

(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2017-195102

(P2017-195102A)

(43) 公開日 平成29年10月26日(2017.10.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/587	4 G 1 4 6
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	5 E 0 7 8
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 B	5 H 0 5 0
HO 1 G 11/26 (2013.01)	HO 1 M 4/36 E	
HO 1 G 11/34 (2013.01)	HO 1 G 11/26	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-84945 (P2016-84945)
 (22) 出願日 平成28年4月21日 (2016.4.21)

(71) 出願人 504409543
 国立大学法人秋田大学
 秋田県秋田市手形学園町1番1号
 (74) 代理人 100184767
 弁理士 佐々 健太郎
 (74) 代理人 100098556
 弁理士 佐々 紘造
 (72) 発明者 熊谷 誠治
 秋田県秋田市手形学園町1番1号 国立大
 学法人秋田大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池およびリチウムイオンキャパシタ用負極活物質

(57) 【要約】

【課題】優れたリチウムイオン電池およびリチウムイオンキャパシタ用負極活物質を提供する。

【解決手段】非晶質炭素と非晶質ケイ酸から構成される混合系であり、特定の非晶質ケイ酸の含有率、B E T比表面積、メソ・マクロ孔比表面積、メソ・マクロ孔容積を有する負極活物質。特に、天然にケイ酸を含有する植物系有機物であるもみ殻を原料とし、一次炭化、ケイ酸の部分的除去、さらに二次炭化を経由することで製造したものは、大きなリチウムイオンの吸蔵放出容量を示し、レート特性およびサイクル特性にも優れる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非晶質炭素と非晶質ケイ酸から構成される混合系であり、それぞれ非晶質炭素の含有率が 60 ~ 80 質量%、非晶質ケイ酸の含有率が 40 ~ 20 質量%、さらに、BET 比表面積が 70 ~ 120 m² / g、メソ・マクロ孔比表面積が 50 ~ 100 m² / g、メソ・マクロ孔容積が 0.10 ~ 0.18 cm³ / gであることを特徴とする負極活物質。

【請求項 2】

もみ殻由来である請求項 1 の負極活物質。

【請求項 3】

リチウムイオンのプレドープ処理がなされた請求項 1 又は 2 の負極活物質。

10

【請求項 4】

もみ殻を 800 以下で一次炭化し、その炭化物から非晶質ケイ酸の部分的除去を行い、その後、800 ~ 1200 において二次炭化を行うことを特徴とする請求項 2 又は 3 の負極活物質の製造法。

【請求項 5】

リチウムイオン含有有機系電解液中において、請求項 1 又は 2 の負極活物質とリチウム金属とを短絡することによる、リチウムイオンのプレドープ処理がなされた負極活物質の製造法。

【請求項 6】

負極が、請求項 1、2 又は 3 の負極活物質を有してなり、リチウムイオンの吸蔵放出を行うことで繰り返し充放電を実現する電気化学系蓄電デバイス。

20

【請求項 7】

電気化学系蓄電デバイスが、リチウムイオン電池である請求項 6 の電気化学系蓄電デバイス。

【請求項 8】

電気化学系蓄電デバイスが、リチウムイオンキャパシタである請求項 6 の電気化学系蓄電デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン電池およびリチウムイオンキャパシタ用負極活物質に関する。

30

【背景技術】

【0002】

小型で大きなエネルギーを入出力できる蓄電デバイスへの社会的需要が近年急激に高まっている。電気自動車やハイブリッド自動車、産業機械やロボット、スマートフォンやタブレットなどの携帯端末など、外部電源から独立して動作が求められる製品は、エネルギー密度および入出力（電力）密度が高く、かつ、寿命の長い高性能な電気化学系蓄電デバイスを要求する。

電気化学系蓄電デバイスには、高いエネルギー密度を実現できるリチウムイオン電池などの二次電池と、高い入出力密度を実現できる電気二重層キャパシタなどのキャパシタがある。また、二次電池とキャパシタの中間的な性能を有するリチウムイオンキャパシタがある。特に、リチウムイオン電池およびリチウムイオンキャパシタは、リチウムイオンを負極に吸蔵させ、負極の電極電位をリチウムの標準電極電位（-3.045 V）近くまで低下させることで、正極と負極間の電位差（セル電圧）を拡大し、高いエネルギー密度を実現する。

40

【0003】

二次電池およびキャパシタとも、それらの基本構成要素は、正極、負極、電解液、セパレータである。負極および正極は、電荷の直接的授受を担う活物質が集電体としての金属箔上に塗工されたものがよく利用される。活物質は通常粒状であり、活物質粒子間および

50

活物質粒子と集電体の電氣的接觸を保持する導電助剤、さらに、それらの機械的接着を保持するバインダが一般的に添加される。また、セパレータは正負極の電氣的接觸を避けつつ、正負極間のイオン移動を実現するために正負極間に挟まれて使用される。紙や微細孔を有する樹脂が一般にセパレータとして用いられる。

現在の一般的なリチウムイオン電池は、負極活物質にグラファイトやハードカーボンなどの炭素系材料、正極活物質にコバルト酸リチウムやマンガン酸リチウムなどのリチウム遷移金属酸化物が用いられる。また、電解質にはヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) といったリチウム塩を、溶媒には炭酸エチレンや炭酸ジエチルなどの混合有機溶媒を用いた系が電解液として広く用いられている。

【0004】

炭素系負極活物質に着目すると、結晶構造を有するグラファイトは、グラフェン層間にリチウムイオンが挿入されることで、リチウムイオンを吸蔵することができる。その最大吸蔵理論容量は、 LiC_6 の形態において、 372 mAh/g である。グラファイトの場合、リチウムの標準電極電位近くの電位で、リチウムイオンの大部分の吸蔵放出が行われるため、放電が進行しても、電池セル電圧が維持されやすいこと、また、リチウムイオンの吸蔵放出にともなうエネルギー損失が小さいことが挙げられる。一方で、リチウムイオンの吸蔵放出に伴う結晶構造の膨張収縮に起因して、活物質のゆがみ、亀裂、変形が生じやすい。従って、充放電サイクル数の増加に従い、活物質そのものの構造変化、活物質粒子間および活物質粒子と集電体との隔離が進行し、電極としてのリチウムイオン吸蔵容量が低下しやすいため、サイクル特性には劣る。さらに、結晶性の高い活物質内をリチウムイオンが移動する必要があるため、充放電電流密度が高い場合などは、リチウムイオンは律速移動となりやすい。それゆえ、充放電電流密度の増加に従い、リチウムイオンの吸蔵放出容量は低下していく。すなわち、レート特性には一般に優れない。

【0005】

一方、難黒鉛化炭素とも呼ばれるハードカーボンは、微細な結晶性グラフェン層が規則性なく配置されている構造を有する。ハードカーボンのリチウムイオン吸蔵はグラフェン層への挿入とグラフェン層間に形成された空間へのリチウム凝集 (リチウム金属化) による。結晶性グラフェン層におけるリチウムイオンの吸蔵脱離の比率が小さいため、充放電の繰り返しおよび充放電電流密度の増加に起因する容量低下は小さく、ハードカーボンのサイクル特性およびレート特性は一般にグラファイトのそれらより優れている。

【0006】

リチウムイオンキャパシタは、負極活物質に主として炭素系材料、正極活物質に活性炭を用いる。正極では電解液中イオンの吸脱着という非ファラデー反応が進行し、負極ではリチウムイオンの吸蔵放出というファラデー反応が進行する。リチウムイオンキャパシタは、リチウムイオン電池ほどの高エネルギー密度は要求されないが、数万サイクル以上の寿命と大きな充放電電流密度での効率的なエネルギーの入出力が要求される。一般的なリチウムイオン電池のサイクル寿命が数千サイクルを想定しているのに対して、数万サイクル以上に渡って高入出力密度を維持されることがリチウムイオンキャパシタの電極材料には要求される。負極活物質に用いられる炭素系材料にはハードカーボンや、グラファイトとハードカーボンの混合物が用いられることが多い。

【0007】

電池およびキャパシタの仕様は、使用条件に適合するように設定される。例えば、リチウムイオンが負極活物質の最大容量まで吸蔵され、かつ、完全に放出されるまで充放電が繰り返されるディープサイクル仕様や、最大容量の $80\% \pm 10\%$ で充放電が繰り返される仕様、最大容量の $60\% \pm 20\%$ で充放電が繰り返される仕様などが想定され、その仕様に最適な負極活物質の種類や物性が選択される。特に、大きな需要が期待される車載用途向けリチウムイオン電池やリチウムイオンキャパシタは、負極活物質に対して優れた時間的応答性 (レート特性) と繰り返し充放電に対する耐性 (サイクル特性) を要求する。

現状、その用途に対応する負極活物質としてハードカーボン系が広く用いられている。しかし、ハードカーボン系活物質はリチウムの放出に伴い、徐々にその電位を増加させて

10

20

30

40

50

いく。その結果、正極との電位差は縮小し、電池セルまたはキャパシタセルの起電力は徐々に低下していく。同じ充放電電流レベルであれば、電池セルおよびキャパシタセルから貯蔵放出できるエネルギーは、高い起電力の状態において大きい。従って、ハードカーボンにリチウムが十分に吸蔵されている状態での充放電が、エネルギーを最も効率的に貯蔵放出する。一方で、最大吸蔵容量付近でのリチウムイオンの吸蔵放出は、負極におけるリチウム金属のプレーティング（析出）、さらには活物質、バインダおよび集電体の構造・化学変化を誘導しやすい。すなわち、セパレータによって隔てられた正負極の短絡や電極の構造的劣化および充放電容量の低下など、電池およびキャパシタの性能低下を加速させるデメリットもある。

