

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年3月15日 (15.03.2007)

PCT

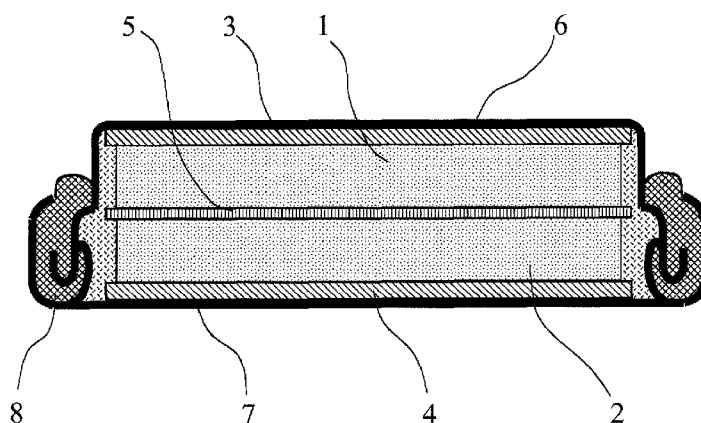
(10) 国際公開番号
WO 2007/029742 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 9/058 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/317658
- (22) 国際出願日: 2006年9月6日 (06.09.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-260381 2005年9月8日 (08.09.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クラレ (KURARAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7108622 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 須郷 望 (SUGO, Nozomu) [JP/JP]; 〒7108691 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 岩崎 秀治 (IWASAKI, Hideharu) [JP/JP]; 〒7108691 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 田治米国際特許事務所 (TAJIME & TAJIME); 〒2140034 神奈川県川崎市多摩区三田1-26-28 ニューウェル生田ビル201号室 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN,

[続葉有]

(54) Title: POLARIZABLE ELECTRODE

(54) 発明の名称: 分極性電極



(57) Abstract: Disclosed is a polarizable electrode for electric double layer capacitors which is excellent in gas generation suppressing effects. The surface of this polarizable electrode is covered with a thin film layer of a gel-forming organic polymer compound having a thickness of less than 5 μ m. As the gel-forming organic polymer compound, there is used an organic polymer compound having a -COO- bond, preferably an acrylic polymer. Concrete examples of the gel-forming organic polymer compound include a polyalkyl methacrylate or polyalkyl acrylate which may form a stereo-complex, and a polymethyl methacrylate is preferable among them. In addition, a polyvinylidene fluoride resin can be preferably used. An electric double layer capacitor comprises a pair of polarizable electrodes and a separator sandwiched therebetween, and at least one of the polarizable electrodes is preferably the above-mentioned polarizable electrode which is excellent in gas generation suppressing effects.

(57) 要約: 電気二重層キャパシタ用のガス発生抑制効果に優れた分極性電極は、その表面が5 μ m厚未満のゲル形成性有機高分子化合物の薄膜層で被覆されている。ゲル形成性有機高分子化合物としては、-COO-結合を有する有機高分子化合物、好ましくはアクリル系ポリマー、具体的に

[続葉有]



WO 2007/029742 A1



HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

はステレオコンプレックスを形成しうるポリアルキルメタクリレート又はポリアルキルアクリレートが挙げられる。中でも、ポリメチルメタクリレートが好ましい。また、ポリフッ化ビニリデン系樹脂も好ましく使用できる。電気二重層キャパシタは、一对の分極性電極とそれに挟持されているセパレータとを含み、その一对の分極性電極の少なくとも一方が前述のガス発生抑制効果に優れた分極性電極であることが好ましい。

明 細 書

分極性電極

技術分野

[0001] 本発明は、電気二重層キャパシタの電極として有用な分極性電極に関する。

背景技術

[0002] 従来のコンデンサに比べ大きな電気容量を有し、電池と比べても、高出力で且つサイクル特性等の耐久性に優れた蓄電デバイスとして、活性炭を原料とする一対の分極性電極(正極、負極)でセパレータを挟み込んでなる積層体と、その積層体に含浸させる、4級アンモニウム塩を有機溶剤に溶解した非水電解液とを用いた有機系の電気二重層キャパシタ(以下単にキャパシタと略称する)が注目されている。

[0003] しかし、有機系キャパシタの場合、残存する僅かな水分等の影響により使用中に非水電解液が分解してガスが発生するため、耐久性が低下し、また、ガスの発生に伴い、活性炭や導電性助剤などの微粒子が非水電解液中に移動し、漏れ電流の増加や短絡が発生するという問題がある。更に、キャパシタ内部でガスが大量に発生した場合、分極性電極の活性炭表面にガスの気泡が付着し、分極性電極の表面でイオンの不足が生じ、キャパシタ全体の内部抵抗の増加や容量低下が生ずるという問題があるだけでなく、キャパシタにおける漏液、破裂などの事故を引き起こす可能性がある。

[0004] そこで、これらの問題に対し、ガスの発生自体を抑制するのではなく、発生したガスによる影響を弱める工夫として、貯ガス空間をキャパシタ容器内に設けること(特許文献1)、外装ケース内にゼオライト等の乾燥剤を封入すること(特許文献2)、ガス放出弁をキャパシタ容器に設けること(特許文献3)等が提案されている。しかしながら、前二者の場合、キャパシタの体積が大きくなり、また後者の場合、放出弁を通じて水分がキャパシタ内部へ混入する可能性がある。

[0005] 一方、ガスの発生自体を抑制する試みとして、活性炭粉末表面に存在するカルボキシル基、キノン基、水酸基及びラクトン基の表面官能基量を $1000 \mu\text{mol/g}$ 以下とすること(特許文献4)や、キャパシタに使用する非水電解液にジフェニルを添加する

こと(特許文献5)が提案されている。

- [0006] しかしながら、これらのガス発生を抑制する手法自体は、ガス発生抑制の点で一定の効果が認められるが、電気二重層キャパシタをガス発生が増大するような環境下、例えば、自動車のエンジンルーム等の高温環境下や高エネルギー化を達成するために高電圧下で使用するような場合には、ガス発生を十分に抑制することができないという問題がある。
- [0007] ところで、ガスの発生抑制という観点ではないが、電気二重層キャパシタの分極性電極の表面を有機化合物で被覆する技術(特許文献6、特許文献7)が提案されている。
- [0008] しかしながら、特許文献6の技術は、炭素電極上に極性溶媒膨潤性樹脂を塗布製膜し、セパレータとして機能させるものである。このため、極性溶媒膨潤性樹脂層の厚さを過度に薄くするとショートを起こしてセパレータの機能を果たさなくなる。従って、特許文献6の実施例では、電極上に形成される極性溶媒膨潤性樹脂層の厚さは10 μ m程度にかなり厚く設定されており、しかもセパレータであるから、ショートが生じないように、極性溶媒膨潤性樹脂層で電極表面が完全に被覆されている必要がある。よって、特許文献6の技術を、電気二重層キャパシタの活性炭の分極性電極に適用すると、キャパシタの抵抗値を上昇させる結果となる。
- [0009] また、特許文献7の技術は、電極表面に電気化学重合性単量体を含む電極被覆剤を被覆した後にキャパシタを構成し、電気化学重合を行うことにより形成した重合膜を、静電容量を低下させることなく漏れ電流を低減する重合膜として機能させるものである。しかし、特許文献7の技術で形成した重合膜には未反応の単量体が残存する場合があります、そのような場合には、キャパシタ性能の経時的な変化や単量体の揮発に伴って、キャパシタ内圧が上昇する可能性がある。また、特許文献7の技術は煩雑な操作を必要とするため、工業的に分極性電極を製造する処理の手法としては不向きである。このように、特許文献6または特許文献7の技術を電気二重層キャパシタのガス発生抑制のために利用することは困難と言わざるを得ない。

特許文献1:特開平9-162082号公報

特許文献2:特開平10-321483号公報

特許文献3:実開平1-73921号公報

特許文献4:特開2003-243265公報

特許文献5:特開2004-146610公報

特許文献6:特開2000-173875公報

特許文献7:特開2002-64037公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明の目的は、電気化学重合のような煩雑な手法を利用することなく、簡便な手法により作製可能な分極性電極であって、電気二重層キャパシタに用いた場合にガスの発生を大幅に抑制可能な分極性電極を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、意外にも分極性電極の表面を、電気二重層キャパシタに用いられる非水電解液中でゲルを形成し得るゲル形成性有機高分子化合物で薄く被覆するという極めて簡単な方法により上記目的を達成することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。
- [0012] 即ち、本発明は、活性炭を含有する分極性電極であって、その表面が5 μ m厚未満のゲル形成性有機高分子化合物の薄膜層で被覆されていることを特徴とする分極性電極を提供する。

