

(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2014-105119

(P2014-105119A)

(43) 公開日 平成26年6月9日(2014.6.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 31/08 (2006.01)	CO1B 31/08 A	4G146
HO1G 11/22 (2013.01)	HO1G 9/00 301A	5E078

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2012-257398 (P2012-257398)	(71) 出願人	504145364 国立大学法人群馬大学 群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地
(22) 出願日	平成24年11月26日 (2012.11.26)	(71) 出願人	000006105 株式会社明電舎 東京都品川区大崎2丁目1番1号
		(74) 代理人	100085372 弁理士 須田 正義
		(72) 発明者	白石 壮志 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
		(72) 発明者	奈良 将法 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫黄がドーブされた蓄電デバイス用活性炭及びその製造方法

(57) 【要約】

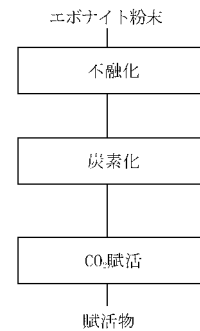
【課題】

高電流密度での充放電における容量が高いだけでなく、3V以上の高電圧充電に対する耐久性が優れた蓄電デバイスの電極用活性炭を製造する。

【解決手段】

本発明の蓄電デバイス用活性炭は、硫黄がドーブされた活性炭であって、比表面積が1500~1700m²/gの範囲にあり、ミクロ孔容積が0.6~0.8ml/gの範囲にあり、平均ミクロ孔幅が0.95~1.15nmの範囲にあり、炭素に対する硫黄の原子比が0.05~0.06の範囲にある。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫黄がドーブされた活性炭において、比表面積が $1500 \sim 1700 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲にあり、ミクロ孔容積が $0.6 \sim 0.8 \text{ ml} / \text{g}$ の範囲にあり、平均ミクロ孔幅が $0.95 \sim 1.15 \text{ nm}$ の範囲にあり、炭素に対する硫黄の原子比が $0.05 \sim 0.06$ の範囲にある、蓄電デバイス用活性炭。

【請求項 2】

請求項 1 記載の活性炭を電極として用いた電気二重層キャパシタ。

【請求項 3】

エポナイト粉末を大気圧雰囲気下、室温から $200 \sim 300$ の範囲まで昇温し、大気圧雰囲気下、前記昇温した温度で $1 \sim 3$ 時間保持することにより不融化を行う工程と、

前記不融化したエポナイト粉末を、不活性ガス雰囲気下、 $700 \sim 900$ の範囲まで昇温し、不活性ガス雰囲気下、前記昇温した温度で $0.5 \sim 2$ 時間保持することにより前記不融化エポナイト粉末を炭素化処理して炭素化エポナイトを得る工程と、前記炭素化エポナイトを不活性ガス雰囲気下、 $800 \sim 950$ の範囲まで昇温し、賦活収率が $45 \sim 55\%$ の範囲になるように二酸化炭素流通下、前記昇温した温度で保持することにより前記炭素化物を賦活処理して、炭素に対する硫黄の原子比が $0.05 \sim 0.06$ の範囲にある活性炭を得る工程とを含むことを特徴とする蓄電デバイス用活性炭の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気二重層キャパシタ等の蓄電デバイスの電極に用いられる活性炭及びその活性炭を製造する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

充電して繰り返し使える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コンデンサである。この電気二重層キャパシタは長寿命で高出力であるため、コンピュータのメモリのバックアップ用電源として普及しており、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として急激に注目されている。

【0003】

図 7 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 ($+$) とはおよそ数 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離によって作動し、化学種の電子移動反応を伴わないことに由来する。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

電気二重層キャパシタに蓄電されるエネルギー（ E ）は、充電電圧（ V ）の二乗と電気二重層容量（ C ）の積に比例するため（ $E = C V^2 / 2$ ）、エネルギー密度の改善には容量並びに充電電圧の向上が有効である。電気二重層キャパシタの充電電圧は通常、2.5 V程度に抑えられている。これは、3 V以上の電圧で充電すると電極並びに電解液の電気分解が始まることで容量が低下し、電気二重層キャパシタが劣化してしまうからであると説明されている。

【 0 0 0 6 】

上記課題を解決するための研究として、炭素に異種元素がドーブされた電極材料のEDLC特性が注目されている。例えば、非特許文献1では、炭素ナノ細孔体に窒素をドーブすることによりEDLCの容積を向上させることが報告されている。窒素ドーブによりEDLCの容積が向上する理由として、(1)細孔表面の濡れ性が向上する、(2)ドーブされた窒素が表面官能基となり疑似容量（酸化還元容量）を発揮して容量が上乘せされる、(3)ドーブされた窒素が炭素中のキャリア濃度を増加させることで空間電荷層容量が増加する、などの機構が提唱されている。また、特許文献1には、活性炭に窒素をドーブすると高電圧充電に対する耐久性が改善できることが記載されている。これは、窒素ドーブによって電極上での電気分解反応が抑制されるためと考えられる。

