

(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
2016 年 9 月 9 日(09.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/140266 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01) *H01G 11/86* (2013.01)
B01J 20/20 (2006.01) *H01M 8/16* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) *H01M 4/88* (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01) *H01M 4/96* (2006.01)
H01G 11/24 (2013.01) *H01M 8/10* (2016.01)
H01G 11/42 (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/056419
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 2 日(02.03.2016)
- (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 2015-043718 2015 年 3 月 5 日(05.03.2015) JP
特願 2016-030343 2016 年 2 月 19 日(19.02.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社キャタラー(CATALER CORPORATION) [JP/JP]; 〒4371492 静岡県掛川市千浜 7 8 0 0 番地 Shizuoka (JP).
- (72) 発明者: 久米 哲也(KUME, Tetsuya); 〒4371492 静岡県掛川市千浜 7 8 0 0 番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 望月 雄二(MOCHIZUKI, Yuji); 〒4371492 静岡県掛川市千浜 7 8 0 0 番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 東恩納 靖之(HIGAONNA, Yasuyuki); 〒4371492 静岡県掛川市千浜 7 8 0 0 番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 瀬戸山 徳彦(SETOYAMA, Norihiko); 〒4801192 愛知県長久手市横道 4 1 番地の 1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 蔵田 昌俊, 外(KURATA, Masatoshi et al.); 〒1050014 東京都港区芝 3 丁目 2 3 番 1 号 セレスティン芝三井ビルディング 1 1 階 鈴榮特許総合事務所内 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, 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, 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))

(54) Title: CARBON POROUS BODY, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AMMONIA ADSORBENT, AND CANISTER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 炭素多孔体、その製法及びアンモニア吸着材並びにキャニスタ及びその製造方法

(57) Abstract: Provided is a carbon porous body, which, despite being a mesoporous structure, has a large nitrogen adsorption difference with respect to a difference in nitrogen relative pressure in a region where the nitrogen relative pressure is comparatively large. In this carbon porous body, the micropore volume calculated from a_S plot analysis of the nitrogen adsorption isotherm measured at a temperature of 77 K is 0.1 cm³/g or less and is smaller than the mesopore volume calculated by subtracting the micropore volume from the nitrogen adsorption when the nitrogen relative pressure P/P_0 in the nitrogen adsorption isotherm is 0.97, and the nitrogen adsorption is in the range of 500 cm³ (STP)/g or less when the nitrogen relative pressure P/P_0 is 0.5, and the nitrogen adsorption is in the range of 600 cm³ (STP)/g to 1100 cm³ (STP)/g when the nitrogen relative pressure P/P_0 is 0.85 in the nitrogen adsorption isotherm.

(57) 要約: メソ細孔構造でありながら窒素相対圧力の比較的大きな領域において窒素相対圧力差に対する窒素吸着量差が大きい炭素多孔体を提供する。本発明の炭素多孔体は、温度 77 K で測定した窒素吸着等温線の a_S プロット解析から算出したミクロ細孔容量が、0.1 cm³/g 以下であり、前記窒素吸着等温線における窒素相対圧力 P/P_0 が 0.5 のときの窒素吸着量から前記ミクロ細孔容量を差し引いて算出したメソ細孔容量よりも小さく、前記窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.5 のときの窒素吸着量が 500 cm³ (STP)/g 以下の範囲にあり且つ窒素相対圧力 P/P_0 が 0.85 のときの窒素吸着量が 600 cm³ (STP)/g 以上 1100 cm³ (STP)/g 以下の範囲にあるものである。

WO 2016/140266 A1

明 細 書

発明の名称：

炭素多孔体、その製法及びアンモニア吸着材並びにキャニスタ及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、炭素多孔体、その製法及びアンモニア吸着材並びにキャニスタ及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、炭素多孔体は、種々の技術分野で利用されている。具体的には、炭素多孔体は、電気化学キャパシタの電極材料として利用されたり、固体高分子型燃料電池の電極触媒担体として利用されたり、バイオ燃料電池の酵素電極を担持する材料として利用されたり、キャニスタの吸着材として利用されたり、燃料精製設備の吸着材として利用されたりしている。

[0003] 電気化学キャパシタは、電極（正極及び負極）の界面において、電極と電解液中のイオンとの間で電子の授受を伴わない非ファラデー反応、あるいは電子の授受を伴うファラデー反応に起因して発現する容量を利用したキャパシタである。固体高分子型燃料電池は、イオン伝導性を有する固体高分子膜を電解質として用いる燃料電池であり、負極、正極及び固体高分子膜を備えている。固体高分子型燃料電池では、負極側で触媒を利用して水素やメタノールなどの燃料を分解してプロトンと電子を発生させ、そのうちプロトンは固体高分子膜を、電子は外部回路を解してそれぞれ正極側に移動し、正極ではプロトンと電子を用いた酸素の還元反応を触媒を利用して進行させて水を生成する。この一連の反応により、固体高分子型燃料電池から電気エネルギーを取り出すことができる。バイオ燃料電池は、通常の燃料電池と同様、負極、正極、電解質及びセパレータを備えており、負極及び正極に酵素を利用するものである。バイオ燃料電池では、負極側で酵素により糖を分解してプロトンと電子を発生させ、そのうちプロトンは電解質を、電子は外部回路を

介してそれぞれ正極側に移動し、正極ではプロトンと電子を用いた酸素の還元反応を酵素により進行させて水を生成する。この一連の反応により、バイオ燃料電池から電気エネルギーを取り出すことができる。キャニスタは、炭素多孔体が詰められた缶状の容器であり、自動車に搭載される。キャニスタは、自動車のエンジン停止中は燃料タンクで発生したガソリン蒸気を配管を通じて受け入れて吸着する一方、エンジン作動中は新鮮な空気が通されることにより吸着したガソリン蒸気を放出してエンジンの燃焼室へ供給する。燃料精製設備は、燃料に含まれる不純物を炭素多孔体に吸着させて燃料を精製する。

[0004] これまでに、炭素多孔体として、炭素骨格の一部が窒素原子で置換されたものが知られている（特開2011-051828号）。この炭素多孔体は、平均細孔径が2 nm以下のミクロ細孔構造を有している。一方、セルサイズが約0.1 μm の低密度の炭素発泡体も知られている（米国特許第4873218号）。この炭素発泡体は、レゾルシノールとホルムアルデヒドとの重縮合によって得られるポリマークラスタを共有結合的に架橋してゲルを合成し、そのゲルを超臨界条件で処理してエアロゲルとし、そのエアロゲルを炭素化することによって合成されている。

発明の概要

[0005] ところで、これまで、メソ細孔構造でありながら窒素相対圧力の比較的大きな領域において窒素相対圧力差に対する窒素吸着量差が大きい炭素多孔体は知られておらず、当然、こうした炭素多孔体を容易に製造する方法も知られていなかった。このような炭素多孔体は、特定ガスの脱着材への利用のほか、電気化学キャパシタの電極材料やバイオ燃料電池の酵素電極を担持する材料、キャニスタの吸着材、燃料精製設備の吸着材などへの利用が期待される。

[0006] 本発明はこのような課題を解決するためになされたものであり、メソ細孔構造でありながら窒素相対圧力の比較的大きな領域において窒素相対圧力差に対する窒素吸着量差が大きい炭素多孔体を提供することを主目的とする。

[0007] 上述した目的を達成するために鋭意研究したところ、本発明者らは、テレフタル酸のカルシウム塩を不活性雰囲気中550～700℃で加熱して炭素と炭酸カルシウムとの複合体を形成し、酸性水溶液でその複合体を洗浄して炭酸カルシウムを除去して得られた炭素多孔体が優れた特性を有することを見だし、本発明を完成するに至った。

[0008] 本発明の第1側面によると、温度77Kで測定した窒素吸着等温線の α_s プロット解析から算出したミクロ細孔容量が、 $0.1\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、前記窒素吸着等温線における窒素相対圧力 P/P_0 が0.97のときの窒素吸着量から前記ミクロ細孔容量を差し引いて算出したメソ細孔容量よりも小さく、前記窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P/P_0 が0.5のときの窒素吸着量が $500\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 以下の範囲にあり且つ窒素相対圧力 P/P_0 が0.85のときの窒素吸着量が $600\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 以上 $1100\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 以下の範囲にある炭素多孔体を提供される。

[0009] 本発明の第2側面によると、ベンゼンジカルボン酸のアルカリ土類金属塩を、炭化水素ガスを吸着するトラップ材の存在下、不活性雰囲気中550～700℃で加熱して炭素とアルカリ土類金属炭酸塩との複合体を形成し、前記炭酸塩を溶解可能な洗浄液で前記複合体を洗浄して前記炭酸塩を除去して炭素多孔体を得る炭素多孔体の製法が提供される。

[0010] 本発明の第3側面によると、第1側面に係る炭素多孔体を利用したアンモニア吸着材が提供される。

[0011] 本発明の第4側面によると、容器と前記容器に収容された炭素多孔体とを備え、前記炭素多孔体は、温度77Kで測定した窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P/P_0 が0.99のときの窒素吸着量が $1500\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 以上であるキャニスタが提供される。

[0012] 本発明の第5側面によると、ベンゼンジカルボン酸のアルカリ土類金属塩を、炭化水素ガスを吸着するトラップ材の存在下、不活性雰囲気中で、550℃乃至700℃の範囲内の温度で加熱して、炭素とアルカリ土類金属炭酸塩との複合体を形成する工程と、前記炭酸塩を溶解可能な洗浄液を用いて前

記複合体を洗浄し、前記複合体から前記炭酸塩を除去して炭素多孔体を得る工程とを含むキャニスタの製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]吸着等温線の I U P A C 分類の I V 型のグラフ。

[図2]本発明の一態様に係るキャニスタを概略的に示す斜視図。

[図3]図 2 に示すキャニスタの III-III 線に沿った断面図。

[図4]図 2 及び図 3 に示すキャニスタに採用可能な構造の他の例を概略的に示す断面図。

[図5]図 2 及び図 3 に示すキャニスタに採用可能な構造の更に他の例を概略的に示す断面図。

[図6]実験例 A ~ C の窒素吸着等温線のグラフ。

[図7]実験例 A, C のアンモニア吸着等温線のグラフ。

[図8]温度 77 K で測定した窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.99 のときの窒素吸着量とペンタン脱離率との関係の一例を示すグラフ。

実施形態

[0014] [第 1 実施形態]

第 1 実施形態に係る炭素多孔体は、温度 77 K で測定した窒素吸着等温線の α_s プロット解析から算出したミクロ細孔容量が、 $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、前記窒素吸着等温線における窒素相対圧力 P/P_0 が 0.97 のときの窒素吸着量から前記ミクロ細孔容量を差し引いて算出したメソ細孔容量よりも小さく、前記窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.5 のときの窒素吸着量 (A1) が $500 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{g}$ 以下の範囲にあり且つ窒素相対圧力 P/P_0 が 0.85 のときの窒素吸着量 (A2) が $600 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{g}$ 以上 $1100 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{g}$ 以下の範囲にあるものである。ここで、メソ細孔とは直径が 2 nm より大きく 50 nm 以下の細孔を示し、ミクロ細孔とは直径が 2 nm 以下の細孔を示すものとする。窒素吸着量 A1 は、例えば、 $100 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{g}$ 以上としてもよく、 $278 \text{ cm}^3 (\text{S}$

TP) / g 以上としてもよいし、 $421 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上としてもよい。この窒素吸着量 A1 は、 $421 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以下としてもよいし、 $278 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上としてもよい。また、窒素吸着量 A2 は、例えば、 $628 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上としてもよいし、 $650 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上としてもよいし、 $1016 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上としてもよい。この窒素吸着量 A2 は、 $1016 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以下としてもよいし、 $628 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以下としてもよい。

