

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年7月1日(01.07.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/131910 A1

(51) 国際特許分類:

H01G 11/24 (2013.01) C01B 32/336 (2017.01)
H01G 11/42 (2013.01) C01B 32/378 (2017.01)
C01B 32/318 (2017.01)

(71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)

[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1 6
2 1 番地 Okayama (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/046776

(22) 国際出願日: 2020年12月15日(15.12.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2019-234865 2019年12月25日(25.12.2019) JP
特願 2019-234873 2019年12月25日(25.12.2019) JP
特願 2019-234874 2019年12月25日(25.12.2019) JP

(72) 発明者: 人見 充 則 (HITOMI, Mitsunori);

〒7050025 岡山県備前市鶴海4 3 4 2 株
式会社クラレ内 Okayama (JP). 松下 稔

(MATSUSHITA, Minoru); 〒7050025 岡山県備
前市鶴海4 3 4 2 株式会社クラレ

内 Okayama (JP). 西浪 裕之(NISHINAMI,
Hiroyuki); 〒7050025 岡山県備前市鶴海4 3

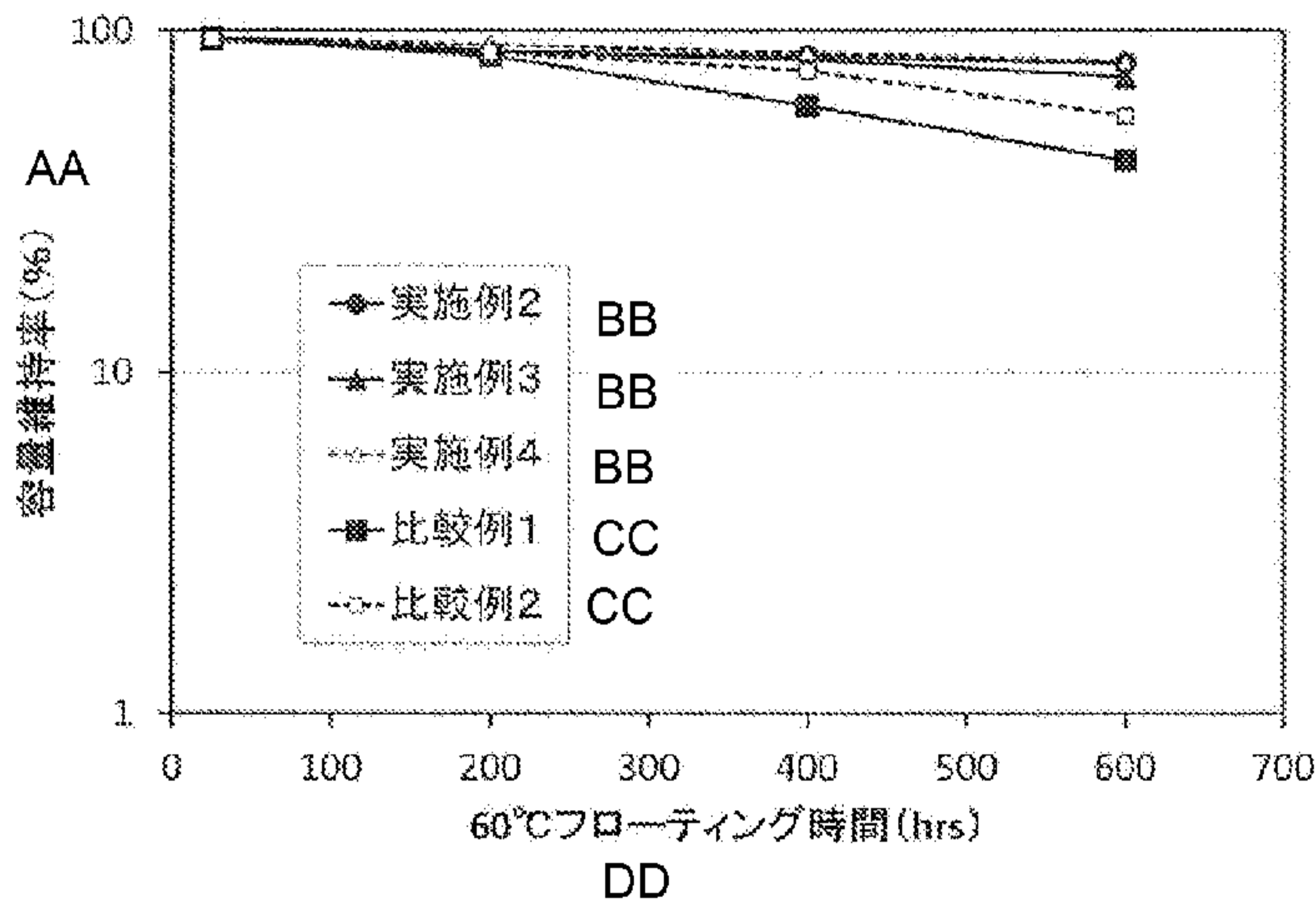
4 2 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 西
田 光▲徳▼(NISHITA, Mitsunori); 〒7050025

岡山県備前市鶴海4 3 4 2 株式会社ク
ラレ内 Okayama (JP). 山田 隆之(YAMADA,

(54) Title: CARBONACEOUS MATERIAL, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND ELECTRODE MATERIAL FOR ELECTRICAL DOUBLE LAYER CAPACITOR

(54) 発明の名称: 炭素質材料およびその製造方法、電気二重層キャパシタ用電極材料

[図6]



AA Volume maintenance rate (%)
BB Example
CC Comparative example
DD 60°C floating time (hrs)

(57) Abstract: The present invention relates to a carbonaceous material that has a BET specific surface area according to a nitrogen adsorption method of 1750 m²/g to 2100 m²/g, and satisfies any one of the following conditions (1), (2), and (3). (1) The pore volume as calculated by the HK method on the basis of an adsorption isotherm according to a nitrogen adsorption method is 0.76 cm³/g to 0.91 cm³/g, the powder electrical conductivity is 13 S/cm

WO 2021/131910 A1

Takayuki); 〒7050025 岡山県備前市鶴海 4 3
4 2 株式会社クラレ内 Okayama (JP).

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (YAMAOKA, Norihito et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町 8 番 1 号梅田阪急ビルオフィスタワー 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

to 22 S/cm, the surface functional group quantity is 0.22 meq/g to 0.29 meq/g, and the hydrogen content is 0.41 mass% or less. (2) The pore volume as calculated by the NLDFT method on the basis of an adsorption/desorption isotherm according to a carbon dioxide adsorption/desorption method is 0.37 cm³/g to 0.41 cm³/g, the surface functional group quantity is 0.22 meq/g to 0.29 meq/g, and the hydrogen content is 0.41 mass% or less. (3) The pore volume (A) as calculated by the HK method on the basis of an adsorption isotherm according to a water vapor adsorption method is 0.48 cm³/g to 0.64 cm³/g, the pore volume (B), as calculated by the HK method on the basis of the adsorption isotherm according to the water vapor adsorption method, of pores that are 1.2 nm or smaller in diameter is 0.14 cm³/g to 0.30 cm³/g, and the ratio of the pore volume (B) to the pore volume (A) is 25% to 59%.

(57) 要約: 本発明は、窒素吸着法による BET 比表面積が 1750 m²/g 以上 2100 m²/g 以下であり、かつ、下記 (1)、(2) および (3) のいずれかの条件を満たす、炭素質材料に関する。(1) 窒素吸着法による吸着等温線に基づき HK 法により算出される細孔容積が 0.76 cm³/g 以上 0.91 cm³/g 以下であり、粉体導電率が 13 S/cm 以上 22 S/cm 以下であり、表面官能基量が 0.22 meq/g 以上 0.29 meq/g 以下であり、水素含有量が 0.41 質量% 以下である。(2) 二酸化炭素吸脱着法による吸脱着等温線に基づき NLDFT 法により算出される細孔容積が 0.37 cm³/g 以上 0.41 cm³/g 以下であり、表面官能基量が 0.22 meq/g 以上 0.29 meq/g 以下であり、水素含有量が 0.41 質量% 以下である。(3) 水蒸気吸着法による吸着等温線に基づき HK 法により算出される細孔容積 (A) が 0.48 cm³/g 以上 0.64 cm³/g 以下であり、水蒸気吸着法による吸着等温線に基づき HK 法により算出される細孔径 1.2 nm 以下の細孔容積 (B) が 0.14 cm³/g 以上 0.30 cm³/g 以下であり、細孔容積 (A) に対する細孔容積 (B) の割合が 25% 以上 59% 以下である。

明 細 書

発明の名称：

炭素質材料およびその製造方法、電気二重層キャパシタ用電極材料

技術分野

[0001] 本発明は、炭素質材料およびその製造方法、並びに、前記炭素質材料を含む電気二重層キャパシタ用電極材料に関する。

背景技術

[0002] 電気化学デバイスの1つである電気二重層キャパシタは、化学反応を伴わず物理的なイオンの吸脱着のみから得られる容量（電気二重層容量）を利用しているため、電池と比較して出力特性および寿命特性に優れている。近年では、このような電気二重層キャパシタの優れた特性と、環境問題への早急な対策といった点から、補助電源、回生エネルギーの貯蔵用途として電気自動車（EV）やハイブリッド自動車（HV）への搭載などでも注目されている。このような車載用の電気二重層キャパシタには、より高エネルギー密度であることだけでなく、民生用途と比較して厳しい使用条件下（たとえば厳しい温度環境下）における高い耐久性や安全性が求められている。

[0003] このような要求に対し、電気二重層キャパシタの耐久性を改善させるための方法が種々検討されている。例えば、特許文献1には、活性炭表面に存在する表面官能基に加えて、骨格内酸素量を制御することによりガスの発生を抑制し、電気二重層キャパシタの耐久性を向上させることを目的として、賦活処理により得られた活性炭を粉砕および分級後に高温下で熱処理する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2018/200769号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記特許文献1に記載されるように、活性炭表面の官能基量や骨格内酸素量を制御することは電気二重層キャパシタにおける充放電時のガスの発生量の低減に一定の効果をもたらす。しかしながら、電極材料である活性炭表面の官能基量や骨格内酸素量を適切に制御していても、経時的なガスの発生を抑制することは難しく、かかるガス発生量の変化に伴い容量維持率が低下することがあり、活性炭表面の官能基量および骨格内酸素量のみを制御することによる電気二重層キャパシタの耐久性の向上には限界があった。

[0006] 本発明は、充放電時のガス発生抑制効果に優れ、長期間にわたり高い容量維持率を実現し得る、電気二重層キャパシタの電極材料として好適な炭素質材料およびその製造方法、並びに、前記炭素質材料を用いた電気二重層キャパシタ用電極を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は、上記課題を解決するために、炭素質材料およびその製造方法について詳細に検討を重ねた結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、以下の好適な態様を包含する。

[1] 窒素吸着法によるBET比表面積が $1750\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、かつ、下記(1)、(2)および(3)：

(1) 窒素吸着法による吸着等温線に基づきHK法により算出される細孔容積が $0.76\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.91\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、粉体導電率が $13\text{ S}/\text{cm}$ 以上 $22\text{ S}/\text{cm}$ 以下であり、表面官能基量が $0.22\text{ meq}/\text{g}$ 以上 $0.29\text{ meq}/\text{g}$ 以下であり、水素含有量が 0.41 質量%以下である；

(2) 二酸化炭素吸脱着法による吸脱着等温線に基づきNLDF T法により算出される細孔容積が $0.37\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.41\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、表面官能基量が $0.22\text{ meq}/\text{g}$ 以上 $0.29\text{ meq}/\text{g}$ 以下であり、水素含有量が 0.41 質量%以下である；および、

(3) 水蒸気吸着法による吸着等温線に基づきHK法により算出される細孔容積(A)が $0.48\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.64\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、水蒸気

吸着法による吸着等温線に基づきHK法により算出される細孔径1.2nm以下の細孔容積(B)が $0.14\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.30\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、細孔容積(A)に対する細孔容積(B)の割合が25%以上59%以下である

のいずれかの条件を満たす、炭素質材料。

[2] 前記(2)または(3)の条件を満たし、かつ、粉体導電率が $13\text{ S}/\text{cm}$ 以上 $22\text{ S}/\text{cm}$ 以下である、前記[1]に記載の炭素質材料。

[3] 前記(3)の条件を満たし、かつ、表面官能基量が $0.22\text{ meq}/\text{g}$ 以上 $0.29\text{ meq}/\text{g}$ 以下である、前記[1]または[2]に記載の炭素質材料。

[4] 前記(3)の条件を満たし、かつ、水素含有量が0.41質量%以下である、前記[1]～[3]のいずれかに記載の炭素質材料。

[5] BJH法により測定される細孔径4nm以上の細孔容積が $0.07\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.18\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である、前記[1]～[4]のいずれかに記載の炭素質材料。

[6] アルカリ金属の含有量が40ppm以下である、前記[1]～[5]のいずれかに記載の炭素質材料。

[7] 炭素質材料がヤシ殻由来の炭素前駆体に由来する、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電気二重層キャパシタ用電極材料。

[9] 炭素前駆体を炭化後、賦活して得られる活性炭をアルカリ性溶液中でアルカリ洗浄する工程、および、

前記アルカリ洗浄後の活性炭を酸洗浄した後、 1100°C 以上 1300°C 以下で熱処理する工程

を含む、前記[1]～[7]のいずれかに記載の炭素質材料の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、充放電時のガス発生抑制効果に優れ、長期間にわたり高

い容量維持率を実現し得る、電気二重層キャパシタの電極材料として好適な炭素質材料およびその製造方法、並びに、前記炭素質材料を用いた電気二重層キャパシタ用電極を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]シート状の電極組成物を示す図である。

[図2]導電性接着剤が塗布された集電体（エッチングアルミニウム箔）を示す図である。

[図3]シート状の電極組成物と集電体を接着しアルミニウム製タブを超音波溶接した分極性電極を示す図である。

[図4]袋状の外装シートを示す図である。

[図5]電気化学デバイスを示す図である。

[図6]実施例および比較例における容量維持率変化率を示すグラフである。

[図7]実施例および比較例におけるガス発生量変化率を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。なお、本発明の範囲はここで説明する実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を損なわない範囲で種々の変更をすることができる。

[0011] <炭素質材料>

本発明の炭素質材料は、窒素吸着法によるBET比表面積が $1750\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、窒素吸着法による吸着等温線に基づきHK法により算出される細孔容積が $0.76\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.91\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、粉体導電率が $13\text{ S}/\text{cm}$ 以上 $22\text{ S}/\text{cm}$ 以下であり、表面官能基量が $0.22\text{ meq}/\text{g}$ 以上 $0.29\text{ meq}/\text{g}$ 以下であり、かつ、水素含有量が 0.41 質量%以下である。

[0012] 本発明の炭素質材料の窒素吸着法によるBET比表面積（以下、「BET比表面積」ともいう）は $1750\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、好ましくは $1800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $1850\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。BET比表面積が $1750\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、単位質量あたりの静電容量が小さくなり、容量

維持率も低下しやすくなる。また、平均細孔径が相対的に小さくなるため、大電流下における充放電時に細孔内での非水系電解質イオンの拡散抵抗によると思われる抵抗が増加する傾向にある。一方、本発明の炭素質材料のBET比表面積は $2100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、好ましくは $2050\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。BET比表面積が $2100\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、炭素質材料の微細孔が多くなる傾向にあり、ガス発生量自体が増加しやすくなるとともに、経時的にガスが発生しやすくなる。これにより、電気二重層キャパシタに用いた場合に容量維持率が低下しやすくなる。また、得られる電極の嵩密度が低下し、単位体積あたりの静電容量が低下する傾向にあり、電気二重層キャパシタに用いた場合にその性能が低下することがある。

なお、本発明において、BET比表面積は窒素吸着法により算出することができ、例えば、後述の実施例に記載の方法により算出することができる。

[0013] 従来、電気二重層キャパシタの初期容量を大きくするための有効な手段として、炭素質材料に微細孔を設けて細孔容積を大きくすることが知られている。一方、微細孔内には水分が吸着して存在しやすくなる。このような水分は微細孔内に強く固着していることが多く、例えば炭素質材料から電極を形成する際に十分な乾燥工程を経ても完全に除去することは難しい。このため、微細孔内に残存する微量の水分が時間の経過とともに電解液中に流出したり、水自体が分解したりすることによりガスが発生しやすくなり、かかるガス発生量の変化に伴い電気二重層キャパシタの容量が低下しやすくなる。

本発明の炭素質材料は、主にミクロ孔領域の細孔容積を特定の範囲に制御し、該細孔容積の測定／算出方法に応じて、適切な指標となる物性（例えば、粉体伝導率や表面官能基量等）を前記細孔容積の制御との組み合わせにおいて制御することによって、電気二重層キャパシタの高い初期容量を確保するとともに、水分が固着しやすい微細孔の存在を低減することでガス発生量の経時的な変化が生じにくく、長期間にわたり高い容量維持率を実現し得るものである。

[0014] 本発明の一態様において、本発明の炭素質材料は、上記BET比表面積を

有し、かつ、窒素吸着法による吸着等温線に基づきHK法により算出される細孔容積が $0.76\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.91\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、粉体導電率が $13\text{ S}/\text{cm}$ 以上 $22\text{ S}/\text{cm}$ 以下であり、表面官能基量が $0.22\text{ meq}/\text{g}$ 以上 $0.29\text{ meq}/\text{g}$ 以下であり、水素含有量が 0.41 質量%以下である。以下、該態様の炭素質材料を、本発明の第一態様の炭素質材料という。また、本明細書において、単に本発明の炭素質材料という場合は、原則として前記第一態様、並びに、後述する第二態様および第三態様をまとめていうものとする。

[0015] 窒素吸着法による吸着等温線に基づきHK法により算出される、主にミクロ孔領域の細孔容積（以下、「細孔容積（N）」ともいう）を $0.76\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の範囲に制御することによって、比表面積を大きくすることで電気二重層キャパシタの高い初期容量を確保するとともに、 $0.91\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下の範囲に制御することにより、水分が固着しやすい微細孔の存在を低減することでガス発生量の経時的な変化が生じにくく、長期間にわたり高い容量維持率を実現し得る炭素質材料を得ることができる。長期間にわたるガス発生抑制効果およびより高い容量維持率を得るために、本発明の第一態様の炭素質材料における上記細孔容積（N）は、好ましくは $0.78\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.80\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $0.82\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、また、好ましくは $0.90\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、より好ましくは $0.89\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $0.88\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

ここで、HK法とは、一般にミクロ孔（ 2 nm 未満の細孔）の解析に用いられる計算方法であり、Horvath Kawazoeらによって提唱された方法である。本発明において、窒素吸着法によって測定した窒素吸着等温線に対し、HK法を適用することによって、上記細孔容積（N）を算出することができる。

[0016] 本発明の第一態様の炭素質材料の粉体導電率は $13\text{ S}/\text{cm}$ 以上 $22\text{ S}/\text{cm}$ 以下である。粉体導電率が上記上限値以下であると、炭素質材料の炭素

結晶構造の過度な発達を抑制することができ、それに伴う炭素質材料の細孔の収縮を抑制できるため、重量当たりの初期静電容量が大きくなる。また、粉体導電率が上記下限値以上であると、炭素質材料の炭素結晶構造が十分に発達した状態にあり結晶性が高くなることにより、炭素自身の電気伝導度が向上することで、充放電時の電流漏れによる抵抗増加を抑制でき、容量維持率を向上させることができる。上記効果をより高めるために、粉体導電率は好ましくは 13.5 S/cm 以上、より好ましくは 14 S/cm 以上であり、また、好ましくは 21.5 S/cm 以下である。

