

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7203380号
(P7203380)

(45)発行日 令和5年1月13日(2023.1.13)

(24)登録日 令和5年1月4日(2023.1.4)

| | |
|--------------------------|----------------|
| (51)国際特許分類 | F I |
| H 0 1 G 11/36 (2013.01) | H 0 1 G 11/36 |
| H 0 1 G 11/40 (2013.01) | H 0 1 G 11/40 |
| H 0 1 G 11/42 (2013.01) | H 0 1 G 11/42 |
| H 0 1 G 11/86 (2013.01) | H 0 1 G 11/86 |
| C 0 1 B 32/194 (2017.01) | C 0 1 B 32/194 |

請求項の数 19 (全13頁)

| | | | |
|----------|------------------------------|----------|--|
| (21)出願番号 | 特願2019-61312(P2019-61312) | (73)特許権者 | 314012076 パナソニックIPマネジメント株式会社 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 |
| (22)出願日 | 平成31年3月27日(2019.3.27) | (74)代理人 | 110002745 弁理士法人河崎特許事務所 |
| (65)公開番号 | 特開2020-161708(P2020-161708A) | (72)発明者 | 信森 千穂 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内 |
| (43)公開日 | 令和2年10月1日(2020.10.1) | (72)発明者 | 江崎 賢一 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内 |
| 審査請求日 | 令和3年5月17日(2021.5.17) | (72)発明者 | 吉野 嵩啓 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内 |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 キャパシタ用電極およびその製造方法ならびにキャパシタ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1カーボンであるグラフェンと、

第2カーボンである平均長0.1μm未満の短炭素繊維と、を含み、

前記グラフェン同士が、前記短炭素繊維を介して積層されている、キャパシタ用電極。

【請求項2】

前記短炭素繊維は、気相成長炭素繊維またはカーボンナノファイバである、請求項1に記載のキャパシタ用電極。

【請求項3】

第1カーボンであるグラフェンと、

第2カーボンである平均径0.1μm以下の炭素粒子と、を含み、

前記グラフェン同士が、前記炭素粒子を介して積層されている、キャパシタ用電極。

【請求項4】

前記炭素粒子は、黒鉛、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素およびカーボンブラックからなる群より選択される、請求項3に記載のキャパシタ用電極。

【請求項5】

前記グラフェンの積層体の層間に前記炭素粒子の鎖状連結体が介在している、請求項3または4に記載のキャパシタ用電極。

【請求項6】

前記第1カーボンと前記第2カーボンとの合計に占める前記第1カーボンの割合は、40

～ 9 8 質量%である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のキャパシタ用電極。

【請求項 7】

前記第 1 カーボンと前記第 2 カーボンとの架橋構造を有する、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のキャパシタ用電極。

【請求項 8】

前記グラフェンの酸化度は、40 質量%以下である、請求項 1 または 2 に記載のキャパシタ用電極。

【請求項 9】

前記グラフェンは、三次元構造を有する、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のキャパシタ用電極。

10

【請求項 10】

前記グラフェンにおけるグラフェンシートの平均積層数が、10 層以下である、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のキャパシタ用電極。

【請求項 11】

前記グラフェンにおけるグラフェンシート同士の層間距離がランダムに変化している、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載のキャパシタ用電極。

【請求項 12】

前記グラフェンが、縮れ構造もしくは折りたたみ構造を有する、請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載のキャパシタ用電極。

【請求項 13】

前記第 1 カーボンの X 線回折プロファイルは、002 面に帰属される回折ピーク P1 を有し、かつ前記回折ピーク P1 よりも高角側にアモルファス相に帰属されるハローパターンを有する、請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載のキャパシタ用電極。

20

【請求項 14】

前記 X 線回折プロファイルから算出される前記第 1 カーボンの 002 面の面間距離が、0.338 nm 以上である、請求項 13 に記載のキャパシタ用電極。

【請求項 15】

請求項 1 ～ 14 のいずれか 1 項に記載のキャパシタ用電極を備えるキャパシタ。

【請求項 16】

第 1 カーボン原料である酸化グラフェンと第 2 カーボンとを含む水分散液を調製する工程と、

30

前記水分散液中で前記酸化グラフェンを還元する工程と、を含み、

前記第 2 カーボンが、平均長 0.1 μm 未満の短炭素繊維および / または平均径 0.1 μm 以下の炭素粒子である、キャパシタ用電極の製造方法。

【請求項 17】

前記酸化グラフェンを還元する工程が、前記水分散液を 150 以上の温度で加熱する水熱処理によりゲル状生成物を得ることを含む、請求項 16 に記載のキャパシタ用電極の製造方法。

【請求項 18】

前記酸化グラフェンを還元する工程が、更に、前記ゲル状生成物を還元剤と接触させることを含む、請求項 17 に記載のキャパシタ用電極の製造方法。

40

【請求項 19】

更に、前記ゲル状生成物を凍結乾燥させる工程を含む、請求項 17 または 18 に記載のキャパシタ用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、キャパシタ用電極およびその製造方法ならびにキャパシタに関する。

