(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
2024年12月19日(19.12.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/257756 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 32/30 (2017.01) *H01M 4/36* (2006.01)
C01B 32/318 (2017.01) *H01M 4/62* (2006.01)
C01B 32/354 (2017.01) *H01M 4/86* (2006.01)
H01G 11/42 (2013.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/021177

(22) 国際出願日： 2024年6月11日(11.06.2024)

(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 2023-098631 2023年6月15日(15.06.2023) JP

(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１６２１番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 西田 裕美加 (**NISHITA, Yumika**); 〒7050025 岡山県備前市鶴海４３４２ 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４３４２ 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 西村 修志 (**NISHIMURA, Shushi**); 〒7050025 岡山県備前市鶴海４３４２ 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 田子 慎也 (**TAGO, Shinya**); 〒5308611 大阪府大阪市北区角田町８番１号 株式会社クラレ内 Osaka (JP).

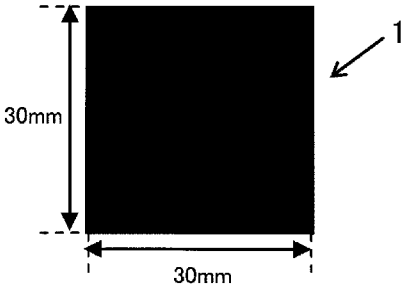
(74) 代理人:山尾 憲人, 外(**YAMAO, Norihito** et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町８番１号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース 青山特許事務所 Osaka (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

(54) **Title:** ACTIVATED CARBON

(54) 発明の名称： 活性炭



(57) **Abstract:** The present invention relates to activated carbon which has a specific surface area of 1,150 m^2/g to 2,200 m^2/g as calculated by a BET method from the nitrogen adsorption/desorption isotherm, an adsorption amount of vitamin B12 of 10.2 mg/mL to 50 mg/mL after being in contact with 300 ppm of an aqueous solution of vitamin B12 for 24 hours, and a chlorine content of 2,500 ppm or less.

(57) 要約：本発明は、窒素吸脱着等温線からＢＥＴ法で算出される比表面積が、１１５０ m^2／ｇ～２２００ m^2／ｇであり、３００ｐｐｍのビタミンＢ１２水溶液と２４時間接触させたときのビタミンＢ１２の吸着量が、１０．２ｍｇ／ｍＬ～５０ｍｇ／ｍＬであり、塩素の含有量が、２５００ｐｐｍ以下である、活性炭に関する。

［続葉有］

WO 2024/257756 A1

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 活性炭

技術分野

[0001] 本発明は、蓄電デバイス用活性炭に関する。

背景技術

[0002] 近年、鉛炭素電池のような水系電解質電池、リチウムイオン電池、リチウム硫黄電池およびナトリウムイオン電池のような非水系電解質電池、全固体電池、ならびに電気二重層キャパシタおよび燃料電池等の様々な蓄電デバイスが開発されており、用途に応じた性能を向上させる炭素質材料が求められている。

[0003] 例えばリチウム硫黄電池は、リチウムイオン二次電池と比較して格段に大きい放電容量が得られるため、盛んに研究開発が進められている。硫黄は電子伝導性を有さないため、硫黄を活性炭等と複合化する方法が提案されており、例えば特許文献１には、細孔内に硫黄が充填された多孔質炭素が記載されている。

[0004] また、例えばエネルギー貯蔵デバイスの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。このような電気二重層キャパシタには静電容量および耐久性等の特性のさらなる向上が要求されており、それらの特性を向上させるために様々な方法が提案されている。

[0005] 例えば特許文献２には、比表面積、粒子径および表面官能基量を特定の範囲としたソフトカーボンに由来する活性炭を電気二重層キャパシタに使用すると、該電気二重層キャパシタの静電容量を維持しつつ、出力や耐久性を付与することが開示されている。

[0006] また、特許文献３には、ラマンスペクトルのＧピーク高さに対するＤピーク高さの比および比表面積を特定の範囲とした活性炭を電気二重層キャパシ

タに使用すると、電極当たりの電気容量を大きくできることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１３－１１８１９１号公報

特許文献2：国際公開第２０１５／１４６４５９号

特許文献3：特開２０１２－９２０１３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上記特許文献１では、多孔質炭素の細孔に硫黄を充填し電子を移動しやすくすることによって、高容量化を図っている。しかしながら、高容量化を図るために硫黄の充填率を高くすると細孔が閉塞して電解質が拡散しにくくなるため、蓄電デバイスの抵抗が高くなる可能性があった。

また、上記特許文献２および３では、上記比表面積等のパラメータを調整することによって、蓄電デバイスの静電容量の向上を図っている。しかしながら、上記のパラメータを調整することによる蓄電デバイスの静電容量の向上には限界があった。また、特許文献２および３では、活性炭のパラメータを調整することによって蓄電デバイスの抵抗を低減させることについては何ら開示されていない。

[0009] そこで、本発明は、蓄電デバイスの性能の向上に有用な蓄電デバイス用活性炭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

[0010] 本発明者らは前記課題を解決するために詳細に検討を重ねた結果、ビタミンＢ１２の吸着量で表現される細孔の容積を適切に調整すると、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下の好適な態様を包含する。

[0011] ［１］ 窒素吸脱着等温線からＢＥＴ法で算出される比表面積は、１１５０

m^2／ｇ～２２００m^2／ｇであり、

３００ｐｐｍのビタミンＢ１２水溶液と２４時間接触させたときのビタミンＢ１２の吸着量は、１０．２ｍｇ／ｍＬ～５０ｍｇ／ｍＬであり、

塩素の含有量は、２５００ｐｐｍ以下である、活性炭。

［２］　ラマン分光分析における１３６０cm^{-1}近傍のＤバンドピークと１５８０cm^{-1}近傍のＧバンドピークの強度比であるＤ／Ｇの値は、１．１５～１．４０である、［１］に記載の活性炭。

［３］　３００ｐｐｍのビタミンＢ１２の水溶液と２４時間接触させたときの吸着量に対する、前記水溶液と２時間接触させたときの吸着量の比率は、５８％以上である、［１］または［２］に記載の活性炭。

［４］　３００ｐｐｍのビタミンＢ１２水溶液と２４時間接触させたときのビタミンＢ１２の吸着量と窒素吸脱着等温線からＢＥＴ法で算出される比表面積の比は０．００８１０［（ｍｇ／ｍＬ）／（m^2／ｇ）］～０．０２４７０［（ｍｇ／ｍＬ）／（m^2／ｇ）］である、［１］～［３］のいずれかに記載の活性炭。

［５］　［１］～［４］のいずれかに記載の活性炭を含む、電極材料。

［６］　［５］に記載の電極材料を含む、電極。

［７］　［６］に記載の電極を含む、蓄電デバイス。

発明の効果

[0012]　本発明によれば、蓄電デバイスの性能の向上に有用な蓄電デバイス用活性炭を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]シート状の電極組成物を示す図である。

[図2]集電体（エッチングアルミニウム箔）に導電性接着剤を塗布した図である。

[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]電気二重層キャパシタを示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。なお、以下は本発明の実施形態を例示する説明であって、本発明を以下の実施形態に限定することは意図されていない。

[0015] ＜活性炭＞

本発明の活性炭は、窒素吸脱着等温線からＢＥＴ法で算出される比表面積が、１１５０ｍ^2／ｇ～２２００ｍ^2／ｇであり、３００ｐｐｍのビタミンＢ１２水溶液と２４時間接触させたときのビタミンＢ１２の吸着量が、１０．２ｍｇ／ｍＬ～５０ｍｇ／ｍＬであり、塩素の含有量が、２５００ｐｐｍ以下である。

[0016] 本発明者らは、非水系電解質電池、電気二重層キャパシタ等の蓄電デバイスの性能を向上させる方法を検討したところ、従来技術では電解質等の吸着質が最終的に吸着されるミクロ孔、および吸着質が活性炭内に吸着される際の入り口に相当するメソ孔のみに着目し、活性炭等の炭素質材料の比表面積、メソ孔およびマクロ孔容積等を適切に調整することによって蓄電デバイスの特性の向上を図っており、吸着質がメソ孔からミクロ孔へ移動する際の細孔については考慮されていなかったことに着目した。すなわち、本発明者らはメソ孔から入った吸着質がミクロ孔に吸着されるまでに、吸着質が活性炭内で拡散する経路の大きさに相当する細孔の容積を適切に調整することで、吸着質がスムーズに移動できるようになり、低抵抗化が実現できることを見出した。そして、上記の吸着質の経路に相当する細孔の容積がビタミンＢ１２の吸着量で表現されることも本発明者らによって見出された。したがって、本発明によれば、特に蓄電デバイスの低抵抗化に有用な活性炭を提供することができる。さらに、本発明の活性炭を電気二重層キャパシタに使用した場合、拡散時に電解質が経路中で詰まることなくミクロ孔に吸着された結果として、静電容量の向上も可能となった。したがって、本明細書において蓄電デバイスが電気二重層キャパシタである場合、その性能には例えば抵抗お

よび静電容量が含まれ、電気二重層キャパシタの性能が向上するまたは高まるとは、例えば抵抗が小さくなること、静電容量が高くなることを意味する。また、本明細書において蓄電デバイスが非水系電解質電池の場合、その性能には例えば抵抗および放電容量が含まれ得る。

