

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年3月13日 (13.03.2008)

PCT

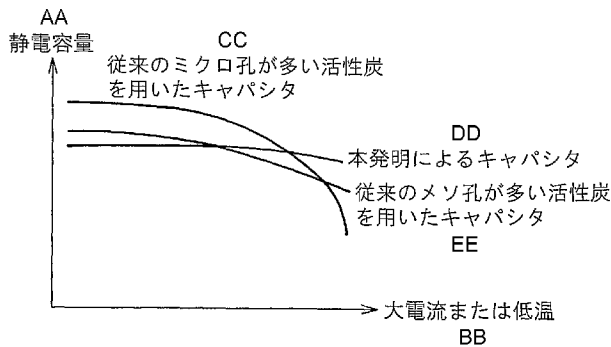
(10) 国際公開番号
WO 2008/029865 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 9/058 (2006.01) H01G 9/038 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/067355
- (22) 国際出願日: 2007年8月30日 (30.08.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-237562 2006年9月1日 (01.09.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ジャパンゴアテックス株式会社 (JAPAN GORE-TEX INC.) [JP/JP]; 〒1568505 東京都世田谷区赤堤1丁目4番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 則枝博之 (NORIEDA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1568505 東京都世田
- 谷区赤堤1丁目4番5号ジャパンゴアテックス株式会社内 Tokyo (JP). 小林康太郎 (KOBAYASHI, Kotaro) [JP/JP]; 〒1568505 東京都世田谷区赤堤1丁目4番5号ジャパンゴアテックス株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青木篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) Title: ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(54) 発明の名称: 電気二重層キャパシタ



- AA... ELECTROSTATIC CAPACITANCE
BB... LARGE CURRENT OR LOW TEMPERATURE
CC... CONVENTIONAL CAPACITOR USING ACTIVATED CARBON WITH NUMBER OF MICROPORES
DD... CAPACITOR OF INVENTION
EE... CONVENTIONAL CAPACITOR USING ACTIVATED CARBON WITH NUMBER OF MESOPORES

(57) Abstract: This invention provides an electric double layer capacitor comprising a polarizable electrode layer comprising an activated carbon, an electroconductive auxiliary material, and a binder. The electric double layer capacitor is characterized in that the external specific surface area of the activated carbon (the specific surface area being a value obtained by subtracting micropores having a pore diameter of less than 20 Å as calculated by a t-plot method using a nitrogen adsorption isothermal curve) is in the range of 450 to 800 m²/cm³ per unit volume of the polarizable electrode layer, and the volume based on spacing among the particles per unit volume of the polarizable electrode layer is in the range of 0.05 to 0.12 cm³/cm³. The electric double layer capacitor is particularly suitable for large-current and rapid discharge applications.

(57) 要約: 活性炭と、導電補助材と、バインダーとを含む分極性電極層を含んでなる電気二重層キャパシタであって、該活性炭の外部比表面積 (窒素吸着等温線から t-プロット法により算出される細孔直径 20 Å 未満のマイクロ孔を除いた比表面積) が、該分

[続葉有]

WO 2008/029865 A1



SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

極性電極層の単位体積当たり $450 \sim 800 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ の範囲内にあり、かつ、該分極性電極層の単位体積当たりの粒子間空隙に基づく容積が $0.05 \sim 0.12 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3$ 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を開示する。本発明による電気二重層キャパシタは、特に大電流、急速放電の用途に適している。

明 細 書

電気二重層キャパシタ

技術分野

本発明は電気二重層キャパシタに関する。

背景技術

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。

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。

これまで電気二重層キャパシタはメモリーバックアップ用やエネルギー貯蔵用等が主流であったが、最近では、瞬停補償装置等の大電流放電が要求される用途や、ハイブリッド自動車のエンジンスタター用等、低温下での放電が必要な用途が注目を集めている。メモリーバックアップやエネルギー貯蔵用のキャパシタでは静電容量密度が重視され、その増大を目的に細孔直径20 Å未満のいわゆるミ

マイクロ孔の比表面積が大きい活性炭が分極性電極層に使用されている。しかしながら、このような分極性電極層を 10 mA/cm^2 以上の電流を必要とする用途において使用すると、細孔内部での電解質イオンの移動度が制限されることによる静電容量密度の低下、エネルギーロスの増大、発熱量の増加等が顕著となる。また長期の使用により生成する分解物が細孔を閉塞し、耐久性が大きく低下することもある。

メモリーバックアップやエネルギー貯蔵用途では、比較的小さな電流で時間を掛けて放電が行われるが、このようなマイクロ孔の比表面積が大きい活性炭を使用した分極性電極層を大電流、短時間での放電用途で使用すると放電効率が低下する。これは、内部抵抗 R と静電容量 C の積で表される時定数 RC が大きいため、式： $1 - 2RC$ [時定数] / t [放電時間] によって得られる放電効率が小さくなるためである。大電流、急速放電の用途で使用できるように、分極性電極層に使用する活性炭のマイクロ孔の比表面積比率を低減し、もしくはメソ孔の比表面積、細孔容積を大きくすることにより、性能を向上する方法が知られている（特開 2000-340470 号公報、特開平 8-119614 号公報、特開 2001-316103 号公報および特開 2001-89119 号公報）。この方法によると、活性炭の細孔内部での電解質イオンの移動度が上がり、電流値 10 mA/cm^2 以上で使用した場合の性能低下、放電効率の低下は小さくなる。しかしながら、特開 2000-340470 号公報、特開平 8-119614 号公報、特開 2001-316103 号公報および特開 2001-89119 号公報は、活性炭の細孔以外（分極性電極層における活性炭、カーボンブラック等の粒子間の空隙）での電解質イオンの移動度には着目しておらず、性能低下の抑制効果は十分であるとはいえない。特に 100 mA/cm^2 以上

の大電流放電が行われる場合には、電解質イオンの移動度が不十分となり、静電容量密度の低下、エネルギーロスの増大、発熱量の増加等の問題が顕著となる。また -20°C 以下の低温放電時には抵抗上昇が起こり、それに伴って静電容量密度が低下するため、低温環境での適用にも制限がある。

一方、このようなメソ孔が多い活性炭ではミクロ孔が多い活性炭より嵩密度が低下するため静電容量密度は小さくなる傾向がある。そのためメソ孔が多い活性炭では静電容量密度の低下を補うために、活性炭の粒子をできるだけ密に充填し電極密度を高くするという方法が取られている。この高密度化の方法としては、活性炭の粒度分布をブロードにすることにより大粒径の活性炭の隙間を小粒径の活性炭で埋める方法が一般的である（特開2005-317642号公報、特開2003-347172号公報および特開2000-344507号公報）。

