



(21) 申請案號：113121811

(22) 申請日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 13 日

(51) Int. Cl. : C01B32/30 (2017.01)

H01M4/58 (2010.01)

H01M4/1393 (2010.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30) 優先權：2023/06/15 日本

2023-098631

(71) 申請人：日商可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：西田裕美加 NISHITA, YUMIKA (JP)；西浪裕之 NISHINAMI, HIROYUKI (JP)；

西村修志 NISHIMURA, SHUSHI (JP)；田子慎也 TAGO, SHINYA (JP)

(74) 代理人：賴碧宏；蔡淑美

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：5 共 45 頁

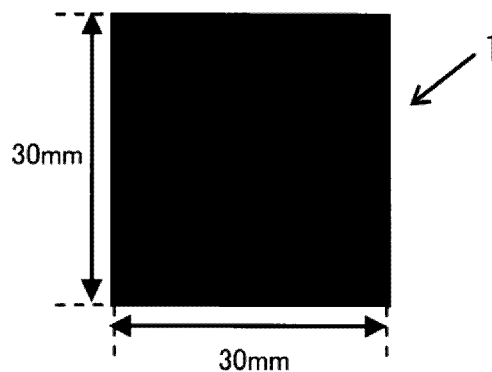
(54) 名稱

活性碳

(57) 摘要

本發明關於一種活性碳，其自氮吸脫附等溫線以 BET 法算出的比表面積為 $1150\text{m}^2/\text{g}$ ~ $2200\text{m}^2/\text{g}$ ，與 300ppm 的維生素 B12 水溶液接觸 24 小時時之維生素 B12 的吸附量為 $10.2\text{mg}/\text{mL}$ ~ $50\text{mg}/\text{mL}$ ，氯的含量為 2500ppm 以下。

指定代表圖：



【圖 1】

符號簡單說明：

1: 電極組成物

【發明摘要】

【中文發明名稱】

活性碳

【中文】

本發明關於一種活性碳，其自氮吸脫附等溫線以 BET 法算出的比表面積為 $1150\text{m}^2/\text{g} \sim 2200\text{m}^2/\text{g}$ ，與 300ppm 的維生素 B12 水溶液接觸 24 小時時之維生素 B12 的吸附量為 $10.2\text{mg}/\text{mL} \sim 50\text{mg}/\text{mL}$ ，氯的含量為 2500ppm 以下。

【指定代表圖】

圖 1

【代表圖之符號簡單說明】

1:電極組成物

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

活性碳

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種蓄電裝置用活性碳。

【先前技術】

【0002】近年來開發如鉛酸電池之水系電解質電池、如鋰離子電池、鋰硫電池及鈉離子電池之非水系電解質電池、全固體電池、以及電雙層電容器及燃料電池等之各式各樣的蓄電裝置，且需要一種使因應用途之性能提升的碳質材料。

【0003】例如：鋰硫電池，相較於鋰離子二次電池，可得到特別大的放電電容，因此積極進行研究開發。因為硫未具有電子傳導性，所以提出將硫與活性碳等進行複合化的方法，例如：專利文獻 1 中係記載一種在細孔內填充硫的多孔質碳。

【0004】又，例如：作為能量儲藏裝置之一種的電雙層電容器，由於是利用未伴隨化學反應而僅由物理性的離子之吸脫附得到的容量(電雙層容量)，故相較於電池，輸出特性及壽命特性優異。如前述的電雙層電容器需要進一步提升靜電電容及耐久性之特性，且為了提升此等之特性而提出各式各樣的方法。

【0005】例如：專利文獻 2 中係揭示若於電雙層電容器使用將比表面積、粒徑及表面官能基量定為特定範

圍的源自軟碳之活性碳，則維持該電雙層電容器之靜電電容，同時賦予輸出、耐久性。

【0006】 又，專利文獻 3 係揭示若於電雙層電容器使用將拉曼光譜之 D 峰值高度相對於 G 峰值高度之比及比表面積定為特定範圍的活性碳，則可增大每個電極的電容量。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

專利文獻 1：日本特開 2013-118191 號公報

專利文獻 2：國際公開第 2015/146459 號

專利文獻 3：日本特開 2012-92013 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0008】 上述專利文獻 1，藉由在多孔質碳的細孔填充硫，使電子容易移動，而謀求高容量化。然而，若為了謀求高容量化而提高硫的填充率，則細孔阻塞，電解質變得難以擴散，因此有蓄電裝置之電阻變高的可能性。

又，上述專利文獻 2 及 3，藉由調整上述比表面積等之參數，謀求提升蓄電裝置之靜電電容。然而，利用調整上述的參數提升蓄電裝置的靜電電容有極限。又，專利文獻 2 及 3，針對藉由調整活性碳之參數減低蓄電裝置之電阻，沒有任何揭示。

【0009】因此，本發明的目的在於提供一種對蓄電裝置的性能之提升有用的蓄電裝置用活性碳。

[用以解決課題之手段]

【0010】本案發明人等為了解決前述課題而重複詳細探討的結果發現：若適當調整維生素 B12 的吸附量所呈現之細孔的容積，則可解決上述課題，進而完成本發明。亦即，本發明包含以下之適當的態樣。

【0011】[1]一種活性碳，其自氮吸脫附等溫線以 BET 法算出的比表面積為 $1150\text{m}^2/\text{g} \sim 2200\text{m}^2/\text{g}$ ，與 300ppm 的維生素 B12 水溶液接觸 24 小時時之維生素 B12 的吸附量為 $10.2\text{mg}/\text{mL} \sim 50\text{mg}/\text{mL}$ ，氮的含量為 2500ppm 以下。

[2]如[1]記載之活性碳，其中作為拉曼光譜分析中之 1360cm^{-1} 附近的 D 頻帶峰值與 1580cm^{-1} 附近的 G 頻帶峰值的強度比之 D/G 的數值為 1.15 ~ 1.40。

[3]如[1]或[2]記載之活性碳，其中相對於與 300ppm 的維生素 B12 水溶液接觸 24 小時時的吸附量之與前述水溶液接觸 2 小時時的吸附量之比率為 58%以上。

[4]如[1]至[3]中任一項記載之活性碳，其中與 300ppm 的維生素 B12 水溶液接觸 24 小時時之維生素 B12 的吸附量及自氮吸脫附等溫線以 BET 法算出的比表面積之比為 $0.00810[(\text{mg}/\text{mL})/(\text{m}^2/\text{g})] \sim 0.02470[(\text{mg}/\text{mL})/(\text{m}^2/\text{g})]$ 。

[5]一種電極材料，其係包含如[1]至[4]中任一項記載之活性碳。

[6]一種電極，其係包含如[5]記載之電極材料。

[7]一種蓄電裝置，其係包含如[6]記載之電極。

[發明之效果]

【0012】根據本發明，可提供一種對蓄電裝置的性能之提升有用的蓄電裝置用活性炭。

【圖式簡單說明】

【0013】

圖 1 為表示薄片狀之電極組成物的圖。

圖 2 為在集電體(蝕刻鋁箔)塗布導電性接著劑的圖。

圖 3 為表示將薄片狀之電極組成物與集電體接著，且將鋁製突片進行超音波溶接而成之可極化電極的圖。

圖 4 為表示袋狀之外裝薄片的圖。

圖 5 為表示電雙層電容器的圖。

【實施方式】

【0014】以下針對本發明的實施形態，詳細地說明。再者，以下為例示本發明之實施形態的說明，並無意圖將本發明限定於以下的實施形態。

【0015】

< 活性炭 >

本發明的活性炭，自氮吸脫附等溫線以 BET 法算出的比表面積為 $1150\text{m}^2/\text{g} \sim 2200\text{m}^2/\text{g}$ ，與 300ppm 的維生素 B12 水溶液接觸 24 小時時之維生素 B12 的吸附量為 $10.2\text{mg}/\text{mL} \sim 50\text{mg}/\text{mL}$ ，氯的含量為 2500ppm 以下。

【0016】本案發明人等探討提升非水系電解質電池、電雙層電容器等之蓄電裝置的性能之方法後，注目於習知技術僅注目於最後吸附電解質等之吸附質的微孔、及相當於吸附質吸附於活性碳內之際的入口之介孔，藉由適當調整活性碳等之碳質材料的比表面積、介孔及巨孔容積等來謀求提升蓄電裝置的特性，而沒有考慮到關於吸附質自介孔移動至微孔之際的細孔。亦即，本案發明人等發現：自介孔進入的吸附質吸附至微孔為止，藉由適當調整相當於吸附質在活性碳內擴散之通道的大小之細孔的容積，而吸附質可平穩地移動，可實現低電阻化。然後，本案發明人等也發現：上述相當於吸附質的通道之細孔的容積係以維生素 B12 的吸附量呈現。因此，根據本發明，尤其可提供一種對蓄電裝置之低電阻化有用的活性碳。再者，將本發明的活性碳使用於電雙層電容器時，在擴散時電解質沒有在通道中阻塞而吸附於微孔，結果也可提升靜電電容。因此，在本說明書中，蓄電裝置為電雙層電容器時，其性能包含例如：電阻及靜電電容，而電雙層電容器之性能提升或提高，則意指例如：電阻變小、靜電電容變高。又，在本說明書中，蓄電裝置為非水系電解質電池時，其性能可包含例如：電阻及放電電容。

在此，作為可使用於蓄電裝置的電解質，例如，鋰硫電池的情況，可舉出： LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiTFSI (鋰雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺)、 LiFSI (鋰雙(氟磺醯基)醯亞胺)等，電雙層電容器的情况，可舉出： TEABF_4 (四乙基

