[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
H01G 9/058
H01G 9/155

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98800844.0

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1178242C

[22] 申请日 1998.6.12 [21] 申请号 98800844.0

[30] 优先权

[32] 1997. 6.16 [33] JP [31] 158376/1997

[32] 1997. 7.28 [33] JP [31] 201257/1997

[32] 1998. 1.22 [33] JP [31] 010210/1998

[86] 国际申请 PCT/JP1998/002603 1998.6.12

[87] 国际公布 WO1998/058397 日 1998.12.23

[85] 进入国家阶段日期 1999.2.13

[71] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府门真市

[72] 发明人 中尾惠一 清水恭重 山口巧

审查员 刘红梅

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

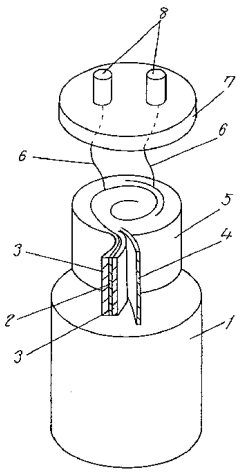
代理人 刘立平

权利要求书 4 页 说明书 28 页 附图 6 页

[54] 发明名称 双电层电容器及其制造方法

[57] 摘要

本发明涉及一种各种电气设备及电动汽车的再生、蓄电用的大电容双电层电容器及其制造方法。其特征在于：将低软化点树脂及四氟乙烯、胶乳树脂等添加至集电体用树脂中，由此改善集电体的柔软性、厚膜涂敷性、卷绕性能等；再使用高压分散机分散电极液，制得集电体，可进一步大幅提高集电体的电容密度。 由此，可以制得更加大型化、具有更大电容、低成本的双电层电容器。



ISSN1008-4274

04.04.05

权　利　要　求　书

1. 一种双电层电容器，其特征在于：所述电容器包括：

（a）具有平面的导电箔；

（b）设置于上述导电箔至少一个平面上的集电体，上述集电体含有：

（i）活性炭，

（ii）导电性添加剂，

（iii）水溶性高分子材料，

（iv）选自四氟乙烯树脂、胶乳树脂、低软化点树脂的至少一种树脂；

含有上述集电体的导电箔通过内夹隔膜，处于卷绕、或层叠多层这二种状态中之一种的状态；

（c）其中浸渍了含有所述集电体的导电箔的非水电解液；

（d）连接于上述集电体的电极。

2. 如权利要求 1 所述的双电层电容器，其特征在于：所述集电体具有 0.35g/cc ~ 1.50g/cc 的范围的密度。

3. 如权利要求 1 所述的双电层电容器，其特征在于：所述水溶性高分子材料为选自羧甲基纤维素树脂的铵盐、聚乙烯醇、甲基纤维素及羟丙基纤维素树脂中的至少一种。

4. 如权利要求 1 所述的双电层电容器，其特征在于：所述集电体设置于所述导电箔的两面。

5. 如权利要求 1 所述的双电层电容器，其特征在于：所述导电性添加剂为选自乙炔碳黑、烟道碳黑、石墨粉末、金属粉末及导电性高分子材料中的至少一种。

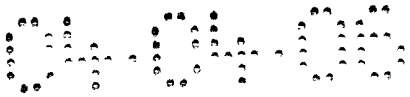
6. 如权利要求 1 所述的双电层电容器，其特征在于：在其形成中，所述活性炭、导电性添加剂及四氟乙烯树脂分散于上述水溶性高分子材料中。

7. 如权利要求 1 所述的双电层电容器，其特征在于：在其形成中，所述一种树脂为胶乳树脂；

所述胶乳树脂为选自天然胶乳、苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈－丁二烯橡胶、丁二烯共聚物、苯乙烯－丁二烯共聚物及羧基改性的苯乙烯－丁二烯共聚物中的至少一种；

所述活性炭、导电性添加剂及胶乳树脂分散于上述水溶性高分子材料中。

8. 如权利要求 1 所述的双电层电容器，其特征在于：所述一种树脂为上述低软化点树脂，所述低软化点树脂的玻璃化温度在-10℃以下。



9. 如权利要求 1 所述的双电层电容器，其特征在于：在其形成中，所述一种树脂为上述低软化点树脂，所述低软化点树脂系选自聚氯乙烯、乙烯-氯乙烯共聚物树脂、聚偏氯乙烯系胶乳、氯化树脂、醋酸乙烯树脂、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯醇缩甲醛、双酚系环氧树脂，聚氨酯树脂、苯乙烯-丁二烯橡胶、丁二烯橡胶、异丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、聚氨酯橡胶、硅橡胶及丙烯腈橡胶中的至少一种；

所述活性炭、导电性添加剂及低软化点树脂分散于上述水溶性高分子材料中。

10. 如权利要求 1 所述的双电层电容器，其特征在于：所述集电体的厚度为 20μm～10mm。

11. 如权利要求 1 所述的双电层电容器，其特征在于：所述导电箔和上述导电箔表面上的所述集电体以 5mm 以下的卷绕直径进行卷绕。

12. 如权利要求 1 所述的双电层电容器，其特征在于：在所述导电箔表面设置有多个集电体，所述多个集电体分别通过内夹隔膜叠层。

13. 如权利要求 1 所述的双电层电容器，其特征在于：所述电容器作多个串联联接。

14. 如权利要求 1 所述的双电层电容器，其特征在于：所述电容器作多个并联联接。

15. 如权利要求 1 所述的双电层电容器，其特征在于：所述水溶性高分子材料和所述一种树脂对于 100 重量份的上述活性炭的总含量在 1 重量份至 200 重量份的范围。

16. 一种双电层电容器的制造方法，其特征在于：所述方法包括下述工序：

（a）均匀混合活性炭、

导电性添加剂、

水溶性高分子材料和，

选自四氟乙烯树脂、胶乳树脂、低软化点树脂之至少一种树脂的混合物，制作电极液的工序；

（b）将所述电极液涂敷于导电箔表面，干燥，形成集电体的工序；

（c）将所述形成有集电体的导电箔通过内夹隔膜，形成使其处于卷绕及叠层这二种状态之一种的状态的工序；和

（d）将具有所述集电体的导电箔设置于非水电解液中的工序。

17. 如权利要求 16 所述的双电层电容器的制造方法，其特征在于：所述水溶性高分子材料为选自羧甲基纤维素树脂的铵盐、聚乙烯醇、甲基纤维素及羟丙基纤维素树脂中的至少一种。

18. 如权利要求 16 所述的双电层电容器的制造方法，其特征在于：所述四氟乙烯树脂为其粒径在 1μm 以下的粒子，并处于分散水中的乳液状态。

19. 如权利要求 16 所述的双电层电容器的制造方法，其特征在于：所述一种树脂为上述的胶乳树脂；

所述胶乳树脂为其粒径在 1μm 以下的粒子，并处于分散水中的乳液状态。

20. 如权利要求 18 或 19 所述的双电层电容器的制造方法，其特征在于：所述乳液含有表面活性剂，其 pH 在 4 至 12。

21. 如权利要求 16 所述的双电层电容器的制造方法，其特征在于：所述方法进一步包括：进行对所述集电体的压机加工及轧压加工中的至少一个加工工序，以提高其密度及表面平滑性中的至少一种特性。

22. 如权利要求 16 所述的双电层电容器的制造方法，其特征在于：所述电极液粘度在 1 泊至 200 泊的范围；

在所述工序（b）中，将上述电极液以 20μm 以上的厚度、和－10μm 至＋10μm 的厚度精度，涂敷于上述导电箔的第一面上；

然后，将上述涂敷的电极液干燥至未完全干燥的半干燥状态，卷取涂敷上述电极液的导电箔；

其后，再将上述电极液以 20μm 以上的厚度、和－10μm 至＋10μm 的厚度精度，涂敷于上述导电箔的第二面上；

然后，同时干燥涂覆于上述第一面及第二面上的所述电极液；

接着，再度卷取在其第一面及第二面上涂覆有所述电极液的导电箔。

23. 如权利要求 16 所述的双电层电容器的制造方法，其特征在于：在上述工序（a）中，以 100Kg/cm^2 以上的压力，对上述混合液进行加压，混合，制成均匀分散的所述电极液。

24. 如权利要求 16 所述的双电层电容器的制造方法，其特征在于：在上述工序（a）中，所述混合液系使用具有选自钻石或陶瓷、或超硬金属制的至少一个的混合部的分散机，制成均匀分散的所述电极液。

25. 如权利要求 16 所述的双电层电容器的制造方法，其特征在于：所述四氟乙烯树脂为其粒径在 1μm 以下的粒子，并处于分散水中的乳液状态；

在上述工序（a）中，以 100Kg/cm^2 以上的压力，对上述混合液进行加压，混合，制成均匀分散的所述电极液。

26. 如权利要求 16 所述的双电层电容器的制造方法，其特征在于：所述集电体具有 0.35g/cc～1.50g/cc 的范围的密度。

27. 如权利要求 16 所述的双电层电容器的制造方法，其特征在于：所述四氟乙烯树脂为其粒径在 1μm 以下的粒子，并处于分散水中的乳液状态；

所述乳液的 pH 为 5～12 的范围。

28. 如权利要求 16 所述的双电层电容器的制造方法，其特征在于：所述水溶性高分子材料和所述一种树脂对于 100 重量份的上述活性炭的总含量在 1 重量份至 200 重量份的范围。

29. 如权利要求 16 所述的双电层电容器的制造方法，其特征在于：所述电极液粘度在 1 泊至 200 泊的范围；涂敷所述电极液，使其形成 20μm 以上的厚度、和－10μm 至＋10μm 的厚度精度。

30. 如权利要求 16 所述的双电层电容器的制造方法，其特征在于：在上述工序（a）中，

以 100Kg/cm^{2}以上的压力，对上述混合液和纯水及离子交换水中的至少一种水同时进行加压，混合，制成均匀分散的所述电极液。

31. 如权利要求 16 所述的双电层电容器的制造方法，其特征在于：在所述工序（a）中，将上述四氟乙烯及上述胶乳中的至少一种树脂和前述水溶性高分子材料混合；

然后，添加上述活性炭和导电性添加剂，制作所述电极液；

其后，再以 100Kg/cm^{2}以上的压力，对上述混合液进行加压，混合，制成均匀分散的所述电极液。

32. 如权利要求 18 或 19 所述的双电层电容器的制造方法，其特征在于：上述乳液含有表面活性剂，同时，具有 4～12 的 pH；

在上述工序（a）中，以 100Kg/cm^{2}以上的压力，对上述混合液进行加压，混合，制成均匀分散的所述电极液。

说　明　书

双电层电容器及其制造方法

技术领域

本发明涉及一种各种电气设备及电动汽车的再生、及蓄电用的大电容双电(荷)层电容器及其制造方法.

背景技术

双电层电容器系将多片形成集电体(极)的铝等的导电箔内夹隔膜后，卷绕或层叠，与非水电解液一起密封于一壳体中而成．近年来，双电荷层电容器作为各种电气设备及电动汽车的再生及蓄电用的用途不断扩大．为此，人们要求双电层电容器具有更高的性能、更大的电容、更好的可靠性及低成本．

以往所提出的双电层电容器，如特开平 1-160417 号公报上所述，是将聚四氟乙烯(PTFE)等的粘结剂与活性炭或碳混练，作成集电体．然而，要将氟系粘结剂材料均匀分散于集电体中是困难的．另外，上述方案需使用专用的溶剂也是一个问题．为解决这些问题，特开平 6-316784 号公报提出了使用超声波均化器作为制造混合碳黑和 PTFE 的均匀混合粉末的制造方法；特开平 6-203849 号公报及特开平 8-203536 号公报则建议在燃料电池的燃料电极及其催化剂制造方法及电池的运行方法中，使用超声波均化器作为使催化剂及镍和碳黑共同分散的方法．但是，上述方法要进行高度的分散也有限度．

又，特开昭 63-104316 号公报提出，将玻璃化温度在-10 ℃以下的弹性体用作集电体．作为该弹性体的例子，举出有 NBR、SBR、氟橡胶、硅橡胶等的粘结剂．还提出下述成形方法：在有机溶剂中溶解这些粘结剂，在其中混合烟道碳黑(ケッチェンブラック)使上述二者分散之后，蒸发除去溶剂，再用轧辊混合、成形的方法；及将所述弹性体卷绕于轧辊上，添加烟道碳黑，掺合，同时进行混合、成形的方法．多少年来，这些方法是用作包括轮胎在内的橡胶混练物的制造方法，但要用该方法制出如锂二次电池及铅二次电池等的高电容电池却很困难．作为这样的例子，特开平 7-331201 号公报提出了将橡胶材料作为膨胀石墨的粘结剂进行混练．此时，所述橡胶材料系溶解于甲苯等溶剂中后，再加入碳粉混练后进行热处理而成的材料．又，特开平 8-250380 号公报提出了这样一种方法：将丙烯腈丁二烯橡胶等的粉末溶解于二甲苯等的溶剂中之后，使其与活性炭粉末或乙炔

