

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5931326号
(P5931326)

(45) 発行日 平成28年6月8日(2016.6.8)

(24) 登録日 平成28年5月13日(2016.5.13)

(51) Int.Cl.		F I
HO 1 G 11/24	(2013.01)	HO 1 G 11/24
HO 1 G 11/34	(2013.01)	HO 1 G 11/34
HO 1 G 11/44	(2013.01)	HO 1 G 11/44
HO 1 G 11/86	(2013.01)	HO 1 G 11/86
CO 1 B 31/10	(2006.01)	CO 1 B 31/10

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2010-37746 (P2010-37746)	(73) 特許権者	503007760
(22) 出願日	平成22年2月23日(2010.2.23)		カルゴンカーボンジャパン株式会社
(65) 公開番号	特開2011-176043 (P2011-176043A)		東京都中央区京橋一丁目1番5号
(43) 公開日	平成23年9月8日(2011.9.8)	(74) 代理人	100104411
審査請求日	平成25年2月23日(2013.2.23)		弁理士 矢口 太郎
		(72) 発明者	井 昭宏
			福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1-1
			三菱化学カルゴン株式会社内
		(72) 発明者	大石 公寿
			東京都中央区京橋1-1-5セントラルビル8階
			三菱化学カルゴン株式会社内
		(72) 発明者	竹田 由孝
			福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1-1
			三菱化学カルゴン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ用活性炭

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電気二重層キャパシタ用活性炭を製造する方法であって、

- (a) 活性炭をアルカリ溶液に浸漬する工程と、
 - (b) 前記アルカリ溶液に浸漬した活性炭を酸洗浄する工程と、
 - (c) 前記洗浄後の活性炭を水蒸気賦活する工程と
- を有する、方法。

【請求項2】

請求項1記載の方法において、さらに、前記工程(c)によって得られた活性炭中の酸素官能基量が2重量%以下で、かつ灰分が1重量%以下となるよう調整する工程を有するものである、請求項1記載の方法。

【請求項3】

請求項1記載の方法において、前記工程(a)の活性炭はやしがら炭化物である、方法。

。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気二重層キャパシタ用活性炭に関する。詳しくは、内部抵抗が小さく、高い出力密度を有し、耐久性にも優れた特性の電気二重層キャパシタ用活性炭に関する。

【背景技術】

10

20

【 0 0 0 2 】

近年、地球環境対策の点から、自動車分野でも燃費のさらなる向上、排気ガスを更に浄化するための開発が行われている。この開発の取り組みの一環として、ハイブリッド自動車、電気自動車の技術開発が進められている。これらの技術開発に関連して駆動系パワーアシストあるいはエネルギー回生の用途に電気二重層キャパシタの実用化が注目されている。電気二重層キャパシタは、分極性電極と電解液の界面に形成される電気二重層に電荷を蓄積することを原理としており、鉛蓄電池、ニッケル水素二次電池等の二次電池と比べて大電流による急速充放電ができることが長所である。分極性電極の材料としては、界面が大きく、かつ導電性に優れる点から、通常、活性炭が用いられる。ハイブリッド自動車、電気自動車用途で求められる電気二重層キャパシタは、静電容量 (F) のみならず、100アンペアオーダーの大電流で繰り返し充電・放電が可能な高い出力 (W) 密度、即ち低い内部抵抗が求められている。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 3 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 2 - 3 3 2 4 9 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 8 - 1 4 1 0 6 0 号 公 報

【 0 0 0 4 】

この様な問題点を解決しようとして、やしがらを炭化してなる活性炭であって、BET比表面積、平均細孔径及び細孔容積に着目し、これらを特定の数値範囲に制御してなる電気二重層キャパシタ用活性炭が知られている (特許文献 1) 。

20

【 0 0 0 5 】

特許文献 1 の発明を更に詳しく述べると、やしがらを炭化してなる活性炭であって、BET比表面積が $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、平均細孔径が 1.95 nm (19.5) 以上 2.20 nm (22.0) 以下であり、かつクランストンインクレ法で算出した細孔直径が 5.0 nm (50) から 30.0 nm (300) 間の細孔容積が $0.05\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.15\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることを特徴とする電気二重層キャパシタ用活性炭である。

