

(21)申請案號：100144407

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 02 日

(51)Int. Cl. : *H01G9/058 (2006.01)*
C01B31/08 (2006.01)

H01G9/155 (2006.01)

(30)優先權：2010/12/03 日本
2011/07/20 日本

2010-270411
2011-158980

(71)申請人：南開工業股份有限公司 (日本) NANKAI CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：中村隆秀 NAKAMURA, TAKAHIDE (JP)；永田昌孝 NAGATA, MASAYOSHI (JP)；遠藤真一 ENDOU, SHINICHI (JP)；原芳夫 HARA, YOSHIO (JP)

(74)代理人：林志剛

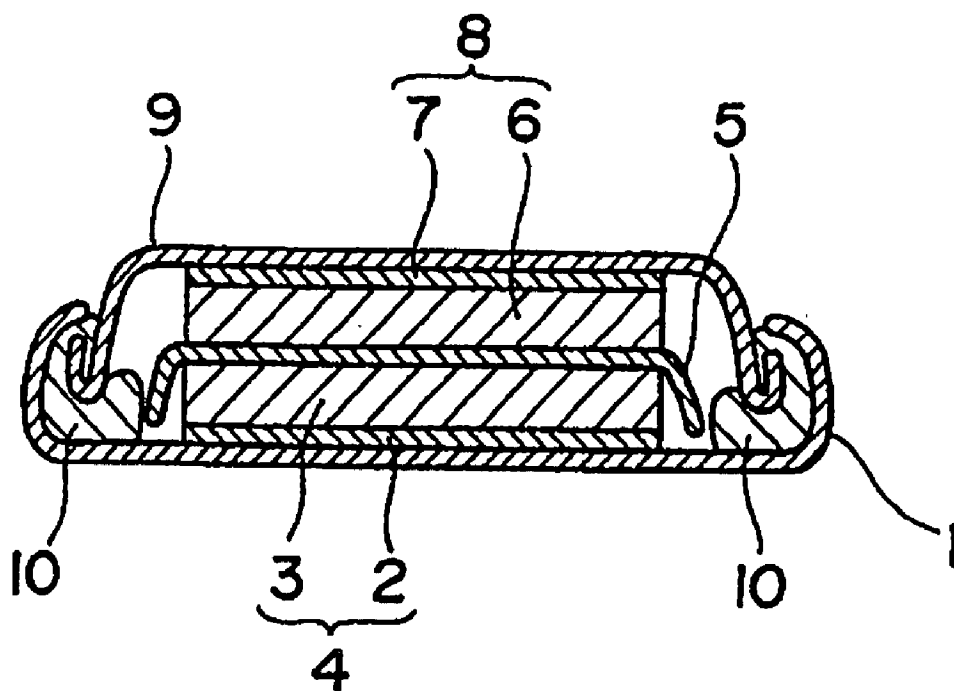
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 33 頁

(54)名稱

活性碳粉末與其製造方法、及雙電層電容器

(57)摘要

BET 比表面積在 $1600\sim 3000\text{m}^2/\text{g}$ 的範圍，平均細孔直徑在 $2.0\sim 4.0\text{nm}$ 的範圍，而且細孔的全容積在 $1.0\sim 3.0\text{cm}^3/\text{g}$ 的範圍之活性碳粉末，係可特別有利地使用作為雙電層電容器的電極活性物質。



- 1：正極容器
- 2：正極集電體
- 3：正極活性物質薄片
- 4：正極薄片
- 5：隔板
- 6：負極活性物質薄片
- 7：負極集電體
- 8：負極薄片
- 9：負極容器
- 10：墊圈

(21)申請案號：100144407

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 02 日

(51)Int. Cl. : *H01G9/058 (2006.01)*
C01B31/08 (2006.01)

H01G9/155 (2006.01)

(30)優先權：2010/12/03 日本
2011/07/20 日本

2010-270411
2011-158980

(71)申請人：南開工業股份有限公司 (日本) NANKAI CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：中村隆秀 NAKAMURA, TAKAHIDE (JP)；永田昌孝 NAGATA, MASAYOSHI (JP)；遠藤真一 ENDOU, SHINICHI (JP)；原芳夫 HARA, YOSHIO (JP)

(74)代理人：林志剛

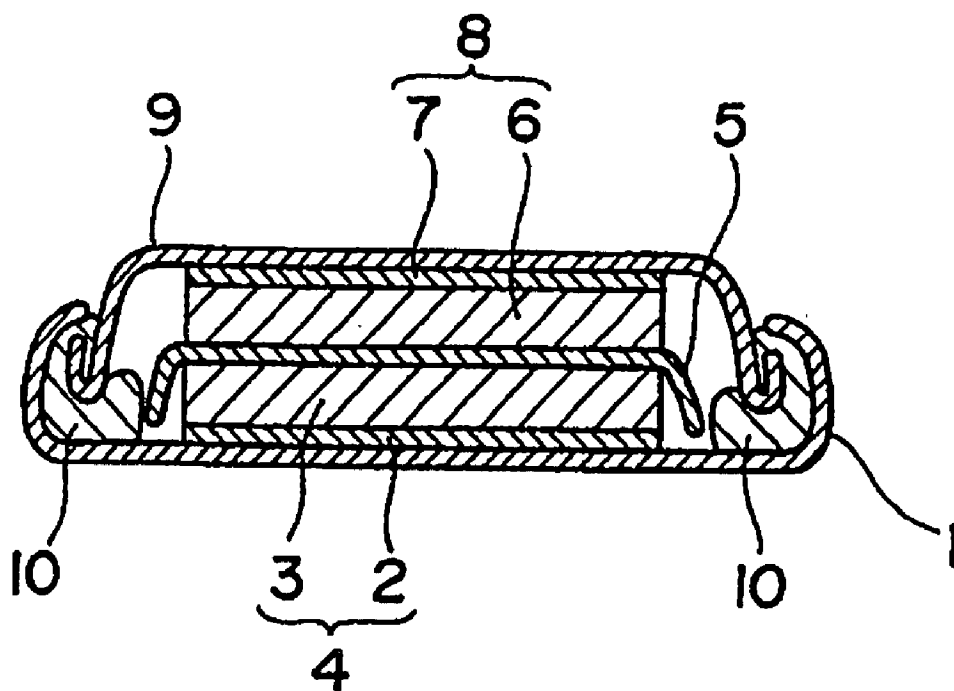
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：2 共 33 頁

