(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2011-151237
(P2011-151237A)
(43)公開日　平成23年8月4日(2011.8.4)

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード（参考）
H01G 9/058 (2006.01)	H01G	9/00 301A	5E078

審査請求 未請求　請求項の数 8　ＯＬ　（全 12 頁）

(21)出願番号　特願2010-11839(P2010-11839)
(22)出願日　平成22年1月22日(2010.1.22)

(71)出願人　000003160
東洋紡績株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜２丁目２番８号
(72)発明者　犬飼　忠司
滋賀県大津市堅田二丁目１番１号　東洋紡績株式会社総合研究所内

Ｆターム(参考)　5E078 AA01 AA03 AA09 AA10 AB02 BA13 BA42 BA53 BA59

(54)【発明の名称】電気二重層キャパシタ及びその製造方法

(57)【要約】
【課題】本発明は、電気二重層キャパシタに使用するバインダー樹脂が集電体や活物質に対する密着性、電解液に対する低膨潤性に優れており、電気二重層キャパシタとしての電気容量が大きく、内部抵抗が小さくサイクル特性に優れ、特に高温での耐久性に優れる電気二重層キャパシタ及びその製造方法を提供することにある。
【解決手段】負極活物質としての炭素材料とバインダー樹脂を少なくとも含む負極と、正極活物質としての炭素材料とバインダー樹脂を少なくとも含む正極と、非水電解質とを具備する電気二重層キャパシタにおいて、前記バインダー樹脂は、ポリアルキレングリコール及び/又はポリアルキレンエーテルジアミンが共重合された対数粘度が０．３ｄｌ／ｇ以上のポリイミド系樹脂であり、前記バインダー樹脂が１～５０重量％の金属酸化物を含むことを特徴とする電気二重層キャパシタ。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
負極活物質としての炭素材料とバインダー樹脂を少なくとも含む負極と、正極活物質としての炭素材料とバインダー樹脂を少なくとも含む正極と、非水電解質とを具備する電気二重層キャパシタにおいて、前記バインダー樹脂は、ポリアルキレングリコール及び/又はポリアルキレンエーテルジアミンが共重合された対数粘度が０．３ｄｌ／ｇ以上のポリイミド系樹脂であり、前記バインダー樹脂が１～５０重量％の金属酸化物を含むことを特徴とする電気二重層キャパシタ。
【請求項２】
前記ポリイミド系樹脂は、ポリアルキレングリコール及び/又はポリアルキレンエーテルジアミンが５～７０重量％共重合されたポリイミド系樹脂であることを特徴とする請求項１記載の電気二重層キャパシタ。
【請求項３】
前記ポリアルキレングリコールが、重量平均分子量２００以上のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びポリテトラメチレングリコールからなる群より選ばれた一種以上であることを特徴とする請求項１又は２に記載の電気二重層キャパシタ。
【請求項４】
ポリイミド系樹脂が酸成分としてシクロヘキサンジカルボン酸及び／又はダイマー酸が共重合されていることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。
【請求項５】
ポリイミド系樹脂のアミン成分が４，４’-ジシクロヘキシルメタンジアミン残基及び／又はイソホロンジアミン残基を含むことを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。
【請求項６】
金属酸化物が酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム及び酸化アルミニウムからなる群より選ばれる一種以上であることを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。
【請求項７】
請求項１～６のいずれかに記載の電気二重層キャパシタに使用されるバインダー樹脂。
【請求項８】
電極活物質、バインダー樹脂及び金属酸化物が、γ－ブチロラクトン、シクロヘキサノン、Ｎメチル２ピロリドン、ジメチルホルムアミド及びジメチルアセトアミドからなる群より選ばれた一種以上の溶剤に、混合、分散されたペーストを金属箔に塗布、乾燥して電極を形成することを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ポリイミド系樹脂を電極バインダーに用いた電気二重層キャパシタ、特に内部抵抗が小さく充放電サイクル特性に優れた電気二重層キャパシタに関する。
【背景技術】
【０００２】
近年の電子技術のめざましい進歩により、電子機器は小型、軽量化の方向に進み、それに伴って、充電により繰り返し使用可能な電池やキャパシタも小型、軽量化、更に高エネルギー密度のものが求められている。
【０００３】
特に、分極性電極と電解質の界面に形成される電気二重層を利用した電気二重層キャパシタは、ＩＣやＬＳＩメモリーなどのバックアップ電源として最近、電子工業や家電とい

った分野で急速に需要が伸びている。また、自動車などの大容量を必要とし、高温・低温などの過酷な条件下で使用される用途でも適用が広く検討され、一層の大容量化や高温・低温での耐久性向上が求められている。