また、活性炭の細孔以外（分極性電極層における活性炭、カーボンブラック等の粒子間の空隙）での電解質イオンの移動度を確保するために、電極成形時に熱可塑性樹脂、可溶性ポリマー等を混合し、その後熱処理や洗浄によって、粒子間の空隙でマクロな空孔を形成する方法が知られている（特開平10-208985号公報、特開平7-99141号公報および特開2000-113876号公報）。しかしながら、これらの方法では空孔の制御が困難で静電容量密度の低下が大きくなりすぎるといった問題があった。また熱処理を行う場合には活性炭の細孔が熱収縮を起こす、耐熱性の問題から高分子バインダーが使用できない等の問題があり、溶剤を用いて溶解・洗浄を行う場合には活性炭に溶剤が吸着することで耐久性が低下する等の問題があり実用的ではなかった。

さらに、電極全体の気孔率を高くして性能向上を図る方法が知ら

れている（特開平1-227417号公報）。しかしながら特開平1-227417号公報では、活性炭の配合比を調整し、さらに電極の延伸が行われるが、この方法では、気孔率の増加が粒子間の空隙増加によって成されているので、静電容量密度の低下が非常に大きい。また特開平1-227417号公報には静電容量密度に関する記述がなく、高温負荷試験後の容量変化率にしか着目されていない。

キャパシタ用活性炭の原料としては様々なものを使用されているが、低価格で、賦活前から原料に由来する多数の細孔があるため抵抗値が低くなり易いという点で天然（植物）系（椰子殻、木材等）の材料が使用されることがある。しかしながら、天然系の活性炭を使用して分極性電極層を作製する場合、成形時における粒子の圧壊や、粒子の摺動性の問題等から、成形が難しいという問題があった。具体的には分極性電極層のひび割れやクラックが発生しやすい、圧延時の膜厚低下率が小さい等の問題である。そのため、成形性を向上するために材料の混練時に多くの溶媒（成形助剤）を添加する必要があった。この溶媒は分極性電極層成形後に乾燥により除去されるが、溶媒を完全に除去することは困難であり、溶媒が活性炭の細孔内に残存すると、キャパシタの耐久性が低下するという問題があった。

また、大電流特性、低温特性を向上するために電解液の溶媒に低粘性のアセトニトリル等のニトリル系有機溶媒が使用されることがある。しかしながら、ニトリル系有機溶媒は、燃焼時等に有毒なシアン化ガスを発生するため、安全面で好ましくない。

発明の開示

したがって、本発明の目的は、大電流、急速放電の用途に適した

電気二重層キャパシタを提供することにある。

本発明の別の目的は、低温環境における用途に適した電気二重層キャパシタを提供することにある。

本発明のまた別の目的は、上記用途に適した電気二重層キャパシタの耐久性を向上させることにある。

本発明のさらに別の目的は、上記用途に適した電気二重層キャパシタの安全性を向上させることにある。

本発明の別の目的は、上記用途に適した電気二重層キャパシタの分極性電極層の成形加工性を向上させることにある。

本発明によると、

(1) 活性炭と、導電補助材と、バインダーとを含む分極性電極層を含んでなる電気二重層キャパシタであって、該活性炭の外部比表面積（窒素吸着等温線から t-プロット法により算出される細孔直径 20 Å 未満のミクロ孔を除いた比表面積）が、該分極性電極層の単位体積当たり $450 \sim 800 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ の範囲内にあり、かつ、該分極性電極層の単位体積当たりの粒子間空隙に基づく容積が $0.05 \sim 0.12 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3$ 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が提供される。

さらに本発明によると、

(2) 該活性炭の粒度分布のモード径における体積基準の相対粒子量が 10～30% の範囲内にある、(1) に記載の電気二重層キャパシタが提供される。

さらに本発明によると、

(3) 該モード径 ± 30% の範囲内に存在する粒子が体積基準の相対粒子量で 30～60% である、(2) に記載の電気二重層キャパシタが提供される。

さらに本発明によると、

(4) 該活性炭の外部比表面積が $1000 \sim 2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲内にある、(1) ~ (3) のいずれかに記載の電気二重層キャパシタが提供される。

さらに本発明によると、

(5) 該活性炭の原料が天然植物材料である、(1) ~ (4) のいずれかに記載の電気二重層キャパシタが提供される。

さらに本発明によると、

(6) 該天然植物材料が椰子殻である、(5) に記載の電気二重層キャパシタが提供される。

さらに本発明によると、

(7) 該導電補助材がカーボンブラックであり、かつ、該分極性電極層の合計質量に対して5質量%以下の量で存在する、(1) ~ (6) のいずれかに記載の電気二重層キャパシタが提供される。

さらに本発明によると、

(8) さらに電解液を含み、該電解液の溶媒としてプロピレンカーボネートを該電解液の質量に対して50質量%以上含有する、(1) ~ (7) のいずれかに記載の電気二重層キャパシタが提供される。

さらに本発明によると、

(9) 下記の大電流放電条件で測定した静電容量の、放電電流を $5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ としたことを除いて下記と同一の小電流放電条件で測定した静電容量と比べた低下率が、35%以下である、(1) ~ (8) のいずれか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

充電電流： $5 \text{ mA} / \text{cm}^2$

放電電流： $200 \text{ mA} / \text{cm}^2$

充電電圧：2.7 V

充電時間：60分

放電電圧：0 V

放電温度：25℃

さらに本発明によると、

(10) 下記の低温放電条件で測定した静電容量の、放電温度を25℃としたことを除いて下記と同一の常温放電条件で測定した静電容量と比べた低下率が、10%以下である、(1)～(8)のいずれか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

充電電流：5 mA / cm²

放電電流：5 mA / cm²

充電電圧：2.7 V

充電時間：60分

放電電圧：0 V

放電温度：-30℃

本発明によると、100 mA / cm² 以上のような大電流、急速放電の用途および／または-20℃以下のような低温環境における用途に適した電気二重層キャパシタが得られる。また本発明によると、上記用途に適した電気二重層キャパシタの耐久性および／または安全性が向上する。さらに本発明によると、上記用途に適した電気二重層キャパシタの分極性電極層の成形加工性が向上する。

