

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4878881号
(P4878881)

(45) 発行日 平成24年2月15日(2012.2.15)

(24) 登録日 平成23年12月9日(2011.12.9)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 G 9/016 (2006.01) HO 1 G 9/00 3 O 1 F
 HO 1 G 9/058 (2006.01) HO 1 G 9/00 3 O 1 A

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-75063 (P2006-75063)	(73) 特許権者	000107387
(22) 出願日	平成18年3月17日 (2006.3.17)		日本ゴア株式会社
(65) 公開番号	特開2007-251025 (P2007-251025A)		東京都港区港南1丁目8番15号
(43) 公開日	平成19年9月27日 (2007.9.27)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成21年2月27日 (2009.2.27)		弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知
		(72) 発明者	則枝 博之
			東京都世田谷区赤堤1-42-5 ジャパンゴアテックス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ用電極および電気二重層キャパシタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

黒鉛類似の微結晶性炭素を有する炭素材を含む分極性電極層をシート状集電体の少なくとも片面上に積層してなる電気二重層キャパシタ用電極であって、

該炭素材は、窒素吸着法によるBET比表面積が800 m²/g以下であり、

該シート状集電体は、該分極性電極層と接する面に空隙部を有し、

該空隙部の容積は、該シート状集電体の単位面積当り、0.0002 ~ 0.008 cm³/cm²の範囲内にあり、

該空隙部は、該シート状集電体に形成された開口部であり、そして

該開口部の開口率が10 ~ 80%の範囲内にある

ことを特徴とする電気二重層キャパシタ用電極。

【請求項2】

該黒鉛類似の微結晶性炭素を有する炭素材は、X線回折法による未充電時の層間距離d₀₀₂が0.350 ~ 0.385 nmの範囲内にある、請求項1に記載の電気二重層キャパシタ用電極。

【請求項3】

請求項1または2に記載の電極と、該電極の充電時の膨張を抑制するための手段とを含む電気二重層キャパシタ。

【請求項4】

充電時に該電極にかかる圧力が0.2 MPa以上である、請求項3に記載の電気二重層

キャパシタ。

【請求項5】

下記測定条件のサイクル試験を100回施した時点において、エネルギー換算法による分極性電極部にに基づく静電容量密度が 20 F/cm^3 より高く、かつ当該1サイクル目の静電容量密度の95%以上を維持する、請求項3または4に記載の電気二重層キャパシタ。

充電条件：定電流定電圧法

放電条件：定電流法

充放電電流： 5 mA/cm^2

充電電圧：定格電圧

充電時間：定格電圧に到達する時間以上

放電電圧： 0 V

温度： 25

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気二重層キャパシタ用電極および電気二重層キャパシタに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、大電流で充放電できる電気二重層キャパシタが、電気自動車用補助電源、太陽電池用補助電源、風力発電用補助電源等の充放電頻度の高い蓄電デバイスとして有望視されている。そのため、エネルギー密度が高く、急速充放電が可能で、耐久性に優れた電気二重層キャパシタが望まれている。

【0003】

電気二重層キャパシタは、1対の分極性電極層を、セパレータを介して対向させて正極および負極とする構造を有している。各分極性電極層には、水系電解質溶液または非水系電解質溶液が含浸させられ、各分極性電極層はそれぞれ集電体と接合させられる。水系電解質溶液は、静電容量密度を上げ抵抗値を小さくすることが可能であるが、使用電圧を水の電気分解が起こる電圧以下にする必要があるため、エネルギー密度を大きくするためには非水系電解液が使用される。

【0004】

電気二重層キャパシタに用いられる分極性電極材料として、黒鉛類似の微結晶性炭素を有する炭素材（以下、「黒鉛類似炭素材」という。）が知られている（特許文献1～6）。この炭素材は、原料の賦活処理を制御することにより黒鉛類似の微結晶性炭素の結晶子の層間距離（ d_{002} ）が $0.350 \sim 0.385\text{ nm}$ の範囲内になるように調製されたものである。このような特定の層間距離を有する微結晶性炭素は、電解質溶液と接触させて通常使用する電圧（定格電圧）以上の電圧を印加すると、炭素結晶層間に電解質イオンが挿入されて電気的な賦活（電界賦活）が起こり、その結果高い静電容量を示すようになる（電界賦活型キャパシタ）。黒鉛類似炭素材は、一度イオンが挿入されて細孔が形成されると、その後定格電圧で繰り返し使用しても高い静電容量を維持する。黒鉛類似炭素材は、電気二重層キャパシタ用の炭素材として一般的に用いられている活性炭と比較して、耐電圧が高く、エネルギー密度を格段に高くできることから、活性炭に代わる炭素材として注目を集めている。