【背景技術】

【0002】

50

グラフェンは、理論的な比表面積が約 $2600 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、かつ導電性を有するため、キャパシタ用電極材料として有望である。しかし、グラフェンシート間の距離を適切に制御しない場合には、平坦なグラフェンシート同士の重なりが大きくなり、グラフェンの表面積を十分に活用することができない。

【0003】

特許文献1は、2枚以上のグラフェンシートが第1のカーボンナノチューブを介して積層されたグラフェンシート積層体の複数が相互に第2のカーボンナノチューブにより電氣的及び機械的に3次元状に連結されたグラフェンシート集積体フィルムを用いることを提案している。また、第1および第2のカーボンナノチューブとして、長さが $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の単層カーボンナノチューブを用いることが提案されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】国際公開第2012/073998号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、一般的なカーボンナノチューブ(CNT)を用いる場合、グラフェンシート間に介在するCNTのベール面によってグラフェンシート間のイオン拡散が阻害されるため、低温で抵抗が増大しやすい。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の一側面は、第1カーボンと、前記第1カーボン以外の第2カーボンと、を含み、前記第1カーボンは、グラフェンを含み、前記第2カーボンは、平均長 $10 \mu\text{m}$ 以下の短炭素繊維および/または平均径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の炭素粒子であり、前記グラフェン同士が、前記第2カーボンを介して積層されている、キャパシタ用電極に関する。

【0007】

本発明の別の側面は、上記キャパシタ用電極を備えるキャパシタに関する。

【0008】

本発明の更に別の側面は、第1カーボン原料である酸化グラフェンと第2カーボンとを含む水分散液を調製する工程と、前記水分散液中で前記酸化グラフェンを還元する工程と、を含み、前記第2カーボンが、平均長 $10 \mu\text{m}$ 以下の短炭素繊維および/または平均径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の炭素粒子である、キャパシタ用電極の製造方法に関する。

30

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、グラフェンを用いて、高容量かつ低温でも低抵抗なキャパシタ用電極を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明に係る電気二重層キャパシタの一部切り欠き斜視図である。

40

【図2A】実施例1で得られたキセロゲルの電子顕微鏡(TEM)写真である。

【図2B】図2Aの一部の拡大TEM写真である。

【図3】比較例3で用いた高結晶性グラフェンの電子顕微鏡(SEM)写真である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本実施形態に係るキャパシタ用電極は、第1カーボンと第1カーボン以外の第2カーボンとを含み、第1カーボンはグラフェンを含み、第2カーボンは平均長 $10 \mu\text{m}$ 以下の短炭素繊維および/または平均径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の炭素粒子である。そして、グラフェン同士が、第2カーボンを介して積層されている。よって、グラフェン間のイオン拡散性が大きく改善され、低抵抗なキャパシタ用電極が得られる。また、第2カーボンがグラフェン

50

間に介在することで、グラフェンシート同士の重なりが抑制され、グラフェンの表面積をより有効に活用することができる。一方、第2カーボンが、短炭素繊維および/または炭素粒子である場合、一般的なCNTを用いる場合のように、グラフェン間のイオン拡散が阻害されることがない。

【0012】

ここで、グラフェンとは、炭素原子1個分の厚さを有するグラフェンシートを最小単位とするカーボン材料であり、通常は複数のグラフェンシートが積層された積層体を構成している。また、グラフェンシートとは、炭素原子1個分の厚さを有するsp²結合炭素で構成された集合体もしくは分子であり、シート状に広がるハニカム状の格子構造を有している。一般的なグラフェンは、通常、平坦なシート状の形態を有しているが、ここでは層構造の乱れ（もしくは層間距離の乱れ）を有する様々な形態のグラフェンシート積層体もグラフェンの範疇に含める。グラフェンは、酸化グラフェンのようなグラフェン類縁体を部分的に含み得る。以下、グラフェンをグラフェンシート積層体とも称する。

10

【0013】

キャパシタ用電極は、例えば、金属製の集電体と、集電体に担持された電極層とを有し、第1カーボンおよび第2カーボンは、イオンを吸着および脱着する活物質として、電極層に含まれている。

【0014】

(a) 第1カーボン

グラフェンは、ミクロな三次元構造（すなわち微細構造）を有してもよい。三次元構造を有することで、グラフェンシート同士の重なりが顕著に抑制され、グラフェンの表面積を更に有効に活用し得るようになる。三次元構造を有するグラフェンシート積層体の主面には、複数の隆起部もしくは複数の窪み部が形成されている。このような三次元構造により、グラフェンシート間の距離が適切に制御され、グラフェンシート同士の重なりが効果的に低減される。

