

公告本

414903

申請日期	88.7.15
案 號	88103937
類 別	H01G 960

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		414903
一、發明 名稱	中 文	雙層電容器及其製法
	英 文	ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR AND MANUFACTURE THEREOF
二、發明 創作人	姓 名	1. 山田輝之 2. 寶迫芳彦 3. 浜田光夫 4. 千葉知義
	國 籍	1. ~4. 日本國
	住、居所	1. 東京都港區港南1丁目6番41號 三菱レイヨン株式會社内 2. 廣島縣大竹市御幸町20番1號 三菱レイヨン株式會社中央技術研究所內 3. ~4. 同2.
三、申請人	姓 名 (名稱)	三菱麗陽股份有限公司 (三菱レイヨン株式會社)
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	東京都港區港南1-6-41
	代 表 人 名 姓	田口榮一 (田口榮一)

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

414903

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: 有 無主張優先權
 日本 1998年5月12日特願平第10-128739號

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

[發明所屬之技術領域]

本發明係關於作為電池馬達起動用電源或混合汽車用電源，個人電腦等的支援電源，安全性優良的雙層電容器。

[習用技術]

將聚乙烯氣石系聚合物作為黏結劑，將活性碳或碳粉在集體面形成電極面由在分極電極或活性碳纖維布以等離子體噴塗鋁形成導電層的分極電極等所成的兩片分極電極間，作為分離器介於聚乙烯或聚丙烯等的不織布或微多孔膜，在此分離器浸滲非水電解液的雙層電容器輸出功率高，周期特性也優良，已進行其技術開發。

使用此非水電解液的雙層電容器如果暴露於高溫空氣下，非水電解液即氣化，上升其內壓，電容器的形狀變形，不僅是其特性重大變化，而且具有引起爆炸，火災發生的危險安全管理上具有困難點。

而且，作為雙層電容器的問題，使用活性碳或碳粉的碳電極時，具有所謂從剝離等產生的碳微粒移動於相反電極的現象。因這種碳電極的剝離產生的微粒，以電氣動作動於陽側，增大洩漏電流，或容易引起短路。因此微粒的極間移動表示本身放電，微粒的移動防止能力和電容器的基本性能有重大的關聯。

一方面，電解液中的離子移動的易動度以液電阻的形態出現，此值的增加表示電容器不能達成光滑充放電的傾向。因此，如欲使減少液電阻，即必需增多分離器的單位面

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

原

五、發明說明(2)

積中的孔數。並且，藉由縮小電極間仍可使降低液電阻，藉由減薄分離器仍可達成這種事情。而且，一般而言，使用非常強極性有機溶媒，以便使多量溶解雙層電容器的電解液鹽，必需避免和它反應，或溶解分離器，並且要求包含分離器的電解質能忍受機械的應力。

對於這種分離器而言，從前即被提案各種的方法。例如，叫做電容器紙的高密度分離器，叫做電解紙的低密度電容器，以聚乙烯，聚丙烯膜使具備微孔性者，使用聚乙烯纖維或聚丙烯纖維的不織布等。但，在電容器紙，對於電解液導電性阻礙大，不能獲得目的之靜電容量，內部電阻，由於電解紙的板平均細孔徑大於碳微粒，因此貫通碳微粒；不能作為目的之電流。

於是在特開平6-36972號公報揭示，提高分離器的非水電解液的保液性，而且非水電解質層處理性良好的雙層電容器的技術。在此電容器作為分離器，使用使粒徑 $10\sim 100\mu m$ 的丙烯酸樹脂顆粒載持 $0.1\sim 20wt\%$ 之點為其最大的特徵。但使用這種分離器的雙層電容器雖發現非水電解液提高對於分離器結構內的滲透性，及提高保液性，提高電容器裝配過程等，不過此電容器，仍然具有所謂不能防止非水電解液飛散的困難處。

而且在特開平9-129509號公報揭示作為如阻止碳微粒貫通的微孔性分離器依醋酸菌的靜置培養獲得的細菌纖維素的雙層電容器技術。此電容器將微細纖維網目結構的纖維

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (3)

