(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3689948号

(P3689948)

(45)発行日　平成17年8月31日(2005.8.31)　(24)登録日　平成17年6月24日(2005.6.24)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H01G 9/058	H01G	9/00	301A
H01G 9/016	H01G	9/00	301F
H01G 9/038	H01G	9/00	301D

請求項の数 11　(全 32 頁)

(21)出願番号　特願平7-320884
(22)出願日　平成7年12月8日(1995.12.8)
(65)公開番号　特開平9-55342
(43)公開日　平成9年2月25日(1997.2.25)
審査請求日　平成14年4月10日(2002.4.10)
(31)優先権主張番号　特願平6-326109
(32)優先日　平成6年12月27日(1994.12.27)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平7-141815
(32)優先日　平成7年6月8日(1995.6.8)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号
(72)発明者　数原　学
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　平塚　和也
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　森本　剛
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　池田　克治
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】電気二重層キャパシタ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

活性炭を主体とする分極性電極材料とアルミニウム又はステンレスからなる集電体とからなる正極と、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料に化学的方法又は電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵させた炭素質材料と、リチウムと合金を形成しない気孔率８０～９９％の多孔質ニッケルからなる集電体とからなり、厚さが０．１～１ｍｍ、空隙率が５～８０％である負極と、リチウム塩を含む非水系電解液とを有することを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項２】

前記多孔質ニッケルは、気孔率９０～９９％の多孔質ニッケルであり、その断面に直線を引いた場合、長さ１ｃｍあたりの直線が横切る平均孔数が５以上である請求項１に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項３】

前記リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料が、黒鉛系材料、高容量系炭素材料又は易黒鉛化性炭素材料である請求項１又は２に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項４】

前記リチウムイオンを吸蔵、離脱しうる炭素材料のＸ線回折で測定した［００２］面の面間隔d_{002}が０．３６５～０．３９０ｎｍである請求項１～３のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項５】

前記正極に使用される集電体が多孔質アルミニウムである請求項１～４のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項６】

前記正極が、気孔率８０％以上の多孔質アルミニウムに、比表面積１０００～３０００m^2／ｇの活性炭、導電性カーボンブラック及び結合材からなる分極性電極材料を担持させ、圧縮して厚さを０．２～２．０ｍｍ、空隙率を１０～８０％としたものである請求項５に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項７】

前記正極に使用される多孔質アルミニウムが、気孔率８０～９９％の多孔質アルミニウムであり、その断面に引いた長さ１ｃｍの直線が横切る平均孔数が５以上である請求項５又は６に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項８】

前記リチウム塩が、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiN(CF_3SO_2)_2$及び$LiPF_6$から選ばれる１種以上であり、前記非水系電解液の溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、スルホラン及びジメトキシエタンから選ばれる１種以上からなる請求項１～７のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項９】

正極、負極及び非水系電解液が、ケースと蓋からなる金属製のコイン型容器に収容されてなり、正極をステンレス鋼板又はアルミニウムとステンレス鋼の積層板からなるケース及び蓋のいずれか一方の側に配置し、負極をステンレス鋼板、ニッケル板、銅板又はステンレス鋼、ニッケル及び銅から選ばれる２種以上の積層板からなる蓋及びケースのいずれか他方の側に配置してなる請求項１～８のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項１０】

正極である分極性電極の単極容量をｂ（単位：Ｆ）とし、負極のリチウムイオン離脱容量をｄ（単位：ｍＡｈ）とし、電圧の作動範囲の電位差をｖ（単位：Ｖ）とするとき、比率ｂｖ／３．６ｄが０．０５～０．９０の範囲にある請求項１～９のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項１１】

活性炭を主体とする分極性電極材料とアルミニウム又はステンレスからなる集電体とからなる正極と、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料に化学的方法又は電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵させた炭素質材料と、リチウムと合金を形成しない多孔質ニッケルの集電体とからなる負極と、リチウム塩を含む非水系電解液とを有する電気二重層キャパシタの製造方法であって、気孔率８０％以上の多孔質ニッケルに、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料と結合材の混合物を担持させ、圧縮して厚さを０．１～１ｍｍ、空隙率を５～８０％とした後、前記炭素材料にリチウムイオンを吸蔵させることにより負極を得ることを特徴とする電気二重層キャパシタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明はエネルギー密度が大きく、急速充放電ができ、充放電サイクル耐久性に優れた電気二重層キャパシタ（以下、ＥＤＬＣという）に関する。

【０００２】

【従来の技術】

従来のＥＤＬＣには、集電体に活性炭を主体とするシート状分極性電極を担持してなる対向する一対の電極の間にセパレータを挟んだ素子を、電解液とともに金属蓋と金属ケース及び両者間を絶縁する絶縁ガスケットによって金属ケース中に密封したコイン型のものと、対向する一対のシート状電極の間にセパレータを挟んだ状態で捲回してなる素子を、電解液とともに金属ケース中に収容し、ケースの開口部から電解液が蒸発しないように封口した捲回型のものがある。

【０００３】
また、特開平４－１５４１０６、特開平３－２０３３１１、特開平４－２８６１０８には、大電流大容量化を目的として電極とセパレータを多数積層してなる素子が組み込まれたＥＤＬＣが提案されている。すなわち、矩形の分極性電極の間にセパレータを配置して交互に多数積み重ねて素子とし、素子の各分極性電極の端部に正極リード部材と負極リード部材をかしめなどで接続した状態でケース中に収容し、素子に電解液を含浸して蓋で密封したものが開示されている。
【０００４】
これらのＥＤＬＣを構成する電極は、従来、正極と負極のいずれもが大きな比表面積を有する活性炭を主体する分極性電極である。また、大きな放電電流が得られるように、特開平６－２３６８２９には活性炭を主体とする両電極の集電体に多孔質ニッケルを用いたものが提案されている。
【０００５】
また、特開昭６４－１４８８２には、活性炭を主体とする電極を正極とし、Ｘ線回折による面間隔d_{002}（以下、面間隔d_{002}という）が０．３３８～０．３５６ｎｍである炭素材料の成形体にあらかじめリチウムイオン（以下、Li^+とする）を吸蔵させた複合体を負極とする２次電池が提案されている。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
両電極に活性炭を主とする分極性電極を用いた従来のＥＤＬＣでは、組み合わせる溶媒と溶質の選択にもよるが、単位素子あたりの耐電圧は、水系電解液のＥＤＬＣで約１．０Ｖ、非水溶媒系電解液のＥＤＬＣで約２．５Ｖであり、より多くの電気エネルギを取り出せるように（エネルギ密度が大きくなるように）さらに高耐電圧のものが望まれている。
【０００７】
また、正極に活性炭を主とする分極性電極を用い、負極にリチウム又はLi^+を吸蔵させた炭素質材料を用いるＥＤＬＣや電池は、その内部抵抗が大きいため急速充放電には向かず、充放電サイクル耐久性に欠ける難点がある。
【０００８】
ＥＤＬＣの容量を大きくするため、比表面積の大きな活性炭を用いて高容量化が図られているが、活性炭の比表面積は約３０００m^2／ｇが限度であり、比表面積がさらに大きい活性炭を使用してもその気孔容積が大きいためエネルギ密度が向上しない。このため、大比表面積の活性炭を用いたＥＤＬＣの単位重量あたりの容量が制限されている。しかし、さらに長いバックアップ時間を確保するための高容量化が望まれている。
【０００９】
現在、小型のコイン型ＥＤＬＣはメモリバックアップ用に多く用いられている。ところで、ＩＣは従来５Ｖで駆動されていたため、二個以上のＥＤＬＣを直列に接続して５Ｖ超の耐電圧を得ていた。しかし、最近はＩＣが３Ｖで駆動されるようになり、メモリバックアップも３Ｖで済むようになった。このため、一個で３Ｖ超の耐電圧を有するＥＤＬＣの実現が望まれている。
【００１０】
また、１０Ａ以上の大電流で充放電できるＥＤＬＣは、電気自動車の電源用やその回生制動エネルギの一時的貯蔵等の用途に有望である。このため、エネルギ密度が充分に大きく、かつ急速充放電ができ、さらに充放電サイクル耐久性に優れたＥＤＬＣの実現が望まれている。
【００１１】
【課題を解決するための手段】
本発明は上記課題を達成すべくなされたものであり、本発明によるＥＤＬＣは、活性炭を主体とする分極性電極材料とアルミニウム又はステンレスからなる集電体とからなる正極と、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料に化学的方法又は電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵させた炭素質材料と、リチウムと合金を形成しない気孔率８０％以上

の多孔質ニッケルからなる集電体とからなり、厚さが０．１～１ｍｍ、空隙率が５～８０％である負極と、リチウム塩を含む非水系電解液とを有することを特徴とする。

【００１２】

本発明のＥＤＬＣには２種類の電極が使用されており、それぞれ吸着又は吸蔵されるイオンが異なる。すなわち、Li^+ を吸蔵、脱離しうる炭素材料にLi^+ を吸蔵させた炭素質材料を主体とする電極はLi^+ のみを吸蔵でき、この方が負極である。また、活性炭を主体とする分極性電極は、アニオンと、場合によってはカチオンにより、活性炭表面上に電気二重層を形成して電荷を蓄積でき、この方が正極である。

【００１３】

これら正極と負極の特性を能力一杯発揮させるため、本発明のＥＤＬＣに用いられる電解液には分解電圧の高い非水系溶媒が使用される。また、電解液中の電解質はカチオンがLi^+ であるリチウム塩に限られる。このリチウム塩には、$LiClO_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiBF_4$、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiCF_3CO_2$及び$LiN(CF_3SO_2)_2$が使用できる。これらのうち、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiN(CF_3SO_2)_2$及び$LiPF_6$が安定性が高く、電気伝導度が良好な点で特に好ましいリチウム塩である。

【００１４】

非水系電解液の溶媒には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ－ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、リン酸トリエステル、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、１，３－プロパンスルトン、プロピレンカーボネート誘導体、エチレンカーボネート誘導体、４，５－ジヒドロピラン誘導体、ニトロベンゼン、１，３－ジオキサン、１，４－ジオキサン、３－メチル－２－オキサゾリジノン、１，２－ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン誘導体、シドノン誘導体、２－メチルテトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、アセトニトリル、ニトロメタン、アルコキシエタン、ジメチルアセトアミド及びトルエンから選ばれる１種以上からなる非水系溶媒が使用できる。