ここで、蓄電デバイスに使用され得る電解質としては、例えばリチウム硫黄電池の場合、ＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＢＦ$_4$、ＬｉＴＦＳＩ（リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド）、ＬｉＦＳＩ（リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド）等が挙げられ、電気二重層キャパシタの場合、ＴＥＡＢＦ$_4$（テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート）、ＴＥＡＰＦ$_6$（テトラエチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート）等のテトラエチルアンモニウム塩；ＴＥＭＡＢＦ$_4$（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）等のトリエチルメチルアンモニウム塩；ＴＥＰＢＦ$_4$（テトラエチルホスホニウムテトラフルオロボレート）等のテトラエチルホスホニウム塩；イオン液体のＥＭＩＢＦ$_4$（１－エチル－３－メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート）；テトラメチルアンモニウム塩；ジエチルジメチルアンモニウム塩；エチルトリメチルアンモニウム塩；テトラプロピルアンモニウム塩；テトラブチルアンモニウム塩；トリブチルメチルアンモニウム塩；テトラメチルホスホニウム塩；テトラエチルホスホニウム塩；テトラプロピルホスホニウム塩；テトラブチルホスホニウム塩等が挙げられる。

[0017] ［比表面積］

本発明の活性炭は、窒素吸脱着等温線からＢＥＴ法で算出される比表面積（以下、「ＢＥＴ比表面積」ともいう）が１１５０ｍ^2／ｇ～２２００ｍ^2／ｇである。ＢＥＴ比表面積が１１５０ｍ^2／ｇ～２２００ｍ^2／ｇであると、本発明の活性炭を含む蓄電デバイスの静電容量または放電容量が高くなりやすく、抵抗が低くなりやすい。ＢＥＴ比表面積が１１５０ｍ^2／ｇ未満であると、平均細孔径が相対的に小さくなり、充放電時に細孔内で電解質が拡散しにくくなるため抵抗が増加する傾向にある。また、抵抗の増加に伴い本発明の活性炭を含む蓄電デバイスの耐久性が低下する傾向にある。一方、ＢＥＴ

比表面積が２２００ｍ²／ｇを超えると、活性炭の嵩密度が低下し、単位体積あたりの静電容量または放電容量が低下する傾向にある。ＢＥＴ比表面積は、好ましくは１２００ｍ²／ｇ～２１８０ｍ²／ｇ、１２５０ｍ²／ｇ～２１６０ｍ²／ｇ、１３００ｍ²／ｇ～２１４０ｍ²／ｇ、１３５０ｍ²／ｇ～２１２０ｍ²／ｇまたは１４００ｍ²／ｇ～２１００ｍ²／ｇである。ＢＥＴ比表面積はまた、好ましくは１４００ｍ²／ｇ～２２００ｍ²／ｇ、より好ましくは１５００ｍ²／ｇ～２１００ｍ²／ｇ、さらに好ましくは１５５０ｍ²／ｇ～２０００ｍ²／ｇ、よりさらに好ましくは１６００ｍ²／ｇ～１９５０ｍ²／ｇ、特に好ましくは１６５０ｍ²／ｇ～１９００ｍ²／ｇ、特により好ましくは１７５０ｍ²／ｇ～１９００ｍ²／ｇである。ＢＥＴ比表面積が前記下限値以上および前記上限値以下であると、本発明の活性炭を含む蓄電デバイスの静電容量または放電容量がより高まりやすく、抵抗がより低くなりやすい。ＢＥＴ比表面積は、例えば活性炭の原料の種類；活性炭製造時の賦活工程における温度および／または雰囲気および／または時間；賦活工程の回数；熱処理工程における温度および／または雰囲気および／または時間等を適宜調整することによって前記範囲内に調整できる。ＢＥＴ比表面積は、例えば後述の実施例に記載の方法によって求めることができる。

[0018] ［ビタミンＢ１２吸着量］

本発明の活性炭は、３００ｐｐｍのビタミンＢ１２水溶液と２４時間接触させたときのビタミンＢ１２の吸着量（以下、単に「ビタミンＢ１２の吸着量」と称することがある）が、１０．２ｍｇ／ｍＬ～５０ｍｇ／ｍＬである。ビタミンＢ１２の吸着量が１０．２ｍｇ／ｍＬ以上であると、本発明の活性炭を含む蓄電デバイスの静電容量または放電容量が高くなりやすく、抵抗が低くなりやすい。上述の通り、ビタミンＢ１２の吸着量は、電解質が活性炭内で拡散する経路の大きさに相当する細孔の容積を表す。したがって、ビタミンＢ１２の吸着量が１０．２ｍｇ／ｍＬ未満であると、電解質の拡散経路となり得る細孔の容積が小さくなるため、充放電時に細孔内で電解質が拡散しにくくなり抵抗が増加する傾向にある。また、抵抗の増加に伴い本発明

の活性炭を含む蓄電デバイスの耐久性が低下する傾向にある。ビタミンＢ１２の吸着量が５０ｍｇ／ｍＬを超えると、細孔の容積が大きくなるため、単位体積あたりの静電容量または放電容量が低下する傾向にある。ビタミンＢ１２の吸着量は、好ましくは１０．５ｍｇ／ｍＬ～５０ｍｇ／ｍＬ、１０．８ｍｇ／ｍＬ～５０ｍｇ／ｍＬ、１１．０ｍｇ／ｍＬ～５０ｍｇ／ｍＬ、１１．５ｍｇ／ｍＬ～５０ｍｇ／ｍＬまたは１２．０ｍｇ／ｍＬ～５０ｍｇ／ｍＬであり、より好ましくは１３ｍｇ／ｍＬ～５０ｍｇ／ｍＬ、さらに好ましくは１５ｍｇ／ｍＬ～４０ｍｇ／ｍＬ、さらにより好ましくは２１ｍｇ／ｍＬ～３０ｍｇ／ｍＬ、特に好ましくは２４ｍｇ／ｍＬ～２８ｍｇ／ｍＬである。ビタミンＢ１２の吸着量が前記下限値以上および前記上限値以下であると、本発明の活性炭を含む蓄電デバイスの静電容量または放電容量がより高くなりやすく、抵抗が低くなりやすい。ビタミンＢ１２の吸着量は、例えば活性炭製造時の賦活工程の温度および／または雰囲気および／または時間；賦活工程の回数；熱処理工程の温度および／または雰囲気および／または時間等を適宜調整することによって前記範囲内に調整できる。ビタミンＢ１２の吸着量は、例えば後述の実施例に記載の方法によって求めることができる。

[0019] 本発明の活性炭において、３００ｐｐｍのビタミンＢ１２水溶液と２４時間接触させたときの吸着量に対する、前記水溶液と２時間接触させたときの吸着量の比率（ビタミンＢ１２水溶液と２時間接触させたときの吸着量／ビタミンＢ１２水溶液と２４時間接触させたときの吸着量×１００）は、好ましくは５８％以上、より好ましくは６０％以上、さらに好ましくは６２％以上、さらにより好ましくは６５％以上、特に好ましくは７０％以上、特により好ましくは７６％以上である。ビタミンＢ１２に２４時間接触させたときの吸着量に対する２時間接触させたときの吸着量の比率が前記下限値以上であると、充放電時に細孔内での電解質の吸脱着が速く、電解質がより拡散しやすくなるため、レート特性に優れ、抵抗がより低くなりやすい。また吸着速度と脱着速度のバランスの観点から、前記比率は、好ましくは９０％以下

、より好ましくは８５％以下、さらに好ましくは８２％以下である。また、５８％～９０％が好ましく、６０～８５％がより好ましく、６５～８２％、７０～８２％、７６～８２％も好適な態様である。前記比率は、例えば活性炭製造時の賦活工程の温度および／または雰囲気および／または時間；賦活工程の回数；熱処理工程の温度および／または雰囲気および／または時間等を適宜調整することによって前記範囲内に調整できる。

[0020] 本発明の活性炭は、３００ｐｐｍのビタミンＢ１２水溶液と２４時間接触させたときのビタミンＢ１２の吸着量とＢＥＴ比表面積の比［（３００ｐｐｍのビタミンＢ１２水溶液と２４時間接触させたときのビタミンＢ１２の吸着量）／（ＢＥＴ比表面積）］が、好ましくは０．００８１０（ｍｇ／ｍＬ）／（m^2／ｇ）～０．０２４７０（ｍｇ／ｍＬ）／（m^2／ｇ）、より好ましくは０．００８２０（ｍｇ／ｍＬ）／（m^2／ｇ）～０．０２４４０（ｍｇ／ｍＬ）／（m^2／ｇ）、より好ましくは０．００８３０（ｍｇ／ｍＬ）／（m^2／ｇ）～０．０２４１０（ｍｇ／ｍＬ）／（m^2／ｇ）、さらに好ましくは０．００８４０（ｍｇ／ｍＬ）／（m^2／ｇ）～０．０２３８０（ｍｇ／ｍＬ）／（m^2／ｇ）、よりさらに好ましくは０．００８５０（ｍｇ／ｍＬ）／（m^2／ｇ）～０．０２３５０（ｍｇ／ｍＬ）／（m^2／ｇ）、特に好ましくは０．００８６０（ｍｇ／ｍＬ）／（m^2／ｇ）～０．０２３２０（ｍｇ／ｍＬ）／（m^2／ｇ）である。ビタミンＢ１２の吸着量とＢＥＴ比表面積の前記比が前記下限値以上および前記上限値以下であると、本発明の活性炭を含む蓄電デバイスの静電容量または放電容量がより高まりやすく、抵抗がより低くなりやすい。