なお、本発明において炭素質材料の粉体導電率は、荷重 12 kN における粉体抵抗測定により測定することができ、例えば、後述の実施例に記載の方法に従い算出することができる。

[0017] 本発明の第一態様の炭素質材料において、表面官能基量は 0.22 meq/g 以上 0.29 meq/g 以下である。炭素質材料の表面に存在する表面官能基（酸性官能基）量が上記上限以下であると、電気二重層キャパシタにおけるガス発生をより効果的に抑制することができ、電気二重層キャパシタの容量維持率の向上が期待できる。このため、電気二重層キャパシタの耐久性、特にガス発生量の低減および容量維持率向上の観点からは、炭素質材料の表面官能基量は少ないほどよく、好ましくは 0.28 meq/g 以下である。一方、表面官能基量が少なくなりすぎると電極の成形性が低くなる傾向にあるため、表面官能基量の下限は、好ましくは 0.23 meq/g 以上、より好ましくは 0.24 meq/g 以上である。

なお、本発明において表面官能基とは、主に、酸素を含有し、塩基性物質を吸着する酸性官能基を意味し、例えば、水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、ラクトン基等が挙げられる。これらの表面官能基量は、例えば、後述の実施例に記載の方法に従い測定することができる。

[0018] 本発明の第一態様の炭素質材料における水素含有量は 0.41 質量\% 以下である。炭素質材料における水素含有量が上記上限以下であると、炭素結晶構造が十分に発達した状態にあり結晶性が高くなる傾向にある。したがって

、炭素質材料における水素含有量は、好ましくは0.40質量%以下、より好ましくは0.35質量%以下、さらに好ましくは0.30質量%以下である。炭素質材料における水素含有量が低いほど結晶性は高くなる傾向にあり、電気二重層キャパシタ用電極材料に用いた場合に容量維持率の向上をもたらしやすい。したがって、炭素質材料における水素含有量は低いほど好ましく、その下限値は特に限定されるものではないが、製造効率の観点からは通常0.05質量%以上であり、好ましくは0.10質量%以上である。

本発明において、炭素質材料の水素含有量は、例えば、後述の実施例に記載の方法に従い測定することができる。

[0019] 本発明の別の態様において、本発明の炭素質材料は、上記BET比表面積を有し、かつ、二酸化炭素吸脱着法による吸脱着等温線に基づきNLDFT法により算出される細孔容積が $0.37\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.41\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、表面官能基量が 0.22 meq/g 以上 0.29 meq/g 以下であり、水素含有量が0.41質量%以下である。以下、該態様の炭素質材料を、本発明の第二態様の炭素質材料という。

[0020] 二酸化炭素吸脱着法による吸脱着等温線に基づきNLDFT法（非局在化密度汎関数法、Non Localized Density Functional Theory）により算出される、主にミクロ孔領域の細孔容積（以下、「細孔容積（C）」ともいう）を $0.37\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の範囲に制御することによって、比表面積を大きくすることで電気二重層キャパシタの高い初期容量を確保するとともに、 $0.41\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下の範囲に制御することにより、水分が固着しやすい微細孔の存在を低減することでガス発生量の経時的な変化が生じにくく、長期間にわたり高い容量維持率を実現し得る炭素質材料を得ることができる。二酸化炭素吸脱着法を用いることにより、炭素質材料における細孔容積の測定に従来広く用いられる窒素吸着法を用いた場合には検出され難いより小さなサイズの微細孔（例えば、 $0.31\sim 1.47\text{ nm}$ の細孔）の存在を確認することができる。水分が固着しやすく、かつ、その水分を除去することが難しいこのような小さなサイズの微細孔

の存在を制御することにより、電極材料とした場合に、高い初期容量および容量維持率を実現し、かつ、長期間にわたりガス発生を抑制する効果に優れた炭素質材料を得ることができる。本発明の第二態様の炭素質材料における上記細孔容積 (C) は、好ましくは $0.40 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、より好ましくは $0.39 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

二酸化炭素吸脱着法による吸脱着等温線に基づく N L D F T 法による細孔容積 (C) の測定および算出は、例えば実施例に記載の方法に従い行うことができる。

[0021] 本発明の第二態様の炭素質材料において、表面官能基量は $0.22 \text{ meq}/\text{g}$ 以上 $0.29 \text{ meq}/\text{g}$ 以下である。表面官能基 (酸性官能基) 量が上記上限以下であると、電気二重層キャパシタにおけるガス発生をより効果的に抑制することができ、電気二重層キャパシタの容量維持率の向上が期待できる一方、表面官能基量が少なくなりすぎると電極の成形性が低くなる傾向にある。本発明の第二態様の炭素質材料における表面官能基 (酸性官能基) 量の好適な範囲は、先に記載の第一態様の炭素質材料における表面官能基量の好適な範囲と同じである。

[0022] 本発明の第二態様の炭素質材料における水素含有量は 0.41 質量%以下である。炭素質材料における水素含有量が上記上限以下であると、炭素結晶構造が十分に発達した状態にあり結晶性が高くなる傾向にあり、水素含有量が低いほど結晶性は高くなる傾向にあつて、電気二重層キャパシタ用電極材料に用いた場合に容量維持率の向上をもたらしやすい。本発明の第二態様の炭素質材料における水素含有量の好適な範囲は、先に記載の第一態様の炭素質材料における水素含有量の好適な範囲と同じである。

[0023] 本発明の第二態様の炭素質材料の粉体導電率は $13 \text{ S}/\text{cm}$ 以上 $22 \text{ S}/\text{cm}$ 以下であることが好ましい。粉体導電率が上記上限値以下であると、炭素質材料の炭素結晶構造の過度な発達を抑制することができ、それに伴う炭素質材料の細孔の収縮を抑制できるため、重量当たりの初期静電容量が大きくなりやすく、粉体導電率が上記下限値以上であると、炭素質材料の炭素結

晶構造が十分に発達した状態にあり結晶性が高くなることにより、炭素自身の電気伝導度が向上することで、充放電時の電流漏れによる抵抗増加を抑制でき、容量維持率を向上させることができる。本発明の第二態様の炭素質材料における粉体導電率のより好適な範囲は、先に記載の第一態様の炭素質材料における粉体導電率の好適な範囲と同じである。

[0024] 本発明の別の一態様において、本発明の炭素質材料は、上記BET比表面積を有し、かつ、水蒸気吸着法による吸着等温線に基づきHK法により算出される細孔容積(A)が $0.48\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.64\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、水蒸気吸着法による吸着等温線に基づきHK法により算出される細孔径 1.2 nm 以下の細孔容積(B)が $0.14\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.30\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、細孔容積(A)に対する細孔容積(B)の割合が25%以上59%以下である。以下、該態様の炭素質材料を、本発明の第三態様の炭素質材料という。

[0025] 水蒸気吸着法による吸着等温線に基づきHK法により算出される、主にミクロ孔領域の細孔容積(以下、「細孔容積(A)」ともいう)を $0.48\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の範囲に制御することにより、比表面積を大きくすることで電気二重層キャパシタの高い初期容量を確保するとともに、 $0.64\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下の範囲に制御することによって、水分が固着しやすい微細孔の存在を低減することでガス発生量の経時的な変化が生じにくく、長期間にわたり高い容量維持率を実現し得る炭素質材料を得ることができる。水蒸気吸着法を用いることにより、炭素質材料における細孔容積の測定に従来広く用いられる窒素吸着法を用いた場合には検出され難い非常に小さなサイズの微細孔(例えば、 $0.31\sim 1.94\text{ nm}$ の細孔)の存在を確認することができる。水分が固着しやすく、かつ、その水分を除去することが難しいこのような小さなサイズの微細孔の存在を制御することにより、電極材料とした場合に、高い初期容量および容量維持率を実現し、かつ、長期間にわたりガス発生を抑制する効果に優れた炭素質材料を得ることができる。本発明の第三態様の炭素質材料における上記細孔容積(A)は、好ましくは $0.49\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、

より好ましくは $0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $0.54 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、また、好ましくは $0.62 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、より好ましくは $0.60 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

水蒸気吸着法による吸着等温線に基づくHK法による細孔容積の測定および算出は、例えば実施例に記載の方法に従い行うことができる。

[0026] 本発明の第三態様の炭素質材料においては、水蒸気吸着法による吸着等温線に基づきHK法により算出される細孔径 1.2 nm 以下の細孔容積（以下、「細孔容積（B）」ともいう）が $0.14 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。水蒸気吸着法により検出される細孔径 1.2 nm 以下の細孔容積（B）が $0.14 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることにより、電極材料として用いる際に十分な初期容量を確保しやすく、かつ、 $0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることにより、水分が固着しやすく水分の除去が困難となる極小さな微細孔の存在が低減され、経時的なガス発生を効果的に抑制することができる。これにより、長期間にわたり高い容量維持率を実現し得る炭素質材料を得ることができる。本発明の第三態様の炭素質材料において、細孔容積（B）は、好ましくは $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、また、好ましくは $0.29 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、より好ましくは $0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

[0027] 本発明の第三態様の炭素質材料において、細孔容積（A）に対する細孔容積（B）の割合〔 $(B)/(A) \times 100$ 〕は 25% 以上 59% 以下である。細孔容積（A）に対する細孔容積（B）の割合が上記範囲であると、ガス発生の原因となり得る水分が吸着しやすい微細孔が低減する一方で、電極材料として要求される高い初期容量や容量維持率を確保するために有利となる細孔が適度に存在するため、電極材料として用いる際に、高い初期容量を実現するために重要となる電極密度の向上と、細孔容積の増大に伴い生じやすくなる微細孔に吸着した水分に起因する経時的なガス発生の抑制とを両立しやすくなる。本発明の第三態様の炭素質材料において、細孔容積（A）に対する細孔容積（B）の割合は、好ましくは 55% 以下、より好ましくは 50% 以下、さらに好ましくは 45% 以下、特に好ましくは 43% 以下である。

[0028] 本発明の第三炭素質材料の粉体導電率は、好ましくは 1.3 S/cm 以上 2.2 S/cm 以下である。粉体導電率が上記上限値以下であると、炭素質材料の炭素結晶構造の過度な発達を抑制することができ、それに伴う炭素質材料の細孔の収縮を抑制できるため、重量当たりの初期静電容量が大きくなりやすく、粉体導電率が上記下限値以上であると、炭素質材料の炭素結晶構造が十分に発達した状態にあり結晶性が高くなることにより、炭素自身の電気伝導度が向上することで、充放電時の電流漏れによる抵抗増加を抑制でき、容量維持率を向上させることができる。本発明の第三態様の炭素質材料における粉体導電率のより好適な範囲は、先に記載の第一態様の炭素質材料における粉体導電率の好適な範囲と同じである。

[0029] 本発明の第三態様の炭素質材料において、表面官能基量は、好ましくは 0.22 meq/g 以上 0.29 meq/g 以下である。表面官能基（酸性官能基）量が上記上限以下であると、電気二重層キャパシタにおけるガス発生をより効果的に抑制することができ、電気二重層キャパシタの容量維持率の向上が期待できる一方、表面官能基量が少なくなりすぎると電極の成形性が低くなる傾向にある。本発明の第三態様の炭素質材料における表面官能基（酸性官能基）量の好適な範囲は、先に記載の第一態様の炭素質材料における表面官能基量の好適な範囲と同じである。

[0030] 本発明の第三態様の炭素質材料における水素含有量は 0.41 質量%以下であることが好ましい。炭素質材料における水素含有量が上記上限以下であると、炭素結晶構造が十分に発達した状態にあり結晶性が高くなる傾向にあり、水素含有量が低いほど結晶性は高くなる傾向にあつて、電気二重層キャパシタ用電極材料に用いた場合に容量維持率の向上をもたらしやすい。本発明の第三態様の炭素質材料における水素含有量の好適な範囲は、先に記載の第一態様の炭素質材料における水素含有量の好適な範囲と同じである。

[0031] 本発明の上記第一態様、第二態様および第三態様の炭素質材料において、BJH法により測定される細孔径 4 nm 以上の細孔容積（以下、「細孔容積（BJH）」ともいう）は、好ましくは $0.07 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、より好まし

くは $0.08\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $0.09\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、また、好ましくは $0.18\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、より好ましくは $0.17\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $0.16\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。細孔径 4 nm 以上の細孔容積（BJH）が上記下限値以上であると、電気二重層キャパシタに用いた際にガス発生の原因となる、比較的水分が固着しやすい微細孔の少ない炭素質材料となりやすく、電気二重層キャパシタの容量維持率や耐久性の向上につながる。一方、細孔径 4 nm 以上の細孔容積（BJH）が上記上限値以下であると、高い初期容量を確保することができ、また、電極の嵩密度が向上し、単位容積当たりの静電容量が高くなる傾向にある。

ここで、BJH法とは、CI法、DH法と同様に、一般にメソ孔（ 2 nm 以上 50 nm 以下の細孔）の解析に用いられる計算方法であり、Barrett, Joyner, Halendaらによって提唱された方法である。本発明において、窒素吸着法によって測定した窒素吸着等温線に対し、BJH法を適用することによって、上記細孔容積を算出することができる。

[0032] 本発明の上記第一態様、第二態様および第三態様の炭素質材料のアルカリ金属含有量は、好ましくは 40 ppm 以下、より好ましくは 35 ppm 以下、さらに好ましくは 30 ppm 以下である。炭素質材料に含有され得るアルカリ金属種としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウムが挙げられる。特に、ナトリウムやカリウムは、一般に炭素質材料中に比較的多く存在するため、これらの含有量を制御することは、炭素質材料の品質向上に有利である。複数種のアルカリ金属が含まれる場合、各アルカリ金属の含有量が上記上限値以下であることが好ましく、全アルカリ金属の含有量の合計が上記上限値以下であることがより好ましい。アルカリ金属含有量が上記上限以下であると、アルカリ金属元素が電解液中に溶出し難くなり再析出による短絡が起きにくくなる。また、アルカリ金属による炭素質材料の細孔の閉塞が起りにくいため、充放電容量が高くなる傾向にある。本発明の炭素質材料のアルカリ金属含有量の下限値は特に限定されるものではなく、少なければ少ないほど好ましいが、通常、 1 ppm 以上であり、例えば 3 ppm 以上

であってよい。炭素質材料のアルカリ金属含有量は、例えば、後述の本発明の炭素質材料の製造方法において、アルカリ洗浄や酸洗浄によって上記量に調整できる。本発明の炭素質材料のアルカリ金属含有量は、例えば、後述の実施例に記載の方法によって測定することができる。

[0033] <炭素質材料の製造方法>

本発明の第一態様、第二態様および第三態様の炭素質材料は、それぞれ、例えば、

炭素前駆体を炭化後、賦活して得られる活性炭をアルカリ性溶液中でアルカリ洗浄する工程（以下、「アルカリ洗浄工程」ともいう）、および、

前記アルカリ洗浄後の活性炭を酸洗浄した後、 1100°C 以上 1300°C 以下で熱処理する工程（以下、「熱処理工程」ともいう）

を含む方法により製造することができる。

[0034] また、上記製造方法は、上記工程に加えて、例えば、

(i) 酸洗浄した後、 $500\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の酸化性ガス雰囲気下で脱酸する工程（以下、「脱酸工程」ともいう）、

(ii) 原料となる炭素前駆体を賦活処理して活性炭を得る工程（以下、「賦活工程」ともいう）、および／または

(iii) 活性炭および／または炭素質材料の粉碎および／または分級工程を含んでいてもよい。

[0035] 本発明の炭素質材料の原料となる炭素前駆体は、炭化後、賦活することによって活性炭を形成するものであれば特に制限されず、植物由来の炭素前駆体、鉱物由来の炭素前駆体、天然素材由来の炭素前駆体および合成素材由来の炭素前駆体などから広く選択することができる。有害不純物を低減する観点、環境保護の観点および商業的な観点からは、本発明の炭素質材料は、植物由来の炭素前駆体に基づくものであることが好ましく、言い換えると、本発明の炭素質材料の原料となる炭素前駆体が植物由来であることが好ましい。

[0036] 鉱物由来の炭素前駆体としては、例えば石油系および石炭系ピッチ、コー

クスが挙げられる。天然素材由来の炭素前駆体としては、例えば木綿、麻などの天然繊維、レーヨン、ビスコースレーヨンなどの再生繊維、アセテート、トリアセテートなどの半合成繊維の炭化物が挙げられる。合成素材由来の炭素前駆体としては、例えばナイロンなどのポリアミド系、ビニロンなどのポリビニルアルコール系、アクリルなどのポリアクリロニトリル系、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系、ポリウレタン、フェノール系樹脂、塩化ビニル系樹脂の炭化物が挙げられる。

[0037] 植物由来の炭素前駆体としては、特に限定されないが、例えば木材、木炭、もみ殻、ヤシ殻、パーム殻などの果実殻、珈琲豆、茶葉、サトウキビ、果実（例えば、みかん、バナナ）、藁、籾殻、広葉樹、針葉樹、竹が例示されるが、これらに限定されない。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。これらの植物原料を、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。これらの植物原料の中でも、入手が容易で種々の特性を有する炭素質材料を製造できることから、ヤシ殻が好ましい。

[0038] ヤシ殻としては、特に限定されないが、例えばパームヤシ（アブラヤシ）、ココヤシ、サラク、オオミヤシ等のヤシ殻が挙げられる。これらのヤシ殻を、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。ヤシを、食品、洗剤原料、バイオディーゼル油原料等として利用した後に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ヤシ殻が、入手容易性の観点から特に好ましい。

[0039] ヤシ殻を仮焼成してチャー（ヤシ殻チャー）の形態で入手することが可能で、これを素原料として使用することが好ましい。ここで、チャーとは、一般的には石炭を加熱した際に溶融軟化しないで生成する炭素分に富む粉末状の固体をいうが、ここでは有機物を加熱し、溶融軟化しないで生成する炭素分に富む粉末状の固体も指すこととする。ヤシ殻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く、当該分野において既知の方法を用いて製

造することができる。例えば、原料となるヤシ殻を、例えば、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン、一酸化炭素もしくは燃料排ガスなどの不活性ガス、これら不活性ガスの混合ガス、またはこれら不活性ガスを主成分とする他のガスとの混合ガスの雰囲気下、400～800℃程度の温度で焼成する（炭化处理）することによって製造することができる。

[0040] <賦活工程>

本発明の炭素質材料の製造において好適な原料であるヤシ殻由来の活性炭は、例えば、炭化处理した上記炭素前駆体やヤシ殻チャーを賦活処理することにより得ることができる。賦活処理とは、炭素前駆体の表面に細孔を形成し多孔質の炭素質物質に変える処理であり、これにより大きな比表面積および細孔容積を有する活性炭を得ることができる。賦活処理を行わず、炭素前駆体をそのまま用いた場合には、得られる炭素質物質の比表面積や細孔容積が十分でなく、電極材料に用いた場合に、十分に高い初期容量を確保することが困難となる。賦活処理は、当該分野において一般的な方法により行うことができ、主に、ガス賦活処理と薬剤賦活処理の2種類の処理方法を挙げることができる。

[0041] ガス賦活処理としては、例えば、水蒸気、二酸化炭素、空気、酸素、燃焼ガス、またはこれらの混合ガスの存在下、炭素前駆体を加熱する方法が知られている。また、薬剤賦活処理としては、例えば、塩化亜鉛、塩化カルシウム、リン酸、硫酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどの賦活剤を炭素前駆体と混合し、不活性ガス雰囲気下で加熱する方法が知られている。本発明においては、薬剤賦活は残留する薬剤を取り除く工程が必要となり製造方法が煩雑となるため、ガス賦活処理を用いることが好ましい。