発明の効果

- [0013] 本発明の分極性電極は、電極表面が特定の厚み未満の非常に薄いゲル形成性有機高分子化合物の薄層で被覆されているので、製造に煩雑な操作が不要であり、しかも電気二重層キャパシタに適用した場合にガスの発生を大幅に抑制することができる。その結果、非水電解液の液漏れや劣化故障が生じにくくなり、良好な耐久性を示すキャパシタを提供することができる。しかも、キャパシタにおいて、貯ガス空間をわざわざ設ける必要がなくなるので、コンパクトで効率のよいキャパシタを提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0014] [図1]図1はコイン型キャパシタの一例を示す概略断面図である。
- [図2]図2は実施例1で使用した電極の断面写真である。
- [図3]図3は円筒型キャパシタの概略断面図である。
- [図4]図4は図3の円筒型キャパシタのA部分の拡大図である。
- [図5]図5は実施例1～3及び実施例2～3のそれぞれの対照におけるセル抵抗の変化を示すグラフである。
- [図6]図6は実施例1～3及び実施例2～3のそれぞれの対照における静電容量の変化を示すグラフである。
- [図7]図7は実施例1～3及び実施例2～3のそれぞれの対照における発生ガス量とガス組成の関係を示すグラフである。
- [図8]図8は実施例4～5及びそれらの対照におけるセル抵抗の変化を示すグラフである。
- [図9]図9は実施例4～5及びそれらの対照における静電容量の変化を示すグラフである。
- [図10]図10は実施例4～6及び比較例1における発生ガス量を示すグラフである。
- [図11]図11は実施例5で使用した電極の断面写真である。
- [図12]図12は比較例2で使用した電極の断面写真である。

符号の説明

- [0015]
- 1 分極性電極
 - 2 分極性電極
 - 3 集電体
 - 4 集電体
 - 5 セパレータ
 - 6 上蓋
 - 7 下蓋
 - 8 ガスケット
 - 9 有底円筒状容器
 - 10 電極素子

- 11 開口部
- 12 蓋体
- 13 中空巻芯
- 14 分極性電極
- 15 集電体
- 16 電極シート
- 17 セパレータ

発明を実施するための最良の形態

- [0016] 本発明は、活性炭を含有する分極性電極であり、その表面が5 μ m厚未満のゲル形成性有機高分子化合物の薄膜層で被覆されていることを特徴とするものである。
- [0017] 本発明の分極性電極の構成要素である活性炭は、活性炭原料となる炭素質材料を常法により賦活して得られたものである。そのような炭素質材料としては、賦活により活性炭を形成するものであればとくに制限はなく、植物系、鉱物系、天然系素材及び合成系素材などから広く選択することができる。具体的には、植物系の炭素質材料として、木材、木炭、ヤシ殻などの果実殻、鉱物系の炭素質材料として、石油系及び／又は石炭系ピッチ、メソフェーズピッチ、石油コークス、石炭コークス、ピッチコークスなど、天然系素材の炭素質材料として、木綿、麻などの天然繊維、レーヨン、ビスコースレーヨンなどの再生繊維、アセテート、トリアセテートなどの半合成繊維、合成系素材の炭素質材料として、ナイロンなどのポリアミド系、ビニロンなどのポリビニルアルコール系、塩化ビニル、ポリウレタン、フェノール系などの樹脂、ショ糖などの糖類を例示することができる。
- [0018] 炭素質材料の形状は限定されるものではなく、粒状、微粉状、繊維状、シート状など種々の形状のものを使用することができる。このような炭素質材料は賦活されて活性炭となるが、賦活する方法も特に制限されるものではなく、例えば、水蒸気、二酸化炭素などの酸性ガス、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、塩化カルシウム、塩化亜鉛などの薬品賦活など公知の賦活方法を採用することができる。活性炭としての形状もとくに限定されるものではなく、粒状、微粉状、繊維状、シート状など種々の形状で使用される。

- [0019] ゲル形成性有機高分子化合物で被覆される前の分極性電極は、上述したような活性炭から常法に従って作製することができる。例えば、活性炭に、ポリビニリデンフロライド、ポリテトラフルオロエチレン、スチレンブチレン共重合体ポリマー等のバインダーを、必要に応じて数%～数十%程度まで加えてよく混練した後、金型に入れて加圧成形したり、圧延してシート化した後に必要な形状に打ち抜いたり、集電体上に塗布した後に乾燥し圧延したりすることにより分極性電極に成形することができる。その混練の際、必要に応じてアルコールやN-メチルピロリドンなどの有機化合物や水などの溶剤、分散剤、各種添加物を使用してもよい。また、混練の際に更にカーボンブラック、カーボンチューブ、カーボンファイバー、ケッチェンブラックなどの導電性材料を添加し、電極の抵抗を低下させてもよい。これにより分極性電極の内部抵抗を下げ、電極体積を小さくすることが可能となる。
- [0020] また、混練あるいは成形の際に、必要に応じて活性炭に熱を加えてもよいが、必要以上に高い温度に加熱することは、使用したバインダー成分の劣化だけでなく、活性炭成分の表面構造による物性、例えば比表面積などに影響を与えることが懸念される。よって、その温度条件を考慮する必要があるが、一般的には250℃を超えないようにする。
- [0021] このように成形された、ゲル形成性有機高分子化合物で被覆される前の分極性電極の厚みとしては、通常20 μ m～1mm程度である。
- [0022] 本発明の分極性電極は、電極表面がゲル形成性有機高分子化合物で薄く被覆されていることが重要であり、このように電極表面をゲル形成性有機高分子化合物で薄く被覆することにより、静電容量を低下させることなく、また抵抗値を上げることなくガスの発生を大幅に抑制することができる。なお、ここでいうゲル形成性有機高分子化合物とは、非水電解液中でゲル状となり得る有機高分子化合物のことを示す。
- [0023] 有機高分子化合物のゲルの形態としては、ゲル状形態を示す限り、ステレオコンプレックスのような物理ゲルと、化学結合で架橋構造が形成された化学ゲルのいずれでもよい。なお、有機高分子化合物としては、ゲルの網目構造が緩やかになるため電解質イオンが活物質表面に移動しやすく、内部抵抗が高くないという点から、非水電解液と親和性を有するものが好ましい。

- [0024] このようなゲル形成性有機高分子化合物としては、 -COO- 結合を有する有機高分子化合物が好ましく、 -COO- 結合を有する有機高分子化合物としては、 -COO- 結合を有するエステル化合物、 -OCOO- 結合を有するカーボネート化合物、 -CONH- 結合を有するアミド化合物やポリアミド、 -NHCOO- 結合を有するポリウレタン等が挙げられる。
- [0025] ゲル形成性有機高分子化合物の具体例としては、ポリビニルアセテート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリビニレンカーボネート、6-ナイロン、6, 6-ナイロン、12-ナイロン、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンカーボネート、ポリブチレンカーボネート、ビスフェノール-A-カーボネート、ポリフッ化ビニリデン、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、およびこれらの共重合体などを挙げるができる。
- [0026] なお、非水電解液としてカーボネート系溶媒を用いる場合、ゲル形成性有機高分子化合物としては、エステル結合及び／又はカーボネート結合を有する有機高分子化合物を使用するのが好ましい。エステル結合やカーボネート結合を有する有機高分子化合物の例としては、アクリル系ポリマー、ポリビニルアセテート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリラクチドなどが挙げられる。中でも、アクリル系ポリマーが好ましく、その中でも、ポリアルキルメタクリレートあるいはポリアルキルアクリレートなどのポリアルキルアルケノエートが好ましい。その具体例としては、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリプロピルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリプロピルアクリレート、ポリブチルアクリレートなどを挙げるができる。特に、ポリメチルメタクリレートを好ましく使用することができる。
- [0027] 特に、ゲル形成性有機高分子化合物としては、一次構造は同じであるが、立体規則性が異なる構成部位を含む二種の化合物からなる所謂ステレオコンプレックスを形成しうる化合物が好ましい。ゲル形成性が良好なステレオコンプレックスとしては、シンジオタクチック有機高分子化合物とアイソタクチック有機高分子化合物の混合物が挙げられる。具体例としては、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリプロピルメタクリレート、ポリブチルメタクリレートなどのそれぞれのシンジオタクチック

体とアイソタクチック体とからなるステレオコンプレックスを挙げることができる。中でも、アイソタクチック有機高分子化合物としてポリメチルメタクリレートを好ましく挙げることができ、シンジオタクチック有機高分子化合物としてポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリプロピルメタクリレート、ポリブチルメタクリレートを好ましく挙げることができる。特に、アイソタクチック有機高分子化合物及びシンジオタクチック有機高分子化合物が共にポリメチルメタクリレートである場合が好ましい。

- [0028] また、ステレオコンプレックスを構成するアイソタクチック有機高分子化合物の“アイソタクチシティ”は、低すぎるとゲル形成性が低下する傾向があるので、好ましくは80%以上、より好ましくは、90%以上である。一方、ステレオコンプレックスを構成するシンジオタクチック有機高分子化合物の“シンジオタクチシティ”は、低すぎるとゲル形成性が低下する傾向があるので、好ましくは40%以上、より好ましくは50%以上である。
- [0029] さらに、ステレオコンプレックスにおけるアイソタクチック有機高分子化合物とシンジオタクチック有機高分子化合物のそれぞれの存在量は、ゲル形成性の観点から、アイソタクチック有機高分子化合物が、好ましくは20～80質量%、より好ましくは25～60質量%、特に好ましくは30～40質量%であり、シンジオタクチック有機高分子化合物が、好ましくは20～80質量%、より好ましくは40～75質量%、特に好ましくは60～70質量%である。
- [0030] また、ゲル形成性を有するポリフッ化ビニリデンなどのポリフッ化ビニリデン系樹脂や、ポリオキシエチレンユニット、ポリオキシプロピレンユニットを含有するポリオキシアリキレン、およびこれらの共重合体も好ましく使用することができる。ポリフッ化ビニリデンを用いる場合は、溶解性やゲル形状の安定性を向上させ得る点でヘキサフロロプロピレンなどを共重合したポリフッ化ビニリデンを用いることが好ましい。
- [0031] 本発明においては、分極性電極の表面がゲル形成性有機高分子化合物で被覆されている。被覆層の厚さが厚すぎるとキャパシタの抵抗が大きくなる傾向にあるので、被覆層の厚さは5 μ m未満とする必要がある。より好ましくは2.5 μ m以下であり、更に好ましくは2.2 μ m以下である。尚、被覆層の厚さが薄すぎるとガス発生抑制効果が弱くなる傾向があり、膜形成の均質性の点からも0.1 μ m以上とすることが好ましい