[0015] この炭素多孔体は、ミクロ細孔容量が $0.1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下であることが好ましく、 $0.01 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下であることがより好ましい。また、温度 77 K での窒素吸着等温線が IUPAC 分類の IV 型に属することが好ましい。こうしたものでは、窒素吸着等温線の IUPAC 分類の型がメソ細孔を持つことを示す IV 型 (図 1 参照) であり、直径 2 nm 以下の細孔容量が $0.1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以下と小さいことから、ほぼメソ細孔から構成されているといえる。

[0016] また、第 1 実施形態に係る炭素多孔体は、窒素吸着等温線において窒素相対圧力 P / P_0 が 0.85 のときの窒素吸着量から窒素相対圧力 P / P_0 が 0.5 のときの窒素吸着量を差し引いた値 (窒素吸着量差 (ΔA)) が $100 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上になることから、窒素相対圧力の比較的大きな領域において窒素相対圧力の変化量に対する窒素吸着量の変化量が大きい。そのため、特定のガスに対してガス圧力を所定範囲で変化させたときのガスの吸脱着量を大きくすることができる。窒素吸着量差 ΔA は、 $200 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上であることが好ましく、 $300 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $500 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上であることがさらに好ましい。窒素吸着量差 ΔA は、例えば、 $350 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上としてもよく、 $595 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上としてもよい。この窒素吸着量差 ΔA の上限は特に限定されないが、 $1000 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以下としてもよく、 $595 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以下としてもよいし、 $350 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以下としてもよい。

[0017] 第1実施形態に係る炭素多孔体は、温度77Kでの窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P/P_0 が0.99のときの窒素吸着量(A3)が $1500\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 以上の範囲にあることが好ましい。こうしたものでは、窒素吸着等温線において窒素相対圧力 P/P_0 が0.99のときの窒素吸着量から窒素相対圧力 P/P_0 が0.5のときの窒素吸着量を差し引いた値が $1000\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 以上になることから、窒素相対圧力の比較的大きな領域において窒素相対圧力の変化量に対する窒素吸着量の変化量が大きい。そのため、特定のガスに対してガス圧力を所定範囲で変化させたときのガスの吸脱着量を大きくすることができる。窒素吸着量A3は、 $1517\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 以上としてもよいし、 $1948\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 以上としてもよい。窒素吸着量A3の上限は特に限定されないが、例えば、 $2000\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 以下としてもよいし、 $1948\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 以下としてもよいし、 $1517\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 以下としてもよい。

[0018] 第1実施形態に係る炭素多孔体は、例えば、BET比表面積が $700\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるものとしてもよく、BET比表面積が $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるものとしてもよい。また、第1実施形態に係る炭素多孔体は、例えば、BET比表面積が $1200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるものとしてもよい。比表面積の大きさが、各種機能特性の向上に相関があるためである。

[0019] 第1実施形態に係る炭素多孔体は、例えば、電気化学キャパシタの電極材料として、特に適している。こうした電気化学キャパシタでは、比較的大きなメソ細孔を有する電極材料を用いることで、電気二重層を形成する正又は負イオンの移動がより円滑に行われるためである。

[0020] 第1実施形態に係る炭素多孔体の製法は、ベンゼンジカルボン酸のアルカリ土類金属塩を、炭化水素ガスを吸着するトラップ材の存在下、不活性雰囲気中 $550\sim700^\circ\text{C}$ で加熱して炭素とアルカリ土類金属炭酸塩との複合体を形成し、前記炭酸塩を溶解可能な洗浄液で前記複合体を洗浄して前記炭酸塩を除去することにより炭素多孔体を得るものである。この製法は、上述した第1実施形態に係る炭素多孔体を得るのに好適である。

[0021] トラップ材は、炭化水素ガスを吸着（吸着除去）するものであればよく、例えば、活性炭、シリカゲル、ゼオライト、珪藻土からなる群より選ばれる1以上であるものとしてもよい。このうち、活性炭が好ましい。トラップ材は、ベンゼンジカルボン酸のアルカリ土類金属塩と混合された状態で存在させてもよいし、フィルター状に形成し、ベンゼンジカルボン酸の上部に配設された状態で存在させてもよいし、この両方としてもよい。また、それ以外の状態で存在させてもよい。フィルター状に形成したトラップ材としては、例えば、トラップ材そのものをハニカム形状に成型したものや、セラミックや金属製のハニカム担体やメッシュ材にトラップ材をコーティングしたもの、複数枚の金属メッシュ材の間にトラップ材を挟んで固定したもの、などを用いることができる。ベンゼンジカルボン酸のアルカリ土類金属塩を加熱する際にトラップ材を共存させることで、比較的容易に、加熱時に発生する炭化水素ガスの濃度を第1実施形態に係る炭素多孔体を得るのに好適な範囲とすることができる。トラップ材の量は、特に限定されないが、例えば、ベンゼンジカルボン酸に対して100質量%以上1000質量%以下の範囲内とすることが好ましく、200質量%以上300質量%以下の範囲内とすることがより好ましい。

[0022] 第1実施形態に係る炭素多孔体の製法において、ベンゼンジカルボン酸としては、例えば、フタル酸（ベンゼン-1, 2-ジカルボン酸）、イソフタル酸（ベンゼン-1, 3-ジカルボン酸）、テレフタル酸（ベンゼン-1, 4-ジカルボン酸）などが挙げられるが、このうちテレフタル酸が好ましい。また、アルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられるが、このうちカルシウムが好ましい。ベンゼンジカルボン酸のアルカリ土類金属塩は、市販品を購入してもよいし、ベンゼンジカルボン酸とアルカリ土類金属の水酸化物とを水中で混合することにより合成してもよい。その場合、ベンゼンジカルボン酸とアルカリ土類金属の水酸化物とのモル比は、中和反応式に基づく化学量論量だけ用いてもよいし、一方が他方に対して過剰になるように用いてもよい。例えば、モル

比は、 $1.5 : 1 \sim 1 : 1.5$ の範囲に設定すればよい。ベンゼンジカルボン酸とアルカリ土類金属の水酸化物とを水中で混合する際には、 $50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ に加熱してもよい。

[0023] 第1実施形態に係る炭素多孔体の製法において、不活性雰囲気としては、窒素雰囲気やアルゴン雰囲気などが挙げられる。また、加熱温度は、 $550 \sim 700^{\circ}\text{C}$ に設定するのが好ましい。 550°C 未満では、 77K での窒素吸着等温線の窒素相対圧力 P/P_0 が 0.85 のときの窒素吸着量が十分大きくならないため好ましくない。 700°C を超えると、炭素多孔体が得られないため好ましくない。加熱後に得られる炭素とアルカリ土類金属炭酸塩との複合体は、層状炭化物の層間にアルカリ土類金属炭酸塩が入り込んだ構造をとっていると推察される。加熱温度での保持時間は、例えば 50 時間以下としてもよい。このうち、 $0.5 \sim 20$ 時間が好ましく、 $1 \sim 10$ 時間がより好ましい。 0.5 時間以上では、炭素とアルカリ土類金属炭酸塩との複合体の形成が十分に行われる。 20 時間以下では、BET比表面積の比較的大きな炭素多孔体が得られる。

[0024] 第1実施形態に係る炭素多孔体の製法において、アルカリ土類金属炭酸塩を溶解可能な洗浄液としては、例えば、アルカリ土類金属炭酸塩が炭酸カルシウムの場合には水や酸性水溶液を用いることが好ましい。酸性水溶液としては、例えば、塩酸、硝酸及び酢酸などの水溶液が挙げられる。こうした洗浄を行うことにより、複合体中のアルカリ土類金属炭酸塩が存在していた箇所は空洞になると推察される。

[0025] 第1実施形態に係るアンモニア吸着材は、上述した炭素多孔体からなるものである。このアンモニア吸着材は、アンモニア圧力が 390kPa のときのアンモニア吸着量からアンモニア圧力が 300kPa のときのアンモニア吸着量を差し引いた値が 0.40g/g 以上であることが好ましい。こうすれば、アンモニア圧力を調節することにより、多量のアンモニアを吸着させたりそれを放出させたりすることができるからである。第1実施形態に係るアンモニア吸着材は、例えば、アンモニアを作動媒体とする蓄熱デバイスの

、アンモニア吸着タンク用のアンモニア吸着材として、特に適している。こうした蓄熱デバイスでは、特に一定の圧力域でアンモニアと反応する蓄熱材を用いるため、蓄熱材の反応に好適な圧力域でアンモニアをなるべく多量に出し入れ可能であることが要求されるためである。

[0026] なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

[0027] 例えば、第1実施形態に係る炭素多孔体は、第1実施形態に係る炭素多孔体の製造方法で製造したものに限定されない。例えば、第1実施形態に係る炭素多孔体は、ベンゼンジカルボン酸のアルカリ土類金属塩を不活性雰囲気中550～700℃で加熱して炭素とアルカリ土類金属炭酸塩との複合体を形成し、前記炭酸塩を溶解可能な洗浄液で前記複合体を洗浄して前記炭酸塩を除去することにより得られたものとしてもよい。すなわち、トラップ材の非存在下で得られたものとしてもよい。

[0028] 第1実施形態に係る炭素多孔体は、例えば、窒素やアンモニアの吸着材として利用可能なほか、電気化学キャパシタの電極材料、固体高分子型燃料電池の電極触媒担体、バイオ燃料電池の酵素電極を担持する材料、キャニスタの吸着材、燃料精製設備の吸着材などに利用可能である。

[第2実施形態]

燃焼機関によって発生する動力を推進力として利用する自動推進車両の殆どは、その燃料として、ガソリンや軽油などの液体燃料を使用している。この液体燃料は、揮発性有機化合物（以下、VOCという）を含んでいる。そのため、燃焼機関を停止している停止期間に、燃料タンク内でVOCの揮発を生じる。VOCの気化は、燃料タンクの内圧を高める可能性がある。

[0029] 内燃機関を有する自動車では、気化したVOCは、密閉容器内に吸着材を収容してなるキャニスタに捕集している。具体的には、停止期間に、この密閉容器の内部と燃料タンク内の上部空間とを連絡して、気化したVOCを、活性炭からなる吸着材に吸着させている。なお、活性炭は、VOCを吸着すると、その吸着量に応じて吸着力が低下する。したがって、キャニスタを搭

載した自動車では、内燃機関を動作させている動作期間において、吸着材層にパージガスとして空気を流通させ、活性炭からVOCを脱着させている。また、これによってキャニスタから排気されるガスは、内燃機関で燃焼させている。

[0030] キャニスタには、停止期間に活性炭が十分な量のVOCを吸着し、吸着したVOCの多くが動作期間に活性炭から脱着することが要求される。特開2012-31785号に記載された蒸発燃料処理装置及び特開2008-38688号に記載されたキャニスタによると、十分なVOC吸着量及び脱着量を達成することができる。

[0031] しかしながら、本発明者らは、キャニスタにおけるパージガス量が少ないときのVOC脱着性能について、改善の余地があると考えている。

そこで、第2実施形態は、少ないパージガス量でのVOC脱着性能に優れたキャニスタを提供することを目的とする。

[0032] 以下、第2実施形態の態様について説明する。

図2は、本発明の一態様に係るキャニスタを概略的に示す斜視図である。

図3は、図2に示すキャニスタのIII-III線に沿った断面図である。

[0033] このキャニスタ10は、内面が絶縁性の容器11を含んでいる。容器11は、例えば、給気口と排気口とが設けられた密閉容器である。

[0034] ここでは、一例として、容器11の上板部に、容器11内にVOCを含んだガスを供給するための第1給気口IP1と、容器11内にパージガスを供給するための第2給気口IP2と、容器11内のパージガスを排気するための排気口OPとを設けている。なお、パージガスは、例えば、空気などのように、第1給気口IP1から容器11内に供給するガスと比較して、VOC濃度がより低いガスである。