碳黑混合，最后，蒸发溶剂析出混合物，使用加压成形法或挤出成形模，将该混合物成形为厚 50～500μm。在使用上述以往的溶解方法中，由于橡胶制剂完全溶解(换言之，溶解或分散至数埃的分子状态)，连活性炭表面的数埃级的形成双电层的微细孔也被阻塞，所以，其问题是：所述溶解方法大大降低了产品的电容值。为解决以往这些问题，有人想出了将橡胶与活性炭混练及成形集电体的方法。然而，这些方法产生的效果也很有限。

另外，特开昭 62-16506 公报及特开昭 62-179711 号公报提出了这样一种方法：将活性炭粉末分散于以水为分散剂的胶乳中，对该混合溶液作脱水处理，除去分散液等溶剂，干燥析出的凝聚物，然后，粉碎该凝聚物，再进行造粒，最后加压，形成直径 16mm、厚 0.9mm 的圆板状集电体。然而，该方法将增加干燥及粉碎的成本。

另一方面，特开平 3-280518 号公报揭示了一种制造双电层电容器的方法：将羧乙基纤维素的铵盐等溶解于水中，对该溶液混合分散活性炭，将制得的溶液用辊涂法、刮刀涂敷法等的方法，涂布于铝基体材料上，制得双电层电容器。另外，特开昭 57-60828 号公报等提出了一种通过加压提高涂膜密度的方法。但由于集电体质硬、性脆，如不使用高压加压，就无法提高涂膜密度。再有，施加高压时会发生电极涂膜开裂，或从导电箔剥离，甚至导电箔本身如枝状伸长或变形的现象。此时，减少树脂量虽可多少降低压力。但由于若树脂量减少，则易导致集电体涂膜的粘结强度不够(例如，导电箔和活性炭涂膜的粘结强度不够，或在活性炭涂膜本身发生凝聚破坏)，在卷绕及层叠时，就有集电体发生开裂或剥落的问题。

发明内容

本发明解决了上述已有的问题，本发明的目的在于：提供一种具有更大电容、大型化、薄膜化、可降低成本的双电层电容器及其制造方法。

为达此目的，本发明的双电层电容器及其制造方法的特征在于：将活性炭及导电性添加剂和羧甲基纤维素树脂的铵盐、聚乙烯醇、甲基纤维素、羟丙基纤维素树脂中的一种以上及四氟乙烯树脂一起分散，形成集电体材料；在导电箔的至少一个以上的平面上形成其密度为 0.35g/cc～1.50g/cc 的集电体，将所述导电箔若干片通过内夹隔膜，卷绕、或层叠；所述导电箔与引出电极一起密封于非水电解液中，由此，通过上述新集电体的使用，针对以往的硬币形状、高度小于数 cm 的双电层电容器，可以制得更加大型化、具有更大电容、低成本的双电层电容器。

又，根据本发明的制造方法，可以藉由集电体本身的柔软性、较大的点密度、

粘结力、卷绕性能、厚涂膜，相应地降低等效串联电阻和阻抗，大幅度地提高使用该集电体的双电层电容器的性能。

附图的简单说明

图 1 为本发明的一个实施例中的卷绕型双电层电容器的结构图，图 2 为说明评价集电体和导电箔卷绕性能状态的立体图，图 3 为叠层型双电层电容器的结构图，图 4 为高压分散用装置的结构图，图 5 为用对数表示粘度变化的一例的特性图。

图中，1 为壳体，2 为导电箱，3 为集电体，4 为隔膜，5 为卷绕体，5a 为层叠体，6 为引出电极，7 为密封材料，8 为接线柱，9 为圆棒，10 为断裂面，11 为细微裂缝，12 为正常面，13 为投入口，14 为压力部，15 为混合分散部，16 为排出口。

实施发明的最佳方式

实施例 1

图 1 为本发明的一个实施例中的卷绕型双电层电容器的结构图。图 1 中，1 为壳体，其中，在导电箔 2 的至少一个平面表面上，将本专利特征的羧甲基纤维素树脂的铵盐、聚乙烯醇、甲基纤维素、羟丙基纤维素树脂中的一种以上及四氟乙烯树脂(或聚四氟乙烯：PTFE)一起分散，粘结形成其密度为 0.35g/cc～1.50g/cc 的集电体，作为集电体 3。又，由该集电体 3 所形成的多片导电箔通过内夹隔膜 4 卷绕形成卷绕体 5a。在形成该卷绕体 5a 的多片导电箔 2 上，连接有多根引出电极 6，经过密封材料 7 连接于接线端 8。又，实际的双电层电容器中，其卷绕体 5a 是与电解液共同密封于壳体 1 中的。

更具体的说明如下。将四氟乙烯(以固体成份 50%的乳液作为干燥重量)6 重量份、羧甲基纤维素树脂 6 重量份溶解于 500 重量份纯水中，再对其中放入活性炭粉末 100 重量份和作为导电性添加剂的乙炔碳黑 10 重量份，均匀分散后作成电极液。然后，藉由化学蚀刻法，使用涂敷机将该电极液涂敷于导电箔(宽 100mm、长 20m)的两面，形成其各单面厚为 80μm 的涂膜，作成集电体。

在所制得的箔状电极涂膜上连接引出电极，通过内夹隔膜，卷绕成具一定长度的卷绕体，置于铝制壳体中。电解液系将四乙铵四硼化氟以 1 摩尔/升比例溶解于碳酸丙烯酯而形成。所述电解液置于上述铝制壳体中，湿润集电体。再使用橡皮塞密封封口，使部分引出电极露出于外，制得双电层电容器(以下，简称发明制品 1)。

为便于比较，作为第一个以往实施例，使用羧甲基纤维素树脂 6 重量份，将其溶解于 500 重量份纯水中，再在其中放入活性炭粉末 100 重量份和乙炔碳黑 10 重量份，均匀分散后作成电极液。然而，活性炭，特别是乙炔碳黑不能分散于纯水中。因此，

追加、分散乙醇300重量份(除乙醇之外，添加氨也具有同样的效果)。同样，将该电极液(以下，称为以往的电极液)涂敷于导电箔两面，干燥后形成其各单面厚为80μm的涂膜。再在110℃的温度下远红外线干燥120分钟。将该箔状电极涂膜通过内夹隔膜，卷绕成具同样长度(同样面积)的卷绕体，制得同样的双电层电容器(以下，简称为以往制品1)。

又，为便于比较，作为第二个以往实施例，仅使用四氟乙烯作成同样的电极液。如同上述，将该电极液涂敷于导电箔两面，制得双电层电容器(以下，简称为以往制品2)。

其次，对发明制品1和以往制品1、2作加速试验，发明制品1的特性下降得很少。再对形成集电体的各个涂膜进行对于非水电解液或水的再溶解试验，测定其前后的粘结强度。发现，在本发明制品1的场合，再溶解试验中无异常现象，其再溶解试验前后的粘结强度也无变化。

另一方面，在以往制品1、2中，在卷绕集电体时，有时发生涂膜开裂或涂膜剥离。将完成的各种集电体弯折、放平多次，在本发明制品1上也不发生开裂、剥离，但在以往制品2上却发生该现象。四氟乙烯单体的涂膜性能存在问题，虽可制成钮扣型及硬币型，但很难向卷绕型及叠层型扩展。又，与以往制品1、2比较，本发明制品1的涂膜中的水分易于去除。这可以认为是四氟乙烯本身并无吸水性和水溶性的缘故。如此，将四氟乙烯(四氟乙烯本身虽无吸水性及水溶性，且具有一定的柔软性，但其成膜性能欠缺)与其它的树脂材料组合，可以在提高其集电体的物理特性的同时，也提高产品的可靠性。

又，四氟乙烯本身不溶于水，但可由将其预先以乳液状分散水等溶剂中，这样可以使得处理及电极液的制造容易。在所述乳液型四氟乙烯的场合，多是使用表面活性剂等使其分散于纯水中。根据由此生成的四氟乙烯的种类不同，其pH也不同。在制造双电层电容器用电极液的场合，最好是使用中性或弱碱性的(表面活性剂)。根据用于双电层电容器的活性炭的种类不同，有时由于活性炭的处理，会残留有作为表面化学物质的羧基残留物。这些活性炭可容易地分散于弱碱性的树脂溶液中。然而，如树脂溶液的酸性大，则要均匀分散活性炭也有困难。因此，四氟乙烯分散液的pH以大于5、小于12为宜。

又，四氟乙烯的添加量，以对于100重量份活性炭的固体成份(作为干燥重量)为1重量份以上、20重量份以下为宜。如其添加量在0.5重量份以下，则添加效果差；如其添加量在25重量份以上，则反而降低了产品的电容。

藉由乳液状态四氟乙烯的使用，可以有效地利用四氟乙烯中的分散剂，不必

添加醇及氨等增加环境负担的物质，制成电极液．特别是，仅由将电极液中挥发性成份作成水(或纯水)，即可改善包括设备清扫在内的作业环境．又，四氟乙烯的粒径以小于 1 μ m 为宜．如其粒径在 1.5 μ m 以上，则难以作均匀的分散．

作为和四氟乙烯混合的树脂，可以使用羧甲基纤维素、聚乙烯醇、甲基纤维素、羟丙基纤维素等通用的水溶性高分子材料．由和这些水溶性高分子材料混合使用，可以同时获得涂膜的耐水性和粘结性．再有，由于添加了这些树脂，例如，可以容易地调节其粘度，使其在 1 泊至 200 泊的范围内不等．就使得可以根据产品将涂膜厚度自由地涂成 0.1mm 至 1mm 之间的厚度范围不等．若不添加这些树脂时，则电极液的粘度在 0.5 泊以下，且其塑性(触变性)增高，因此容易产生这样的问题：将所述涂膜厚度虽能涂敷至 0.05mm 以下，但无法涂得 0.1mm 以上的厚度；或者，也无法每次形成同样的厚度．如此，通过将四氟乙烯和羧甲基纤维素等水溶性高分子共同使用，可以提高涂膜精度．

又，在本发明中，集电体密度以在 0.35g/cc 以上、 1.50g/cc 以下的范围为宜．如所述集电体密度在 0.30g/cc 以下，则集电体密度降低，虽卷绕时不易发生涂膜开裂等不良情况，但组装产品时的电容降低；又，如所述集电体的密度在 1.55g/cc 以上时，则非水电极液难以渗透入集电体内部，使组装产品时的电容降低，或阻抗提高．

实施例 2

图 2 说明了评价集电体和导电箔的卷绕性能的状态．图 2 中，活性炭及导电性添加剂是将树脂和粘结剂树脂共同作为集电体 3，在与导电箔 2 的表面粘结的状态下，说明评价集电体 3 和导电箔 2 的卷绕性能的状态．在图 2 中， 9 为圆棒，在圆棒 9 的周围卷绕有被切制成适当宽度、集电体 3 粘结于其至少一个表面上的导电箔 2，以一定的力沿箭头所示方向来回捋，将形成有集电体 3 的导电箔，评价该集电体 3 的卷绕性能(即，是否可使用于卷绕型双电层电容器，或者，在叠层型双电层电容器中，是否能得到必要的耐挠曲性能)．图 2(A)所示为集电体 3 从导电箔 2 的表面剥离，且集电体 3 本身形成断裂面 10 的状态．图 2(B)所示为集电体 3 未从导电箔 2 的表面剥离，但集电体 3 表面形成细微裂缝 11 的状态．又，这里细微裂缝 11 和断裂面 10 的最大差别在于集电体 3 和导电箔 2 的界面有无破坏．图 2(C)所示为集电体 3 未从导电箔 2 的表面剥离，且形成无断裂面及细微裂缝 11 的正常面 12．

使用上述评价方法，就实施例 2 中，进一步对使用四氟乙烯的集电体涂膜厚

度较厚的情况作一说明.

首先，在500重量份的纯水中分散四氟乙烯(使用固体成份为30％的乳液)12重量份、以及以NH_4离子取代部分羧甲基纤维素的成份(以下，称为CMC-NH_4)，再在其中放入活性炭粉末100重量份及乙炔碳黑10重量份，均匀分散，制成电极液．接着，将该电极液涂覆于导电箔上，使之干燥，如同实施例1，制得双电层电容器(以下，简称为发明制品2).

又，为便于比较，作为以往实施例，使用羧甲基纤维素(部分为NH_4离子所取代)，制得双电层电容器(以下，简称为以往制品3).