銨四氟硼酸鹽)、TEAPF₆(四乙基銨六氟磷酸鹽)等之四乙基銨鹽；TEMABF₄(三乙基甲基銨四氟硼酸鹽)等之三乙基甲基銨鹽；TEPBF₄(四乙基鎘四氟硼酸鹽)等之四乙基鎘鹽；離子液體的EMIBF₄(1-乙基-3-甲基咪唑鎘四氟硼酸鹽)；四甲基銨鹽；二乙基二甲基銨鹽；乙基三甲基銨鹽；四丙基銨鹽；四丁基銨鹽；三丁基甲基銨鹽；四甲基鎘鹽；四乙基鎘鹽；四丙基鎘鹽；四丁基鎘鹽等。

【0017】

[比表面積]

本發明的活性碳，自氮吸脫附等溫線以 BET 法算出的比表面積(以下稱為「BET 比表面積」)為 $1150\text{m}^2/\text{g} \sim 2200\text{m}^2/\text{g}$ 。若 BET 比表面積為 $1150\text{m}^2/\text{g} \sim 2200\text{m}^2/\text{g}$ ，則包含本發明之活性碳的蓄電裝置之靜電電容或放電電容容易變高，且電阻容易變低。若 BET 比表面積小於 $1150\text{m}^2/\text{g}$ ，則平均細孔徑相對地變小，且在充放電時電解質變得難以在細孔內擴散，因此有電阻增加的傾向。又，伴隨電阻之增加，有包含本發明之活性碳的蓄電裝置之耐久性降低的傾向。另一方面，若 BET 比表面積超過 $2200\text{m}^2/\text{g}$ ，則活性碳的體積密度降低，有每單位體積的靜電電容或放電電容降低的傾向。BET 比表面積，較佳為 $1200\text{m}^2/\text{g} \sim 2180\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1250\text{m}^2/\text{g} \sim 2160\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1300\text{m}^2/\text{g} \sim 2140\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1350\text{m}^2/\text{g} \sim 2120\text{m}^2/\text{g}$ 或 $1400\text{m}^2/\text{g} \sim 2100\text{m}^2/\text{g}$ 。BET 比表面積，又較佳為 $1400\text{m}^2/\text{g} \sim 2200\text{m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $1500\text{m}^2/\text{g} \sim 2100\text{m}^2/\text{g}$ ，進一步較佳為

1550m²/g ~ 2000m²/g，進一步更佳為 1600m²/g ~ 1950m²/g，特佳為 1650m²/g ~ 1900m²/g，進一步特佳為 1750m²/g ~ 1900m²/g。若 BET 比表面積為前述下限值以上及前述上限值以下，則包含本發明之活性碳的蓄電裝置之靜電電容或放電電容容易變得更高，且電阻容易變得更低。BET 比表面積，可藉由適當調整例如：活性碳之原料的種類；活性碳製造時之活化步驟中的溫度及/或環境及/或時間；活化步驟的次數；熱處理步驟中的溫度及/或環境及/或時間等而調整為前述範圍內。BET 比表面積，例如可藉由後述之實施例所記載的方法而求出。

【 0018 】

[維生素 B12 吸附量]

本發明的活性碳，與 300ppm 的維生素 B12 水溶液接觸 24 小時時之維生素 B12 的吸附量(以下有時簡稱為「維生素 B12 的吸附量」)為 10.2mg/mL ~ 50mg/mL。若維生素 B12 的吸附量為 10.2mg/mL 以上，則包含本發明之活性碳的蓄電裝置之靜電電容或放電電容容易變高，且電阻容易變低。如上述，維生素 B12 的吸附量表示相當於電解質在活性碳內擴散的通道之大小的細孔之容積。因此，若維生素 B12 的吸附量小於 10.2mg/mL，則可成為電解質之擴散通道的細孔之容積變小，因此在充放電時電解質變得難在細孔內擴散，有電阻增加的傾向。又，伴隨電阻之增加，有包含本發明之活性碳的蓄電裝置之耐久性降低的傾向。若維生素 B12 的吸附量超

過 50mg/mL，則細孔的容積變大，因此有每單位體積的靜電電容或放電電容降低的傾向。維生素 B12 的吸附量，較佳為 10.5mg/mL ~ 50mg/mL、10.8mg/mL ~ 50mg/mL、11.0mg/mL ~ 50mg/mL、11.5mg/mL ~ 50mg/mL 或 12.0mg/mL ~ 50mg/mL，更佳為 13mg/mL ~ 50mg/mL，進一步較佳為 15mg/mL ~ 40mg/mL，進一步更佳為 21mg/mL ~ 30mg/mL，特佳為 24mg/mL ~ 28mg/mL。若維生素 B12 的吸附量為前述下限值以上及前述上限值以下，則包含本發明之活性碳的蓄電裝置之靜電電容或放電電容容易變得更高，且電阻容易變低。維生素 B12 的吸附量，可藉由適當調整例如：活性碳製造時之活化步驟的溫度及/或環境及/或時間；活化步驟的次數；熱處理步驟的溫度及/或環境及/或時間等而調整為前述範圍內。維生素 B12 的吸附量，例如可藉由後述之實施例所記載的方法而求出。

【0019】在本發明之活性碳中，相對於與 300ppm 的維生素 B12 水溶液接觸 24 小時時的吸附量之與前述水溶液接觸 2 小時時的吸附量之比率(與維生素 B12 水溶液接觸 2 小時時的吸附量/與維生素 B12 水溶液接觸 24 小時時的吸附量×100)，較佳為 58%以上，更佳為 60%以上，進一步較佳為 62%以上，進一步更佳為 65%以上，特佳為 70%以上，進一步特佳為 76%以上。若相對於與維生素 B12 接觸 24 小時時的吸附量之接觸 2 小時時的吸附量之比率為前述下限值以上，則在充放電時於細孔內的電解質之吸脫附快，電解質變得更容易擴散，

因此速率特性優異，電阻容易變得更低。又，從吸附速度與脫附速度的平衡之觀點而言，前述比率，較佳為 90% 以下，更佳為 85% 以下，進一步較佳為 82% 以下。又，較佳為 58% ~ 90%，更佳為 60 ~ 85%，且 65 ~ 82%、70 ~ 82%、76 ~ 82% 也為適當的態樣。前述比率，可藉由適當調整例如：活性碳製造時之活化步驟的溫度及/或環境及/或時間；活化步驟的次數；熱處理步驟的溫度及/或環境及/或時間等而調整為前述範圍內。

【0020】本發明的活性碳，與 300ppm 的維生素 B12 水溶液接觸 24 小時時之維生素 B12 的吸附量及 BET 比表面積之比 [(與 300ppm 的維生素 B12 水溶液接觸 24 小時時之維生素 B12 的吸附量)/(BET 比表面積)]，較佳為 $0.00810(\text{mg/mL})/(\text{m}^2/\text{g}) \sim 0.02470(\text{mg/mL})/(\text{m}^2/\text{g})$ ，更佳為 $0.00820(\text{mg/mL})/(\text{m}^2/\text{g}) \sim 0.02440(\text{mg/mL})/(\text{m}^2/\text{g})$ ，更佳為 $0.00830(\text{mg/mL})/(\text{m}^2/\text{g}) \sim 0.02410(\text{mg/mL})/(\text{m}^2/\text{g})$ ，進一步較佳為 $0.00840(\text{mg/mL})/(\text{m}^2/\text{g}) \sim 0.02380(\text{mg/mL})/(\text{m}^2/\text{g})$ ，進一步更佳為 $0.00850(\text{mg/mL})/(\text{m}^2/\text{g}) \sim 0.02350(\text{mg/mL})/(\text{m}^2/\text{g})$ ，特佳為 $0.00860(\text{mg/mL})/(\text{m}^2/\text{g}) \sim 0.02320(\text{mg/mL})/(\text{m}^2/\text{g})$ 。若維生素 B12 的吸附量與 BET 比表面積的前述比為前述下限值以上及前述上限值以下，則包含本發明之活性碳的蓄電裝置之靜電電容或放電電容容易變得更高，且電阻容易變得更低。

【0021】

[氮的含量]

本發明的活性碳，氯的含量為 2500ppm 以下。若氯的含量為 2500ppm 以下，則包含本發明之活性碳的蓄電裝置之靜電電容或放電電容容易變高，且電阻容易變低。若氯的含量超過 2500ppm，則因氯化物之生成而形成 SEI 被膜，且阻塞細孔，因此靜電電容或放電電容降低，電阻變高，耐久性降低。氯的含量，較佳為 1000ppm 以下，更佳為 400ppm 以下，進一步較佳為 100ppm 以下，進一步更佳為 50ppm 以下，特佳為 35ppm 以下，極佳為 30ppm 以下。若氯的含量為前述上限值以下，則電阻容易變得更低。又，作為雜質之氯的含量越低越佳，氯的含量之下限，可為 0ppm，較佳為 1ppm 以上。又，0~2500ppm、0~1000ppm、1~400ppm、1~100ppm、1~50ppm、1~35ppm、1~30ppm、1~10ppm、1~5ppm 也為適當的態樣。氯的含量，可藉由適當調整例如：活性碳之原料的種類；活性碳製造時之清洗步驟的酸之種類及/或濃度及/或時間；熱處理步驟的溫度及/或環境及/或時間等而調整為前述範圍內。氯的含量，可藉由螢光 X 射線分析求出，且例如可藉由後述之實施例所記載的方法而求出。

