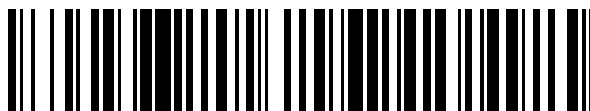


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 223**

51 Int. Cl.:

H01G 11/44 (2013.01)

H01G 11/34 (2013.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01G 11/38 (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.10.2004** **PCT/JP2004/015366**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.04.2005** **WO05038836**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2004** **E 04792535 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018** **EP 1675141**

54 Título: **Método para producir carbón activado para electrodo**

30 Prioridad:

17.10.2003 JP 2003358045

23.10.2003 JP 2003363387

23.10.2003 JP 2003363635

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.04.2018

73 Titular/es:

POWER CARBON TECHNOLOGY CO., LTD.
(100.0%)

161-43, 4 Gongdan-Ro
Gumi-si, Gyeongsangbuk-do 39422, KR

72 Inventor/es:

KITAJIMA, EIJI;
NAKANO, YUICHI;
TAKESHITA, KIWAMU;
IKAI, KEIZO;
MARUYAMA, T.;
ONO, HIDEKI y
MIZUTA, HARUYOSHI

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 664 223 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para producir carbón activado para electrodo

5 Campo técnico

La presente invención se relaciona con un condensador eléctrico de doble capa y con carbón activado usado en un electrodo del condensador eléctrico de doble capa.

10 Técnica de base

Un condensador eléctrico de doble capa recibe atención como un dispositivo eléctrico con capacidad de almacenamiento de potencia capaz de cargar y descargar fácilmente potencia comparativamente alta.

15 Como un electrodo de un condensador eléctrico de doble capa, se usa un electrodo de carbono hecho principalmente de un material de carbono, y el carbón activado es conocido como el material de carbono. En el electrodo que contiene el carbón activado como un componente principal, se usa carbón activado con un área superficial específica grande, porque la carga eléctrica acumulada en una capa eléctrica doble formada en la superficie del carbón activado contribuye a la capacitancia del condensador eléctrico de doble capa.

20 El carbón activado es producido mediante la activación de un material de carbono hecho de una planta tal como aserrín y concha de coco, un material de carbono hecho de brea o coque derivados de carbón o aceite, o un material de carbono hecho de un polímero sintético tal como una resina de fenol.

25 Como un método de activación, se conocen métodos tales como un método de activación con vapor para calentamiento de un material de carbono desde 500 a 1,000°C en un gas oxidante que contiene dióxido de carbono o vapor, y un método de activación alcalina de mezcla de un material bruto de carbono con un hidróxido de metal alcalino y tratamiento de la mezcla en caliente.

30 En estos días, cuando se espera que un condensador eléctrico de doble capa se torne más ampliamente difundido, se ha deseado una mayor mejora en su desempeño.

Una característica importante de un condensador eléctrico de doble capa es, por ejemplo, elevada densidad de energía. Para obtener la elevada densidad de energía, es necesario que el carbón activado de un material de electrodo tenga alta capacitancia. Como tal carbón activado, se reporta carbón activado formado mediante la activación (activación alcalina) un material de carbono hecho de brea o coque derivado de carbón y aceite, o un material de carbono hecho de un polímero sintético tal como una resina de fenol, con un hidróxido de metal alcalino (documento 1 no patente: "Large Capacitance Capacitor Technology and Materials II" compilado bajo la supervisión de Atsushi Nishino y Katsuhiko Naoi, página 76).

40 Una característica importante de un condensador eléctrico de doble capa incluye también baja resistencia interna. Se prefiere que el condensador eléctrico de doble capa tenga una resistencia interna más baja. También se espera que el condensador eléctrico de doble capa que usa carbón activado producido mediante un método de activación alcalina para un material de electrodo, tenga su resistencia interna reducida.

45 Además, una característica importante de un condensador eléctrico de doble capa incluye también la durabilidad. En cuanto a la durabilidad, el documento 1 de patente (patente japonesa de acceso público No. 2003-243265) divulga un condensador eléctrico de doble capa que está orientado a reducir una cantidad de un gas generado en un elemento condensador cuando es energizado, y suministra un condensador eléctrico de doble capa que muestra confiabilidad superior por un largo periodo. Es un condensador eléctrico de doble capa formada en la superficie de contacto entre una solución electrolítica y un electrodo polarizable en forma de lámina, en el cual se integran una capa de electrodo polarizable que contiene polvo de carbón activado, un material en polvo de conduce la electricidad y un aglutinante, con una lámina colectora hecha de una lámina metálica, en la que la cantidad de grupos funcionales superficiales de un grupo carboxilo, un grupo quinona, un grupo hidroxilo y un grupo lactona, que existen sobre la superficie del polvo de carbón activado, es controlada a 1,000 $\mu\text{mol/g}$ o menos.

Adicionalmente, el documento 2 de patente (patente japonesa de acceso público No. 2001-284188) describe que un condensador tiende a bajar su durabilidad, cuando contiene mucho metal alcalino dejado dentro del electrodo de carbón activado. El carbón activado producido mediante activación alcalina, contiene normalmente mucho metal alcalino dejado allí, de modo que con objeto de retirar el metal, el carbón activado es lavado con agua o ácido clorhídrico.

[Documento 1 de patente]: patente japonesa de acceso público No. 2003-243265

[Documento 2 de patente]: patente japonesa de acceso público No. 2001-284188

65 [Documento 3 de patente]: US 2002/096661 divulga un proceso para producir un material de carbono para un electrodo de condensador eléctrico de doble capa, que comprende: 1) un paso de activación de un carbono que

puede ser transformado en grafito o una fuente de carbono que puede ser transformado en grafito, para llevar su volumen de poro para que sea de 0.6 a 1.5 cm³/g; y 2) un paso para impartir fuerza mecánica de impacto al carbono que puede ser transformado en grafito o la fuente de carbono que puede ser transformado en grafito activado en el paso 1), del que se pretende reduzca el volumen de poro hasta un máximo de 75% de aquel de antes de impartir la fuerza mecánica de impacto.

[Documento 1 no patente]: "Large Capacitance Capacitor Technology and Materials II" compilado bajo la supervisión de Atsushi Nishino y Katsuhiko Naoi, página 76.

Divulgación de la invención

Problemas que deben ser resueltos por la invención

Como se describió anteriormente, el carbón activado que es activado mediante hidróxido de metal alcalino tiene como ventaja suministrar mayor capacitancia que el carbón activado que ha sido activado mediante vapor. Sin embargo, en un condensador eléctrico de doble capa, adicionalmente a la capacitancia son importantes también características tales como la resistencia interna y la durabilidad, y se requiere que el condensador eléctrico de doble capa mejore también estas características.

La presente invención suministra un método para producir carbón activado para un electrodo de condensador eléctrico de doble capa, caracterizado porque el método comprende: un paso de activación para obtener un carbón activado mediante la mezcla de un material bruto de carbono para carbón activado con un hidróxido de metal alcalino, y calentamiento de la mezcla en una atmósfera de gas inerte; un paso de desactivación y retiro para desactivar y retirar el metal alcalino presente en el carbón activado;

un paso de tratamiento con calor para calentar el carbón activado pasado a través del paso de desactivación y retiro, en una atmósfera de gas inerte, a una temperatura superior a 400°C pero no mayor a la temperatura de calentamiento en el paso de activación o inferior a 750°C; y

un paso de lavado con agua para lavar con agua el carbón activado pasado a través del paso de tratamiento con calor

en el que se ajusta la temperatura de calentamiento en el paso de activación a una temperatura mayor a 600°C e inferior a 800°C.

En el paso de desactivación y retiro, es preferible desactivar el metal alcalino mediante reacción de metal alcalino con dióxido de carbono gaseoso a 200°C o más, y/o mediante lavado con agua del carbón activado.

Es preferible que el hidróxido de metal alcalino sea hidróxido de potasio.

Es preferible que el material bruto de carbono para carbón activado sea carbono que puede ser transformado en grafito.

Es preferible que el carbono que puede ser transformado en grafito, sea coque de petróleo.

En el paso de activación, se prefiere ajustar la temperatura de calentamiento a más de 600°C y menos de 800°C.