【００１５】

これらのうちで、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、スルホラン及びジメトキシエタンから選ばれる１種以上からなる非水系溶媒が、化学的及び電気化学的な安定性が高く、電気伝導度及び低温特性が良好な点で特に好ましい。

【００１６】

本発明のＥＤＬＣの活性炭を主体とする分極性電極の正極には、活性炭の他に電子伝導性を向上させる導電材が含まれる。この用途の分極性電極は種々の方法で形成できる。たとえば、活性炭とカーボンブラック（導電材）とフェノール系樹脂を混合し、プレス成形後不活性ガス雰囲気中及び水蒸気雰囲気中で焼成、賦活すると、活性炭とカーボンブラックのみからなる分極性電極が得られる。次にこの分極性電極をステンレス鋼板等の集電体に導電性接着等で接合する。コイン型ＥＤＬＣの場合は、ステンレス鋼板等からなるケース又は蓋を集電体又は端子として使用するのが好ましい。

【００１７】

他に、活性炭粉末、カーボンブラック（導電材）及び結合材にアルコールを加えて混練し、シート状に成形後乾燥して得られた分極性電極のシートを所要の寸法に切断し、次いでこれを導電性接着材等で集電体に接合して正極とする形成方法もある。この結合材には、好ましくはポリテトラフルオロエチレン（以下、ＰＴＦＥとする）が使用される。

【００１８】

また、活性炭粉末、カーボンブラック及び結合材に溶媒を混合してスラリとし、このスラリを集電体とする金属箔上に塗布し、塗布層を乾燥して集電体と一体の正極とする形成方法がある。集電体は電気化学的、化学的に耐食性のある導電体であればよい。正極の集電体には、ステンレス、アルミニウム、チタン、タンタル等の板や箔が使用できる。これら

のうちステンレス又はアルミニウムの板や箔が性能と価格の両面で好ましい集電体である。ニッケルは酸化されやすく、正極の集電体に使用するとＥＤＬＣの耐電圧が低下する傾向がある。分極性電極と集電体は導電性接着材等で電気的に接合され、正極とされる。

【００１９】

正極に使用できる活性炭には、やしがら系活性炭、フェノール樹脂系活性炭、石油コークス系活性炭等がある。これらのうち、大容量のＥＤＬＣが得られるので、フェノール樹脂系活性炭又は石油コークス系活性炭を使用するのが好ましい。また、活性炭の賦活処理法には、水蒸気賦活処理法、溶融ＫＯＨ賦活処理等がある。これらの賦活処理法のうち、大容量のＥＤＬＣを得られるので、溶融ＫＯＨ賦活処理法による活性炭を使用するのが特に好ましい。

【００２０】

正極に混合する導電材には、カーボンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、金属ファイバ、酸化チタン、酸化ルテニウム等がある。少量でも混合効果の大きい、カーボンブラックの１種であるケッチェンブラック又はアセチレンブラックを使用するのが好ましい。導電材の配合量があまり多いと正極の容量が減少するので、良好な導電性と大きい容量を同時に確保できるように、正極中の導電材の配合量は活性炭との合量中３～５０重量％、特に５～３０重量％とするのが好ましい。また、活性炭には、好ましくは平均粒径が２０μｍ以下で比表面積が１０００～３０００m^2／ｇのものを使用する。これによってＥＤＬＣの容量を大きく、かつ内部抵抗を低くできる。

【００２１】

また、Li^+を吸蔵、脱離しうる炭素材料にLi^+を吸蔵させた炭素質材料を集電体と組み合わせた負極は、たとえばLi^+を吸蔵しうる炭素材料、結合材及び集電体から構成される。本発明のＥＤＬＣでは、この負極の炭素質材料の集電体に多孔質ニッケルを用いて一体化してあることによって内部抵抗を小さくし、大電流による急速充放電を可能としている。負極の多孔質金属の材料は、リチウムと合金を形成せず、負極側の使用条件で安定な材料であればよく、好ましくは気孔率が８０～９９．５％のニッケル、銅又はこれらの合金が使用されるが、本発明では多孔質ニッケルを使用する。

【００２２】

本発明の好ましいＥＤＬＣでは、負極が、集電体とする気孔率８０％以上、特に気孔率９０％以上の多孔質金属に、Li^+を吸蔵、脱離しうる炭素材料と結合材の混合物を担持させ、圧縮して厚さを０．１～１ｍｍ、空隙率を５～８０％とした後炭素材料にLi^+を吸蔵させて炭素質材料としたものである。負極を圧縮してその空隙率を適度に小さな値に制御することがＥＤＬＣを高性能化するためにきわめて有効である。空隙率は好ましくは５～８０％とする。空隙率が５％未満であると、電解液が電極内部に侵入し難くなって負極内の電極材料の一部が働かない。空隙率が８０％超であると、負極が容量の割りに嵩高くなって好ましくない。空隙率は特に好ましくは１０～６０％とする。

【００２３】

また、負極の厚さは０．１～１ｍｍ、特には０．２～０．７ｍｍとするのが好ましい。結合材は、電極材料の粒子を互いに縛りつけて電極材料の粒子間の電気的接触が充放電サイクルによって緩まないように保持する働きをする。特に多孔質金属が集電体に使用された場合には、多孔質金属の集電体と結合材が協同して電極材料の粒子間及び電極材料の粒子と集電体の間の電気的接触が緩まないように保持する働きをする。

【００２４】

本発明の好ましいＥＤＬＣでは、負極に使用される多孔質金属が、気孔率８０～９９％の多孔質ニッケルであり、その断面に引いた長さ１ｃｍの直線が横切る平均孔数（以下、単に平均孔数という）が５以上である。多孔質金属は適当な厚さと空隙率を有する負極を作りやすいように厚さが０．３～３ｍｍのシート状のものを使用するのが好ましい。特には、気孔率が９０～９９％で、平均孔数が５以上の多孔質ニッケルを使用するのが好ましい。

【００２５】

この平均孔数を測定するには、多孔質金属を樹脂中に埋めて樹脂を硬化させ、その切断面上に引いた直線が横切る平均孔数を数え、その数を直線の長さで割ればよい。多孔質ニッケルは負極の条件下で安定であり、炭素質材料をその気孔中に収容して良好な集電性を確保できる。さらに好ましくは、多孔質ニッケルと一体化した負極をプレスなどで圧縮して負極中の余分の空隙を減らし、必要にして十分の電解液が含浸させる。

【００２６】

負極を製造するには、好ましくは、海綿状のシート状多孔質金属に、炭素材料に溶媒を加えて混練したスラリを塗布等によって気孔中に注入し、負極材料と集電体とを一体化する。多孔質金属は、良好な集電性を確保できるように、平均孔数が５～５０個のものを使用するのが好ましい。次にスラリを注入したシートを乾燥後に圧縮して負極の空隙率を調整するのが好ましい。スラリに加える結合材には、ポリフッ化ビニリデン、フルオロオレフィン／オレフィン共重合体架橋ポリマー、フルオロオレフィン／ビニルエーテル共重合体架橋ポリマー、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール及びポリアクリル酸のいずれかを用いるのが好ましい。

【００２７】

スラリの溶媒にはこれらの結合材を溶解する溶媒を使用するのが好ましく、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、トルエン、キシレン、イソホロン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸メチル、フタル酸ジメチル、エタノール、メタノール、ブタノール、水等が適宜選択される。また、上記架橋ポリマーの架橋には、アミン類、ポリアミン類、ポリイソシアネート類、ビスフェノール類、パーオキシド類が使用できる。これらの結合材と溶媒は、正極である分極性電極材料のスラリの製造にも好ましく使用できる。

【００２８】

負極の炭素質材料の主成分であるLi^+を吸蔵、脱離しうる炭素材料には、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソカーボン小球体、黒鉛ウィスカ、黒鉛化炭素繊維、気相成長炭素繊維等の黒鉛系材料、石炭コークス、石油コークス、ピッチコークス等を熱処理した易黒鉛化性炭素材料、フルフリルアルコール樹脂の焼成品、ノボラック樹脂の焼成品、フェノール樹脂の焼成品等の高容量系炭素材料が好ましく使用できる。これらのうち、Li^+の吸蔵、脱離容量が大きい天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソカーボン小球体、フルフリルアルコール樹脂の焼成品、フェノール樹脂の焼成品、ノボラック樹脂の焼成品、石炭コークスの熱処理品又はピッチコークスの熱処理品を使用するのが特に好ましい。

【００２９】

天然黒鉛は、結晶構造が発達した、不純物の少ないものを使用するのが好ましい。ここで、結晶構造の発達した天然黒鉛とは、面間隔d_{002}が０．３３６ｎｍ未満であり、結晶子サイズL_Cが１５０ｎｍ以上のものをいう。結晶構造が発達した天然黒鉛は、Li^+を吸蔵、脱離する能力が大きい。また、不純物の少ない天然黒鉛を使用すれば、優れた充放電サイクル耐久性を確保できる。

【００３０】

天然黒鉛中の不純物を減らすには、硝酸、硫酸、フッ酸等による酸処理を行うが、灰分を効果的に除けることから、最終的にフッ酸処理を行った炭素の純度が９９重量％以上の天然黒鉛を使用するのが好ましい。

【００３１】

人造黒鉛は、結晶構造が発達した不純物の少ないものを使用するのが好ましい。ここで、結晶構造が発達した人造黒鉛とは、前記d_{002}が０．３３６５ｎｍ以下であり、前記L_Cが５０ｎｍ以上のものをいう。人造黒鉛は出発物質を選択することで高純度のものが得られるので、炭素の純度が９９．５重量％以上のものを使用するのが好ましい。

【００３２】

黒鉛化メソカーボン小球体は、２５００℃以上の高温で熱処理された黒鉛の結晶構造が発達した、不純物の少ないものを使用するのが好ましい。ここで、結晶構造の発達したものとは、前記d_{002}が０．３３７ｎｍ以下であり、前記L_Cが２０ｎｍ以上のものをいう。

【００３３】

黒鉛化ウィスカは、結晶構造が発達した不純物の少ないものを使用するのが好ましい。ここで、結晶構造が発達したものとは、前記d_{002}が０．３３６５ｎｍ以下であり、前記L_Cが１０ｎｍ以上のものをいう。

