

(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
2012 年 6 月 7 日(07.06.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/074054 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/10 (2006.01) H01G 9/058 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/077803
- (22) 国際出願日: 2011 年 12 月 1 日(01.12.2011)
- (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 2010-270411 2010 年 12 月 3 日(03.12.2010) JP
特願 2011-158980 2011 年 7 月 20 日(20.07.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 南開工業株式会社 (NANKAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2500103 神奈川県南足柄市壺下 3 5 0 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 隆秀 (NAKAMURA, Takahide) [JP/JP]; 〒2500103 神奈川県南足柄市壺下 3 5 0 南開工業株式会社内 Kanagawa (JP). 永田 昌孝 (NAGATA, Masayoshi) [JP/JP]; 〒2500103 神奈川県南足柄市壺下 3 5 0 南開工業株式会社内 Kanagawa (JP). 遠藤 真一 (ENDO, Shinichi) [JP/JP]; 〒2500103 神奈川県南足柄市壺下 3 5 0 南開工業株式会社内 Kanagawa (JP). 原 芳夫 (HARA, Yoshio) [JP/JP]; 〒2500103 神奈川県南足柄市壺下 3 5 0 南開工業株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 柳川 泰男 (YANAGAWA, Yasuo); 〒1600004 東京都新宿区四谷 2-1-4 ミツヤ四谷ビル 8 階 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: ACTIVE CARBON POWDER AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, AND ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(54) 発明の名称: 活性炭粉末とその製造方法、及び電気二重層キャパシタ

(57) Abstract: An active carbon powder having a BET specific surface area of 1600-3000 m²/g, an average pore diameter of 2.0-4.0 nm, and an entire pore volume of 1.0-3.0 cm³/g, which can be advantageously used particularly as an electrode active material for an electric double layer capacitor.

(57) 要約: BET 比表面積が 1600~3000 m²/g の範囲にあって、平均細孔直径が 2.0~4.0 nm の範囲にあり、かつ細孔の全容積が 1.0~3.0 cm³/g の範囲にある活性炭粉末は、特に電気二重層キャパシタの電極活物質として有利に用いることができる。



WO 2012/074054 A1

明 細 書

発明の名称：

活性炭粉末とその製造方法、及び電気二重層キャパシタ

技術分野

[0001] 本発明は、活性炭粉末とその製造方法に関する。本発明はまた、その活性炭粉末を電極活物質に用いた電気二重層キャパシタにも関する。

背景技術

[0002] 活性炭は、各種の工業分野にわたって広く使用されており、空気浄化、放射性物質吸着、ヨウ素トラップ、メタン吸蔵、水素吸蔵、浄水製造、溶剤回収、脱色、水処理、ガスマスクでの用途などの目的で利用されている。また、近年では、キャパシタ（電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ）の電極活物質としても用いられていて、その高機能化が要望されている。

[0003] 電気二重層キャパシタは、電極と電解液との間の界面に形成される電気二重層を利用したエネルギー貯蔵デバイスである。この電気二重層キャパシタで用いる電極活物質としての活性炭は比表面積が大きい方が、電解液との間の界面が広くなり、静電容量が大きくなるので好ましい。従って、電気二重層キャパシタの電極活物質には、比表面積が大きい活性炭が利用されている。活性炭は、通常、繊維状の活性炭粒子からなる活性炭繊維と非繊維状（粒状）の活性炭粒子からなる活性炭粉末とに大別される。

[0004] 非特許文献1には、電気二重層キャパシタ用の活性炭について、低温と室温で、同じ電気二重層容量を形成させるには2 nm以上の細孔が必要であると記載されている（p. 80）。また、非特許文献1のp. 79の表7には、比表面積が $\sim 2500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径が $20 \sim 40 \text{ \AA}$ （ $2 \sim 4 \text{ nm}$ ）、累積細孔容積が $0.5 \sim 1.5 \text{ cc/g}$ のフェノール系の活性炭繊維が記載されている。但し、この非特許文献1に記載されているフェノール系活性炭繊維は、特殊なフェノール樹脂繊維（ノボロイド繊維）を炭化賦活して得

られた活性炭繊維である（p. 73-75）。この非特許文献1にはフェノール系以外の活性炭繊維として、レーヨン（セルロース）繊維を原料とするレーヨン系とポリアクリロニトリル繊維を原料とするアクリル系の活性炭繊維も記載されているが、レーヨン系の活性炭繊維では、比表面積が $1000 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ と小さく、平均細孔径も $14 \text{ \AA}$ （ 1.4 nm ）と小さい。また、アクリル系の活性炭繊維でも、比表面積が $700 \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ と小さく、平均細孔径も $10 \text{ \AA}$ （ 1.0 nm ）と小さく、さらに累積細孔容積は $\sim 1.1 \text{ cc/g}$ とされている。

[0005] 特許文献1には、電気二重層キャパシタ用の活性炭粉末として、リン原子含有量が $1000 \sim 20000 \text{ ppm}$ で、BET比表面積が $1600 \sim 2200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径が $1.7 \sim 2.1 \text{ nm}$ の範囲にあって、細孔直径が $1.4 \sim 2.0 \text{ nm}$ の間の細孔容積が $0.25 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上のリン化合物複合活性炭粉末が記載されている。但し、細孔容積の上限は、好ましくは $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下と記載されている（[0032]）。また、この特許文献1には、上記の活性炭粉末の製造方法として、活性炭原料とリン酸とを $130 \sim 170^\circ\text{C}$ で混練した後成型し、これを $100 \sim 230^\circ\text{C}$ で加熱する第1加熱工程と、 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ で加熱する第2加熱工程とを経た後、不活性ガス雰囲気下 800°C 以上で焼成して活性炭とリン化合物とを複合化する方法が記載されている。活性炭原料の例としては、堅木、軟木及びそれらの屑、トウモロコシの穂、コーヒー豆、米のもみ、果実の種、果実の殻などの植物や糖蜜やリグニンなどの残骸や石炭、タール、ピッチ、アスファルト、石油残留物が挙げられている。

[0006] 一方、特許文献2には、活性炭粉末の製造方法として、酢酸セルロース（セルロースアシレート）を炭化して炭化物を生成し、得られた炭化物を賦活する方法が記載されているが、得られた活性炭粉末について、その比表面積、平均細孔直径及び細孔容積の記載はない。但し、特許文献2の実施例で得られている活性炭粉末は、ヨウ素吸着量が 1144 mg/g 程度であり、比表面積はあまり高くないと推察される。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2008-21966号公報

特許文献2：特開2008-201664号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：西野敦、直井勝彦、「電気化学キャパシタの開発と応用」、CMCテクニカルライブラリー173、シーエムシー出版、2004年6月26日発行、p. 73-80