[0021] ［塩素の含有量］

本発明の活性炭は、塩素の含有量が２５００ｐｐｍ以下である。塩素の含有量が２５００ｐｐｍ以下であると、本発明の活性炭を含む蓄電デバイスの静電容量または放電容量が高くなりやすく、抵抗が低くなりやすい。塩素の含有量が２５００ｐｐｍを超えると、塩化物の生成によりＳＥＩ被膜を形成し、細孔を閉塞するため静電容量または放電容量が低下し、抵抗が高くなり

、耐久性が低下する。塩素の含有量は、好ましくは１０００ｐｐｍ以下、より好ましくは４００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは１００ｐｐｍ以下、よりさらに好ましくは５０ｐｐｍ以下、特に好ましくは３５ｐｐｍ以下、極めて好ましくは３０ｐｐｍ以下である。塩素の含有量が前記上限値以下であると、抵抗がより低くなりやすい。また、不純物である塩素の含有量は低ければ低いほど好ましく、塩素の含有量の下限は０ｐｐｍであってもよく、好ましくは１ｐｐｍ以上である。また、０～２５００ｐｐｍ、０～１０００ｐｐｍ、１～４００ｐｐｍ、１～１００ｐｐｍ、１～５０ｐｐｍ、１～３５ｐｐｍ、１～３０ｐｐｍ、１～１０ｐｐｍ、１～５ｐｐｍも好適な態様である。塩素の含有量は、例えば活性炭の原料の種類；活性炭製造時の洗浄工程の酸の種類および／または濃度および／または時間；熱処理工程の温度および／または雰囲気および／または時間等を適宜調整することによって、前記範囲内に調整できる。塩素の含有量は蛍光Ｘ線分析によって求めることができ、例えば後述の実施例に記載の方法によって求めることができる。

[0022] 本発明の好ましい一実施態様では、活性炭は、窒素吸脱着等温線からＢＥＴ法で算出される比表面積が、１１５０ｍ^2／ｇ～２２００ｍ^2／ｇ（好ましくは１４００ｍ^2／ｇ～２２００ｍ^2／ｇ）であり、３００ｐｐｍのビタミンＢ１２水溶液と２４時間接触させたときのビタミンＢ１２の吸着量が、１３ｍｇ／ｍＬ～５０ｍｇ／ｍＬであり、塩素の含有量が、２５００ｐｐｍ以下である。

本発明の別の好ましい一実施態様では、活性炭は、窒素吸脱着等温線からＢＥＴ法で算出される比表面積が、１１５０ｍ^2／ｇ～２２００ｍ^2／ｇ（好ましくは１４００ｍ^2／ｇ～２２００ｍ^2／ｇ）であり、３００ｐｐｍのビタミンＢ１２水溶液と２４時間接触させたときのビタミンＢ１２の吸着量が、１０．２ｍｇ／ｍＬ～５０ｍｇ／ｍＬであり、３００ｐｐｍのビタミンＢ１２水溶液と２４時間接触させたときのビタミンＢ１２の吸着量と窒素吸脱着等温線からＢＥＴ法で算出される比表面積の比が、０．００８１０［（ｍｇ／ｍＬ）／（ｍ^2／ｇ）］～０．０２４７０［（ｍｇ／ｍＬ）／（ｍ^2／ｇ）

］であり、塩素の含有量が、２５００ｐｐｍ以下である。

蓄電デバイスがこれらの好ましい一実施態様の活性炭を含むと、より高い静電容量または放電容量を得ることができ、また、より低い抵抗を得ることができる。

[0023] ［ＤバンドピークとＧバンドピークの比］

本発明の活性炭のラマン分光分析における１３６０ｃｍ$^{-1}$近傍のＤバンドピークと１５８０ｃｍ$^{-1}$近傍のＧバンドピークの強度比であるＤ／Ｇの値は、好ましくは１．１５～１．４０、より好ましくは１．１９～１．３９、さらに好ましくは１．２１～１．３５、１．２１～１．３２である。ここで、Ｄバンドピークは、グラファイト構造の乱れおよび欠陥に起因するピークであり、Ｇバンドピークは、グラファイト構造に由来するピークである。１３６０ｃｍ$^{-1}$近傍のＤバンドピークは、通常、１３００ｃｍ$^{-1}$～１３７５ｃｍ$^{-1}$、好ましくは１３３０ｃｍ$^{-1}$～１３７０ｃｍ$^{-1}$の範囲に観測される。また、１５８０ｃｍ$^{-1}$近傍のＧバンドピークは、通常、１５６０ｃｍ$^{-1}$～１６１５ｃｍ$^{-1}$、好ましくは１５６５ｃｍ$^{-1}$～１６１０ｃｍ$^{-1}$の範囲に観測される。Ｄ／Ｇの値は活性炭の結晶性に関係し、Ｄ／Ｇの値が前記下限値以上であると、結晶性が低すぎないため非晶質が多くなりすぎず、本発明の活性炭を含む電気デバイスの抵抗が低くなりやすい。Ｄ／Ｇの値が前記上限値以下であると、活性炭の結晶性が高すぎないためグラファイト構造の発達による炭素エッジの減少が起こりにくく、電解質の配位サイトの減少が起こりにくい。そのため、本発明の活性炭を含む電気デバイスの、特に低温での抵抗が低くなりやすい。Ｄ／Ｇの値は、例えば活性炭製造時の賦活工程の温度および／または雰囲気および／または時間；賦活工程の回数；熱処理工程の温度および／または時間および／または雰囲気等を適宜調整することによって、前記範囲内に調整できる。Ｄ／Ｇの値は例えば後述の実施例に記載の方法によって求めることができる。

[0024] 本発明の活性炭の好ましい一実施態様において、比表面積が１１５０ｍ^{2}／ｇ～２２００ｍ^{2}／ｇであると、電解質が吸着されるミクロ孔が相対的に発達

している と考えられ、蓄電デバイスに用いた際に静電容量または放電容量がより高くなりやすい。また、上記に加えて、ミクロ孔が発達していると吸着速度が速くなるため、吸着性能にも優れた活性炭となる傾向にある。このことは、本発明の好ましい一実施態様の活性炭が蓄電デバイス用に好適なだけではなく、吸着材としても有用であり得ることを意味する。そのような活性炭において、クロロホルムの吸着量は好ましくは０．３５ｍｇ／ｇ以上、より好ましくは０．４０ｍｇ／ｇ以上、より好ましくは０．４５ｍｇ／ｇ以上、さらに好ましくは０．４８ｍｇ／ｇ以上である。クロロホルムの吸着量は大きければ大きいほど吸着性能に優れることを意味するため、上限は特に限定されないが通常５ｍｇ／ｇ以下である。クロロホルムの吸着量は、例えば活性炭製造時の賦活工程の温度および／または雰囲気および／または時間；賦活工程の回数；熱処理工程の温度および／または時間および／または雰囲気等を適宜調整することによって、前記範囲内に調整できる。クロロホルムの吸着量は例えば後述の実施例に記載の方法によって求めることができる。

[0025] ＜活性炭の製造方法＞

本発明の活性炭は、例えば、植物由来の炭素前駆体を炭化し、賦活し、洗浄し、熱処理して活性炭を得ることを含む方法によって製造することができる。

[0026] 本発明の活性炭の製造方法の一態様において、まず植物由来の炭素前駆体を炭化する。植物由来の炭素前駆体の原料となる植物は特に限定されるものではないが、例えば、椰子殻、珈琲豆、茶葉、サトウキビ、果実（例えばみかんまたはバナナ等）、藁、広葉樹、針葉樹、竹、または籾殻を挙げることができる。これらの植物を、単独でまたは２種以上組み合わせて使用することができるが、大量に入手可能であり商業的に有利であることから、椰子殻が好ましい。前記椰子殻の原料の椰子としては、特に限定されるものではなく、パームヤシ（アブラヤシ）、ココヤシ、サラク、またはオオミヤシを挙げることができる。本発明においては、これらの植物を仮焼成してチャーの形態で入手することが可能である（例えば椰子殻チャー）。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。

[0027] 植物からチャーを製造する方法は、特に限定されるものではないが、例えば植物原料を、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等の雰囲気下で、３００℃以上、例えば４００～８００℃程度の温度で焼成（炭化処理）することによって製造される。

[0028] 上記炭素前駆体は、好ましくは１００～８００m^2／ｇ、より好ましくは２００～７００m^2／ｇ、さらに好ましくは３００～６００m^2／ｇのＢＥＴ比表面積を有する。炭素前駆体のＢＥＴ比表面積が上記範囲内であると、目的とする細孔構造に調整しやすい。

[0029] 炭素前駆体を炭化した後、一次賦活を行う。賦活の方式は、特に限定されず後述する炭素前駆体と反応ガスとの所望の接触割合に応じて選択することができる。炭素前駆体と反応ガスとの接触割合を高く（例えば約７０～１００％）する場合には、例えばバッチ式の縦型の流動賦活炉を使用してよい。炭素前駆体と反応ガスとの接触割合を低く（例えば約１０～５０％）する場合には、例えば連続式の横型のロータリーキルンを使用してよい。

[0030] 本発明の活性炭を含む蓄電デバイスの静電容量または放電容量を高くしやすく、抵抗を低くしやすくする観点から、一次賦活では不活性ガスと水蒸気との混合ガスを使用することが好ましい。その際の水蒸気の分圧は通常１０～６０％、好ましくは２０～５５％、より好ましくは３０～５０％であることが好ましい。水蒸気の分圧が上記範囲内であると、賦活が十分に進行しやすく、また急激な賦活反応を抑制しやすい。

