

(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2004-193571

(P2004-193571A)

(43) 公開日 平成16年7月8日(2004.7.8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H01G 9/058

F I

H01G 9/00 301A

テーマコード (参考)

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2003-375630 (P2003-375630)	(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11月5日 (2003.11.5)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(31) 優先権主張番号	特願2002-349176 (P2002-349176)	(74) 代理人	100108578 弁理士 高橋 詔男
(32) 優先日	平成14年11月29日 (2002.11.29)	(74) 代理人	100101465 弁理士 青山 正和
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層コンデンサ用の分極性電極及び電気二重層コンデンサ用の分極性電極の製造方法並びに電気二重層コンデンサの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 潤滑用溶媒等の残留量が少ない分極性電極及びその製造方法並びに電気二重層コンデンサの製造方法を提供する。

【解決手段】 活性炭粉末に結着材が混合されてなり、水分含有率が1500 (ppm)以下であることを特徴とする電気二重層コンデンサ用の分極性電極を採用する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

活性炭粉末に結着材が混合されてなる電気二重層コンデンサ用の分極性電極であり、該分極性電極の水分含有率が分極性電極の重量に対して1500 (ppm)以下であることを特徴とする電気二重層コンデンサ用の分極性電極。

## 【請求項 2】

前記水分含有率が分極性電極の重量に対して250 (ppm)以上1500 (ppm)以下の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の電気二重層コンデンサ用の分極性電極。

## 【請求項 3】

活性炭粉末と結着材と潤滑用有機溶媒とを混練してシート状に成形する電極成形工程を具備してなる電気二重層コンデンサ用の分極性電極の製造方法であり、

前記電極成形工程後に、前記電極中に残留する水分を真空乾燥により分極性電極の重量に対して1500 (ppm)以下の濃度になるまで除去する真空乾燥工程を備えたことを特徴とする電気二重層コンデンサ用の分極性電極の製造方法。

## 【請求項 4】

活性炭粉末に結着材が混合されてなる一対の分極性電極と、該一対の分極性電極の間に配置されたセパレータと、電解液とからなる電気二重層コンデンサの製造方法であり、

活性炭粉末と結着材と潤滑用有機溶媒とを混練してシート状に成形する電極成形工程と、成形後の電極とセパレータとを重ねて捲回して捲回体を得る捲回工程と、前記捲回体をコンデンサ容器に挿入した後に前記捲回体中に残留する水分を真空乾燥により分極性電極の重量に対して1500 (ppm)以下の濃度になるまで除去する真空乾燥工程と、前記コンデンサ容器に電解液を注液する注液工程と、を備えてなることを特徴とする電気二重層コンデンサの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電気二重層コンデンサ用の分極性電極及びその製造方法並びに電気二重層コンデンサの製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

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、車載バッテリー等の用途に使用されている。

この電気二重層コンデンサは、一対の分極性電極と、該一対の分極性電極の間に配置されたセパレータと、電解液とを備えて構成されている。セパレータによって分離された分極性電極がそれぞれ陽極および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の分極性電極の材料としては、微細な細孔を有する活性炭が通常用いられる。電解液中の電解質イオンが活性炭の細孔中に吸着集合することによって電気二重層が形成され、これによりコンデンサの陽極および陰極が構成される。

## 【0003】

上記の分極性電極の製造方法としては、下記特許文献 1 に記載の製造方法が開示されている。この製造方法は、活性炭粉末と含フッ素重合体樹脂と液状潤滑剤（潤滑用溶媒）からなる混和物をシート状に成形した後、液状潤滑剤を加熱、抽出等の手段で除去するというものである。

## 【特許文献 1】特公平 7 - 105316 号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

ところで、活性炭を電極材料とする有機系の電解液を用いた電気二重層コンデンサは、通常、2.5 V 程度の電圧まで充電されて使用されるため、コンデンサ内に水分が残留すると、水分の存在により電解液との反応を生じてコンデンサの内部抵抗が高まるおそれも

ある。従って電気二重層コンデンサを製造するに際しては、コンデンサ内の水分量をできるだけ少なくする必要がある。

ところで活性炭には、化学物質の吸着能力に優れるといった性質が備わっているので、コンデンサ内の水分も主に活性炭に吸着された状態で存在するものと考えられる。従ってコンデンサ中の水分量を低減するには、分極性電極の乾燥を十分に行えばよいが、乾燥を過度に行うと分極性電極に含まれる結着材が熱変性を起こし、電極自体の強度が低下するおそれがあった。

また上記の特許文献1においては、水分量を具体的にどのような手段でどの程度まで除去するかについては何ら示されていなかった。

【0005】

10

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、水分の残留量が少ない分極性電極及びその製造方法並びに電気二重層コンデンサの製造方法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】

【0006】

上記の目的を達成するために、本発明は以下の構成を採用した。

本発明の電気二重層コンデンサ用の分極性電極（例えば、実施形態における分極性電極11）は、活性炭粉末（例えば、実施形態における活性炭1）に結着材（例えば、実施形態におけるPTFE2）が混合されてなり、該分極性電極の水分含有率が分極性電極の重量に対して1500（ppm）以下であることを特徴とする。

【0007】

20

係る電気二重層コンデンサ用の分極性電極によれば、水分含有率が1500（ppm）以下なので、電解質イオンの吸着による電気二重層の形成が残留水分によって妨げられるおそれなくなり、活性炭粉末の細孔内部に電気二重層が十分に形成されて、活性炭粉末と電解液との間の拡散抵抗が小さくなる。

水分含有率が1500（ppm）を越えると、電解質イオンの吸着による電気二重層の形成が残留水分によって妨げられ、活性炭粉末と電解液との間の拡散抵抗が大きくなり、電気二重層コンデンサ用の分極性電極としての電極性能が低下するので好ましくない。

【0008】

また本発明の電気二重層コンデンサ用の分極性電極（例えば、実施形態における分極性電極11）は、先に記載の電気二重層コンデンサ用の分極性電極であり、前記水分含有率が分極性電極の重量に対して250（ppm）以上1500（ppm）以下の範囲であることを特徴とする。

30

【0009】

係る電気二重層コンデンサ用の分極性電極によれば、該分極性電極中に含まれる水分の含有率が250（ppm）以上1500（ppm）以下なので、電解質イオンの吸着による電気二重層の形成が残留水分によって妨げられるおそれなくなり、活性炭粉末の細孔内部に電気二重層が十分に形成されて、活性炭粉末と電解液との間の拡散抵抗が小さくなる。

水分含有率が1500（ppm）を越えると、電解質イオンの吸着による電気二重層の形成が残留水分により妨げられ、活性炭粉末と電解液との間の拡散抵抗が大きくなり、電気二重層コンデンサ用の分極性電極としての電極性能が低下するので好ましくない。

