

(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2010-67793

(P2010-67793A)

(43) 公開日 平成22年3月25日(2010.3.25)

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
 H O 1 G 9/058 (2006.01) H O 1 G 9/00 3 O 1 A 5 E 0 7 8

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2008-232760 (P2008-232760) (22) 出願日 平成20年9月11日 (2008.9.11)</p>	<p>(71) 出願人 000229601 日本バイオニクス株式会社 東京都港区西新橋1丁目1番3号 (71) 出願人 000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 (72) 発明者 三樹 泰 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三 菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内 (72) 発明者 秋山 敏雄 神奈川県平塚市田村3丁目3番32号 日 本バイオニクス株式会社平塚研究所内 Fターム(参考) 5E078 AA03 AA10 AB02 AB06 BA04 BA13 BA21 BA23 BA44 BA53 BA71 BB33 BB38 FA12 FA13</p>
--	---

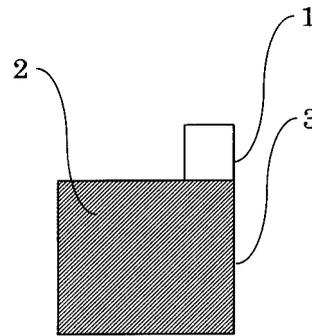
(54) 【発明の名称】 電極シート及びそれを用いた電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 金属箔等の集電体の表面に分極性電極が容易に強固に形成され、充放電の繰返して発生するガス、あるいは振動等によっても、集電体と分極性電極との接着強度が低下しにくい、アルカリ賦活処理活性炭を含まない塗液を塗布した電極シート、及びそれを用いた内部抵抗等の性能が良好な電気化学キャパシタを提供する。

【解決手段】 ピッチ100重量部にカーボンブラック2~10重量部を配合し熱処理して得られる活物質と、有機溶媒を混合して調製される塗液を、導電性接着層を形成したアルミ箔あるいは導電性接着層を形成しない銅箔に塗布した後、乾燥して得られる電極シートとする。また、これらの電極シートを用いた電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタとする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ピッチ 100 重量部にカーボンブラック 2 ~ 10 重量部を配合し熱処理して得られる活物質と、有機溶媒を混合して調製される塗液を、表面にアルカリ金属のケイ酸塩及び/またはアルカリ土類金属のケイ酸塩を含む導電性接着層を形成したアルミ箔に塗布した後、乾燥して得られることを特徴とする電極シート。

【請求項 2】

ピッチ 100 重量部にカーボンブラック 2 ~ 10 重量部を配合し熱処理して得られる活物質と、有機溶媒を混合して調製される塗液を、銅箔の表面に塗布した後、乾燥して得られることを特徴とする電極シート。

10

【請求項 3】

ピッチが、縮合多環炭化水素をフッ化水素及び三フッ化ホウ素の存在下で重合させて得られるピッチである請求項 1 または請求項 2 に記載の電極シート。

【請求項 4】

有機溶媒が、N - メチルホルムアミド、N , N - ジメチルホルムアミド、N - エチルホルムアミド、N , N - ジエチルホルムアミド、N - メチルアセトアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、N - エチルアセトアミド、N , N - ジエチルアセトアミド、N , N - ジメチルアセトアセトアミド、N , N - ジエチルアセトアセトアミドから選ばれる 1 種以上のアミド系の非プロトン性有機溶媒である請求項 1 または請求項 2 に記載の電極シート。

【請求項 5】

有機溶媒が、アミド系の非プロトン性有機溶媒とピロリドン系の非プロトン性有機溶媒を含むものである請求項 1 または請求項 2 に記載の電極シート。

20

【請求項 6】

塗液が、活物質とともにポリフッ化ビニリデンを有機溶媒と混合して調製されるものである請求項 1 または請求項 2 に記載の電極シート。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の電極シートとセパレータが積層された積層体、及び電解液が、容器に密封された構成を備えてなることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の電極シートと請求項 2 に記載の電極シートとセパレータが積層された積層体、及び電解液が、容器に密封された構成を備えてなることを特徴とするリチウムイオンキャパシタ。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極シート及びそれを用いた電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタに関するものであり、さらに詳細には、金属箔等の集電体の表面に、活物質等を含む塗液を塗布した後、乾燥することにより、分極性電極を形成する電極シート、及びそれを用いた電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタに関する。

【背景技術】

40

【0002】

近年、活性炭等の分極性電極と電解液の界面である電気二重層に電気を蓄積する電気二重層キャパシタ等の電気化学キャパシタが蓄電媒体として実用化され始めている。電気化学キャパシタの一般的な構成としては、金属箔等の集電体及び活性炭等の分極性電極からなる電極シートと、セパレータが交互に積層されて積層体が形成され、さらに電解液が含浸された積層体が容器に密封されて電気化学キャパシタセルとされる。

【0003】

また、電気化学キャパシタセルの製造は、電極シートとセパレータの積層体を、角型の電気化学キャパシタにおいてはサンドイッチ状に、円筒型の電気化学キャパシタにおいてはロール状に形成し、集電体（正極体及び負極体）のリード部を各々の端子に接続し、積