【0005】

黒鉛類似炭素材は、充電時に電解質イオンが挿入されることにより膨張する。したがって、電界賦活によって高い静電容量を示す黒鉛類似炭素材であっても、単位体積当たりの静電容量（静電容量密度）は膨張により相殺される。かかる静電容量密度の減少を防止するため、電界賦活型キャパシタでは、電極の膨張を抑制することができるセル構造が用いられている（特許文献3、4）。

【0006】

10

20

30

40

50

一方、上述したように、電気二重層キャパシタに用いられる分極性電極層には集電体が接合される。かかる集電体としては、一般的な孔のない集電体の他に、活性炭電極との密着性を改善するために貫通孔を有するもの（特許文献7）、カーボン電極との接触を良くすることで集電効率を高めるために3次元網目構造を有する多孔体としたもの（特許文献8）、活性炭電極に電解液を効率よくしみ込ませるために多数の小孔が形成されたメッシュ状のもの（特許文献9）等が知られている。しかしながら、このような孔を有する集電体は、いずれも活性炭電極と組み合わせて用いられており、上述の黒鉛類似炭素材と組み合わせられた例はない。これは、充放電時の膨張収縮が大きな黒鉛類似炭素材の場合、孔を有する集電体ではその構造が変形し、あるいはメッシュが破断する等の問題が懸念され、さらに上述のように膨張を抑える手段によって外部から電極に大きな圧力がかかる場合には、電極との密着性や接触性を改善するために集電体に貫通孔を設け、あるいはこれを多孔体にする必要もないからである。また、活性炭電極を使用したキャパシタでは、後述するようなサイクル運転時の性能低下もほとんどないため、わざわざ、製造コストの高い貫通孔を設けた集電体や、多孔体が用いられることはなかった。したがって、黒鉛類似炭素材を分極性電極材料とする電気二重層キャパシタにおいては、集電体として、アルミニウム板、アルミニウム箔等、一般に孔のない板状または箔状のものが用いられる。

10

【0007】

【特許文献1】特開平11-317333号公報

【特許文献2】特開2000-077273号公報

【特許文献3】特開2000-068164号公報

20

【特許文献4】特開2000-068165号公報

【特許文献5】特開2000-100668号公報

【特許文献6】特開2004-289130号公報

【特許文献7】特開2005-129924号公報

【特許文献8】特開平6-236829号公報

【特許文献9】特開平9-251926号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、充電時の黒鉛類似炭素材の膨張を抑えるため外部から大きな圧力をかけた分極性電極材料を含む電気二重層キャパシタでは、電気二重層キャパシタとして充放電を繰り返すと静電容量が低下し、内部抵抗が上昇するという、黒鉛類似炭素材に固有の問題（サイクル特性の低下）があることがわかった。

30

【0009】

そこで、本発明は、上述のサイクル特性の低下を防止することにより、黒鉛類似炭素材の電極性能を十分に引き出せる電気二重層キャパシタ用電極および電気二重層キャパシタを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明によると、

40

(1) 黒鉛類似の微結晶性炭素を有する炭素材を含む分極性電極層をシート状集電体の少なくとも片面上に積層してなる電気二重層キャパシタ用電極であって、

該炭素材は、窒素吸着法によるBET比表面積が $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、

該シート状集電体は、該分極性電極層と接する面に空隙部を有する

ことを特徴とする電気二重層キャパシタ用電極が提供される。

【0011】

さらに本発明によると、

(2) 該空隙部の容積が、該シート状集電体の単位面積当たり、 $0.0002 \sim 0.008\text{ cm}^3/\text{cm}^2$ の範囲内にある、(1)に記載の電気二重層キャパシタ用電極が提供される。

50

【 0 0 1 2 】

さらに本発明によると、

(3) 該空隙部が、該シート状集電体に形成された開口部である、(1) または (2) に記載の電気二重層キャパシタ用電極が提供される。

【 0 0 1 3 】

さらに本発明によると、

(4) 該開口部の開口率が 1 0 ~ 8 0 % の範囲内にある、(3) に記載の電気二重層キャパシタ用電極が提供される。

【 0 0 1 4 】

さらに本発明によると、

(5) 該開口部が、ほぼ均等に配列された複数の貫通孔である、(3) または (4) に記載の電気二重層キャパシタ用電極が提供される。

【 0 0 1 5 】

さらに本発明によると、

(6) 該黒鉛類似の微結晶性炭素を有する炭素材は、X線回折法による未充電時の層間距離 d_{002} が 0 . 3 5 0 ~ 0 . 3 8 5 nm の範囲内にある、(1) ~ (5) のいずれか 1 項に記載の電気二重層キャパシタ用電極が提供される。

【 0 0 1 6 】

さらに本発明によると、

(7) (1) ~ (6) のいずれかに記載の電極と、該電極の充電時の膨張を抑制するための手段とを含む電気二重層キャパシタが提供される。

【 0 0 1 7 】

さらに本発明によると、

(8) 充電時に該電極にかかる圧力が 0 . 2 M P a 以上である、(7) に記載の電気二重層キャパシタが提供される。

【 0 0 1 8 】

さらに本発明によると、

(9) 下記測定条件のサイクル試験を 1 0 0 回施した時点において、エネルギー換算法による分極性電極部に基づく静電容量密度が $2 0 F / c m^3$ より高く、かつ当該 1 サイクル目の静電容量密度の 9 5 % 以上を維持する、(7) または (8) に記載の電気二重層キャパシタが提供される。

