

(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2006-24611

(P2006-24611A)

(43) 公開日 平成18年1月26日(2006.1.26)

(51) Int. Cl.	F I			テーマコード (参考)	
HO 1 G	9/02	(2006.01)	HO 1 G	9/00	3 O 1 C
HO 1 G	9/058	(2006.01)	HO 1 G	9/00	3 O 1 A
HO 1 G	9/038	(2006.01)	HO 1 G	9/00	3 O 1 D
HO 1 G	9/28	(2006.01)	HO 1 G	9/00	5 3 1

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-199039 (P2004-199039)	(71) 出願人	000004374
(22) 出願日	平成16年7月6日(2004.7.6)		日清紡績株式会社
			東京都中央区日本橋人形町2丁目31番1号
		(74) 代理人	100079304
			弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	中村 真実
			千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡績株式会社研究開発センター内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 充放電を担う正電極および負電極に必要な電解液を確保し得る空間体積を有するセパレータを備え、高容量、かつ、長寿命性能に優れた電気二重層キャパシタを提供すること。

【解決手段】 集電基板およびこの集電基板の片面に塗布・積層された電極充填物からなり、少なくとも一方が分極性電極である正電極および負電極、並びにこれらの正負電極間に前記電極充填物の表面と接する状態で介在するセパレータからなる電極群と、電解液とを備えて構成される電気二重層キャパシタにおいて、当該キャパシタ内に電極群を配設した状態で、セパレータにおける正負各電極の電極充填物に挟まれた部分の空間体積が、正負各電極内の総空間体積の0.4倍以上になるようにする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

集電基板およびこの集電基板の片面に積層された電極充填物からなり、少なくとも一方が分極性電極である正電極および負電極、並びにこれらの正負電極間に前記電極充填物と接する状態で介在するセパレータからなる電極群と、電解液とを備えて構成される電気二重層キャパシタであって、

当該キャパシタ内に前記電極群を配設した状態で、前記セパレータにおける前記正負各電極の各電極充填物間に挟まれた部分の空間体積が、前記正負各電極内の総空間体積の 0.4 倍以上であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項 2】

前記各電極充填物間に挟まれた部分の空間体積が、前記正負各電極内の総空間体積の 0.4 ~ 5.0 倍であることを特徴とする請求項 1 記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 3】

前記セパレータが、セルロース、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステルおよびガラスから選ばれる少なくとも 1 種の材料を 70.0 ~ 99.9 質量% 含むことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 4】

前記セパレータが、ガラス繊維を 70.0 ~ 99.9 質量% 含むことを特徴とする請求項 3 記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 5】

前記セパレータの空隙率が、20 ~ 200 kPa の応力を印加した際に 80 ~ 98 体積% であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 6】

前記正電極における前記集電基板を除いた空間体積が、50 ~ 80 体積% であり、かつ、前記負電極における集電基板を除いた空間体積が、55 ~ 90 体積% であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 7】

前記電解液が、前記電極群の総空間体積に対して 90.0 ~ 100.0 体積% 含まれることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 8】

前記電解液が、4 級アンモニウム塩または 4 級ホスホニウム塩を含む有機電解液であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の電気二重層キャパシタからなる電源を備えることを特徴とする蓄電システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気二重層キャパシタに関し、例えば、自動車用電源や電力貯蔵用電源として好適に使用し得る電気二重層キャパシタに関する。

【背景技術】

【0002】

電気二重層キャパシタとは、正電極、負電極および正・負イオンを含む溶液（電解液）で構成され、電極と電解液との界面に生じる非常に薄い絶縁層、すなわち、電気二重層を誘電体として、正電極にマイナスイオン、負電極にプラスイオンを吸着・放出することで電気を蓄電・放電できる電気化学デバイスである。

【0003】

このような電気二重層キャパシタでは、正電極および負電極を絶縁隔離し、かつ、電解液を保持するために、通常、正電極と負電極との間にセパレータが設けられる。

従来、電気二重層キャパシタのセパレータとしては、セルロース繊維（特許文献 1：特

10

20

30

40

50

開平 10 - 256088 号公報)、ポリオレフィン系不織布(特許文献 2:特開 2001 - 68380 号公報、特許文献 3:特開 2001 - 110678 号公報、特許文献 4:特開 2002 - 266281 号公報)、高分子多孔膜等が使用されている。

【0004】

しかし、セルロースセパレータを用いた電気二重層キャパシタは、セルロース自体の化学的安定性の低さから、長期寿命性能を満足し得ない。また、ポリオレフィン系不織布や高分子多孔膜は、一般的にセルロースよりも融点が高いことから熱安定に欠ける。さらに、これらのセパレータは、製造上、空隙率が最大でも 40 ~ 60 体積%にしかならず、60 ~ 70 体積%であるセルロースセパレータと比べて小さいため、保持できる電解液量が少なく、また、吸液性にも劣るという問題がある。

10

【0005】

一方、ガラス繊維から構成されるセパレータも報告されている(特許文献 5:特開平 9 - 289140 号公報、特許文献 6:特開平 9 - 260214 号公報)。このガラス繊維セパレータは、化学的安定性、熱的安定性、吸液性等に優れ、製造上の空隙率も 80 体積%程度を有しているため、保液性に優れるものである。

