

(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
2015 年 10 月 1 日(01.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/146459 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/12 (2006.01) *H01G 11/86* (2013.01)
H01G 11/24 (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/055656
- (22) 国際出願日: 2015 年 2 月 26 日(26.02.2015)
- (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 2014-066914 2014 年 3 月 27 日(27.03.2014) JP
- (71) 出願人: J X 日鉱日石エネルギー株式会社(JX NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION) [JP/JP];
〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 猪飼 慶三(IKAI, Keizou); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP). 西田 正利(NISHIDA, Masatoshi); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネ

ギー株式会社内 Tokyo (JP). 藤井 政喜(FUJII, Masaki); 〒1008162 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 J X 日鉱日石エネルギー株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 小川 護晃, 外(OGAWA, Moriaki et al.);
〒1000014 東京都千代田区永田町二丁目 1 3 番 5 号赤坂エイトワンビル7階 Tokyo (JP).

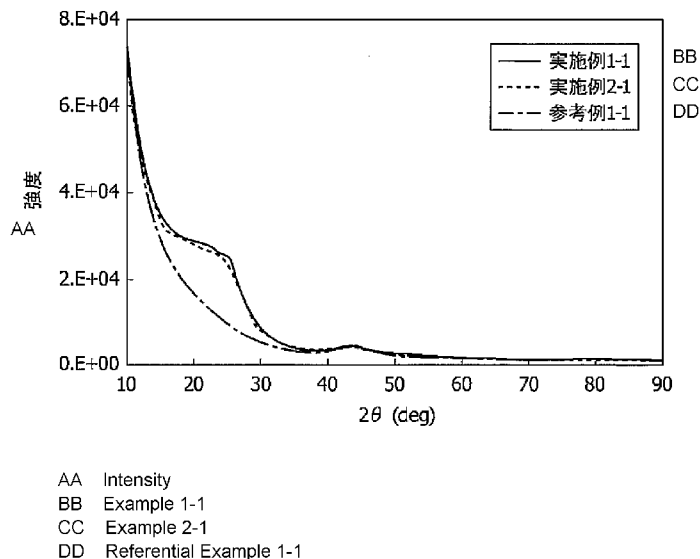
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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,

[続葉有]

(54) Title: ACTIVATED CARBON, METHOD FOR PRODUCING ACTIVATED CARBON AND METHOD FOR TREATING ACTIVATED CARBON

(54) 発明の名称: 活性炭、活性炭の製造方法および活性炭の処理方法



(57) Abstract: Provided are: an activated carbon that can sustain a high electrostatic capacity and show excellent output characteristics and high durability when used in an electric double-layer capacitor or a lithium ion capacitor; and a method for producing the activated carbon. The activated carbon has a specific surface area measured by the BET method of 1500-2500 m²/g and an average particle diameter (D₅₀) of 0.5-5 μm, shows a gentle peak assignable to d002 when measured using a wide-angle X-ray diffractometer, and carries not more than 0.5 meq/g of a surface functional group.

(57) 要約: 電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタに使用する際、高い静電容量を維持しつつ、出力や耐久性に優れた活性炭、およびその製造方法を提供する。BET法による比表面積が1500 m²/g ~ 2500 m²/gであり、平均粒子径(D₅₀)が0.5 μm ~ 5 μmであり、広角X線回析装置を用いて測定したd002に由来するなだらかなピークが観測でき、表面官能基が0.5 meq/g以下である活性炭。



WO 2015/146459 A1



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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：活性炭、活性炭の製造方法および活性炭の処理方法 技術分野

[0001] 本発明は、活性炭、特に電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタに使用するのに最適な活性炭に関するものである。

背景技術

[0002] 自動車のアイドリングストップ（no idling）後のエンジンの再始動等に用いる補助電源として、電気二重層キャパシタ（EDLC）やリチウムイオンキャパシタ（LIC）が検討されているが、その出力や耐久性を向上させることが進められており、電極用活性炭にも性能向上が求められている。

[0003] ソフトカーボンを原材料とし、アルカリ賦活剤を用いて賦活処理することにより製造した従来の活性炭は、電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタに用いた場合に、高い静電容量を示す。しかし、この活性炭は、ヤシ殻などのハードカーボンを原材料とし、水蒸気を用いて賦活処理することにより得られる活性炭に比べ、電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタの出力や耐久性に劣る。

[0004] 特許文献1においては、活性炭を製造し、電気二重層キャパシタを製造している。この製造方法においては、炭化物質の表面を窒素化した後、賦活処理している。この方法では、賦活処理後の活性炭中に窒化物が残存するという問題がある。また、窒素化によって炭化物質の表面が硬くなりすぎてしまい、当該炭化物質の賦活が窒化物により十分に行われないなどの問題点がある。

[0005] 特許文献2においては、市販の活性炭を粉砕して、電気二重層キャパシタに使用している。この方法では、活性炭を粉砕する際に、ポアを著しく損傷する場合や、粉砕の際の摩擦などで酸化が起こり、表面官能基が増えてしまう場合がある。その結果、活性炭の耐久性能に問題が生じてしまう。

[0006] 特許文献3には、平均粒子径が5 μm 以下の活性炭が記載されている。こ

の活性炭は、電気特性がきわめてすぐれているものであるが、直接、粒径の小さな活性炭を得ようとするものであり、さらに優れた活性炭が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2008-195559号公報

特許文献2：特開2000-294461号公報

特許文献3：特開2009-013012号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタに使用する際、高い静電容量を維持しつつ、電源の出力や耐久性に優れた活性炭、活性炭の製造方法および活性炭の処理方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタの静電容量を維持しつつ、これらのキャパシタの出力や耐久性を付与することのできる活性炭について、鋭意検討を行った。その結果、比表面積が大きく、粒子径を小さく、広角X線回析装置を用いて測定した d_{002} に由来するなだらかなピークが観測でき、かつ表面官能基が少ない活性炭であれば、電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタの静電容量を維持しつつ、これらのキャパシタの出力や耐久性を付与することのできることを見出した。そして、ソフトカーボンをアルカリ賦活剤で賦活処理することにより得られた所定の粒子径の活性炭を、粉碎して熱処理することにより、上記活性炭を得ることができることを見出した。

[0010] すなわち、本発明に係る活性炭は、BET法による比表面積が $1500\text{ m}^2/\text{g} \sim 2500\text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒子径(D_{50})が $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ であり、広角X線回析装置を用いて測定した d_{002} に由来するなだらかなピ

