

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5689794号
(P5689794)

(45) 発行日 平成27年3月25日(2015.3.25)

(24) 登録日 平成27年2月6日(2015.2.6)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 G 11/86 (2013.01)

H O 1 G 11/86

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2011-511602 (P2011-511602)	(73) 特許権者	397068274
(86) (22) 出願日	平成21年5月14日 (2009.5.14)		コーニング インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2011-522412 (P2011-522412A)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
(43) 公表日	平成23年7月28日 (2011.7.28)		31 コーニング リヴァーフロント プ
(86) 国際出願番号	PCT/US2009/003012		ラザ 1
(87) 国際公開番号	W02009/148493	(74) 代理人	100073184
(87) 国際公開日	平成21年12月10日 (2009.12.10)		弁理士 柳田 征史
審査請求日	平成24年5月11日 (2012.5.11)	(74) 代理人	100090468
(31) 優先権主張番号	12/129,208		弁理士 佐久間 剛
(32) 優先日	平成20年5月29日 (2008.5.29)	(72) 発明者	ガドカリー, キンショー ピー
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
			14 ビッグ フレイト オーチャード
			ドライブ 15

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層装置のための電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 繊維性の高分子材料と炭素材料を液体の存在無しで接触させて、炭素材料が絡まった繊維性の高分子材料の網状構造を形成し；

b) 工程 a) において形成された前記網状構造を液体と接触させてスラリーを形成し；

c) 前記スラリーの少なくとも一部を第1の基板上に堆積させて、前記スラリーを含む層を形成し；

d) 前記第1の基板に対向し、前記層の少なくとも一部を覆うように、第2の基板を位置させて該第2の基板を前記層と接触させることにより、積層構造を形成する、
各工程を有してなる電気二重層装置のための電極を形成する方法であって、

前記積層構造が、電気二重層装置の電極を構成し、

前記第1の基板及び前記第2の基板が、前記スラリーを付着させて層とするために使われること、及び、

前記第1及び第2の基板のうちの少なくとも1つが、前記スラリーに含まれる前記液体の少なくとも一部を吸収する能力を有するものである、

ことを特徴とする電気二重層装置のための電極を形成する方法。

【請求項 2】

前記形成工程が、基板上に前記スラリーの少なくとも一部を沈着させることを含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項 3】

工程 a) で形成された網状構造が、高分子材料の相互接続ネットワーク内に複数の炭素粒子を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記繊維性の高分子材料が、ポリテトラフルオロエチレンを含むものであることを特徴とする請求項 1 から 3 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

前記炭素材料が、カーボンブラック、グラファイト、アセチレン・ブラック、活性炭、またはそれらの組合せを含むものであることを特徴とする請求項 1 から 4 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

前記積層構造を圧延する工程を更に有してなることを特徴とする請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

前記第 1 の基板および第 2 の基板のうちで前記液体の少なくとも一部を吸収する能力を有する基板が、多孔質の媒体からなるものであることを特徴とする請求項 1 から 6 いずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本願は、参照することにより本明細書に援用される、2008年5月29日出願の米国特許出願第 12 / 129 , 208 号の優先権の利益を主張する。

【技術分野】

【0002】

本開示は、電気二重層コンデンサなどの電気装置における、電極および他の構成要素に使用するのに適した炭素および繊維性の高分子組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

電気二重層コンデンサなどの高密度のエネルギー蓄積装置は、多くの研究の対象となってきた。電気二重層コンデンサ、すなわち E D L C は、典型的には、多孔質の隔離板によって隔てられた炭素電極、電流コレクタ、および電解質溶液を含むコンデンサの一種である。電位を E D L C に印加するとき、陰イオンを正極に、陽イオンを負極に引き付けることから、イオン電流が流れる。このイオン電流の流れは、各分極性電極と電解質溶液の接触面に蓄えられる電荷を生じる。

【0004】

E D L C の設計は、対象とする用途に応じて変更でき、例えば、標準的なゼリーロール設計、プリズム設計ハニカム設計、ハイブリッド設計、または当技術分野で既知の他の設計が挙げられる。エネルギー密度および E D L C の比出力は、電極および使用する電解質を備えた、E D L C を含む成分の特性の影響を受けうる。電極に関しては、高表面積の炭素、カーボン・ナノチューブ、炭素の他の形態、および複合材料は、通常、このような装置の製造に使用されている。

【0005】

E D L C 電極のための炭素材料は、通常、電流コレクタまたは他の基板上にコーティングおよび/または沈着される。安定かつ均一な分散を生じさせるためには、これら炭素材料を、典型的には、例えばポリフッ化ビニリデン (P V D F) などの結合剤と混合する。例えば、従来の方法では、炭素材料と例えば P V D F などの結合剤のスラリーを、グラファイトコーティングしたアルミニウム電流コレクタ上にコーティングすることができ、ここで、スラリーコーティングを、典型的には、加熱および/または真空中に曝露して、存在しうる液体を除去する。P V D F などの結合剤材料の使用は、電極を調製するために必要とされる処理時間を増大させ、汚染を生じる可能性があり、大きい内部抵抗を生じる結果となり、よって、所定の電極構造に利用可能な性能を低下させてしまう。