20

【0015】

グラフェンにおけるグラフェンシート積層体の平均積層数は、例えば10層以下であり、5層以下であってもよい。グラフェンは、炭素原子1個分の厚さを有する最小単位のグラフェンシート（すなわち単層シート）に近づくほど望ましい。平均積層数は、X線回折プロファイルの002面に帰属される回折ピークから算出される面間距離（d₀₀₂）から推算される層数とすればよい（例えば、日本物理学会2015年秋季大会 概要集 p1014）。或いは、グラフェンの電子顕微鏡（SEM等）写真から得られる推定値であればよい。例えば、グラフェンのSEM写真のスケールと、グラフェンシートの002面（以下、ベーサル面とも称する。）の面間距離からグラフェンシートの積層数を推定できる。例えば、任意の20枚のグラフェンシート積層体を選択し、それぞれの積層数を推定し、最大側から5番目までの数値と、最小側から5番目までの数値とを省き、中間の10個の数値の平均値を平均積層数とすればよい。

30

【0016】

グラフェンにおけるグラフェンシート同士の層間距離（すなわち、ベーサル面間距離）は、ランダムに変化していてもよい。層間距離のランダムな変化は、グラフェンの結晶性が低いことを意味する。グラフェンの積層構造の乱れが大きいほど、層間距離の変化も顕著になる。

40

【0017】

グラフェンは、三次元構造として、例えば、縮れ構造もしくは折りたたみ構造してもよい。このとき、個々のグラフェンシート積層体は、自身が微細な多孔質構造（microporous structure）を有している。よって、グラフェンの表面近傍におけるイオンの拡散がより良好になる。縮れ構造や折りたたみ構造の存在は、グラフェンの電子顕微鏡（SEM、TEM等）写真により確認することができる。

【0018】

縮れ構造とは、例えば、ランダムに形成された複数の襞（ひだ）状の隆起部と窪み部と

50

を有する構造であればよい。また、折りたたみ構造とは、一枚のグラフェンシート積層体が部分的に複数回折り畳まれた折り畳み部を有する構造であり、縮れ構造の範疇に含まれる。折り畳み部に形成される隆起部の高さもしくは窪み部の深さは、その構造を有するグラフェンシート積層体のカーボン部分の厚みよりも大きくてよく、カーボン部分の厚みの2倍以上であってもよい。

【0019】

第1カーボンのX線回折プロファイルは、通常、002面に帰属される回折ピークP1を有する。グラフェンシート同士の重なりが大きく、グラフェンの結晶性が高くなるほど、回折ピークP1はシャープになる。

【0020】

一方、グラフェンが三次元構造を有する場合、回折ピークP1はブロードになり、複数のピークに波形分離できるようになる。第1カーボンのX線回折プロファイルの回折ピークP1よりも高角側には、アモルファス相に帰属されるハローパターンが観測されてもよい。

【0021】

X線回折プロファイルから算出される第1カーボンの002面の面間距離(d_{002})は、例えば0.338 nm (3.38°)以上であればよい。 d_{002} は、 $2\theta = 26.38^\circ$ 付近の領域に観測される回折ピークを波形分離し、各成分について d_{002} を算出し、その平均として算出される。第1カーボンの002面の距離(d_{002})は、好ましくは0.340 nm (3.40°)以上であり、0.360 nm (3.60°)以上がより好ましく、0.370 nm (3.70°)以上が更に好ましい。

【0022】

(b) 第2カーボン

第2カーボンは、平均長10 μm以下の短炭素繊維および/または平均径0.1 μm以下の炭素粒子であればよい。

【0023】

(i) 短炭素繊維

短炭素繊維は、例えば、気相成長炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ等であればよい。短炭素繊維は、内部に中空の空間(中空部)を有していてもよい。

【0024】

短炭素繊維の平均長は、10 μm以下であればよいが、グラフェン間のイオン拡散性をより高くする観点から、2 μm以下が望ましく、0.1 μm以下がより望ましい。短炭素繊維の平均長は、電子顕微鏡(SEM、TEM等)写真から分析し得る。例えば、任意の20本の短炭素繊維を選択し、それぞれの長さを測定し、最大側から5番目までの数値と、最小側から5番目までの数値とを省き、中間の10個の数値の平均値を平均長とすればよい。なお、短炭素繊維は、10 μm以下と短いため、概ね直線状に近似することができる。よって、短炭素繊維の長さは、その両端を直線で結んだときの当該直線の長さを意味する。

【0025】

短炭素繊維の平均直径は、例えば200 nm以下であり、5 nm以上、200 nm以下であってもよく、10 nm以上、170 nm以下であってもよい。短炭素繊維の直径とは、短炭素繊維の長さ方向に垂直な方向の最大長さであり、平均直径は、電子顕微鏡(SEM、TEM等)写真から分析し得る。例えば、任意の20本の短炭素繊維を選択し、それぞれの直径を測定し、最大側から5番目までの数値と、最小側から5番目までの数値とを省き、中間の10個の数値の平均値を平均直径とすればよい。

【0026】

(ii) 炭素粒子

炭素粒子の平均径は、0.1 μm以下であればよいが、グラフェン間のイオン拡散性をより高くする観点から、0.05 μm以下が望ましく、0.03 μm以下がより望ましい。炭素粒子の平均径は、電子顕微鏡(SEM、TEM等)写真から分析し得る。例えば、