素作為分離器使用之點為其最大的特徵。但使用此分離器的電容器雖可阻止碳微粒的貫通，不過仍然具有所謂不能防止非水電解液飛散的困難處。

也被推動這種沒有困難處的雙層電容器開發，尤其是為將非水電解液的技術，尤其是將非水電解液加以凝膠化，作為凝膠化劑，使用聚丙烯酸，或丙烯酸和（甲基）丙烯酸共聚物。將這些丙烯酸系聚合物加熱溶解於非水電解液以後，使冷卻凝膠化的聚合物凝膠電解質雖顯示良好的離子傳導度或捕液性及碳微粒的貫通阻止性，但黏接性高，對於其處理性具有困難點，對於使用此凝膠電解質的雙層電容器裝配件同重大的困難，以工業方式製造高性能雙層電容器極困難。

〔發明欲解決之課題，及為解決課題之裝置〕

於是本發明者們，以沒有非水電解液的飛散碳微粒的貫通阻止性良好安全性高的雙層電容器，使提高在其裝配過程的各零件處理性有效製造為目的檢討，結果發現藉由將對於非水電解液可溶性具有凝膠形成能力的有機聚合物的纖維狀物，紙漿狀物為立體的纖維質板作為非水電解液的載持體使用，可達成其目的而完成本發明。其要旨在於使高分子凝膠電解質層介於分極性電極間的雙層電容器，作為高分子凝膠電解質，使溶解於非水電解液或泡脹，在可以形成凝膠的有機聚合物纖維，紙漿狀物為主體的纖維板，浸滲非水電解液以後，使用使溶解，凝膠化者為其特徵。

五、發明說明(4)

〔發明之實施形態〕

實施本發明時所使用的所謂纖維狀物，紙漿狀物，係指纖維徑 $1\sim 100\mu m$ 程度的纖維狀物，纖維長度最好使用約 $5mm$ 以下者。依纖維徑太小的纖維狀物或紙漿製造的纖維質板，缺乏其強度，其處理性不足因此不理想。一方面依纖維徑太大者製造的纖維質板，非水電解液的浸滲，溶解性遜色，具備良好性能的聚合物凝膠電解質層的形成性遜色。而且使用纖維長度長的纖維，紙漿狀物製造的纖維質板狀物具有所謂製成均勻厚度者困難的困難處。

在本發明使用的纖維或紙漿狀物可使用具有多數纖維素，這些纖維或紙漿狀物可將非水電解液可溶性的聚合物依溶解紡紗法，濕式紡紗法，閃光紡紗法，或聚合物的有機溶劑溶液的噴射凝固紡紗法等製造。

而且對於纖維形態而言，可使用紙漿狀物，單纖維狀物，一左一右站立型複合纖維，trueconjugate複合纖維，海島型複合纖維，或複合纖維的分割纖維等。對於複合纖維而言，可使用非水電解液可溶性聚合物互相的複合纖維，或非水電解液可溶性聚合物和非水電解液非可溶性聚合物的複合纖維。

對於實施本發明所使用的非水電解液可溶或泡脹性聚合物而言，可列出聚丙烯腈，聚甲基丙烯酸，丙烯腈／醋酸乙烯聚合物，丙烯腈／氯化乙烯凝聚物，丙烯腈／甲基丙烯酸凝聚物，聚甲基丙烯酸，氟化乙烯／氟矽丙烯凝聚物，聚乙烯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(5)

氧，聚丙烯氧，乙烯氧／丙烯氧塊凝聚物，聚乙烯丙酮，丙酮化纖維素等。這些聚合物中丙烯腈元件聚合量50重量%以上，更理想的是60重量%以上的聚合物從其處理性，非水電解液的載持性，凝膠形成性之點看來理想。

實施本發明時所使用的纖維，以紙漿製造的纖維板可使用短纖維的不織布，依紙漿透製造的紙狀板，或在非水電解液使上述短纖維，紙漿狀物交絡聚合於依非可溶性的聚合物纖維製造的編織物紡織結構中者等。