【0008】

ハードカーボン中では、リチウムイオンのグラフェン層への挿入とグラフェン層間に形成された空間でのリチウムの凝集が起きる。原材料の種類や炭化条件により、ハードカーボンのリチウムイオン吸蔵容量は大きく変化するが、一般に200~400mAh/g程度である。また、グラフェン層間に形成された空間でのリチウムイオンの吸蔵放出においては、その容量が安定するまで不動化するリチウムが発生するため、初期の不可逆量はグラファイトと比較して大きい。その初期不可逆容量を打ち消すため、さらに、その容量安定化のため、あらかじめリチウムイオンを活物質に十分に吸蔵させるプレドープ処理が採用されることが多い。一般に炭素系負極活物質にリチウムイオンをプレドープする方法として、リチウムイオンを含有する電解液中において、リチウム金属と直接接触させるか、リチウム金属と電氣的に接続する方法がある。リチウム金属と接触または電氣的に接続する時間を変化させる、または、電氣的に接続する際に抵抗を介在させるなどして、ドープされるリチウムイオン量を制御することが可能である。しかし、負極活物質に均等に所望量のリチウムイオンをドープすることは困難である。従って、十分な時間を確保して、リチウム金属と負極を直接接触させるか、リチウム金属と負極を電氣的に短絡して、負極活物質のリチウムイオンの最大吸蔵容量までドープさせる手法が簡便である。この簡便な方法を採用するには、最大吸蔵容量までリチウムイオンがドープされても、リチウム金属のプレーティングおよび構造変化を発生させにくい特性を活物質は有する必要がある。しかし、ハードカーボン系活物質はそれら特性に優れておらず、最大吸蔵容量までの簡便なプレドープ処理後のリチウムイオンの吸蔵放出のサイクル特性は優れていない。実際に本発明者は、複数の市販ハードカーボン系の活物質およびグラファイト系活物質に対して最大吸蔵容量までリチウムイオンを吸蔵させるプレドープ処理を施した後、リチウムイオン電池およびリチウムイオンキャパシタの負極活物質として性能評価を行ったが、十分な性能は得られなかった。

【0009】

一方、リチウムイオン電池の負極活物質として、シリコンおよび酸化シリコンといったシリコン系の活物質がある。室温におけるシリコンのリチウム最大吸蔵理論容量は、シリコンとリチウムの $Li_{15}Si_4$ へのアロイ化を想定すると3590mAh/gであり、グラファイトの容量の約10倍である。酸化シリコンである SiO および SiO_2 のリチウム吸蔵理論容量は、リチウムイオンによる Si への還元と酸化リチウムの生成を想定することで、それぞれ2287mAh/gと1678mAh/gと見積もられる。シリコンは大きなリチウム吸蔵放出容量を有するものの、同時に大きな膨張収縮を引き起こす。その結果、ゆがみ、亀裂や変形が発生し、活物質粒子間および活物質粒子と集電体との隔離が生じる。それゆえ、シリコン系活物質のサイクル特性は、炭素系活物質より極めて低い。しかしながら、シリコン自体の大きなリチウムイオンの吸蔵放出容量、さらには、部分的な酸化シリコンの存在は、リチウムイオンが負極活物質に過度にドープされた場合でも、酸化シリコンの還元によるシリコン生成と酸化リチウムの生成により、吸蔵放出容量の低下およびリチウム金属のプレーティングを大きく抑制できる。

【0010】

本発明者は、上記負極活物質の状況に鑑み、鋭意検討した結果、結晶性の低い炭素とケイ酸（酸化シリコン）の混合物が有望であること、さらに、それには最適なケイ酸含有率

10

20

30

40

50

と細孔構造が存在すべきと想到した。そして、かかる負極活物質の材料としては、特に、天然に約20質量%の結晶性の低いケイ酸を含有し、残りはセルロース、ヘミセルロース、リグニンといった植物性有機物で構成されるもみ殻が、その混合物前駆体として使用可能であることを見出した。

もみ殻は農業廃棄物として国内で毎年約200万トン弱排出される。畜産や園芸資材として利用用途はあるものの、排出量の約4分の1に明確な利用用途がない。ケイ酸植物である稲は、土壌から水溶性ケイ酸を取り込み、もみ殻に非晶質の形態で集積させる。もみ殻のケイ酸含有率はおよそ20質量%である。もみ殻中のケイ酸は、その化学的および構造的な安定性のため、もみ殻を有機肥料源、燃料源および炭素源として扱いにくいものとする。一方で、もみ殻は集約的に収集されることが多く、その収集コストは低い。それゆえ、もみ殻を原料とすることで、低廉な価格の負極活物質を実現できる。

【0011】

炭化したもみ殻のリチウムイオン電池負極活物質の可能性については、かねてから検討されている(特許文献1、非特許文献1)。さらに、炭化したもみ殻から、酸またはアルカリを用いて、大部分のケイ酸を除去した二次電池電極用の非晶質炭素系活物質についても検討がなされている(特許文献2、3)。特にFeyらは、濃度の異なる水酸化ナトリウム水溶液を使用して、700で製造したもみ殻炭からケイ酸を部分的に除去した場合のリチウムイオンの吸蔵放出容量を報告した(非特許文献2)。炭化温度を変化させたもみ殻炭をベースに活物質を製造し、対極をリチウム金属として、セル電圧がそれぞれ3~0Vおよび2~0Vの範囲で、すなわち、負極活物質のリチウムイオン吸蔵放出容量の大部分が使用される条件での単位質量あたりの容量が計測された。しかしながら、Feyらは、ケイ酸の除去量の最適化について全く検討しておらず、ケイ酸の部分的除去による特性向上のメリットを見出せなかった。特に、プレードプ処理への耐性、さらにはレート特性およびサイクル特性への言及は全くなされていない。一方、10~60質量%のシリカ成分を含有するもみ殻由来活性炭が電気二重層キャパシタ電極材料として有望であると主張された(特許文献4)。しかし、それは電極材料中に発達した細孔内部への電解液中イオンの吸脱着現象に起因する非ファラデー反応を経由して蓄電がなされるものであり、活物質中にリチウムイオンが吸蔵放出される蓄電機構と異なる。もみ殻など天然に炭素およびケイ酸を含有する植物系原料を利用しない、黒鉛とシリコン、または黒鉛と一酸化シリコンの混合系リチウムイオン電池およびリチウムイオンキャパシタの負極活物質について報告されている(特許文献5)。しかし、黒鉛に対するシリコンまたは一酸化シリコンの最適な含有率、さらには活物質中の最適な細孔構造については言及されていない。一方、リチウムイオンをプレードプする蓄電デバイスの負極材料について、メソ・マクロ孔比表面積を $11 \sim 35 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲に規定することで、エネルギー密度の向上が図れると報告されている(特許文献6)。一般にメソ孔は幅が2nmより大きく50nm以下の細孔であり、マクロ孔は幅が50nmを超える細孔である。従って、メソ・マクロ孔はメソ孔およびマクロ孔の両者、すなわち、幅が2nmより大きな細孔を指す。しかしながら、リチウムイオンを吸蔵放出できる炭素とケイ酸の混合系活物質についての検討はなされていない。以上のことから、非晶質炭素と非晶質ケイ酸の混合系リチウムイオン電池およびリチウムイオンキャパシタの負極活物質に関しては、最適な非晶質ケイ酸含有率が存在し、かつ、最適な細孔構造が存在することについては、これまでにおいて開示されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2008-124034

【特許文献2】特開2012-160456

【特許文献3】特開2014-35915

【特許文献4】特開2013-165161

【特許文献5】特開2015-156293

【特許文献6】特開2010-135648

10

20

30

40

50

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】中川宏樹、伏見公志、金野英隆、もみ殻を前駆体としたリチウムイオン二次電池負極用Si/C/O化合物の作製、第36回炭素材料学会年会要旨集、112～113ページ、2009年11月30日

【非特許文献2】George Ting Kuo Fey、Chung Lai Chen、High capacity carbons for lithium ion batteries prepared from rice husk、Journal of Power Sources、Vol. 97 98 (2001) pp. 47 51

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の目的は、性能に優れたリチウムイオン電池およびリチウムイオンキャパシタ用負極活物質を提供することである。より具体的には、下記(A)～(D)の特性を満足するリチウムイオン電池およびリチウムイオンキャパシタの負極活物質を提供することである。

(A) 最大吸蔵容量までリチウムイオンを吸蔵させるプレドープ処理を行ったとしても、リチウム金属のプレーティング(析出)および特性変化を誘導しにくい。

(B) 上記プレドープ処理を行った後、リチウムイオンの吸蔵放出容量が大きい。

(C) 上記プレドープ処理を行った後、その最大吸蔵容量付近でのリチウムイオン吸蔵放出におけるレート特性に優れている。

20

(D) 同様に、最大吸蔵容量付近でのリチウムイオン吸蔵放出におけるサイクル特性に優れている。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者は、特に、もみ殻炭に存在する非晶質ケイ酸の部分的除去を行うことで、適切なメソ・マクロ孔の生み出し、優れた耐リチウム金属プレーティング性の実現、さらには、還元シリコンの膨張収縮に起因する負極活物質の構造変化の抑制が可能であることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、上記本発明の目的は、下記により達成される

30

1. 非晶質炭素と非晶質ケイ酸から構成される混合系であり、それぞれ非晶質炭素の含有率が60～80質量%、非晶質ケイ酸の含有率が40～20質量%、さらに、BET比表面積が70～120m²/g、メソ・マクロ孔比表面積が50～100m²/g、メソ・マクロ孔容積が0.10～0.18cm³/gであることを特徴とする負極活物質。

2. もみ殻由来である前記1の負極活物質。

3. リチウムイオンのプレドープ処理がなされた前記1又は2の負極活物質。

4. もみ殻を800以下で一次炭化し、その炭化物から非晶質ケイ酸の部分的除去を行い、その後、800～1200において二次炭化を行うことを特徴とする前記2又は3の負極活物質の製造法。

5. リチウムイオン含有有機系電解液中において、前記1又は2の負極活物質とリチウム金属とを短絡することによる、リチウムイオンのプレドープ処理がなされた負極活物質の製造法。