40

また水分含有率は0（ppm）が最も好ましいが、現実には活性炭の高い吸着力により濃度を250（ppm）未満まで低減するのが難しい。また過度に乾燥を行うと、分極性電極に含まれる結着材が熱変性して劣化し、分極性電極の強度が低下するおそれがある。従って、水分含有率を250～1500（ppm）の範囲にすれば、電気二重層の形成が大きく妨げられずに電極性能が大幅に低下するおそれなく、更に電極強度も低下することがない。

【0010】

次に本発明の電気二重層コンデンサ用の分極性電極の製造方法は、活性炭粉末（例えば、実施形態における活性炭粉末1）と結着材（例えば、実施形態におけるPTFE2）と潤滑用有機溶媒（例えば、実施形態におけるIPA3）とを混練してシート状に成形する電極成形工程（例えば、実施形態における原料混合工程ST1からシート化・圧延工程S

50

T 4 まで)を具備してなり、前記電極成形工程後に、前記電極中に残留する水分を真空乾燥により分極性電極の重量に対して1500 (ppm)以下になるまで除去する真空乾燥工程(例えば、実施形態における真空乾燥工程ST8)を備えたことを特徴とする。

また、上記真空乾燥工程により、前記電極中に残留する水分を分極性電極の重量に対して250 (ppm)以上1500 (ppm)以下になるまで除去することがより好ましい。

また、前記電極成形工程の後に、水分を加熱除去する電極乾燥工程(例えば、実施形態における連続乾燥工程ST6)を行っても良い。

#### 【0011】

係る分極性電極の製造方法によれば、電極成形工程後に残留する水分を、真空乾燥工程により1500 (ppm)以下になるまで除去するので、分極性電極の水分含有率を少なくすることが可能になり、コンデンサの内圧の上昇を防止できる。また、電解質イオンの吸着による電気二重層の形成が残留水分によって妨げられるおそれなくなる。これにより、活性炭粉末の細孔内部に電気二重層が十分に形成され、活性炭粉末と電解液との間の拡散抵抗が小さな分極性電極が得られる。

また分極性電極の水分含有率は0 (ppm)まで低減するのが最も好ましいが、現実には活性炭の高い吸着力により濃度を250 (ppm)未満まで低減するのが難しく、また過度に乾燥を行うと、分極性電極に含まれる結着材が熱変性して劣化し、分極性電極の強度が低下するおそれがある。従って、水分含有率を250 ~ 1500 (ppm)の範囲にすれば、電気二重層の形成が大きく妨げられずに電極性能が大幅に低下するおそれがなく、更に電極強度も低下することがない。

更に、前記電極成形工程の後に水分を加熱除去する電極乾燥工程を行うと、水分の大部分を真空乾燥工程前に除去することができる。これにより、電極乾燥工程で除去しきれなかった水分を、真空乾燥工程により1500 (ppm)以下の濃度になるまで容易に除去することができる。即ち真空乾燥時間を短縮できる。これにより、分極性電極に含まれる結着材が熱変性して劣化するおそれがなく、分極性電極の強度が低下するおそれがない。

#### 【0012】

次に本発明の電気二重層コンデンサの製造方法は、活性炭粉末(例えば、実施形態における活性炭粉末1)に結着材(例えば、実施形態におけるPTFE2)が混合されてなる一对の分極性電極(例えば、実施形態における分極性電極11, 11)と、該一对の分極性電極の間に配置されたセパレータ(例えば、実施形態におけるセパレータ13)と、電解液とからなる電気二重層コンデンサ(例えば、実施形態における電気二重層コンデンサ17)の製造方法であり、活性炭粉末(例えば、実施形態における活性炭粉末1)と結着材(例えば、実施形態におけるPTFE2)と潤滑用有機溶媒(例えば、実施形態におけるIPA3)とを混練してシート状に成形する電極成形工程(例えば、実施形態における原料混合工程ST1からシート化圧延・圧延工程ST4まで)と、前記電極とセパレータ(例えば、実施形態におけるセパレータ13)とを重ねて捲回して捲回体(例えば、実施形態における捲回体14)を得る捲回工程(例えば、実施形態における捲回工程ST7)と、前記捲回体をコンデンサ容器に挿入した後に前記捲回体中に残留する水分を真空乾燥により分極性電極の重量に対して1500 (ppm)以下になるまで除去する真空乾燥工程(例えば、実施形態における真空乾燥工程ST8)と、前記コンデンサ容器に電解液を注液する注液工程(例えば、実施形態における注液工程ST9)と、を備えてなることを特徴とする。

また、上記真空乾燥工程により、前記電極中に残留する水分を250 (ppm)以上1500 (ppm)以下になるまで除去することがより好ましい。

更に、前記電極成型工程と前記捲回工程の間に、水分を加熱除去する電極乾燥工程(例えば、実施形態における連続乾燥工程ST6)を行っても良い。

#### 【0013】

係る電気二重層コンデンサの製造方法によれば、電極成形工程後に残留する水分を、真空乾燥工程により1500 (ppm)以下になるまで除去するので、分極性電極の水分含有率を少なくすることが可能になり、電解質イオンの吸着による電気二重層の形成が残留水分

10

20

30

40

50

によって妨げられるおそれがない。これにより、活性炭粉末の細孔内部に電気二重層が十分に形成され、活性炭粉末と電解液との間の拡散抵抗が小さな分極性電極が得られる。

また、真空乾燥工程を注液工程の直前に設けることで、一連の製造工程の雰囲気中に含まれる水分が分極性電極に再吸着するおそれがない。

また分極性電極の水分含有率は0 (ppm)まで低減するのが最も好ましいが、現実には活性炭の高い吸着力により濃度を250 (ppm)未満まで低減するのが難しく、また過度に乾燥を行うと、分極性電極に含まれる結着材が熱変性して劣化し、分極性電極の強度が低下するおそれがある。従って、水分含有率を250 ~ 1500 (ppm)の範囲にすれば、電気二重層の形成が大きく妨げられずに電極性能が大幅に低下するおそれがなく、更に電極強度も低下することがない。

更に、前記電極成形工程の後に水分を加熱除去する電極乾燥工程を行うと、水分の大部分を真空乾燥工程前に除去することができる。これにより、電極乾燥工程で除去しきれなかった水分を、真空乾燥工程により1500 (ppm)以下の濃度になるまで容易に除去することができる。即ち真空乾燥時間を短縮できる。これにより、分極性電極に含まれる結着材が熱変性して劣化するおそれがなく、分極性電極の強度が低下するおそれがない。

#### 【発明の効果】

##### 【0014】

本発明の電気二重層コンデンサ用の分極性電極によれば、分極性電極の水分含有率が1500 (ppm)以下なので、電解質イオンの吸着による電気二重層の形成が残留水分によって妨げられるおそれなくなり、活性炭粉末の細孔内部に電気二重層が十分に形成されて、活性炭粉末と電解液との間の拡散抵抗が小さくなる。これにより、内部抵抗が少なく、静電容量が大きな電気二重層コンデンサを得ることができる。

