

(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2010-87302

(P2010-87302A)

(43) 公開日 平成22年4月15日(2010.4.15)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
H 0 1 G 9/058 (2006.01) H 0 1 G 9/00 3 0 1 A 5 E 0 7 8

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2008-255663 (P2008-255663)	(71) 出願人	000228578
(22) 出願日	平成20年9月30日 (2008. 9. 30)		日本ケミコン株式会社
			東京都品川区大崎五丁目6番4号
		(74) 代理人	100081961
			弁理士 木内 光春
		(72) 発明者	町田 健治
			東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケ
			ミコン株式会社内
		(72) 発明者	末松 俊造
			東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケ
			ミコン株式会社内
		(72) 発明者	玉光 賢次
			東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケ
			ミコン株式会社内
		Fターム(参考)	5E078 AA14 AB02 BA05 BA15 BA31
			BA68 BB34

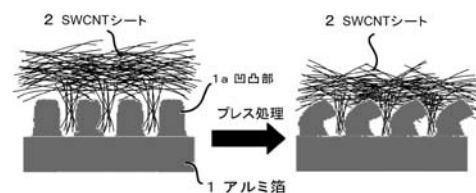
(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ用電極及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】容量特性に優れた電気二重層キャパシタ用電極及びその製造方法を得る。

【解決手段】カーボンナノチューブを抄紙成型したシート2を、集電体を構成するエッチング箔1の表面に形成された凹凸部1aを介してエッチング箔1と一体化して、電気二重層キャパシタ用電極を作製する。あるいは、基板3上の触媒粒子を核として成長させたカーボンナノチューブ4を、エッチング箔1の表面に形成された凹凸部1aを介してエッチング箔1と一体化して、電気二重層キャパシタ用電極を作成する。これらの電極を製造するには、前記カーボンナノチューブのシート2あるいはカーボンナノチューブを成長させた基板3を、エッチング箔1表面の凹凸部1aに重ね合わせ、これらを0.01～100t/cm²の圧力で加圧してカーボンナノチューブとエッチング箔とを一体化する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カーボンナノチューブを抄紙成型したシートが、カーボンナノチューブが高分散されて堆積した、密度が $0.5 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ であるカーボンナノチューブ集合体であり、このシートが、集電体を構成し表面に凹凸部のある基材と、その凹凸部により一体化されていることを特徴とする電気二重層キャパシタ用電極。

【請求項 2】

前記基材として、多孔質金属体を用いたことを特徴とする請求項 1 に記載の電気二重層キャパシタ用電極。

【請求項 3】

前記基材として、発泡ニッケルを用いたことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の電気二重層キャパシタ用電極。

【請求項 4】

前記基材がアルミニウムからなることを特徴とする請求項 1 に記載の電気二重層キャパシタ用電極。

【請求項 5】

カーボンナノチューブを抄紙成型したシートが、カーボンナノチューブが高分散されて堆積した、密度が $0.5 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ であるカーボンナノチューブ集合体であり、このシートが、集電体を構成するエッチング箔の表面に形成された凹凸部を介し、該凹凸部によって該エッチング箔と一体化されていることを特徴とする電気二重層キャパシタ用電極。

【請求項 6】

前記カーボンナノチューブを抄紙成型したシートが、バインダーを用いることなく抄紙成型されていることを特徴とする請求項 5 に記載の電気二重層キャパシタ用電極。

【請求項 7】

前記シートの少なくとも集電体側の面に、アルミニウムがスパッタリングされていることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載の電気二重層キャパシタ用電極。

【請求項 8】

カーボンナノチューブを抄紙成型したシートが、カーボンナノチューブが高分散されて堆積した、密度が $0.5 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ であるカーボンナノチューブ集合体であり、このシートを、集電体を構成するエッチング箔の表面に形成された凹凸部に押圧して、カーボンナノチューブとエッチング箔とを一体化することを特徴とする電気二重層キャパシタ用電極の製造方法。

【請求項 9】

前記一体化に先立って、前記シートの少なくとも集電体側の面に、アルミニウムをスパッタリングすることを特徴とする請求項 8 に記載の電気二重層キャパシタ用電極の製造方法。

【請求項 10】

前記カーボンナノチューブとエッチング箔とを一体化させるプレス圧が、 $0.01 \sim 100 \text{ t/cm}^2$ であることを特徴とする請求項 8 又は請求項 9 に記載の電気二重層キャパシタ用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた容量特性が得られるように改良を施した電気二重層キャパシタ用電極及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

電気二重層キャパシタは、活性炭などの分極性電極を正負極とし、プロピレンカーボネ

10

20

30

40

50

ートなどの有機溶媒に四フッ化ホウ素や六フッ化リンの四級オニウム塩を溶解させたものを電解液としている。このような電気二重層キャパシタは、電極表面と電解液との界面に生じる電気二重層を静電容量としており、電池のようなイオンが関与する反応がないので、充放電特性が高く、また充放電サイクルによる容量劣化が少ないという利点を有している。

【0003】

このため電気二重層キャパシタは、例えば、燃料電池自動車やハイブリッド自動車の蓄電システム、特に減速時に散逸させるエネルギーを回収する回生エネルギー蓄電システムに必要不可欠となっている。しかし、二重層容量によるエネルギー密度は電池に比べて低く、電気自動車の電源としては大幅に不足するため、蓄電容量密度をさらに向上させることが必要不可欠である。

10

【0004】

この電気二重層キャパシタは、電気二重層が形成される電極、すなわち分極性電極と、電解液と、電解液のイオンのみを通過させるセパレータと、分極性電極の電荷を集電して取り出す集電極を有しており、背面に集電極を有する一対の分極性電極を、セパレータを挟んで対向させた構造体に電解液を封入したセルから構成されている。

【0005】

このような電気二重層キャパシタについては、大きな蓄電能力を有する電気二重層キャパシタを提供することを目的として、種々の提案がなされている。例えば、電気二重層キャパシタ用分極性材料として、カーボンナノチューブを用いた試みがある（特許文献1参照）。