比较所形成的涂膜，在发明制品2的集电体情况下，能够卷绕成甚至比1mm直径还细的直径．但在以往制品3的集电体情况下，在将其卷绕成小于3mm直径的卷绕体时，发生开裂及剥离．所以，可用于卷绕于产品(铝制壳体)中的集电体长度，本发明制品2可以作得比以往制品3长，并可由此提高产品的电容及能量密度．如此，可以藉由四氟乙烯的添加提高产品电容．另外，为了提高以往制品3的集电体的卷绕性能，在电极液中添加一定量的丙三醇作为水溶性增塑剂．此时，虽然可以卷绕达到约为1mm的小直径，但在组装产品时，其电容值反而降低．

又，在将四氟乙烯和以往的水溶性树脂混合使用时，根据添加的活性炭及导电性添加剂(特别是，根据这些材料的粒径及比表面积)的不同，得到的电极液粘度可以有很大的变化．因此，最好是设定电极液的组成，使电极液粘度在1泊以上、200泊以下的范围．如电极液粘度在0.5泊以下、则粘度过低，难以形成50μm以上的涂膜厚度，既使形成所述涂膜，其膜厚之差也将大于±5μm；如电极液粘度在300泊以上，则虽容易形成50μm以上的厚的涂膜，但其找平性能(即，电极液本身在重力作用下流动消除涂敷不均匀)差，生产效率低下．在制造双电层电容器时，集电体的厚度之差(最大厚度与最小厚度之差)以在5μm以下为宜．如果上述厚度之差超过10μm，则即使是在卷绕同样长度的集电体的场合，有时制成的卷绕体的直径也可能不同．为此，在以涂敷机(例如，刮刀涂布机等)涂敷时，如此处所说明的，藉由添加水溶性高分子，可使粘度达到最佳状态，即，达到容易涂敷的粘度(理想的是5～100泊)，再藉由将涂膜厚度差控制在5μm以下，可以使制造工序稳定及减少产品的质量偏差．这样，可以将产品之间的电容值的偏差控制在最小限度．

如此，使用含四氟乙烯的树脂，可以将活性炭及导电性添加剂粘结作为集电体3，提高卷绕性能．其次，利用图2，说明用于评价导电箔2上的集电体3的

卷绕性能的状态．在图 2 中，9 为圆棒，在圆棒 9 的周围卷绕有被切制成适当的宽度、集电体 3 粘结于其至少一个表面上的导电箔 2，通过这样来评价该集电体 3 的卷绕性能．图 2(A)所示为集电体 3 从导电箔 2 的表面剥离，且集电体 3 本身形成断裂面 10 的状态．对该状态的评价相当于 ×(不能卷绕)．图 2(B)所示为集电体 3 未从导电箔 2 的表面剥离，但集电体 3 表面形成细微裂缝 11 的状态．对该状态的评价相当于 △(卷绕性能差)．图 2(C)所示为集电体 3 未从导电箔 2 的表面剥离，且形成无断裂面及细微裂缝的状态．对该状态的评价相当于 ○(卷绕性能良好)．另外，该评价是在导电箔 2 的两面形成集电体 3，就该两个面交替各进行如上所述的动作 10 ~ 100 次．

对于不含有以往所提出的胶乳的集电体，其厚度在 50 μ m 时，其卷绕直径既使在 5mm，也可获得如图 2(C)所示的 ○(卷绕性能良好)；当其厚度为 80 μ m 时，则有时变成如图 2(B)的△(卷绕性能差)．又，当将上述集电体厚度作成 150 μ m 以上时，既使其卷绕直径在 5mm，有时也会变成如图 2(A)所示的 ×(不能卷绕)的结果．又，在厚度为 50 μ m 时，如将其卷绕直径减小至 4mm、3mm、2mm 等，则随着其卷绕直径减小，越是会产生如图 2(B)所示的△(卷绕性能差)的结果．又，有关集电体的卷绕性能，经验已知，上述卷绕性能也受到集电体涂膜中残留水分量的影响．为此，也可以将集电体中残留水分调节至 30 % 以上，使得卷绕时的细微裂缝 11 及断裂面 10 难以发生．然而，要正确控制残留水分是困难的．由于季节的不同，气温的不同，要受到很大的影响，这是一个问题．

另一方面，在本实施例 2 中的含有四氟乙烯的树脂的场合，既使将集电体厚度作成 100 μ m、200 μ m 较厚的厚度，且将其卷绕直径作成 2mm 以下，此时，在卷绕时也不发生细微裂缝 11 及断裂面 10．另外，进一步改变集电体的残留水分，作了同样的实验，残留水分即使在 5 % 以下，或者残留水分即使在 50 % 以上时，也同样未发生细微裂缝 11 及断裂面 10．如此，使用含有四氟乙烯的集电体，可获得其密度较以往高的卷绕及涂膜更厚的集电体．

实施例 3

减少四氟乙烯树脂用量，使用聚乙烯醇作为以往的水溶性树脂，再试由水溶性树脂的聚合(硬化)，作不溶化(耐水性)改性．首先在 500 重量份的纯水中溶解四氟乙烯 2 重量份、聚乙烯醇树脂 10 重量份，再添加作为聚合剂的锆化合物．接着，对上述混合物加入活性炭粉末 100 重量份及乙炔碳黑 10 重量份，均匀分散，制成电极液．然后，将所述电极液同样涂敷于导电箔上，使其单面成为 80 μ m

厚。试验该电极涂膜的耐水性，在120℃至150℃的温度下，作5分钟至10分钟程度的热处理后，可以明白该电极涂膜耐水(不溶化)。藉由上述形成的耐水性改性，使得涂膜的残留水分难以被吸附。另外，在300℃以上的温度下由于树脂进行分解，所以涂膜脆化。在不添加聚合剂的场合，则既使在130℃以下的温度下热处理12小时，也不能使得电极涂膜足够耐水。

在使用锆化合物作为聚合引发剂或反应引发剂时，较好的是，对100重量份的粘结剂添加1重量份以上、10重量份以下的所述引发剂，再由干燥或热处理使其非水溶性化。如果所述的添加量少，则水溶性树脂的非水溶化改性不充分；如果添加量过多，则双电层电容器的产品特性(电容值及能量密度等)下降。这些聚合引发剂或反应引发剂最好是那些在反应后成为不会发生离子化的稳定的金属氧化物。藉此，则既使残留有聚合引发剂或反应引发剂，也不会使双电层电容器的特性下降。又由于聚合引发剂或反应引发剂的使用，另外也可以使用甲基纤维素、羟甲基纤维素等各种高分子材料。既使在此时，同时再添加、使用四氟乙烯。关于未反应的锆化合物，通过在有氧状态下进行了热处理，可以使其成为稳定的锆氧化物，而不会与双电层电容器中的残留水分及非水电解液发生反应。

实施例4

在实施例4中，参照图3，就叠层型的双电层电容器作一说明。在图3中，在一矩形壳体中1中，通过内夹隔膜4连接有多片形成于导电箔2的至少一面以上的集电体3，作成层叠体5b。可将该产品的外形作成立方体，以减少死角，增加有效体积，由此，比起卷绕型双电层电容器来，可以提高单位体积的电容(电容密度)近30%。又，产品的厚度设定为较薄的数mm，藉此，可将产品尺寸作成数十cm见方，有利于安装的设备的薄形化和小型化。

更进一步的详细说明如下。首先，试制厚1mm、200mm×300mm的超薄层大型叠层型双电层电容器。产品要求具有一定程度的对于弹性及变形的耐受力。此时，担心以往的硬质集电体有开裂或缺损。这里，将本实施例4制得的集电体3切制成多片180×280mm尺寸，对此夹以市售的隔膜，层叠数片，与引出电极共同密封于非水电解液中，制成超薄层双电层电容器。该双电层电容器耐折曲和翘曲，既使被硬力弯曲，也不会对其电特性及可靠性产生不利的影响。在进行上述变形试验之后，分解胶乳品，检查集电体3的状态，未发现异常。

为比较起见，使用不作高压分散的集电体，同样制得集电体，试制厚1mm、200mm×300mm的超薄层大型叠层型双电层电容器。然而，此时的集电体3本

身无弹性，难以折曲，呈硬板状．如此制得的集电体稍加折曲，其电特性即急剧下降．然后对此加以分析，集电体膜上发生多处开裂，部分导电箔也受损，有时某些部位甚至发生短路．如此，藉由高压分散电极液，可使集电体内的四氟乙烯微粒作均匀分散，提高集电体的性能．

又，藉由将上述薄层的双电层电容器作多个串联连接，形成一个单元，可提高耐压，在使用 DC-DC 转换器等作电压转换时，也可提高其转换效率．

又，藉由将上述薄层的双电层电容器作多个并联连接，形成一个单元，可大幅度增加电容．由对双电层电容器进行选择、分级，还可以组装性能更加稳定的双电层电容器．

如上所述的超薄层双电层电容器比起卷绕型电容器来，容易降低 ESR(等效串联电阻)，其频率特性也好，因此，可用于个人计算机、 TV 、空调、各种取暖器等设备．又在如激光打印机等需要急剧的大电流的情况下，也可用于防止电压下降．

实施例 5

对添加四氟乙烯的集电体进行加压试验．发现，在本发明产品 1 的场合，比较起以往产品 1 、 2 来，仅以一半以下的压力，即可将密度提高 10 % 以上，产品电容增加．另一方面，在不添加四氟乙烯的以往产品 1 、 2 中，有时涂膜粘接在加压设备表面，发生涂膜剥离．可以认为，添加四氟乙烯也是使集电体难以粘接压机(剥离性能改善)的一个原因．

又，作为导电性添加剂，可以使用乙炔碳黑、烟道碳黑、石墨微粉末等的碳系导电性材料．或者，也可以使用如聚丙烯等的导电性高分子及金属微粉．此时，导电性添加剂的使用量以对于 100 重量份的活性炭，在 2 重量份以上、 10 重量份以下为宜．如对于 100 重量份活性炭的导电性添加剂量在 1 重量份以下，则由于电极涂膜的导电性下降，在组装产品时，有可能使 ESR(等效串联电阻)及阻抗增大；又，如对于 100 重量份活性炭的导电性添加剂量在 15 重量份以上，则可充填于产品中的活性炭的充填量也相应地减少，可能降低产品电容．

再有，将用于集电体的导电箔表面作粗化处理，可由此提高电极涂膜的粘结性，降低涂膜的剥离比率．作为粗化处理方法，可以举出喷砂及蚀刻加工方法．

实施例 6

在实施例 6 中说明的方法是，籍助含有胶乳的树脂，将活性炭及导电性添加

剂形成于导电箔表面作为集电体，来制造双电层电容器．首先，活性炭使用市售的、其比表面积在 1500 ~ 2000 平方米/g 的活性炭，导电性添加剂使用同样为市售的乙炔碳黑．接着，将上述活性炭及乙炔碳黑添加、分散于羧甲基纤维素水溶液和胶乳的混合水溶液中，作成电极液．然后，将该电极液涂敷于市售的导电箔的两面，使其单面上的干燥厚度达 100 μ m．接着，将该集电体 3 如图 1 所示，切制成一定宽度，通过内夹以隔膜 4，形成多层叠片，从最小直径的 2mm 开始卷绕，直至卷绕至其卷绕直径为 8mm，作成卷绕体 5a．在形成卷绕体 5a 的多片导电箔上各连接有引出电极 6，置于直径 10mm 的圆筒状壳体 1 中，用规定的电解液浸渍，用带有接线端 8 的密封材料 7 密封(以下，简称为发明制品 3)．

为比较起见，在羧甲基纤维素的水溶液中，添加、分散上述活性炭和乙炔碳黑，作成电极液．然后，将该电极液涂敷于市售的导电箔的两面，使其单面上的干燥厚度达 100 μ m．接着，将该集电体 3 如图 1 所示，切制成一定宽度，通过内夹以隔膜 4，形成多层叠片，开始卷绕．在最小直径 2mm 处，有时发生如图 2(A)及图 2(B)所示的现象．于是，不得不以最小卷绕直径为 5mm 开始卷绕，直至卷绕至其卷绕直径为 8mm，作成卷绕体 5a．将其置于同样直径 10mm 的圆筒状壳体中，制得双电层电容器(以下，称为以往制品 4)．测试本发明制品 3 和以往制品 4 的特性，发现本发明制品 3 的电容大 10 % 以上．其原因可以认为是，本发明制品 3 的卷绕数比以往制品 4 要多(集电体长度增大)．