形成本發明所使用的纖維質板時對於構成支持體的纖維或紙漿而言，可使用天然紙漿，聚乙烯漿，芳族聚醯胺漿，聚丙烯漿或聚烯烴纖維，聚氟化乙烯系纖維，芳族聚醯胺纖維，聚磺纖維，陶瓷纖維，玻璃纖維等。

實施本發明時所使用的纖維質板，非水電解液可溶性，或泡脹性聚合物製的纖維或紙漿狀物的含有率最好50重量%以上。含於此纖維質板的非水電解質非可溶性的聚合物或以天然物製造的纖維或紙漿狀物，對於提高依此纖維質板狀物製造的凝膠電解質板狀物的強度具有重大貢獻的成份。

而且實施本發明時所使用的纖維質板的空孔率雖規定20~80體積%的範圍，但由於提高非水電解液對於纖維質板的浸滲性，構成具備均勻特性的非水電解質聚合物凝膠層因此理想。

對於實施本發明時所使用的非水電解液的具體例而言，

五、發明說明 (6)

可適當選擇非質子性極性溶媒而介電常數高者，或黏度低者，電氣化學性安定而且充份溶解下列所示電解質鹽的有機溶媒或其混合物。對於這些具體例而言，可列出聚丙烯腈 (PC)、乙烯腈 (EC)、二甲腈，二乙腈，乙甲腈 (EMC)、等的腈類， γ -丁內醯胺 (BL) 等的內醯胺類，二甲腈醯胺 (DMF)，二甲丙酮醯胺 (DMAC) 等的醯胺系溶劑，丁抱甞，丙酮烯腈，二甲丁甞 (DMSO)，四氫呋喃，二甲氧基乙烷等。

而且對於電解質鹽的具體例而言，4級化烴基銨鹽最好在非水溶媒中作為電解質，對於具體例而言使用 $(R_4 N)^+(M)^-$ 的結構者。對於以 R 所示的烴基而言例示甲基，乙基，丁基等，對於陰離子成份的 M 而言，例示四氟硼 (BF_4)，四氯乙炔 (ClO_4) 基等。

本發明的雙層電容器係以將纖維質板夾持於分極電極間的狀態容納於容器中，最好以減壓狀態將非水電解液注入此容器內，使此電解液充份浸滲於纖維質板以後，藉由溶解後使凝膠化而可製造。

由於分極電極和非水電解質形成用的纖維質板的積層可以非黏附狀態處理這些材料，因此可製成電容器裝配過程的不良品發生率少者。

而且由於纖維質板的非水電解液的浸滲可利用依據纖維結構的毛細管現象，因此纖維質板的非水電解液的浸滲性快速，沒有非浸滲部的發生，可製成沒有微空隙具備聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

物凝膠電解質層的雙層電容器。

〔實施例〕

茲依實施例更詳細地說明本發明如下：

〔參考例〕

以下列方法製造纖維板。

以如水／單體比形成14/1的條件，在附套管的2.000ml的玻璃製反應容器裝入丙烯腈元件93.6mol%，醋酸乙烯元件6.4mol%，作為聚合催化劑對於反應液使用1.0wt%的 Na_2SO_3 ，1.5wt%的 NaHSO_3 ，0.12wt%的 H_2SO_4 實施水系懸浮聚合。反應溫度保持於55℃。回收在反應器中產生的聚合物充份洗滌以後實施乾燥，獲得白色的粉末狀物。從所獲得的粉體重量計算反應收率結果是73%。

依元素分析實施所獲得的聚合物組成分析，結果丙烯腈元件被引進96.0mol%，醋酸乙烯元件4.0mol%。而且依GPC測定此聚合物的分子量，結果以聚丙烯換算顯示所謂 1×10^5 的數值。此外GPC的測定，係作為溶媒使用0.01M LiCl/DMF ，聚合體濃度係以0.1g/dl實施。

對於丙烯腈作為電解質調製溶解 LiPF_6 以便形成1.0mol/kg的電解液，以室溫在此電解液添加上述丙烯腈系共聚物，製成泥漿。以100℃攪拌此泥漿，結果溶解聚合物形成均勻溶液。在此溶液中的聚合體濃度係16wt%。如果在室溫下放置此溶液一晝夜，溶液即消失流動性呈具有彈性的白濁凝膠狀。