【 0 0 0 7 】

EDLCの容積を向上させるために、窒素以外の元素をドーブした活性炭については十分に研究が行われていない。非特許文献2には、ポリチオフェンをKOH賦活（アルカリ賦活）することで硫黄ドーブ活性炭が調製されることが報告されている。この文献では、活性炭中の硫黄原子はXPS $S2p_{3/2}$ スペクトルで164 eV及び169 eVの結合エネルギーを示す結合状態であり、それぞれ、C-S-C（サルファイド）結合及びC-SO₂-C（スルフォン）結合に相当する。ただし、この硫黄ドーブ活性炭については、EDLC特性など応用面での評価はされていない。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献1 】 特開2008-141116号公報（要約及び明細書段落[0009]）

【 非特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 非特許文献1 】 山田能正、棚池修、白石壮志，「PTFEの脱フッ素化による多孔質炭素の調製と電気二重層キャパシタへの応用」，炭素材料学会，2004，No. 215，P. 285 - 294

【 非特許文献2 】 Marta Sevilla, Antonio B. Fuertes, Highly porous S-doped carbons, Microporous and Mesoporous Materials, 158, 318-323 (2012)

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

しかしながら、非特許文献2では、C-S-C（サルファイド）結合が存在すると報告されているが、サルファイド結合では、中心の硫黄原子と隣接する片方の炭素原子から見れば両者間は単結合であり、賦活時の高温（600～800）でサルファイド結合は分解してしまい、活性炭の状態ではサルファイド結合は存在しないと考えられる。また、非特許文献2で活性炭の原料として用いられるポリチオフェンは高価であり、より廉価な原料が求められている。例えば、ポリチオフェンに比べて廉価なエポナイトを原料として用いた活性炭についての報告はなされていない。更に、本発明者らの検討によると、エポナイト又はエポナイト炭素化物をKOH賦活しても硫黄は活性炭にドーブされないことが判明しており、他の製造方法が求められている。

【 0 0 1 1 】

本発明の目的は、3 V以上の高電圧充電に対する耐久性が優れた電気二重層キャパシタ

に好適な蓄電デバイスの電極用活性炭及びこの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の第1の観点は、硫黄がドーブされた活性炭において、比表面積が $1500 \sim 1700 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲にあり、ミクロ孔容積が $0.6 \sim 0.8 \text{ ml} / \text{g}$ の範囲にあり、平均ミクロ孔幅が $0.95 \sim 1.15 \text{ nm}$ の範囲にあり、炭素に対する硫黄の原子比が $0.05 \sim 0.06$ の範囲にある蓄電デバイス用活性炭である。

【0013】

本発明の第2の観点は、第1の観点の活性炭を電極として用いた電気二重層キャパシタである。

【0014】

本発明の第3の観点は、エポナイト粉末を大気圧雰囲気下、室温から $200 \sim 300$ の範囲まで昇温し、大気圧雰囲気下、前記昇温した温度で $1 \sim 3$ 時間保持することにより不融化を行う工程と、前記不融化したエポナイト粉末を、不活性ガス雰囲気下、 $700 \sim 900$ の範囲まで昇温し、不活性ガス雰囲気下、前記昇温した温度で $0.5 \sim 2$ 時間保持することにより前記不融化エポナイト粉末を炭素化処理して炭素化エポナイトを得る工程と、前記炭素化エポナイトを不活性ガス雰囲気下、 $800 \sim 950$ の範囲まで昇温し、賦活収率が $45 \sim 55\%$ の範囲になるように二酸化炭素流通下、前記昇温した温度で保持することにより前記炭素化物を賦活処理して、炭素に対する硫黄の原子比が $0.05 \sim 0.06$ の範囲にある活性炭を得る工程とを含むことを特徴とする蓄電デバイス用活性炭の製造方法である。

【発明の効果】

【0015】

本発明の蓄電デバイス用活性炭は、硫黄がドーブされた活性炭において、比表面積が $1500 \sim 1700 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲にあり、ミクロ孔容積が $0.6 \sim 0.8 \text{ ml} / \text{g}$ の範囲にあり、平均ミクロ孔幅が $0.95 \sim 1.15 \text{ nm}$ の範囲にあり、炭素に対する硫黄の原子比が $0.05 \sim 0.06$ の範囲にあることを特徴とする。上記活性炭を用いることで、ドーブされた硫黄は電極上での電気分解の抑制効果があるため、 3 V 以上の高電圧充電に対する耐久性が優れた電気二重層キャパシタを製造することができる。また、 3 V 以上の高電圧充電に対する耐久性が向上することにより、電気二重層キャパシタの安全性が高まるだけでなく、エネルギー密度も改善され、電気二重層キャパシタの普及が加速されるという効果も期待される。

