

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01G 9/058 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480018812.3

[43] 公开日 2006年8月9日

[11] 公开号 CN 1816886A

[22] 申请日 2004.6.30

[21] 申请号 200480018812.3

[30] 优先权

[32] 2003.6.30 [33] JP [31] 186986/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/009578 2004.6.30

[87] 国际公布 WO2005/001861 日 2005.1.6

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.30

[71] 申请人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 森英和 车金柱

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 1 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

双电荷层电容器用电极的制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种以简单的工序高效率制造容量大的双电荷层电容器用的电极的制造方法，该法包括：把粒状弹性体与碳质材料以粉末状进行混合制成混合物粉末的工序；以及，把得到的粉末混合物用干式成型法形成电极层的工序。

1. 一种双电荷层电容器用的电极的制造方法，该方法包括：把粒状弹性体与碳质材料以粉末状进行混合，制得粉末状混合物的工序；以及，把得到的粉末状混合物用干式成型形成电极层的工序。

2. 按照权利要求1中记载的制造方法，其中上述粒状弹性体是具有交联结构的弹性体。

3. 按照权利要求1中记载的制造方法，其中上述碳质材料含有活性炭作为活性物质。

4. 按照权利要求3中记载的制造方法，其中上述碳质材料还含有导电性赋予剂。

5. 按照权利要求4中记载的制造方法，其中包括：通过机械化学处理使上述导电性赋予剂附着在上述活性物质表面的工序。

6. 按照权利要求1中记载的制造方法，其中上述粉末状混合物是通过流动层造粒法或流动层多功能型造粒法制得的。

7. 按照权利要求1中记载的制造方法，其中上述粉末状混合物的粒径为0.1~1000 μm 。

8. 按照权利要求1中记载的制造方法，其中上述干式成型为加压成型。

9. 按照权利要求8中记载的制造方法，其中上述加压成型在设置了集电体的成型模具内进行。

10. 按照权利要求1中记载的制造方法，其中上述粉末状混合物每100质量份含有上述粒状弹性体0.1~50质量份，上述碳质材料50~99.9质量份。

11. 一种双电荷层电容器用电极，该电极采用权利要求1中记载的制造方法制得的。

12. 一种双电荷层电容器，该电容器具有权利要求11中记载的电极。

双电荷层电容器用电极的制造方法

技术领域

本发明涉及双电荷层电容器用电极的制造方法。

背景技术

近年来利用分极性电极与在电解质界面形成的双电荷层的双电荷层电容器作为存储器后备电源的需求迅速增长。另外，对于搭载燃料电池用于车辆的电源等要求适用于大容量的用途不断受到关注。

双电荷层电容器用电极具有，把含有作为活性物质的碳材料与粘接剂以及根据需要添加的导电性赋予剂的电极形成用组合物，加以成型，制成电极层，该电极层具有与作为集电体的金属箔或金属网状物等加以层压的结构。

作为电极层的成型方法，已知有加压成型法。例如，特开昭 63-107011 号公报、特开平 2-235320 号公报提出，把含炭细粉与聚四氟乙烯(PTFE)等含氟聚合物构成的粘接剂与液态润滑剂的电极形成用组合物，进行加压成型，成型为电极层的方法。另外，特开平 9-306789 号公报也提出，把活性炭与作为粘接剂的 PTFE 形成的混炼物，与金属制集电极形成一体化体后，进行加压成型，制成电极的方法。

然而，在用 PTFE 作粘接剂时，把电极形成用组合物进行预混炼，必须将 PTFE 做成纤维状，还必须除去预混炼时添加的混炼助剂等，故存在工程繁杂的问题。另外，在预混炼 PTFE 时，由于产生纤维化部分与未纤维化部分，在电极层成型为薄膜状时表面易产生凹凸，电极强度不足，所得到的双电荷层电容器的性能有时不太好。

