

(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2004-349306  
(P2004-349306A)

(43) 公開日 平成16年12月9日(2004.12.9)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO 1 G 9/016	HO 1 G 9/00	3 O 1 F
HO 1 G 9/058	HO 1 G 9/00	3 O 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2003-141837 (P2003-141837)	(71) 出願人	000134257 NECトーキン株式会社 宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号
(22) 出願日	平成15年5月20日 (2003.5.20)	(72) 発明者	笠原 電一 宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 エヌイーシートーキン株式会社内
		(72) 発明者	大家 昌子 宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 エヌイーシートーキン株式会社内
		(72) 発明者	海野 誠 宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号 エヌイーシートーキン株式会社内

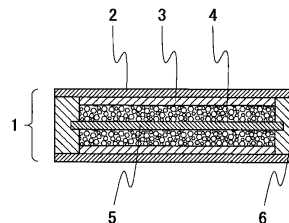
(54) 【発明の名称】 電気二重層コンデンサ及び電気二重層コンデンサ積層体

(57) 【要約】

【課題】 電解液溶媒の蒸発及び液漏れが起こりにくく、長期にわたり E S R が低い状態で安定した電気二重層コンデンサ及び電気二重層コンデンサ積層体を提供すること。

【解決手段】 集電体 2 として、片面に導電性を付与した高分子材料層 3 を形成した金属箔を用い、分極性電極 4 を、最大粒径が分極性電極 4 の厚さよりも小さい活性炭を、導電性を付与した高分子材料で結合した構成とする。分極性電極 4 をこのような構成とすることで、電気抵抗が低下し、E S R の初期値を低下することが可能となる。また、集電体 2 に金属箔を用いることで、電解液溶媒の蒸気が集電体を透過し難くなり、高温使用時における E S R の増加を抑制し、この電気二重層コンデンサの積層体についても、同様に特性向上が図れる。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

セパレータを介して対向する一対の分極性電極、前記一対の分極性電極を介して対向する集電体、前記一対の分極性電極の周縁部に配置されるガスケットを有する電気二重層コンデンサにおいて、前記集電体は、片面に導電性を有する高分子材料層が形成された金属箔からなり、前記分極性電極は、前記集電体の高分子材料層の表面に形成された、活性炭層、または導電性を有する高分子材料と活性炭の混合物層の少なくともいずれかからなることを特徴とする、電気二重層コンデンサ。

## 【請求項 2】

前記活性炭の最大粒径は、前記分極性電極の厚さ未満であることを特徴する、請求項 1 に記載の電気二重層コンデンサ。 10

## 【請求項 3】

前記一対の集電体が、端子板として機能することを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 に記載の電気二重層コンデンサ。

## 【請求項 4】

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の電気二重層コンデンサの複数を積層したことを特徴とする、電気二重層コンデンサ積層体。

## 【請求項 5】

積層体の両端面に位置する、集電体が、端子板として機能することを特徴とする、請求項 4 に記載の電気二重層コンデンサ積層体。 20

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、電気二重層コンデンサ、及びその積層体に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

電気二重層コンデンサは、電荷を有する固体と、それに接触する電解液の界面に形成される、厚さ数 nm 程度の電気二重層を、誘電体として利用したものである。電気二重層の容量は、 $1\text{ cm}^2$  あたり数十  $\mu\text{F}$  であるが、表面積が数千  $\text{m}^2$  にも及ぶ活性炭を電極として用いることにより、数百～数千 F の極めて大きな容量を得ることが可能である。 30

## 【0003】

そして、電気二重層コンデンサは、下記のような特長を有し、実用に供されるとともに、さらなる性能向上のための検討がなされている。

(1) 充放電サイクルに伴う容量の劣化が少ない。

(2) 一般的な電池に比較して、起動後に瞬時に大きな出力を取り出せる。

## 【0004】

現用の電気二重層コンデンサで、小型のものは、表面に活性炭を主とする分極性電極層を形成した一対の集電体の間に、多孔質のシートからなるセパレータを挟み、電解液を含浸した後、周縁部をガスケットで封止した構造である。さらに、このような電気二重層コンデンサの構成単位をセルユニットと称し、このセルユニットを積層して用いる他、金属容器に収納し、キャップとガスケットにより、密封したコイン型の構造のものも使用されている。 40