[0035] また、ここでは、一例として、容器11には、第2給気口IP2と排気口OPとの間に、上板部から底板部に向けて延びた仕切板PPを設けている。この仕切板PPは、容器11内の上部空間を、第2給気口IP2が連通した前室、及び、第1給気口IP1及び排気口OPが連通した後室へと仕切って

いる。

[0036] 容器 1 1 内の底部近傍には、絶縁体からなる多孔質板 1 2 が設置されている。多孔質板 1 2 は、容器 1 1 の底板部から離間している。典型的には、多孔質板 1 2 は、その上面が仕切板 P P と接触するように設置する。こうすると、先の前室と後室との連絡は、容器 1 1 の底板部と多孔質板 1 2 との間の下部空間のみを介して為される。なお、多孔質板 1 2 は、必ずしも設けなくてもよい。

[0037] 容器 1 1 内であって多孔質板 1 2 の上方には、吸着材 1 3 からなる吸着材層 1 4 が設けられている。仕切板 P P を設置する場合、吸着材層 1 4 は、仕切板 P P の多孔質板 1 2 側の端部を埋め込む程度の厚さとする。

吸着材 1 3 は、炭素多孔体と、これらを互いに結合させたバインダとからなる。

[0038] この炭素多孔体の窒素吸着量 A_3 は、 $1500 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上であり、典型的には、 $1600 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上であり、好ましくは、 $1700 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上であり、更に好ましくは、 $1800 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上である。なお、この窒素吸着量 A_3 に上限値はないが、例えば、 $2500 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以下であり、典型的には、 $2000 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以下である。窒素吸着量 A_3 が大きな炭素多孔体は、VOC 脱着性能が高い傾向にある。なお、STP (Standard Temperature and Pressure) は、 0°C 、 10^5 Pa を表している。ここで、窒素吸着量 A_3 は、温度 77 K で測定した窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.99 のときの窒素吸着量を意味している。

[0039] この窒素吸着等温線は、以下のようにして求めることができる。まず、 77 K (窒素の沸点) の窒素ガス中で、窒素ガスの圧力 $P (\text{mmHg})$ を徐々に高めながら、各圧力 P 毎に、炭素多孔体の窒素ガス吸着量 (mL / mL) を測定する。次いで、圧力 $P (\text{mmHg})$ を窒素ガスの飽和蒸気圧 $P_0 (\text{mmHg})$ で除した値を相対圧力 P/P_0 として、各相対圧力 P/P_0 に対する窒素ガス吸着量をプロットすることにより吸着等温線を得ることができる。

[0040] 図1は、このようにして得られた窒素吸着等温線の一例を示すグラフである。図1に示す窒素吸着等温線は、IUPAC分類でIV型に属する。IUPAC分類でIV型に属する窒素吸着等温線は、圧力を増加させたときの窒素吸着量と、圧力を減少させたときの窒素吸着量とが、特定の相対圧力範囲において一致しない。このような窒素吸着等温線は、炭素多孔体に、2 nmよりも大きく50 nm以下の直径を有する細孔、すなわち、メソ細孔が存在する可能性を示している。

[0041] この炭素多孔体の窒素吸着量A₄は、例えば、800 cm³ (STP) / g乃至1500 cm³ (STP) / gの範囲内にあり、好ましくは、1000 cm³ (STP) / g乃至1300 cm³ (STP) / gの範囲内にあり、より好ましくは、1100 cm³ (STP) / g乃至1300 cm³ (STP) / gの範囲内にある。窒素吸着量A₄がこの範囲内にある炭素多孔体は、他の炭素多孔体と比較して、VOC脱着性能がより高い傾向にある。ここで、窒素吸着量A₄は、上記の温度77 Kで測定した窒素吸着等温線において、窒素相対圧力P / P₀が0.9のときの窒素吸着量を意味している。

[0042] この炭素多孔体の窒素吸着量A₂は、例えば、600 cm³ (STP) / g乃至1100 cm³ (STP) / gの範囲内にあり、典型的には、800 cm³ (STP) / g乃至1100 cm³ (STP) / gの範囲内にあり、好ましくは、900 cm³ (STP) / g乃至1000 cm³ (STP) / gの範囲内にある。窒素吸着量A₂がこの範囲内にある炭素多孔体は、他の炭素多孔体と比較して、VOC脱着性能がより高い傾向にある。ここで、窒素吸着量A₂は、上記の温度77 Kで測定した窒素吸着等温線において、窒素相対圧力P / P₀が0.85のときの窒素吸着量を意味している。

[0043] この炭素多孔体の窒素吸着量A₁は、例えば、500 cm³ (STP) / g以下であり、典型的には、400 cm³ (STP) / g以下である。なお、この窒素吸着量A₁に下限値はないが、例えば、50 cm³ (STP) / g以上であり、典型的には、100 cm³ (STP) / g以上である。窒素吸着量A₁が小さな炭素多孔体は、他の炭素多孔体と比較して、VOC脱着性能がよ

り高い傾向にある。ここで、窒素吸着量 A_1 は、上記の温度 77 K で測定した窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.5 のときの窒素吸着量を意味している。

[0044] この炭素多孔体のミクロ細孔容積は、例えば、 $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、典型的には、 $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。なお、このミクロ細孔の容積に下限値はないが、例えば、 $0.001 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、典型的には、 $0.005 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である。ここで、ミクロ細孔容積は、2 nm 以下の直径を有する細孔の容積を意味している。ミクロ細孔容積が小さな炭素多孔体は、他の炭素多孔体と比較して、VOC脱着性能がより高い傾向にある。

[0045] このミクロ細孔容積は、上記の温度 77 K で測定した窒素吸着等温線について、 α_s プロット解析を行うことにより求めることができる。 α_s プロット解析では、比較用の標準等温線として、“Characterization of porous carbons with high resolution alpha(s)-analysis and low temperature magnetic susceptibility” Kaneko, K; Ishii, C; Kanoh, H; Hanazawa, Y; Setoyama, N; Suzuki, T ADVANCES IN COLLOID AND INTERFACE SCIENCE vol.76, p295-320(1998)に記載された標準等温線を用いる。

[0046] この炭素多孔体の窒素吸着量差 $\Delta A_3 - A_4$ は、例えば、 $300 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{g}$ 以上であり、典型的には、 $400 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{g}$ 以上であり、好ましくは $500 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{g}$ 以上である。なお、この窒素吸着量差 $\Delta A_3 - A_4$ に上限値はないが、例えば、 $1300 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{g}$ 以下であり、典型的には、 $1000 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{g}$ 以下である。この窒素吸着量差 $\Delta A_3 - A_4$ が大きな炭素多孔体は、他の炭素多孔体と比較して、VOC脱着性能がより高い傾向にある。ここで、窒素吸着量差 $\Delta A_3 - A_4$ は、上記の温度 77 K で測定した窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.99 のときの窒素吸着量 A_3 から、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.9 のときの窒素吸着量 A_4 を差し引いた値を意味している。

[0047] この炭素多孔体の窒素吸着量差 $\Delta A_3 - A_2$ は、例えば、 $500 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{g}$ 以上であり、典型的には、 $700 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{g}$ 以上である

。なお、この窒素吸着量差 $\Delta A_3 - A_2$ に上限値はないが、例えば、 $1300 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以下であり、典型的には、 $1000 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以下である。この窒素吸着量差 $\Delta A_3 - A_2$ が大きな炭素多孔体は、他の炭素多孔体と比較して、VOC脱着性能がより高い傾向にある。ここで、窒素吸着量差 $\Delta A_3 - A_2$ は、上記の温度 77 K で測定した窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.99 のときの窒素吸着量 A_3 から、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.85 のときの窒素吸着量 A_2 を差し引いた値を意味している。

[0048] この炭素多孔体の窒素吸着量差 $\Delta A_3 - A_1$ は、例えば、 $1000 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上であり、典型的には、 $1200 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上であり、好ましくは、 $1400 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上である。なお、この窒素吸着量差 $\Delta A_3 - A_1$ に上限値はないが、例えば、 $1800 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以下であり、典型的には、 $1500 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以下である。窒素吸着量差 $\Delta A_3 - A_1$ が大きな炭素多孔体は、他の炭素多孔体と比較して、VOC脱着性能がより高い傾向にある。ここで、窒素吸着量差 $\Delta A_3 - A_1$ は、上記の温度 77 K で測定した窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.99 のときの窒素吸着量 A_3 から、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.5 のときの窒素吸着量 A_1 を差し引いた値を意味している。

[0049] この炭素多孔体の窒素吸着量差 $\Delta A_4 - A_2$ は、例えば、 $150 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上であり、典型的には、 $200 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上であり、好ましくは、 $250 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上である。なお、この窒素吸着量差 $\Delta A_4 - A_2$ に上限値はないが、例えば、 $400 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以下であり、典型的には、 $300 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以下である。窒素吸着量差 $\Delta A_4 - A_2$ が大きな炭素多孔体は、他の炭素多孔体と比較して、VOC脱着性能がより高い傾向にある。ここで、窒素吸着量差 $\Delta A_4 - A_2$ は、上記の温度 77 K で測定した窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.9 のときの窒素吸着量 A_4 から、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.85 のときの窒素吸着量 A_2 を差し引いた値を意味している。

[0050] この炭素多孔体の窒素吸着量差 $\Delta A_4 - A_1$ は、例えば、 $500 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上であり、典型的には、 $700 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上であり、好ましくは $800 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上である。なお、この窒素吸着量差 $\Delta A_4 - A_1$ に上限値はないが、例えば、 $1200 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以下であり、典型的には、 $1000 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以下である。窒素吸着量差 $\Delta A_4 - A_1$ が大きな炭素多孔体は、他の炭素多孔体と比較して、VOC脱着性能がより高い傾向にある。ここで、窒素吸着量差 $\Delta A_4 - A_1$ は、上記の温度 77 K で測定した窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P / P_0 が 0.9 のときの窒素吸着量 A_4 から、窒素相対圧力 P / P_0 が 0.5 のときの窒素吸着量 A_1 を差し引いた値を意味している。

[0051] この炭素多孔体の窒素吸着量差 ΔA は、例えば、 $100 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上であり、典型的には、 $300 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上であり、好ましくは、 $500 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上であり、更に好ましくは、 $600 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以上である。なお、この窒素吸着量差 ΔA に上限値はないが、例えば、 $1200 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以下であり、典型的には、 $1000 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ 以下である。窒素吸着量差 ΔA が大きな炭素多孔体は、他の炭素多孔体と比較して、VOC脱着性能がより高い傾向にある。ここで、窒素吸着量差 ΔA は、上記の温度 77 K で測定した窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P / P_0 が 0.85 のときの窒素吸着量 A_2 から、窒素相対圧力 P / P_0 が 0.5 のときの窒素吸着量 A_1 を差し引いた値を意味している。

[0052] この炭素多孔体の比表面積は、例えば、 $700 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であり、典型的には、 $800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である。ここで、「比表面積」は、BET吸着等温式 (Brunauer, Emmet and Teller's equation) を利用して得られる比表面積、即ち、BET比表面積を意味している。なお、この比表面積に上限値はないが、例えば、 $1400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であり、典型的には、 $1200 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であり、好ましくは、 $1100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。

[0053] このような炭素多孔体は、例えば、以下のようにして製造することができ

る。

先ず、ベンゼンジカルボン酸とアルカリ土類金属の水酸化物とを混合し、水浴中で50℃乃至100℃の温度で加熱することにより、ベンゼンジカルボン酸のアルカリ土類金属塩を生成させる。次いで、この生成塩をろ過により分取し、室温で乾燥させる。

[0054] ベンゼンジカルボン酸は、例えば、フタル酸（ベンゼン-1, 2-ジカルボン酸）、イソフタル酸（ベンゼン-1, 3-ジカルボン酸）、テレフタル酸（ベンゼン-1, 4-ジカルボン酸）又はこれらの混合物であり、好ましくは、テレフタル酸である。