20

【0006】

しかしながら、上述したような特許文献1に記載された発明においては、樹脂成分であるバインダーを用いているため、容量特性の良い電極が得られないといった問題点があった。

【0007】

これを改善するために、特許文献2に示すように、導電性ファイバー、あるいは導電性チューブを、バインダーや導電補助材料などの材料を用いず、電極基板にその長手方向を略平行に付着接合させる提案もなされている。しかし、この特許文献2の発明は、導電性ファイバーあるいは導電性チューブを電気泳動法などの電着法を用いて電極基板に付着接合させるというものであり、電極基板に付着接合させるとき、導電性ファイバーあるいは導電性チューブを有機溶媒に分散させた溶液を、超音波で攪拌しながら行うなど、複雑で手間のかかるものであった。

30

【特許文献1】特開2005-136020号公報

【特許文献2】特開2006-222175号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上述したような従来の問題点を解決するために提案されたものであって、その目的は、特許文献2の発明に比較して簡単な処理で製造することができ、しかも、容量特性に優れた電気二重層キャパシタ用電極及びその製造方法を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者等は、上記課題を解決すべく、電気二重層キャパシタ用分極性材料としてカーボンナノチューブを用いた場合に、優れた容量特性を得ることができる電気二重層キャパシタ用電極について検討を重ねた結果、本発明を完成するに至ったものである。

【0010】

すなわち、本発明の電気二重層キャパシタ用電極は、カーボンナノチューブを抄紙成型したシートが、カーボンナノチューブが高分散されて堆積した、密度が0.5～1.5 g/cm³であるカーボンナノチューブ集合体であり、このシートが、集電体を構成し表面

50

に凹凸部のある基材と、その凹凸部により一体化されていることを特徴とする。また、前記基材として、多孔質金属体を用いた電気二重層キャパシタ用電極、ならびに前記基材として、発泡ニッケル、アルミニウムを用いた電気二重層キャパシタ用電極も、本発明の一態様である。

【0011】

また、本発明の電気二重層キャパシタ用電極は、カーボンナノチューブを抄紙成型したシートが、カーボンナノチューブが高分散されて堆積した、密度が $0.5 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ であるカーボンナノチューブ集合体であり、このシートが、集電体を構成するエッチング箔の表面に形成された凹凸部によってエッチング箔と一体化されていることを特徴とする。

10

【0012】

更に、これらの電極を形成するため、前記カーボンナノチューブのシートを、エッチング箔表面の凹凸部に重ね合わせ、これらを加圧してカーボンナノチューブとエッチング箔とを一体化させて、電気二重層キャパシタ用電極を製造する方法も、本発明の一態様である。

【0013】

なお、カーボンナノチューブを抄紙成型する場合に、カーボンナノチューブ同士の散逸を防ぐために、樹脂系その他のバインダーや導電補助材料などの材料を少量使用すること、本発明の一態様である。この場合でも、バインダーを利用してカーボンナノチューブと集電体とを一体化するものに比較して、バインダーの使用量を大幅に削減でき、その分容量特性の向上を図ることができる。

20

【0014】

また、前記一体化に先立って、前記シートのうち少なくとも集電体側の面にアルミニウムをスパッタリングした電気二重層キャパシタ用電極も、本発明の一態様である。

【発明の効果】

【0015】

前記のような構成を有する本発明によれば、集電体を構成するエッチング箔の凹凸部がカーボンナノチューブに食い込むような状態でカーボンナノチューブとエッチング箔とが一体化されるので、樹脂系その他のバインダーや導電補助材料などの材料を使用する必要がなくなり、導電性材料が直接集電体に接触しあうので、電気抵抗を小さくすることができ、容量特性に優れた電気二重層キャパシタ用電極を得ることができる。

30

【0016】

エッチング箔の場合だけでなく、集電体を構成し表面に凹凸部のある基材、特に発泡ニッケルに代表される多孔質金属体を用いる場合も同様であるが、なかでも多孔質金属体を用いれば、金属体内部の空孔の存在により見かけ密度が低くなるため、より軽量の集電体となり、容量特性に優れた電気二重層キャパシタ用電極を得ることができる。とりわけ、発泡ニッケルを用いれば、見かけ密度が 0.2 g/cc （多孔率98%）とエッチング箔（A1エッチング箔で最低 1.0 g/cc 程度）よりも軽量で容量特性に優れた電気二重層キャパシタ用電極を得ることができる。

40

【0017】

また、カーボンナノチューブを抄紙成型したシートとして、超高压処理を行うことによりCNTのバンドル（束）やマクロ凝集がほぐれ、CNTが高分散されて堆積した、密度が $0.5 \sim 1.5 \text{ g/cm}^3$ であるカーボンナノチューブ集合体を用いることにより、電気的特性により優れた電気二重層キャパシタ用電極を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

（1）電気二重層キャパシタ用電極の製造方法

（1-1）第1の方法…図1

本方法の概略は、カーボンナノチューブ（以下、CNTと記す）を、バインダーを用いずに抄紙成型（紙抄き）してCNTシート（ペーパーとも呼ばれる）を形成し、このCNT

50

Tシート2をエッチング処理したアルミ箔1などの集電体の箔（以下、エッチング箔1ともいう）に押圧して、CNTシート2とエッチング箔1とを一体化することにより、電極を作製するものである。

【0019】

より具体的には、単層カーボンナノチューブ（以下、SWCNTと記す）を所定量計り取り、所定量のメタノールと混合し、汎用のミキサーで約30秒間攪拌して、SWCNT／メタノール分散液を作製する。この分散液を、PTFE濾紙（直径：35mm、平均細孔0.2μm）を用いて減圧ろ過することにより、抄紙成型したSWCNTシートを得る。このSWCNTシート2の厚さは、プレス後において形成されるカーボンナノチューブ層の厚さが1～60μm程度（より具体的には、電気二重層キャパシタの電極で要求されるカーボンナノチューブ層の厚さ）となるように、予めプレスによる変形分を考慮したものとする。