【００３４】

黒鉛化炭素繊維は、アクリロニトリル樹脂等の繊維を２５００℃以上の温度で熱処理した黒鉛の結晶構造が発達した、不純物の少ないものを使用するのが好ましい。ここで、結晶構造の発達したものとは、前記d_{002}が０．３３６５ｎｍ以下であり、前記L_Cが１０ｎｍ以上であるものをいう。

【００３５】

フルフリルアルコール樹脂焼成品は、フルフリルアルコール樹脂を１０００～１５００℃で熱処理した不純物の少ないものを使用するのが好ましい。また、熱処理して前記d_{002}が０．３７５～０．３９ｎｍであるものを使用するのが好ましい。

【００３６】

ノボラック樹脂焼成品は、ノボラック樹脂を７００℃以下の温度で熱処理したＨ／Ｃ原子比が０．２５～０．２８で、前記d_{002}が０．３８ｎｍ以上のものを使用するのが好ましい。

【００３７】

フェノール樹脂焼成品は、フェノール樹脂を熱処理して得られる前記d_{002}が０．３６５～０．３９０ｎｍのものを使用するのが好ましい。

【００３８】

易黒鉛化性炭素材料としては、コークス類、たとえば石炭コークス、石油コークス、ピッチコークス等を熱処理した炭素材料が挙げられる。これらのうち、炭素の純度の高いもの、又は不純物を除く処理をした炭素の純度の高いものを使用するのが好ましい。これらのコークスを８００～１５００℃で熱処理すると、面間隔d_{002}が０．３４０～０．３５５ｎｍのLi^+を吸蔵できる炭素材料となる。

【００３９】

これらの炭素材料のうち、面間隔d_{002}が０．３６５～０．３９０ｎｍの炭素材料を負極に使用すると、ＥＤＬＣの充放電サイクル耐久性が向上するので特に好ましい。また、負極に使用する炭素材料の粉末は、ＥＤＬＣの容量を大きくでき、かつその内部抵抗を小さくできるので、平均粒径が３０μｍ以下のものを使用するのが好ましい。しかし、あまり細かい粉は嵩高いので、平均粒径は２μｍ以上を使用するのが好ましい。

【００４０】

電極に配合する結合材の量は、１重量％未満であると電極の強度が小さく、２０重量％超であるとＥＤＬＣの電気抵抗が増大して容量が減少するので、炭素材料との合量中１～２０重量％とするのが好ましい。容量と強度のバランスを考慮すると、より好ましい結合材の配合量は３～１２重量％である。

【００４１】

また、Li^+を吸蔵、離脱しうる炭素材料にLi^+を吸蔵させるには次の方法がある。まず、粉末状のリチウムをLi^+を吸蔵、離脱しうる炭素材料の粉末に混ぜた成形体としておいて電解液を注入し、リチウムをイオン化させ、Li^+を吸蔵、脱離しうる炭素材料中に取り込ませる化学的方法がある。次に、Li^+を吸蔵、脱離しうる炭素材料と結合材からなる成形体に、箔状のリチウムを接触させた状態で電解液中に浸漬してリチウムをイオン化させ、Li^+を吸蔵、脱離しうる炭素材料中に取り込ませる化学的方法がある。

【００４２】

他に、リチウム塩を電解質とする非水系溶媒の電解液中の、一方の側にLi^+を吸蔵、離脱しうる炭素材料と結合材からなる形成体を置き、他方にリチウムの電極板を置いて電流を流し、炭素材料中にLi^+を吸蔵させる電気化学的方法がある。これらの方法のうち、操作が簡単であるので、Li^+を吸蔵、脱離しうる炭素材料と結合材からなる成形体に箔状のリチウムを接触させた状態で電解液中に浸漬してリチウムをイオン化させ、炭素材料中に取り込ませる化学的方法を採用するのが特に好ましい。

【００４３】
本発明の他の好ましいＥＤＬＣは、正極に使用される集電体が多孔質金属である。この構成にすると、ＥＤＬＣの正極の内部抵抗も負極の内部抵抗にバランスさせて小さくできる。よって、ＥＤＬＣ全体の内部抵抗をさらに小さくでき、急速充放電が可能になる。また、同時に充放電サイクル耐久性も向上する。正極の分極性電極は、好ましくは導電性を向上させるカーボンブラック等の導電材と結合材を含むものである。

【００４４】
正極は、好ましくは次のようにして作製する。すなわち、活性炭粉末、カーボンブラック及び結合材に溶媒を混合してスラリとする。次に、このスラリをシート状の多孔質金属に塗布又は含浸して乾燥し、集電体と一体のシート状電極とする。シート状電極を所要の寸法に切断後、好ましくは導電性接着剤によって接着、又は電気溶接等で溶接して端子又は金属容器の蓋又はケースに電気的に接続する。

【００４５】
正極の集電体に使用する多孔質金属の材料は、電気化学的及び化学的に耐食性のあるものであればよい。好ましい多孔質金属の材料には、ニッケル、アルミニウム、チタン、タンタル又はこれらの合金がある。多孔質ニッケルは、正極の集電体に使用すると耐電圧が少々低くなるが、微細な多孔構造を有するものを形成できるため良好な集電性が得られ、比較的安価に入手できる好ましい集電体である。アルミニウム、チタン又はタンタルの多孔質金属は、耐電圧が高い点で好ましい集電体である。特に、多孔質アルミニウムは安価に入手できるので好ましい集電体である。

【００４６】
多孔質アルミニウムは、活性炭、導電材及び結合材からなる分極性電極材料をその気孔中に収容して正極に良好な集電性を付与し、正極の内部抵抗を小さくする。たとえば、三次元構造を有する海綿状のシート状多孔質金属は、分極性電極材料のスラリをその気孔内に注入して乾燥すると、集電体と一体化した正極になる。塗工によって注入する場合は、所要量の分極性電極材料が担持できるまで、塗布と乾燥の操作を繰り返してもよい。

【００４７】
分極性電極材料をその気孔中に充填する他の好ましい方法に、１回の操作で工程が完了する圧入法がある。すなわち、活性炭粉末と導電材及びＰＴＦＥにエタノールを加えて混練し、シート状に成形する。このシートをシート状多孔質金属の上に載せ、又はこのシートの間にシート状多孔質金属を挟んでプレスすると、シート状多孔質金属と分極性電極材料が一体化した正極が得られる。この圧入するシートの厚さは、０．１～１．５ｍｍ、特には０．１５～１．０ｍｍとするのが好ましい。

【００４８】
本発明の他の好ましいＥＤＬＣは、気孔率８０％以上の多孔質金属に、比表面積１０００～３０００m^2／ｇの活性炭、導電性カーボンブラック及び結合材からなる分極性電極材料を担持させ、次いで圧縮して厚さを０．２～２．０ｍｍ、空隙率を１０～８０％とした正極を有する。

【００４９】
正極に使用される多孔質金属には、スラリが注入しやすく適当な厚さの正極が得やすいように、厚さ０．３～５ｍｍのシート状多孔質金属を使用するのが好ましい。特に、気孔率が８５～９９％で、平均孔数が５以上の多孔質金属を使用するのが好ましい。多孔質金属は、スラリの注入が容易であって、かつ良好な集電特性が得られるように、平均孔数が５～５０のものを使用するのが好ましい。

【００５０】
本発明の他の好ましいＥＤＬＣは、正極に使用される多孔質金属が気孔率８０～９９％の多孔質アルミニウムであり、平均孔数が５以上である。多孔質アルミニウムを組み合わせた電極では、電極に対向しない側の面にアルミニウムを溶射後、アルミニウムからなる蓋やケースに溶接して電気的に接合してもよい。溶接の方法としては、工程が簡単で電気的接続が確実であり、正極と負極のいずれにも適用できる電気溶接法によるのが特に好ま

しい。

【００５１】

多孔質金属の集電体と一体化した正極は、ロール等で圧縮して空隙率を小さくし、正極の空隙率を必要にして十分な小さい値に調整するのが好ましい。正極の空隙率を適度に小さな値に調整すれば、ＥＤＬＣの内部抵抗が低下し、エネルギ密度がさらに向上する。正極の空隙率は好ましくは１０～８０％とする。空隙率が１０％未満であると、非水系電解液が正極の内部に侵入し難くなって内部の電極が十分に働かなくなる。また、正極の空隙率が８０％超であると、正極が嵩高くなって正極の体積あたりの容量が小さくなる。正極の空隙率は、より好ましくは１５～６０％とする。同じ理由で、正極の厚さは０．１～３ｍｍ、さらには０．２～２ｍｍとするのが好ましい。

【００５２】

本発明の他の好ましいＥＤＬＣは、正極負極及び非水系電解液が、ケースと蓋からなる金属製のコイン型容器に収容されてなり、正極をステンレス鋼板又はアルミニウムとステンレス鋼の積層板からなるケース及び蓋のいずれか一方の側に配置し、負極をステンレス鋼板、ニッケル板、銅板又はステンレス鋼、ニッケル及び銅から選ばれる２種以上の積層板からなる蓋及びケースのいずれか他方の側に配置してなる。

【００５３】

コイン型ＥＤＬＣでは、炭素材料や分極性材料を多孔質金属に担持させた電極を、導電性接着材又は溶接でステンレス鋼板、ニッケル板又はアルミニウム板の蓋やケースに電気的に接続するのが好ましい。コイン型ＥＤＬＣの容器をこのような構成とすれば、コイン型容器の蓋とケースが長期間安定な端子として機能し、集電体との間の電気的な接続が確実であり、製品が安定した性能を発揮する。

【００５４】

本発明の他の好ましいＥＤＬＣは、正極である分極性電極の単極容量をｂ（単位：Ｆ）とし、負極のＬｉ$^{+}$ 離脱容量をｄ（単位：ｍＡｈ）とし、電圧の作動範囲の電位差をｖ（単位：Ｖ）とするとき、比率ｂｖ／３．６ｄが０．０５～０．９０の範囲にある。この比率ｂｖ／３．６ｄの値は、ＥＤＬＣの急速充放電特性と充放電サイクル耐久性に影響する。したがって、この比率の値を前記の範囲に設定するのが好ましい。ここで、正極の単極容量ｂは、一対の正極と同構成の電極をセパレータを挟んで対向させ、電解液中で直流電圧を印加後定電流で放電させたときの電圧の低下勾配から求める。

