

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B1)

(11) 特許番号

特許第3884060号
(P3884060)

(45) 発行日 平成19年2月21日(2007.2.21)

(24) 登録日 平成18年11月24日(2006.11.24)

(51) Int. Cl. F I
H O 1 G 9/058 (2006.01) H O 1 G 9/00 3 O 1 A

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2006-210968 (P2006-210968)	(73) 特許権者	393013560 株式会社パワーシステム 神奈川県横浜市都筑区池辺町4475番地
(22) 出願日	平成18年8月2日(2006.8.2)	(74) 代理人	100062144 弁理士 青山 稔
審査請求日	平成18年9月12日(2006.9.12)	(74) 代理人	100088801 弁理士 山本 宗雄
(31) 優先権主張番号	特願2005-227877 (P2005-227877)	(74) 代理人	100122297 弁理士 西下 正石
(32) 優先日	平成17年8月5日(2005.8.5)	(72) 発明者	太田 秀利 神奈川県横浜市都筑区池辺町4475番地 株式会社パワーシステム内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	林 圭一 神奈川県横浜市都筑区池辺町4475番地 株式会社パワーシステム内
早期審査対象出願			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタの電界賦活方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

黒鉛類似の微結晶炭素を有する非多孔性炭素質電極が、有機電解液に浸漬されてなる電気二重層キャパシタを得る工程；

該電気二重層キャパシタを、電極間電圧が静電容量発現電圧以上定格電圧未満の所定の電圧に達するまで定電流充電する工程；

該所定の電圧で有機電解液における溶質のイオンが微結晶炭素の表面に均一に吸着されると考えられる所定の時間定電圧充電する工程；

電極間電圧が定格電圧以上電解液の分解電圧以下の所定の電圧に達するまで定電流充電する工程；及び

該所定の電圧で有機電解液における溶質のイオンが微結晶炭素の層間に均一に挿入されると考えられる所定の時間定電圧充電する工程；

を包含する、電気二重層キャパシタの電界賦活方法。

【請求項2】

1回目の定電流充電工程の終点である所定の電圧が静電容量発現電圧から定格電圧よりも0.1V低い電圧までである請求項1記載の方法。

【請求項3】

1回目の定電流充電工程の終点である所定の電圧が静電容量発現電圧から定格電圧よりも0.4V低い電圧までである請求項1記載の方法。

【請求項4】

10

20

1 回目の定電圧充電工程における所定の時間が 60 ~ 3600 秒である請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 5】

2 回目の定電流充電工程の終点である所定の電圧が定格電圧から定格電圧よりも 0.7 V 高い電圧までである請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の方法。

【請求項 6】

2 回目の定電流充電工程の終点である所定の電圧が定格電圧から定格電圧よりも 0.2 V 高い電圧までである請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の方法。

【請求項 7】

2 回目の定電圧充電工程における所定の時間が 1800 ~ 28800 秒である請求項 1 ~ 6 のいずれか記載の方法。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は有機電解液中に非多孔性炭素質電極が浸されてなる電気二重層キャパシタの電界賦活方法に関し、特に、電圧を経験すると静電容量が増える挙動を示す電気二重層キャパシタの電界賦活方法に関する。

【背景技術】

【0002】

キャパシタは大電流で充電放電を繰り返すことができ、充放電頻度の高い電力蓄積用として有望である。そのため、キャパシタには、エネルギー密度、急速充放電特性、耐久性等の向上が望まれている。 20

【0003】

有機電解液中に炭素質電極を浸すと電気二重層キャパシタが得られることは知られている。非特許文献 1 第 34 ~ 37 頁には、セパレータで 2 区画に仕切られた槽、槽に満たされた有機電解液、及びそれぞれの区画に浸漬された 2 つの炭素質電極を有する電気二重層キャパシタが記載されている。有機電解液は有機溶媒中に溶質を溶解した溶液である。溶質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) 等が記載されており、溶媒としてはプロピレンカーボネートが記載されている。炭素質電極としては活性炭が使用されている。活性炭とは、無数の微細な孔を有するために非常に大きな比表面積を有する無定形炭素をいう。本明細書では約 $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の比表面積を有する無定形炭素を活性炭と呼ぶ。 30

【0004】

特許文献 1 には、電気二重層キャパシタに用いる炭素質電極として、非多孔性炭素質材料が記載されている。この炭素質材料は黒鉛類似の微結晶炭素を有し、比表面積が $300 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であり活性炭と比較して小さい。非多孔性炭素質電極は活性炭でなる炭素質電極とは全く異なる機構により静電容量を発生する。つまり、電圧を印加すると黒鉛類似の微結晶炭素の層間に電解質イオンが溶媒を伴いながらインターカレートすることにより、電気二重層を形成すると考えられている。

【0005】

特許文献 2 には、ニードルコークスや不融化处理したピッチを原料として炭素質電極を製造することが記載されている。ニードルコークスとは針状結晶のよく発達した、黒鉛化性のよいか焼コークスをいう。ニードルコークスは高い電気伝導性と極めて低い熱膨張係数を有し、また黒鉛結晶構造に基づく高い異方性を有している。ニードルコークスは、一般に特殊処理したコールタールピッチ又は石油系重質油を原料とし、ディレードコーキング方式で製造される。 40

【0006】

特許文献 3 には、有機電解液中に非多孔性炭素質電極を浸してなる電気二重層キャパシタが記載されている。有機電解液はイオン伝導性を示す必要があり、溶質はカチオンとアニオンとが結合した塩である。カチオンとしてはテトラエチルアンモニウム、テトラブチ 50

