

(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2004-189587
(P2004-189587A)

(43) 公開日 平成16年7月8日(2004.7.8)

(51) Int. Cl.⁷

C O 1 B 31/10
H O 1 G 9/058

F I

C O 1 B 31/10
H O 1 G 9/00 3 O 1 A

テーマコード (参考)

4 G 1 4 6

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-369381 (P2003-369381)	(71) 出願人	000005326 本田技研工業株式会社 東京都港区南青山二丁目1番1号
(22) 出願日	平成15年10月29日 (2003.10.29)	(71) 出願人	591001282 大同メタル工業株式会社 愛知県名古屋市中区栄二丁目3番1号 名古屋 古屋広小路ビルディング13階
(31) 優先権主張番号	特願2002-349172 (P2002-349172)	(71) 出願人	390001177 クラレケミカル株式会社 岡山県備前市鶴海4342
(32) 優先日	平成14年11月29日 (2002.11.29)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100108578 弁理士 高橋 詔男

最終頁に続く

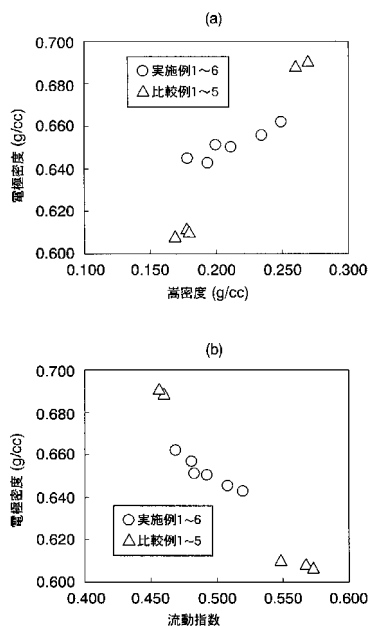
(54) 【発明の名称】 活性炭、電気二重層コンデンサ用分極性電極およびこれを用いた電気二重層コンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 良好な成形性を有すると共に、電極の高密度化や高容量化も図ることが可能な活性炭、電気二重層コンデンサ用分極性電極およびこれを用いた電気二重層コンデンサを提供する。

【解決手段】 本発明に係る電気二重層コンデンサ用分極性電極(図5の2、3)は、難黒鉛性原料(例えばフェノール樹脂)を水蒸気で賦活してなる活性炭からなり、前記活性炭は、累積百分率における2 μm以下の粒子が10%以上であって、嵩密度が0.18 g/cm³以上0.25 g/cm³以下、流動性指数が0.47以上0.52以下であることを特徴としている。本発明に係る電気二重層コンデンサ(図5の1)は、上記構成とした分極性電極を用いる。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

難黒鉛性原料を水蒸気で賦活してなる活性炭であり、累積百分率における $2 \mu\text{m}$ 以下の粒子が 10% 以上、かつ、嵩密度が 0.18 g/cm^3 以上 0.25 g/cm^3 以下であることを特徴とする活性炭。

【請求項 2】

流動性指数が 0.47 以上 0.52 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の活性炭

【請求項 3】

難黒鉛性原料を水蒸気で賦活してなる活性炭からなり、前記活性炭は、累積百分率における $2 \mu\text{m}$ 以下の粒子が 10% 以上、かつ、嵩密度が 0.18 g/cm^3 以上 0.25 g/cm^3 以下であることを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極。 10

【請求項 4】

前記活性炭は、流動性指数が 0.47 以上 0.52 以下であることを特徴とする請求項 3 記載の電気二重層コンデンサ用分極性電極。

【請求項 5】

集電体と分極性電極からなる電極体、セパレータおよび電解液で構成された電気二重層コンデンサにおいて、

前記分極性電極は、難黒鉛性原料を水蒸気で賦活してなる活性炭からなり、前記活性炭は、累積百分率における $2 \mu\text{m}$ 以下の粒子が 10% 以上、かつ、嵩密度が 0.18 g/cm^3 以上 0.25 g/cm^3 以下であることを特徴とする電気二重層コンデンサ。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性炭、この活性炭からなる電気二重層コンデンサ用分極性電極と、この分極性電極を用いた電気二重層コンデンサに関する。

【背景技術】

【0002】

電気二重層コンデンサ (Electric Double Layer Condenser) は、分極性電極と電解液との界面に生じる電気二重層に蓄積される電気エネルギーを利用したものである。 30

【0003】

このような電気二重層コンデンサは、ファラッド級の大容量を有し、充放電サイクル特性にも優れることから、電気機器のバックアップ電源、車載バッテリーなどの用途に使用されている。

【0004】

例えば図 5 に示すように、電気二重層コンデンサ 1 は、その内部に 2 つの分極性電極、すなわち、第一電極 2 と第二電極 3 を備えた構造を有している。これらの第一電極 2 と第二電極 3 は、セパレータ 4 により分離されている。 40

【0005】

第一電極 2 とその外側に配される第一集電体 (以下、キャップとも呼称する) 5 は、一方の電極体 7 を構成し陽極として作用する。これに対して、第二電極 3 とその外側に配される第二集電体 (以下、ケースとも呼称する) 6 は、他方の電極体 8 を構成し陰極として作用するよう構成されている。このような電気二重層コンデンサ 1 を構成する第一電極 2 と第二電極 3 には、微細な細孔を有する活性炭が好適に用いられる (特許文献 1 参照)。

【0006】

図 6 に示すように、電気二重層コンデンサを構成する活性炭からなる 2 つの分極性電極 11、12 には、溶媒と電解質とからなる電解液 15 が含浸されており、電解液 15 中で 50