【０００４】

電気二重層キャパシタ用電極は、通常、ポリマーを水または有機溶媒に溶解したバインダーに、活性炭などの電極活物質と、必要に応じて導電性付与剤などを加えて混合することにより電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物を作成し、これをアルミニウム箔などの集電体に塗布、乾燥することで製造される。

【０００５】

バインダーとして使用されるポリマーとしては、一般的にポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）やポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）などのフッ素系樹脂が使用され、これらを水または有機溶媒に分散または溶解したものがバインダーとして使用される（特許文献１、２）。しかし、ＰＶＤＦやＰＴＦＥなどのフッ素系樹脂の場合は、活物質や金属集電体に対する密着性が十分でなく、十分な密着性を得るために多量のバインダーを必要とし、そのために活物質の表面を覆うなどして電気特性を低下させ、また得られるキャパシタの容量が低下するなどの問題があった。

【０００６】

これに対して、非フッ素系ポリマーをバインダーとして用いることも検討されている。スチレンーブタジエン系ラテックス（ＳＢＲ）や、アクリル系エマルジョンを用いる例（特許文献３～５）が開示されているが、いずれも電気二重層キャパシタに用いられる電解液に大きく膨潤することや、充放電サイクルや高温・低温環境下における樹脂の劣化に伴い、放電容量の低下などの問題が生じることがある。特に、電気二重層キャパシタは他の二次電池に比べて更に高温での耐久性が求められるため、ＳＢＲやアクリル系エマルジョン中に含まれる未反応モノマー成分などの揮発性物質が気化し、電気二重層キャパシタが膨れるなどの危険もある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】特開平８－５５７６１
【特許文献２】特開２００１－５２９６８
【特許文献３】特開２００５－６４２９４
【特許文献４】特開２００５－６４２８８
【特許文献５】特開２００５－６４２２１

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

本発明は、電気二重層キャパシタに使用するバインダー樹脂が集電体や活物質に対する密着性、電解液に対する低膨潤性に優れており、電気二重層キャパシタとしての電気容量が大きく、内部抵抗が小さくサイクル特性に優れ、特に高温での耐久性に優れる電気二重層キャパシタ及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本願発明者は上記技術的課題に対して、鋭意検討した結果本発明に到達した。即ち、本発明は、

（１）負極活物質としての炭素材料とバインダー樹脂を少なくとも含む負極と、正極活物質としての炭素材料とバインダー樹脂を少なくとも含む正極と、非水電解質とを具備する電気二重層キャパシタにおいて、前記バインダー樹脂は、ポリアルキレングリコール及び/又はポリアルキレンエーテルジアミンが共重合された対数粘度が０．３ｄｌ／ｇ以上のポリイミド系樹脂であり、前記バインダー樹脂が１～５０重量％の金属酸化物を含むことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

（２）前記ポリイミド系樹脂は、ポリアルキレングリコール及び/又はポリアルキレンエーテルジアミンが５～７０重量％共重合されたポリイミド系樹脂であることを特徴とする（１）に記載の電気二重層キャパシタ。
（３）前記ポリアルキレングリコールが、重量平均分子量２００以上のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びポリテトラメチレングリコールからなる群より選ばれた一種以上であることを特徴とする（１）又は（２）に記載の電気二重層キャパシタ。
（４）ポリイミド系樹脂が酸成分としてシクロヘキサンジカルボン酸及び／又はダイマー酸が共重合されていることを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。
（５）ポリイミド系樹脂のアミン成分が４，４’-ジシクロヘキシルメタンジアミン残基及び／又はイソホロンジアミン残基を含むことを特徴とする（１）～（４）のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。
（６）金属酸化物が酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム及び酸化アルミニウムからなる群より選ばれる一種以上であることを特徴とする（１）～（５）のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。
（７）（１）～（６）のいずれかに記載の電気二重層キャパシタに使用されるバインダー樹脂。
（８）電極活物質、バインダー樹脂及び金属酸化物が、γ－ブチロラクトン、シクロヘキサノン、Ｎメチル２ピロリドン、ジメチルホルムアミド及びジメチルアセトアミドからなる群より選ばれた一種以上の溶剤に、混合、分散されたペーストを金属箔に塗布、乾燥して電極を形成することを特徴とする（１）～（６）のいずれかに記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

【発明の効果】

【００１０】

本発明の電気二重層キャパシタで用いられるバインダー樹脂は、ポリイミド系樹脂であって、ポリアルキレングリコールやポリアルキレンエーテルジアミンが共重合されており、集電体や活物質に対する密着性、電解液に対する低膨潤性に優れ、さらに該バインダー樹脂は金属酸化物を含むので、バインダーの誘電率を大きくすることができる。その結果、前記バインダー樹脂を用いた本発明の電気二重層キャパシタは、電気二重層キャパシタとしての電気容量が大きく、内部抵抗が小さくサイクル特性に優れ、特に高温での耐久性に優れる。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