【0016】

更に、本発明の蓄電デバイス用活性炭では、親銅元素である硫黄原子が活性炭の細孔側壁に組み込まれているので、銅イオン、水銀イオン、銅イオン等の特定のカチオンに対して強い吸着性を示すことが予想される。そのため、水処理用の活性炭として使用されることが期待される。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の蓄電デバイスの電極用活性炭の製造方法を示す図である。

【図2】実施例で使用した電気二重層キャパシタ評価用の二極式セルの構造を示す図である。

【図3】実施例及び比較例の活性炭の 77 K での窒素吸脱着等温線を示す図である。

【図4】実施例の活性炭及びエポナイト炭素化物のX線光電子分光法による分析結果を示す図である。

【図5】実施例及び比較例の活性炭の電気二重層キャパシタの耐久試験前の充放電曲線を示す図である。

【図6】実施例及び比較例の活性炭の電気二重層キャパシタの耐久試験後の充放電曲線を示す図である。

【図7】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。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0018】

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。

【0019】

図1に示すように、本発明の蓄電デバイスの電極用活性炭の製造方法は、エポナイト粉末を大気圧雰囲気下、室温から200～300の範囲まで昇温し、大気圧雰囲気下、前記昇温した温度で1～3時間保持することにより不融化を行う工程と、前記不融化したエポナイト粉末を、不活性ガス雰囲気下、700～900の範囲まで昇温し、不活性ガス雰囲気下、前記昇温した温度で0.5～2時間保持することにより前記不融化エポナイト粉末を炭素化处理して炭素化エポナイトを得る工程と、前記炭素化エポナイトを不活性ガス雰囲気下、800～950の範囲まで昇温し、賦活収率が45～55%の範囲になるように二酸化炭素流通下、前記昇温した温度で保持することにより前記炭素化物を賦活処理する工程とを有することを特徴とする。

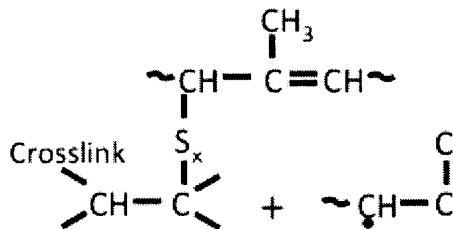
10

【0020】

本発明の製造に用いられるエポナイトは、生ゴムを長時間加硫して架橋したもので、ボーリングの玉や万年筆の軸などに使われている。エポナイトの構造はポリイソプレンの高分子鎖に硫黄原子を架橋した構造であると考えられ、硫黄含有量は20～40質量%の範囲である。エポナイトの推定構造を次に示す。

【0021】

【化1】



20

【0022】

(a) 不融化处理

本製造方法の原材料であって、活性炭電極の前駆体であるエポナイトは、株式会社日興エポナイト製造所製のエポナイト粉末を用いる。まず、エポナイト粉末を熱処理炉に入れる。熱処理炉には横型管状電気炉を使用する。炉内を大気圧雰囲気とした熱処理炉を加熱、室温から200～300、好ましくは240～260の範囲まで昇温速度5 /分で昇温し、大気圧雰囲気下、前記昇温した温度で1～3時間、好ましくは2時間保持することにより不融化を行う。熱処理後、電気炉を室温まで徐冷する。上記条件の熱処理を施すことにより、不融化したエポナイト粉末を得る。不融化するために昇温する温度を上記範囲に規定したのは、下限値未満では不融化不十分で炭素化収率が低下するという不具合があり、上限を超えると酸化が進みすぎて不融化収率が低下するという不具合があるからである。

30

【0023】

(b) 炭素化处理

次に、上記不融化したエポナイト粉末を熱処理炉に入れた状態で、炉内を不活性ガス雰囲気とした熱処理炉を加熱し、室温から700～900、好ましくは750～850の範囲まで昇温速度5 /分で昇温し、不活性ガス雰囲気下、前記昇温した温度で0.5～2時間保持し熱処理する。熱処理後、電気炉を室温まで徐冷する。上記条件の熱処理を施すことにより、前記不融化したエポナイト粉末を炭素化处理してエポナイト炭素化物を得る。不活性ガスには、窒素、アルゴン、ヘリウム等のガスを用いる。炭素化处理するために昇温する温度を上記範囲に規定したのは、下限値未満では炭素化が不十分である不具合があり、上限値を超えると次工程の賦活がされにくい不具合があるからである。

