



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103003904 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 27

(21) 申请号 201180026424. X

代理人 郭放 许伟群

(22) 申请日 2011. 05. 27

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H01G 11/36(2013. 01)

2010-123182 2010. 05. 28 JP

H01G 11/70(2013. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

H01G 11/82(2013. 01)

2012. 11. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/062183 2011. 05. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02011/149044 JA 2011. 12. 01

(71) 申请人 独立行政法人产业技术综合研究所

地址 日本东京

(72) 发明人 富贤治 阿里·伊扎迪-纳贾法巴迪

(74) 专利代理机构 北京弘权知识产权代理事务

所(普通合伙) 11363

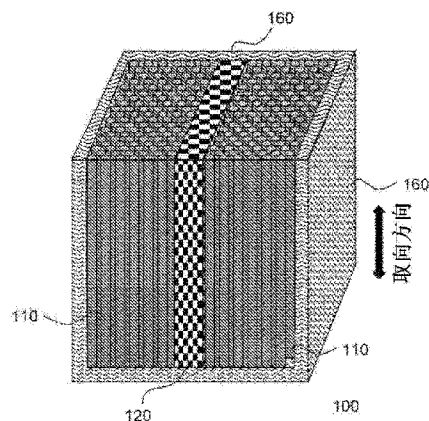
权利要求书 1 页 说明书 19 页 附图 14 页

(54) 发明名称

双电层电容器

(57) 摘要

本发明提供一种双电层电容器,其寿命长且在高电压下工作,并且不需要配置于极化电极的整个侧面上的集电体,从而易于小型化和轻量化。根据本发明,提供一种双电层电容器,其特征在于,具备:第一极化电极和第二极化电极,包含多个碳纳米管集合而形成的碳纳米管集合体,并且在上述多个碳纳米管之间浸渍设置电解液而成;隔板,配置于上述第一极化电极与上述第二极化电极之间;电极,部分地连接于上述第一极化电极和/或上述第二极化电极;以及防护壁部件,包围住上述第一极化电极和上述第二极化电极,其中,上述极化电极具备 0.5S/cm 或更大的导电性,据此电荷在上述第一极化电极和/或上述第二极化电极内沿水平方向和垂直方向流向上述电极。



1. 一种双电层电容器,其特征在于,具备:

第一极化电极和第二极化电极,上述第一极化电极和第二极化电极包含多个碳纳米管集合而形成的碳纳米管集合体,并且是在上述多个碳纳米管之间浸渍设置电解液而成的;
隔板,其配置于上述第一极化电极与上述第二极化电极之间;
电极,其部分地连接于上述第一极化电极和/或上述第二极化电极;以及
防护壁部件,其包围住上述第一极化电极和上述第二极化电极,
其中,上述极化电极具备 0.5S/cm 或更大的导电性,据此电荷在上述第一极化电极和/或上述第二极化电极内沿水平方向和垂直方向流向上述电极。

2. 根据权利要求 1 所述的双电层电容器,其特征在于,

上述碳纳米管集合体的比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$ 或更大且 $2600\text{m}^2/\text{g}$ 或更小,密度为 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 或更大且 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 或更小,细孔径的分布极大为 1nm 或更大且 10nm 或更小。

3. 根据权利要求 1 所述的双电层电容器,其特征在于,

上述电极配置于上述第一极化电极和上述第二极化电极的侧面,并且上述电极是网眼状的。

4. 根据权利要求 1 所述的双电层电容器,其特征在于,

上述电极配置于上述第一极化电极和上述第二极化电极的侧面,并且具备排列设置的外部电极用端子。

5. 根据权利要求 1 所述的双电层电容器,其特征在于,

上述电极配置于上述第一极化电极和上述第二极化电极的端部。

6. 一种双电层电容器,其特征在于,具备:

第一极化电极和第二极化电极,上述第一极化电极和第二极化电极具备多个碳纳米管集合而形成的碳纳米管集合体;

隔板,其配置于上述第一极化电极与上述第二极化电极之间;

电极,其部分地连接于上述第一极化电极和/或上述第二极化电极;以及

防护壁部件,其包围住上述第一极化电极和上述第二极化电极,

其中,上述第一极化电极和/或上述第二极化电极具备 1 质量%或更小的金属杂质,据此以 3.5V 或更高且不足 4.5V 的驱动电压进行驱动。

7. 根据权利要求 6 所述的双电层电容器,其特征在于,

上述碳纳米管集合体其比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$ 或更大且 $2600\text{m}^2/\text{g}$ 或更小,密度为 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 或更大且 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 或更小,细孔径的分布极大为 1nm 或更大且 10nm 或更小。

8. 根据权利要求 6 所述的双电层电容器,其特征在于,

上述电极配置于上述第一极化电极和上述第二极化电极的侧面,并且上述电极是网眼状的。

9. 根据权利要求 6 所述的双电层电容器,其特征在于,

上述电极配置于上述第一极化电极和上述第二极化电极的侧面,并且具备排列设置的外部电极用端子。

10. 根据权利要求 6 所述的双电层电容器,其特征在于,

上述电极配置于上述第一极化电极和上述第二极化电极的端部。

双电层电容器

技术领域

[0001] 本发明涉及双电层电容器。特别地,涉及具备碳纳米管且在高电压下工作的双电层电容器及其制造方法。

背景技术

[0002] 例如锂离子电池这样的蓄电池在能产生电荷的化学反应物质中蓄积能量,与此相对,双电层电容器是直接以物理方式将能量储存为电荷的电化学式能量储存系统。双电层电容器中,利用离子透过性的隔板相对置的一对极化电极在电解液中浸渍设置,并与极化电极的整个侧面对置地配置有用于收集并取出电荷的一对集电体,并且,由以封入电解液的方式配置有防护壁部件的构造体的电池形成。双电层电容器作为层叠了多个这种电池的产品被提供。

[0003] 双电层电容器的能量密度(10Wh/kg 或更小)低于蓄电池(100Wh/kg 或更大),但其输出明显地高且能够进行高速充放电,相比之下难以劣化且寿命长,因此期待其可应用于各种用途。

[0004] 但是,在以往的双电层电容器中,将比表面积大的活性炭(“Activated Carbon”、以下称为 AC)用作电极,但为了将粉末的 AC 成型为电极,就需要具有导电性的结合剂,此外,由于会促进 AC 表面的杂质和官能团的劣化,能够施加的电压限于 3V 或更低,在施加 3V 或更高的高电压的条件下会有电极寿命变短的问题。

[0005] 为了提高极化电流的导电性,提出了将碳纳米管(以下,称为 CNT)作为导电材料添加到 AC 中的方案,例如,在专利文献 1 中公开了通过调整 AC 的比表面积、AC 与 CNT 的大小的比率等来降低电阻分量的方案。

[0006] 此外,在专利文献 2 中公开了在将 AC 和 CNT 进行造纸成型时,通过不使用作为粘合剂的树脂成分来提高电容特性的方案。

[0007] 在先技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献 1 :日本特开 2007-200979 号公报

[0010] 专利文献 2 :日本特开 2009-246306 号公报

发明内容

[0011] (发明所要解决的课题)

[0012] 但是,在以往的双电层电容器中,能够施加的电压限于 3V 或更低,还无法解决在施加 3V 或更高的高电压的条件下电极的寿命变短的问题。此外,以往的双电层电容器需要配置一对集电体,以使其与隔着隔板的一对极化电极的整个侧面对置地,这种集电体一般由金属形成。由于双电层电容器是层叠有电池的构造,所以集电体会影响双电层电容器的体积、重量等,成为双电层电容器的小型化、轻量化的障碍。

[0013] 本发明的课题在于提供一种双电层电容器,其寿命长且在高电压下工作,并且不

需要在极化电极的整个侧面上配置的集电体,因此易于实现小型化以及轻量化。

[0014] (用于解决课题的手段)

[0015] 根据本发明的一个实施方式,提供一种双电层电容器,其特征在于,具备:第一极化电极和第二极化电极,上述第一极化电极和第二极化电极包含多个碳纳米管集合而形成的碳纳米管集合体,并且是在上述多个碳纳米管之间浸渍设置电解液而成的;隔板,其配置于上述第一极化电极与上述第二极化电极之间;电极,其部分地连接于上述第一极化电极和/或上述第二极化电极;以及防护壁部件,其包围住上述第一极化电极和上述第二极化电极,其中,上述极化电极具备 $0.5\text{S}/\text{cm}$ 或更大的导电性,据此电荷在上述第一极化电极和/或上述第二极化电极内沿水平方向和垂直方向流向上述电极。

[0016] 此外,根据本发明的一个实施方式,提供一种双电层电容器,其特征在于,具备:第一极化电极和第二极化电极,上述第一极化电极和第二极化电极具备多个碳纳米管集合而形成的碳纳米管集合体;隔板,其配置于上述第一极化电极与上述第二极化电极之间;电极,其部分地连接于上述第一极化电极和/或上述第二极化电极;以及防护壁部件,其包围住上述第一极化电极和上述第二极化电极,其中,上述第一极化电极和/或上述第二极化电极具备 1 质量% 或更少的金属杂质,并以 3.5V 或更高且不足 4.5V 的驱动电压进行驱动。

[0017] 上述碳纳米管集合体的比表面积可以为 $800\text{m}^2/\text{g}$ 或更大且 $2600\text{m}^2/\text{g}$ 或更小、密度可以为 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 或更大且 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 或更小,细孔径的分布极大可以为 1nm 或更大且 10nm 或更小。

[0018] 上述电极可以配置于上述第一极化电极和上述第二极化电极的侧面,而且上述电极可以是网眼状的。

[0019] 上述电极可以配置于上述第一极化电极和上述第二极化电极的侧面,并且可以具备排列设置的外部电极用端子。

[0020] 上述电极可以配置于上述第一极化电极和上述第二极化电极的端部。

[0021] (发明效果)

[0022] 根据本发明的方法,能够提供一种双电层电容器,其寿命长且在高电压下工作,而且不需要在极化电极的整个侧面上配置的集电体,因此易于实现小型化及轻量化。

附图说明

[0023] 图 1 是本发明的一个实施方式涉及的双电层电容器 100 的示意图。

[0024] 图 2 是本发明的一个实施例涉及的双电层电容器 200 的示意图。

[0025] 图 3 中,(a)是实施例 1 涉及的双电层电容器的制造工序 S100 的流程图,(b)是其示意图。

[0026] 图 4 是本发明的一个实施例涉及的双电层电容器 300 的示意图。

[0027] 图 5 是本发明的一个实施例涉及的双电层电容器 400 的示意图。

[0028] 图 6 是本发明的一个实施例涉及的双电层电容器 500 的示意图。

[0029] 图 7 是本发明的一个实施例涉及的双电层电容器 600 的示意图。

[0030] 图 8 中,(a)是从极化电极 110 的侧面观察的 SEM 图像,(b)是循环伏安图。

[0031] 图 9 中,(a)是表示 3V 的放电曲线图,(b)是表示 4V 的放电曲线图。

[0032] 图 10 是表示 $1\text{A}/\text{g} \sim 50\text{A}/\text{g}$ 的电流密度范围内的电容密度的图。

[0033] 图 11 中,(a)是表示双电层电容器的内部电阻的图,(b)是表示来自各种放电功率下的电极的放电能量的图。

[0034] 图 12 是表示进行充放电时的电极的稳定性试验的结果的图。

[0035] 图 13 是表示耐久性试验的第 1、100、1000 次的充放电循环的图,(a)表示实施例 1 的双电层电容器 200 的结果,(b)表示比较例 1 的双电层电容器 700 的结果。

[0036] 图 14 表示电阻抗的波特图,(a)表示电阻抗的振幅,(b)表示相位。

[0037] 图 15 是表示实施例涉及的双电层电容器的性能预测的图。

[0038] 图 16 中,(a)是表示 AC 电极 710 的制造工序的示意图,(b)是 AC 电极 710 的 SEM 图像。

具体实施方式

[0039] 以下,参见附图说明本发明涉及的双电层电容器及其制造方法。本发明涉及的双电层电容器具备包含碳纳米管集合体的电极。本发明的双电层电容器及其制造方法不限于以下所示的实施方式及实施例的记载内容进行解释。另外,在本实施方式及后述的实施例参见的附图中,对相同部分及具有相同功能的部分标注相同附图标记,并省略其重复的说明。

[0040] 这里,说明双电层电容器的电压和性能的关系。式(1)表示电压和能量的关系,式(2)表示电压和最大功率密度的关系。

[0041] [数学式 1] $E = \frac{1}{2}CV^2 \quad \dots (1)$

[0042] [数学式 2] $P_{\max} = \frac{V^2}{4R_s} \quad \dots (2)$

[0043] 在式(1)中,E 表示能量,C 表示电容,V 表示电压。根据式(1)可知,电压对能量以二次方形式产生影响。在式(2)中, P_{\max} 表示最大功率密度, R_s 表示内部电阻。根据式(2)可知,电压对最大功率密度以二次方形式产生影响。因此,如果将工作电压设定得高,所得出的效果是与以往的双电层电容器之差的二次方。如果可获得在高电压下工作且长寿命的双电层电容器,则能够输出高能量、高功率密度,且能够代替双电层电容器的以往的蓄电池而利用于广泛的用途。

[0044] 本发明的发明者们对上述以往的双电层电容器在高电压条件下不能稳定且长寿命工作的原因进行了深刻研讨。图 16 (b)中表示以往 AC 电极 710 的 SEM 图像。以往 AC 电极 710 中,AC 与碳纳米管的配置不规则。本发明的发明者们发现:在以往的双电层电容器的电极中电阻分量仍然很大,所以需要集电体,此外,由于存在化学反应器、杂质等,所以不能进行高电压/长寿命的工作。因此,对于使用高导电性且杂质少的材料来形成电极并应用于双电层电容器的情况进行了研究。

[0045] 此前,本发明的发明者们对于迄今为止使用化学气相沉积法(以下称为 CVD)的取向性高的 CNT 构造体进行了研究,例如,在 Science 306,1362-1364 (2004)、国际公开 W02006/011655 号等中报告了单层 CNT 构造体及其制造方法。此外,在 Nature Nanotechnology 1,131-136(2006)、日本特开 2007-145634 号公报等中报告了双层 CNT(以下称为双层 CNT)构造体及其制造方法。

[0046] 本发明的发明者们对于将使用了上述 CVD (以下称为超级生长法) 的取向性高的 CNT 构造体应用于双电层电容器情况进行了研究, 并发现了 CNT 有金属性(导电性) 的也有半导体性的, 如果将包含这种半导体性的 CNT 的材料用作双电层电容器的电极材料, 则在这种半导体性的 CNT 与电解质溶液相接的状态下进行了极化时, 会引起电化学掺杂(p- 掺杂和 n- 掺杂) 而使载流子密度上升, 表示出与硅、锗这样的真性半导体同样的行为, 使电容量上升, 对此在日本特开 2007-81384 号公报中已作了报告。