作为采用 PTFE 以外的粘接剂的方法，也有人提出把特定粒径活性炭与特定粒径塑料粉，在该塑料熔点附近的温度下成型为板状，形成电极层的方法(特开平 4-22062 号公报)。另外，把活性炭、导电性物质及热塑性树脂或 B 阶热固性树脂构成的粘合剂粉末，进行粉末混合得到的混合粉末进行加压成型，制成电极的方法(特开昭 63-151010 号公报)。然而，由于

采用这些方法所得到的电极的柔软性差，在卷绕电极后放入容器时，电极层产生细裂纹破裂，或有时从集电体脱落。另外，所得到的双电荷层电容器的性能也不充分。

另外，特开昭 62-16506 号公报提出，作为采用弹性体作为粘接剂的方法，把胶乳与活性炭混合后进行脱水，把得到的凝聚物进行粉碎造粒，加以加压成型的方法。还有，特开平 8-250380 号公报也提出，把苯乙烯丁二烯橡胶或丙烯腈丁二烯橡胶的二甲苯溶液与活性炭混合、干燥得到的混合物进行加压成型的方法。然而，这些文献中记载的方法，工序仍然烦杂，所得到的双电荷层电容器的性能也不充分。

发明公开

鉴于上述现有技术的问题点，本发明的目的在于提供一种采用简化的工序，生产效率良好的制造容量大的双电荷层电容器用电极的方法。

本发明人等为了解决上述课题进行了深入的探讨。结果发现，在胶乳与活性炭进行混合的方法中，由于胶乳中的乳化剂等包埋活性炭的细孔，另外，采用塑料粉作粘合剂的方法以及苯乙烯丁二烯橡胶或丙烯腈丁二烯橡胶的二甲苯溶液与活性炭进行混合的方法中，由于粘接剂覆盖活性炭表面，各种得到的双电荷层电容器的容量有时下降。

本发明人还发现，粒状弹性体与碳质材料以粉末状混合，把由此得到的粉末混合物通过干式成型可高效成型为双电荷层电容器用电极，以及，采用该电极构成的双电荷层电容器显示高的静电容量，基于这些发现完成本发明。

本发明人基于这些发现完成下列所示的本发明。

按照第一种本发明，提供一种双电荷层电容器用电极的制造方法，该方法具有：把粒状弹性体与碳质材料以粉末状形式进行混合，制得粉末混合物的工序；和，把得到的粉末混合物通过干式成型，形成电极层的工序。

上述粒状弹性体，优选具有交联结构者。

上述碳质材料，优选含有活性炭作为活性物质。

上述碳质材料，优选再含有导电性赋予剂。

在上述双电荷层电容器用电极的制造方法中，优选包括通过机械化学处理，在上述活性物质表面附着上述导电性赋予剂的工序。

优选上述粉末状混合物，采用流动层造粒法或流动层多功能型造粒法制得，

优选上述粉末状混合物的粒径为 0.1 ~ 1000 μm 。

优选上述干式成型，加压成型。

优选上述加压成型，是在设置了集电体的成型模具内进行。

优选上述粉末状混合物每 100 质量份，含上述粒状弹性体为 0.1 ~ 50 质量份、上述碳质材料为 50 ~ 99.9 质量份。

按照第二种本发明，提供一种采用上述制造方法得到的双电荷层电容器用电极。

按照第三种本发明，提供一种具有上述电极的双电荷层电容器。

具体实施方案

下面对构成本发明的双电荷层电容器用电极的成分、制造方法加以说明。

(1) 构成电极的成分

本发明的双电荷层电容器用电极的电极层含有作为粘接剂的粒状弹性体和碳质材料。

<粒状弹性体>

在本发明中，粒状弹性体具有粘接剂的作用。用这些粒状弹性体作为粘接剂，通过与碳质材料以粉末状混合，可达到均匀分散。本发明的粒状弹性体，也可以通过粉碎等制成粒状，但优选通过化学交联结构形成粒状聚合物。通过采用具有交联结构的聚合物，可稳定保持粒子形状。具体地说，使共轭二烯或多官能乙烯性不饱和单体均聚或共聚，而制成具有交联结构的聚合物。作为共轭二烯，可以举出丁二烯、异戊二烯等，作为多官能乙烯性不饱和单体，可以举出乙二醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇二甲基丙烯酸酯等二甲基丙烯酸酯类；三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯等三甲基丙烯酸酯类；二乙烯基苯等二乙烯基化合物等。