ークが観測でき、表面官能基が 0.5 meq/g 以下である活性炭である。

本発明は、別の側面で、活性炭の製造方法であり、当該製造方法は、ソフトカーボンを炭化する炭化工程と、炭化工程後、平均粒子径 (D_{50}) が $0.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ のソフトカーボンの炭化物をアルカリ賦活剤と混合し、賦活処理する賦活処理工程と、前記賦活処理工程により得られた賦活物を洗浄する洗浄工程と、前記洗浄工程後の賦活物を湿式粉砕する湿式粉砕工程と、前記湿式粉砕工程後の賦活物を乾式粉砕して、当該賦活物の平均粒子径 (D_{50}) を $0.5 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ とする乾式粉砕工程と、前記乾式粉砕工程後の賦活物を、不活性ガスに10体積%以下の水素を添加した雰囲気下で、または減圧下において $400^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ の温度で熱処理する熱処理工程を少なくとも含む活性炭の製造方法である。

本発明は、別の側面で、活性炭の処理方法であり、当該処理方法は、平均粒子径 (D_{50}) が $5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 、窒素ガス吸着法による比表面積が $1500 \text{ m}^2/\text{g} \sim 2500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔直径が $1.7 \text{ nm} \sim 3.0 \text{ nm}$ 、全細孔容積が $0.5 \text{ ml/g} \sim 2 \text{ ml/g}$ 、およびアルカリ金属量が1000質量ppm以下である活性炭を乾式粉砕して、平均粒子径 (D_{50}) を $0.5 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ とする乾式粉砕工程と、前記乾式粉砕工程後の活性炭を、不活性雰囲気下において、または減圧下において $400^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ の温度で熱処理する熱処理工程を少なくとも含む活性炭の処理方法である。

発明の効果

[0011] ソフトカーボンをアルカリ賦活剤で賦活処理することにより得られた所定の粒子径の活性炭を、粉砕して熱処理することにより、比表面積の低下がほぼ起こらなかった。そして、従来の方法によりソフトカーボンをアルカリ賦活剤で賦活処理して得た活性炭より、粒子径が小さく、かつ表面官能基も少ない活性炭を得ることができた。得られた活性炭は、小粒径で、表面積が大きく、かつ、表面の官能基が少ないため、電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタに使用すると、これらのキャパシタの耐久性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施例1－2、実施例2－1、および参考例1－1の活性炭の広角X線回折スペクトル。

[図2]ラミネートセルの構造を説明する斜視図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施の形態について、その一態様を説明する。ただし、本発明は、以下に説明する実施の形態によって限定されるものではない。

[0014] まず、本発明の活性炭について説明する。本発明の活性炭は、BET法による比表面積が $1500\text{ m}^2/\text{g} \sim 2500\text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒子径(D_{50})が $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ であり、広角X線回折装置を用いて測定した $d002$ に由来するなだらかなピークが観測でき、かつ表面官能基が 0.5 meq/g 以下である。

[0015] 比表面積が $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 未満である活性炭や、比表面積が $2500\text{ m}^2/\text{g}$ より大きい活性炭は、窒素ガスの吸着特性に劣る。そのため、このような活性炭を用いたとしても、電気二重層キャパシタ電極やリチウムイオンキャパシタ電極のレート特性およびフロート特性を満足することができない。比表面積が、 $1500\text{ m}^2/\text{g} \sim 2500\text{ m}^2/\text{g}$ であることにより、窒素ガスの吸着特性に優れる。その結果、電気二重層キャパシタ電極やリチウムイオンキャパシタ電極のレート特性およびフロート特性を満足することができる。

[0016] 活性炭の平均粒子径(D_{50})が $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ であることにより、電気二重層キャパシタ電極やリチウムイオンキャパシタ電極の出力や耐久性を向上させることができる。平均粒子径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合や $5\text{ }\mu\text{m}$ より大きい場合には、上記キャパシタ電極の出力や耐久性を向上させることができない。

[0017] 広角X線回折装置を用いて測定した $d002$ に由来するなだらかなピークは、ソフトカーボン（易黒鉛化炭素）に由来することを示す特徴である。無定形のカーボンが三次元的な積層規則性を持ち始めることにより、結晶性を

持ち始める初期において、なだらかなピークを観測することができる。このピークは、三次元的な積層規則性を持ち始めたことにより、微結晶が生じていることの目安となる。

[0018] 活性炭の表面官能基が 0.5 meq/g 以下、好ましくは $0.05 \sim 0.5 \text{ meq/g}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 0.45 \text{ meq/g}$ であることにより、電気二重層キャパシタ電極やリチウムイオンキャパシタ電極の出力や耐久性を向上させることができる。表面官能基が 0.5 meq/g より大きい場合、上記キャパシタ電極の出力や耐久性を向上させることができない。

[0019] 上記した比表面積の条件等を満たす活性炭を電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタに用いれば、これらのキャパシタの高い静電容量を維持しつつ、電源の出力や耐久性を向上させることができる。

[0020] 次に、本発明の活性炭の製造方法について説明する。活性炭の製造方法は、炭化工程と、賦活処理工程と、洗浄工程と、湿式粉碎工程と、乾式粉碎工程と、熱処理工程とを少なくとも含む。

[0021] 活性炭の製造方法における炭化工程は、ソフトカーボンを炭化する工程である。ソフトカーボンを炭化するのには、揮発分の減少のためである。揮発分が除去されると、その後の工程である粉碎が容易となる。また、アルカリ賦活剤により賦活することが容易となる。ソフトカーボンの炭化条件は、焼成温度が好ましくは $500^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ であり、炭化時間が、目的の温度に達してから保持時間として $10 \text{ 分} \sim 2 \text{ 時間}$ 程度である。焼成温度は、 $520^{\circ}\text{C} \sim 680^{\circ}\text{C}$ とすることがより好ましい。かかる温度範囲であれば、炭化することによって、アルカリ賦活剤による賦活が容易となる。ただし、 700°C あたりを超えると、賦活され難くなる。黒鉛構造の発達が始まることが原因であると考えられる。

[0022] 出発原料として用いるソフトカーボン、すなわち易黒鉛化性炭素材としては、石油コークスや石炭コークス等を炭素化したもの、メソフェーズピッチやそれを紡糸したメソフェーズピッチ繊維を不融化および炭素化したもの等を挙げることができる。本発明においては、石油コークスが好ましく、この

石油コークスでコーカーから取り出されたままの状態である石油生コークスが特に好ましい。本発明で出発原料として好ましく使用される石油生コークスは、アルキル側鎖を持つ多環芳香族化合物の積層した集合体で、熱不融の固体である。

[0023] 石油コークスは、石油の重質留分を500℃程度の高温で熱分解するコーキングにより得られる固形の炭素を主成分とする製品であり、通常の石炭系のコークスと明確に区別するため、石油コークスと呼ばれる。石油コークスには、ディレード・コーキング法によるものと、フルイド・コーキング法によるものとがあり、現在においてはディレード・コーキング法によるものが大半を占めている。