ルアンモニウム、及びトリエチルメチルアンモニウムのような低級脂肪族 4 級アンモニウム、テトラエチルホスホニウムのような低級脂肪族 4 級ホスホニウム、及びイミダゾリウム誘導体等が記載されている。アニオンとしては 4 フッ化ホウ酸及び 6 フッ化リン酸等が記載されている。有機電解液の溶媒は極性非プロトン性有機溶媒である。具体的にはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン及びスルホラン等が記載されている。

【0007】

有機電解液中に非多孔性炭素質電極を浸してなる電気二重層キャパシタは、炭素質電極として活性炭を用いたものとは異質な充放電特性を示す。その充放電特性は、例えば、非特許文献 1 第 77 ~ 81 頁に説明されている。図 1 はこの種の電気二重層キャパシタに対し、定電流充電及び放電を繰り返した場合に電圧が経時的に変化する挙動の例を示したグラフである（非特許文献 1 第 81 頁図 3 - 15 から引用）。

10

【0008】

図 1 の充放電曲線では、0 V から出発している初回の定電流充電時、電圧が短時間のうちに立ち上がり、約 2.2 V から急激に電圧上昇が緩慢になっている。換言すると、その傾き (dV/dt) は、約 2.2 V より前は実質的に一定であり、約 2.2 V で急激に減少し、そして約 2.2 V より後は再び実質的に一定になっている。

【0009】

定電流充電曲線において、静電容量は曲線の傾きに対応する。高い傾きの値は低い静電容量を意味し、低い傾きの値は高い静電容量を意味する。そうすると、図 1 の初回の定電流充電曲線は、充電初期には静電容量が小さく、実質上約 2.2 V から静電容量が発現することを示している。

20

【0010】

他方、2 回目以降の充電では電圧は単調に増加し、従来の活性炭電極同様充電初期から一定の静電容量が得られている。つまり、この種の電気二重層キャパシタは一度電圧を経験すると静電容量が増え、大容量が得られるのである。

【0011】

特許文献 4 及び 5 には電気二重層キャパシタの電界賦活方法が記載されている。「電界賦活」とは、電気二重層キャパシタの最初の充電処理、即ち、分極性電極に対し、最初に電圧を経験させる過程をいう。最初の充電処理が、静電容量を発現させる賦活の役割を果たしていると考えてこのように表現したものである。ここには、電界賦活の条件を最適化して、電気二重層キャパシタの静電容量を増大させることが記載されている。

30

【0012】

図 2 は従来の電界賦活方法に伴う電気二重層キャパシタの充放電曲線の例を示したグラフである。この方法では、電気二重層キャパシタは、まず、電極間電圧が定格電圧以上電解液の分解電圧以下の所定の電圧に達するまで定電流充電され、その後、一定時間定電圧充電されている。そして、定電流放電がされた後に、定格電流及び定格電圧の条件下での充放電が行なわれている。

【0013】

しかしながら、電気自動車、電池、発電装置等の補助電源として実用に共するために、電気二重層キャパシタには性能を更に向上させることが望まれている。

40

【0014】

【特許文献 1】特開平 11 - 317333 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 25867

【特許文献 3】特開 2000 - 77273

【特許文献 4】特開 2000 - 277397

【特許文献 5】特開 2001 - 223143

【非特許文献 1】岡村 迪夫「電気二重層キャパシタと蓄電システム」第 2 版、日刊工業新聞社、2001 年

【非特許文献 2】竹内 雍「多孔質体の性質とその応用技術」、株式会社フジ・テクノシス

50

テム、1999年、第56～61頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、静電容量の増大及び内部抵抗の低下を可能ならしめる電気二重層キャパシタの電界賦活方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明は、黒鉛類似の微結晶炭素を有する非多孔性炭素質電極が、有機電解液に浸漬されてなる電気二重層キャパシタを得る工程； 10

該電気二重層キャパシタを、電極間電圧が静電容量発現電圧以上定格電圧未満の所定の電圧に達するまで定電流充電する工程；

該所定の電圧で有機電解液における溶質のイオンが微結晶炭素の表面に均一に吸着されると考えられる所定の時間定電圧充電する工程；

電極間電圧が定格電圧以上電解液の分解電圧以下の所定の電圧に達するまで定電流充電する工程；

該所定の設定電圧で有機電解液における溶質のイオンが微結晶炭素の層間に均一に挿入されると考えられる所定の時間定電圧充電する工程；

を包含する、電気二重層キャパシタの電界賦活方法であり、そのことにより上記目的が達成される。 20

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、同種の炭素質電極を用いた場合であっても、静電容量密度の向上とともに内部抵抗の低下が図られるという顕著な効果が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

有機電解液中に非多孔性炭素質電極を浸してなる電気二重層キャパシタに関しては、従来から電界賦活が行われている。その条件は、まず、電極間電圧が定格電圧以上電解液の分解電圧以下の所定の電圧に達するまで定電流充電し、ついで上記所定の電圧で緩和電流が十分に小さくなるまでの時間定電圧充電する、というものである。 30

【0019】

ここで、「定格電圧」とは電気二重層キャパシタの実使用時の充電に使用される電圧をいう。電気二重層キャパシタの実使用時の充電は、電気二重層キャパシタの使用壽命や特性を損なわないように、電流、電圧を制御する回路を通して行われる。このように制御される一定の電圧が、ここでいう定格電圧である。有機電解液を用いる場合、定格電圧は、一般に2～4V程度である。たとえば、本発明の実施例に示した構成では、定格電圧は約3.5Vである。尚、電圧と同時に制御される一定の電流量は、定格電流という。

