

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4987472号  
(P4987472)

(45) 発行日 平成24年7月25日 (2012. 7. 25)

(24) 登録日 平成24年5月11日 (2012. 5. 11)

|                          |                      |
|--------------------------|----------------------|
| (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 9/038 (2006. 01) | H O 1 G 9/00 3 O 1 D |

請求項の数 10 (全 15 頁)

|               |                               |           |                                        |
|---------------|-------------------------------|-----------|----------------------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2006-513517 (P2006-513517)  | (73) 特許権者 | 000005821                              |
| (86) (22) 出願日 | 平成17年4月26日 (2005. 4. 26)      |           | パナソニック株式会社                             |
| (86) 国際出願番号   | PCT/JP2005/007859             |           | 大阪府門真市大字門真1006番地                       |
| (87) 国際公開番号   | W02005/112057                 | (74) 代理人  | 100109667                              |
| (87) 国際公開日    | 平成17年11月24日 (2005. 11. 24)    |           | 弁理士 内藤 浩樹                              |
| 審査請求日         | 平成18年8月25日 (2006. 8. 25)      | (74) 代理人  | 100109151                              |
| 審判番号          | 不服2010-14230 (P2010-14230/J1) |           | 弁理士 永野 大介                              |
| 審判請求日         | 平成22年6月29日 (2010. 6. 29)      | (74) 代理人  | 100120156                              |
| (31) 優先権主張番号  | 特願2004-143449 (P2004-143449)  |           | 弁理士 藤井 兼太郎                             |
| (32) 優先日      | 平成16年5月13日 (2004. 5. 13)      | (72) 発明者  | 前嶋 宏行                                  |
| (33) 優先権主張国   | 日本国 (JP)                      |           | 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株式会社 社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層コンデンサとその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ケースと、  
カチオンとアニオンとを含み、前記ケース内に収納される電解液と、  
前記ケース内に収納される正極と負極とを少なくとも備え、  
前記正極に設けられた第1の分子ふるい部を有し、  
前記電解液は、正極側でアニオンが酸化される際のエネルギーの損失が、正極側で会合体が酸化される際のエネルギーの損失よりも大きい電解液であり、  
前記正極は、細孔を有する活性炭を含み、  
前記第1の分子ふるい部は、前記アニオンの侵入が可能で、前記カチオンの侵入を抑制する大きさの平均細孔半径を有する細孔であり、  
前記正極および負極の表面に電気二重層が形成された電気二重層コンデンサ。

【請求項 2】

前記細孔の平均細孔半径は、前記アニオンのイオン半径よりも大きく、前記カチオンのイオン半径よりも小さい、請求項1に記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項 3】

前記第1の分子ふるい部は、前記正極の表面を被覆し、平均細孔半径がアニオンのイオン半径よりも大きく、カチオンのイオン半径よりも小さい細孔を有する第1の被膜である、請求項1に記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項 4】

10

20

前記細孔の平均細孔半径は、前記アニオンのイオン半径よりも大きく、前記カチオンのイオン半径よりも小さい、請求項3に記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項5】

ケースと、

カチオンとアニオンとを含み、前記ケース内に収納される電解液と、

前記ケース内に収納される正極と負極とを少なくとも備え、

前記負極に設けられた第2の分子ふるい部を有し、

前記電解液は、負極側で会合体が還元される際のエネルギーの利得が、負極側でカチオンが還元される際のエネルギーの利得よりも大きい電解液であり、

前記負極は、細孔を有する活性炭を含み、

前記第2の分子ふるい部は、前記カチオンの侵入が可能で、前記アニオンの侵入を抑制する大きさの平均細孔半径を有する細孔であり、

前記正極および負極の表面に電気二重層が形成された電気二重層コンデンサ。

【請求項6】

前記細孔の平均細孔半径は、前記カチオンのイオン半径よりも大きく、前記カチオンのイオン半径よりも小さい、請求項5に記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項7】

前記第2の分子ふるい部は、前記負極の表面を被覆し、平均細孔半径がカチオンのイオン半径よりも大きく、アニオンのイオン半径よりも小さい細孔を有する第2の被膜である、請求項6に記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項8】

前記細孔の平均細孔半径は、前記カチオンのイオン半径よりも大きく、前記アニオンのイオン半径よりも小さい、請求項7に記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項9】

ケースと、前記ケース内に収納される電解液と、正極と、負極と、を備えた電気二重層コンデンサの製造方法であって、

A) 溶質と溶媒とを選択するステップと、

B) 前記溶質を前記溶媒に溶解させたときに、前記溶質を構成するカチオンとアニオンとが会合体を形成するモデルを想定するステップと、

C) 前記会合体が安定状態にあるときのエネルギーを算出して第1値とするステップと

D) 前記会合体が還元されたときのエネルギーを算出して第2値とするステップと、

E) 前記会合体が酸化されたときのエネルギーを算出して第3値とするステップと、

F) 前記第1値から前記第2値を減算して第4値を求めると共に、前記第3値から前記第1値を減算して第5値を求めるステップと、

G) 前記溶質を前記溶媒に溶解させたときに、前記溶質を構成するカチオンが前記溶媒に単独で溶解するモデルを想定するステップと、

H) 前記カチオンが安定状態にあるときのエネルギーを算出して第1C値とするステップと、

I) 前記カチオンが還元されたときのエネルギーを算出して第2C値とするステップと

J) 前記第1C値から前記第2C値を減算して第4C値を求めるステップと、

K) 前記溶質を前記溶媒に溶解させたときに、前記溶質を構成するアニオンが前記溶媒に単独で溶解するモデルを想定するステップと、

L) 前記アニオンが安定状態にあるときのエネルギーを算出して第1A値とするステップと、

M) 前記アニオンが酸化されたときのエネルギーを算出して第3A値とするステップと

N) 前記第3A値から前記第1A値を減算して第5A値を求めるステップと、

O) 前記第4値が前記第4C値よりも大きい場合に、前記カチオンの前記正極表面への

10

20

30

40

50

吸着を抑制する第1の分子ふるい部を形成し、前記第5A値が前記第5値よりも大きい場合に、前記アニオンの前記負極表面への吸着を抑制する第2の分子ふるい部を形成する、分子ふるい部形成ステップと、を備えた、電気二重層コンデンサの製造方法。

