

(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8月30日(30.08.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/155647 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 32/354 (2017.01) H01G 11/42 (2013.01)
H01G 11/24 (2013.01) H01G 11/86 (2013.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/006783

(22) 国際出願日: 2018年2月23日(23.02.2018)

(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 2017-035318 2017年2月27日(27.02.2017) JP

(71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6
2 1 番地 Okayama (JP).

(72) 発明者: 小林 祥平 (KOBAYASHI, Shohei);
〒7100801 岡山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地
の 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 松島
基実(MATSUSHIMA, Motomi); 〒7100801 岡山
県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会
社クラレ内 Okayama (JP). 奥野 壮敏(OKUNO,
Taketoshi); 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 2 0 4
5 番地の 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
岩崎 秀治(IWASAKI, Hideharu); 〒7100801 岡
山県倉敷市酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式
会社クラレ内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 鮫島 睦, 外 (SAMEJIMA, Mutsumi et
al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町
8 番 1 号 梅田阪急ビルオフィスタワー
青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: CARBONACEOUS MATERIAL, CARBONACEOUS MATERIAL-CONTAINING ELECTRODE MATERIAL FOR ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR, ELECTRODE FOR ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR, AND ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(54) 発明の名称: 炭素質材料、ならびに該炭素質材料を含有する電気二重層キャパシタ用電極材料、電気二重層キャパシタ用電極および電気二重層キャパシタ

(57) Abstract: The present invention pertains to a carbonaceous material having a specific surface area of 1,800-3,000 m²/g as measured by the BET method, and having a Raman spectrum having an R value of at least 1.2 and a G band half width of at least 70 cm⁻¹.

(57) 要約: 本発明は、BET法による比表面積が1,800 m²/g~3,000 m²/gであり、ラマンスペクトルによるR値が1.2以上であり、Gバンド半値幅が70 cm⁻¹以上である炭素質材料に関する。



WO 2018/155647 A1

明 細 書

発明の名称：

炭素質材料、ならびに該炭素質材料を含有する電気二重層キャパシタ用電極材料、電気二重層キャパシタ用電極および電気二重層キャパシタ

技術分野

[0001] 本発明は、炭素質材料に関するものである。また、本発明は、前記炭素質材料の製造方法、並びに、前記炭素質材料を含有する電気二重層キャパシタ用電極材料、電気二重層キャパシタ用電極、および電気二重層キャパシタに関するものである。

背景技術

[0002] 電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor) は、活性炭などの多孔質炭素電極内の細孔表面に形成されるイオンの吸着層、即ち電気二重層に電荷を蓄える蓄電デバイスであり、充電して繰り返し使うことができる。この電気二重層キャパシタは長寿命で高出力であるため、コンピュータのメモリのバックアップ電源や瞬間停電時のバックアップ電源として普及しており、最近では、鉄道車両に搭載した電力貯蔵システムやハイブリッド車の補助電源として急激に注目されている。

[0003] また近年、電気二重層キャパシタのエネルギー密度を改善すべく、活性炭電極だけでなくリチウムイオン二次電池の活物質を電極材料に活用したハイブリッドキャパシタが開発されている。このハイブリッドキャパシタの1つとしてリチウムイオンキャパシタがある。このリチウムイオンキャパシタは、正極に活性炭、負極にリチウムイオン電池負極用炭素材、電解液にリチウムイオン電池用有機系電解液がそれぞれ用いられる。

[0004] 電気二重層キャパシタは、電解液に浸漬した正極、負極それぞれの活性炭電極間に電源を繋いで電圧を印加することで充電される。充電時は電解質イオンが電極表面に吸着する。具体的には、正極では電解液中の陰イオンが、負極では電解液中の陽イオンがそれぞれ引きつけられ、電気二重層を形成す

る。この状態は電源が外されても維持され、化学反応を利用することなく蓄電状態を維持する。放電時には吸着していた陽イオンならびに陰イオンがそれぞれの電極から脱離する。このように、充放電の過程に、キャパシタ材料には何の変化も伴わないため、化学反応による発熱や劣化がなく、長寿命を保つことができる。

[0005] 電気二重層キャパシタは、一般的に二次電池に比べて、（１）高速での充放電、（２）サイクル寿命が長い、（３）電極や電解質に重金属を用いていないので環境に優しいといった特徴を有する。これらの特徴は、イオンの物理的吸脱離によって作動し、化学種の電子移動反応を伴わないことに由来する。

[0006] 電気二重層キャパシタの開発においては、例えば特許文献１に、炭素繊維織布に賦活処理を行ったあと、不活性ガス雰囲気下、７００～１０００℃で熱処理を行うことで、活性炭素繊維織布に吸着された水分や表面官能基を除去し、これにより、高耐電圧で、長期信頼性に優れた電気二重層キャパシタが得られることが開示されている。

[0007] また、特許文献２には、電解質溶液の分解が正極内部で発生する水分に起因する酸によって引き起こされると考え、活性炭分極性電極中に種々の制酸剤を添加した例が開示されている。

[0008] さらに、特許文献３には、発生した水分が電気分解することによって生じた水素イオンにより電解質溶液の分解が起きると考え、水素イオンと反応もしくは吸収することにより水素イオンを低減させる、例えばアルミニウム粉末を電極内部に添加する例が開示されている。

[0009] 特許文献４には、分極性電極の主成分である、炭素質材料の表面官能基を有機ケイ素化合物と反応させて化学結合でキャップすることにより、表面官能基によるガス発生や、電解質溶液との反応を抑制することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2003-209029号公報

特許文献2：特開2007-73810号公報

特許文献3：特開平10-106900号公報

特許文献4：特開2008-252062号公報

非特許文献

[0011] 非特許文献1：「次世代キャパシタ開発最前線」直井勝彦、西野敦監修、技術教育出版社、2009、P91およびP141

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 電気二重層キャパシタに蓄電されるエネルギー（E）は、充電電圧（V）の二乗と電気二重層容量（C）の積に比例するため（ $E = CV^2 / 2$ ）、エネルギー密度の改善には容量ならびに充電電圧の向上が有効である。電気二重層キャパシタの充電電圧は通常、2.5V程度に抑えられている。これは、3V以上の電圧で充電すると電極ならびに電解液の電気分解が始まることで容量が経時的に低下し、電気二重層キャパシタが劣化してしまうからであると考えられる。

[0013] 電気二重層キャパシタの経時劣化の原因は定かではないが、以下の機構が考えられる。電気二重層キャパシタ内部には、電解質溶液中の残存水分、組み立て時に混入する水分がある。また、電極層に使用した活性炭、導電補助剤、バインダーおよびセパレータ等の表面および内部に物理吸着水や化学結合型吸着水が存在する。これらの水分は、充放電を繰り返し行う間に、水として脱離し、電圧印加により電気分解し、ガスを発生するとともに、電解質の分解を引き起こし、分解物を生成する。これらの分解生成物は活性炭の表面を被覆したり、活性炭の細孔を閉塞したりすることによって、活性炭の表面積を低下させ、静電容量の低下を引き起こす。

電気二重層キャパシタに使用される活性炭が、吸着容量を上昇させるために大きな表面積を有していることから触媒作用を有しているため、電解質溶液の分解を避けるのは難しい。この触媒作用は活性炭表面の官能基によって

引き起こされるといわれている（非特許文献 1 参照）。

[0014] これらのことから、高耐電圧電気二重層キャパシタの開発には、水分の低減、分解生成物による活性炭の表面積低減の抑制、電解質溶液の分解の抑制が有効と考えられている。なお、これらの開発手法は、それぞれが独立しているものではなく、互いに関連していると考えられる。

[0015] 特許文献 1 に記載の電気二重層キャパシタにおいては、活性炭素繊維織布を不活性ガス雰囲気下において、700～1000℃で熱処理を行うことにより、活性炭素繊維織布に吸着された水分や表面官能基を除去することは可能である。しかしながら、除去後の活性炭素繊維織布は完全に除湿された状態で保管され、電気二重層キャパシタの組み立てを行わなければ、水分の再吸着や表面官能基の再導入が行われるという問題があり、実用的ではない。

[0016] また、特許文献 2 に記載の電気二重層キャパシタにおいては、制酸剤が場合によっては、電気二重層キャパシタの充放電時に分解したり電解液と反応したりするため、長期の使用において静電容量やエネルギー密度が経時的に低下するという問題がある。特許文献 3 に記載の電気二重層キャパシタにおいては、アルミニウムが電解質イオンと反応し、例えばフッ化アルミニウムなどが合成されることがある。フッ化アルミニウムは絶縁体であり、抵抗を上昇させてしまう可能性があり、あまり好ましいことではない。

[0017] さらに、特許文献 4 に記載の電気二重層キャパシタにおいては、有機ケイ素化合物を用いることにより、活性炭の表面官能基をキャップする方法は、製造条件によっては、表面官能基のキャップだけではなく、炭素質材料の細孔も閉塞し、これにより静電容量を経時的に低下させるという問題がある。

[0018] そこで本発明は、高い静電容量を有し、さらに長期に亘って高い静電容量およびエネルギー密度を維持することができる電気二重層キャパシタに用いる炭素質材料およびその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0019] 本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、以下の好適な態様を包含する。