【0020】

また、「電解液の分解電圧」とは極間電流が増大し、電解液の電気化学的分解が開始される電圧（溶媒の電位窓）をいう。電解液の分解電圧は使用する溶媒、溶質ならびに電極の種類に応じて変化し、耐電圧実験によって決定することができる。有機電解液を用いる場合、電解液の分解電圧は、一般に3～4.5V程度である。たとえば、本発明の実施例に示した構成では、電解液の分解電圧は約4.2Vである。 40

【0021】

本発明の電界賦活方法では、電気二重層キャパシタに電圧を段階的に経験させる。すなわち、従来の電界賦活方法における上記所定の電圧よりも低い電圧に達した時点で一旦定電流充電を中断し、定電圧充電を行った後、再び上記所定の電圧に達するまで定電流充電を行うのである。定電流充電の中断及び定電圧充電を行う過程は複数回行ってよい。明確な理由はわからないが、電圧印加を穏やかに行うことによって分極性電極表面にピット 50

がマーキング（ピットマーキング）され、上記所定の電圧に達するまで定電流充電を行うと上記ピットに対して吸着サイトが形成されて吸着サイトの形成効率が高まると考えられる。従来の電界賦活方法では、上記所定の電圧よりも低い電圧に達した時点で一旦定電流充電を中断せずに、上記所定の電圧に達するまで定電流充電を行うので、一度吸着サイトが形成されたところに電界賦活が進みやすく、結果吸着サイトの形成に偏りが出ると考えられる。

【0022】

定電流充電を行う際、電流量は従来の電界賦活方法と同様とする。この電流量は定格電流以下であることが好ましい。「定格電流」とは、上述のとおり、電気二重層キャパシタの実使用時の充電に使用される電流量をいう。定格電流は、内部抵抗で決定するが、電界賦活前では内部抵抗が決定していない為、電界賦活段階における賦活電流は十分に小さい必要がある。しかしながら、賦活電流をあまり小さくしすぎると、IRドロップなどの影響で電流は十分に利用できない。定格電流の具体例は $0.1 \sim 10 \text{ mA/cm}^2$ 、好ましくは $0.2 \sim 5 \text{ mA/cm}^2$ である。定電流充電を行う電流量が定格電流を超えると電界賦活が不均一となりやすいため、主に深さ方向に対する十分な電界賦活が進行しない。

10

【0023】

定電流充電を行う電流量は定格電流の $1/2$ 以下とすることがより好ましい。定電流充電を行う電流量は、具体的には $0.4 \sim 3 \text{ mA/cm}^2$ 、好ましくは $0.6 \sim 2 \text{ mA/cm}^2$ 程度である。

【0024】

定電流充電を中断する電圧は、静電容量発現電圧以上定格電圧未満の所定の電圧である。この所定の電圧の上限は、好ましくは、定格電圧よりも 0.1 V 又は 0.2 V 低い電圧、より好ましくは定格電圧よりも 0.3 V 又は 0.4 V 低い電圧である。

20

【0025】

「静電容量発現電圧」とは初回の定電流充電時に静電容量が発現する電圧いい、記号「 V_e 」で表す。静電容量の発現は、初回の定電流充電曲線において、 0 V から立ち上がる初期電圧に対応する想像直線から充電曲線が離脱を開始する点として示される。しかしながら、定電流充電曲線の形状によっては、その点を明確に読み取り難い場合もある。

【0026】

そのような場合は、予め定めた充電条件の下で定電流定電圧（CCC V）充電を行い、そのCCC V充電曲線の過程で、単位充電時間当たりの電圧変化、すなわち傾き（ dV/dt ）が 0.005 以下になったときに、電気二重層キャパシタの静電容量が発現したこととしてもよい。この場合、静電容量発現電圧（ V_e ）は、上記傾きが最初に 0.005 になったときの電圧の値である。予め定めた充電条件は、実施例で行われているような、 1 mA/cm^2 の充電電流などである。

30

【0027】

V_e は用いられる炭素質材料に固有の特性値であるため、あらかじめ予備測定を行い決定してよい。所定の電圧が定格電圧以上であると電気二重層キャパシタの内部抵抗が増大しうる。所定の電圧が V_e 未満であると静電容量の向上が不十分となる。好ましくは、所定の電圧は $2.2 \text{ V} \sim 3.4 \text{ V}$ の範囲、好ましくは $2.4 \sim 3.3 \text{ V}$ の範囲の任意の電圧である。

40

【0028】

定電圧充電は有機電解液における溶質のイオンが微結晶炭素の表面に均一に吸着されると考えられる所定の時間行う。所定の時間は、一般に $60 \sim 10800$ 秒、好ましくは $300 \sim 3600$ 秒である。定電圧充電時間が短すぎると静電容量の向上が不十分となる。

【0029】

その後、再び定電流充電を行う。定電流充電を行う電流量は上述のようにして決定する。最初の定電流充電と同じ電流量でもよいし、適宜変化させてもよい。定電流充電は、電極間電圧が定格電圧以上電解液の分解電圧以下の所定の電圧に達するまで行う。この所定の電圧の上限は定格電圧よりも、例えば 0.7 V 又は 0.2 V 高い電圧である。所定の電