10

20

30

40

50

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

従って、従来の電気二重層コンデンサに関する前述の問題および他の欠点に対処することが必要とされている。これらの必要性および他の必要性は、本発明の炭素組成物および方法によって満たされる。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

本開示は、電気二重層コンデンサなどの電気装置における、電極および他の構成要素に使用するのに適した炭素および繊維性の高分子組成物の製造方法に関する。本開示は、新規炭素および繊維性の高分子組成物の使用を通じて、上記問題の少なくとも一部に対処するものである。

10

【0008】

第1の態様では、本開示は、繊維性の高分子材料と炭素材料を接触させて混合物を形成し、前記混合物を液体と接触させてスラリーを形成し、次に前記スラリーを含む層を形成する、各工程を有してなる方法を提供する。

【0009】

第2の態様では、本開示は、前記繊維性の高分子材料がポリテトラフルオロエチレンを含むことを特徴とする、上記方法を提供する。

【0010】

20

第3の態様では、本開示は、上述の方法によって生じる層を提供する。

【0011】

第4の態様では、本開示は、上述の方法によって生じる層状の組成物を含む、電極および/または装置を提供する。

【0012】

本発明の追加の態様および利点は、一部には、詳細な説明および添付の特許請求の範囲に記載され、また一部には、詳細な説明から導かれるか、本発明の実施によって習得することができよう。後述する利点は、添付の特許請求の範囲において特に指摘される要素および組合せによって認識され、達成されるであろう。前述の概要および以下の詳細な説明は、典型例かつ単に説明のためのものであって、本発明を開示されるように限定しないことが理解されるべきである。

30

【0013】

本明細書に取り込まれ、本明細書の一部を構成する添付の図面は、以下に記載する幾つかの態様を例証している。同様の数字は、図面全体を通じて、同一の要素を表す。

【図面の簡単な説明】**【0014】**

【図1】本開示のさまざまな態様に従った、圧延後の炭素と繊維性のPTFE材料の混合物の電子顕微鏡写真。

【発明を実施するための形態】**【0015】**

40

本発明は、以下の詳細な説明、実施例、および特許請求の範囲、およびそれらの前述および後述の説明を参照することにより、さらに容易に理解することができる。しかしながら、本発明の組成物、物品、装置、および方法を開示および説明する前に、本発明は、他に特に規定されない限り、開示される特定の組成物、物品、装置、および方法に限定されず、当然ながら、変化しうるということが理解されるべきである。本明細書で用いられる技術用語は、単に特定の態様を説明する目的であって、限定されることは意図されていないことも理解されるべきである。

【0016】

本発明の以下の説明は、現在知られている態様における、本発明の可能な教示として提供される。この目的を達成するため、本明細書に記載する本発明のさまざまな態様には、

50

本発明の有益な結果を得つつも、多くの変更をなしうるものが、当業者に認識および理解されよう。本発明の所望の利益の一部は、他の特徴を利用することなく、本発明の特徴の幾つかを選択することによって、得ることができることも明白であろう。したがって、当業者は、本発明に対する多くの変更および適合が可能であり、ある特定の環境ではそれが望ましくさえあり、本発明の一部である。従って、次の説明は、本発明の原理の例証として提供され、それらに限定されない。

【 0 0 1 7 】

開示される方法及び組成物に使用可能な、開示される方法及び組成物と共に使用可能な、開示される方法及び組成物の調製に使用可能な、または、開示される方法及び組成物の製品でありうる、材料、化合物、組成物、及び成分について開示する。これら及び他の材料も本明細書に開示され、当然ながら、これらの材料の組合せ、部分集合、相互作用、群などが開示される場合、各々の、さまざまな個別または集団の組合せ、及びこれらの化合物の順列についての具体的な言及が明白には開示されていなくても、各々は本明細書で特に意図され、記載されているということが理解されよう。したがって、置換基 A、B、C が開示されると同時に、置換基 D、E、F が開示され、また、置換基の例 A - D が開示されており、各々については個々に列挙されていない場合でも、各々が個別に、及び集合的に意図されている。したがって、この例では、A - E、A - F、B - D、B - E、B - F、C - D、C - E、及び C - F の各組合せが明確に意図され、A、B、C ; D、E、F ; 及び組合せ例 A - D の開示に基づいて、開示されているとみなされるべきである。同様に、これらの任意の部分集合または組合せについても、明確に意図され、開示されている。したがって、例えば、A - E、B - F、及び C - E の下位群は明確に意図されており、A、B、C ; D、E、F ; 及び組合せ例 A - D の開示に基づいて、開示されているとみなされるべきである。この概念は、開示される組成物の製造及び使用方法における工程を含む、この開示のすべての態様に適用されるが、これらに限定されない。したがって、行われうるさまざまな付加的工程が存在する場合、これらの付加的工程の各々が、開示される方法についての任意の特定の実施の形態で、または、実施の形態を組み合わせで行うことができ、これらの組合せの各々が明確に意図されており、開示されているとみなされるべきであるものと理解されたい。