図面の簡単な説明

図1は、活性炭の細孔の種類を示す概念図であり、

図2は、放電電流の増大または放電温度の低下に伴う電気二重層

キャパシタの静電容量の変化を示す概略図であり、

図3は、実施例において作製した電極の打ち抜き方法を示す略上面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明による電気二重層キャパシタは、活性炭と、導電補助材と、バインダーとを含む分極性電極層を含んでなり、該活性炭の外部比表面積が、該分極性電極層の単位体積当たり $450 \sim 800 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ の範囲内にあり、かつ、該分極性電極層の単位体積当たりの粒子間空隙に基づく容積が $0.05 \sim 0.12 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3$ の範囲内にあることを特徴とする。ここで、活性炭の外部比表面積とは、本願明細書においては「窒素吸着等温線から t-プロット法により算出される細孔直径 20 \AA 未満のミクロ孔を除いた比表面積」と定義される。分極性電極層とは、本願明細書においては「活性炭と、導電補助材と、バインダー（摺動材等の添加剤を含む場合もある）とを含む層」と定義される。すなわち、分極性電極層には、集電体や集電体と分極性電極層を接着するための接着層は含まれない。

活性炭の細孔は、IUPACにより細孔直径 20 \AA 未満のミクロ孔、細孔直径 $20 \sim 500 \text{ \AA}$ のメソ孔および細孔直径 500 \AA 以上のマクロ孔に分類されている。これらの細孔の概念図を図1に示す。したがって、本発明における外部比表面積は、メソ孔およびマクロ孔の内部表面ならびに活性炭の外部表面を合わせた表面積をさす。

本発明は、このような活性炭自体の表面積特性のみならず、分極性電極層の粒子間空隙にも着目したことにより、大電流用途および／または低温用途に適した電気二重層キャパシタを提供するもので

ある。上述したように、大電流用途向けに、活性炭の細孔内部での電解質イオンの移動度に着目し、そのメソ孔の比表面積を増大させた電気二重層キャパシタは知られている（特開2000-340470号公報、特開平8-119614号公報、特開2001-316103号公報および特開2001-89119号公報）。しかし、これらの従来技術には、分極性電極層の粒子間空隙における電解質イオンの移動度に対する認識がまったくなく、大電流放電時の性能向上は限定的であった。すなわち、特に 100 mA/cm^2 以上の大電流放電を行った場合に、静電容量密度の低下、エネルギーロスの増大、発熱量の増加等が顕著となり、また -20°C 以下の低温放電時には抵抗上昇が起こり、よって静電容量密度が低下した。本発明者等は、技術常識として、メソ孔が多い活性炭の場合にはその低下した静電容量密度を補償するため活性炭の充填密度を可能な限り高くすべきところ、その逆に活性炭の充填密度を下げることにより、意外にも、活性炭自体の表面積特性と分極性電極層の粒子間空隙に基づく容積との間に、分極性電極層全体における電解質イオンの移動度が更なる大電流用途および／または低温用途に対して最適化される一定の関係があることを見出した。

放電電流の増大または放電温度の低下に伴う電気二重層キャパシタの静電容量の変化の概略を図2に示す。従来の細孔直径 20 \AA 未満のミクロ孔の比表面積が大きい活性炭を用いたキャパシタの場合、小電流放電時または常温放電時には静電容量が最も高いが、放電電流の増大または放電温度の低下に伴い静電容量が急激に低下していく。特開2000-340470号公報、特開平8-119614号公報、特開2001-316103号公報および特開2001-89119号公報に記載されているように細孔直径 $20\sim 500\text{ \AA}$ のメソ孔の比表面積を増大させた活性炭を用いたキャパシタの場

合、小電流放電時または常温放電時の静電容量はミクロ孔の比表面積が大きい活性炭を用いたキャパシタよりも低い、放電電流の増大または放電温度の低下に伴う静電容量の低下は比較的緩やかになる。これらに対し、活性炭自体の表面積特性と分極性電極層の粒子間空隙に基づく容積とのバランスをとった本発明によるキャパシタの場合、小電流放電時または常温放電時の静電容量は前二者よりも低い、放電電流の増大または放電温度の低下に伴う静電容量の低下が一層緩やかになり、特に 100 mA/cm^2 以上のような大電流放電の用途および/または -20°C 以下のような低温環境においては前二者よりも静電容量が高い電気二重層キャパシタとなる。

本発明に使用する活性炭としては、外部比表面積が $1000 - 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $1200 - 1800 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $1400 - 1550 \text{ m}^2/\text{g}$ であるものを使用する。外部比表面積が $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、分極性電極層の抵抗値および時定数の低減が十分でなく、また大電流放電および低温環境での性能低下が起こり易くなる。外部比表面積が $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、材料の嵩密度が著しく低下し分極性電極層の密度（以下、「電極密度」という。）が低下するため、静電容量密度の低下が大きくなる。外部比表面積は、通常、活性炭の比表面積、細孔分布を測定するのと同様に窒素吸着法で測定され、窒素吸着等温線から t -プロット法により算出される細孔直径 20 \AA 未満のミクロ孔を除くことにより求められる。 t -プロット法による解析の詳細については、文献（例えば、島津評論、第48巻、第1号、第35頁、1991年6月）を参照されたい。後述する実施例では、真空中、 150°C で4時間乾燥した活性炭試料を、島津製作所製 *Micromeritics ASAP 2010* で窒素吸着法により測定し、外部比表面積をデボア（*De-Bor*）等によって提案され

た以下に示す t-プロット法のデータを用いて算出した。t-プロットは吸着したガス層の厚み t (nm) に対して吸着した全ガス量 (g/cm^3 : 標準状態) をプロットしたものである。サンプルにミクロ孔とメソ孔が混在する場合には、t-プロットに縦軸と正の切片で交差する直線部分が現れるので、0.35~0.5 nmの間の直線の傾き α から外部比表面積 (S_{ext}) を算出した。

$S_{\text{ext}} = \alpha \times 1000 \times 0.001547$ (窒素使用時の密度変換係数)

分極性電極層の単位体積当たりの外部比表面積は、上記外部比表面積に電極密度と分極性電極層中の活性炭質量比率とを掛けることで得られる。

分極性電極層の単位体積当たりの外部比表面積 (m^2/cm^3) = 活性炭の外部比表面積 (m^2/g) \times 電極密度 (g/cm^3) \times 分極性電極層中の活性炭質量比率 (単位無し: 材料が全て活性炭である時は1)

分極性電極層の単位体積当たりの外部比表面積は450~800 m^2/cm^3 、より好ましくは560~680 m^2/cm^3 であることが好ましい。分極性電極層の単位体積当たりの外部比表面積が上記範囲内にあることで、大電流放電、低温域での静電容量の低下を抑えることができる。分極性電極層の単位体積当たりの活性炭外部比表面積が450 m^2/cm^3 以下であると、急速充放電、低温領域での性能低下が起こり易くなる。反対にこれが800 m^2/cm^3 以上であると、電極密度が低下することによる静電容量密度の低下が大きくなる。

