

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4625950号
(P4625950)

(45) 発行日 平成23年2月2日(2011.2.2)

(24) 登録日 平成22年11月19日(2010.11.19)

(51) Int.Cl. F I
 H O 1 G 9/058 (2006.01) H O 1 G 9/00 3 O 1 A
 C O 1 B 31/10 (2006.01) C O 1 B 31/10

請求項の数 9 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2005-42840 (P2005-42840)	(73) 特許権者	304023318
(22) 出願日	平成17年2月18日(2005.2.18)		国立大学法人静岡大学
(65) 公開番号	特開2006-229069 (P2006-229069A)		静岡県静岡市駿河区大谷836
(43) 公開日	平成18年8月31日(2006.8.31)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成19年9月19日(2007.9.19)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	岡島 敬一
			静岡県浜松市半田山2丁目6番8号
		(72) 発明者	須藤 雅夫
			静岡県浜松市広沢2丁目22番25号
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性炭、その製造方法、及び電気二重層キャパシタ用分極性電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

活性炭材料を含ホウ酸水蒸気低温プラズマ処理してなることを特徴とする活性炭。

【請求項2】

活性炭材料が炭素質材料を炭化し賦活して得られた活性炭材料からなることを特徴とする請求項1に記載の活性炭。

【請求項3】

BET比表面積が $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の活性炭。

【請求項4】

活性炭が電気二重層キャパシタ用分極性電極用活性炭であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の活性炭。

【請求項5】

活性炭材料を含ホウ酸水蒸気低温プラズマ処理することを特徴とする活性炭の製造方法。

【請求項6】

活性炭材料が炭素質材料を炭化し賦活して得られた活性炭材料からなることを特徴とする請求項5に記載の活性炭の製造方法。

【請求項7】

活性炭のBET比表面積が $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲であるこ

とを特徴とする請求項 5 または請求項 6 に記載の活性炭の製造方法。

【請求項 8】

活性炭が電気二重層キャパシタ用分極性電極用活性炭であることを特徴とする請求項 5 乃至請求項 7 のいずれか 1 項に記載の活性炭の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の活性炭を含む組成物を成形してなることを特徴とする電気二重層キャパシタ用分極性電極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性炭、その製造方法、及びこの活性炭を用いて成形され、特に高電流充放電特性に優れた電気二重層キャパシタ用分極性電極に関する。

【背景技術】

【0002】

電気二重層キャパシタを含む電気化学キャパシタ（以下キャパシタ）は、高出力密度と優れたサイクル特性を示すエネルギー貯蔵デバイスであり、ハイブリッド自動車・燃料電池自動車の補助電源や通電加熱触媒（EHC）電源への応用にむけ高容量化が期待され、そのためには高充放電電流でのキャパシタ特性の向上が不可欠である。

【0003】

キャパシタの高容量化に関する研究開発はこれまで様々行われているが（例えば、特許文献 1）、高充放電電流に対応するハイパワーキャパシタ電極の技術開発はこれまで主に電流取出部の低抵抗化または電極の存在しないデスポリュームの低減（例えば、特許文献 2）等のキャパシタユニットとしての技術開発が主流であり、電極材料である炭素組成物の技術開発による高充放電電流キャパシタ特性の向上は見られない。

【0004】

ハイブリッド自動車・燃料電池自動車の補助電源や通電加熱触媒（EHC）電源へのキャパシタの適用には、高充放電電流、特に 50 mA / 平方センチメートル以上、好ましくは 100 mA / 平方センチメートル以上の高充放電電流におけるキャパシタ電極静電容量増大が必要である。

【0005】

プラズマ処理を用いる類似技術としては、特許文献 3、特許文献 4 等が挙げられるが、これらは窒素ガスもしくはフッ素化合物を用いたものである上、充放電電流密度 50 mA / 平方センチメートル以上での高充放電電流特性の向上については触れられていない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って本発明の目的は、50 mA / 平方センチメートル以上、好ましくは 100 mA / 平方センチメートル以上の高充放電電流における静電容量が高い電気化学キャパシタ用分極性電極と、この電極用材料として好適な活性炭およびその製造方法を提供することにある。

