

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年11月17日(17.11.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/142048 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 9/058 (2006.01) H01G 9/038 (2006.01)
C01B 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/068580
- (22) 国際出願日: 2010年10月21日(21.10.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-111962 2010年5月14日(14.05.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人群馬大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION GUNMA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒3718510 群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地 Gunma (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 白石 壮志 (SHIRAIISHI, Soshi) [JP/JP]; 〒3768515 群馬県桐生市天神町一丁目5番1号 国立大学法人群馬大学内 Gunma (JP). 安島 大輔 (AJIMA, Daisuke)

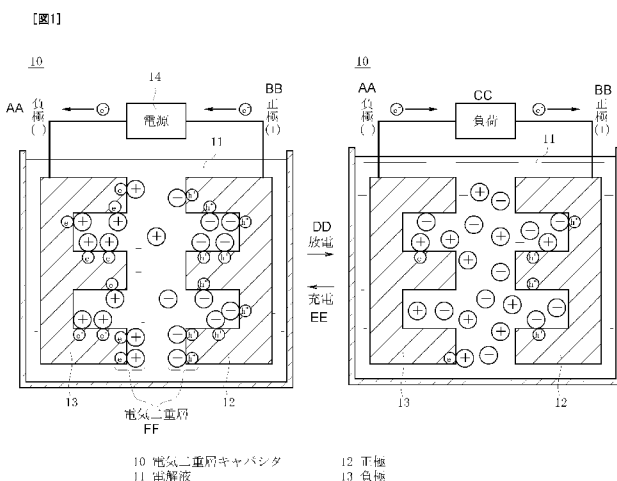
[JP/JP]; 〒3768515 群馬県桐生市天神町一丁目5番1号 国立大学法人群馬大学内 Gunma (JP). 萩原 理加 (HAGIWARA, Rika) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 国立大学法人京都大学大学院 エネルギー科学研究科内 Kyoto (JP).

- (74) 代理人: 須田 正義 (SUDA, Masayoshi); 〒1700013 東京都豊島区東池袋一丁目21番11号 オーク池袋ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: CARBON MATERIAL FOR ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR USING THE MATERIAL

(54) 発明の名称: 電気二重層キャパシタ用炭素材料及びその製造方法並びに該材料を用いた電気二重層キャパシタ



- AA NEGATIVE ELECTRODE
- 14 POWER SUPPLY
- BB POSITIVE ELECTRODE
- CC LOAD
- DD DISCHARGING
- EE CHARGING
- FF ELECTRIC DOUBLE LAYER
- 10 ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR
- 11 ELECTROLYTE SOLUTION
- 12 POSITIVE ELECTRODE
- 13 NEGATIVE ELECTRODE

(57) Abstract: Disclosed are: a carbon material for an electric double layer capacitor, which is capable of providing large capacity by high-voltage charging; a method for producing the carbon material; and an electric double layer capacitor using the carbon material. Also disclosed are: a carbon material for an electric double layer capacitor, which is capable of improving the electric double layer capacity in high-voltage charging; a method for producing the carbon material; and an electric double layer capacitor using the carbon material. Specifically disclosed is a carbon material for an electric double layer capacitor, which is characterized in that: the interplanar spacing (d_{002}) of carbon hexagonal network planes as determined by X-ray diffraction is 0.355-0.370 nm; the crystallite size (Lc) of the network planes in the lamination direction is 1-2 nm; and the electrode bulk density is 0.8-0.9 g/cm³. Also specifically disclosed is an electric double layer capacitor comprising a polarizable electrode immersed in an electrolyte solution, which is characterized in that the polarizable electrode is formed using the above-described carbon material.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2011/142048 A1



MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

高電圧充電によって大きな容量を発現し得る、電気二重層キャパシタ用炭素材料及びその製造方法並びに該材料を用いた電気二重層キャパシタを提供する。高電圧充電における電気二重層容量を向上し得る電気二重層キャパシタ用炭素材料及びその製造方法並びに該材料を用いた電気二重層キャパシタを提供する。本発明の電気二重層キャパシタ用炭素材料は、X線回折において測定される炭素六角網面の積層間隔 d_{002} が $0.355 \text{ nm} \sim 0.370 \text{ nm}$ であり、網面の積層方向の結晶子サイズ L_c が $1 \text{ nm} \sim 2 \text{ nm}$ であり、電極嵩密度が $0.8 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする。また、電解液中に分極性電極が浸されてなる電気二重層キャパシタにおいて、分極性電極が上記本発明の炭素材料を用いて形成されたことを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

電気二重層キャパシタ用炭素材料及びその製造方法並びに該材料を用いた
電気二重層キャパシタ

技術分野

[0001] 本発明は、高電圧充電によって大きな容量を発現し得る電気二重層キャパシタ用炭素材料及びその製造方法並びに該材料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] 電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor) は、活性炭などの多孔質炭素電極内の細孔に形成されるイオンの吸着層、即ち電気二重層に電荷を蓄える蓄電器 (コンデンサ) である。

[0003] 図 1 に示すように、電気二重層キャパシタ 10 は、電解液 11 に浸漬した二枚の活性炭電極 12, 13 間に電源 14 を繋いで電圧を印加することで充電される。充電時は電解質イオンが電極表面に吸着する。具体的には、正極 12 では正孔 (h^+) に電解液 11 中の陰イオン ($-$) が、負極 13 では電子 (e^-) に電解液 11 中の陽イオン ($+$) がそれぞれ引きつけられ、正孔 (h^+) と陰イオン ($-$) とは、また電子 (e^-) と陽イオン ($+$) とはおおよそ数 Å という極小の距離をおいて配向し電気二重層を形成する。この状態は電源が外されても維持され、化学反応を利用することなく蓄電状態を維持する。放電時には吸着していた陽イオン並びに陰イオンがそれぞれの電極から脱離する。具体的には、電子 (e^-) が正極 12 に戻り、それにつれて正孔 (h^+) がなくなっていく、これに伴い、陽イオン、陰イオンが電解液中に再び拡散する。このように、充放電の全過程にわたって、キャパシタ材料には何の変化も伴わないため、化学反応による発熱や劣化がなく、長寿命を保つことができる。

[0004] 電気二重層キャパシタは、一般的に二次電池に比べて (1) 高速での充放電が

可能、(2)充放電サイクルの可逆性が高い、(3)サイクル寿命が長い、(4)電極や電解質に重金属を用いていないので環境に優しい、といった特徴を有する。これらの特徴は、電気二重層キャパシタが重金属を用いておらず、またイオンの物理的吸脱着によって作動し、化学種の電子移動反応を伴わないことに由来する。電気二重層キャパシタはこのような特徴を生かして既にメモリーバックアップ用電源などとして実用化されている。最近では、鉄道車両に搭載した電力貯蔵システムやハイブリッド車の補助電源などの新たな用途の開拓を目指した研究開発が進んでおり、注目されている。

[0005] しかしながら、現状での電気二重層キャパシタは二次電池等に比べてエネルギー密度が低い問題点があり、また、過酷な環境下での充放電サイクルにおける信頼性が低いといった問題もあった。従って、上記新たな用途を開拓するためには、電気二重層キャパシタのエネルギー密度の改善と信頼性の向上が必要であり、電極材の高容量化並びに過酷環境下での容量安定性が求められている。重量比容量、体積比容量、面積比容量などの二重層容量は活性炭電極の細孔構造、結晶構造、化学組成などのナノ構造に依存するため、キャパシタに適した電極材を設計する必要があった。

[0006] 上記課題を解決するための研究として、フッ素系樹脂を出発原料に用い、このフッ素系樹脂をガス化させたアルカリ金属と反応させて脱フッ素化し、反応生成物を酸処理して副生成物を取除くことで炭素前駆体を製造し、得られた炭素前駆体を熱処理することで、均一な微細孔径を有する多孔質炭素材料を製造する方法が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2001-278607号公報（請求項1～3、段落[0009]～[0013]）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上記特許文献 1 に開示された多孔質炭素材料では、電極嵩密度が低いため未だ体積比容量が不十分であり、低いエネルギー密度の改善が充分になされているとはいえなかった。

[0009] 本発明の目的は、高電圧充電によって大きな容量を発現し得る、電気二重層キャパシタ用炭素材料及びその製造方法並びに該材料を用いた電気二重層キャパシタを提供することにある。

[0010] 本発明の別の目的は、高電圧充電における電気二重層容量を向上し得る電気二重層キャパシタ用炭素材料及びその製造方法並びに該材料を用いた電気二重層キャパシタを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の第 1 の観点は、X線回折において測定される炭素六角網面の積層間隔 d_{002} が $0.355 \text{ nm} \sim 0.370 \text{ nm}$ であり、網面の積層方向の結晶子サイズ L_c が $1 \text{ nm} \sim 2 \text{ nm}$ であり、電極嵩密度が $0.8 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする電気二重層キャパシタ用炭素材料である。