Ventajas de la invención

La presente divulgación suministra un condensador eléctrico de doble capa con desempeño mejorado, y más específicamente suministra un condensador eléctrico de doble capa, superior en resistencia interna y durabilidad, en adición a la capacitancia.

Adicionalmente, la presente invención suministra carbón activado para un electrodo de condensador eléctrico de doble capa, capaz de obtener el condensador eléctrico de doble capa que es excelente como se describió anteriormente, y un método de producción para ello.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista esquemática que ilustra una estructura de un condensador eléctrico de doble capa preparada en un ejemplo; y

la figura 2 es una tabla que muestra la impedancia de los condensadores eléctricos de doble capa en los ejemplos 1-1 y 1-2 y ejemplos de comparación 1-1 y 1-2, en una gráfica sobre un plano complejo.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

En el método para producir el carbón activado para un electrodo de condensador eléctrico de doble capa de acuerdo con la presente invención, un paso de activación para la obtención de un carbón activado mediante la mezcla de un material bruto de carbono para carbón activado con un hidróxido de metal alcalino, y calentamiento de la mezcla en una atmósfera de gas inerte; un paso de desactivación y retiro para desactivar y retirar el metal alcalino contenido en

el carbón activado; y un paso de tratamiento con calor para calentar el carbón activado pasado a través del paso de desactivación y retiro, a una temperatura mayor a 400°C y no mayor a la temperatura de calentamiento en el paso de activación descrito anteriormente, en una atmósfera de gas inerte.

5 [Característica de impedancia]

Uso del carbón activado para un electrodo de condensador eléctrico de doble capa obtenido mediante este método, cuando se forma un condensador eléctrico de doble capa que incluye un par de electrodos preparados mediante impregnación de un electrodo circular que tiene un diámetro de 16 mm y un espesor de 0.5 mm y que consiste en 80 % en masa de carbón activado, 10 % en masa de negro Ketjen y 10 % en masa de politetrafluoroetileno con una solución electrolítica que es carbonato de propileno que contiene 1 mol/L de tetrafluoroborato de trietilmetilamonio, y que también incluye un separador hecho de celulosa con un grosor de 50 µm dispuesto entre los dos electrodos; se mide a 20 °C la impedancia de corriente alterna del condensador eléctrico de doble capa, con una amplitud de 10 mV centrada en 0 V y con cambio de la frecuencia desde 0.1 Hz a 1 MHz; y realización de gráfica de la impedancia en un plano complejo, el valor absoluto ($-Z_{im}$) de una parte imaginaria negativa aumenta de modo monótono a medida que el valor de una parte real (Z_{Re}) aumenta, y la impedancia no tiene punto local máximo ni punto local mínimo.

Mediante el uso de tal carbón activado para un material de electrodo, es posible obtener un condensador eléctrico de doble capa que muestra tal característica de impedancia que cuando se mide a 20 °C la impedancia de corriente alterna del condensador eléctrico de doble capa, con una amplitud ajustada a 10 mV centrada a 0 V y cambiando la frecuencia desde 0.1 Hz a 1 MHz, y se realiza una gráfica de la impedancia sobre un plano complejo, el valor absoluto ($-Z_{im}$) de una parte negativa imaginaria aumenta de manera monótona a medida que el valor de una parte real (Z_{Re}) aumenta, y la impedancia no tiene punto local máximo ni punto local mínimo. El condensador eléctrico de doble capa que tiene tal característica de impedancia es superior en resistencia interna. Se considera que en el condensador eléctrico de doble capa que tiene tal característica de impedancia, los iones se difunden fácilmente dentro de los poros del carbón activado incluido en el electrodo, y por ello decrece la resistencia interna del condensador eléctrico de doble capa.

De acuerdo con ello, es posible incrementar la capacitancia de un condensador eléctrico de doble capa mediante el uso de carbón activado producido mediante un método de activación alcalina como un material de electrodo, y es posible reducir la resistencia interna de un condensador eléctrico de doble capa mientras se mantiene la alta capacitancia, especificando la característica de impedancia del condensador eléctrico de doble capa a la descrita anteriormente.

Por ejemplo, en "Electrochemical Measuring Method" escrito por Akira Fujishima, et al. y publicado por Gihodo Shuppan Co., Ltd., en "Basic Electrochemistry" escrito por Toshiyuki Osakai, et al. y publicado por Kagaku-dojin Publishing Company, INC, o similares, se describe un método para la medición de impedancia de corriente alterna

40 [Grupos funcionales superficiales]

Puede obtenerse carbón activado para el electrodo de condensador eléctrico de doble capa, en el que una cantidad de grupos funcionales superficiales es mayor a 0.2 mmol/g y menor a 2 mmol/g, y una cantidad de grupos carboxilo superficiales es inferior a 0.1 mmol/g, mediante el ajuste de la temperatura de calentamiento en el paso del tratamiento térmico a más de 400°C y no mayor que la temperatura de calentamiento en el paso de activación descrito anteriormente en el método descrito anteriormente para producir carbón activado para el electrodo de condensador eléctrico de doble capa.

Existió un caso en el que un condensador eléctrico convencional de doble capa generó gas allí cuando fue energizado y el gas aumentó la presión dentro del condensador eléctrico de doble capa, para deformar la estructura. Como un resultado de un estudio realizado, se encontró que un condensador eléctrico de doble capa que había usado carbón activado derivado de coque de petróleo para carbón activado en un electrodo de carbono, genera una mayor cantidad del gas cuando es energizado, en comparación con aquel que había usado, por ejemplo, carbón activado derivado de una resina de fenol. En particular, en tal caso, se demanda una tecnología capaz de inhibir más la generación de gas. Se ha hallado también que no sólo la cantidad de grupos funcionales superficiales existentes sobre la superficie del carbón activado, sino también la cantidad de grupos carboxilo entre los grupos funcionales superficiales, afecta de manera importante la generación de gas durante la energización, y se halló también que el carbón activado que tiene elevada cristalinidad y una elevada área superficial, genera una gran cantidad del gas durante la energización, y existe una correlación positiva entre un producto de un área pico de cara (002) en un cristal contenido en el carbón activado y un área superficial específica del carbón activado y la cantidad del gas generado.

Mediante el uso del carbón activado para un electrodo de condensador eléctrico de doble capa, que tiene una cantidad de un grupo funcional superficial y una cantidad de un grupo carboxilo superficial en los intervalos descritos anteriormente, como un material de electrodo, se inhibe de manera excelente la generación de gas debida a la energización, y en consecuencia, puede obtenerse un condensador eléctrico de doble capa que tiene durabilidad

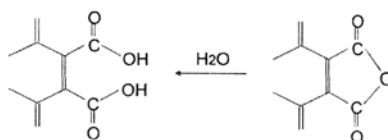
mejorada. Mediante el empleo de este carbón activado, incluso cuando como una materia prima usa carbón que puede ser transformado en grafito, tal como coque de petróleo, se inhibe la generación de gas.

En general, se ha investigado una estructura de un grupo funcional existente sobre la superficie de un material de carbono, principalmente con una técnica de la química orgánica y se asume que es la estructura mostrada en las fórmulas químicas (a) a (d), que serán mostradas posteriormente. (Véase por ejemplo, "Introduction to carbon Materials [edición revisada]" editado por The Carbon Society of Japan, página 187).

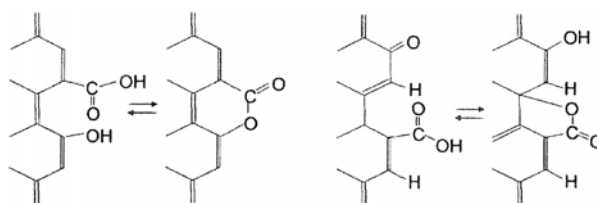
De acuerdo con un estudio realizado, es necesario sólo cuantificar cantidades de los grupos funcionales superficiales que muestran acidez (excepto grupos carbonilo o quinona) entre estos grupos funcionales superficiales.

