



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 18 597 T2 2005.07.21

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 953 998 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 18 597.1

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 107 360.2

(96) Europäischer Anmeldetag: 22.04.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 03.11.1999

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 14.07.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 21.07.2005

(51) Int Cl.⁷: H01G 9/155
H01G 9/058

(30) Unionspriorität:
11383298 23.04.1998 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:
Asahi Glass Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(72) Erfinder:
Katsuji, Ikeda, Kanagawa-ku, Kanagawa, JP;
Manabu, Suhara, Kanagawa-ku, Kanagawa, JP;
Kawasato, Takeshi, Kanagawa-ku, Kanagawa, JP

(74) Vertreter:
Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European
Patent Attorneys, 81671 München

(54) Bezeichnung: Elektrode für einen Doppelschichtkondensator und Verwendung derselben in einem elektrischen Doppelschichtkondensator

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Elektrode für einen elektrischen Doppelschichtkondensator, insbesondere eine Elektrode für einen elektrischen Doppelschichtkondensator mit ausgezeichneter mechanischer Festigkeit und hoher Kapazität.

[0002] Der elektrische Doppelschichtkondensator basiert auf einem Prinzip zum Speichern elektrischer Ladung in einer elektrischen Doppelschicht, die an der Grenzfläche zwischen einer Elektrode und einem Elektrolyten gebildet wird. Um eine verbesserte Kapazitätsdichte des elektrischen Doppelschichtkondensators zu erhalten, ist es üblich, als ein Material für die Elektrode ein Material mit einer hohen spezifischen Oberfläche, die ein kohlenstoffhaltiges Material, wie Aktivkohle und Ruß, und feine Teilchen eines Metalls und leitfähigen Metalloxids einschließt, anzuwenden. Für wirksames Laden und Entladen wird die Elektrode an einen aus einer Schicht oder einer Folie mit niedrigem Widerstand, wie einem Metall oder Graphit, hergestellten Stromsammler gebunden. Als Stromsammler ist es üblich, ein Ventilmetall bzw. Röhrenmetall, wie Aluminium oder ein Edelstahl, wie SUS 304 oder SUS 316L, die elektrochemisch sehr korrosionsbeständig sind, anzuwenden.

[0003] Als Elektrolyt für den elektrischen Doppelschichtkondensator sind ein organischer Elektrolyt und ein wässriger Elektrolyt verfügbar. Jedoch richtete sich die Aufmerksamkeit auf einen elektrischen Doppelschichtkondensator, der einen organischen Elektrolyten anwendet, da die Arbeitsspannung hoch ist und die Energiedichte in dem geladenen Zustand hoch sein kann. Im Fall der Anwendung eines organischen Elektrolyten kann, wenn Wasser im Inneren einer elektrischen Doppelschichtkondensatorzelle vorliegt, das Wasser elektrolysiert werden und die Leistung sich verschlechtern. Folglich wird von der Elektrode gefordert, dass Wasser vollständig entfernt sein muss und gewöhnlich wird die Elektrode Trocknungsbehandlung durch Erhitzen unter vermindertem Druck unterzogen.

[0004] Im Fall der Anwendung eines organischen Elektrolyten wird hauptsächlich Aktivkohle als Hauptkomponente für die Elektrode verwendet. Jedoch liegt Aktivkohle gewöhnlich in Pulvertorm vor. Folglich wird Aktivkohle mit einem Bindemittel, wie Polytetrafluorethylen, vermischt, zu einer Elektrodenplatte bzw. einer Elektrodenfolie geformt, die dann elektrisch mit einem Stromsammler mit Hilfe einer elektroleitfähigen Haftsicht verbunden ist, um eine Elektrodenanordnung zu bilden.

[0005] Da Polytetrafluorethylen ausgezeichnete Wärmebeständigkeit und chemische Stabilität aufweist, ist es bekannt, eine Elektrode anzuwenden, die durch Verwendung von Polytetrafluorethylen als Bindemittel, Vermischen von Aktivkohle damit, gefolgt von Verketten und Verstreichen, wodurch Polytetrafluorethylen zu Fasern geformt wird, zur Bildung einer kontinuierlichen feinen porösen Struktur hergestellt wird (JP-B-7-105316 und US-A-4862328). In einem solchen Fall kann es jedoch, wenn Polytetrafluorethylen nicht hinreichend zu Fasern geformt ist, die Aktivkohle nicht hinreichend tragen, wodurch die mechanische Festigkeit der Elektrode abnimmt. Um die mechanische Festigkeit zu ergänzen, kann die Menge an Polytetrafluorethylen erhöht werden. In einem solchen Fall, wird die Menge an Aktivkohle jedoch relativ gering sein. Folglich sinkt die Kapazität eines elektrischen Doppelschichtkondensators pro Einheitsvolumen (nachstehend als die Kapazitätsdichte bezeichnet).