50

圧が上記範囲を外れると静電容量の向上が不十分となりうる。所定の電圧は、具体的には3.5～4.2Vの範囲、好ましくは3.6～4Vの範囲の任意の電圧である。

【0030】

次いで、上記所定の電圧で再び定電圧充電を行う。定電圧充電は有機電解液における溶質のイオンが微結晶炭素の層間に均一に挿入されると考えられる所定の時間行う。所定の時間は、一般に1800～28800秒、好ましくは3600～25200秒である。定電圧充電時間が短すぎると静電容量の向上が不十分となり、長すぎると内部抵抗が高くなる。

【0031】

定電圧充電が終了した後は、通常の方法で放電する。例えば、定電流放電を行なえばよい。その後、以下のような充電操作を更に行なってもよい。賦活が安定化すると考えられるからである。

10

【0032】

つまり、電極間電圧が定格電圧に達するまで定格電流にて定電流充電し、ついで定格電圧で定電圧充電する。定電圧充電は賦活が安定化されると考えられる所定の時間行う。所定の時間は、一般に60～3600秒である。

【0033】

本発明の電界賦活方法を適用できる電気二重層キャパシタは電圧を経験すると静電容量が増える挙動を示す電気二重層キャパシタであり、一般には有機電解液中に非多孔性炭素質電極を浸してなる電気二重層キャパシタである。

20

【0034】

非多孔性炭素質電極は非多孔性炭素を有効成分として用いて成形された分極性電極である。好ましい非多孔性炭素は、炭素原料を不活性雰囲気下500～900℃で2～4時間焼成し、水酸化アルカリ粉末および/またはアルカリ金属の存在下で熱処理して得られる炭素粉末である。炭素原料としては、コークスグリーンパウダー、メソフェーズカーボン、及び不融化した塩化ビニル等を使用してよい。

【0035】

石油の蒸留時に得られる石油重質油を高温熱分解処理すると、針状の構造を有する炭素質固体が得られる。生成直後のこの固体はグリーン(生の)ニードルコークスと呼ばれる。なお、充填剤等に使用する場合は、その後1000℃以上の温度で焼かれるが、か焼後のものはか焼ニードルコークスと呼ばれてグリーンニードルコークスとは区別される。本明細書では、粉体状のグリーンニードルコークスをニードルコークスグリーンパウダーと呼ぶ。

30

【0036】

非多孔性炭素質電極はニードルコークスグリーンパウダーを出発原料として使用することが好ましい。ニードルコークスグリーンパウダーは比較的低温の焼成でも結晶化し易く、その分非晶質部分と結晶質部分との割合をコントロールし易い。易黒鉛化性有機物は熱処理により配向性の高い構造となり、比較的低温の焼成でも結晶化し易く、その分非晶質部分と結晶質部分との割合をコントロールし易い。

【0037】

通常ニードルコークスグリーンパウダーは石油ピッチを原料として製造されるものである。しかしながら、本発明では、石炭の軟ピッチからキノリン不溶分を除去し、精製された原料を用いて炭素化した石炭系ニードルコークスグリーンパウダーを使用してもよい。石炭系ニードルコークスは、一般に真比重が高く、熱膨張係数が低く、針状構造で軟らかい性質をもっている。特に、石油系ニードルコークスに比べて、粒度が粗く熱膨張係数が低い特徴がある。また、元素組成も異なっており、石炭系ニードルコークスは石油系ニードルコークスよりも硫黄、窒素含有量が低い(非特許文献2)。

40

【0038】

本発明で用いる炭素質電極の製造にあたって、まず、ニードルコークスグリーンパウダーを準備する。原料の中心粒子径は10～5000μm、好ましくは10～100μmで

50

ある。また、炭素質電極中の灰分は表面官能基の生成に影響し、その低減化が重要である。本発明で用いるニードルコークスグリーンパウダーは固定炭素が70～98%、灰分が0.05～2%。好ましくは、固定炭素が80～95%、灰分が1%以下という特性を有しているものである。

【0039】

ニードルコークスグリーンパウダーを不活性雰囲気下、例えば窒素やアルゴンの雰囲気下で、500～900、好ましくは600～800、より好ましくは650～750で、2～4時間焼成する。この焼成工程において炭素組織の結晶構造が形成されると考えられている。

【0040】

焼成温度が500未満であると賦活処理で細孔が発達し過ぎとなり、900を越えると賦活が進まない。焼成時間は本質的には反応には関係が無いが、おおむね2時間未満であると反応系全体に熱が伝わらず、均一な非多孔性炭素が形成されない。また4時間を越えても意味を持たない。

【0041】

焼成した炭素粉末は、重量比で、1.8～2.2倍、好ましくは2倍程度の水酸化アルカリと混合する。そして粉末混合物を不活性雰囲気下650～850、好ましくは700から750で2～4時間焼成する。この工程はアルカリ賦活と呼ばれ、アルカリ金属原子の蒸気が炭素組織に浸透して炭素の結晶構造を緩める効果があると考えられている。

【0042】

水酸化アルカリの量が1.0倍未満であると十分に賦活が進まず、初回充電時に容量が発現しない。2.5倍を越えると賦活が進行しすぎて、表面積が増大する傾向になり、通常の活性炭と同様の表面状態となるために、耐電圧を取りにくくなる。水酸化アルカリはKOH、CsOH、RbOH等を用いてよいが、賦活効果に優れ、安価であることから、KOHが好ましい。