。被覆層の厚さは、乾燥状態の電極断面を走査電子顕微鏡で観察することによって測定することができる。本発明における被覆層の厚さは、電極断面について測定した最小～最大の厚さを意味する。

- [0032] また、電極を被覆しているゲル形成性有機高分子化合物の単位面積当たりの質量（塗布量と言い換えることもできる）は、ゲル形成性有機高分子化合物の密度に依存するものの、少なすぎるとガス抑制効果が乏しく、多すぎると抵抗が高くなる傾向があるので、好ましくは $0.01\text{mg}/\text{cm}^2$ ～ $5.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 、より好ましくは $0.05\text{mg}/\text{cm}^2$ ～ $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 、さらに好ましくは $0.10\text{mg}/\text{cm}^2$ ～ $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ である。
- [0033] なお、分極性電極には、隙間が存在する場合があります、その内部壁面にゲル形成性有機高分子化合物の薄膜が形成されていない場合もあるが、基本的には電極外表面の少なくとも一部が塗布されていれば、ガス抑制効果を発現することができる。特に、電気二重層キャパシタに構成した際に、セパレータに接する側表面にゲル形成性有機高分子化合物の薄層が形成されていることが、ガス発生抑制効果の点から好ましい。
- [0034] ゲル形成性有機化合物で分極性電極を被覆する手法としては、ゲル形成性有機高分子化合物を有機溶剤に溶解したものをスプレー塗布する方法、電極を上記した溶液に含浸した後、乾燥させる方法などを挙げることができる。あるいは、ドクターブレード法、スクリーン印刷法、グラビアコート法、ロールコート法、メタルマスク印刷法、静電塗装法などを用いることができる。必要に応じて平板プレス、カレンダーロールなどによって圧延処理を行ってもよい。
- [0035] 本発明の分極性電極は、電気二重層キャパシタの電極として有用である。キャパシタの基本構造は、一对の分極性電極とそれに挟持されているセパレータとを含むものであり、一对の分極性電極の少なくとも一方として本発明の分極性電極を使用することで、ガス発生を抑制することができる。
- [0036] 電気二重層キャパシタの形態としては、コイン型、円筒型、角型、ラミネート型など、任意の形態を選択することができる。一般的には、ケースの中に一对の分極性電極とその間にセパレータを有する構造をしており、分極性電極及びセパレータは非水電解液で濡れた構造をしている。さらに集電体がそれぞれの分極性電極のケース側

にあり、ケースは電解質溶液が漏れないように上蓋と下ケースとの間が封止材で封口されている。図1は、コイン型キャパシタの概略断面図であり、図中、1及び2は分極性電極、3及び4は集電体、5はセパレータ、6は上蓋、7は下蓋、8はガスケットを示している。

- [0037] 電気二重層キャパシタを構成する各構成要素は、本発明による分極性電極を使用する以外は公知のキャパシタと同様の構成とすることができる。
- [0038] 集電部材としては、アルミニウム、導電性高分子などを挙げることができる。集電部材の抵抗を低減化するために、導電性高分子や、合成樹脂と導電性材料の混合物で集電部材である金属箔と分極性電極とを接着したり、アルミニウムなど導電性金属や導電性高分子を分極性電極上に溶射したりして集電部材としてもよい。キャパシタの封止材としては、例えば、ポリプロピレン、ブチルゴム、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィドなどの絶縁体が用いられる。ケースとしては、アルミニウムケース、ステンレスケース等を例示することができる。
- [0039] 本発明に使用される非水電解液は、電解質塩化合物を有機系電解質溶媒に溶解したものであるが、電解質が液体の場合は溶媒を使用しないこともある。
- [0040] 電解質塩化合物の例としては、テトラエチルアンモニウムテトラフロロボレート、テトラメチルアンモニウムテトラフロロボレート、テトラプロピルアンモニウムテトラフロロボレート、テトラブチルアンモニウムテトラフロロボレート、トリメチルエチルアンモニウムテトラフロロボレート、トリエチルメチルアンモニウムテトラフロロボレート、ジエチルジメチルアンモニウムテトラフロロボレート、N-エチル-N-メチルピロリジニウムテトラフロロボレート、N, N-テトラメチレンピロリジニウムテトラフロロボレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフロロボレートのようなアンモニウムテトラフロロボレート類、テトラエチルアンモニウムパークロレート、テトラメチルアンモニウムパークロレート、テトラプロピルアンモニウムパークロレート、テトラブチルアンモニウムパークロレート、トリメチルエチルパークロレート、トリエチルメチルアンモニウムパークロレート、ジエチルジメチルアンモニウムパークロレート、N-エチル-N-メチルピロリジニウムパークロレート、N, N-テトラメチレンピロリジニウムパークロレート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムパークロレートのようなアンモニウム過塩素酸塩類、テトラエチルアン

モニウムヘキサフロロホスフェート、テトラメチルアンモニウムヘキサフロロホスフェート、テトラプロピルアンモニウムヘキサフロロホスフェート、テトラブチルアンモニウムヘキサフロロホスフェート、トリメチルエチルアンモニウムヘキサフロロホスフェート、トリエチルメチルアンモニウムヘキサフロロホスフェエチルジメチルアンモニウムヘキサフロロホスフェートのようなアンモニウムヘキサフロロホスフェート類などが挙げられる。

[0041] 有機系電解質溶媒の例としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート類、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル類、 γ -ブチロラクトン、 α -メチルー γ -ブチロラクトン、 β -メチルー γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、3-メチルー γ -バレロラクトンなどのラクトン類、ジメチルスルフォキシド、ジエチルスルフォキシドなどのスルフォキシド類、ジメチルフォルムアミド、ジエチルフォルムアミドなどのアミド類、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類、ジメチルスルホラン、スルホランなどを挙げるができる。これらの有機溶媒は通常単独で使用されるが、二種以上の混合溶媒として使用してもよい。

[0042] 本発明において、上記電解質塩化合物の濃度は、非水電解液を調製した段階で電解質塩結晶が析出しない範囲であれば特に限定はないが、電解質として、例えばトリエチルメチルアンモニウムテトラフロボレートなどの常温で固体の塩を用いる場合、電解質の濃度は、低すぎると電解質不足により静電容量が低下することがあり、また高すぎると温度が低下したときに塩の析出が生じることがあるので、好ましくは0.1~6mol/l、より好ましくは0.5~5mol/l、特に好ましくは1.0~2.5mol/lである。また、電解質として、1-エチルー3-メチルイミダゾリウムテトラフロボレートなどのイオン性液体を用いる場合、使用する温度範囲で凝固しない限り、濃度の上限はない。また、本発明の効果を阻害しない範囲で各種添加剤を加えることもできる。

[0043] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下の実施例において、ゲル形成性有機高分子化合物塗布溶液A~Dは参考例1~4によって調製した。

[0044] 参考例1:塗布溶液Aの調製

攪拌子、冷却器を具備した三ツロフラスコに、Mw10万、アイソタクチシティ93%の

アイソタクチックポリメチルメタクリレート(i-PMMA) 2gとシンジオタクチックポリメチルメタクリレート(s-PMMA クラレ製パラペットLW-500、Mw3.8万、シンジオタクチシティ60%) 1gとクロロホルム297gを入れて均一に混合し、塗布溶液Aを得た。

[0045] 参考例2:塗布溶液Bの調製

i-PMMA 1gとs-PMMA 2gとクロロホルム297gを用いた以外は参考例1と同様にして塗布溶液Bを得た。

[0046] 参考例3:塗布溶液Cの調製

ポリ(ヘキサフロプロピレン共重合フッ化ビニリデン) (アルドリッチ製、Mn:130000) 1gとテトラヒドロフラン99gを用いた以外は参考例1と同様にして塗布溶液Cを得た。

[0047] 参考例4:塗布溶液Dの調製

参考例3で使用したポリフッ化ビニリデン10gとN-メチルピロリドン40gを用いた以外は参考例1と同様にして塗布溶液Dを得た。

[0048] 実施例1

フェノール樹脂系の活性炭(クラレケミカル株式会社製RP20)に、アセチレンブラック、ポリテトラフルオロエチレンを、活性炭:アセチレンブラック:ポリテトラフルオロエチレン=84:8:8の質量比になるように混合した。得られた混合物にさらに混練助剤としてイソプロパノールを加え、加圧下で8分間混練を行ってポリテトラフルオロエチレンがフィブリル化された混練物を得た。

[0049] 得られた混練物を粉碎して平均粒子径約1mmの粉碎粉とし、この粉碎粉をカレンダー処理に供してシート状成形物を得た。次いで、シート状成形物を圧延して幅110mmの電極シートを作製した。この電極シートを、幅115mmのアルミニウム製集電体の両面に、カーボンブラックと黒鉛の微粉末を含有する導電ペーストを用いて貼り合わせて分極性電極とし、150°Cの乾燥空気を3l/分の流量で30分間通流して分極性電極を乾燥した。

