

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4482453号
(P4482453)

(45) 発行日 平成22年6月16日 (2010. 6. 16)

(24) 登録日 平成22年3月26日 (2010. 3. 26)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 G 9/058 (2006. 01)

H O 1 G 9/00 3 O 1 A

H O 1 G 9/00 (2006. 01)

H O 1 G 9/24 B

H O 1 M 4/1397 (2010. 01)

H O 1 M 4/02 1 1 3

H O 1 M 4/58 (2010. 01)

H O 1 M 4/58

H O 1 M 10/05 (2010. 01)

H O 1 M 10/40 A

請求項の数 13 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2004-540107 (P2004-540107)
 (86) (22) 出願日 平成15年9月15日 (2003. 9. 15)
 (65) 公表番号 特表2006-500784 (P2006-500784A)
 (43) 公表日 平成18年1月5日 (2006. 1. 5)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2003/029363
 (87) 国際公開番号 W02004/030123
 (87) 国際公開日 平成16年4月8日 (2004. 4. 8)
 審査請求日 平成18年9月13日 (2006. 9. 13)
 (31) 優先権主張番号 60/413, 383
 (32) 優先日 平成14年9月25日 (2002. 9. 25)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505109439
 ゲン3 パートナース インコーポレイテ
 ッド
 アメリカ合衆国 02109 マサチュー
 セッツ州 ボストン テン ポスト オフ
 イス スクウェア (番地なし) 9 フ
 ロアー
 (74) 代理人 100077481
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人 100088915
 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エネルギー貯蔵装置用電極の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アノードとして働く導電基板とカソードとして働く対電極の間にパルス方式で電圧を印加する工程において、両方の電極は、有機溶媒と、該溶媒に溶解可能な化合物（複数）とを含む電解液中に浸漬し、その溶解により、0.01モル/l以上の濃度の-3.0Vから+1.5Vの電位範囲内で電気化学的に不活性なイオン、および 5×10^{-5} モル/l以上の濃度の金属錯体 [Me (Rサレン)]

（式中、Meは少なくとも2段階の異なる酸化状態を有する遷移金属であり、Rは電子供与性置換基であり、サレンは Schiff塩基中のビス-（サリチルアルデヒド）-エチレンジアミンの残基である）

が生成する工程と、ポリ [Me (Rサレン)] 型の酸化還元ポリマーを、前記アノードと前記カソードの間に印加した電圧で電気化学的重合によって前記導電基板上に成長させる工程とを含むことを特徴とする、

エネルギー貯蔵装置用の電極の製造方法。

【請求項 2】

前記パルス方式の電圧のパルス持続時間は1秒から30分であり、パルス率は3600までであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記導電基板は、-3.0Vから+1.5Vの電位範囲内で電気化学的に不活性な導電材料であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記導電基板は、炭素材料であることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記導電基板は、金属被膜を有する炭素材料であることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 6】

前記導電基板は、高い値の比表面積パラメーターを有する金属であることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 7】

前記導電基板は、フィルム、多孔質構造体、または固体発泡体の形状の導電性ポリマーであることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

10

【請求項 8】

前記有機溶媒は、アセトニトリル、ジメチルケトン、または炭酸プロピレンを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記化合物（複数）は、テトラブチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、およびテトラメチルアンモニウムの、過塩素酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、ヘキサフルオリン酸塩を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記遷移金属 Me は、Ni、Pd、Co、Cu、Fe、およびその組み合わせからなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 11】

前記電子供与性置換基 R は、 $\text{CH}_3\text{O}-$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$ 、 $\text{HO}-$ 、 $-\text{CH}_3$ を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記基板上の前記酸化還元ポリマーの成長が、前記酸化還元ポリマーの非可逆的酸化電位以下の基板電位で生じることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記酸化還元ポリマーを成長させる間、前記電解液を循環させることをさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電気化学の分野に関する。より詳細には、本発明はエネルギー貯蔵装置（例えばキャパシタ）に使用することを意図する酸化還元ポリマーで化学的に修飾した電極の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

本出願は本明細書に参照により組み込まれている、2002年9月25日に出願した米国仮出願第60/413,383号の優先権を主張するものである。

40

【0003】

ポリマー被膜を有する電極の知られた製造方法は、特許に記載された方法（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3参照。）など主として化学的重合法に基づくものであり、該化学的重合法は、電解液含有ポリマー化合物の電解液浴の中へ配置された、導電基板上へのポリマー層の形成を意味する。この目的のために使用される電解液に応じて、導電基板上に異なるポリマー被膜が形成される。