[0024] ディレード・コーキング法により生産される生コークスの揮発分は、通常6～13質量%である。一方で、フルイド・コーキング法により生産される生コークスの揮発分は、通常4～7質量%である。本発明では、いずれの方法によって生産された生コークスであっても、使用することができる。ディレード・コーキング法を用いれば、生コークスの生産が容易であり、かつ品質が安定していることから、特に好適である。

[0025] 上記石油の重質留分としては、特に限定されないが、石油類を減圧蒸留したときに残渣油として得られる重質油、石油類を流動接触分解して得られる重質油、石油類を水素化脱硫して得られる重質油、およびこれらの混合物等が挙げられる。

[0026] 活性炭の製造方法における賦活処理工程は、炭化工程後、平均粒子径(D_{50})が $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の前記ソフトカーボンの炭化物をアルカリ賦活剤と混合し、賦活処理する工程である。ソフトカーボンを炭化処理した後、アルカリ金属水酸化物を用いて賦活処理を行う。

[0027] 賦活処理工程における賦活処理の反応条件は、賦活処理反応を十分に進行させることができれば特に限定されない。活性炭の通常の製造で行われる公知の賦活処理と同様の反応条件のもとで、賦活反応を行うことができる。

[0028] 賦活処理工程における賦活反応は、活性炭の通常の製造で行われるアルカ

り金属水酸化物を、前記ソフトカーボンの炭化物に混合し、加熱することにより行うことができる。加熱の際の温度条件は、好ましくは400℃以上、より好ましくは600℃以上、更に好ましくは700℃以上である。このような温度条件であれば、賦活処理が十分に行われるからである。なお、加熱の際の温度の上限は、賦活反応が支障なく進行する温度であれば特に限定されない。通常は、900℃以下であることが好ましい。

[0029] 賦活処理工程における、賦活反応に使用するアルカリ金属水酸化物としては、例えば、KOH、NaOH、LiOH、RbOH、CsOHが挙げられる。これらの中でも、賦活効果の観点から、KOH、NaOHを用いることが好ましい。これらのアルカリ金属水酸化物は、単独あるいは複数種類を混合して使用することができる。

[0030] アルカリ賦活反応は、アルカリ金属水酸化物等の賦活剤とソフトカーボンの炭化物を混合し、加熱することにより行われる。前記炭化物と賦活剤との混合比は、特に限定されない。しかしながら、賦活剤のコストと賦活性を考慮すると、前記炭化物と賦活剤の質量比は、1 : 0.5 ~ 1 : 5の範囲が好ましく、1 : 1 ~ 1 : 3の範囲がより好ましい。

[0031] 賦活処理するソフトカーボンの炭化物は、平均粒子径 (D_{50}) が0.5 μm ~ 10 μm のものを使用する。かかる範囲の前記炭化物を用いることにより、賦活処理が問題なく行われる。前記炭化物の平均粒子径が0.5 μm 未満の場合、前記炭化物の粒子同士の融着による粒子径の増大を招くため好ましくない。また、前記炭化物の平均粒子径が10 μm よりも大きいと、活性炭の粒子径が目的とする粒子径より大きくなるため好ましくない。前記炭化物の平均粒子径は、1 μm ~ 8 μm とすることで、「前記炭化物の粒子同士の融着」と「活性炭の粒子径がより大きくなる」という二つの問題点を、さらに確実に排除できるため、より好ましい。

[0032] ソフトカーボンの炭化物は、平均粒子径 (D_{50}) が0.5 μm ~ 10 μm のものを使用すれば良く、この範囲の平均粒子径となるように前記炭化物を調製する調整工程を含んでもよい。平均粒子径を調整する方法としては、特

に限定されないが、通常、ジェットミル等の粉砕手段で粉砕する方法をとることができる。粉砕は、前記炭化工程の後にソフトカーボンの炭化物に対して行うことが可能であり、また、前記炭化工程の前にソフトカーボンに対して行っても良い。

[0033] 活性炭の製造方法における洗浄工程は、前記賦活処理工程により得られた賦活物を洗浄する工程である。賦活物にアルカリ金属が残留していると、電気二重層キャパシタとした場合に悪影響を及ぼすおそれがあるため、洗浄工程によりアルカリ金属を除去する。この洗浄工程により、賦活物中のアルカリ金属量を1000質量ppm以下とすれば、電気二重層キャパシタの性能に影響を与えない。例えば、洗浄排水のpHが7～8程度になるまで、賦活物を洗浄すれば、アルカリ金属分を十分に除去することができる。賦活物の洗浄方法としては、賦活物を洗浄液により洗浄し、固液分離する方法を採用することができる。例えば、賦活物を洗浄液に浸漬し、必要に応じて攪拌、加熱を行い、洗浄液と混合した後、洗浄液を除去する方法を挙げることができる。

[0034] 洗浄液としては、水および酸水溶液を用いることが好ましい。例えば、まず、水により洗浄し、続いて酸水溶液により洗浄後、さらに水により洗浄する等、水洗浄と酸水溶液による洗浄を適宜組み合わせて洗浄することができる。

[0035] 酸水溶液としては、塩酸、ヨウ化水素酸、臭化水素酸等のハロゲン化水素酸、硫酸、炭酸等の無機酸を用いることができる。酸水溶液としては、例えば、0.01～3Nの濃度の酸水溶液を用いることができる。これらの洗浄液による洗浄は、必要に応じて、複数回反復して行うことができる。

[0036] 活性炭の製造方法における湿式粉砕工程は、前記洗浄工程後の賦活物を湿式粉砕する工程である。前記湿式粉砕工程は、乾式粉砕工程における粉砕を容易とするために、賦活物の平均粒子径を予め $5\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ に調整するための工程である。

[0037] 湿式粉砕工程としては、例えば賦活物をスラリー化し、ボールミル等によ

って衝撃を与えて粉砕する工程が挙げられる。賦活物をスラリー化した際のスラリー濃度は、2質量%～40質量%の範囲が好ましい。量産する時の賦活物の処理量と、湿式粉砕後の賦活物の平均粒子径を勘案した場合、スラリー濃度を5質量%～20質量%の範囲とすることがより好ましい。スラリー濃度が2質量%未満の場合は、粉砕の効率が悪くなる。また、スラリー濃度が40質量%を超えると、スラリーの流動性が損なわれるために、ボール等による衝撃力が低下して粉砕されにくくなる。

[0038] 湿式粉砕をする際に、粉砕装置を用いることができる。粉砕装置は、特に限定されるものではない。例えば、ボールミル、アトライタ、サンドミル、ビーズミル等が挙げられる。湿式粉砕では、ボールミルを用いることが好ましい。