[0050] 得られた分極性電極に対し、スプレーを用いて塗布溶液Aを負極の活性炭側に塗布した後、50°Cで乾燥し、電極面積あたりの乾燥後の塗布質量(ゲル形成性有機高分子化合物)が0.19mg/cm²になるように調整した。乾燥状態の電極断面を走査電子顕微鏡(日立製作所製S-4000)で観察した結果、厚さ0.27μm~2.2μm

の塗布層が認められた。走査電子顕微鏡による電極断面図を図2に示す。

- [0051] 次に、レーヨン系セパレータを介して2枚の分極性電極を対向に配置し、ゲル形成性有機高分子化合物の塗布膜がセパレータ側になるように電極素子を作製した。該電極素子を長さ方向に巻き取り、アルミニウム製の有底円筒状容器の中空巻芯の周囲に收容し、電極とセパレータとが巻芯の周囲に巻回された状態とした。次に、電極素子を收容した有底円筒状容器を、5Paの減圧下、160°Cの温度で72時間乾燥した。
- [0052] 1. 5mol/lのトリエチルメチルアンモニウムテトラフロロボレートのプロピレンカーボネート溶液を前記有底円筒状容器に收容された電極素子に含浸せしめ、容器の開口部を蓋体で密封することにより、図3に示すような円筒型キャパシタを作製した。図3において、9は有底円筒状容器、10は電極素子、11は容器の開口部、12は蓋体、13は中空巻芯である。図4は図3のA部分の拡大図であり、14は分極性電極、15は集電体、16は電極シート、17はセパレータである。
- [0053] 得られた円筒型キャパシタについて、45°Cにおいて2.5Vで連続印加し、一定時間毎に25°Cでの放電性能の変化を測定し、2000時間経過時点でガス発生量を測定した。なお、放電性能に関しては、20Aで2.5Vまで充電後、30A定電流放電時の内部抵抗、静電容量を測定した。内部抵抗は放電電圧が充電電圧の10%低下したところから接線を引いて算出した。経過時間に対するセル抵抗及び相対静電容量を、それぞれ図5及び図6に示す。これらの図からわかるように、溶液を塗布することによるセル抵抗の増大及びセル相対静電容量の減少はわずかであり、実用上問題のないものであった。
- [0054] また、45°Cにおいて2.5Vで2000時間経過後の円筒型キャパシタから発生したガスを抜き取り、そのガス量を測定したところ、ガス発生量は35mlであり、後述する比較例1の未処理のもの62mlに対して約44%のガス発生抑制効果が認められた。発生したガス量とガスクロマトグラフィーを用いてガス組成分析を行った結果を図7に示す。発生ガスの主要な成分は水素、一酸化炭素及び二酸化炭素であるが、一酸化炭素に対する抑制効果が最も高かった。
- [0055] 実施例2

実施例1で使用した活性炭と同ロットの活性炭を用い、実施例1と同様にして分極性電極を得た。得られた分極性電極に対し、電極面積あたりの塗布溶液Aの乾燥後の塗布質量を $0.35\text{mg}/\text{cm}^2$ とした以外は実施例1と同様にして塗布電極を得、円筒型キャパシタを作製した。実施例1と同様に乾燥状態の電極断面を走査電子顕微鏡で観察したところ、厚さ $0.26\ \mu\text{m}\sim 2.5\ \mu\text{m}$ の塗布層が認められた。円筒型キャパシタのセル抵抗変化及び静電容量変化をそれぞれ図5及び図6に示した。なお、ゲル形成性有機高分子化合物を塗布していない分極性電極を使用する以外は本実施例を繰り返すことにより測定した経過時間に対するセル抵抗及び相対静電容量をそれぞれ図5及び図6に併せて示した(実施例2の対照)。

[0056] また、 45°C において 2.5V で1000時間経過後の円筒型キャパシタから発生したガスを抜き取り、そのガス量を測定したところ、ガス発生量は 17ml であり、後述する比較例1の未処理のもの 30ml に対して約44%のガス発生抑制効果が認められた。発生したガス量及びガス組成分析を行った結果を図7に示す。なお、ゲル形成性有機高分子化合物を塗布していない分極性電極を使用する以外は本実施例を繰り返すことにより測定したガス量及びガス組成分析を行った結果を図7に併せて示した(実施例2の対照)。

[0057] 実施例3

電極面積あたりの塗布溶液Aの乾燥後の塗布質量が $0.41\text{mg}/\text{cm}^2$ となるようにした以外は、実施例1と同様にして分極性電極を得、円筒型キャパシタを作製した。実施例1と同様に乾燥状態の電極断面を走査電子顕微鏡で観察したところ、厚さ $0.28\ \mu\text{m}\sim 3.0\ \mu\text{m}$ の塗布層が認められた。円筒型キャパシタのセル抵抗変化及び静電容量変化を各々図5及び図6に示した。なお、ゲル形成性有機高分子化合物を塗布していない分極性電極を使用する以外は本実施例を繰り返すことにより測定した経過時間に対するセル抵抗及び相対静電容量をそれぞれ図5及び図6に併せて示した(実施例3の対照)。

[0058] また、 45°C において 2.5V で2000時間経過後の円筒型キャパシタから発生したガスを抜き取り、そのガス量を測定したところ、ガス発生量は 31ml であり、後述する比較例1の未処理のもの 62ml に対して約50%のガス発生抑制効果が認められた。発生

したガス量及びガス組成分析を行った結果を図7に示す。なお、ゲル形成性有機高分子化合物を塗布していない分極性電極を使用する以外は本実施例を繰り返すことにより測定したガス量及びガス組成分析を行った結果を図7に併せて示した(実施例3の対照)。

[0059] 実施例4

塗布溶液Aの代わりに塗布溶液Bを用い、電極面積あたりの塗布溶液Bの乾燥後の塗布質量が $0.25\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布した以外は、実施例1と同様にして分極性電極を得、円筒型キャパシタを作製した。実施例1と同様に乾燥状態の電極断面を電子顕微鏡で観察したところ、厚さ $0.24\mu\text{m}\sim 2.4\mu\text{m}$ の塗布層が認められた。得られた円筒型キャパシタの経過時間に対するセル抵抗及び相対静電容量をそれぞれ図8及び図9に示した。

[0060] また、 45°C において 2.5V で1000時間経過後の円筒型キャパシタから発生したガスを抜き取り、そのガス量を測定したところ、ガス発生量は 15ml であり、後述する比較例1の未処理のもの 30ml に対して約50%のガス発生抑制効果が認められた。発生したガス量の測定結果を図10に示す。なお、ゲル形成性有機高分子化合物を塗布していない分極性電極を使用する以外は本実施例を繰り返すことにより得たガス量の測定結果を図10に併せて示した(実施例4の対照)。

[0061] 実施例5

塗布溶液Aの代わりに塗布溶液Cを用い、電極面積あたりの塗布溶液Cの乾燥後の塗布質量が $0.14\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布した以外は、実施例1と同様にして分極性電極を得、円筒型キャパシタを作製した。乾燥状態の電極断面を走査電子顕微鏡(日立製作所製S-4000)で観察した結果、厚さ $0.35\mu\text{m}\sim 1.05\mu\text{m}$ の塗布層が認められた。走査電子顕微鏡による電極断面図を図11に示す。得られた円筒型キャパシタの経過時間に対するセル抵抗及び相対静電容量をそれぞれ図8及び図9に示した。

[0062] また、 45°C において 2.5V で1000時間経過後の円筒型キャパシタから発生したガスを抜き取り、そのガス量を測定したところ、ガス発生量は 14ml であり、後述する比較例1の未処理のもの 30ml に対して約50%のガス発生抑制効果が認められた。発生

したガス量の測定結果を図10に示す。なお、ゲル形成性有機高分子化合物を塗布していない分極性電極を使用する以外は本実施例を繰り返すことにより得たガス量の測定結果を図10に併せて示した(実施例5の対照)。

[0063] 実施例6

負極及び正極の両極に塗布した以外は、実施例5と同様にして分極性電極を得、円筒型キャパシタを作製した。実施例1と同様に乾燥状態の電極断面を走査電子顕微鏡で観察したところ、厚さ $0.30\mu\text{m}\sim 1.1\mu\text{m}$ の塗布層が認められた。得られた円筒型キャパシタの1000時間後の相対静電容量は0.93であり、セル抵抗値は $2.6\text{m}\Omega$ であった。

[0064] また、 45°C において 2.5V で1000時間経過後の円筒型キャパシタから発生したガスを抜き取り、そのガス量を測定したところ、ガス発生量は 12ml であり、後述する比較例1の未処理のもの 30ml に対して約60%のガス発生抑制効果が認められた。発生したガス量の測定結果を図10に示す。なお、ゲル形成性有機高分子化合物を塗布していない分極性電極を使用する以外は本実施例を繰り返すことにより得たガス量の測定結果を図10に併せて示した(実施例6の対照)。

[0065] 比較例1

ゲル形成性有機高分子化合物を塗布しない以外は、実施例1と同様にして円筒型キャパシタを作製し、放電性能の変化を測定した。円筒型キャパシタの経過時間に対するセル抵抗及び相対静電容量を測定した。また、1000時間及び2000時間経過後、実施例1と同様にしてガス発生量を測定したところ、1000時間経過後で 30ml (図10参照)、2000時間経過後で 62ml であった。

