



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0056582
(43) 공개일자 2017년05월23일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01G 11/32 (2013.01) H01G 11/06 (2013.01)
H01G 11/40 (2013.01) H01G 11/44 (2013.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01G 11/32 (2013.01)
H01G 11/06 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7009040</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2015년09월14일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2017년04월03일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/075998</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2016/043154
국제공개일자 2016년03월24일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2014-188729 2014년09월17일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 주우오오구 니혼바시 무로마찌 2조메 1-1</p> <p>(72) 발명자
다나카, 겐타로
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1방 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교조 내
다케우치, 고사쿠
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1방 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교조 내
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
장수길, 박보현</p> |
|--|--|

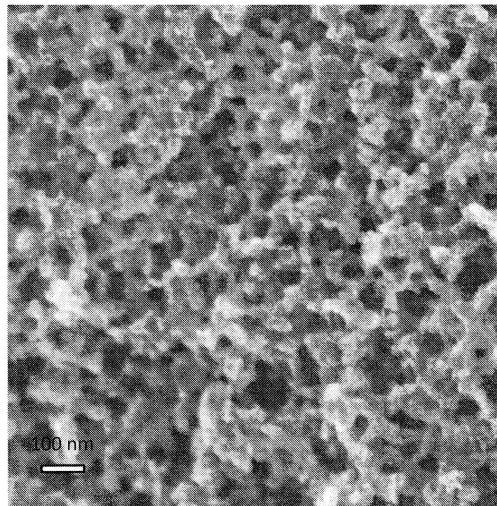
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 전기 화학 커패시터용 전극 재료, 전기 화학 커패시터용 전극 도공액, 전기 화학 커패시터용 전극 및 전기 화학 커패시터

(57) 요약

본 발명의 목적은 전기 화학 커패시터용 전극 재료로서, 높은 표면 이용 효율을 가짐으로써 전기 화학 커패시터의 한층 더한 고정전 용량화, 고레이트 특성 발현에 기여할 수 있는 다공질 탄소 재료를 제공하는 것이다. 본 발명은, 탄소 골격과 공극이 각각 연속 구조를 이루는 구조 주기 0.002 μ m 내지 20 μ m의 공연속 구조 부분을 갖는 다공질 탄소 재료를 포함하는 전기 화학 커패시터용 전극 재료이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01G 11/40 (2013.01)

H01G 11/44 (2013.01)

(72) 발명자

미하라, 다카아키

일본 5208558 시가켄 오즈시 소노야마 1쵸메 1방
1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교쵸 내

호리구치, 도모유키

일본 5208558 시가켄 오즈시 소노야마 1쵸메 1방
1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교쵸 내

명세서

청구범위

청구항 1

탄소 골격과 공극이 각각 연속 구조를 이루는 구조 주기 0.002 내지 20 μ m의 공연속(共連續) 구조 부분을 갖는 다공질 탄소 재료를 포함하는, 전기 화학 커패시터용 전극 재료.

청구항 2

제1항에 있어서, X선을 입사하여 얻어지는 산란 강도의 피크의 반값 폭이 5° 이하인, 전기 화학 커패시터용 전극 재료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 다공질 탄소 재료의 탄소 골격이 폴리아크릴로니트릴 유래인, 전기 화학 커패시터용 전극 재료.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 형태가 입자상인, 전기 화학 커패시터용 전극 재료.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 형태가 섬유상인, 전기 화학 커패시터용 전극 재료.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공연속 구조 부분의 평균 공극률이 10 내지 80%인, 전기 화학 커패시터용 전극 재료.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 표면에 평균 직경 0.01 내지 10nm의 세공을 갖는, 전기 화학 커패시터용 전극 재료.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 세공이, 적어도 상기 공연속 구조 부분의 탄소 골격의 표면에 형성되어 있는, 전기 화학 커패시터용 전극 재료.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, BET 비표면적이 20m²/g 이상인, 전기 화학 커패시터용 전극 재료.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, BJH법 또는 MP법으로 측정되는 상기 다공질 탄소 재료의 세공 용적이 0.1cm³/g 이상인, 전기 화학 커패시터용 전극 재료.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다공질 탄소 재료가 공연속 구조를 실질적으로 갖지 않는 부분을 더 갖는, 전기 화학 커패시터용 전극 재료.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 전기 화학 커패시터용 전극 재료와, 결합제를 포함하는, 전기 화학

커패시터용 전극 도공액.

청구항 13

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 전기 화학 커패시터용 전극 재료를 포함하는 전기 화학 커패시터용 전극.

청구항 14

제13항에 있어서, 전극 밀도가 0.3 내지 1.0g/cm²인, 전기 화학 커패시터용 전극.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 기재된 전기 화학 커패시터용 전극을 사용하여 이루어지는 전기 화학 커패시터.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기 화학 커패시터용 전극 재료, 전기 화학 커패시터용 전극 도공액, 전기 화학 커패시터용 전극 및 전기 화학 커패시터에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 근년, 배기 가스에 의한 대기 오염 대책, 화석 연료 대체 에너지의 이용 촉진, 이산화탄소에 의한 지구 온난화 대책의 필요성이 강하게 제창되고 있다. 전기 자동차 또는 하이브리드 자동차 등의 기술 개발이 진행되고 있다. 또한 전자 기기, 특히 스마트폰 등의 혁신적인 단말 기기의 시장은 눈부시게 발전하고 있다. 이러한 기술 혁신과 관련하여, 구동 파워 어시스트나 에너지의 회수, 유효 이용을 목적으로 하여 새로운 축전 디바이스로서 전기 화학 커패시터의 개발이 진행되고 있다.

[0003] 전기 화학 커패시터는, 이차 전지를 크게 상회하는 고속 충방전 특성과 고사이클 특성이 특징인 축전 디바이스이다. 전기 화학 커패시터로서는 크게 나누어 전기 이중층 커패시터와 리튬 이온 커패시터의 2가지 타입이 존재한다. 전기 이중층 커패시터에는 통상, 정극 및 부극으로서 활성탄을 포함하는 전극이 사용된다. 전해질 이온의 활성탄에 대한 물리적인 흡탈착에 의하여 충방전이 행해진다. 그때, 화학 반응을 수반하지 않기 때문에 열화가 일어나기 어려워, 전기 이중층 커패시터는 사이클 특성이 우수한 것을 특징으로 한다. 한편, 리튬 이온 커패시터에는 통상, 정극으로서 전기 이중층 커패시터와 마찬가지로의 활성탄을 포함하는 전극이 사용되고, 부극으로서 리튬 이온 전지의 부극과 마찬가지로의 리튬 흡장 탄소 재료가 사용된다. 정극에서 전해질 이온을 흡탈착하고 부극에서 리튬 이온을 흡장 방출함으로써, 충방전이 행해진다.

[0004] 종래, 전기 화학 커패시터용 전극 재료로서 사용되고 있는 입자상 또는 분체상의 활성탄은, 전극 중에서 응집하기 쉬워 전해액과의 접촉 면적이 제한되기 때문에 전기 화학 커패시터의 고정전 용량화는 곤란하였다. 또한 활성탄의 응집에 의하여 전해액의 유동 저항이 커지기 때문에, 전기 화학 커패시터의 고속 충방전 특성의 한층 더한 향상의 폐해가 되고 있었다. 활성탄의 표면에 세공이 다수 형성되어 높은 비표면적을 갖고 있는 경우에도, 그 세공은 연통되어 있지 않기 때문에 응집 내부의 표면이 활용되지 않는다는 등의 과제가 있었다. 따라서 연통 구멍을 가져서 고효율로 표면을 활용할 수 있는 다공질 탄소 재료의 개발이 강하게 요망되고 있었다.

[0005] 예를 들어 특허문헌 1에는, 세공과 이 세공의 외곽을 구성하는 탄소질 벽이 3차원 그물눈 구조인 다공질 탄소 재료를 포함하는 전극을 구비한 커패시터가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2014-36113호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 그러나 특허문헌 1에 기재된 전극에 포함되는 다공질 탄소 재료는, 공극의 배치는 분산된 주형 입자의 위치에 따라 결정된다. 그 때문에, 다공질 탄소 재료의 다공 구조의 균일성이 불충분한 것이어서 다공질 탄소 재료 표면의 이용 효율은 높지 않았다.
- [0008] 본 발명은, 다공 구조의 균일성을 충분하게 함으로써 높은 표면 이용 효율을 가져서 전기 화학 커패시터의 한층 더한 고정전 용량화 및 고레이트 특성 발현에 기여할 수 있는 전기 화학 커패시터용 전극 재료를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명은, 탄소 골격과 공극이 각각 연속 구조를 이루는 구조 주기 $0.002\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 의 공연속(共連續) 구조 부분을 갖는 다공질 탄소 재료를 포함하는 전기 화학 커패시터용 전극 재료이다.

발명의 효과

- [0010] 본 발명의 다공질 탄소 재료는, 탄소 골격 및 공극에 의한 공연속 구조 부분을 갖고 또한 높은 구조 균일성을 가짐으로써, 전기 화학 커패시터용 전극 재료로서 고정전 용량화, 고레이트 특성 발현을 실현하는 것이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0011] 도 1은 실시예 1의 전기 화학 커패시터용 전극 재료의 주사형 전자 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] <다공질 탄소 재료>
- [0013] [공연속 구조 부분]
- [0014] 본 발명의 전기 화학 커패시터용 전극 재료(이하, 간단히 「전극 재료」라 하는 경우가 있음)는 다공질 탄소 재료를 포함한다. 본 발명의 전기 화학 커패시터용 전극 재료로서 사용할 수 있는 다공질 탄소 재료는 이하, 편의상 「본 발명의 다공질 탄소 재료」라 하는 경우가 있다. 또한 본 발명의 다공질 탄소 재료는 본 발명의 전기 화학 커패시터용 전극 재료와 동일한 의미로 사용되는 경우가 있다.
- [0015] 본 발명의 다공질 탄소 재료는, 탄소 골격과 공극이 각각 연속 구조를 이루는 공연속 구조 부분을 갖는다. 구체적으로는, 예를 들어 액체 질소 중에서 충분히 냉각한 시료를 핀셋 등에 의하여 할단한 단면이나, 유발 등으로 분쇄하여 얻은 입자상 시료의 표면을 주사형 전자 현미경(SEM) 등에 의하여 표면 관찰했을 때, 도 1의 실시예 1의 다공질 탄소 재료의 주사형 전자 현미경 사진에 예시되는 바와 같이 탄소 골격과 그 골격 이외의 부분으로서 형성된 공극이 각각 연속되면서 서로 얹힌 구조로서 관찰되는 부분을 갖는다.
- [0016] 본 발명의 다공질 탄소 재료를 사용한 전극 재료는, 전기 화학 커패시터 용도에 있어서 공연속 구조 부분의 공극에 전해액이 효율적으로 침입하여 전해액과 전극 재료의 접촉 면적이 매우 커져, 전기 화학 커패시터의 고정전 용량화에 기여할 수 있다. 또한 공연속 구조 부분의 공극 부분을 전해질 이온이 효율적으로 이동할 수 있기 때문에 전기 화학 커패시터의 고속 충방전도 가능해진다. 또한 탄소 골격이 연속됨으로써 전극 재료의 전기 전도성이 높아지기 때문에 전기 화학 커패시터의 내부 저항을 저감시킬 수 있다. 게다가 탄소 부분이 구조체를 서로 지지하는 효과에 의하여, 예를 들어 제조 공정이나 사용 시에 있어서 인장, 압축 등의 변형에 대해서도 큰 내성을 갖는 재료로 할 수 있다. 또한 셀 제작 시에 전극의 접촉 저항의 저감을 위하여 전극의 프레스를 행하더라도 공연속 구조 부분은 잔존하기 때문에, 역시 고효율로 전해액을 침입할 수 있다.
- [0017] 이러한 공연속 구조로서는 격자상 형태나 모놀리스상 형태를 들 수 있으며, 특별히 한정되는 것은 아니다. 상기 효과를 발휘할 수 있는 점에서는 모놀리스상 형태인 것이 바람직하다. 모놀리스상 형태란, 공연속 구조에 있어서 탄소 골격이 3차원 그물눈 구조를 이루는 형태를 말하며, 개별 입자가 응집·연결된 구조나, 또는 반대로 응집·연결된 주형 입자를 제거함으로써 발생한 공극과 그 주위의 골격에 의하여 형성된 구조와 같은, 불규칙한 구조를 이루는 형태와는 구별된다.
- [0018] 또한 본 발명의 다공질 탄소 재료에 있어서의 공연속 구조 부분은 주기 구조를 갖는다. 본 발명에 있어서 주기

구조를 갖는 것은, 다공질 탄소 재료에 대하여 X선을 입사하여 산란 강도 분포 곡선이 피크값을 갖는 것에 의하여 확인할 수 있다.