[0039] 以下に、ボールミルを用いることにより湿式粉砕する例を示す。湿式粉砕に用いるボールとしては、アルミナボール、ジルコニアボール、ステンレスボール、窒化ケイ素ボール、タングステンカーバイドボール等が挙げられる。粉砕時の衝撃を和らげるために、ボール径が異なる少なくとも2種類のボールを用いることが好ましい。この場合、融着粒子の解砕が主で、粒子の粉砕は比較的少なくなるようなボールの組合せを選択することが重要である。

[0040] 大きいボールの直径は1mm～30mmであることが好ましく、5mm～20mmであることがより好ましい。小さいボールの直径は、大きいボールの直径に対して $1/10 \sim 1/2$ の範囲であることが好ましい。大きいボールおよび小さいボールは、それぞれ均一の直径であるものを使用する。大きいボールの総重量と小さいボールの総重量の比は、 $1/10 \sim 10/1$ の範囲であることが好ましく、 $2/8 \sim 8/2$ の範囲であることがより好ましい。

[0041] ボールミルによる粉砕時間が長すぎる場合や、短すぎる場合には、目的とする粒子径、および比表面積をもつ活性炭が得られない。そのため、粉砕時間は、30分～5時間が好ましく、より好ましくは60分～3時間である。また、回転数は10rpm～100rpmが好ましく、より好ましくは30

r p m ~ 6 0 r p m である。

[0042] 活性炭の製造方法において、湿式粉砕工程は、洗浄工程の前や、洗浄工程後に行うことができる。例えば、洗浄工程の前に、賦活物を水中に投じてアルカリスラリーとし、該アルカリスラリーを洗浄した後、湿式粉砕し、その後洗浄工程を行うことにより、活性炭を得ることができる。また、洗浄工程後、活性炭を水スラリーとし、湿式粉砕することができる。

[0043] 活性炭の製造方法における乾式粉砕工程は、前記湿式粉砕工程後の賦活物を乾式粉砕して、当該賦活物の平均粒子径 (D_{50}) を $0.5 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ とする工程である。活性炭の製造方法において、前記第1活性炭をさらに乾式粉砕する。粉砕を湿式粉砕と乾式粉砕の2回に分けることによって、湿式粉砕工程では、アルカリによる融着をかい離することを主目的にし、粒子の粉砕を可能な限り防ぐことができる。そして、乾式粉砕工程により、表面の官能基の生成を可能な限り防ぐことができる。

[0044] 乾式粉砕工程では、例えば、ジェットミル等を使用することによって、賦活物の粒子を粉砕することができる。この場合、水素ガスを窒素やアルゴンなどの不活性ガスに10体積%以下、好ましくは0.5~8体積%添加した雰囲気下で、賦活物を粉砕することができる。水素ガスを添加することによって、表面の酸化物を減少させることができる。特に乾式による粉砕においては、酸化物を減少させる効果がきわめて大きい。なお、前記湿式粉砕工程と前記乾式粉砕工程との間に、前記賦活物を乾燥させる乾燥工程を設けることができる。当該乾燥工程としては、賦活物を乾燥させることができる工程であればよく、熱風乾燥や自然乾燥等、公知の方法を用いた工程とすることができる。

[0045] 活性炭の製造方法における熱処理工程は、前記乾式粉砕工程後の賦活物を、不活性ガスに10体積%以下の水素を添加した雰囲気下で、または減圧下において、 $400^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ の温度で熱処理する工程である。熱処理の際の賦活物の平均粒子径 (D_{50}) が $5 \mu\text{m}$ 以下となるように、前記乾式粉砕工程にて賦活物を粉砕しておくことができる。賦活物の粒度分布としては、複

数のピークが存在してもよい。また、複数のピークが存在しない、すなわちモノモーダルな粒度分布でもよい。

[0046] 熱処理工程では、窒素やアルゴンなどの不活性ガスに水素ガスを10体積%以下、好ましくは0.5～8体積%添加した雰囲気下で、または、減圧下において、加熱する。加熱することによって、表面官能基を減少させることができる。加熱温度は、400℃～700℃である。400℃未満であると効果がなく、700℃以上であると、活性炭の細孔が破壊されてしまう場合がある。

[0047] 次に、活性炭の処理方法について説明する。活性炭の処理方法は、乾式粉碎工程と、熱処理工程とを少なくとも含む。乾式粉碎工程、および、熱処理工程については、前記活性炭の製造方法において説明したとおりである。

[0048] 乾式粉碎工程および熱処理工程を行う対象となる活性炭は、平均粒子径 (D_{50}) が $5\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 、窒素ガス吸着法による比表面積が $1500\ \text{m}^2/\text{g} \sim 2500\ \text{m}^2/\text{g}$ 、平均細孔直径が $1.7\ \text{nm} \sim 3.0\ \text{nm}$ 、全細孔容積が $0.5\ \text{ml/g} \sim 2\ \text{ml/g}$ 、およびアルカリ金属量が1000質量ppm以下である活性炭である。当該活性炭は、例えば、前記活性炭の製造方法において登場した前記炭化工程、前記賦活処理工程、前記洗浄工程および前記湿式粉碎工程を行った後、乾燥させることにより得ることができる。ここで、平均粒子径は、湿式粉碎工程により調整することができる。アルカリ金属量は、洗浄工程で調整することができる。また、比表面積、平均細孔直径、および全細孔容積は、炭化温度と、賦活温度やアルカリ比率といった賦活条件によって調整することができる。

[0049] 以上のとおり説明した活性炭は、電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタに使用することができる。

[0050] 次に、電気二重層キャパシタについて説明する。電気二重層キャパシタは、活性炭を含む電極を備える。当該電極は、例えば、活性炭と結着剤、さらに好ましくは導電剤を加えて構成される。また、当該電極は、さらに集電体と一体化した電極とすることができる。活性炭としては本発明の活性炭を使

用することができる。

[0051] ここで使用する結着剤としては、公知のものを使用することができる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フルオロオレフィン／ビニルエーテル共重合体架橋ポリマー等のフッ素化ポリマー、カルボキシメチルセルロース等のセルロース類、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等のビニル系ポリマー、ポリアクリル酸等が挙げられる。電極中における結着剤の含有量は、特に限定されない。例えば、本発明の活性炭を使用する場合、当該活性炭と結着剤の合計量に対して、通常0.1～30質量%程度の範囲内の結着剤を含有することができる。

[0052] 導電剤としては、カーボンブラック、粉末グラファイト、酸化チタン、酸化ルテニウム等の粉末を用いることができる。電極中における導電剤の配合量は、配合目的に応じて適宜選択することができる。本発明の活性炭を用いる場合は、当該活性炭、結着剤及び導電剤の合計量に対して、通常1～50質量%、好ましくは2～30質量%程度の範囲内の導電剤を含有することができる。