50

層体を容器に収納した後、容器の開口部から電解液を注入して積層体に電解液を含浸し、電極端子の先端を外部に露出した状態で容器を密封する方法が多く実施されている。

【0004】

このような電気化学キャパシタにおいて、電極シートは、一般的に金属箔等の集電体の表面に、活性炭を含む塗液を塗布、乾燥することにより、分極性電極を形成し製造される。従来から、塗液の構成成分としては、カーボンブラック等の導電性材料、活性炭、及び、ポリテトラフルオロエチレン、セルロース等の結着剤を、有機溶媒または水性溶媒に分散してなる塗液が多く使用されているが、その構成成分や塗布方法等が、電気化学キャパシタの内部抵抗等重要な性能の良否を大きく左右する一要因となっている。そのため、優れた均一性、接着強度等を目標として、特に塗液中の結着剤成分、あるいは塗液を集電体に密着させる方法等が現在までに数多く開発され、例えば以下のような特許出願が成されてきた。

10

【0005】

すなわち、特許文献1には、芳香族ビニル単位、共役ジエン単位等を含む共重合ラテックスからなる塗液、特許文献2には、炭素材料とポリテトラフルオロエチレンの有機溶媒分散液からなる塗液、特許文献5には、活性炭粉末、それより小さい粒径の導電性付与剤、及び樹脂が溶解された水溶性バインダーからなる塗液が開示されている。また、特許文献3には、塗液中の溶媒を、赤外線を照射することにより蒸発させ、集電体の表面に分極性電極を形成する方法、特許文献4には、塗液中の溶媒を、温風を当てることにより蒸発させ、集電体の表面に分極性電極を形成する方法が開示されている。

20

【0006】

- 【特許文献1】特開平11-162794号公報
- 【特許文献2】特開平11-329904号公報
- 【特許文献3】特開2001-222992号公報
- 【特許文献4】特開2001-345095号公報
- 【特許文献5】特開2002-222741号公報
- 【発明の開示】
- 【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従来から使用されている塗液のうち、均一性が優れた塗液は、活性炭、カーボンブラック等が、溶媒中に均一に分散され、スラリー状となっているものである。このような塗液は、粘度を低く維持している場合は、集電体として好適に使用されるエッチング処理を施し表面に凹凸を有する金属箔の凹部にも、比較的によく浸透されると思われる。しかしながら、いずれの塗液であっても、溶媒中に分散されている活性炭、カーボンブラック等は、互いに凝集しやすく、各々の粒子は比較的に大きな塊の状態となる。そのため、これらの塗液をそのまま使用すると、集電体と分極性電極との接着強度が優れた電極シートが得られないという不都合があった。さらに充放電の繰返しで発生するガス、あるいは自動車に用いた際の振動等により、集電体と分極性電極が剥離し、短期間で内部抵抗等の性能が劣化するという不都合があった。

30

【0008】

また、活性炭として、易黒鉛化性炭素を、KOH、NaOH等のアルカリ金属水酸化物でアルカリ賦活することにより、高い静電容量を有するものが用いられるようになってきたが、外部からの加圧がない場合、充放電後には分極性電極に含まれるこれらの活性炭の膨張が大きく、静電容量、内部抵抗等の性能に悪影響を及ぼすことが知られている。さらに、アルカリ賦活はアルカリ金属と水素の副生を伴うため、安全性と反応器の腐食等、工業生産上の問題があった。

40

【0009】

従って、本発明が解決しようとする課題は、金属箔等の集電体の表面に分極性電極が容易に強固に形成され、充放電の繰返しで発生するガス、あるいは振動等によっても、集電体と分極性電極との接着強度が低下しにくい、アルカリ賦活処理活性炭を含まない塗液を

50

塗布した電極シート、及びそれを用いた内部抵抗等の性能が良好な電気化学キャパシタを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、これらの課題を解決すべく鋭意検討した結果、ピッチ100重量部にカーボンブラック2～10重量部を配合し熱処理して得られる活物質と、有機溶媒を混合して調製される塗液は、固形成分同士が凝集しにくく、各々の粒子は小さな粒子の状態で溶媒に微分散し、一定の粘度と特性を長時間維持できること、前記の塗液は金属箔等の表面に対する濡れ特性が極めて優れていること、また、前記塗液をアルカリ金属のケイ酸塩及び/またはアルカリ土類金属のケイ酸塩を含む導電性接着層を介してアルミ箔からなる集電体に積層することにより、集電体と分極性電極との接着強度が優れた電極シートが得られ、さらに内部抵抗等の性能が良好な電気化学キャパシタが得られること等を見出し、本発明の電極シート及びそれを用いた電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタに到達した。

10

【0011】

すなわち本発明は、ピッチ100重量部にカーボンブラック2～10重量部を配合し熱処理して得られる活物質と、有機溶媒を混合して調製される塗液を、表面にアルカリ金属のケイ酸塩及び/またはアルカリ土類金属のケイ酸塩を含む導電性接着層を形成したアルミ箔に塗布した後、乾燥して得られることを特徴とする電極シート（第1の形態の電極シート）である。

20

また、本発明は、ピッチ100重量部にカーボンブラック2～10重量部を配合し熱処理して得られる活物質と、有機溶媒を混合して調製される塗液を、銅箔の表面に塗布した後、乾燥して得られることを特徴とする電極シート（第2の形態の電極シート）である。