[0019] 그리고 본 발명의 다공질 탄소 재료의 구조 주기는 $0.002\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 이다. 구조 주기는, 본 발명의 전기 화학 커패시터용 전극 재료에 대하여 X선을 입사하여 산란 강도 분포 곡선이 피크값을 갖는 위치의 산란 각도 θ 로부터 하기 식으로 산출되는 것이다.

$$L = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

[0020]

[0021] 구조 주기: L, λ : 입사 X선의 파장

[0022]

단, 구조 주기가 커서 작은 각도에서의 산란을 관측할 수 없는 경우가 있다. 그 경우에는 X선 컴퓨터 단층 촬영(X선 CT)에 의하여 구조 주기를 얻는다. 구체적으로는, X선 CT에 의하여 촬영한 3차원 화상을 푸리에 변환한 후에 그의 2차원 스펙트럼의 원환 평균을 취하여 1차원 스펙트럼을 얻는다. 그 1차원 스펙트럼에 있어서의 피크 톱의 위치에 대응하는 특성 파장을 구하고, 그의 역수로부터 구조 주기를 산출한다.

[0023]

공연속 구조 부분의 구조 주기가 $0.002\mu\text{m}$ 이상이면, 공극부에 전해액이 침입하기 쉬워지고 또한 유동 저항도 저감시킬 수 있다. 또한 탄소 골격을 통하여 전기 전도성을 향상시키는 것이 가능해진다. 구조 주기는 $0.01\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하고, $0.1\mu\text{m}$ 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한 구조 주기가 $20\mu\text{m}$ 이하이면 높은 표면적이 나 물성을 얻을 수 있다. 구조 주기는 $10\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, $1\mu\text{m}$ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0024]

또한 균일한 연속 구조를 가짐으로써 전해액의 유동 저항을 저감시킬 수 있고, 다공질 탄소 재료 제조 공정, 전극 제작 공정, 디바이스 조립 공정 등, 제조에 관계된 모든 공정에 있어서 인장, 압축 등의 변형에 대한 큰 내성을 갖는 재료로 할 수 있다. 본 발명의 다공질 탄소 재료의 연속 구조의 균일성은, 본 발명의 다공질 탄소 재료에 대하여 X선을 입사했을 때의 산란 강도의 피크의 반값 폭에 의해 결정할 수 있다. 본 발명의 다공질 탄소 재료의 X선 산란 피크의 반값 폭은 5° 이하인 것이 바람직하고, 3° 이하인 것이 더욱 바람직하며, 1° 이하인 것이 특히 바람직하다. 또한 본 발명에 있어서의 피크의 반값 폭이란, 피크의 정점을 점 A라 하고, 점 A로부터 그래프 종축에 평행인 직선을 긋고 해당 직선과 스펙트럼의 베이스 라인과의 교점을 점 B라 했을 때, 점 A와 점 B를 연결하는 선분의 중점(점 C)에 있어서의 피크의 폭이다. 또한 여기서 말하는 피크의 폭이란, 베이스 라인에 평행이고 또한 점 C를 통과하는 직선 상의 폭이다.

[0025]

또한 X선에 의한 구조 주기의 해석 시에 후술하는 공연속 구조를 갖지 않는 부분에 대해서는, 구조 주기가 상기 범위 외가 되기 때문에 해석에는 영향이 없다. 상기 식으로 산출되는 구조 주기를, 공연속 구조 형성부의 구조 주기로 하기로 한다.

[0026]

구조 주기는 작을수록 구조가 미세해져, 단위 부피 또는 단위 중량당 표면적이 커져 전해액과의 접촉 효율이 높아져, 특히 고정전 용량화에 기여할 수 있다. 또한 구조 주기는 클수록 전해액의 유동 저항을 저감시켜 효율적으로 전해질 이온의 출입이 일어나, 고레이트 특성의 발현에 기여할 수 있다. 이들 관점에서 공연속 구조 부분의 구조 주기는 전기 화학 커패시터의 용도, 사용 조건에 따라 적절히 조정할 수 있다.

[0027]

또한 공연속 구조 부분은 평균 공극률이 10 내지 80%인 것이 바람직하다. 평균 공극률이란, 포매한 시료를 크로스 섹션 폴리셔법(CP법)에 의하여 정밀하게 형성시킨 단면을 $1\pm 0.1(\text{nm}/\text{화소})$ 이 되도록 조정된 확대율로 70만 화소 이상의 해상도로 관찰한 화상으로부터, 계산에 필요한 주목 영역을 512화소 사방으로 설정하고, 주목 영역의 면적을 A, 구멍 부분의 면적을 B라 하고 이하의 식으로 산출된 것을 말한다.

[0028]

평균 공극률(%)=B/A×100

[0029]

평균 공극률은 높을수록 타 소재와의 복합 시에 충전 효율을 높일 수 있고, 전해액의 유로로서 압력 손실이 작아진다. 한편, 평균 공극률은 낮을수록 압축이나 굽힘에 강해지기 때문에 취급성이나 가압 조건에서의 사용 시에 유리해진다. 이들 관점을 고려하여 공연속 구조 부분의 평균 공극률은 15 내지 75%의 범위인 것이 바람직하고, 18 내지 70%의 범위가 더욱 바람직하다.

[0030]

다공질 탄소 재료의 원료에 폴리아크릴로니트릴을 포함하면, 다공질 탄소 재료의 질소 함유량이 높고, 커패시터로서 사용했을 때 전해액의 습윤성이 높아지기 때문에 바람직하다. 즉, 본 발명의 다공질 탄소 재료의 탄소 골격은 폴리아크릴로니트릴 유래인 것이 바람직하다. 원료에 폴리아크릴로니트릴을 포함하면, 중합 반응을 수반

하지 않는 물리적인 상분리만으로 다공질 구조를 형성할 수 있기 때문에 성형성이 높아짐과 함께, 구조의 안정성, 광범위에서의 구조 크기 제어성이 우수하기 때문에 바람직하다. 또한 폴리아크릴로니트릴을 원료에 포함하면, 전기 화학 커패시터용 전극 재료로서 비용이 저렴해지는 점도 바람직하다.

[0031] [다공질 탄소 재료의 형태]

[0032] 본 발명의 다공질 탄소 재료의 형태는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 입자상, 섬유상, 필름상, 분말상, 피상, 막대상, 평판상, 원반상을 들 수 있는데, 그 중에서도 입자상 또는 섬유상의 형태인 것이 바람직하다.

[0033] 입자상의 형태는, 전기 화학 커패시터용의 전극 제조 프로세스에 있어서, 종래의 활성탄을 포함하는 도공액의 도포에 의한 전극 제작 공정을 그대로 적용할 수 있는 점이나, 또한 굽힘, 인장, 압축이 발생했을 경우에도 입자 간에서 변형을 해소할 수 있다.

[0034] 또한 다공질 탄소 재료가 후술하는 공연속 구조를 갖지 않는 부분을 갖는 경우, 공연속 구조를 갖지 않는 부분이 입자 1개 내의 일부를 차지하면, 입자 내에 있어서의 전기 전도성을 높이는 것이 가능해지고, 입자 자체의 압축 강도를 높여, 고압 하에서의 성능 열화가 적어진다는 등의 효과를 기대할 수 있다. 그 때문에 공연속 구조를 갖지 않는 부분이 입자 1개 내의 일부를 차지하는 것이 바람직하다.

[0035] 또한 입자의 직경은 특별히 한정되는 것은 아니며, 용도에 따라 적절히 선택하는 것이 가능하다. 10nm 내지 10mm의 범위이면 취급하는 것이 용이해지기 때문에 바람직하다. 특히 10 μ m 이하이면, 예를 들어 도공액을 형성하는 고형분으로서 매우 매끄러운 것이 얻어지기 때문에, 도포 등의 공정에서의 도공액 박리나 균열 등의 결점을 방지하는 것이 가능하다. 한편, 0.1 μ m 이상이면, 수지와와의 복합재료로 했을 경우에 필러로서의 강도 향상 효과를 충분히 발휘시킬 수 있기 때문에 바람직하다.

[0036] 섬유상의 형태는 생산성이 높고, 또한 전기 화학 커패시터 제조 공정에 있어서 취급성이 높기 때문에 바람직하다. 특히 취급성이 높음으로써, 성형하는 전극 형상의 자유도가 높아지고, 또한 보다 고밀도로 충전할 수 있어 전기 화학 커패시터의 공간 절약화에 기여할 수 있다.

[0037] 또한 필름상, 평판상 또는 원반상의 형태를 갖는 다공질 탄소 재료는 그대로 전기 화학 커패시터용 전극으로서 사용하는 것도 가능한 점에서 바람직하다.

[0038] [세공]

[0039] 또한 본 발명의 다공질 탄소 재료는, 표면에 평균 직경 0.01 내지 10nm의 세공을 갖는 것이 바람직하다. 표면이란, 다공질 탄소 재료의 공연속 구조 부분에 있어서의 탄소 골격의 표면도 포함하며, 다공질 탄소 재료의 모든 외부와의 접촉면을 가리킨다. 세공은, 공연속 구조 부분에 있어서의 탄소 골격의 표면 및/또는 후술하는 공연속 구조를 실질적으로 갖지 않는 부분에 형성할 수 있다. 적어도 공연속 구조를 갖는 부분에 있어서의 탄소 골격의 표면에 형성하는 것이 바람직하다.