【００５５】

本発明によるＥＤＬＣの電圧の作動範囲は、たとえば２．０～３．３Ｖ、２．０～４．０Ｖ、３．３Ｖ～４．５Ｖに設定できる。電圧の作動範囲は、好ましくはＥＤＬＣの耐久性を考慮してその劣化が少ない範囲を選ぶ。

【００５６】

電圧の作動範囲の上限をV_1 とし、下限をV_2 とし、この作動範囲で取り出せる電流量をＱ（単位：ｍＡｈ）とするとき、容量ＣはＣ＝３．６・Ｑ／（V_1 －V_2 ）によって計算できる。また、ＥＤＬＣの体積をＴ（Ｔは収納容器を含めた体積とする場合と、両電極にセパレータを組み合わせた素子のみの体積とする場合がある）とするとき、ＥＤＬＣのエネルギ密度E_D はE_D ＝Ｃ（V_1^2－V_2^2）／２Ｔによって計算できる。

【００５７】

負極から脱離しうるＬｉ$^{+}$ 量ｄは、Ｌｉ$^{+}$ を化学的方法又は電気化学的方法で炭素材料に吸蔵させた負極を、Ｌｉ$^{+}$ ／Ｌｉ電極基準の電位で＋１．０Ｖまで１ｍＡ／ｃｍ^2 の電流密度で放電、すなわち離脱させたときの積算電気量（ｍＡｈ）に相当する。したがって、比率ｂｖ／３．６ｄはＥＤＬＣの構成が同一であっても、設定するキャパシタの電圧の作動範囲によって違うことになる。

【００５８】

比率ｂｖ／３．６ｄが０．０５未満であるとＥＤＬＣのエネルギ密度が小さくなる。一方、比率ｂｖ／３．６ｄが０．９０超であると初期のエネルギ密度は高くなるが急速充放電が困難となり、充放電サイクル耐久性が低下する。エネルギ密度及び急速充放電特性及び

充放電サイクル耐久性を考慮し、比率ｂｖ／３．６ｄは０．１～０．８とするのが特に好ましい。なお、本発明では、ＥＤＬＣの内部抵抗は、電流密度１０ｍＡ／ｃｍ^{2}で定電流放電させたときの放電開始直後の電圧降下から求める。

【００５９】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されない。

【００６０】

［例１］

正極を次のように作製した。すなわち、石油コークス系の溶融ＫＯＨ賦活処理活性炭粉末（比表面積２０００ｍ^2／ｇ、平均粒径５μｍ、以下、活性炭Ａとする）８０重量％、ケッチェンブラック－ＥＣ（三菱化学社製の導電性カーボンブラック、以下、ＫＢとする）１０重量％、ＰＴＦＥ１０重量％からなる混合物にエタノール（以下、ＥＡとする）を添加して混練し、ロール圧延して幅１０ｃｍ長さ１０ｃｍ、厚さ０．５ｍｍのシートとし、２００℃で２時間乾燥した。

【００６１】

図１に示すコイン型ＥＤＬＣは、このシートを直径１２．５ｍｍの円板に打ち抜いた分極性電極１を、黒鉛系の導電性接着材（以下、導電性接着材という）２でステンレス３１６Ｌ製ケース３の内側に接着し正極としてある。この正極の単極容量ｂは３．６６Ｆ、すなわち２Ｖあたりの容量は２．０ｍＡｈであった。

【００６２】

次に負極を次のように作製した。すなわち、天然黒鉛粉末（純度９９．３％、前記d_{002}＝０．３３５５ｎｍ、前記L_C＝２００ｎｍ以上、平均粒径１０μｍ、以下、炭素材料Ａとする）９０重量％、ポリフッ化ビニリデン（以下、ＰＶＤＦとする）１０重量％からなる混合物にＮ－メチルピロリドン（以下、ＮＭＰとする）を重量比で３倍量加え、超音波を加えつつ撹拌混合し、炭素材料ＡがＰＶＤＦのＮＭＰ溶液に分散したスラリを得た。このスラリを厚さ２．０ｍｍ、気孔率９７％、目付け量５５０ｇ／ｍ^2、平均孔数が２５の多孔質ニッケルのシート（以下、多孔質Ｎｉ－Ａとする）に塗布し、２００℃で３０分間乾燥させた後、ロールで厚さ０．５ｍｍに圧縮して直径１２．５ｍｍの円板に打ち抜き、負極とした。

【００６３】

この圧縮された負極の空隙率は３５％であり、負極の炭素材料Ａの担持量は３６ｍｇ／ｃｍ^{2}であった。この負極を図１のように、黒鉛系の導電性接着材（以下、導電性接着材という）２でＳＵＳ３０４製蓋４に接着し、１９０℃で１時間乾燥した。

【００６４】

この負極５側の蓋４とＳＵＳ３１６Ｌ製ケース３を集電体とする正極をさらに２００℃で４時間減圧下で乾燥した。これらをアルゴン雰囲気のグローブボックスに移し、負極５に直径１０ｍｍ、厚さ０．１ｍｍのリチウム金属箔６を圧着した。両電極の間にポリプロピレン（以下、ＰＰという）製セパレータ８を挟んで両電極を対向させて素子とし、１．２ｍｏｌ／ｌの$LiPF_6$を溶かしたエチレンカーボネート（以下、ＥＣという）とジエチルカーボネート（以下、ＤＥＣという）の容積比１：１の電解液７を容器中に注入して素子に含浸した。

【００６５】

次いで、ＰＰ製絶縁ガスケット９を用い、素子と電解液を容器中にかしめ封口した。得られたコイン型のＥＤＬＣの外寸は直径１８．３ｍｍ、厚さ２．０ｍｍである。このコイン型ＥＤＬＣを７０℃の恒温槽中に入れて１６時間放置した。この加温操作で電極５に圧着してあったリチウム箔がイオン化した状態で電極５に化学的に取り込まれる。この負極が脱離しうるLi^+量ｄは１２ｍＡｈであり、比率ｂｖ／３．６ｄは０．１７であった。

【００６６】

［例２］

例１において、炭素材料Ａに代えて人造黒鉛粉末（純度９９．９％、前記d_{002}＝０．３３６５ｎｍ、前記L_C＝５０ｎｍ以上、平均粒径７μｍ、以下炭素材料Ｂという）を負極に用い、正極側はＳＵＳ３０４板の内側にアルミニウムを積層したケースを用い、負極側の蓋にはその内側にニッケルをメッキしたＳＵＳ３０４を用いた他は例１と同様にしてコイン型のＥＤＬＣを組み立てた。このＥＤＬＣの負極が脱離しうるLi^+量は３．０ｍＡｈで、比率ｂｖ／３．６ｄは０．６７であった。

【００６７】

［例３］

例１において、天然黒鉛粉末に代えて黒鉛化メソカーボン小球体（純度９９．６％、前記d_{002}＝０．３４８０ｎｍ、前記L_C＝２ｎｍ以上、平均粒径１３μｍ、以下、炭素材料Ｃという）を負極に用い、他は例１と同様にしてコイン型ＥＤＬＣを組み立てた。負極の炭素材料Ｂの担持量は２９ｍｇ／ｃｍ^{2}であり、この負極が脱離しうるLi^+量は８ｍＡｈであった。このＥＤＬＣの比率ｂｖ／３．６ｄは０．２５であった。

【００６８】

［例４］

例１において、炭素材料Ａの代わりに易黒鉛化性炭素材料である石油コークスの焼成品（焼成温度１４００℃、純度９９．９％、前記d_{002}＝３．４５２、前記L_C＝２ｎｍ以上、平均粒径５μｍ、以下、炭素材料Ｄという）を用い、電解液に１ｍｏｌ／ｌの$LiClO_4$をプロピレンカーボネート（以下、ＰＣという）に溶かしたものを用い、他は例１と同様にしてコイン型ＥＤＬＣを組み立てた。負極の炭素材料Ｄの担持量は２０ｍｇ／ｃｍ^{2}であり、この負極が脱離しうるLi^+量は２．７ｍＡｈであった。このＥＤＬＣの比率ｂｖ／３．６ｄは０．７４であった。

【００６９】

［例５］

例１において、多孔質金属に厚さ２．０ｍｍ、気孔率９８％、目付け量３７０ｇ／ｍ^2、平均孔数が２０のシート状多孔質ニッケル（以下多孔質Ｎｉ－Ｂという）を用い、この多孔質Ｎｉ－Ｂにスラリを担持、乾燥後ロールプレスで厚さ０．３ｍｍに圧縮した。他は例１と同様にしてコイン型ＥＤＬＣを組み立てた。圧縮後の負極の空隙率は３９％、負極の炭素材料Ａの担持量は２５ｍｇ／ｃｍ^{2}で、この負極が脱離しうるLi^+量は１０．６ｍＡｈであった。このＥＤＬＣの比率ｂｖ／３．６ｄは０．１９であった。

【００７０】

［例６］

例１で作製したのと同じ分極性電極のシートを１ｃｍ×１ｃｍに切り取り、幅１ｃｍ、長さ８ｃｍ、厚さ４５μｍのアルミニウム箔の先に導電性接着材で接着して正極とした。次に例１で作製した炭素材料Ａのスラリを、気孔率９７％、厚さ１．４ｍｍ、平均孔数２５、目付量３７０ｇ／ｍ^{2}の多孔質ニッケル（以下多孔質Ｎｉ－Ｃという）のシートに塗布し、乾燥後厚さ０．３ｍｍに圧縮した。次に、１ｃｍ×１ｃｍに切り取った負極に、厚さ２０μｍ、幅１ｃｍ、長さ７ｃｍのニッケル箔の端部を電気溶接してリードとした。

【００７１】

この負極と１．３ｃｍ×１．３ｃｍで厚さ０．５ｍｍのリチウム板との間にＰＰ製セパレータを挟んで対向させ、１ｍｏｌ／ｌの$LiPF_6$を溶かしたＥＣとＤＥＣの容積比が１：１の電解液中に浸した。次いで、リチウム板の極に対し０（ゼロ）Ｖの電圧を１０時間印加して負極にLi^+を電気化学的に吸蔵させた。この負極が脱離できるLi^+量は１０．３ｍＡｈであった。

【００７２】

次いで、正極とLi^+を吸蔵させた負極の間に厚さ１８０μｍのＰＰ製セパレータを挟んで素子とした。この素子を電気化学的なLi^+の吸蔵に用いたのと同組成の電解液に浸し、ガラス容器中にＥＤＬＣを組み立てた。この正極の単極容量ｂは３．２４Ｆ、すなわち２Ｖにつき１．８ｍＡｈであった。このＥＤＬＣの比率ｂｖ／３．６ｄは０．１７であり、素子の体積、すなわち正極、セパレータ及び負極の体積の合計は０．１０２５ｃｍ^{3}で