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 非特許文献1に記載されているフェノール系活性炭繊維は、比表面積、平均細孔径及び細孔容積のいずれも大きく、電気二重層キャパシタ用の電極活物質として有用な材料の一つであると考えられる。しかしながら、非特許文献1に記載されているフェノール系活性炭繊維は、特殊なフェノール樹脂繊維であるノボロイド繊維を原料として使用するため、汎用性が低く、生産コストに問題がある。また、繊維状の活性炭粒子は非繊維状の活性炭粒子と比較して、電極に成形する際に粒子間に隙間ができ易いため、活性炭繊維は活性炭粉末と比較して充填密度が低くなり易い。一方、特許文献1に記載されている活性炭粉末については、比表面積、平均細孔直径及び細孔容積の各特性が上記非特許文献1に記載されているフェノール系活性炭繊維より劣る。

[0010] 従って、本発明の目的は、比表面積、平均細孔直径及び細孔容積の各特性が従来のフェノール系活性炭繊維と同等もしくはそれより優れ、電気二重層キャパシタの電極活物質として有利に用いることができる活性炭粉末及びその製造方法を提供することにある。本発明の目的はまた、電気容量の大きい電気二重層キャパシタを提供することにもある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は、酢酸セルロースを加熱して炭化させる炭化工程、炭化工程で

得られた炭化物を、炭化工程で酢酸セルロースを炭化させるときの温度よりも50℃以上高い温度で加熱して炭化物に残留する酢酸成分を揮発させて除去する酢酸除去工程、そして酢酸除去工程で酢酸が除去された炭化物を賦活処理する賦活工程を含む方法を用いることによって、BET比表面積が1600～3000 m²/gの範囲にあって、平均細孔直径が2.0～4.0 nmの範囲にあり、かつ細孔の全容積が1.0～3.0 cm³/gの範囲にある活性炭粉末を得ることができることを見出した。そして、その活性炭粉末は電気二重層キャパシタの電極活物質として用いた場合に高い静電容量を示すことを確認して、本発明を完成させた。

[0012] 従って、本発明は、BET比表面積が1600～3000 m²/gの範囲にあって、平均細孔直径が2.0～4.0 nmの範囲にあり、かつ細孔の全容積が1.0～3.0 cm³/gの範囲にある活性炭粉末にある。

[0013] 上記本発明の活性炭粉末の好ましい態様は、次の通りである。

(1) BET比表面積が2100～3000 m²/gの範囲、特に2600～3000 m²/gの範囲にある。

(2) 平均細孔直径が2.2～2.8 nmの範囲にある。

(3) 細孔の全容積が1.1～2.5 cm³/gの範囲にある。

(4) 平均アスペクト比が5以下、さらに好ましくは3以下、特に好ましくは2以下である。

(5) 平均粒子径が1～30 μmの範囲にある。

(6) 電気二重層キャパシタ用である。

[0014] 本発明はまた、正極と負極と電解液とからなる電気二重層キャパシタであって、正極及び負極のうちの少なくとも一方が上記本発明の活性炭粉末を含む電気二重層キャパシタにもある。

[0015] 本発明はさらに、酢酸セルロースを加熱して炭化させる炭化工程、炭化工程で得られた炭化物を、炭化工程で酢酸セルロースを炭化させたときの温度よりも50℃以上高い温度で加熱して炭化物に残留する酢酸成分を揮発させて除去する酢酸除去工程、そして酢酸除去工程で酢酸が除去された炭化物を

賦活処理する賦活工程を含む上記本発明の活性炭粉末の製造方法にもある。

[0016] 上記本発明の活性炭粉末の製造方法の好ましい態様は、次の通りである。

(1) 炭化工程において、酢酸セルロースをリン化合物の存在下で加熱して炭化させる。

(2) 酢酸セルロースが、リン化合物を含む酢酸セルロースである。

(3) 酢酸セルロースが、リン化合物をリン量として0.1～5.0質量%の範囲にて含む。

(4) 酢酸セルロースが、リン化合物を実質的に含まない酢酸セルロースと、リン化合物を含む酢酸セルロースとの混合物である。

(5) 酢酸セルロースとリン化合物との混合物を加熱して酢酸セルロースを炭化させる。

(6) 炭化工程において、酢酸セルロースを不活性ガス雰囲気下にて250～350℃の温度で加熱して炭化させる。

(7) 酢酸除去工程において、炭化物を不活性ガス雰囲気下にて380～700℃の温度で加熱する。

(8) 賦活工程において、炭化物を、二酸化炭素ガス、水蒸気、酸素ガス、塩化水素ガス、アンモニアガス及び空気からなる群より選ばれる気体雰囲気下にて800～1100℃の温度で加熱する。

発明の効果

[0017] 本発明の活性炭粉末は、電気二重層キャパシタの電解液との接触下において高い静電容量を示す。また、本発明の活性炭粉末は非繊維状であって、活性炭繊維と比較して、粒子形状や粒子サイズが均一であることから充填密度を高くすることができる。従って、本発明の活性炭粉末を電極活物質として用いた電気二重層キャパシタは高い電気容量を示す。また、電気二重層キャパシタ用の電極活物質は低コスト化が要望されており、この点からも酢酸セルロースを原料として製造することができる本発明の活性炭粉末は、活性炭繊維と比べて有利である。本発明の活性炭粉末は、大きなBET比表面積を有することから、気相吸着用、気体貯蔵用、浄水用もしくは脱色用の活性炭

粉末としても有利に使用することができる。

また、本発明の製造方法を利用することによって、通常は廃棄される酢酸セルロースを原料に用いて、高性能の活性炭粉末を工業的に有利に製造することができるとの利点がある。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明に従う、コイン型電気二重層キャパシタの一例の断面図である。

[図2]実施例3～5の活性炭粉末の製造に使用したローラハースキルン内の温度分布を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の活性炭粉末は微小の活性炭粒子からなる。活性炭粒子は非繊維状であって、平均アスペクト比（活性炭粒子の長径と短径との比：長径／短径）が、一般に5以下、好ましくは3以下、特に好ましくは2以下である。

[0020] 本発明の活性炭粉末は、BET比表面積が $1600 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲、好ましくは、 $2100 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲、より好ましくは、 $2300 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲、特に好ましくは、 $2600 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある。活性炭粉末を電気二重層キャパシタの電極活物質に使用した場合、活性炭粉末と電解液との間の界面に電気二重層が形成されるため、活性炭粉末のBET比表面積が大きい方が静電容量が高くなる。従って、活性炭粉末は大きな比表面積にて電解液と接している方が有利となる。このため、次に述べるように、活性炭粉末の平均細孔直径と細孔容積が重要となる。