[1] B E T法による比表面積が $1,800\text{ m}^2/\text{g} \sim 3,000\text{ m}^2/\text{g}$ であり、ラマンスペクトルによるR値が1.2以上であり、Gバンド半値幅が 70 cm^{-1} 以上である炭素質材料。

[2] 前記炭素質材料は植物由来である、前記[1]に記載の炭素質材料。

[3] カリウム元素の含有量が $1,000\text{ ppm}$ 以下である、前記[1]または[2]に記載の炭素質材料。

[4] 鉄元素の含有量が 200 ppm 以下である、前記[1]～[3]のいずれかに記載の炭素質材料。

[5] 水素元素の含有量が0.47重量%以下である、前記[1]～[4]のいずれかに記載の炭素質材料。

[6] 平均粒子径 $100\text{ }\mu\text{m} \sim 10,000\text{ }\mu\text{m}$ 、B E T法による比表面積 $1,600\text{ m}^2/\text{g} \sim 3,000\text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭を、ハロゲン化合物を含む不活性ガス雰囲気中で $500^\circ\text{C} \sim 1,250^\circ\text{C}$ で熱処理して炭素質材料を得る高温ハロゲン化合物処理工程

を含む、前記[1]～[5]のいずれかに記載の炭素質材料の製造方法。

[7] 平均粒子径 $100\text{ }\mu\text{m} \sim 10,000\text{ }\mu\text{m}$ 、B E T法による比表面積 $1,600\text{ m}^2/\text{g} \sim 3,000\text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭にアルカリ金属水酸化物を添着してアルカリ金属水酸化物添着活性炭を得る添着工程、および

前記アルカリ金属水酸化物添着活性炭を、ハロゲン化合物を含む不活性ガス雰囲気中、 $500^\circ\text{C} \sim 1,250^\circ\text{C}$ で熱処理して炭素質材料を得る高温ハロゲン化合物処理工程

を含む、前記[1]～[5]のいずれかに記載の炭素質材料の製造方法。

[8] 前記[1]～[5]のいずれかに記載の炭素質材料を含有する電気二重層キャパシタ用電極材料。

[9] 前記[8]に記載の電気二重層キャパシタ用電極材料を含有する電気二重層キャパシタ用電極。

[10] 前記[9]に記載の電気二重層キャパシタ用電極を含有する電気二重層キャパシタ。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、高い静電容量を有し、さらに長期に亘って高い静電容量およびエネルギー密度を維持することができる電気二重層キャパシタに用いる炭素質材料およびその製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明の一実施態様である炭素質材料は、BET法による比表面積が $1,800\text{ m}^2/\text{g} \sim 3,000\text{ m}^2/\text{g}$ であって、ラマンスペクトルによるR値が1.2以上であり、Gバンド半値幅が 70 cm^{-1} 以上である。なお、本発明において、炭素質材料とは、賦活処理された活性炭を高温ハロゲン化合物処理して得られる生成物を意味する。

[0022] 本発明の一実施態様である炭素質材料は、例えば
平均粒子径 $100\text{ }\mu\text{m} \sim 10,000\text{ }\mu\text{m}$ 、BET法による比表面積 $1,600\text{ m}^2/\text{g} \sim 3,000\text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭を、ハロゲン化合物を含む不活性ガス雰囲気中で $500^\circ\text{C} \sim 1,250^\circ\text{C}$ で熱処理する高温ハロゲン化合物処理工程
を含む方法によって製造することができる。

[0023] また上記炭素質材料は、
平均粒子径 $100\text{ }\mu\text{m} \sim 10,000\text{ }\mu\text{m}$ 、BET法による比表面積 $1,600\text{ m}^2/\text{g} \sim 3,000\text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭にアルカリ金属水酸化物を添着してアルカリ金属水酸化物添着活性炭を得る添着工程、および
前記アルカリ金属水酸化物添着活性炭を、ハロゲン化合物を含む不活性ガス雰囲気中、 $500^\circ\text{C} \sim 1,250^\circ\text{C}$ で熱処理して炭素質材料を得る高温ハロゲン化合物処理工程
を含む方法によっても製造することができる。

[0024] これらの方法によれば、高い静電容量を有し、さらに、高電圧駆動においてさえも、長期に亘って高い静電容量およびエネルギー密度を維持することができる電気二重層キャパシタに用いる炭素質材料を製造することができる。

[0025] なお、上記製造方法は、

(1) 原料となる炭素質前駆体を賦活して活性炭を得る賦活工程を含んでもよい。賦活工程は通常、上記高温ハロゲン化合物処理工程および添着工程の前に行うことができる。

また、上記製造方法は、

(2) 最終的に得られる炭素質材料の平均粒子径を制御するために、活性炭および／または炭素質材料を粉砕する粉砕工程を含んでもよく、

(3) 高温ハロゲン化合物処理工程により得られる炭素質材料を、ハロゲン化合物不存在下、不活性ガス雰囲気中で500℃～1,250℃で加熱する熱処理工程を含んでもよい。粉砕工程は、上記高温ハロゲン化合物処理工程および添着工程の前に行ってもよく、上記高温ハロゲン化合物処理工程および添着工程の後に行ってもよい。熱処理工程は通常、上記高温ハロゲン化合物処理工程の後に行うことができる。

[0026] 上記炭素質材料は、炭素質前駆体を主原料とするものである。上記炭素質材料の原料となる炭素質前駆体としては、賦活することによって活性炭を形成するものであれば特に制限されず、植物由来の炭素質前駆体（以下、「植物由来のチャー」ともいう）、鉱物由来の炭素質前駆体、天然素材由来の炭素質前駆体および合成素材由来の炭素質前駆体などから広く選択することができる。本発明においては、有害不純物を低減する観点、環境保護の観点および商業的な観点から、炭素質材料、即ち炭素質前駆体が植物由来であることが好ましい。

[0027] 鉱物由来の炭素質前駆体として、石油系および石炭系ピッチ、コークスを例示することができ、天然素材由来の炭素質前駆体として、木綿、麻などの天然繊維、レーヨン、ビスコースレーヨンなどの再生繊維、アセテート、トリアセテートなどの半合成繊維の炭化物を例示することができ、合成素材由来の炭素質前駆体として、ナイロンなどのポリアミド系、ビニロンなどのポリビニルアルコール系、アクリルなどのポリアクリロニトリル系、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系、ポリウレタン、フェノール

系樹脂、塩化ビニル系樹脂の炭化物などを例示することができる。

[0028] 植物由来のチャー（炭素質前駆体）において、原料となる植物は、特に限定されるものではないが、例えば、椰子殻、珈琲豆、茶葉、サトウキビ、果実（みかん、またはバナナ）、藁、広葉樹、針葉樹、竹、または籾殻を挙げることができる。これらの植物を、単独で又は2種以上組み合わせて使用することができるが、特に大量に入手可能であり商業的に有利であることから、椰子殻が好ましい。前記椰子殻の原料の椰子としては、特に限定されるものではなく、パームヤシ（アブラヤシ）、ココヤシ、サラク、またはオオミヤシを挙げることができる。これらの椰子から得られた椰子殻を単独または組み合わせて使用することができるが、食品、洗剤原料、バイオディーゼル油原料などとして利用され、大量に発生するバイオマス廃棄物であるココヤシおよびパームヤシ由来の椰子殻が特に好ましい。本発明においては、これらの植物を仮焼成してチャーの形態で入手することが可能で（例えば椰子殻チャー）、これを素原料として使用することが好ましい。チャーとは、一般的には石炭を加熱した際に溶融軟化しないで生成する炭素分に富む粉末状の固体をいうが、ここでは有機物を加熱し、溶融軟化しないで生成する炭素分に富む粉末状の固体も指すこととする。

植物からチャーを製造する方法は、特に限定されるものではないが、例えば植物原料を不活性ガス雰囲気下で、300℃以上で熱処理（炭化処理）することによって製造される。

[0029] 上記炭素質前駆体は、好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g} \sim 800\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $200\text{ m}^2/\text{g} \sim 700\text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは例えば $300\text{ m}^2/\text{g} \sim 600\text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する。炭素質前駆体のBET比表面積が上記範囲内であると、得られる炭素質材料を含む電気二重層キャパシタは、長期に亘ってさらに高い静電容量およびエネルギー密度を維持することができる。なお、BET比表面積は窒素吸着法により算出することができる、例えば実施例に記載の方法により算出することができる。

[0030] 炭素質材料が植物由来である場合、かかる炭素質材料は、多量の活物質を

ドープすることが可能であることから、電気二重層キャパシタの電極材料として有用であり、特に本発明においては、所定のBET比表面積、ならびにラマンスペクトルによるR値およびGバンド半値幅を有する炭素質材料を得やすいため、非常に有用である。しかしながら、植物由来のチャーは多くの金属元素を含有し、特にカリウムを多く（例えば、椰子殻チャーでは0.3%程度）含んでいる。また、多量の鉄などの金属元素（例えば椰子殻チャーでは、鉄元素を0.1%程度）を含んだ植物由来のチャーから製造された炭素質材料は、炭素電極材として用いた場合、電気化学的な特性や安全性に好ましくない影響を与える。従って、炭素質材料に含まれるカリウム元素や鉄元素などの含有量は、極力低下させる方が好ましい。炭素質材料中のカリウム元素や鉄元素の好ましい含有量は後述する。