[0055] アルカリ土類金属は、例えば、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム又はこれらの混合物であり、好ましくは、カルシウムである。

[0056] ベンゼンジカルボン酸とアルカリ土類金属の水酸化物とのモル比は、中和反応式に基づく化学量論比としてもよく、化学量論比から逸脱してもよい。このモル比は、例えば、1.5 : 1乃至1 : 1.5の範囲内にある。

[0057] なお、ベンゼンジカルボン酸のアルカリ土類金属塩は、上記の方法により得てもよいが、市販品を用いてもよい。

[0058] 次いで、この生成塩を、トラップ材の存在下、不活性雰囲気中で550℃乃至700℃の温度で加熱して、炭素とアルカリ土類金属炭酸塩との複合体を形成する。この複合体は、層状炭化物の層間にアルカリ土類金属炭酸塩が入り込んだ構造をとっていると推察される。後述するように、この複合体から、アルカリ土類金属炭酸塩を除去することにより、上述した炭素多孔体を得ることができる。

[0059] トラップ材は、炭化水素ガスを吸着（吸着除去）する。ベンゼンジカルボン酸のアルカリ土類金属塩を加熱する際にトラップ材を共存させると、ベンゼンジカルボン酸のアルカリ土類金属塩を加熱した時に発生する炭化水素ガスの濃度を、炭素多孔体について上述した細孔部分を達成する上で好適な範囲とすることが容易である。トラップ材は、例えば、活性炭、シリカゲル、ゼオライト及び珪藻土からなる群より選ばれる1以上のものであり、好まし

くは、活性炭である。

[0060] トラップ材は、ベンゼンジカルボン酸のアルカリ土類金属塩と混合してもよい。また、トラップ材は、フィルター状に形成し、ベンゼンジカルボン酸のアルカリ土類金属塩の上方に設置してもよい。あるいは、一部のトラップ材はベンゼンジカルボン酸のアルカリ土類金属塩と混合し、残りのトラップ材はフィルター状に形成し、ベンゼンジカルボン酸のアルカリ土類金属塩の上方に設置してもよい。フィルター状に形成したトラップ材としては、例えば、トラップ材そのものをハニカム形状に成型したもの、セラミックや金属製のハニカム担体にトラップ材を担持させたもの、及びトラップ材を複数の金属メッシュ材に挟んで固定したものを挙げることができる。

[0061] トラップ材の量は、好ましくは、ベンゼンジカルボン酸 100 質量部に対して 100 質量部以上 1000 質量部以下の範囲内とし、より好ましくは、200 質量部以上 300 質量部以下の範囲内とする。

[0062] 加熱温度は、好ましくは、550℃乃至700℃の範囲内とする。加熱温度が低いと、得られる炭素多孔体において、77 Kでの窒素吸着等温線の窒素相対圧力 P/P_0 が 0.99 のときの窒素吸着量 A_3 が、十分に大きくなりえない傾向にある。加熱温度が高いと、炭素多孔体が形成されない傾向にある。加熱時間は、例えば、50時間以下とし、好ましくは、0.5乃至20時間とし、より好ましくは、1乃至10時間とする。加熱時間が短いと、炭素とアルカリ土類金属炭酸塩との複合体の形成が十分に行われない傾向にある。加熱時間が長いと、BET比表面積の比較的大きな炭素多孔体が得られない傾向にある。不活性雰囲気としては、例えば、窒素雰囲気及びアルゴン雰囲気が挙げられる。

[0063] 次いで、炭酸塩を溶解可能な洗浄液を用いてこの複合体を洗浄し、複合体から炭酸塩を除去して、炭素多孔体を得る。こうした洗浄を行うことにより、複合体中のアルカリ土類金属炭酸塩が存在していた箇所は空洞になると推察される。

なお、アルカリ土類金属炭酸塩が炭酸カルシウムの場合、アルカリ土類金

属炭酸塩を溶解可能な洗浄液として、水や塩酸等の酸性水溶液を用いることが好ましい。

[0064] ここで、吸着材 1 3 は、製造方法が異なる 2 種類以上の炭素多孔体を含んでいてもよい。吸着材 1 3 が、製造方法が異なる 2 種類以上の炭素多孔体を含んでいる場合、この吸着材 1 3 に含まれる炭素多孔体の窒素吸着等温線は、製造方法が異なる 2 種類以上の炭素多孔体の混合物について、上述の方法により得られた窒素吸着等温線である。なお、この吸着材 1 3 に含まれる炭素多孔体の窒素吸着等温線は、各炭素多孔体について上述の方法により得られた各窒素吸着等温線を、各炭素多孔体の質量比に応じて加重平均することにより得ることもできる。

[0065] 吸着材 1 3 の全体量に占める炭素多孔体の割合は、例えば、60 質量%乃至 90 質量%の範囲内にあり、典型的には、70 質量%乃至 80 質量%の範囲内にある。

[0066] バインダは、例えば、セルロース系材料、スチレンブタジエンゴム系樹脂、ウレタン系樹脂又はこれらの混合物である。

[0067] 吸着材 1 3 は、例えば、粒状、ペレット状又はハニカム状である。吸着材 1 3 の平均粒径は、例えば、0.1 mm 乃至 10 mm の範囲内にある。この平均粒径は、日本工業規格 J I S K 1 4 7 4 : 2 0 1 4 (7 . 5) で規定されている平均粒径の算出方法に従って求めることができる。吸着材 1 3 は、粉体状であってもよい。この場合、吸着材 1 3 は、典型的には、ハニカム基材及び多孔質基材などの基材に担持させてもよい。

[0068] なお、吸着材層 1 4 は、2 種類以上の吸着材 1 3 を含んでいてもよい。図 4 は、図 2 及び図 3 に示すキャニスタに採用可能な構造の他の例を概略的に示す断面図である。図 5 は、図 2 及び図 3 に示すキャニスタに採用可能な構造の更に他の例を概略的に示す断面図である。図 4 及び図 5 において、吸着材層 1 4 は、第 1 吸着材 1 3 a 及び第 2 吸着材 1 3 b を含んでいる。

[0069] 第 1 吸着材 1 3 a は、例えば、上述した製造方法により得られた炭素多孔体とバインダとからなる。バインダは、例えば、吸着材 1 3 で挙げたものと

同じものを用いることができる。

[0070] 第2吸着材13bは、例えば、第1吸着材13aを構成する炭素多孔体とは異なる製造方法により得られた炭素多孔体とバインダとからなる。このような炭素多孔体としては、例えば、BAX-1500 (MeadWestvaco Corp. 製) を挙げることができる。BAX-1500は、上述した条件を満たさない活性炭である。バインダは、例えば、吸着材13で挙げたものと同じものを用いることができる。

[0071] 第1吸着材13aが含む炭素多孔体と第2吸着材13bが含む炭素多孔体とからなる集合は、全体で、上述した条件を満たしている。この集合体が、上述した条件を満たしていれば、第1吸着材13a及び第2吸着材13bの一方のみが上述した条件を満たしていてもよく、双方が満たしていてもよい。

[0072] 図5に示すように、第1吸着材13aと第2吸着材13bとは、混合してもよい。あるいは、第1吸着材13aからなる領域と、第2吸着材13bからなる領域とを、パージガスの経路に沿って、直列に配置してもよい。この場合、図4に示すように、第2吸着材13bからなる領域は、前室及び後室のどちらか一方に配置してもよく、双方に配置してもよい。

[0073] 上述した条件を満たす炭素多孔体を吸着材料に用いたキャニスタ10は、少ないパージガス量でのVOC脱着性能に優れている。したがって、このキャニスタ10は、上述した条件を満たさない炭素多孔体を吸着材料に用いたキャニスタと比べて、吸着材13の使用量を低減することができる。それゆえ、この炭素多孔体をキャニスタ10の吸着材料に用いると、キャニスタ10を小型化できるとともに、キャニスタ10を搭載する自動推進車両の軽量化を実現できる。

[0074] 以上で説明したキャニスタ10は、様々な変形が可能である。

例えば、このキャニスタ10は、図示しない電熱ヒータを含んでいてもよい。電熱ヒータは、吸着材層14に接して設置してもよく、吸着材層14内に埋め込んでもよい。あるいは、電熱ヒータは、容器11の外周に設置して

もよい。第2給気口1P2から容器11内にパージガスを供給する際に、電熱ヒータの抵抗発熱体に通電すると、吸着材13からVOCが脱着するのに伴う吸着材層14の温度低下を防止することができる。

[0075] このキャニスタ10は、電熱ヒータの代わりに、図示しない一对の電極を含んでいてもよい。この一对の電極は、容器11の内壁上に配置してもよく、仕切板PPの主面上とこれらと向き合った容器11の内壁上とにそれぞれ配置してもよい。この一对の電極は、それぞれ、容器11の外側に位置した端子に接続されている。各電極は、金属板や金属箔等の金属層を含んでいる。このようなキャニスタ10では、吸着材層14を抵抗発熱体として利用することができる。

[0076] あるいは、このキャニスタ10は、図示しない蓄熱材を含んでいてもよい。蓄熱材の材料としては、例えば、鉄や銅等の金属材料、セラミックやガラス等の無機材料又はヘキサデカン等の液体材料を用いることができる。蓄熱材は、吸着材層14に接していてもよく、吸着材層14内に埋め込んでもよい。蓄熱材が液体材料である場合には、蓄熱材は、蓄熱材容器に収容し、この蓄熱材容器を吸着材層14に接するように設置してもよく、吸着材層14内に埋め込んでもよい。蓄熱材容器の材料としては、例えば、吸着材13よりも熱伝導率が高い材料を用いることができる。あるいは、容器11の壁を二重構造として、外壁と内壁との間に蓄熱材を収容してもよい。

[0077] 吸着材13がVOCを吸着すると、吸着材13から蓄熱材へと熱が移動する。また、吸着材13がVOCを脱着すると、蓄熱材から吸着材13へと熱が移動する。したがって、蓄熱材は、吸着材13の温度変化を抑制することができる。

あるいは、このキャニスタ10は、電熱ヒータ又は電極と蓄熱材との双方を含んでいてもよい。

実施例

[0078] [第1実施形態に係る実施例]

以下には、第1実施形態に係る炭素多孔体を具体的に製造した例を実施例

として説明する。なお、実験例 A、B が第 1 実施形態に係る実施例に相当し、実験例 C が比較例に相当する。

[0079] [実験例 A]

(テレフタル酸のカルシウム塩の合成)

テレフタル酸 (1 mol) と水酸化カルシウム (1 mol) とを水 2 L 中に加え、80℃の水浴で4時間加熱した。生成したテレフタル酸のカルシウム塩の結晶を濾過して分取し、室温で風乾した。

[0080] (テレフタル酸のカルシウム塩の炭素化)

テレフタル酸のカルシウム塩 (20 g) を電气管状炉内に配置し、その上にトラップ材として粒状活性炭 (株式会社キャタラー製、GA-5、20 g) を重ねて配置し、その管状炉内を不活性ガス (流速 0.1 L/分) でフロー置換した。不活性ガスとしては窒素ガスを用いたが、アルゴンガスを用いてもよい。ガスフローを維持したまま、管状炉温度を設定温度まで1時間かけて昇温した。ここでは、設定温度を550℃にした。昇温完了後、ガスフローを維持したまま、その設定温度で2時間保持し、その後室温まで冷却した。これにより、管状炉内には、炭素と炭酸カルシウムとの複合体が生成した。

[0081] (複合体の酸処理)

複合体を管状炉から取り出し、水 500 mL に分散させた。分散液に 2 mol/L の塩酸を液の pH が 4 以下になるまで添加し、攪拌した。そうしたところ、炭酸カルシウムの分解により発泡が見られた。分散液をろ過後、乾燥し、粒状活性炭をふるい分け除去して実験例 A の炭素多孔体を得た (収量約 4 g)。

[0082] [実験例 B]