【 0 0 0 6 】

特許文献 1 の発明は、電気二重層キャパシタ用活性炭に求められる多くの技術的課題を解決するものであるが、原料の多様化、内部抵抗の低下などに更なる課題が残されていた。

30

【 0 0 0 7 】

係る課題に対処するものとして、やしがら炭の代わりに、石油系コークス原料を使用した発明が知られている (特許文献 2) 。特許文献 2 の発明は、比表面積及び平均細孔径を特許文献 1 の発明と重複部分を有する特定範囲に設定したうえで、細孔容積に着目してこれを $0.8 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-6}\text{ m}^3/\text{g}$ という大きな範囲に制御するものである。特定の比表面積、平均細孔径及び細孔容積からなる 3 物性の組合せを必須要件とするが、細孔容積の積算に当たり、細孔直径を考慮せずに、全細孔容積を発明の構成要件としたことに特徴があると見られる。

40

しかしながら、特許文献 2 の発明は電極の内部抵抗に影響を及ぼすクランストンインクレ法で算出した細孔直径が 5.0 nm (50) から 30 nm (300) 間の細孔容積についての言及はしていない。本発明者らの検討によれば、比表面積と細孔容積および平均細孔径がほぼ同一であってもクランストンインクレ法で算出した細孔直径が 5.0 nm から 30 nm 間の細孔容積の多寡によって内部抵抗が変化することを確認している。

更に本発明者らは、賦活原料に含まれるカリウム、ナトリウムの量の変動すると内部抵抗に影響を及ぼすクランストンインクレ法で算出した細孔直径が 5.0 nm から 30 nm 間の細孔容積量も変化することに着目して、細孔直径が 5.0 nm から 30 nm 間の細孔容積量と、賦活前処理即ちアルカリ溶液への浸漬及び酸性溶液での洗浄の関係について鋭意検討をした。

50

その結果、賦活原料をアルカリ溶液に浸漬した後、水洗浄してカリウム、ナトリウム量を600から2000 ppmに調整すると、賦活原料を酸性溶液で洗浄してカリウム、ナトリウム量を600から2000 ppmに調整した場合に比べて、細孔直径が5.0 nmから30 nm間の細孔容積量が増える事実を見いだした。この原因については、まだ十分な技術的解析がなされていないが、アルカリ溶液への浸漬によってアルカリ成分が賦活原料の表面や気孔の内壁まで良好に分散していると推察することができる。

即ち、やしがらチャーに元々含まれるカリウムやナトリウムは、ヤシが成長する際に、根を通じて土中から吸収されヤシ組織の内部に蓄えられる。そのため、やしがらチャー固有のカリウムやナトリウムは、やしがらチャーの表面や気孔の内壁には殆ど存在していないと考えられる。一方、賦活原料をアルカリ溶液に浸漬した後、水洗浄をすると、賦活原料の表面や気孔の内壁にもアルカリが良好に分散され、賦活でガス化反応が促進され、細孔直径が5.0 nmから30 nm間の細孔容積量が増加すると考えられる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は上記観点から生じたものであり、内部抵抗が小さく、高い出力密度を有し、耐久性にも優れた特性の電気二重層キャパシタ用活性炭を提供する。詳しくは、本発明は、体積当たりの出力密度が大きく、かつ、大電流下での充放電サイクルを繰り返したり、或いは一定電圧を長時間連続して印加した場合でも、出力密度の低下が少ない電気二重層キャパシタに適した活性炭を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決すべく特許文献1の発明を基礎として鋭意研究を重ねた。その結果、クランストンインクレ法で算出した細孔直径が5.0 nmから30.0 nm間の細孔容積を数倍(中間値比較では4倍)大きく、かつBET比表面積及び平均細孔径をやや大きめ(中間値比較では1~2割)に制御した場合には、より一層良好な結果が得られるとの知見に基づき本発明を完成するに至った。

【0010】

即ち、本発明の要旨とするところは、BET比表面積が $2200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2700 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、平均細孔径が 2.2 nm 以上 2.8 nm 以下であり、かつクランストンインクレ法で算出した細孔直径が5.0 nmから30.0 nm間の細孔容積が $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.60 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることを特徴とする電気二重層キャパシタ用活性炭に存する。

