

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6534044号  
(P6534044)

(45) 発行日 令和1年6月26日(2019.6.26)

(24) 登録日 令和1年6月7日(2019.6.7)

(51) Int.Cl. F I  
H O 1 G 11/38 (2013.01) H O 1 G 11/38

請求項の数 9 (全 16 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2016-511361 (P2016-511361)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成27年3月19日 (2015.3.19)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/JP2015/001544</p> <p>(87) 国際公開番号 W02015/151440</p> <p>(87) 国際公開日 平成27年10月8日 (2015.10.8)</p> <p>審査請求日 平成29年11月20日 (2017.11.20)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2014-75603 (P2014-75603)</p> <p>(32) 優先日 平成26年4月1日 (2014.4.1)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国 (JP)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000195661 住友精化株式会社 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1</p> <p>(73) 特許権者 301021533 国立研究開発法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1</p> <p>(74) 代理人 110001427 特許業務法人前田特許事務所</p> <p>(72) 発明者 金原 祐治 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内</p> <p>(72) 発明者 藤重 隼一 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 住友精化株式会社内</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ電極用バインダー、このバインダーを含む電気二重層キャパシタ電極、この電極を用いた電気二重層キャパシタ及び電気機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体を含み、

ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との前記共重合体において、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物のモル比が 9 / 1 ~ 1 / 9 である、非水電解液を用いた電気二重層キャパシタ用の電気二重層キャパシタ電極用バインダー。

【請求項 2】

ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との前記共重合体を 20 質量%以上含む、請求項 1 に記載の電気二重層キャパシタ電極用バインダー。

【請求項 3】

前記エチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物は、アクリル酸アルカリ金属中和物またはメタアクリル酸アルカリ金属中和物である、請求項 1 又は 2 に記載の電気二重層キャパシタ電極用バインダー。

【請求項 4】

ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との前記共重合体の体積平均粒子径が 1 μm 以上 200 μm 以下である、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の電気二重層キャパシタ電極用バインダー。

【請求項 5】

10

20

ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との前記共重合体を1質量%含む水溶液の粘度が、50 mPa・s以上10000 mPa・s以下である、請求項1から4のいずれか1項に記載の電気二重層キャパシタ電極用バインダー。

【請求項6】

活物質、導電助剤、および請求項1から5のいずれか1項に記載の電気二重層キャパシタ電極用バインダーを含む電気二重層キャパシタ電極。

【請求項7】

活物質、導電助剤、およびバインダーの合計質量に対して、前記バインダーが、0.5質量%以上30質量%以下含まれている、請求項6に記載の電気二重層キャパシタ電極。

【請求項8】

請求項6又は7に記載の電気二重層キャパシタ電極を具備する、電気二重層キャパシタ。

【請求項9】

請求項8に記載の電気二重層キャパシタを用いた電気機器。

【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電極用バインダー、このバインダーを含む電気二重層キャパシタ電極及びこの電極を用いた電気二重層キャパシタ並びに電気機器に関する。

【背景技術】

【0002】

キャパシタは、大容量で、充放電サイクル特性が優れ、自己放電が少ない蓄電デバイスとして、電気自動車、電動二輪車等の車両用電源として、また、電子機器のバックアップ電源としての利用が拡大している。このような車両用電源にも使用される蓄電デバイスには、高エネルギー密度化のみならず、幅広い温度域でも動作することが求められる。

【0003】

キャパシタの電極は、活物質、結着剤及び導電助剤を含む電極合剤を集電体に塗工・乾燥することで得られる。

【0004】

例えば、活物質として活性炭を、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)を、導電助剤としてカーボンブラックを分散媒に分散させた電極合剤のスラリーをアルミ箔やステンレス集電体上に塗工・乾燥することで得られる(特許文献1、2)。

【0005】

近年、大容量化を目的に、正極に電気二重層キャパシタの原理を、負極にリチウムイオン二次電池の原理を組み込んだ非対称型キャパシタであるリチウムイオンキャパシタも幅広く検討されている。

【0006】

キャパシタには、プロピレンカーボネートのような有機溶媒と、脂肪族アンモニウム塩を電解質として溶解させた非水電解液や、支持塩を含んだ硫酸水溶液のような電解液が用いられる。

【0007】

従来、電極用バインダーには、結着力、電解液に対する耐性、温度耐性、電気化学的安定性、低抵抗であることなどが求められている。特に、キャパシタのサイクル特性に影響する結着力、静電容量に関する低抵抗性、過酷な環境下で動作できる温度耐性などの改善が求められている。

【0008】

しかしながら、従来バインダーとして用いられているフッ素系樹脂のPVdFなどでは、結着力と柔軟性が低いため、多量に使用することが必要であり、その結果、活物質の量が減ってしまっていた。さらに、電極の寿命特性や抵抗上昇による放電特性の低下という

10

20

30

40

50

問題があった。

【0009】

一方、結着力の向上を目的にスチレン-ブタジエン系重合体(SBR)やアクリル系エマルジョンをバインダーとして用いる方法も提案されているが、これらバインダーだけでは粘度が低く、均一な電極合剤スラリー作成することが出来ないため、カルボキシメチルセルロース(CMC)やヒドロキシプロピルセルロースなどの分散剤を併用する必要があった(特許文献3, 4, 5)。さらに、スチレン-ブタジエン系重合体やアクリル系エマルジョンなどは絶縁体であるゴム質であるため、電極の抵抗上昇などの問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0010】