【 0 0 1 8 】

本明細書および添付の特許請求の範囲では、多くの用語に関する言及は、以下の意味を有するように定義される。

【 0 0 1 9 】

「随意的な」または「随意的に」は、その後説明する事象または環境が生じて生じなくてもよく、その記載は、事象または環境が生じる場合と生じない場合を含むことを意味する。

【 0 0 2 0 】

範囲は、本明細書では、「約」が付加された 1 つの特定の値、または「約」が付加された、1 つの特定の値から別の特定の値までとして表される。このように範囲が表される場合、別の態様には、1 つの特定の値または、1 つの特定の値から別の特定の値までが含まれる。同様に、先行詞「約」を用いて、値が近似値のように表現される場合、その特定の値が別の態様を形成するものと理解されよう。さらには、各範囲の終点が、もう 1 つの終点と関係する場合、及び、もう一方の終点とは独立している場合の両方において、重要であるということも理解されよう。

【 0 0 2 1 】

本明細書では、成分の「重量%」または「重量パーセント」または「重量によるパーセント」は、特に逆のことが規定されない限り、パーセンテージで表した、成分を含む組成物の全重量に対する、成分の重量の比のことをいう。

【 0 0 2 2 】

本明細書では、電気二重層コンデンサまたは「EDLC」は、例えば、スーパーコンデンサ、ウルトラコンデンサ、標準的なゼリーロール設計、プリズム設計、ハニカム設計、

ハイブリッド設計、または当技術分野で既知の他の設計を有する装置を含む、電荷を貯蔵するように構成された装置のことをいう。

【 0 0 2 3 】

本明細書では、「混合」または「混合する」という用語は、混合物を提供するように材料を接触させることをいうことが意図されている。混合物が均質であること、または、混合物の成分のいずれかが均一に混合物中に分散されることは必要としない。

【 0 0 2 4 】

本明細書では、「粉末」という用語は、複数の離散した粒子のことをいうことが意図されている。粉末またはこれらの粉末を形成する任意の1つ以上の離散した粒子は、所定の組成物を含み、任意の特定の形態を有し、または易流動性であることは必要とされない。

10

【 0 0 2 5 】

本明細書では、「網状構造」という用語は、少なくともある程度粒子を絡ませることができる間隔で、互いに付着した1つ以上の繊維性の要素のことをいうことが意図される。さまざまな態様では、網状構造は、例えば、スパイダーウェブまたはコブウェブなどのウェブを形成することができ、および/またはそれらに似せることができ、および/または、メッシュ様の構造を有する。網状構造が所定の形状または形態を含むか、または任意の1つ以上の要素が一定間隔で接続されることは、必要としない。

【 0 0 2 6 】

上に概説したように、本開示は、例えば電気二重層コンデンサなどの電気装置における、例えば、電極および他の構成要素に使用するのに適した、炭素および繊維性の高分子組成物の製造方法を提供する。

20

【 0 0 2 7 】

従来の電極の製造方法は、炭素材料、液体、および例えばP V D Fなどの結合剤のスラリーを形成する工程を含みうる。スラリーは、市販のグラファイトコーティングしたアルミニウム電流コレクタ上にコーティングすることができ、その後、加熱および/または真空中に曝露し、液体を除去する。他の方法は、P T F E材料の焼結に、例えば250 °Cへの実質的な加熱を必要とし、電極構造に十分な強度を提供する、微粒子P T F E材料の使用を含む。このように通常調製される電極に特有の高孔隙率およびこれらの電極の調製に必要な高温は、望ましくなく、本明細書に記載の組成物および方法と比較して、低いエネルギー密度を生じうる。加えて、接着剤は、典型的には、電極テープを電流コレクタに結合するために用いられる。これらの接着剤は、電極構造内に高い内部抵抗を生じうる。さらなる他の従来の方法は、微粒子P T F Eおよび炭素の乾燥混合物を繊維化(fibrillize)するための技術の使用を含むが、これらの方法は、電極を電流コレクタに取り付けるためには高温での加熱を必要とする、凝集した粒子および非均一の電極を生じうる。

30

【 0 0 2 8 】

本開示の方法は、さまざまな態様において、繊維性の高分子材料と炭素材料を接触させて混合物を形成し、前記混合物を液体と接触させてスラリーを形成し、次に前記スラリーを含む層を形成する、各工程を有してなる。他の変形および随意的な工程もまた、特定の成分および得られた材料の対象とする用途に応じて、本明細書に記載の方法に取り込んで差し支えない。本明細書に記載の方法における繊維性の高分子材料の使用は、他の結合剤材料および/または取り扱いおよび/または性能の問題を生じうる加工工程なしに、例えば、電極構造における使用に適した、炭素の絡まった塊を提供することができる。

40

【 0 0 2 9 】

本開示の繊維性の高分子材料は、本明細書に記載の方法における使用に適した繊維性の高分子材料でありうる。1つの態様では、繊維性の高分子材料は、炭素材料と接触する際に、網状構造を形成することができる。

【 0 0 3 0 】

1つの態様では、繊維性の高分子材料は、複数の個別の繊維および/または繊維の束を含みうる。別の態様では、複数の個別の繊維の少なくとも一部は、約1より大きい縦横比を有する。さらに他の態様では、実質的な部分、例えば、繊維の約20、30、40、5