[0047] 此外, 还报告了在用液体淋过取向 CNT 体集合体后, 若通过干燥使其高密度化, 则彼此相邻的 CNT 由范德华力而强力结合, 并且这些 CNT 取向于规定的方向, 电极材料的单位体积的密度优选为 $0.2 \sim 1.0\text{g}/\text{cm}^3$, 更优选为 $0.5 \sim 0.9\text{g}/\text{cm}^3$, 进而优选为 $0.6 \sim 0.7\text{g}/\text{cm}^3$; 若使用高密度化的取向 CNT 体集合体, 则有能够大幅度增大单位体积的电容量的优点。

[0048] 此外, 如后所述, 若使用超级生长法, 则易于将 CNT 从形成于基板上的催化剂粒子(金属粒子) 分离, 因此, 就能够降低在用于电极的 CNT 中带入金属粒子。但是, 上述双电层电容器, 包含充放电在内的稳定动作为 2.5V 左右, 因此, 为了实现在超过 3V 的高电压下工作且长寿命的双电层电容器而进行了进一步的研究。

[0049] (实施方式)

[0050] 图 1 表示本发明实施方式涉及的双电层电容器 100 的示意图。

[0051] 本实施方式涉及的本发明的双电层电容器 100 具有: 极化电极 110、离子透过性的隔板 120 以及防护壁部件 160。在本实施方式涉及的本发明的双电层电容器 100 中, 在两个极化电极 110 中的第一极化电极和第二极化电极之间对置地配置隔板 120, 第一极化电极和第二极化电极浸渍设置在电解液中。防护壁部件 160 被配置成包围住极化电极 110 和隔板 120, 并能够利用防护壁部件 160 将电解液封入极化电极 110 和隔板 120。另外, 为了说明内部构成, 图 1 中未图示上表面及靠跟前的防护壁部件 160。

[0052] 双电层电容器 100 的隔板 120 只要能使两个极化电极之间电绝缘即可, 能够使用纤维素特殊纸或多孔质树脂板等、树脂制无纺布、玻璃纤维无纺布、多孔质陶瓷板等。此外, 可以将两个极化电极以空间的间隙分开。此外, 防护壁部件 160 只要是能够密闭电解液的形态、材料即可, 能够仅由以往的密封材料形成, 例如, 能够应用聚酰亚胺膜这样的各种聚合物、塑料等。此外, 不限制双电层电容器 100 的功能, 只要是在化学上稳定且轻量的物质均可, 并不限于此。对于封入本实施方式的双电层电容器 100 的极化电极 110 以及隔板 120 的电解液, 优选使用有机电解液。例如能够使用在碳酸丙二酯、1- 碳酸丁二酯、环丁砜、乙腈、 γ - 丁内酯、二甲基甲酰胺等非质子性溶剂中溶解有机溶质或无机溶质的溶液等, 所述有机溶质包括四乙基四氟硼酸铵或四乙基六氟磷酸铵等、四丁基高氯酸铵, 所述无机溶质包括锂、季磷等阳离子和 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 CF_2SO_2^- 等阴离子。双电层电容器 100 通过使用有机类电解液, 能够在高电压下长寿命地工作。

[0053] 本发明的本实施方式涉及的极化电极 110 中所用的碳纳米管集合体能够通过将使用超级生长法合成的、单层 CNT 的垂直取向构造体从合成基板剥离, 并通过实施后述的高密化处理而获得。如果主要是未开口的单层 CNT, 则极化电极 110 中所用的碳纳米管集合体的比表面积优选为 $800\text{m}^2/\text{g}$ 或更大, 更优选为 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 或更大。如果主要是开口的单层 CNT, 则极化电极 110 中所用的碳纳米管集合体的比表面积优选为 $1300\text{m}^2/\text{g}$ 或更大, 更优选为 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 或更大。碳纳米管集合体的比表面积优选为越大越好, 但根据理论计算说明,

未开口的为 $1300\text{m}^2/\text{g}$ 左右,开口的为 $2600\text{m}^2/\text{g}$ 左右。具有这样的高比表面积碳纳米管适合于双电层电容器。另一方面,以比表面积不足 $800\text{m}^2/\text{g}$ 的单层 CNT 为主的碳纳米管集合体有可能包含重量达数十百分比(20%左右)的金属杂质、碳杂质等,而不能呈现 CNT 本来的功能,不适合用于极化电极。

[0054] 这里,本发明中的碳纳米管集合体和 / 或极化电极 110 的导电性在 $0.5\text{S}/\text{cm}$ 或更大,优选为 $1\text{S}/\text{cm}$ 或更大。导电性的上限越高,极化电极 110 作为集电体的功能越高,因此,部分地连接于极化电极 110 的电极变小(或不需),故优选,但导电性为 $500\text{S}/\text{cm}$ 或更小就足够了,利用碳纳米管自身的导电性而成为 $1000\text{S}/\text{cm}$ 或更小。

[0055] 未开口的单层 CNT 由于化学反应基少而化学上稳定,所以主要由未开口的单层 CNT 构成的碳纳米管集合体能够适合用在高电压下工作的极化电极上。另一方面,开口的单层 CNT 由于比表面积增大,所以主要由开口的单层 CNT 构成的碳纳米管集合体能够适合用在高能量密度的极化电极上。

[0056] 碳纳米管集合体的比表面积能够利用液体氮的 77K 下的吸附解吸等温线的测量来求出。以未开口的单层 CNT 为主的碳纳米管集合体的吸附解吸等温曲线在相对压力为 0.5 或更小的区域表示出高度的线性。此外, α_s 曲线在 1.5 或更小的区域表示出线性。以开口的单层 CNT 为主的碳纳米管集合体的吸附解吸等温曲线表现出初始吸附上升大以及在相对压力为 0.5 或更小的区域表示为凸型。此外, α_s 曲线上,吸附量的增加率在 0.7 或更小的区域中比较大,在超过 0.7 的区域中比较小,在 1.0 或更小的区域表示出凸型。即,通过求出吸附解吸等温曲线,能够识别 CNT 是未开口还是开口。

[0057] 碳纳米管集合体的重量密度的下限为 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$,优选为 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$,更优选为 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$,重量密度的上限为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$,优选为 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$,更优选为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。这样的重量密度范围内的碳纳米管集合体有充分的机械强度,比表面积也高,导电性也高,具有离子能够进出的细孔径,体积也小,因此能够适合用于极化电极。

[0058] 如果重量密度比 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 小,则在机械上变脆而不能获得充分的机械强度,如果比 $0.4\text{g}/\text{cm}^3$ 小则体积大,不利于制造小型双电层电容器。重量密度范围为 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 或更大且 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 或更小的碳纳米管集合体中具有离子进出良好的细孔径,能够适合用于极化电极。如果重量密度比 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 大,孔径变细而开始阻碍阴离子的进出。如果重量密度比 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 大,则孔径变细而开始阻碍阳离子的进出。如果重量密度比 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 大,则构成碳纳米管集合体的 CNT 彼此之间紧密贴合,比表面积降低。

[0059] 详细内容在后进行论述,但如果本发明的本实施方式涉及的极化电极 110 中所用的碳纳米管集合体使用日本特开 2007-182352 中记载的水、酒精类(异丙醇、乙醇、甲醇)、丙酮类(丙酮)、正己烷、甲苯、环己烷、DMF(二甲基甲酰胺)等进行高密度化,则所使用的溶剂会残留在碳纳米管上,残存的液体在高电压条件下发生反应,会阻碍双电层电容器在高电压条件下的工作,并使寿命变短。为了解决这个课题,可以使用与本实施方式的双电层电容器 100 的极化电极 110 浸渍设置的电解液相同的电解液,来进行高密度化。在本实施方式的双电层电容器 100 中,通过使用有机类电解液来进行高密度化,而能够在高电压下长寿命地工作,是优选的。

[0060] 如图 1 所示,本实施方式涉及的极化电极 110 由具有高导电性、高纯度的碳纳米管集合体形成,碳纳米管集合体配置成在相对于隔板 120 平行的方向上取向。在本实施方式

中,作为典型值,例如,极化电极 110 的碳纳米管集合体的单层 CNT 含有率在 99%(从碳纳米管集合体的透过型电子显微镜图像求出的单层 CNT 相对于双层以及多层 CNT 的条数比例)或更大, BET- 比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$ 或更大, 优选为 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 或更大, 且 $2600\text{m}^2/\text{g}$ 或更小, 密度为 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 或更大且 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 或更小, 细孔径(孔径大小)的分布极大为 1nm 或更大且 10nm 或更小, 金属杂质为 1 质量 % 或更小, 碳纯度为 98 质量 % 或更大, 导电性为 $100\text{S}/\Omega$ 或更小, G/D 比为 $2.5 \sim 40$, 平均外径为 2.8nm , 半宽为 2nm , 赫尔曼取向系数是 0.7。单层 CNT 的比表面积比双层 CNT 及多层 CNT 大, 所以以单层 CNT 为主的碳纳米管集合体能够适合用于极化电极。

[0061] 在本实施方式涉及的极化电极 110 和 / 或碳纳米管集合体中, 优选为碳纯度为 98 质量 % 或更大, 和 / 或金属杂质为 1 质量 % 或更小。在施加电压的状态下, 杂质与电解液发生反应(副反应), 阻碍双电层电容器在高电压下的工作并且缩短寿命。在碳纯度为 98 质量 % 或更大、和 / 或金属杂质为 1 质量 % 或更小的碳纳米管集合体、和 / 或具备极化电极 110 的双电层电容器中, 上述副反应被抑制, 而能够在高电压下工作并延长寿命, 所以是优选的。碳纯度没有上限, 但从制造上讲, 难以得到 99.9999% 或更高的碳纯度。金属杂质没有下限, 但从制造上讲难以使金属杂质在 0.0001% 或更少。如果碳纯度不足 95%, 则未开口单层 CNT 的情况下, 难以得到超过 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。如果碳纯度在 98% 或更低, 和 / 或金属杂质在 1 质量 % 或更低, 则在施加电压的状态下会发生副反应, 阻碍双电层电容器在高电压下的工作, 并且缩短寿命。

[0062] 本发明的本实施方式涉及的极化电极 110 中所用的碳纳米管集合体, 其细孔径(孔径大小)的分布极大的下限为 1nm 或更大, 优选为 2nm 或更大, 此外, 细孔径(孔径大小)的分布极大的上限是 10nm 或更小, 优选为 5nm 或更小。如果将细孔径的碳纳米管集合体用于极化电极, 则离子能够在碳纳米管集合体中高速扩散, 所以能够实现大功率的双电层电容器, 是优选的。另一方面, 如果细孔径的分布极大的下限为 2nm 或更小, 则开始阻碍离子在碳纳米管集合体中的扩散, 而如果下限为 1nm 或更小, 则难以扩散。另一方面, 如果细孔径的分布极大的上限为 5nm 或更大, 则碳纳米管集合体中的体积变大, 双电层电容器的尺寸变大。如果细孔径的分布极大的上限为 10nm 或更大, 则碳纳米管集合体中的机械强度降低, 因此, 难以制造稳定的双电层电容器。

[0063] 这里, 单层 CNT 之间的纳米尺寸的细孔径能够根据液体氮在 77K 下的吸附等温线求出。作为求细孔径分布的理论公式, 可以使用假定细孔为圆柱状的 BJH 法(参见 J. Amer. Chem. Soc., 第 73 卷(1951 年), 第 373 页)。在本说明书中定义的细孔径, 根据液体氮在 77K 下的吸附等温线并用 BJH 法求出的。

[0064] 本实施方式涉及的极化电极 110 使用均一旦高选择地形成有单层 CNT 的碳纳米管集合体, 由此高密度化而具有高度的取向性。由于单层 CNT 是利用碳键而形成的, 所以即使是在高电压条件下也能够提供十分稳定的极化电极 110。如上所述, 碳纳米管集合体几乎不含金属杂质, 在高密度化时也仅使用电解液, 因此, 无需如 AC 电极那样需要粘合剂。此外, 由于如 AC 电极那样, 不含有其他导电性物质或在表面上也不含官能团, 所以形成为高纯度的极化电极 110 即使是在高电压条件下也能够化学稳定地工作。另一方面, 由于 AC 电极需要粘合剂, 所以在高电压条件下不能确保化学稳定性。

[0065] 此外, 在日本特开 2007-81384 号公报中报告的双电层电容器中, 极化电极配置成

相对于集电极 450 及隔板 120 垂直的取向,但如图 1 (a) 所示,本发明涉及的极化电极 110 配置成相对于隔板 120 平行的取向。以成为相对于与隔板 120 平行的取向的方式形成的极化电极 110 易于成为厚度薄的电极。此外,使用碳纳米管集合体的导电性,就容易使极化电极具有作为集电极的功能,与以往的双电层电容器不同,即使不将集电极配置成在整个面上对置,也可以在高电压条件下进行工作。

[0066] 此外,在本实施方式中,极化电极 110 使用高纯度的且由相对于隔板 120 平行地取向的单层 CNT 构成的碳纳米管集合体,从而表现出优越的电特性以及电化学特性,具有作为电极的功能和作为集电极的功能。在以往的双电层电容器中,由于电极的导电性低,所以需要在对置配置的一对 AC 电极的整个侧面上配置集电极。如图 1 所示,由于本发明的本实施方式涉及的双电层电容器 100 中,构成极化电极 110 的碳纳米管集合体的导电性高,所以不需要在极化电极 110 的整个侧面上对置地配置集电极。即,本发明的本实施方式涉及的双电层电容器 100 中,极化电极 110 自身具有作为集电极的功能,所以只要从极化电极 110 取出电荷即可。因此,在本发明的本实施方式涉及的双电层电容器 100 中,为了收集流过极化电极 110 的电荷,只要在极化电极 110 的端部的一部分上配置电极并电连接即可。这种用于取出的电荷的电极只要与极化电极 110 电连接即可,没有必要覆盖极化电极 110 的整个侧面,可以部分地连接于任意的部分,此外,也可以覆盖极化电极 110 的整个侧面。此时,由于碳纳米管集合体的取向方向的导电性高,所以优选以与取向方向垂直地延伸的形状来将电极与极化电极 110 连接。这样配置的极化电极 110 中,极化电极 110 发挥作为集电极的作用,电荷在极化电极 110 内部沿水平方向(第一方向)和垂直方向(与第一方向正交的第二方向)流向电极,或从电极流向极化电极 110。这样,电荷在极化电极 110 内部在垂直方向和水平方向上流过的情况是本发明的双电层电容器 100 的特征之一。