10

【0020】

このSWCNTシート2を集電体と同じサイズに切り取り、集電体であるエッチング処理したアルミ箔1の上に載せ、その上から別途用意したエッチング処理をしていない表面が平坦なアルミ箔（図示せず）で挟み、箔の上下方向から10t/cm²の圧力で1分間プレスする。

【0021】

プレスする圧力は0.01～100t/cm²が好ましく、この押圧によって、エッチング処理したアルミ箔1の拡面化した凹凸部1aに圧力がかかり、その結果、図1に示すように、凸部に圧力がかかって曲がった状態になり、この凸部が抄紙成型したSWCNTシート2に食い込むことにより、優れた接合性を付与することができる。

20

【0022】

（1-2）第2の方法…図2

本方法の概略は、シリコン基材などの基材3の表面に鉄微粒子やコバルト微粒子などの金属微粒子を触媒として載置して、その触媒からCNTを生成させてSWCNT構造体4を形成し、そのSWCNT構造体4を所定のエッチング箔1に押圧して電極を作製するものである。

【0023】

より具体的には、公知のCVD法（化学気相蒸着法）により基板3上に成長させたSWCNT構造体4の上に、基板3と同じサイズの集電体であるエッチング処理したアルミ箔1を載せ、それらを別途用意した平滑な表面を持つアルミ箔（図示せず）で挟み、箔の上下方向から10t/cm²の圧力で1分間プレスする。プレス後、挟んでいた平滑なアルミ箔を取り除き、前記プレス処理により基板3に張り付いた集電体（エッチング箔1）を剥がすことにより、集電体表面にSWCNT構造体4を転写する。

30

【0024】

なお、第2の方法においても、プレスする圧力は0.01～100t/cm²が好ましく、この押圧によって、エッチング処理したアルミ箔の拡面化した凹凸部1aに圧力がかかり、その結果、凸部に圧力がかかって曲がった状態になり、この凸部がSWCNT構造体4に食い込むことにより、優れた接合性を付与できると考えられる。

40

【0025】

（1-3）プレス方法

プレス方法としては、0.01～100t/cm²の圧力をかけることができるものであれば、平面的なプレスの他、ロールプレス等の他の手法を用いることができる。

【0026】

（2）エッチング箔について

このエッチング箔1としては、化学エッチングや電気化学的なエッチング方法により表面が拡面化されたアルミ箔などの金属箔の集電体を使用する。この場合、集電体であるエッチング箔の厚みは、10μm～100μmが望ましい。10μm以下では集電体の強度不足によりキャパシタセル構築が困難であり、厚すぎるとセルあたりの容量密度（あるい

50

はエネルギー密度)が低下する。

【0027】

また、エッチング箔1に形成される凹凸部1aの形状としては、プレス時に凸部の先端がシートに食い込んだり、凸部先端が変形してシートを構成する繊維と絡み合うようなものが望ましく、凹凸部1aがなだらかな小山状の形状を呈するものよりは、尖った棒状(針状)のものが望ましい。

【0028】

また、凹凸部1aの高さ(凸部先端から凹部の底の部分までの距離)としては、前記カーボンナノチューブ層の厚さ(例えば、 $1\sim 60\mu\text{m}$ 程度)よりも低いものとし、集電層がプレス後に形成されたカーボンナノチューブ層で確実に被覆されるように設定する。また、集電体であるエッチング箔の厚み($10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 程度)も考慮する必要があり、薄手のエッチング箔にあってはその厚みの $2/3$ 以内とすることが、エッチング箔の強度を保つ上で好ましい。

【0029】

(3) 高密度カーボンナノチューブ集合体について

本発明に係るカーボンナノチューブを抄紙成型したシートを構成するカーボンナノチューブが高分散されて堆積した、密度が $0.5\sim 1.5\text{g}/\text{cm}^3$ であるカーボンナノチューブ集合体(高密度カーボンナノチューブ集合体)は、以下のようにして得ることができる。

【0030】

所定量のCNT(単層CNT又は多層CNT)を、所定量のイソプロピルアルコール中に混ぜ、ホモジナイザーにより攪拌することにより分散溶液を得る。この分散溶液を所定の金属チャンバーに導入し、 $100\sim 280\text{MPa}$ の超高压を印加する。この超高压処理によって得られた高分散溶液を、PTFE濾紙(直径: 35mm 、平均細孔 $0.2\mu\text{m}$)を用いて減圧ろ過することにより、抄紙成型したシートを得る。このシートをさらに $0.01\sim 100\text{t}/\text{cm}^2$ のプレス圧力で圧延して、高密度化したシート(高密度CNTシート)を得る。

【0031】

そして、上記のようにして得られた高密度CNTシートを、エッチング箔表面の凹凸部に重ね合わせ、これらを加圧してCNTとエッチング箔とを一体化させることにより、電気二重層キャパシタ用電極を得ることができる。また、上記のようにして抄紙成型したシートを、圧延しない状態でエッチング箔表面の凹凸部に重ね合わせ、これらを加圧してCNTとエッチング箔とを一体化させることにより、高密度化と一体化を同時に行うこともできる。

【0032】

なお、本明細書において、「高密度カーボンナノチューブ集合体」とは、カーボンナノチューブが高分散されて堆積した、密度が $0.5\sim 1.5\text{g}/\text{cm}^3$ であるカーボンナノチューブ集合体をいい、「高密度カーボンナノチューブシート」とは、この高密度カーボンナノチューブ集合体をシート化したものをいう。また、「高密度カーボンナノチューブシート」を「高密度カーボンナノチューブペーパー」ともいう。

【0033】

(3-1) 超高压処理

超高压処理は、上記のようにして得られた分散溶液を所定の金属チャンバーに導入し、 $100\sim 280\text{MPa}$ の超高压を印加する。なお、金属チャンバーとしては、スリット式チャンバー、ボール衝突チャンバー等を用いることができる。

