

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4800232号
(P4800232)

(45) 発行日 平成23年10月26日 (2011.10.26)

(24) 登録日 平成23年8月12日 (2011.8.12)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 G 9/155 (2006.01)	HO 1 G 9/00 3 O 1 J
HO 1 G 9/058 (2006.01)	HO 1 G 9/00 3 O 1 A
HO 1 G 9/016 (2006.01)	HO 1 G 9/00 3 O 1 F
HO 1 G 9/02 (2006.01)	HO 1 G 9/00 3 O 1 C

請求項の数 15 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2007-26820 (P2007-26820)	(73) 特許権者	000006013
(22) 出願日	平成19年2月6日 (2007.2.6)		三菱電機株式会社
(65) 公開番号	特開2008-47856 (P2008-47856A)		東京都千代田区丸の内二丁目7番3号
(43) 公開日	平成20年2月28日 (2008.2.28)	(74) 代理人	100110423
審査請求日	平成20年12月18日 (2008.12.18)		弁理士 曾我 道治
(31) 優先権主張番号	特願2006-60904 (P2006-60904)	(74) 代理人	100084010
(32) 優先日	平成18年3月7日 (2006.3.7)		弁理士 古川 秀利
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100094695
(31) 優先権主張番号	特願2006-199223 (P2006-199223)		弁理士 鈴木 憲七
(32) 優先日	平成18年7月21日 (2006.7.21)	(74) 代理人	100111648
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 梶並 順
		(74) 代理人	100122437
			弁理士 大宅 一宏
		(74) 代理人	100147566
			弁理士 上田 俊一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極集電体上に配設される正極電極層と、負極集電体上に配設される負極電極層とが、多孔質のセパレータを挟んで互いに対向するように配置された、複数の単セルを備え、上記複数の単セルが積層され電解液が充填された外装ケースに収納され、並列接続される電気二重層キャパシタであって、

上記正極電極層は、静電容量の異なる大容量正極電極層と小容量正極電極層とに区別され、

上記負極電極層は、静電容量の異なる大容量負極電極層と小容量負極電極層とに区別され、

少なくとも1つの単セルは、大容量正極電極層と大容量負極電極層との組み合わせであり、

少なくとも1つの単セルは、小容量正極電極層と小容量負極電極層との組み合わせであり、

且つ、上記大容量正極電極層および上記大容量負極電極層により挟まれるセパレータの厚さは、

上記小容量正極電極層および上記小容量負極電極層により挟まれるセパレータの厚さよりも厚く、

上記小容量正極電極層および上記小容量負極電極層がそれぞれ配設される正極集電体および負極集電体の厚みは、

上記大容量正極電極層および上記大容量負極電極層がそれぞれ配設される正極集電体および負極集電体の厚みより厚いことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項 2】

正極集電体上に配設される正極電極層と、負極集電体上に配設される負極電極層とが、多孔質のセパレータを挟んで互いに対向するように配置された、複数の単セルを備え、上記複数の単セルが積層され電解液が充填された外装ケースに収納され、並列接続される電気二重層キャパシタであって、

上記正極電極層は、静電容量の異なる大容量正極電極層と小容量正極電極層とに区別され、

上記負極電極層は、静電容量の異なる大容量負極電極層と小容量負極電極層とに区別され、

少なくとも 1 つの単セルは、大容量正極電極層と大容量負極電極層との組み合わせであり、

少なくとも 1 つの単セルは、小容量正極電極層と小容量負極電極層との組み合わせであり、

上記小容量正極電極層および小容量負極電極層により挟まれて上記大容量正極電極層および上記大容量負極電極層に挟まれるように連続するセパレータを有し、

上記大容量正極電極層および上記大容量負極電極層の間の上記セパレータに、さらにセパレータを重ねて、重ね合わせ枚数を増やすことによって、

上記大容量正極電極層および上記大容量負極電極層により挟まれるセパレータの厚さは

上記小容量正極電極層および上記小容量負極電極層により挟まれるセパレータの厚さより厚いことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項 3】

上記大容量正極電極層の静電容量が上記小容量正極電極層の静電容量の 2 倍以上であり、

上記大容量負極電極層の静電容量が上記小容量負極電極層の静電容量の 2 倍以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載する電気二重層キャパシタ。

【請求項 4】

上記大容量負極電極層の静電容量が上記大容量正極電極層の静電容量を超え、
上記小容量負極電極層の静電容量が上記小容量正極電極層の静電容量を超えることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載する電気二重層キャパシタ。

【請求項 5】

上記小容量正極電極層および小容量負極電極層が配置される単セルの数が、
上記大容量正極電極層および大容量負極電極層が配置される単セルの数の 2 倍以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載する電気二重層キャパシタ。

【請求項 6】

上記大容量正極電極層および大容量負極電極層が配置される単セルは、
積層方向に対して一方の片側に配置され、
上記小容量正極電極層および小容量負極電極層が配置される単セルは、
積層方向に対して他方の片側に配置されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載する電気二重層キャパシタ。

【請求項 7】

上記大容量正極電極層および大容量負極電極層が配置される単セルは、
積層方向に対して中央に配置され、
上記小容量正極電極層および小容量負極電極層が配置される単セルは、
積層方向に対して外側に配置されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載する電気二重層キャパシタ。

【請求項 8】

上記大容量正極電極層および大容量負極電極層が配置される単セルと、

上記小容量正極電極層および小容量負極電極層が配置される単セルとは、
積層方向に対して交互に配置されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載する電気二重層キャパシタ。

【請求項 9】

上記大容量正極電極層および大容量負極電極層の電極層の厚さは、

上記小容量正極電極層および小容量負極電極層の電極層の厚さよりも厚いことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載する電気二重層キャパシタ。

【請求項 10】

上記大容量正極電極層および大容量負極電極層の主成分であるカーボン粒子の静電容量は、

10

上記小容量正極電極層および小容量負極電極層の主成分であるカーボン粒子の静電容量より大きいことを特徴とする請求項 1 に記載する電気二重層キャパシタ。

【請求項 11】

表裏それぞれに上記大容量正極電極層と上記小容量正極電極層が設けられる複数の正極集電体と、

表裏それぞれに上記大容量負極電極層と上記小容量負極電極層が設けられる複数の負極集電体と、

上記大容量正極電極層と上記大容量負極電極層との間および上記小容量正極電極層と上記小容量負極電極層との間でそれぞれ挟持されるセパレータと、を備え、

上記正極集電体と上記負極集電体が交互に配置され、上記複数の正極集電体が電氣的に並列に接続され、上記複数の負極集電体が電氣的に並列に接続されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載する電気二重層キャパシタ。

20

【請求項 12】

上記大容量電極層には、上記小容量電極層のセパレータよりも、平均気孔径の大きなセパレータが配置されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載する電気二重層キャパシタ。

【請求項 13】

上記大容量電極層に、ナノゲートカーボンもしくは黒鉛系のカーボンを用いたことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載する電気二重層キャパシタ。

【請求項 14】

上記大容量負極電極層に、リチウムイオンがインターカレーションするカーボンを用いたことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載する電気二重層キャパシタ。

30

【請求項 15】

上記集電箔に、表面がエッチングされて凹凸が設けられているエッチド箔、エキスパンドメタルや多穴金属箔を用いたことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載する電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は電気二重層キャパシタに関し、特に、電解液と分極性電極との界面に形成される電気二重層に電荷を貯える電気二重層キャパシタに関する。

40

【背景技術】

【0002】

電気二重層キャパシタは、積層形、円筒形、ボタン形などの形状の違いはあるが、基本的には、集電体表面に形成され活性炭などのカーボン粒子が主成分の正極電極層および負極電極層と、この正極電極層と負極電極層とを電子的に絶縁しイオンが伝導するセパレータとからなる複数の単セル（以下、正極電極層と負極電極層がセパレータを介して対峙する構成部分を単セルと称する）を備え、この複数の単セルが積層され電解液で充填された外装ケースに収納されて構成されている。

そして、電解液中において分極性電極（正極電極層および負極電極層を指す）のカーボ

50

ン粒子の気孔（ミクロポア）内部の表面に形成される電気二重層の静電容量を利用している。

正極とは、集電体表面に正極電極層が構成されたものを指し、負極とは、集電体表面に負極電極層が構成されたものを指す。

なお、電極層とは、正極電極層と負極電極層を総称したものを指す。

【 0 0 0 3 】

電気二重層キャパシタは、アルミ電解コンデンサ、セラミックコンデンサやフィルムコンデンサのような一般のコンデンサに比べてエネルギー貯蔵量が大きいことが特徴である。

また、鉛蓄電池やニッケル水素電池やリチウムイオン電池などのバッテリーと比べると、
パワー密度が高いことが特徴である。 10

用途として、瞬低補償装置、電子機器のバックアップ、家電機器やコピー機のパワーアシスト、自動車のアイドルストップ時の始動用電源、ハイブリッド自動車の電源、太陽光発電や風力発電の変動を緩和し平準化するための電力バッファ装置など、幅広い利用が始まっており、省エネルギーや新エネルギーの普及促進に役立つエネルギー貯蔵デバイスとして期待されている。

また、電気二重層キャパシタは、充放電に際して化学反応を伴わないため、瞬時に大きな電流を流すことができるとともに効率が良いという利点がある。また、10万回以上の充放電が可能であり、寿命が10年以上で信頼性が高いという利点もある。

しかし、鉛蓄電池やニッケル水素電池やリチウムイオン電池などと比べると、エネルギー貯蔵量が少なく、電気二重層キャパシタの貯蔵エネルギーを高めることが、電気二重層キャパシタの利用を進めるための最大の課題である。 20