【0043】

また、焼成温度が650未満であるとKOHが炭素内部に十分に浸透せず、炭素層間を緩める効果が薄れるため、初回充電の容量増大が発現しにくい。焼成温度が850を越えるとKOHによる賦活以外に、基材炭素の結晶化という相反する作用が並行するためにコントロールが難しくなる。十分に材料が加温されれば、焼成時間は本質的に関係ないが、焼成時間が2時間未満であると、材料に熱が十分にまわらず、部分的に賦活されない部位が出現する。4時間を越えて焼成しても意味がない。

【0044】

次いで、得られた粉末混合物を洗浄して水酸化アルカリを除去する。洗浄は、例えば上記アルカリ処理後の炭素から粒子を回収し、ステンレス製のカラムに充填し、120～150、10～100kgf、好ましくは10～50kgfの加圧水蒸気をカラムに導入し、排水のpHが約7となるまで加圧水蒸気を導入し続けることにより行うことができる(通常6～10時間)。アルカリ除去工程の終了後、アルゴンや窒素のような不活性ガスをカラムに流し、乾燥して目的の炭素粉末を得る。

【0045】

以上の工程を経て得られた炭素粉末は、比表面積が300m²/g以下のものであり、各種電解質イオン、溶媒、CO₂ガスなどを取り込める程度の細孔が少ない、いわゆる「非多孔性炭素」に分類される。なお、比表面積は、吸着剤としてCO₂を用いたBET法により決定することができる。

【0046】

しかしながら、ニードルコークスグリーンパウダーを原料として、このように調製された炭素粉末は単なる「非多孔性炭素」ではなく、ある程度細孔を有している。すなわち、本発明で用いる炭素粉末は、細孔径0.8nm以下の細孔容積が0.01～0.1ml/gであり、好ましくは0.02～0.06ml/gである。

【0047】

10

20

30

40

50

炭素粉末の細孔径0.8nm以下の細孔容積が0.01ml/g未満であるとキャパシタ充電時の膨張率が大きくなり、0.1ml/gを超えると耐電圧特性が低下する。なお、ここでいう細孔容積の値は、電極材料の炭素における二酸化炭素(273K、 $10^{-7} \sim 1$ Torr)の高分解能吸着等温線からDFT法(Density Functional Theory 汎密度関数解析法)で細孔容積を解析して、細孔径0.8nm以下の細孔容積を求めることができる。測定装置はマイクロポア-測定用吸着装置、Quantachrome社製Autosorb-1-MP(ターボモレキュラー真空ポンプ付)を用いた。

【0048】

炭素質電極は従来と同様の方法により作製することができる。例えば、シート状の電極を作製するには、上記の方法で得られた非多孔性炭素を5~100 μ m程度に粉碎し粒度を整える。その後、炭素粉末に導電性を付与するための導電性補助剤として例えばカーボン・ブラックと、結着剤として例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)とを添加して混練りし、圧延伸によりシート状に成形する。

【0049】

導電性補助剤としては、カーボン・ブラックの他、粉末グラファイトなどを用いることができ、また、結着剤としては、PTFEの他、PVDF、PE、PPなどを使用することができる。この際、非多孔性炭素と導電性補助剤(カーボン・ブラック)と結着剤(PTFE)との配合比は、一般に、10~1:0.5~10:0.5~0.25程度である。

【0050】

作製した電気二重層キャパシタ用炭素質電極は、従来から知られている構造の電気二重層キャパシタに使用することができる。電気二重層キャパシタの構造は、例えば、特許文献1の図5及び図6、特許文献2の図6、特許文献3の図1~図4等に示されている。一般に、このような電気二重層キャパシタは、シート状の炭素電極を、セパレータを介して重ね合わせるにより正極と負極とを形成した後、電解液を含浸させて組み立てることができる。

【0051】

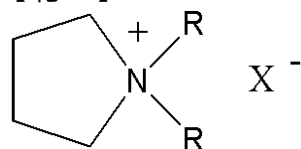
電解液は、電解質を溶質として用いて有機溶媒に溶解して得られる、いわゆる有機電解液を使用することができる。電解質としては、特許文献3に記載されているような、低級脂肪族4級アンモニウム、低級脂肪族4級ホスホニウム又はイミダゾリニウム誘導体と4フッ化ホウ酸又は6フッ化リン酸との塩等、当業者に通常使用されるものが使用できる。

【0052】

中でも好ましい電解質はピロリジニウム化合物塩である。好ましいピロリジニウム化合物塩は、式

【0053】

【化1】



【0054】

[式中、Rはそれぞれ独立してアルキル基、又は一緒に連結したアルキレン基であり、X⁻は対アニオンである。]

で示す構造を有する。ピロリジニウム化合物塩は公知であり、当業者に知られた方法で合成されたものであればよい。

【0055】

ピロリジニウム化合物塩のアンモニウム成分につき好ましいものは、上記式中、Rがそれぞれ独立して炭素数1~10のアルキル基、又は一緒に連結した炭素数3~8のアルキレン基であるものである。より好ましいものは、Rと一緒に連結した炭素数4~5のアルキレン基であるものである。さらに好ましいものは、Rと一緒に連結したブチレン基であるも

