

(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
2018年1月18日(18.01.2018)



(10) 国際公開番号

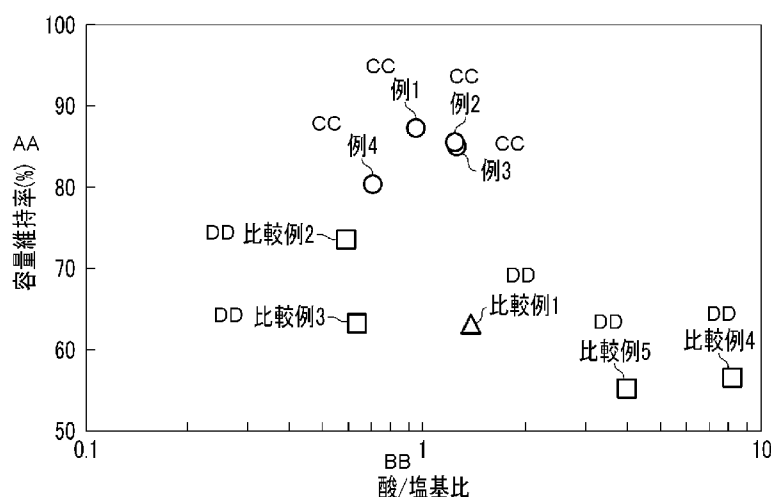
WO 2018/012504 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 11/24 (2013.01) H01G 11/32 (2013.01)
C01B 32/348 (2017.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01G 11/06 (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/025292
- (22) 国際出願日: 2017年7月11日(11.07.2017)
- (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 2016-140356 2016年7月15日(15.07.2016) 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7800番地 Shizuoka (JP).
- (72) 発明者: 松村 祐宏 (MATSUMURA, Yuko); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP).
久米 哲也 (KUME, Tetsuya); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 蔵田 昌俊, 外 (KURATA, Masatoshi et al.); 〒1050014 東京都港区芝三丁目23番1号 セレスティン芝三井ビルディング11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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: ELECTRICITY STORAGE DEVICE AND CARBON MATERIAL USED FOR SAME

(54) 発明の名称: 蓄電デバイス及びそれに使用する炭素材料

〔図3〕



AA Capacity retention rate (%)
BB Acid/base ratio
CC Example
DD Comparative example

(57) Abstract: Provided is an electricity storage device which is capable of retaining a sufficient capacity even in cases where the electricity storage device is used in a low temperature environment. A carbon material according to the present invention is used for an electrode of this electricity storage device, and is configured such that: the volume of mesopores is 0.3 mL/g or more; and the molar ratio of acidic functional groups to basic functional groups is within the range of from 0.7 to 2.0.

〔続葉有〕



WO 2018/012504 A1

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, 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)）

(57) 要約：低温環境下で使用した場合にも十分な容量を維持し得る蓄電デバイスを提供する。本発明の炭素材料は、蓄電デバイスの電極に使用する炭素材料であって、メソ孔の容積が0.3 mL/g以上であり、塩基性官能基に対する酸性官能基のモル比が0.7乃至2.0の範囲内にある。

明 細 書

発明の名称：蓄電デバイス及びそれに使用する炭素材料

技術分野

[0001] 本発明は、蓄電デバイス及びそれに使用する炭素材料に関する。

背景技術

[0002] 炭素材料は、リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタ、及びハイブリッドキャパシタ等の蓄電デバイスの電極に使用されることがある。

[0003] リチウムイオン二次電池は、リチウム金属酸化物を主成分とした正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料を主成分とした負極と、それらの間に介在した非水電解液とを含んでいる（例えば、特開平9-17446号を参照）。リチウムイオン二次電池は、正極及び負極の一方に吸蔵されたりリチウムイオンが、正極及び負極の他方へ移動することにより充放電を行う。リチウムイオン二次電池には、エネルギー密度が高いなどの特徴がある。

[0004] 電気二重層キャパシタは、活性炭を主成分とした一对の分極性電極と、それらの間に介在した非水電解液とを含んでいる（例えば、特開2000-233915号、特開2002-104816号、及び特開2007-302512号を参照）。電気二重層キャパシタでは、一对の分極性電極と非水電解液とのそれぞれの界面に電気二重層が形成され、この電気二重層へのイオンの吸着・脱着現象を利用して充放電を行う。電気二重層キャパシタには、大電流での急速充放電が可能であるなどの特徴がある。

[0005] ハイブリッドキャパシタは、一对の電極を有し、一方の電極の近傍に電気二重層を形成し、他方の電極において酸化還元反応を生じさせるキャパシタである（例えば、特開2008-130890号を参照）。ハイブリッドキャパシタの一例として、リチウムイオンキャパシタが知られている。リチウムイオンキャパシタは、電気二重層キャパシタの分極性電極からなる正極とリチウムイオン二次電池の負極とを組み合わせたキャパシタである。リチウムイオンキャパシタは、リチウムイオン二次電池の特徴と電気二重層キャパ