しかし、このガラス繊維セパレータは、上述のその他のセパレータに比べて乾燥時および吸液時の機械的強度が弱いという欠点を有している。このため、実際にガラス繊維セパレータを用いて構成した電極群では、キャパシタ作成時にセパレータが圧迫されて厚みが減少する等、その形状を維持することが困難であり、結果としてセパレータ内の空隙率も減少してしまうという問題がある。

20

【0006】

【特許文献 1】特開平 10 - 256088 号公報

【特許文献 2】特開 2001 - 68380 号公報

【特許文献 3】特開 2001 - 110678 号公報

【特許文献 4】特開 2002 - 266281 号公報

【特許文献 5】特開平 9 - 289140 号公報

【特許文献 6】特開平 9 - 260214 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

30

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、充放電を担う正電極および負電極に必要な電解液を確保し得る空間体積を有するセパレータ(隔離板)を備え、高容量、かつ、長寿命性能に優れた電気二重層キャパシタ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】

【0008】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、集電基板およびこの集電基板の片面に積層された電極充填物からなり、少なくとも一方が分極性電極である正電極および負電極、並びにこれらの正負電極間に電極充填物の表面と接する状態で介在するセパレータからなる電極群と、電解液とを備えて構成される電気二重層キャパシタにおいて、キャパシタ内に電極群を配設した状態で、セパレータにおける正負各電極の電極充填物に挟まれた部分の空間体積を、正負各電極内の総空間体積に対して所定範囲内とすることで、高容量、かつ、長寿命性能に優れた電気二重層キャパシタが得られることを見出し、本発明を完成した。

40

【0009】

すなわち、本発明は、

1. 集電基板およびこの集電基板の片面に積層された電極充填物からなり、少なくとも一方が分極性電極である正電極および負電極、並びにこれらの正負電極間に前記電極充填物と接する状態で介在するセパレータからなる電極群と、電解液とを備えて構成される電気二重層キャパシタであって、当該キャパシタ内に前記電極群を配設した状態で、前記セパレータにおける前記正負各電極の各電極充填物間に挟まれた部分の空間体積が、前記正

50

負各電極内の総空間体積の0.4倍以上であることを特徴とする電気二重層キャパシタ、
2. 前記各電極充填物間に挟まれた部分の空間体積が、前記正負各電極内の総空間体積の0.4~5.0倍であることを特徴とする1の電気二重層キャパシタ、
3. 前記セパレータが、セルローズ、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステルおよびガラスから選ばれる少なくとも1種の材料を70.0~99.9質量%含むことを特徴とする1または2の電気二重層キャパシタ、
4. 前記セパレータが、ガラス繊維を70.0~99.9質量%含むことを特徴とする3の電気二重層キャパシタ、
5. 前記セパレータの空隙率が、20~200kPaの応力を印加した際に80~98体積%であることを特徴とする1~4のいずれかの電気二重層キャパシタ、
6. 前記正電極における前記集電基板を除いた空間体積が、50~80体積%であり、かつ、前記負電極における集電基板を除いた空間体積が、55~90体積%であることを特徴とする1~5のいずれかの電気二重層キャパシタ、
7. 前記電解液が、前記電極群の総空間体積に対して90.0~100.0体積%含まれることを特徴とする1~6のいずれかの電気二重層キャパシタ、
8. 前記電解液が、4級アンモニウム塩または4級ホスホニウム塩を含む有機電解液であることを特徴とする1~6のいずれかの電気二重層キャパシタ、
9. 1~8のいずれかの電気二重層キャパシタからなる電源を備えることを特徴とする蓄電システム
を提供する。

10

20

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、電気二重層キャパシタを構成する正負各電極内の総空間体積に対し、セパレータにおける正負各電極の電極充填物に挟まれた部分の空間体積が所定範囲に設定されているから、セパレータが充放電を担う正電極および負電極に必要な電解液を確保し得る結果、キャパシタ容量を高めることができるとともに、キャパシタ寿命を延ばすことができる。

この際、セパレータの材質として、ガラスを含むものを用いることで、セパレータの化学的安定性、熱的安定性、吸液性等をより高めることができ、キャパシタの高容量化および長寿命化をより一層図ることができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明に係る電気二重層キャパシタは、集電基板およびこの集電基板の片面に積層された電極充填物からなり、少なくとも一方が分極性電極である正電極および負電極、並びにこれらの正負電極間に電極充填物と接する状態で介在するセパレータからなる電極群と、電解液とを備えて構成される電気二重層キャパシタであって、当該キャパシタ内に電極群を配設した状態で、セパレータにおける正負各電極の各電極充填物間に挟まれた部分の空間体積（以下、有効空間体積という）が、正負各電極内の総空間体積の0.4倍以上であることを特徴とするものである。