充電条件：定電流定電圧法

放電条件：定電流法

充放電電流：5 m A / c m²

充電電圧：定格電圧

充電時間：定格電圧に到達する時間以上

放電電圧：0 V

温度：2 5

【 発明の効果 】

【 0 0 1 9 】

本発明によると、黒鉛類似炭素材を含む分極性電極層に、これと接する面に空隙部を有するシート状集電体を組み合わせることにより、電気二重層キャパシタのサイクル特性が向上し、黒鉛類似炭素材の電極性能を一段と引き出すことができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 0 】

本発明による電気二重層キャパシタ用電極は、黒鉛類似の微結晶性炭素を有する炭素材を含む分極性電極層を、該分極性電極層と接する面に空隙部を有するシート状集電体に積層してなることを特徴とするものである。本発明者等は、シート状集電体の分極性電極層と接する面に空隙部を設けることにより、電気二重層キャパシタのサイクル特性が改善されることを見出した。これは、シート状集電体の空隙部に貯留された電解液により、電解

10

20

30

40

50

賦活時に形成される炭素の細孔に電解液が供給されやすくなること、電解賦活後も、充電時における黒鉛類似炭素材の膨張に伴って、分極性電極層内部の電解液が含まれるスペースが縮小するため、電解液が該分極性電極層の外部へ押し出されて電解液が該空隙部に貯留され、続く放電時には、この貯留された電解液が該分極性電極層の内部へ再供給されるという現象によるものと考えられる。つまり、従来使用されていた孔のない板状または箔状の集電体では、電解賦活時に形成される炭素の細孔に電解液が供給され難いために、また、電解賦活後も、充電時に黒鉛類似炭素材の炭素結晶層間に電解質イオンが挿入されて膨張が起こるため、該分極性電極層の内部の電解液が含まれるスペースが縮小し、その結果そのスペースに含まれていた電解液が該分極性電極層の外部へ押し出されて板状または箔状の集電体の周辺部から滲み出し、続く放電時には、この集電体が妨げとなり、該分極性電極層の内部へ電解液が十分供給されず、その結果、電解液が局部的に不足するために、電気二重層キャパシタとして充放電を繰り返すと静電容量が低下し、内部抵抗が上昇する（サイクル特性が低下する）という現象が起こっているものと推測される。

10

本発明によれば、電気二重層キャパシタとして充放電を繰り返しても、該分極性電極層へ電解液が十分に供給されるために、静電容量が維持され、内部抵抗の上昇も抑えられるものと考えられる。

【0021】

本発明におけるシート状集電体は、電気二重層キャパシタの充電時に分極性電極層から押し出されてくる電解液を貯留することができる空隙部を、分極性電極層と接する面に有するものである。本発明の目的に照らし、かかる空隙部の容積は、シート状集電体の単位面積当り、一般に $0.0002 \sim 0.008 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2$ 、好ましくは $0.0003 \sim 0.006 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2$ 、より好ましくは $0.0005 \sim 0.004 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2$ の範囲内にある。空隙部の容積が $0.0002 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2$ より小さいと、充電時に分極性電極層から押し出されてくる電解液を十分に貯留することができない。反対に空隙部の容積が $0.008 \text{ cm}^3 / \text{cm}^2$ より大きいと、集電体の機械的強度が不十分になると共に、導電性が低下し、内部抵抗が増大してしまう。

20

【0022】

本発明による空隙部は、シート状集電体の表面に凹部もしくは凸部を設けることにより、あるいはシート状集電体に開口部を形成することにより、設けることができる。空隙部の形状は、凹凸部または開口部に関係なく、円形、長円形、方形、多角形、菱形、十字形、溝形、スリット形等、任意の形状をとることができる。

30

【0023】

空隙部が、シート状集電体に形成された開口部である場合、その開口率は、上記形状に関係なく、 $10 \sim 80\%$ 、好ましくは $15 \sim 70\%$ 、より好ましくは $15 \sim 50\%$ の範囲内にある。開口部の開口率が 10% より小さいと、充電時に分極性電極層から押し出されてくる電解液を十分に貯留することができない。反対に開口率が 80% より大きいと、集電体の機械的強度が不十分になると共に、導電性が低下し、内部抵抗が増大してしまう。