また、植物由来のチャーは、カリウム以外に、アルカリ金属（例えば、ナトリウム）、アルカリ土類金属（例えばマグネシウム、またはカルシウム）、遷移金属（例えば、鉄や銅）およびその他の元素類を含んでおり、これらの金属類の含有量も減少させることが好ましい。これらの金属を含んでいると電極への電圧印加時に不純物が電解液中に不純物が溶出し、電池性能や安全性に悪影響を及ぼす可能性が高いからである。

[0031] [賦活工程]

賦活処理とは、炭素質前駆体の表面に細孔を形成して、BET比表面積および細孔容積を大きくする処理である。かかる賦活処理は、賦活剤を用いて炭素質前駆体を賦活して活性炭を得る処理である。この賦活処理としては、

（１）賦活剤と炭素質前駆体との混合物を不活性ガス雰囲気下で加熱して活性炭を製造する薬剤賦活、または（２）水蒸気、二酸化炭素、空気、燃焼ガス等の賦活ガス（賦活剤）との共存下、炭素質前駆体を加熱して活性炭を製造するガス賦活、が知られている。植物由来の炭素質前駆体に対する賦活処理としては、活性炭のBET比表面積が大きく、細孔容積を調整することが容易である観点から、ガス賦活を採用することが好ましい。なお、水蒸気が存在する場合、賦活ガスにおける水蒸気分圧は例えば20～60%、好まし

くは25～50%、より好ましくは30～40%である。

[0032] ガス賦活で使用する賦活ガス（賦活剤）として、水蒸気、二酸化炭素、空気、燃焼ガス（灯油燃焼ガス〔 H_2O 、 CO_2 、 CO 、 N_2 の混合ガス〕等）等のガスを使用することができ、単独、または混合して用いることも、窒素などの不活性ガスと混合して使用することもできるが、燃焼ガスを使用することが好ましい。すなわち、賦活ガスとして燃焼ガスを用いて炭素質前駆体を賦活して活性炭を得る賦活工程を含む製造方法が好ましい。燃焼ガスを賦活剤として用いることにより、活性炭のBET比表面積を容易に大きくすることができ、植物由来の炭素質前駆体では、細孔容積を調整することができる。また、ガス賦活で得られる活性炭は、非晶質炭素を多く含み、冷却中であっても容易に酸化されるため、賦活処理を行って得られる活性炭には、易分解性の酸性官能基がより生成される。そのため、活性炭に存在する酸性官能基の量を低減することによって高い静電容量を有し、さらに長期に亘って高い静電容量およびエネルギー密度を維持するという本発明の効果をより顕著に発現させる点において、本発明で用いられる活性炭は、燃焼ガスで賦活処理をして得られたものが好ましい。

[0033] ガス賦活における加熱では、加熱温度が500℃～900℃程度であることが好ましい。活性炭のBET比表面積および平均細孔径は、加熱温度が低いと小さくなる傾向があり、加熱温度が高いと大きくなる傾向がある。ガス賦活における処理時間は、通常100～500分程度であり、110～300分であることが好ましい。処理時間が100分未満では、本発明の効果を得的に十分な比表面積が得られないことが有り、処理時間が500分を超えると、得られた活性炭粒子の機械強度が大きく低下することがある。

[0034] 最終的に得られる炭素質材料の平均粒子径を制御するために、賦活工程により得られた活性炭を粉砕する粉砕工程を含んでもよい。更に、粉砕工程は、分級を含むことが好ましい。分級によって平均粒子径を、より正確に調整することができる。粉砕および分級の方法としては、後述する方法を用いることができる。

[0035] [添着工程]

本発明の一実施態様である炭素質材料の製造方法において、添着工程は、上記平均粒子径およびBET比表面積を有する活性炭（好ましくは植物由来の活性炭）にアルカリ金属水酸化物を添着させる工程であり、原料となる活性炭にアルカリ金属水酸化物を添加混合することにより行うことができる。このアルカリ金属水酸化物の添着により、後述する高温ハロゲン化合物処理工程における熱処理やその後の熱処理工程において、脱水素や脱酸素官能基を促進することができる。

[0036] 添着工程に用いることができるアルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウムなどが挙げられる。経済性や操作性を考慮して、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが好ましく、比表面積低減抑制効果の観点から、水酸化ナトリウムがより好ましい。これらのアルカリ金属水酸化物は、無水物または水和物のいずれを用いてもよく、1種のみを単独で用いても、2種以上の複数種を混合して用いてもよい。

[0037] アルカリ金属水酸化物の使用量は、特に限定されるものではなく、用いるアルカリ金属水酸化物の種類や原料活性炭の物性および特性等に応じて適宜決定すればよい。添着工程においては、効果をより明確に得るためには、通常原料活性炭100質量%に対し1～50質量%の範囲で用いることが好ましい。また、添着工程においては、経済性や得られる炭素質材料の力学的な強度を考慮して、原料活性炭100質量%に対して2～20質量%の範囲で用いることがより好ましく、5～10質量%の範囲で用いることがさらに好ましい。

[0038] アルカリ金属水酸化物を添着する方法は特に制限されるものではなく、例えば、アルカリ金属水酸化物を水や、メタノール、エタノールなどのアルコール類に溶解した混合物に、原料活性炭を加えて浸漬した後、脱溶媒する方法が挙げられる。この添着工程における処理温度や処理時間は特に限定されるものではなく、用いるアルカリ金属水酸化物や溶媒の種類、溶液の濃度等

に応じて適宜決定すればよい。例えば、処理温度が低すぎる場合には、アルカリ金属水酸化物と原料活性炭を混合した混合物の粘度が上昇する傾向にあり、アルカリ金属水酸化物の拡散が不十分となる結果、比表面積の低下抑制効果や脱水素および脱酸素官能基の促進効果が十分に得られない可能性がある。また、処理時間があまりに短すぎる場合にもアルカリ金属水酸化物の拡散が不十分となる結果、比表面積の低下抑制効果や脱水素および脱酸素官能基の促進効果が十分に得られない可能性がある。本発明の一実施態様において、添着工程の処理温度は、通常 10°C 以上であり、 $15\sim 80^{\circ}\text{C}$ 程度であることが好ましく、処理時間は、通常 $10\sim 180$ 分程度である。

また、アルカリ金属水酸化物と原料活性炭とを固体混合した後 300°C 程度に加熱し、アルカリ金属水酸化物を潮解、原料活性炭に吸着する方法等も挙げられる。これらの方法により得られたアルカリ金属水酸化物が添着した活性炭（「アルカリ金属水酸化物添着活性炭」ともいう）は、そのまま後述する高温ハロゲン化合物処理工程において使用することもできる。

[0039] 添着工程に用いられる活性炭の平均粒子径は、特に限定されるものではない。しかしながら、平均粒子径が小さすぎる場合、後に行われる高温ハロゲン化合物処理工程において、除去されたカリウム等を含む気相と、生成する炭素質材料とを分離することが難しくなることから、平均粒子径の下限値は $100\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $200\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $300\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。また、活性炭の平均粒子径の上限値は $10,000\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $8,000\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $5,000\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $4,000\mu\text{m}$ 以下が特に好ましく、例えば $3,000\mu\text{m}$ 以下である。

[0040] 添着工程に用いられる活性炭のBET比表面積は、 $1,600\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $1,800\text{m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $2,000\text{m}^2/\text{g}$ 以上が更に好ましく、また $3,000\text{m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $2,800\text{m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。

[0041] 添着工程に用いられる活性炭の細孔容積は、 $0.5\text{mL}/\text{g}$ 以上が好まし

く、0.7 mL/g 以上がより好ましく、1.0 mL/g 以上が更に好ましく、また3.4 mL/g 以下が好ましく、2.0 mL/g 以下がより好ましく、1.5 mL/g 以下が更に好ましい。

[0042] [高温ハロゲン化合物処理工程]

本発明において、高温ハロゲン化合物処理工程は、上記平均粒子径およびBET比表面積を有する活性炭または上記アルカリ金属水酸化物添着活性炭を、ハロゲン化合物を含む不活性ガス雰囲気中で500℃～1,250℃で熱処理して炭素質材料を得るものであり、脱灰処理を行うことができる。この高温ハロゲン化合物処理によって、電気二重層キャパシタ用電極材料として使用した場合に、電極表面に析出して短絡原因となりうるカリウム元素および鉄元素などを効率よく除去することができ、特に通常行われる液相脱灰と比較して、鉄元素を効率よく除去することができる。また、他のアルカリ金属、アルカリ土類金属、更には銅やニッケルなどの遷移金属を除去することが可能である。更に、高温ハロゲン化合物処理において、活性炭がハロゲン化合物と接触することで、活性炭表面の酸素官能基とハロゲン化合物が反応し、酸素官能基が除去されると同時に周囲の炭素と反応することによって、生成する炭素質材料の結晶化度の向上（ラマンスペクトルのR値が増加）が成され、電解液との反応起点が少なくなり、使用電圧が高められたときに安定性が向上する。なお、本発明の一実施態様である炭素質材料の製造方法は、賦活ガスとして燃焼ガスを用いて炭素質前駆体を賦活して活性炭を得る賦活工程の後に、上記高温ハロゲン化合物処理工程を含むことが好ましい。この場合に得られる炭素質材料を含む電気二重層キャパシタは、高電圧駆動においてさえも、長期に亘って特に高い静電容量およびエネルギー密度を維持することができる。この理由は明らかではないが、賦活ガスとして燃焼ガスを用いて炭素質前駆体を賦活して活性炭を得る賦活工程により予め結晶性の低い炭素構造が賦活により除去され、その後に行われる高温ハロゲン化合物処理により、残された比較的結晶性の高い部分のみが結晶層を形成することを促すことに依ると考えられる。

