

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-263092

(P2010-263092A)

(43) 公開日 平成22年11月18日(2010.11.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01G 9/058 (2006.01)	H01G 9/00 301A	4G146
C10C 3/08 (2006.01)	C10C 3/08	4H058
C01B 31/00 (2006.01)	C01B 31/00	5E078

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2009-113109 (P2009-113109)	(71) 出願人 591167430 株式会社K R I 京都府京都市下京区中堂寺南町134番地
(22) 出願日 平成21年5月8日(2009.5.8)	(71) 出願人 504145342 国立大学法人九州大学 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号
特許法第30条第1項適用申請有り 平成20年11月28日 炭素材料学会発行の「第35回炭素材料学会年会要旨集」に発表	(72) 発明者 光来 要三 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内
	(72) 発明者 森川 茂 京都府京都市下京区中堂寺南町134番地 株式会社K R I 内
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層用電極活物質の製造方法および電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】

安価で且つ電極単位体積当たりの静電容量が高い電気二重層キャパシタを得ることができる電気二重層キャパシタ用電極活物質の製造方法および電気二重層キャパシタ用電極活物質を提供する

【解決手段】

本発明に係る電気二重層キャパシタ電極活物質の製造方法は、石炭系重質油、石油系重質油および樹脂を熱処理して得られるタールのうちから選ばれた1または2以上の物質由来のメソフェーズピッチを有機用材で抽出処理するときの抽出残分を電極活物質に用いるため、電極単位体積当たりの静電容量が高い電気二重層キャパシタを得ることができる。

また、本発明に係る電気二重層キャパシタは、上記の電気二重層キャパシタ電極活物質の製造方法によって得られ、炭素に対する水素の原子比(H/C)が0.35~0.42の範囲内に、さらに比表面積が5~65の範囲内にあることを特徴とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

石炭系重質油、石油系重質油および樹脂を熱処理して得られるタール油のうちから選ばれる 1 または 2 以上の物資由来のメソフェーズピッチを有機溶剤で抽出処理するときの抽出残分を電極活物質に用いることを特長とする電気二重層キャパシタ用電極活物質の製造方法。

【請求項 2】

前記有機溶剤が、トルエン、テトラヒドロフラン、ピリジンまたはキノリンを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電気二重層キャパシタ用電極活物質の製造方法

【請求項 3】

請求項 1 または 2 のいずれか 1 項に記載の電気二重層キャパシタ用電極活物質の製造方法によって得られ、炭素に対する水素の原子比 (H/C) が 0.35 ~ 0.42 の範囲で、且つ、比表面積が 5 ~ 65 m²/g の範囲にある電気二重層キャパシタ用活物質を用いることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

10

20

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、電気二重層用電極活物質の製造方法および電気二重層キャパシタに関する。

【背景技術】**【0002】**

電気二重層キャパシタは、蓄電デバイス的一种であり、導電材料からなる電極の界面にイオンを吸脱着させることで電気を充放電する。イオンは電極界面に吸着することから、導電材料として高比表面積の活性炭等の多孔質炭素材料が主に使用されている。電気二重層キャパシタは、これまで、小型電子部品用永久電源として商品化されてきたが、近年、ハイブリッド自動車 (HEV) 用電源としても使用が検討されており、HEV 用途では、低価格化と高性能化、特に単位体積当たりの高容量化が望まれている。

40

【0003】

かかる高性能化要求に対し、電気二重層キャパシタの電極活物質として使用される多孔質炭素材料に関してさまざまな提案がなされており、なかでも、炭素材料を賦活したものを電極活物質として用いる技術が数多く提案されてきた。

例えば、椰子殻炭等を水蒸気存在下 1000 程度で加熱し、水成ガス化を用いて賦活

50

する水蒸気賦活法が提案されている。しかしながら、この方法は一般に多孔質炭素材料の歩留が低い。また、比表面積を高めると、水蒸気賦活性炭の嵩密度が低下し、体積当たりの高容量化が困難になる。