(54)名稱

活性碳粉末與其製造方法、及雙電層電容器

(57)摘要

BET 比表面積在 $1600\sim 3000\text{m}^2/\text{g}$ 的範圍，平均細孔直徑在 $2.0\sim 4.0\text{nm}$ 的範圍，而且細孔的全容積在 $1.0\sim 3.0\text{cm}^3/\text{g}$ 的範圍之活性碳粉末，係可特別有利地使用作為雙電層電容器的電極活性物質。



- 1：正極容器
- 2：正極集電體
- 3：正極活性物質薄片
- 4：正極薄片
- 5：隔板
- 6：負極活性物質薄片
- 7：負極集電體
- 8：負極薄片
- 9：負極容器
- 10：墊圈

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於活性碳粉末與其製造方法。本發明亦關於使用該活性碳粉末於電極活性物質的雙電層電容器。

【先前技術】

活性碳係廣泛使用於各種工業領域，以空氣淨化、放射性物質吸附、碘捕捉、甲烷吸留、氫吸留、淨水製造、溶劑回收、脫色、水處理、防毒面具的用途等為目的而利用。又，近年來，亦使用作為電容器(雙電層電容器、鋰離子電容器)的電極活性物質，迫切要求其高機能化。

雙電層電容器係利用電極與電解液之間的界面所形成的雙電層之能量儲存裝置。作為此雙電層電容器所用的電極活性物質之活性碳，較佳為比表面積大者，因為與電解液之間的界面變廣，靜電容量變大。因此，於雙電層電容器的電極活性物質中，利用比表面積大的活性碳。活性碳一般大致區分為由纖維狀的活性碳粒子所成之活性碳纖維與由非纖維狀(粒狀)的活性碳粒子所成之活性碳粉末。

非專利文獻 1 中記載關於雙電層電容器用的活性碳，為了形成在低溫與室溫下相同的雙電層容量，需要 2nm 以上的細孔(p. 80)。又，於非專利文獻 1 的 p. 79 之表 7 中，記載比表面積為 $\sim 2500\text{m}^2/\text{g}$ ，平均細孔徑為 $20\sim 40\text{\AA}$ ($2\sim 4\text{nm}$)，累計細孔容積為 $0.5\sim 1.5\text{cc/g}$ 的酚系活性碳纖維。惟，此非專利文獻 1 中所記載的酚系活性碳纖維，係將

特殊的酚樹脂纖維(酚醛(novoloid)纖維)碳化活化而得之活性碳纖維(p. 73-75)。於此非專利文獻 1 中，作為酚系以外的活性碳纖維，亦記載以縲縈(纖維素)纖維為原料的縲縈系與以聚丙烯腈纖維為原料的丙烯酸系活性碳纖維，於縲縈系的活性碳纖維中，比表面積係小到 $1000 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均細孔徑亦小到 $14 \text{ \AA} (1.4 \text{ nm})$ 。又，即使於丙烯酸系的活性碳纖維中，比表面積也小到 $700 \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均細孔徑亦小到 $10 \text{ \AA} (1.0 \text{ nm})$ ，更且累計細孔容積為 $\sim 1.1 \text{ cc/g}$ 。

專利文獻 1 中記載作為雙電層電容器用的活性碳粉末，磷原子含量為 $1000 \sim 20000 \text{ ppm}$ ，BET 比表面積為 $1600 \sim 2200 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均細孔徑在 $1.7 \sim 2.1 \text{ nm}$ 的範圍，細孔直徑在 $1.4 \sim 2.0 \text{ nm}$ 之間的細孔容積為 $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上之磷化合物複合活性碳粉末。惟，記載細孔容積的上限較佳為 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下([0032])。又，此專利文獻 1 中記載作為上述活性碳粉末之製造方法，在 $130 \sim 170^\circ\text{C}$ 將活性碳原料與磷酸混煉後進行成型，使其經過在 $100 \sim 230^\circ\text{C}$ 加熱的第 1 加熱步驟與在 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ 加熱的第 2 加熱步驟後，於惰性氣體環境下以 800°C 以上煅燒而將活性碳與磷化合物複合化之方法。作為活性碳原料之例，可舉出硬木、軟木及彼等的層、玉米的穗、咖啡豆、米的稻殼、果實之種子、果實的殼等植物或糖蜜或木質素等的殘骸或煤、焦油、瀝青、柏油、石油殘留物。

另一方面，專利文獻 2 中記載作為活性碳粉末之製造

方法，將醋酸纖維素(醃化纖維素)碳化而生成碳化物，將所得之碳化物活化之方法，但關於所得之活性碳粉末，沒有記載其比表面積、平均細孔直徑及細孔容積。惟，專利文獻 2 的實施例所得之活性碳粉末，係碘吸附量為 1144 mg/g 左右，推測比表面積不太高。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻 1：特開 2008-21966 號公報

專利文獻 2：特開 2008-201664 號公報

非專利文獻

非專利文獻 1：西野敦、直井勝彥，「電化學電容器的開發與應用」，CMC 技術叢書 173，CMC 出版，2004 年 6 月 26 日發行，P. 73-80

【發明內容】

發明所欲解決的問題

非專利文獻 1 中記載的酚系活性碳纖維，係比表面積、平均細孔徑及細孔容積皆大，判斷係適用作為雙電層電容器用的電極活性物質之材料的一個。然而，非專利文獻 1 中記載的酚系活性碳纖維，係使用特殊酚樹脂纖維的酚醛纖維作為原料，通用性低，在生產成本有問題。又，與非纖維狀的活性碳粒子比較下，纖維狀的活性碳粒子由於在成形為電極時，容易在粒子間形成間隙，故與活性碳粉末比較下，活性碳纖維係填充密度容易變低。另一方面，

關於專利文獻 1 中記載的活性碳粉末，比表面積、平均細孔直徑及細孔容積的各特性係劣於上述非專利文獻 1 中記載的酚系活性碳纖維。

因此，本發明之目的在於提供比表面積、平均細孔直徑及細孔容積的各特性係與以往的酚系活性碳纖維同等或比其優異，可有利地使用作為雙電層電容器的電極活性物質之活性碳粉末及其製造方法。本發明之目的亦在於提供電容量大的雙電層電容器。

解決問題的手段

本發明者發現藉由使用一種方法，其包含：將醋酸纖維素加熱以使其碳化之碳化步驟，將碳化步驟所得之碳化物，以比在碳化步驟中使醋酸纖維素碳化時的溫度還高 50℃ 以上的溫度進行加熱，使殘留在碳化物的醋酸成分揮發而去除之醋酸去除步驟，以及將經醋酸去除步驟去除醋酸的碳化物活化處理之活化步驟，可得到 BET 比表面積在 1600~3000m²/g 的範圍，平均細孔直徑在 2.0~4.0nm 的範圍，而且細孔的全容積在 1.0~3.0cm³/g 的範圍之活性碳粉末。而且，該活性碳粉末在作為雙電層電容器的電極活性物質使用時，確認顯示高的靜電容量，而完成本發明。