##### 【0015】

また本発明の分極性電極の製造方法によれば、電極成形工程後に残留する水分を、真空乾燥工程により1500 (ppm)以下の濃度になるまで除去するので、分極性電極の水分含有率を少なくすることが可能になり、電解質イオンの吸着による電気二重層の形成が残留水分によって妨げられるおそれなくなる。これにより、活性炭粉末の細孔内部に電気二重層が十分に形成され、活性炭粉末と電解液との間の拡散抵抗が小さな分極性電極が得ることができる。

##### 【0016】

また本発明の電気二重層コンデンサの製造方法によれば、真空乾燥工程を注液工程の直前に設けるので、一連の製造工程の雰囲気中に含まれる水分が分極性電極に再吸着するおそれなく、内部抵抗が小さな電気二重層コンデンサを得ることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0017】

以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。

本発明の電気二重層コンデンサの製造方法は、活性炭粉末と結着材と潤滑用有機溶媒とを混練してシート状に成形する電極成形工程と、前記電極とセパレータとを重ねて捲回して捲回体を得る捲回工程と、前記捲回体をコンデンサ容器に挿入した後に前記捲回体中に残留する水分を真空乾燥により1500 (ppm)以下になるまで除去する真空乾燥工程と、前記コンデンサ容器に電解液を注液する注液工程と主体として構成されている。尚、電極成形工程と捲回工程の間に、水分及び前記潤滑用有機溶媒を加熱除去する電極乾燥工程を行っても良い。図1 ~ 図3に、各工程の内容を説明する工程図を示している。以下、図1 ~ 図3を参照して各工程を順次説明する。

##### 【0018】

図1には、活性炭粉末と結着材と潤滑用有機溶媒とを混練してシート状に成形する電極成形工程の工程図を示す。電極成形工程は、図1Aに示す原料混合工程ST1と、図1Bに示す混練工程ST2と、図1Cに示す粉碎工程ST3と、図1Dに示すシート化・圧延工程ST4とから構成されている。

10

20

30

40

50

## 【0019】

まず、図1Aに示すように、原料混合工程ST1では、分極性電極の原料を攪拌機31に投入して混合することにより混合粉末5を得る。投入する原料は、活性炭粉末1とポリフッ化エチレン2（以下、PTFE2と表記する）とイソプロピルアルコール3（以下、IPA3と表記する）とカーボンブラック4（以下、CB4と表記する）である。攪拌機31としては例えば、一般的な一軸羽付き攪拌機等を用いることができる。

## 【0020】

活性炭1は、例えばフェノール樹脂等の難黒鉛性材料を焼成して炭化した後、水蒸気等による賦活処理（活性化処理）を行い、更に粉碎して得られたものを用いることができる。またPTFE2（結着材）は、後の混練工程ST2にて繊維化されることにより活性炭粉末1等を結着するものである。またIPA3（潤滑用有機溶媒）は本工程ST1と次の混練工程ST2において原料同士の混合等を円滑に行うものである。また、CB4は分極性電極に導電性を付与する為のものである。尚、潤滑用有機溶媒はIPAに限るものではなく、他のアルコール類やケトン類等を用いても良い。またCB4に代えて、アセチレンブラックやケッチェンブラック等を用いても良い。

10

## 【0021】

各原料の混合比は例えば、活性炭1を96～50重量部、PTFE2を2～20重量部、IPA3を2～80重量部、CB4を0～20重量部とすることが好ましい。

## 【0022】

次に図1Bに示すように、混練工程ST2では、原料混合工程ST1で得た混合粉末5を混練機32に投入して混練することにより、混合粉末にせん断力を加えてPTFE2を繊維化させて混合粉末を塊状物6とする。混練機32としては、例えば、一般的な二軸混練機を用いることができる。

20

## 【0023】

次に図1Cに示すように、粉碎工程ST3では、混練工程ST2で得た塊状物6を粉碎機33により粉碎して粒状物を得る。粉碎は、例えば粒状物の粒径が0.1～1mm程度になるまで行うことが好ましい。粉碎機33としては、例えば、一般的なせん断型粉碎機等を用いることができる。

## 【0024】

次に図1Dに示すように、シート化・圧延工程ST4では、粉碎工程ST3で得られた粒状物7をシート化するとともに所定の厚みになるように圧延して電極用シート8を得る。粒状物7をシート化するには、図1Dに示すようなシート成型機34を用いる。このシート成型機34は、粒状物7を投入するホッパ34aとホッパ34aの出口側に配された一对のローラ34b、34bからなり、粒状物7がホッパ34a出口から一对のローラ34b、34b間に供給されて圧縮されることによりシート9が得られる。続いてこのシート9を一对の圧延ローラ35aからなる圧延機35に送り、圧延を行うことで電極用シート8が得られる。圧延は電極用シート8の厚みが130～160μm程度になるまで行うことが好ましい。

30

## 【0025】

次に図2には、水分及びIPA3（潤滑用有機溶媒）を加熱除去して分極性電極とする電極乾燥工程の工程図を示す。電極乾燥工程は、図2Aに示す集電体接着工程ST5と、図2Bに示す連続乾燥工程ST6とから構成されている。また、図2Cには電極体の斜視図を示している。尚、連続乾燥工程ST6は本発明において必須の工程ではないが、この工程を行うことで、分極用電極中の水分及び有機化合物の濃度を予め低減して、真空乾燥工程における乾燥時間を短縮することが可能になる。

40

## 【0026】

まず図2Aに示す集電体接着工程ST5では、接着装置36を用いて、シート化・圧延工程ST4で得られた電極用シート8にAl箔からなる集電体19を接着して電極体シート10を得る。接着装置36は、接着剤11を集電体19に塗布する転写ローラ36aと、転写ローラ36aに接着剤を供給するために接着剤11を満たした接着剤容器36bと

50

、転写ローラ36aに対向配置された集電体送りローラ36cと、シート送りローラ36dとから構成されている。転写ローラ36aと集電体ローラ36cが回転して集電体19が送り出されるとともに転写ローラ36aにより集電体19の一方の面に接着剤11が塗布され、続いてシート送りローラ36dにより供給された電極用シート8が、接着剤11を介して集電体19の一方の面に貼り合わされる。このようにして電極体シート10が得られる。図2Aに示す電極体シート10は集電体19の一面側のみ電極用シート8が貼り合わされたものだが、本工程ST5を再度行うことにより、集電体19の両面に電極用シート8、8を貼り合わせることで、集電体19の両面に活性炭粉末1が配された電極体シート10が得られる。