溶媒和している電解質イオン16、17が、2つの分極性電極11、12をなす活性炭の細孔18、19中に吸着集合することにより、一方の分極性電極11と電極体13は陽極を成し、他方の分極性電極12と電極体14は陰極を構成している。

【0007】

上記2つの電極をなす活性炭は、溶媒や電解質イオンが電気化学的に作用するための場を提供するものであると考えることができる。したがって、活性炭の物性や微細構造は、電気二重層コンデンサの性能を大きく左右する因子の一つである。

【0008】

また、上述した電気二重層コンデンサの他の一例としては、シート状に成形した電極体を、導電性を有する箔状の金属体（以下、導電性金属箔と呼称する）に導電性を有する接着剤を用いて貼り付け一体構造とした電極体を捲回してなるコンデンサが知られている。その際、導電性金属箔としては、例えばアルミニウム（Al）などの金属からなる箔を未処理あるいはその表面にエッチング処理を施したものが好適に用いられる。

10

【0009】

ところで、自動車用を想定した高出力コンデンサ（単セルあたり250W級）用の電極に求められる特性の一つとしては、大電流の取り出しを可能にする低内部抵抗かつ十分な容量が挙げられる。

【0010】

コンデンサの大容量化を図る手法としては、電極重量あたりの容量（F/g）を向上させる方法が挙げられるが、自動車などへの搭載を前提とし、コンデンサモジュールとしての容積が限られている場合には、電極重量あたりの容量（F/g）ではなく、電極容積あたりの容量（F/cc）を向上させる必要がある。換言すると、この電極容積あたりの容量（F/cc）を向上させるということは、電極の成形密度の向上が求められることを意味する。

20

【0011】

一般に、電極の成形密度の向上を図るためには、重量あたりの容量を落とすことなく活性炭自身の密度を向上させる手法、あるいは電極の成形時に最密な充填構造を造る手法などが広く知られている。

【0012】

前者の手法すなわち活性炭自身の高密度化を図る手法としては、例えば活性炭原料として易黒鉛化原料を用い、不活性雰囲気中において1000以下の温度で炭化して得られた炭素原料などをアルカリ金属などの水酸化物で薬品賦活して得られる活性炭などの使用が、特許文献1に開示されている。

30

【0013】

しかしながら、これらの薬品賦活を用いる製造プロセスは賦活時の制御が難しく、かつ賦活後に使用薬品などをコンデンサの動作に影響を及ぼさないレベルまで洗浄する工程が必要となるため、大量生産において、コストの面で課題が多い。

【0014】

一方、安定的に生産される活性炭としては、上記の薬品賦活に代えて水蒸気などのガスを用いて賦活する活性炭が知られている。その際、炭素原料として難黒鉛化原料を不活性雰囲気中において1000前後の温度で炭化した原料が用いられる。この方法では、比較的賦活され易い難黒鉛化原料を用いることから、活性炭の細孔形成が過度に進み、その結果として活性炭自身の密度が低下しやすいという問題があった。

40

【0015】

後者の手法すなわち電極の成形時に最密な充填構造を造る手法としては、電極シートを成形する際にロール圧延の荷重などを制御して電極シートを緻密化する方法（特許文献2参照）や、主成分である活性炭の粒度制御を行う方法（特許文献3参照）などが挙げられる。

【0016】

しかしながら、上記何れかの方法で高密度化した電極は、成形されたシートにクラック

50

や断裂などの著しい成形不良が発生したり、あるいはコンデンサ組み立て時の電解液含浸工程において電解液の浸透速度の低下や含浸不足が生じる恐れがあった。

【0017】

また、上述した成形性や電極密度は、シート状に加工した後に初めて明確な評価が可能となる物性値であることから、事前に原料活性炭の良否の判断を行うのは難しいという問題もあった。

【特許文献1】特開平9-320906号公報

【特許文献2】特開2000-277391号公報

【特許文献3】特開2001-52972号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明は上記事情に鑑み、良好な成形性を有すると共に、電極の高密度化や高容量化も図ることが可能な活性炭、電気二重層コンデンサ用分極性電極およびこれを用いた電気二重層コンデンサを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明は上記課題を解決するために、難黒鉛性原料を水蒸気で賦活してなる活性炭であり、累積百分率における $2\mu\text{m}$ 以下の粒子が10%以上、かつ、嵩密度が $0.18\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする活性炭を提供する。

【0020】

難黒鉛性原料（例えば、実施形態のフェノール樹脂）を水蒸気で賦活してなる活性炭であれば、粒径が $2\mu\text{m}$ 以下の活性炭の粒子の含有量、嵩密度（例えば、実施形態に詳述するJIS K1474粒状活性炭の嵩密度測定方法により測定した値）、流動性指数（例えば、実施形態に詳述するセイシン企業社製のタップ密度測定装置KYT-3000を用いた擦り切り定量：重量タップ密度測定法により測定した値）が異なるものが安定して得られる。

【0021】

累積百分率における $2\mu\text{m}$ 以下の粒子が10%以上であれば、 $5\text{kgf}/\text{cm}^2$ 前後の極めて高い電極シート強度を確保でき、電極シートにクラックや断裂などの成形不良が発生しないので好ましい。この活性炭は、 $0.630\text{g}/\text{cc}$ を超える比較的高い電極シート密度も併せ持つことができる。累積百分率における $2\mu\text{m}$ 以下の粒子が10%未満の活性炭では、電極シート強度が低減傾向を示し、成形性が劣化すると共に、電極シート密度も低減傾向を示すことが確認された。