50

0、60、70、80、90、95、または99重量%が、約1より大きい縦横比を有する。さらに他の態様では、1つ以上の個別の繊維の縦横比は、約1、2、4、5、8、10、20、30、50より大きいか、またはそれ以上でありうる。理論に縛られることは望まないが、例えば約1を超える高い縦横比を有する繊維は、例えば、炭素材料と接触する（例えば、ミルにかける）とエンタングルメントを形成しうると考えられる。対照的に、約1を超える縦横比を有さない繊維は、エンタングルメントなしに、自由流動性の塊を形成しうる。別の態様では、繊維性の高分子材料は、相互接続した、および/または網状構造および/またはウェブを形成するように絡まった、複数の個別の部分を含む高分子材料を含みうる。繊維性の高分子材料は、分散および/または分離した個別の繊維を含むことを必要とせず、繊維性の高分子材料の少なくとも一部は、束にまとめられて構わないことに留意されたい。

10

【0031】

1つの態様では、本開示の繊維性の高分子材料は、高分子材料の塊および/または凝集物を含まないか、または実質的に含まない。別の態様では、繊維性の高分子材料の少なくとも一部は、高分子材料の塊および/または凝集物を含まないか、または実質的に含まない。

【0032】

本開示の繊維性の高分子材料は、例えば電極における使用に適した、任意の高分子材料を含みうる。1つの態様では、繊維性の高分子材料は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を含む。特定の態様では、繊維性の高分子材料は、E. I. du Pont de Nemours and Company（例えば、DuPont Fluoroproducts社（米国デラウェア州ウィルミントン所在））から市販されるTEFLON（登録商標）613Aを含む。他の態様では、繊維性の高分子材料は、他の高分子材料を含みうる。さらに他の態様では、繊維性の高分子材料は、随意的に、例えば、結合剤、加工助剤、無機充填剤、コーティング、またはそれらの組合せなどの他の成分を含む組成でありうる。

20

【0033】

本開示の繊維性の高分子材料は、使用する特定の成分および得られた組成物の対象とする用途に応じて、適切な量で存在しうる。1つの態様では、存在する繊維性高分子材料の量は、炭素材料の少なくとも一部とともに網状構造および/またはエンタングルメントを形成するのに十分である。別の態様では、存在する繊維性高分子材料の量は、すべてのまたは実質的にすべての炭素材料とともに、網状構造および/またはエンタングルメントを形成するのに十分である。1つ以上のカーボン粒子の密度、縦横比、および大きさは変化して差し支えなく、このように、炭素材料を少なくともある程度絡めるために必要とされる繊維性高分子材料の量は、変化しうることに留意されたい。

30

【0034】

さまざまな態様では、繊維性の高分子材料は、炭素および繊維性の高分子組成物の約2～約50重量%を構成し、例えば、約2、3、4、5、8、10、15、20、25、30、35、40、45、または50重量%でありうる。他の態様では、繊維性の高分子材料は、炭素および繊維性の高分子組成物の約2重量%未満または約50重量%を超えて構成されうる。他の態様では、炭素の繊維性高分子材料に対する比は、約20:1～約1:20であって差し支えなく、例えば、約20:1、18:1、15:1、12:1、9:1、6:1、3:1、1:1、1:3、1:6、1:9、1:12、1:15、1:18、または1:20；または約12:1～約6:1であってもよく、例えば、約12:1、11:1、10:1、9:1、8:1、7:1、または6:1である。他の態様では、炭素の繊維性高分子材料に対する比は、約20:1を超えうる、または約1:20未満であってもよく、本開示は、繊維性の高分子材料の特定の比または濃度に限定されることは意図していない。

40

【0035】

繊維性の高分子材料は市販されており、当業者は、本開示の方法に使用するための適切

50

な繊維性の高分子材料を容易に選択することができよう。

【0036】

本開示の炭素材料は、例えば、電極における使用に適した任意の炭素材料を含みうる。さまざまな態様では、炭素材料は、カーボンブラック、アセチレン・ブラック、活性炭、黒鉛材料、非晶質の炭素、またはそれらの組合せを含みうる。1つの態様では、炭素材料は、活性炭および/または活性炭とカーボンブラックの混合物を、例えば、90:10または80:20の比で含む。別の態様では、炭素材料は、非晶質の炭素を含む。他の態様では、炭素材料は、少なくともわずかに導電性の1つ以上の炭素を含む。別の態様では、炭素材料は、例えば、添加剤、結合剤、改質剤、コーティング、加工助剤、またはそれらの組合せなど、他の成分を含みうる。

10

【0037】

本開示の炭素材料は、得られた組成物の意図する用途における使用に適切な形状および/または形態を含みうる。炭素材料またはそれらの一部が粉末を含む場合、粉末は、自由流動性であること、または特定のバルク特性を示すことは必要とされない。別の態様では、炭素材料の1つ以上の個別の部分および/または粒子は、本開示の方法における使用に適した縦横比を有しうる。特定の態様では、炭素材料またはその少なくとも一部は、接触後に繊維性の高分子材料と少なくともある程度絡まるのに適した縦横比を有する。さまざまな態様では、炭素材料またはその一部は、約0.1 μm ~ 約100 μmの粒径および/または平均粒径を有してもよく、例えば、0.1、0.2、0.3、0.5、1.0、1.1、1.2、1.3、1.5、2、3、4、5、8、10、12、14、16、18、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、または100 μm；または約1 μm ~ 約50 μm、例えば、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、12、14、16、18、20、25、30、35、40、45、または50 μmでありうる。他の態様では、炭素材料またはその一部は、約0.1 μm未満または約100 μmを超える粒径および/または平均粒径を有してもよく、本開示は、特定の大きさおよび/または平均的大きさに限定されることは意図されていない。