另外，这些共轭二烯或多官能乙烯性不饱和单体，也可以与单官能自由基共聚性单体共聚。作为单官能自由基共聚性单体的例子，可以举出丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯等丙烯酸酯；甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯等甲基丙烯酸酯；苯乙烯等芳香族乙烯基化合物；丙烯腈、甲基

丙烯腈等 α , β - 乙烯性不饱和腈化合物; 丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸等乙烯性不饱和羧酸; 等。

本发明粒状弹性体优选使用的聚合体, 例如, 可以举出采用多官能乙烯性不饱和单体与丙烯酸酯的共聚物, 具体地说, 可以举出丙烯酸 2-乙基己酯·甲基丙烯酸·丙烯腈·乙二醇二甲基丙烯酸酯共聚物、丙烯酸 2-乙基己酯·甲基丙烯酸·甲基丙烯腈·二甘醇二甲基丙烯酸酯共聚物、丙烯酸丁酯·丙烯腈·二甘醇二甲基丙烯酸酯共聚物、丙烯酸丁酯·丙烯酸·三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯共聚物等。另外, 聚丁二烯、聚异戊二烯、羧基改性的苯乙烯·丁二烯类共聚物等也可以优选使用。当具有这些交联结构的粒状弹性体用作粘接剂时, 活性炭表面或细孔用粘接剂覆盖的比例变少, 可以抑制内阻上升及静电容量的下降, 故优选。

粒状弹性体的粒径, 通常为 0.0001-100 μm 、优选 0.001-10 μm 、更优选 0.01-1 μm 。当粒径处于该范围时, 与碳质材料混合时的操作容易, 并且少量而粘接性优良。其中, 粒径是用透过型电子显微镜照相测定任意选择的聚合物粒子 100 个的粒径, 作为其算术平均值算出的个数平均粒径。

粒状弹性体的玻璃化转变温度(T_g)通常为 $-60 \sim 20^\circ\text{C}$ 、优选 $-40 \sim 0^\circ\text{C}$ 。当 T_g 过高时, 粘接力降低, 当过低时, 粒状弹性体有时覆盖活性物质表面, 内阻增加。

在本发明中, 从得到容量大的双电荷层电容器用电极的观点考虑, 粒状弹性体的用量, 相对于上述粉末状混合物每 100 质量份, 含上述粒状弹性体为 0.1 ~ 50 质量份, 优选 1 ~ 20 质量份, 更优选 2 ~ 10 质量份。

<碳质材料>

本发明中使用的碳质材料, 含有由碳质物质构成的“活性物质”, 还根据需要含有“导电性赋予剂”。

作为本发明中使用的活性物质, 可以举出活性炭、聚多并苯、石墨等, 采用比表面积通常在 $30\text{m}^2/\text{g}$ 或 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上, 优选 $500\text{m}^2/\text{g} \sim 5000\text{m}^2/\text{g}$, 更优选 $1000\text{m}^2/\text{g} \sim 3000\text{m}^2/\text{g}$ 的粉末。另外, 特开平 11-317333 号公报及特开 2002-25867 号公报等中记载的具有类似石墨的微晶碳, 该微晶碳的层间距扩大的非多孔性碳也可以用作活性物质。活性物质优选的是活性炭, 具体地可以使用酚类、人造丝类、沥青类或椰子壳类等活性炭。活性物质的粒径为 0.1 ~ 100 μm 、更优选 1 ~ 20 μm , 因双电荷层电容器用电极容易薄膜

化，静电容量也高，故是优选的。

用作导电性赋予剂的碳质物质，可以举出炉黑、乙炔黑及 KETJEN 黑等炭黑，与上述活性物质混合后使用。导电性赋予剂优选的粒径为 0.1 ~ 100 μm 。通过与导电性赋予剂并用，可更加提高上述活性物质彼此的电接触，所得到的双电荷层电容器的内阻变低，并且可以提升静电容量。