[0012] 本発明の第 2 の観点は、ナフタレンの有機溶媒溶液にアルカリ金属片を添加して溶液中にアルカリ金属-ナフタレン電荷移動錯体を生じさせる工程と、アルカリ金属-ナフタレン電荷移動錯体を生じさせた溶液にフッ化黒鉛粉末を加えることにより脱フッ素化反応を生じさせ、フッ化黒鉛粉末の脱フッ素化反応を進行させる工程とを含むことを特徴とする電気二重層キャパシタ用炭素材料の製造方法である。

[0013] 本発明の第 3 の観点は、電解液中に分極性電極が浸されてなる電気二重層キャパシタにおいて、上記分極性電極が第 1 の観点に基づく炭素材料又は第 2 の観点に基づく方法により製造された炭素材料を用いて形成されたことを特徴とする。

[0014] 本発明の第 4 の観点は、第 3 の観点に基づく発明であって、更に電解液としてイオン液体を用いることを特徴とする。

発明の効果

[0015] 本発明の電気二重層キャパシタ用炭素材料は、X線回折において測定され

る炭素六角網面の積層間隔 d_{002} が $0.355\text{ nm}\sim 0.370\text{ nm}$ であり、網面の積層方向の結晶子サイズ L_c が $1\text{ nm}\sim 2\text{ nm}$ であり、電極嵩密度が $0.8\sim 0.9\text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする。上記炭素材料（defluorinated Graphite Fluoride：以下、dfGFという。）を用いることで、高電圧充電によって大きな容量を発現させた電気二重層キャパシタを製造することができる。

図面の簡単な説明

- [0016] [図1]一般的な電気二重層キャパシタの充放電を示す原理図である。
- [図2]フッ化黒鉛 $((\text{CF})_n)$ の結晶構造を示す図である。
- [図3]本発明の炭素材料dfGFの結晶構造を示す図である。
- [図4]比較試験1のフッ化黒鉛と炭素材料dfGFのX線回折パターンを示す図である。
- [図5]比較試験1の炭素材料dfGFのSEM像を示す図である。
- [図6]比較試験1の炭素材料dfGFのTEM像を示す図である。
- [図7]比較試験2の容量の測定電位領域依存性を示す図である。
- [図8]比較試験3の定電流・充放電サイクル特性を示す図である。
- [図9]比較試験4の比較例1の炭素材料ACを用いたキャパシタの初期容量の充電電圧依存性を示す図である。
- [図10]比較試験4の実施例1の炭素材料dfGFを用いたキャパシタの初期容量の充電電圧依存性を示す図である。
- [図11]比較試験5の実施例1の炭素材料dfGF及び比較例1の炭素材料ACを用いたエネルギー密度と出力密度の相関を示す図である。
- [図12]比較試験5の実施例1の炭素材料dfGF及び比較例1の炭素材料ACを用いたエネルギー密度と出力密度の相関を示す図である。

発明を実施するための形態

- [0017] 次に本発明を実施するための形態を図面に基づいて説明する。
- [0018] 本発明の電気二重層キャパシタ用炭素材料は、アルカリ金属－ナフタレン電荷移動錯体を用いてフッ素化黒鉛を脱フッ素化することにより作製され、

X線回折において測定される炭素六角網面の積層間隔 d_{002} が $0.355\text{ nm} \sim 0.370\text{ nm}$ であり、網面の積層方向の結晶子サイズ L_c が $1\text{ nm} \sim 2\text{ nm}$ であり、電極嵩密度が $0.8 \sim 0.9\text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする。本発明の炭素材料を用いることで、高電圧充電によって大きな容量を発現させた電気二重層キャパシタを製造することができる。

[0019] 炭素六角網面の積層間隔 d_{002} を上記範囲に規定したのは、下限値未満では電解質イオンがインターカレーションしにくくなり、結果として、容量を高くすることが困難になるからであり、上限値を越える材料の製造が現状困難だからである。また、網面の積層方向の結晶子サイズ L_c を上記範囲に規定したのは、 L_c が大きすぎると、電解質イオンがインターカレーションしにくくなり、結果として、容量を高くすることが困難になるからであり、 L_c が小さすぎると、結果的に結晶子間の空隙、つまり細孔が大きくなるので、電極嵩密度が低下してしまうからである。また、電極嵩密度を上記範囲に規定したのは、 0.8 g/cm^3 未満では低すぎて、体積比容量が小さくなってしまい、 0.9 g/cm^3 を越えると、密度が高いために電解液が含浸できる空隙が減少してしまうためである。なお、体積比容量 (F/cm^3) とは、実測される重量比容量 (F/g) \times 電極嵩密度 (g/cm^3) により求められる値である。そして、体積比容量 \times 充電電圧の二乗 $\div 2$ から体積エネルギー密度が得られる。この体積エネルギー密度は、実用的なキャパシタに最も重要な特性である。

[0020] なお、結晶子サイズ L_c はX線回折プロファイルの002回折線のピーク半値幅から、シェラーの式を用いることで求められる。また、電極嵩密度は先ず、マイクロメーターで電極の厚みを測り取り、この厚みに、電極面積を乗じることで、電極体積を算出する。次に、電極の重量を測り、その重量を電極体積で除することで求められる。

[0021] 次に、本発明の電気二重層キャパシタ用炭素材料の製造方法を説明する。

[0022] 出発原料としてフッ化黒鉛粉末を使用する。フッ化黒鉛 ($(CF)_n$) は、黒鉛を高温でフッ素と反応させた黒鉛の炭素六角網面の両側にフッ素原子が共

有結合した層状化合物であり（図2）、一般的にはフッ化黒鉛リチウム電池の正極や潤滑剤に用いられている物質である。一方で、ナフタレンの有機溶媒溶液を用意する。有機溶媒としては、環状、鎖状を問わず、エーテル系溶媒を使用することが好ましい。具体的には、ジメトキシエタンやテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、2,5-ジメチルテトラヒドロフラン、ジエトキシエタン、ジエチルエーテルなどが挙げられる。このうち、アルカリ金属-ナフタレンの錯体の安定性の理由からジメトキシエタンが好ましい。

[0023] そして、このナフタレンの有機溶媒溶液にアルカリ金属片を適当量添加して溶液中にアルカリ金属とナフタレンとの錯体を生じさせる。アルカリ金属片としてはリチウム金属、ナトリウム金属、カリウム金属、ルビジウム金属、セシウム金属が挙げられる。このうち、調製のハンドリングの点から考慮するとリチウム金属が好ましい。それは、ナトリウム金属やカリウム金属、ルビジウム金属、セシウム金属は、水分や酸素と直ちに反応してしまうため、リチウム金属に比べると管理が大変であること、万が一未反応の金属が大気や水に接触したときの危険性が高いためである。

[0024] 以下、アルカリ金属片としてリチウム金属を用いた例で説明する。ナフタレンの有機溶媒溶液にリチウム金属片を適当量添加して溶液中に生じさせたリチウムとナフタレンとの電荷移動錯体は濃緑色であるので、錯体生成を目視で確認できる。その後、この溶液に白色を呈するフッ化黒鉛粉末を加えて、室温下で放置する。その間、リチウム-ナフタレン電荷移動錯体によってフッ化黒鉛の脱フッ素化が進行する。フッ化黒鉛の脱フッ素化反応を次の式（1）に示す。

[0025] $(CF)_n + n[(C_{10}H_8)^-Li^+] \rightarrow C_n + nLiF + nC_{10}H_8 \dots\dots (1)$

溶液中にリチウム金属が過剰に存在していれば、脱フッ素化反応によってリチウム金属を失ったナフタレンは再び電荷移動錯体を形成するので、脱フッ素化し尽くすまで上記式（1）の反応は継続する。従って、実験中に溶液を観察し、リチウム金属がなくなっているようであればリチウム金属の薄片

を追加して反応を継続させればよい。そのため、溶液に添加するリチウム金属は、必要な量を必ずしも秤量する必要はない。

[0026] 脱フッ素化反応を終えた後は、溶液中の未反応のリチウムナフタレン電荷移動錯体をメタノールで除去し、脱フッ素化物中に副生成物として存在するフッ化リチウムを希塩酸で除去し、更に、真空乾燥することでフッ化黒鉛が脱フッ素化されて得られた黒色を呈する炭素材料 d f G F が得られる。図 3 に本発明の炭素材料 d f G F の結晶構造を示す。