【0022】

活性炭の嵩密度が $0.18\text{g}/\text{cm}^3$ を下回るか、または、 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ を超える場合は、 $0.630\text{g}/\text{cc}$ を超える比較的高い電極シート密度を安定して得られなくなり、また、電極シート強度は大幅に低下する。これに対して、嵩密度が $0.18\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の活性炭であれば、この範囲内で嵩密度が増加するにつれて電極シート密度が、 $0.630\text{g}/\text{cc}$ を超える比較的高い値で単調に増加すると共に、 $5\text{kgf}/\text{cm}^2$ 前後の極めて高い電極シート強度を確保できるので好ましい。

【0023】

また、本発明は、タップ密度より川北の式で算出される流動性指数が 0.47 以上 0.52 以下であることを特徴とする活性炭を提供する。

【0024】

活性炭の流動性指数が 0.47 を下回るか、または、 0.52 を超える場合は、 $0.630\text{g}/\text{cc}$ を超える比較的高い電極シート密度を安定して得られなくなり、また、電極シート強度は大幅に低下する。これに対して、流動性指数が 0.47 以上 0.52 以下の活性炭であれば、この範囲内で流動性指数が増加するにつれて電極シート密度が、 $0.630\text{g}/\text{cc}$ を超える比較的高い値で単調に減少すると共に、 $5\text{kgf}/\text{cm}^2$ 前後の極

10

20

30

40

50

めて高い電極シート強度を確保できることが確認された。

【0025】

また、本発明は、難黒鉛性原料を水蒸気で賦活してなる活性炭からなり、前記活性炭は、累積百分率における $2\mu\text{m}$ 以下の粒子が10%以上、かつ、嵩密度が $0.18\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極を提供する。

【0026】

難黒鉛性原料（例えば、実施形態のフェノール樹脂）を水蒸気で賦活してなる活性炭であれば、粒径が $2\mu\text{m}$ 以下の活性炭の粒子の含有量、嵩密度（例えば、実施形態に詳述するJIS K1474粒状活性炭の嵩密度測定方法により測定した値）、流動性指数（例えば、実施形態に詳述するセイシン企業社製のタップ密度測定装置KYT-3000を用いた擦り切り定量：重量タップ密度測定法により測定した値）が異なるものが安定して得られる。

10

【0027】

累積百分率における $2\mu\text{m}$ 以下の粒子が10%以上であれば、 $5\text{kgf}/\text{cm}^2$ 前後の極めて高い電極シート強度を確保でき、電極シートにクラックや断裂などの成形不良が発生しないので好ましい。この活性炭は、 $0.630\text{g}/\text{cc}$ を超える比較的高い電極シート密度も併せ持つことができる。累積百分率における $2\mu\text{m}$ 以下の粒子が10%未満の活性炭では、電極シート強度が低減傾向を示し、成形性が劣化すると共に、電極シート密度も低減傾向を示すことが確認された。

20

【0028】

活性炭の嵩密度が $0.18\text{g}/\text{cm}^3$ を下回るか、または、 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ を超える場合は、 $0.630\text{g}/\text{cc}$ を超える比較的高い電極シート密度を安定して得られなくなり、また、電極シート強度は大幅に低下する。これに対して、嵩密度が $0.18\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の活性炭であれば、この範囲内で嵩密度が増加するにつれて電極シート密度が、 $0.630\text{g}/\text{cc}$ を超える比較的高い値で単調に増加すると共に、 $5\text{kgf}/\text{cm}^2$ 前後の極めて高い電極シート強度を確保できるので好ましい。

【0029】

また、本発明は、前記活性炭が、タップ密度より川北の式で算出される流動性指数が0.47以上0.52以下であることを特徴とする電気二重層コンデンサ用分極性電極を提供する。

30

【0030】

活性炭の流動性指数が0.47を下回るか、または、0.52を超える場合は、 $0.630\text{g}/\text{cc}$ を超える比較的高い電極シート密度を安定して得られなくなり、また、電極シート強度は大幅に低下する。これに対して、流動性指数が0.47以上0.52以下の活性炭であれば、この範囲内で流動性指数が増加するにつれて電極シート密度が、 $0.630\text{g}/\text{cc}$ を超える比較的高い値で単調に減少すると共に、 $5\text{kgf}/\text{cm}^2$ 前後の極めて高い電極シート強度を確保できることが確認された。

【0031】

したがって、累積百分率における $2\mu\text{m}$ 以下の粒子が10%以上であって、嵩密度が $0.18\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、流動性指数が0.47以上0.52以下である活性炭を用いた電気二重層コンデンサ用分極性電極であれば、比較的高い電極シート強度と電極シート密度を併せ持つことから、良好な成形性を有すると共に、電極の高密度化や高容量化も図ることが可能となる。その結果、分極性電極を取り扱う際の作業安定性が向上するので製造コストの低減が図れる。また、高い電極シート密度は緻密度の高い分極性電極の製造に寄与する。

40

【0032】

また、本発明は、集電体と分極性電極からなる電極体、セパレータおよび電解液で構成された電気二重層コンデンサにおいて、前記分極性電極は、難黒鉛性原料を水蒸気で賦活してなる活性炭からなり、前記活性炭は、累積百分率における $2\mu\text{m}$ 以下の粒子が10%