40

【0024】

50

(c) 賦活化処理

更に、上記炭素化物を熱処理炉に入れた状態で不活性ガス雰囲気下、熱処理炉を室温から800～950、好ましくは850～900の範囲まで、昇温速度10 /分で昇温する。次に、不活性ガスの導入を止め、二酸化炭素ガスを導入する。次に、賦活収率が45～55%の範囲、好ましく47～53%になるように、二酸化炭素ガス流通下、前記昇温した温度で保持する。なお、二酸化炭素以外に水蒸気でも同等の賦活が行える。

【0025】

ここで、賦活収率は下記の式で表される、賦活処理による試料質量の変化率である。

【0026】

賦活収率(%) = (賦活後の試料の質量 / 賦活前の試料の質量) × 100%

前記炭素化物を賦活処理するために昇温する温度を上記範囲に規定したのは、下限値未満では賦活化が十分に行われず、上限値を超えると収率の極度の低下の不具合があるからである。賦活収率を上記範囲に規定したのは、下限値未満では生産性が低すぎるからであり、上限値を超えると十分な比表面積の活性炭が得られず初期容量及び耐久性が劣るからである。賦活処理を二酸化炭素ガス並びに水蒸気雰囲気下で行うのは、ミクロ孔が発達しやすいからである。

【0027】

(e) 電極用活性炭の特性と用途

本発明のガス賦活方法により得られた蓄電デバイスの電極用活性炭は、比表面積が1500～1700 m² / gの範囲にあり、ミクロ孔容積が0.6～0.8 ml / gの範囲にあり、平均ミクロ孔幅が0.95～1.15 nmの範囲にある。電極用活性炭の比表面積を上記範囲に規定したのは、下限値未満では十分な容量を確保できないからであり、上限値を超えると電極かさ密度が低下し、体積比容量が低下する不具合があるからである。ミクロ孔容積を上記範囲に規定したのは、下限値未満では十分な容量を確保出来ないからであり、上限値を超えると電極かさ密度が低下し、体積比容量が低下する不具合があるからである。平均ミクロ孔幅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ミクロ孔内に吸着できない不具合があるからであり、上限値を超えると電極かさ密度が低下し、体積比容量が低下する不具合があるからである。本発明により得られた蓄電デバイスの電極用活性炭は、電気二重層キャパシタに好適に用いられる。本発明により、3V以上の高電圧充電に対する耐久性が優れた電気二重層キャパシタに好適な蓄電デバイスの電極用活性炭を製造することができる。また、本発明のガス賦活方法により得られた蓄電デバイスの電極用活性炭は、好ましくは、比表面積が1550～1650 m² / gの範囲にあり、ミクロ孔容積が0.65～0.75 ml / gの範囲にあり、平均ミクロ孔幅が1.0～1.1 nmの範囲にある。上記活性炭により、体積比容量に優れているだけでなく、高い容量維持率を示し、3.2Vという高電圧での充電に対して極めて優れた耐久性を有する電気二重層キャパシタを製造することができる。

【実施例】

【0028】

次に本発明の実施例を比較例とともに詳しく説明する。

< 実施例 >

まず、硫黄含有量が25質量%のエボナイト粉末(株式会社日興エボナイト製造所製)を熱処理炉に入れ、炉内を大気圧雰囲気下、昇温速度5 /分で室温から250まで昇温し、大気圧雰囲気下2時間保持してエボナイト粉末を不融化した。次に、この不融化したエボナイト粉末を窒素雰囲気下昇温速度5 /分で室温から800まで昇温した後、窒素雰囲気下1時間保持してエボナイト炭素化物(EC)を調製した。次に、このエボナイト炭素化物を窒素雰囲気下、昇温速度10 /分で室温から850まで昇温した後、二酸化炭素ガスに切り替え、二酸化炭素ガスを流通させて850で12時間保持することにより賦活処理を行って硫黄ドーブ活性炭(EC-12h)を得た。

【0029】

< 比較例 1 >

10

20

30

40

50

4時間保持することにより賦活処理した以外、実施例と同じエポナイト粉末を用い、実施例と同様にして硫黄ドーブ活性炭（EC-4h）を得た。

【0030】

<比較例2>

8時間保持することにより賦活処理した以外、実施例と同じエポナイト粉末を用い、実施例と同様にして、硫黄ドーブ活性炭（EC-8h）を得た。

【0031】

<比較例3>

フェノール樹脂繊維を炭素化し、これを水蒸気賦活して調製した活性炭素繊維（AC）を用意し、メノウ乳鉢で粉砕した。

【0032】

<比較試験1及び評価>

実施例及び比較例1～3で得られた活性炭の物性を測定した。その結果を以下の図3及び表1に示す。

【0033】

・窒素吸脱着測定

実施例及び比較例1～3で得られた活性炭について、比表面積/細孔分布測定装置（商品名：BELSORP285A、日本ベル株式会社製）を用いて、77Kにおける窒素吸脱着測定をそれぞれ行った。測定の前処理は、真空下、200で2時間20分熱処理することで行った