[0027] 本発明の電気二重層キャパシタは、電解液中に分極性電極が浸されてなる電気二重層キャパシタの改良であり、分極性電極が前述した本発明の炭素材料を用いて形成されたことを特徴とする。アルカリ金属ナフタレン電荷移動錯体を用いてフッ素化黒鉛を脱フッ素化することにより作製され、X線回折において測定される炭素六角網面の積層間隔 d_{002} が $0.355\text{ nm} \sim 0.370\text{ nm}$ であり、網面の積層方向の結晶子サイズ L_c が $1\text{ nm} \sim 2\text{ nm}$ であり、電極嵩密度が $0.8 \sim 0.9\text{ g/cm}^3$ である本発明の炭素材料を用いて分極性電極を形成した電気二重層キャパシタは、従来の活性炭などの多孔質炭素電極を用いたキャパシタに比べて高電圧充電によって大きな容量を発現させることができる。

[0028] 本発明の電気二重層キャパシタは、集電極と分極性電極とセパレータを、集電極—分極性電極—セパレータ—分極性電極—集電極の順に重ね、電解液を含浸した構造を有する。この構造を基本単位とし、単位電気二重層キャパシタを多数積層し、電氣的に接続して積層体を形成し、その電気容量が高められ、実用に供される。分極性電極を形成するには本発明の炭素材料に導電性補助剤、バインダを所定の割合で添加し、混練した後に、任意の形状に成形することが好適である。導電補助剤としてはカーボンブラックが挙げられる。バインダとしては P T F E (ポリテトラフルオロエチレン) が挙げられる。本発明の電気二重層キャパシタでは、集電極、セパレータ等は従来より知られている既存の材料を適用することが可能である。

[0029] また、電解液としてイオン液体を用いることで高電圧充電において更なる

高容量が得られる。イオン液体とは、室温で液体状態を示すカチオンとアニオンから構成されている溶融塩である。イオン液体は、二重層を形成に寄与するイオンの数が多いため、高い容量の発現が期待できる物質である。また、イオン液体は、難燃性であること、不揮発性（+400°Cでも物性変化が少ない）であること、耐電圧（電気分解し難い）であること、キャリア密度が増加するなど、電気二重層キャパシタの電解液として様々な利点を有する。使用可能なイオン液体としては、EMImPF₆、EMImCF₃SO₃、EMIm(CH₃SO₂)₂N、EMImBF₄、DEMEBF₄（N,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウムBF₄）などが挙げられる。

実施例

[0030] 次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

[0031] <実施例1>

先ず、0.2モル濃度のナフタレンのジメトキシエタン溶液を調製し、この溶液にリチウム金属片を適量添加することで、溶液中にリチウム-ナフタレン電荷移動錯体を発生させた。次に、出発原料としてフッ化黒鉛粉末を用意し、リチウム-ナフタレン電荷移動錯体を発生させた溶液にフッ化黒鉛粉末を加えて、室温下で二週間適宜攪拌し、フッ化黒鉛の脱フッ素化を進行させた。脱フッ素化後は、溶液中の未反応のリチウム-ナフタレン電荷移動錯体をメタノールで除去し、脱フッ素化物中に副生成物として存在するフッ化リチウムを希塩酸で除去し、更に、真空乾燥することで黒色を呈する生成物を得た。収率はフッ化黒鉛の組成から予想される理論収率（約39%）にほぼ一致した。これを実施例1の炭素材料dfGFとした。

[0032] <参考例1>

実施例1と同様にして炭素材料dfGFを作製し、この炭素材料dfGFに対して窒素雰囲気下で500°C、1時間保持する熱処理を施した。得られた生成物を参考例1の炭素材料dfGF-500HTとした。

[0033] <参考例2>

実施例 1 と同様にして炭素材料 d f G F を作製し、この炭素材料 d f G F に対して窒素雰囲気下で 1 0 0 0 °C、1 時間保持する熱処理を施した。得られた生成物を参考例 2 の炭素材料 d f G F - 1 0 0 0 H T とした。

[0034] < 参考例 3 >

実施例 1 と同様にして炭素材料 d f G F を作製し、この炭素材料 d f G F に対して窒素雰囲気下で 2 0 0 0 °C、1 時間保持する熱処理を施した。得られた生成物を参考例 3 の炭素材料 d f G F - 2 0 0 0 H T とした。

[0035] < 比較例 1 >

フェノール樹脂系水蒸気賦活炭 (A C : activated carbon) を用意し、このフェノール樹脂系水蒸気賦活炭をそのまま電気二重層キャパシタ用炭素材料として用いた。これを比較例 1 の炭素材料 A C とした。

[0036] < 比較例 2 >

出発原料として P T F E を用いた以外は実施例 1 と同様にして脱フッ素化し、脱フッ素化後は、溶液中の未反応のリチウム-ナフタレン電荷移動錯体をメタノールで除去し、脱フッ素化物中に副生成物として存在するフッ化リチウムを希塩酸で除去し、更に、真空乾燥することで黒色を呈する生成物を得た。得られた生成物を比較例 2 の炭素材料 d f P T F E とした。

[0037] < 比較試験 1 >

実施例 1、参考例 1 ~ 3 及び比較例 1、2 で得られた炭素材料の物性を測定した。その結果を以下の表 1 に示す。

[0038] ・ B E T 比表面積

実施例 1、参考例 1 ~ 3 及び比較例 1、2 で得られた炭素材料について、7 7 K における窒素吸脱着測定をそれぞれ行い、得られた吸着等温線から B E T 比表面積を算出した。

[0039] ・ メソ孔容積、ミクロ孔容積及び平均ミクロ孔幅

実施例 1 及び比較例 1、2 で得られた炭素材料について、D R 法からメソ孔容積、ミクロ孔容積及び平均ミクロ孔幅を求めた。なお、ここでいうミクロ孔とは 2 n m 未満、メソ孔とは 2 ~ 5 0 n m の範囲をいう。

[0040] ・ 面間隔 d_{002}

実施例 1、参考例 1～3 及び比較例 1 で得られた炭素材料の結晶構造を評価するために X 線回折測定を行った。X 線源には $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、走査速度 $1^\circ/\text{min}$ 、測定範囲 $5\sim 90^\circ$ で測定した。実施例 1 の出発原料であるフッ化黒鉛 ($(\text{CF})_n$) の X 線回折パターン及び実施例 1 の炭素材料 d f G F の X 線回折パターンを図 4 に示す。

[0041] ・ 網面の積層方向の結晶子サイズ L_c

上記測定した実施例 1、参考例 1～3 及び比較例 1、2 で得られた炭素材料における X 線回折プロファイルの 002 回折線のピーク半値幅から、シェラーの式を用いることにより算出した。

[0042] ・ 電流嵩密度

実施例 1 及び比較例 1 で得られた炭素材料を用い、以下の比較試験 2 に示す分極性電極の方法と同様の方法にて直径 13 mm、厚さ 0.5 mm のディスク状の電極を形成し、マイクロメーターで電極の厚みを測り取り、この厚みに、電極面積を乗じることで、電極体積を算出した。次に、電極の重量を測り、その重量を電極体積で除することにより電流嵩密度を求めた。

[0043] ・ 電子顕微鏡

実施例 1 で得られた炭素材料 d f G F について、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope、以下、SEM という。) 及び透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope、以下、TEM という。) によりそれぞれ測定し、SEM 像及び TEM 像を得た。図 5 及び図 6 にそれぞれ示す。

[0044]

[表1]

試料	熱処理温度 [°C]	BET比表面積 [m ² /g]	メソ孔容積 [ml/g]	マイクロ孔容積 [ml/g]	平均マイクロ孔幅 [nm]	面間隔 d _{CO2} [nm]	結晶子サイズ L _c [nm]	電極嵩密度 [g/cm ³]	
実施例 1	dfGF	—	230	0.09	0.09	1.01	0.367	1.3	0.87
参考例 1	dfGF-500HT	500	44	—	—	—	0.351	2.0	0.84
参考例 2	dfGF-1000HT	1000	27	—	—	—	0.345	2.2	0.62
参考例 3	dfGF-2000HT	2000	11	—	—	—	0.344	14	—
比較例 1	AC	—	2100	0.39	0.85	1.06	0.39	0.82	0.54
比較例 2	dfPTFE	—	1870	0.80	0.75	1.31	0.35	0.69	—

図4から明らかなように、フッ化黒鉛 ((CF)_n) 中の炭素網面は、脱フッ素化とその後のLiF除去によってその面間隔を減少させることが判る。但し、その面間隔は約0.37nmと、黒鉛の面間隔(0.3355nm)と比較してかなり広い間隔となっていた。このような広い面間隔の炭素材料はあまり例がない。

