



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1890767 B

(45) 授权公告日 2010.04.21

(21) 申请号 200480036415.9

(22) 申请日 2004.12.17

(30) 优先权数据

433407/2003 2003.12.26 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.06.07

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2004/019452 2004.12.17

(87) PCT申请的公布数据

W02005/064631 JA 2005.07.14

(73) 专利权人 TDK 株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 桧圭宪 片井一夫 宫木阳辅

田中英树

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 朱丹

(51) Int. Cl.

H01G 9/058(2006.01)

(56) 对比文件

JP 2000-068163 A, 2000.03.03, 全文.

CN 1383222 A, 2002.12.04, 全文.

JP 2003-297701 A, 2003.10.17, 全文.

审查员 赵特技

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

电容器用电极的制造方法

(57) 摘要

提供一种双电层电容器用电极的制造方法, 所述双电层电容器用电极的制造方法得到如下的电极: 具有密度通过压延处理而提高的电极层。一种电容器用电极的制造方法, 所述电容器用电极至少包含集电体与集电体上的电极层; 包含: 在集电体上涂敷至少包含碳材料、粘合剂以及溶剂的电极层用涂敷液, 形成电极涂敷层的工序; 干燥集电体上的电极涂敷层, 使电极涂敷层中的残留溶剂量为 5~35 重量%的工序; 干燥后进行电极涂敷层的压延处理, 得到电极层的工序。

1. 一种电容器用电极的制造方法,所述电容器用电极至少包含集电体与集电体上的电极层,其中,

所述电容器用电极的制造方法包括:

在集电体上涂敷至少包含碳材料、粘合剂以及溶剂的电极层用涂敷液,形成电极涂敷层的工序;

干燥集电体上的电极涂敷层,使形成于集电体上的电极涂敷层中的残留溶剂量为电极涂敷层重量的 5 ~ 35 重量%的工序;

干燥后进行电极涂敷层的压延处理,得到电极层的工序。

2. 如权利要求 1 所述的电容器用电极的制造方法,其中,在 70 ~ 200℃ 的温度下,进行 0.1 分钟 ~ 120 分钟的所述电极涂敷层的干燥。

3. 如权利要求 1 所述的电容器用电极的制造方法,其中,在 4900 ~ 24500N/cm 的压力下进行所述压延处理。

4. 一种电容器用电极的制造方法,所述电容器用电极包含集电体、集电体上的内涂层、以及内涂层上的电极层,其中,

所述电容器用电极的制造方法包括:

在集电体上涂敷至少包含导电性粒子、粘合剂以及溶剂的内涂层用涂敷液并干燥,形成内涂层的工序;

在所述内涂层上涂敷至少包含碳材料、粘合剂以及溶剂的电极层用涂敷液,形成电极涂敷层的工序;

干燥所述电极涂敷层,使形成于集电体上的层整体中的残留溶剂量为层整体重量的 5 ~ 35 重量%的工序;

干燥后进行电极涂敷层的压延处理,得到电极层的工序。

5. 如权利要求 4 所述的电容器用电极的制造方法,其中,在 70 ~ 200℃ 的温度下,进行 0.1 分钟 ~ 120 分钟的所述电极涂敷层的干燥。

6. 如权利要求 4 所述的电容器用电极的制造方法,其中,在 4900 ~ 24500N/cm 的压力下进行所述压延处理。

## 电容器用电极的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及双电层电容器用电极的制造方法。

### 背景技术

[0002] 以双电层电容器为首的电化学电容器例如作为携带式设备（小型电子设备）等的电源的后备用电源、面向电动汽车或者混合动力车的辅助电源等而倍受期待，人们进行了用于提高其性能的各种各样的研讨。

[0003] 特别是，伴随着近年的携带式设备等的小型化、轻量化，人们要求在保持需要双电层电容器的设备所要求的充分的性能的状态下，实现电容器的进一步的小型化、轻量化。即，要求提高双电层电容器的每单位质量的能量密度、以及每单位体积的能量密度。因此，要求使用于双电层电容器中的电极的小型化、轻量化。

[0004] 作为使用于双电层电容器中的电极，公知的有：将纤维状的活性炭作成毡状（felt），并在其单侧蒸镀或者粘接氧化铝等的集电体而得到的电极；或者在将粒状的活性炭与四氟乙烯等粘合剂混匀之后形成为片状，并在其单侧蒸镀或者粘接集电体而得到的电极等。

