

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2022-3000

(P2022-3000A)

(43) 公開日 令和4年1月11日(2022.1.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO 1 B 32/00 (2017.01)	CO 1 B 32/00	4 G 1 4 6
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/587	5 H O 5 O
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	
CO 1 B 32/05 (2017.01)	CO 1 B 32/05	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2018-189335 (P2018-189335)	(71) 出願人	000001085
(22) 出願日	平成30年10月4日 (2018. 10. 4)		株式会社クラレ
			岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 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
		(74) 代理人	100172605
			弁理士 岩木 郁子
		(72) 発明者	伊澤 隆文
			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	小林 祥平
			岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式
			会社クラレ内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素質材料、非水電解質二次電池用負極、非水電解質二次電池および炭素質材料の製造方法、並びに炭化物および炭化物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い充放電容量および充放電効率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、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。

【解決手段】 元素分析による窒素原子含有量が 0 . 4 質量 % 以上 1 . 0 質量 % 未満であり、かつ、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 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値が $180 \sim 220\text{ cm}^{-1}$ である、炭素質材料。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

元素分析による窒素原子含有量が 0.4 質量%以上 1.0 質量%未満であり、かつ、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 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値が $180 \sim 220\text{ cm}^{-1}$ である、炭素質材料。

【請求項 2】

BET 法による比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、請求項 1 に記載の炭素質材料。

【請求項 3】

BuOH 法による真密度が 1.45 以上である、請求項 1 または 2 に記載の炭素質材料。

10

【請求項 4】

ケイ素元素含有量が 200 ppm 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】

平均粒子径 D_{50} が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の炭素質材料。

【請求項 6】

広角 X 線回折法による Bragg 式を用いて算出される炭素面間隔 d_{002} が 3.75 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】

糖類骨格を有する物質に由来する、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の炭素質材料。

20

【請求項 8】

請求項 1 ～ 7 のいずれか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 9】

請求項 8 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 10】

以下の工程：

(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 ～ 12 時間熱処理して炭素前駆体を得る工程、

(2A) 前記炭素前駆体を、不活性ガス雰囲気下、 100 / 時間以上の昇温速度で、 $500 \sim 900$ の範囲の第 1 温度まで加熱する工程、

30

(2B) 前記炭素前駆体を、不活性ガスの供給下、 $500 \sim 900$ 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 $0.01 \sim 5.0\text{ L}/(\text{分} \cdot \text{m}^2)$ である、

(3A) 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、 $1000 \sim 1400$ の範囲の第 2 温度まで加熱する工程、および

(3B) 前記炭化物を、不活性ガスの供給下、 $1000 \sim 1400$ 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 $0.01 \sim 5.0\text{ L}/(\text{分} \cdot \text{m}^2)$ である、

を少なくとも含む、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の炭素質材料の製造方法。

40

【請求項 11】

以下の工程：

(4) 炭素前駆体の原料を、該原料 100 質量部に対して 1 ～ 20 質量部の少なくとも 1 種の有機酸と混合し、混合物を得る工程、

(5A) 前記混合物を、不活性ガス雰囲気下、 100 / 時間以上の昇温速度で、 $500 \sim 900$ の範囲の第 1 温度まで加熱する工程、

(5B) 前記混合物を、不活性ガスの供給下、 $500 \sim 900$ 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混合物に含まれる原料の単位表面積あたり $0.01 \sim 5.0\text{ L}/(\text{分} \cdot \text{m}^2)$ である、

(6A) 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、 100

50

0 ~ 1 4 0 0 の範囲の第 2 温度まで加熱する工程、および
(6 B) 前記炭化物を、不活性ガスの供給下、1 0 0 0 ~ 1 4 0 0 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 . 0 1 ~ 5 . 0 L / (分 ・ m ²) である、
を少なくとも含む、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の炭素質材料の製造方法。

【請求項 1 2】

元素分析による窒素原子含有量が 0 . 2 0 質量% 以上 0 . 9 0 質量% 以下であり、かつ、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 1 3 6 0 c m ⁻¹ 付近のピークの半値幅の値が 2 5 0 c m ⁻¹ ~ 3 0 0 c m ⁻¹ 以下である、炭化物。

【請求項 1 3】

(1) 炭素前駆体の原料を、酸素含有気体の供給下、2 1 5 ~ 2 4 0 の温度範囲で 1 ~ 1 2 時間熱処理して炭素前駆体を得る工程、
(2 A) 前記炭素前駆体を、不活性ガス雰囲気下、1 0 0 / 時間以上の昇温速度で、5 0 0 ~ 9 0 0 の範囲の第 1 温度まで加熱する工程、及び
(2 B) 前記炭素前駆体を、不活性ガスの供給下、5 0 0 ~ 9 0 0 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 . 0 1 ~ 5 . 0 L / (分 ・ m ²) である、
を少なくとも含む、請求項 1 2 に記載の炭化物の製造方法。

【請求項 1 4】

(4) 炭素前駆体の原料を、該原料 1 0 0 質量部に対して 1 ~ 2 0 質量部の少なくとも 1 種の有機酸と混合し、混合物を得る工程、
(5 A) 前記混合物を、不活性ガス雰囲気下、1 0 0 / 時間以上の昇温速度で、5 0 0 ~ 9 0 0 の範囲の第 1 温度まで加熱する工程、
(5 B) 前記混合物を、不活性ガスの供給下、5 0 0 ~ 9 0 0 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混合物に含まれる原料の単位表面積あたり 0 . 0 1 ~ 5 . 0 L / (分 ・ m ²) である、
を少なくとも含む、請求項 1 2 に記載の炭化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

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。本発明はまた、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ために好適に使用される炭化物および該炭化物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

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 3 7 2 m A h / 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（例えば特許文献 1 および 2、ならびに非特許文献 1）。

【0 0 0 3】

難黒鉛化性炭素は、例えば、糖類等を炭素源に用いて熱処理を行うことで得ることができる。しかし、これらの原料を用いて難黒鉛化性炭素を作製する場合、熱処理時に発泡・膨張が生じ、生産性が悪い上に、該熱処理工程により比表面積が増加する傾向がある。

【0 0 0 4】

また、難黒鉛化性炭素は、例えば、椰子殻を炭素源に用いて熱処理を行っても得ることができる。しかし、これらの原料には不純物として金属が含まれているため、これらの原料を用いて難黒鉛化性炭素を作製する場合、精製工程が必要になる上に、該精製工程によ

10

20

30

40

50

り、比表面積の増加や炭素構造の部分的な破壊が生じる傾向がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2017-107856号公報

【特許文献2】特開平10-21919号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Journal of The Electrochemical Society、2016、Vol. 163、No. 7、A1295 - A1299

10

【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。

【0008】

したがって、本発明は、高い充放電容量および充放電効率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）を与える、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。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

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、元素分析による窒素原子含有量が0.4質量%以上1.0質量%未満であり、かつ、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 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値が $180 \sim 220\text{ cm}^{-1}$ である炭素質材料によって、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。

【0010】

すなわち、本発明は以下の好適な態様を含む。

30

〔1〕元素分析による窒素原子含有量が0.4質量%以上1.0質量%未満であり、かつ、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 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値が $180 \sim 220\text{ cm}^{-1}$ である、炭素質材料。

〔2〕BET法による比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、前記〔1〕に記載の炭素質材料。

〔3〕BuOH法による真密度が1.45以上である、前記〔1〕または〔2〕に記載の炭素質材料。

〔4〕ケイ素元素含有量が200ppm以下である、前記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の炭素質材料。