【0034】

上記のようにして超高压を印加することにより、分散溶液と金属チャンバーの壁面、分散溶液と金属チャンバー内に設置されたスリット、あるいは、分散溶液と金属チャンバー内に導入されたボール等が高エネルギーで衝突し、これによりカーボンナノチューブのバンドル(束)やマクロ凝集がほぐれ、より高分散する。また、超高压を印加することによ

10

20

30

40

50

り、溶液同士も高エネルギーで混じり合うため、これによってもカーボンナノチューブのバンドル（束）やマクロ凝集がほぐれ、より高分散する。

【0035】

（3-2）シート化処理

シート化処理は、上記の超高压処理によって得られた高分散溶液を、PTFE濾紙（直径：35mm、平均細孔0.2μm）を用いて減圧ろ過し、抄紙成型してシートを得た後、このシートを60℃で、3時間減圧乾燥を行う。

【0036】

（3-3）圧延処理

圧延処理は、2本のロールの間を通して圧延するロールプレスや、上下から平行に圧力を加える垂直プレス等を用いて行い、プレスする圧力は0.01～100t/cm²が好ましい。その理由は、圧力が弱すぎると高密度化が十分ではなく、高すぎると、CNTシートに欠陥ができるためである。

【実施例】

【0037】

〔1. エッチング箔を用いる例〕

（実施例1）

単層カーボンナノチューブ（SWCNT）を約50mg計り取り、50mlのメタノールと混合させ、汎用のミキサーで約30秒間攪拌させ、SWCNT／メタノール分散液を作製した。この分散液をPTFE濾紙（直径：35mm、平均細孔0.2μm）を用いて減圧ろ過し、抄紙成型したSWCNTシートを得た。これを集電体と同じサイズに切り取り、集電体として、エッチング処理したアルミ箔、エッチング未処理のアルミ箔、銅箔、白金箔の上にそれぞれ載せ、それらをアルミ箔で挟み、箔の上下方向から10t/cm²の圧力で1分間プレスした。

【0038】

（実施例2）

CVD法により基板上に成長させたSWCNT構造体の上に、基板と同じサイズの集電体として、エッチング処理したアルミ箔、エッチング未処理のアルミ箔、銅箔、白金箔のそれぞれを載せ、実施例1と同じ条件で高压プレスを施した。プレス後、挟んでいたアルミ箔を取り除き、プレスにより基板に張り付いた集電体を剥がし、集電体表面にSWCNT構造体を転写した。

【0039】

（比較例1）

SWCNTを約50mg計り取り、約10mgのバインダー（PTFE）分散液と導電補助材として約10mgのケッチェンブラックと混合させ、乳鉢にて混練した。その後、二軸ローラーで延伸させ単層CNTシートを得た。

【0040】

（試験結果）

上記の実施例1～2について、高压プレス処理直後の接着状態と、高压プレス処理後にメタノール中に浸漬させた後の接着状態を観察したところ、表1に示すような結果が得られた。表1から明らかなように、本発明に係るエッチング箔を用いた場合、他の集電体を用いた場合に比べて接着状態が良好であることが分かった。

【表 1】

		集電体							
		白金箔		銅箔		アルミ箔			
						エッチング 処理箔		エッチング 未処理箔 (ブレン箔)	
		a	b	a	b	a	b	a	b
実施例1	SWCNT ペーパー	○	×	×	—	○	○	○	×
実施例2	SWCNT 構造体	○	×	○	×	○	○	×	—

a: 高圧プレス処理直後の接着状態（○:良好、×:不良）

b: 高圧プレス処理後、メタノール中に浸漬させた後の接着状態（○:接着状態維持、×:剥離）

【0041】

また、上記の実施例1～2と比較例1について、本発明に係るエッチング箔を集電体として高圧プレス処理により接着した電極の容量密度を測定したところ、実施例1～2の電極は比較例1に比べ、約20～30%高い容量密度が得られた。これは、比較例1中のバインダー材料が容量密度向上を阻害しているものと推察される。

【0042】

〔2. 発泡ニッケルを用いる例〕

ここまでは、集電体を構成し表面に凹凸部のある基材として、エッチング箔を用いた例を示したが、基材としては、発泡ニッケルに代表される多孔質金属体を用いてもよく、その例と、他のいくつかの工夫並びに効果などに関する知見を以下に説明する。

【0043】

（実施例3）

実施例1と同様の方法で抄紙成型したSWCNTシートと、集電体として多孔率98%、密度0.18g/cm³の金属発泡体である発泡ニッケル（ここでは、住友電気工業株式会社製のセルメット（登録商標））を用い、実施例1と同様の方法でプレスした。

【0044】

（実施例4）

実施例2と同様のSWCNT構造体と、集電体として多孔率98%、密度0.18g/cm³の前記セルメットを用い、実施例2と同様の方法で転写した。

【0045】

（試験結果）

実施例3～4について、高圧プレス処理直後の接着状態と、高圧プレス処理後にメタノール中に浸漬させた後の接着状態を観察したところ、表2に示すような結果が得られた。

【表 2】

		集電体	
		セルメット (発泡ニッケル)	
		a	b
実施例3	SWCNT ペーパー	○	○
実施例4	SWCNT 構造体	○	○

10

a: 高圧プレス処理直後の接着状態(○:良好、×:不良)

b: 高圧プレス処理後、メタノール中に浸漬させた後の接着状態(○:接着状態維持、×:剥離)

表 2 から明らかなように、本発明において金属発泡体を用いた場合も、表 1 に示すエッチング箔を用いた場合と同様に、接着状態が良好であることが分かった。

20

【0046】

〔3. 抵抗の低減について〕

また、接合後の接触抵抗値について、エッチングアルミニウム箔にプレス接合して得られた SWCNT ペーパー電極（実施例 1）、SWCNT 構造体電極（実施例 2）共に、同種のエッチングアルミニウム箔にカーボンペーストにて接着した活性炭電極よりも低い接触抵抗が得られることが分かった。なお、電圧を印加していない状態では、活性炭電極と抵抗は同程度であった。以下、詳述する。