[0031] 本発明の活性炭を含む蓄電デバイスの静電容量または放電容量を高くしやすく、抵抗を低くしやすくするために、上記混合ガスは以下の式によって求められる、炭素前駆体当たりの接触反応ガス量が、０．１～１０．０ｍＬ／

分／ｋｇとなるように供給されることが好ましい。また、後述する二次賦活以降の賦活を行わない場合、炭素前駆体当たりの接触反応ガスは、３．０～１０．０ｍＬ／分／ｋｇとなるように供給されることが好ましい場合がある。

[数1]

$$\text{炭素前駆体当たりの接触反応ガス量}\ [\mathrm{mL/分/kg}] = \text{温度補正反応ガス量}\ [\mathrm{mL/分}] / \text{炭素前駆体量}\ [\mathrm{kg}] \times \text{接触割合}\ [\%] / 100$$

[数2]

$$\text{温度補正反応ガス量}[\mathrm{mL/分}] = \text{反応ガス量}[\mathrm{mL/分}] \times (273 + \text{賦活温度}[℃]) / 273$$

炭素前駆体当たりの接触反応ガス量が上記範囲内であると、ビタミンＢ１２の吸着量で表現される大きさの細孔が発達しやすく、本発明の活性炭を含む蓄電デバイスの静電容量または放電容量が高くなりやすく、抵抗が低くなりやすい。

[0032] また、ビタミンＢ１２の吸着量で表現される大きさの細孔を適切に発達させる観点から、炭素前駆体と反応ガスとの接触割合は１５％以上であることが好ましい。なお、炭素前駆体と反応ガスとの接触割合は、縦型炉の場合、炉床から上部へ反応ガスが均一に流れるため１００％となり、横型炉の場合、炉の容積に対する炭素前駆体の容積の比によって求めることができる。

[0033] 一次賦活における賦活温度は、通常７００～１１００℃、好ましくは８００～１０００℃である。賦活時間および昇温速度は特に限定されず、選択する植物由来の炭素前駆体の種類、形状、サイズ等により適宜調整することができる。

一次賦活後に得られる一次賦活活性炭のＢＥＴ比表面積が１０００～２０００ｍ^2／ｇ程度となるまで、一次賦活を行うことが好ましい。

[0034] 次に、一次賦活活性炭を洗浄する。洗浄は、一次賦活活性炭を、酸を含む洗浄液に浸漬することによって行うことができる。洗浄液としては、例えば鉱酸または有機酸が挙げられる。鉱酸としては、例えば塩酸、硫酸等が挙げられる。有機酸としては、例えばギ酸、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が挙げられる。洗浄液に用いる酸は、洗浄性の観点から、好ましくは鉱酸であり、より好ましくは塩酸である。なお、酸を用いて洗浄を行った後、さらに水等を用いて洗浄して余剰の酸の除去を行うことが好ましく、この操作によって二次賦活以降での賦活設備への負荷を軽減することができる。

[0035] 洗浄液は、通常、酸と水性溶液とを混合して調製することができる。水性溶液としては、水、水と水溶性有機溶媒との混合物等が挙げられる。水溶性有機溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロピレングリコール、エチレングリコール等のアルコールが挙げられる。

[0036] 洗浄液中の酸の濃度は特に限定されるものではなく、用いる酸の種類に応じて濃度を適宜調節して用いてよい。洗浄液の酸濃度は、好ましくは０．１～２．０規定であり、より好ましくは０．２～１．５規定であり、さらに好ましくは０．３～１．０規定である。洗浄液中の酸の濃度が上記範囲内であると、一次賦活活性炭中に含まれる不純物を効率的に除去できるため好ましい。

[0037] 洗浄液のｐＨは、特に限定されるものではなく、用いる酸の種類および除去対象等に応じて適宜調節してよい。

[0038] 一次賦活活性炭を浸漬する際の洗浄液の温度は特に限定されないが、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。一次賦活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好ましい。

[0039] 一次賦活活性炭を洗浄する方法としては、一次賦活活性炭を洗浄液に浸漬させることができる限り特に限定されず、洗浄液を連続的に添加し、所定の時間滞留させ、抜き取りながら浸漬を行う方法でも、一次賦活活性炭を洗浄液に浸漬し、所定の時間滞留させ、脱液した後、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よい。また、洗浄液の全部を更新する方

法であってもよいし、洗浄液の一部を更新する方法であってもよい。一次賦活活性炭を洗浄液に浸漬する時間としては、用いる酸、酸の濃度、処理温度等に応じて適宜調節することができる。

[0040] 洗浄の時間は特に限定されないが、反応設備の経済効率、活性炭の構造保持性の観点から、好ましくは０．０５～４時間であり、より好ましくは０．１～３時間である。

[0041] 一次賦活活性炭を洗浄液に浸漬する際の、洗浄液と一次賦活活性炭との質量割合は、用いる洗浄液の種類、濃度および温度等に応じて適宜調節してよい。洗浄液の質量に対する、浸漬させる一次賦活活性炭の質量は、通常０．１～５０質量％であり、好ましくは１～２０質量％であり、より好ましくは１．５～１０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、一次賦活活性炭への再付着を抑制しやすい。

[0042] 洗浄を行う雰囲気は特に限定されず、洗浄に使用する方法に応じて適宜選択してよいが、通常、大気雰囲気中で実施する。

[0043] 洗浄は、１種の洗浄液で１回または複数回行ってもよいし、２種以上の洗浄液を組み合わせて複数回行ってもよい。

[0044] 洗浄によっては、活性炭に含まれ得る不純物を除去することができる。この不純物は、植物由来の炭素前駆体によってもたらされるものであり、例えば、リチウム、ナトリウムおよびカリウム等のアルカリ金属類；ベリリウム、マグネシウムおよびカルシウム等のアルカリ土類金属類；ならびに鉄、銅およびニッケル等の遷移金属類等が挙げられる。

[0045] 洗浄後、一次賦活活性炭を乾燥してもよい。乾燥は、一次賦活活性炭に吸着している水分等を除去するための操作であり、例えば一次賦活活性炭を加熱することにより、一次賦活活性炭に吸着している水分等を除去することができる。加熱に加えて、または加熱に代えて、例えば減圧、減圧加熱、凍結などの手段により乾燥を行い、一次賦活活性炭に吸着している水分等を除去することができる。

[0046] 乾燥温度は、一次賦活活性炭に吸着している水分の除去の観点から、１０

０～３３０℃であることが好ましく、１１０～３００℃であることがより好ましく、１２０～２５０℃であることがさらに好ましい。

[0047] 乾燥時間は、採用する乾燥温度にもよるが、一次賦活活性炭に吸着している水分の除去の観点から、好ましくは０．１時間以上、より好ましくは０．５時間以上、さらに好ましくは１時間以上である。また、経済性の観点から、好ましくは２４時間以下、より好ましくは１２時間以下、さらに好ましくは６時間以下である。

[0048] 乾燥を、常圧または減圧雰囲気下で行うことが可能である。乾燥を常圧で行う場合、窒素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気下または露点－２０℃以下の空気雰囲気下で行うことが好ましい。

[0049] 上記洗浄および乾燥後に二次賦活を行ってもよい。二次賦活における一次賦活活性炭当たりの接触反応ガス量は、本発明の活性炭を含む蓄電デバイスの静電容量または放電容量を高くしやすく、抵抗を低くしやすくする観点から、５～３０ｍＬ／分／ｋｇとなるように供給されることが好ましい。賦活温度、接触割合、水蒸気分圧等の条件は、上記一次賦活と同様の条件範囲で行うことができる。

二次賦活後に得られる二次賦活活性炭のＢＥＴ比表面積が１１５０～２２００m^2／ｇ程度（好ましくは１４００～２２００m^2／ｇ、より好ましくは１６００～２２００m^2／ｇ）となるまで、二次賦活を行うことが好ましい。

[0050] 二次賦活の後に、さらに三次賦活を行ってよく、さらに高次の賦活を行ってもよい。また、二次賦活以降の各賦活の間に洗浄や乾燥を行ってもよい。経済性の観点から、二次賦活まで行うことが好ましい。三次賦活およびさらに高次の賦活の条件は、活性炭の所望の性質に応じて適宜調整してよい。

[0051] 二次賦活またはさらに高次の賦活後に得られる活性炭を、さらに一次賦活後と同様に洗浄し、活性炭中に含まれる灰分、金属不純物をさらに除去することが好適である。

[0052] 上記一次賦活またはさらなる賦活後、熱処理を行う。熱処理することにより、結晶性が高くなるため抵抗が低くなりやすく、また活性炭中の不純物量

をより低減しやすい。

[0053] 熱処理の方式は、特に限定されないが、上記一次賦活と同様の方式で実施することができ、後述する賦活後の活性炭と反応ガスとの所望の接触割合に応じて選択することができる。

[0054] 本発明の活性炭を含む蓄電デバイスの静電容量または放電容量を高くしやすく、抵抗を低くしやすくする観点から、熱処理では不活性ガスと水蒸気との混合ガスを使用することが好ましい。その際の水蒸気の分圧は１５％以下であることが好ましい。水蒸気の分圧が上記範囲内であると、結晶性が高くなるため抵抗が低くなりやすい。

[0055] 本発明の活性炭を含む蓄電デバイスの静電容量または放電容量を高くしやすく、抵抗を低くしやすくするために、上記混合ガスは以下の式によって求められる賦活後の活性炭当たりの接触反応ガス量が、０．１～５ｍＬ／分／ｋｇとなるように供給されることが好ましい。