【0012】

また、本発明は、前記第1の形態の電極シートとセパレータが積層された積層体、及び電解液が、容器に密封された構成を備えてなることを特徴とする電気二重層キャパシタである。

また、本発明は、前記第1の形態の電極シートと前記第2の形態の電極シートとセパレータが積層された積層体、及び電解液が、容器に密封された構成を備えてなることを特徴とするリチウムイオンキャパシタである。

30

【発明の効果】

【0013】

本発明における塗液は、固形成分同士が凝集しにくく、各々の粒子は小さな粒子の状態で溶媒に微分散し、一定の粘度と特性を長時間維持することができる。また、金属箔等からなる集電体の表面に対する濡れ特性が極めて優れている。そのため、該塗液を用いた本発明の電極シートは、塗液を容易に十分に集電体表面の凹部内に浸透できるとともに、分極性電極を極めて均一に金属箔等の集電体の表面に形成させることができる。従って、集電体と分極性電極との接着強度を、従来のものより大幅に向上させることができる。

【0014】

また、前記電極シートを用いた本発明の電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタは、充放電後の分極性電極の膨張が小さく、内部抵抗が低く優れた性能を有するものであり、充放電を頻りに繰返して使用しても、あるいは自動車等振動の影響を受けるものに使用しても、その性能を良好な状態で長期間維持することができる。さらに、本発明においては、工業生産上、アルカリ賦活を行なわないので、安全であり反応器の腐食の問題がない。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の電極シートは、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、ハイブリッド型の電池等の蓄電媒体において、活性炭等を含む固形成分と有機溶媒とを混合して調製される塗液を、金属箔等の表面に塗布、乾燥して得られる電極シートに適用される。

50

また、本発明の電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタは、正極用の電極シート及び/または負極用の電極シートとして、前記の電極シートを用いたキャパシタに適用される。特に振動に対する接着強度が高く、自動車用の電気化学キャパシタに好適に適用される。また、本発明の電極シート及びキャパシタは、角型のキャパシタ、円筒型のキャパシタのいずれにも適用することができる。

【0016】

以下、本発明で使用される塗液について詳細に説明する。

本発明で使用するピッチとしては、石油系ピッチ、石炭系ピッチ、または合成系ピッチを用いることができる。しかし、ナフタレン、メチルナフタレン、アントラセン、フェナントレン、アセナフテン、アセナフチレン、ピレン等の縮合多環炭化水素をフッ化水素及び三フッ化ホウ素の存在下で重合させて得られる合成系ピッチを用いることが好ましい。これらは他のピッチ類と異なり、化学純度が高く、性状を自由に制御可能であることから特に好適に用いられる。

10

【0017】

また、本発明で使用するカーボンブラックとしては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック等のいずれでも用いることができる。

ピッチにカーボンブラックを配合する際は、ピッチ100重量部に対してカーボンブラック2~10重量部とされる。好ましくはピッチ100重量部に対してカーボンブラック3~8重量部とされる。この範囲以外では、キャパシタを製造する際に、内部抵抗を低く維持できなくなる虞がある。

20

【0018】

本発明においては、ピッチにカーボンブラックが配合された後、通常は500~800、好ましくは500~650で熱処理が行なわれる。また、熱処理時間は、通常は0.5~4時間、好ましくは1~2時間である。これらの熱処理は、通常は窒素、アンモニア等の非酸化性ガス雰囲気下で行なわれる。

尚、ピッチを熱処理した後、カーボンブラックを配合すると、充電時の分極性電極の膨張を防止できなくなる虞がある。

【0019】

得られた熱処理物は、通常は粉碎処理される。粉碎方法として衝撃式粉碎机、ボールミル、ローラーミル、ジェットミル等から適宜、最適機種が選択される。所望の粒度を得るために分級機を組合せて用いてもよい。粉碎処理の際には、平均粒子径で、通常は1~50 μm 、好ましくは5~30 μm 、さらに好ましくは10~25 μm になるように粒度調整される。

30

【0020】

粉碎処理後の熱処理物(粉碎処理物)は、溶剤を用いて洗浄処理される。溶剤は特に種類を限定するものではないが、例えば、アセトン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、キノリン、ピリジン、テトラヒドロフランを挙げることができる。好ましくは沸点が50以上の有機溶剤である。特にキノリン、ピリジンが好ましい。

【0021】

上記溶剤は、粉碎処理物1重量部に対して10~50重量部用いることが好ましい。粉碎処理物は上記溶剤を用いて10~250の温度、好ましくは60~250の温度、より好ましくは120~230の温度で洗浄処理される。洗浄処理の時間は、1~240時間、好ましくは12~72時間、より好ましくは48~72時間である。

40

【0022】

洗浄処理後の粉碎処理物(洗浄処理物)を回収するには、公知の分離方法を用いることができる。例えば、ろ過、遠心分離法が使用できる。溶剤が残存した回収物を電極シートの活物質に用いると、キャパシタの長期的な性能を劣化させるため、分離回収後に乾燥処理(脱溶剤処理)を行なう。例えば、洗浄処理に用いた溶媒よりも低沸点の溶媒を用いて、洗浄処理後の回収粉碎処理物を再度洗浄し、不活性雰囲気下で真空乾燥等を行なう。

