

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3661382号
(P3661382)

(45) 発行日 平成17年6月15日(2005.6.15)

(24) 登録日 平成17年4月1日(2005.4.1)

(51) Int. Cl.⁷

H01G 9/058

F I

H01G 9/00 301A

請求項の数 4 (全 12 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平9-345932 (22) 出願日 平成9年12月1日(1997.12.1) (65) 公開番号 特開平11-162794 (43) 公開日 平成11年6月18日(1999.6.18) 審査請求日 平成14年8月19日(2002.8.19)</p>	<p>(73) 特許権者 000004178 J S R株式会社 東京都中央区築地五丁目6番10号 (74) 代理人 100103539 弁理士 衡田 直行 (72) 発明者 則武 芳佳 東京都中央区築地二丁目11番24号 日 本合成ゴム株式会社内 (72) 発明者 伊藤 信幸 東京都中央区築地二丁目11番24号 日 本合成ゴム株式会社内 審査官 桑原 清</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層コンデンサ電極用バインダー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 芳香族ビニル単位、(b) 共役ジエン単位、(c) (メタ) アクリル酸エステル単位および(d) エチレン性不飽和カルボン酸単位を含有する共重合体ラテックスからなり、且つラテックス粒子径が120~600nm、ガラス転移点が-15~150である電気二重層コンデンサ電極用バインダーであって、上記ラテックス粒子は、コアがガラス転移点-50~50の(共)重合体からなり、且つシェルがガラス転移点0~100の(共)重合体からなるコアシェル構造の粒子であることを特徴とする電気二重層コンデンサ電極用バインダー。

【請求項2】

上記コアが、(a-1) 芳香族ビニル単位5~75重量%、(b-1) 共役ジエン単位15~65重量%、(c-1) (メタ) アクリル酸エステル単位11~40重量%、(d-1) エチレン性不飽和カルボン酸単位0~2重量%および(e-1) 上記(a-1)~(d-1)のモノマーと共重合可能なその他の官能基含有化合物単位0~2重量%(ただし、(a-1)+(b-1)+(c-1)+(d-1)+(e-1)=100重量%)からなる共重合体X5~90重量部であり、上記シェルが、(a-2) 芳香族ビニル単位25~90重量%、(b-2) 共役ジエン単位35重量%以下、(c-2) (メタ) アクリル酸エステル単位11~40重量%、(d-2) エチレン性不飽和カルボン酸単位0.5~30重量%および(e-2) 上記(a-2)~(d-2)のモノマーと共重合可能なその他の官能基含有化合物単位0~30重量%(ただし、(a-2)+(b-2)+(c-

10

20

2) + (d - 2) + (e - 2) = 100重量%) からなる共重合体 Y 10 ~ 95 重量部 (ただし、X + Y = 100 重量部) である請求項 1 に記載の電気二重層コンデンサ電極用バインダー。

【請求項 3】

活性炭と、請求項 1 又は 2 に記載の電気二重層コンデンサ電極用バインダーとを含有することを特徴とする電気二重層コンデンサ電極用組成物。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の電気二重層コンデンサ電極用組成物を含むことを特徴とする電気二重層コンデンサ電極。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気二重層コンデンサ電極用バインダーに関する。

【0002】

【従来の技術】

電気二重層コンデンサはパソコンや携帯機器のバックアップ電源として需要が拡大している。さらに近年は、単なるメモリーバックアップ用だけでなく、小型モーターを駆動させるなど補助電源としてパワーアップが要求されている。電気二重層コンデンサをパワーアップさせるには、いかに内部抵抗を低く抑え、高密度電極を開発するかが課題である。電気二重層コンデンサの電極としては、主として活性炭が用いられるが、集電体に活性炭を維持させるために、活性炭とバインダーとを混合して用いられるのが普通である。従来の電気二重層コンデンサ電極用バインダーには、ポリ四フッ化エチレン系重合体、フェノール樹脂、アクリル樹脂、セルロース、ポリビニルアルコール、水ガラスなどが用いられていた。