导电性赋予剂，当在活性物质表面附着后使用时，由于可分别均匀分散，故是优选的。作为导电性赋予剂在活性物质表面附着的方法，例如，有机化学处理：把活性物质与导电性赋予剂，边施加压缩力、剪断力等机械外力边进行混合。作为进行机械化学处理的装置，可以使用机械研磨机、杂化器(Hybridier)机械混合机等。

在本发明中，碳质材料(活性物质与导电性赋予剂)的用量，从得到容量大的双电荷层电容器用电极考虑，每 100 质量份粉末状混合物，通常为 50 ~ 99.9 质量份、优选 70-98 质量份、更优选 80-96 质量份。活性物质与导电性赋予剂的配合比例，对活性物质 100 质量份，导电性赋予剂为 0.1 ~ 20 质量份，优选 2 ~ 10 质量份。

(2) 电极的制造方法

<粉末状混合物的制作>

在本发明的双电荷层电容器用电极的制作方法中，首先把上述弹性体和碳质材料以粉末状加以混合，制得粉末混合物。

在本发明中，所谓“以粉末状加以混合”，意指把粒状弹性体及碳质材料分别保持粒状的状态进行混合，只要能保持为粒状，也可以含水或溶剂。混合时的固体成分浓度通常为 50 质量%或 50 质量%以上，优选 60 质量%或 60 质量%以上，更优选 70 质量%或 70 质量%以上。当固体成分浓度处于该范围时，粒状弹性体及碳质材料不发生凝聚等，可以保持粒状。当所得到的粉末状混合物含水或溶剂时，可根据需要进行干燥后供给干式成型。

混合时使用的混合机，只要能把上述粒状弹性体及碳质材料以粉末形式进行混合即可而未作特别限定。具体的优选采用亨舍尔混合机、非定向混合机等。混合时间通常为数秒 ~ 1 小时左右，优选 1 ~ 5 分钟。对混合温度也未作特别限定，但通常在室温即可。

另外，采用转动层造粒法、搅拌型造粒法、流动层造粒法及流动层多功能型造粒法等造粒法，制得粉末状混合物也可。

转动层造粒法、搅拌型造粒法、流动层造粒法及流动层多功能型造粒法是在强制流动的碳质材料中分散粒状弹性体进行造粒的方法。在各种方法中，使碳质材料流动的方法不同，在转动层造粒法中，在旋转鼓或旋转器皿等旋转容器内部，使碳质材料及根据需要的其他成分转动。在搅拌型造粒法中，采用亨舍尔混合机等混合机，用设在容器内的搅拌叶片等强制在碳质材料粉末中进行流动运动。流动层造粒法是从下向上吹气流使碳质材料粉末保持悬浮状态的方法，而流动层多功能型造粒法是在流动层造粒法中同时使用转动、搅拌作用的方法。含碳质材料的流动层温度通常为室温 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，粒状弹性体通常以 $50\sim 250^{\circ}\text{C}$ 进行分散。在上述造粒法中，容易得到小粒径的粉末状混合物，对粒径的控制也容易，故流动层造粒法及流动层多功能型造粒法是优选的。

用于混合的粒状弹性体，也可以使用干燥的弹性体粒子，但把碳质材料装入混合机，优选使分散在水中的胶乳状粒状弹性体进行喷雾添加。通过喷雾添加，水及粒状弹性体均匀吸附在碳质材料上，碳质材料与粒状弹性体保持成粉末状。

所得到的粉末状混合物的粒径，通常为 $0.1\sim 1000\mu\text{m}$ ，优选 $1\sim 500\mu\text{m}$ ，更优选 $5\sim 100\mu\text{m}$ 。其中粒径，用透过型电子显微镜照相，测定任意选择的粉末状混合物粒子100个的粒径，作为其算术平均值算出的个数平均粒径。当粒径处于这个范围时，可以得到表面平滑、密度均匀的电极。