[0006] Die vorliegende Erfindung erfolgte, um die vorstehend erwähnten Probleme zu überwinden und es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Elektrode, die für einen elektrischen Doppelschichtkondensator mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften und hoher Kapazität geeignet ist und einen elektrischen Doppelschichtkondensator unter Anwendung der Elektrode bereitzustellen.

[0007] Die vorliegende Erfindung stellt eine Elektrode für einen elektrischen Doppelschichtkondensator, umfassend ein kohlenstoffhaltiges Material und ein Bindemittel, wobei das Bindemittel ein Polytetrafluorethylen umfasst, das aus einem feinen Polytetrafluorethylenpulver mit einer relativen Dichte von höchstens 2,18, wie in JIS-K6891 definiert, hergestellt ist und einen elektrischen Doppelschichtkondensator unter Anwendung der Elektrode bereit.

[0008] Die erfindungsgemäßen Ausführungsformen stellen eine Elektrode für einen elektrischen Doppelschichtkondensator bereit, worin das feine Polytetrafluorethylenpulver aus einem Aggregat von Teilchen mit einer durchschnittlichen Hauptteilchengröße von 0,26 bis 0,40 µm hergestellt ist und einen elektrischen Doppelschichtkondensator unter Anwendung dieser Elektrode.

[0009] Die Erfinder haben umfangreiche Studien durchgeführt, insbesondere an Polytetrafluorethylen als Bindemittel, um die vorstehend erwähnten Probleme zu überwinden und im Ergebnis haben sie gefunden, dass

es wirksam ist, ein feines Polytetrafluorethylenpulver mit einem hohen Molekulargewicht und gegebenenfalls ein feines Polytetrafluorethylenpulver, das aus einem Aggregat von Teilchen mit einer speziellen Hauptteilchengröße hergestellt wurde, anzuwenden.

[0010] Die Elektrode der vorliegenden Erfindung ist vorzugsweise eine poröse Platte bzw. Folie, worin das Polytetrafluorethylen zu Fasern zur Bildung einer kontinuierlichen, feinen, porösen Struktur geformt ist und ein kohlenstoffhaltiges Material durch die Struktur getragen wird. Das feine Polytetrafluorethylenpulver ist dreidimensional durch äußere Belastung, wie Scherwirkung, Walzen oder Verstrecken zu Fasern geformt, zur Bildung einer kontinuierlichen, feinen, porösen Struktur. Da das kohlenstoffhaltige Material dicht in der kontinuierlichen, feinen, porösen Struktur enthalten sein kann, kann mit einer aus der Struktur hergestellten Elektrode eine hohe Kapazität erhalten werden. Da außerdem feine Fasern vorliegen, können geeignete Flexibilität und hohe mechanische Festigkeit erzielt werden.

[0011] Die vorstehend genannte Elektrode wird vorzugsweise in einer solchen Weise hergestellt, beispielsweise, dass ein Gemisch, umfassend ein kohlenstoffhaltiges Material, ein feines Polytetrafluorethylenpulver und ein flüssiges Gleitmittel, verknnetet und zu einer Platte geformt werden und das Formprodukt Walzbehandlung und/oder Verstreckbehandlung unterzogen wird. In einem solchen Fall kann die Walzbehandlung entweder monoaxial oder multiaxial durchgeführt werden und das flüssige Gleitmittel wird vor oder nach der Walzbehandlung und/oder der Verstreckbehandlung entfernt. Es ist besonders bevorzugt, Extrusionsformen des Gemisches durch beispielsweise Pastenextrusion oder Schneckenextrusion, gefolgt von der Walzbehandlung und/oder der Verstreckbehandlung durchzuführen, wenn das feine Polytetrafluorethylenpulver zu Fasern in sowohl Längs- als auch Breitenrichtung geformt wird, um eine dreidimensionale Netzwerkstruktur aufzubauen und eine dünne Elektrodenplatte kann kontinuierlich hergestellt werden.

[0012] Das feine Polytetrafluorethylenpulver der vorliegenden Erfindung ist ein Pulver, das durch einen Aggregationsschritt aus einer Dispersion erhalten wird, die durch eine Dispersionspolymerisation erhältlich ist, die in einem wässrigen Medium durchgeführt wird, welches eines der üblichen Polymerisationsverfahren von Polytetrafluorethylen darstellt. Die Hauptteilchengröße von dem durch das Polymerisationsverfahren erhaltenem Polytetrafluorethylen, das heißt die dispergierte Teilchengröße in Wasser während der Polymerisation, ist gewöhnlich 0,15 bis 0,40 µm. Insbesondere ist die Teilchengröße eines nach der Polymerisation zu aggregierenden feinen Pulvers 0,20 bis 0,25 µm.

[0013] Vorzugsweise wird ein feines Polytetrafluorethylenpulver, hergestellt aus einem Aggregat von Teilchen mit einer mittleren Hauptteilchengröße von 0,26 bis 0,40 µm, als ein Bindemittel für die Elektrode verwendet. Durch Anwendung eines feinen Polytetrafluorethylenpulvers mit einer Teilchengröße in einem solchen Bereich kann eine Elektrode mit ausgezeichneter mechanischer Festigkeit und hoher Kapazität erhalten werden. Weiterhin kann die vorstehend erwähnte poröse Struktur effizient hergestellt werden.