、エネルギ密度は５０Ｗｈ／ｌであった。

【００７３】

［例７］

例６において、負極をロール圧延する圧力を高め、負極の厚さを０．１８ｍｍとし、負極の空隙率を３％とした。他は、例６と同様にして素子を作製し、ＥＤＬＣを組み立てた。この負極が脱離しうるＬｉ$^+$ 量は６．５ｍＡｈであり、得られたＥＤＬＣの比率ｂｖ／３．６ｄは０．２８であった。また、素子の体積は０．０９０５ｃｃであり、エネルギ密度は５７Ｗｈ／ｌであった。

【００７４】

［例８］

負極をロール圧延する圧力を高め、負極の厚さを０．２０ｍｍとし、負極の空隙率を１０％とした。他は、例６と同様にして素子を作製し、ＥＤＬＣを組み立てた。この負極が脱離しうるＬｉ$^+$ 量は８．５ｍＡｈであり、得られたＥＤＬＣの比率ｂｖ／３．６ｄは０．２８であった。また、素子の体積は０．０９２５ｃｃであり、そのエネルギ密度は５６Ｗｈ／ｌであった。

【００７５】

［例９］

正極と負極の両極に例１の正極と同じ分極性電極を使用し、導電性接着材でＳＵＳ３１６製ケース及びＳＵＳ３１６製蓋にそれぞれ接着して電極とした。両電極をＰＰ製セパレータを挟んで対向させた素子に、１ｍｏｌ／ｌのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート（以下、ＴＥＡＴＦＢという）を含むＰＣの電解液を含浸した。次いで、ＰＰ製絶縁ガスケットを用いてコイン型容器中にかしめ封口した。得られたコイン型ＥＤＬＣは直径１８．３ｍｍ、厚さ２．０ｍｍであった。

【００７６】

［例１０］

例１において、蓋に接着した負極に直径８ｍｍ、厚さ０．１ｍｍのリチウム箔を圧着せず、恒温槽による加温も行わず、他は例１と同様にしてコイン型ＥＤＬＣを組み立てた。

【００７７】

［例１１］

負極の集電体に多孔質Ｎｉ－Ａを用いず、炭素材料Ａ、ＰＶＤＦ及び溶媒のＮＭＰからなるスラリをＳＵＳ３１６Ｌ製蓋の内側に塗布し、２００℃で３０分乾燥して負極とした。他は例１と同様にしてコイン型ＥＤＬＣを組み立てた。この正極の単極容量は２．０ｍＡｈであった。この負極が脱離しうるＬｉ$^+$ 量は１．８ｍＡｈであり、得られた比率ｂｖ／３．６ｄは１．１であった。

【００７８】

［例１２］

例１で作製した分極性電極のシートを１ｃｍ×１ｃｍに切り取り、幅１ｃｍ、長さ８ｃｍ、厚さ４５μｍのアルミニウム箔の先に導電性接着材で接合し、一対の分極性電極を得た。この一対の分極性電極の間にＰＰ製セパレータを挟んで素子とし、この素子に１ｍｏｌ／ｌのＴＥＡＴＦＢを含むＰＣの電解液を両電極に含浸し、ガラス容器中にＥＤＬＣを組み立てた。このＥＤＬＣ素子の体積は０．１２７ｃｃであり、そのエネルギ密度は１０Ｗｈ／ｌであった。

【００７９】

［例１３］

負極の集電体に多孔質Ｎｉ－Ｃを使用せず、厚さ２０μｍ、幅１ｃｍ、長さ１ｃｍのニッケル箔を使用し、他は例６と同様にしてＥＤＬＣ素子を組み立てた。この負極の炭素材料Ａの担持量は５．５ｍｇ／ｃｍ^2 であり、正極の単極容量は１．８ｍＡｈであった。この負極が脱離しうるＬｉ$^+$ 量は１．８ｍＡｈであり、得られたＥＤＬＣの比率ｂｖ／３．６ｄは１．０であった。また、素子の体積は０．０７９５ｃｃであり、そのエネルギ密度は５９Ｗｈ／ｌと高かった。しかし、充放電サイクル耐久性と充電速度は不満足なものであ

った。

【００８０】

［例１４］

例１で用いた活性炭粉末と、導電材のＫＢと結合材のＰＶＤＦとを重量比で４５：４５：１０の割合で調合し、ＮＭＰを加えて粉砕、混合し、活性炭粉末のスラリとした。次に多孔質Ｎｉ－Ｃのシートにこのスラリを均等に塗工し、２００℃で１０時間乾燥した。このシートを圧延ローラで０．１７５ｍｍの厚さに圧縮した。圧縮したシートを１ｃｍ×１ｃｍに切り取った一対の分極性電極にリード端子を取り付け、両電極の間にＰＰのセパレータを挟んで素子とした。次に、１ｍｏｌ／ｌのＴＥＡＴＦＢを含むＰＣの電解液を入れたガラス容器中にこの素子を挿入し、ＥＤＬＣを組み立てた。この素子の体積は０．０５３ｃｃであり、エネルギ密度は６Ｗｈ／ｌであった。

【００８１】

上記の例１～１４のＥＤＬＣの試作条件を表１～６にまとめて示す。

【００８２】

【表１】

正極	例1	例2	例3	例4	例5
活性炭粉末	活性炭A	←	←	←	←
導電剤	KB 10wt%	←	←	←	←
結合材	PTFE 10wt%	←	←	←	←
媒体	EA	←	←	←	←
集電体	SUS316L ケースのみ	A1積層SUS304ケースのみ	SUS316L ケースのみ	←	←
圧延後厚さ	0.5mm	←	←	←	←
寸法	直径12.5mm	←	←	←	←
単極容量b	3.66F	←	←	←	←
容量	2.0mAh/2.0V	←	←	←	←
電気接続	導電性接着材	←	←	←	←
溶媒	EC/DEC 容積比1:1	←	←	PC	EC/DEC 容積比1:1
溶質	$LiPF_6$ 1.2mol/l	←	←	$LiClO_4$ 1.0mol/l	$LiPF_6$ 1.2mol/l
セパレータ	PP	←	←	←	←
ガスケット	PP	←	←	←	←
容器	コイン型	←	←	←	←

【００８３】
【表２】

負極	例１	例２	例３	例４	例５
炭素材料	炭素材料A 90wt%	炭素材料B 90wt%	炭素材料C 90wt%	炭素材料D 90wt%	炭素材料A 90wt%
結合材	PVDF 10wt%	←	←	←	←
スラリ媒体	NMP	←	←	←	←
集電体	多孔質Ni-A	←	←	←	多孔質Ni-B
圧縮後厚さ	0.5mm	←	←	←	0.3mm
空隙率	35%	←	←	←	39%
寸法	直径12.5mm	←	←	←	←
炭素材料の担持量	36mg/cm^2	29mg/cm^2	34mg/cm^2	20mg/cm^2	25mg/cm^2
接続側	SUS304蓋	Niメッキ SUS304蓋	SUS304蓋	←	←
電気接続	導電性接着材	←	←	←	←
Li^+ 吸蔵法	化学的方法	←	←	←	←
Li^+ 離脱量	d=12mAh	d=3.0mAh	d=8mAh	d=2.7mAh	d=10.6mAh

【００８４】
【表３】

正極	例６	例７	例８	例９	例１０
活性炭粉末	活性炭A 80wt%	←	←	←	←
導電材	KB 10wt%	←	←	←	←
結合材	PTFE 10wt%	←	←	←	←
媒体	EA	←	←	←	←
集電体	厚さ45μm Al箔	←	←	SUS316ケースのみ	SUS316ケースのみ
圧延後厚さ	0.5mm	←	←	←	←
寸法	10mm×10mm	←	←	直径12mm	←
単極容量b	3.24F	←	←	−	3.66F
容量	1.8mAh/2.0V	←	←	−	2.0mAh/2.0V
電気接続	導電性接着材	←	←	←	←
溶媒	EC/DEC 容積比1:1	←	←	PC	EC/DEC 容積比1:1
溶質	$LiPF_6$ 1.0mol/l	←	←	Et_4NBF_4 1.0mol/l	$LiPF_6$ 1.0mol/l
セパレータ	PP	←	←	←	←
ガスケット	−	−	−	PP	←
容器	ガラス	←	←	コイン型	←
素子体積	0.1025cm³	0.0905cm³	0.0925cm³	−	−
エネルギ密度	50Wh/l	57Wh/l	56Wh/l	−	−

【００８５】
【表４】

負極	例６	例７	例８	例９	例１０
炭素材料	炭素材料A 90wt%	←	←	正極と同じもの	炭素材料A 90wt%
結合材	PVDF 10wt%	←	←		PVDF 10wt%
スラリ媒体	NMP	←	←		NMP
集電体	多孔質Ni-C	←	←		多孔質Ni-A
圧縮後厚さ	0.3mm	0.18mm	0.20mm		0.5mm
空隙率	39%	3%	10%		35%
寸法	10mm×10mm	←	←		直径12.5mm
炭素材料の担持量	−	−	−		36mg/cm²
接続側	20μmNi 箔	←	←		SUS304蓋
電気接続	電気溶接	←	←		導電性接着材
Li^+ 吸蔵法	電気化学的方法	←	←	なし	なし
Li^+ 離脱量	d=10.3mAh	d=6.5mAh	d=8.5mAh	なし	なし

【００８６】
【表５】

正極	例１１	例１２	例１３	例１４
活性炭粉末	活性炭A 80wt%	←	←	活性炭A 45wt%
導電材	KB 10wt%	←	←	KB 45wt%
結合材	PTFE 10wt%	←	←	PFB 10wt%
媒体	EA	←	←	PVDF
集電体	SUS316L ケースのみ	厚さ45μm Al箔	←	多孔質Ni-C
圧縮後厚さ	0.5mm	←	←	0.175mm
寸法	直径12.5mm	10mm×10mm	←	←
単極容量b	3.66F	—	3.24F	—
容量	2.0mAh/2.0V	—	1.8mAh/2.0V	—
電気接続	導電性接着剤	←	←	←
溶媒	EC/DEC 容積比1:1	PC	EC/DEC 容積比1:1	PC
溶質	$LiPF_6$ 1.2mol/l	Et_4NBF_4 1.0mol/l	$LiPF_6$ 1.2mol/l	Et_4NBF_4 1.0mol/l
セパレータ	PP	←	←	←
ガスケット	PP	—	—	—
容器	コイン型	ガラス	←	←
素子体積	—	0.127cm³	0.0795cm³	0.053cm³
エネルギ密度	—	10Wh/l	59Wh/l	6Wh/l

