(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3846930号
(P3846930)
(45)発行日　平成18年11月15日(2006.11.15)　(24)登録日　平成18年9月1日(2006.9.1)

(51)Int.Cl.			F I		
H01G	9/058	(2006.01)	H01G	9/00	301A
H01G	9/016	(2006.01)	H01G	9/00	301B
			H01G	9/00	301F

請求項の数 2　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願平8-77070
(22)出願日　平成8年3月29日(1996.3.29)
(65)公開番号　特開平9-270370
(43)公開日　平成9年10月14日(1997.10.14)
審査請求日　平成14年6月12日(2002.6.12)
審判番号　不服2004-4153(P2004-4153/J1)
審判請求日　平成16年3月2日(2004.3.2)

(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　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　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　河里　健
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】電気二重層コンデンサの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
分極性電極と、該分極性電極の表面に電気二重層を形成する有機電解液とを有する電気二重層コンデンサの製造方法であって、活性炭粉末とカーボンブラックと含フッ素樹脂との混合物をシート状に成形して分極性電極とし、この分極性電極をポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂又はこれら樹脂の前駆体をバインダ成分として含む、炭素系導電性フィラーの懸濁液からなる炭素系導電性接着剤を使用して集電体に圧着し、２５０℃以上で加熱乾燥することにより、前記集電体に前記分極性電極を接合し、前記分極性電極中の水分を除去することを特徴とする電気二重層コンデンサの製造方法。
【請求項２】
前記懸濁液は、溶剤に可溶なポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂又はこれら樹脂の前駆体を有機溶媒に溶かしたワニスが使用されたものである請求項１記載の電気二重層コンデンサの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は電気二重層コンデンサ（以下、ＥＤＬＣという）、特に作動信頼性に優れたＥＤＬＣの製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】

ＥＤＬＣは、分極性電極の表面の電解液中に形成される電気二重層に電荷を蓄積することを原理としており、ＥＤＬＣの容量密度を向上させるため、分極性電極には高比表面積の活性炭、カーボンブラックなどの炭素材料、金属又は導電性金属酸化物の微粒子などが用いられる。これらの高比表面積の分極性電極に効率良く充電及び放電するため、これらの分極性電極は集電体と呼ばれる金属や黒鉛などの電子伝導性の抵抗の小さい層や箔と接合されている。これらの集電体には通常電気化学的に耐食性の高いアルミニウムなどのバルブ金属、ＳＵＳ３０４、ＳＵＳ３１６Ｌなどのステンレス鋼などが使用される。

【０００３】

このようなＥＤＬＣには、電解液に有機電解液を用いたものと水系電解液を用いたものがあり、作動電圧が高く、充電状態のエネルギ密度を大きくできることから、有機電解液を用いたＥＤＬＣが注目されている。有機電解液を用いる場合、ＥＤＬＣの内部に水分が存在するとこの水分が電気分解して性能の劣化を招くため、上記分極性電極は高度に脱水する必要があり、通常、減圧下で加熱する乾燥処理が施される。

【０００４】

分極性電極には主に活性炭が使用され、活性炭は通常粉末状であるため、例えばポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）などの含フッ素樹脂を含むバインダを用いてあらかじめシート状に成形したものを集電体と電気的に接続させた電極として用いる。この際、両者を密着させ、かつ電気的な接触抵抗が小さくなるように、導電性接着層を介して接合したものも多くある。しかし、含フッ素樹脂には接着が難しいという性質があり、大きな接合強度を得ることが難しい。

【０００５】

導電性接着層には電気化学的な耐食性を必要とするので、これらの導電性接着層に電子伝導性を与えるフィラーには、カーボンブラックや黒鉛などの炭素材料が好んで使用される。さらに接合強度を確保するため、導電性接着層には種々のバインダ成分が使用される。この目的に使用されるバインダ成分としては、セルロース、ポリビニルアルコールなどの樹脂（特開昭５９－３９１５、特開昭６２－２００７１５）や、水ガラス等の無機系バインダ成分（特開平２－８２６０８）が知られている。

【０００６】

しかし、これら樹脂系バインダ成分を含む導電性接着剤を用いた場合、有機電解液に対する耐性が不充分なことによって分極性電極と集電体が剥離を起こしたりする。また、耐熱性の良いバインダであっても耐熱性が１５０℃前後であるため高温での乾燥処理ができず、活性炭に吸着している残存水分が電気分解することによるＥＤＬＣの性能劣化が見られるなどの問題があった。また、水ガラス等の無機系バインダでは、耐熱性は高いが金属集電体との接着強度が不充分であり、アルカリ成分の溶出や残留水分によってＥＤＬＣの性能劣化が起きる問題があった。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記従来技術における問題、すなわちＥＤＬＣ中、特に分極性電極中の水分を極力少なくでき、電極と集電体との電気的接続が強く、性能劣化の起きないＥＤＬＣを提供することを目的とする。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