〔5〕平均粒子径 D_{50} が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、前記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の炭素質材料。

40

〔6〕広角X線回折法によるBragg式を用いて算出される炭素面間隔 d_{002} が3.75以上である、前記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の炭素質材料。

〔7〕糖類骨格を有する物質に由来する、前記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の炭素質材料。

〔8〕前記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の炭素質材料を含む非水電解質二次電池用負極。

〔9〕前記〔8〕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。

〔10〕以下の工程：

（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～

50

1 2 時間熱処理して炭素前駆体を得る工程、

(2 A) 前記炭素前駆体を、不活性ガス雰囲気下、1 0 0 / 時間以上の昇温速度で、5 0 0 ~ 9 0 0 の範囲の第 1 温度まで加熱する工程、

(2 B) 前記炭素前駆体を、不活性ガスの供給下、5 0 0 ~ 9 0 0 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 . 0 1 ~ 5 . 0 L / (分・m²) である、

(3 A) 前記炭化物を、不活性ガス雰囲気下、1 0 0 / 時間以上の昇温速度で、1 0 0 0 ~ 1 4 0 0 の範囲の第 2 温度まで加熱する工程、および

(3 B) 前記炭化物を、不活性ガスの供給下、1 0 0 0 ~ 1 4 0 0 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 . 0 1 ~ 5 . 0 L / (分・m²) である、

を少なくとも含む、前記〔 1 〕 ~ 〔 7 〕のいずれかに記載の炭素質材料の製造方法。

〔 1 1 〕以下の工程：

(4) 炭素前駆体の原料を、該原料 1 0 0 質量部に対して 1 ~ 2 0 質量部の少なくとも 1 種の有機酸と混合し、混合物を得る工程、

(5 A) 前記混合物を、不活性ガス雰囲気下、1 0 0 / 時間以上の昇温速度で、5 0 0 ~ 9 0 0 の範囲の第 1 温度まで加熱する工程、

(5 B) 前記混合物を、不活性ガスの供給下、5 0 0 ~ 9 0 0 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混合物に含まれる原料の単位表面積あたり 0 . 0 1 ~ 5 . 0 L / (分・m²) である、

(6 A) 前記炭化物を、不活性ガス雰囲気下、1 0 0 / 時間以上の昇温速度で、1 0 0 0 ~ 1 4 0 0 の範囲の第 2 温度まで加熱する工程、および

(6 B) 前記炭化物を、不活性ガスの供給下、1 0 0 0 ~ 1 4 0 0 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 . 0 1 ~ 5 . 0 L / (分・m²) である、

を少なくとも含む、前記〔 1 〕 ~ 〔 7 〕のいずれかに記載の炭素質材料の製造方法。

〔 1 2 〕元素分析による窒素原子含有量が 0 . 2 0 質量% 以上 0 . 9 0 質量% 以下であり、かつ、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 1 3 6 0 c m⁻¹ 付近のピークの半値幅の値が 2 5 0 c m⁻¹ ~ 3 0 0 c m⁻¹ 以下である、炭化物。

〔 1 3 〕(1) 炭素前駆体の原料を、酸素含有気体の供給下、2 1 5 ~ 2 4 0 の温度範囲で 1 ~ 1 2 時間熱処理して炭素前駆体を得る工程、

(2 A) 前記炭素前駆体を、不活性ガス雰囲気下、1 0 0 / 時間以上の昇温速度で、5 0 0 ~ 9 0 0 の範囲の第 1 温度まで加熱する工程、及び

(2 B) 前記炭素前駆体を、不活性ガスの供給下、5 0 0 ~ 9 0 0 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 . 0 1 ~ 5 . 0 L / (分・m²) である、

を少なくとも含む、前記〔 1 2 〕に記載の炭化物の製造方法。

〔 1 4 〕(4) 炭素前駆体の原料を、該原料 1 0 0 質量部に対して 1 ~ 2 0 質量部の少なくとも 1 種の有機酸と混合し、混合物を得る工程、

(5 A) 前記混合物を、不活性ガス雰囲気下、1 0 0 / 時間以上の昇温速度で、5 0 0 ~ 9 0 0 の範囲の第 1 温度まで加熱する工程、

(5 B) 前記混合物を、不活性ガスの供給下、5 0 0 ~ 9 0 0 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混合物に含まれる原料の単位表面積あたり 0 . 0 1 ~ 5 . 0 L / (分・m²) である、

を少なくとも含む、前記〔 1 2 〕に記載の炭化物の製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明の炭素質材料によれば、高い充放電容量および充放電効率を有する非水電解質二次電池を提供することができる。また、本発明の好ましい一態様において、低い内部抵抗を有する非水電解質二次電池を与える炭素質材料を提供することも可能であり、非水電解

10

20

30

40

50

質二次電池の入出力特性をさらに高めることができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

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。

【0013】

本発明の炭素質材料において、元素分析による窒素原子含有量は0.4質量%以上1.0質量%未満である。炭素質材料における窒素原子含有量が0.4質量%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、十分な充放電容量が得られない。充放電容量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原子含有量は、好ましくは0.45質量%以上であり、より好ましくは0.5質量%以上であり、さらに好ましくは0.6質量%以上である。また、炭素質材料における窒素原子含有量が1.0質量%以上であると、炭素質材料の構造に歪みが生じやすくなり、層状構造が維持できなくなる。その結果、リチウムイオンを吸脱着するサイトが少なくなり、十分な充放電容量が得られない。また、窒素原子含有量が1.0質量%以上である場合、炭素骨格内に取り込まれなかった窒素原子が、例えば-NH₂基のような表面官能基として存在すると予想される。このような表面官能基の量が多くなると、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原子含有量は、好ましくは0.95質量%以下、より好ましくは0.95質量%未満、さらに好ましくは0.90質量%以下、特に好ましくは0.85質量%以下である。窒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。炭素質材料における窒素原子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、炭素質材料の原料となる炭化物を、不活性ガス雰囲気下で熱処理する工程を含む、後述する炭素質材料の製造方法を用いることができる。特に、供給する不活性ガスの供給量を大きくする、昇温速度を下げる、熱処理温度を高くすると、窒素原子が脱離しやすい傾向があるため、不活性ガスの供給量、昇温速度および熱処理温度を調整し、窒素原子含有量を所望の範囲に調整することができる。

【0014】

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 cm⁻¹付近のピークの半値幅の値は、180~220 cm⁻¹である。ここで、1360 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 cm⁻¹付近のピークは、通常、1345 cm⁻¹~1375 cm⁻¹、好ましくは1350 cm⁻¹~1370 cm⁻¹の範囲に観測される。なお、本明細書における半値幅は、半値全幅である。

【0015】

1360 cm⁻¹付近のピークの半値幅の値は、炭素質材料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、例えば窒素原子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。1360 cm⁻¹付近のピークの半値幅の値が180 cm⁻¹より小さいと、炭素質材料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する。その結果、リチウムイオンが吸蔵されるサイトが少なくなり、充放電容量が低下する。充放電容量を高めやすい観点からは、1360 cm⁻¹付近のピークの半値幅の値は、好ましくは185 cm⁻¹以上、より好ましくは190 cm⁻¹以上である。また、半値幅が220 cm⁻¹より大きいと、炭素質材料に含まれるグラファイト構造の乱れ・欠陥が多くなるため、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。その結果、リチウムイオンの吸蔵量が低下し、充放電容量が低下する。充放電容量を高めやすい観点からは、1360 cm⁻¹付近のピークの半値幅の値は、好ましくは215 cm⁻¹以下、より好ましくは