20

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ポリ四フッ化エチレン系重合体、フェノール樹脂、セルロース、水ガラスなどをバインダーとして用いた場合は、得られる電極の柔軟性が劣るために集電体との結着性が十分ではなく、アクリル樹脂やポリビニルアルコールを用いた場合は、樹脂が活性炭表面を覆ってしまったり、樹脂自身が電解液に溶解し易いため活性炭と集電体を維持することができないという問題がある。以上の点から、得られる電極の抵抗が高くなり、従って、得られる電気二重層コンデンサの電気二重層容量が低くなる。

30

本発明の目的は、活性炭表面を被覆することが少なく、活性炭が集電体へ強く結着した活性炭電極を作製でき、且つこれにより電気二重層コンデンサの高容量化、すなわち放電電流特性の向上を達成する、電気二重層コンデンサ電極用バインダーを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記の課題を解決するために、(a) 芳香族ビニル単位、(b) 共役ジエン単位、(c) (メタ)アクリル酸エステル単位および(d) エチレン性不飽和カルボン酸単位を含有する共重合体ラテックス(以下、「特定共重合体」ともいう。)からなり、且つラテックス粒子径が 120 ~ 600 nm、ガラス転移点が -15 ~ 150 である電気二重層コンデンサ電極用バインダーであって、上記ラテックス粒子は、コアがガラス転移点 -50 ~ 50 の(共)重合体からなり、且つシェルがガラス転移点 0 ~ 100 の(共)重合体からなるコアシェル構造の粒子であることを特徴とする電気二重層コンデンサ電極用バインダーを提供するものである。

40

【0005】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。なお、本発明において「単位」というのは、単量体がラジカル重合した後の各単量体由来の構造を示すものである。

50

< 特定共重合体 >

本発明に用いられる特定共重合体は、(a)芳香族ビニル単位、(b)共役ジエン単位、(c)(メタ)アクリル酸エステル単位および(d)エチレン性不飽和カルボン酸単位からなる共重合体である。

上記(a)芳香族ビニル単位としては、例えばスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレン、ジビニルベンゼンなどの芳香族ビニル化合物がラジカル重合した後の構造が挙げられるが、特に好ましく用いられるのはスチレンである。かかる(a)芳香族ビニル単位の割合は、通常、特定共重合体全体の20~90重量%、好ましくは30~80重量%、更に好ましくは40~75重量%である。20重量%未満では、共重合体がべとつき、強度がなくなる場合があり、90重量%を超えると、共重合体が硬くなり過ぎ、バインダーとしての接着強度、柔軟性が劣る場合がある。

上記(b)共役ジエン単位は、得られる特定共重合体に適度な柔軟性と伸びを付与するために必須の成分である。具体的には、例えば1,3-ブタジエン、イソプレン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、クロロプレンなどの共役ジエン化合物がラジカル重合した後の構造が挙げられ、特に好ましく用いられるのは1,3-ブタジエンである。かかる(b)共役ジエン単位の割合は、好ましくは特定共重合体全体の40重量%未満、さらに好ましくは38重量%以下である。40重量%以上では、特定共重合体が過度に活性炭を覆い、電気二重層コンデンサ特性を悪化させる場合がある。

上記(c)(メタ)アクリル酸エステル単位としては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸*n*-プロピル、(メタ)アクリル酸*i*-プロピル、(メタ)アクリル酸*n*-ブチル、(メタ)アクリル酸*i*-ブチル、(メタ)アクリル酸*n*-アミル、(メタ)アクリル酸*i*-アミル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸*i*-ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、エチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステルがラジカル重合した後の構造が挙げられ、好ましく用いられるのは(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、特に好ましく用いられるのは(メタ)アクリル酸メチルである。かかる(c)(メタ)アクリル酸エステル単位の割合は、特定共重合体全体の10~40重量%、好ましくは12~35重量%である。10重量%未満では、得られるバインダーを用いて電気二重層コンデンサ電極用組成物を調整して集電材に塗布した際、塗膜の弾性や強度が劣り、好ましくない。また、40重量%を超えると特定共重合体の重合系の安定性が劣り、またバインダーとしての密着性なども低下して好ましくない。

【0006】

また、上記(d)エチレン性不飽和カルボン酸単位としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸などがラジカル重合した後の構造が挙げられる。かかる(d)エチレン性不飽和カルボン酸単位の割合は、好ましくは、特定共重合体の0.1~10重量%である。0.1重量%未満では、共重合体のバインダー性能、耐薬品性が劣る場合があり、一方10重量%を超えると、耐水性、貯蔵安定性が劣るものとなる場合がある。