【 0 0 0 4 】

そこで、電気二重層キャパシタに貯えられるエネルギーを大きくするために、厚み0.1mm程度の正極電極層および負極電極層を集電体の両面に設け、セパレータを介して複数の単セルを並べて電気的に並列に接続し、1個の電気二重層キャパシタに収納する単セルの数を増やして貯蔵エネルギーを大きくする方法が一般的に用いられている（例えば、特許文献1参照）。

さらに、電極層厚さを厚くして、例えば厚さ0.4mmや厚さ1mmの電極層を使用すれば、エネルギー貯蔵量を増やすことができるが、静電容量や内部抵抗が大きくなって、瞬時に大きな電流を流すことができなくなり、すなわちパワー密度が低下し、電気二重層キャパシタの最大の長所がなくなるという問題があった。 30

静電容量が大きいほど貯蔵エネルギーが増えるが、放電に必要な時間が増えるのでパワー密度が低下する。

また、内部抵抗が大きくなると、電流が流れる時に生じる熱ロスが増えるので、大きな電流を流すことができなくなり、パワー密度が低下する。

【 0 0 0 5 】

そこで、エネルギー貯蔵量を維持しながらパワー密度の低下を抑えるために、静電容量が大きく内部抵抗も大きな電気二重層キャパシタと、内部抵抗が小さく静電容量も小さな電気二重層キャパシタとを、外部回路を介して並列に接続した回路構成が提案されている（例えば、特許文献2参照）。 40

静電容量がファラッドで表され、内部抵抗はオームで表されるが、その積は『正規化内部抵抗（オームファラッド）』と呼ばれ、時定数に相当するものになる。

そして、正規化内部抵抗の小さな電気二重層キャパシタほど瞬発力に優れるが持続力が小さくなり、正規化内部抵抗の大きな電気二重層キャパシタほど持続力に優れるが瞬発力が小さくなる。

特許文献2の請求項および実施例には、正規化内部抵抗の小さな電気二重層キャパシタと正規内部抵抗の大きな電気二重層キャパシタを外部回路を介して接続した実施例が示されている。

内部抵抗については、集電体での電気抵抗を除けば、カーボン粒子の気孔に充放電によ 50

って電解液が挿入され排出される際に生じるイオン拡散抵抗が支配的であり、電極厚さやセパレータ厚さの内部抵抗への寄与は比較的小さい。

従って、時定数すなわち正規化内部抵抗（オームファラッド）を下げたパワー密度を上げるには、静電容量を下げるのが効果的である。

しかしながら、静電容量を下げると、貯蔵エネルギーが下がってしまうというジレンマの関係が存在する。

【0006】

また、他の従来技術として、静電容量の大きな厚い電極層で構成された単セルと内部抵抗の低い薄い電極層で構成された単セルを並列に接続し、同じ外装ケースに収納して構成した電気二重層キャパシタが開示されている（例えば、特許文献3参照）。

構成材料が同じものであれば電極層を厚くすると静電容量が大きくなる。従って、内部抵抗が同程度であれば、正規化内部抵抗の小さな単セルと正規内部抵抗の大きな単セルを同じ外装ケースに収納して1つの電気二重層キャパシタを構成したことになる。

【0007】

【特許文献1】特開2003-124078号公報

【特許文献2】特開平6-351159号公報

【特許文献3】特開平8-45793号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、特許文献2のように、内部抵抗が大きく静電容量の大きな電気二重層キャパシタと内部抵抗が小さく静電容量の小さな電気二重層キャパシタとを外部回路を介して並列に接続した場合には、電気二重層キャパシタ間を接続する電流端子や配線などを介して繰り返し電流が流れるので、電流端子や配線や外部回路を流れる電流が発熱となって蓄電エネルギーの多くが消費され、外部に取り出すことのできるエネルギーが著しく減少するという問題点があった。

【0009】

また、特許文献3のように、静電容量の大きな電極層が厚い単セルと内部抵抗が小さく電極層が薄い単セルを並列に接続した電気二重層キャパシタを用いた場合には、電流端子や配線や外部回路を流れる電流が少なくなって、外部に取り出すことのできる静電容量の減少が防止される。

しかし、静電容量の大きな電極層が厚い単セルのみで構成した電気二重層キャパシタや内部抵抗が小さく電極層が薄い単セルでのみ構成した電気二重層キャパシタに比べて、充放電を頻繁に繰り返した時のサイクル寿命が著しく悪くなるという大きな問題点があった。

【0010】

この発明は、かかる問題点を解決するためになされたものであり、サイクル寿命に優れ、瞬時に大きな電流を流すことができるという特性を維持するとともに、貯蔵できる電力量が大きい安価な電気二重層キャパシタを提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0011】

この発明は、正極集電体上に配設される正極電極層と、負極集電体上に配設される負極電極層とが、多孔質のセパレータを挟んで互いに対向するように配置された、複数の単セルを備え、上記複数の単セルが積層され電解液が充填された外装ケースに収納され、並列接続される電気二重層キャパシタであって、上記正極電極層は、静電容量の異なる大容量正極電極層と小容量正極電極層とに区別され、上記負極電極層は、静電容量の異なる大容量負極電極層と小容量負極電極層とに区別され、少なくとも1つの単セルは、大容量正極電極層と大容量負極電極層との組み合わせであり、少なくとも1つの単セルは、小容量正極電極層と小容量負極電極層との組み合わせであり、且つ、上記大容量正極電極層および上記大容量負極電極層により挟まれるセパレータの厚さは、上記小容量正極電極層および

10

20

30

40

50

上記小容量負極電極層により挟まれるセパレータの厚さよりも厚く、上記小容量正極電極層および上記小容量負極電極層がそれぞれ配設される正極集電体および負極集電体の厚みは、上記大容量正極電極層および上記大容量負極電極層がそれぞれ配設される正極集電体および負極集電体の厚みより厚いことを特徴とする電気二重層キャパシタである。

【発明の効果】

【0012】

この発明は、正極集電体上に配設される正極電極層と、負極集電体上に配設される負極電極層とが、多孔質のセパレータを挟んで互いに対向するように配置された、複数の単セルを備え、上記複数の単セルが積層され電解液が充填された外装ケースに収納され、並列接続される電気二重層キャパシタであって、上記正極電極層は、静電容量の異なる大容量正極電極層と小容量正極電極層とに区別され、上記負極電極層は、静電容量の異なる大容量負極電極層と小容量負極電極層とに区別され、少なくとも1つの単セルは、大容量正極電極層と大容量負極電極層との組み合わせであり、少なくとも1つの単セルは、小容量正極電極層と小容量負極電極層との組み合わせであり、且つ、上記大容量正極電極層および上記大容量負極電極層により挟まれるセパレータの厚さは、上記小容量正極電極層および上記小容量負極電極層により挟まれるセパレータの厚さよりも厚く、上記小容量正極電極層および上記小容量負極電極層がそれぞれ配設される正極集電体および負極集電体の厚みは、上記大容量正極電極層および上記大容量負極電極層がそれぞれ配設される正極集電体および負極集電体の厚みより厚いことを特徴とする電気二重層キャパシタであるので、サイクル寿命に優れ、瞬時に大きな電流を流すことができるという特性を維持するとともに、貯蔵できる電力量が大きい安価な電気二重層キャパシタを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

実施の形態1.

図1は、この発明の実施の形態1に係わる電気二重層キャパシタの構成を表す断面図である。

この発明の実施の形態1に係わる電気二重層キャパシタ1は、図1に示すように、電極層厚さが厚く静電容量の大きな正極電極層（以下、「大容量正極電極層」と称す）3aおよび電極層厚さが厚く静電容量の大きな負極電極層（以下、「大容量負極電極層」と称す）4aが配設される単セル（大容量単セル）11が1個と、電極厚さが薄く静電容量の小さな正極電極層（以下、「小容量正極電極層」と称す）3bおよび電極厚さが薄く静電容量の小さな負極電極層（以下、「小容量負極電極層」と称す）4bが配設される単セル（小容量単セル）12が5個とから構成されている。

【0014】

大容量単セル11の大容量正極電極層3aは、厚み30 μ mのアルミ箔からなる正極集電体7a上に形成され、厚みは1.0mmである。また、大容量単セル11の大容量負極電極層4aは、厚み30 μ mのアルミ箔からなる負極集電体8a上に形成され、厚みは1.0mmである。

そして、大容量単セル11のセパレータ9aは、厚み30 μ mのセパレータが2枚重ね合わされたものであり、以下「厚いセパレータ」9aと称す。

この厚いセパレータ9aを介して大容量正極電極層3aと大容量負極電極層4aとが互いに対向するように配置されている。

大容量正極電極層3aおよび大容量負極電極層4aの表面の外形は、10cm \times 10cmで面積は100cm²である。

【0015】

一方、小容量単セル12の小容量正極電極層3bは、厚み50 μ mのアルミ箔からなる正極集電体7b上に形成され、厚みは0.1mmである。

また、小容量単セル12の小容量負極電極層4bは、厚み50 μ mのアルミ箔からなる負極集電体8b上に形成され、厚みは0.1mmである。

そして、小容量単セル12のセパレータ9bは、厚み30 μ mのセパレータそのもので

あり、以下「薄いセパレータ」9 bと称す。

この薄いセパレータ9 bを介して小容量正極電極層3 bと小容量負極電極層4 bとが互いに対向するように配置されている。小容量正極電極層3 bおよび小容量負極電極層4 bの表面の外形は、 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ で面積は 100 cm^2 である。

【0016】

正極電極層3 a、3 bおよび負極電極層4 a、4 bは、平均粒子径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の水蒸気賦活活性炭をPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）のフッ素系樹脂のバインダーを用いて結着した層である。