214 cm^{-1} 以下、さらにより好ましくは 213 cm^{-1} 以下、さらにより好ましくは 212 cm^{-1} 以下、さらにより好ましくは 211 cm^{-1} 以下、さらにより好ましくは 210 cm^{-1} 以下、さらにより好ましくは 208 cm^{-1} 以下、さらにより好ましくは 206 cm^{-1} 以下、さらにより好ましくは 204 cm^{-1} 以下、特に好ましくは 202 cm^{-1} 以下である。

【0016】

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532nm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

【0017】

1360 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の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、炭素質材料の原料となる炭化物を、不活性ガス雰囲気下で熱処理する工程を含む、後述する炭素質材料の製造方法を用いることができる。特に、供給する不活性ガスの供給量を大きくする、昇温速度を下げる、熱処理温度を高くすると、炭素質材料に含まれるグラファイト構造の乱れ・欠陥を引き起こす要因となる窒素原子等が脱離しやすく、その結果、 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値が小さくなる傾向がある。したがって、不活性ガスの供給量、昇温速度および熱処理温度を調整し、半値幅の値を所望の範囲に調整することができる。

20

【0018】

元素分析による窒素原子含有量が0.4質量%以上1.0質量%未満であり、かつ、レーザラマン分光法により観測されるラマンスペクトルの 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値が $180 \sim 220\text{ cm}^{-1}$ である本発明の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。さらに、本発明の好ましい一態様において、上記特徴を有する本発明の炭素質材料は、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り、その結果、低抵抗が達成される。

【0019】

本発明の炭素質材料において、ラマンスペクトルの 1360 cm^{-1} 付近のピーク強度 (I_{1360}) と 1580 cm^{-1} 付近のピーク強度 (I_{1580}) の強度比 (R 値 = I_{1360} / I_{1580}) は、非水電解質二次電池の内部抵抗を低下させやすい観点から、好ましくは1.10~1.28である。ここで、 1360 cm^{-1} 付近のピークとは、半値幅に関して上記に述べた一般に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。 1580 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、グラファイト構造に由来するピークである。ここで、 1580 cm^{-1} 付近のピークは、通常 $1565\text{ cm}^{-1} \sim 1615\text{ cm}^{-1}$ 、好ましくは $1560\text{ cm}^{-1} \sim 1610\text{ cm}^{-1}$ の範囲に観測される。

30

【0020】

これらのピークの強度比であるR値は、炭素質材料の結晶性に関係する。炭素質材料の結晶性が高すぎると、グラファイト構造の発達により炭素エッジが減少し、Liが挿入サイトが少なくなる。そのため、低温での特性が低下したり、抵抗が高くなるなどの問題が生じる。また、炭素質材料の結晶性が低すぎると、非晶質が多くなり、炭素エッジが多くなり、リチウムと反応する炭素末端の反応基が多くなる。そのためリチウムイオンの利用効率が低下する。上記の観点から、R値は、好ましくは1.10以上、より好ましくは1.13以上、さらにより好ましくは1.15以上、特に好ましくは1.17以上である。また、R値は、好ましくは1.28以下、より好ましくは1.25以下、さらにより好ましくは1.22以下、特に好ましくは1.20以下である。

40

【0021】

本発明の炭素質材料の窒素吸着BET法による比表面積は、好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$

50

以下、より好ましくは $80 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、さらに好ましくは $60 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、さらに好ましくは $40 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、さらに好ましくは $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、さらに好ましくは $28 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、さらに好ましくは $27 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、さらに好ましくは $26 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下、特に好ましくは $25 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。比表面積が上記の上限以下である場合、炭素質材料の吸湿性を低下させやすく、炭素質材料中に存在する水分の量を低下させやすい。その結果、水分による電解液の加水分解および水の電気分解が抑制され、これらに伴う酸およびガスの発生を抑制させやすい。また、比表面積が上記の上限以下である場合、空気と炭素質材料との接触面積を低下させやすく、炭素質材料自体の酸化を抑制させやすい。炭素質材料の窒素吸着 B E T 法による比表面積の下限は特に限定されないが、電解液との接触面積を増やし、電池の抵抗を下げやすい観点から、好ましくは $3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、より好ましくは $5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である。本明細書において、B E T 法による比表面積は、窒素吸着 B E T 多点法により定まる比表面積を意味する。具体的には後述する方法を用いて測定することができる。

【0022】

B E T 法による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、後述する炭素質材料の製造方法において、炭素前駆体を得る工程および/または炭化物を得る工程の温度を低くしたり、加熱時間を短くすると、熱による構造の収縮が抑制されること等により、最終的に得られる炭素質材料の B E T 比表面積は大きくなる傾向がある。そのため、所望の範囲の B E T 比表面積を有する炭素質材料を得るために、焼成温度や焼成時間を調整すればよい。

【0023】

本発明の炭素質材料の B u O H 法による真密度 ($\rho_{\text{B u O H}}$) は、好ましくは $1.45 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上、より好ましくは $1.47 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上、さらに好ましくは $1.48 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上である。B u O H 法による真密度が上記の下限以上であると、電池における質量あたりの容量を高めやすい。真密度の上限は特に限定されないが、リチウムイオンを吸蔵できる構造を増やしやすいため、好ましくは $1.80 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下、より好ましくは $1.70 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下、さらに好ましくは $1.65 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下である。ブタノール法による真密度の測定方法の詳細は、実施例に記載する通りであり、J I S 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。このような真密度を有する炭素質材料は、例えば、後述する炭素質材料の製造方法を用いて製造することができる。

【0024】

本発明の炭素質材料のヘリウム法による真密度 ($\rho_{\text{H e}}$) は、好ましくは $2.00 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上、より好ましくは $2.01 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上、さらに好ましくは $2.02 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以上である。ヘリウム法による真密度が上記の下限以上であると、電池における質量あたりの容量を高めやすい。真密度の上限は特に限定されないが、リチウムイオンを吸蔵できる構造を増やしやすいため、好ましくは $2.25 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下、より好ましくは $2.15 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下、さらに好ましくは $2.10 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下である。ヘリウム法による真密度の測定方法の詳細は、実施例に記載する通りであり、J I S R 1620 に定められた方法に従い、気体置換法により測定することができる。このような真密度を有する炭素質材料は、例えば、後述する炭素質材料の製造方法を用いて製造することができる。

【0025】

本発明の炭素質材料において、ケイ素元素含有量は、好ましくは 200 ppm 以下、より好ましくは 150 ppm 以下、さらに好ましくは 100 ppm 以下である。ケイ素元素含有量が上記の上限以下であると、ケイ素原子が充放電の最中に析出し、結晶成長することを抑制しやすく、それにより生じ得る電池の短絡などの問題を抑制しやすい。また、ケイ素原子の体積変化により炭素質材料の構造が破壊されにくいため、電池の充放電容量を維持しやすい。炭素質材料におけるケイ素元素含有量は少ないほどよく、炭素質材料がケイ素原子を実質的に含有しないことが特に好ましい。ここで、実質的に含有しないとは、

後述の元素分析法（不活性ガス融解 - 熱伝導法）の検出限界である 10^{-6} 質量% 以下であることを意味する。ケイ素元素含有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（例えば株式会社リガク製「ZSX Primus-μ」）を用いて測定することができる。

【0026】

本発明の炭素質材料の平均粒子径 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 $18\ \mu\text{m}$ 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。活物質となる炭素質材料の平均粒子径が上記の上限以下である場合、電極調製時に塗工厚みを薄くしやすい。また、本発明の炭素質材料の平均粒子径 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。また、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 MT 3300 EX II」）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。