【特許文献1】特開平8-055761号公報

【特許文献2】特開平10-064517号公報

【特許文献3】特開2005-136401号公報

【特許文献4】特開2008-198936号公報

【特許文献5】特開2009-088271号公報

【特許文献6】特開2012-064574号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

20

本発明は、上記従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、強い結着力と結着持続性を有しているとともに、抵抗を実質的に増加させることのない電気二重層キャパシタ電極用バインダー、このバインダーを含む電気二重層キャパシタ電極及びこの電極を用いた電気二重層キャパシタ並びに電気機器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、電気二重層キャパシタ電極用バインダーとしてビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体を用いることで、集電体からの電極合剤の剥離や、活物質の脱離を防ぎ、寿命特性に優れたキャパシタが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0013】

本発明の電気二重層キャパシタ電極用バインダーは、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体を含んでいる。

【0014】

前記バインダーは、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との前記共重合体を20質量%以上含んでいてもよい。

【0015】

前記共重合体において、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物のモル比が9/1~1/9であることが好ましい。

【0016】

40

前記エチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物は、アクリル酸アルカリ金属中和物またはメタアクリル酸アルカリ金属中和物であることが好ましい。

【0017】

ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との前記共重合体の体積平均粒子径が1 $\mu$ m以上200 $\mu$ m以下であることが好ましい。

【0018】

ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との前記共重合体を1質量%含む水溶液の粘度が、50mPa $\cdot$ s以上10000mPa $\cdot$ s以下であることが好ましい。

【0019】

50

本発明の電気二重層キャパシタ電極は、活物質、導電助剤、および上記のいずれかのバインダーを含んでいる。

【0020】

上記電気二重層キャパシタ電極は、活物質、導電助剤、およびバインダーの合計質量に対して、前記バインダーが、0.5質量%以上30質量%以下含まれていることが好ましい。

【0021】

本発明の電気二重層キャパシタは、上記の電気二重層キャパシタ電極を具備している。

【0022】

本発明の電気機器は、上記の電気二重層キャパシタを用いている。

10

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、特定のバインダーを用いているので、安定性に優れた電気二重層キャパシタ電極および電気二重層キャパシタを提供することができる。そのため、本発明に係る電気二重層キャパシタは、従来の電気二重層キャパシタと比べて寿命特性が向上し、電池の高機能化と低コスト化を両立させることが可能となり、その利用用途を拡大することが可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明の電気二重層キャパシタ電極用バインダー、このバインダーを含む電気二重層キャパシタ電極及び電気二重層キャパシタ、及びこの電気二重層キャパシタを用いた電気機器について説明する。

20

【0025】

<電気二重層キャパシタ電極用バインダー>

本発明の電気二重層キャパシタ電極用バインダーは、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体を含んでいる。

【0026】

ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体とは、繰り返し構成単位としてビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物とを含む共重合体のことである。ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体は、例えば、ビニルエステルとエチレン性不飽和カルボン酸エステルとを共重合させて得られた共重合体を、アルカリ金属を含むアルカリの存在下、水性有機溶媒と水の混合溶媒中でケン化することによって得ることができる。すなわち、ビニルアルコール自体は不安定であるため直接モノマーとして使用することはできないが、ビニルエステルをモノマーとして使用して得られた重合体をケン化することにより、生成された重合体は結果としてビニルアルコールをモノマーとして重合させた態様となるのである。

30

【0027】

前記ビニルエステルとしては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどが挙げられるが、ケン化反応が進行しやすいため酢酸ビニルが好ましい。これらのビニルエステルは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

40

【0028】

前記エチレン性不飽和カルボン酸エステルとしては、例えばアクリル酸およびメタクリル酸のメチルエステル、エチルエステル、*n*-プロピルエステル、*iso*-プロピルエステル、*n*-ブチルエステル、*t*-ブチルエステルなどが挙げられるが、ケン化反応が進行しやすいためアクリル酸メチル、メタクリル酸メチルが好ましい。これらのエチレン性不飽和カルボン酸エステルは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0029】

50

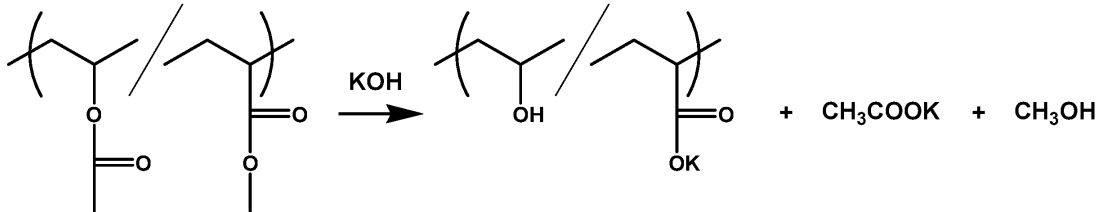
また、必要に応じてビニルエステル、エチレン性不飽和カルボン酸エステルと共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体や架橋剤を更に共重合することも可能である。

【0030】

本実施形態におけるケン化反応の一例として、酢酸ビニル/アクリル酸メチル共重合体が水酸化カリウム (KOH) により100%ケン化されたときのケン化反応を以下に示す。

【0031】

【化1】



【0032】

なお、上に示すように本実施形態に係るビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体は、ビニルエステルとエチレン性不飽和カルボン酸エステルをランダム共重合させて、モノマー由来のエステル部分をケン化させた物質であり、モノマー同士の結合はC-C共有結合である(以下、ビニルエステル/エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体ケン化物と記載する場合がある。)