本発明のポリイミド系樹脂は多価カルボン酸無水物とジアミンまたはジイソシアネートとから合成されるが、その中で工業的に有利なジイソシアネート法の場合、多価カルボン酸無水物とジイソシアネートを有機溶剤中で加熱、攪拌することによって容易に得られる。ここで、ポリイミド系樹脂とは、分子鎖内にイミド結合を有するポリマーを意味し、例えば、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミドなどがある。

【００１２】

重合温度は、通常５０℃～２２０℃、好ましくは８０℃～２００℃の範囲で行うことができる。

【００１３】

ジイソシアネート法で合成する場合、イソシアネートと活性水素との反応を促進するために、トリエチルアミンやルチジン、ピコリン、トリエチレンジアミン等のアミン類、リチウムメトキサイド、ナトリウムメトキサイド、カリウムブトキサイド、フッ化カリウム、フッ化ナトリウムなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属化合物、或いはコバルト、チタニウム、スズ、亜鉛などの金属、半金族化合物の触媒の存在下に行ってもよい。

【００１４】

本発明のポリイミド系樹脂の合成に用いられる多価カルボン酸無水物としては、トリメ

リット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、３、３’、４、４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸無水物、３、３’、４、４’－ジフェニルテトラカルボン酸無水物、４、４’－オキシジフタル酸無水物、トリメリット酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、プロピレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、１、４－ブタンジオールビスアンヒドロトリメリテート、ヘキサメチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、ポリエチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、ポリプロピレングリコールビスアンヒドロトリメリテート等が挙げられるが、これらの中ではエチレングリコールビスアンヒドロトリメリテートが可とう性、密着性、重合性及びコストの点から好ましい。また、溶剤に対する溶解性、重合性などを付与するために、上記の多価カルボン酸無水物の一部を、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、トリカルボン酸及びその酸塩化物等を、酸成分として更に用いることができる。

【００１５】

脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ビメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸、末端にカルボキシル基を有するジメチルポリシロキサン、メチルーフェニルポリシロキサン、ポリブタジエン、ポリ（アクリロニトリルーブタジエン）などが挙げられ、これらの中では集電体や活物質への密着性からは末端にカルボキシル基を有するポリ（アクリロニトリルーブタジエン）、有機電解液に対する抵抗からはシクロヘキサンジカルボン酸やダイマー酸が好ましい。全酸成分を１００モル％とした場合に、末端にカルボキシル基を有するポリ（アクリロニトリルーブタジエン）、シクロヘキサンジカルボン酸やダイマー酸を好ましくは７０モル％以下、より好ましくは５０モル％以下共重合すると良い。

【００１６】

芳香族ジカルボン酸としては、イソフタル酸、５－ｔｅｒｔ－ブチル－１、３－ベンゼンジカルボン酸、テレフタル酸、ジフェニルメタン－４、４’－ジカルボン酸、ジフェニルメタン－２、４－ジカルボン酸、ジフェニルメタン－３、４－ジカルボン酸、ジフェニルメタン－３、３’－ジカルボン酸、１、２－ジフェニルエタン－４、４’－ジカルボン酸、ジフェニルエタン－２、４－ジカルボン酸、ジフェニルエタン－３、４－ジカルボン酸、ジフェニルエタン－３、３’－ジカルボン酸、２、２’－ビス－（４－カルボキシフェニル）プロパン、２－（２－カルボキシフェニル）－２－（４－カルボキシフェニル）プロパン、２－（３－カルボキシフェニル）－２－（４－カルボキシフェニル）プロパン、ジフェニルエーテル－４、４’－ジカルボン酸、ジフェニルエーテル－２、４－ジカルボン酸、ジフェニルエーテル－３、４－ジカルボン酸、ジフェニルエーテル－３、３’－ジカルボン酸、ジフェニルスルホン４、４’－ジカルボン酸、ジフェニルスルホン－２、４－ジカルボン酸、ジフェニルスルホン－３、４－ジカルボン酸、ジフェニルスルホン－３、３’－ジカルボン酸、ベンゾフェノン－４、４’－ジカルボン酸、ベンゾフェノン－３、３’ －ジカルボン酸、ピリジン－２、６－ジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス－［（４－カルボキシ）フタルイミド］－４、４’－ジフェニルエーテル、ビス－［（４－カルボキシ）フタルイミド］－α、α’－メタキシレン等が挙げられ、好ましくはイソフタル酸、テレフタル酸である。

【００１７】

トリカルボン酸としては、トリメリット酸、ブタン－１、２、４－トリカルボン酸、ナフタレン１、２、４－トリカルボン酸などが挙げられ、また、これらの無水物が挙げられる。