实施例 7

在实施例 7 中，就胶乳及各种材料的组成比，作最佳状态的说明．首先，在 500 重量份的纯水中分散胶乳(将固体成份 50 % 的乳液作为干燥重量)12 重量份，再往其中放入活性炭粉末 100 重量份及作为导电性添加剂的乙炔碳黑 10 重量份，均匀分散，作成电极液．然后，由化学蚀刻法对导电箔表面作粗化处理．在该粗化的导电箔(宽 100mm，长 20m)的两面，用涂敷机涂敷上述电极液，形成单面厚为 80 μ m 的涂膜，作为集电体．

将引出电极连接于所制得的箔状电极涂膜，通过内夹隔膜卷绕一定长度后，置于铝制壳体内．将四乙胺四氟合硼酸酯以 1 摩尔/升比例溶解于碳酸丙烯酯溶液中，作为电解液，置于上述铝壳内，润湿所述集电体，用橡皮塞密封壳体，使部分引出电极露出于外，制得双电层电容器(以下，简称为本发明制品 4)．

为比较起见，作为以往例，使用羧甲基纤维素 6 重量份，将其溶解于 100 重量份的纯水中，再往其中添加活性炭粉末 10 重量份及乙炔碳黑 10 重量份，使其

均匀分散，作成电极液。然而，由于活性炭、特别是乙炔碳黑并不能分散于纯水中，故再追加、分散乙二醇300重量份(除醇之外，添加氨也有同样的效果)。将该电极液(以下，称为以往电极液)涂覆于同样作了粗化处理的导电箔的两面，使其干燥后单面上的干燥厚度达80μm。再在110℃下作远红外线干燥120分钟。将该箔状电极涂膜通过内夹以同样长度(仅指同样面积)的隔膜，卷绕，同样制得双电层电容器(以下，简称为以往制品5)。

接着，评价本发明制品4和以往制品5的可靠性。本发明制品4的特性下降较少。再对形成集电体的各个涂膜进行对于非水电解液或水的再溶解试验，测定其前后的粘结强度。本发明制品4的场合，再溶解试验中也无异常，再溶解试验前后的粘结强度也无变化。

另一方面，以往制品5中，集电体有时溶解析出于电解液中，其粘结强度也下降。又，测定树脂本身的水分吸附性(湿润后水的蒸发速度)，则可以明白，本发明制品4比较以往制品5来，更难以受到水分吸附的影响。将各个集电体作多次弯折、放平，则本发明制品4上未发生开裂、剥离，而在以往制品5上却发生所述现象。

如此，使用胶乳(因胶乳本身无吸水性、水溶性)，可以提高集电体的物理特性和产品的可靠性。

又，胶乳本身虽是弹性橡胶，但藉由将这些材料以乳液状态分散于水中，可方便地进行处理和制得电极液。作为胶乳，除了天然胶乳之外，可以使用SBR(苯乙烯-丁二烯橡胶)、NBR(丁腈橡胶)等的合成橡胶。这些合成胶乳另外还有丁二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、羧基改性的苯乙烯-丁二烯共聚物。这些胶乳乳液多是以30～70%(重量)的浓度，以乳液状态分散于水中。所以，在用于电极液的场合，最好是用纯水稀释至规定的浓度后，添加活性炭及导电性添加剂。作为电极涂膜用的胶乳的乳液，其乳液粒子粒径较好的是在0.1μm以下。如使用其粒径在0.3μm以上的乳液，作成电极液时，则凝聚有时会发生沉淀。

胶乳多是使用表面活性剂等分散于纯水中而成。为此，生成的胶乳的种类不同，其pH也不同。在制造双电层电容器的电极液时，最好是使用中性或弱碱性的胶乳。根据使用于双电层电容器的活性炭的种类的不同，有时，因活性炭的处理，表面化学物质的羧基会作为残留物残留。这样的活性炭容易分散于弱碱性的树脂溶液中。然而，在树脂溶液的酸性大的场合下，很难均匀分散活性炭。因此，胶乳分散液的pH以在5以上、12以下为宜。

又，胶乳乳液的添加量较好的是，对于100重量份的活性炭，胶乳固体成份

(作为干燥重量)希望在4重量份以上、200重量份以下的范围。在仅以胶乳作为树脂制造电极液的场合，如所述胶乳固体成份(作为干燥重量)计在3重量份以下时，则粘结强度降低；另一方面，如所述胶乳固体成份(作为干燥重量)计在300重量份以上时，则根据活性炭种类的不同，可能会降低产品的电容。

如此，藉以使用乳液状的胶乳，可以有效地利用胶乳中的分散剂，制成电极液，而不必添加乙醇及氨等会增加环境负担的物质。特别是，仅将电解液中的挥发性成份使用水(或纯水)，可以改善包括清洁工作在内的作业环境。

实施例8

在实施例8中，参照图3，就叠层型双电层电容器作一说明。在图3中，在一矩形壳体中1中，通过内夹隔膜4连接有多片至少形成于导电箔2一面以上的包含胶乳的集电体3，作成层叠体5b。可将该产品外形作成立方体，以减少死角，增加有效体积。由此，比起卷绕型双电层电容器来，可以提高单位体积的电容(电容密度)近30%。又，产品的厚度设定为较薄的数mm，可由此将产品的尺寸作成数十cm见方，有利于安装的设备的薄形化和小型化。

更进一步的详细说明如下。首先，试制厚1mm、200mm×300mm的超薄层大型叠层型双电层电容器。首先，在实施例1的场合，产品要求具有一定程度的对于弹性及变形的耐受力。此时，担心以往的硬质集电体有开裂或缺损。将在本实施例8中制得的集电体3切制成多片180×280mm尺寸，对此夹以市售的隔膜，层叠数片，与引出电极共同密封于非水电解液中，制成超薄层双电层电容器(以下，简称为本发明制品5)。该本发明制品5的双电层电容器耐折曲和翘曲，既使被硬力弯曲，也不会对其电特性及可靠性产生不利的影响。在进行上述变形试验之后，分解发明制品5，检查集电体3的状态，未发现异常。

为比较起见，使用羧甲基纤维素作为以往的集电体，同样制得集电体3，同样试制得到厚1mm、200mm×300mm的超薄层大型叠层型双电层电容器(以下，简称为以往制品6)。然而，以往制品6的集电体3本身无弹性，难以折曲，呈硬板状。有时会发生如图2(A)及图2(B)所示的损坏集中于集电体3的情况。如此制得的以往制品6稍加折曲，其电特性即急剧下降。然后对此加以分析，集电体膜上发生多处开裂，部分导电箔也受损，有时某些部分甚至发生短路。如此，藉由对集电体本身添加胶乳，可以稳定地制得超薄层双电层电容器。。

又，藉由将上述薄层的双电层电容器作多个串联连接，形成一个单元，可提高耐压，在使用DC-DC转换器等作电压转换时，也可提高其转换效率。

又，藉由将上述薄层的双电层电容器作多个并联连接，形成一个单元，可大幅度增加电容．由对双电层电容器进行选择、分级，还可以组装性能更加稳定的双电层电容器．

如上所述的超薄层双电层电容器比起卷绕型的电容器来，容易降低 ESR(等效串联电阻)，其频率特性也好，因此，可用于个人计算机、TV、空调、各种取暖器等设备．又在如激光打印机等需要急剧的大电流的情况下，也可用于防止电压下降的用途．

实施例 9

在 500 重量份纯水中分散胶乳(使用固体成份 30 % 的乳液)12 重量份、其部分为铵离子取代的羧甲基纤维素(以下，简称为 CMC-NH_4)、再在其中放入活性炭成份 10 重量份及乙炔碳黑 10 重量份，均匀分散，制成电极液．其次，将该电极液涂敷于同样作粗化处理的导电箔上，使之干燥，如同实施例 1，制得双电层电容器(以下，简称为本发明制品 6)．

为便于比较，作为以往实施例，使用羧甲基纤维素(部分为 NH_4 离子所取代)，制得双电层电容器(以下，简称为以往制品 7)．

比较所形成的各个涂膜，在本发明制品 6 的集电体的情况下，可将其卷绕成其卷绕直径小至 1mm 的卷绕体．另一方面，在以往制品 7 的集电体中，当将其卷绕成其直径小于 3mm 的卷绕体时，发生开裂及剥离．所以，可用于卷绕于产品(铝制壳体)中的集电体的长度，本发明制品 6 可以作得比以往制品 7 长，可由此提高产品的电容及能量密度．

又，在混合使用胶乳与以往的水溶性树脂时，根据添加的活性炭及导电性添加剂(特别是根据这些材料的粒径及比表面积的不同)不同，可以使生成的电极液粘度有很大的变化．因此，最好是如此设定电极液组成，以使其粘度在 2 泊以上、200 泊以下的范围内．如所述粘度在 0.5 泊以下，则该粘度过低，难以形成 50 μm 以上的涂膜厚度，既使形成所述涂膜，其膜厚之差也将大于 ± 5 μm；如电极液的粘度在 300 泊以上，则虽容易形成 50 μm 以上的厚的涂膜，但其找平性能(即，电极液本身在重力作用下流动消除涂敷不均匀)差，生产效率低下．在制造双电层电容器时的集电体的厚度之差(最大厚度与最小厚度之差)以在 5 μm 以下为宜．如果上述厚度之差超过 10 μm，则既使是在卷绕同样长度的集电体的场合，有时制成的卷绕体的直径也可能不同．

本发明的含有胶乳的集电体中，也可仅使用胶乳作为粘结剂．又，在将含有

胶乳的电极液涂敷于导电箔上时，可以使用如刮刀涂布机等的涂敷机。根据涂敷机种类的不同，可以决定合适的电极液粘度。此时，除了胶乳之外，可以根据需要添加水溶性高分子(羧甲基纤维素、聚乙烯醇、甲基纤维素、羟乙基纤维素等的水溶性高分子)，将其粘度调节至容易涂敷的粘度(例如，5～100 泊)。藉此，可将涂膜厚度之差控制在 5μm 以下的高精度，可以使制造工序稳定及减少产品的质量偏差。

实施例 10

减少胶乳树脂，增加以往的水溶性树脂，再由水溶性树脂的聚合(硬化)作不溶化(耐水性)处理。首先，在 500 重量份的纯水中溶解 2 重量份的胶乳、10 重量份的聚乙烯树脂，再对此混合物添加锆化合物作为聚合剂。接着，放入 10 重量份的活性炭粉末及 10 重量份的乙炔碳黑，均匀分散，作成电极液。然后，将所述电极液涂敷于作了同样表面粗化处理的导电箔上，使其单面厚度达 80μm。对该电极涂膜作耐水性处理，可以明白，藉由在 120℃至 150℃温度下的热处理约 5 至 10 分钟，可以使其获得耐水性(不溶化)。如此获得的耐水性可使涂膜的残留水分难以被吸附。又，在 300℃以上的高温下，因树脂进行分解，所以涂膜变脆。在不添加聚合剂的场合，则既使在 130℃以下的温度，作 12 小时的热处理，也不能使电极涂膜充分耐水。

又，在使用锆化合物作为聚合引发剂或反应引发剂时，较好的是，对于 100 重量份的粘结剂添加 1 重量份以上、10 重量份以下的所述引发剂，藉由干燥或热处理，使其非水溶化。如果添加量过少，则水溶性树脂的非水溶化处理不够；而如果添加量过多，则双电层电容器的产品特性(电容值及能量密度等)下降。作为这些聚合引发剂或反应引发剂，较好的是，那些在反应后不发生离子化的稳定的金属氧化物。由此，既使残留有聚合引发剂或反应引发剂，也不会导致双电层电容器特性下降。另外，藉由使用聚合引发剂或反应引发剂的，也另外使用甲基纤维素、羟甲基纤维素等的各种高分子材料。既使在此时，最好也添加、并用胶乳。有关未反应的锆化合物，通过在有氧状态下进行热处理，使其变化为稳定的锆氧化物。不会与双电层电容器中的残留水分及非水电解液反应。

又，胶乳树脂的玻璃化温度(软化点之一种)在 20℃以上时，形成的集电体及涂膜的柔软性降低。为此，胶乳树脂的玻璃化温度以在 0℃以下、特别是在-10℃以下为宜。

作为可与胶乳混合的树脂，可以使用羧甲基纤维素、聚乙烯醇、甲基纤维素、

羟丙基纤维素等的水溶性高分子材料。混合使用这些水溶性高分子材料，可以同时获得涂膜的耐水性及粘结性能。又，添加这些树脂，可以将粘度在1泊以上、200泊以下的范围内容易地进行调节。藉此，可以对应于不同的产品，即可自由地涂敷0.1mm以下的厚度，也可以涂敷得到1mm以上的厚度。而在不添加所述树脂的场合，电极液粘度在0.5泊以下时，则有这样的问题：由于塑性(触变性)增高，所以，既使可以涂敷0.05mm以下的厚度，但也无法涂敷得到0.1mm以上的厚度，或者，无法每次都形成同样的厚度。如此，藉由与羧甲基纤维素等的水溶性高分子材料的同时使用胶乳，可以提高涂膜精度。