[0045] 図5のSEM像及び図6のTEM像から明らかなように、実施例1の炭素材料dfGFには層状構造が認められた。これは出発原料であるフッ化黒鉛((CF)_n)が有する層状構造の履歴によるものと考えられる。

[0046] 表1から明らかなように、比較例1の炭素材料ACはマイクロ孔が発達した典型的な活性炭であるのに対して、実施例1の炭素材料dfGFはBET比表面積が230m²/gと低く、マイクロ孔はさほど発達していない結果が得られた。実施例1の炭素材料dfGFの結晶子サイズL_cは、比較例1の炭素材料ACよりも大きく、結晶性がよいことが確認された。実施例1の炭素材料dfGFの電極嵩密度は、比較例1の炭素材料ACよりも大きいことが確認された。

[0047] また、出発原料をPTFEに変更して製造した比較例2の炭素材料dfPTFEはマイクロ孔並びにメソ孔が高度に発達しており、脱フッ素化物の細孔構造は出発原料に強く依存することが明らかになった。比較例2の炭素材料dfPTFEの結晶子サイズL_cは比較例1の炭素材料ACよりも小さく、

同様な製造法によって得られた実施例 1 の炭素材料 d f G F とは異なる結果となった。

[0048] また、実施例 1 及び参考例 1～3 の結果から、d f G F を熱処理すると、その熱処理温度に応じて B E T 比表面積が減少する結果となった。これは熱処理によって細孔が閉塞したためと考えられる。また熱処理によって、その熱処理温度に応じて面間隔が狭まる結果が得られた。この結果から d f G F の広い面間隔は熱的安定性が低いと推察される。また、結晶子サイズ L c は、その熱処理温度に応じて大きくなる結果が得られた。

[0049] <比較試験 2>

実施例 1、参考例 1、2 及び比較例 1 でそれぞれ得られた炭素材料を用い、以下のようにして、電気二重層キャパシタに使用する分極性電極を形成した。まず、導電性補助剤としてアセチレンブラックを、バインダとして P T F E 系粘結材をそれぞれ用意し、30 mg の炭素材料にアセチレンブラック及び P T F E 系粘結材を添加し混練した。混合割合は炭素材料が 80 質量%、アセチレンブラックが 10 質量%、P T F E 系粘結材が 10 質量%となるように配合を調整した。この混練物を所定の型に詰め、約 6 MP a で加圧して直径 13 mm のディスク状に成形した。この成形体を分極性電極とした。次に、集電体としてメッシュ状の A l 板を用意し、このメッシュ状 A l 板に分極性電極を重ねて約 1 MP a で加圧することにより、分極性電極と集電体とを一体化させた。

[0050] そしてこの分極性電極を三極式セルに組み込み、定電流法にて所定の電位範囲でのキャパシタ特性を評価した。電流密度は 40 mA / g にて測定を行い、測定電圧範囲を 2～4 V、1.75～4.25 V、1.5～4.5 V、1.25～4.75 V とした。なお、電解液には、0.5 M 濃度の $(C_2H_5)_4 N B F_4$ を電解質塩として含むプロピレンカーボネート溶液 (T E A B F₄ / P C) を用いた。三極式セルを用いた定電流法によって評価した各電位領域での容量を図 7 に示す。

[0051] 図 7 から明らかなように、典型的なキャパシタ用活性炭である比較例 1 の

炭素材料 A C は、電位領域依存性を殆ど示さなかった。

[0052] 一方、実施例 1 の炭素材料 d f G F は電位範囲が広がるにつれて容量が増大し、広い電位領域になると、即ち高電流充電によって、比較例 1 の炭素材料 A C 以上の高い容量を示した。体積あたりの容量（体積比容量、例えば単位 F / c c など）は、一般的に電極材の比表面積と電極嵩密度に比例する。上記表 1 に示すように、比表面積が非常に小さい低多孔性炭素であるにもかかわらず、d f G F がこれだけ大きな容量を発現するのは、従来の電気二重層による蓄電機構では説明できない。また、参考例 1, 2 の熱処理した d f G F - 5 0 0 H T、d f G F - 1 0 0 0 H T の容量の電位領域依存性の結果から、d f G F は面間隔の減少とともに容量が低下する傾向が見られた。この結果から、大きな容量を発現するには、0. 3 5 5 n m 以上の面間隔が必要になるものと考えられる。

[0053] <比較試験 3>

実施例 1 及び比較例 1 でそれぞれ得られた炭素材料を用い、上記比較試験 2 と同様にして分極性電極を作製した。この分極性電極をアルミニウム製二極式セルに組み込み、定電流法による充放電サイクル試験を 7 0 ° C 下で行い、キャパシタ特性を評価した。電流密度は 8 0 m A / g にて測定を行い、測定電圧範囲は 0 ~ 3. 2 V とした。なお、電解液には、1. 0 M 濃度の (C ₂ H ₅) ₃ C H ₃ N B F ₄ を含むプロピレンカーボネート溶液 (T E M A B F ₄ / P C) を用いた。二極式セルを用いた定電流法によって評価した定電流・充放電サイクル試験の結果を図 8 に示す。

[0054] 図 8 から明らかなように、サイクル初期には上記比較試験及び評価 2 における三極式測定の結果と同様、実施例 1 の炭素材料 d f G F は比較例 1 の炭素材料 A C と比較して高い容量を示した。d f G F の細孔構造が未発達であるにも関わらず、このような高い容量を示すのは、高い電極嵩密度であること、そして網面の層間距離が広いことに起因した易黒鉛化性炭素系活性炭にしばしば見られる電気化学賦活（電解賦活とも呼ばれる。）と同様の機構によるものと推察される。

[0055] ここで、易黒鉛化性炭素とは、2800°Cのような高温熱処理によって、黒鉛構造が発達する炭素（例：メソフェーズピッチ、ポリ塩化ビニル由来の炭素）をいい、低表面積にも関わらず、大きな容量を発現することがあることが知られている。なお、難黒鉛化性炭素とは、2800°Cのような高温熱処理によって、黒鉛構造が発達しない炭素（例：フェノール樹脂系炭素、等方性ピッチ由来の炭素）をいい、高比表面積な活性炭ほど大きな容量が得られることが知られている。

[0056] 電気化学賦活とは、キャパシタの高電圧充電（ $\geq 3\text{ V}$ ）によって容量が急激に増加する現象のことであり、高電圧充電によって、電解質イオンが活性炭にインターカレーションし、レドックス容量が寄与するようになること、若しくはインサージョン、即ち、狭い細孔に細孔幅を押し広げる形で電解質イオンが吸着することで電解質イオンが吸脱着できる表面が増加し、その結果、容量が増加するといわれている。

[0057] <比較試験 4>

実施例 1 及び比較例 1 でそれぞれ得られた炭素材料を用い、上記比較試験 2 と同様にして分極性電極を作製した。この分極性電極をアルミニウム製二極式セルに組み込み、定電流法による充放電試験を 35°C 下で行い、キャパシタ特性を評価した。電流密度は 80 mA/g にて測定を行い、測定電圧範囲は 0 ~ 3.2 V とした。なお、電解液には、1.0 M 濃度の $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$ を含むプロピレンカーボネート溶液 (TEMABF₄/PC) 並びに、典型的なイオン液体である 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム BF₄ (EMImBF₄) を用いた。二極式セルを用いた定電流法によって評価した初期容量の充電電圧依存性試験の結果を図 9 及び図 10 に示す。

[0058] 図 9 から明らかなように、比較例 1 の炭素材料 AC では、3.5 V において、電解液にイオン液体を用いた例の容量が高くなったが、全体としては、容量の電圧依存性があるとはいえない結果となった。一方、図 10 から明らかなように、実施例 1 の炭素材料 dfGF では、電解液にイオン液体を用いた方が、容量の電圧依存性は顕著となり、充電電圧が高いほど大きな容量が

得られた。高電圧充電の条件で大きな容量が得られることは、キャパシタのエネルギー密度（＝容量×電圧の二乗÷2）が高いことを意味しており、電解液にイオン液体を用いた場合でも、実施例1の炭素材料d f G Fが、電極材料として好ましいことが確認された。