【００８７】
【表６】

負極	例１１	例１２	例１３	例１４
炭素材料	炭素材料A 90wt%	正も	炭素材料A 90wt%	正も
結合材	PFB 10wt%	極の	PFB 10wt%	極の
スラリ媒体	PVDF	とを	PVDF	とを
集電体	SUS316蓋のみ	同使	厚さ20μm Al箔	同使
圧縮後厚さ	―	じ用	―	じ用
空隙率	―		―	
寸法	直径12.5mm	10mm×10mm	←	←
炭素材料の担持量	34mg/cm²	―	5.5mg/cm²	―
電気接続	直接塗布		電気溶接	
Li⁺ 吸蔵法	化学的方法	なし	電気化学的方法	なし
Li⁺ 離脱量	d=1.8mAh	なし	d=1.8mAh	なし

【００８８】
次に、実施例である例１～８及び比較例である例９～１４のＥＤＬＣについて充電電流密度を最大２ｍＡ／ｃｍ^2 として２時間充電し、定電流放電を１ｍＡ／ｃｍ^2 で行った。各ＥＤＬＣの初期容量と選定した充電電圧と電圧の作動範囲を求めた結果を表７にまとめて示す。表７の例１～５を例９～１１と比べ、例６～８を例１２、１４と較べると、初期容量及び作動電圧範囲において本発明のＥＤＬＣが顕著に優れることが分かる。
【００８９】
次に、例６～８及び例１３のＥＤＬＣについて、２．０～３．３Ｖの作動範囲で１０ｍＡ／ｃｍ^2 を最大電流として３０分間充電し、３０分間の充電量を１００とした場合の充電達成率（％）を測定し、表８に示した。表８の結果から、充電速度において本発明のＥＤ

ＬＣが優れることが分かる。また、例６～８及び例１３のＥＤＬＣについて、２．０～３．３Ｖの作動範囲で、１０ｍＡ／ｃｍ^2 を最大充電電流とし、定電流放電電流を１ｍＡ／ｃｍ^2 として充放電サイクルテストを行い、容量変化の測定結果を表９に示した。表９から、充放電サイクル耐久性において本発明のＥＤＬＣが優れることが分かる。

【００９０】

【表７】

例	初期容量	充電電圧	電圧の作動範囲	ｂｖ／３．６ｄ
１	３．４Ｆ	４．０Ｖ	２．０～４．０Ｖ	０．１７
２	３．２	４．０	２．０～４．０	０．６７
３	３．３	４．０	２．０～４．０	０．２５
４	３．０	４．０	２．０～４．０	０．７４
５	３．５	４．０	２．０～４．０	０．１９
６	３．１	４．０	２．０～４．０	０．１７
７	３．１	４．０	２．０～４．０	０．２８
８	３．１	４．０	２．０～４．０	０．２８
９	１．８Ｆ	２．４Ｖ	０．０～２．４Ｖ	－
１０	０．８	３．０	２．０～３．０	－
１１	２．５	４．０	２．０～４．０	１．１
１２	１．６	２．５	０．０～２．５	－
１３	２．８	４．０	２．０～４．０	１．０
１４	０．４	２．４	０．０～２．４	－

【００９１】

【表８】

充電経過時間	例６	例７	例８	例１３
２．５分	７５％	７０％	７２％	４０％
５	９２	８７	９０	５５
１０	９８	９５	９７	８０
２０	１００	９５	９８	９５
３０	１００	１００	１００	１００

【００９２】

【表９】

	初期	１００サイクル後	３００サイクル後
例６	３．１Ｆ	３．０Ｆ	２．９Ｆ
７	３．０	２．０	０．９
８	３．０	２．６	２．１
例１３	２．９Ｆ	０．６Ｆ	０．１Ｆ

【００９３】
上記表７～９に示された結果から、本発明によるＥＤＣＬは、耐電圧が高く、容量が大きく、急速充放電ができ、充放電サイクル耐久性が顕著に優れることが分かる。
【００９４】
［例２１］
フェノール樹脂系の溶融ＫＯＨ賦活処理活性炭粉末（比表面積２１００m^2／ｇ、平均粒径約５μｍ、以下、活性炭Ｂという）７３重量％、ＫＢ１７重量％、ＰＶＤＦ１０重量％からなる混合物にＮＭＰを添加して混合したスラリを、多孔質Ｎｉ－Ａのシートに塗布し、２００℃で３０分乾燥した。次いでこのシートをロールで厚さ１．０ｍｍに圧縮した。圧縮したシートの空隙率は３５％であった。このシートを直径１２．５ｍｍの円板に打ち抜いて分極性電極を得た。
【００９５】
この分極性電極を、コイン型ＥＤＬＣのステンレス３１６Ｌ製ケースの内側に導電性接着材で接着し正極とした。この正極の単極容量ｂは６．２Ｆ、すなわち電圧の作動範囲２．０～３．３Ｖにおける容量は２．２ｍＡｈであった。
【００９６】
次いで、負極を作製した。すなわち、炭素材料Ａ９０重量％、ＰＶＤＦ１０重量％からなる混合物にＮＭＰを加え、超音波を与えつつ撹拌混合し、ＰＶＤＦのＮＭＰ溶液に炭素材料Ａが分散したスラリを得た。このスラリを厚さ１．７ｍｍ、気孔率９８％、目付け量３７０ｇ／m^2、平均孔数が２５の多孔質ニッケルのシート（以下、多孔質Ｎｉ－Ｄという）に塗布し、２００℃で３０分間乾燥した。次いで、このシートをロールで厚さ０．３ｍｍに圧縮して空隙率を３５％とした。
【００９７】
圧縮したシートを直径１２．５ｍｍの円板に打ち抜いた負極の炭素材料Ａの担持量は３０ｍｇ／ｃm^2であった。この負極をＳＵＳ３０４製蓋に電気溶接し、２００℃で１時間乾燥した。
【００９８】
この負極を溶接した蓋と、正極を導電性接着材で接着したＳＵＳ３１６Ｌ製ケースをさらに２００℃の減圧下で４時間乾燥した。これらをアルゴン雰囲気のグローブボックスに移し、負極に直径１０ｍｍ、厚さ０．７ｍｍのリチウム箔を圧着した。次に、ＰＰ製セパレータを両電極の間に挟んで対向させ、１．０ｍｏｌ／ｌのＬｉPF_6を溶かしたＥＣとＤＥＣ（容積比１：１）の非水系電解液をケースに注入して両電極に非水系電解液を含浸した。次いで、ＰＰ製絶縁ガスケットを用い、素子と電解液を容器中にかしめ封口した。
【００９９】
得られたコイン型のＥＤＬＣは直径１８．３ｍｍ、厚さ２．０ｍｍである。このコイン型

のＥＤＬＣを７０℃の恒温槽に入れて２日間保持した。この加温操作によって負極５に圧着してあったリチウム箔がイオン化した状態で負極の炭素材料に取り込まれた（化学的方法）。この負極が脱離しうるＬｉ$^{+}$量ｄは１０ｍＡｈであり、比率ｂｖ／３．６ｄは０．２２であった。また、このＥＤＬＣの電圧の作動範囲は２．０～３．３Ｖ、初期の静電容量は５．８Ｆ、内部抵抗は２０Ωであった。

【０１００】

このコイン型のＥＤＬＣを最大充電電流１０ｍＡ／ｃｍ^{2}として３０分間充電し、次いで１ｍＡ／ｃｍ^{2}で定電流放電させる充放電サイクル試験を行った。２．０～３．３Ｖ間の充放電を５０サイクル行ったところ、容量の低下は認められなかった。次いで行った２．０～４．０Ｖの充放電サイクル試験を行った結果、５０サイクル後に容量が初期容量の３０％に低下した。

【０１０１】

［例２２］

負極の炭素材料にフェノール樹脂の焼成品（純度９９．９％、面間隔d_{002}＝０．３８ｎｍ、以下、炭素材料Ｅという）を用い、その結合材にポリイミド（以下、ＰＩという）を用い、負極側のケースに内側にニッケルメッキしたＳＵＳ３０４の板を用いた。また、正極の蓋にＳＵＳ３０４の内側にアルミニウムを積層した積層板を用い、正極の集電体に厚さ２ｍｍ、気孔率９２％、平均孔数が１７の多孔質アルミニウムのシート（以下、多孔質Ａｌ－Ａという）を用いた。

【０１０２】

正極は、多孔質Ａｌ－Ａのシートに例２１で調製した分極性材料のスラリを塗布し、乾燥後プレスして厚さ１．０ｍｍに圧縮した。この圧縮したシートの空隙率は３０％であった。このシートを円板に打ち抜いた正極を導電性接着材で蓋に接着した。この正極の単極容量は５．５Ｆであった。また、負極の炭素材料Ａの担持量は２３ｍｇ／ｃｍ^{2}、厚さは０．２ｍｍ、空隙率は２７％で、負極が脱離しうるＬｉ$^{+}$量は６．８ｍＡｈであった。

【０１０３】

次に、非水系電解液として$LiClO_4$をＰＣに１ｍｏｌ／ｌ溶かしたものを用い、他は例２１と同様にしてコイン型ＥＤＬＣを組み立てた。このＥＤＬＣの電圧の作動範囲は２．０～４．０Ｖで、この作動範囲における容量は３．１ｍＡｈであり、比率ｂｖ／３．６ｄは０．４６となった。また、このＥＤＬＣの初期の静電容量は５．０Ｆ、内部抵抗は１８Ωであった。

【０１０４】

［例２３］

負極に炭素材料Ｃを用い、$LiN(CF_3SO_2)_2$をＥＣとエチルメチルカーボネート（以下、ＥＭＣという）の容積比が１対１の混合溶媒に１ｍｏｌ／ｌ溶かした非水系電解液を用い、他は例２１と同様にしてコイン型ＥＤＬＣを組み立てた。負極の炭素材料Ｃの担持量は３５ｍｇ／ｃｍ^{2}であり、負極が脱離しうるＬｉ$^{+}$量は５．０ｍＡｈであり、得られたＥＤＬＣの比率ｂｖ／３．６ｄは０．４５であった。また、このＥＤＬＣの電圧の作動範囲は２．０～３．３Ｖ、初期の静電容量は５．０Ｆ、内部抵抗は２４Ωであった。