## 【0005】

図 4 は、前記の構造を有する、従来の電気二重層コンデンサの一例の断面図である。図 4 において、5 はセパレータ、13 はセパレータ 5 を介して配置された一対の分極性電極、2 は分極性電極を介して配置された一対の集電体、6 はセパレータ 5 と分極性電極 13 の周縁に配置されたガスケットで、セルユニット 12 を構成している。また、14 は端子板で、集電体 2 に当接した状態で配置される。なお、説明に用いる文言を統一するため、以降は、前記セルユニットを、電気二重層コンデンサ、前記セルユニットを複数個積層した素子を電気二重層コンデンサ積層体と称する。 50

## 【0006】

図4に示した電気二重層コンデンサの構成を、さらに具体的に説明すると、分極性電極1、2は、電解液に対して安定で導電性があり、かつ大きな比表面積を有する必要があるため、粉末活性炭や活性炭繊維、または、これらの活性炭をポリテトラフルオロエチレンなどの結合材により成形したもの、活性炭をポリアセン及び炭素に結合させた、固形状活性炭などが用いられている。

## 【0007】

電解液は、水溶液系と有機溶媒溶液系に大別され、電解質として、水溶液系では、主に硫酸や水酸化カリウムなどが、有機溶媒溶液系では、主に四級アンモニウム塩などが用いられている。セパレータも電解液に冒されないことが必要であり、ガラス繊維やポリプロピレン繊維などの不織布や、ポリオレフィン系の高分子材料からなる多孔質フィルムなどの、電気絶縁性で、かつイオン透過性の高いフィルムが用いられる。

10

## 【0008】

また、集電体には、水溶液系電解質を用いた場合は、カーボン粉末などにより導電性を付与した高分子材料あるいはエラストマが、有機溶媒溶液系電解液を用いた場合は、金属箔が用いられる。ガスケットは、電気二重層コンデンサの形状を維持し、電解液の漏れを防ぐとともに、正負一對の集電体の接触による短絡を防ぐ機能を具備している。

## 【0009】

さらに、集電体の外側には、端子取出しのための端子板が設けられている。この端子板は、通常、電気二重層コンデンサの内部抵抗低減のため、電気二重層コンデンサを加圧する状態で固定されている。加圧する方法としては、絶縁性の加圧板で両側から挟み、ボルト及びナットで固定する方法、モールド外装、プラスチックと金属箔からなるラミネートフィルムなどの可撓性を有するフィルムを被せて内部を真空引きした後、密封して大気圧を加える方法などがある。

20

## 【0010】

電気二重層コンデンサの耐圧は電解液に依存し、水溶液系の場合が、0.6～1.0V、有機溶媒溶液系の場合では、用いる電解質によって異なるが、2.0～3.0V程度である。電気二重層コンデンサを、所定の耐圧とするために、必要な耐電圧に応じて電気二重層コンデンサを直列に積層、つまり、電気二重層コンデンサ積層体として用いている。

## 【0011】

これまで、電気二重層コンデンサまたは電気二重層コンデンサ積層体は、メモリなどのバックアップのような、比較的小電流の用途に用いられてきた。これに対し近年では、自動車におけるエネルギー回生や電子機器における無停電電源などの、大電流を必要とする用途への展開が望まれている。大電流を流すためには、電極及び集電体の形状を薄くし、等価直列抵抗(Equivalent Series Resistance: 以下、ESRと記す)を減少させなければならない。また、電子機器関係では、機器の小型化が進み、それに伴ない電気二重層コンデンサについても、薄型化への要求の度合いが大きくなっている。

30

## 【0012】

一方で、従来の電気二重層コンデンサ積層体では、高温使用時において、集電体と端子板の界面、隣接する電気二重層コンデンサの集電体が接する界面からの、電解液溶媒の蒸発(ドライアップ)や、液漏れが起こるため、ESRが増加するという問題がある。これらの問題の解決には、前記の端子板などによる電気二重層コンデンサの加圧が、有効であるが、経時変化によって緩みが生じ、前記箇所からのドライアップ及び液漏れ、これに伴なうESR上昇を防止するには不十分である。

