

(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2011-129794

(P2011-129794A)

(43) 公開日 平成23年6月30日(2011.6.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 G 9/058 (2006.01)	H O 1 G 9/00 3 O 1 A	4 G 1 4 6
H O 1 G 9/038 (2006.01)	H O 1 G 9/00 3 O 1 D	5 E 0 7 8
C O 1 B 31/08 (2006.01)	C O 1 B 31/08 Z	5 H 0 2 9
H O 1 M 4/587 (2010.01)	H O 1 M 4/58 1 O 3	5 H 0 5 0
H O 1 M 10/0568 (2010.01)	H O 1 M 10/00 1 1 3	
審査請求 未請求 請求項の数 22 O L (全 34 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-288586 (P2009-288586)
(22) 出願日 平成21年12月21日 (2009.12.21)

(71) 出願人 000005821
パナソニック株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(74) 代理人 100109667
弁理士 内藤 浩樹
(74) 代理人 100109151
弁理士 永野 大介
(74) 代理人 100120156
弁理士 藤井 兼太郎
(72) 発明者 前嶋 宏行
大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
ソニックエレクトロニクスデバイス株式会
社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学素子用活性炭、及びこれを用いた電気化学素子

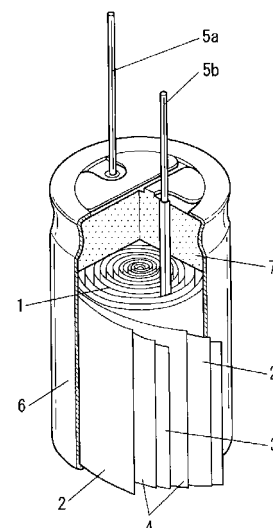
(57) 【要約】

【課題】 本発明は低抵抗に優れた電気化学素子用活性炭およびこれを用いた電気化学素子を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明の電気化学素子用活性炭は、 $1.0\text{ nm} \leq W1 < W2 \leq 2.0\text{ nm}$ であるW1とW2に対して、MP法により得られるスリット幅がW1以上かつW2以下である細孔容積の総和が、同スリット幅が2.0 nm以下である細孔容積の総和の15パーセント以上であることを特徴としている。このようにW1以上かつW2以下である細孔容積を多く有した電気化学素子用活性炭を用いることにより、従来の電気化学素子に用いられる活性炭に比べて、活性炭の細孔内のイオンの電導度が向上し、電気化学素子用活性炭として低抵抗化を図ることが可能となる。

【選択図】 図1

1 素子
2 正極
2a, 3a 集電体
2b, 3b 電極層
3 負極
4 セパレータ
5a, 5b リード部
6 外装ケース
7 封口部材



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活性炭と電解液を少なくとも備えた電気化学素子に使用される活性炭であって、
 1. $0 \text{ nm} \leq W1 < W2 \leq 2.0 \text{ nm}$ である $W1$ と $W2$ に対して、前記活性炭の M P 法により得られるスリット幅が $W1$ 以上かつ $W2$ 以下である細孔容積の総和が、同スリット幅が 2.0 nm 以下である細孔容積の総和の 15 パーセント以上である、電気化学素子用活性炭。

【請求項 2】

前記電解液に含まれるカチオンとアニオンおよび溶媒のファンデルワールス分子直径をそれぞれ Lc と La および Ls とし、前記カチオンと前記アニオンおよび前記溶媒のファンデルワールス分子の最大幅をそれぞれ $Lmax(c)$ と $Lmax(a)$ および $Lmax(s)$ とし、 Lc 、 La 、 Ls 、 $Lmax(c)$ 、 $Lmax(a)$ 、 $Lmax(s)$ の最大値を $W1$ とし、

$(Lc + La)$ 、 $(Lc + Ls)$ 、 $(La + Ls)$ 、 $(Lmax(c) + Lmax(a))$ 、 $(Lmax(c) + Lmax(s))$ 、 $(Lmax(a) + Lmax(s))$ の最小値を $W2$ としたとき、

前記活性炭の M P 法により得られるスリット幅が前記 $W1$ 以上かつ前記 $W2$ 以下である細孔容積の総和が、スリット幅が 2.0 nm 以下である細孔容積の総和の 15 パーセント以上である、

請求項 1 に記載の電気化学素子用活性炭。

【請求項 3】

前記 $W1$ が 1.0 nm であり、前記 $W2$ が 1.1 nm である、請求項 2 に記載の電気化学素子用活性炭。

【請求項 4】

前記活性炭の M P 法により得られるスリット幅が前記 $W2$ 以下である細孔容積の総和が 0.9 ml/g 以上である、請求項 2 に記載の電気化学素子用活性炭。

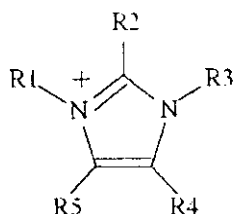
【請求項 5】

前記 $W2$ が 1.1 nm である、請求項 4 に記載の電気化学素子用活性炭。

【請求項 6】

前記電解液に、化学式 (1) で示されるカチオンの少なくとも一つが含まれ、アニオンとしてテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロフォスフェートの少なくとも一つが含まれた請求項 2 に記載の電気化学素子用活性炭。

【化 1】



(式中、 $R1$ 、 $R2$ 、 $R3$ 、 $R4$ 、 $R5$ はそれぞれ独立に、水素原子、又は炭素数 1～10 のアルキル基であり、 $R1 \sim R5$ の中には同じものがあってもよく、また $R1 \sim R5$ に含まれる炭素原子間に結合を持つことによって環状構造を形成していても良い。)

【請求項 7】

前記カチオンとして 1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムを有し、前記アニオンとしてテトラフルオロボレートを有し、前記溶媒として少なくともプロピレンカーボネートを有する請求項 2 に記載の電気化学素子用活性炭。

【請求項 8】

前記カチオンが、カチオンの溶媒和クラスタを形成し、このカチオンの溶媒和クラスタと前記アニオン及び前記溶媒のファンデルワールス分子の最大幅をそれぞれ $Lmax(c)$

と $L_{max}(a)$ および $L_{max}(s)$ とし、 L_c 、 L_a 、 L_s 、 $L_{max}(c)$ 、 $L_{max}(a)$ 、 $L_{max}(s)$ の最大値を前記 $W1$ とし、

前記 $W2$ が 2.0 nm であり、

前記電気化学素子用活性炭のMP法により得られるスリット幅が前記 $W1$ 以上かつ前記 $W2$ 以下である細孔容積の総和が、スリット幅が 2.0 nm 以下である細孔容積の総和の 15 パーセント以上である請求項 1 に記載の電気化学素子用活性炭。

【請求項 9 】

前記 $W1$ が 1.3 nm である、請求項 8 に記載の電気化学素子用活性炭。

【請求項 10 】

前記アニオンとしてテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロフォスフェートのうち少なくとも一つを含有した請求項 8 に記載の電気化学素子用活性炭。

10

【請求項 11 】

前記カチオンとしてリチウムを含有し、前記アニオンにテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロフォスフェートのうち少なくとも一つを含有し、前記溶媒としてエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートのうち少なくとも一つを含有した請求項 8 に記載の電気化学素子用活性炭。

【請求項 12 】

正極と、

負極と、

カチオンとアニオンと溶媒を含む電解液と、

20

前記正極、前記負極および前記電解液を収納するケースとを少なくとも備え、

前記正極と前記負極の少なくとも一方が、請求項 1 に記載の電気化学素子用活性炭を有する電気化学素子。

【請求項 13 】

前記電解液に含まれるカチオンとアニオンおよび溶媒のファンデルワールス分子直径をそれぞれ L_c と L_a および L_s とし、前記カチオンと前記アニオンおよび前記溶媒のファンデルワールス分子の最大幅をそれぞれ $L_{max}(c)$ と $L_{max}(a)$ および $L_{max}(s)$ とし、 L_c 、 L_a 、 L_s 、 $L_{max}(c)$ 、 $L_{max}(a)$ 、 $L_{max}(s)$ の最大値を $W1$ とし、

$(L_c + L_a)$ 、 $(L_c + L_s)$ 、 $(L_a + L_s)$ 、 $(L_{max}(c) + L_{max}(a))$ 、 $(L_{max}(c) + L_{max}(s))$ 、 $(L_{max}(a) + L_{max}(s))$ の最小値を $W2$ としたとき、

30

前記電気化学素子用活性炭のMP法により得られるスリット幅が前記 $W1$ 以上かつ前記 $W2$ 以下である細孔容積の総和が、スリット幅が 2.0 nm 以下である細孔容積の総和の 15 パーセント以上である、請求項 12 に記載の電気化学素子。

【請求項 14 】

前記 $W1$ が 1.0 nm であり、前記 $W2$ が 1.1 nm である、請求項 13 に記載の電気化学素子。

【請求項 15 】

前記活性炭のMP法により得られるスリット幅が前記 $W2$ 以下である細孔容積の総和が 0.9 ml/g 以上である、請求項 13 に記載の電気化学素子。

40

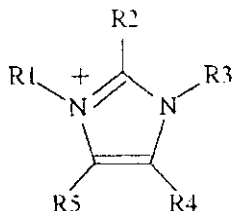
【請求項 16 】

前記 $W2$ が 1.1 nm である、請求項 15 に記載の電気化学素子。

【請求項 17 】

前記カチオンとして、化学式 (1) で示されるイオンのうち少なくとも一つを含有し、アニオンとしてテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロフォスフェートのうち少なくとも一つを含有した請求項 13 に記載の電気化学素子。

【化 1】



(式中、R1、R2、R3、R4、R5はそれぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基であり、R1～R5の中には同じものがあってもよく、またR1～R5に含まれる炭素原子間に結合を持つことによって環状構造を形成していても良い。)

10

【請求項 18】

前記カチオンとして1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムを含有し、前記アニオンとしてテトラフルオロボレート含有し、前記溶媒として少なくともプロピレンカーボネートを含有した請求項13に記載の電気化学素子。

【請求項 19】

前記カチオンが、カチオンの溶媒和クラスタを形成し、このカチオンの溶媒和クラスタと前記アニオン及び前記溶媒のファンデルワールス分子の最大幅をそれぞれLmax(c)とLmax(a)およびLmax(s)とし、Lc、La、Ls、Lmax(c)、Lmax(a)、Lmax(s)の最大値をW1とし、

20

W2が2.0nmであり、

前記活性炭のMP法により得られるスリット幅が前記W1以上かつ前記W2以下である細孔容積の総和が、スリット幅が2.0nm以下である細孔容積の総和の15パーセント以上である請求項12に記載の電気化学素子。

【請求項 20】

前記W1が1.3nmである、請求項19に記載の電気化学素子。

【請求項 21】

前記アニオンとしてテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロフォスフェートのうち少なくとも一つを有した請求項19に記載の電気化学素子。

【請求項 22】

30

前記カチオンとしてリチウムを含み、前記アニオンとしてテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロフォスフェートのうち少なくとも一つを含有し、前記溶媒としてエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートのうち少なくとも一つを含有した請求項19に記載の電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は各種電子機器、電気機器等に使用される電気化学素子用活性炭、及びこれを用いた電気化学素子に関するものである。

【背景技術】

40

【0002】

電気化学素子は、電解液と正極と負極を有し、化学的エネルギーを電気的エネルギーに変換し活用する装置の総称である。この電気化学素子の中で、正極と負極の少なくとも一方に、活性炭などの多孔質炭素材料を用いた電気化学素子が知られている。

【0003】

この多孔質炭素材料を用いた電気化学素子では、電解液に含まれるカチオンまたはアニオンが、この多孔質炭素材料の表面に吸脱着を行い、この吸脱着にともなって電気的エネルギーの蓄積(充電)や供給(放電)を行う。

【0004】

このような多孔質炭素材料を用いた電気化学素子として、例えば電気二重層キャパシタ

50

がある。この電気二重層キャパシタには例えばテトラエチルアンモニウム塩などを非プロトン性有機溶媒に溶解させた電解液が用いられる。このようにカチオンおよびアニオンを有した電解液を用いて、多孔質炭素材料の表面に電解液中のカチオンまたはアニオンが吸脱着することにより、電気二重層キャパシタは充放電を繰り返すことができる。

【0005】

また、他の電気化学素子としてリチウムイオンキャパシタがある。

【0006】

このリチウムイオンキャパシタの正極には活性炭などの多孔質炭素材料が用いられ、負極には例えばグラファイト等の黒鉛系材料などが用いられる。これらの正極と負極は、リチウム塩を非プロトン性有機溶媒に溶解させた電解液に浸漬されて用いられる。

10

【0007】

そして正極の多孔質炭素材料の表面に電解液中のリチウムイオンやアニオンが吸脱着する一方、負極のグラファイト等にはリチウムイオンが吸蔵、脱離する。これら各電極の作用によりリチウムイオンキャパシタは充放電を繰り返すことができる。

【0008】

他にも、様々な種類の電解液と、様々な種類の正極および負極材料を組み合わせ構成され、繰り返しの充放電が可能である二次電池やその他の電気化学素子がある。

【0009】

これらの電気化学素子は各種電子機器、電気・ハイブリッド・燃料電池自動車などの自動車、その他産業機器などの電源デバイスとして利用可能である。

20

【0010】

特に上記のようなより多くのエネルギーを要する電子機器に利用していくために電気化学素子は、単位重量あるいは単位体積あたりの蓄積可能なエネルギーの量を表す、エネルギー密度の増大と、単位重量あるいは単位体積あたりの出力の大きさを表す、パワー密度の増大が求められている。