Como un método para determinar la cantidad de los grupos funcionales superficiales, es posible cuantificar la cantidad de los grupos funcionales superficiales que muestran acidez, neutralizando con diferentes álcalis los grupos funcionales superficiales. Como propuso Boehm, H.P. en [Boehm, H.P.: Adv. en Catalysis., 16, 198 (1996)], la cantidad de grupos carboxilo que muestran la acidez más fuerte puede ser cuantificada con el uso de NaHCO_3 ; los grupos carboxilo y un grupo carboxilo lactónico que muestra débil acidez, con el uso de Na_2CO_3 ; y el grupo carboxilo, el grupo carboxilo lactónico y un grupo hidroxilo fenólico con el uso de NaOH . A partir de estos valores, puede calcularse cada cantidad del grupo carboxilo, el grupo carboxilo lactónico y el grupo hidroxilo fenólico.

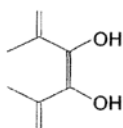
Un grupo carboxilo superficial se refiere a un grupo carboxilo que existe en la superficie (incluyendo una superficie de poro) de carbón activado, y existe en una forma como se describe en la fórmula química (a). Un grupo carboxilo descrito en la presente invención no incluye un grupo carboxilo lactónico como se muestra en la fórmula química (b). Adicionalmente, la fórmula química (c) muestra la forma de un grupo hidroxilo fenólico.



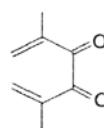
(a) grupo carboxilo (y grupo carboxilo anhídrido)



(b) grupo carboxilo lactónico (y grupo lactona)



(c) grupo hidroxilo fenólico



(d) grupo carbonilo o grupo quinona

Es deseable que la cantidad de un grupo funcional superficial sea idealmente 0 mmol/g, pero inevitablemente el carbón activado contiene el grupo funcional superficial en una porción extrema de un esqueleto de carbono, y el carbón activado con un área superficial grande tiene la cantidad de los grupos funcionales superficiales usualmente mayor a 0.2 mmol/g. Así, este intervalo es preferible desde el punto de vista de la facilidad de producción. En el caso en que la cantidad de grupos funcionales superficiales sea inferior a 2 mmol/g, y la cantidad de grupos carboxilo superficiales esté en una cantidad específica, la generación de gas puede ser inhibida de manera excelente.

En el caso en que la cantidad de grupos carboxilo superficiales sea inferior a 0.1 mmol/g (incluyendo 0 mmol/g lo cual significa que el grupo carboxilo no requiere existir en la superficie), preferiblemente inferior a 0.05 mmol/g, y la cantidad de grupos funcionales superficiales esté en una cantidad específica, la generación de gas durante la energización puede ser inhibida de manera excelente.

En tal carbón activado, cuando el carbón activado contiene carbono microcristalino que tiene una estructura cristalina laminar similar al grafito, y muestra relaciones de las ecuaciones (I) y (II) siguientes, donde una [intensidad/g] es definida como un área de pico de una cara (002) de la cristallita por masa unitaria de carbón activado, la cual es determinada mediante un método de difracción de rayos X, y S [m^2/g] es definido como un área superficial específica, determinada mediante un método de adsorción de nitrógeno gaseoso, un condensador

eléctrico de doble capa que emplea el carbón activado muestra una menor cantidad de gas generado debido a la energización.

$$A \times S < 4.0 \times 10^{10} \text{ [intensidad/g). (m}^2\text{/g)]} \quad \dots \text{ (I)}$$

$$1300 \text{ [m}^2\text{/g]} < S < 2400 \text{ [m}^2\text{/g]} \quad \dots \text{ (II)}$$

El carbono microcristalino que tiene una estructura cristalina laminar similar al grafito se refiere a carbono en el cual la capa de condensación de un anillo de seis miembros de carbono no forma una multicapa regular tal como en grafito, sino que forma una multicapa irregular aunque es similar a las de grafito. (Véase, por ejemplo, [J. Biscoe y B. E. Warren, J. Appl. Phys., 13, 364 (1942)]).

Un área de pico A [intensidad/g] de una cara (002) de la cristalita, que es determinada mediante un método difracción de rayos X, es un valor convertido a la intensidad del área de pico por unidad de masa del carbón activado, dividiendo la intensidad del área de pico obtenida a través de medición en las siguientes condiciones, por la masa de carbón activado cargado dentro de un recipiente de muestra en medición.

<Condiciones de medición de difracción de rayos X >

Fuente de rayos X: CuK α , 50 KV y 300 mA,
intervalo de medición: $2\theta = 10$ a 90 grados
velocidad de barrido: 1 grado/min,
rendija: DS=1/2 grado, SS=1/2 grado y RS=0.15 mm,
recipiente de muestra: contenedor que tiene un nicho con un diámetro de 26 mm y profundidad de 0.5 mm, que es realizado en el centro de una placa cilíndrica de vidrio con un diámetro de 46 mm y el espesor de 3 mm (para llenar el nicho con la muestra de carbón activado).

Un área superficial específica S [m²/g] determinada mediante un método de adsorción de nitrógeno gaseoso, es un valor obtenido mediante la conversión de un área superficial determinada mediante un método BET que usa nitrógeno gaseoso como un agente de absorción, al área superficial por unidad de masa de carbón activado.

Cuando AxS (determinado como un grado de contribución cristalina) es inferior a 4.0×10^{10} [(intensidad/g)(m²/g)], y más preferiblemente es inferior a 2.5×10^{10} [(intensidad/g)(m²/g)], y el área superficial específica es un valor específico, la generación de gas en la energización puede ser inhibida de manera excelente.

Cuando un área S superficial específica es preferiblemente es 2,400 [m²/g] o menos, y más preferiblemente 2,000 [m²/g] o menos, y el grado de contribución cristalina es un valor específico, la generación de gas en la energización puede ser inhibida de manera excelente.

Cuando un condensador eléctrico de doble capa emplea carbón activado que tiene un área S superficial específica de preferiblemente más de 1,300 [m²/g], y más preferiblemente más de 1,500 [m²/g], aumenta su capacitancia.

Se cree que la generación de gas durante la energización es causada por un grupo funcional que existe en la superficie del carbón activado, y es afectada fuertemente en particular por grupos carboxilo entre los grupos funcionales. De acuerdo con ello, en primer lugar, es necesario reducir una cantidad de los grupos carboxilo superficiales. Por otro lado, se piensa que el carbón activado tiene una estructura que tiene cristalitas con una estructura similar al grafito, dispersas en el carbono amorfo, y puede asumirse que un extremo de la cristalita tiene una estructura puntiaguda. La estructura puntiaguda es una parte en la cual converge un campo eléctrico y tiende a ocurrir la descarga, y puede decirse que es la parte en la cual tiende a ocurrir una reacción electroquímica. De acuerdo con ello, cuanto mayor es el número de extremos expuestos de cristalita, mayor es una cantidad de gas generado por la reacción electroquímica. En otras palabras, cuando el carbón activado tiene una elevada cristalinidad y una elevada área superficial, tiende a aumentar la cantidad de gas generado. Por esa razón, conduce al control del número de los extremos expuestos de cristalita que causa la generación de gas, para controlar un producto AxS de la cristalinidad (expresada por el área A de pico descrita anteriormente) y el área S superficial específica a un intervalo específico.

[Carbón activado para electrodo de condensador eléctrico de doble capa]

Un material bien conocido que puede convertirse en carbón activado cuando es activado con el uso de un hidróxido de metal alcalino, puede ser usado para una materia prima de carbono para carbón activado. Desde el punto de vista de la capacitancia de un condensador eléctrico de doble capa que usa el carbón activado, la materia prima de carbono es preferiblemente carbono que puede ser transformado en grafito o un material de carbono hecho de un polímero sintético alto tal como una resina de fenol. A propósito, en general, el material de carbono es dividido ampliamente en carbono que puede ser transformado en grafito, que adquiere una estructura de grafito cuando ha sido calentado a una temperatura elevada de aproximadamente 3,000°C, y carbono que no puede ser transformado

en grafito, que no adquiere una estructura completa de grafito (Yuzo Sanada, "Basis of Engineering Carbon", página 19).

5 Desde el punto de vista de la obtención de un condensador eléctrico de doble capa con baja resistencia interna, se prefiere usar carbón activado derivado de carbono que puede ser transformado en grafito para un electrodo.

10 El carbono que puede ser transformado en grafito puede ser obtenido, por ejemplo, cocinando un compuesto aromático de alto peso molecular tal como alquitrán, brea de mesofase y poliimida, además un compuesto alifático de alto peso molecular tal como una resina de cloruro de vinilo y poliacrilonitrilo, a 800°C o menos. También es posible usar, como el carbono que puede ser transformado en grafito, coque de petróleo o coque de carbón obtenido cocinando un material de brea tal como brea de petróleo y brea de carbón. Entre ellos, es preferible el coque de petróleo, desde el punto de vista del coste y resistencia interna formada cuando el carbón activado es usado en un condensador eléctrico de doble capa.