【請求項10】

P) 前記カチオンの電子密度が0.001 a. u. 以下である領域の容積と同じ容積を持つ球体の半径Rcを求めるステップと、

Q) 前記アニオンの電子密度が0.001 a. u. 以下である領域の容積と同じ容積を持つ球体の半径Raを求めるステップと、

R) 前記正極と前記負極とに、活性炭と表面を被覆する被膜との少なくともいずれかを形成するステップと、をさらに備え、前記第4値が前記第4C値よりも大きい場合に、前記分子ふるい部形成ステップで形成される前記第1の分子ふるい部は、

平均細孔半径がRaより大きく、かつRcより小さい細孔を有した、前記正極に設けられた前記活性炭と前記正極の表面を被覆する前記被膜との少なくともいずれかであり、

前記第5A値が前記第5値よりも大きい場合に、前記分子ふるい部形成ステップで形成される前記第2の分子ふるい部は、

平均細孔半径がRcより大きく、かつRaより小さい細孔を有した、前記負極に設けられた前記活性炭と前記負極の表面を被覆する前記被膜との少なくともいずれかである、請求項9に記載の電気二重層コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電気二重層コンデンサとその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電気二重層コンデンサは、耐電圧が高いことが求められている。電気二重層コンデンサの耐電圧は、電解液に依存している。従来は、より高い耐電圧を有する電解液を得るために、試行錯誤を繰り返していた。例えば、想定される数多くの溶質と溶媒とが組み合わされて電解液が合成され、この合成された電界液の耐電圧が測定される。耐電圧の測定結果が、目標とする耐電圧を満たすものであると判断された場合に、電気二重層コンデンサ用の電解液として適用される。このことにより、コンデンサの耐電圧の向上が図られている。

【0003】

また、このような電解液の耐電圧の改善が有効に活用されるように、正極と負極のそれぞれの電極量が調整され、電気二重層コンデンサが製造されている。

【0004】

なお、このような従来の電気二重層コンデンサは、例えば、特許第3405040号公報、特開2004-71814号公報などに開示されている。

【0005】

しかしながら、電解液は固有の耐電圧を有する。そして、電気二重層コンデンサは、用いた電解液の固有の耐電圧より大きな電圧では使用できない。その理由は、容量減少や内部抵抗増加といった電気的特性の劣化が加速されると共に、電解液反応に伴うガス発生量の増加により、ケースが破壊されやすくなるためである。また、正極と負極との電極量を調整することによって、電解液の固有の耐電圧を最大限活用することも考えられるが、それでも電解液の固有の耐電圧より大きな電圧では使用できない。

【発明の開示】

【0006】

本発明の電気二重層コンデンサは、ケースと、カチオンとアニオンとを含み、前記ケース内に収納される電解液と、ケース内に収納される正極と負極と、を備え、前記正極における第1の分子ふるい部を有し、前記電解液は、正極側でアニオンが酸化される際のエネルギーの損失が、正極側で会合体が酸化される際のエネルギーの損失よりも大きい電解液

10

20

30

40

50

であり、前記正極は、細孔を有する活性炭を含み、前記第 1 の分子ふるい部は、前記アニオンの侵入が可能で、前記カチオンの侵入を抑制する大きさの平均細孔半径を有する細孔であり、上記正極および負極の表面に電気二重層が形成されたものである。この構成により、高耐電圧、長寿命な電気二重層コンデンサが提供される。

【発明の効果】

【0007】

本発明にかかる電気二重層コンデンサとその製造方法は、電解液の開発期間を短縮するとともに、耐電圧特性を有効に活用した、高性能な電気二重層コンデンサが得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

10

(実施の形態)

本発明の実施の形態について、以下、図を参照しながら説明する。

【0009】

図 1～図 3 は、実施の形態による電気二重層コンデンサを示す。電気二重層コンデンサ 20 は、外装ケース 1 内に素子 2 が封止ゴム 3 で封入されている。素子 2 は、帯状のセパレータ 4 と、帯状の集電体 5、6 からなる。集電体 5、6 はセパレータ 4 の表裏面に渦巻き状に巻き付けられている。集電体 5、6 のセパレータ 4 と対向する面には活性炭 7 A、7 B がそれぞれ設けられている。活性炭 7 A は、後述の図 1 2 に示すように、第 2 の分子ふるい部として作用する活性炭細孔 19 A (以下、細孔 19 A と呼ぶ) を有する。また、活性炭 7 B は、後述の図 1 1 に示すように、第 1 の分子ふるい部として作用する活性炭細孔 19 B (以下、細孔 19 B と呼ぶ) を有する。そして、集電体 5、6 間には外装ケース 1 内に充填された電解液 8 が存在している。集電体 5 と活性炭 7 A とによって、マイナス側の電極である負極 15 が構成されている。また、集電体 6 と活性炭 7 B とによって、プラス側の電極である正極 16 が構成されている。

20

【0010】

外装ケース 1、集電体 5、6 は、重量と導電性との観点から、アルミニウムが用いられる。外装ケース 1 は、強度を重視してステンレスやニッケルめっきした鉄などでもよい。集電体 5、6 はニッケルなどでもよい。封止ゴム 3 は、エチレンプロピレンゴムなど、電解液に侵されない材料からなる。また、セパレータ 4 はセルロースや、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの不織布や微孔性膜からなる。