20

【0033】

一方、特許文献6には、アルカリ陽イオンで置換されたポリアクリル酸とポリビニルアルコールとの架橋化合物が開示されているが、この架橋化合物は、ポリアクリル酸とポリビニルアルコールとがエステル結合によって架橋した構造を有している。従って、特許文献6に開示されているアルカリ陽イオンで置換されたポリアクリル酸とポリビニルアルコールとの架橋化合物は、本実施形態に係るビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体とは全く異なる物質である。

【0034】

本実施形態のビニルエステルとエチレン性不飽和カルボン酸エステルの共重合体においては、ビニルエステルとエチレン性不飽和カルボン酸エステルのモル比は、9/1~1/9が好ましく、8/2~2/8がより好ましい。9/1~1/9の範囲を逸脱するとケン化後得られる重合体は、バインダーとしての結着力が不足する傾向があるため好ましくない場合がある。

30

【0035】

したがって、得られるビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との前記共重合体において、共重合組成比はモル比で9/1~1/9が好ましく、8/2~2/8がより好ましい。後述する実施例では8/2~4/6という共重合体組成比となっている。

【0036】

エチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物としては、優れた結着性を示す点から、アクリル酸アルカリ金属中和物またはメタアクリル酸アルカリ金属中和物が好ましく、アクリル酸ナトリウムまたはメタアクリル酸ナトリウムがより好ましい。

40

【0037】

ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体の前駆体であるビニルエステル/エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体は、粉末状で共重合体得られる観点から、重合触媒を含む分散剤水溶液中にビニルエステルおよびエチレン性不飽和カルボン酸エステルを主体とする単量体を懸濁させた状態で重合させて重合体粒子とする懸濁重合法により得られたものが好ましい。

【0038】

50

前記重合触媒としては、例えばベンゾイルパーオキシド、ラウリルパーオキシドなどの有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルパレロニトリルなどのアゾ化合物が挙げられるが、とりわけラウリルパーオキシドが好ましい。

【0039】

重合触媒の添加量は、単量体の総質量に対して、0.01～5質量%が好ましく、0.05～3質量%がより好ましく、0.1～3質量%がさらに好ましい。0.01質量%未満では、重合反応が完結しない場合があり、5質量%を超えると最終的に得られるビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体の結着効果が低下する場合がある。

【0040】

重合を行わせる際の前記分散剤は、使用する単量体の種類、量などにより適当な物質を選択すればよいが、具体的にはポリビニルアルコール（部分ケン化ポリビニルアルコール、完全ケン化ポリビニルアルコール）、ポリ（メタ）アクリル酸およびその塩、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどの水溶性高分子、リン酸カルシウム、珪酸マグネシウムなどの水不溶性無機化合物などが挙げられる。これらの分散剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を組合せて使用してもよい。

【0041】

分散剤の使用量は、使用する単量体の種類などにもよるが、単量体の総質量に対して、0.01～10質量%が好ましく、0.05～5質量%がより好ましい。

【0042】

さらに、前記分散剤の界面活性効果などを調整するため、アルカリ金属、アルカリ土類金属などの水溶性塩を添加することもできる。例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化リチウム、無水硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸三ナトリウム及びリン酸三カリウムなどが挙げられ、これらの水溶性塩は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0043】

水溶性塩の使用量は、使用する分散剤の種類、量などにもよるが、分散剤水溶液の質量に対して通常0.01～10質量%である。

【0044】

単量体を重合させる温度は、重合触媒の10時間半減期温度に対して-20～+20が好ましく、-10～+10がより好ましい。

【0045】

10時間半減期温度に対して-20未満では、重合反応が完結しない場合があり、+20を超えると、得られるビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体の結着効果が低下する場合がある。

【0046】

単量体を重合させる時間は、使用する重合触媒の種類、量、重合温度などにもよるが、通常数時間～数十時間である。

【0047】

重合反応終了後、共重合体は遠心分離、濾過などの方法により分離され、含水ケーキ状で得られる。得られた含水ケーキ状の共重合体はそのまま、もしくは必要に応じて乾燥し、ケン化反応に使用することができる。

【0048】

前記共重合体の数平均分子量は、溶媒にDMFなどの極性溶媒を用いGFCカラム（Shodex社製OHpak）などを備えた分子量測定装置にて求めることができる。

【0049】

ケン化前の共重合体の数平均分子量は、10,000～10,000,000が好ましく、50,000～5,000,000がより好ましい。ケン化前の数平均分子量を10

10

20

30

40

50

、000～10,000,000の範囲内にすることで、バインダーとしての結着力が向上する。従って、電極合剤が水系スラリーであっても、スラリーの厚塗りが容易になる。

【0050】

ケン化反応はアルカリ金属を含むアルカリの存在下、水性有機溶媒と水との混合溶媒中で実施することができる。前記ケン化反応に使用するアルカリ金属を含むアルカリとしては、従来公知のものを使用することができるが、アルカリ金属水酸化物が好ましく、反応性が高いという観点より、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが特に好ましい。

【0051】

前記アルカリの量は、単量体のモル数に対して60～140モル%が好ましく、80～120モル%がより好ましい。60モル%より少ないアルカリ量ではケン化が不十分となる場合があり、140モル%を超えて使用してもそれ以上の効果が得られず経済的でない。

10

【0052】

前記ケン化反応に使用する水性有機溶媒と水との混合溶媒における水性有機溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノールなどの低級アルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、およびこれらの混合物などが挙げられるが、なかでも低級アルコール類が好ましく、優れた結着効果と機械的せん断に対して優れた耐性を有するビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体が得られることから、特にメタノールおよびエタノールが好ましい。