テレフタル酸カルシウム塩の炭素化に際し、トラップ材の重量を 5 g に変更した以外は、実験例 A と同様にして、実験例 B の炭素多孔体を得た (収量約 5 g)。

[0083] [実験例 C]

実験例Cの炭素多孔体として、市販の活性炭である商品名メソコール（株式会社キャタラー製）を用意した。

[0084] [特性値測定]

実験例A～Cの各炭素多孔体について、液体窒素温度（77 K）における窒素吸着測定から表1に示す特性値を求めた。図6は、実験例A～Cの77 Kでの窒素吸着等温線である。表1中、BET比表面積は、BET解析から算出した。窒素吸着等温線は、カンタクローム社製Autosorb-1を用いて測定を行い、吸着量の解析を行った。また、 α_s プロット解析において、プロット外挿直線の切片の値により、ミクロ細孔容量（ cm^3 （STP）/g）を求めた。ミクロ細孔容量（ cm^3 /g）は、標準ガス体積（ cm^3 （STP）/g）を77 Kの液体窒素密度（ 0.808 g/cm^3 ）を用いて変換した。窒素吸着等温線における窒素相対圧力 P/P_0 が0.97のときの窒素吸着量からミクロ細孔容量を差し引いた値を、メソ細孔容量として算出した。窒素相対圧力 P/P_0 が0.50及び0.85のときの窒素吸着量 A_1 、 A_2 の値を窒素吸着等温線のグラフから読み取り、両者の差を窒素吸着量差 ΔA （ $= A_2 - A_1$ ）とした。また、窒素相対圧力 P/P_0 が0.99のときの窒素吸着量 A_3 の値を窒素吸着等温線のグラフから読み取った。なお、 α_s プロット解析では、比較用の標準等温線として、“Characterization of porous carbons with high resolution alpha(s)-analysis and low temperature magnetic susceptibility” Kaneko, K; Ishii, C; Kanoh, H; Hanazawa, Y; Setoyama, N; Suzuki, T ADVANCES IN COLLOID AND INTERFACE SCIENCE vol. 76, p295-320(1998)に記載された標準等温線を用いた。

[0085]

[表1]

表 1

	モル比※1	炭素化 温度 (°C)	BET 比表面積 (m ² /g)	細孔容量		窒素吸着量			窒素 吸着量差 Δ A (A2-A1) (cm ³ (STP)/g)	NH ₃ 吸着量差※2 Δ B (g/g)
				ミクロ孔 (cm ³ /g)	メソ孔 (cm ³ /g)	A1 (P/P ₀ =0.50) (cm ³ (STP)/g)	A2 (P/P ₀ =0.85) (cm ³ (STP)/g)	A3 (P/P ₀ =0.99) (cm ³ (STP)/g)		
実験例A	1:1	550	1019	<0.01	2.50	421	1016	1948	595	0.78
実験例B	1:1	550	700	<0.01	1.91	278	628	1517	350	0.46
実験例C	メソコール※3を使用		1472	0.89	0.17	575	641	682	66	0.06

※1 モル比はテレフタル酸のモル数:水酸化カルシウムのモル数

※2 NH₃ 吸着量差 Δ Bは、NH₃ 圧力 390kPa のときのNH₃ 吸着量からNH₃ 圧力 300kPa のときのNH₃ 吸着量を差し引いた値

※3 メソコールは従来の活性炭であり、株式会社キャタラーの商品名

[0086] 表 1 から明らかなように、実験例 A, B の炭素多孔体は、BET 比表面積が 700 m²/g 以上と大きく、ミクロ細孔の細孔容量が 0.01 cm³/g 以

下と小さかった。また、図6に示す実験例A、Bの炭素多孔体の窒素吸着等温線は、IUPAC分類のIV型（メソ細孔を持つことを示す型、図1参照）に属するものであった。こうしたことから、実験例A、Bの炭素多孔体は、ほぼメソ細孔から構成されているといえる。

[0087] また、実験例A、Bの炭素多孔体は、窒素吸着等温線において窒素相対圧力 P/P_0 が0.85のときの窒素吸着量 A_2 が $600\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 以上 $1100\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 以下の範囲にあり、窒素相対圧力 P/P_0 が0.5のときの窒素吸着量 A_1 が $500\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 以下の範囲にあり、窒素吸着量差 ΔA の値が $100\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ 以上であった。このことから、実験例A、Bの炭素多孔体は、窒素相対圧力の比較的大きな領域において窒素相対圧力の変化量に対する窒素吸着量の変化量が大きいといえる。そのため、実験例A、Bの炭素多孔体は、特定のガス（例えば窒素など）に対してガス圧力を所定範囲で変化させたときのガスの吸脱着量を大きくすることができる。

[0088] これに対して、実験例Cの炭素多孔体は、窒素吸着量差 ΔA_2 が $66\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ と小さかった。このため、実験例Cは、特定ガスに対してガス圧力を所定範囲で変化させたとしても、ガスの吸脱着量を実験例A、Bのように大きくすることができない。

[0089] ここで、各炭素多孔体につき、特定ガスとしてアンモニアを用いて、 273 K における吸着測定を行った。飽和蒸気圧は 430 kPa であった。アンモニア圧力が 390 kPa のときのアンモニア吸着量 B_2 からアンモニア圧力が 300 kPa のときのアンモニア吸着量 B_1 を差し引いたアンモニア吸着量差 ΔB を求め、その値を表1に示した。図7は、実験例A、Cのアンモニア吸着等温線である。

[0090] 表1に示すように、アンモニア圧力が $300-390\text{ kPa}$ の範囲において、実験例Aでは 0.78 g/g 、実験例Bでは 0.46 g/g 以上という大きなアンモニア吸着量差 ΔB が得られたが、実験例Cでは 0.06 g/g 以下という小さな値しか得られなかった。このことから、実験例A、Bの炭

素多孔体を用いた場合、アンモニア圧力を調節することにより、多量のアンモニアを吸着させたりそれを放出させたりすることが可能なことが分かった。

[0091] [第2実施形態に係る実施例]

以下、第2実施形態に係る実施例について説明する。

 [実験例1]

 (炭素多孔体PC1の作成)

先ず、テレフタル酸と水酸化カルシウムとを1：1のモル比で量り取り、これらを水とともに反応炉に投入した。次いで、この混合物を80℃に加熱したウォーターバス中で反応させて、テレフタル酸カルシウム塩を生成させた。次いで、この生成塩をろ過により分取した。次いで、この分取した生成塩と、生成塩と同量のヤシ殻活性炭とを混合し、この混合物を不活性雰囲気中で、590℃の温度で熱処理して、炭化物と炭酸カルシウムとの複合体を得た。次いで、この複合体及びヤシ殻活性炭の混合物を水に分散させ、この分散液に塩酸を滴下することにより、炭酸カルシウムを分解させた。次いで、この分散液から炭化物及びヤシ殻活性炭をろ過分離し、得られた混合物を乾燥させた。次いで、この混合物をふるい分けすることにより、ヤシ殻活性炭を除去して、炭化物を得た。なお、ヤシ殻活性炭は、炭化物からろ別するのに十分な寸法を有していた。以下、この炭化物を炭素多孔体PC1という。

[0092] (吸着材AM1の作成)

100質量部の炭素多孔体PC1と30質量部のバインダと水との混合物を十分に混練した。次いで、この混合物を押出し成型方法により、ペレットへと成型した。このペレットは、直径が 3 ± 1 mmであり、高さが 9 ± 3 mmである円形形状とした。次いで、このペレットを十分に乾燥させた。以下、このペレットを、吸着材AM1という。

[0093] (キャニスタC1の作成)

先ず、図2及び図3を参照しながら説明した樹脂製容器11を準備した。

なお、この容器において、前室の容積と後室の容積とは同一であった。次いで、この容器の前室及び後室に、等量の吸着材AM1を充填し、キャニスタC1を作成した。

[0094] [実験例2]

生成塩と同量のヤシ殻活性炭の存在下で熱処理を行う代わりに、100質量部の生成塩に対して25質量部のヤシ殻活性炭の存在下で熱処理を行ったこと以外は、実験例1に記載したのと同様の方法により、炭素多孔体PC2、吸着材AM2及びキャニスタC2を得た。

[0095] [実験例3]

熱処理温度を590℃の温度から550℃の温度に変更したこと以外は、実験例1に記載したのと同様の方法により、炭素多孔体PC3、吸着材AM3及びキャニスタC3を得た。

[0096] [実験例4]

熱処理において、ヤシ殻活性炭を用いなかったこと以外は、実験例1に記載したのと同様の方法により、炭素多孔体PC4、吸着材AM4及びキャニスタC4を得た。

[0097] [実験例5]

熱処理において、ヤシ殻活性炭を用いず、熱処理温度を590℃から550℃に変更したこと以外は、実験例1に記載したのと同様の方法により、炭素多孔体PC5、吸着材AM5及びキャニスタC5を得た。

[0098] [実験例6]

吸着材AM1を用いる代わりに、BAX-1500 (MeadWestvaco Corp. 製)を吸着材AM6として用いたこと以外は、実験例1に記載したのと同様の方法により、キャニスタC6を得た。

[0099] [実験例7]

図4に示すように、吸着材AM1の一部を吸着材AM6で置き換えたこと以外は、実験例1に記載したのと同様の方法により、キャニスタC7を得た。

具体的には、先ず、前室に、実験例 1 と同量の吸着材 AM 1 を充填した。次いで、後室に、吸着材 AM 1 を充填し、この吸着材 AM 1 からなる領域の上に、吸着材 AM 6 を充填した。後室に充填した、吸着材 AM 1 と吸着材 AM 6 との質量比は 1 6 : 3 4 であった。また、これらの吸着材の合計量は、前室に充填した吸着材 AM 1 の量と同量であった。

[0100] [実験例 8]

先ず、6 6 質量部の吸着材 AM 1 と、3 4 質量部の吸着材 AM 6 とを均一に混合して、混合物を得た。次いで、吸着材 AM 1 を充填する代わりに、上記混合物を充填したこと以外は、実験例 1 に記載したのと同様の方法により、キャニスタ C 8 を得た。

[0101] [実験例 9]

前室に、吸着材 AM 1 を充填する代わりに、吸着材 AM 5 を充填し、後室に、吸着材 AM 1 を充填する代わりに、吸着材 AM 6 を充填したこと以外は、実験例 1 に記載したのと同様の方法により、キャニスタ C 9 を得た。

[0102] [実験例 1 0]

後室に吸着材 AM 1 を充填する代わりに、吸着材 AM 6 を充填したこと以外は、実験例 1 に記載したのと同様の方法により、キャニスタ C 1 0 を得た。

[0103] [特性値測定]

(窒素吸着量の測定)

炭素多孔体 PC 1 乃至 PC 5 及び吸着材 AM 6 に用いられる炭素多孔体（活性炭）について、温度 7 7 K で窒素吸着等温線を測定した。具体的には、先ず、各炭素多孔体を窒素吸着量測定装置（Quadrasorb SI : Quantachrome Instruments 社製）にセットした。次いで、各炭素多孔体にマイナス 1 9 6 °C の温度で圧力を変化させながら窒素ガスを吸着させ、各圧力時の吸着量を測定して、窒素吸着等温線を得た。

[0104] なお、実験例 7 乃至 1 0 の各々については、上記の測定により得られた炭素多孔体の窒素吸着等温線を、その実験例で用いた炭素多孔体の質量 否に依

じて加重平均することにより、窒素吸着等温線を算出した。

この結果を、表 2 に示す。

[0105] (BET 比表面積の測定)

上記の試験により得られた窒素吸着等温線における相対圧力が 0.05 乃至 0.35 の範囲について、BET 式を用いて BET プロットを算出し、この BET プロットを利用して各実験例に係る比表面積を得た。なお、BET プロットの算出には、BET 多点法を用いた。

この結果を、表 2 に示す。

[0106]

[表2]