因此，本發明係在於活性碳粉末，其 BET 比表面積在 1600~3000m²/g 的範圍，平均細孔直徑在 2.0~4.0nm 的範圍，而且細孔的全容積在 1.0~3.0cm³/g 的範圍。

上述本發明的活性碳粉末之較佳態樣係如以下。

- (1) BET 比表面積在 $2100 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 的範圍，尤其在 $2600 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 的範圍。
- (2) 平均細孔直徑在 $2.2 \sim 2.8 \text{ nm}$ 的範圍。
- (3) 細孔的全容積在 $1.1 \sim 2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的範圍。
- (4) 平均縱橫比為 5 以下，更佳為 3 以下，特佳為 2 以下。
- (5) 平均粒徑在 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 的範圍。
- (6) 雙電層電容器用。

本發明亦在於雙電層電容器，其係由正極、負極與電解液所組成的雙電層電容器，其中正極及負極中的至少一者含有上述本發明的活性碳粉末。

本發明亦更在於上述本發明的活性碳粉末之製造方法，其包含：將醋酸纖維素加熱以使其碳化之碳化步驟，將碳化步驟所得之碳化物，以比在碳化步驟中使醋酸纖維素碳化時的溫度還高 50°C 以上的溫度進行加熱，使殘留在碳化物的醋酸成分揮發而去除之醋酸去除步驟，而且將經醋酸去除步驟去除醋酸的碳化物活化處理之活化步驟。

上述本發明的活性碳粉末之製造方法的較佳態樣係如以下。

- (1) 於碳化步驟中，在磷化合物的存在下加熱醋酸纖維素而使其碳化。
- (2) 醋酸纖維素係含有磷化合物的醋酸纖維素。
- (3) 醋酸纖維素含有以磷量計為 $0.1 \sim 5.0$ 質量%的範圍之磷化合物。

(4)醋酸纖維素係實質上不含有磷化合物的醋酸纖維素與含有磷化合物的醋酸纖維素之混合物。

(5)將醋酸纖維素與磷化合物的混合物加熱，而使醋酸纖維素碳化。

(6)於碳化步驟中，在惰性氣體環境下以 $250 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 的溫度加熱醋酸纖維素而使其碳化。

(7)於醋酸去除步驟中，在惰性氣體環境下以 $380 \sim 700^{\circ}\text{C}$ 的溫度加熱碳化物。

(8)於活化步驟中，在選自由二氧化碳氣體、水蒸氣、氧氣、氯化氫氣體、氮氣及空氣所成之群組中的氣體環境下，以 $800 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 的溫度加熱碳化物。

[發明的效果]

本發明的活性碳粉末係在與雙電層電容器的電解液之接觸下顯示高的靜電容量。又，本發明的活性碳粉末係非纖維狀，與活性碳纖維比較下，由於粒子形狀或粒子大小均勻，故可提高填充密度。因此，使用本發明的活性碳粉末當作電極活性物質的雙電層電容器，係顯示高的電容量。又，迫切希望雙電層電容器用的電極活性物質係低成本化，亦從此點來看，可以醋酸纖維素當作原料而製造的本發明的活性碳粉末係比活性碳纖維有利。本發明的活性碳粉末，由於具有大的 BET 比表面積，故亦可有利地使用作為氣相吸附用、氣體儲藏用、淨水用或脫色用的活性碳粉末。

又，藉由利用本發明的製造方法，通常於原料中使用廢棄的醋酸纖維素，具有可工業上有利地製造高性能的活性碳粉末之優點。

【實施方式】

[實施發明的形態]

本發明的活性碳粉末係由微小的活性碳粒子所構成。活性碳粒子係非纖維狀，平均縱橫比(活性碳粒子的長徑與短徑之比：長徑/短徑)一般為5以下，較佳為3以下，特佳為2以下。

本發明的活性碳粉末係 BET 比表面積在 $1600 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 的範圍，較佳為在 $2100 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 的範圍，更佳在 $2300 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 的範圍，特佳在 $2600 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 的範圍。於雙電層電容器的電極活性物質使用活性碳粉末時，由於在活性碳粉末與電解液之間的界面形成雙電層，活性碳粉末的 BET 比表面積愈大則靜電容量愈高。因此，有利上活性碳粉末係以大的比表面積與電解液接觸。因此，如下所述，活性碳粉末的平均細孔直徑與細孔容積係重要。

本發明的活性碳粉末係平均細孔直徑在 $2.0 \sim 4.0 \text{ nm}$ 的範圍，較佳在 $2.0 \sim 3.5 \text{ nm}$ 的範圍，更佳在 $2.0 \sim 2.8 \text{ nm}$ 的範圍，特佳在 $2.2 \sim 2.8 \text{ nm}$ 的範圍。平均細孔直徑係成為在活性碳粉末與雙電層電容器的電解液之接觸下，而發生的電解液滲入活性碳粉末的細孔中之容易度的指標。即，平均細孔直徑愈大，則電解液愈容易滲入活性碳粉末的

細孔中。惟，平均細孔直徑若過度地變大，則由於活性碳粉末中可形成的細孔之數變少，活性碳粉末的 BET 比表面積容易變小。

本發明的活性碳粉末係細孔的全容積在 $1.0 \sim 3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的範圍，較佳在 $1.1 \sim 2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的範圍。細孔全容積亦成為在活性碳粉末與雙電層電容器的電解液之接觸下，而發生的電解液滲入活性碳粉末的細孔中之容易度的指標活性碳粉末。即，細孔全容積愈大，則電解液滲入活性碳粉末的細孔中之量愈多。惟，細孔全容積若過度地變大，則活性碳粉末的強度變弱。

本發明的活性碳粉末係碘吸附量較佳在 $1600 \sim 2300 \text{ mg/g}$ 的範圍，更佳在 $2000 \sim 2300 \text{ mg/g}$ 的範圍。相對於此以 mg/g 的單位所表示的碘吸附量之值，以 m^2/g 的單位所表示的 BET 比表面積之比 (BET 比表面積/碘吸附量) 較佳在 $1.1 \sim 2.0$ 的範圍，更佳在 $1.1 \sim 1.5$ 的範圍。

本發明的活性碳粉末係平均粒徑較佳在 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 的範圍，更佳在 $3 \sim 20 \mu\text{m}$ 的範圍。