なお、水蒸気賦活活性炭以外にアルカリ賦活活性炭、ナノゲートカーボン、黒鉛、非晶質カーボンの粒子を用いても良い。

また、PTFE以外にPVDFなどのフッ素系樹脂やSBR（スチレンブタジエンラバー）系合成ゴム、アクリル系ゴム、オレフィン系バインダーなどを用いても良い。この層は、圧延法、塗布法またはモールド成型法などによって形成される。

【0017】

セパレータ9 a、9 bは、天然パルプ、天然セルロース、溶剤紡糸セルロースなどのセルロース系や、ガラス繊維、不織布の他、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などのフィブリル化フォルムまたは多孔質フィルムである。

【0018】

図2は、実施の形態1に係わる電気二重層キャパシタの構成材料を外装ケース13に収納した様子を表す縦断面図である。

1個の大容量単セル11と5個の小容量単セル12とが、積層方向に対して片側に大容量単セル11が配置するようにして積層されて収納ケース13に収納されている。

そして、大容量単セル11の負極集電体8 aと積層方向に対して一番外側に配置される小容量単セル12の負極集電体8 bが収納ケース13に接している。

大容量単セル11と小容量単セル12は、大容量単セル11の正極集電体7 aが大容量単セル11に隣接する小容量単セル12の正極集電体7 bに、中間に位置する小容量単セル12の負極集電体8 bが隣接する小容量単セル12の負極集電体8 bに、中間に位置する小容量単セル12の正極集電体7 bが隣接する小容量単セル12の正極集電体7 bに、それぞれ接するように積層されている。

【0019】

大容量単セル11および小容量単セル12の正極集電体7 a、7 bは、正極端子15に超音波接合などによって接続され、正極端子15は、外装ケース13に対して絶縁されて、外装ケース13外に引き出されている。

また、大容量単セル11および小容量単セル12の負極集電体8 a、8 bは、負極端子16に超音波接合などによって接続され、負極端子16は、外装ケース13に対して絶縁されて、外装ケース13外に引き出されている。

【0020】

外装ケース13内には電解液が充填され、外装ケース13は蓋13 aにより封止されている。なお、電気二重層キャパシタのトータル厚さが 50 mm 以内の場合には、蓋13 aは用いられずに、外装ケース13の端部から電流端子を出して封止される場合が一般的である。

電解液は、電解質が溶媒に溶解された溶液である。電解質は、カチオンとアニオンとが組み合わされている。カチオンは、例えば、4級アンモニウム、1,3-ジアルキルイミダゾリウム、または1,2,3-トリアルキルイミダゾリウムである。アニオンは、例えば、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- または CF_3SO_3^- の塩や、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム（EMI）、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウム（DMPI）の AlCl_4^- や BF_4^- の塩である。また、近年は、スピロ系電解質も多く用いられている。

溶媒は、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、ジメトキシメタン、ジエトキシエタン、 γ -ブチラクトン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ス

10

20

30

40

50

ルフォランから選ばれる一種又はこれらの二種以上の混合溶媒が用いられている。

また、近年は、電解質そのものが液体になったイオン性液体が用いられる場合もある。

本発明は、すべての場合について適用可能である。

【0021】

図3(a), (b)は、実施の形態1に係わる電気二重層キャパシタの充放電特性のグラフである。

電気二重層キャパシタを3種類用意して、充放電特性を計測した。

第1の電気二重層キャパシタは、1個の大容量単セル11を外装ケース13内に収納したものである。

第2の電気二重層キャパシタは、5個の小容量単セル12を外装ケース13内に収納したものである。

第3の電気二重層キャパシタは、図2に示すように、1個の大容量単セル11と5個の小容量単セル12とを外装ケース13内に収納したものである。

第4の電気二重層キャパシタは、図2の電気二重層キャパシタにおいて、厚いセパレータ9aを薄いセパレータ9bに変更したものである。すなわち、2重にしていたセパレータを1重に変更した点でのみ第3の電気二重層キャパシタと異なる。第4の電気二重層キャパシタの充放電特性は、図示していないが、第3の電気二重層キャパシタとほぼ同じ充放電特性が得られた。

【0022】

第2の電気二重層キャパシタでは、図3(a), (b)に示すように、充電開始直後、電流が短時間で立ち上がっており、充電初期の突入電流が小容量正極電極層3bおよび小容量負極電極層4bを流れて小容量単セル12に充電されることが分かる。

そして、充電開始から10秒ほどで電圧が最大印加電圧に達して小容量単セル12への充電は完了する。

一方、第1の電気二重層キャパシタでは、第2の電気二重層キャパシタの充電開始直後に流れる電流に比べて小さく、瞬間的に大きな電流を大容量正極電極層3aおよび大容量負極電極層4aには流すことができないので、急速に充電することはできない。

しかし、充電開始から60秒経過しても電圧が最大印加電圧に達せず、長時間に亘って大容量単セル11に充電することができる。

この第1の電気二重層キャパシタと第2の電気二重層キャパシタとを並列接続したのと同じ第3の電気二重層キャパシタでは、充電開始直後に大きな突入電流が流れるが電圧は最大印加電圧には達しないのでその後長時間に亘って充電が行われ、第3の電気二重層キャパシタが貯えることのできる電力量は大きい。

【0023】

第2の電気二重層キャパシタでは、放電開始直後、電流が短時間で立ち上がっており、瞬時に大きな電流が小容量正極電極層3bおよび小容量負極電極層4bを流れて小容量単セル12から放電されることが分かる。

そして、放電開始から10秒ほどで電圧がゼロに達して小容量単セル12からの放電は完了する。

一方、第1の電気二重層キャパシタでは、第2の電気二重層キャパシタの放電開始直後に流れる電流に比べて小さく、瞬間的に大きな電流を大容量正極電極層3aおよび大容量負極電極層4aには流すことができないので、急速に放電することはできない。

しかし、放電開始から60秒経過しても電圧がゼロに達せず、長時間に亘って放電することができる。

この第1の電気二重層キャパシタと第2の電気二重層キャパシタとを並列接続したのと同じ第3の電気二重層キャパシタでは、放電初期に大きな電流が流れるが電圧はゼロには達しないので長時間に亘って放電が行われ、第3の電気二重層キャパシタから供給できる電力量は大きいことが分かる。

【0024】

瞬間的に大きな電流が流れることは、モーターなどインダクタンス負荷の大多数の機器

10

20

30

40

50

で発生する。

これに対応するため、小容量正極電極層 3 b および小容量負極電極層 4 b から構成される小容量単セル 1 2 を備えることにより瞬時的に流れる大きな電流に対応するとともに小容量単セル 1 2 の積層する数を増やしてトータルとしての電力量を確保することが行われている。

しかし、放電開始直後を除くと電流が急速に減少するので、小容量単セル 1 2 だけを備えると、対応可能な最大電流が必要な最大電流の何倍も大きくなって過剰な仕様になっている。

そこで、この発明の実施の形態 1 に係わる電気二重層キャパシタ 1 のように、大容量単セル 1 1 と小容量単セル 1 2 とを組み合わせることによって、必要とする瞬時の大きな電流に対応しながら、全体として貯蔵できる電力量を大きくすることができる。

10

また、トータルのセル数を減らし低コスト化を図ることができる。

すなわち、このような電気二重層キャパシタ 1 では、大容量正極電極層 3 a および大容量負極電極層 4 a の厚みが小容量正極電極層 3 b および小容量負極電極層 4 b の厚みの 10 倍であるので、大容量単セル 1 1 の静電容量が小容量単セル 1 2 の静電容量の 10 倍となり、貯えられる電力量が 10 倍となる。

【 0 0 2 5 】

大容量単セル 1 1 に使用する厚いセパレータ 9 a の効果を確認するために、第 3 の電気二重層キャパシタ（大容量単セル 1 1 に厚いセパレータ 9 a を使用）と第 4 の電気二重層キャパシタ（大容量単セル 1 1 に薄いセパレータ 9 b を使用）をそれぞれ 2 個、25 の恒温器の中に入れて初期の静電容量を測定した。

20

次に、40 の恒温器に入れて、充放電器で 2.7 V まで充電した後、10 秒間充電し 10 秒間放電する充放電サイクルを連続で 10 万回繰り返した後、静電容量を調べた。

その結果、第 3 の電気二重層キャパシタでは、初期の静電容量の 85 % と 83 % で性能が維持されていたのに対して、第 4 の電気二重層キャパシタでは、初期の静電容量の 58 % と 45 % と大きく低下していた。

分解調査した結果、第 4 の電気二重層キャパシタの大容量単セル 1 1 に使用していた薄いセパレータ 9 b が一部茶色に変色しており、セパレータ 9 b の電解液が不足して劣化に至ったことが判明した。

【 0 0 2 6 】

30

第 3 の電気二重層キャパシタの場合には、大容量単セル 1 1 の厚いセパレータ 9 a の厚みが、小容量単セル 1 2 の薄いセパレータ 9 b の厚みの 2 倍あるので、充放電の際に大容量電極層で不足する電解液が十分に補充され、第 4 の電気二重層キャパシタの場合には、大容量単セル 1 1 のセパレータ 9 b の厚みが、小容量単セル 1 2 の薄いセパレータ 9 b と同じであったため、充放電電流に対応して電解液の補充を行うことができず、電解液の不足が原因で大容量単セル 1 1 において電解液や電極層の劣化が生じた。

大容量単セル 1 1 に使用していた薄いセパレータ 9 b に見られた茶色の変色は、電解液や電極層の劣化が生じた明確な痕跡である。

充電した際に正極電極層の気孔に電解質のアニオンが、負極電極層の気孔に電解質のカチオンが、それぞれ溶媒と共に吸い込まれ、放電した際には逆に放出される。

40

不足した電解液はセパレータ側から供給されるが、充放電が長時間にわたって繰り返されると大容量の電極層で電解液の供給が滞ると考えられる。

従って、大容量単セル 1 1 の厚いセパレータ 9 a の厚みを、小容量単セル 1 2 の薄いセパレータ 9 b よりも厚くすることでサイクル寿命での劣化を抑えることができる。

