

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-278896
(P2006-278896A)

(43) 公開日 平成18年10月12日(2006.10.12)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)		
HO 1 G	9/02	(2006.01)	HO 1 G	9/00	3 O 1 C	5 H O 2 1
HO 1 M	2/16	(2006.01)	HO 1 M	2/16	R	
HO 1 G	9/058	(2006.01)	HO 1 G	9/00	3 O 1 A	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2005-98524 (P2005-98524)	(71) 出願人	000003067 T D K 株式会社 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号
(22) 出願日	平成17年3月30日 (2005.3.30)	(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100092657 弁理士 寺崎 史朗
		(74) 代理人	100129296 弁理士 青木 博昭
		(74) 代理人	100124062 弁理士 三上 敬史
		(72) 発明者	高橋 哲哉 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T D K 株式会社内

最終頁に続く

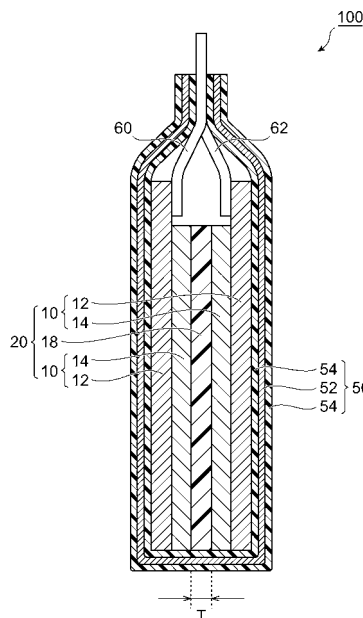
(54) 【発明の名称】 電気化学デバイス

(57) 【要約】

【課題】 非水電解液を用いた電気化学デバイスの特性を十分に向上させることを目的とする。

【解決手段】 セパレータ18及びセパレータ18を挟んで設けられた一対の電極10, 10を有する積層体20と、積層体20に含浸された電解液と、を備える電気化学デバイス100であって、電極10は活物質粒子を含み、セパレータ18は平均繊維径Dfが0.1~1.0 μmである不織布製であり、セパレータ18の厚みをTとした時にT ≤ 5 μm及びT / Df ≤ 20を満たし、活物質粒子の平均粒子径をDpとした時にDp < Tを満たす。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セパレータ及び前記セパレータを挟んで設けられた一对の電極を有する積層体と、前記積層体に含まれた電解液と、を備える電気化学デバイスであって、

前記電極は活物質粒子を含み、

前記セパレータは平均繊維径 D_f が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である不織布製であり、

前記セパレータの厚みを T とした時に $T \leq 5 \mu\text{m}$ 及び $T / D_f \leq 20$ を満たし、

前記活物質粒子の平均粒子径を D_p とした時に $D_p < T$ を満たす電気化学デバイス。

【請求項 2】

前記セパレータの厚み T が $20 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 に記載の電気化学デバイス。

10

【請求項 3】

前記セパレータの融点が 160 以上である請求項 1 又は 2 に記載の電気化学デバイス

。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

電気二重層キャパシタは、セパレータ及びセパレータを挟んで設けられた一对の電極を有する積層体と、積層体を収容する外装袋と、積層体に含まれた電解液とを備えている

。

20

【0003】

セパレータは、電極同士の接触を防止しつつイオンの流通を確保するための絶縁性かつ多孔性の材料である。

【特許文献 1】特開平 10 - 256088 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

このような電気二重層キャパシタ等の電気化学デバイスにおいてはさらなる薄型化が求められている。電気化学デバイスの容量等を低下させずに薄型化するには、セパレータをより薄くすることが好ましいと考えられる。セパレータとしては不織布が多く用いられる

。

30

【0005】

ところが、本発明者らが検討したところ、従来の不織布製のセパレータを、例えば、 $20 \mu\text{m}$ 以下まで薄くすると、セパレータの面内方向における均一性が悪く、粗な部分が生じやすくなって電極間での漏れ電流が大きくなり、また、セパレータのピンホールに対して電極から脱離した活物質粒子が入り込んで電極間をショートする場合があることが判明した。