【0024】

シート状集電体に形成された開口部は、ほぼ均等に配列された複数の貫通孔であることが好ましい。貫通孔の配列型に特に制限はなく、千鳥型、並列型、ランダム型等を適宜選択すればよい。貫通孔の孔径は、好ましくは $0.3 \sim 1.0 \text{ mm}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ mm}$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 3 \text{ mm}$ の範囲内にある。貫通孔の孔径が 0.3 mm より小さいと、充電時に分極性電極層から押し出されてくる電解液を十分に貯留することができない。反対に貫通孔が 1.0 mm より大きいと、集電体の機械的強度が不十分になると共に、導電性が低下し、内部抵抗が増大してしまう。また、ほぼ均等に配列された複数の貫通孔のピッチ（貫通孔の中心間距離）は、当該孔径の、好ましくは $1.05 \sim 5$ 倍、より好ましくは $1.1 \sim 3$ 倍の範囲内にある。該ピッチが 1.05 倍より短いと、集電体の機械的強度が不十分になると共に、導電性が低下し、内部抵抗が増大してしまう。反対に該ピッチが 5 倍より長いと、充電時に分極性電極層から押し出されてくる電解液を十分に貯留することができない。

40

50

【0025】

シート状集電体の材質としては、使用電圧範囲において溶解・析出を起こさず、導電性の高い金属であれば適宜使用することができるが、例えば、アルミニウム、チタン、ニッケル、ステンレススチール等の金属、導電性高分子フィルム、導電性フィラー含有プラスチックフィルム等の非金属をはじめとする種々のシート材料を用いることができる。シート状集電体に空隙部を設ける手段としては、設ける空隙部の形態に応じて、パンチングプレス加工、エンボス加工等の機械加工、レーザー処理、エキスパンド処理、メッシュ加工等を適宜選択すればよい。シート状集電体の厚さは、好ましくは15～100 μm 、より好ましくは20～70 μm の範囲内にある。厚さが15 μm より小さいと、集電体の機械的強度が不十分になると共に、内部抵抗の増大により、大電流での放電時に発熱が大きくなる。また、集電体の製造コストが高くなり、実用的でない。反対に厚さが100 μm より大きいと、集電体の容積が大きくなり電気二重層キャパシタとしてのエネルギー密度が低下してしまう。

10

【0026】

この黒鉛類似炭素材の比表面積は、好ましくは800 m^2/g 以下、より好ましくは500 m^2/g 以下、特に好ましくは300 m^2/g 以下である。この比表面積が800 m^2/g を超えると、黒鉛類似炭素材の表面に存在する官能基量が増え、電圧印加時にこれらの官能基が電気化学反応を起こすことに起因して電気二重層キャパシタの性能が著しく低下する。また、賦活、洗浄に使用した化学物質等の不純物が細孔内に残存し、耐久性の悪化を招く。なお、比表面積は、株式会社島津製作所製「ASAP2010」を用いて、窒素吸着法により吸着等温線を測定（前処理温度：200、乾燥時間：4時間）し、BET法にて解析した値である。なお、電極形成後に黒鉛類似炭素材の比表面積を測定する場合は、約400で2時間程度電極を焼成し、集電体の剥離とバインダーの分解を行って黒鉛類似炭素材を分離する。そして、得られた黒鉛類似炭素材をエタノールで洗浄後、乾燥してから測定する。また、電極材料として導電補助材が含まれる場合には、測定結果から添加量分の導電補助材の比表面積を引かなければならない。

20

【0027】

本発明による電気二重層キャパシタ用電極における分極性電極層として用いられる黒鉛類似炭素材は、微結晶炭素を有する。黒鉛類似炭素材は、その微結晶炭素の層間距離 d_{002} （X線回折法による）が特定の範囲、すなわち0.350～0.385 nm にある場合、定格電圧以上の電圧を印加することにより電解質イオンが微結晶炭素の結晶層間に挿入されて、分極性電極として高い静電容量を示す。この層間距離 d_{002} が0.355～0.370 nm の範囲にあると、電解質イオンの結晶層間への挿入による静電容量の発現が顕著に表れるため、より好ましい。この層間距離 d_{002} が0.350 nm を下回ると、電解質イオンの結晶層間への挿入が起こり難くなるため、静電容量の増加率が低くなる。反対にこの層間距離 d_{002} が0.385 nm を超える場合も、電解質イオンの結晶層内への挿入が起こり難くなる上、黒鉛類似炭素材の表面に存在する官能基量が増え、電圧印加時にこれらの官能基が分解することに起因して電気二重層キャパシタの性能が著しく低下するので、好ましくない。層間距離 d_{002} は、株式会社リガク製のX線回折装置「RINT2500V」を用いて、粉末試料を空气中（X線：CuK α 線、ターゲット：Cu、X線出力：50 kV 、スキャン範囲： $2\theta = 2 \sim 70^\circ$ ）で測定した値である。なお、層間距離 d_{002} の値は、 $2d \sin \theta = n\lambda$ のBraggの式により算出した。電極形成後に黒鉛類似炭素材の層間距離 d_{002} を測定する場合は、段落0026で説明したように黒鉛類似炭素材を分離して測定する。