40

6. 負極が、前記1、2又は3の負極活物質を有してなり、リチウムイオンの吸蔵放出を行うことで繰り返し充放電を実現する電気化学系蓄電デバイス。

7. 電気化学系蓄電デバイスが、リチウムイオン電池である前記6の電気化学系蓄電デバイス。

8. 電気化学系蓄電デバイスが、リチウムイオンキャパシタである前記6の電気化学系蓄電デバイス。

【発明の効果】

【0016】

50

本発明のリチウムイオン電池およびリチウムイオンキャパシタ用負極活物質は、既存技術であるハードカーボン系活物質と比較して、最大吸蔵容量までリチウムイオンを吸蔵させるブレード処理に対する耐性が強く、リチウムイオンを十分に吸蔵した状態における吸蔵放出のレート特性およびサイクル特性に優れている。また、もみ殻という国内賦存量が極めて多いバイオマス系廃棄物から製造できることから、その製造コスト低減といったメリットもある。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】粉末状活物質のX線回折パターンを表した図である。

【発明を実施するための形態】

10

【0018】

以下に本発明を詳細に説明する

本発明の負極活物質は、非晶質炭素と非晶質ケイ酸から構成される混合系である。非晶質炭素の含有率は60～80質量%であり、非晶質ケイ素の含有率は40～20質量%であり、好ましくは、それぞれ65～75質量%と35～25質量%であり、さらに好ましくは、それぞれ68～72質量%と32～28質量%である。非晶質炭素の含有率は80質量%を超え、非晶質ケイ酸の含有率が20質量%未満である場合、もしくは、非晶質炭素の含有率は60質量%未満であり、非晶質ケイ酸の含有率が40質量%を超える場合、活物質のリチウムイオン吸蔵放出容量、レート特性またはサイクル特性、もしくはそれら複数の性能が低下する。また、負極活物質のBET比表面積は70～120m²/gであり、好ましくは80～110m²/g、さらに好ましくは90～100m²/gである。負極活物質のBET比表面積が70m²/g未満もしくは120m²/gを超える場合、活物質のリチウムイオン吸蔵放出容量、レート特性またはサイクル特性、もしくはそれら複数の性能が低下する。また、メソ・マクロ孔比表面積は50～100m²/g、かつ、メソ・マクロ孔容積は0.10～0.18cm³/gであり、好ましくは、それぞれ60～90m²/g、かつ、0.13～0.17cm³/g、さらに好ましくは、それぞれ70～80m²/g、かつ、0.15～0.16cm³/gである。メソ・マクロ孔比表面積が50m²/g未満、かつ、メソ・マクロ孔容積は0.10m²/g未満の場合、もしくは、メソ・マクロ孔比表面積が100m²/gを超え、かつ、メソ・マクロ孔容積は0.18m²/gを超える場合、活物質のリチウムイオン吸蔵放出容量、レート特性またはサイクル特性、もしくはそれら複数の性能が低下する。

20

30

【0019】

本発明の負極活物質は、以下のようにして製造することができる。

原料としては、もみ殻が好ましく用いられる。前述のように、もみ殻は天然に約20質量%の結晶性の低いケイ酸を含有し、残りはセルロース、ヘミセルロース、リグニンといった植物性有機物で構成され、本発明の非晶質炭素と非晶質ケイ素の混合物前駆体として好ましい。

はじめに、もみ殻を400～800、好ましくは500～700、さらに好ましくは550～650で一次炭化をする。洗浄等の前処理は特に必要としない。一次炭化は目標温度に到達してから10分～3時間、好ましくは30分から2時間、さらに好ましくは45分から1時間15分、目標温度を維持することで行う。炭化雰囲気はヘリウムガス中、窒素ガス中、またはアルゴンガス中など不活性ガス中であれば良いが、安価な窒素ガスの利用が望ましい。

40

一次炭化したもみ殻炭は冷却後、必要に応じて蒸留水で洗浄処理を施した後、ケイ酸溶脱の条件を調整することで、所望量の非晶質ケイ酸を一次炭化物中から除去する。なお、ケイ酸溶脱は水酸化ナトリウム水溶液のようなアルカリ性水溶液やふっ酸など酸性水溶液を用いて行う。

所望量のケイ酸が除去されたもみ殻一次炭化物は、続いて800～1200、好ましくは900～1100、さらに好ましくは950～1050で二次炭化を行う。二次炭化は目標温度に到達してから10分～3時間、好ましくは30分から2時間、さらに好

50

ましくは45分から1時間15分、目標温度を維持することで行う。以上の工程を経ることで、本発明の負極活物質を得ることができる。

本発明においては、活物質にあらかじめリチウムイオンをプレドープしておくことが望ましい。リチウムイオンのプレドープは、主として、リチウムイオンを含有する電解液中において、活物質とリチウム金属と直接接触させるか、活物質が塗工された集電極とリチウム金属を電氣的に接続する方法がある。後者の方法は、活物質が塗工された集電極（正極）、リチウム金属（負極）、リチウムイオン含有有機系電解液、セパレータを含む半電池セルを組み立てた後、プレドープ処理を容易に実施できる上、プレドープ量の制御および評価が容易であるため、好ましい。その際、十分なリチウムイオンを活物質にプレドープするため、半電池セルの正極と負極を6～48時間、好ましくは12～36時間、さらに好ましくは18～30時間短絡させる。

【実施例】

【0020】

以下に、本発明を実施例で詳細に説明する。なお、各種評価や評価のためのセルの組み立て等は以下の方法により行った。

[活物質および電極の物性評価]

活物質のケイ酸含有率は、示差熱天秤（株式会社リガク、Thermo plus EVO TG8120）を用いて、約10mgの活物質を空气中で燃焼させることで求めた。100℃で3時間以上乾燥させた活物質を空気流動雰囲気中（500mL/分）で、室温から850℃まで速度10℃/分で昇温した。すべての活物質は600～850℃の温度域では、ほぼ一定の質量を示していたこと、全炭素分の放出と活物質の灰化を確認した。140℃における活物質の質量を100%として、850℃における活物質の質量残存率から、ケイ酸含有率を算出した。

活物質の細孔特性は、ガス吸着量測定装置（Quantachrome Instruments社、Autosorb-3B）を用いて、窒素ガス吸着法により評価した。77Kにおける吸着平衡圧と飽和蒸気圧の比である相対圧と窒素ガス吸着量の関係を示す窒素吸脱着等温線を求め、BET（Brunauer・Emmett・Teller）比表面積を相対圧0.1から0.3の範囲から、全細孔容積を相対圧0.98において算出した。同時にt-plot法を用いて、マイクロ孔比表面積と容積およびメソ・マクロ孔比表面積を算出した。メソ・マクロ孔容積は全細孔容積からマイクロ孔容積を減じることで算出した。

X線回折装置（スペクトリス株式会社、X'pert Pro、CuK α ）を使用して、活物質の結晶性を評価した。X線の出力は45kVおよび40mAとした。

【0021】

[活物質の電極化]

導電助剤として用いるアセチレンブラック（電気化学工業株式会社）と活物質と空气中120℃で5時間以上乾燥させた。活物質：アセチレンブラック：ポリフッ化ビニリデン（株式会社クレハ、KFポリマーW#9100）=8：1：1（質量比）で混合し、N-メチルピロリドン（東京化成工業株式会社）を適量加えて、自転・公転ミキサー（株式会社シンキー、あわとり錬太郎AR-100）を用いて10分間攪拌し、スラリーを調製した。なお、ポリフッ化ビニリデンは結着剤（バインダ）として機能する。このスラリーを厚さ20 μ mの銅箔にアプケータを用いて塗工し、空气中100℃で5時間以上乾燥させた後、直径15mmで打ち抜いた。そして、それを電極とした。直径15mmで打ち抜かれた電極に対して、140℃の脱気雰囲気下において、5時間以上乾燥処理を行った。その後、室温まで冷却した後、空气中において、電極の厚さをマイクロメータで、質量を電子天秤により測定した。直径15mmの電極の厚さおよび質量から銅箔自体の厚さおよび質量をそれぞれ減算することで、塗工厚および活物質質量を算出した。

製造した電極の表面部は、走査型電子顕微鏡（株式会社キーエンス、VE-8800）を用いて観察した。同時に電子顕微鏡に設置されたエネルギー分散型X線分析装置（Oxford社、INCA Energy 250）を用いて、電極表面の組成分析を行った。

電子顕微鏡倍率を500倍、焦点距離を30mmと一定の条件で、組成分析を行った。

【0022】

〔セル組み立て〕

活物質のリチウムイオン吸蔵放出特性は、活物質を含む電極とリチウム金属から構成される半電池セル、または、正極に活性炭を含む電極、負極に活物質を含む電極、参照極にリチウム金属を用いた3極式のリチウムイオンキャパシタセルにより評価した。

半電池セルによる評価においては、活物質を含む電極が正極となり、リチウム金属が負極となる。リチウム金属には、本城金属株式会社製の直径が15mm、厚さが0.2mmのディスク状のものを用いた。2極式ステンレス製セル(宝泉株式会社、フラットセル)の底部にリチウム金属を設置し、次に、セパレータ、さらに再度140℃で5時間以上脱気処理を施した活物質を含む電極を配置した。なお、セパレータには直径23mmに切り抜いたポリプロピレン製多孔性セパレータ(Celgard社、#2500)を用いた。電解液として1:1の容積比で混合したエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを溶媒に、ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF₆)を1mol/Lで添加した溶液(キシダ化学株式会社)を1mL注いだ後、セルを封口した。なお、セル組み立ては、純アルゴンガスが封入されたグローブボックス(グローブボックスジャパン株式会社、GBJF080R)内で行った。なお、すべての構成部材は十分に乾燥させたものを使用した。なお、セル組み立て後の半電池のセル電圧は3Vをやや超える程度であった。その後、正極と負極を24時間短絡し、活物質に対する十分なリチウムイオンのプレドープ処理を行った。

10

20

【0023】

3極式のリチウムイオンキャパシタセルの組み立ては、(i)リチウムイオンキャパシタの正極の製造、(ii)もみ殻由来活物質を含む負極へのリチウムイオンのプレドープ処理、(iii)正極、負極およびリチウム金属を参照極とするセルの組み立ての順で行われた。