<电极层的制作>

上述得到的粉末状混合物，通过干式成型形成电极层。本发明的所谓干式成型，是相对于涂敷或喷涂等所谓“湿式成型”的概念而言。作为这种方法，例如，可以举出加压成型法、粉末成型法、辊压延法、挤出成型法等，其中优选加压成型法。在干式成型中，粉末状混合物以含水或溶剂的状态使用也可，另外，以水或溶剂作为成型助剂另外添加也可，但成型时的固体成分浓度通常为50质量%或50质量%以上，优选60质量%或60质量%以上，更优选70质量%或70质量%以上。这些水或溶剂在电极层成型时或成型后，通过加热、减压等除去。

加压成型，系把上述粉末状混合物采用叶片型压力机、辊式压力机等形成电极层形状。加压成型采用成型模具，在模具内形成电极层的方法是优选的。按照该法，由于把粉末状混合物供给模具内、加压成型、把制成

的电极层取出的一系列工序可以自动化，故可无人操作连续生产。另外，仅改变成型法，也可以制造大小及形状各异的电极，并且，可用小型的成型设备进行制造，适于多种电极的生产。加压温度，因粒状弹性体的玻璃化转变温度及粒径而异，从室温至所用的粒状弹性体的分解温度范围内选择即可。优选的是比玻璃化转变温度 T_g 高 $10 \sim 30^\circ\text{C}$ 的温度。压力也取决于温度，只要能达到所希望的电极密度即可而未作特别限定。

成型的电极层的厚度为 $50 \sim 1000\mu\text{m}$ 、电极层密度为 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 或 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上是优选的，由根据使用目的求出的与内阻的关系决定。如果内阻小，则电极层的密度、厚度加大，结果是能量密度提高。但是，当电极层的密度过高时，电解液的渗透性恶化，故优选 $0.6 \sim 0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 。

<电极的制作>

把上述成型的电极层通过与集电体层叠而得到电极。集电体只要是由导电性材料构成即可而未作特别限定，例如铁、铜、铝、镍、不锈钢等金属材料是优选的。金属材料可以使用片状(金属箔)、膜状或网状。另外，碳纤维织物、毡、导电橡胶片及这些的层叠物也可以作为集电体。其中，优选金属箔，特别优选铝箔。金属箔的厚度优选 $5 \sim 100\mu\text{m}$ 、特优选 $10 \sim 50\mu\text{m}$ 。

集电体表面形成导电性粘接剂层后使用也可。导电性粘接剂至少具有导电性赋予剂与粘接剂，把导电性赋予剂、粘接剂与根据需要添加的分散剂，在水或有机溶剂中混炼进行制造。把所得到的导电性粘接剂在集电体上涂敷、干燥后可以形成导电性粘接剂层。导电性粘接剂在提高电极层与集电体之间的粘接性同时有助于内阻的下降。

作为导电性粘接剂中使用的导电性赋予剂，也可以使用在上述电极成分的说明中列举的任何一种导电性赋予剂。另外，作为粘接剂，可以使用弹性体，优选上述粒状弹性体。另外，作为分散剂，可以采用羧甲基纤维素等纤维素类、聚乙烯醇、聚乙烯基甲醚、聚丙烯酸(盐)、氧化淀粉、磷酸化淀粉、酪蛋白、各种改性淀粉等。每种成分的用量，对导电性赋予剂 100 质量份，优选粘接剂以干燥质量为基准达到 $5 \sim 20$ 质量份，分散剂以干燥质量为基准达到 $1 \sim 5$ 质量份。当上述粘接剂的用量过少时，电极层与集电体的粘接有时不充分。另一方面，当上述粘接剂的用量过多时，导电性赋予剂的分散不充分，内阻有时加大。另外，当上述分散剂的用量过少时，导电性赋予剂的分散有时不充分。另一方面，当分散剂的用量过多时，该

导电性赋予剂被分散剂包覆，内阻有时加大。

作为混炼使用的混炼机，从使导电性赋予剂均匀分散的观点考虑，可施加剪断力者是优选的，具体地说，可以使用球磨机、砂磨机、颜料分散机、软膏混合机、超声波分散机、均化机、行星式混合机等。