[0021] 本発明の活性炭粉末は、平均細孔直径が $2.0 \sim 4.0 \text{ nm}$ の範囲、好ましくは $2.0 \sim 3.5 \text{ nm}$ の範囲、より好ましくは $2.0 \sim 2.8 \text{ nm}$ の範囲、特に好ましくは $2.2 \sim 2.8 \text{ nm}$ の範囲にある。平均細孔直径は、活性炭粉末を電気二重層キャパシタの電解液との接触下に置いた場合に発生する活性炭粉末の細孔中への電解液の浸入の容易さの指標となる。すなわち、平均細孔直径が大きい方が、電解液の活性炭粉末の細孔中への浸入が容易となる。但し、平均細孔直径が過度に大きくなると、活性炭粉末に形成できる細孔の数が少なくなるため、活性炭粉末のBET比表面積が小さくなり易い

。

- [0022] 本発明の活性炭粉末は、細孔の全容積が $1.0 \sim 3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲、好ましくは $1.1 \sim 2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲にある。細孔全容積もまた、活性炭粉末を電気二重層キャパシタの電解液との接触下に置いた場合に発生する活性炭粉末の細孔中への電解液の浸入の容易さの指標となる。すなわち、細孔全容積が大きい方が、電解液の活性炭粉末の細孔中への浸入量が多くなる。但し、細孔全容積が過度に大きくなると、活性炭粉末の強度が弱くなる。
- [0023] 本発明の活性炭粉末は、ヨウ素吸着量が $1600 \sim 2300 \text{ mg/g}$ の範囲にあることが好ましく、 $2000 \sim 2300 \text{ mg/g}$ の範囲にあることがより好ましい。この mg/g の単位で表されるヨウ素吸着量の値に対する、 m^2/g の単位で表されるBET比表面積の比（BET比表面積／ヨウ素吸着量）は $1.1 \sim 2.0$ の範囲にあることが好ましく、 $1.1 \sim 1.5$ の範囲にあることがより好ましい。
- [0024] 本発明の活性炭粉末は、平均粒子径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $3 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲にあることがより好ましい。
- [0025] 本発明の活性炭粉末はリン化合物を含有していてもよい。但し、活性炭粉末に含まれるリン化合物の量はリン量として 5.0 質量％以下であることが好ましく、 $0.3 \sim 1$ 質量％の範囲にあることがより好ましく、 $0.3 \sim 0.7$ 質量％の範囲にあることが特に好ましい。
- [0026] 本発明の活性炭粉末は、例えば、酢酸セルロースを加熱して炭化させる炭化工程、炭化工程で得られた炭化物を、炭化工程で酢酸セルロースを炭化させるときの温度よりも 50°C 以上高い温度で加熱して炭化物に残留する酢酸成分を揮発させて除去する酢酸除去工程、そして酢酸除去工程で酢酸が除去された炭化物を賦活処理する賦活工程を含む方法により製造することができる。
- [0027] 上記の活性炭粉末の製造方法において、出発原料として用いる酢酸セルロースは、酢酸の置換度が $2 \sim 3$ の範囲にあることが好ましい。酢酸セルロースは、トリアセチルセルロースを主成分とするセルロースであることが好ま

しい。酢酸セルロースの形態には制限はなく、フレーク状、粉末状及び塊状のいずれの形態であってもよい。

[0028] 酢酸セルロースは可塑剤を含んでいてもよい。可塑剤の例としては、リン酸エステル、カルボン酸とアルコールのエステル及びポリエステルを挙げることができる。リン酸エステルの例としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェートを挙げることができる。カルボン酸の例としては、フタル酸、クエン酸、オレイン酸、リシノール酸及びセバシン酸を挙げることができる。アルコールの例としては、脂肪族アルコール（好ましくは炭素原子数が1～6の脂肪族アルコール）、グリコール酸、グリコール（好ましくは炭素原子数が2～3のグリコール）、グリセロール、ジグリセロール、ペンタエリスリトール及びジペンタエリスリトールを挙げることができる。エステルの例としては、フタル酸と脂肪族アルコールとのエステル（例、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジエチルヘキシルフタレート）及びクエン酸と脂肪族アルコールとのエステル（例、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリブチル）を挙げることができる。ポリエステルの例としては、芳香族ジカルボン酸とグリコールとのポリエステルを挙げることができる。

[0029] 酢酸セルロースは、写真フィルムの支持体や液晶表示装置用の偏光板の保護フィルムの材料として利用されている。本発明の活性炭粉末の製造方法の実施に際しては、写真フィルムの生産工程や液晶表示装置用偏光板の生産工程で生じた不良品から回収した酢酸セルロースを原料として使用することができる。また、本発明の活性炭粉末の製造方法の実施に際しては、写真フィルムや液晶表示装置用偏光板の使用済み品から回収された酢酸セルロースを原料として用いてもよい。

[0030] 炭化工程では、酢酸セルロースをリン化合物の存在下で加熱して炭化させ

ることが好ましい。リン化合物は加熱前に出発原料の酢酸セルロースに加えておくことが好ましい。すなわち、出発原料は、リン化合物を含む酢酸セルロース、リン化合物を実質的に含まない酢酸セルロースとリン化合物を含む酢酸セルロースとの混合物、または酢酸セルロースとリン化合物との混合物であることが好ましい。

[0031] リン化合物含有酢酸セルロースは、リン化合物をリン量として0.1～5.0質量%の範囲にて含むことが好ましく、0.1～3.0質量%の範囲にて含むことがより好ましく、0.1～1.0質量%の範囲にて含むことが特に好ましい。リン化合物は、リン酸エステルであることが好ましい。リン酸エステルの例は前記の通りである。リン化合物は、酢酸セルロース中に分子分散していることが好ましい。

[0032] リン化合物を実質的に含まない酢酸セルロースとは、リン含有量が0.1質量%未満、特に0.01質量%未満のものをいう。リン化合物を実質的に含まない酢酸セルロースと混合するリン化合物含有酢酸セルロースは、上記の通りである。リン化合物を実質的に含まない酢酸セルロースとリン化合物含有酢酸セルロースとの混合比は、質量比で30：70～70：30の範囲にあることが好ましい。

[0033] 酢酸セルロースと混合するリン化合物の例としては、リン酸、リン酸塩及びリン酸エステルを挙げることができる。リン酸は、オルトリン酸及び縮合リン酸を含む。リン酸塩の例としては、アンモニウム塩、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩を挙げることができる。リン酸エステルの例は前記の通りである。リン化合物はリン酸エステルであることが好ましい。酢酸セルロースとリン化合物の混合物は、リン化合物をリン量として0.1～5.0質量%の範囲にて含むことが好ましく、0.1～3.0質量%の範囲にて含むことがより好ましく、0.1～1.0質量%の範囲にて含むことが特に好ましい。酢酸セルロースは、リン化合物含有酢酸セルロースであってもよいし、リン化合物を実質的に含まない酢酸セルロースであってもよい。