【0007】

【特許文献 1】特開平 11 - 008167 号公報

【特許文献 2】特開 2000 - 200738 号公報

【特許文献 3】特開 2003 - 092235 号公報

【特許文献 4】特開 2004 - 002105 号公報

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記した課題は、以下の構成からなる活性炭、その製造方法、電気二重層キャパシタ用分極性電極によって解決される。

本発明の活性炭は、

10

20

30

40

50

(1) 活性炭材料を含ホウ酸水蒸気低温プラズマ処理してなることを特徴とする活性炭である。

(2) 活性炭材料が炭素質材料を炭化し賦活して得られた活性炭材料からなることを特徴とする前記(1)に記載の活性炭である。

(3) BET比表面積が $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲であることを特徴とする前記(1)または前記(2)に記載の活性炭である。

(4) 活性炭が電気二重層キャパシタ用分極性電極用活性炭であることを特徴とする前記(1)ないし(3)のいずれかに記載の活性炭である。

本発明の活性炭の製造方法は

(5) 活性炭材料を含ホウ酸水蒸気低温プラズマ処理することを特徴とする活性炭の製造方法である。

(6) 活性炭材料が炭素質材料を炭化し賦活して得られた活性炭材料からなることを特徴とする前記(5)に記載の活性炭の製造方法である。

(7) 活性炭のBET比表面積が $1500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲であることを特徴とする前記(5)または前記(6)に記載の活性炭の製造方法である。

(8) 活性炭が電気二重層キャパシタ用分極性電極用活性炭であることを特徴とする前記(5)ないし(7)のいずれかに記載の活性炭の製造方法である。

(9) 前記(1)ないし(4)のいずれかに記載の活性炭を含む組成物を成形してなることを特徴とする電気二重層キャパシタ用分極性電極である。

【発明の効果】

【0009】

本発明の活性炭を用いて成形される電気二重層キャパシタ用分極性電極は、 $50\text{ mA}/\text{平方センチメートル}$ 以上、好ましくは $100\text{ mA}/\text{平方センチメートル}$ 以上の高充放電電流における静電容量が高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の活性炭は、活性炭材料を炭酸ガス又はホウ酸水蒸気存在下での低温プラズマ処理によって得られたものをいう。本発明において、活性炭材料とは、「炭酸ガス又はホウ酸水蒸気存在下での低温プラズマ処理が施される活性炭の材料」を意味し、「炭酸ガス又はホウ酸水蒸気存在下での低温プラズマ処理が施された活性炭」と区別している。

【0011】

本発明において、活性炭材料は、炭素質材料を炭化、賦活して得られるものが望ましい。炭素質材料としては、木材、鋸屑、木炭、ヤシ殻等の果実殻、果実種等の植物系、泥炭、亜炭、褐炭、無煙炭等の石炭、石油ピッチ、石炭ピッチ等のピッチ、コークス、コールタール、石油タール等のタール、石油蒸留残渣等の鉱物、木綿、レーヨン等のセルロース系繊維、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール等の合成ポリマー等の公知の材料が用いられ、これらの炭素質材料を炭化、賦活することによって活性炭材料が得られる。炭素質材料は加熱乾留により炭化され、その後、薬剤賦活、あるいは水蒸気、炭酸ガス、酸素ガス、燃焼排ガス、これらの混合ガスによるガス賦活法によって活性炭材料とすることができる。このようにして得られる活性炭材料の形状は、特に制限はなく任意の形態を採ることができる。

【0012】

次に活性炭材料に低温プラズマ処理を施す。低温プラズマ処理には含炭酸ガス低温プラズマ処理または含ホウ酸水蒸気低温プラズマ処理があり、ここでいう「低温」とは、 $20\sim 450$ 、好ましくは $50\sim 300$ の条件下で実施されることを意味する。含炭酸ガス低温プラズマ処理は、希釈剤としては不活性ガスやメタン等が用いられる。不活性ガスとしてはアルゴンガス、チッ素ガス等が好適に用いられる。炭酸ガス：希釈剤の混合比としては、容量比で $1:9\sim 9:1$ が好ましく、より好ましくは $5:5\sim 8:2$ である。ホウ酸水蒸気：希釈剤の混合比も炭酸ガスの場合と同様である。