【００１８】

テトラカルボン酸としては、ブタン－１、２、３、４－テトラカルボン酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノン３、３’、４、４’－テトラカルボン酸、ジフェニルエーテル－３、３’、４、４’ －テトラカルボン酸、ジフェニルエーテル－３、３’、４、４’－テトラカルボン酸、ビフェニル－３、３’、４、４’ －テトラカルボン酸、ナフタレン－

２、３、６、７－テトラカルボン酸、ナフタレン－１、２、４、５－テトラカルボン酸、ナフタレン－１、４、５、８－テトラカルボン酸等が挙げられる。

【００１９】

これらの酸成分は一種でも二種以上の混合物としても、上記の多価カルボン酸無水物と共に用いることができる。

【００２０】

一方、アミン成分としてはジアミンおよびジイソシアネートが挙げられ、本発明では特に制限はないが、具体的には、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、オキシジアニリン、メチレンジアミン、ヘキサフルオロイソプロピリデンジアミン、ジアミノｍ－キシリレン、ジアミノ－ｐ－キシリレン、１、４－ナフタレンジアミン、１、５－ナフタレンジアミン、２、６－ナフタレンジアミン、２、７－ナフタレンジアミン、２、２’－ビス－（４－アミノフェニル）プロパン、２、２’－ビス－（４－アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン、４、４’－ジアミノジフェニルスルホン、４、４’－ジアミノジフェニルエーテル、３、３’－ジアミノジフェニルスルホン、３、３’－ジアミノジフェニルエーテル、３、４－ジアミノビフェニル、４、４’－ジアミノベンゾフェノン、３、４－ジアミノジフェニルエーテル、イソプロピリデンジアニリン、３、３’－ジアミノベンゾフェノン、ｏ－トリジン、２、４－トリレンジアミン、１、３－ビス－（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１、４－ビス－（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１、３－ビス－（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、２、２’－ビス－［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、ビス－［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、ビス－［４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、４、４’－ビス－（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、２、２’－ビス－［４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、４、４’－ジアミノジフェニルスルフィド、３、３’－ジアミノジフェニルスルフィド等の芳香族ジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、等の脂肪族ジアミン、イソホロンジアミン、４、４’－ジシクロヘキシルメタンジアミン等の脂環族ジアミン等が挙げられる。また、上記ジアミンのアミノ基をーＮ＝Ｃ＝Ｏ基で置き換えたイソシアネートも挙げられる。これらの中では、４、４’－ジアミノジフェニルメタンまたは４、４’－ジフェニルメタンジイソシアネートが反応性、コストの点から、有機電解液に対する抵抗からはイソホロンジアミン（イソホロンジイソシアネート）や４，４’－ジシクロヘキシルメタンジアミン（４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート）が好ましい。イソホロンジアミン（イソホロンジイソシアネート）や４，４’－ジシクロヘキシルメタンジアミン（ジシクロヘキシルメタンー４，４’－ジイソシアネート）は、全アミン成分（イソシアネート成分）を１００モル％とした場合に好ましくは７０モル％以下、より好ましくは５０モル％以下共重合すると良い。

【００２１】

上記アミン成分は、単独で使用しても良いし、二種以上を混合して用いてもよい。

【００２２】

上記酸成分及びアミン成分は、通常、等モル混合で合成されるが、必要に応じて、一方の成分を多少増減させることもできる。

【００２３】

本発明のポリイミド系樹脂は、可とう性及び密着性を向上させるために、酸成分またはアミン成分の一部をポリアルキレングリコール及び／またはポリアルキレンエーテルジアミンで置き換える。ポリアルキレングリコール及び／またはポリアルキレンエーテルジアミンを共重合することにより、高誘電率成分であるポリオキシアルキレンユニット及びウレタン結合を導入することにより電気二重層キャパシタの静電容量を大きくするとともに、内部抵抗を低く抑えることができる。

ポリオキシアルキレングリコール及び／またはポリオキシアルキレンエーテルジアミンの重量平均分子量は２００以上が好ましく、より好ましくは４００以上、１００００以下である。重量平均分子量が２００未満ではウレタン基濃度が高くなる利点はあるが、ポリイ

ミド系樹脂として伸度が損なわれ好ましくない。また、１００００を超えると耐電解液性が低下する。ポリアルキレングリコール及び／またはポリアルキレンエーテルジアミンの共重合量は重量でポリイミド系樹脂中好ましくは５～７０重量％、より好ましくは１０～５０重量％である。

ポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトレメチレングリコール等が挙げられ、ポリアルキレンエーテルジアミンとしては、ポリオキシエチレンジアミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシテトラメチレンエーテルジアミン等が挙げられる。これらの中では、反応性、コストの点から、ポリアルキレングリコールとしてはポリエチレングリコールが好ましい。また、反応性、コストの点から、ポリアルキレンエーテルジアミンとしてはポリオキシエチレンジアミンが好ましい。

【００２４】

本発明のポリイミド樹脂の重合に使用される溶剤としては、Ｎーメチルー２ーピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノン等のアミド系溶剤、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の硫黄系溶剤、ニトロメタン、ニトロエタン等のニトロ系溶剤、ジグライム、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル系溶剤の他、γーブチロラクトンやテトラメチルウレア等の比較的誘電率の高い溶剤などが挙げられ、これらの中では、重合性の点から、Ｎ－メチル－２ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン、γブチロラクトンが好ましい。

これらは、単独でも、混合溶剤としても使用でき、さらにキシレン、トルエン等の比較的誘電率の低い溶剤を混合して用いても構わない。

【００２５】

電極合剤層としての強靭性、屈曲性の点からポリイミド系樹脂の対数粘度は、０．３ｄｌ／ｇ以上、好ましくは０．４ｄｌ／ｇ以上である。当該対数粘度が０．３ｄｌ／ｇ未満であると、円筒型や角型のキャパシタを形成する場合に電極を巻回した時にクラックが発生する。対数粘度に上限はないが、重合や配合の作業性から通常２．０ｄｌ／ｇ以下が好ましい。クラックが発生すると、集電体及び活物質に対する密着力、内部抵抗、サイクル特性の性能低下に影響を与えるため好ましくない。

また、ポリイミド樹脂の破断伸度は巻回性の観点から５０％以上が好ましく、より好ましくは７０％以上である。上限は特に制限されない。破断伸度を５０％以上とするには、対数粘度を０．３ｄｌ／ｇ以上にしたり、ポリアルキレングリコールの共重合したりする等して調整することができる。破断伸度が５０％未満であると、円筒型や角型のキャパシタを製造する際、クラックが発生する場合がある。

【００２６】

本発明の電極合剤層の強靭性、屈曲性、耐非水電解溶液性及び金属箔に対する密着性を更に向上させるために、バインダーの一成分として多官能エポキシ樹脂を配合することができる。多官能エポキシは、通常ポリイミド系樹脂固形１００部に対して２～３０部程度配合することが好ましい。多官能エポキシ樹脂は特に制限されず、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールペンタグリシジルエーテル等の脂肪族多官能エポキシ樹脂、シクロヘキサンジオールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールＡジグリシジルエーテル等の脂環族多官能エポキシ樹脂、ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、ビスフェノールＳジグリシジルエーテル、ビスフェノールＦジグリシジルエーテル、フェノールノボラックポリグリシジルエーテル等の芳香族多官能エポキシ樹脂が挙げられる。

【００２７】

本発明のバインダー樹脂は、高誘電率の金属酸化物を含有する。これらの金属酸化物が配合されることによって、バインダー層の誘電率が大きくなって、電極間の静電容量が増加して、高容量の電気二重層キャパシタを得ることができる。金属酸化物としては酸化チ

タン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムなどが挙げられ、これらの中では誘電率が高い酸化チタンが好ましい。また、金属酸化物は分散性、電極にしたときのクラックの発生などの点から０．１～１０μｍの球状が好ましい。金属酸化物の配合量はポリイミド系樹脂と金属酸化物の合計を１００部に対して固形分比で１～５０部、好ましくは３～３５部、更に好ましくは５～２０部である。金属酸化物の配合量が１部未満では、容量増加の寄与が少なく、５０部を超えると容量増加の更なる向上が少ない上に、電極層が硬く、脆くなり電極集電体を巻回するときにクラックが発生する恐れがある。

【００２８】

本発明の電極合剤層中の炭素材料とバインダー樹脂（金属酸化物を含む）との配合比は重量で９７：３～８０：２０である。炭素材料が９７重量％を超えると、電極集電体を巻回するときに、電極合剤層にクラックが発生したり、金属箔から剥離しやすくなる傾向にある。また、炭素材料が８０重量％未満では活物質がバインダーに覆われて充放電サイクル特性が低下してしまう恐れがある。

本発明の電極活物質に用いられる炭素材料としては、特に制限はないが、例えば、フェノール系、レーヨン系、アクリル系、ピッチ系、やしがら系などの活性炭の他、ポリアセン、カーボンウイスカ、グラファイト等の粉末、あるいは繊維状の炭素質物質などを使用することができる。