(i)リチウムイオンキャパシタの正極の製造

約2500m²/gのBET比表面積を有する活性炭(クラレケミカルズ株式会社、RP25)の他、導電助剤としてアセチレンブラック(電気化学工業株式会社)、バインダとしてスチレン・ブタジエンゴム(JSR株式会社、TPD2001)、分散剤としてカルボキシメチルセルロースナトリウム(セロゲン7A、第一工業製薬株式会社)を用いた。活性炭とアセチレンブラックを空气中120℃で5時間以上乾燥させた。活性炭:アセチレンブラック:スチレン・ブタジエンゴム:カルボキシメチルセルロースナトリウム=8:1:0.5:0.5(質量比)の割合で混合し、蒸留水を適量加えて、上述の自転・公転ミキサーを用いて10分間攪拌し、スラリーを調製した。アプリケーションを用いて、このスラリーを厚さ20μmのアルミニウム箔上に塗工し、空气中100℃で5時間以上乾燥させた。その後、直径15mmで打ち抜き、140℃の脱気雰囲気下において、5時間以上乾燥処理を行った。その後、室温まで冷却した後、空气中において、電極の厚さをマイクロメータで、質量を電子天秤により測定した。直径15mmの電極の厚さおよび質量からアルミニウム箔自体の厚さおよび質量をそれぞれ減算することで、塗工厚および活性炭質量を算出した。

30

40

リチウムイオンキャパシタの正極では、電解液中イオンの吸脱着という非ファラデー反応により電荷の授受が行われる。従って、活性炭を含む正極自体の容量評価の必要がある。上述の半電池セルの組み立てと同じ方法で2極式セルを組み立て、活性炭を含む正極自体のイオン吸脱着特性を評価した。なお、正極にはプレドープ処理は行わない。

【0024】

(ii)活物質を含む負極へのリチウムイオンのプレドープ処理

上述の半電池セルの組み立ての方法とほぼ同じであるが、セル底部にもみ殻由来活物質を含む負極、次に直径23mmのポリプロピレン製多孔性セパレータ、そして、直径が15mm、厚さが0.2mmのディスク状リチウム金属と、配置の順を変えた。使用したセルは同じく、2極式のステンレス製のものである。その後、正極と負極を24時間短絡し

50

、活物質に対する十分なリチウムイオンのプレドープ処理を行った。

【0025】

(iii) 正極、負極およびリチウム金属を参照極とするリチウムイオンキャパシタセルの組み立て

短絡した正極と負極間を開放状態にした後、半電池セルを開口した。電解液中に浸漬されているリチウム金属のみを取り出し、セパレータおよびリチウムイオンがプレドープされた負極は、電解液中に絶えず浸漬させた。活性炭を含む正極を再度140で5時間以上脱気し、リチウム金属が配置された場所に配置した。また、上述のディスク状リチウム金属を半分に切断し、折り畳んだものを参照極として配置した。3極式ステンレス製セル（宝泉株式会社、3極式セル）のセルふた部を使用して、セルを封口した。なお、すべての構成部材は十分に乾燥させ、セル組み立ては純アルゴンガスが封入されたグローブボックス内で行った。

10

【0026】

〔半電池セルおよびリチウムイオンキャパシタセルの充放電試験〕

(ア) 活物質を含む電極の半電池セルでの充放電試験

半電池セルの24時間のプレドープ処理の後、一定の電流密度 0.1 mA/cm^2 （実電流： 0.1767 mA 、電極断面積： 1.767 cm^2 ）において、リチウム金属に対する電極の電位を 0.002 から 3 V vs. Li/Li^+ まで変化させ、すなわちセル電圧を 0.002 から 3 V に変化させ、プレドープ後のリチウムイオンの放出容量を求めた。さらに、同じ電流密度において、電極の電位を 3 から $0.002 \text{ V vs. Li/Li}^+$ に変化させ、リチウムイオンの吸蔵容量を、続いて、 0.002 から 3 V vs. Li/Li^+ に変化させ、リチウムイオンの放出容量を求めた。

20

その後、電極の電位範囲を 0.002 から 1 V vs. Li/Li^+ の範囲に定めて、一定の電流密度 0.1 mA/cm^2 で5サイクル、リチウムイオンの吸蔵放出を行った。続いて 0.2 mA/cm^2 で5サイクル、さらに 0.5 mA/cm^2 で10サイクル、 1 mA/cm^2 で10サイクル、 2 mA/cm^2 で25サイクル、 5 mA/cm^2 で50サイクル、 10 mA/cm^2 で100サイクル、 20 mA/cm^2 で100サイクル行い、電極のリチウムイオン吸蔵放出容量の電流密度依存性を評価した。

【0027】

さらに、電流密度を一定の 1 mA/cm^2 として、電極電位を $0.002 \text{ V vs. Li/Li}^+$ まで低下させ、電極にリチウムイオンを十分に吸蔵させた後、 $130 \mu\text{Ah}$ の容量分のリチウムイオンの放出を行った。 $130 \mu\text{Ah}$ の容量は、後述するリチウムイオンキャパシタ正極の電流密度 1 mA/cm^2 における容量である。その後、 $130 \mu\text{Ah}$ の容量分のリチウムイオンを吸蔵させ、さらに、同じ容量分のリチウムイオンの放出を49サイクル繰り返した。再度、 $0.002 \text{ V vs. Li/Li}^+$ まで電極電位を低下させ、電極にリチウムイオンを十分に吸蔵させた後、 $130 \mu\text{Ah}$ 分のリチウムイオンの放出を行った。そして、 $130 \mu\text{Ah}$ 分のリチウムイオンの吸蔵放出を949サイクル行った。再度、電極電位が $0.002 \text{ V vs. Li/Li}^+$ に低下するまでリチウムイオンの吸蔵させた後、 $130 \mu\text{Ah}$ 分のリチウムイオンの放出を行い、999サイクルの吸蔵放出を行った。 $130 \mu\text{Ah}$ の容量を消費せずに電極電位が $0.002 \text{ V vs. Li/Li}^+$ まで低下した場合、 $0.002 \text{ V vs. Li/Li}^+$ を維持するように電流密度を低下させ、 $130 \mu\text{Ah}$ を消費した。容量を一定にした際のセル電圧の変化から、活物質のリチウムイオンの吸蔵放出特性を評価した。

30

40

(イ) リチウムイオンキャパシタ正極の半電池セルでの充放電試験

リチウムイオンキャパシタ正極とリチウム金属の半電池セルにおいて、正極の電位（リチウム金属に対する正極の電位）を 2 から 4 V vs. Li/Li^+ の範囲に定めて、すなわちセル電圧を 2 から 4 V の範囲に定めて、一定の電流密度 0.1 mA/cm^2 で5サイクル、続いて 0.2 mA/cm^2 で5サイクル、さらに 0.5 mA/cm^2 で10サイクル、 1 mA/cm^2 で10サイクル、 2 mA/cm^2 で25サイクル、 5 mA/cm^2 で50サイクル、 10 mA/cm^2 で100サイクル、 20 mA/cm^2 で100サイクル

50

の充放電を行った。外部からの電界印加がない状態では、正極電位は約 3 V vs. Li/Li^+ であるので、概ね、 3 から 4 V vs. Li/Li^+ において PF_6^- の吸着が、 4 から 3 V vs. Li/Li^+ において PF_6^- の脱着が、 3 から 2 V vs. Li/Li^+ において Li^+ の吸着が、 2 から 3 V vs. Li/Li^+ において Li^+ の脱着が生じる。

【0028】

(ウ) リチウムイオンキャパシタセルの充放電試験

リチウムイオンキャパシタセルを組み立て後、1時間程度放置し、セル電圧（正負極間の電位差）、正極電位および負極電位を計測した。そして、セル電圧を 2 から 4 V の範囲で、掃引速度 100 、 10 、 1 mV/s でそれぞれ 3 サイクルずつ充放電を行った。そして、同じセル電圧範囲において、一定の電流密度 0.1 mA/cm^2 で 5 サイクル、続いて 0.2 mA/cm^2 で 5 サイクル、さらに 0.5 mA/cm^2 で 10 サイクル、 1 mA/cm^2 で 10 サイクル、 2 mA/cm^2 で 25 サイクル、 5 mA/cm^2 で 50 サイクル、 10 mA/cm^2 で 100 サイクル、 20 mA/cm^2 で 100 サイクルの充放電を行った。正極自体はすべて共通のものを使用しているため、リチウムイオンキャパシタの負極のレート特性が評価できる。その後、同じセル電圧範囲において、電流密度を一定の 1 mA/cm^2 として、 20000 サイクルの充放電試験を行った。このサイクル試験は、特定の期間においては、セル電圧、正極 - 参照極間電圧、負極 - 参照極間電圧の波形計測を行いつつ、実施した。その波形計測期間の前後は、一度充放電を停止させた。

10

【0029】

20

実施例 1

[活物質の製造]

秋田県仙北市内で収穫されたあきたこまち米のもみ殻を原料とした。取得したもみ殻に対して洗浄などの特別な処理を行わずに、 1 L/分 の窒素ガス流動雰囲気中において、 600 で 1 時間熱処理を行い、一次炭化を行った。なお、室温から 600 までの昇温は 1 時間かけて行い、 1 時間の熱処理後は室温まで自然冷却した。一次炭化により得たもみ殻炭に対して、蒸留水での洗浄または水酸化ナトリウム水溶液によるケイ酸溶脱処理を行った。

蒸留水での洗浄では、プラスチック製漏斗に工業用紙ウェス（日本製紙クレシア株式会社、キムタオル）を取り付け、 600 の一次炭化で得たもみ殻炭に対して、蒸留水をかけ流した。そして、洗浄中、適宜かけ流された蒸留水を 50 mL 程度収集し、その pH が約 9 になるまで洗浄処理を行った。洗浄処理の後、空气中 120 において十分に乾燥させたもみ殻炭を RHW600 とした。