20

【0038】

本開示の炭素材料は、使用する特定の成分および得られた組成物の対象とする用途に応じて、適切な量で存在しうる。1つの態様では、存在する炭素材料の量は、接触後に繊維性の高分子材料に絡まる、または少なくともある程度絡まることができる量である。さまざまな態様では、炭素材料は、炭素および繊維性の高分子組成物の約2 ~ 約50重量%を構成し、例えば、炭素および繊維性の高分子組成物の約2、3、4、5、8、10、15、20、25、30、35、40、45、または50重量%でありうる。他の態様では、繊維性の高分子材料は、炭素および繊維性の高分子組成物の約2重量%未満または約50重量%を超えて構成されうる。他の態様では、炭素の繊維性高分子材料に対する比は、約20:1 ~ 約1:20であって差し支えなく、例えば、約20:1、18:1、15:1、12:1、9:1、6:1、3:1、1:1、1:3、1:6、1:9、1:12、1:15、1:18、または1:20；または約12:1 ~ 約6:1であり、例えば、約12:1、11:1、10:1、9:1、8:1、7:1、または6:1でありうる。他の態様では、炭素の繊維性高分子材料に対する比は、約20:1を超えてもよく、または約1:20未満であってもよく、本開示は、炭素材料の特定の比または濃度に限定されることは意図されていない。

30

40

【0039】

炭素材料は市販されており、当業者は、本開示の方法に使用するための適切な炭素材料を容易に選択するであろう。

【0040】

本開示のさまざまな方法の第1のステップでは、炭素材料と繊維性の高分子材料を接触させる。1つの態様では、炭素材料の少なくとも一部と繊維性の高分子材料の少なくとも一部を混合する。別の態様では、炭素材料および繊維性の高分子材料のそれぞれのすべて

50

または実質的にすべてを混合する。さまざまな態様では、混合工程は、行う場合には、対象とする用途に適した特性を有する炭素および繊維性の高分子組成物を提供するために必要な程度の混合を含みうる。特定の態様では、炭素材料および繊維性の高分子材料は、炭素材料の少なくとも一部が繊維性の高分子材料に絡まるように、一定の時間、例えばボールミキサー中で混合される。さまざまな特定の態様では、混合工程の時間は、行う場合には、変化してさしつかえなく、例えば、約10秒～約2時間の範囲でありうる。他の態様では、混合工程の時間は、行う場合には、使用する特定の成分および得られた組成物の対象とする用途に応じて、約10秒未満または約2時間を超えうる。同様に、混合のタイプおよび、例えばそれらに適用するせん断力などの力は、変化しうる。1つの態様では、炭素材料および繊維性の高分子材料は、例えば、アゲート媒体と共に、ボールミル内で、約10～約1,000rpmの速度で、混合されて差し支えなく、例えば、約10、20、50、100、200、300、400、500、700、900、または1,000rpmの速度；約200～約500rpmの速度、例えば、約200、250、300、350、400、450、または500rpm；または約300～約400rpmの速度、例えば、約300、310、320、330、340、350、360、370、380、390、または400rpmでありうる。

【0041】

1つの態様では、炭素材料と繊維性の高分子材料との接触工程は、液体の存在なしに行われる。別の態様では、炭素材料および繊維性の高分子材料の少なくとも1つは、接触時に、乾燥または実質的に乾燥している。さらに別の態様では、炭素材料および繊維性の高分子材料は、両方とも、接触時に、乾燥または実質的に乾燥しており、接触工程は、液体の添加なしに行われる。

【0042】

例えば、攪拌、粉碎、ボールミル、および媒体ミル分散などの他の接触および/または混合技術は、本明細書に開示される特定の接触および/または混合技術に加えて、またはそれに代えて用いることができる。

【0043】

接触後、炭素材料の少なくとも一部は、繊維性の高分子材料の少なくとも一部に絡まって差し支えない。1つの態様では、これらのエンタングルメントは、網状構造を形成しうる。別の態様では、炭素材料の少なくとも実質的な部分は、例えば、組成物の取り扱いの間に自由流動性にならないように、繊維性の高分子材料の網状構造内で絡まる。

【0044】

本開示の方法の第2のステップは、さまざまな態様において、炭素材料と繊維性の高分子材料の混合物を液体と接触させる工程を含む。液体は、本明細書に記載の方法における使用に適した任意の液体でありうる。1つの態様では、液体は、極性の分散媒体、非極性の分散媒体、またはそれらの組合せを含む。別の態様では、液体は、例えば蒸発によって、混合物から、すべてまたはその少なくとも一部を容易に除去可能な、蒸気圧および/または沸点を有する。特定の態様では、液体はイソプロパノールを含む。別の態様では、液体は、イソプロパノールと水を含む。