40

## 【0013】

この対策として、特許文献1には、界面の密着を維持する方法として、接着剤の塗布が開示されている。しかし、この場合は、集電体材料の接着剤による特性低下や、製造コスト増加に繋がるという問題がある。類似した方法でガスケット部分にのみ接着剤を塗布する場合も、同様の問題が避けられない。

50

## 【0014】

さらに、硫酸など酸性の水溶液系電解液を用いる場合、集電体にはエラストマ系材料が用いられているが、これらの材料は気体透過性が高いため電解液溶媒のドライアップを生じやすく、また材料費が高価であるという欠点がある。

## 【0015】

## 【特許文献1】

特開平7-161589号公報

## 【0016】

## 【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の課題は、薄型で、集電体と端子板の界面、電気二重層コンデンサ積層体における、隣接する電気二重層コンデンサの集電体が接する界面からの、ドライアップが生じ難い、電気二重層コンデンサと、これを積層した電気二重層コンデンサ積層体を、コスト増加を招くことなく提供することである。

## 【0017】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、前記課題の解決のため、前記電気二重層コンデンサにおける、集電体と分極性電極の構成や、それらの界面の接合構造などを、再検討した結果なされたものである。

## 【0018】

即ち、本発明は、セパレータを介して対向する一对の分極性電極、前記一对の分極性電極を介して対向する集電体、前記一对の分極性電極の周縁部に配置されるガスケットを有する電気二重層コンデンサにおいて、前記集電体は、片面に導電性を有する高分子材料層が形成された金属箔からなり、前記分極性電極は、前記集電体の高分子材料層の表面に形成された、活性炭層または導電性を有する高分子材料と活性炭の混合物層の少なくともいずれかからなることを特徴とする、電気二重層コンデンサである。

## 【0019】

また、本発明は、前記活性炭の最大粒径が、前記分極性電極の厚さ未満であることを特徴する、前記の電気二重層コンデンサである。

## 【0020】

また、本発明は、前記一对の集電体が、端子板として機能することを特徴とする、前記の電気二重層コンデンサである。

## 【0021】

また、本発明は、前記の電気二重層コンデンサの複数を積層したことを特徴とする、電気二重層コンデンサ積層体である。

## 【0022】

また、本発明は、積層面の両端面に位置する、集電体が、端子板として機能することを特徴とする、前記の電気二重層コンデンサ積層体である。

## 【0023】

本発明においては、集電体に金属箔を用い、集電体と分極性電極との間に導電性を付与した高分子材料層を介在させた構成なので、集電体と分極性電極の密着を確保することができ、集電体を電解液溶媒の蒸気が透過することによる、ドライアップが極めて少なくなる。

## 【0024】

また、分極性電極に含まれる活性炭の粒径は、分極性電極の厚さを超えることがないので、集電体と分極性電極の密着を妨げることがない。さらに、集電体が金属箔からなることから、両端面に位置する集電体を端子板として使用することも容易である。従って、本発明の電気二重層コンデンサは、従来の電気二重層コンデンサよりも薄型化が可能である。

## 【0025】

## 【発明の実施の形態】

次に、図を参照して、本発明の実施の形態について説明する。

## 【0026】

図 1 は、本発明の電気二重層コンデンサの基本的な構成を示した断面図である。図 1 において、1 は電気二重層コンデンサ、2 は金属箔からなる集電体、3 は集電体 2 の表面に形成された、導電性を有する高分子材料層、4 は、活性炭と導電性を付与した高分子材料からなる分極性電極、5 はセパレータ、6 はガスケットである。

【0027】

また、図 2 は、図 1 に示した電気二重層コンデンサをラミネートフィルムで封止した状態の断面図である。ここでは、集電体を延長して端子板 7 を形成し、ラミネートフィルム 8 を用いて端子板 7 以外の部分を封止している。

【0028】

また、図 3 は、電気二重層コンデンサを 6 個積層した後、ラミネートフィルムで封止した、電気二重層コンデンサ積層体の断面図である。ここでは、積層方向の両端面に位置する集電体を延長して、端子板 9 とし、ラミネートフィルム 11 を用いて端子板 9 以外の部分を封止している。