[0067] 通过在极化电极 110 中使用高导电性的碳纳米管集合体,使极化电极 110 还作为集电极发挥功能,因此,双电层电容器 100 与以往的双电层电容器不同,即使不在整个表面上对置地配置集电极,也能够高电压条件下工作。因此,本发明的本实施方式涉及的双电层电容器 100 使用还具有作为集电极的功能的极化电极 110,由此,能够提供与需要集电极的以往的双电层电容器相比小而轻的双电层电容器。这里,如上所述,用于极化电极 110 的碳纳米管集合体和 / 或极化电极 110 的导电性为 0.5S/cm 或更大、优选为 1S/cm 或更大。导电性的上限越高,极化电极 110 作为集电极的功能越高,因此部分地连接于极化电极 110 的电极可以减小(或者不需要),因此是优选的,但只要是 500S/cm 或更小导电性就足够,利用碳纳米管自身的导电性而成为 1000S/cm 或更小。当碳纳米管集合体和 / 或极化电极 110 的导电性在 0.5S/cm 或更小时,极化电极 110 作为集电极的功能变弱,因此,如以往那样,优选为将集电极对置于整个表面。当碳纳米管集合体和 / 或极化电极 110 的导电性在 1S/cm 或更小时,极化电极 110 作为集电极发挥作用,但难以任意地设定电极的尺寸。

[0068] 极化电极 110 和电极的接触面积优选为极化电极 110 的外侧侧面的总表面积的 1% 或更大且 50% 或更小。如果极化电极 110 和电极的接触面积在该范围内,则能够提供使极化电极 110 作为集电极发挥作用并且小而轻的双电层电容器。如果为总表面积的 1% 或更小,则在大型的双电层电容器中会出现性能的劣化。如果为总表面积的 50% 或更大,就能够获得高性能的双电层电容器,但因电极的重量为使双电层电容器变重。

[0069] 集电极发挥使电极内的电位均一的作用,使电极内的电位分布仅存在于电极的厚

度方向。当未在 AC 电极中配置集电体时,电极的导电性低,因此,以往的双电层电容器变得不能工作。实施方式的本发明涉及的双电层电容器 100 中,极化电极 110 还承担作为集电体的功能,极化电极 110 具有比 AC 电极优越的电气特性,由此,在不将集电体对置地配置在整个表面上的情况下,也能够高电压条件下进行工作。由此,实施方式的本发明涉及的双电层电容器 100 能够提供小而轻的双电层电容器。

[0070] 表 1 中表示作为上述本实施方式涉及的极化电极而使用的极化电极的特性和对双电层电容器的影响的关系。

[0071] [表 1]

[0072]

极化电极的特性	单层 CNT	AC	对双电层电容器的影响
构造	中空纤维	粒子	寿命
表面积(m ² /g)	800 或更大	1000 ~ 2000	能量
组成	仅碳	碳及官能团	电压、寿命
扭曲	低	高	功率
导电性(S/cm)	高(21)	低(0.3)	集电体(重量)

[0073] 本实施方式中,作为极化电极而使用的极化电极是利用由碳纯度高且金属杂质少的碳纳米管集合体形成,而能够在高电压条件下工作,并将电解液的化学反应抑制至最小限度,并通过由高导电性的碳纳米管集合体形成而能够实现寿命长的双电层电容器。此外,通过使用高密度化的、具有合适的细孔径的碳纳米管集合体,而使离子容易扩散,并实现具有大功率的双电层电容器。由此,如实施例所示,本发明涉及的双电层电容器能够以 3.5V 或更高且不足 4.5V 的驱动电压下进行驱动。再者,通过使用具有高导电性的碳纳米管集合体,还能够使极化电极作为集电体发挥作用,使电荷在极化电极 110 的内部不仅在垂直方向还在水平方向上流过。因此,能够提供无需如以往那样使用集电体的、小而轻的双电层电容器。因此,本实施方式涉及的本发明的双电层电容器能够在高电压下长寿命地工作,并且与以往的双电层电容器相比,具有大的电密度、功率密度。

[0074] 实施例

[0075] 下面详细说明上述本发明涉及的双电层电容器的例子。另外,以下的实施例仅是一个例子,本发明的双电层电容器并不限于此。

[0076] (实施例 1)

[0077] 图 2 表示本发明的实施例涉及的双电层电容器 200 的示意图。

[0078] 本实施例涉及的本发明的双电层电容器 200 具有:作为第一极化电极和第二极化电极的两个极化电极 110、离子透过性的隔板 120 以及防护壁部件 160。此外,本实施例涉及的本发明的双电层电容器 200 具备用于取出电荷的电极 231 以及外部电极用端子 240。在本实施例涉及的本发明的双电层电容器 200 中,在两个极化电极 110 的第一极化电极和第二极化电极之间对置地配置隔板 120,在对置的极化电极 110 的外侧侧面的一部分上,以沿

着与碳纳米管集合体的 CNT 纳米管的取向方向垂直地延伸的形状,对置地配置有电极 231。此外,在电极 231 中具备排列设置的外部电极用端子 240,极化电极 110 浸渍设置于电解液中。利用这种构成,构成极化电极 110、电极 231 以及外部电极用端子 240 之间的电连接。防护壁部件 160 配置成包围住极化电极 110、隔板 120 以及电极 231,利用防护壁部件 160 能够将电解液封入极化电极 110 以及隔板 120。在图 2 中,表示在双电层电容器 200 中将电极 231 配置于第一极化电极以及第二极化电极的外侧侧面的端部的一个例子。另外,图 2 中,为了说明内部构成,没有图示上表面以及靠跟前的防护壁部件 160。

[0079] (制造方法)

[0080] 下面,具体说明双电层电容器 200 的制造方法。本发明的实施例 1 涉及的双电层电容器 200 的工作电压是 3.5V 或更高且不足 4.5V,并使用单层 CNT。电极 231 未覆盖极化电极 110 的整个侧面,因此,极化电极 110 发挥作为集电体的作用,如图 2 的箭头所示,电荷在极化电极 110 的内部在水平方向和垂直方向上流过,流向电极 231。

[0081] 图 3 表示实施例 1 涉及的双电层电容器 200 的制造工序 S100,图 3 (a) 是实施例 1 涉及的双电层电容器 200 的制造工序 S100 的流程图,图 3 (b) 是其示意图。制造工序 S100 例如包括:用作极化电极的碳纳米管集合体的形成工序 S110、碳纳米管集合体的剥离工序 S120、碳纳米管集合体的干燥工序 S130、碳纳米管集合体的剪断工序 S140、极化电极组装工序 S150 以及碳纳米管集合体的高密度化工序 S160。

[0082] 碳纳米管集合体的形成工序 S110 是形成沿相对于基板面垂直方向取向的碳纳米管集合体的工序。在实施例 1 涉及的碳纳米管集合体的形成工序 S110 中,使用本发明的发明者们以前报告的、在添加了水蒸气的条件下进行的 CVD 法即超级生长法来形成碳纳米管集合体。碳纳米管集合体 30 是通过在基板 10 上形成催化剂粒子(未图示),并从催化剂粒子沿相对于基板面垂直的方向生长单层 CNT 31 而形成的。

[0083] 作为用于形成碳纳米管集合体 30 的基板 10,可以是能够在其表面上承载使 CNT 生长的催化剂的非金属部件,只要在 400°C 或更高的高温下还能够维持形状,则能够适当地使用。在实施例 1 中,作为基板 10 使用 10mm×10mm 的硅基板。

[0084] 在实施例 1 中,作为催化剂使用铁,作为辅助催化剂使用氧化铝(Al_2O_3)。为了在基板表面上形成催化剂层,使用高频溅射蒸镀法。在基板 10 的上部表面上形成由氧化铝(Al_2O_3) 构成的厚度 10nm 的辅助催化剂层,并在氧化铝层上形成由铁(Fe) 构成的厚度 1nm 的催化剂层(S112)。对这样形成了催化剂层的基板进行还原,形成催化剂粒子。

[0085] 将形成有催化剂层的基板 10 输送/设置于炉内压力被保持在 $1.02 \times 10^5 Pa$ 的 CVD 装置的合成炉内,并在 15 分钟期间,以合成炉内的气体流量的总量为 1000sccm 的方式,按 He 为 600sccm、 H_2 为 400sccm 的比例从气体供给管导入 He、 H_2 ,其中,He 为氛围气体, H_2 为还原气体。在该 15 分钟内,炉内温度从室温升高至 750°C。

[0086] 然后,在保持炉内温度为 750°C 且炉内压力为 $1.02 \times 10^5 Pa$ (大气压) 的状态的合成炉内,在 5 分钟期间供给 He (氛围气体):510sccm、 H_2 (还原气体):400sccm、包含 H_2O 的 He (相对湿度 23%) (混入到载体气体中的催化剂激活物质):90sccm,由此,进行水分添加处理。

[0087] 接着,在保持炉内温度为 750°C 且炉内压力为 $1.02 \times 10^5 Pa$ (大气压) 的状态的合成炉内,在 10 分钟期间,以气体流量的总量为 1000sccm 的方式,供给 He(氛围气体):850sccm、乙烯(C_2H_4) (原料气体):100sccm、包含 H_2O 的 He (相对湿度 23%) (混入到载体气体中的催

化剂激活物质):50sccm,由此形成 CNT 31,获得碳纳米管集合体 30。在本实施例中,碳纳米管集合体 30 的密度为 0.03g/cc。

[0088] 将这样得到的碳纳米管集合体 30 从形成于基板 10 上的催化剂粒子剥离(S120)。例如,能够使用镊子将碳纳米管集合体 30 在相对于基板 10 的水平方向上轻轻按压,从而进行碳纳米管集合体 30 的剥离。剥离后的碳纳米管集合体 30 其面积为 10mm×10mm、厚度为 500 μm ~ 1mm、碳纯度为 99.9%、金属杂质为 0.013 质量%、比表面积为 1100m²/g。碳纳米管集合体具有 500 μm ~ 1mm 的长度,从而具有结合力,能够高密度化。

[0089] 这里,如果在碳纳米管集合体 30 上残留有金属粒子,则在高电压下会起反应,因此,从在基板 10 上形成的催化剂粒子剥离碳纳米管集合体 30 使得如铁催化剂这样的金属粒子不残留在碳纳米管集合体 30 上是重要的。本发明涉及的实施例 1 的碳纳米管集合体 30 从形成于基板 10 上的催化剂粒子生长单层 CNT 31,因此,在上述碳纳米管集合体的剥离工序中,催化剂粒子几乎不从基板 10 上脱离,在碳纳米管集合体 30 上几乎没有催化剂粒子残留。

[0090] 然后,使剥离后的碳纳米管集合体 30 在 150℃下真空干燥持续 8 小时或更长时间(S130)。在惰性环境(以氩气充满手套箱、氧浓度为 2ppm 或更小、露点温度为 -80℃或更低)下,真空干燥了的碳纳米管集合体 30 通过以在垂直方向上取向的碳纳米管集合体 30 变形为在水平方向上取向的单层 CNT 取向板 35 的方式在载片 40 之间剪断而准高密度化(密度:0.2g/cc)(S140)。这里,为了在高电压下工作,使极化电极 110 内的湿气、氧气的残留量为最小限度较为重要。因此,之后的工序需要在上述惰性环境下进行。

[0091] 以具有相同重量和厚度(9mm×9mm×0.075mm)的两张准高密度化的单层 CNT 取向板 35 相互面对的方式,隔着作为隔板 120 使用的厚度 40 μm 的纤维素的多孔质纸来组装双电层电容器 200 (S150)。接着,在两张单层 CNT 取向板 35 的端部分别配置铂网制的电极 231。电极 231 的接触面积是极化电极 110 的外侧侧面的总表面积的 5%。由于电极 231 不是覆盖极化电极 110 的整个侧面,所以极化电极 110 发挥作为集电体的作用,电荷在极化电极 110 内部沿水平方向和垂直方向流向电极 231。

[0092] 这里,由于在两个极化电极 110 上施加相同大小的电压(在本实施例中为 2V + 2V),所以使用相同重量(相同厚度)的极化电极是重要的。如果一个电极比另一个电极重(厚),则会形成不均一的电压分布,在轻(薄)的电极中流过过剩的电流,会损坏电容器。

[0093] 组装的双电层电容器 200 充满有机类电解液,使单层 CNT 取向板 35 高密度化。在本发明的本实施例涉及的双电层电容器 200 中,相比水类电解液,优选使用有机类电解液。通过使用有机类电解液,能够在高电压条件下工作。在用于高密度化的有机类电解液中,使用与封入双电层电容器 200 的极化电极 110 以及隔板 120 的电解液相同的电解液,在本实施方式中,使用 1M 的四乙基四氟硼酸铵的碳酸丙烯溶液。为了使电解液完全浸透于极化电极 110 而完全去除电容器内的气体,将双电层电容器 200 置于真空下(100Torr 或更低)30 分钟。通过使电解液浸透,准高密度化的单层 CNT 取向板 35 被高密度化而成为极化电极 110,从而确保电极表面的良好的离子通过性。这里重要的是使电解液完全浸透极化电极 110。如果利用电解液以外的液体进行极化电极的高密度化,则会成为在真空干燥后还残留的液体被单层 CNT 的表面吸收的状态,残留的液体在高电压下会发生反应,会阻碍 4V 下的双电层电容器的工作。

[0094] 通过测定仅使用溶剂(碳酸丙烯溶液)实施了高密度化处理后的碳纳米管集合体的特性,能够评价这样获得的构成极化电极 110 的、经过高密度化处理过的碳纳米管集合体的特性。在本实施例中使用的实施了高密度化处理后的碳纳米管集合体,其导电性为 20S/cm、单层 CNT 含有率为 99%、密度为 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、G/D 比为 2.5 ~ 40、BET- 比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、平均外径为 2.8nm、半宽为 2nm、碳纯度为 99.9 质量%、金属杂质为 0.013 质量%、细孔径的分布极大为 4nm、赫尔曼取向系数为 0.7。极化电极 110 的导电性为 7S/cm,而在进行了极化后,导电性为 300S/cm。此外,金属杂质的含有量为 0.008 质量%,重量密度为 $0.93\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0095] 作为本发明的本实施例涉及的极化电极,使用由上述的高纯度且高导电性的碳纳米管集合体形成的极化电极 110。由此,提高了双电层电容器的电解液中的离子通过性,如后所述,能够提供在高电压条件下可使用的双电层电容器。这样组装的双电层电容器 200 配置有防护壁部件 160,并封入电解液。防护壁部件 160 只要是能够密闭电解液的形态、材料即可,能够仅由以往的密封材料形成,例如,能够使用如聚酰亚胺膜这样的聚合物或塑料等。此外,只要是不限制双电层电容器 200 的功能,且在化学上稳定、轻量的物质,则不限于这些。对于封入本实施方式的双电层电容器 200 的极化电极 110 以及隔板 120 的电解液,优选使用有机类电解液。在本实施例中,使用在单层 CNT 取向板 35 的高密度化中所用的 1M 的四乙基四氟硼酸铵的碳酸丙烯溶液。双电层电容器 200 通过使用有机类电解液,能够在高电压下长寿命工作。