【0004】

純粋な有機系とポリマー金属錯体（または有機金属化合物）の両方とも酸化還元ポリマーの範疇に含まれる（例えば、非特許文献1参照。）。金属を含むポリマーは、通常より良好な導電性を提供する。

50

【0005】

八面体の錯体化合物源から製造される酸化還元ポリマーが知られている。それらの酸化還元ポリマーとしての例には、ポルフィリンおよびフタロシアニン金属錯体はもちろんのこと、ポリ[Me(v-bpy) × (L)y]の組成物のポリピリジン錯体(式中、Me = Co、Fe、Ru、Osであり、L = 4-ビニル-4'-メチル-2,2'-ビピリジン(v-bpy₄)、フェナントロリン-5,6-ジオン、4-メチルフェナントロリン、5-アミノフェナントロリン、5-クロロフェナントロリン(x + y = 3)(例えば、非特許文献2参照。))、およびこれらの錯体で修飾された電極がある(例えば、特許文献4、特許文献5参照。)。しかし、上述のポリマーはエネルギー蓄積特性が低いことが特徴で、エネルギー貯蔵装置の電極製造には使用されない。

10

【0006】

ポリ[Me(R- salen)](poly[Me(R Salen)])、式中、Meは、少なくとも2段階の異なる酸化状態を有する遷移金属、例えばNi、Pd、Co、Cu、Feであり、salenは Schiff塩基中のビス-(サリチルアルデヒド)-エチレンジアミンの残基であり、Rは電子供与性置換基、例えばCH₃O-、C₂H₅O-、HO-、-CH₃等の基である。)を含んだ、置換四座 Schiff塩基をベースとするポリマー金属錯体が知られている(例えば非特許文献3参照。)。上述のポリマー錯体は平面四角形モノマー[Me(R- salen)]の電気化学的酸化によって製造され、ポリマーの堆積構造(stack structure)はスペクトル法を使用して確認された。

20

【0007】

本発明の発明者および他の研究者によって実施された、ポリ[Me(R- salen)]金属錯体およびこれらの金属錯体で化学的に修飾した電極の公知の(刊行物公知)研究は、理論的な性質についてであった。それらは、これらのポリマーの構造の識別と電気化学的挙動に向けられた。分析化学および光学だけがこれらのポリマーの潜在的な用途であると考えられていた(例えば、特許文献6、特許文献7、特許文献5参照。))。

【0008】

さらに、この分野で仕事をする多くの研究者達は、ポリ[Me(R- salen)]が、モノマーのフェニル核間の共有結合によって形成され、堆積構造の形成によるものではなく(例えば、非特許文献4参照。)、したがって彼らの意見によれば、ポリ[Me(R- salen)]はエネルギー貯蔵装置のエネルギー蓄積物質として使用するのとは不可能となる。

30

【0009】

しかし、酸化還元ポリマーに対するその否定的な意見(エネルギー蓄積層としての)は、導電基板上の酸化還元ポリマー層形成の特定の特徴に起因するものであるとするのがより適切であり、最終的に、(酸化還元ポリマー自体の電気化学的特性よりも)形成された層の構造に起因するものであろう。従来の電解重合法(基板に一定の電圧を印加することを含む)は、高い比エネルギー容量を提供する電極を生成しない。発明者が考えるように、これは連続重合方式で形成される酸化還元ポリマー層の堆積構造では、形成される層の中に欠陥(例えば、個々の堆積-様々な理由によって酸化還元ポリマー層の形成工程での成長を停止した酸化還元ポリマー断片)が生成されるという事実に伴随するものである。例えば、酸化還元ポリマー層の形成工程が多孔質基板上で行われる(ポリマー層により大きな比表面を得たいという要求に伴って)ならば、連続重合はポリマーが基板の外部表面に急速に過剰成長し、内部に展開する表面はポリマーで被覆されないままである。

40

【0010】

【特許文献1】米国特許第4,999,263号明細書

【特許文献2】米国特許第6,533,918号明細書

【特許文献3】米国特許出願第20020089807A1号明細書

【特許文献4】米国特許第5,729,427号明細書

【特許文献5】米国特許第5,840,443号明細書

【特許文献6】米国特許第6,323,309号明細書

【特許文献7】米国特許第5,543,326号明細書

50

【非特許文献1】H.G.Cassidy and K.A.Kun. Oxidation Reduction Polymer//Redox Polymers. Wiley-Interscience, New York, 1965)