【0022】本發明之較佳的一實施態樣中，活性碳，自氮吸脫附等溫線以 BET 法算出的比表面積為 $1150\text{m}^2/\text{g}$ ~ $2200\text{m}^2/\text{g}$ (較佳為 $1400\text{m}^2/\text{g}$ ~ $2200\text{m}^2/\text{g}$)，與 300ppm 的維生素 B12 水溶液接觸 24 小時時之維生素 B12 的吸附量為 $13\text{mg}/\text{mL}$ ~ $50\text{mg}/\text{mL}$ ，氯的含量為 2500ppm 以下。

本發明之其它較佳的一實施態樣中，活性碳，自氮吸脫附等溫線以 BET 法算出的比表面積為 $1150\text{m}^2/\text{g} \sim 2200\text{m}^2/\text{g}$ (較佳為 $1400\text{m}^2/\text{g} \sim 2200\text{m}^2/\text{g}$)，與 300ppm 的維生素 B12 水溶液接觸 24 小時時之維生素 B12 的吸附量為 $10.2\text{mg}/\text{mL} \sim 50\text{mg}/\text{mL}$ ，與 300ppm 的維生素 B12 水溶液接觸 24 小時時之維生素 B12 的吸附量及自氮吸脫附等溫線以 BET 法算出的比表面積之比為 $0.00810[(\text{mg}/\text{mL})/(\text{m}^2/\text{g})] \sim 0.02470[(\text{mg}/\text{mL})/(\text{m}^2/\text{g})]$ ，氮的含量為 2500ppm 以下。

若蓄電裝置包含該等之較佳的一實施態樣之活性碳，則可得到更高的靜電電容或放電電容，而且，可得到更低的電阻。

【 0023 】

[D 頻帶峰值與 G 頻帶峰值之比]

作為本發明之活性碳的拉曼光譜分析中之 1360cm^{-1} 附近的 D 頻帶峰值與 1580cm^{-1} 附近的 G 頻帶峰值之強度比的 D/G 之數值，較佳為 $1.15 \sim 1.40$ ，更佳為 $1.19 \sim 1.39$ ，進一步更佳為 $1.21 \sim 1.35$ 、 $1.21 \sim 1.32$ 。在此，D 頻帶峰值為起因於石墨結構之扭曲及缺陷的峰值，G 頻帶峰值為源自石墨結構的峰值。 1360cm^{-1} 附近的 D 頻帶峰值，通常在 $1300\text{cm}^{-1} \sim 1375\text{cm}^{-1}$ ，較佳為 $1330\text{cm}^{-1} \sim 1370\text{cm}^{-1}$ 的範圍觀測。又， 1580cm^{-1} 附近的 G 頻帶峰值，通常在 $1560\text{cm}^{-1} \sim 1615\text{cm}^{-1}$ ，較佳為 $1565\text{cm}^{-1} \sim 1610\text{cm}^{-1}$ 的範圍觀測。D/G 之數值與活性碳之結晶性相關，若 D/G 之數值為前述下限值以上，則結晶性不會過

低，因此非晶質不會變得過多，且包含本發明之活性碳的電性裝置之電阻容易變低。若 D/G 之數值為前述上限值以下，則活性碳之結晶性不會過高，因此不易引起石墨結構的發達所致之碳邊緣之減少，且不易引起電解質的配位位置之減少。因此，包含本發明之活性碳的電性裝置之尤其在低溫的電阻容易變低。D/G 的數值，可藉由適當調整例如：活性碳製造時之活化步驟的溫度及/或環境及/或時間；活化步驟的次數；熱處理步驟的溫度及/或時間及/或環境等而調整為前述範圍內。D/G 之數值，例如可藉由後述之實施例所記載的方法而求出。

【0024】在本發明的活性碳之較佳的一實施態樣中，若比表面積為 $1150\text{m}^2/\text{g} \sim 2200\text{m}^2/\text{g}$ ，則吸附電解質的微孔相對地發達，在使用於蓄電裝置之際，靜電電容或放電電容容易變得更高。又，除上述之外，若微孔發達，則吸附速度變快，因此有成為吸附性能也優異之活性碳的傾向。前述意指本發明之較佳的一實施態樣之活性碳，不僅適於蓄電裝置用，且作為吸附材也有用。在如此之活性碳中，氯仿的吸附量，較佳為 $0.35\text{mg}/\text{g}$ 以上，更佳為 $0.40\text{mg}/\text{g}$ 以上，更佳為 $0.45\text{mg}/\text{g}$ 以上，進一步較佳為 $0.48\text{mg}/\text{g}$ 以上。氯仿的吸附量越大，意指吸附性能越優異，因此上限沒有特別限定，但通常為 $5\text{mg}/\text{g}$ 以下。氯仿的吸附量，可藉由適當調整例如：活性碳製造時之活化步驟的溫度及/或環境及/或時間；活化步驟的次數；熱處理步驟的溫度及/或時間及/或環境等而調整為前述範圍內。氯仿的吸附量，例如可藉由後述之實施例所記載的方法而求出。

【 0025 】

< 活性碳之製造方法 >

本發明的活性碳，例如：可藉由包含將源自植物的碳前驅物炭化，活化，清洗，且熱處理而得到活性碳之方法進行製造。

【 0026 】 在本發明之活性碳的製造方法之一態樣中，首先，將源自植物的碳前驅物炭化。成為源自植物的碳前驅物之原料的植物沒有特別限定，可舉出例如：椰子殼、咖啡豆、茶葉、甘蔗、果實(例如：蜜柑或香蕉等)、稻草、闊葉樹、針葉樹、竹子、或稻殼。該等之植物可單獨使用，或是組合兩種以上而使用，從可大量取得且商業上為有利之觀點而言，較佳為椰子殼。作為前述椰子殼的原料之椰子，並沒有特別限定，可舉出油棕(油椰子)、可可椰子、蛇皮果、或海椰子。在本發明中，可預鍛燒該等之植物，以炭(char)的形態取得(例如：椰子殼炭)。所謂炭，一般而言係指在加熱煤之際不會熔融軟化且生成富有碳分的粉末狀的固體，但在此亦指加熱有機物，不會熔融軟化且生成富有碳分的粉末狀的固體。

【 0027 】 由植物製造炭的方法，並沒有特別限定，例如：藉由將植物原料在氮、二氧化碳、氦、氬、一氧化碳或燃料排放氣體等惰性氣體、該等惰性氣體之混合氣體、或與將該等惰性氣體作為主成分之其它的氣體之混合氣體的環境下，於 300℃以上，例如 400~800℃左右的溫度進行鍛燒(炭化處理)而製造。

【0028】上述碳前驅物，具有較佳為 $100 \sim 800 \text{m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $200 \sim 700 \text{m}^2/\text{g}$ ，進一步較佳為 $300 \sim 600 \text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面積。若碳前驅物的 BET 比表面積為上述範圍內，則容易調整為目標之細孔結構。

【0029】將碳前驅物炭化後，進行一次活化。活化的方式，沒有特別限定，可因應後述的碳前驅物與反應氣體之所需的接觸比例進行選擇。在提高碳前驅物與反應氣體之接觸比例(例如：約 $70 \sim 100\%$)時，可使用例如：批次式的縱型之流動活化爐。在降低碳前驅物與反應氣體之接觸比例(例如：約 $10 \sim 50\%$)時，可使用例如：連續式的橫型之迴轉窯。

【0030】從容易提高包含本發明之活性碳的蓄電裝置之靜電電容或放電電容，且容易降低電阻之觀點而言，一次活化中，較佳為使用惰性氣體與水蒸氣之混合氣體。此時的水蒸氣之分壓，較佳通常為 $10 \sim 60\%$ ，較佳為 $20 \sim 55\%$ ，更佳為 $30 \sim 50\%$ 。若水蒸氣的分壓為上述範圍內，則活化容易充分進行，而且容易抑制急劇的活化反應。

【0031】為了容易提高包含本發明之活性碳的蓄電裝置之靜電電容或放電電容，且容易降低電阻，較佳為使上述混合氣體藉由以下的式求出之每單位碳前驅物的接觸反應氣體量成為 $0.1 \sim 10.0 \text{mL}/\text{分鐘}/\text{kg}$ 而供給。又，不進行後述之二次活化以後的活化時，每單位碳前驅物的接觸反應氣體，有時較佳為使其成為 $3.0 \sim 10.0 \text{mL}/\text{分鐘}/\text{kg}$ 而進行供給。

[數學式 1]

每單位碳前驅物的接觸反應氣體量 [mL/分鐘/kg]=
溫度校正反應氣體量 [mL/分鐘]/碳前驅物量 [kg]×接觸比
例 [%]/100

[數學式 2]

溫度校正反應氣體量 [mL/分鐘]=反應氣體量 [mL/分
鐘]×(273+活化溫度 [°C])/273

若每單位碳前驅物的接觸反應氣體量為上述範圍
內，則維生素 B12 的吸附量所呈現之大小的細孔容易發
達，包含本發明之活性碳的蓄電裝置之靜電電容或放電
電容容易變高，且電阻容易變低。

【0032】又，從適當地使維生素 B12 的吸附量所呈
現之大小的細孔發達之觀點而言，碳前驅物與反應氣體
之接觸比例，較佳為 15%以上。再者，碳前驅物與反應
氣體之接觸比例，縱型爐的情況，因為反應氣體由爐床
均勻地流動至頂部，所以成為 100%，橫型爐的情況，
可藉由碳前驅物的容積相對於爐的容積之比求出。

【0033】一次活化中的活化溫度，通常為 700～
1100°C，較佳為 800～1000°C。活化時間及升溫速度沒
有特別限定，可根據選擇之源自植物的碳前驅物之種
類、形狀、尺寸等適當調整。