#### 【0027】

次に図2Bに示す連続乾燥工程ST6では、集電体接着工程ST5により得た電極体シート10を連続加熱炉37に導入して加熱することにより、電極シート中に含まれる水分及びIPA3を加熱除去する。また、前工程ST5において集電体19と電極用シート8との接着に用いた接着剤を乾燥する。連続乾燥炉37は、電極体シート10が通過する搬送路37aと、搬送路37aを挟んで対向する一对の加熱装置37b、37bとから構成されている。加熱装置37b、37bは搬送路37aの搬送方向に沿って配置されている。また、加熱装置37b、37bは、各種の乾燥方式のものを採用することができ、例えば、温風乾燥、遠赤外線乾燥による乾燥などの方式のものを採用できる。ただし、いずれの乾燥方式の場合においても、水の沸点または潤滑用有機溶媒（IPA3）の沸点のうちいずれか高い方の温度まで電極体シート10を加熱できるものが好ましい。例えば、潤滑用有機溶媒としてIPAを用いる場合は、IPAの沸点は150程度なので、電極体シート10を150程度に加熱できるものが良い。

電極体シート10を乾燥するには、連続乾燥炉37の搬送路上流側37a1から電極体シート10を搬送し、一对の乾燥装置37b、37bの間に電極体シート10を通過させて加熱することで、水分及びIPAを除去する。

#### 【0028】

連続乾燥工程ST6を行わない場合は、電極体シート10には水分が残留し、またIPA3のほとんど全部が残留IPAとして残留する。

また、連続乾燥工程ST6を行う場合は、電極体シート10に含まれる水分及びIPA3の大部分が加熱除去され、ごく一部が残留水分及び残留IPAとして電極体シート10に残る。また、連続乾燥工程ST6によって、残留IPAのさらに極一部が、活性炭粉末表面でエーテル化してジソプロピルエーテル（以後、DIP Eと表記する）に変化したり、残留IPAが分子内脱水してプロピレンに変化し、これら熱変性物も電極体シート10に残留する。以後の本明細書では、「残留IPA」及び「DIP E（熱変性物）」及び「プロピレン（熱変性物）」を「有機化合物」と総称する。

尚、連続乾燥工程ST6を行った後の電極体シート10に残留する有機化合物量は、800(ppm)以下にすることが好ましい。800(ppm)以下にすることで、真空乾燥工程の乾燥時間を短くしても、分極性電極に残留する有機化合物量を確実に300(ppm)以下にすることができる。

#### 【0029】

その後、電極体シート10を所定の長さに切断することにより、図2Cに示すように、集電体19の両面に分極性電極11が貼り合わされてなる電極体12が得られる。

#### 【0030】

次に図3には、捲回工程ST7及び真空乾燥工程ST8並びに注液工程ST9を示す。

図3A及び図3Bに示す捲回工程ST7では、電極体12（分極性電極11）とセパレータ13とを重ねて捲回して捲回体14を得る。即ち図3Aに示すように、一对の電極体12、12の間にセパレータ13を配置し、続いて図3Bに示すように電極体12、12及びセパレータ13を同時に捲回して捲回体14とする。

尚、この捲回工程ST7は、電気二重層コンデンサの一連の製造工程の雰囲気中で行われるため、係る雰囲気中に揮発している電解液成分（例えばプロピレンカーボネート（以

10

20

30

40

50

後、P Cと表記する))や、水分やアセトンやアルコール等が分極性電極11の活性炭粉末に再吸着する場合がある。以後の本明細書では、再吸着したこれら揮発成分(水分は除く)と先程の残留IPA及びD I P E及びプロピレン等を「有機化合物」と改めて総称する。

#### 【0031】

次に図3B及び図3Cに示す真空乾燥工程S T 8では、捲回工程S T 7で得られた捲回体14をコンデンサ容器15に挿入し、その後に捲回体14(分極性電極11)中に残留する水分を真空乾燥により1500(ppm)以下、より好ましくは250(ppm)以上1500(ppm)以下になるまで除去する。同時に、有機化合物を真空乾燥により300(ppm)以下、より好ましくは150(ppm)以上300(ppm)以下になるまで除去する。

即ち図3Bに示すように、捲回体14を中空円筒形の金属製のコンデンサ容器15に挿入した後、図3Cに示すように捲回体14をコンデンサ容器15ごと真空乾燥機38内に設置し、10Pa以下の圧力で120以上200以下の温度で捲回体14(分極性電極11)を真空乾燥する。乾燥時間は、連続乾燥工程S T 6を行う場合は40時間以上にすることが好ましく、連続乾燥工程S T 6を省略する場合は72時間以上にすることが好ましい。この真空乾燥によって、分極性電極11に残留する水分を、分極性電極の重量に対し1500(ppm)以下、より好ましくは250(ppm)以上1500(ppm)以下になるまで除去する。また同時に、分極性電極11に残留する有機化合物を、分極性電極の重量に対し300(ppm)以下、より好ましくは150(ppm)以上300(ppm)以下の範囲の濃度になるまで除去する。即ち、P Cやアセトンやアルコール等の再吸着成分と残留IPAとD I P Eとプロピレン等の合計量が、300(ppm)以下の濃度になるまで真空乾燥して除去する。

10

20

#### 【0032】

水分含有率が1500(ppm)を越えると、電解質イオンの吸着による電気二重層の形成が残留水分によって妨げられ、活性炭粉末1と電解液との間の拡散抵抗が大きくなり、電気二重層コンデンサ用の分極性電極11としての電極性能が低下するので好ましくない。

また分極性電極の水分含有率は0(ppm)まで低減するのが最も好ましいが、現実には活性炭の高い吸着力により濃度を250(ppm)未満まで低減するのが難しく、また過度に乾燥を行うと、分極性電極に含まれる結着材が熱変性して劣化し、分極性電極の強度が低下するおそれがある。従って、水分含有率を250~1500(ppm)の範囲にすれば、電気二重層の形成が大きく妨げられずに電極性能が大幅に低下するおそれがなく、更に電極強度も低下することがない。

30

#### 【0033】

また、有機化合物の濃度が300(ppm)を越えると、電解質イオンの吸着による電気二重層の形成が妨げられ、活性炭粉末1と電解液との間の拡散抵抗が大きくなり、電気二重層コンデンサ用の分極性電極11としての電極性能が低下するので好ましくない。また有機化合物の濃度は0(ppm)が最も好ましいが、現実には活性炭の高い吸着力により濃度を150(ppm)未満まで低減するのが難しい。有機化合物の濃度が150~300(ppm)の範囲であれば、電気二重層の形成が大きく妨げられることがなく、活性炭粉末と電解液との間の拡散抵抗が過大になって電極性能が大幅に低下するおそれがない。

40

#### 【0034】

最後に、図3Dに示す注液工程S T 9では、ノズル39から電解液を注液し、更にコンデンサ容器15に封口体16を溶接等により接合する。このようにして電気二重層コンデンサ17が得られる。尚、電解液としてはP Cに4級アンモニウム塩を溶解させたものを用いることができる。

