

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4216795号
(P4216795)

(45) 発行日 平成21年1月28日 (2009. 1. 28)

(24) 登録日 平成20年11月14日 (2008. 11. 14)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 G 9/02 (2006. 01)
 HO 1 G 9/058 (2006. 01)
 HO 1 G 9/038 (2006. 01)
 HO 1 G 9/00 (2006. 01)

HO 1 G 9/00 3 O 1 C
 HO 1 G 9/00 3 O 1 A
 HO 1 G 9/00 3 O 1 D
 HO 1 G 9/24 Z

請求項の数 11 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2004-361336 (P2004-361336)
 (22) 出願日 平成16年12月14日 (2004. 12. 14)
 (65) 公開番号 特開2006-73980 (P2006-73980A)
 (43) 公開日 平成18年3月16日 (2006. 3. 16)
 審査請求日 平成16年12月14日 (2004. 12. 14)
 (31) 優先権主張番号 2004-069720
 (32) 優先日 平成16年9月1日 (2004. 9. 1)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(73) 特許権者 591003770
 三星電機株式会社
 大韓民国京畿道水原市靈通區梅灘3洞31
 4番地
 (74) 代理人 100083806
 弁理士 三好 秀和
 (74) 代理人 100095500
 弁理士 伊藤 正和
 (72) 発明者 朴 忠 南
 大韓民国京畿道水原市靈通區靈通洞104
 1-4 204号
 (72) 発明者 李 泳 官
 大韓民国京畿道水原市長安区泉川洞300
 成均館大学校

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーキャパシターの製造方法及びこれにより製造されたポリマーキャパシター

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固形のイオン交換樹脂の片面に金属電極を形成し、該イオン交換樹脂のもう片方の面にイオン交換樹脂溶液と塩との混合分散物をコーティングしてコーティング層を形成する工程、

他の金属が片面に接着した固形の他のイオン交換樹脂のもう片方の面に前記混合分散物のコーティング層を接着して複合体を製造する工程、

前記複合体を溶媒に浸漬して前記塩を溶解除去し、前記コーティング層中のイオン交換樹脂内部に空隙を形成する工程、及び

前記イオン交換樹脂を通して前記空隙に電解液を充填する工程、
 を含むポリマーキャパシターの製造方法。

【請求項 2】

前記金属電極は白金、金、銅、亜鉛、アルミニウム及びニッケルから成る群から選ばれることを特徴とする請求項 1 に記載のポリマーキャパシターの製造方法。

【請求項 3】

前記イオン交換樹脂はポリ(2-スルホエチルメタクリレート)、ポリ(ジアリルジメチルアンモニウムクロライド)、ポリ(スチレンスルホネート)、ポリ(ホスファゼンスルホネート)、スルホン化ポリイミド、スルホン化ポリ(2, 4-ジメチルフェニレンオキサイド)、ポリ(2, 4-ジメチルフェニレンオキサイド)プロピオン酸、スルホン化ポリウレタン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリ(ベンズイミダゾール

10

20

)、スルホン化ポリ(4-フェノキシベンゾイル-1、4-フェニレン)、スルホン化ポリプロピレン、スルホン化ポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(テトラフルオロエチレン-co-スルホン化ピリデンフルオリド)、ポリ(2、4-ジメチルフェニレンオキサイド)プロペン酸及びスルホン化ポリ(エーテルエーテルケトン)から成る群から選ばれた少なくとも一つ以上の陽イオン交換樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のポリマーキャパシターの製造方法。

【請求項4】

前記イオン交換樹脂は、陰イオン交換樹脂としては第4級アンモニウム塩で置換されたポリスチレン樹脂及び/または第1～第3級アミンで置換されたポリスチレン樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のポリマーキャパシターの製造方法。

10

【請求項5】

前記塩は NaNO_3 、 NaCl 、 NaHCO_3 、 KHSO_4 、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaCl_2 、 CaSO_4 、 CaCO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 BaCl_2 、 BaSO_4 、 BaCO_3 、 AgNO_3 、 AgCl 、 Ag_2SO_4 または Ag_2CO_3 から成る群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載のポリマーキャパシターの製造方法。