【 0 0 2 7 】

なお、小容量単セル 1 2 の薄いセパレータ 9 b の厚みが大容量単セル 1 1 の厚いセパレータ 9 a の厚みの半分であるので、薄いセパレータ 9 b のイオン伝導率が厚いセパレータ 9 a のイオン伝導率の 2 倍となり、最大に流せる電流が大きくなる効果もある。

【 0 0 2 8 】

セパレータを厚くするためには、複数のセパレータを重ねる方法以外に、もともと分厚

50

いセパレータを用いることができる。さらに、大容量単セル 1 1 のセパレータの平均気孔径を大きくすることで、電解液の補給速度を上げて、充放電を繰り返した際に生じる電解液の不足を補う効果を高めることができる。

【 0 0 2 9 】

また、小容量単セル 1 2 の正極集電体 7 b および負極集電体 8 b の厚みが大容量単セル 1 1 の正極集電体 7 a および負極集電体 8 a の厚みの 3 分の 5 なので、正極集電体 7 b および負極集電体 8 b での電圧ドロップが正極集電体 7 a および負極集電体 8 a での電圧ドロップより小さくなり、最大に流せる電流が大きくなる効果がある。

【 0 0 3 0 】

以上のように、本実施の形態は、静電容量の大きな大容量単セルと静電容量の小さな小容量単セルとを同じ外装ケースに並列に接続した電気二重層キャパシタであって、大容量単セルのセパレータの厚さを小容量単セルのセパレータの厚さよりも厚くしたものである。10
ので、それにより、小容量単セルに比べて、大容量単セルへの電解液の供給量を大幅に増加させることができる。また、大容量単セルへの電解液供給量を増やすことで、充放電を繰り返した際に徐々に進行する大容量単セルへの電解液供給不足に原因する大容量単セルや小容量単セルの劣化を防止することができる。これによって、サイクル寿命に優れ、瞬時に大きな電流を流すことができるという特徴を維持するとともに、貯蔵できるエネルギーが大きい電気二重層キャパシタを安価に提供することができる。

【 0 0 3 1 】

実施の形態 2 .

図 4 (a) , (b) , (c) は、この発明の実施の形態 2 に係わる電気二重層キャパシタの構成を表す断面図である。20

この発明の実施の形態 2 に係わる電気二重層キャパシタ 1 B は、実施の形態 1 に係わる電気二重層キャパシタ 1 の大容量単セル 1 1 および小容量単セル 1 2 の数を限定したことが異なっており、それ以外は同様であるので、同様な部分に同じ符号を付記して説明は省略する。

この実施の形態 2 に係わる電気二重層キャパシタ 1 B は、大容量単セル 1 1 を 1 つに固定し、小容量単セル 1 2 を 0 個 (図示せず) 、 1 個 (図 4 (a) に示す) 、 3 個 (図 4 (b) に示す) 、 5 個 (図 1 に示す) 、 9 個 (図 4 (c) に示す) に限定したものである。

図 5 は、電気二重層キャパシタ 1 B に瞬間的に流せる最大電流の小容量単セルの個数に対する依存性を示した図である。30

大容量単セル 1 1 だけで構成される電気二重層キャパシタに瞬間的に流せる最大電流は、50 A であり、小容量単セル 1 2 の個数を増加するに従って図 5 に示すように、電気二重層キャパシタに瞬間的に流せる最大電流は増加する。

【 0 0 3 2 】

このように小容量単セル 1 2 の個数を変えることにより、瞬間的に流せる最大電流を調整することができる。そして、大容量単セル 1 1 だけのときに流せる最大電流を機器の定常状態で流すことの必要な電流に合わせ、機器に瞬間的に流すことの必要な電流に基づいて小容量単セル 1 2 の個数を選択することにより、機器の対する最適な構成の電気二重層キャパシタを提供することができる。40

また、機器に瞬間的に流すことの必要な最大電流は、機器の定常状態のときに流すことの必要な最大電流の 2 倍以上の場合が多いので、小容量単セル 1 2 の個数を、大容量単セル 1 1 の個数の 2 倍以上にすることが望ましい。

【 0 0 3 3 】

実施の形態 3 .

図 6 は、この発明の実施の形態 3 に係わる電気二重層キャパシタの構成を表す断面図である。

この発明の実施の形態 3 に係わる電気二重層キャパシタ 1 C は、実施の形態 1 に係わる電気二重層キャパシタ 1 と大容量単セル 1 1 B の個数と大容量正極電極層 3 B a および大容量負極電極層 4 B a の厚みが異なっており、それ以外は同様であるので同様な部分に同50

じ符号を付記して説明は省略する。

実施の形態 3 に係わる大容量単セル 1 1 B の大容量正極電極層 3 B a および大容量負極電極層 4 B a の厚みは 0 . 4 m m であり、大容量単セル 1 1 B の個数は 2 個である。

そして、図 6 に示すように、大容量単セル 1 1 B を積層方向に対して中央に配置し、両側を小容量単セル 1 2 で挟んでいる。

【 0 0 3 4 】

この実施の形態 3 に係わる電気二重層キャパシタ 1 C は、実施の形態 1 に係わる電気二重層キャパシタ 1 と比べて、大容量単セル 1 1 B の大容量正極電極層 3 B a および大容量負極電極層 4 B a の厚みが 0 . 4 m m と薄いが大容量単セル 1 1 B の個数を 2 倍にすることで、貯蔵できる電力量を確保することができる。

10

なお、実施の形態 3 において大容量単セル 1 1 B の大容量正極電極層 3 B a および大容量負極電極層 4 B a の厚みを 0 . 4 m m としたが、小容量単セル 1 2 の小容量正極電極層 3 b および小容量負極電極層 4 b の厚みの 2 倍以上であれば、0 . 4 m m に限るものではない。

【 0 0 3 5 】

充放電の際に、小容量単セル 1 2 に大きな電流が流れるので、大きな発熱が生じる。電気二重層キャパシタは 7 ~ 1 0 温度上昇するごとに寿命が半減することが知られており、寿命を確保するために、発生した熱を速やかに外部に排出して温度を下げる必要がある。小容量単セル 1 2 が内部に存在すると、大容量単セル 1 1 を介して放熱する必要があるが、この実施の形態 3 に係わる電気二重層キャパシタ 1 C は、放熱の容易な外装ケース 1 3 の近傍に小容量単セル 1 2 を配置しており、効率的に放熱して温度の上昇を防ぐことができる。

20

【 0 0 3 6 】

実施の形態 4 .

この発明の実施の形態 4 に係わる電気二重層キャパシタは、構成は実施の形態 3 に係わる電気二重層キャパシタ 1 C と同様であり、大容量単セル 1 1 B の大容量正極電極層 3 B a および大容量負極電極層 4 B a を構成する活性炭だけが異なり、それ以外は同様であるので、図示および詳細な説明は省略する。

実施の形態 4 に係わる大容量単セル 1 1 B の大容量正極電極層 3 B a および大容量負極電極層 4 B a を構成する活性炭は、静電容量の大きなアルカリ賦活活性炭である。一方、小容量単セル 1 2 の小容量正極電極層 3 b および小容量負極電極層 4 b を構成する活性炭は水蒸気賦活活性炭である。

30

【 0 0 3 7 】

このように大容量単セル 1 1 B の大容量正極電極層 3 B a および大容量負極電極層 4 B a がアルカリ賦活活性炭により構成されているので、大容量単セル 1 1 B の静電容量が増大し、貯えることのできる電力量が増大する。

また、静電容量が増えた分、厚みを薄くして構成することも可能であり、薄い電極で量産性に優れる塗布型の電極を使用することができる。

【 0 0 3 8 】

実施の形態 5 .

40

図 7 は、この発明の実施の形態 5 に係る電気二重層キャパシタの電極構成の模式図である。

この発明の実施の形態 5 に係わる電気二重層キャパシタは、大容量単セル 1 1 と小容量単セル 1 2 が交互に積層されている。

大容量単セル 1 1 は、正極集電体 7 の表面に形成される大容量正極電極層 3 a と、負極集電体 8 の裏面に形成される大容量負極電極層 4 a と、大容量正極電極層 3 a と大容量負極電極層 4 a とにより挟まれるセパレータ 9 a と、を備える。

また、小容量単セル 1 2 は、正極集電体 7 の裏面に形成される小容量正極電極層 3 b と、負極集電体 8 の表面に形成される小容量負極電極層 4 b と、小容量正極電極層 3 b と小容量負極電極層 4 b とにより挟まれるセパレータ 9 b と、を備える。

50

そして、正極集電体 7 は、正極端子 15 にそれぞれ並列に接続されている。また、負極集電体 8 は、負極端子 16 にそれぞれ並列に接続されている。

【0039】

大容量正極電極層 3a および大容量負極電極層 4a の厚さは $400\text{ }\mu\text{m}$ 、小容量正極電極層 3b および小容量負極電極層 4b の厚さは $100\text{ }\mu\text{m}$ である。

また、正極集電体 7 および負極集電体 8 の厚さは $30\text{ }\mu\text{m}$ 、セパレータ 9a の厚さが $70\text{ }\mu\text{m}$ 、9b の厚さは $35\text{ }\mu\text{m}$ である。これらの矩形の電極層 3a, 3b, 4a, 4b の表面の大きさは $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ である。