30

40

【0028】

黒鉛類似炭素材は、賦活が進んでいない低温焼成した炭素材料を用いることができ、活性炭原料として用いられる植物系の木材、椰子殻、パルプ廃液、化石燃料系の石炭、石油重質油、それらを熱分解した石炭、石油系ピッチ、コークス、合成樹脂であるフェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニルピリデン樹脂等の種々の材料を用いて製造することができる。また性能を調節させるために原料、製法の異なる2種類

50

以上の炭素材を混合して使用することもできる。

【0029】

黒鉛類似炭素材の製造時には、賦活前に不活性雰囲気中において熱処理して、賦活が大きく進行しないようにしたり、あるいは賦活操作を短時間とする等の処理を施すことができる。熱処理温度としては、600～1000程度の比較的低温で焼成を行ったものが好ましい。本発明に好適に用いられるその他の黒鉛類似炭素材およびその製法については、特許文献1～6を参照されたい。

【0030】

黒鉛類似炭素材は、これに後述する導電補助材とバインダーとを合わせた合計質量に対して、50～99質量%、好ましくは65～95質量%の範囲内で分極性電極層中に含まれる。黒鉛類似炭素材の含有量が50質量%より少ないと、電気二重層キャパシタのエネルギー密度が低くなる。反対に含有量が99質量%を超えるとバインダーが不足し、電極層中への炭素材の保持が困難になる。

10

【0031】

本発明による分極性電極層は、一般に、黒鉛類似炭素材に導電性を付与するための導電補助材を含有する。導電補助材としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、気相成長炭素繊維、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン等のナノカーボン、粉状または粒状グラファイト等を用いることができる。導電補助材は、これに黒鉛類似炭素材とバインダーとを合わせた合計質量に対して、好ましくは1～40質量%、より好ましくは3～20質量%の量を添加すればよい。この導電補助材の添加量が1質量%より少ないと電気二重層キャパシタの内部抵抗が高くなる。反対に添加量が40質量%を超えると電気二重層キャパシタのエネルギー密度が低くなる。

20

【0032】

本発明による分極性電極層は、一般に、黒鉛類似炭素材と導電補助材とを結着するためのバインダーを含有する。バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)等を用いることができる。バインダーは、これに黒鉛類似炭素材と導電補助材とを合わせた合計質量に対して、好ましくは1～30質量%、より好ましくは3～20質量%の量を添加すればよい。このバインダーの添加量が1質量%より少ないと炭素材を電極層に保持することが困難になる。反対に添加量が30質量%を超えると電気二重層キャパシタのエネルギー密度が低くなり、また内部抵抗が高くなる。

30

【0033】

本発明による分極性電極層は、従来の活性炭を用いた場合と同様のシート成形法、塗工法(コーティング法)により製造することができる。例えばシート成形法の場合、上述の方法で得られた黒鉛類似炭素材を平均粒径D50が5～200 μm 程度になるように粒度を整えた後、これに導電補助材と、バインダーとを添加して混練し、圧延処理してシート状に成形することができる。混練に際して、水、エタノール、アセトニトリル等の液体助剤を単独または混合して適宜使用してもよい。分極性電極層の厚さは50～1000 μm が好ましく、60～500 μm がより好ましい。この厚さが50 μm を下回ると電気二重層キャパシタ内で集電体の占める体積が多くなり、エネルギー密度が低くなる。反対に1000 μm を超えると、電気二重層キャパシタの内部抵抗が高くなる。なお、電極層の厚さは、株式会社テクロック社製ダイヤルシックスゲージ「SM-528」を用いて、本体バネ荷重以外の荷重をかけない状態で測定した値である。

40

【0034】

分極性電極層とシート状集電体を一体化する際は、両者を単に圧着するだけでも機能するが、これらの間の接触抵抗を下げるため、導電性塗料を接着剤として用いて分極性電極層とシート状集電体とを接合したり、導電性塗料を分極性電極層またはシート状集電体に塗布して乾燥した後に分極性電極層とシート状集電体を互いに圧着してもよい。ただし、分極性電極層とシート状集電体とを接合または圧着するに際し、シート状集電体の分極性

50

電極層と接する面に所要の空隙部が形成されなければならない。例えば、接合または圧着によりシート状集電体の開口部が導電性塗料および/または分極性電極層の炭素材で実質的に充填されることがないようにしなければならない。なお、正負極で電極膨張率が異なる場合には、膨張収縮の大きな極の分極性電極と接するシート状集電体の面のみに、所要の空隙部を形成してもよい。例えば、一般的な四級アンモニウム塩の電解液を使用した場合には、電解質のイオン径の違いから、負極の方が電極膨張が大きいため、負極の分極性電極と接するシート状集電体の面のみに、所要の空隙部を形成してもよい。