50

こうして得られた乾燥処理物を活物質として用いることで、電解賦活による電極膨張が小さく、かつエネルギー密度の高いキャパシタが得られる。

【0023】

ピッチ等を熱処理すると熱重合により炭素網面が成長する。本発明のようにピッチ等を500以上800以下で熱処理した熱処理物を溶剤で洗浄処理した後の比表面積は $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるが高静電容量を発現する。これは、溶剤洗浄により、炭素網面エッジの低分子物質が除去され、炭素網面エッジが露出され、電解賦活によるイオンの炭素クラスター空隙への侵入と、さらには炭素網面の層間へのイオンの挿入が容易になることによって容量が発現すると考えられる。

【0024】

本発明における塗液は、前記のように調製される活物質と有機溶媒を混合して得られるものである。有機溶媒としては、アミド系の非プロトン性有機溶媒が好ましく、例えばN-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N-エチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)、N-エチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアセトアミド等を挙げることができる。これらの中でも沸点が比較的到低く塗布後の乾燥が容易であるという点で、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドを用いることが好ましい。

【0025】

尚、本発明においては、活物質のほか、ポリフッ化ビニリデンをバインダーとして有機溶媒と混合し塗液を調製することもできる。ポリフッ化ビニリデンを用いる場合は、活物質100重量部に対して10重量部以下の割合で混合することが一定の粘度と特性を保持し易い点で好ましい。

また、本発明においては、前記のアミド系の非プロトン性有機溶媒のほか、ピロリドン系の非プロトン性有機溶媒を含ませて混合させることができる。ピロリドン系の非プロトン性有機溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン等を用いることが好ましい。尚、前記のようなピロリドン系の非プロトン性有機溶媒を併用する場合は、通常はピロリドン系の非プロトン性有機溶媒の重量混合比が、有機溶媒全体の20wt%以下となるようにされる。

【0026】

本発明において、集電体の表面に塗布する際の塗液の粘度は、室温(25)において、B型粘度計を用いて6rpmの測定条件で、通常は1000~12000mPa·s、好ましくは1500~10000mPa·sとなるように調製される。また、塗布する際の塗液の粘度は、室温(25)において、B型粘度計60rpmの測定条件では、通常は200~2400mPa·s、好ましくは300~2000mPa·sである。また、室温(25)におけるチクソインデックスは、通常は2.0~8.0、好ましくは3.0~7.0である。尚、集電体の表面に塗液を塗布する際は、塗液の温度が10~40、好ましくは15~35となるようにコントロールされて塗布が行なわれる。

【0027】

次に、本発明の電極シートについて詳細に説明する。

本発明の第1の形態の電極シートは、アルミ箔の表面に導電性接着層としてアルカリ金属のケイ酸塩及び/またはアルカリ土類金属のケイ酸塩を含む導電性接着層が形成され、さらにその外側表面に、前述の塗液を塗布した後、乾燥して得られる電極シートである。また、本発明の第2の形態の電極シートは、銅箔の表面に前述の塗液を塗布した後、乾燥して得られる電極シートである。尚、第1の形態の電極シートは、通常は正極用の電極シート及び負極用の電極シート、第2の形態の電極シートは、通常は負極用の電極シートとして使用される。

【0028】

前記の第1の形態の電極シートに使用されるアルカリ金属のケイ酸塩としては、ケイ酸リチウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等を、アルカリ土類金属のケイ酸塩として

10

20

30

40

50

は、ケイ酸カルシウムを例示することができる。これらは、2種類以上使用することもできる。また、導電性接着層は、これらのケイ酸塩のほか、黒鉛、カーボンブラック等の導電性成分が必要である。そのほか、活性炭、熱硬化性樹脂等が含まれていてもよいが、ケイ酸塩の導電性接着層全体に対する含有率は、通常は1～80wt%、好ましくは2～50wt%である。

【0029】

第1の形態の電極シートにおいて、アルミ箔の表面に導電性接着層を形成する方法については、特に限定されることはないが、例えば前記のような導電性接着層の構成成分を、水、水系溶媒、または有機溶媒に溶解あるいは分散させて塗工液を調製し、これをアルミ箔の表面に塗工し乾燥させることにより、アルミ箔の表面に導電性接着層を形成させることができる。導電性接着層の厚みは、通常はアルミ箔の厚みの2～40%、好ましくは5～25%である。導電性接着層の厚みがアルミ箔の厚みの2%未満の場合は、アルミ箔との接着強度が弱くなり、40%を超える場合は、キャパシタの内部抵抗の上昇を抑制する効果が少なくなる。

10

【0030】

本発明の電極シートの基本的な形態は、図1に示すように、前述の塗液を塗布、乾燥することにより得られる分極性電極が、直接または導電性接着層を介して、リード部1となる部分を除いた金属箔2の両面(斜線部)に形成されるものである。塗液の塗布の際は、所望の膜厚を得るために、エチレングリコールモノメチルエーテル、キシレン等の溶剤で希釈して塗液の粘度を微調整することができる。また消泡剤を適量加えても良い。塗液を金属箔等の表面へ塗布する方法については、特に制限されることはないが、例えば、片面に塗液を塗布し、乾燥した後、同様にして、他の片面への塗液の塗布、乾燥を行なうことができる。本発明における塗液は均一性が高く、一定の粘度と特性を長時間維持することができ、濡れ特性が極めて優れているので、膜厚を容易に精密にコントロールすることができる。