[0066] 比較例2

塗布溶液Aの代わりに塗布溶液Dを用い、実施例1と同じ分極性電極に、電極面積あたりの乾燥後の塗布質量が $6.2\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように調整した以外は、実施例1と同様にして分極性電極を得、円筒型キャパシタを作製した。実施例1と同様に乾燥状態の電極断面を走査電子顕微鏡で観察したところ、厚さ $6.0\mu\text{m}\sim 6.5\mu\text{m}$ の塗布層が認められた。走査電子顕微鏡による電極断面図を図12に示す。得られた円筒型キャパシタのセル抵抗値は $9.0\text{m}\Omega$ である。比較例1に示したゲル形成性有機高

分子化合物を塗布しない電極を用いたキャパシタの内部抵抗は $2.1\text{m}\Omega$ であり、このように乾燥後の塗布厚みを $5\mu\text{m}$ 以上にした場合は、直流のセル抵抗の増大が非常に大きくなり、出力特性、エネルギー密度の低下が生じた。

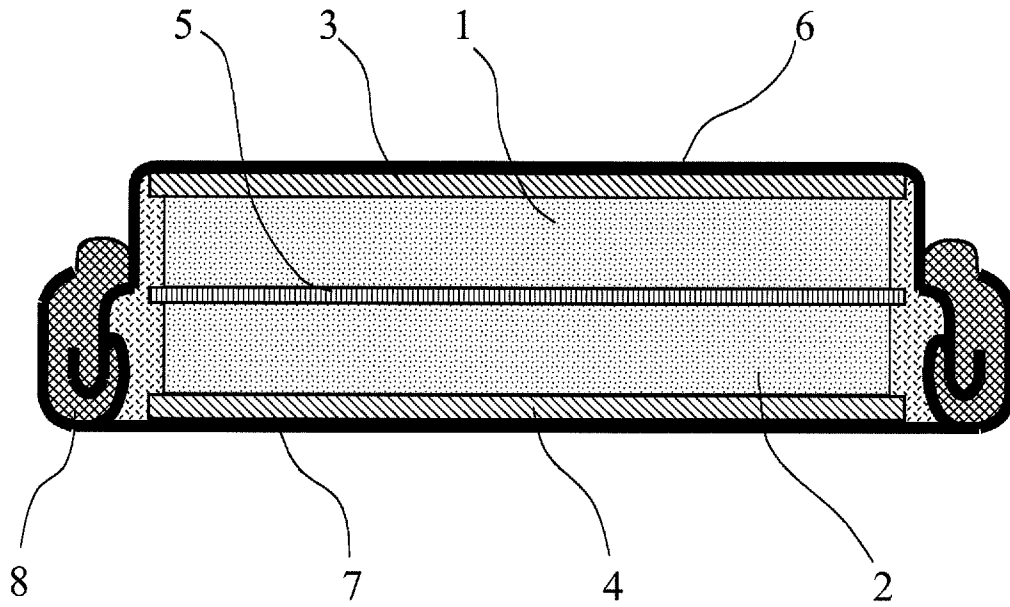
産業上の利用可能性

- [0067] 本発明の分極性電極は、電極表面が $5\mu\text{m}$ 未満の厚さのゲル形成性有機高分子化合物で薄く被覆されているので、この分極性電極を電気二重層キャパシタに使用すると、ガスの発生を大幅に抑制することができる。このようなキャパシタは非水電解液の液漏れや劣化故障が生じにくく、耐久性に優れたものとなる。しかも、キャパシタにおいて貯ガス空間容積を低減できるので、コンパクトで効率のよいキャパシタを提供することができ、産業上有用である。

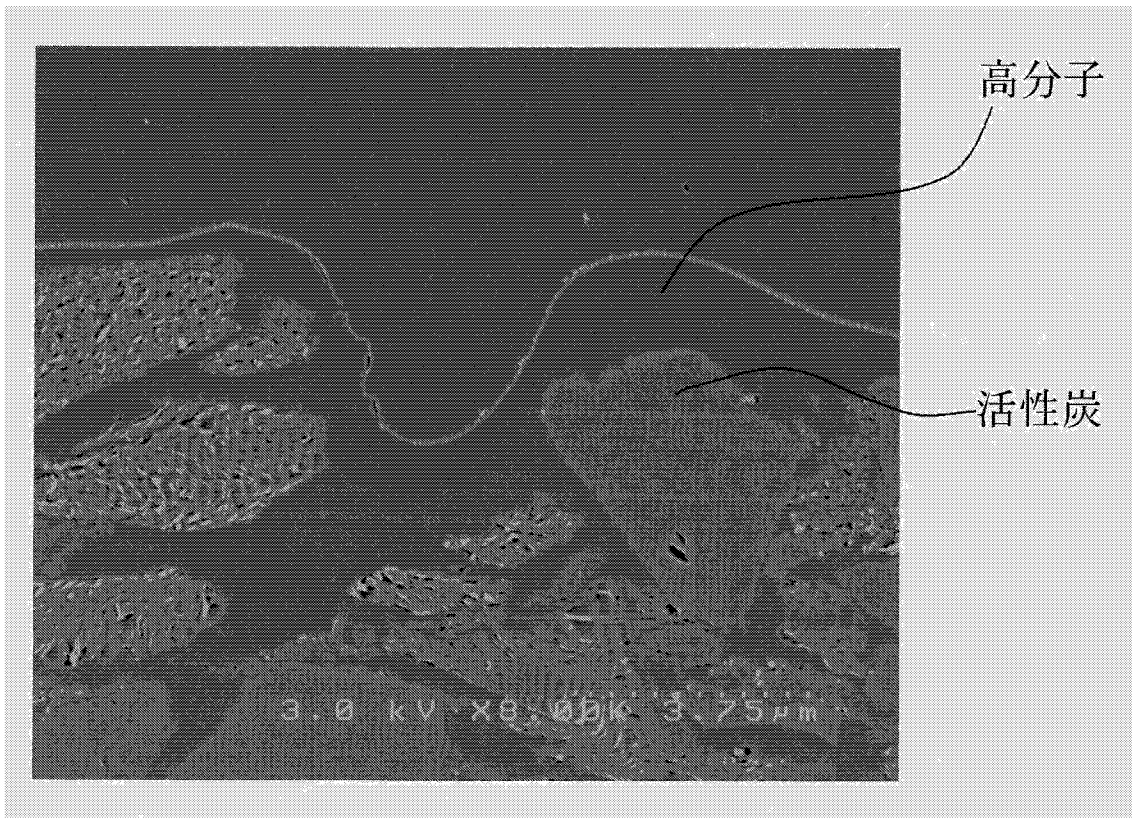
請求の範囲

- [1] 活性炭を含有する分極性電極であつて、その表面が5 μ m厚未満のゲル形成性有機高分子化合物の薄膜層で被覆されていることを特徴とする分極性電極。
- [2] 該薄膜層の厚みが2.5 μ m以下である請求項1記載の分極性電極。
- [3] 該ゲル形成性有機高分子化合物が、 $-COO-$ 結合を有する有機高分子化合物である請求項1又は2記載の分極性電極。
- [4] 該ゲル形成性有機高分子化合物が、アクリル系ポリマーである請求項1～3のいずれかに記載の分極性電極。
- [5] 該ゲル形成性有機高分子化合物が、ポリアルキルアルケノエートである請求項1～4のいずれかに記載の分極性電極。
- [6] 該ゲル形成性有機高分子化合物が、ステレオコンプレックスを形成しうる化合物である請求項1～5のいずれかに記載の分極性電極。
- [7] 該ゲル形成性有機高分子化合物が、ポリアルキルメタクリレート又はポリアルキルアクリレートである請求項1～6のいずれかに記載の分極性電極。
- [8] 該ゲル形成性有機高分子化合物が、ポリメチルメタクリレートである請求項1～7のいずれかに記載の分極性電極。
- [9] 該ゲル形成性有機高分子化合物が、ポリフッ化ビニリデン系樹脂である請求項1又は2記載の分極性電極。