40

ここで、セパレータの有効空間体積とは、セパレータの表裏全面のうち、正負各電極充填物の表面と接触している領域を基準面とした場合に、これら各基準面間に存する部分（例えば、各電極充填物が基板上に平面視で矩形に塗布・積層されている場合、各電極充填物と接触している2つの矩形領域の相対向する頂点を結んで形成される図形）の空間体積を意味する。なお、セパレータの枚数は1枚以上であれば任意であり、複数枚のセパレータを用いる場合におけるセパレータの有効空間体積とは、各セパレータを一体として、すなわち一枚のセパレータとして考えた場合の有効空間体積を意味する。

【0012】

電解質塩として4級アンモニウム塩等を10~50質量%含む一般的な電解液を使用した電気二重層キャパシタでは、充電が進行するに従い、正電極表面にはアニオンが、負電

50

極表面にはカチオンが吸着されていく結果、電解液の濃度が減少してイオンの移動度が減少し、充電能力も低下する。この時、キャパシタに電極群を配設した状態におけるセパレータ内の有効空間体積を上記範囲にしておくことで、セパレータ内に保持可能な電解液量が増加するため、キャパシタの充電能力の著しい低下を防止することが可能になる。

【0013】

この場合、上記セパレータ内の有効空間体積が、正負各電極内の総空間体積の0.4倍未満であると、上記充電能力の低下を効率的に抑制し得ない可能性が高いとともに、キャパシタの静電容量を十分に向上し得ない虞がある。これらの点を考慮すると、上記セパレータ内の有効空間体積は、正負各電極内の総空間体積の0.5倍以上が好ましく、0.6倍以上がより好ましく、0.65倍以上がより一層好ましい。

10

一方、上記セパレータ内の有効空間体積を増大させるに従って、電気二重層キャパシタの容量が増大するものの、セパレータ内の有効空間体積を無条件に増大させることは製造上不可能であり、また、セパレータ内の有効空間体積がある値を超えると、体積および質量だけが增加してエネルギー密度が減少する傾向がある。これらを考慮して、セパレータ内の有効空間体積の上限は設定されることになり、通常、上限は、5～6程度であるが、この範囲に限定されるものではない。

【0014】

本発明におけるセパレータの材質としては、セパレータ内の有効空間体積を上述の範囲とすることができるものであれば特に限定されるものではないが、電気二重層キャパシタに一般に用いられる、硫酸水溶液、水酸化アルカリ金属水溶液、塩を含む水溶液、アンモニウム塩を含むプロピレンカーボネートなどの有機溶液等の電解液と化学的かつ熱的に安定で、さらに活性炭などの炭素材料とも化学的かつ熱的に安定であることが必要であることから、セルロース、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステルおよびガラスから選ばれる少なくとも1種の材料を70.0～99.9質量%含むものであることが好ましい。これらの材料の含有量が、70.0質量%未満であると、不純物または添加物として含まれる金属元素、パルプ、灰分などに起因する副反応量が増大してキャパシタの寿命性能を悪化させる虞がある。

20

【0015】

特に、ガラス繊維を70.0～99.9質量%、好ましくは、80.0～99.9質量%含むセパレータであることが好適であり、このようにすれば、セパレータの化学的安定性、熱的安定性、吸液性などをより高めることができる結果、キャパシタの長寿命化および高容量化を図ることができる。

30

【0016】

また、電気二重層キャパシタを作製する際、一般的に、集電基板と電極充填物との間や、電極とセパレータと間の界面抵抗を低減することを目的として、電極群の面と垂直な方向に20～200kPa程度の機械的応力を印可する。

本発明の電気二重層キャパシタでは、このキャパシタ作製時の応力を印加した場合において、セパレータの空隙率が80体積%以上であることが好ましい。セパレータの空隙率をこの範囲とすることで、電極群に組み込んだ状態におけるセパレータの吸液性能が良好となり、電気二重層キャパシタの静電容量を高めることができる。

40

【0017】

より具体的には、20～200kPa、特に、50～100kPaの応力を印加した際に、セパレータの空隙率が、80～98体積%、好ましくは、82～95体積%であることが好適である。

なお、ガラス繊維を70.0～99.9質量%含むセパレータの空隙率は、20kPaの機械的応力を印加した場合で、通常、90体積%以上である。

【0018】

また、電極群を構成する正電極および負電極は、それぞれ少なくとも集電基板およびこの基板表面に電極充填物を塗布などにより積層して構成されるものである。これらは、一般的に電極活物質、導電材および結着材等を、N-メチルピロリドン等の溶媒中で混合し

50

た電極充填物用スラリーを、集電基板に塗布・積層した後、乾燥し、圧延等して作成されるものである。この際、電極密度を高くすれば、集電基板と電極充填物との界面抵抗が小さくなり、キャパシタセルとしたときの内部インピーダンスも低減できる。

【0019】

しかし、電極密度が増大すると、電極内の空間体積が減少し、これに伴ってキャパシタの充放電に必要な電解液量も減少し、静電容量が減少するという問題がある。

さらに、溶媒和したイオンの大きさも考慮した場合、一般的にアニオンに比べてカチオンが大きいので、正電極よりも負電極の電極面積が大きいことが要求される。

以上のことを考慮するとともに、製造のし易さをも考慮すると、正電極における集電基板を除いた空間体積が50～80体積%、特に55～80体積%であり、かつ、負電極における集電基板を除いた空間体積が55～90体積%、特に60～90体積%であることが好適である。