20

【0053】

前記水性有機溶媒と水の混合溶媒における水性有機溶媒/水の質量比は、2/8～10/0が好ましく、3/7～8/2がより好ましい。2/8～10/0の範囲を逸脱する場合、ケン化前の共重合体の溶媒親和性またはケン化後の共重合体の溶媒親和性が不足し、十分にケン化反応を進行させることができないおそれがある。水性有機溶媒が2/8の比率より少ない場合、バインダーとしての結着力が低下するだけでなく、ケン化反応の際に著しく増粘するため工業的にビニルエステル/エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体ケン化物を得ることが難しくなる。

【0054】

ビニルエステル/エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体をケン化させる温度は、単量体のモル比にもよるが、20～80℃が好ましく、20～60℃がより好ましい。20℃より低い温度でケン化させた場合、ケン化反応が完結しないおそれがあり、80℃を超える温度の場合、アルカリによる分子量低下などの副反応が生じるおそれがある。

30

【0055】

ケン化反応の時間は、使用するアルカリの種類、量などにより異なるが、通常数時間程度で反応は終了する。

【0056】

ケン化反応が終了した時点で通常、ペーストないしスラリー状の共重合体ケン化物の分散体となる。遠心分離、濾過など従来公知の方法により固液分離し、メタノールなどの低級アルコールなどでよく洗浄して得られた含液共重合体ケン化物を乾燥することにより、球状単一粒子または球状粒子が凝集した凝集粒子として共重合体ケン化物、すなわちビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体を得ることができる。

40

【0057】

前記ケン化反応以降において、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸などの無機酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸などの有機酸等の酸を用いて共重合体ケン化物を酸処理した後に、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化フランシウムなど任意のアルカリ金属を用いて、異種のビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物の共重合体を得ることもできる。

【0058】

50

含液共重合体ケン化物を乾燥する条件は、特に限定されないが通常、常圧もしくは減圧下、30～120の温度で乾燥することが好ましい。

【0059】

乾燥時間は、乾燥時の圧力、温度にもよるが通常数時間～数十時間である。

【0060】

ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体の体積平均粒子径は、1～200 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、10～100 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。1 $\mu\text{m}$ 未満では結着効果が低下する場合があり、200 $\mu\text{m}$ を超えると水系増粘液が不均一になり結着効果が低下する場合がある。なお、共重合体の体積平均粒子径はレーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所社製、SALD-7100）に回分セル（同社製、SALD-BC）を設置し、分散溶媒に2-プロパノールまたはメタノールを用い測定した。

10

【0061】

含液共重合体ケン化物を乾燥し、得られた共重合体ケン化物の体積平均粒子径が200 $\mu\text{m}$ を超える場合は、メカニカルミリング処理などの従来公知の粉碎方法にて粉碎することにより体積平均粒子径を1～200 $\mu\text{m}$ に調整することができる。

【0062】

メカニカルミリング処理とは、衝撃・引張り・摩擦・圧縮・せん断等の外力を得られた共重合体ケン化物に与える方法で、そのための装置としては、転動ミル、振動ミル、遊星ミル、揺動ミル、水平ミル、アトライターミル、ジェットミル、搗潰機、ホモジナイザー、フルイダイザー、ペイントシェイカー、ミキサーなどが挙げられる。例えば、遊星ミルは、共重合体ケン化物とボールとを共に容器に入れ、自転と公転をさせることによって生じる力学的エネルギーにより、共重合体ケン化物を粉碎又は混合させるものである。この方法によれば、ナノオーダーまで粉碎されることが知られている。

20

【0063】

ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体のバインダーにおける増粘効果としては、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体を1質量%含む水溶液の粘度が50 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ～1000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましく、50～5000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ であることがより好ましい。粘度が50 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 未満であると作製したスラリー状電極合剤の粘度が低くなり、集電体へ塗工する際に合剤が広がってしまい塗工が困難となることや、合剤中の活物質や導電助剤の分散が悪くなるおそれがあり、1000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ を超えると、作製した合剤の粘度が高いため、集電体に薄く均一に塗工することが困難となる場合がある。後述する実施例では、300 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上3100 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下の範囲となっている。

30

【0064】

なお、前記1質量%水溶液の粘度は、BROOKFIELD製回転粘度計（型式DV-1+）、スピンドルNo.5、50rpm（液温25）にて測定することができる。

【0065】

ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体であれば、結着力と結着持続性に優れる電気二重層キャパシタ電極用バインダーとして機能し得る。その理由としては、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体は、集電体と活物質および活物質同士を強固に結着させ、充放電の繰り返しに起因する活物質の体積変化によって集電体から電極合剤が剥離したり、活物質が脱落したりすることがないような結着持続性を有することで、活物質の容量を低下させることがないためであると考えられる。

40

【0066】

本実施形態の電気二重層キャパシタ電極用バインダーとしてはビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体にさらに他の水系バインダーを加えてもよい。この場合他の水系バインダーの添加量は、ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体と他の水系バインダーとの合計質量に

50

対して80質量%未満であることが好ましい。すなわち、換言すれば、バインダー中におけるビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体の含有割合は、20質量%以上100質量%以下であることが好ましい。

【0067】

他の水系バインダーの材料としては、例えば、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸塩などのアクリル樹脂、アルギン酸ナトリウム、ポリイミド(PI)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリアミド、ポリアミドイミド、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ポリビニルアルコール(PVA)、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)等の材料を一種単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

10

【0068】

上記の他の水系バインダーのうち、ポリアクリル酸ナトリウムに代表されるアクリル樹脂、アルギン酸ナトリウム、ポリイミドが好適に用いられ、アクリル樹脂が特に好適に用いられる。