[0053] 活性炭、結着剤、および導電剤を混合する方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、結着剤を溶解する性質を有する溶媒に、活性炭、結着剤、および導電剤を加えてスラリー状としたものを集電体上に均一に塗布する方法がある。また、溶媒を加えないで上記活性炭、結着剤、および導電剤を混練し、その後に常温または加熱下で加圧成形する方法がある。

[0054] また、集電体としては、公知の材質および形状の集電体を使用することができる。例えば、アルミニウム、チタン、タンタル、ニッケル等の金属、あるいはステンレス等の合金を所定の形状にしたものを、集電体として用いることができる。

[0055] 電気二重層キャパシタの単位セルは、一般に上記電極を正極及び負極として一対用い、セパレータを介して対向させ、電解液中に浸漬することによって形成することができる。セパレータとしては、ポリプロピレン繊維不織布

、ガラス繊維不織布、合成セルロース紙等を用いることができる。

[0056] 電解液としては、公知の水系電解液、有機系電解液を使用することができる。有機系電解液としては、電気化学の電解液の溶媒として使用されているものを用いることができる。例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、スルホラン誘導体、3-メチルスルホラン、1,2-ジメトキシエタン、アセトニトリル、グルタロニトリル、バレロニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、メチルフルメート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、およびエチルメチルカーボネートを使用することができる。なお、これらの電解液は、混合して使用することができる。

[0057] また、有機電解液中の支持電解質としては、特に限定されず、電気化学の分野又は電池の分野で通常使用される塩類、酸類、アルカリ類等の各種の電解質を使用することができる。例えば、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等の無機イオン塩、4級アンモニウム塩、環状4級アンモニウム塩、4級ホスホニウム塩等が挙げられる。そして、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_3(CH_3)NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_4PBF_4$ 、および $(C_2H_5)_3(CH_3)PBF_4$ 等が、好ましいものとして挙げられる。

[0058] 電解液中のこれらの塩の濃度は、通常0.1～5mol/l、好ましくは0.5～3mol/l程度の範囲内とすることができる。電気二重層キャパシタのより具体的な構成は、特に限定されない。例えば、厚さ10～500μmの薄いシート状またはディスク状の正極および負極からなる一对の電極の間に、セパレータを介して金属ケースに収容したコイン型、前記一对の電極を、セパレータを介して捲回してなる捲回型、およびセパレータを介して多数の電極群を積み重ねた積層型等が挙げられる。

実施例

[0059] 以下、実施例及び比較例に基づき本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0060] [活性炭の製造]

[実施例 1 - 1]

ソフトカーボンとして石油生コークスを使用し、活性炭を製造した。石油生コークスを粉砕し易いように 3 mm 以下に粒度調整し、ロータリーキルンを用いて、窒素雰囲気下にて 550℃ で 1 時間の炭化処理を行った（炭化工程）。炭化処理後、炭化品をジェットミルで平均粒子径 (D_{50}) が 7.0 μm となるように粉砕し、平均粒子径を調整した（調整工程）。調整工程後、石油生コークス 100 質量部に対して水酸化カリウム 200 質量部を加えてボールミルで混合して、混合物を得た。得られた混合物をセラミック電気管状炉内に設置し、密閉して管状炉内を窒素ガス雰囲気下とした後、20℃/分の昇温条件にて、混合物の温度が室温から 750℃ まで上昇するように、管状炉のヒーターにより混合物を加熱した。混合物の温度が 750℃ になったら、その後 30 分間温度を保持し、賦活処理を行った（賦活処理工程）。賦活処理後、水蒸気の混入およびヒーターによる加熱を停止し、窒素ガス雰囲気下にて室温となるまで自然冷却した。室温まで冷却後、賦活処理した賦活物を管状炉から取り出し、賦活物を水洗および塩酸水による酸洗浄を繰り返して、残存する金属カリウムを除去した（洗浄工程）。洗浄工程後、賦活物を平均粒子径 (D_{50}) が 7.0 μm となるように湿式粉砕した（湿式粉砕工程）。以上の工程により得られた活性炭（以下、「第 1 活性炭」とする場合がある）の BET 法による比表面積は、2100 m^2/g であった。第 1 活性炭を、窒素雰囲気下においてジェットミルで粉砕し、平均粒子径 (D_{50}) を 4.0 μm に調整した（乾式粉砕工程）。乾式粉砕後、第 1 活性炭を窒素雰囲気下にて、600℃ で 2 時間熱処理した（熱処理工程）。以上の工程により、実施例 1 - 1 の活性炭を得た。なお、得られた第 1 活性炭の平均粒子径は 7.0 μm 、比表面積は 2100 m^2/g 、平均細孔直径は 2.1 nm、全細孔容積は 1.1 ml/g 、アルカリ金属量は 120 質量 ppm であった。ここで、平均粒子径は、レーザー散乱式粒度分布測定法により測定した。また、比表面積、平均細孔直径および全細孔容積は、窒素ガス吸着法により

測定した。アルカリ金属量は、蛍光X線分析法により測定した。

[0061] 実施例1-1の活性炭は、BET法による比表面積が $2010\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径(D_{50})が $4.0\text{ }\mu\text{m}$ 、表面官能基が 0.38 meq/g であった。また、得られた活性炭をX線回折測定したところ、 $2\theta = 20\sim 30^\circ$ 付近に、 $d002$ に由来するなだらかなピークが観察された(図1)。

[0062] [実施例2-1]

実施例1-1と同様の工程により、第1活性炭を得た。第1活性炭を、窒素雰囲気下においてジェットミルで粉砕し、平均粒子径(D_{50})を $3.7\text{ }\mu\text{m}$ に調整した。その後、第1活性炭を、水素を5体積%含んだ窒素雰囲気下にて、 650°C で1時間熱処理した。以上の工程により、実施例2-1の活性炭を得た。

なお、得られた第1活性炭の平均粒子径(D_{50})は $8.0\text{ }\mu\text{m}$ 、BET法による比表面積は $2510\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔直径は 2.2 nm 、全細孔容積は 1.4 ml/g 、アルカリ金属量は80質量ppmであった。

[0063] 実施例2-1の活性炭は、BET法による比表面積が $2430\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径(D_{50})が $3.7\text{ }\mu\text{m}$ 、表面官能基が 0.35 meq/g であった。また、得られた活性炭をX線回折測定したところ、 $2\theta = 20\sim 30^\circ$ 付近に、 $d002$ に由来するなだらかなピークが観察された(図1)。

[0064] [実施例3-1]

