

(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2016-201419
(P2016-201419A)

(43) 公開日 平成28年12月1日(2016.12.1)

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

HO 1 G 11/24 (2013.01) HO 1 G 11/24 5 E 0 7 8

HO 1 G 11/42 (2013.01) HO 1 G 11/42

HO 1 G 11/34 (2013.01) HO 1 G 11/34

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2015-79361 (P2015-79361)	(71) 出願人	000104607
(22) 出願日	平成27年4月8日 (2015.4.8)		株式会社キャタラー
			静岡県掛川市千浜7800
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知
		(74) 代理人	100123593
			弁理士 関根 宣夫
		(74) 代理人	100170874
			弁理士 塩川 和哉

最終頁に続く

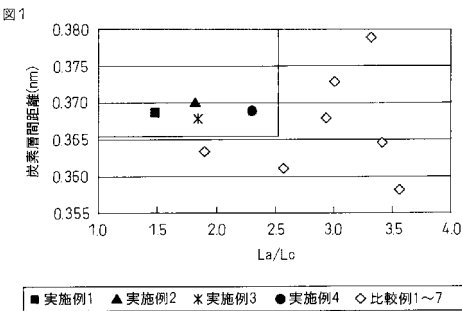
(54) 【発明の名称】 蓄電デバイス電極用炭素材料及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高静電容量が要求される蓄電デバイス用の電極に使用する炭素材料及びその製法を提供する。

【解決手段】 蓄電デバイス電極用炭素材料は、炭素層間距離(d002)が0.365~0.380nmであり、且つ炭素結晶子の幅(La)と厚み(Lc)の比(La/Lc)が2.5以下である。また、その製法は、炭化処理したコークス又は樹脂に対し、4.0倍等量~10.0倍等量のアルカリ薬品を添加することで賦活する工程を含む。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素層間距離（ d_{002} ）が $0.365 \sim 0.380 \text{ nm}$ であり、且つ炭素結晶子の幅（ L_a ）と厚み（ L_c ）の比（ L_a/L_c ）が 2.5 以下であることを特徴とする蓄電デバイス電極用炭素材料。

【請求項 2】

BET 比表面積が、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、請求項 1 に記載の蓄電デバイス電極用炭素材料。

【請求項 3】

炭化処理したコークス又は樹脂に対し、 4.0 倍等量～ 10.0 倍等量のアルカリ薬品を添加することで賦活する工程、を含んで成ること特徴とする蓄電デバイス電極用炭素材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な蓄電デバイス電極用炭素材料及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の高機能化に伴い、電気二重層キャパシタ、リチウムイオン電池等の蓄電デバイスが果たす役割は大きくなっている。

【0003】

電気二重層キャパシタは電気エネルギーを化学エネルギーに変換することなく直接貯蔵することができ、また、その比較的単純な構造から小型化、軽量化が容易であり、従来は携帯機器などの電源やバックアップ電源、電気自動車やハイブリッド自動車向けの補助電源などとしての利用が当初期待されていた。最近では、電気二重層キャパシタは蓄電デバイスとしての高性能化、特に高容量化が進み、従来の主たる用途であるメモリバックアップ電源以外にも燃料電池車やハイブリッド車の電気自動車用補助電源など新規用途への適用が進みつつある。

【0004】

しかしながら、電気二重層キャパシタはリチウムイオン二次電池と比較するとエネルギー容量が低いという欠点を有している。かかる欠点を解決するために、一般的には賦活条件の変更による表面部分の改質、比表面積の増大等により電気二重層キャパシタの容量向上が行われている。中でも、比表面積の増大により電解液に含まれるイオンがより多く吸着されるようになるため、高比表面積を有する活性炭の開発は、活性炭の重量当たりの静電容量の増大に対し一定の効果を上げてきた。その一方で、比表面積が増大することで活性炭の嵩密度が低下し、その結果体積当たりの静電容量が減少するという問題も生じている。