40

【0006】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、従来に比して薄く、漏れ電流が少なく、さらに、電極間のショートが起りにくい電気化学デバイスを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明に係る電気化学デバイスは、セパレータ及びセパレータを挟んで設けられた一对の電極を有する積層体と、前記積層体に含まれた電解液と、を備える電気化学デバイスである。そして、電極は活物質粒子を含み、セパレータは平均繊維径 D_f が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ である不織布製であり、セパレータの厚みを T とした時に $T \leq 5 \mu\text{m}$ 及び T / D_f

50

20を満たし、活物質粒子の平均粒子径を D_p とした時に $D_p < T$ を満たす。

【0008】

本発明によれば、 $T / D_f > 20$ を満たすので、セパレータの厚み方向に20本程度の繊維が存在することとなる。したがって、セパレータの面内方向の均一性が高くなり、漏れ電流が少なくなる。

【0009】

また、平均繊維径 D_f が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の不織布であるので、上述の $T / D_f > 20$ を満たする場合でも、従来に比して厚みの薄いセパレータを提供できる。

【0010】

また、厚み $T > 5 \mu\text{m}$ を満たすのでセパレータが十分な強度を有する。

10

【0011】

さらに、 $D_p < T$ を満たすので、不織布製のセパレータに不可避免的に形成されるピンホールに対して電極から脱落した活物質粒子が入り込んでも電極間がショートしにくい。

【0012】

ここで、セパレータの厚み T が $20 \mu\text{m}$ 以下であると十分に従来に比べて薄型の電気化学デバイスを提供できる。

【0013】

また、セパレータの融点が 160°C 以上であると、積層体の真空乾燥を 150°C 程度の高温で短時間に行うことができて好ましい。

【発明の効果】

20

【0014】

本発明によれば、従来に比して薄く、漏れ電流が少なく、さらに、電極間のショートが起りにくい電気化学デバイスが提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本実施形態に係る電気化学デバイスの例として、電気二重層キャパシタについて説明する。

【0016】

図1は、本実施形態に係る電気二重層キャパシタ100を示す断面図である。

【0017】

30

電気二重層キャパシタ(電気化学デバイス)100は、主として、積層体20、積層体を収容する外装袋50、及び積層体20に接続された一对のリード60、62を備えている。

【0018】

積層体20は、一对の電極10がセパレータ18を挟んで対向配置されたものである。電極10は、それぞれ、集電体12上に活物質含有層14が設けられた物である。各活物質含有層14、14がセパレータ18の両側に接触している。集電体12、12の端部には、それぞれリード60、62が接続されており、リード60、62の端部は外装袋50の外部にまで延びている。

【0019】

40

集電体12は、例えば、アルミ箔等の金属箔により形成されている。

【0020】

活物質含有層14は、活物質粒子を含む層であり、集電体12の表面に接着されている。活物質含有層14は、例えば、活物質粒子とバインダとの混合物により形成される。活物質粒子としては、例えば、アセチレンブラック、グラファイト、黒鉛、活性炭などを選択して、あるいは、これらを任意の比率で混合して用いることができる。バインダとしては、例えば、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)等のフッ素樹脂等を利用できる。ここで活物質粒子の平均粒径を D_p とする。平均粒径 D_p は、粉末の状態であれば、例えば、レーザー光を用いたレーザー回折散乱法により測定できる。また、活物質含有層を形成した状態であれば、例えば、表面あるいは断面の電子顕微鏡写真において任意の距離

50

の中に存在する活物質粒子の粒界の数を求め、その値から算出できる。好適な平均粒子径 D_p は例えば、 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度である。

【0021】

セパレータ18は、不織布から形成されている。この不織布は、平均繊維径 D_f の繊維から形成されており、その厚みは T である。平均繊維径 D_f は、例えば、電子顕微鏡により測定できる。繊維の材料は特に限定されないが、樹脂が好ましく、特に、融点160以上の樹脂、例えば、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリエチレンテレフタレート(PET)やポリエチレンナフタレート(PEN)等のポリエステル、ポリアミド(PA)、ポリアミドイミド(PAI)等が挙げられる。