【0069】

(活物質)

活物質としては、電気二重層キャパシタで一般に使用されるものであれば特に限定はなく、例えば、活性炭、グラファイト、ハードカーボン、ソフトカーボンなどの炭素化合物、チタン酸リチウム、ケイ素化合物、スズ化合物などのようにリチウムイオンを大量に吸蔵放出可能な材料を用いることができる。このような材料であれば、単体、合金、化合物、固溶体などの複合活物質の何れであっても、本実施形態の効果を発揮させることは可能である。これらの中でも安価に使用することができる活性炭、グラファイトを使用することが好ましい。

20

【0070】

(導電助剤)

導電助剤は、導電性を有していれば、特に限定されることはない。例えば、金属、炭素、導電性高分子、導電性ガラスなどの粉末が例示でき、このうち、電子導電性とリチウムとの安定性の観点から、球状、繊維状、針状、塊状などの炭素粉末が好ましい。球状の炭素粉末としては、アセチレンブラック(AB)、ケッチェンブラック(KB)、黒鉛、サーマルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、ローラーブラック、ディスクブラック、ソフトカーボン、ハードカーボン、グラフェン、アモルファスカーボンなどが挙げられる。繊維状の炭素粉末としては、カーボンナノチューブ(CNT)、カーボンナノファイバー(例えば、登録商標であるVGC Fという名称の気相成長炭素繊維)、等が挙げられる。これらは一種単独で用いてもよいし、または二種以上を併用してもよい。

30

【0071】

炭素粉末の中でも、構造上、一個の炭素粉末に対して二個以上の活物質との接触が可能であり、電極内でより効率的な導電ネットワークを形成することができるため、出力特性が向上する観点から繊維状であるカーボンナノファイバー又はカーボンナノチューブを使用することが好ましく、カーボンナノファイバーである気相成長炭素繊維がより好ましい。

40

【0072】

(電極合剤)

活物質に、導電助剤、バインダー、水を加えてペースト状のスラリーとすることにより電極合剤が得られる。バインダーは、あらかじめ水に溶かして用いてもよいし、活物質とバインダーの粉末をあらかじめ混合し、その後水を加え混合してもよい。

【0073】

電極合剤に使用する水の量については、特に限定的ではないが、例えば、活物質、導電助剤およびバインダーの合計質量に対して、40~900質量%程度が好ましい。水の量が40質量%未満であると、作製したスラリーの粘度が高くなり、活物質、導電助剤、バ

50

インダーがそれぞれ均一分散できなくなるおそれがあるため好ましくない。水の量が90質量%を超えると、水の割合が多すぎてカーボン系の導電助剤を用いる場合カーボンが水を弾くため、均一分散することが難しく、活物質の凝集を招く可能性が高くなるため好ましくない。

#### 【0074】

導電助剤の使用量については、特に限定的ではないが、例えば、活物質、導電助剤およびバインダーの合計質量に対して、0.1～30質量%程度が好ましく、0.5～10質量%程度がより好ましく、2～5質量%程度がさらに好ましい。導電助剤の使用量が0.1質量%未満であると、電極の導電性を十分に向上させることができないので好ましくない。導電助剤の使用量が20質量%を超えると、活物質の割合が相対的に減少するため電池の充放電時に高容量が得られにくいこと、カーボンが水を弾くため均一分散することが難しいため活物質の凝集を招くこと、活物質と比較して小さいため表面積が大きくなり使用するバインダーの量が増えることなどの点で好ましくない。

10

#### 【0075】

導電助剤として繊維状の炭素であるカーボンナノファイバー又はカーボンナノチューブを使用する場合、その使用量については、特に限定的ではないが、例えば、導電助剤全体の30～100質量%が好ましく、40～100質量%がより好ましい。カーボンナノファイバー又はカーボンナノチューブの使用量が30質量%未満では電極活物質と集電体の間に十分な導電経路が確保されず、特に高速充放電において十分な導電経路を形成することができない点から好ましくない。

20

#### 【0076】

また、バインダーの使用量についても、特に限定的ではないが、例えば、負極活物質、導電助剤及びバインダーの合計質量に対して、0.5質量%以上30質量%以下であることが好ましく、2質量%以上20質量%以下であることがより好ましく、3質量%以上12質量%以下であることが更に好ましい。バインダーが多すぎると活物質の割合が相対的に減少するため、電池の充放電時に高容量が得られにくく、逆に少なすぎると結着力が充分でないため、サイクル寿命特性が低下してしまう。

#### 【0077】

活物質が、炭素被覆が行われているような粉末である場合、或いは、カーボン系の導電助剤を用いる場合は、水系スラリーの合剤を作製する際、カーボンが水を弾くため、均一分散することが難しく、活物質の凝集を招く可能性が高くなる傾向がある。その場合は、スラリーに界面活性剤を添加することで、解決することができる。

30

#### 【0078】

その際の界面活性剤はサポニンやリン脂質、ペプチド、オクチルグルコシド、ドデシル硫酸ナトリウム、ポリオキシレン、ソルピタンモノラウレート、ポリオキシレンソルピタンモノトオレアート、エチルエーテル、ポリソルベート、デオキシコレート、トリトンなどが有効で、合剤全量に対して0.01～0.1質量%程度を添加すればよい。

#### 【0079】

(電極)