【0005】

特開平 11-317333 号公報は、活性炭の炭素層間距離を特定の範囲にすることで、低比表面積にも拘わらず静電容量の向上を実現した電極用炭素材料を記載している。

【0006】

特開 2002-25867 号公報によると、特開平 11-317333 号公報で開示されている炭素材料は、キャパシタ組立て時に電気二重層を形成している界面は存在しないものの、キャパシタの最初の充電処理において、分極性電極に対し最初に電圧を経験させることで（電界賦活）、溶媒共挿入により電解質イオンが炭素層間に挿入され、その結果形成した電気二重層により静電容量を発現させるというものである。このようなメカニズムは、高比表面積の活性炭を用いる従来の電極用炭素材料とは大きく異なる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

10

20

30

40

50

【特許文献1】特開平11-317333号公報

【特許文献2】特開2002-25867号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特開平11-317333号公報に開示されている炭素材料を電極材料に使用した場合、通常炭素材料の表面上に通常存在する細孔に加え、電界賦活により形成された新たな細孔が電気二重層キャパシタの静電容量の向上に寄与する。しかしながら、電解賦活した炭素材料を電極材料として用いる電気二重層キャパシタは、リチウムイオン電池等の二次電池と比較すると未だ性能が不十分であり、更なる高容量化が必要とされている。

10

【0009】

したがって、本発明の目的は、高静電容量が要求される蓄電デバイス用の電極に使用する炭素材料及びその製法の提供に関する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

炭素層間に着目した従来の炭素材料は、電解液に含まれる電解イオンが炭素層間に挿入されることで高静電容量を発現している。本発明者は、炭層層間にイオンが挿入されることで静電容量を発現する従来の炭素材料が、リチウムイオン電池等と比較して尚も十分な静電容量を実現できない原因として、電界賦活前の初期状態における炭素層の間隔が狭く、より一層の高静電容量化が阻害されているとの仮説に到達した。当該仮説に基づき炭素材料を鋭意検討した結果、本発明者は、特定の賦活条件を採用することで、炭素結晶子サイズが調節されること、そして特定の炭素結晶子サイズが高静電容量化をもたらす炭素材料の調製に寄与することを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0011】

即ち、本発明は、以下の発明を包含する。

〔1〕炭素層間距離（ d_{002} ）が $0.365 \sim 0.380 \text{ nm}$ であり、且つ炭素結晶子の幅（ L_a ）と厚み（ L_c ）の比（ L_a/L_c ）が2.5以下であることを特徴とする蓄電デバイス電極用炭素材料。

〔2〕BET比表面積が、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、〔1〕に記載の蓄電デバイス電極用炭素材料。

30

〔3〕炭化処理したコークス又は樹脂に対し、4.0倍等量～10.0倍等量のアルカリ薬品を添加することで賦活する工程、を含んで成ること特徴とする蓄電デバイス電極用炭素材料の製造方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明の蓄電デバイス電極用炭素材料によれば、従来使用されていた炭素材料と比較して静電容量密度の高い蓄電デバイスを提供することが可能となる。本発明の炭素材料を構成する結晶子の厚み（ L_c ）は、原料炭の種類、賦活条件の変更等によって大きく変動することはなかった。その一方で、大量のアルカリ試薬を用いてアルカリ賦活を行った場合、炭素材料の結晶子の幅（ L_a ）は狭まったことから、炭素層の基底面に垂直に存在するエッジ面の面積は増大していると考えられる。ここで、エッジ面は電解液のイオンが吸着する部位となり得る。理論に拘束されることを意図するものではないが、本発明の炭素材料は、増大したエッジ面によりその間の空隙に電解質イオンが効率的に挿入されるようになり、静電容量の向上を実現したものと考えられる。

40

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は実施例1～4と比較例1～7の炭素材料における L_a/L_c 比と炭素層間距離（ nm ）との関係を示す図である。