[0043] 高温ハロゲン化合物処理工程に用いる不活性ガスに含まれるハロゲン化合物は、特に限定されるものではなく、例えばフッ素、塩素およびヨウ素からなる群から選択される元素を含む少なくとも1種の化合物が挙げられ、具体的にはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、臭化ヨウ素、フッ化塩素(C l F)、塩化ヨウ素(l C l)、臭化ヨウ素(l B r)、塩化臭素(B r C l)など、もしくは熱分解によりこれらのハロゲン化合物を発生する化合物、またはそれらの混合物からなる群から選択される少なくとも1種を挙げることができるが、好ましくは塩化水素または臭化水素であり、より好ましくは塩化水素である。

ハロゲン化合物は不活性ガスと混合して使用され、混合する不活性ガスは、前記処理温度において、炭素質材料と反応しないものであれば、特に限定されるものではないが、例えば窒素、ヘリウム、アルゴン、クリプトン、またはそれらの混合ガスを挙げることができるが、好ましくは窒素である。更に、不活性ガスに含まれる不純物ガス、特に酸素の濃度としては、低ければ低いほど好ましいが、通常許容される酸素濃度としては、好ましくは0～2,000ppm、より好ましくは0～1,000ppmである。

高温ハロゲン化合物処理工程においては、前記不活性ガスとハロゲン化合物との混合比は、十分な脱灰が達成される限り、限定されるものではないが、好ましくは不活性ガスに対するハロゲン化合物の量が0.1～10体積%であり、より好ましくは0.3～5体積%であり、更に好ましくは0.4～4体積%、特に好ましくは0.5～3体積%である。なお、塩酸溶液等での処理(液相脱灰処理)も考えられるが、この場合には十分な乾燥処理を行う必要があるため、工業的な観点から不利である。本発明によれば、ハロゲン化合物を含む不活性ガス雰囲気中で高温ハロゲン化合物処理を行うため、容易に乾燥処理を行うことができるため、工業的に有利である。本発明においては、ハロゲン化合物を含む不活性ガス雰囲気中で高温ハロゲン化合物処理を行うため、金属元素の削減だけでなく、炭素構造末端の水素元素および酸素元素を削減することができ、炭素材としての活性部位を削減できる。

[0044] 高温ハロゲン化合物処理の温度は、通常500℃以上1,250℃以下であり、好ましくは550℃以上、より好ましくは600℃以上、更に好ましくは650℃以上、特に好ましくは700℃以上であり、また、好ましくは1,200℃以下、より好ましくは1,150℃以下、更に好ましくは1,100℃以下、特に好ましくは1,050℃以下、非常に好ましくは1,000℃以下である。本発明の一実施態様において、高温ハロゲン化処理の温度は、通常500℃～1,250℃であり、例えば、好ましくは550℃～1,200℃、より好ましくは600℃～1,150℃、更に好ましくは650℃～1,100℃、特に好ましくは650℃～1,050℃、非常に好ましくは700℃～1,000℃である。高温ハロゲン化合物処理の温度が500℃未満では、高温ハロゲン化合物処理における脱灰効率が低下して、脱灰が十分でないことがあり、高温ハロゲン化合物処理の温度が1,250℃を超えると、ハロゲン化合物による賦活効果をもはや得ることができず、熱収縮により、BET比表面積が小さくなるため好ましくない。

また、高温ハロゲン化合物処理の時間は、特に限定されるものではないが、好ましくは5分～300分であり、より好ましくは10分～200分であり、更に好ましくは30分～150分である。

[0045] 本発明における高温ハロゲン化合物処理工程は、活性炭に含まれている金属元素、特にカリウムおよび鉄などを除去するための工程である。高温ハロゲン化合物処理工程後のカリウム元素含有量は、0.1質量%以下が好ましく、0.05質量%以下がより好ましく、0.03質量%以下が更に好ましい。また、鉄元素含有量は、0.02質量%以下が好ましく、0.015質量%以下がより好ましく、0.01質量%以下がより好ましく、0.005質量%以下が更に好ましい。カリウム元素含有量が0.1質量%を超える場合および／または鉄元素含有量が0.02質量%を超える場合、得られた炭素質材料を用いた電気二重層キャパシタ、即ち、炭素質材料を含む電気二重層キャパシタにおいて、カリウム由来の電解質の生成から、電氣的還元を受け、セパレータまたは電極表面に析出、短絡が起き、安全性に大きな問題を

引き起こすことがある。

[0046] 本発明における高温ハロゲン化合物処理工程によって、カリウム、他のアルカリ金属、アルカリ土類金属、および遷移金属などを効率よく除去できるメカニズムは明らかではないが、以下のように考えられる。植物由来のチャーに含まれているカリウムなどの金属が、チャー中に拡散したハロゲン化合物と反応し、金属ハロゲン化物（例えば、塩化物または臭化物）となる。そして生成された金属ハロゲン化物が、加熱により揮発（散逸）することにより、カリウムおよび鉄などを脱灰できると考えられる。このような、チャー中へのハロゲン化合物の拡散、反応による金属ハロゲン化物の生成メカニズムでは、気相でのハロゲン化合物の高拡散により、液相脱灰と比較して効率よくカリウムおよび鉄を除去できるものと考えられるが、本発明は、前記の説明に限定されるものではない。

[0047] 高温ハロゲン化合物処理に用いられる活性炭、即ち、上記賦活工程により得られる活性炭またはアルカリ金属水酸化物添着活性炭の平均粒子径は、特に限定されるものではない。しかしながら、平均粒子径が小さすぎる場合、除去されたカリウム等を含む気相と、生成する炭素質材料とを分離することが難しくなることから、平均粒子径の下限値は100 μm 以上が好ましく、200 μm 以上がより好ましく、300 μm 以上が更に好ましい。また、活性炭の平均粒子径の上限値は10,000 μm 以下が好ましく、8,000 μm 以下がより好ましく、5,000 μm 以下が更に好ましく、4,000 μm 以下が特に好ましく、例えば3,000 μm 以下である。なお、本発明において、平均粒子径は、例えばレーザー散乱法により測定することができる。

また、高温ハロゲン化合物処理に用いる装置も、活性炭（アルカリ金属水酸化物添着活性炭）と、不活性ガスおよびハロゲン化合物の混合ガスとを混合しながら加熱できる限り、限定されるものではないが、例えば流動炉を用いて、流動床等による連続式またはバッチ式の層内流通方式で行うことができる。混合ガスの供給量（流通量）も、限定されるものではないが、活性炭1 g当たり、通常1 mL／分以上、好ましくは5 mL／分以上、更に好まし

くは10 mL／分以上、より好ましくは30 mL／分以上、とりわけ好ましくは50 mL／分以上、特に好ましくは70 mL／分以上、非常に好ましくは90 mL／分以上、例えば100 mL／分以上である。なお、混合ガスの供給量（流通量）は、処理温度維持の観点から、通常2,000 mL／分以下である。

[0048] 高温ハロゲン化合物処理工程に用いられる活性炭（アルカリ金属水酸化物添着活性炭）、即ち、上記賦活工程により得られる活性炭のBET比表面積は、1,600 m²／g以上が好ましく、1,800 m²／g以上がより好ましく、2,000 m²／g以上が更に好ましく、また3,000 m²／g以下が好ましく、2,800 m²／g以下がより好ましい。なお、本発明において、BET比表面積は窒素吸着法により算出することができ、例えば実施例に記載の方法により算出することができる。

[0049] 高温ハロゲン化合物処理工程に用いられる活性炭（アルカリ金属水酸化物添着活性炭）、即ち、上記賦活工程により得られる活性炭の細孔容積は、0.5 mL／g以上が好ましく、0.7 mL／g以上がより好ましく、1.0 mL／g以上が更に好ましく、また3.4 mL／g以下が好ましく、2.0 mL／g以下がより好ましく、1.5 mL／g以下が更に好ましい。なお、本発明において、細孔容積は窒素吸着法により算出することができ、例えば実施例に記載の方法により算出することができる。

[0050] [熱処理工程]