导电性赋予剂对集电体的涂敷方法也未作特别限定。例如，用刮刀法、浸渍法、内卷法、直接辊法、凹印法、挤压法、刷涂法等进行涂敷。对涂敷量也未作特别限定，但可调整以使干燥后形成的导电层厚度通常为 $0.5 \sim 10\mu\text{m}$ 、优选 $2 \sim 7\mu\text{m}$ 。

电极层与集电体层叠制得电极的方法未作特别限定。例如，可以举出在加压成型形成的电极层上粘贴集电体金属箔的方法或者把金属在电极层上蒸镀的方法。另外，当电极层的加压成型在成型模具内进行时，当把上述粉末状混合物供给设置了集电体的成型模具内进行加压成型时，在形成电极层的同时可把电极层与集电体层叠，从而把工序简化，故优选。

另外，通过挤出成型或辊筒压延成型连续成型片状电极层时，用辊筒状的金属压延箔线圈作为集电体，从该辊筒连续引出金属箔连续与电极层进行层叠。把所得到的片状电极再进行压制处理提高电极密度也可。

(3) 双电荷层电容器

本发明的双电荷层电容器，是具有采用上述制造方法得到的电极的电容器。双电荷层电容器采用上述电极，与电解液、隔膜等部件，按照常规方法制造。具体的是，例如通过隔膜使电极重合，再将其卷成电容器形状以折曲状等放入容器，把电解液注入容器后封口而制成。

本发明的双电荷层电容器制造中使用的电解液未作特别限定，电解质溶于有机溶剂的非水电解液是优选的。

作为电解质，可以使用原来公知的任何一种，可以举出四乙基四氟硼酸铵、三乙基单甲基四氟硼酸铵及四乙基六氟磷酸铵等。

溶解这些电解质的溶剂(电解液溶剂)，只要是用作一般的电解液溶剂即可而未作特别限定。具体的可以使用丙烯碳酸酯、乙烯碳酸酯及丁烯碳酸酯等碳酸酯类； γ -丁内酸等内酯类；环丁砜类；乙腈等腈类；等，这些可单独或2种或2种以上作为混合溶剂使用。其中，碳酸酯类是优选的。电解液的浓度通常在 0.5 摩尔/L 或 0.5 摩尔/L 以上，优选 0.8 摩尔/L 或 0.8 摩

尔几以上。

作为隔膜，可以使用聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃制成的微孔膜或无纺布，以及一般称作电解电容器纸的纸浆作原料的多孔膜等公知的材料。另外，也可以采用固体电解质或凝胶电解质代替隔膜。

实施例

下面举出实施例、比较例，对本发明更具体地进行说明，但本发明不受这些实施例的限定。在下列实施例中，“份”及“%”，除特别说明外均为质量基准。另外，本实施例中的聚合物及粉末状混合物的粒径，采用透过型电子显微镜照相，测定任选的粒子 100 个的粒径，作为其算术平均值算出的个数平均粒径，聚合物的玻璃化转变温度(Tg)，用差示扫描型热量计(DSC)以 10°C/分升温而测出的值。

< 电极层及双电荷层电容器的制作 >

实施例 1

(电极层的制作)

把活性炭(粒径 8 μm ，比表面积 2000 m^2/g)170 份，用亨舍尔混合机边搅拌边用 10 分钟喷雾添加具有交联结构的羧基改性苯乙烯·丁二烯共聚物粒子(Tg - 5°C，粒径 0.12 μm)的 40%水分散体 20 份。然后，花 10 分钟添加、混合乙炔黑 20 份，得到粒径 163 μm 的粉末状混合物。

把所得到的粉末状混合物 4.5g 供给 4cm \times 6cm 的金属模具内，用压力机压力为 10MPa 的压力机边加热至 80°C 边进行加压，得到厚 300 μm 的电极层片。

(集电体的制作)