[0059] <比較試験5>

実施例1及び比較例1でそれぞれ得られた炭素材料を用い、上記比較試験2と同様にして分極性電極を作製した。この分極性電極をアルミニウム製二極式セルに組み込み、定電流充電並びに定電力放電による充放電試験を35℃下で行い、エネルギー密度と出力密度を求めた。充電上限電圧は3.5V、放電下限電圧は1.75Vとした。なお、電解液には、1.0M濃度の $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$ を含むプロピレンカーボネート溶液（TEMABF₄/PC）並びに、典型的なイオン液体である1-エチル-3-メチルイミダゾリウムBF₄（EMImBF₄）を用いた。二極式セルを用いた定電流法並びに定電力法によって求めたエネルギー密度と出力密度の相関（ラゴンプロット）を図11及び図12に示す。

[0060] 図11及び図12から明らかなように、実施例1の炭素材料d f G Fを用いた方が、比較例1の炭素材料ACに比べて高いエネルギー密度が得られる結果となった。また、図11及び図12を比較すると、電解液にイオン液体を用いた方が、実施例1の炭素材料d f G F及び比較例1の炭素材料ACともに、高いエネルギー密度が得られる結果となった。

産業上の利用可能性

[0061] 本発明の炭素材料は、電気二重層キャパシタ以外にも、リチウムイオンキャパシタの正極等に利用できる。

符号の説明

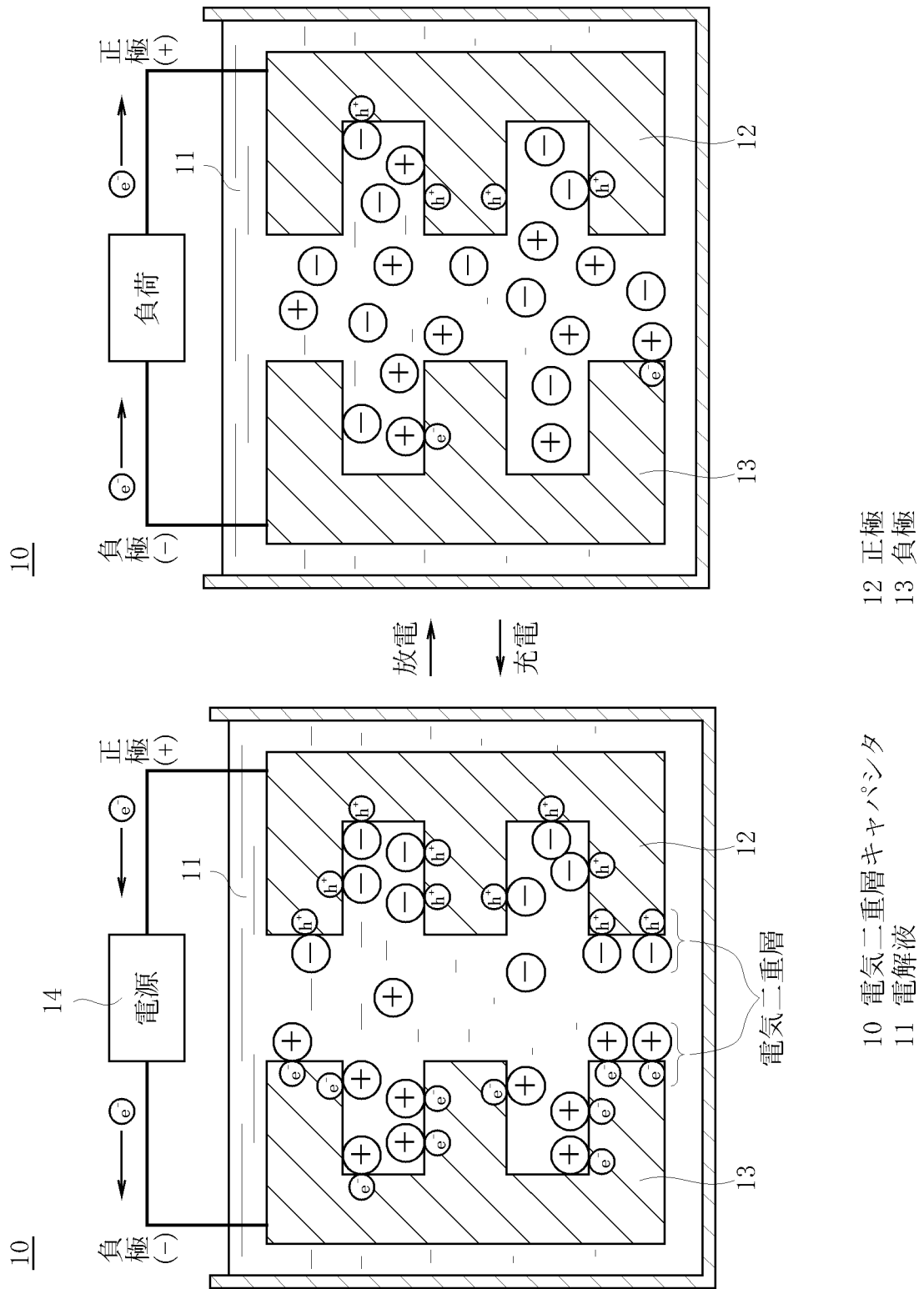
- [0062] 10 電気二重層キャパシタ
11 電解液
12 正極
13 負極

1 4 電源

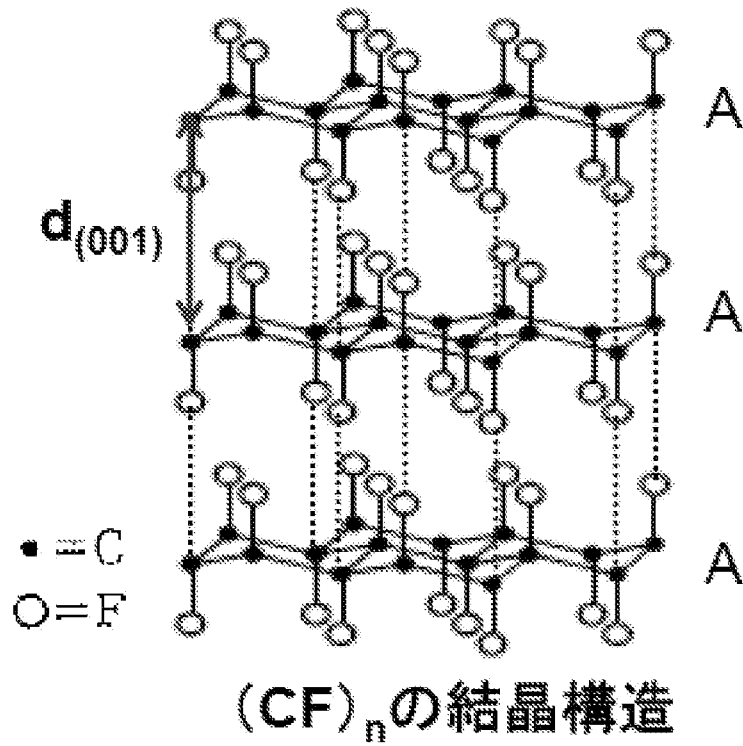
請求の範囲

- [請求項1] X線回折において測定される炭素六角網面の積層間隔 d_{002} が $0.355 \text{ nm} \sim 0.370 \text{ nm}$ であり、網面の積層方向の結晶子サイズ L_c が $1 \text{ nm} \sim 2 \text{ nm}$ であり、電極嵩密度が $0.8 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ である
ことを特徴とする電気二重層キャパシタ用炭素材料。
- [請求項2] ナフタレンの有機溶媒溶液にアルカリ金属片を添加して溶液中にアルカリ金属-ナフタレン電荷移動錯体を生じさせる工程と、
前記アルカリ金属-ナフタレン電荷移動錯体を生じさせた溶液にフッ化黒鉛粉末を加えることにより脱フッ素化反応を生じさせ、前記フッ化黒鉛粉末の脱フッ素化反応を進行させる工程と
を含むことを特徴とする電気二重層キャパシタ用炭素材料の製造方法。
- [請求項3] 電解液中に分極性電極が浸されてなる電気二重層キャパシタにおいて、
前記分極性電極が請求項1記載の炭素材料又は請求項2記載の方法により製造された炭素材料を用いて形成されたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。
- [請求項4] 電解液としてイオン液体を用いる請求項3記載の電気二重層キャパシタ。

