(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3721817号
(P3721817)
(45)発行日　平成17年11月30日(2005.11.30)　(24)登録日　平成17年9月22日(2005.9.22)

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

請求項の数 5　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平10-359625
(22)出願日　平成10年12月17日(1998.12.17)
(65)公開番号　特開2000-235938(P2000-235938A)
(43)公開日　平成12年8月29日(2000.8.29)
審査請求日　平成14年8月13日(2002.8.13)
(31)優先権主張番号　特願平9-355589
(32)優先日　平成9年12月24日(1997.12.24)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平10-307478
(32)優先日　平成10年10月28日(1998.10.28)
(33)優先権主張国　日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願平10-354777
(32)優先日　平成10年12月14日(1998.12.14)
(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　石川　隆道
神奈川県川崎市幸区塚越３丁目４７４番地
２　旭硝子株式会社内
(72)発明者　黒木　悟
神奈川県川崎市幸区塚越３丁目４７４番地
２　旭硝子株式会社内
(72)発明者　数原　学
神奈川県横浜市泉区領家３－２２－１１

審査官　桑原　清

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電気二重層コンデンサ用電極の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

粒径１～２０μmの活性炭、粒径０．０１～０．５μmのカーボンブラック、ポリテトラフルオロエチレン及び加工助剤からなる混合物を予備成形した後、押出し絞り比１０～１００でペースト押出し成形し、得られた押出し物を圧延ロールで圧延してシート状に成形することにより、厚さが０．００５～０．２５mmでありかつ少なくとも１方向の引張強さが１．５kg／cm^2 以上のシート状の電極を得ることを特徴とする電気二重層コンデンサ用電極の製造方法。

【請求項２】

粒径１～２０μmの活性炭、粒径０．０１～０．５μmのカーボンブラック、ポリテトラフルオロエチレン及び加工助剤からなる混合物を予備成形した後、押出し成形用のシリンダ金型に間欠的に順次供給して連続的に押出し絞り比１０～１００でペースト押出し成形することにより長尺状の押出し物を得て、得られた押出し物を圧延ロールで圧延してシート状に成形することにより、厚さが０．００５～０．２５mmでありかつ少なくとも１方向の引張り強さが１．５kg／cm^2 以上のシート状の電極を得ることを特徴とする電気二重層コンデンサ用電極の製造方法。

【請求項３】

前記混合物には、炭素質材料に対しポリテトラフルオロエチレンが１～５０重量%、加工助剤が２０～２００重量%含まれる請求項１又は２に記載の電気二重層コンデンサ用電極の製造方法。