本発明においては、ハロゲン化合物を含む不活性ガス雰囲気中での高温ハロゲン化合物処理工程の後に、高温ハロゲン化合物処理工程により得られた炭素質材料を、ハロゲン化合物不存在下、不活性ガス雰囲気中で加熱する熱処理工程を行うことが好ましい。高温ハロゲン化合物処理における前記ハロゲン化合物との接触により、鉄元素等の金属元素を効率よく除去することができる。しかし、ハロゲン化合物との接触により、ハロゲンが炭素質材料中に含まれることになる。そのため、ハロゲン化合物不存在下での熱処理を行うことが好ましく、かかる処理により炭素質材料中に含まれているハロゲン

を除去することができる。具体的には、ハロゲン化合物不存在下での熱処理は、ハロゲン化合物を含まない不活性ガス雰囲気中で通常500℃～1,250℃で熱処理することによって行うが、ハロゲン化合物不存在下での熱処理の温度は、高温ハロゲン化合物処理工程における温度と同じか、またはそれよりも高い温度で行うことが好ましい。熱処理工程の温度は、好ましくは500℃～1,250℃であり、より好ましくは550℃～1,200℃、更に好ましくは600℃～1,150℃、更により好ましくは650℃～1,100℃、特に好ましくは650℃～1,050℃であり、非常に好ましくは700℃～1,000℃である。例えば、前記ハロゲン化合物を含む不活性ガス雰囲気中での熱処理（高温ハロゲン化合物処理工程）の後に、ハロゲン化合物の供給を遮断して熱処理を連続して行うことにより、ハロゲン化合物不存在下での熱処理を行うことができ、これにより、炭素質材料中のハロゲンを除去することができる。また、ハロゲン化合物不存在下での熱処理の時間も特に限定されるものではないが、好ましくは5分～300分であり、より好ましくは10分～200分であり、更に好ましくは10分～150分であり、最も好ましくは10分～100分である。不活性ガスとしては、例えば、高温ハロゲン化合物処理工程で使用されるガスが挙げられる。製造工程の簡素化できる観点から、熱処理工程における不活性ガスと高温ハロゲン化合物処理工程における不活性ガスは同一であることが好ましい。不活性ガスの供給量（流通量）は、限定されるものではないが、活性炭1g当たり、通常1mL／分以上、好ましくは5mL／分以上、更に好ましくは10mL／分以上、より好ましくは50mL／分以上、特に好ましくは100mL／分以上である。なお、混合ガスの供給量（流通量）は、通常2000mL／分以下である。

[0051] [粉砕工程]

本発明において、粉砕工程は、上記高温ハロゲン化合物処理工程または熱処理工程により得た炭素質材料を粉砕する粉砕工程であり、含有する金属分を除去した炭素質材料を、平均粒子径が例えば2～30μmになるように粉

砕する工程である。すなわち、粉碎工程によって、得られる炭素質材料の平均粒子径が例えば $2 \sim 30 \mu\text{m}$ となるように調整する。更に、粉碎工程は、分級を含むことが好ましい。分級によって平均粒子径を、より正確に調整することができる。

[0052] 粉碎に用いる粉碎機は、特に限定されるものではなく、例えばビーズミル、ジェットミル、ボールミル、ハンマーミル、またはロッドミルなどを単独または組み合わせて使用することができるが、微粉の発生が少ないという点で分級機能を備えたジェットミルが好ましい。一方、ボールミル、ハンマーミル、またはロッドミルなどを用いる場合は、粉碎後に分級を行うことで微粉を除くことができる。

[0053] (分級)

分級として、篩による分級、湿式分級、または乾式分級を挙げることができる。湿式分級機としては、例えば重力分級、慣性分級、水力分級、または遠心分級などの原理を利用した分級機を挙げることができる。また、乾式分級機としては、沈降分級、機械的分級、または遠心分級の原理を利用した分級機を挙げることができる。

粉碎工程において、粉碎と分級は1つの装置を用いて行うこともできる。例えば、乾式分級機能を備えたジェットミルを用いて、粉碎と分級を行うことができる。更に、粉碎機と分級機とが独立した装置を用いることもできる。この場合、粉碎と分級とを連続して行うこともできるが、粉碎と分級とを不連続に行うこともできる。

[0054] [平均粒子径]

本発明の一実施態様である炭素質材料の平均粒子径 (D_{50}) は、好ましくは $2 \sim 30 \mu\text{m}$ である。平均粒子径が $2 \mu\text{m}$ 未満の場合、微粉が増加、電極作製時にペーストが増粘し、電極作製効率が低下するため好ましくない。また、得られた炭素質材料を用いて電極を製造した場合、炭素質材料の間に形成される1つの空隙が小さくなり、電解液中の電解質の移動が抑制されることがある。炭素質材料の平均粒子径は、好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上、より好ま

しくは2.1 μm 以上、更に好ましくは2.5 μm 以上、特に好ましくは3 μm 以上である。一方、炭素質材料の平均粒子径が30 μm 以下の場合、粒子の表面積が容量に帰属するため、高い静電容量を得ること、および急速な充放電を行うことが可能である。更に、電気二重層キャパシタでは、入出力特性の向上には電極面積を大きくすることが重要であり、そのため電極調製時に集電板への活物質の塗工厚みを薄くする必要がある。塗工厚みを薄くするには、活物質の粒子径を小さくする必要がある。このような観点から、平均粒子径の上限としては30 μm 以下が好ましいが、より好ましくは19 μm 以下であり、更に好ましくは17 μm 以下であり、更に好ましくは16 μm 以下、最も好ましくは15 μm 以下である。なお、D50とは、累積体積が50%となる粒子径であり、この値を平均粒子径として用いることができ、例えばレーザー散乱法により、粒度分布測定器（例えば(株)島津製作所製「SALD-3000S」、日機装(株)製「マイクロトラックMT3000」）を用いることができる。

[0055] [BET比表面積]

本発明の一実施態様である炭素質材料のBET法による比表面積（「BET比表面積」ともいう）は、1,800 m^2/g 以上であり、好ましくは1,800 m^2/g より高く、より好ましくは1,850 m^2/g 以上、さらに好ましくは1,900 m^2/g 以上、特に好ましくは2,000 m^2/g 以上、非常に好ましくは2,000 m^2/g より高く、例えば2,010 m^2/g 以上であり、また3,000 m^2/g 以下であり、2,800 m^2/g 以下が好ましく、2,500 m^2/g 以下がより好ましい。BET比表面積が3,000 m^2/g を超えると、重量当たりの電解質吸着量は増えるが、体積当たりの容量が低下する結果、電気二重層キャパシタ性能が低下する可能性がある。BET比表面積が1,800 m^2/g 未満であると、細孔容積が減少することにより3V以上の高電圧駆動において長期に亘る静電容量およびエネルギー密度の維持率が低下する。本発明の一実施態様である炭素質材料のBET比表面積が上記範囲内であると、該炭素質材料を含む電気二重層キャパシタは、高電圧駆動に

おいてさえも、長期に亘ってさらに高い静電容量およびエネルギー密度を維持することができる。

[0056] [ラマンスペクトル]

また、本発明の一実施態様である炭素質材料は、レーザーラマン分光法により観測されるラマンスペクトルの 1360 cm^{-1} 付近のピーク強度 (I_D) と 1580 cm^{-1} 付近のピーク強度 (I_G) の強度比 ($R\text{ 値} = I_D / I_G$) が 1.2 以上である。ここで、 1360 cm^{-1} 付近のピークとは、一般に D バンドと称されるラマンピークであり、グラファイト構造の乱れ・欠陥に起因するピークである。また、 1580 cm^{-1} 付近のピークとは、一般に G バンドと称されるラマンピークであり、グラファイト構造に由来するピークである。ここで、 1360 cm^{-1} 付近のピークは、通常、 $1345\text{ cm}^{-1} \sim 1375\text{ cm}^{-1}$ 、好ましくは $1350\text{ cm}^{-1} \sim 1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲に観測される。また、 1580 cm^{-1} 付近のピークは、通常、 $1560\text{ cm}^{-1} \sim 1615\text{ cm}^{-1}$ 、好ましくは $1565\text{ cm}^{-1} \sim 1610\text{ cm}^{-1}$ の範囲に観測される。

[0057] これらのピークの強度比である R 値は、炭素質材料の結晶性に関係する。ここで、炭素質材料の結晶性が高すぎると、グラファイト構造の発達により炭素エッジが減少し、電解質の配位サイトが少なくなる。そのため、低温での特性が低下したり、抵抗が高くなるなどの問題が生じる。また、炭素質材料の結晶性が低すぎると、非晶質が多くなり、電気抵抗が高くなる。そのため電解質と電極材界面の電気二重層の利用効率が低下する。上記の観点から、R 値は、1.2 以上、より好ましくは 1.25 以上、さらに好ましくは 1.30 以上である。また、R 値は、電解液親和性の観点から、1.6 以下であることが好ましく、1.55 以下であることがより好ましく、1.5 以下であることがさらに好ましく、1.45 以下であることが特に好ましく、1.40 以下であることが非常に好ましい。上記 R 値が上記範囲内であると、該炭素質材料を含む電気二重層キャパシタは、高電圧駆動においてさえも、長期に亘ってさらに高い静電容量およびエネルギー密度を維持することができる。