表2

	窒素吸着量 ($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g}$)				窒素吸着量差 ($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g}$)						BET 比表面積 (m^2/g)
	A3 (P/P_0 =0.99)	A4 (P/P_0 =0.90)	A2 (P/P_0 =0.85)	A1 (P/P_0 =0.5)	$\Delta A3-A4$	$\Delta A3-A2$	$\Delta A3-A1$	$\Delta A4-A2$	$\Delta A4-A1$	ΔA	
実験例1	1838	1250	998	395	588	840	1443	252	855	603	1002
実験例2	1786	866	651	325	920	1135	1461	215	541	326	823
実験例3	1669	1173	925	390	496	744	1279	248	783	535	989
実験例4	1333	811	544	282	523	789	1051	267	529	262	747
実験例5	1385	1220	1150	465	165	235	920	70	755	685	1110
実験例6	860	850	836	687	10	24	173	14	163	149	1896
実験例7	1505	1114	943	494	391	563	1011	171	620	449	1306
実験例8	1505	1114	943	494	391	563	1011	171	620	449	1306
実験例9	1123	1035	993	576	88	130	547	42	459	417	1503
実験例10	1349	1050	917	541	299	432	808	133	509	376	1449

[0107] 上記表2において、「窒素吸着量 ($\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g}$)」という見出しの下方の列のうち、「A3 ($P/P_0=0.99$)」と表記した列には、上記窒素吸着量測定で得られた、温度77Kで測定した窒素吸着等温線において

、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.99 のときの窒素吸着量 A_3 を記載している。

「 A_4 ($P/P_0 = 0.90$)」と表記した列には、上記窒素吸着量測定で得られた、温度 77 K で測定した窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.90 のときの窒素吸着量 A_4 を記載している。「 A_2 ($P/P_0 = 0.85$)」と表記した列には、上記窒素吸着量測定で得られた、温度 77 K で測定した窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.85 のときの窒素吸着量 A_2 を記載している。「 A_1 ($P/P_0 = 0.5$)」と表記した列には、上記窒素吸着量測定で得られた、温度 77 K で測定した窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.5 のときの窒素吸着量 A_1 を記載している。

[0108] また、上記表 2 において、「窒素吸着量差 ($\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$)」という見出しの下方の列のうち、「 $\Delta A_3 - A_4$ 」と表記した列には、温度 77 K で測定した窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.99 のときの窒素吸着量 A_3 から、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.90 のときの窒素吸着量 A_4 を差し引いた窒素吸着量差を記載している。「 $\Delta A_3 - A_2$ 」と表記した列には、温度 77 K で測定した窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.99 のときの窒素吸着量 A_3 から、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.85 のときの窒素吸着量 A_2 を差し引いた窒素吸着量差を記載している。「 $\Delta A_3 - A_1$ 」と表記した列には、温度 77 K で測定した窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.99 のときの窒素吸着量 A_3 から、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.5 のときの窒素吸着量 A_1 を差し引いた窒素吸着量差を記載している。「 $\Delta A_4 - A_2$ 」と表記した列には、温度 77 K で測定した窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.90 のときの窒素吸着量 A_4 から、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.85 のときの窒素吸着量 A_2 を差し引いた窒素吸着量差を記載している。「 $\Delta A_4 - A_1$ 」と表記した列には、温度 77 K で測定した窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.90 のときの窒素吸着量 A_4 から、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.5 のときの窒素吸着量 A_1 を差し引いた窒素吸着量差を記載している。「 ΔA 」と表記

した列には、温度 77 K で測定した窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.85 のときの窒素吸着量 A_2 から、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.5 のときの窒素吸着量 A_1 を差し引いた窒素吸着量差を記載している。

[0109] 更に、上記表 2 において、「BET 比表面積 (m^2/g)」と表記した列には、上記 BET 比表面積測定で得られた BET 比表面積を記載している。

[0110] 表 2 に示すように、ヤシ殻活性炭の存在下で熱処理して得られた炭素多孔体 PC1 乃至 PC3 の窒素吸着量 A_3 は、ヤシ殻活性炭の存在下で熱処理を行わなかった、炭素多孔体 PC4、PC5 及び吸着材 AM6 に含まれる炭素多孔体の窒素吸着量 A_3 に比べて大きかった。

[0111] (ペンタン脱離率の測定)

炭素多孔体 PC1 乃至 PC5 及び吸着材 AM6 に用いられる炭素多孔体 (活性炭) について、ペンタン脱離率を測定した。

具体的には、先ず、各炭素多孔体を 3 g 秤量し、ガラスカラムに充填した。次いで、各カラムをガス吸着装置に取り付けた。このときの炭素多孔体の質量を炭素多孔体量 A とした。

[0112] 次いで、温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ の窒素ガスでペンタンをバブリングし、窒素ガスとペンタンガスとの混合ガスを発生させ、この混合ガスを各カラムに流通させて、炭素多孔体にペンタンを吸着させた。この吸着処理に際しては、混合ガスの温度は 25°C とし、この混合ガスにおいてペンタンは飽和濃度で含まれていた。

[0113] 次いで、一定時間経過後に各カラムをガス吸着装置から取り外し、カラム質量を測定し、その後、各カラムをガス吸着装置に再度取り付けた。そして、ある時点におけるカラム質量と、その直前の測定によって得られたカラム質量とが同一であったときに飽和吸着状態に達したと判断し、この時点におけるカラム質量から炭素多孔体の質量を算出して、吸着後質量 B とした。

[0114] 次いで、温度 25°C の窒素ガスを各カラムに流通させて、炭素多孔体からペンタンを脱着させた。

次いで、窒素ガスの流量が炭素多孔体容積の 150 倍に到達したときの力

ラム質量を測定し、このカラム質量から炭素多孔体の質量を算出した。このようにして、ベッドボリュームが150のときの脱着後質量Cを得た。

次いで、窒素ガスの流量が炭素多孔体容積の300倍に到達したときのカラム質量を測定し、このカラム質量から炭素多孔体の質量を算出した。このようにして、ベッドボリュームが300のときの脱着後質量Dを得た。

[0115] ここで、吸着後質量Bから炭素多孔体質量Aを減じた値をカラム当りの吸着量 $(B - A)$ とした。また、このカラム当りの吸着量を炭素多孔体の質量で除した値を各炭素多孔体の単位質量当りのペンタン吸着量 (g / g) とした。

[0116] また、吸着後質量Bから脱着後質量Cを減じた値をベッドボリュームが150のときのカラム当りの脱着量 $(B - C)$ とした。次いで、カラム当りの脱着量 $(B - C)$ をカラム当りの吸着量 $(B - A)$ で除した値を、ベッドボリュームが150のときのペンタン脱離率 $[(B - C) / (B - A) \times 100]$ (%)とした。

[0117] 同様に、吸着後質量Bからベッドボリュームが300のときの脱着後質量Dを減じた値をカラム当りの脱着量 $(B - D)$ とした。次いで、カラム当りの脱着量 $(B - D)$ をカラム当りの吸着量 $(B - A)$ で除した値を、ベッドボリュームが300のときのペンタン脱離率 $[(B - D) / (B - A) \times 100]$ (%)とした。

[0118] なお、実験例7乃至10の各々については、炭素多孔体の単位質量当りのペンタン吸着量は、上記の測定により得られた炭素多孔体の単位質量当りのペンタン吸着量を、その実験例で用いた炭素多孔体の質量比に応じて加重平均することにより算出した。

[0119] 実験例7乃至10に係るベッドボリュームが150のときのペンタン脱離率及びベッドボリュームが300のときのペンタン脱離率についても、ペンタン吸着量と同様に加重平均することにより算出した。

この結果を、表3に示す。

[0120]

[表3]

	表3 キャニスタ		ペンタン吸着量 (g/g)	ペンタン脱離率(%)	
	前室	後室		150B.V.	300B.V.
実験例1	吸着材A1:50質量%	吸着材A1:50質量%	0.82	91	94
実験例2	吸着材A2:50質量%	吸着材A2:50質量%	0.43	75	90
実験例3	吸着材A3:50質量%	吸着材A3:50質量%	0.53	64	72
実験例4	吸着材A4:50質量%	吸着材A4:50質量%	0.40	46	58
実験例5	吸着材A5:50質量%	吸着材A5:50質量%	0.63	48	78
実験例6	吸着材A6:50質量%	吸着材A6:50質量%	0.45	13	19
実験例7	吸着材A1:50質量%	吸着材A1:16質量% 吸着材A6:34質量%	0.69	64	68
実験例8	吸着材A1:33質量% 吸着材A6:17質量%	吸着材A1:33質量% 吸着材A6:17質量%	0.69	64	68
実験例9	吸着材A5:50質量%	吸着材A6:50質量%	0.54	30	49
実験例10	吸着材A1:50質量%	吸着材A6:50質量%	0.63	52	56

[0121] 上記表3において、「キャニスタ」という見出しの下方の列のうち、「前室」と表記した列には、前室に含まれる吸着材の種類と、吸着材の全体量に占める各吸着材の割合とを記載している。「後室」と表記した列には、後室に含まれる吸着材の種類と、吸着材の全体量に占める各吸着材の割合とを記載している。

[0122] また、上記表3において、「ペンタン吸着量 (g/g)」と表記した列には、上記のペンタン脱離試験により得られた、炭素多孔体の単位質量当りのペンタン吸着量を記載している。

[0123] 更に、上記表3において、「ペンタン脱離率 (%)」という見出しの下方の列のうち、「150 B. V.」と表記した列には、上記のペンタン脱離試験により得られた、ベッドボリュームが150のときのペンタン脱離率を記載している。「300 B. V.」と表記した列には、上記のペンタン脱離試験により得られた、ベッドボリュームが300のときのペンタン脱離率を記載している。

[0124] 図8は、温度77 Kで測定した窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P/P_0 が0.99のときの窒素吸着量 A_3 とペンタン脱離率との関係の一例を示すグラフである。図8は、実験例1乃至10で得られたデータを利用して作成している。図8に示すグラフにおいて、横軸は、炭素多孔体PC1乃至PC5、吸着材AM6に使用した炭素多孔体及びキャニスタC7乃至C10に含まれる炭素多孔体全体の窒素吸着量 A_3 を表している。縦軸は、炭素多孔体PC1乃至PC5、吸着材AM6に使用した炭素多孔体及びキャニスタC7乃至C10に含まれる炭素多孔体全体のベッドボリュームが150のときのペンタン脱離率を表している。

[0125] 図8に示すように、窒素相対圧力 P/P_0 が0.99のときの窒素吸着量 A_3 が大きな炭素多孔体を吸着材料に用いたキャニスタは、ペンタン脱離率が高い傾向にある。

請求の範囲

- [請求項1] 温度 77 K で測定した窒素吸着等温線の α_s プロット解析から算出したミクロ細孔容量が、 $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であり、前記窒素吸着等温線における窒素相対圧力 P/P_0 が 0.97 のときの窒素吸着量から前記ミクロ細孔容量を差し引いて算出したメソ細孔容量よりも小さく、前記窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.5 のときの窒素吸着量が $500 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{g}$ 以下の範囲にあり且つ窒素相対圧力 P/P_0 が 0.85 のときの窒素吸着量が $600 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{g}$ 以上 $1100 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{g}$ 以下の範囲にある、炭素多孔体。
- [請求項2] 窒素相対圧力 P/P_0 が 0.85 のときの窒素吸着量から窒素相対圧力 P/P_0 が 0.5 のときの窒素吸着量を差し引いた値が $200 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{g}$ 以上である、請求項 1 に記載の炭素多孔体。
- [請求項3] 温度 77 K での窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P/P_0 が 0.99 のときの窒素吸着量が $1500 \text{ cm}^3 (\text{STP})/\text{g}$ 以上の範囲にある、請求項 1 又は 2 に記載の炭素多孔体。
- [請求項4] 窒素吸着により求めた BET 比表面積が $700 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の炭素多孔体。
- [請求項5] 窒素吸着により求めた BET 比表面積が $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の炭素多孔体。
- [請求項6] ベンゼンジカルボン酸のアルカリ土類金属塩を、炭化水素ガスを吸着するトラップ材の存在下、不活性雰囲気中 550 ～ 700 °C で加熱して炭素とアルカリ土類金属炭酸塩との複合体を形成し、前記炭酸塩を溶解可能な洗浄液で前記複合体を洗浄して前記炭酸塩を除去して炭素多孔体を得る、
炭素多孔体の製法。
- [請求項7] 前記トラップ材は、活性炭、シリカゲル、ゼオライト、珪藻土からなる群より選ばれる 1 以上である、請求項 6 に記載の炭素多孔体の製