用捏合机把乙炔黑 100 份、10%羧甲基纤维素水溶液(Cellogen 7H，第一工业制药社制造)20 份、羧基改性苯乙烯·丁二烯共聚物胶乳(BM - 400B，日本 ZEON 公司制造，40%分散体)31.3 份、软水 10.2 份进行混炼后，再用软水稀释，得到固体成分浓度 30%的导电性粘接剂(用光散射法测定的乙炔黑平均粒径为 0.5 μm)。该导电性粘接剂在厚度 30 μm 的铝箔上涂敷、干燥，得到具有厚度 5 μm 的导电性粘接剂层的集电体。

(电极及双电荷层电容器的制作)

把上述集电体切成4cm×6cm的矩形,使具有导电性粘接剂层的面朝上,设置在4cm×6cm的金属模具底部,把上述粉末状混合物4.5g供给金属模具内,于80℃加热,用压力机压力为10MPa的压力机进行加压成型,得到电极层厚度300μm的电极。

采用上述得到的电极2片,夹住厚度40μm的纤维素纤维制造的隔膜,使电极层成为内侧,再从两侧用厚2mm、宽5cm、高7cm的2块玻璃板夹住,作为元件。

把上述元件于200℃减压加热3小时,除去元件的杂质后,减压下浸渍电解液,存放在聚丙烯制成的方形有底筒状容器中,制成双电荷层电容器。采用丙烯碳酸酯中以1.5摩尔/L的浓度溶解的三乙基单甲基四氟硼酸铵的溶液作为电解液。

实施例2

除用丙烯酸·2-乙基己酯·甲基丙烯酸·丙烯腈·乙二醇二甲基丙烯酸酯共聚物粒子的40%水分散体(粒径:15μm, Tg: -50℃)代替羧基改性苯乙烯·丁二烯共聚物粒子的40%水分散体以外,与实施例1同样操作,制作电极层、电极及双电荷层电容器。

实施例3

把活性炭170份用亨舍尔混合机边搅拌边花10分钟添加、混合乙炔黑20份。然后,花10分钟喷雾添加、混合羧基改性苯乙烯·丁二烯共聚物粒子的40%水分散体20份,制得粒径144μm的粉末状混合物以外,与实施例1同样操作,制作电极层、电极及双电荷层电容器。

实施例4

把活性炭170份与乙炔黑20份供给杂化器(奈良机械制作所制造),以转速100rpm花1分钟进行机械化学处理。然后,把得到的混合物供给流动层造粒机(HOSOKAWAMICRON制造, Agglomaster),在气流中,花10分钟喷雾添加、混合羧基改性苯乙烯·丁二烯共聚物粒子的40%水分散体20份,制得粒径32μm的粉末状混合物以外,与实施例1同样操作,制作电极层、电极及双电荷层电容器。

还有，在实施例 3 及实施例 4 中，作为活性炭、乙炔黑及羧基改性苯乙烯·丁二烯共聚物粒子的 40%水分散体，采用与实施例 1 同样的物质。

比较例 1

往与实施例 1 同样的活性炭 160 份、炭黑 20 份、PTFE 粉末 20 份构成的混合物中添加乙醇 104 份加以混合。把该混合物预成型为四方体状，挤出拧干比 40，采用断面为矩形的喷咀进行膏状物挤出成型。采用所得到的挤出物，与实施例 1 同样进行加压成型，于 250℃干燥 30 分钟，除去乙醇，形成厚度 300μm 的电极层片及电极层厚度 300μm 的电极。采用所得到的电极，与实施例 1 同样操作，制作双电荷层电容器。

比较例 2

把与实施例 1 同样的活性炭 160 份与炭黑 20 份，分散混合在通过溶液聚合制造的无交联结构的苯乙烯丁二烯橡胶的二甲苯溶液中，进行干燥，除去二甲苯后，与实施例 1 同样进行加压成型，形成厚度 300μm 的电极层片及电极层厚度 300μm 的电极。采用所得到的电极，与实施例 1 同样操作，制作双电荷层电容器。