[0058] このGバンド半値幅は、炭素質材料中に含まれるグラファイト構造の乱れ・欠陥の量に関係する。ここで、半値幅が低すぎると、炭素質材料中に含まれるグラファイト構造の乱れ・欠陥が少なすぎて、グラファイト構造の発達により炭素エッジが減少、電解質が配位するサイトが少なくなるため、低温での特性が低下したり、抵抗が高くなるなどの問題が生じる。また、半値幅が広すぎると、炭素質材料中に含まれるグラファイト構造の乱れ・欠陥が多く、非晶質が多くなり、抵抗が高くなる。上記の観点から、 1580 cm^{-1} 付近のピークの半値幅（Gバンド半値幅）は、 70 cm^{-1} 以上であり、好ましくは 71 cm^{-1} 以上、より好ましくは 71.5 cm^{-1} 以上、さらに好ましくは 72 cm^{-1} 以上である。また、Gバンド半値幅は好ましくは 86 cm^{-1} 以下、より好ましくは 85 cm^{-1} 以下、さらに好ましくは 84 cm^{-1} 以下、特に好ましくは 83 cm^{-1} 以下、非常に好ましくは 82 cm^{-1} 以下、とりわけ好ましくは 81 cm^{-1} 以下である。上記Gバンド半値幅が上記範囲内であると、該炭素質材料を含む電気二重層キャパシタは、高電圧駆動においてさえも、長期に亘ってさらに高い静電容量およびエネルギー密度を維持することができる。

[0059] [金属元素]

本発明の一実施態様である炭素質材料に含まれ得る金属元素としては、例えばアルカリ金属（例えば、ナトリウム）、アルカリ土類金属（例えばマグネシウム、またはカルシウム）、遷移金属（例えば、鉄や銅）類が挙げられる。

[0060] 本発明の一実施態様において、炭素質材料に含まれるカリウム元素含有量は、好ましくは $1,000\text{ ppm}$ 以下、より好ましくは 500 ppm 以下、更に好ましくは 300 ppm 以下、特に好ましくは 250 ppm 以下、非常に好ましくは 200 ppm 以下、とりわけ好ましくは 100 ppm 以下、例えば 50 ppm 以下である。また、炭素質材料に含まれる鉄元素含有量は、好ましくは 200 ppm 以下、より好ましくは 150 ppm 以下、更に好ましくは 100 ppm 以下、特に好ましくは 60 ppm 以下、非常に好ましくは

40 ppm以下、例えば30 ppm以下である。前記炭素質材料に含まれるカリウム元素含有量および鉄元素含有量はそれぞれ、通常0 ppm以上である。炭素質材料中のカリウム元素および／または鉄元素の含有量が上記上限値以下であると、炭素質材料を電極材料に用いた場合において、金属元素による電気化学的な特性や安全性への影響を低減することができる。なお、カリウム元素および鉄元素の含有量が低いと、他の金属元素の含有量も低い傾向にある。なお、カリウム元素および鉄元素の含有量は、例えば蛍光X線分析により測定することができる。

[0061] [水素元素]

本発明の一実施態様である炭素質材料は、水素元素の含有量が好ましくは0.47質量%以下、より好ましくは0.42質量%以下、更に好ましくは0.415質量%以下、特に好ましくは0.41質量%以下、非常に好ましくは0.405質量%以下、とりわけ好ましくは0.4質量%以下である。炭素質材料中の水素元素の含有量が上記上限値以下であると、電解質との反応性が低下し、安定な炭素質材料を得ることができる。なお、炭素質材料中の水素元素の含有量の下限値は通常0.1質量%以上である。水素元素の含有量は、例えば不活性ガス溶解法により測定することができる。

[0062] [細孔容積]

本発明の一実施態様である炭素質材料は、細孔容積が好ましくは0.8～1.5 mL/g、より好ましくは0.85～1.4 mL/g、更に好ましくは0.9～1.3 mL/g、特に好ましくは0.95～1.2 mL/gである。炭素質材料の細孔容積が上記範囲内であると、十分な機械強度と電気二重層キャパシタ用電極として長期に亘り高い静電容量およびエネルギー密度を維持することができる。

[0063] 本発明の一実施態様である炭素質材料は、電気二重層キャパシタ用電極材料として好適に使用できる。本発明の一実施態様においては、上記炭素質材料を含有する電気二重層キャパシタ用電極材料を提供することができ、さらに該電極材料を含有する電気二重層キャパシタ用電極、および該電極を含有

する電気二重層キャパシタを提供することが可能である。これら電極やキャパシタを製造するには、公知の製法を使用することができる。本発明においては、特許文献1に記載の電気二重層キャパシタのように、完全に除湿された状況で行う必要はないため、上記炭素質材料を実用的に用いることができる。さらに、本発明の一実施態様である炭素質材料は、抵抗値が非常に低いため、静電除去用材料、導電材料等としても有用である。

[0064] 本発明の一実施態様である炭素質材料を用いて作製される電気二重層キャパシタは、熱処理による炭素質材料のBET比表面積や細孔容積の低下が極力抑えられているため、初期静電容量を高くすることができる。また、炭素質材料に存在する酸性官能基の量が効果的に低減されているため、長期使用による静電容量の低下も低く抑えられる。さらに、上記炭素質材料を用いて得られる電気二重層キャパシタは、電解液との反応点である水素元素の含有量が小さいため、高電圧条件下（例えば3V以上）であっても長期使用による静電容量の低下を低く抑制する効果を得ることができ、また電圧を高くすることができるため、エネルギー密度の改善に有効である。

[0065] 電気二重層キャパシタ用電極としては、例えば、電極材料である炭素質材料、導電性付与剤、およびバインダーを混練し、溶媒を添加してペーストを調製し、このペーストをアルミ箔等の集電板に塗布した後、溶媒を乾燥除去したものや、前記ペーストを金型に入れプレス成形したものが挙げられる。

[0066] この電極に使用されるバインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系高分子化合物や、カルボキシメチルセルロース、スチレンーブタジエンラバー、石油ピッチ、フェノール系樹脂等を使用することができる。また、導電性付与剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等を使用することができる。

[0067] 電気二重層キャパシタは、一般に、電極、電解液、およびセパレータを主要構成とし、一对の電極間にセパレータを配置した構造となっている。電解液を例示すれば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、メチルエチルカーボネート等の有機溶剤にアミジン塩を溶解した電解液、過塩素酸

の4級アンモニウム塩を溶解した電解液、4級アンモニウムやリチウム等のアルカリ金属の四フッ化ホウ素塩や六フッ化リン塩を溶解した電解液、4級ホスホニウム塩を溶解した電解液等が挙げられる。また、セパレータを例示すれば、セルロース、ガラス繊維、または、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微孔フィルムが挙げられる。

実施例

[0068] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

なお、以下に、炭素質前駆体、炭素質材料および活性炭の物性値の測定方法を記載するが、実施例を含めて、本明細書中に記載する物性値は、以下の方法により求めた値に基づくものである。

[0069] [BET比表面積測定]

マイクロトラック・ベル社製窒素吸着量測定装置BELSORP-MAXを使用し、試料の窒素吸着等温線を測定するBET法により比表面積を求めた。

[0070] [細孔容積]

マイクロトラック・ベル社製窒素吸着量測定装置BELSORP-MAXを使用し、相対圧 P/P_0 (P : 吸着平衡にある吸着質の気体の圧力、 P_0 : 吸着温度における吸着質の飽和蒸気圧) が0.93までの窒素吸着量を測定するBET法により求めた。

[0071] [元素分析]

株式会社堀場製作所製、酸素・窒素・水素分析装置EMGA-930を用いて元素分析を行った。

当該装置の検出方法は、酸素: 不活性ガス融解-非分散型赤外線吸収法 (NDIR)、窒素: 不活性ガス融解-熱伝導度法 (TCD)、水素: 不活性ガス融解-非分散型赤外線吸収法 (NDIR) であり、校正は、(酸素・窒素) Niカプセル、 TiH_2 (H標準試料)、SS-3 (N、O標準試料) で行

い、前処理として250℃、約10分で水分量を測定した試料20mgをNiカプセルに取り、元素分析装置内で30秒脱ガスした後に測定した。試験は3検体で分析し、平均値を分析値とした。

[0072] [ラマンスペクトル]

株式会社堀場製作所製、LabRAM ARAMISを用い、レーザー波長532nmの光源を用いて、ラマンスペクトルを測定した。試験は、各試料において無作為に3箇所の粒子をサンプリングし、さらにサンプリングした各粒子内から2箇所について測定した。測定条件は、波長範囲50～2000 cm^{-1} 、積算回数1000回であり、計6箇所の平均値を計測値として算出した。Gバンド半値幅は、上記測定条件にて得られたスペクトルに対し、Dバンド（1360 cm^{-1} 付近）とGバンド（1590 cm^{-1} 付近）とのピーク分離を、ガウス関数でフィッティングして実施した後、測定した。また、R値はDバンドとGバンドの各ピークの強度比 I_D/I_G （Dバンドピーク強度/Gバンドピーク強度）とした。

[0073] [平均粒子径測定]

