

(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2004-289130
(P2004-289130A)

(43) 公開日 平成16年10月14日(2004.10.14)

(51) Int. Cl.⁷

H01G 9/058
H01G 9/038

F I

H01G 9/00 301A
H01G 9/00 301D

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2003-424911 (P2003-424911)
(22) 出願日 平成15年12月22日 (2003.12.22)
(31) 優先権主張番号 特願2003-57305 (P2003-57305)
(32) 優先日 平成15年3月4日 (2003.3.4)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000004271
日本電子株式会社
東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号
(74) 代理人 100083806
弁理士 三好 秀和
(74) 代理人 100100712
弁理士 岩▲崎▼ 幸邦
(74) 代理人 100087365
弁理士 栗原 彰
(74) 代理人 100100929
弁理士 川又 澄雄
(74) 代理人 100095500
弁理士 伊藤 正和
(74) 代理人 100101247
弁理士 高橋 俊一

最終頁に続く

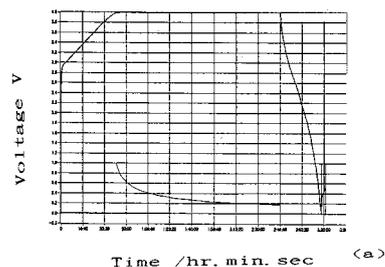
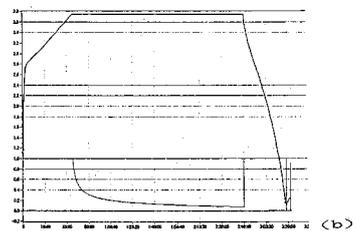
(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 エネルギー密度が高く、よりパワー密度が高い電気二重層キャパシタを提案するとともに、この高エネルギー密度と高パワー密度が得られるメカニズムを検討し、新たなメカニズムによる電気二重層キャパシタの提供を目的とする。

【解決手段】 平均層間距離 $d_{0,0,2}$ が $0.350 \sim 0.380$ nm の範囲にある多層グラフェン層の発達した非多孔性炭を電極活物質として含有する正極および負極と、これらの正極および負極に含浸される電解液とを有し、前記非多孔性炭はニードルコックスや不融化处理したピッチなどをか焼して得られる易黒鉛化炭を活性化処理して得られた非多孔性炭であり、かつ前記電解液が、平面分子構造を有する液体電解質であるか、あるいは液体電解質を有機溶媒に溶解した電解液である電気二重層キャパシタ。

【選択図】 図5



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平均層間距離 d_{002} が $0.350 \sim 0.380 \text{ nm}$ の範囲にある多層グラフェン層の発達した非多孔性炭を電極活物質として含有する正極および負極と、これらの正極および負極に含浸される電解質とを有し、前記非多孔性炭はニードルコークスや不融化处理したピッチをか焼して得られる易黒鉛化炭を活性化処理して得られた非多孔性炭であり、かつ前記電解質が平面分子構造を有する液体電解質である電気二重層キャパシタ。

【請求項 2】

平均層間距離 d_{002} が $0.350 \sim 0.380 \text{ nm}$ の範囲にある多層グラフェン層の発達した非多孔性炭を電極活物質として含有する正極および負極と、これらの正極および負極に含浸される電解液とを有し、前記非多孔性炭はニードルコークスや不融化处理したピッチをか焼して得られる易黒鉛化炭を活性化処理して得られた非多孔性炭であり、かつ前記電解液が平面分子構造を有する液体電解質と有機溶媒とを混合した電解液である電気二重層キャパシタ。

10

【請求項 3】

有機溶媒が、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、ジメトキシメタン、ジエトキシエタン、 γ -ブチルラクトン、アセトニトリル、プロピオニトリルから選ばれる一種またはこれらの二種以上の混合溶媒であることを特徴とする請求項 2 記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 4】

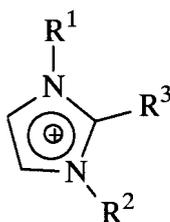
電解液中の電解質濃度が、 0.5 mol/L 以上である請求項 2 または請求項 3 に記載の電気二重層キャパシタ。

20

【請求項 5】

液体電解質が次の一般式

【化 1】



30

(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 5 の直鎖のアルキル基を示し、 R^3 は、水素または炭素数 1 ~ 5 の直鎖のアルキル基を示す)

で示される化合物をカチオンとし、ファンデルワールス体積で $0.01 \sim 0.06 \text{ nm}^3$ の範囲内にあるアニオンから構成される塩である請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 6】

1, 3 - ジアルキルイミダゾリウムまたは 1, 2, 3 - トリアルキルイミダゾリウムである請求項 5 記載の電気二重層キャパシタ。

40

【請求項 7】

アニオンが BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- または CF_3SO_3^- である請求項 5 ~ 請求項 6 のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 8】

非多孔性炭が、炭素組織内の残存水素の結合状態の相違を示す、パルス NMR 法による ^1H 共鳴で観測される $T_2 = 20 \sim 50 \mu\text{sec}$ (Gauss型) の短緩和時間成分と、 $T_2 = 50 \sim 400 \mu\text{sec}$ (Lorentze型) の中緩和時間成分と、 $T_2 = 500 \sim 2000 \mu\text{sec}$ (Lorentze型) の長緩和時間成分とを求めたときの、短緩和時間成分に対する中緩和時間成分の

50

比が 1 / 3 以下である請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 9】

非多孔性炭の比表面積が $270 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 10】

比表面積が $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である請求項 9 記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の炭素材料と平面分子構造をとり得るカチオンとイオン・ファンデルワールス体積の小さい、例えば、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- などのようなアニオンよりなる液体電解質を用いた電気二重層キャパシタに関するものである。

【背景技術】

【0002】

大電流で充電・放電できる電気二重層キャパシタは、電気自動車、太陽電池補助電源、風力発電補助電源など充放電頻度の高い電力蓄積デバイスとして有望である。そのため、エネルギー密度が高く、急速充放電が可能で、耐久性に優れた電気二重層キャパシタが望まれている（例えば、第4回EV/HEVの先端技術に関するシンポジウム - キャパシタ技術の現況と今後の課題「電気自動車用電池の先端技術に関する国際シンポジウム」実行委員会 平成11年11月8日、など）。

【0003】

このような電気二重層キャパシタは、1対の分極性電極を電解質溶液中にセパレータを介して対向させて正極および負極を構成したもので、分極性電極と電解質溶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するものである。従って、電気二重層キャパシタの静電容量は、分極性電極の面積にほぼ比例するとの考え方から、従来、分極性電極の活物質として、細孔径が 2 nm 程度以上の大きな比表面積を有する活性炭が専ら使用されてきた（例えば、特開 2002 - 15958 号公報など）。

【0004】

これに対して、発明者らは上述の活性炭とは全く異なる特性を有する炭素材を用い、従来用いられてきた電解質を用いて静電容量、耐電圧に優れた電気二重層キャパシタを提案した（特開平 11 - 317333 号公報、特開 2000 - 77273 号公報、および特開 2002 - 25867 号公報）。

【0005】

一方、電解質に関しても研究が行われており、Wilkesらは、常温で液状である液体電解質（常温溶融塩、イオン性液体などとも呼ばれる）として、エチルメチルイミダゾリウム（EMI）塩が優れた熱安定性と高いイオン伝導性とを有し、空気中에서도安定な液体であることを発表した（John S. Wilkes et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, pp. 965-7）。さらに、Carlinらは、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム（EMI）や 1, 2 - ジメチル - 3 - プロピルイミダゾリウム（DMPI）の AlCl_4^- や BF_4^- などの塩が、電解質としてだけでなく、グラファイト電極に電気化学的にインターカレート・デインターカレートして、単純な電池（DIME バッテリー）として働くことを発表している（Richard T. Carlin et al., J. Electrochem. Soc., Vol.141, No.7, pp.L73-L76 (1994)）。

【0006】

その後、様々な試みがなされ、活性炭を用いた電気二重層キャパシタに液体電解質として上記の 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウム（EMI）などを用いるか、あるいはこれらを非プロトン性有機溶媒に溶解して電解液として用いたものが知られている（特開 2002 - 110472 号公報、特許第 2945890 号公報）。また、その他の液体電解質としては、4 級アンモニウム塩構造のもの（特開平 11 - 297355 号公報）や、イ

ミダゾリウムの置換基を替えたもの（特開 2 0 0 2 - 1 7 5 9 4 8 号公報、特開 2 0 0 2 - 2 2 2 7 4 0 号公報）などが知られている。

【特許文献 1】特開 2 0 0 2 - 1 5 9 5 8 号公報

【特許文献 2】特開平 1 1 - 3 1 7 3 3 3 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 0 - 7 7 2 7 3 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 2 - 2 5 8 6 7 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 2 - 1 1 0 4 7 2 号公報

【特許文献 6】特許第 2 9 4 5 8 9 0 号公報

【特許文献 7】特開平 1 1 - 2 9 7 3 5 5 号公報

【特許文献 8】特開 2 0 0 2 - 1 7 5 9 4 8 号公報

【特許文献 9】特開 2 0 0 2 - 2 2 2 7 4 0 号公報

【非特許文献 1】第 4 回 EV/HEV の先端技術に関するシンポジウム - キャパシタ技術の現況と今後の課題「電気自動車用電池の先端技術に関する国際シンポジウム」実行委員会 平成 11 年 11 月 8 日

【非特許文献 2】John S. Wilkes et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, pp.96 5-7

【非特許文献 3】Richard T. Carlin et al., J. Electrochem. Soc., Vol.141, No.7, pp .L73-L76(1994)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 7】

このような状況下、電力蓄積デバイスである電気二重層キャパシタには、より耐電圧が高く静電容量が大きく、安定でかつ高速充・放電が可能であること、すなわちより高いエネルギー密度と高いパワー密度を有することが要求されている。しかしながら、前述の D I M E バッテリーの電圧は 3 V 程度であり、効率も低いものである。また、特開 2 0 0 2 - 1 1 0 4 7 2 号公報に開示されている電気二重層キャパシタでは電圧が 3 . 9 V、最大静電容量密度が 1 9 . 3 F / c m ³ 程度であり、エネルギー密度やパワー密度の点などで、電気二重層キャパシタとして充分満足できるものではなく、特開平 1 1 - 3 1 7 3 3 3 号公報などに記載の電気二重層キャパシタにおいても更なる改善が求められている。

【0 0 0 8】

従って、本発明は、従来から求められているよりエネルギー密度が高く、よりパワー密度が高い電気二重層キャパシタを提案するとともに、この高エネルギー密度と高パワー密度が得られるメカニズムを検討し、新たなメカニズムによる電気二重層キャパシタの提供を目的とする。

【0 0 0 9】

なお、エネルギー密度の向上には、静電容量値の安定化と耐用電圧の向上が重要であり、またパワー密度の向上には、応答速度の改善と内部抵抗の低減とが重要な課題となる。

【課題を解決するための手段】

【0 0 1 0】

発明者らは前述の特開 2 0 0 0 - 7 7 2 7 3 号公報において、発明者らの提案した炭素材を電極活物質に用いるとともに、炭酸プロピレンを溶媒とし、エチルメチルイミダゾリウム (E M I) の P F ₆ 塩を溶質とした電解液を使用した電気二重層キャパシタを提案した。しかしながら、そこで得られた特性は、従来の活性炭タイプの電気二重層キャパシタに比較すると優れてはいたが、静電容量は 2 5 F / c m ³ と小さい値にとどまり、各種の応用には十分に応えられるものではなかった。その後の検討と究明作業の結果、その主要な原因は炭素材にあることを突き止めることができた。すなわち、前記公報の実施例に示されたように、この炭素材は、乾留、賦活などの炭素材処理工程は適正なものであったが、原料にヤシガラ炭を用いているために、植物系炭特有の多様なポーラス構造が反映された結果、マクロ細孔が多く、B E T 比表面積が 7 5 0 m ² / g という大きいものであり、いわば従来の活性炭と非多孔性炭の中間的な炭素材であったことが、その原因と判明した

10

20

30

40

50

【0011】

発明者らは、よく発達したグラファイト層（多層グラフェン層：multi-graphene）を有する炭素を熱処理し、それを活性化処理し、さらに好ましくは水素熱処理して得られる炭素で、平均層間距離 d_{002} が $0.360 \sim 0.380 \text{ nm}$ （比表面積は $270 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下）である非多孔性炭は、4級アルキルアンモニウム塩をカチオンとし、 BF_4^- や PF_6^- 等をアニオンとする電解質のアセトニトリル、炭酸エチレン、炭酸プロピレンなどの溶媒あるいはこれらの混合溶媒に、 0.5 mol/L 以上の濃度で溶解し、電解液として用いるとき、高エネルギー密度の電気二重層キャパシタとなることを示した（特開2002-25867号公報）。この非多孔性炭は、ほとんど細孔を有さず、電気二重層を形成する表面は、初期の段階では極めて少ない。しかしながら、最初の充電過程で、電解質イオンが電気化学的に溶媒を伴って層間にインターカレートし、電気二重層を形成する。その後、この電極は高いエネルギー密度を保ったまま、いわゆる活性炭電極と同様に振る舞うという特性を有するものである。

