

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年3月27日 (27.03.2003)

PCT

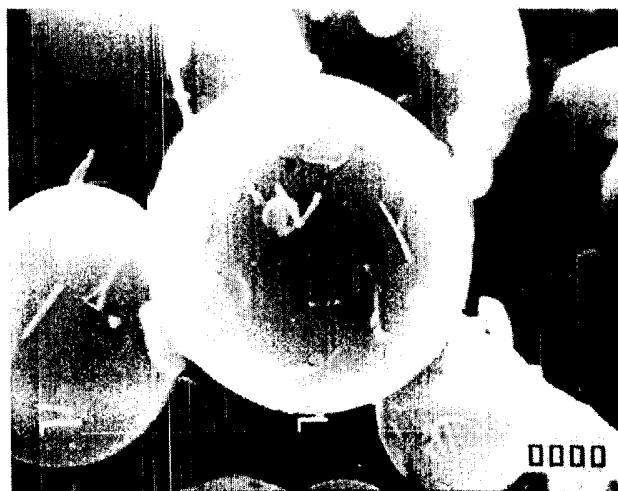
(10) 国際公開番号
WO 03/024868 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 31/08, H01G 9/00, B01J 20/20
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/09151
- (22) 国際出願日: 2002年9月9日 (09.09.2002)
- (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2001-274375 2001年9月11日 (11.09.2001) JP
 60/318,623 2001年9月13日 (13.09.2001) US
 特願2001-357735
 2001年11月22日 (22.11.2001) JP
 特願2002-109638 2002年4月11日 (11.04.2002) JP
 60/380,858 2002年5月17日 (17.05.2002) US
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒105-8518 東京都港区芝大門1丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 昌子 (TANAKA, Masako) [JP/JP]; 〒210-0858 神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和電工株式会社 研究開発センター内 Kanagawa (JP). 斉藤 康夫 (SAITO, Yasuo) [JP/JP]; 〒210-0858 神奈川県川崎市川崎区大川町5-1 昭和電工株式会社 研究開発センター内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 大家 邦久 (OHIE, Kunihisa); 〒103-0013 東京都中央区日本橋人形町2丁目2番6号 堀口第2ビル7階 大家特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: ACTIVATED CARBON, METHOD FOR PRODUCTION THEREOF AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 活性炭、その製造方法及びその用途



(57) Abstract: A method for producing an activated carbon, which comprises a step of subjecting a coal-based pitch to the heat treatment in two stages having temperatures of 400 to 600°C and 600 to 900°C, respectively, and a step of admixing the resulting a carbonaceous material with an alkali metal compound and activating it at a temperature of 600 to 900°C; and an activated carbon produced by the method. The addition of a fibrous material to a coal-based pitch in the activation step inhibits the expansion of an alkali molten fluid, which leads to marked improvement of the productivity of activated carbon. The activated carbon can be used as a material of a polarizable electrode for an electric double layer capacitor which exhibits an enhanced electric capacity per electrode without applying an excessively high voltage. Further, the use of a fibrous carbon excellent in electroconductivity as the fibrous material allows the formation of an activated carbon having an electroconductive fibrous carbon fused on the surface thereof, which leads to the production of a polarizable electrode excellent in charge-discharge characteristics at a high current density.

[続葉有]



WO 03/024868 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

石炭系ピッチを、400℃～600℃及び600℃～900℃の2段階の温度範囲で熱処理し、得られた炭素質原料をアルカリ金属化合物と混合して600℃～900℃の温度範囲で賦活する工程を含む活性炭の製造方法、その方法により得られる活性炭。本発明による活性炭を電気二重層キャパシタの分極性電極材料として用いた場合、過大な電圧を印加せずとも電極当たりの電気容量が大きくなる。賦活する工程を、石炭系ピッチに繊維状物質を添加して行なうことにより、アルカリ融液の膨張が抑制され生産性を飛躍的に向上させることができる。また、繊維状物質として導電性に優れる繊維状炭素を用いることにより活性炭表面に繊維状物質が融着して高電流密度での充放電特性に優れた分極性電極とすることができる。

明 細 書

活性炭、その製造方法及びその用途

5 関連技術の説明

この出願は、米国法典第35巻第111条(b)項の規定に従い、2001年9月13日に提出した米国仮出願第60/318,623号及び2002年5月17日に提出した米国仮出願第60/380,858号の出願日の利益を同第119条(e)項(1)により主張する同第111条(a)項の規定に基づく出願である。

技術分野

本発明は、上水、排水処理、触媒担体、ガス吸蔵、電気二重層キャパシタ(電気二重層コンデンサともいう)用電極材料等に利用される活性炭及びその製造方法に関する。また、本発明は、その活性炭を用いた電気二重層キャパシタ用分極性電極、及びその分極性電極を用いた高電気容量で高耐久性の電気二重層キャパシタに関する。

背景技術

炭素材、特に活性炭には水処理、触媒担体、ガス吸蔵、電気二重層キャパシタ電極等の多種多様の用途がある。中でも電気二重層キャパシタは急速充放電が可能、過充放電に強い、化学反応を伴わないために長寿命、広い温度範囲で使用可能、重金属を含まないため環境に優しいなどのバッテリーにはない特性を有しており、従来よりメモリーバックアップ電源等に使用されている。さらに近年では、大容量化開発が急激に進み、高性能エネルギーデバイスへの用途開発が進められ、太陽電池や燃料電池と組み合わせた電力貯蔵

システム、ハイブリットカーのエンジンアシスト等への活用も検討されている。

電気二重層キャパシタは、活性炭等から作られた1対の正極と負極の分極性電極を、電解質イオンを含む溶液中でセパレータを介して対向させた構造からなっている。電極に直流電圧を印加すると正（+）側に分極した電極には溶液中の陰イオンが、負（-）側に分極した電極には溶液中の陽イオンが引き寄せられ、これにより電極と溶液との界面に形成された電気二重層を電気エネルギーとして利用するものである。

従来の電気二重層キャパシタはパワー密度に優れている反面、エネルギー密度が劣っているという欠点があり、エネルギーデバイス用途への活用には、更なる大容量化開発が必要である。電気二重層キャパシタの容量を大きくするには溶液の間で多くの電気二重層を形成する電極材料の開発が不可欠である。

電気二重層キャパシタを構成する電極では、活性炭を主成分とする電極が用いられ、この活性炭の主要性能の一つとして質量当たり、体積当たりの電気容量が高いことが求められている。

したがって、より多くの電気二重層を形成すべく、比表面積の大きい活性炭の使用が検討されてきたが、このような活性炭は質量当たりの電気容量（F/g）に優れる反面、電極密度の低下を招く為に体積当たりの電気容量（F/ml）がそれほど大きくならないという問題点を有していた。

近年、黒鉛類似の微結晶を有する活性炭を製造し、分極性電極の原料とすることが提案されている（特開平11-317333号公報）。該活性炭を分極性電極の原料とした電気二重層キャパシタは、静電容量が大きいという点で優れた原料であると云える。

しかし、この活性炭にも問題があり、満足すべきものではなかった。すなわち、この活性炭は電圧印加時に膨張するため、該特許公報に記載されてい

るように膨張を抑えるために、寸法制限構造体が必要となり、キャパシタの組立操作に大きな問題点がある。また、予め4 V程度の電圧を印加しなければ電気容量が発現しないため、電解液の分解を招くおそれもあった。

一方、活性炭の一般的な製造方法としては、椰子殻、ピッチ、フェノール樹脂等の有機物を熱分解し炭化物を得た後、これを賦活する方法が知られて
5 いる。

賦活方法としては、主に水蒸気、炭酸ガス等を利用するガス賦活と硫化カリウム、塩化亜鉛、アルカリ水酸化物等を利用する薬品賦活がある。中でも水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ水酸化物を利用した賦活は
10 比表面積が大きい活性炭を得るのに効果的であり、質量当たり、体積当たりの電気容量が高い活性炭が得られる。

アルカリ賦活、例えばアルカリ水酸化物を使用した場合は加熱によりアルカリ金属化合物が熔融し、炭素材に含浸し反応することで多孔質構造を生成し炭素材の賦活が行われる。原料炭素材が粉末または粒状で、これを入れる
15 容器としてルツボ等を使用し賦活を行う場合、賦活反応中に水分、水素ガス等の発生により融液が発泡し、容器からの吹きこぼれが起きることがある。特に賦活時の昇温速度を速くした場合は単位時間当たりのガス発生量が大きい
ため吹きこぼれが発生しやすい。これを避けるために、アルカリ金属化合物と炭素質原料は容器の容量に対して限られた量しか仕込めず、このこと
20 がアルカリ賦活活性炭の生産性を著しく下げ、コストを高くしていた。