【0027】

本発明の炭素質材料において、広角 X 線回折法による Bragg 式を用いて算出される炭素面間隔 d_{002} は、好ましくは 3.75 以上、より好ましくは 3.80 以上、さらにより好ましくは 3.81 以上、特に好ましくは 3.82 以上である。炭素面間隔 d_{002} は、例えば、黒鉛のように最も炭素面が近接する場合には $3.35 \sim 3.40$ 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において、炭素面間隔 d_{002} が上記の下限以上であると、リチウムイオンが効率良く移動しやすくなり、非水電解質二次電池の抵抗を低下させやすい。炭素面間隔 d_{002} は、層構造を維持しやすい観点から、好ましくは 4.00 以下、より好ましくは 3.97 以下、さらにより好ましくは 3.95 以下である。炭素面間隔 d_{002} の測定方法の詳細は、実施例に記載するとおりであり、粉末 X 線回折法により観測されるピーク位置（回折角 2θ ）から Bragg の式により算出される。

【0028】

本発明の炭素質材料において、円形度は、好ましくは 9.70 以上、より好ましくは 9.75 以上、さらに好ましくは 9.80 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、炭素質材料の溶融や、炭素質材料同士の融着が抑制されており、その結果、リチウムイオンを吸脱着する構造が形成されやすく、充放電容量を高めやすい。また、電極密度も高めやすい。円形度の上限は特に限定されないが、好ましくは 9.95 以下、より好ましくは 9.90 以下、さらに好ましくは 9.85 以下である。円形度の測定の詳細は、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。

【0029】

本発明の炭素質材料を製造するための方法は、上記特性を有する本発明の炭素質材料が得られる限り特に限定されないが、例えば後述する工程を少なくとも含む炭素質材料の製造方法を用いて製造することができる。

10

20

30

40

50

【0030】

本発明は、高い充放電容量および充放電効率を有する、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。

【0031】

本発明の一態様において、本発明の炭素質材料の製造方法は、以下の工程を少なくとも含む：

（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工程、

（２Ａ）前記炭素前駆体を、不活性ガス雰囲気下、 100 / 時間以上の昇温速度で、 $500 \sim 900$ の範囲の第１温度まで加熱する工程、 10

（２Ｂ）前記炭素前駆体を、不活性ガスの供給下、 $500 \sim 900$ 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 $0.01 \sim 5.0 \text{ L} / (\text{分} \cdot \text{m}^2)$ である、

（３Ａ）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、 $1000 \sim 1400$ の範囲の第２温度まで加熱する工程、および

（３Ｂ）前記炭化物を、不活性ガスの供給下、 $1000 \sim 1400$ 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 $0.01 \sim 5.0 \text{ L} / (\text{分} \cdot \text{m}^2)$ である。

【0032】 20

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、以下の工程を少なくとも含む：

（４）炭素前駆体の原料を、該原料 100 質量部に対して $1 \sim 20$ 質量部の少なくとも１種の有機酸と混合し、混合物を得る工程、

（５Ａ）前記混合物を、不活性ガス雰囲気下、 100 / 時間以上の昇温速度で、 $500 \sim 900$ の範囲の第１温度まで加熱する工程、

（５Ｂ）前記混合物を、不活性ガスの供給下、 $500 \sim 900$ 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混合物に含まれる原料の単位表面積あたり $0.01 \sim 5.0 \text{ L} / (\text{分} \cdot \text{m}^2)$ である、

（６Ａ）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、 $1000 \sim 1400$ の範囲の第２温度まで加熱する工程、および 30

（６Ｂ）前記炭化物を、不活性ガスの供給下、 $1000 \sim 1400$ 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 $0.01 \sim 5.0 \text{ L} / (\text{分} \cdot \text{m}^2)$ である。

【0033】

本発明のさらなる別の態様において、本発明の炭素質材料の製造方法は、以下の工程を少なくとも含む：

（７）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工程、 40

（８Ａ）前記炭素前駆体を、不活性ガス雰囲気下、 100 / 時間以上の昇温速度で、 $500 \sim 900$ の範囲の第１温度まで加熱する工程、

（８Ｂ）前記炭素前駆体を、不活性ガスの供給下、 $500 \sim 900$ 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 $0.01 \sim 5.0 \text{ L} / (\text{分} \cdot \text{m}^2)$ である、

（９Ａ）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、 $1000 \sim 1400$ の範囲の第２温度まで加熱する工程、および

（９Ｂ）前記炭化物を、不活性ガスの供給下、 $1000 \sim 1400$ 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 $0.01 \sim 5.0 \text{ L} / (\text{分} \cdot \text{m}^2)$ である。 50

【0034】

上記工程(1)、(4)および(7)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質材料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質材料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、でんぶん、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ぶんが好ましい。

10

【0035】

まず、工程(1)、(2A)、(2B)、(3A)および(3B)を含む、本発明の炭素質材料の製造方法について説明する。工程(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工程である。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。

20

【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、このような工程は、本発明の製造方法における工程(1)には該当しない。工程(1)において、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・m²)、より好ましくは0.009～2.0L/(分・m²)、さらに好ましくは0.01～0.50L/(分・m²)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、炭素前駆体または炭化物)の重量と比表面積の積で除して算出される。

30

【0037】

ここで、工程(1)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。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すると同時に、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。

40

【0038】

工程(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。工程(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よいが、上記範囲内であれば特に限定されない。

【0039】

50

工程(2A)は、前記工程(1)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(2B)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(2A)は、不活性ガス雰囲気下で行われ、工程(2B)は、不活性ガスの供給下で行われ、工程(2B)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・m²)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(2A)および/または(2B)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、窒素ガスが挙げられ、好ましくは窒素ガスである。

10

20

30

40

50

【0040】

工程(2A)における昇温速度は、上記特徴を有する炭素質材料を最終的に得やすい観点、特に窒素原子含有量および1360cm⁻¹付近のラマンピークの半値幅を上記範囲に調整しやすい観点から、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易い観点から、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(2A)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。

【0041】

次いで、工程(2B)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(2B)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(2B)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、上記特徴を有する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。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・m²)、好ましくは0.015~4.0L/(分・m²)、より好ましくは0.020~3.0L/(分・m²)である。工程(2A)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(2A)における第1温度と工程(2B)における熱処理温度とが等しいことが好ましい。工程(2B)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。

【0042】

工程(3A)は、前記工程(2B)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(3B)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(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・m²)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(2A)および(2B)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(3A)および/または(3B)を高温焼成(工程)とも称する。不活性ガスとしては、上記で(2A)および(2B)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。

【0043】

工程(3A)における昇温速度は、上記特徴を有する炭素質材料を最終的に得やすい観点、特に窒素原子含有量および 1360 cm^{-1} 付近のラマンピークの半値幅を上記範囲に調整しやすい観点から、好ましくは $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 以上、より好ましくは $300\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 以上、さらに好ましくは $400\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 以上、特に好ましくは $500\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 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 $800\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 以下、より好ましくは $700\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 以下、さらにより好ましくは $600\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ 以下である。工程(3A)における第2温度は、 $1000\sim 1400$ 、好ましくは $1050\sim 1380$ 、より好ましくは $1100\sim 1370$ 、さらに好ましくは $1150\sim 1360$ 、特に好ましくは $1200\sim 1350$ である。