10

【0012】

そこで、本発明者らは、さらにエネルギー密度が高い電気二重層キャパシタを目的に鋭意検討したところ、この非多孔性炭を電極に用い、電解質として平面分子構造をとるカチオンと、イオン・ファンデルワールス体積の小さい、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- などのようなアニオンよりなる液体電解質を用いることにより、極めて大きなエネルギー密度とパワー密度とを達成できることを見出し、このメカニズムを非多孔性炭の特性とともに詳細に検討し、本発明の電気二重層キャパシタを完成させた。

20

【0013】

すなわち、本発明の電気二重層キャパシタは、平均層間距離 d_{002} が $0.350 \sim 0.380 \text{ nm}$ の範囲にある多層グラフェン層の発達した非多孔性炭を電極活物質として含有する正極および負極と、これらの正極および負極に含浸される電解質とを有し、この非多孔性炭は石油コークスあるいは石炭コークスの一種として知られるニードルコークス、または不融処理した石油系あるいは石炭系のピッチなどをか焼して得られる易黒鉛化炭を活性化処理して得られたものであり、かつ前記電解質が平面分子構造をとり得るカチオンとイオン・ファンデルワールス体積の小さい、例えば、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- などのようなアニオンよりなる液体電解質であることを特徴とするものである。

30

【0014】

なお、上記の平均層間距離 d_{002} についていえば、4級アンモニウム塩を電解質として用いる場合と同様に、当初、平均層間距離 d_{002} が $0.360 \sim 0.380 \text{ nm}$ の範囲のものが好ましいとされたが、本願発明のように電解質として、平面分子構造をとり得るカチオンとイオン・ファンデルワールス体積の小さいアニオンよりなる液体電解質を用いる場合には、平均層間距離 d_{002} が 0.350 nm 程度の非多孔性炭を用いても好ましい結果が得られることが見いだされた。その結果、本願発明で使用する非多孔性炭の平均層間距離 d_{002} は $0.350 \sim 0.380 \text{ nm}$ の範囲のものが好ましいものとなった

40

【0015】

また、本発明の電気二重層キャパシタは、上記の構成の電気二重層キャパシタにおいて、液体電解質を有機溶媒に溶解した電解質溶液を電解液として用いて構成することもでき、この電気二重層キャパシタは、平均層間距離 d_{002} が $0.350 \sim 0.380 \text{ nm}$ の範囲にある多層グラフェン層の発達した非多孔性炭を電極活物質として含有する正極および負極と、これらの正極および負極に含浸される電解液とを有し、この非多孔性炭はニードルコークスや不融処理したピッチなどをか焼して得られる易黒鉛化炭を活性化処理して得られたものであり、かつ前記電解液が平面分子構造をとり得るカチオンとイオン・ファンデルワールス体積の小さい、例えば、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^-

50

、 CF_3SO_3^- などのようなアニオンよりなる液体電解質と有機溶媒とを混合した電解液であることを特徴とするものである。なお、この有機溶媒としては、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、ジメトキシメタン、ジエトキシエタン、 γ -ブチラクトン、アセトニトリル、プロピオニトリルから選ばれる一種、またはこれらの二種以上の混合溶媒であること好ましく、電解液中の電解質の濃度は、 0.5 mol/L 以上が必要であり、 1.0 mol/L 以上が好ましい。

【0016】

本発明の電気二重層キャパシタは、正極および負極の電極活物質として用いる非多孔性炭が、特開2002-25867号公報に記載されているような、黒鉛類似の微結晶炭素を有する平均層間距離 d_{002} が $0.360\sim 0.380\text{ nm}$ 程度であり、BET法による比表面積が $270\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の、各種電解質イオンや溶媒や N_2 ガスなどを取り込める程度の大きさの細孔がない非多孔性の炭素であることを特徴とし、このような非多孔性炭は、石油コークスあるいは石炭コークスの一種として知られるニードルコークス、または不融化处理した石油系あるいは石炭系のピッチなどをか焼して得られる易黒鉛化炭を活性化処理して得られた活性化非多孔性炭であって、ニードルコークスや不融化处理したピッチなどの多層グラファイト微結晶が発達した易黒鉛化炭を $650\sim 850$ で熱処理(か焼)して得られる炭素(か焼炭)を例えば KOH のような苛性アルカリと共に $800\sim 900$ で処理し、加熱水蒸気により残存アルカリ成分を除き、必要に応じ、 Ni 、 Fe 、 Co などのような遷移金属触媒の存在下あるいは触媒を用いることなしに、水素などの還元性気流中で熱処理し、炭素表面に存在する活性酸化水素(例えば、 COOH 、 CHO 、 OH など)を除去することにより得ることができる。

10

20

【0017】

なお、平均層間距離 d_{002} が $0.350\sim 0.360\text{ nm}$ という平均層間距離 d_{002} が小さい非多孔性炭は、原料の炭素材の種類を代えることや、水素などの還元性気流中での加熱処理の温度を高くすることや、この加熱処理を加圧条件下で行うことによって調製することができる。

【0018】

炭素表面に存在する活性酸化水素が除去されたか否かの確認は、粉末炭素のパルスNMR法による ^1H 共鳴の観測で、短緩和時間成分 $T_2 = 20\sim 50\ \mu\text{sec}$ (Gauss型)として表れる炭素骨格に直接結合した水素の量と、中緩和時間成分 $T_2 = 50\sim 400\ \mu\text{sec}$ (Lorentze型)として表れる例えば COOH や CHO や OH などのような化学結合型吸着水として存在する水素の量と、長緩和時間成分 $T_2 = 500\sim 2000\ \mu\text{sec}$ もしくはこれ以上(Lorentze型)として表れる物理吸着水として存在する水素の量とを求め、各状態で炭素中に存在する水素の量によって判断することでき、本発明の電気二重層キャパシタに用いる非多孔性炭は、炭素組織内の残存水素の結合状態の相違を示す、パルスNMR法による ^1H 共鳴で観測される $T_2 = 20\sim 50\ \mu\text{sec}$ (Gauss型)の短緩和時間成分と、 $T_2 = 50\sim 400\ \mu\text{sec}$ (Lorentze型)の中緩和時間成分と、 $T_2 = 500\sim 2000\ \mu\text{sec}$ (Lorentze型)の長緩和時間成分とを求めたとき、長緩和時間成分が全く無く、短緩和時間成分に対する中緩和時間成分の比が $1/3$ 以下であることが好ましいものである。

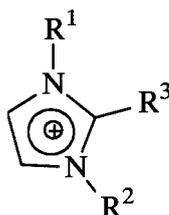
30

【0019】

一方、本発明の電気二重層キャパシタは、使用する電解質が平面分子構造をとり得るカチオンとファンデルワールス体積で $0.01\sim 0.06\text{ nm}^3$ の範囲内にあるアニオンから構成される塩である液体電解質であって、カチオンが、次の一般式で表される化合物で

40

【化 1】



10

【0020】

一般式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 5 の直鎖のアルキル基、 R^3 は、水素または炭素数 1 ~ 5 の直鎖のアルキル基であり、好ましくは、 R^3 が水素であり、 R^1 および R^2 がそれぞれメチル、エチル、 n -プロピルまたは n -ブチルから選択されるアルキル基である 1, 3 - ジアルキルイミダゾリウム、または $R^1 \sim R^3$ がそれぞれメチル、エチル、 n -プロピルまたは n -ブチルから選択されるアルキル基である 1, 2, 3 - トリアルキルイミダゾリウムである。さらに、ファンデルワールス体積で $0.01 \sim 0.06 \text{ nm}^3$ の範囲内にあるアニオンとしては、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- または CF_3SO_3^- が好ましいものである。

20

【0021】

また、この非多孔性炭は、従来のキャパシタにおける活性炭電極と異なり、デバイス（キャパシタ）の組み立て当初は電気二重層を形成している界面は実質的に無いが、初期充電時に印加電圧がある閾値を越えると電解質イオンが溶媒を伴って炭素組織内に侵入し（溶媒共挿入、solvent co-intercalation と呼ぶ）、この時初めて電気二重層を形成する界面を発生する。そして、以後履歴効果でこの界面は維持され、電気二重層キャパシタとして有効に機能するというものである。

【発明の効果】

【0022】

本発明の電気二重層キャパシタは、広い稼働温度範囲と、大きな静電容量と高い耐用電圧とを有するもので、エネルギー密度が極めて高く、また、放電時の内部抵抗も小さいことから、優れたパワー密度を有するものが提供される。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

本発明の電気二重層キャパシタは、まずこれに用いる炭素材を調製し、この炭素材により分極性電極（炭素電極）を作製する。そしてこれらの電極を正極および負極として、平面分子構造を有する液体電解質中に、あるいはこの液体電解質を有機溶媒に溶解した電解液中に浸漬することにより調製される。

【0024】

本発明の電気二重層キャパシタの静電容量の発生、すなわち電気的エネルギーの蓄積は、特に液体電解質を用いた場合、次のようなものとなる。すなわち、電気二重層キャパシタの当初は電気二重層を形成している界面は実質的に無いが、初期充電時に印加電圧がある閾値を越えると電解質イオンそれ自体と、これを運ぶ流体（キャリアー）としてのイオン分子（ただし、イオン対を構成する分子のカチオンとアニオンとは、空間的位置は相互に変え得る液体状態にあって、層間に侵入する際の電圧閾値はイオン体積のより大きなカチオンによって定められる）とが共に炭素組織内に侵入し（共インターカレーション（Co-intercalation））この時初めて電気二重層を形成する界面が発生する。そして以後履歴効果でこの界面は維持され、ある電圧までは、この界面で電気二重層を形成して電気的エネルギーの蓄積が生じ、さらに、それより高い印加電圧になると、主として電解質イオン自体による炭素組織内への単独でのインターカレーションにより電気化学エネルギーが蓄

40

50

積されることとなる。このメカニズムにより高い耐電圧と高いエネルギー密度および高いパワー密度が達成されるものである。

【0025】

本発明に用いる負極および正極は、非多孔性炭を電極活物質として含有するものである。この非多孔性炭は公開2002-25867号公報に記載されているような非多孔性炭であり、具体的には、黒鉛類似の微結晶炭素を有する平均層間距離 d_{002} が $0.350 \sim 0.380$ nm程度であり、BET法による比表面積が $270 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下の、各種電解質イオンや溶媒や N_2 ガスなどを取り込める程度の大きさの細孔がない非多孔性の炭素であり、次のような方法により得ることができる。

【0026】

すなわち、このような非多孔性炭は、石油コークス系あるいは石炭コークス系のニードルコークスや不融化処理した石油系あるいは石炭系ピッチなどをか焼して得られる易黒鉛化炭を活性化処理して得られるものであるが、ここで、原料として使用するこれらのニードルコークスや不融化処理したピッチなどは、それ自体が $300 \sim 500$ 程度の温度範囲で熱処理され、ガス、オイルおよび固形物に分けられた、その固形物、すなわち生コークスであり、これを $120 \mu\text{m}$ 以下に粉碎して、「原料炭」を得、この「原料炭」を不活性雰囲気下、例えば窒素雰囲気下で、 $650 \sim 850$ 、好ましくは $700 \sim 800$

で、 $2 \sim 4$ 時間熱処理し、前熱処理を行い「か焼炭」を得る。次いで、得られた「か焼炭」を重量比で、 $1.8 \sim 2.2$ 倍、好ましくは2倍程度の例えば KOH のような苛性アルカリと混合して、再度不活性雰囲気下、例えば窒素雰囲気下で、 $800 \sim 900$ 、好ましくは 800 程度で、 $2 \sim 4$ 時間加熱し、苛性アルカリによる活性化処理を行い、その後、次のようにして炭素中に残存するアルカリを除去する。

【0027】

アルカリの除去は、得られたアルカリ活性化後の炭素を洗浄することにより行う。洗浄は、例えば上記アルカリ処理後の炭素から $1 \mu\text{m}$ 以上の炭素粒子を回収し、ステンレス製のカラムに充填し、 $120 \sim 150$ 、 $10 \sim 100 \text{ kgf}$ 、好ましくは $10 \sim 50 \text{ kgf}$ 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 $6 \sim 10$ 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材を得る。