【0004】

また、アルカリ金属酸化物を酸化剤に用いるアルカリ賦活法が知られている。この方法で、例えば3000～4500 m²/g程度の高い比表面積を持つ活性炭が得られるが、この方法は、副生アルカリ金属が高反応性を持つことによる反応器の腐食や安全性の点で工業生産上の課題がある(特許文献1)。

【0005】

これに対して、特定の処理を施した炭素材料を用いて賦活処理する技術も開示されている。

例えば、熱処理前のピッチ類に2～3環の軽沸点油を添加剤として混合・成形した後、ピッチ成形体を得、ついで、添加剤を選択的に溶解する溶剤で軽沸点油のみを抽出除去した後、酸化剤を用いて不融化し、得られる不融性の多孔性のピッチ成形体に炭化・賦活処理を施す方法が開示されている(特許文献2)。

この方法によれば、不融化した多孔性のピッチ系前駆体(ピッチ成形体)において、ピッチ中の成分の多様化が促進され、微細孔表面に難黒鉛化性炭素前駆体層が優先的に存在し、炭素化、ならびに賦活過程において、これら難黒鉛化性炭素前駆体層が優先的に消失して、比較的低い賦活処理レベルでより黒鉛リッチの微細構造が形成され、この黒鉛リッチの微細構造、比較的低い電気抵抗を有し比較的高い密度の電気二重層キャパシタ材料として有効に機能するものと推定されている。しかしながら、上記の製造方法により得られる炭素材は、溶剤を用いた抽出処理によって、ピッチは殆ど溶解せず、添加剤のみを抽出することで、元来非多孔質であるピッチ成形体を多孔質化し、さらに、炭化・賦活処理によってより多孔質化するものであるため、前記した他の賦活処理技術の場合と同様に、炭素材の嵩密度が低下し、体積当たりの高容量化が困難になるものと考えられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平02 252227号公報

【特許文献2】特開平11 214270号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記のように、従来の賦活処理を伴う電気二重層キャパシタ用電極活物質の製造方法は、特許文献2のものを含め、電極単位体積当たりの高容量化を得ることが困難であることが考えられる。

【0008】

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、安価で且つ電極単位体積当たりの静電容量が高い電気二重層キャパシタを得ることができる電気二重層キャパシタ用電極活物質の製造方法および電気二重層キャパシタ用電極活物質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】

【0009】

本発明に係る電気二重層キャパシタ用電極活物質の製造方法は、石炭系重質油、石油系重質油および樹脂を熱処理して得られるタール油のうちから選ばれた1または2以上の物質由来のメソフェーズピッチを有機溶剤で抽出処理するときの抽出残分を電極活物質に用いることを特徴とする。

【0010】

また、本発明に係る電気二重層キャパシタ用電極活物質の製造方法は、好ましくは、前記有機溶剤が、トルエンまたはトルエンと同等以上の前記メソフェーズピッチ溶解力を有する溶剤であることを特徴とする。

10

20

30

40

50

また、本発明に係る電気二重層キャパシタ用電極活物質の製造方法は、好ましくは、前記の有機溶剤が、少なくともテトラヒドロフラン、ピリジンまたはキノリンを含むことを特徴とする。

【0011】

また、本発明に係る電気二重層キャパシタは、上記の電気二重層キャパシタ電極活物質の製造方法によって得られ、炭素に対する水素の原子比(H/C)が0.35~0.42の範囲内にある電気二重層キャパシタ用電極活物質を用いることを特徴とする。

【0012】

また、本発明に係る電気二重層キャパシタは、上記の電気二重層キャパシタ電極活物質の製造方法によって得られ、比表面積が5~65 m²/gの範囲内にある電気二重層キャパシタ用電極活物質を用いることを特徴とする。