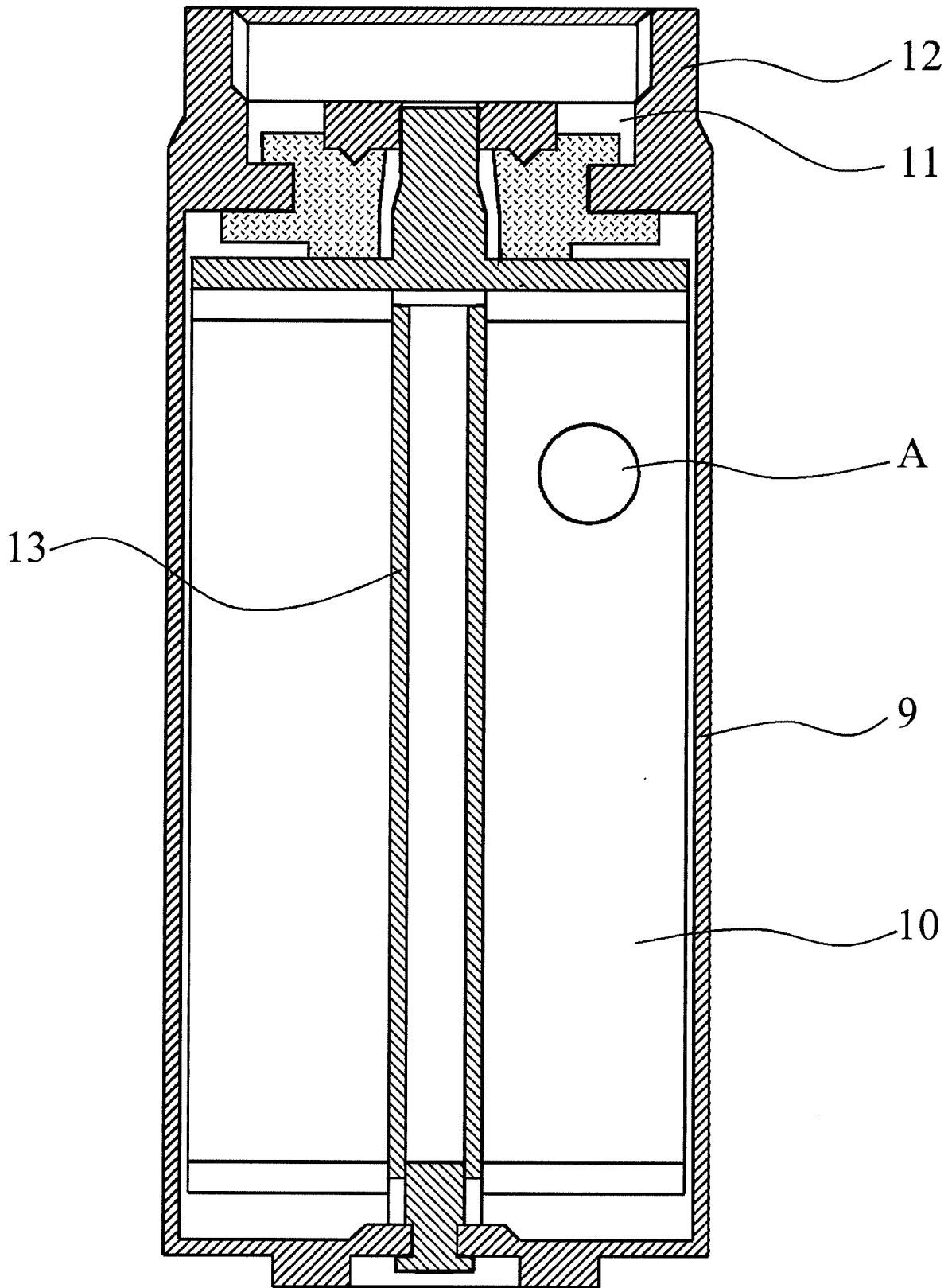
[図1]



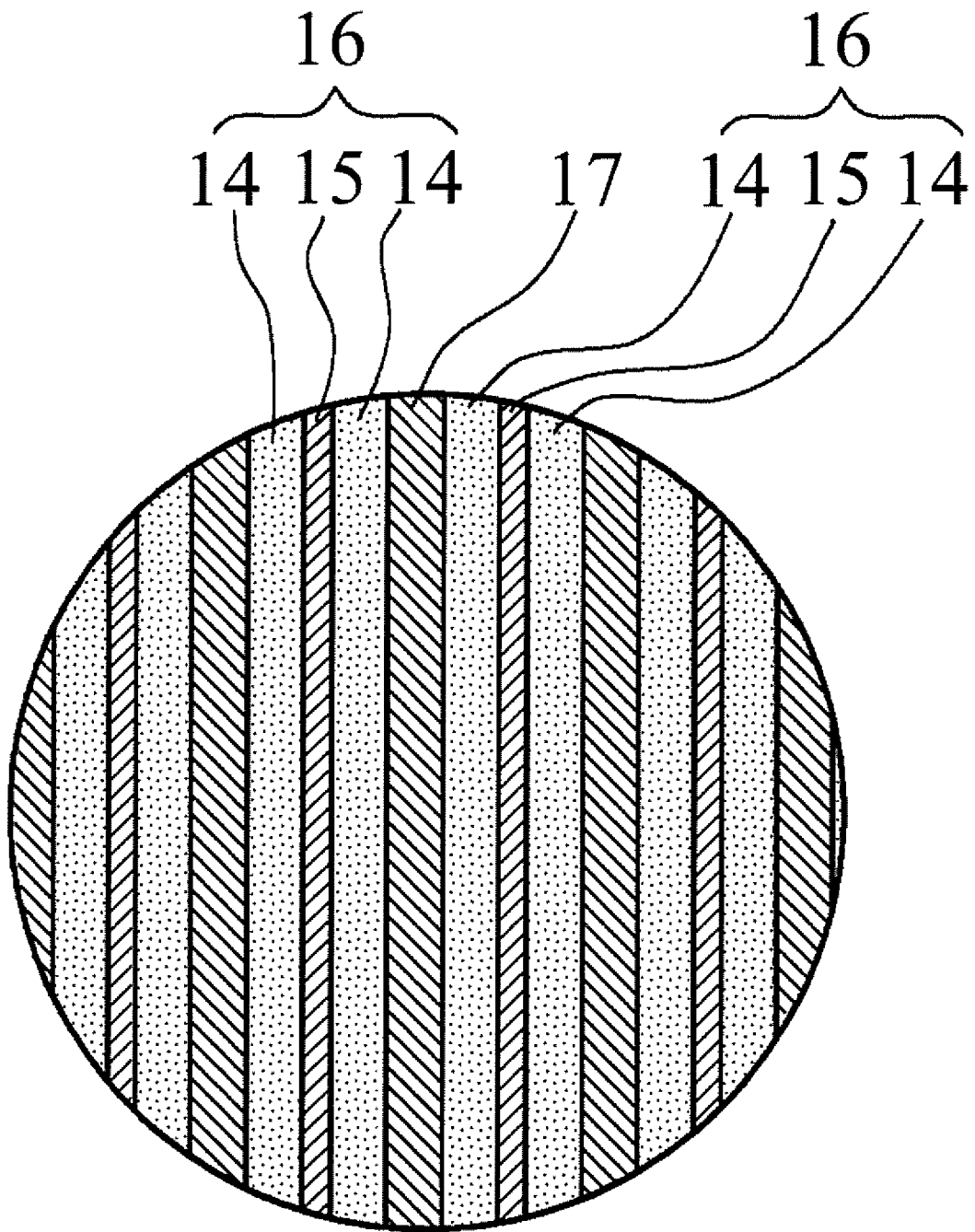
[図2]



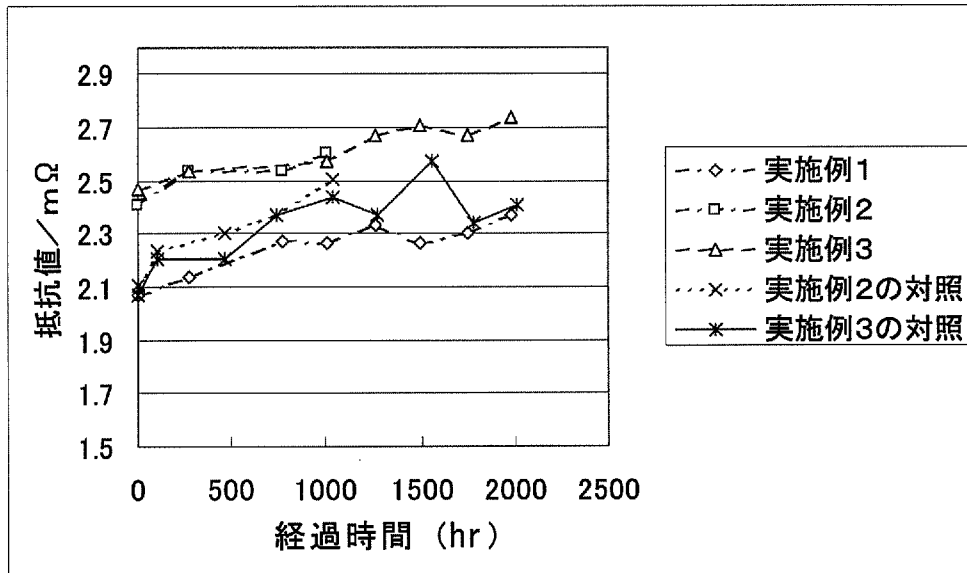
[図3]



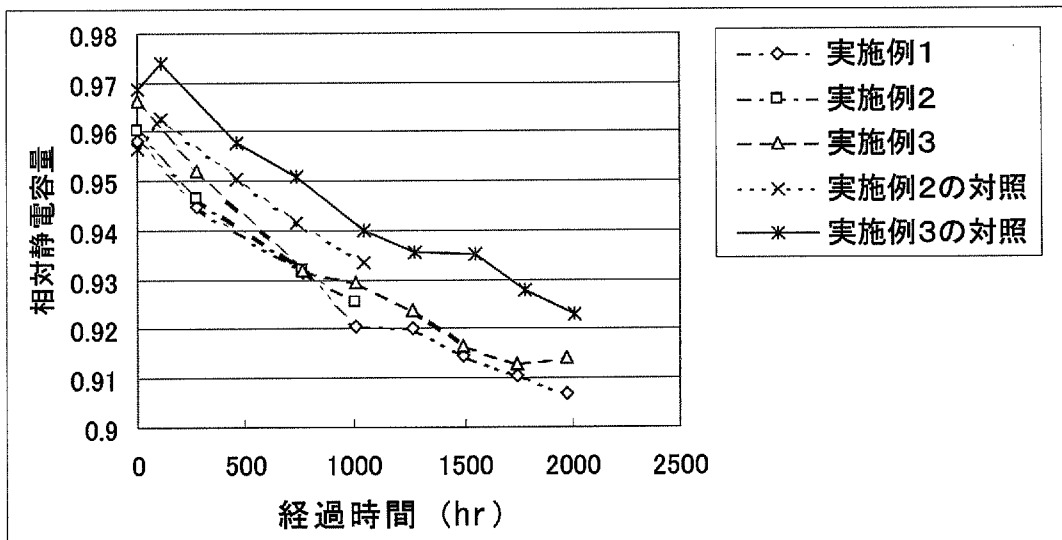
[図4]