10

【0044】

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(2B)に続いて工程(3A)が行われる。したがって、工程(3A)における昇温工程は、 $500\sim 900$ の範囲の低温焼成温度から、上記 $1000\sim 1400$ 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($500\sim 900$)から第2温度($1000\sim 1400$)まで、好ましくは低温焼成温度($550\sim 880$)から第2温度($1050\sim 1380$)まで、より好ましくは低温焼成温度($600\sim 860$)から第2温度($1100\sim 1370$)まで、さらにより好ましくは低温焼成温度($600\sim 860$)から第2温度($1150\sim 1360$)まで、特に好ましくは低温焼成温度($700\sim 840$)から第2温度($1200\sim 1350$)まで、昇温される。

20

【0045】

次いで、工程(3B)では、炭化物を、不活性ガスの供給下、 $1000\sim 1400$ の温度で熱処理して炭素質材料を得る。工程(3B)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(3B)における高温焼成温度は、操作を簡便にやすく、上記特徴を有する炭素質材料を最終的に得やすい観点から、 $1000\sim 1400$ 、好ましくは $1050\sim 1380$ 、より好ましくは $1100\sim 1370$ 、さらに好ましくは $1150\sim 1360$ 、特に好ましくは $1200\sim 1350$ 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(3B)における熱処理時間は、好ましくは $0.1\sim 5$ 時間、より好ましくは $0.3\sim 3$ 時間、さらにより好ましくは $0.5\sim 2$ 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 $0.01\sim 5.0\text{ L}/(\text{分}\cdot\text{m}^2)$ 、好ましくは $0.015\sim 4.0\text{ L}/(\text{分}\cdot\text{m}^2)$ 、より好ましくは $0.020\sim 3.0\text{ L}/(\text{分}\cdot\text{m}^2)$ 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、操作を簡便にしやすい観点から、工程(3A)における第2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。

30

【0046】

高温焼成温度(すなわち工程(3B)における焼成温度)は、好ましくは上記工程(3A)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(2B)における焼成温度(好ましい態様において工程(2A)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 $50\sim 700$ 、より好ましくは $100\sim 600$ 、さらにより好ましくは $150\sim 500$ 、特に好ましくは $200\sim 400$ 高い温度である。

40

【0047】

本発明の炭素質材料の製造方法は、炭化物を高温で焼成する工程(3A)および(3B)に供する前に、工程(2B)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、上記窒素原子含有量および 1360 cm^{-1} 付近のラマンピークの半値幅に関する特徴を維持しつつ、より低い

50

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充放電効率を維持しつつ、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。

【0048】

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、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。

10

【0049】

工程（10）において、工程（2B）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（2B）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。

20

【0050】

本発明の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碎する工程（11）をさらに含んでもよい。粉碎工程（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。粉碎工程（11）は、例えば工程（1）、（2B）および／または（3B）の後で行ってよく、熱処理による収縮や、形状変化が生じ難い観点からは工程（2B）または（3B）の後に行うことが好ましい。

30

【0051】

次に、工程（4）、（5A）、（5B）、（6A）および（6B）を含む、本発明の炭素質材料の製造方法について説明する。工程（4）は、炭素前駆体の原料を、該原料100質量部に対して1～20質量部の少なくとも1種の有機酸と混合し、混合物を得る工程である。有機酸としては、特に限定されないが、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、コハク酸、リノール酸、オレイン酸等の脂肪族カルボン酸；安息香酸、サリチル酸、フタル酸等の芳香族カルボン酸；乳酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸等のヒドロキシカルボン酸；エチレンジアミン四酢酸等のカルボン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等のスルホン酸などが挙げられる。少量添加で架橋構造形成の効果が得られやすい観点から、有機酸は、好ましくは強酸であり、より好ましくはスルホン酸である。

40

【0052】

工程（4）において炭素前駆体の原料と混合する有機酸の量は、過度な架橋形成により、後の熱処理での炭素構造形成を妨げ難い観点から、炭素前駆体の原料100質量部に対して1～20質量部、好ましくは1.5～15質量部、より好ましくは2～10質量部である。炭素前駆体の原料を有機酸と混合する方法は特に限定されず、炭素前駆体の原料と有機酸とを直接混合してもよいし、炭素前駆体および／また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

50

よい。均一な混合物を得やすい観点からは、少なくとも１種の有機酸を少なくとも１種の液体に溶解させた溶液中に、炭素前駆体の原料を添加して混合し、該液体を留去して、混合物を得ることが好ましい。

【００５３】

工程（５Ａ）は、前記工程（４）で得た混合物を、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（５Ｂ）は、次いで、該混合物を、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（５Ａ）および（５Ｂ）は、工程（１）で得た炭素前駆体に代えて工程（４）で得た混合物を用いること以外は上記工程（２Ａ）および（２Ｂ）に相当する工程であり、工程（２Ａ）および（２Ｂ）について上記に記載した内容が同様に当てはまる。なお、工程（２Ａ）および（２Ｂ）における不活性ガスの炭素前駆体の単位表面積あたりの供給量に関する記載は、工程（５Ａ）および（５Ｂ）に関しては、混合物中に含まれる炭素前駆体の単位表面積あたりの供給量に関する。

10

【００５４】

ここで、工程（４）、（５Ａ）および（５Ｂ）においては、昇温過程で酸の触媒作用による架橋構造形成が生じると考えられる。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が得られると考えられる。

【００５５】

工程（６Ａ）は、前記工程（５Ｂ）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（６Ｂ）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。工程（６Ａ）および（６Ｂ）は、工程（２Ｂ）で得た炭化物に代えて工程（５Ｂ）で得た炭化物を用いること以外は工程（３Ａ）および（３Ｂ）に相当し、（３Ａ）および（３Ｂ）について上記に記載したことが同様に当てはまる。また、工程（１０）および（１１）に関しても同様に本実施形態に当てはまる。

20

【００５６】

さらに、工程（７）、（８Ａ）、（８Ｂ）、（９Ａ）および（９Ｂ）を含む、本発明の炭素質材料の製造方法について説明する。工程（７）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工程である。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。

30

【００５７】

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。

40

【００５８】

ここで、工程（７）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、炭素前駆体得られると考えられる。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

50

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。

【0059】

工程(7)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、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よいが、上記範囲内であれば特に限定されない。

10

【0060】

工程(8A)は、前記工程(7)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(8B)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(8A)および(8B)は、工程(1)で得た炭素前駆体に代えて工程(7)で得た炭素前駆体を用いること以外は上記工程(2A)および(2B)に相当する工程であり、工程(2A)および(2B)について上記に記載した内容が同様に当てはまる。

20

【0061】

工程(9A)は、前記工程(8B)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(9B)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。工程(9A)および(9B)は、工程(2B)で得た炭化物に代えて工程(8B)で得た炭化物を用いること以外は工程(3A)および(3B)に相当し、(3A)および(3B)について上記に記載したことが同様に当てはまる。また、工程(10)および(11)に関しても同様に本実施形態に当てはまる。

30

【0062】

本発明によれば、炭素質材料を製造する際の中間体である炭化物を得ることもできる。当該炭化物は、例えば上記(1)、(2A)および(2B)の工程を少なくとも含む炭化物の製造方法、上記(4)、(5A)および(5B)の工程を少なくとも含む炭化物の製造方法、または、上記(7)、(8A)および(8B)の工程を少なくとも含む炭化物の製造方法により得ることができる。炭化物の製造方法は、上記の粉碎工程(11)を、好ましくは工程(2B)、(5B)または(8B)の後に含んでもよい。例えば上記のようにして製造される炭化物も、高い充放電容量および充放電効率好適には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ために使用することができる。本発明は、炭素質材料を製造する際の中間体である炭化物および該炭化物の製造方法も提供する。