#### 【0035】

上記の電気二重層コンデンサ用の分極性電極11は、活性炭粉末1にP T F E 2が混合されてなるもので、この分極性電極11に含まれる水分の含有率が1500(ppm)以下となるものである。従ってこの分極性電極11によれば、コンデンサの充電時に、電解質イオンの吸着による電気二重層の形成が残留水分によって妨げられるおそれがなくなる。こ

50

れにより、活性炭粉末の細孔内部に電気二重層が十分に形成され、活性炭粉末と電解液との間の拡散抵抗が小さくなる。

尚、水分の含有率は0 (ppm)が最も好ましいが、現実には活性炭の高い吸着力により水分を250 (ppm)未満まで低減するのが難しい。従って水分が250 ~ 1500 (ppm)の範囲であれば、電気二重層の形成が大きく妨げられることがなく、活性炭粉末と電解液との間の拡散抵抗が過大になって電極性能が大幅に低下するおそれがない。

#### 【0036】

更に、分極性電極11中に含まれる残留IPA、DIP E、プロピレン、PC、アセトン、アルコール類等の有機化合物の濃度が300 (ppm)以下なので、活性炭粉末の細孔内に残留する有機化合物量が少なくなると、電解質イオンの吸着による電気二重層の形成が妨げられるおそれがない。これにより、活性炭粉末の細孔内部に電気二重層が十分に形成され、活性炭粉末と電解液との間の拡散抵抗が小さくすることができる。有機化合物の濃度は0 (ppm)が最も好ましいが、活性炭の吸着力により濃度を150 (ppm)未満まで低減するのが難しい。従って有機化合物の濃度が150 ~ 300 (ppm)の範囲であれば、電気二重層の形成が大きく妨げられることがなく、活性炭粉末と電解液との間の拡散抵抗が過大になって電極性能が大幅に低下するおそれがない。

10

#### 【0037】

また上記の分極性電極の製造方法によれば、電極成形工程ST1 ~ ST4の後に残留する残留水分を、真空乾燥工程ST8により1500 (ppm)以下になるまで除去するので、分極性電極の水分含有率を少なくすることが可能になり、コンデンサの内圧の上昇を防止できる。また、電解質イオンの吸着による電気二重層の形成が残留水分によって妨げられるおそれがない。これにより、活性炭粉末の細孔内部に電気二重層が十分に形成され、活性炭粉末と電解液との間の拡散抵抗が小さな分極性電極が得られる。

20

また分極性電極の水分含有率は0 (ppm)まで低減するのが最も好ましいが、現実には活性炭の高い吸着力により濃度を250 (ppm)未満まで低減するのが難しく、また過度に乾燥を行うと、分極性電極に含まれる結着材が熱変性して劣化し、分極性電極の強度が低下するおそれがある。従って、水分含有率を250 ~ 1500 (ppm)の範囲にすれば、電気二重層の形成が大きく妨げられずに電極性能が大幅に低下するおそれがない、更に電極強度も低下することがない。

#### 【0038】

また、電極成形工程ST1 ~ ST4の後に残留する残留IPAを、真空乾燥工程ST8により300 (ppm)以下の濃度になるまで除去するので、活性炭粉末の細孔内に残留する有機化合物量を少なくすることが可能になり、活性炭粉末に対する電解質イオンの吸着による電気二重層の形成が妨げられるおそれがない。これにより、活性炭粉末の細孔内部に電気二重層が十分に形成されて活性炭粉末と電解液との間の拡散抵抗が小さな分極性電極11が得られる。

30

また、電極成形工程ST1 ~ ST4の後に連続乾燥工程ST6を行うと、水分の大部分と残留IPAの大部分を真空乾燥工程前に除去することができる。これにより、電極乾燥工程で除去しきれなかった水分や残留IPAや副成するDIP E等の有機化合物を、真空乾燥工程により容易に除去することができる。これにより、分極性電極に含まれる結着材が熱変性して劣化するおそれがない、分極性電極の強度が低下するおそれがない。

40

#### 【0039】

また、上記の電気二重層コンデンサ17の製造方法によれば、真空乾燥工程ST8を注液工程ST9の直前に設けることで、一連の製造工程の雰囲気中に含まれる水分及び有機化合物が分極性電極11に再吸着するおそれがない。

また上記の電気二重層コンデンサ17の製造方法によれば、真空乾燥工程ST8前の段階で、分極性電極11中には少なくとも残留水分と残留IPAとが吸着しており、また真空乾燥工程ST8の初期段階で残留IPAが加熱されて生じた熱変性物であるDIP Eが吸着しており、更に一連の製造工程の雰囲気中に含まれる微量の揮発性有機物や水分も吸着している。これらを真空乾燥で除去することにより、内圧が低く、活性炭粉末の細孔内

50

部に電気二重層が十分に形成されて活性炭粉末と電解液との間の拡散抵抗がより小さな電気二重層コンデンサ17が得られる。

【実施例】

【0040】

「実験例1：真空乾燥工程の乾燥条件の検討」

(実施例1の電気二重層コンデンサの製造)

まず、活性炭粉末を次のようにして製造した。まず、フェノール樹脂を窒素気流中で900、2時間保持することで炭化処理を行った。次に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で2時間保持することで賦活処理を行った。そして得られた活性炭を、ボールミル粉砕器で平均粒径が6 $\mu$ m程度になるまで粉砕することにより、活性炭粉末とした。

10

【0041】

次に、得られた活性炭粉末と結着材(ポリ四フッ化エチレン)と潤滑用有機溶媒(イソプロピルアルコール(IPA))とを混練してシート状に成形する電極成形工程を行った。即ち、得られた活性炭粉末84重量部に対して、8重量部のポリ四フッ化エチレン粉末(例えば三井デュポンフロロケミカル(株)製のテフロン6J(登録商標))と、8重量部のアセチレンブラック(例えば、電気化学工業(株)製のデンカブラック(登録商標))を混合した。この混合物に更に8重量部のIPAを加えて混合し(原料混合工程)、更に二軸混練機で加圧混練を8分間行うことにより(混練工程)、ポリ四フッ化エチレンをフィブリル化させて塊状物とした。この塊状物をせん断型粉砕機で粉砕して平均粒径が約1mm程度の粒状物を得た(粉砕工程)。得られた粒状物を用いて、シート化を行い、更に圧延を行うことにより、幅110mmの長尺の電極用シートを得た(シート化・圧延工程)。

20

【0042】

次に、幅115mmのアルミニウム箔(集電体)の両面に接着剤(例えば、ノーテープ工業(株)社製G-5780A)を塗布してから、先程得られた電極用シートを集電体の両面に貼り合わせて電極体シートを得た(集電体接着工程)。

次に、電極体シートを1200mmの長さに切断して電極体とし、この電極体を2枚用意した。次に、2枚の電極体の間に厚さ50 $\mu$ mのレーヨン製のセパレータを挟み、電極体とセパレータを渦巻き状に捲回して捲回体とした(捲回工程)。得られた捲回体を内径50mm、高さ130mmの中空円筒型のコンデンサ容器に挿入した。