【0045】

炭素および繊維性の高分子材料の混合物と接触する液体の量は、特定の成分およびその特性（例えば、炭素材料の表面積）、化学的適合性、所望のレベルの分散、および得られた組成物の対象とする用途に応じて変化しうる。1つの態様では、存在する液体の量は、約10:1～約1:10の固体の液体に対する重量比であり、例えば、約10:1、9:1、8:1、7:1、6:1、5:1、4:1、3:1、2:1、1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6、1:7、1:8、1:9または1:10；または約1:2～約1:4、例えば、約1:2、1:3、または1:4でありうる。特定の態様では、存在する液体の量は、約1:3の固体の液体に対する重量比を含む。

【0046】

1つの態様では、炭素および繊維性の高分子材料の液体および混合物は、随意的に、例えば、ボールミルなどの追加の混合工程に、一定の時間、供されうる。1つの態様では、理論に縛られることは望まないが、炭素と繊維性の高分子材料の混合物への、例えばイソプロパノールなどの液体の添加は、炭素材料および繊維性の高分子材料の分散を補助しうる。さまざまな態様では、炭素と繊維性の高分子材料の混合物への液体の添加は、高レベルの分散を提供しうる、および/または、液体中に炭素および繊維性の高分子材料均一または実質的に均一の分散を提供しうる。

【0047】

液体との接触後、炭素、繊維性の高分子材料、および液体の得られた混合物は、層に成形されうる。これら得られた混合物の層は、対象とする用途に適した厚さおよび/または形状を含みうる。1つの態様では、層は、得られた組成物のリボン状の形態を含む。

【0048】

得られた混合物の層の形成メカニズムは、意図する用途に応じて変化しうる。1つの態様では、得られた混合物は押出成形されうる。別の態様では、得られた混合物は、機械的手段および/または自動化手段によって分散されうる。1つの態様では、層またはその少なくとも一部は、均一または実質的に均一の厚さ、幅、および組成を含みうる。別の態様では、層またはその少なくとも一部は、厚さ、幅、組成物、またはそれらの組合せのうち少なくとも1つの勾配を含みうる。さらに別の態様では、厚さ、幅、および/または組成物のうち少なくとも1つは、例えば、無作為に、層の任意の部分にわたり、変化しうる。

【0049】

得られた混合物の層を形成する工程は、随意的に、得られた混合物の少なくとも一部を基板上に付着することを含みうる。基板は、使用する場合には、意図する用途における使用に適した任意の材料および寸法を有してなる。1つの態様では、基板は吸収剤媒体を含む。特定の態様では、基板は、例えば、紙テープなどの多孔質の媒体を含む。別の態様では、基板は、得られた混合物から液体の少なくとも一部を吸収する能力がある。さらに別の態様では、基板は、得られた混合物から、すべてまたは実質的にすべての液体を吸収する能力がある。

【0050】

1つの態様では、得られた混合物の一部は、基板の一部に分散されうる。さらなる態様では、同一または異なる組成物および寸法を含む第2の基板は、基板とは接触せずに、分散された混合物の表面に配置されうる。このような態様では、基板および第2の基板は、それらの間に配置される、分散された混合物の一部で、少なくともある程度覆われるように配置されうる。

【0051】

得られた混合物の一部を基板および随意的な第2の基板上に沈着させた後、層状の組成物は、その物理的特性の少なくとも1つを与えるか調節するように、随意的に加圧および/または例えばローラーなどの機械的処理に供されうる。1つの態様では、メカニカルローラーを用いて、均一の厚さを有する層状の組成物を形成することができる。1つの態様では、積層構造は、約12ミルまでの厚さを有してもよく、例えば、1、2、3、4、5、6、7、9、10、または12ミルでありうる。特定の態様では、メカニカルローラーを使用して、約5ミルの厚さを有する積層構造を形成することができる。積層構造の任意の部分の特定の厚さは、所望の用途に応じて変化し、本開示は、特定の厚さに限定されることを意図していないことに留意されたい。別の態様では、加圧および/または機械的処理の工程は、行う場合には、炭素および繊維性の高分子材料の層から基板および随意的な第2の基板への液体の吸収を補助しうる。炭素および繊維性のPTFE高分子の典型的な圧延混合物を図1の電子顕微鏡写真に示す。

【0052】

別の態様では、少なくとも1つの電流コレクタが用いられ、積層構造の一部を形成しうる。特定の態様では、電流コレクタは得られた混合物の少なくとも一部と接触して配置されうる。電流コレクタは、使用する場合には、任意の適切な材料を含みうる。1つの態様

10

20

30

40

50

では、電流コレクタはアルミニウムを含む。別の態様では、電流コレクタは、グラファイトコーティングしたアルミニウム材料を含む。電流コレクタおよび電流コレクタ材料は市販されており、当業者は、適切な電流コレクタおよび／または電流コレクタ材料を容易に選択できよう。