10

【発明の効果】

【0013】

本発明に係る電気二重層キャパシタ電極活物質の製造方法は、石炭系重質油、石油系重質油および樹脂を熱処理して得られるタールのうちから選ばれた1または2以上の物質由来のメソフェーズピッチを有機用材で抽出処理するときの抽出残分を電極活物質に用いるため、電極単位体積当たりの静電容量が高い電気二重層キャパシタを得ることができる。またこのとき、従来技術のような賦活処理を必要としない。

また、本発明に係る電気二重層キャパシタは、上記の電気二重層キャパシタ電極活物質の製造方法によって得られ、炭素に対する水素の原子比(H/C)が0.35~0.42の範囲内に、さらに比表面積が5~65 m²/gの範囲内にある電気二重層キャパシタ用電極活物質を用いるため、上記本発明に係る電気二重層キャパシタ電極活物質の製造方法の効果を好適に発揮することができる。

20

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の実施の形態(以下、本実施の形態例という)

【0015】

本実施の形態例に係る電気二重層キャパシタ用電極活物質の製造方法は、電極活物質として石炭系重質油、石油系重質油および樹脂を熱処理して得られるタールのうちから選ばれた1または2以上の物質由来のメソフェーズピッチを有機用材で抽出処理するときの抽出残分を電極活物質に用いるものである。

30

【0016】

上記メソフェーズピッチは、好ましくは、(1)石炭系重質油、(2)石油系重質油および(3)樹脂を熱処理して得られるタールのうちから選ばれた1または2以上の物質由来のメソフェーズピッチであってもよく、また、これらのメソフェーズピッチをさらに熱処理して得られるメソフェーズピッチであってもよい。

なお、重質油やタール油は、一次キノリン不溶分(QI)と呼ばれる成分を含む場合がある。この一次QIは、不純物を含むことがあるため、高純度の電極活物質を得る観点からは、一次QIを予め遠心分離あるいは精密ろ過器で除去した後、熱処理によってメソフェーズピッチ製造するのが好ましい。

40

【0017】

有機溶剤は、その種類を限定するものでないが、電極用活物質を用いて非水系電気二重層キャパシタを構成したとき、電極用活物質から電解液への油分の溶出を避ける必要があることから、トルエンまたはトルエンと同等以上の、重質油等の炭素前駆体溶解力を有する溶剤を用いることが好ましい。このようなトルエンと同等以上の炭素前駆体溶解力を有する有機溶剤として、窒素含有複素環化合物であるキノリン、ピリジン、テトラヒドロフラン(THF)等を挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、また、混合して用いても良い。

ここで、抽出残分となる例えばトルエン不溶分(以下TI)とはJIS K 2425で定義されるものとする。キノリン不溶分(以下QI)、その他の溶剤不溶分についても

50

、上記 J I S K 2 4 2 5 の分析法に準ずるものとする。

【 0 0 1 8 】

有機溶剤を使って炭素前駆体を抽出処理するには、適宜の方法を用いることができ、例えば、ソックスレー抽出法を用いることができる。

また、有機溶剤を使って炭素前駆体を抽出処理するに際し、予め、適宜の方法で粉碎した炭素前駆体を用いてもよい。

また、有機溶剤を使って炭素前駆体を抽出処理するに際し、加熱して抽出温度を高くすると、溶解速度や溶解力を上げるうえで好ましい。

また、抽出処理を多段階で行なってもよく、例えば、トルエンで抽出した後、さらに、溶解力の強い例えばキノリン等で抽出してもよい。

10

【 0 0 1 9 】

抽出処理後の抽出残分を回収するには、適宜の分離方法を用いることができ、例えば、遠心分離、ろ過法などが使用される。

【 0 0 2 0 】

得られる電極活物質は、熱処理による脱溶剤を行なってもよい。例えば、不活性雰囲気下、300～400 に加熱してもよく、さらにまた、酸等で洗浄し、重金属等の不純物を除去してもよい。