【請求項４】
圧延ロールの温度が２０～３５０℃である請求項１、２又は３に記載の電気二重層コンデンサ用電極の製造方法。
【請求項５】
前記押出し物を圧延ロールで圧延してシート状に成形した後、一軸又は多軸方向に原長の１．１～５．０倍に延伸処理し、さらに圧延ロールで圧延する請求項１、２、３又は４に記載の電気二重層コンデンサ用電極の製造方法。
【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用の電極及びその製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
分極性電極と電解質界面で形成される電気二重層を利用した電気二重層コンデンサ、特にコイン型形状のものは、メモリバックアップ電源として近年急速に需要が伸びている。一方、電気自動車用電源等の大容量を必要とされる用途に対しても、単位体積あたりの容量が大きく内部抵抗が低い高エネルギ密度かつ高出力密度の電気二重層コンデンサの開発が望まれている。また、メモリバックアップ向けの電気二重層コンデンサについても内部抵抗の低減が望まれている。
【０００３】
電気二重層コンデンサの電極は、例えば活性炭粉末を硫酸等の電解液の溶媒を用いて混練してスラリ状とし、加圧プレスにより成形して得られる（米国特許３２８８６４１）。しかし、この方法で得られる電極は剛性の多孔性構造を有し、亀裂や破壊が生じやすく長期の使用に耐えない。
【０００４】
これに対し、活性炭粉末と電解液の混合物に必要に応じてポリテトラフルオロエチレン（以下ＰＴＦＥという）のバインダを加えた粘稠物よりなるカーボンペースト電極が提案されている（特公昭５３－７０２５、特公昭５５－４１０１５）。この電極は、耐亀裂性や耐破壊性は有するが、形状保持性が不充分であり、使用するには強度を補うための特別な構造のセルが必要である。
【０００５】
また耐亀裂性や耐破壊性を有し、形状保持性に優れた電極を得るために、炭素質材料とＰＴＦＥ等のバインダと液状潤滑剤からなる混練物を予備成形した後、延伸又は圧延してシート状に成形された電極を得る方法が提案されている（特開昭６３－１０７０１１、特開平２－２３５３２０）。
【０００６】
しかし、この方法では、混練することによりＰＴＦＥはランダムに繊維化し、また繊維化部分と非繊維化部分が生じ、両者では硬さが異なるため、シート電極を例えば０．２ｍｍ以下の厚さの薄膜シートに成形しようとすると、表面が凹凸になりやすく、穴が空きやすい問題がある。したがって、電気二重層コンデンサの単位体積あたりの容量（以下容量密度という）を大きくできず、また内部抵抗も大きい問題がある。
【０００７】
活性炭粉末とＰＴＦＥを混合してペースト化し、集電体に塗工し乾燥した後、ＰＴＦＥの融点以上に加熱し、プレス成形して電極を薄膜化し、密度を上げる方法も提案されている（特開平９－３６００５）。しかし、この方法では製造工程が複雑で連続化が困難であり、また、ＰＴＦＥが一部融解するため内部抵抗が高い問題がある。
【０００８】
一方、ＰＴＦＥの押出し成形としては、テトラフルオロエチレンを乳化重合して得られたＰＴＦＥ水性分散体を凝集、乾燥して得られた重合体（ファインパウダ）に、ナフサ、白灯油等の加工助剤を添加し、予備成形しスリーブ状としてシリンダ金型に充填し、ラムに

より加圧してロッド、シート等の形状に適したノズルを通して押出した後、加工助剤を揮散させて成形物を得るペースト押出し成形法が知られている（特公昭６１－５４５７８等）。

【０００９】

上記の成形法は、通常ＰＴＦＥ単独又は数重量％の充填材を含むＰＴＦＥの成形に使われており、充填材を主成分としてＰＴＦＥによる機械的補強を目的とする成形には使用されていない。すなわち、例えばグラファイト、ガラス繊維、カーボン繊維等の充填材は塑性変形しにくいため、ＰＴＦＥと混合して成形する場合押出し圧力が高くなり、ＰＴＦＥが過度に変形する。そのため、得られた押出し成形物は脆くて強度が低い問題がある。

【００１０】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は前述した従来の課題を解決すべくなされたものであり、薄膜シート状で高強度かつ低抵抗である電極の製造方法を提供することを目的とする。また、前記電極を使用することにより、容量密度が大きくかつ内部抵抗の小さい電気二重層コンデンサ、特に高容量で大電流を流すことが必要とされる用途向けの電気二重層コンデンサを提供することを目的とする。

【００１１】

【課題を解決するための手段】

本発明は、粒径１～２０μｍの活性炭、粒径０．０１～０．５μｍのカーボンブラック、ＰＴＦＥ及び加工助剤からなる混合物を予備成形した後、押出し絞り比１０～１００でペースト押し出し成形し、得られた押し出し物を圧延ロールで圧延してシート状に成形することにより、厚さが０．００５～０．２５ｍｍでありかつ少なくとも１方向の引張り強さが１．５ｋｇ／ｃｍ^2 以上のシート状の電極を得ることを特徴とする電気二重層コンデンサ用電極の製造方法を提供する。