シタの特徴とを併せ持つものであり、近年、注目を集めている。

発明の概要

[0006] リチウムイオンキャパシタなどの蓄電デバイスは、低温環境下で使用した場合、常温環境下で使用した場合と比較して、容量が大きく低下することがある。

本発明の目的は、低温環境下で使用した場合にも十分な容量を維持し得る蓄電デバイスを提供することにある。

[0007] 本発明の第1側面によると、蓄電デバイスの電極に使用する炭素材料であって、メソ孔の容積が 0.3 mL/g 以上であり、塩基性官能基に対する酸性官能基のモル比が 0.7 乃至 2.0 の範囲内にある炭素材料が提供される。

[0008] 本発明の第2側面によると、互いから離間した一对の電極と、それら電極間に介在した非水電解液とを備え、前記一对の電極の少なくとも一方は第1側面に係る炭素材料を含んだ蓄電デバイスが提供される。

[0009] 本発明によると、低温環境下で使用した場合にも十分な容量を維持し得る蓄電デバイスが提供される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一態様に係る蓄電デバイスを概略的に示す断面図。

[図2]メソ孔の容積と容量維持率との関係の一例を示すグラフ。

[図3]塩基性官能基に対する酸性官能基のモル比と容量維持率との関係の一例を示すグラフ。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に、図面を参照しながら、本発明の実施形態を説明する。

図1は、本発明の一態様に係る蓄電デバイスを概略的に示す断面図である。

[0012] 図1に示す蓄電デバイス1は、リチウムイオンキャパシタである。この蓄電デバイス1は、一对の電極2a及び2bと、集電体3a及び3bと、セパレータ4と、非水電解液5とを含んでいる。これらは、図示しない容器に収

容されている。

[0013] 電極 2 a は、正極である。電極 2 a は、電気二重層キャパシタの分極性電極に相当している。

[0014] 電極 2 a は、正極活物質として炭素材料 C M a を含んでいる。炭素材料 C M a は、以下に説明する特徴を有している活性炭である。

[0015] 即ち、この炭素材料 C M a は、メソ孔の容積が 0.3 mL/g 以上である。このメソ孔の容積は、 0.35 mL/g 以上であることが好ましく、 0.4 mL/g 以上であることがより好ましい。メソ孔の容積が小さいと、低温環境下で使用した場合にも十分な容量を維持し得る蓄電デバイスを実現できない可能性がある。なお、メソ孔の容積に上限値はないが、一例によれば、メソ孔の容積は 0.6 mL/g 以下である。

[0016] ここで、「メソ孔」は、細孔直径が 2 乃至 50 nm の範囲内にある細孔である。また、「メソ孔の容積」は、2 乃至 50 nm の細孔直径区間に亘って得られる累積細孔容積である。そして、累積細孔容積は、以下の方法によって得られる細孔分布曲線から求められる値である。

[0017] 先ず、 77.4 K （窒素の沸点）の窒素ガス中で、窒素ガスの圧力 P (mmHg) を徐々に高めながら、各圧力 P で、炭素材料の窒素ガス吸着量 (c (cc/g)) を測定する。次いで、圧力 P (mmHg) を窒素ガスの飽和蒸気圧 P_0 (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。その後、この吸着等温線から、B J H (Barrette-Joyner-Halenda) 法に従って細孔分布を求める。このようにして、細孔分布曲線が得られる。なお、B J H 法は、例えば、「J. Am. Chem. Soc. (1951), 73, 373-380」などに記載されている。

[0018] また、この炭素材料 C M a は、以下に説明する特徴を更に有している。即ち、この炭素材料 C M a は、塩基性官能基に対する酸性官能基のモル比が 0.7 乃至 2.0 の範囲内にある。このモル比は、0.8 以上であることが好ましく、1 よりも大きいことがより好ましい。また、このモル比は、1.8

以下であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましい。このモル比が小さすぎるか又は大きすぎる場合、低温環境下で使用した場合にも十分な容量を維持し得る蓄電デバイスを実現できない可能性がある。

[0019] ここで、「塩基性官能基に対する酸性官能基のモル比」は、以下の方法によって求められる値である。

[0020] 先ず、酸性官能基の量及び塩基性官能基の量を、Boehm法によって求める。

酸性官能基の量を求めるに当たっては、先ず、炭素材料C Maを115℃の温度で1時間以上加熱することにより乾燥させる。次に、乾燥後の炭素材料C Maを2.000 g量り、これを濃度が0.1 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液20 mLと混合し、得られた混合液を30分間に亘って攪拌する。次いで、この混合液から炭素材料C Maをろ別して、ろ液を得る。その後、ろ液を5 mL量り取り、これに、指示薬として1 g/Lの濃度でメチルオレンジを含んだ水溶液を添加し、この混合液の色が変化するまで濃度が0.05 mol/Lの塩酸を滴下する。上記の混合液の色が変化するまでに要した塩酸の量から、酸性官能基の量を求める。