30

次に、捲回体を収納したコンデンサ容器を真空乾燥機に入れ、圧力10Pa、温度160、乾燥時間72時間の条件で真空乾燥を行った(真空乾燥工程)。

そして、PCに4級アンモニウム塩(トリエチルメチルアンモニウムテトラフルオロボレート)が1.8mol/Lの濃度で溶解してなる電解液を用意し、この電解液を真空乾燥後のコンデンサ容器内に注液し(注液工程)、さらに封口体で封口することにより、実施例1の電気二重層コンデンサを製造した。

【0043】

(実施例2の電気二重層コンデンサの製造)

真空乾燥工程における乾燥時間を48時間としたこと以外は実施例1と同様の工程を経て、実施例2の電気二重層コンデンサを製造した。

40

【0044】

(実施例3の電気二重層コンデンサの製造)

真空乾燥工程における乾燥時間を96時間としたこと以外は実施例1と同様の工程を経て、実施例2の電気二重層コンデンサを製造した。

【0045】

(実施例4の電気二重層コンデンサの製造)

真空乾燥工程における乾燥時間を120時間としたこと以外は実施例1と同様の工程を経て、実施例3の電気二重層コンデンサを製造した。

50

## 【0046】

(比較例1の電気二重層コンデンサの製造)

真空乾燥工程における乾燥時間を24時間としたこと以外は実施例1と同様の工程を経て、比較例1の電気二重層コンデンサを製造した。

## 【0047】

(分極性電極中の水分量の分析)

真空乾燥工程後の分極性電極の集電箔を除いたシート状電極の一部を採取し、これを窒素ガス気流中で300で60分間加熱することにより電極中の水分を水蒸気とし、この水蒸気をカルフィッシャー測定装置に導入することにより、水分量の測定を行った。分析の結果を図4及び表1に示す。

10

## 【0048】

(電気二重層コンデンサの特性試験)

上記実施例1～4及び比較例1の電気二重層コンデンサについて、60でエージング処理を行った後、初期の内部抵抗の抵抗値を測定した。充電電流30Aで端子電圧が2.5Vになるまで充電し、端子電圧を2.5Vに維持したままで45で1000時間放置した後の抵抗値を測定した。そして、初期から1000時間までの抵抗値の上昇率を求めた。結果を図5及び図6及び表2に示す。

## 【0049】

(分極性電極の強度試験)

真空乾燥工程後の分極性電極の一部を採取し、これを窒素ガス気流中で300で60分間加熱した後、幅15mm、長さ100mmの短冊状に切り出し、これを引っ張り強度試験機を用いて引っ張り強度を測定した。結果を図7及び表3に示す。

20

## 【0050】

(水分の分析結果)

図4には、真空乾燥後に分極性電極に残留していた水分量と真空乾燥時間との関係を示す。また表1には水分量と真空乾燥時間との関係を示す。

図4に示すように、乾燥時間が増加するにつれて水分量が低減することがわかる。特に、乾燥時間が48時間では水分量が1380(ppm)となり、水分量が1500(ppm)以下になることがわかる。また、乾燥時間が144時間になると、水分量が240(ppm)程度となり、250(ppm)以下になることがわかる。これは、活性炭の吸着性により、これ以上の水分含有率の低減が困難であることを示している。

30

## 【0051】

【表1】

	乾燥時間(時間)	水分(ppm)
比較例1	24	2600
実施例1	72	780
実施例2	48	1380
実施例3	96	320
実施例4	144	240

40

## 【0052】

(電気二重層コンデンサの特性)

次に、図5にはコンデンサの内部抵抗の初期抵抗値と真空乾燥時間との関係を示し、図

50

6 には 1 0 0 0 時間後の抵抗増加率と真空乾燥時間との関係を示す。

図 5 に示すように、乾燥時間が 4 2 時間以上になると、初期抵抗値が  $8.0 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$  程度から  $7.3 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$  程度に低下し、その後抵抗値がほぼ一定になることが分かる。また、図 6 に示すように、乾燥時間が 4 2 時間以上になると、抵抗上昇率が初期を 1 とした場合の 2.5 倍程度から 1.5 倍程度に大幅に低下し、その後ほぼ一定になることが分かる。

【 0 0 5 3 】

図 5 及び図 6 の結果と、水分の分析結果 (図 4) と併せて考察すると、分極性電極に残留する水分が 1 5 0 0 (ppm) 以下になれば、コンデンサの初期抵抗値及び 1 0 0 0 時間後の抵抗上昇率を大幅に低減できることが分かる。

これは、分極性電極に残留する水分量が少なくなり、活性炭粉末の細孔内部に電気二重層が十分に形成され、活性炭粉末と電解液との間の拡散抵抗が小さくなったためと考えられる。

【 0 0 5 4 】

【表 2】

	乾燥時間(時間)	初期抵抗値( $\Omega \text{ cm}^2$ )	抵抗上昇率(倍)
比較例 1	2 4	8. 0	2. 5
実施例 1	7 2	7. 2	1. 5 2
実施例 2	4 8	7. 3	1. 4 5
実施例 3	9 6	7. 2	1. 5 0
実施例 4	1 4 4	7. 3	1. 5 0

【 0 0 5 5 】

(電極の引っ張り強度)

次に、図 7 には分極性電極の強度と真空乾燥時間との関係を示す。尚、図 7 及び本明細書において、引っ張り強度を示す単位は、 $1 \text{ kg f / cm}^2 = 9 8 0 6 6 . 5 \text{ Pa}$  の関係にあるものとする。

図 7 に示すように、乾燥時間が 1 4 4 時間以上になると、引っ張り強度が  $2.74 \text{ kg f / cm}^2$  程度に低下していることが分かる。これは、結着材として用いたポリ四フッ化エチレンの繊維が長時間の乾燥により切断され、活性炭に対する結着力が低下したためと考えられる。これにより、長時間の真空乾燥は好ましくないことが分かる。

【 0 0 5 6 】

10

20

30

【表 3】

	乾燥時間(時間)	引っ張り強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )
比較例 1	24	3.25
実施例 1	72	3.16
実施例 2	48	3.18
実施例 3	96	3.02
実施例 4	144	2.74

10

## 【0057】

「実験例 2：連続乾燥工程を行った場合の効果」

(実施例 5 の電気二重層コンデンサの製造)

集電体接着工程後の電極体シートを、熱風型の連続乾燥炉に導入し、温度 150 の熱風を 10 L/分の流量で 4 分間吹き付ける条件で連続乾燥（連続乾燥工程）を行い、更に真空乾燥工程における乾燥時間を 48 時間にしたこと以外は上記実施例 1 の場合と同様に

20

して実施例 5 の電気二重層コンデンサを製造した。

## 【0058】

(比較例 2 の電気二重層コンデンサの製造)

