, 9-10, 表2-3 CN 104241652 A KR 10-2014-0147708 A	

## 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 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) 5E078 AA01 AA05 AB02 BA16 BA22 BA62 BA73

5H050 AA02 AA08 BA17 CB07 HA04 HA05 HA13

(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。