【0034】

図3に、各試料の吸脱着等温線を示す。黒色あるいは灰色塗りのマーカーは吸着等温線、白抜きのマーカーは脱着等温線を表す。実施例中に記載されたエポナイト炭素化物、並びに比較例1、3については典型的なI型吸着等温線を示し、ミクロ孔主体の多孔質炭素であることが判明した。実施例及び比較例2は等温線にヒステリシスが確認されたが、その程度は小さく、基本的にはI型等温線を示したため、ミクロ孔主体の細孔構造を有すると言える。

【0035】

・BET比表面積

実施例及び比較例1～3で得られた活性炭について、吸着等温線の相対圧0～0.05の領域でのBETプロットからBET比表面積を算出した。

【0036】

・メソ孔容積、ミクロ孔容積及び平均ミクロ孔幅

実施例及び比較例1～3で得られた活性炭について、DH法からメソ孔容積、DR法から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2nm未満、メソ孔とは2～50nmの範囲をいう。

【0037】

・エネルギー分散X線分析（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy：EDS）

実施例及び比較例1～3で得られた活性炭について、EDS検出器を装備した走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope、以下、SEMという。）（商品名：JSM-6510A、日本電子株式会社製）により、硫黄含有量（硫黄/炭素原子比）を評価した。

【0038】

・X線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy：XPS）

エポナイト炭素化物及び実施例で得られた活性炭について、X線光電子分光分析装置（商品名：AXIS-NOVA、株式会社島津製作所製）を用いてXPS分析を行い、硫黄の化学結合状態を調べた。線源として、モノクロ化したAlK線を用いた。

【0039】

10

20

30

40

50

表 1 に、窒素吸脱着測定により求めた細孔構造パラメータを示す。表から明らかなように、エポナイト炭素化物の CO_2 賦活により、賦活時間の増加とともに賦活収率が減少し、細孔構造が発達することが分かる。賦活処理を 12 時間行った実施例の活性炭は比表面積が $1600 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えており、高度にミクロ孔が発達した活性炭であると言える。

【 0 0 4 0 】

【 表 1 】

	サンプル名	賦活時間 [h]	BET比表面積 [m^2/g]	メソ孔容積 [ml/g]	ミクロ孔容積 [ml/g]	平均ミクロ孔幅 [nm]	賦活収率 [%]	硫黄含有量 [S/C _{EDS}]
実施例	EC-12h	12	1630	0.20	0.67	1.06	50	0.056
エポナイト炭素化物	EC	—	460	0.04	0.17	0.62	—	0.049
比較例 1	EC-4h	4	940	0.05	0.37	0.68	75	0.055
比較例 2	EC-8h	8	1280	0.11	0.53	0.94	61	0.053
比較例 3	AC	—	1940	0.24	0.71	0.92	—	—

10

20

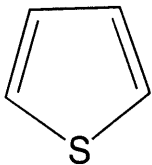
【 0 0 4 1 】

エポナイト炭素化物及び実施例の $\text{S } 2\text{p}$ スペクトルを図 4 に示す。165 eV 及び 164 eV 付近にピークが観察された。これらのピークは、文献 (G.DoMazetis, M.Raoarum, B.D.James, J.Liesegang, P.J.Pigram, N.Brack, and R.Glaisher, Energy & Fuels, 20, 1556-1564 (2006)) を参考にすると、それぞれ $\text{S } 2\text{p}_{1/2}$, $\text{S } 2\text{p}_{3/2}$ のチオフェン型硫黄に帰属する。従って、エポナイト炭素化物及び賦活物中にはチオフェン類似の構造を有する硫黄原子が存在し、それ以外の結合状態の硫黄原子は存在しないと推定される。チオフェンの分子構造を次に示す。

30

【 0 0 4 2 】

【 化 2 】



【 0 0 4 3 】

< 比較試験 2 及び評価 >

(電気二重層キャパシタ用電極の作製)

実施例及び比較例 1 ~ 3 で得られた活性炭とともに、導電性補助剤としてアセチレンブラックを、バインダとしてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 系粘結材をそれぞれ用意した。30 mg の上記活性炭にアセチレンブラック及び PTFE 系粘結材を添加し混合した。混合割合は炭素材料が 85 質量%、アセチレンブラックが 10 質量%、PTFE 系粘結材が 5 質量%となるように配合を調整した。この混合物を IR 錠剤成型器を用いて、プレス機で約 6 MPa で 20 分加圧して直径 13 mm、厚さ約 0.5 mm のディスク状に成形することにより、ディスク状活性炭を得た。