[0005] 但是，在上述那样的对形成为毡状或者片状的活性炭蒸镀或者粘接集电体而得到的现有的电极中，因为活性炭与集电体的物理紧贴性不充分，内部电阻的降低不充分，又在电极特性的提高上有限度，所以难以在保持充分的电极特性的状态下，实现进一步的小型化以及轻量化。

[0006] 又，例如，提出了将极化电极（电极层）通过由碳黑以及粘合剂构成的中间层而粘接于集电体上而得到的平板状电极，来提高电极层与集电体之间的紧贴性或者降低接触电极，所述极化电极（电极层）通过将由活性炭等多孔体以及粘合剂构成的混匀物成形为片状而得到（例如，日本国特开 2000-208373 号公报、日本国特开 2001-284184 号公报、日本国特开 2002-75805 号公报、日本国特开 2002-50546 号公报）。

[0007] 但是，在上述各公报中，预先将电极层成形为片状，通过中间层粘接该片状电极层与集电体，从而制作电极。因此，电极层需要具有满足维持片状的形状的机械强度的厚度，从而电极层的薄膜化困难。

### 发明内容

[0008] 因此，本发明者们为了实现电极层的薄膜化从而实现电极的小型化以及轻量化，进行了锐意研究。其结果是，发现了如下事实：通过在集电体上利用涂敷形成包含导电性粒子与粘合剂的内涂层，并在内涂层上利用涂敷形成包含碳材料与粘合剂的电极层这一制造方法，能够得到具有薄膜化的电极层且电极层与集电体的紧贴性好的电极。

[0009] 在上述制造中，电极层在干燥后被实施压延处理，从而电极层密度提高。

[0010] 本发明的目的在于提供一种双电层电容器用电极的制造方法，所述双电层电容器用电极的制造方法得到如下的电极：具有密度通过压延处理而提高的电极层。

[0011] 本发明者们通过进一步研究,发现了如下的事实:通过使压延处理开始时的电极涂敷层中的溶剂含有量为特定范围,能够得到密度进一步提高的电极层。

[0012] 在本发明中包含以下的发明。

[0013] (1). 一种电容器用电极的制造方法,所述电容器用电极至少包含集电体与集电体上的电极层,其中,

[0014] 所述电容器用电极的制造方法包括:

[0015] 在集电体上涂敷至少包含碳材料、粘合剂以及溶剂的电极层用涂敷液,形成电极涂敷层的工序;

[0016] 干燥集电体上的电极涂敷层,使形成于集电体上的层整体中的残留溶剂量为 5 ~ 35 重量%的工序;

[0017] 干燥后进行电极涂敷层的压延处理,得到电极层的工序。

[0018] (2). 一种电容器用电极的制造方法,所述电容器用电极包含集电体、集电体上的内涂层、以及内涂层上的电极层,其中,

[0019] 所述制造方法包含:

[0020] 在集电体上涂敷并干燥至少包含导电性粒子、粘合剂以及溶剂的内涂层用涂敷液,形成内涂层的工序;

[0021] 在所述内涂层上涂敷至少包含碳材料、粘合剂以及溶剂的电极层用涂敷液,形成电极涂敷层的工序;

[0022] 干燥所述电极涂敷层,使形成于集电体上的层整体中的残留溶剂量为 5 ~ 35 重量%的工序;

[0023] 干燥后进行电极涂敷层的压延处理,得到电极层的工序。

[0024] (3). 在(1)或者(2)所述的电容器用电极的制造方法中,在 70 ~ 200°C 的温度下,进行 0.1 分钟 ~ 120 分钟的所述电极涂敷层的干燥。

[0025] (4). 在(1) ~ (3)中任意之一所述的电容器用电极的制造方法中,在 4900 ~ 24500N/cm(0.5 ~ 2.5t/cm) 的压力下进行所述压延处理。

[0026] 根据本发明的制造方法,通过使压延处理开始时的形成于集电体上的涂敷层中(即,电极涂敷层+(在被形成的情况下)内涂层中)的溶剂含有量为 5 ~ 35 重量%的范围,就能够得到更高填充的电极层即更高密度的电极层。因此,达成了电极层的薄膜化,从而实现了电极的小型化以及轻量化。因而,使用通过本发明制造的电极,就可以制作每单位体积更高容量的电容器。