電極密度は集電体と接着層を含まない値であり、シート成形法により作製された分極性電極層シート (以下、「電極シート」という。) はそのままの状態での測定が可能である。電極密度は所定の大き

さにカットした電極シートを150℃で1時間程度乾燥した後、質量および電極シートの面積、膜厚を測定することで計算される。コーティング法等により集電体と一体成形された分極性電極層の場合には、集電体込みの密度を測定した後、その値から別途集電体の密度を引くことで計算される。

本発明は、分極性電極層全体における電解質イオンの移動度を更なる大電流用途および／または低温用途に対して最適化するために、活性炭自体の表面積特性と分極性電極層の粒子間空隙に基づく容積とのバランスをとったこと、すなわち、上述の分極性電極層の単位体積当たりの外部比表面積に、分極性電極層の単位体積当たりの粒子間空隙に基づく容積が $0.05 \sim 0.12 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3$ 、好ましくは $0.07 \sim 0.11 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3$ の範囲内にあることを組み合わせたことを特徴とするものである。分極性電極層の単位体積当たりの粒子間空隙に基づく容積が $0.05 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3$ 以下であると、急速充放電、低温領域での性能低下が起こり易くなる。反対にこれが $0.12 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3$ 以上であると、電極密度が低下することによる静電容量密度の低下が大きくなる。

分極性電極層の単位体積当たりの粒子間空隙に基づく容積は、下記データから以下のように算出することができる。

(1) 電極密度 (g / cm^3)

(2) 分極性電極層中の活性炭質量比率 (材料が全て活性炭である時は1)

(3) 活性炭の全細孔容積 (cm^3 / g) (窒素吸着法)

(4) 分極性電極層の全細孔容積 (cm^3 / g)

まず(1)と(2)から分極性電極層単位体積中の活性炭質量(5)を計算する((5) = 電極密度 × 分極性電極層中の活性炭質量比率)。次に(5)と(3)から分極性電極層単位体積中の活性炭の

細孔容積 (6) を計算する ((6) = 分極性電極層単位体積中の活性炭質量 × 活性炭の全細孔容積)。一方、(1) と (4) から分極性電極層単位体積中の全細孔容積 (7) を計算し ((7) = 電極密度 × 分極性電極層の全細孔容積)、この (7) から上記 (6) を引き算することで分極性電極層の単位体積当たりの粒子間空隙に基づく容積を得る。(3) の値は 77 K における窒素吸着等温線から B J H 法により求める。(4) の値は水銀圧入法により測定する。測定は、まず試料を 150 °C で 24 時間真空乾燥し、MICROMERITICS 社製のオートポア III 9420 により半径 0.0018 ~ 100 μm の範囲の細孔分布を測定し、累積の細孔容積を得る。

上述の粒子間空隙に基づく容積を達成するため、粒度分布のモード径における体積基準の相対粒子量が 10 ~ 30 % の範囲内にある活性炭を用いることが好ましい。このような粒度分布のシャープな活性炭を用いることにより、活性炭の粒度分布をブロードにして大粒径の活性炭の隙間を小粒径の活性炭で埋めて電極密度を高めた従来の活性炭 (特開 2005-317642 号公報、特開 2003-347172 号公報および特開 2000-344507 号公報) よりも粒子間空隙が多くなる。上記相対粒子量が 10 % 未満であると、粒子間空隙が少なくなり大電流放電および低温環境での性能低下が起こり易くなる。一方、上記相対粒子量が 30 % を超えると、粒子間空隙が多すぎて静電容量密度の低下が著しくなる上、そのような粒度分布に調整すること自体困難で、製造コストの増大にもつながる。活性炭の粒度分布のモード径における体積基準の相対粒子量は、好ましくは 13 ~ 25 %、より好ましくは 15 ~ 20 % の範囲内にある。

本発明によると、モード径 ± 30 % の範囲内に存在する粒子が体

積基準の相対粒子量で30～60%であることがさらに好ましい。このように活性炭の粒度の単分散性を高めることにより、粒子間空隙の均一性がより高くなる。モード径±30%の範囲内に存在する相対粒子量が30%未満であると、粒子間空隙が少なくなり大電流放電および低温環境での性能低下が起り易くなる上、天然系の活性炭を使用して分極性電極層を作製する場合の成形性が悪くなり、成形助剤の所要量が増加する。一方、モード径±30%の範囲内に存在する相対粒子量が60%を超えると、粒子間空隙が多すぎて静電容量密度の低下が著しくなる上、そのような粒度分布に調整すること自体困難で、製造コストの増大にもつながる。モード径±30%の範囲内に存在する相対粒子量は、好ましくは40～55%である。

活性炭の粒度分布は、島津製作所製SALD-2000を使用して、活性炭（葉さじ小1杯）を0.4% Triton水溶液5mLに分散後、イオン交換水を満たしたサンプラーに投入し、屈折率：1.70-0.20i、分散時間：1分、セル：フローセル、媒体：イオン交換水の条件で測定することができる。データは体積基準の相対粒子量（ q_3 ）で頻度、および累積の値を使用し、測定データをWindows（登録商標）のパソコンソフト「エクセル」（登録商標）で読み込み、平滑線で測定ポイントを繋いでグラフ化することができる。グラフを拡大後、頻度グラフからモード径を目視で読み取る。また、モード径の±30%に相当する粒径での粒子量を累積グラフから読み取り、その差を計算することでモード径±30%の範囲内に存在する粒子量を得る。

活性炭の原料としては、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

り塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニルビニリデン樹脂等の種々の材料を用いることができる。中でも、賦活前から多数の導管、細孔を有しているという点で、木材、椰子殻等のいわゆる天然（植物）系材料が好ましい。天然系材料には賦活前から導管に由来する貫通孔が開いているため、賦活により形成される行き止まりの孔よりも、電解質イオンの移動がスムーズになることが考えられる。

天然系材料を原料とした活性炭には、一般に加工性が悪く、分極性電極層のひび割れ、クラック、圧延性の悪さ等の問題があることが知られている。しかし、本発明によると、上述のように活性炭の粒度分布をシャープにすることで粒子の摺動性が高まり、分極性電極層の加工性が向上する。また加工性を向上するために使用される成形助剤の溶媒量を低減することも可能になり、これによって乾燥後に残存する溶媒量を低減でき、耐久性の悪化を防ぐことが可能になる。