さらに、本発明において用いられる特定共重合体には、(e)上記(a)~(d)と共重合可能なその他の官能基含有化合物単位が含有されていても良い。上記(e)官能基含有化合物単位としては、(メタ)アクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミドなどのエチレン性不飽和カルボン酸のアルキルアミド；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル；エチレン性不飽和ジカルボン酸の、酸無水物、モノアルキルエステル、モノアミド類；アミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ブチルアミノエチルアクリレートなどのエチレン性不飽和カルボン酸のアミノアルキルエステル；アミノエチルアクリルアミド、ジメチルアミノメチルメタクリルアミド、メチルアミノプロピルメタクリルアミドなどのエチレン性不飽和カルボン酸のアミノアルキルアミド；(メタ)アクリロニトリル、*m*-クロルアクリロニトリルなどのシアン化ビニ

10

20

30

40

50

ル系化合物；グリシジル（メタ）アクリレートなどの不飽和脂肪族グリシジルエステルなどがラジカル重合した後の構造が挙げられ、好ましく用いられるのはエチレン性不飽和カルボン酸アミノアルキルアミドである。かかる（e）官能基含有化合物単位の割合は、好ましくは、特定共重合体全体の0.1～10重量%である。

これら（a）～（e）の共重合単位を構成する単量体は、いずれも1種単独で、または2種以上を併用して用いることが出来る。本発明において使用される特定共重合体のガラス転移点（Tg）は、通常-15～150であり、好ましくは-5～100、さらに好ましくは5～60である。Tgが-15未満では、共重合体が過度に活性炭を覆い、インピーダンスが高くなりやすい。また、Tgが150を超えると、特定共重合体により得られるバインダーは柔軟性、粘着性が乏しくなり、電極の集電材への接着性、あるいは電極の成形性が劣る場合がある。

10

【0007】

本発明において、特定共重合体からなるコアシェル構造の粒子は、（a-1）芳香族ビニル単位5～75重量%、（b-1）共役ジエン単位15～65重量%、（c-1）（メタ）アクリル酸エステル単位11～40重量%、（d-1）エチレン性不飽和カルボン酸単位0～2重量%および（e-1）上記（a-1）～（d-1）のモノマーと共重合可能なその他の官能基含有化合物単位0～2重量%（ただし、（a-1）+（b-1）+（c-1）+（d-1）+（e-1）=100重量%）からなる共重合体X5～90重量部ならびに（a-2）芳香族ビニル単位25～90重量%、（b-2）共役ジエン単位35重量%以下、（c-2）（メタ）アクリル酸エステル単位11～40重量%、（d-2）エチレン性不飽和カルボン酸単位0.5～30重量%および（e-2）上記（a-2）～（d-2）のモノマーと共重合可能なその他の官能基含有化合物単位0～30重量%（ただし、（a-2）+（b-2）+（c-2）+（d-2）+（e-2）=100重量%）からなる共重合体Y10～95重量部（ただし、X+Y=100重量部）からなることが特に好ましい。ただし、上記構造の特定共重合体において、各単量体単位の特定共重合体全体における割合とは、共重合体Xと共重合体Yとを合わせた粒子全体における割合を示す。

20

【0008】

上記共重合体X部分における（a-1）芳香族ビニル単位としては、上記（a）芳香族ビニル単位と同様のものが挙げられる。かかる（a-1）芳香族ビニル単位の共重合体Xにおける割合は、5～75重量%、好ましくは25～45重量%である。5重量%未満では得られるバインダーの強度が不十分になる場合があり、75重量%を超えると共重合体が硬くなり過ぎ、活性炭、集電体などへの接着強度や、得られるバインダーの柔軟性が劣る場合がある。

30

上記（b-1）共役ジエン単量体単位としては、上記（b）共役ジエン単位と同様のものが挙げられる。かかる（b-1）共役ジエン単位の共重合体Xにおける割合は、15～65重量%、好ましくは25～45重量%である。15重量%未満では共重合体が硬くなり過ぎ、活性炭、集電体などへの接着強度や、得られるバインダーの柔軟性が劣る場合があり、65重量%を超えるとTgが低くなり過ぎ、電極用組成物を調製して集電材に塗布した際、塗膜がタックのあるべとついたものになる。