又，在本发明中，集电体的密度以在0.35g/cc以上、1.50g/cc以下的范围内为宜。如集电体的密度在0.30g/cc以下，则集电体密度降低，虽然在卷绕时不易在涂膜上发生开裂等疵点，但其组装产品时的电容降低。又，如集电体的密度在1.55g/cc以上时，则非水电解液难以渗透入集电体内部，有时会降低组装产品时的电容，或使阻抗提高。

实施例11

就添加了胶乳的集电体(实施例9的发明制品6)进行加压试验。在本发明制品6的场合，比较起以往制品7来，可以由一半以下的压力，提高其密度10%以上，又，在加压前后，涂膜的柔软性及粘结强度没有降低。另外，也无集电体的伸长(特别是导电箔的变形)。这样，藉由降低压机压力及压延机压力，可以在抑止设备费用的同时，提高生产率，抑止集电体的伸长(特别是导电箔的变形)。另一方面，在以往产品7的场合，加压会降低涂膜的柔软性及粘结强度。如提高压力则会使集电体变形。

作为导电性添加剂，可以使用乙炔碳黑、烟道碳黑、石墨微粉等的碳系导电材料。或者，可以使用如聚吡咯等的导电性高分子及金属微粉材料。此时，导电性添加剂的使用量以对于100重量份的活性炭为2重量份以上、20重量份以下为宜。如导电性添加剂的使用量对于100重量份的活性炭为1重量份以下时，则因电极涂膜的导电性下降，有可能使组装产品时的ESR(等效串联电阻)及阻抗增大；又，如导电性添加剂的添加量在15重量份以上时，则比较起溶解于溶剂中的橡胶材料来，由于本专利中的橡胶材料处于乳液状态，所以特别电容不会减少。由此，导电性添加剂的添加量在200重量份以上时，也能得到所需的产品电容。又，所述导电性添加剂的添加量在500重量份以上时，可充填于产品中的活性炭的数量也相应减少，可能降低产品电容。

实施例 12

以下，参照实施例 12，就胶乳的粒径，说明实验的结果．首先，准备粒径分别为 10 μ m、5 μ m、1 μ m、0.1 μ m 及 0.01 μ m 以下的五种胶乳．如实施例 1 所述，试制各种集电体．粒径 10 μ m 和 5 μ m 的集电体使其与活性炭粉末一起分散，则易制得凝聚体(像面疙瘩)，且制得的双电层电容器本身的电气特性也比设计值差．另一方面，关于粒径 1 μ m、0.1 μ m 及 0.01 μ m 以下的三种胶乳，即使其与活性炭粉末一起分散，也不形成凝聚体，可以得到涂敷性能、批量生产性能优异、其电气特性如同设计值的集电体．如此，藉由将胶乳的粒径作成 1 μ m 以下，则既使在混合活性炭及导电性添加剂时，也不易形成凝聚体．又，在胶乳粒径为数埃以下的场合，填埋活性炭表面的细孔，恐难以制得双电层电容器．所以，胶乳粒径以 10 埃以上为宜．

实施例 13

集电体中的树脂既可以是仅由胶乳树脂组成，也可以是混合使用羧甲基纤维素树脂、聚乙烯醇、甲基纤维素、羟乙基纤维素中的任一种以上．在仅由胶乳树脂组成电极液时，形成的电极液粘度过低，有时难以涂敷．此时，通过混合如上所述的水溶性树脂和胶乳树脂，可以调节电极液粘度．

又，混合上述树脂及胶乳树脂时，最好是首先将胶乳树脂(胶乳水溶液)加入纯水中，均匀分散后(成为乳白色的均匀溶液)，再加入羧甲基纤维素等的树脂粉体，搅拌，使之溶解．在树脂溶液中加入胶乳水溶液时，为均匀分散所添加的胶乳粒子，不光需要相当的人工，且也成为凝聚体及常常不均匀分散的原因．

又，这些胶乳粒子系一种乳液状态，该状态系分散于将添加了若干量表面活性剂的水作为主成份的溶剂中，但该乳液的 pH 以在 4 以上、12 以下为宜．若该乳液的 pH 在 3 以下或 13 以上，则有时不能均匀分散活性炭．

在制成电极液时，使用离子交换水及纯水，可以降低杂质离子的浓度，上述杂质离子是双电层电容器可靠性降低的一个原因．又，此时，添加氨或乙醇可以改善活性炭的润湿性．

根据日本化学会编(丸善株式会社发行)的标准化学用语辞典(1991 年发行)所载，胶乳“以往是指天然橡胶胶乳，但自从出现合成橡胶及橡胶系以外的合成树脂乳液以来，指对上述胶乳、乳液的总称”．即，在本专利中，所谓胶乳并不局限于天然橡胶及合成橡胶，也包括合成树脂的乳液．这些树脂散布于活性炭或乙

炔碳黑、烟道碳黑等的粒子间，与前述粒子作点接触．又，在本专利中的乳液如前述标准化学用语辞典所述，为“难溶的其它液体微粒分散于液体溶质中的系列”，但除了液体微粒以外，也可以是具有粘附性及弹性的胶状微粒．另外，溶剂也可以是油，但考虑到环境问题及操作性能，溶剂以水系为宜．又，“溶解”一词根据前述标准化学用语辞典所述，为“物质溶于液体中，成为均匀液相的现象”．在溶解于以往溶剂的树脂材料中，由于该树脂覆盖了活性炭等微粒的表面(及其表面的微孔本身)，因此有可能降低产品特性．然而，既使是在本发明的乳液或胶乳分散于电极液内的场合，在所形成的集电体 3 中，可以预料所述乳液或胶乳的散布，活性炭活化形成的微孔被堵塞的可能性也减小．

又，作为低软化点树脂，可以选用 Tg(玻璃化温度)在-10 ℃以下的树脂，并将其加工成胶乳．低软化点树脂多可聚合及交联，选用这些树脂可以进一步提高产品的可靠性．另外，作为低软化点树脂， Tg(玻璃化温度)在-10 ℃以下的树脂也可以添加增塑剂，例如，可以使用聚氯乙烯、乙烯-聚氯乙烯共聚物树脂、聚偏氯乙烯系胶乳、氯化树脂、醋酸乙烯树脂、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯醇缩甲醛、双酚系环氧树脂，聚氨酯树脂等．又，可以使用 SBR(苯乙烯-丁二烯橡胶)、丁二烯橡胶、异丁二烯橡胶、 NBR(丙烯腈-丁二烯共聚物橡胶)、聚氨酯橡胶、硅橡胶、丙烯腈橡胶、各种弹性体．藉由对这些树脂作水溶化、或微粒化(胶乳化)处理，可以提高电极液在作高压分散时的操作性及安全性．

实施例 14

粘度在 1 泊以上、 200 泊以下的范围内的电极液具有作为集电体的良好的涂敷性．又，集电体厚度以 20 μ m 以上为宜，大于 500 μ m 也无问题．另外，集电体的厚度差在 5 μ m 以下时，可以降低产品电容偏差，供给稳定的产品．

又，与四氟乙烯一起添加低软化点树脂，可具有防止导电箔涂膜开裂的效果．作为低软化点树脂，较好的是使用 Tg(玻璃化温度)在-10 ℃以下的树脂．如果 Tg 在-10 ℃以上，则易在室温下硬化，在形成集电体时，易成为产生裂缝、剥离及细微开裂的原因．这些低软化点树脂多可聚合及交联，选用这些树脂可以进一步提高产品的可靠性．又，作为低软化点树脂， Tg(玻璃化温度)在-10 ℃以下的树脂，也可添加增塑剂，例如，可以使用聚氯乙烯、乙烯-氯乙烯共聚物树脂、聚偏氯乙烯系胶乳、氯化树脂、醋酸乙烯树脂、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯醇缩甲醛、双酚系环氧树脂，聚氨酯树脂等．又，可以使用 SBR(苯乙烯-丁二烯橡胶)、丁二烯橡胶、异丁二烯橡胶、 NBR(丙烯腈-丁二烯共聚物橡胶)、聚氨酯橡胶、硅

橡胶、丙烯腈橡胶、各种弹性体．藉由对这些树脂水溶化或微粒化(胶乳化)处理，可以提高电极液在作高压分散时的操作性及安全性．

如上所述，藉由使用胶乳(因胶乳本身无吸水性、水溶性)，可以提高集电体的物理特性和产品的可靠性．

又，胶乳本身为弹性橡胶，藉由将这些材料以乳液状分散于水中，可以使得处理及电极液的制造方便、轻松．作为胶乳，除了天然胶乳之外，也可以使用如SBR(苯乙烯-丁二烯橡胶)、NBR(丙烯腈-丁二烯橡胶)等的合成制品．这些合成胶乳还可举出丁二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、羧基改性的苯乙烯-丁二烯共聚物．由于所述胶乳的乳液多以 30 % ~ 70 %(重量)浓度的乳液状分散于水中，所以，在将其用于电极液的场合，最好是用纯水将其稀释至一定的浓度，再添加活性炭及导电性添加剂．在用于电极涂膜用胶乳乳液的场合，乳液粒子的粒径最好是在 0.1 μ m 以下，在将粒径在 0.3 μ m 以上的乳液用作电极液的场合，凝聚中有时发生沉淀．

在制造胶乳时，多使用表面活性剂等分散于纯水中．由此，根据作成的胶乳种类不同，其 pH 也不同．在制造双电层电容器的电极液时，最好是使用中性或弱碱性的电极液．根据使用于双电层电容器的活性炭的种类不同，有时，因活性炭的处理，作为表面化学物质的羧基会作为残留物残留．这些活性炭易分散于弱碱性的树脂溶液中．然而，若树脂溶液的酸性大，则活性炭不易作均匀分散．为此，胶乳分散液的 pH 以 5 ~ 12 为宜．

对于 100 重量份的活性炭的胶乳乳液的添加量以胶乳固体成份(作为干燥重量)1 重量份以上、200 重量份以下为宜．在仅以胶乳作为树脂制作电极液时，胶乳乳液的添加量在 0.5 重量份以下时，其粘结强度降低；另一方面，胶乳乳液的添加量在 250 重量份以上时，可能会降低产品的电容．

又，藉由使用乳液状胶乳，可以有效利用胶乳中的分散剂，不必添加乙醇及氨等造成环境负担的物质，也能制成电极液．可以改善包括设备清扫在内的作业环境．

根据日本化学会编(丸善株式会社发行)的标准化学用语辞典(1991 年发行)所载，胶乳“以往是指天然橡胶胶乳，但自从出现合成橡胶及橡胶系以外的合成树脂乳液以来，指对上述胶乳、乳液的总称”．即，在本专利中，视为胶乳并不局限于天然橡胶及合成橡胶，也包括合成树脂的乳液，这些树脂散布于活性炭或乙炔碳黑、烟道碳黑等的粒子间，与前述粒子作点接触．又，在本专利中的乳液如前述标准化学用语辞典所述，为“难溶的其它液体微粒分散于液体溶质中的系

列”，但除了液体微粒以外，也可以是具有粘附性及弹性的胶状微粒．另外，溶剂也可以是油，但考虑到环境问题及操作性能，溶剂以水系为宜．又，“溶解”一词根据前述标准化学用语辞典所述，为“物质溶于液体中，成为均匀液相的现象”．在溶解于以往的溶剂的树脂材料中，由于该树脂覆盖了活性炭等微粒的表面(及其表面的微孔本身)，因此有可能降低产品特性．然而，在本发明的乳液或胶乳在分散于电极液内的场合，在形成的集电体 3 中，可以预料所述乳液或胶乳的散布，活性炭活化形成的微孔被堵塞的可能性也减小．

实施例 15

在实施例 15 中，使用胶乳，作同样的高压分散实验，显示其结果．在以往的不含有胶乳的集电体中，其厚度为 50 μ m，胶乳直径 5mm 时，则有如图 4(C)所示，显示 ○(卷绕性良好)；但当厚度成为 80 μ m 时，则会成为如图 4(B)的△(卷绕性差)．又当其厚度作成 150 μ m 以上，卷绕直径 5mm，也可成为如图 4(A)的×(无法卷绕)的状况．又，如将其厚度定为 50 μ m，卷绕直径分别取 5mm、3mm、2mm，则直径越小，越是发生如图 4(B)的△(卷绕性差)的现象．关于集电体的卷绕性能，从经验得知，也受集电体涂膜中残留水分的影响．因此，藉由将集电体涂膜中的残留水分控制在 30 % 以上，也可以使卷绕时难以发生细微裂缝 11 及断裂面 10．但问题是，要正确控制残留水分是困难的，根据季节的不同，气温的不同，要受到很大的影响．

另一方面，在含有实施例 3 的胶乳的集电体的场合，即使将集电体作成厚度为 100 μ m 和 200 μ m，且卷绕直径在 2mm 以下时，也不发生细微裂缝 11 及断裂面 10．再改变集电体的残留水分，进行同样的实验，即使残留水分在 5 % 以下，即使残留水分在 50 % 以上，也同样未发生细微裂缝 11 及断裂面 10．如此，藉由使用含有胶乳的集电体，可比以往增加高密度的卷绕数和集电体膜厚．

实施例 16

在实施例 16 中说明的方法是，籍助含有胶乳的树脂，将活性炭及导电性添加剂形成于导电箔表面作为集电体，来制造双电层电容器．首先，活性炭使用市售的、其比表面积在 1500 ~ 2000 平方米/g 的活性炭，导电性添加剂使用同样为市售的乙炔碳黑．接着，将上述活性炭及乙炔碳黑添加、高压分散于羧甲基纤维素水溶液和胶乳的混合水溶液中，作成电极液．然后，将该电极液涂敷于市售的导电箔两面，使其单面上干燥厚度达 100 μ m．接着，将该集电体 3 如图 1 所示，

切制成一定宽度，通过内夹以隔膜 4，形成多层叠片．从最小直径的 2mm 开始卷绕，直至卷绕至其卷绕直径为 8mm，作成卷绕体 5a．在形成卷绕体 5a 的多片导电箔上各连接有引出电极 6，置于直径 10mm 的圆筒状壳体 1 中，用规定的电解液浸渍，用带有接线柱端 8 的密封材料 7 密封(以下，成为本发明产品制品 7).