また、正極集電体 7 と正極端子 15、負極集電体 8 と負極端子 16 は超音波接合などにより接続される。

【0040】

図 8 は、実施の形態 5 に係る電気二重層キャパシタの構成を示す断面側面図である。

この発明の実施の形態 5 に係わる電気二重層キャパシタは、図 7 の電極構成部材が外装ケース 13 に納められたものであり、電解液を入れて封止されている。

【0041】

次に、この発明の実施の形態 5 に係わる電気二重層キャパシタの特性を評価するために実施例 1 の電気二重層キャパシタを作製した。

同時に、実施例 1 と比較するために比較例 1 乃至 3 の電気二重層キャパシタを作製した。

なお、実施例 1、比較例 1 乃至 3 の電気二重層キャパシタの電極の体積は同様になるように設定されており、充電時の静電容量はほぼ同じになる。

実施例 1 として、8 個の大容量単セル 11 と 8 個の小容量単セル 12 が交互に配置される、実施の形態 5 に係わる電気二重層キャパシタを作製し、以下の説明では膜厚ハイブリッドキャパシタと称す。

また、比較例 1 として、10 個の大容量単セル 11 だけで構成される電気二重層キャパシタを作製し、以下の説明では $400\text{ }\mu\text{m}$ キャパシタと称す。

また、比較例 2 として、40 個の小容量単セル 12 だけで構成される電気二重層キャパシタを作製し、以下の説明では $100\text{ }\mu\text{m}$ キャパシタと称す。

【0042】

また、比較例 3 として、8 個の大容量単セル 11 だけで構成される電気二重層キャパシタと 8 個の小容量単セル 12 だけで構成される電気二重層キャパシタを外部回路を介して電氣的に並列接続し、以下の説明では並列接続キャパシタと称す。

【0043】

次に、作製した実施例 1、比較例 1 乃至 3 の電気二重層キャパシタの内部抵抗の放電時間依存性を評価した。

内部抵抗は、電気二重層キャパシタを端子電圧が 2.7 V に達するまで充電し、充電完了後 50 A の電流で放電を開始したときの放電直後の短時間に端子電圧が低下する値、すなわち電圧ドロップを測定し、換算して求めている。

そして、図 9 に放電時間を変化させて内部抵抗の変化を調べた結果を示す。

【0044】

図 9 の結果から分かるように、 $100\text{ }\mu\text{m}$ キャパシタ (比較例 2) の内部抵抗は、放電時間に関係なく小さく、1 秒の放電時間から 100 秒の放電時間まで、ほぼ一定値を示す。

一方、 $400\text{ }\mu\text{m}$ キャパシタ (比較例 1) では、1 秒の放電時間での内部抵抗の値が、 $100\text{ }\mu\text{m}$ キャパシタ (比較例 2) の 3 倍位大きく、10 秒の放電時間から 100 秒放電時間では 5 倍位大きい。これは電極厚さが厚いために、内部抵抗が大きくなったためである。

また、並列接続キャパシタ (比較例 3) では、 $400\text{ }\mu\text{m}$ キャパシタ (比較例 1) に比べて、内部抵抗が小さくなっており、キャパシタの並列接続の効果が確認された。

【0045】

一方、膜厚ハイブリッドキャパシタ（実施例 1）では、並列接続キャパシタ（比較例 3）よりもさらに内部抵抗が小さくなっており、特に 1 秒の放電時間での内部抵抗が、 $100\ \mu\text{m}$ キャパシタ（比較例 2）に近い値を示している。

そして、膜厚ハイブリッドキャパシタ（実施例 1）の内部抵抗は放電時間とともに徐々に大きくなり、 100 秒の放電時間では、並列接続キャパシタと同程度の値にまで増加した。

【0046】

次に、作製した実施例 1、比較例 1 乃至 3 の電気二重層キャパシタの充放電効率の放電時間依存性を評価した。

充放電効率は、端子電圧を $0\ \text{V}$ から $2.7\ \text{V}$ まで充電するときの充電電流と放電突入電流が $50\ \text{A}$ になるようにして放電するときの放電電流とを測定することにより求めた。

そして、図 10 に放電時間を変化させて充放電効率を調べた結果を示す。

【0047】

放電時間 1 秒では、 $400\ \mu\text{m}$ キャパシタ（比較例 1）の充放電効率が $100\ \mu\text{m}$ キャパシタ（比較例 2）よりもかなり低くなっているが、これは $400\ \mu\text{m}$ キャパシタ（比較例 1）の方が内部抵抗が大きいためである。

しかし、並列接続キャパシタ（比較例 3）では、 $400\ \mu\text{m}$ キャパシタ（比較例 1）よりも 1 秒の放電時間での内部抵抗が小さいにもかかわらず、充放電効率が $400\ \mu\text{m}$ キャパシタ（比較例 1）よりもかなり低くなっている。

一方、膜厚ハイブリッドキャパシタ（実施例 1）では、 $400\ \mu\text{m}$ キャパシタ（比較例 1）の充放電効率よりもかなり高く、 $100\ \mu\text{m}$ キャパシタ（比較例 2）に近い充放電効率が得られた。

【0048】

図 11（a）、（b）は、膜厚ハイブリッドキャパシタ（実施の形態 5（実施例 1））の大容量単セル 11 と小容量単セル 12 の間の電子の移動の様子を模式的に示したものである。

次に、この発明の実施の形態 5 に係わる電気二重層キャパシタの充放電効率が高い理由を説明する。

なお、正極と負極は対称であり、正極での電子の移動方向は逆であるので、ここでは、負極での電子の移動だけを説明する。

充電が完了している電気二重層キャパシタの正極端子 15 と負極端子 16 を例えば抵抗を介して接続すると、放電が開始される。

放電される電子は、大容量負極電極層 4a および小容量負極電極層 4b と電解液との界面に形成される電気二重層に貯えられている電子である。

そして、小容量負極電極層 4b の負極集電体 8 までの抵抗値が大容量負極電極層 4a の負極集電体 8 までの抵抗値より小さいので、小容量負極電極層 4b から負極集電体 8 に流れる電流（図 11（a）に示す太線の矢印）は大容量負極電極層 4a から負極集電体 8 に流れる電流（図 11（a）に示す細線の矢印）よりも大きい。

例えば、 $400\ \mu\text{m}$ の大容量負極電極層 4a の抵抗値に対して $100\ \mu\text{m}$ の小容量負極電極層 4b の抵抗値は $1/3$ 位であり、3 倍の電流を放電することができる。

そして、負極集電体 8 に集電された電子は、負極端子 16 に向かって流れる。

【0049】

しかし、小容量負極電極層 4b に貯えられている電子は、大容量負極電極層 4a に貯えられている電子の $1/4$ 位であるので、大容量負極電極層 4a と小容量負極電極層 4b との間に電位差が生じ、電位差を解消するように大容量負極電極層 4a から小容量負極電極層 4b に電子が流れる（図 11（b）に示す点線の矢印）。

このときは、大容量負極電極層 4a から負極集電体 8 を介して小容量負極電極層 4b に電子が流れるので、負極集電体 8 での損失だけであり、厚さが薄く面積が大きいので小さな損失で済む。

そして、大容量負極電極層 4a から小容量負極電極層 4b に電子が流れて電位差が解消

10

20

30

40

50

すると、再び小容量負極電極層 4 b から電子が負極集電体 8 に流れ、また、電位差が生じて大容量負極電極層 4 a から小容量負極電極層 4 b に電子が流れる。

このように、小容量負極電極層 4 b に関して、小容量負極電極層 4 b から負極集電体 8 への放電と大容量負極電極層 4 a から小容量負極電極層 4 b への充電が繰り返されながら電気二重層キャパシタ全体としては放電が進む。

【 0 0 5 0 】

このように、負極集電体 8 の表裏にそれぞれ小容量負極電極層 4 b と大容量負極電極層 4 a を形成し、小容量負極電極層 4 b と負極集電体 8 の間の抵抗が小さいので、瞬間的には小容量負極電極層 4 b に貯えられた電子を大きな電流として取り出すことができる。

また、瞬間的に放電された小容量負極電極層 4 b に大容量負極電極層 4 a から電子が供給されるので、長い時間電流を取り出すことができる。

また、大容量負極電極層 4 a から小容量負極電極層 4 b に電子が供給されるとき、面積の広い負極集電体 8 の厚み方向に電子が流れるので、大容量負極電極層 4 a から小容量負極電極層 4 b に充電することに伴う損失が小さい。

また、放電するとき、負極集電体 8 を流れる電子の方向は負極集電体 8 から負極端子 1 6 に向かう方向の 1 方向であるので、大容量負極電極層 4 a と小容量負極電極層 4 b に貯えられている電子はすべて取り出すことができる。

【 0 0 5 1 】

図 1 2 (a) , (b) は、並列接続キャパシタ (比較例 3) の放電開始直後の電子の流れの様子を模式的に示す図である。

図 1 2 (a) , (b) では、代表的に 1 個の電極厚み $400\text{ }\mu\text{m}$ の大容量単セル 1 1 の電気二重層キャパシタと 1 個の電極厚み $100\text{ }\mu\text{m}$ の小容量単セル 1 2 の電気二重層キャパシタを示している。

次に、比較例 3 の並列接続キャパシタの放電時の電子の流れを説明し、実施の形態 5 の電気二重層キャパシタとの違いを明確にする。

なお、正極と負極は対称であり、正極での電子の移動方向は逆であるので、ここでは、負極での電子の移動だけを説明する。

充電が完了している並列接続キャパシタの正極端子 1 5 と負極端子 1 6 を例えば抵抗を介して接続すると、放電が開始される。

放電される電子は、大容量単セル 1 1 の大容量負極電極層 4 a および小容量単セル 1 2 の小容量負極電極層 4 b の電解液との間の電気二重層に貯えられている電子である。