【0011】

また、本発明の他の要旨は、活性炭中の含酸素官能基量が2重量%以下であり、かつ灰分が1重量%以下であることを特徴とする前記の電気二重層キャパシタ用活性炭に存する。

【0012】

また、本発明の他の要旨は、やしがら炭化物を水蒸気賦活してなる、前記の電気二重層キャパシタ用活性炭に存する。

【0013】

また、本発明の他の要旨は、植物系材料を薬品賦活してなる活性炭を水洗または酸洗浄後、さらに水蒸気賦活することを特徴とする前記電気二重層キャパシタ用活性炭の製造方法に存する。

【発明の効果】

【0014】

内部抵抗が小さく、高い出力密度を有し、耐久性にも優れた特性の電気二重層キャパシタ用活性炭を提供できる。原料炭として、やしがら炭化物が有効であり好ましいが、本発明が規定する必須要件物性を充足する限り、石油系又は石炭系原料も利用可能である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明の電気二重層キャパシタ用活性炭は、BET比表面積が $2200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2700\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であること、平均細孔径が 2.2 nm (22)以上 2.8 nm (28)以下であること、及びクランストンインクレー法で算出した細孔直径が 5.0 nm (50)から 30.0 nm (300)の細孔容積が $0.20\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $0.60\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることの各物性を充たすことが必須であって、好ましくは、活性炭中の含酸素官能基量が2重量%以下であり、かつ灰分が1重量%以下のものである。更に、非水系電解液中における対極リチウムでの自然電位が 2.85 V 以上 3.03 V 以下である物性を更に充たすものが好ましい。

【0016】

これらの物性を充たす本発明の活性炭を分極性電極材料とする電気二重層キャパシタにおいては、活性炭の嵩密度が高く、かつ活性炭の細孔中に存在する電解液の電解質イオン、溶媒分子のイオン導電性が大きくなり、大電流での充放電であっても、十分に高い出力を発現することが可能である。また、活性炭に存在する含酸素官能基量を適切な量に調節し、かつ、非水系電解液中における活性炭電極の自然電位を適切な範囲に調節することにより、電気二重層キャパシタの耐久性をより向上させることが可能である。本発明は、好ましくは、やしがらを原料とした活性炭からこのような優れた特性を発現させることが出来るが、他の原料でも実施が可能である。他の原料については後述する。

【0017】

本発明の電気二重層キャパシタ用活性炭は、活性炭の比表面積は大きすぎると嵩密度が低下して、単位体積あたりの静電容量が低下するので、窒素吸着法によるBET法により求めたBET比表面積は、 $2200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2700\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを必須とし、好ましくは $2300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、より好ましくは $2350\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2450\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積がこの範囲を超えて小さすぎると、細孔のサイズと量が減少し、その結果、電極の内部抵抗が増加することとなり好ましくない。内部抵抗の増加は単位重量あたりの出力が低下につながるからである。

電極の内部抵抗に関連する要因としては、比表面積の他に平均細孔径や細孔直径が 5.0 nm から 30.0 nm の細孔容積にも大きく影響されるので、本発明においては、これらの要因を総合的に勘案して高出力を図ることが好ましい。

また本発明の電気二重層キャパシタ用活性炭は、平均細孔径が 2.2 nm (22)以上 2.8 nm (28)以下であることを必須とする。平均細孔径が小さすぎると、大電流下における充放電時に細孔内での電解イオンの拡散抵抗によると思われる内部抵抗が増加するため高出力用途には適さず、他方、大きすぎると、活性炭の嵩密度が低下し、単位体積あたりの静電容量が低下するため好ましくない。好ましくは 2.3 nm (23)以上 2.7 nm (27)以下である。