20

【0031】

本発明においては、さらに前記のように処理した後、塗膜を熱処理炉等で熱処理してもよい。熱処理の温度は、通常は100～600である。本発明の電極シートの製造においては、主に乾燥により溶媒が揮発される。また、熱処理を行なう場合は、これにより塗液中の活性炭、カーボンブラック、及びポリフッ化ビニリデン等に残存する官能基(-OH、-COOH、-C=O等)が分解除去されるとともに、活性炭、カーボンブラック、及びポリフッ化ビニリデンの結着強化が行なわれる。前記のようにして得られる本発明の電極シートの分極性電極は、密度が通常は0.5～0.7g/cc、好ましくは0.55～0.65g/cc、厚みが通常は0.02～0.2mm、好ましくは0.05～0.1mmである。

30

【0032】

次に、本発明の電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタについて詳細に説明する。

本発明のキャパシタは、前述の電極シートとセパレータを交互に積層させた積層体を用いたものである。本発明の電気二重層キャパシタにおいては、正極用の電極シート及び負極用の電極シートとして第1の形態の電極シートが用いられる。また、本発明のリチウムイオンキャパシタにおいては、正極用の電極シートとして第1の形態の電極シート、負極用の電極シートとして第2の形態の電極シートが用いられる。本発明において、電極シートとセパレータを積層する際は、図2に示すように、電極シートの正極用の電極シート(正極体)のリード部4及び負極用の電極シート(負極体)のリード部5が、各々正極端子6及び負極端子7に接続できるように積層される。

40

【0033】

その後、図3に示すように、積層体8は、少なくとも一辺に開口部を有するプラスチックフィルムで被覆された金属箔製の偏平状の容器9に収納されるが、電極端子が開口部側になるように収納される。尚、キャパシタの製造の際には、通常は電解液を注入する前に

50

、積層体及び偏平状の容器の乾燥処理が行なわれるが、本発明において前述の電極シートの製造後、継続してキャパシタを製造する場合は、積層体の乾燥処理時間が短縮されるか、あるいは場合によっては乾燥処理を省略することが可能である。

【0034】

本発明においては、次に容器に電解液が注入されキャパシタセルに電解が含浸させる。本発明の電気二重層キャパシタに使用される電解液としては特に限定されることはないが、溶媒として、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等を例示することができ、電解質として、例えばテトラエチルアンモニウム、トリメチルエチルアンモニウム、ジメチルジエチルアンモニウム、トリメチルエチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム等を例示することができる。また、本発明のリチウムイオンキャパシタに使用される電解液としては、溶媒として前記と同様の溶媒を例示することができ、電解質として、例えば LiBF_4 、 LiPF_6 等を例示することができる。

10

【0035】

また、容器内を減圧処理して分極性電極に吸着されているガスを除去する操作が行なわれる。このようにすることにより、積層体に電解液を効率よく含浸することができる。さらに、必要に応じて、電解液の注入から容器の密封までの間に、分極性電極に含まれる水分や官能基を電気分解し除去するために、電極端子に通電して電解精製を行なうこともできる。

20

その後、例えば加熱された2本のヒートシールバーを、プラスチックフィルムで被覆された金属箔製の偏平状容器の開口部において、挟んだ状態で押圧することにより容器の密封が行なわれ、本発明のキャパシタが得られる。尚、本発明においては、電解液の注入から容器の密封まで、減圧下または不活性ガス雰囲気下で行なわれる。

【実施例】

【0036】

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明がこれらにより限定されるものではない。

【0037】

[実施例1]

(活物質の調製)

フッ化水素・三フッ化ホウ素の共存下、ナフタレンを重合させてピッチ(メトラー法による軟化点: 283、炭素化物の光学異方性: 100%)を合成した。次に、該ピッチ100重量部に対して、カーボンブラック(デンカブラック)を5重量部添加し、両成分をブレンダーで1分間混合した後、該ピッチとカーボンブラックの混合粉末を、窒素流通下、アルミナボールを入れたロータリーキルン(内容積0.15m³)に連続的に供給し、550で1時間保持して熱処理した。室温まで冷却した後、該熱処理物を粉碎し、キノリン中120で攪拌しながら72時間加熱した。その後、吸引ろ過してキノリンを除き、メタノールを加えて30分間超音波洗浄し、25で72時間攪拌した。その後、吸引ろ過してメタノールを除き、回収したケーキを200で14時間真空乾燥し活物質を得た。

30

40

【0038】

(塗液の調製)

プラネタリーミキサーに、前記の活物質を投入した後、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)とN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を含む有機溶媒を注入し、混練しながら混合し、室温(25)において、B型粘度計6rpmの測定条件で3000mPa・sとなるように塗液を調製した。その際、混合物の発熱が確認されたが、ジメチルホルムアミドの沸点に近づかないように混合した。得られたスラリー状の塗液は、1日静置しても活物質の沈降がない分散安定性の極めて良好な塗液であった。