40

上記（c-1）（メタ）アクリル酸エステル単位としては、上記（c）（メタ）アクリル酸エステル単位と同様のものが挙げられる。かかる（c-1）（メタ）アクリル酸エステル単位の共重合体Xにおける割合は、10～40重量%、好ましくは20～35重量%である。10重量%未満では、得られるバインダーを用いて電気二重層コンデンサ電極用組成物を調製して集電材に塗布した際、塗膜の弾性や強度が劣り、好ましくない。また、40重量%を超えると特定共重合体の重合系の安定性が劣り、またバインダーとしての密着性なども低下して、好ましくない。

上記（d-1）エチレン性不飽和カルボン酸単位としては、上記（d）不飽和カルボン酸単位と同様のものが挙げられ、共重合体Xにおける割合は0～2重量%、好ましくは0～1重量%の割合で用いられる。2重量%を超えると、得られるバインダーの貯蔵安定性、

50

耐水性、耐アルカリ性が悪化する場合がある。

上記(e-1)官能基含有化合物単位としては、上記(e)官能基含有化合物単位と同様のものが挙げられ、共重合体Xにおける割合は0~2重量%、好ましくは0~1重量%の割合で用いられる。2重量%を超えると、得られるバインダーの貯蔵安定性、耐水性、耐アルカリ性が悪化する場合がある。

【0009】

上記共重合体Y部分における(a-2)芳香族ビニル単位としては、上記(a)芳香族ビニル単位と同様のものが挙げられる。かかる(a-2)芳香族ビニル単量体単位の共重合体Yにおける割合は、25~90重量%、好ましくは35~75重量%である。25重量%未満では、共重合体がべとつき強度がなくなる場合があり、90重量%を超えると、共重合体が硬くなり過ぎ、バインダーとしての接着強度や柔軟性が劣るといふ場合がある。上記(b-2)共役ジエン単位としては、上記(b)共役ジエン単位と同様のものが挙げられる。かかる(b-2)共役ジエン単位の共重合体Yにおける割合は、35重量%以下、好ましくは30重量%以下である。35重量%を超えると、共重合体が過度に活性炭を覆い、内部抵抗が上がり、電気二重層コンデンサ特性が劣る場合がある。

10

上記(c-2)(メタ)アクリル酸エステル単位としては、上記(c)(メタ)アクリル酸エステル単位と同様のものが挙げられる。かかる(c-2)(メタ)アクリル酸エステル単位の共重合体Yにおける割合は、11~40重量%、好ましくは20~35重量%である。11重量%未満では、得られるバインダーを用いて電気二重層コンデンサ電極用組成物を調製して集電材に塗布した際、塗膜の弾性や強度が劣り、好ましくない。また、40重量%を超えると特定共重合体の重合系の安定性が劣り、またバインダーとしての密着性なども低下して、好ましくない。

20

上記(d-2)エチレン性不飽和カルボン酸単位としては、上記(d)不飽和カルボン酸単位と同様のものが挙げられ、共重合体Yにおける割合は0.5~30重量%、好ましくは2~10重量%の割合で用いられる。0.5重量%未満であると、得られるバインダーの安定性が悪くなって凝固物が生成しやすく、また、バインダーの機械的、化学的安定性に劣る。一方、30重量%を超えると、得られるバインダーの粘度が高くなりすぎ、貯蔵安定性、耐水性および耐アルカリ性に劣る。

上記(e-2)官能基含有化合物単位としては、上記(e)官能基含有化合物単位と同様なものが挙げられ、共重合体Yにおける割合は、0~30重量%、好ましくは2~10重量%である。30重量%を超えると、得られるバインダーの粘度が高くなりすぎ、貯蔵安定性、耐水性および耐アルカリ性に劣る。

30

【0010】

また、特定共重合体(共重合体X+共重合体Y)における共重合体Xの割合は、5~90重量%、好ましくは10~80重量%、さらに好ましくは20~70重量%である。共重合体Xの割合が5重量%未満であると、得られるバインダーの活性炭、集電体などへの接着強度が不足する場合があり、90重量%を超えると得られるバインダーの強度が劣るものとなる場合がある。