活性炭は、ガス賦活、薬品賦活等の種々の方法により賦活することができる。ガス賦活で用いるガスとしては水蒸気、二酸化炭素、酸素、塩素、二酸化硫黄、硫黄蒸気等が挙げられる。薬品賦活で用いる薬品としては塩化亜鉛、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、リン酸、塩化カルシウム、硫化カリウム等が挙げられる。

活性炭の粉碎は湿式、乾式どちらでも可能でボールミル、ターボミル、ジェットミル、インパクトミル、ハンマーミル等種々の方法で行うことができる。粉碎のみで目標の粒度分布に整えることができなければ、篩、分級により粒度を調整しても良い。分級は湿式、乾式どちらでも可能で、振動型、超音波型、遠心分離型、沈降型等種々の方法で行うことができる。

本発明による分極性電極層は、一般に、活性炭に導電性を付与す

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。本発明によると、導電補助材がカーボンブラックであり、かつ、これに活性炭とバインダー等のその他の構成材料とを合わせた分極性電極層の合計質量に対して5質量%以下の量で存在することが好ましい。分極性電極層の合計質量は、分極性電極層を成形する際に用いた成形助剤を除去した後の乾燥質量である。導電補助材は活性炭粒子間の接触抵抗を下げるために使用され、従来の分極性電極層では通常5質量%以上の配合がされていた。しかしながら導電補助材の量が増えると分極性電極層の加工性が悪化し、ひび割れ、クラック、圧延性の悪化等の問題が発生する。また粒子の大きさが活性炭と比較すると小さいため、均一に分散されていないと分極性電極層の粒子間空隙を埋めてしまい、電解液の拡散を妨げるという問題もある。本発明による分極性電極層においては、拡散抵抗の低減効果が非常に大きいため、結果的に粒子の接触抵抗の影響を小さくすることになり、導電補助材の量を従来より少なくすることが可能になる。これによって分極性電極層の加工性の低下や分極性電極層の粒子間空隙を導電補助材が埋めてしまうという問題が軽減される。

本発明による分極性電極層は、一般に、活性炭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、これに活性炭

と導電補助材等のその他の構成材料とを合わせた分極性電極層の合計質量（成形助剤除去後の乾燥質量）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%より少ないと活性炭を分極性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。

本発明による分極性電極層は、シート成形法、塗工法（コーティング法）等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活性炭を平均粒径D50が5～200 μ m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。分極性電極層の層厚は50～1000 μ mが好ましく、60～500 μ mがより好ましい。この厚さが50 μ m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 μ m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、分極性電極層の厚さは、株式会社テクロック社製ダイヤルシックネスゲージ「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。

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10～100 μm程度である。

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。

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、ビ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、1,2-ジメトキシエタン、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、1,3-ジオキソ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。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。電解液の溶媒としては、粘性、沸点、融点、誘電率、電気化学的安定性等を考慮すると、プロピレンカーボネートが電解液質量に対して50質量%以上含まれていることが好ましい。

本発明は、活性炭を使用した分極性電極層と活性炭以外の材料を使用した電極層を正負極で組み合わせて用いるハイブリッドキャパシタ（アシンメトリックキャパシタ）にも使用可能であり、本発明の電気二重層キャパシタには、ハイブリッドキャパシタも含まれる。すなわち、電気二重層キャパシタの1対の分極性電極層の一方のみを本発明による活性炭からなる分極性電極層で構成し、その他方を活性炭以外の材料からなる電極層で構成することによっても上述の本発明の効果を得ることができる。例えば、特開2004-134658号公報に記載の電気二重層キャパシタにおける負極に本発明による分極性電極層を採用することにより、大電流用途および/または低温用途におけるキャパシタ性能（静電容量、耐久性、安全性等）が向上する。

実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例 1

椰子殻の活性炭原料を不活性雰囲気中800℃で炭化した後、900℃で120分の水蒸気賦活を行った。その後室温まで冷却後、水洗し、乾燥を行った。得られた活性炭の粉砕はジェットミルにて行い、その後分級によって、モード径20μm（相対粒子量15%）、モード径±30%（14～26μm）の範囲に50%の粒子が

含まれる粒度分布の活性炭とした。この活性炭の細孔容積は $1.07 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、比表面積は $2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、外部比表面積は $1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

この活性炭 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（三井デュポ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 30 質量%を加えて混練後、テープ状にペースト押出した。その後、得られたテープ状物をロール（ロール間隔 0.1 mm ）に 2 回通し、厚さ $150 \mu\text{m}$ の電極シートを作成した（必要圧延回数 2 回）。その後更に 150°C 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 100 mm 、厚さ $150 \mu\text{m}$ の電極シート（分極性電極層）を得た。この電極シートの電極密度は $0.48 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、電極シート単位体積中の外部比表面積は $612 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、電極シート全体での細孔容積は $1.09 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、電極シート単位体積中の粒子間空隙に基づく容積は $0.09 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3$ であった。幅 150 mm 、厚さ $50 \mu\text{m}$ の高純度エッチドアルミニウム箔（KDK 株式会社製「C512」）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」）を塗布して電極シートを重ね、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積層シートを得た。この積層シートを、温度 150°C に設定したオーブンに入れて 10 分間保持し、導電性接着剤液層から分散媒を蒸発除去した。この積層シートを、図 3 に示したように、電極の炭素電極部の寸法が 3 cm 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 $1 \times 5 \text{ cm}$ の形状になるように打ち抜いて方形状の電極とした。二枚の電極体を正極、負極とし、

その間にセパレータとして厚さ $80 \mu\text{m}$ 、 3.5cm 角の親水化処理した e P T F E シート（ジャパングアテックス株式会社製「B S P 0 7 0 8 0 7 0 - 2」）を1枚挿入して、 $5 \times 10 \text{cm}$ 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「P E T 1 2 / A 1 2 0 / P E T 1 2 / C P P 3 0

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ルしてアルミパックセルを作成した。その際、リード部の一部をアルミパックセルの外部に導き出し、リード部とアルミパックセルとの接合部がリード部とアルミラミネート材の熱融着によりシールされるようにした。このアルミパックセルを 150°C で24時間真空乾燥した後、アルゴン雰囲気で -60°C 以下の露点を保ったグローブボックス内に持ち込み、開口部（シールされていない辺）を上に向けて 1.5mol/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タの炭酸プロピレン溶液 4mL を電解液としてアルミパックに注入し、 -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°C 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 $5 \times 5 \text{cm}$ 、厚さ 5mm の S U S 板で挟み、面方向から 1MPa で加圧し、このキャパシタを実施例1とした。