本發明的活性碳粉末亦可含有磷化合物。惟，活性碳粉末所含有的磷化合物之量，以磷量計較佳為 5.0 質量% 以下，更佳在 $0.3 \sim 1$ 質量% 的範圍，特佳在 $0.3 \sim 0.7$ 質量% 的範圍。

本發明的活性碳粉末例如藉由一種方法來製造，其包含：將醋酸纖維素加熱以使其碳化之碳化步驟；將碳化步驟所得之碳化物，以比在碳化步驟中使醋酸纖維素碳化時

的溫度還高 50℃以上的溫度進行加熱，使殘留在碳化物的醋酸成分揮發而去除之醋酸去除步驟；而且，將經醋酸去除步驟去除醋酸的碳化物活化處理之活化步驟。

於上述的活性碳粉末之製造方法中，作為起始原料所用的醋酸纖維素，係醋酸的取代度較佳在 2~3 的範圍。醋酸纖維素較佳為以三乙醯纖維素為主成分的纖維素。醋酸纖維素的形態係沒有限制，可為鱗片狀、粉末狀及塊狀中的任一形態。

醋酸纖維素亦可含有可塑劑。作為可塑劑之例，可舉出磷酸酯、羧酸與醇的酯及聚酯。作為磷酸酯之例，可舉出磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酚酯、磷酸甲苯酚基二苯酯、磷酸辛基二苯酯、磷酸二苯基聯苯酯、磷酸三辛酯、磷酸三丁酯。作為羧酸之例，可舉出苯二甲酸、檸檬酸、油酸、蓖麻醇酸及癸二酸。作為醇之例，可舉出脂肪族醇（較佳為碳原子數 1~6 的脂肪族醇）、甘醇酸、二醇（較佳為碳原子數 2~3 的二醇）、甘油、二甘油、季戊四醇及二季戊四醇。作為酯之例，可舉出苯二甲酸與脂肪族醇之酯（例如苯二甲二甲酸酯、苯二甲酸二乙酯、苯二甲酸二丁酯、苯二甲酸二辛酯、苯二甲酸二乙基己酯）及檸檬酸與脂肪族醇之酯（例如，檸檬酸乙醯基三乙酯、檸檬酸乙醯基三丁酯）。作為聚酯之例，可舉出芳香族二羧酸與二醇的聚酯。

醋酸纖維素係利用作為照相軟片的支持體或液晶顯示裝置用的偏光板之保護薄膜的材料。於本發明的活性碳粉

末之製造方法的實施時，可將自照相軟片的生產步驟或液晶顯示裝置用偏光板的生產步驟所產生的不良品所回收之醋酸纖維素當作原料使用。又，於本發明的活性碳粉末之製造方法的實施時，亦可將自照相軟片或液晶顯示裝置用偏光板之使用過品所回收之醋酸纖維素當作原料使用。

於碳化步驟中，較佳為在磷化合物的存在下加熱醋酸纖維素而使其碳化。磷化合物較佳為在加熱前預先加在起始原料的醋酸纖維素中。即，起始原料較佳為含有磷化合物的醋酸纖維素、實質上不含有磷化合物的醋酸纖維素與含有磷化合物的醋酸纖維素之混合物，或醋酸纖維素與磷化合物之混合物。

含有磷化合物的醋酸纖維素，較佳為以磷量計含有 0.1～5.0 質量%的範圍之磷化合物，更佳為含 0.1～3.0 質量%的範圍，特佳為含有 0.1～1.0 質量%的範圍。磷化合物較佳為磷酸酯。磷酸酯之例係如前述，磷化合物較佳為分子分散在醋酸纖維素中。

所謂實質上不含有磷化合物的醋酸纖維素，就是指磷含量低於 0.1 質量%，尤其低於 0.01 質量%。與實質上不含有磷化合物的醋酸纖維素混合之含有磷化合物的醋酸纖維素，係如上述。實質上不含有磷化合物的醋酸纖維素與含有磷化合物的醋酸纖維素之混合比，以質量比計較佳在 30：70～70：30 的範圍。

作為與醋酸纖維素混合的磷化合物之例，可舉出磷酸、磷酸鹽及磷酸酯。磷酸包含正磷酸及縮合磷酸。作為磷

酸鹽之例，可舉出銨鹽、鹼金屬鹽及鹼土類金屬鹽。磷酸酯之例係如前述。磷化合物較佳為磷酸酯。醋酸纖維素與磷化合物的混合物，較佳為以磷量計含有 0.1~5.0 質量%的範圍的磷化合物，更佳為含有 0.1~3.0 質量%的範圍，特佳為含有 0.1~1.0 質量%的範圍。醋酸纖維素係可為含有磷化合物的醋酸纖維素，也可為實質上不含有磷化合物的醋酸纖維素。

於碳化步驟中，較佳為在惰性氣體環境下以 250~350℃ 的溫度加熱醋酸纖維素而使其碳化。作為惰性氣體之例，可舉出氮氣及氫氣、氦氣、氙氣、氖氣等的稀有氣體。加熱時間可為至少使醋酸纖維素成為碳化物為止，通常為 5~180 分鐘的範圍，例如為 5~30 分鐘或 30~120 分鐘的範圍。於碳化步驟中，醋酸纖維素通常暫時熔融，接著在固化後進行碳化。醋酸纖維素藉由暫時熔融，於原料的醋酸纖維素含有磷化合物時，可使磷化合物均勻地分散於碳化物中。所得之碳化物係藉由在下一個的醋酸去除步驟中揮發去除碳化物中所殘留的醋酸，而形成細孔。再者，於此碳化步驟中，通常的醋酸的一部分亦藉由揮發而被去除。

於醋酸去除步驟中，較佳為藉由在惰性氣體環境下加熱碳化物，使醋酸成分揮發而去除。加熱溫度一般為 380~700℃ 的範圍，較佳為 500~650℃ 的範圍。作為惰性氣體之例，可舉出氮氣及氫氣、氦氣、氙氣、氖氣等的稀有氣體。加熱時間一般為 10 分鐘~10 小時的範圍，較佳為