また、電極活物質は、用途に応じ、適宜の方法で粉碎・分級等を行い、粒度を調整してもよい。

【 0 0 2 1 】

以上説明した本実施の形態例に係る電気二重層キャパシタ用電極活物質の製造方法によれば、電極単位体積当たりの静電容量が高い電気二重層キャパシタを得ることができる。また、このとき、従来技術のような賦活処理を必要としない。

20

【 0 0 2 2 】

つぎに、本実施の形態に係る電気二重層キャパシタは、上記の電気二重層キャパシタ用電極活物質の製造方法によって得られ、炭素に対する水素の原子比 (H / C) が 0 . 3 5 ~ 0 . 4 2 の範囲内で、且つ、B E T 比表面積が 5 ~ 6 5 m² / g にある電気二重層キャパシタ用電極活物質である。

本実施の形態例に係る電気二重層キャパシタは、特に非水系電気二重層キャパシタ用途に敵である。

30

【 0 0 2 3 】

以下、本実施の形態例に係る電気二重層キャパシタ用電極活物質の製造方法および電気二重層キャパシタの実施例を説明する。なお、本発明は、いかに説明する実施例に限定されるものでない。

【 0 0 2 4 】

(実施例 1)

(電極活物質の調製)

活性炭前駆体として用いたコールタール系メソフェーズピッチ (C T P m p) はメソフェーズ含有量が 1 0 0 % である。このメソフェーズピッチを 3 2 メッシュ以下に粉碎した後、メソフェーズピッチの粉末 2 0 g に対し、200 g の T H F 中、60 で 6 時間煮沸した。煮沸後、遠心分離機で T H F 溶液を除いた後、新たに T H F を加えて、T H F が着色しなくなるまで上記操作を繰り返した。

40

その後、残渣を回収し、真空中、110 で 6 時間乾燥し、81% の活物質 1 を得た。

(B E T 比表面積の測定)

ユアサイオニクス社製 A U T O S O R B I 型装置により活物質の B E T 比表面積を測定した。比表面積は 5 m² / g であった。

(H / C の測定)

L E C O 社の元素分析装置 C H N - 2 0 0 0 を用いて活物質の炭素に対する水素の原子数比 (H / C) を分析した。H / C の算出は、元素分析で得られた炭素の重量 % W C と、水素の重量 % W H から、次式で求めた。

50

$$H / C [-] = W C / W H \times 1 2$$

得られた活物質 1 の H / C は 0 . 4 1 であった。

【 0 0 2 5 】

(シート電極の調製)

活物質、三井デュボンフルオロケミカル社製 P T F E - J およびライオン製ケッチェンブラック E C 6 0 0 J D を重量比 8 : 1 : 1 で混合・分散し、シート化して厚み 1 0 0 μ m のシート電極を得た。シート電極は、直径 1 6 m m の円盤状に打ち抜き、1 2 0 で 8 時間減圧乾燥した。

【 0 0 2 6 】

(テストセルの調製)

市販のガラス繊維製ろ紙をセパレータに用い、上記シートを用いて 2 極式のテストセルを組んだ。テストセルには、宝泉製 H S フラットセルを用いた。

電解液は、富山薬品工業株式会社製の 1 モル / k g のテトラエチルアンモニウムテトラフルオロブホリマイド (E t ₄ N B F ₄) を含有するプロピレンカーボネート溶液を用いた。

シート電極は、充放電前に、電解質液を減圧下 3 時間含浸させた。

【 0 0 2 7 】

(静電容量の測定)

上記 2 極式セルで、充放電装置としてナガノ製充放電装置 (B T S 2 0 0 4 W) を用い、2 . 7 V の電圧を印加し、1 0 0 m A / g で 5 回充放電させ、5 回目の放電工程の電流電圧曲線の傾きから静電容量を測定した。

【 0 0 2 8 】

(静電容量の算出)