【０１０５】

［例２４］

負極に炭素材料Ｄを用い、１ｍｏｌ／ｌの$LiBF_4$をＥＣとＤＥＣの容積比が１対１の混合溶媒に１ｍｏｌ／ｌ溶かした非水系電解液を用い、他は例２１と同様にしてコイン型ＥＤＬＣを組み立てた。負極の炭素材料Ｄの担持量は３０ｍｇ／ｃｍ^{2}、厚さは０．３ｍｍ、空隙率は４７％であり、負極が脱離しうるＬｉ$^{+}$量は３．８ｍＡｈであった。得られたＥＤＬＣの比率ｂｖ／３．６ｄは０．５９であり、電圧の作動範囲は２．０～３．３Ｖ、初期の静電容量は４．５Ｆ、内部抵抗は２５Ωであった。

【０１０６】

［例２５］

負極の集電体に厚さ１．４ｍｍ、気孔率９７％、平均孔数２０、目付量３７０ｇ／ｍ^{2}の

多孔質ニッケルのシート（以下、多孔質Ｎｉ－Ｅという）を用い、このシートに例２２で作製した炭素材料Ｅのスラリを塗布、乾燥後ロールで厚さを０．３ｍｍに圧縮して負極とした。圧縮した負極の空隙率は４６％、炭素材料Ｅの担持量は２５ｍｇ／ｃｍ^2 であり、負極が脱離しうるＬｉ$^+$ 量は７．３ｍＡｈであった。これにスルホラン（以下、ＳＦという）とＤＥＣの容積比が４：１の混合溶媒にＬｉＢＦ$_4$ を１ｍｏｌ／ｌ溶かした非水系電解液を使用し、他は実施例２２と同様にしてコイン型ＥＤＬＣを組み立てた。正極の単極容量ｂは５．５Ｆ、得られたＥＤＬＣの電圧の作動範囲は２．０～３．７Ｖ、初期の静電容量は５．２Ｆ、比率ｂｖ／３．６ｄは０．４２、内部抵抗は１９Ωであった。

【０１０７】

［例２６］

多孔質Ａｌ－Ａを幅１ｃｍ、長さ７ｃｍに切り取り、片端の１ｃｍを除く６ｃｍをプレスにより厚さ０．２ｍｍに圧縮して正極のリードとし、圧縮されていない１ｃｍ×１ｃｍの部分に例２２で調製した分極性電極材料のスラリを塗布し、これを２００℃で３０分乾燥した。分極性電極材料を担持した部分をプレスで厚さ１．０ｍｍに圧縮して正極とした。この正極の空隙率は２８％、単極容量ｂは５．４Ｆであった。

【０１０８】

次に例２２で用いた多孔質Ｎｉ－Ｄのシートを幅１ｃｍ、長さ７ｃｍに切り取り、片端の１ｃｍを除く６ｃｍをプレスで厚さ０．２ｍｍに圧縮して負極のリードとし、圧縮されていない１ｃｍ角の部分に例２２で調製した炭素材料Ｅのスラリを塗布し２００℃で３０分乾燥した。この炭素材料の担持部をプレスで厚さ０．３ｍｍに圧縮し、空隙率が３５％の負極とした。

【０１０９】

この負極と１．３ｃｍ×１．３ｃｍで厚さ０．５ｍｍのリチウム板との間にＰＰ製のセパレータを挟んで対向させ、１ｍｏｌ／ｌのＬｉＣＬＯ$_4$ を溶かしたＰＣの非水系電解液中に浸した。次いで、リチウム板の極に対し０．０１Ｖの電圧を１０時間印加して負極の炭素材料にＬｉ$^+$ を電気化学的に吸蔵させた。この負極の脱離できるＬｉ$^+$ 量は５．６ｍＡｈであった。

【０１１０】

次いで、分極性電極材料を担持した正極とＬｉ$^+$ を吸蔵させた負極の間に厚さ１８０μｍのＰＰ製セパレータを挟んで素子とし、この素子にＬｉ$^+$ の吸蔵に用いた非水系電解液を含浸し、ＰＰ容器中にＥＤＬＣを組み立てた。

【０１１１】

このＥＤＬＣの電圧の作動範囲は２．０～４．０Ｖであり、初期の静電容量は３．０ｍＡｈ、比率ｂｖ／３．６ｄは０．５４、内部抵抗は２７Ωであった。また、この素子の正極、セパレータ及び負極を合わせた体積は０．１４８ｃｃであり、エネルギ密度は４０Ｗｈ／リットルであった。このＥＤＬＣに最大充電電流１０ｍＡ／ｃｍ^2 で３０分間充電し、１ｍＡ／ｃｍ^2 で定電流放電させる２．０～４．０Ｖ間における充放電サイクルテストを行った。その結果、５００サイクル後の容量は初期容量の９０％であった。

【０１１２】

［例２７］

例２６において、正極と負極を圧縮するプレス圧を高め、圧縮後の正極及び負極の空隙率をいずれも８％とした。他は例２６と同様にしてＥＤＬＣを組み立てた。正極の単極容量は５．１Ｆであり、このキャパシタの初期の静電容量は４．０Ｆ、電圧の作動範囲２．０～４．０Ｖにおける容量は２．８ｍＡｈ、比率ｂｖ／３．６ｄは０．６７、内部抵抗は３８Ωであった。例２６と同様に２．０～４．０Ｖの範囲で充放電サイクル試験を行った結果、５０サイクル後の容量が初期容量の７０％となった。

【０１１３】

［例２８］

活性炭Ｂ６０重量％、ＫＢ３０重量％及びＰＴＦＥ１０重量％の混合物にＥＡを加えて混練し、厚さ０．５ｍｍのシートに成形した。このシートから１ｃｍ×１ｃｍの小シートを

２枚切り取った。次に、厚さ２．７ｍｍ、気孔率９０％、平均孔数２０の多孔質アルミニウムのシート（以下、多孔質Ａｌ－Ｂとする）を幅１ｃｍ、長さ７ｃｍに切り取り、片側１ｃｍを除く６ｃｍをプレスで圧縮して厚さが０．４ｍｍのリードとした。多孔質Ａｌ－Ｂのシートの圧縮されていない１ｃｍ×１ｃｍの部分の両側に上記２枚の小シートを置き、プレスで圧縮して多孔質Ａｌ－Ｂのシート中に分極性電極材料を圧入し、１７０℃で乾燥して厚さ０．８ｍｍの正極を得た。

【０１１４】

炭素材料に平均粒径１０μｍ、純度９９．５重量％、面間隔d_{002}が０．３４５ｎｍのノボラック樹脂の焼成品（以下、炭素材料Ｆとする）を使用し、炭素材料Ｆ９０重量％に対してＰＩ１０重量％を含むＮＭＰを媒体とするスラリを作製した。また、多孔質Ｎｉ－Ｄから幅１ｃｍ、長さ７ｃｍのシートを切り取り、片側１ｃｍを除く６ｃｍをプレスで圧縮して厚さが０．２ｍｍのリードとした。多孔質Ｎｉ－Ｄの圧縮されていない１ｃｍ×１ｃｍの部分に上記のスラリを塗布し、２００℃で３０分乾燥後、プレスで厚さ０．３ｍｍの圧縮して空隙率が３５％の負極を得た。

【０１１５】

この負極と１．３ｃｍ×１．３ｃｍで厚さ０．５ｍｍのリチウム板の間にＰＰのセパレータを挟み、これらを１ｍｏｌ／ｌのＬｉＣｌO_4を溶かしたＰＣの非水系電解液に浸した。この状態でリチウム板の極に０．０１Ｖの電圧を１０時間印加し、負極の炭素材料にLi^+を吸蔵させた。この負極が離脱しうるLi^+量は８．７ｍＡｈであった。次いで例２６と同様にしてＥＤＬＣを組み立てた。このＥＤＬＣの初期の静電容量は２．７Ｆ、電圧の作動範囲２．０～４．０Ｖにおける容量は１．６ｍＡｈ、比率ｂｖ／３．６ｄは０．１７、内部抵抗は２２Ωであった。また、素子の体積は０．１２６cm^3で、エネルギ密度は３６Ｗｈ／リットルであった。

【０１１６】

［例２９］

例２６において正極の作製に使用したスラリを、例２１で用いた多孔質Ｎｉ－Ａのシートに塗布して２００℃で３０分乾燥後、プレスで厚さ０．６ｍｍに圧縮し、２００℃で２時間乾燥したものを直径１２．５ｍｍの円板に打ち抜いた。得られた２枚の分極性電極を、ＳＵＳ３１６Ｌ製ケース及びＳＵＳ３１６Ｌ製蓋にそれぞれ電気溶接した。この両電極の空隙率は３５％、正極の単極容量は３．８Ｆであった。

【０１１７】

両電極の間にＰＰ製セパレータを挟んで素子とし、この素子をＳＵＳ３１６Ｌ製のコイン型ケースに収容し、ケース中に１ｍｏｌ／ｌのＬｉＣｌO_4を溶かしたＰＣの非水系電解液を注入した。次いで、ＰＰ製絶縁ガスケットを用い、ＳＵＳ３１６Ｌ製の蓋で素子と非水系電解液をケース中にかしめ封口した。このコイン型ＥＤＬＣの電圧の作動範囲は０～２．０Ｖ、初期の静電容量は１．９Ｆ、容量は１．１ｍＡｈ、内部抵抗は１５Ωであった。

【０１１８】

［例３０］

厚さ０．１ｍｍの平滑なニッケル箔を負極の集電体とし、これに例２１で調製した炭素材料Ｂのスラリを塗布して負極とし、他は例２１と同様にしてコイン型ＥＤＬＣを組み立てた。このとき、電極層をニッケル箔の集電体に厚く塗布すると、電極層が集電体から剥離しやすく、集電特性が不安定になるため、電極層の厚さを０．０８ｍｍとした。この負極から離脱しうるLi^+量は３．５ｍＡｈであった。正極の単極容量ｂは６．２Ｆであり、得られたＥＤＬＣの電圧の作動範囲２．０～３．３Ｖにおける容量は２．２ｍＡｈ、初期の静電容量は４．５Ｆ、ｂｖ／３．６ｄは０．６４、内部抵抗は３３Ωであった。