【0047】

（比較例 2）

実施例 1 と同様の方法で抄紙成型した SWCNT シートを、集電体を載せずにアルミ箔で挟み、箔の上下方向から 10 t/cm^2 の圧力で 1 分間プレスし、集電体と同じサイズに切り取った。そして、実施例 1 と同様のエッチング処理したアルミ箔を集電体として用いて、切り取った前記 SWCNT シートの接着面にカーボンペーストを塗布し、その上に、高圧プレスした SWCNT シートを接着させ、常圧下 120°C にて 1 時間乾燥し、電極（SWCNT ペーパーペースト接着電極）を得た。

30

【0048】

（試験結果）

実施例 1 と比較例 2 の電極について、交流インピーダンス法により電気抵抗を測定したところ、表 3 に示すような結果が得られた。また、実施例 2 と比較例 2 の対比については、実施例 1 との比較結果と同じ数値が得られた。

40

【表 3】

	実施例1	比較例2
	SWCNTペーパー プレス接着電極	SWCNTペーパー ペースト接着電極
電気抵抗	0.6 Ω	6.0 Ω

10

【0049】

この表3からわかるように、本発明に係る高圧プレス法により作製した実施例1の電極は、比較例2のカーボンペーストにて接着した電極に比べ、10分の1の低い抵抗を示すことが明らかとなった。これは、実施例1の電極には、比較例2の電極とは異なり、カーボンペースト層の抵抗成分と、カーボンペーストとSWCNTとの界面接触抵抗成分がないためであると推察される。

【0050】

〔4. パワー密度の向上〕

20

また、上記実施例1の電極を用いたラミネート型セルのエネルギー密度、パワー密度を評価したところ、接触抵抗が低く、また、高いパワー密度が得られることが分かった。なお、電圧を印加している状態では、活性炭電極より抵抗は低かった。以下、詳述する。

【0051】

（実施例5）

実施例1で作製した電極（SWCNTペーパー電極）を両極に用い、セルロース系セパレータを介して電気二重層キャパシタ素子を作製した（電極面積：2.1 cm²）。そして、1M（=1 mol / dm³）の四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウムを含むプロピレンカーボネート溶液を電解液として素子に含浸させた後、ラミネートフィルムを用いて熱封止し、評価用セル（SWCNTペーパーセル）を作製した。

30

【0052】

（比較例3）

水蒸気賦活した電気二重層キャパシタ用活性炭を約50 mg計り取り、約10 mgのバインダー（PTFE）分散液と、導電補助材として約10 mgのケッチェンブラックと混合させ、乳鉢にて混練した。その後、二軸ローラーで延伸させ、活性炭シートを得た。こうして得られたシートを汎用カーボンペーストにて、実施例1で用いたエッチング処理したアルミ箔と張り合わせ、活性炭電極を作製した。この活性炭電極を、実施例5のSWCNTペーパー電極と同面積に切り、実施例5と同じ方法で評価用セル（活性炭セル）を作製した。

【0053】

（試験結果）

40

上記の実施例5と比較例3のセルについて、電気化学交流インピーダンス法により接触抵抗、電子移動抵抗、及びイオン拡散抵抗を測定したところ、表4に示すような結果が得られた。

【表 4】

実施例5		比較例3	Rct：接触抵抗 Re：電子移動抵抗 W：イオン拡散抵抗
SWCNT ペーパーセル		活性炭セル	
Rct	0.2 Ω	0.5 Ω	
Re	0.9 Ω	1.4 Ω	
W	1.1 Ω	1.4 Ω	

10

【0054】

表 4 より明らかなように、本発明に係るエッチング箔を用いた SWCNT ペーパーセルは活性炭セルに比べて、接触抵抗、電子移動抵抗及びイオン拡散抵抗の 3 種の抵抗成分のいずれも小さく、特に接触抵抗に関しては活性炭セルに比べて約 60% 低減された。

【0055】

また、上記の実施例 5 と比較例 3 のセルについて、エネルギー密度とパワー密度を測定したところ、図 3 に示すような結果が得られた。この図 3 より明らかなように、実施例 5 のセルは、比較例 3 のセルに比べ、プロットの傾きが小さいことから、高パワー密度領域においても高いエネルギー密度を保持できることが明らかとなった。これは、表 4 に示すように実施例 5 のセルの 3 種の抵抗成分が比較例 3 の抵抗成分よりも小さいことにより、セルの容量保持性が高くなったためであると推察される。

20

【0056】

〔5. スパッタリングによる抵抗低減〕

また、本発明のプレス接合を行う前に、SWCNT ペーパーや構造体に Al や Au、Pt などの金属をスパッタリングすることで、得られた電極の抵抗値が減少することが分かった。以下、詳述する。

30

【0057】

（実施例 6）

実施例 1 と同様の方法で抄紙成型した SWCNT シートの片面に、マグネトロンスパッタリング法によりアルミニウムをスパッタリングした。スパッタリングした面を集電体との接触面として、実施例 1 と同様にエッチング処理したアルミ箔を集電体として用いて、実施例 1 と同様の方法でプレスし、電極（SWCNT ペーパー Al スパッタ電極）を得た。この電極を両極に用い、実施例 5 と同様の方法で評価用セル（SWCNT ペーパー Al スパッタセル）を作製した。

【0058】

（試験結果）

40

上記の実施例 5 と実施例 6 のセルについて電気化学交流インピーダンス法により接触抵抗、電子移動抵抗、及びイオン拡散抵抗を測定したところ、表 5 に示すような結果が得られた。