【0035】

電気二重層キャパシタは、それぞれ分極性電極層とシート状集電体を一体化してなる1対の電極を、セパレータを介して対向させて正極および負極とする構造を有している。セパレータとしては、微多孔性の紙、ガラスや、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン等のプラスチック製多孔質フィルム等の絶縁材料を用いることができる。セパレータの厚さは、一般に10～100μm程度である。セパレータは、2枚以上重ねて用いてもよい。

10

【0036】

上述したように、黒鉛類似炭素材は充電時に膨張するので、静電容量密度の減少を防止するため、膨張を抑制するための手段によって分極性電極層に対して外部から圧力がかかる構造とする。充電時の膨張を抑制するための手段としては、積層型セル、コイン型セル等を外部から平板等で加圧する方法、積層型セル、または捲回型セル用の電極捲回群を堅固な筐体に挿入する方法等から適宜選択することができる。この加圧は充電時に行われればよいので、充電前には電極と膨張規制体(平板や筐体など)との間に隙間があってもよい。充電時に分極性電極層に加わる圧力としては、好ましくは0.2～30MPa、より好ましくは0.3～20MPaの範囲内に設定することができる。設定圧力が0.2MPaより小さいと、充電時の黒鉛類似炭素材の膨張を十分に抑制することができないため静電容量密度が不十分となる上、膨張収縮幅が大きくなるため、集電体に変形したり分極性電極層が剥離することにより、内部抵抗が上昇し、耐久性が不十分となるおそれがある。反対に設定圧力が30MPaより大きいと、電極内部の空隙が潰れて電解液の拡散抵抗が上昇したり、セパレータが潰れて内部抵抗が上昇し、あるいは短絡を起こすおそれがある。また、黒鉛類似炭素材の膨張抑制のための加圧により、シート状集電体の分極性電極層と接する面に形成された空隙部が実質的に潰されてもいけない。例えば、膨張抑制のための加圧によりシート状集電体の開口部が導電性塗料および/または分極性電極層の炭素材で実質的に充填されることがないようにしなければならない。一方、電極の膨張を完全に抑制すると、黒鉛類似炭素材の結晶層間への電解質イオンの挿入が不十分になり、静電容量向上の効果が小さくなるので、3～60%程度の膨張が起こるように外部圧力を設定することが好ましい。

20

30

【0037】

電解液の電解質としては、従来用いられている4級アンモニウム塩、4級イミダゾリウム塩、4級ピリジニウム塩、4級ピロリジニウム塩、4級ホスホニウム塩等を、単独でまたは2種以上の混合物として用いることができる。電解質の対アニオンとしては、電気化学的な安定性と分子のイオン径の観点から、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 AlCl_4^- 、 SbF_6^- 等が好ましく、特に BF_4^- が好ましい。

40

【0038】

電解質は、常温で液状である場合にはそのまま希釈せずに用いてもよいが、一般には有機溶媒に溶解した電解液として用いることが好ましい。有機溶媒の使用により、電解液の粘度を低くし、電極の内部抵抗の増大を抑えることができる。有機溶媒としては、電解質の溶解性や電極との反応性等により選択されるが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ピニレンカーボネート等のカーボネート類、 γ -ブチロラクトン等のラクトン類、アセトニトリル、ベンゾニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類、1,2-ジメトキシエタン

50

、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジオキサラン等のエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄化合物、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド等のアミド類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のジアルキルケトン、N-メチルピロリドン、ニトロメタン等の有機溶媒が挙げられる。有機溶媒は、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせた混合溶媒として使用してもよい。電界賦活時に黒鉛類似炭素材の結晶層間に挿入される電解質イオンは周囲の溶媒と溶媒和していると考えられるため、分子容が小さい溶媒を用いることが好ましい。電解液中の電解質の濃度は、0.5モル/L以上であることが好ましく、さらに1.0モル/L以上であることがより好ましい。なお、電解質の濃度上限は、個別具体的な電解質と有機溶媒の組み合わせで決まる溶解度となる。