炭素材と水酸化カリウムの比を1:1.8とした他は、実施例1-1と同様の工程により、第1活性炭を得た。第1活性炭を、窒素雰囲気下においてジェットミルで粉砕し、平均粒子径(D_{50})を $3.3\text{ }\mu\text{m}$ に調整した。その後、第1活性炭を、水素を3体積%含んだ窒素雰囲気下にて、 600°C で2時間熱処理した。以上の工程により、実施例3-1の活性炭を得た。

なお、得られた第1活性炭の平均粒子径は $9.8\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積は $1620\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔直径は 1.9 nm 、全細孔容積は 0.8 ml/g 、アルカリ金属量は150質量ppmであった。

[0065] 実施例3-1の活性炭は、BET法による比表面積が $1570\text{ m}^2/\text{g}$ 、平

均粒子径 (D_{50}) が $3.3 \mu\text{m}$ 、表面官能基が 0.36 meq/g であった。また、得られた活性炭を X 線回折測定したところ、 $2\theta = 20 \sim 30^\circ$ 付近になだらかなピークが観察された。

[0066] [比較例 1-1]

実施例 1-1 と同様の工程により、第 1 活性炭を得た。第 1 活性炭を、乾式粉碎工程を実施せずに、窒素雰囲気下にて、 600°C で 1 時間熱処理した。以上の工程により、比較例 1-1 の活性炭を得た。

なお、得られた第 1 活性炭の平均粒子径は $7.0 \mu\text{m}$ 、比表面積は $2100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔直径は 2.1 nm 、全細孔容積は 1.1 ml/g 、アルカリ金属量は 120 質量 ppm であった。

[0067] 比較例 1-1 の活性炭は、BET 法による比表面積が $2070 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 (D_{50}) が $7.0 \mu\text{m}$ 、表面官能基が 0.51 meq/g であった。また、得られた活性炭を X 線回折測定したところ、 $2\theta = 20 \sim 30^\circ$ 付近にピークが観察された。

[0068] [比較例 2-1]

賦活温度を 700°C とした他は、実施例 1-1 と同様の工程により、第 1 活性炭を得た。第 1 活性炭を、乾式粉碎工程を実施せずに、窒素雰囲気下にて、 600°C で 1 時間熱処理した。以上の工程により、比較例 2-1 の活性炭を得た。

なお、得られた第 1 活性炭の平均粒子径は $4.0 \mu\text{m}$ 、比表面積は $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔直径は 1.9 nm 、全細孔容積は 0.9 ml/g 、アルカリ金属量は 100 質量 ppm であった。

[0069] 比較例 2-1 の活性炭は、BET 法による比表面積が $1760 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 (D_{50}) が $4.0 \mu\text{m}$ 、表面官能基が 0.62 meq/g であった。また、得られた活性炭を X 線回折測定したところ、 $2\theta = 20 \sim 30^\circ$ 付近にピークが観察された。

[0070] [参考例 1-1]

ハードカーボン（難黒鉛化炭素）としてフェノール炭を使用し、活性炭を

製造した。フェノール炭を原料とする市販活性炭（BET法による比表面積は $2200\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径（ D_{50} ）は $8.2\text{ }\mu\text{m}$ ）を、窒素雰囲気下においてジェットミルで粉碎し、平均粒子径（ D_{50} ）を $4.5\text{ }\mu\text{m}$ に調整した。その後、窒素雰囲気下にて、 600°C で2時間熱処理した。以上の工程により、参考例1-1の活性炭を得た。

[0071] 参考例1-1の活性炭は、BET法による比表面積が $2200\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径（ D_{50} ）が $4.5\text{ }\mu\text{m}$ 、表面官能基が 0.30 meq/g であった。また、得られた活性炭をX線回折測定したところ、 $2\theta = 20\sim 30^\circ$ 付近にピークは観測されなかった（図1）。

[0072] [参考例2-1]

出発原料として石油コークスを使用し、活性炭を製造した。石油コークスをジェットミルで平均粒子径（ D_{50} ）が $3.0\text{ }\mu\text{m}$ となるように粉碎し、平均粒子径を調整した。調整工程後、実施例1-1に記載された賦活処理工程と同様の工程により、賦活処理を行った。賦活処理後の活性炭は、BET法による比表面積が $1603\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径（ D_{50} ）が $7.0\text{ }\mu\text{m}$ であった。ただし、得られた活性炭は、融着して粒子が大きくなっていた。結果として、石油コークスを炭化せずに、微粉化してから賦活すると、融着を起こして粒子径が大きくなるため、電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタに使用しても、これらのキャパシタの出力や耐久性を向上させることが困難であることが予想される。

[0073] [ラミネートセルの作製]

キャパシタ性能を評価するべく、実施例1-1～3-1、比較例1-1、2-1および参考例1-1で作製した活性炭を使用してラミネートセルを作成した。活性炭 1.5 g に対して導電剤としてカーボンブラック（ライオン（株）社製ECP600JD） 0.13 g 、および結着剤として顆粒状ポリテトラフルオロエチレン（PTFE） 0.11 g を混合し、ロールプレス機を用いて混合物をプレスしてシート化することにより、厚みが $150\text{ }\mu\text{m}\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ の炭素電極シートを作製した。この炭素電極シートから縦 1.4

cm、横2.0cmの電極を切り出し、正極および負極とした。図2に示すように正極2と負極3に集電体4を貼り付け、セパレータ5を正極2と負極3の間に挟み、外側をラミネートフィルム6で被覆することにより、ラミネートセル1を作製した。なお、正極、負極は同じ材料であり、同じ形状である。

[0074] [キャパシタ性能の評価]

電解液として1.5Mのトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート (TEMA・BF₄) のプロピレンカーボネート (PC) 溶液を用い、ラミネートセルのキャパシタ性能を評価するべく、静電容量保持率を評価した。電極密度は、シート重量と縦横寸法×厚さを測定して求めた。静電容量 (C) は、キャパシタに蓄えられる全放電エネルギー量 (U) を測定し、その値からエネルギー換算法により求めた。また、内部抵抗 (R) については、放電開始直後のIRドロップより算出した。静電容量および内部抵抗の算出式として、式(1)、および式(2)を下記に示す。

[0075] [数1]

$$\text{静電容量: } C = 2U / V_c^2 \cdots (1)$$

$$V_c = V_m - \Delta V$$

U : 全放電エネルギー (満充電V_mから0Vまでの放電カーブの積分値)

V_c : 満充電圧から内部抵抗による電圧効果分を引いた実電圧

[0076] [数2]

$$R (\Omega) = \Delta V / I \cdots (2)$$

I : 放電電流 (A)

[0077] 静電容量保持率としては、-30℃で充放電試験を行った場合における、1mA放電する場合の静電容量 (A) に対する50mA放電する場合の静電容量 (B) の割合 (100×B/A) を、静電容量保持率として算出した。また、20℃にて100mA放電する場合の静電容量 (C) に対する、60℃で2.8Vの印加を1000時間続けた後に20℃にて100mA放電する場合の静電容量 (D) の割合 (100×D/C) を静電容量保持率として