[0040] 이러한 세공의 평균 직경은 0.01nm 이상인 것이 바람직하고, 0.1nm 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한 5nm 이하인 것이 바람직하고, 2nm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 세공의 평균 직경이 0.01nm 내지 10nm임으로써 전해질 이온에 대한 흡탈착 기능을 향상시킬 수 있다. 세공 직경은, 효율적인 전해질 이온의 흡착 등의 관점에서 전해질 이온의 직경에 대하여 1.1 내지 2.0배 정도로 적절히 조정하는 것이 바람직하다.

[0041] 또한 세공 용적은 0.1cm³/g 이상인 것이 바람직하고, 1.0cm³/g 이상인 것이 보다 바람직하며, 1.5cm³/g 이상인 것이 더욱 바람직하다. 세공 용적이 0.1cm³/g 이상임으로써 전해질 이온에 대한 흡탈착 기능이 보다 향상된다. 상한은 특별히 한정되지 않지만, 10cm³/g를 초과하면, 다공질 탄소 재료의 강도가 저하되거나 벌크 밀도가 현저히 낮아지기 때문에 취급성이 나빠지는 경향이 있기 때문에 바람직하지 않다.

[0042] 또한 본 명세서에 있어서 세공의 평균 직경이란, BJH법 또는 MP법 중 어느 방법에 의한 측정값을 의미한다. 즉, BJH법 또는 MP법에 의한 측정값 중 어느 한쪽이라도 0.01 내지 10nm의 범위에 들어가 있으면, 표면에 평균 직경 0.01 내지 10nm의 세공을 갖는 것으로 판단한다. 세공 직경의 바람직한 범위에 대해서도 마찬가지이다. BJH법이나 MP법은 세공 직경 분포 해석법으로서 널리 이용되고 있는 방법이며, 다공질 탄소 재료에 질소를 흡탈착시킴으로써 구한 탈착 등온선에 기초하여 구할 수 있다. BJH법은 바렛-조이너-할렌다(Barrett-Joyner-Halenda)의 표준 모델에 따라 원통상으로 가정한 세공의 직경에 대한 세공 용적의 분포를 해석하는 방법이며, 주로 2 내지 200nm의 직경을 갖는 세공에 적용할 수 있다(상세는 J. Amer. Chem. Soc., 73, 373, 1951 등을 참조). 또한 MP법은 흡착 등온선의 각 점에서의 접선의 기울기의 변화로부터 구해지는 각 구간의 외부 표면적과 흡착층 두께(세공 형상을 원통형으로 하기 위한 세공 반경에 상당)를 기초로 하여 세공 용적을 구하고, 흡착층

두께에 대하여 플롯함으로써, 세공 직경 분포를 얻는 방법이며(상세는 Journal of Colloid and Interface Science, 26, 45, 1968 등을 참조), 주로 0.4 내지 2nm의 직경을 갖는 세공에 적용할 수 있다. 본 발명에서는, 어느 것도 소수점 아래 둘째 자리를 반올림하여 소수점 아래 첫째 자리까지 구한 값을 이용한다.

[0043] 또한 본 발명의 다공질 탄소 재료에 있어서는, 공연속 구조 부분의 공극이 BJH법 또는 MP법에 의하여 측정되는 세공 직경 분포나 세공 용적에 영향을 미칠 가능성이 있다. 즉, 순수하게 세공뿐만 아니라 공극의 존재도 반영한 값으로서 이들 측정값이 얻어질 가능성이 있지만, 그 경우에도 이들 방법에 의하여 구한 측정값을 본 발명에 있어서의 세공의 평균 직경 및 세공 용적으로 판단하기로 한다. 또한 MP법에 의하여 측정되는 세공 용적이 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 미만이면, 재료 표면에 세공은 형성되어 있지 않은 것으로 판단한다.

[0044] 또한 본 발명의 다공질 탄소 재료는 BET 비표면적이 $20\text{m}^2/\text{g}$ 이상인 것이 바람직하다. BET 비표면적은 $100\text{m}^2/\text{g}$ 이상인 것이 보다 바람직하고, $500\text{m}^2/\text{g}$ 이상인 것이 더욱 바람직하며, $1000\text{m}^2/\text{g}$ 이상인 것이 한층 더 바람직하다. BET 비표면적이 $20\text{m}^2/\text{g}$ 이상임으로써, 전해질 이온의 흡탈착에 작용할 수 있는 면적이 커져 전기 화학 커패시터로서의 성능이 향상된다. 상한은 특별히 한정되지 않지만, $4500\text{m}^2/\text{g}$ 를 초과하면 다공질 탄소 재료의 강도가 저하되거나 벌크 밀도가 현저히 낮아지거나 취급성이 나빠지거나 하는 경향이 있다. 또한 본 발명에 있어서의 BET 비표면적은, JIS R 1626(1996)에 준하여 다공질 탄소 재료에 질소를 흡탈착시킴으로써 흡착 등온선을 측정하고, 측정한 데이터를 BET식에 기초하여 산출할 수 있다.

[0045] [공연속 구조를 실질적으로 갖지 않는 부분]

[0046] 본 발명의 다공질 탄소 재료는 공연속 구조를 실질적으로 갖지 않는 부분(이하, 간단히 「공연속 구조를 갖지 않는 부분」이라 하는 경우가 있음)을 포함하고 있는 것도 바람직한 형태이다. 공연속 구조를 실질적으로 갖지 않는 부분이란, 크로스 섹션 폴리서법(CP법)에 의하여 형성시킨 단면을 $1\pm 0.1(\text{nm}/\text{화소})$ 의 확대율로 관찰했을 때, 해상도 이하임으로써 명확한 공극이 관찰되지 않는 부분이, 1변이 후술하는 X선으로부터 산출되는 구조 주기 L의 3배에 대응하는 정사각형의 영역 이상의 면적으로 존재하는 것을 의미한다.

[0047] 공연속 구조를 갖지 않는 부분에는 탄소가 치밀하게 충전되어 있기 때문에 전자 전도성이 높아, 전기 저항을 낮게 하는 것이 가능하다. 또한 공연속 구조를 갖지 않는 부분이 존재함으로써, 특히 압축 파괴에 대한 내성을 높이는 것이 가능하다.

[0048] 공연속 구조를 갖지 않는 부분의 비율은 적절히 조정할 수 있다. 예를 들어 5부피% 이상을 공연속 구조를 갖지 않는 부분으로 함으로써, 전기 전도성, 열전도성을 높은 수준으로 유지하거나 하는 것이 가능하기 때문에 바람직하다.

[0049] [표면 이용 효율]

[0050] 전기 화학 커패시터용 전극 재료로서 사용했을 때의 다공질 탄소 재료의 표면의 이용 효율은, 예를 들어 충방전 시험에 의하여 구한 정전 용량을 BET 비표면적으로 나눈 값, 즉, BET 비표면적당 정전 용량으로 평가된다. 충방전 시험에 대해서는 나중에 실시예에서 상세히 설명한다. BET 비표면적당 정전 용량이 클수록 다공질 탄소 재료의 표면의 이용 효율이 크기 때문에 저저항에서의 충방전이 가능해지는 점에서, 전기 화학 커패시터용 전극 재료로서 고성능인 것을 의미한다.

[0051] <전기 화학 커패시터>

[0052] 본 발명의 전기 화학 커패시터의 일 형태인, 전기 이중층 커패시터의 바람직한 형태에 대하여 이하에 기술한다. 전기 이중층 커패시터의 셀은, 정극과 부극으로서의 2개의 전극이 세퍼레이터를 사이에 두고 배치되고, 또한 전해액에 침지된 구성을 갖는다. 본 발명의 전기 이중층 커패시터는 당해 전극에 본 발명의 다공질 탄소 재료를 포함하는 것이다. 또한 전극에는, 바람직하게는 도전 보조제, 결합제, 집전체가 더 포함된다. 전극은 본 발명의 다공질 탄소 재료 이외의 다공질 탄소 재료를 1종 또는 복수 포함해도 된다.

[0053] 전기 화학 커패시터의 셀 형태는 전혀 한정되지 않는다. 예를 들어 코인형 셀, 라미네이트 셀, 원통형 셀 등을 들 수 있다.

[0054] 도전 보조제의 예로서는 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 퍼니스 블랙이나, 카본 나노튜브, 풀러렌, 그래핀 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도, 복수를 조합하여 사용해도 된다.

[0055] 결합제의 예로서는 소수성 결합제, 친수성 결합제를 들 수 있다. 소수성 결합제의 예로서는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴, 스티렌-부타디엔 고무 등을 들 수 있다. 친수성 결합제로서는 히드록시메틸셀룰

로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올 등을 들 수 있다. 이들 결합제는 단독으로 사용해도 되고, 복수를 조합하여 사용해도 된다. 결합제는 본 발명의 다공질 탄소 재료와 복합화되어 있는 것이 바람직하며, 그의 형태는 특별히 한정되지 않는다. 막 형상으로 적어도 일부가 다공질 탄소 재료에 부착되어 있는 형태나, 피브릴상의 결합제의 적어도 일부가 다공질 탄소 재료에 부착되어 있는 형태를 들 수 있다.