【0039】

(電極シートの製作)

50

ミキサーに、ケイ酸カリウム 2.3 kg、黒鉛 1 kg、カーボンブラック 0.2 kg、及び陰イオン界面活性剤 2% を含む 1% アンモニア水 6.5 kg を投入した後、これらを攪拌して、導電性接着層用の塗工液を調製した。この塗工液を、片面塗工装置を用いて、幅 150 mm、厚さ 30 μ m のアルミ箔の片面の中央部に 105 mm の幅で塗布した。アルミ箔の巻出し速度、巻取り速度は 4 m/min であった。また、塗工装置の熱風導入口から、120 ~ 150 の乾燥空気を導入して乾燥させた。他の片面も同様にして塗工した。その結果、アルミ箔の両側の表面に各々厚さ 4 μ m の導電性接着層が形成された。

【0040】

次に、前述のように調製された各塗液を、片面塗工装置を用いて、前記のように表面に導電性接着層が形成されたアルミ箔に塗布した。尚、電極シートのリード部となる部分にはシールを施した。塗液の塗布の際のアルミ箔の巻出し速度、巻取り速度は 4 m/min であった。また、塗工装置の熱風導入口から、40 ~ 80 の乾燥空気を導入して乾燥させた。他の片面も同様にして塗工した。さらに、巻取ったものを熱処理炉で 30 分間熱処理した後、シールを剥がし、図 1 に示すような形状に切断して、集電体の表面に厚さ約 60 ~ 70 μ m の分極性電極が形成された電極シートを得た。分極性電極は、密度が 0.6 g/cc であった。

10

【0041】

これらの電極シートのアルミ箔（集電体）と塗膜（分極性電極）について、JIS K 5600-5-6 の機械的強度の測定方法に準じて接着強度を測定した。電極シートの塗液の塗布部分を、縦及び横に各々 6 本ずつ切込み、中央の 25 個の格子状に分割されたサンプルについて、セロテープ（登録商標）によるアルミ箔からの剥離試験を行なった。その結果、表 1 に示すように、いずれのサンプルも、アルミ箔（集電体）から塗膜（分極性電極）を剥離することができなかった。

20

【0042】

（電気二重層キャパシタの製作）

前述のように製作された電極シートと、紙製のセパレータ（厚さ 50 μ m）を、リード部が交互に正極及び負極の電極端子に接続できるように、合計 30 枚積層させて、リード部を除いた一辺が 100 mm の正方形の積層体（厚さ 10 mm）を製作した。次に、積層体の正極体のリード部及び負極体のリード部を、各々電極端子に溶接により接着した後、真空乾燥機を用いてこれらを 160 で 24 時間減圧乾燥した。

30

また、表面がプラスチックフィルムで被覆されたアルミ箔を基材とする一辺が 150 mm の正方形の偏平状の容器を、真空乾燥機を用いて 105 で 15 時間減圧乾燥した。この偏平状の容器は、一辺に開口部を有するものであった。

【0043】

積層体及び偏平状の容器を、窒素雰囲気下で室温まで冷却した後、図 3 に示すように、積層体を容器に挿入した。次に、プロピレンカーボネート溶媒にアンモニウム塩等を分散させた電解液 90 ml を、偏平状の容器の開口部から注入した。電解液の注入を終了した後、30 分間真空ポンプにより減圧にして、積層体の減圧処理を行なった。また、この間、電極端子に通電して電解精製を行なった。その後、容器の開口部を 150 でヒートシールし、偏平状の容器を密封して電気二重層キャパシタを得た。

40

【0044】

これらの電気二重層キャパシタの 25、2.7 V 充電における内部抵抗を測定した結果、表 1 に示すように性能が優れていることが確認できた。

また、室温下（25）で 0 V - 2.5 V の充放電（充電開始 1 時間後、30 分かけて 0 V まで放電）を 5 回繰返した後、正極及び負極を回収し電極の厚みを計測した。充放電後回収した正極及び負極の厚みの合計を、充放電前の正極及び負極の厚みの合計で除することにより算出した値（電極膨張比）は、表 1 に示すように小さく、電極の膨張が小さいことが確認できた。

【0045】

[実施例 2 ~ 3]

50

(電極シートの製作)

実施例1の活物質の調製において、ピッチ100重量部に対して、カーボンブラックを各々4重量部(実施例2)、6重量部(実施例3)添加したほかは、実施例1と同様にして活物質を調製した。次に、この活物質を用いたほかは、実施例1と同様にして、塗液の調製を行ない、実施例1と同様にして電極シートを製作した。

これらの電極シートのアルミ箔(集電体)と塗膜(分極性電極)について、実施例1と同様にして接着強度を測定した。その結果、表1に示すように、アルミ箔(集電体)から塗膜(分極性電極)を剥離することができなかつた。

【0046】

(電気二重層キャパシタの製作)

次にこれらの電極シートを用いたほかは、実施例1と同様にして電気二重層キャパシタを製作した。これらの電気二重層キャパシタの25、2.7V充電における内部抵抗を測定した結果、表1に示すように性能が優れていることが確認できた。また、実施例1と同様にして電極膨張比を測定した結果、表1に示すように電極の膨張が小さいことが確認できた。