[数3]

$$\text{賦活後の活性炭当たりの接触反応ガス量}\ [\text{mL}/\text{分}/\text{kg}] = \text{温度補正反応ガス量}\ [\text{mL}/\text{分}] / \text{賦活後の活性炭量}\ [\text{kg}] \times \text{接触割合}\ [\%] / 100$$

[数4]

$$\text{温度補正反応ガス量}[\text{mL}/\text{分}] = \text{反応ガス量}[\text{mL}/\text{分}] \times (273 + \text{賦活温度}[℃]) / 273$$

賦活後の活性炭当たりの接触反応ガス量が上記範囲内であると、ビタミンＢ１２の吸着量で表現される大きさの細孔がより発達しやすく、本発明の活性炭を含む蓄電デバイスの静電容量または放電容量が高くなりやすく、抵抗が低くなりやすい。

[0056] また、上記の細孔を適切に発達させる観点から、賦活後の活性炭と反応ガスとの接触割合は２０％以上であることが好ましい。なお、賦活後の活性炭と反応ガスとの接触割合は縦型炉の場合、炉床から上部へ反応ガスが均一に流れるため１００％となり、横型炉の場合、炉の容積に対する賦活後の活性炭の容積の比によって求めることができる。

[0057] 熱処理温度は、通常６００～１０００℃、好ましくは７００～９００℃で

ある。熱処理時間および昇温速度は特に限定されないが、反応設備の負荷軽減および活性炭の構造保持の観点から、熱処理時間は好ましくは０．５～２４時間、より好ましくは１～１２時間であり、昇温速度は好ましくは１０～６０℃／分、より好ましくは２０～５０℃／分である。

[0058] 熱処理後の活性炭を粉砕してもよい。粉砕方法としては特に制限されないが、ビーズミル、ボールミル、ハンマーミル、ロールミル、ロッドミルもしくはジェットミル等の公知の粉砕方法、またはこれらの組み合わせを採用することができる。粉砕後の活性炭の平均粒子径は、特に制限されないが、電極密度の向上および抵抗の低減の観点から、好ましくは１００μｍ以下、より好ましくは９０μｍ以下であり、好ましくは１μｍ以上、より好ましくは２μｍ以上である。平均粒子径は、例えば粒子径・粒度分布測定装置等を用いて測定することができる。

[0059] 粉砕して得られた活性炭を分級してもよい。例えば、粒子径が１μｍ以下の粒子を除くことにより狭い粒度分布幅を有する活性炭粒子を得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、乾式分級装置を用いることが好ましい。

[0060] 本発明の活性炭は、電気二重層キャパシタ、リチウムイオン電池、リチウム硫黄電池等の各種蓄電デバイスの電極材料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、本発明の活性炭を用いることにより、高静電容量と低抵抗の両立が可能な電気二重層キャパシタとすることができる。また、本発明の活性炭を用いることにより、低温での性能に優れる蓄電デバイスとすることができる。したがって、本発明の一実施態様においては、本発明の活性炭を含む電極材料を提供することができる。また、該電極材料を含む電極、および該電極を含む蓄電デバ

イスを提供することができる。

[0061] 本発明の電極は、本発明の活性炭を用いることを特徴としている。本発明の電極は、例えば、原料となる本発明の活性炭と、導電性付与剤（導電助剤ともいう）、バインダー、溶剤等の成分を混錬し、混錬物を塗工・乾燥等して得られる電極材料を用い、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製造することができる。

[0062] 導電性付与剤としては、例えば、カーボンブラック、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、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。

[0063] 本発明の蓄電デバイス、特に電気二重層キャパシタは前記電極を用いることを特徴とする。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、一対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、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。

実施例

[0064] 以下、実施例および比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。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。

[0065] ＜ＢＥＴ比表面積＞

マイクロトラック・ベル（株）製のＢＥＬＳＯＲＰ－ｍｉｎｉを使用し、実施例および比較例で得られた活性炭を窒素気流下（窒素流量：５０ｍＬ／分）にて３００℃で３時間加熱した後、７７Ｋにおける活性炭の窒素吸脱着等温線を測定した。得られた吸脱着等温線から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／$Ｐ_0$＝０．０１～０．１の領域での直線から比表面積を算出した。

[0066] ＜ビタミンＢ１２吸着量＞

〔ビタミンＢ１２の濃度〕

実施例および比較例で得られた活性炭を粉砕し、１２０℃で３時間以上真空乾燥した後、デシケーター中で室温まで放冷した。得られた活性炭約５０ｍｇに、３００ｐｐｍに調整したビタミンＢ１２（$Ｃ_{63}Ｈ_{88}ＣｏＮ_{14}Ｏ_{14}Ｐ$：分子量１３５５．４）（以下「ＶＢ１２」と記載することがある）水溶液１００ｍＬを加え、２４℃（±１℃）で２時間または２４時間撹拌し、ろ過したろ液を回収した。吸着試験に用いた３００ｐｐｍの吸着前のビタミンＢ１２水溶液と、吸着処理後のビタミンＢ１２ろ液について、５５０ｎｍにおける吸光度を測定し、予め作成しておいた検量線に基づいて、吸着前のビタミンＢ１２水溶液と吸着処理後のビタミンＢ１２ろ液の濃度を算出した。

[0067] 〔充填密度〕

粉砕した活性炭について、ＪＩＳ　Ｋ１４７４：２０１４に記載の測定方

法に基づき充填密度を測定した。

[0068] 〔ビタミンＢ１２水溶液と２４時間接触させたときの吸着量〕

得られたビタミンＢ１２の濃度と充填密度から、以下の式によって活性炭１ｍＬあたりのビタミンＢ１２水溶液と２４時間接触させたときの吸着量を算出した。

[数5]

$$\text{VB12水溶液と24時間接触させたときの吸着量(mg/mL)} = \{\text{吸着前のVB12濃度(ppm)} - \text{VB12水溶液と24時間接触させた後のVB12濃度(ppm)}\} \times 0.1 / \text{活性炭の質量(g)} \times \text{充填密度(g/mL)}$$

[0069] 〔ビタミンＢ１２水溶液と２４時間接触させたときの吸着量に対する２時間接触させたときの吸着量の比率〕

ビタミンＢ１２水溶液と２４時間接触させたときの吸着量に対する２時間接触させたときの吸着量の比率は以下の式より求めた。なお、ビタミンＢ１２水溶液と２時間接触させたときの吸着量は、２時間接触後のビタミンＢ１２濃度（ｐｐｍ）から上記同様に算出した。

[数6]

$$\text{VB12水溶液と24時間接触させたときの吸着量に対する2時間接触させたときの吸着量の比率(\%)} = \text{VB12水溶液と2時間接触させたときの吸着量(mg/mL)} / \text{VB12水溶液と24時間接触させたときの吸着量(mg/mL)} \times 100$$

[0070] ＜塩素の含有量＞

実施例および比較例で得られた活性炭を粉砕し、１２０℃で３時間以上真空乾燥した後、デシケーター中で室温まで放冷した。得られた活性炭を、ポリエチレン製容器の中に１５ｃｍ^{3}以上入れ、裏をプランクトンネットで押さえ、測定表面をポリプロピレン製フィルムで覆い、上部照射方式用試料ホルダーに設置した。測定は（株）リガク製の「Ｐｒｉｍｕｓ ＩＩ」を使用し、ヘリウムガス雰囲気下、出力３ｋＷ、スキャン速度８ｄｅｇ／分、Ｘ線源は３０ｋＶ、１００ｍＡにて行った。検出された元素とそのＸ線強度から、ＳＱＸ（Ｓｃａｎ　Ｑｕａｎｔ　Ｘ）分析：（株）リガクのスタンダードレスファンダメンタルパラメーター分析により塩素含有量を算出した。

[0071] ＜ラマン分光分析におけるＤバンドピークとＧバンドピークの比＞

実施例および比較例で得られた活性炭を粉砕し、１２０℃で３時間以上真空乾燥した後、デシケーター中で室温まで放冷した。株式会社堀場製作所製「ＸｐｌｏＲＡ　ＰＬＵＳ」を用い、レーザー波長５３２ｎｍの光源を用いて、ラマンスペクトルを測定した。試験は、各試料において無作為にサンプリングした粒子について測定した。測定条件は、波長範囲５００～２０００ｃｍ$^{-1}$、露光時間１０秒、積算回数５０回であり、計５箇所の平均値を計測値として算出した。Ｄ／Ｇ値は１３６０ｃｍ$^{-1}$近傍のＤバンドと１５８０ｃｍ$^{-1}$近傍のＧバンドの各ピークの強度比ＩＤ／ＩＧ（Ｄバンドピーク強度／Ｇバンドピーク強度）とした。

[0072] ＜クロロホルム吸着量＞

初期濃度約０．１００ｍｇ／Ｌに調整したクロロホルム溶液１００ｍＬに、粉砕した活性炭を任意の量投入後、約２５℃で１６０回／分、２時間振とうした。そして、２５℃の恒温槽で１時間静置後、クロロホルムの平衡吸着量を算出した。

[0073] 具体的には、活性炭を投入していないブランクのクロロホルム濃度Ｃｏ（ｍｇ／Ｌ）、活性炭を投入した検水のクロロホルム濃度Ｃ（ｍｇ／Ｌ）および投入した活性炭質量Ｗ（ｍｇ）から次式によって吸着量Ａ（ｍｇ／ｇ）を求めた。クロロホルム濃度は、ＥＣＤガスクロマトグラフィーを使用し、ヘッドスペース法により求めた。

$$A=(Co-C)\times 1000\times 0.1/W$$

さらに、得られた検水濃度の異なる３点のそれぞれの吸着量Ａから、累乗近似式を算出し、検水濃度０．０１ｍｇ／Ｌ時における吸着量を計算し、平衡吸着量とした。

[0074] ＜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：約４００ｍ^2／ｇ）１ｋｇを、９００℃に加熱した流動賦活炉に投入し、プロパン燃焼ガス＋水蒸気（水蒸気分圧：３５％）の量を０．７５ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が３．２２ｍＬ／分、チャーと反応ガスとの接触割合が１００％、