【請求項6】

前記塩はイオン交換樹脂溶液と塩との混合分散物の総体積の2～85vol%でイオン交換樹脂溶液と混合及び分散されることを特徴とする請求項1に記載のポリマーキャパシターの製造方法。

20

【請求項7】

前記塩は直径が100nm～490μmであることを特徴とする請求項1に記載のポリマーキャパシターの製造方法。

【請求項8】

前記混合分散物は10～500μmの厚さでコーティングすることを特徴とする請求項1に記載のポリマーキャパシターの製造方法。

【請求項9】

前記溶媒は水、アルコール類、ケトン類、エーテル類、アミド類、ニトリル類から成る群から選ばれることを特徴とする請求項1に記載のポリマーキャパシターの製造方法。

30

【請求項10】

前記電解液はリチウムイオン溶液であることを特徴とする請求項1に記載のポリマーキャパシターの製造方法。

【請求項11】

前記リチウムイオン溶液は LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 または LiBF_4 から成る群から選ばれることを特徴とする請求項10に記載のポリマーキャパシターの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明はポリマーキャパシターの製造方法及びこれにより製造されたポリマーキャパシターに関する。

【背景技術】

【0002】

携帯電話、ノートブックコンピュータ、PDA(Personal Digital Assistance)など移動の簡便なIT製品の普及が拡大するにつれて、従来一般に使用されていたNi-MH(ニッケル-メタルハイドライド)2次電池から、単セル電圧が3倍ほど高くより大容量のリチウムイオン系2次電池に替わってきている。但し、Ni-MHはリチウムイオン系2次電池に比較して安価で品質が安定しているので、機器に応じた電圧容量のためNi-MHが使用されている。しかし、機器に多様な機能が追加さ

50

れた携帯用機器の開発が活発に進む現在、サイズ対比高容量化の必要性が求められ、リチウムイオン系２次電池の開発が一層加速化しているのが実状である。

【０００３】

こうしたリチウムイオン系２次電池に関する電池の高容量化、薄型化及び形状を自由自在に変形できるといった性能の改善、並びに次世代電池としての新たなポリマー電池に対する研究開発が活発に進んでいる。

【０００４】

一方、こうした次世代電池の一環として、従来のリチウムイオン電池に比肩する電気的特性を有する電気二重層キャパシターが開発された。

【０００５】

また、電極の表面積を増大させてエネルギー密度を高めた電気二重層キャパシターが開発されており、これは従来の電気二重層キャパシターに比較して５～１０倍の５０～７５Wh/kgのエネルギー密度を有する。

【０００６】

一般の２次電池は充放電サイクル寿命を延長させるために全体容量の６０～８０％程度しか放電しないことが多いが、これにより質量エネルギー密度が１００Wh/kgのリチウムイオン系２次電池でも実際には７０Wh/kgの質量エネルギー密度を示す。

【０００７】

しかし、上記電気二重層キャパシターはほぼ全量を放電でき実際にリチウムイオン系２次電池に比肩するエネルギー密度を示す。上記電気二重層キャパシターの性能をより改善するために、従来の二重層キャパシターとは異なる金属電極と固体電解質を使用した全く新たな構造を有するポリマーキャパシターが開発中である。かかるポリマーキャパシターは、イオン交換樹脂及び大変大きい表面積を有する金属電極から成り、高い静電容量を有することを特徴とする。かかる金属電極は活性反応基が無いので耐電圧を２．５～６Vまで向上させることができる。また、イオン交換樹脂の内部に空隙を形成することによりエネルギー密度をリチウムイオン系電池の２倍以上に増大することができる。このポリマーキャパシターは、１分の充電時間で半永久的に使用でき、従来のキャパシターの概念を遥かに越えた電池性能を凌ぐエネルギー源として活用できるものである。