【非特許文献2】Hurrell H.C., Abruna H.D. Redox Conduction in Electropolymerized Films of Transition Metal Complexes of Os, Ru, Fe, and Co//Inorganic Chemistry. 1990. V.29. P.736-741)

【非特許文献3】Timonov A.M., Shagisultanova G.A., Popeko I.E. Polymeric Partially-Oxidized Complexes of Nickel, Palladium and Platinum with Schiff Bases//Workshop on Platinum Chemistry. Fundamental and Applied Aspects. Italy, Ferrara, 1991. P.28

【非特許文献4】P.Audebert, P.Capdevielle, M.Maumy. Redox and Conducting Polymers based on Salen-Type Metal Units;Electrochemical Study and Some Characteristics //New J. Chem. 1992. V.16. P.697

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明が目的とする技術上の問題は、酸化還元ポリマーで化学的に修飾した高い比エネルギー容量を提供する電極の製造方法の開発を含み、これらの電極をエネルギー貯蔵装置に使用することを可能にする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

20

電極の製造方法は次のように実施される。導電基板を、有機溶媒と、前記溶媒に溶解可能な化合物〔その溶解は - 3 . 0 V から + 1 . 5 V の電位範囲内で電気化学的に不活性なイオン (0 . 0 1 モル / l 未満の濃度で) の生成を伴う〕と、溶解したモノマーとを、すなわち、 5×10^{-5} モル / リットルの濃度からその溶解限度で制約を受ける濃度までのポリ [Me (R - サレン)] 金属錯体 (式中、Me は遷移金属であり、R は電子供与性置換基であり、サレンは Schiff 塩基中のビス - (サリチルアルデヒド) - エチレンジアミンの残基である) とを含む電解液の中に置く。酸化還元ポリマーの層は、ポリ [Me (R - サレン)] 金属錯体の電気化学的重合によって基板表面に塗布することができ、該金属錯体は、電解液に浸漬した電極基板 (アノードとして働く) と対電極 (カソードとして働く) 間に電圧を印加することから生じる。

30

【0013】

良好な導電性を特徴とし、- 3 . 0 から + 1 . 5 V の電位範囲内 (電位は塩素 - 銀電極に比較して与えられる) で電気化学的に不活性であることを特徴とする、高い比表面積パラメーター値を提供する材料は、電極の導電基板として使用することができる。例えば、高い比表面積パラメーター値を提供する炭素繊維または他の炭素材料、金属被膜を有する炭素材料、高い比表面積パラメーター値を提供する金属電極を使用することが可能である。さらに、フィルム状、多孔質構造、発泡体等の形のポリマー (導電特性を提供する) を導電基板として使用することができる。

【0014】

アセトニトリル、ジメチルケトン、または炭酸プロピレン (propylene carbonate) を電解液の組成物に入る前記有機溶媒として使用することができる。

40

【0015】

テトラブチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウムの過塩素酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩を電解液の組成物に入る前記化合物として使用することができる。

【0016】

Ni、Pd、Co、Cu、Fe の群からの金属は前記金属錯体の遷移金属 Me として使用される。

【0017】

$\text{CH}_3\text{O}-$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$ 、 $\text{HO}-$ 、 $-\text{CH}_3$ は金属錯体の組成物中に入る前記電子供

50

与性置換基 R として使用される。

【0018】

酸化還元ポリマーの層は前記基板上の電位が 0.85 V から 1.3 V の範囲内（電解液中に置いた塩素 - 銀電極と比較して）である時に塗布される。そのとき、電位の特定値（a specific value of the potential）は使用される酸化還元ポリマーの非可逆的酸化電位、例えば錯体 [Pd(CH₃O - サレン)] の 0.85 V または錯体 [Ni(Cl - サレン)] の 1.3 V よりも高くても構わない。

【0019】

酸化還元ポリマー層の塗布は電解液を同時に循環させることによって行うことができ、製造される電極の品質を向上させるであろう。

10

【0020】

電極製造方法の大きな特徴は、基板と対電極間のパルス方式の電圧供給を含む。電圧パルスの持続時間は 1 秒から 30 分で、パルス率（the pulse ratio）3600 までとすることができる。パルス率はパルス繰り返しの周期とパルス持続時間の関係を意味する。この関係は酸化還元ポリマー層の形成方式を最適化し、増加した比エネルギー容量を提供する電極の製造を可能にする。