【0011】

電気化学素子における上記エネルギー密度を向上させる方法として、例えば単位体積当たりの静電容量を増大させる方法がある。この静電容量を増大させるために、従来からいくつかの多孔質炭素材料が提案されている。

【0012】

例えば、窒素吸着法により得られる細孔径が特定の範囲に含まれる細孔容積の総量を一定以上にすることにより、所望の静電容量を得ることが可能となる多孔質炭素材料が提案されている。

30

【0013】

この技術に関する先行技術文献として、例えば下記の特許文献1が知られている。

【0014】

またその他に、細孔径が特定の範囲に含まれる細孔容積の総量を一定以上とし、かつ、全細孔容積の重量密度を一定範囲とすることにより、静電容量の向上が可能となる活性炭が提案されている。

【0015】

この技術に関する先行技術文献として、例えば下記の特許文献2が知られている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】特開2007-320842号公報

【特許文献2】特開2006-286923号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

しかしながら、従来から提案されている多孔質炭素材料を用いて電気化学素子を構成し

50

ても、そのエネルギー密度の向上とパワー密度の向上は充分とは言えず、改善の余地が残されている。

【0018】

特に、 -30°C 程度の低温での性能の改善が課題となっている。そのために、活性炭などの多孔性炭素材料における直流抵抗（以下、DCR）を低減するためには、更なる工夫が必要とされている。

【0019】

そこで本発明では、DCRが低減された電気化学素子用活性炭、及びこれを用いた電気化学素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

【0020】

本発明は、活性炭と電解液を少なくとも備えた電気化学素子のDCRを低減するための、以下の条件を満足する活性炭とこれを用いた電気化学素子であって、本発明の電気化学素子用活性炭は、 $1.0\text{ nm} \leq W1 < W2 \leq 2.0\text{ nm}$ である $W1$ と $W2$ に対して、MP法により得られるスリット幅が $W1$ 以上かつ $W2$ 以下である細孔容積の総和が、同スリット幅が 2.0 nm 以下である細孔容積の総和の15パーセント以上であることを特徴としている。

【発明の効果】

【0021】

この条件を満たす細孔分布を有する活性炭を用いた電気化学素子ではDCR、特に低温におけるDCRを低減することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】本発明の実施例1における電気化学素子の一部切り欠き斜視図

【図2】（a）は本発明の実施例1における電気化学素子に用いられる正極の断面図、（b）同電気化学素子に用いられる負極の断面図

【図3】本発明の実施例1における電気化学素子の分子動力学シミュレーションによって求めたイオン伝導度の指標とスリット細孔幅の関係図

【図4】（a）本発明の実施例1における電気化学素子に用いられるグラフェンの説明図、（b）同グラフェン層状結晶の説明図

30

【図5】本発明の実施例1における電気化学素子の抵抗指数と活性炭の細孔容積分布の関係図

【図6】本発明の実施例1における電気化学素子の容量指数と活性炭の細孔容積分布の関係図

【図7】本発明の実施例2における電気化学素子の分子動力学シミュレーションによって求めたイオン伝導度の指標とスリット細孔幅の関係図

【図8】本発明の実施例2における電気化学素子に用いられるリチウムイオンの溶媒和構造のイメージ図

【図9】（a）本発明の実施例2における電気化学素子の分子動力学シミュレーションによって求めた Li^+ の配位子の種類と活性炭のスリット幅 $L1$ が 3.0 nm （ $L2 = 2.62\text{ nm}$ ）のときに対する Li^+ を中心としたある距離内に存在する PF_6^- のフッ素、E Cのオキシ基の酸素、DMCのオキシ基の酸素の総数の平均値との関係を示した図、（b）同 $L1$ が 2.0 nm （ $L2 = 1.62\text{ nm}$ ）のときとの関係を示した図、（c）同 $L1$ が 1.5 nm （ $L2 = 1.12\text{ nm}$ ）のときとの関係を示した図、（d）同 $L1$ が 1.0 nm （ $L2 = 0.62\text{ nm}$ ）のときとの関係を示した図

40

【図10】本発明の実施例2における電気化学素子の抵抗率と活性炭の細孔占有率の関係図

【図11】本発明の実施例2における電気化学素子の分子動力学シミュレーションによって求めたイオン伝導度の指標及び活性炭の細孔容積とスリット細孔幅の関係図

【発明を実施するための形態】

50

【実施例 1】

【0023】

以下に、図面を用いながら本発明の実施例 1 と請求項 1 ～ 7, 12 ～ 18 に係る発明について説明を行うが、本実施例は下記の内容に限定されない。

【0024】

本実施例では、本発明の電気化学素子の一例として電気二重層キャパシタの構成を用いて説明を行う。

【0025】

図 1 は本実施例における電気二重層キャパシタの構成を示す一部切り欠き斜視図である。図 2 (a) は本実施例における電気二重層キャパシタに用いられる正極 2 の断面図である。図 2 (b) は本実施例における電気二重層キャパシタに用いられる負極 3 の断面図である。

10

【0026】

図 1、図 2 (a)、(b) において、素子 1 は金属箔から成る集電体 2 a の表面に、アニオンを吸脱着する正極電極層として、活性炭などの多孔質炭素材料から成る分極性電極層により構成された電極層 2 b を形成した正極 2 と、金属箔から成る集電体 3 a の表面に、カチオンを吸脱着する負極電極層として、活性炭などの多孔質炭素材料から成る分極性電極層により構成された電極層 3 b を形成した負極 3 とを一对の電極とし、対向した正極 2 および負極 3 の間にセパレータ 4 を介在させた状態で、巻回、又は積層されたものであり、正極 2 および負極 3 の表面には電極引出端子としてリード部 5 a、5 b がそれぞれ接続された状態で、この素子 1 と電解液 8 とが外装体である有底状の外装ケース 6 に収容されており、外装ケース 6 の開口端部をリード部 5 a、5 b が表出するように封口部材 7 によって封止されている。

20

【0027】

このようにして、本実施例の電気二重層キャパシタが作製される。

【0028】

本実施例では、電気化学素子に用いる電解液 8 として、プロピレンカーボネート等の非プロトン性極性溶媒にアミジン塩を溶解させた溶液などが使用可能である。例えば、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム (EDMI^+) とテトラフルオロボレート (BF_4^-) の塩を、プロピレンカーボネート (PC) とジメチルカーボネート (DMC) を重量比 7 対 3 で混合した溶媒に溶解した、濃度 1 M ($= 1 \text{ mol} / \text{ml}$) の電解液を使用する。但し、本実施例の電解液 8 はこれに限定されるものではない。

30

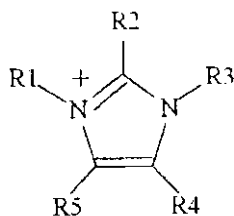
【0029】

電解液 8 に使用可能な電解質のカチオンとして上記 EDMI^+ の他に、次の (化 1) で示されるカチオンの一類もしくは複数種の組み合わせを適用することができる。 EDMI^+ は (化 1) で示されるカチオンの 1 種である。このようなカチオンを含む電解液は、例えば特開 2005-197666 に示されているように、耐電圧が高く、電極表面における分解反応を起こしにくい性質を有し、電気化学素子のエネルギー密度を向上したり、経時的な性能劣化を抑制することが可能となるため好ましい。

【0030】

40

【化 1】



(式中、R1、R2、R3、R4、R5はそれぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～10のアルキル基であり、R1～R5の中には同じものがあってもよく、またR1～R5に含まれる炭素原子間に結合を持つことによって環状構造を形成していても良い。)

10

【0031】

また電解液に使用可能な電解質のアニオンとして、 BF_4^- 以外にはヘキサフルオロフォスフェート(PF_6^-)を用いることができる。あるいは BF_4^- と組み合わせて用いてもよい。このようなアニオンを含む電解液は、例えば特開2005-197666に示されているように、耐電圧が高く、電極表面における分解反応を起こしにくい性質を有し、電気二重層キャパシタのエネルギー密度を向上させ、経時的な性能劣化を抑制することが可能となるため好ましい。但し、電気二重層キャパシタに用いられる電解液8は、以上の例に限らず、様々な化学種および組成からなる。

【0032】

20

正極2は、アルミニウム箔等の金属箔からなる集電体2aと、集電体2aの表面に形成された電極層2bとを有する。集電体2aの表面はエッチング処理されて粗面化されることがある。電極層2bは、主に活性炭で構成されている。

【0033】

本実施例において、負極3はアルミニウム等の金属箔から成る集電体3aと、集電体3aの表面に設けられた電極層3bとを有する。上記集電体3aの表面はエッチング処理されて粗面化されていてもよい。電極層3bは、酸性表面官能基を有する活性炭を含む。電極層3bには電極層2bと同じく電解液8が含浸されている。

【0034】

なお、上記電極層2b、3bへプレス加工を施してもよい。これにより、電極層2b、3bの表面粗さが小さくなると共に、電極密度が高まる。

30

【0035】

次に、電極層2b、3bに使用可能な活性炭の作製方法と比表面積、細孔分布の測定方法を説明する。上記電極層2b、3bに含まれる活性炭の原料となる炭素質物質としては、難黒鉛化性炭素(ハードカーボン)や易黒鉛化性炭素(ソフトカーボン)、およびこれらの混合物が挙げられる。ハードカーボンとしては、例えば、木材、おがくず、木炭、ヤシガラ、セルロース系繊維、合成樹脂(例えば、フェノール樹脂)が挙げられる。ソフトカーボンとしては、例えば、コークス(例えば、ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス、石炭コークス)、ピッチ(例えば、メソフェーズピッチ)、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、ポリアクリロニトリル(PAN)が挙げられる。

40

【0036】

これら炭素質物質に賦活処理を行い、電極層2b、3bとして用いる。この賦活処理とは、炭素質物質の表面に細孔を形成して、比表面積および細孔容積を大きくする処理である。この処理としては、ガスとの共存下で炭素質物質を加熱して活性炭を製造するガス賦活、および賦活剤と炭素質物質との混合物を加熱して活性炭を製造する薬剤賦活などが知られている。公知の処理から任意に選択された処理により、活性炭を製造できる。賦活処理の具体的な方法が例えば特開2008-147283号公報に開示されている。なお、必要に応じて、賦活処理前に炭化処理が行われた炭素質物質が活性炭原料として使用される。

【0037】

50

上記賦活処理を経て得られた活性炭の比表面積および細孔分布測定には、例えば、日本ベル社で入手可能なBELSORP 28SA装置を使用する。細孔径分布は、MP法（R. SH. MICHAEL et al., J. Coll. Inter. Sci., 26 (1968) 45）を用いて解析する。なお、MP法では細孔がスリット形状を有すると仮定し、そのスリット幅を持つ細孔容積の総和を、スリット幅の関数として求める。

【0038】

以下、本実施例の電気二重層キャパシタにおけるDCRを低減するために必要である、上記活性炭の細孔分布の最適化条件について説明する。

【0039】

上記活性炭の細孔径分布の最適条件は、組み合わせる電解液組成によって異なると考えられる。そこで、電解液に含まれるイオンや溶媒の構造、大きさから、活性炭の細孔径分布を決定する方法について述べる。

【0040】

一般に、分子（イオンを含む）の大きさは、それらを構成する原子のファンデルワールス球が占める体積と、同じ体積を持つ球体の直径（ファンデルワールス直径）で表わすことができる。また、この原子のファンデルワールス球の重なりによって構成される分子は、球形以外のさまざまな形状になりうる。このような分子の大きさの基準として、分子を二枚の平行な平面で挟んだ時のこれらの平面間の距離の最大値、すなわち分子の最も大きい幅（ファンデルワールス最大幅）を挙げることができる。

【0041】

以上のような分子の大きさの観点から、電気化学素子におけるDCRを低減する方法を考察する。

【0042】

ここでは二つの異なる条件について考えることにする。第一の条件は、イオンと溶媒分子との相互作用が比較的弱く、溶媒和されたイオンの脱溶媒和が可能である場合であり、第二の条件は、イオンと溶媒分子との相互作用が比較的強く、溶媒和されたイオンの脱溶媒和が困難である場合である。

【0043】

本実施例では主に第一の条件として、イオンと溶媒分子との相互作用が比較的弱く、溶媒和されたイオンの脱溶媒和が可能である場合を考える。本実施例における電気二重層キャパシタの電解液8は、この条件に主に当てはまる。

【0044】

活性炭細孔内のイオン伝導によるDCRは、細孔内におけるイオンの拡散速度に依存すると考えられる。スリット型の細孔内のイオンは、細孔径すなわちスリット幅の減少に伴って二枚の細孔壁からの反発力を受けて押しつぶされる。その結果、細孔内におけるイオンの向き及び構造は、細孔壁と平行な面への投影面積が大きくなるように変化する。このような場合、上記細孔壁と平行な方向におけるイオンの拡散を考えれば、イオンの衝突断面積が大きくなるため、拡散速度は低下し、DCRが増大する。

【0045】

このような観点から、イオン伝導度を低下させないためには、活性炭の細孔径は、イオンの向き及び構造の強制的な変化を伴わない一定以上の大きさであればよい。この一定値は、イオンのファンデルワールス直径またはファンデルワールス最大幅であると考えられる。

【0046】

一方、イオンは電解液中において、カチオンとアニオンのイオン会合体や、イオンの溶媒和クラスタ（以下、溶媒和イオン）を形成することによって安定化する。しかしながらイオン会合体や溶媒和イオンにおける中心イオンと配位子との相互作用は、イオン伝導度を低下させる。これは、カチオンとアニオンのイオン会合体は電氣的に中性となり、この会合体を形成するイオンは、イオン伝導度に寄与しないためである。また、溶媒和イオンについては、単独のイオンに比べると実効的な分子量が大きくなるため拡散速度が低下し