電極は、本技術分野で使用される手法を用いて作製することができる。

40

#### 【0080】

電極の集電体は、電気伝導性を有し、保持した電極材料に通電し得る材料であれば特に限定されない。例えば、C、Cu、Ni、Fe、V、Nb、Ti、Cr、Mo、Ru、Rh、Ta、W、Os、Ir、Pt、Au、Al等の導電性物質、これら導電性物質の二種類以上を含有する合金(例えば、ステンレス鋼)を使用し得る。あるいは、FeにCuをめっきしたものであってもよい。電気伝導性が高く、電解液中の安定性と耐酸化性がよい観点から、集電体としてはC、Ni、ステンレス鋼等が好ましく、さらに材料コストの観点からCu、Ni、Alが好ましい。

#### 【0081】

集電体の形状には、特に制約はないが、箔状基材、三次元基材などを用いることができ

50

る。なかでも、三次元基材（発泡メタル、メッシュ、織布、不織布、エキスパンド基材等）を用いると、集電体との密着性に欠けるようなバインダーであっても高い容量密度の電極が得られる。加えて、高率充放電特性も良好になる。

【0082】

集電体上に、水に分散させた電極合剤をバーコーダーなどの塗工機により塗工することにより、電極を作成することができる。得られた電極を乾燥させて電極合剤を集電体に固着化させることにより電極を得ることができる。

【0083】

上記電極の乾燥が不十分な場合、わずかに存在する水分の影響によりキャパシタとしての性能が低下するおそれがあるため、十分な乾燥状態とするためには120～450の範囲で乾燥することが好ましく、120～400の範囲がより好ましく、160～300の範囲が更に好ましい。さらに、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの非酸化性雰囲気下で上記乾燥条件とすることが好ましい。原因は明らかではないが、上記の高温な条件で乾燥することにより、電極中のバインダーが完全炭化や変質により結着力が低下しない程度に、バインダー表面部分など部分的な脱水反応等による炭化が生じ、結着強度を保持しながら、電極中の導電性を補助する効果が得られると思われる。

10

【0084】

<電気二重層キャパシタ>

本実施形態の電気二重層キャパシタ電極を用い、本実施形態の電気二重層キャパシタとすることができる。また、本実施形態の電気二重層キャパシタの電解質は、固体電解質やイオン性液体であっても構わない。

20

【0085】

上述の構造の電気二重層キャパシタによれば、寿命特性に優れた電気二重層キャパシタとして機能することができる。

【0086】

電気二重層キャパシタの構造としては、特に限定されないが、積層式、捲回式などの既存のキャパシタ形態・構造に適用できる。

【0087】

<電気機器>

本実施形態の電極を具備した電気二重層キャパシタは、寿命特性に優れており、様々な電気機器（電気を使用する乗り物を含む）の電源として利用することができる。

30

【0088】

電気機器の具体例としては、エアコン、洗濯機、テレビ、冷蔵庫、冷房機器、ノートパソコン、タブレット、スマートフォン、パソコン用ディスプレイ、デスクトップ型パソコン、CRTモニター、プリンター、一体型パソコン、パソコン周辺機器、衣類乾燥機、トランシーバー、送風機、音楽レコーダー、音楽プレーヤー、オーブン、レンジ、洗浄機能付便座、温風ヒーター、カーコンポ、カーナビ、乾燥機、空気清浄器、携帯電話、非常用電灯、ゲーム機、ディスクチェンジャー、ラジオ、照明器具、除湿器、炊飯器、ステレオ、ストーブ、ズボンプレスサー、掃除機、ムービープレーヤー、電気カーペット、電気スタンド、電卓、電動カート、電動車椅子、電動工具、電動歯ブラシ、電話機、エアサーキュレーター、電撃殺虫器、複写機、ホットプレート、トースター、ドライヤー、パネルヒーター、粉碎機、ビデオカメラ、ビデオデッキ、ファクシミリ、もちつき機、床暖房パネル、ランタン、リモコン、ワープロ、電子楽器、オートバイ、芝刈り機、電動自転車、自動車、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、電気自動車、電動フォークリフト、鉄道、船、飛行機、非常用蓄電池などが挙げられる。

40

【実施例】

【0089】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例になんら限定されるものではない。

【0090】

50

## &lt; 共重合体の作製 &gt;

(製造例1) ビニルエステル/エチレン性不飽和カルボン酸エステル共重合体の合成

攪拌機、温度計、N<sub>2</sub>ガス導入管、還流冷却機および滴下ロートを備えた容量2Lの反応槽に、水768g、無水硫酸ナトリウム12gを仕込み、N<sub>2</sub>ガスを吹き込んで系内を脱酸素した。続いて部分ケン化ポリビニルアルコール(ケン化度88%)1g、ラウリルパーオキシド1gを仕込んでみ内温60℃まで昇温した後、アクリル酸メチル104g(1.209mol)および酢酸ビニル155g(1.802mol)の単量体を滴下ロートにより4時間かけて適下した後、内温65℃で2時間保持し重合反応を完結させた。その後、固形分を濾別することにより酢酸ビニル/アクリル酸メチル共重合体288g(10.4%含水)を得た。得られた重合体をDMFに溶解させた後に濾過を実施、分子量測定装置(ウォーターズ社製2695、RI検出器2414)により求めた数平均分子量は18.8万であった。

10

## 【0091】

(製造例2) ビニルアルコールとエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物との共重合体の合成

上記同様の反応槽に、メタノール450g、水420g、水酸化ナトリウム132g(3.3mol)および得られた含水共重合体288g(10.4%含水)を仕込み、攪拌下で30℃、3時間ケン化反応を行った。ケン化反応終了後、得られた共重合体ケン化物をメタノールで洗浄、濾過し、70℃で6時間乾燥させ、酢酸ビニル/アクリル酸メチル共重合体ケン化物(ビニルアルコールとアクリル酸ナトリウムとの共重合体)193gを得た。酢酸ビニル/アクリル酸メチル共重合体ケン化物(ビニルアルコールとアクリル酸ナトリウムとの共重合体)の体積平均粒子径は180μmであった。