実施例 2

賦活時間を90分とし、細孔容積を $0.93 \text{cm}^3 / \text{g}$ 、比表面積を $1600 \text{m}^2 / \text{g}$ 、外部比表面積を $1100 \text{m}^2 / \text{g}$ としたこと以外は実施例1と同様である。厚さ $150 \mu\text{m}$ の電極シートを作成するのに必要な圧延回数は実施例1と同じ2回であった。この電極シートの電極密度は $0.52 \text{g} / \text{cm}^3$ 、電極シート単位体積中

の外部比表面積は $486 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、電極シート全体での細孔容積は $0.98 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、電極シート単位体積中の粒子間空隙に基づく容積は $0.10 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3$ であった。

実施例 3

賦活時間を 160 分とし、細孔容積を $1.15 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、比表面積を $2400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、外部比表面積を $1900 \text{ m}^2 / \text{g}$ としたこと以外は実施例 1 と同様である。厚さ $150 \mu\text{m}$ の電極シートを作成するのに必要な圧延回数は実施例 1 と同じ 2 回であった。この電極シートの電極密度は $0.45 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、電極シート単位体積中の外部比表面積は $727 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、電極シート全体での細孔容積は $1.17 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、電極シート単位体積中の粒子間空隙に基づく容積は $0.09 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3$ であった。

実施例 4

粒度分布をモード径 $20 \mu\text{m}$ (相対粒子量 25%)、モード径 $\pm 30\%$ の範囲に 60% の粒子が含まれる粒度分布の活性炭としたこと以外は実施例 1 と同様である。厚さ $150 \mu\text{m}$ の電極シートを作成するのに必要な圧延回数は実施例 1 と同じ 2 回であった。この電極シートの電極密度は $0.46 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、電極シート単位体積中の外部比表面積は $587 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、電極シート全体での細孔容積は $1.12 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、電極シート単位体積中の粒子間空隙に基づく容積は $0.10 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3$ であった。

実施例 5

粒度分布をモード径 $20 \mu\text{m}$ (相対粒子量 12%)、モード径 $\pm 30\%$ の範囲に 35% の粒子が含まれる粒度分布の活性炭としたこと以外は実施例 1 と同様である。厚さ $150 \mu\text{m}$ の電極シートを作成するのに必要な圧延回数は 3 回であった。この電極シートの電極密度は $0.51 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、電極シート単位体積中の外部比表面積は

650 m² / cm³、電極シート全体での細孔容積は1.04 cm³ / g、電極シート単位体積中の粒子間空隙に基づく容積は0.07 cm³ / cm³であった。

実施例 6

材料の比率を活性炭80質量%、導電補助材10質量%、バインダー10質量%としたこと以外は実施例1と同様である。厚さ150 μmの電極シートを作成するのに必要な圧延回数は4回であった。この電極シートの電極密度は0.52 g / cm³、電極シート単位体積中の外部比表面積は624 m² / cm³、電極シート全体での細孔容積は1.01 cm³ / g、電極シート単位体積中の粒子間空隙に基づく容積は0.08 cm³ / cm³であった。

実施例 7

原料としてフェノール樹脂を用い、細孔容積を1.00 cm³ / g、比表面積を2000 m² / g、外部比表面積を1400 m² / gとしたこと以外は実施例1と同様である。厚さ150 μmの電極シートを作成するのに必要な圧延回数は実施例1と同じ2回であった。この電極シートの電極密度は0.50 g / cm³、電極シート単位体積中の外部比表面積は595 m² / cm³、電極シート全体での細孔容積は1.00 cm³ / g、電極シート単位体積中の粒子間空隙に基づく容積は0.08 cm³ / cm³であった。

比較例 1

活性炭として従来使用されてきた水蒸気賦活、椰子殻原料のクラレケミカル製活性炭YP（細孔容積0.77 cm³ / g、比表面積1700 m² / g、外部比表面積450 m² / g）を用いたことを除き、実施例1と同様である。厚さ150 μmの電極シートを作成するのに必要な圧延回数は実施例1と同じ2回であった。この電極シートの電極密度は0.58 g / cm³、電極シート単位体積中の

外部比表面積は $222 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、電極シート全体での細孔容積は $0.75 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、電極シート単位体積中の粒子間空隙に基づく容積は $0.06 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3$ であった。

比較例 2

賦活時間を 80 分とし、細孔容積を $0.89 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、比表面積を $1400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、外部比表面積を $900 \text{ m}^2 / \text{g}$ としたこと以外は実施例 1 と同様である。厚さ $150 \mu\text{m}$ の電極シートを作成するのに必要な圧延回数は実施例 1 と同じ 2 回であった。この電極シートの電極密度は $0.55 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、電極シート単位体積中の外部比表面積は $421 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、電極シート全体での細孔容積は $0.90 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、電極シート単位体積中の粒子間空隙に基づく容積は $0.08 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3$ であった。

比較例 3

賦活時間を 180 分とし、細孔容積を $1.25 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、比表面積を $2900 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、外部比表面積を $2200 \text{ m}^2 / \text{g}$ としたこと以外は実施例 1 と同様である。厚さ $150 \mu\text{m}$ の電極シートを作成するのに必要な圧延回数は実施例 1 と同じ 2 回であった。この電極シートの電極密度は $0.43 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、電極シート単位体積中の外部比表面積は $804 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、電極シート全体での細孔容積は $1.23 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、電極シート単位体積中の粒子間空隙に基づく容積は $0.07 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3$ であった。

比較例 4

粒度分布をモード径 $20 \mu\text{m}$ (相対粒子量 8%)、モード径 $\pm 30\%$ の範囲に 20% の粒子が含まれる粒度分布の活性炭としたこと以外は実施例 1 と同様である。厚さ $150 \mu\text{m}$ の電極シートを作成するのに必要な圧延回数は 4 回であった。この電極シートの電極密度は $0.53 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、電極シート単位体積中の外部比表面積は 6

$76 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ 、電極シート全体での細孔容積は $0.99 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、電極シート単位体積中の粒子間空隙に基づく容積は $0.04 \text{ cm}^3 / \text{cm}^3$ であった。

実施例 1～7、比較例 1～4 で使用した活性炭の外部比表面積、モード径 $\pm 30\%$ の範囲の粒子量、電極シートの単位体積中の活性炭外部比表面積、電極シートの単位体積中の粒子間空隙に基づく容積を表 1 に示す。