したがって、本発明の目的の第一は、過大な電圧を印加せずとも、電極当たりの電気容量を大きくできるような活性炭を提供することにある。

本発明の目的の第二は、活性炭のアルカリ賦活における生産性を飛躍的に向上することおよび高電流密度での電気容量に優れた活性炭を製造するこ
25 とにある。

発明の概要

本発明は上記の課題を解決するため鋭意研究した結果なされたものであり、以下の構成で示される活性炭、その製造方法及びその用途からなる。

5 [1] 石炭系ピッチを、400～600℃及び600～900℃の2段階の温度範囲で熱処理する工程、次いで熱処理された石炭系ピッチをアルカリ金属化合物と混合加熱して賦活する工程を含むことを特徴とする活性炭の製造方法。

10 [2] アルカリ金属化合物が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化セシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種のアルカリ水酸化物である前記1に記載の活性炭の製造方法。

[3] 2段階の温度範囲で熱処理する工程が、アルカリ金属の蒸気中にて行なわれる前記1に記載の活性炭の製造方法。

15 [4] アルカリ金属化合物が、カリウム、ナトリウム及びセシウム化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である前記3に記載の活性炭の製造方法。

[5] 石炭系ピッチの賦活工程が、石炭系ピッチに繊維状物質を添加して行なわれる前記1に記載の活性炭の製造方法。

20 [6] 石炭系ピッチに対する繊維状物質の添加量が、繊維状物質を800℃、不活性雰囲気下で加熱した時の質量換算で0.05質量%以上である前記5に記載の活性炭の製造方法。

[7] 繊維状物質が、外径1000nm以下の繊維である前記5または6に記載の活性炭の製造方法。

[8] 繊維状物質が、少なくとも300℃まで形状保持が可能な材料からなる前記5乃至7のいずれかに記載の活性炭の製造方法。

25 [9] 繊維状物質が、繊維状炭素、有機繊維の炭化物、不融化繊維、パルプ叩解品及びセルロース繊維からなる群から選ばれる少なくとも1種である

前記5乃至8のいずれかに記載の活性炭の製造方法。

[10] 繊維状炭素が、カーボンナノチューブ、ウィスカー、気相成長炭素繊維、リボン状炭素繊維及びコイル状炭素からなる群から選ばれる少なくとも1種である前記9に記載の活性炭の製造方法。

- 5 [11] 気相成長炭素繊維が、内部に中空構造を有し、外径2～500nm、アスペクト比10～15000である前記10に記載の活性炭の製造方法。

[12] 気相成長炭素繊維が、分岐状繊維である前記11に記載の活性炭の製造方法。

[13] 前記1乃至12のいずれかに記載の方法により得られた活性炭。

- 10 [14] 窒素吸着法によって求めたBET比表面積が10～1000m²/gであり、黒鉛微結晶を含有しない前記13に記載の活性炭。

[15] ラマンスペクトルのGピーク(1580cm⁻¹)のピーク高さに対するDピーク(1360cm⁻¹)のピーク高さの比が0.8～1.2である前記13または14に記載の活性炭。

- 15 [16] 窒素吸着法によって求めたBJH法による20～50オングストロームの細孔容積が0.02ml/g以上の範囲にある前記13乃至15のいずれかに記載の活性炭。

[17] 前記13乃至16のいずれかに記載の活性炭及び所望により気相法炭素繊維を含む分極性電極材料。

- 20 [18] 気相法炭素繊維の含有量が0.05～50質量%である前記17に記載の分極性電極材料。

[19] 気相法炭素繊維が、中空構造を有し、外径2～500nm、アスペクト比10～15000である前記17または18に記載の分極性電極材料。

- 25 [20] 気相法炭素繊維が、0.01～0.4ml/gの細孔容積を有し、窒素吸着法によって求めたBET比表面積が30～1000m²/gである前

記 1 7 乃至 1 9 のいずれかに記載の分極性電極材料。

[2 1] 前記 1 7 乃至 2 0 のいずれかに記載の分極性電極材料から調製された分極性電極を有する電気二重層キャパシタ。

5 [2 2] 炭素質原料に賦活材としてのアルカリ金属化合物及び繊維状物質を加えて加熱することを特徴とする活性炭の製造方法。

[2 3] 炭素質原料に対する繊維状物質の添加量が、繊維状物質を 8 0 0 °C、不活性雰囲気下で加熱した時の質量換算で 0 . 0 5 質量%以上である前記 2 2 に記載の活性炭の製造方法。

10 [2 4] 繊維状物質が、外径 1 0 0 0 n m 以下の繊維である前記 2 2 または 2 3 に記載の活性炭の製造方法。

[2 5] 繊維状物質が、少なくとも 3 0 0 °C まで形状保持が可能な材料からなる前記 2 2 乃至 2 4 のいずれかに記載の活性炭の製造方法。

15 [2 6] 繊維状物質が、繊維状炭素、有機繊維の炭化物、不融化繊維、パルプ叩解品及びセルロース繊維からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である前記 2 2 乃至 2 5 のいずれかに記載の活性炭の製造方法。

[2 7] 繊維状炭素が、カーボンナノチューブ、ウイスキー、気相成長炭素繊維、リボン状炭素繊維及びコイル状炭素からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である前記 2 6 に記載の活性炭の製造方法。

20 [2 8] 気相成長炭素繊維が、内部に中空構造を有し、外径 2 ~ 5 0 0 n m 、アスペクト比 1 0 ~ 1 5 0 0 0 である前記 2 7 に記載の活性炭の製造方法。

[2 9] 気相成長炭素繊維が、分岐状繊維である前記 2 8 に記載の活性炭の製造方法。

[3 0] 活性炭粒子表面の少なくとも一部に繊維状物質が融着している活性炭。

25 [3 1] 活性炭の形状が球状である前記 3 0 に記載の活性炭。

[3 2] 前記 2 2 乃至 2 9 のいずれかに記載の方法により得られた活性炭。

[33] 前記30乃至32のいずれかひとつに記載の活性炭を電極材料として調製された分極性電極。

[34] 前記33に記載の分極性電極を含む電気二重層キャパシター。

5 図面の簡単な説明

図1は、電気二重層キャパシタ評価用セルの断面図である。

図2は、実施例1で製造した活性炭のラマンスペクトル曲線である。図2において、縦軸はスペクトル強度 (Intensity)、横軸はラマンシフト (測定波長; cm^{-1}) である。

10 図3は、実施例3で製造した活性炭の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真 (倍率: 2百万倍) である。

図4は実施例6で得られた活性炭の電子顕微鏡写真 (倍率5,000倍) である。

15 詳細な説明

活性炭の電気特性は、活性炭の比表面積・細孔分布・結晶構造といった構造物性に大きく左右される。このような活性炭の構造特性は、原料の構造、炭素化条件、賦活条件で決定される。

そこで、電極材料として有用な活性炭を得るためには、原料の構造、炭素
20 化条件、賦活条件を最適化する必要があるが、本発明者らは、原料として石炭系ピッチを選択することが最適であると判断した。石炭系ピッチは石油系炭素原料と比較して、側鎖が少なく、芳香族化合物の比率が高く、様々な分子構造の多環芳香族化合物が混在しているため、これを原料とした活性炭は
25 この化合物に由来して、種々の複雑な微結晶構造等を形成し、優れた電気特性を発現するものと考えられるからである。

なお、選択する石炭系ピッチは特に限定されないが、軟化点 100°C 以下、

さらに好ましくは60℃から90℃のものを使用する。

そして、この石炭系ピッチを、400℃～600℃及び600℃～900℃、好ましくは450℃～550℃及び650℃～850℃の温度の二段階での焼成、炭化を含む熱処理を行う。

- 5 石炭系ピッチを400～600℃の間で加熱すると、熱分解反応が起こり、ガス・軽質留分が脱離し、残渣は重縮合が起こって最終的には固化する。この炭素化工程における第1段階で、炭素原子間のミクロな結合状態がほぼ決定され、この工程で決定された結晶子の構造は最終生成物である活性炭の構造の基礎を決定づけるものである。

- 10 この第1段階の炭素化工程は、昇温速度3～10℃/hr、より好ましくは4～6℃/hr、最高温度での保持時間を5～20時間、より好ましくは8～12時間として行う。

次に、600～900℃の温度にて2段階目の熱処理を行う。この第2段階の炭素化工程も、昇温速度3～10℃/時間、より好ましくは4～6℃/

15 時間、最高温度での保持時間を5～20時間、より好ましくは8～12時間として行う。

これらの熱処理（炭素化）工程はアルカリ金属の蒸気中で実施することも有効である。アルカリ金属は、炭素化工程において触媒的な働きをする。すなわち、ピッチ中の芳香族間の架橋結合が促進され、炭化反応が進行する。

- 20 アルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、セシウム等の化合物が挙げられる。

- アルカリ金属の蒸気中で熱処理を実施する方法としては、例えば、炭素化工程の系内に後述するアルカリ賦活反応系より揮発したアルカリ金属蒸気を導入しながら加熱することにより行なうことができる。また、アルカリ賦
- 25 活反応の反応容器周囲に原料ピッチを設置して、アルカリ賦活反応系より揮発したアルカリ金属蒸気に曝して同時に加熱することで熱処理（炭素化）工

程及びアルカリ賦活工程をそれぞれ平行して行なうことができる。これにより全体としての処理時間が短縮されると共に、加熱のためのエネルギーの省コスト化を図ることができる。