【図2】図2は実施例1～4と比較例1～7の炭素材料における L_a/L_c 比と静電容量（ F/m^2 ）との関係を示す図である。

50

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明は第一の観点において、炭素層間距離（ d_{002} ）が $0.365 \sim 0.380 \text{ nm}$ であり、且つ炭素結晶子の幅（ L_a ）と厚み（ L_c ）の比（ L_a/L_c ）が 2.5 以下であることを特徴とする蓄電デバイス電極用炭素材料、を提供する。通常、炭素材料は基本構造単位としての六角網平面が平行に積み重なった構造から構成される。この積層構造を形成するのが結晶子である。本明細書で使用する炭素層間距離（ d_{002} ）とは、六角網平面が積層した平面間の距離を意味する。

【0015】

本明細書で使用する「 L_a/L_c 比」とは、炭素材料の結晶子サイズを説明するためのパラメーターであり、具体的には、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折に炭素材をかけた場合の（ 002 ）面における c 軸方向の長さ L_c に対する a 軸方向の長さ L_a の比率を表す。

【0016】

本発明の炭素材料の L_a 及び L_c 並びに炭素層間距離 d_{002} の値は、リガク社製のX線粉末回折装置 Rint-2500 を用いて測定した。ここで、 L_c の値は炭素材料の種類、賦活方法等によってほとんど変動するものではないため、 L_a/L_c 比は L_a の値に大きく依存する。本発明によれば、従来よりも L_a/L_c 比が小さい、すなわち、結晶子幅 L_a が小さい炭素材が得られる。かかる結晶子幅 L_a の減少は、結晶子の側面（エッジ面）の増大をもたらすと考えられる。

【0017】

本発明の炭素材料の BET 比表面積は、例えば $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、又は $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよく、かつ $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、又は $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよい。本発明の炭素材料は BET 比表面積が小さいにも拘わらず、キャパシタの静電容量を向上させることができる点も1つの特徴である。

【0018】

本発明は第二の観点において、炭化処理したコークス又は樹脂に対し、 4.0 倍等量～ 10.0 倍等量のアルカリ薬品を添加することで賦活する工程、を含んで成ること特徴とする蓄電デバイス電極用炭素材料の製造方法、を提供する。

【0019】

電極材料として用いる炭素材料の製造方法は大きく分けて1)炭化、2)賦活、3)洗浄、4)粉碎の工程を経由するのが一般的である。炭素層間距離（ d_{002} ）が $0.365 \sim 0.380 \text{ nm}$ である本発明の炭素材料は、特開 $2002-25867$ 号公報で開示されている条件で炭化処理を行うことにより調製することができる。

【0020】

具体的には、原料炭を不活性雰囲気のもと、 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $650^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $780^\circ\text{C} \sim 880^\circ\text{C}$ の温度で1時間以上、好ましくは2～8時間、より好ましくは3～6時間炭化処理を行った後、所定の量のアルカリ薬品でアルカリ賦活を行うことでかかる層間距離を有する炭素材料を得ることができる。本発明においては、高密度化が可能であるという理由から、石炭系コークス、石油系コークス、熱硬化性樹脂の炭素材料を「原料炭」として使用する。その他、石炭も原料炭として使用することができる。一方、ヤシ殻、木質等の植物由来の原料は、導管を有していること、難黒鉛化炭素であること等から、高密度化が困難であり、これらの材料を用いた場合、所望の L_a/L_c 比を有する電極材料が得られず、また、最終的な蓄電デバイスの静電容量も低い。

【0021】

この炭化工程後に得られる炭素材料は、揮発分を 3.0 重量%以下、好ましくは 2.0 重量%、より好ましくは 1.0 重量%以下、かつ 0.01 重量%以上、 0.05 重量%以上、又は 1.0 重量%以上にすることが好ましい。ここで揮発分とは、 JIS M8812 で規定される 900°C 、7分の熱処理によりガス化する炭化水素系成分をいう。揮発分