[0014] Gewöhnlich sind Hauptteilchen eines feinen Polytetrafluorethylenpulvers nicht kugelförmig, sondern in Form von Strohbeuteln mit einem Längenverhältnis, das nicht 1 ist. Folglich wird die Hauptteilchengröße in der vorliegenden Erfindung durch den Durchschnitt der kleineren Achse und der größeren Achse der Hauptteilchen, die durch ein Elektronenmikroskop beobachtet werden, wiedergegeben. Als spezielles Messverfahren wird die Hauptteilchengröße von 100 bis 10 000 Teilchen des feinen Polytetrafluorethylenpulvers statistisch durch Beobachtung durch ein Penetrationselektronenmikroskop gemessen und der Durchschnitt wird als durchschnittliche Hauptteilchengröße genommen.

[0015] Wenn die durchschnittliche Hauptteilchengröße des feinen Polytetrafluorethylenpulvers weniger als 0,26 µm ist, wird das Polytetrafluorethylen nicht hinreichend durch Scherwirkung, Walzen oder Verstrecken zu Fasern geformt, wodurch somit die mechanische Festigkeit der Elektrodenplatte sinkt. Wenn die Hauptteilchengröße 0,40 µm übersteigt, wird die Dispersionsstabilität des feinen Polytetrafluorethylenpulvers in Wasser in der Regel niedrig. Folglich kann ein Pulver mit einer durchschnittlichen Hauptteilchengröße, die 0,40 µm übersteigt, nicht durch das vorstehend genannte Polymerisationsverfahren erhalten werden. Die durchschnittliche Hauptteilchengröße ist besonders bevorzugt 0,28 bis 0,35 µm.

[0016] In der vorliegenden Erfindung wird als ein Bindemittel für die Elektrode ein feines Polytetrafluorethylenpulver mit einer relativen Dichte von, maximal 2,18, wie durch das Verfahren, definiert in JIS-K6891 (die relative Dichte, gemessen durch das Verfahren, wird nachstehend als SSG bezeichnet) gemessen, verwendet. Polytetrafluorethylen ist unlöslich und unschmelzbar und somit ist es schwierig, direkt das Molekulargewicht zu messen. Folglich kann mit einem relativ hohen Molekulargewicht unter Verwendung von langsamer Kristallisierungsgeschwindigkeit die relative Dichte ein Standardhinweis für das Molekulargewicht des Polymers sein.

Je höher das Molekulargewicht, umso kleiner ist der SSG-Wert.

[0017] Durch Einstellen von SSG des feinen Polytetrafluorethylenpulvers auf maximal 2,18 kann eine Elektrode mit ausgezeichneter mechanischer Festigkeit und einer großen Kapazität erhalten werden. Dies wird der Tatsache zugeschrieben, dass ein feines Polytetrafluorethylenpulver mit einem hohen Molekulargewicht leicht durch Scherwirkung, Walzen oder Verstrecken zu Fasern geformt wird und die vorstehend genannte poröse Struktur wirksam hergestellt werden kann. SSG ist besonders bevorzugt maximal 2,16.

[0018] Weiterhin ist SSG vorzugsweise mindestens 2,10. Wenn sie weniger als 2,10 ist, wird in der Regel die Kristallisation des feinen Polytetrafluorethylenpulvers unzureichend. Folglich kann das feine Polytetrafluorethylenpulver zum Herstellen der Elektrode nicht hinreichend zu Fasern geformt werden, wodurch die Festigkeit der Elektrode sinkt. SSG ist bevorzugt mindestens 2,14.

[0019] Wenn das feine Polytetrafluorethylenpulver in der vorliegenden Erfindung der Eigenschaft genügt, dass sie eine SSG von maximal 2,18 aufweist, kann eine Elektrode die für einen elektrischen Doppelschichtkondensator mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften und großer Kapazität vorgesehen ist, erhalten werden. Um jedoch ausgezeichnete mechanische Festigkeit und eine größere Kapazität zu erhalten, ist es bevorzugt, dass das feine Polytetrafluorethylenpulver eine SSG von maximal 2,18 aufweist und aus Aggregat von Teilchen mit einer durchschnittlichen Hauptteilchengröße von 0,26 bis 0,40 µm hergestellt wird.

[0020] Polytetrafluorethylen in der vorliegenden Erfindung kann nicht nur ein Homopolymer von Tetrafluorethylen sein, sondern auch ein so genanntes Spurencopolymer mit einem Comonomer, das zu einem solchen Ausmaß copolymerisiert ist, dass Schmelzformen nicht durchgeführt werden kann. Als das für ein solches Spurencopolymer copolymerisierte Comonomer, kann ein Fluor enthaltendes Ethylenmonomer verwendet werden. Insbesondere kann beispielsweise Hexafluorpropylen, Chlortrifluorethylen, Perfluor(alkylvinylether) oder (Perfluoralkyl)ethylen, erwähnt werden. In einem solchen Fall sind auf dem Comonomer basierende Monomereinheiten in einer Menge von maximal 0,1 Gewichtsprozent in Polytetrafluorethylen enthalten.