30

【0011】

電解液 8 は、溶質であるカチオン 9 とアニオン 10、溶媒 12、およびその他の添加剤 (図示せず) から構成される。ただし、電解液 8 は、溶媒 12 や添加剤を含まない溶液を用いることもできる。例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムとテトラフルオロボレートからなる塩は、室温 (25℃) で液体となる熔融塩であり溶媒は必ずしも必要としない。

【0012】

これらの電解液 8 の固有の耐電圧は、電気化学測定法などによって得られる電流電圧曲線から、電位窓として定義することができる。電位窓は、電流電圧曲線上の一定電流以下となる電圧領域の大きさのことである。また、電気化学測定法は、例えば、作用電極として p t 電極またはグラッシカーボン電極を用いた、サイクリックボルタンメトリーやリニアスイープボルタンメトリーなどである。また、電解液 8 の耐電圧は、従来の分子ふるい部を有しない電気二重層コンデンサを作製し、電圧印加時の容量減少や内部抵抗増加の速度が一定値以下となる電圧の上限として定義することもできる。電位窓は、酸化電位と還元電位との大きさを足し合わせた値であって、電位窓の内側の電圧範囲では、電解液の酸化還元反応は起こりにくい。そのため、電位窓のより大きな電解液 8 を用いた電気二重層コンデンサ 20 は、容量減少や内部抵抗増加の速度を抑制しながら、より高い電圧で使用する事ができる。

40

【0013】

たとえば、上記の方法で、電解液 8 の耐電圧の測定を試みる。使用した電解液 8 は、ア

50

ニオン 10 としてテトラフルオロボレート ( $\text{BF}_4^-$ ) を含む。また、カチオン 9 として、テトラエチルアンモニウム ( $\text{TEA}^+$ )、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ( $\text{EMI}^+$ )、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム ( $\text{TMI}^+$ )、5-アザ-1-アザニア-5-メチルパイシクロ [4, 3, 0] ノナン ( $\text{AMN}^+$ )、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム ( $\text{TMI L}^+$ ) のいずれか一つを含む 5 種類の電解液 8 である。また、作用電極にグラッシーカーボン、対向電極にプラチナ、参照電極に  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  を用いる。さらに、 $10\text{ mV}/\text{s}$  で電圧走査したサイクリックボルタンメトリーによって電流電圧曲線が得られる。得られた電流電圧曲線から、電流値が  $1\text{ mA}/\text{cm}^2$  となる電圧値によって決定した還元電位 ( $E_{\text{red}}$ ) と酸化電位 ( $E_{\text{ox}}$ ) と電位窓 ( $E_w$ ) とを表 1 に示す。また、これらの測定に用いた、カチオン 9 とアニオン 10 とを含む電解液 8 の化学構造の模式図を、図 7 に示す。

【0014】

【表 1】

サイクリックボルタンメトリーによる酸化還元電位測定値

(溶媒：プロピレンカーボネート)

| 化学種                 | 還元電位<br>$E_{\text{red}}$       | 酸化電位<br>$E_{\text{ox}}$ | 電位窓<br>$E_w$ |
|---------------------|--------------------------------|-------------------------|--------------|
|                     | /V vs. $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ |                         |              |
| $\text{TEABF}_4$    | 3. 4                           | 3. 4                    | 6. 8         |
| $\text{EMIBF}_4$    | 2. 6                           | 2. 2                    | 4. 8         |
| $\text{TMI BF}_4$   | 2. 6                           | 1. 8                    | 4. 4         |
| $\text{AMNBF}_4$    | 2. 5                           | 1. 7                    | 4. 2         |
| $\text{TMI L BF}_4$ | 2. 3                           | 1. 5                    | 3. 8         |

(GC,  $1\text{ mA cm}^{-2}$ ,  $10\text{ mV s}^{-1}$ )

【0015】

各電解液 8 は、いずれもアニオン 10 としてテトラフルオロボレートを含んでいるが、得られた酸化電位はアニオン 10 と組み合わせるカチオン 9 に依存していることがわかる。このことは、電解液 8 の酸化電位は、アニオン 10 のみによって決定されるのではなく、電解液中に存在するカチオン 9 とアニオン 10 との相互作用の影響を強く受けて決定されることを意味する。

【0016】

同様に、電解液 8 の還元電位は、カチオン 9 のみによって決定されるのではなく、電解液 8 中に存在するカチオン 9 とアニオン 10 との相互作用の影響を強く受けて決定されることが考えられる。

【0017】

以上のことから、ある種の電解液 8 において、カチオン 9 とアニオン 10 との相互作用を小さくすることができれば、酸化電位と還元電位的一方または両方を増大し、電位窓を拡大することができる可能性があると考えられる。また、ある特定の電解液 8 が、このような効果を持つか否かは、後述するシミュレーションによって判定することができる。

【0018】

シミュレーションには分子軌道計算を用いることができる。プログラムコードは、MO P A C 9 3 (Fujitsu Co., Ltd.) や G A U S S I A N 9 8 (Gaussian Inc.) などが利用可能である。以下、この手続きについて、図を用いて説明する。

【0019】

図4は、図3に示す素子2の部分モデル化したモデル図である。図4に示すように、集電体5、6間には電解液8が存在している。また、図4の状態は、集電体5、6間に電圧が印加されていない状態であるので、カチオン9とアニオン10とは分散された状態で溶解液8中に存在している。

#### 【0020】

図5は、集電体5、6間に電源11を接続した状態を示している。集電体5に電源11のマイナス極が接続され、集電体6に電源11のプラス極がそれぞれ接続されている。電源11が接続されると、活性炭7Aの表面には、カチオン9が活性炭7A表面のマイナス電荷によって引き付けられた状態となる。また、逆に、活性炭7Bの表面には、アニオン10が活性炭7B表面のプラス電荷によって引き付けられた状態となる。このことにより、電気二重層コンデンサ20にエネルギーが蓄積される。