次に、炭材（熱処理された炭素質原料）を1～100 μ m程度の粒度に粉砕して、アルカリ金属化合物と混合して加熱し、炭材に細孔を形成して活性炭とする。

アルカリ金属化合物による賦活方法（アルカリ賦活法）では、原料としての炭素質原料（炭化物等）にアルカリ金属化合物を均等に含浸させて、加熱（焼成）するが、炭素質原料が強力に浸食され、複雑に発達した多孔質構造の活性炭を生成する。

この賦活工程は、繊維状物質を混合して行なうことが好ましい。繊維状物質を混合することにより、アルカリ融液の膨張が抑えられ、生産性を向上させることが可能となる。また、混合する繊維状物質を導電性に優れた繊維状炭素、例えば気相成長炭素繊維とすることにより、活性炭の粒子表面に該繊維が融着して活性炭粒子同士の接触抵抗が低減する。それにより、電気二重層キャパシタの分極性電極材料として用いた場合に、容量保持率（サイクル特性）等の特性が向上する。

なお、この繊維状物質を混合して行なうアルカリ賦活法は、炭素質原料として石炭系ピッチを用いる場合に限られず、他の炭素質原料を使用した場合も同様の効果を得ることができる。

この場合、他の炭素質原料としては、椰子殻、コーヒー豆、リグニン、おがくず、ポリ塩化ビニリデン、フェノール樹脂、石炭、石炭タール、石炭コークス、石油コークス等を炭化したものやPAN系、ピッチ系炭素繊維等が使用できる。炭化も二段階加熱に限られない。炭化は通常400～1000 $^{\circ}$ Cの範囲で行われるが、炭化を行わずにそのままアルカリ金属化合物と混合してもよい。炭化温度が1000 $^{\circ}$ Cを超えると賦活速度が遅くなり、賦活

に長時間を要するため好ましくない。炭素質原料の粒度は10メッシュ篩（ASTM規格；ふるい目の開きが2.0mm）上のものを用いることもできるが、実質的には10メッシュ以下、より好ましくは50メッシュ（ふるい目の開きが0.297mm）以下、さらに好ましくは100メッシュ（ふるい目の開きが0.149mm）以下を用いることが望ましい。

本発明で用いる繊維状物質は、少なくとも300℃まで形状を保持でき、アルカリ融液を保持できるような材料ならば特に限定されるものではないが、繊維状炭素（カーボンナノチューブ、ウィスカー、気相成長炭素繊維、リボン状炭素繊維及びコイル状炭素等）、パルプ叩解品、セルロース繊維（天然繊維、再生セルロース繊維）、有機繊維（PAN等）の炭化物、不融化繊維が挙げられる。上記繊維状物質は2種類以上を混合して使用してもよい。ここで不融化繊維とは熔融紡糸、遠心紡糸等による紡糸繊維を空気や酸素等の酸化性雰囲気下で熱処理を行うことにより繊維を構成している分子間に架橋をつくり、その後の熱処理中に紡糸繊維の形態が崩れないように処理した繊維を指す。

繊維状物質の形状は賦活中の融液の膨張が抑制可能ならば特に限定されない。例えば、繊維状炭素の形状としては、断面形状が一方向に長く、リボン状の形態を持つものやコイル状（らせん状、ヘリカル状、スパイラル状、スプリング状等）の形態を持つコイル状炭素繊維、カーボンスプリング、カーボンマイクロコイル、ヘリカルポリアセチレン等が挙げられる。

繊維状物質の添加により融液の膨張が抑えられる理由は定かではないが、アルカリ融液が繊維の間に保持されることによるものと推定される。繊維径が細く、分岐がある方が融液膨張の抑制効果はある。繊維状物質の外径は、1000nm以下、好ましくは500nm以下、更に好ましくは10nm以上400nm以下である。また、パルプ叩解品（セルロース繊維を水等の中で機械的に押しつぶしたり切断したりして得られたもの）の様にフィブリル

化（微細繊維化）したのも使用することができる。この場合は主成分の繊維直径が10 μm よりも大きくても、フィブリル化した部分が1 μm （1000 nm）以下ならばよい。

繊維状物質の原料炭素材に対する添加量は、最終製品の必要物性値、製造コスト、繊維の形状の違いによる融液膨張抑制効果、繊維の分散性、昇温速度と融液の膨張具合の関係等を考慮して決めればよい。パルプ等のように有機繊維を用いる時は途中で炭化による質量減少が起こるため、繊維状炭素の場合に比較して多めに添加する必要がある。通常、繊維状物質を800℃、不活性雰囲気下で60～600分加熱した時の質量換算で0.05質量%以上であればよい。添加量が少なすぎると融液の膨張が十分に抑制できない。ここで、添加する繊維状物質を導電性に優れた繊維とすれば、得られた活性炭の接触抵抗が低下し、さらにプラスアルファの効果が得られる。

導電性繊維としては、気相成長炭素繊維を使用することが望ましい。該炭素繊維は、繊維軸方向に結晶が成長しているので、活性炭粒子同士の接触抵抗を低減する効果が大きいからである。この場合の気相成長炭素繊維は、高温雰囲気下において触媒となる遷移金属化合物と共にガス化されたベンゼン等の有機化合物を吹き込むことにより製造することができる。

気相成長炭素繊維は、製造したものをそのまま、例えば800～1500℃で熱処理したもの、例えば2000～3000℃で黒鉛化処理がされたもののいずれも使用可能であるが、製造したものをそのまま、あるいは1500℃程度で熱処理したものがより好適である。

また、気相成長炭素繊維の好ましい形態として、分岐状繊維が挙げられる。さらに好ましい形態として、分岐部分を含めて繊維全体が互いに連通した中空構造を有しているものが挙げられる。この繊維は円筒部分を構成している炭素層が連続している。ここで中空構造とは炭素層が円筒状に巻いている構造であって、完全な円筒でないもの、部分的な切断箇所を有するもの、積層

した2層の炭素層が1層に結合したものなどを含む。また、円筒の断面は完全な円に限らず楕円や多角化のものを含む。なお、炭素層の結晶性について炭素層の面間隔 d_{002} は限定されない。因みに、好ましいものはX線回折法による d_{002} が0.339 nm以下、より好ましくは0.338 nm以下であ
5 った、結晶のC軸方向の厚さ L_c が40 nm以下のものである。

気相成長炭素繊維は、繊維外径2~500 nm及びアスペクト比10~15000の炭素繊維であって、好ましくは繊維外径50~500 nm、繊維長1~100 μ m (アスペクト比2~2000)、あるいは繊維外径2~50 nmであって繊維長0.5~50 μ m (アスペクト比10~25000)
10 のものである。

アルカリ金属で炭素材料を賦活すると、炭素表面の未組織化部分がアルカリ金属によって浸食消費される。従って、賦活反応系に炭素繊維を混合しておくことで、炭素の表面が浸食されながら近傍にある炭素繊維が融着し、結果的には活性炭粒子表面に炭素繊維が融着した形態となる。このようにして、
15 活性炭表面に炭素繊維が融着することにより活性炭同士の接触抵抗が低減し、高電流密度での電気容量が向上する。

融着状態は、活性炭表面の炭素皮膜と、繊維状物質例えば炭素繊維の炭素皮膜とが熔融して点と点で接合している場合だけでなく、熔融しないで固体の面と面とが接合し一体化した接着した状態でもよい。

炭素繊維を原料炭に混合する場合の混合比は0.05質量%以上が好ましく、0.1質量%~50質量%がより好ましくは、1質量%~30質量%がさらに好ましい。0.05質量%未満だと、融着する炭素繊維量が少ない為に活性炭粒子間の接触抵抗を低減させる効果が少なく、高電流密度での充放電特性向上についての十分な効果が得られず、また、融液の膨張抑制効果が
25 小さい。

炭素繊維の混合量が電気二重層キャパシタを作成する時の活性炭に対す

る導電材の混合比率よりも低い場合は、キャパシタを作成する時に、得られた活性炭に対して炭素繊維をさらに加えてもよい。また、カーボンブラック等の一般的に使用されている導電材を加えることもできる。

一方、炭素繊維の混合量が電気二重層キャパシタを作成する時の活性炭に
5 対する導電材の通常の混合比率よりも大きい場合は、導電補強活性炭として一般の活性炭に適量を添加して電気二重層キャパシタを作ることもできる。

例えば、炭素繊維の混合量を0.05～10質量%として賦活した場合、生成物をそのままの状態に分極性電極としても良いし、該生成物に対してさらに炭素繊維やカーボンブラックを添加して分極性電極とすることも可能
10 である。また、炭素繊維の混合量を50質量%以上として賦活した場合には、該生成物10～50質量部を活性炭90～50質量部に添加して分極性電極とすることもできる。