10

20

30

40

50

のである。このようなアンモニウム成分はスピロピロリジニウム (S B P) と呼ばれる。

【 0 0 5 6 】

ピロリジニウム化合物、特にスピロピロリジニウムは分子構造が一見して複雑であり、イオン径は大きいように思われる。しかしながら、この化合物を有機電解液の電解質イオンとして使用すると、負極側の非多孔性炭素質電極の膨張を抑制する効果が特に大きく、電気二重層キャパシタのエネルギー密度が大きく向上する。理論的に限定することを意図するものではないが、スピロ環構造によって電子雲の広がりが抑制されるため、ピロリジニウム化合物やスピロピロリジニウムは実効イオン径が小さいと考えられる。

【 0 0 5 7 】

対アニオン X^- は従来から有機電解液の電解質イオンとして使用されているものであればよい。例えば、4フッ化ホウ酸アニオン、フッ化ホウ酸アニオン、フッ化リン酸アニオン、6フッ化リン酸アニオン、過塩素酸アニオン、ボロジサリチル酸アニオン、ボロジシユウ酸アニオン、が挙げられる。好ましい対アニオンは4フッ化ホウ酸アニオン及び6フッ化リン酸アニオンである。これらは低分子量で構造が単純であり、正極側の非多孔性炭素質電極の膨張が抑制されるからである。

【 0 0 5 8 】

上述のピロリジニウム化合物塩を溶質として用いて有機溶媒に溶解することにより、電気二重層キャパシタ用有機電解液が得られる。有機電解液中のピロリジニウム化合物塩の濃度は0.8から3.5モル%、好ましくは1.0から2.5モル%に調節される。ピロリジニウム化合物塩の濃度が0.8モル%未満であると、含有されるイオンの数が不足し、十分な容量が出ない。また、2.5モル%を越えても、容量に寄与しないので意味が無い。

【 0 0 5 9 】

ピロリジニウム化合物塩は単独で用いてよく、複数種類を混合してもよい。従来から有機電解液に使用されている電解質を併用してもよい。但し、溶質中のピロリジニウム化合物塩の割合は全溶質重量の50重量%以上、好ましくは75重量%以上とする。ピロリジニウム化合物塩と併用するのに好ましい電解質には、トリエチルメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

有機溶媒は従来から有機系の電気二重層キャパシタに使用されてきたものを使用してよい。例えば、エチレンカーボネート (E C)、プロピレンカーボネート (P C)、 γ -ブチロラクトン (G B L) 及びスルホラン (S L) 等はピロリジニウム化合物塩の溶解能に優れ、安全性も高いため好ましい。また、これらを主溶媒とし、ジメチルカーボネート (D M C)、エチルメチルカーボネート (E M C)、ジエチルカーボネート (D E C) の少なくとも1種を副溶媒としたものも有用である。電気二重層キャパシタの低温特性が改善されるためである。また、有機溶媒としてアセトニトリル (A C) を使用すると電解液の導電率が高まるため特性上好ましいが、用途が限定される場合がある。

【 0 0 6 1 】

ニードルコークスを原料とする非多孔性炭素質電極とピロリジニウム化合物塩を含む電解質とを組み合わせると、負極の膨張抑制効果が顕著に得られ、電気二重層キャパシタのエネルギー密度が大きく向上する。

【 0 0 6 2 】

以下の実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。尚、実施例中「部」又は「%」で表される量は特にことわりなき限り重量基準である。

【 実施例 】

【 0 0 6 3 】

調製例 1

水酸化カリウムペレットをあらかじめミルにて粉碎し、粉末状とした。日本製鋼製の石炭系ニードルコークスグリーンパウダー (N C G P) をアルミナ製の坩堝にて、これをマッフル炉にて窒素を循環させながら、約 8 0 0 ℃ にて3時間焼成し自然冷却した。次に、

10

20

30

40

50

該焼成品を重量比あたり 1.5 倍の水酸化カリウム粉末と混合した。これをそれぞれニッケル製の坩堝に入れ同じくニッケル製の蓋をかぶせて外気を遮断した。これをマッフル炉にて窒素を循環させながら、750 にて保持時間 4 時間賦活した。本焼成品を取り出し、純水にて軽く洗浄した後、超音波をかけて洗浄した。時間は 1 分である。次にブフナー漏斗を用いて水分を分離した。同様の洗浄操作を繰り返し、洗浄処理水のペーハーが 7 付近になるまで行った。これを真空乾燥機にて 200 にて 10 時間乾燥を行った。

【0064】

得られたカーボンを、ボールミル（藤原製作所製 AV-1）を用い、10 mm のアルミナボールにて 1 時間粉碎した。これをコールターカウンターにて粒度を測定したところ、いずれも中心粒子径 10 ミクロン程度の粉状となった。得られた粉状のカーボンの比表面積を BET 法によって測定したところ $80 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。また、細孔径 0.8 nm 以下の細孔容積が $0.04 \text{ ml} / \text{g}$ であった。

10

【0065】

粉状のカーボン（CB）をアセチレンブラック（AB）およびポリテトラフルオロエチレン粉（PTFE）の混合比 10 : 1 : 1 となるように混合し、乳鉢にて練った。10 分程度で、PTFE が延伸され、フレーク状となった。これをプレスマシンにてプレスし、300 ミクロン厚のカーボンシートを得た。

【0066】

このカーボンシートを 20 mm のディスクに打ち抜き、図 4 に示すような、3 電極セルに組み立てた。このディスクは 83.3% の非多孔性炭素を含有するものである。参照電極は #1711 活性炭を上記と同様の方法にてシート化したものを用いた。これらセルを真空中 220 で 24 時間乾燥し冷却した。スピロピロリジニウムテトラフルオロボレート（SBPF₄）を 2.0 モル% となるようにプロピレンカーボネートに溶解させて電解液を調製した。そして、得られた電解液をセルに注入して電気二重層キャパシタのセルを作製した。