算出した。結果を表 1 に示す。

[0078] [表1]

項目		実施例 1－2	実施例 2－2	実施例 3－2	比較例 1－2	比較例 2－2	参考例 1－1
静電容量保持率	－30℃	53%	60%	53%	49%	49%	39%
	60℃	49%	59%	57%	39%	32%	32%

[0079] 一般的に、放電電流を大きくすると静電容量は小さくなる。－30℃で充放電試験を行った場合において、1mA放電する場合の静電容量に対する50mA放電する場合の静電容量の割合を静電容量保持率として評価した場合、静電容量保持率の値が高いほど、大きな電流を流すことができる。大きな電流が流せることは、すなわち、出力が高いこととなる。

一方で、60℃で2.8Vの印加を1000時間続けて劣化試験を実施し、劣化試験の前後での静電容量を、20℃で100mA放電するという同じ放電電流で比較した場合、静電容量保持率が高いほど耐久性が良いこととなる。

[0080] －30℃で充放電試験を行った場合において、実施例1－2～実施例3－2のラミネートセルは、比較例1－2、比較例2－2および参考例1－1と比べて高い静電容量保持率を示した。すなわち、実施例のラミネートセルは、比較例および参考例のラミネートセルよりも高い出力を出すことができた。

[0081] また、60℃で2.8Vの印加を1000時間続けて劣化試験を実施した場合において、実施例1－2～実施例3－2のラミネートセルは、比較例1－2、比較例2－2および参考例1－1と比べて高い静電容量保持率を示した。すなわち、実施例のラミネートセルは、比較例および参考例のラミネートセルよりも高い耐久性を示すことができた。

[0082] 以上の結果より、本発明の活性炭を用いれば、電気二重層キャパシタの出力や耐久性を向上させることが、可能となることがわかった。

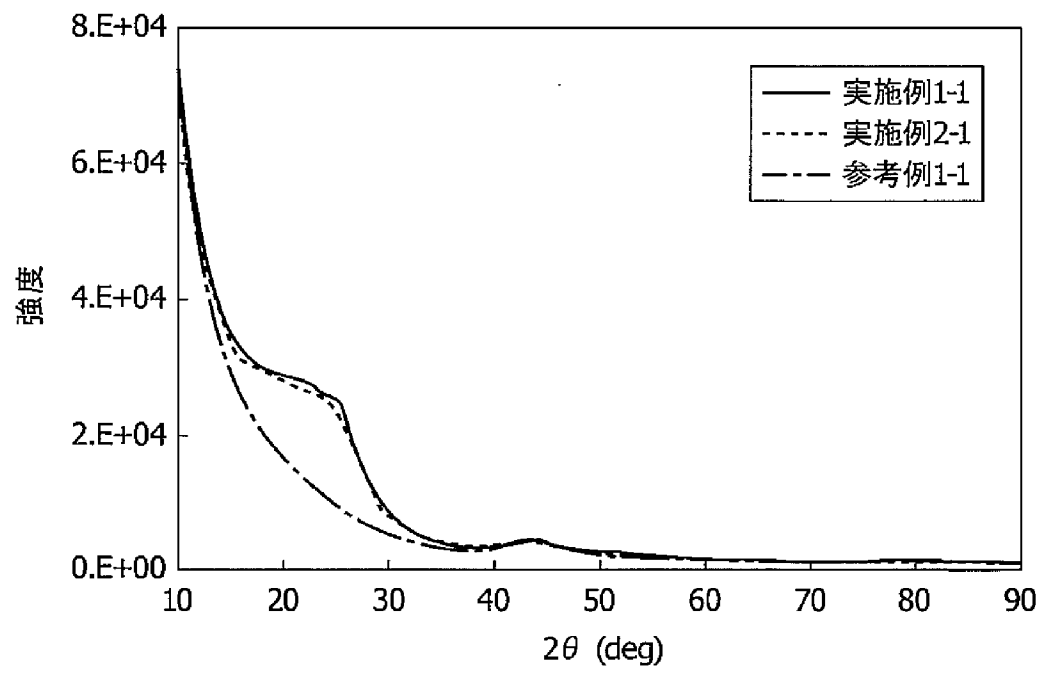
産業上の利用可能性

[0083] 本発明によれば、高い静電容量を維持しつつ、出力や耐久性に優れた電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタを提供することができるため、産業上有用である。

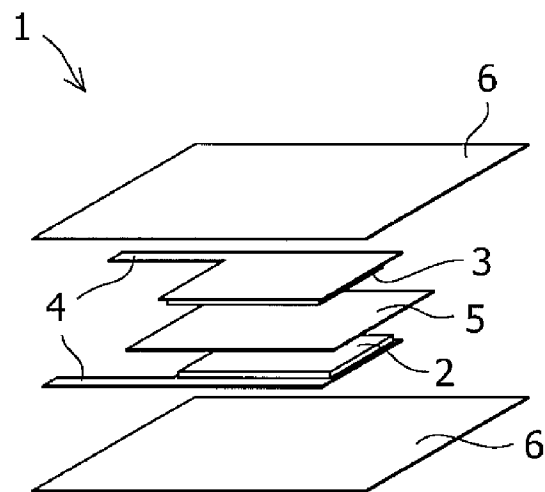
請求の範囲

- [請求項1] B E T 法による比表面積が $1\,500\text{ m}^2/\text{g} \sim 2\,500\text{ m}^2/\text{g}$ であり、
- 平均粒子径 (D_{50}) が $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ であり、
- 広角 X 線回析装置を用いて測定した $d\,0\,0\,2$ に由来するなだらかなピークが観測でき、
- 表面官能基が 0.5 meq/g 以下である活性炭。
- [請求項2] ソフトカーボンを炭化する炭化工程と、
- 炭化工程後、平均粒子径 (D_{50}) が $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ のソフトカーボンの炭化物をアルカリ賦活剤と混合し、賦活処理する賦活処理工程と、
- 前記賦活処理工程により得られた賦活物を洗浄する洗浄工程と、
- 前記洗浄工程後の賦活物を湿式粉砕する湿式粉砕工程と、
- 前記湿式粉砕工程後の賦活物を乾式粉砕して、当該賦活物の平均粒子径 (D_{50}) を $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ とする乾式粉砕工程と、
- 前記乾式粉砕工程後の賦活物を、不活性ガスに 10 体積% 以下の水を添加した雰囲気下で、または減圧下において、 $400^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ の温度で熱処理する熱処理工程を少なくとも含む活性炭の製造方法。
- [請求項3] 平均粒子径 (D_{50}) が $5\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、窒素ガス吸着法による比表面積が $1\,500\text{ m}^2/\text{g} \sim 2\,500\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔直径が $1.7\text{ nm} \sim 3.0\text{ nm}$ 、全細孔容積が $0.5\text{ ml/g} \sim 2\text{ ml/g}$ 、およびアルカリ金属量が 1000 質量 ppm 以下である活性炭を乾式粉砕して、平均粒子径 (D_{50}) を $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ とする乾式粉砕工程と、
- 前記乾式粉砕工程後の活性炭を、不活性雰囲気下において、または減圧下において、 $400^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ の温度で熱処理する熱処理工程を少なくとも含む活性炭の処理方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/055656