10

20

30

40

50

、イオン伝導度は小さくなる。

【0047】

これらカチオンとアニオンの安定化に対して、活性炭の細孔がイオン会合体や溶媒和イオンを形成できない程度に小さい場合は、細孔内のイオンを、配位子との相互作用を受けずに、対イオンや溶媒を引き連れることなく細孔壁に沿って拡散させることができる。このため、イオンの拡散速度はイオン会合体や溶媒和イオンを形成した場合よりも大きくなる傾向がある。

【0048】

このような観点から、イオン伝導度を向上させるためには、活性炭の細孔径は、イオンがイオン会合体や溶媒和イオンを形成できない一定以下の大きさであることが求められる。この一定値は、カチオンとアニオンの会合体（二量体）、あるいはカチオンまたはアニオンと溶媒の会合体（二量体）の、ファンデルワールス直径またはファンデルワールス最大幅であると考えられる。

【0049】

これに対して、第二の条件は、第一の条件と異なり、溶媒和イオンの脱溶媒和が困難であることを要件にしている。そのため、第一の条件の場合と同様に、イオン伝導度を向上させるための活性炭の細孔径の上限を、イオンがカチオンとアニオンの会合体や溶媒和イオンを形成できない一定値であるとして定めることはできない。この場合、形式的に、対象としている細孔径分布の上限である2.0 nmをもって、この細孔径の上限を定めることができる。

【0050】

一方、活性炭の細孔が溶媒和イオンのバルク電解液における凝集構造を維持できなくなる程度に小さい場合は、細孔内の溶媒和イオンは、周囲の溶媒分子などとの相互作用を受けずに、細孔壁に沿って拡散し、溶媒和イオンの拡散速度は、バルクや径の大きな細孔内よりも大きくなる傾向がある。細孔内のイオン拡散の解析の結果によると、MP法によって得られるスリット幅が2.0 nmより大きい細孔内では、イオン伝導度の向上には不利であることが確かめられている。このため、細孔径の上限を2.0 nmに定めることは合理的である。

【0051】

上記のように説明した細孔内のイオン拡散については後ほど分子動力学シミュレーションによる検証結果を示す。

【0052】

以上において、第一の条件と第二の条件のそれぞれについて、イオン伝導度を向上させるための基本的な考え方を述べたが、いずれの条件の場合においても、最も基本的で重要なことは、イオン伝導度はスリット幅に対して極大値を持ち、イオン伝導度を向上させるためには、この極大値を中心としたある一定範囲にスリット幅を分布させることが効果的であるということである。

【0053】

この一定範囲は、 $W_{min} \leq W_1 < W_2 \leq W_{max}$ を満たす W_1 と W_2 に対して、 W_1 以上かつ W_2 以下と定めることができる。

【0054】

W_{min} は W_1 のとり得る下限である。ここで、リチウムイオン (Li^+) のイオン半径を、第一原理分子軌道計算 (HF/6-31G(d)) の電子密度が0.001 (a.u.) 以上となる領域の体積と同体積の球の半径で定義すると、0.943 Åとなる。従って、リチウムイオンが単独で自由に活性炭細孔内に侵入するには、MP法により得られるスリット幅が0.2 nm ($2 \times 0.943 \text{ Å}$) 以上あればよい。プロトンは単独で存在することが困難であるから、イオンとしてはリチウムイオンが最小であると考えてよい。そのため、 $W_{min} = 0.2 \text{ nm}$ とすることができる。また、細孔内のイオン拡散の解析の結果によると、MP法によって得られるスリット幅が1.0 nmより小さい細孔内では、イオン伝導度の向上には不利であることが確かめられている。このため、より望ましくは

、 $W_{min} = 1.0 \text{ nm}$ とすることができる。 W_{max} は W_2 のとり得る上限である。 W_{max} は既に述べたように 2.0 nm とすることができる。

【0055】

以上の考察に基づいて、本発明の電気化学素子のDCRを低減するための方法を、次のように与えることができる。

【0056】

第一の条件の場合、電解液8に含まれるカチオンとアニオンおよび溶媒のファンデルワールス分子直径をそれぞれ L_c 、 L_a 、 L_s とする。カチオン、アニオン、溶媒のファンデルワールス分子の最大幅をそれぞれ $L_{max}(c)$ 、 $L_{max}(a)$ 、 $L_{max}(s)$ とする。そして L_c 、 L_a 、 L_s 、 $L_{max}(c)$ 、 $L_{max}(a)$ 、 $L_{max}(s)$ のうち最大値となるものを W_1 とする。また $(L_c + L_a)$ 、 $(L_c + L_s)$ 、 $(L_a + L_s)$ 、 $(L_{max}(c) + L_{max}(a))$ 、 $(L_{max}(c) + L_{max}(s))$ 、 $(L_{max}(a) + L_{max}(s))$ の最小値を W_2 とする。このとき、DCRの低減のためには、活性炭のMP法により得られるスリット幅が W_1 以上かつ W_2 以下である細孔容積の総和が、所定量以上であればよい。

【0057】

上記のようにして定められた W_1 および W_2 が、DCR低減のためには、 $1.0 \text{ nm} \leq W_1 < W_2 \leq 2.0 \text{ nm}$ を満たし、 W_1 以上かつ W_2 以下である細孔容積の総和が、所定量以上であればよい。

【0058】

そして活性炭は、主に直径が 2.0 nm 以下のミクロ孔と呼ばれる細孔が三次元的に非常に発達しているため、大きな表面積を持つ。活性炭の細孔のスリット幅の分布は、その多くが 2.0 nm 以下に存在する。スリット幅が 2.0 nm を超える細孔はほとんどDCRに寄与しない。そのため、DCRを低減するためには、スリット幅が 2.0 nm 以下である細孔のうち、イオン拡散を阻害しない細孔が多いほどよい。具体的には前記のようにスリット幅が W_1 以上かつ W_2 以下である細孔容積の総和が、15パーセント以上であればよい。この比率に上限はなく、後述のように100%であってもよい。

【0059】

以下に、本実施例の電気二重層キャパシタについて、想定される電解液に対して上記の方法を適用して求めた活性炭の細孔分布の最適化条件と、分子動力学シミュレーションによる検証結果と、それぞれの電気化学素子のDCRの測定結果について、詳しく説明することにする。

【0060】

先ず、本実施例の電気二重層キャパシタに用いられる活性炭の細孔分布の最適化条件について説明する。

【0061】

本実施例の電気二重層キャパシタの一例として電解液8には、カチオンとして1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム($EDMI^+$)を用いる。アニオンとしてテトラフルオロボレート(BF_4^-)を用いる。溶媒としてプロピレンカーボネート(PC)、或いはPCとジメチルカーボネート(DMC)の混合溶媒を用いる。

【0062】

(表1)は、 $EDMI^+$ 、 BF_4^- 、PC、DMCそれぞれの、各種パラメータを示している。具体的には、ファンデルワールス体積(V_{vdw})、ファンデルワールス半径(R_{vdw})、ファンデルワールス分子の最大幅(D_{max})、第一原理分子軌道計算($HF/6-31G(d)$)による安定構造における電子密度が 0.001 (au) 以上となる領域の体積と同体積の球の半径(R_{qm})を示している。但し、 V_{vdw} は、イオン及び分子の、 $HF/6-31G(d)$ による安定構造において、各原子の中心位置にファンデルワールス球を置き、そのファンデルワールス球の占める体積を積分することにより求めている。

【0063】

第一原理分子軌道計算は、プログラム Gaussian 03 (Gaussian Inc.) を用いて行い、原子のファンデルワールス半径は、水素 (H) は $1.20 \text{ \AA}$ 、炭素 (C) は $1.70 \text{ \AA}$ 、窒素 (N) は $1.55 \text{ \AA}$ 、フッ素 (F) は $1.47 \text{ \AA}$ 、ホウ素 (B) は $1.70 \text{ \AA}$ とする。H、C、N、F の値は、Bondi の値 (A. Bondi, J. Phys. Chem., 68 (1964) 441) から引用している。ホウ素 (B) の値は炭素 (C) と同じ値としているが、 BF_4^- において、これを構成するホウ素 (B) は四つのフッ素 (F) に囲まれており、 BF_4^- のイオン体積はホウ素 (B) の値に敏感ではない。また、全てのイオン及び分子について Rvdw と Rqm の値は良く一致している。

【0064】

【表1】

	Vvdw ($\text{nm}^3 \times 10^{-3}$)	Rvdw ($\text{nm} \times 10^{-1}$)	Dmax ($\text{nm} \times 10^{-1}$)	Rqm ($\text{nm} \times 10^{-1}$)
EDMI ⁺	182.86	3.52	9.84	3.43
BF_4^-	67.20	2.52	5.22	2.35
PC	108.13	2.96	7.91	3.05
DMC	124.97	3.10	8.53	2.94

10

20

【0065】

(表1) のカチオンとアニオンおよび溶媒のファンデルワールス分子直径 (Rvdw × 2) をそれぞれ Lc、La、Ls とする。そしてカチオンとアニオンおよび溶媒のファンデルワールス分子の最大幅 (Dmax) をそれぞれ Lmax (c)、Lmax (a)、Lmax (s) とする。また Lc、La、Ls、Lmax (c)、Lmax (a)、Lmax (s) の最大値を W1 とする。(Lc + La)、(Lc + Ls)、(La + Ls)、(Lmax (c) + Lmax (a))、(Lmax (c) + Lmax (s))、(Lmax (a) + Lmax (s)) の最小値を W2 とする。但し、溶媒は PC と DMC の二種類存在するので、Ls と Lmax (s) はそれぞれに対する値 Ls (PC)、Ls (DMC)、Lmax (s) (PC)、Lmax (s) (DMC) を考えて、その全ての値に対して上記の方法で W1、W2 を決める。

30

【0066】

その結果、W1 は EDMI⁺ の Lmax (c) になり、 $W1 = Lmax (c) = 9.84 \text{ \AA} = 1.0 \text{ nm}$ となる。また、W2 は BF_4^- の La と PC の Ls (PC) で決まり、 $W2 = La + Ls (PC) = 10.96 \text{ \AA} = 1.1 \text{ nm}$ となる。なお、この例では W1 と W2 の決定に DMC は関与していないので、溶媒として PC 溶媒、或いは PC と DMC の混合溶媒の何れを想定しても同じ結果となる。

【0067】

したがって、この例では、MP 法により得られるスリット幅が 1.0 nm 以上かつ 1.1 nm 以下である細孔容積の総和が、スリット幅が 2.0 nm 以下である細孔容積の総和の 15 パーセント以上であれば良い。この条件を満たす細孔分布を有する活性炭を用いることによって DCR を低減することができる。

40

【0068】

(シミュレーションによる検証1)

次に、分子動力学シミュレーション (以下、MD シミュレーション) を用いた、活性炭のスリット細孔内のイオン伝導度の解析方法と、その結果について説明する。

【0069】

このシミュレーションでは、以下の条件を適用する。ユニットセル内に、EDMI⁺ 20 個、 BF_4^- 20 個、PC を 216 個の合計 256 個の粒子を、2 枚の平行なスリット壁の間に内包させる。そして、周期境界条件の下、そのスリット壁と平行な方向へのイオン

50

拡散を解析する。以下、その具体的方法について述べる。

【0070】

原子間の結合ポテンシャル (bond stretching, angle bending, dihedral rotation) 及び非結合ポテンシャル (van der waals potential) は、AMBER型の力場関数 (W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz Jr., D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, and P. A. Kollman, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 5179) を適用する。原子間の静電ポテンシャルは、原子電荷として第一原理分子軌道計算 HF/6-31G(d) で求めた restrained electrostatic potential (RESP) 電荷 (C. I. Bayly, P. Cieplak, W. D. Cornell, and P. A. Kollman, J. Phys. Chem. 97 (1993) 1026) を適用し、Ewald法により評価する。スリット壁はグラファイト型の Steeleポテンシャル (W. A. Steele, Surface Science 36 (1973) 317) を持つものと仮定する。さらに、電解液粒子の電荷によって励起される表面分極を、原子電荷の鏡像電荷を用いて近似する。

10

【0071】

このような仮定のもと、温度 (298 K)、圧力 (1 atm) の条件下で MD シミュレーションを実施する。得られた平衡状態におけるイオンの重心座標の時間変化を、0.1 ps 毎に 6 万ポイント、6 ns 分のトラジェクトリーとして記録して、これらのデータをイオン拡散の解析に用いる。

20

【0072】

イオン伝導度は線形応答理論 (R. Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. 12 (1957) 570) に基づいた (式1) により評価できる。

【0073】

【数1】

$$6tVk_BT\lambda/e^2 = \left\langle \sum_{ij}^N z_i z_j [R_i(t) - R_i(0)][R_j(t) - R_j(0)] \right\rangle_{eq} \quad (式1)$$

30

但し、 λ : 伝導度、 V : 体積、 t : 時間、 k_B : ボルツマン定数、 T : 温度、 N : 粒子数
 z_i, z_j : ij 番目の粒子の電荷、 R_i, R_j : ij 番目の粒子の重心座標、 $\langle \cdots \rangle_{eq}$: 時間平均

【0074】

また、イオン拡散に関するアインシュタイン関係式 (式2) を適用することもできる。

【0075】

【数2】

$$6tVk_BT\lambda/e^2 = \left\langle \sum_i^N z_i^2 [R_i(t) - R_i(0)]^2 \right\rangle_{eq} \quad (式2)$$

40

但し、 λ : 伝導度、 V : 体積、 t : 時間、 k_B : ボルツマン定数、 T : 温度、 N : 粒子数
 z_i : i 番目の粒子の電荷、 R_i : i 番目の粒子の重心座標、 $\langle \cdots \rangle_{eq}$: 時間平均