10

【0039】

電界賦活は、比較的小さな電流値で定格電圧以上の電圧を印加することによって行うことができる。電界賦活の方法については、従来の方法を参照されたい(特許文献5)。

【実施例】

【0040】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例1

石油ピッチ系炭素材料500gを粉碎機で粉碎し、D50が20 μ mの粉末を作製し、これを不活性雰囲気中で800の温度で焼成し炭化した材料を得た。この炭化した材料に質量比で2倍量の水酸化カリウムを混合し、不活性雰囲気中700において賦活処理を行った。その後室温まで冷却して水洗し、アルカリ分を除去して乾燥させた。得られた黒鉛類似炭素材は、BET比表面積が100m²/gであり、また微結晶性炭素のX線回折法による層間距離 d_{002} が0.365nmであった。この黒鉛類似炭素材85質量%と、導電補助材としてケッチェンブラック粉末(ケッチェンブラックインターナショナル株式会社製「EC600JD」)5質量%と、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン粉末(三井デュボンフロロケミカル株式会社製「テフロン(登録商標)6J」)10質量%とからなる混合物にエタノールを加えて混練後、テープ状にペースト押出しした。その後、得られたテープ状物にロール圧延を3回実施してシート化し、さらに150で1時間乾燥させてエタノールを除去することにより、幅100mm、厚さ200 μ mの分極性シートを得た。幅160mm、厚さ50 μ mのプレーンアルミ箔(昭和電工株式会社製「A1N30H-H18」)にパンチング加工を施したパンチングアルミニウム箔(孔径1mm、ピッチ2mm、開口率23%、空隙容積0.0012cm³/cm²、60°千鳥配列、リード部分60mmにはパンチング加工なし)を集電体とし、その片面に、導電性接着剤液(日立粉末冶金株式会社製「GA-37」)を孔が完全には埋まらないように刷毛で塗布(接着剤塗布量1.0g/m²:電極なしで分散媒乾燥時)して分極性シートとアルミ箔の一方の端部が重なるように重ね、これを圧縮ロールに通して圧着し、接触界面同士を貼り合わせたアルミ一体化電極を得た。このアルミ一体化電極を、温度150に設定したオープンに入れて10分間保持し、導電性接着剤液層から分散媒を蒸発除去することにより分極性電極を得た。

20

30

40

【0041】

次いで、図1に示したように、この分極性電極の炭素電極部の寸法が2cm角で、リード部(集電体上に分極性電極層が積層されていない部分)が1 \times 5cmの形状になるように打ち抜いて方形状の分極性電極とした。二枚の分極性電極体を正極、負極とし、その間にセパレータとして厚さ80 μ m、3cm角の親水化処理した延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレンシート(ジャパンゴアテックス株式会社製「BSP0708070-2」)を1枚挿入して、5 \times 10cmの二枚のアルミラミネート材(昭和電工パッケージング株式会社製「PET12/AL20/PET12/CP30ドライラミネート品」)で電極およびセパレータ部を覆い、リード部を含む3辺を熱融着によりシーリングしてアルミ

50

パックセルを作成した。このアルミパックセルを160で48時間真空乾燥した後、アルゴン雰囲気中で-60以下の露点を保ったグローブボックス内に持ち込み、電解液として1.5モル/Lのトリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレートのプロピレンカーボネート溶液4mLをアルミパックセルに注入し、-0.05MPaの減圧下に10分間静置して、電極内部のガスを電解液で置換した。最後にアルミパックセルの開口部を融着密封することにより、単積層型の電気二重層キャパシタを作製した。この電気二重層キャパシタを40において24時間保存し、電極内部まで電解液をエージングした。その後キャパシタを5×5cm、厚さ5mmのSUS板で挟み、面方向から2MPaで加圧し、このキャパシタを実施例1とした。

【0042】

10

実施例2

SUS板による加圧力を0.4MPaにしたことを除き、実施例1と同様にキャパシタを組み立てた。

【0043】

実施例3

集電体として、パンチングアルミニウム箔（孔径5mm、ピッチ10mm、開口率23%、空隙容積0.0012cm³/cm²、60°千鳥配列、リード部分はパンチング加工なし）を使用したことを除き、実施例1と同様にキャパシタを組み立てた。

【0044】

実施例4

20

集電体として、パンチングアルミニウム箔（孔径1mm、ピッチ1.5mm、開口率40%、空隙容積0.002cm³/cm²、60°千鳥配列、リード部分はパンチング加工なし）を使用したことを除き、実施例1と同様にキャパシタを組み立てた。

【0045】

比較例1

集電体として、厚さ50μmのエッチドアルミニウム箔（KDK株式会社製「C512」）を使用したことを除き、実施例1と同様にキャパシタを組み立てた。

【0046】

比較例2

集電体として、厚さ50μmのエッチドアルミニウム箔（KDK株式会社製「C512」）を使用し、加圧力を0.4MPaにしたことを除き、実施例1と同様にキャパシタを組み立てた。

30

【0047】

比較例3

加圧力を0.05MPaにしたことを除き、実施例1と同様にキャパシタを組み立てた。

【0048】

比較例4

集電体として、厚さ30μmのパンチングアルミニウム箔（孔径0.1mm、ピッチ0.4mm、開口率4.8%、空隙容積0.0001cm³/cm²、60°千鳥配列、リード部分はパンチング加工なし）を使用したことを除き、実施例1と同様にキャパシタを組み立てた。

40

【0049】

比較例5

炭素材として、椰子殻を原料にした水蒸気賦活活性炭（比表面積1700m²/g）を使用したことを除き、実施例1と同様にキャパシタを組み立てた。

【0050】

比較例6

炭素材として、椰子殻を原料にした水蒸気賦活活性炭（比表面積1700m²/g）を使用したことを除き、比較例1と同様にキャパシタを組み立てた。

50

【 0 0 5 1 】

上記のように作製した実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 6 のキャパシタセルについて、以下の条件で試験を行い、100 サイクル目の静電容量密度、内部抵抗、静電容量維持率および膨張率を測定し、さらに試験終了後の電極の観察を行った。なお、比較例 5、6 においては、炭素材が活性炭であるため、電界賦活は行わなかった。