### 具体实施方式

[0027] 在本发明中制造的双电层电容器用电极主要由集电体、集电体上的内涂层、以及内涂层上的电极层构成。在集电体的端部通常形成有作为电极连接端子而利用的导线。

[0028] 作为集电体,若是可以通过内涂层充分地进行向电极层的电荷移动的良好导体,则不特别地限定,可以使用公知的使用于电容器用电极中的集电体。例如,作为集电体,能够列举铝等的金属箔等,作为金属箔,能够列举腐蚀加工而得到的金属箔、或者压延加工而得到的金属箔等。作为优选的集电体,能够列举铝腐蚀箔。

[0029] 从电极的小型化以及轻量化的观点考虑,集电体的厚度优选是 20 ~ 50  $\mu$ m,更优

选是 20 ~ 30  $\mu\text{m}$ 。

[0030] 内涂层配置于集电体与电极层之间,使集电体与电极层物理性以及电气性地紧贴。内涂层,作为其构成材料,至少含有导电性粒子与可以粘结于导电性粒子的粘合剂。在集电体上,通过涂敷包含导电性粒子、粘合剂以及溶剂的内涂层用涂敷液,形成内涂层。

[0031] 作为导电性材料,若是具有可以充分地进行在集电体与电极层之间的电荷移动的电子传导性的粒子,则不特别地限定,例如,能够列举由具有电子传导性的碳材料等构成的粒子。从电子传导性的观点考虑,作为碳材料,能够列举碳黑、石墨。从电子传导性的观点考虑,碳材料粒子优选是如下的碳材料粒子:通过 X 射线衍射求出的晶面间距 ( $d_{002}$ ) 是 0.335 ~ 0.338nm,微晶的堆积厚度 ( $L_{c002}$ ) 是 50 ~ 80nm。

[0032] 作为所述碳黑,例如能够列举乙炔黑、科琴黑 (Ketjen)、槽法碳黑 (channel black)、炉黑、热裂法碳黑等,在它们中,优选乙炔黑。碳黑的平均粒径优选是 25 ~ 50nm, BET 比表面积优选是 50m<sup>2</sup>/g 以上,更优选是 50 ~ 140m<sup>2</sup>/g。通过使用这样的碳黑,可以对内涂层赋予好的电子传导性,从而降低内部电阻。

[0033] 作为石墨,例如能够列举天然石墨、人造石墨、膨胀化石墨等,在它们中,优选人造石墨。石墨的平均粒径优选是 4 ~ 6  $\mu\text{m}$ , BET 比表面积优选是 10m<sup>2</sup>/g 以上,更优选是 15 ~ 30m<sup>2</sup>/g。通过使用这样的石墨,可以对内涂层赋予好的电子传导性,从而降低内部电阻。

[0034] 作为碳材料,可以从所述碳黑以及石墨中,只使用 1 种,又,也可以并用 2 种以上。

[0035] 作为内涂层的粘合剂,若是可以粘结于所述导电性粒子的粘合剂,则不特别地限定,例如能够列举聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、氟橡胶等,在它们中,优选氟橡胶。

[0036] 作为氟橡胶,能够列举偏氟乙烯-六氟丙烯 (VDF-HFP) 系共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯 (VDF-HFP-TFE) 系共聚物、偏氟乙烯-五氟丙烯 (VDF-PFP) 系共聚物、偏氟乙烯-五氟丙烯-四氟乙烯 (VDF-PFP-TFE) 系共聚物、偏氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯 (VDF-PFMVE-TFE) 系共聚物、偏氟乙烯-氯代三氟乙烯 (VDF-CTFE) 系共聚物、乙烯-四氟乙烯系共聚物、丙烯-四氟乙烯系共聚物等。在它们中,优选共聚了从由 VDF、HFP 以及 TFE 构成的组中选择的 2 种而得到的氟橡胶,从提高集电体与电极层的紧贴性、或者耐化学性的观点考虑,特别地优选 VDF-HFP-TFE 系共聚物。

[0037] 作为粘合剂,可以从上述共聚物中,只使用 1 种,又,也可以并用 2 种以上。

[0038] 粘合剂的配合量因导电性粒子的比表面积、作为目的的电极的强度等而不同,不过优选是内涂层干燥涂膜 (导电性粒子+粘合剂) 中的 30 ~ 80 重量%,特别地优选是 50 ~ 70 重量%。就对导电性粒子的粘结性能高的粘合剂而言,即使其配合量少,也能够得到集电体与电极层的良好紧贴性。