[0096] 如图 2 所示,本实施例的极化电极 110 的碳纳米管集合体配置成沿相对于隔板 120 平行的方向取向,在极化电极 110 的侧面部分地连接电极 231。作为极化电极使用的极化电极 110,通过使用高纯度且高导电性的碳纳米管集合体,表现出优越的电特性,并具有作为电极的功能和作为集电体的功能。在以往的双电层电容器中,需要在对置配置的一对 AC 电极的整个侧面上配置集电体。通过在极化电极 110 中使用高纯度的碳纳米管集合体,导电性高,电解液中的离子通过性良好,极化电极 110 也作为集电体发挥作用,因此,双电层电容器 200 与以往的双电层电容器不同,通过极化电极 110 的侧面上部分地连接电极 231,在高电压条件下也能够工作。即,本发明的本实施例涉及的电极 231 只要具有从极化电极 110 取出电荷的功能,则不需要作为集电体的功能。因此,本发明的本实施例涉及的双电层电容器 200 通过组合具有作为集电体的功能的极化电极 110 和电极 231,而能够提供与需要集电体的以往的双电层电容器相比小而轻的双电层电容器。

[0097] 在本发明的本实施例涉及的电极 231 中,能够使用铝或铂等金属、其金属合金、氮化钛等金属化合物、聚 3- 甲基噻吩(poly 3-methyl thiophene)等导电性聚合物、CNT 橡胶等。此外,电极 231 可以是薄膜,也可以是网眼状部件,还可以使用直流电导率为 100S/cm 或更大或方块电阻为 1 欧姆 / 方块或更小的部件。

[0098] 电极 231 的接触面积及厚度根据所使用的部件而不同,只要能够收集流过极化电极内的电荷即可,电极 231 的接触面积可以是相当于上述极化电极 110 的侧面的一部分的面积。此外,在将电极 231 蒸镀到极化电极 110 上时,能够使用溅射、电阻加热蒸镀、电子束镀膜等物理蒸镀或 CVD 中的任意一种。在图 2 中,电极 231 配置成与在其间配置了隔板 120 的两个极化电极 110 的端部相对置,但电极 231 的配置不限于此,只要电极 231 的配置能够收集流过极化电极内的电荷,就可以进行前后左右的适当的变更。因此,本实施例涉及的双

电层电容器 200 通过取代以往的集电体而使用电极 231, 能够提供轻而薄的双电层电容器。另外, 电极 231 也可以覆盖极化电极 110 的整个侧面。

[0099] 集电体发挥使电极内的电位均一的作用, 使电极内的电位分布仅存在于电极的厚度方向上。另一方面, 双电层电容器 200 通过使用电极 231, 使电极内的电位分布遍及电极整体。当将这样的电极 231 用于 AC 电极时, 由于 AC 电极的导电性低, 不能收集流过电极内的电荷, 以往的双电层电容器变得不能工作。实施例 1 的本发明涉及的双电层电容器 200 的极化电极 110 还承担作为集电体的功能, 而极化电极 110 具有比 AC 电极优越的导电性, 由此能够适用电极 231。

[0100] 在本实施例中作为极化电极而使用的极化电极由碳纯度高、金属杂质少的碳纳米管集合体形成, 由此能够在高电压条件下工作, 并能够将电解液的化学反应抑制到最小限度, 并且通过由高导电性的碳纳米管集合体形成, 而能够实现长寿命的双电层电容器。此外, 通过使用高密度化的且具有合适的细孔径的碳纳米管集合体, 使离子易于扩散, 实现具有大功率的双电层电容器。由此, 本实施例涉及的双电层电容器如实施例所示, 能够以 3.5V 或更高且不足 4.5V 的驱动电压进行驱动。再者, 通过使用具有高导电性的碳纳米管集合体, 极化电极还作为集电体发挥功能, 电荷在极化电极 110 的内部不仅在垂直方向上还在水平方向上流过。

[0101] 因此, 不需要使用如以往的集电体, 与极化电极连接的电极具有使电荷出入的功能即可, 能够提供小而轻的双电层电容器。因此, 本实施方式涉及的本发明的双电层电容器能够在高电压下且长寿命地工作, 并且具有比以往的双电层电容器大的电密度、功率密度。

[0102] (实施例 2)

[0103] 在本实施例中, 作为实施例 1 的变形例, 说明构成双电层电容器 300 的例子, 其中, 在作为极化电极而使用的极化电极 110 的侧面上部分地连接有多个电极 335, 并在多个不同的部位与极化电极 110 电连接。这样, 即使在大型的极化电极 110 中, 也不使用覆盖整个侧面的集电体就能够效率良好地收集流过极化电极 110 的电荷, 是优选的。在图 4 中表示本发明的实施例 2 涉及的双电层电容器 300 的示意图。双电层电容器 300 中, 两个极化电极 110 (第一极化电极和第二极化电极) 夹着隔板 120。在极化电极 110 的外侧的侧面上部分地连接多个电极 335, 并分别连接外部电极用端子 240 (未图示)。用电解液充满极化电极 110。利用这种构成, 在极化电极 110、电极 335 以及外部电极用端子 240 之间形成电连接。防护壁部件 160 配置成包围住极化电极 110、隔板 120 以及电极 335, 并能够利用防护壁部件 160 将电解液封入极化电极 110 以及隔板 120。另外, 图 4 为了说明内部构成, 未示出防护壁部件 160。另外, 外部电极用端子 240 可以是在覆盖极化电极 110 的双电层电容器 300 的防护壁部件 160 的封装上印刷的电路。

[0104] 在本发明的实施例 2 涉及的双电层电容器 300 中, 能够使用在实施例 1 中说明的极化电极 110、隔板 120 以及电解液, 这里省略各自的详细说明。在本发明的实施例 2 涉及的电极 335 中, 能够在极化电极 110 的侧面使用与实施例 1 的电极 231 相同的部件来形成。电极 335 的接触面积以及厚度根据使用的部件而不同, 但只要能够收集流过极化电极内的电荷即可, 电极 335 的总接触面积只要相当于隔着隔板 120 对置的极化电极 110 的侧面的一部分的面积即可。此外, 当将电极 335 蒸镀到极化电极 110 上时, 能够使用溅射、电阻加热蒸镀、电子束蒸镀等物理蒸镀或 CVD 中的任意一种。电极 335 可以配置成与在其间配置

了隔板 120 的两个极化电极 110 的外侧的侧面分别对称,也可以不对称地配置。

[0105] 以往的双电层电容器在隔着隔板对置的配置的电极的整个侧面上配置有集电体。另一方面,实施例 2 的电极 335 只要能够收集流过极化电极内的电荷即可,能够作为小的点分散配置于极化电极 110 的侧面,因此,总面积远小于集电体。因此,实施例 2 的本发明涉及的双电层电容器 300 通过使用电极 335,能够实现与以往的双电层电容器相比较轻而薄的双电层电容器。

[0106] 集电体发挥使电极内的电位均一的作用,使电极内的电位分布仅存在于电极的厚度方向。另一方面,双电层电容器 300 通过组合还具有作为集电体的功能的极化电极 110 和电极 335,而使电极内的电位分布遍及电极整体。当将这样的电极 335 用于 AC 电极时,以往的双电层电容器不能工作。实施例 2 的本发明涉及的双电层电容器 300 的极化电极 110 还承担作为集电体的工作,极化电极 110 具有比 AC 电极优越的电特性,由此,电极 335 能够适用。

[0107] 如上所述,本实施例涉及的双电层电容器由碳纯度高、金属杂质少的碳纳米管集合体形成,由此能够在高电压条件下工作,能够将电解液的化学反应抑制到最小限度,而且通过由高导电性的碳纳米管集合体形成,而能够实现长寿命的双电层电容器。此外,通过使用高密度化的且具有合适的细孔径的碳纳米管集合体,而提供由离子易于扩散的高导电性的碳纳米管集合体形成的极化电极,从而如图 4 的箭头所示,电荷在极化电极 110 内部不仅在垂直方向还在水平方向上流过。因此,不需要使用如以往的集电体,部分地连接于极化电极 110 的电极只要具有使电荷出入的功能即可,起到能够提供小而轻的双电层电容器的优良效果。此外,本发明的实施例涉及的双电层电容器能够在高电压下长寿命地工作,而且具有比以往的双电层电容器大的电密度、功率密度。由此,本实施例涉及的双电层电容器如实施例所示能够以 3.5V 或更高且不足 4.5V 的驱动电压进行驱动。另外,在实施例 1 以及 2 中说明的电压施加用部件也可以组合使用。即,可以在双电层电容器的一个极化电极上使用实施例 1 的电极 231,而在另一个电极上使用实施例 2 的电极 335 所用的组合。

[0108] (实施例 3)

[0109] 在本实施例中,说明本发明涉及的双电层电容器 400,其中,作为极化电极使用的极化电极 110 中适用了以往的集电体。图 5 表示本发明的实施例 3 涉及的双电层电容器 400 的示意图。双电层电容器 400 由两个极化电极 110(第一极化电极以及第二极化电极)夹住隔板 120。在两个极化电极 110 的外侧的整个侧面上对置地配置两个集电体 450,并连接外部电极用端子 240。分极性电极 110 被电解液充满。利用这种构成,形成极化电极 110、集电体 450 以及外部电极用端子 240 之间的电连接。防护壁部件 160 配置成包围住极化电极 110、隔板 120 以及集电体 450,并能够通过防护壁部件 160 将电解液封入极化电极 110 以及隔板 120。另外,为了说明内部构成,图 5 中未示出上表面以及靠跟前的防护壁部件 160。

[0110] 在本发明的实施例 3 涉及的双电层电容器 400 中,能够使用实施例 1 中说明的极化电极 110、隔板 120 以及电解液,在此省略各自的详细说明。如图 5 所示,实施例 3 的双电层电容器 400 除了具备集电体 450 之外,与双电层电容器 200 的构成相同。因此,到以 9mm×9mm×0.075mm 大小的两张准高密度化的单层 CNT 取向板 35 相互面对的方式夹住厚度 40 μm 的纤维素的多孔质纸的隔板 120 的组装工序为止使用与双电层电容器 200 同样的制造方法。

[0111] 在夹住隔板 120 的两片单层 CNT 取向板 35 的外侧的侧面上配置有两片集电体 450。在集电体 450 中能够使用铝或铂等直流电导率为 10000S/cm 或更大、或者方块电阻为 0.01 欧姆 / 方块或更小的金属部件。集电体 450 的形状可以是薄膜也可以是网眼状的部件,厚度根据所使用的部件而不同,但形成于极化电极 110 的整个侧面上。

[0112] 与实施例 1 同样,使用 1M 的四乙基四氟硼酸铵的碳酸丙烯溶液对这样组装的双电层电容器 400 进行高密度化处理,由此形成极化电极 110。

[0113] 测定仅使用溶剂(碳酸丙烯溶液)实施了高密度化处理后的碳纳米管集合体的特性,由此,评价构成极化电极 110 的、高密度化处理过的碳纳米管集合体的特性。本实施例中使用的、实施了高密度化处理的碳纳米管集合体其导电性为 20S/cm、单层 CNT 含有率为 99%、密度为 0.5g/cm³、G/D 比为 2.5 ~ 40、BET - 比表面积为 1100m²/g、平均外径为 2.8nm、半宽为 2nm、碳纯度为 99.9 质量 %、金属杂质为 0.013 质量 %、细孔径的分布极大为 4nm、赫尔曼取向系数为 0.7。这样获得的极化电极 110 其导电性为 7S/cm、在进行了极化后,导电性为 300S/cm。此外,金属杂质的含有量为 0.008 质量 %、重量密度为 0.93g/cm³。

[0114] 双电层电容器 400 由于使用以往的集电体 450,所以不能成为实施例 1 及 2 中说明的双电层电容器那样的小而轻的双电层电容器。但是,本实施例涉及的双电层电容器 400 通过在极化电极 110 的整个侧面上配置集电体 450,发挥使极化电极 110 内的电位均一的作用,使极化电极 110 内的电位的分布仅存在于电极的厚度方向。因此,电荷在极化电极 110 的内部仅在垂直方向上流过。因此,双电层电容器 400 的集电效率高于是使用了电压施加用部件的实施例 1 及 2 涉及的双电层电容器。因此,双电层电容器 400 能够适用于在高电压下工作的大容量的电容器,与使用电极的双电层电容器 400 相比,即使大型化也可减缓性能劣化,是优选的。

[0115] 此外,当取代薄膜的集电体 450 而在极化电极 110 的侧面上使用网眼状部件的电极部件时,与由集电体 450 形成的双电层电容器相比,能够实现轻量化。在本实施例中,作为集电体 450 使用铂网。

[0116] 如上所述,本实施例涉及的双电层电容器通过由碳纯度高、金属杂质少的碳纳米管集合体形成,而能够在高电压条件下工作,能够将电解液的化学反应抑制到最小限度,而且通过由高导电性的碳纳米管集合体形成,而能够实现长寿命的双电层电容器。此外,通过使用高密度化的且具有合适的细孔径的碳纳米管集合体,使离子易于扩散,从而实现具有大功率的双电层电容器。通过对由高导电性的碳纳米管集合体形成的极化电极和集电效率高的集电体进行组合,达成提供大容量的双电层电容器的优良效果。此外,本发明的实施例涉及的双电层电容器能够在高电压下且长寿命地工作,而且与以往的双电层电容器相比,具有大的电密度、功率密度。由此,如实施例所示,本实施例涉及的双电层电容器能够以 3.5V 或更高且不足 4.5V 的驱动电压进行驱动。如上所述,通过使用具有高导电性的碳纳米管集合体,极化电极还作为集电体发挥功能,电荷在极化电极 110 的内部不仅在垂直方向上还在水平方向上流过。因此,也可以不需要使用如以往的集电体,而使用具有使电荷出入的功能的网眼状的电极,与使用集电体的情况相比能够实现轻量化。

[0117] (实施例 4)

[0118] 为了增大输出电压,双电层电容器形成层叠有多个电容器的构造。因此,相邻的电容器之间的电接触(欧姆接触)是有必要的,但需要防止相邻的电容器之间的离子性接触