[0021] また、塩基性官能基の量を求めるに当たっては、先ず、炭素材料C Maを115℃の温度で1時間以上加熱することにより乾燥させる。次に、乾燥後の炭素材料C Maを2.000 g量り、これを濃度が0.05 mol/Lの塩酸20 mLと混合し、得られた混合液を30分間に亘って攪拌する。次いで、この混合液から炭素材料C Maをろ別して、ろ液を得る。その後、ろ液を5 mL量り取り、これに、指示薬として10 g/Lの濃度でフェノールフタレインを含んだ水溶液を添加し、この混合液の色が消えるまで濃度が0.05 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液を滴下する。上記の混合液の色が消えるまでに要した水酸化ナトリウム水溶液の量から、塩基性官能基の量を求める。

[0022] 次に、以上のようにして得られた酸性官能基及び塩基性官能基の量から、塩基性官能基に対する酸性官能基のモル比を求める。

- [0023] この炭素材料C M aの酸性官能基の量は、一例によれば0.10乃至0.9 mmol/gの範囲内にあり、他の例によれば0.01乃至1.0 mmol/gの範囲内にある。また、この炭素材料C M aの塩基性官能基の量は、一例によれば0.1乃至0.6 mmol/gの範囲内にあり、他の例によれば0.01乃至0.8 mmol/gの範囲内にある。
- [0024] この炭素材料C M aの比表面積は、好ましくは1500 m²/g以上であり、より好ましくは2000乃至3000 m²/gの範囲内にあり、更に好ましくは2200乃至2800 m²/gの範囲内にある。比表面積の大きな炭素材料C M aを電極材料に用いると、蓄電デバイスのエネルギー密度が高まる傾向にある。ここで、「比表面積」は、窒素BET (Brunauer, Emmet and Teller) 法により求めた比表面積、即ち、BET比表面積を意味している。この窒素BET法に基づく比表面積は、以下の方法により求めることができる。
- [0025] 先ず、77 K (窒素の沸点) の窒素ガス中で、窒素ガスの圧力P (mmHg) を徐々に高めながら、各圧力Pで、炭素材料C M aの窒素ガス吸着量 (mL/g) を測定する。次いで、圧力P (mmHg) を窒素ガスの飽和蒸気圧P₀ (mmHg) で除した値を相対圧力P/P₀として、各相対圧力P/P₀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。次いで、この窒素吸着等温線とBET式とからBETプロットを算出し、このBETプロットを利用して比表面積を得る。なお、BETプロットの算出には、BET多点法を用いる。
- [0026] この比表面積の測定には、例えば、Quantachrome社製のQuadrasorb SIを使用することができる。この場合、先ず、炭素材料C M aを、115℃の温度で1時間以上加熱することにより乾燥させる。次に、乾燥後の炭素材料C M aを0.015 g量り取り、これを上記装置に設置する。その後、これを、真空下、200℃で3時間に亘って乾燥させ、その後、77 Kにおける窒素ガス吸着量の測定を行う。そして、これによって得られる吸着等温線データのうち相対圧力が0.1以下の範囲を用いたBET法により、比表面積を算出する。

[0027] この炭素材料C M aの全細孔容積は、好ましくは 0.7 mL/g 以上であり、より好ましくは 1.1 mL/g 以上である。全細孔容積が小さい場合、メソ孔の容積を大きくすることが難しい。この全細孔容積に上限値はないが、全細孔容積は、例えば 3.0 mL/g 以下である。なお、この全細孔容積は、上記の温度 77 K で測定した窒素吸着等温線において、相対圧力 P/P_0 が 1.0 のときの窒素吸着量から算出した値である。

[0028] この炭素材料C M aのミクロ孔の容積は、一例によれば 0.7 乃至 1.1 mL/g の範囲内であり、他の例によれば 0.01 乃至 1.5 mL/g の範囲内にある。なお、「ミクロ孔」は、細孔直径が 2 nm 未満の細孔である。また、「ミクロ孔の容積」は、 2 nm 未満の細孔直径区間に亘って得られる累積細孔容積である。そして、累積細孔容積は、上述した方法によって得られる細孔分布曲線から求められる値である。

[0029] この炭素材料C M aの平均粒径は、好ましくは 0.5 乃至 $5.0 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、より好ましくは 1.5 乃至 $4.0 \mu\text{m}$ の範囲内にある。平均粒径が小さな炭素材料C M aは、蓄電デバイスの電極密度を高めるうえで有利である。但し、平均粒径が過剰に小さいと、イオンの移動が妨げられる可能性がある。

[0030] なお、「平均粒径」は、レーザ回折・散乱法によって求めた粒度分布において、体積積算値が 50% となる粒径を意味している。レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置としては、株式会社堀場製作所製 LA 750等を使用することができる。測定サンプルとしては、炭素材料を水中に分散させたものを用いる。

[0031] 上述した炭素材料C M aは、例えば、以下の方法により得られる。

まず、原料としての炭素材料を準備する。この原料炭としては、例えば、石炭を使用する。

[0032] 次に、この原料炭を一次粉碎に供する。この一次粉碎は、例えば、一次粉碎品の平均粒径が 10 乃至 $150 \mu\text{m}$ の範囲内になるように行う。