15 [Paso de activación]

Un hidróxido de metal alcalino que va a ser usado en una reacción de activación en un paso de activación incluye, por ejemplo, KOH, NaOH, RbOH y CsOH. Entre ellos, desde el punto de vista de un efecto de activación y capacitancia eléctrica mostrada cuando el carbón activado es usado en un condensador eléctrico de doble capa, se prefiere el KOH.

20 Puede seleccionarse apropiadamente una cantidad de un hidróxido de metal alcalino que va a ser usado, de entre un intervalo bien conocido en la activación alcalina para producir carbón activado, pero preferible es una cantidad igual o mayor, sobre una base de masa, respecto a una materia prima de carbono para el carbón activado, desde el punto de vista de la extensión de la activación, y preferiblemente inferior a tres veces desde el punto de vista de la eficiencia económica.

En la presente invención, como un gas inerte puede usarse un gas raro o un nitrógeno gaseoso.

30 En un paso de activación, se mezcla la materia prima de carbono para carbón activado con un hidróxido de metal alcalino y se calienta a una temperatura mayor a 600°C e inferior a 800°C. Cuando la temperatura de calentamiento es inferior a 800°C, se inhibe la evaporación del hidróxido de metal alcalino y puede prevenirse de manera efectiva la polución debida al hidróxido de metal alcalino. Adicionalmente, cuando la temperatura es mayor a 600°C, el carbón activado puede adquirir una deseable área superficial para un condensador eléctrico de doble capa.

35 [Paso de desactivación y retiro]

Puede desactivarse un metal alcalino formado por reacción de activación alcalina, con un método bien conocido en un proceso para producir carbón activado. El metal alcalino puede ser desactivado, por ejemplo, haciéndolo reaccionar con dióxido de carbono, o lavando el carbón activado con agua o ácido.

45 Preferiblemente, una temperatura a la cual el metal alcalino reacciona con dióxido de carbono, de modo que sea desactivado, es mayor a 200°C, es más preferiblemente mayor a 300°C, y es todavía más preferiblemente mayor a 400°C, desde el punto de vista de la reactividad. Adicionalmente, preferiblemente la temperatura es 700°C o menor, desde el punto de vista de la inhibición del carbón activado en sí mismo respecto a la oxidación por dióxido de carbono.

50 El lavado con agua para la desactivación puede ser ejecutado apropiadamente con tal método bien conocido de lavado con agua, como se ejecuta después de la activación alcalina, o es ejecutado después de la reacción con dióxido de carbono descrita anteriormente, que es ejecutada después de la activación alcalina. El lavado ácido para la desactivación puede ser realizado de manera apropiada con un método de lavado ácido bien conocido en el proceso para producir carbón activado con activación alcalina. El lavado con agua puede ser repetido varias veces. El lavado ácido puede ser ejecutado antes del lavado con agua, y el lavado con agua puede ser realizado después del lavado ácido después del lavado con agua. Como se describió anteriormente, el lavado con agua y el lavado ácido pueden ser combinados de manera apropiada.

Como un ácido que va a ser usado para el lavado ácido puede usarse, por ejemplo, ácido clorhídrico o ácido acético. Estos ácidos son diluidos de manera apropiada, y pueden lavar carbón activado.

60 Puede retirarse un metal alcalino desactivado, con un método bien conocido en un proceso para producir carbón activado. El retiro de metal alcalino es ejecutado con objeto de reducir el metal alcalino que permanece como una impureza en el carbón activado. Por ejemplo, puede ejecutarse el retiro de metal alcalino de la misma forma que el lavado con agua descrito anteriormente (el cual puede estar acompañado por lavado ácido) para la desactivación. El lavado con agua descrito anteriormente puede servir como desactivación y retiro del metal alcalino.

65

[Paso de tratamiento con calor]

Después de un paso de desactivación y retiro, se ejecuta un paso de tratamiento con calor en el que se calienta el carbón activado a una temperatura mayor a 400°C y no mayor a la temperatura en el paso de activación, en una atmósfera de gas inerte.

Mediante la realización de un paso de tratamiento con calor, es posible reducir la cantidad de grupos funcionales superficiales, y en particular la cantidad de grupos carboxilo superficiales. Calentando carbón activado a una temperatura mayor a 400°C, se retiran de manera efectiva los grupos funcionales superficiales y en particular los grupos carboxilo.

Adicionalmente, mediante calentamiento del carbón activado a una temperatura mayor a 400°C en el paso de tratamiento con calor, es posible convertir el metal alcalino que permanece no simplemente en una forma físicamente adsorbida sino en una forma químicamente unida, hasta una forma que puede ser retirada más fácilmente. Entonces, el metal alcalino puede ser retirado fácilmente en un paso de lavado con agua, el cual será descrito posteriormente. Desde este punto de vista, la temperatura de tratamiento en caliente es preferiblemente mayor a 450°C, y es más preferiblemente mayor a 500°C.

Adicionalmente, ajustando una temperatura de tratamiento en caliente a la temperatura en un paso de activación o inferior, pueden mantenerse los poros formados en una reacción de activación. Desde este punto de vista, la temperatura de tratamiento en caliente es preferiblemente la temperatura de activación o inferior, más preferiblemente es inferior a la temperatura de activación en 20°C o más, y todavía más preferiblemente es inferior a la temperatura de activación en 50°C o más.

En particular desde el punto de vista descrito anteriormente, una temperatura de tratamiento con calor es preferiblemente 500°C o mayor y desde el punto de vista de preservación de los poros, es preferiblemente inferior a 750°C y más preferiblemente 700°C o menor.

Adicionalmente, no necesariamente se mantiene constante una temperatura de tratamiento con calor, sino que puede ser cambiada en el intervalo descrito anteriormente.

El tratamiento con calor es ejecutado en una atmósfera de gas inerte tal como una atmósfera de nitrógeno gaseoso, con objeto de prevenir la pérdida de peso del carbón activado debida a la combustión por oxidación.

Puede determinarse apropiadamente un periodo de tiempo de tratamiento con calor, y, por ejemplo, puede ser ajustado de un minuto a tres horas.

[Paso de lavado con agua]

Después de un tratamiento con calor, se ejecuta un paso de lavado con agua para lavar el carbón activado con agua. Es preferible ejecutar el paso de lavado con agua, porque puede retirarse un metal alcalino en el carbón activado, hasta un nivel menor. Un condensador eléctrico de doble capa que emplea como un material de electrodo carbón activado así obtenido, tiene durabilidad mejorada porque se reduce una reacción del metal alcalino y una solución electrolítica.

Se conoce bien el lavado con agua del carbón activado con álcali. Sin embargo, como un resultado de una investigación se ha hallado que es posible retirar el metal alcalino hasta un cierto nivel de concentración, repitiendo sólo el lavado con agua del carbón activado con álcali, o sólo decapando el carbón activado, pero es difícil retirar el metal alcalino hasta un nivel menor de concentración. En particular, no pudo reducirse un metal alcalino remanente en el carbón activado hecho de una materia prima de carbono que puede ser convertido en grafito tal como coque de petróleo, a la concentración inferior a aproximadamente 500 ppm en masa, incluso aunque se repitiera el lavado con agua o el lavado con ácido varias veces usando una tecnología convencional.

En contraste con esto, puede retirarse fácilmente un metal alcalino en carbón activado con álcali, hasta un nivel bajo de concentración sometándolo a un paso de activación alcalina, un paso de desactivación y retiro, un paso de tratamiento con calor y un paso de lavado con agua, en este orden; y es posible retirar el metal alcalino remanente en el carbón activado con álcali, hasta un nivel de concentración tan extremadamente bajo como menos de 100 ppm en masa, incluso cuando como una materia prima de carbono para el carbón activado se usa carbono que puede ser transformado en grafito, tal como coque de petróleo. Adicionalmente, cuando se emplea este método, pueden adoptarse condiciones adecuadas para la activación en un paso de activación alcalina, sin considerar la influencia del metal alcalino residual, de modo que se amplía la flexibilidad en la selección de condiciones en el paso de activación alcalina, lo cual se considera que contribuye a una activación más efectiva que nunca. Un condensador eléctrico de doble capa que emplea carbón activado preparado así en un electrodo, tiene alta capacitancia, durabilidad superior, y además, resistencia interna superior.