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/12(2006.01)i, H01G11/24(2013.01)i, H01G11/86(2013.01)i

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)

C01B31/12, H01G11/24, H01G11/86

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2011-011935 A (The Kansai Coke and Chemicals Co., Ltd.), 20 January 2011 (20.01.2011), claims; paragraphs [0001], [0008] to [0012], [0014] to [0042]; examples; table 1 (Family: none)	1 1-3
X	WO 2010/044447 A1 (Cataler Corp.), 22 April 2010 (22.04.2010), claims; paragraphs [0012] to [0023], [0063], [0064]; examples & US 2011/0195312 A1 & EP 2366663 A1 & KR 10-2011-0055733 A & CN 102186771 A	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 May 2015 (11.05.15)

Date of mailing of the international search report
26 May 2015 (26.05.15)

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

International application No.

PCT/JP2015/055656

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-013012 A (Nippon Oil Corp.), 22 January 2009 (22.01.2009), claims; paragraphs [0009] to [0018]; examples & US 2010/0214722 A1 & WO 2009/005170 A1 & EP 2172422 A1 & KR 10-2010-0040906 A & CN 101730661 A	1
Y	JP 2001-284188 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 October 2001 (12.10.2001), claims; paragraphs [0017] to [0032]; examples & US 2002/0096661 A1 & EP 1142831 A1 & DE 60100442 D	1-3
Y	JP 2004-149363 A (Honda Motor Co., Ltd.), 27 May 2004 (27.05.2004), claims; paragraphs [0027] to [0038]; examples; drawings (Family: none)	1-3
Y	JP 2008-007387 A (The Kansai Coke and Chemicals Co., Ltd.), 17 January 2008 (17.01.2008), claims; paragraphs [0015] to [0044]; examples (Family: none)	1-3
Y	JP 2002-025867 A (JEOL Ltd.), 25 January 2002 (25.01.2002), claim 9; paragraphs [0086] to [0089]; examples & US 2002/0039275 A1	1-3
Y	JP 60-189162 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 September 1985 (26.09.1985), claims; examples (Family: none)	1-3
A	JP 2008-181949 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 07 August 2008 (07.08.2008), claims; examples (Family: none)	1-3
A	JP 2010-070393 A (Nippon Oil Corp.), 02 April 2010 (02.04.2010), claims; examples; comparative examples & US 2011/0160038 A1 & WO 2010/032407 A1 & EP 2325139 A1 & CN 102149634 A & KR 10-2011-0063472 A	1-3
A	WO 2012/074054 A1 (Nankai Co., Ltd.), 07 June 2012 (07.06.2012), claims; examples & TW 201236039 A	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/055656

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 does not have novelty, since the invention is disclosed in the document 1 (JP 2011-011935 A (The Kansai Coke and Chemicals Co., Ltd.), 20 January 2011 (20.01.2011)) and the document 2 (WO 2010/044447 A1 (Cataler Corp.), 22 April 2010 (22.04.2010)) which are cited in this international search report.

Consequently, it is considered that the following three groups of inventions are involved in claims.

Invention group 1: the invention of claim 1

Invention group 2: the invention of claim 2

Invention group 3: the invention of claim 3

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B31/12(2006.01)i, H01G11/24(2013.01)i, H01G11/86(2013.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B31/12, H01G11/24, H01G11/86

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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）

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2011-011935 A（関西熱化学株式会社）2011.01.20, 特許請求の範囲、[0001]、[0008]～[0012]、[0014]～[0042]、実施例、[表1]（ファミリーなし）	1 1-3
X	WO 2010/044447 A1（株式会社キャタラー）2010.04.22, 請求の範囲、[0012]～[0023]、[0063]、[0064]、実施例 & US 2011/0195312 A1 & EP 2366663 A1 & KR 10-2011-0055733 A & CN 102186771 A	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの

「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）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 1 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山口 俊樹

4 G

5 0 7 7

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-013012 A (新日本石油株式会社) 2009. 01. 22, 特許請求の範囲、[0 0 0 9] ~ [0 0 1 8], 実施例 & US 2010/0214722 A1 & WO 2009/005170 A1 & EP 2172422 A1 & KR 10-2010-0040906 A & CN 101730661 A	1
Y	JP 2001-284188 A (旭硝子株式会社) 2001. 10. 12, 特許請求の範囲、[0 0 1 7] ~ [0 0 3 2], 実施例 & US 2002/0096661 A1 & EP 1142831 A1 & DE 60100442 D	1-3
Y	JP 2004-149363 A (本田技研工業株式会社) 2004. 05. 27, 特許請求の範囲、[0 0 2 7] ~ [0 0 3 8], 実施例、図面 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2008-007387 A (関西熱化学株式会社) 2008. 01. 17, 特許請求の範囲、[0 0 1 5] ~ [0 0 4 4], 実施例 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2002-025867 A (日本電子株式会社) 2002. 01. 25, [請求項 9], [0 0 8 6] ~ [0 0 8 9], 実施例 & US 2002/0039275 A1	1-3
Y	JP 60-189162 A (松下電器産業株式会社) 1985. 09. 26, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2008-181949 A (日立化成工業株式会社) 2008. 08. 07, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2010-070393 A (新日本石油株式会社) 2010. 04. 02, 特許請求の範囲、実施例、比較例 & US 2011/0160038 A1 & WO 2010/032407 A1 & EP 2325139 A1 & CN 102149634 A & KR 10-2011-0063472 A	1-3
A	WO 2012/074054 A1 (南開工業株式会社) 2012. 06. 07, 請求の範囲、実施例 & TW 201236039 A	1-3

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、国際調査報告で引用された文献1（JP 2011-011935 A（関西熱化学株式会社）2011.01.20）、文献2（WO 2010/044447 A1（株式会社キャタラー）2010.04.22）に記載されているから、新規性を有しない。

よって、請求の範囲には、以下の3群の発明が存在すると認められる。

発明1：請求項1に係る発明
発明2：請求項2に係る発明
発明3：請求項3に係る発明

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。