[0033] 次に、一次粉碎品を賦活処理に供する。具体的には、一次粉碎品と賦活

剤とを混合する。そして、この混合物を、窒素雰囲気下、比較的低い温度で焼成する。賦活剤としては、例えば、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物を使用する。また、焼成温度は、好ましくは400乃至700℃の範囲内とし、より好ましくは450乃至650℃の範囲内とする。この賦活処理により、十分な比表面積を有している活性炭が得られる。なお、焼成をより高い温度で行った場合、最終製品としての炭素材料C M aにおいて、比表面積が不十分となる可能性がある。

[0034] 続いて、この活性炭を酸洗浄処理に供する。この酸洗浄処理には、例えば、硝酸水溶液又はヨウ化水素酸を使用する。この酸洗浄処理により、活性炭からアルカリを除去する。なお、酸洗浄処理に硝酸水溶液を使用すると、場合によっては、炭素材料C M aに微量のアンモニウムイオンが残留する。また、酸洗浄処理にヨウ化水素酸を使用すると、場合によっては、炭素材料C M aに微量のヨウ素が残留する。

[0035] 続いて、酸洗浄処理後の活性炭を水洗浄処理に供する。水洗浄処理により、活性炭に残留している酸を除去する。

[0036] 次に、水洗浄処理後の活性炭を乾燥処理に供する。更に、乾燥処理後の活性炭を、二次粉碎処理に供する。二次粉碎処理は、例えば、二次粉碎品の平均粒径が2.0乃至4.0 μm の範囲内になるように行う。

[0037] その後、二次粉碎品を、熱処理に供する。この熱処理は、還元性雰囲気下、比較的低い温度で行う。還元性雰囲気は、例えば、水素を窒素で希釈した雰囲気である。熱処理温度は、好ましくは600乃至700℃の範囲内とする。熱処理温度が低すぎると、最終製品としての炭素材料C M aにおいて、塩基性官能基に対する酸性官能基のモル比が過剰に大きくなる。また、熱処理温度が高すぎると、最終製品としての炭素材料C M aにおいて、塩基性官能基に対する酸性官能基のモル比が不十分となる。

以上のようにして、上述した特徴を有する炭素材料C M aを得る。

[0038] 電極2 aは、導電助剤、バインダ及び増粘剤などの他の成分を更に含むことができる。導電助剤は、例えば、カーボンブラックである。バインダは、

例えば、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）又はポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）である。増粘剤は、例えば、カルボキシメチルセルロースである。電極２ａにおいて、活性炭以外の成分が占める割合は、一例によれば５乃至２０質量％の範囲内にあり、他の例によれば３乃至３０質量％の範囲内にある。

[0039] 電極２ｂは、負極である。電極２ｂは、電極２ａと向き合っている。電極２ｂは、リチウムイオン二次電池の負極に相当している。

[0040] 電極２ｂは、負極活物質として炭素材料ＣＭｂを含んでいる。炭素材料ＣＭｂは、リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素材料、例えば、黒鉛である。炭素材料ＣＭｂとしては、非晶質炭素を使用してもよい。また、負極活物質として、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）を使用してもよい。

[0041] 電極２ｂは、導電助剤、バインダ及び増粘剤などの他の成分を更に含むことができる。導電助剤、バインダ及び増粘剤としては、例えば、電極２ａについて例示したものを使用することができる。

[0042] 集電体３ａ及び３ｂは、それぞれ、電極２ａ及び２ｂと接合されている。集電体３ａ及び３ｂは、電極２ａ及び２ｂを間に挟んで互いに向き合っている。集電体３ａ及び３ｂは、例えば、導電性材料からなる薄層である。導電性材料としては、例えば、アルミニウムを使用することができる。

[0043] セパレータ４は、電極２ａと電極２ｂとの間に位置しており、これらの短絡を防止する。セパレータ４は、例えば、絶縁体からなる多孔質シート又は不織布である。絶縁体は、例えば、セルロース系樹脂、ポリエチレン又はポリプロピレンである。セパレータ４は、単層構造を有していてもよく、多層構造を有していてもよい。

[0044] 非水電解液５は、電極２ａと電極２ｂとの間に並びに電極２ａ及び２ｂ内の隙間に存在している。非水電解液５は、例えば、電解質と有機溶媒とを含む溶液である。電解質は、例えば、ヘキサフルオロリン酸リチウム及びフッ化リチウムなどのリチウム塩である。有機溶媒は、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチル

カーボネート、ジエチルカーボネート、又はそれらの１以上を含んだ混合物である。

[0045] この蓄電デバイス１は、低温環境下で使用した場合にも十分な容量を維持し得る。本発明者らは、その理由を以下のように考えている。

[0046] 非水電解液５では、リチウムイオンは溶媒和している。非水電解液５の温度環境を常温から低温へと変化させると、溶媒和イオンの半径は増大する。その結果、溶媒和イオンの移動は生じ難くなる。