[0042] ガス賦活処理として水蒸気賦活を採用する場合、効率良く賦活を進行させる観点から、炭化处理の際に用いたものと同様の不活性ガスと水蒸気との混合物を用いることが好ましく、その際の水蒸気分圧は10～60%の範囲であることが好ましい。水蒸気分圧が10%以上であると賦活を十分に進行

させやすく、60%以下であると、急激な賦活反応を抑制し、反応をコントロールしやすい。

[0043] 水蒸気賦活において供給する賦活ガスの総量は、炭素前駆体100質量部に対して、好ましくは50~10000質量部以上、より好ましくは100~5000質量部以上、さらに好ましくは200~3000質量部以上である。供給する賦活ガスの総量が上記範囲内であると、賦活反応をより効率よく進行させることができる。

[0044] 活性炭の比表面積や細孔容積は、炭素前駆体の賦活処理方法およびその条件等を変えることにより制御することができる。例えば、水蒸気賦活処理により活性炭を得る場合、用いるガスや加熱温度および時間等により制御することができる。水蒸気賦活処理において、得られる活性炭の比表面積や細孔径は、加熱温度が低いと小さくなる傾向にあり、加熱温度が高いと大きくなる傾向にある。本発明において、水蒸気賦活処理により活性炭を得る場合、その加熱温度（賦活温度）は用いるガスの種類にもよるが、通常700~1100℃であり、800~1000℃であることが好ましい。また、加熱時間や昇温速度は特に限定されるものではなく、加熱温度、所望する活性炭の比表面積等に応じて適宜決定すればよい。

[0045] 賦活処理により得られる活性炭のBET比表面積や細孔容積は、賦活処理の条件等により適宜調整することができる。活性炭のBET比表面積や細孔容積を適宜調整しておくことにより、その後続くアルカリ洗浄工程および熱処理工程を経て得られる炭素質材料のBET比表面積や細孔容積を本発明の炭素質材料として適切な範囲に制御しやすくなる。

[0046] 所望の比表面積および細孔容積を得るために、必要に応じて、賦活処理は1回または2回以上実施してもよい。賦活処理を2回以上実施する場合、例えば、1回目の賦活（以下、「一次賦活」ともいう）後の活性炭を、酸を用いて洗浄する工程を含んでいてもよい。一次賦活後に酸洗浄を施すことにより炭素質材料に含まれるアルカリ金属類やアルカリ土類金属類などの不純物を低減または除去することができ、賦活処理による細孔径の過度な発達を抑

制することができる。また、不純物を一次賦活後にいったん除去してからさらなる賦活（以下、「二次賦活」ともいう）を行うことにより、体積あたりの静電容量を低下させやすいメソ細孔が多くなりすぎることを防止することができる。二次賦活を行うことによって、アルカリ洗浄におけるアルカリ濃度やアルカリ洗浄時および／または加熱処理時の温度を低くし得る場合があり、作業性やエネルギー効率等の面において有利となり得る。

[0047] 一次賦活後の酸洗浄は、一次賦活後の活性炭を、酸を含む洗浄液に浸漬すること等によって行うことができる。酸洗浄後、残留した酸を除去するためにイオン交換水で十分に洗浄して乾燥後、再度賦活処理することで二次賦活した活性炭が得られる。

[0048] 前記賦活後の酸洗浄の条件は、特に限定されるものでなく、用いる酸の種類、濃度、洗浄温度や洗浄時間等は適宜決定すればよく、後述するアルカリ洗浄後の酸洗浄工程におけるものと同様の条件等を採用し得る。また、2回目以降の賦活の条件も特に限定されるものでなく、一次賦活と同様に、加熱温度や加熱時間等は所望する活性炭の比表面積や細孔容積等に応じて適宜決定すればよい。

[0049] <アルカリ洗浄工程>

本発明の炭素質材料の製造方法は、賦活後の活性炭をアルカリ性溶液で洗浄する工程を含む。アルカリ洗浄工程は、前記活性炭をアルカリ性洗浄液で洗浄することにより、アルカリに溶解する金属類成分や微量に存在する固定化されていない炭素（炭化水素類）を除去し活性炭の炭素純度を向上するための工程である。また、アルカリ洗浄することで活性炭中に含まれるケイ素元素等の不純物を除去することができる。これにより、電気二重層キャパシタ用の電極として用いた場合に電解液と反応する活性点が少なくなり、電解液の分解反応を抑制することができるため、充放電時のガス発生量をより効果的に低減することができる。アルカリ洗浄工程は、賦活後に得られた活性炭をアルカリ性洗浄液に浸漬する方法、賦活後の活性炭をアルカリと気相で反応させる方法等によって行うことができるが、工程の簡略化や操作性、コ

ストの観点から、アルカリ性洗浄液に浸漬する方法が好ましい。

[0050] アルカリ性洗浄液に用い得るアルカリ性物質としては、例えばアルカリ金属水酸化物が挙げられ、アルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。中でも、工程の操作性やコスト等の観点から、水酸化ナトリウムが好ましい。これらのアルカリ性物質は単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。上記アルカリ性物質を溶解する溶媒としては、特に限定されないが、水が好ましい。

[0051] 洗浄液中のアルカリ性物質の濃度は特に限定されるものではなく、用いるアルカリ性物質の種類、洗浄温度や時間、活性炭量に対する液量の比率等に応じて適宜調整してよい。洗浄液のアルカリ濃度は、好ましくは 0.001 mol/l 以上 10 mol/l 以下であり、より好ましくは 0.01 mol/l 以上 2 mol/l 以下である。アルカリ洗浄濃度が上記範囲内であると、微量炭化水素や金属類が除去され、アルカリ金属の残留量を少なくできる。

[0052] アルカリ洗浄の洗浄液のpHは、特に限定されるものではなく、用いる洗浄液の種類等に応じて適宜調節してよいが、通常10以上であり、好ましくは12以上である。

[0053] アルカリ洗浄を行う際の温度は、特に限定されるものではなく、用いるアルカリ性物質の種類、アルカリ濃度、アルカリ洗浄方法、アルカリ洗浄時間等に応じて適宜決定すればよい。例えば、アルカリ性洗浄液による洗浄温度は、例えば 5°C 以上であってよく、好ましくは 10°C 以上、より好ましくは 20°C 以上である。また、例えば 110°C 以下であってよく、好ましくは 100°C 以下、より好ましくは 98°C 以下、さらに好ましくは 95°C 以下である。アルカリ洗浄液の温度が上記範囲内であると、微量の炭化水素や金属類を除去しやすくなる。

[0054] アルカリ洗浄の時間は、特に限定されるものではなく、用いるアルカリ性物質の種類、アルカリ濃度、アルカリ洗浄方法、アルカリ洗浄温度等に応じ

て適宜決定すればよい。アルカリ洗浄時間は、通常、5分以上であり、好ましくは10分以上、より好ましくは15分以上である。また、例えば300分以下であってよく、好ましくは180分以下、より好ましくは120分以下である。アルカリ洗浄時間が上記範囲内であると、微量の炭化水素や金属類を除去しやすくなる。

[0055] 活性炭をアルカリ性洗浄液に浸漬することによりアルカリ洗浄を行う場合、その方法としては、洗浄容器内に入れた洗浄液中に活性炭を所定の時間浸漬した後、全てのまたは一部の洗浄液を脱液し、新たに洗浄液を添加して浸漬—脱液を繰り返す方法であっても、洗浄容器内へ連続的に供給される新しい洗浄液中で活性炭を所定の時間浸漬する行う方法であってもよい。

[0056] アルカリ洗浄を行う活性炭に対するアルカリ性洗浄液の割合は、用いるアルカリ性物質の種類、アルカリ濃度、アルカリ洗浄温度および時間等に応じて適宜決定すればよい。例えば、洗浄液の質量に対する、浸漬させる活性炭の質量は、通常3～50質量%であり、好ましくは5～30質量%である。上記範囲内であれば、洗浄液に溶出した不純物が洗浄液から析出しにくく、活性炭への再付着を抑制しやすく、また、容積効率が適切となるため経済性の観点から望ましい。

[0057] アルカリ洗浄を行う雰囲気は特に限定されず、例えば、大気雰囲気中でも、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下でもよい。

[0058] 活性炭をアルカリ洗浄後、残留した洗浄液を除去するため、活性炭を水洗してもよい。

[0059] <酸洗浄工程>

本発明の炭素質材料の製造方法は、アルカリ洗浄後の活性炭を酸、好ましくは酸性溶液で洗浄することを含む。アルカリ洗浄後の活性炭を酸洗浄することにより、活性炭中に含まれる金属成分等の不純物を低減、除去することができる。アルカリ洗浄後の酸洗浄は、酸を含む洗浄液にアルカリ洗浄後の活性炭を浸漬すること等によって行うことができる。酸洗浄工程では、原料活性炭を酸（例えば塩酸）で洗浄後、水洗してもよく、酸洗と水洗を繰り返

すなど、水洗と酸洗を適宜組合せてもよい。

[0060] 酸洗浄液には、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸や、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸および酒石酸、クエン酸等の飽和カルボン酸、安息香酸およびテレフタル酸等の芳香族カルボン酸等の有機酸を用いることが好ましく、中でも、活性炭を酸化することがない塩酸による洗浄がより好ましい。酸洗浄液として塩酸を用いる場合、塩酸の濃度は0.1～3.0%であることが好ましく、0.3～1.0%であることがより好ましい。塩酸濃度が低過ぎると、不純物を除去するために酸洗回数を増やす必要があり、逆に高過ぎると、残留する塩酸が多くなることから、上記範囲の濃度とすることにより、効率よく酸洗浄工程を行うことができ、生産性の面から好ましい。

[0061] 酸洗や水洗をする際の液温度は特に限定されるものではないが、好ましくは0～98℃であり、より好ましくは10～95℃であり、さらに好ましくは15～90℃である。原料活性炭を浸漬する際の洗浄液の温度が上記範囲内であれば、実用的な時間かつ装置への負荷を抑制した洗浄の実施が可能となるため望ましい。

[0062] 酸洗浄を行う雰囲気は特に限定されず、例えば、大気雰囲気中でも、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下でもよい。

[0063] <脱酸工程>

本発明の炭素質材料の製造方法は、酸洗浄後の活性炭に残留する酸洗浄液に由来する酸（例えば、塩酸等）を除去するための脱酸工程を含んでもよい。脱酸工程は、例えば、酸洗浄後の活性炭を酸化性ガス雰囲気下で短時間加熱し、活性炭と酸化性ガスを短時間接触させることにより、残留する酸を除去することにより行うことができる。

[0064] 酸化性ガスとしては、酸素、水蒸気、炭酸ガス、灯油やプロパンを燃焼して得られる燃焼ガスなどが挙げられる。これらの酸化性ガスは混合して使用しても構わないし、不活性ガスで希釈して使用しても構わない。なかでも、灯油やプロパンを燃焼して得られる燃焼ガス、燃焼ガスにスチームを添加したガスは、熱源としても利用できることからより好ましい。酸化性ガスの濃

度は、用いるガスの種類によって適宜決定すればよいが、スチームを添加した場合は、通常1～40%であり、炭酸ガスを添加した場合は2%以上が好ましい。

[0065] 酸化性ガスと活性炭を接触させるための処理温度としては、500～1000℃が好ましく、650～850℃がより好ましい。上記温度範囲内であると、活性炭の細孔構造に大きな変化を与えることなく脱酸工程を実施できるため好ましい。酸化性ガスと接触させる時間は、上記接触温度によって異なるが、通常30分～3時間程度である。

[0066] <熱処理工程>

本発明の炭素質材料の製造方法は熱処理工程を含む。前記アルカリ洗浄工程後に酸洗浄した活性炭を熱処理することによって、炭素構造を発達させるとともに、表面官能基を低減させることができる。熱処理温度としては1100℃以上1300℃以下が好ましい。熱処理温度が低すぎると炭素構造の発達が不十分となり、また表面官能基を十分に取り除くことができない。したがって本発明において熱処理温度は、より好ましくは1100℃を超え、さらに好ましくは1150℃以上、特に好ましくは1200℃以上である。また、高すぎると表面官能基は減少するが、活性炭の細孔収縮による比表面積の減少や活性炭エッジ面の減少によって十分な容量が得られなくなる。本発明の炭素質材料の製造方法においては、アルカリ洗浄工程を経てアルカリ金属類等を除去した活性炭に加熱処理を施すことにより、微細孔の収縮が促進しやすくなってガス発生の原因となり得る水分が吸着しやすい微細孔を低減させることができるとともに、上記特定の温度範囲内で加熱を行うことにより、電極材料として要求される高い初期容量や容量維持率を確保するために有利となる細孔を形成することができると考えられ、ガス発生抑制効果、並びに、初期容量および容量維持率の向上においてバランスよく機能し得る微細孔の形成および分布を実現し得る。

[0067] 熱処理時間は、熱処理温度、加熱方法、使用設備等に応じて適宜決定すればよく、通常0.1～10時間であり、好ましくは0.3時間以上、より好

ましくは0.5時間以上であり、また、好ましくは8時間以下、より好ましくは5時間以下である。前記範囲内において、熱処理温度や時間を選択、調整することにより、得られる炭素質材料が有するBET比表面積、細孔容積、粉体導電率および表面官能基量等を制御することができる。

[0068] 熱処理は、不活性ガス条件下、あるいは酸素または空気を遮断し、活性炭から発生するガス雰囲気下で行うことが好ましい。熱処理に用いられる不活性ガスとしては、例えば、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等が挙げられる。これらのガスは、1種のみを単独で用いてもよく、また、2種以上を混合した混合ガスとして用いてもよい。

[0069] 熱処理に用いる炉としては、例えばロータリキルン、流動層炉、固定層炉、移動層炉、移動床炉等各種形式の炉を使用することができ、原料の投入、製品の取り出しを連続的に行う連続炉、間欠的に行うバッチ炉の双方とも適用することができる。加熱手段としては所定の温度まで加熱可能な手段であれば問題なく、電気加熱やガス燃焼型加熱、高周波誘導加熱、通電加熱などが適用できる。また、これら加熱手段は単独で使用してもよいし、併用しても構わない。

[0070] <粉砕工程>

本発明の炭素質材料の製造方法は粉砕工程を含んでいてもよい。粉砕工程は、最終的に得られる炭素質材料の形状や粒径を所望する形状や粒径に制御するための工程である。最終的に所望する形状や粒径の炭素質材料が得られる限り、炭素質材料のいずれの段階で粉砕工程を行ってもよい。本発明の炭素質材料の粒子径は、特に限定されないが、電気二重層キャパシタ用途に使用する場合、平均粒子径は好ましくは1~15 μm 、より好ましくは2~10 μm となるよう炭素質材料を粉砕することが好ましい。

[0071] 粉砕に用いる粉砕機は、特に限定されるものではなく、例えば、コーンクラッシャー、ダブルロールクラッシャー、ディスククラッシャー、ロータリクラッシャー、ボールミル、遠心ロールミル、リングロールミル、遠心ボールミル、ジェットミルなどの公知の粉砕機を、単独でまたは組み合わせて

用いることができる。

[0072] <分級工程>

本発明の炭素質材料の製造方法は分級工程を含んでもよい。活性炭中の小粒子や大粒子を分級により取り除くことで、炭素質材料の粒子サイズを制御し、狭い粒度分布幅を有する炭素質材料を得ることが可能となる。このような微粒子除去により、電極構成時のバインダー量を少なくすることが可能となる。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、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。経済性の観点から、乾式分級機を用いることが好ましい。

[0073] 粉碎と分級とを、1つの装置を用いて実施することもできる。例えば、乾式の分級機能を備えたジェットミルを用いて、粉碎および分級を実施することができる。さらに、粉碎機と分級機とが独立した装置を用いることもできる。この場合、粉碎と分級とを連続して行うこともできるが、粉碎と分級とを不連続に行うこともできる。

[0074] <電気二重層キャパシタ用電極材料>

本発明の第一態様、第二態様および第三態様の炭素質材料は、それぞれ、各種電池デバイスの極材等として好適に用いることができる。特に、電気二重層キャパシタ用の電極材料として好適であり、本発明の炭素質材料を用いることにより、充放電時のガス発生量が低く、かつ、長期間にわたりガス発生量の変化が少ないことにより、長期間にわたり高い容量を維持することのできる電気二重層キャパシタを製造し得る。したがって、本発明の一実施態様においては、本発明の炭素質材料を含んでなる電気二重層キャパシタ用電極材料を提供することができる。この電気二重層キャパシタ用電極材料を用いて、電気二重層キャパシタ用電極や電気二重層キャパシタを提供することもできる。

[0075] 本発明の電気二重層キャパシタ用電極材料は、本発明の炭素質材料から製造することができる。例えば、本発明の炭素質材料と、導電性付与剤、バインダー、溶剤等の成分を混練し、混練物を塗工・乾燥等することにより本発明の電極材料得ることができる。また、前記電極材料に溶剤を添加してペーストを調製し、前記ペーストをアルミ箔等の集電板に塗布した後、溶媒を乾燥除去し、前記ペーストを金型に入れプレス成形する方法などによって、電気二重層キャパシタ用電極を製造することができる。

[0076] 電極材料に使用される導電性付与剤としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等を用いることができる。バインダーとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系高分子化合物や、カルボキシメチルセルロース、スチレン-ブタジエンゴム、石油ピッチ、フェノール樹脂等を用いることができる。また、溶剤としては、例えば、水、メタノール、エタノールなどのアルコール類、ヘキサン、ヘプタンなどの飽和炭化水素、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素、アセトン、エチルメチルケトンなどのケトン類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミドなどのアミド類、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドンなどの環状アミド類等を用いることができる。

[0077] さらに、上記電気二重層用電極を用いて、電気二重層キャパシタを製造し得る。電気二重層キャパシタは、一般に、電極、電解液、およびセパレータを主要構成とし、一对の電極間にセパレータを配置した構造となっている。電解液としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、メチルエチルカーボネート等の有機溶剤にアミジン塩を溶解した電解液、過塩素酸の4級アンモニウム塩を溶解した電解液、4級アンモニウムやリチウム等のアルカリ金属の四フッ化ホウ酸塩や六フッ化リン酸塩を溶解した電解液、4級ホスホニウム塩を溶解した電解液等が挙げられる。また、セパレータとしては、例えば、セルロース、ガラス繊維、または、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微孔フ

ィルムが挙げられる。電気二重層キャパシタは、例えば、これらの主要な構成を、従来当該分野において一般的な方法により配置することにより製造することができる。

[0078] 本発明の炭素質材料を含んでなる電気二重層キャパシタは、炭素質材料表面に存在する細孔の大きさや微細孔の量が制御されており、微細孔に起因して経時的に生じる水分の分解や電解液中への流出が抑制されているうえに、表面官能基量が低減されているため電解液との反応性が低く、充放電時のガス発生抑制効果が高い。これにより、高い耐久性、特に容量維持率を実現し、長期使用によっても優れたキャパシタ性能を発揮することができる。

実施例

[0079] 以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に述べるが、以下の実施例は、本発明を限定するものではない。実施例および比較例における各物性値は以下の方法により測定した。

[0080] 実施例中の物性値の測定は以下に記載の方法に従って行った。

[0081] <ナトリウム元素およびカリウム元素の含有量>

ナトリウム元素およびカリウム元素の含有量は、以下の方法により測定した。まず、既知濃度の標準液からナトリウム元素およびカリウム元素含有量についての検量線を作成する。ついで、粉碎した測定試料を115℃で3時間乾燥した後、分解容器に0.1g入れ、硝酸10mlを加え混ぜた後、マイクロウェーブ試料前処理装置(CEM社製「MARS6」)を用いて試料を溶解した。その溶解液を取り出し、25mlにメスアップして測定溶液を調製した後、ICP発光分光分析装置((株)島津製作所製「ICPE-9820」)にて分析した。得られた値と先に作成した検量線より各濃度を求め、下記の式より各元素含有量を求め、それらの合計量をアルカリ金属量とした。