10

【0020】

なお、集電基板、並びに電極充填物を構成する電極活物質、導電材および結着材としては、特に限定されるものではなく、電気二重層キャパシタに使用される公知のものから適宜選択して用いることができる。

電極活物質としては、例えば、ヤシ殻、コーヒー豆、竹、木屑、石炭系ピッチ、石油系ピッチ、コークス、メソフェーズカーボン、フェノール樹脂、塩化ビニル樹脂等の種々の原料を焼成、賦活してなる活性炭が挙げられる。

導電材としては、例えば、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバなどが挙げられる。

20

【0021】

結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリイミド、石油ピッチ、石炭ピッチ、フェノール樹脂等を用いることができる。

正極を構成する集電基板としては、アルミニウム箔、酸化アルミニウム箔等が挙げられ、負極を構成する集電基板としては、銅箔、ニッケル箔、表面が銅めっき膜またはニッケルめっき膜にて形成された金属箔等が挙げられる。

30

【0022】

さらに、本発明の電気二重層キャパシタでは、電解液が、電極群の総空間体積に対して90.0～100.0体積%、特に、95.0～100.0体積%含まれることが好ましい。

電解液の含有量を、上記範囲とすることで、キャパシタ中の余分な体積を増大させることなく、キャパシタの充放電に必要なイオン数を確保でき、かつ、充電中に電極から発生したガスを透過させることができる。その結果、得られるキャパシタにおいて、効率的な充放電を繰り返すことができ、高容量化および長寿命化を達成できる。

【0023】

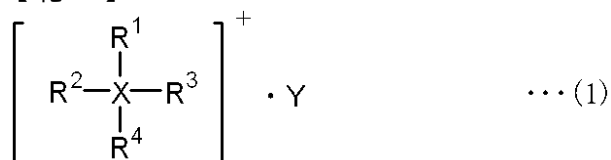
本発明の電気二重層キャパシタの電解液としては、特に限定されるものではなく、公知の種々の電解質および溶媒から構成される電解液を用いることができるが、電解質として4級アンモニウム塩または4級ホスホニウム塩を含む有機電解液が好適である。

40

電解質である4級アンモニウム塩または4級ホスホニウム塩としては、公知の種々のものから適宜選択して用いることができるが、特に、下記式(1)で示されるようなイオン性液体の性状を有する4級アンモニウム塩または4級ホスホニウム塩を用いることが好ましい。

【0024】

【化 1】



〔式中、 $R^1 \sim R^4$ は互いに同一もしくは異種の炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、または $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基 (R' はメチル基またはエチル基を示し、 n は 1 ～ 4 の整数である。) を示し、これら R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか 2 個の基が環を形成していても構わない。ただし、 $R^1 \sim R^4$ の内少なくとも 1 つは上記アルコキシアルキル基である。X は窒素原子またはリン原子を示し、Y は一価のアニオンを示す。〕

10

【0025】

ここで、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、2 - プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。 $R' - O - (CH_2)_n -$ で表されるアルコキシアルキル基としては、メトキシまたはエトキシメチル基、メトキシまたはエトキシエチル基、メトキシまたはエトキシプロピル基、メトキシまたはエトキシブチル基が挙げられる。

また、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか 2 個の基が環を形成している化合物としては、X に窒素原子を採用した場合には、アジリジン環、アゼチジン環、ピロリジン環、ピペリジン環等を有する 4 級アンモニウム塩、一方、X にリン原子を採用した場合には、ペンタメチレンホスフィン (ホスホリナン) 環等を有する 4 級ホスホニウム塩等が挙げられる。

20

【0026】

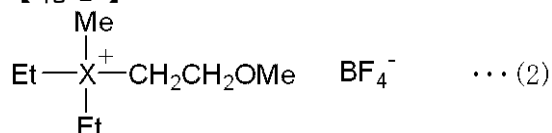
上記一価のアニオン Y としては、特に限定されるものではなく、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $AlCl_4^-$ 、 HSO_4^- 、 ClO_4^- 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等のアニオンを用いることができる。

イオン性液体の性状を示す 4 級アンモニウム塩または 4 級ホスホニウム塩の中でも、特に、下記式 (2) で示されるものが好適である。

【0027】

30

【化 2】



〔式中、X は上記と同じ。Me はメチル基を、Et はエチル基を示す。〕

【0028】

有機電解液を構成する非水系溶媒としては、例えば、ジブチルエーテル、1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - エトキシメトキシエタン、メチルジグリム、メチルトリグリム、メチルトetraグリム、エチルグリム、エチルジグリム、ブチルジグリム、グリコールエーテル類 (エチルセルソルブ、エチルカルビトール、ブチルセルソルブ、ブチルカルビトール等) などの鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2 - メチルトetraヒドロフラン、1, 3 - ジオキソラン、4, 4 - ジメチル - 1, 3 - ジオキサン等の複素環式エーテル、 γ - ブチロラクトン、 γ - バレロラクトン、 δ - バレロラクトン、3 - メチル - 1, 3 - オキサゾリジン - 2 - オン、3 - エチル - 1, 3 - オキサゾリジン - 2 - オン等のブチロラクトン類、電気化学素子に一般に使用される溶剤であるアミド溶剤 (N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチルアセトアミド、N - メチルピロリジノン等)、カーボネート溶剤 (ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、スチレンカーボネート等)、イミダゾリジノン溶剤 (1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン

40

50

等)などが挙げられる。これらは1種単独で、または2種以上混合して用いることができる。

【0029】

次に、本発明の電気二重層キャパシタにおける正電極、負電極およびセパレータ内の空間体積の測定・算出法の例について説明する。

[電極およびセパレータに含まれる材料の真密度の測定・計算方法]

基本的には固体比重測定方法[J I S Z 8 8 0 7]に従う。

まず、イオン交換水(または純水)、エタノールおよび流動パラフィンのうちいずれかの液体を選び、選んだ液体の比重を次のようにして測定する。

(1) 所定温度、所定湿度の環境下(イオン交換水または純水を液体に選んだ場合は4 10
が望ましい)で、比重ビンに液体を入れて質量および体積を測定する。

液体を入れる前の比重ビンの質量を M_0 、液体を入れた後の比重ビンおよび液体の総質量を M_a 、入れた液体の体積を V_1 とすると、液体の比重は、下記式で示される。

$$(M_a - M_0) / V_1$$

【0030】

続いて、再度、空にした比重ビンに被測定試料を入れ、上記と同じ環境下で質量を測定し、この質量を M_b とする。

さらにこれを真空デシケータおよびロータリーポンプを用いて、~数Torrで30分間減圧し、同様に質量(M_c)および体積(V_c)を測定する。

上記測定結果から、被測定試料の真密度は、下記式で算出される。 20

$$(M_b - M_0) / [V_c - (M_c - M_b) / \{ (M_a - M_0) / V_1 \}]$$

【0031】

[電極内の空間体積の測定・計算方法]

正・負電極板を、電極基板(集電体)の面と電極充填物の面のサイズが同一になるように、横長 x_e 、縦長 y_e の短冊形に切り出し、被測定サンプルとする。

測定電極サンプルの厚みを t_m 、電極基板(集電体)の厚みを t_b (t_b は充填前に予め測定しておく)とする。一方、露点-40以下の環境下、測定電極サンプルを80で60分間乾燥し、乾燥後の質量を m_m とする。

また、電極充填物に含まれる活物質、導電剤、結着剤、その他の添加物の質量配合比を W_1 、 W_2 、 W_3 、 W_4 、それぞれの真密度を d_1 、 d_2 、 d_3 、 d_4 とし、電極基板の見掛けの 30
密度を d_b とする。

【0032】

このとき、電極充填物の平均の真密度は、下記式で表される。

$$(W_1 + W_2 + W_3 + W_4) / (W_1 / d_1 + W_2 / d_2 + W_3 / d_3 + W_4 / d_4)$$

また、電極充填物の見掛けの密度は、下記式で表される。

$$[(m_m - x_e \cdot y_e \cdot t_b \cdot d_b) / \{x_e \cdot y_e \cdot (t_m - t_b)\}]$$

さらに、電極内の空間体積は、下記式で表される。

$$\{x_e \cdot y_e \cdot (t_m - t_b)\} - m_m / \{(W_1 + W_2 + W_3 + W_4) / (W_1 / d_1 + W_2 / d_2 + W_3 / d_3 + W_4 / d_4)\}$$

【0033】

よって、電極の空隙率(%)は下記式

$$[\{x_e \cdot y_e \cdot (t_m - t_b)\} - m] / \{(W_1 + W_2 + W_3 + W_4) / (W_1 / d_1 + W_2 / d_2 + W_3 / d_3 + W_4 / d_4)\} \times 100$$

で表され、キャパシタサンプル内の正電極内および負電極内の空間体積は、その電極総面積を S_m とすると、下記式で算出される。

$$\{S_m \cdot (t_m - t_b)\} \times \text{その電極の空隙率} / 100$$

【0034】

[セパレータ内の(有効)空間体積の測定・計算方法]

被測定セパレータを横 x_s 、縦 y_s の短冊形に切り出し、被測定サンプルとする(なお、有効空間体積を測定する場合、実際に切り出す大きさは、使用する電極充填物面のサイズ 50

と同サイズとすればよい)。被測定サンプルにおける応力 P_s 印加時の厚みを t_s とする。

また、露点 - 40 以下の環境下、被測定サンプルを 80 で 60 分間乾燥し、乾燥後の質量を m_s とする。

さらに、被測定セパレータに含まれる化合物の成分質量比を $w_1, w_2, w_3, \dots, w_n$ ($\sum w > 0.99$) とし、それぞれの真密度を $d_1, d_2, d_3, \dots, d_n$ とする。

【0035】

このとき、セパレータ材料の平均の真密度は、下記式で表される。

$$(w_1 + w_2 + w_3 + \dots + w_n) / (w_1 / d_1 + w_2 / d_2 + w_3 / d_3 + \dots + w_n / d_n)$$