【0021】

本発明は以下のグラフおよび図面によって示される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

20

本発明の方法によって電極の基板上に酸化還元ポリマー層を塗布するのに使用される装置のブロック図が図 1 に示される。装置は電解液 2 を装填した貯蔵器 1 を含み、電解液 2 の中へ導電基板 3 と、比較電極 4（例えば塩素 - 銀電極）と、対電極 5 が浸漬される。基板 3 は電源 6 の正極に電氣的に接続され、対電極 5 はその負極に接続される。基板 3 と対電極 5 間の電圧（電圧計 7）、基板 3 と比較電極 4 の間の電圧（電圧計 8）、基板 3 の回路に流れる電流の強度（電流計 9）を測定し監視する装置は、図 1 に示した系統図によって接続される。

【0023】

電解液 2 はアセトニトリル、ジメチルケトン、または炭酸プロピレン型の有機溶媒から調製することができる。電解液 2 を調製するには、上で参照した溶媒に、ある物質を加えなければならない。それらの物質は、得られる濃度が 0.01 モル / l 以上で前記溶媒に溶解可能であり、電気化学的に不活性な（-3.0 V から +1.5 V の電位範囲内で）イオンの形成を伴って解離可能でなければならない。それらの物質の中には、例えば、テトラブチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウムの過塩素酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩、および上で示した要求事項を満足する他の物質がある。溶媒および電気化学的に不活性なイオンに加えて、電解液は溶解した [Me(R - サレン)] 金属錯体を含み、これは後で電極基板 3 上に酸化還元ポリマー層を形成するのに使用される。溶解した金属錯体の濃度は、 5×10^{-5} モル / リットルから、工程に使用される溶媒中の金属錯体の溶解性限度によって制約される値までとすることができる。

30

40

【0024】

電極基板 3 上への酸化還元ポリマーの形成は、次の条件下で起きる。電圧は電源 6 から基板 3 と対電極 5 の間に印加される。この工程中で、電解液 2 中にある [Me(R - サレン)] 金属錯体の分子は導電基板 3 の表面で酸化され、酸化還元ポリマー層を形成する。この工程は、酸化還元ポリマー層の形成が、必要な厚さに達するまで続けられる。

【0025】

上述のようにして製造した（例えば洗浄や乾燥などの補助的ないくつかの技術ステップの後に）電極は、次いでエネルギー貯蔵装置（例えばキャパシタ）の設計に使用することができる。

【0026】

50

導電基板および [Me(R-サレン)] 金属錯体を有する前記電解液は、電極製造の原材料を表す。これらの材料は任意の適切な方法によって調製することができる。

【0027】

より高い比エネルギー容量を有する電極は、酸化還元ポリマー層の形成過程の中で、電圧 U が、周期 T で所定の時間間隔 Δt のパルス方式で基板 3 と対電極 5 の間に供給されるときに製造される (図 2 参照)。

【0028】

図 3 (a) ~ (b) はパルス方式の電圧供給の条件下の酸化還元ポリマー層の形成を示す。図 3 (a) ~ (b) は、前記基板上に形成されている酸化還元ポリマー層 13 [この層は、電解液 16 の塩のアニオン 15 (これらの断片に結合している) を有する酸化還元ポリマーの断片 14 として示されており、該電解液 16 の中に基板 12 が配置されている。] を有する基板 12 を含む (製造されている) 電極 11 を示す。さらに、金属錯体分子 19 (前記電解液を構成する) のみならず、電解液の塩のアニオン 17 およびカチオン 18 も図 3 (a) ~ (b) に示されている。

【0029】

形成している酸化還元ポリマー層 13 深くまで金属錯体分子 19 が拡散するのは、電圧パルスの休止の間に起きる (図 3 (a) 参照)。層 13 の厚さがさらに成長するのに加えて、それらの休止の後に印加される電圧は、既に形成された層 13 の容積内部の欠陥の修正を提供する (図 3 (b) 参照)。それらの欠陥は、例えば、個々の堆積、すなわち、様々な理由で酸化還元ポリマー層の形成中に成長を停止した酸化還元ポリマーの断片である。金属錯体分子 19 は、電圧パルスの休止の間に、欠陥が位置する場所へ拡散するのに十分な時間を有し、金属錯体分子がそれらの位置に到達すると、そこで酸化されるので、欠陥は修正される。