そして、小容量負極電極層 4 b の負極集電体 8 までの抵抗値が大容量負極電極層 4 a の負極集電体 8 までの抵抗値より小さいので、小容量負極電極層 4 b から負極集電体 8 に流れる電流 (図 1 2 (a) に示す太線の矢印) は大容量負極電極層 4 a から負極集電体 8 に流れる電流 (図 1 2 (a) に示す細線の矢印) よりも大きい。

例えば、 $400\text{ }\mu\text{m}$ の大容量負極電極層 4 a の抵抗値に対して $100\text{ }\mu\text{m}$ の小容量負極電極層 4 b の抵抗値が $1/3$ 位であり、3 倍の電流を放電することができる。

なお、小容量負極電極層 4 b および大容量負極電極層 4 a から負極集電体 8 に流れる電子はそれぞれの負極端子 1 6 を介して外部に流れる。

【 0 0 5 2 】

しかし、小容量単セル 1 2 に貯えられている電子は、大容量単セル 1 1 に貯えられている電子の $1/4$ 位であるので、大容量単セル 1 1 と小容量単セル 1 2 との間に電位差が生じ、電位差を解消するように大容量単セル 1 1 から小容量単セル 1 2 に電子 (図 1 2 (b) に示す点線の矢印) が流れる。

このとき、大容量負極電極層 4 a から負極集電体 8、負極端子 1 6、配線、負極端子 1 6、負極集電体 8 を介して小容量負極電極層 4 b に電子が流れるので、2 つの負極端子 1 6 や配線を電子が流れることにより大きな損失が生じる。

また、小容量単セル 1 2 から外部に電子が流れるときと大容量単セル 1 1 から小容量単セル 1 2 に電子が流れるとき、負極集電体 8 や小容量負極電極層 4 b を流れる電子の向きが反転し振動が発生する。

10

20

30

40

50

【0053】

大容量負極電極層 4 a から小容量負極電極層 4 b に電子が流れて電位差が解消すると、小容量負極電極層 4 b から電子が負極集電体 8 に流れ、また、電位差が生じて大容量負極電極層 4 a から小容量負極電極層 4 b に電子が流れる。

【0054】

このように、大容量単セル 1 1 と小容量単セル 1 2 とを別々の電気二重層キャパシタに構成し、外部の電気回路で接続すると、内部抵抗が小さいにもかかわらず、端子や配線を介して電流が流れることによる損失に因り充放電効率が低くなる。

また、集電箔および配線での電流の流れる向きが逆転するとき、そこに流れていた電流は外部には取り出せない成分であるので、その電流が内部抵抗で消費されるエネルギーは外部負荷に取り出せない分となる。

また、この電流の動きは放電電流の振動となって現れ、取り出される電流も不安定になる。

【0055】

これに対して、実施の形態 5 に係わる電気二重層キャパシタのように、負極集電体 8 の表裏それぞれに大容量負極電極層 4 a と小容量負極電極層 4 b とを形成することにより、大容量負極電極層 4 a から小容量負極電極層 4 b に充電するとき、負極集電体 8 の厚さ方向にだけ電子が流れるので、 $100\text{ }\mu\text{m}$ の小容量単セル 1 2 への再充電を繰り返しても、外部に取り出されるエネルギーのロスがほとんど発生しない。

【0056】

図 1 3 (a) , (b) は、比較例 3 と実施の形態 5 の電気二重層キャパシタの等価回路である。

図 1 3 (a) は、並列接続キャパシタ (比較例 3) の等価回路である。

図 1 3 (b) は、実施の形態 5 の電気二重層キャパシタの等価回路である。

ここで、 C_1 は静電容量の大きなキャパシタ、 C_2 は静電容量の小さなキャパシタ、 R_1 は静電容量の大きなキャパシタの集電箔を面方向に流れた場合の電気抵抗および配線部の電気抵抗、 R_2 は静電容量の小さなキャパシタの集電箔を面方向に流れた場合の電気抵抗および配線部の電気抵抗である。

また、 R は実施の形態 1 の場合の集電箔を面方向に流れた場合の電気抵抗および配線部の電気抵抗である。

比較例 3 では、静電容量の大きなキャパシタから静電容量の小さなキャパシタに充電するとき、 R_1 と R_2 を電流が流れるので、大きなジュール熱が発生するが、実施の形態 5 の場合には、静電容量の大きなキャパシタから静電容量の小さなキャパシタに充電するとき、 R を介さずに行われるので、エネルギーの損失が極めて少ない。

【0057】

定常電流より最大値が数倍大きな瞬時電流は、モーターなど大多数の機器を駆動するとき発生し、これに対応するために、従来の電気二重層キャパシタを用いるとすると、その瞬時電流の最大値を流せる電極厚みの薄い単セルを用いて全体の電流量を流せるように貯えられるだけの数のセルを必要としていた。

しかし、瞬時電流は瞬間的に流さなければならない電流ではあるが、その後急速に減少して定常電流に落ち着くことを考えると、電極厚みの薄い単セルだけで構成することは、対応可能な最大電流が定常電流としての必要な最大電流の何倍も大きくなって過剰な仕様になる。

一方、この発明の実施の形態 1 に係わる電気二重層キャパシタは、必要とする瞬時電流に対応しながら、全体の単セル数を減らし低コスト化を図ることができる。

【0058】

また、小容量単セルのみで構成した電気二重層キャパシタと大容量単セルのみで構成した電気二重層キャパシタを外部回路で並列接続した並列接続キャパシタの場合には、外装ケースが 2 つ必要になり高コストになる。

一方、この発明の実施の形態 5 に係わる電気二重層キャパシタは、同じ外装ケース内に

小容量単セルと大容量単セルとを交互に並べることにより、コストも大幅に低減できる。

【0059】

なお、実施の形態5において、大容量負極電極層4aの厚さが小容量負極電極層4bの厚さの4倍、大容量正極電極層3aの厚さが小容量正極電極層3bの厚さの4倍であるが、少なくとも、大容量負極電極層4aの厚さが小容量負極電極層4bの厚さの2倍、大容量正極電極層3aの厚さが小容量正極電極層3bの厚さの2倍であることが必要である。

なぜならば、小容量負極電極層4bの厚さを瞬時電流の最大値を満足するように薄くすることが必須であるので、2倍未満の厚さの大容量負極電極層4aを用いると、電気二重層キャパシタ全体として貯えられるエネルギー量が少なくなってしまうからである。

【0060】

10

また、実施の形態5において、同じ活性炭を用いて電極の厚さを変えることにより電極の静電容量と内部抵抗が異なる厚膜電極層と薄膜電極層を使用しているが、静電容量が大きく且つ内部抵抗の大きな活性炭と静電容量が小さく且つ内部抵抗の小さな活性炭をそれぞれ用いて厚膜電極層と薄膜電極層を構成しても良い。

この場合、静電容量が等しくなる厚さで換算化して、少なくとも、大容量負極電極層の厚さが小容量負極電極層の厚さの2倍以上、大容量正極電極層の厚さが小容量正極電極層の厚さの2倍以上になるようにすれば良い。

【0061】

比較例4として、実施例1の電気二重層キャパシタと対比して、大容量単セル11のセパレータをセパレータ9aの代わりに厚さが小容量単セル12と同じ35 μ mの、セパレータ9bを用い、実施例1と同じく、8個の大容量単セル11と8個の小容量単セル12とを交互に積層した電気二重層キャパシタを作製した。

20

次に、温度60 $^{\circ}$ Cで、5万回の充放電試験（充電電圧2.7V、放電電圧1.5V）を実施した。その結果、静電容量の維持率が（初期の静電容量がどの程度維持されているか）、実施例1の場合が85%だったのに対して、比較例4では80%と、5%低下した。

このように、大容量単セル11と小容量単セル12の数が同じで交互に積層されている場合であっても、大容量単セル11のセパレータ9aの厚さを厚くすることで、充放電での電解質の移動に対する補給が改善され、サイクル寿命が改善されており、本発明の効果が実証された。

【0062】

30

実施の形態6

この発明の実施の形態6に係わる電気二重層キャパシタは、実施の形態5に係わる電気二重層キャパシタと大容量正極電極層3aの厚さおよび小容量正極電極層3bの厚さとが異なり、それ以外は同様であるので、図示および詳細な説明は省略する。

実施の形態6に係わる大容量正極電極層3aの厚さは300 μ mであり、小容量正極電極層3bの厚さは80 μ mである。すなわち、大容量正極電極層3aの厚さは300 μ mであり、セパレータ9aを介して対向する大容量負極電極層4aの厚さは400 μ mであるので、100 μ mだけ薄くなっている。また、小容量正極電極層3bの厚さは80 μ mであるので、セパレータ9bを介して対向する小容量負極電極層4bの厚さは100 μ mであるので、20 μ mだけ薄くなっている。

40

【0063】

この実施の形態6の電気二重層キャパシタとして、実施の形態5の実施例1と同じく、8個の大容量単セル11と8個の小容量単セル12とを交互に積層して実施例2の電気二重層キャパシタを作製した。

そして、実施例1と実施例2の電気二重層キャパシタの静電容量、内部抵抗、充放電効率を測定して比較した。

その結果、実施例2の電気二重層キャパシタは、トータルの電極層の体積が少ないにもかかわらず、実施例1の電気二重層キャパシタとほぼ等しい静電容量を有し、内部抵抗は小さく、充放電効率はほぼ同じ値を示した。

このように、正極電極層よりも負極電極層を厚くして容量を大きくすることで、負極電

50

極層での内部抵抗と負極と正極の分極のバランスが改善され、静電容量が増大し、内部抵抗が低減される効果が得られた。

【 0 0 6 4 】

実施の形態 7 .