30

【0030】

600 で得たもみ殻炭に対するケイ酸溶脱処理は、ポリエチレン容器中でもみ殻炭を 1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液に浸漬することで行った。もみ殻炭中のケイ酸溶脱程度は、もみ殻炭と水酸化ナトリウム水溶液の固液比 (g/L)、浸漬時間、浸漬温度 (25 または 80) により制御した。はじめに、もみ殻炭と水酸化ナトリウム水溶液の固液比を 50 g/L として、 25 で 10 時間浸漬した。浸漬後、上述の方法と同じ方法で、蒸留水により洗浄し、乾燥させた。このもみ殻炭を RH600A とした。一方で、 25 で 19 時間の水酸化ナトリウム水溶液への浸漬後、同様に洗浄、乾燥処理を行うことで得たもみ殻炭を RH600B とした。また、 600 で得たもみ殻炭に対して、固液比を 25 g/L 、浸漬温度を 25 、浸漬時間を 30 時間として、ケイ酸の溶脱を行った。上記と同様に洗浄と乾燥を行い、それにより得たもみ殻炭を RH600C とした。さらに、 600 で得たもみ殻炭に対して、固液比を 25 g/L 、浸漬温度を 80 、浸漬時間を 16 時間として、ケイ酸の溶脱を行った。洗浄および乾燥を行い、それにより得たもみ殻炭を RH600D とした。

40

その後、 RHW600 、 RHW600A 、 RHW600B 、 RHW600C 、 RHW600D を 1 L/分 の窒素ガス流動雰囲気中において、 1000 で 1 時間熱処理を行い、二次炭化を行った。なお、室温から 1000 までの昇温は 1 時間かけて行い、 1 時間の

50

熱処理後は室温まで自然冷却した。二次炭化を経たもみ殻炭をそれぞれRHW1000、RHW1000A、RHW1000B、RHW1000C、RHW1000Dとした。さらに、RHW600を1L/分の窒素ガス流動雰囲気中において、1400で1時間の熱処理を行ったもみ殻炭も製造した。それをRHW1400とする。その際、室温から1000までの昇温は1時間かけて行い、さらに1400まで1時間かけて昇温した。また、1時間の熱処理後は室温まで自然冷却した。

【0031】

RHW600、RHW600A、RHW1000、RHW1000A、RHW1000B、RHW1000C、RHW1000D、RHW1400のもみ殻炭を、遊星型ボールミル（フリッチュ・ジャパン株式会社、P6）を用いて、粉末化した。すべてのもみ殻炭に対してSUS304製のステンレスボールと容器を用いて、400rpmの回転速度で、5分間の粉砕を行った。粒子径分布測定装置（株式会社島津製作所、SALD-200V）を用いて、粉末化されたもみ殻炭の粒径を計測したところ、すべてメディア径および平均粒径とも2～5μmであった。以下、粉末化した上記もみ殻炭を活物質として扱う。なお、製造活物質の比較対象として、市販のフェノール樹脂由来のハードカーボン（AT-エレクトロード株式会社、LN-0100）を選択し、製造活物質と同様の分析および試験を行った。

10

【0032】

実施例2

〔活物質と電極化およびそれらの分析〕

20

実施例1で製造した粉末状活物質及び市販ハードカーボン（AT-エレクトロード株式会社、LN-0100）のケイ酸含有率を前記方法により測定した。結果を表1に示す。RHW600、RHW1000、RHW1400を比較すると、熱処理温度が増加するに従い、もみ殻由来活物質のケイ酸含有率が上昇したことが分かる。RHW600とRHW600A、さらに、RHW1000、RHW1000A、RHW1000B、RHW1000C、RHW1000Dを比較すると、水酸化ナトリウム水溶液浸漬の時間および温度を増加することで、活物質中のケイ酸含有率が減少したことが分かる。

【0033】

【表1】

30

表1. 活物質のケイ酸含有率

活物質	ケイ酸含有率 (mass%)
RHW600	42.6
RHW600A	30.5
RHW1000	45.0
RHW1000A	37.4
RHW1000B	26.7
RHW1000C	13.8
RHW1000D	6.6
RHW1400	47.3
ハードカーボン	0

40

【0034】

粉末状活物質のX線回折パターンを図1に示す。RHW1400を除いて、炭素およびケイ酸に係る結晶構造に起因する明確なピークは確認されなかった。2が43～4

50

5 °において二つの微弱なピークが確認されたが、それらは活物質粉砕の際に使用された SUS 304 製のステンレスボールと容器の摩耗粉の混入による。RHW 1400 の X 線回折パターンにおいて、クリストバライト SiO_2 、石英 SiO_2 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ に起因する弱いピークが検出され、1400 からの活物質の結晶化が確認できる。それ以外のもみ殻由来活物質において、クリストバライト SiO_2 への結晶化前の非晶質ケイ酸に起因する X 線回折パターンの膨らみが 22 °付近で見られた。また、市販ハードカーボンの X 線回折パターンとの比較から分かるように、非晶質炭素に起因する膨らみも 23 °付近で見られた。RHW 1000C および RHW 1000D のように、活物質中のケイ酸含有率が低くなり、非晶質炭素含有率が高くなると、非晶質ケイ酸に起因する 22 °付近の膨らみは弱まり、非晶質炭素に起因する 23 °付近の膨らみが強くなった。

10

【0035】

粉末状活物質の細孔特性を表 2 に示す。RHW 600、RHW 1000、RHW 1400 を比較すると、最も低い温度で製造した RHW 600 において、BET 比表面積および全細孔容積が最も大きく、細孔が最も発達していた。一方、1000 で製造した RHW 1000 では、細孔が発達せず、最も小さい BET 比表面積および全細孔容積を示した。RHW 600 と RHW 600A を比較すると、ケイ酸が溶脱された RHW 600A において、より大きな BET 比表面積および全細孔容積が計測され、それはマイクロ孔よりメソ・マクロ孔の発達に起因していた。また、RHW 1000 に発達した細孔は、ほぼメソ・マクロ孔から構成され、マイクロ孔はほとんど発達しなかった。RHW 1000A、RHW 1000B、RHW 1000C、RHW 1000D の順でケイ酸含有率が低下するに従い、BET 比表面積と全細孔容積は徐々に増加した。ケイ酸溶脱程度の小さい RHW 1000A では、マイクロ孔およびメソ・マクロ孔の両方が発達した。しかし、それ以上にケイ酸溶脱程度が大きくなっても、マイクロ孔の発達は弱く、メソ・マクロ孔が主として発達した。

20

【0036】

【表 2】

表 2. 活物質の細孔特性

30

活物質	BET 比表面積 (m^2/g)	マイクロ孔 比表面積 (m^2/g)	メソ・マクロ孔比表面積 (m^2/g)	全細孔容積 (mL/g)	マイクロ孔 容積 (mL/g)	メソ・マクロ孔容積 (mL/g)
RHW600	206.0	150.1	96.4	0.187	0.062	0.125
RHW600A	262.7	164.4	138.5	0.270	0.068	0.202
RHW1000	33.0	3.9	30.5	0.080	0.001	0.079
RHW1000A	86.4	26.2	66.4	0.144	0.011	0.133
RHW1000B	113.2	30.9	89.4	0.170	0.013	0.157
RHW1000C	122.9	25.1	103.3	0.186	0.011	0.175
RHW1000D	166.2	38.7	135.8	0.219	0.016	0.203
RHW1400	72.6	9.8	66.5	0.121	0.004	0.117
ハードカーボン	0	0	0	0	0	0

40

【0037】

集電体の銅箔に各活物質を導電助剤のアセチレンブラックおよびバインダのポリフッ化ビニリデンとともに塗工し、電極化した。直径 15 mm の円状に打ち抜き、それを電極と

50

して使用した。各活物質を含む電極を再度十分に乾燥させた後、電子顕微鏡を用いて、その表面部を観察した。すべての電極において、導電助剤およびバインダが活物質粒に十分に分散し、活物質が均一に銅箔上に接着されていることを確認した。また、エネルギー分散型 X 線分析装置を用いて求めた電極表面の組成を表 3 に示す。主として C、O、F、Si が検出され、活物質中の非晶質ケイ酸、非晶質炭素、ポリフッ化ビニリデンに由来するものであった。市販ハードカーボン電極を除くすべての電極において、微量の Fe が検出されたが、それは粉碎過程で混入したステンレスボールおよび容器の摩耗粉による。また、RHW1000A、RHW1000B、RHW1000C、RHW1000D の電極で Na が検出され、ケイ酸溶脱程度が大きくなるに従い、Na 含有量は増加した。ケイ酸溶脱量の増加に従い、水酸化ナトリウム水溶液への浸漬時間および温度が増加したため、Na が除去されにくくなったことに起因する。

10

【 0 0 3 8 】

【 表 3 】

表 3. 活物質を塗工した電極の表面部の組成

活物質	C	O	F	Na	Si	Fe
RHW600	71.7	17.1	6.6	0	4.4	0.2
RHW600A	74.5	15.4	6.4	0	3.5	0.2
RHW1000	72.2	16.8	6.0	0	4.8	0.2
RHW1000A	74.2	14.7	6.6	0.1	3.9	0.5
RHW1000B	78.1	12.2	6.6	0.1	2.8	0.2
RHW1000C	83.7	7.8	6.5	0.2	1.6	0.2
RHW1000D	88.1	4.4	6.6	0.4	0.4	0.1
RHW1400	76.5	11.4	6.4	0	5.5	0.2
ハードカーボン	90.0	3.4	6.6	0	0	0

20

30

単位：原子数%

【 0 0 3 9 】

ケイ酸含有率の評価、X 線回折による結晶性の分析、細孔特性の評価、電極表面の微視的観察および組成分析の結果は、非晶質ケイ酸と非晶質炭素の混合系であり、非晶質ケイ酸と非晶質炭素の比率および細孔特性の異なる活物質を、もみ殻を原料に製造し、リチウムイオンの吸蔵放出特性の評価が可能な電極に加工できたことを証明している。

【 0 0 4 0 】

実施例 3

40

[活物質を含む電極の半電池セルでの充放電試験]