をこのような範囲にすることで、賦活工程において $L a / L c$ 比を好適な範囲に調節しやすくなる。

【0022】

本発明によれば、 $L a / L c$ 比は賦活工程の間に調節される。本発明の炭素材料は、大量のアルカリ薬品を用いたアルカリ賦活によって所望の $L a / L c$ 比に調節される。具体的には、炭化工程後の炭素材料に対し、4.0 倍等量～10.0 倍等量のアルカリ薬品を添加し、不活性雰囲気のもと 700～900℃の温度で 1～10 時間賦活を行うことで $L a / L c$ 比を調節することができる。アルカリ賦活に使用するアルカリ薬品としては、アルカリ金属塩を挙げることができ、具体的には、水酸化アルカリ金属、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等、若しくは炭酸アルカリ金属、例えば炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリを用いることができる。反応性の高さの観点から、水酸化カリウムを使用することが好ましい。当該アルカリ薬品量は、10.0 倍等量以上であると、比表面積が大きくなりすぎるため好ましくない。 $L a / L c$ 比を低減させる観点からは、4 倍等量～8 倍等量、特に 6 倍量が好ましい。賦活温度は、アルカリ薬品、例えば金属カリウム蒸気による賦活反応を起こす観点から、600℃～1000℃、例えば 800℃であることが好ましい。賦活時間は、所望とする $L a / L c$ 比に応じて適宜決定することができる。

10

【0023】

上記賦活工程後、炭素材料を洗浄することで、前記アルカリ薬品は十分除去される。洗浄工程及びその後の粉碎工程は、当業界で通常用いられている方法により行うことができる。所望の粒度に粉碎された炭素材料を、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース等のバインダと混練りした後、圧延してシート状に成形することで電極層を調製することができる。

20

【0024】

以下の実施例を用いて、本発明の発明を更に具体的に説明する。尚、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例】

【0025】

(実施例 1)

原料炭として石炭系コークス (LPC-UR、新日鉄住金化学株式会社) を用い、窒素雰囲気の電気炉中で 800℃で、4 時間炭化を行った。揮発分を 0.1～1.0 重量%になるようにした。この炭化処理により、層間距離 (d_{002}) が 0.34～0.35 nm の炭素材が得られた。炭化した炭素材に 4 倍等量の水酸化カリウムを添加し、不活性雰囲気のもと 800℃で 4 時間賦活した。その結果、炭素層間距離 (d_{002}) が 0.365～0.380 nm の炭素材が得られた。アルカリ賦活後、水酸化カリウムが 1000 ppm 以下になるまで洗浄された炭素材を電極材料として使用する。

30

【0026】

(実施例 2)

アルカリ賦活時の水酸化カリウム量を 6 倍等量とした点を除き、実施例 1 で用いた手順により電極材料としての炭素材を調製した。

40

【0027】

(実施例 3)

原料炭を樹脂 (AR レジン、三菱ガス化学株式会社) とした点を除き、実施例 1 で用いた手順により電極材料としての炭素材を調製した。

【0028】

(実施例 4)

原料炭を樹脂 (AR レジン、三菱ガス化学株式会社) とし、また、アルカリ賦活時の水酸化カリウム量を 6 倍等量とした点を除き、実施例 1 で用いた手順により電極材料としての炭素材を調製した。

【0029】

50

(比較例 1～3)

炭化工程の温度を、650℃(比較例 1)、750℃(比較例 2)及び900℃(比較例 3)に変更し、且つ賦活工程時の水酸化カリウム量を2倍等量とした点を除き、実施例 1と同様の手順により電極材料としての炭素材を調製した。

【0030】

(比較例 4)

炭化工程の温度を、800℃に変更し、且つ賦活工程時の水酸化カリウム量を2倍等量とした点を除き、実施例 1と同様の手順により電極材料としての炭素材を調製した。

【0031】

(比較例 5)

500℃、10時間で炭化したヤシ殻を原料炭とし、この原料炭2000gに対して、75ml/分の水蒸気流量、温度970℃、2時間の条件で、水蒸気雰囲気電気炉を用いて水蒸気賦活を行った。そして、ヤシ系キャパシタ用炭素材の一般的な比表面積(1500～2000m²/g)とするために、比表面積を1700m²/gに調整した。

【0032】

(比較例 6)

原料炭として、コークス製造時に得られるタール成分からナフタレン等の成分を除去して得られる石炭ピッチに対し、2倍等量の水酸化カリウムを添加し、不活性雰囲気のもと600℃で10時間賦活した。賦活後、実施例 1と同様の洗浄を行った。

【0033】

(比較例 7)

500℃、10時間で炭化したヤシ殻を原料炭とし、この原料炭2000gに対して、75ml/分の水蒸気流量、温度950℃、2時間の条件で、水蒸気雰囲気電気炉を用いて水蒸気賦活を行った。そして、比表面積を1500m²/gに調整した。

【0034】

(物性評価)

X線回折(XRD)

実施例 1～4及び比較例 1～7の炭素材について、炭層層間距離(d002)、結晶子幅(La)及び結晶子厚み(Lc)をX線回折により以下のとおり測定した。評価条件は以下のとおりである。

【表 1】

スペクトル	K α
管球	Cu
管電圧	40kV
管電流	250mA
モノクロメータ	使用
発散スリット	1 deg
散乱スリット	1 deg
受光スリット	3 deg
データ読み取り間隔	0.04°
計数時間	1 sec
測定角度	8°～65°

【0035】

上記炭素材は、6～12μmに粉碎した後、ガラス試料板に詰めた。002、10ピークに対し以下のθ範囲内の重心点より、各パラメーターを算出した。解析範囲：002ピーク：θ=14.88～34.8 10ピーク：θ=37～60。尚、算出式は以下の

とおりである。

$$\cdot \text{炭素層間距離} (d_{002}) = (\lambda / 2 \sin \theta)$$

$$\cdot \text{結晶子幅} (L_a) = K_1 \lambda / \beta \cos \theta$$

$$\cdot \text{結晶子厚み} (L_c) = K_2 \lambda / \beta \cos \theta$$

上記結晶子幅 (L_a) 及び結晶子厚み (L_c) はシェラー式による。

(*) θ = ピーク位置、 $\lambda = 1.5405$ 、 β = 半値幅、 $K_1 = 1.84$ 、 $K_2 = 0.9$

【0036】

BET比表面積

実施例1～4及び比較例1～7の炭素材について、BET比表面積 (m^2/g) を測定した (NOVA 3000: Quantachrome 社製)。

10

【0037】

炭素層間距離 (d_{002})、結晶子幅 (L_a) 及び結晶子厚み (L_c) 並びに BET 比表面積の結果について、表2に示す。更に、 L_a/L_c と炭素層間距離 (d_{002}) との関係を図1に示す。

【表 2】

	原料	炭化温度	KOH量	静電容量 F/ml	内部抵抗 $\Omega \text{ cm}^2$	d002 nm	La /Lc	La nm	Lc nm	BET 比表面積 m^2/g	全官能基量 mmol/g
実施例 1	石炭コークス	800°C	4倍当量	30.2	7.0	0.369	1.47	2.10	1.43	41	0.1
実施例 2	石炭コークス	800°C	6倍当量	32.2	6.6	0.370	1.81	2.57	1.42	44	0.2
実施例 3	樹脂	800°C	4倍当量	30.3	7.2	0.368	1.84	2.72	1.48	43	0.1
実施例 4	樹脂	800°C	6倍当量	29.2	6.7	0.369	2.30	3.07	1.34	139	0.3
比較例 1	石炭コークス	650°C	2倍当量	23.6	6.9	0.373	3.01	3.72	1.24	1024	0.9
比較例 2	石炭コークス	750°C	2倍当量	25.9	7.4	0.368	2.93	4.26	1.45	381	0.9
比較例 3	石炭コークス	900°C	2倍当量	26.4	7.3	0.361	2.57	4.31	1.68	70	1.1
比較例 4	石炭コークス	800°C	2倍当量	27.1	7.2	0.363	1.90	3.00	1.58	60	0.9
比較例 5	ヤシ殻	500°C	2倍当量	13.9	5.0	0.379	3.31	4.03	1.22	1668	0.1
比較例 6	石炭ピッチ	600°C	2倍当量	17.5	5.6	0.358	3.56	3.90	1.10	2355	1.0
比較例 7	ヤシ殻	500°C	2倍当量	14.4	6.0	0.365	3.41	4.03	1.18	1446	0.9