図 1 4 は、この発明の実施の形態 7 に係る電気二重層キャパシタの電極構成の模式図である。

この発明の実施の形態 7 に係わる電気二重層キャパシタの電極の基本構成は、実施の形態 5 に係わる図 7 の電気二重層キャパシタの基本構成と同じで、大容量単セル 1 1 と小容量単セル 1 2 が交互に積層されている。

【 0 0 6 5 】

図 7 と異なるのは、セパレータの構成であり、図 1 4 の構成では、大容量負極電極層 4 a には、平均気孔径の大きなセパレータ 9 c が配置されており、大容量正極電極層 3 a と小容量正極電極層 3 b と小容量負極電極層 4 b には、平均気孔径の小さなセパレータ 9 d が配置されている。

【 0 0 6 6 】

セパレータの平均気孔径が大きいと電解液が移動が早く、平均気孔径の大きなセパレータと平均気孔径の小さなセパレータが対峙していると、平均気孔径の小さなセパレータに電解液が吸収されやすいという性質がある。

充放電を繰り返して、大容量正極電極層 3 a に面している平均気孔径の小さなセパレータ 9 d に電解液の不足が生じた場合に、大容量負極電極層 4 a に面した平均気孔径の大きなセパレータ 9 c を通じて電解液が補給される。

充放電の繰り返しによる電解液の不足は、大容量正極電極層 3 a において起こりやすく、大容量正極電極層 3 a にナノゲートカーボンなど、充電した場合に膨張して電解液を多く吸収するカーボン粒子を用いた場合に特に電解液の不足が起こりやすい。

平均気孔径の大きなセパレータ 9 c を通じて大容量正極電極層 3 a に面している平均気孔径の小さなセパレータ 9 d に電解液が供給され、大容量正極電極層 3 a での電解液不足に原因する劣化が防止される。

【 0 0 6 7 】

図 1 4 では、平均気孔径の小さなセパレータ 9 d は、正極集電体 7 の表裏に設けられた大容量正極電極層 3 a と小容量正極電極層 3 b を包むように配置されており、平均気孔径の大きなセパレータ 9 c は、大容量負極電極層 4 a と隣接する大容量負極電極層 4 a を連絡するように配置されている。

隣接する電極層をセパレータで連絡することで、隣接する電極層間での電解液の移動が可能になり、充放電を繰り返した時の電解液不足、特に電気二重層キャパシタの温度分布に基づく、高温部での電解液不足を補いやすくすることができる。

【 0 0 6 8 】

次に、実施の形態 5 の実施例 1 の場合と同様に、温度 6 0 °C で、5 万回の充放電試験（充電電圧 2 . 7 V、放電電圧 1 . 5 V）を実施した。その結果、静電容量の維持率が（初期の静電容量がどの程度維持されているか）、実施の形態 5 の実施例 1 の場合が 8 5 % だったのに対して、実施の形態 7 の場合が 8 9 % と、4 % 改善された。

これにより、実施の形態 7 の効果が確認された。

【 0 0 6 9 】

なお、上記実施の形態 7 では、平均気孔径の小さなセパレータ 9 d を大容量正極電極層 3 a に対峙させた例を示したが、その場合に限らず、セパレータ 9 d を大容量負極電極層 4 a に対峙させてもよい。

また、大容量正極電極層 3 a と大容量負極電極層 4 a の両方に、平均気孔径の小さなセパレータ 9 d をそれぞれ対峙させ、その 2 枚のセパレータ 9 d の間に、平均気孔径の大きなセパレータ 9 c を挿入してもよく、その場合も同様の効果が得られる。

【 0 0 7 0 】

なお、上述した本発明の実施の形態 1 ~ 7 では、静電容量を高くする手段として、電極

10

20

30

40

50

層の厚さを厚くする方法を用いたが、ナノゲートカーボンや黒鉛系のカーボンを用いた場合には、電極層の厚さを厚くすることなく、むしろ薄くして静電容量を高くすることができる。

また、負極電極層の場合に静電容量を高くする方法としてカーボンにインターカレーションするリチウムイオンを用いる方法があり、その場合にも、電極層の厚さを厚くすることなく、むしろ薄くして静電容量を高くすることができる。

また、電極層の厚さを厚くする方法以外の手段を用いて、静電容量を高めてもよい。

【 0 0 7 1 】

また、内部抵抗については、詳しくは述べなかったが、集電体での電気抵抗を除けば、電気二重層キャパシタの内部抵抗の大部分は、カーボン粒子の気孔に充放電によって電解液が挿入され排出される際に生じるイオン拡散抵抗であり、電極厚さやセパレータ厚さの内部抵抗への寄与は、意外に小さい。小容量電極層に限らず、大容量電極層においても内部抵抗が小さいことが求められるので、正極電極層、負極電極層それぞれにおいて、電極層の気孔分布や、カーボン粒子の気孔径と電解液のサイズの最適化を図ることが望ましい。

10

【 0 0 7 2 】

また、本発明の実施の形態 1 ~ 7 では、集電体としては、アルミ箔や銅箔が用いられるが、表面がエッチングされて凹凸が設けられていてよく、また、エキスパンドメタルや多穴金属箔を用いてもよい。エキスパンドメタルや多穴金属箔など集電体に孔があるものを用いることで、集電体表裏の電解液の移動が容易になり、充放電を繰り返した時の電解液不足、特に電気二重層キャパシタの温度分布に基づく、高温部での電解液不足を補いやすくすることができる。

20

【 0 0 7 3 】

また、本発明の実施の形態 1 ~ 7 では、正極電極層と負極電極層の外形形状が同じものを示したが、負極電極層を一回り大きく構成してもよく、負極電極層を一回り大きくすることで、正極電極層の劣化を防止する効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 7 4 】

【図 1】この発明の実施の形態 1 に係わる電気二重層キャパシタの構成を表す断面図である。

30

【図 2】この発明の実施の形態 1 に係わる電気二重層キャパシタを外装ケースに収納した様子を表す縦断面図である。

【図 3】この発明の実施の形態 1 に係わる電気二重層キャパシタの充放電特性のグラフである。

【図 4】この発明の実施の形態 2 に係わる電気二重層キャパシタの構成を表す断面図である。

【図 5】この発明の実施の形態 2 に係わる電気二重層キャパシタに瞬間的に流せる最大電流の小容量単セルの個数に対する依存性を示した図である。

【図 6】この発明の実施の形態 3 に係わる電気二重層キャパシタの構成を表す断面図である。

40

【図 7】この発明の実施の形態 5 に係る電気二重層キャパシタの電極構成を示す模式図である。

【図 8】この発明の実施の形態 5 に係る電気二重層キャパシタを外装ケースに収納した様子を表す縦断面図である。

【図 9】この発明の実施の形態 5 に係る電気二重層キャパシタおよび比較例 1 乃至 3 についての内部抵抗の放電時間依存性を示すグラフである。

【図 10】この発明の実施の形態 5 に係る電気二重層キャパシタおよび比較例 1 乃至 3 についての充放電効率の放電時間依存性を示すグラフである。

【図 11】この発明の実施の形態 5 に係る電気二重層キャパシタでの大容量単セルと小容量単セルとの間の電子の移動の様子を示す断面模式図である。

50

【図 1 2】比較例 3 の並列接続キャパシタの大容量単セルと小容量単セルとの間の電子の移動の様子を示す断面模式図である。

【図 1 3】比較例 3 と実施の形態 5 の電気二重層キャパシタの等価回路図である。

【図 1 4】この発明の実施の形態 7 に係る電気二重層キャパシタの電極構成を示す模式図である。

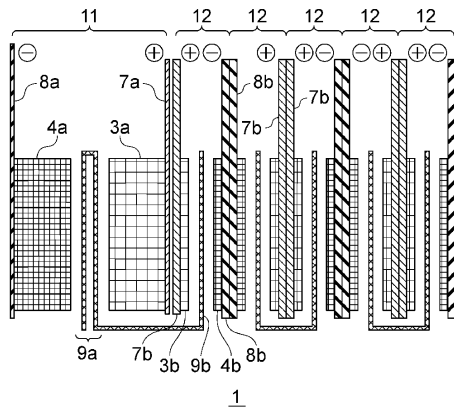
【符号の説明】

【 0 0 7 5 】

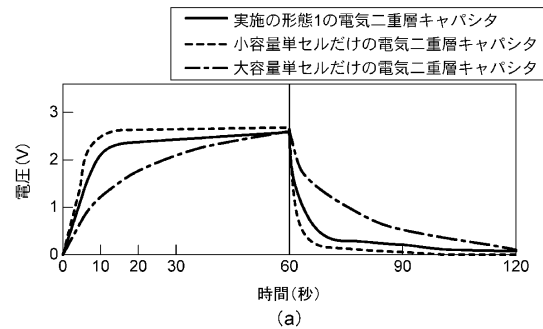
1, 1 B, 1 C 電気二重層キャパシタ、3 a, 3 b, 3 B a 正極電極層、4 a, 4 b, 4 B a 負極電極層、7, 7 a, 7 b 正極集電体、8, 8 a, 8 b 負極集電体、9 a, 9 b, 9 c, 9 d セパレータ、11, 11 B 大容量単セル、12 小容量単セル、13 外装ケース、13 a 蓋、15 正極端子、16 負極端子。