- En un paso de lavado con agua, el lavado con agua en sí mismo puede ser ejecutado apropiadamente con un método de lavado con agua bien conocido, que es ejecutado después de la activación alcalina, o después del calentamiento descrito anteriormente en dióxido de carbono, después de la activación alcalina. Adicionalmente, el lavado ácido puede ser realizado después de un paso de tratamiento con calor y antes de un paso de lavado con agua. El lavado ácido en sí mismo puede ser realizado apropiadamente con una tecnología bien conocida en un proceso para producir carbón activado, que incluye la activación alcalina. El lavado con agua puede ser repetido varias veces. Pueden combinarse de manera apropiada el lavado con agua y el lavado ácido, tal como la combinación de lavado ácido después de lavado con agua y subsiguiente lavado con agua.
- En cuanto a un ácido que va a ser usado para el lavado ácido, por ejemplo, pueden usarse ácido clorhídrico y ácido acético. El carbón activado puede ser lavado con los ácidos diluidos de manera apropiada.
- Así, el metal alcalino puede ser cuantificado como se describe abajo. Se colecta una cantidad apropiada de una muestra dentro de un vaso de cuarzo, y se lleva a cenizas en un horno eléctrico mantenido a 500°C. Una vez se ha completado la conversión de la muestra en cenizas, se agregan a la muestra de 2 a 3 mL de ácido clorhídrico, se cubre el vaso con un vidrio de reloj, y se continúa el calentamiento para disolver las cenizas. Se toma la sustancia disuelta en un matraz de medición, se diluye la sustancia disuelta y se cuantifica con un método de absorción atómica.
- Puede producirse un electrodo para un condensador eléctrico de doble capa, usando el carbón activado descrito anteriormente, a través de un proceso bien conocido para la producción del electrodo para el condensador eléctrico de doble capa. El electrodo puede estar compuesto, por ejemplo, de un material aglutinante y un material que conduce la electricidad añadidos al carbón activado descrito anteriormente.
- Un material aglutinante útil incluye, por ejemplo, politetrafluoroetileno, fluoruro de polivinilideno, carboximetil celulosa, polivinil alcohol y ácido poliacrílico; y entre ellos, es preferible politetrafluoroetileno porque cuando es amasado, se torna fibroso, y en consecuencia une fuertemente carbón activado a un material que conduce la electricidad, y no causa obstrucción en los poros del carbón activado.
- Un material útil que conduce la electricidad incluye negro de carbono que conduce la electricidad, tal como negro de acetileno y negro Ketjen; grafito natural; grafito artificial; fibra de carbono; y una fibra metálica de aluminio, níquel o similares; y entre ellos, son preferibles el negro acetileno o el negro Ketjen, porque mejoran de manera efectiva la conductividad eléctrica con una pequeña cantidad de adición.
- Puede producirse un electrodo para un condensador eléctrico de doble capa, moldeando por un método bien conocido el carbón activado, material que conduce la electricidad y material aglutinante descritos anteriormente. El electrodo para el condensador eléctrico de doble capa puede ser producido mediante, por ejemplo, adición y mezcla de politetrafluoroetileno, el cual es un material aglutinante, con una mezcla de carbón activado y negro de carbono, el cual es un material que conduce la electricidad, y luego moldeo por presión o moldeo por enrollamiento de la mezcla resultante. Adicionalmente, puede obtenerse una delgada capa de recubrimiento, llevando la mezcla anteriormente descrita hasta una forma de pasta y cubriéndola. El electrodo para el condensador eléctrico de doble capa puede ser un cuerpo moldeado en forma de lámina o un cuerpo moldeado en forma de placa.
- Pueden determinarse de manera apropiada el contenido de carbón activado, el contenido de un material que conduce la electricidad y el contenido de un material aglutinante en un electrodo para un condensador eléctrico de doble capa.
- Un condensador eléctrico de doble capa que tiene un par de electrodos y una solución electrolítica puede mostrar resistencia interna y durabilidad superiores, en adición a una capacitancia superior, cuando el condensador tiene una configuración en la cual por lo menos uno del par de electrodos contiene el carbón activado descrito anteriormente, de acuerdo con la presente invención. Desde el punto de vista de la mejora adicional de estas propiedades, se prefiere que los dos del par de electrodos contengan el carbón activado descrito anteriormente de acuerdo con la presente invención.
- Adicionalmente, una solución electrolítica usada en un condensador eléctrico de doble capa bien conocido, puede ser usada apropiadamente para una solución electrolítica en la presente invención. Sin embargo, una solución electrolítica a base de agua tiene un voltaje de descomposición electroquímicamente bajo, y el voltaje resistente del condensador resultante es limitadamente bajo. De acuerdo con ello, es preferible una solución electrolítica a base de solvente orgánico (no acuoso).
- Un tipo de solución electrolítica no está limitado en particular, y seleccionado generalmente en consideración a la solubilidad de un soluto, un grado de disociación y viscosidad de un líquido; y la solución electrolítica tiene preferiblemente elevada conductividad y una alta ventana de potencial (alto voltaje de inicio de descomposición).
- En cuanto a una solución electrolítica, puede usarse una solución preparada mediante, por ejemplo, disolución de una sal de amonio cuaternario tal como tetrafluoroborato de tetraetilamonio y tetrafluoroborato de trietilmetilamonio

en un solvente orgánico tal como carbonato de propileno, carbonato de dietilo y acetonitrilo. Puede determinarse apropiadamente un contenido de una sal de amonio cuaternario en la solución electrolítica.

En cuanto a una estructura de un condensador eléctrico de doble capa de acuerdo con la presente invención, puede adoptarse de manera apropiada una estructura de un condensador eléctrico de doble capa bien conocido. Por ejemplo, la estructura puede tener un par de electrodos impregnados con una solución electrolítica, y un separador colocado entre estos dos electrodos. En cuanto al separador, puede usarse uno utilizado en el condensador eléctrico de doble capa bien conocido.

EJEMPLOS

[Ejemplo 1-1]

(Producción de carbón activado)

Se obtuvo una sustancia activada mezclando coque de petróleo que contenía 6.5 % en masa de componentes volátiles, con KOH en dos veces la cantidad (base de masa) de coque de petróleo, y tratando en caliente la mezcla a 750°C por una hora en una atmósfera de nitrógeno gaseoso. Se desactivó el potasio remanente en la superficie de la sustancia activada y se le retiró mediante los pasos de: repetición de una operación de lavado de adición de agua en 100 veces (base de masa) la cantidad de la sustancia activada a la sustancia activada, agitación del líquido por una hora y filtración del mismo, en dos ocasiones; subsiguiente adición de ácido clorhídrico 0.1 N (normalidad) en 100 veces (base de masa) la cantidad de sustancia activada a la sustancia activada, agitación del líquido por una hora y filtración del mismo; y sujeción adicional de la sustancia activada a la misma operación de lavado con agua, como se describió anteriormente.

A continuación, se calentó la sustancia activada lavada con agua, a 700°C desde temperatura ambiente a una rata de calentamiento de 5°C/minuto en una atmósfera de nitrógeno gaseoso, y se enfrió cuando la temperatura de la sustancia activada alcanzó 700°C, para obtener carbón activado para un electrodo de condensador eléctrico de doble capa.

(Preparación del electrodo)

Se mezcló el carbón activado obtenido en la cantidad de 0.8 g con 0.1 g de negro Ketjen (hechos por Lion Corp. con un nombre comercial de Carbon ECP 600JD) y 0.1 g de politetrafluoroetileno (hecho por Daikin Industries, Ltd. con un nombre comercial de DAIKIN-PTFE F-104) en un mortero, y se amasó la mezcla allí hasta que fue uniforme. Luego, con la mezcla obtenida en el medio y dos películas de triacetato se formó un sándwich con un grosor de 0.1 mm, y se enrolló hasta una lámina pasando la mezcla en forma de sándwich entre dos rodillos de presión con un ancho de 160 mm, una brecha entre dos rodillos superior e inferior de 0.7 mm y una presión aplicada de 235 kgf/cm² (23.0MPa), en 20 veces. De la lámina enrollada, se estamparon dos discos circulares con un diámetro de 16 mm y el espesor de 0.5 mm, y se secaron a 120°C por dos horas en un secador al vacío, para formar un electrodo.