50

以上、かつ、嵩密度が 0.18 g/cm^3 以上 0.25 g/cm^3 以下であることを特徴とする電気二重層コンデンサを提供する。

【0033】

かかる構成によれば、電気二重層コンデンサの分極性電極をなす活性炭は、累積百分率における $2 \mu\text{m}$ 以下の粒子が 10% 以上、嵩密度が 0.18 g/cm^3 以上 0.25 g/cm^3 以下であるものであり、2000 時間後においても 90% 前後の容量維持率を保持できることから、長期使用時においても優れた信頼性を発揮できる電気二重層コンデンサの提供が可能となる。

【発明の効果】

【0034】

本発明に係る活性炭は、累積百分率における $2 \mu\text{m}$ 以下の粒子が 10% 以上であって、嵩密度が 0.18 g/cm^3 以上 0.25 g/cm^3 以下、流動性指数が 0.47 以上 0.52 以下であるので、比較的高い電極シート強度と電極シート密度を併せ持つことが可能となり、これは分極性電極の良好な成形性をもたらす。

10

【0035】

本発明に係る電気二重層コンデンサ用分極性電極は、累積百分率における $2 \mu\text{m}$ 以下の粒子が 10% 以上であって、嵩密度が 0.18 g/cm^3 以上 0.25 g/cm^3 以下、流動性指数が 0.47 以上 0.52 以下である活性炭を用いて作製されるので、比較的高い電極シート強度と電極シート密度を併せ持つことが可能となり、これは分極性電極の良好な成形性をもたらす。

20

【0036】

上述した分極性電極の良好な成形性は、分極性電極を取り扱う際の作業安定性を向上させることから製造コストの低減に貢献し、高い電極シート密度は緻密度の高い分極性電極の製造に寄与する。

【0037】

また、本発明に係る電気二重層コンデンサは、上記構成とした分極性電極を用いたことにより、2000 時間後の容量維持率が 90% 前後の高い数値を有することが可能となる。

【0038】

したがって、本発明によれば、低コスト化が図れると共に、高性能でかつ長期信頼性にも優れた電気二重層コンデンサ用分極性電極および電気二重層コンデンサを提供することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0039】

本発明に係る電気二重層コンデンサ用分極性電極を構成する活性炭は、難黒鉛性原料を水蒸気で賦活して形成される。

【0040】

ここで、「難黒鉛性原料」という用語は、黒鉛化が困難な有機化合物からなる材料を包括的に呼称するために使用するものとする。黒鉛化が困難とは、3000 以上の焼成処理によっても黒鉛構造が形成され難いことを意味する。黒鉛構造の形成は、例えば、X線回折パターンにおいて 2θ が 25° 付近に明白なピークを持つことにより確認することができる。

40

【0041】

本発明に係る電気二重層コンデンサ用分極性電極を構成する活性炭は、好ましくは以下に述べるような手法に基づいた製造方法により得られる。

【0042】

まず、本発明に係る活性炭を製造する際に用いる原料について説明する。本発明の活性炭の原料としては、黒鉛化が困難な難黒鉛性材料が好適である。黒鉛化の際に黒鉛化触媒を添加しても構わない。難黒鉛性材料をなす黒鉛化が困難な有機化合物としては、例えば、芳香族化合物であるフルフリルアルコール、ポリカーボネート、セルロース、フェノー

50

ル樹脂などや、脂肪族化合物であるエポキシ樹脂、P V D F (ポリフッ化ビニリデン)、ポリビニルアルコール、ナイロン、ポリプロピレンなどが挙げられる。

【0043】

このような原料を使用し、本発明に係る電気二重層コンデンサ用分極性電極の活性炭は、次の手順によって製造できる。ここでは、難黒鉛性材料としてフェノール樹脂を用い、黒鉛構造が生じる温度で熱処理した後、水蒸気で賦活処理を行う方法について述べる。

【0044】

黒鉛構造が生じる温度で行う熱処理は、非酸化性雰囲気下、例えば窒素ガス (N_2 ガス) 気流のような条件下で、通常は $400 \sim 1000$ 、好ましくは $500 \sim 800$ 、さらに好ましくは $500 \sim 700$ の温度で行う。処理時間は、通常は24時間以下、好ましくは1~10時間、さらに好ましくは2~5時間とする。他の処理条件は、使用する原料および製造する電極用活性炭の種類などに応じて適宜定めることができる。

10

【0045】

水蒸気賦活は、通常の方法により行うことができる。好適な実施の形態では、水蒸気賦活は次のようにして行う。すなわち、純水を入れた洗気ビンを室温~ 100 、好ましくは 80 に保ち、これに窒素ガスを流し、この水蒸気を含んだ窒素ガスで賦活を行う。具体的には、 $800 \sim 1000$ 、好ましくは 900 までは窒素気流下で昇温し、所定温度(例えば、 800) に到達した時点で、窒素/水蒸気の混合ガスを用いて5分~10時間賦活を行う。

【0046】

以上のようにして調製した活性炭を、ジェットミル、ボールミルなどの粉碎手法を用いて、50~110時間粉碎した後、この粉碎物を $330(45 \mu m)$ メッシュの篩で分級することにより、所定の粒度分布を示す、本発明に係る電気二重層コンデンサ用分極性電極の活性炭を得ることができる。

20

【0047】

以上のようにして調製した活性炭に対し、累積百分率における $2 \mu m$ 以下の粒子が10%以上、嵩密度が $0.18 g/cm^3$ 以上 $0.25 g/cm^3$ 以下、タップ密度より川北の式で算出される流動性指数が 0.47 以上 0.52 以下である活性炭を得ることができる。

【0048】

また、得られた活性炭は、ベンゼン吸着量がベンゼンの重量あたり54%以上60%以下なるものであることを、JIS規格のK1474-1991で定める測定方法を用いて確認した。