アルカリ賦活剤としてはアルカリ金属を含む化合物であれば特に限定されないが、賦活中に熔融する物質に対して本発明は有効である。カリウム、
15 ナトリウム、カルシウムの水酸化物、炭酸塩、硫化物、硫酸塩が好ましい。例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化セシウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、硫化カリウム、硫化ナトリウム、チオシアン酸カリウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウムが使用できる。好ましくは水酸化カリウム、水酸化ナトリウムであり、さらに好ましくは水酸化カリウムである。こ
20 れらの1種類あるいは2種類以上混合して使用してもよい。

炭素質原料に対するアルカリ金属化合物の混合量は炭素質原料の結晶性、表面官能基量、得られる炭素材の用途に合うように決めることができる。炭素質原料の結晶性が高く、表面官能基が少ない場合は必要なアルカリ金属化合物の量は増える傾向にある。例えば、水酸化カリウムを使用した場合は、
25 炭素質原料1に対し水酸化カリウム質量比は0.5～7程度、より好ましくは1～5程度、さらに好ましくは2～4程度である。水酸化カリウム質量比

が0.5未満では細孔の発達が悪く、7以上では過賦活となり細孔壁の破壊が進行するなどして細孔（マイクロポア）が減少するため比表面積が減る傾向にある。

賦活処理温度は、原料の種類及び形状、活性化反応速度（賦活化反応速度）によって異なるが、250～1000℃で行われ、より好ましくは500℃～900℃、さらに好ましくは600℃～800℃で行われる。賦活温度が400℃以下では賦活の進行が不十分で、活性炭中の細孔が少なく、電気二重層キャパシタの分極性電極材料として使用したとき電気容量が低下する。1000℃以上では活性炭の細孔が収縮したり、高電流密度での充電特性が著しく低下したり、賦活装置の腐食が激しくなったりする等の問題が起こってくる。

賦活時の昇温速度は繊維状物質の添加の有無あるいはその添加量とアルカリ融液の膨張具合を考えて決めれば良い。昇温速度が速くなる程、単位時間当たりのアルカリ金属化合物からの水分の脱離、水素ガス等の発生量が大きくなるため容器からの拭きこぼれが起こりやすくなる。逆に昇温速度が遅くなると容器当たりの活性炭取得量は増えるが、生産性が下がる。通常は1～400℃/時間の範囲で行う。

例えば昇温速度が300℃/時間の場合は容器（ルツボ）体積の15%の仕込み量である。このことに関しては昇温速度を20℃/時間以下に下げることによって単位時間当たりのガス発生量を少なくし、容器当たりの活性炭取得量を増やすことができる。しかしながら生産性を考えると高昇温速度で容器にできるだけ多くの炭素質原料、繊維状物質とアルカリ金属化合物を仕込めることが望まれる。

賦活された結果、細孔に関しては、数層の炭素層で仕切られた2～5 nm（20～50オングストローム）のカゴ状の空隙を多数形成し、吸着等に適切な細孔である細孔半径1～2 nm（10～20オングストローム）付近の

細孔が多く、炭素材の吸着容積の増加等が現れる。

このようにして得られた活性炭は、過剰な電圧を与えなくても、1サイクル目から高い電気容量を発揮し、また、その電気容量の保持率が高いという特徴を有する。

- 5 賦活された活性炭を透過型顕微鏡にて観察したところ、図3に示すように黒鉛類似の微結晶を有しない、乱層構造のみからなるものであることが確認された。ラマンスpekトルのGピーク (1580 cm^{-1}) 高さ (実測曲線におけるベースラインからピーク点までの高さ) に対するDピーク (1360 cm^{-1}) 高さの比は0.8~1.2であった。
- 10 ここで、ラマンスpekトルのGピークに対するDピークの強度比は、炭素材の黒鉛化度を示す指標として用いられているが、この強度比をピーク高さ比として示した場合、黒鉛化度が高いほど小さい値となる。微結晶を有する活性炭の場合には、概ね0.6前後の値になるが、微結晶を有しない当該活性炭の場合には0.8~1.2の値となった。
- 15 さらに、キャパシタ用の電極として使用する活性炭においては容量発現及び電解質の拡散に寄与すると考えられる20~50オングストロームの細孔を一定量以上有することが必要である。
- 20 本発明の活性炭は、窒素吸着法によって求めたBET比表面積は10~1000 $\text{ m}^2/\text{ g}$ であり、従来の方法により得られた活性炭のBET比表面積より小さくなる (通常2000~3000 $\text{ m}^2/\text{ g}$)。また、本発明の活性炭のBJH (Barrett, Joyner and Halenda) 法による20~50オングストローム (オングストローム) の細孔容積は0.02 $\text{ ml}/\text{ g}$ 以上である。
- 25 以上のような結晶構造及び細孔構造に起因して、賦活された活性炭は過剰な電圧をかけて黒鉛層間にイオンを挿入させるという工程を経なくても、1サイクル目から高い電気容量を発揮できる。さらに、十分な炭化工程を経ているので、炭素表面の官能基量が低減されて、電気容量の劣化が抑えられる

と考えられる。

また、賦活された活性炭は、タップ密度計（蔵持科学器械製作所製）にてタップ密度を測定したところ、タップ回数50回で0.35～0.70 g/m¹であり、粉体抵抗は、1.0 MP aで0.4 Ω c m以下であった。

5 さらに、このようにして得られた活性炭に対して、気相法炭素繊維を添加することにより、一層の特性向上が図られる。気相法炭素繊維としては、前述したものと同様なものが使用できる。なお、気相法炭素繊維を添加してアルカリ賦活を行なった場合には、気相法炭素繊維は必要により添加することができる。

10 この気相法炭素繊維を当該活性炭と混合することで、粒子同士の接触抵抗が低減されるとともに、電極強度が向上し、分極性電極としての耐久性が向上する。

この気相法炭素繊維としては、製造したものを1000～1500℃で焼成したもの、あるいは、さらに黒鉛化処理したものを使用することができる。

15 また、当該気相法炭素繊維をガス賦活あるいは薬品賦活したものをすることも可能であるが、この場合にはマイクロ孔（20オングストローム以下の細孔）容積0.01～0.4 ml/g、BET比表面積30～1000 m²/gになるように表面構造を制御したものを使用の方がよい。マイクロ孔の多い炭素繊維を混合すると、電極内部でのイオン拡散抵抗が増大してしまう。

20 なお、この場合の気相法炭素繊維の混合量は、0.02質量%～50質量%が好ましく、0.05～30質量%がより好ましい。0.02質量%以下だと、活性炭粒子との接点を増加させる効果が少ないために十分な効果が得られない。50質量%以上だと、分極性電極中の活性炭含有量が低下して電気容量が低下してしまう。

25 本発明の活性炭から、分極性電極及び電気二重層キャパシタを公知の方法にしたがって製造することができる。すなわち、分極性電極は活性炭に導電

剤および結合剤を加えて混練圧延する方法、活性炭に導電剤、結合剤、必要に応じて溶媒を加えてスラリー状にして導電性基材に、所定厚みに塗布し、溶媒を室温または加熱して蒸発後)に塗布し、溶媒を室温または加熱して蒸発させる方法、活性炭に未炭化樹脂類を混合して焼結する方法等で作製される。この際、導電性基材としては、厚みが10 μm ~0.5 mm程度のアルミニウム、炭素被覆アルミニウム、ステンレス、チタン等の箔、板状物が用いられる。

例えば平均粒径5~100 μm 程度の活性炭の粉末に、必要により導電剤としてカーボンブラック等に加え、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン等の結合剤に加え、厚さ0.1~0.5 mm程度のシートに成形し、100~200 $^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で真空乾燥する。このシートを所定の形状に打ち抜き電極とする。この電極に集電材である金属板を積層し、セパレータを介し、金属板を外側にして2枚重ね、電解液に浸して電気二重層キャパシタとする。

電気二重層キャパシタの電解液としては公知の非水溶媒電解質溶液、水溶性電解質溶液のいずれも使用可能である。

水系(水溶性電解質溶液)のものとしては、硫酸水溶液、硫酸ナトリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化アンモニウム水溶液、塩化カリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液等が挙げられる。

また、非水系(非水溶媒電解質溶液)のものとしては、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ または $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{P}^+$ で表されるカチオン(R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に炭素数1~10のアルキル基またはアリル基である。)と、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 等のアニオンとからなる4級アンモニウム塩または4級ホスホニウム塩を電解質として、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモ

ノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル等のエーテル；ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルプロピオンアミド、ヘキサメチルホスホリルアミド等のアミド；ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄化合物；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のジアルキルケトン；エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、2-メトキシテトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジオキサラン等の環状エーテル；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート； γ -ブチロラクトン；N-メチルピロリドン；アセトニトリル、ニトロメタン等の有機溶媒の溶液が好ましい。さらに、好ましくはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系非水溶媒を用いることができる。電解質または溶媒は、それぞれ二種以上用いることもできる。

電極間に必要に応じて介在させるセパレータとしては、イオンを透過する多孔質セパレータであればよく、微孔性ポリエチレンフィルム、微孔性ポリプロピレンフィルム、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ガラス繊維混抄不織布、ガラスマットフィルタ等が好ましく使用できる。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明について代表的な例を示し、さらに具体的に説明するが、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらに何等制限されるものではない。下記の例における各特性の測定方法は以下の通りである。