【0076】

(式1) は (式2) を一般化したものであり、(式1) は相互相関関数を、(式2) は自己相関関数を、それぞれの右辺に含んでいる。(式1) では、カチオンとアニオンの拡散係数を分離して評価することはできないが、イオン間相互作用が強い系のイオン伝導度

50

をより高い精度で評価可能である。

【0077】

(表2)は上記シミュレーションに基づき算出された活性炭のスリット幅 L_1 、 L_2 とそれに伴う電解液の伝導度の解析結果を示している。ここで(表2)に示される Λ (Total)は(式1)の右辺の時間微分を意味する。また、 Λ (EDMI⁺)と Λ (BF₄⁻)は、(式2)における右辺の和のうち、EDMI⁺とBF₄⁻それぞれに属する $i=j$ を満たす項の和の時間微分を意味し、EDMI⁺とBF₄⁻それぞれの(式2)の右辺の時間微分と同一である。これらの Λ を、TD-CMSD (Time Derivative of Collective Mean Square Displacement)と呼ぶことにする。TD-CMSDは伝導度 λ に比例するため、伝導度の大小を比較する際の評価指標となる。また、図3は各電解液材料のTD-CMSDと、 L_1 の逆数との関係を示した図である。

10

【0078】

【表2】

スリット幅 L_1 (nm)	スリット幅 L_2 (nm)	$1/L_1$ (nm ⁻¹)	Λ (Total) (nm ² /psec $\times 10^{-2}$)	Λ (EDMI ⁺) (nm ² /psec $\times 10^{-2}$)	Λ (BF ₄ ⁻) (nm ² /psec $\times 10^{-2}$)
2.00	1.62	0.50	1.354	1.148	1.360
1.50	1.12	0.67	3.517	4.381	4.452
1.25	0.87	0.80	2.110	2.998	3.449
1.00	0.62	1.00	0.819	1.960	1.812

20

【0079】

(表2)においてスリット幅 L_1 は、2枚のスリット面(スリット壁を構成する炭素原子の中心が存在する面)の面間隔、スリット幅 L_2 は、 L_1 からSteelポテンシャルで用いた炭素のファンデルワールス直径(0.3816 nm)を引いた値であり、この L_2 の値がMP法による細孔分布測定で求まるスリット幅に相当する。図3に $1/L_1$ に対するTD-CMSDの変化をプロットし、各プロットに対応する L_2 の値を図中に示している。

30

【0080】

上記 Λ (EDMI⁺)と Λ (BF₄⁻)はイオンの拡散係数であり、希薄電解液中では Λ (EDMI⁺)と Λ (BF₄⁻)の和が電解液のイオン伝導度に影響する。しかし、一定濃度以上になると、イオン間相互作用が強くなるため、 Λ (Total)を考慮する必要がある。(表2)と図3の結果では、 Λ (Total)は Λ (EDMI⁺)と Λ (BF₄⁻)の和よりも小さい。これは、イオン間相互作用によって、例えばカチオン-アニオンの会合体が形成されることなどにより、電解液のイオン伝導度が小さくなることを意味している。

【0081】

(表2)と図3より、スリット細孔内のイオン伝導度は、MP法により得られるスリット幅 L_2 が1.0 nmから1.1 nmの間、及びその近傍で極大をとることが分かる。このスリット幅の最適範囲は、上述の最適範囲と一致している。

40

【0082】

このように、イオン伝導度はスリット幅の関数として極大値を取る。EDMI+BF₄⁻/PCにおいて、その極大はスリット幅が1.0 nmから1.1 nmの間、及びその近傍領域にある。このスリット幅の下限と上限は、電解液の構成イオンと溶媒分子の構造と大きさから決まる値(W_1 と W_2)に一致する。

【0083】

電気化学素子にはDCRの低減とともに、静電容量の増大が要求されている。そこで次

50

に、本実施例における電気二重層キャパシタの静電容量について考察する。

【0084】

活性炭の細孔壁へのイオン吸着により発現するこの静電容量は、活性炭の細孔内に取り込むことのできるイオンの量と、イオンと細孔壁との距離に依存すると考えられる。従って、より多くのイオンが細孔内に取り込まれるほど、静電容量が大きくなる可能性がある。また、細孔内のイオンと細孔壁の距離が近いほど、イオンの電荷と、細孔壁上に分極したイオンの逆電荷の距離が小さくなるため、この対電荷の作る電気二重層の静電容量が大きくなる。

【0085】

カチオンとアニオンのイオン会合体は電氣的に中性であるから、イオン会合体が細孔壁に吸着しても静電容量には寄与しない。また、溶媒和イオンのイオン半径は単独イオンに比べると大きいので、溶媒和イオンが溶媒分子を介して細孔壁に吸着した場合、イオンと細孔壁の距離が大きくなり、単独イオンよりも静電容量は小さくなる。

【0086】

このような観点から、静電容量を増大させるためには、活性炭の細孔径は、イオンがイオン会合体や溶媒和イオンを形成できない一定以下の大きさであることが求められる。この一定値は、カチオンとアニオンの会合体（二量体）、あるいはカチオンまたはアニオンと溶媒との会合体（二量体）の、ファンデルワールス直径またはファンデルワールス最大幅であると考えられる。

【0087】

したがって静電容量の増大のためには、活性炭のMP法により得られるスリット幅がW2以下である細孔容積の総和が所定値以上であることが望ましい。具体的には0.9 ml/g以上であることが望ましい。

【0088】

前述のEDMI⁺BF₄⁻/（PC+DMC）を電解液として用いる場合、W2はBF₄⁻のLaとPCのLs（PC）で決まり、W2 = La + Ls（PC） = 10.96 Å = 1.1 nmとなる。したがってこの電解液を用いる場合、静電容量の増大のためには、MP法により得られるスリット幅が1.1 nm以下である細孔容積の総和が0.9 ml/g以上であれば良い。

【0089】

よって、上記条件とともに、MP法により得られるスリット幅が1.0 nm以上かつ1.1 nm以下である細孔容積の総和が、スリット幅が2.0 nm以下である細孔容積の総和の15パーセント以上である細孔分布を有する活性炭を用いることが好ましい。これによってDCRを低減するとともに静電容量を増大することができる。一般化すれば、活性炭のMP法により得られるスリット幅がW1以上かつW2以下である細孔容積の総和が、スリット幅が2.0 nm以下である細孔容積の総和の所定割合以上であるとともに、活性炭のMP法により得られるスリット幅がW2以下である細孔容積の総和が所定値以上であることが望ましい。

【0090】

そして、これらの条件を満たす細孔容積の総和は、多ければ多いほど望ましい。但し、細孔容積の総和には上限が存在する。以下、この上限について説明する。

【0091】

MP法により得られるスリット幅が1.0 nm以上かつ1.1 nm以下である細孔容積の総和が、スリット幅が2.0 nm以下である細孔容積の総和の15パーセント以上であるという条件に対して、この条件を満たす細孔容積の総和の上限は、当然ながら100パーセントである。しかし、現実には、現在の一般的な活性炭の製造技術、又は製造にかかるコストなど経済性から、スリット幅の分布の所定の範囲からのバラつきを抑制することは容易ではない。そのため、この上限は、100パーセントよりも小さい値になると考えられる。但し、本発明は、活性炭細孔の最適な設計条件を提供するものであるから、上限として100パーセント以外の制約を別途に課すものではない。

【0092】

MP法により得られるスリット幅が 1.1 nm 以下である細孔容積の総和が 0.9 ml/g 以上であるという条件に対して、この条件を満たす細孔容積の総和の上限は、活性炭スリットの構造上の制限を受ける。その上限は以下の様に決定される。

【0093】

複数の平行なグラフェンで形成されたスリットを考える。グラフェンはグラファイトの1枚の六角面であるとする。一定量のグラフェンによって作られる細孔容積密度は、このグラフェンの間隔、すなわちスリット幅が大きいほど増大する。しかし、本発明の条件によって、スリット幅はMP法換算で 1.1 nm 以下に制限されている。このため、細孔容積密度は、スリット幅がMP法換算で 1.1 nm に一致するとき、最大値になる。

10

【0094】

ある2枚のグラフェンの距離 L_1 は、MP法換算のスリット幅 L_2 に、炭素のファンデルワールス直径(0.3816 nm)を足した値に相当するため、 L_2 が 1.1 nm のとき、 L_1 は 1.4816 nm になる。

【0095】

図4(a)は、本実施例において用いられる活性炭におけるグラフェンの単位胞 S_g の模式図である。図4(a)において、太い破線により囲われた箇所が該当する。この単位胞 S_g には炭素原子が2個存在し、面積は 0.05246 nm^2 である。また、図4(b)に、図4(a)のグラフェンが $L_1 = 1.4816\text{ nm}$ の間隔で積層して形成したグラフェン層状結晶の単位胞 V_g の模式図(太い破線)を示す。この単位胞 V_g には炭素原子が2個存在し、容積は 0.07772 nm^3 である。そして、このグラフェン結晶が、細孔容積密度が最大となるスリット構造となる。

20

【0096】

これより、図4(b)に示したグラフェン層状結晶の単位胞に含まれるスリット容積は、 $0.05771 (= S_g \times 1.1) \text{ nm}^3$ となり、このスリット構造の細孔容積密度は、 $1.43174 \times 10^{-25} (= 0.05771 / (2 \times 12.0107 / (6.0221367 \times 10^{23}))) \text{ nm}^3/\text{g}$ 、すなわち 1.43174 ml/g となる。ここで、炭素の原子量を 12.0107 、アボガドロ数 6.0221367×10^{23} としている。つまり、本実施例の活性炭は、MP法により得られるスリット幅が 1.1 nm 以下である細孔容積の総和が 0.9 ml/g 以上という条件を満たし、この条件を満たす細孔容積の総和の上限は、特段に規定しないものの、 1.43174 ml/g であることになる。こうして、細孔容積密度は炭素材料の構造上の制限を、必然的に受けることになる。

30

【0097】

なお、本実施例による活性炭は、その製造過程や原材料を限定するものではなく、MP法によって得られる細孔分布によって特徴付けられる多孔質の導電性材料を意味する。一般に多孔質炭素材料と呼ばれる材料であっても良い。但し、現時点においては、製造コスト等から活性炭を工業的に利用する価値は高いと考えられる。

【0098】

(性能評価試験1)

次に、本実施例における電気二重層キャパシタのDCRの測定方法と結果について説明する。

40

【0099】

本実施例の電気二重層キャパシタとして、 $\text{EDMI}^+ \text{BF}_4^-$ 系電解液を用いた場合について説明する。本実施例で用いた全ての活性炭のサンプルXおよびサンプルA~Dの諸元を(表3)に示す。ここでスリット幅が 2.0 nm 以下の細孔容積すなわち全細孔容積を細孔容積A(ml/g)とする。細孔容積が極大をとるスリット幅をピーク細孔直径(nm)とする。スリット幅 $1.0 \sim 1.1\text{ nm}$ における細孔容積を細孔容積B(ml/g)とする。スリット幅 1.1 nm 以下における細孔容積を細孔容積C(ml/g)とする。(表3)は、これらに加え、平均粒子径 $D_{50} (\mu\text{m})$ 、全表面積(m^2/g)を示している。

50

【0100】

【表3】

	X	A	B	C	D
平均粒径 D50(μm)	3.9	3.7	3.3	5.3	3.0
全表面積 (m^2/g)	2197	2037	2049	2194	2481
全細孔容積A (ml/g)	1.06	1.10	1.16	1.15	0.98
ピーク細孔直径 (nm)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8
細孔容積B (ml/g)	0.105	0.232	0.266	0.182	0.024
B/A (%)	9.9	21.1	22.9	15.9	2.5
細孔容積C (ml/g)	0.896	0.810	0.751	0.905	0.910
C/A (%)	84.53	73.64	64.74	78.7	92.86

10

20

30

【0101】

次に、測定に用いる正極2、負極3の作製方法を説明する。まず、(表3)に記載の活性炭に、水溶性バインダーである市販のカルボキシメチルセルロース(CMC)とアセチレンブラックとを混合する。その際、質量比で活性炭：CMC：アセチレンブラック＝8：1：1とする。この混合物をペースト化する。調製されたペーストを、集電体2a、3aとなるアルミニウム箔にそれぞれ塗布し、乾燥してシート状の電極体を作製する。さらに、これらの電極体にプレス加工を施して電極層2b、3bを形成する。プレス後の電極体を所定の寸法に切断し、端部に形成された電極層2b、3bの一部を剥離して、集電体2a、3aにリード部5a、5bをそれぞれ接続して正極2および負極3が完成する。

40

【0102】

このようにして作製した正極2および負極3を用いて直径18mm、高さ50mmの電気二重層キャパシタを組み立てる。その際、電解液8として、EDMI⁺とBF₄⁻の塩を、PCとDMCを重量比7対3で混合した溶媒に溶解した、濃度1Mとしたものを使用する。

【0103】

なお、上記活性炭の平均粒径D50は3.0～5.3 μm に分布している。正極2および負極3を、平均粒径の小さい(1 μm 未満)活性炭を用いて作製すると、活性炭粒子とバインダーの接点が少なくなる傾向がある。そのため、分極性電極の強度と柔軟性を保つためには、バインダーの質量比を増やすなどの必要性が生じる。このようにすると、分極

50

性電極に含まれる活性炭の比率が低下し、電極体としての体積容量密度が低下する。したがって、活性炭の平均粒径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