本発明において、特定共重合体は、共重合体Xがコア、共重合体Yがシェルであるコアシェル構造であることが好ましい。

40

【0011】

本発明の電気二重層コンデンサ電極用バインダーは、特定共重合体の水系分散体からなる。この水系分散体中に分散する特定共重合体粒子の平均粒子径は、120~600nmが好ましく、さらに好ましくは140~400nmである。特定共重合体粒子の平均粒子径が120nm未満であると、特定共重合体が過度に活性炭を多い、内部抵抗が高くなる。一方、600nmを超えると、特定共重合体の安定性が劣り、特定共重合体により得られるバインダーの粘着性が乏しくなり、活性炭の集電材への接着性が劣る。

また、特定共重合体の水分散体の固形分濃度は、通常20~65重量%、好ましくは35~60重量%である。

【0012】

50

本発明において特定共重合体は、上記構造単位を有する単量体を乳化重合することにより製造することができる。特に、コアがガラス転移点 $-50 \sim 50$ である共重合体からなり、かつシェルがガラス転移点 $0 \sim 100$ の共重合体からなるコアシェル構造の特定共重合体は、ガラス転移点が $-50 \sim 50$ である共重合体からなるシード粒子の存在下、その共重合体のガラス転移点が $0 \sim 100$ となる単量体をシード重合する方法が好ましく、具体的には、上記共重合体 X からなるシード粒子の存在下、上記共重合体 Y を与える単量体混合物を重合する方法が好ましい。

ここで、シード粒子の製造およびシード重合には共に通常の乳化重合が用いられる。上記乳化重合に際しては、公知の方法を採用することができ、水性媒体中で乳化剤、重合開始剤、分子量調節剤などを用いて製造することができる。ここで、乳化剤としては、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤などを単独で、あるいは2種以上を併用して使用できる。アニオン性界面活性剤としては、例えば高級アルコールの硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪族スルホン酸塩、ポリエチレングリコールアルキルエーテルの硫酸エステルなどが挙げられる。また、ノニオン界面活性剤としては、通常のポリエチレングリコールのアルキルエステル型、アルキルエーテル型、アルキルフェニルエーテル型などが用いられる。両性界面活性剤としては、アニオン部分としてカルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、燐酸エステル塩を、カチオン部分としてはアミン塩、第4級アンモニウム塩を持つものが挙げられ、具体的には、ラウリルベタイン、ステアリルベタインなどのベタイン類；ラウリル - アラニン、ステアリル - アラニン、ラウリルジ(アミノエチル)グリシン、オクチルジ(アミノエチル)グリシンなどのアミノ酸タイプのもなどが用いられる。特定共重合体の重合における乳化剤の使用量は、全単量体 100 重量部に対して好ましくは $0.5 \sim 5$ 重量部である。

【0013】

上記重合開始剤としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの水溶性重合開始剤；過酸化ベンゾイル、ラウリルパーオキシド、 $2, 2'$ -アゾビスイソブチロニトリルなどの油溶性重合開始剤；還元剤との組み合わせによるレドックス系重合開始剤などが、それぞれ単独であるいは組み合わせて使用できる。重合開始剤の使用量は、全単量体 100 重量部に対して好ましくは $0.5 \sim 3$ 重量部である。さらに、特定共重合体の重合においては、分子量調節剤、キレート化剤、無機電解質なども公知のもものが使用できる。上記分子量調節剤としては、クロロホルム、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素類； n -ヘキシルメルカプタン、 n -オクチルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、 t -ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸などのメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンジサルフィドなどのキサントゲン類；ターピノーレン、 α -メチルスチレンダイマーなど通常の乳化重合で使用可能なものを全て使用できる。分子量調節剤の使用量は、全単量体 100 重量部に対して通常 5 重量部以下である。

【0014】

コアシェル構造を有する特定共重合体の重合方法としては、1 あらかじめ共重合体 X を別の重合容器で重合し、この共重合体 X をシード粒子として所定量を重合容器に添加した後、共重合体 Y を与える単量体を重合する方法、あるいは 2 共重合体 X を重合し、同一重合容器内で共重合体 Y を与える単量体の重合を行う方法などが挙げられる。なお、いずれの方法においても、共重合体 X の重合転化率は 50 重量%以上、好ましくは 70 重量%以上である。