[0021] In der erfindungsgemäßen Elektrode ist Polytetrafluorethylen in einer Menge von vorzugsweise 1 bis 50 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt 3 bis 30 Gewichtsprozent, zu dem kohlenstoffhaltigen Material enthalten. Wenn der Anteil von Polytetrafluorethylen groß ist, obwohl sich die mechanische Festigkeit verbessert, sinkt die Menge an dem kohlenstoffhaltigen Material in der Elektrode relativ, wodurch die Kapazität der Elektrode sinkt. Wenn weiterhin der Anteil von Polytetrafluorethylen weniger als 1 Gewichtsprozent ist, wird die mechanische Festigkeit der Elektrode niedrig. In der vorliegenden Erfindung kann unter Verwendung eines feinen Polytetrafluorethylenpulvers mit einer großen Hauptteilchengröße die Festigkeit hoch sein. Folglich können mit einer sehr kleinen Menge des feinen Polytetrafluorethylenpulvers, insbesondere einer Menge von maximal 10 Gewichtsprozent, hinreichende mechanische Eigenschaften erhalten werden und eine große Kapazität kann als ein elektrischer Doppelschichtkondensator erhalten werden.

[0022] Das in der kontinuierlichen, feinen, porösen Struktur enthaltene kohlenstoffhaltige Material, das die erfindungsgemäße Elektrode ausmacht, ist vorzugsweise jenes mit einer spezifischen Oberfläche von 700 bis 3 000 m²/g, insbesondere 1 000 bis 2 500 m²/g, wie eine große Kapazität erhalten werden kann. Insbesondere können beispielsweise Aktivkohle, Ruß oder Polyacen erwähnt werden. Insbesondere ist ein kohlenstoffhaltiges Material mit der Hauptkomponente Aktivkohle mit einer spezifischen Oberfläche von 700 bis 3 000 m²/g und als ein elektroleitfähiges Material Ruß, wie Acetylenruß oder Ketchen Black, zugegeben in einer Menge von 5 bis 20 Gewichtsprozent in die Elektrode, bevorzugt, da eine Elektrodenplatte mit einer großen Kapazität und hohen Elektroleitfähigkeit erhalten werden kann. Als Aktivkohle kann jeder von dem Phenoltyp, Rayontyp, Acryltyp, Pitchtyp oder Kokosnusschalentyp verwendet werden.

[0023] In der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, ein kohlenstoffhaltiges Material in Pulverform anzuwenden, da eine größere Kapazität erhalten werden kann, wie verglichen mit jener in einer Faserform mit der gleichen spezifischen Oberfläche. Das kohlenstoffhaltige Pulver hat eine Teilchengröße von vorzugsweise 0,1 bis 200 µm, besonders bevorzugt 1 bis 50 µm, da hohe Festigkeit erhalten werden kann, wenn es in eine Elektrodenplatte gegossen wird. Erforderlichenfalls können jedoch vermahlene Kohlenstofffasern mit einer Länge von 0,1 bis 200 µm, insbesondere 1 bis 50 µm, beispielsweise verwendet werden.

[0024] Der für einen elektrischen Doppelschichtkondensator der vorliegenden Erfindung anzuwendende organische Elektrolyt ist nicht besonders begrenzt und ein organischer Elektrolyt, der ein in Ionen in einem bekannten organischen Lösungsmittel dissoziierbares Salz enthält, kann verwendet werden. Es ist besonders bevorzugt, einen organischen Elektrolyten anzuwenden, dem in einem organischen Lösungsmittel ein Salz, um-

fassend ein quaternäres Oniumkation, wiedergegeben durch $R^1R^2R^3R^4N^+$ oder $R^1R^2R^3R^4P^+$, worin jeder von R^1 , R^2 , R^3 oder R^4 , die gleich oder unterschiedlich sein können, eine Alkylgruppe und ein Anion, wie BF_4^- , PF_6^- , CIO_4^- oder $CF_3SO_3^-$, darstellt, gelöst ist.

[0025] Das vorstehend genannte organische Lösungsmittel ist vorzugsweise mindestens ein Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kohlensäureestern, wie Propylencarbonat, Butylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat und Ethylmethylcarbonat, Lactonen, wie γ -Butyrolacton, Sulfolan und Acetonitril.

[0026] Als Separator bzw. Scheider für den erfindungsgemäßen elektrischen Doppelschichtkondensator kann beispielsweise ein Cellulosepapier, ein Cellulose/Glasfasermischpapier, eine Glasfasermatte, eine poröse Polypropylenplatte oder eine poröse Polytetrafluorethylenplatte, verwendet werden. Unter diesen sind eine Glasfasermatte mit hoher Wärmebeständigkeit und niedrigem Wassergehalt und ein Cellulosepapier mit hoher Festigkeit, auch, obwohl es dünn ist, bevorzugt.