40

【 0 0 4 4 】

次に、集電体としてメッシュ状アルミニウムを用意し、このメッシュ状アルミニウムに実施例及び比較例 1 ~ 3 で得られたディスク状の活性炭を重ね圧着することにより、活性

50

炭と集電体とを一体化させて、電極をそれぞれ作成した。

【0045】

具体的には、メッシュ状アルミニウムとしてのアルミニウムラス（日金加工株式会社製、 $LW : SW : W = 2 : 1 : 0.2$ ）に実施例及び比較例1～3で得られたディスク状活性炭の電極を重ね、プレス機を用いて約2MPaにて10分加圧して圧着した。

【0046】

（電気二重層キャパシタ用二極式セルの作製）

電気二重層キャパシタの容量測定及び耐久試験を行うために、図2に示す構造を有するアルミニウム製密閉式二極式セルを用いた。この二極式セルは、電気配線を有する正極側アルミニウム製ボディ21上に、正極側集電体22 - 正極側電極23 - セパレータ24 - テフロン（登録商標）ガイド25 - 負極側電極26 - 負極側集電体27の順に重ね、両電極間に電解液28を含浸させる。そして、重ね合わせた負極側集電体27上にスプリング29を備えた電極押さえ31、電気配線を有する負極側アルミニウム製ボディ32を載せ、正極側アルミニウム製ボディ21と負極側アルミニウム製ボディ32とで挟み込んだ構造を有する。電気二重層キャパシタの電解液には、1.0M濃度のトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート（ $(C_2H_5)_3CH_3NBF_4$ ）を電解質塩として含むプロピレンカーボネート溶液を用いた。この電解液は、電気二重層キャパシタの有機系電解液として一般的である。

10

【0047】

また、電解液の含浸は、活性炭電極を熱真空乾燥器で200において2時間乾燥後、アルゴングローブボックス内に移し、30分間電解液を保持することにより行った。

20

【0048】

（耐久試験）

電気二重層キャパシタの耐久性評価のための容量測定は、40において定電流法（電流密度： 80mA/g ；測定電圧範囲： $0 \sim 2.5\text{V}$ ）により行った。まず、5サイクル目の容量を初期容量とした。次に、容量測定後、70においてセルに3.2Vの電圧を100時間印加することにより耐久試験を行った。続いて、耐久試験後、再び40に戻し、容量を定電流法（電流密度： 80mA/g ；測定電圧範囲： $0 \sim 2.5\text{V}$ ）により求めた。なお、5サイクル目の容量を終止容量とした。そして耐久試験前後の容量の比（終止容量と初期容量の比）を容量維持率とした。図5に実施例及び比較例1～3の活性炭を用いた電気二重層キャパシタの耐久試験前の充放電曲線を、図6に耐久試験後の充放電曲線を、それぞれ示す。また、表2に、初期容量及び容量維持率を示す。

30

【0049】

図5, 6から明らかのように、実施例も比較例1～3もともに、耐久試験前には、キャパシタに特有な直線的な充放電曲線が示された。しかし、耐久試験後には、比較例1の場合には耐久試験後の充放電曲線の変化は大きく、放電に要する時間が減少した。これは、耐久試験によって容量が低下したことを意味する。

【0050】

表2から、実施例では、体積比容量に優れているだけでなく、高い容量維持率を示し、3.2Vという高電圧での充電に対して極めて優れた耐久性を有することが明らかになった。

40

【0051】

【表 2】

	サンプル名	賦活時間 [h]	BET比表面積 [m ² /g]	賦活収率 [%]	初期容量 (重量比) [F/g]	初期容量 (体積比) [F/cc]	耐久試験後容量維持率 [%]
実施例	EC-12h	12	1630	50	27	15	90
比較例 1	EC-4h	4	940	75	18	14	50
比較例 2	EC-8h	8	1280	61	24	15	75
比較例 3	AC	—	1940	—	28	14	80