10

#### 【0021】

カチオン9とマイナス電荷との間に、ある一定値 $V_R$ 以上の電位差が印加されると、活性炭7Aの表面から電子が電解液8へと移動する。また、アニオン10とプラス電荷との間に、ある一定値 $V_0$ 以上の電位差が印加されると、活性炭7Bの表面に電解液8から電子が移動する。電気二重層コンデンサ20における耐電圧は、この $V_R$ と $V_0$ とを加算した $V_W (=V_R + V_0)$ 、つまり、電位窓の大きさのことを意味する。

#### 【0022】

但し、従来の分子ふるい部を持たない電極を使用した場合には、電極表面にカチオン9とアニオン10とのいずれか一方だけでなく、両方が近づくことができる。このため、 $V_R$ および $V_0$ は、単純にカチオン9およびアニオン10だけでなく、カチオン9とアニオン10との相互作用の影響を受けて決められる。そこで、図6に示す手続きに基づくシミュレーションによって、電解液8の酸化電位と還元電位とが評価され、酸化電位と還元電位とが増大可能であるか否かが容易に判定される。以下、図6を用いて、その判定の手順を説明する。

20

#### 【0023】

まず、ステップS71において、電解液8が選択される。具体的には、電解液8は、図7に示すように、カチオン9とアニオン10と溶媒12とによって構成されているとする。また、図7は、カチオン9がテトラエチルアンモニウム、アニオン10がテトラフルオロボレート、溶媒12がプロピレンカーボネートである場合を想定して描かれている。しかし、図7は、溶解液8の一例であり、選択する電解液8によって、構成は異なる。

30

#### 【0024】

次に、ステップS72Aにおいて、カチオン9とアニオン10とが溶媒12中に溶解したモデルを想定する。ステップS72Aでは、カチオン9とアニオン10とは会合体14を形成していると仮定する。そして、会合体14は、1つのカチオン9と1つのアニオン10とからなる二量体を形成していると仮定する。カチオン9、アニオン10、会合体14などの溶質が溶媒12中に溶解したモデルは、一例として、溶媒12を分極性連続体として近似して、その連続体の内部に溶質を格納することによって想定することができる。しかし、溶質の溶解モデルは、これに限定されない。

#### 【0025】

次に、ステップS73Aにおいて、カチオン9とアニオン10とによって形成された会合体14が安定状態にあるときの、会合体14のエネルギーをシミュレーションにより算出する。算出したエネルギーを第1エネルギーと呼び、第1値と定義する。

40

#### 【0026】

ここで、算出されるエネルギーは、会合体に含まれる電子と原子核とが有するエネルギーの総和である。電子と原子核の有するエネルギーは、電子の運動エネルギー、電子と原子核の間のポテンシャルエネルギー、原子核の間のポテンシャルエネルギー、原子核のゼロ点振動エネルギーである。さらに、有限温度における原子核の熱振動エネルギーが加えられることもある。

#### 【0027】

50

次に、ステップ S 7 4 A において、ステップ S 7 3 A の状態から会合体 1 4 が還元されたとき、または会合体 1 4 が酸化されたときのエネルギーを、それぞれシミュレーションにより算出する。算出したエネルギーをそれぞれ第 2、第 3 エネルギーと呼び、第 2 値、第 3 値と定義する。

【0028】

ここで、会合体 1 4 が還元されたときとは、活性炭 7 A の表面近くに存在する会合体 1 4 に向かって、活性炭 7 A から電子が移動した状態を意味する。また、会合体 1 4 が酸化されたときとは、活性炭 7 B の表面近くに存在する会合体 1 4 から、活性炭 7 B に向かって電子が移動した状態を意味する。

【0029】

つまり、会合体 1 4 が還元または酸化されることによって、負極 1 5 または正極 1 6 に貯えられたマイナス及びプラスの電荷が、電解液 8 中に移動する。このことによって、電気二重層コンデンサ 2 0 に貯えられたエネルギーが失われる。また同時に、会合体 1 4 を形成しているカチオン 9 とアニオン 1 0 とはラジカルに近い状態となる。そして、カチオン 9 とアニオン 1 0 とは化学反応を起こしやすく、電解液 8 は破壊されやすい状態となる。

【0030】

次に、ステップ S 7 5 A において、第 1 値から第 2 値を減算して第 4 値を求めると共に、第 3 値から第 1 値を減算して第 5 値を求める。ここで、第 4 値は、集電体 5 側で会合体 1 4 が還元される際のエネルギーの利得を意味する。そして、第 5 値は、集電体 6 側で会合体 1 4 が酸化される際のエネルギーの損失を意味する。

【0031】

つまり、これらは、第 4 値が小さいほど、還元電位が大きくなる可能性があることを意味する。そして、第 5 値が大きいほど酸化電位が大きくなる可能性があることを意味する。さらに、第 5 値から第 4 値を減算して第 6 値とする。第 6 値が大きいほど、電位窓が大きくなる可能性があることを意味する。

【0032】

一方、ステップ S 7 2 B において、カチオン 9 またはアニオン 1 0 が溶媒 1 2 中に単独で溶解したモデルを想定する。ステップ S 7 2 B では、カチオン 9 またはアニオン 1 0 は会合体 1 4 を形成せずに、単独で存在していると仮定する。

【0033】

次に、ステップ S 7 3 B において、カチオン 9 が単独で安定状態にあるときのエネルギーをシミュレーションにより算出する。算出したエネルギーを第 1 C エネルギーと呼び、第 1 C 値と定義する。同様に、アニオン 1 0 が単独で安定状態にあるときのエネルギーをシミュレーションにより算出する。算出したエネルギーを第 1 A エネルギーと呼び、第 1 A 値と定義する。