30

ここで、ベンゼン吸着量とは、ベンゼン蒸気の活性炭への吸着を重量差により測定することにより得られるもので、賦活の進行度合いを表す指標である。

【0049】

次いで、この活性炭を用いて、通常の方法により電気二重層コンデンサ用分極性電極を作製することができる。シート状からなる分極性電極を形成する方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

【0050】

上述したフェノール樹脂から得られた活性炭、導電性フィラーとしての黒鉛粉末および結着剤としてのポリ四フッ化エチレンなどを所定の割合(例えば、重量比で90:5:5)で混練した後、圧延により厚さ $150 \mu m$ のシート状部材を形成し、次いで、このシート状部材を円形に打ち抜き、直径が $20 mm$ の分極性電極を形成する。

40

【0051】

次いで、図5に示すように、導電性材料からなり陰極をなすケース6内に、二枚のシート状の分極性電極2、3でセパレータを挟んだ構造体を配し、電解液を注入した後、導電性材料からなり陽極をなすキャップ5を載せてから、絶縁性材料のパッキング9を介してケース6とキャップ5の端部同士をカシメて封止することによって電気二重層コンデンサ1を作製することができる。

50

【0052】

活性炭の指標である粒径が2 μm以下である微細粉末の含有量は、島津製作所製のSALD-3000レーザー粒度測定装置を用いた測定法により求めることができる。また、嵩密度は、JIS K1474粒状活性炭の嵩密度測定方法より求めることができる。

【0053】

また、活性炭の指標である流動性指数は、川北式タップ密度測定法（セイシン企業社製のタップ密度測定装置KYT-3000を用いた擦り切り定量：重量タップ密度測定法）により、川北の式から求めることができる。擦り切り定量：重量タップ密度測定法では、100ccのシリンダーに目開き710 μmの篩を通し、活性炭約20gを充填して、タップ密度の測定を行なう。このタップ密度測定法における、タッピング回数N、活性炭の初期体積 V_0 および活性炭のタッピングN回時の体積 V_N から、活性炭の嵩減り度 $C = (V_0 - V_N) / V_0$ を算出し、 N/C を縦軸、Nを横軸にとったグラフから、Nと N/C との関係（ $N/C = xN + y$ で表される関係）を導き出し、川北の式から流動性指数を算出して流動性を評価する。

10

ここで、川北の式とは、 $N/C = (1/a)N + 1/(ab)$ で表される式である。この式中、aは流動性指数（流動性を表す数値）、bは付着性指数（付着力の強弱を表す数値） $1/b$ の逆数である。したがって、Nと N/C との関係から得られた式： $N/C = xN + y$ のxの逆数が流動性指数aとして導き出される。

活性炭の流動指数が大きくなり粉体の流動性が向上すると、電極シート作製時のロール圧延工程において、本来充填密度を向上させるロール圧下方向の応力が圧下と垂直方向であるシートの伸び方向に転化されやすく、結果として、電極シートの密度低下や過度の薄肉化および伸びによるクラックなどが生じ易くなる。

20

【0054】

コンデンサの性能の指標である電極シート強度は、例えば島津製作所製のEZ Test-100Nを用いて、引っ張り強度を測定することにより求めることができる。また、電極シート密度は、例えばマイクロメータを用いて、見かけの密度を測定することにより求めることができる。

【0055】

耐久後容量維持率は、45環境下で2.5V連続電圧印加試験を2000時間行った後の静電容量を電圧印加前の静電容量で除し、その値を百分率で表記した数値である。ここで、静電容量は、所定の電解液（例えば、トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレーイトのプロピレンカーボネート溶液：TEMA・BF₄/PC、濃度1.8 mol/l）を用い、所定の電圧および電流（例えば、充電電圧2.5V、充電電流5mA）で充放電を繰り返し、その放電エネルギーから求めることができる。

30

【実施例】

【0056】

以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0057】

（実施例1）

本例に係る活性炭粉末は、以下の手順により作製した。

（1）粒径が3mm程度となるように造粒したフェノール樹脂を、窒素気流中に900で2時間保持することで炭化処理を行った。

40

【0058】

（2）得られた原料炭素を窒素気流中で再度昇温し、800に到達した時点で5%水蒸気と5%二酸化炭素を含む窒素混合ガスを流通させて、900（以下、賦活温度と呼ぶ）で1時間（以下、賦活時間と呼ぶ）保持することで賦活処理を行った。

【0059】

（3）得られた活性炭は放冷後、高純度アルミナボールを用いたボールミル粉砕機を用い、粉砕機の回転数を15rpm、粉砕処理を90時間（以下、粉砕時間と呼ぶ）行うこ

50

とにより本例に係る活性炭粉末を得た。

【0060】

作製した活性炭中における粒径が2 μm以下の活性炭の粒子の含有量をレーザー回折法（島津製作所製のSALD-3000Sを用いた測定法）から求めた。

嵩密度は、JIS K1474粒状活性炭の嵩密度測定方法により求めた。

流動性指数は、川北式タップ密度測定法（セイシン企業社製のタップ密度測定装置装置KYT-3000を用いた測定法）により、川北の式から算出した。

【0061】

この活性炭に重量比で結着材としてテフロン（登録商標）（三井デュポンフロロケミカル社製）7Jを5%、デンカブラック（登録商標、電気化学工業社製）を5%加え、圧粉成型により20mm、マイクロメータで測定する厚みが150 μmの分極性電極とした。また、この分極性電極を150 で4時間真空乾燥した後の重量を測定し、電極密度とした。