20

【0067】

静電容量発現電圧（V_e）の測定

この 3 極式セルに対し、定格電圧以上（3.7 V）まで、 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流における定電流定電圧充電を行った。図 5 の曲線 a は充電の過程における経時的な電圧変化を示している。曲線 a に基づいて V_e を測定したところ、2.7 V であった。

30

【0068】

調製例 2

焼成条件を変更すること以外は調製例 1 で説明した方法と実質的に同様にして、別の種類の非多孔性炭素を調製した。この非多孔性炭素を電極ディスクに加工し、この電極ディスクを用いて、図 4 に示すような 3 電極セルを組み立てた。この 3 極式セルに対し定電流定電圧充電を行い、図 5 の充電曲線 b を得た。曲線 b に基づいて V_e を測定したところ、1.8 V であった。

【0069】

実施例および比較例

キャパシタセルの定格電圧を 3.5 V に決定した。調製例で得たキャパシタセルにパワーシステム製充放電試験装置「CDT-RD20」を接続し、 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流にて、電極間電圧が「充電電圧 1」に達するまで定電流充電した。この電圧を維持しながら「充電時間 1」が終了するまで定電圧充電した。更に、 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流にて、電極間電圧が「充電電圧 2」に達するまで定電流充電した。この電圧を維持しながら「充電時間 2」が終了するまで定電圧充電した。その後、 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流にて、定電流放電した。

40

【0070】

次いで、定格電流（ $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ ）及び定格電圧（3.5 V）の条件で 3 サイクル充放電を行った。図 3 は本発明の電界賦活方法に伴う電気二重層キャパシタの充放電曲線の例を示したグラフである。

50

【 0 0 7 1 】

3 サイクル目の静電容量をエネルギー換算法という放電積算電力からもとめる方法で求め、両極の分極性電極の容積の和で割った値を容積密度 (F / cc) として採用した。また、初期内部抵抗は放電開始直後の電流が立ち上がった状態での電圧降下をその時の放電電流で割った値を採用した。充電条件および測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 2 】

[表 1]

	セルの種類	充電電圧 1 (V)	充電時間 1 (s)	充電電圧 2 (V)	充電時間 2 (s)	容積密度 (F /cc)	初期内部抵抗 (Ω)
実施例 1	調製例 1	2.0	3600	3.7	3600	21.2	6.3
実施例 2	調製例 1	3.1	3600	3.7	3600	25.3	5.3
実施例 3	調製例 1	3.4	3600	3.7	3600	26.3	5.4
実施例 4	調製例 1	3.4	3600	4.2	3600	24.5	11.6
実施例 5	調製例 1	3.1	3600	3.7	3600	26.5	4.9
実施例 6	調製例 1	3.1	3600	3.7	7200	28.0	5.8
実施例 7	調製例 1	3.1	3600	3.7	25200	26.3	7.9
実施例 8	調製例 1	3.1	2400	3.7	3600	24.5	5.9
実施例 9	調製例 1	3.1	1200	3.7	3600	24.5	6.1
実施例 10	調製例 1	3.1	600	3.7	3600	24.1	6.2
実施例 11	調製例 1	3.1	60	3.7	3600	24.3	6.2
実施例 12	調製例 1	3.1	3600	3.7	3600	24.3	5.8
比較例 1	調製例 1	3.5	86400	4.0	1200	25.1	12.8
比較例 2	調製例 1	—	0	3.7	7200	20.1	6.4
比較例 3	調製例 1	—	0	3.7	25200	24.2	10.7
比較例 4	調製例 1	—	0	4.0	25200	24.8	14.2
実施例 13	調製例 2	2.3	3600	3.7	3600	26.5	4.5
実施例 14	調製例 2	2.5	3600	3.7	3600	27.2	4.7
実施例 15	調製例 2	2.5	3600	3.7	7200	28.6	5.2
比較例 5	調製例 2	3.5	86400	4.0	1200	24.6	12.5
比較例 6	調製例 2	—	0	4.0	25200	25.2	14.0

10

20

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 7 3 】

【 図 1 】 有機電解液中に非多孔性炭素質電極を浸してなる電気二重層キャパシタに対し、定電流充電及び放電を繰り返した場合に電圧が経時的に変化する挙動の例を示したグラフである。

【 図 2 】 従来の電界賦活方法に伴う電気二重層キャパシタの充放電曲線の例を示したグラフである。

40

【 図 3 】 本発明の電界賦活方法に伴う電気二重層キャパシタの充放電曲線の例を示したグラフである。

【 図 4 】 実施例の電気二重層キャパシタの構造を示す組み立て図である。

【 図 5 】 1 mA / cm² の定電流における定電流定電圧充電の過程で、調製例のキャパシタセルの経時的な電圧変化を示したグラフである。

【 符号の説明 】

【 0 0 7 4 】

- 1、11 ... 絶縁ワッシャ、
- 2 ... トップカバー、
- 3 ... スプリング、

50

- 4、8 ... 集電極、
- 5、7 ... 炭素質電極、
- 6 ... セパレータ、
- 9 ... ガイド、
- 10、13 ... Oリング、
- 12 ... 本体、
- 14 ... 押え板、
- 15 ... 参照電極、
- 16 ... ボトムカバー。