【0022】

そして、本実施形態においては、特に平均繊維径 D_f は $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であり、厚み T は $T \geq 5 \mu\text{m}$ 及び $T/D_f \geq 20$ を満たす。また、活物質粒子の D_p 及びセパレータ18の厚み T に関して、 $D_p < T$ をも満たす。

【0023】

積層体20には電解液が含浸されている。電解液は、主として、セパレータ18、及び、電極10内の活物質含有層14に含浸されている。

【0024】

電解液は、特に限定されず、公知の電気二重層キャパシタ等の電気化学デバイスに用いられている電解液(例えば、電解質水溶液及び有機溶媒を使用した非水電解質溶液等)を使用することができる。特に非水電解液が好ましく、代表的な例としては、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレイトのような4級アンモニウム塩を、プロピレンカーボネート、ジエチレンカーボネート、アセトニトリルなどの有機溶媒に溶解したものを使用できる。

【0025】

外装袋50は、その内部に積層体20及び電解液を密封する。外装袋50は、電解液の外部への漏出や電気二重層キャパシタ100内部への水分等の侵入等を抑止できる物であれば特に限定されない。例えば、外装袋50として、図1に示すように、金属箔52を合成樹脂膜54で両側からコーティングした金属ラミネートフィルムを利用できる。金属箔としては例えばアルミ箔を、合成樹脂膜としてはポリプロピレン等の膜を利用できる。

【0026】

リード60, 62は、アルミ等の導電材料から形成されている。

【0027】

このような電気二重層キャパシタ100は、 $T/D_f \geq 20$ を満たすので、セパレータ18において、セパレータ18の厚み方向に20本程度の繊維が存在することとなる。したがって、セパレータ18の面内方向の均一性が高くなり、電極10間での漏れ電流が少なくなる。

【0028】

また、不織布の平均繊維径 D_f が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であるので、上述の $T/D_f > 20$ を満足する場合でも、従来に比して厚みの薄いセパレータ18が実現する。特に、セパレータの厚み T を $20 \mu\text{m}$ 以下にすることが容易であり、従来に比べて十分に薄型の電気化学デバイスを提供できる。したがって、エネルギー密度を高くできる。また、このような繊維径 D_f のセパレータは保液性が高く、内部抵抗を低くできるので好ましい。

【0029】

また、セパレータ18の厚み T が $T \geq 5 \mu\text{m}$ を満たすのでセパレータ18が十分な強度を有し、製造、使用等においてセパレータが破損しにくい。

【0030】

さらに、不織布製のセパレータ18においては、厚み方向に貫通する形態のピンホールが存在が避けられず、活物質含有層14から脱離した活物質粒子がこのピンホール内に入り込む可能性がある。ところが、本実施形態では、活物質粒子の平均粒子径 D_p について、 $D_p < T$ を満たすので、セパレータ18のピンホール内に電極から脱落した活物質粒子

10

20

30

40

50

が入り込んでも電極 10, 10 間、すなわち、活物質含有層 14、14 間におけるショートが起りにくい。

【0031】

このような電気二重層キャパシタ 100 は以下のように製造すればよい。まず、リード 60, 62 の接続された積層体 20、外装袋 50、及び電解液をそれぞれ用意する。積層体 20 は、上述の条件を満たす材料を用いて公知の方法により製造すればよい。このとき、積層体 20、外装袋 50 は、それぞれ、十分な乾燥処理を施しておく。例えば、空気中での加熱の後、さらに、真空中で加熱等することにより、これらの水分を十分に低減させることが好ましい。ここで、セパレータ 18 の不織布の融点が 160 以上であると、積層体 20 の真空乾燥を 150 程度の高温で短時間に行うことができ好ましい。非水電解液を用いた電気化学デバイスでは、水分の低減により信頼性を向上できる。

【0032】

続いて、外装袋 50 内に積層体 20 を収容し、この積層体 20 に電解液を滴下し、その後、外装袋 50 を密封すれば上述の電気二重層キャパシタが完成する。

【0033】

なお、電気二重層キャパシタ 100 は、上述の形態に限定されず、例えば、積層体 20 が多数積層されたもの等でもよい。

【0034】

また、上記実施形態は、電気二重層キャパシタであるが、一次電池や二次電池等、電極間にセパレータが挟まれた積層体を有し、積層体に電解液が含浸された電気化学デバイスであれば、同様の作用効果を奏する。