【0034】

次に、ステップ S 7 4 B において、S 7 3 B の状態から、カチオン 9 が還元されたとき、およびアニオン 1 0 が酸化されたときの、それぞれのエネルギーを算出する。算出したエネルギーをそれぞれ第 2 C、第 3 A エネルギーと呼び、第 2 C 値、第 3 A 値と定義する。

【0035】

ここで、カチオン 9 が還元されたときとは、活性炭 7 A の表面近くに存在するカチオン 9 に向かって、活性炭 7 A から電子が移動した状態を意味する。また、アニオン 1 0 が酸化されたときとは、活性炭 7 B の表面近くに存在するアニオン 1 0 から活性炭 7 B に向かって電子が移動した状態を意味する。

【0036】

つまり、カチオン 9 が還元され、または、アニオン 1 0 が酸化されることによって、負極 1 5 または正極 1 6 に貯えられた、マイナス及びプラスの電荷が電解液 8 中に移動する。このことによって、電気二重層コンデンサ 2 0 に貯えられたエネルギーが放出される。

10

20

30

40

50

また同時に、カチオン 9 とアニオン 10 とはそれぞれラジカルとなる。そして、カチオン 9 とアニオン 10 とは化学反応を起こしやすく、電解液 8 は破壊されやすい状態となる。

【0037】

次に、ステップ S 7 5 B において、第 1 C 値から第 2 C 値を減算して第 4 C 値を求めると共に、第 3 A 値から第 1 A 値を減算して第 5 A 値を求める。第 4 C 値は、集電体 5 側でカチオン 9 が還元される際のエネルギーの利得を意味する。そして、第 5 A 値は、集電体 6 側でアニオン 10 が酸化される際のエネルギーの損失を意味する。

【0038】

つまり、第 4 C 値が小さいほど還元電位が大きくなる可能性があり、第 5 A 値が大きいほど酸化電位が大きくなる可能性がある。

10

【0039】

更に、ステップ S 7 6 において、第 5 値と第 5 A 値が比較される。比較した結果、第 5 A 値の方が大きければ、アニオン 10 はカチオン 9 と会合体 14 を形成せず、イオン間の相互作用を小さくした方が、酸化電位が増大すると判定する。そして、イオン間の相互作用を小さく方法として、正極 16 側に第 1 の分子ふるい部を形成する。また、第 4 値と第 4 C 値が比較される。比較した結果、第 4 値の方が大きければ、カチオン 9 はアニオン 10 と会合体 14 を形成せず、イオン間の相互作用を小さくした方が、還元電位が増大すると判定する。イオン間の相互作用を小さくする方法として、負極 15 側に第 2 の分子ふるい部を形成する。

【0040】

20

以下、表 1 に示した 5 種類の電解液について、具体的にこの手続きの適用を試みる。

【0041】

図 6 の手続きにおいて、HF/3-21+G (Hartree-Fock 法、3-21+G 基底関数)、IPCM (Isodensity Polarizable Continuum Model: J. B. Foresman et al., Phys. Chem. 100, 16098 (1996).) を適用して第 5 値と第 4 値を求める。得られた第 5 値から第 4 値を減算して第 6 値を求める。この第 6 値を電位窓の予測計算値とし、表 1 に示したサイクリックボルタンメトリーによる電位窓の実測値  $E_w$  と比較した結果を図 9 に示す。

【0042】

図 9 によると、計算値と実測値は良好な相関関係を持っている。このことから、還元電位および酸化電位と電位窓が、カチオン 9 とアニオン 10 との相互作用の影響を受けて決まっていることがわかる。さらに、図 6 の手続きによる還元電位および酸化電位と電位窓の予測が正確であることが分かる。

30

【0043】

また、第 5 値と第 5 A 値を比較した結果を表 2 に示す。

【0044】

【表 2】

第5値と第5A値の比較

| 化学種                | 第5値   | 第5A値  |
|--------------------|-------|-------|
|                    | / eV  |       |
| $\text{BF}_4^-$    |       | 8.133 |
| $\text{TEABF}_4$   | 8.221 |       |
| $\text{EMIBF}_4$   | 6.173 |       |
| $\text{TMBF}_4$    | 6.085 |       |
| $\text{AMNBF}_4$   | 5.910 |       |
| $\text{TMI LBF}_4$ | 5.721 |       |

(HF/3-21+G, IPCM,  $\epsilon_r=69.0$ )

## 【0045】

表2によると、カチオン9としてテトラエチルアンモニウム ( $\text{TEA}^+$ ) を含む電解液8以外は、第5A値が第5値よりも大きい。このことから、アニオン10はカチオン9と会合体14を形成せず、イオン間の相互作用を小さくすることによって酸化電位が大きくなると判定できる。このとき、第5A値と第5値の差の約2V程度、酸化電位が増大される可能性がある。

## 【0046】

そこで、カチオン9として、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ( $\text{EMI}^+$ )、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム ( $\text{TMI}^+$ )、5-アザ-1-アザニアー5-メチルバイシクロ[4, 3, 0]ノナン ( $\text{AMN}^+$ )、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム ( $\text{TMI L}^+$ )を含む電解液8を用いる場合、電気二重層コンデンサ20の正極16に分子ふるい機能を有する第1の分子ふるい部を設ける。このことにより、正極16表面にテトラフルオロボレート ( $\text{BF}_4^-$ ) のみが吸着し、カチオン10が吸着できなくなる。その結果、アニオン10はカチオン9と会合体14を形成することがなくなり、酸化電位が増大する。