【0018】

更に、本発明の電気二重層キャパシタ用活性炭は、クランストンインクレー法で算出した細孔直径が 5.0 nm (50)から 30.0 nm (300)間の細孔容積は、 $0.20\sim 0.60\text{ cm}^3/\text{g}$ であることを必須とする。細孔容積が大きすぎると電極の嵩密度が低下し、体積あたりの静電容量が小さくなるため好ましくない。また小さすぎると電極の内部抵抗が増加し、結果として出力密度が小さくなる。好ましくは $0.25\sim 0.55\text{ cm}^3/\text{g}$ である。

【0019】

本発明の電気二重層キャパシタ用活性炭の原料は、やしがら炭であることが好ましいが、他の原料を使用することもできる。やしがら以外の活性炭原料としては、石油系ピッチ、石油コークス、タールピッチを紡糸した繊維、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、液晶高分子、プラスチック廃棄物、廃タイヤ等多種多用のものが挙げられる。

【0020】

本発明の活性炭は、原料を炭化後、賦活することにより得られるが、賦活法は、ガス賦

10

20

30

40

50

活法と薬品賦活法に大別される。

ガス賦活法は、薬品賦活が化学的な活性化であるのに対して、物理的な活性化ともいわれ、炭化された原料を高温で水蒸気、炭酸ガス、酸素、その他の酸化ガスなどと接触反応させることにより活性炭を生成する。

薬品賦活法は、原料に賦活薬品を均等に含浸させて、不活性ガス雰囲気中で加熱し、薬品の脱水および酸化反応により活性炭を得る方法である。使用される薬品としては、塩化亜鉛、りん酸、りん酸ナトリウム、塩化カルシウム、硫化カリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、炭酸カルシウム等がある。

活性炭の製法に関しては特に制限されず、生成した活性炭が前記特性を満足する限り、上記方法に限られないが、これらの賦活法のうち、水蒸気賦活法で得られる活性炭が電気二重層キャパシタの耐久性に優れ、かつ製造コストも安いという特長を有するので水蒸気賦活法が有利である。また、活性炭の形状は、破碎状、粒状、顆粒、繊維、フェルト、織物、シート状等各種の形状があるが、いずれも本発明に使用することができる。

【0021】

本発明における水蒸気賦活法で得られる活性炭は、不活性雰囲気中で炭化处理（乾留）して得られた炭化物を、800 以上1300 以下、好ましくは850 以上1200 以下、より好ましくは900 以上1100 以下で、30体積%以上100体積%以下の水蒸気ガス雰囲気を含む窒素、アルゴン、燃焼排ガス等の不活性ガス中で熱処理することにより得られる。

賦活原料として用いる炭化物、あるいは活性炭としては、水酸化ナトリウム溶液や水酸化カリウム溶液などのアルカリ溶液に浸漬し、水や塩酸、硝酸、硫酸など酸水溶液で洗浄してカリウム、ナトリウムの残有量を600～2000ppmに調整するのが好ましく、より好ましくは800～1100ppmである。

賦活前の炭化物、あるいは、賦活処理して得られた活性炭を、塩酸、硝酸、硫酸等の酸水溶液中で洗浄して、炭素中に含まれる金属不純物、灰分等を除去したのも本発明に含まれる。賦活処理後の活性炭を、窒素、アルゴン、ヘリウム、キセノン等の不活性雰囲気中で、500～2500、好ましくは700～1500 で熱処理し、不要な表面官能基を除去したり、炭素の結晶性を高くし電気伝導性を増加させてもよい。粒状の活性炭の場合、電極の高密度の向上、内部抵抗の低減という点で、平均粒子径は30μm以下が好ましく、より好ましくは7～20μmである。

【0022】

本発明の電気二重層キャパシタ用活性炭は、非水系電解液を用いた電気二重層キャパシタにおいて、該電解液中での自然電位が、 Li/Li^+ を対極とした場合、2.85V以上3.03V以下であることが好ましく、より好ましくは、2.90～3.00Vである。自然電位が大きすぎると、例えば、活性炭を正極として組み立てた電気二重層キャパシタに2.5V以上の電圧を印加した場合、正極の充電後の電位が約4.3V（対 Li/Li^+ ）となり、電解液の酸化分解電位（4.3V以上）に達するので、その結果、電解液の分解反応が生じ、電気二重層キャパシタの耐久性が低下する。なお、自然電位が2.85Vより小さいものは、上記の製法においては、通常得られない。