電極強度は、この状態で島津製作所製のEZ Test-100Nを用いて引っ張り強度を測定し、電極強度とした。

【0062】

表1に、実施例1で得られた活性炭の川北式タップ密度測定法の結果（タッピング回数N、活性炭のタッピングN回時の体積 V_N 、活性炭の嵩減り度 $C = (V_0 - V_N) / V_0$ （ V_0 は活性炭の初期体積、表1では V_0 を100として、他の数値を記載した。）を示した。また、図1には、 N/C を縦軸、 N を横軸にとったグラフから、 N と N/C との関係（ $N/C = xN + y$ で表される関係）を導き出した結果を示した。

【0063】

【表1】

N	V	C	N/C
5	95.00	0.05	100.00
10	90.00	0.10	100.00
15	87.00	0.13	115.38
20	83.00	0.17	117.65
50	72.00	0.28	178.57
100	66.00	0.34	294.12
300	59.00	0.41	731.71
500	58.00	0.42	1190.48
1000	56.00	0.44	2272.73
1500	54.00	0.46	3260.87
2000	53.50	0.47	4301.08
2500	53.00	0.47	5319.15

【0064】

また、表2に、実施例1で得られた活性炭の中心粒径、嵩密度、流動性指数、分極性電極の電極密度、電極強度に関する各数値、および、電極シートの性状（成形性）をまとめて示した。

【0065】

また、電解液は、1.8M(C₂H₅)₃CH₃N・BF₄のPC溶液を用い、充電電圧2.5V、充電電流5mAで定電流-定電圧充電を2時間行い、その放電エネルギーから静電容量を求めた。また、耐久後容量劣化率は、45環境下2.5Vの定電圧印加を2000時間した後の静電容量を電圧印加前の静電容量で除して計算し、その値を百分率

で表した。

その結果、2000時間後においても90%の容量維持率を示した。

【0066】

(実施例2~6)

本例では、粉碎時間のみ95時間(実施例2)、賦活時間を2時間、粉碎時間を90時間(実施例3)、賦活時間を2時間、粉碎時間を95時間(実施例4)、賦活時間を2.5時間、粉碎時間を90時間(実施例5)、賦活時間を2.5時間、粉碎時間を95時間(実施例6)、とした以外は実施例1と同様の方法で活性炭を作製し、同様の方法で活性炭の中心粒径、粒度分布において中心粒径よりも低粒度側に観測されるピークの数、粒径が2 μ m以下の粒子の含有量、分極性電極の電極密度、電極強度に関する各数値、および電極シートの性状(成形性)を求めた。これらの数値も表2に示した。

実施例2で得られた活性炭を用いて作製した電極シートの2000時間後における容量維持率は91%、実施例3では2000時間後における容量維持率は92%、実施例4では2000時間後における容量維持率は92%、実施例5では2000時間後における容量維持率は93%、実施例6では2000時間後における容量維持率は94%であった。

【0067】

【表2】

実施例 No.	中心粒径 (μ m)	嵩密度 (g/cc)	流動指数	電極密度	電極強度	シート性状
				(g/cc)	(kgf/cm ²)	
1	5.8	0.250	0.470	0.662	5.1	良好
2	5.9	0.235	0.482	0.656	5.2	良好
3	6.4	0.212	0.493	0.650	5.1	良好
4	6.1	0.201	0.484	0.651	5.3	良好
5	6.3	0.195	0.520	0.643	5.0	良好
6	6.4	0.190	0.509	0.645	4.9	良好

【0068】

また、実施例1~6で得られた活性炭の粒度分布を、レーザー回折法(島津製作所製のSALD-3000Sを用いた測定法)により測定した結果、この活性炭は、粒度分布の中心粒径が4 μ m以上8 μ m以下、粒度分布において、中心粒径よりも低粒度側に観測されるピークを少なくとも有することが確認された。

なお、実施例1~6で得られた活性炭のベンゼン吸着量を、上述したJIS規格のK1474-1991で定める測定方法により求めたところ、ベンゼン吸着量がベンゼンの重量あたり54%以上60%以下であることが確認された。

【0069】

(比較例1)

本例では、賦活時間を4時間、粉碎機の回転数を15rpm、粉碎時間を100時間とした以外は実施例1と同様の方法で活性炭を作製し、同様の方法で活性炭の中心粒径、粒度分布において中心粒径よりも低粒度側に観測されるピークの数、粒径が2 μ m以下の粒子の含有量、分極性電極の電極密度、電極強度に関する各数値、および、電極シートの性状(成形性)を求めた。これらの数値を表3に示した。

また、比較例1で得られた活性炭を用いて作製した電極シートの2000時間後における容量維持率は86%であった。

【0070】

(比較例2~5)

本例では、粉碎時間のみ110時間(比較例2)、賦活時間を4.5時間、粉碎時間を110時間(比較例3)、賦活時間を0.5時間、粉碎機の回転数を25rpm、粉碎時間を50時間(比較例4)、賦活時間を0.5時間、粉碎機の回転数を25rpm、粉碎

時間を60時間(比較例5)、とした以外は比較例1と同様の方法で活性炭を作製し、同様の方法で活性炭の中心粒径、粒度分布において中心粒径よりも低粒度側に観測されるピークの数、粒径が $2\mu\text{m}$ 以下の粒子の含有量、分極性電極の電極密度、電極強度に関する各数値、および、電極シートの性状(成形性)を求めた。これらの数値も表3に示した。