また、セパレータの見掛けの密度は、下記式で表される。

$$m_s / (x_s \cdot y_s \cdot t_s)$$

10

さらに、セパレータ内の空間体積は、下記式で表される。

$$x_s \cdot y_s \cdot t_s - m_s / \{ (w_1 + w_2 + w_3 + \dots + w_n) / (w_1 / d_1 + w_2 / d_2 + w_3 / d_3 + \dots + w_n / d_n) \}$$

【0036】

したがって、セパレータの空隙率 (%) は、下記式

$$[x_s \cdot y_s \cdot t_s - m_s / \{ (w_1 + w_2 + w_3 + \dots + w_n) / (w_1 / d_1 + w_2 / d_2 + w_3 / d_3 + \dots + w_n / d_n) \}] / (x_s \cdot y_s \cdot t_s) \times 100$$

で表され、キャパシタサンプルのセパレータ内の空間体積は、そのセパレータ総面積を S_s とすると、下記式で算出される。

$$\{S_s \cdot t_s\} \times \text{その電極の空隙率} / 100$$

20

【0037】

[電極群の厚み(収納ケースの内寸(厚み方向))決定方法]

電極群における正電極の総厚み(正電極の一枚あたりの厚み×枚数)を t_p 、負電極の総厚み(負電極の一枚あたりの厚み×枚数)を t_n とし、 $t_p + t_n$ を t_e とする。

また、上記測定・計算方法により求めた正電極内空間体積および負電極内空間体積の総和を V_e とする。

一方、セパレータの総面積が S_s 、平均の真密度が d_s であった時、電極群を圧迫した際における、見掛けの密度が X 、一枚あたりの厚みが t_s 、厚さ方向に重なる総枚数が n_s であったとき、セパレータ内の空間体積は、下記式で表される。

$$S_s \times t_s \times n_s \times (1 - X / d_s)$$

30

【0038】

ここで、電極群を構成した状態におけるセパレータ内の空間体積が、正負各電極内の総空間体積の 0.4 ~ 5.0 倍であるとする(ここでは上限を 5.0 倍とする)、本発明においては、下記式が成立する必要がある。

$$V_e \times 0.4 < S_s \times t_s \times n_s \times (1 - X / d_s) < V_e \times 5.0$$

したがって、電極群の厚み方向に存在する正負電極およびセパレータ以外の部材の総厚みを t_a とした場合に、電極群の厚み(容器の厚み方向の内寸) $t_e + t_s \times n_s + t_a$ が、下記式

$$t_e + t_a + 0.4 \times V_e \times d_s / \{S_s (d_s - X)\} < t_e + t_s \times n_s + t_a < t_e + t_a + 5.0 \times V_e \times d_s / \{S_s (d_s - X)\}$$

40

を満たす任意の t_s を決定すればよい。

【0039】

この手法としては、例えば、

(a) 厚み方向の内寸が $t_e + t_s \times n_s + t_a$ の容器を用い、これに電極群を挿入する

(b) 電極群を挿入した後、電極群の厚みが $t_e + t_s \times n_s + t_a$ になるような固定板を用い、容器の外部から厚さ方向に応力 P_s で圧迫・固定する

のいずれか、または両方が挙げられる。

【0040】

なお、セパレータ内の有効空間体積は、独立でなく t_s に対して 1 つの値しか取らず、「圧迫後のセパレータの厚み」と「セパレータ内の有効空間体積」とは 1 対 1 対応となる

50

。よって、上述の「任意の t_s を決定」することは、「セパレータ内の有効空間体積を決定」することと同義である。

また、1つのセパレータに対してある応力で圧迫をしたとき、セパレータの見掛け密度 X も、独立でなく t_s の関数となる。具体的には、セパレータの質量が M 、平均の真密度が d_s 、面積が S 、厚みが t_s であったとき、見掛けの密度 $X(t_s)$ は、下記式で示される。

$$X(t_s) = (M / d_s) / (S \times t_s)$$

【0041】

以上説明した本発明の電気二重層キャパシタは、高容量かつ長寿命という性質を備えるものであり、このキャパシタを電源として備えた蓄電システムは、自動車用、電力貯蔵用、風力発電用、太陽光発電用、燃料電池用等に好適に利用することができる。

10

【実施例】

【0042】

以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は、下記の実施例に限定されるものではない。

[実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 3]

[1] 活性炭（電極活物質）の製造

ショウノールBRP-510F（昭和高分子（株）製）を、180 で硬化・不融化した後、粗粉碎した。この粗粉碎化物について、900 にて炭化・焼成を行い、水蒸気賦活後、微粉碎して活性炭を得た。

20

【0043】

[2] 電極群の作製

上記 [1] で得られた活性炭、デンカブラックHS-100（電気化学工業（株）製）およびPVDF（シグマアルドリッチジャパン（株）製）を、質量配合比100.0 : 5.0 : 5.5で混合した混合物に、1-メチル-2-ピロリドン（NMP、ゴードー溶剤（株）製）を250質量部加えて電極充填物用スラリーを調製した。