【0029】

【実施例】

次に、具体的な実施例を示し、本発明の電気二重層コンデンサ及び電気二重層コンデンサ積層体について、さらに詳しく説明する。

【0030】

(実施例 1)

電気二重層コンデンサを 6 個積層し、図 3 に示した構造の電気二重層コンデンサ積層体を作製した。分極性電極 4 は、最大粒径 20  $\mu\text{m}$  の活性炭を、導電性を付与した高分子材料（以下、導電性高分子と記す）を結合材として形成されている。導電性高分子は、カーボンブラックとオレフィン共重合体が、体積比で 6 : 4 の割合で混合されている。

【0031】

具体的なオレフィン共重合体としては、エチレン - プロピレンゴムなどが挙げられるが、これに限定されるものではない。またここでは、分極性電極 4 と集電体 2 との間に、分極性電極の結合材に用いたのと同じ組成で、厚さが 10  $\mu\text{m}$  の導電性高分子層を介在させた。

【0032】

分極性電極 4 の寸法は、12 mm  $\times$  24 mm  $\times$  25  $\mu\text{m}$  である。セパレータ 5 は、ポリテトラフルオロエチレン系高分子の繊維の不織布であり、寸法は、14 mm  $\times$  26 mm  $\times$  25  $\mu\text{m}$  である。ガスケット 10 は、熱可塑性を有するアイオノマフィルムからなり、外寸は 18 mm  $\times$  30 mm、内寸は 12 mm  $\times$  24 mm、厚さは 95  $\mu\text{m}$  であり、フレーム状に加工されている。

【0033】

なお、アイオノマフィルムは、その化学的な構造により、大幅に物性が異なるが、ここでは軟化点が 62、融点が 88 のアイオノマを用いた。集電体 2 には、アルミニウム箔を用いており、寸法は 12 mm  $\times$  24 mm  $\times$  25  $\mu\text{m}$  である。但し、最外層には、12 mm  $\times$  24 mm  $\times$  80  $\mu\text{m}$  の寸法のものを用いた。

【0034】

次に、製造工程について、具体的に説明する。集電体 2 として用いる金属箔に、ガスケット 10 を、加熱圧着により接合した後、カーボンブラックを含むオレフィン共重合体とキシレン溶液を、乾燥後の厚さが 10  $\mu\text{m}$  となるように塗布して導電性高分子層 3 を形成した。次に、この塗布面に、活性炭、カーボンブラック、オレフィン共重合体をキシレンに分散、溶解したスラリーを、乾燥後の厚さが 25  $\mu\text{m}$  となるように塗布して分極性電極 4 を形成した。

【0035】

同様に調製した、集電体 2、導電性高分子層 3、分極性電極 4 からなる積層体を、セパレータ 5 を介し、分極性電極を対向させて、集電体とガスケットを加熱圧着により接合し、電気二重層コンデンサを得た。次に、この電気二重層コンデンサを、ガスケットを加熱圧

着することで、6個積層し、電気二重層コンデンサ積層体を得た。ここで、電気二重層コンデンサ積層体の両端面の集電体は、前記のように厚さが異なるものを用い、リード部となるアルミニウム箔を接合、成形して端子板9とした。

【0036】

次に、接着層としてのアイオノマ層、保護層としてのポリエチレンテフタレート層の間に、アルミニウム箔を介在させた、3層構造のラミネートフィルム11を、前記電気二重層コンデンサ積層体の端子板9を除いた部分全体に被せ封止した。なお、電気二重層コンデンサには、電解液として40重量%の硫酸水溶液を、含浸させた。

【0037】

(実施例2)

分極性電極に用いる活性炭の最大粒径を、10 $\mu$ mとした他は、実施例1と同様にして、電気二重層コンデンサ積層体を調製した。

【0038】

(実施例3)

分極性電極の厚さを、30 $\mu$ m、40 $\mu$ m、50 $\mu$ m、60 $\mu$ mとした他は、実施例1と同様にして、電気二重層コンデンサ積層体を調整した。

【0039】

(比較例1)

次に、比較に供するために、最大粒径が20 $\mu$ mの活性炭を用い、分極性電極の厚さを20 $\mu$ mとした例について説明する。ここでは、分極性電極の厚さと、ガasketの厚さをこれに対応させた形で変えた他は、実施例1と同様にして、電気二重層コンデンサ積層体を調製した。