連続乾燥工程を行わず、真空乾燥工程における乾燥時間を 48 時間にしたこと以外は上記実施例 1 の場合と同様にして比較例 2 の電気二重層コンデンサを製造した。

## 【0059】

実施例 5 及び比較例 2 について、実験例 1 と同様にしてカールフィッシャー装置により水分量の分析を行うとともに、ガスクロマトグラフによる有機化合物の分析を行った。実施例 4 の分極性電極の分析結果を表 4 に示す。表 4 における数値の単位は全て (ppm)

30

である。

また、実施例 5 及び比較例 2 について、実験例 1 と同様にして初期抵抗値及び抵抗上昇率を測定した。結果を表 5 に示す。尚、表 5 における初期抵抗値の単位は (cm<sup>2</sup>) であり、抵抗上昇率の単位は (倍) である。

また、ガスクロマトグラフによる分析は、真空乾燥後の分極性電極の一部をパーキンエルマー社製 ATD400 の熱脱着装置の試料管に充填し、ヘリウムガスを流しながら 350 で 10 分間加熱し、気化した成分を内部トラップに捕集し、この成分をガスクロマトグラフ装置に導入することにより行った。ガスクロマトグラフに用いたカラムは Spelco 社製の SPB-1 (長さ 60 m、内径 0.25 mm、膜厚 25 μm) である。検出器には水素炎検出器 (FID) を使用し、定量はベンゼンの強度で校正し、FID によるピーク強度が炭素数に

40

比例すると仮定して行った。尚、各ピークの定性は質量分析にて行った。

## 【0060】

【表 4】

	シート状乾燥前 (ppm)	シート状乾燥後 (ppm)	真空乾燥前 (ppm)	真空乾燥後 (ppm)
インソプロピルアルコール	15000	440	436	67
ジイソプロピルエーテル	0	12	12	28
酢酸ジイソプロピル	0	15	14	30
プロピレン	0	16	17	37
エタノール	120	25	86	13
アセトン	357	72	170	59
アセトアルデヒド	12	45	65	10

10

20

30

40

【 0 0 6 1 】

【表 5】

	初期抵抗値( $\Omega\text{cm}^2$ )	抵抗上昇率(倍)
実施例5	6.1	1.23
比較例2	7.3	1.45

10

## 【0062】

表4に示すように、検出された主な有機化合物は、イソプロピルアルコール（IPA）、ジイソプロピルエーテル（DIPE）、プロピレン、酢酸イソプロピル、エタノール、アセトン、アセトアルデヒドであった。DIPE、プロピレン及び酢酸イソプロピルは、混練用有機溶媒に用いたイソプロピルアルコールが、連続乾燥工程及び真空乾燥工程にて酸化、脱水縮合等することにより生成した化合物と考えられる。またエタノールとアセトンは、コンデンサの製造工程の雰囲気中から活性炭に吸着した成分であると考えられる。また、アセトアルデヒドは、エタノールの酸化により生成したと考えられる。

表4に示すように、連続乾燥及び真空乾燥を行うことによって、各有機化合物量が順次減少していることが分かる。

20

また表5に示すように、実施例5のコンデンサの初期抵抗値及び抵抗上昇率は比較例2よりも少なくなっており、連続乾燥工程による有機化合物の除去効果が得られていることが分かる。

## 【0063】

更に、真空乾燥工程における乾燥時間を24、72、96、144時間としたこと以外は比較例2と同様にして分極性電極を製造し、この分極性電極に含まれる有機化合物と水分の総量を分析した。図8には、連続乾燥工程を行なわなかった場合の、真空乾燥工程後の分極性電極に含まれる有機化合物及び水分の総量の真空乾燥時間依存性を示す。尚、図8及び図9において、黒丸のプロットは水分量を示し、黒四角形のプロットは有機化合物量を示す。

30

同様に、真空乾燥工程における乾燥時間を24、72、96、144時間としたこと以外は実施例5と同様にして分極性電極を製造し、この分極性電極に含まれる有機化合物と水分の総量を分析した。図9には、連続乾燥工程を行った場合の、真空乾燥工程後の分極性電極に含まれる有機化合物及び水分の総量の真空乾燥時間依存性を示す。

## 【0064】

水分に関しては、図9に示すように、連続乾燥工程を行った場合は48時間の真空乾燥で水分の量が1500(ppm)以下となり、一方、図8に示すように連続乾燥工程を行わない場合でも48時間の真空乾燥で水分量が1500(ppm)以下となっている。また、図9と図8の水分量の曲線を比較すると、明らかに図9の連続乾燥工程を行った場合の曲線が図8の曲線よりも全体的に低くなっていることが分かる。従って、連続乾燥工程を行った場合には、連続乾燥工程を行わない場合よりも真空乾燥時間を短縮できることが分かる。

40

## 【0065】

また有機化合物に関しては、図9に示すように、連続乾燥工程を行った場合は48時間の真空乾燥で有機化合物の量が300(ppm)以下となり、一方、図8に示すように連続乾燥工程を行わない場合は72時間の真空乾燥で有機化合物の量が300(ppm)以下となっている。このように、連続乾燥工程を行った場合は真空乾燥時間を短縮できることが分かる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0066】

50

- 【図1】本実施形態の電気二重層コンデンサの製造方法を説明する工程図。
- 【図2】本実施形態の電気二重層コンデンサの製造方法を説明する工程図。
- 【図3】本実施形態の電気二重層コンデンサの製造方法を説明する工程図。
- 【図4】分極性電極に残留していた水分量と真空乾燥の乾燥時間との関係を示すグラフ。
- 【図5】電気二重層コンデンサの内部抵抗の初期抵抗値と真空乾燥の乾燥時間との関係を示すグラフ。

【図6】電気二重層コンデンサの抵抗増加率と真空乾燥の乾燥時間との関係を示すグラフ。

【図7】分極性電極の引っ張り強度と真空乾燥の乾燥時間との関係を示すグラフ。

【図8】連続乾燥工程を行わない場合の、真空乾燥工程後の分極性電極に含まれる有機化合物及び水分の総量と真空乾燥の乾燥時間との関係を示すグラフ。 10

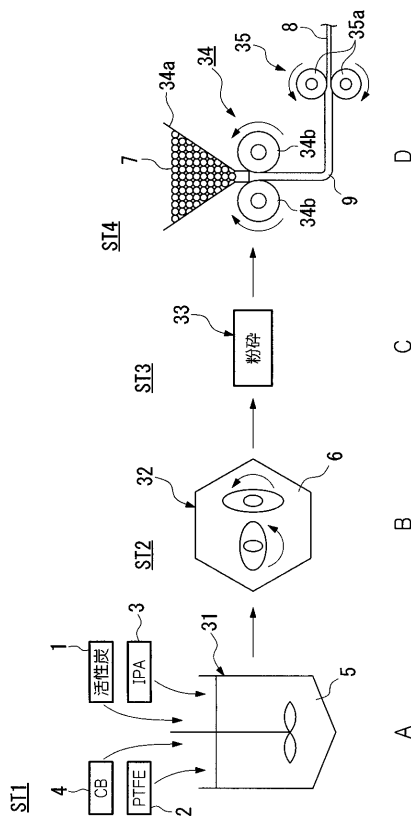
【図9】連続乾燥工程を行った場合の、真空乾燥工程後の分極性電極に含まれる有機化合物及び水分の総量と真空乾燥の乾燥時間との関係を示すグラフ。