(1) BET比表面積および細孔容積

Quantachrome 社製、NOVA 1200 を使用し、液体窒素温度における窒素の吸着等温線より、BET法およびBJH法を用いて算出した。なお、窒素の吸着量は相対圧力 (P/P_0) 0.01~1.0 で測定した。

(2) ラマンスペクトル

- 5 励起光としてArレーザー514.5 nm、検出器としてCCD (Charge Coupled Device) を使用し、スリット500 μm 、露光60秒で活性炭の原料としての炭素材料のラマンスペクトルを測定した。

(3) 静電容量

- 10 平均粒径30 μm の活性炭80質量部にPTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 10質量部、カーボンブラック10質量部を添加し、メノウ乳鉢で混練して圧延ローラーで厚さ0.5 mmのシート状に圧延したシートを直径20 mmの円板に打抜き、200°Cで一昼夜で真空乾燥して分極性電極として使用した。

- 15 前記の電極を、高純度アルゴンを循環させているグローブボックス内において、図1のような評価用セルに組立てて使用した。図1において、1はアルミニウム製の上蓋、2はフッ素ゴム製Oリング、3はアルミニウムからなる集電体、4はテフロン (登録商標) からなる絶縁材、5はアルミニウム製容器、6はアルミニウム製板バネ、7は分極性電極、8はガラス繊維からなる厚さ1 mmのセパレータである。電解液にはPC (プロピレンカーボネー
- 20 ト) を溶媒とし、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ を電解質とする富山薬品工業 (株) 製の商品名LIPASTE-P/EAFIN (1モル/リットル) を使用した。

- 充放電測定は北斗電工 (株) 製充放電試験装置HJ-101SM6を使用し、充放電電流5 mA (1.6 mA/ cm^2)、50 mA (16 mA/ cm^2)、150 mA (48 mA/ cm^2) にて0~2.5 Vあるいは0~3.0 Vで充
- 25 放電を行い、2回目の定電流放電によって得られた放電曲線から、電気二重層キャパシタの両極活性炭の質量当たりの静電容量 (F/g) と体積当たり

の静電容量 ($F/m l$) を算出した。

耐久性は、2回目の充放電後の電気容量に対する20回の充放電サイクル試験後の電気容量の割合として評価した。

5 実施例 1

軟化点 $86^{\circ}C$ の川崎製鉄 (株) 製石炭ピッチを $500^{\circ}C$ (1段目)、及び $700^{\circ}C$ (2段目) で熱処理した。得られた炭素質材料に、質量比で2.5倍量の KOH を混合し、ルツボに充填した。これを $750^{\circ}C$ まで $3^{\circ}C/時間$ で昇温した後、 $750^{\circ}C$ で60分保持して賦活した。賦活した炭素材料は1
10 N 塩酸で洗浄した後、蒸留水で洗浄し、残留 KOH 及び金属不純物を除去した。これを $200^{\circ}C$ で真空乾燥して活性炭とした。

この活性炭の比表面積は $930 m^2/g$ であった。BJH法による20～50オングストロームの細孔容積は、 $0.0416 ml/g$ 、ラマンスペクトル (図2) のGピーク高さに対するDピーク高さの比は0.92であった。

15 電気容量は、充放電電流 $5 mA$ ($1.6 mA/cm^2$)、 $2.5 V$ 充放電時には $36.5 F/g$ 、 $31.0 F/ml$ 、であり、20サイクル充放電後の容量保持率は 98.4% であった。充放電電流 $5 mA$ ($1.6 mA/cm^2$)、 $3.0 V$ 充放電時には $37.7 F/g$ 、 $32.0 F/ml$ であり、20サイクル充放電後の容量保持率は 96.9% であった。

20

実施例 2

実施例1の方法で得られた活性炭に対して、気相法炭素繊維を5質量%混合して分極性電極材料とした。充放電電流 $5 mA$ ($1.6 mA/cm^2$)、 $2.5 V$ 充放電時の電気容量は $36.4 F/g$ 、 $32.4 F/ml$ であり、20サ
25 イクル充放電後の容量保持率は 98.9% であった。充放電電流 $5 mA$ ($1.6 mA/cm^2$)、 $3.0 V$ 充放電時の電気容量は $39.5 F/g$ 、 $35.2 F$

／m l であり、20 サイクル容量保持率は97.7%であった。

実施例 3

軟化点86℃の川崎製鉄(株)製石炭ピッチを500℃および800℃で
5 熱処理処理した以外は実施例1と同様にして活性炭を製造し、分極性電極材
料とした。

この活性炭の比表面積は173 m²/g であり、BJH法による20~50
0 オングストロームの細孔容積は0.0271 ml/g であった。ラマンス
ペクトルのGピーク高さに対するDピーク高さの比は0.93であった。

10 また、得られた活性炭は、TEM(透過型電子顕微鏡)(図3)から、表
層に含まれる炭素層が結晶の揃った黒鉛構造をほとんど含有しない、概ね乱
層構造のみからなる活性炭であることが確認された。

充放電電流5 mA(1.6 mA/cm²)、2.5 V充放電時の電気容量は3
2.6 F/g、31.9 F/ml であり、20 サイクル充放電後の容量保持率
15 は98.7%であった。充放電電流5 mA(1.6 mA/cm²)、3.0 V充
放電時の電気容量は35.5 F/g、34.8 F/ml であり、20 サイクル
容量保持率は97.2%であった。

実施例 4

20 実施例3の方法で得られた活性炭に対して、気相法炭素繊維をアルカリ賦
活したもの(マイクロ孔容積:0.3 ml、BET比表面積530 m²/g)5
質量%混合して分極性電極材料とした。充放電電流5 mA(1.6 mA/cm²)、
2.5 V充放電時の電気容量は33.5 F/g、33.5 F/ml であ
り、20 サイクル充放電後の容量保持率は99.0%であった。充放電電流
25 5 mA(1.6 mA/cm²)、3.0 V充放電時の電気容量は34.5 F/g、
34.5 F/ml であり、20 サイクル容量保持率は98.0%であった。

比較例 1

炭素材料として石油コークスを用い、質量比で2.5倍量のKOHを混合し、ルツボに充填した。これを750℃で60分保持して賦活した。賦活した炭素材料は1N塩酸で洗浄した後、蒸留水で洗浄し、残存KOH及び金属不純物を除去した。これを200℃で真空乾燥し、活性炭とした。この活性炭の比表面積は1905m²/gであり、ラマンスペクトルのGピーク高さに対するDピーク高さの比は0.98であった。

充放電電流5mA (1.6mA/cm²)、2.5V充放電時の電気容量は、44.5F/g、24.0F/mlであり、20サイクル充放電後の容量保持率は96.3%であった。充放電電流5mA (1.6mA/cm²)、3.0V充放電時の電気容量は45.0F/g、24.3F/mlであり、20サイクル容量保持率は94.0%であった。

15 比較例 2

炭素材料としてMCMB (大阪ガス製メソカーボンマイクロビーズ) を用い、質量比で5倍量のKOHを混合し、ルツボに充填した。これを750℃で60分保持して賦活した。賦活した炭素材料は1N塩酸で洗浄した後、蒸留水で洗浄し、残存KOH及び金属不純物を除去した。これを200℃で真空乾燥し、活性炭とした。この活性炭の比表面積は127m²/gであり、20~50オングストロームの細孔容積は0.013ml/g、ラマンスペクトルのGピーク高さに対するDピーク高さの比は0.92であった。

充放電電流5mA (1.6mA/cm²)、2.5V充放電時の電気容量は、10.2F/g、9.4F/mlであり、20サイクル充放電後の容量保持率は99.1%であった。充放電電流5mA (1.6mA/cm²)、3.0V充放電時の電気容量は11.5F/g、10.6F/mlであり、20サイクル

容量保持率は98.5%であった。

実施例5

軟化点86℃の川崎製鉄(株)製石炭ピッチを500℃(1段目)、及び
5 700℃(2段目)で熱処理した。得られた炭素質材料に、質量比で2.5
倍量のKOHおよび0.05倍量の気相法炭素繊維(繊維径50~500nm、
繊維長約20μm)を混合し、ルツボにルツボ底から80mmの高さま
で充填した。これを750℃まで350℃/時間で昇温した後、750℃で
60分保持して賦活した。賦活した炭素材料は1N塩酸で洗浄した後、蒸留
10 水で洗浄し、残留KOH及び金属不純物を除去した。これを200℃で真空
乾燥して活性炭とした。

気相法炭素繊維を用いない場合、アルカリ融液はルツボ底から560mm
の高さまで上昇したが、気相法炭素繊維を用いることによりルツボ底から1
20mmの高さまでの上昇に留まり(充填した高さの1.5倍程度の上昇)、
15 製造効率が大幅に改善された。

この活性炭の比表面積は930m²/gであった。BJH法による20~
50オングストロームの細孔容積は、0.0450ml/g、ラマンスペク
トルにおけるGピーク高さに対するDピーク高さの比は0.90であった。