- [0056] 집전체로서는 공지된 것을 사용할 수 있다. 알루미늄, 스테인레스, 구리, 니켈 등을 예시할 수 있다. 또한 집전체는 도공액과의 접촉 면적을 증대시켜 접촉 저항을 저감시키는 목적에서 도공액과의 접촉축이 에칭되어 있는 것도 바람직하다.
- [0057] 전극의 두께에는 특별히 제한은 없으며, 원하는 특성에 따라 적절히 변경할 수 있다. 두텁게 할수록 전기 용량을 높게 하는 것이 가능하고, 얇게 할수록 전극의 저항을 낮춰 고속 충방전이 가능해지기 때문에 바람직하다. 전극 두께의 범위는 1 μ m 내지 10mm의 범위에서 임의로 설계할 수 있다.
- [0058] 본 발명의 다공질 탄소 재료를 포함하는 전극 재료는 공연속 구조를 갖기 때문에, 탄소 부분과 공극 부분을 제어함으로써 전극 밀도를 용이하게 제어하는 것이 가능하다. 본 발명의 전극 재료를 포함하는 전극은 전극 밀도가 0.3 내지 1.0g/cm³인 것이 바람직하다. 전극 밀도가 0.3g/cm³ 이상이면, 전기 화학 커패시터로서 사용했을 때 부피당 전기 용량이 높아지기 때문에 바람직하다. 전극 밀도는 0.4g/cm³ 이상이면 더욱 바람직하다. 전극 밀도가 1.0g/cm³ 이하이면, 전기 화학 커패시터로서 사용했을 때 다공질 탄소 재료의 공공에 전해액이 고효율로 침투하여 고용량하나 고속 충방전이 가능해지기 때문에 바람직하다. 전극 밀도는 0.8g/cm³ 이하이면 더욱 바람직하다.
- [0059] 또한 본 발명에 있어서의 전극 밀도란, 면적이 기지인 펀칭 지그를 사용하여 전극을 펀칭하고, 그의 두께를 측정하여 부피를 산출하고, 또한 중량을 측정하여 부피로 나눔으로써 산출되는 값이다. 또한 집전체를 갖는 전극의 경우, 집전체 부분의 중량 및 부피는 계산에 포함하지 않는 것으로 한다. 즉, 집전체를 갖는 전극의 경우, 전극 밀도는 집전체에 고착된 도공액에 유래하는 합제층의 밀도이다.
- [0060] 전기 이중층 커패시터의 전해액으로서는 공지된 전해질 용액을 사용 가능하며, 수계, 비수계 중 어느 것이어도 된다. 수계로는 황산 수용액, 황산나트륨 수용액, 수산화나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액, 수산화암모늄 수용액, 염화칼륨 수용액, 탄산칼륨 수용액 등을 들 수 있다. 비수계로는 4급 암모늄염 또는 4급 포스포늄염 등의 전해질과, 디에틸에테르, 디부틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르 등의 에테르류나, 포름아미드, N-메틸포름아미드 등의 아미드류나, 디메틸설폭시드, 설포란 등의 황 함유 화합물류나, 메틸에틸케톤 등의 디알킬케톤류나, 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트 등의 카르보네이트류를 포함하는 용액을 들 수 있다.
- [0061] 세퍼레이터로서는 종래 공지된 것을 사용할 수 있다. 전기적인 절연이 가능하고 이온의 유동성을 방해하지 않는 것이 바람직하다. 구체적으로는 개공률이 높고 두께가 얇은 세퍼레이터인 것이 바람직하다.
- [0062] 본 발명의 전기 화학 커패시터의 또 하나의 형태인, 리튬 이온 커패시터의 바람직한 형태에 대하여 이하에 기술한다. 본 발명의 리튬 이온 커패시터의 정극에는 본 발명의 다공질 탄소 재료가 포함되며, 그의 바람직한 형태는 상술한 전기 이중층 커패시터용의 전극과 마찬가지로이다. 부극은 활물질, 결합제, 도전 보조제를 포함하는 도공액을 집전체에 도포하여 제조할 수 있다. 부극 활물질로서는, 리튬 이온을 가역적으로 흡탈착 가능한 탄소 재료이면 어느 것도 사용할 수 있다. 해당 부극은 리튬 이온에 의하여 프리도핑된 것을 사용하는 것이 바람직하며, 프리도핑의 방법은 특별히 한정되지 않는다. 바람직한 형태로서, 정극과 부극을, 세퍼레이터를 사이에 두고 배치하고 전해액에 침지시킴으로써 본 발명의 리튬 이온 커패시터는 제작된다. 전해액은 특별히 한정되지 않지만, 리튬염을 용해시킨 비수계 유기 전해액이 바람직하며, 사용하는 유기 용매로서는 비프로톤성 유기 용매가 사용되고, 전해질의 용해성, 전극과의 반응성, 점성과 사용 온도 범위에 따라 적절히 선택된다.
- [0063] <전기 화학 커패시터의 용도>
- [0064] 본 발명의 전기 화학 커패시터는 고정전 용량이고 고속 충방전이 가능하기 때문에, 각종 전자 기기나 에너지 디바이스에 있어서 효율적인 전력 저축이나 전력 평준화 등에 활용할 수 있다. 예를 들어 연료 전지 자동차, 플러그인 하이브리드 차, 하이브리드 차, 전기 자동차, 휴대 전화, 스마트폰, 전철, 복사기, 복합기, 퍼스널 컴퓨터, 항공기, 각종 가전, 사무 기기, 공작 기기, 전동 자전거, 바이크, 지게차, 건설 기계, 크레인 등의 각종 기계, 전자 기기에 적합하다. 또한 태양광 발전, 풍력 발전, 지열 발전, 파력 발전 등의 재생 에너지 관련 기기나 전력 공급 컨트롤 기지, 나아가 병원, 공장, 데이터 센터 등의 백업 전원에 적합하게 이용된다.
- [0065] 특히 연료 전지 자동차, 플러그인 하이브리드 차, 하이브리드 차, 전기 자동차(이들을 총칭하여 전기 자동차라

호칭함)에 있어서는, 브레이크 작동 시에 모터에서 발전되는 전력을 본 발명의 전기 화학 커패시터에 순시에 저축하고, 이를 발전 시 등의 큰 구동력이 필요한 때 공급할 수 있다. 브레이크에 의하여 회생되어, 회수된 전기 에너지를 사용하여 주행을 행함으로써, 종래보다도 전기 자동차의 연비를 5% 이상 향상시킬 수 있을 가능성이 있다.

[0066] 또한 휴대 전화, 스마트폰에 있어서는, 본 발명의 전기 화학 커패시터에 의하여 고속 충전이 가능해지기 때문에 적합하게 이용된다. 본 발명의 전기 화학 커패시터를 활용함으로써 충전에 요하는 시간의 단축이 가능하다.

[0067] 또한 본 발명의 전기 화학 커패시터에 의하여, 순간적인 과부하나 전압 강하가 일어났을 때의 전력 평준화가 가능하다. 휴대 전화, 스마트폰 등에서는, 특히 GPS 기능이나 무선 통신 기능을 기동할 때, 또한 LED 플래시를 사용하는 등의 대전력을 순시에 필요로 하는 경우에, 이차 전지만으로는 그 부하를 경감하는 것이 어렵다. 본 발명의 전기 화학 커패시터에 의하여, 소형이면서 고부하에 견딜 수 있는 디바이스로 하는 것이 가능해진다. 이들 효과에 의하여, 종래보다도 전압 강하에 의한 돌발적인 쏜 다운을 방지할 수 있어, 안정된 동작이 가능한 디바이스로 할 수 있다.

[0068] 또한 본 발명의 전기 화학 커패시터는 고정전 용량, 고속 충전 특성이라는 특징을 살려 전철 탑재용으로서도 적합하게 이용된다. 본 발명의 전기 화학 커패시터를 탑재한 전철은 주행에 따른 마찰력 등에 기인하는 에너지의 손실이 적기 때문에, 브레이크에 의한 회생을 행함으로써 에너지 절약적인 주행이 가능해지기 때문에 바람직하다. 특히 가선으로부터의 전력 공급에 낙뢰 등에 의한 전압 강하 등이 급격한 변동이 있었을 경우에도 안정된 가속, 감속을 행하는 것이 가능해져, 안정 운행에 기여할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0069] 또한 복사기나 복합기로서는, 사용하고 있지 않은 시간에 메인 전원으로부터 커패시터에 충전하여 전력을 저축하고, 사용 시에 방전함으로써 순시에 워밍업하여 즉시 프린트 출력 등을 행하는 것이 가능하기 때문에 적합하게 이용된다.

[0070] 또한 본 발명의 전기 화학 커패시터는 풍력 발전이나 태양광 발전과 조합하는 것도 바람직하다. 풍력 발전은, 풍력의 변동에 의하여 발전량이 시간에 따라 크게 변화되어 버려, 종래의 이차 전지에서는 전압의 대폭적인 변동에 추종할 수 없어 효율적으로 전력을 저장할 수 없다. 그러나 본 발명의 전기 화학 커패시터의 고속 충방전 특성에 의하여 고효율의 축전이 가능해진다. 또한 태양광 발전에서는, 특히 흐린 날씨일 때 등 태양 전지측의 전압이 저하했을 경우에 있어서는, 본 발명의 전기 화학 커패시터측의 충전 전압이 낮기 때문에 효율적으로 축전이 가능하여 바람직하다. 또한 이들 발전에 의하여 축전된 전력은 전자 회로를 통하여 적절히 이차 전지에 충전하여 이용하는 것도 바람직하다.

[0071] <다공질 탄소 재료의 제조 방법>

[0072] 본 발명의 다공질 탄소 재료는 일례로서, 탄화 가능 수지 10 내지 90중량%와 소실 수지 90 내지 10중량%를 상용시켜 수지 혼합물로 하는 공정(공정 1)과, 상용된 상태의 수지 혼합물을 상분리시키고 고정화하는 공정(공정 2), 가열 소성에 의하여 탄화시키는 공정(공정 3)을 갖는 제조 방법에 의하여 제조할 수 있다.

[0073] [공정 1]

[0074] 공정 1은, 탄화 가능 수지 10 내지 90중량%와 소실 수지 90 내지 10중량%를 상용시켜 수지 혼합물로 하는 공정이다.

[0075] 여기서 탄화 가능 수지란, 소성에 의하여 탄화되어 탄소 재료로서 잔존하는 수지이다. 탄화 가능 수지는 탄화 수율이 10% 이상의 것이 바람직하고, 40% 이상의 것이 보다 바람직하다. 여기서 말하는 탄화 수율은, 열 중량 측정(TG)법으로 질소 분위기 하에서 10℃/분으로 승온했을 때의 중량 변화를 측정하여, 실온에서의 중량과 800℃에서의 중량의 차를 실온에서의 중량으로 나눈 것을 말한다.

[0076] 탄화 가능 수지로서는 열가소성 수지 및 열경화성 수지의 양쪽을 사용할 수 있다. 열가소성 수지의 예로서는 폴리페닐렌옥시드, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴, 페놀 수지, 전체 방향족 폴리에스테르를 들 수 있다. 열경화성 수지의 예로서는 불포화 폴리에스테르 수지, 알키드 수지, 멜라민 수지, 우레아 수지, 폴리이미드 수지, 디알릴프탈레이트 수지, 리그닌 수지, 우레탄 수지 등을 열거할 수 있다. 비용, 생산성의 관점에서 폴리아크릴로니트릴, 페놀 수지가 바람직하고, 폴리아크릴로니트릴이 보다 바람직하다. 특히 본 발명에서는, 폴리아크릴로니트릴로도 고비표면적이 얻어지는 점에서 바람직한 형태이다. 이들은 단독으로 사용해도, 혼합된 상태에서 사용해도 된다.

[0077] 즉, 폴리아크릴로니트릴을 포함하는 탄화 가능 수지 10 내지 90중량%와 소실 수지 90 내지 10중량%를 상용시켜

수지 혼합물로 하는 공정(공정 1)과, 상용된 상태의 수지 혼합물을 상분리시키고 고정화하는 공정(공정 2), 가열 소성에 의하여 탄화시키는 공정(공정 3)을 갖는 다공질 탄소 재료의 제조 방법에 의하여 제조되는 다공질 탄소 재료는 특히 바람직하다.