【0104】

本実施例における電気二重層キャパシタのDCRと静電容量を測定するために、以下の電氣的評価を行う。

【0105】

1. 5 A、2. 8 Vの定電流定電圧で充電した後、1. 35 A定電流放電におけるDCRと静電容量（初期放電容量）を測定する。DCRは、放電開始後の電圧降下から求める。つまり、放電開始後0. 5～2. 0秒の間の各測定電圧から電圧勾配を導き出し、この電圧勾配から放電開始時の電圧を求め、当該電圧と充電電圧（2. 8 V）との電圧差を求める。この電圧差、放電電流、電極層の厚み、および電極層の面積からキャパシタの直流抵抗率（ $\Omega \cdot \text{m}$ ）を算出する。

10

【0106】

静電容量は、2. 24 V～1. 12 Vの間の放電曲線から求め、静電容量を電極における電極層の総体積で除することで体積静電容量（ F / cm^3 ）を算出する。

【0107】

以上の方法で算出した、 -30°C における直流抵抗率（ $\Omega \cdot \text{m}$ ）、体積静電容量（ F / cm^3 ）を（表4）に示す。合わせて、サンプルXの直流抵抗率で規格化した値である抵抗指数を、スリット幅1. 0～1. 1 nmにおける細孔容積Bを全細孔容積Aで除した割合に対してプロットした結果を図5に示す。また、サンプルXの体積静電容量で規格化した値である容量指数を、スリット幅1. 1 nm以下における細孔容積を細孔容積Cに対してプロットした結果を図6に示す。またこれらの値の初期特性と、 60°C で2. 8 Vの電圧を600時間印加した後（試験後）の特性を示す。

20

【0108】

【表 4】

サンプル名		X	A	B	C	D
初期	直流抵抗率 ($\Omega \cdot m$)	18.1	14.5	12.7	15.2	21.1
	抵抗指数	1.00	0.80	0.70	0.84	1.17
	体積静電容量 (F/cm^3)	16.6	15.5	14.3	18.5	21.1
	容量指数	1.00	0.94	0.86	1.12	1.27
試験後	直流抵抗率 ($\Omega \cdot m$)	39.7	24.5	18.9	25.6	77.2
	抵抗指数	1.00	0.62	0.48	0.64	1.94
	体積静電容量 (F/cm^3)	13.7	13.2	13.4	15.3	15.7
	容量指数	1.00	0.96	0.98	1.12	1.15

10

20

【0109】

30

(表3)及び図5に示すように、サンプルA、サンプルBおよびサンプルCでは、細孔容積Aに対する細孔容積Bの割合が15パーセント以上である。これらの場合、(表4)及び図5に示すように、抵抗指数が1.0より小さくなっており、低温においても低抵抗化されていることがわかる。特に60℃で2.8Vの電圧を600時間印加した後の結果では、その傾向が顕著であり、細孔容積Aに対する細孔容積Bの割合が15パーセント未満の場合(サンプルX、D)、著しく抵抗が増大している。以上の結果から、低温における低抵抗化のためには細孔容積Aに対する細孔容積Bの割合が15パーセントであることが必要である。

【0110】

40

また(表3)及び図6に示すように、サンプルCおよびサンプルDでは、細孔容積Cが0.9ml/g以上である。これらの場合、(表4)及び図6に示すように、容量指数が大きくなっていることが(表4)及び図6から分かる。細孔容積Cが0.9ml/g未満の場合(サンプルX、A、B)と比較すると、著しく静電容量が増大している。したがって静電容量増大のためには細孔容積Cが0.9ml/g以上の活性炭を用いることが好ましい。

【0111】

なおサンプルCは(表3)に挙げた活性炭の中で唯一、この両方の条件を満たしている。すなわち、MP法により得られるスリット幅が1.0nm以上かつ1.1nm以下である細孔容積の総和(細孔容積B)が、スリット幅が2.0nm以下である細孔容積の総和の15パーセント以上である。そしてMP法により得られるスリット幅が1.1nm以下

50

である細孔容積の総和（細孔容積C）が0.9 ml/g以上である。

【0112】

サンプルCでは、抵抗指数は低く、かつ、容量指数は大きくなっている。そして、これら抵抗指数と容量指数の改善は、初期特性のみならず、60℃、2.8V、600hの電圧負荷後も保たれている。したがって、サンプルCはデバイスの実使用上における信頼性を有する。

【0113】

なおMP法により得られるスリット幅が1.0nm以上かつ1.1nm以下である細孔容積の総和が、スリット幅が2.0nm以下である細孔容積の総和の15パーセントより小さい場合は、60℃、2.8V、600hの電圧負荷後の抵抗指数は、初期特性と比べて増大している。一方、MP法により得られるスリット幅が1.0nm以上かつ1.1nm以下である細孔容積の総和が、スリット幅が2.0nm以下である細孔容積の総和の15パーセント以上である場合、60℃、2.8V、600hの電圧負荷後の抵抗指数は、初期特性と比べて減少している。このことは、細孔容積Aの総和の割合が15パーセントより小さければ、劣化による抵抗増大が特に大きいため、実使用に適しないことを意味している。そのため、それ以上であることが望ましい。

【0114】

劣化の過程においては、抵抗による発熱によって引き起こされる複雑な反応が関与していると考えられるが、そのメカニズムを解明することは現時点では困難である。しかし、抵抗指数を下げることは、発熱を小さくするため、劣化の抑制に有効である。そして、本発明は、抵抗指数の劣化速度が、細孔容積Aの総和の割合が15パーセントを境にして大きく異なり、それ以上であれば、抵抗指数を小さく保持できるという発見に立脚している。

【0115】

さらに、初期特性、及び60℃、2.8V、600hの電圧負荷後の容量指数の細孔容積密度に対する変化率は、MP法により得られるスリット幅が1.1nm以下である細孔容積の総和が0.9 ml/gより小さい場合は小さい。一方、MP法により得られるスリット幅が1.1nm以下である細孔容積の総和が0.9 ml/g以上の場合は大きくなっている。このように、0.9 ml/gを境に明らかな差異が認められる。このことは、イオンの細孔内充填率と関係していると考えられる。つまり、イオンの細孔内への侵入を阻害しないためには、スリット幅が、少なくともイオンのファンデルワールス分子の最大幅より大きい必要がある。しかし、細孔容積密度が小さい活性炭は、スリット幅の小さな細孔の割合が多くなる傾向がある。そのため、イオンの細孔内への侵入が阻害され、充填率が小さくなると考えられる。その結果、容量の発現効率が低下する傾向があるものと考えられる。したがって、本発明は、細孔容積Bの密度が0.9 ml/gを境にして大きく異なり、それ以上であれば、イオンの細孔内充填率が向上し、細孔容積密度増大に伴って容量増大が顕著になるという発見に立脚している。

【0116】

上述のように、イオン伝導度はスリット幅の関数として極大値を取る。EDMI⁺BF₄⁻/PCにおいて、その極大はスリット幅が1.0nmから1.1nmの間、及びその近傍領域にある。このスリット幅の下限と上限は、電解液の構成イオンと溶媒分子の構造と大きさから決まる値と一致する。

【0117】

以上の結果から、実際の活性炭を用いて作製した電気二重層キャパシタにおいて、このスリット幅の上限と下限の範囲に多くの細孔分布を持つ活性炭を使えば、DCRを低減することが可能であることが確認できた。この結果は、これまで理解することが困難であった、活性炭などの多孔性炭素電極内における電解液イオンの挙動を支配する自然法則を、正しく活用して導かれたものである。

【0118】

なお、上記の説明では電解液としてEDMI⁺BF₄⁻/PC+DMCを用いた場合を例

示している。具体的には示さないが、他の電解液を用いた場合でも活性炭のMP法により得られるスリット幅がW1以上かつW2以下である細孔容積の総和が、スリット幅が2.0nm以下である細孔容積の総和の15パーセント以上であることによって抵抗を低減できることを確認している。また活性炭のMP法により得られるスリット幅がW2以下である細孔容積の総和が0.9ml/g以上であることで静電容量を増大できることを確認している。

【0119】

以上で、電気二重層キャパシタに関する結果についての説明を終える。

【実施例2】

【0120】

以下に、図面を用いながら本発明の実施例2と請求項1, 8~12, 19~22に係る発明について説明を行うが、本実施例は下記の内容に限定されない。

【0121】

本実施例では本発明の電気化学素子の一例としてカチオンにリチウムイオンを用い、このカチオンを負極に吸蔵させることにより充放電を行うリチウムイオンキャパシタの構成を用いて説明を行う。

【0122】

実施例1において電気化学素子の一例として説明を行った電気二重層キャパシタと、本実施例で説明を行うリチウムイオンキャパシタは構成上、大きく異なる点が二つある。一つは電解液10の構成と、もう一つは負極12の構成である。それ以外の構成要素については、上記実施例1と同様のものは同じ符号を付与して説明を行う。

【0123】

本実施例における電気化学素子では、電解液10として、エチレンカーボネート等の非プロトン性極性溶媒にリチウム塩を溶解させた溶液などが使用可能である。例えば、リチウム(Li⁺)とヘキサフルオロホスフェート(PF₆⁻)の塩を、エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)を重量比1対1で混合した溶媒に溶解した、濃度1M(=1mol/ml)のものを使用する。但し、本実施例の電解液10はこれに限定されるものではない。

【0124】

本実施例の電解液10に使用可能な電解質のアニオンとして、PF₆⁻以外にはテトラフルオロボレート(BF₄⁻)やその他のアニオン(ClO₄⁻、AsF₆⁻、CF₃SO₃⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、など)を用いることができる。あるいはPF₆⁻と組み合わせて用いてもよい。

【0125】

また、本実施例の電解液10に使用可能な溶媒として、ECとDMC以外には、プロピレンカーボネート(PC)やエチルメチルカーボネート(EMC)などを用いることができる。ECやPCなどの環状カーボネートは高い誘電率を示し、リチウム塩をよく溶解する。DMCやEMCなどの鎖状カーボネートは低い粘度を示す。これらを適切な比率で混合した溶媒は、電解液抵抗を低減することが可能となるため好ましい。但し、本実施例に用いられる電解液10は、以上の例に限らず、様々な化学種および組成からなる。

【0126】

本実施例における正極11は実施例1の正極2と同様に、アルミニウム箔などの集電体11aの表面に実施例1の電極層2bとスリット幅の条件が異なる電極層11bを形成して作製した。

【0127】

そして、本実施例における負極12は、銅箔からなる集電体12aと、集電体12aの表面に設けられた電極層12bとを有する。集電体12aの表面は実施例1と同様にエッチング処理されて粗面化された構成であってもよい。電極層12bは、主としてグラファイト等の黒鉛系材料を含む。この黒鉛系材料はグラファイト結晶に近い構造を有しており、易黒鉛化性炭素(ソフトカーボンと称される)と言われ、リチウムイオンは、このグラ

10

20

30

40

50

ファイト層間にインターカレーションすることができる。本実施例におけるリチウムイオンキャパシタでは、上記背景技術において説明したようにこの負極12におけるリチウムイオンのインターカレーションにより充放電を行っている。なお、これら正極11、負極12を構成する電極層11b、12bは実施例1と同様にプレス加工を施しても良い。このプレス加工により、電極密度向上させることができる。

【0128】

なお、電極層12bの材料については、本実施例では低抵抗であるソフトカーボンを一例として説明するが、他にも、黒鉛質炭素、低温焼成炭素、難黒鉛化性炭素などが材料の候補として考えられる。それぞれの材料を物性において比較すると特化している性能が異なるため、使用目的に応じて適宜選択を行うものである。例えば、黒鉛質炭素なら、耐電圧が高く充放電サイクルの損失が少なく、低温焼成炭素なら、高容量や低抵抗の面で優れており、難黒鉛化性炭素なら、高容量やサイクル損失が小さい面で優れている。

【0129】

次に、電極層11bに使用可能な活性炭の作製方法と比表面積、細孔分布の測定方法については上記実施例1の活性炭と同様のものを用いる。

【0130】

以下、本実施例における電気化学素子のDCRを低減するための活性炭の細孔分布の最適化条件について説明する。本実施例の活性炭の細孔径分布の最適条件は、実施例1と同様に組み合わせる電解液組成によって異なると考えられる、そこで、電解液に含まれるイオン、溶媒の構造、大きさから、活性炭の細孔径分布を決定する方法について述べる。

【0131】

一般に、分子（イオンを含む）の大きさは、実施例1と同様にファンデルワールス直径で表わすことができる。また、この原子のファンデルワールス球の重なりによって構成される分子は、その大きさの基準を、実施例1のようにファンデルワールス最大幅とすることができる。

【0132】

以上のような分子の大きさの観点から、DCRを低減する方法を考察する。

【0133】

上記実施例1ではイオンと溶媒分子との相互作用が比較的弱く、溶媒和されたイオンの脱溶媒和が可能である場合である第一の条件を考慮したことに對して、本実施例では主に第二の条件として、イオンと溶媒分子との相互作用が比較的強く、溶媒和されたイオンの脱溶媒和が困難である場合である。本実施例におけるリチウムイオンキャパシタにおける電解液10は、この条件に当てはまる。

【0134】

本実施例ではカチオンとしてリチウムイオンを、溶媒としてECやDMCなどのカーボネート類を用いた場合、リチウムイオンは溶媒分子と強く引き合って溶媒和され、リチウムイオンの溶媒和クラスタを形成して安定化する。従って、カチオンは単独のリチウムイオンではなく、リチウムイオンの溶媒和クラスタであると見なすことが必要となる。

【0135】

実際、溶媒にEC及びDMCを用いた場合は、リチウムイオンにECまたはDMCのいずれか4つの溶媒分子が配位した溶媒和クラスタ（以下、溶媒和リチウム）を形成する。細孔内においても、細孔径が溶媒和リチウムを内包できるだけ十分に大きければ、リチウムイオンは溶媒和リチウムとして存在することが可能である。