【０１１９】

［例３１］

例１のＰＶＤＦに代えて正極の結合材にＰＴＦＥ１０重量％を使用し、ＥＡを媒体として混練し、混練物を厚さ１．０ｍｍのシートに成形し、２００℃で３時間乾燥した。このシ

ートを直径１２．５ｍｍの円板に打ち抜いた分極性電極を、導電性接着剤でＳＵＳ３１６Ｌのケースに接着し正極とした。その他は例２１と同様にしてコイン型ＥＤＬＣを組み立てた。この正極の単極容量ｂは６．４Ｆであり、得られたＥＤＬＣの初期容量は４．９Ｆ、電圧の作動範囲２．２～３．５Ｖにおける容量は２．３ｍＡｈであった。また、負極が脱離しうるLi^+量は１０．３ｍＡｈであり、得られたＥＤＬＣの比率ｂｖ／３．６ｄは０．２２、内部抵抗は４０Ωであった。

【０１２０】

なお、上記各例で使用した多孔質ニッケルは住友電気化学工業社製のもの（商品名セルメット）であり、多孔質アルミニウムは米国エナジーリサーチジェネレーション社製のもの（商品名ＤＵＯＣＥＬ）である。

【０１２１】

上述の例２０～例３１のＥＤＬＣの試作条件と試験結果を表１０～１３にまとめて示す。

【０１２２】

【表１０】

正極	例２１	例２２	例２３	例２４	例２５
活性炭粉末	活性炭B 73wt%	←	←	←	←
導電剤	KB 17wt%	←	←	←	←
結合材	PVDF 10wt%	←	←	←	←
スラリ媒体	NMP	←	←	←	←
集電体	多孔質Ni-A	多孔質A1-A	多孔質Ni-A	←	多孔質A1-A
圧縮後厚さ	1.0mm	←	←	←	←
同空隙率	35%	30%	35%	←	30%
寸法	直径12.5mm	←	←	←	←
単極容量b	6.2F	5.5F	6.2F	←	5.5F
容量	2.2mAh/1.3V	3.1mAh/2.0V	2.2mAh/1.3V	←	2.5mAh/1.7V
接続側	SUS316L ケース	A1/SUS304 積層蓋	SUS316L ケース	←	A1/SUS304 積層蓋
電気接続	導電性接着剤	←	←	←	←
溶媒	EC/DEC 容積比1:1	PC	EC/EMC 容積比1:1	EC/DEC 容積比1:1	SF/DEC 容積比4:1
溶質	$LiPF_6$ 1.0mol/1	$LiClO_4$ 1.0mol/1	$LiN(CF_3SO_2)_2$ 1.0mol/1	$LiBF_4$ 1.0mol/1	$LiBF_4$ 1.0mol/1
セパレータ	PP	←	←	←	←
ガスケット	PP	←	←	←	←
容器	コイン型	←	←	←	←
初期容量	5.8F	5.0F	5.0F	4.5F	5.2F
作動範囲	2.0 ～3.3V	2.0 ～4.0V	2.0 ～3.3V	2.0 ～3.3V	2.0 ～3.7V
内部抵抗	20Ω	18Ω	24Ω	25Ω	19Ω
bv/3.6d	0.22	0.46	0.45	0.59	0.42
2.0 ～4.0V	50サイクルで容量70% 減	50サイクルで容量5%減	50サイクルで容量40% 減	—	—

【０１２３】
【表１１】

負極	例２１	例２２	例２３	例２４	例２５
炭素材料	炭素材料A 90wt%	炭素材料E 90wt%	炭素材料C 90wt%	炭素材料D 90wt%	炭素材料E 90wt%
結合材	PVDF 10wt%	PI 10wt%	PVDF 10wt%	←	PI 10wt%
スラリ媒体	NMP	←	←	←	←
集電体	多孔質Ni-D	←	←	←	多孔質Ni-E
圧縮後厚さ	0.3mm	0.2mm	0.3mm	0.3mm	0.3mm
空隙率	35%	27%	30%	47%	46%
寸法	直径12.5mm	←	←	←	←
炭素材料の担持量	30mg/cm²	23mg/cm²	35mg/cm²	30mg/cm²	25mg/cm²
接続側	SUS304蓋	内Niメッキ SUS304ケース	SUS304蓋	←	内Niメッキ SUS304ケース
電気接続	電気溶接	←	←	←	←
Li^+ 吸蔵法	化学的方法	←	←	←	←
Li^+ 離脱量	10mAh	6.8mAh	5.0mAh	3.8mAh	7.3mAh

【０１２４】
【表１２】

正極	例２６	例２７	例２８	例２９	例３０	例３１
活性炭粉末	活性炭B 73wt%	←	活性炭B 60wt%	活性炭B 73wt%	←	←
導電材	KB 17wt%	←	KB 30wt%	KB 17wt%	←	←
結合材	PVDF 10wt%	←	PTFE 10wt%	PVDF 10wt%	←	PTFE 10wt%
スラリ媒体	NMP	←	EA	NMP	←	EA
集電体	多孔質Al-A	←	多孔質Al-B	多孔質Ni-A	←	SUS316L ケースのみ
圧縮後厚さ	1.0mm	0.7mm	0.8mm	0.6mm	1.0mm	1.0mm
同空隙率	28%	8%	35%	35%	35%	—
寸法	10mm×10mm	←	←	直径12.5mm	←	←
単極容量b	5.4F	5.1F	2.9F	3.8F	6.2F	6.4F
容量	3.0mAh/2.0V	2.8mAh/2.0V	1.6mAh/2.0V	2.1mAh/2.0V	2.2mAh/1.3V	2.3mAh/1.3V
電気接続	—	—	—	電気溶接	導電性接着剤	←
溶媒	PC	←	←	←	EC/DEC 容積比1:1	←
溶質	$LiClO_4$ 1.0 mol/l	←	←	←	$LiPF_6$ 1.0 mol/l	←
セパレータ	PP	←	←	←	←	←
ガスケット	—	—	—	PP	←	←
容器	PP	←	←	コイン型	←	←
初期容量	4.8F	4.0F	2.7F	1.9F	4.5F	4.9F
作動範囲	2.0 ～4.0V	←	←	0 ～2.0V	2.0 ～3.3V	2.2 ～3.5V
電流容量	3.0mAh	2.8mAh	1.6mAh	1.1mAh	2.2mAh	2.3mAh
内部抵抗	27Ω	38Ω	22Ω	15Ω	33Ω	40Ω
bv/3.6d	0.54	0.67	0.17	—	0.64	0.22
2.0 ～4.0V	500 サイクルで容量10% 減	50サイクルで容量30% 減	—	—	—	—
素子体積	0.148cm^3	0.101cm^3	0.126cm^3	—	—	—
エネルギ密度	54Wh/l	66Wh/l	36Wh/l	—	—	—

【０１２５】
【表１３】

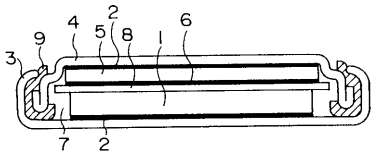
負極	例２６	例２７	例２８	例２９	例３０	例３１
炭素材料	炭素材料B 90wt%	←	炭素材料F 90wt%	正も極のとを同使じ用	炭素材料A 90wt%	←
結合材	PI 10wt%	←	←		NMP 10wt%	←
スラリ媒体	NMP	←	←			←
集電体	多孔質Ni-D	←	←		0.1mm Ni箔	多孔質Ni-D
圧縮後厚さ	0.3mm	0.2mm	0.3mm		塗布層厚さ0.08mm	0.3mm
空隙率	35%	8%	35%	35%	20%	35%
寸法	10mm×10mm	←	←	直径12.5mm	—	直径12.5mm
炭素材料の担持量	—	—	—	—	—	30mg/cm²
接続側	—	—	—	SUS304蓋	←	←
電気接続	一体リード	←	←	電気溶接	←	←
Li^+吸蔵法	電気化学的方法	←	←	なし	化学的方法	←
Li^+離脱量	5.6mAh	4.2mAh	8.7mAh	なし	3.5mAh	10.3mAh

【０１２６】

請求項６の実施例である例２１～２８をその比較例である例２９～３１（ここで例３１は本発明のＥＤＬＣの実施例であるが、請求項６のＥＤＬＣの比較例である）と比べると、容量、電圧の作動範囲、内部抵抗、充放電サイクル耐久性及びエネルギ密度において、実施例６の構成のＥＤＬＣが顕著に優れることが分かる。

【０１２７】
【発明の効果】
本発明によるＥＤＬＣは、集電体に多孔質金属を使用し、負極にＬｉ$^+$を吸蔵、脱離しうる炭素材料に化学的方法及び／又は電気化学的方法でＬｉ$^+$を吸蔵させた炭素質材料を使用する等の構成を有することによって耐電圧が高く、容量が大きく、内部抵抗が小さい。その結果急速充放電ができ、充放電サイクル耐久性に優れ、従来のＥＤＬＣの２倍以上のエネルギ密度を有するＥＤＬＣとなる。
【０１２８】
また、本発明のＥＤＬＣは、コイン型のような比較的小サイズのものにも有用であるが、静電容量が１００～１００００Ｆ、又は充放電電流が５～１０００Ａの超大容量、大電流用途向けのＥＤＬＣに特に好適である。本発明のＥＤＬＣは高い耐電圧を有するので、３Ｖのメモリバックアップの用途には単位素子で対応でき、今後実用化されるはずの電気自動車の動力性能を顕著に向上させるとともに電気自動車等の回生制動エネルギを有効活用できるので、その産業上の利用価値は多大である。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明によるコイン型ＥＤＬＣの一例を示す断面図
【符号の説明】
１：正極
２：導電性接着材（黒鉛系）
３：ＳＵＳ３１６製ケース
４：ＳＵＳ３１６製蓋
５：負極
６：リチウム箔
７：電解液
８：セパレータ
９：絶縁ガスケット

【図１】



フロントページの続き

審査官　桑原　清

(56)参考文献　特開昭６４－０１４８８２（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２３６８２９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－１１４３１３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１５５５６８（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２６５１７４（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０８４７０２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
H01G 9/058
H01G 9/016
H01G 9/038