【００１２】

本発明の電極を用いる電気二重層コンデンサは、電極材料である炭素質材料と電解液との界面に電気二重層を形成し、該電気二重層に電荷を蓄えることを原理としている。炭素質材料としては、活性炭、ポリアセン、カーボンブラック等からなりかつ比表面積が２００～３５００ｍ^2 ／ｇである粉末が好ましい。また、カーボンファイバ、カーボンウイスカ、グラファイト等の繊維又は粉末も、比表面積が２００～３５００ｍ^2 ／ｇであれば好ましく使用できる。活性炭としてはフェノール系、レーヨン系、アクリル系、ピッチ系又はヤシガラ系等が使用できる。活性炭の粒径は０．１～１００μｍ、特には１～２０μｍであると薄膜化しやすく、容量密度も高くなりやすいので好ましい。

【００１３】

カーボンブラックは、導電材として他の炭素質材料と混合して使用することも好ましい。導電材として使用する場合、カーボンブラックの粒径は０．００１～１μｍ、特には０．０１～０．５μｍであると、電極中に少量しか含まれていなくても電極の抵抗を低くできるので好ましい。また、導電材としてのカーボンブラックの比表面積は２００～１５００ｍ^2 ／ｇ、特には５００～１２００ｍ^2 ／ｇが好ましい。この導電材としてのカーボンブラックと比表面積２００～３５００ｍ^2 ／ｇかつ粒径１～２０μｍの活性炭とＰＴＦＥとからなる電極は、内部抵抗が低くかつ容量も高く維持できるので好ましい。

【００１４】

本発明におけるＰＴＦＥは、テトラフルオロエチレンの単独重合体だけでなく、テトラフルオロエチレンに対して他の単量体を０．５モル％以下加えて共重合させて得られる共重合体も含まれる。他の単量体が０．５モル％以下であれば、ＰＴＦＥに溶融流動性が付与されず、テトラフルオロエチレン単独重合体同様に繊維化して高強度かつ低抵抗の電極シートを作製できる。他の単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）、トリフルオロエチレン、（パーフルオロアルキル）エチレン等が例示される。

【００１５】

ＰＴＦＥは、低分子量であると液状又はゲル状となり繊維化しにくいので、標準比重から計算される分子量が1×10^{6}以上の重合体を５０重量％以上含んでいることが好ましい。また、ＰＴＦＥは、乳化重合により得られるものが繊維化しやすいので好ましい。

【００１６】

本発明における加工助剤は、ＰＴＦＥが適度に繊維化及び塑性変形するように加えるものであり、ＰＴＦＥを容易に湿潤させ、かつ成形された電極シートより容易に除去できる液体であればいずれも使用できる。具体的には、エタノール、メタノール、２－プロパノール、灯油、ソルベントナフサ、ホワイトナフサ、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン等が挙げられる。また、ＰＴＦＥ水性ディスパージョンも加工助剤として使用でき、単独で使用しても他の加工助剤と併用してもよい。

【００１７】

本発明の電極の製造方法において、ＰＴＦＥと炭素質材料と加工助剤とは、電極中にＰＴＦＥが炭素質材料に対して１～５０重量％、さらには５～３０重量％含まれるように混合することが好ましい。ＰＴＦＥは電極シートの形状を保つバインダとして電極シート中に含まれるものであるから、ＰＴＦＥが１重量％未満では強度が弱く、５０重量％超では電極の内部抵抗が増大しやすい。

【００１８】

本発明の電極の製造方法において、加工助剤の添加は、炭素質材料とＰＴＦＥとを混合した後でも混合すると同時でもよい。このとき、炭素質材料とＰＴＦＥと加工助剤との混合物が造粒物となることもあるが、ペースト押出し成形に影響することはない。加工助剤は炭素質材料に対して２０～２００重量％加えることが好ましく、３０～８０重量％であるとさらに好ましい。加工助剤が２０重量％未満では押出し流動性が不足し、押出し成形するのが困難となる。２００重量％超では押出し圧力が上がらず、ＰＴＦＥが充分に繊維化されず、また、押出し成形中に加工助剤の浸み出しが起こりやすい。