【００２９】

本発明の電極合剤層には上記、金属酸化物を含むバインダー樹脂と炭素材のほかに必要に応じて、導電付与剤や本発明の効果を損なわない範囲で、ポリイミド系以外のポリマーを配合することができる。導電性付与剤としてはアセチレンブラック、ケッチェンブラック、導電カーボンやポリアニリン、ポリピロールなどが挙げられ、ポリイミド系以外のポリマーとしてはポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリエーテルスルホン、ＰＶＤＦ、ＰＴＦＥなどがあげられる。

【００３０】

本発明で炭素材料、金属酸化物、バインダー樹脂及び導電付与剤からなる電極合剤スラリー作成時の混合方法や混合順序は、特に制限されるものではなく、ボールミルやサンドミル、ホモジナイザー、プラネタリミキサーなどを使用することができる。

【００３１】

本発明で用いる電気二重層キャパシタ用電極は、上記の電極合剤スラリーを集電体上に塗布、乾燥することで作成される。電極活物質、バインダー樹脂及び金属酸化物が、γ-ブチロラクトン、シクロヘキサノン、Ｎ-メチル-２-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドからなる群より選ばれた一種以上の溶剤に、混合、分散されたペーストを金属箔に塗布、乾燥して電極を形成する。塗布する際の固形分濃度は３０～５０重量％が好ましく、上記溶媒が、全溶剤中の５０重量％～１００重量％含まれることが好ましく、より好ましくは７０～１００重量％である。塗布乾燥後の厚みは５０～１２０μｍであることが好ましい。塗布及び乾燥方法は特に制限されるものではなく、一般的な方法で行われる。具体的には、ドクターブレード法、デイップ法、グラビヤ法などで塗布し、熱風乾燥、真空乾燥などの方法で乾燥される。

【００３２】

本発明の電気二重層キャパシタに用いられる集電体は、導電性を有し且つ電気化学的に耐性のあるものであれば特に制限はなく、アルミニウム、チタン、白金などが挙げられる。

【００３３】

本発明の電気二重層キャパシタは、前記の電極と電解液、セパレーターを用いて、一般に知られる方法で製造される。具体的には、電極をセパレーター中心に重ねたものを、円筒状やコイン型など任意の形状に形成し、電解液を封入することで製造される。

セパレーターとしては、特に制限されないが、多孔性ポリエチレンフィルム、多孔性ポリプロピレンフィルム、これらの多層フィルム、これらの多孔性ポリオレフィンフィルムに耐熱樹脂がコーテイングされたフィルム、芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミド、芳香

族ポリアミドイミド、ポリフッ化ビニリデン、ポリエーテルスルホンなどの多孔膜などが挙げられる。

【００３４】

本発明に用いられる電解液としては、特に制限されないが、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、１、２－ジメトキシエタン、１、２－ジエトキシエタン、γ－ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、１、３－ジオキソラン、４－メチル－１、３－ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等を単独または二種以上を混合して使用できる。

【００３５】

有機溶剤に溶解させる電解質も、特に制限されないが、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリエチルモノメチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの単独または混合物を用いることができる。

【実施例】

【００３６】

以下に、実施例を示し、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって制限されるものではない。尚、実施例に示す特性は以下の方法で測定した。

【００３７】

（ポリイミド系樹脂の評価）

１．対数粘度

重合溶液を水中に投入して再沈殿し、繰り返し水で洗浄した後乾燥して得られたポリマー０．５ｇを１００ｍｌのＮ－メチル－２－ピロリドンの溶解した溶液を、３０℃の恒温槽中で、ウベローデ粘度管を用いて測定した。

【００３８】

２．破断伸度

ポリマー溶液をポリエステルフィルム上に、乾燥膜厚が約３０μｍとなるように塗布、１００℃で１０分乾燥後ポリエステルフィルムから剥離して金枠に固定して、200℃で約20時間乾燥して得られたフィルムを、東洋ボールドウイン社製テンシロンを用いて、引っ張り速度２０ｍｍ／分で測定した。

【００３９】

（電気二重層キャパシタの性能評価）

１．静電容量及び内部抵抗の評価

電気二重層キャパシターの製造例で示すコイン型電気二重層キャパシターを使用し、１０ｍＡの定電流で２．７Ｖまで１０分間充電を行った後、更に２．７Ｖの定電圧で３０分充電を行った。その後、１ｍＡの定電流で放電を行った。得られた充放電特性から静電容量を求めた。また、内部抵抗は、充放電特性より、社団法人電子情報技術産業協会が定める規格ＲＣ－２３７７の計算方法に従って算出した。

【００４０】

２．高温特性

電気二重層キャパシタの製造例で示すコイン型電気二重層キャパシタを使用し、１０ｍＡの定電流で２．７Ｖまで１０分間充電を行った後、６０℃で３日間放置した後、静電容量を求め、初期値と比較した。