共重合体 Y を与える単量体混合物を仕込む方法としては、1 単量体混合物を全量一括で仕込み重合する方法、2 単量体混合物の一部を重合した後、その残りを連続的にあるいは断続的に添加する方法、あるいは 3 単量体混合物を重合の始めから連続的に添加する方法などをとることができる。また、これらの仕込み方法を組み合わせることができる。

重合温度は、通常共重合体 X を重合する場合 $5 \sim 80$ 、好ましくは $5 \sim 50$ 、共重合体部分 Y を重合する場合は $20 \sim 80$ 、好ましくは $20 \sim 60$ である。重合時間は、

10

20

30

40

50

通常10～30時間である。

【0015】

<電気二重層コンデンサ電極用組成物>

電気二重層コンデンサ電極は、電極になる活性炭と電気二重層電極用バインダーとを含有する電極用組成物を用いて電極布を作り、得られた電極布上に溶解した集電材を塗布した後、乾燥して製造しても良いし、上記電極用組成物を集電材に塗布し、乾燥して製造することもできる。

上記活性炭としては、粉末活性炭、造粒活性炭などがあり、これを繊維状や固形状に加工したものや活性炭粉末状のものを使用しても良い。好ましくは、フェノール樹脂を炭化し賦活した繊維状活性炭を繊維布に加工したものを使用する。上記活性炭の他に、導電性を付与する目的で、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボン繊維、メソフェーズカーボン、微粉末状カーボンなどのカーボン類；ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレンなどの導電性高分子などを配合しても良い。

10

【0016】

上記電極用組成物において、本発明のバインダーは、活性炭100重量部に対して固形分で0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部配合される。本発明のバインダーの配合量が0.1重量部未満では、活性炭の成形性や集電体などに対する良好な接着力が得られず、20重量部を超えると過電圧が著しく上昇し、電気二重層コンデンサ特性に悪影響をおよぼす。

本発明のバインダーを用いる電極用組成物には、必要に応じて、水溶性増粘剤が特定共重合体100重量部に対して1～200重量部添加されていてもよい。上記水溶性増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸(塩)、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼインなどが挙げられる。その他の成分として、ヘキサメタリン酸ソーダ、トリポリリン酸ソーダ、ピロリン酸ソーダ、ポリアクリル酸ソーダなどの分散剤；ラテックスの安定化剤としてのノニオン性、アニオン性界面活性剤などの添加剤を加えてもよい。

20

【0017】

以上のようにして得られる電気二重層コンデンサ電極用組成物の塗布方法としては、リバーロール法、コンマバー法、グラビヤ法、エアナイフ法など任意のコーターヘッドを用いることができ、乾燥方法としては放置乾燥、送風乾燥機、温風乾燥機、赤外線加熱機、遠赤外線加熱機などが使用できる。乾燥温度は、通常150前後で行い、必要に応じてプレスや真空乾燥をしても良い。

30

なお、電気二重層コンデンサ電極に用いられる集電材としては、例えば白金、アルミなどが挙げられる。集電材は金属箔の状態で使用しても良いし、プラズマ溶射等で上記電極用組成物からなる電極布に金属を吹き付け電極層を形成しても良い。

【0018】

<電極二重層コンデンサ>

上記のようにして得られた電気二重層コンデンサ電極を用いて電気二重層コンデンサを組み立てる場合、電解液としては、例えばエーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、硫黄化合物、塩素化炭化水素類、エステル類、カーボネート類、ニトロ化合物、リン酸エステル系化合物、スルホラン系化合物などを用いることができるが、中でもエーテル類、ケトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、カーボネート類、スルホラン系化合物が好ましい。これらの代表例としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソール、モノグリム、アセトニトリル、プロピオニトリル、4-メチル-2-ペンタノン、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、1,2-ジクロロエタン、-ブチロラクトン、ジメトキシエタン、メチルホルメート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルチオホルムアミド、スルホラン、3-メチル-スルホラン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチルおよびこれらの混合溶媒などを挙げる