較佳為進行一次活化至在一次活化後得到之一次活
化活性碳的 BET 比表面積成為 1000～2000m²/g 左右為
止。

【0034】接著，清洗一次活化活性碳。清洗，可藉由將一次活化活性碳浸漬於包含酸的清洗液而進行。作為清洗液，可舉出例如：無機酸或有機酸。作為無機酸，可舉出例如：鹽酸、硫酸等。作為有機酸，可舉出例如：甲酸、乙酸、丙酸、草酸及酒石酸、檸檬酸等之飽和羧酸；苯甲酸及對苯二甲酸等之芳香族羧酸等。從清洗性之觀點而言，使用於清洗液的酸，較佳為無機酸，更佳為鹽酸。再者，較佳為使用酸進行清洗後，進一步使用水等進行清洗，進行剩餘的酸之去除，藉由該操作，可減輕在二次活化以後之對活化設備的負荷。

【0035】清洗液，通常可混合酸與水性溶液進行調製。作為水性溶液，可舉出水、水與水溶性有機溶媒之混合物等。作為水溶性有機溶媒，可舉出例如：甲醇、乙醇、丙二醇、乙二醇等之醇。

【0036】清洗液中之酸的濃度，沒有特別限定，亦可因應使用的酸之種類適當調節濃度而使用。清洗液的酸濃度，較佳為 0.1~2.0 當量濃度，更佳為 0.2~1.5 當量濃度，進一步較佳為 0.3~1.0 當量濃度。若清洗液中之酸的濃度為上述範圍內，則可有效率地去除一次活化活性碳中所含的雜質，因而較佳。

【0037】清洗液的 pH，並沒有特別限定，可因應使用的酸之種類及去除對象等適當調節。

【0038】浸漬一次活化活性碳之際的清洗液之溫度，沒有特別限定，但較佳為 0~98℃，更佳為 10~95℃，進一步較佳為 15~90℃。若浸漬一次活化活性碳

之際的清洗液之溫度為上述範圍內，則可以實用的時間實施抑制對裝置之負荷的清洗，因而較佳。

【0039】作為清洗一次活化活性碳的方法，只要可將一次活化活性碳浸漬於清洗液，則沒有特別限定，可為連續地添加清洗液，使其滯留規定的時間，一邊抽出一邊進行浸漬的方法，也可為將一次活化活性碳浸漬於清洗液，使其滯留規定的時間，並脫液後，重新添加清洗液而重複浸漬-脫液的方法。又，可為更新全部之清洗液的方法，亦可為更新清洗液之一部分的方法。作為將一次活化活性碳浸漬於清洗液的時間，可因應使用的酸、酸的濃度、處理溫度等適當調節。

【0040】清洗的時間沒有特別限定，但從反應設備之經濟效率、活性碳之結構保持性的觀點而言，較佳為0.05～4小時，更佳為0.1～3小時。

【0041】將一次活化活性碳浸漬於清洗液之際的清洗液與一次活化活性碳之質量比例，可因應使用的清洗液之種類、濃度及溫度等適當調節。相對於清洗液的質量，進行浸漬的一次活化活性碳之質量，通常為0.1～50質量%，較佳為1～20質量%，更佳為1.5～10質量%。若為上述範圍內，則溶出至清洗液的雜質不易自清洗液析出，且容易抑制對一次活化活性碳之再附著。

【0042】進行清洗的環境沒有特別限定，可因應清洗中使用的方法適當選擇，但通常在大氣環境中實施。

【0043】清洗，可採用一種清洗液進行一次或多次，也可組合兩種以上之清洗液進行多次。

【0044】藉由清洗，可去除可能包含於活性碳的雜質。該雜質因源自植物的碳前驅物而引起，可舉出例如：鋰、鈉及鉀等之鹼金屬類；鈹、鎂及鈣等之鹼土金屬類；以及鐵、銅及鎳等之過渡金屬類等。

【0045】清洗後，也可將一次活化活性碳進行乾燥。乾燥為用以去除吸附於一次活化活性碳的水分等之操作，例如藉由加熱一次活化活性碳，可去除吸附於一次活化活性碳的水分等。除加熱之外，或者代替加熱，例如藉由減壓、減壓加熱、凍結等之手段進行乾燥，可去除吸附於一次活化活性碳的水分等。

【0046】從去除吸附於一次活化活性碳的水分之觀點而言，乾燥溫度，較佳為 $100\sim 330^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $110\sim 300^{\circ}\text{C}$ ，進一步較佳為 $120\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。

【0047】乾燥時間，雖也根據採用的乾燥溫度，但從去除吸附於一次活化活性碳的水分之觀點而言，較佳為 0.1 小時以上，更佳為 0.5 小時以上，進一步較佳為 1 小時以上。又，從經濟性之觀點而言，較佳為 24 小時以下，更佳為 12 小時以下，進一步較佳為 6 小時以下。

【0048】可在常壓或減壓環境下進行乾燥。以常壓進行乾燥時，較佳為在氮氣、氬氣等之惰性氣體環境下或露點 -20°C 以下的空氣環境下進行。

【0049】也可在上述清洗及乾燥後進行二次活化。二次活化中之每單位一次活化活性碳的接觸反應氣體量，從容易提高包含本發明之活性碳的蓄電裝置之靜電電容或放電電容，且容易降低電阻之觀點而言，較佳為

使其成為 5~30mL/分鐘/kg 而進行供給。活化溫度、接觸比例、水蒸氣分壓等之條件，可在與上述一次活化同樣的條件範圍進行。

較佳為進行二次活化至二次活化後所得到的二次活化活性碳之 BET 比表面積成為 1150~2200m²/g 左右(較佳為 1400~2200m²/g，更佳為 1600~2200m²/g)為止。

【0050】在二次活化之後，可進一步進行三次活化，也可進行更高次的活化。又，亦可在二次活化以後的各活化之間進行清洗、乾燥。從經濟性之觀點而言，較佳為進行至二次活化為止。三次活化及更高次之活化的條件，可因應活性碳之所需的性質適當調整。

【0051】將二次活化或更高次之活化後所得到的活性碳，宜進一步與一次活化後同樣地清洗，以進一步去除活性碳中所含的灰分、金屬雜質。

【0052】上述一次活化或進一步的活化後，進行熱處理。藉由進行熱處理，結晶性變高，因此電阻容易變低，而且，更容易減低活性碳中之雜質量。

【0053】熱處理的方式，沒有特別限定，但可採用與上述一次活化同樣的方式實施，且可因應後述之活化後的活性碳與反應氣體之所需的接觸比例進行選擇。

【0054】從容易提高包含本發明之活性碳的蓄電裝置之靜電電容或放電電容，且容易降低電阻之觀點而言，熱處理中較佳為使用惰性氣體與水蒸氣之混合氣體。此時的水蒸氣之分壓，較佳為 15%以下。若水蒸氣的分壓為上述範圍內，則結晶性變高，因此電阻容易變低。

【0055】為了容易提高包含本發明之活性碳的蓄電裝置之靜電電容或放電電容，且容易降低電阻，上述混合氣體，較佳為使藉由以下的式求出之活化後的每單位活性碳的接觸反應氣體量成為 0.1～5mL/分鐘/kg 而供給。

[數學式 3]

活化後的每單位活性碳的接觸反應氣體量 [mL/分鐘/kg] = 溫度校正反應氣體量 [mL/分鐘] / 活化後的活性碳量 [kg] × 接觸比例 [%] / 100

[數學式 4]

溫度校正反應氣體量 [mL/分鐘] = 反應氣體量 [mL/分鐘] × (273 + 活化溫度 [°C]) / 273

若活化後的每單位活性碳的接觸反應氣體量為上述範圍內，則維生素 B12 的吸附量所呈現之大小的細孔更容易發達，包含本發明之活性碳的蓄電裝置之靜電電容或放電電容容易變高，且電阻容易變低。

【0056】又，從使上述之細孔適當地發達之觀點而言，活化後的活性碳與反應氣體之接觸比例，較佳為 20% 以上。再者，活化後的活性碳與反應氣體之接觸比例，縱型爐的情況，因為反應氣體由爐床均勻地流動至頂部，所以成為 100%，橫型爐的情況，可藉由活化後的活性碳的容積相對於爐的容積之比求出。

【0057】熱處理溫度，通常為 600～1000°C，較佳為 700～900°C。熱處理時間及升溫速度沒有特別限定，從反應設備之負荷減輕及活性碳之結構保持的觀點而言，

熱處理時間較佳為 0.5~24 小時，更佳為 1~12 小時，升溫速度較佳為 10~60°C/分鐘，更佳為 20~50°C/分鐘。

【0058】也可粉碎熱處理後的活性碳。作為粉碎方法，沒有特別限制，可採用珠磨機、球磨機、鏈碎機、輥磨機、棍磨機或是噴射磨機等之周知的粉碎方法、或該等之組合。粉碎後之活性碳的平均粒徑，並沒有特別限制，但從電極密度之提升及電阻之減低的觀點而言，較佳為 100 μm 以下，更佳為 90 μm 以下，較佳為 1 μm 以上，更佳為 2 μm 以上。平均粒徑例如可使用粒徑·粒度分布測定裝置等進行測定。

【0059】亦可將粉碎而得到的活性碳進行分級。例如：藉由去除粒徑為 1 μm 以下的粒子，可得到具有狹窄之粒度分布寬的活性碳粒子。分級方法，並沒有特別限制，但可舉出例如：使用篩之分級、濕式分級、乾式分級。作為濕式分級機，可舉出例如：利用重力分級、慣性分級、水力分級、離心分級等之原理的分級機。作為乾式分級機，可舉出利用沉澱分級、機械分級、離心分級等之原理的分級機。從經濟性之觀點而言，較佳為使用乾式分級裝置。