チャー当たりの接触反応ガス量が３．２２ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入し、比表面積が１５５０ｍ^2／ｇとなるまで一次賦活を行った。その後、塩酸（濃度：０．５規定、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度７０℃で３０分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗および乾燥した。この一次賦活洗浄炭を熱処理炉に投入し、プロパン燃焼ガス＋水蒸気（水蒸気分圧：１０％）の量を０．７０ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が２．６２ｍＬ／分、一次賦活活性炭と反応ガスとの接触割合が１００％、一次賦活活性炭当たりの接触反応ガス量が２．６２ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入し、７５０℃で比表面積１６４１ｍ^2／ｇとなるよう熱処理を実施し、活性炭を得た。

[0075] なお、温度補正反応ガス量、チャー当たりの接触反応ガス量、および賦活活性炭あたりの接触反応ガス量は以下の式に従って算出した。

[数7]

$$\text{温度補正反応ガス量[mL／分]} = \text{反応ガス量[mL／分]} \times (273 + \text{賦活温度[℃]}) / 273$$

[数8]

$$\text{チャー当たりの接触反応ガス量[mL／分／kg]} = \text{温度補正反応ガス量[mL／分]} / \text{チャーの質量[kg]} \times \text{接触割合[\%]} / 100$$

[数9]

$$\text{賦活活性炭当たりの接触反応ガス量 [mL／分／kg]} = \text{温度補正反応ガス量 [mL／分]} / \text{賦活活性炭量 [kg]} \times \text{接触割合 [\%]} / 100$$

[0076] ＜実施例２＞

プロパン燃焼ガス＋水蒸気量が１．０５ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が４．５１ｍＬ／分、チャーと反応ガスとの接触割合が１００％、チャー当たりの接触反応ガス量が４．５１ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入し、比表面積が１６４８ｍ^2／ｇとなるまで一次賦活を行ったこと、およびプロパン燃焼ガス＋水蒸気量を０．５５ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が２．０６ｍＬ／分、活性炭と反応ガスとの接触割合が１００％、活性炭当たりの接触反応ガス量が２．０６ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入し、７５０℃で比表面積が１７３７ｍ^2／ｇとなるよう熱処理を行ったこと以外は実施例１と同様にして

、活性炭を得た。

[0077] ＜実施例３＞

プロパン燃焼ガス＋水蒸気量を１．００ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が４．３０ｍＬ／分、チャーと反応ガスとの接触割合が１００％、チャー当たりの接触反応ガス量が４．３０ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入し、比表面積が１７８８m^2／ｇとなるまで一次賦活を行ったこと、およびプロパン燃焼ガス＋水蒸気量を０．６０ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が２．２５ｍＬ／分、活性炭と反応ガスとの接触割合が１００％、活性炭当たりの接触反応ガス量が２．２５ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入し、７５０℃で比表面積が１８５８m^2／ｇとなるよう熱処理を行ったこと以外は実施例１と同様にして、活性炭を得た。

[0078] ＜実施例４＞

プロパン燃焼ガス＋水蒸気量を０．９５ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が４．０８ｍＬ／分、チャーと反応ガスとの接触割合が１００％、チャー当たりの接触反応ガス量が４．０８ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入し、比表面積が１８６２m^2／ｇとなるまで一次賦活を行ったこと、およびプロパン燃焼ガス＋水蒸気量を０．５５ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が２．０６ｍＬ／分、活性炭と反応ガスとの接触割合が１００％、活性炭当たりの接触反応ガス量が２．０６ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入し、７５０℃で比表面積が１９４０m^2／ｇとなるよう熱処理を行ったこと以外は実施例１と同様にして、活性炭を得た。

[0079] ＜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：約４００m^2／ｇ）１ｋｇを、９００℃に加熱したロータリーキルンに投入し、プロパン燃焼ガス＋水蒸気（水蒸気分圧：３５％）の量を０．５０ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が２．１５ｍＬ／分、チャーと反応ガスとの接触割合が１５％、チャー当たりの接触反応ガス量が０．３２ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入し、比表面積が１６７６m^2／ｇとなるまで一次賦活を行った。なお、反

応ガスとの接触割合は、炉の容積に対するチャーの容積の比から算出した。その後、塩酸（濃度：０．５規定、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度７０℃で３０分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗および乾燥した。この一次賦活洗浄炭を９５０℃に加熱した流動賦活炉に投入し、プロパン燃焼ガス＋水蒸気（水蒸気分圧：３０％）の量を２．５０ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が１１．２０ｍＬ／分、チャーと反応ガスとの接触割合が１００％、チャー当たりの接触反応ガス量が１１．２０ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入し、比表面積が２０７９ｍ^2／ｇとなるまで二次賦活を行った。その後、塩酸（濃度：０．５規定、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度７０℃で３０分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗および乾燥した。この二次賦活洗浄炭を熱処理炉に投入し、プロパン燃焼ガス＋水蒸気（水蒸気分圧：１５％）の量を０．７５ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が２．８１ｍＬ／分、活性炭と反応ガスとの接触割合が１００％、活性炭当たりの接触反応ガス量が２．８１ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入し、７５０℃で比表面積が２１０８ｍ^2／ｇとなるまで熱処理を実施し、活性炭を得た。

[0080] ＜実施例６＞

プロパン燃焼ガス＋水蒸気量を０．９５ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が４．０８ｍＬ／分、チャーと反応ガスとの接触割合が１００％、チャー当たりの接触反応ガス量が４．０８ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入し、比表面積が１４０７ｍ^2／ｇとなるまで一次賦活を行ったこと、およびプロパン燃焼ガス＋水蒸気量を０．５５ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が２．０６ｍＬ／分、活性炭と反応ガスとの接触割合が１００％、活性炭当たりの接触反応ガス量が２．０６ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入し、７５０℃で比表面積が１４８２ｍ^2／ｇとなるよう熱処理を行ったこと以外は実施例１と同様にして、活性炭を得た。

[0081] ＜実施例７＞

プロパン燃焼ガス＋水蒸気量を１．００ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が４．３０ｍＬ／分、チャーと反応ガスとの接触割合が１００％、チャー当た

りの接触反応ガス量が４．３０ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入し、比表面積が１２５０ｍ^2／ｇとなるまで一次賦活を行ったこと、およびプロパン燃焼ガス＋水蒸気量を０．６０ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が２．２５ｍＬ／分、活性炭と反応ガスとの接触割合が１００％、活性炭当たりの接触反応ガス量が２．２５ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入し、７５０℃で比表面積が１３２０ｍ^2／ｇとなるよう熱処理を行ったこと以外は実施例１と同様にして、活性炭を得た。

[0082] ＜実施例８＞

プロパン燃焼ガス＋水蒸気量を０．９５ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が４．０８ｍＬ／分、チャーと反応ガスとの接触割合が１００％、チャー当たりの接触反応ガス量が４．０８ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入し、比表面積が１２０８ｍ^2／ｇとなるまで一次賦活を行ったこと、およびプロパン燃焼ガス＋水蒸気量を０．５５ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が２．０６ｍＬ／分、活性炭と反応ガスとの接触割合が１００％、活性炭当たりの接触反応ガス量が２．０６ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入し、７５０℃で比表面積が１２８３ｍ^2／ｇとなるよう熱処理を行ったこと以外は実施例１と同様にして、活性炭を得た。

[0083] ＜比較例１＞

松のおが屑（水分率４８質量％）１００ｇと、８５質量％リン酸水溶液９７．８ｇとを混合した（リン酸の乾燥固形分質量／おが屑の乾燥固形分質量＝１．６）。この混合物を、温度１７５℃に加熱した循環式乾燥機で攪拌しながら加熱した。得られた混合物を３００℃に加熱したロータリーキルンに投入し、空気下で３時間保持することにより酸化を行った。この酸化処理品を５００℃窒素下で比表面積が１０９７ｍ^2／ｇとなるまで一次賦活を行った。その後、イオン交換水で十分に水洗および乾燥した。この一次賦活洗浄炭を熱処理炉に投入し、プロパン燃焼ガス＋水蒸気（水蒸気分圧：１０％）の量を０．３５ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が１．３１ｍＬ／分、活性炭と反応ガスとの接触割合が１００％、活性炭当たりの接触反応ガス量が１．３

１ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入し、７５０℃で比表面積１１４６ｍ^2／ｇとなるよう熱処理を実施し、活性炭を得た。

[0084] ＜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：約４００ｍ^2／ｇ）１ｋｇを、９００℃に加熱した流動賦活炉に投入し、プロパン燃焼ガス＋水蒸気（水蒸気分圧：３５％）の量を０．６５ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が２．７９ｍＬ／分、チャーと反応ガスとの接触割合が１００％、チャー当たりの接触反応ガス量が２．７９ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入し、比表面積が１６２１ｍ^2／ｇとなるまで一次賦活を行った。その後、塩酸（濃度：０．５規定、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度７０℃で３０分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗および乾燥し、活性炭を得た。