- [0078] 또한 소실 수지란, 후술하는 공정 2 후에 제거할 수 있는 수지이며, 바람직하게는 불용화 처리와 동시 혹은 불용화 처리 후, 또는 소성과 동시 중 적어도 어느 단계에서 제거할 수 있는 수지이다. 소실 수지는, 탄화 수율이 10% 미만인 수지가 바람직하다.
- [0079] 소실 수지의 제거율은, 최종적으로 다공질 탄소 재료가 되었을 때 80중량% 이상인 것이 바람직하고, 90중량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 소실 수지를 제거하는 방법에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니다. 약품을 사용하여 해중합하거나 하여 화학적으로 제거하는 방법, 소실 수지를 용해시키는 용매에 의하여 제거하는 방법, 가열하여 열분해에 의하여 소실 수지를 저분자량화하여 제거하는 방법 등이 적합하게 이용된다. 이들 방법은 단독으로, 또는 조합하여 사용할 수 있다. 조합하여 실시하는 경우에는 각각을 동시에 실시해도, 따로따로 실시해도 된다.
- [0080] 화학적으로 제거하는 방법으로서, 산 또는 알칼리를 사용하여 가수분해하는 방법이 경제성이나 취급성의 관점에서 바람직하다. 산 또는 알칼리에 의한 가수분해를 받기 쉬운 수지로서는 폴리에스테르, 폴리카르보네이트, 폴리아미드 등을 들 수 있다.
- [0081] 소실 수지를 용해시키는 용매에 의하여 제거하는 방법으로서, 혼합된 탄화 가능 수지와 소실 수지에 대하여 연속하여 용매를 공급하여 소실 수지를 용해, 제거하는 방법이나, 뱃치식으로 혼합하여 소실 수지를 용해, 제거하는 방법 등을 적합한 예로서 들 수 있다.
- [0082] 용매에 의하여 제거하는 방법에 적합한 소실 수지의 구체적인 예로서는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌 등의 폴리올레핀, 아크릴 수지, 메타크릴 수지, 폴리비닐피롤리돈, 지방족 폴리에스테르, 폴리카르보네이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도 용매에 대한 용해성에서 비정질성의 수지인 것이 보다 바람직하다. 비정질성의 수지의 예로서는 폴리스티렌, 메타크릴 수지, 폴리카르보네이트, 폴리비닐피롤리돈을 들 수 있다.
- [0083] 열분해에 의하여 소실 수지를 저분자량화하여 제거하는 방법으로서, 혼합된 탄화 가능 수지와 소실 수지를 뱃치식으로 가열하여 열분해하는 방법이나, 연속하여 혼합된 탄화 가능 수지와 소실 수지를 가열원 중에 연속적으로 공급하면서 가열하여 열분해하는 방법을 들 수 있다.
- [0084] 소실 수지는, 이들 중에서도 후술하는 공정 3에 있어서, 탄화 가능 수지를 소성에 의하여 탄화시킬 때 열분해에 의하여 소실되는 수지인 것이 바람직하다. 소실 수지는, 후술하는 탄화 가능 수지의 불용화 처리 시에 큰 화학변화를 일으키지 않고, 또한 소성 후의 탄화 수율이 10% 미만이 되는 수지인 것이 바람직하다. 이러한 소실 수지의 구체적인 예로서는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌 등의 폴리올레핀, 아크릴 수지, 메타크릴 수지, 폴리아세탈, 폴리비닐피롤리돈, 지방족 폴리에스테르, 방향족 폴리에스테르, 지방족 폴리아미드, 폴리카르보네이트 등을 열거할 수 있다. 이들 소실 수지는 단독으로 사용해도, 혼합된 상태에서 사용해도 된다.
- [0085] 공정 1에 있어서는, 탄화 가능 수지와 소실 수지를 상용시켜 수지 혼합물(폴리머 알로이(polymer alloy))로 한다. 여기서 말하는 「상용시켜」라는 것은, 온도 및/또는 용매의 조건을 적절히 선택함으로써 광학 현미경에서 탄화 가능 수지와 소실 수지의 상분리 구조가 관찰되지 않는 상태를 창출하는 것을 말한다.
- [0086] 탄화 가능 수지와 소실 수지는 수지끼리만의 혼합에 의하여 상용시켜도 되고, 용매 등을 첨가함으로써 상용시켜도 된다.
- [0087] 복수의 수지가 상용되는 계로서는, 저온에서는 상분리 상태에 있지만 고온에서는 1상이 되는 상한 임계 공용 온도(UCST)형의 상도를 나타내는 계나, 반대로 고온에서는 상분리 상태에 있지만 저온에서는 1상이 되는 하한 임계 공용 온도(LCST)형의 상도를 나타내는 계 등을 들 수 있다. 또한 특히 탄화 가능 수지와 소실 수지 중 적어도 한쪽이 용매에 용해된 계인 경우에는, 비용매의 침투에 의하여 후술하는 상분리가 유발되는 것도 적합한 예로서 들 수 있다.
- [0088] 첨가되는 용매에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 용해성의 지표가 되는 탄화 가능 수지와 소실 수지의 용해도 파라미터(SP값)의 평균값과의 차의 절댓값이 5.0 이내인 것이 바람직하다. SP값의 평균값과의 차의 절댓값은 작을수록 용해성이 높은 것이 알려져 있기 때문에 차가 없는 것이 바람직하다. 또한 SP값의 평균값과의 차의 절댓값은 클수록 용해성이 낮아져, 탄화 가능 수지와 소실 수지와의 상용 상태를 취하는 것이 어려워진다. 이 점에서 SP값의 평균값으로부터의 차의 절댓값은 3.0 이하인 것이 바람직하고, 2.0 이하가 가장 바람직

하다.

- [0089] 상용되는 계의 구체적인 탄화 가능 수지와 소실 수지의 조합에로서는, 용매를 포함하지 않는 계이면 폴리페닐렌 옥시드/폴리스티렌, 폴리페닐렌옥시드/스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 전체 방향족 폴리에스테르/폴리에틸렌 테레프탈레이트, 전체 방향족 폴리에스테르/폴리에틸렌나프탈레이트, 전체 방향족 폴리에스테르/폴리카르보네이트 등을 들 수 있다. 용매를 포함하는 계의 구체적인 조합에로서는 폴리아크릴로니트릴/폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴/폴리비닐페놀, 폴리아크릴로니트릴/폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴로니트릴/폴리락트산, 폴리비닐알코올/아세트산비닐-비닐알코올 공중합체, 폴리비닐알코올/폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐알코올/폴리프로필렌글리콜, 폴리비닐알코올/전분 등을 들 수 있다.
- [0090] 탄화 가능 수지와 소실 수지를 혼합하는 방법에 대해서는 한정되는 것은 아니며, 균일하게 혼합 가능한 한 공지된 다양한 혼합 방식을 채용할 수 있다. 구체예로서는, 교반 날개를 갖는 로터리식의 믹서나 스크루에 의한 혼련 압출기 등을 들 수 있다.
- [0091] 또한 탄화 가능 수지와 소실 수지를 혼합할 때의 온도(혼합 온도)를, 탄화 가능 수지와 소실 수지가 모두 연화되는 온도 이상으로 하는 것도 바람직한 형태이다. 여기서 연화되는 온도란, 탄화 가능 수지 또는 소실 수지가 결정성 고분자이면 용점, 비정질성 수지이면 유리 전이점 온도를 적절히 선택하면 된다. 혼합 온도를 탄화 가능 수지와 소실 수지가 모두 연화되는 온도 이상으로 함으로써 양자의 점성을 낮출 수 있기 때문에 보다 효율이 좋은 교반, 혼합이 가능해진다. 혼합 온도의 상한에 대해서도 특별히 한정되는 것은 아니지만, 열분해에 의한 수지의 열화를 방지하여 품질이 우수한 다공질 탄소 재료의 전구체를 얻는 관점에서 400℃ 이하인 것이 바람직하다.
- [0092] 또한 공정 1에 있어서는, 탄화 가능 수지 10 내지 90중량%에 대하여 소실 수지 90 내지 10중량%를 혼합한다. 탄화 가능 수지와 소실 수지가 상기 범위 내이면, 최적의 공극 크기나 공극률을 임의로 설계할 수 있기 때문에 바람직하다. 탄화 가능 수지가 10중량% 이상이면, 탄화 후의 재료에 있어서의 역학적인 강도를 유지하는 것이 가능해지는 것 외에, 수율이 향상되기 때문에 바람직하다. 또한 탄화가능한 재료가 90중량% 이하이면, 소실 수지가 효율적으로 공극을 형성할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0093] 탄화 가능 수지와 소실 수지의 혼합비에 대해서는, 각각의 재료의 상용성을 고려하여 상기 범위 내에서 임의로 선택할 수 있다. 구체적으로는, 일반적으로 수지끼리의 상용성은 그의 조성비가 1대1에 근접함에 따라 악화되기 때문에, 상용성이 그다지 높지 않은 계를 원료로 선택했을 경우에는 탄화 가능 수지의 양을 증가시키거나 감소시키거나 하여, 소위 편조성에 근접시킴으로써 상용성을 개선하는 것도 바람직한 형태로서 들 수 있다.
- [0094] 또한 탄화 가능 수지와 소실 수지를 혼합할 때 용매를 첨가하는 것도 바람직한 형태이다. 용매를 첨가함으로써 탄화 가능 수지와 소실 수지의 점성을 낮춰 성형을 용이하게 하는 것 외에, 탄화 가능 수지와 소실 수지를 상용화시키기 쉬워진다. 여기서 말하는 용매도 특별히 한정되는 것은 아니며, 탄화 가능 수지, 소실 수지 중 적어도 어느 한쪽을 용해, 팽윤시키는 것이 가능한 상온에서 액체인 것이면 된다. 탄화 가능 수지 및 소실 수지를 모두 용해시키는 것이면, 양자의 상용성을 향상시키는 것이 가능해지기 때문에 보다 바람직한 형태이다.
- [0095] 용매의 첨가량은, 탄화 가능 수지와 소실 수지의 상용성을 향상시키고, 점성을 낮춰 유동성을 개선하는 관점에서 탄화 가능 수지와 소실 수지의 합계 중량에 대하여 20중량% 이상인 것이 바람직하다. 또한 한편, 용매의 회수, 재이용에 수반되는 비용의 관점에서 탄화 가능 수지와 소실 수지의 합계 중량에 대하여 90중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0096] [공정 2]
- [0097] 공정 2는, 공정 1에 있어서 상용시킨 상태의 수지 혼합물을 상분리시켜 미세 구조를 형성하고 고정화하는 공정이다.
- [0098] 혼합된 탄화 가능 수지와 소실 수지의 상분리는 다양한 물리·화학적 방법에 의하여 유발할 수 있다. 예를 들어 온도 변화에 의하여 상분리를 유발하는 열 유기 상분리법, 비용매를 첨가함으로써 상분리를 유발하는 비용매 유기 상분리법, 물리적인 장에 의하여 상분리를 유발하는 유동 유기 상분리법, 배향 유기 상분리법, 전기장 유기 상분리법, 자기장 유기 상분리법, 압력 유기 상분리법, 화학 반응을 이용하여 상분리를 유발하는 반응 유기 상분리법 등 다양하게 들 수 있다. 이들 중에서는, 열 유기 상분리법이나 비용매 유기 상분리법 등, 상분리 시에 화학 반응을 수반하지 않는 방법이 본 발명의 다공질 탄소 재료를 용이하게 제조할 수 있는 점에서 바람직하다.