20

## 【0092】

(製造例3) ビニルアルコールとアクリル酸ナトリウムとの共重合体の粉碎

上記ビニルアルコールとアクリル酸ナトリウムとの共重合体193gを、ジェットミル(日本ニューマチック工業社製LJ)により粉碎し、微粉末状のビニルアルコールとアクリル酸ナトリウムとの共重合体173gを得た。得られたビニルアルコールとアクリル酸ナトリウムとの共重合体の粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置(島津製作所社製SALD-7100)により測定した結果、体積平均粒子径は46μmであった。以降、製造例3で得られたビニルアルコールとアクリル酸ナトリウムとの共重合体を共重合体1と表記する。

30

## 【0093】

(製造例4)

前記製造例1におけるアクリル酸メチル104g(1.209mol)および酢酸ビニル155g(1.802mol)の単量体を、アクリル酸メチル155g(1.802mol)および酢酸ビニル104g(1.209mol)の単量体に変更した以外は製造例1と同様な操作を行い酢酸ビニル/アクリル酸メチル共重合体を得た。得られた共重合体を前記製造例2と同様にしてケン化反応をすることによりビニルアルコールとアクリル酸ナトリウムとの共重合体を得た。得られた共重合体ケン化物を前記製造例3と同様にして粉碎することにより、粒子径38μmの共重合体2を得た。

40

## 【0094】

(製造例5)

前記製造例1におけるアクリル酸メチル104g(1.209mol)および酢酸ビニル155g(1.802mol)の単量体を、アクリル酸メチル51.8g(0.602mol)および酢酸ビニル207.2g(2.409mol)の単量体に変更した以外は製造例1と同様な操作を行い酢酸ビニル/アクリル酸メチル共重合体を得た。得られた共重合体を前記製造例2と同様にしてケン化反応をすることによりビニルアルコールとアクリル酸ナトリウムとの共重合体を得た。得られた共重合体ケン化物を前記製造例3と同様にして粉碎することにより、粒子径39μmの共重合体3を得た。

## 【0095】

50

製造例で得られた共重合体 1 - 3 の 1 質量%水溶液の粘度、体積平均粒子径およびビニルアルコールとアクリル酸ナトリウムの共重合組成比を表 1 にまとめる。ケン化率は、共重合体全て 99%以上である。なお、前記 1 質量%水溶液の粘度は、BROOKFIELD製回転粘度計（型式DV-1+）、スピンドル No. 5、50rpm（液温 25 度）にて測定した。

【0096】

【表 1】

製造例	共重合体	1 質量%水溶液粘度 (mPa·s)	体積平均 粒子径 ( $\mu$ m)	共重合組成 (mol%)	
				ビニルアルコール	アクリル酸ナトリウム
3	1	1600	46	60	40
4	2	2700	38	40	60
5	3	150	39	80	20

10

【0097】

< 電極の作製 >

(実施例 1)

活性炭（日本エンバイロケミカルズ社製、白鷺 KA）85 質量部、バインダーとして製造例 3 で得られたビニルアルコールとアクリル酸ナトリウムとの共重合体（表 1 の共重合体 1）5 質量部、導電助剤としてケッチェンブラック（ライオン社製、ECP-300JD）10 質量部、および、分散剤として水 150 質量部を混合してスラリー状の電極合剤を調整した。

20

【0098】

厚さ 20  $\mu$ m のアルミニウム箔上に前記合剤を塗布・乾燥後、ロールプレス機（大野ロール株式会社製）により、アルミニウム箔と塗膜とを密着接合させ、次に、加熱処理（減圧中、160、3 時間以上）にて、試験電極を作製した。

【0099】

電極においての、電極密度は 0.6 g/cc であった。

【0100】

(実施例 2)

実施例 1 において共重合体 1 を、製造例 4 で得られた共重合体 2 に変更した以外は実施例 1 と同様な操作にて電極を作製、評価した。

30

【0101】

(実施例 3)

実施例 1 において共重合体 1 を、製造例 5 で得られた共重合体 3 に変更した以外は実施例 1 と同様な操作にて電極を作製、評価した。

【0102】

(実施例 4)

実施例 1 において導電助剤ケッチェンブラック 10 質量部を、ケッチェンブラック 5 質量部と気相成長炭素繊維 5 質量部に変更した以外は実施例 1 と同様な操作にて電極を作製、評価した。

40

【0103】

(比較例 1)

実施例 1 において共重合体 1 を、PVdF（クレハ社製、KFポリマー # 1120）に変更し、分散剤の水を N-メチルピロリドンに変更した以外は実施例 1 と同様な操作にて電極を作製、評価した。

【0104】

(比較例 2)

実施例 1 において共重合体 1 5 質量部を、SBR ラテックス（JSR 社製、TRD 2001）2.5 質量部及び CMC（ダイセルファインケム社製 # 2260）2.5 質量部