電気容量は、充放電電流5mA(1.6mA/cm²)、2.5V充放電時に
20 は37.0F/g、31.5F/ml、であり、20サイクル充放電後の容量
保持率は99.5%であった。充放電電流5mA(1.6mA/cm²)、3.
0V充放電時には38.0F/g、32.3F/mlであり、20サイクル充
放電後の容量保持率は98.2%であった。気相法炭素繊維を用いない実施
例1と比較し容量保持率(サイクル特性)が改善された。

25

実施例6

- フェノール樹脂（鐘紡製、商品名ベルパールR800）を窒素雰囲気下で700℃、4時間炭化を行った。該炭化物150gに気相成長炭素繊維7.5g（平均繊維径約500nm、繊維長約20μm）と水酸化カリウムペレット473gを金属製ルツボ（100mmφ×530mm）に仕込んだ。この時の炭化物、気相成長炭素繊維、水酸化カリウム混合物層の厚みはルツボ底から80mmであった。このルツボを電気炉に設置し、窒素を流通させながら750℃まで昇温速度350℃/時間で温度を上げ、750℃で30分間保持した。賦活後にルツボを取り出し観察したところ、ルツボ底から130mmのところまでアルカリ融液の上昇があることを確認した。賦活後の活性炭を水洗し、1N塩酸で洗浄した後、蒸留水で洗浄し、残留アルカリおよび金属不純物を除去し、乾燥後、BET比表面積、静電容量を測定した。BET比表面積は2335m²/g、静電容量は42.9F/g（1.6mA/cm²時）、36.7F/g（16mA/cm²時）、24.7F/g（48mA/cm²時）、26.7F/ml（1.6mA/cm²時）であった。
- また、得られた活性炭はその電子顕微鏡写真（図4）から、球状の活性炭粒子表面に炭素繊維が融着していることが確認された。

実施例7

- フェノール樹脂（鐘紡製、商品名ベルパールR800）を窒素雰囲気下で700℃、4時間炭化を行った。該炭化物150gに気相成長炭素繊維15gと水酸化カリウムペレット495gを金属製ルツボ（100mmφ×530mm）に仕込んだ。この時の炭化物、気相成長炭素繊維、水酸化カリウム混合物層の厚みは85mmであった。このルツボを電気炉に設置し、窒素を流通させながら750℃まで昇温速度350℃/時間で温度を上げ、750℃で30分間保持した。賦活後にルツボを取り出し観察したところ、アルカリ融液の上昇が認められなかった。賦活後の活性炭を水洗し、1N-HC

1 で洗浄、乾燥後、BET比表面積、静電容量を測定した。BET比表面積は $2400\text{ m}^2/\text{g}$ 、静電容量は 40.6 F/g ($1.6\text{ mA/cm}^2\text{時}$)、 34.5 F/g ($1.6\text{ mA/cm}^2\text{時}$)、 23.3 F/g ($4.8\text{ mA/cm}^2\text{時}$)、 25.9 F/ml ($1.6\text{ mA/cm}^2\text{時}$) であった。

5

実施例 8

フェノール樹脂（鐘紡製、商品名ベルパールR800）を窒素雰囲気下で 700°C 、4時間炭化を行った。該炭化物 150 g に木材パルプ叩解品 48 g と水酸化カリウムペレット 472 g を金属製ルツボ（ $100\text{ mm}\phi\times 530\text{ mm}$ ）に仕込んだ。この時の炭化物、パルプ、水酸化カリウム混合物層の厚みは 170 mm であった。このルツボを電気炉に設置し、窒素を流通させながら 750°C まで昇温速度 $350^\circ\text{C}/\text{時間}$ で温度を上げ、 750°C で30分間保持した。賦活後にルツボを取り出し観察したところ、ルツボ底から 190 mm のところまでアルカリ融液の上昇があることを確認した。賦活後の活性炭を水洗し、 1 N 塩酸で洗浄した後、蒸留水で洗浄し、残留アルカリおよび金属不純物を除去し、乾燥後、BET比表面積、静電容量を測定した。BET比表面積は $1836\text{ m}^2/\text{g}$ 、静電容量は 32.8 F/g ($1.6\text{ mA/cm}^2\text{時}$)、 24.6 F/ml ($1.6\text{ mA/cm}^2\text{時}$) であった。

20 実施例 9

フェノール樹脂（鐘紡製、商品名ベルパールR800）を窒素雰囲気下で 700°C 、4時間炭化を行った。該炭化物 150 g に木材パルプ叩解品の 700°C 炭化物 7.5 g と水酸化カリウムペレット 472 g を金属製ルツボ（ $100\text{ mm}\phi\times 530\text{ mm}$ ）に仕込んだ。この時の炭化物、パルプ、水酸化カリウム混合物層の厚みは 75 mm であった。このルツボを電気炉に設置し、窒素を流通させながら 750°C まで昇温速度 $350^\circ\text{C}/\text{時間}$ で温度を上

げ、750℃で30分間保持した。賦活後にルツボを取り出し観察したところ、ルツボ底から170mmのところまでアルカリ融液の上昇があることを確認した。賦活後の活性炭を水洗し、1N塩酸で洗浄した後、蒸留水で洗浄し、残留アルカリおよび金属不純物を除去し、乾燥後、BET比表面積、静電容量を測定した。BET比表面積は2151m²/g、静電容量は39.8F/g (1.6mA/cm²時)、25.6F/ml (1.6mA/cm²時)であった。

比較例3

10 フェノール樹脂（鐘紡製、商品名R800）を窒素雰囲気下で700℃、4時間炭化を行った。該炭化物150gと水酸化カリウムペレット450gを金属製ルツボ（100mmφ×530mm）に仕込んだ。この時の炭化物と水酸化カリウム混合物の厚みは70mmであった。このルツボを電気炉に設置し、実施例6と同じように賦活を行った。賦活後にルツボを取り出し観察したところ、ルツボ底から490mmのところまでアルカリ融液の上昇があった。

処理後の活性炭を、1N塩酸で洗浄した後、蒸留水で洗浄し、残留アルカリおよび金属不純物を除去した。

20 実施例6と同様に評価した。静電容量は39.4F/g (1.6mA/cm²時)、31.7F/g (1.6mA/cm²時)、17.9F/g (48mA/cm²時)であった。

比較例4

25 フェノール樹脂（鐘紡製、商品名R800）を窒素雰囲気下で700℃、4時間炭化を行った。該炭化物150gに炭素繊維チョップ（クレカチョップM-101S、繊維直径14.5μm）7.5gを加え、さらに水酸化カリ

- ウムペレット 473 g を入れた後によく混合し、インコネルルツボ（100 mm φ × 530 mm）に仕込んだ。この時の炭化物と水酸化カリウム混合物の厚みは 70 mm であった。このルツボを電気炉に設置し、実施例 6（出願 B 実施例 1）と同様に賦活を行った。賦活後にルツボを取り出し観察したところ、ルツボ底から 530 mm のところまでアルカリ融液の上昇があり、融液の膨張抑制効果は認められなかった。

産業上の利用可能性

- 石炭系ピッチを 2 段階の温度範囲で熱処理しアルカリ賦活する工程を含む本発明によって、過剰な電圧を与えなくても、電気容量 (F/m l) が高く、耐久性も良好な活性炭を得ることができる。

また、前記活性炭に気相法炭素繊維を混合することで、より優れた特性を有する分極性電極および電気二重層キャパシタを製造することが可能である。

- 15 アルカリ賦活の際に、反応系（炭素質原料及びアルカリ金属化合物を含む組成物）に繊維状物質を添加することで賦活中のアルカリ融液の膨張を抑え、生産性の向上が可能になる。

- また、繊維状物質として導電性に優れる繊維状炭素を使用することで、炭素繊維融着活性炭が製造可能となり、高電流密度での充放電特性に優れた分極性電極および電気二重層キャパシターが得られる。
- 20

請求の範囲

1. 石炭系ピッチを、400～600℃及び600～900℃の2段階の温度範囲で熱処理する工程、次いで熱処理された石炭系ピッチをアルカリ金属化合物と混合加熱して賦活する工程を含むことを特徴とする活性炭の製造方法。
5
2. アルカリ金属化合物が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化セシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種のアルカリ水酸化物である請求項1に記載の活性炭の製造方法。
3. 2段階の温度範囲で熱処理する工程が、アルカリ金属の蒸気中にて行な
10 われる請求項1に記載の活性炭の製造方法。
4. アルカリ金属化合物が、カリウム、ナトリウム及びセシウム化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項3に記載の活性炭の製造方法。
5. 石炭系ピッチの賦活工程が、石炭系ピッチに繊維状物質を添加して行な
15 われる請求項1に記載の活性炭の製造方法。
6. 石炭系ピッチに対する繊維状物質の添加量が、繊維状物質を800℃、不活性雰囲気下で加熱した時の質量換算で0.05質量%以上である請求項5に記載の活性炭の製造方法。
7. 繊維状物質が、外径1000nm以下の繊維である請求項5または6に
20 記載の活性炭の製造方法。