(Preparación de condensador eléctrico de doble capa)

Se impregnaron los dos electrodos obtenidos, con una solución electrolítica (carbonato de propileno que contenía 1 mol/L de tetrafluoroborato de trietilmetilamonio). Luego se colocó entre los dos electrodos, para formar un sándwich, un separador de celulosa con un grosor de 50 µm (hecho por Nippon Kodoshi Corporation con un nombre comercial de TF40-50), y se introdujo el producto en una celda de moneda (hecha por Hohsen Corporation con un nombre comercial de CR2032) con un diámetro de 20 mm hecha de SUS316. En el paso anterior, un colector de corriente que había sido preparado recubriendo una superficie de una lámina de aluminio con un espesor de 20 µm mediante una pintura de carbono para un colector de corriente (hecho por Nippon Graphite Industries, Ltd. con un nombre comercial de Varniphite T-602D), fue colocado en forma de sándwich entre los electrodos y la celda, de modo que el lado recubierto podía dar de cara al electrodo. De esta forma se preparó un condensador eléctrico de doble capa.

Ahora se describirá una estructura del condensador eléctrico de doble capa, con referencia a la figura 1. Se forma un separador 1 usado, de dos láminas apiladas de los separadores de celulosa descritos anteriormente, y se disponen electrodos 2a y 2b en tal posición como un sándwich con el separador. Además, se disponen láminas 3a y 3b de aluminio que tienen una pintura de carbono aplicada sobre ellas, en tal posición como un sándwich con los electrodos. Se dispone un espaciador 4 en una posición de contacto con la lámina 3a de aluminio, y se dispone además un lavador 5 en la posición de contacto con el espaciador. Estos componentes son colocados en una caja 6 de electrodo negativo y una caja 7 de electrodo positivo. Con objeto de sellar y aislar eléctricamente un espacio entre la caja de electrodo negativo y la caja de electrodo positivo, se dispone entre ellos una empaquetadura 8. Todos del espaciador, el lavador, la caja de electrodo negativo y la caja de electrodo positivo fueron hechos de acero inoxidable (SUS316L).

(Medición de la impedancia de corriente alterna)

Se midió la impedancia a 20°C, usando un analizador de respuesta de frecuencia (mientras se usaba una combinación de un producto hecho por Solartron Corporation con un nombre comercial de Frequency Response Analyzer tipo 1260 y un producto hecho por la misma compañía con un nombre comercial de Potentio/galvanostat tipo 1287), ajustando una amplitud a 10 mV alrededor de 0 V, y frecuencia de barrido en un intervalo de 0.1 Hz a 1 MHz. Se realizó una gráfica sobre un plano complejo. En la figura 2 se muestra el resultado. Adicionalmente, el condensador eléctrico de doble capa mostró la capacitancia por unidad de volumen de carbón activado de 34 F/cm³.

[Ejemplo 1-2]

Se obtuvo carbón activado para un electrodo de condensador eléctrico de doble capa como en el caso del Ejemplo 1-1, excepto que a la sustancia activada se añadió ácido acético 0.1 N (normalidad) en 100 veces (base de masa) la cantidad de la sustancia activada, después de que el carbón activado había sido tratado con calor, se agitó el líquido por una hora, se filtró y luego se sometió a la misma operación de lavado con agua que en el caso del Ejemplo 1-1.

Luego, se preparó un condensador eléctrico de doble capa como en el caso del Ejemplo 1-1 con el uso del carbón activado obtenido, y se midió la impedancia con corriente alterna del condensador. En la figura 2 se muestra el resultado. Adicionalmente, el condensador eléctrico de doble capa mostró la capacitancia por unidad de volumen de carbón activado de 33.5 F/cm³.

[Ejemplo de comparación 1-1]

Se preparó un condensador eléctrico de doble capa con el uso de carbón activado comercialmente disponible, derivado de una resina de fenol (producto hecho por The Kansai Coke and Chemicals Co., Ltd. con el nombre comercial de MSP20) como en el caso del Ejemplo 1-1, y se midió la impedancia de corriente alterna. En la figura 2 se muestra el resultado. Adicionalmente, el condensador eléctrico de doble capa mostró la capacitancia por unidad de volumen de carbón activado de 27 F/cm³.

[Ejemplo de comparación 1-2]

Se obtuvo carbón activado para un electrodo de condensador eléctrico de doble capa, como en el caso del Ejemplo 1-1, excepto que se mezcló el coque de petróleo con KOH en 2.5 veces la cantidad (base de masa) del coque de petróleo y NaOH en la cantidad igual (base de masa) del coque de petróleo, se trató la mezcla con calor a 800°C por una hora en una atmósfera de nitrógeno gaseoso, para suministrar una sustancia activada, y la sustancia activada no fue tratada con calor a 700°C después de haber sido lavada con agua.

Luego, se preparó un condensador eléctrico de doble capa como en el caso del Ejemplo 1-1 con el uso del carbón activado obtenido, y se midió la impedancia de corriente alterna del condensador. En la figura 2 se muestra el resultado.

Como para el condensador eléctrico de doble capa en el ejemplo descrito anteriormente, cuando se realizó una gráfica de la impedancia sobre un plano complejo, el valor absoluto ($-Z_{im}$) de una parte negativa imaginaria aumentó de manera monótona a medida que aumentaba el valor de una parte real (Z_{re}); la curva de impedancia no tenía punto local máximo ni punto local mínimo; y la resistencia interna era menor que la del condensador eléctrico de doble capa en los ejemplos de comparación descritos anteriormente. Adicionalmente, el condensador eléctrico de doble capa mostró la capacitancia por unidad de volumen de carbón activado de 30 F/cm³.

[Ejemplo 2-1]

(Producción de carbón activado)

Se usaron partículas de coque de petróleo (con tamaños de partícula de 0.2 mm o más pequeñas) como una materia prima del carbón activado. Se mezclaron las partículas de coque de petróleo en la cantidad de 1 parte en masa, con 2.5 partes en masa de pellas de hidróxido de potasio (KOH), y se cargó la mezcla dentro de un recipiente de reacción hecho de níquel, y se calentó a 750°C por una hora bajo una corriente de nitrógeno gaseoso, para ejecutar la activación.

Después del paso de activación, la mezcla de reacción en el recipiente de reacción fue enfriada a 300°C, y se hizo fluir dióxido de carbono en lugar de nitrógeno, para desactivar el potasio metálico. A continuación, se colocó en agua la mezcla de reacción para desactivar adicionalmente el potasio metálico. Después, se lavó la mezcla de reacción con ácido clorhídrico y agua. Se repitió el lavado con agua hasta que el líquido de lavado se tornó neutro.

Se calentó la mezcla de reacción a 120°C bajo una presión reducida, para secarla.

El carbón activado obtenido fue calentado a 700°C bajo una corriente de nitrógeno gaseoso, para tratarlo con calor.

(Medición de la cantidad de grupos funcionales superficiales)

Al carbón activado tratado con calor (1g), se añadió una solución acuosa 0.1 N (normalidad) de NaHCO_3 (50mL), y se agitó el líquido por 48 horas. Después, se filtró el líquido, y se recolectaron 10 mL del filtrado. Se colocó este filtrado en 50 mL de agua, y se tituló por retroceso con una solución acuosa 0.1 N (normalidad) de HCl. A partir de un valor de titulación, se determinó una cantidad de los grupos carboxilo superficiales. De manera similar, se determinó la cantidad de los grupos carboxilo superficiales y un grupo carboxilo lactónico superficial, usando la solución acuosa 0.1 N (normalidad) de Na_2CO_3 (50 mL) para un líquido en agitación. Además, de manera similar, se determinaron las cantidades de los grupos carboxilo superficiales, un grupo carboxilo lactónico superficial y un grupo hidroxilo fenólico, usando la solución acuosa 0.1 N (normalidad) de NaOH (50 mL) para un líquido en agitación.

(Medición de área específica superficial y área de pico de la cara (002))

Se midió con un método BET el área superficial del carbón activado tratado con calor, y se determinó un área S superficial específica [m^2/g] convirtiendo el valor obtenido a un valor por unidad de masa del carbón activado.