【0030】

さらに、電極の導電基板 12 として多孔質または繊維質材料を使用するとき、金属錯体分子は電圧パルスの休止の間に基板材料深くまで拡散する。

【0031】

パルス方式の電圧印加の使用は酸化還元ポリマーの形成に必要な総時間を増加させるが、増加した比エネルギー容量を提供する酸化還元ポリマー層を有する電極の製造を可能にする。酸化還元ポリマー層形成の最適な方式の選択は多くの要因に依存する。したがって、使用される導電基板材料、電極の導電基板の構造、金属錯体、電解液の組成と濃度、温度、電解液の循環パラメーターおよび形成されるべき酸化還元ポリマー層の必要な厚さに応じて、印加電圧の値、パルスの形状、パルス持続時間およびパルス間の時間間隔 (電圧パルス率, *voltage pulse ratio*) を異ならせることができる。

【0032】

基板に印加する電圧のパルスのパルス率 (すなわち、パルス持続時間に対するパルス繰り返し周期の率) は以下の要因に依存する。

【0033】

基板上に形成される酸化還元ポリマー層の必要な厚さ (より厚い酸化還元ポリマー層を製造するためには、パルス率は大きくしなければならない)。

【0034】

導電性層の多孔質性 (孔の直径が小さくなるとパルス率は増加する)。

【0035】

電解液中のモノマーの濃度 (濃度が低くなるとパルス率は増加する)。

【0036】

ポリマー層の形成が行われる基板の電位 (電位が高くなるとパルス率は増加する)。

【0037】

ポリマー層形成の工程で電解液の循環を使用する (電解液循環の効率が減少するとパルス率は増加する)。

【0038】

10

20

30

40

50

電解液の温度（温度が低下するとパルス率は増加する）。

【0039】

したがって、パルス方式の電圧印加は電極の製造に有用であることが判り、該電極は、酸化還元層の厚い層の製造、多孔質性の低い基板、電解液中の低いモノマー濃度、基板上の高い電位の値、電解液の循環がなく、かつ電解液が低い温度の場合に、高い比エネルギー容量を提供する。

【0040】

パルスの持続時間は1秒から30分の範囲内で変化することができる。パルス間の間隔の持続時間は10秒から60分の範囲で変化することができる。

【0041】

さらに、パルス状電圧の上記パラメーターの全ては、酸化還元ポリマー層塗布工程の任意の最適化傾向に応じて変化させることができる。例えば、酸化還元ポリマー層形成工程の初期において電圧パルス間の間隔はこの工程の終わりよりも短くすることができ、他方、電圧パルスの持続時間は工程の終わりにより短く、工程の初期により長くなるであろう。供給される電圧は、基板上の電位が所与のプログラムに従って、例えば、錯体[Ni(C10-サレン)]では0から1.3Vの範囲の直線的傾向に従って変化させることができる。そのとき、電位の変化の割合は0.005から1V/sの範囲内とすることができる。一般に、パラメーターの選択は、基板上の酸化還元ポリマー層の必要なエネルギー蓄積特性に依存する。

【0042】

記載の方法によって製造された電極は、エネルギー貯蔵装置（例えば、電気化学的キャパシタ）に使用することができる。

【0043】

通常は、電気化学的キャパシタは、電解液を装填し気密封止された筐体を含み、前記筐体内部に配置された正と負の電極を備える。キャパシタの特定の設計特徴に応じて、電極は多孔質セパレータ、例えば、微小多孔質ポリプロピレンフィルムによって分離することができる。

【0044】

キャパシタ用の電解液は、アセトニトリル、ジメチルケトン、または炭酸プロピレン型有機溶媒に基づいて調製することができる。キャパシタ用の電解液を調製するには、上で参照した溶媒に、ある物質を加えなければならない。それらの物質は前記溶媒に溶解可能であり、結果として得られる濃度が0.01mol/l以上であり、電気化学的に不活性な（-3.0Vから+1.5Vの電位範囲内で）イオンの形成を伴って解離可能でなければならない。その直径は0.6nm以下である。それらの物質の中には、例えば、テトラエチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウムの過塩素酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、ヘキサフルオロリン酸塩、および上で示した要求事項を満足する他の物質がある。