8. 繊維状物質が、少なくとも300℃まで形状保持が可能な材料からなる請求項5乃至7のいずれかに記載の活性炭の製造方法。
9. 繊維状物質が、繊維状炭素、有機繊維の炭化物、不融化繊維、パルプ叩解品及びセルロース繊維からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項5乃至8のいずれかに記載の活性炭の製造方法。
10. 繊維状炭素が、カーボンナノチューブ、ウィスカー、気相成長炭素繊維、リボン状炭素繊維及びコイル状炭素からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項9に記載の活性炭の製造方法。
11. 気相成長炭素繊維が、内部に中空構造を有し、外径2～500nm、アスペクト比10～15000である請求項10に記載の活性炭の製造方法。
12. 気相成長炭素繊維が、分岐状繊維である請求項11に記載の活性炭の製造方法。
13. 請求項1乃至12のいずれかに記載の方法により得られた活性炭。
15. 14. 窒素吸着法によって求めたBET比表面積が10～1000m²/gであり、黒鉛微結晶を含有しない請求項13に記載の活性炭。
15. ラマンスペクトルのGピーク(1580cm⁻¹)のピーク高さに対するDピーク(1360cm⁻¹)のピーク高さの比が0.8～1.2である請求項13または14に記載の活性炭。

16. 窒素吸着法によって求めたB J H法による20～50オングストロームの細孔容積が0.02 ml / g以上の範囲にある請求項13乃至15のいずれかに記載の活性炭。
17. 請求項13乃至16のいずれかに記載の活性炭及び所望により気相法
5 炭素繊維を含む分極性電極材料。
18. 気相法炭素繊維の含有量が0.05～50質量%である請求項17に記載の分極性電極材料。
19. 気相法炭素繊維が、中空構造を有し、外径2～500 nm、アスペクト比10～15000である請求項17または18に記載の分極性電極材
10 料。
20. 気相法炭素繊維が、0.01～0.4 ml / gの細孔容積を有し、窒素吸着法によって求めたB E T比表面積が30～1000 m² / gである請求項17乃至19のいずれかに記載の分極性電極材料。
21. 請求項17乃至20のいずれかに記載の分極性電極材料から調製され
15 た分極性電極を有する電気二重層キャパシタ。
22. 炭素質原料に賦活材としてのアルカリ金属化合物及び繊維状物質を加えて加熱することを特徴とする活性炭の製造方法。
23. 炭素質原料に対する繊維状物質の添加量が、繊維状物質を800℃、不活性雰囲気下で加熱した時の質量換算で0.05質量%以上である請求項
20 22に記載の活性炭の製造方法。

24. 繊維状物質が、外径1000nm以下の繊維である請求項22または23に記載の活性炭の製造方法。
25. 繊維状物質が、少なくとも300℃まで形状保持が可能な材料からなる請求項22乃至24のいずれかに記載の活性炭の製造方法。
- 5 26. 繊維状物質が、繊維状炭素、有機繊維の炭化物、不融化繊維、パルプ叩解品及びセルロース繊維からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項22乃至25のいずれかに記載の活性炭の製造方法。
27. 繊維状炭素が、カーボンナノチューブ、ウィスカー、気相成長炭素繊維、リボン状炭素繊維及びコイル状炭素からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項26に記載の活性炭の製造方法。
- 10 28. 気相成長炭素繊維が、内部に中空構造を有し、外径2～500nm、アスペクト比10～15000である請求項27に記載の活性炭の製造方法。
29. 気相成長炭素繊維が、分岐状繊維である請求項28に記載の活性炭の製造方法。
- 15 30. 活性炭粒子表面の少なくとも一部に繊維状物質が融着している活性炭。
31. 活性炭の形状が球状である請求項30に記載の活性炭。
32. 請求項22乃至29のいずれかに記載の方法により得られた活性炭。

33. 請求項30乃至32のいずれかひとつに記載の活性炭を電極材料として調製された分極性電極。

34. 請求項33に記載の分極性電極を含む電気二重層キャパシター。

図 1

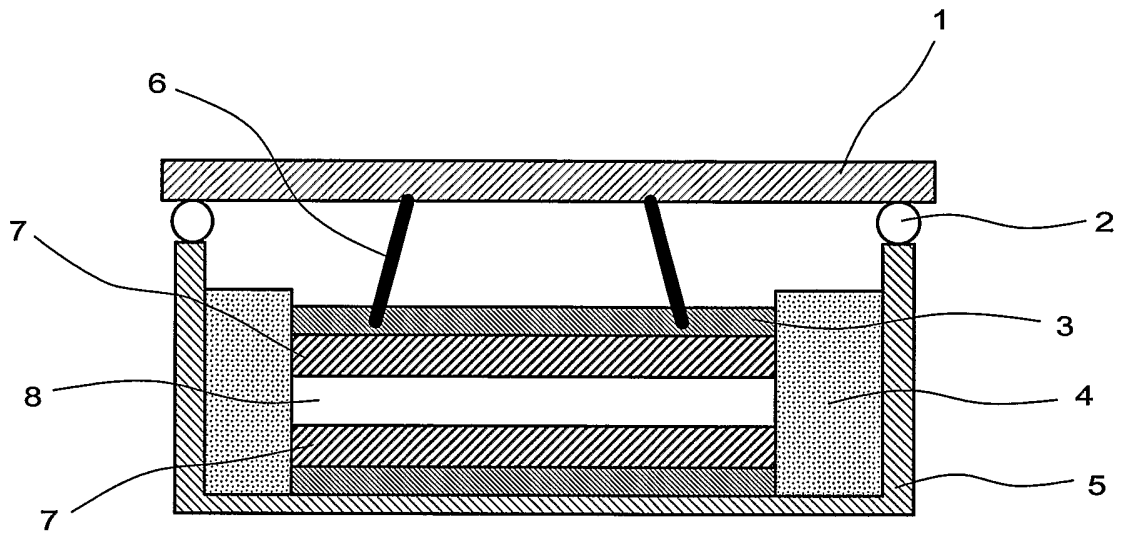
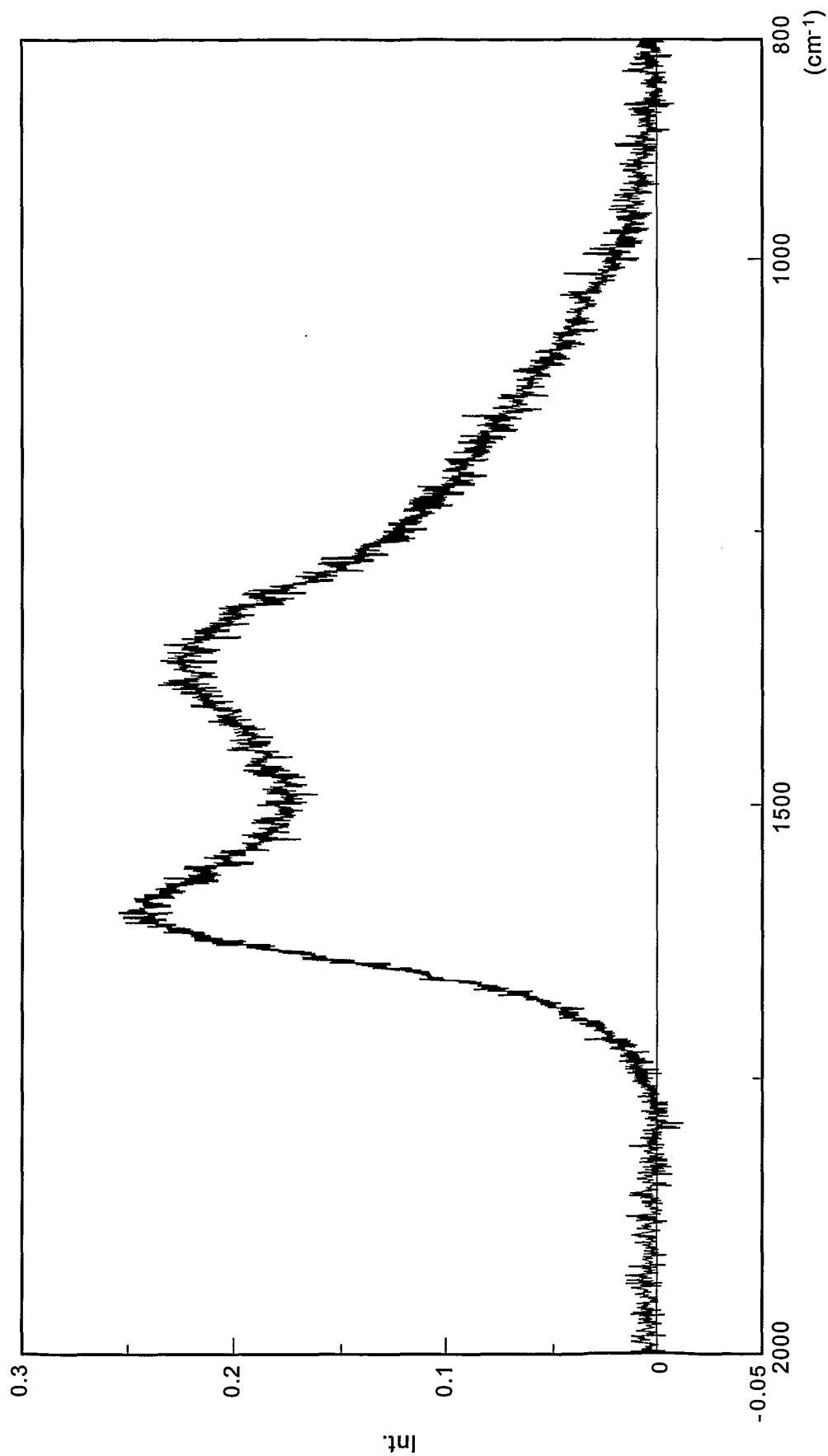
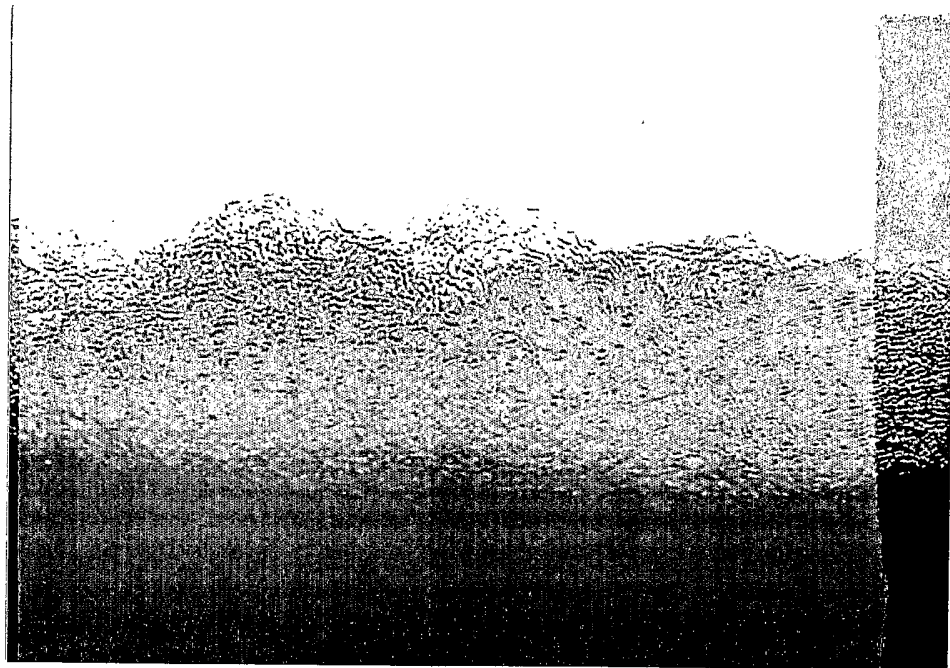