【実施例】

【0035】

<実施例 1>

以下のようにして実施例 1 の電気二重層キャパシタを作成した。

【0036】

<電極の作製>

活物質として活性炭を、導電助剤としてカーボンブラックを、バインダとして P V D F を用い、活物質：導電助剤：バインダ = 87 : 3 : 10 となるようにこれらを混合し、得られた混合物に N - メチルピロリドンを加えて混練することにより、塗料を調製した。活性炭の平均粒子径 D_p は $4 \mu m$ とした。

【0037】

この塗料をドクターブレード法でエッチングアルミ箔の片面上に塗布した後、空気中においてこのアルミ箔を 100 で 30 分間乾燥させた。これを、ロールプレスを用いて圧延加工を行い、次いで、塗膜形成領域を中心としてアルミ箔を、タブ部を有する $7.8 \times 7.8 mm$ に打ち抜き、電気二重層キャパシタ用の電極を得た。

【0038】

<セパレータの作成>

厚み T が $13 \mu m$ 、繊維径 D_f が $0.4 \mu m$ のポリアクリロニトリル製の不織布を $8.2 \times 8.2 mm$ に打ち抜いてセパレータを得た。

【0039】

<セルの作成>

打ち抜いた電極 2 枚でセパレータを両側から挟み、積層体を得た。この積層体のタブ部に超音波溶接でアルミ製のリードを溶着した。リードを付けた積層体を、アルミラミネートフィルムで 2 つ折りにするようにして挟み、リード部を含む 2 辺を熱圧着した。その後、積層体が入ったアルミラミネート外装袋を 160 の真空乾燥機で 12 時間乾燥を行った後、 $1.0 mol/L$ の $TEA - BF_4$ を含むポリカーボネート溶液を加え、減圧下で開口部を密封して実施例 1 の電気二重層キャパシタを得た。

【0040】

<実施例 2>

10

20

30

40

50

実施例 2 では、厚み T が $20 \mu\text{m}$ 、繊維径 D が $1 \mu\text{m}$ のポリアクリロニトリル製の不織布をセパレータとして用いた以外は実施例 1 と同様にして電気二重層キャパシタを得た。

【0041】

< 実施例 3 >

実施例 3 では、厚み T が $5 \mu\text{m}$ 、繊維径 D が $0.1 \mu\text{m}$ のポリアクリロニトリル製の不織布をセパレータとして用いた以外は実施例 1 と同様にして電気二重層キャパシタを得た。

【0042】

< 実施例 4 >

実施例 4 では、厚み T が $20 \mu\text{m}$ 、繊維径 D が $1.0 \mu\text{m}$ のポリプロピレン製の不織布をセパレータとして用いた以外は実施例 1 と同様にして電気二重層キャパシタを得た。

【0043】

< 比較例 1 >

比較例 1 では、厚み T が $2 \mu\text{m}$ 、繊維径 D が $0.1 \mu\text{m}$ のポリアクリロニトリル製の不織布をセパレータとして用いた以外は実施例 1 と同様にして電気二重層キャパシタを得た。

【0044】

< 比較例 2 >

比較例 2 では、厚み T が $10 \mu\text{m}$ 、繊維径 D が $1.0 \mu\text{m}$ のポリアクリロニトリル製の不織布をセパレータとして用いた以外は実施例 1 と同様にして電気二重層キャパシタを得た。