40

【0063】

前記炭化物において、元素分析による窒素原子含有量は、好ましくは0.20質量%以上、より好ましくは0.25質量%以上、さらにより好ましくは0.30質量%以上、さらにより好ましくは0.35質量%以上、特に好ましくは0.40質量%以上である。また、窒素原子含有量は、好ましくは0.90質量%以下、より好ましくは0.85質量%以下、さらにより好ましくは0.80質量%以下、さらにより好ましくは0.75質量%以下、特に好ましくは0.70質量%以下である。炭化物における窒素原子含有量が上記の範囲内である場合、該炭化物から製造した炭素質材料における窒素原子含有量を、炭素質材料に関して上記に述べた範囲に調整しやすく、非水電解質二次電池における充放電容量および充放電効率を高めやすい。炭化物の窒素原子含有量は、炭素質材料について記載

50

した方法と同様にして測定することができる。

【0064】

前記炭化物において、元素分析による酸素原子含有量は、好ましくは2.0質量%以上、より好ましくは2.2質量%以上、さらにより好ましくは2.5質量%以上、さらにより好ましくは2.7質量%以上、特に好ましくは3.0質量%以上である。また、酸素原子含有量は、好ましくは7.0質量%以下、より好ましくは6.7質量%以下、さらにより好ましくは6.5質量%以下、さらにより好ましくは6.3質量%以下、特に好ましくは6.0質量%以下である。なお、酸素原子含有量は、炭素質材料における窒素原子含有量と同様に、元素分析により測定することができる。

【0065】

前記炭化物において、元素分析による水素原子含有量は、好ましくは1.0質量%以上、より好ましくは1.3質量%以上、さらにより好ましくは1.6質量%以上、さらにより好ましくは1.8質量%以上、特に好ましくは2.0質量%以上である。また、水素原子含有量は、好ましくは4.0質量%以下、より好ましくは3.7質量%以下、さらにより好ましくは3.4質量%以下、さらにより好ましくは3.2質量%以下、さらにより好ましくは3.0質量%以下、特に好ましくは2.8質量%以下である。なお、水素原子含有量は、炭素質材料における窒素原子含有量と同様に、元素分析により測定することができる。

【0066】

前記炭化物において、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 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値は、好ましくは250 cm^{-1} 以上、より好ましくは255 cm^{-1} 以上、さらにより好ましくは260 cm^{-1} 以上、特に好ましくは265 cm^{-1} 以上である。また、該半値幅は、好ましくは300 cm^{-1} 以下、より好ましくは295 cm^{-1} 以下、さらにより好ましくは290 cm^{-1} 以下である。炭化物における半値幅が上記の範囲内である場合、該炭化物から製造した炭素質材料における半値幅を、炭素質材料に関して上記に述べた範囲に調整しやすく、非水電解質二次電池における充放電容量および充放電効率を高めやすい。炭化物の上記半値幅は、炭素質材料について記載した方法と同様にして測定することができる。

【0067】

前記炭化物において、ラマンスペクトルの1360 cm^{-1} 付近のピーク強度 (I_{1360}) と1580 cm^{-1} 付近のピーク強度 (I_{1580}) の強度比 (R 値 = I_{1360} / I_{1580}) は、好ましくは0.50以上、より好ましくは0.55以上、さらにより好ましくは0.60以上、特に好ましくは0.65以上である。また、該強度比は、好ましくは1.00以下、より好ましくは0.97以下、さらにより好ましくは0.95以下、特に好ましくは0.93以下である。炭化物における R 値が上記の範囲内である場合、該炭化物から製造した炭素質材料における R 値を、炭素質材料に関して上記に述べた範囲に調整しやすく、非水電解質二次電池における充放電容量および充放電効率を高めやすい。炭化物の上記 R 値は、炭素質材料について記載した方法と同様にして測定することができる。

【0068】

前記炭化物において、窒素吸着BET法による比表面積は、好ましくは520 m^2/g 以下、より好ましくは510 m^2/g 以下、さらにより好ましくは500 m^2/g 以下、特に好ましくは490 m^2/g 以下である。比表面積が上記の上限以下である場合、最終的に得られる炭素質材料の吸湿性を低下させやすく、炭素質材料中に存在する水分の量を低下させやすい。その結果、水分による電解液の加水分解および水の電気分解が抑制され、これらに伴う酸およびガスの発生を抑制させやすい。また、比表面積が上記の上限以下である場合、空気と炭素質材料との接触面積を低下させやすく、炭素質材料自体の酸化を抑制させやすい。炭化物の窒素吸着BET法による比表面積の下限は特に限定されないが、好ましくは350 m^2/g 以上、より好ましくは360 m^2/g 以上である。炭化物の窒素吸着BET法による比表面積は、炭素質材料について記載した方法と同様にして測定する

10

20

30

40

50

ことができる。

【0069】

前記炭化物において、ヘリウム法による真密度 (ρ_{He}) は、好ましくは1.30以上、より好ましくは1.35以上、さらにより好ましくは1.40以上、特に好ましくは1.43以上である。また、該真密度は、好ましくは1.60以下、より好ましくは1.57以下、さらにより好ましくは1.55以下、特に好ましくは1.53以下である。炭化物における真密度が上記の範囲内である場合、該炭化物から製造した炭素質材料における真密度を、炭素質材料に関して上記に述べた範囲に調整しやすく、非水電解質二次電池における充放電容量および充放電効率を高めやすい。炭化物の真密度 (ρ_{He}) は、炭素質材料について記載した方法と同様にして測定することができる。

10

【0070】

前記炭化物において、平均粒子径 D_{50} は、好ましくは5 μm 以上、より好ましくは7 μm 以上、さらにより好ましくは8 μm 以上、さらにより好ましくは9 μm 以上、特に好ましくは10 μm 以上である。また、該平均粒子径 D_{50} は、好ましくは30 μm 以下、より好ましくは25 μm 以下、さらにより好ましくは22 μm 以下、特に好ましくは20 μm 以下である。炭化物における平均粒子径 D_{50} が上記の範囲内である場合、該炭化物から製造した炭素質材料における平均粒子径 D_{50} を、炭素質材料に関して上記に述べた範囲に調整しやすく、非水電解質二次電池における充放電容量および充放電効率を高めやすい。炭化物の平均粒子径 D_{50} は、炭素質材料について記載した方法と同様にして測定することができる。

20

【0071】

前記炭化物において、広角X線回折法によるBragg式を用いて算出される炭素面間隔 d_{002} は、好ましくは3.70以上、より好ましくは3.73以上、さらにより好ましくは3.75以上である。また、炭素面間隔 d_{002} は、好ましくは4.00以下、より好ましくは3.97以下、さらにより好ましくは3.95以下である。炭化物における炭素面間隔 d_{002} が上記の範囲内である場合、該炭化物から製造した炭素質材料における炭素面間隔 d_{002} を、炭素質材料に関して上記に述べた範囲に調整しやすく、非水電解質二次電池における充放電容量および充放電効率を高めやすい。炭化物の炭素面間隔 d_{002} は、炭素質材料について記載した方法と同様にして測定することができる。

30

【0072】

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ならびに該負極を有する非水電解質二次電池も提供する。

【0073】

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、例えば、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、本発明の非水電解質二次電池用の負極を製造することができる。

40

【0074】

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 = 1

50

00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、P V D F (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S B R (スチレン・ブタジエン・ラバー)とC M C (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S B RとC M Cとの混合物は、活物質表面に付着したS B RとC M C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。S B R等の水性エマルジョンやC M C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、P V D F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、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。一方、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。また、電極合剤中の本発明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、電極合剤中の本発明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。