【要約】

10

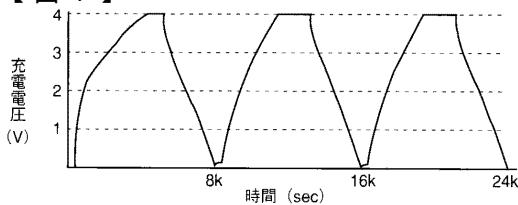
【課題】 静電容量の増大及び内部抵抗の低下を可能ならしめる電気二重層キャパシタの電界賦活方法を提供すること。

【解決手段】 黒鉛類似の微結晶炭素を有する非多孔性炭素質電極が、有機電解液に浸漬されてなる電気二重層キャパシタを得る工程；該電気二重層キャパシタを、電極間電圧が静電容量発現電圧以上定格電圧未満の所定の電圧に達するまで定電流充電する工程；該所定の電圧で有機電解液における溶質のイオンが微結晶炭素の表面に均一に吸着されると考えられる所定の時間定電圧充電する工程；電極間電圧が定格電圧以上電解液の分解電圧以下の所定の電圧に達するまで定電流充電する工程；及び該所定の電圧で有機電解液における溶質のイオンが微結晶炭素の層間に均一に挿入されると考えられる所定の時間定電圧充電する工程；を包含する、電気二重層キャパシタの電界賦活方法。

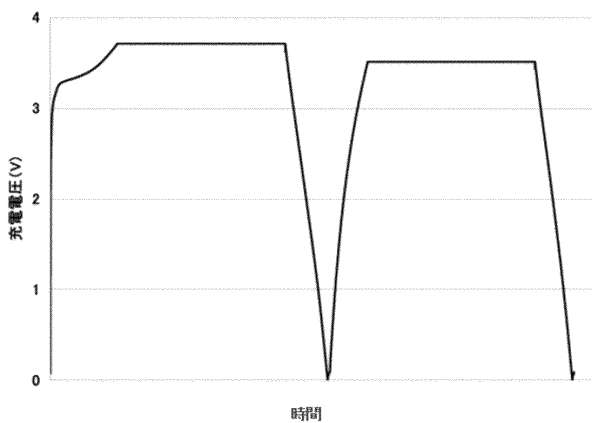
20

【選択図】 図3

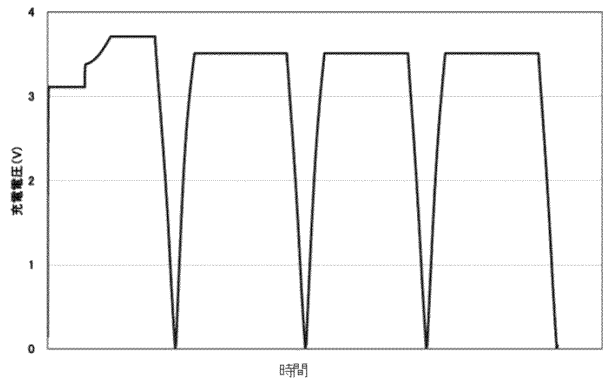
【図1】



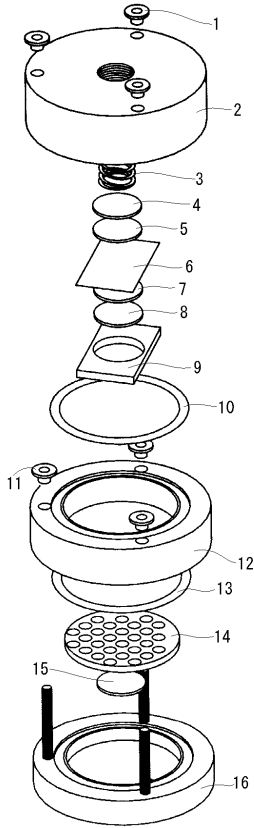
【図2】



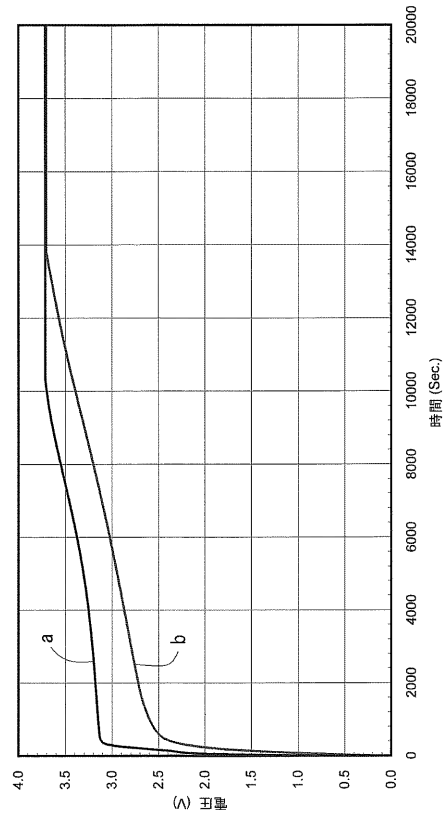
【図3】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (72)発明者 谷川 孝志
神奈川県横浜市都筑区池辺町4 4 7 5 番地 株式会社パワーシステム内
- (72)発明者 清水 敦
神奈川県横浜市都筑区池辺町4 4 7 5 番地 株式会社パワーシステム内

審査官 桑原 清

- (56)参考文献 特開2000-277397(JP,A)
特開2001-223143(JP,A)
特開2002-043193(JP,A)
特開2002-025867(JP,A)
特開平11-317333(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01G 9/058