【0045】

電極を製造する方法を実施する例示的实施例は以下の通りである。

【実施例1】

【0046】

表面積 38.5 cm^2 のディスク（市場で入手可能な坩堝グラファイトガラスから製造された）を電極用の導電基板として使用した。

【0047】

酸化還元ポリマーを形成する金属錯体として[Ni(サレン)]錯体を使用した。この錯体は次のようにして合成した。ニッケル錯体の合成は、SalEnH₂ (Aldrich Co. の製品) 配位子のエタノール飽和溶液を、金属塩[Ni(C10₄)₂ * 6H₂O (Aldrich Co. の製品)]の飽和水溶液（温度50℃における）に徐々に注ぐことからなっていた。得られた混合物を、この工程の間、室温で連続して攪拌し、得られる溶液から結晶が沈殿した。次いで形成された沈殿物を真空下で濾過した。

【0048】

基板表面上の酸化還元ポリマー層は、基板上の電位が1.0 V (塩素 - 銀比較電極に関して)の静電位分極 (potentiostatic polarization, 一定の電位を印加する)の条件下で、 10^{-3} モル/lの[Ni (サレン)]錯体と0.1 モル/lのテトラブチルアンモニウムのテトラフルオロホウ酸塩を含むアセトニトリル溶液中で21分間、電気化学的重合方法によって製造した。電圧は、3分間の印加電圧(分極)に続く3分間休止のパルス方式で供給した。ポリマー層の厚さは0.2 μm であった。

【0049】

電極を製造した後に試験を行った。塩基性電解液(テトラブチルアンモニウムのテトラフルオロホウ酸塩0.1 モル/l)を含むアセトニトリル溶液中で電極の充電および放電を行った。充電方式は次の通りである。定電流であり(galvanostatic)、電流密度は $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、電極の電位を同時に監視した。充電工程は電極電位の値が1.2 Vに達したとき停止した。

【0050】

電極の放電は、定電流方式で行い、電流密度は $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、電極の電位Eを同時に監視した。電極の放電曲線を図4に示す。

【0051】

貯蔵された比エネルギーの値(図4のデータから計算して)はポリマーのグラムあたり290 J/gである。

【実施例2】

【0052】

定電圧方式で製造した電極のパラメーターを、パルス電圧方式で製造した電極のパラメーターと比較するために、2種類の電極を表面積 0.3 cm^2 の白金基板上に製造した。このとき、両方の基板の酸化還元ポリマー層の形成は、[Ni (CH₃O - サレン)]錯体源とテトラブチルアンモニウムのテトラフルオロホウ酸塩0.1 モル/lのアセトニトリル溶液を含む同様の電解液中で、同一の有効時間(10分間)行ったが、第1の場合は電位1.0 Vでの定電圧方式であり、第2の場合は次のパラメーターのパルス電圧方式(5回の分極間隔で各々2分間継続、休止は5分間続く)であった。次いで、電極を支持溶液(テトラブチルアンモニウムのテトラフルオロホウ酸塩0.1 モル/l)中に配置し、時間 - 電圧 - 電流図(chrono-volt-ampere-grams)を記録してポリマーの酸化および還元工程に対応する電流量を求めた。上に示した溶液(アセトニトリル中、テトラブチルアンモニウムの過塩素酸塩0.1 モル/l)中のポリ[Ni (CH₃O - SalEn)]ポリマー錯体の充電 - 放電工程(酸化 - 還元)の時間 - 電圧 - 電流図は、電位の走査速度 $50 \text{ mV}/\text{s}$ で、図5に示されており、図中、Iは充電 - 放電電流であり、Eは電極の電位である。連続分極方式(曲線1)で製造した電極およびパルス分極方式(曲線2)で製造した電極の、上に示した電極特性は図5に示されている。

【0053】

パルス分極方式で製造された電極の場合における、時間 - 電圧 - 電流図中で観察された最大値の増加は、ポリマー酸化および還元工程に対応した電流量で50%の増加を示す。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】電極製造の装置の概要図である。

【図2】前記基板上にポリマー層を形成するために基板へ印加される電圧のパルス方式を示すタイム・チャートである。

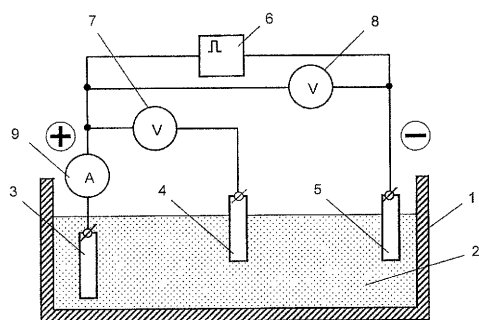
【図3a】電圧パルス間の休止の間に、形成された酸化還元ポリマー層深くに拡散する金属錯体分子を示す図である。