本発明における正極の炭素質電極の自然電位測定は、通常電気化学的手法を用いて行われる。非水系電解液中での電位測定は、水溶液中の標準水素電極のような電位基準は厳密には定義されていないが、実際には、銀-塩化銀電極、白金電極、リチウム電極等の電極を用いて一般に広く行われており、本発明においても同様な方法で測定可能である。

【0023】

活性炭中に含まれる含酸素官能基量は電気二重層キャパシタの耐久性に影響を及ぼすので、その量を適切な範囲に調節することが好ましい。本発明では、活性炭中の含酸素官能基量は2重量%以下が好ましく、より好ましくは0.1～1重量%である。

本発明の含酸素官能基量は、昇温脱離法（真空中またはアルゴンガス、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中、常温～900、7 /分）により、常温から900 までに活性炭

10

20

30

40

50

から脱離した酸素量を含酸素官能基量として算出した。昇温中、キャリアガス中に含まれる一酸化炭素(CO)及び二酸化炭素(CO₂)量を赤外線吸収スペクトルによる濃度分析計(URA-207 島津製作所製)により定量し、発生したCO量, CO₂量から算出される酸素原子の重量合計を含酸素官能基量とした。

ここで、熱分解温度が1000 付近であることから、この酸素量は、活性炭中の含酸素官能基、すなわち、カルボキシル基、水酸基(フェノール基)、カルボニル基(ケトン類)等に相当している。活性炭中の含酸素官能基量が上記範囲を超えて多すぎると、電気二重層キャパシタの充放電時にセル内に含酸素官能基の分解または電解液との反応によると推定されるガス発生による電気抵抗の増加が生じ、キャパシタの耐久特性は低下するために好ましくない。また上記範囲より少なすぎると、電極作製時に電極用結着剤との親和性が低下し、結果として電極の嵩密度が低下するため、単位体積あたりの出力が低下するので好ましくない。

【0024】

本発明の活性炭を用いて電気二重層キャパシタを構成する場合について、以下に述べる。活性炭を主体とする分極性電極は、常法により形成され、主に活性炭とバインダーから構成されるが、電極に導電性を付与するために、さらに導電性物質を添加してもよい。

活性炭電極は、従来より知られている方法により成形することが可能である。例えば、活性炭とアセチレンブラックの混合物に、ポリテトラフルオロエチレンを添加・混合した後、プレス成形することにより成形体として得ることが出来る。また、活性炭に比較的軟化点の高い石炭ピッチをバインダーとして添加・混合後、成型したものを、不活性雰囲気中でバインダーの熱分解温度以上まで焼成して成型体を得ることもできる。さらに、導電剤、バインダーを用いず、活性炭のみを焼結して分極性電極とすることも可能である。電極は、薄い塗布膜、シート状または板状の成形体、さらには複合物からなる板状成形体のいずれであってもよい。

なお、バインダーとの混合に先立ち、活性炭を所望の粒状に粉砕することもできるが、活性炭を比較的大粒径のままバインダーと混合して一緒に粉砕し、混合スラリー又はドライな粉砕物として得ることもできる。

【0025】

活性炭電極に用いられる導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、天然黒鉛、熱膨張黒鉛、炭素繊維、酸化ルテニウム、酸化チタン、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバーからなる群より選ばれる少なくとも一種の導電剤が好ましい。少量で効果的に導電性が向上する点で、アセチレンブラック及びケッチェンブラックが特に好ましく、活性炭との配合量は、活性炭の嵩密度により異なるが多すぎると活性炭の割合が減り容量が減少するため、活性炭の5~50重量%、特に10~30重量%程度が好ましい。

【0026】

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、カルボキシセルロース、メチルセルロース、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリイミド、石油ピッチ、石炭ピッチ、フェノール樹脂のうち少なくとも1種類以上用いるのが好ましい。集電体は電気化学的及び化学的に耐食性があればよく、特に限定するものではないが、例えば、正極としてはステンレス、アルミニウム、チタン、タンタル等が挙げられ、負極では、ステンレス、ニッケル、アルミニウム、銅等が好適に使用される。