[0039] 作为使用于内涂层用涂敷液中的溶剂,若可以溶解粘合剂,则不特别地限定,可以使用普通的有机溶剂。作为有机溶剂,具体地可以列举己烷等饱和烃类、甲苯、二甲苯等芳香族烃类、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等醇类、丙酮、甲基乙基酮 (MEK)、甲基异丁基酮 (MIBK)、二异丁基酮等酮类、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类、四氢氟喃、二噁烷、乙醚等醚类、N, N- 二甲基甲酰胺、N- 甲基吡咯烷酮、N, N- 二甲基乙酰胺等酰胺类、二氯乙烷、氯代苯等卤化烃类等。在它们中,酮系、酰胺系的溶剂因为可以溶解氟橡胶,所以是优选的。这些溶剂可以单独使用,也可以 2 种以上混合地使用。

[0040] 内涂层用涂敷液中的溶剂的配合量,只要相对于导电性粒子与粘合剂的合计量 100 重量份,作成为 600 ~ 2000 重量份左右即可。只要考虑涂敷适应性等,适当决定即可。

[0041] 在内涂层用涂敷液的调制中,首先,通过通常的方法,混合或者混匀导电性粒子、粘合剂以及溶剂,得到浆料。混合或者混匀,例如,可以使用辊磨机、行星式搅拌机、开放式捏合机、连续式捏合机、加压式捏合机等进行。

[0042] 接着,优选分散处理得到的浆料。通过分散处理,得到均匀分散的内涂层用涂敷液。在分散处理之际,优选使用分散介质,作为分散介质,优选使用陶瓷珠。作为陶瓷珠,能够列举氧化锆 ( $ZrO_2$ ) 珠、氧化铝 ( $Al_2O_3$ ) 珠、氧化钛 ( $TiO_2$ ) 珠等,从提高分散效率的观点考虑,优选使用比重高的氧化锆珠。作为陶瓷珠的粒径,为了提高分散性,优选是 0.1 ~ 1.0mm 左右,更优选使用 0.1 ~ 0.8mm 的陶瓷珠。珠的粒径越小,越可以得到细化的分散(良好的分散),不过若珠的粒径过细,则有如下的倾向:因为 1 个珠质量变小,碰撞能量减少,所以分散性变差。若珠的粒径比 0.1mm 小,则几乎不能够得到提高分散性的效果,又若珠因长时间的使用而磨耗,从而粒径变小,则有可能在分散机的过滤网(或者筛孔、间隙)等中,保存于分散机内部的珠从过滤网等漏出,从而混入到涂料中。另一方面,若珠的粒径比 1.0mm 大,则需要进行长时间的分散,从而作业性容易变差。

[0043] 若在分散处理中使用玻璃珠,则因珠的磨耗而引起钠离子对涂敷液中的混入。又,若使用钢珠,则因珠的磨耗而引起金属对涂敷液中的混入。因为这些混入带来自身放电的影响,所以不是优选的。因此,在本发明中,使用陶瓷珠。

[0044] 作为分散机,例如只要使用砂磨机、销磨机、超微磨碎机、球磨机等即可。作为分散机的浆料的滞留时间,优选 0.1 分钟 ~ 60 分钟左右,更优选是 1 分钟 ~ 5 分钟。在不足 0.1 分钟的滞留时间下,分散处理不充分,从而难以得到内涂层的充分的粘接性。另一方面,因为在 60 分钟的滞留时间下能够进行充分的分散处理,所以不需要超过 60 分钟的滞留时间。在此,滞留时间以下式定义。

[0045] 滞留时间 = (分散机容器空容量 [L] / 浆料 [L]) × 分散时间

[0046] 又,珠填充率优选是 60 ~ 85 重量%。珠填充率以下式定义。

[0047] 珠填充率 (重量%)

[0048] = [珠质量 [g] / (分散机容器空容量 [L] × 珠密度 [g/L] × 0.6)] × 100

[0049] 在珠填充率不足 60 重量%时,有分散处理不充分从而分散效率降低这一倾向。若珠填充率超过 85%,则珠填充率过度,从而分散机的旋转部分难以旋转,容易产生负荷,变得容易发热。

[0050] 这样通过使用陶瓷珠对浆料进行分散处理,调制出没有凝集物的、良好的分散状态的内涂层用涂敷液。

[0051] 将调制出的内涂层用涂敷液涂敷于集电体上并干燥。

[0052] 内涂层用涂敷液对集电体上的涂敷可以通过逆转辊法、直接辊法、刮板法、刀具法、挤压喷嘴法、帘涂法、凹版辊法、杆涂敷法、浸渍法、湿润涂敷法、压印法等通常熟知的涂敷法。通过选定涂敷液的溶剂组成、干燥条件以便一边使集电体行进一边以 5 ~ 100m/分钟的速度涂敷,可以得到良好的涂敷层的表面状态。