- [0099] 이들 상분리법은 단독으로 또는 조합하여 이용할 수 있다. 조합하여 이용하는 경우의 구체적인 방법은, 예를 들어 응고육을 통과시켜 비용매 유기 상분리를 일으킨 후 가열하여 열 유기 상분리를 일으키는 방법이나, 응고육의 온도를 제어하여 비용매 유기 상분리와 열 유기 상분리를 동시에 일으키는 방법, 구금으로부터 토출된 재료를 냉각하여 열 유기 상분리를 일으킨 후에 비용매와 접촉시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0100] 상기 상분리 시에 화학 반응을 수반하지 않는다는 것은, 혼합된 탄화 가능 수지 또는 소실 수지가 혼합 전후에 있어서 그의 1차 구조를 변화시키지 않는 것을 말한다. 1차 구조란, 탄화 가능 수지 또는 소실 수지를 구성하는 화학 구조를 가리킨다. 상분리 시에 중합 등의 화학 반응을 수반하지 않음으로써 대폭적인 탄성률 향상 등의 특성 변화를 억제하여, 섬유나 필름 등의 임의의 구조체로 용이하게 성형할 수 있다. 또한 본 발명의 제조 방법으로서, 보다 저비용으로 안정적으로 생산할 수 있다는 관점에서 화학 반응을 수반하는 상분리는 제외되지만, 본 발명의 다공질 탄소 재료가 본 발명의 제조 방법에 한정되는 것은 아님은 상술한 바와 같다.
- [0101] [소실 수지의 제거]
- [0102] 공정 2에 있어서 상분리 후의 미세 구조가 고정화된 수지 혼합물은, 탄화 공정(공정 3)에 제공되기 전 혹은 탄화 공정과 동시, 또는 그 양쪽에서 소실 수지의 제거 처리를 행하는 것이 바람직하다. 제거 처리의 방법은 특별히 한정되는 것은 아니며, 소실 수지를 제거하는 것이 가능하면 된다. 구체적으로는 산, 알칼리나 효소를 이용하여 소실 수지를 화학적으로 분해, 저분자량화하여 제거하는 방법이나, 소실 수지를 용해시키는 용매에 의하여 용해 제거하는 방법, 전자선, 감마선이나 자외선, 적외선 등의 방사선이나 열을 이용하여 소실 수지를 분해 제거하는 방법 등이 적합하다.
- [0103] 특히 열분해에 의하여 소실 수지를 제거 처리할 수 있는 경우에는, 미리 소실 수지의 80중량% 이상이 소실되는 온도에서 열처리를 행할 수도 있다. 또한 탄화 공정(공정 3) 또는 후술하는 불용화 처리에 있어서 소실 수지를 열분해, 가스화하여 제거할 수도 있다. 공정 수를 감소시켜 생산성을 높이는 관점에서, 탄화 공정(공정 3) 또는 후술하는 불용화 처리에 있어서 열처리와 동시에 소실 수지를 열분해, 가스화하여 제거하는 방법을 선택하는 것이 보다 적합한 형태이다.
- [0104] [불용화 처리]
- [0105] 공정 2에 있어서 상분리 후의 미세 구조가 고정화된 수지 혼합물인 전구체 재료는, 탄화 공정(공정 3)에 제공되기 전에 불용화 처리를 행하는 것이 바람직하다. 불용화 처리의 방법은 특별히 한정되는 것은 아니며, 공지된 방법을 이용할 수 있다. 구체적인 방법으로서, 산소 존재 하에서 가열함으로써 산화 가교를 일으키는 방법, 전자선, 감마선 등의 고에너지선을 조사하여 가교 구조를 형성하는 방법, 반응성기를 갖는 물질을 함침, 혼합하여 가교 구조를 형성하는 방법 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 산소 존재 하에서 가열함으로써 산화 가교를 일으키는 방법이 프로세스가 간편하여 제조 비용을 낮게 억제하는 것이 가능한 점에서 바람직하다. 이들 방법은 단독 또는 조합하여 이용해도, 각각을 동시에 이용해도, 따로따로 이용해도 된다.
- [0106] 산소 존재 하에서 가열함으로써 산화 가교를 일으키는 방법에 있어서의 가열 온도는 가교 반응을 효율적으로 진행시키는 관점에서 150℃ 이상인 것이 바람직하다. 탄화 가능 수지의 열분해, 연소 등에 의한 중량 손실로부터의 수율 악화를 방지하는 관점에서 가열 온도는 350℃ 이하인 것이 바람직하다.
- [0107] 또한 처리 중의 산소 농도에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 18% 이상의 산소 농도를 갖는 기체를, 특히 공기를 그대로 공급하는 것이 제조 비용을 낮게 억제하는 것이 가능해지기 때문에 바람직하다. 기체의 공급 방법에 대해서는 특별히 한정되지 않는다. 공기를 그대로 가열 장치 내에 공급하는 방법이나 펌프 등을 사용하여 순 산소를 가열 장치 내에 공급하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0108] 전자선, 감마선 등의 고에너지선을 조사하여 가교 구조를 형성하는 방법으로서, 시판 중인 전자선 발생 장치나 감마선 발생 장치 등을 사용하여 탄화 가능 수지에 전자선이나 감마선 등을 조사함으로써 가교를 유발하는 방법을 들 수 있다. 조사에 의한 가교 구조의 효율적인 도입에서 조사 강도의 하한은 1kGy 이상이면 바람직하고, 주쇄의 절단에 의한 분자량 저하로부터 재료 강도가 저하되는 것을 방지하는 관점에서 1000kGy 이하인 것이 바람직하다.
- [0109] 반응성기를 갖는 물질을 함침, 혼합하여 가교 구조를 형성하는 방법은, 반응성기를 갖는 저분자량 화합물을 수지 혼합물에 함침시키고 가열 또는 고에너지선을 조사하여 가교 반응을 진행시키는 방법, 미리 반응성기를 갖는 저분자량 화합물을 혼합해 두고 가열 또는 고에너지선을 조사하여 가교 반응을 진행시키는 방법 등을 들 수 있다.

- [0110] 또한 불용화 처리 시에 소실 수지의 제거를 동시에 행하는 것도 공정 수 감소에 따른 저비용화의 혜택을 기대할 수 있기 때문에 적합하다.
- [0111] [공정 3]
- [0112] 공정 3은, 공정 2에 있어서 상분리 후의 미세 구조가 고정화된 수지 혼합물, 또는 소실 수지를 이미 제거하고 있는 경우에는 탄화 가능 수지를 포함하는 잔존 부분을 소성하여 탄화시켜 탄화물을 얻는 공정이다.
- [0113] 소성은 불활성 가스 분위기에 있어서 600℃ 이상으로 가열함으로써 행하는 것이 바람직하다. 여기서 불활성 가스로, 가열 시에 화학적으로 불활성인 것을 말하며, 구체적인 예로서는 헬륨, 네온, 질소, 아르곤, 크립톤, 크세논, 이산화탄소 등이다. 그 중에서도 질소, 아르곤을 사용하는 것이 경제적인 관점에서 바람직하다. 탄화 온도를 1500℃ 이상으로 하는 경우에는 질화물 형성을 억제하는 관점에서 아르곤을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0114] 또한 불활성 가스의 유량은 가열 장치 내의 산소 농도를 충분히 저하시킬 수 있는 양이면 되며, 가열 장치의 크기, 원료의 공급량, 가열 온도 등에 따라 적절히 최적의 값을 선택하는 것이 바람직하다. 유량의 상한에 대해서도 특별히 한정되는 것은 아니다. 경제성이나 가열 장치 내의 온도 변화를 적게 하는 관점에서 온도 분포나 가열 장치의 설계에 맞춰 적절히 설정하는 것이 바람직하다. 또한 탄화 시에 발생하는 가스를 계 외로 충분히 배출할 수 있으면 품질이 우수한 다공질 탄소 재료를 얻을 수 있기 때문에 보다 바람직한 형태이며, 이 점에서 계 내의 발생 가스 농도가 3000ppm 이하로 되도록 불활성 가스의 유량을 결정하는 것이 바람직하다.
- [0115] 가열하는 온도의 상한은 한정되지 않는다. 3000℃ 이하이면 설비에 특수한 가공이 필요치 않기 때문에 경제적인 관점에서는 바람직하다. 또한 BET 비표면적을 높이기 위해서는 1500℃ 이하인 것이 바람직하고, 1000℃ 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0116] 연속적으로 탄화 처리를 행하는 경우의 가열 방법에 대해서는, 일정 온도로 유지된 가열 장치 내에 재료를 물리나 컨베이어 등을 사용하여 연속적으로 공급하면서 취출하는 방법인 것이 생산성을 높게 하는 것이 가능하기 때문에 바람직하다.
- [0117] 한편, 가열 장치 내에서 배치식 처리를 행하는 경우의 승온 속도, 강온 속도의 하한은 특별히 한정되지 않는다. 승온, 강온에 걸리는 시간을 단축함으로써 생산성을 높일 수 있기 때문에 1℃/분 이상의 속도이면 바람직하다. 또한 승온 속도, 강온 속도의 상한은 특별히 한정되지 않으며, 가열 장치를 구성하는 재료의 내열 충격 특성보다도 느리게 하는 것이 바람직하다.
- [0118] [부활 처리]
- [0119] 공정 3에 있어서 얻은 탄화물은 부활 처리를 더 행함으로써 표면에 세공을 형성할 수 있다. 부활의 방법으로서 는 가스 부활법,약품 부활법 등 특별히 한정되는 것은 아니다. 가스 부활법이란, 부활제로서 산소나 수증기, 탄산 가스, 공기 등을 사용하여 400 내지 1500℃, 바람직하게는 500 내지 900℃에서 수 분 내지 수 시간 가열함으로써 세공을 형성시키는 방법이다. 또한 약품 부활법이란, 부활제로서 염화아연, 염화철, 인산칼슘, 수산화칼슘, 수산화칼륨, 탄산마그네슘, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 황산, 황산나트륨, 황산칼륨 등을 1종 또는 2종 이상 사용하여 수 분 내지 수 시간 가열 처리하는 방법이며, 필요에 따라 물이나 염산 등에 의한 세정을 행한 후, pH 를 조정하여 건조시킨다.
- [0120] 부활을 보다 진행시키거나 부활제의 혼합량을 증가시키거나 함으로써, 일반적으로 BET 비표면적이 증가하고 세공 직경은 확대되는 경향이 있다. 또한 부활제의 혼합량은 대상으로 하는 탄소 원료에 대하여 바람직하게는 0.5중량부 이상, 보다 바람직하게는 1.0중량부 이상, 더욱 바람직하게는 4중량부 이상으로 한다. 부활제의 혼합량의 상한은 특별히 한정되지 않으며, 10중량부 이하가 일반적이다. 또한 가스 부활법보다 약품 부활법 쪽이 세공 직경은 확대되는 경향이 있다.
- [0121] 본 발명에서는, 세공 직경을 크게 하거나 BET 비표면적을 증가시키거나 할 수 있는 점에서 약품 부활법이 바람직하게 채용된다. 그 중에서도 수산화칼슘, 수산화칼륨, 탄산칼륨 등의 알칼리성 약제로 부활하는 방법이 바람직하게 채용된다.
- [0122] 알칼리성 약제로 부활했을 경우, 산성 관능기량이 증대되는 경향이 있어 용도에 따라서는 바람직하지 않은 경우가 있다. 이때는 질소 분위기 하에서의 가열 처리를 행함으로써 저감시키는 것도 적합하다.
- [0123] [분쇄 처리]
- [0124] 공정 3을 거쳐 탄화시킨 탄화물, 또는 임의로 부활 처리를 행한 다공질 탄소 재료를 분쇄 처리하여 입자상으로

한 다공질 탄소 재료도 본 발명의 전극 재료로서 바람직하게 사용된다. 분쇄 처리 방법의 예로서는 볼 밀, 비즈 밀, 제트 밀 등을 예시할 수 있다. 분쇄 처리는 연속식이어도 배치식이어도 되지만, 생산 효율의 관점에서 연속식인 것이 바람직하다. 볼 밀에 충전하는 충전재는 적절히 선택된다. 금속 재료의 혼입이 바람직하지 않은 용도에 대해서는, 알루미늄, 지르코니아, 티타니아 등의 금속 산화물에 의한 것, 또는 스테인레스, 철 등을 코어로 하고 나일론, 폴리올레핀, 불화폴리올레핀 등을 코팅한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 그 이외의 용도이면 스테인레스, 니켈, 철 등의 금속이 적합하게 사용된다.