[0027] Der erfindungsgemäße elektrische Doppelschichtkondensator kann vorzugsweise in einer solchen Weise erhalten werden, dass ein Paar von Streifenelektrodenanordnung als eine positive Elektrodenanordnung und eine negative Elektrodenanordnung mit einem Streifenseparator, der dazwischen angeordnet ist, umwickelt wird, zur Bildung eines Elements, das dann in einen zylindrischen Behälter mit Boden eingepasst wird, mit einem organischen Elektrolyten imprägniert wird und mit einem oberen Deckel, der aus einem wärmehartenden isolierenden Harz hergestellt ist und ausgestattet mit einem positiven Anschluss und einem negativen Anschluss, verschlossen ist. In diesem Fall ist es bevorzugt, dass das Material des Behälters Aluminium ist und ein Kautschukring am Rand des oberen Deckels zur Bördelungsdichtung angeordnet ist.

[0028] Es ist ebenfalls möglich, einen rechtwinkligen elektrischen Doppelschichtkondensator in einer solchen Weise aufzubauen, dass eine Vielzahl von rechteckigen Elektrodenanordnungen, als die gleiche Anzahl von positiven Elektrodenanordnungen und negativen Elektrodenanordnungen, abwechselnd mit einem Separator dazwischen angeordnet, zur Bildung eines Elements laminiert wird, was dann in einem rechtwinkligen mit Boden versehenen Aluminiumbehälter eingepasst wird, nachdem die Bleianschlüsse von den positiven Elektroden und den negativen Elektroden entfernt werden, das Element mit einem organischen Elektrolyten imprägniert wird, durch Laserschweißen unter Verwendung eines oberen Deckels, ausgestattet mit einem positiven Anschluss und einem negativen Anschluss, verschlossen wird. Durch Anwenden eines solchen Aufbaus von zylindrisch oder rechtwinklig kann ein elektrischer Doppelschichtkondensator mit einer hohen Kapazität und einer großen Kapazität pro Einheitsvolumen erhalten werden.

[0029] Nun wird die vorliegende Erfindung genauer mit Bezug auf Beispiele (Beispiele 1 bis 6) und Vergleichsbeispiele (Beispiele 7 und 8) beschrieben. Jedoch sollte es selbstverständlich sein, dass die vorliegende Erfindung in keiner Weise auf solche speziellen Beispiele beschränkt ist.

Beispiel 1

[0030] 634 g desionisiertes Wasser, 0,260 g Perfluorammoniumoctoat ($n-C_7F_{15}COONH_4$) und 7,9 g Paraffinwachs wurden in einem Autoklaven von 1000 ml, ausgestattet mit einem Rührer, gegeben und das System wurde gegen Tetrafluorethylen ausgetauscht. Die Temperatur in dem Autoklaven wurde auf 65°C eingestellt und der Druck wurde auf 16 kg/cm²G durch Tetrafluorethylen erhöht und 10 ml 0,5%ige wässrige Succinatperoxid-($HOCOCH_2CH_2CO-O-O-COCH_2CH_2COOH$)-Lösung wurden hineingespritzt, um die Polymerisation zu starten.

[0031] Die Polymerisation wurde durch Einführen von Tetrafluorethylen zur Ergänzung des Abfalls des Innendrucks mit dem Fortschritt der Polymerisation fortgesetzt. Bei jedem Mal Zugeben von 70 g Tetrafluorethylen und Zugeben von 140 g Tetrafluorethylen wurde eine Lösung mit 0,20 g Perfluorammoniumoctoat, gelöst in 15 ml Wasser, in den Autoklaven eingespritzt und die Polymerisation wurde fortgesetzt. Wenn 250 g Tetrafluorethylen dazugegeben wurden, wurde Tetrafluorethylen gespült, der Autoklav wurde zum Beenden der Polymerisation gekühlt. Eine wässrige Dispersion von erhaltenem Polytetrafluorethylen hatte einen Feststoffgehalt von 26,0 Gewichtsprozent.

[0032] Die vorstehend genannte Dispersion wurde Farbbeobachtung durch ein Penetrationsmikroskop unterzogen und fotografiert und 100 Teilchen wurden statistisch aus der Fotografie herausgenommen. Der Durchschnitt der geringeren Achse und der Hauptachse von jedem Teilchen wurden als ihre Teilchengröße genommen und die durchschnittliche Hauptteilchengröße wurde durch eine Bildverarbeitung mit einem Computer er-

halten, welche 0,31 µm war.

[0033] Die Dispersion wurde auf etwa 10 Gewichtsprozent verdünnt und durch mechanisches Röhren agglomeriert. Wasser wurde durch Filtration entfernt, gefolgt von Trocknen bei einer Temperatur von 180°C für 7 Stunden und ein feines Polytetrafluorethylenpulver wurde erhalten. Das feine Polytetrafluorethylenpulver hatte SSG von 2,154.