[0085] ＜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：約４００ｍ^2／ｇ）１ｋｇを、９００℃に加熱した流動賦活炉に投入し、プロパン燃焼ガス＋水蒸気（水蒸気分圧：１５％）の量を０．２５ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が１．０７ｍＬ／分、チャーと反応ガスとの接触割合が１５％、チャー当たりの接触反応ガス量が０．１６ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入し、比表面積が１８８９ｍ^2／ｇとなるまで一次賦活を行った。その後、塩酸（濃度：０．５規定、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度７０℃で３０分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗および乾燥し、活性炭を得た。

[0086] ＜比較例４＞

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：約４００ｍ^2／ｇ）１ｋｇを、９００℃に加熱したロータリーキルンに投入し、プロパン燃焼ガス＋水蒸気（水蒸気分圧：２５％）の量を０．５０ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が２．１５ｍＬ／分、チャーと反応ガスとの接触割合が１５％、チャー当たりの接触反応ガス量が０．３２ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入し、比表面積が１８６５ｍ^2／ｇとなるまで一次賦活を行った。なお、反応ガスとの接触割合は、炉の容積に対するチャーの容積の比から算出した。

その後、塩酸（濃度：０．５規定、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度７０℃で３０分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗および乾燥した。この一次賦活洗浄炭を９５０℃に加熱した流動賦活炉に投入し、プロパン燃焼ガス＋水蒸気（水蒸気分圧：１５％）の量を１．８５ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が８．２９ｍＬ／分、チャーと反応ガスとの接触割合が１００％、チャー当たりの接触反応ガス量が８．２９ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入し、比表面積が２１９５ｍ^2／ｇとなるまで二次賦活を行った。その後、塩酸（濃度：０．５規定、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度７０℃で３０分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗および乾燥した。この二次賦活洗浄炭を熱処理炉に投入し、プロパン燃焼ガス＋水蒸気（水蒸気分圧：１０％）の量を０．４５ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が１．６９ｍＬ／分、活性炭と反応ガスとの接触割合が１００％、活性炭当たりの接触反応ガス量が１．６９ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入し、７５０℃で比表面積が２２２１ｍ^2／ｇとなるまで熱処理を実施し、活性炭を得た。

[0087] ＜比較例５＞

酸化処理品を５００℃窒素下で比表面積１５４８ｍ^2／ｇとなるまで一次賦活を行ったこと、およびプロパン燃焼ガス＋水蒸気（水蒸気分圧：１０％）の量を０．５ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が１．８７ｍＬ／分、活性炭と反応ガスとの接触割合が１００％、活性炭当たりの接触反応ガス量が１．８７ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入し、７５０℃で比表面積が１６０１ｍ^2／ｇとなるよう熱処理を実施したこと以外は比較例２と同様にして、活性炭を得た。

[0088] ＜比較例６＞

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：約４００ｍ^2／ｇ）１ｋｇを、９００℃に加熱した流動賦活炉に投入し、プロパン燃焼ガス＋水蒸気（水蒸気分圧：２５％）の量を０．６０ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が２．５８ｍＬ／分、チャーと反応ガスとの接触割合が１００％、チャー当たりの接触反応ガス量が２．５８ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入

し、比表面積が１３１４ｍ^2／ｇとなるまで一次賦活を行った。その後、塩酸（濃度：０．５規定、希釈液：イオン交換水）を用いて、温度７０℃で３０分酸洗した後、イオン交換水で十分に水洗および乾燥した。この一次賦活洗浄炭を熱処理炉に投入し、プロパン燃焼ガス＋水蒸気（水蒸気分圧：１０％）の量を０．３０ｍＬ／分（温度補正反応ガス量が１．１２ｍＬ／分、活性炭と反応ガスとの接触割合が１００％、活性炭当たりの接触反応ガス量が１．１２ｍＬ／分／ｋｇ）となるよう導入し、７５０℃で比表面積１３５３ｍ^2／ｇとなるよう熱処理を実施し、活性炭を得た。

[0089] 実施例および比較例で得られた活性炭の物性を表１に示す。

[表1]

	比表面積	充填密度	ビタミンB12吸着量(24hr)	ビタミンB12吸着量(2hr)	ビタミンB12吸着量(24hr)	ビタミンB12吸着量(2hr)	ビタミンB12吸着量(24hr)／比表面積	塩素含有量	ラマンD/G	ビタミンB12吸着量比率 2hr/24hr	クロロホルム吸着量
	m^2/g	g/mL	mg/g	mg/g	mg/mL	mg/mL	(mg/mL)/(m^2/g)	ppm	—	%	mg/g
実施例1	1641	0.302	46.7	36.9	14.1	11.1	0.00859	33	1.18	79	0.47
実施例2	1737	0.279	94.2	70.1	26.3	19.6	0.01514	5	1.18	75	0.53
実施例3	1858	0.255	78.9	62.2	20.1	15.9	0.01082	3	1.20	79	0.54
実施例4	1940	0.239	99.6	74.9	23.8	17.9	0.01227	0	1.21	75	0.43
実施例5	2108	0.205	240.7	160.0	49.3	33.8	0.02339	10	1.30	66	0.36
実施例6	1482	0.335	39.5	33.7	13.2	11.3	0.00891	0	1.19	85	0.71
実施例7	1320	0.346	32.1	28.1	11.1	9.7	0.00841	0	1.19	88	0.91
実施例8	1283	0.362	30.3	26.9	11.0	9.7	0.00857	0	1.20	89	1.03
比較例1	1146	0.335	114.4	64.8	38.3	21.7	0.03342	15	0.73	57	0.48
比較例2	1621	0.298	168.0	139.2	50.1	41.5	0.03091	2960	1.14	83	0.48
比較例3	1889	0.275	56.0	38.0	15.4	10.5	0.00815	4520	1.25	68	0.53
比較例4	2229	0.191	289.4	164.4	55.2	31.3	0.02476	103	1.32	57	0.29
比較例5	1601	0.218	409.1	371.0	89.2	80.9	0.05572	5	0.75	91	0.24
比較例6	1353	0.355	28.5	25.7	10.1	9.1	0.00746	3	1.18	90	0.86

[0090] ＜試験用電極の作製＞

実施例および比較例で得られた活性炭を平均粒子径が６μｍになるように粉砕した。粉砕した活性炭、導電助剤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。

上記活性炭、導電助剤およびバインダーを、（活性炭の質量）：（導電助剤の質量）：（バインダーの質量）の比が８１：９：１０となるように秤量し、混錬した。上記導電助剤としては、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。混錬した後、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／ｃｍ^{2}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％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。

[0091] ＜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－７１５」を塗布厚みが１００μｍになるように塗布した。そして、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。そして、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。

[0092] 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。そして、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、キシダ化学（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侵させた後、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。

[0093] ＜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、静電容量を電極体積あたりで割った静電容量（Ｆ／ｃｃ）を求めた。

[0094] ＜抵抗測定＞

抵抗測定は電気化学測定装置（ＢｉｏＬｏｇｉｃ社製　ＶＭＰ３）を用い、－３０℃において、定電圧交流インピーダンス測定法にて０Ｖを中心に２０ｍＶの振幅幅を与え、４ｍＨｚから１ＭＨｚの周波数にて測定を実施し、実部を横軸に、虚部を縦軸に取った複素インピーダンスの関係を示すＣｏｌｅ－Ｃｏｌｅ　ｐｌｏｔを得た。本Ｐｌｏｔから、ケーブル等の抵抗分を除き、電極界面抵抗（半円の実軸との接点、円弧の直径）と電極拡散抵抗（低周波数側曲線の接線と実軸との接点から界面抵抗を除いた抵抗値）を求めた

。

[0095] 評価結果を表２に示す。

[表2]

	電極 界面抵抗	電極 拡散抵抗	体積当たりの 静電容量
	Ω	Ω	F/cc
実施例１	0.019	0.43	15.4
実施例２	0.020	0.47	14.8
実施例３	0.013	0.35	14.6
実施例４	0.007	0.34	14.4
実施例５	0.005	0.33	13.5
実施例６	0.020	0.43	16.7
実施例７	0.020	0.44	16.3
実施例８	0.020	0.48	15.9
比較例１	0.148	11.66	12.1
比較例２	0.021	0.49	15.1
比較例３	0.031	0.51	14.1
比較例４	0.004	0.31	12.2
比較例５	0.062	12.45	11.0
比較例６	0.047	0.43	16.2

[0096] 実施例１～８で得られた活性炭を含む電極を備える電気二重層キャパシタは、抵抗が低く、静電容量が高いことが確認できた。これに対して、比較例１～６で得られた活性炭を含む電極を備える電気二重層キャパシタは、抵抗および静電容量の少なくとも１つが十分ではなかった。したがって、本発明の活性炭は、蓄電デバイスの性能の向上に有用であることが分かった。

符号の説明

[0097] 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] 窒素吸脱着等温線からＢＥＴ法で算出される比表面積は、１１５０ｍ^2／ｇ～２２００ｍ^2／ｇであり、

３００ｐｐｍのビタミンＢ１２水溶液と２４時間接触させたときのビタミンＢ１２の吸着量は、１０．２ｍｇ／ｍＬ～５０ｍｇ／ｍＬであり、

塩素の含有量は、２５００ｐｐｍ以下である、活性炭。

[請求項2] ラマン分光分析における１３６０ｃｍ$^{-1}$近傍のＤバンドピークと１５８０ｃｍ$^{-1}$近傍のＧバンドピークの強度比であるＤ／Ｇの値は、１．１５～１．４０である、請求項１に記載の活性炭。

[請求項3] ３００ｐｐｍのビタミンＢ１２水溶液と２４時間接触させたときの吸着量に対する、前記水溶液と２時間接触させたときの吸着量の比率は、５８％以上である、請求項１または２に記載の活性炭。