五、發明說明(8)

將此丙烯腈共聚物溶解於二甲丙酮醯胺，調製18wt%濃度的聚合物溶液。將此聚合物溶液展開於滑動玻璃上，藉由自然乾燥溶媒調製鑄膜。雖依接觸角針當測定對於此鑄膜平滑面的丙烯腈及二乙腈的接觸角，但膜和液滴的親和性良好，液體擴展於膜上不能測定。

其次將此聚合物溶液，依據特開平9-241917號公報所揭示的技巧，以直徑 $0.2\text{mm}\phi$ 的吐出口，直徑 $2\text{mm}\phi$ ，長度 1.5mm 的圓筒狀的混合元件部，蒸氣流路狹縫狀特開度調整為 $250\mu\text{m}$ ，使用製成以便溶液流路的中心線的狹縫中心線所成的角度形成 60° 的噴嘴，將該高分子溶液的供給量設定為 $18\text{ml}/\text{min}$ ，蒸氣的供給壓為 $1.5\text{kg}/\text{cm}^2$ ，噴出於溫度 30°C 的水中獲得紙漿狀的高分子集合體。

將此紙漿狀高子集合體，分散於水以家庭用攪拌機實施敲開處理10分鐘。取出一部份此敲開處理後的水分散液，將乾燥後獲得的紙漿狀纖維使用掃描型電子顯微鏡實施形態觀察，結果發現從具有直徑 $5\sim 20\mu\text{m}$ 的纖維狀主幹，分歧多數的直徑 $0.2\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 程度的纖維狀纖維的結構。使用加拿大排水度測試器依據JIS P-8207實施此紙漿狀高分子的濾水度。對於標準溫度 20°C ，標準濃度0.3%實施修正的濾水度值係 387ml 。

使用以如上述方式獲得的紙漿狀纖維的水分散液，使用標準角形板機依據JIS P-8209法實施濕式撈紙。由所獲得聚丙烯腈系共聚物所成的纖維質板狀物的坪量係 $25\text{g}/\text{m}^2$ ，

五、發明說明(9)

依據 JIS P-8118 測定板平均厚度結果係 $155 \mu\text{m}$ ，截斷此板調製帶狀的試片，依據 JIS P-8113 實施試片的拉伸強度試驗， 15mm 寬度的試片具有 $18\text{N}/15\text{mm}$ 的截斷強度。使用水銀壓入式測輻射熱器 (CARLO ERBA INSTRUMENT 公司製 POROSIMETER 4000) 測定此板的空孔率，結果空孔率係 68%。

〔參考例〕

以下列方法製作纖維質板。

混合以參考例 1 調製的濾水度 387ml 的紙漿狀丙烯酸共聚物 10 重量部和紙漿狀聚丙烯 (三井化學製 SWP Y600) 10 重量部，從此混合物的水分散液依濕式撈紙法調製板。

板的坪量係 $25\text{g}/\text{m}^2$ ；板厚 $140 \mu\text{m}$ ，拉伸強度 $21\text{N}/15\text{mm}$ ，空孔率 72% 的凝膠狀固體電解質形成用多孔質板。

作為電解質鹽準備以 $0.8\text{mol}/\text{l}$ 的濃度將四乙銨四氟 (TEAFB) 溶解於屬非水溶媒 PC/EC=20/80 (體積比) 混合溶媒的非水電解液。

使此電解液滲透於以參考例 1 準備的纖維質板以後，加熱板至 100°C 使冷却至室溫。冷却後的板纖維形態大致溶解顯示具有黏附性的凝膠狀板形態。此膜的厚度係 $50 \mu\text{m}$ 傳導度係以 25°C 測定顯示 $3.0 \times 10^{-3} \text{ S}/\text{cm}$ 的數值。

而且，除使用以參考例 2 調製的板以外以和上述相同的方式製造凝膠板。此時，在冷却後的黏附性的凝膠狀板以網目狀在凝膠中存在不溶解於溶劑的聚丙烯纖維質。此板的

五、發明說明(10)