【0013】

10

20

30

40

50

炭酸ガスまたはホウ酸水蒸気のプラズマ雰囲気に対する濃度は10体積%～90体積%、好ましくは50体積%～80体積%の範囲であることが望ましい。10体積%以下では本発明の効果が十分に得られず、90体積%以上では十分なプラズマ出力が得られず好ましくない。プラズマ印加電力は、5～100Wが好ましく、より好ましくは10～60Wである。プラズマ印加電力が5Wより低いと本発明の効果が十分に得られず、一方、100Wよりも高いと燃焼に近い反応が生じ好ましくない。

【0014】

プラズマ処理装置は、ガス供給口とガス排出口とを有する反応容器内に高周波電源と接続する電源と、この電極に対向して用けられた支持台上に活性炭材料がセットされる。このプラズマ処理装置において、含炭酸ガス低温プラズマ処理の場合、ガス供給口から希釈剤によって希釈された炭酸ガスが導入され、含ホウ酸水蒸気低温プラズマ処理の場合、ガス供給口から希釈剤によって希釈されたホウ酸水蒸気が導入される。低温プラズマ処理時において反応容器内は、1～140Paが好ましく、より好ましくは10～120Pa、さらに好ましくは20～100Paである。反応容器内の減圧条件が1Paよりも低いと反応容器内の気体分子存在数が少なく、プラズマ発生効率が低下するおそれがあり、一方、140Paよりも高いと電子の平均自由行程が小さくなり、プラズマ発生効率が低下するおそれがある。

【0015】

炭酸ガス存在下における熱賦活処理では700以上の高温が必要であるが、本発明では50～300低温で実施するのが望ましく、炭素材料の高温燃焼による重量減少を抑制できる。プラズマ処理時間は5分以上200分以下が好ましく、10分以上180分以下がより好ましく、60分以上120分以下の範囲であることが特に好ましい。5分未満では本発明の効果が十分に得られず、200分以上では過剰のプラズマ処理により活性炭伝導度が低下し、活性炭の強度も低下し好ましくない。

【0016】

上記したプラズマ処理によって得られる活性炭は、炭酸ガス又はホウ酸水蒸気存在下のプラズマ処理の実施により含酸素官能基が活性炭表面に導入され、比表面積が増大する。得られる活性炭のBET比表面積は1500m²/g以上3300m²/g以下、より好ましくは2000m²/g以上3300m²/g以下の範囲であることが望ましい。BET比表面積に関しては1500m²/g未満ではプラズマ処理によって得られる活性炭を用いて成形されるキャパシタ電極が十分な静電容量を得ることが出来ず、BET比表面積が3300m²/gを超えると活性炭そのものの密度が低下し、相対的に電極材の密度低下からキャパシタの単位体積あたりの静電容量が低下する問題があるため好ましくない。

【0017】

上記のようにして得られる活性炭と、導電材、結合材から電気化学キャパシタ用分極性電極が得られる。該分極性電極は、例えば、前記活性炭と導電材とポリテトラフルオロエチレン等の結合材とをアルコールの存在下で混練してシート状に成形し、乾燥した後導電性接着剤等を介して集電体と接合させることによって得られる。また、該活性炭と導電材と結合材と溶媒を混合してスラリーとし、集電体金属箔の上にコートし、乾燥して集電体と一体化された電極を得ることもできる。

【0018】

導電材としては、カーボンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム等の粉末が用いられる。これらのうち、少量でも導電性を向上させる効果が大きいことから、カーボンブラックの1種であるケッチェンブラック又はアセチレンブラックを使用するのが好ましい。

【0019】

分極性電極中のカーボンブラック等の導電材の配合量は、導電性を向上させられるように、該活性炭との合計量中5質量%以上、特に10質量%以上配合するのが好ましい。また、該活性炭の配合割合が減ると分極性電極の容量が減るため分極性電極中の導電材の配合量は5～40質量%、特に10～30質量%とするのが好ましい。