【０００８】

ポリマーキャパシターの性能の一つである静電容量は電界質膜にどれだけ多くのリチウムイオンを含ませられるかによって決定する。しかし、電解液中のリチウムイオンの飽和濃度には限界がある。そこで、電界質膜内部に電解液を捕集し保管するプール、即ち、空隙を形成することにより、電界質膜に多量の電解液を含ませることができ、その結果大変高い静電容量を確保することができる。しかし、この場合、空隙の大きさ、形状及び分布が最適化されなければ、安定したエネルギー密度及び容量などの電気的特性値が得られない。

【０００９】

従来、ポリマーキャパシターの電界質膜に空隙を形成する方法としては、イオン交換樹脂に金属錯体を吸着させた後、還元して樹脂表面に金属を析出させて金属電極を形成した後、電解液中に浸漬し該金属電極に電圧を印加して空隙を形成する方法が利用されてきた。

【００１０】

上記方法において空隙はイオン交換樹脂内部に含まれる水分の電気分解により形成される。この際、印加される電圧と圧力を調節して空隙の大きさや数を制御するものと知られている。また、電解質膜表面の水分を早い時間内に蒸発させることにより空隙を形成する方法も知られている。しかし、これらの方法では空隙の数や大きさを制御し難いものと判断される。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

10

20

30

40

50

本発明の目的は、イオン交換樹脂内部における電解液が充填される空隙の数、大きさ及び分布を容易に制御できるポリマーキャパシターの製造方法を提供することにある。

【0012】

本発明の他の目的は、再現性があるばかりでなく優れた電気容量及びエネルギー密度などの電気的特性を示すポリマーキャパシターの製造方法を提供することにある。

【0013】

本発明のさらに他の目的は、優れた電気容量及びエネルギー密度などの電気的特性を示すポリマーキャパシターを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明によると、

固形のイオン交換樹脂の片面に金属電極を形成し、該イオン交換樹脂のもう片方の面にイオン交換樹脂溶液と塩との混合分散物をコーティングしてコーティング層を形成する工程、

他の金属が片面に接着した固形の他のイオン交換樹脂のもう片方の面に前記混合分散物のコーティング層を接着して複合体を製造する工程、

前記複合体を溶媒に浸漬して前記塩を溶解除去し、前記コーティング層中のイオン交換樹脂内部に空隙を形成する工程、及び

前記イオン交換樹脂を通して前記空隙に電解液を充填する工程、
を含むポリマーキャパシターの製造方法が提供される。

【0015】

また、本発明によると、

前記方法により製造された、

上下が金属電極であって、

該金属電極間にはイオン交換樹脂が配置され、

該イオン交換樹脂内には電解液が充填された空隙が存在するポリマーキャパシターが提供される。

【発明の効果】

【0016】

イオン交換樹脂溶液と塩との混合分散物を用いてコーティング層を形成した後、前記塩を溶解除去してコーティング層中のイオン交換樹脂内部に空隙を形成することにより、ポリマーキャパシターにおいて空隙の数、大きさ及び分散を均一に制御することができる。また、このようにイオン交換樹脂内部に電解液が充填された空隙を有するポリマーキャパシターは、優れた電気容量及びエネルギー密度などの電気的特性を再現性よく示することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明について詳しく説明する。

【0018】

従来のポリマーキャパシターはイオン交換樹脂内部に空隙を形成する際、空隙の数、大きさ及び分散を均一に制御できないばかりでなく、均一な空隙が形成されないため、電気容量及びエネルギー密度が不安定で低調であり、再現性に劣るといった問題を抱えていた。

【0019】

本発明では、イオン交換樹脂溶液と塩との混合分散物を用いてコーティング層を形成した後、前記塩を溶解除去してコーティング層中のイオン交換樹脂内部に空隙を形成することにより、ポリマーキャパシターにおいて空隙の数、大きさ及び分散を均一に制御することができる。また、このようにイオン交換樹脂内部に電解液が充填された空隙を有するポリマーキャパシターは、優れた電気容量及びエネルギー密度などの電気的特性を再現性良く示することができる。