【符号の説明】

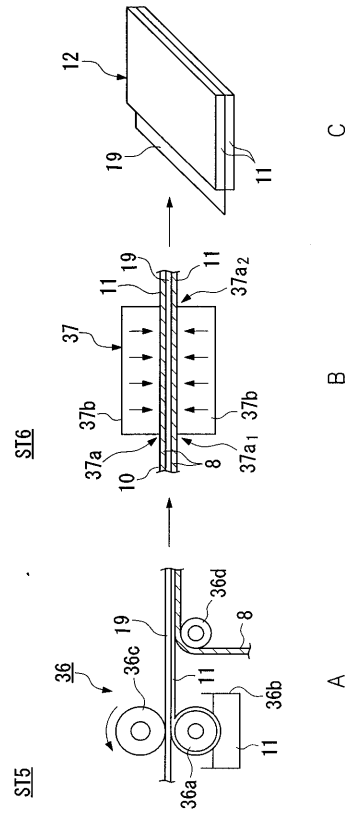
【0067】

1 ... 活性炭粉末、2 ... ポリ四フッ化エチレン（結着材）、3 ... イソプロピルアルコール（潤滑用有機溶媒）、11 ... 分極性電極、13 ... セパレータ、17 ... 電気二重層コンデンサ、ST1 ~ ST4 ... 電極成形工程、ST7 ... 捲回工程、ST8 ... 真空乾燥工程

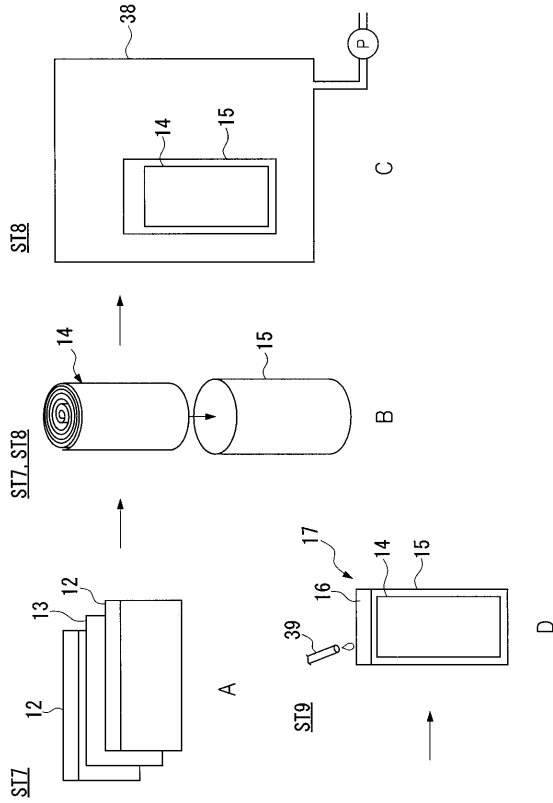
【図1】



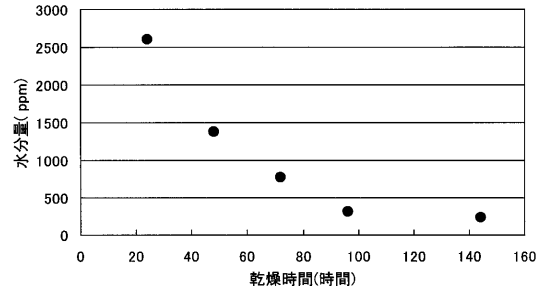
【図2】



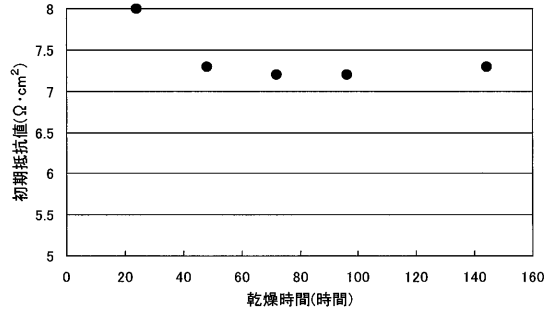
【 図 3 】



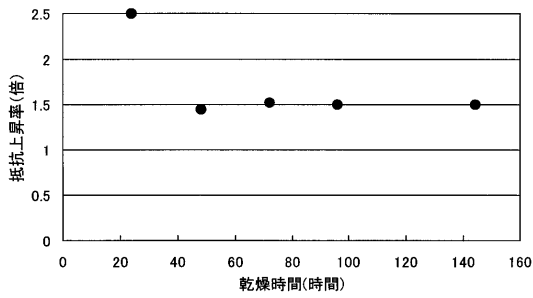
【 図 4 】



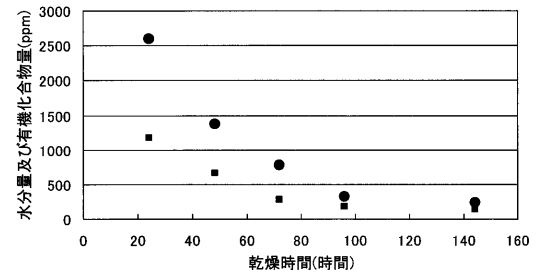
【 図 5 】



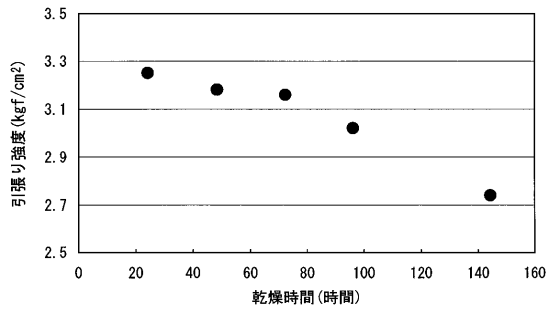
【 図 6 】



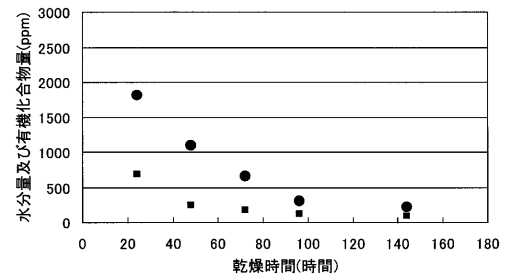
【 図 8 】



【 図 7 】



【 図 9 】



---

フロントページの続き

- (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 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 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