活物質が塗工された電極を直径 15 mm で打ち抜き、それとリチウム金属から構成される半電池セルを組み立てた。電極における活物質質量および塗工厚を表 4 に示す。活物質の質量は RHW1400 を除いて $3.96 \text{ mg} \pm 5\%$ であった。RHW1400 の質量のみが 2.84 mg と小さかったため、そのリチウムイオンの吸蔵放出特性は別途考慮する。すべての活物質の塗工厚は $30 \sim 50 \mu\text{m}$ であった。

【 0 0 4 1 】

【表 4】

表 4. 塗工電極における活物質質量と塗工厚

活物質	活物質質量 (mg)	塗工厚 (μm)
RHW600	3.76	36
RHW600A	4.10	44
RHW1000	3.83	31
RHW1000A	4.13	34
RHW1000B	4.06	42
RHW1000C	4.16	42
RHW1000D	3.99	48
RHW1400	2.84	30
ハードカーボン	4.06	40

10

20

【0042】

活物質を含む半電池セルに対して24時間の短絡を行い、リチウムイオンのプレドープ処理を実施した。プレドープ後の活物質のリチウムイオン吸蔵放出容量を表5に示す。プレドープ後の各活物質のリチウムイオンの放出容量は、RHW600Aが大きく、続いてRHW1000が大きかった。そして、RHW1000A、RHW1000B、RHW1000C、RHW1000Dの順に放出容量は低下し、それはケイ酸含有量の減少とほぼ一致した。また、もみ殻から製造した活物質すべてが、プレドープ後のリチウムイオンの放出において、市販ハードカーボンより大きな容量を示した。一方で、RHW1400のリチウムイオンの放出容量は90mAh/gと非常に小さかった。再度、リチウムイオンを電極電位が0.002V vs. Li/Li⁺まで低下するまで活物質に吸蔵させ、その後、電極電位が3V vs. Li/Li⁺に上昇するまでリチウムイオンを放出させると、RHW600Aが最大吸蔵放出容量を示した。RHW1400を除くもみ殻由来活物質すべてが、市販ハードカーボンを上回る吸蔵放出容量を示した。特に、RHW600、RHW600A、RHW1000、RHW1000A、RHW1000Bの放出容量は450mAh/gを超えており、大きな吸蔵放出容量を有していた。

30

【0043】

【表 5】

表 5. 24 時間プレドープ処理後活物質のリチウムイオン吸蔵放出容量

活物質	プレドープ後放出容量 (mAh/g)	第 1 サイクル吸蔵容量 (mAh/g)	第 1 サイクル放出容量 (mAh/g)
RHW600	582	494	467
RHW600A	778	625	587
RHW1000	669	550	535
RHW1000A	623	520	493
RHW1000B	587	491	465
RHW1000C	563	461	436
RHW1000D	562	463	436
RHW1400	90	286	214
ハードカーボン	385	252	243

電極電位範囲：0.002~3 V vs. Li/Li⁺, 電流密度：0.1 mA/cm² (0.1767 mA, 約 50 mA/g)

【0044】

続いて、電極電位が 0.002 ~ 1 V vs. Li/Li⁺ という活物質内にリチウムイオンが十分に吸蔵されている状態において、各活物質に対して異なる電流密度でのリチウムイオンの吸蔵放出を行った。各活物質の吸蔵放出容量を表 6 に示す。電流密度が 0.1 mA/cm² とリチウムイオンの吸蔵脱離が緩やかな場合、RHW600 と RHW1400 を除くもみ殻由来活物質に 240 mAh/g を超える吸蔵放出容量が計測された。これは市販ハードカーボンの 200 mAh/g の吸蔵放出容量を超えるものである。電流密度が 1 mA/cm² に、さらに 10 mA/cm² に増加すると、RHW600A は大きな吸蔵放出容量を維持できなくなった。1000 での二次炭化を実施した RHW1000 および RHW1000A ~ D は、電流密度が増加しても、吸蔵放出容量が維持され、市販ハードカーボンより十分に大きな吸蔵放出容量を示した。

【0045】

10

20

30

【表 6】

表 6. 24 時間プレドープ処理後活物質のリチウムイオン吸蔵放出容量の電流密度依存性

活物質	電流密度 : 0.1 mA/cm ² (0.1767 mA) 第 3 サイクル		電流密度 : 1 mA/cm ² (1.767 mA) 第 25 サイクル		電流密度 : 10 mA/cm ² (17.67 mA) 第 155 サイクル	
	吸蔵容量 (mAh/g)	放出容量 (mAh/g)	吸蔵容量 (mAh/g)	放出容量 (mAh/g)	吸蔵容量 (mAh/g)	放出容量 (mAh/g)
RHW600	180	163	34	34	0	0
RHW600A	269	245	157	157	15	15
RHW1000	299	285	221	221	45	45
RHW1000A	260	244	187	186	32	32
RHW1000B	286	271	210	209	41	41
RHW1000C	279	265	185	185	24	24
RHW1000D	284	270	189	188	39	39
RHW1400	120	109	20	20	10	10
ハードカーボン	201	196	123	123	2	2

電極電位範囲 : 0.002~1 V vs. Li/Li⁺

【 0 0 4 6 】

さらに続いて、リチウムイオンの吸蔵および放出容量を 130 μAh に固定し、電流密度を 1 mA/cm² の一定に保って、リチウムイオンの吸蔵放出を繰り返した。第 1 サイクル、第 51 サイクル、第 1001 サイクルにおいて、活物質にリチウムイオンは電極電位が 0.002 V vs. Li/Li⁺ になるまで吸蔵させた。一度リチウムイオンが活物質に吸蔵された後、一定の電気量でのリチウムイオンの吸蔵放出が繰り返し行われた場合、繰り返し吸蔵後の電極電位は一定に維持されることが望まれる。一般に繰り返しの吸蔵放出後にリチウムイオン電池およびリチウムイオンキャパシタの負極電位が上昇すると、同じ電池およびキャパシタの起電力を得るには、正極電位も上昇する必要がある。正極電位が高まると、正極近傍での電解液の分解および正極自体の構造変化が誘導されやすく、電池およびキャパシタの容量低下および構造劣化が起こりうる。同様に、リチウムイオン放出後の電極電位は、負極でのリチウム金属のプレーティングが生じない程度に低く維持されることが望まれる。さらに、繰り返しのリチウムイオンの吸蔵放出により活物質の容量低下が進行すると、吸蔵時の電極電位と放出時の電極電位の差は増大する。従って、その電位差も小さいことが望まれる。

【 0 0 4 7 】

130 μAh のリチウムイオン吸蔵時および放出時における活物質の電極電位を表 7 に示す。第 50 サイクル目におけるリチウムイオン吸蔵後の電極電位は、RHW1400 が低く、また、RHW600 は高かった。RHW1400 の場合、電極電位が連続的に、緩やかに低下したものでなく、不連続に急激に低下することで、0.002 V vs. Li/Li⁺ という低い電極電位が計測された。これは、リチウム金属のプレーティングに起因するものと予測される。また、リチウムイオンの放出後の RHW600 と RHW1400 の電極電位は 0.5 V vs. Li/Li⁺ を超過しており、他の活物質と比較して大きか

った。RHW1400においては、リチウムイオンの吸蔵放出がさらに繰り返されると、電極電位の不連続かつ急激な変化が多発し、さらに、電極電位自体も他の活物質と比較して高く推移した。1000サイクルを超えたところで、活物質質量が他の活物質と比較して小さいことを勘案しても、RHW1400は活物質として十分な性能を有していないと判断し、試験を中断した。また、RHW600のリチウムイオン放出後の電極電位は、第50サイクル時以上には高くならなかったが、他の活物質と比べて、高い値であった。リチウムイオン吸蔵後の電極電位に着目すると、ケイ酸含有率の最も低いRHW1000Dの値が吸蔵放出サイクル数に従い増加し、第2000サイクル後には最も高い0.157 V vs. Li/Li⁺となった。吸蔵後の高い電極電位は、電池およびキャパシタの充電時に高い正極電位を必要とし、容量低下および構造劣化の原因となるため、非常に好ましくない。RHW1000Dはケイ酸含有率が最も低く、その大部分は非晶質炭素から構成されている上、メソ・マクロ孔も発達している。リチウムイオン吸蔵後の電極電位の上昇は、最初に0.002 V vs. Li/Li⁺まで吸蔵させたリチウムイオンが、繰り返し吸蔵脱離により、活物質内において電極電位の低下に寄与しない不動化の状態に徐々に移行することを意味する。すなわち、炭素領域に過度に発達したメソ・マクロ孔は、リチウムイオンをトラップすることで、その不動化を促進すると予測される。さらに、RHW600A、RHW1000A、RHW1000Bは、リチウムイオンの吸蔵放出が繰り返し行われても、吸蔵および放出後の電極電位は低く維持されていた。すなわち、リチウムイオンが十分に吸蔵されている状態における吸蔵放出においても、電極電位が低く維持された上、容量減少も小さく抑えられていた。

10

20

【0048】

【表7】

表7. 130 μAhのリチウムイオンの吸蔵および放出後の活物質電極電位

活物質	第50サイクル		第1000サイクル		第2000サイクル	
	吸蔵後	放出後	吸蔵後	放出後	吸蔵後	放出後
RHW600	0.068	0.520	0.073	0.518	0.002	0.461
RHW600A	0.045	0.348	0.023	0.366	0.001	0.372
RHW1000	0.032	0.293	0.108	0.450	0.116	0.497
RHW1000A	0.021	0.258	0.003	0.265	0.002	0.261
RHW1000B	0.018	0.227	0.034	0.272	0.014	0.276
RHW1000C	0.018	0.182	0.066	0.301	0.068	0.337
RHW1000D	0.015	0.156	0.147	0.399	0.157	0.441
RHW1400	0.002	0.556	0.109	0.685	試験中止	試験中止
ハードカーボン	0.015	0.242	0.063	0.350	0.044	0.368

30

40

単位：V vs. Li/Li⁺, 電流密度：1 mA/cm² (1.767 mA)