【0053】

特定の態様では、基板と第2の基板の間に沈着および／または配置された混合物が、例えば、電流コレクタ上に圧延されうるように、基板および第2の基板の両方は、後で除去できる紙である。別の特定の態様では、基板または第2の基板の少なくとも1つは紙であり、残る基板は電流コレクタでありうる。さらに別の特定の態様では、基板または第2の基板の少なくとも1つは電流コレクタであり、残る基板は隔離板でありうる。基板および／または第2の基板についての言及は、存在する場合には、交換可能に用いることができ、任意の特定の工程段階、例えば、基板上に沈着する工程が、例えば、第2の基板への沈着を含みうることに留意されたい。

10

【0054】

さらなる態様では、電流コレクタを含む積層構造は、随意的に、例えば、2つのローラーの間で圧延処理に供されてもよく、例えば、炭素および繊維性の高分子材料の電極と、1つ以上の電流コレクタとの付着を発生および／または改善する。

【0055】

本開示の炭素および繊維性の高分子材料から調製される電極は、例えば、動作条件下で、通常調製される電極よりもさらに安定な熱的および機械的特性を示すことができる。他の態様では、本明細書に記載のさまざまな方法に従って調製された電極は、電気装置に使用した場合に、1つ以上の性能の利点を提供することができる。本明細書に記載の方法は、例えば、炭素の分散の改善、均一または実質的に均一の電極構造、炭素の有効活用、電極の内部抵抗および接触抵抗の低さ、PTFE粒子の焼結に組成物の加熱を必要としないこと、電極材料と電流コレクタの良好な付着、またはそれらの組合せなど、従来の調製方法と比較して、1つ以上の利点を提供することもできる。

20

【0056】

本開示の方法に従って調製された電極は、例えば、電気二重層コンデンサなどの任意の適切な電気装置に利用することができる。本明細書に記載されるように製造された電極は、EDLC内に組み込むことができ、強化されたエネルギー密度および比出力を与える。先述のように、EDLCは、例えば、標準的なゼリーロール設計、プリズム設計、ハニカム設計、ハイブリッド（例えば、1つの電極が炭素であり、他の電極が、金属酸化物などの擬キャパシタンス材料であり、ポリマーまたは他の物質を伝導する）、スーパーコンデンサ、ウルトラコンデンサ、または当技術分野で既知の他の設計を含めた、電荷を貯蔵するように構成された任意の装置を含みうる。さらには、本明細書に記載の炭素材料を使用するEDLCは、さまざまな従来の方法を通じて構築することができる。電極には、随意的に、電解質溶液が浸透しうる。電解質溶液としては、i) 塩（すなわち、 Me_3EtN^+ 、 MeEt_3N^+ 、 EtN^+ 、 BF_4^- 、 PF_6^- ）または有機液体（すなわち、アセトニトリル（AN）、プロピレン・カーボネート（PC））に溶解する当技術分野で既知の他の物質、ii) 水溶液中の塩（すなわち、KOHまたは H_2SO_4 などの無機酸）、またはiii) イオン液体（すなわち、TEA-TFB）および当技術分野で既知の他の電解質が挙げられる。電極は、2つの金属の電流コレクタと接触し、これらの間に位置しうる。流体または圧縮性の電解質の場合は、電解質透過性の隔離板またはスペーサーを、電極の間にに入れて、ショートを防ぐことができる。

30

40

【0057】

以下の実施例に示すように、本明細書に記載の方法で製造された炭素材料を含む電極を備えるように組み立てられたEDLCは、少なくとも約9Wh/l、例えば、約14~16Wh/l以上の範囲に相当する高さのエネルギー密度を有するEDLCを得ることができる。これらのEDLCは、約3,000Wh/kgを超える比出力を有することができ、7,000Wh/kgを上回る場合もある。

50

【 0 0 5 8 】

本発明の幾つかの態様を、詳細な説明に記載してきたが、本発明は、開示される態様には限定されず、特許請求の範囲に記載され、定義される本発明の精神から逸脱することなく、多くの再配置、変更および置換が可能であることが理解されるべきである。

【実施例】

【 0 0 5 9 】

本発明の原理をさらに例証するため、次の実施例は、当業者に完全な開示と、本明細書に記載される組成物、物品、装置、および方法がいかなる評価されるかの説明を提供するために記載される。それらは、単に本発明の典型例であることが意図され、本発明者らが彼らが発明とみなす範囲を限定することは意図されていない。数値（例えば、量、温度など）に関しては、正確性を確保するように努力している；しかしながら、幾つかの誤差および偏差が計上されるべきである。別に特記されない限り、温度は または周囲温度であり、圧力は大気圧であるか、またはそれに近い。製品の品質および性能を最適化するために用いることができる工程条件には、多くの変形および組合せが存在する。これらの工程条件の最適化には、合理的かつ日常の実験のみが必要とされるであろう。