【0060】本發明的活性碳，可作為電雙層電容器、鋰離子電池、鋰硫電池等之各種蓄電裝置的電極材料等適當使用。尤其是適合作為電雙層電容器用的電極材料，藉由使用本發明的活性碳，可成為可兼具高靜電電容與低電阻的電雙層電容器。又，藉由使用本發明的活

性碳，可成為在低溫的性能優異之蓄電裝置。因此，在本發明的一實施態樣中，可提供包含本發明之活性碳的電極材料。又，可提供一種包含該電極材料的電極、及包含該電極的蓄電裝置。

【0061】本發明的電極，特徵為使用本發明的活性碳。本發明的電極，例如可藉由以下方法等製造：混練成為原料之本發明的活性碳、及導電性賦予劑(也稱為導電助劑)、黏合劑、溶劑等之成分，並使用將混練物進行塗布・乾燥等而得到的電極材料，在前述電極材料添加溶劑而調製糊，將前述糊塗布於鋁箔等之集電板後，將溶媒乾燥去除，且將前述糊放入模具，進行加壓成形。

【0062】作為導電性賦予劑，可使用例如：碳黑、乙炔黑、科琴黑等。作為黏合劑，可使用例如：聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯等之氟系高分子化合物、羧甲基纖維素、苯乙烯-丁二烯橡膠、石油瀝青、酚樹脂等。又，作為溶劑，可使用例如：水；甲醇、乙醇等之醇類；己烷、庚烷等之飽和烴；甲苯、二甲苯、均三甲苯等之芳香族烴；丙酮、乙基甲基酮等之酮類；乙酸甲酯、乙酸乙酯等之酯類；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺等之醯胺類；N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮等之環狀醯胺類等。

【0063】本發明的蓄電裝置，尤其是電雙層電容器，特徵為使用前述電極。電雙層電容器，一般是將電極、電解液、及隔離材作為主要構成，成為在一對的電

極間配置隔離材的結構。作為電解液，可舉出例如：在碳酸伸丙酯、碳酸伸乙酯、碳酸甲乙酯等之有機溶劑中溶解脛鹽的電解液、溶解過氯酸之四級銨鹽的電解液、溶解四級銨或鋰等之鹼金屬的四氟硼酸鹽或六氟磷酸鹽之電解液、溶解四級磷鹽的電解液等。又，作為隔離材，可舉出例如：將纖維素、玻璃纖維、聚乙烯或聚丙烯等之聚烯烴作為主成分的不織布、布料、微孔薄膜。電雙層電容器，例如可將該等之主要的構成，藉由習知在該領域中一般的方法進行配置而製造。

[實施例]

【0064】以下基於實施例及比較例，更具體地說明本發明，但本發明並沒有限定於以下的實施例。實施例及比較例中之各物性值係利用以下的方法進行測定。

【0065】

< BET 比表面積 >

使用 Microtrac BEL(股)製的 BELSORP-mini，將實施例及比較例所得之活性炭，在氮氣流下(氮流量：50mL/分鐘)以 300°C 加熱 3 小時後，測定 77K 中之活性炭的氮吸脫附等溫線。由得到之吸脫附等溫線，藉由 BET 式進行利用多點法之解析，由得到的曲線之相對壓 $P/P_0=0.01 \sim 0.1$ 之區域的直線算出比表面積。

【0066】

< 維生素 B12 吸附量 >

[維生素 B12 的濃度]

粉碎實施例及比較例所得之活性碳，以 120°C 真空乾燥 3 小時以上後，在乾燥器中放置冷卻直到室溫。對所得到的活性碳約 50mg 加入調整為 300ppm 之維生素 B12 (C₆₃H₈₈CoN₁₄O₁₄P：分子量 1355.4)(以下有時記載為「VB12」)水溶液 100mL，以 24°C(±1°C)攪拌 2 小時或 24 小時，並回收過濾的濾液。針對使用於吸附試驗的 300ppm 之吸附前的維生素 B12 水溶液與吸附處理後的維生素 B12 濾液，測定 550nm 中的吸光度，且基於預先作成的檢量線，算出吸附前的維生素 B12 水溶液與吸附處理後的維生素 B12 濾液之濃度。

【 0067 】

[填充密度]

針對粉碎的活性碳，基於 JIS K1474：2014 所記載的測定方法測定填充密度。

【 0068 】

[與維生素 B12 水溶液接觸 24 小時時的吸附量]

由得到之維生素 B12 的濃度與填充密度，藉由以下的式，算出活性碳每 1mL 與維生素 B12 水溶液接觸 24 小時時的吸附量。

[數學式 5]

與 VB12 水溶液接觸 24 小時時的吸附量 (mg/mL)={吸附前的 VB12 濃度(ppm)-與 VB12 水溶液接觸 24 小時後的 VB12 濃度(ppm)}×0.1/活性碳的質量(g)×填充密度(g/mL)

【 0069 】

[相對於與維生素 B12 水溶液接觸 24 小時時的吸附量之接觸 2 小時時的吸附量之比率]

相對於與維生素 B12 水溶液接觸 24 小時時的吸附量之接觸 2 小時時的吸附量之比率係由以下的式求出。再者，與維生素 B12 水溶液接觸 2 小時時的吸附量，係從接觸 2 小時後的維生素 B12 濃度(ppm)與上述同樣地算出。

[數學式 6]

相對於與 VB12 水溶液接觸 24 小時時的吸附量之接觸 2 小時時的吸附量之比率(%)=與 VB12 水溶液接觸 2 小時時的吸附量(mg/mL)/與 VB12 水溶液接觸 24 小時時的吸附量(mg/mL)×100

【 0070 】

< 氮的含量 >

粉碎實施例及比較例所得之活性碳，以 120°C 真空乾燥 3 小時以上後，在乾燥器中放置冷卻直到室溫。將得到的活性碳放入聚乙烯製容器中至 15cm³ 以上，將背面以浮游生物網固定，且將測定表面以聚丙烯製薄膜覆蓋，並設置於頂部照射方式用試料支架。測定係使用 Rigaku(股)製的「PrimusII」，在氮氣環境下，以輸出 3kW、掃描速度 8deg/分鐘、X 射線源 30kV、100mA 進行。由檢測出的元素與其 X 射線強度，藉由 SQX(Scan Quant X)分析：Rigaku(股)的無標準基本參數(Standardless Fundamental Parameter)分析算出氮含量。

【 0071 】

< 拉曼光譜分析中的 D 頻帶峰值與 G 頻帶峰值之比 >

粉碎實施例及比較例所得之活性炭，以 120°C 真空乾燥 3 小時以上後，在乾燥器中放置冷卻直到室溫。使用堀場製作所股份有限公司製「XploRA PLUS」，利用雷射波長 532nm 的光源，測定拉曼光譜。試驗係針對在各試料中隨機採樣的粒子進行測定。測定條件為波長範圍 500~2000 cm^{-1} 、曝光時間 10 秒鐘、累計次數 50 次，將共計 5 處的平均值作為計測值算出。D/G 數值視為 1360 cm^{-1} 附近的 D 頻帶與 1580 cm^{-1} 附近的 G 頻帶之各峰值的強度比 I_D/I_G (D 頻帶峰值強度 / G 頻帶峰值強度)。

【0072】

< 氯仿吸附量 >

在調整為初期濃度約 0.100mg/L 的氯仿溶液 100mL 投入任意量之粉碎的活性炭後，以約 25°C、160 次/分鐘振盪 2 小時。然後，在 25°C 的恆溫槽靜置 1 小時後，算出氯仿的平衡吸附量。

【0073】具體而言，自沒有投入活性炭之對照的氯仿濃度 C_0 (mg/L)、已投入活性炭之檢測水的氯仿濃度 C (mg/L) 及投入的活性炭質量 W (mg)，藉由下式求出吸附量 A (mg/g)。氯仿濃度係使用 ECD 氣相層析，藉由頂空法求出。

$$A = (C_0 - C) \times 1000 \times 0.1 / W$$

再者，由得到的不同檢測水濃度之 3 點各自的吸附量 A ，算出冪近似式，並計算檢測水濃度 0.01mg/L 時之吸附量，作為平衡吸附量。

【 0074 】

<實施例 1>

在加熱為 900°C 的流動活化爐投入將菲律賓產椰子的椰子殼作為原料的炭(比表面積：約 400m²/g)1kg，使丙烷燃燒氣體+水蒸氣(水蒸氣分壓：35%)的量成為 0.75mL/分鐘(溫度校正反應氣體量為 3.22mL/分鐘，炭與反應氣體之接觸比例為 100%，每單位炭的接觸反應氣體量為 3.22mL/分鐘/kg)而導入，並進行一次活化至比表面積成為 1550m²/g 為止。之後，使用鹽酸(濃度：0.5 當量濃度、稀釋液：離子交換水)，以溫度 70°C 酸洗 30 分鐘後，以離子交換水充分地水洗及乾燥。將該一次活化清洗碳投入至熱處理爐，使丙烷燃燒氣體+水蒸氣(水蒸氣分壓：10%)的量成為 0.70mL/分鐘(溫度校正反應氣體量為 2.62mL/分鐘，一次活化活性碳與反應氣體之接觸比例為 100%，每單位一次活化活性碳的接觸反應氣體量為 2.62mL/分鐘/kg)而導入，並以 750°C 實施熱處理，使比表面積成為 1641m²/g，得到活性碳。

【 0075 】再者，溫度校正反應氣體量、每單位炭的接觸反應氣體量、及每單位活化活性碳的接觸反應氣體量係依據以下的式算出。

[數學式 7]

溫度校正反應氣體量 [mL/分鐘] = 反應氣體量 [mL/分鐘] × (273 + 活化溫度 [°C]) / 273

[數學式 8]

每單位炭的接觸反應氣體量 [mL/分鐘/kg]=溫度校正反應氣體量 [mL/分鐘]/炭的質量 [kg]×接觸比例 [%]/100

[數學式 9]

每單位活化活性碳的接觸反應氣體量 [mL/分鐘/kg]=溫度校正反應氣體量 [mL/分鐘]/活化活性碳量 [kg]×接觸比例 [%]/100

【 0076 】

<實施例 2>

使丙烷燃燒氣體+水蒸氣量成為 1.05mL/分鐘(溫度校正反應氣體量為 4.51mL/分鐘，炭與反應氣體之接觸比例為 100%，每單位炭的接觸反應氣體量為 4.51mL/分鐘/kg)而導入，並進行一次活化至比表面積成為 1648m²/g 為止，以及使丙烷燃燒氣體+水蒸氣量成為 0.55mL/分鐘(溫度校正反應氣體量為 2.06mL/分鐘，活性碳與反應氣體之接觸比例為 100%，每單位活性碳的接觸反應氣體量為 2.06mL/分鐘/kg)而導入，並以 750℃ 進行熱處理，使比表面積成為 1737m²/g，除此以外係與實施例 1 同樣地進行，得到活性碳。

【 0077 】

<實施例 3>

使丙烷燃燒氣體+水蒸氣量成為 1.00mL/分鐘(溫度校正反應氣體量為 4.30mL/分鐘，炭與反應氣體之接觸比例為 100%，每單位炭的接觸反應氣體量為 4.30mL/分

鐘 /kg) 而導入，並進行一次活化至比表面積成為 $1788\text{m}^2/\text{g}$ 為止，以及使丙烷燃燒氣體 + 水蒸氣量成為 $0.60\text{mL}/\text{分鐘}$ (溫度校正反應氣體量為 $2.25\text{mL}/\text{分鐘}$ ，活性碳與反應氣體之接觸比例為 100%，每單位活性碳的接觸反應氣體量為 $2.25\text{mL}/\text{分鐘}/\text{kg}$) 而導入，並以 750°C 進行熱處理，使比表面積成為 $1858\text{m}^2/\text{g}$ ，除此以外係與實施例 1 同樣地進行，得到活性碳。

【 0078 】

<實施例 4>

使丙烷燃燒氣體 + 水蒸氣量成為 $0.95\text{mL}/\text{分鐘}$ (溫度校正反應氣體量為 $4.08\text{mL}/\text{分鐘}$ ，炭與反應氣體之接觸比例為 100%，每單位炭的接觸反應氣體量為 $4.08\text{mL}/\text{分鐘}/\text{kg}$) 而導入，並進行一次活化至比表面積成為 $1862\text{m}^2/\text{g}$ 為止，以及使丙烷燃燒氣體 + 水蒸氣量成為 $0.55\text{mL}/\text{分鐘}$ (溫度校正反應氣體量為 $2.06\text{mL}/\text{分鐘}$ ，活性碳與反應氣體之接觸比例為 100%，每單位活性碳的接觸反應氣體量為 $2.06\text{mL}/\text{分鐘}/\text{kg}$) 而導入，並以 750°C 進行熱處理，使比表面積成為 $1940\text{m}^2/\text{g}$ ，除此以外係與實施例 1 同樣地進行，得到活性碳。

【 0079 】

<實施例 5>

在加熱為 900°C 的迴轉窯投入將菲律賓產椰子的椰子殼作為原料的炭 (比表面積：約 $400\text{m}^2/\text{g}$) 1kg ，使丙烷燃燒氣體 + 水蒸氣 (水蒸氣分壓：35%) 的量成為 $0.50\text{mL}/\text{分鐘}$ (溫度校正反應氣體量為 $2.15\text{mL}/\text{分鐘}$ ，炭與反應氣

體之接觸比例為 15%，每單位炭的接觸反應氣體量為 0.32mL/分鐘/kg)而導入，並進行一次活化至比表面積成為 1676m²/g 為止。再者，與反應氣體之接觸比例，係從炭的容積相對於爐的容積之比算出。之後，使用鹽酸(濃度：0.5 當量濃度、稀釋液：離子交換水)，以溫度 70°C 酸洗 30 分鐘後，以離子交換水充分地水洗及乾燥。將該一次活化清洗碳投入至加熱為 950°C 的流動活化爐，使丙烷燃燒氣體+水蒸氣(水蒸氣分壓：30%)的量成為 2.50mL/分鐘(溫度校正反應氣體量為 11.20mL/分鐘，炭與反應氣體之接觸比例為 100%，每單位炭的接觸反應氣體量為 11.20mL/分鐘/kg)而導入，並進行二次活化至比表面積成為 2079m²/g 為止。之後，使用鹽酸(濃度：0.5 當量濃度、稀釋液：離子交換水)，以溫度 70°C 酸洗 30 分鐘後，以離子交換水充分地水洗及乾燥。將該二次活化清洗碳投入至熱處理爐，使丙烷燃燒氣體+水蒸氣(水蒸氣分壓：15%)的量成為 0.75mL/分鐘(溫度校正反應氣體量為 2.81mL/分鐘，活性炭與反應氣體之接觸比例為 100%，每單位活性炭的接觸反應氣體量為 2.81mL/分鐘/kg)而導入，並以 750°C 實施熱處理，使比表面積成為 2108m²/g 為止，得到活性炭。

【0080】

<實施例 6>

使丙烷燃燒氣體+水蒸氣量成為 0.95mL/分鐘(溫度校正反應氣體量為 4.08mL/分鐘，炭與反應氣體之接觸比例為 100%，每單位炭的接觸反應氣體量為 4.08mL/分

鐘 /kg) 而導入，並進行一次活化至比表面積成為 $1407\text{m}^2/\text{g}$ 為止，以及使丙烷燃燒氣體 + 水蒸氣量成為 $0.55\text{mL}/\text{分鐘}$ (溫度校正反應氣體量為 $2.06\text{mL}/\text{分鐘}$ ，活性碳與反應氣體之接觸比例為 100%，每單位活性碳的接觸反應氣體量為 $2.06\text{mL}/\text{分鐘}/\text{kg}$) 而導入，並以 750°C 進行熱處理，使比表面積成為 $1482\text{m}^2/\text{g}$ ，除此以外係與實施例 1 同樣地進行，得到活性碳。

【 0081 】

<實施例 7>

使丙烷燃燒氣體 + 水蒸氣量成為 $1.00\text{mL}/\text{分鐘}$ (溫度校正反應氣體量為 $4.30\text{mL}/\text{分鐘}$ ，炭與反應氣體之接觸比例為 100%，每單位炭的接觸反應氣體量為 $4.30\text{mL}/\text{分鐘}/\text{kg}$) 而導入，並進行一次活化至比表面積成為 $1250\text{m}^2/\text{g}$ 為止，以及使丙烷燃燒氣體 + 水蒸氣量成為 $0.60\text{mL}/\text{分鐘}$ (溫度校正反應氣體量為 $2.25\text{mL}/\text{分鐘}$ ，活性碳與反應氣體之接觸比例為 100%，每單位活性碳的接觸反應氣體量為 $2.25\text{mL}/\text{分鐘}/\text{kg}$) 而導入，並以 750°C 進行熱處理，使比表面積成為 $1320\text{m}^2/\text{g}$ ，除此以外係與實施例 1 同樣地進行，得到活性碳。

【 0082 】

<實施例 8>

使丙烷燃燒氣體 + 水蒸氣量成為 $0.95\text{mL}/\text{分鐘}$ (溫度校正反應氣體量為 $4.08\text{mL}/\text{分鐘}$ ，炭與反應氣體之接觸比例為 100%，每單位炭的接觸反應氣體量為 $4.08\text{mL}/\text{分鐘}/\text{kg}$) 而導入，並進行一次活化至比表面積成為

1208m²/g 為止，以及使丙烷燃燒氣體+水蒸氣量成為 0.55mL/分鐘(溫度校正反應氣體量為 2.06mL/分鐘，活性碳與反應氣體之接觸比例為 100%，每單位活性碳的接觸反應氣體量為 2.06mL/分鐘/kg)而導入，並以 750°C 進行熱處理，使比表面積成為 1283m²/g，除此以外係與實施例 1 同樣地進行，得到活性碳。

【 0083 】

<比較例 1>

混合松木屑(水分率 48 質量%)100g、及 85 質量%磷酸水溶液 97.8g(磷酸的乾燥固體成分質量/木屑的乾燥固體成分質量=1.6)。將該混合物，以加熱為溫度 175°C之循環式乾燥機，一邊攪拌一邊加熱。將得到的混合物投入至加熱為 300°C的迴轉窯，在空氣下保持 3 小時，藉以進行氧化。將該氧化處理品，在 500°C氮下進行一次活化至比表面積成為 1097m²/g 為止。之後，以離子交換水充分地水洗及乾燥。將該一次活化清洗碳投入至熱處理爐，使丙烷燃燒氣體+水蒸氣(水蒸氣分壓：10%)的量成為 0.35mL/分鐘(溫度校正反應氣體量為 1.31mL/分鐘，活性碳與反應氣體之接觸比例為 100%，每單位活性碳的接觸反應氣體量為 1.31mL/分鐘/kg)而導入，並以 750°C實施熱處理，使比表面積成為 1146m²/g，得到活性碳。

【 0084 】

<比較例 2>

在加熱為 900°C 的流動活化爐投入將菲律賓產椰子的椰子殼作為原料的炭(比表面積：約 400m²/g)1kg，使丙烷燃燒氣體 + 水蒸氣(水蒸氣分壓：35%)的量成為 0.65mL/分鐘(溫度校正反應氣體量為 2.79mL/分鐘，炭與反應氣體之接觸比例為 100%，每單位炭的接觸反應氣體量為 2.79mL/分鐘/kg)而導入，並進行一次活化至比表面積成為 1621m²/g 為止。之後，使用鹽酸(濃度：0.5 當量濃度、稀釋液：離子交換水)，以溫度 70°C 酸洗 30 分鐘後，以離子交換水充分地水洗及乾燥，得到活性炭。

【 0085 】

<比較例 3>

在加熱為 900°C 的流動活化爐投入將菲律賓產椰子的椰子殼作為原料的炭(比表面積：約 400m²/g)1kg，使丙烷燃燒氣體 + 水蒸氣(水蒸氣分壓：15%)的量成為 0.25mL/分鐘(溫度校正反應氣體量為 1.07mL/分鐘，炭與反應氣體之接觸比例為 15%，每單位炭的接觸反應氣體量為 0.16mL/分鐘/kg)而導入，並進行一次活化至比表面積成為 1889m²/g 為止。之後，使用鹽酸(濃度：0.5 當量濃度、稀釋液：離子交換水)，以溫度 70°C 酸洗 30 分鐘後，以離子交換水充分地水洗及乾燥，得到活性炭。

【 0086 】

<比較例 4>

在加熱為 900°C 的迴轉窯投入將菲律賓產椰子的椰子殼作為原料的炭(比表面積：約 400m²/g)1kg，使丙烷燃燒氣體+水蒸氣(水蒸氣分壓：25%)的量成為 0.50mL/分鐘(溫度校正反應氣體量為 2.15mL/分鐘，炭與反應氣體之接觸比例為 15%，每單位炭的接觸反應氣體量為 0.32mL/分鐘/kg)而導入，並進行一次活化至比表面積成為 1865m²/g 為止。再者，與反應氣體之接觸比例，係從炭的容積相對於爐的容積之比算出。之後，使用鹽酸(濃度：0.5 當量濃度、稀釋液：離子交換水)，以溫度 70°C 酸洗 30 分鐘後，以離子交換水充分地水洗及乾燥。將該一次活化清洗碳投入至加熱為 950°C 的流動活化爐，使丙烷燃燒氣體+水蒸氣(水蒸氣分壓：15%)的量成為 1.85mL/分鐘(溫度校正反應氣體量為 8.29mL/分鐘，炭與反應氣體之接觸比例為 100%，每單位炭的接觸反應氣體量為 8.29mL/分鐘/kg)而導入，並進行二次活化至比表面積成為 2195m²/g 為止。之後，使用鹽酸(濃度：0.5 當量濃度、稀釋液：離子交換水)，以溫度 70°C 酸洗 30 分鐘後，以離子交換水充分地水洗及乾燥。將該二次活化清洗碳投入至熱處理爐，使丙烷燃燒氣體+水蒸氣(水蒸氣分壓：10%)的量成為 0.45mL/分鐘(溫度校正反應氣體量為 1.69mL/分鐘，活性碳與反應氣體之接觸比例為 100%，每單位活性碳的接觸反應氣體量為 1.69mL/分鐘/kg)而導入，並以 750°C 實施熱處理，使比表面積成為 2221m²/g 為止，得到活性碳。

【 0087 】

<比較例 5>

將氧化處理品，在 500°C 氮下進行一次活化至比表面積成為 1548m²/g 為止，以及使丙烷燃燒氣體+水蒸氣(水蒸氣分壓：10%)的量成為 0.5mL/分鐘(溫度校正反應氣體量為 1.87mL/分鐘，活性碳與反應氣體之接觸比例為 100%，每單位活性碳的接觸反應氣體量為 1.87mL/分鐘/kg)而導入，並以 750°C 實施熱處理，使比表面積成為 1601m²/g，除此以外係與比較例 2 同樣地進行，得到活性碳。

【 0088 】

<比較例 6>

在加熱為 900°C 的流動活化爐投入將菲律賓產椰子的椰子殼作為原料的炭(比表面積：約 400m²/g)1kg，使丙烷燃燒氣體+水蒸氣(水蒸氣分壓：25%)的量成為 0.60mL/分鐘(溫度校正反應氣體量為 2.58mL/分鐘，炭與反應氣體之接觸比例為 100%，每單位炭的接觸反應氣體量為 2.58mL/分鐘/kg)而導入，並進行一次活化至比表面積成為 1314m²/g 為止。之後，使用鹽酸(濃度：0.5 當量濃度、稀釋液：離子交換水)，以溫度 70°C 酸洗 30 分鐘後，以離子交換水充分地水洗及乾燥。將該一次活化清洗炭投入至熱處理爐，使丙烷燃燒氣體+水蒸氣(水蒸氣分壓：10%)的量成為 0.30mL/分鐘(溫度校正反應氣體量為 1.12mL/分鐘，活性碳與反應氣體之接觸比例為 100%，每單位活性碳的接觸反應氣體量為 1.12mL/分鐘/kg)而導入，並以 750°C 實施熱處理，使比表面積成為 1353m²/g，得到活性碳。

【0089】將實施例及比較例所得之活性碳的物性示於表 1。

[表 1]

	比表面積	填充密度	維生素 B12 吸附量(24hr)	維生素 B12 吸附量(2hr)	維生素 B12 吸附量(24hr)	維生素 B12 吸附量(2hr)	維生素 B12 吸附量 (24hr)/比表面積	氮含量	拉曼 D/G	維生素 B12 吸附量比率 2hr/24hr	氮仿 吸附量
	m ² /g	g/mL	mg/g	mg/g	mg/mL	mg/mL	(mg/mL) /(m ² /g)	ppm	-	%	mg/g
實施例 1	1641	0.302	46.7	36.9	14.1	11.1	0.00859	33	1.18	79	0.47
實施例 2	1737	0.279	94.2	70.1	26.3	19.6	0.01514	5	1.18	75	0.53
實施例 3	1858	0.255	78.9	62.2	20.1	15.9	0.01082	3	1.20	79	0.54
實施例 4	1940	0.239	99.6	74.9	23.8	17.9	0.01227	0	1.21	75	0.43
實施例 5	2108	0.205	240.7	160.0	49.3	33.8	0.02339	10	1.30	66	0.36
實施例 6	1482	0.335	39.5	33.7	13.2	11.3	0.00891	0	1.19	85	0.71
實施例 7	1320	0.346	32.1	28.1	11.1	9.7	0.00841	0	1.19	88	0.91
實施例 8	1283	0.362	30.3	26.9	11.0	9.7	0.00857	0	1.20	89	1.03
比較例 1	1146	0.335	114.4	64.8	38.3	21.7	0.03342	15	0.73	57	0.48
比較例 2	1621	0.298	168.0	139.2	50.1	41.5	0.03091	2960	1.14	83	0.48
比較例 3	1889	0.275	56.0	38.0	15.4	10.5	0.00815	4520	1.25	68	0.53
比較例 4	2229	0.191	289.4	164.4	55.2	31.3	0.02476	103	1.32	57	0.29
比較例 5	1601	0.218	409.1	371.0	89.2	80.9	0.05572	5	0.75	91	0.24
比較例 6	1353	0.355	28.5	25.7	10.1	9.1	0.00746	3	1.18	90	0.86

【 0090 】**< 試驗用電極之製作 >**

將實施例及比較例所得之活性碳粉碎而使平均粒徑成為 $6\mu\text{m}$ 。將粉碎的活性碳、導電助劑及黏合劑，事先以 120°C 、減壓 (0.1KPa 以下) 的環境進行減壓乾燥 16 小時以上而使用。

秤量上述活性碳、導電助劑及黏合劑，使(活性碳的質量)：(導電助劑的質量)：(黏合劑的質量)之比成為 81：9：10 而進行混練。作為上述導電助劑，使用 Denka(股)製的導電性碳黑「Denka Black 粒狀」，作為上述黏合劑，使用 DuPont Mitsui Fluorochemicals(股)製的聚四氟乙烯「6J」。混練後，進一步為了謀求均勻化，而切割為 1mm 四方形以下的碎片狀，並以硬幣成形機賦予 $400\text{kg}/\text{cm}^2$ 之壓力，得到硬幣狀的二次成形物。將得到的二次成形物，藉由輥加壓機成形為 $160\mu\text{m}\pm 5\%$ 之厚度的薄片狀後，切出為規定的大小 ($30\text{mm}\times 30\text{mm}$)，製作如圖 1 所示的電極組成物 1。然後，將得到的電極組成物 1，在 120°C 、減壓環境下乾燥 16 小時以上後，計測質量、薄片厚度及尺寸，使用於以下的測定。

【 0091 】**< 測定電極槽之製作 >**

如圖 2 所示，在寶泉(股)製的蝕刻鋁箔 3，將日立化成工業(股)製的導電性接著劑 2「HITASOL GA-715」進行塗布，使塗布厚度成為 $100\mu\text{m}$ 。然後，如圖 3 所

示，將塗布有導電性接著劑 2 的蝕刻鋁箔 3 與先前切割的薄片狀之電極組成物 1 進行接著。然後，將寶泉(股)製之鋁製的附有密封層 5 之突片 4，使用超音波溶接機溶接於蝕刻鋁箔 3。溶接後，以 120°C 進行真空乾燥，得到具備鋁製之集電體的可極化電極 6。