10

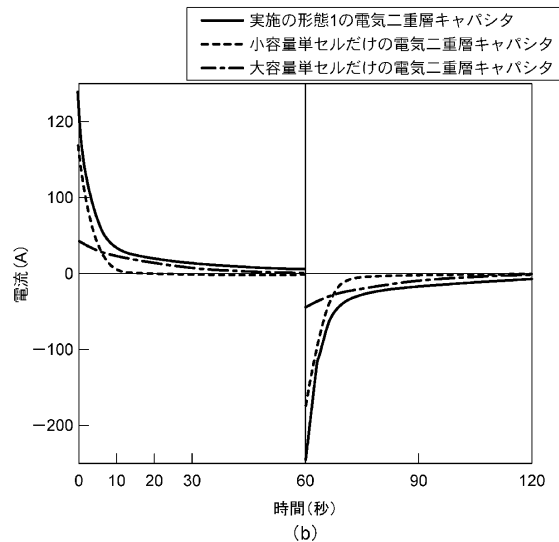
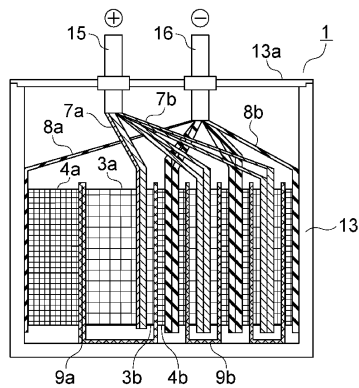
【図 1】



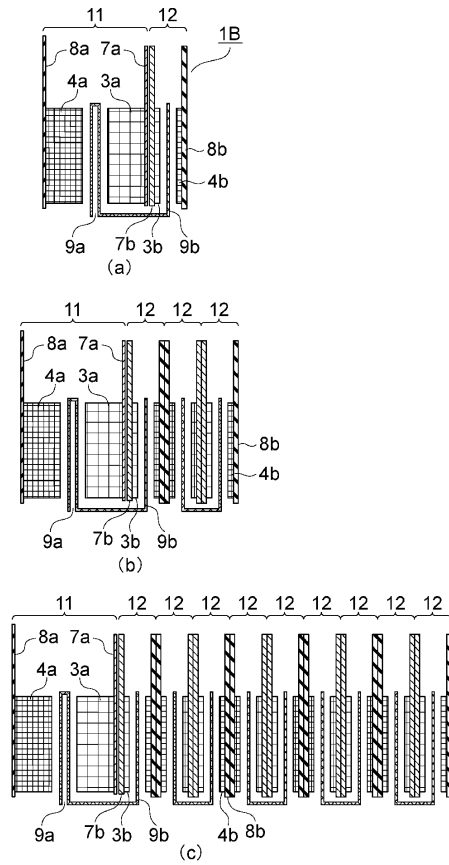
【図 3】



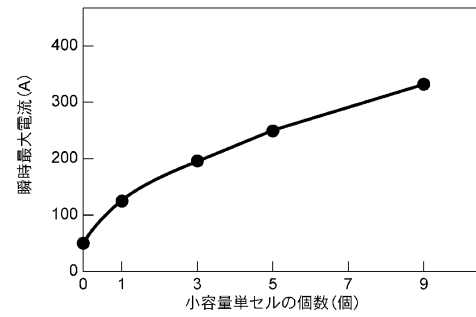
【図 2】



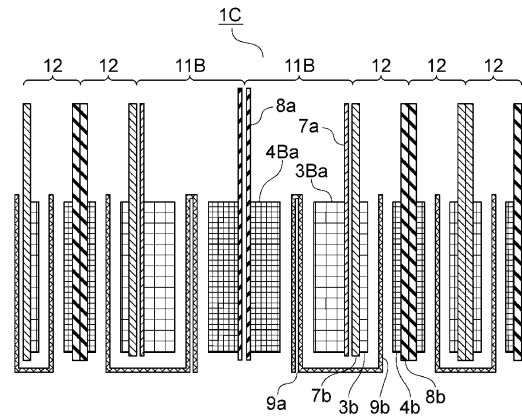
【図 4】



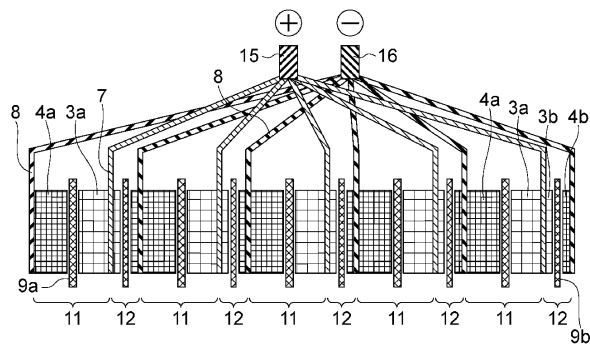
【図 5】



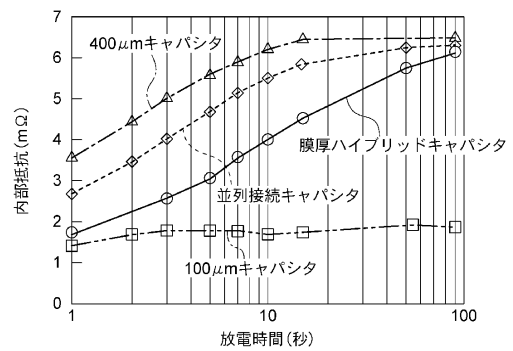
【図 6】



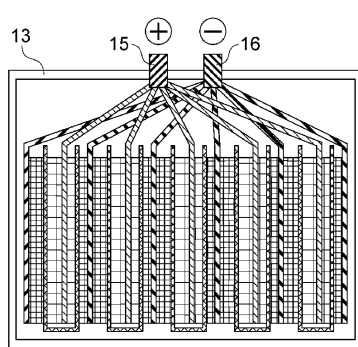
【図 7】



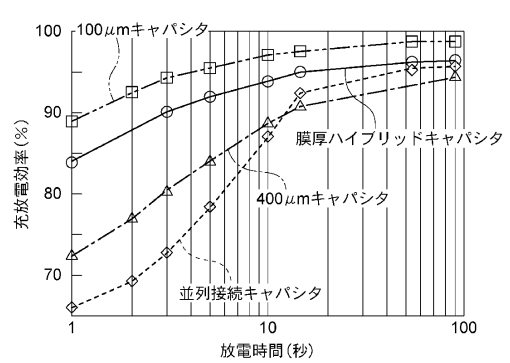
【図 9】



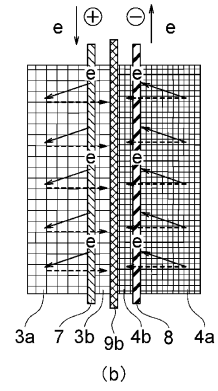
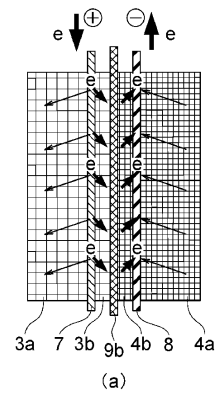
【図 8】



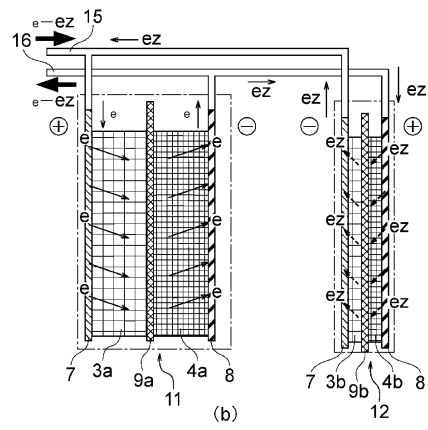
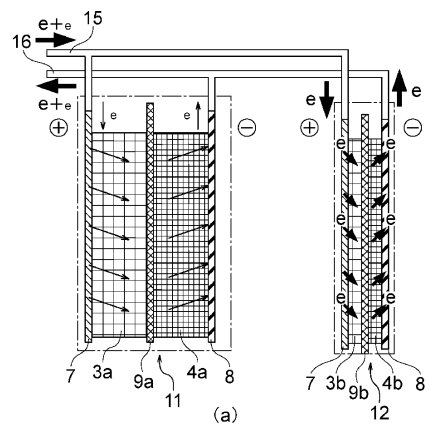
【図 10】



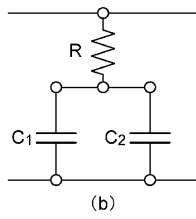
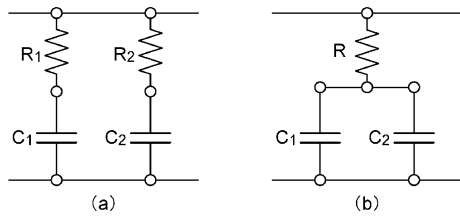
【図 1 1】



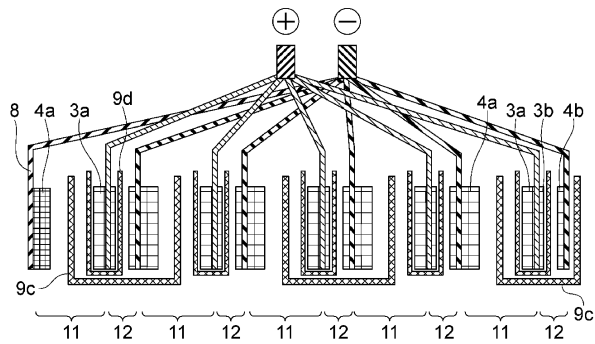
【図 1 2】



【図 1 3】



【図 1 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 光田 恵朗
東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 菅 郁朗
東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 松本 貞行
東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 瀬戸 誠
東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 越智 直輝
東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 田熊 良行
東京都千代田区丸の内二丁目7番3号 三菱電機株式会社内

審査官 桑原 清

- (56)参考文献 特開平08-045793(JP,A)
特開2006-024611(JP,A)
国際公開第2003/003395(WO,A1)
特開2001-110679(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G	9/155
H01G	9/016
H01G	9/02
H01G	9/058