図 2

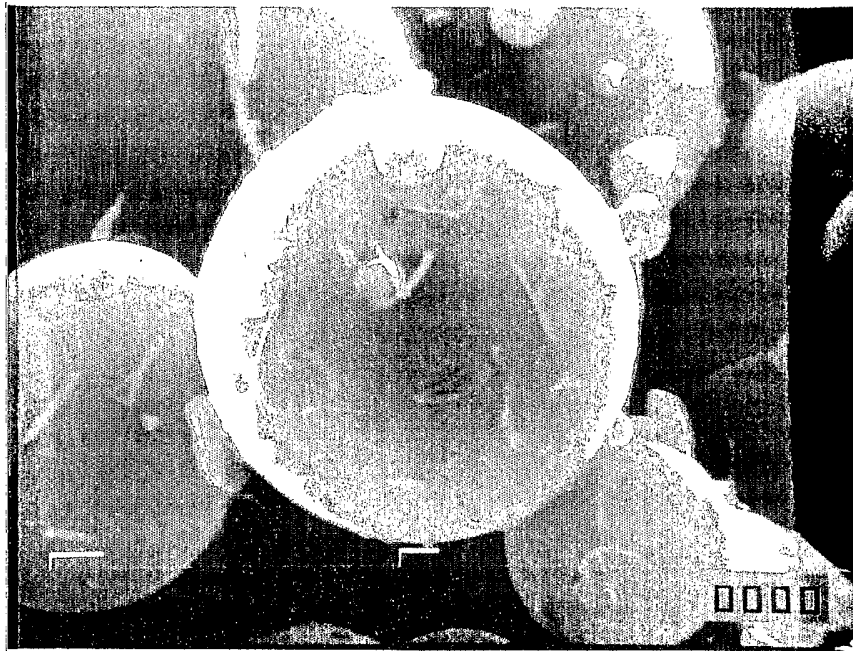


⊗ 3



—|
5 nm

図 4



5 μm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/09151

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B31/08, H01G9/00, B01J20/20

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)

Int.Cl⁷ C01B31/08, H01G9/00, B01J20/20

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

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

JOIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2000-138140 A (Adokemuko Kabushiki Kaisha), 16 May, 2000 (16.05.00), Par. Nos. [0010], [0017], [0021] (Family: none)	1, 2, 13, 14 17-21 3-12
Y	JP 03-132009 A (Isuzu Motors Ltd.), 05 June, 1991 (05.06.91), Page 2, upper right column, line 8 to lower right column, line 7 (Family: none)	17-21
Y	JP 03-237011 A (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), 22 October, 1991 (22.10.91), Page 2, upper left column, lines 7 to 11; examples (Family: none)	17-21

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 document 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 22 November, 2002 (22.11.02)	Date of mailing of the international search report 10 December, 2002 (10.12.02)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09151

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 05-009812 A (Nikkiso Co., Ltd.), 19 January, 1993 (19.01.93), Claim 2; examples 6, 7 (Family: none)	20
A	WO 00/12207 A1 (Petice, Inc.), 09 March, 2000 (09.03.00), Claims 3, 47; page 11, lines 25 to 32 & JP 2002-523329 A Claims 3, 47; Par. No. [0020]	15
X	JP 09-187648 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 22 July, 1997 (22.07.97), Tables 1, 2 (Family: none)	14, 16
A X	JP 06-267794 A (Morinobu ENDO), 22 September, 1994 (22.09.94), Claims (Family: none)	22-29, 32 30, 31, 33, 34

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09151

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 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 II 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:

Claim 1 is an invention of a method for producing an activated carbon, which comprises subjecting a coal-based pitch to a heat treatment in two stages and activating the heat-treated pitch with an alkali metal compound.

Claim 22 is an invention of a method for producing an activated carbon, which comprises adding an alkali metal compound and a fibrous material to a carbonaceous material and heating the resulting mixture.

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 an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
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.

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 (IPC))
 Int. Cl⁷ C01B31/08, H01G9/00, B01J20/20

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))
 Int. Cl⁷ C01B31/08, H01G9/00, B01J20/20

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 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002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)
 JOIS

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 請求の範囲の番号
X Y A	JP 2000-138140 A (アドケムコ株式会社) 2000.05.16, [0010], [0017], [0021]段落 (ファミリーなし)	1, 2, 13, 14 17-21 3-12
Y	JP 03-132009 A (いすゞ自動車株式会社) 1991.06.05, 第2頁右上欄第8行~右下欄第7行 (ファミリーなし)	17-21
Y	JP 03-237011 A (三井造船株式会社) 1991.10.22, 第2頁左上欄第7行~第11行、実施例 (ファミリーなし)	17-21

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 22.11.02
 国際調査報告の発送日 10.12.02

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 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)
 板谷 一弘

4G 3028
 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 請求の範囲の番号
Y	JP 05-009812 A (日機装株式会社) 1993.01.19, 特許請求の範囲請求項 2, 実施例 6, 実施例 7 (ファミリーなし)	20
A	WO 00/12207 A1 (PETICE, INC.) 2000.03.09, Claim3, Claim47, 第 1 1 頁第 2 5 行~3 2 行, & JP 2002-523329 A, 請求項 3, 請求項 4 7, [0020]段落	15
X	JP 09-187648 A (三菱化学株式会社) 1997.07.22, 表 1, 表 2 (ファミリーなし)	14, 16
A	JP 06-267794 A (遠藤守信) 1994.09.22,	22-29, 32
X	特許請求の範囲 (ファミリーなし)	30, 31, 33, 34

第I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 (PCT17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. 請求の範囲 _____ 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. 請求の範囲 _____ 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. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT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II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の国際調査機関は認めた。

独立請求の範囲1は、石炭系ピッチを2段階の温度範囲で熱処理し、次いでアルカリ金属化合物で賦活する活性炭の製造方法の発明である。

独立請求の範囲2は、炭素質原料にアルカリ金属化合物と繊維状物質を加えて加熱する活性炭の製造方法の発明である。

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の範囲について作成した。
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の範囲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の範囲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の範囲について作成した。

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なかった。