[0034] 炭化工程では、酢酸セルロースを不活性ガスの雰囲気下にて250～350℃で炭化する。

0℃の温度で加熱して炭化させることが好ましい。不活性ガスの例としては、窒素ガス及びアルゴンガス、ヘリウムガス、キセノンガス、ネオンガスなどの希ガスを挙げることができる。加熱時間は、少なくとも酢酸セルロースが炭化物となるまでであるが、通常は5～180分の範囲で、例えば5～30分もしくは30～120分の範囲である。炭化工程において、酢酸セルロースは、通常、一旦熔融し、次いで固化した後に炭化する。酢酸セルロースが一旦熔融することによって、原料の酢酸セルロースがリン化合物を含む場合には炭化物中にリン化合物を均一に分散させることができる。得られた炭化物は、次の酢酸除去工程で炭化物中に残留する酢酸を揮発除去することによって細孔が形成される。なお、この炭化工程においても、通常は酢酸の一部は揮発により除去される。

[0035] 酢酸除去工程では、炭化物を不活性ガスの雰囲気下にて加熱して、酢酸成分を揮発させることにより除去することが好ましい。加熱温度は、一般に380～700℃の範囲、好ましくは500～650℃の範囲である。不活性ガスの例としては、窒素ガス及びアルゴンガス、ヘリウムガス、キセノンガス、ネオンガスなどの希ガスを挙げることができる。加熱時間は、一般に10分間～10時間の範囲、好ましくは30分間～5時間の範囲である。酢酸除去工程において、炭化物から酢酸成分が揮発するときに生成する通路が、細孔として炭化物内に多数形成される。酢酸除去工程にて、炭化物内に多数の細孔が形成されていることは、炭化物のヨウ素吸着量を測定することによって確認することができる。酢酸除去工程前の炭化物は、ヨウ素吸着量が通常は100mg/g以下であるが、酢酸除去工程後の炭化物は、ヨウ素吸着量が通常は300～800mg/gの範囲、特に400～800mg/gの範囲と大幅に大きくなる。上記の不活性ガスに二酸化炭素ガス、水蒸気、酸素、空気などの酸化性ガスを混合すると、細孔形成が促進される場合がある。酸化性ガスの使用量は、不活性ガスと酸化性ガスの合計量に対して20質量%以下となる量であることが好ましく、5～15質量%の範囲となる量であることが特に好ましい。また、炭化工程で不活性ガスに該酸化性ガスを混

合し、連続して同一雰囲気下で酢酸除去工程を行なってもよい。酢酸除去工程後の炭化物に残留している酢酸の量は、炭化物の全体量に対する酢酸含有量として20質量%以下となる量であることが好ましく、10質量%以下となる量であることが特に好ましい。

[0036] 炭化工程及び酢酸除去工程において発生する酢酸を含む揮発ガスは、燃焼させてもよいし、また液化して回収してもよい。回収した酢酸を含む液体は農業用途製品、工業用酢酸及び燃料などの原料として利用することができる。また、回収した液体を原料の酢酸セルロースに添加することによって、酢酸除去工程での炭化物の細孔形成が促進され、活性炭の特性が向上する。

[0037] 賦活工程において、賦活処理は、炭化物を賦活ガスの存在下にて加熱することにより行なうことが好ましい。賦活ガスの例としては、二酸化炭素ガス、水蒸気、酸素ガス、塩化水素ガス、アンモニアガス及び空気を挙げることができる。賦活ガスとしては、二酸化炭素ガス及び水蒸気が好ましく、水蒸気が特に好ましい。加熱温度は、一般に800～1100℃の範囲、好ましくは900～1100℃の範囲である。加熱時間は、一般に10分間～10時間の範囲、好ましくは30分間～5時間の範囲である。賦活処理によって、酢酸除去工程で炭化物内に形成された細孔が発達して、細孔の径や容積が大きくなる。炭化物内に分散されているリン化合物は、賦活処理による細孔の発達を促進する効果があると理解される。

[0038] 賦活ガスに二酸化炭素ガスを用いる場合、賦活工程にて排出されるのは一酸化炭素ガスと二酸化炭素ガスとを含む混合ガスである。この排出された混合ガスは回収して賦活ガスとして利用してもよい。混合ガスを賦活ガスとして利用する場合、予め該混合ガス中に含まれる一酸化炭素ガスを二酸化炭素ガスに変換して、混合ガス中の二酸化炭素ガス量を増加させることが好ましい。混合ガス中の一酸化炭素ガスを二酸化炭素ガスに変換する方法としては、混合ガスを酸素の存在下で酸化触媒と接触させる方法、混合ガスを水蒸気存在下でシフト触媒と接触させる方法、混合ガスを酸素の存在下で燃焼する方法を挙げることができる。

[0039] 炭化工程、酢酸除去工程及び賦活工程の実施のためには、公知の加熱炉を用いることができる。加熱炉は回分式でもよいし、連続式でもよい。回分式加熱炉の例としては、炭窯式炭化炉、攪拌式炭化炉、トロリー式炭化炉及び流動層式炭化炉を挙げることができる。連続式加熱炉では、炉内での被加熱物の搬送方式に特には制限はない。被加熱物の搬送方式の例としては、ローラ式、ベルトコンベア式、流動層式、ロータリキルン式及びスクリーコンベア式を挙げることができる。生産効率上は、連続式加熱炉を用いることが好ましい。

[0040] 炭化工程、酢酸除去工程及び賦活工程の各工程は、それぞれ別の加熱炉を用いて順次行なってもよいし、一つの加熱炉を用いて連続的行なってもよい。また、炭化工程と酢酸除去工程を一つの加熱炉を用いて連続的行ない、賦活工程は別の加熱炉を用いて行なってもよいし、酢酸除去工程と賦活工程を一つの加熱炉を用いて連続的行ない、炭化工程は別の加熱炉を用いて行なってもよい。

[0041] 炭化工程と酢酸除去工程での加熱処理は攪拌を行わずに静置状態で行なう方が、細孔が発達した炭化物が得られる傾向がある。このため、炭化工程と酢酸除去工程は、炉内での被加熱物の搬送方式がローラ式もしくはベルトコンベア式の連続式加熱炉を用いて行なうことが好ましい。連続式加熱炉には、被加熱物の搬送方式がローラ式のローラハースキルンを用いることが、炉内での温度の制御が容易であるので好ましい。