[0053] 干燥温度优选是 50 ~ 150℃,更优选是 70 ~ 140℃。因为在不足 50℃时溶剂的干燥不充分,若超过 150℃,则溶剂的蒸发速度过于急剧,所以有时内涂层的表面状态劣化。从

电极的小型化、轻量化的观点考虑,又,从集电体与电极层的良好电传导性的观点考虑,内涂层的厚度优选是  $0.2\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 。

[0054] 电极层是形成于内涂层上且对电荷的蓄电与放电起作用的层,作为其构成材料,至少含有具有电传导性的碳材料与可以粘结于所述碳材料的粘合剂。在内涂层上,通过涂敷包含碳材料、粘合剂以及溶剂的电极层用涂敷液,形成电极涂敷层。

[0055] 作为碳材料,若是具有电传导性的碳材料,则不特别地限制,例如,能够列举粒状或者纤维状的已经进行赋予活性处理的活性炭等。所述碳材料的平均粒径优选是  $3 \sim 20\ \mu\text{m}$ , BET 比表面积优选是  $1500\text{m}^2/\text{g}$  以上,更优选是  $2000 \sim 2500\text{m}^2/\text{g}$ 。通过使用这样的碳材料,能够得到电极高的静电容量。

[0056] 作为电极层的粘合剂,若是可以粘结于所述碳材料的粘合剂,则不特别地限定,能够列举与作为内涂层的粘合剂所例示的粘合剂同样的粘合剂,优选是氟橡胶。作为氟橡胶,也能够列举与作为内涂层的粘合剂所例示的粘合剂同样的粘合剂,在氟橡胶中,优选共聚了从由 VDF、HFP 以及 TFE 构成的组选择的 2 种而得到的氟橡胶,从提高与内涂层的津贴性、或者耐化学性的观点考虑,特别地优选 VDF-HFP-TFE 系共聚物。作为粘合剂,可以只使用 1 种,又,也可以并用 2 种以上。又,因为在内涂层以及电极层这两者上使用同一的粘合剂也能够得到内涂层与电极层的更好的粘贴性,所以是优选的。

[0057] 粘合剂的配合量因所述碳材料的比表面积、作为目的的电极的强度等不同,不过优选是电极层干燥涂膜(所述碳材料+以下叙述的根据需要而使用的导电助剂)中的  $5 \sim 20$  重量%,特别地优选是  $8 \sim 15$  重量%。就对所述碳材料的粘结性能高的粘合剂而言,即使其配合量少也无妨。

[0058] 在电极层上,根据需要而使用导电助剂。导电助剂以有助于在电极层与集电体之间的电荷移动为目的而使用。作为导电助剂,若是具有电子导电性的材料,则不特别地限定,例如能够列举作为内涂层的导电性粒子而记载的碳黑、石墨等碳材料。作为导电助剂,因为电子传导性高,所以具有上述的平均粒径以及 BET 比表面积的乙炔黑是优选的。导电助剂的配合量优选是电极层干燥涂膜中的  $0.5 \sim 2.0$  重量%。

[0059] 作为使用于电极层用涂敷液中的溶剂,若可以溶解粘合剂,则不特别地限定,可以使用普通的有机溶剂。作为有机溶剂,能够列举与作为内涂层用涂敷液的有机溶剂而例示的有机溶剂同样的有机溶剂,酮系、酰胺系的溶剂因为可以溶解氟橡胶所以是优选的。这些溶剂可以单独使用,也可以 2 种以上混合地使用。

[0060] 电极层用涂敷液中的溶剂的配合量,只要相对于所述碳材料、粘合剂以及根据需要而使用的导电助剂的合计量 100 重量份,作为  $200 \sim 400$  重量份左右即可。只要考虑涂敷适应性等,适当决定即可。

[0061] 在电极层用涂敷液的调制中,首先,通过通常的方法,混合或者混匀所述碳材料、粘合剂以及溶剂,得到浆料。混合或者混匀,例如,可以使用辊磨机、行星式搅拌机、开放式捏合机、连续式捏合机、加压式捏合机等进行。