Adicionalmente, se determinó un área de pico de una cara (002) en el carbón activado tratado con calor, con un método de difracción de rayos X, y se determinó la [intensidad/g] descrita anteriormente convirtiendo el valor obtenido a un valor por unidad de masa del carbón activado.

Se multiplicó A por S para determinar AxS (determinado como un grado de contribución cristalina).

Se usó un producto hecho por Micromeritics Instrument Corporation con un nombre comercial de ASAP2405 como un dispositivo de medición para un método BET, y se usó un producto hecho por Rigaku Corporation con un nombre comercial de RINT1400V como un dispositivo de medición para un método de difracción de rayos X.

(Preparación del electrodo)

Se mezcló el carbón activado en la cantidad de 0.8 g con 0.1 g de negro Ketjen (descrito anteriormente) y 0.1 g de politetrafluoroetileno (PTFE, descrito anteriormente) en un mortero, y se amasó allí la mezcla hasta que fue uniforme. Con la mezcla descrita anteriormente en el medio y dos películas de triacetato se formó un sándwich con un grosor de 0.1 mm, y se enrolló pasando la mezcla en forma de sándwich entre dos rodillos de presión con un ancho de 160 mm, una brecha entre los rodillos superior e inferior de 0.7 mm y una presión aplicada de 235 kgf/cm^2 (23.0MPa), en 20 veces. De la lámina enrollada, se estamparon dos discos circulares con un diámetro de 16 mm para formar un electrodo de carbono. Se secó a 120°C el electrodo de carbono por dos horas en un secador al vacío.

(Preparación de condensador eléctrico de doble capa)

Con un separador de celulosa (descrito anteriormente) en el medio, con un grosor de 50 μm , se hizo un sándwich entre dos electrodos de carbono impregnados con una solución electrolítica ($\text{Et}_3\text{MeNBF}_4/\text{PC}$ 1 M, es decir, 1 mol/L de $\text{Et}_3\text{MeNBF}_4$ disuelto en carbonato de propileno, donde Et representa un grupo etilo y Me representa un grupo metilo), y se introdujo el producto en una celda de moneda (descrita anteriormente) con un diámetro de 20 mm hecha de SUS316. En el paso anterior, un colector de corriente que había sido preparado recubriendo una superficie de una lámina de aluminio con un espesor de 20 μm mediante una pintura de carbono para un colector de corriente (descrito anteriormente), fue colocado en forma de sándwich entre los electrodos de carbono y la celda, de modo que el lado recubierto podía dar de cara al electrodo.

La celda del condensador eléctrico de doble capa preparada como se describió anteriormente, fue dejada a 60°C por 200 horas en una cámara termostática como estaba, en un estado donde se le aplicó un voltaje de 2.7 V.

Se midió un grado de hinchamiento del condensador eléctrico de doble capa, con el uso de un medidor de tensión (hecho por Kyowa Electronic Instruments Co., Ltd. con un nombre comercial de KFG-3-120-D16-11L1M2S), y se determinó la cantidad deformada del condensador eléctrico de doble capa, mediante la siguiente fórmula.

$$\text{Cantidad deformada de un condensador eléctrico de doble capa} = \frac{\text{Cantidad de tensión del medidor de tensión } [\mu\text{e}]}{\text{cantidad de carbón activado en el electrodo } [\text{g}]}$$

En la tabla 1 se resumen los resultados del ejemplo descrito anteriormente.

[Ejemplo 2-2]

Se prepararon y evaluaron carbón activado y un condensador eléctrico de doble capa como en el caso del Ejemplo 2-1, excepto que en el paso de activación se mezcló 1 parte en masa de coque de petróleo con 1.5 partes en masa de pellas de hidróxido de potasio (KOH) y 1 parte en masa de pellas de hidróxido de sodio (NaOH), y se activó la mezcla a 700°C. En la tabla 1 se muestra el resultado.

[Ejemplo 2-3]

Se prepararon y evaluaron carbón activado y un condensador eléctrico de doble capa como en el caso del Ejemplo 2-1, excepto que se ajustó la temperatura de activación a 700°C. En la tabla 1 se muestra el resultado.

[Ejemplo 2-4]

Se prepararon y evaluaron carbón activado y un condensador eléctrico de doble capa como en el caso del Ejemplo 2-1, excepto que la temperatura de tratamiento con calor fue ajustada a 600°C. En la tabla 1 se muestra el resultado.

[Ejemplo 2-5]

Se prepararon y evaluaron carbón activado y un condensador eléctrico de doble capa como en el caso del Ejemplo 2-1, excepto que en la reacción de activación se mezcló 1 parte en masa del coque de petróleo con 1.5 partes en masa de pellas de hidróxido de potasio (KOH) y 1 parte en masa de pellas de hidróxido de sodio (NaOH), se ajustó la temperatura de activación a 650°C, y se ajustó la temperatura de tratamiento con calor a 600°C. En la tabla 1 se muestra el resultado.

[Tabla1]

Ejemplo No.	Cantidad de grupos funcionales superficiales (mmol/g)							Cantidad deformada de condensador $\mu\epsilon/\text{mg}$	Capacitancia de condensador F/cm^3 de carbono
	Grupos carboxilo	Grupos carboxilo lactónicos	Grupos hidroxilo fenólicos	Cantidad total	A 10^6 intensidad /g	S m^2/g	AxS 10^{10} intensidad m^2/g^2		
2-1	0.007	0.220	0.360	0.587	8.73	1890	1.65	2.82	34.9
2-2	0.074	0.167	0.749	0.990	8.64	1953	1.69	2.83	30.9
2-3	0.003	0.232	0.476	0.711	12.0	1930	2.32	3.38	30.3
2-4	0.070	0.247	0.535	0.852	11.4	1925	2.19	2.99	32.2
2-5	0	0.100	0.224	0.324	19.7	1383	2.72	3.99	31.6

[Ejemplo 3-1]

(Producción de carbón activado)

Se obtuvo una sustancia activada mediante mezcla de coque de petróleo que contenía 6.5 % en masa de un componente volátil, con KOH en dos veces la cantidad (base de masa) del coque de petróleo, y tratamiento en caliente de la mezcla a 750°C por una hora en una atmósfera de nitrógeno gaseoso. La operación de lavado con agua de adición de agua en 100 veces la cantidad (base de masa) de la sustancia activada a la sustancia activada, agitación del líquido por una hora y filtración fueron repetidas en dos ocasiones, para desactivar y retirar el potasio remanente sobre la superficie de la sustancia activada. A continuación, se calentó a 700 °C la sustancia activada lavada con agua y se enfrió, en la atmósfera de nitrógeno gaseoso. Entonces, la sustancia activada fue sometida nuevamente a la misma operación de lavado con agua, como se describió anteriormente para formar carbón activado para un electrodo de condensador eléctrico de doble capa.

Como un resultado de haber medido una cantidad de potasio remanente en el carbón activado obtenido, la concentración fue tan extremadamente baja como 70 ppm en masa.

(Producción del electrodo)

Se prepararon dos láminas de electrodos como en el caso del Ejemplo 1-1, mientras se usaba el carbón activado descrito anteriormente, que había sido pulverizado hasta un diámetro promedio de partícula de 10 μm .

(Ensamble del condensador)

Se obtuvo un condensador eléctrico de doble capa como en el caso del Ejemplo 1-1, mientras se usaba el electrodo descrito anteriormente.

(Medición de la capacitancia)

Se midió la capacitancia del condensador eléctrico de doble capa cargando la celda en forma de moneda descrita anteriormente a 2.7 V, a una corriente constante de 10 mA por 1 F, luego manteniéndola por 12 horas, y luego descargándola a una corriente constante de 10 mA. Como un resultado de haber determinado la capacitancia por unidad de volumen de carbón activado, calculando la capacitancia a partir de la energía durante la descarga y con la ecuación de $W=CV^2/2$, dividiendo el valor por una masa del carbón activado en electrodo, y adicionalmente multiplicando el resultado por la densidad aparente del electrodo, el valor fue 36.6 F/cm³. Aquí, C representa capacitancia, W representa energía durante la descarga, y V representa voltaje de carga.