## 【0047】

例えば、図10に示すように、正極16に用いる活性炭7Bに設けられた細孔19Bの平均細孔半径 ( $R_{xb}$ ) が、アニオン10のイオン半径 ( $R_a$ ) よりも大きく、カチオン9のイオン半径 ( $R_c$ ) よりも小さいものを選択するとよい ( $R_a < R_{xb} < R_c$ )。すると、アニオン10のみが細孔19B内に侵入して、活性炭7Bのポーラスな表面に吸着する。カチオン9は、細孔19Bを通過できないため、活性炭7Bのポーラスな表面に吸着しない。つまり、活性炭7Bの細孔19Bが、カチオン9が正極16表面に付着するのを抑制する第1の分子ふるい部として働き、分子ふるい機能を有して作用する。

## 【0048】

また、第4値と第4C値とを比較して、第4値が大きい場合、カチオン9はアニオン10と会合体14を形成せず、イオン間の相互作用を小さくすることによって還元電位が大きくなると判定できる。このとき、第4値と第4C値の電位差の分、還元電位が増大される可能性がある。そして、電気二重層コンデンサ20の負極15に分子ふるい機能を有する第2の分子ふるい部を設ける。このことにより、負極15表面にカチオン9のみが吸着し、アニオン10が吸着できなくなる。その結果、カチオン9はアニオン10と会合体14を形成することがなくなり、還元電位が増大する。

## 【0049】

例えば、図11に示すように、負極15に用いる活性炭7Aに設けられた細孔19Aの

10

20

30

40

50

平均細孔半径 ( $R_{xa}$ ) が、カチオン 9 のイオン半径 ( $R_c$ ) よりも大きく、アニオン 10 のイオン半径 ( $R_a$ ) よりも小さいものを選択するとよい ( $R_c < R_{xa} < R_a$ )。すると、カチオン 9 のみが細孔 19 A 内に侵入して、活性炭 7 A のポーラスな表面に吸着する。アニオン 10 は、細孔 19 A を通過できないため、活性炭 7 A のポーラスな表面に吸着しない。つまり、活性炭 7 A の細孔 19 A が、アニオン 10 が負極 15 表面に付着するのを抑制する第 2 の分子ふるい部として働き、分子ふるい機能を有して作用する。

#### 【0050】

また、Hartree-Fock 法の  $3-21+G$  基底関数によって求めた等電子密度面 ( $0.001 \text{ a.u.}$ ) を用いてイオンの広がり を定義し、その結果、得られたイオン体積と等しい体積を持つ球体の半径によってイオン半径を定義 することができる。

10

#### 【0053】

また、分子ふるい機能を実現するためには、分子ふるい部が、負極 15 または正極 16 の表面を被覆する被膜 21 A、21 B に形成されてもよい。図 12 は、第 1 の分子ふるい部が正極 16 の表面を被覆する被膜 21 B に形成された場合を示す模式図である。また、図 13 は、第 2 の分子ふるい部が負極 15 の表面を被覆する被膜 21 A に形成された場合を示す模式図である。

#### 【0054】

図 12 に示すように、被膜 21 B の被膜細孔 23 B (以下、細孔 23 B と呼ぶ) の平均細孔半径 ( $R_{yb}$ ) が、アニオン 10 のイオン半径 ( $R_a$ ) よりも大きく、カチオン 9 のイオン半径 ( $R_c$ ) よりも小さいものを選択するとよい ( $R_a < R_{yb} < R_c$ )。このことにより、アニオン 10 のみが正極 16 である活性炭 7 B の表面に吸着できる。つまり、カチオン 9 は、細孔 23 B を通過できないため、活性炭 7 B のポーラスな表面に吸着しない。細孔 23 B は、カチオン 9 が正極 16 表面に付着するのを抑制する第 1 の分子ふるい部として働き、分子ふるい機能を有して作用する。

20

#### 【0056】

また、図 13 に示すように、被膜 21 A の被膜細孔 23 A (以下、細孔 23 A と呼ぶ) の平均細孔半径 ( $R_{ya}$ ) が、カチオン 9 のイオン半径 ( $R_c$ ) よりも大きく、アニオン 10 のイオン半径 ( $R_a$ ) よりも小さいものを選択するとよい ( $R_c < R_{ya} < R_a$ )。すると、アニオン 10 のみが細孔 23 A 内に侵入して、活性炭 7 A のポーラスな表面に吸着する。アニオン 10 は、細孔 23 A を通過できないため、活性炭 7 A のポーラスな表面に吸着しない。つまり、細孔 23 A が、アニオン 10 が負極 15 表面に付着するのを抑制する第 2 の分子ふるい部として働き、分子ふるい機能を有して作用する。

30

#### 【0057】

被膜 21 A、21 B の材質は、例えば、高分子、セラミックスなどが選択可能である。しかし、これらに限定されない。被膜 21 A、21 B は、電解液 8 中で被膜 21 A、21 B が溶解し、消滅したり、負極 15、正極 16 や電解液 8 の特性変化をもたらしたりしなければよい。つまり、被膜 21 A、21 B は、分子ふるい機能を発現すること、かつ溶解するなどして、特性変化をもたらすことがなければ、あらゆるものを適用できる。

#### 【0058】

また、電子密度が  $0.001 \text{ a.u.}$  以下である領域の容積と同じ容積を持つ球体の半径として、カチオン 9 の半径 ( $R_c$ ) とアニオン 10 の半径 ( $R_a$ ) とを求める工程を、図 6 に示した手続きの前後に組み合わせてもよい。このことによって、第 1 または第 2 の分子ふるい部を実現するための細孔 19 A、19 B、23 A、23 B の平均細孔半径を容易に定義できる。その場合、負極 15 または正極 16 に活性炭 7 A、7 B を形成する工程が図 6 に示した手続きに組み合わされることによって、分子ふるい部を有する電気二重層コンデンサ 20 が実現される。また、負極 15 または正極 16 の表面を被覆する被膜 21 A、21 B を形成する工程を図 6 に示した手続きに組み合わされることによっても、分子ふるい部を有する電気二重層コンデンサ 20 が実現される。