法。

[請求項8] 前記トラップ材は、前記ベンゼンジカルボン酸のアルカリ土類金属塩と混合された状態、及び、フィルター状に形成され前記ベンゼンジカルボン酸の上部に配設された状態、の少なくとも一方で存在する、請求項6又は7に記載の炭素多孔体の製法。

[請求項9] 前記ベンゼンジカルボン酸のアルカリ土類金属塩は、ベンゼンジカルボン酸とアルカリ土類金属とのモル比が1.5 : 1 ~ 1 : 1.5の範囲にある、

請求項6～8のいずれか1項に記載の炭素多孔体の製法。

[請求項10] 前記ベンゼンジカルボン酸のアルカリ土類金属塩は、テレフタル酸のカルシウム塩である、請求項6～9のいずれか1項に記載の炭素多孔体の製法。

[請求項11] 請求項1～5のいずれか1項に記載の炭素多孔体からなるアンモニア吸着材。

[請求項12] アンモニア圧力が390 kPaのときのアンモニア吸着量からアンモニア圧力が300 kPaのときのアンモニア吸着量を差し引いた値が0.40 g / g以上である、

請求項11に記載のアンモニア吸着材。

[請求項13] 容器と前記容器に収容された炭素多孔体とを備え、

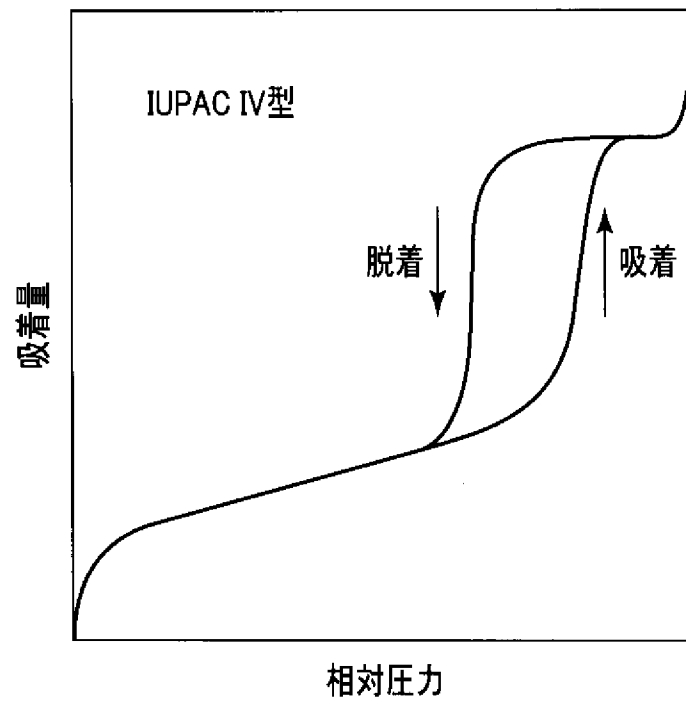
前記炭素多孔体は、温度77 Kで測定した窒素吸着等温線において、窒素相対圧力 P / P_0 が0.99のときの窒素吸着量が1500 cm^3 (STP) / g以上であるキャニスタ。

[請求項14] ベンゼンジカルボン酸のアルカリ土類金属塩を、炭化水素ガスを吸着するトラップ材の存在下、不活性雰囲気中で、550℃乃至700℃の範囲内の温度で加熱して、炭素とアルカリ土類金属炭酸塩との複合体を形成する工程と、

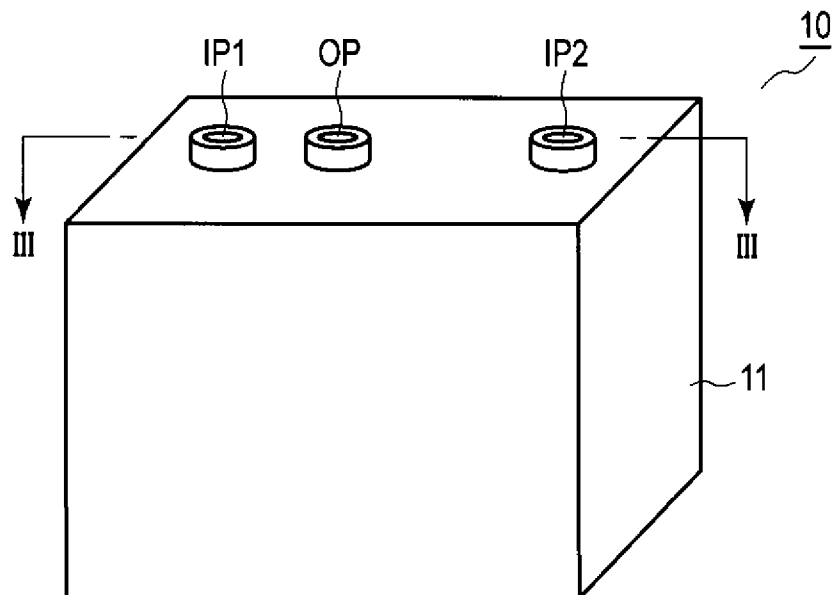
前記炭酸塩を溶解可能な洗浄液を用いて前記複合体を洗浄し、前記複合体から前記炭酸塩を除去して炭素多孔体を得る工程と

を含むキャニスタの製造方法。

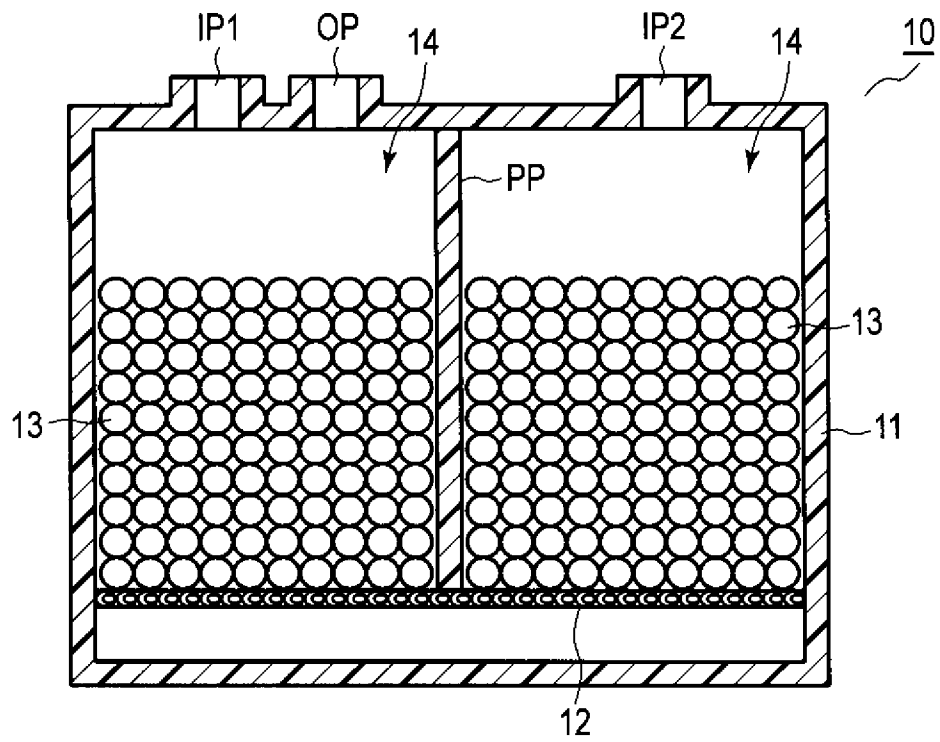
[図1]



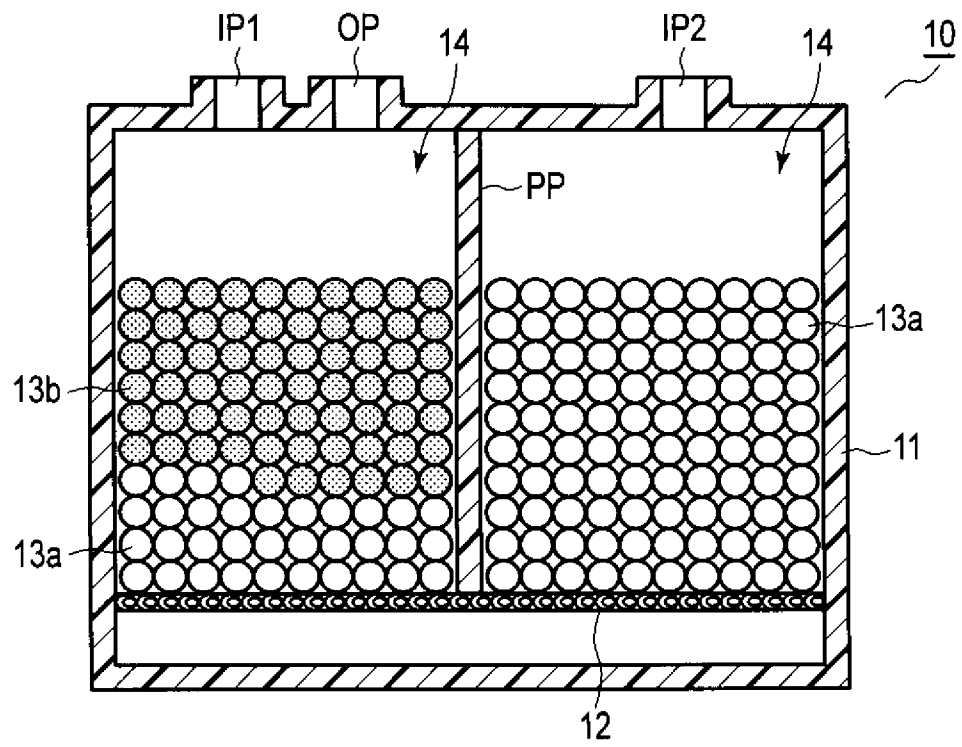
[図2]



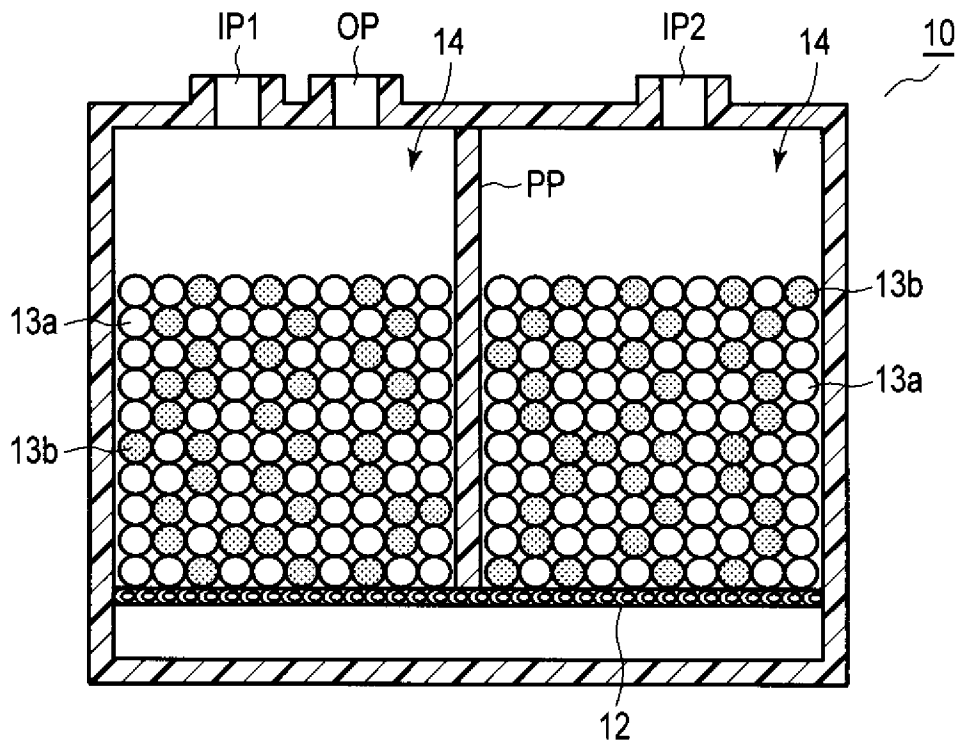
[図3]