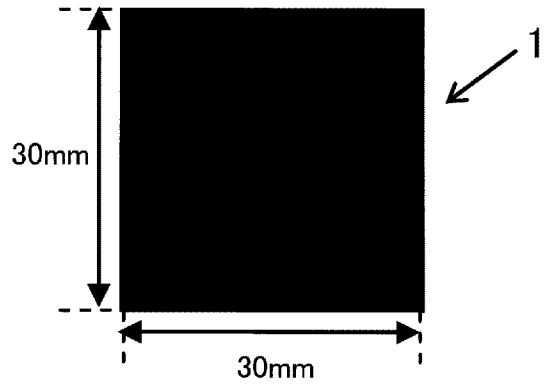
[請求項4] ３００ｐｐｍのビタミンＢ１２水溶液と２４時間接触させたときのビタミンＢ１２の吸着量と窒素吸脱着等温線からＢＥＴ法で算出される比表面積の比は０．００８１０［（ｍｇ／ｍＬ）／（ｍ^2／ｇ）］～０．０２４７０［（ｍｇ／ｍＬ）／（ｍ^2／ｇ）］である、請求項１または２に記載の活性炭。

[請求項5] 請求項１または２に記載の活性炭を含む、電極材料。

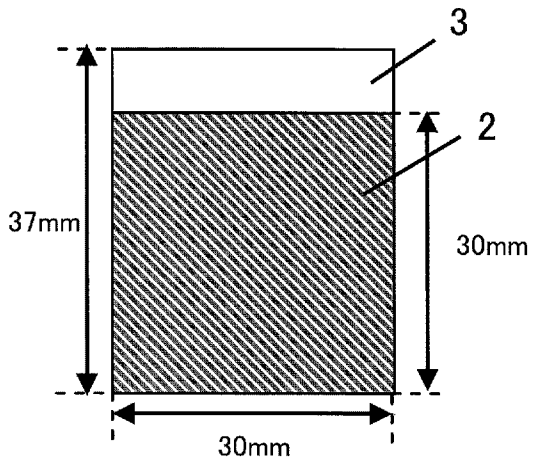
[請求項6] 請求項５に記載の電極材料を含む、電極。

[請求項7] 請求項６に記載の電極を含む、蓄電デバイス。

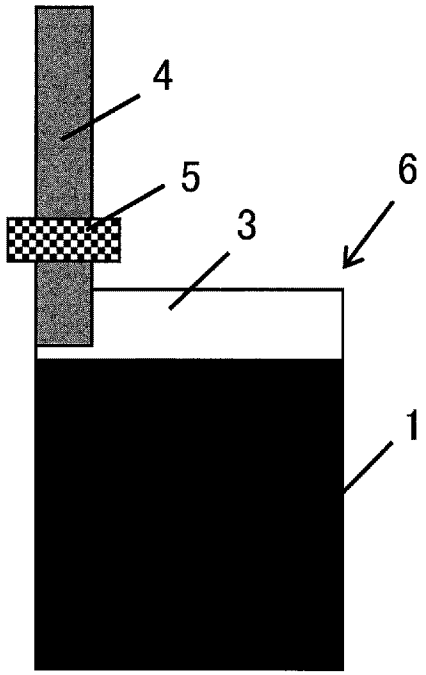
[図1]



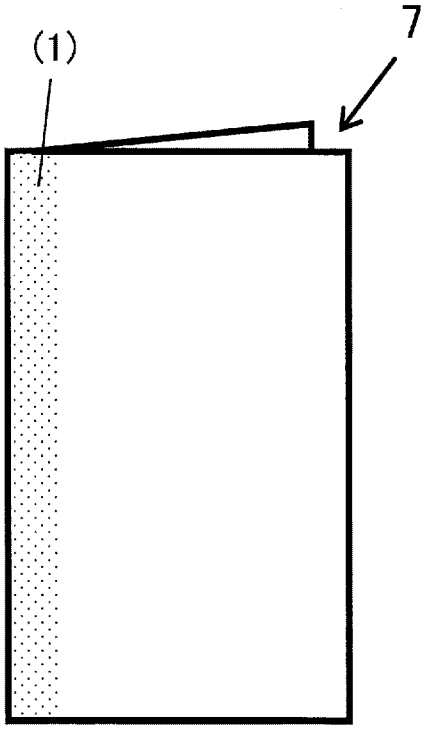
[図2]



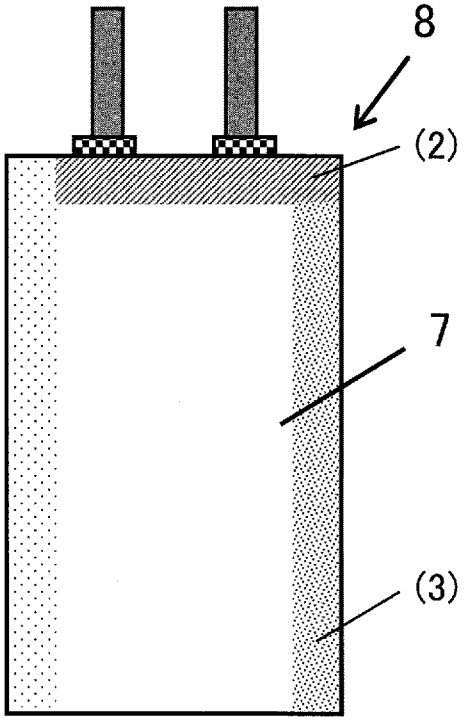
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/021177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 32/30(2017.01)i; ***C01B 32/318***(2017.01)i; ***C01B 32/354***(2017.01)i; ***H01G 11/42***(2013.01)i; ***H01M 4/36***(2006.01)i; ***H01M 4/62***(2006.01)i; ***H01M 4/86***(2006.01)i
FI: C01B32/30; C01B32/318; C01B32/354; H01G11/42; H01M4/36 A; H01M4/62 Z; H01M4/86 B

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)

C01B32/30; C01B32/318; C01B32/354; H01G11/42; H01M4/36; H01M4/62; H01M4/86

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6829796 B1 (KURARAY CO., LTD.) 10 February 2021 (2021-02-10) claims, examples 2, 4-6, 8, comparative examples 3, 6, 11, tables 1-2	1-7
Y	JP 2017-009501 A (CATALER CORP.) 12 January 2017 (2017-01-12) paragraphs [0001]-[0004], [0028], [0036]	1-7
Y	JP 2010-168238 A (KANSAI COKE & CHEM CO., LTD.) 05 August 2010 (2010-08-05) paragraphs [0001]-[0008], table 1	1-7
A	JP 7060772 B1 (KURARAY CO., LTD.) 26 April 2022 (2022-04-26) entire text	1-7
A	JP 2003-290654 A (KURARAY CO., LTD.) 14 October 2003 (2003-10-14) entire text	1-7

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 August 2024	**27 August 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/021177

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 6829796 B1	10 February 2021	US 2022/0242737 A1 claims, examples 2, 4-6, 8, comparative examples 3, 6, 11, tables 1-2 WO 2020/218370 A1 KR 10-2020-0125933 A CN 113727943 A TW 202106378 A	
JP 2017-009501 A	12 January 2017	JP 5908148 B1	
JP 2010-168238 A	05 August 2010	(Family: none)	
JP 7060772 B1	26 April 2022	US 2023/0390731 A1 entire text JP 2022-93398 A WO 2022/085550 A1 EP 4215483 A1 TW 202222705 A CN 116529207 A KR 10-2023-0091907 A	
JP 2003-290654 A	14 October 2003	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/021177

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01B 32/30(2017.01)i; C01B 32/318(2017.01)i; C01B 32/354(2017.01)i; H01G 11/42(2013.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/86(2006.01)i
FI: C01B32/30; C01B32/318; C01B32/354; H01G11/42; H01M4/36 A; H01M4/62 Z; H01M4/86 B

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01B32/30; C01B32/318; C01B32/354; H01G11/42; H01M4/36; H01M4/62; H01M4/86

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 6829796 B1 (株式会社クラレ) 10.02.2021 (2021-02-10) 特許請求の範囲，実施例2,4-6,8，比較例3,6,11，表1-2	1-7
Y	JP 2017-009501 A (株式会社キャタラー) 12.01.2017 (2017-01-12) 段落0001-0004,0028,0036	1-7
Y	JP 2010-168238 A (関西熱化学株式会社) 05.08.2010 (2010-08-05) 段落0001-0008，表1	1-7
A	JP 7060772 B1 (株式会社クラレ) 26.04.2022 (2022-04-26) 全文	1-7
A	JP 2003-290654 A (株式会社クラレ) 14.10.2003 (2003-10-14) 全文	1-7

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
14.08.2024	27.08.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
玉井　一輝 4G 2560
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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/JP2024/021177

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 6829796 B1	10.02.2021	US 2022/0242737 A1 特許請求の範囲，実施例2，4-6，8，比較例3，6，11，表1-2 WO 2020/218370 A1 KR 10-2020-0125933 A CN 113727943 A TW 202106378 A	
JP 2017-009501 A	12.01.2017	JP 5908148 B1	
JP 2010-168238 A	05.08.2010	（ファミリーなし）	
JP 7060772 B1	26.04.2022	US 2023/0390731 A1 全文 JP 2022-93398 A WO 2022/085550 A1 EP 4215483 A1 TW 202222705 A CN 116529207 A KR 10-2023-0091907 A	
JP 2003-290654 A	14.10.2003	（ファミリーなし）	