10

20

【0075】

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て済むため、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 μm 、より好ましくは20~75 μm 、さらにより好ましくは30~75 μm である。

【0076】

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を有する。

30

【0077】

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。

【0078】

例えば、正極材料としては、層状酸化物系(LiMO_2 と表されるもので、Mは金属：例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、または $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mo}_z\text{O}_2$ (ここでx、y、zは組成比を表わす))、オリビン系(LiMPO_4 で表され、Mは金属：例えば LiFePO_4 など)、スピネル系(LiM_2O_4 で表され、Mは金属：例えば LiMn_2O_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。

40

【0079】

これらの正極および負極と組み合わせて用いられる非水溶媒型電解液は、一般に非水溶媒に電解質を溶解することにより形成される。非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、 γ -ブチラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、または1,3-ジオキサラン等の有機溶媒を、一種

50

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、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、または $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等が用いられる。

【0080】

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。

10

【0081】

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。

【0082】

20

本発明の炭素質材料は、好ましく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。

【実施例】

【0083】

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。

30

【0084】

（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、TiH₂（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、試料中の窒素原子含有量、酸素原子含有量および水素原子含有量を得た。

40

【0085】

（ラマンスペクトル）

ラマン分光器（堀場製作所製「LabRAM ARAMIS（VIS）」）を用い、測定対象粒子（炭素質材料または炭化物）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、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り、得られたラマンスペクトルの1360cm⁻¹付近のピークの半値幅の値、ラマンスペクトルの1360cm⁻¹付近のピーク強度（I₁₃₆₀）と1580cm⁻¹付近のピーク強度（I₁₅₈₀）の強度比（R値、I₁₃₆₀/I₁₅₈₀）を算出した。

50

アルゴンイオンレーザー光の波長：532 nm

試料上のレーザーパワー：15 mW

分解能：5 - 7 cm⁻¹

測定範囲：50 - 2000 cm⁻¹

露光時間：1 秒

積算回数：100 回

ピーク強度測定：ベースライン補正 Polynom - 3 次で自動補正

ピークサーチ&フィッティング処理 Gauss Loren

【0086】

(窒素吸着 BET 法による比表面積)

以下に BET の式から誘導された近似式を記す。

【数 1】

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

【0087】

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体圧 (p/p₀) 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 m² g⁻¹) を計算した。

【0088】

【数 2】

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

【0089】

上記の式中、v_m は試料表面に単分子層を形成するのに必要な吸着量 (cm³ / g)、v は実測される吸着量 (cm³ / g)、p₀ 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 × 10²³、a (nm²) 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。

【0090】

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。

【0091】

(ブタノール法による真密度)

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した。内容積約 40 mL の側管付比重びんの質量 (m₁) を正確に量った。次に、その底部に試料を約 10 mm の厚さになるように平らに入れた後、その質量 (m₂) 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 20 mm 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 kPa とした。その圧力に 20 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 (30 ± 0.03 に調節してあるもの) に 15 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 (m₄) 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 (m₃

10

20

30

40

50

）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 ρ_{Bt} は次の式により計算した。このとき、 d は水の 30 における比重（0.9946）である。

【数 3】

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

【0092】

（ヘリウム法による真密度）

10

真密度 ρ_{He} は、JIS Z 8807 に定められた方法に従い、ヘリウム法により測定した。具体的には次のようにして測定した。内容積約 4.5 cm³ の測定容器を洗浄し、十分に乾燥させた。ガス供給弁を有する試料室と排気弁とを有する膨張室とが接続弁により接続された装置を測定装置として用いた。試料室のガス供給弁を閉じ、測定容器を試料室へ入れた。ガス供給弁と接続弁を開き、試料室内に 1 分間、ヘリウムガスを流入することで、試料室と膨張室内をヘリウムガスで置換した。その後、排気弁と接続弁を閉じ、試料室内を 18 psi まで加圧してからガス供給弁を閉じ、圧力計により試料室内の圧力（ p_{1c} ）を測定した。接続弁を開き、圧力計により試料室及び膨張室の圧力（ p_{2c} ）を測定した。続いて、測定容器に体積標準物質を入れ、上記と同様の操作を繰り返し、ガスを導入した時の圧力（ p_{1s} ）及び接続弁を開きガスを膨張させたときの圧力（ p_{2s} ）を測定した。排気弁を開き、測定容器及び体積標準物質を取り出した。続いて、測定試料の重量を測定した後に、測定容器に入れた。上記と同様の操作を繰り返し、ガスを導入した時の圧力（ p_1 ）及び接続弁を開きガスを膨張させたときの圧力（ p_2 ）を測定した。真密度 ρ_{He} は、上記測定結果から JIS Z 8807 に記載の計算式に従い、算出した。

20

【0093】

（ケイ素元素含有量）

ケイ素元素含量の測定方法は、例えば以下の方法により測定した。予め所定のケイ素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、ケイ素 K 線の強度とケイ素元素含量との関係に関する検量線を作成した。ついで試料について蛍光 X 線分析におけるケイ素 K 線の強度を測定し、先に作成した検量線よりケイ素元素含量を求めた。蛍光 X 線分析は、株式会社リガク製「ZSX Primus-μ」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 30 mm の円周内とした。被測定試料 2.0 g とポリマーバインダ 2.0 g（Chemp lex 社製 Spectro Blend 44 μ Powder）を乳鉢で混合し、成形機に入れた。成形機に 15 ton の荷重を 1 分間かけて、直径 40 mm のペレットを作成した。作成したペレットをポリプロピレン製のフィルムで包み、試料ホルダーに設置して測定を行った。X 線源は 40 kV、75 mA に設定し、測定を行った。

30

【0094】

（レーザー散乱法による平均粒子径 D_{50} ）

炭素質材料または炭化物の平均粒子径（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。

40

【0095】

（X 線回折）

炭素質材料または炭化物の粉末を試料ホルダーに充填し、リガク社製 Mini Flex II を用いて、X 線回折測定を行った。Cu K α （ $\lambda = 1.5418$ ）を線源とし、走査範囲は $10^\circ < 2\theta < 35^\circ$ とした。

50

【0096】

(円形度)

炭素質材料の円形度は、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「Toriton X100」）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。

【0097】

(電極密度)

後述の電極の作製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。

10

【0098】

(製造例1)

でんぶん20gを、空気雰囲気中、220℃まで昇温した。この際、220℃までの昇温速度は300℃/時間(5℃/分)とした。次いで、空気気流下、220℃で3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0.25L/(分・m²)であった。なお製造例1は上記工程(1)に相当する。

【0099】

(製造例2)

p-トルエンスルホン酸(PTSA)0.4gをアセトン20mLに溶解した後に、でんぶん20gを添加し、マグネティックスターラーを用いて30分間攪拌した。得られた混合物から、ロータリーエバポレーターを用いてアセトンを留去することにより、PTSAとでんぶんの混合物を得た。なお製造例2は上記工程(4)に相当する。

20

【0100】

(実施例1)

製造例1で得た炭素前駆体を、窒素ガス雰囲気中、600℃の第1温度まで加熱した。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℃の低温焼成温度で60分間熱処理することにより炭化処理し、炭化物を得た。この際、窒素ガスの供給量は、炭素前駆体10gあたり1L/分であり、炭素前駆体の単位表面積あたり0.047L/(分・m²)であった。次いで、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℃の第2温度まで加熱した。この際、1200℃までの昇温速度は600℃/時間(10℃/分)とした。次いで、1200℃の高温焼成温度で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。第2温度まで加熱する昇温工程および1200℃で60分間熱処理する高温焼成処理は、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5gあたり3L/分であり、粉砕炭化物の単位表面積あたり0.033L/(分・m²)であった。