[0034] 80 Gewichtsteile eines hochreinen aktivierten Kohlenstoffpulvers mit einer spezifischen Oberfläche von 1800 m²/g und einer durchschnittlichen Teilchengröße von 10 µm wurden mit 10 Gewichtsteilen Ketchen Black und 10 Gewichtsteilen des vorstehend genannten feinen Polytetrafluorethylenpulvers vermischt und dann verketnet, während Ethanol tropfenweise dazugegeben wurde, das dann durch Walzen gewalzt wurde, bei einer Temperatur von 200°C für 30 Minuten getrocknet wurde, um Ethanol zu entfernen und eine Elektrodenplatte mit einer Dicke von 120 µm wurde hergestellt. Die Zugfestigkeit der Elektrodenplatte wurde gemessen und hatte 0,32 kg/cm².

[0035] Die vorstehend genannte Elektrodenplatte wurde auf eine Aluminiumfolie mit einer Dicke von 50 µm mit Hilfe eines elektroleitfähigen Klebstoffs geklebt, gefolgt von Wärmehärtungen des Klebstoffs, unter Gewinnung einer Elektrodenanordnung. 44 Platten der Elektrodenanordnungen mit einer wirksamen Elektrodenfläche von 6,5 cm × 12 cm wurden hergestellt, 22 Platten der Elektrodenanordnungen als positive Elektrodenanordnungen und 22 Platten der Elektrodenanordnungen als negative Elektrodenanordnungen wurden alternierend mit einem Glasfaser mattenseparator, mit einer Dicke von 160 µm dazwischen angeordnet, zur Bildung eines Elements laminiert.

[0036] Das Element wurde in einen Aluminiumbehälter mit rechtwinkligem Boden mit einer Höhe von 13 cm, einer Breite von 7 cm und einer Dicke von 2,2 cm eingepasst, mit einem Laserschweißgerät unter Verwendung eines oberen Aluminiumdeckels, ausgestattet mit einem positiven Anschluss und einem negativen Anschluss, verschlossen und Vakuumtrocknen bei einer Temperatur von 200°C für 5 Stunden in einem Zustand unterzogen, bei dem der Einlass offen gelassen wurde, um Verunreinigungen zu entfernen. Dann wurde eine Propylencarbonatlösung mit 1,5 Mol/l (C₂H₅)₃(CH₃)NPF₆ als ein Elektrolyt mit dem Element unter Vakuum imprägniert und das Sicherheitsventil wurde zu dem Einlass eingerichtet, um einen rechtwinkligen elektrischen Doppelschichtkondensator mit einer Breite von 7 cm und einer Höhe von 15 cm und einer Dicke von 2,2 cm herzustellen.

[0037] Die Anfangsentladungskapazität und der Innenwiderstand des erhaltenen elektrischen Doppelschichtkondensators wurden gemessen und der Leckstrom nach Ladung mit der Spannung von 2,5 V für 100 Stunden wurde gemessen. Weiterhin wurde der Kondensator mit einer Spannung von 2,5 V für 100 Stunden beladen und dann in einem offenen Kreis bei einer Temperatur von 25°C belassen und 30 Tage belassen, wobei die Haltespannung des Kondensators gemessen wurde.

[0038] Dann wurden Ladungen und Entladungen bei einem konstanten Strom von 50 Ampere mit einer Spannung von 0 bis 2,5 Volt für 300 000 Zyklen bei einer konstanten Temperatur von 45°C wiederholt. Die Entladungskapazität und der Innenwiderstand nach den 300 000 Zyklen wurden gemessen und mit den Anfangseigenschaften verglichen, um das Kapazitätsbeibehaltungsverhältnis zu berechnen und die Zunahme des Innenwiderstands und die Langzeitvorgangswiederholbarkeit des elektrischen Doppelschichtkondensators wurden in einer beschleunigten Weise bestimmt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 2

[0039] Die gleichen Vorgänge wie in Beispiel 1 wurden durchgeführt, mit der Ausnahme, dass die Polymerisation fortgesetzt wurde, bis 280 g Tetrafluorethylen zu dem Autoklaven gegeben wurden und eine wässrige Dispersion von Polytetrafluorethylen mit einem Feststoffgehalt von 26,0 Gewichtsprozent erhalten wurde. Die Teilchengröße von Polytetrafluorethylen wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 gemessen und die durchschnittliche Hauptteilchengröße war 0,40 µm.