[0062] 接着,优选分散处理得到的浆料。通过分散处理,得到均匀分散的电极层用涂敷液。在分散处理之际,因与在内涂层用涂敷液的调制中叙述的理由相同的理由,而优选使用分散介质,作为分散介质,优选使用陶瓷珠。作为陶瓷珠,能够列举氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )珠、氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )珠、氧化钛( $\text{TiO}_2$ )珠等,从提高分散效率的观点考虑,优选使用比重高的氧化锆

珠。作为陶瓷珠的粒径,优选是 0.3 ~ 1.5mm 左右,更优选使用 0.3 ~ 0.8mm 左右的陶瓷珠。若珠的粒径比 0.3mm 小,则几乎不能够得到提高分散性的效果。另一方面,若珠的粒径比 1.5mm 大,则需要进行长时间的分散,从而作业性容易变差。

[0063] 作为分散机,例如只要使用砂磨机、销磨机、超微磨碎机、球磨机等即可。又,在不使用分散介质的情况下,也可以使用超声波分散机或者均化器等的碰撞(冲击)分散机等。

[0064] 作为分散机中的浆料的滞留时间,优选 0.1 分钟 ~ 10 分钟左右,更优选是 0.15 分钟 ~ 5 分钟。在不足 0.1 分钟的滞留时间下,分散处理不充分,从而有时在滤网(strainer)中产生堵塞。另一方面,因为在 10 分钟的滞留时间下能够进行充分的分散处理,所以不需要超过 10 分钟的滞留时间。在此,滞留时间以所述式定义。

[0065] 又,以所述式定义的珠填充率优选是 60 ~ 85 重量%。在珠填充率不足 60 重量%时,有分散处理不充分从而分散效率降低这一倾向。若珠填充率超过 85 重量%,则珠填充率过度,从而分散机的旋转部分难以旋转,容易产生负荷,变得容易发热。

[0066] 这样通过使用陶瓷珠对浆料进行分散处理,调制出没有凝集物的、良好的分散状态的电极层用涂敷液。

[0067] 将调制出的电极层用涂敷液涂敷于内涂层上并干燥。

[0068] 电极层用涂敷液对内涂层上的涂敷可以通过逆转辊法、直接辊法、刮板法、刀具法、挤压喷嘴法、帘涂法、凹版辊法、杆涂敷法、浸渍法、湿润涂敷法、压印法等通常熟知的涂敷法。通过选定涂敷液的溶剂组成、干燥条件以便一边使集电体行进一边以 5 ~ 100m/分钟的速度涂敷,可以得到良好的涂敷层的表面状态。

[0069] 干燥所述电极涂敷层,使形成于集电体上的层整体(即,电极涂敷层 + 内涂层)中的残留溶剂量,以集电体上的层整体重量为基准,为 5 ~ 35 重量%,优选为 11 ~ 33 重量%。通过作为该特定范围的残留溶剂量,并在接下来的工序中进行压延处理,能够得到更高填充化、更高密度化(例如,0.640g/cm<sup>3</sup> 以上)的电极层。若压延处理开始时的残留溶剂量不足 5 重量%,则溶剂过少难以高填充化,从而成为密度不足 0.640g/cm<sup>3</sup> 的电极层。另一方面,若压延处理开始时的残留溶剂量超过 35 重量%,则溶剂过少难以高填充化,从而成为密度不足 0.640g/cm<sup>3</sup> 的电极层。这样,若在 5 ~ 35 重量%这一特定范围的残留溶剂量时开始压延处理则得到高填充化的原因,基于如下的考虑。

[0070] 因在压延处理时在电极涂敷层中的粘合剂的周围存在适度的量的溶剂,从而粘合剂不凝集,在电极涂敷层中保持粘合剂的流动性。通过压延时的压力,粘合剂可以移动使得填埋碳材料之间的空隙,其结果是,得到高填充化的电极。若电极涂敷层中的溶剂量过少则得不到上述效果。另一方面,若溶剂量过多,则因为压延处理时在碳材料之间的空隙中已经较多地存在溶剂,所以粘合剂不能够移动使得填埋碳材料之间的空隙。又,若溶剂量过多,则也有如下的问题:电极涂敷层附着于从电极涂敷层的干燥后直至卷绕的输送路径中的导向辊、或者从卷绕辊向压延处理工序的输送路径中的导向辊上,从而引起脏污。从以上的理由可以知道,通过 5 ~ 35 重量%这一特定范围的残留溶剂量,能够得到高填充化。