(电解液的流动)。在以往的 AC 电极中由于导电性低,所以用金属层(一般而言是铝)的集电体覆盖电极的整个侧面,这种集电体还承担防止相邻的电容器之间的离子性接触的作用。在本实施例中,说明为了增大输出电压而对实施方式中说明的不具有集电体的双电层电容器进行层叠的方法。

[0119] 集电体为双极性的板,而如果追加这样的集电体,则会增加双电层电容器的整体重量。此外,集电体的密封性和耐腐蚀性方面的要求,使双电层电容器的构成变得复杂。再者,由于集电体是金属,所以热传导性高,而如果一个电容器破损而放出热量,则破损的影响会波及层叠的双电层电容器整体。

[0120] 在本实施例中表示将不需要双极性的集电体而隔着防护壁部件相邻的极化电极 110 电连接的双电层电容器 500。在本发明的实施例 4 涉及的双电层电容器 500 中能够使用实施例 1 中说明的极化电极 110、隔板 120 以及电解液,这里省略各自的详细说明。

[0121] 图 6 是双电层电容器 500 的示意图。双电层电容器 500 中,在两个极化电极 110 之间对置地配置了隔板 120 的双电层电容器经由防护壁部件 563 而层叠。防护壁部件 160 配置成包围住极化电极 110、隔板 120 以及防护壁部件 563,能够利用防护壁部件 160 将电解液封入极化电极 110 以及隔板 120。另外,为了说明内部的构成,图 6 中未示出上表面及靠跟前的防护壁部件 160。对于防护壁部件 563 可以使用例如聚 3-甲基噻吩(poly3-methylthiophene)等导电性聚合物、CNT 橡胶等柔软的塑料导体薄膜。防护壁部件 563 只要是具有密封性、不含氧或氧化物等、且在电化学稳定并具有 100S/cm 或更大的直流电导率的部件即可,而不限定于这些。双电层电容器 500 通过使用具有导电性的防护壁部件 563,能够将相邻的极化电极 110 电连接。此外,本实施例涉及的防护壁部件 563 与集电体相比直流电导率不高,但通过使用导电性优越的极化电极 110 就能够工作。

[0122] 如上所述,由于极化电极 110 不需要双极性的集电体,所以即使使用导电性低的防护壁部件 563 也能够形成层叠的双电层电容器 500。由于未在防护壁部件 563 中未使用金属,所以柔软性好,因此,使用了防护壁部件 563 的本实施例涉及的双电层电容器 500 与以往的双电层电容器相比,具有柔软性,不受作为产品的双电层电容器的形状的制约。

[0123] 如上所述,本实施例涉及的双电层电容器由碳纯度高、金属杂质少的碳纳米管集合体形成,由此,能够在高电压条件下工作,能够将电解液的化学反应抑制到最小限度,且通过由高导电性的碳纳米管集合体形成,从而能够实现长寿命的双电层电容器。此外,本发明的实施例涉及的双电层电容器能够在高电压下且长寿命的工作,而且,与以往的双电层电容器相比,具有大的电密度、功率密度。由此,如实施例所示,本实施例涉及的双电层电容器能够以 3.5V 或更高且不足 4.5V 的驱动电压进行驱动。通过使用高密度化的、具有适当的细孔径的碳纳米管集合体,来提供由离子易于扩散的高导电性的碳纳米管集合体形成的极化电极,而使电荷在极化电极的内部不仅在垂直方向上还在水平方向上流过。因此,就不需要使用如以往的集电体,而是能够取代集电体地,组合使用具有使电荷出入的功能的导电性的防护壁部件来层叠双电层电容器,因此,起到提供与以往相比小而柔软的双电层电容器的优良效果。此外,密封层的热传导性比金属低,因此,会限制向相邻的双电层电容器的热传导,即使一个双电层电容器破损,也能够将对相邻的双电层电容器的影响降到最低限度。

[0124] (实施例 5)

[0125] 在实施例 4 中,说明了将相邻的极化电极 110 隔着防护壁部件进行密封的双电层电容器,但在本实施例中,说明在本发明涉及的在极化电极 110 中使用以往的集电体的双电层电容器。在本发明的实施例 5 涉及的双电层电容器 600 中,能够使用实施例 1 中说明的极化电极 110、隔板 120 以及电解液,这里省略各自的详细说明。

[0126] 图 7 是双电层电容器 600 的示意图。双电层电容器 600 中,在两个极化电极 110 之间对置地配置有隔板 120 的双电层电容器经由集电体 675 而层叠。防护壁部件 160 配置成包围住极化电极 110、隔板 120 以及集电体 675,并能够利用防护壁部件 160 将电解液封入极化电极 110 以及隔板 120。另外,为了说明内部构成,图 7 未示出上表面以及靠跟前的防护壁部件 160。与实施例 3 中说明的集电体一样,在集电体 675 中能够使用铝或铂等直流电导率为 10000S/cm 或更大、或方块电阻为 0.01 欧姆 / 方块或更小的金属部件。但是,由于集电体 675 要求密封性,所以不能使用网眼状的部件。双电层电容器 600 通过使用集电体 675,而一方面确保密封性,一方面能够使相邻的极化电极 110 电连接。此外,本实施例涉及的双电层电容器 600 通过使用集电体 675,而不是如使用了防护壁部件的实施例 4 的双电层电容器那样轻且柔软,但通过组合在导电性上优越的极化电极和集电效率高的集电体,能够提供大容量的双电层电容器。

[0127] 本实施例涉及的双电层电容器由碳纯度高、金属杂质少的碳纳米管集合体形成,由此能够在高电压条件下工作,能够将电解液的化学反应抑制到最小限度,且通过由高导电性的碳纳米管集合体形成,能够实现长寿命的双电层电容器。此外,通过使用高密度化的、具有合适的细孔径的碳纳米管集合体,实现离子易于扩散且具有高导电性的双电层电容器。由此,本实施例涉及的双电层电容器如实施例所示地能够以 3.5V 或更高且不足 4.5V 的驱动电压进行驱动。通过组合由高导电性的碳纳米管集合体形成的极化电极和集电效率高的集电体,起到提供层叠的大容量的双电层电容器的优良效果。此外,本发明涉及的实施例涉及的层叠的双电层电容器能够在高电压下且长寿命地工作,与以往的双电层电容器相比,具有大的电密度、功率密度。

[0128] 如上所述,本发明的实施例 1 ~ 5 涉及的双电层电容器由碳纯度高、金属杂质少的碳纳米管集合体形成,由此,能够在高电压条件下工作,能够将电解液的化学反应抑制到最小限度,而且通过由高导电性的碳纳米管集合体形成,能够实现长寿命的双电层电容器。此外,通过使用高密度化的、具有合适的细孔径的碳纳米管集合体,能够实现离子易于扩散且具有大功率的双电层电容器。再者,通过使用具有高导电性的碳纳米管集合体,极化电极还作为集电体发挥作用,不使用集电体也能够构成双电层电容器,从而能够提供小而轻的双电层电容器。

[0129] (比较例 1)

[0130] (使用了以往的 AC 电极的双电层电容器的制造方法)

[0131] 作为比较例 1,制造使用了以往的 AC 电极的双电层电容器。比较例 1 的双电层电容器 700 (未图示)除了使用 AC 电极 710 来代替极化电极 110 之外,与实施例 3 的双电层电容器 400 的构成相同。图 16 (a)是表示 AC 电极 710 的制造工序的示意图,图 16 (b)是 AC 电极 710 的 SEM 图像。

[0132] 在制造 AC 电极 710 时,使用了公知的材料即 AC 粉末(以下,称为 AC)(可乐丽化学株式会社制、YP17、比表面积 1640m²/g),作为导电助剂使用炭黑(Carbon black),作为黏合

剂使用聚四氟乙烯(PTFE)。以 80 质量 % 的 AC、10 质量 % 的炭黑以及 10 质量 % 的 PTFE 进行粉碎混合,而获得 AC 混合物。然后,用滚压机将 AC 混合物平板化,进而加压 / 加热成型而形成 AC 电极 710。与实施例 6 同样地,真空干燥后的 AC 电极 710 其密度为 0.6g/cc、比表面积为 1400m²/g、导电性为 0.3S/cm、碳纯度为 99% 或更大、金属杂质为 1% 或更小、细孔径分布极大为 1nm 或更大且 2nm 或更小、大小为 9mm×9mm×0.075mm,使用两个这种 AC 电极 710,与实施例 3 同样地与隔板 120、集电体 450 组合,来制造比较例 1 的双电层电容器 700。

[0133] (比较例 2)

[0134] (不具有集电体并使用了以往的 AC 电极的双电层电容器的制造方法)

[0135] 作为比较例 2,使用在比较例 1 中说明的 AC 电极 710,来制造与实施例 1 的双电层电容器 200 同样构成的双电层电容器 800。即,比较例 2 的双电层电容器 800 在使用电极 231 来代替集电体 450 这一点上与比较例 1 不同。

[0136] (单层 CNT 双电层电容器的特性)

[0137] 分别评价了如上述地制造的实施例 1、实施例 3、比较例 1 以及比较例 2 的双电层电容器的特性。图 8 (a)是从实施例 1 以及实施例 3 中使用的极化电极 110 的侧面观察到的 SEM 图像。极化电极 110 由具有优越的取向性的碳纳米管集合体形成。另一方面,如图 16 (b) 所示,AC 电极 710 的 AC 和炭黑是不规则地配置而形成的。

[0138] (实施例与比较例的对比)

[0139] 图 8 (b) 是在 0 ~ 4V 下极化时的实施例 1、实施例 3 以及比较例 1 的循环伏安图 (Cyclic voltammogram; 以下称为 CV 图),横轴表示电位,纵轴表示电流密度。实施例 1 的双电层电容器 200 以及实施例 3 的双电层电容器 400 示出对称的图,可知极化电极在被极化的电位范围整体上稳定。另一方面,比较例 1 的双电层电容器 700 示出在 3V 或更高有峰值的非对称图,可知在 3V 或更高 AC 电极破损。此外,虽然未图示,实施例 1 的双电层电容器 200 以及实施例 3 的双电层电容器 400 在 4.5V 或更高时破损。

[0140] 然后,为了确认电极的容量和初始电阻,进行了充放电试验。图 9 (a) 表示 1A/g 时的 3V 的恒电流放电曲线图,图 9 (b) 表示 4V 的恒电流放电曲线图。如图 9 (a) 所示,由于没有集电体 450,所以比较例 2 的双电层电容器 800 不工作。此外,如图 9 (b) 所示,在 4V 的放电曲线图中,实施例 1 的双电层电容器 200 以及实施例 3 的双电层电容器 400 与比较例 1 的双电层电容器 700 相比,表现出良好的放电曲线图。

[0141] 图 10 表示 1A/g ~ 50A/g 的电流密度范围内的电容密度。另外,用两个电极的重量的合计进行正规化。如图 10 所示,实施例 3 的双电层电容器 400 的极化电极的电容密度为约 160F/g,即使放电量增加也几乎不变化。另一方面,比较例 1 的双电层电容器 700 的 AC 电极的电容密度为 100F/g 左右,随放电量增加而减小,而如果超过 20F/g 则不工作。实施例 1 的双电层电容器 200 的极化电极的电容密度的初始值为 130F/g,与比较例 1 相比良好,但到 20F/g 衰减为初始值的一半。

[0142] 图 11 (a) 中,作为放电开始时的初始电压降(以下称为 IR 降),表示双电层电容器的内部电阻。在实施例 3 的双电层电容器 400 中,IR 降和电流密度示出线性关系,因此可知在极性电极中离子输送快速且没有扩散的限制。另一方面,在比较例 1 的双电层电容器 700 中表示非线性的 IR 降,因此可知在 AC 电极的离子输送中扩散被限制。实施例 1 的双电层电容器 200 的极化电极与实施例 3 相比内部电阻大,但比较例 1 小。这里,适应了 IR 降

的结果,在实施例 3 的双电层电容器 400 中,最大放电功率是 210kW/kg,在比较例 1 的双电层电容器 700 中是 60kW/kg (用两个电极的重量进行了正规化)。

[0143] 这里,电容密度和 IR 降是在恒电流放电曲线图中适用简单的串联 RC 曲线模型(式(3))而求出的。

[0144] [数学式 3]

$$[0145] \quad V(t) = V_{\text{charged}} - 2IR_s - \frac{It}{C} \quad \dots\dots (3)$$

[0146] V_{charged} 是充电后的双电层电容器的电压, $2IR_s$ 表示初始电压降,静电电容根据放电曲线的斜率来确定。

[0147] 图 11 (b) 表示来自各种放电功率下的电极的放电能量。在来自实施例 3 的双电层 400 的全部的放电功率中,可知相比较而言,放电能量大(大于 AC 电极的放电能量的极限即 50Wk/kg)、放电能量、放电功率均优越。此外,从实施例 1 的双电层电容器 200 中,也释放出大于比较例 1 的双电层电容器 700 的能量。

[0148] 这里,如式(4)所示,放电能量的值是对放电曲线进行积分而计算出的。

[0149] [数学式 4]

$$[0150] \quad E = \int IV(t) dt \quad \dots\dots (4)$$

[0151] 图 12 表示电流密度为 1A/g、在 0V ~ 4V 的电位范围内进行了 1000 次充放电时电极的稳定性试验的结果。在实施例 3 的双电层电容器 400 中,仅限于不足 3% 的少量的电容密度的减少,但在比较例 1 的双电层电容器 700 中,尽管是在 0V ~ 3.5V 的小电压范围内实施,也会表现出 46% 的显著的衰减。此外,即使在实施例 1 的双电层电容器 200 中,结果也不比实施例 3 的双电层电容器 400 差。

[0152] 图 13 是表示耐久性试验的第 1、100、1000 次的充放电循环的图,图 13 (a) 表示实施例 1 的双电层电容器 200 的结果,图 13 (b) 表示比较例 1 的双电层电容器 700 的结果。实施例 1 的双电层电容器 200 在第 1000 次时的衰减率限于 3.6%,但比较例 1 的双电层电容器 700 在第 1000 次时衰减达 46%。

[0153] 图 14 表示电阻抗的波特图,图 14 (a) 表示电阻抗的振幅,图 14 (b) 表示相位。实施例 3 的双电层电容器 400 的内部电阻最小。实施例 1 的双电层电容器 200 的内部电阻增加,但小于比较例 1 的双电层电容器 700 的内部电阻。在设备未被充电的情况下(0V 直流偏压),从低频区域的电阻抗频谱估计的静电容量值低。在此,对值用作用电极和对极的干燥重量进行了正规化。