[0125] 또한 분쇄 시에 분쇄 효율을 높이는 점에서 분쇄 보조제를 사용하는 것도 바람직한 형태이다. 분쇄 보조제는 물, 알코올 또는 글리콜, 케톤 등으로부터 임의로 선택된다. 알코올은 에탄올, 메탄올이 입수의 용이성이나 비용의 관점에서 바람직하다. 글리콜인 경우에는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등이 바람직하다. 케톤인 경우에는 아세톤, 에틸메틸케톤, 디에틸케톤 등이 바람직하다.

[0126] 분쇄 처리를 실시한 탄화물은, 분급함으로써 입도가 정렬되어 도공액 도공 공정을 안정화시키는 것이 가능해져, 생산 효율을 높여 저비용화를 기대할 수 있다. 입경에 대해서는, 분쇄 처리 후의 탄화물의 용도에 따라 적절히 선택하는 것이 바람직하다.

[0127] [전기 화학 커패시터의 제조 방법]

[0128] 본 발명의 전기 화학 커패시터는, 본 발명의 다공질 탄소 재료를 사용한 전극을 사용하여 이루어지는 것 이외에는, 종래의 전기 화학 커패시터와 완전히 마찬가지로의 방법에 의하여 제조할 수 있다. 이하에 바람직한 형태에 대하여 설명한다.

[0129] 먼저 전극의 제작 방법에 대하여 설명한다. 예를 들어 본 발명의 다공질 탄소 재료가 필름 형상인 경우 등에는 그대로 전극으로서 활용할 수 있다. 그때는 전기 화학 커패시터의 소형화의 관점에서 집전체를 사용하지 않는 것이 바람직하다.

[0130] 또한 예를 들어 본 발명의 다공질 탄소 재료가 입자상인 경우 등에는, 도공액을 조제하고 그것을 집전체에 도공함으로써 전극을 제조하는 것이 바람직하다. 그때, 도공액의 제조는 건식법이어도 습식법이어도 가능하며, 각각 이하에 상세히 설명한다.

[0131] 건식법으로 도공액의 제조를 행할 때, 본 발명의 다공질 탄소 재료와 그 외의 재료를 혼합하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 가열의 용이성이나 생산 효율의 관점에서 2축 압출기에서 혼련하는 방법이 바람직하다. 여기서 말하는 그 외의 재료란, 결합제, 도전 보조제 등을 의미한다. 이들은 필요에 따라 적절히 사용된다. 건식법에 있어서도 용매를 포함하는 것도 가능하다. 전단에 의한 혼합 효과 향상의 관점에서 도공액 전량에 대하여 30중량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 혼합한 후에는 가열 상태에서 필름상으로 성형되는 것이 바람직하다.

[0132] 다음으로 습식법으로 도공액의 제조를 행할 때의 방법은, 본 발명의 다공질 탄소 재료와 용매와 그 외의 재료를 혼합하여 슬러리상의 전극 도공액을 조제하는 방법 등을 들 수 있다. 여기서 말하는 그 외의 재료란, 결합제, 도전 보조제 등을 의미하며, 이들은 필요에 따라 적절히 사용된다. 혼합 수순은 한정되는 것은 아니며, 모든 재료를 동시에 투입하는 방법이나 고형분만을 사전에 혼합해 두는 방법, 용매에 대하여 용해성이 있는 성분만을 용매와 혼합하여 사전에 용액을 조제해 두는 방법 등이 생각된다. 혼합 방법은 특별히 한정되는 것은 아니며, 혼합 효율의 관점에서 밀폐 회전형의 교반기가 바람직하게 사용된다. 전극 도공액의 도공 방법은 특별히 제한되지 않으며, 닥터 블레이드법, 딥핑법, 리버스 롤법, 다이렉트 롤법, 그라비아법, 압출법, 브러시 도포 등을 예시할 수 있다.

[0133] 본 발명의 전기 이중층 커패시터의 셀의 조립 방법은 특별히 한정되는 것은 아니며, 일반적으로 이용되는 방법으로 행해지지만, 바람직하게는 본 발명의 다공질 탄소 재료를 사용하여 이루어지는 전기 화학 커패시터 전극과 전해액을 셀 용기 내에 넣고 밀폐 밀봉함으로써 제조된다. 전기 화학 커패시터 전극을 적절히 펀칭, 커팅 등의 방법에 의하여 셀 용기의 형상에 맞춘 크기로 하고, 필요에 따라 권회, 적층 또는 절첩하거나 하여 셀 용기에 넣고, 셀 용기에 전해액을 주입하여 밀봉하여 제조할 수 있다. 또한 미리 전기 화학 커패시터에 전해액을 함침시킨 것을 셀 용기에 수납해도 된다. 또한 셀 조립 시에는 필요에 따라 세퍼레이터나 스페이서, 개스킷을 사용하는 것도 바람직한 형태이다.

[0134] 제조 효율의 관점에서 전기 화학 커패시터의 제조에 관계된 모든 공정의 일부 또는 전부는 연속식으로 행해지는 것이 바람직하다.

[0135] 전극은 프레스하고 나서 셀에 편입되어도 된다. 전극을 프레스함으로써, 전극 중의 다공질 탄소 재료끼리 및/또는 다공질 탄소 재료와 전극 이외의 부재(예를 들어 집전체 등)가 압착되어 도전 패스가 형성되어 저항을 낮게 할 수 있다는 이점이 있다. 한편, 프레스하지 않는 편이, 다공질 탄소 재료에 전해액이 유동하는 공극을 전극 중에 다수 존재시킬 수 있다는 이점이 있다. 이들을 종합적으로 감안하여 프레스의 실시 유무를 결정하면 된다. 본 발명의 다공질 탄소 재료는 공연속 구조에 의한 연통 구멍을 갖기 때문에, 프레스를 행하더라도 전해액이 유동하는 공극이 어느 정도 유지된다. 그 때문에, 프레스 조건이나 전기 화학 커패시터의 용도 등에도 의하지만, 프레스를 행함으로써 도전 패스가 형성되면서 전해액의 유동 부분은 유지할 수 있기 때문에 프레스를 행하는 편이 바람직하다. 프레스 공정은 전기 화학 커패시터의 제조에 관계된 모든 공정 중 어느 부분에 편입되어 있어도 되고, 또한 전극 이외의 부재(예를 들어 세퍼레이터 등)가 적층된 상태에서 프레스가 행해져도 된다.

[0136] 실시예

[0137] 이하에 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 이들 기재는 전혀 본 발명을 제한하지 않는다.

[0138] <평가 방법>

[0139] [공연속 구조의 유무]

[0140] 다공질 탄소 재료를 유발로 분쇄하여 얻은 분말의 표면을 주사형 전자 현미경에 의하여 표면 관찰하였다. 그때, 탄소 골격과 그 골격 이외의 부분으로서 형성된 공극이 각각 연속되면서 서로 엮힌 구조로서 관찰되는 부분을 갖는지의 여부로 공연속 구조의 유무를 판단하였다.

[0141] [연속 구조 부분의 구조 주기]

[0142] 다공질 탄소 재료를 시료 플레이트에 끼워 넣고, CuK α 선 광원으로로부터 얻어진 X선원으로로부터 산란 각도 10도 미만의 정보가 얻어지도록 광원, 시료 및 2차원 검출기의 위치를 조정하였다. 2차원 검출기로부터 얻어진 화상 데이터(회도 정보)로부터, 빔 스톱퍼의 영향을 받고 있는 중심 부분을 제외하고 빔 중심으로부터 동경(動徑)을 두고, 각도 1° 마다 360°의 회도값을 합산하여 산란 강도 분포 곡선을 얻었다. 얻어진 곡선에 있어서 피크값을 갖는지의 여부로 구조 주기를 갖는지의 여부를 확인하였다. 피크값을 갖는 경우에는, 피크를 갖는 위치의 산란 각도 2 θ 로부터 연속 구조 부분의 구조 주기를 하기 식에 의하여 얻었다.

$$L = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

[0143]

[0144] 구조 주기: L, λ : 입사 X선의 파장

[0145] [평균 공극률]

[0146] 시료를 수지 중에 포매하고, 그 후 면도날 등으로 다공질 탄소 재료의 단면을 노출시키고 니혼 덴시 제조의 SM-09010을 사용하여 가속 전압 5.5kV로 시료 표면에 아르곤 이온 빔을 조사, 에칭을 실시한다. 얻어진 다공질 탄소 재료의 단면을 주사형 2차 전자 현미경으로 재료 중심부를 1 $\pm$ 0.1(nm/화소)이 되도록 조정된 확대율로 70만 화소 이상의 해상도로 관찰한 화상으로부터, 계산에 필요한 주목 영역을 512화소 사방으로 설정하고, 주목 영역의 면적 A, 구멍 부분 또는 소실 수지 부분의 면적을 B로 하고 이하의 식으로 산출된 것을 말한다

[0147] 평균 공극률(%)=B/A $\times$ 100

[0148] [BET 비표면적, 세공 직경]

[0149] 시료를 300℃에서 약 5시간 감압 탈기한 후, 니혼 벨사 제조의 「BELSORP-18PLUS-HT」를 사용하여, 액체 질소를 이용하여 77K의 온도에서의 질소 흡탈착을 다점법으로 측정하였다. 표면적은 BET법, 세공 분포 해석(세공 직경, 세공 용적)은 MP법 또는 BJH법에 의하여 행하였다.

[0150] [다공질 탄소 재료의 표면의 이용 효율]

[0151] 전기 화학 커패시터용 전극 재료로서 사용했을 때의 다공질 탄소 재료의 표면의 이용 효율은, 후술하는 충방전 시험에 의하여 구한 정전 용량을 BET 비표면적으로 나눈 값, 즉, BET 비표면적당 정전 용량으로 평가하였다.

[0152] [실시예 1]

- [0153] 70g의 폴리사이언스사 제조의 폴리아크릴로니트릴(MW 15만, 탄소 수율 58%)과 70g의 시그마 알드리치사 제조의 폴리비닐피롤리돈(MW 4만), 및 용매로서 400g의 와켄야쿠 제조의 디메틸설폭시드(DMSO)를 세퍼러블 플라스크에 투입하고 3시간 교반 및 환류를 행하면서 150℃에서 균일하고도 투명한 용액을 조제하였다. 이때 폴리아크릴로니트릴의 농도, 폴리비닐피롤리돈의 농도는 각각 13중량%였다.
- [0154] 얻어진 DMSO 용액을 25℃까지 냉각한 후, 0.6mm ϕ 의 1혈 구금으로부터 3ml/분으로 용액을 토출하여 20℃로 유지된 순수의 응고욕으로 유도하고, 그 후 5m/분의 속도로 인취하고 배트 상에 퇴적시킴으로써 원사를 얻었다. 이때 에어 갭은 5mm로 하고, 또한 응고욕 중의 침지 길이는 15cm로 하였다. 얻어진 원사는 반투명하며, 상분리를 일으키고 있었다. 얻어진 원사를 25℃로 유지한 순환식 건조기에서 1시간 건조시켜 원사 표면의 수분을 건조시킨 후, 25℃에서 5시간의 진공 건조를 행하여 건조 후의 전구체 재료인 원사를 얻었다.
- [0155] 그 후 240℃로 유지한 전기로 내에 전구체 재료인 원사를 투입하고 산소 분위기 하에서 1시간 가열함으로써 불용화 처리를 행하였다. 불용화 처리를 행한 원사는 흑색으로 변화되었다. 얻어진 불용화 원사를 질소 유량 1리터/분, 승온 속도 10℃/분, 도달 온도 850℃, 유지 시간 1분의 조건에서 탄화 처리를 행함으로써, 공연속 구조를 갖는 탄소 섬유로 하였다. 섬유 직경은 150 μ m였다.
- [0156] 다음으로, 이 탄소 섬유를 볼 밀을 사용하여 분쇄하였다. 그 후, 부활 처리로서, 수산화칼륨을 탄화물 대비 4배량 혼합하고 회전 가마 내에 투입하여 질소 유통 하에서 800℃까지 승온하였다. 1시간 30분 부활 처리한 후, 강운하고 나서 물과 희염산을 사용하여 세정액이 pH 7 부근이 되기까지 세정하였다. 얻어진 입자상의 다공질 탄소 재료에는, 도 1에 도시한 바와 같이 균일한 공연속 구조가 형성되어 있었다. 공연속 구조 부분의 평균 공극률은 45%이고, 구조 주기는 73nm였다. 또한 공연속 구조를 갖지 않는 부분을 입자의 일부에 포함하는 구조를 하고 있었다. BET 비표면적은 2380m²/g, MP법에 의한 세공의 평균 직경은 0.6nm, BJH법에 의한 세공의 평균 직경은 3.3nm, MP법에 의한 세공 용적은 1.9cm³/g이었다. 결과를 표 1에 정리하여 나타낸다.
- [0157] 얻어진 다공질 탄소 재료를 80중량부, 도전 보조제로서 아세틸렌 블랙을 10중량부, 결합제로서 폴리불화비닐리덴 10중량부, 용제로서 N-메틸-2-피롤리돈을 400중량부 첨가하고 플라너터리 믹서로 혼합하여 전극 도공액을 얻었다. 전극 도공액을 알루미늄박(두께 18 μ m)에 어플리케이터(300 μ m)를 사용하여 도포하고, 80℃ 30분 간 건조시키고 직경 16mm로 펀칭하여 전극을 얻었다. 전극 밀도는 0.43g/cm²였다. 그 후, 진공 펌프와, 유리 콕을 갖는 조인트로 연결된 유리 용기 내에서 120℃ 12시간 진공 건조시키고, 콕을 폐지하여 진공 상태를 유지한 채 튜브를 제거하고, 그대로 글로브 박스에 넣었다.
- [0158] 제작한 전극을 정극, 부극으로서 사용하고, 직경 16mm로 잘라 낸 FC25CH1(도레이 배터리 세퍼레이터 필름사 제조)을 세퍼레이터로서 사용하고, 전해액으로서 테트라에틸암모늄테트라플루오로보레이트/프로필렌카르보네이트(1M)를 사용하여, 2042형의 코인형 셀을 제작하였다. 이를 사용하여 충방전 시험을 행하였다. 0 내지 2.5V의 전압 범위에 있어서 전류값 1mA로 정전류 충방전을 행하였다. 4사이클의 충방전을 행하고, 4사이클째의 방전 곡선으로부터 정전 용량을 산출하였다. 정전 용량 20.2F/g이고, BET 비표면적당 정전 용량이 0.85 μ F/cm²였다. 결과를 표 1에 정리하여 나타낸다.
- [0159] [실시예 2]
- [0160] 탄화 처리, 분쇄까지는 실시예 1과 마찬가지로 했지만, 부활 처리 이후의 공정을 실시하지 않고 입자상의 다공질 탄소 재료를 얻었다. 얻어진 다공질 탄소 재료에는 공연속 구조가 형성되어 있었다. 공연속 구조 부분의 평균 공극률은 45%이고, 구조 주기는 73nm였다. 또한 공연속 구조를 갖지 않는 부분을 입자의 일부에 포함하는 구조를 하고 있었다. BET 비표면적은 39m²/g이고, BJH법에 의한 세공의 평균 직경은 12.1nm, MP법에 의한 세공은 확인할 수 없었다.
- [0161] 실시예 1과 마찬가지로 전극 제작, 충방전 시험을 실시한바, 전극 밀도는 0.68g/cm²이고, 정전 용량 0.4F/g이며, BET 비표면적당 정전 용량이 1.03 μ F/cm²였다. 결과를 표 1에 정리하여 나타낸다.
- [0162] [실시예 3]
- [0163] 군에이 가가쿠(주)사 제조의 페놀레졸(그레이드: PL2211)의 45중량% 메탄올 용액 100g에 와코 준야쿠(주)사 제조의 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 25g, 아세톤 100g을 첨가하고 교반하여 PMMA를 용해시켰다.
- [0164] 제작한 용액을 폴리테트라플루오로에틸렌제의 접시에 주입하고 실온에서 4일 건조시켰다. 또한 진공 오븐 내, 23℃에서 3일 용매를 제거한 후, 오븐의 온도를 40℃로 설정하고 완전히 용매를 제거하기 위하여 2일 간 건조를 행하였다. 얻어진 호박색의 고형 샘플을 37t 프레스 성형기에서 세로×가로×높이=50mm×50mm×5mm의 평판을

성형 압력 10kgf/cm², 온도 180℃에서 20분 성형하였다. 이 샘플을 아세톤 중에서 2일 간 교반 세정하여 PMMA성분을 완전히 제거하였다.

[0165] 그 후, 얻어진 샘플을 질소 유량 1리터/분, 승온 속도 10℃/분, 도달 온도 700℃, 유지 시간 1시간의 조건에서 탄화 처리를 행함으로써 다공질 탄소 재료로 하였다.

[0166] 그 후, 실시예 1과 마찬가지로 분쇄, 부활을 실시하여 입자상의 다공질 탄소 재료를 얻었다. 얻어진 입자상의 다공질 탄소 재료에는 공연속 구조가 형성되어 있었다. 공연속 구조 부분의 평균 공극률은 42%이고, 구조 주기는 91nm였다. 또한 공연속 구조를 갖지 않는 부분을 입자의 일부에 포함하는 구조를 하고 있었다. BET 비표면적은 1231m²/g, MP법에 의한 세공의 평균 직경은 0.4nm, BJH법에 의한 세공의 평균 직경은 20.1nm, 세공 용적은 1.2cm³/g이었다.

[0167] 실시예 1과 마찬가지로 전극 제작, 충방전 시험을 실시한바, 전극 밀도는 0.46g/cm³이고, 정전 용량 0.4F/g이며, BET 비표면적당 정전 용량이 1.03μF/cm²였다. 결과를 표 1에 정리하여 나타낸다. 셀 제작 시, 전해액의 전극으로의 침투가 곤란했기 때문에 한번 전극을 취출하여 다른 유리 비이커에서 전해액에 침지시키고, 사이드 박스 내에서 30분 간 탈기하여 함침 처리를 행하고 다시 셀 제작을 실시하였다.

[0168] [비교예 1]

[0169] 야자 껍질을 110℃에서 24시간의 진공 건조를 행하고, 질소 유량 1리터/분, 승온 속도 10℃/분, 도달 온도 550℃, 유지 시간 3시간의 조건에서 탄화 처리를 행하고 자연 방랭하였다. 이어서, 질소 유량 1리터/분, 승온 속도 10℃/분, 도달 온도 900℃까지 승온하고, 부활 처리로서 수증기를 포함한 질소를 30분 통과시킨 후 자연 방랭하였다. 얻어진 입자상의 다공질 탄소 재료는 단면 내의 구멍 형상, 크기가 균일하지 않고, 구조 주기의 산출을 시도했지만 얻어진 산란 강도 분포 곡선에는 피크가 존재하지 않아, 구조의 균일성이 떨어지는 것이었다. BET 비표면적은 1050m²/g, MP법에 의한 세공의 평균 직경은 1.2nm, BJH법에 의한 세공의 평균 직경은 2.2nm, MP법에 의한 세공 용적은 1.9cm³/g이었다.

[0170] 실시예 1과 마찬가지로 전극 제작, 충방전 시험을 실시한바, 전극 밀도는 0.42g/cm³이고, 정전 용량 3.8F/g이며, BET 비표면적당 정전 용량이 0.36μF/cm²였다. 결과를 표 1에 정리하여 나타낸다.

[0171] [비교예 2]

[0172] 부활 처리에 있어서, 수증기를 포함한 질소의 통과 시간을 1시간으로 한 것 이외에는 비교예 1과 마찬가지로의 방법으로 다공질 탄소 재료를 얻었다. 얻어진 입자상의 다공질 탄소 재료는 단면 내의 구멍 형상, 크기가 균일하지 않고, 구조 주기의 산출을 시도했지만 얻어진 산란 강도 분포 곡선에는 피크가 존재하지 않아, 구조의 균일성이 떨어지는 것이었다. BET 비표면적은 1490m²/g, MP법에 의한 세공의 평균 직경은 1.0nm, BJH법에 의한 세공의 평균 직경은 2.1nm, MP법에 의한 세공 용적은 1.4cm³/g이었다.

[0173] 실시예 1과 마찬가지로 전극 제작, 충방전 시험을 실시한바, 전극 밀도는 0.41g/cm³이고, 정전 용량 7.5F/g이며, BET 비표면적당 정전 용량이 0.50μF/cm²였다. 결과를 표 1에 정리하여 나타낸다.

표 1

	원료	연속 공극 구조			BET 비표면적 (m ² /g)	세공					전기 이중층 커패시터 성능		
		유무	구조 주기 (nm)	평균 공극률 (%)		유무	평균 직경 (MP법) (nm)	평균 직경 (BJH법) (nm)	용적 (MP법) (cm ³ /g)	전극 밀도 (g/cm ³)	정전 용량 (F/g)	BET 비표면적당 정전 용량 (μF/cm ²)	
실시예 1	폴리아크릴로니트릴	있음	73	45	2380	있음	0.6	3.3	1.9	0.43	20.2	0.85	
실시예 2	폴리아크릴로니트릴	있음	73	45	39	없음	—	12.1	—	0.68	0.4	1.03	
실시예 3	페놀 수지	있음	91	42	1231	있음	0.4	20.1	1.2	0.46	8.1	0.66	
비교예 1	야자 껍질	없음	—	—	1050	있음	1.2	2.2	1.9	0.42	3.8	0.36	
비교예 2	야자 껍질	없음	—	—	1490	있음	1.0	2.1	1.4	0.41	7.5	0.50	

도면

도면1