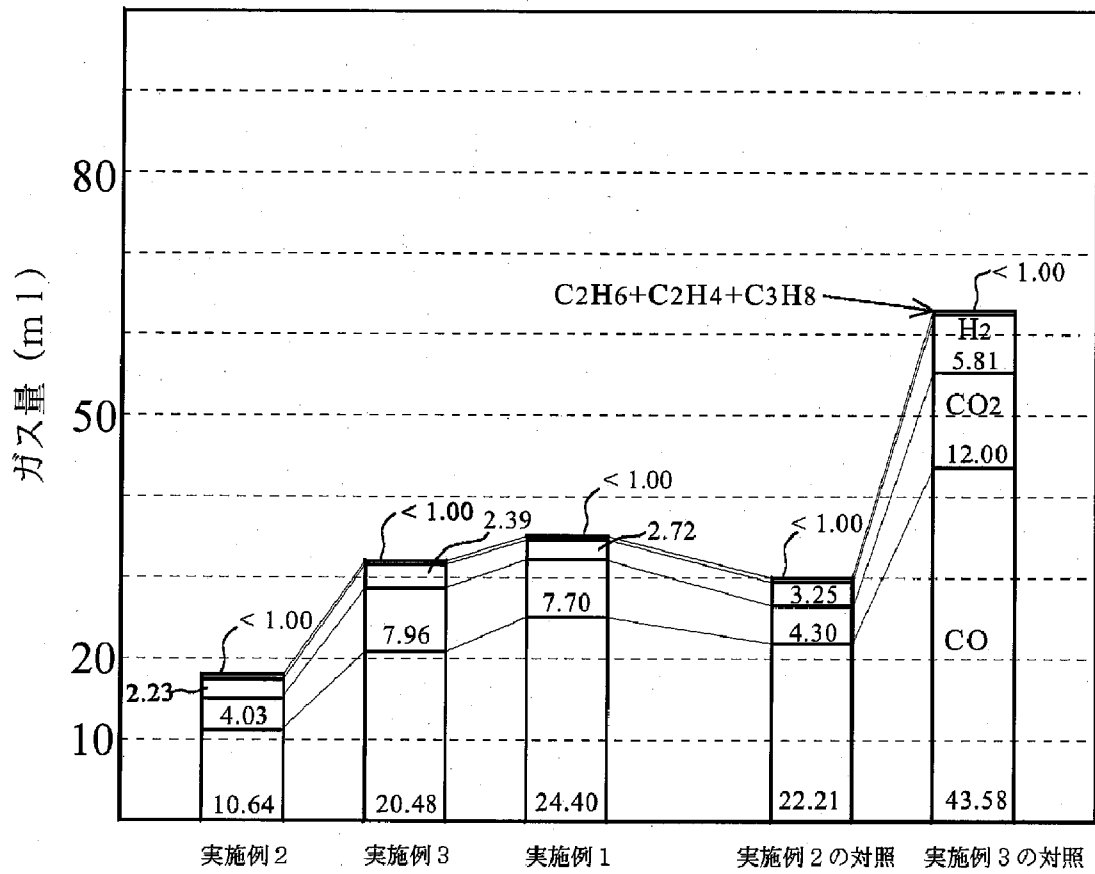
[図5]



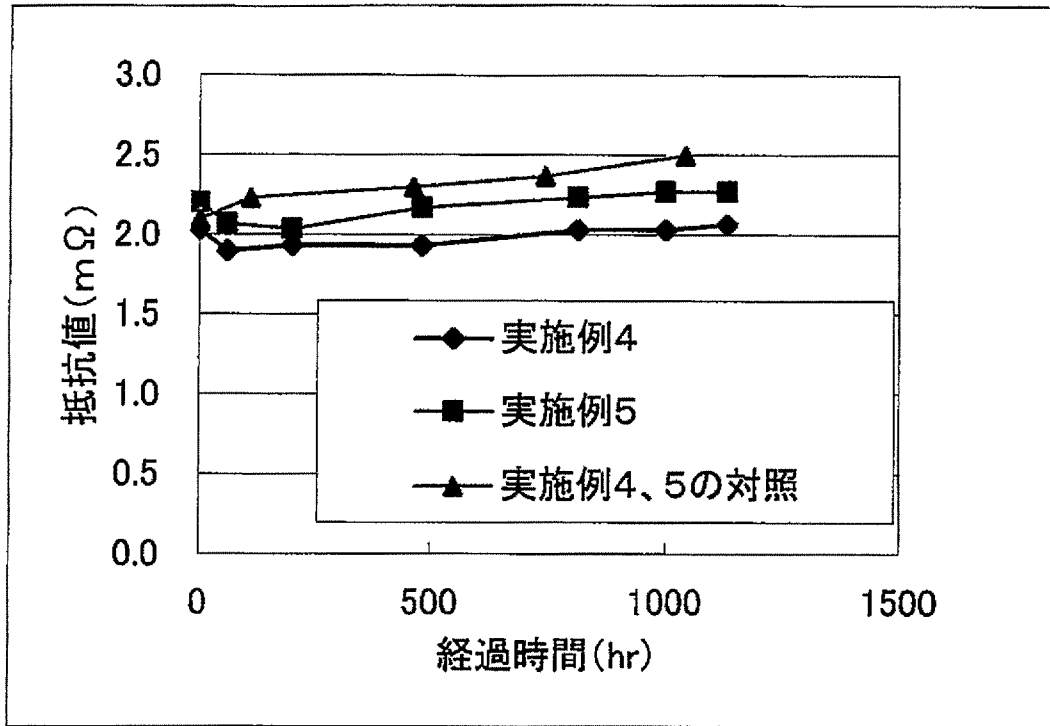
[図6]



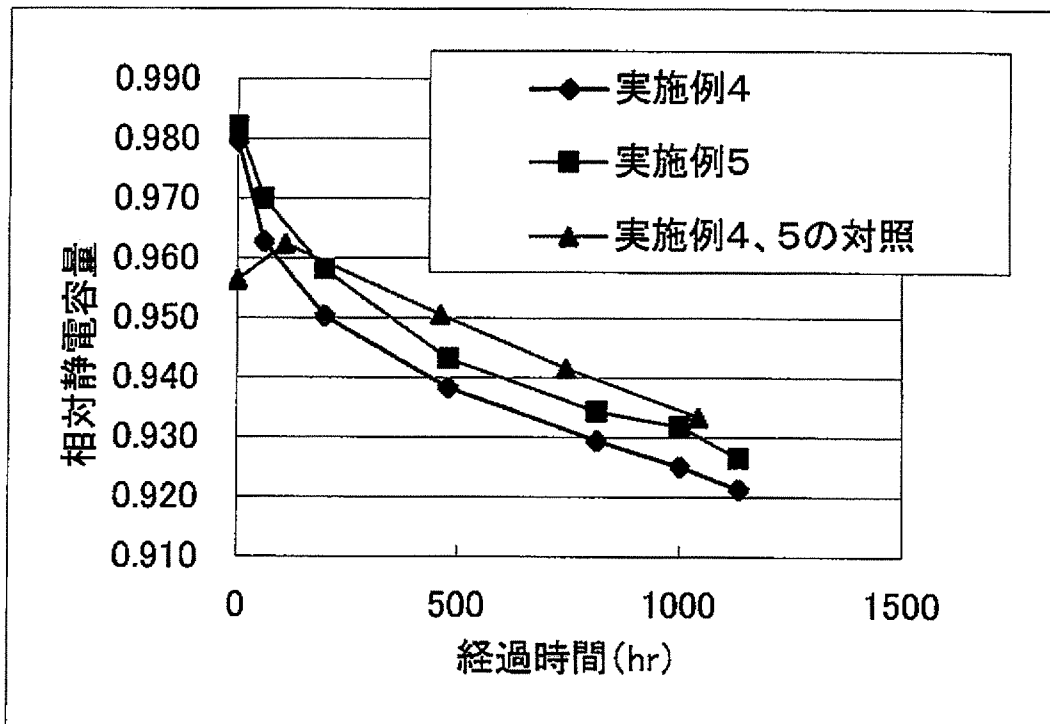
[図7]