【図3b】基板へ電圧パルスを印加する間の、酸化還元ポリマーの成長を示す図である。

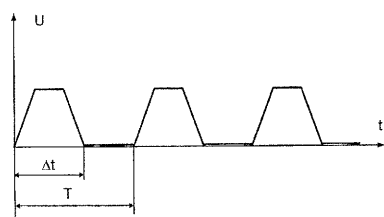
【図4】記載実施例1によって製造した電極の放電曲線である。

【図5】記載実施例2によって製造した電極のポリ[Ni (CH₃O - サレン)]ポリマー層についての充電 - 放電工程の時間 - 電圧 - 電流図(すなわち酸化 - 還元工程)である。

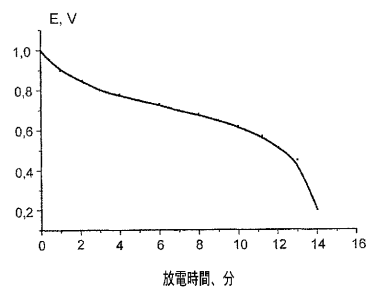
【図 1】



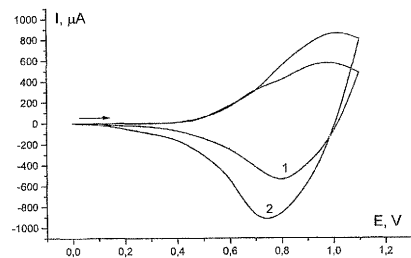
【図 2】



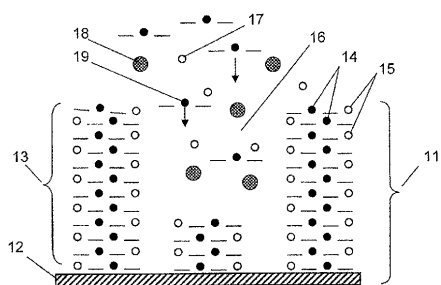
【図 4】



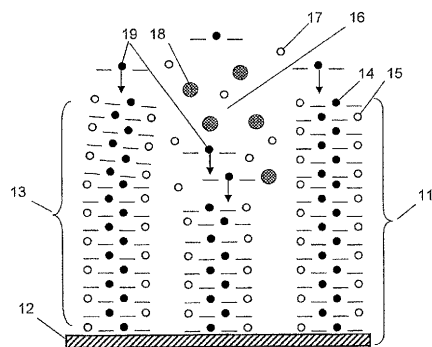
【図 5】



【図 3 a】



【図 3 b】



フロントページの続き

- (72)発明者 ミハイロビッチ アレクサンダー ティモノフ
ロシア 191028 セント ペテルスブルグ リテイニー プロスペクト 16 アパートメン
ト 12
- (72)発明者 アナトリエビッチ セルゲイ ログビノフ
ロシア 188350 セント ペテルスブルグ クルプスカヤ ストリート 6 アパートメン
ト 78
- (72)発明者 イワノビッチ ドミトリー ピプノフ
ロシア 197349 セント ペテルスブルグ ドルゴゼルナジャ ストリート 18 アパ
ートメント 93
- (72)発明者 ピクトロノフナ スペトラーナ バシレバ
ロシア 197349 セント ペテルスブルグ アファナシェブスカヤ ストリート 6 ビル
ディング 1 アpartment 113
- (72)発明者 ニック シュコルニク
アメリカ合衆国 06117 コネチカット州 ウェスト ハートフォード カークウッド ロー
ード 77
- (72)発明者 サム コーガン
アメリカ合衆国 02459 マサチューセッツ州 ニュートン センター フィルブリック ロ
ード 15

審査官 小池 秀介

- (56)参考文献 特開昭60-180064(JP,A)
特開昭61-030689(JP,A)
特開平07-331491(JP,A)
Fethi Bedioui, Electrooxidative polymerization of cobalt, nickel and manganese salen c
omplexes in acetonitrile solution, Journal of Electroanalytical Chemistry, NL, ELSEVIE
R, 1991年 2月25日, Volume 301, Pages 267-274

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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
H01M 4/00- 4/62
10/36-10/40