【0136】

本実施例に用いられる活性炭細孔内のイオン伝導によるDCRは、細孔内における溶媒和リチウム及びアニオンの拡散速度に依存すると考えられる。スリット型の細孔内の溶媒和リチウム及びアニオンは、細孔径すなわちスリット幅の減少に伴って二枚の細孔壁からの反発力を受けて押しつぶされる。その結果、溶媒和リチウム及びアニオンの向き及び構造は、細孔壁と平行な面への投影面積が大きくなるように変化する。このような場合、溶媒和リチウム及びアニオンの細孔壁と平行な方向への拡散を考えれば、溶媒和リチウム及

びアニオンの衝突断面積が大きくなるため、拡散速度は低下し、DCRが増大する。

【0137】

また、小さな細孔内で、溶媒和リチウムの構造が小さく歪むと、エネルギー的に不安定となり、溶媒和として存在しにくくなるため、電離度が低下しやすくなる。このため、イオン伝導度が低下してDCRが増大する。

【0138】

このような観点から、イオン伝導度を低下させないために、本実施例の活性炭の細孔径は、溶媒和リチウム及びアニオンの向き及び構造の強制的な変化を伴わない一定以上の大きさであればよい。この一定値は、溶媒和リチウム又はアニオンのファンデルワールス直径またはファンデルワールス最大幅であると考えられる。

10

【0139】

溶媒和リチウムのスリット幅に対する構造変化については後ほど詳しく説明する。

【0140】

ここでは、カチオンがリチウムイオンである場合を想定したが、これに限定するものではない。プロトン、アルカリ金属（Li、Na、Kなど）のカチオン、アルカリ土類金属（Be、Ca、Mgなど）の1価或いは2価のカチオンなどの単原子カチオン、その他の多価カチオンなどは、カチオンの溶媒和クラスター（以下、溶媒和カチオン）を形成する傾向が強いものと考えられる。リチウムイオン以外でも、溶媒分子と強く結合して溶媒和される傾向を持つカチオンであれば、リチウムイオンと同様に扱うことができる。

20

【0141】

また、アニオンが溶媒分子と強く結合して溶媒和される場合は、アニオンの溶媒和クラスターを考える必要がある。例えば、ハロゲン（F、Cl、Br、Iなど）は組み合わせる溶媒によっては、アニオンの溶媒和クラスター（以下、溶媒和アニオン）を形成し、脱溶媒和が困難となる可能性が考えられる。この場合は、アニオンは単独のアニオンではなく、溶媒和アニオンであると思なすことが必要となる。

【0142】

上記実施例1において、第一の条件と第二の条件のそれぞれについて、イオン伝導度を向上させるための基本的な考え方を述べたが、この考え方は、特に第二の条件については本実施例におけるリチウムイオンキャパシタに用いる活性炭においても適用することができる。

30

【0143】

本実施例においても、最も基本的で重要なことは、イオン伝導度はスリット幅に対して極大値を持ち、イオン伝導度を向上させるためには、この極大値を中心としたある一定範囲にスリット幅を分布させることが効果的であるということである。この一定範囲は、 $W_{min} \leq W_1 < W_2 \leq W_{max}$ を満たす W_1 と W_2 に対して、 W_1 以上かつ W_2 以下と定めることができる。

【0144】

W_{min} および W_{max} は実施例1において説明したように、それぞれ1.0nm、2.0nmとすることができる。

【0145】

40

細孔内のイオン拡散については後ほど実施例1と同様にMDシミュレーションによる検証結果を示す。

【0146】

以上の考察に基づいて、本実施例におけるリチウムイオンキャパシタのDCRを低減するための方法を、次のように与えることができる。

【0147】

第二の条件の場合、電解液に含まれるカチオンの溶媒和クラスターとアニオンおよび溶媒のファンデルワールス分子直径をそれぞれ L_c 、 L_a 、 L_s とする。カチオン、アニオン、溶媒のファンデルワールス分子の最大幅をそれぞれ $L_{max}(c)$ 、 $L_{max}(a)$ 、 $L_{max}(s)$ とする。そして L_c 、 L_a 、 L_s 、 $L_{max}(c)$ 、 $L_{max}(a)$ 、 L

50

$\max(s)$ の最大値を $W1$ とする。また $W2$ を 2.0 nm とする。このとき、DCR の低減のためには、活性炭のMP法により得られるスリット幅が $W1$ 以上かつ $W2$ 以下である細孔容積の総和が、所定量以上であればよい。

【0148】

つまり、本実施例におけるリチウムイオンキャパシタのDCRを低減するためには、上記のように定められた $W1$ および $W2$ が、活性炭のMP法により得られるスリット幅が、 $1.0\text{ nm} \leq W1 < W2 \leq 2.0\text{ nm}$ を満たし、 $W1$ 以上かつ $W2$ 以下である細孔容積の総和が、所定量以上であればよい。

【0149】

実施例1と同様に本実施例に用いられる活性炭は、主に直径が 2.0 nm 以下のミクロ孔と呼ばれる細孔が三次元的に非常に発達している。そのため、大きな表面積を持つ。実施例1で示したように、活性炭の細孔のスリット幅の分布は、スリット幅が 2.0 nm を超える細孔はほとんどDCRに寄与しない。そのため、DCRを低減するためには、スリット幅が 2.0 nm 以下である細孔のうち、イオン拡散を阻害しない細孔が多いほどよい。具体的には前記のようにスリット幅が $W1$ 以上かつ $W2$ 以下である細孔容積の総和が、15パーセント以上であればよい。この比率に上限はなく、後述のように100%であってもよい。

【0150】

以下に、本実施例におけるリチウムイオンキャパシタについて、電解液10に対して上記の方法を適用して求めた活性炭の細孔分布の最適化条件と、MDシミュレーションによる検証結果と、DCRの測定結果について、詳しく説明することにする。

【0151】

先ず、本実施例における活性炭の細孔分布の最適化条件について説明する。

【0152】

本実施例におけるリチウムイオンキャパシタでは、カチオンとして (Li^+) を用いる。そしてアニオンとしてテトラフルオロフォスフェート (PF_6^-) を用いる。溶媒としてエチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC) のモル比が一对一の混合溶媒を用いる。

【0153】

(表5)は、 Li^+ 溶媒和クラスター $(\text{Li}^+(\text{EC})_4, \text{Li}^+(\text{EC})_3(\text{DMC})_1, \text{Li}^+(\text{EC})_2(\text{DMC})_2, \text{Li}^+(\text{EC})_1(\text{DMC})_3, \text{Li}^+(\text{DMC})_4)$ 、 PF_6^- 、EC、DMCそれぞれの、各種パラメータを示している。具体的には、ファンデルワールス体積 (V_{vdw})、ファンデルワールス半径 (R_{vdw})、ファンデルワールス分子の最大幅 (D_{max}) を示している。但し、 V_{vdw} の算出方法は、実施例1と同様に、イオン及び分子の、第一原理分子軌道計算 ($\text{HF}/6-31\text{G(d)}$) によって求めた安定構造に基づき算出する。

【0154】

なお、第一原理分子軌道計算の条件および各原子の R_{vdw} も実施例1と同様のものを用いる。

【0155】

10

20

30

40

【表 5】

species	Vvdw ($\text{nm}^3 \times 10^{-3}$)	Rvdw ($\text{nm} \times 10^{-1}$)	Dmax ($\text{nm} \times 10^{-1}$)
$\text{Li}^+(\text{EC})_4$	485.62	4.88	13.19
$\text{Li}^+(\text{EC})_3(\text{DMC})_1$	507.05	4.95	13.05
$\text{Li}^+(\text{EC})_2(\text{DMC})_2$	525.02	5.00	12.87
$\text{Li}^+(\text{EC})_1(\text{DMC})_3$	551.77	5.09	12.96
$\text{Li}^+(\text{DMC})_4$	570.19	5.14	12.03
PF_6^-	55.77	2.37	6.15
EC	84.17	2.72	6.87
DMC	124.97	3.10	8.53

10

【0156】

(表5)の溶媒和リチウムとアニオンおよび溶媒のファンデルワールス分子直径($R_{vdw} \times 2$)をそれぞれ L_c 、 L_a 、 L_s とする。そして溶媒和リチウムとアニオンおよび溶媒のファンデルワールス分子の最大幅(D_{max})をそれぞれ $L_{max}(c)$ 、 $L_{max}(a)$ 、 $L_{max}(s)$ とする。また L_c 、 L_a 、 L_s 、 $L_{max}(c)$ 、 $L_{max}(a)$ 、 $L_{max}(s)$ の最大値を $W1$ とする。但し、溶媒和リチウムは四種類存在するので、 L_c と $L_{max}(c)$ はそれぞれに対する $L_c(\text{Li}^+(\text{EC})_4)$ 、 $L_c(\text{Li}^+(\text{EC})_3(\text{DMC})_1)$ 、 $L_c(\text{Li}^+(\text{EC})_2(\text{DMC})_2)$ 、 $L_c(\text{Li}^+(\text{EC})_1(\text{DMC})_3)$ 、 $L_c(\text{Li}^+(\text{DMC})_4)$ 、 $L_{max}(c)(\text{Li}^+(\text{EC})_4)$ 、 $L_{max}(c)(\text{Li}^+(\text{EC})_3(\text{DMC})_1)$ 、 $L_{max}(c)(\text{Li}^+(\text{EC})_2(\text{DMC})_2)$ 、 $L_{max}(c)(\text{Li}^+(\text{EC})_1(\text{DMC})_3)$ 、 $L_{max}(c)(\text{Li}^+(\text{DMC})_4)$ 、を考え、また、溶媒はECとDMCの二種類存在するので、 L_s と $L_{max}(s)$ はそれぞれに対する値 $L_s(\text{EC})$ 、 $L_s(\text{DMC})$ 、 $L_{max}(s)(\text{EC})$ 、 $L_{max}(s)(\text{DMC})$ を考えて、その全ての値に対して上記の方法で $W1$ を決める。

20

30

【0157】

その結果、 $W1$ は $\text{Li}^+(\text{EC})_4$ の $L_{max}(c)$ になり、 $W1 = L_{max}(c)(\text{Li}^+(\text{EC})_4) = 13.19 \text{ \AA} = 1.3 \text{ nm}$ となる。但し、四種類の溶媒和リチウムの内、 $\text{Li}^+(\text{EC})_4$ 以外は $L_{max}(c)$ に大きな差はなく、いずれの値を参照しても 1.3 nm という値を導き出せる。

【0158】

したがって、本実施例では、MP法により得られるスリット幅が 1.3 nm 以上である細孔容積の総和が、スリット幅が 2.0 nm 以下である細孔容積の総和の15パーセント以上であれば良い。この条件を満たす細孔分布を有する活性炭を用いることによってDCRを低減することができる。

40

【0159】

(シミュレーションによる検証2)

次に、MDシミュレーションを用いて、本実施例のリチウムイオンキャパシタに用いる活性炭のスリット細孔内のイオン伝導度の解析方法と、その結果について説明する。

【0160】

このシミュレーションでは、以下の条件を適用する。ユニットセル内に、 $\text{Li}^+ 20$ 個、 $\text{PF}_6^- 20$ 個、EC 108個、DMC 108個の合計256個の粒子を、2枚の平行なスリット壁の間に内包させる。そして、周期境界条件の下、そのスリット壁と平行な方向へのイオン拡散を解析する。その具体的方法については実施例1と同様のものを用いる。

50

【0161】

(表6)に上記MDシミュレーションに基づく伝導度の解析結果を示す。図7は、(表6)に示された各電解液材料のTD-CMSDと、L1の逆数である $1/L1$ との関係を示した図である。ここで、 $\Lambda(Total)$ は(式1)の右辺の時間微分を意味する。また、 $\Lambda(Li^+)$ と $\Lambda(PF_6^-)$ は、(式2)の右辺の和のうち、 Li^+ と PF_6^- それぞれに属する $i=j$ を満たす項の和の時間微分を意味し、 Li^+ と PF_6^- それぞれの(式2)の右辺の時間微分と同一である。これらの Λ を、実施例1と同様にTD-CMSDと呼ぶことにする。TD-CMSDは本実施例においても伝導度 λ に比例するため、伝導度の大小を比較する際の評価指標となる。

【0162】

【表6】

スリット幅L1 (nm)	スリット幅L2 (nm)	1/L1 (nm ⁻¹)	$\Lambda(Total)$ (nm ² /psec $\times 10^{-2}$)	$\Lambda(Li^+)$ (nm ² /psec $\times 10^{-2}$)	$\Lambda(PF_6^-)$ (nm ² /psec $\times 10^{-2}$)
3.00	2.62	0.33	1.069	0.725	0.967
2.00	1.62	0.50	1.866	1.461	1.744
1.70	1.32	0.59	1.631	1.413	1.540
1.50	1.12	0.89	1.064	1.391	1.454
1.00	0.62	1.62	0.356	1.224	1.369

【0163】

(表6)において、スリット幅L1、L2の定義は、実施例1と同様であり、L2はMP法による細孔分布測定で求まるスリット幅に相当する。図7に $1/L1$ に対するTD-CMSDの変化をプロットし、各プロットに対応するL2の値を図中に示している。

【0164】

上記 $\Lambda(Li^+)$ と $\Lambda(PF_6^-)$ はイオンの拡散係数であり、希薄電解液中では $\Lambda(Li^+)$ と $\Lambda(PF_6^-)$ の和が電解液のイオン伝導度に影響する。しかし、一定濃度以上になると、イオン間相互作用が強くなるため、 $\Lambda(Total)$ を考慮する必要がある。(表6)と図7の結果では、 $\Lambda(Total)$ は $\Lambda(Li^+)$ と $\Lambda(PF_6^-)$ の和よりも小さい。これはイオン間相互作用によって、例えばカチオン-アニオンの会合体が形成されることなどにより、電解液のイオン伝導度が小さくなることを意味している。