10

20

30

40

50

任意の20個の炭素粒子を選択し、それぞれの最大径を測定し、最大側から5番目までの数値と、最小側から5番目までの数値とを省き、中間の10個の数値の平均値を平均径とすればよい。また、炭素粒子を分離し得る場合、レーザー回折式の粒度分布測定装置により測定可能である。この場合、体積基準の粒度分布における累積体積50%のメディアン径を平均径とすればよい。

【0027】

炭素粒子の具体例として、黒鉛、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、カーボンブラック等が挙げられる。中でも、カーボンブラックが好ましく、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、サーマルブラック、ファーンズブラック、チャンネルブラックなどを用い得る。なお、複数の炭素粒子（ここでは一次粒子）が連結して鎖状ストラクチャー（二次粒子）を構成してもよい。この場合、平均径は、一次粒子の平均径である。鎖状ストラクチャーの長さは、特に限定されないが、2 μm 以下が望ましく、0.5 μm 以下が望ましく、0.05 μm 以下がより望ましい。

10

【0028】

(iii) 第1カーボン/第2カーボン割合

第1カーボンと第2カーボンとの合計に占める第1カーボンの割合は、40~98質量%であればよく、80~98質量%でもよい。高容量のキャパシタ用電極を得るためには、大きい表面積を有するグラフェンの割合が大きいことが望ましい。一方、第1カーボンの割合が大き過ぎると、グラフェン間に介在する第2カーボンが少なくなり、グラフェンシート同士の重なりを抑制する効果が小さくなる。第1カーボンの割合が上記範囲であれば、グラフェンシート同士の重なりが顕著に抑制されるため、キャパシタ用電極の容量を効率的に高めることができる。

20

【0029】

(c) 結着剤

キャパシタ用電極には、結着剤を含ませてもよい。結着剤は、第1カーボンと第2カーボンとの混合物を、シート状もしくは膜状の電極層に成形する際に、第1カーボン同士の結合、第2カーボン同士の結合もしくは第1カーボンと第2カーボンとの結合を補助する役割を有する。また、結着剤は、電極層と集電体との結合を補助する役割を有する。

【0030】

結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(PVdF-HFP)等のフッ素樹脂、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリアクリル酸(PAA)、ポリビニルアセテート等の水溶性樹脂等を用い得る。

30

【0031】

(d) 第3成分

電極層は、第1カーボンおよび第2カーボン以外に、例えば活性炭のような他の活物質を含んでもよい。また、本発明は、電極層が平均長10 μm を超えるCNTを含む場合を排除するものではなく、電極層に少量のCNTが含まれてもよい。

40

【0032】

(e) 集電体

集電体には、金属箔、金属多孔体などを用い得る。集電体の材質としては、アルミニウム、銅、ニッケル、鉄、ステンレス、白金等を用い得る。これらの金属を主成分とする合金を用いてもよい。金属箔は、プレーン箔でもよいが、エッチング等により粗面化を施した箔、プラズマ処理を施した箔等であってもよい。金属多孔体は、例えば三次元網目構造を有する。

【0033】

金属多孔体の単位面積あたりの質量は、例えば500 g/m^2 以下でもよく、150 g

50

m^2 以下でもよい。金属多孔体の空隙率は、例えば 80 体積% ~ 98 体積% であればよく、90 体積% ~ 98 体積% でもよい。

【0034】

金属多孔体の空隙の平均孔径は、例えば 50 μm 以上、1000 μm 以下であればよく、400 μm 以上、900 μm 以下でもよく、450 μm 以上、850 μm 以下でもよい。

【0035】

次に、キャパシタ用電極の製造方法の一例について説明する。

(i) 分散液調製工程

まず、第1カーボン原料と第2カーボンとを含む水分散液を調製する。第1カーボン原料とは、第1カーボンの前駆体であり、ここでは酸化グラフェンを用いる。第2カーボン

10

は、平均長 10 μm 以下の短炭素繊維および/または平均径 0.1 μm 以下の炭素粒子である。

【0036】

水分散液には、第1カーボン原料、第2カーボンおよび水以外に、カルボキシメチルセルロース (CMC) 等の分散剤等を含ませてもよい。

【0037】

酸化グラフェンとは、酸素含有官能基を有するグラフェン類縁体であり、例えば、グラファイトの酸化を経由してグラファイトから単層または多層の状態で剥離生成する材料である。酸素含有官能基は、水酸基、カルボニル基、カルボキシル基等の親水性基であり、水分散性を有する。

20

【0038】

グラファイトの酸化は、例えば、水中で酸化剤を用いて行い得る。酸化剤には、硫酸、過マンガン酸カリウム、クロム酸、重クロム酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、過酸化物、過硫酸塩、有機過酸などを用い得る。水には水溶性溶媒を添加してもよい。水溶性溶媒としては、アルコール類、アセトンなどのケトン類、ジオキサソ、テトラヒドロフランなどのエーテル類などが例示できる。水中での酸化反応により、酸化グラフェンの水分散液が生成する。酸化グラフェンの水分散液に第2カーボンを添加することで、第1カーボン原料と第2カーボンとを含む水分散液が得られる。