[0042] ローラハースキルンでは、炉内を250～350℃の温度に調整された第一加熱領域と、第一加熱領域よりも50℃以上高く、かつ380～700℃の温度に調整された第二加熱領域とに分け、原料の酢酸セルロースを収納した耐熱容器を第一領域から第二領域に搬送することによって炭化工程と酢酸除去工程とを行なうことが好ましい。均質の炭化物を得るために、二個以上の耐熱容器を重ねることができる。

賦活工程は生産効率を高めるために、ロータリキルンを用いて行なうことが好ましい。

[0043] 賦活処理後の炭化物（活性炭）は、必要に応じて粉碎処理及び分級処理を行なって、粒子サイズを調整することが望ましい。粉碎処理には、例えば、ボールミル、ディスクミル、ビーズミル及びジェットミルなどの粉碎装置を用いることができる。粉碎装置は、ボールミル（特に、遊星ボールミル）、ディスクミル（特に、石臼式ディスクミル）を用いることが好ましい。これらのミルの粉碎媒体は、活性炭への金属の混入を防ぐために、アルミナ製、セラミック製またはジルコニア製のいずれかであることが好ましい。分級処理には、例えば、ステンレス製の篩やサイクロン型分級機を用いることができる。

[0044] 次に、本発明の活性炭粉末を電極活物質に用いた電気二重層キャパシタについて、説明する。

図1は、本発明に従う、電気二重層キャパシタの一例の断面図である。

[0045] 図1に示されている電気二重層キャパシタは、一般にコイン型と呼ばれている電気二重層キャパシタである。図1において、電気二重層キャパシタは、正極容器1、正極容器1の底部表面の上に積載された、正極集電体2と正極活物質シート3とを圧着させて形成した正極シート4、正極シート4の上に積載されたセパレータ5、セパレータ5の上に積載された、負極活物質シート6と負極集電体7とを圧着させて形成した負極シート8、負極シート8の上に被せられた負極容器9、正極容器1と負極容器9とを封止するガスケット10、そして内部に封入されている電解液（図示せず）からなる。

[0046] 正極活物質シート3及び負極活物質シート6はいずれも、一般に電極活物質とバインダーと導電材との混合物からなる。本発明では、正極活物質シート3及び負極活物質シート6のうちの少なくとも一方（好ましくは両方）の電極活物質に本発明の活性炭粉末を用いる。バインダーの例としては、ポリテトラフルオロエチレン及びポリビニリデンフロライドを挙げることができる。導電材の例としては、アセチレンブラック及びカーボンブラックを挙げることができる。

[0047] 電解液としては、電解質を含む有機溶媒溶液が一般に用いられる。電解質

の例としては、テトラアルキルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラアルキルホスホニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラアルキルホスホニウムテトラフルオロボレート及びテトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレートを挙げることができる。これらの電解質は一種を単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。有機溶媒の例としては、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネートなどのアルキレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン及びメチルホルマートを挙げることができる。これらの有機溶媒は一種を単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。電解液の電解質の濃度は、一般に0.5～2.0モル/Lの範囲にある。

[0048] 正極容器1、正極集電体2、負極集電体7及び負極容器9の材料には、一般に金属が用いられる。金属の例としては、アルミニウム及びステンレスを挙げることができる。セパレータ5には、一般に多孔質シートが用いられる。多孔質シートの例としては、ガラスウールシート及び不織布シートを挙げることができる。ガスケット10の材料には樹脂が用いられる。樹脂の例としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブチレン及びポリアミドを挙げることができる。

[0049] 本発明の電気二重層キャパシタはコイン型電気二重層キャパシタに限定されるものではない。本発明の電気二重層キャパシタは、捲回型の電気二重層キャパシタであってもよい。捲回型の電気二重層キャパシタとは、長尺状の正極活物質シートと長尺状の負極活物質シートとの間にセパレータを介在させた状態で捲回して作製した電極ロールと、電解液とを容器に収容して封止した構成の電気二重層キャパシタである。

実施例

[0050] [実施例1]

<活性炭粉末の製造>

トリフェニルホスフェートを含有する酢酸セルロース（リン量：0.1～

5質量%)をフレーク状に粉砕して、耐熱容器に入れた。その容器に温度計と窒素ガス導入口とガス排気口とを備えた蓋をした。次いで、耐熱容器の窒素ガス導入口に窒素ガスを供給しながら、耐熱容器の内部温度が300℃となるように加熱した。耐熱容器内の酢酸セルロースフレークは溶解し、液体となった後、炭化して炭化物が生成した(炭化工程)。

[0051] 炭化物が生成した後、耐熱容器の内部温度を600℃にまで昇温させて、その温度で1時間保持して、炭化物に残留する酢酸を除去した(酢酸除去工程)。加熱後、室温まで放冷した後、蓋を外して、炭化物を取り出した。酢酸除去工程後の炭化物のヨウ素吸着量を測定したところ、580mg/gであった。酢酸除去工程後の炭化物中の酢酸含有量は6.0質量%であった。

[0052] 酢酸除去工程で得られた炭化物を、窒素ガス導入口と二酸化炭素ガス導入口とガス排気口とを備えたロータリキルン炉に投入した。ロータリキルン炉を1rpmの回転速度で回転させ、二酸化炭素ガス導入口に二酸化炭素ガスを16L/分の流量で供給しながら、炉内温度を1050℃にまで昇温させ、その温度で3時間保持して、炭化物を賦活した(賦活工程)。その後、放冷し、炉内温度が800℃になった時点で、二酸化炭素ガスの供給を止め、窒素ガス導入口に窒素ガスを供給し、炉内温度が100℃になった時点で炉内から賦活処理した炭化物(活性炭)を取り出した。得られた活性炭をジルコニア製の容器とボールを用いた遊星ボールミルにて粉砕処理した後、分級処理して活性炭粉末を得た。得られた活性炭粉末のリン含有量は0.56質量%であった。また、活性炭粉末の平均粒子径は3.8μmであった。

[0053] <活性炭粉末の評価>

得られた活性炭粉末のBET比表面積、平均細孔直径、細孔全容積、ヨウ素吸着量及び電気二重層キャパシタ用電解液との接触下での静電容量を、下記の方法により測定した。その結果を表1に示す。

[0054] (BET比表面積、平均細孔直径及び細孔全容積の測定方法)

窒素ガスを用いたBET法により測定した吸着等温線より算出した。

[0055] (ヨウ素吸着量の測定方法)

J I S K - 1 4 7 4 (活性炭試験方法)に規定されている方法に従って測定した。

[0056] (静電容量の測定方法)