	活性炭外部比 表面積 [m ² /g]	モード径における 相対粒子量 [%]	モード径±30%の 相対粒子量 [%]	電極の単位体積 当たり外部比表面積 [m ² /cm ³]	単位体積中の 粒子間空隙 [cm ³ /cm ³]	必要圧延回数 [回]
実施例 1	1500	15	50	612	0.09	2
実施例 2	1100	15	50	486	0.10	2
実施例 3	1900	15	50	727	0.09	2
実施例 4	1500	25	60	587	0.10	2
実施例 5	1500	12	35	650	0.07	3
実施例 6	1500	15	50	624	0.08	4
実施例 7	1400	15	50	595	0.08	2
比較例 1	450	15	50	222	0.06	2
比較例 2	900	15	50	421	0.08	2
比較例 3	2200	15	50	804	0.07	2
比較例 4	1500	8	20	676	0.04	4

*比較例 4 の電極は成形時にひび割れ、クラックが多く発生した。

上記のように作製した実施例 1～7 および比較例 1～4 のキャパシタセルについて、以下の条件で試験を行った。

(立上げ)

充電：5 mA / cm²、2.7 V、60 分、CCCV 法

放電：5 mA / cm²、0 V、20 サイクル、25 °C

上記の条件にて測定した 20 サイクル目の静電容量、内部抵抗、時定数を表 2 に示す。

(大電流特性)

充電：5 mA / cm²、2.7 V、60 分、CCCV 法

放電：200 mA / cm²、0 V、1 サイクル、25 °C

上記の条件にて測定した静電容量、5 mA / cm² 放電時からの変化率を表 2 に示す。

(低温特性)

温度：-30 °C の恒温槽にセルをセットし 1 時間放置

充電：5 mA / cm²、2.7 V、60 分、CCCV 法

放電：5 mA / cm²、0 V、1 サイクル

上記の条件にて測定した静電容量を、25 °C 放電時からの変化率として表 2 に示す。

	静電容量 [F]	内部抵抗 [Ω]	時定数 [Ω F]	200 mA容量 [F]	200 mA / 5 mA 容量変化率 [%]	-30℃ / 25℃ 容量変化率 [%]
実施例 1	3.55	0.6	2.1	2.52	-29	-3
実施例 2	3.78	0.7	2.6	2.49	-34	-5
実施例 3	3.12	0.5	1.6	2.28	-27	-3
実施例 4	3.31	0.6	2.0	2.38	-28	-3
実施例 5	3.79	0.7	2.7	2.53	-33	-6
実施例 6	3.65	0.7	2.6	2.48	-32	-6
実施例 7	3.57	0.6	2.1	2.28	-36	-8
比較例 1	4.14	1.2	5.0	1.95	-53	-25
比較例 2	3.92	0.8	3.1	2.35	-40	-10
比較例 3	2.85	0.5	1.4	2.08	-27	-2
比較例 4	3.81	0.9	3.5	2.29	-40	-10

これより実施例の水準ではまず内部抵抗、時定数が小さいことがわかる。時定数が小さいほうが短時間放電での充放電効率を高めることができる。実施例1～7と比較例1の比較より、5 mA放電時の静電容量は比較例1の方が大きい、200 mA放電時には大小が逆転している。また実施例1と比較例1の比較より、25℃では比較例1の方が静電容量が大きい、-30℃では大小が逆転している。このことから実施例のキャパシタの方が大電流領域、低温領域での特性に優れ、また小電流放電/大電流放電間、25℃/-30℃間の性能変化が小さいため、大電流特性、低温特性を必要とするアプリケーションとしての設計はし易い。

実施例2と比較例2の比較より、外部比表面積が小さすぎると、小電流放電/大電流放電間、-30℃/25℃間の容量変化率が大きくなることがわかる。実施例3と比較例3の比較より、外部比表面積が大きすぎると、小電流放電/大電流放電間、-30℃/25℃間の容量変化率は小さいが、5 mA、200 mAでの静電容量が小さくなりすぎ、好ましくないことがわかる。

実施例5と比較例4の比較より、粒度分布がブロードになりすぎると、小電流放電/大電流放電間、-30℃/25℃間の容量変化率が大きくなることがわかる。また分布がブロードになると、電極シートの成形性、圧延性は悪化する方向になり、比較例4では電極シートに亀裂、クラックが入った。一方、粒度分布がシャープすぎるものは、分布の調整自体が困難であり、比較例としての適用ができなかった。

なお、実施例1と実施例6の比較より、導電補助材の比率が大きくなったにも関わらず、抵抗値は増加し、小電流/大電流、-30℃/25℃間の容量変化率は大きくなっている。これは導電補助材の増量により粒子間空隙が減少し、電解質イオンの拡散性が低下し

たことによる影響であると考えられる。

また、実施例 1 と実施例 7 の比較より、どちらも外部比表面積は適切な値であるが、活性炭の原料が天然系（椰子殻）であるキャパシタ（実施例 1）は、活性炭の原料が非天然系（フェノール樹脂）であるキャパシタ（実施例 7）より、小電流放電／大電流放電間、 $-30^{\circ}\text{C} / 25^{\circ}\text{C}$ 間の容量変化率が小さくなった。これは、椰子殻に元来含まれる多数の細孔（特に貫通孔）が、大電流放電時または低温環境時の電解質イオンの移動を促進するためであると考えられる。

産業上の利用可能性

本発明によると、 $100\text{ mA} / \text{cm}^2$ 以上のような大電流、急速放電の用途および／または -20°C 以下のような低温環境における用途に適した電気二重層キャパシタが得られる。また本発明によると、上記用途に適した電気二重層キャパシタの耐久性および／または安全性が向上する。さらに本発明によると、上記用途に適した電気二重層キャパシタの分極性電極層の成形加工性が向上する。

請 求 の 範 囲

1. 活性炭と、導電補助材と、バインダーとを含む分極性電極層を含んでなる電気二重層キャパシタであって、該活性炭の外部比表面積（窒素吸着等温線からt-プロット法により算出される細孔直径20 Å未満のミクロ孔を除いた比表面積）が、該分極性電極層の単位体積当たり450～800 m² / cm³の範囲内にあり、かつ、該分極性電極層の単位体積当たりの粒子間空隙に基づく容積が0.05～0.12 cm³ / cm³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。

2. 該活性炭の粒度分布のモード径における体積基準の相対粒子量が10～30%の範囲内にある、請求の範囲第1項に記載の電気二重層キャパシタ。

3. 該モード径±30%の範囲内に存在する粒子が体積基準の相対粒子量で30～60%である、請求の範囲第2項に記載の電気二重層キャパシタ。

4. 該活性炭の外部比表面積が1000～2000 m² / gの範囲内にある、請求の範囲第1～3項のいずれか1項に記載の電気二重層キャパシタ。

5. 該活性炭の原料が天然植物材料である、請求の範囲第1～4項のいずれか1項に記載の電気二重層キャパシタ。

6. 該天然植物材料が椰子殻である、請求の範囲第5項に記載の電気二重層キャパシタ。

7. 該導電補助材がカーボンブラックであり、かつ、該分極性電極層の合計質量に対して5質量%以下の量で存在する、請求の範囲第1～6項のいずれか1項に記載の電気二重層キャパシタ。