【0028】

なお、さらに徹底したアルカリ除去をするには、望ましくは加圧可能なソックスレー抽出器を用い、(1)揮発性の酸（例えば、 HCl 、 HNO_3 など）の水溶液を沸騰（リフラックス）させ、比較的濃度の高い酸加熱水蒸気により、炭素材粉末中から残存アルカリを抽出し、(2)次いで、非揮発性アルカリ水溶液（例えば、 NaOH 、 KOH など）を沸騰（リフラックス）させ、水蒸気により、残存酸を洗い出し、アルカリで中和トラップし、(3)その後、得られた炭素材を加熱乾燥するというような方法を採用することができる。

【0029】

必要に応じ、上記のようにして得られた「非多孔性炭」を、例えば、 NH_3 を分解して得られる $3\text{H}_2 + \text{N}_2$ 混合ガスや水素ガスなどの還元性雰囲気中でさらに、 $500 \sim 900$ 、 $4 \sim 6$ 時間、熱処理するか、あるいは、 Fe 、 Co 、 Ni などの遷移金属もしくは遷移金属化合物を触媒として、これらの存在下 $200 \sim 850$ 、 $2 \sim 6$ 時間、還元性雰囲気中で熱処理することにより、炭素骨格に直接結合した水素以外の活性酸化水素（ COOH 、 CHO 、 OH など）が除去され、水素でブロックされた非多孔性炭とすることもできる。

【0030】

上記の非多孔性炭の調製法において、活性化処理温度や還元性雰囲気中での熱処理温度などの処理条件は、得られる非多孔性炭の平均層間距離 d_{002} に影響を与え、処理温度を高めることにより、平均層間距離 d_{002} が小さいものが得られる。例えば、活性化処理温度を 900 程度まで高めることや、還元性気流中での熱処理温度を $700 \sim 900$

10

20

30

40

50

程度まで高めることで平均層間距離 d_{002} が $0.350 \sim 0.360$ nm の範囲の非多孔性炭を得ることができる。また、還元性気流中での熱処理の際に、加圧下で行うことも有効な方法のひとつである。なお、本発明のように電解質として、平面分子構造をとり得るカチオンとイオン・ファンデルワールス体積の小さいアニオンよりなる液体電解質を用いる場合には、平均層間距離 d_{002} が 0.350 nm 程度のもので好適に使用することができるものであるが、このような非多孔性炭は完全な黒鉛構造とはなっていないものであり、本発明の電気二重層キャパシタで用いる非多孔性炭は、完全に黒鉛化される前の状態である平均層間距離 d_{002} が $0.350 \sim 0.380$ nm の範囲にある多層グラフェン層が発達した構造のものであることが一つの特徴となっている。

【0031】

なお、上記のように還元性雰囲気中で熱処理することにより、炭素骨格に直接結合した水素以外の活性酸化水素 (COOH 、 CHO 、 OH など) が除去され、その後に発生しやすい孤立不対電子、ダングリングボンドのうち、特に反応性が高い部位が水素で塞がれる (ブロックされる) ことで、非多孔性炭を空気中に保存しても空気中の水蒸気や酸素と反応し、再度活性酸化水素が再生されるようなことがなくなる。このような処理を行った、非多孔性炭の残存活性酸化水素の量は、特開 2002 - 25867 号公報に記載されているパルス NMR 法により測定できる。簡単にいえば、粉末状態でパルス NMR 装置を用いて、 ^1H 核共鳴を行うと、初期立ち上がり強度の減衰カーブから、緩和時間の異なる多くは 2 つないし 3 つの成分を重ね合わせた減衰信号が観測される。一つは横緩和時間 T_2 が $10 \sim 50$ μsec という短い成分で、Gauss 型分布を示す共鳴線で近似できる成分であり、これは炭素骨格に直接結合した水素からなる成分である。この他に、横緩和時間 T_2 が $50 \sim 400$ μsec の Lorentze 型分布をした中緩和時間成分があり、これは COOH 、 CHO 、 OH など酸素と水素との官能基に起因するものである。また、さらに長い緩和時間をもつ成分 $T_2 = 500 \sim 2000$ μsec の Lorentze 型分布をした長緩和時間成分があるが、これは物理吸着水によるものである。そこでこれらの各緩和時間を有する成分の比により、活性酸化水素の量を求めることができる。

【0032】

これらの成分のうち、物理吸着水に起因する長緩和時間成分は、炭素材を加熱乾燥、例えば、 100 以上、 10^{-5} Torr 以下の真空下で加熱減圧乾燥することにより容易に取り除くことができ、炭素材中には全く存在しない状態とすることができる。しかしながら、炭素骨格中に、主として O (酸素) のようなヘテロ原子と結合して存在する水素に起因する中緩和成分はこのような加熱減圧乾燥によっては取り除くことができず、上記の還元性雰囲気中での加熱処理によって初めて取り除くことができるものである。

【0033】

したがって、本発明において好ましい非多孔性炭としては、炭素骨格中に、主として O (酸素) のような含ヘテロ原子と結合して存在する水素 (活性酸化水素) に起因する中緩和成分が少ないもの、すなわち、 $T_2 = 10 \sim 50$ μsec (Gauss 型) の短緩和時間成分に対する、 $T_2 = 50 \sim 400$ μsec (Lorentze 型) の中緩和時間成分および $T_3 = 500 \sim 2000$ μsec の (Lorentze 型) の長緩和時間成分の合計と比が $1/3$ 以下であるもの、実質的には、物理吸着水である $T_3 = 500 \sim 2000$ μsec の (Lorentze 型) の長緩和時間成分が皆無であることから、 $[T_2 = 50 \sim 400$ μsec (Lorentze 型) の中緩和時間成分 / $T_2 = 10 \sim 50$ μsec (Gauss 型) の短緩和時間成分] の値が $1/3$ 以下、好ましくは $1/5$ 以下であることが、電極の炭素活物質として使用した場合、ガスの発生や非電気伝導性の皮膜が成形されることがなく、内部抵抗の増大がない安定したものが得られるという点で望ましいものである。

【0034】

本発明で使用する電解液は平面分子構造を有する液体電解質をそのまま電解液として使用するか、あるいはこの液体電解質を非水の有機溶媒に溶解したものを電解液として使用することができる。

【0035】

10

20

30

40

50

本発明で用いる液体電解質は平面分子構造をとり得るカチオンと、ファンデルワールス体積が $0.01 \sim 0.06 \text{ nm}^3$ の範囲内にあるアニオンとからなる塩であって、好ましくは常温で液状のものである。

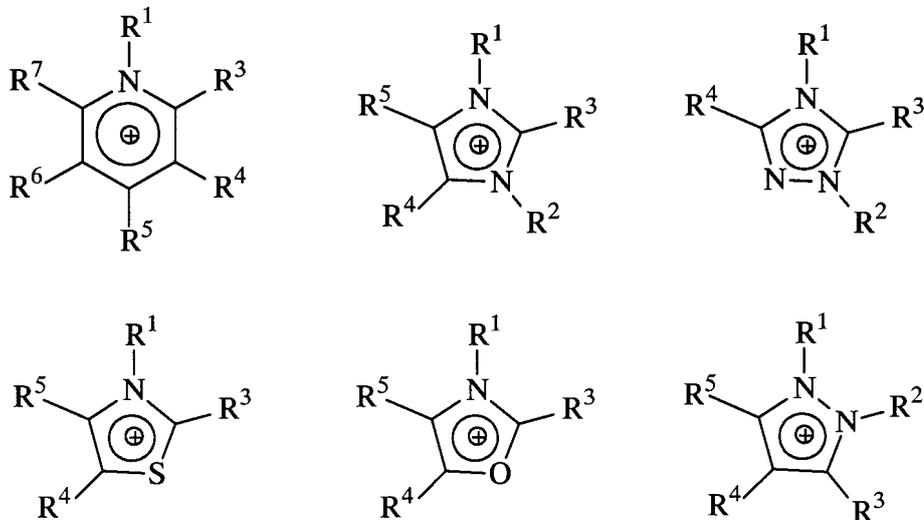
【0036】

平面分子構造をとり得るカチオンとは、イオン対を形成した時、狭い炭素材間隔に侵入する時の障壁となる形状を支配するカチオンが、その構成原子を平面上に配列することができる分子構造をもつことを意味し、一方、ファンデルワールス体積が $0.01 \sim 0.06 \text{ nm}^3$ の範囲内にあるアニオンとは、カチオンに比べて十分に小さいイオン半径をもつアニオンからなることを意味している。つまり、問題としている電解質分子のカチオンとアニオンでは両者の間に顕著なイオンの大きさの相違があり、イオン対を形成した時に、炭素材中の狭い間隔に侵入するための障害となるのはイオンの大きさが大きいカチオンである。しかし、このカチオンも構成原子を平面上に配列する構造をとり得るならば、炭素材中への侵入に際する障害は緩和される。特に、本発明で使用する炭素材は、BET法で評価される N_2 を吸着させる細孔は無いが、その代わりにグラフェン間の平面的な隙間が充満しているものであるから、平面分子構造をとり得るカチオンはイオン体積の小さいアニオンを伴ってこの炭素材間の隙間に侵入することができることになる。

【0037】

このような平面構造をとり得るカチオンとしては、例えば、直鎖アルキル基で置換された複素5員環や複素6員環、好ましくは芳香環構造をとるような略平面構造の分子からなるカチオンがあげられ、複素6員環構造のカチオンとしては、直鎖アルキル基で置換されたピリジニウムカチオン、ピリミジニウムカチオン、ピラジニウムカチオンなどが、また、複素5員環構造のカチオンとしては、直鎖アルキル基で置換されたイミダゾリウムカチオン、ピラゾリウムカチオン、1,2,3-または1,2,4-トリアゾリウムカチオン、チアゾリウムカチオン、イソチアゾリウムカチオン、オキサゾリウムカチオン、イソオキサゾリウムカチオンなどがあり、置換する直鎖アルキル基としては、炭素数1~5のアルキル基が好ましく、そのなかでもメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基のようないわゆるバルキーでないアルキル基が好ましい。好ましいカチオンを化2に示した。

【化2】



【0038】

(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に水素または炭素数1~5の直鎖のアルキル基、好ましくは炭素数1~4の直鎖のアルキル基、特に好ましくは炭素数1~3のアルキル基を示し、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ は、それぞれ独立に水素または炭素数1~5の直鎖のアルキル基、

10

20

30

40

50

好ましくは水素または炭素数 1 ~ 4 の直鎖のアルキル基、特に好ましくは水素または炭素数 1 ~ 3 の直鎖のアルキル基を示す。)

このようなカチオンのうちで、ピリジニウムカチオンやイミダゾリウムカチオンが好ましく、具体的な化合物としては、例えば、メチルピリジニウムカチオン、エチルピリジニウムカチオン、*n*-プロピルピリジニウムカチオン、*n*-ブチルピリジニウムカチオン、1, 3-ジメチルイミダゾリウムカチオン、1, 3-ジエチルイミダゾリウムカチオン、1, 3-ジ-*n*-プロピルイミダゾリウムカチオン、1, 3-ジ-*n*-ブチルイミダゾリウムカチオン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-メチル-3-*n*-プロピルイミダゾリウムカチオン、1-*n*-ブチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-エチル-3-*n*-プロピルイミダゾリウムカチオン、1-エチル-3-*n*-ブチルイミダゾリウムカチオン、1-*n*-プロピル-3-*n*-ブチルイミダゾリウムカチオン、1-*n*-ブチル-3-*n*-プロピルイミダゾリウムカチオン、1, 2-ジメチル-3-*n*-プロピルイミダゾリウムカチオン、1, 3-ジメチル-2-*n*-プロピルイミダゾリウムカチオンなどがあげられる。

【0039】

一方、アニオンとしては、ファンデルワールス体積が $0.01 \sim 0.06 \text{ nm}^3$ の範囲にあるアニオンが好ましく、このファンデルワールス体積は、イオンを構成する各原子が所定の結合距離および結合角で結合したモデルから求めることができる。このようなファンデルワールス体積が $0.01 \sim 0.06 \text{ nm}^3$ の範囲にあるアニオンのうちでも、電解質の電気化学的な安定性と、大きさの観点から、例えば、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 AlCl_4^- 、 SbF_6^- などが好ましく、特に、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- が好ましいものである。

【0040】

本発明で使用する液状電解質は上記のカチオンとアニオンとを組み合わせた塩であり、電位窓が広く、粘性が低く、イオン伝導度が高く、液体温度の範囲が広く安定であるなどの観点から選択されるもので、このような液状電解質の具体的な化合物としては、例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム⁺・ BF_4^- 、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム⁺・ PF_6^- 、1-メチル-3-*n*-プロピルイミダゾリウム⁺・ BF_4^- 、1-メチル-3-*n*-プロピルイミダゾリウム⁺・ PF_6^- 、1, 2-ジメチル-3-*n*-プロピルイミダゾリウム⁺・ BF_4^- 、1, 2-ジメチル-3-*n*-プロピルイミダゾリウム⁺・ PF_6^- 、1, 3-ジメチル-2-*n*-プロピルイミダゾリウム⁺・ BF_4^- 、1, 3-ジメチル-2-*n*-プロピルイミダゾリウム⁺・ PF_6^- などが好ましく、特に、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム⁺・ BF_4^- 、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム⁺・ PF_6^- が液体温度範囲が広く、イオン伝導度が高く、粘性が比較的小さいという点で好ましいものである。