下記の通り、コイン型電気二重層キャパシタを製造して、静電容量を測定した。

(1) コイン型電気二重層キャパシタの製造

活性炭粉末 1 0 m g とアセチレンブラック 4 m g とポリテトラフルオロエチレン (P T F E) 2 m g とを秤量し、これらを乳鉢に入れて混練した。得られた混練物を直径 1 6 m m の円形シート状に成型し、これを活物質シートとした。次に、この活物質シートをメッシュ状のアルミニウム製集電体に圧着して、電極シートを作製した。電極シートは二個作製し、一方を正極シート、他方を負極シートとした。次いで、正極シートと負極シートとを減圧下にて加熱乾燥した。

[0057] 加熱乾燥した正極シートと負極シートとを、アルゴンガス雰囲気グローブボックスに入れ、そのグローブボックス内にて、図 1 に示すようなコイン型電気二重層キャパシタを製造した。すなわち、正極容器の中に正極シートを、正極容器の底部表面と電極シートのアルミニウム製集電体とが接するように積層し、次いで、正極シートの上にガラスウール製セパレータを積層した。次に、このままガラスウール製セパレータに、電解液 (1. 5 モル/L のトリエチルメチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェートを含むプロピレンカーボネート溶液) を滴下して、上記セパレータに電解液を十分にしみ込ませた後、セパレータの上に負極シートを、セパレータ表面と負極シートの活物質シートとが接するように積層した。そして最後に、負極シートの上から負極容器を被せ、ガスケットを用いて封止した。

[0058] (2) 静電容量の測定

コイン型電気二重層キャパシタを、1 m A (電極面積当たりの電流密度: 0. 5 m A / c m²) の定電流にて、電圧が 3. 0 V となるまで充電した。次に、充電したコイン型電気二重層キャパシタを、1 m A の定電流にて電圧が

0 Vとなるまで放電させ、コイン型電気二重層キャパシタの放電電圧と放電時間との関係をプロットした放電カーブを作成した。放電カーブの勾配から、常法に従って活性炭粉末の静電容量を算出した。

[0059] [実施例 2]

実施例 1 の活性炭粉末の製造において、酢酸除去工程での加熱温度を 400℃としたこと以外は、実施例 1 と同様に処理して、活性炭粉末を製造した。なお、酢酸除去工程後の炭化物は、ヨウ素吸着量が 386 mg/g、酢酸含有量が 6.0 質量%であった。得られた活性炭粉末は、リン含有量が 0.58 質量%であり、平均粒子径は 3.7 μm であった。得られた活性炭粉末の B E T 比表面積、平均細孔直径、細孔全容積、ヨウ素吸着量及び静電容量を実施例 1 と同様に測定した。表 1 に、その結果を示す。

[0060] [比較例 1]

市販の電気二重層キャパシタ用活性炭粉末について、静電容量を実施例 1 と同様に測定した。表 1 に、その結果と活性炭粉末の比表面積、細孔全容積及びヨウ素吸着量を示す。

[0061] [表 1]

表 1

	B E T 比表面積 (m ² /g)	平均細孔直径 (nm)	細孔全容積 (cm ³ /g)	ヨウ素吸着量 (mg/g)	静電容量 (F/g)
実施例 1	2 7 3 2	2. 6 4	1. 8 0	2 1 1 0	6 1. 9
実施例 2	2 3 1 4	2. 3 3	1. 3 5	1 8 5 8	5 5. 1
比較例 1	1 8 0 0 ~ 2 0 0 0	不明	0. 7 0 ~ 1. 0 0	1 8 0 0 ~ 2 0 0 0	5 3. 1

[0062] 表 1 の結果から明らかなように、本発明に従う活性炭粉末は、市販の活性炭粉末と比較して、高い B E T 比表面積と細孔全容積を示し、電気二重層キャパシタの電極活物質として用いた場合に高い静電容量を示すことが確認された。

[0063] [実施例 3]

トリフェニルホスフェートの代わりにフェニレンジカルボン酸とエチレンジオールとのポリエステルを10～15質量%の範囲で含有する酢酸セルロースを用いたこと以外は、実施例1と同様に処理して活性炭粉末を得た。酢酸除去工程後の炭化物は、ヨウ素吸着量が500 mg/gであり、酢酸含有量は5.0質量%であった。得られた活性炭粉末は、BET比表面積が2200 m²/g、平均細孔直径が2.3 nm、細孔全容積が1.30 cm³/g、そしてヨウ素吸着量が1800 mg/gであった。

[0064] [実施例4]

トリフェニルホスフェートを含有する酢酸セルロース（リン量：1.5質量%）のフレーク状粉碎品を耐熱容器に入れて、炉内温度を図2に示す温度分布に調整したローラハースキルン（長さ10 m）内に1 m/時間の速度で搬送して、炭化工程と酢酸除去工程とを連続的行なった。なお、図2において、横軸はローラハースキルンの入り口からの距離を、縦軸は該距離での温度を示す。得られた炭化物は、ヨウ素吸着量が476 mg/g、酢酸含有量が5.4質量%であった。得られた炭化物を電気炉に入れ、該電気炉に水蒸気を水として0.5 mL/分の速度で導入しながら、850℃の温度で3時間加熱して賦活工程を行なった。賦活工程後の炭化物を、実施例1と同様に粉碎処理し、次いで分級処理して活性炭粉末を得た。得られた活性炭粉末は、BET比表面積が2100 m²/g、平均細孔直径が2.32 nm、細孔全容積が1.19 cm³/g、そしてヨウ素吸着量が1803 mg/gであった。

[0065] [実施例5]

賦活工程において、加熱時間を4時間としたこと以外は実施例4と同様に処理して活性炭粉末を得た。得られた活性炭粉末は、BET比表面積が2435 m²/g、平均細孔直径が2.44 nm、細孔全容積が1.48 cm³/g、そしてヨウ素吸着量が1837 mg/gであった。

[0066] [実施例6]

賦活工程において、電気炉に二酸化炭素ガスを200 mL/分の速度で導

入しながら、950℃の温度で3時間加熱したこと以外は実施例4と同様に処理して活性炭粉末を得た。得られた活性炭粉末は、BET比表面積が2775 m²/g、平均細孔直径が3.77 nm、細孔全容積が2.61 cm³/g、そしてヨウ素吸着量が2111 mg/gであった。

[0067] [実施例7] (出発原料の酢酸セルロースに含まれるリン化合物の影響)

実施例3で使用したフェニレンジカルボン酸とエチレンジオールとのポリエステルを10～15質量%の範囲で含有する酢酸セルロースのフレーク状粉砕物100質量部に、実施例1で使用したトリフェニルホスフェートを含有する酢酸セルロース(リン量:0.1～5質量%)のフレーク状粉砕物を100質量部加えて混合した。得られた混合物(リン含有量:0.05～2.5質量%)を出発原料に用いたこと以外は、実施例1と同様に処理して活性炭粉末を得た。得られた活性炭粉末のBET比表面積、平均細孔直径、細孔全容積、そしてヨウ素吸着量を、実施例3で得られた活性炭粉末の結果を共に表2に示す。