【表 5】

	実施例5	実施例6		
	SWCNT ペーパーセル	SWCNT ペーパー Alスパッタセル		
Rct	0.2 Ω	BMDV*	Rct: 接触抵抗	
Re	0.9 Ω	0.6 Ω	Re: 電子移動抵抗	10
W	1.1 Ω	1.1 Ω	W: イオン拡散抵抗	

* 下限検出値以下

表 5 より明らかなように、実施例 6 のセルでは特に接触抵抗が大幅に低減した。

【0059】

また、実施例 5 と実施例 6 のセルについて、エネルギー密度とパワー密度を測定したところ、図 4 に示すような結果が得られた。この図 4 からわかるように、実施例 6 のセルは、実施例 5 のセルに比べ、高パワー密度領域においても高いエネルギー密度を保持できることが明らかとなった。これは、表 5 に示す実施例 6 のセルの接触抵抗が実施例 5 のセルよりも小さいことにより、セルの容量保持性が高くなったためであると推察される。

【0060】

〔6. パワー密度の向上〕

続いて、上記実施例 2 の電極を用いたラミネート型セルのエネルギー密度、パワー密度を評価したところ、上記実施例 5 よりさらに接触抵抗、電子移動抵抗及びイオン拡散抵抗のいずれもが低く、高いパワー密度が得られることが分かった。以下、詳述する。

【0061】

(実施例 7)

実施例 2 と同様の SWCNT 構造体と、実施例 2 と同様にエッチング処理したアルミ箔を集電体として用いて、実施例 2 と同様の方法で転写し、電極 (SWCNT 構造体電極) を得た。この電極を両極に用い、実施例 5 と同様の方法で評価用セル (SWCNT 構造体セル) を作製した。

【0062】

(試験結果)

上記の実施例 5 と実施例 7 のセルについて、電気化学交流インピーダンス法により接触抵抗、電子移動抵抗及びイオン拡散抵抗を測定したところ、表 6 に示すような結果が得られた。

【表 6】

	実施例5 SWCNT ペーパーセル	実施例7 SWCNT 構造体セル	Rct：接触抵抗 Re：電子移動抵抗 W：イオン拡散抵抗
Rct	0.2 Ω	0.1 Ω	
Re	0.9 Ω	0.7 Ω	
W	1.1 Ω	0.9 Ω	

10

【0063】

表 6 より明らかなように、実施例 7 のセルでは、接触抵抗、電子移動抵抗及びイオン拡散抵抗の 3 種の抵抗値のいずれもが実施例 5 よりさらに低減し、特に接触抵抗に関しては約 50 % 低減した。

【0064】

20

実施例 7 のセルに用いた SWCNT 構造体は、実施例 5 のセル用いた SWCNT ペーパーに比べ、集電体と接する面がより平滑であり、且つ SWCNT が同一方向に規則的に配列した構造（高い配向性）を持つ。この SWCNT 構造体の良好な平滑性により接触抵抗が低減し、SWCNT 構造体の高い配向性により SWCNT 同士の接触点が多いことで電子移動抵抗が低減したと推察される。さらに、この高い配向性によりイオン拡散性も向上するため、イオン拡散抵抗も低減したと推察される。

【0065】

また、実施例 5 と実施例 7 のセルについて、エネルギー密度とパワー密度を測定したところ、図 5 に示すような結果が得られた。この図 5 からわかるように、実施例 7 のセルは、実施例 5 のセルに比べ、高パワー密度領域においても高いエネルギー密度を保持できることが明らかとなった。これは、表 6 に示す実施例 7 のセルの 3 種の抵抗が実施例 5 のセルよりも小さいことにより、セルの容量保持性が高くなったためであると推察される。

30

【0066】

〔7. 高密度 SWCNT シートを用いる例〕

カーボンナノチューブを超高圧処理した後、抄紙成型して得られる高密度カーボンナノチューブシートを、エッチングアルミニウム箔にプレス接合して得られたカーボンナノチューブ電極が、高いエネルギー密度とパワー密度を有することが分かった。以下、詳述する。

【0067】

（実施例 8）

実施例 1 と同じ SWCNT を 100 mg とり、1 L のイソプロピルアルコール中に混ぜ、汎用のミキサーで約 2 分間攪拌することで分散溶液を得た。この分散溶液を所定の金属チャンバーに導入し、200 MPa の超高圧を印加し、得られた高分散溶液を、PTFE 濾紙（直径：35 mm、平均細孔 0.2 μm）を用いて減圧ろ過し、抄紙成型したシートを得た。このシートを 60 °C、3 時間減圧乾燥した。得られたシートを実施例 1 と同様な手法で、同様なアルミ箔にプレス接合した（高密度 SWCNT ペーパー電極）。

40

【0068】

（試験結果）

上記の実施例 8 で作製した高密度 SWCNT シートと実施例 1 で作製した SWCNT シートについて、シート密度、プレス接合後および電解液含浸後のシート密度を調べたところ

50

ろ、表 7 に示すような結果が得られた。表 7 から明らかなように、実施例 8 で得られた高密度 S W C N T シートは、実施例 1 で得られた S W C N T シートと比較して高いシート密度を示している。また、プレス接合後および電解液含浸後のシート密度も、実施例 1 と比較して極めて高く、高密度の S W C N T シートが得られたことが分かった。

【表 7】

	シート密度 / g cm ⁻³	プレス接合後の シート密度 / g cm ⁻³	プレス接合後、電解液含浸後 のシート密度 / g cm ⁻³
実施例 1	0.26	1.13	0.81
実施例 8	0.61	1.32	1.15

10

【0069】

(実施例 9)

実施例 8 で作製した高密度 S W C N T ペーパー電極を用い、実施例 5 と同様な手法で評価用のラミネート型セル（高密度 S W C N T ペーパーセル）を作製した。

【0070】

20

(試験結果)

上記の実施例 9、実施例 5 及び比較例 3 の各セルについて、エネルギー密度とパワー密度を測定したところ、図 6 に示すような結果が得られた。この図 6 より明らかなように、実施例 9 のセルは、実施例 5 のセルに比べて、単位体積あたりのエネルギー密度及びパワー密度が大きく向上していることが分かった。これは S W C N T が高密度化したためであると推察される。