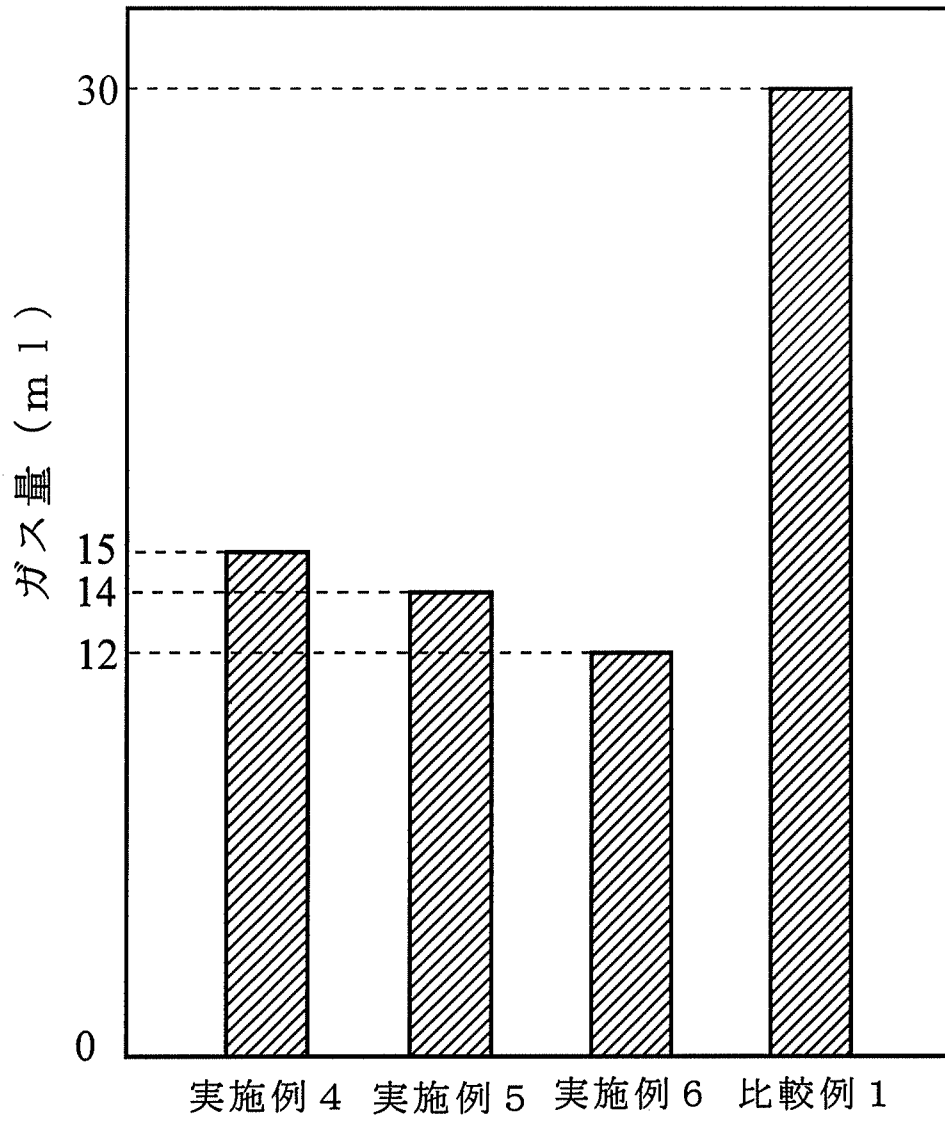
[図8]



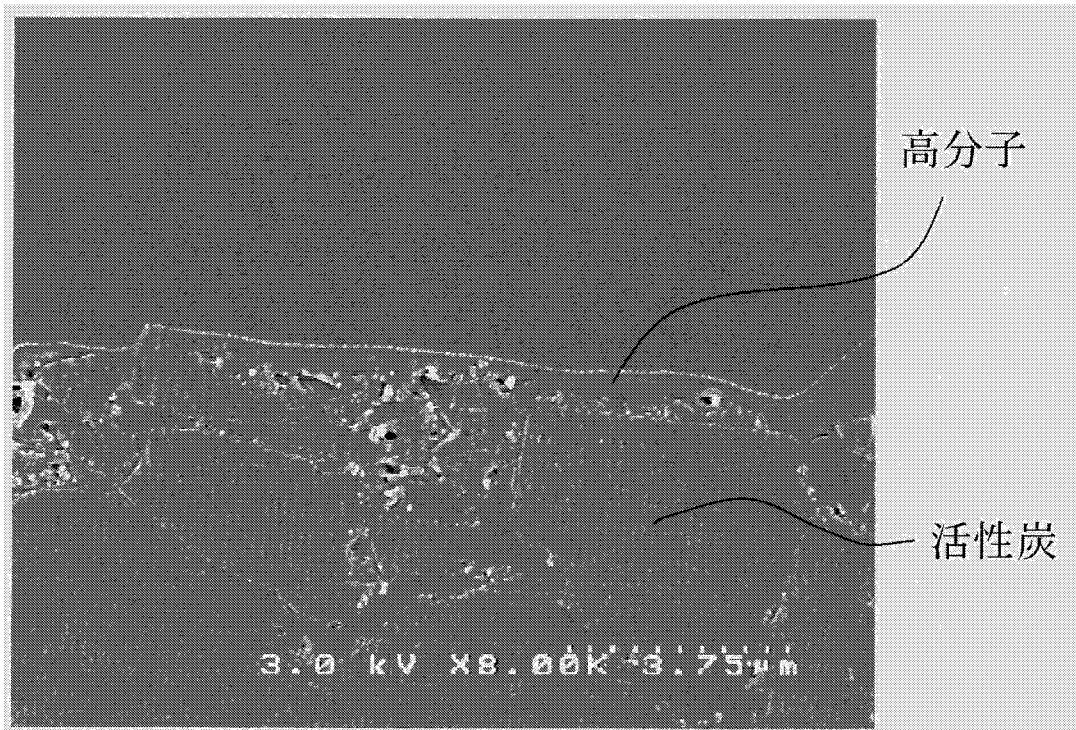
[図9]



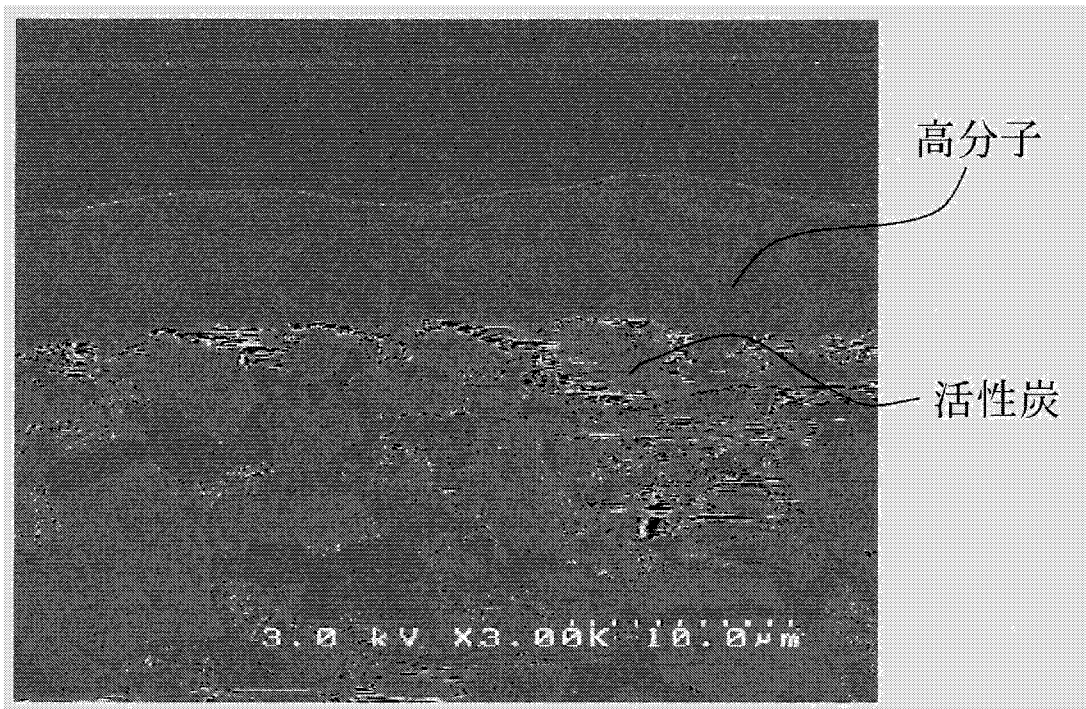
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/317658

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01G9/058(2006.01) i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01G9/058		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-217983 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 31 July, 2003 (31.07.03), Full text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 2001-313237 A (Korea Institute of Science & Technology), 09 November, 2001 (09.11.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 2000-323362 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 24 November, 2000 (24.11.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 30 November, 2006 (30.11.06)	Date of mailing of the international search report 12 December, 2006 (12.12.06)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01G9/058(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01G9/058											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2006年										
日本国実用新案登録公報	1996-2006年										
日本国登録実用新案公報	1994-2006年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号									
A	J P 2 0 0 3 - 2 1 7 9 8 3 A (三菱製紙株式会社) 2 0 0 3 . 7 . 3 1 , 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 9									
A	J P 2 0 0 1 - 3 1 3 2 3 7 A (韓国科学技術研究院) 2 0 0 1 . 1 1 . 9 , 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 9									
A	J P 2 0 0 0 - 3 2 3 3 6 2 A (株式会社豊田中央研究所) 2 0 0 0 . 1 1 . 2 4 , 全文, 全図 (ファミリーなし)	1 - 9									
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。		☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 3 0 . 1 1 . 2 0 0 6		国際調査報告の発送日 1 2 . 1 2 . 2 0 0 6									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官 (権限のある職員) 大澤 孝次 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 6 5	5 R 7 9 2 4								