この電極充填物用スラリーを酸化アルミシート30CB（ $t = 0.030\text{ mm}$ ）（日本蓄電器工業（株）製）の一方の面に塗布した後、これを乾燥・圧延し、 50.0 mm （内、塗布部 40.0 mm ） $\times 20.0\text{ mm}$ に裁断し、未塗布部に $t = 3.0\text{ mm}$ のアルミテープを溶接したものを電極とした。

30

【0044】

この電極から、質量 0.115 g 、厚み 0.13 mm （充填密度 0.55 g/cc 、空間体積 45 mcc ）のものを選別して正電極とし、質量 0.125 g 、厚み 0.16 mm （充填密度 0.52 g/cc 、空間体積 65 mcc ）のものを選別して負電極とした。

正電極2枚、負電極2枚を用い、正電極の充填面と負電極の充填面とを対向させながら、表1に示される各セパレータを介して組み、電極群を作成した。

なお、セパレータは、面積 $54.0\text{ mm} \times 22.0\text{ mm}$ のものを実施例および比較例の空間体積になるように1~4枚を重ねて使用した。

【0045】

[3] 電気二重層キャパシタセルの作製

40

上記 [2] で作製した電極群を、アルミラミネート容器に挿入し、セパレータの有効空間体積が表1に示される各所定量になるように、金属板にて電極面に平行に容器を表1に示される各応力で圧迫し、固定した。

次いで、 1.0 M 四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウム プロピレンカーボネート溶液（25質量%）（富山薬品（株）製）を電解液とし、これを電極群の総空間体積に対して過剰量注液し、 10 Torr 以下で1時間減圧後、余剰液をダンプし、容器を密閉して電気二重層キャパシタセルを得た。この際、キャパシタセル内に充填された電解液量は、いずれも電極群の総空間体積に対して96~99体積%であった。

【0046】

[実施例 7]

50

上記実施例 2 と同様にして作製した電極群を、厚さ 1 . 0 0 m m のポリプロピレン板で挟み、肉厚み 0 . 4 0 m m 、内寸幅（電極群の厚み方向の幅）が 1 . 8 8 m m のアルミニウム容器に挿入し、電解液を総空間体積に対して過剰量注液し、1 0 T o r r 以下で 1 時間減圧後、余剰液をダンプングし、容器を密閉して電気二重層キャパシタセルを得た。この際、キャパシタセル内に充填された電解液量は、電極群の総空間体積に対して 9 9 体積 % であった。

【 0 0 4 7 】

【表 1】

	セパレータ	応力 (kPa)	セパレータ厚み (mm)		セパレータ空隙率 (vol/%)		セパレータ 有効空間体積 (mcc)	正電極内 総空間体積 (mcc)	負電極内 総空間体積 (mcc)	総空間 体積比 (セパレータ/ 正負電極)
			組込前	組込後	組込前	組込後				
実施例1	ガラス	50±10	0.20	0.10	95	90	150	90	130	0.68
実施例2	ガラス	50±10	0.30	0.20	96	94	300	90	130	1.36
実施例3	ガラス	30±10	0.30	0.25	96	95	380	90	130	1.73
実施例4	ガラス	50±10	0.80	0.50	90	84	680	90	130	3.09
実施例5	ポリエチレン	100±10	0.16	0.13	77	72	150	90	130	0.68
実施例6	セルローズ	100±10	0.14	0.10	70	58	93	90	130	0.42
実施例7	ガラス	-	0.30	0.30	96	96	450	90	130	2.05
比較例1	セルローズ	100±10	0.035	0.030	70	65	32	90	130	0.15
比較例2	ポリエチレン	100±10	0.040	0.030	60	50	24	90	130	0.11
比較例3	ガラス	50±10	0.10	0.050	85	70	56	90	130	0.25

【 0 0 4 8 】

なお、表 1 中、セパレータの有効空間体積は、セパレータ全体の総空間体積ではなく、セパレータ中において、電極充填物の塗布面積 4 0 . 0 m m × 2 0 . 0 m m に対応する各領域（基準面）で挟まれた部分の空間体積である。また、各セパレータとしては、以下のものを使用した。

[1] ガラスセパレータ（ガラス含有量 9 0 質量 % ）

実施例 1：日本板硝子（株）製ガラスペーパー G M 2 0 0 （ 2 0 k P a での厚み 0 . 2 0 m m ） × 1 枚 30

実施例 2 , 3 , 7：日本板硝子（株）製ガラスペーパー G M 3 0 0 （ 2 0 k P a での厚み 0 . 3 0 m m ） × 1 枚

実施例 4：日本板硝子（株）製ガラスペーパー G M 2 0 0 × 4 枚

比較例 3：日本板硝子（株）製ガラスペーパー G M 1 0 0 （ 2 0 k P a での厚み 0 . 1 0 m m ） × 1 枚

[2] ポリエチレンセパレータ

実施例 5：日本板硝子（株）製 N I 0 4 0 A （ポリエチレン含有量 7 0 質量 % 以上、 2 0 k P a での厚み 0 . 0 4 0 m m ） × 4 枚