厚度雖是 $30\mu\text{m}$ 但具有充份的強度。傳導度係 2.0×10^{-3} S/cm。

〔實施例1〕

準備在參考例2使用的非水電解液。在由活性碳纖維所成的不織布作為集電體使鎳網溶附的兩片電極間夾持以參考例1調製的纖維質板，插入鈕扣形狀的密閉容器以免電極間短路。在密閉容器預先準備電解液的注入口，依此注入口，真空操作氣體脫氣以後注入前述電解液，以封止劑封閉出口。接着將此容器加熱為 100°C 以後冷卻至室溫。將此電容器的容量設定為充電終止電位 2V，放電終止電位 1V，以 1mA 的充電電流實施充放電結果係 $0.35\text{F}/\text{cm}^2$ 。

〔實施例2〕

除使用以參考例2獲得的纖維板以外，依和實施例1同樣的方法製作雙層電容器，結果其性能係 $0.20\text{F}/\text{cm}^2$ 。而且電容器的裝配過程極劣易，沒有發生依據凝膠電解質黏附性的電容器裝配過程的事故。

〔發明之效果〕

如果依本發明，藉由對於非水電解液將可溶性具有凝膠形成能力的有機聚合物的纖維狀物，以紙漿狀物為主體的纖維質板作為非水電解液的載持體使用而可使沒有非水電解液的飛散碳微粒的貫通阻止性良好安全性高，非水電解液的浸滲性，保液性良好具備高性能的雙重電容器，提高在其裝配過程的各零件處理性可有效地製造，其工業上的意義重大。

四、中文發明摘要(發明之名稱：雙層電容器及其製法)

〔課題〕提供作為電池馬達起動用電源，或混合汽車用電源及個人電腦等之支援電源安全性優良的雙層電容器及製法。

〔解決手段〕使高分子凝膠電解質層介於分極性電極之間的雙層電容器，作為高分子凝膠電解質溶解或膨潤於非水電解液，而且，在可形成凝膠的有機聚合物的纖維，以低漿狀物為主體的纖維質板，浸滲非水電解液後溶解，使用使凝膠化的雙層電容器及其製法。

英文發明摘要(發明之名稱：ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR AND MANUFACTURE THEREOF)

[Object] The present invention is to provide an electric double layer capacitor which is outstanding in safety as a power source for ignition of cell motor or power source for hybrid automobile, back up power source for personal computer etc., and manufacture thereof.

[Solution] The electric double layer capacitor with its manufacture has a high molecular gel electrolytic layer interposed between the polarizing electrodes, after fabric sheet having major composition of fiber or pulp-shape substance of organic polymer which is dissolved in non-water electrolytic solution and swelled and capable of forming gel, is impregnated in the non-water electrolytic solution, dissolved and gelled, it is used as high molecular gel electrolytic substance (No figure referred).

六、申請專利範圍

1. 一種雙層電容器，係在分極電極之間，具備聚合物凝膠型非電解質層的雙層電容器中，其特徵為非水電解質層係以非水電解液，及依其非水電解液形成聚合物凝膠的聚合物纖維或以紙漿狀物為主體的纖維質板狀物製造者。
2. 如申請專利範圍第1項之雙層電容器，其中為作為纖維質板狀物使用可依非水電解液形成聚合物凝膠的聚合物製的纖維或紙漿狀物的含有率50重量%以上的纖維質板者。
3. 如申請專利範圍第1或第2項之雙層電容器，其中為屬於可溶性或泡脹性的聚合物製纖維或紙漿狀物在構成纖維質板狀物的非水電解液，以丙烯酸酯的聚合元件含有率50重量%以上的聚合物構成者。
4. 一種雙重電容器之製法，其特徵為在分極電極間，將使介於對於非水電解液可溶性或屬泡脹性製聚合物的纖維或以紙漿狀物為主體纖維質板狀物的積層物容納於容器，浸滲非水電解液將纖維質板狀物加以聚合物凝膠化形成非水系凝膠電解質層者。
5. 如申請專利範圍第4項之雙層電容器之製法，其中為纖維質板狀物的空孔率係20~80體積%者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