【0038】

表 2 に示したとおり、いずれの炭素材料も結晶子の厚み（Lc）が 1.1～1.5 nm 程度であった。したがって、原料炭の種類、賦活処理条件の変更による変化はほとんど無

いことが分かる。一方、結晶子幅 (L_a) は、小さいものは 2.10、大きいものは 4.31 と、約二倍の差があり、原料炭の種類、賦活処理条件の違いにより大きく左右されていた。BET 比表面積は、炭化工程等の温度によって大きく変動するところ、高温で処理されたヤシ殻又は石油ピッチを原料とする比較例 5～7 が、通常の活性炭と同様高い値を示したのに対し、比較的低温で処理された実施例 1～4、特に実施例 1～3 の炭素材料の BET 比表面積は極めて小さかった。

【0039】

キャパシタ評価法

表 2 に記載の静電容量 (F/cm^2) 及び内部抵抗 ($\Omega \cdot cm^2$) は、以下のとおり測定した。実施例 1～4 及び比較例 1～7 の炭素材を重量比で 80%、導電材としてカーボンブラックを 10%、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 溶液を 10% 含む混合物を調製した。当該混合物を厚さ 0.1 mm、 $2 cm^2$ の円形に成型し、コイン型セルにて静電容量及び内部抵抗について評価を行った。評価条件は、電解液 1 M テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート (Et_4NBF_4)、充電電圧 0～3.5 V ($CV=5$ 分)、放電電圧 3.5～0 V、電流密度 $2 mA/cm^2$ とした。内部抵抗と静電容量との関係を図 2 に示す。

【0040】

表 2 は、実施例 1～4 の炭素材料を電極材料として使用した場合、BET 比表面積が小さいにも拘わらず、キャパシタの静電容量が比較例 1～7 の炭素材料を使用したものと比較して 20～30% 程度高いことを示している。特に、特開 2002-25867 号公報で開示されている炭素材料 (比較例 4) と比較した場合であっても、本発明の炭素材を使用したキャパシタの静電容量は有意に高いことが分かる。また、実施例 1～4 の炭素材料を使用したキャパシタは、内部抵抗も従来のものとほぼ同程度の値を維持している。

【0041】

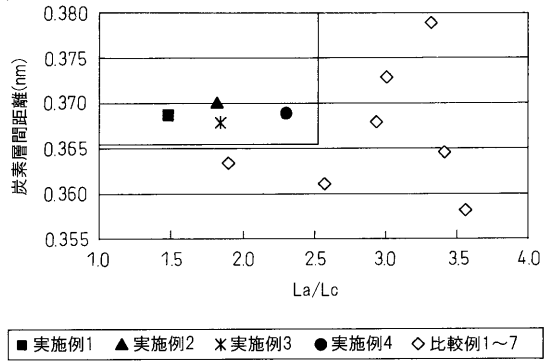
本発明の蓄電デバイス用炭素材料は、蓄電デバイスの電極として使用した場合、従来のものと比較して静電容量を顕著に増大させることができることから、バックアップ電源のように高容量であることが要求される蓄電デバイスに好適である。

10

20

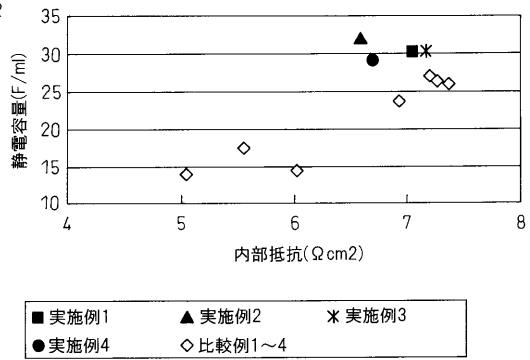
【図 1】

図1



【図 2】

図2



フロントページの続き

(72)発明者 東恩納 靖之

静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内

(72)発明者 久米 哲也

静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内

(72)発明者 松村 祐宏

静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内

Fターム(参考) 5E078 AA01 AB02 BA05 BA16 BA19 BA21 BA22 BA44 BA53 BA67
BB02 BB06 BB27 BB34 DA02 LA02