【0039】

酸化グラフェンの酸化度 (酸素含有量) は、例えば 10 ~ 60 質量% であればよく、20 ~ 50 質量% でもよく、30 ~ 50 質量% でもよい。酸化グラフェンの酸化度は、例えば、X線光電子分光法 (XPS) により測定し得る。酸化グラフェンに含まれる炭素 (C) と酸素 (O) の質量を XPS で測定し、炭素と酸素との合計質量に占める酸素の質量割合を算出すればよい。

30

【0040】

(ii) 還元工程

次に、酸化グラフェン (第1カーボン原料) と第2カーボンとを含む水分散液中、すなわち、第2カーボンの存在下で、酸化グラフェンを還元する。還元方法は、特に限定されないが、例えば水熱処理が挙げられる。例えば、水分散液をオートクレーブに封入して水熱処理することにより、ゲル状生成物を生成させればよい。水熱処理の温度は、例えば、150 以上、好ましくは 170 以上、200 以下でもよい。

40

【0041】

水熱処理では、第1カーボンと第2カーボンとの架橋構造が生成され得る。例えば、エーテル結合基 (-O-) 等の官能基を介して第1カーボンと第2カーボンとが架橋される。このような水熱処理によれば、第2カーボンと複合化され、かつ、三次元構造を有するグラフェンを含むゲル状生成物が得られる。

【0042】

還元を更に進行させるために、ゲル状生成物を還元剤と接触させてもよい。還元剤としては、例えば、金属ヒドリド類、ボロヒドリド類、ボラン類、ヒドラジンもしくはヒドラジド類、アスコルビン酸類、チオグリコール酸類、システイン類、亜硫酸類、チオ硫酸類

50

、亜ジチオン酸類などが例示できる。例えば、アスコルビン酸ナトリウムのような水溶性の還元剤を含む水溶液にゲル状生成物を浸漬すればよい。水溶液の温度は、例えば 20 ~ 110 であればよく、40 ~ 100 でもよく、50 ~ 100 でもよい。還元剤の使用量は、還元剤の種類、酸化グラフェンの酸化度、ゲル状生成物量などに応じて適宜調整すればよい。還元後のグラフェンの酸化度は、例えば 40 質量%以下とすればよく、20 質量%以下としてもよい。

【0043】

(iii) 凍結乾燥工程

その後、ゲル状生成物は、凍結乾燥（フリーズドライ）させることが好ましい。凍結乾燥によれば、グラフェンの三次元構造が高度に維持された状態の乾燥ゲル（キセロゲル）を得ることができる。凍結乾燥は、例えば -50 ~ 0、好ましくは -50 ~ -20 で、100 Pa 以下、更には 1 Pa 以下の減圧下で行えばよい。

10

【0044】

キセロゲルは、三次元構造を有するグラフェンと第2カーボンとの複合物である。複合物には、第2カーボンを介して積層された三次元構造を有するグラフェンが含まれている。複合物は、高容量を発現するキャパシタ用電極の活物質として使用される。

【0045】

(iv) 電極化工程

次に、第1カーボンと第2カーボンとの複合物を、結着剤とともに、水等の分散媒に分散させてスラリーを調製する。このとき、グラフェン間に第2カーボンが介在すると、スラリー中でもグラフェンシートの再配列が抑制され、グラフェンシート同士の重なりの変更が抑制される。また、水熱処理を経て得られた複合物では、通常、第1カーボンと第2カーボンとが官能基を介して架橋されており、グラフェンの移動の自由度が制限されている。よって、スラリー中でも三次元構造は維持されやすい。

20

【0046】

得られたスラリーを集電体に塗布し、塗膜を乾燥することで、集電体に担持された電極層が形成され、キャパシタ用電極が得られる。その後、電極層を圧延してもよい。

【0047】

次に、上記キャパシタ用電極を備えるキャパシタの一例について説明する。上記キャパシタ用電極は、例えば、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ等の電極として適用し得る。

30

【0048】

図1は、電気二重層キャパシタ10の一部切り欠き斜視図である。

図示例の電気二重層キャパシタ10は、捲回型のキャパシタ素子1を具備する。キャパシタ素子1は、それぞれシート状の第1電極2と第2電極3とをセパレータ4を介して捲回して構成されている。第1電極2および第2電極3は、それぞれ金属製の第1集電体、第2集電体と、その表面に担持された第1電極層、第2電極層を有し、イオンを吸着および脱着することで容量を発現する。第1、第2集電体には、例えば、アルミニウム箔が用いられる。集電体の表面は、エッチングなどの手法によって粗面化してもよい。セパレータ4には、例えば、セルロースを主成分とする不織布が用いられる。第1電極2および第2電極3には、それぞれ引出部材としてリード線5a、5bが接続されている。キャパシタ素子1は、電解液（図示なし）とともに円筒型の外装ケース6に収容されている。外装ケース6の材質は、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、銅、鉄、真鍮などの金属であればよい。外装ケース6の開口は、封口部材7によって封止されている。リード線5a、5bは、封口部材7を貫通するように外部に導出されている。封口部材7には、例えば、ブチルゴムなどのゴム材が用いられる。