[0071] 因为内涂层比电极涂敷层薄,所以内涂层中的残留溶剂量是可以忽略的程度。但是,因为内涂层中的残留溶剂也向电极涂敷层中移动,所以在内涂层存在的情况下,使形成于集电体上的层整体(内涂层以及电极涂敷层)中的残留溶剂量为 5 ~ 35 重量%。在除了内涂层以外也还存在任意的层的情况下,使包含该任意的层的层整体中的残留溶剂量为

5 ~ 35 重量%。

[0072] 作为电极涂敷层的干燥温度,优选是 70 ~ 200℃,更优选是 90 ~ 180℃。不足 70℃ 时溶剂的干燥不补充,若超过 200℃,则因为溶剂的蒸发速度过于急剧,所以有时内涂层的表面状态劣化。作为电极涂敷层的干燥时间,优选是 0.1 分钟 ~ 120 分钟,更优选是 0.5 分钟 ~ 100 分钟。只要从这样的条件中进行选择使得干燥后的电极涂敷层中的残留溶剂量成为上述特定范围即可。

[0073] 电极涂敷层的干燥后进行压延处理,得到电极。压延处理通常使用辊压力机装置进行。此时的压延压力只要作成为例如 4900 ~ 24500N/cm(0.5 ~ 2.5t/cm) 的范围即可。

[0074] 从小型化、轻量化的观点考虑,又,从得到高静电容量的观点考虑,电极层的厚度只要作成为 50 ~ 200 μ m 即可。

[0075] 实施例

[0076] 以下列举实施例进一步具体地说明本发明,不过本发明并不限于该实施例。

[0077] [ 实施例 1 ]

[0078] ( 内涂层用涂敷液的调制 )

[0079] 将 60g 的乙炔黑 ( 电化学工业社制, 商品名 : デンカブラック, BET 比表面积 : 67m<sup>2</sup>/g )、与 40g 的氟橡胶 ( デュボン社制, 商品名 : Viton-GF ) 投入到 186g 的甲基异丁基酮 (MIBK) 中, 使用行星式搅拌机混匀 45 分钟, 对混匀物进一步加入 964g 的 MIBK, 搅拌 1 小时, 得到浆料。将得到的浆料投入到砂磨机中, 作为分散介质使用氧化锆珠 ( ニツカト - 社制, 氧化锆 ZrO<sub>2</sub>, 粒径 : 0.3mm ), 进行滞留时间为 2 分钟的分散处理。另外, 此时, 使分散机的圆周速度为 10m/sec、流量为 138g/min (160ml/min)、珠填充率为 80 重量%。这样, 调制出内涂层用涂敷液。内涂层用涂敷液保持没有凝集物的、良好的分散状态。

[0080] ( 电极层用涂敷液的调制 )

[0081] 使用行星式搅拌机, 将 90g 粒状的活性炭 ( クラレケミカル社制, 商品名 : RP-20, 纵横尺寸比 : 约 1.0 ) 以及 1g 的乙炔黑 ( 电化学工业社制, 商品名 : デンカブラック, BET 比表面积 : 67m<sup>2</sup>/g ) 混匀 15 分钟。对该混合物整个量投入 9g 的氟橡胶 ( デュボン社制, 商品名 : Viton-GF )、57g 的 MIBK 以及 81g 的丙烯碳酸酯, 使用行星式搅拌机, 混匀 45 分钟, 进而对该混匀物加入 132g 的 MIBK, 搅拌 1 小时, 得到浆料。将得到的浆料导入到砂磨机 ( sand grinder mill ) 中, 作为分散介质使用氧化锆珠 ( ニツカト - 社制, 氧化锆 ZrO<sub>2</sub>, 粒径 : 0.8mm ), 进行滞留时间为 10 秒钟的分散处理。另外, 此时, 使分散机的圆周速度为 10m/sec、流量为 124g/min (120ml/min)、珠填充率为 80 重量%。这样, 调制出电极层用涂敷液。电极层用涂敷液保持没有凝集物的、良好的分散状态。

[0082] ( 电极的制作 )

[0083] 在作为集电体的铝箔 ( 厚度 : 30 μ m ) 的一方的面上, 通过凹版辊法 ( gravure roll ) 均匀地涂敷上述内涂层用涂敷液, 并在 100℃ 的干燥炉内干燥, 形成 5 μ m 厚度的内涂层。

[0084] 然后, 在铝箔的另一方的面上, 通过凹版辊法均匀地涂敷上述内涂层用涂敷液, 在 100℃ 的干燥炉内干燥, 形成 5 μ m 厚度的内涂层。此时的两内涂层中的残留溶剂量是 0.1 重量%以下。