比較例2で得られた活性炭を用いて作製した電極シートの2000時間後における容量維持率は83%、比較例3では2000時間後における容量維持率は87%、比較例4では2000時間後における容量維持率は76%、比較例5では2000時間後における容量維持率は73%であった。

【0071】

【表3】

比較例 No.	中心粒径	嵩密度	流動指数	電極密度	電極強度	シート性状
	(μm)	(g/cc)		(g/cc)	(kgf/cm ²)	
1	7.0	0.178	0.548	0.611	4.3	シート破断
2	6.9	0.179	0.567	0.610	3.7	シート破断
3	6.2	0.169	0.573	0.608	3.4	シート破断
4	6.4	0.262	0.461	0.689	4.7	シート破断
5	5.3	0.270	0.458	0.691	3.8	シート破断

10

20

【0072】

また、比較例1~6で得られた活性炭の粒度分布を、レーザー回折法(島津製作所製のSALD-3000Sを用いた測定法)により測定した結果、この活性炭は、粒度分布の中心粒径が $4\mu\text{m}$ 未満あるいは $8\mu\text{m}$ を超えており、粒度分布において、中心粒径よりも低粒度側に観測されるピークをもたないことが確認された。

なお、比較例1~5で得られた活性炭のベンゼン吸着量を、上述したJIS規格のK1474-1991で定める測定方法により求めたところ、ベンゼン吸着量がベンゼンの重量あたり54%未満あるいは60%を超えていることが確認された。

【0073】

図2は、活性炭の嵩密度または流動性指数と、電極シート密度との関係を示すグラフである。

30

図2(a)から、電極シート密度は、嵩密度が $0.18\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の活性炭であれば、この範囲内で嵩密度が増加するに伴って $0.630\text{g}/\text{cc}$ を超える比較的高い値で増加する傾向を示すことが分かった。

また、図2(b)から、電極シート密度は、流動性指数が0.47以上0.52以下の活性炭であれば、この範囲内で流動性指数が増加するに伴って $0.630\text{g}/\text{cc}$ を超える比較的高い値で減少する傾向を示すことが分かった。

【0074】

図3は、活性炭の嵩密度または流動性指数と、電極シート強度との関係を示すグラフである。

40

図3(a)から、嵩密度が $0.18\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の活性炭であれば、 $5\text{kgf}/\text{cm}^2$ 前後の極めて高い電極シート強度を安定に確保できることが分かった。

図3(b)から、流動性指数が0.47以上0.52以下の活性炭であれば、 $5\text{kgf}/\text{cm}^2$ 前後の極めて高い電極シート強度を安定に確保できることが確認された。

【0075】

図2から明らかとなった $0.630\text{g}/\text{cc}$ を超える比較的高い電極シート密度が得られる嵩密度が $0.18\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ 以下、かつ、流動性指数が0.47以上0.52以下の範囲とした活性炭であれば、 $5\text{kgf}/\text{cm}^2$ 前後の極めて高い電極シート強度も併せ持つことが可能であることが図3のグラフで確認できる。

50

【 0 0 7 6 】

図 4 は、実施例および比較例における活性炭の粒度分布測定の結果から、特に、実施例 2 と比較例 4 の粒度分布の累積百分率を求めたグラフであり、図 4 (b) は図 4 (a) の一部を拡大して示したものである。

図 4 から、実施例 2 で得られた活性炭は、累積百分率における $2 \mu\text{m}$ 以下の粒子が 10 % 以上であり、比較例 4 で得られた活性炭は、累積百分率における $2 \mu\text{m}$ 以下の粒子が 10 % 未満であることが確認された。

【 0 0 7 7 】

図 2、図 3 および図 4 の結果より、嵩密度が 0.18 g/cm^3 以上 0.25 g/cm^3 以下、かつ、流動性指数が 0.47 以上 0.52 以下の範囲とした活性炭を用いた電気二重層コンデンサ用分極性電極であれば、比較的高い電極シート強度と電極シート密度を併せ持つことが確認された。 10