【0049】

活物質を含む電極の半電池セルでの充放電試験におけるプレドープ後の容量、電極電位範囲を0.002 ~ 1 V vs. Li/Li⁺に限定した場合の容量の電流密度依存特性、さらに、リチウムイオンの吸蔵および放出容量を130 μAhに固定した場合の電極電位の安定性の評価から、RHW1000、RHW1000A、RHW1000B、RHW1000Cが、特に、RHW1000AとRHW1000Bが、リチウムイオン電池の負極活物質として市販ハードカーボンより優れた性能を示し、さらに要求条件(A) ~ (D)を十分に満たす材料と判断できる。従って、RHW1000、RHW1000A、RHW

50

W1000B、RHW1000Cに対して、リチウムイオンキャパシタの負極活物質としての性能評価を行った。

【0050】

実施例4

[活物質を含む電極のリチウムイオンキャパシタセルでの充放電試験]

半電池セルでの充放電試験と同様に、活物質が塗工された電極を直径15mmで打ち抜き、それを3極式リチウムイオンキャパシタセルの負極に用いた。また、そのセルの正極には、BET比表面積が約 $2500\text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭をアルミニウム箔に塗工し、それを直径15mmで打ち抜いたものを用いた。負極活物質にRHW1000、RHW1000A、RHW1000B、RHW1000Cおよび市販ハードカーボンを用いた4種類のリチウムイオンキャパシタセルを組み立てた。なお、参照極はリチウム金属であり、負極活物質は24時間のリチウムイオンのプレードブ処理がなされた。一方で、それら活物質と比較して十分なリチウムイオンの吸蔵放出容量を有するリチウム金属を負極に用いたセルも組み立てた。この場合、3極式セルではなく、2極式の半電池セルとした。組み立てたリチウムイオンキャパシタセルとそれに使用された活物質の詳細を表8に示す。負極活物質の質量は $4.00\text{ mg} \pm 4\%$ であり、正極活性炭の質量も $2.34\text{ mg} \pm 3\%$ とほぼ一定にした。塗工厚は負極および正極とも $40\text{ }\mu\text{m}$ 前後であった。負極として用いたリチウム金属の理論容量 3861 mAh/g であり、使用されたもみ殻由来負極活物質より十分に大きな容量を有した。

10

20

【0051】

【表8】

表8. リチウムイオンキャパシタセルの塗工電極中の負極活物質と正極活性炭の質量およびその塗工厚

リチウムイオン キャパシタ セル	負極			正極	
	活物質種類	活物質質量 (mg)	塗工厚 (μm)	活性炭質量 (mg)	塗工厚 (μm)
LIC LiMetal	直径15mmの リチウム金属	17.61	200(リチウム 金属の厚さ)	2.28	36
LIC W1000	RHW1000	3.84	30	2.37	33
LIC W1000A	RHW1000A	4.16	35	2.35	33
LIC W1000B	RHW1000B	4.08	38	2.36	41
LIC W1000C	RHW1000C	4.12	48	2.30	41
LIC HC	ハードカーボン	4.06	38	2.39	35

30

40

【0052】

セル電圧範囲を2~4Vに設定して、異なる電流密度におけるリチウムイオンキャパシタセルの充放電容量を評価した。その結果を表9に示す。電流密度が 0.1 mA/cm^2 と小さい時、いずれのセルも最も高い充放電容量を示した。負極がリチウム金属の場合、セルの放電容量は $141\text{ }\mu\text{Ah}$ であり、LIC W1000、LIC W1000A、LIC W1000Bセルの放電容量とほぼ近い値になった。LIC W1000CとLIC HCの放電容量は若干低かった。電流密度が 1 mA/cm^2 に、さらには 10 mA/cm^2 に増加すると、すべてのセルの充放電容量は低下したものの、LIC W1000セルの容量低下は最も小さく、レート特性に優れていた。LIC W1000AとLIC

50

W1000Bセルの 10 mA/cm^2 における充放電容量は、LIC HCセルと比較して、やや低い値となったが、負極がリチウム金属の場合よりは高い値となった。LIC W1000Cセルは、すべての電流密度において、最小の充放電容量を示した。

【0053】

【表9】

表9. 異なる負極活物質を有するリチウムイオンキャパシタセルの充放電容量の電流密度依存性

リチウムイオン キャパシタセル	電流密度：0.1 mA/cm ² (0.1767 mA), 第3サイクル		電流密度：1 mA/cm ² (1.767 mA) 第25サイクル		電流密度：10 mA/cm ² (17.67 mA) 第155サイクル	
	充電容量	放電容量	充電容量	放電容量	充電容量	放電容量
	(μAh)	(μAh)	(μAh)	(μAh)	(μAh)	(μAh)
LIC LiMetal	142	141	127	127	50	50
LIC W1000	145	143	135	135	95	95
LIC W1000A	137	135	124	124	66	66
LIC W1000B	148	145	133	133	51	51
LIC W1000C	131	129	103	103	46	46
LIC HC	137	133	124	124	77	76

充電：セル電圧 2→4 V, 放電：セル電圧 4→2 V

【0054】

続いて、セル電圧範囲を同じく2～4Vに設定し、電流密度を 1 mA/cm^2 の一定値に保って、リチウムイオンキャパシタセルの充放電サイクル試験を実施した。充放電サイクル数とリチウムイオンキャパシタセルの充放電容量の関係を表10に示す。繰り返しのリチウムイオンの吸蔵放出により、表面にデンドライトを形成させうるリチウム金属を負極に使用したLIC LiMetalセルに対してサイクル試験は実施しなかった。第100サイクルと充放電サイクルが少ない場合、LIC W1000Cセルを除くリチウムイオンキャパシタセルは $130\text{ }\mu\text{Ah}$ 付近の充放電容量を示した。LIC W1000AとLIC W1000Bは、20000サイクルの充放電を経ても、その充放電容量を $120\text{ }\mu\text{Ah}$ 程度に維持し、優れたサイクル特性を示した。一方、LIC HCの容量は30000サイクルの充放電でほぼ失われていた。LIC W1000セルは、第3000サイクル付近から徐々に容量低下を許し、20000サイクル後には、 $100\text{ }\mu\text{Ah}$ を下回った。LIC W1000Cの充放電容量は、第1000サイクル付近で一度他のセルと同程度の容量を示したが、その後、容量低下を示した。20000サイクル後には $55\text{ }\mu\text{Ah}$ 程度まで低下した。

【0055】

【表 10】

表 10. 異なる負極活物質を有するリチウムイオンキャパシタセルの充放電サイクル特性

リチウムイオンキャパシタセル	第 10 サイクル		第 1050 サイクル		第 3050 サイクル		第 10000 サイクル		第 20000 サイクル	
	充電容量 (μAh)	放電容量 (μAh)	充電容量 (μAh)	放電容量 (μAh)	充電容量 (μAh)	放電容量 (μAh)	充電容量 (μAh)	放電容量 (μAh)	充電容量 (μAh)	放電容量 (μAh)
LIC W1000	133	133	128	127	124	122	117	113	99	99
LIC W1000A	122	122	125	125	126	126	125	126	121	121
LIC W1000B	136	135	129	129	128	128	126	126	118	117
LIC W1000C	107	107	125	125	106	106	96	96	55	55
LIC HC	127	127	15	15	0	0	0	0	0	0

電流密度：1 mA/cm² (1.767 mA), 充電：セル電圧 2→4 V, 放電：セル電圧 4→2 V

10

20

30

【0056】

リチウムイオンキャパシタセルのサイクル試験における負極電位を表 11 に示す。セル電圧 4 V において、負極活物質にはリチウムイオンが最も吸蔵され、セル電圧 2 V において、リチウムイオンが最も放出された状態になる。充放電サイクル初期においては、LIC HC の負極電位は非常に低く維持されていた。しかし、1000 サイクルを超えると、リチウムイオンの放出時の負極電位は 2 V vs. Li/Li⁺ 付近まで増加していた。すなわち、市販ハードカーボンにリチウム金属との短絡によるリチウムイオンのブレード処理を行い、それをリチウムイオンキャパシタセルの負極活物質に使用しても、優れたサイクル特性は得られないことが確認された。LIC W1000 と LIC W1000C セルにおいて、セル電圧 4 V におけるリチウムイオン吸蔵時の負極電位は大きく増加しなかったが、10000 サイクルを超えると、リチウムイオン放出時の負極電位は 1.2 V vs. Li/Li⁺ を超過し、その負極の容量低下がセルの容量低下の原因となった。一方で、LIC W1000A と LIC W1000B セルは、20000 サイクル後において、リチウムイオン放出時の負極電位は 1 V vs. Li/Li⁺ 程度までに抑えられていた。この結果は、RHW1000A と RHW1000B が充放電サイクルに対する安

40

50

定性に優れ、リチウムイオンキャパシタセルの負極活物質と特に好ましい性能を有することを示している。

【 0 0 5 7 】

【 表 1 1 】

表 1 1 . 異なる負極活物質を有するリチウムイオンキャパシタセルの充放電サイクル試験中における負極電位

リチウムイオン キャパシタセル	第 10 サイクル		第 1050 サイクル		第 3050 サイクル		第 10000 サイクル		第 20000 サイクル	
	セル電圧 4V	セル電圧 2V	セル電圧 4V	セル電圧 2V	セル電圧 4V	セル電圧 2V	セル電圧 4V	セル電圧 2V	セル電圧 4V	セル電圧 2V
LIC W1000	0.010	0.245	-0.018	0.508	-0.058	0.745	-0.022	1.269	-0.023	1.625
LIC W1000A	0.031	0.334	0.061	0.409	0.116	0.498	0.253	0.709	0.356	0.869
LIC W1000B	-0.005	0.135	0.022	0.315	0.058	0.446	0.128	0.726	0.025	1.060
LIC W1000C	-0.004	0.258	0.056	0.365	0.241	0.777	0.295	1.311	0.226	1.890
LIC HC	-0.014	0.087	0.048	1.876	-0.162	1.596	0.224	1.621	0.328	1.644