10

20

30

40

50

【0020】

スラリーに混合する結合材は、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フルオロオレフィン/ビニルエーテル共重合体架橋ポリマー、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、又はポリアクリル酸等が使用できる。分極性電極中の結合材の含有量は、活性炭、カーボンブラック等の炭素材料と結合材との合計量中0.5~20質量%とするのが好ましい。結合材の量が0.5質量%未満であると電極の強度が不足し、20質量%超であると電気抵抗の増大や容量の低下が起きるためである。電極の容量と強度のバランスから、結合材の配合量は0.5~10質量%とするのがより好ましい。

【0021】

本発明において、上述の分極性電極を正極、負極の両極に用いて電気二重層キャパシタを構成することができるが、負極のみを分極性電極とし正極として金属酸化物等の電池活物質を主体とする非分極性電極を用いたり、正極のみを非分極性電極とし負極にリチウム金属、リチウム合金、又はリチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出しうる炭素材料を主成分とする非分極性電極を用いることもできる。

【0022】

これらの電気二重層キャパシタのうち、負極にリチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出しうる炭素材料を用い、正極に上述の分極性電極を用いた電気二重層キャパシタは、充放電サイクル耐久性と安全性に優れており、作動電圧を高くでき、かつ容量が大きいという特徴があり特に好ましい。

【0023】

非分極性電極の主材料である、リチウムイオンを吸蔵、放出しうる炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソカーボン小球体、黒鉛化ウイスキー、気相成長させた黒鉛化炭素繊維、フルフリルアルコール樹脂の焼成品、ノボラック樹脂の焼成品が好ましく使用できる。

【0024】

電極の集電体は電気化学的、化学的に耐食性のある導電体であればよい。低温プラズマ処理によって得られる活性炭を主成分とする電極の集電体としては、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、タンタル、ニッケル等が用いられる。なかでも、ステンレス鋼とアルミニウムが性能と価格の両面で好ましい集電体である。リチウムイオンを吸蔵させた炭素材料を主成分とする非分極性電極の集電体としては、ステンレス鋼、銅又はニッケルが好ましく使用できる。

【0025】

また、集電体の形状は箔でもよいし、二次元構造を有するニッケルやアルミニウムの発泡金属やステンレス鋼のネットやウールでもよい。

【0026】

本発明の電気化学キャパシタの電解液は特に限定されるものでなく、従来公知あるいは周知の非水系電解液を使用できる。溶媒としては、電気化学的に安定なプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチロラクトン、スルホラン、3-メチルスルホラン、1,2-ジメトキシエタン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、又はジメチルカーボネートから選ばれる1種以上からなる溶媒が好ましい。

【0027】

本発明において正極と負極の間に介装されるセパレータとしては、例えばポリプロピレン繊維不織布、ガラス繊維不織布等が好適に使用できる。

【0028】

本発明の電気化学キャパシタは、一对のシート状電極の間にセパレータを介して電解液とともに金属ケースに収容したコイン型、一对の正極と負極を間にセパレータを介して巻回してなる巻回型、多数の電極をセパレータを介して積み重ねた積層型等いずれの構成もとることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 9 】

本発明に低温プラズマ処理によって得られる活性炭を用いて成形されるキャパシタ電極は、高充放電電流、特に50 mA / 平方センチメートル以上、好ましくは100 mA / 平方センチメートル以上の高充放電電流におけるキャパシタ電極静電容量を大幅に向上させることができる。

【実施例】

【 0 0 3 0 】

以下、本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。

本発明において、静電容量は次の方法により測定した。到達電圧1.0 Vまで電極表面積あたり50 mA / 平方センチメートル、100 mA / 平方センチメートル及び150 mA / 平方センチメートルでそれぞれ定電流充電し、1.0 Vで30分間定電圧下補充電する。補充電完了後、充電電流と同じ電流値で定電流放電する。その際0.6 Vから0.5 Vまでの放電傾きより静電容量を求めた。

[実施例1]

【 0 0 3 1 】

活性炭粉末(関西熱化学、商品名MSP-20)をプラズマCVD装置(Samco製、商品名BP-1)にて処理をした。炭酸ガス及びアルゴンガスを総流量50 ml / 分で流し、67 Paに減圧後、室温にて低温プラズマ処理を10分間施した。炭酸ガス濃度は80体積%とした。プラズマ印加電力を10 Wとした。