【0040】

(比較例2)

次に、別の比較例として、分極性電極に用いる活性炭の最大粒径を、分極性電極の厚さ以上とした場合について説明する。ここでは、活性炭の最大粒径を、30、50、80、100 $\mu$ mとして、その他の条件は実施例1と同様にして、電気二重層コンデンサ積層体を調製した。

【0041】

(比較例3)

次に、第3の比較例として、図2、図3における、導電性高分子層3を形成せず、前記実施例で活性炭とともに、分極性電極に用いた導電性高分子を、まったく用いないで電気二重層コンデンサ積層体を調製した例について説明する。ここでは、実施例1に用いた活性炭、導電性補助剤としてのカーボンブラック、結合材としてのポリフッ化ビニリデンを、重量比で80/10/10となるように秤量して溶媒を加えたスラリーを用い、厚さが25 $\mu$ mの分極性電極を調製した。

【0042】

前記の分極性電極を用い、導電性高分子層を設けなかったことと、ガasket厚さをこれに対応させた形で変え、端子板を別構造とした他は、実施例1と同様にして、積層個数が6個の電気二重層コンデンサ積層体を調製した。端子板には、片面に銀ペーストによる導電層を形成したスズめっき銅板を用い、導電層を集電体側に向けて積層端面に接合した。

【0043】

これらの実施例及び比較例の電気二重層コンデンサ積層体について、調製直後のESRと、60 $\Omega$ で5.4Vの電圧を1000時間負荷した後のESRを測定した。ESRは、1kHz、10mVrmsの交流電圧を印加して、電流と位相差を測定することで求めた。また、積層前の電気二重層コンデンサについて、電圧負荷前後における重量も測定し、電解液の減少量についても検討した。表1は、実施例と比較例について、前記の測定結果をまとめて示したものである。

【0044】

【表1】

10

20

30

40

50

	活性炭 最大粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	分極性 電極厚さ [ $\mu\text{m}$ ]	ESR [ $\text{m}\Omega$ ]		重量 減少量 [ $\text{mg}$ ]
			電圧 負荷前	電圧 負荷後	
実施例1	20	25	106	111	7
実施例2	10	25	104	108	5
実施例3	20	30	105	111	6
		40	110	117	8
		50	117	122	7
		60	132	138	7
比較例1	20	20	102	361	8
比較例2	30	25	106	257	6
	50		108	569	6
	80		112	1126	8
	100		116	1642	6
比較例3	20	25	145	859	106

10

20

30

40

50

## 【0045】

表1に示した結果から、活性炭の最大粒径が分極性電極の厚みよりも小さい限りにおいては、電圧負荷前後のESRには、顕著な差が見られない。しかし、比較例1、比較例2の結果から明らかなように、活性炭の最大粒径が、分極性電極の厚さと同等以上であると、活性炭の最大粒径の増加に伴ない、電圧負荷後のESRの増加が顕著になる。

## 【0046】

電圧負荷後、比較例2の電気二重層コンデンサ積層体を分解して調べたところ、大粒径の活性炭粒子が、集電体を構成するアルミニウム箔に接触して、アルミニウム箔が腐食している箇所が認められた。つまり、導電性高分子層は、アルミニウム箔を電解液による腐食から保護する機能を有しているが、活性炭の粒径が大きすぎると、結果的に導電性高分子層を破壊してしまい、アルミニウム箔の腐食がESRの増加を招来したものと解される。

## 【0047】

また、活性炭の最大粒径を変えずに、分極性電極の厚さを増加したものについて見ると、電圧負荷前後におけるESRは、顕著な差が見られないものの、分極性電極の厚さの増加に伴ない、電圧負荷前のESRの増加が見られた。つまり、この条件に限って言えば、分極性電極の厚さは、概ね50 $\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

## 【0048】

また、比較例3と実施例を比較すると、重量減少量において、大きな差が見られ、比較例3では、実施例よりも、電解液溶媒、つまり水の蒸発が顕著であったことが推定できる。この結果、電圧負荷後ESRの増加も顕著となっている。なお、比較例3においては、導電性高分子層を用いなかったことに起因すると推定される液漏れが14%発生した。