(Medición de durabilidad)

A continuación, el condensador descrito anteriormente fue sometido a una prueba de resistencia al tenerlo en una cámara termostática mantenida a 60°C por 200 horas, en un estado en el que se le aplicó un voltaje de 2.7 V. Después de un lapso de 200 horas, se retiró el condensador de la cámara termostática, y se midió nuevamente la capacitancia con el método descrito anteriormente. En la tabla 2 se muestra un resultado de haber medido la rata de descenso de la capacitancia antes y después de la prueba de durabilidad.

[Ejemplo 3-2]

Se limpió la misma sustancia activada como la del Ejemplo 3-1, como en el caso de la operación de lavado con agua en el Ejemplo 3-1; se añadió ácido clorhídrico 0.1 N (normalidad) en 100 veces la cantidad (base de masa) de la sustancia activada a la sustancia activada; se agitó el líquido por una hora y se limpió; y se sometió la sustancia activada adicionalmente al mismo paso de lavado con agua, como se describió anteriormente. Se calentó a 700 °C la sustancia lavada con agua y se enfrió en una atmósfera de nitrógeno gaseoso, y luego se lavó nuevamente con agua. Como un resultado de haber medido una cantidad de potasio remanente en el carbón activado así tratado, la concentración fue tan extremadamente baja como 45 ppm en masa. Usando este carbón activado que contenía una baja concentración de potasio, se preparó un condensador eléctrico de doble capa y se le sometió a la prueba de durabilidad como en el caso del Ejemplo 3-1. En la tabla 2 se muestra la rata de descenso de la capacitancia.

[Ejemplo de comparación 3-1]

La misma sustancia activada como en el Ejemplo 3-1 fue sometida a las mismas operaciones de lavado con agua como en el Ejemplo 3-1 por tres veces, para retirar el potasio remanente sobre la superficie de la sustancia activada. Como un resultado de haber medido una cantidad de potasio remanente en el carbón activado así tratado, la concentración fue 1,500 ppm en masa. Usando este carbón activado, se preparó un condensador eléctrico de doble capa y se le sometió a la prueba de durabilidad como en el caso del Ejemplo 3-1. En la tabla 2 se muestra la rata de descenso de la capacitancia.

[Ejemplo de comparación 3-2]

La misma sustancia activada como en el Ejemplo 3-1 fue lavada con el mismo método de la operación de lavado con agua del Ejemplo 3-1, se lavó con ácido clorhídrico 0.1 N (normalidad) como en el caso del Ejemplo 3-2, y se sometió adicionalmente a las mismas operaciones de lavado con agua como se describió anteriormente, en dos ocasiones. Como un resultado de haber medido una cantidad de potasio remanente en el carbón activado así tratado, la concentración fue 350 ppm en masa. Usando este carbón activado, se preparó un condensador eléctrico de doble capa y se le sometió a la prueba de durabilidad como en el caso del Ejemplo 3-1. En la tabla 2 se muestra la rata de descenso de la capacitancia.

[Ejemplo de comparación 3-3]

Se trató a 700 °C carbón activado obtenido como en el caso del Ejemplo de Comparación 3-2, (el cual había sido sometido a un lavado con agua, lavado ácido y lavado con agua en dos ocasiones) en una atmósfera de nitrógeno gaseoso. Como un resultado de haber medido una cantidad de potasio remanente en el carbón activado así tratado, la concentración fue 340 ppm en masa, el cual era aproximadamente el mismo valor que en el Ejemplo de Comparación 3-2. Usando este carbón activado, se preparó un condensador eléctrico de doble capa y se sometió a la prueba de durabilidad como en el caso del Ejemplo 3-1. En la tabla 2 se muestra la rata de descenso de la capacitancia.

[Ejemplo 3-3]

Se activó un material de carbono en las mismas condiciones que en el Ejemplo 3-1, pero después de haber terminado el paso de activación, cuando la temperatura en el horno llegó a 450°C antes de retirar el carbón activado del horno, se introdujo dióxido de carbono gaseoso dentro del horno para que reaccionara con el metal alcalino sobre la sustancia activada, para convertir el metal alcalino en un carbonato de metal alcalino. Las operaciones de lavado con agua de adición de agua en 100 veces la cantidad (base de masa) de la sustancia activada a la

sustancia activada, agitación del líquido por una hora y filtración del mismo fueron repetidas dos veces, para retirar el carbonato de metal alcalino remanente sobre la superficie de la sustancia activada. A continuación, se calentó a 700 °C la sustancia activada lavada con agua y se enfrió, en la atmósfera de nitrógeno gaseoso. Entonces, se sometió nuevamente la sustancia activada a la misma operación de lavado con agua como se describió anteriormente, para obtener carbón activado para un electrodo de condensador eléctrico de doble capa. Como un resultado de haber medido la cantidad de potasio remanente en el carbón activado así tratado, la concentración fue tan extremadamente baja como 95 ppm en masa. Usando este carbón activado que contenía una concentración baja de potasio, se preparó un condensador eléctrico de doble capa y se sometió a la prueba de durabilidad en el mismo método como en el caso del Ejemplo 3-1. En la tabla 2 se muestra la rata de descenso de la capacitancia.

[Tabla 2]

	Rata de descenso de capacitancia
Ejemplo 3-1	8.0%
Ejemplo 3-2	6.5%
Ejemplo 3-3	8.2%
Ejemplo de comparación 3-1	21.8%
Ejemplo de comparación 3-2	17.3%
Ejemplo de comparación 3-3	17.0%

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir carbón activado para un electrodo de condensador eléctrico de doble capa caracterizado porque el método comprende:
- 5 un paso de activación para obtener un carbón activado, mediante mezcla de una materia prima de carbono para carbón activado con un óxido de metal alcalino, y calentamiento de la mezcla en una atmósfera de gas inerte;
- un paso de desactivación y retiro para desactivar y retirar el metal alcalino presente en el carbón activado;
- 10 un paso de tratamiento con calor para calentar el carbón activado pasado a través del paso de desactivación y retiro, en una atmósfera de gas inerte, a una temperatura mayor a 400°C pero no mayor a la temperatura de calentamiento en el paso de activación o inferior a 750°C; y
- un paso de lavado con agua para lavar con agua el carbón activado pasado a través del paso de tratamiento con calor
- 15 en el que la temperatura de calentamiento en el paso de activación es ajustada a una temperatura mayor a 600°C y menor a 800°C.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el metal alcalino es desactivado en el paso de desactivación y retiro, mediante reacción del metal alcalino con dióxido de carbono gaseoso a 200°C o más, y/o mediante lavado con agua del carbón activado.
- 20 3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el hidróxido de metal alcalino es hidróxido de potasio.
4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la materia prima de carbono para carbón activado es carbono que puede ser transformado en grafito.
- 25 5. El método de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el carbono que puede ser transformado en grafito es coque de petróleo.

Fig. 1

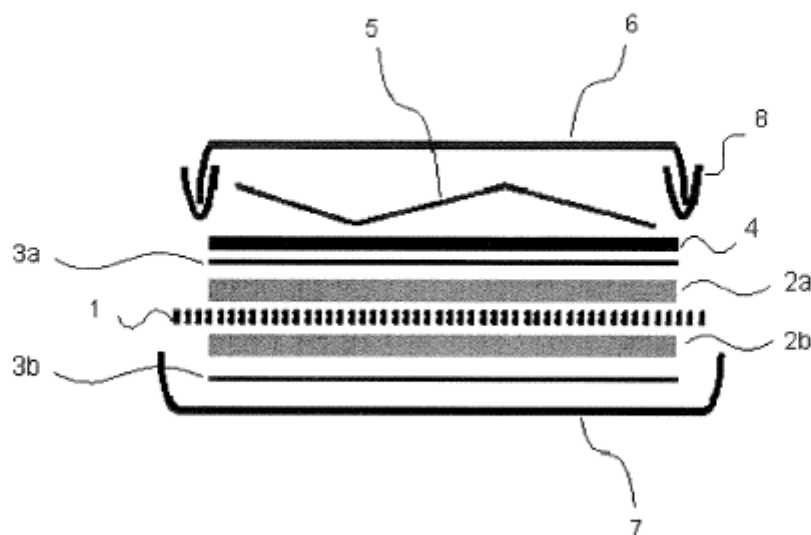


Fig. 2