試料の平均粒子径（粒度分布）は、レーザー散乱法による以下の通りに測定した。試料を界面活性剤（和光純薬工業(株)製「Toriton X100」）が0.3質量%含まれた水溶液に投入し、超音波洗浄器で10分以上処理し、水溶液中に分散させた。この分散液を用いて粒度分布を測定した。粒度分布測定は、粒子径・粒度分布測定器（日機装（株）製「マイクロトラックMT3000」）を用いて行った。D50は、累積体積が50%となる粒子径であり、この値を平均粒子径として用いた。

[0074] [金属元素の含有量測定]

カリウム元素の含有量および鉄元素の含有量の測定方法は、以下の方法により測定した。予め所定量のカリウム元素および鉄元素を含有する炭素試料を調製し、蛍光X線分析装置を用いて、カリウムK α 線の強度とカリウム元素含有量との関係、および鉄K α 線の強度と鉄元素含有量との関係に関する検量線を作成した。ついで試料について蛍光X線分析におけるカリウムK α

線および鉄K α 線の強度を測定し、先に作成した検量線よりカリウム元素含有量および鉄元素含有量を求めた。蛍光X線分析は、(株)島津製作所製LAB CENTER XRF-1700を用いて、以下の条件で行った。上部照射方式用ホルダーを用い、試料測定面積を直径20mmの円周内とした。被測定試料の設置は、内径25mmのポリエチレン製容器の中に被測定試料を0.5g入れ、裏をプランクトンネットで押さえ、測定表面をポリプロピレン製フィルムで覆い測定を行った。X線源は40kV、60mAに設定した。カリウムについては、分光結晶にLiF(200)、検出器にガスフロー型比例係数管を使用し、 2θ が $90\sim 140^\circ$ の範囲を、走査速度 $8^\circ/\text{分}$ で測定した。鉄については、分光結晶にLiF(200)、検出器にシンチレーションカウンターを使用し、 2θ が $56\sim 60^\circ$ の範囲を、走査速度 $8^\circ/\text{分}$ で測定した。

[0075] [製造例1]

BET比表面積 $500\text{ m}^2/\text{g}$ の椰子殻由来の炭素質前駆体を、灯油燃焼ガス(H_2O 、 CO_2 、 CO 、 N_2 の混合ガス)にスチームを供給して水蒸気分圧35%に調整した賦活ガス中、 900°C で120分間水蒸気賦活し、椰子殻由来の原料活性炭を調製した。椰子殻由来の原料活性炭を粉砕して平均粒子径 $850\sim 2,360\text{ }\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $2,100\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $1.1\text{ mL}/\text{g}$ の椰子殻活性炭を得た。

[0076] [製造例2]

BET比表面積 $500\text{ m}^2/\text{g}$ の椰子殻由来の炭素質前駆体を、灯油燃焼ガス(H_2O 、 CO_2 、 CO 、 N_2 の混合ガス)にスチームを供給して水蒸気分圧35%に調整した賦活ガス中、 900°C で90分間水蒸気賦活し、椰子殻由来の原料活性炭を調製した。椰子殻由来の原料活性炭を粉砕して平均粒子径 $850\sim 2,360\text{ }\mu\text{m}$ 、BET比表面積 $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.65\text{ mL}/\text{g}$ の椰子殻活性炭を得た。

[0077] [実施例1]

製造例1で製造した椰子殻活性炭100gに対して、2体積%塩化水素ガ

スを含む窒素ガス（混合ガス）を10L／分の流量で供給して、処理温度870℃で50分間のハロゲン化合物処理を行った（高温ハロゲン化合物処理工程）。その後、塩化水素ガスの供給のみを停止し、更に処理温度870℃で50分間の熱処理を行い（熱処理工程）、炭素質材料を得た。得られた炭素質材料を、ボールミルで平均粒子径8μmに粗粉碎した後、コンパクトジェットミル（コジェットシステムα-mk111）で粉碎および分級し、平均粒子径4μmの炭素質材料（1）を得た。

[0078] [実施例2]

ハロゲン化合物処理における混合ガス中の塩化水素濃度を2体積％に代えて4体積％とした以外は、実施例1と同様に行い、平均粒子径4μmの炭素質材料（2）を得た。

[0079] [実施例3]

ハロゲン化合物処理における処理時間を50分に代えて100分にした以外は、実施例1と同様に行い、平均粒子径4μmの炭素質材料（3）を得た。

[0080] [実施例4]

製造例1で製造した椰子殻活性炭95gに対して、水酸化ナトリウム5gをイオン交換水100gに溶解した水溶液を加え、25℃において1時間浸漬含浸した後、80℃熱風乾燥機にて12時間乾燥した（添着工程）。乾燥して得られたアルカリ金属水酸化物添着活性炭を、2体積％塩化水素ガスを含む窒素ガスを10L／分の流量で供給して、処理温度870℃で50分間のハロゲン化合物処理を行った（高温ハロゲン化合物処理工程）。その後、塩化水素ガスの供給のみを停止し、さらに処理温度870℃で50分間の熱処理を行い（熱処理工程）、炭素質材料を得た。得られた炭素質材料を、ボールミルで平均粒子径8μmに粗粉碎した後、コンパクトジェットミル（コジェットシステムα-mk111）で粉碎および分級し、平均粒子径4μmの炭素質材料（4）を得た。

[0081] [実施例5]

製造例 1 で製造した椰子殻活性炭 90 g に対して、水酸化ナトリウム 10 g をイオン交換水 100 g に溶解した水溶液を加え、25℃において1時間浸漬含浸した後、80℃熱風乾燥機にて12時間乾燥した（添着工程）。乾燥して得られたアルカリ金属水酸化物添着活性炭を、2体積%塩化水素ガスを含む窒素ガスを10L／分の流量で供給して、処理温度870℃で50分間処理した（高温ハロゲン化合物処理工程）。その後、塩化水素ガスの供給のみを停止し、さらに処理温度870℃で50分間の熱処理を行い（熱処理工程）、炭素質材料を得た。得られた炭素質材料を、ボールミルで平均粒子径8 μ m に粗粉碎した後、コンパクトジェットミル（コジェットシステム α -mk111）で粉碎および分級し、平均粒子径4 μ m の炭素質材料（5）を得た。

[0082] [比較例 1]

製造例 1 で製造した椰子殻活性炭に代えて製造例 2 で製造した椰子殻活性炭を使用したこと以外は、実施例 1 と同様に行い、平均粒子径4 μ m の炭素質材料（6）を得た。

[0083] [比較例 2]

製造例 1 で製造した椰子殻活性炭に代えて製造例 2 で製造した椰子殻活性炭を使用したこと以外は、実施例 4 と同様に行い、平均粒子径4 μ m の炭素質材料（7）を得た。

[0084] [比較例 3]

高温ハロゲン化合物処理工程を行わず、塩化水素ガスを含まない窒素ガスを用いた50分間の熱処理のみを行った以外は、実施例 1 と同様に行い、平均粒子径4 μ m の炭素質材料（8）を得た。

[0085]

[表1]

		高温ハロゲン化合物処理工程					熱処理工程		
		NaOH 添着量 [wt%]	塩化水素 ガス [体積%]	窒素 ガス [体積%]	温度 [°C]	処理 時間 [分]	窒素 ガス [体積%]	温度 [°C]	処理 時間 [分]
実施 例	1	0	2	98	870	50	100	870	50
	2	0	4	96	870	50	100	870	50
	3	0	2	98	870	100	100	870	50
	4	5	2	98	870	50	100	870	50
	5	10	2	98	870	50	100	870	50
比較 例	1	0	2	98	870	50	100	870	50
	2	5	2	98	870	50	100	870	50
	3	0	—	—	—	—	100	870	50

[0086] <炭素質材料の分析>

次に、炭素質材料（１）～（８）それぞれを試料として用いて、細孔容積、水素元素含有量、金属元素（カリウム元素、鉄元素）の含有量、BET比表面積、R値、およびGバンド半値幅の測定を行った。その結果を表２に示す。

[0087]

[表2]

		細孔 容積 [mL/g]	水素元素 含有量 [質量%]	K元素 含有量 [ppm]	Fe元素 含有量 [ppm]	BET 比表面積 [m ² /g]	ラマンスペクトル	
							R値 [I _D /I _G]	Gバンド 半値幅 [cm ⁻¹]
実施例	1	1.13	0.392	190	35	2190	1.31	71.5
	2	1.13	0.395	110	25	2110	1.31	71.7
	3	1.12	0.381	30	15	2130	1.32	72.0
	4	1.10	0.295	200	35	2050	1.35	79.8
	5	1.08	0.185	215	35	2000	1.39	80.2
比較例	1	0.73	0.462	171	30	1690	1.21	70.3
	2	0.73	0.300	195	30	1550	1.17	76.0
	3	1.05	0.470	13100	90	2100	1.19	62.2

[0088] <電気二重層キャパシタの作製>

[電極の作製]

実施例1～5および比較例1～3で得られた炭素質材料(1)～(8)それぞれに、JSR(株)のスチレンブタジエンラバー(SBR)と第一工業製薬(株)のカルボキシメチルセルロース(CMC)と電気化学工業(株)のアセチレンブラックとを、電極材料:SBR:CMC:アセチレンブラック=90:3:2:5(質量比)になるように水と混合し、スラリーを得た。得られたスラリーを厚み20μmの宝泉(株)のエッチドA1箔にバーコーターで塗工後、ガラスチューブオーブンを用いて減圧雰囲気下150℃で7時間乾燥して分極性電極(1)～(8)を得た。得られた分極性電極(1)～(8)の厚みはそれぞれ100μmであった。