【００１９】

炭素質材料とＰＴＦＥと加工助剤との混合物は、あらかじめ予備成形された後、押出し機に入れてペースト押出し成形され、ロッド、シート、チューブ等の形状の成形物となる。ペースト押出し成形のときの押出し絞り比（押出し機において、予備成形体をいれるシリンダ金型の断面積を成形物を押出すノズルの断面積で割った値）は、５～５００とされ、さらには１０～１００、特に２０～６０が好ましい。５未満では押出し物が柔らかすぎて形状を保持しがたい。５００超では押出しが困難となり、得られた押出し物が脆くなりやすい。本発明では押出し絞り比は１０～１００を採用する。

【００２０】

本発明では、ペースト押出し成形の終了後、押出し成形物がノズルに残っている状態で前記混合物の予備成形体を間欠的に順次押出し成形用のシリンダ金型に供給し、連続的に押出し成形を行うことにより、長尺状の押出し物を得ることもできる。長尺状の押出し物を用いて圧延処理すれば長尺状の電極シートが得られる。

【００２１】

本発明では、ペースト押出し物は、次いで圧延ロールで圧延（以下、ロール圧延という）することによってシート状に成形される。このとき、圧延ロールの温度は２０～３５０℃、特には６０～１２０℃であることが好ましい。圧延ロールの温度が２０℃未満ではＰＴＦＥが充分に繊維化されず脆いシートとなりやすい。圧延ロールの温度が３５０℃超では加工助剤の蒸発が激しいため、シート表面にヒビ割れ、剥離等が生じやすい。

【００２２】

ロール圧延して成形されたシートは、加工助剤が乾燥により除去されることが必要である。加工助剤の除去はロール圧延して成形された後に乾燥して行ってもよいし、また、上記ロール圧延のときに同時に乾燥して加工助剤の一部又は全部を除去してもよい。乾燥温度は加工助剤の沸点以上で、ＰＴＦＥの融点以下の温度が好ましい。また、乾燥後又は加工助剤を一部除去した半乾燥後のシート状物を、延伸処理した後再びロール圧延をしてもよ

い。
【００２３】
延伸処理する場合、その延伸倍率は１．１～５．０倍が好ましく、延伸は一軸方向に行っても多軸方向に行ってもよい。また、延伸処理は乾燥工程前に行ってもよい。延伸処理することによりＰＴＦＥの繊維化が促進され、高強度、低抵抗の薄膜シートが得られる。延伸処理するときの温度を３０～３５０℃、特に２００～３２０℃とすると、ＰＴＦＥの繊維化がより促進されるので好ましい。
【００２４】
本発明の製造方法で得られる電極シートは、薄膜に仕上げられる。電気二重層コンデンサは、容量密度を高めるためには電極シートの厚さは薄いことが好ましい。しかし、薄すぎると、電極シートをセパレータを介して積層したり巻回して電気二重層コンデンサ素子を作製するときに、電極シートの強度が不足して取り扱いが困難となるため、０．００５～０．２５ｍｍ、特には０．００５～０．１９ｍｍ、さらには０．００５～０．１８ｍｍであることが好ましい。より好ましくは０．０５～０．１５ｍｍである。
【００２５】
電極シートの気孔率は５０～８０％が好ましい。５０％未満では電気二重層コンデンサの容量密度を高められず、８０％超では内部抵抗が大きくなる。なお、気孔率とは、（１－見かけ密度／真密度）×１００（％）の式により算出したものである。
【００２６】
本発明により得られた電極シートは、そのまま電極として使用できるが、必要に応じて焼成してから使用してもよい。焼成は、ＰＴＦＥの融点以上の温度における完全焼成であっても、ＰＴＦＥの融点未満の温度における不完全焼成であってもよい。
【００２７】
本発明の製造方法によれば、ペースト押出し成形によりＰＴＦＥが押出し方向に繊維状に伸び、さらに圧延されることにより網目構造となる。炭素質材料はＰＴＦＥの網目構造により保持されているため、電極シートは形状保持性に優れている。
【００２８】
本発明の電極の強度は、少なくとも１方向の引張強さが１．５ｋｇ／ｃｍ^2 以上であり、特に２．０ｋｇ／ｃｍ^2 以上であることが好ましい。本発明の製造方法により電極を製造した場合は、前記１方向の引張強さはペースト押出し方向の引張強さに相当する。
【００２９】
なお、本明細書において電極の引張強さとは、電極シートを２５０℃で１時間乾燥した後、ＪＩＳ－Ｋ６３０１に規定される１号形のダンベル状試験片の形状に打ち抜き、雰囲気温度２５±２℃にて引張速度２０ｍｍ／ｍｉｎで引張試験を行ったときの最大荷重を断面積（電極シートの厚さ×平行部の幅）で割った値をいう。
【００３０】
また、ペースト押出し成形はシリンダ金型から徐々に押出し物の押出し方向に垂直な方向の断面の面積を小さくし、所望のノズルまで加圧して変形させるので混練物のような穴も生じにくい。この押出し物をロール圧延することによりさらにＰＴＦＥの繊維化が促進されるため、ＰＴＦＥが少量であっても、電極シートは薄膜化しても耐亀裂性や耐破壊性に優れ、形状保持性に優れており高強度である。
【００３１】
また、ＰＴＦＥが繊維化して三次元的網目構造を有しているため、ＰＴＦＥが配合されることによる電極の抵抗の増大が少ない。さらに、シート状物を延伸処理することにより、ＰＴＦＥの繊維化が促進され三次元的網目構造の形成も促進されるため、電極の抵抗がさらに低減する。また、導電材としてカーボンブラックを加えている場合は、ペースト押出し、ロール圧延の両工程においてカーボンブラックが強圧で加圧されるので、少量のカーボンブラックでも電気的に接続して電極が低抵抗となる。
【００３２】
【実施例】