熱処理後の静電容量／初期静電容量を求め、以下の基準で評価した。

○：９５％以上、△：８０～９４％、×７９％以下

【００４１】

３．柔軟性評価（巻回テスト）

実験例で作成する電気二重層キャパシタ用電極を、９ｍｍφの金属棒に巻きつけた時のクラックの状態を観察した。

【００４２】

４．密着性

電極の合剤層面にセロテープ（登録商標）（ニチバン製ＣＴ４０５ＡＰ－１８）を貼り付

け、該電極を１０ｍｍ幅にスリットし、東洋ボールドウイン社製テンシロンを用いて合剤層と集電体との剥離強度を測定した。

【００４３】

５．膨潤度

破断伸度の測定に用いたフィルムを１００℃で３０分乾燥した後重量を測定し（Ｗ０）、60℃のプロピレンカーボネート溶液に約２０時間浸漬し、表面を十分ふき取った後、再度重量を測定した。（Ｗ１）

膨潤度（％）＝１００×（Ｗ１－Ｗ０）／Ｗ１

【００４４】

（実験例１；ポリイミド系樹脂の合成）

反応容器に、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート（ＴＭＥＧ）0.95モル、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）1モル、フッ化カリウム０．０１モルを固形分濃度が４０％となるようにＮ－メチルー２－ピロリドン（ＮＭＰ）共に仕込み、１００℃に昇温して１．５時間反応させた後、重量平均分子量が４０００のポリオキシエチレンジアミン０．０５モルを追加し1時間反応を続け、更に温度を１５０℃に昇温して3時間反応を行った後、冷却しながらＮ－メチルー２－ピロリドンを加えて、固形分濃度が３０％のポリマー溶液を得た。このポリイミド樹脂には２７％のポリオキシエチレンジアミン残基が含まれ、乾燥ポリマーの対数粘度は０．７８ｄｌ／ｇであった。また、このポリマーのフィルムの破断伸度は１５８％、膨潤度は１２．３％であった。

【００４５】

（実験例２；電気二重層キャパシタ用電極（負極、正極）の作成）

活性炭（東洋紡製　ＮＡ－３Ａ）１００重量部、アセチレンブラック（電気化学（株）製デンカブラック）３重量部、ケッチェンブラックＥＣ６００ＩＤ（ケッチェンブラックインターナショナル（株）製）２重量部、酸化チタン３重量部に実験例１で合成したポリイミド樹脂を固形分換算で７重量部を加え、全固形分濃度を４５％となるようにＮＭＰで調整した。この電極合剤スラリーをボールミルで分散、混練りした後、２０μのアルミニウム箔に乾燥膜厚が８０μとなるように塗布、乾燥した後、２００℃の熱ロールでプレスして電極を作成した。

【００４６】

（実験例３；電気二重層キャパシタの作成）

テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートをプロピレンカーボネートに溶解し、電解質濃度が１．５モル／リットルとなるように電解液を調整した。次に、実験例２で作成した電極を直径１４ｍｍの円盤状に打ち抜いて、重量２０ｍｇ／１４ｍｍφのコイン状の電極を得た。このコイン状の電極及び厚さが２５μｍ、直径１６ｍｍの多孔性ポリプロピレンからできたセパレーターを、ステンレス製の２０３２サイズのコイン内に電極、セパレーター、電極の順に積層した。その後、セパレーターに前記の電解液を０．０４ｍｌ注入した後、その積層体の上にアルミニウム製の板（厚み１．２ｍｍ、直径１６ｍｍ）、及びバネを重ねた。最後に、ポリプロピレン製のガスケットを介してコインの缶の蓋をかぶせて、缶蓋をカシメることにより、コイン型内の機密性を保持し、直径２０ｍｍ、高さ３．２ｍｍのコイン型キャパシタを作成した。

【００４７】

（実施例１）

実験例１で合成したポリイミド樹脂を用い、実験例２に従って電気二重層キャパシタ電極を作成し、実験例３に従って作成した電気二重層キャパシタの特性を表１に示す。

【００４８】

（実施例２～５）

実験例１と同じ装置を用い、反応温度を１５０℃で５時間とした以外は実験例１と同じ条件でポリイミド系樹脂を合成し、実験例２，３と同じ条件で電気二重層キャパシタ用電極及び電気二重層キャパシタを作成するに当たり、ポリイミド系樹脂の組成を以下のように変更したサンプルを用いた。これらの特性を表１に示す。