40

#### 【0060】

ここで示したように、ある特定の電解液 8 が、正極 15 または負極 15 などの電極に分

50

子ふるい機能を持たせることで、酸化電位と還元電位との一方または両方を増大することができる。さらに、酸化電位または還元電位の増大をすることができるか否かの判定には、シミュレーションを利用することが非常に有効である。なぜならば、従来のような、分子ふるい機能を持たせた電気二重層コンデンサ 20 を実際に試作し、試行錯誤の実験を繰り返すことによって効果を確認するには、多大な労力と長時間が必要である。その結果、電気二重層コンデンサ 20 の製造は非現実的である。

#### 【0061】

なお、図 6 に示した手続きは、カチオン 9 とアニオン 10 とが相互作用する系を、図 7 に示すカチオン 9 とアニオン 10 との二量体として想定した。しかし、会合体は、二量体に限定されない。例えば、二量体に代えて、1つのカチオン 9 と 2つのアニオン 10 とからなる三量体や、2つのカチオン 9 と 1つのアニオン 10 とからなる三量体などを想定しても良い。さらに、その他にも可能性のある、あらゆる会合体を想定しても良い。

#### 【0062】

そして、想定した会合体に対する第 4 値と第 5 値とを求め、単独のアニオン 10 に対する第 5 A 値と単独のカチオン 9 に対する第 4 C 値を求める。得られた第 5 値と第 5 A 値とを比較した結果、第 5 A 値の方が大きければ、アニオン 10 はカチオン 9 と会合体 14 を形成しない。そして、イオン間の相互作用を小さくした方が、酸化電位が増大すると判定する。また、得られた第 4 値と第 4 C 値を比較した結果、第 4 値の方が大きければ、カチオン 9 はアニオン 10 と会合体 14 を形成しない。そして、イオン間の相互作用を小さくした方が、還元電位が増大すると判定すれば良い。イオン間の相互作用を小さくする方法として、第 1 または第 2 の分子ふるい部を設ければよい。

#### 【0063】

以上のように、電気二重層コンデンサ 20 に含まれる電解液 8 に対して、イオン間の相互作用を小さくすることによって、酸化電位と還元電位の両方または一方を増大させて電位窓を拡大する。つまり、電解液 8 に含まれるカチオン 9 の正極 16 表面への吸着を第 1 の分子ふるい部が抑制する。また、電解液 8 に含まれるアニオン 10 の負極 15 表面への吸着を第 2 の分子ふるい部が抑制する。第 1 と第 2 の分子ふるい部の、一方または両方の分子ふるい機能を設け、電極表面付近においてアニオン 10 とカチオン 9 とを分離する。このことにより、高耐電圧、長寿命な電気二重層コンデンサ 20 が提供される。

#### 【0064】

また、酸化電位と還元電位との一方または両方を増大することができるか否かの判定が、シミュレーションを利用して行われる。このことにより、従来のように、実験による無数の試行錯誤が繰り返されることなく、高耐電圧の電気二重層コンデンサ 20 の製造が効率的に行われる。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0065】

本発明にかかる電気二重層コンデンサとその製造方法は、電解液の開発期間を短縮するとともに、耐電圧特性を有効に活用した、高性能な電気二重層コンデンサが得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0066】

【図 1】本発明の実施の形態に係る電気二重層コンデンサの断面図

【図 2】本発明の実施の形態に係る電気二重層コンデンサの要部の斜視図

【図 3】本発明の実施の形態に係る電気二重層コンデンサの要部の拡大断面図

【図 4】本発明の実施の形態に係る電気二重層コンデンサの要部をモデル化したモデル図

【図 5】本発明の実施の形態に係る電気二重層コンデンサの要部をモデル化したモデル図

【図 6】本発明の実施の形態に係る電気二重層コンデンサの製造方法を示すフローチャート

【図 7】本発明の実施の形態に係る電気二重層コンデンサに用いられる電解液の模式図

【図 8】本発明の実施の形態に係る電気二重層コンデンサに用いられる電解液の化学構造式図

10

20

30

40

50

【図 9】本発明の実施の形態に係る電気二重層コンデンサに用いられる電解液の電位窓の値を示す特性図

【図 10】本発明の実施の形態に係る電気二重層コンデンサの模式図

【図 11】本発明の実施の形態に係る電気二重層コンデンサの模式図

【図 12】本発明の実施の形態に係る電気二重層コンデンサの模式図

【図 13】本発明の実施の形態に係る電気二重層コンデンサの模式図

【符号の説明】

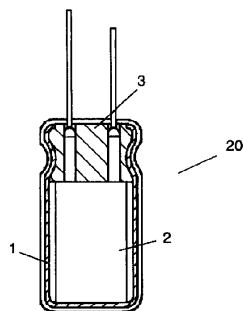
【0067】

- 1 ケース
- 2 素子
- 3 封止ゴム
- 4 セパレータ
- 5, 6 集電体
- 7A, 7B 活性炭
- 8 電解液
- 9 カチオン
- 10 アニオン
- 12 溶媒
- 14 会合体
- 15 負極
- 16 正極
- 19A, 19B 活性炭細孔
- 21A, 21B 被膜
- 23A, 23B 被膜細孔