[0068] [実施例8] (出発原料の酢酸セルロースに含まれるリン化合物の影響)

実施例3で使用したフェニレンジカルボン酸とエチレンジオールとのポリエステルを10～15質量%の範囲で含有する酢酸セルロースをフレーク状に粉砕して得た粉砕物100質量部に、トリフェニルホスフェートを10質量部加えて混合した。得られた混合物(リン含有量:1質量%)を出発原料に用いたこと以外は、実施例1と同様に処理して活性炭粉末を得た。得られた活性炭粉末のBET比表面積、平均細孔直径、細孔全容積、そしてヨウ素吸着量を表2に示す。

[0069]

[表2]

表 2

	出発材料のリン 含有量(質量%)	B E T比表面積 (m^2/g)	平均細孔直径 (nm)	細孔全容積 (cm^3/g)	ヨウ素吸着量 (mg/g)
実施例 7	0.05~2.5	2 8 3 9	3. 0 2	2. 1 4	2 1 1 3
実施例 8	1	2 5 8 9	2. 6 3	1. 7 0	2 0 2 1
実施例 3	0	2 2 0 0	2. 3	1. 3 0	1 8 0 0

[0070] 上記表 2 の結果から、出発原料の酢酸セルロースがリン化合物を含む場合に、得られる活性炭粉末の B E T 比表面積、平均細孔直径、細孔全容積そしてヨウ素吸着量のいずれについても高い値を示す傾向があることが分かる。

符号の説明

- [0071]
- 1 正極容器
 - 2 正極集電体
 - 3 正極活物質シート
 - 4 正極シート
 - 5 セパレータ
 - 6 負極活物質シート
 - 7 負極集電体
 - 8 負極シート
 - 9 負極容器
 - 10 ガスケット

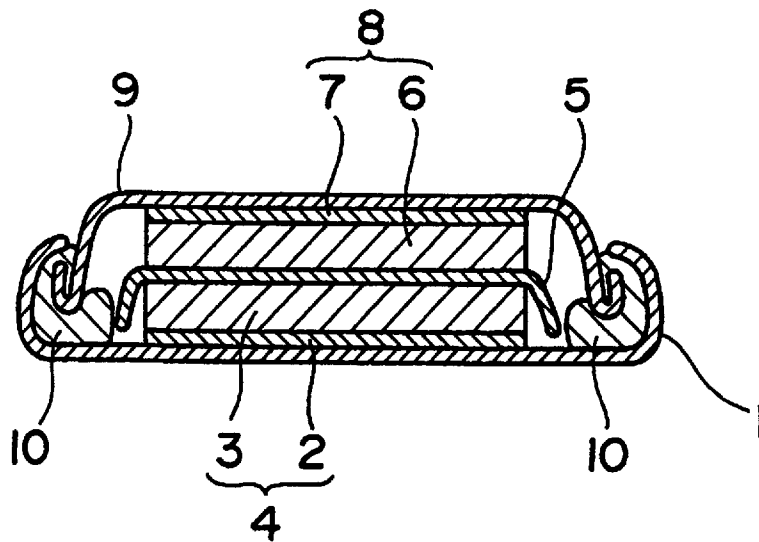
請求の範囲

- [請求項1] B E T比表面積が $1\,600\sim3\,000\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあって、平均細孔直径が $2.0\sim4.0\text{ nm}$ の範囲にあり、かつ細孔の全容積が $1.0\sim3.0\text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲にある活性炭粉末。
- [請求項2] B E T比表面積が $2\,100\sim3\,000\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある請求項1に記載の活性炭粉末。
- [請求項3] 平均細孔直径が $2.2\sim2.8\text{ nm}$ の範囲にある請求項1もしくは2に記載の活性炭粉末。
- [請求項4] 細孔の全容積が $1.1\sim2.5\text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲にある請求項1乃至3のうちのいずれかの項に記載の活性炭粉末。
- [請求項5] 平均アスペクト比が2以下である請求項1に記載の活性炭粉末。
- [請求項6] 平均粒子径が $1\sim30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある請求項1に記載の活性炭粉末。
- [請求項7] 正極と負極と電解液とからなる電気二重層キャパシタであって、正極及び負極のうちの少なくとも一方が請求項1に記載の活性炭粉末を含む電気二重層キャパシタ。
- [請求項8] 酢酸セルロースを加熱して炭化させる炭化工程、炭化工程で得られた炭化物を、炭化工程で酢酸セルロースを炭化させたときの温度よりも 50°C 以上高い温度で加熱して炭化物に残留する酢酸成分を揮発させて除去する酢酸除去工程、そして酢酸除去工程で酢酸が除去された炭化物を賦活処理する賦活工程を含む請求項1に記載の活性炭粉末の製造方法。
- [請求項9] 炭化工程において、酢酸セルロースをリン化合物の存在下で加熱して炭化させる請求項8に記載の活性炭粉末の製造方法。
- [請求項10] 酢酸セルロースが、リン化合物をリン量として $0.1\sim5.0$ 質量%の範囲にて含む請求項9に記載の活性炭粉末の製造方法。
- [請求項11] 酢酸セルロースが、リン化合物を実質的に含まない酢酸セルロースと、リン化合物を含む酢酸セルロースとの混合物である請求項9に記載