比較例 2：旭化成（株）製 N 9 4 2 0 G （ポリエチレン含有量 9 6 質量 % 、 2 0 k P a での厚み 0 . 0 4 0 m m ） × 1 枚 40

[3] セルローズセパレータ（セルローズ含有量 9 7 質量 % ）

実施例 6：日本高度紙工業（株）製 T F 4 0 - 3 5 （ 2 0 k P a での厚み 0 . 0 3 5 m m ） × 4 枚

比較例 1：日本高度紙工業（株）製 T F 4 0 - 3 5 × 1 枚

【 0 0 4 9 】

上記実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 3 で得られたキャパシタサンプルにつき、下記手法により、放電容量を測定した。

（ 1 ）電流値 1 0 . 0 m A 、設定電圧値 2 . 5 0 V で定電流 - 定電圧充電し、 1 0 分間休止後、電流値 1 0 . 0 m A で放電した。この充放電を 3 回繰り返し、 3 回目の放電容量を 50

初期容量とした。

【 0 0 5 0 】

上記実施例 5 , 6 で得られたキャパシタサンプルにつき、下記手法により、放電容量を測定した。

(2) 電流値 1 . 0 m A、設定電圧値 2 . 5 0 V で定電流 - 定電圧充電し、1 0 分間休止後、電流値 1 . 0 m A で放電した。この充放電を 3 回繰り返し、3 回目の放電容量を初期容量とした。

上記 (1) , (2) の充放電試験により得られた 3 回目の充放電曲線を図 1 に、放電容量値を表 2 に示す。

【 0 0 5 1 】

10

【表 2】

	放電エネルギー(初期容量) /mcc
実施例1	14.3
実施例2	14.8
実施例3	15.2
実施例4	16.5
実施例5	12.5
実施例6	12.4
比較例1	11.8
比較例2	9.7
比較例3	12.3

20

【 0 0 5 2 】

表 2 に示されるように、実施例 1 ~ 6 のキャパシタサンプルにおける放電容量は、比較例に比べて優れており、特に、セパレータとしてガラスを用いた実施例 1 ~ 5 のキャパシタでは良好な放電容量が得られていることがわかる。

また、図 1 の放電曲線に示されるように、比較例 1 ~ 3 に対して、実施例 1 ~ 6 のキャパシタサンプルは放電エネルギーが増大していることがわかる。

30

【 0 0 5 3 】

次に、実施例 2 , 7 および比較例 1 , 2 で得られたキャパシタサンプルにつき、電流値 1 0 . 0 m A、設定電圧値 3 . 0 0 V で定電流充電し、電流値 1 0 . 0 m A で 1 . 0 V まで放電する条件にてサイクル寿命性能を確認したところ、図 2 に示されるように、比較例 1 , 2 のキャパシタサンプルに比べて、実施例 2 , 7 のキャパシタサンプルの放電エネルギーが向上し、結果として寿命性能の点でも良好な性質を示していることがわかる。

【図面の簡単な説明】

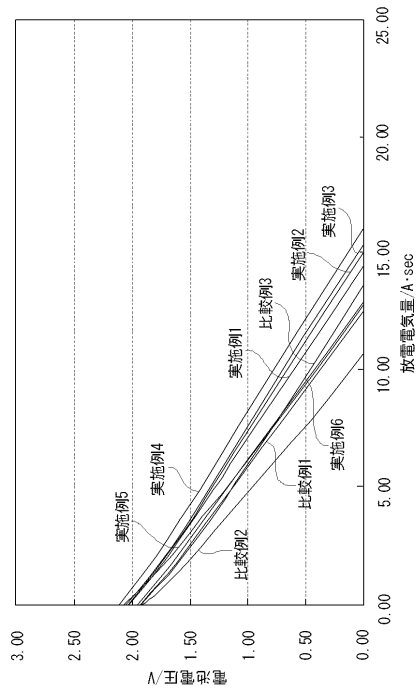
【 0 0 5 4 】

【図 1】実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 3 で得られたキャパシタサンプルの充放電極線示す図である。

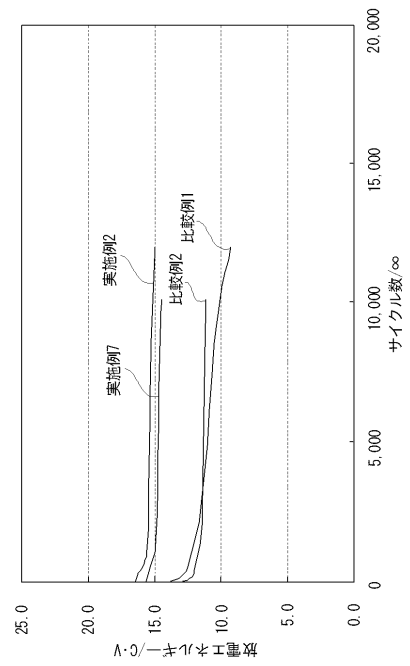
40

【図 2】実施例 2 , 7 および比較例 1 , 2 で得られたキャパシタサンプルのサイクル特性を示す図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 野津 龍太郎

千葉県千葉市緑区大野台 1 - 2 - 3 日清紡績株式会社研究開発センター内