30 分鐘 ~ 5 小時的範圍。於醋酸去除步驟中，在醋酸成分自碳化物揮發時，所生成的通路係作為細孔而多數地形成在碳化物內。於醋酸去除步驟中，在碳化物內形成多數的細孔者，係可藉由測定碳化物的碘吸附量來確認。醋酸去除步驟前的碳化物係碘吸附量通常為 100mg/g 以下，但醋酸去除步驟後的碳化物係碘吸附量通常為 300 ~ 800mg/g 的範圍，尤其 400 ~ 800mg/g 的範圍之大幅變大。於上述的惰性氣體中若混合二氧化碳氣體、水蒸氣、氧、空氣等的氧化性氣體，則會促進細孔的形成。氧化性氣體的使用量，係相對於惰性氣體與氧化性氣體之合計量而言，較佳成為 20 質量%以下之量，特佳成為 5 ~ 15 質量%的範圍之量。又，可於碳化步驟在惰性氣體中混合該氧化性氣體，連續且在同一環境下進行醋酸去除步驟。醋酸去除步驟後之碳化物中所殘留的醋酸之量，係相對於碳化物的全體量而言，醋酸含量較佳成為 20 質量%以下之量，特佳成為 10 質量%以下之量。

碳化步驟及醋酸去除步驟中所產生之含有醋酸的揮發氣體，係可被燃燒，也可進行液化而回收。所回收之含有醋酸的液體係可利用作為農業用途製品、工業用醋酸及燃料等的原料。又，藉由將所回收的液體加到原料的醋酸纖維素中，而促進醋酸去除步驟中的碳化物之細孔形成，提高活性碳的特性。

於活化步驟中，活化處理較佳為藉由在活化氣體的存在下加熱碳化物而進行。作為活化氣體之例，可舉出二氧

化碳氣體、水蒸氣、氧氣、氯化氫氣體、氨氣及空氣。作為活化氣體，較佳為二氧化碳氣體及水蒸氣，特佳為水蒸氣。加熱溫度一般為 $800 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 的範圍，較佳為 $900 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 的範圍。加熱時間一般為 10 分鐘 $\sim$ 10 小時的範圍，較佳為 30 分鐘 $\sim$ 5 小時的範圍。藉由活化處理，在醋酸去除步驟中碳化物內所形成的細孔係發達，細孔的直徑或容積變大。可理解分散於碳化物內的磷化合物係具有促進活化處理所致的細孔之發達的效果。

於活化氣體中使用二氧化碳氣體時，在活化步驟所排出者係含有一氧化碳氣體與二氧化碳氣體的混合氣體。此排出的混合氣體係可回收而利用活化氣體。利用混合氣體當作活化氣體時，更佳為預先將該混合氣體中所含的一氧化碳氣體轉換成二氧化碳氣體，以增加混合氣體中的二氧化碳氣體量。作為將混合氣體中的一氧化碳氣體轉換成二氧化碳氣體之方法，可舉出在氧的存在下使混合氣體與氧化觸媒接觸之方法，在水蒸氣存在下使混合氣體與轉化觸媒接觸之方法，在氧的存在下將混合氣體燃燒之方法。

為了實施碳化步驟、醋酸去除步驟及活化步驟，可使用眾所周知的加熱爐。加熱爐可為分批式或連續式。作為分批式加熱爐之例，可舉出碳窯式碳化爐、攪拌式碳化爐、吊運車式碳化爐及流動層式碳化爐。於連續式加熱爐中，爐內的被加熱物之搬送方式係沒有特別的限制。作為被加熱物的搬送方式之例，可舉出輥式、帶式輸送機式、流動層式、旋轉窯式及螺旋輸送機式。生產效率上較佳為使

用連續式加熱爐。

碳化步驟、醋酸去除步驟及活化步驟的各步驟，係可各自使用不同的加熱爐依順序進行，也可使用一個加熱爐連續地進行。又，也可使用一個加熱爐連續地進行碳化步驟與醋酸去除步驟，活化步驟使用另一個加熱爐進行，也可使用一個加熱爐連續地進行醋酸去除步驟與活化步驟，碳化步驟使用另一個加熱爐進行。

碳化步驟與醋酸去除步驟的加熱處理係在不攪拌下的靜置狀態下進行，有得到細孔發達的碳化物之傾向。因此，碳化步驟與醋酸去除步驟較佳係使用爐內的被加熱物之搬送方式為輥式或帶式輸送機式的連續式加熱爐來進行。於連續式加熱爐中，較佳為使用被加熱物的搬送方式為輥式的輥道窯，因為爐內的溫度之控制容易。

於輥道窯中，將爐內分為經調整至 $250 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 的溫度之第一加熱區域、與比第一加熱區域還高 50°C 以上且經調整至 $380 \sim 700^{\circ}\text{C}$ 的溫度之第二加熱區域，較佳為藉由將收納原料的醋酸纖維素之耐熱容器自第一區域輸送到第二區域，而進行碳化步驟與醋酸去除步驟。為了得到均質的碳化物，可重疊二個以上的耐熱容器。

活化步驟係為了提高生產效率，較佳為使用旋轉窯進行。

活化處理後的碳化物(活性碳)宜視需要地進行粉碎處理及分級處理，而調整粒子大小。於粉碎處理中，例如可使用球磨機、圓盤磨機、珠磨機及噴射磨機等的粉碎裝置

。粉碎裝置較佳為使用球磨機(尤其行星式球磨機)、圓盤磨機(尤其石磨式圓盤磨機)。此等磨機的粉碎介質，為了防止金屬對活性碳的混入，較佳為氧化鋁製、陶瓷製或氧化鋯製的任一者。於分級處理中，例如可使用不鏽鋼製的篩或旋風型分級機。

其次，說明使用本發明的活性碳粉末於電極活性物質的雙電層電容器。

圖 1 係依照本發明的雙電層電容器之一例的截面圖。

圖 1 所示的雙電層電容器係一般稱為硬幣型的雙電層電容器。圖 1 中，雙電層電容器包含：正極容器 1，裝載於正極容器 1 的底部表面之上，壓黏正極集電體 2 與正極活性物質薄片 3 而形成之正極薄片 4，裝載於正極薄片 4 上的隔板 5，裝載於隔板 5 上，壓黏負極活性物質薄片 6 與負極集電體 7 而形之負極薄片 8，覆蓋於負極薄片 8 上之負極容器 9，密封正極容器 1 與負極容器 9 之墊圈 10，而且封入在內部的電解液(未圖示)。

正極活性物質薄片 3 及負極活性物質薄片 6 一般皆由電極活性物質、黏結劑與導電材之混合物所構成。於本發明中，在正極活性物質薄片 3 及負極活性物質薄片 6 中的至少一者(較佳為兩者)之電極活性物質中使用本發明的活性碳粉末。作為黏結劑之例，可舉出聚四氟乙烯及聚偏二氟乙烯。作為導電材之例，可舉出乙炔黑及碳黑。