【0045】

< 比較例 3 >

比較例 3 では、活物質粒子の平均粒径を $25 \mu\text{m}$ とする以外は実施例 1 と同様にして電気二重層キャパシタを得た。

【0046】

各実施例及び各比較例について電気二重層キャパシタについて、 85°C 雰囲気中で、 2.7V の電圧で 12 時間充電した後、 25°C 雰囲気中で放電を行った。続いて、ドライ環境下で外装体の一部に穴をあけ、再度減圧下で熱シールを行うことで内部にたまったガスを抜いた。その後、 25°C 雰囲気中で 2.1V の電圧を一時間印加し、一時間後に電気二重層キャパシタに流れる電流を漏れ電流として測定した。その後、 25°C で放電を行い、等価直列抵抗 (ESR) を測定した。各値は、それぞれ 5 個の電気二重層キャパシタについての平均値である。各実施例及び比較例についてのセパレータの特性及び電気二重層キャパシタの測定結果についてそれぞれ図 2 に示す。

【0047】

実施例 1 ~ 4 では漏れ電流は $0.1 \sim 0.4 \mu\text{A}$ と非常に低かった。一方、比較例 1 ではセパレータの厚みが不足するためか、セパレータが破れ、電気二重層キャパシタとして機能しなかった。一方、比較例 2 では、漏れ電流が $3.3 \mu\text{A}$ と高かった。さらに、比較例 3 では漏れ電流が非常に大きくなったセルがあり、セパレータのピンホールに脱落した活物質が入り込んで微短絡を起こしたと考えられる。

【0048】

一方、実施例 1 ~ 3 では、等価直流抵抗が $5.1 \sim 5.9 \Omega$ と十分に低かったが、実施例 4 では、等価直列抵抗が 19.7F とやや高かった。これは、セパレータがポリプロピレン製の不織布であったため、 160°C での真空乾燥時に熔融し、不織布の目を一部ふさいだためと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図 1】図 1 は、実施形態に係る電気二重層キャパシタを示す断面図である。

【図 2】図 2 は、実施例 1 ~ 4, 比較例 1 ~ 3 について、セパレータ、活物質粒子の特性、及び、得られた電気二重層キャパシタの特性を示す表である。

10

20

30

40

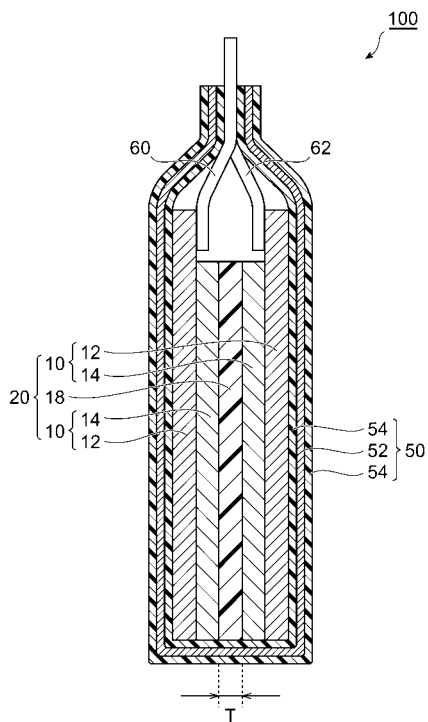
50

【符号の説明】

【0050】

10 ... 電極、18 ... セパレータ、20 ... 積層体、50 ... 外装袋、80 ... 電解液、100 ... 電気二重層キャパシタ（電気化学デバイス）。

【図1】



【図2】

実施例	セパレータ			活性炭粒子の		結果		
	材質	厚みT (μm)	繊維径Df (μm)	T/D (-)	粗径Dp (μm)	漏れ電流 (μA)	等価直列抵抗 (Ω)	備考
実施例1	ポリアクリロニトリル	13	0.4	32.5	4	0.2	5.4	-
実施例2	ポリアクリロニトリル	20	1.0	20	4	0.1	5.9	-
実施例3	ポリアクリロニトリル	5	0.1	50	4	0.4	5.1	-
実施例4	ポリプロピレン	20	1.0	20	4	0.1	19.7	-
比較例1	ポリアクリロニトリル	2	0.1	20	4	-	-	セパレータ破れ
比較例2	ポリアクリロニトリル	10	1.0	10	4	3.3	5.3	-
比較例3	ポリアクリロニトリル	13	0.4	32.5	25	-	-	電解液ショート

フロントページの続き

(72)発明者 大橋 良彦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

Fターム(参考) 5H021 CC02 EE06 EE07 EE08 HH03 HH06