[0047] この蓄電デバイス１では、セル電圧が例えば３．０Ｖ以下の範囲内では、充放電に伴って、正極である電極２aにおけるリチウムイオンの吸脱着を生じる。

[0048] 電極２aが含んでいる炭素材料C M aに、電子供与性である塩基性官能基が過剰に存在していると、リチウムイオンは塩基性官能基によって強く吸着され、炭素材料C M aからの脱離が困難になる。また、上記の通り、低温環境下では、溶媒和イオンの移動を生じ難い。そのため、電極２aの近傍に存在している溶媒和イオンは、炭素材料C M aからのリチウムイオンの脱離を妨げ、塩基性官能基によって強く吸着されているリチウムイオンは、炭素材料C M aによる他のリチウムイオンの吸着を妨げる。それ故、電極２aが含んでいる炭素材料C M aに、塩基性官能基が過剰に存在していると、温度環境を常温から低温へ変化させた場合に、容量が大幅に減少する。

[0049] また、電極２aが含んでいる炭素材料C M aに、電子吸引性である酸性官能基が過剰に存在していると、酸性官能基は、炭素材料C M aによるリチウムイオンの吸着を阻害する。上記の通り、低温環境下では、溶媒和イオンの移動を生じ難いため、炭素材料C M aによるリチウムイオンの吸着は更に生じ難くなる。それ故、電極２aが含んでいる炭素材料C M aに、酸性官能基が過剰に存在していると、温度環境を常温から低温へ変化させた場合に、容量が大幅に減少する。

[0050] 上記の蓄電デバイス１で使用している炭素材料C M aは、塩基性官能基に対する酸性官能基のモル比が上述した範囲内にある。それ故、この蓄電デバ

イス 1 は、塩基性官能基及び酸性官能基の一方が過剰に存在していることに起因した上記問題を生じ難いと考えられる。

[0051] 蓄電デバイス 1 について上述した技術は、リチウムイオンキャパシタ以外の蓄電デバイスへ適用することも可能である。例えば、上述した技術は、電気二重層キャパシタへ適用してもよい。この場合、電極 2 a について上述した構造は、一方の分極性電極へのみ適用してもよいが、双方の分極性電極へ適用することが好ましい。なお、蓄電デバイス 1 について上述した事項、例えば、材料、数値範囲、及び構造は、リチウムイオンキャパシタ以外の蓄電デバイスへも適用される。

[0052] 以下に、本発明の例を記載する。

<例 1>

炭素材料を、以下に記載する方法により製造した。

[0053] 先ず、炭素材料の原料として石炭を準備し、この石炭を一次粉砕処理に供した。具体的には、この石炭を、平均粒径が $100\ \mu\text{m}$ 程度になるまで一次粉砕した。この一次粉砕には、ダルトン社製のアトマイザー A11W-5 を使用した。

[0054] 次に、この一次粉砕品を賦活処理に供した。先ず、具体的には、100 質量部の一次粉砕品と 320 質量部の粉末状水酸化カリウムとを混合した。次いで、この混合物を、窒素雰囲気下で焼成した。この焼成においては、昇温速度を $2^\circ\text{C}/\text{分}$ とし、温度が 600°C に達してからこの温度に 10 時間維持した。また、焼成には、美濃窯業社製の昇降式焼成炉を使用した。この賦活処理により、活性炭を得た。

[0055] 次いで、この活性炭を、酸洗浄処理及び水洗浄処理に供した。具体的には、この活性炭を 0.1 N の硝酸で一晩洗浄した。続いて、活性炭を純水で洗浄した。

[0056] 次に、活性炭をろ別し、これを乾燥処理に供した。具体的には、活性炭を、 110°C で 24 時間に亘って乾燥させた。

[0057] 次いで、乾燥後の活性炭を、二次粉砕処理に供した。具体的には、粉砕後

の活性炭を、平均粒径が $3\text{ }\mu\text{m}$ になるまで粉砕した。二次粉砕処理には、ユーラステクノ社製の連続粉砕機を使用した。

[0058] その後、二次粉砕品を熱処理に供した。この熱処理は、3体積%の濃度で水素を含んだ窒素と水素との混合ガス雰囲気下で行った。この熱処理においては、昇温速度を $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とし、温度が 700°C に達してからこの温度に5時間維持した。また、焼成には、美濃窯業社製の昇降式焼成炉を使用した。

以上のようにして、炭素材料を得た。

[0059] 次に、この炭素材料を、 110°C で2時間に亘って真空乾燥させた。次いで、82質量部の炭素材料と、9質量部のカーボンブラックと、9質量部のポリフッ化ビニリデンとを溶媒に加え、これを攪拌することによりスラリーを調製した。続いて、このスラリーを集電体上へ塗布し、塗膜を 110°C で乾燥させた。集電体としては、アルミニウム箔を使用した。以上のようにして、集電体と厚さが $50\text{ }\mu\text{m}$ の電極とからなる積層体を得た。

[0060] 次に、この積層体から、一辺が 5 cm の正形状を有している断片を2つ切り出した。そして、これら断片を用いてセルを製造した。具体的には、それら断片を、それらの電極が向き合うように、セパレータを間に挟んで貼り合わせた。セパレータとしては、厚さが $30\text{ }\mu\text{m}$ のセルローズ系セパレータを使用した。電解液としては、 1.5 M の濃度でヘキサフルオロリン酸リチウムを含んだプロピレンカーボネート溶液を使用した。