## 【0049】

これは、実施例では、端子板として、集電体に用いたアルミニウム箔をそのまま用いたことから、アルミニウム箔が電解液溶媒の蒸気の透過を防止したが、実施例3では分極性電極と端子板の間に銀ペースト層が介在していて、電解液溶媒の蒸気の透過防止が不十分だったためと解される。また、導電性高分子層が、ガスケットと集電体の界面からの、電解液の透過の防止に寄与したことも考えられる。

## 【 0 0 5 0 】

また、実施例と比較例3における、電圧負荷前のESRについて比較すると、比較例3の方がいずれの実施例よりも大きな数値を示している。これは、実施例の分極性電極においては、活性炭を導電性高分子を結合材として成形しているため、活性炭間の電気抵抗が低下したためと解される。

## 【 0 0 5 1 】

なお、前記実施例では、セパレータとして、ポリテトラフルオロエチレン系高分子の繊維の不織布を用いているが、その他の多孔質ポリオレフィン系フィルム、ガラス繊維及びアクリル繊維などを用いても同様の効果が得られる。導電性高分子としてはオレフィン共重合体にカーボンブラックを分散させて用いているが、同等の内部抵抗を実現できる材料であれば、他の導電性エラストマなどを使用しても同等の効果が得られる。

10

## 【 0 0 5 2 】

他の部材を構成する材質についても同様であり、ガスケットとしてはアイオノマフィルムを用いているが、熱可塑性を有する材料であれば、これに限定されるものではなく、集電体を構成する金属箔として、アルミニウム箔を用いているが、同様の抵抗及び強度を有する金属箔であれば、これに限定されるものではない。

## 【 0 0 5 3 】

## 【 発明の効果 】

以上に説明したように、本発明によれば、電解液溶媒のドライアップがなく、これに伴なう、高温使用時におけるESRの増加を抑制した電気二重層コンデンサ、及び電気二重層コンデンサ積層体を、製造コストを増加することなく得ることができる。

20

## 【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の電気二重層コンデンサの基本的な構成を示した断面図。

【 図 2 】 電気二重層コンデンサをラミネートフィルムで封止した状態の断面図。

【 図 3 】 ラミネートフィルムで封止した電気二重層コンデンサ積層体の断面図

【 図 4 】 従来 of 電気二重層コンデンサの一例の断面図。

## 【 符号の説明 】

1, 12 電気二重層コンデンサ (セルユニット)

2 集電体

3 導電性を有する高分子材料層

30

4, 13 分極性電極

5 セパレータ

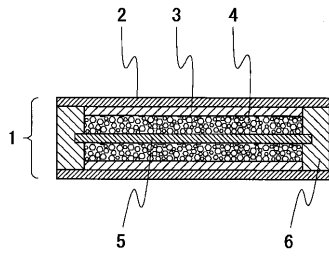
6, 10 ガスケット

7, 9, 14 端子板

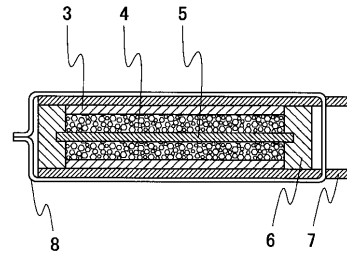
8, 11 ラミネートフィルム



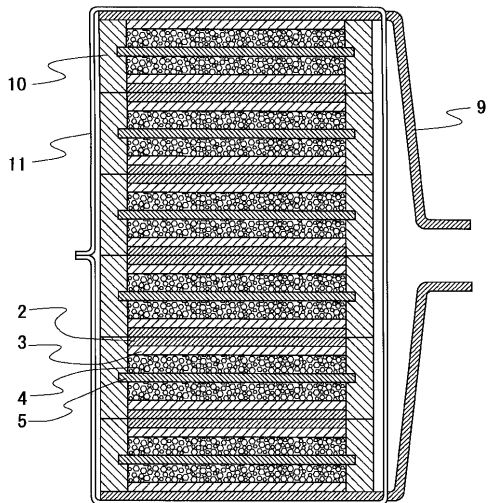
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】