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 7 8 】

【 図 1 】 川北式タップ密度測定法の結果を示すグラフである。

【 図 2 】 活性炭の嵩密度または流動性指数と、電極シート密度との関係を示すグラフである。

【 図 3 】 活性炭の嵩密度または流動性指数と、電極シート強度との関係を示すグラフである。

【 図 4 】 実施例および比較例における活性炭の粒度分布測定の結果から、実施例 2 と比較例 4 の粒度分布の累積百分率を求めたグラフである。 20

【 図 5 】 電気二重層コンデンサの一例を示す図である。

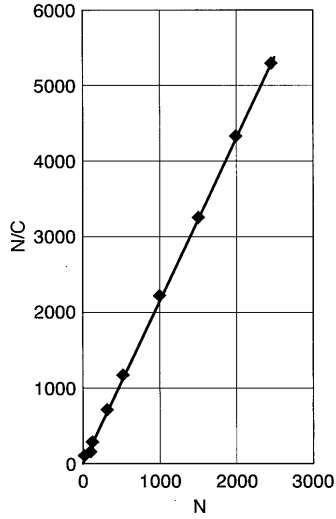
【 図 6 】 電解液中のイオンが電極に吸着される状態を示す概念図である。

【 符号の説明 】

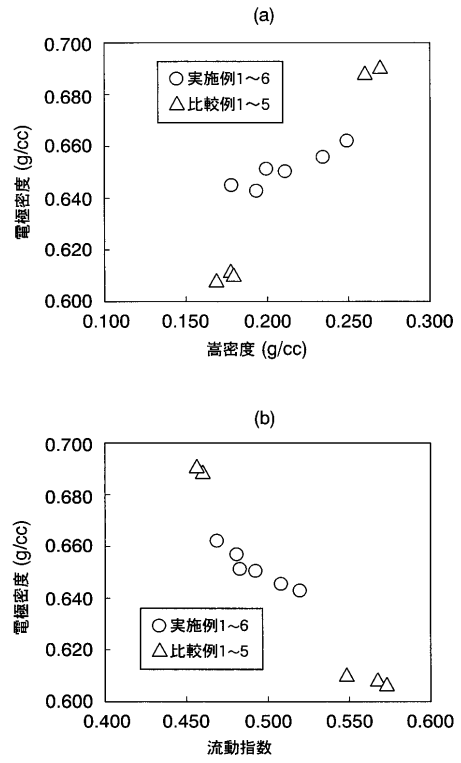
【 0 0 7 9 】

- 1 電気二重層コンデンサ、
- 2 第一電極（分極性電極）、
- 3 第二電極（分極性電極）、
- 4 セパレータ、
- 5 第一集電体（キャップ）、
- 6 第二集電体（ケース）、
- 7 電極体（陽極）、
- 8 電極体（陰極）、
- 11、12 分極性電極、
- 13、14 集電体、
- 15 電解液、
- 16、17 電解質イオン、
- 18、19 細孔。

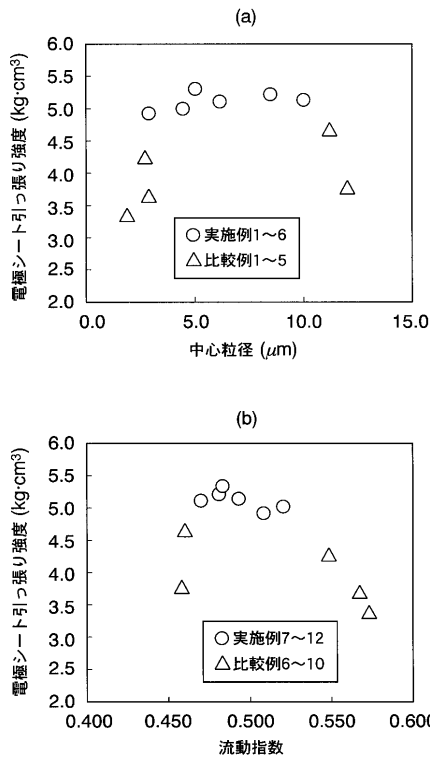
【 図 1 】



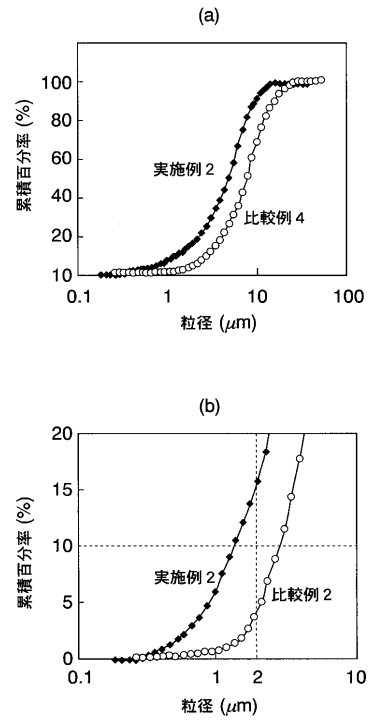
【 図 2 】



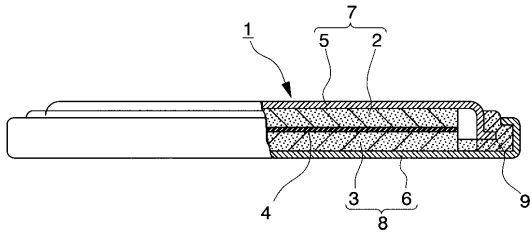
【 図 3 】



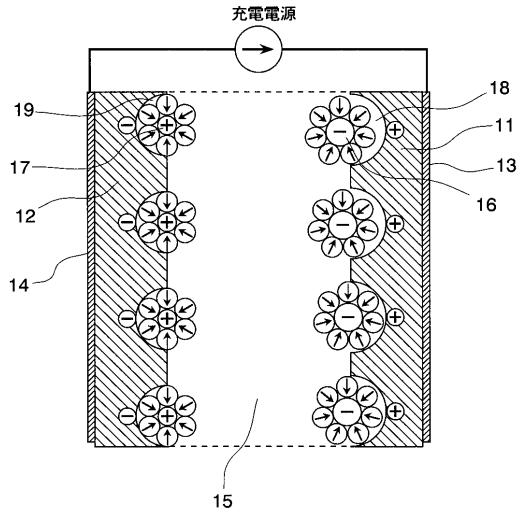
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100101465
弁理士 青山 正和
- (74)代理人 100094400
弁理士 鈴木 三義
- (74)代理人 100107836
弁理士 西 和哉
- (74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦
- (72)発明者 小山 茂樹
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
- (72)発明者 岩井田 学
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
- (72)発明者 沖 尚彦
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
- (72)発明者 村上 顕一
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
- (72)発明者 尾崎 幸樹
愛知県犬山市大字前原字天道新田 大同メタル工業株式会社内
- (72)発明者 筒井 正典
愛知県犬山市大字前原字天道新田 大同メタル工業株式会社内
- Fターム(参考) 4G146 AA06 AB01 AC02A AC02B AC22A AC22B AC30A AC30B AD11 AD23
BA02 BD02