【0071】

(実施例 10)

実施例 8 の手法で作製した高密度 S W C N T シートを用い、実施例 6 と同様な手法でアルミニウムスパッタリング後にプレス接合し、電極（高密度 S W C N T ペーパー A 1 スパッタ電極）を得た。この電極を両極に用い、実施例 5 と同様の方法で評価用セル（高密度 S W C N T ペーパー A 1 スパッタセル）を作製した。

30

【0072】

(試験結果)

上記の実施例 10、実施例 9、実施例 5 及び実施例 6 の各セルについて、エネルギー密度とパワー密度を測定したところ、図 7 に示すような結果が得られた。この図 7 より明らかなように、実施例 10 のセルは、実施例 6 のセルに比べて、単位体積あたりのエネルギー密度及びパワー密度が大きく向上していることが分かった。これにより、高密度化した S W C N T をアルミニウムスパッタリング後にプレス接合することで、さらに大きなパワー密度が得られることが分かった。

40

【0073】

[8. その他]

なお、C N T 構造体の場合、作製時に触媒のパターニングにより任意の長さ、厚さに制御可能であり、また、触媒を所定形状にパターニングして作製した C N T 構造体を用いることにより、所定の収縮率で収縮させて、所定形状にパターニングされた C N T 電極を得ることができる。

【0074】

また、本発明のプレス接合法で作製された C N T 電極上の C N T については、接合前後で C N T にダメージを与えないことを、R a m a n 分光により確認できた。すなわち、接合前後で R a m a n スペクトルより計算される G / D 比に変化がないことを確認した。

50

【図面の簡単な説明】

【0075】

【図1】本発明の電気二重層キャパシタ用電極の製造方法の一例を示す模式的に示す断面図。

【図2】本発明の電気二重層キャパシタ用電極の製造方法の他の例を示す模式的に示す断面図。

【図3】本発明の実施例において、実施例5と比較例3のエネルギー密度とパワー密度の関係を示す図。

【図4】本発明の実施例において、実施例5と実施例6のエネルギー密度とパワー密度の関係を示す図。

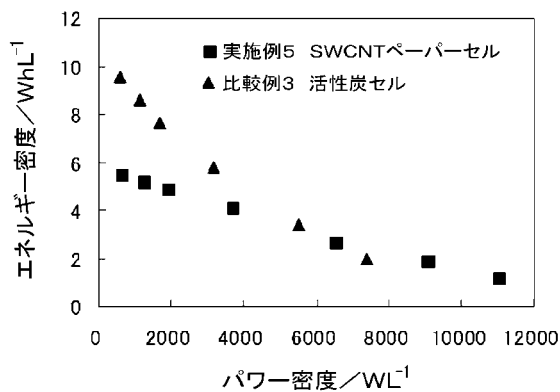
10

【図5】本発明の実施例において、実施例5と実施例7のエネルギー密度とパワー密度の関係を示す図。

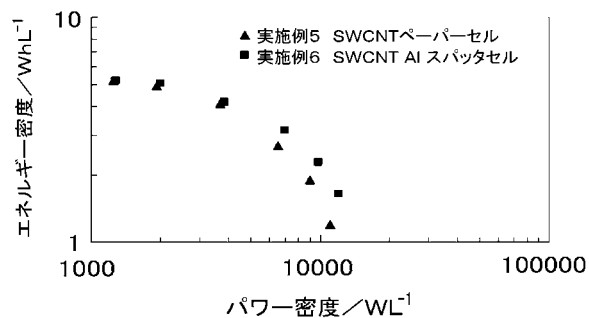
【図6】本発明の実施例において、実施例9、実施例5及び比較例3のエネルギー密度とパワー密度の関係を示す図。