[0154] 双电层电容器的充放电效果主要与例如 IR 损失这样的内部电阻有关。其结果,充放电效果依赖于所使用的试验条件。充放电效果是充电期间利用的能量(E-charged)和利用 E-charged 估计的在放电期间恢复的能量(E-discharged)之差。这里,关于 1A/g 下的充放电效果,实施例 3 的双电层电容器 400 (从 0V 充电至 4V,再放电至 0V) 为 89%,实施例 1 的双电层电容器 200 (从 0V 充电至 4V,再放电至 0V) 为 83%,比较例 1 的双电层电容器 700 (从 0V 充电至 3.5V,再放电至 0V) 为 67%。

[0155] 图 15 是表示封装了的双电层电容器的性能预测的图。具备实施例 1 所示的极化电极的双电层电容器 200 未进行封装,但对上述实施例 1 的双电层电容器 200 的性能和以往的商用双电层电容器的性能进行了比较。双电层电容器 200 具有与铅蓄电池相同程度的

能量密度(17Wh/kg),最大功率密度预测为 100 倍(24kW/kg)。

[0156] 这里,最大功率密度是使用根据式(5)所示的 IR_{drop} 值的线性适应求出的 R_s 值计算出的。

[0157] [数学式 5]

$$[0158] \quad IR_{drop} = a+b*I \quad \dots\dots (5)$$

[0159] a 表示进行了 4V 的充放电的双电层电容器的电位之差, b 表示内部电阻(R_s)的 2 倍, I 表示放电的电流。

[0160] [数学式 6]

$$[0161] \quad P_{MAX} = \frac{V_{OCV}^2}{4R_s} = \frac{(4-a)^2}{2b} \quad \dots\dots (6)$$

[0162] 如上所述,本发明涉及的具备极化电极的双电层电容器即使是以 3.5V 或更高且不足 4.5V 的高驱动电压进行驱动,而且进行 1000 次或更多次的充放电,也几乎不会劣化,起到提供长寿命的双电层电容器的优良效果。此外,本发明涉及的具备极化电极的双电层电容器的极化电极还作为集电体发挥功能,由此,不需要使用如以往的集电体,因此能够提供小而轻的双电层电容器。

[0163] 附图标记说明如下:

[0164] 10:基板,20:催化剂粒子,30:碳纳米管集合体,31:CNT,35:单层 CNT 取向板,40:载片,100:本发明涉及的双电层电容器,110:极化电极,120:隔板,160:防护壁部件,200:双电层电容器,231:电极,240:外部电极用端子,300:双电层电容器,335:电极,400:双电层电容器,450:集电体,500:双电层电容器,563:防护壁部件,600:双电层电容器,675:双极性板,700:以往的双电层电容器,710:以往的 AC 电极,800:以往的双电层电容器, S100:实施例 1 的制造工序, S110:碳纳米管集合体的形成工序, S120:碳纳米管集合体的分离工序, S130:碳纳米管集合体的干燥工序, S140:碳纳米管集合体的剥离工序, S150:极化电极组装工序, S160:极化电极集合体的高密度化工序。

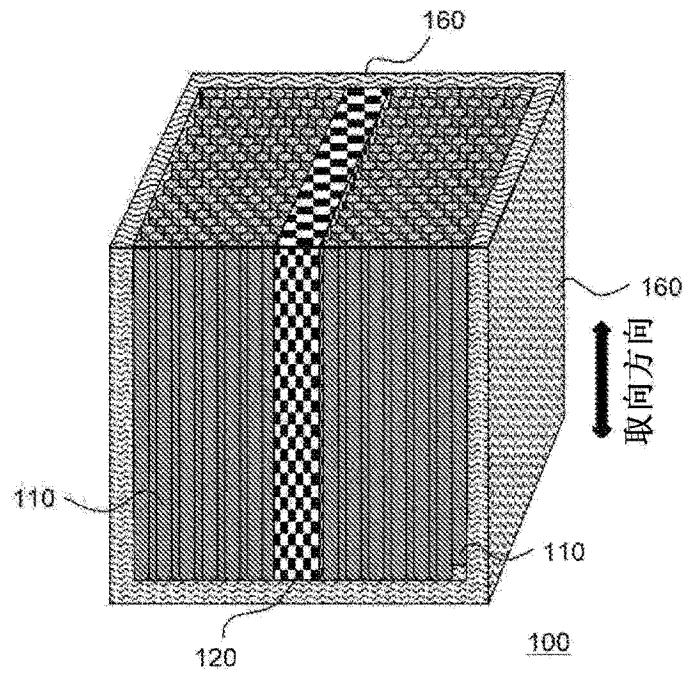


图 1

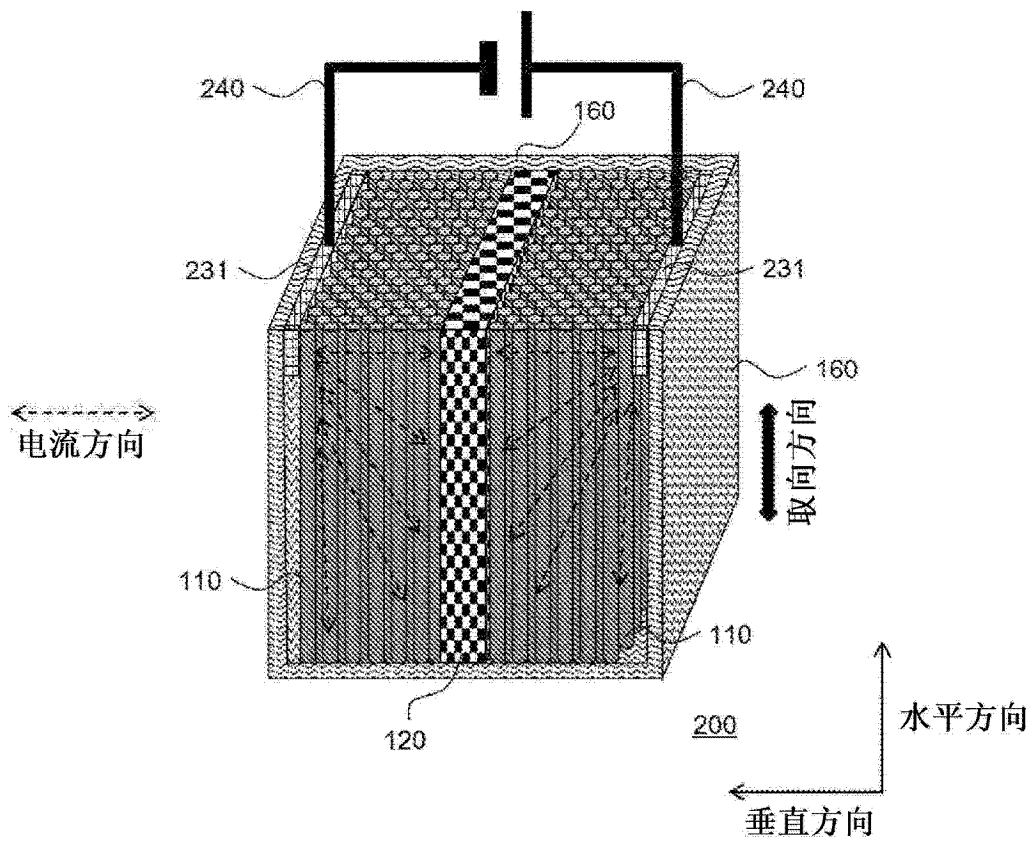
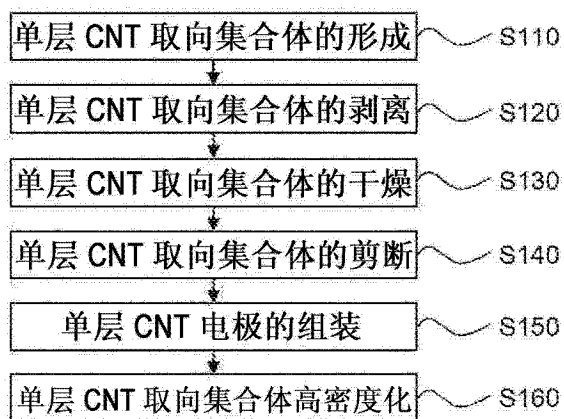
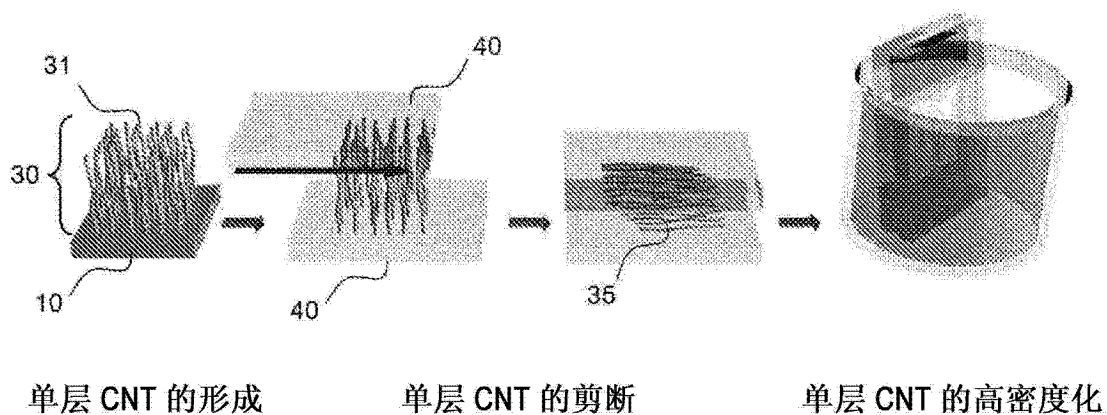


图 2



S100

(a)



(b)