［例１］
比表面積１５００m^2／ｇ、平均粒径１０μｍのフェノール系高純度活性炭粉末８０重量％、比表面積１２７０m^2／ｇ、平均粒径０．０３μｍのカーボンブラック１０重量％、ＰＴＦＥ粉末１０重量％からなる混合物に、エタノールを炭素質材料（活性炭とカーボンブラック）に対して６０重量％加え混合した。この混合物を直方体状に予備成形し、押出し絞り比が４０で断面が矩形のノズルを用いてペースト押出し成形を行った。得られた押出し物を圧延ロールの温度８０℃で圧延し、２５０℃で３０分間乾燥してエタノールを除去して厚さ１２０μｍ、気孔率６６％のシートを形成した。

【００３３】
上記シートを２５０℃で１時間乾燥した後、ＪＩＳ－Ｋ６３０１に規定される１号形のダンベル状試験片の形状に打ち抜き、雰囲気温度２５℃にて引張速度２０ｍｍ／ｍｉｎで引張試験を行い、最大荷重を測定した。この測定を３回繰り返し、その平均値をこのシートにかけられる最大荷重とした。なお、ペースト押出し方向のシートの引張強さを測定するため、ダンベル状試験片はその長さ方向がペースト押出し方向となるように打ち抜いた。上記最大荷重の値から算出されるシートの引張強さは、３．５ｋｇ／ｃm^2 であった。

【００３４】
リード端子を有し幅４ｃｍ、高さ６ｃｍの矩形で、厚さ５０μｍの純アルミニウム箔の片面に、上記シートを面積４ｃｍ×６ｃｍに切り抜いた電極シートを導電性接着剤を介して接合し、加熱して接着剤を熱硬化させて電極体とした。この電極体を２枚作製し、２枚の電極体の電極面を対向させ、厚さ４０μｍのセルロース繊維製セパレータを挟んで厚さ２ｍｍ、幅５ｃｍ、高さ７ｃｍの２枚のガラス製挟持板で挟持し、素子とした。２枚の電極体とセパレータとの合計の厚さは０．３９ｍｍであった。