8. さらに電解液を含み、該電解液の溶媒としてプロピレンカー

ポネートを該電解液の質量に対して50質量%以上含有する、請求の範囲第1～7項のいずれか1項に記載の電気二重層キャパシタ。

9. 下記の大電流放電条件で測定した静電容量の、放電電流を5 mA/cm²としたことを除いて下記と同一の小電流放電条件で測定した静電容量と比べた低下率が、35%以下である、請求の範囲第1～8項のいずれか1項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

充電電流：5 mA/cm²

放電電流：200 mA/cm²

充電電圧：2.7 V

充電時間：60分

放電電圧：0 V

放電温度：25℃

10. 下記の低温放電条件で測定した静電容量の、放電温度を25℃としたことを除いて下記と同一の常温放電条件で測定した静電容量と比べた低下率が、10%以下である、請求の範囲第1～8項のいずれか1項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

充電電流：5 mA/cm²

放電電流：5 mA/cm²

充電電圧：2.7 V

充電時間：60分

放電電圧：0 V

放電温度：-30℃

Fig.1

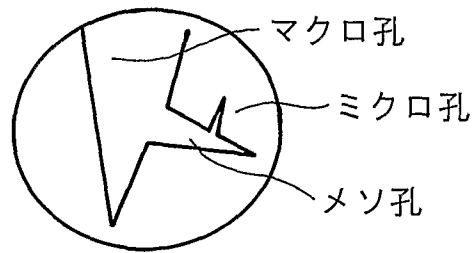


Fig.2

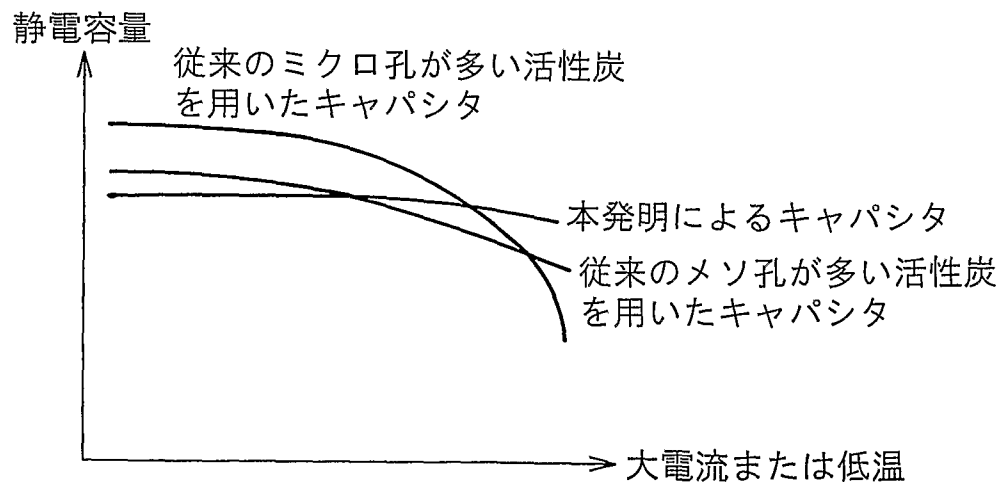
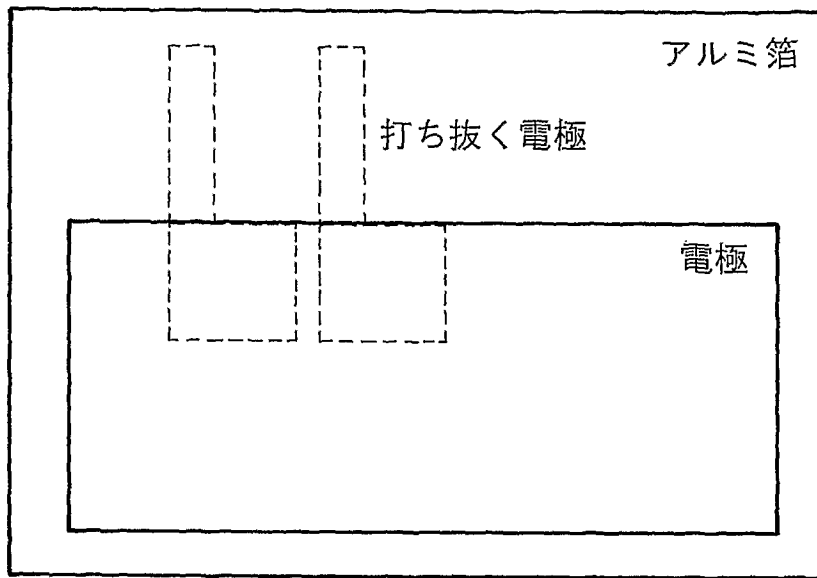


Fig.3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/067355

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-272961 A (NEC Tokin Corp.), 26 September, 2003 (26.09.03), Par. Nos. [0008], [0016], [0021], [0022]; Nos. 15, 16 (Family: none)	2, 3, 7, 8
Y	JP 2000-123633 A (TDK Corp.), 28 April, 2000 (28.04.00), Par. Nos. [0029], [0024] (Family: none)	2, 3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01G9/058(2006.01)i, H01G9/038(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01G9/058, H01G9/038		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 8-119614 A (三菱化学株式会社) 1996.05.14, 【0010】 - 【0023】 & US 5956225 A1	1-10
Y	JP 11-121295 A (株式会社いすゞ中央研究所) 1999.04.30, 【0008】、【0024】 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 9-55342 A (旭硝子株式会社) 1997.02.25, 【0010】、【0020】、【0022】、【0026】、【0068】 & US 593204 A1 & DE 19548005 A	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 24. 10. 2007	国際調査報告の発送日 06. 11. 2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 岸本 泰広 電話番号 03-3581-1101 内線 3565	5R 3387

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-272961 A (NECトーキン株式会社) 2003.09.26, 【0008】、【0016】、【0021】、【0022】、番号15、16 (ファミリーなし)	2, 3, 7, 8
Y	JP 2000-123633 A (ティーディーケイ株式会社) 2000.04.28, 【0029】、【0024】 (ファミリーなし)	2, 3