【0165】

更に、(表6)と図7の結果によると、スリット幅が $L1=2.0nm$ ($L2=1.62nm$)付近で $\Lambda(Total)$ が極大を持ち、伝導度が最大になることが分かる。

【0166】

また、スリット幅が、 $L1=2.0nm$ ($L2=1.62nm$)より小さい領域においては、スリット幅の減少に伴う $\Lambda(Li^+)$ と $\Lambda(PF_6^-)$ の減少に比べて、 $\Lambda(Total)$ の減少の方が顕著であり、 Li^+ と PF_6^- の拡散係数の減少の程度以上に、伝導度が減少することを示している。これは、イオンの運動を見た場合、二つの同種イオン($z_i = z_j$)の変位が逆向き($[R_i(t)-R_i(0)][R_j(t)-R_j(0)] < 0$)である場合や、二つの異種イオン($z_i = -z_j$)の変化が同じ向き($[R_i(t)-R_i(0)][R_j(t)-R_j(0)] > 0$)である場合が増加することにより、(式1)の右辺の i と j に関する和のうち、 $i \neq j$ に関する和からの負の寄与が大きくなることを意味している。この時、異種イオンの運動を見た場合、カチオンとアニオンが会合体を形成し、一つになって運動する場合が増加すること、言い換えれば、電解液の電離度が低下することを意味している。

【0167】

(表6)と図7より、スリット細孔内のイオン伝導度は、MP法により得られるスリッ

ト幅 L_2 が 1.3 nm から 2.0 nm の間、及びその近傍で極大をとることが分かる。

【0168】

このように、イオン伝導度はスリット幅の関数として極大値を取る。 $Li^+PF_6^- / (EC + DMC)$ において、その極大はスリット幅が 1.3 nm から 2.0 nm の間、及びその近傍領域にある。このスリット幅の下限と上限は、電解液の構成イオンと溶媒分子の構造と大きさから決まる値 (W_1) に一致する。

【0169】

これらのことをより明確にするため、以下に Li^+ の溶媒和構造について考察する。

【0170】

図 8 は本実施例におけるリチウムイオンの溶媒和構造を示したイメージ図である。

10

【0171】

図 9 (a) は Li^+ の配位子の種類と活性炭のスリット幅 L_1 が 3.0 nm ($L_2 = 2.62$ nm) のときに対する Li^+ を中心としたある距離内に存在する PF_6^- のフッ素、EC のオキシ基の酸素、DMC のオキシ基の酸素の総数の平均値との関係を示した図であり、(b) は同 L_1 が 2.0 nm ($L_2 = 1.62$ nm) のとき、(c) は同 L_1 が 1.5 nm ($L_2 = 1.12$ nm) のとき、(d) は同 L_1 が 1.0 nm ($L_2 = 0.62$ nm) のときを示している。

【0172】

図 9 (a) ~ (b) の各スリット細孔内においては、図 8 のように Li^+ を中心とした半径 2.0 Å から 2.8 Å の球内には、EC と DMC が略二個ずつ存在し、 PF_6^- はほとんど存在しないことが分かる。

20

【0173】

ところが、図 9 (c) のスリット細孔内においては、EC, DMC の分布は、それより大きなスリット細孔内と比べて大きな違いは見られないが、 PF_6^- の分布は異なっており、 PF_6^- が Li^+ に接近し、2.0 Å あたりから存在できるようになる。これは、溶媒和リチウムの構造が歪み、 PF_6^- が溶媒分子の間に割って入ることを示している。更に、図 9 (d) のスリット細孔内においては、それより大きなスリット細孔内で Li^+ に配位していた DMC が一つ脱離し、 Li^+ の近傍には、EC が二個、DMC が一個、 PF_6^- が一個存在していることを示している。こうして、図 9 (c) および (d) では、 Li^+ は PF_6^- と会合体を形成し、電離度が低下し、伝導度が減少することがわかる。

30

【0174】

以上のことから、スリット幅が大きい場合は、リチウムイオンは溶媒和リチウムとして存在するが、スリット幅がある閾値以下になると、溶媒和リチウムは安定構造のままスリット内に内包されにくくなり、構造が歪む。その結果、溶媒和リチウムの構造はエネルギー的に不安定になり、脱溶媒和や、溶媒分子と PF_6^- の置換が起きる。この閾値は、 $L_1 = 2.0$ nm ($L_2 = 1.62$ nm) と $L_1 = 1.5$ nm ($L_2 = 1.12$ nm) の間に存在する。

【0175】

また、この閾値は、溶媒和リチウムの大きさによって決まり、溶媒和リチウムのファンデルワールス直径 (L_c) 及びファンデルワールス最大幅 ($L_{max}(c)$) のうち、より大きな値によって表されると考えられる。(表 5) によると、 $Li^+(EC)_4$ の $L_{max}(c)$ が最大であるから、 $L_{max}(c) (Li^+(EC)_4) = 13.19$ Å 1.3 nm が上記の閾値を与える。但し、四種類の溶媒和リチウムの内、 $Li^+(EC)_4$ 以外は $L_{max}(c)$ に大きな差はなく、いずれの値を参照しても 1.3 nm という値を導き出せる。この閾値は、 $L_2 = 1.62$ nm と 1.12 nm の間にあり、溶媒和リチウムの構造変化が起こるポイントと一致する。

40

【0176】

以上のように、 Li^+ など溶媒分子と強く結合して溶媒和される傾向を持つカチオン或いはアニオンは、溶媒和カチオン或いは溶媒和アニオンとして取り扱い、電解液を構成するイオンと溶媒分子の構造と大きさから決まる値 ($=W_1$) を求めればよい。

50

【0177】

(性能評価試験2)

次に、本実施例のDCRの測定方法と結果について説明する。

【0178】

本実施例のリチウムイオンキャパシタとして、 Li^+PF_6^- 系電解液を用いた場合について、具体的な例を用いて本実施例による活性炭とそれを用いたリチウムイオンキャパシタについて説明する。

【0179】

(表7)は、本実施例で用いた全ての活性炭のサンプルYおよびサンプルE～Iの諸元を示している。(表7)においてスリット幅が2.0nm以下の細孔容積すなわち全細孔容積を細孔容積A(ml/g)とする。細孔容積が極大をとるスリット幅をピーク細孔直径(nm)とする。スリット幅1.3～2.0nmにおける細孔容積を細孔容積D(ml/g)とする。(表7)では、これらに加え、平均粒子径D50(μm)、全表面積(m^2/g)を示している。

【0180】

【表7】

サンプル名	Y	E	F	G	H	I
平均粒径 D50(μm)	3.0	5.0	5.6	5.5	5.4	3.3
全表面積 (m^2/g)	2481	2128	2302	2376	2406	2049
全細孔容積A (ml/g)	0.98	1.10	1.57	1.70	1.40	1.16
ピーク細孔直径 (nm)	0.8	0.9	0.9	0.9	1.0	0.9
細孔容積D (ml/g)	0.122	0.178	0.291	0.335	0.299	0.281
D/A (%)	12.4	16.2	18.5	19.7	21.3	24.2

【0181】

次に、正極11、負極12の作製方法を説明する。

【0182】

正極11については、まず、(表7)に記載の活性炭に、水溶性バインダーである市販のカルボキシメチルセルロース(CMC)とアセチレンブラックとを混合する。その際、質量比で活性炭：CMC：アセチレンブラック＝8：1：1とする。この混合物をペースト化する。調製されたこのペーストを、集電体11aとなるアルミニウム箔に塗布し、乾燥してシート状の電極体を作製する。さらに、この電極体にプレス加工を施して電極層11bを形成する。プレス後の電極体を所定の寸法に切断し、端部の電極層を剥離して、集電体11aにリード線5aを接続して正極11が完成する。

【0183】

負極 1 2 については、まず、黒鉛系材料に水溶性バインダーである市販のカルボキシメチルセルロース (CMC) を混合する。その際、質量比で炭素材料 : CMC = 9 : 1 とする。この混合物をペースト化する。調製されたペーストを、集電体 1 2 a となる銅箔に塗布し、乾燥してシート状の電極体を作製する。さらに、この電極体にプレス加工を施して電極層 1 2 b を形成する。プレス後の電極体を所定の寸法に切断し、電極層 1 2 b の上に金属リチウム層を形成した後、電極層 1 2 b の内部に金属リチウムを浸透させることにより、電極電位を Li / Li^+ に対して 0.15 ~ 0.25 V で安定させる。

【0184】

この電極体の端部の電極層を剥離して、集電体にリード部 5 b を接続して負極 1 2 が完成する。

【0185】

このようにして作製した正極 1 1 と負極 1 2 を用いて直径 18 mm、高さ 50 mm のリチウムイオンキャパシタを組み立てる。その際、電解液 10 として、 Li^+ と PF_6^- の塩を、EC と DMC をモル比 1 対 1 で混合した溶媒に溶解した、濃度 1 M の電解液を使用する。また、負極 1 1 と負極 1 2 の DCR を分離測定するために参照極として金属リチウムを前記リチウムイオンキャパシタ内に設置する。

【0186】

本実施例のリチウムイオンキャパシタの DCR を測定するために、以下の電氣的評価を行う。1.5 A、4.0 V (正極電位) の定電流定電圧で充電した後、1.0 A 定電流放電における DCR を測定する。この DCR は、放電開始後の電圧降下から求める。

【0187】

つまり、放電開始後 0.5 ~ 2.0 秒の間の各測定電圧から電圧勾配を導き出し、この電圧勾配から放電開始時の電圧を求め、当該電圧と充電電圧 (4.0 V) との電圧差を求める。この電圧差、放電電流、電極層の厚み、および電極層の面積からキャパシタの直流抵抗率 ($\Omega \cdot m$) を算出する。

【0188】

(表 8) は、以上の方法で算出した 25 °C における直流抵抗率 ($\Omega \cdot m$) と、サンプル Y の直流抵抗率で規格化した値である抵抗指数の関係を示している。また、図 10 は上記サンプル E ~ I, Y における上記直流抵抗率と、細孔容積 A に対するスリット幅が 1.3 ~ 2.0 nm の細孔容積 D の占有率 D/A (%) との関係を表す図である。

【0189】

【表 8】

	Y	E	F	G	H	I
直流抵抗率 ($\Omega \cdot m$)	12.28	7.16	5.67	5.97	6.95	6.12
抵抗指数	1.00	0.58	0.46	0.49	0.57	0.50

【0190】

(表 8) 及び図 10 によると、サンプル E ~ I では、細孔容積 A に対する細孔容積 D の割合がいずれも 15 パーセント以上である一方、サンプル Y では 15 パーセント以下である。これらの場合、サンプル E、サンプル F、サンプル G、サンプル H およびサンプル I では、直流抵抗率がいずれも 8.00 ($\Omega \cdot m$) 以下であり、サンプル Y の 12.28 ($\Omega \cdot m$) と比べて小さくなっていることが分かる。これらの値は、25 °C における測定結果であるが、-30 °C の低温においても同様に、細孔容積 A に対する細孔容積 D の割合が

いずれも 15 パーセント以上のサンプルは、DCR が低減することが確かめられている。

【0191】

このように、MP 法により得られるスリット幅が前記 1.3 nm 以上かつ 2.0 nm 以下である細孔容積の総和が、スリット幅が 2.0 nm 以下である細孔容積の総和の 15 パーセント以上である場合、電極の直流抵抗率を小さくすることができ、リチウムイオンキャパシタの内部抵抗の低減に寄与する。

【0192】

図 11 は、本実施例における上記サンプルの MP 法によって得られるスリット幅の分布と、イオン伝導度の解析の結果得られた TD-CMSD を比較した結果を示している。

【0193】

図 11 によると、いずれの活性炭サンプルのスリット幅の分布も、TD-CMSD すなわち伝導度の極大ポイントよりも小さい領域に偏って存在していることが、サンプル E ~ I は、サンプル Y と比べて、より大きなスリット幅を持つため、伝導度も高くなる傾向があることが理解できる。また、伝導度の向上のためには、1.3 nm から 2.0 nm の範囲により多くのスリット幅の分布を持つ活性炭が望ましいものと考えられる。

【0194】

このスリット幅の最適範囲は、電解液の構成イオンと溶媒分子の構造と大きさから決まる値と一致する。その上限値は固定値として $W2 = 2.0 \text{ nm}$ と定めたが、スリット幅が 2.0 nm より大きくなると、スリット内におけるイオン伝導度は低下し、伝導度向上のためには不利であることが図 11 から分かる。つまり、W2 は活性炭ミクロ孔のスリット幅分布の上限というだけでなく、イオン伝導度の向上のために必要とされる上限として重

10

20

【0195】

以上の結果から、本実施例のリチウムイオンキャパシタにおいて、このスリット幅の上限と下限の範囲に多くの細孔分布を持つ活性炭を使えば、DCR を低減することが可能であることが確認できた。この結果は、これまで理解することが困難であった、活性炭などの多孔性炭素電極内における電解液中のイオンの挙動を支配する自然法則を、正しく活用して導かれたものである。

【0196】

なお、上記の説明では電解液として $\text{Li}^+ \text{PF}_6^- / (\text{EC} + \text{DMC})$ を用いた場合を例示している。具体的には示さないが、他の電解液を用いた場合でも活性炭の MP 法により得られるスリット幅が W1 以上かつ W2 以下である細孔容積の総和が、スリット幅が 2.0 nm 以下である細孔容積の総和の 15 パーセント以上であることによって抵抗を低減できることを確認している。