プラズマ処理を施した活性炭粉末およびカーボンブラック(電気化学工業、商品名AB-3)、ポリテトラフルオロエチレン粉末(ダイキン、商品名F-104)を重量比8:1:1で取り、エタノール0.3 mlを加えながら混練した。混練物を0.1 g採り、直径16 mmのペレット形成器を用いて10メガパスカルで圧縮成型し、330 °Cで5時間真空焼成し、成形電極を作製した。

成形電極およびセパレーターを電解液中にて40分間脱気した後、コイン型2端子セルにて定電流充放電試験測定を行った。セパレーターにはガラス繊維濾紙(ADVANTEC、商品名GA-55)、電解液には濃度0.5 mol / Lの硫酸水溶液を用いた。BET比表面積の結果を表1に示し、静電容量の結果を表2に示す。

[実施例2]

【 0 0 3 2 】

実施例1においてプラズマ処理を60分施した以外は実施例1と同様に行った。BET比表面積の結果を表1に示し、静電容量の結果を表2に示す。

[実施例3]

【 0 0 3 3 】

実施例1においてプラズマ処理を120分施した以外は実施例1と同様に行った。BET比表面積の結果を表1に示し、静電容量の結果を表2に示す。

[実施例4]

【 0 0 3 4 】

実施例1においてプラズマ処理を180分施した以外は実施例1と同様に行った。BET比表面積の結果を表1に示し、静電容量の結果を表2に示す。

[実施例5]

【 0 0 3 5 】

実施例1において、炭酸ガス濃度を50体積%とした以外は実施例1と同様に行った。BET比表面積の結果を表1に示し、静電容量の結果を表2に示す。

[実施例6]

【 0 0 3 6 】

実施例1において、濃度0.5 mol / Lのホウ酸水蒸気を含むアルゴン希釈メタン雰囲気下においてプラズマ処理を施した以外は実施例1と同様に行った。BET比表面積の結果を表1に示し、静電容量の結果を表2に示す。

[比較例1]

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

実施例 1 において、プラズマ処理を施していない活性炭粉末を使用した以外は、実施例 1 と同様に行った。B E T 比表面積の結果を表 1 に示し、静電容量の結果を表 2 に示す。表 2 中、増大率とはプラズマ処理していない活性炭を基準にしてその増大率を示している。

【 0 0 3 8 】

【表 1】

	BET比表面積(m ² /g)
実施例1	2856
実施例2	2664
実施例3	2811
実施例4	2882
実施例5	2892
実施例6	3164
比較例1	2205

10

【 0 0 3 9 】

【表 2】

電流密度	50mA/cm ²		100mA/cm ²		150mA/cm ²	
	静電容量 (F/g)	増大率	静電容量 (F/g)	増大率	静電容量 (F/g)	増大率
実施例1	300.1	1.13	186.6	1.62	96.0	1.90
実施例2	299.8	1.13	205.8	1.79	105.1	2.09
実施例3	300.9	1.14	234.5	2.03	123.8	2.46
実施例4	295.7	1.12	172.2	1.49	86.7	1.72
実施例5	306.6	1.16	174.1	1.51	78.9	1.56
実施例6	299.7	1.13	188.7	1.64	96.5	1.92
比較例1	265.1	-	115.3	-	50.4	-

20

30

【 0 0 4 0 】

表 1 , 2 から本発明の実施例 6 にかかる成形電極は、5 0 m A / 平方センチメートル、1 0 0 m A / 平方センチメートル及び 1 5 0 m A / 平方センチメートルのいずれの高充放電電流の場合にもプラズマ処理しない活性炭を用いて成形された電極に比べて静電容量が大幅に向上していることがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者 太田 定孝
愛知県豊川市金屋本町3丁目49番2号

審査官 菊地 聖子

(56)参考文献 特開平11-008167(JP,A)
特開昭63-144153(JP,A)
特開2004-002105(JP,A)
特開2000-223121(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 31/00 - 31/36、
H01G 9/00、 9/016 - 9/02、 9/025、
9/038、 9/058、 9/07、 9/10、
9/155、 9/21、 9/26 - 9/28
JSTPlus/JST7580(JDreamII)