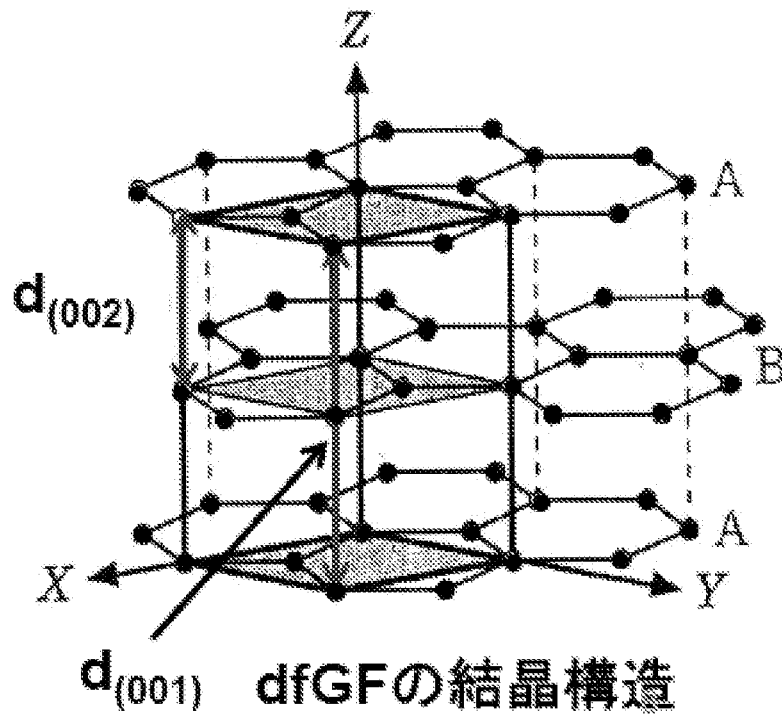
[図1]



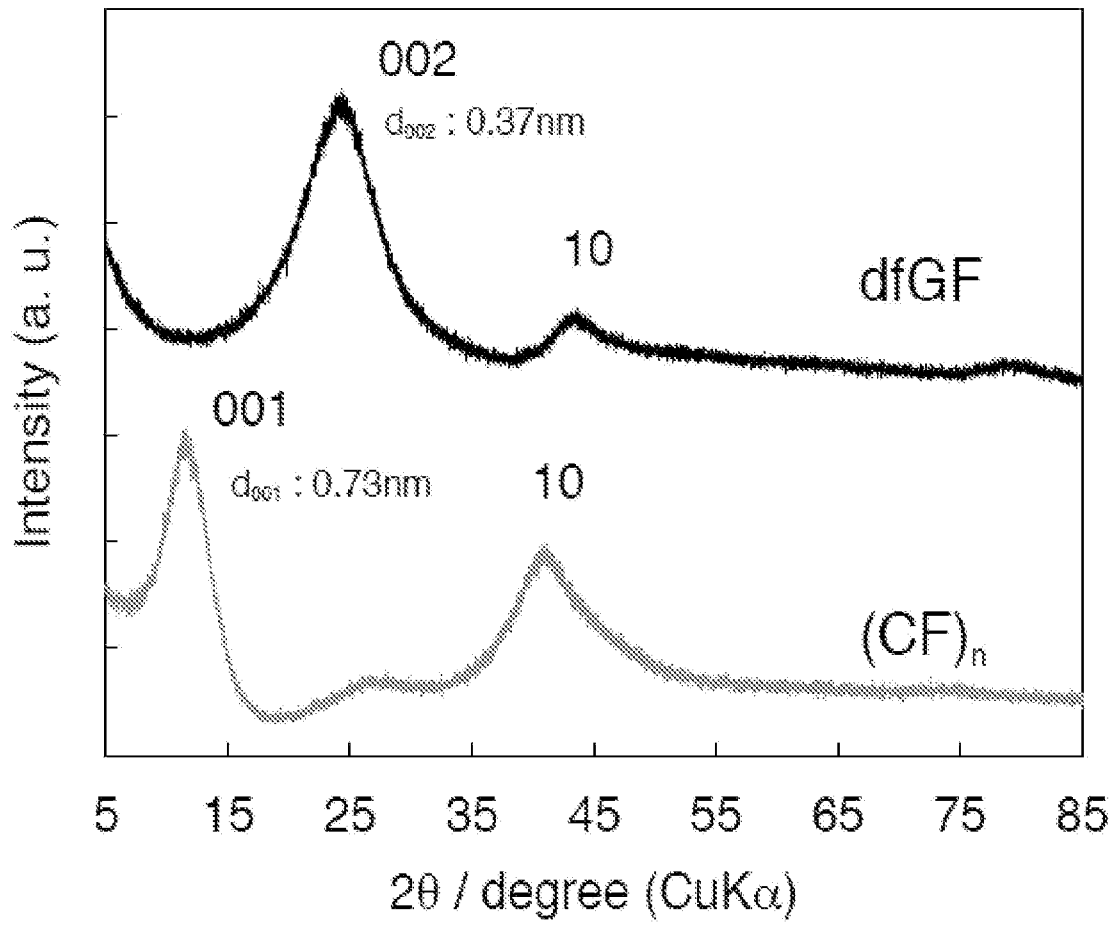
[図2]



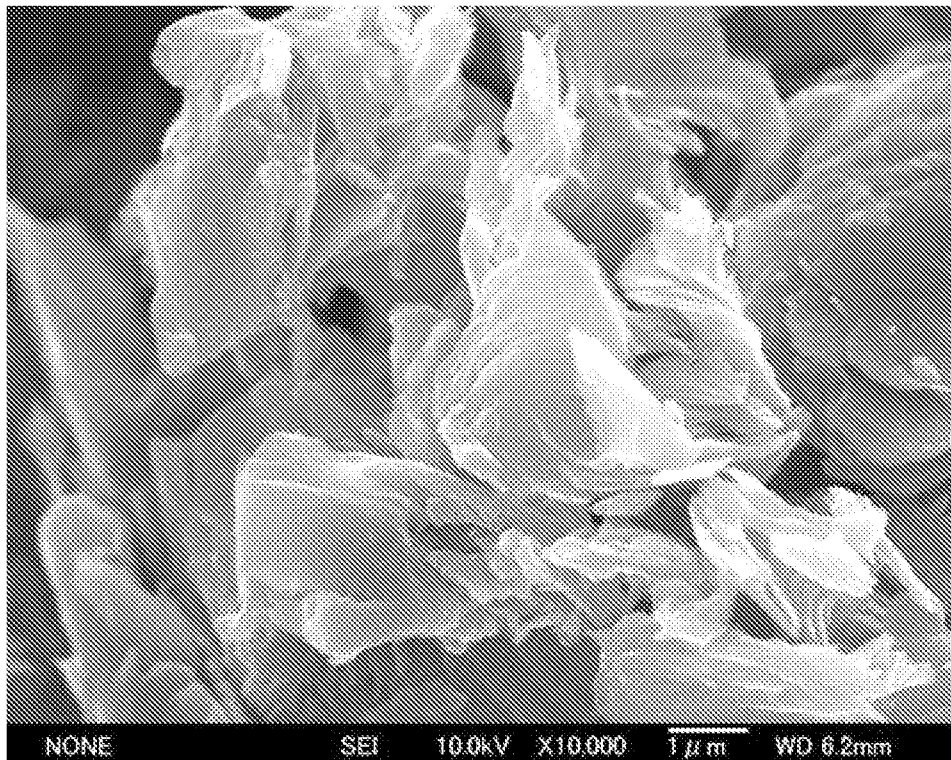
[図3]



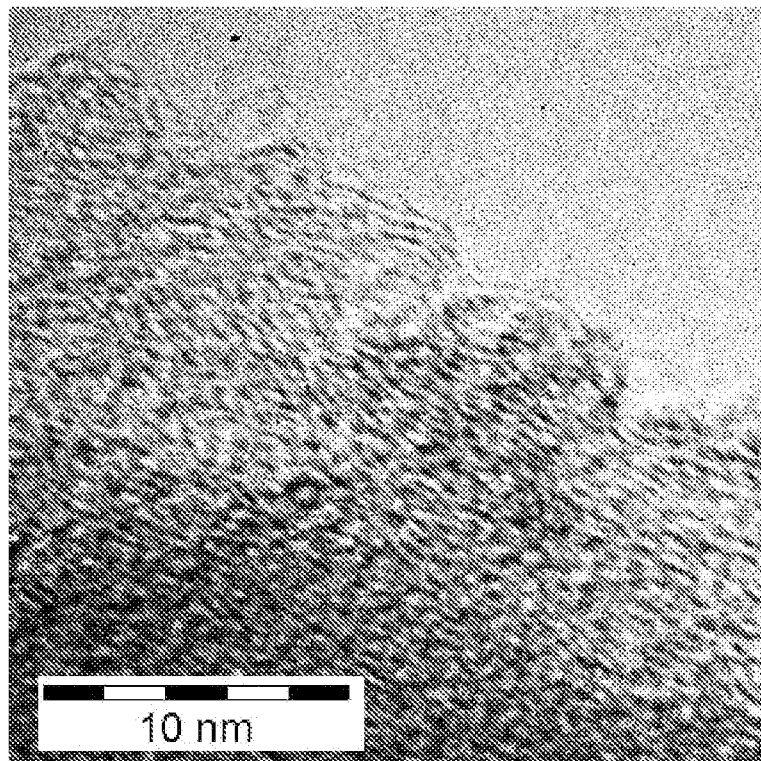
[図4]