【0041】

上記の液体電解質は常温で液状であるので、そのまま電解液として(いわゆる、ニートで)使用することができるが、融点が高く常温では固形のような場合には、有機溶媒に溶解することによって電解質溶液として使用する。また、常温で液状であるものであっても、有機溶媒に溶解して使用することができる。有機溶媒を使用する場合は、有機溶媒を使用しない場合に比べて、若干のエネルギー密度の低下が認められるが、粘性を低くでき、特に低温で用いる場合は粘性の増加に伴う内部抵抗の増大を防ぐことができるという点で好ましい面を有するものである。

【0042】

使用する有機溶媒は、液体電解質の溶解性や電極との反応性などにより選択されるが、一般に炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、ジメトキシメタン、ジエトキシエタン、 γ -ブチラクトン、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのような有機溶媒があげられ、これらは単独であるいは2種以上を混合した混合溶媒として使用される。

【0043】

本発明の電気二重層キャパシタでは、溶媒を伴って炭素組織にインターカレートするものであるから、溶媒は後述するインターカレーション開始電圧にも関係する。この観点からいえば、使用する溶媒分子の分子容が小さいほど容易にインターカレーションが起こるので、単独溶媒であれば、分子容が小さいものほど、また混合溶媒であれば分子容の小さい溶媒を含むものほど好ましいものとなる。これらの点から、単独の有機溶媒としては、炭酸プロピレンが、混合溶媒としては、アセトニトリルと炭酸エチレンとの組合せ、アセトニトリルと炭酸プロピレンとの組み合わせなどが好ましいものとして例示される。

【0044】

以上のような非多孔性炭と液状電解質とを用いて、従来の電気二重層キャパシタと同様な方法により箱形やボタン型など種々の形式の電気二重層キャパシタを組み立てることができる。

10

【0045】

電極は従来の活性炭を用いた場合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、上述の方法で得られた非多孔性炭を5～100 μm 程度に粒度を整えた後、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ことにより行う。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(ポリフッ化ビニリデン)、PE(ポリエチレン)、PP(ポリプロピレン)などを使用することができる。この際、非多孔性炭と導電性補助剤(カーボン・ブラック)と結着剤(PTFE)との配合割合は、重量比で一般に、10:1～0.5:0.5～0.25程度である。

20

【0046】

電極を形成するには、非多孔性炭粒子とカーボンブラックとが均等に分布し、ほぼ同一強度でPTFE繊維でからめられる必要があり、混練りを充分に行い、一般に繰り返し圧延伸を縦横に行うことが必要である。得られた電極の電極密度としては、炭素電極の見かけの体積に対して、その電極の乾燥状態で示す重量を計測して求めた電極密度として、0.8～1.2 g/cm^3 の範囲にあることが静電容量と内部抵抗の点で好ましい結果が得られる。

【0047】

電極密度は、主に使用する非多孔性炭の密度に起因するものではあるが、仮に同一の非多孔性炭を用いた場合であっても、強力なプレスにより、電極密度を高めると、電解質あるいは電解質溶液の流通孔を塞いでしまう結果となり、内部抵抗が著しく上昇し、電気二重層キャパシタとして使用が困難なものになる傾向がある。

30

【0048】

このようにして得られた電極をセパレータを介して重ね合わせることにより正極と負極とを形成した後、液状の液体電解質または、液体電解質を有機溶媒に溶解した電解質溶液である電解液を含浸させることにより本発明の電気二重層キャパシタを組み立てる。

【0049】

組み立てに際して、液体電解質を有機溶媒に溶解することなく用いることは、液体電解質の蒸気圧が常温でほとんど0であり、高温(例えば150 $^{\circ}\text{C}$)でも極めて低く、真空乾燥に耐えるものであることから組み立て工程を単純化することができる。

40

【0050】

すなわち、本発明のような電気二重層キャパシタなどでは、系内に存在する水は電気的性能に悪影響を及ぼすものである。そこで、一般に組み立てに使用する材料は、微量の吸着水を保持しているので、作製にあたり、材料の変質を起こさない範囲で高温にし、真空乾燥を行っている。しかしながら、蒸気圧の比較的高い有機溶媒はこのような脱水方法を用いることはできず、高純度の活性アルミナや活性シリカを用いて脱水を行っている。これに対して、液体電解質を用いる場合は、このような配慮は不要となり、容器に炭素電極、セパレータ、集電極を組み込み、そこに液体電解質を注液した後、100 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度

50

で、真空含浸することにより、水分やその他の揮発性有機溶媒が除去でき、隅々まで液体電解質が含浸されるようになる。また、この際、ポリエチレン、ポリプロピレン、低密度ピッチ（石油ワックス）などをこれらの融点温度以上に加熱されているときに上部に添加すると、これらの密度が液体電解質よりも低く、かつ互いに混ざり合わないため、常温に戻したときに容器が密封されることになる。

【0051】

このようにして組み立てられた電気二重層キャパシタは、定格電圧の10ないし20%高い電圧（通常、3.5V～3.75V程度）を印加し充電することにより、液体電解質イオンが液体電解質と協同し（有機溶媒の存在下では溶媒も伴って）炭素組織内にインターカレートし、その後電気二重層を形成する。そして、有機溶媒を加えた電解液溶液の場合を除き、さらに高い電圧を印加することにより液体電解質イオン自体が主として炭素組織内にインターカレートする結果、極めて大きなエネルギー密度を有するものが得られる。

10

【0052】

次に、本発明の電気二重層キャパシタについて、より具体的に説明する。

【0053】

図1は本発明の電気二重層キャパシタの印加電圧に対する静電容量特性を示したものである。使用した炭素電極は、石油コークス由来のニードルコークス（原料炭B）を700、4時間、か焼した「か焼炭」を、2倍量のKOHと共に、800、4時間処理し、加熱水蒸気によりpH=7まで洗浄し、さらにソックスレー抽出器を用い塩酸水でアルカリを抽出し、水洗・加熱真空乾燥した後、ニッケル金属触媒の存在下、500、4時間水素中で熱処理してニッケル触媒を除き調製した非多孔性炭[B704804S+504H]を用い、これにカーボン・ブラックとPTFEとを配合（非多孔性炭：カーボンブラック：PTFE=10：1：0.5（重量比））し、混練りしシート状に成形したものである。電極の大きさは、直径20mm、厚さ約0.2mmであり、電極密度は1.06g/cm³であった。この電極に電解液を真空含浸させ、粗面化処理したアルミ箔を集電極とし、セパレータとしてGA-55ガラス繊維を硬質紙に挟んだ「CTW-GA55-CTW」を介してラミネートポリ袋に真空パックして試験用セルを作製した。

20

【0054】

なお、上記のようにして得られた非多孔性炭については、まず原料炭を表記し、前熱処理温度を上2桁で表示し、3桁目に処理時間を、4～5桁目に活性化処理温度をそして、6桁目に処理時間を表示した合計6桁の数値を付加して前熱処理および活性化条件を区別するようにし、ソックスレー抽出器によりアルカリを抽出したのものについては末尾に「S」を付記した。さらに、後熱処理を施して得た水素化処理した非多孔性炭の場合には、6桁の数値の後に「+」の記号を付け、同様に後熱処理温度を表す上2桁の数値と下1桁の処理時間を示す合計3桁の数値を付記するとともに、水素気流中での処理を示す記号「H」を付記して表記した。上述の使用した非多孔性炭に付記した[B704804S+504H]は非多孔性炭の調製法について、上述の表記法に従って記載したものであり、以下このような表記により非多孔性炭の種類を示す。

30

【0055】

得られた非多孔性炭[B704804S+504H]の $d_{0.02}$ は0.360nmであり、比表面積は約60m²/gで、短緩和時間成分に対する中緩和時間成分の比（以下、単に「緩和成分比」という）は0.05以下であった。

40

【0056】

図1において、「i121」は電解液として、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムのBF₄塩（EMI・BF₄）を用いた場合であり、「i123」は電解液としてトリエチルメチルアンモニウムのBF₄塩（Et₃MeN・BF₄）を1.5mol/Lの濃度でアセトニトリル（AN）および炭酸プロピレン（PC）の1：1（容量比）の混合溶媒に溶解したものをを用いた場合である。測定は、両極間に10mAで、0.5Vから0.5Vステップで、4Vまで、充電時間を500秒から500秒ずつ増加（もしくは減少）させながら、充電-放電を繰り返し、放電特性から各電圧での静電容量（正極および負極をあわ

50

せた乾燥単位体積当りの静電容量、 F/cm^3)を算出した(実線で示す)。また、同様にして内部抵抗を算出した(破線で示す)。ただし、この内部抵抗値は作製した実際のセルの値をそのまま示したものであり、何ら規格化を施していない値である。なお、グラフ中の「矢印」は測定順序を示している。

【0057】

図からわかるように、特開2001-25867号公報に開示されたようなアンモニウム塩を用いたものでは、印加電圧を徐々に上げていくと、ある電圧を超えたところより、静電容量が発生し、印加電圧が3.0Vを超えてからの電圧の上昇に対する容量の増加率が急激に減少し、3.5~4.0Vではむしろ低下し、3.75Vでほとんど飽和に達している。一方、内部抵抗はこの間に急激に増加し、電圧を下げて戻らず、むしろ増加している。このことは明らかに、この間に不可逆反応が生じたことを意味している。このような現象は電解質を、テトラエチルアンモニウムBF₄塩(Et₄N・BF₄)に代えてもほとんど変わらないものであった。

10

【0058】

しかしながら、電解質がEMI・BF₄の場合では、印加電圧が4.0Vまで、電圧上昇に対する容量増加率が変わらず、その結果最大静電容量は50F/cm³を超える著しい増加となった。

【0059】

また、最大印加電圧を経て、印加電圧を徐々に減少させていくとき、履歴効果が現れ、電圧上昇時に辿った特性からは遙かに高い静電容量を維持した特性が得られることがわかる。すなわち、EMI・BF₄を用いた場合、印加電圧が3.5V付近までは、特開2001-25867号公報に開示されたようなアンモニウム塩を用いたものと同様な特性・履歴効果を示すが、3.5~4.0Vまでは、履歴効果がほとんどなく、同一の電圧・静電容量特性(V-C特性)を示していることがわかる。

20

【0060】

図2も図1同様V-C特性を示すものであるが、図中、「i322」は、原料炭として不融化处理した石油ピッチ系炭素(原料炭A)を用いて調製した非多孔性炭[A704804+504H]を用い、同様にして電極を作製し、電解質としてEMI・BF₄を用いたもので、異なる非多孔性炭を用いた場合のV-C特性を調べたものである。なお、用いた非多孔性炭[A704804+504H]のd₀₀₂は0.360nmであり、比表面積は約100m²/gで、緩和成分比は0.17以下であった。また、「i412」は、比較のため、通常の活性炭を用いて電極を作製し、電解質としてEMI・BF₄を用いた場合のV-C特性である。また、グラフ中の「矢印」は測定順序を示している。なお、活性炭の場合も3.5V以上の電圧を印加すると、内部抵抗が急激に増加し、静電容量は僅かしか上昇しないものであることから、測定においては最大印加電圧は3.5Vとした。活性炭は水蒸気賦活の活性炭であり、比表面積は1015m²/gというものであり、細孔は最大頻度0.74nm程度のものである。なお、比表面積の測定は、非多孔性炭の場合と同様に「ソープティ-1750」を用いて、BET1点法により、吸着ガスに窒素を用い加熱炉温度を110として、相対圧力範囲;0.05~1.35で行ったものである。

30

【0061】

図2によると、活性炭電極の場合は履歴効果がなく、しかも静電容量が少ないことがわかる。

40

【0062】

図3に印加電圧と蓄積エネルギーの関係を示した。エネルギーは電圧の二乗で増えるので、稼働電圧が高いことは重要なことである。しかし、同時に高い電圧ほど電気化学的反応は起こりやすくなり、寿命は短くなる傾向がある。図1に示したものは電圧に対する静電容量をプロットしたものであるが、図3はこの静電容量F/cm³の代わりに、放電エネルギーW・sec/cm³を印加電圧に対してプロットしたものである。また、参考として活性炭を活物質とした以外は上記と同様な方法で作製した場合を併記した。図3によると、Et₃MeN・BF₄のAN/PC溶液を用いた場合、見掛けの容量特性とは顕著