图 3

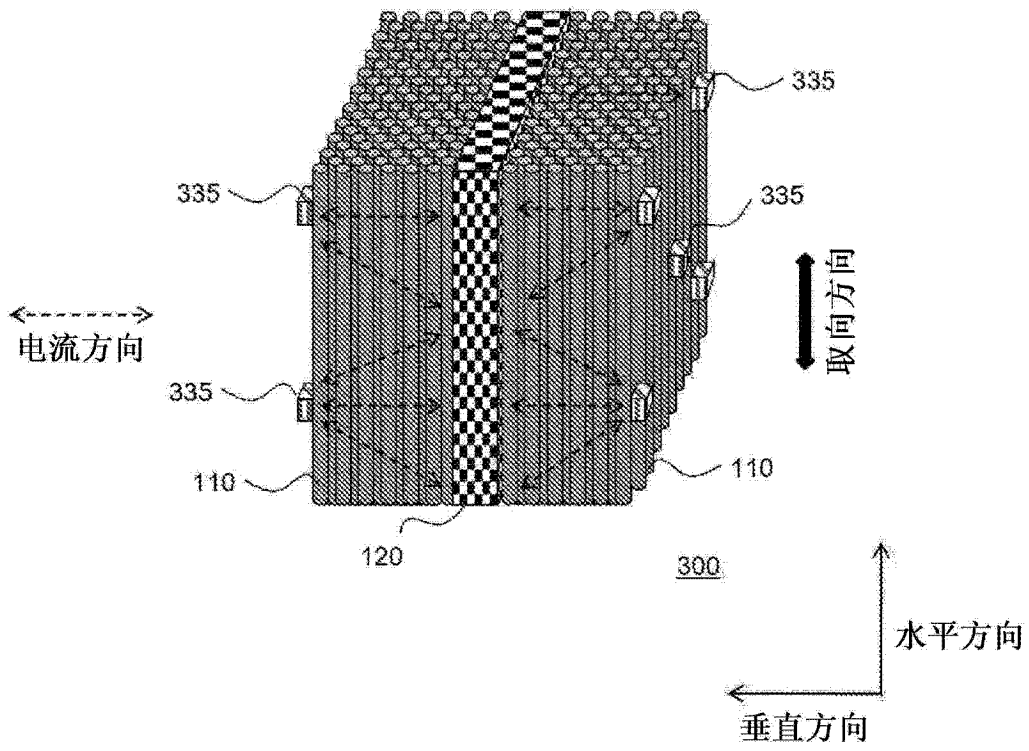


图 4

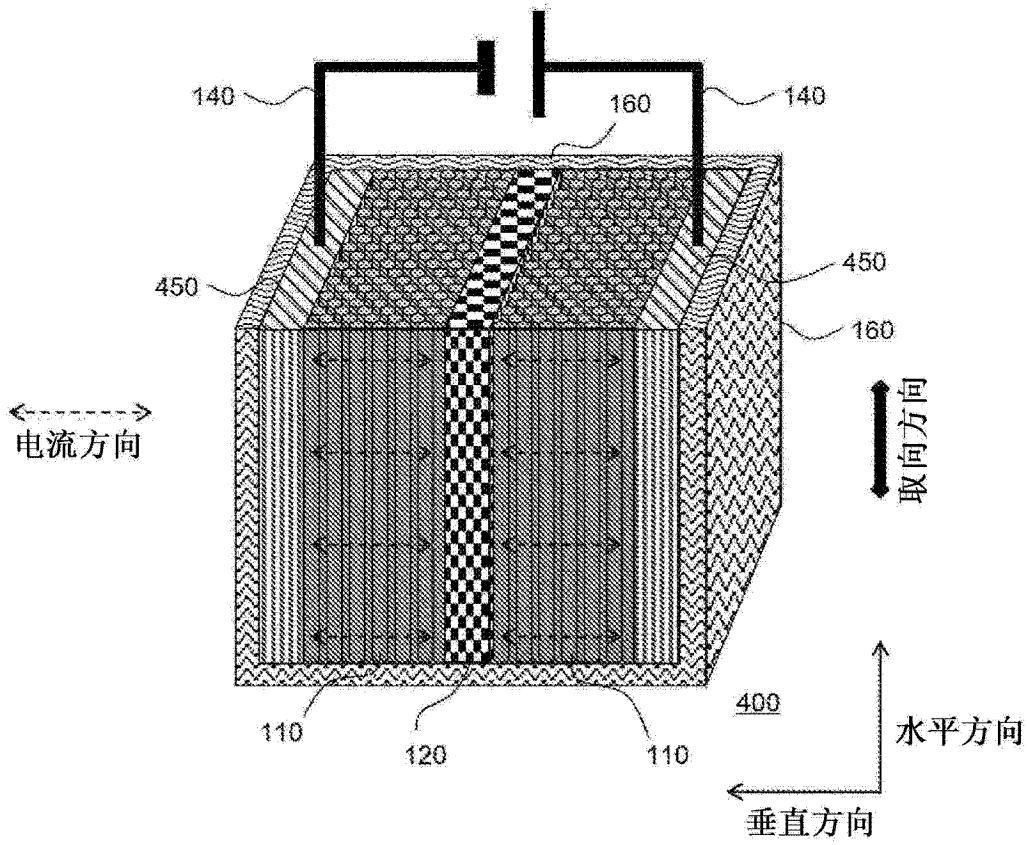


图 5

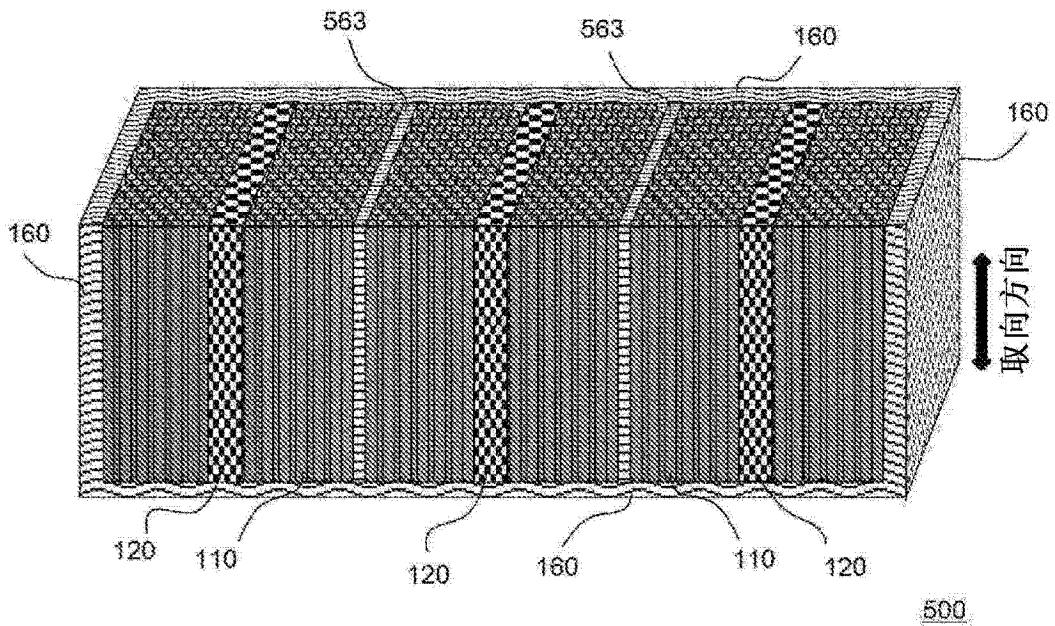


图 6

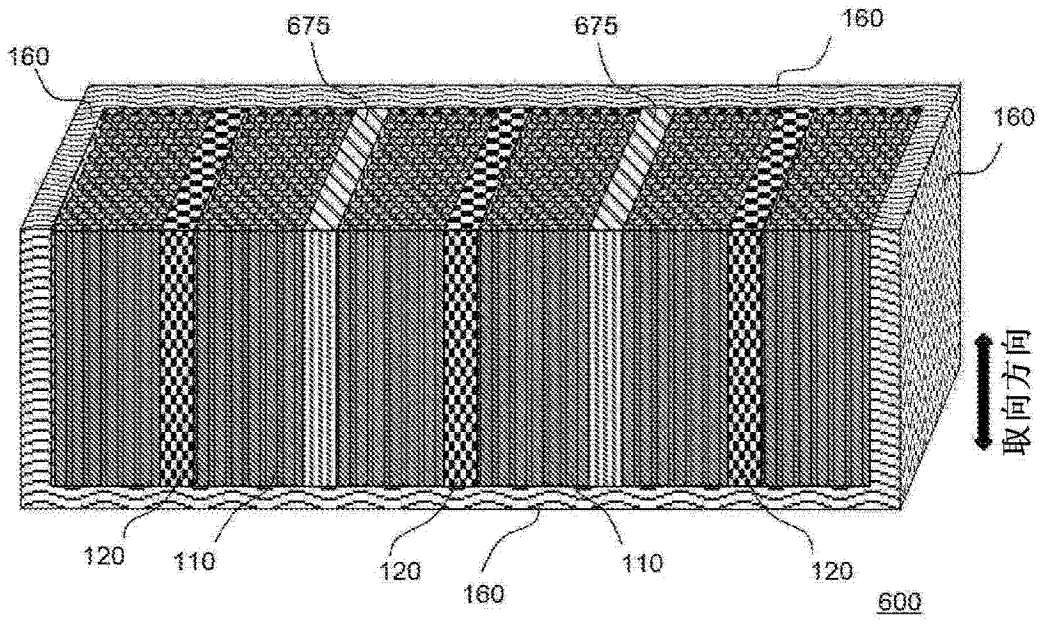
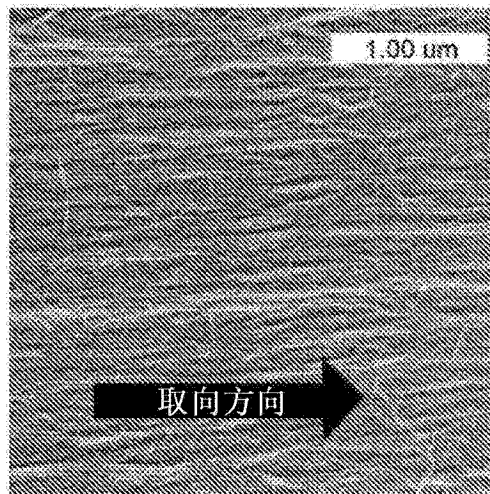
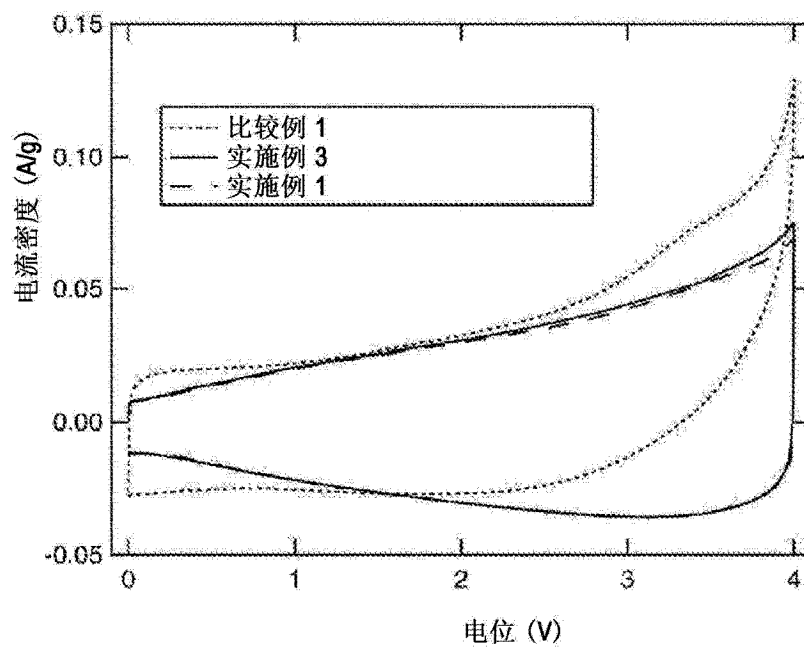


图 7



(a)



(b)

图 8

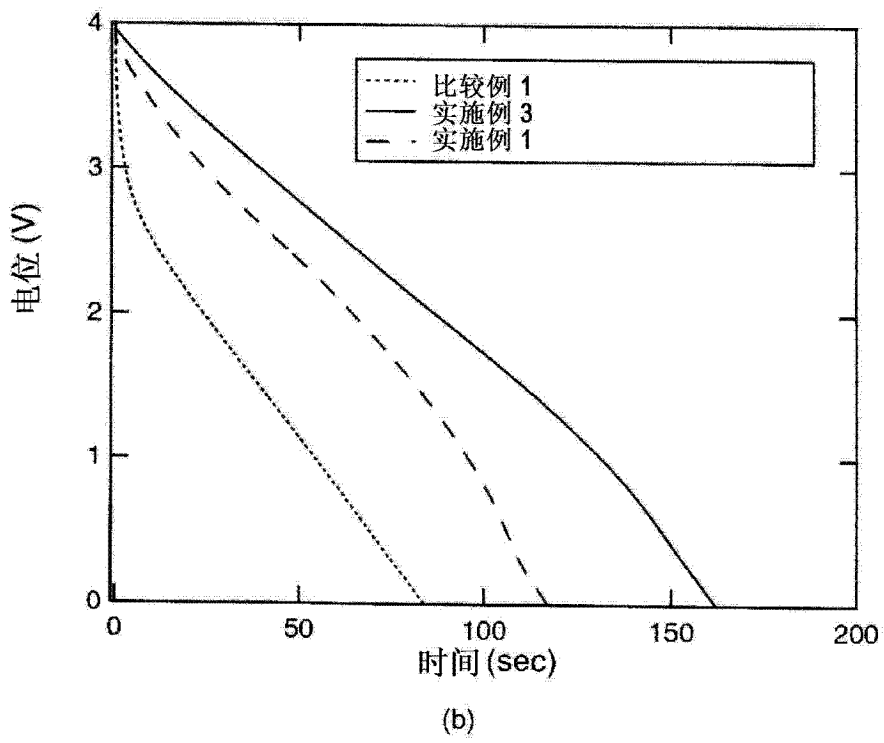
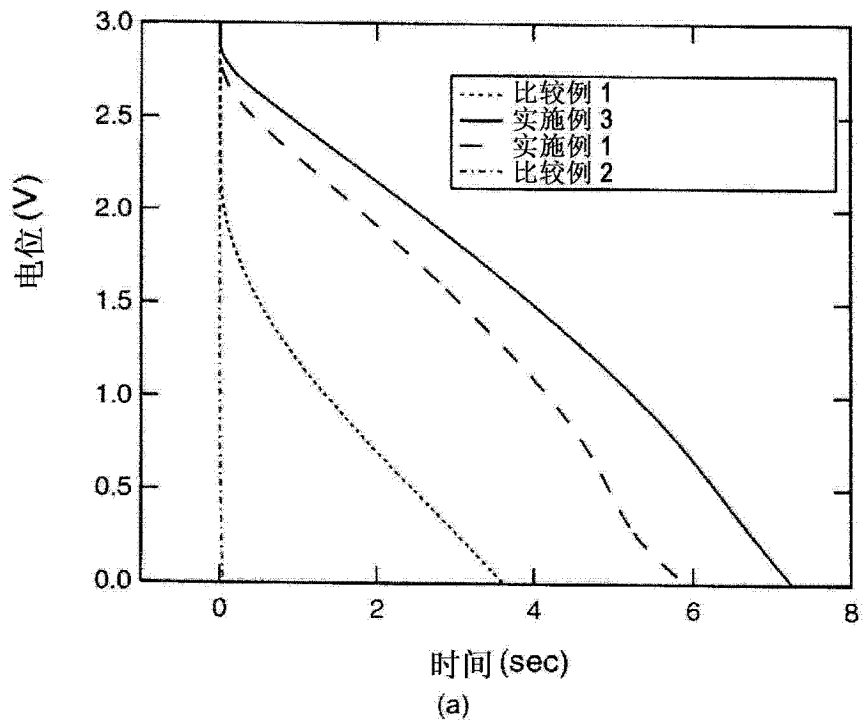


图 9

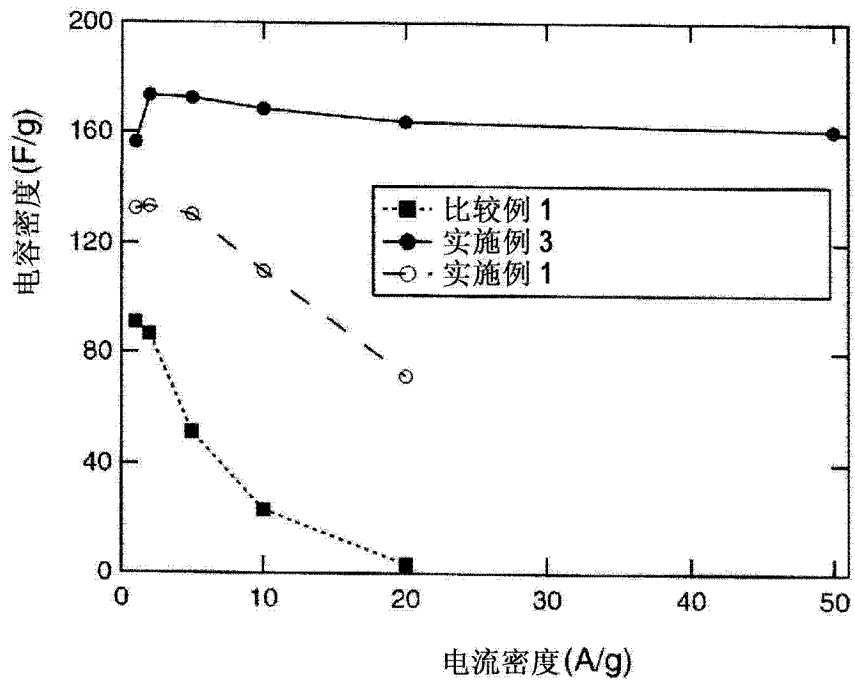
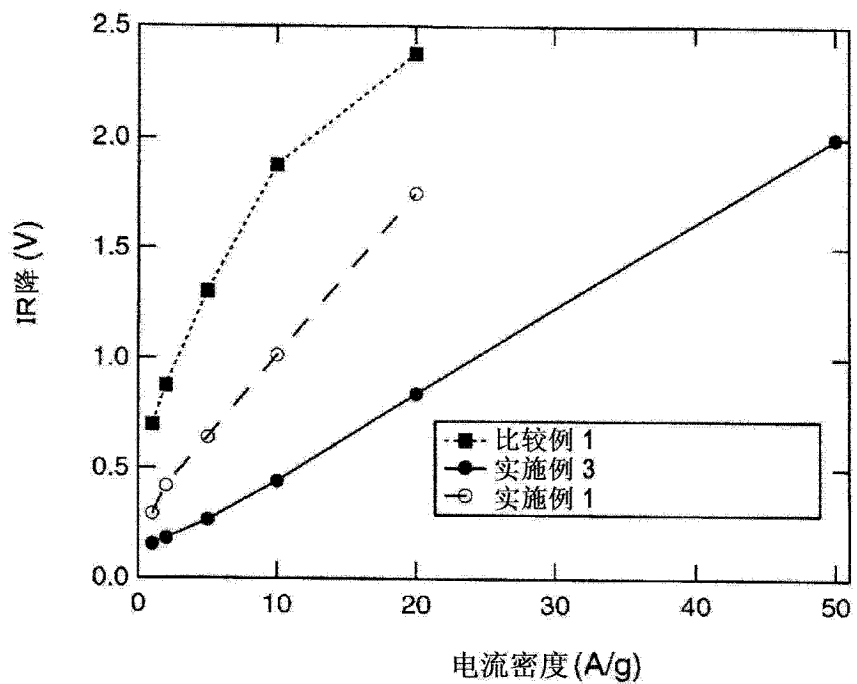
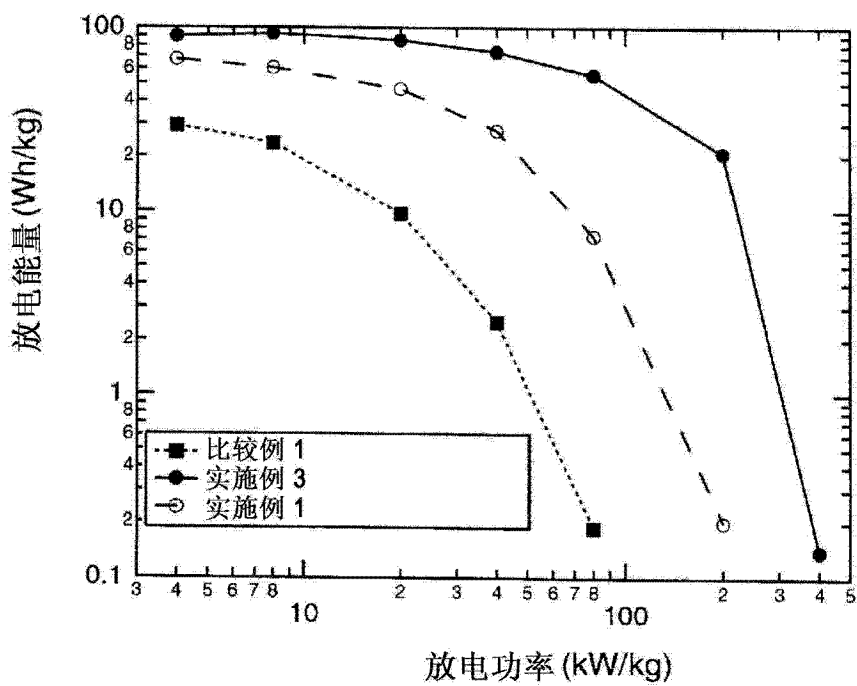