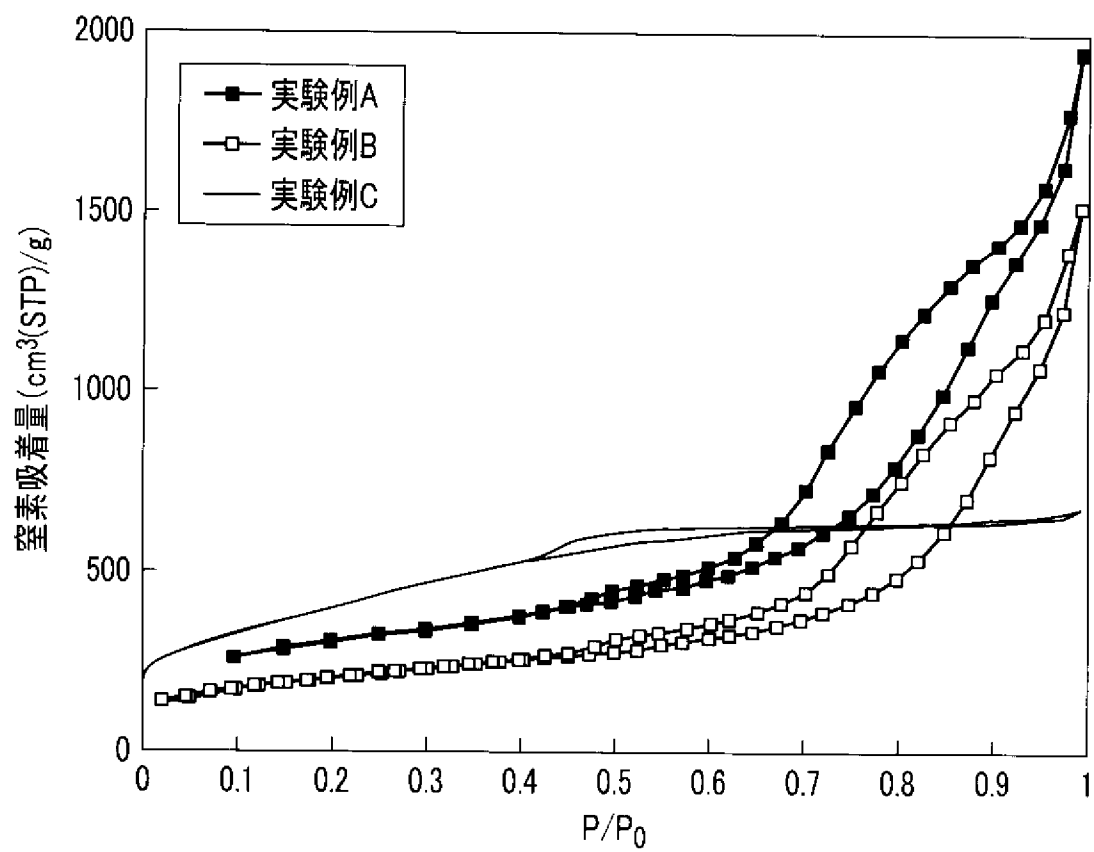
[図4]



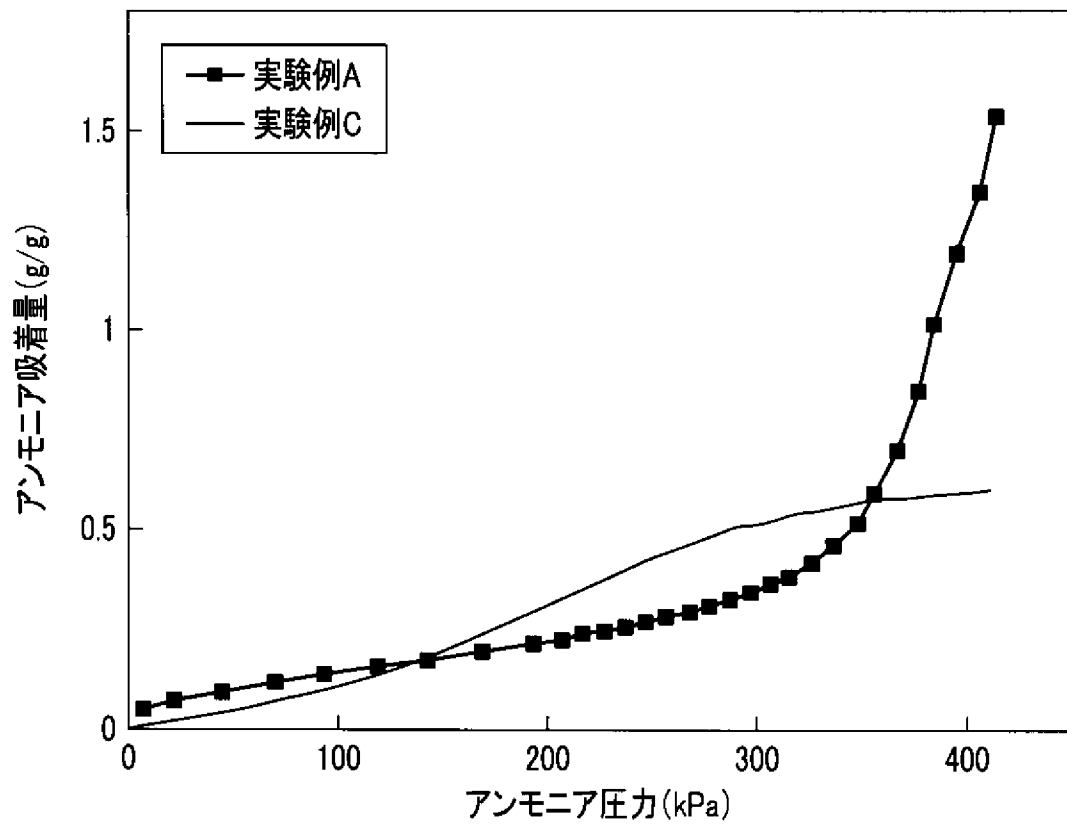
[図5]



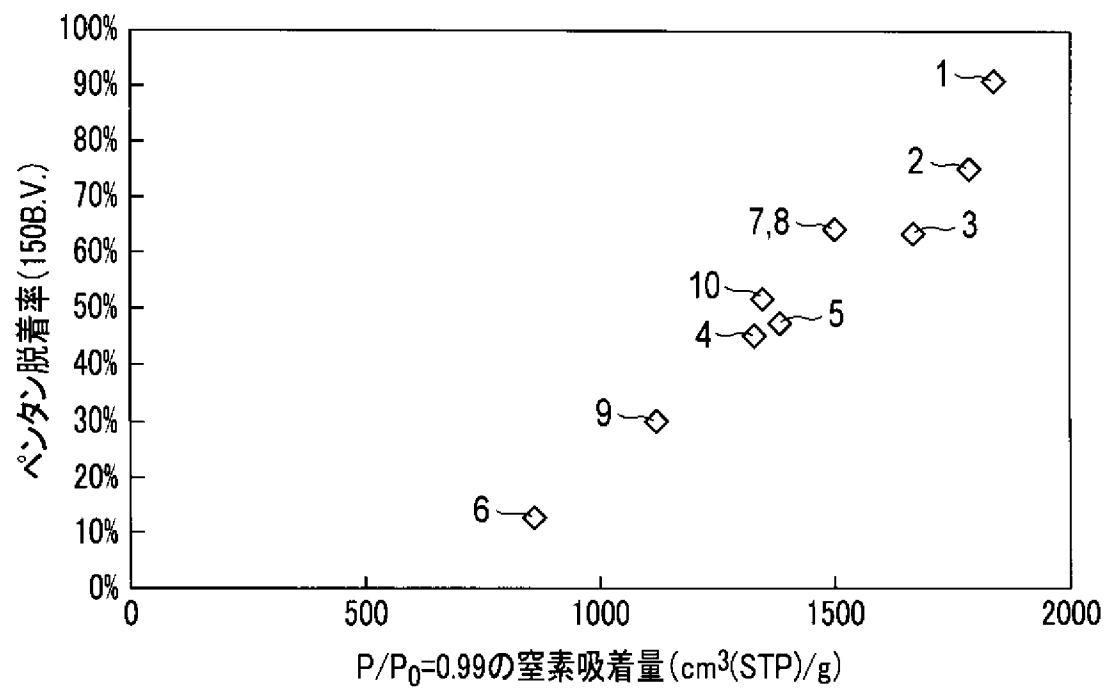
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01B31/02(2006.01)i, B01J20/20(2006.01)i, B01J20/28(2006.01)i, B01J20/30(2006.01)i, H01G11/24(2013.01)i, H01G11/42(2013.01)i, H01G11/86(2013.01)i, H01M8/16(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)n, H01M4/96(2006.01)n, 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) C01B31/02, B01J20/20, B01J20/28, B01J20/30, H01G11/24, H01G11/42, H01G11/86, H01M8/16, H01M4/88, H01M4/96, H01M8/10 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 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-133717 A (Fukui-Ken), 28 May 1996 (28.05.1996), claim 1; paragraph [0005] (Family: none)	1-14
A	JP 2007-070756 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 22 March 2007 (22.03.2007), claims 1 to 4 (Family: none)	1-14
A	WO 2009/154290 A1 (Cataler Corp.), 23 December 2009 (23.12.2009), entire text & CN 102056842 A	1-14
☒ 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 "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 25 March 2016 (25.03.16)		Date of mailing of the international search report 05 April 2016 (05.04.16)
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/JP2016/056419

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2015-078110 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 23 April 2015 (23.04.2015), entire text (Family: none)	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/056419

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

H01M8/10(2016.01)n

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B31/02(2006.01)i, B01J20/20(2006.01)i, B01J20/28(2006.01)i, B01J20/30(2006.01)i, H01G11/24(2013.01)i, H01G11/42(2013.01)i, H01G11/86(2013.01)i, H01M8/16(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)n, H01M4/96(2006.01)n, H01M8/10(2016.01)n

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. C01B31/02, B01J20/20, B01J20/28, B01J20/30, H01G11/24, H01G11/42, H01G11/86, H01M8/16, H01M4/88, H01M4/96, H01M8/10

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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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）

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
A	JP 08-133717 A（福井県）1996.05.28, 請求項1, 段落[0005]（ファミリーなし）	1-14
A	JP 2007-070756 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2007.03.22, 請求項1-4（ファミリーなし）	1-14
A	WO 2009/154290 A1（株式会社キャタラー）2009.12.23, 全文 & CN 102056842 A	1-14
P, A	JP 2015-078110 A（株式会社豊田中央研究所）2015.04.23, 全文（ファミリーなし）	1-14

☐ 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

2 5 . 0 3 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 4 . 2 0 1 6

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）

森坂 英昭

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4 G

4 7 6 0