10

20

30

40

50

【0020】

第1図に本発明によるポリマーキャパシターを製造する概略的な方法を示し、以下、第1図を参照しながら均一な空隙を有する本発明によるポリマーキャパシターの製造方法について詳しく説明する。

【0021】

まず、第1図の段階(1)に示すように、フィルム形態の固形のイオン交換樹脂(12)の片面に金属電極(11)を形成し、もう片方の面、即ち、金属電極(11)が形成されていなる方のイオン交換樹脂(12)面にイオン交換樹脂溶液(13)と塩(14)との混合分散物をコーティングしてコーティング層を形成する。

【0022】

金属電極(11)としては白金、金、銅、亜鉛、アルミニウムまたはニッケルを使用することができる。

【0023】

固形のイオン交換樹脂(12)及びイオン交換樹脂溶液(13)は陽イオン交換樹脂あるいは陰イオン交換樹脂であれば他種のイオン交換樹脂と併用できるが、陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂とは併用されてはならない。

【0024】

陽イオン交換樹脂としては強酸性陽イオン交換樹脂及び弱酸性陽イオン交換樹脂を使用することができる。より具体的に、陽イオン交換樹脂としては、ポリ(2-スルホエチルメタクリレート)、ポリ(ジアリルジメチルアンモニウムクロライド)、ポリ(スチレンスルホネート)、ポリ(ホスファゼンスルホネート)、スルホン化ポリイミド、スルホン化ポリ(2,4-ジメチルフェニレンオキサイド)、ポリ(2,4-ジメチルフェニレンオキサイド)プロピオン酸、スルホン化ポリウレタン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリ(ベンズイミダゾール)、スルホン化ポリ(4-フェノキシベンゾイル-1,4-フェニレン)、スルホン化ポリプロピレン、スルホン化ポリ(メチルメタクリレート)、ポリ(テトラフルオロエチレン-co-スルホン化ビニリデンフルオライド)、ポリ(2,4-ジメチルフェニレンオキサイド)プロペン酸、スルホン化ポリ(エーテルエーテルケトン)を単独あるいは二種類以上を混合して使用することができる。

【0025】

陰イオン交換樹脂としては、第4級アンモニウム塩で置換されたポリスチレン樹脂及び/または第1~第3級アミンで置換されたポリスチレン樹脂を使用することができる。

【0026】

固形のイオン交換樹脂としてはフィルム形態のものが好適に用いられる。

上記塩(14)としては、 NaNO_3 、 NaCl 、 NaHCO_3 、 KHSO_4 、 Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaCl_2 、 CaSO_4 、 CaCO_3 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 BaCl_2 、 BaSO_4 、 BaCO_3 、 AgNO_3 、 AgCl 、 Ag_2SO_4 または Ag_2CO_3 を単独あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0027】

上記塩(14)はイオン交換樹脂溶液と塩との混合分散物の総体積の2~85vol%でイオン交換樹脂溶液と混合及び分散する。塩の含量が2vol%未満であると十分な空隙が形成されず、85vol%を超過するとコーティング層が形成されない場合があり好ましくない。

【0028】

上記塩の大きさは、形成される空隙の大きさを考慮すると、直径が100nm~490μmであることが好ましい。塩の直径が100nm未満であると、空隙に電解液が十分に充填されず、490μmを超過するとオープンチャンネル(open channel)が形成されイオン交換の効果が得られない場合があり好ましくない。

【0029】

上記イオン交換樹脂溶液及び塩の混合分散物は、該塩が固体の状態でイオン交換樹脂溶液中に均一に分散しているものであり、例えば機械的攪拌機あるいは超音波破碎機（ソニケーター）などを使用することにより調製できる。上記混合分散物は一般に使用される如何なる分散方法で分散させてもよく、上記分散方法に特に限定されるわけではない。