【0092】如圖 4 所示，將寶泉(股)製的鋁積層樹脂薄片切出為長方形(縱 200mm×橫 60mm)且對折，準備將一邊(圖 4 中的(1))進行熱壓接而剩餘兩邊開放的袋狀外裝薄片 7。隔著日本高度紙工業(股)製之纖維素製隔離材「TF-40」(未圖示)，製作將上述之可極化電極 6 重疊兩片的積層體。將該積層體插入至外裝薄片 7，將突片 4 接觸之一邊(圖 5 中的(2))進行熱壓接，固定可極化電極 6。然後，在 120°C、減壓環境下真空乾燥 16 小時以上後，在氫環境(露點 -90°C 以下)之乾燥箱內注入電解液。作為電解液，使用 KISHIDA CHEMICAL(股)製之 1.0mol/L 的四乙基銨·四氟硼酸鹽之乙腈溶液。在外裝薄片 7 內對積層體含浸電解液後，將外裝薄片 7 之剩餘一邊(圖 5 中的(3))進行熱壓接，製作圖 5 所示的電雙層電容器 8。

【0093】

< 靜電電容測定 >

將得到的電雙層電容器 8，使用菊水電子工業(股)製的「CAPACITOR TESTER PFX2411」，在 -30°C 中，每電極表面積以 50mA 進行定電流充電至到達電壓 3.0V 為止，再者，以 3.0V 定電壓下補充電 30 分鐘，補充電

結束後，以 25mA 進行放電。將得到的放電曲線數據以能量換算法算出，並作為靜電電容(F)。具體而言，充電之後，進行放電至電壓成為零為止，且由此時放電的放電能量計算靜電電容(F)。然後，求出將靜電電容除以每電極體積的靜電電容(F/cc)。

【 0094 】

< 電阻測定 >

電阻測定係使用電化學測定裝置(BioLogic 公司製 VMP3)，在 -30°C 中，以 0V 為中心賦予 20mV 的振幅幅度，採用 4mHz 至 1MHz 的頻率，以定電壓交流阻抗測定法實施測定，得到表示取實部為橫軸、虛部為縱軸之複數阻抗之關係的科爾-科爾曲線圖(Cole-Cole plot)。由本曲線圖，排除纜線等之電阻分，求出電極界面電阻(與半圓的實軸之接點、圓弧的直徑)與電極擴散電阻(由低頻率側曲線的切線與實軸之接點排除界面電阻的電阻值)。

【 0095 】 將評價結果示於表 2。

[表 2]

	電極 界面電阻	電極 擴散電阻	每單位體積的 靜電電容
	Ω	Ω	F/cc
實施例 1	0.019	0.43	15.4
實施例 2	0.020	0.47	14.8
實施例 3	0.013	0.35	14.6
實施例 4	0.007	0.34	14.4
實施例 5	0.005	0.33	13.5
實施例 6	0.020	0.43	16.7
實施例 7	0.020	0.44	16.3
實施例 8	0.020	0.48	15.9
比較例 1	0.148	11.66	12.1
比較例 2	0.021	0.49	15.1
比較例 3	0.031	0.51	14.1
比較例 4	0.004	0.31	12.2
比較例 5	0.062	12.45	11.0
比較例 6	0.047	0.43	16.2

【0096】具備包含實施例 1~8 所得之活性碳的電極之電雙層電容器，可確認電阻低，且靜電電容高。相對於此，具備包含比較例 1~6 所得之活性碳的電極之電雙層電容器，電阻及靜電電容之至少一者不足夠。因此，可知本發明的活性碳對蓄電裝置的性能之提升有用。

【符號說明】

【0097】

- 1:電極組成物
- 2:導電性接著劑
- 3:蝕刻鋁箔
- 4:突片
- 5:密封層
- 6:可極化電極
- 7:袋狀外裝薄片
- 8:電雙層電容器
- (1):熱壓接的一邊
- (2):與突片接觸的一邊
- (3):袋狀外裝薄片之剩餘一邊

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種活性碳，其自氮吸脫附等溫線以 BET 法算出的比表面積為 $1150\text{m}^2/\text{g} \sim 2200\text{m}^2/\text{g}$ ，與 300ppm 的維生素 B12 水溶液接觸 24 小時時之維生素 B12 的吸附量為 $10.2\text{mg}/\text{mL} \sim 50\text{mg}/\text{mL}$ ，氮的含量為 2500ppm 以下。

【請求項 2】如請求項 1 之活性碳，其中作為拉曼光譜分析中之 1360cm^{-1} 附近的 D 頻帶峰值與 1580cm^{-1} 附近的 G 頻帶峰值的強度比之 D/G 的數值為 $1.15 \sim 1.40$ 。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之活性碳，其中相對於與 300ppm 的維生素 B12 水溶液接觸 24 小時時的吸附量之與該水溶液接觸 2 小時時的吸附量之比率為 58% 以上。

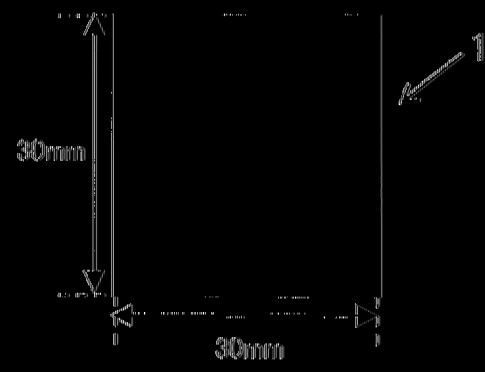
【請求項 4】如請求項 1 或 2 之活性碳，其中與 300ppm 的維生素 B12 水溶液接觸 24 小時時之維生素 B12 的吸附量及自氮吸脫附等溫線以 BET 法算出的比表面積之比為 $0.00810[(\text{mg}/\text{mL})/(\text{m}^2/\text{g})] \sim 0.02470[(\text{mg}/\text{mL})/(\text{m}^2/\text{g})]$ 。

【請求項 5】一種電極材料，其係包含如請求項 1 或 2 之活性碳。

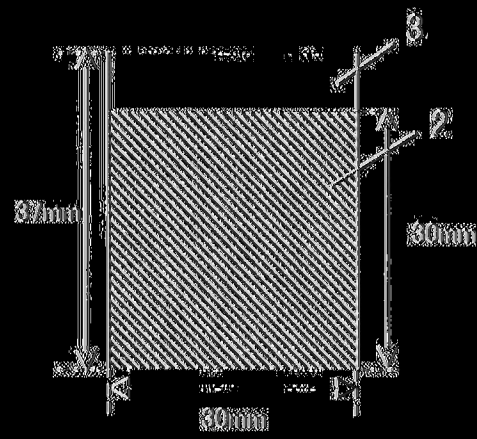
【請求項 6】一種電極，其係包含如請求項 5 之電極材料。

【請求項 7】一種蓄電裝置，其係包含如請求項 6 之電極。

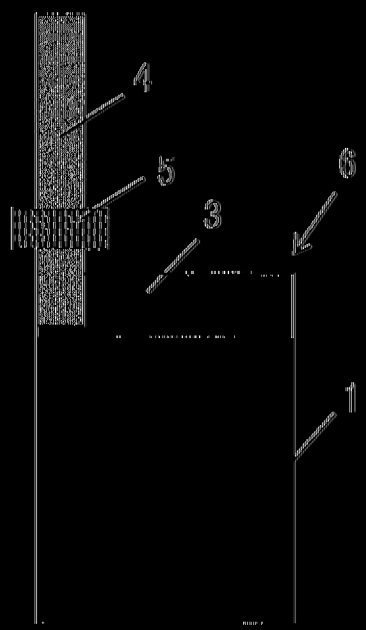
|(發明)圖式|



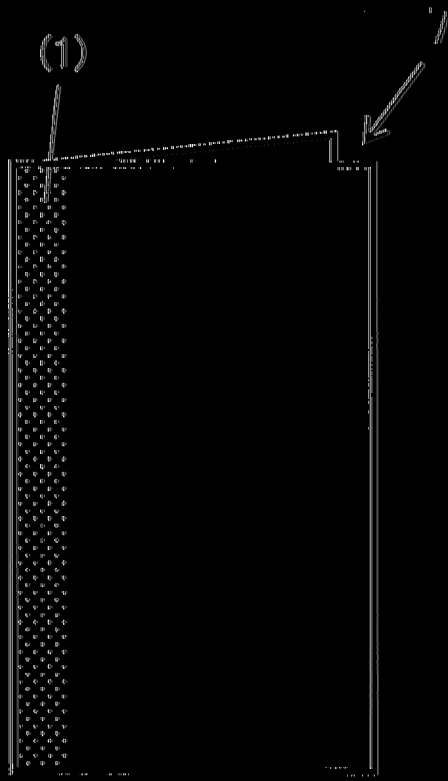
|(圖 1)|



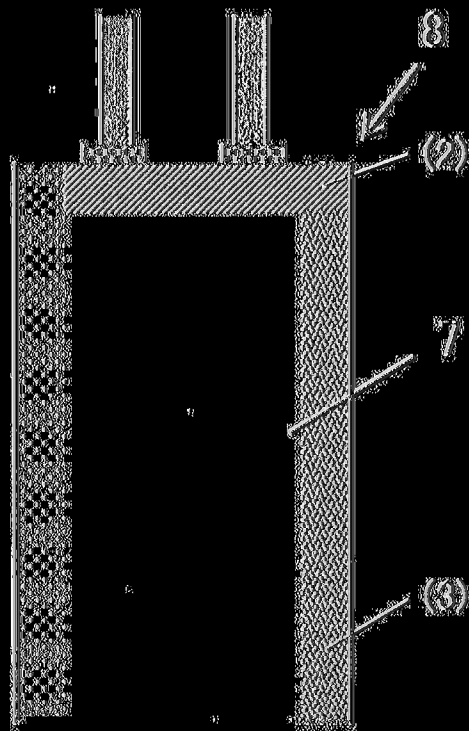
|(圖 2)|



|(圖 3)|



(圖 4)



(圖 5)