为比较起见，在羧甲基纤维素的水溶液中，添加、并高压分散所述的活性炭和乙炔碳黑，作成电极液．然后，将该电极液涂敷于市售的导电箔两面，使其单面上的干燥厚度达 100 μ m．接着，将该集电体 3 如图 1 所示，切制成一定宽度，通过内夹以隔膜 4，形成多层叠片，开始卷绕．在最小直径 2mm 处，有时发生如图 4(A)及图 4(B)所示的现象．于是，不得不以最小卷绕直径为 5mm 开始卷绕，直至卷绕至其卷绕直径为 8mm，作成卷绕体 9．将其置于同样直径 10mm 的圆筒状壳体中，制得双电层电容器(以下，称为以往产品制品 8)．测试本发明制品 7 和以往制品 8 的特性，发现本发明制品 7 的电容大 10 % 以上．其原因可以认为是，本发明制品 7 的卷绕数比起以往制品 8 来更多(集电体长度增大)．

更详细的说明如下．首先，在 500 重量份的纯水中分散胶乳(将固体成份 50 % 的乳液作为干燥重量)12 重量份，再往其中放入活性炭粉末 100 重量份及作为导电性添加剂的乙炔碳黑 10 重量份，高压分散，作成电极液．

然后，由化学蚀刻对导电箔液表面作粗化处理，在该粗化的导电箔(宽 100mm，长 20m)的两面，用涂敷机涂敷上述分散的电极液，形成单面厚为 80 μ m 的涂膜，作为集电体 3．

将引出电极连接于所制得的箔状电极涂膜，通过内夹隔膜，卷绕一定长度后，置于铝壳体内．将四乙胺四氟合硼酸酯以 1 摩尔/升比例溶解于碳酸丙烯酯溶液中，作为电解液，置于上述铝壳内，润湿所述集电体，用橡皮塞密封壳体，使部分引出电极露出于外，制得双电层电容器(以下，简称为发明制品 8)．

为比较起见，使用羧甲基纤维素 6 重量份，作为以往例子，将其溶解于 100 重量份的纯水中，其中再添加活性炭粉末 10 重量份及乙炔碳黑 10 重量份，使其均匀分散，作成电极液．然后，由于活性炭特别是乙炔碳黑并不能分散于纯水中．因此，追加、分散乙二醇 300 重量份(除乙醇之外，添加氨也有同样的效果)．将该电极液(以下，简称为以往的电极液)涂敷于同样作了粗化处理的导电箔的两面，干燥后，其单面上的干燥厚度达 80 μ m．再在 110 ℃下作远红外线干燥 120 分钟．将该箔状电极涂膜通过内夹以同样长度(仅指同样面积)的隔膜，卷绕，同样制得双电层电容器(以下，简称为以往制品 9)．

接着，进行本发明制品 8 和以往制品 9 的加速试验。本发明制品的特性下降较少。再对形成集电体的各个涂膜进行对于非水电解液或水的再溶解试验，测定其前后的粘结强度。本发明制品即使在再溶解试验中也无异常，再溶解试验前后的粘结强度也无变化。

另一方面，以往制品 9 中，出现再溶解，再溶解试验后，其粘结强度也降低。又，测定树脂本身的水分吸附性(湿润后水的蒸发速度)，则可以明白，本发明制品 8 比较以往制品 9 来，其水分吸附性要小 1 个数量级以上。将各个集电体作多次折曲、放平，则本发明制品 8 上未发生开裂、剥离，而以往制品 9 却发生该现象。

实施例 17

在 500 重量份的纯水中分散胶乳(使用固体成份为 30%的乳液)12 重量份、以 NH_4 离子取代部分羧甲基纤维素的成份(以下，称为 CMC-NH_4)，再在其中放入活性炭成份 10 重量份及乙炔碳黑 10 重量份，均匀分散，制成电极液。分散时，使用如图 4 所示的高压分散机。在图 4 中，13 为投入口，从这里投入预混练结束的电极液。14 为压力部，可用液压泵等使投入的电极液处于 100Kg/cm^2 的高压状态下。15 为分散混合部，在这里，藉由将高压状态下的电极液浆料喷至特殊的模板上，或者，藉由从多个毛细管高压喷出的电极液相互之间撞击，进行分散。在压力部，电极液被升压至至少为 100Kg/cm^2 以上的高压。该分散时的压力可由在压力部 14(或压力部 14 和分散部 15 之间)设置压力计进行监控。分散混合部 15 的内部局部以钻石、或陶瓷、或超硬金属制成，藉此可避免磨损。这样，将其压力加至 100Kg/cm^2 以上高压的电极液引导至分散混合部分，可以以超音速使液体之间(或使液体与规定的模具)发生冲击、分散。上述高压分散的电极液从排出口 4 排出。这种装置可以使用美国 Goling 公司制压力式均匀搅拌器等。藉由使用这些装置，可以给电极液外加 100Kg/cm^2 以上的高压的同时进行分散。由此，可以容易地将集电体涂膜密度提高至 0.50g/cc 以上。又，为避免杂质混入电极液，同时延长分散机械的使用寿命，实现分散的稳定化，混合分散部分的材料以使用钻石、陶瓷、或超硬金属材料为宜。

接着，将电解液涂敷于作同样表面粗化处理的导电箔上，干燥，如同实施例 1 制得双电层电容器(以下，简称为发明制品 9)。

为比较起见，作为以往例子，对羧甲基纤维素(部分以 NH_4 离子置换)不添加胶乳乳液，制得双电层电容器(以下，简称为以往制品 10)。

比较各个制得的涂膜，发明制品 9 的集电体可以卷绕至 1mm 的更小直径，另一方面，以往制品 10 的集电体卷绕至小于 3mm 的更小直径时，发生开裂及剥离，因此，本发明制品 9 比起以往制品 10，其可卷绕于产品(铝制壳体)中的集电体的长度更长，可以提高产品的电容及能量密度。

又，在混合使用胶乳及以往的水溶性树脂的场合，根据添加的活性炭及导电性添加剂(特别是，根据这些材料的粒径及比表面积)的不同，可以很大程度地改变最终电极液的粘度。因此，理想的是，设定电极液的组成，使电极液的粘度在 1 泊以上、 200 泊以下的范围。如电极液的粘度在 0.5 泊以下、则粘度过低，难以形成 50 μ m 以上的涂膜厚度，既使形成所述涂膜，其膜厚之差也将大于 ± 5 μ m；如电极液的粘度在 300 泊以上，则虽容易形成 50 μ m 以上的厚的涂膜，但其找平性能(即，电极液本身在重力作用下流动消除涂敷不均匀)差，生产效率低下。在制造双电层电容器时，集电体的厚度之差(最大厚度与最小厚度之差)以在 5 μ m 以下为宜。如果上述厚度之差超过 10 μ m，则即使是在卷绕同样长度的集电体的场合，有时制成的卷绕体的直径也可能不同。为此，在以涂敷机(例如，刮刀涂布机等)涂敷时，如此处所说明的，藉由添加水溶性高分子，可使粘度达到最佳状态，即，达到容易涂敷的粘度(理想的是 5 ~ 100 泊)，再藉由将涂膜厚度差控制在 5 μ m 以下，可以使制造工序稳定，并减少产品的质量偏差。

又，以往电极液的分散方法是使用旋转式均化器、超声波均化器、及其它各种混合器、球磨机、砂磨机等，其涂膜密度为 0.25g/cc 至 0.30g/cc 左右。另一方面，在作高压分散时的涂膜密度为 0.50g/cc 至 0.65g/cc，可以大幅度地改善产品的电容密度。另外，为比较起见，虽然使用了超声波均化器，但涂膜密度几乎没有增加，未见有分散效果。

在使用胶乳时多添加各种表面活性剂作为稳定剂。为此，在使用以往的分散方法(各种混合器、砂磨机、球磨机等)时，因空气与电极液被一起搅拌，容易发生气泡。发生于电极液中的气泡即使作真空脱泡处理也无法完全去除，而残留于涂膜集电体内部(成为密度降低及电容降低的原因)，或在干燥表面残留疤痘痕。在任一情况下，这些都是导致产品电容密度降低的原因。另一方面，在作高压分散时，电极液藉由在高压下(不与空气接触)发生相互之间的碰撞，或撞击挡板上而分散，所以，难以生成气泡。

又，电极涂膜中混入胶乳时，能够大幅改善涂膜的柔软性及其弯曲强度。所以，既使将涂膜厚度提高至 500 μ m 以上(直至 5mm 左右)时，也能得到所需产品，而不会在卷绕时发生开裂(涂膜裂缝及涂膜剥离)等不良情况。又因为可以兼顾、

并大幅改善涂膜的柔软性及粘结力，可以将导电箔的变形控制在最小限度了，同时进行压机加压及轧辊加压加工。其结果，可以容易地将涂膜密度大幅度地增加至 0.40g/cc 以上，即，将涂膜密度从 0.75g/cc 增加至 0.95g/cc，进一步提高产品的性能。在将涂膜密度提高至 1.50g/cc 以上时，产品电容下降。其原因可以认为是，由于密度过高，仅用于形成双电层的非水电解液(及离子)不能充填集电体 2 内部的原因所至。

实施例 18

减少胶乳树脂，增加以往的水溶性树脂，再由水溶性树脂的聚合(硬化)作不溶化(耐水性)处理。首先，在 500 重量份的纯水中溶解 2 重量份胶乳、10 重量份聚乙烯树脂，再对此混合物添加锆化合物作为聚合剂。接着，放入 10 重量份的活性炭粉末及 10 重量份的乙炔碳黑，均匀分散，作成电极液。然后，将所述电极液涂敷于作了同样表面粗化处理的导电箔上，使其单面厚度达 80μm。对该电极涂膜作耐水性处理，可以明白，藉由在 120℃至 150℃的温度下热处理约 5 至 10 分钟，可以使其具有耐水性(不溶化)。如此获得的耐水性可使涂膜的残留水分难以被吸附。又，在 300℃以上的高温下，因树脂进行分解，因此涂膜变脆。在不添加聚合剂的场合，则既使在 130℃以下的温度，作 12 小时的热处理，也不能使电极涂膜具有充分的耐水性。

又，在使用锆化合物作为聚合引发剂或反应引发剂时，较好的是，对于 100 重量份的粘结剂添加 1 重量份以上、10 重量份以下的所述的锆化合物，再藉由干燥或热处理，使其非水溶化。如果添加量过少，则水溶性树脂的非水溶化处理不够；而如果添加量过多，则双电层电容器的产品特性(电容值及能量密度等)下降。作为这些聚合引发剂或反应引发剂，较好的是那些在反应后不发生离子化的稳定的金属氧化物。由此，既使是残留有聚合引发剂或反应引发剂，也不会导致双电层电容器的特性下降。另外，藉由使用聚合引发剂或反应引发剂，也可再同时使用甲基纤维素、羟甲基纤维素等各种高分子材料。既使在此时，也以添加、并用胶乳为宜。有关未反应的锆化合物，通过在有氧状态下进行热处理，使其变化为稳定的锆氧化物。不会与双电层电容器中的残留水分及非水电解液反应。