作為電解液，一般使用含有電解質的有機溶劑溶液。作為電解質之例，可舉出四烷基銨六氟磷酸酯、四烷基鏽

六氟磷酸酯、四烷基鎂四氟硼酸酯及四烷基銨四氟硼酸酯。此等電解質係可單獨使用一種，也可併用二種以上。作為有機溶劑之例，可舉出碳酸仲丙酯或碳酸仲乙酯等的碳酸仲烷酯、 γ -丁內酯、二甲基甲醯胺、二甲亞砷、乙腈、四氫呋喃、二甲氧基乙烷及甲酸甲酯。此等有機溶劑係可單獨使用一種，也可併用二種以上。電解液的電解質之濃度一般在 0.5～2.0 莫耳/升的範圍。

於正極容器 1、正極集電體 2、負極集電體 7 及負極容器 9 的材料中，一般使用金屬。作為金屬之例，可舉出鋁及不鏽鋼。於隔板 5 中，一般使用多孔質薄片。作為多孔質薄片之例，可舉出玻璃棉薄片及不織布薄片。於墊圈 10 的材料中，使用樹脂。作為樹脂之例，可舉出聚丙烯、聚乙烯、聚丁烯及聚醯胺。

本發明的雙電層電容器係不限定於硬幣型雙電層電容器。本發明的雙電層電容器亦可為捲繞型雙電層電容器。所謂的捲繞型雙電層電容器，就是在長條狀的正極活性物質薄片與長條狀的負極活性物質薄片之間，以隔著隔板的狀態捲繞而製作的電極捲筒，將電解液收納在容器中而密封之構成的雙電層電容器。

實施例

[實施例 1]

< 活性碳粉末之製造 >

將含有磷酸三苯酯的醋酸纖維素(磷量：0.1～5 質量

%)粉碎成鱗片狀，置入耐熱容器中。於該容器上蓋上具備溫度計、氮氣導入口與氣體排氣口之蓋子。其次，一邊對耐熱容器的氮氣導入口供應氮氣，一邊加熱以使耐熱容器的內部溫度成為 300°C 。於耐熱容器內的醋酸纖維素鱗片溶解成為液體後，進行碳化而生成碳化物(碳化步驟)。

生成碳化物後，使耐熱容器的內部溫度升溫至 600°C 為止，於該溫度保持 1 小時，以去除殘留在碳化物的醋酸(醋酸去除步驟)。加熱後，放置冷卻到室溫為止後，打開蓋子，取出碳化物。測定醋酸去除步驟後的碳化物之碘吸附量，結果為 580mg/g 。醋酸去除步驟後的碳化物中之醋酸含量為 6.0 質量%。

將醋酸去除步驟所得的碳化物投入具備氮氣導入口、二氧化碳氣體導入口與氣體排氣口的旋轉窯爐中。使旋轉窯爐以 1rpm 的旋轉速度旋轉，一邊對二氧化碳氣體導入口以 16L/分鐘的流量供應二氧化碳氣體，一邊將爐內溫度升溫至 1050°C 為止。於該溫度保持 3 小時，以將碳化物活化(活化步驟)。然後，放置冷卻，於爐內溫度成為 800°C 的時間點，停止二氧化碳氣體的供給，對氮氣導入口供應氮氣，於爐內溫度成為 100°C 的時間點，自爐內取出經活化處理的碳化物(活性炭)。藉由使用氧化鋯製的容器與瓶之行星式球磨機來粉碎處理所得之活性炭後，進行分級處理而得到活性炭粉末。所得之活性炭粉末的磷含量為 0.56 質量%。而且，活性炭粉末的平均粒徑為 $3.8\mu\text{m}$ 。

< 活性碳粉末之評價 >

藉由以下的方法來測定所得之活性碳粉末的 BET 比表面積、平均細孔直徑、細孔全容積、碘吸附量及與雙電層電容器用電解液之接觸下的靜電容量。表 1 中顯示其結果。

(BET 比表面積、平均細孔直徑及細孔全容積之測定方法)

由使用氮氣的 BET 法所測定之吸附等溫線來算出。

(碘吸附量之測定方法)

依照 JIS K-1474(活性碳試驗方法)中所規定的方法進行測定。

(靜電容量之測定方法)

如下述，製造硬幣型雙電層電容器，測定靜電容量。

(1)硬幣型雙電層電容器之製造

秤量活性碳粉末 10mg、乙炔黑 4mg 與聚四氟乙烯 (PTFE)2mg，將此等置入乳鉢中進行混煉。將所得之混煉物成型為直徑 16mm 的圓形薄片狀，將其當作活性物質薄片。其次，將此活性物質薄片壓黏於網眼狀的鋁製集電體上，以製作電極薄片。電極薄片係製作二個，一個為正極薄片，另一個為負極薄片。接著，在減壓下加熱乾燥正極薄片與負極薄片。

將經加熱乾燥的正極薄片與負極薄片置入氬氣環境的手套箱內，於該手套箱內，製造如圖 1 所示的硬幣型雙電層電容器。即，以使正極容器的底部表面與電極薄片的鋁製集電體接觸的方式，在正極容器中層合正極薄片，接著於正極薄片上，層合玻璃棉製隔板。接著，直接在玻璃棉製隔板上滴下電解液(含有 1.5 莫耳/升的三乙基甲基銨六氟磷酸酯之碳酸伸丙酯溶液)，使電解液充分滲入上述隔板後，以隔板表面與負極薄片的活性物質薄片接觸的方式，在隔板上層合負極薄片。最後，自負極薄片之上覆蓋負極容器，用墊圈來密封。

(2)靜電容量之測定

以 1mA(每電極面積的電流密度： $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$)的恆定電流，將硬幣型雙電層電容器充電直到電壓成為 3.0V 為止。其次，以 1mA 的恆定電流將已充電硬幣型雙電層電容器放電直到電壓成為 0V 為止，繪製硬幣型雙電層電容器的放電電壓與放電時間之關係，作成放電曲線，自放電曲線的梯度，依照常用方法算出活性碳粉末的靜電容量。

[實施例 2]

除了關於實施例 1 的活性碳粉末之製造，使醋酸去除步驟的加熱溫度成為 400°C 以外，與實施例 1 同樣地處理，以製造活性碳粉末。再者，醋酸去除步驟後的碳化物係碘吸附量為 $386\text{mg}/\text{g}$ ，醋酸含量為 6.0 質量%。所得之活

性碳粉末係磷含量為 0.58 質量%，平均粒徑為 $3.7\mu\text{m}$ 。與實施例 1 同樣地測定所得之活性碳粉末的 BET 比表面積、平均細孔直徑、細孔全容積、碘吸附量及靜電容量。表 1 中顯示其結果。

[比較例 1]