[0040] Eine Elektrodenplatte wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass ein feines Polytetrafluorethylenpulver (mit SSG von 2,152) aus der vorstehend genannten Dispersion in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 erhalten wurde und als Bindemittel verwendet wurde. Die Zugfestigkeit der Elektrodenplatte war 0,35 kg/cm². Ein elektrischer Doppelschichtkondensator wurde unter Verwendung der Elektrodenplatte hergestellt und in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 bewertet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 3

[0041] Eine Elektrodenplatte wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 83 Gewichtsteile von hoch gereinigtem aktiviertem Kohlenstoffpulver, 10 Gewichtsteile Ketchen Black und 7 Gewichtsteile eines feinen Polytetrafluorethylenpulvers verwendet wurden. Die Zugfestigkeit der Elektrodenplatte war $0,35 \text{ kg/cm}^2$. Ein elektrischer Doppelschichtkondensator wurde unter Verwendung der Elektrodenplatte hergestellt und in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 bewertet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 4

[0042] Die gleichen Vorgänge wie in Beispiel 1 wurden durchgeführt, mit der Ausnahme, dass die Menge an Perfluorammoniumoctoat, die in den Autoklaven gegeben wurde, zuerst auf 0,354 g verändert wurde und wenn 70 g Tetrafluorethylen zu dem System gegeben wurden, wurde eine Lösung mit 0,791 g Perfluorammonium-octoat, gelöst in 15 ml Wasser, dazugespritzt, unter Gewinnung einer wässrigen Dispersion von Polytetrafluorethylen. Die erhaltene wässrige Dispersion hatte einen Feststoffgehalt von 26,0 Gewichtsprozent. Die Teilchengröße wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 gemessen und die durchschnittliche Hauptteilchengröße war $0,25 \mu\text{m}$.

[0043] Eine Elektrodenplatte wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass ein feines Polytetrafluorethylenpulver (mit SSG von 2,152) aus der vorstehend genannten Dispersion in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 erhalten wurde und als Bindemittel verwendet wurde. Die Zugfestigkeit der Elektrodenplatte war $0,26 \text{ kg/cm}^2$. Ein elektrischer Doppelschichtkondensator wurde unter Verwendung der Elektrodenplatte hergestellt und in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 bewertet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 5

[0044] Die gleichen Vorgänge wie in Beispiel 1 wurden durchgeführt, mit der Ausnahme, dass das feine Polytetrafluorethylenpulver als Bindemittel Fluon CD141 (mit einer durchschnittlichen Hauptteilchengröße von $0,24 \mu\text{m}$) hergestellt von Asahi Glass Company Ltd. verwendet wurde, um eine Elektrodenplatte herzustellen. SSG von Polytetrafluorethylen war 2,160 und die Zugfestigkeit der Elektrodenplatte war $0,31 \text{ kg/cm}^2$. Ein elektrischer Doppelschichtkondensator wurde unter Verwendung der Elektrodenplatte hergestellt und in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 bewertet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 6

[0045] Die gleichen Vorgänge wie in Beispiel 1 wurden durchgeführt, mit der Ausnahme, dass wenn 70 g Tetrafluorethylen zu dem Autoklaven gegeben wurden, 0,5 g Methanol mit einer wässrigen Perfluorammonium-octoatlösung dazugegeben wurden, um eine wässrige Dispersion von Polytetrafluorethylen zu erhalten. Die Teilchengröße von Polytetrafluorethylen wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 gemessen und die durchschnittliche Hauptteilchengröße war $0,29 \mu\text{m}$.

[0046] Eine Elektrodenplatte wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass ein feines Polytetrafluorethylenpulver (mit SSG von 2,229) in der vorstehend genannten Dispersion in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 erhalten wurde und als Bindemittel angewendet wurde, um eine Elektrodenplatte herzustellen. Die Zugfestigkeit der Elektrodenplatte war $0,22 \text{ kg/cm}^2$. Ein elektrischer Doppelschichtkondensator wurde durch Anwenden der Elektrodenplatte hergestellt und in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 bewertet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 7

[0047] Die gleichen Vorgänge wie in Beispiel 1 wurden durchgeführt, mit der Ausnahme, dass das feine Polytetrafluorethylenpulver als ein Bindemittel Fluon CD1 (mit einer durchschnittlichen Hauptteilchengröße von $0,24 \mu\text{m}$), hergestellt von Asahi Glass Company Ltd., verwendet wurde, um eine Elektrodenplatte herzustellen. SSG von Polytetrafluorethylen war 2,221 und die Zugfestigkeit der Elektrodenplatte war $0,18 \text{ kg/cm}^2$. Ein elektrischer Doppelschichtkondensator wurde unter Verwendung der Elektrodenplatte hergestellt und in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 bewertet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 8

[0048] Eine Elektrode wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 7 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 20 Gewichtsteile des feinen Polytetrafluorethylenpulvers verwendet wurden. Die Zugfestigkeit der Elektrodenplatte wurde gemessen und war $0,25 \text{ kg/cm}^2$. Ein elektrischer Doppelschichtkondensator wurde unter Verwendung der Elektrodenplatte hergestellt und in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 bewertet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

[0049] In Tabelle 1 ist jede Einheit von Entladungskapazität, Widerstand, Leckstrom und Haltespannung F, Ω , mA beziehungsweise V. Die Menge an PTFE weist den Anteil (Gewichtsprozent) von Polytetrafluorethylen, der in der Elektrodenplatte enthalten ist, aus und der Begriff „nach Laden und Entladen“ zeigt nach den 300 000 Ladungs- und Entladungszyklen an.