40

【0049】

電極層は、活物質を必須成分として含み、結着剤、導電助剤などを任意成分として含み得る。活物質は、既に述べた特徴を有する第1カーボンと第2カーボンとを含む。電極層は、例えば、活物質、結着剤（例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC））などを

50

水とともに混練機で練合して得られるスラリーを集電体の表面に塗布し、塗膜を乾燥し、圧延することで得られる。

【0050】

電解液は、溶媒と、溶媒に溶解させたイオン性物質（例えば有機塩）との混合物であればよい。溶媒は、非水溶媒でもよく、イオン性液体でもよい。電解液におけるイオン性物質の濃度は、例えば、 $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ であればよい。

【0051】

非水溶媒としては、高沸点溶媒が好ましい。例えば、 γ -ブチロラクトンなどのラクトン類、プロピレンカーボネートなどのカーボネート類、エチレングリコール、プロピレングリコールなどの多価アルコール類、スルホランなどの環状スルホン類、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド類、酢酸メチルなどのエステル類、1,4-ジオキサンなどのエーテル類、メチルエチルケトンなどのケトン類、ホルムアルデヒドなどを用いることができる。

【0052】

有機塩とは、アニオンおよびカチオンの少なくとも一方が有機物を含む塩である。カチオンが有機物を含む有機塩としては、例えば、4級アンモニウム塩が挙げられる。アニオン（もしくは両イオン）が有機物を含む有機塩としては、例えば、マレイン酸トリメチルアミン、ポロジサリチル酸トリエチルアミン、フタル酸エチルジメチルアミン、フタル酸モノ1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリニウム、フタル酸モノ1,3-ジメチル-2-エチルイミダゾリニウムなどが挙げられる。

【0053】

アニオンは、耐電圧特性を向上させる観点から、フッ素原子を含むことが好ましく、例えば BF_4^- および/または PF_6^- が用いられる。好ましい有機塩として、具体的には、エチルトリメチルアンモニウムテトラフルオロボレートのようなテトラアルキルアンモニウム塩が挙げられる。

【0054】

上記実施形態では、捲回型キャパシタについて説明したが、本発明の適用範囲は上記に限定されず、他構造のキャパシタ、例えば、積層型あるいはコイン型のキャパシタにも適用し得る。

【0055】

以下、実施例に基づいて、本発明をより詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0056】

《実施例1》

本実施例では、定格電圧 2.8 V の捲回型の電気二重層キャパシタ（ $18 \text{ mm} \times \text{L}$ （長さ） 70 mm ）を作製した。以下に、電気二重層キャパシタの具体的な製造方法について説明する。

【0057】

(i) 活物質の調製

第1カーボン原料である酸化グラフェンを $0.35 \text{ 質量}\%$ 含む水分散液に、第2カーボンであるカーボンブラック（株）デンカ製のアセチレンブラック（一次粒子の平均径 35 nm ）を添加し、プライミクス（株）製の薄膜捲回型高速ミキサー（フィルミックス（登録商標））で混合して、第1カーボン原料と第2カーボンの合計含有量が $0.39 \text{ 質量}\%$ の水分散液を調製した。

【0058】

次に、水分散液を 180°C で1時間、水熱処理して、ゲル状生成物を得た。引き続き、ゲル状生成物を還元剤であるアスコルビン酸ナトリウム水溶液（アスコルビン酸ナトリウム濃度 1.0 mol/L ）に浸漬し、 100°C に加熱して2時間保持し、酸化グラフェンを十分に還元した。その後、ゲル状生成物を -20°C で 100 Pa の減圧下で凍結乾燥（フリーズドライ）させて、キセロゲルを得た。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 9 】

次に、キセロゲル（すなわち、第1カーボンと第2カーボンとの複合物）を、結着剤であるCMCとともに水に分散させてスラリーを調製した。CMCの使用量は、キセロゲル100質量部あたり、10質量部とした。得られたスラリーを厚み30 μ mのAl箔からなる集電体に塗布し、塗膜を110 $^{\circ}$ で真空乾燥し、圧延して、電極層を形成し、キャパシタ用電極を得た。

【 0 0 6 0 】

一对の電極を準備し、それぞれにリード線を接続し、セルロース製不織布のセパレータを介して捲回してキャパシタ素子を構成し、電解液とともに所定の外装ケースに収容し、封口部材で封口して、電気二重層キャパシタA1を完成させた。電解液には、エチルジメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート为非水溶媒であるプロピレンカーボネートに1.0mol/L濃度で溶解させた溶液を用いた。その後、定格電圧を印加しながら、60 $^{\circ}$ で16時間エージング処理を行った。