【００３５】
電解液としてはプロピレンカーボネートに１．５ｍｏｌ／ｌのトリエチルモノメチルアンモニウムテトラフルオロボレートを溶解した溶液を用いた。上記素子を２００℃で３時間真空加熱することにより素子の不純分を除去し、電解液を真空含浸させてポリプロピレン製の角型有底筒状容器に収容し、電気二重層コンデンサを作製した。電流密度２０ｍＡ／ｃm^2 で直流抵抗と容量を測定し、単位体積あたりの容量（容量密度）と単位体積あたりの抵抗を算出した。結果を表１に示す。

【００３６】
［例２］
圧延によって厚さを８０μｍ、気孔率を６４％とした以外は例１と同様にしてシートを作製した。例１と同様にこのシートのペースト押出し方向の引張強さを測定したところ、２．０ｋｇ／ｃm^2 であった。このシートから電極シートを得て用いた以外は例１と同様にして電気二重層コンデンサを作製し、例１と同様の評価を行った。結果を表１に示す。

【００３７】
［例３］
圧延によって厚さを１５０μｍ、気孔率を６９％とした以外は例１と同様にしてシートを作製した。例１と同様にこのシートのペースト押出し方向の引張強さを測定したところ、３．１ｋｇ／ｃm^2 であった。このシートから電極シートを得て用いた以外は例１と同様にして電気二重層コンデンサを作製し、例１と同様の評価を行った。結果を表１に示す。

【００３８】
［例４］
圧延によって厚さ１５０μｍのシートを得た後、加工助剤を乾燥させてから、延伸倍率１．５倍、温度３００℃で延伸処理し、厚さを１１０μｍ、気孔率を６９％とした以外は例１と同様にしてシートを作製した。例１と同様にこのシートのペースト押出し方向の引張強さを測定したところ、２．８ｋｇ／ｃm^2 であった。このシートから電極シートを得て用いた以外は例１と同様にして電気二重層コンデンサを作製し、例１と同様の評価を行った。結果を表１に示す。

【００３９】

［例５（比較例）］
ペースト押出しをせずに、プレスによって加圧成形した後、ロール圧延を５回繰り返して厚さを２５０μｍ、気孔率を８６％とした以外は例１と同様にしてシートを作製した。例１と同様にこのシートの圧延する方向の引張強さを測定したところ、１．３ｋｇ／ｃｍ^{2}であった。このシートから電極シートを得て用いた以外は例１と同様にして電気二重層コンデンサを作製し、例１と同様の評価を行った。結果を表１に示す。

【００４０】
［例６（比較例）］
ペースト押出しをせずに、プレスによって加圧成形した後、ロール圧延を１０回繰り返した以外は例１と同様にして厚さ１５０μｍのシートを得たが、穴が多く発生し、電極としては使用できなかった。

【００４１】
【表１】

	気孔率 (%)	内部抵抗 (Ω)	静電容量 (F)	体積 (cm^3)	容量密度 (F／cm^3)	単位体積抵抗 (Ω／cm^3)
例1	70	0.25	10.3	0.94	11.0	0.27
例2	64	0.26	8.2	1.06	9.7	0.30
例3	69	0.32	11.9	1.08	11.0	0.30
例4	69	0.24	10.1	0.94	10.7	0.26
例5	86	0.95	15.1	1.56	9.7	0.61

【００４２】
【発明の効果】
本発明の製造方法により得られる電極は、ＰＴＦＥが繊維化して三次元的網目構造を有するため強度が高く、薄膜シート状の電極としても耐亀裂性、耐破壊性、形状保持性に優れ、抵抗が低い。特に導電材であるカーボンブラックを含む場合、カーボンブラックが強圧で加圧されるので、少量のカーボンブラックでも電気的に接続して電極が低抵抗となる。したがって、本発明の電極を有する電気二重層コンデンサは内部抵抗が小さく、単位体積あたりの静電容量が大きい。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭６１－２７６９８７（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１３８９７８（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２８３２８７（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０６７６１０（ＪＰ，Ａ）
特公平０７－０４４１２７（ＪＰ，Ｂ２）
特公平０７－１０５３１６（ＪＰ，Ｂ２）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01G 9/058