图 10



(a)



(b)

图 11

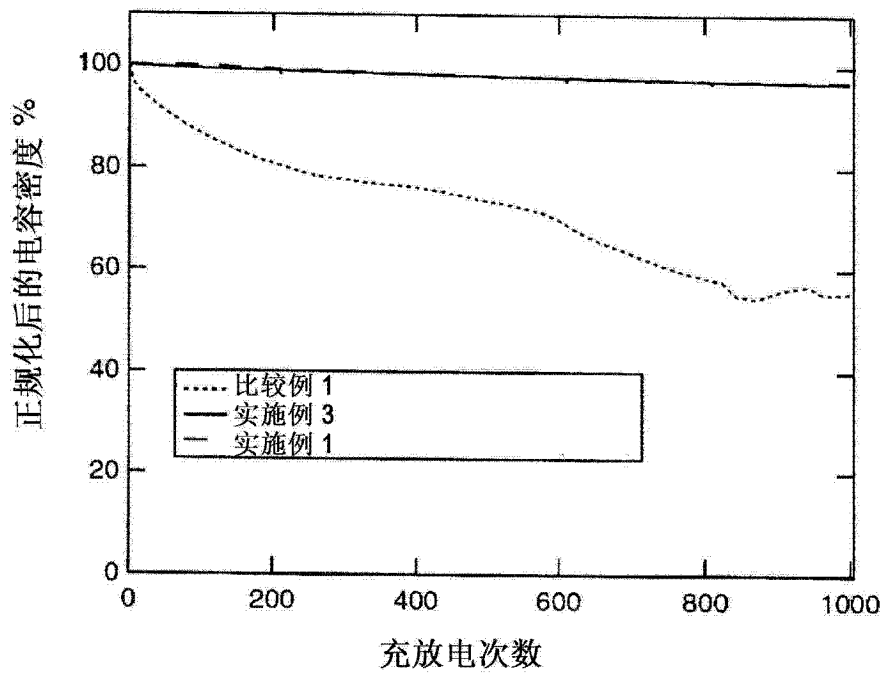
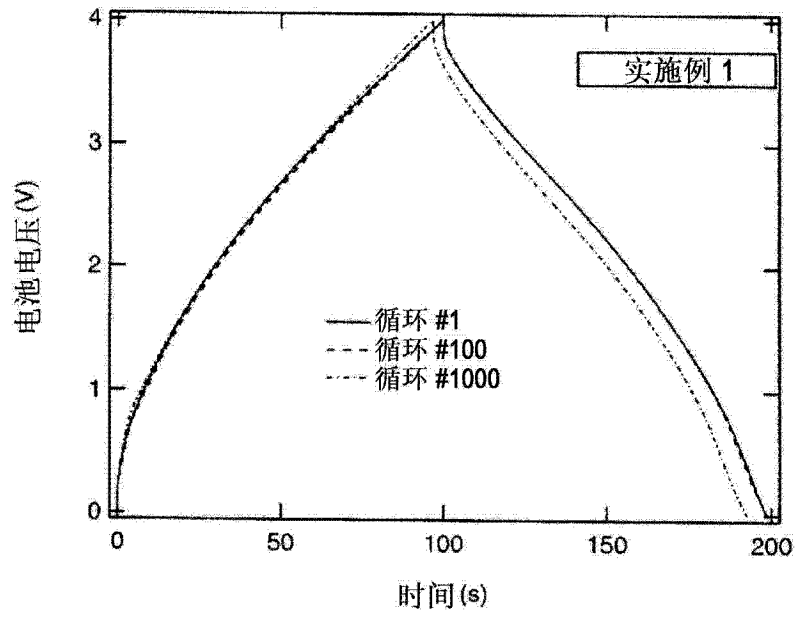
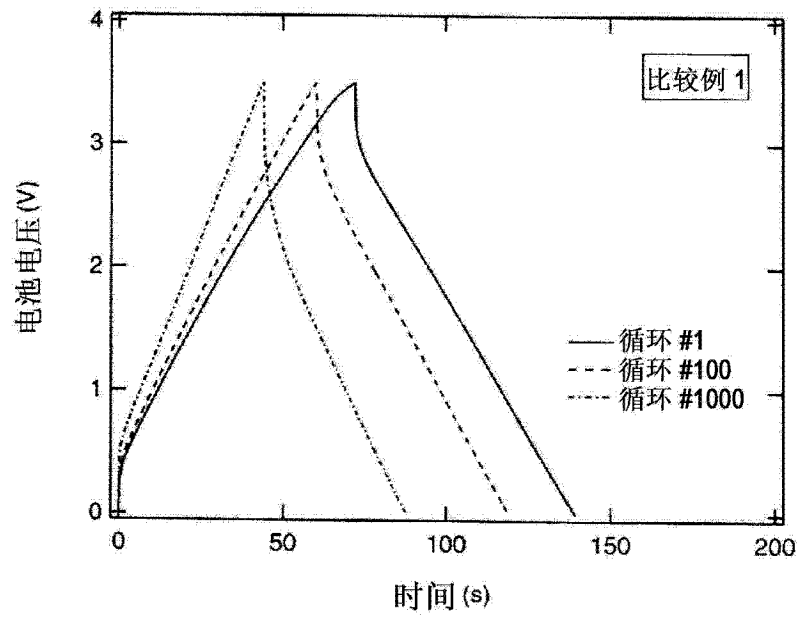


图 12

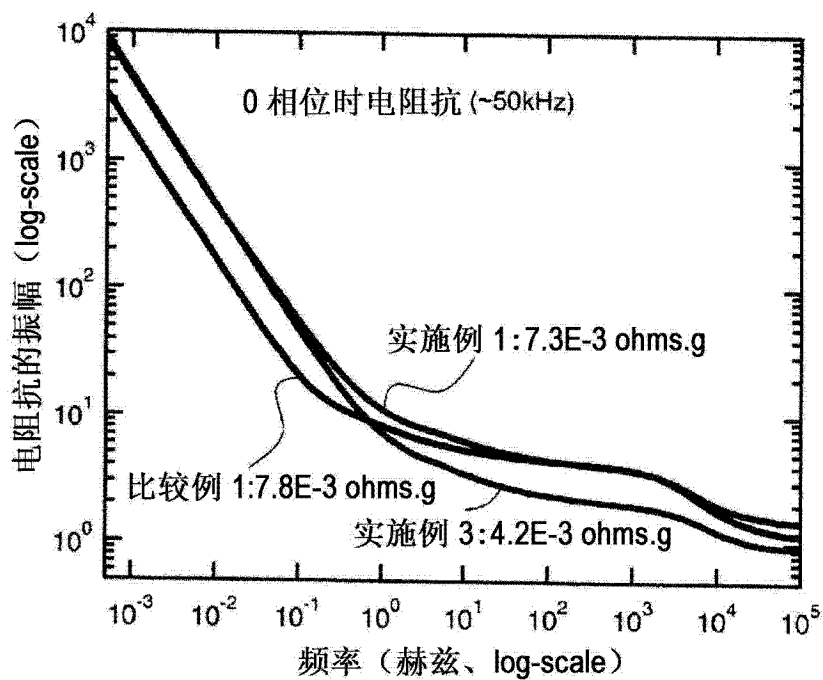


(a)

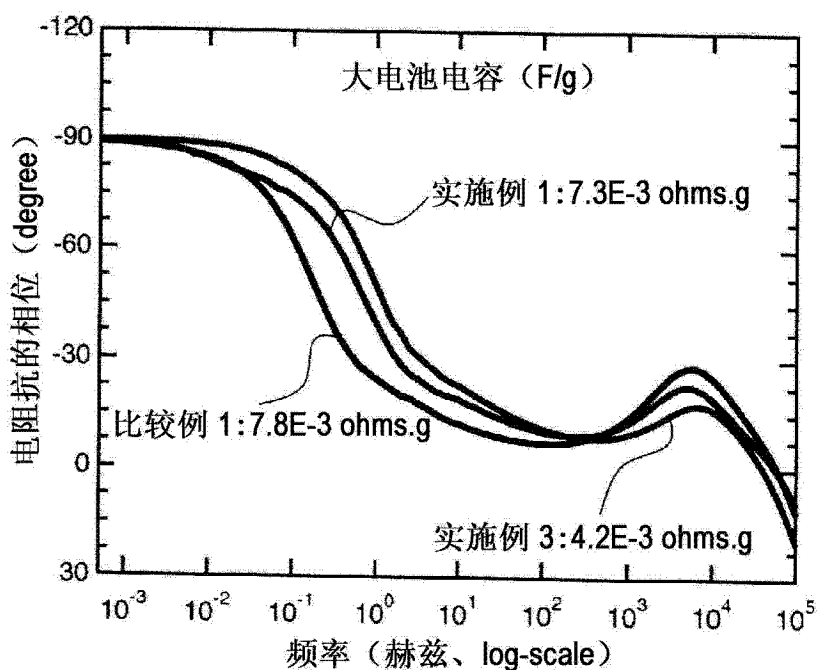


(b)

图 13

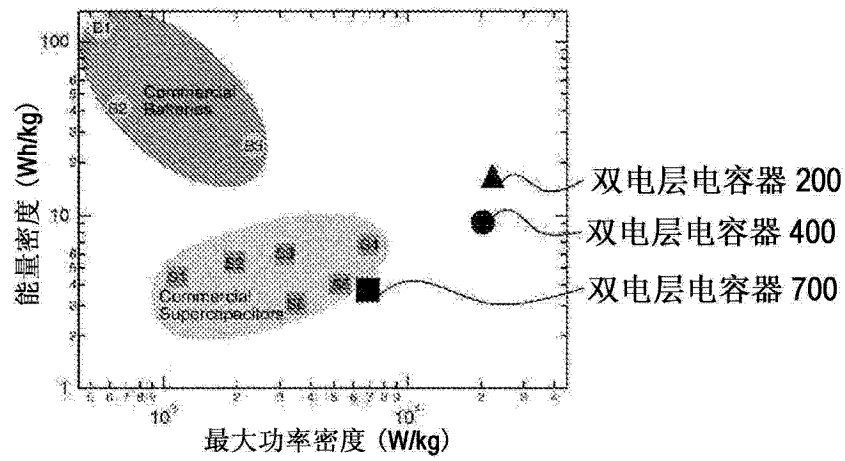


(a)



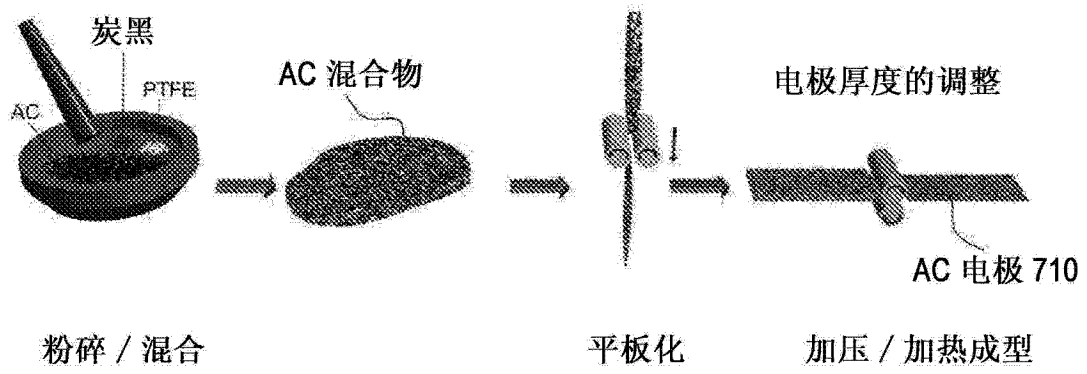
(b)

图 14

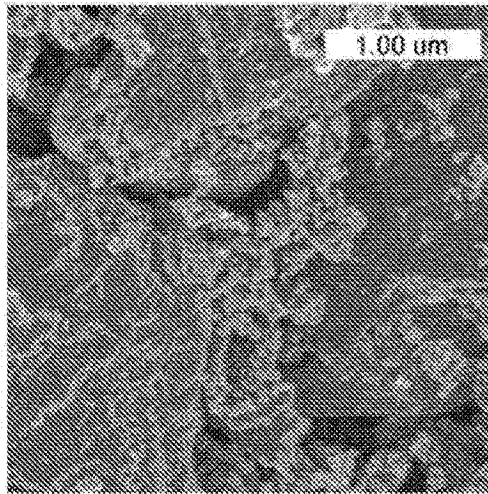


图中数据引用以下的商用数据
 A: Burke, J. Power Sources 2000, 91, 37. B1: Li-ion, B2: NiHD, B3: Pb-acid;
 S1: Panasonic 2000F, S2: Superfarad 250F, S3: Saft Gen2, S4: Saft Gen3,
 S5: Maxwell 2700F, S6: Panasonic 800F

图 15



(a)



(b)

图 16