對於市售的雙電層電容器用活性碳粉末，與實施例 1 同樣地測定靜電容量。表 1 中顯示其結果與活性碳粉末的比表面積、細孔全容積及碘吸附量。

[表 1]

	表 1				
	BET 比表面積 (m^2/g)	平均細孔直徑 (nm)	細孔全容積 (cm^3/g)	碘吸附量 (mg/g)	靜電容量 (F/g)
實施例 1	2732	2.64	1.80	2100	61.9
實施例 2	2314	2.33	1.35	1858	55.1
比較例 1	1800~2000	不明	0.70~1.00	1800~2000	53.1

由表 1 的結果可明知，依照本發明的活性碳粉末，與市售的活性碳粉末比較下，係顯示高的 BET 比表面積與細孔全容積，作為雙電層電容器的電極活性物質使用時，確認顯示高的靜電容量。

[實施例 3]

除了代磷酸三苯酯，使用以 10~15 質量%的範圍含有苯二甲酸與乙二醇的聚酯之醋酸纖維素以外，與實施例 1

同樣地處理而得到活性碳粉末。醋酸去除步驟後的碳化物係碘吸附量為 500mg/g ，醋酸含量為 5.0 質量%。所得之活性碳粉末係 BET 比表面積為 $2200\text{m}^2/\text{g}$ ，平均細孔直徑為 2.3nm ，細孔全容積為 $1.30\text{cm}^3/\text{g}$ ，而且碘吸附量為 1800mg/g 。

[實施例 4]

將含有磷酸三苯酯的醋酸纖維素(磷量： 1.5 質量%)之鱗片狀粉碎品置入耐熱容器內，於爐內溫度經調整至圖 2 所示的溫度分布之輥道窯(長度 10m)內以 $1\text{m}/\text{小時}$ 的速度搬送，而連續地進行碳化步驟與醋酸去除步驟。再者，於圖 2 中，橫軸表示與輥道窯的入口之距離，縱軸表示在該距離的溫度。所得之碳化物係碘吸附量為 476mg/g ，醋酸含量為 5.4 質量%。將所得之碳化物置入電爐中，一邊對該電爐以 $0.5\text{mL}/\text{分鐘}$ 的速度導入作為水蒸氣的水，一邊以 850°C 的溫度加熱 3 小時而進行活化步驟。與實施例 1 同樣地粉碎處理活化步驟後的碳化物，接著進行分級處理而得到活性碳粉末。所得之活性碳粉末係 BET 比表面積為 $2100\text{m}^2/\text{g}$ ，平均細孔直徑為 2.32nm ，細孔全容積為 $1.19\text{cm}^3/\text{g}$ ，而且碘吸附量為 1803mg/g 。

[實施例 5]

除了於活化步驟中，使加熱時間成為 4 小時以外，與實施例 4 同樣地處理而得到活性碳粉末。所得之活性碳粉

末係 BET 比表面積為 $2435\text{m}^2/\text{g}$ ，平均細孔直徑為 2.44nm ，細孔全容積為 $1.48\text{cm}^3/\text{g}$ ，而且碘吸附量為 $1837\text{mg}/\text{g}$ 。

[實施例 6]

除了於活化步驟中，一邊對電爐以 $200\text{mL}/\text{分鐘}$ 的速度導入二氧化碳氣體，一邊以 950°C 的溫度加熱 3 小時以外，與實施例 4 同樣地處理而得到活性碳粉末。所得之活性碳粉末係 BET 比表面積為 $2775\text{m}^2/\text{g}$ ，平均細孔直徑為 3.77nm ，細孔全容積為 $2.61\text{cm}^3/\text{g}$ ，而且碘吸附量為 $2111\text{mg}/\text{g}$ 。

[實施例 7](起始原料之醋酸纖維素中所含有的磷化合物之影響)

於實施例 3 所使用之以 $10\sim 15$ 質量%的範圍含有苯二甲酸與乙二醇的聚酯之醋酸纖維素的鱗片狀粉碎物 100 質量份中，添加混合 100 質量份的實施例 1 所使用之含有磷酸三苯酯的醋酸纖維素(磷量： $0.1\sim 5$ 質量%)之鱗片狀粉碎物。使用所得之混合物(磷含量： $0.05\sim 2.5$ 質量%)於起始原料，以外係與實施例 1 同樣地處理，而得到活性碳粉末。所得之活性碳粉末的 BET 比表面積、平均細孔直徑、細孔全容積及碘吸附量係與實施例 3 所得之活性碳粉末的結果一起顯示於表 2 中。

[實施例 8](起始原料之醋酸纖維素中所含有的磷化合物之

影響)

於將實施例 3 所使用之以 10~15 質量%的範圍含有苯二甲酸與乙二醇的聚酯之醋酸纖維素粉碎成鱗片狀而得之粉碎物 100 質量份中，添加混合 10 質量份的磷酸三苯酯。使用所得之混合物(磷含量：1 質量%)於起始原料，以外係與實施例 1 同樣地處理，而得到活性碳粉末。表 2 中顯示所得之活性碳粉末的 BET 比表面積、平均細孔直徑、細孔全容積及碘吸附量。

[表 2]

表 2					
	起始材料的磷含量 (質量%)	BET 比表面積 (m ² /g)	平均細孔直徑 (nm)	細孔全容積 (cm ³ /g)	碘吸附量 (mg/g)
實施例 7	0.05~2.5	2839	3.02	2.14	2113
實施例 8	1	2589	2.63	1.70	2021
實施例 3	0	2200	2.3	1.30	1800

由上述表 2 的結果可知，當起始原料的醋酸纖維素含有磷化合物時，所得之活性碳粉末的 BET 比表面積、平均細孔直徑、細孔全容積及碘吸附量皆有顯示高的值之傾向。

【圖式簡單說明】

圖 1 係依照本發明之硬幣型雙電層電容器之一例的截面圖。

圖 2 係顯示實施例 3~5 的活性碳粉末之製造中所使



用的輥道窯內之溫度分布的圖。

【主要元件符號說明】

1：正極容器

2：正極集電體

3：正極活性物質薄片

4：正極薄片

5：隔板

6：負極活性物質薄片

7：負極集電體

8：負極薄片

9：負極容器

10：墊圈

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100144407

※申請日：100 年 12 月 02 日

※IPC 分類：H01G 9/058 (2006.01)

H01G 9/155 (2006.01)