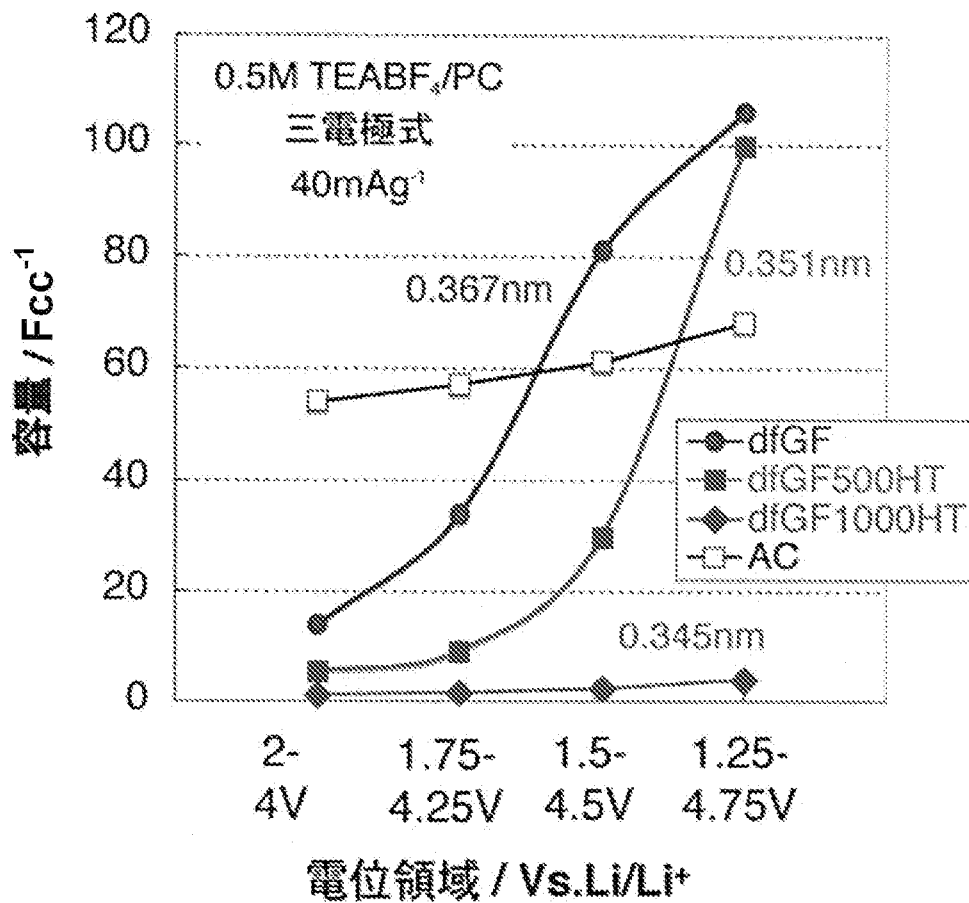
[図5]



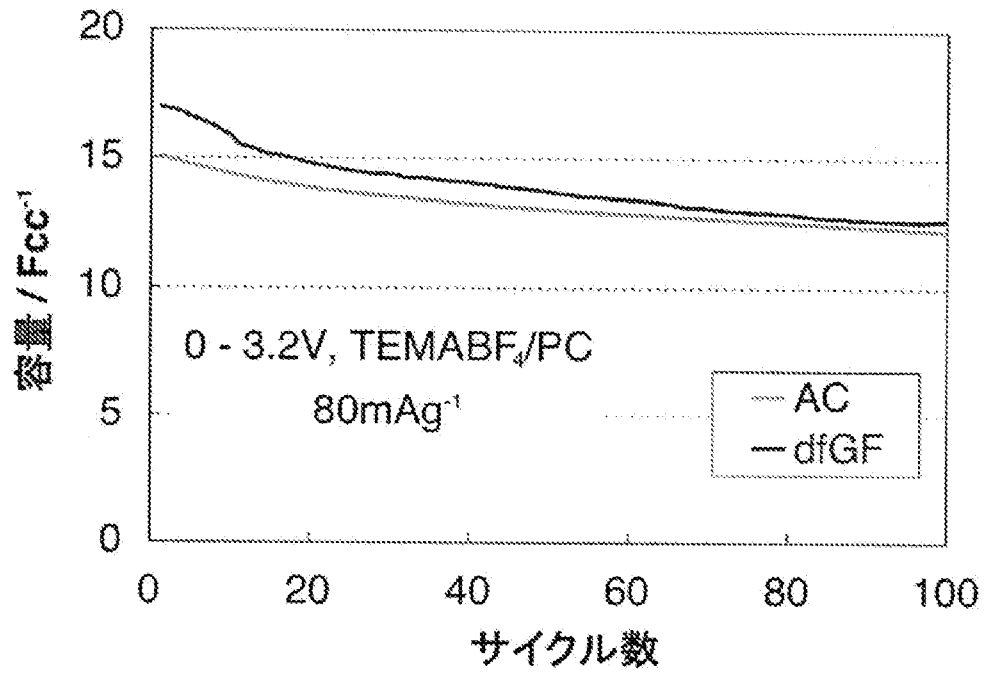
[図6]



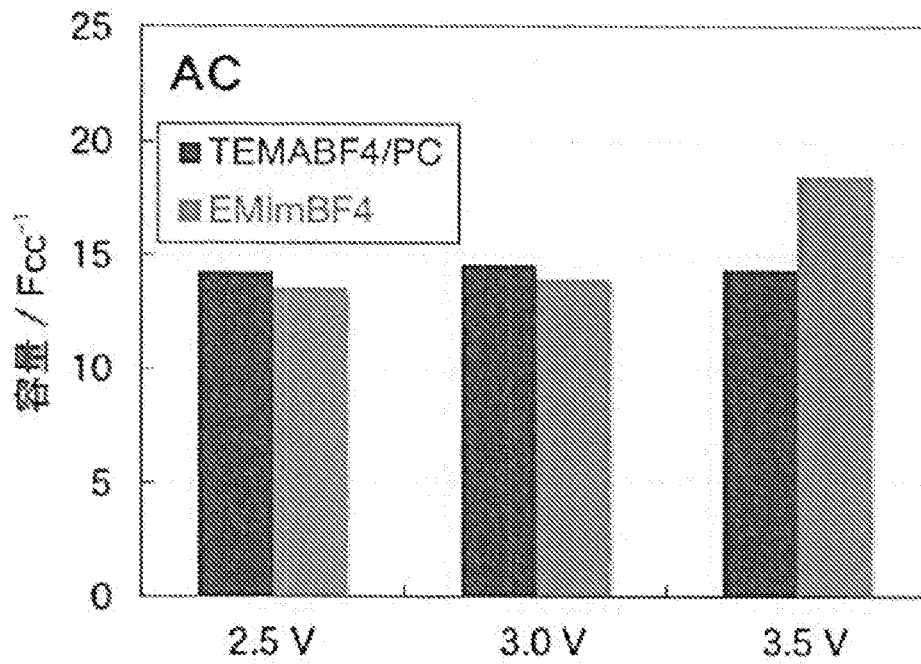
[図7]



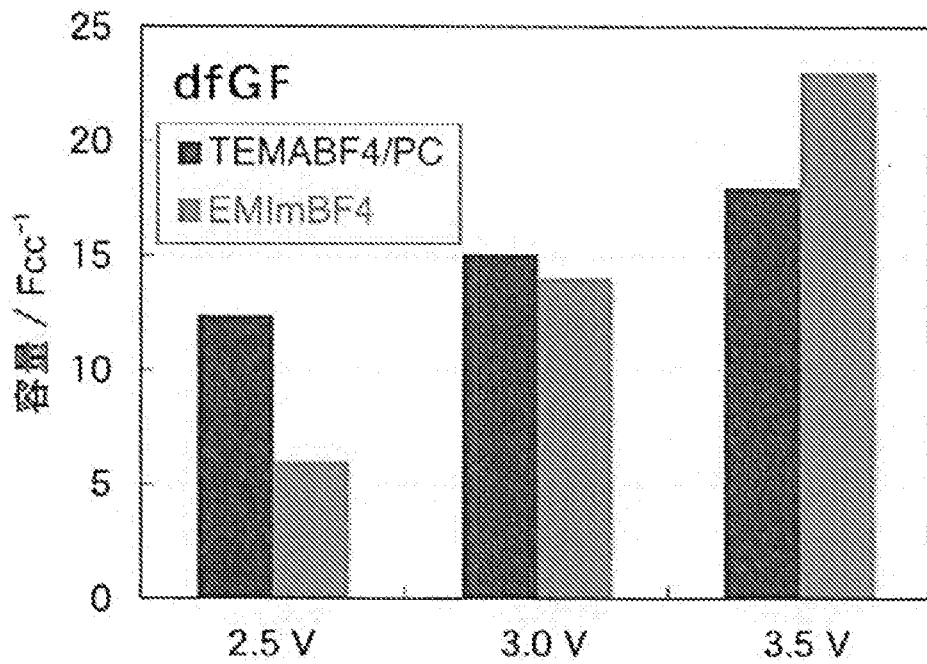
[図8]