【0027】

電解液は非水系電解液が好ましい。非水系電解液の溶質としては、R₄N⁺、R₄P⁺(ただし、RはC_nH_{2n+1}で示されるアルキル基:n=1~4)、トリエチルメチルアンモニウムイオン等で示される第4級オニウムカチオンと、BF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、SbF₆⁻またはCF₃SO₃⁻なるアニオンとを組み合わせた塩、または、カチオンがリチウムイオンであるリチウム塩を用いる。リチウム塩としては、LiBF₄、LiClO₄、LiPF₆、LiSbF₆、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiC(CF₃SO₂)₃、LiB(C

10

20

30

40

50

C_6H_5)₄、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3$ 及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ から選ばれる1つ以上の物質が好ましい。特に、電気伝導性、安定性、及び低コスト性という点から、カチオンとして R_4N^+ (ただし、Rは $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ で示されるアルキル基： $n = 1 \sim 4$)及びトリエチルメチルアンモニウムイオン、アニオンとして、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 及び SbF_6^- を組み合わせた塩が好ましい。

【0028】

これらの非水系電解液中の溶質濃度は電気二重層キャパシタの特性が十分引き出せるように、0.3～2.0モル/リットルが好ましく、特に、0.7モル/リットル以上1.9モル/リットル以下の濃度では、高い電気伝導性が得られて好ましい。特に、-20以下の低温で充放電するとき、2.0モル/リットル以上の濃度では、電解液の電気伝導性が低下し好ましくない。0.3モル/リットル以下では室温下、低温下とも電気伝導度が小さく好ましくない。電解液としてはテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート(Et_4NBF_4)のプロピレンカーボネート溶液が好ましく、 Et_4NBF_4 の濃度としては0.5～1.0モル/リットルが好ましい。

10

【0029】

非水系電解液の溶媒は特に限定するものではないが、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、メチルスルホラン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、N-メチルオキサゾリジノン、ジメチルスルホキシド、及びトリメチルスルホキシドから選ばれる1種類以上からなる有機溶媒が好ましい。電気化学的及び化学的安定性、電気伝導性に優れる点から、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、メチルスルホラン、 γ -ブチロラクトンから選ばれる1種類以上の有機溶媒が特に好ましい。ただし、エチレンカーボネート等の高融点溶媒は、単独では低温下では固体となるため使用できず、プロピレンカーボネート等との低融点溶媒との混合溶媒とする必要がある。非水系電解液中の水分は、高い耐電圧が得られるように200ppm以下、さらには50ppm以下が好ましい。

20

【実施例】

【0030】

以下、本発明を具体的な実施例を用いて更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例により限定されるものではない。

30

【0031】

[実施例1]

<活性炭の製造>

カリウム+ナトリウム含有量が7100ppmのやしがら炭化物50gをロータリーキルンに入れ水蒸気を含む窒素ガス雰囲気下で900℃まで昇温し、水蒸気濃度50容積%で50分間賦活を行った(1次賦活)。この賦活で得られた活性炭のBET比表面積は1400 m^2/g であった。その後、一旦、室温まで冷却後、常温の5重量%水酸化ナトリウム溶液に1時間浸漬した。その後、脱塩水で洗浄を行い、カリウム、ナトリウムの残存量を調整した。続いてこの活性炭を、前記同様に水蒸気雰囲気下で昇温し、水蒸気濃度50容積%で105分間賦活を行った(2次賦活)。この賦活炭を80℃の1N-塩酸水溶液中に1時間浸漬し、その後、脱塩水で十分な洗浄を行った。この塩酸洗浄及び脱塩水による洗浄を2回繰り返した後、得られた賦活炭を空气中、115℃で2時間乾燥を行った。最後に、窒素ガスを流通させたロータリーキルンに入れ、900℃で1時間焼成した。得られた熱処理品を粉砕した後に篩で分級して平均粒子径が約10 μm の活性炭を得た。

40

【0032】

[実施例2～4]及び[比較例1～3]

実施例1において、活性炭原料及び賦活前処理条件を表1に示すように変更して、変更点以外は基本的に実施例1と同様の方法で活性炭を製造した。実施例4では、実施例1の1次賦活炭を原料とした。