【0047】

[実施例4~5]

(電極シートの製作)

実施例1の電極シートの製作において、導電性接着層の構成成分としてケイ酸カリウムの代わりに各々ケイ酸ナトリウム(実施例4)、ケイ酸カルシウム(実施例5)を用いたほかは、実施例1と同様にして、活性炭の調製、塗液の調製を行ない、実施例1と同様にして電極シートを製作した。

これらの電極シートのアルミ箔(集電体)と塗膜(分極性電極)について、実施例1と同様にして接着強度を測定した。その結果、表1に示すように、アルミ箔(集電体)から塗膜(分極性電極)を剥離することができなかつた。

【0048】

(電気二重層キャパシタの製作)

次にこれらの電極シートを用いたほかは、実施例1と同様にして電気二重層キャパシタを製作した。これらの電気二重層キャパシタの25、2.7V充電における内部抵抗を測定した結果、表1に示すように性能が優れていることが確認できた。また、実施例1と同様にして電極膨張比を測定した結果、表1に示すように電極の膨張が小さいことが確認できた。

【0049】

[実施例6]

(電極シートの製作)

実施例1の活物質の調製において、活物質とともにポリフッ化ビニリデンを有機溶媒と混合(活物質100重量部に対して7.5重量部)したほかは、実施例1と同様にして、塗液の調製を行ない、実施例1と同様にして電極シートを製作した。

これらの電極シートのアルミ箔(集電体)と塗膜(分極性電極)について、実施例1と同様にして接着強度を測定した。その結果、表1に示すように、アルミ箔(集電体)から塗膜(分極性電極)を剥離することができなかつた。

【0050】

(電気二重層キャパシタの製作)

次にこれらの電極シートを用いたほかは、実施例1と同様にして電気二重層キャパシタを製作した。これらの電気二重層キャパシタの25、2.7V充電における内部抵抗を測定した結果、表1に示すように性能が優れていることが確認できた。また、実施例1と同様にして電極膨張比を測定した結果、表1に示すように電極の膨張が小さいことが確認できた。

【0051】

[実施例7~9]

10

20

30

40

50

(電極シートの製作)

実施例 1 ~ 3 の電極シートの製作において、集電体として表面に導電性接着層を形成していない銅箔を用いたほかは、実施例 1 と同様にして、活物質の調製、塗液の調製を行ない、各々実施例 1 ~ 3 と同様にして電極シートを製作した。

これらの電極シートの銅箔（集電体）と塗膜（分極性電極）について、実施例 1 ~ 3 と同様にして接着強度を測定した。その結果、表 1 に示すように、銅箔（集電体）から塗膜（分極性電極）を剥離することができなかった。

【0052】

(リチウムイオンキャパシタの製作)

正極用の電極シートとして実施例 1 ~ 3 の電極シートを用い、負極用の電極シートとして塗液組成が同じ組合せとなるように前記の電極シートを選定し、これらと紙製のセパレータ（厚さ 50 μm ）を、リード部が交互に正極及び負極の電極端子に接続できるように、合計 30 枚積層させて、リード部を除いた一辺が 100 mm の正方形の積層体（厚さ 10 mm）を製作した。次に、積層体の正極体のリード部及び負極体のリード部を、各々電極端子に溶接により接着した後、真空乾燥機を用いてこれらを 160 で 24 時間減圧乾燥した。

また、表面がプラスチックフィルムで被覆されたアルミ箔を基材とする一辺が 150 mm の正方形の偏平状の容器を、真空乾燥機を用いて 105 で 15 時間減圧乾燥した。この偏平状の容器は、一辺に開口部を有するものであった。

【0053】

積層体及び偏平状の容器を、窒素雰囲気下で室温まで冷却した後、図 3 に示すように、積層体を容器に挿入した。次に、プロピレンカーボネート溶媒にリチウム塩等を分散させた電解液 90 ml を、偏平状の容器の開口部から注入した。電解液の注入を終了した後、30 分間真空ポンプにより減圧にして、積層体の減圧処理を行なった。また、この間、電極端子に通電して電解精製を行なった。その後、容器の開口部を 150 でヒートシールし、偏平状の容器を密封してリチウムイオンキャパシタを得た。

これらのリチウムイオンキャパシタの 25、2.7 V 充電における内部抵抗を測定した結果、表 1 に示すように性能が優れていることが確認できた。また、実施例 1 と同様にして電極膨張比を測定した結果、表 1 に示すように電極の膨張が小さいことが確認できた。

【0054】

[比較例 1 ~ 2]

(電極シートの製作)

実施例 1 の活物質の調製において、ピッチ 100 重量部に対して、カーボンブラックを各々 1 重量部（比較例 1）、12 重量部（比較例 2）添加したほかは、実施例 1 と同様にして活物質を調製した。次に、この活物質を用いたほかは、実施例 1 と同様にして、塗液の調製を行ない、実施例 1 と同様にして電極シートを製作した。

これらの電極シートのアルミ箔（集電体）と塗膜（分極性電極）について、実施例 1 と同様にして接着強度を測定した。その結果、表 1 に示すように、アルミ箔（集電体）から塗膜（分極性電極）を剥離することができなかった。