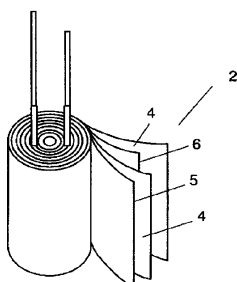
10

20

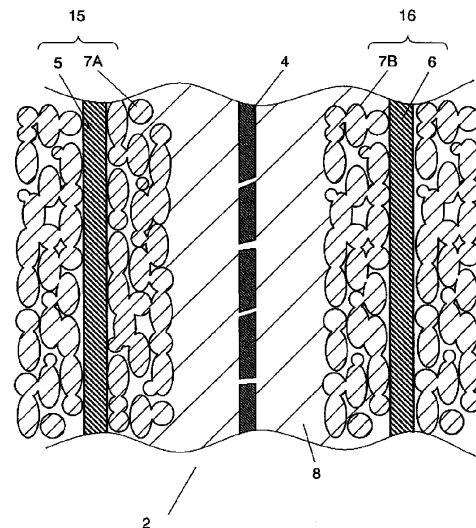
【図 1】



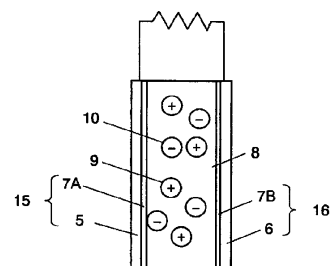
【図 2】



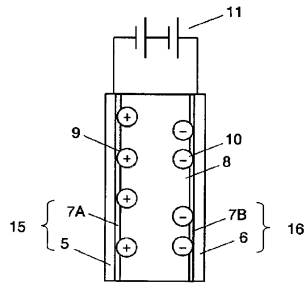
【図 3】



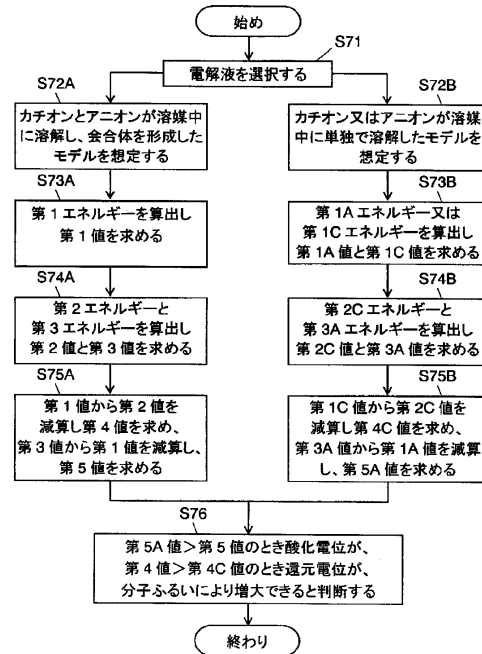
【図 4】



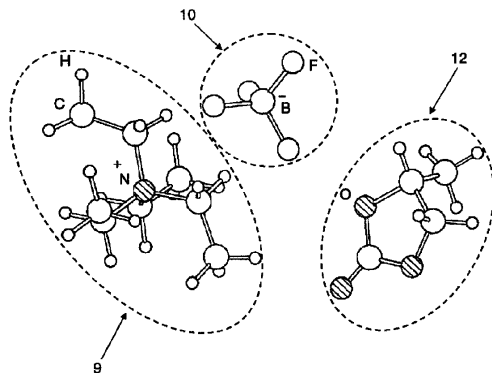
【図 5】



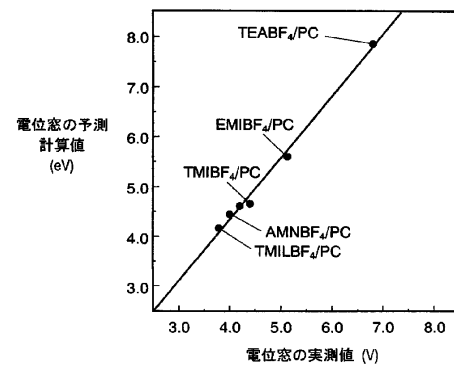
【図 6】



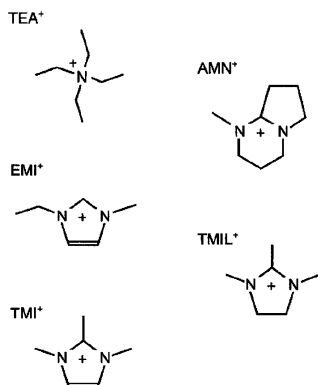
【図 7】



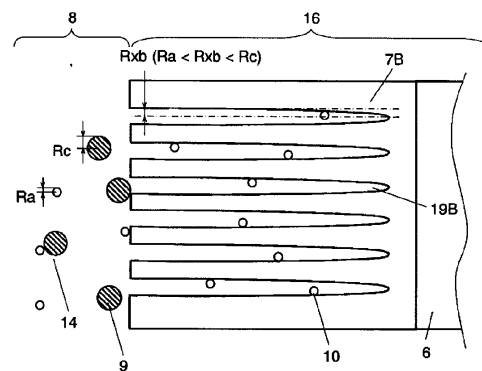
【図 9】



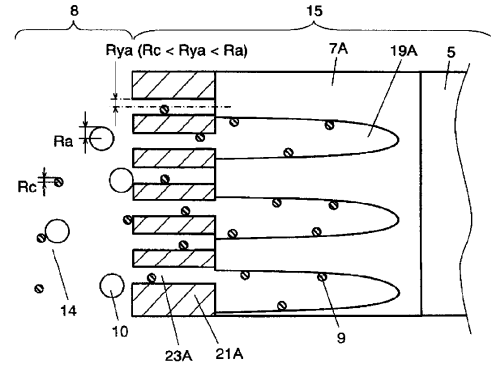
【図 8】



【図 10】



【図 13】



---

フロントページの続き

合議体

審判長 齋藤 恭一

審判官 小川 将之

審判官 西脇 博志

- (56)参考文献 特開平 1 1－6 7 6 0 8 (J P, A)  
特開 2 0 0 0－2 9 4 4 5 9 (J P, A)  
特開 2 0 0 4－4 3 4 0 7 (J P, A)  
特開 2 0 0 4－7 1 8 1 4 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

H01G 9/155

H01G 9/02

H01G 9/016

H01G 9/025

H01G 9/038

H01G 9/058