50

【 0 0 3 3 】

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 3 で得られた活性炭について、下記の方法で物性測定を行い、表 2 の結果を得た。最終製品である活性炭中のカリウム、ナトリウムの残存量は全て 1 0 0 p p m 以下であった。

【 0 0 3 4 】

< 活性炭の物性測定 >

(1) B E T 比表面積、全細孔容積、細孔分布

ゾーフトマチック 1 9 9 0 型 (カルコエルバ社製) を用い、活性炭粉末の液体窒素温度における各相対圧力下での窒素ガスの各平衡吸着量を測定して得られる活性炭の吸着等温線より算出した。

10

活性炭粉末の平均細孔径は、活性炭の細孔形状を円柱状に仮定し、上記の窒素ガスの吸着等温線から求めた全細孔容積と B E T 比表面積から次の式で算出した。

平均細孔径 (n m) =

$$\text{全細孔容積 (c m }^3 \text{ / g) / 比表面積 (m }^2 \text{ / g) } \times 4 0 0 0$$

(2) カリウム、ナトリウム含有量

活性炭粉末 1 g を濃硝酸 1 0 m l と濃硫酸 6 m l の混合物中で約 1 0 分間煮沸して溶解させる。活性炭が完全に溶解するまで濃硝酸 2 m l を添加し、煮沸する操作を繰り返す。この溶液について原子吸光法にてカリウムおよびナトリウム濃度を求め、活性炭中のカリウムおよびナトリウムの含有量を活性炭量に対する重量百分率として求めた。

20

(3) 灰分

磁製ルツボに活性炭原料を入れ、空气中 8 1 5 で 5 時間以上加熱し、冷却後、残存した灰分の質量を測定し、ルツボに入れた活性炭量に対する重量百分率として求めた。

(4) 含酸素官能基量

昇温脱離法 (常温 ~ 9 0 0 、 7 / 分) により、常温から 9 0 0 までに活性炭から脱離した酸素量として算出した。即ち、昇温中、キャリアガス中に含まれる C O 量、C O₂ 量を赤外線吸収スペクトルによる濃度分析計 (U R A - 2 0 7 島津製作所製) により定量し、発生した C O 量、C O₂ 量から算出される酸素原子の重量合計を活性炭量に対する重量百分率として求めた。

30

【 0 0 3 5 】

< 電気二重層キャパシタの作製 >

各例で得られた活性炭を用い、活性炭 8 0 重量 %、アセチレンブラック 1 0 重量 %、ポリテトラフルオロエチレン 1 0 重量 % からなる混合物を混練した後、錠剤成型器 (日本分光社製) を用い、油圧プレスで直径 1 0 m m、厚さ 0 . 5 m m となるように 5 0 k g f / c m² の圧力で加圧成型して円盤状の成型体を得、これを正極成型体とした。同様にして成型体を更に 1 枚作製し、これを負極成型体とした。

得られた 2 枚の成型体を 1 1 0 で 2 時間乾燥後、重量及び厚みを測定した。その後、0 . 1 t o r r (1 3 . 3 P a) 以下の真空中、3 0 0 で 3 時間乾燥した。乾燥した 2 枚の成型体を窒素ガス雰囲気中のドライボックス中に移した後、正・負極の成型体を、電解液である、1 . 3 モル / リットル濃度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ト (C₂H₅)₃ C H₃ N B F₄ のプロピレンカーボネート溶液に真空含浸した。次に、ポリエチレン製セパレータを介して、電解液を含浸させた正極成型体及び負極成型体を対向させた後、2 枚の白金電極板の間に挟んだ。これらを 2 枚のテフロン (登録商標) 板で挟み固定した。このようにして作成した電極及び電解液をピーカーに入れ、電極を電解液に浸し、ピーカー型電気二重層キャパシタを得た。