【 0 0 3 0 】

上記イオン交換樹脂溶液（ 1 3 ）と塩（ 1 4 ）との混合分散物を、片面に金属電極（ 1 1 ）を有するイオン交換樹脂のもう片方の面にコーティングする。該混合分散物は 1 0 ~ 5 0 0 μm の厚さでコーティングすることが好ましい。1 0 μm 未満の場合は電解質を充填する空隙の体積が全キャパシターの体積に比較して少なくなり静電容量を増加できず、5 0 0 μm を超過すると体積の増加に比較して静電容量の増加の効果が小さくなってしま

10

【 0 0 3 1 】

その後、イオン交換樹脂溶液と塩との混合分散物をコーティングしてなるコーティング層上に、片面に金属電極（ 1 1 ）が形成された固形のイオン交換樹脂（ 1 2 ）のイオン交換樹脂面を接着して第 1 図の段階（ 1 ）に示すように積層し加圧することにより第 1 図の段階（ 2 ）に示す複合体（ 1 5 ）を製造する。

【 0 0 3 2 】

ラミネーティングは、例えば 1 0 0 ~ 1 8 0 において 3 0 ~ 1 0 0 M P a の圧力下で行うことができるが、本発明はこれに限定されない。

20

【 0 0 3 3 】

次いで、上記複合体（ 1 5 ）を溶媒に浸漬して、前記コーティング層中のイオン交換樹脂内に分散して存在する塩を溶解除去する。これにより第 1 図の段階（ 3 ）のようにイオン交換樹脂内部に空隙（ 1 6 ）が形成される。

【 0 0 3 4 】

溶媒は上記塩を溶解するものであり、水または有機溶媒が用いられるが、通常は水が用いられる。有機溶媒としては、適宜選択して使用することができ、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリルなどのニトリル類などが挙げられる。

30

【 0 0 3 5 】

塩が溶解除去されてイオン交換内部に形成された空隙に、第 1 図の段階（ 4 ）に示すように電解液（ 1 7 ）を充填してポリマーキャパシター（ 1 8 ）を製造する。

【 0 0 3 6 】

電解液はリチウムイオン溶液が用いられ、例えば、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 または LiBF_4 溶液を単独あるいは二種類以上を混合して使用できる。

【 0 0 3 7 】

このようにして、複合体のイオン交換樹脂内部に形成された空隙に電解液を充填してポリマーキャパシターを製造することができる。電解液を充填する方法は、複合体を電解液に浸漬する方法、複合体に電解液を滴下する方法などが例示されるが、これらに限定されない。

40

本発明の方法により製造されたポリマーキャパシターの側断面図を第 2 図に示す。第 2 図に示すように、本発明の方法により製造されたポリマーキャパシター（ 2 0 ）は上下が金属電極（ 2 1 ）（ 2 1 ）であって、該金属電極間にはイオン交換樹脂（ 2 3 ）が配置される構造をしており、イオン交換樹脂内には電解液（ 2 7 ）が充填された複数の均一な微細空隙が存在する。本発明の製造方法により、イオン交換樹脂内に形成される空隙の数、大きさ及び分散を均一に制御することができ、得られたポリマーキャパシターは優れた電気容量及びエネルギー密度などの電気的特性を再現性よく示すことができる。

50

【 0 0 3 8 】

以下、実施例に基づき本発明について詳しく説明する。

【 0 0 3 9 】

実施例 1

イオン交換樹脂溶液（ナフィオン(登録商標)）100gに平均粒子直径150nmの（ NH_4 ） HCO_3 を5vol%で添加して機械的攪拌機により30分間攪拌し、混合分散物を製造した。一方、フィルム形態のイオン交換樹脂（ナフィオン(登録商標)）の片面にAu金属錯体を吸着させた後、還元して該樹脂表面に金属を析出させてAu電極を形成した。

【 0 0 4 0 】

10

その後、上記フィルム形態のイオン交換樹脂の電極が形成された面の反対側、つまり、電極が形成されていない面に、上記混合分散物をアプリケーターを利用して100mm厚さでコーティングした。