[0082] [数1]

$$\text{元素含有量 (ppm)} = \frac{\{\text{ICP発光分光分析による元素濃度 (ppm)} \times 25 \times 1000\}}{\{\text{試料重量 (g)} \times 1000\}}$$

[0083] <粉体導電率>

(株)三菱化学アナリテック社製、粉体抵抗率測定ユニット「MCP-PD51」を使用し、炭素質材料の導電率を測定した。導電率の測定は、荷重を12kNかけた際の活性炭ペレットの厚みが3.5~4.5mmとなる量の試料を使用し、荷重を12kNかけた状態での活性炭ペレットの導電率を測定した。

[0084] <表面官能基量>

表面官能基量は、H. P. Boehm, Advan. Catal., 1966, 16, 179等により公知の塩酸滴定法によって測定した。具体的には、(株)高純度化学研究所製のナトリウムエトキシドを用いて、0.1Nのエタノール溶液を測定溶液として調製した。この測定溶液25mlに、試料となる炭素質材料を0.5g加え、25℃で24時間攪拌した。攪拌後、遠心分離にて測定溶液と炭素質材料とを分離し、当該測定溶液10mlを採取し、スイスMetrohm社製「888Titrand」を用いて、0.1Nの塩酸でpH4.0となる点を滴定終点として中和滴定を行い、試料滴定量を求めた。一方、試料を含まない溶液で空試験を行い、空試験滴定量も求め、下記式により表面官能基量を算出した。

表面官能基量 (meq/g) =

{空試験滴定量 (mL) - 試料滴定量 (mL)} × 0.1 × f (塩酸ファクター) /

使用した炭素質材料重量 (g) × 25 (mL) / 10 (mL)

[0085] <窒素吸着等温線>

マイクロトラック・ベル (株) 製のBELSORP-MAXを使用し、試料となる炭素質材料を減圧下 (真空度: 0.1kPa以下) にて300℃で5時間加熱した後、77Kにおける炭素質材料の窒素吸着等温線を測定した。

[0086] <4nm以上の細孔容積 (BJH)>

得られた窒素吸着等温線に対し、BJH法を用いて相対圧 $P/P_0 = 0.9$

9以下の範囲で算出される4 nm以上の細孔径を有する細孔の細孔容積を求めた。なお、BJH法での解析にあたってはマイクロトラック・ベル（株）から提供された基準t曲線「NGCB-BEL. t」を解析に用いた。

[0087] <BET比表面積>

得られた窒素吸着等温線からBET式により多点法による解析を行い、得られた曲線の相対圧 $P/P_0=0.01\sim 0.1$ の領域での直線から比表面積を算出した。

[0088] <HK法による細孔容積(N)>

得られた窒素吸着等温線をHK法により解析した。解析条件は吸着質分子量を28.010、吸着質密度を 0.808 g/cm^3 、ファイルデータ補間方法を直線、パラメータ設定をN2-C(77K).HKSとした。

[0089] <二酸化炭素吸脱着法による細孔容積(C)>

ガス吸着測定装置(Quantachrome社製、AUTOSORB-i Q MP-XR)を用い、273Kでの二酸化炭素の吸脱着を0.00075から0.030までの相対圧(p/p_0)で測定することにより、二酸化炭素吸脱着等温線を得た。

前記方法により得られた二酸化炭素吸脱着等温線に対し、Calculation modelとして「CO2 at 273K on carbon (NLDF T model)」を適用してNLDF T法により解析を行い、細孔径分布を求め、全細孔容積を算出した。

[0090] <水蒸気吸着法による細孔容積(A)>

ガス吸着測定装置(Quantachrome社製、AUTOSORB-i Q MP-XR)を用い、298Kでの水蒸気の吸着を0.00から1.00までの相対圧(p/p_0)で測定することにより、吸着等温線を得た。

前記方法により得られた水蒸気吸着等温線に対し、HK法により細孔径分布の解析を行い、細孔径分布を求め、全細孔容積を算出した。

[0091] <水蒸気吸着法による細孔容積(B)>

前記方法により得られた水蒸気吸着等温線に対し、HK法により細孔径分

布の解析を行い、細孔径分布を求め、細孔直径 1. 2 nm 以下の細孔の細孔容積を算出した。

[0092] 上記で算出された細孔容積 (A) と細孔容積 (B) の値から、細孔容積 (A) に対する細孔容積 (B) の割合を算出した。

[0093] <粒度分布>

炭素質材料の粒径はレーザー回折測定法により測定した。すなわち、測定対象である炭素質材料を界面活性剤と共にイオン交換水中に入れ、EMERSON社製のBRANSONIC M2800-Jを用いて超音波振動を与え均一分散液を作製し、マイクロトラック・ベル(株)製のMicrotrac MT3200を用いて透過法にて測定した。均一分散液の炭素質材料濃度は同装置で表示される測定濃度範囲に収まるように調整した。また、均一分散を目的に使用される界面活性剤には、富士フィルム和光純薬株式会社製の「ポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテル(Triton X-100)」を用いた。界面活性剤は、均一分散させることが可能であり、測定に影響を与える気泡等が発生しない適当量を添加した。分析条件を以下に示す。

[0094] (分析条件)

測定回数：1回

測定時間：30秒

分布表示：体積

粒径区分：標準

計算モード：MT3000

溶媒名：WATER

測定上限：1408 μm 、測定下限：0.243 μm

残分比：0.00

通過分比：0.00

残分比設定：無効

粒子透過性：透過

粒子屈折率：1.81

粒子形状：非球形

溶媒屈折率：1.333

DV値：0.0150～0.0500

透過率（TR）：0.750～0.920

流速：50%

[0095] 以下、本実施例において、炭素質材料の平均粒子径は、体積積算粒度分布表示における体積率50%における粒子径の値を示す。

[0096] <水素含有量>

株式会社堀場製作所製、元素分析装置EMGA-930を用いて元素分析を行った。

当該装置の検出方法は、水素：不活性ガス溶融-非分散型赤外線吸収法（NDIR）であり、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。

[0097] 1. 第一態様の炭素質材料に関する実験例

<実施例1>

フィリピン産ココナツのヤシ殻を原料とするチャー（比表面積：370m²/g）に対し、プロパン燃焼ガス+水蒸気（水蒸気分圧：25%）を用いて、850℃で一次賦活を行い、BET比表面積2117m²/g、HK法による細孔容積：0.92cm³/gの活性炭を得た。得られた活性炭に対し、水酸化ナトリウム水溶液（濃度：1mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、25℃で30分間洗浄した後、残留した塩基を除去するため、イオン交換水で十分に水洗した。次いで塩酸（濃度：1mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度100℃で30分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗、乾燥し、窒素ガス+水蒸気（水蒸気分圧3%）雰囲気下、700℃で脱酸処理を実施して残留した酸を除去して、アルカリおよび酸洗浄活性炭を得た。更に得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ、

窒素気流下、1220℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1100℃；2.5℃/分、1100～1220℃；2℃/分、1220℃で30分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料について、BET比表面積、HK細孔容積（N）、粉体導電率、表面官能基量、水素含有量、4nm以上細孔容積（BJH）およびアルカリ金属量を測定・算出した。結果を表1に示す。

[0098] <実施例2>

実施例1で得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ蓋をし、窒素気流下、1220℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1100℃；2.5℃/分、1100～1220℃；2℃/分、1220℃で30分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例1と同様に測定・算出した。結果を表1に示す。

[0099] <実施例3>

実施例1で得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ、窒素気流下、1220℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1100℃；2.5℃/分、1100～1220℃；2℃/分、1220℃で60分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例1と同様に測定・算出した。結果を表1に示す。

[0100] <実施例4>

実施例1で得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ蓋をし、窒素気流下、1220℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1100℃；2.5℃/分、1100～1220℃；2℃/分、1220℃で60分間保持）で熱処理した後、

平均粒子径が6 μm になるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例1と同様に測定・算出した。結果を表1に示す。

[0101] <実施例5>

フィリピン産ココナツのヤシ殻を原料とするチャー（比表面積：370 m^2/g ）に対し、プロパン燃焼ガス+水蒸気（水蒸気分圧：25%）を用いて、850°Cで一次賦活を行い、BET比表面積が1185 m^2/g の一次賦活活性炭を得た。その後、塩酸（濃度：0.5 N、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度85°Cで30分洗浄した後、残留した酸を除去するため、イオン交換水で十分に水洗、乾燥して、カリウム元素含有量が150 ppmの一次洗浄活性炭を得た。この一次洗浄活性炭を、プロパン燃焼ガス（水蒸気分圧15%）を用い、950°Cで二次賦活し、BET比表面積1912 m^2/g 、HK法による細孔容積：0.83 cm^3/g の二次賦活活性炭を得た。得られた二次賦活活性炭に対し、水酸化ナトリウム水溶液（濃度：1 mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、100°Cで30分間アルカリ洗浄した後、残留した塩基を除去するため、イオン交換水で十分に水洗した。次いで塩酸（濃度：1 mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度100°Cで30分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗、乾燥した後、窒素+水蒸気（水蒸気分圧3%）気流下700°Cで60分間脱酸処理を実施して残留した酸を除去して、アルカリおよび酸洗浄活性炭を得た。更に得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ、窒素気流下、1100°C（昇温速度：室温~600°C；10°C/分、600~900°C；5°C/分、900°C~1100°C；2.5°C/分、1100°Cで60分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6 μm になるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例1と同様に測定・算出した。結果を表1に示す。

[0102] <実施例6>

実施例5で得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ、窒

素気流下、1200℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1200℃；2.5℃/分、1200℃で60分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例1と同様に測定・算出した。結果を表1に示す。

[0103] <実施例7>

フィリピン産ココナツのヤシ殻を原料とするチャー（比表面積：370m²/g）に対し、プロパン燃焼ガス+水蒸気（水蒸気分圧：25%）を用いて、850℃で一次賦活を行い、BET比表面積2117m²/g、HK法による細孔容積：0.92cm³/gの活性炭を得た。得られた活性炭に対し、水酸化ナトリウム水溶液（濃度：1mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、100℃で30分間アルカリ洗浄した後、残留した塩基を除去するため、イオン交換水で十分に水洗した。次いで塩酸（濃度：1mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度100℃で30分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗、乾燥した後、窒素+水蒸気（水蒸気分圧3%）気流下700℃で60分間脱酸処理を実施して残留した酸を除去して、アルカリおよび酸洗浄活性炭を得た。更に、得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を磁性ポートに入れ、窒素気流下、1150℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1100℃；2.5℃/分、1100～1150℃；2℃/分、1150℃で60分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例1と同様に測定・算出した。結果を表1に示す。

[0104] <実施例8>

実施例7で得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を磁性ポートに入れ、窒素気流下、1200℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1100℃；2.5℃/分、1100～1200℃；2℃/分、1200℃で60分間保持）で熱処理した後、平均粒

子径が6 μm になるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例1と同様に測定・算出した。結果を表1に示す。

[0105] <比較例1>

フィリピン産ココナツのヤシ殻を原料とするチャー（比表面積：370 m^2/g ）に対し、プロパン燃焼ガス+水蒸気（水蒸気分圧：25%）を用いて、850°Cで一次賦活を行い、BET比表面積2117 m^2/g 、HK法による細孔容積：0.92 cm^3/g の活性炭を得た。得られた活性炭に対し、塩酸（濃度：1 mol/l 、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度100°Cで30分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗、乾燥し、窒素ガス+水蒸気（水蒸気分圧3%）雰囲気下、700°Cで脱酸処理を実施して残留した酸を除去した後、平均粒子径が6 μm になるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例1と同様に測定・算出した。結果を表1に示す。

[0106] <比較例2>

フィリピン産ココナツのヤシ殻を原料とするチャー（比表面積：370 m^2/g ）に対し、プロパン燃焼ガス+水蒸気（水蒸気分圧：25%）を用いて、850°Cで一次賦活を行い、BET比表面積が1185 m^2/g の一次賦活活性炭を得た。その後、塩酸（濃度：0.5 N、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度85°Cで30分洗浄した後、残留した酸を除去するため、イオン交換水で十分に水洗、乾燥して、カリウム元素含有量が150 ppm の一次洗浄活性炭を得た。この一次洗浄活性炭を、プロパン燃焼ガス（水蒸気分圧15%）を用い、950°Cで二次賦活し、BET比表面積1912 m^2/g 、HK法による細孔容積：0.83 cm^3/g の二次賦活活性炭を得た。得られた二次賦活活性炭に対し、塩酸（濃度：1 mol/l 、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度100°Cで30分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗、乾燥した後、窒素+水蒸気（水蒸気分圧3%）気流下700°Cで60分間脱酸処理を実施して残留した酸を除去した後、粒子径が6 μm になるよ

うに微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例1と同様に測定・算出した。結果を表1に示す。

[0107] <比較例3>

フィリピン産ココナツのヤシ殻を原料とするチャー（比表面積：370 m²/g）に対し、プロパン燃焼ガス+水蒸気（水蒸気分圧：25%）を用いて、850℃で一次賦活を行い、BET比表面積が1185 m²/gの一次賦活活性炭を得た。その後、塩酸（濃度：0.5 N、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度85℃で30分洗浄した後、残留した酸を除去するため、イオン交換水で十分に水洗、乾燥して、カリウム元素含有量が150 ppmの一次洗浄活性炭を得た。この一次洗浄活性炭を、プロパン燃焼ガス（水蒸気分圧15%）を用い、950℃で二次賦活し、BET比表面積1912 m²/g、HK法による細孔容積：0.83 cm³/gの二次賦活活性炭を得た。得られた二次賦活活性炭に対し、水酸化ナトリウム水溶液（濃度：1 mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、100℃で30分間アルカリ洗浄した後、残留した塩基を除去するため、イオン交換水で十分に水洗した。次いで塩酸（濃度：1 mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度100℃で30分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗、乾燥した後、窒素+水蒸気（水蒸気分圧3%）気流下700℃で60分間脱酸処理を実施して残留した酸を除去して、アルカリおよび酸洗浄活性炭を得た。これを、粒子径が6 μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例1と同様に測定・算出した。結果を表1に示す。

[0108] <比較例4>

比較例3で得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を窒素気流下、1000℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1000℃；2.5℃/分、1000℃で60分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6 μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例1と同様に測定・

算出した。結果を表1に示す。

[0109] <比較例5>

比較例1と同様のチャーに対し、プロパン燃焼ガス+水蒸気（水蒸気分圧：25%）を用いて、900℃で賦活を行い、BET比表面積が1886 m²/g、HK法による細孔容積：0.78 cm³/gの活性炭を得た。得られた活性炭を、塩酸（濃度：1 mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度100℃で30分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗、乾燥した後、窒素ガス+水蒸気（水蒸気分圧3%）雰囲気下、700℃で脱酸処理を実施して残留した酸を除去して、酸洗浄活性炭を得た。そして、平均粒子径が6 μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例1と同様に測定・算出した。結果を表1に示す。

[0110] <比較例6>

比較例1と同様のチャーに対し、プロパン燃焼ガス+水蒸気（水蒸気分圧：25%）を用いて、850℃で一次賦活を行い、BET比表面積が1185 m²/gの一次賦活活性炭を得た。その後、塩酸（濃度：0.5 N、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度85℃で30分洗浄した後、残留した酸を除去するため、イオン交換水で十分に水洗、乾燥して、カリウム元素含有量が150 ppmの一次洗浄活性炭を得た。この一次洗浄活性炭を、プロパン燃焼ガス（水蒸気分圧15%）を用い、950℃で二次賦活し、BET比表面積2117 m²/g、HK法による細孔容積：0.92 cm³/gの二次賦活活性炭を得た。得られた活性炭に対し、塩酸（濃度：1 mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度100℃で30分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗、乾燥した後、窒素ガス+水蒸気（水蒸気分圧3%）雰囲気下、700℃で脱酸処理を実施して残留した酸を除去して、酸洗浄活性炭を得た。得られた酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ、窒素気流下、1000℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1000℃；2.5℃/分、1000℃で60分間保持）で熱

処理した後、平均粒子径が6 μm になるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例1と同様に測定・算出した。結果を表1に示す。

[0111] <比較例7>

比較例6で得られた酸洗浄活性炭を磁性ポートに入れ、窒素気流下、1100℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1100℃；2.5℃/分、1100℃で60分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6 μm になるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例1と同様に測定・算出した。結果を表1に示す。

[0112] <比較例8>

比較例6で得られた酸洗浄活性炭を磁性ポートに入れ、窒素気流下、1200℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1200℃；2.5℃/分、1200℃で60分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6 μm になるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例1と同様に測定・算出した。結果を表1に示す。

[0113]

[表1]

	比表面積 (m ² /g)	HK細孔容積 (cm ³ /g)	粉体導電率 (S/cm)	表面官能基量 (meq/g)	水素含有量 (%)	4nm以上 細孔容積 (cm ³ /g)	添加金屬量 (ppm)
実施例1	1909	0.83	20.4	0.25	0.17	0.12	34
実施例2	1905	0.83	20.6	0.25	0.16	0.12	34
実施例3	1985	0.87	20.7	0.23	0.19	0.13	34
実施例4	1905	0.84	21.4	0.22	0.22	0.12	34
実施例5	1812	0.79	14.1	0.28	0.25	0.18	6
実施例6	1756	0.76	18.0	0.25	0.20	0.18	8
実施例7	2084	0.91	13.3	0.29	0.40	0.11	22
実施例8	2016	0.89	17.5	0.28	0.23	0.09	15
比較例1	2117	0.92	10.2	0.31	0.46	0.12	28
比較例2	1912	0.83	8.7	0.32	0.48	0.20	42
比較例3	1885	0.82	8.6	0.35	0.42	0.19	5
比較例4	1779	0.77	10.9	0.26	0.42	0.18	6
比較例5	1886	0.78	6.3	0.37	0.66	0.11	37
比較例6	1845	0.80	11.0	0.25	0.35	0.17	45
比較例7	1728	0.75	13.6	0.27	0.24	0.16	44
比較例8	1610	0.71	17.6	0.26	0.22	0.17	40

[0114] <試験用樹脂の作製>

電極構成部材である炭素質材料（電気二重層キャパシタ用電極活物質）、導電助材およびバインダーを、事前に120℃、減圧（0.1kPa以下）の雰囲気にて16時間以上減圧乾燥を行い使用した。

[0115] 炭素質材料、導電助材およびバインダーをそれぞれ0.81g、0.09g、および0.1g秤量し、混練した。上記導電助材としては、デンカ（株）製の導電性カーボンブラック「デンカブラック粒状」を使用し、上記バインダーとしては、三井・デュポン フロロケミカル（株）製のポリテトラフルオロエチレン「6J」を使用した。混練した後、さらに均一化を図る為、1mm角以下のフレーク状にカットし、コイン成形機にて400kg/cm²の圧力を与え、コイン状の二次成形物を得た。得られた二次成形物をロールプレス機により160μm±5%（8μm）の厚みのシート状に成形した後、所定の大きさ（30mm×30mm）に切り出し、図1に示すような電極組成物1を作製した。そして、得られた電極組成物1を120℃、減圧雰囲気下で16時間以上乾燥した後、質量、シート厚みおよび寸法を計測し、以下の測定に用いた。

[0116] <測定電極セルの作製>

図2に示すように、宝泉（株）製のエッチングアルミニウム箔3に日立化成工業（株）製の導電性接着剤2「HITASOL GA-703」を塗布時の厚みが100μmになるように塗布した。次いで、図3に示すように、導電性接着剤2が塗布されたエッチングアルミニウム箔3と、先にカットしておいたシート状の電極組成物1とを接着した。さらに、宝泉（株）製のアルミニウム製のシーラント5付きタブ4をエッチングアルミニウム箔3に超音波溶接機を用いて溶接した。溶接後、120℃で真空乾燥し、アルミニウム製の集電体を備える分極性電極6を得た。

[0117] 図4に示すように、宝泉（株）製のアルミニウム積層樹脂シートを長方形（縦200mm×横60mm）に切り出し2つ折にして、1辺（図4中の（1））を熱圧着して残る2辺が開放された袋状外装シート7を準備した。ニッポン高度紙工業（株）製のセルロース製セパレータ「TF-40」（図示

せず)を介して上記の分極性電極6を2枚重ね合わせた積層体を作製した。この積層体を外装シート7に挿入して、タブ4が接する1辺(図5中の(2))を熱圧着して分極性電極6を固定した。次いで、120℃、減圧雰囲気下で16時間以上真空乾燥させた後、アルゴン雰囲気(露点-90℃以下)のドライボックス内で電解液を注入した。電解液としては、キシダ科学(株)製の1.0mol/Lのテトラエチルアンモニウム・テトラフルオロボレートのアセトニトリル溶液を使用した。外装シート7内で積層体に電解液を含浸させた後、外装シート7の残る1辺(図5中の(3))を熱圧着して図5に示す電気二重層キャパシタ8を作製した。

[0118] <静電容量測定>

得られた電気二重層キャパシタ8を菊水電子工業(株)製の「CAPACITOR TESTER PFX2411」を用いて、-30℃において、到達電圧3.0Vまで、電極表面積あたり50mAで定電流充電し、さらに、3.0Vで30分、定電圧下補充電し、補充電完了後、25mAで放電した。得られた放電曲線データをエネルギー換算法で算出し静電容量(F)とした。具体的には、充電の後電圧がゼロになるまで放電し、このとき放電した放電エネルギーから静電容量(F)を計算した。そして、電極体積あたりで割った静電容量(F/cc)を求めた。

[0119] <耐久性試験>

耐久性試験は先に記述した測定電極セルを60℃の恒温槽中にて3.0Vの電圧を印加しながら任意の時間保持した後で、上記と同様にして-30℃において静電容量測定を行った。任意の保持時間は、0、25、200、400、600時間とした。また、下記の式に従い容量維持率を求めた。保持時間0時間を耐久性試験前とし、600時間保持した後を耐久性試験後とした。結果を表2に示す。

[0120] [数2]

$$\text{容量維持率(\%)} = \frac{\text{600時間耐久試験後の炭素質材料容積あたりの静電容量}}{\text{耐久試験前の炭素質材料質量あたりの静電容量}} \times 100$$

[0121] 耐久時間200時間、400時間、600時間の静電容量測定によって得

られる各時間の容量維持率と耐久時間の関係から得られる傾きを容量維持率変化率とした。結果を表2および図6に示す。

[0122] [表2]

	各耐久時間後の静電容量 (F/cc)					容量維持率 (%)	容量維持率変化率
	0時間	25時間	200時間	400時間	600時間		
実施例1	13.80	13.11	12.19	11.56	10.75	77.92	-0.000216
実施例2	13.60	12.98	11.90	11.44	10.94	80.40	-0.000092
実施例3	13.72	12.94	12.04	11.34	10.05	73.27	-0.000195
実施例4	13.40	12.73	12.25	11.58	10.86	81.03	-0.000130
実施例5	14.40	13.61	12.77	11.77	9.57	66.48	-0.000313
実施例6	14.02	13.31	12.67	12.04	10.81	77.14	-0.000172
実施例7	14.01	13.31	12.24	10.83	9.25	66.01	-0.000305
実施例8	13.60	12.91	12.09	11.48	10.79	79.32	-0.000124
比較例1	14.27	13.58	12.39	10.90	8.04	56.32	-0.000469
比較例2	14.58	13.89	12.01	8.51	3.18	21.80	-0.001444
比較例3	14.43	13.63	12.23	10.09	5.15	35.67	-0.000939
比較例4	14.44	13.59	12.58	11.18	7.85	54.34	-0.000512
比較例5	15.54	14.76	13.11	9.38	6.52	41.95	-0.000764
比較例6	14.39	13.45	12.18	10.23	7.27	50.54	-0.000561
比較例7	14.39	13.56	12.28	10.44	8.22	57.11	-0.000436
比較例8	14.08	13.28	11.93	10.47	8.25	58.61	-0.000400

[0123] <ガス発生量の測定>

先に記述した静電容量測定後、測定電極セルの乾燥重量と水中の質量を測り、発生した浮力および水の密度からセル体積を求め、耐久性試験前後のセル体積の変化から算出したガス体積量を測定時の温度差で補正し、求めた。すなわち、ガス発生量は下記の式に従って求めた。なお、式中、セル質量Aとは空気中でのセル質量 (g) を表し、セル質量Wとは水中でのセル質量 (g) を表す。

ガス発生量 (cc) =

$$\left\{ \left(\text{耐久試験後のセル質量 A} - \text{耐久試験後のセル質量 W} \right) - \left(\text{耐久試験前のセル質量 A} - \text{耐久試験前のセル質量 W} \right) \right\} \div \left(273 + \text{耐久試験後の測定温度 (}^\circ\text{C)} \right) \div \left(273 + \text{耐久試験前の測定温} \right)$$

度 (°C))

上記のガス発生量をさらに電極組成物を構成する炭素質材料の質量で割った値を、炭素質材料質量あたりのガス発生量 (cc/g) とした。結果を表3に示す。

[0124] また、容量維持率と同様に、耐久時間200時間、400時間、600時間の各耐久時間におけるガス発生量からガス発生量変化率を求めた。結果を表3および図7に示す。

[0125] [表3]

	各耐久時間後のガス発生量 (cc/g)					ガス発生量変化率
	0時間	25時間	200時間	400時間	600時間	
実施例1	0.00	1.66	5.88	8.66	11.70	0.62
実施例2	0.00	2.03	6.13	9.25	12.19	0.62
実施例3	0.00	1.42	4.67	7.32	10.35	0.72
実施例4	0.00	1.28	3.21	5.75	8.15	0.85
実施例5	0.00	1.12	4.20	6.25	8.10	0.60
実施例6	0.00	1.09	3.44	5.49	7.36	0.69
実施例7	0.00	2.84	9.35	15.28	17.78	0.59
実施例8	0.00	1.33	3.92	6.86	8.88	0.76
比較例1	0.00	2.74	12.57	21.13	29.50	0.77
比較例2	0.00	2.98	11.21	18.08	24.09	0.70
比較例3	0.00	1.22	6.25	10.12	16.27	0.85
比較例4	0.00	1.51	5.95	8.33	11.32	0.57
比較例5	0.00	3.98	14.25	24.12	29.52	0.67
比較例6	0.00	2.14	7.17	11.79	17.09	0.78
比較例7	0.00	1.92	5.93	10.95	15.45	0.88
比較例8	0.00	1.41	4.07	7.89	12.12	1.01

[0126] 実施例1～4、7および8においては、アルカリ洗浄と高温熱処理を組み合わせることによって比表面積、HK法による細孔容積、粉体導電率、表面官能基量、水素含有量が本発明の第一態様で規定している範囲内に入り、耐久時間600時間における容量維持率が高く、かつ、ガス発生量、容量維持率変化率およびガス発生量変化率が低い電極材料となり得ることが確認され

た。

- [0127] 2段賦活を行った活性炭にアルカリ洗浄と高温熱処理を実施した実施例5および6では、アルカリ濃度やアルカリ洗浄時の温度、高温熱処理の温度を実施例1～4より低くしても、炭素質材料の物性値が本発明の第一態様の範囲内にあり、耐久時間600時間における容量維持率が高く、ガス発生量、容量維持率変化率およびガス発生量変化率が低い電極材料となり得ることが確認された。
- [0128] アルカリ洗浄および高温熱処理を施さない場合（比較例1および2）には、実施例1または5で用いたのと同じ賦活活性炭を用いても、本発明の第一態様に従う全ての物性値を満足する炭素質材料を得ることができず、得られる炭素質材料においては、耐久時間600時間における容量維持率が低く、ガス発生量、容量維持率変化率およびガス発生量変化率が高いことが確認された。
- [0129] 比較例2と同様の賦活活性炭を用い、アルカリ洗浄のみ行った比較例3では、本発明の第一態様に従う全ての物性値を満足する炭素質材料を得ることができず、得られる炭素質材料においては、ガス発生量は低いものの、耐久時間600時間における容量維持率が低く、容量維持率変化率およびガス発生量変化率が高くなることが確認された。
- [0130] 比較例3で得られた活性炭を窒素気流下1000℃で熱処理した比較例4では、本発明の第一態様に従う全ての物性値を満足する炭素質材料を得ることができず、得られる炭素質材料においては、耐久時間600時間におけるガス発生量が低く、ガス発生量変化率も低いものの、容量維持率が低く、容量維持率変化率が高いことが確認された。
- [0131] 賦活の程度が低く、アルカリ洗浄および高温熱処理を行っていない活性炭を用いた比較例5では、本発明の第一態様に従う全ての物性値を満足する炭素質材料を得ることができず、得られる炭素質材料においては、耐久時間600時間における容量維持率が低く、ガス発生量、容量維持率変化率およびガス発生量変化率が高くなることが確認された。

[0132] 比較例2の活性炭を用いて、アルカリ洗浄は行わず、1000℃、1100℃または1200℃で熱処理した比較例6～8では、本発明の第一態様に従う全ての物性値を満足する炭素質材料を得ることができず、容量維持率、容量維持率変化率、ガス発生量、ガス発生量変化率のすべてを満足するものが得られないことが確認された。

[0133] 2. 第二態様の炭素質材料についての実験例

<実施例9>

フィリピン産ココナツのヤシ殻を原料とするチャー（比表面積：370m²/g）に対し、プロパン燃焼ガス+水蒸気（水蒸気分圧：25%）を用いて、850℃で一次賦活を行い、BET比表面積2117m²/gの活性炭を得た。得られた活性炭に対し、水酸化ナトリウム水溶液（濃度：1mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、25℃で30分間洗浄した後、残留した塩基を除去するため、イオン交換水で十分に水洗した。次いで塩酸（濃度：1mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度100℃で30分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗、乾燥し、窒素ガス+水蒸気（水蒸気分圧3%）雰囲気下、700℃で脱酸処理を実施して残留した酸を除去して、アルカリおよび酸洗浄活性炭を得た。更に得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ、窒素気流下、1220℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1100℃；2.5℃/分、1100～1220℃；2℃/分、1220℃で30分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料について、BET比表面積、二酸化炭素吸着細孔容積（C）、粉体導電率、表面官能基量、水素含有量、4nm以上細孔容積（BJH）およびアルカリ金属量を測定・算出した。結果を表4に示す。

[0134] <実施例10>

実施例9で得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ蓋をし、窒素気流下、1220℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、6

00~900℃；5℃/分、900℃~1100℃；2. 5℃/分、1100~1220℃；2℃/分、1220℃で30分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6 μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例9と同様に測定・算出した。結果を表4に示す。

[0135] <実施例11>

実施例9で得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ、窒素気流下、1220℃（昇温速度：室温~600℃；10℃/分、600~900℃；5℃/分、900℃~1100℃；2. 5℃/分、1100~1220℃；2℃/分、1220℃で60分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6 μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例9と同様に測定・算出した。結果を表4に示す。

[0136] <実施例12>

実施例9で得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ蓋をし、窒素気流下、1220℃（昇温速度：室温~600℃；10℃/分、600~900℃；5℃/分、900℃~1100℃；2. 5℃/分、1100~1220℃；2℃/分、1220℃で60分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6 μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例9と同様に測定・算出した。結果を表4に示す。

[0137] <実施例13>

フィリピン産ココナツのヤシ殻を原料とするチャー（比表面積：370 m²/g）に対し、プロパン燃焼ガス+水蒸気（水蒸気分圧：25%）を用いて、850℃で一次賦活を行い、BET比表面積が1185 m²/gの一次賦活活性炭を得た。その後、塩酸（濃度：0.5 N、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度85℃で30分洗浄した後、残留した酸を除去するため、イオン交換水で十分に水洗、乾燥して、カリウム元素含有量が150 ppmの一

次洗浄活性炭を得た。この一次洗浄活性炭を、プロパン燃焼ガス（水蒸気分圧15%）を用い、950℃で二次賦活し、BET比表面積1912m²/gの二次賦活活性炭を得た。得られた二次賦活活性炭に対し、水酸化ナトリウム水溶液（濃度：1mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、100℃で30分間アルカリ洗浄した後、残留した塩基を除去するため、イオン交換水で十分に水洗した。次いで塩酸（濃度：1mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度100℃で30分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗、乾燥した後、窒素+水蒸気（水蒸気分圧3%）気流下700℃で60分間脱酸処理を実施して残留した酸を除去して、アルカリおよび酸洗浄活性炭を得た。更に得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ、窒素気流下、1100℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1100℃；2.5℃/分、1100℃で60分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例9と同様に測定・算出した。結果を表4に示す。

[0138] <実施例14>

実施例13で得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ、窒素気流下、1200℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1200℃；2.5℃/分、1200℃で60分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例9と同様に測定・算出した。結果を表4に示す。

[0139] <実施例15>

フィリピン産ココナツのヤシ殻を原料とするチャー（比表面積：370m²/g）に対し、プロパン燃焼ガス+水蒸気（水蒸気分圧：25%）を用いて、850℃で一次賦活を行い、BET比表面積2117m²/gの活性炭を得た。得られた活性炭に対し、水酸化ナトリウム水溶液（濃度：1mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、100℃で30分間アルカリ洗浄した

後、残留した塩基を除去するため、イオン交換水で十分に水洗した。次いで塩酸（濃度：1 mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度100℃で30分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗、乾燥した後、窒素+水蒸気（水蒸気分圧3%）気流下700℃で60分間脱酸処理を実施して残留した酸を除去して、アルカリおよび酸洗浄活性炭を得た。更に、得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ、窒素気流下、1150℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1100℃；2.5℃/分、1100～1150℃；2℃/分、1150℃で60分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6 μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例9と同様に測定・算出した。結果を表4に示す。

[0140] <実施例16>

実施例15で得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ、窒素気流下、1200℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1100℃；2.5℃/分、1100～1200℃；2℃/分、1200℃で60分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6 μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例9と同様に測定・算出した。結果を表4に示す。

[0141] <比較例9>

フィリピン産ココナツのヤシ殻を原料とするチャー（比表面積：370 m²/g）に対し、プロパン燃焼ガス+水蒸気（水蒸気分圧：25%）を用いて、850℃で一次賦活を行い、BET比表面積2117 m²/gの活性炭を得た。得られた活性炭に対し、塩酸（濃度：1 mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度100℃で30分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗、乾燥し、窒素ガス+水蒸気（水蒸気分圧3%）雰囲気下、700℃で脱酸処理を実施して残留した酸を除去した後、平均粒子径が6 μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料

の物性を実施例9と同様に測定・算出した。結果を表4に示す。

[0142] <比較例10>

フィリピン産ココナツのヤシ殻を原料とするチャー（比表面積：370 m²/g）に対し、プロパン燃焼ガス+水蒸気（水蒸気分圧：25%）を用いて、850℃で一次賦活を行い、BET比表面積が1185 m²/gの一次賦活活性炭を得た。その後、塩酸（濃度：0.5 N、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度85℃で30分洗浄した後、残留した酸を除去するため、イオン交換水で十分に水洗、乾燥して、カリウム元素含有量が150 ppmの一次洗浄活性炭を得た。この一次洗浄活性炭を、プロパン燃焼ガス（水蒸気分圧15%）を用い、950℃で二次賦活し、BET比表面積1912 m²/gの二次賦活活性炭を得た。得られた二次賦活活性炭に対し、塩酸（濃度：1 mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度100℃で30分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗、乾燥した後、窒素+水蒸気（水蒸気分圧3%）気流下700℃で60分間脱酸処理を実施して残留した酸を除去した後、粒子径が6 μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例9と同様に測定・算出した。結果を表4に示す。

[0143] <比較例11>

フィリピン産ココナツのヤシ殻を原料とするチャー（比表面積：370 m²/g）に対し、プロパン燃焼ガス+水蒸気（水蒸気分圧：25%）を用いて、850℃で一次賦活を行い、BET比表面積が1185 m²/gの一次賦活活性炭を得た。その後、塩酸（濃度：0.5 N、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度85℃で30分洗浄した後、残留した酸を除去するため、イオン交換水で十分に水洗、乾燥して、カリウム元素含有量が150 ppmの一次洗浄活性炭を得た。この一次洗浄活性炭を、プロパン燃焼ガス（水蒸気分圧15%）を用い、950℃で二次賦活し、BET比表面積1912 m²/gの二次賦活活性炭を得た。得られた二次賦活活性炭に対し、水酸化ナトリウム水溶液（濃度：1 mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、100

℃で30分間アルカリ洗浄した後、残留した塩基を除去するため、イオン交換水で十分に水洗した。次いで塩酸（濃度：1 mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度100℃で30分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗、乾燥した後、窒素+水蒸気（水蒸気分圧3%）気流下700℃で60分間脱酸処理を実施して残留した酸を除去して、アルカリおよび酸洗浄活性炭を得た。これを、粒子径が6 μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例9と同様に測定・算出した。結果を表4に示す。

[0144] <比較例12>

比較例11で得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を窒素気流下、1000℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1000℃；2.5℃/分、1000℃で60分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6 μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例9と同様に測定・算出した。結果を表4に示す。

[0145] <比較例13>

比較例9と同様のチャーに対し、プロパン燃焼ガス+水蒸気（水蒸気分圧：25%）を用いて、900℃で賦活を行い、比表面積が1886 m²/gの活性炭を得た。得られた活性炭を、塩酸（濃度：1 mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度100℃で30分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗、乾燥した後、窒素ガス+水蒸気（水蒸気分圧3%）雰囲気下、700℃で脱酸処理を実施して残留した酸を除去して、酸洗浄活性炭を得た。そして、平均粒子径が6 μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例9と同様に測定・算出した。結果を表4に示す。

[0146] <比較例14>

比較例9と同様のチャーに対し、プロパン燃焼ガス+水蒸気（水蒸気分圧：25%）を用いて、850℃で一次賦活を行い、BET比表面積が118

5 m²/g の一次賦活活性炭を得た。その後、塩酸（濃度：0.5 N、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度85℃で30分洗浄した後、残留した酸を除去するため、イオン交換水で十分に水洗、乾燥して、カリウム元素含有量が150 ppmの一次洗浄活性炭を得た。この一次洗浄活性炭を、プロパン燃焼ガス（水蒸気分圧15%）を用い、950℃で二次賦活し、BET比表面積2117 m²/gの二次賦活活性炭を得た。得られた活性炭に対し、塩酸（濃度：1 mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度100℃で30分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗、乾燥した後、窒素ガス+水蒸気（水蒸気分圧3%）雰囲気下、700℃で脱酸処理を実施して残留した酸を除去して、酸洗浄活性炭を得た。得られた酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ、窒素気流下、1100℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1100℃；2.5℃/分、1100℃で60分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6 μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例9と同様に測定・算出した。結果を表4に示す。

[0147] <比較例15>

比較例14で得られた酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ、窒素気流下、1200℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1200℃；2.5℃/分、1200℃で60分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6 μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例9と同様に測定・算出した。結果を表4に示す。

[0148]

[表4]

	比表面積 (m^2/g)	二酸化炭素吸着 細孔容積 (cm^3/g)	粉体導電率 (S/cm)	表面官能基量 (meq/g)	水素含有量 (%)	4nm以上 細孔容積 (cm^3/g)	アルカリ金属量 (ppm)
実施例9	1909	0.37	20.4	0.25	0.17	0.12	34
実施例10	1905	0.39	20.6	0.25	0.16	0.12	34
実施例11	1985	0.40	20.7	0.23	0.19	0.13	34
実施例12	1905	0.37	21.4	0.22	0.22	0.12	34
実施例13	1812	0.39	14.1	0.28	0.25	0.18	6
実施例14	1756	0.39	18.0	0.25	0.20	0.18	8
実施例15	2084	0.40	13.3	0.29	0.40	0.11	22
実施例16	2016	0.39	17.5	0.28	0.23	0.09	15
比較例9	2117	0.46	10.2	0.31	0.46	0.12	28
比較例10	1912	0.38	8.7	0.32	0.48	0.20	42
比較例11	1885	0.37	8.6	0.35	0.42	0.19	5
比較例12	1779	0.38	10.9	0.26	0.42	0.18	6
比較例13	1886	0.44	6.3	0.37	0.66	0.11	37
比較例14	1728	0.40	13.6	0.27	0.24	0.16	44
比較例15	1610	0.38	17.6	0.26	0.22	0.17	40

[0149] 実施例9～16および比較例9～15の炭素質材料を用いて、実施例1と

同様の方法にて、試験用の電気二重層キャパシタを作製し、静電容量測定および耐久性試験、並びに、ガス発生量の測定を行い、ガス発生量変化率を算出した。結果を表5および表6に示す。

[0150] [表5]

	各耐久時間後の静電容量 (F/cc)					容量維持率 (%)	容量維持率変化率
	0時間	25時間	200時間	400時間	600時間		
実施例9	13.80	13.11	12.19	11.56	10.75	77.92	-0.000216
実施例10	13.60	12.98	11.90	11.44	10.94	80.40	-0.000092
実施例11	13.72	12.94	12.04	11.34	10.05	73.27	-0.000195
実施例12	13.40	12.73	12.25	11.58	10.86	81.03	-0.000130
実施例13	14.40	13.61	12.77	11.77	9.57	66.48	-0.000313
実施例14	14.02	13.31	12.67	12.04	10.81	77.14	-0.000172
実施例15	14.01	13.31	12.24	10.83	9.25	66.01	-0.000305
実施例16	13.60	12.91	12.09	11.48	10.79	79.32	-0.000124
比較例9	14.27	13.58	12.39	10.90	8.04	56.32	-0.000469
比較例10	14.58	13.89	12.01	8.51	3.18	21.80	-0.001444
比較例11	14.43	13.63	12.23	10.09	5.15	35.67	-0.000939
比較例12	14.44	13.59	12.58	11.18	7.85	54.34	-0.000512
比較例13	15.54	14.76	13.11	9.38	6.52	41.95	-0.000764
比較例14	14.39	13.56	12.28	10.44	8.22	57.11	-0.000436
比較例15	14.08	13.28	11.93	10.47	8.25	58.61	-0.000400

[0151] [表6]

	各耐久時間後のガス発生量 (cc/g)					ガス発生量変化率
	0時間	25時間	200時間	400時間	600時間	
実施例9	0.00	1.66	5.88	8.66	11.70	0.62
実施例10	0.00	2.03	6.13	9.25	12.19	0.62
実施例11	0.00	1.42	4.67	7.32	10.35	0.72
実施例12	0.00	1.28	3.21	5.75	8.15	0.85
実施例13	0.00	1.12	4.20	6.25	8.10	0.60
実施例14	0.00	1.09	3.44	5.49	7.36	0.69
実施例15	0.00	2.84	9.35	15.28	17.78	0.59
実施例16	0.00	1.33	3.92	6.86	8.88	0.76
比較例9	0.00	2.74	12.57	21.13	29.50	0.77
比較例10	0.00	2.98	11.21	18.08	24.09	0.70
比較例11	0.00	1.22	6.25	10.12	16.27	0.85
比較例12	0.00	1.51	5.95	8.33	11.32	0.57
比較例13	0.00	3.98	14.25	24.12	29.52	0.67
比較例14	0.00	1.92	5.93	10.95	15.45	0.88
比較例15	0.00	1.41	4.07	7.89	12.12	1.01

[0152] 実施例9～12、15および16においては、アルカリ洗浄と高温熱処理を組み合わせることによって比表面積、二酸化炭素吸脱着法による細孔容積、表面官能基量および水素含有量が本発明の第二態様で規定している範囲内

に入り、耐久時間600時間における容量維持率が高く、かつ、ガス発生量、容量維持率変化率およびガス発生量変化率が低い電極材料となり得ることが確認された。

[0153] 2段賦活を行った活性炭にアルカリ洗浄と高温熱処理を実施した実施例13および14では、アルカリ濃度やアルカリ洗浄時の温度、高温熱処理の温度を実施例9～12より低くしても、炭素質材料の各物性値が本発明の第二態様の範囲内にあり、耐久時間600時間における容量維持率が高く、ガス発生量、容量維持率変化率およびガス発生量変化率が低い電極材料となり得ることが確認された。

[0154] アルカリ洗浄および高温熱処理を施さない場合（比較例9および10）には、実施例9または13で用いたのと同じ賦活活性炭を用いても、本発明の第二態様に従う全ての物性値を満足する炭素質材料を得ることができず、得られる炭素質材料においては、耐久時間600時間における容量維持率が低く、ガス発生量、容量維持率変化率およびガス発生量変化率が高いことが確認された。

[0155] 比較例10と同様の賦活活性炭を用い、アルカリ洗浄のみ行った比較例11では、本発明の第二態様に従う全ての物性値を満足する炭素質材料を得ることができず、得られる炭素質材料においては、ガス発生量は低いものの、耐久時間600時間における容量維持率が低く、容量維持率変化率およびガス発生量変化率が高くなることが確認された。

[0156] 比較例11で得られた活性炭を窒素気流下1000℃で熱処理した比較例12では、本発明の第二態様に従う全ての物性値を満足する炭素質材料を得ることができず、得られる炭素質材料においては、耐久時間600時間におけるガス発生量が低く、ガス発生量変化率も低いものの、容量維持率が低く、容量維持率変化率が高いことが確認された。

[0157] 賦活の程度が低く、アルカリ洗浄および高温熱処理を行っていない活性炭を用いた比較例13では、本発明の第二態様に従う全ての物性値を満足する炭素質材料を得ることができず、得られる炭素質材料においては、耐久時間

600時間における容量維持率が低く、ガス発生量、容量維持率変化率およびガス発生量変化率が高くなることが確認された。

[0158] 比較例10の活性炭を用いて、アルカリ洗浄は行わず、1100℃または1200℃で熱処理した比較例14および15では、本発明の第二態様に従う全ての物性値を満足する炭素質材料を得ることができず、容量維持率、容量維持率変化率、ガス発生量、ガス発生量変化率のすべてを満足するものが得られないことが確認された。

[0159] 3. 第三態様の炭素質材料についての実験例

<実施例17>

フィリピン産ココナツのヤシ殻を原料とするチャー（比表面積：370m²/g）に対し、プロパン燃焼ガス+水蒸気（水蒸気分圧：25%）を用いて、850℃で一次賦活を行い、BET比表面積2117m²/gの活性炭を得た。得られた活性炭に対し、水酸化ナトリウム水溶液（濃度：1mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、25℃で30分間洗浄した後、残留した塩基を除去するため、イオン交換水で十分に水洗した。次いで塩酸（濃度：1mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度100℃で30分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗、乾燥し、窒素ガス+水蒸気（水蒸気分圧3%）雰囲気下、700℃で脱酸処理を実施して残留した酸を除去して、アルカリおよび酸洗浄活性炭を得た。更に得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ、窒素気流下、1220℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1100℃；2.5℃/分、1100～1220℃；2℃/分、1220℃で30分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料について、水蒸気吸着法細孔容積（A）、（B）および（A）に対する（B）の割合、粉体導電率、表面官能基量、水素含有量、4nm以上細孔容積（BJH）およびアルカリ金属量を測定・算出した。結果を表7に示す。

[0160] <実施例18>

実施例 17 で得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ蓋をし、窒素気流下、1220℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1100℃；2.5℃/分、1100～1220℃；2℃/分、1220℃で30分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6 μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例 17 と同様に測定・算出した。結果を表 7 に示す。

[0161] <実施例 19>

実施例 17 で得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ、窒素気流下、1220℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1100℃；2.5℃/分、1100～1220℃；2℃/分、1220℃で60分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6 μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例 17 と同様に測定・算出した。結果を表 7 に示す。

[0162] <実施例 20>

実施例 17 で得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ蓋をし、窒素気流下、1220℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1100℃；2.5℃/分、1100～1220℃；2℃/分、1220℃で60分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6 μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例 17 と同様に測定・算出した。結果を表 7 に示す。

[0163] <実施例 21>

フィリピン産ココナツのヤシ殻を原料とするチャー（比表面積：370 m²/g）に対し、プロパン燃焼ガス＋水蒸気（水蒸気分圧：25%）を用いて、850℃で一次賦活を行い、BET比表面積が1185 m²/gの一次賦活活性炭を得た。その後、塩酸（濃度：0.5 N、希釈液：イオン交換水）を

用いて、温度85℃で30分洗浄した後、残留した酸を除去するため、イオン交換水で十分に水洗、乾燥して、カリウム元素含有量が150ppmの一次洗浄活性炭を得た。この一次洗浄活性炭を、プロパン燃焼ガス（水蒸気分圧15%）を用い、950℃で二次賦活し、BET比表面積1912m²/gの二次賦活活性炭を得た。得られた二次賦活活性炭に対し、水酸化ナトリウム水溶液（濃度：1mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、100℃で30分間アルカリ洗浄した後、残留した塩基を除去するため、イオン交換水で十分に水洗した。次いで塩酸（濃度：1mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度100℃で30分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗、乾燥した後、窒素+水蒸気（水蒸気分圧3%）気流下700℃で60分間脱酸処理を実施して残留した酸を除去して、アルカリおよび酸洗浄活性炭を得た。更に得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ、窒素気流下、1100℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1100℃；2.5℃/分、1100℃で60分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例17と同様に測定・算出した。結果を表7に示す。

[0164] <実施例22>

実施例21で得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ、窒素気流下、1200℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1200℃；2.5℃/分、1200℃で60分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例17と同様に測定・算出した。結果を表7に示す。

[0165] <実施例23>

フィリピン産ココナツのヤシ殻を原料とするチャー（比表面積：370m²/g）に対し、プロパン燃焼ガス+水蒸気（水蒸気分圧：25%）を用いて、850℃で一次賦活を行い、BET比表面積2117m²/gの活性炭を得

た。得られた活性炭に対し、水酸化ナトリウム水溶液（濃度：1 mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、100℃で30分間アルカリ洗浄した後、残留した塩基を除去するため、イオン交換水で十分に水洗した。次いで塩酸（濃度：1 mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度100℃で30分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗、乾燥した後、窒素+水蒸気（水蒸気分圧3%）気流下700℃で60分間脱酸処理を実施して残留した酸を除去して、アルカリおよび酸洗浄活性炭を得た。更に、得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ、窒素気流下、1150℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1100℃；2.5℃/分、1100～1150℃；2℃/分、1150℃で60分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6 μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例17と同様に測定・算出した。結果を表7に示す。

[0166] <実施例24>

実施例23で得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ、窒素気流下、1200℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1100℃；2.5℃/分、1100～1200℃；2℃/分、1200℃で60分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6 μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例17と同様に測定・算出した。結果を表7に示す。

[0167] <比較例16>

フィリピン産ココナツのヤシ殻を原料とするチャー（比表面積：370 m²/g）に対し、プロパン燃焼ガス+水蒸気（水蒸気分圧：25%）を用いて、850℃で一次賦活を行い、BET比表面積2117 m²/gの活性炭を得た。得られた活性炭に対し、塩酸（濃度：1 mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度100℃で30分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗、乾燥し、窒素ガス+水蒸気（水蒸気分圧3%）雰囲気下、700℃で

脱酸処理を実施して残留した酸を除去した後、平均粒子径が $6\ \mu\text{m}$ になるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例17と同様に測定・算出した。結果を表7に示す。

[0168] <比較例17>

フィリピン産ココナツのヤシ殻を原料とするチャー（比表面積： $370\ \text{m}^2/\text{g}$ ）に対し、プロパン燃焼ガス+水蒸気（水蒸気分圧：25%）を用いて、 850°C で一次賦活を行い、BET比表面積が $1185\ \text{m}^2/\text{g}$ の一次賦活活性炭を得た。その後、塩酸（濃度：0.5N、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度 85°C で30分洗浄した後、残留した酸を除去するため、イオン交換水で十分に水洗、乾燥して、カリウム元素含有量が $150\ \text{ppm}$ の一次洗浄活性炭を得た。この一次洗浄活性炭を、プロパン燃焼ガス（水蒸気分圧15%）を用い、 950°C で二次賦活し、BET比表面積 $1912\ \text{m}^2/\text{g}$ の二次賦活活性炭を得た。得られた二次賦活活性炭に対し、塩酸（濃度：1mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度 100°C で30分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗、乾燥した後、窒素+水蒸気（水蒸気分圧3%）気流下 700°C で60分間脱酸処理を実施して残留した酸を除去した後、粒子径が $6\ \mu\text{m}$ になるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例17と同様に測定・算出した。結果を表7に示す。

[0169] <比較例18>

フィリピン産ココナツのヤシ殻を原料とするチャー（比表面積： $370\ \text{m}^2/\text{g}$ ）に対し、プロパン燃焼ガス+水蒸気（水蒸気分圧：25%）を用いて、 850°C で一次賦活を行い、BET比表面積が $1185\ \text{m}^2/\text{g}$ の一次賦活活性炭を得た。その後、塩酸（濃度：0.5N、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度 85°C で30分洗浄した後、残留した酸を除去するため、イオン交換水で十分に水洗、乾燥して、カリウム元素含有量が $150\ \text{ppm}$ の一次洗浄活性炭を得た。この一次洗浄活性炭を、プロパン燃焼ガス（水蒸気分圧15%）を用い、 950°C で二次賦活し、BET比表面積 $1912\ \text{m}^2/\text{g}$

の二次賦活活性炭を得た。得られた二次賦活活性炭に対し、水酸化ナトリウム水溶液（濃度：1 mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、100℃で30分間アルカリ洗浄した後、残留した塩基を除去するため、イオン交換水で十分に水洗した。次いで塩酸（濃度：1 mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度100℃で30分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗、乾燥した後、窒素+水蒸気（水蒸気分圧3%）気流下700℃で60分間脱酸処理を実施して残留した酸を除去して、アルカリおよび酸洗浄活性炭を得た。これを、粒子径が6 μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例17と同様に測定・算出した。結果を表7に示す。

[0170] <比較例19>

比較例18で得られたアルカリおよび酸洗浄活性炭を窒素気流下、1000℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1000℃；2.5℃/分、1000℃で60分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6 μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例17と同様に測定・算出した。結果を表7に示す。

[0171] <比較例20>

比較例16と同様のチャーに対し、プロパン燃焼ガス+水蒸気（水蒸気分圧：25%）を用いて、900℃で賦活を行い、BET比表面積が1886 m²/gの活性炭を得た。得られた活性炭を、塩酸（濃度：1 mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度100℃で30分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗、乾燥した後、窒素ガス+水蒸気（水蒸気分圧3%）雰囲気下、700℃で脱酸処理を実施して残留した酸を除去して、酸洗浄活性炭を得た。そして、平均粒子径が6 μmになるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例17と同様に測定・算出した。結果を表7に示す。

[0172] <比較例21>

比較例 16 と同様のチャーに対し、プロパン燃焼ガス + 水蒸気（水蒸気分圧：25%）を用いて、850℃で一次賦活を行い、BET比表面積が1185 m²/g の一次賦活活性炭を得た。その後、塩酸（濃度：0.5 N、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度85℃で30分洗浄した後、残留した酸を除去するため、イオン交換水で十分に水洗、乾燥して、カリウム元素含有量が150 ppm の一次洗浄活性炭を得た。この一次洗浄活性炭を、プロパン燃焼ガス（水蒸気分圧15%）を用い、950℃で二次賦活し、BET比表面積2117 m²/g の二次賦活活性炭を得た。得られた活性炭に対し、塩酸（濃度：1 mol/l、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度100℃で30分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗、乾燥した後、窒素ガス + 水蒸気（水蒸気分圧3%）雰囲気下、700℃で脱酸処理を実施して残留した酸を除去して、酸洗浄活性炭を得た。得られた酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ、窒素気流下、1100℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1100℃；2.5℃/分、1100℃で60分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6 μm になるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例 17 と同様に測定・算出した。結果を表 7 に示す。

[0173] <比較例 22>

比較例 21 で得られた酸洗浄活性炭を磁性ボートに入れ、窒素気流下、1200℃（昇温速度：室温～600℃；10℃/分、600～900℃；5℃/分、900℃～1200℃；2.5℃/分、1200℃で60分間保持）で熱処理した後、平均粒子径が6 μm になるように微粉碎してキャパシタ電極用の炭素質材料を得た。得られた炭素質材料の物性を実施例 17 と同様に測定・算出した。結果を表 7 に示す。

[0174]

[表7]

	比表面積 (m^2/g)	水蒸気吸着法 細孔容積(A) (cm^3/g)	水蒸気吸着法 細孔容積(B) (cm^3/g)	細孔容積(A)に 対する(B)の割合 (%)	粉体導電率 (S/cm)	表面官能基量 (meq/g)	水素含有量 (%)	4nm以上 細孔容積 (cm^3/g)	7種金属量 (ppm)
実施例17	1909	0.55	0.21	38.0	20.4	0.25	0.17	0.12	34
実施例18	1905	0.57	0.16	28.1	20.6	0.25	0.16	0.12	34
実施例19	1985	0.57	0.20	35.5	20.7	0.23	0.19	0.13	34
実施例20	1905	0.55	0.15	27.9	21.4	0.22	0.22	0.12	34
実施例21	1812	0.51	0.30	58.3	14.1	0.28	0.25	0.18	6
実施例22	1756	0.49	0.26	54.2	18.0	0.25	0.20	0.18	8
実施例23	2084	0.64	0.19	30.2	13.3	0.29	0.40	0.11	22
実施例24	2016	0.58	0.15	25.6	17.5	0.28	0.23	0.09	15
比較例16	2117	0.66	0.29	44.4	10.2	0.31	0.46	0.12	28
比較例17	1912	0.55	0.36	66.5	8.7	0.32	0.48	0.20	42
比較例18	1885	0.53	0.36	68.5	8.6	0.35	0.42	0.19	5
比較例19	1779	0.53	0.31	58.1	10.9	0.26	0.42	0.18	6
比較例20	1886	0.53	0.36	68.5	6.3	0.37	0.66	0.11	37
比較例21	1728	0.50	0.31	61.7	13.6	0.27	0.24	0.16	44
比較例22	1610	0.48	0.27	57.1	17.6	0.26	0.22	0.17	40

[0175] 実施例17～24および比較例16～22の炭素質材料を用いて、実施例1と同様の方法にて、試験用の電気二重層キャパシタを作製し、静電容量測

定および耐久性試験、並びに、ガス発生量の測定を行い、ガス発生量変化率を算出した。結果を表8および表9に示す。

[0176] [表8]