【図7】本発明の実施例において、実施例9、実施例10、実施例5及び実施例6のエネルギー密度とパワー密度の関係を示す図。

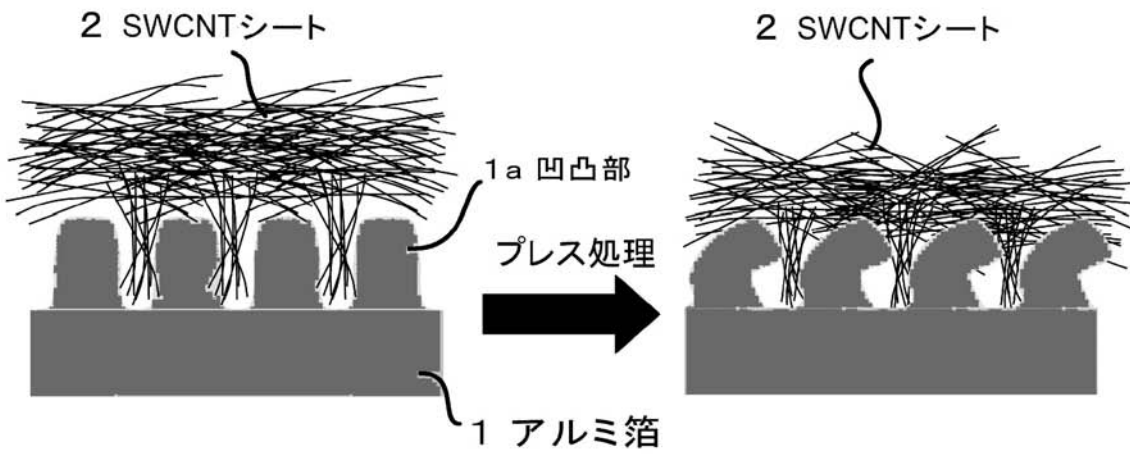
【図3】



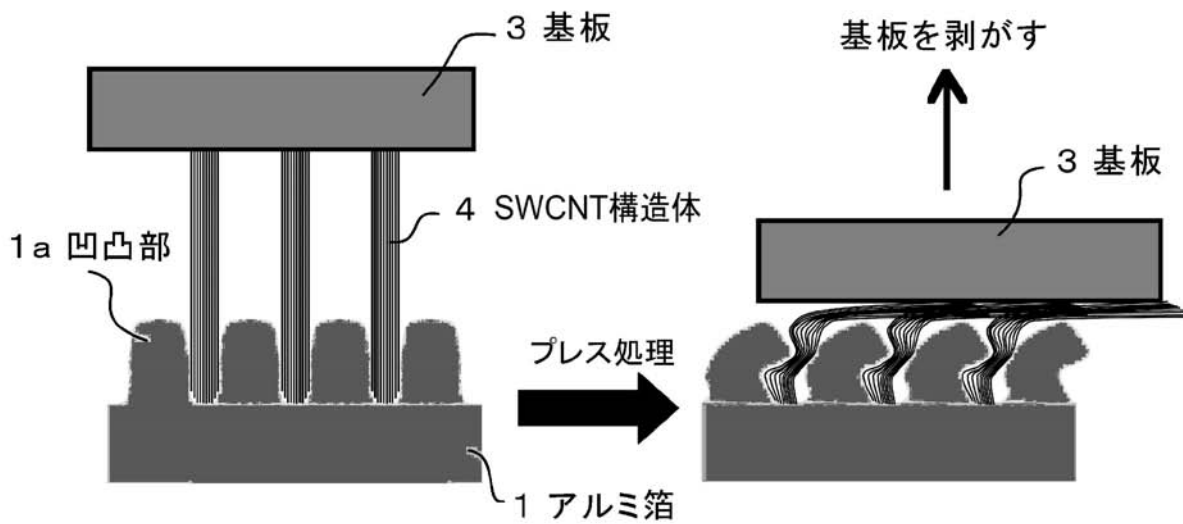
【図4】



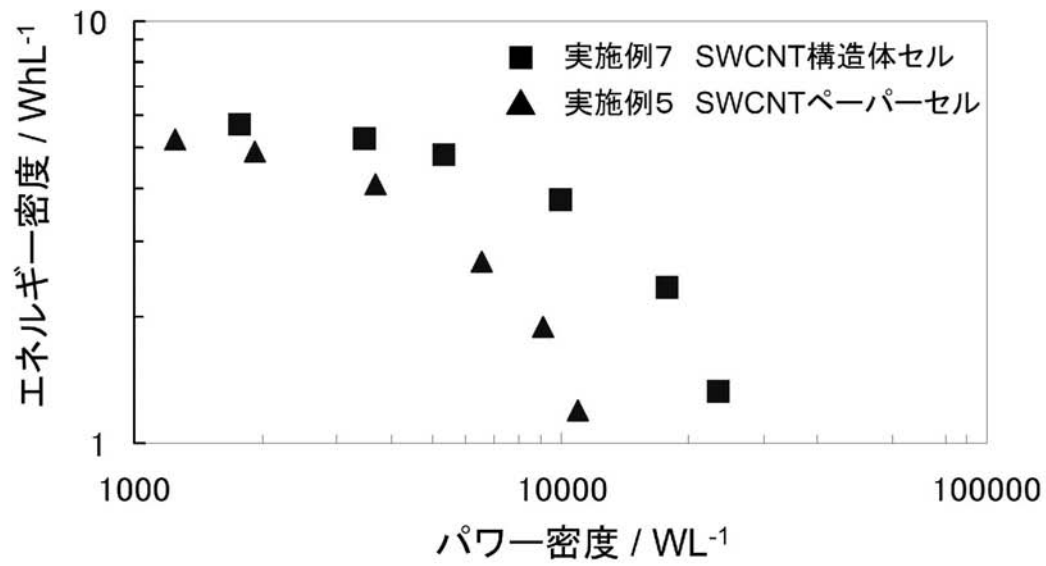
【図 1】



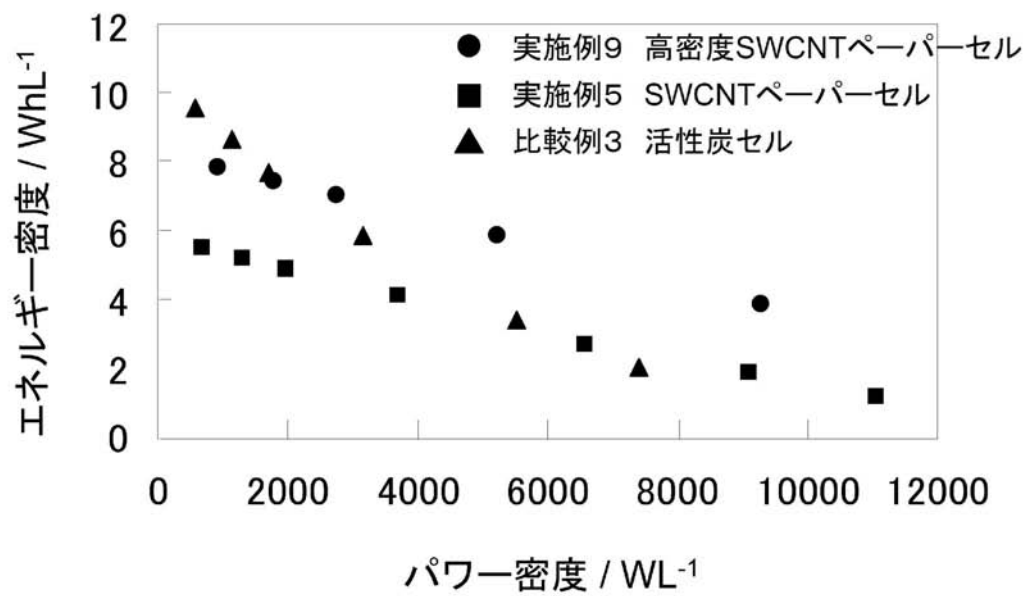
【図 2】



【図 5】



【図 6】



【図 7】