1 サイクル目の電界賦活およびサイクル試験条件

(電界賦活)

充電：1 mA / cm²、3.5 V、21600 秒

放電：1 mA / cm²、0 V

温度：25

10

(サイクル試験)

充電：5 mA / cm²、3.0 V、1000 秒

放電：5 mA / cm²、0 V

温度：25

(静電容量密度)

100 サイクル目の静電容量をエネルギー換算法により求め、それを膨張後における集電体を含まない正負極の炭素電極部の体積で除して算出した。

(内部抵抗)

100 サイクル目の放電曲線において、放電開始から放電終了までの時間に対して 10 % の範囲を直線近似することにより算出した。

20

(静電容量維持率)

100 サイクル目の静電容量密度が電界賦活後 1 サイクル目の静電容量密度の何 % を維持しているか算出した。

(膨張率)

試験終了後、加圧を開放してアルミパックの外部厚を測定し、試験前の外部厚と比較することで算出した。

(試験終了後の電極観察)

試験終了後、セルを解体し、電極 / 集電体界面に変化がないか観察した。

(装置)

充放電試験装置 株式会社パワーシステム社製「CDT5R2-4」

30

解析用ソフトウェア 株式会社パワーシステム製「CDT Utility Ver. 2.02」

【 0 0 5 2 】

【表 1】

	静電容量密度 [F/cm ³]	内部抵抗 [ohm]	静電容量維持率 [%]	膨張率 [%]	試験後の変化
実施例 1	26.6	3.1	99	20	変化無し
実施例 2	23.7	3.0	97	35	変化無し
実施例 3	26.6	3.2	98	20	変化無し
実施例 4	26.6	3.1	99	20	変化無し
比較例 1	18	6.6	52	20	変化無し
比較例 2	16.4	5.2	69	35	変化無し
比較例 3	15.3	3.7	97	50	電極の一部が剥離
比較例 4	20	4.6	80	20	変化無し
比較例 5	15	2.6	98	0	変化無し
比較例 6	15	3.0	98	0	変化無し

40

50

【 0 0 5 3 】

表 1 の結果からわかるように、本発明による電気二重層キャパシタ用電極を含むキャパシタ（実施例 1 ～ 4）は、充電時の電極膨張を抑制するために強い加圧を行っても、高い静電容量密度および低い内部抵抗を維持しており、サイクル特性に優れることがわかった。比較例 1 および 2 は、膨張率がそれぞれ実施例 1 および 2 と同等であるにも関わらず、集電体に空隙部がないため、静電容量密度が低下し、内部抵抗が上昇した。比較例 3 は、集電体に空隙部があるにも関わらず、加圧が足りないため膨張率が増加し、よって静電容量密度が低下すると共に、膨張収縮幅が大きくなったため電極の一部が剥離してしまった。比較例 4 は、電極膨張は抑制されているが、空隙部が不十分であるため、静電容量密度および内部抵抗が実施例 1 ～ 4 より劣る結果となった。

10

【 0 0 5 4 】

比較例 5 は、活性炭電極に孔あき集電体を組み合わせた例であるが、本来的に活性炭には、比較例 6 に示されるように、充放電時の膨張収縮に伴うサイクル特性の低下（静電容量維持率の低下、内部抵抗の上昇）の問題がないため、孔あき集電体の使用目的として「サイクル特性の向上」が認識されることはない。静電容量密度に関して実施例 1 ～ 4（ $23.7 \sim 26.6 \text{ F/cm}^3$ ）と比較例 1 ～ 4（ $15.3 \sim 20 \text{ F/cm}^3$ ）を対比することにより、黒鉛類似炭素材の本来高い静電容量が本発明によって十分に引き出されたことがわかる。

【 図面の簡単な説明 】

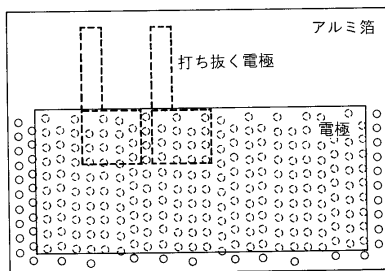
【 0 0 5 5 】

【 図 1 】 実施例において作製した分極性電極の打ち抜き方法を示す略上面図である。

20

【 図 1 】

図 1



フロントページの続き

(72)発明者 小林 康太郎
東京都世田谷区赤堤 1 - 4 2 - 5 ジャパンゴアテックス株式会社内

審査官 田中 晃洋

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
H 0 1 G 9 / 0 1 6
H 0 1 G 9 / 0 5 8