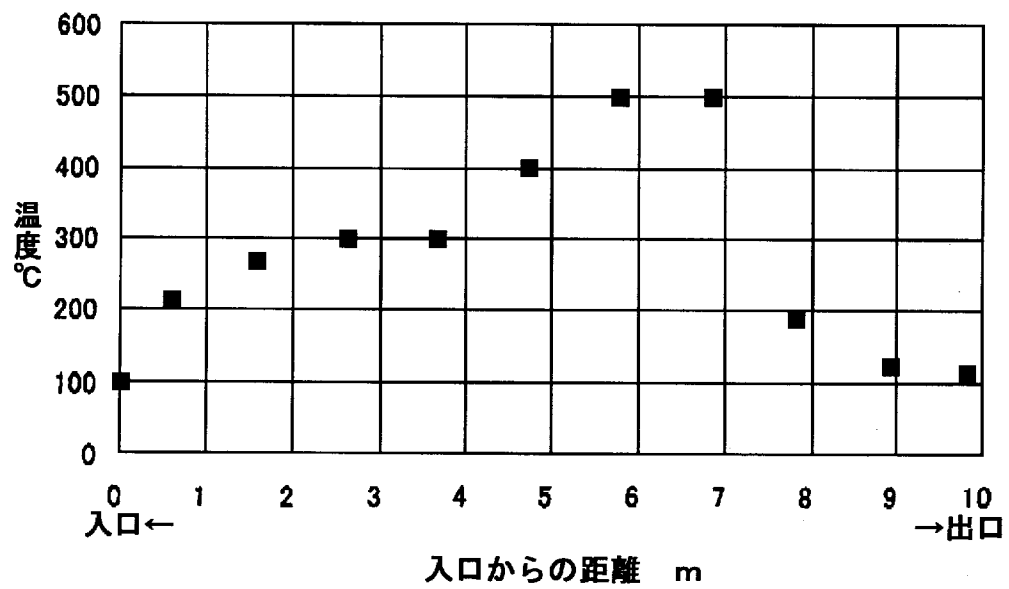
載の活性炭粉末の製造方法。

- [請求項12] 酢酸セルロースとリン化合物との混合物を加熱して、酢酸セルロースを炭化させる請求項9に記載の活性炭粉末の製造方法。
- [請求項13] 炭化工程において、酢酸セルロースを不活性ガス雰囲気下にて250～350℃の温度で加熱して炭化させる請求項8または9に記載の活性炭粉末の製造方法。
- [請求項14] 酢酸除去工程において、炭化物を不活性ガス雰囲気下にて380～700℃の温度で加熱する請求項8または9に記載の活性炭粉末の製造方法。
- [請求項15] 賦活工程において、炭化物を、二酸化炭素ガス、水蒸気、酸素ガス、塩化水素ガス、アンモニアガス及び空気からなる群より選ばれる気体雰囲気下にて800～1100℃の温度で加熱する請求項8または9に記載の活性炭粉末の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077803

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/10 (2006.01) i, H01G9/058 (2006.01) 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)

C01B31/00-31/36, H01G9/058

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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.
X A	JP 2009-269764 A (The Kansai Coke and Chemicals Co., Ltd.), 19 November 2009 (19.11.2009), paragraphs [0002] to [0003], [0054] to [0055]; examples; table 1 (Family: none)	1-7 8-15
X	JP 2007-266248 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 11 October 2007 (11.10.2007), paragraph [0031]; examples 1 to 3; table 1 (Family: none)	1-7



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

16 February, 2012 (16.02.12)

Date of mailing of the international search report

06 March, 2012 (06.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077803

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-033249 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 31 January 2002 (31.01.2002), examples 1 to 6; table 2 & US 2002/0114126 A1 & US 2006/0240979 A1 & EP 1211702 A1 & WO 2001/086674 A1 & DE 60121705 D & DE 60121705 T	1-7
X	JP 2006-075708 A (Optnics Precision Co., Ltd.), 23 March 2006 (23.03.2006), examples 1 to 4; table 1 & US 2008/0107902 A1 & WO 2006/028257 A1 & CN 101039747 A	1-7
X	WO 2009/063966 A1 (Asahi Kasei Corp.), 22 May 2009 (22.05.2009), examples 1, 2, 4 & EP 2214236 A1 & WO 2009/063966 A1 & CN 101855757 A & KR 10-2010-0040327 A	1-7
A	edited by The Carbon Society of Japan, Kasseitan -Kiso to Oyo, 3rd print, Kodansha Ltd., 10 November 1975 (10.11.1975), pages 30 to 31	1-15
A	Hiroshi YANAI, Nobuo ISHIZAKI, Kasseitan Tokuhon, 2nd edition, 2nd print, The Nikkan Kogyo Shinbun, Ltd., 27 July 1996 (27.07.1996), page 90	1-15
A	JP 11-001314 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 06 January 1999 (06.01.1999), entire text (Family: none)	8-15
A	JP 2008-201664 A (Fujifilm Corp.), 04 September 2008 (04.09.2008), entire text & WO 2008/090938 A1 & CN 101588991 A	8-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077803

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention described in claim 1 is not novel over the inventions disclosed in Documents 1-5, which relate to "an active carbon powder".

Thus, it is considered that the present application includes multiple groups of inventions, i.e., the main invention composed of the invention described in claim 1 and the inventions described in claims 2-7 which depend on claim 1 and relate to "an active carbon powder" and inventions other than the aforementioned inventions (inventions having a different category from that of the aforementioned inventions).

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C01B31/10(2006.01)i, H01G9/058(2006.01)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（I P C））

Int.Cl. C01B31/00-31/36, H01G9/058

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	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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
X A	JP 2009-269764 A（関西熱化学株式会社）2009.11.19, 段落[0002]-[0003], [0054]-[0055], 実施例, 表1 (ファミリーなし)	1-7 8-15
X	JP 2007-266248 A（大阪瓦斯株式会社）2007.10.11, 段落[0031], 実施例1-3, 表1 (ファミリーなし)	1-7

☒ 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

16.02.2012

国際調査報告の発送日

06.03.2012

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）

若土 雅之

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4 G

3774

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
X	JP 2002-033249 A (三菱化学株式会社) 2002. 01. 31, 実施例 1-6, 表 2 & US 2002/0114126 A1 & US 2006/0240979 A1 & EP 1211702 A1 & WO 2001/086674 A1 & DE 60121705 D & DE 60121705 T	1-7
X	JP 2006-075708 A (株式会社オプトニクス精密) 2006. 03. 23, 実施例 1-4, 表 1 & US 2008/0107902 A1 & WO 2006/028257 A1 & CN 101039747 A	1-7
X	WO 2009/063966 A1 (旭化成株式会社) 2009. 05. 22, 実施例 1, 2, 4 & EP 2214236 A1 & WO 2009/063966 A1 & CN 101855757 A & KR 10-2010-0040327 A	1-7
A	炭素材料学会編, 活性炭 ー基礎と応用, 第 3 刷, 株式会社講談社, 1975. 11. 10, pp. 30-31	1-15
A	柳井弘, 石崎信男, 活性炭読本, 第 2 版第 2 刷, 日刊工業新聞社, 1996. 07. 27, p. 90	1-15
A	JP 11-001314 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1999. 01. 06, 全文 (ファミリーなし)	8-15
A	JP 2008-201664 A (富士フイルム株式会社) 2008. 09. 04, 全文 & WO 2008/090938 A1 & CN 101588991 A	8-15

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、文献1－5に開示された「活性炭粉末」の発明に照らして新規性を有さない。

そうすると、この出願は、請求項1に係る発明と、請求項1に従属する「活性炭粉末」の発明である請求項2－7に係る発明から構成される主発明と、それ以外の発明(カテゴリが相違する発明)との複数の発明群を包含するものと認められる。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。