50

に異なる結果が得られた。すなわち、3.5Vを超える電圧を印加すると内部抵抗が顕著に増加する結果、放電エネルギーは低下することとなった「i423」。また、本発明のEMI・BF₄を用いたもの「i121」が、特開2001-25867号公報に開示されたようなアンモニウム塩を用いた電気二重層キャパシタ「i423」に比べて、約2倍の放電エネルギーを有すること、さらに従来活性炭とEMI・BF₄を用いた電気二重層キャパシタ「i412」に比べ約4倍もの放電エネルギーを有することがわかる。すなわち、従来活性炭電極でEMI・BF₄を用いた場合の「蓄積・放電エネルギー」と非多孔性炭電極を用いた場合の「蓄積・放電エネルギー」とが直接比較される図3により、本発明の電気二重層キャパシタが如何に多くの蓄積・放電エネルギーを保持できるものであるかが理解される。

10

【0063】

本発明者らは、この現象を見出し、静電容量の発生機構を考察すべく、以下の検討を行った。

【0064】

特開2001-25867号公報に開示された「溶媒を伴ったイオンの電気化学的インターカレーション」の確認のため、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム(EMI⁺)を分子容の異なる溶媒に薄めた場合のインターカレーション開始電圧を測定した。溶媒の分子容は「分子量/密度」で求められるが、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム(EMI⁺)の分子容は、EMI・BF₄の分子量を同液の密度1.28g/cm³で除し、塩自体の分子容を求め、これをEMI⁺イオンとBF₄⁻イオンのファンデルワールス体積118³および48³(米国特許5827602号)の比に案分して求めた。すなわち、EMI・BF₄の分子容は、未解離の場合(198/1.28)=154.7であり、解離したEMI⁺イオンの分子容は154.7×[118/(118+48)]=110.0となる。

20

【0065】

実験はEMI・BF₄を、炭酸プロピレン(PC)、 γ -ブチラクトン(GBL)、炭酸エチレン(EC)およびアセトニトリル(AN)にそれぞれ等体積比で溶解した電解液を用いてセルを作り、充放電試験を行ない、初期充電特性からインターカレーション開始電圧を求めた。使用した非多孔性炭は、原料炭として石油コークス由来のニードルコークス(原料炭B)を用いて調製した非多孔性炭[B704804+504H]であり、d_{0.2}は0.360nmであり、比表面積は約60m²/gで、緩和成分比は0.05以下であった。

30

【0066】

図4に溶媒の分子容に対してインターカレーション開始電圧をプロットした結果を示した。図からインターカレーション開始電圧は溶媒の分子容に比例することが示される。溶媒を含まないEMI・BF₄の場合は、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、EMI⁺自身が溶媒の役目、すなわちイオンのキャリアーであることが理解できる。

【0067】

ところで、Et₄N⁺やEt₃MeN⁺のようなアルキルアンモニウムカチオンとEMI⁺カチオンとの大きな違いは、前者がN原子を中心に正四面体を構成する位置にアルキル基が配位した立体的構造であるのに対し、EMI⁺カチオンはイミダゾリウム5員環が平面となり、その平面内にアルキル基が配位し、分子全体が平面として存在することができるという点が重要であることがわかった。

40

【0068】

多層グラフェン構造の層間にイオンがクローン力で引きつけられ侵入する場合、平面構造をとり得るEMI⁺カチオンは立体構造のEt₄N⁺やEt₃MeN⁺のようにアルキルアンモニウムカチオンより有利であることは明らかである。このため、EMI⁺カチオンでは、これまで侵入できなかった狭い部位まで侵入し、追加の静電容量を発現したと思われる。また、履歴効果の発現にあっては、溶媒が層間に留まることに由来するとすれば、3.5V~4.0Vでは、イオンが単独に侵入するためほとんど履歴効果が発現してい

50

ないものと推定される。

【0069】

次に、本発明の電気二重層キャパシタの充・放電特性について説明する。

【0070】

図5はEMI・BF₄のみを用いたセルの充・放電特性を示したものである。充・放電特性の測定は、一定電流で充電し、キャパシタに電荷が蓄積していくに従って電圧が上昇するのをモニターするもので、一定電流で充電することにより、予め定めた電圧に達したら、その電圧を保持することで、定電圧充電モードとなり電流は減少していく（これを「緩和充電」と呼ぶ）。予め定められた時間が経過したとき、再び定電流モードとなり放電し、放電に伴い蓄積電荷が減少し、電圧は低下し、最終的に0Vまで放電することになる。図5の(a)は印加電圧が4.0Vの場合を示し、(b)は印加電圧が3.75Vの場合について、1サイクル目の結果を示したものである。電極に使用した非多孔性炭は、(a)の場合、原料炭として不融化处理した石油ピッチ系炭素（原料炭A）を用いて調製した非多孔性炭[A704804+504H]であり、d_{0.02}は0.360nmであり、比表面積は約100m²/gで、緩和成分比は0.17以下であり、また、(b)の場合は、原料炭として石油コークス由来のニードルコークス（原料炭B）を用いて調製した非多孔性炭[B704804S+504H]であり、d_{0.02}は0.360nmであり、比表面積は約60m²/gで、緩和成分比は0.05以下というものである。

10

【0071】

図6はEMI・BF₄と有機溶媒とを体積比1:1で混合した電解質溶液を電解液として用いた場合の充・放電特性を示した場合であり、設定電圧は4.0Vである。図中の(a)は有機溶媒が炭酸プロピレン(PC)の場合、(b)は有機溶媒がγ-ブチラクトン(GBL)の場合、(c)は有機溶媒が炭酸エチレン(EC)の場合をそれぞれ示している。なお、電極に使用した非多孔性炭は、原料炭として不融化处理した石油ピッチ系炭素（原料炭A）を用いて調製した非多孔性炭[A704804+504H]であり、d_{0.02}は0.360nmであり、比表面積は約100m²/gで、緩和成分比は0.17以下である。

20

【0072】

また、図7は、図6と同様EMI・BF₄と有機溶媒とを体積比1:1で混合した電解質溶液を電解液として用いたものであるが、設定電圧を3.5Vとした場合である。図中(a)は有機溶媒が炭酸プロピレン(PC)の場合、(b)は有機溶媒がアセトニトリル(AN)の場合をそれぞれ示している。なお、電極に使用した非多孔性炭は図6の場合と同一のものである。

30

【0073】

図5～図7は、定電流(10mA、電極の直径が20mmであるから電流密度は3.18mA/cm²となる)で、充・放電試験を行ったもので、充電開始からの経過時間に対する電圧と電流をプロットしたものである。また、所定電圧維持(緩和充電)後の放電開始時の電圧降下が大きいほど内部抵抗が大きいことを示している。

【0074】

図5～図7によると次のことがわかる。すなわち、液体電解質を単独で電解質として用いた場合には、印加電圧を4.0Vおよび3.75Vとした場合の双方において、約2.7～2.9Vまでは急激に電圧が上昇し、その後はやや緩慢になるがほぼ直線的に所定の電圧まで達することがわかる。また、放電開始時の電圧降下も少ないことがわかる(図5)。

40

【0075】

一方、液体電解質を有機溶媒に溶解した電解液を用いた場合は、印加電圧によって特性が変化している。すなわち、いずれの場合もインターカレーション開始電圧は、分子容の小さな有機溶媒を用いているために、液体電解質単独の場合に比べて2.0V～2.4Vと低下しているが、印加電圧を4.0Vにすると、印加電圧3.3～3.5V近辺で電圧上昇率が緩慢になり、4.0Vで充電後、放電開始時に電圧が急激に低下し、内部抵抗が

50

増加していることがわかる(図6)。一方、印加電圧を3.5Vとした場合には、上述の現象は生じておらず、図5の場合とほぼ同様な充・放電特性を示していることがわかる(図7)。

【0076】

この現象は、有機溶媒を使用した場合、3.5Vまでは溶媒分子を伴う共インターカレーション(Solvent Co-Intercalation)が支配し、それ以上の3.5~4.0VまではEMI⁺単独でインターカレーションするため、すなわち、狭い領域に溶媒分子と電解質イオン(EMI⁺)が共存していたところから、電解質イオン(EMI⁺)のみがさらに狭いグラフェン間に引き込まれる結果、溶媒分子のみが残されたため、イオン導電性が断ち切られ、放電時に大きな内部抵抗となり、電圧降下を引き起こすものと解釈することができる。

10

【0077】

なお、液体電解質を用いた場合は、電解質イオン(EMI⁺)のみがさらに狭いグラフェン間に引き込まれたとしても、なお残存する電解質イオン(EMI⁺)が存在することからイオン導電性が断ち切られることはなく、したがって放電時に大きな内部抵抗を生じることもないことが理解される。

【0078】

ところで、特開2002-25867号公報の電気二重層キャパシタは電圧の印加時に体積が膨張する特性を示すものであるが、電極の膨張により生じる圧力に抗する圧力を外部から加え、この電極の体積膨張を完全に抑制しても、電極間に発生する静電容量は、自由な膨張を許容した場合と変わるものではなかった。しかしながら、実際にデバイスに適用する場合には、体積の膨張、すなわち、両集電体間の距離が固定されているときに電圧印加による非多孔性炭の体積膨張により集電体に加わる圧力(以下「膨張圧」という)が少ないほど好ましいものである。そこで、本発明の電気二重層キャパシタについてこの膨張圧について検討した。

20

【0079】

図8は種々の非多孔性炭を用いて作製したセル膨張圧の測定結果を示すチャートであり、図中AおよびBは、液体電解質(EMI・BF₄)を単独で用いて場合の結果であり、図中Cは電解液として、Et₃MeN・BF₄の約1.0mol/L溶液(アセトニトリル・炭酸プロピレン(容量比1:1)の混合溶媒)を用いた場合の結果である。なお、使用した電極に使用した非多孔性炭は、A、BおよびCの場合のいずれも、原料炭として石油コークス由来のニードルコークス(原料炭B)を用いて調製した非多孔性炭[B704804S+504H]であり、d₀₀₂は0.360nmであり、比表面積は約60m²/gで、緩和成分比は0.05以下である。

30

【0080】

次いで、作製したセルについて、図9に示すような電極方向の体積を規制し、発生する圧力をモニターできる治具(特開平11-317333号公報)を用いて測定した。図8のチャートはこの測定結果を示したものであり、図中Aは3.75Vの電圧設定で初期充電を行い、その後設定電圧3.3Vで繰り返し充・放電を繰り返した場合のストレインゲージに発生する電圧の変化を記録したものであり、図中BおよびCは同様に3.3Vの設定電圧で繰り返し充・放電を繰り返した場合である。また、図に示したようにその電圧の変化により膨張圧および規制しない場合の体積膨張量がわかる。

40

【0081】

図8によると、本願の液体電解質(EMI・BF₄)を用いたものは、非対称アンモニウム塩(Et₃MeN・BF₄)を用いた場合に比べ、膨張圧が約30%減少していることがわかる。このことは、カチオンの分子構造の違いによるものと考えられる。すなわち、本願のカチオンEMIは平面構造であり、一方、アンモニウム塩のカチオンEt₃MeNは立体構造であることがその理由であると考えられる。

【0082】

なお、炭素電極の体積が膨張すると静電容量が増加しても、単位体積あたりの静電容量

50

は相殺されてしまうので、実際のデバイス作製に際しては電界方向の体膨張を押さえる体積規制手段を設けることが好ましく、例えば、シート状の電極をまるめて円筒形容器に収める場合には、膨張圧力は中心より外周方向に向かうので、抗張力の高いフクロカーボンシートやポリイミドシートなどのポリマーフィルムの円筒に収めることや、また、重ね合わせ平面電極の場合には、剛性の高い押さえ板で挟んで、同様にフクロカーボン、ポリイミド、ポリアミドなど引っ張り強度の高い袋状ポリマーシートの内部に收容することで体膨張を押さえることができ、あるいは、剛性の高いアルミ合金の容器に収納したうえで、初期充電を行いその後密封することによっても目的を達成することができる。

【0083】

次に、本発明の電気二重層キャパシタにおける静電容量の温度特性について検討した。その結果を図10に示した。図10は、原料炭として不融化处理した石油ピッチ系炭素(原料炭A)を用いて調製した非多孔性炭[A704804+504H]($d_{0.02}$ は0.360nm、比表面積は約100g/m²、緩和成分比は0.17以下)を用いて、電解質にEMI・BF₄を用いた電気二重層キャパシタ(セル調製No.「j533」)において、50におけるV-C特性を示したグラフである。

10

【0084】

図10によると、稼働温度を上げると、室温の場合(図2、セル調製No.「i332」)に比べて静電容量が増加することがわかる。

【0085】

セルの稼働温度を上げた場合、コンデンサの内部抵抗が下がり静電容量は増加することは理解できるが、一方では、稼働温度の上昇により系内の不純物と電解質との電気化学反応が活性化されることから、セルの劣化が早くなることが知られている。しかしながら、本発明の電気二重層キャパシタでは、後述する実施例に記載のとおり、10サイクル目の静電容量には、急激な低下もなく、セルの劣化も少ない比較的安全性の高いものが得られている。