10

【産業上の利用可能性】

【0052】

本発明の方法により製造された硫黄がドーブされた蓄電デバイスの電極用活性炭は、電気二重層キャパシタ等の蓄電デバイスの電極に用いられる。

20

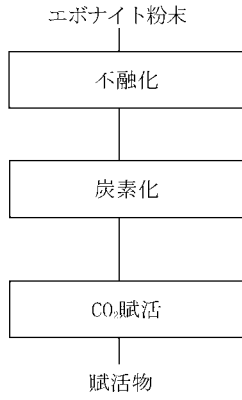
【符号の説明】

【0053】

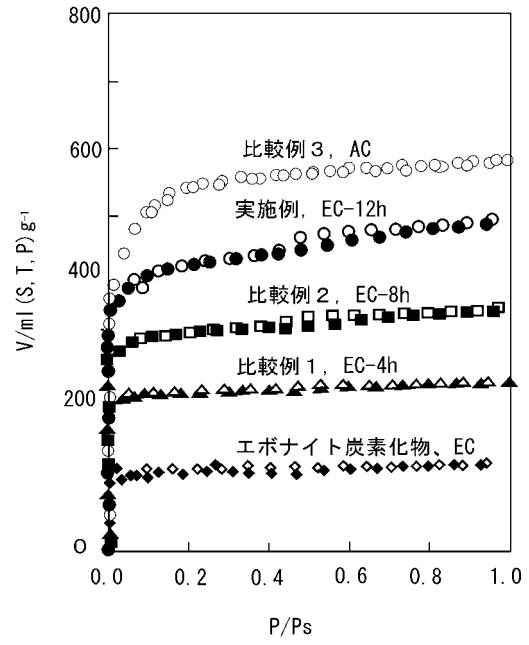
- 10 電気二重層キャパシタ
- 11 電解液
- 12 正極
- 13 負極
- 14 電源
- 21 正極側アルミニウム製ボディ
- 22 正極側集電体
- 23 正極側電極
- 24 セパレータ
- 25 テフロン（登録商標）ガイド
- 26 負極側電極
- 27 負極側集電体
- 28 電解液
- 29 スプリング
- 31 電極押さえ
- 32 負極側アルミニウム製ボディ