C01B 31/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

活性碳粉末與其製造方法、及雙電層電容器

二、中文發明摘要：

BET 比表面積在 $1600 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 的範圍，平均細孔直徑在 $2.0 \sim 4.0 \text{ nm}$ 的範圍，而且細孔的全容積在 $1.0 \sim 3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的範圍之活性碳粉末，係可特別有利地使用作為雙電層電容器的電極活性物質。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1.一種活性碳粉末，其係 BET 比表面積在 $1600 \sim 3000 \text{m}^2/\text{g}$ 的範圍，平均細孔直徑在 $2.0 \sim 4.0 \text{nm}$ 的範圍，而且細孔的全容積在 $1.0 \sim 3.0 \text{cm}^3/\text{g}$ 的範圍。

2.如申請專利範圍第 1 項之活性碳粉末，其中 BET 比表面積在 $2100 \sim 3000 \text{m}^2/\text{g}$ 的範圍。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之活性碳粉末，其中平均細孔直徑在 $2.2 \sim 2.8 \text{nm}$ 的範圍。

4.如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之活性碳粉末，其中細孔的全容積在 $1.1 \sim 2.5 \text{cm}^3/\text{g}$ 的範圍。

5.如申請專利範圍第 1 項之活性碳粉末，其平均縱橫比為 2 以下。

6.如申請專利範圍第 1 項之活性碳粉末，其平均粒徑在 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 的範圍。

7.一種雙電層電容器，其係由正極、負極與電解液所組成的雙電層電容器，其中正極及負極中的至少一者含有如申請專利範圍第 1 項之活性碳粉末。

8.一種如申請專利範圍第 1 項之活性碳粉末之製造方法，其包含：

將醋酸纖維素加熱以使其碳化之碳化步驟，

將碳化步驟所得之碳化物，以比在碳化步驟中使醋酸纖維素碳化時的溫度還高 50°C 以上的溫度進行加熱，使殘留在碳化物的醋酸成分揮發而去除之醋酸去除步驟，而且

將經醋酸去除步驟去除醋酸的碳化物活化處理之活化

步驟。

9.如申請專利範圍第 8 項之活性碳粉末之製造方法，其中於碳化步驟中，在磷化合物的存在下加熱醋酸纖維素而使其碳化。

10.如申請專利範圍第 9 項之活性碳粉末之製造方法，其中醋酸纖維素含有磷化合物，以磷量計為 0.1～5.0 質量%的範圍。

11.如申請專利範圍第 9 項之活性碳粉末之製造方法，其中醋酸纖維素係實質上不含有磷化合物的醋酸纖維素與含有磷化合物的醋酸纖維素之混合物。

12.如申請專利範圍第 9 項之活性碳粉末之製造方法，其中將醋酸纖維素與磷化合物的混合物加熱，而使醋酸纖維素碳化。

13.如申請專利範圍第 8 或 9 項之活性碳粉末之製造方法，其中於碳化步驟中，在惰性氣體環境下以 250～350℃的溫度加熱醋酸纖維素而使其碳化。

14.如申請專利範圍第 8 或 9 項之活性碳粉末之製造方法，其中於醋酸去除步驟中，在惰性氣體環境下以 380～700℃的溫度加熱碳化物。

15.如申請專利範圍第 8 或 9 項之活性碳粉末之製造方法，其中於活化步驟中，在選自由二氧化碳氣體、水蒸氣、氧氣、氯化氫氣體、氮氣及空氣所成之群組中的氣體環境下，以 800～1100℃的溫度加熱碳化物。

圖 1

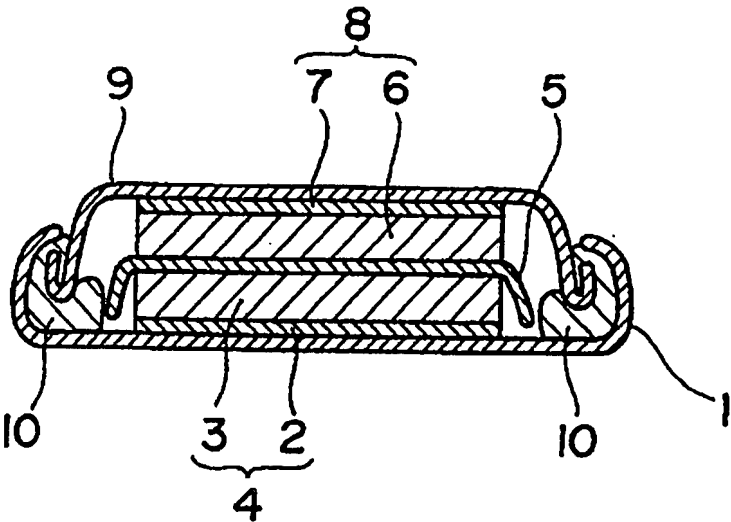
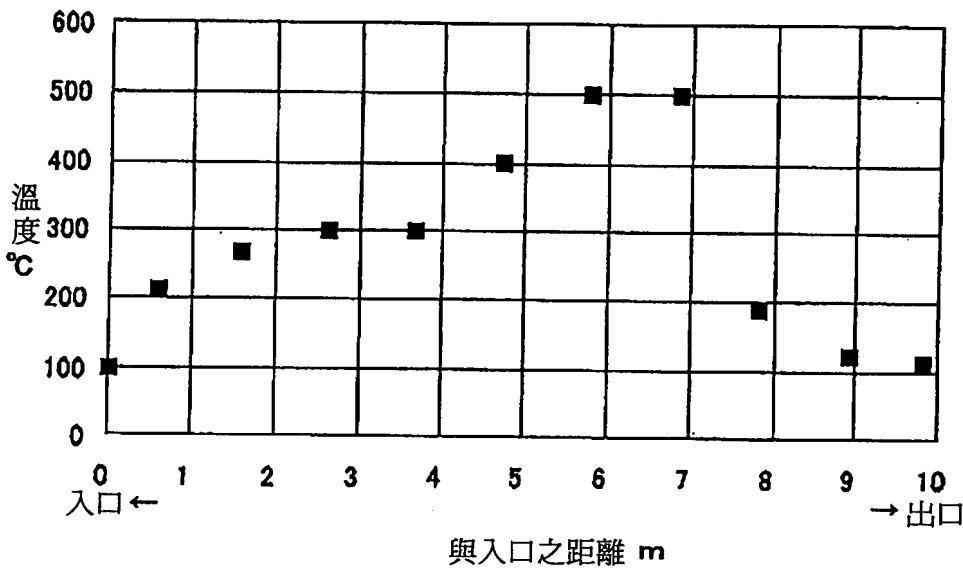


圖 2



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1：正極容器
- 2：正極集電體
- 3：正極活性物質薄片
- 4：正極薄片
- 5：隔板
- 6：負極活性物質薄片
- 7：負極集電體
- 8：負極薄片
- 9：負極容器
- 10：墊圈

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無