40

50

ことができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

さらに、要すればセパレーター、端子、絶縁板などの部品を用いて電気二重層コンデンサが構成される。また、電気二重層コンデンサの構造としては、特に限定されるものではないが、正極、負極、さらに要すればセパレーターから構成されたコイン型、または正極、負極、セパレーターをロール状に巻いた巻回型の形態が一例として挙げられる。本発明の電気二重層コンデンサ電極用バインダーを用いて製造した電気二重層コンデンサは、具体的にAV機器、OA機器、通信機器などのバックアップ電源に好適に使用することができる。

【0019】

【実施例】

以下に実施例にて本発明をさらに詳しく説明する。但し、本発明はこれらの実施例に何ら制約されるものではない。

実施例および比較例における各々の評価方法を以下に示す。

(1) 電気二重層コンデンサ電極用バインダーの評価

平均粒子径の測定

大塚電子(株)製レーザー粒径解析システムLPA-3000s/3100を用いて粒子径を測定した。

ガラス転移点(Tg)の測定

0.5Nアンモニア水でpH8に調整した水系分散体を、ガラス板に塗布し、120で1時間乾燥して、重合体フィルムを得た。これを使用し、セイコー電子工業(株)製示差走査熱量計を用いて測定した。

(2) 電気二重層コンデンサ電極の評価

繊維状活性炭(全比表面積=1700m²/g)100重量部に電気二重層コンデンサ電極用バインダー1重量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース水溶液を固形分で1重量部を加え、よく混合して電気二重層コンデンサ電極用組成物を製造し、油圧プレスで厚さ1mmになるようにプレスし、150で2時間、真空乾燥を行って電極膜を作製した。得られた電極膜を用い、以下の評価を行った。

電極の強度

テスター産業(株)製のクレメンズ型「引っ掻き硬度計」で電極膜の膜強度を測定した。測定方法は、JIS K5400 8.4.1に準じて行った。

内部抵抗の測定法

4端子法で得られた電極膜の抵抗を測定した。

(3) 電気二重層コンデンサの評価

上記(2)で得られた電極用組成物を、厚さ18μmの白金箔上にバーコーターにて塗工し(塗工面積;5cm×15cm)、150で2時間、真空乾燥を行った。得られた電極板を直径20mmの円盤状に打ち抜き、得られた電極2枚の間にヘキストセラニーズ社製のポリエチレン製セパレータを挟み込んだものに、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレイトをプロピレンカーボネートに溶解した電解液を浸透させた。これに上ブタ、下ケースを重ね合わせパッキンと共に密封してコイン型電気二重層コンデンサを作製した。このコイン型電気二重層コンデンサに1F当たり1mA定電流で放電し静電容量を測定した。

【0020】

参考例1~4

攪拌機を備えたオートクレーブに、イオン交換水70部および過硫酸カリウム0.3部をそれぞれ仕込み、気相部を15分間窒素ガスで置換し、80に昇温した。一方、別容器で表1に示す成分を混合し、15時間かけて前記オートクレーブに滴下した。滴下中は、80で反応を行った。滴下終了後、さらに85で5時間攪拌した後反応を終了させた。25に冷却後、水酸化カリウムでpHを7に調整し、その後スチームを導入して残留単量体を除去し、次いで濃縮して特定共重合体の水分散体からなる本発明の電気二重層コンデンサ電極用バインダーを得た。評価結果を、表3に示す。

10

20

30

40

50

実施例 1、2

(1) 共重合体 X の重合

攪拌機を備え、温度調節の可能なオートクレーブ中に水 200 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.5 部、過硫酸カリウム 1.0 部、重亜硫酸ナトリウム 0.5 部および表 1 に示した分子量調節剤および共重合体 X 部分をあたえる単量体成分を一括して仕込み、45 で 6 時間反応させ、重合転化率が 70% 以上であることを確認した。

(2) 共重合体 Y の重合

上記 (1) の重合後に引き続き、表 1 に示した分子量調節剤および共重合体 Y を与える単量体成分の混合物を 60 で 7 時間にわたって連続的に添加して重合を継続させ、更に連続添加終了後 6 時間にわたって 70 で反応させて、特定共重合体の水分散体からなる本発明の電気二重層コンデンサ電極用バインダーを得た。最終的な重合転化率は 98 ~ 99% であった。得られた電気二重層コンデンサ電極用バインダーの各々を用い、評価を行った。評価結果を表 3 に示す。