50

に変更した以外は実施例 1 と同様な操作にて電極を作製、評価した。

【 0 1 0 5 】

【表 2】

	活物質	バインダー	バインダー	導電助剤	導電助剤	正極組成比 (質量%)
	A	B	C	D	E	A:B:C:D:E
実施例 1	活性炭	共重合体 1	—	KB	—	85:5:0:10:0
実施例 2	活性炭	共重合体 2	—	KB	—	85:5:0:10:0
実施例 3	活性炭	共重合体 3	—	KB	—	85:5:0:10:0
実施例 4	活性炭	共重合体 1	—	KB	気相成長 炭素繊維	85:5:0:5:5
比較例 1	活性炭	PVdF	—	KB	—	85:5:0:10:0
比較例 2	活性炭	SBR	CMC	KB	—	85:2.5:2.5:10:0

10

【 0 1 0 6 】

< 電気二重層キャパシタの組み立て >

このようにして得られた試験電極（実施例 1 ~ 4、比較例 1 ~ 2）を 2 枚、セルロース系セパレータを介して向かい合わせ電気二重層キャパシタ素子を作成した（電極面積  $1 \text{ cm}^2$ ）。露天温度 - 50 以下のドライルーム内で、1 M テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート/プロピレンカーボネート溶液を上記の試験電極に減圧含浸させ、コイン型電気二重層キャパシタセルを作成した。

20

【 0 1 0 7 】

< 静電容量および内部抵抗の評価 >

10 mA で 2.5 V になるまで定電流充電を行った後、2.5 V で 30 分緩和充電を行った。その後、1 mA にて 0 V まで定電流放電を行った。2 V から 1 V までの放電時間を各々（ $T_2$ 、 $T_1$ ）とし、以下の式より静電容量 [F] を算出した。

$$F [F] = (T_1 - T_2) [\text{sec}] / 1 [V] \times 0.001 [A] \cdots \text{式}$$

【 0 1 0 8 】

F を電極体積で除した値（ $F / \text{cc}$ ）として、体積当たりの静電容量を求めた。

30

【 0 1 0 9 】

また、静電容量測定と同様に 2.5 V で 30 分緩和充電を行った後、放電電流値 100 mA で定電流放電した時の電圧降下 V より内部抵抗 R を以下の式により算出した。

$$R = V / 0.1 \cdots \text{式}$$

【 0 1 1 0 】

< 接着強度（ピール強度） >

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 2 で得られた電極をそれぞれ  $15 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$  に切り出し、電極集電体と測定用基盤とを固定する。次いで、セロハンテープを電極活物質面に一様に貼り付け、島津製作所社製 EZ-TEST にて 50 mm/min. の速度でテープを  $180^\circ$  方向に引き剥がし、50 mm - 100 mm までの接着強度を評価した。評価基準は以下とした。

40

○ : 電極剥離なし、△ : アルミ箔が部分的に確認できる、× : アルミ箔が明確に確認できる

【 0 1 1 1 】

< 屈曲試験 >

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 2 で得られた電極をそれぞれ  $15 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$  に切り出し、集電体側中央に、直径 5 mm の円柱を短矩形側と平行になるようにおき、両側を折り曲げ活物質合剤の剥れ、ひび割れなどを観測した。

【 0 1 1 2 】

50

【表 3】

	バインダー	ピール強度	屈曲試験	静電容量 (F/cc)	内部抵抗 ( $\Omega$ )
実施例 1	共重合体 1	○	○	19	2.2
実施例 2	共重合体 2	○	○	20	2.4
実施例 3	共重合体 3	○	○	19	2.3
実施例 4	共重合体 1	○	○	19	2.2
比較例 1	P V d F	×	×	14	3.5
比較例 2	SBR/CMC	△	×	16	3.7

10

## 【 0 1 1 3 】

表 3 の結果より、実施例 1 ~ 4 で本発明の電気二重層キャパシタ電極用バインダーは、ピール強度、屈曲試験において、比較例 1 および 2 のバインダーより優れた接着強度を示した。また、このバインダーを用いた電極を含む電気二重層キャパシタは抵抗が小さく、静電容量が大きくなる傾向を示した。

## 【 0 1 1 4 】

(その他の実施形態)

上述の実施形態は本願発明の例示であって、本願発明はこれらの例に限定されず、これらの例に周知技術や慣用技術、公知技術を組み合わせたり、一部置き換えたりしてもよい。また当業者であれば容易に思いつく改変発明も本願発明に含まれる。

20

## 【 0 1 1 5 】

実施例においてはバインダーのエチレン性不飽和カルボン酸アルカリ金属中和物としてアクリル酸ナトリウムを用いているが、エチレン性不飽和カルボン酸としてメタアクリル酸を用いても共重合比率や重合度などを調整することにより同様の効果を奏するバインダーが得られる。また、アルカリ金属もリチウムやカリウムであってもよい。

## 【産業上の利用可能性】

## 【 0 1 1 6 】

本発明の電気二重層キャパシタ電極用バインダーを用いれば、現行の P V d F、S B R / C M C バインダーと比較してピール試験、屈曲試験において優れた結着性を示す。本発明の電極を用いた電気二重層キャパシタは、移動体通信機器、携帯用電子機器、電動自転車、電動二輪車、電気自動車等の電源に好適に利用されるものである。

30

---

フロントページの続き

- (72)発明者 藤本 信貴  
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友精化株式会社内
- (72)発明者 辛島 修一  
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友精化株式会社内
- (72)発明者 向井 孝志  
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 国立研究開発法人産業技術総合研究所関西センター内
- (72)発明者 境 哲男  
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 国立研究開発法人産業技術総合研究所関西センター内

審査官 小林 大介

- (56)参考文献 特開平08-339808(JP,A)  
特開2012-212621(JP,A)  
国際公開第2012/133034(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |       |
|------|-------|
| H01G | 11/24 |
| H01G | 11/38 |