・実施例２で重合したポリイミド系樹脂
TMA／PEG4000／MDI＝0.95／0.05／１(モル比)。
ポリエチレングリコールの含有量は３７％、対数粘度は０．５８ｄｌ／ｇ、フィルム破断伸度は９８％、膨潤度：１２．２％であった。
・実施例３で重合したポリイミド系樹脂
TMA／CHDA／PEG4000／IPDI＝0.48／0.47／0.05／1.05(モル比)
ポリエチレングリコールの含有量は４８％、対数粘度は０．４７ｄｌ／ｇ、フィルム破断伸度は８９％、膨潤度は１６．６％であった。
・実施例４で重合したポリイミド系樹脂
TMA／DA／PEG4000／MDI＝0.75／0.2／0.5／1.05(モル比)
ポリエチレングリコールの含有量は３２％、対数粘度は０．５５ｄｌ／ｇ、フィルム破断伸度は９１％、膨潤度は９．３％であった。
・実施例５で重合したポリイミド系樹脂
TMA／PEG4000／MDI＝1.00／0.05／1(モル比)
ポリエチレングリコールの含有量は３６％、対数粘度は０．３８ｄｌ／ｇ、フィルム破断伸度は５８％、膨潤度は１５．５％であった。
なお、ＴＭＡ：トリメリット酸無水物、ＰＥＧ４０００：重量分子量が４０００のポリエチレングリコール、ＣＨＤＡ：１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、ＩＰＤＩ：イソホロンジイソシアネート、ＤＡ：ダイマー酸である。

【００４９】
（実施例６）実験例１のポリイミド樹脂を用い、実験例２の電極の作成において、ポリイミド樹脂を固形分換算で４重量部に変えた以外は実験例２と同じ方法で電極を作成し、実験例３と同じ方法電気二重層キャパシタを作成した。

【００５０】
（実施例７）実験例１のポリイミド樹脂を用い、実験例２の電極の作成において、酸化チタンの量を０．３重量部に変えた以外は実験例２と同じ方法で電極を作成し、実験例３と同じ方法で電気二重層キャパシタを作成した。

【００５１】
（比較例１）
実験例１と同じ装置を用い、ＴＭＥＧ１モル、ＭＤＩ１モルを固形分濃度が４０％となるようにＮ－メチルー２－ピロリドンと共に仕込み、１５０℃で５時間反応させたあと、固形分濃度が３０％となるようにＮ－メチルー２-ピロリドンで希釈した。このポリイミドはポリアルキレングリコールを含まず、対数粘度は０．５５ｄｌ／ｇ、破断伸度は３５％であった。このポリイミドを用いて実験例２に従って電極を作成し、実験例３と同じ方法で電気二重層キャパシタを作成した。

【００５２】
（比較例２）
実験例１のポリイミド樹脂をポリフッ化ビニリデン（呉羽化学製ＫＦ１１００）に変更し、この２０％ＮＭＰ溶液を用いて実験例２に従って電気二重層キャパシタ用電極を作成し、実験例３と同じ方法で電気二重層キャパシタを作成した。特性を表１に示す。
尚、用いたポリフッ化ビニリデンの破断伸度は７％、膨潤度は３８％であった。

【００５３】
（比較例３）
実験例１のポリイミド樹脂を用いて実験例２に従って電気二重層キャパシタ用電極を作成するに際して、酸化チタンの量を０．０９重量部、ポリイミド樹脂を９．１重量部として作成した電気二重層キャパシタ用電極を用い、実験例３に従って、電気二重層キャパシタを作成した。特性を表１に示す。

【００５４】
（比較例４）
実験例１のポリイミド樹脂を用いて実験例２に従って電気二重層キャパシタ用電極を作

成するに際して、酸化チタンの量を５．５重量部、ポリイミド樹脂を４．５重量部として作成した電気二重層キャパシタ用電極を用い、実験例３に従って、電気二重層キャパシタを作成した。特性を表１に示す。

【００５５】

【表１】

	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰ量（重量％）	ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰ中の酸化チタン（重量％）	静電容量（F/g）	内部抵抗（ΩF）	高温特性	丸棒ﾃｽﾄ(ｸﾗｯｸ)	密着力(g/cm)
実施例１	６．３	３０	５１	２．５	○	ｸﾗｯｸ無	６８
２	６．３	３０	５５	２．３	○	ｸﾗｯｸ無	７５
３	６．３	３０	５５	２．２	○	ｸﾗｯｸ無	４３
４	６．３	３０	５６	２．２	○	ｸﾗｯｸ無	５７
５	６．３	３０	５２	２．６	○	ｸﾗｯｸ無	６２
６	３．７	４３	５８	２．１	○	ｸﾗｯｸ無	２８
７	６．３	４	５０	２．７	○	ｸﾗｯｸ無	８２
比較例１	６．３	３０	４８	３．７	△	ｸﾗｯｸ有	２２
２	６．３	３０	４９	２．６	×	ｸﾗｯｸ無	５
３	６．３	０．９	４３	３．４	△	ｸﾗｯｸ無	７０
４	４．１	５５	５４	２．７	△	ｸﾗｯｸ有	１２