20

【0086】

一般に、従来の活性炭を用いた電気二重層キャパシタでは、セルの稼働温度を上げてても、静電容量はほとんど増大することがないばかりか、むしろ寿命が急激に低下することが知られている。それは残存官能基を除去することがほとんど不可能であるため、稼働電圧の高いところでは電解質や溶媒との反応が起こりやすくなり、温度が高いほどこれが促進されるためである。これに対して、非多孔質炭では残存官能基を著しく低減できることから、本発明の電気二重層キャパシタは、稼働温度を上昇させても、寿命の低下が起こらず、稼働温度の範囲が広いことは、本発明の電気二重層キャパシタの大きな特徴となっていることがわかる。

30

【0087】

以上のように、本発明の電気二重層キャパシタは、液体電解質を単独で用いた場合には、電解質イオンによる電気二重層の形成と、さらに高い印加電圧により主として電解質イオン自体の炭素組織内へのインターカレーションという電気化学的作用との二重のメカニズムによって、耐用電圧が高いとともに稼働温度範囲が広く、大きな静電容量を有するデバイスが得られた。また、電解液として液体電解質の溶液を用いた場合、印加電圧が3.5Vを越えない範囲で使用する場合であっても、活性炭を用いた電気二重層キャパシタや特開2002-25867号公報記載の電気二重層キャパシタに比べて大きな静電容量を有するデバイスが得られた。

40

【実施例】

【0088】

以下実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

【0089】

実施例1~18、比較例1~5

特開2002-25867号公報に記載された方法により、あるいは、これに加えて水素処理に際してNiなどの遷移金属を触媒として用いて(特開2002-362912号

50

公報) 非多孔性炭を調製した。次いで、得られた非多孔性炭について、XRDにより平均層間距離 d_{002} を、BET法により比表面積を、またパルスNMR法により各緩和時間成分を測定する一方、これらの非多孔性炭を用いて、以下のようにして電気二重層キャパシタを作製した。

【0090】

なお、電解質として、平面分子構造をとり得るカチオンとイオン・ファンデルワールス体積の小さいアニオンよりなる液体電解質を用いる場合に、使用できることが新たに明らかとなった平均層間距離 d_{002} が $0.350 \sim 0.360$ nmである非多孔性炭は、主に水素処理の温度を高めることにより調製した。すなわち、用いた非多孔性炭は、不融化处理した石油ピッチ系炭素(原料炭A)を用い、水素処理の際の温度を 500 から 700 に高めて調製したもの[A704804+704H]、不融化处理した石油ピッチ系炭素(原料炭A)を用いて水素処理を 90 kg/cm^2 の加圧水素下、 700 で処理して調製したたもの[A704804+704(90)H](なお、水素処理を加圧下でおこなった非多孔性炭については、処理圧力(kg/cm^2)を加圧水素処理の表記として()内に圧力値を示した)、および、入手先の異なる石油コークス由来のニードルコークス(原料炭C)を用いて、水素処理の際の温度を 700 で調製したもの[C704804+704H]である。これらの非多孔性炭のXRDにより測定した平均層間距離 d_{002} 、比表面積および緩和成分比を表1に示す。なお、XRDの測定は、粉末試料を用い空气中、CuK線(ターゲット; Cu、励起電圧; 30 kV)で行ったものである。

【表1】

非多孔性炭	d_{002} (nm)	比表面積(m^2/g)	緩和成分比
A704804+704H	0.355	約46	0.10
A704804+704(90)H	0.354	約40	0.05以下
C704804+704H	0.356	約60	0.20

【0091】

なお、平均層間距離 d_{002} は水素気流中(還元性気流中)での熱処理温度によって変化し、高温になるにしたがって減少するが、温度範囲が 800 以下ではその変化量は 0.05 nm以内であった。

【0092】

(1) 炭素電極の調製

以上のようにして得られた平均層間距離 d_{002} が $0.350 \sim 0.360$ nmのものを含む非多孔性炭をアルミバットに回収し、加熱真空乾燥を 200 、 0.1 Torr まで約2~4時間実施してから乳鉢に移し、カーボンブラック(電気化学工業社製、電化ブラック)、PTFEバインダー(三井・デュポンフロロケミカル社製)を加え、乳棒で混合練り合わせを行った。炭素、カーボンブラック、PTFEバインダーの重量比の一例は $10:0.5:0.25$ である。次いで、混練り後の粘着性が生じた炭素片を、シート状に纏まるまでアルミホイルに包んでHot Rollerにかけ、さらにアルミホイルを取り除いてシート状に仕上げた。

【0093】

次いで、厚さを 0.2 mm 程度を目安にシート状態にしたものをパンチング治具で 20 mm に切り抜き、テスト用炭素電極とした。この成型した炭素電極を用いてデバイスに組み上げるべく、厚さ、重量を計測した。電極密度はいずれも $0.8 \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$ の範囲内であった。得られた炭素電極を含浸用皿に個別にとり、ガラス繊維GA-100またはGA-55共々、グローブボックスに直結した加熱真空乾燥機に入れ、 250 、 $5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ まで約24時間加熱・真空乾燥した後、真空含浸槽に移し、 0.1

Torrまで真空にした後、電解液注入コックを開き、活性アルミナカラムを通過させた液体電解質または液体電解質を所定の有機溶媒に溶解した電解液を注入した。注入液量は炭素電極が十分浸るだけの量を注入した（予め硬質紙で挟んだセパレーター（CTW-GA55-CTW）を用いる場合には、硬質紙は250になると褐色に変色することから、この場合は、120～150で、 5×10^{-7} Torr程度で約24時間真空乾燥して、グローブボックス内に格納・保管しておいたものを使用して同様に操作する）。これは、槽の上部に設けたのぞき窓で目視し、電解液溶液ボトルの液面変化で確認した。

【0094】

含浸電解質あるいは電解液を加えたら、コック操作で再び槽内部を真空に引いた。このとき炭素内部その他から、ガスの放出が泡となって認められた。

10

【0095】

泡の放出が認められなくなるのは大体3分から5分後であり、この後、コック操作で圧力を解放し、槽の蓋を開いて炭素電極および電解液溶液を包含したセパレーター（GA-100またはGA-55）あるいは（CTW-GA55-CTW）を取り出し、以下の工程により試験用セルに組み上げた。

【0096】

使用した液体電解質（EMI・BF₄）はステラケミファ社製のアルミラミネートパック品をグローブボックス中で開封しそのまま使用し、有機溶媒も十分に乾燥精製したものをを用いた。

【0097】

20

（2）デバイス（試験用セル）の組み立て

予め引き出し電極部にシール前処理を施した粗面化処理済みアルミ集電極、アルミ入りラミネートシート製の袋を準備し、「集電極/炭素電極/CTW/GA55あるいはGA100/CTW/炭素電極/集電極」もしくは「集電極/炭素電極/CTW-GA55-CTW電解液溶液保持体(retainer)/炭素電極/集電極」の順序で重ね合わせ、治具で挟んでアルミ入りラミネートシート製の袋に挿入した。

【0098】

次いで、これをクランプし、グローブボックスより取り出し、治具を使って真空パックする。ポリ袋には過電圧の印加時発生するガスだめ用にスペースを予め持たせておいた。

【0099】

30

また、デバイスの組み立て法として、上記の電極とセパレータを真空含浸槽に入れて行う方法の他に、次のような方法を用いてデバイス（試験用セル）を組み立てた。すなわち、上記の方法で乾燥した電極、セパレータ、集電極を組み合わせ、予め用意しておいたアルミ入りラミネートシート製の袋に収納し、引き出し電極部を熱シールした後、袋の他端から液体電解質あるいは電解液を注入し、これを上記真空引槽内に入れ、全体を減圧して電極構成部品の隅々まで液が行き渡るようにした後、槽外に取り出し、袋の他端をグローブボックス内で熱シールした。この方法を「液注入法」と称し「i」の添え字で示した。なお、新たに作製したデバイス（試験用セル）については「i」に代えて「j」の添え字で示した。

【0100】

40

得られた試験用セルを用いて、充・放電試験を行い静電容量などの電気特性を測定した。

【0101】

測定は、以下の二つの方法により行った。

【0102】

（イ）シークエンスプログラム測定

定電流（10mA）で充電・放電を行う工程を、印加電圧、緩和充電時間を段階的に（0.5Vステップ、500秒ずつ）増加させ、最大印加電圧（4.0Vまたは3.75V）を越えたら同じ工程を減少させながら充電・放電を行うようにしたプログラム自動測定法。

50

【0103】

(ロ) 初期充電ならびに負荷試験

初期充電として、第1回目の充電は10 mAで、最大4.0 V (または、場合により3.75 V) まで行い、緩和充電時間を長くとり (約5000秒以上程度)、次に、10 mAで0 Vまで放電し、初期充電を完了後、10 mAで、初期電圧と同じか少し低い電圧まで充電し、適当な緩和充電後10 mAで0 V (または、0.5 ~ 0.8 V、すなわち実質蓄積エネルギーの90%以上) を放電し、これを指定された回数繰り返す自動測定法。

【0104】

図1、図2および図10の印加電圧に対する静電容量、図3の印加電圧に対する蓄積・放電エネルギーの結果は(イ)の方法で測定したものであり、また、図4のインターカレーション開始電圧の測定と、図11のサイクル試験の結果は(ロ)の方法で測定したものである。測定温度は室温を基本としたが、一部の測定については50で行った。

10

【0105】

なお、静電容量の算出は放電開始から全放電電流の50%までの値を用いて、 $Q = (1/2) \times C V^2$ より算出し、正極および負電の乾燥時の重量および体積あたりに換算した。また、放電時の内部抵抗は、用いた電極など試験したセルに対する固有の値であるが、参考のため表示した。

【0106】

また、電極に非多孔性炭を使用し、電解液にアルキルアンモニウム塩の溶液を用いて同様に調製したもの (比較例1~3)、および非多孔性炭の代わりに、不融化石油ピッチを原料炭として用い水蒸気賦活して調製した活性炭 (比表面積1015 m²/g、細孔最大頻度0.74 nm) を用い、液体電解質を用いて調製したもの (比較例4) を比較例として示し、あわせて、上記活性炭により調製した電極において電解液としてアルキルアンモニウム塩の溶液を用いた場合について比較例5として示した。得られた結果を表2に示した。なお、上記のデバイス (試験用セル) の組み立てにおいて炭素電極とセパレータを真空含浸槽に入れて行う方法で作製したデバイス (試験用セル) と、「液注入法」で作製したデバイス (試験用セル) とは、測定された静電容量などの電気特性がほぼ同じであったことから、表には簡便的な方法である「液注入法」で作製したデバイス (試験用セル) の結果のみを示した。