単位：V vs. Li/Li⁺, 電流密度：1 mA/cm² (1.767 mA), 充電：セル電圧 2→4 V, 放電：セル電圧 4→2 V

10

20

30

40

【 0 0 5 8 】

実施例 2 における準備された負極活物質の物性分析の結果、さらに、実施例 3 と 4 におけるそれら負極活物質がリチウムイオン電池およびリチウムイオンキャパシタに使用された場合の性能から、以下の発明に想到できる。

50

適切な物性を有する非晶質炭素と非晶質ケイ酸の混合系活物質（RHW1000AとRHW1000B）を使用することで、既存技術であるハードカーボン系活物質と比較して、最大吸蔵容量までリチウムイオンを吸蔵させるプレードープ処理に対する耐性が強く、リチウムイオンを十分に吸蔵した状態における吸蔵放出のレート特性およびサイクル特性に優れたリチウムイオン電池およびリチウムイオンキャパシタ用負極を実現できる。ケイ酸の溶脱により、上記活物質中の非晶質ケイ酸の含有率を減少させると、リチウムイオンにより還元されて得られるシリコンの大きな吸蔵放出容量が減少することで、活物質自体の容量は減少する。しかし同時に、ケイ酸が溶脱された空間に主としてメソ・マクロ孔が形成される。シリコンはリチウムイオンの吸蔵脱離に伴い大きな膨張収縮を許すため、メソ・マクロ孔の存在は、シリコンの膨張収縮による活物質粒子間および活物質と集電体との隔離を抑制することができる。一方で、ケイ酸溶脱が過剰な場合、シリコンに起因する容量の減少により、活物質全体の容量が減少する。さらに、同時にシリコンの膨張収縮の緩衝に要する以上に炭素領域に発達したメソ・マクロ孔は、リチウムイオンをトラップすることで、その不動化を促進する。従って、リチウムイオンの吸蔵脱離が繰り返されると、活物質内において電極電位の低下に寄与しないリチウムが増加し、リチウムイオン吸蔵時の負極電位を押し上げる。これは、正極電位を押し上げることで、電解液の分解および正極の構造分解を誘導する可能性を高めるため、好ましくない。メソ・マクロ孔が過剰に発達しても、活物質中のケイ酸含有率が高い場合（RHW600とRHW600A）、還元されたシリコンに起因して、リチウムの不動化は軽減され、負極電位の上昇は抑制される。しかしながら、過剰なメソ・マクロ孔の存在によるリチウムイオンの輸送性低下に起因して、電流密度増加に伴う吸蔵放出容量の低下が大きく、優れたレート特性は得られない。また、活物質製造時の炭化温度は、ケイ酸および炭素領域の構造変化に影響を与える。ケイ酸溶脱により活物質中のメソ・マクロ孔は発達しやすいので、1000の炭化温度は、ケイ酸および炭素領域の細孔をふさぐ効果があり、細孔の発達を抑制できる。1400の炭化温度は、非晶質であったケイ酸を結晶化および窒化させ、ケイ酸の還元によるリチウムイオン吸収効果を弱める、すなわち、活物質のリチウム金属のプレーティングの抑制効果を縮小する。

10

20

30

40

【0059】

リチウムイオンの吸蔵放出を行うことで、繰り返し充放電を実現するリチウムイオン電池およびリチウムイオンキャパシタの負極活物質としてRHW1000AとRHW1000Bは優れた性能を示した。それら活物質の組成および物性を考慮すると、非晶質炭素の含有率が60～80質量%、非晶質ケイ酸の含有率が40～20質量%、BET比表面積が70～120m²/g、メソ・マクロ孔比表面積が50～100m²/g、メソ・マクロ孔容積が0.10～0.18cm³/gであることを特徴とする非晶質ケイ酸と非晶質炭素の混合系活物質は、(A)最大吸蔵容量までリチウムイオンを吸蔵させるプレードープ処理を行ったとしても、リチウム金属のプレーティング（析出）および特性変化を誘導しにくい、(B)上記プレードープ処理を行った後、リチウムイオンの吸蔵容量が大きい、(C)上記プレードープ処理を行った後、その最大吸蔵容量付近でのリチウムイオン吸蔵放出におけるレート特性に優れている、(D)同様に、最大吸蔵容量付近でのリチウムイオン吸蔵放出におけるサイクル特性に優れているという発明に帰結する。また、その活物質はもみ殻という国内賦存量が極めて多いバイオマス系廃棄物から製造でき、もみ殻を800以下で一次炭化し、その炭化物から非晶質ケイ酸の部分的除去を行い、その後、800～1200において二次炭化することで製造することができる。

【産業上の利用可能性】

【0060】

以上のように、本発明はリチウムイオン電池およびリチウムイオンキャパシタ用負極活物質として優れたものである。

【 図 1 】

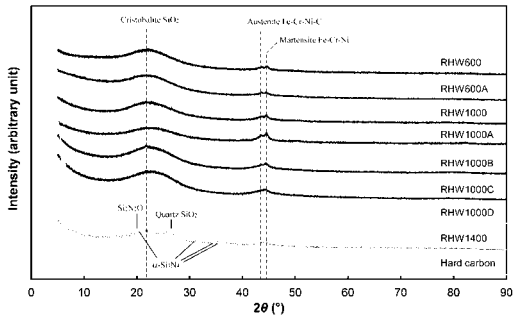


図1. 活物質のX線回折パターン

【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成29年1月19日 (2017.1.19)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 図面

【 補正対象項目名 】 図 1

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 図 1 】

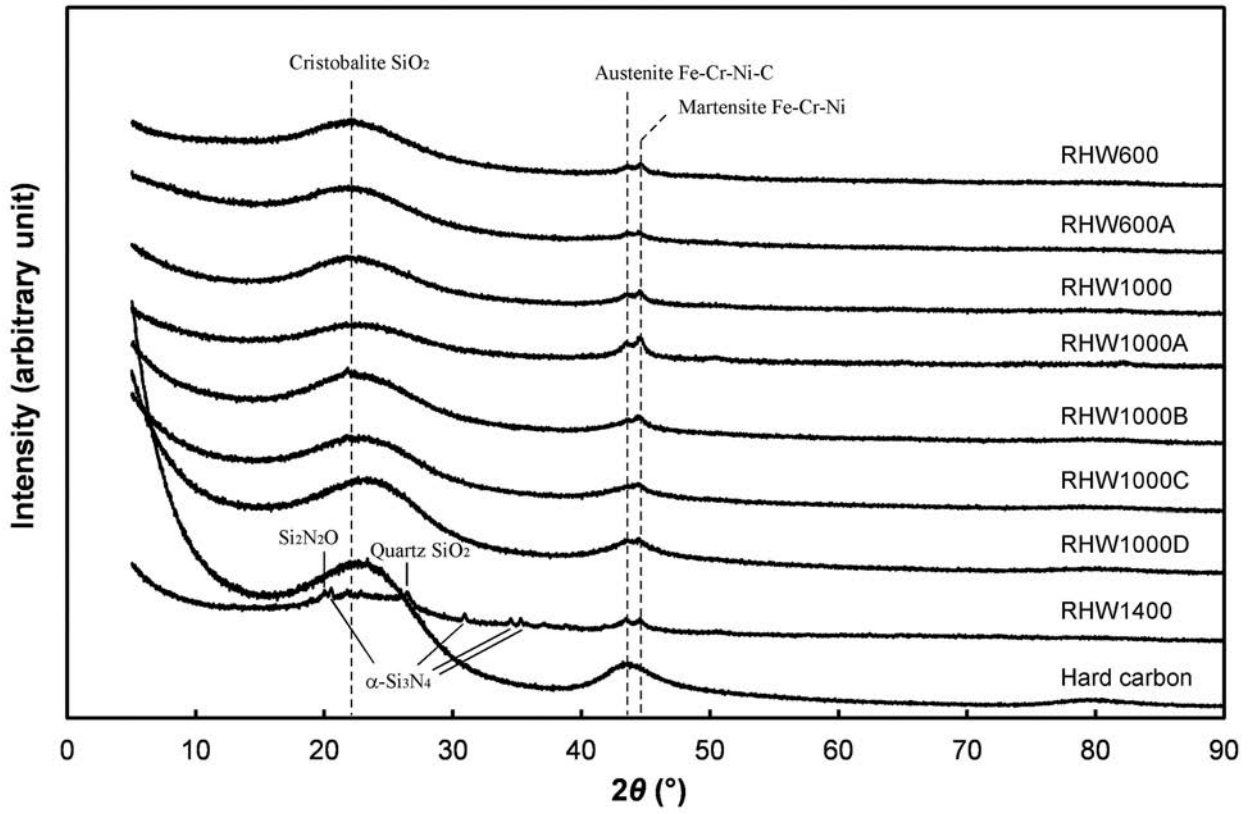


図 1. 活物質の X 線回折パターン

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
H 0 1 G 11/50 (2013.01)		H 0 1 G	11/34	
H 0 1 G 11/06 (2013.01)		H 0 1 G	11/50	
C 0 1 B 32/15 (2017.01)		H 0 1 G	11/06	
C 0 1 B 32/18 (2017.01)		C 0 1 B	31/02	1 0 1 Z
C 0 1 B 32/182 (2017.01)				

Fターム(参考) 4G146 AA01 AB01 AC02B AC04A AC04B AC07A AC07B AC17B AC27A AC27B
AD02 AD17 AD23 AD25 AD28 BA01 BA31 BB09 BB11 BB13
BC03 BC07 BC23 BC32A BC33A BC33B BC34A BC34B BC37A CA01
CA11 CA16 CB09 CB12 CB13 CB34 CB40
5E078 AA01 AA02 AA05 AB06 BA04 BA12 BA23 BA26 BA27 BA32
BA44 BA53 BA64 BA65 BA67 BA71 BA75 BB02 BB03 BB13
BB30 BB33 DA02 DA06 LA08
5H050 AA02 AA07 AA08 AA12 BA17 CB01 CB07 CB09 CB29 DA03
FA17 FA20 GA02 GA12 GA16 GA18 GA26 HA01 HA07 HA14