40

得られた電気二重層キャパシタについて、下記の方法で初期性能評価を行い、表 3 の結果を得た。

【 0 0 3 6 】

< 電気二重層キャパシタの初期性能評価 >

(1) 初期静電容量

50

得られたピーカー型電気二重層キャパシタを25℃の恒温槽中で、充放電試験装置（北斗電工社製 HJ1010型）にて2.8Vの電圧を印加後、電流密度1.16 mA/cm²の定電流で放電した。得られた放電曲線の2.4Vから1.0Vの間の勾配から、初期の静電容量（F）を求め、電極の重量と密度から、単位体積当たりの静電容量（F/cm³）を求めた。

（2）内部抵抗

得られたピーカー型電気二重層キャパシタに対して、2.8Vの電圧を印加後、電流密度1.16 mA/cm²の定電流で放電し、得られた放電曲線の2.4Vから1.0Vの間において1次近似式を求め、放電開始時点の切片より、電圧降下 V (V) を求め、

$$\text{内部抵抗} (\quad) = \text{電圧降下 } V \text{ (V)} / \text{電流 } I \text{ (A)}$$

より、内部抵抗 () を算出した。そして、この内部抵抗に電極面積0.865 cm²を掛けて、単位面積当たりの内部抵抗 ($\cdot \text{cm}^2$) を算出した。

【0037】

【表 1】

	原料		1次賦活 前処理	1次賦活 時間 [分]	2次賦活 前処理	2次賦活 前 K+Na 含有量 ppm	2次賦活 時間[分]
	銘柄	K+Na 含有量 ppm					
実施例 1	ヤシ炭化物	7100	なし	50	①	800	105
実施例 2	ヤシ炭化物	7100	なし	50	①	950	130
実施例 3	ヤシ炭化物	7100	なし	50	①	900	150
実施例 4	実施例 1 の 1次賦活性炭	11000	①	50	①	980	130
比較例 1	ヤシ炭化物	7100	なし	50	なし	11200	45
比較例 2	ヤシ炭化物	7100	なし	50	②	700	55
比較例 3	ヤシ炭化物	7100	なし	50	なし	11200	62

①：常温で水酸化ナトリウム溶液に1時間浸漬した後に大量の脱塩水で洗浄

②：80℃の1N-塩酸水溶液中に1時間浸漬した後に大量の脱塩水で洗浄

【0038】

10

20

30

40

【表 2】

	BET比表面積	30nm以下の 細孔容積	5~30nmの 細孔容積	平均細孔径	含酸素官能基量	灰分
	m ² /g	cm ³ /g	cm ³ /g	nm	重量%	重量%
実施例1	2361	1.38	0.29	2.3	0.47	0.10
実施例2	2463	1.53	0.37	2.5	0.36	0.46
実施例3	2618	1.57	0.29	2.4	0.50	0.26
実施例4	2224	1.51	0.52	2.7	0.30	0.30
比較例1	1785	0.88	0.10	2.0	0.45	0.80
比較例2	2011	1.01	0.07	2.0	0.32	0.50
比較例3	2064	1.06	0.09	2.1	0.43	0.26

【表2】

【 0 0 3 9 】

10

20

30

40

【表 3】

[表3]

	初期静電容量	内部抵抗
	F/cm ³	Ω・cm ²
実施例1	13.4	9.9
実施例2	11.9	8.5
実施例3	12.0	9.0
実施例4	11.0	5.7
比較例1	16.0	13.9
比較例2	14.5	11.2
比較例3	14.4	11.1

10

20

【0040】

表3より、電極材として本発明の活性炭を用いた電気二重層キャパシタは、内部抵抗が大幅に低いことが分かる。比較例1は、BET比表面積が1800m²/g未満と小さいことに起因してか、静電容量は大きいものの内部抵抗が大きく実用上問題がある。比較例2, 3は特許文献1に包含されるものであり、内部抵抗は改善されているが、まだ不十分である。

フロントページの続き

(72)発明者 宇田 伸哉

福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1-1 三菱化学カルボン株式会社内

審査官 柴垣 俊男

(56)参考文献 特開昭59-105312(JP,A)
特開2008-141060(JP,A)
特開2008-273816(JP,A)
特開2008-021966(JP,A)
特開2002-033249(JP,A)
特開2000-344507(JP,A)
特開2008-270427(JP,A)
国際公開第2005/076299(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 11/00 - 11/86

C01B 31/10