20

【表 2】

	炭素材料	電解液		1 サイクル目				10 サイクル目				セル 調製No.
		電解質	溶媒	静電容量 F/g	静電容量 F/cm ³	印加電圧 V	内部抵抗 Ω	静電容量 F/g	静電容量 F/cm ³	印加電圧 V	内部抵抗 Ω	
実施例 1	A704804+504H	EMI·BF ₄	なし	55.7	52.3	4.0	9.9	41.3	38.7	3.5	6.2	i322
実施例 2	B704804S+504H ¹	EMI·BF ₄	なし	46.4	41.3	4.0	12.8	38.3	34.1	3.5	7.8	i613
実施例 3	B704804+504H ²	EMI·BF ₄	なし	57.6	46.1	4.0	11.9	48.2	38.6	3.5	12.6	i731
実施例 4	B704804+504H ³	EMI·BF ₄	なし	55.9	46.4	4.0	14.3	44.9	37.2	3.5	13.8	i721
実施例 5	B704804S+504H ¹	EMI·BF ₄	なし	39.4	31.4	3.75	26.6	33.6	26.9	3.3	19.9	i521
実施例 6	A704804+504H	EMI·BF ₄	なし	46.7	42.2	4.0	—	36.9	33.9	3.5	5.7	i612
実施例 7	B704804S+504H ¹	EMI·BF ₄	PC	79.5*	71.0*	4.0	13.2	39.4	35.2	3.5	23.6	i622
実施例 8	B704804S+504H ¹	EMI·BF ₄	GBL	28.5*	25.2*	4.0	10.7	35.5	31.3	3.5	20.8	i513
実施例 9	B704804S+504H ¹	EMI·BF ₄	EC	67.1*	57.8*	4.0	14.0	42.0	36.2	3.5	16.9	i531
実施例 10	B704804S+504H ¹	EMI·BF ₄	PC	51.2	46.2	3.5	5.8	42.0	37.9	3.5	7.4	i623
実施例 11	B704804S+504H ¹	EMI·BF ₄	AN	43.3	42.9	3.5	4.5	39.0	39.4	3.5	3.7	i633
実施例 12	A704804+504H	EMI·BF ₄	なし	65.4	55.4	4.0	—	42.5	36.0	3.5	3.4	j533 ⁶
実施例 13	A704804+704H	EMI·BF ₄	なし	59.7	59.6	4.0	—	36.3	34.5	3.5	4.6	j233 ⁶
実施例 14	C704804+704H	EMI·BF ₄	なし	54.6	44.0	4.0	—	43.6	35.2	3.5	3.0	j222 ⁶
実施例 15	C704804+704H	EMI·BF ₄	なし	52.6	40.9	4.0	—	41.1	31.9	3.5	4.3	j223
実施例 16	A704804+704H	EMI·BF ₄	なし	68.1	71.5	4.0	—	36.2	37.7	3.5	5.8	j013 ⁶
実施例 17	C704804+704H	EMI·BF ₄	なし	49.4	41.7	4.0	—	39.3	33.2	4.0	15.0	j711
実施例 18	A704804+504H	EMI·BF ₄	なし	57.8	50.1	4.0	—	48.8	42.4	4.0	11.5	i611
比較例 1	A704804+504H	Et ₄ N·BF ₄	AN+EC ⁵	38.5	34.5	3.75	10.3	35.2	31.6	3.3	5.9	i221
比較例 2	A704804+504H	Et ₃ MeN·BF ₄	AN+EC ⁵	39.1	38.0	3.75	10.4	33.9	33.0	3.3	8.8	i233
比較例 3	B704804S+504H ¹	Et ₃ MeN·BF ₄	AN+EC ⁵	38.4	30.6	4.0	42.3	31.8	25.3	3.5	41.8	i423
比較例 4	活性炭 ⁴	EMI·BF ₄	なし	31.3	17.7	3.5	7.0	24.0	13.6	3.3	6.5	i412
比較例 5	活性炭 ⁴	Et ₄ N·BF ₄	AN+EC ⁵	23.2	17.0	3.75	40.6	21.8	16.0	13.0	19.7	—

注 1～3：ロット番号がそれぞれ異なる石油コークス系原料炭B

4：比表面積、1015m²/gの多孔性炭素

5：等容量(1:1)の混合溶媒、電解質濃度は、1.0mol/L

6：セル試験温度50℃

【0107】

なお、表中、電解液の欄において、EMI·BF₄を有機溶媒に溶解した電解液を用いた場合、EMI·BF₄と有機溶媒とを等容量で混合したものを用いた。また、非多孔性

炭の原料炭種を示すAは石油ピッチ系の炭素材であり、原料炭種を示すBは石油コークス由来のニードルコークスであり、この原料炭Bについては、製造ロット番号が異なる3種類の原料炭を用いて調製した。それぞれの原料炭Bを「注1～3」として区別した。また、原料炭種を示すCは、入手先の異なる石油コークス由来のニードルコークスである。

【0108】

表2によると、平均層間距離 d_{002} が $0.350 \sim 0.380 \text{ nm}$ の非多孔性炭を用いた実施例のデバイスは、比較例に比べて大きな静電容量と小さな内部抵抗とを有するもので、印加電圧も 4.0 V と高いものであることがわかる。また、試験温度を 50 とした場合も、室温の場合と同様に安定した性能を示すことがわかる。

【0109】

また、表中の実施例7～9は、電解液に有機溶媒を含む場合であり、1サイクル目の充電を 4.0 V で行ったものである。この場合、1サイクル目の内部抵抗が $107 \sim 140$ と大きく上昇しているため、上述のような算出方法により得られた静電容量の測定結果自体(表2中、「*」を付与したもの)は実質的に意味のないものである。しかしながら、引き続いて 3.5 V で充放電を繰り返した際の10サイクル目の静電容量の値は他の実施例(溶媒を用いた電解液で 3.5 V で充放電を繰り返した場合の実施例10、11、および液体電解質を単独で用いた場合の他の実施例)と比べても同程度の大きな静電容量値を有しており、本発明の電気二重層キャパシタは過電圧による一時的な内部抵抗の増大があっても、その後の充放電に際しては何ら問題が生じないものであることがわかる。

【0110】

さらに、溶媒を用いない系においては、1サイクル目を 4.0 V の印加電圧で行い、その後、印加電圧を 3.5 V として10サイクル目を評価した場合も、また、引き続き 4.0 V を印加して10サイクル目を評価した場合であっても、両者はほぼ同一の静電容量を示すものであることもわかる。

【0111】

次に得られた電気二重層キャパシタのサイクル特性について検討した。一例として、非多孔性炭[B704804+504H]を用いて作製したデバイスに印加電圧をそれぞれ変えて充・放電を100回繰り返したときの、サイクル数に対する静電容量の変化を図11に示した。図中(A)は印加電圧を 4.0 V とした場合であり、(B)は印加電圧を 3.5 V とした場合である。図11によると、印加電圧を 4.0 V とした場合には、サイクル数の増加につれて若干静電容量が低下するものの、印加電圧 3.5 V では極めて安定であり、優れたサイクル特性を有するものであることがわかる。

【0112】

以上述べた結果および説明から、本発明の電気二重層キャパシタは表3のようにまとめることができる。なお、表中の耐用電圧とは、安全に使用でき、本発明の電気二重層キャパシタの有する性能を十分に引き出すために推奨される印加電圧である。

【表3】

	電極炭素材料	電解液		静電容量 (F/cm ³)	耐用電圧 (V)	放電 ¹⁾ 密度 (Wh/L)
		電解質	溶媒			
本発明	非多孔性炭	EMI·BF ₄	なし (neat)	46	4	115
	非多孔性炭	EMI·BF ₄	AN、PC、EC等	38	3.3	57
従来例	非多孔性炭	Et ₃ MeN·BF ₄	AN+EC	32	3.3	48
	多孔性活性炭	Et ₃ MeN·BF ₄	AN+EC	15	2.7	15
	多孔性活性炭	EMI·BF ₄	なし (neat)	14	3.3	21

【0113】

表3から、本発明の電気二重層キャパシタは、従来のものに比べて大きな放電エネルギー密度を有していることがわかる。

【0114】

以上の実施例の結果から本発明の電気二重層キャパシタについて総合的に述べると、非多孔性炭を活物質とする電極と液体電解質とを組み合わせた本発明の電気二重層キャパシタは、特定の印加電圧までは、電解質イオンが電気二重層を形成し、さらにそれ以上の印加電圧では主として電解質イオン自体が単独で炭素組織内にインターカレートするという電気化学的挙動により電気化学的エネルギーを蓄積することができるという、新規なメカニズムに基づくデバイスが提供される。

10

【0115】

本発明の電気二重層キャパシタは、例えば、従来の電気二重層キャパシタの操作電圧である印加電圧3.3Vで動作したときに、従来の4級アンモニウム塩溶液を電解液に用いたものに比べ、約1.2倍の静電容量を有するものであり、より高い電圧で操作できるため、約2.4倍のエネルギー密度を達成できる。すなわち、本発明の電気二重層キャパシタは、大きな静電容量と高い耐用電圧とを有するもので、エネルギー密度が極めて高く、また、放電時の内部抵抗も小さいことから、優れたパワー密度を有するものが提供される。さらに、本発明の電気二重層キャパシタは、残存官能基を無くすことにより、稼働温度が高い場合であっても、比較的安定でより高い静電容量を示し、高エネルギー密度を実現するものが提供される。

20

【0116】

また、液体電解質を有機溶媒に溶解した電解液を用いた場合には、メカニズム上、4.0Vの印加電圧では放電開始時の内部抵抗が高くなるが、印加電圧を3.5Vで使用する限り何の問題もなく、従来に比べて高い静電容量、すなわち高いエネルギー密度および高いパワー密度を有するデバイスが提供される。なお、このデバイスは、両極間に3.5Vを越える印加電圧がかかり、放電時の内部抵抗が増加しても、次の充電の課程では、再度電気二重層が形成されることから、放電時は元の内部抵抗の低い状態に戻ることができる。すなわち、このことは定格電圧を超える過度な印加電圧に対してバッファ機能を備えたようなものであり、信頼性および安全性の高い新たなメカニズムに基づく電気二重層キャパシタが提供される。

30

【図面の簡単な説明】

【0117】

【図1】本発明の電気二重層キャパシタの印加電圧に対する静電容量特性を示したグラフであり、図中、「i121」は非多孔性炭と液体電解質とを組み合わせた場合、「i423」は非多孔性炭とアンモニウム塩の電解液とを組み合わせた場合である。なお、実線は静電容量 $[C(F/cm^3)]$ を示し、破線は内部抵抗値 $[R_{int.}(\)]$ を示している。また、グラフ中の「矢印」は測定順序を示している。

【図2】図1とは異なる非多孔性炭を用いた本発明の電気二重層キャパシタの印加電圧に対する静電容量特性を示したグラフであり、図中、「i322」は、電解質としてEMI・BF₄を用いた場合についての結果を示しており、「i412」は、通常の活性炭を用いて電極を作製し、電解質としてEMI・BF₄を用いた場合の結果を示している。なお、実線は静電容量 $[C(F/cm^3)]$ を示し、破線は内部抵抗値 $[R_{int.}(\)]$ を示している。また、グラフ中の「矢印」は測定順序を示している。

40

【図3】本発明の電気二重層キャパシタの印加電圧に対する放電エネルギー密度の関係を示したグラフであり、図中、「i121」は非多孔性炭と液体電解質とを組み合わせた場合、「i423」は非多孔性炭とアンモニウム塩の電解液とを組み合わせた場合である。また、「i412」は活性炭と液体電解質とを組み合わせた場合を示している。

【図4】溶媒の分子容とインターカレーション開始電圧との関係を示したグラフである。

【図5】本発明の電気二重層キャパシタにおいて、液体電解質(EMI・BF₄)を単独で用いた場合の初期充電(1サイクル目)の充・放電特性を示したものである。図中、(

50

a) は印加電圧が 4.0 V の場合を示し、(b) は印加電圧が 3.75 V の場合について示した。

【図 6】本発明の電気二重層キャパシタにおいて、電解液として液体電解質 (EMI・BF₄) と有機溶媒とを体積比 1:1 で混合した電解質溶液を用いて、初期充電 (1 サイクル目) の充・放電特性を示したグラフであり、設定電圧が 4.0 V の場合である。図中、(a) は有機溶媒が炭酸プロピレン (PC) の場合、(b) は有機溶媒が γ-ブチルラクトン (GBL) の場合、(c) は有機溶媒が炭酸エチレン (EC) の場合をそれぞれ示している。

【図 7】本発明の電気二重層キャパシタにおいて、電解液として液体電解質 (EMI・BF₄) と有機溶媒とを体積比 1:1 で混合した電解質溶液を用いて、初期充電 (1 サイクル目) の充・放電特性を示したグラフであり、設定電圧が 3.5 V の場合である。図中、(a) は有機溶媒が炭酸プロピレン (PC) の場合、(b) は有機溶媒がアセトニトリル (AN) の場合をそれぞれ示している。

10

【図 8】本発明の電気二重層キャパシタの膨張圧を測定したチャートである。図中 A は、液体電解質 (EMI・BF₄) を単独で用い、3.75 V の電圧設定で初期充電を行い、その後設定電圧 3.3 V で繰り返し充・放電を繰り返した場合のものであり、B は液体電解質 (EMI・BF₄) を単独で用い、3.3 V の設定電圧で繰り返し充・放電を繰り返した場合である。また、C は電解液として、Et₃MeN・BF₄ の溶液を用い、3.3 V の設定電圧で繰り返し充・放電を繰り返した場合をそれぞれ示している。

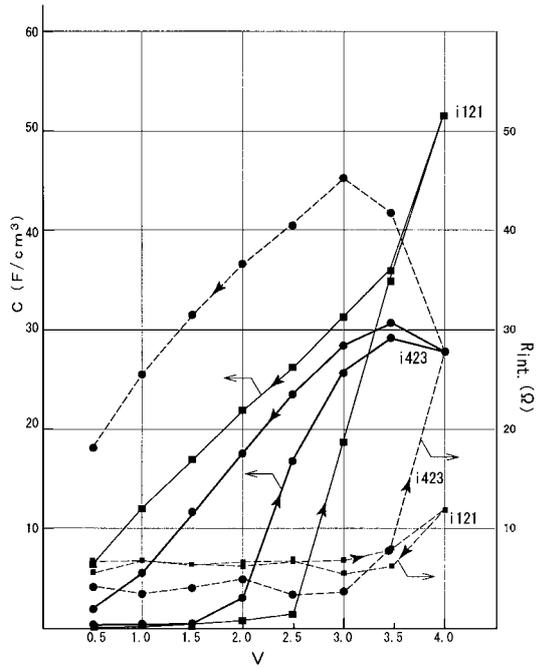
【図 9】図 8 に示した膨張圧の測定に用いたもので、電極方向の体積を規制し、発生する圧力をモニターできる治具の概要を示す図である。