又，胶乳树脂的玻璃化温度(软化点之一)在 20℃以上时，形成的集电体及涂膜的柔软性降低。为此，胶乳树脂的玻璃化温度以在 0℃以下、特别是在-10℃以下为宜。

实施例 19

就添加了胶乳的集电体进行加压试验．添加胶乳的集电体比较起未添加胶乳的集电体来，可以由一半以下的压力，提高其密度 10 %以上．又，所述集电体在加压前后，涂膜柔软性及粘结强度没有降低．另外，也无集电体的伸长(特别是导电箔的变形)．这样，藉由降低压机压力及压延机压力，可以在抑止设备费用的同时，提高生产率，抑止集电体的伸长(特别是导电箔的变形)．另一方面，在以往产品的场合，藉由加压，会降低涂膜的柔软性及粘结强度．而提高压力，则会使集电体变形．

作为导电性添加剂，除乙炔碳黑之外，也可以使用烟道碳黑、石墨微粉等的碳系导电材料．或者，可以使用如聚吡咯等的导电性高分子及金属微粉材料．此时，导电性添加剂的使用量以对于 100 重量份的活性炭为 2 重量份以上、 20 重量份以下为宜．如导电性添加剂的使用量对于 100 重量份的活性炭为 1 重量份以下时，则因电极涂膜的导电性下降，可能使组装产品时的 ESR(等效串联电阻)及阻抗增大；又，如导电性添加剂的添加量在 15 重量份以上时，则因产品中的可充填的活性炭的量相应减少，有可能降低产品电容．

再有，涂膜密度也受所使用的活性炭的平均粒径及粒度分布的影响．然而，无论什么情况下，也可以使用高压分散方法，将其涂膜密度从 10 %提高至 30 %，提高产品电容 50 %以上．

高压分散机的压力须在 100Kg/cm^2 以上．如其分散压力在 80Kg/cm^2 以下，则因压力不够，分散效果多不充分．分散压力以 250Kg/cm^2 以上、 500Kg/cm^2 以下为宜．在进行上述的高压分散时，电极液作本身发热在 50 ℃ ~ 80 ℃左右．有时，这成为电极液产生批量差别的原因．因此，最好是附加一水冷机构，最小限度地抑止电极液的发热．另外，也可使用可作 1000Kg/cm^2 以上的分散的超高压分散机．分散次数不必限于一次．可以多次、用同一分散机对规定的电极液反复进行分散处理．藉此，可稳定电极液的品质．又，当分散压力发生脉动(压力发生有规则的上下)时，可作反复多次的分散处理，使其分散程度稳定．

又，不言而喻的是，本发明的集电体除了卷绕型双电层电容器以外，也可应用于叠层型双电层电容器．与卷绕型或叠层型无关，可将本发明集电体作多个串联连接，增大其电容，同时，降低等效串联电阻，以便在短时间内取出大电流．

同样，与卷绕型或叠层型无关，可将本发明集电体作多个并联连接，藉此，可降低等效串联电阻，以便在短时间内取出大电流．

根据日本化学会编(丸善株式会社发行)的标准化学用语辞典(1991 年发行)所

载，胶乳“以往是指天然橡胶胶乳，但自从出现合成橡胶及橡胶系以外的合成树脂乳液以来，指对上述胶乳、乳液的总称”．即，在本专利中，所谓胶乳并不局限于天然橡胶及合成橡胶，也包括合成树脂的乳液，这些是指散布于活性炭或乙炔碳黑、烟道碳黑等的粒子间，与前述粒子作点接触．又，本专利中的乳液如前述标准化学用语辞典所述，为“难溶的其它液体微粒分散于液体溶质中的系列”，但除了液体微粒以外，也可以是具有粘附性及弹性的胶状微粒．另外，溶剂也可以是油，但考虑到环境问题及操作性能，溶剂以水系为宜．又，溶解一词根据前述标准化学用语辞典所述，为“物质溶于液体中，成为均匀液相的现象”．在溶解于以往的溶剂的树脂材料中，由于覆盖了活性炭等微粒的表面(及其表面的微孔本身)，因此有可能降低产品特性．然而，如本发明的乳液或胶乳在分散于电极液内的场合，在形成的集电体 7 中，可以预料其散布，活性炭活化后形成的微孔被堵塞的可能性也减小．

实施例 20

在实施例 20 中，设法使集电体涂膜的增厚．如集电体涂膜增厚，则在卷绕时易发生裂纹及开裂的问题．图 2 说明了评价集电体的卷绕性能的一个例子．在图 2 中，9 为圆棒，在圆棒 9 的周围卷绕有被切制成适当的宽度、集电体 3 粘结于其至少一个表面上的导电箔 2，评价该集电体 3 的卷绕性能．图 2(A)所示为集电体 3 从导电箔 2 的表面剥离，但集电体 3 本身形成断裂面 10 的状态．该状态评价相当于 × (无法卷绕)．图 2(B)所示为集电体 3 未从导电箔 2 的表面剥离，且集电体 3 表面形成细微裂痕 11 的状态．该状态评价相当于 △(卷绕性能差)．又，这里细微裂缝 11 和截面 10 的最大差别在于集电体 3 和导电箔 2 的界面有无破坏．图 2(C)所示为集电体 3 未从导电箔 2 的表面剥离，且在集电体 3 表面未形成断裂面 10 及细微裂痕 11 的状态．该状态评价相当于 ○(卷绕性能良好)．这些评价是在导电箔 6 的两面形成集电体 7，就该两面交替地各进行 10 次或 100 次实验而得．

更详细的说明如下．

在纯水中溶解低软化点树脂，对此添加活性炭粉末和作为导电性添加剂的乙炔碳黑，充分搅拌，将该混合液作为电极液．接着，使用如图 4 所示的高压分散机，对所述电极液作分散数次．如同实施例 1，通过高压分散，可以大幅度地降低电极液粘度．过滤制得的电极液(相当于图 5 的 18)，直接涂敷于导电箔上，以使其单面的干燥厚度达 500 μ m(以下简称为发明制品 10)．

为比较起见，过滤通过高压分散机之前的电极液(相当于图 5 的 17)，直接涂敷于导电箔上，以使其单面的干燥厚度达 500 μ m(以下简称为以往制品 11)，就这些集电体进行如图 2 所示的评价．结果，本发明制品 10 的评价都是(C)．而以往制品 11 的评价多为(A)或(B)，没有(C)．用 SEM(扫描型电子显微镜)观察各集电体的断面，以往制品 11 比起本发明制品 10，其集电体涂膜内部密度有不均匀(及疏密)，可以料想到，这是卷绕性差的主要原因．卷绕上述形成的本发明制品 10，完成卷绕体 9，制得如图 1 所示的双电层电容器．然而，以往制品 11 在卷绕时，出现涂膜裂缝，无法制得卷绕体 5a．也不能制得双电层电容器．

作为低软化点树脂，最好选用 Tg(玻璃化温度)在-10 ℃以下的树脂． Tg 在-10 ℃以上的树脂，在室温下发硬，在形成集电体时，易成为裂缝、开裂及剥离的原因．这些低软化点树脂多可聚合及交联，选用这些树脂可以更加提高产品的可靠性．另外，作为低软化点树脂， Tg(玻璃化温度)在-10 ℃以下的树脂也可以添加增塑剂，例如，可以使用聚氯乙烯、乙烯-聚氯乙烯共聚物树脂、聚偏氯乙烯系胶乳、氯化树脂、醋酸乙烯树脂、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯醇缩甲醛、双酚系环氧树脂，聚氨酯树脂等．又，可以使用 SBR(苯乙烯-丁二烯橡胶)、丁二烯橡胶、异丁二烯橡胶、 NBR(丙烯腈-丁二烯共聚物橡胶)、聚氨酯橡胶、硅橡胶、丙烯腈橡胶、各种弹性体．财通过将这些树脂水溶化处理，或是微粒化(胶乳化)处理，可以在作高压分散时提高电极液的操作性及安全性．

实施例 21

图 4 所示为高压分散机的示意图．在图 4 中，从投入口 13 投入的电极液，在压力部 14 受到 100Kg/cm^2 以上的压力加压后，在分散混合部 15 受压分散，从排出口 16 排出．将该电极液涂敷在导电箔上，成为集电体．图 1 所示为使用所述集电体制成的卷绕型双电层电容器的结构图．在图 1 中， 1 为壳体，其中，在导电箔 2 的表面，利用粘结剂树脂粘附有活性炭及导电性添加剂作为集电体 3．又，形成了该集电体 3 的导电箔 2 通过内夹隔膜 4 卷绕有多片，形成卷绕体 5a．在形成该卷绕体 5a 的多片导电箔 6 上连接有多个引出电极 6，通过密封材料 7，连接于接线端 8 上．实际上的双电层电容器是，卷绕体 9 与电解液共同密封于壳体 1 中．

详细的说明如下．在纯水中溶解羧甲基纤维素树脂，其中添加活性炭粉末和作为导电性添加剂的乙炔碳黑，充分搅拌，作成电极液，接着，将该电极液用如图 4 所示的高压分散机，分散数次．结果，电解液粘度大大降低．图 5 所示为以

对数表示粘度变化．17 为高压分散之前的电极液的粘度，18 表示高压分散后的电极液粘度．如此，藉由高压分散处理，可以大大降低电极液粘度．过滤如此制得的电极液(相当于图 3 之 14)，直接涂敷于导电箔上，使其单面厚度达 50 μ m．最后，如图 2 所示地进行组装，灌入规定的电解液，制成产品(以下，简称为发明制品 11)．

为了比较，过滤通过高压分散机之前的电极液(相当于图 3 之 p13)，直接涂敷于导电箔上，使其单面干燥厚度达 50 μ m．最后，如图 2 所示地进行组装，灌入所定的电极液，制成产品(以下，简称为以往制品 12)．测定如上制得的试样的电气特性．本发明制品 11 比起以往制品 12 来，其电容值高 50 % 以上．又，本发明制品 11 比起以往制品来，其阻抗(及等效串联电阻)降低一半以上．如此，藉由高压分散，可以大幅改善电容及阻抗．对上述试样进行可靠性评价，都没有发生问题．

为何使用同样材料制得的集电体之间存在如上所述的差异？就此问题分解试样进行分析．测定各集电体密度，则以往制品 12 为 0.30g/cc ，而本发明为 0.45g/cc ．由此可以明白，高压分散处理可以使活性炭及导电性添加剂更加致密化．

实施例 22

在实施例 22 中，说明使用高压分散机、不添加乙醇及氨等制作规定的电极液(及规定的集电体涂膜)的状况．这样，仅使用纯水(或离子交换水)作为溶剂，消除从涂敷机排除出的有机溶剂废气，可以既考虑到对环境的影响，又制成产品．用如图 4 所示的高压分散机，再作进一步的高度分散．图 4 所示为高压分散机的示意图．在图 4 中，从投入口 13 投入的电极液在压力部 14 受到 100Kg/cm^2 的加压后，在分散混合部 15 被高压分散，从排出口 16 排出．上述分散可根据需要反复进行多次．

首先，按实施例 1 所示顺序，不添加乙醇及氨等，将活性炭及导电性添加剂分散于由粒径 1 μ m 以下、分散于水中的乳液状的四氟乙烯树脂组成的树脂溶液中，制成规定的电极液．实际上将该电极液涂敷成规定的厚度作为集电体，其密度为 0.30 ~ 0.35g/cc，表面形成残留有许多颗粒状凝聚物粒的粗糙面．剖析该凝聚物粒，发现其断裂面雪白，可以明白，这是四氟乙烯的凝聚物粒．则说明，四氟乙烯容易凝聚．设法采用有关该电极液的分散方法，提高四氟乙烯的分散程度，形成高密度、且表面平滑的集电体．于是，采用如图 4 所示的分散机，反复

进行多次分散，由此，降低电极液粘度降低一半以下，用粒度分布仪测量，其分散度非常高．使用该电极液，同样涂敷于导电箔上成规定的厚度．其密度 0.40 ~ 0.70g/cc ，其表面非常平滑，具有光泽．用所述涂敷的集电体各自作成产品，测定其电容及阻抗．高压分散的试样比较起未作高压分散的试样来，其电容提高 50 % 以上，阻抗降低 30 %．由此可以明白，尽管电极液组份相同，使用上述高压分散机，则对于分散性能差的电极液也能得到较大的效果．

另外，高压分散机有各种市售产品，它们的用途几乎都是在于牛乳的再分散及各种乳液的制作，没有这里所说的用于电极液制作的例子．又，在将所述高压分散机用于电极液制作时，所述分散机最好是由可在电极液上外加至少为 100Kg/cm^2 以上压力的加压部分、和钻石或陶瓷或超硬金属制的分散混合部构成．将这些硬质材料根据需要用于高压分散机的部件，可以使得设备维修容易，同时实现产品的稳定化及低成本化．