【 0 0 6 1 】

[評価]

図2Aに、本実施例でスラリー調製に用いたキセロゲルのTEM写真を示す。図2Bは図2Aの一部の拡大TEM写真である。これらの写真から複数のグラフェンシート積層体の層間にカーボンブラックの一次粒子の鎖状連結体が介在していることが確認できる。

【 0 0 6 2 】

TEM像には、ランダムに形成された複数の襞状の隆起部と窪み部とを有する縮れ構造もしくは折りたたみ構造が見られる。折り畳み部に形成されている隆起部の高さもしくは窪み部の深さは、カーボン部分の厚みよりも十分に大きく、少なくともカーボン部分の厚みの2倍以上を有している。

【 0 0 6 3 】

また、キセロゲルのX線回折測定を行ったところ、002面に帰属される回折ピークP1よりも高角側にアモルファス相に帰属されるブロードなハローパターンが観測され、縮れ構造もしくは折りたたみ構造の存在が示された。得られたX線回折プロファイルを分析して、グラフェンのd002を求めたところ、約0.34nm以上であることが確認された。

【 0 0 6 4 】

次に、電気二重層キャパシタA1について、25および-30において、静電容量を求めた。また、-30静電容量/25静電容量の比率(C(-30/20))を求めた。低温ではイオン拡散が律速になるため、C(-30/20)比が大きいほど、イオン拡散に対する抵抗が低いといえる。

【 0 0 6 5 】

《 比較例 1 》

第2カーボンであるアセチレンブラックを使用しなかったこと以外、実施例1と同様にキセロゲルを調製し、それを用いて電気二重層キャパシタB1を作製し、同様に評価した。

【 0 0 6 6 】

《 比較例 2 》

第2カーボンであるアセチレンブラックを使用しなかったこと以外、実施例1と同様にキセロゲルを調製し、スラリーにそのキセロゲル100質量部あたり10質量部のアセチレンブラックを添加したこと以外、実施例1と同様に電気二重層キャパシタB2を作製し、同様に評価した。

【 0 0 6 7 】

《 比較例 3 》

キセロゲルの代わりに、高結晶性グラフェンを用いたこと以外、比較例2と同様にアセチレンブラックを含むスラリーを調製し、実施例1と同様に電気二重層キャパシタB3を作製し、同様に評価した。図3に、本比較例に係る高結晶性グラフェンの電子顕微鏡(SEM)写真を示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 8 】

上記実施例および比較例の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 9 】

【表 1】

| キャパシタ | 活物質 | 静電容量 (F/g) at 25°C | 静電容量 (F/g) at -30°C | C(-30/20) 比 |
|-------|-----------------------|--------------------------|---------------------------|----------------|
| A 1 | 第 1 カーボン／第 2 カーボン水熱処理 | 141.4 | 18.1 | 0.128 |
| B 1 | 水熱処理グラフェン | 70.3 | 6.8 | 0.097 |
| B 2 | 水熱処理グラフェン／第 2 カーボン混合物 | 74.1 | 7.4 | 0.100 |
| B 3 | 高結晶性グラフェン／第 2 カーボン混合物 | 45.1 | 4.2 | 0.093 |

10

【 0 0 7 0 】

表 1 は、キャパシタ A 1 の静電容量が B 1 ~ B 3 に比べて顕著に高いことを示すとともに、キャパシタ A 1 が低温でもイオン拡散性に優れた低抵抗なキャパシタであることを示している。なお、キャパシタ B 1、B 2 ではキャパシタ A 1 に比べて顕著に容量が低下しており、容量はほぼ同等である。このことから、スラリー調製の際にキセロゲルとアセチレンブラックとを混合したとしても、グラフェン同士がアセチレンブラックを介して積層されたイオン拡散に優位な構造を形成することが困難であり、かつグラフェンの三次元構造を維持することも困難であるといえる。一方、酸化グラフェンと第 2 カーボン（カーボンブラック）との水分散液を還元後、フリーズドライして得られたキセロゲルでは、グラフェン同士がアセチレンブラックを介して積層され、かつグラフェンの三次元構造が維持されるものと考えられる。これは、例えば、エーテル結合などの化学結合を介して第 1 カーボンと第 2 カーボンとが架橋されるためと考えられる。

20

【産業上の利用可能性】

【 0 0 7 1 】

本発明によれば、高容量かつ低温でも低抵抗な電気二重層キャパシタが得られる。

【符号の説明】

【 0 0 7 2 】

1 : キャパシタ素子、2 : 第 1 電極、3 : 第 2 電極、4 : セパレータ、5 a : 第 1 リード線、5 b : 第 2 リード線、6 : 外装ケース、7 : 封口部材、10 : キャパシタ