				Anfang				30 Tage danach	Nach Ladung und Entladung	
	Teilchengröße	SSG	Menge an PTFE	Elektrodenfestigkeit	Entladungskapazität	Widerstand	Leckstrom	Haltespannung	Kapazitätsbeibehaltungsverhältnis	Erhöhung der Rate des Widerstands
Bsp. 1	0,31	2,154	10%	0,32	1300	2,2	0,2	2,28	90%	15%
Bsp. 2	0,35	2,152	10%	0,40	1320	2,1	0,2	2,30	91%	13%
Bsp. 3	0,35	2,152	7%	0,35	1360	2,0	0,2	2,30	90%	12%
Bsp. 4	0,25	2,152	10%	0,26	1280	2,5	0,3	2,15	80%	22%
Bsp. 5	0,24	2,160	10%	0,31	1260	2,9	0,4	2,04	75%	23%
Bsp. 6	0,29	2,229	10%	0,22	1270	3,0	0,4	1,95	72%	25%
Bsp. 7	0,24	2,221	10%	0,18	1270	3,3	0,6	1,80	65%	30%
Bsp. 8	0,24	2,221	20%	0,25	1200	4,1	0,4	1,93	70%	28%

[0050] Der erfindungsgemäße elektrische Doppelschichtkondensator hat eine stabile Betriebsleistung und einen geringen Anstieg des Innenwiderstands der Elektrode selbst, selbst nachdem Ladungs- und Entladungszyklen bei einer großen Stromdichte wiederholt werden oder auch nachdem die Spannung für einen langen Zeitraum daran angelegt wird.

[0051] Weiterhin kann eine Elektrodenplatte mit einer hohen Festigkeit auch mit einer kleinen Menge Bindemittel erhalten werden. Folglich kann die Kapazität pro Einheitsvolumen groß gemacht werden und der Widerstand der Elektrodenplatte kann klein gemacht werden.

Patentansprüche

1. Elektrode für einen elektrischen Doppelschichtkondensator, umfassend ein kohlenstoffhaltiges Material und ein Bindemittel, wobei das Bindemittel ein Polytetrafluorethylen umfaßt, das aus einem feinen Polytetra-

fluorethylenpulver mit einer relativen Dichte von höchstens 2,18, wie in JIS-K6891 definiert, hergestellt ist.

2. Elektrode für einen elektrischen Doppelschichtkondensator nach Anspruch 1, wobei das feine Polytetrafluorethylenpulver aus einem Aggregat von Teilchen mit einer durchschnittlichen Hauptteilchengröße von 0,26 bis 0,40 µm hergestellt ist.

3. Elektrode für einen elektrischen Doppelschichtkondensator nach Anspruch 1 oder 2, wobei das kohlenstoffhaltige Material Aktivkohle und Ruß umfaßt, das eine spezifische Oberfläche von 700 bis 3000 m²/g aufweist, und wobei der Ruß in der Elektrode in einer Menge von 5 bis 20 Gew.-% enthalten ist.

4. Elektrode für einen elektrischen Doppelschichtkondensator nach Anspruch 1, 2 oder 3, wobei das Polytetrafluorethylen in einer Menge von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das kohlenstoffhaltige Material, enthalten ist.

5. Elektrode für einen elektrischen Doppelschichtkondensator nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, wobei das kohlenstoffhaltige Material ein Pulver mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 200 µm ist.

6. Elektrode für einen elektrischen Doppelschichtkondensator nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, die ein poröses Blatt ist, wobei das Polytetrafluorethylen in Form von Fasern gebildet ist, um eine kontinuierliche feinporige Struktur zu bilden, und wobei das kohlenstoffhaltige Material durch die Struktur getragen ist.

7. Elektrischer Doppelschichtkondensator, umfassend eine positive Elektrode und eine negative Elektrode, wobei jede davon ein kohlenstoffhaltiges Material und ein Bindemittel umfaßt, und einen organischen Elektrolyten, wobei das Bindemittel ein Polytetrafluorethylen umfaßt, das aus einem feinen Polytetrafluorethylenpulver mit einer relativen Dichte von höchstens 2,18, wie in JIS-K6891 definiert, hergestellt ist.

8. Elektrischer Doppelschichtkondensator nach Anspruch 7, wobei das feine Polytetrafluorethylenpulver aus einem Aggregat von Teilchen mit einer durchschnittlichen Hauptteilchengröße von 0,26 bis 0,40 µm hergestellt ist.

9. Elektrischer Doppelschichtkondensator nach Anspruch 7 oder 8, wobei der organische Elektrolyt ein in einem organischen Lösungsmittel gelöstes Salz aufweist, das ein quartäres Oniumkation, dargestellt durch R¹R²R³R⁴N⁺ oder R¹R²R³R⁴P⁺, wobei jede Gruppe R¹, R², R³ und R⁴, die gleich oder unterschiedlich sein können, eine Alkylgruppe ist, und ein Anion, wie BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻ oder CF₃SO₃⁻, umfaßt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen