

(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
2012年9月13日(13.09.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/121050 A1

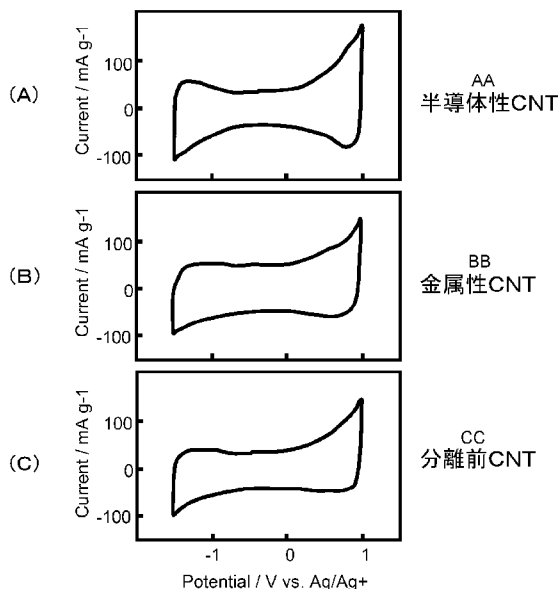
- (51) 国際特許分類:
H01G 9/058 (2006.01) H01G 9/016 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054847
- (22) 国際出願日: 2012年2月27日(27.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-047394 2011年3月4日(04.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本ケミコン株式会社(NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目6番4号 Tokyo (JP). 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてののみ): 末松 俊造(SUEMATSU, Shunzo) [JP/JP]; 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目6番4号日本ケミコン株式会社内 Tokyo (JP). 町田 健治(MACHIDA, Kenji) [JP/JP]; 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目6番4号日本ケミコン株式会社内 Tokyo (JP). 羽鳥 浩章(HATORI, Hiroaki) [JP/JP]; 〒3058569 茨城県つくば市小野川1-6-1 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 片浦 弘道(KATAURA, Hiromichi) [JP/JP]; 〒3058562 茨城県つくば市東1-1-1 中央第4 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 田中 丈士(TANAKA, Takeshi) [JP/JP]; 〒3058562 茨城県つくば市東1-1-1 中央第4 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 木内 光春(KIUCHI Mitsuharu); 〒1050003 東京都港区西新橋1丁目6番1-3号虎ノ門吉荒ビルディング5階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: ELECTROCHEMICAL CAPACITOR

(54) 発明の名称: 電気化学キャパシタ

[図1]



AA... SEMICONDUCTIVE CNT
BB... METALLIC CNT
CC... CNT BEFORE SEPARATION

(57) Abstract: Provided is an electrochemical capacitor which has more excellent capacity characteristics and capacitor characteristics. Ordinary carbon nanotubes are separated into metallic (conductive) ones and semiconductive ones, and the thus-separated metallic CNTs and/or semiconductive CNTs are used as an electrode material for electrochemical capacitors. By integrating a sheet, which is obtained by papermaking and molding the thus-separated metallic CNTs and/or semiconductive CNTs, with a base that constitutes a collector and has recesses and projections on the surface by means of the recesses and projections, the capacity characteristics and capacitor characteristics can be further improved.

(57) 要約: 容量特性及びキャパシタ特性により優れた電気化学キャパシタを提供する。通常のカーボンナノチューブを金属性(導電性)のものと半導体性のものに分離し、分離した金属性CNT及び/又は半導体性CNTを電気化学キャパシタの電極材料として用いる。また、分離した金属性CNT及び/又は半導体性CNTを抄紙成型したシートを、集電体を構成し表面に凹凸部のある基材と、その凹凸部により一体化させることにより、さらに容量特性及びキャパシタ特性を向上させることができる。

WO 2012/121050 A1



(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, 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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,

MZ, NA, RW, 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))

明 細 書

発明の名称：電気化学キャパシタ

技術分野

[0001] 本発明は、優れた容量特性及びキャパシタ特性が得られる電気化学キャパシタに関する。

背景技術

[0002] 電気二重層キャパシタは、活性炭などの分極性電極を正負極とし、プロピレンカーボネートなどの有機溶媒に四フッ化ホウ素や六フッ化リンの四級オニウム塩を溶解させたものを電解液としている。このような電気二重層キャパシタは、電極表面と電解液との界面に生じる電気二重層を静電容量としている。電気二重層では、電池のようなイオンが関与する反応がないので、充放電特性が高く、また充放電サイクルによる容量劣化が少ないという利点を有している。

[0003] このため電気二重層キャパシタは、例えば、燃料電池自動車やハイブリッド自動車の蓄電システムに使用され、特に減速時に散逸させるエネルギーを回収する回生エネルギー蓄電システムに必要不可欠となっている。しかし、二重層容量によるエネルギー密度は電池に比べて低く、電気自動車の電源としては大幅に不足するため、蓄電容量密度をさらに向上させることが必要不可欠である。

[0004] この電気二重層キャパシタは、電気二重層が形成される電極、すなわち分極性電極と、電解液と、電解液のイオンのみを通過させるセパレータと、分極性電極の電荷を集電して取り出す集電極を有しており、背面に集電極を有する一対の分極性電極を、セパレータを挟んで対向させた構造体に電解液を封入したセルから構成されている。

[0005] このような電気二重層キャパシタについては、大きな蓄電能力を有する電気二重層キャパシタを提供することを目的として、種々の提案がなされている。例えば、特許文献1には、分極性材料としてカーボンナノチューブを用

いた場合に、優れた容量特性を得ることができる電気二重層キャパシタ用電極について記載されている。

- [0006] カーボンナノチューブを抄紙成型したシートが、集電体を構成するエッチング箔の表面に形成された凹凸部によってエッチング箔と一体化されていることを特徴とするものである。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2009-099935号公報
非特許文献1：Nano letters, 9, 1497-1500 (2009)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかしながら、近年、上述したような従来の電気化学キャパシタよりもさらに容量特性及びキャパシタ特性に優れた電気化学キャパシタが求められている。なお、この出願の明細書では、電気二重層キャパシタを含め、酸化還元反応を付加したレドックスキャパシタなど様々な蓄電機構を持つキャパシタを総称して「電気化学キャパシタ」と記す。
- [0009] 本発明は、上述したような従来技術の課題を解決するために提案されたものであって、その目的は、容量特性及びキャパシタ特性により優れた電気化学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

- [0010] 本出願の発明者等は、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた。その結果、通常のカーボンナノチューブを金属性（導電性）のものと半導体性のものに分離し、分離した金属性カーボンナノチューブと半導体性カーボンナノチューブを電極材料として用いる。それにより、通常のカーボンナノチューブを用いた場合より容量が増大することを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

[0011] すなわち、本発明の電気化学キャパシタは、一对の電極を電解質層を介して対向させた電気化学キャパシタにおいて、前記電極の少なくとも一方が、半導体性カーボンナノチューブからなる電極であることを特徴とするものである。また、前記電極が、半導体性カーボンナノチューブを抄紙成型したシートを、集電体を構成し表面に凹凸部のある基材と、その凹凸部により一体化されたものであることを特徴とする電気化学キャパシタも、本発明の一態様である。

[0012] また、本発明の電気化学キャパシタは、一对の電極を電解質層を介して対向させた電気化学キャパシタにおいて、前記電極の少なくとも一方が、金属性カーボンナノチューブからなる電極であることを特徴とするものである。また、前記電極が、金属性カーボンナノチューブを抄紙成型したシートを、集電体を構成し表面に凹凸部のある基材と、その凹凸部により一体化されたものであることを特徴とする電気化学キャパシタも、本発明の一態様である。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、容量特性及びキャパシタ特性により優れた電気化学キャパシタを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1] (A) は半導体性カーボンナノチューブのC V曲線、(B) は金属性カーボンナノチューブのC V曲線、(C) は分離前のカーボンナノチューブのC V曲線である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明を実施するための形態について、以下に説明する。なお、本発明に係る電気化学キャパシタの特徴は、電極に用いるカーボンとして、通常のカーボンナノチューブ（以下、CNTと記す）を後述する方法によって金属性カーボンナノチューブ（以下、金属性CNTと記す）と半導体性カーボンナノチューブ（以下、半導体性CNTと記す）に分離させたものを用いる点にある。

実施例

[0016] (1) カーボンナノチューブの分離

単層カーボンナノチューブはHiPco法で作製したものをUnidym社で購入した(#SP0344)。直径は0.8–1.2 nmで、長さは100–1000 nm、金属不純物は5 wt %のものを用いた。分離方法はアガロースゲルを用いた分離方法(非特許文献1参照)に基づいて行った。

[0017] まず、単層カーボンナノチューブを2 wt %のドデシル硫酸ナトリウム水溶液と混ぜ、5時間超音波照射を行った。得られた溶液を超遠心分離機(415, 000 × g)で15分処理し、上澄みの80%を採取した。その溶液にアガロース水溶液を混ぜ、単層カーボンナノチューブ含有アガロースゲルとした。アガロース水溶液は、100 mMのヒドロキシルアミノメタン、97 mMのホウ酸、0.6 wt %のアガロースを溶解して作製した(pH = 8.2)。

[0018] 得られた単層カーボンナノチューブ含有アガロースゲルを、6時間遠心処理(15, 000 × g)を行うことで、上澄み溶液に金属性CNTを選択的に分離させた。また、熱処理することでゲルを除去し、半導体性CNTを分離した。

[0019] (1-1) サイクリックボルタモグラム

上記のようにして分離した半導体性CNT、金属性CNT及び分離前のカーボンナノチューブのCV曲線を図1(A)～(C)に示した。金属性CNTのCV曲線は、一般的な活性炭または二層カーボンナノチューブの場合と同様の長方形状を示したのに対して、半導体性CNTは蝶形状を有していた。

[0020] (1-2) 容量密度

また、上記のようにして分離した金属性CNT(実施例1)と半導体性CNT(実施例2)について容量密度を調べたところ、表1に示すような結果が得られた。なお、容量密度は分極電位(1.0 V、1.25 V、1.6 V)ごとにCVから測定した。

[0021] また、従来例として分離前のカーボンナノチューブ、比較例として未分離のSGCNTについても併せて容量密度を調べた。なお、SGCNTとは、比表面積が600～2600 m²/gであるカーボンナノチューブをいう。

[表1]

分離後CNTの容量密度 (F/m²)

		分極電位		
		1.0 V	1.25 V	1.6 V
従来例1	分離前CNT	0.0215	0.0210	0.0210
実施例1	分離後金属CNT	0.0270	0.0270	0.0270
実施例2	分離後半導体CNT	0.0245	0.0260	0.0360
比較例1	SGCNT (未分離)	0.0164	0.0200	0.0236

(F/m²) : CNTの比表面積あたりの容量

[0022] 表1から明らかなように、分離前のカーボンナノチューブと比較して、分離後の金属性CNT、半導体性CNT共に、容量密度は増大した。また、分離後の半導体性CNTは、分極電位が大きくなるほど容量密度が増大した。一方、未分離のSGCNTでも分極電位が大きくなるほど容量密度が増大するが、単位面積当たりで比較すると、分離後の金属性CNT、半導体性CNTの方が容量密度は良好であった。

[0023] (2) キャパシタ特性

次に、上記のようにして得られたカーボンナノチューブ粉体に水を混ぜ、バインダーとしてカルボキシメチルセルロースナトリウムを加えた。それをPt基板にキャスト、乾燥することで簡易キャパシタ電極を作製した。この電極を作用極とし、対極に活性炭電極、参照電極にはAg/Ag⁺電極を用いた。電解液には1 Mテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレーートを溶

解したプロピレンカーボネートを用い、サイクリックボルタモグラムを測定して電気化学的挙動およびキャパシタ特性を評価したところ、表2に示すような結果が得られた。

[0024] なお、電位走査範囲は -1.5 V から $+1\text{ V}$ まで、電位走査速度は 1 mV/s とした。また、エネルギー密度は、電圧を 2.5 V 又は 3.2 V とし、サイクリックボルタモグラムの容量密度から算出した。

[表2]

分離後CNTを用いたキャパシタの特性
(材料面積あたり(mWh m^{-2}))

	負極／正極	エネルギー密度 / mWh m^{-2}	
		2.5 V セル	3.2 V セル
従来例2	分離前CNT／分離前CNT	4.557	7.467
実施例3	金属CNT／金属CNT	5.859	9.600
実施例4	半導体CNT／半導体CNT	5.642	12.80
実施例5	金属CNT／半導体CNT	5.751	11.20
実施例6	分離前CNT／半導体CNT	5.100	10.13
実施例7	分離前CNT／金属CNT	5.208	8.533
比較例2	SGCNT／SGCNT(未分離)	3.559	8.391

正極と負極は同じ容量と仮定。

[0025] 表2から明らかなように、負極／正極に分離後の金属CNT又は半導体性CNTを用いた実施例3～実施例5においては、分離前CNTを用いた従来例2と比較して、エネルギー密度は大幅に増大した。また、負極／正極の少なくともいずれかに分離後の半導体性CNTを用いた実施例4と実施例5においては、分極電位が大きくなるほどエネルギー密度は大幅に増大した。特に、両極に分離後の半導体性CNTを用いた実施例4においては、電圧が 3.2 V の場合のエネルギー密度は、 2.5 V の場合の約2.3倍に増大した。

[0026] また、負極／正極の一方にだけ分離後の金属CNT又は半導体性CNTを用いた実施例6及び実施例7においても、両極に分離前CNTを用いた従来例2と比較して、エネルギー密度は大幅に増大した。さらに、両極に未分離のSGCNTを用いた比較例2においては、電圧が3.2Vの場合のエネルギー密度は、2.5Vの場合の約2.4倍に増大したものの、実施例3～実施例7に比べてエネルギー密度は低かった。

[0027] 以上の結果から、電気化学キャパシタの電極に用いるカーボンとして、分離後の金属性CNT及び／又は半導体性CNTを用いることが望ましく、一对の電極を電解質層を介して対向させた電気化学キャパシタにおいて、電極の少なくとも一方が半導体性CNT又は金属性CNTであることが望ましいことが分かった。

[0028] 続いて、上記のようにして調製した半導体性CNTを用い、上記特許文献1に記載した方法により電気二重層キャパシタ用電極を作製した。この電極のエネルギー密度を調べたところ、以下のような結果が得られた。

[0029] (実施例8)

半導体性CNTを約50mg計り取り、50mlのメタノールと混合させ、汎用のミキサーで約30秒間攪拌させ、半導体性CNT／メタノール分散液を作製した。この分散液をPTFE濾紙（直径：35mm、平均細孔0.2μm）を用いて減圧ろ過し、抄紙成型した半導体性CNTシートを得た。これを集電体と同じサイズに切り取り、集電体となるエッチング処理したアルミ箔の上に載せ、それをアルミ箔で挟み、箔の上下方向から10t/cm²の圧力で1分間プレスした。

[0030] この電極を両極に用い、セルロース系セパレータを介して電気二重層キャパシタ素子を作製した（電極面積：2.1cm²）。そして、1M（=1mol/dm³）の四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを含むプロピレンカーボネート溶液を電解液として素子に含浸させた後、ラミネートフィルムを用いて熱封止し、評価用セルを作製した。

[0031] (比較例3)

上記実施例 8 の半導体性 CNT にかえて未分離の CNT を用いて、実施例 8 と同様に、評価用セルを作製した。

[0032] (試験結果)

これらの評価セルを用いて、3.2 V でのエネルギー密度を調べたところ、表 3 に示すような結果が得られた。

[表3]

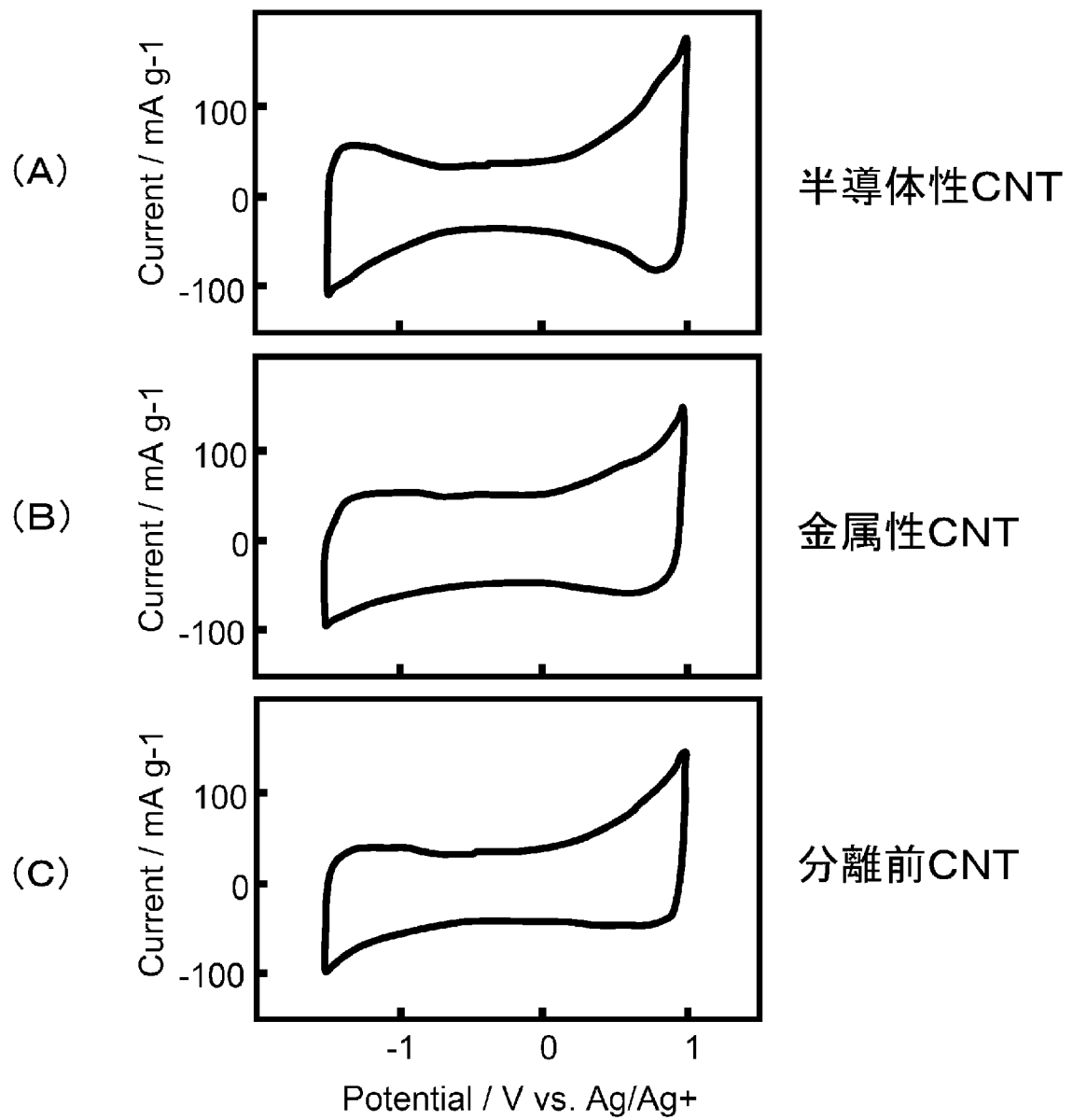
	負極／正極	エネルギー密度 / mWh m ⁻² (3.2 V セル)
実施例 8	半導体 CNT／半導体 CNT	13.2
比較例 3	分離前 CNT／分離前 CNT	7.65

[0033] 表 3 から明らかなように、負極／正極に分離後の半導体性 CNT を用いた実施例 8 においては、分離前 CNT を用いた比較例 3 と比べてエネルギー密度は大幅に増大した。

請求の範囲

- [請求項1] 一対の電極を電解質層を介して対向させた電気化学キャパシタにおいて、
- 前記電極の少なくとも一方が、半導体性カーボンナノチューブからなる電極であることを特徴とする電気化学キャパシタ。
- [請求項2] 前記電極が、半導体性カーボンナノチューブを抄紙成型したシートを、集電体を構成し表面に凹凸部のある基材と、その凹凸部により一体化されたものであることを特徴とする請求項1に記載の電気化学キャパシタ。
- [請求項3] 一対の電極を電解質層を介して対向させた電気化学キャパシタにおいて、
- 前記電極の少なくとも一方が、金属性カーボンナノチューブからなる電極であることを特徴とする電気化学キャパシタ。
- [請求項4] 前記電極が、金属性カーボンナノチューブを抄紙成型したシートを、集電体を構成し表面に凹凸部のある基材と、その凹凸部により一体化されたものであることを特徴とする請求項3に記載の電気化学キャパシタ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G9/058(2006.01)i, H01G9/016(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, H01G9/016

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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	JP 2007-81384 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 29 March 2007 (29.03.2007), paragraphs [0009], [0026] & US 2009/0122469 A1 & WO 2007/020959 A1	1 2
X Y	JP 2004-304073 A (Keiko WAKI), 28 October 2004 (28.10.2004), paragraphs [0001], [0008], [0012], [0021] (Family: none)	3 4
Y	JP 2009-99935 A (Nippon Chemi-Con Corp.), 07 May 2009 (07.05.2009), paragraph [0010] & US 2010/0259867 A1 & EP 2207189 A1 & WO 2009/041076 A1	2, 4

☐ 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
23 April, 2012 (23.04.12)

Date of mailing of the international search report
01 May, 2012 (01.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01G9/058 (2006.01)i, H01G9/016 (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 (I P C))

Int.Cl. H01G9/058, H01G9/016

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 Y	JP 2007-81384 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2007.03.29, 段落【0009】、【0026】 & US 2009/0122469 A1 & WO 2007/020959 A1	1 2
X Y	JP 2004-304073 A (協慶子) 2004.10.28, 段落【0001】、【0008】、【0012】、【0021】 (ファミリーなし)	3 4
Y	JP 2009-99935 A (日本ケミコン株式会社) 2009.05.07, 段落【0010】 & US 2010/0259867 A1 & EP 2207189 A1 & WO 2009/041076 A1	2, 4

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

の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

2 3 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

重田 尚郎

5 J

9 2 9 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 3 4