30

【0197】

以上で、リチウムイオンキャパシタに関する結果についての説明を終える。

【0198】

なお、本発明は活性炭及びそれを電極に含む電気化学素子に関するものであるが、発明の本質は、細孔内のイオン挙動に関する基本原理に基づいており、イオン伝導度の向上が求められる局面においては、どの実施例の構成に限らず適用が可能である。すなわち、活性炭は内部に無数の空孔を持つ多孔質材料の一例に過ぎず、他にも電解液を内包可能な空孔を有する材料であれば活性炭でなくても良い。組成や製法によらず、多孔質材料であれば、それらの細孔分布を本発明の条件を満たすように設計すれば、それらの細孔内部における電解液伝導度を向上することができる。また、電解液組成もここで示した例に限るものではない。

40

【0199】

つまり、本発明は、電極と電解質溶液の固体液体界面におけるイオンの物理吸着及び化学吸着とそれに関係する現象を利用した素子、すなわち電気化学素子であれば適用できる。このような電気化学素子には、二次電池、キャパシタ、センサー、分子ふるい、触媒、発光素子、光電池などが考えられ、何らかの必要性に応じて多孔質材料と電解液が用いら

50

れた場合には、何れにも本発明を適用できる。

【産業上の利用可能性】

【0200】

本発明の電気化学素子用活性炭を用いた電気化学素子は、低い直流抵抗率を示し、大きなパワー密度を有する。このような電気化学素子は、各種電子機器、電気・ハイブリッド・燃料電池自動車などの自動車、その他産業機器などの電源デバイスとして利用できる。これにより、機器の安定動作、省エネルギーなどに多大に寄与することができる。

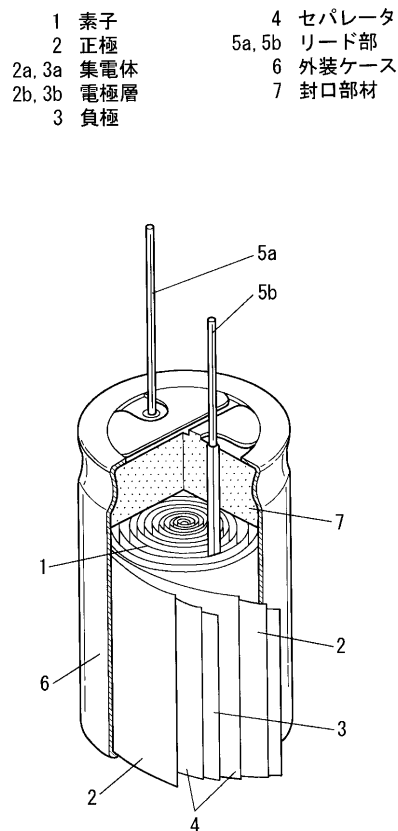
【符号の説明】

【0201】

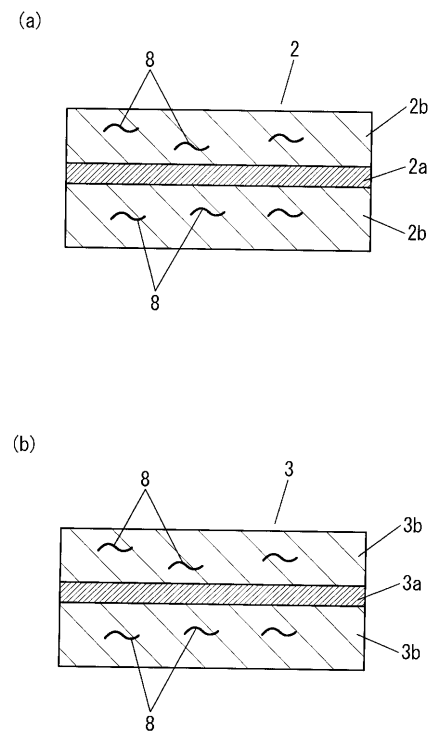
- 1 素子
- 2、11 正極
- 2a、3a、11a、12a 集電体
- 2b、3b、11b、12b 電極層
- 3、12 負極
- 4 セパレータ
- 5a、5b リード部
- 6 外装ケース
- 7 封口部材
- 8、10 電解液

10

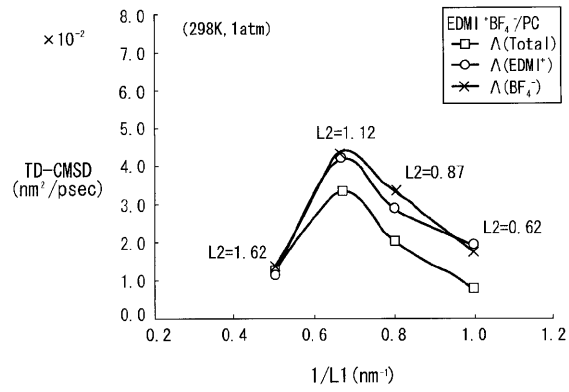
【図1】



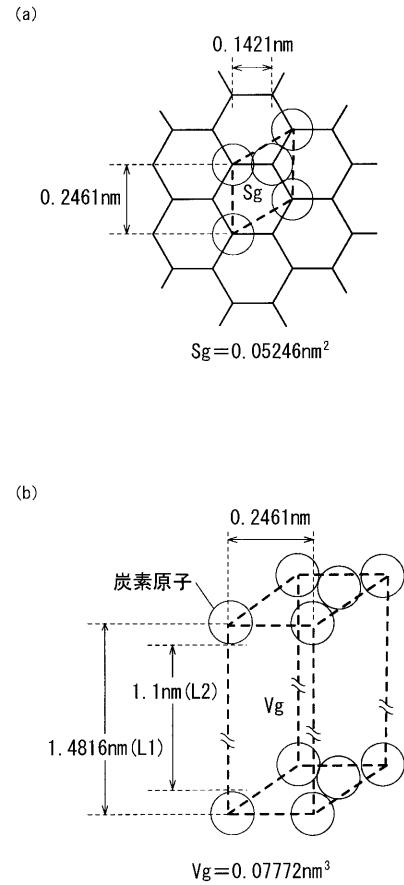
【図2】



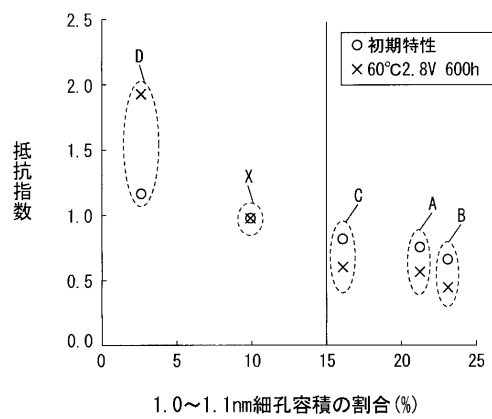
【図 3】



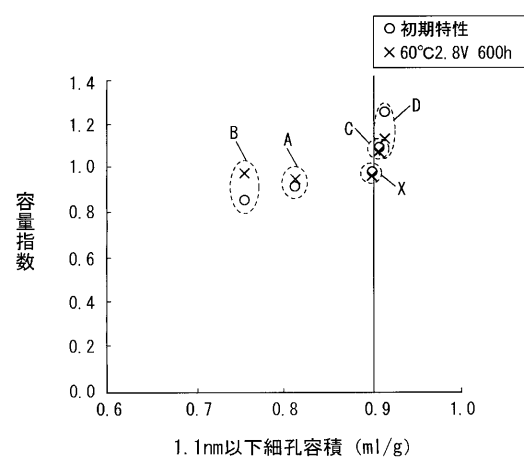
【図 4】



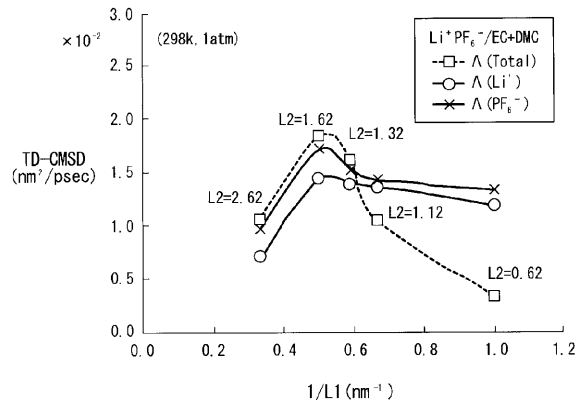
【図 5】



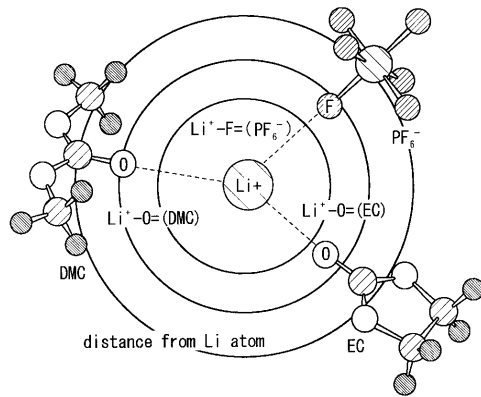
【図 6】



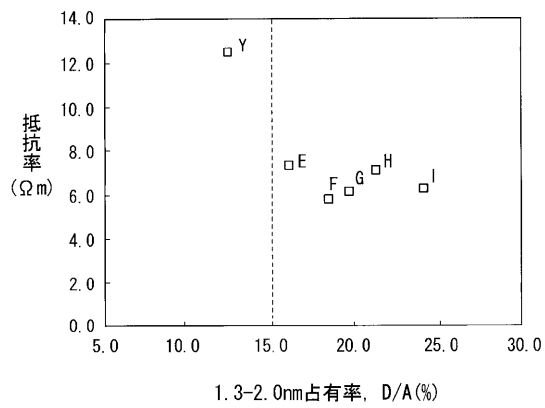
【図 7】



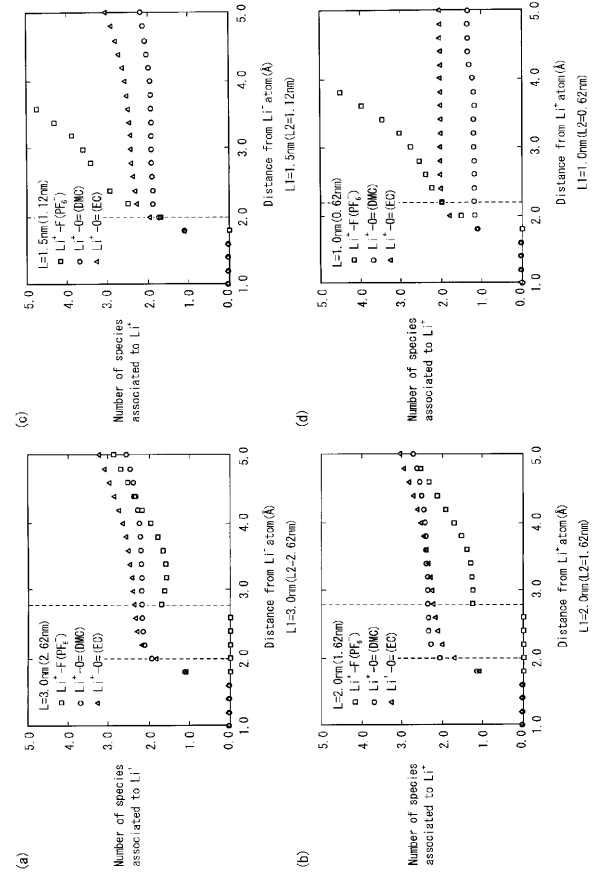
【図 8】



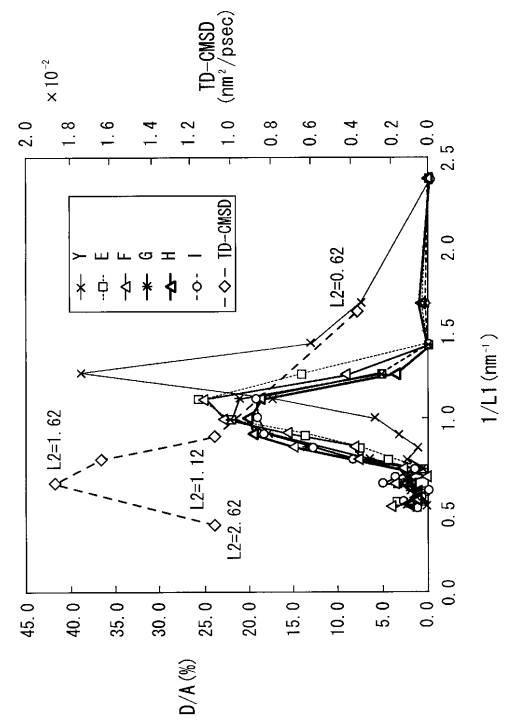
【図 10】



【図 9】



【図 11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H01M 10/0569 (2010.01)		H01M 10/00	114	
H01M 10/0525 (2010.01)		H01M 10/00	103	

(72)発明者 山田 千穂
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニックエレクトロニックデバイス株式会社内

(72)発明者 坂田 基浩
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニックエレクトロニックデバイス株式会社内

(72)発明者 島本 秀樹
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニックエレクトロニックデバイス株式会社内

Fターム(参考) 4G146 AA06 AC04A AC04B AD21
 5E078 AA01 AA03 AB02 BA13 BA63 BA66 BA70 DA03 DA05 DA06
 DA19
 5H029 AJ02 AJ06 AK08 AL08 AM03 AM07 HJ02 HJ06 HJ07 HJ09
 5H050 AA02 AA06 AA12 BA17 CA16 CB09 FA13 HA02 HA06 HA07
 HA09