本発明のＥＤＬＣの製造方法は、分極性電極と、該分極性電極の表面に電気二重層を形成する有機電解液とを有する電気二重層コンデンサの製造方法であって、活性炭粉末とカーボンブラックと含フッ素樹脂との混合物をシート状に成形して分極性電極とし、この分極性電極をポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂又はこれら樹脂の前駆体をバインダ成分として含む、炭素系導電性フィラーの懸濁液からなる炭素系導電性接着剤を使用して集電体に圧着し、２５０℃以上で加熱乾燥することにより、前記集電体に前記分極性電極を接合し、前記分極性電極中の水分を除去することを特徴とする。

【０００９】

本発明のＥＤＬＣにおいて、炭素系導電性接着層に含まれるバインダ成分は、ポリイミド樹脂又はポリアミドイミド樹脂であり、これら樹脂の耐熱温度は通常２００～４００℃の範囲にあって耐熱性が高い。ポリイミド樹脂はその主鎖にイミド構造（－ＣＯ－ＮＲ－ＣＯ－）の骨格を持つものの総称であって、耐薬品性、機械的性質、寸法安定性、電気的特性において優れている。ポリイミド樹脂は、線状ポリイミド樹脂と硬化型ポリイミド樹脂に大別できる。線状ポリイミド樹脂には熱可塑性樹脂と非熱可塑性樹脂があり、硬化型樹脂には熱硬化性樹脂と光硬化性樹脂が含まれるが、いずれのタイプのポリイミド樹脂を選ぶとしても、樹脂を溶剤に溶かしたワニスを接着剤に使用するのが好ましい。

【００１０】

ポリイミド樹脂のワニスには、溶剤に可溶なポリイミド樹脂を溶剤に溶かしたものと、ポリアミック酸等のポリイミド樹脂の前駆体を溶剤に溶かしたもので、高温の熱処理でイミド樹脂になるものがあり、いずれも同様に使用できる。ポリイミド樹脂のワニスには、宇部興産社の「Ｕ－ワニス」（ポリアミック酸を溶剤に溶かしたもの）、新日本理化社の「リカコート」（溶剤に可溶なポリイミド樹脂を溶剤にとかしたもの）、デュポン社の「パイヤーＭＬ」、日立化成社の「ＰＩＱ」、東レ社の「トレニース」、旭化成工業社の「パイメル」がある。また、溶剤に可溶なポリアミドイミド樹脂を溶剤に溶かしたワニスには、東洋紡社の「Ｎ７５２５」や「ＮＡ－１１」がある。

【００１１】

このように、本発明のＥＤＬＣでは、炭素系導電性接着層のバインダ成分であるポリイミド樹脂又はポリアミドイミド樹脂の耐熱性が高いため、高温下での加熱又は減圧下の加熱処理によって活性炭中にある水分を高度に乾燥除去できる。また、このバインダ成分は有機電解液に対する耐性があり、含フッ素樹脂をバインダとする分極性電極シートの金属等の集電体への接着強度もきわめて優れる。このため、大電流密度で充放電サイクルを繰り返しても、長期間にわたって電圧を印加しても、作動性能が安定しており、同時に電極の内部抵抗の増加を小さくできる。

【００１２】

バインダ成分に用いる樹脂は樹脂粉末又はワニスとして入手できるので、これらの樹脂をＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）等の溶剤に溶かしたものに、導電性フィラーとしてカーボンブラックや黒鉛微粒子を高度に分散させて懸濁液の接着剤とし、この接着剤を集電体の表面に滴下、刷毛塗り、スプレー等によって塗工し、次いでこの表面に別途作製した分極性電極のシートを圧着し、好ましくは２５０℃以上の高温下、さらには減圧下で加熱乾燥することにより強固に接合する。

【００１３】

本発明の好ましいＥＤＬＣは、バインダ成分が、溶剤に可溶なポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂又はこれら樹脂の前駆体を有機溶媒に溶かしたワニスを加熱硬化させたものであり、炭素系導電性接着層中にポリイミド樹脂又はポリアミドイミド樹脂を、ポリイミド樹脂又はポリアミドイミド樹脂と導電性フィラーとの合量中１０～７０重量％含むものである。該ポリイミド樹脂又はポリアミドイミド樹脂は炭素系導電性接着層中に１０重量％以上含むことによって実用性のある接合強度が得られ、あまり多く含まれると接着層の電気抵抗が大きくなるので７０重量％以下とするのが好ましい。

【００１４】

本発明のＥＤＬＣに使用される有機電解液は特に限定されず、公知の有機溶媒にイオン解離性の塩類を含む有機電解液を使用できる。なかでもR_4N^+、R_4P^+（Ｒはアルキル基）などの第４級オニウムカチオンと、BF_4^-、PF_6^-、ClO_4^-、$CF_3SO_3^-$等のアニオンとからなる塩を有機溶媒に溶解させた有機電解液を使用するのが好ましい。