	各耐久時間後の静電容量 (F/cc)					容量維持率 (%)	容量維持率変化率
	0時間	25時間	200時間	400時間	600時間		
実施例17	13.80	13.11	12.19	11.56	10.75	77.92	-0.000216
実施例18	13.60	12.98	11.90	11.44	10.94	80.40	-0.000092
実施例19	13.72	12.94	12.04	11.34	10.05	73.27	-0.000195
実施例20	13.40	12.73	12.25	11.58	10.86	81.03	-0.000130
実施例21	14.40	13.61	12.77	11.77	9.57	66.48	-0.000313
実施例22	14.02	13.31	12.67	12.04	10.81	77.14	-0.000172
実施例23	14.01	13.31	12.24	10.83	9.25	66.01	-0.000305
実施例24	13.60	12.91	12.09	11.48	10.79	79.32	-0.000124
比較例16	14.27	13.58	12.39	10.90	8.04	56.32	-0.000469
比較例17	14.58	13.89	12.01	8.51	3.18	21.80	-0.001444
比較例18	14.43	13.63	12.23	10.09	5.15	35.67	-0.000939
比較例19	14.44	13.59	12.58	11.18	7.85	54.34	-0.000512
比較例20	15.54	14.76	13.11	9.38	6.52	41.95	-0.000764
比較例21	14.39	13.56	12.28	10.44	8.22	57.11	-0.000436
比較例22	14.08	13.28	11.93	10.47	8.25	58.61	-0.000400

[0177] [表9]

	各耐久時間後のガス発生量 (cc/g)					ガス発生量変化率
	0時間	25時間	200時間	400時間	600時間	
実施例17	0.00	1.66	5.88	8.66	11.70	0.62
実施例18	0.00	2.03	6.13	9.25	12.19	0.62
実施例19	0.00	1.42	4.67	7.32	10.35	0.72
実施例20	0.00	1.28	3.21	5.75	8.15	0.85
実施例21	0.00	1.12	4.20	6.25	8.10	0.60
実施例22	0.00	1.09	3.44	5.49	7.36	0.69
実施例23	0.00	2.84	9.35	15.28	17.78	0.59
実施例24	0.00	1.33	3.92	6.86	8.88	0.76
比較例16	0.00	2.74	12.57	21.13	29.50	0.77
比較例17	0.00	2.98	11.21	18.08	24.09	0.70
比較例18	0.00	1.22	6.25	10.12	16.27	0.85
比較例19	0.00	1.51	5.95	8.33	11.32	0.57
比較例20	0.00	3.98	14.25	24.12	29.52	0.67
比較例21	0.00	1.92	5.93	10.95	15.45	0.88
比較例22	0.00	1.41	4.07	7.89	12.12	1.01

[0178] 実施例17～20、23および24においては、アルカリ洗浄と高温熱処理を組み合わせることによって比表面積、水蒸気吸着法による細孔容積（A）、細孔容積（B）および細孔容積（A）に対する（B）の割合が本発明の

第三態様で規定している範囲内に入り、耐久時間600時間における容量維持率が高く、かつ、ガス発生量、容量維持率変化率およびガス発生量変化率が低い電極材料となり得ることが確認された。

[0179] 2段賦活を行った活性炭にアルカリ洗浄と高温熱処理を実施した実施例21および22では、アルカリ濃度やアルカリ洗浄時の温度、高温熱処理の温度を実施例17～20より低くしても、炭素質材料の物性値が本発明の第三態様の範囲内にあり、耐久時間600時間における容量維持率が高く、ガス発生量、容量維持率変化率およびガス発生量変化率が低い電極材料となり得ることが確認された。

[0180] アルカリ洗浄および高温熱処理を施さない場合（比較例16および17）には、実施例17または21で用いたのと同じ賦活活性炭を用いても、本発明の第三態様に従う全ての物性値を満足する炭素質材料を得ることができず、得られる炭素質材料においては、耐久時間600時間における容量維持率が低く、ガス発生量、容量維持率変化率およびガス発生量変化率が高いことが確認された。

[0181] 比較例17と同様の賦活活性炭を用い、アルカリ洗浄のみ行った比較例18では、本発明の第三態様に従う全ての物性値を満足する炭素質材料を得ることができず、得られる炭素質材料においては、ガス発生量は低いものの、耐久時間600時間における容量維持率が低く、容量維持率変化率およびガス発生量変化率が高くなることが確認された。

[0182] 比較例18で得られた活性炭を窒素気流下1000℃で熱処理した比較例19では、本発明の第三態様に従う全ての物性値を満足する炭素質材料を得ることができず、得られる炭素質材料においては、耐久時間600時間におけるガス発生量が低く、ガス発生量変化率も低いものの、容量維持率が低く、容量維持率変化率が高いことが確認された。

[0183] 賦活の程度が低く、アルカリ洗浄および高温熱処理を行っていない活性炭を用いた比較例20では、本発明の第三態様に従う全ての物性値を満足する炭素質材料を得ることができず、得られる炭素質材料においては、耐久時間

600時間における容量維持率が低く、ガス発生量、容量維持率変化率およびガス発生量変化率が高くなることが確認された。

[0184] 比較例17の活性炭を用いて、アルカリ洗浄は行わず、1100℃または1200℃で熱処理した比較例21および22では、本発明の第三態様に従う全ての物性値を満足する炭素質材料を得ることができず、容量維持率、容量維持率変化率、ガス発生量、ガス発生量変化率のすべてを満足するものが得られないことが確認された。

符号の説明

- [0185]
- | | |
|-----|--------------|
| 1 | 電極組成物 |
| 2 | 導電性接着剤 |
| 3 | エッチングアルミニウム箔 |
| 4 | タブ |
| 5 | シーラント |
| 6 | 分極性電極 |
| 7 | 袋状外装シート |
| 8 | 電気二重層キャパシタ |
| (1) | 熱圧着された一辺 |
| (2) | タブが接する一辺 |
| (3) | 袋状外装シートの残る一辺 |

請求の範囲

[請求項1]

窒素吸着法によるBET比表面積が $1750\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、かつ、下記(1)、(2)および(3)：

(1) 窒素吸着法による吸着等温線に基づきHK法により算出される細孔容積が $0.76\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.91\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、粉体導電率が $13\text{ S}/\text{cm}$ 以上 $22\text{ S}/\text{cm}$ 以下であり、表面官能基量が $0.22\text{ meq}/\text{g}$ 以上 $0.29\text{ meq}/\text{g}$ 以下であり、水素含有量が 0.41 質量%以下である；

(2) 二酸化炭素吸脱着法による吸脱着等温線に基づきNLDF T法により算出される細孔容積が $0.37\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.41\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、表面官能基量が $0.22\text{ meq}/\text{g}$ 以上 $0.29\text{ meq}/\text{g}$ 以下であり、水素含有量が 0.41 質量%以下である；および、

(3) 水蒸気吸着法による吸着等温線に基づきHK法により算出される細孔容積(A)が $0.48\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.64\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、水蒸気吸着法による吸着等温線に基づきHK法により算出される細孔径 1.2 nm 以下の細孔容積(B)が $0.14\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.30\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、細孔容積(A)に対する細孔容積(B)の割合が 25% 以上 59% 以下である
のいずれかの条件を満たす、炭素質材料。

[請求項2]

前記(2)または(3)の条件を満たし、かつ、粉体導電率が $13\text{ S}/\text{cm}$ 以上 $22\text{ S}/\text{cm}$ 以下である、請求項1に記載の炭素質材料。

[請求項3]

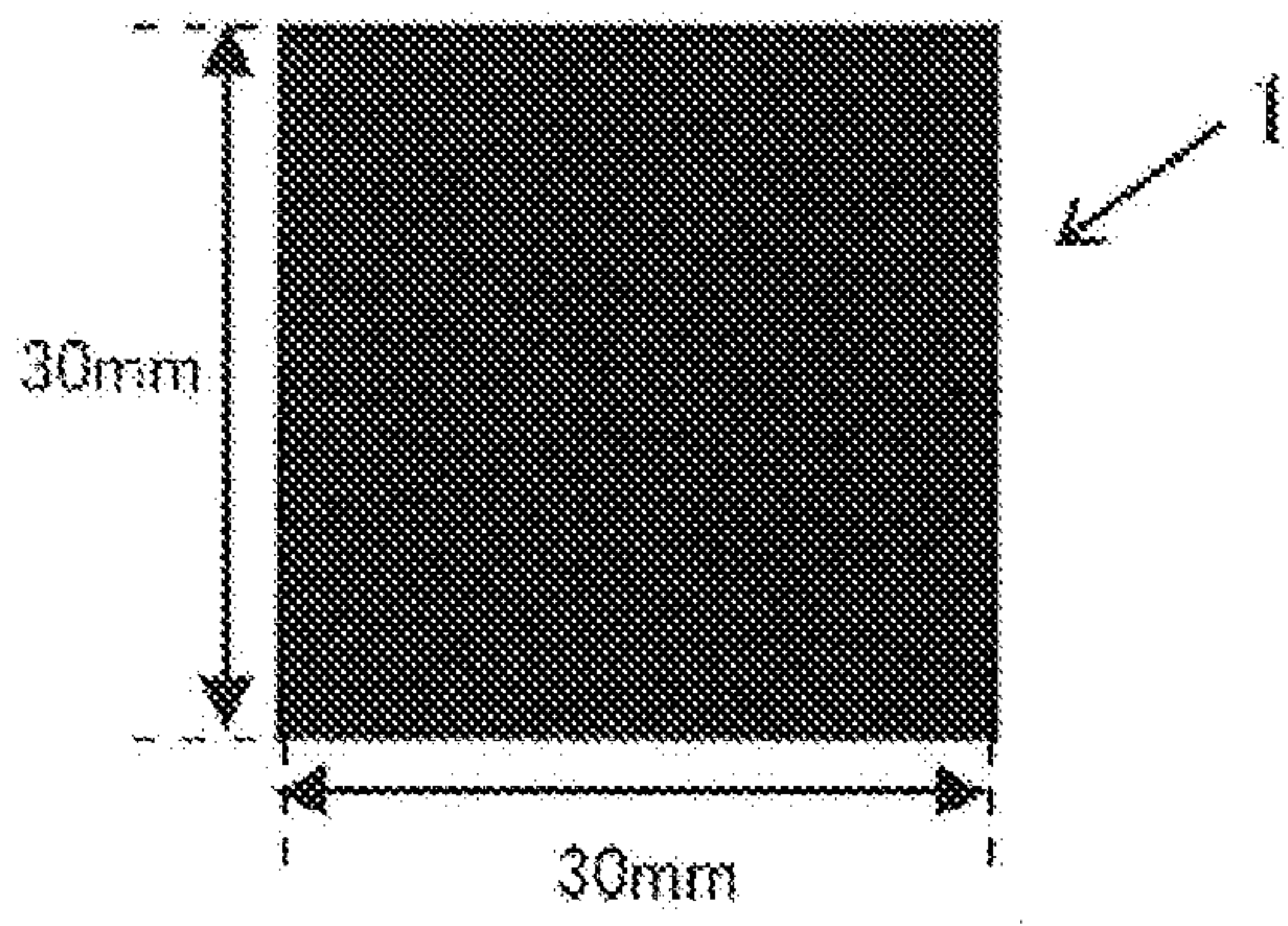
前記(3)の条件を満たし、かつ、表面官能基量が $0.22\text{ meq}/\text{g}$ 以上 $0.29\text{ meq}/\text{g}$ 以下である、請求項1または2に記載の炭素質材料。

[請求項4]

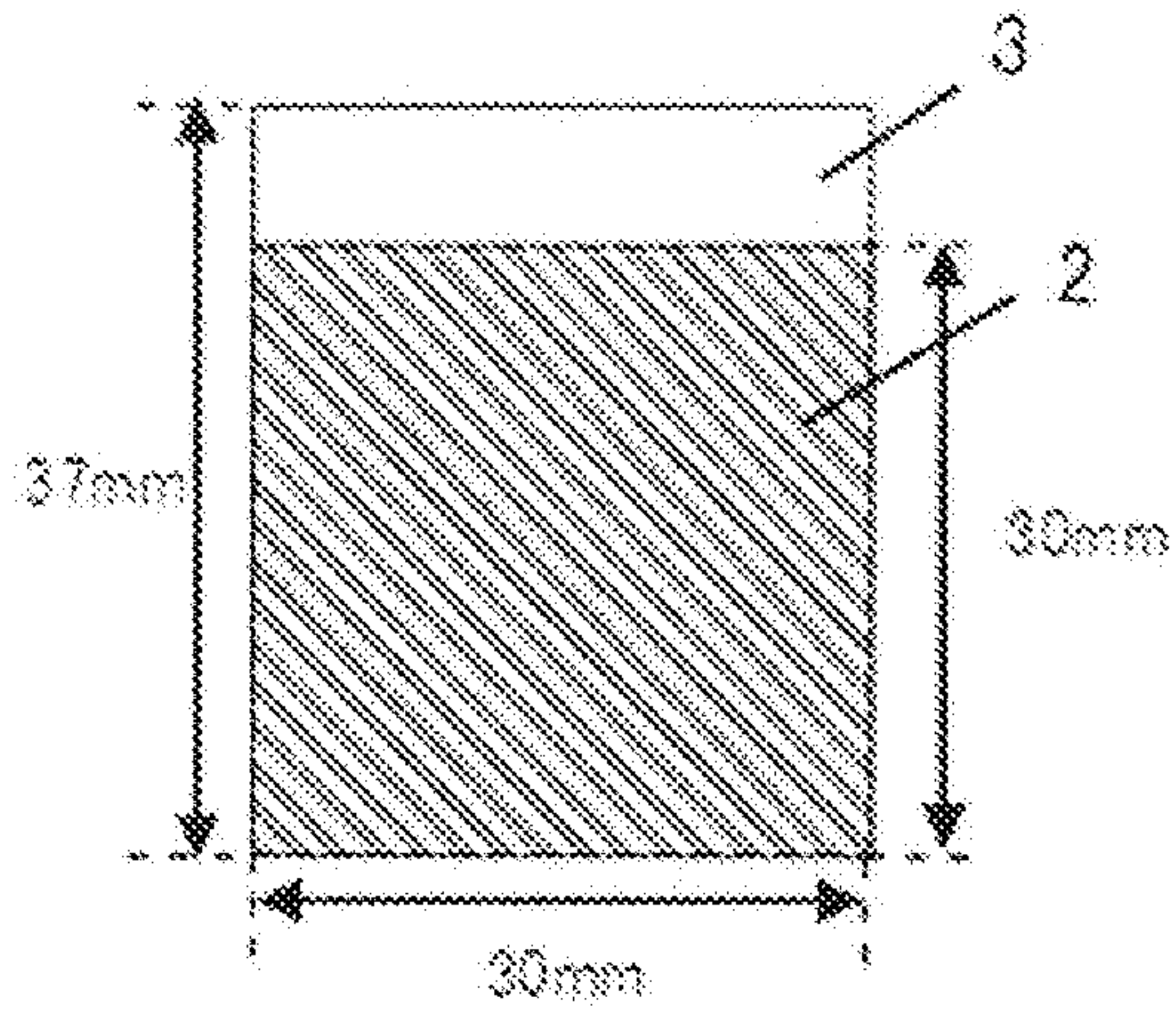
前記(3)の条件を満たし、かつ、水素含有量が 0.41 質量%以下である、請求項1～3のいずれかに記載の炭素質材料。

- [請求項5] B J H法により測定される細孔径4 n m以上の細孔容積が0. 0 7 c m³/g以上0. 1 8 c m³/g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] アルカリ金属の含有量が4 0 p p m以下である、請求項1～5のいずれかに記載の炭素質材料。
- [請求項7] 炭素質材料がヤシ殻由来の炭素前駆体に由来する、請求項1～6のいずれかに記載の炭素質材料。
- [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電気二重層キャパシタ用電極材料。
- [請求項9] 炭素前駆体を炭化後、賦活して得られる活性炭をアルカリ性溶液中でアルカリ洗浄する工程、および、
前記アルカリ洗浄後の活性炭を酸洗浄した後、1 1 0 0℃以上1 3 0 0℃以下で熱処理する工程
を含む、請求項1～7のいずれかに記載の炭素質材料の製造方法。

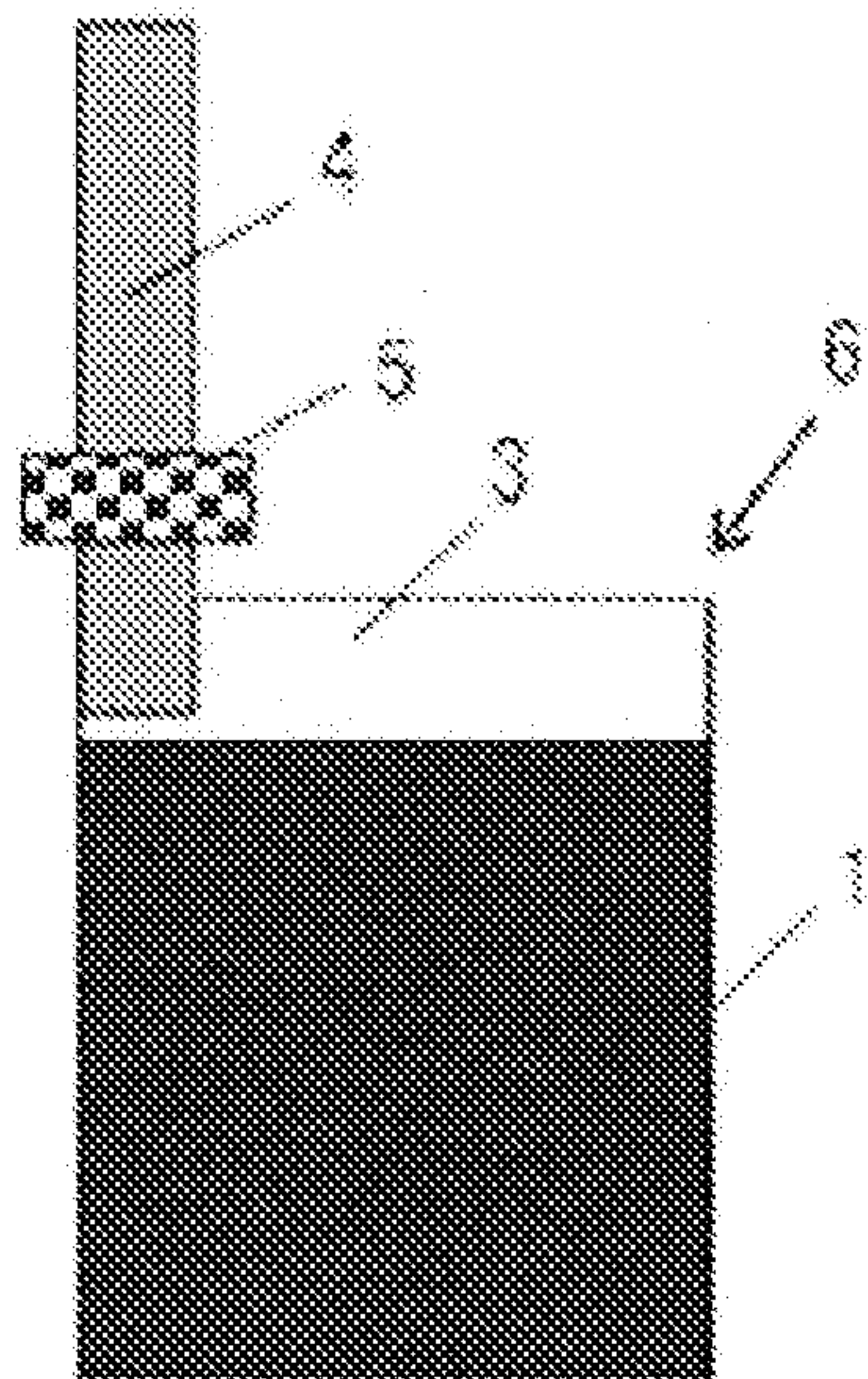
[図1]