比較例 1 ~ 4

参考例 1 において、単量体成分の組成を表 2 のとおりとした以外は、参考例 1 と同様にして重合体の水分散体からなる電気二重層コンデンサ電極用バインダーを得た。評価結果を表 3 に示す。

【0021】

【表 1】

X/Y各成分比	参考例 1	参考例 2	参考例 3	参考例 4	実施例 1		実施例 2	
	—	—	—	—	X	Y	X	Y
ST					33	65	40	56
BD					36	10	29	13
MMA					30	18	18	20
BA					—	4	12	6
AA					—	1	—	2
IA					1	2	1	1
N-MAM					—	—	—	2
α -MSD					0.1	0.2	0.1	0.2
t-DM					0.2	0.1	0.1	0.1
T _g (°C)					0	59	-3	46
全体の成分比								
ST	47	48	62	71	49		48	
BD	39	36	21	14	23		21	
MMA	10	12	12	12	24		19	
BA	—	—	—	—	—		9	
AA	—	1	1	1	2		1	
IA	4	3	2	2	0.5		1	
N-MAM	—	—	2	—	1.5		1	
α -MSD	—	—	—	—	0.15		0.15	
t-DM	—	—	—	—	0.15		0.1	
平均粒径 (nm)	150	200	150	240	160		150	
全体のT _g (°C)	-10	-5	30	55	27		20	

【0022】

【表 2】

比較例	1	2	3	4
共重合体成分				
ST	73	20	60	29
BD	25	68	25	59
MMA	—	9	15	10
IA	2	3	—	2
平均粒径(nm)	155	100	130	80
全体のTg(°C)	-5	30	23	-41

10

【0023】

なお、表1、2における単量体の略号は、次の化合物を示す。

ST = スチレン ((a)成分)

BD = ブタジエン ((b)成分)

MMA = メタクリル酸メチル ((c)成分)

BA = アクリル酸ブチル ((c)成分)

AA = アクリル酸 ((d)成分)

IA = イタコン酸 ((d)成分)

N-MAM = N-メチロールアクリルアミド ((e)成分)

-MSD = -メチルスチレンダイマー (分子量調節剤)

t-DM = t-ドデシルメルカプタン (分子量調節剤)

20

【0024】

【表3】

	電極強度(gf)	内部抵抗(mΩ/cm)	静電容量(F/g)
参考例1	100	35	20
参考例2	100	30	25
参考例3	130	24	20
参考例4	150	18	19
実施例1	150	16	21
実施例2	140	22	21
比較例1	60	45	12
比較例2	80	50	10
比較例3	50	38	15
比較例4	55	67	7

30

【0025】

表1の実施例1、2は、本発明の範囲の共重合体、表2は本発明の範囲外の共重合体の組成およびTg、平均粒子径である。表3から明らかなように、本発明の共重合体を用いた場合、電気二重層コンデンサ電極の電極強度、内部抵抗、さらに電気二重層コンデンサの静電容量のバランスに優れている。これに対し、比較例1は、(メタ)アクリル酸エステル単位を含まない共重合体の例であり、電極強度、内部抵抗が劣り、電気二重層コンデンサの静電容量が低い。比較例2は、共役ジエン単量体単位が本発明の範囲外の共重合体の例であり、内部抵抗が高く、電気二重層コンデンサの静電容量が低い。比較例3は、官能基含有化合物単位を含まない共重合体の例であり、バインダー性能に劣り、電極強度が劣り、電気二重層コンデンサの静電容量が低い。比較例4は、共役ジエン単量体単位およびTgが本発明の範囲外の共重合体の例であり、電極強度、内部抵抗が劣り、電気二重層コンデンサの静電容量が低い。

40

【0026】

【発明の効果】

50

本発明の電気二重層コンデンサ電極用バインダーは、活性炭が集電体へ強く結着した電極を作製でき、且つ電気二重層コンデンサの高容量化と良好な大放電電流特性を達成できる

。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平05 - 226004 (JP, A)
国際公開第98 / 39808 (WO, A1)
特開平08 - 007881 (JP, A)
特開平04 - 161403 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
H01G 9/058