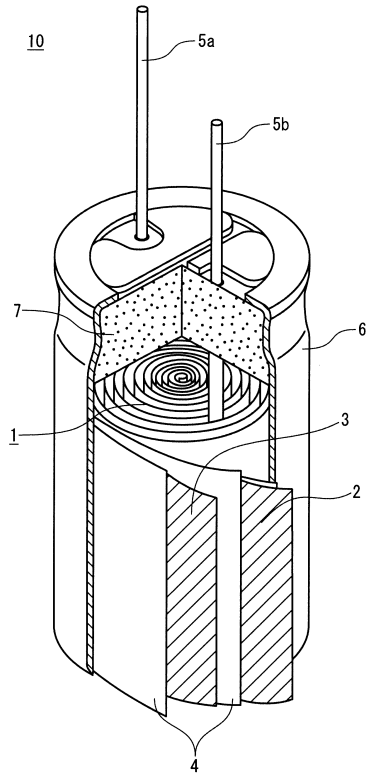
30

40

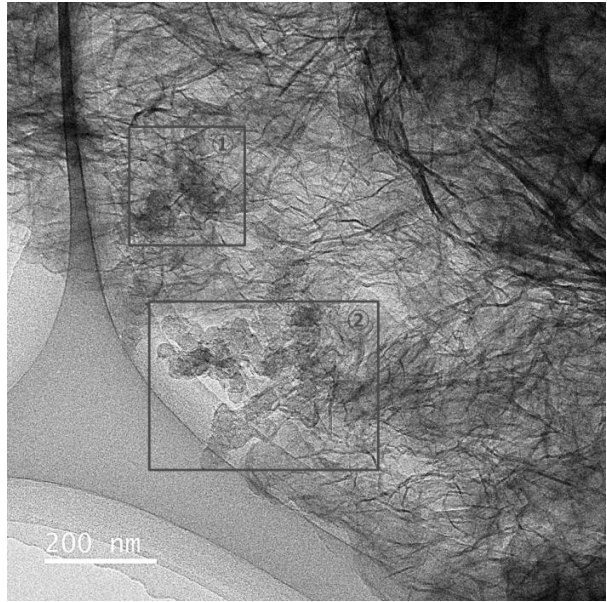
50

【図面】

【図 1】



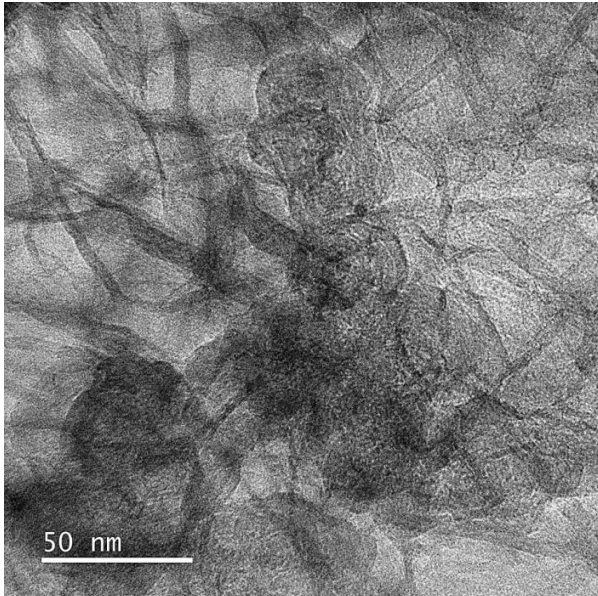
【図 2 A】



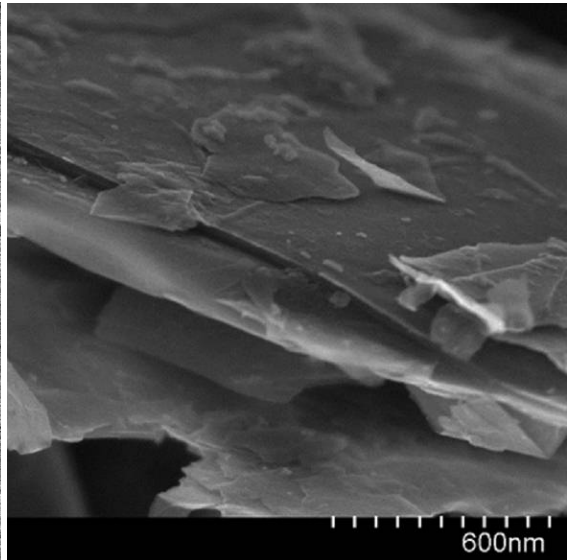
10

20

【図 2 B】



【図 3】



30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 石本 仁
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

審査官 田中 晃洋

(56)参考文献 特開 2 0 1 5 - 0 7 8 0 9 6 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 8 / 1 4 7 0 8 0 (W O , A 1)
特開 2 0 1 0 - 2 0 5 6 9 5 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 4 / 0 3 8 6 0 0 (W O , A 1)
特開 2 0 1 4 - 2 2 5 5 0 8 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 G 1 1 / 3 6
H 0 1 G 1 1 / 4 0
H 0 1 G 1 1 / 4 2
H 0 1 G 1 1 / 8 6
C 0 1 B 3 2 / 1 9 4