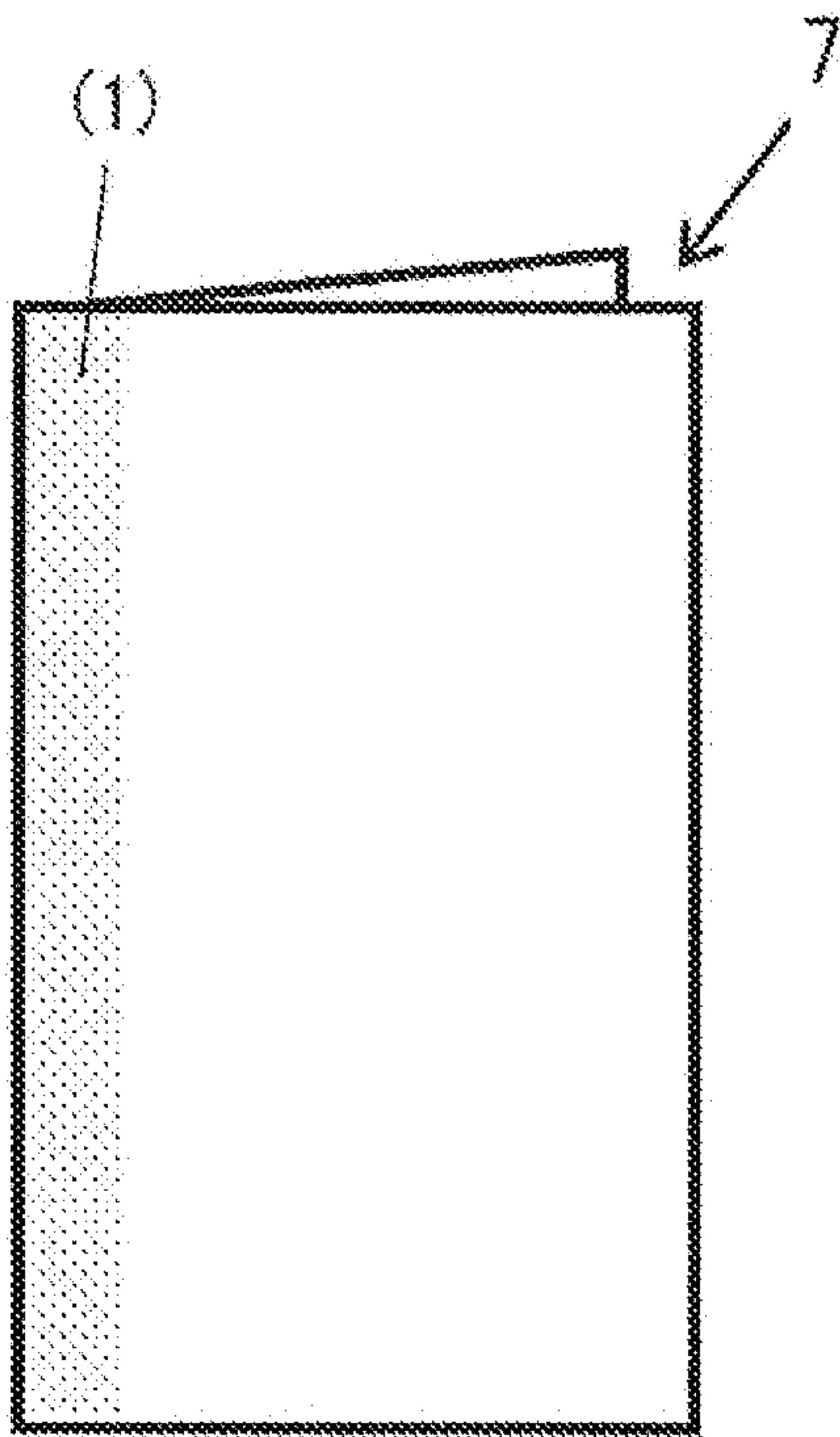
[図2]



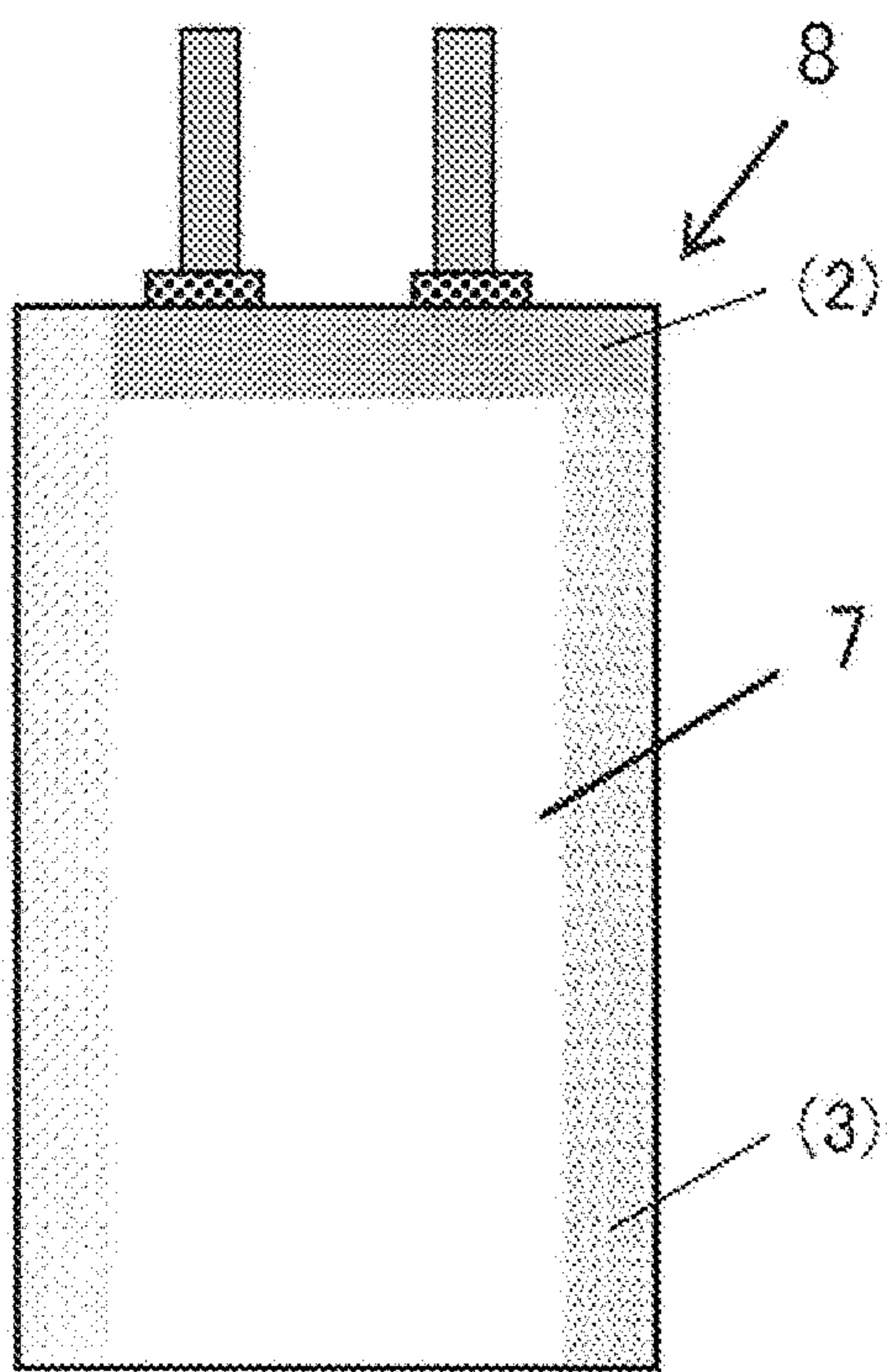
[図3]



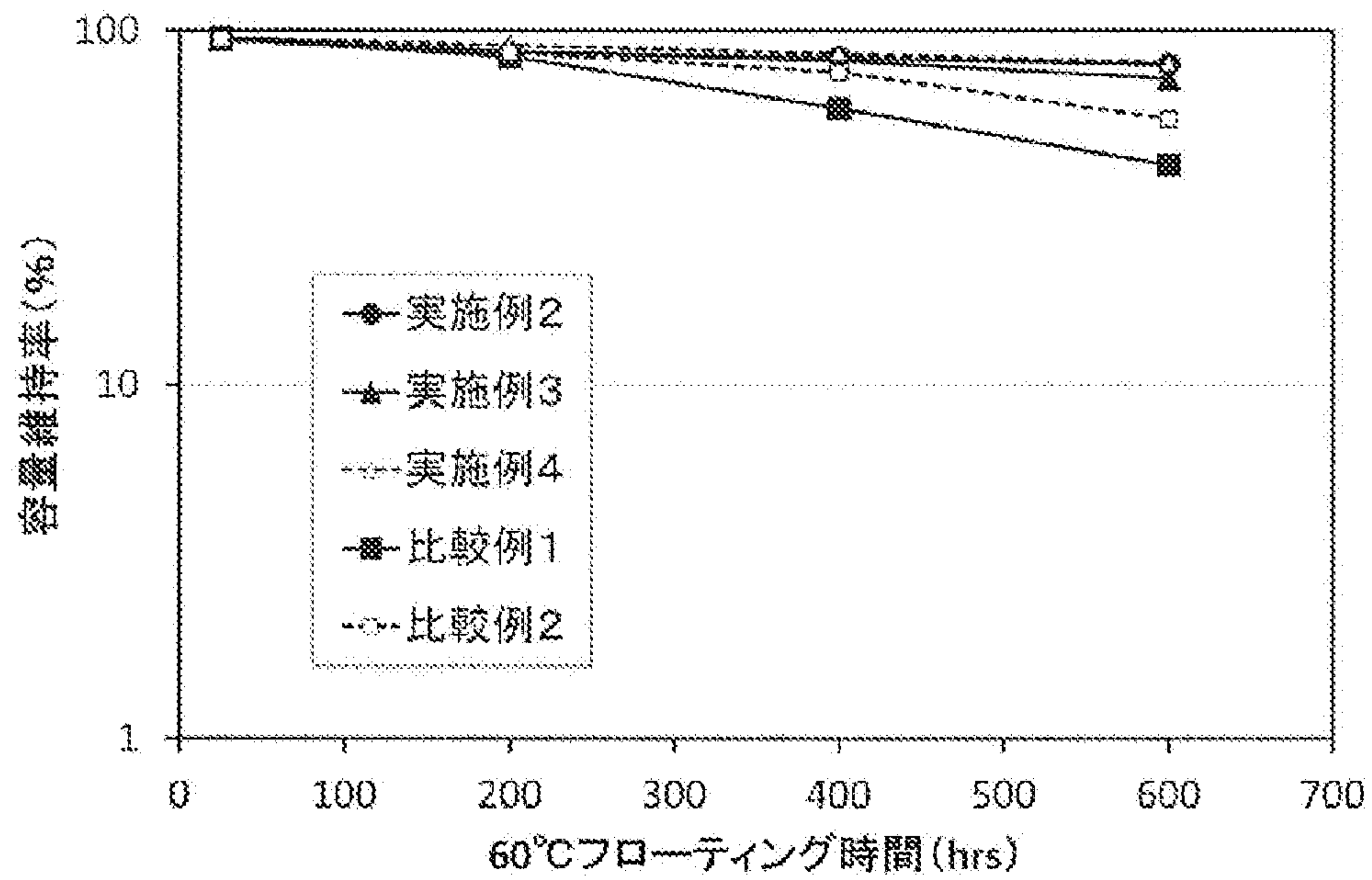
[図4]



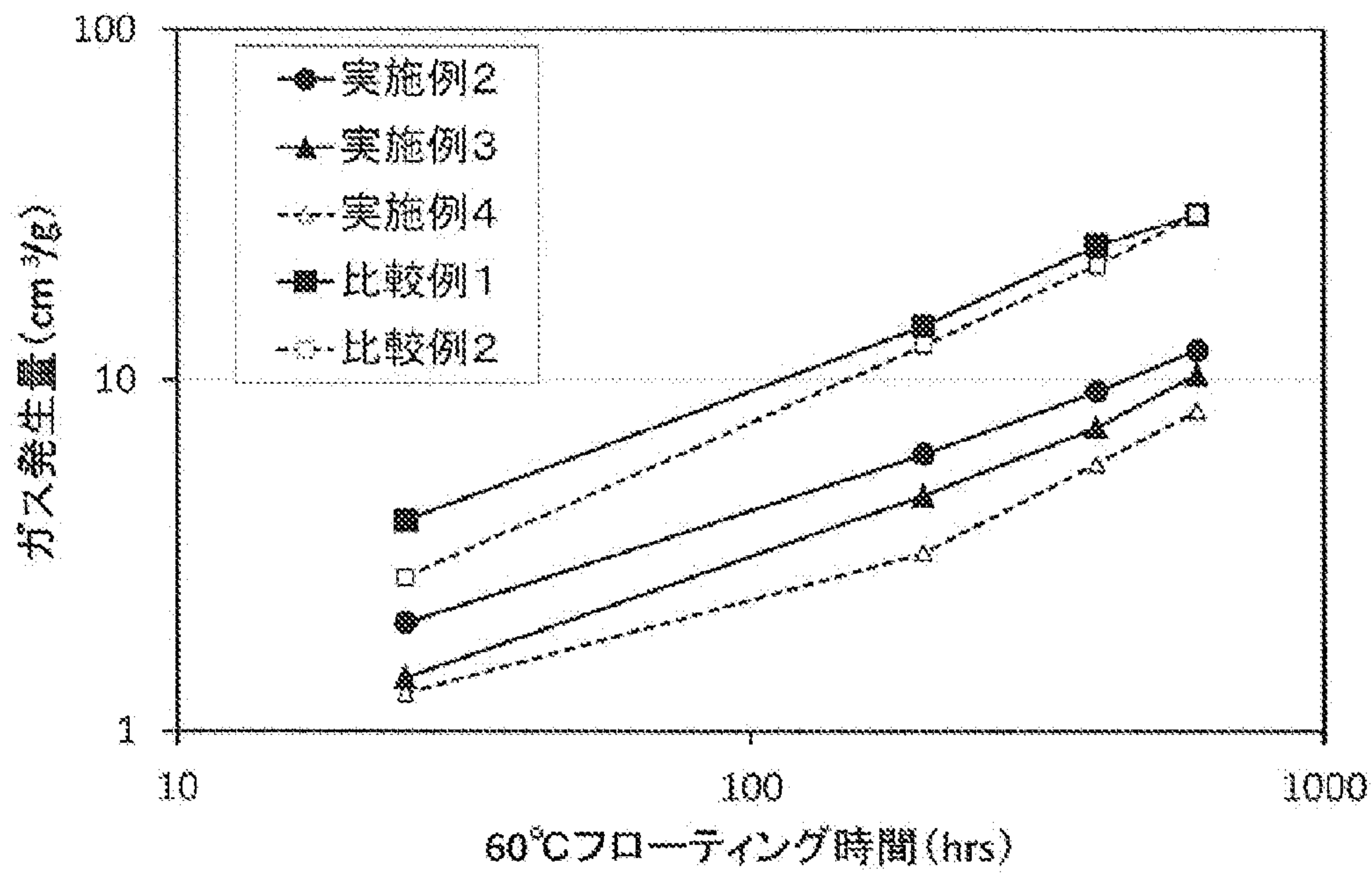
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/046776

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G 11/24(2013.01) i; H01G 11/42(2013.01) i; C01B 32/318(2017.01) i; C01B 32/336(2017.01) i; C01B 32/378(2017.01) i
 FI: H01G11/42; C01B32/318; C01B32/336; C01B32/378; H01G11/24
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01G11/24; H01G11/42; C01B32/318; C01B32/336; C01B32/378

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/207769 A1 (KURARAY CO., LTD.) 15 November 2018 (2018-11-15) claims 1, 5, 9	1-9
A	JP 2008-195559 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 28 August 2008 (2008-08-28) claims 1, 4, 5	1-9
A	JP 06-099065 A (KURARAY CHEMICAL CO., LTD.) 12 April 1994 (1994-04-12) claim 1	1-9
A	JP 2001-240407 A (KURARAY CHEMICAL CO., LTD.) 04 September 2001 (2001-09-04) fig. 1, 2	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 01 February 2021 (01.02.2021)	Date of mailing of the international search report 16 February 2021 (16.02.2021)
--	---

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/JP2020/046776

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/207769 A1	15 Nov. 2018	EP 3623344 A1 claims 1, 5, 9 CN 110582464 A KR 10-2020-0006968 A	
JP 2008-195559 A	28 Aug. 2008	(Family: none)	
JP 06-099065 A	12 Apr. 1994	(Family: none)	
JP 2001-240407 A	04 Sep. 2001	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01G 11/24(2013.01)i; H01G 11/42(2013.01)i; C01B 32/318(2017.01)i; C01B 32/336(2017.01)i; C01B 32/378(2017.01)i FI: H01G11/42; C01B32/318; C01B32/336; C01B32/378; H01G11/24</p>																													
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01G11/24; H01G11/42; C01B32/318; C01B32/336; C01B32/378</p> <p>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</p> <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 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021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 - 2021年																												
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年																												
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年																												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/207769 A1（株式会社クラレ）15.11.2018（2018 - 11 - 15） 請求項1, 5, 9</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2008-195559 A（三菱瓦斯化学株式会社）28.08.2008（2008 - 08 - 28） 請求項1, 4, 5</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 06-099065 A（クラレケミカル株式会社）12.04.1994（1994 - 04 - 12） 請求項1</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2001-240407 A（クラレケミカル株式会社）04.09.2001（2001 - 09 - 04） 図1, 2</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table> <p><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。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	WO 2018/207769 A1（株式会社クラレ）15.11.2018（2018 - 11 - 15） 請求項1, 5, 9	1-9	A	JP 2008-195559 A（三菱瓦斯化学株式会社）28.08.2008（2008 - 08 - 28） 請求項1, 4, 5	1-9	A	JP 06-099065 A（クラレケミカル株式会社）12.04.1994（1994 - 04 - 12） 請求項1	1-9	A	JP 2001-240407 A（クラレケミカル株式会社）04.09.2001（2001 - 09 - 04） 図1, 2	1-9	* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“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	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																											
A	WO 2018/207769 A1（株式会社クラレ）15.11.2018（2018 - 11 - 15） 請求項1, 5, 9	1-9																											
A	JP 2008-195559 A（三菱瓦斯化学株式会社）28.08.2008（2008 - 08 - 28） 請求項1, 4, 5	1-9																											
A	JP 06-099065 A（クラレケミカル株式会社）12.04.1994（1994 - 04 - 12） 請求項1	1-9																											
A	JP 2001-240407 A（クラレケミカル株式会社）04.09.2001（2001 - 09 - 04） 図1, 2	1-9																											
* 引用文献のカテゴリー	“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																												
“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	“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																												
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“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																												
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献																												
“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																													
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日																												
01.02.2021	16.02.2021																												
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）																												
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	小池 秀介 5D 3662																												
	電話番号 03-3581-1101 内線 3551																												

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/JP2020/046776

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/207769	A1	15.11.2018	EP	3623344	A1	
				請求項1, 5, 9			
				CN	110582464	A	
				KR	10-2020-0006968	A	
JP	2008-195559	A	28.08.2008	(ファミリーなし)			
JP	06-099065	A	12.04.1994	(ファミリーなし)			
JP	2001-240407	A	04.09.2001	(ファミリーなし)			