[0061] <例2>

熱処理において最高到達温度を 700°C とする代わりに 650°C としたこと以外は、例1と同様の方法により炭素材料を製造した。この炭素材料を用いたこと以外は、例1と同様の方法によりセルを製造した。

[0062] <例3>

熱処理において最高到達温度を 700°C とする代わりに 600°C としたこと以外は、例1と同様の方法により炭素材料を製造した。この炭素材料を用いたこと以外は、例1と同様の方法によりセルを製造した。

[0063] <例4>

酸洗浄処理において0.1 N硝酸を使用する代わりに0.1 Nヨウ化水素酸を使用し、熱処理において最高到達温度を700℃とする代わりに650℃としたこと以外は、例1と同様の方法により炭素材料を製造した。この炭素材料を用いたこと以外は、例1と同様の方法によりセルを製造した。

[0064] <比較例1>

炭素材料として、関西熱化学社製のアルカリ賦活性炭MSP-20を準備した。この炭素材料を用いたこと以外は、例1と同様の方法によりセルを製造した。

[0065] <比較例2>

賦活処理において最高到達温度を600℃とする代わりに750℃とし、熱処理において最高到達温度を700℃とする代わりに800℃としたこと以外は、例1と同様の方法により炭素材料を製造した。この炭素材料を用いたこと以外は、例1と同様の方法によりセルを製造した。

[0066] <比較例3>

熱処理において最高到達温度を700℃とする代わりに800℃としたこと以外は、例1と同様の方法により炭素材料を製造した。この炭素材料を用いたこと以外は、例1と同様の方法によりセルを製造した。

[0067] <比較例4>

熱処理において最高到達温度を700℃とする代わりに400℃としたこと以外は、例1と同様の方法により炭素材料を製造した。この炭素材料を用いたこと以外は、例1と同様の方法によりセルを製造した。

[0068] <比較例5>

熱処理において最高到達温度を700℃とする代わりに500℃としたこと以外は、例1と同様の方法により炭素材料を製造した。この炭素材料を用いたこと以外は、例1と同様の方法によりセルを製造した。

[0069] <評価>

例1乃至4及び比較例1乃至5において製造した炭素材料の各々について、上述した方法により、比表面積、全細孔容積、ミクロ孔容積、メソ孔容積

、酸性官能基量、塩基性官能基量、及び、塩基性官能基に対する酸性官能基のモル比を求めた。

[0070] また、例 1 乃至 4 及び比較例 1 乃至 5 において製造したセルの各々について、 25°C 及び -20°C における静電容量を測定した。

[0071] 具体的には、充放電装置として、北斗電工社製の HJ-1001SD8 を使用した。セルは、静電容量の測定に先立ち、恒温槽内に収容し、 25°C で 1 時間以上放置した。そして、セルを上記装置に設置し、先ず、セルを、 2 mA/cm^2 の定電流でセル電圧が 3.8 V になるまで充電した。充電を完了してからセルを 10 分間放置し、その後、セルを、 2 mA/cm^2 の定電流でセル電圧が 2.2 V になるまで放電させた。そして、エネルギー容量から、 25°C における静電容量を算出した。

[0072] また、セルの温度を 25°C から -20°C へ変更したこと以外は上記と同様の方法により、 -20°C における静電容量を算出した。

[0073] 結果を、以下の表 1 並びに図 2 及び図 3 に纏める。

表 1 における「酸／塩基比」は、塩基性官能基に対する酸性官能基のモル比を表している。また、表 1 における「容量維持率」は、 25°C における静電容量に対する -20°C における静電容量の比を表している。

[0074] 図 2 は、メソ孔の容積と容量維持率との関係の一例を示すグラフである。図 2 のグラフにおいて、横軸はメソ孔の容積であり、縦軸は容量維持率である。

[0075] 図 3 は、塩基性官能基に対する酸性官能基のモル比と容量維持率との関係の一例を示すグラフである。図 4 のグラフにおいて、横軸は酸／塩基比であり、縦軸は容量維持率である。

[0076]

[表1]

表 1

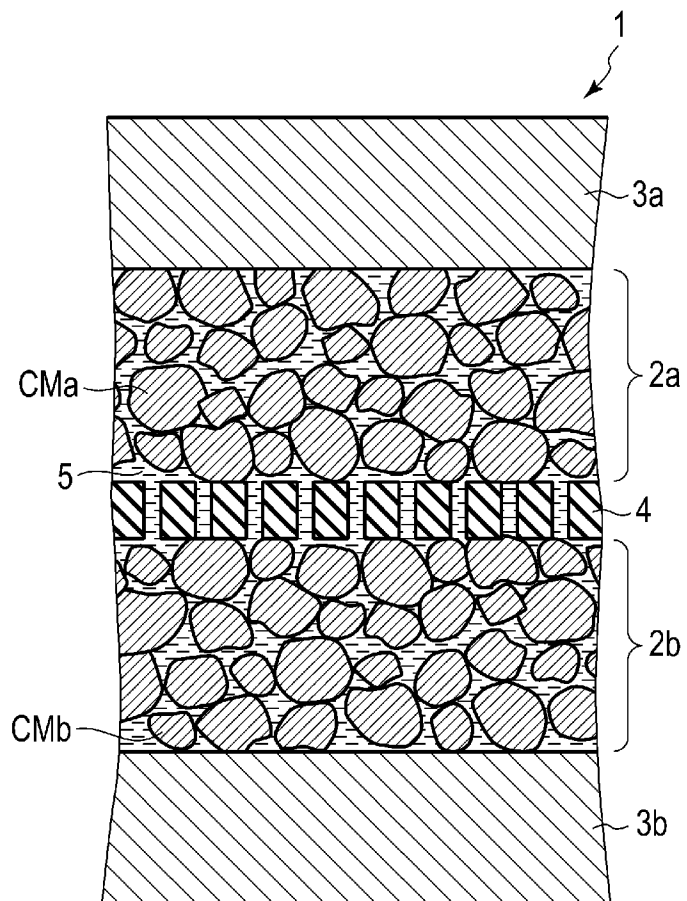
	炭素材料							セル		
	比表面積 (mL/g)	全細孔 容積 (mL/g)	ミクロ孔 容積 (mL/g)	メソ孔 容積 (mL/g)	酸性 官能基 (mmol/g)	塩基性 官能基 (mmol/g)	酸/塩基比	静電容量 @25°C (F/mL)	静電容量 @-20°C (F/mL)	容量 維持率 (%)
例 1	2551	1.41	0.93	0.48	0.38	0.40	1.0	53	46	87
例 2	2620	1.37	0.89	0.47	0.50	0.40	1.3	53	45	85
例 3	2659	1.38	0.93	0.45	0.49	0.39	1.2	53	46	86
例 4	2390	1.17	0.87	0.30	0.38	0.53	0.7	49	39	80
比較例 1	2187	0.96	0.83	0.13	0.54	0.39	1.4	59	37	63
比較例 2	2099	1.01	0.78	0.23	0.24	0.40	0.6	48	35	73
比較例 3	2535	1.15	0.99	0.15	0.28	0.45	0.6	55	35	63
比較例 4	2714	1.41	0.94	0.47	0.80	0.10	8.3	72	41	56
比較例 5	2618	1.32	0.91	0.41	0.82	0.20	4.0	72	40	55

[0077] 表 1 並びに図 2 及び図 3 に示すように、メソ孔の容積が 0.3 mL/g 以上であり、且つ、酸/塩基比が 0.7 乃至 2.0 の範囲内にある場合に、高い容量維持率を達成することができた。

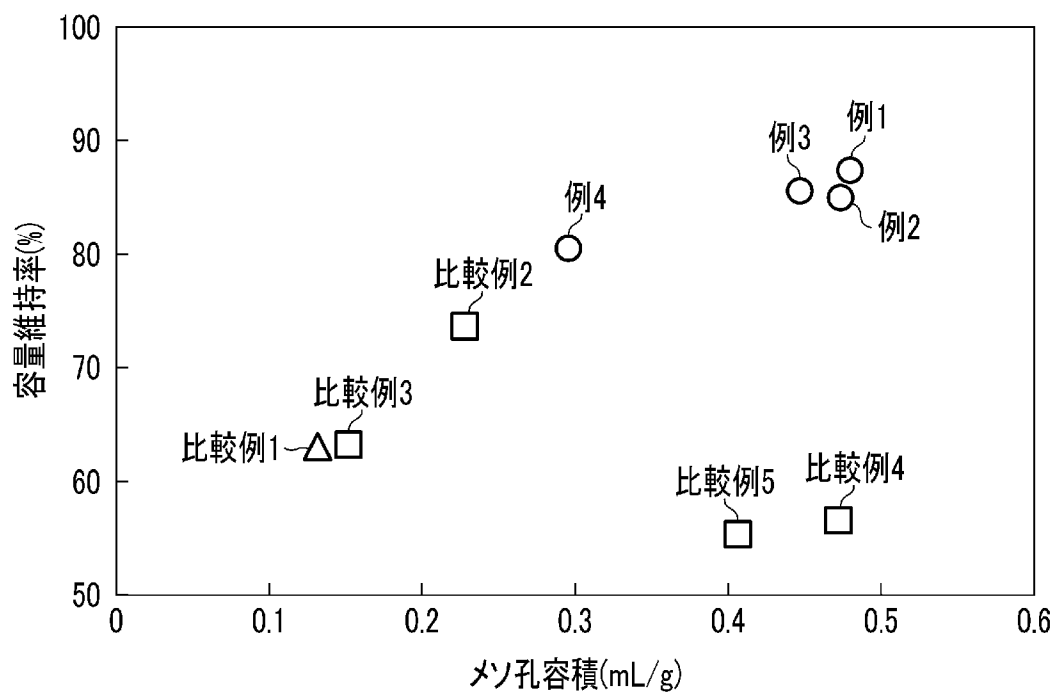
請求の範囲

- [請求項1] 蓄電デバイスの電極に使用する炭素材料であって、メソ孔の容積が 0.3 mL/g 以上であり、塩基性官能基に対する酸性官能基のモル比が 0.7 乃至 2.0 の範囲内にある炭素材料。
- [請求項2] 互いから離間した一对の電極と、それら電極間に介在した非水電解液とを備え、前記一对の電極の少なくとも一方は、請求項1に記載の炭素材料を含んだ蓄電デバイス。
- [請求項3] リチウムイオンキャパシタである請求項2に記載の蓄電デバイス。