30

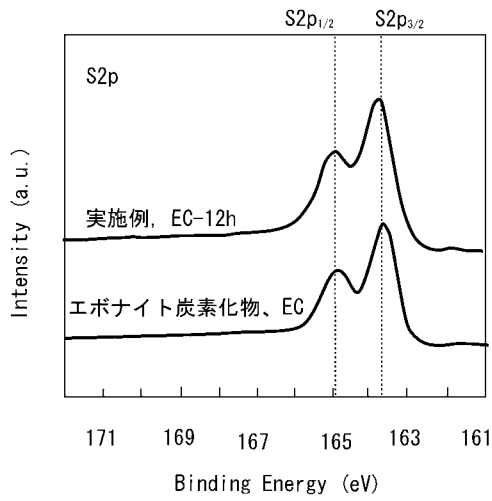
【 図 1 】



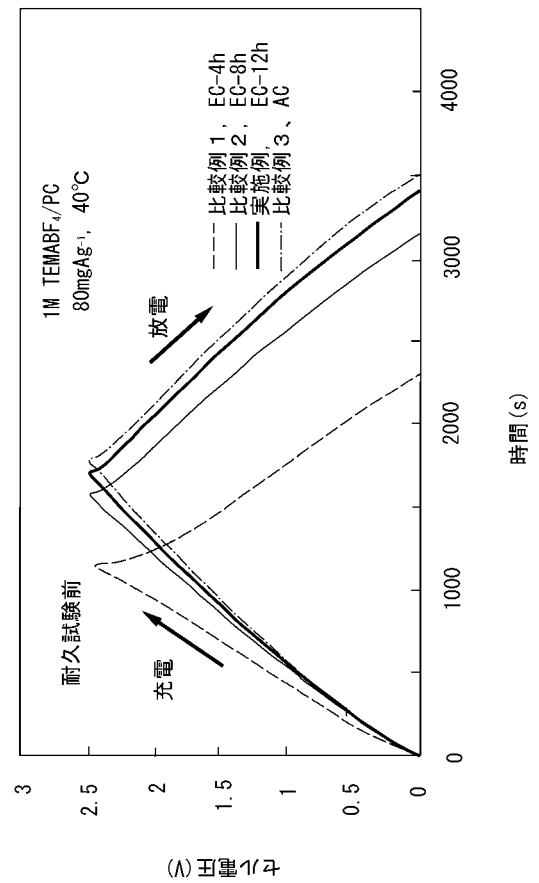
【 図 3 】



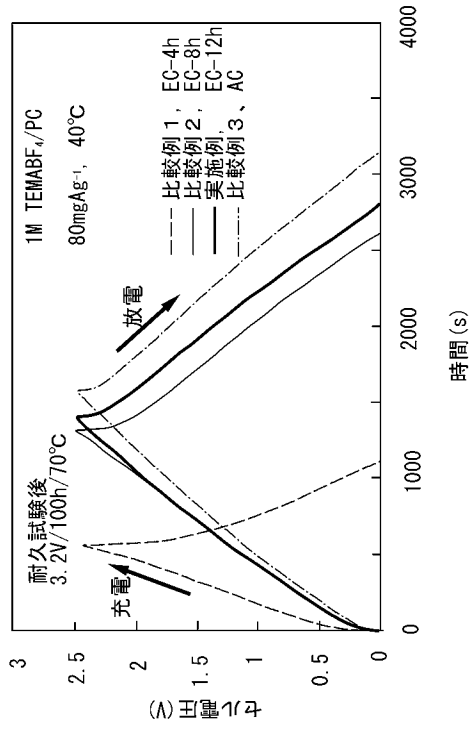
【 図 4 】



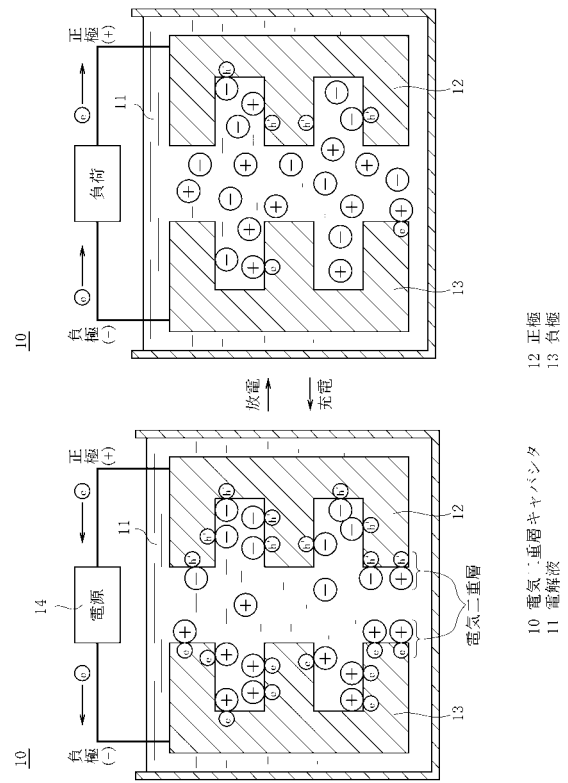
【 図 5 】



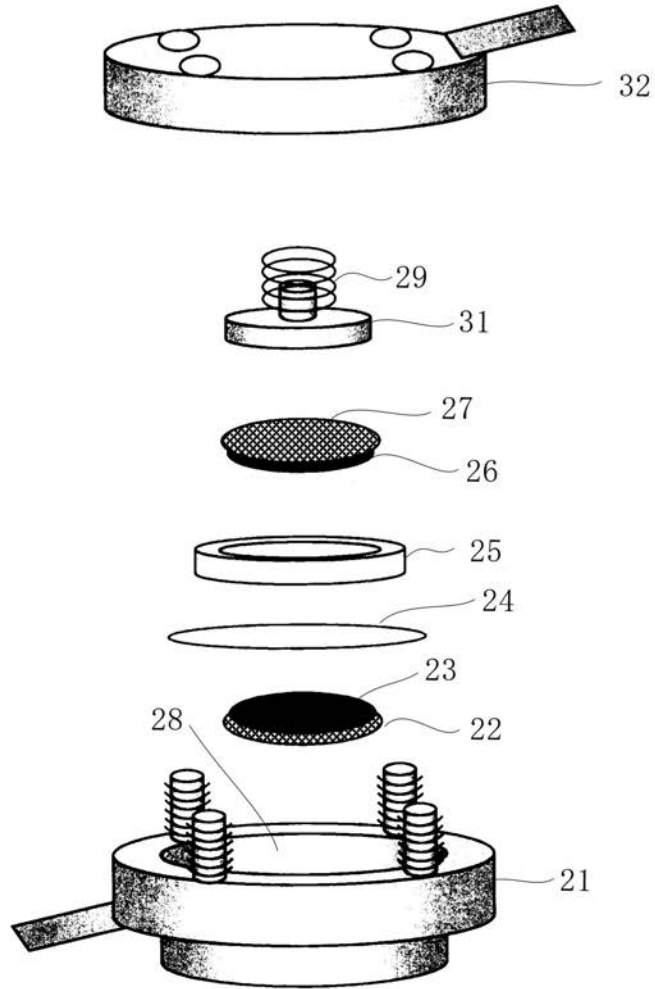
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 坂田 健介

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

(72)発明者 清雲 博史

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

(72)発明者 登之内 敬

東京都品川区大崎2丁目1番1号 株式会社明電舎内

Fターム(参考) 4G146 AA06 AB01 AC04A AC04B AC05A AC05B AC09A AC09B AC19A AC19B

AD23 BA14 BD06

5E078 AA02 AA04 AB02 BA13 BA23 BA66 BA67 BA71 BB02 BB05

BB07