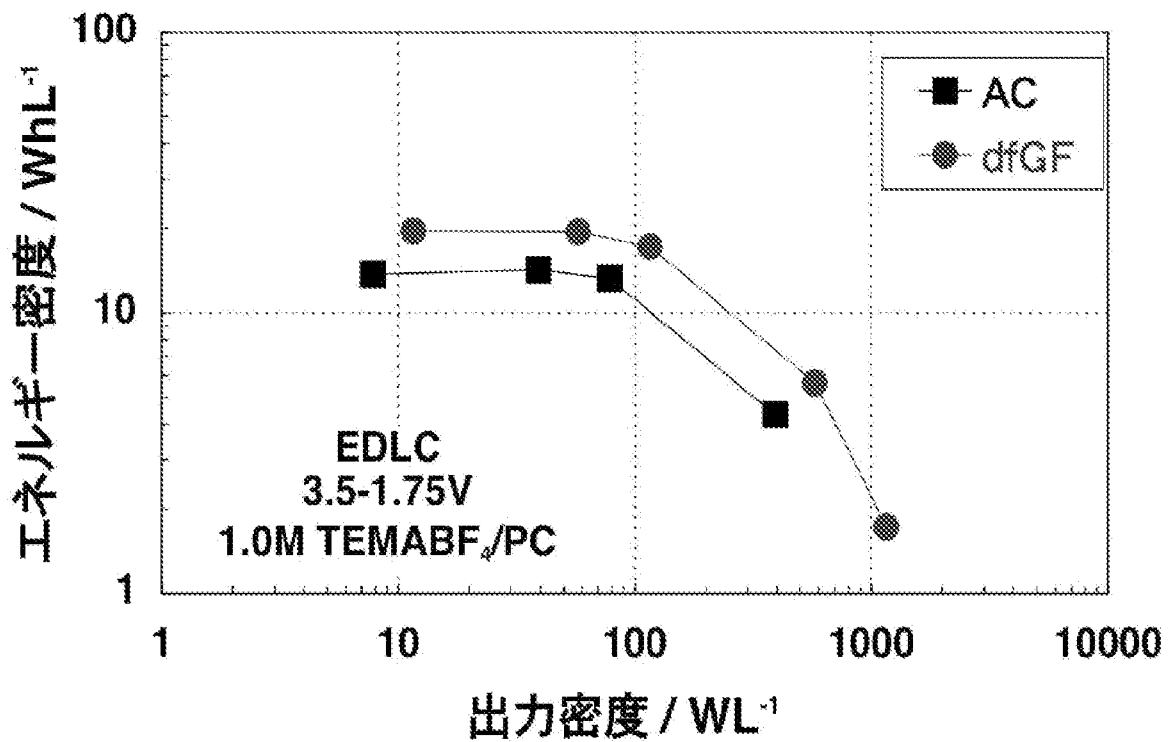
[図9]



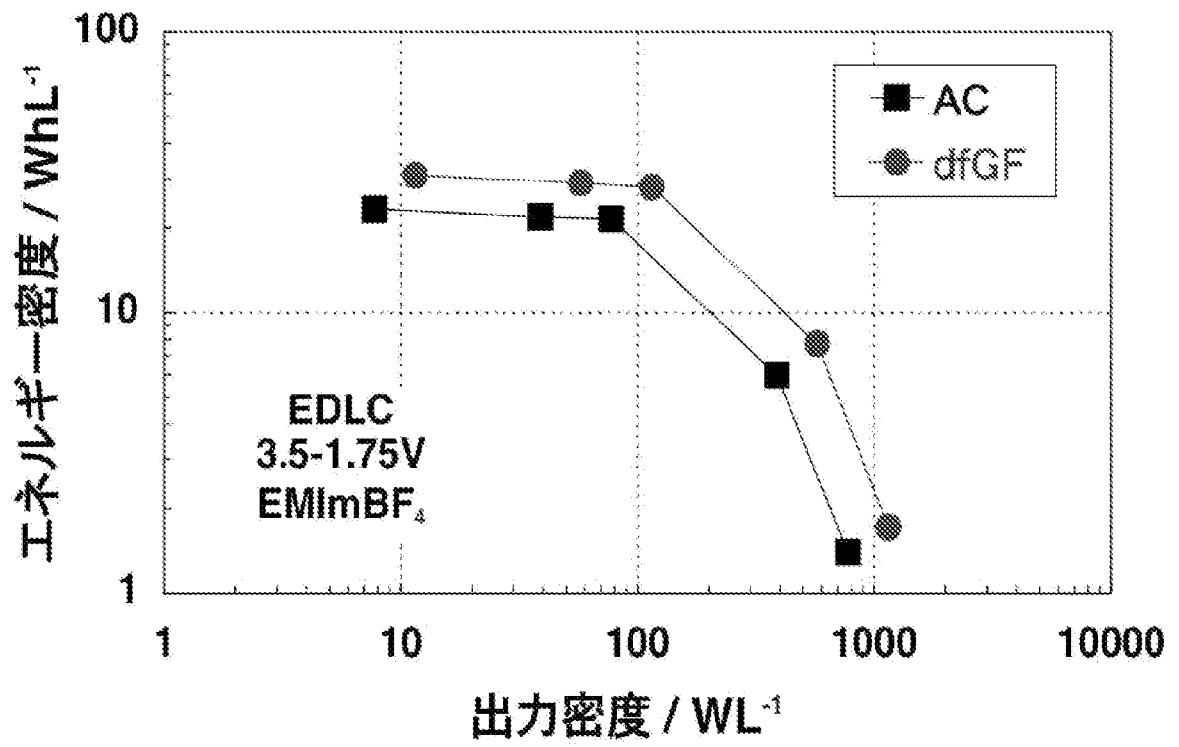
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/068580

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G9/058(2006.01)i, C01B31/04(2006.01)i, H01G9/038(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01G9/058, C01B31/04, H01G9/038

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2003-282369 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 03 October 2003 (03.10.2003), paragraphs [0015], [0024] (Family: none)	1, 3 4 2
Y A	JP 2009-200368 A (NEC Tokin Corp.), 03 September 2009 (03.09.2009), paragraph [0044] (Family: none)	4 2
A	JP 2008-141116 A (National University Corporation Gunma University), 19 June 2008 (19.06.2008), paragraphs [0006], [0007] (Family: none)	2

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 January, 2011 (07.01.11)

Date of mailing of the international search report
18 January, 2011 (18.01.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/068580

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-105124 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 10 April 2002 (10.04.2002), paragraphs [0006] to [0008] (Family: none)	2
A	JP 59-105034 A (Nitto Electric Industrial Co., Ltd.), 18 June 1984 (18.06.1984), entire text (Family: none)	2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01G9/058(2006.01)i, C01B31/04(2006.01)i, H01G9/038(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01G9/058, C01B31/04, H01G9/038

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2011年
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年
 日本国登録実用新案公報 1994-2011年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2003-282369 A (大阪瓦斯株式会社) 2003. 10. 03, 段落【0015】, 【0024】 (ファミリーなし)	1, 3
Y		4
A		2
Y	JP 2009-200368 A (NECトーキン株式会社) 2009. 09. 03, 段落【0044】 (ファミリーなし)	4
A		2

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 07. 01. 2011	国際調査報告の発送日 18. 01. 2011
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 田中 晃洋 電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-141116 A (国立大学法人群馬大学) 2008. 06. 19, 段落【0006】、【0007】 (ファミリーなし)	2
A	JP 2002-105124 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2002. 04. 10, 段落【0006】 - 【0008】 (ファミリーなし)	2
A	JP 59-105034 A (日東電気工業株式会社) 1984. 06. 18, 全文 (ファミリーなし)	2