20

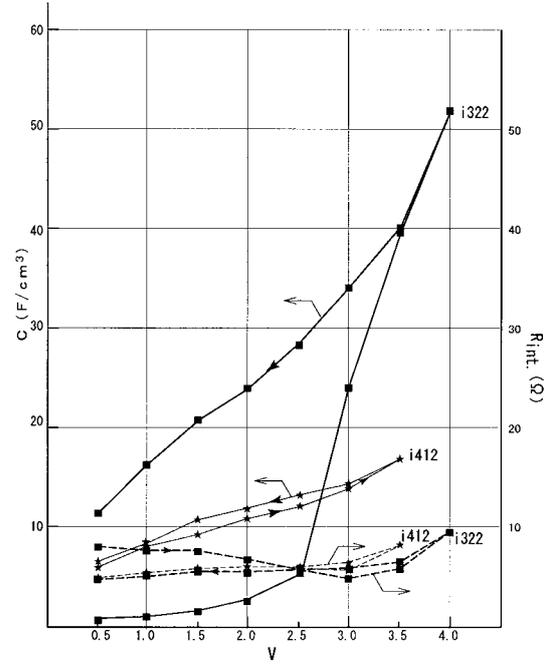
【図 10】本発明の電気二重層キャパシタの 50 における印加電圧に対する静電容量特性を示したグラフであり、グラフ中の「矢印」は測定順序を示している。

【図 11】本発明の電気二重層キャパシタのサイクル特性結果を示すグラフであり、図中 (A) は印加電圧を 4.0 V とした場合であり、(B) は印加電圧を 3.5 V とした場合についてそれぞれ示してある。

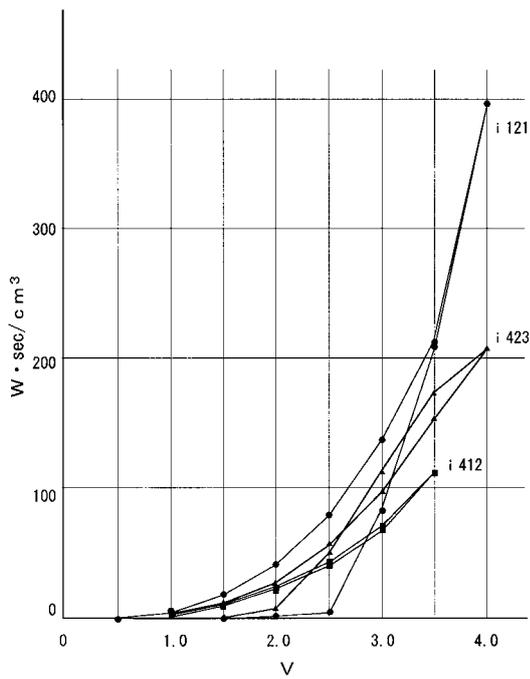
【 図 1 】



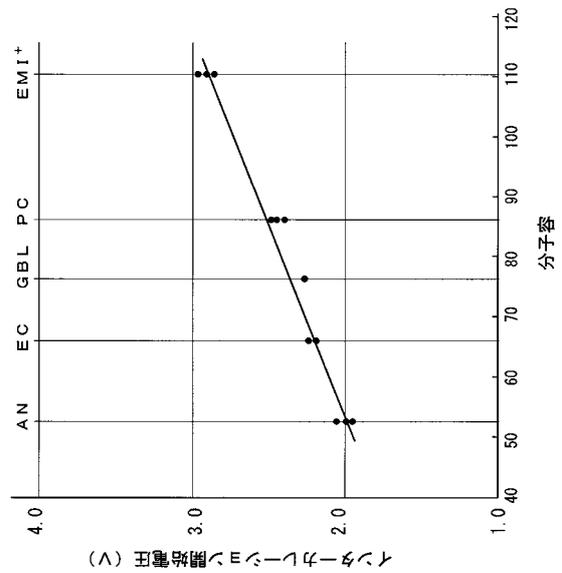
【 図 2 】



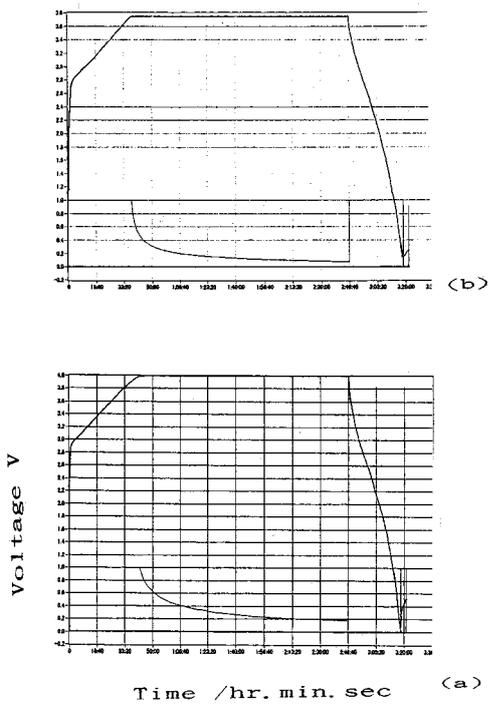
【 図 3 】



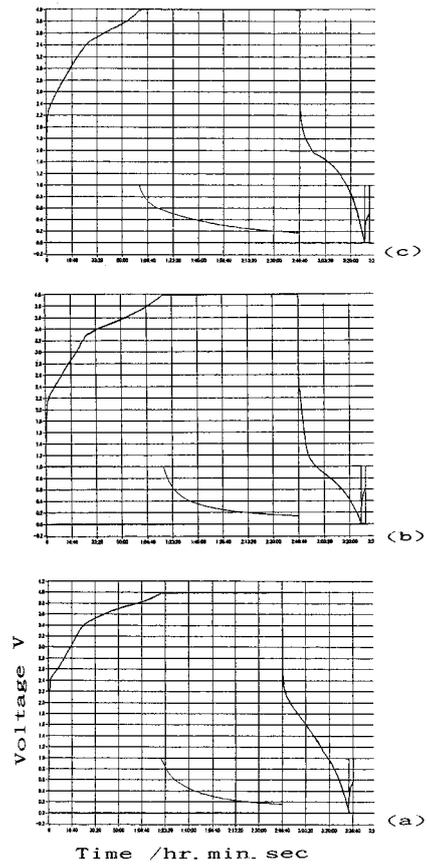
【 図 4 】



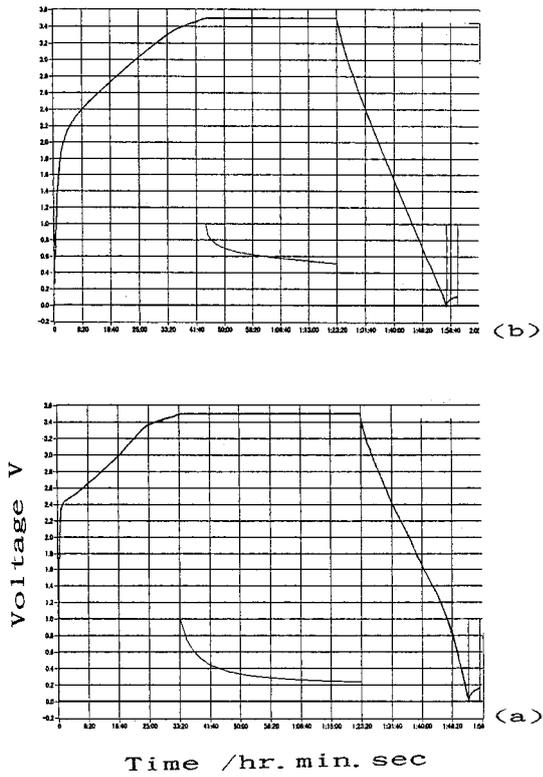
【 図 5 】



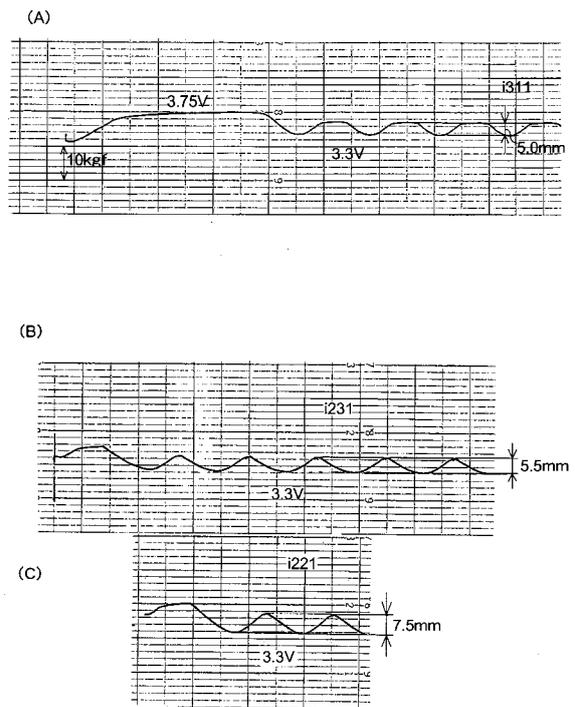
【 図 6 】



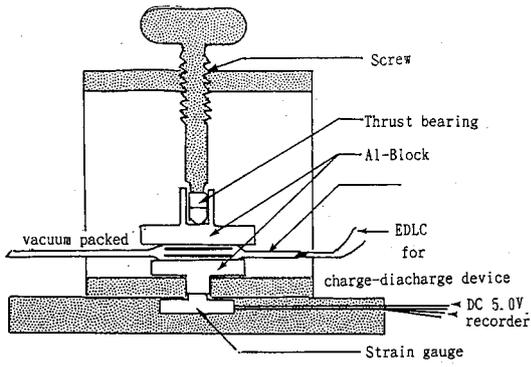
【 図 7 】



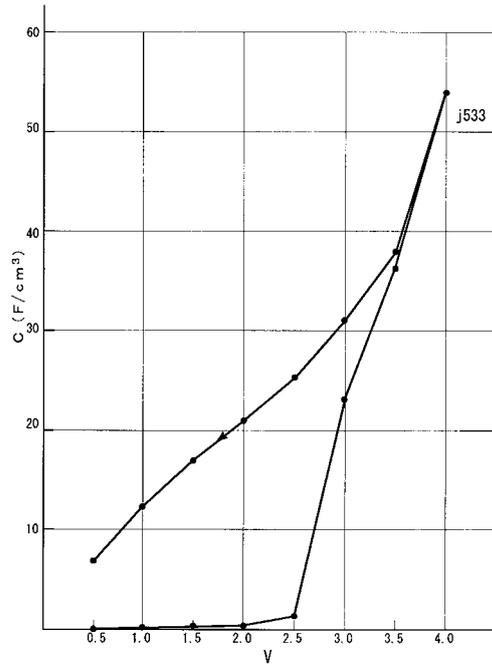
【 図 8 】



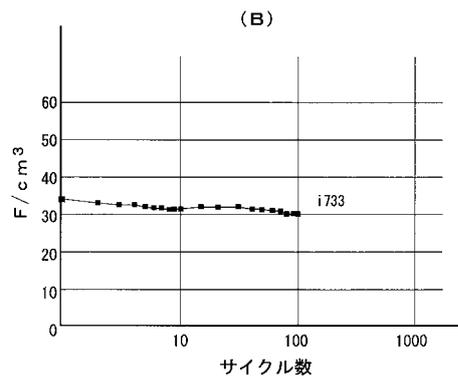
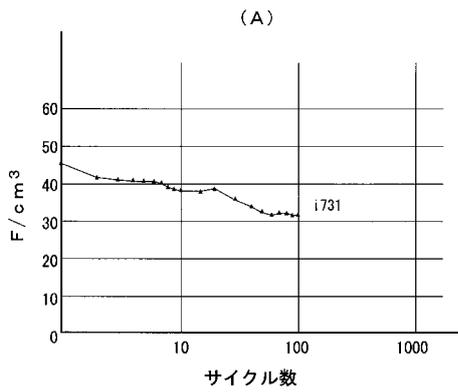
【 図 9 】



【 図 10 】



【 図 11 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100098327
弁理士 高松 俊雄
- (72)発明者 竹内 誠
東京都昭島市武蔵野三丁目1番2号 日本電子株式会社内
- (72)発明者 最上 明矩
東京都昭島市武蔵野三丁目1番2号 日本電子株式会社内
- (72)発明者 小池 克巳
東京都昭島市武蔵野三丁目1番2号 日本電子株式会社内