【００１５】

上記有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート類、γ－ブチルラクトン等のラクトン類、スルホラン又はこれらの混合溶媒が好ましく使用できる。

【００１６】

本発明のＥＤＬＣの分極性電極材料は、電気化学的に不活性な高比表面積の材料であれば使用できるが、大きい比表面積を有する活性炭粉末を主とする分極性電極材料とするのが好ましい。活性炭粉末の他、カーボンブラック、金属微粒子、導電性金属酸化物微粒子などの大比表面積の材料を好ましく使用できる。また、これらの分極性電極材料を主とする分極性電極を、正極と負極の両方に用いてＥＤＬＣとすることが多いが、正極又は負極の一方のみを上記分極性電極とし、残りの一方を充放電可能な非分極性電極材料、すなわち二次電池用活物質材料を主とする非分極性電極としてもよい。

【００１７】

上記の分極性電極を電気的に接続するための集電体は、導電性に優れ、かつ電気化学的に耐久性のある材料であればよく、アルミニウム、チタン、タンタルなどのバルブ金属、ステンレス鋼、金、白金などの貴金属、黒鉛、グラッシーカーボン、カーボンブラックを含む導電性ゴムなどの炭素系材料が好ましく使用できる。

【００１８】

本発明の製造方法では、乾燥を高度に、かつ速やかに行うには、加熱乾燥を２５０℃以上で行うのが好ましい。

【００１９】

【実施例】

以下、本発明を実施例（例１～３）及び比較例（例４、５）によってさらに説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【００２０】

水蒸気賦活法で得られたやしがら活性炭粉末（平均粒径１０μｍ、比表面積１８００ｍ^2／ｇ）８０重量％、ＰＴＦＥ１０重量％及びカーボンブラック１０重量％にエタノールを加えて混練し、混練物をシート状に成形し、さらに厚さ０．３ｍｍにロール圧延後、４０ｍｍ角のシートを切り取り、これをエッチング処理を施したアルミニウム箔（厚さ０．１ｍｍ）の集電体の表面に、それぞれ表１に示す種類のバインダ成分２０重量％と黒鉛微粒子８０重量％からなる導電性接着層を介して接着固定した。

【００２１】

すなわち、バインダ成分２０重量％と黒鉛微粒子８０重量％にＮＭＰを混合した懸濁液である炭素系導電性接着剤を得た。この炭素系導電性接着剤を集電体のアルミニウム箔の表面に塗工し、シート状の分極性電極をこの表面に圧着し、次に表１に示した各懸濁液中に含まれるバインダ成分の耐熱許容温度において減圧下で３時間加熱して乾燥処理し、各電極中の水分を除去した。

【００２２】

【表１】

	導電性接着剤のバインダ成分	バインダの耐熱温度（減圧乾燥の温度）	初期特性		サイクル試験後	
			容量 F	内部抵抗 Ω	容量 F	内部抵抗 Ω
例１	宇部興産社「Ｕワニス－Ａ」	400 ℃	15.3	0.52	14.5	0.59
例２	新日本理化社「リカコートＳＮ２０Ｅ」	350 ℃	15.4	0.51	14.7	0.56
例３	東洋紡社「ワニス、Ｎ７５２５」	330 ℃	15.2	0.50	14.6	0.52
例４	セルロース	120 ℃	14.3	0.65	9.3	1.12
例５	ポリビニルアルコール	120 ℃	14.4	0.66	8.4	1.34

【００２３】
乾燥後の集電体と接合された分極性電極を、低湿度のアルゴンガスを充たしたグローブボックスに移し、有機電解液として１モル／リットルのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを含むプロピレンカーボネート溶液を分極性電極中に充分含浸させ、ポリプロピレン繊維の不織布からなるセパレータを両分極性電極間に挟んで対向させ、ＥＤＬＣを組み立てた。

【００２４】
得られたＥＤＬＣの初期の放電容量及び内部抵抗を測定した後、４０℃の恒温槽中で０～２．８Ｖの間で１Ａの定電流による充放電を３０００サイクル繰り返し、３０００サイクル後の放電容量及び内部抵抗を測定し、前後の性能変化を観察することにより、ＥＤＬＣの長期的な作動信頼性を加速的に評価した。

【００２５】
【発明の効果】
表１によれば、本発明によるＥＤＬＣは、高温の加速的劣化を起こす試験条件下において３０００サイクルの充放電サイクルを繰り返した時の容量劣化と内部抵抗の上昇が顕著に小さく、長期間使用時の作動信頼性に優れたＥＤＬＣであることがわかる。

フロントページの続き

(72)発明者　對馬　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

合議体
審判長　松本　邦夫
審判官　浅野　清
審判官　橋本　武

(56)参考文献　特開平２－６５１１４（ＪＰ，Ａ）
特開平７－１６１５８９（ＪＰ，Ａ）
特開平５－１２５３３６（ＪＰ，Ａ）
特開平７－３３１２０１（ＪＰ，Ａ）