【 0 0 4 1 】

一方、フィルム形態のイオン交換樹脂（ナフィオン(登録商標)）の片面にAu金属錯体を吸着させた後、還元して該樹脂表面に金属を析出させてAu電極が形成されたイオン交換樹脂を作製した。該Au電極が形成されたイオン交換樹脂のイオン交換樹脂面を、上記混合分散物をコーティングしてなる層上に配した後、150の温度で32Mpaの圧力下でラミネーティングし、複合体を製造した。

【 0 0 4 2 】

20

上記製造した複合体を常温において水に30分間浸漬して、上記塩を溶解除去しイオン交換樹脂内部に空隙を形成した。

【 0 0 4 3 】

上記内部に空隙が形成された複合体をLiClO₄電解液に浸漬して空隙に電解液を充填し、ポリマーキャパシターを製造した。

【 0 0 4 4 】

本発明は上述した実施形態及び添付の図により限定されるものではなく、請求範囲に記載された本発明の技術的思想を外れない範囲内において当技術分野の通常の知識を有する者によって様々な形態の置換、変形及び変更が可能であり、それらもやはり本発明の範囲に属するものといえよう。

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 5 】

【 図 1 】 本発明によるポリマーキャパシターの製造方法を示す概略図である。

【 図 2 】 本発明の方法により形成されたイオン交換樹脂内部に電解液を含有する微細空隙を有するポリマーキャパシターの側断面図である。

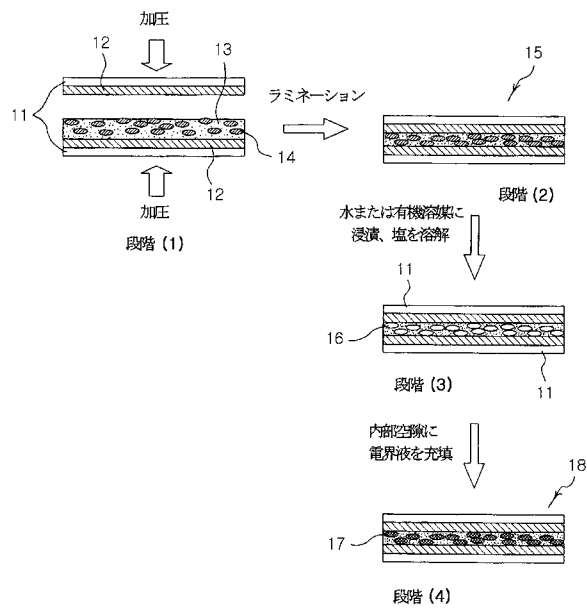
【 符号の説明 】

【 0 0 4 6 】

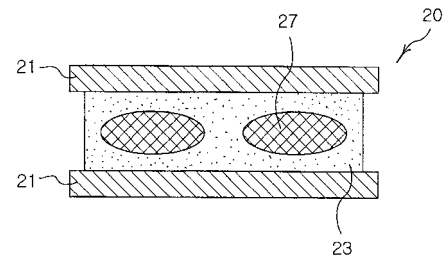
- 1 1 金属電極
- 1 2 イオン交換樹脂
- 1 3 イオン交換樹脂
- 1 4 塩
- 1 5 複合体
- 1 6 内部空隙
- 1 7 電解液
- 1 8 ポリマーキャパシター
- 2 0 ポリマーキャパシター
- 2 1 金属電極
- 2 3 イオン交換樹脂
- 2 7 電解液

40

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 南 在 度

大韓民国京畿道水原市長安区泉川洞 3 0 0 成均館大学校

(72)発明者 李 貴 鍾

大韓民国京畿道水原市靈通区靈通洞雙龍アパートメント 2 4 9 洞 2 0 4 号

審査官 田中 晃洋

(56)参考文献 特開平 1 0 - 3 3 4 9 4 8 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 2 1 6 5 3 7 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 3 2 5 9 9 1 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 2 7 3 2 3 6 (J P , A)

特開 2 0 0 3 - 1 9 7 4 7 7 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 1 7 2 3 7 2 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 0 8 7 8 2 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 G 9 / 0 2

H 0 1 G 9 / 0 0

H 0 1 G 9 / 0 3 8

H 0 1 G 9 / 0 5 8