[0089] [電気二重層キャパシタの組み立て]

上記で得た分極性電極(1)～(8)をそれぞれ用いて、以下の手順に従

って電気二重層キャパシタを作製した。

電気二重層キャパシタとしての静電容量は2032型コインセルを作製して評価した。2032型コインセル部材は宝泉（株）から入手した。分極性電極は14mmφに打抜いたものを用いた。セパレータは日本板硝子（株）のガラス繊維セパレータを17mmφに打抜いて用いた。電解液は富山薬品工業（株）の1.4mol/Lのトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレータのプロピレンカーボネート溶液（TEMA-BF₄/PC）を用いた。コインセルの作製はアルゴン雰囲気下のグローブボックス中で行った。上記の分極性電極2枚を、セパレータを介して重ね合わせてコインセルの中に入れ、電解液を注入して分極性電極やセパレータを十分に含浸させた後、かしめ機を用いて封止した。

[0090] <キャパシタの性能評価試験方法>

[静電容量]

充放電装置（（株）計測器センター製BLS5516）にコインセルを接続し、25℃で、電圧が3.3Vになるまで電流密度3mA/cm²で定電流充電を行い、続けて、3.3Vの定電圧で2時間充電した。充電後、定電流（電流密度3mA/cm²）でキャパシタの放電を行った。このとき、キャパシタ電圧（V₁, V₂）と放電時間（t₁, t₂）を測定し、下式からキャパシタの静電容量を算出した。そして、キャパシタの静電容量を電極における電極材料層の総質量で除することで質量基準静電容量を算出した。この静電容量を初期容量（3.3V）とした。

$$F(V_1 - V_2) = -I(t_1 - t_2)$$

F：キャパシタの静電容量（F）

V₁：2.5（V）

V₂：1.5（V）

t₁：キャパシタ電圧がV₁になったときの放電時間（秒）

t₂：キャパシタ電圧がV₂になったときの放電時間（秒）

I：キャパシタの放電電流（A）

[0091] [エネルギー密度]

放電開始から終了までの放電電力量を電極における電極材料層の総質量で除することで質量基準エネルギー密度を算出した。この時のエネルギー密度をそれぞれ、初期エネルギー密度（3.3 V）とした。

[0092] [300時間および1000時間後の静電容量およびエネルギー密度]

キャパシタを、25℃の恒温槽内で3.3 Vの電圧を印加した状態で300時間および1000時間保持した。その後、恒温槽から取り出し、上記した方法により、静電容量およびエネルギー密度をそれぞれ算出した。次に、初期容量（3.3 V）を基準としたこの時の静電容量の維持率を容量維持率とし、初期エネルギー密度（3.3 V）を基準としたこの時のエネルギー密度の維持率をエネルギー密度維持率としてそれぞれ算出した。

[0093] <分析および試験結果>

実施例1～5および比較例1～3で得られた炭素質材料を用いて作製した電気二重層キャパシタの性能評価試験結果を、表3に示す。

[0094]

[表3]

		初期容量 [F/g] 3.3V	3.3V25℃300Hr		3.3V25℃1000Hr	
			容量維持率 [%]	エネルギー 密度維持率 [%]	容量維持率 [%]	エネルギー 密度維持率 [%]
実施例	1	32.3	94.3	91.9	84.0	81.9
	2	31.5	95.5	92.6	86.4	83.5
	3	31.6	94.1	91.5	85.2	83.7
	4	31.6	95.0	92.1	86.7	85.6
	5	31.0	93.4	91.0	89.2	87.3
比較例	1	29.8	93.2	90.8	76.2	74.1
	2	29.0	94.4	91.5	78.6	75.7
	3	31.8	91.2	88.3	76.2	71.3

[0095] 表3より、実施例1～5で得られた炭素質材料(1)～(5)を用いた場合、比較例1～3で得られた炭素質材料(6)～(8)を用いた場合と比較して、300時間後における容量維持率およびエネルギー密度維持率が高く、さらに1000時間後においてさえも容量維持率およびエネルギー密度維持率が高い結果となった。これより、本発明に係る炭素質材料を用いると、高電圧駆動においてさえも、長期に亘って高い容量維持率およびエネルギー密度維持率を達成できることが示された。

請求の範囲

- [請求項1] B E T 法による比表面積が $1,800\text{ m}^2/\text{g} \sim 3,000\text{ m}^2/\text{g}$ であり、ラマンスペクトルによる R 値が 1.2 以上であり、G バンド半値幅が 70 cm^{-1} 以上である炭素質材料。
- [請求項2] 前記炭素質材料は植物由来である、請求項 1 に記載の炭素質材料。
- [請求項3] カリウム元素の含有量が $1,000\text{ ppm}$ 以下である、請求項 1 または 2 に記載の炭素質材料。
- [請求項4] 鉄元素の含有量が 200 ppm 以下である、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の炭素質材料。
- [請求項5] 水素元素の含有量が 0.47 質量% 以下である、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の炭素質材料。
- [請求項6] 平均粒子径 $100\text{ }\mu\text{m} \sim 10,000\text{ }\mu\text{m}$ 、B E T 法による比表面積 $1,600\text{ m}^2/\text{g} \sim 3,000\text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭を、ハロゲン化合物を含む不活性ガス雰囲気中で $500^\circ\text{C} \sim 1,250^\circ\text{C}$ で熱処理して炭素質材料を得る高温ハロゲン化合物処理工程を含む、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の炭素質材料の製造方法。
- [請求項7] 平均粒子径 $100\text{ }\mu\text{m} \sim 10,000\text{ }\mu\text{m}$ 、B E T 法による比表面積 $1,600\text{ m}^2/\text{g} \sim 3,000\text{ m}^2/\text{g}$ の活性炭にアルカリ金属水酸化物を添着してアルカリ金属水酸化物添着活性炭を得る添着工程、および
前記アルカリ金属水酸化物添着活性炭を、ハロゲン化合物を含む不活性ガス雰囲気中で $500^\circ\text{C} \sim 1,250^\circ\text{C}$ で熱処理して炭素質材料を得る高温ハロゲン化合物処理工程を含む、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の炭素質材料の製造方法。
- [請求項8] 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の炭素質材料を含有する電気二重層キャパシタ用電極材料。
- [請求項9] 請求項 8 に記載の電気二重層キャパシタ用電極材料を含有する電気二重層キャパシタ用電極。

[請求項10] 請求項9に記載の電気二重層キャパシタ用電極を含有する電気二重層キャパシタ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/006783

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C01B32/354 (2017.01) i, H01G11/24 (2013.01) i, H01G11/42 (2013.01) i, H01G11/86 (2013.01) 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)

Int.Cl. C01B32/354, H01G11/24, H01G11/42, H01G11/86

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2000-138141 A (ADCHEMCO CORP.) 16 May 2000, claims 1, 5-7, paragraph [0026] (Family: none)	1-5, 8-10 6 7
Y	WO 2014/034859 A1 (KUREHA CHEMICAL IND CO., LTD.) 06 March 2014, claim 1, paragraphs [0020]-[0023] & US 2015/0270072 A1, claim 1, paragraphs [0038]-[0041] & EP 2892066 A1 & CN 104641435 A	3-6
Y	WO 2014/034858 A1 (KUREHA CHEMICAL IND CO., LTD.) 06 March 2014, paragraph [0012] & US 2016/0064735 A1, paragraph [0023] & EP 2892095 A1 & CN 104641499 A	3-6

☒ 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 application or patent 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 20.03.2018	Date of mailing of the international search report 03.04.2018
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/JP2018/006783

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2017/199686 A1 (KURARAY CO., LTD.) 23 November 2017, claims 1-9 (Family: none)	1-6, 8-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C01B32/354(2017.01)i, H01G11/24(2013.01)i, H01G11/42(2013.01)i, H01G11/86(2013.01)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. C01B32/354, H01G11/24, H01G11/42, H01G11/86

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/ JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2000-138141 A（アドケムコ株式会社）2000.05.16, 請求項1、 5-7、段落0026（ファミリーなし）	1-5, 8-10 6 7
Y	WO 2014/034859 A1（株式会社クレハ）2014.03.06, 請求項1、段落 0020-0023 & US 2015/0270072 A1, 請求項1、段落003 8-0041 & EP 2892066 A1 & CN 104641435 A	3-6
Y	WO 2014/034858 A1（株式会社クレハ）2014.03.06, 段落0012 &	3-6

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

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

20.03.2018

国際調査報告の発送日

03.04.2018

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）

神▲崎▼ 賢一

4G

6109

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 請求項の番号
P, X	US 2016/0064735 A1, 段落 0 0 2 3 & EP 2892095 A1 & CN 104641499 A WO 2017/199686 A1 (株式会社クラレ) 2017. 11. 23, 請求項 1 - 9 (ファミリーなし)	1-6, 8-10