产业上的可利用性

如上所述，藉由使用本发明的双电层电容器的制造方法，可以改善集电体的柔软性、厚膜涂敷性能、卷绕性能等，进一步大幅度提高集电体的电容密度，解决双电层电容器的大型化、大容量化及低成本的问题．

说 明 书 附 图

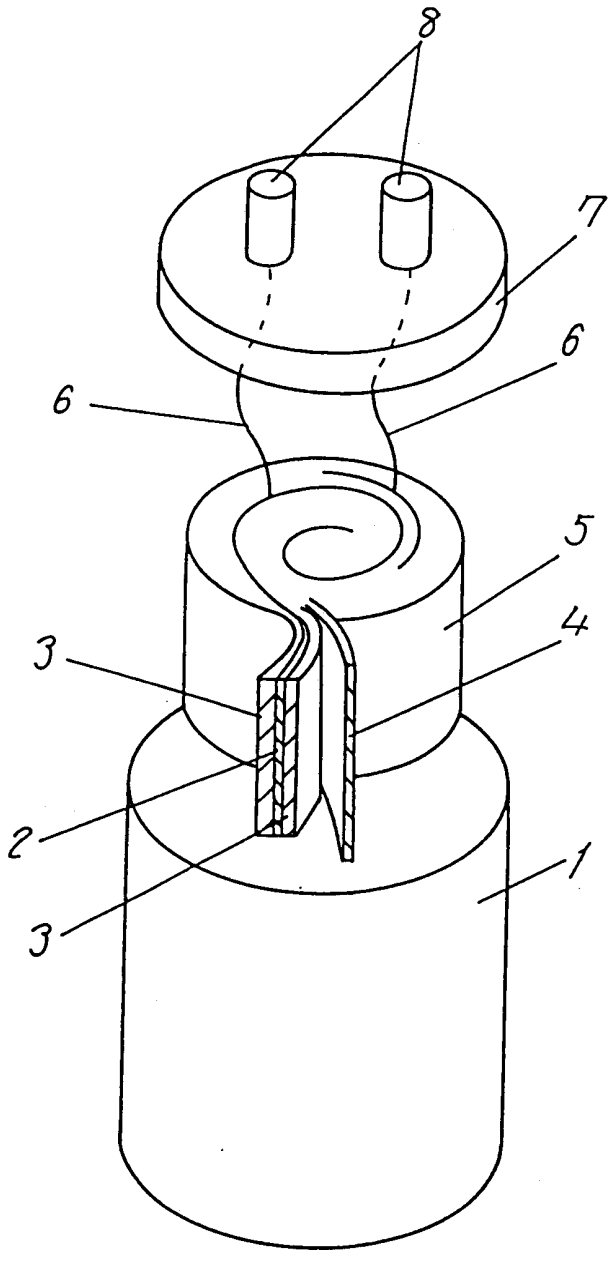


图 1

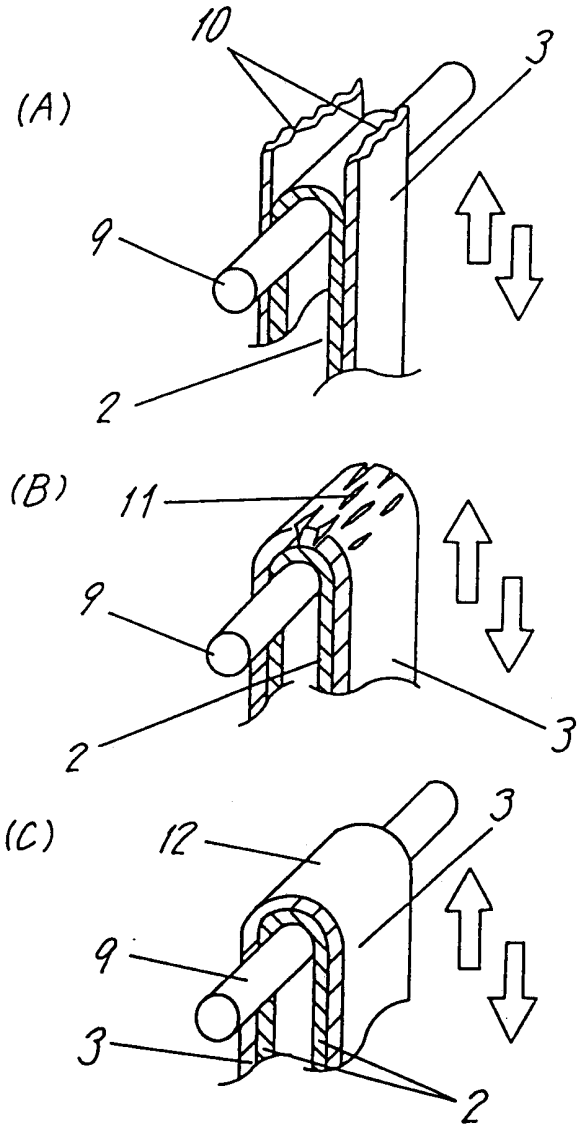


图 2

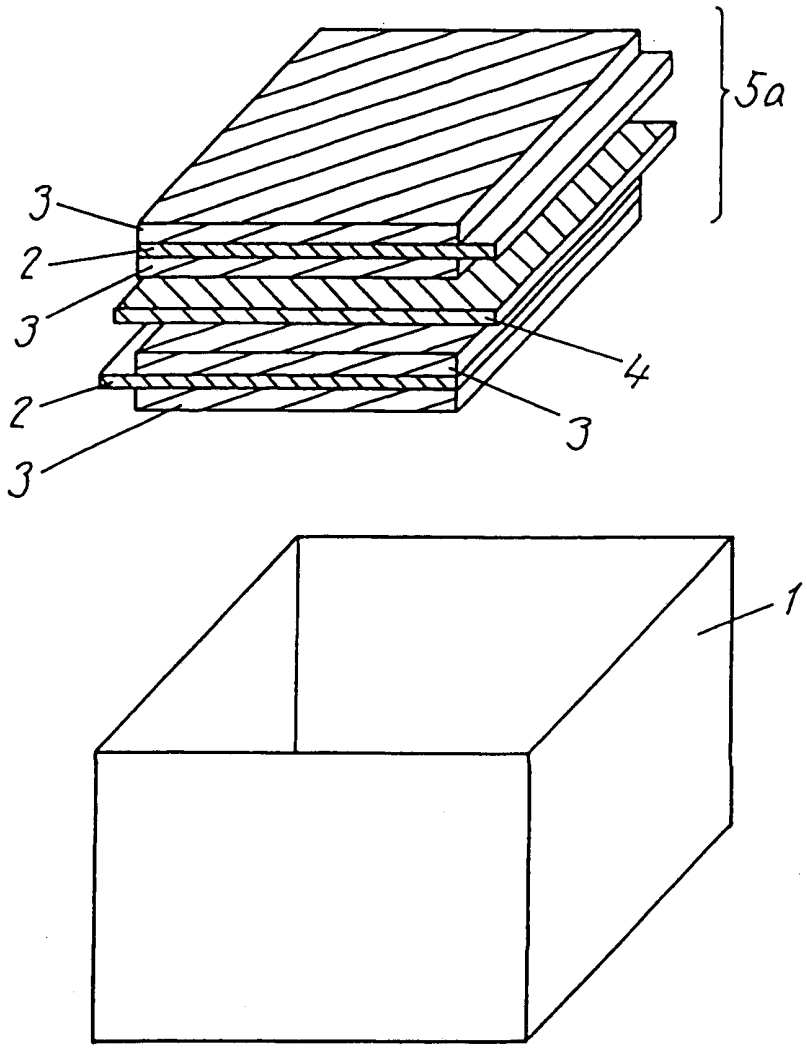


图 3

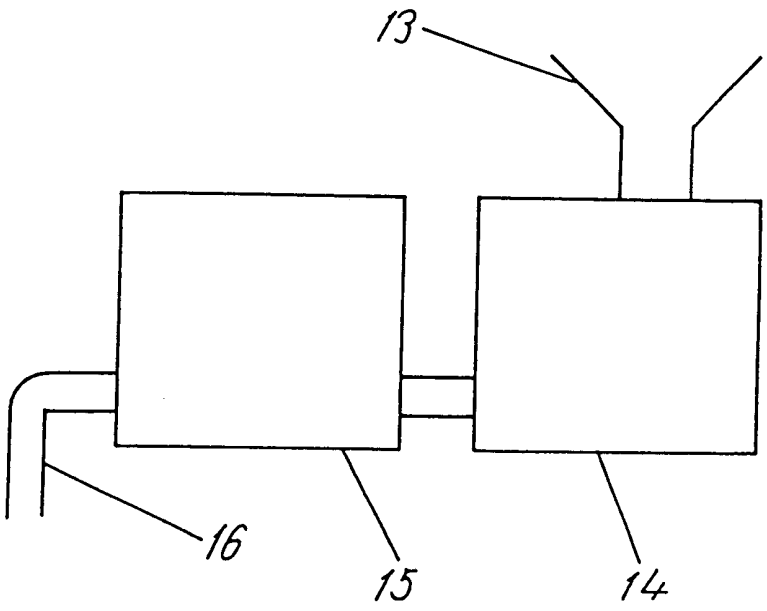


图 4

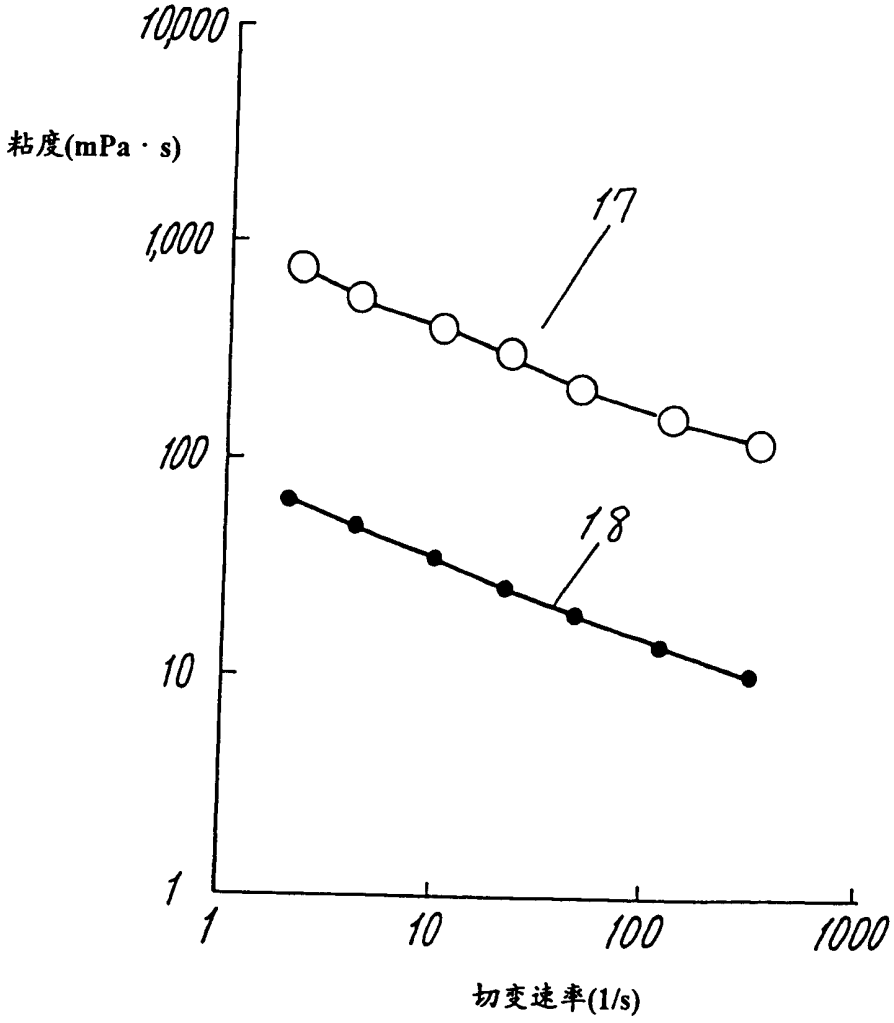


图 5

附图的参照符号一览表:

1 …… 壳体
2 …… 导电箱
3 …… 集电体
4 …… 隔膜
5 …… 卷绕体
5a …… 层叠体
6 …… 引出电极
7 …… 密封材料
8 …… 接线柱
9 …… 圆棒
10 …… 断裂面
11 …… 细微裂缝
12 …… 正常面
13 …… 投入口
14 …… 压力部
15 …… 混合分散部
16 …… 排出口