[0085] 接着, 在形成于所述一方的面上的内涂层上, 通过凹版辊法均匀地涂敷上述电极

层用涂敷液,形成电极涂敷层,接着,通过在 180℃的干燥炉内干燥 96 分钟,进一步除去包含于形成的层中的残留溶剂,形成厚度 170 μm 的电极涂敷层。

[0086] 然后,在形成于所述另一方的面上的内涂层上,通过凹版辊法均匀地涂敷上述电极层用涂敷液,形成电极涂敷层,接着,通过在 180℃的干燥炉内干燥 96 分钟,除去 MIBK 与丙烯碳酸酯,形成厚度 170 μm 的电极涂敷层。此时的形成于集电极两面上的层整体(两内涂层+两电极涂敷层)中的残留溶剂量是 5 重量%。

[0087] 通过具有一对直径 350mm 的金属制压力辊的辊压力机,以 9800N/cm(1t/cm) 的压力,对得到的未加工电极(电极片)进行压延处理。这样,在集电极的两面上形成约 120 μm 厚度的电极层,得到电极。

[0088] 矩形(30mm×56mm)地切断得到的电极,进而,以 180℃的温度进行 60 分钟的真空干燥,除去吸附于电极层中的水分或者溶剂。这样,就制作出双电层电容器用电极。

[0089] (残留溶剂量测定)

[0090] 压延处理前的集电极两面上的层整体中的残留溶剂量,通过测定未加工电极样品的重量与在对其进行完全干燥之后的重量,从下式求出。完全干燥的条件是以 180℃的温度真空干燥 60 分钟。另外,为了防止对涂敷层的水分吸附,重量测定在干室(露点 -70℃)中进行。结果如表 1 所示。

[0091]  $B_w$  = 完全干燥前的层整体重量

[0092] = 完全干燥前的未加工电极重量 - 集电极重量

[0093]  $A_w$  = 完全干燥后的层整体重量

[0094] = 完全干燥后的未加工电极重量 - 集电极重量

[0095] 残留溶剂量(重量%) =  $[1 - (A_w) / (B_w)] \times 100$

[0096] 又,内涂层的涂敷干燥后的残留溶剂量测定也以同样的方法测定。

[0097] (电极密度的测定)

[0098] 针对得到的电极(30mm×56mm),测定电极层的厚度以及电极层的重量。从测定的电极层重量、与使用于电极层用涂敷液中的活性炭、乙炔黑以及氟橡胶的重量比,算出电极层中的活性炭重量。将每 1cm<sup>3</sup> 电极层的活性炭重量作为电极密度求出。另外,在测定电极层的重量之际,预先,只测定内涂层的重量。结果如表 1 所示。

[0099] (导向辊脏污的判定)

[0100] 以目视来观察在从电极涂敷层的干燥后直至卷绕的输送路径中的导向辊、或者向压延处理工序的输送路径中的导向辊上是否产生脏污。结果如表 1 所示。

[0101] [实施例 2~7、比较例 1]

[0102] 除了如表 1 所示分别使电极涂敷层的干燥条件变化,并如表 1 所示分别使干燥后的层整体(两内涂层+两电极涂敷层)中的残留溶剂量之外,与实施例 1 同样地,制作双电层电容器用电极。针对得到的各电极,进行电极密度的测定,也进行导向辊脏污的判定。结果如表 1 所示。

[0103] 表 1

	电极涂敷层 干燥条件	干燥后 残留溶剂量 (重量%)	电极密度 (g/cm <sup>3</sup> )	导向辊的脏污	
[0104]	比较例 1	85℃、3 分钟	37	0.638	有
	实施例 1	180℃、96 分钟	5	0.640	无
	实施例 2	165℃、48 分钟	11	0.644	无
	实施例 3	150℃、24 分钟	17	0.649	无
	实施例 4	135℃、12 分钟	23	0.646	无
	实施例 5	120℃、6 分钟	29	0.644	无
	实施例 6	105℃、4 分钟	33	0.643	无
	实施例 7	95℃、3 分钟	35	0.640	无

[0105] 从表 1 可知,在本发明的实施例 1 ~ 7 中得到的电极,电极密度高,是优选的。另一方面,在比较例 1 中得到的电极,电极密度差。干燥后的层整体中的残留溶剂量是 37 重量%,较高,且在从电极涂敷层的干燥后直至卷绕的输送路径中的导向辊上产生脏污。