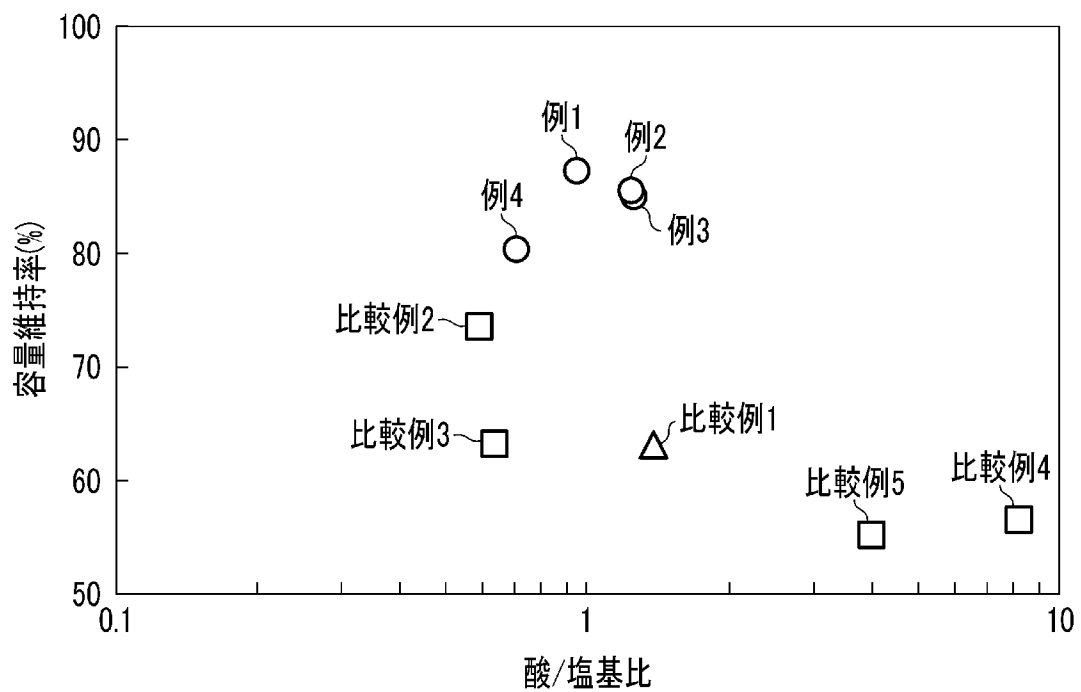
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/025292

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G11/24(2013.01)i, C01B32/348(2017.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/32(2013.01)i, H01M4/587(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01G11/24, C01B32/348, H01G11/06, H01G11/32, H01M4/587

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	WO 2014/156892 A1 (JSR Corp.), 02 October 2014 (02.10.2014), table 1 & JP 14-156892 A1 & US 2016/0006034 A1 table 1 & EP 2980817 A1 & KR 10-2015-0109414 A & CN 105190812 A	1-3
A	WO 2008/053919 A1 (Kuraray Chemical Co., Ltd.), 08 May 2008 (08.05.2008), table 2 & JP 8-53919 A1	1-3
A	JP 2004-067498 A (Kashima Oil Co., Ltd.), 04 March 2004 (04.03.2004), table 2 (Family: none)	1-3

☒ 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
29 September 2017 (29.09.17)

Date of mailing of the international search report
10 October 2017 (10.10.17)

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/JP2017/025292

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-047613 A (Kuraray Chemical Co., Ltd.), 12 February 2004 (12.02.2004), table 1 (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01G11/24(2013.01)i, C01B32/348(2017.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/32(2013.01)i,
H01M4/587(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01G11/24, C01B32/348, H01G11/06, H01G11/32, H01M4/587

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	WO 2014/156892 A1 (JSR株式会社) 2014.10.02, 表1 & JP 14-156892 A1 & US 2016/0006034 A1, 表1 & EP 2980817 A1 & KR 10-2015-0109414 A & CN 105190812 A	1-3
A	WO 2008/053919 A1 (クラレケミカル株式会社) 2008.05.08, 表2 & JP 8-53919 A1	1-3
A	JP 2004-067498 A (鹿島石油株式会社) 2004.03.04, 表2 (ファミリーなし)	1-3

☑ 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

29.09.2017

国際調査報告の発送日

10.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

小池 秀介

5 D

3662

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-047613 A (クラレケミカル株式会社) 2004. 02. 12, 表 1 (ファミリーなし)	1 - 3