テストセルに装入されたシート電極の重量 W (g) とし、充放電電流 I を $I = 1 0 0 m A / g * W$ と設定した。

次式で、静電容量 C (単位 : F) を求めた。

$$C = I * (T 2 - T 1) / (V 1 - V 2)$$

V 1 : 充電電圧 8 0 % となる値 (単位 : V)

V 2 : 充電電圧 4 0 % となる値 (単位 : V)

T 1 : V 1 における時間 (単位 : s e c)

T 2 : V 2 における時間 (単位 : s e c)

I : 放電電流 (単位 : A)

得られた静電容量 C を正負極のシート電極体積 (含浸工程前に測定する) の和で割って体積毎静電容量 (単位体積当たりの静電容量 単位 : F / c c) と正負極のシート電極重量 (含浸工程前に測定する) の和で割って重量毎静電容量 (単位重量当たりの静電容量 単位 : F / g) を算出した。これらの結果を表 1 に示す。以下の他の実施例についても同様である。

【 0 0 2 9 】

(実施例 2)

実施例 1 で使用したメソフェーズピッチの粉末 2 0 g に対し、2 0 0 g のピリジン中、1 1 5 で 6 時間煮沸した。煮沸後、遠心分離機でピリジン溶液を除いた後、新たにピリジンを加えて、ピリジンが着色しなくなるまで上記操作を繰り返した。

その後、残渣を回収し、アセトンで洗浄し、真空中、1 1 0 で 6 時間乾燥し、7 1 % の活物質 2 を得た。得られた活物質 2 は実施例 1 と同様に処理し、測定評価した。

【 0 0 3 0 】

(実施例 3)

実施例 1 で使用したメソフェーズピッチの粉末 2 0 g に対し、2 0 0 g のキノリン中、9 0 で 6 時間煮沸した。煮沸後、遠心分離機でキノリン溶液を除いた後、新たにキノリンを加えて、キノリンが着色しなくなるまで上記操作を繰り返した。

その後、残渣を回収し、アセトンで洗浄し、真空中、1 1 0 で 6 時間乾燥し、4 8 % の

10

20

30

40

50

活物質 3を得た。得られた活物質 3は実施例 1と同様に処理し、測定評価した。

【0031】

(実施例 4)

実施例 1で使用したメソフェーズピッチを電気炉中450 (CTPmp450)で1時間処理した。このCTPmp450を32メッシュ以下に粉碎した後、粉末20gに対し、200gのキノリン中、90で6時間煮沸した。煮沸後、遠心分離機でキノリン溶液を除いた後、新たにキノリンを加えて、キノリンが着色しなくなるまで上記操作を繰り返した。その後、残渣を回収し、アセトンで洗浄し、真空中、真空中、110で6時間乾燥し、73%の活物質 4を得た。得られた活物質 4は実施例 1と同様に処理し、測定評価した。

10

【0032】

(比較例 1)

市販のナフタレン系メソフェーズピッチ(NAR)を32メッシュ以下に粉碎した後、実施例 1と同様に処理し、測定評価した。

【0033】

【表1】

試料名	比表面積 m ² /g	H/C	洗浄溶剤	静電容量 F/cc	静電容量 F/g	備考
実施例-1	5	0.41	THF	16.4	15.8	
実施例-2	9	0.39	ピリジン	15.1	22.6	
実施例-3	17	0.38	キノリン	20.1	26.8	
実施例-4	7	0.38	キノリン	19.3	23.9	450°C再熱処理
比較例-1	1以下	-	なし	5.4	5.6	

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 攻

京都府京都市下京区中堂寺南町1 3 4 番地

株式会社K R I 内

Fターム(参考) 4G146 AA21 AA23 AD23 AD28 BB13 BB16 BB18

4H058 DA02 DA03 DA33 EA17 FA13 HA30

5E078 AA01 AB02 BA05 BA19 BA21 BA44 BA53 BA67 BA71 BA73

BB02