【 0 0 6 0 】

実施例 1 - 積層構造の調製

第 1 の実施例では、本開示に従って、P T F E 材料および炭素材料から積層構造を調製した。炭素材料は、参照することによりその全体が本明細書に援用される、特に、炭素材料、およびその製造方法について開示する米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 0 2 4 9 5 4 号明細書に記載の方法で作ることができる。P T F E の高い縦横比の材料と炭素材料を、9 : 1 の比（炭素 : P T F E）で混合し、次に、P T F E 材料へのカーボン粒子の機械的取り込みを可能にするため、アゲート媒体を用いて、約 3 4 0 r p m で約 1 0 分間、粉碎に供した。その後、固体の液体に対する比が約 1 : 3 で得られるように、イソプロピル・アルコールを混合物に加えた。次に、混合物を約 3 4 0 r p m で約 1 0 分間、再び粉碎し、粘度の高いペーストを得た。ペーストを紙の基板上に分散し、別の紙基板で覆った。紙およびペースト組成物をメカニカルローラーを用いて圧延した。イソプロパノールを、紙にある程度吸収させて、薄いテープ得た。テープを、ローラーの間で複数回圧延し、厚さを調節し、5 ミルの厚さまで薄くした。これら 2 つのテープが作られ、グラファイトでコーティングした市販の（I n t e l l i c o a t 社製）アルミニウム電流コレクタを 2 つのテープの間に置き、組立体を 2 つのローラーの間で圧延して、電極テープと電流コレクタの間に付着をもたらした。よって、形成した電極は、優れた均一性およびテープの電流コレクタへの良好な付着を示した。電流コレクタへのテープの付着は、アセトニトリル中、T E T A - T F B の電解質溶液に 5 日間、電極テープを浸漬することによって確認した。浸漬試験では、電流コレクタを形成するテープの層間剥離または、テープを形成するカーボン粒子の分離は生じなかった。テープと電流コレクタの間の結合は、依然として強く残っていた。

【 0 0 6 1 】

この電極から、ボタン電池のサンプルを作製して、エネルギー密度および E S R を測定し、電極の性能を評価した。得られたエネルギー密度は 1 7 W h / l であり、E S R は 0 . 8 であった。これらの性能数値は、電極が良好に動作することを示唆した。

【 0 0 6 2 】

実施例 2 - 別の積層構造の調製

第 2 の実施例では、別の調製方法を用いて、積層構造を調製した。用いた液体媒体が、イソプロパノールの蒸留水に対する 2 : 1 の重量比であったこと以外は、上述の実施例 1 に記載の方法を用いて積層構造を調製した。この方法も良好に動作し、実施例 1 における電極と同様に処理した。エネルギー密度および E S R 特性は、それぞれ 1 6 . 5 W h / l および 1 オームであり、これも、優れた性能を示唆した。

【 0 0 6 3 】

実施例 3 - 第 2 の別の積層構造の調製

第3の実施例では、別の調製方法を用いて積層構造を調製した。活性炭材料とカーボンブラックを8：1の比で含む固体以外は、上述の実施例1に記載の方法を用いて積層構造を調製した。活性炭材料は、米国特許出願公開第2008/0024954号明細書に記載の方法に従って作ることができ、参照することによってその全体、特に、炭素材料の開示の目的および同一の製造方法が本明細書に援用される。炭素：カーボンブラック：PTFEの比が8：1：1になるようにPTFEを加えた。この方法を経て作られた電極は、17Wh/lのエネルギー密度および1オームのESRを示した。この実施例は、電極が、伝導性を強化する添加剤を含んで差し支えないことを示唆している。

【0064】

実施例4 - 第3の別の調製方法

10

第4の実施例では、積層構造の調製方法の規模を拡大した。PTFEと炭素の混合物を乾式粉碎処理し、次に、液体と混合して、上述のようにスラリーを形成した。次いで、スラリーを、2つの吸収剤基板の間に適用してプレフォームを形成し、これを圧延して、さらに電極テープの厚さ、幅および他のパラメータを調整した。吸収剤基板の間の第1の圧延の後、その後の圧延は、例えば、金属箔および/またはプラスチックフィルムの間で行った。次に、テープを金属の電流コレクタ上に圧延して、テープを電流コレクタに機械的に付着させた。

【0065】

本明細書に記載の組成物、物品、装置、および方法には、さまざまな変更および変形を行うことができる。本明細書に記載の組成物、物品、装置、および方法の他の態様は、本明細書の考慮および本明細書に開示される組成物、物品、装置、および方法の実施から明らかになるであろう。本明細書および実施例は、典型例とみなされることが意図されている。

20

【図1】

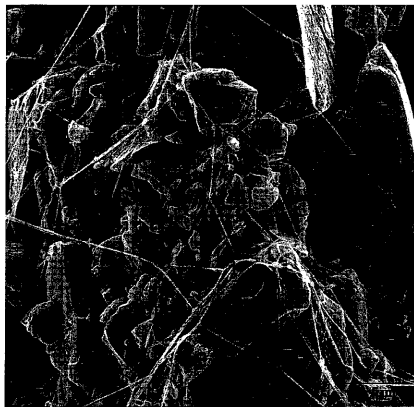


FIG. 1

フロントページの続き

(72)発明者 マック, ジョーゼフ エフ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 5 8 リンドリー スティーヴンス ロード 8 8 7 7

審査官 田中 晃洋

(56)参考文献 特開2007-109628(JP, A)

特開2006-338963(JP, A)

特開2003-225547(JP, A)

特開2000-279777(JP, A)

特開2007-531245(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 11/86