30

【0101】

(実施例2)

製造例1で得た炭素前駆体を、窒素ガス雰囲気中、800℃の第1温度まで加熱した。この際、800℃までの昇温速度は800℃/時間(10℃/分)とした。次いで、窒素ガス気流下、800℃の低温焼成温度で60分間熱処理することにより炭化処理し、炭化物を得た。ここで、窒素ガスの供給量は、炭素前駆体10gあたり1L/分であり、炭素前駆体の単位表面積あたり0.047L/(分・m²)であった。その後の粉砕と高温焼成処理は、実施例1と同様に行い、炭素質材料を得た。

40

【0102】

(実施例3)

製造例1で得た炭素前駆体に代えて、製造例2で得た混合物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、炭素質材料を得た。

【0103】

50

(比較例 1)

製造例 1 で得た炭素前駆体に代えて、グルコースを用い、第 1 温度および低温焼成温度を 1 0 0 0 としてしたこと以外は、実施例 1 と同様にして、炭素質材料を得た。

【0104】

(比較例 2)

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い、炭化物を得た (低温焼成) 。この際、窒素ガスの供給量は、グルコース 5 g あたり 1 0 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 (高温焼成) 。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 / 分であり、粉砕炭化物の単位表面積あたり 0 . 0 7 5 L / (分 · m²) であった。

10

【0105】

(比較例 3)

原料としての椰子殻を、窒素ガス雰囲気中、6 0 0 まで昇温した。この際、6 0 0 までの昇温速度は 6 0 0 / 時間 (1 0 / 分) とした。次いで、窒素ガス気流下、6 0 0 で 6 0 分間熱処理することにより炭化処理を行い、炭化物を得た。この際、窒素ガスの供給量は、原料 2 0 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、9 0 0 まで昇温し、9 0 0 で 6 0 分間熱処理を行い、熱処理粉砕炭化物を得た。上記の昇温は窒素ガス気流下で行い、熱処理は 2 v o l % / 9 8 v o l % 塩化水素 / 窒素混合ガス気流下で行った。混合ガスの供給量は粉砕炭化物 1 0 g あたり、1 0 L / 分であった。更に、得られた熱処理粉砕炭化物を 1 2 0 0 まで昇温し、1 2 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い、炭素質材料を得た。この際、1 2 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、熱処理粉砕炭化物 5 g あたり 3 L / 分であった。

20

【0106】

30

(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を作製した。

炭素質材料 9 5 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 9 0 質量部を混合し、スラリーを得た。得られたスラリーを厚さ 1 8 μ m の銅箔に塗布し、乾燥後プレスして、厚さ 4 5 μ m の電極を得た。得られた電極の密度は、表 2 に示す通りであった。

【0107】

(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、2 5 で、0 V を中心に 1 0 m V の振幅を与え、周波数 1 0 m H z ~ 1 M H z 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 k H z 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 2 中、初回充放電時インピーダンスとして示す。

40

【0108】

(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、LiPF₆ 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

50

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 mA/g の速度で行い、リチウム電位に対して 1 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 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 (mAh/g) を充電容量とした。次いで、活物質質量に対し 70 mA/g の速度で、リチウム電位に対して 2.5 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。得られた結果を、表 2 中、初回充放電時直流抵抗、放電容量、不可逆容量および充放電効率として示す。

10

【0109】

各実施例および各比較例における焼成条件、および、得られた炭素質材料の物性の評価結果を表 1 に示す。また、炭素質材料を製造する際の間媒体として得られた炭化物の物性の評価結果を表 2 に示す。さらに、電池特性の評価結果を表 3 に示す。

【0110】

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、高い放電容量を示した。また、抵抗値も低いことが確認された。一方で、所定の窒素含有量を有さないか、所定の範囲のラマンスペクトルの 1360 cm^{-1} 付近のピークの半値幅の値を有さない、各比較例の炭素質材料を用いて作製した電池は、高い放電容量および充放電効率を兼ね備えるものではなかった。

20

【0111】

【 表 1 】

炭素質 材料	焼成条件		窒素原子 含有量 [質量%]	半値幅 [cm ⁻¹]	R 値	比表面積 [m ² /g]	真密度		ケイ素元 素含有量 [p p m]	平均粒子 径 D ₅₀ [μ m]	炭素面間 隔 d ₀₀₂ [Å]	円形度
	低温 温度 [℃]	高温 温度 [℃]					ρ _{B t} [g/cm ³]	ρ _{H e} [g/cm ³]				
実 施 例	1	600	1200	202	1.19	22.0	1.51	2.02	78	10.1	3.84	9.80
	2	800	1200	210	1.18	20.8	1.53	2.04	75	9.8	3.88	9.80
	3	600	1200	196	1.19	25.6	1.45	2.05	76	16.9	3.81	9.81
比 較 例	1	1000	1200	166	1.18	54.1	1.48	1.98	75	13.0	3.81	9.54
	2	1000	1300	171	1.18	28.4	1.53	2.00	74	8.2	3.79	9.70
	3	600 →900	1200	174	1.22	54.0	1.47	2.12	327	7.0	3.79	9.73

【 0 1 1 2 】

10

20

30

40

【 表 2 】

炭化物	窒素原子含有量 [質量%]	酸素原子含有量 [質量%]	水素原子含有量 [質量%]	半値幅 [cm ⁻¹]	R 値	比表面積 [m ² /g]	真密度 ρ _{Hc} [g/cm ³]	平均粒子径 D ₅₀ [μm]	炭素面間隔 d ₀₀₂ [Å]
実施例	1	0.45	5.48	2.51	286	0.69	480	11.0	3.94
	2	0.52	3.10	2.15	269	0.91	376	10.5	3.88
	3	0.59	4.43	2.47	278	0.69	452	18.1	3.78

【 0 1 1 3 】

10

20

30

【表 3】

		放電容量	不可逆容量	充放電効率	初回充放電時直流抵抗	初回充放電時インピーダンス	電極密度
		[mAh/g]	[mAh/g]	[%]	[Ω]	[Ω]	[g/cc]
実施例	1	4 5 0	9 1	8 3 . 2	8 4 9	1 0 . 5	1 . 0 0 7
	2	4 5 6	8 5	8 4 . 3	8 1 4	9 . 9	1 . 0 1 4
	3	4 4 5	8 9	8 3 . 3	8 5 1	1 2 . 1	0 . 9 4 3
比較例	1	4 3 0	1 0 5	8 0 . 4	1 1 0 0	2 2 . 3	0 . 9 7 6
	2	3 6 2	7 3	8 3 . 2	5 9 5	9 . 7	0 . 9 4 9
	3	3 7 1	8 2	8 1 . 8	1 2 6 5	2 6	0 . 9 4 5

フロントページの続き

(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 AB01 AC02A AC02B AC07A AC07B AC13A AC13B AC16A
AC16B AC22A AC22B AC27A AC27B AC30A AC30B AD23 AD25 BA31
BC07 BC23 BC24 BC32A BC32B BC33A BC33B BC34A BC34B BC37A
BC47
5H050 AA08 BA17 CA01 CA08 CA09 CA11 CB07 GA02 GA27 HA00
HA01 HA05 HA07 HA08 HA14 HA20