比较例 3

把实施例 1 中使用的同样的羧基改性的苯乙烯·丁二烯共聚物粒子的水分散体再用水稀释，制成橡胶粒子浓度 1%的水分散体。往该橡胶粒子水分散体 800 份中添加与实施例 1 中使用的同样的活性炭 170 份与炭黑 20 份，进行搅拌混合。把该混合液干燥除去水分，把得到的凝聚物进行粉碎、造粒，把得到的粉末与实施例 1 同样进行加压成型，形成厚度 300μm 的电极层片及电极层厚度 300μm 的电极。采用所得到的电极，与实施例 1 同样操作，制作双电荷层电容器。

比较例 4

除用粒径 20μm 的聚乙烯粉末 8 份代替羧基改性的苯乙烯·丁二烯共聚物粒子的水分散体以外，与实施例 1 同样操作，制作电极层、电极及双电荷层电容器。

<电极层、电极及双电荷层电容器的评价>

把上述实施例 1~4 及比较例 1~4 中得到的电极层、电极及双电荷层电容器，按下列项目进行评价。结果示于表 1。

(电极层的拉伸强度)

按照 JIS K6251 进行测定。把成型为片状的电极层于 250℃干燥 1 小时后，冲裁成 1 号形状的哑铃状试片形状，在氛围气温度 25℃以拉伸速度 20mm/分进行拉伸试验，测定最大负重。该测定重复 3 次，用片的剖面积除以最大负重的平均值，把得到的值作为该电极层的拉伸强度。还有，为了测定辊压延方向的片拉伸强度，把哑铃状试片冲裁，使其在长度方向达到辊压延的挤出方向。电极层的拉伸强度愈大，愈难以发生龟裂、破坏，形状保持性优良。

(评价基准)

◎：得到较比较例 1 优异 20%或 20%以上的结果

○：得到较比较例 1 优异的结果

△：得到与比较例 1 同样的结果

×：得到较比较例 1 差的结果

(电极的弯曲强度)

把得到的双电荷层电容器用电极，切成长 100mm、宽 50mm 的长方形 2 块，作为试片，按照 JIS K5600-5-1 记载的方法进行测定。试验装置采用装置型号 1，弯曲部分的圆筒状芯子直径使用 25mm 与 32mm 2 种。把试片安装在试验装置上，把折页从水平状态弯曲 180°后，用放大镜观察电极的裂纹，按下列基准进行评价。

◎：25mm、32mm 均未见裂纹

○：25mm 见到裂纹但 32mm 未见裂纹

△：25mm、32mm 均见裂纹

×：芯子断裂

(静电容量、内阻)

在 25℃，用 10mA/cm² 的定电流从 0V 至 2.7V 进行 10 分钟充电，然后，用 1mA/cm² 的一定电流放电至 0V。从所得到的充放电曲线求静电容量，从

电极的质量减去集电体的质量，用所得到的电极层质量除，求出电极层单位质量的静电容量。另外，内阻可从充放电曲线，按照社团法人电子情报技术产业协会制定的标准 RC-2377 的计算方法算出。

表 1

	电极层强度	弯曲强度	静电容量 (F/g)	内阻 (Ω F)
实施例1	○	○	53.3	5.6
实施例2	◎	◎	55.3	5.6
实施例3	○	◎	55.7	5.5
实施例4	○	◎	58.9	4.8
比较例1	△	○	48.1	6.3
比较例2	○	○	48.3	6.2
比较例3	○	△	38.6	6.4
比较例4	×	×	35.4	7.7

从表 1 可知，按照本发明(实施例 1~4)可以得到电极层强度优良、容量大、内阻小的双电荷层电容。比较例 1~4，特别是容量、内阻比实施例差。

以上通过目前的特别是实践并且所谓优选的实施方案说明本发明，但本发明不限于本说明书中公开的实施方案，从权利要求范围及全部说明书中读取的发明要点或思想的范围内可作适当变更，伴随着这种变更的双电荷层电容器用电极及其制造方法，以及双电荷层电容器也必须理解为包含在本发明的技术范围内。

产业上利用的可能性

如上所述，按照本发明可以提供一种以简化的工序、生产效率高的制造容量大的双电荷层电容器用的电极。