【0055】

(電気二重層キャパシタの製作)

次に前記の電極シートを用いたほかは実施例 1 と同様にして電気二重層キャパシタを製作した。これらの電気二重層キャパシタの 25、2.7 V 充電における内部抵抗を測定した結果、表 1 に示すように実施例 1 と比べてその値が大きいことが確認できた。また、実施例 1 と同様にして電極膨張比を測定した結果、表 1 に示すように電極の膨張が小さいことが確認できた。

【0056】

[比較例 3]

(電極シートの製作)

10

20

30

40

50

実施例 1 の活物質の調製において、ピッチを熱処理した後、カーボンブラックを添加したほかは、実施例 1 と同様にして活物質を調製した。次に、この活物質を用いたほかは、実施例 1 と同様にして、塗液の調製を行ない、実施例 1 と同様にして電極シートを製作した。

これらの電極シートのアルミ箔（集電体）と塗膜（分極性電極）について、実施例 1 と同様にして接着強度を測定した。その結果、表 1 に示すように、アルミ箔（集電体）から塗膜（分極性電極）を剥離することができなかった。

【 0 0 5 7 】

（電気二重層キャパシタの製作）

次にこれらの電極シートを用いたほかは、実施例 1 と同様にして電気二重層キャパシタを製作した。これらの電気二重層キャパシタの 2.5 V、2.7 V 充電における内部抵抗を測定した結果、表 1 に示すように性能が優れていることが確認できた。また、実施例 1 と同様にして電極膨張比を測定した結果、表 1 に示すように実施例 1 と比べて電極の膨張が大きいことが確認できた。

【 0 0 5 8 】

【表 1】

	活物質の各成分の含有量(重量部)			ポリフッ化ビニリデン	導電性接着層のケイ酸塩	金属箔	接着強度(剥離個数)	キャパシタの内部抵抗(mΩ)	電極膨張比
	ピッチ	カーボンブラック	熱処理の有無						
実施例1	100	5	共に熱処理	無	ケイ酸カリウム	アルミ箔	0/25	0.9	1.20
実施例2	100	4	共に熱処理	無	ケイ酸カリウム	アルミ箔	0/25	1.0	1.22
実施例3	100	6	共に熱処理	無	ケイ酸カリウム	アルミ箔	0/25	0.9	1.21
実施例4	100	5	共に熱処理	無	ケイ酸ナトリウム	アルミ箔	0/25	1.0	1.20
実施例5	100	5	共に熱処理	無	ケイ酸カルシウム	アルミ箔	0/25	1.0	1.21
実施例6	100	5	共に熱処理	有	ケイ酸カリウム	アルミ箔	0/25	0.9	1.21
実施例7	100	5	共に熱処理	無	—	銅箔	0/25	0.9	1.20
実施例8	100	4	共に熱処理	無	—	銅箔	0/25	1.0	1.22
実施例9	100	6	共に熱処理	無	—	銅箔	0/25	0.9	1.20
比較例1	100	1	共に熱処理	無	ケイ酸カリウム	アルミ箔	0/25	2.4	1.34
比較例2	100	12	共に熱処理	無	ケイ酸カリウム	アルミ箔	0/25	2.0	1.20
比較例3	100	5	ピッチのみ	無	ケイ酸カリウム	アルミ箔	0/25	1.0	1.57

【 0 0 5 9 】

以上のように、本発明の実施例の電極シートは、集電体と分極性電極が強固に接着していることが確認できた。また、本発明の実施例の電極シートを用いたキャパシタは、内部抵抗が低くコントロールされることが確認できた。さらに、本発明の実施例の電極シートを用いたキャパシタは、充放電後の分極性電極の膨張が小さいことが確認できた。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 0 】

【図 1】本発明の電極シートにおいて、塗液の塗布部分の一例を示す平面図

【図 2】本発明における積層体の一例を示す斜視図

【図 3】本発明のキャパシタの一例を示す構成図

【符号の説明】

【 0 0 6 1 】

- 1 リード部
- 2 金属箔

10

20

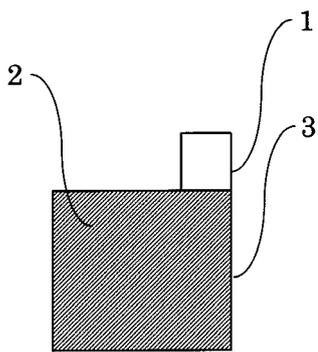
30

40

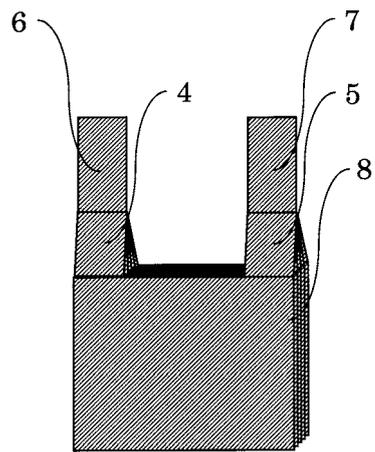
50

- 3 電極シート
- 4 正極体のリード部
- 5 負極体のリード部
- 6 正極端子
- 7 負極端子
- 8 積層体
- 9 容器

【図1】



【図2】



【 図 3 】

