

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4593493号
(P4593493)

(45) 発行日 平成22年12月8日(2010.12.8)

(24) 登録日 平成22年9月24日(2010.9.24)

(51) Int.Cl.			F I		
HO 1 G	9/155	(2006.01)	HO 1 G	9/00	3 O 1 Z
HO 1 G	9/00	(2006.01)	HO 1 G	9/00	Z H V
HO 1 G	9/038	(2006.01)	HO 1 G	9/00	3 O 1 D

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-38787 (P2006-38787)	(73) 特許権者	000006013 三菱電機株式会社
(22) 出願日	平成18年2月16日(2006.2.16)		東京都千代田区丸の内二丁目7番3号
(65) 公開番号	特開2007-220841 (P2007-220841A)	(74) 代理人	100088672 弁理士 吉竹 英俊
(43) 公開日	平成19年8月30日(2007.8.30)	(74) 代理人	100088845 弁理士 有田 貴弘
審査請求日	平成19年10月5日(2007.10.5)	(72) 発明者	光田 憲朗 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	竹村 大吾 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

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】

電解液を含浸した多孔質のセパレータを挟んで互に対向し、充電により膨張し放電により収縮する正極及び負極を有するセル部と、

前記セパレータと接触し、クッション性を有する、前記電解液を含浸可能な多孔質の電解液リザーバと

を備え、

前記電解液リザーバは、閉塞された気孔と開放された気孔の両方を有する発砲プラスチックから成り、前記正極及び前記負極の少なくとも一方が膨張する際には収縮し、当該少なくとも一方が収縮する際には膨張する、電気二重層キャパシタ。

【請求項2】

請求項1に記載の電気二重層キャパシタであって、

前記セル部及び前記電解液リザーバが収納された外装ケースをさらに備え、

前記電解液リザーバは、前記外装ケースの内面と前記セル部との間に配置されている、電気二重層キャパシタ。

【請求項3】

請求項1及び請求項2のいずれか一つに記載の電気二重層キャパシタであって、

前記電解液リザーバの平均気孔径は、前記セパレータの平均気孔径よりも大きい、電気二重層キャパシタ。

【請求項4】

10

20

請求項3に記載の電気二重層キャパシタであって、
前記電解液リザーバには、完全充電時に前記セパレータの気孔への前記電解液の占有率が50%以上となり、完全放電時に前記電解液リザーバの気孔への前記電解液の占有率が100%以下となるような、所定量の前記電解液が含浸されている、電気二重層キャパシタ。

【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する。

【背景技術】

【0002】

電気二重層キャパシタは、セパレータを挟んで互いに対向する分極性電極（正極及び負極）を設け、電解液中において分極性電極の表面に形成される電気二重層の静電容量を利用したものである。電気二重層キャパシタは、アルミコンデンサのような一般のキャパシタに比べて極めて大きな静電容量が得られることが特徴で、電子機器のバックアップ用の用途や、家電機器やコピー機の電力貯蔵、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、風力や太陽光発電のピークシェーピングや平準化のための電力貯蔵用の用途まで、幅広い利用が始まっており、省エネルギーや炭酸ガスの削減に役立つキーデバイスとして期待されている。

【0003】

電気二重層キャパシタは、ボタン型、積層型などの形状の違いはあるが、いずれの場合も、活性炭などのカーボン粒子を主とする分極性電極から成る正極及び負極と、これらの両極を隔てるセパレータとを、外装ケース内で交互に積層して、電解液（電解質を溶液に溶かしたもののや、イオン性液体など）を含浸して構成されている。

【0004】

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、大電流を瞬時に充放電でき、充放電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。一方で、リチウムイオン電池などと比べると、エネルギー密度が低いという欠点がある。

【0005】

そこで、電気二重層キャパシタのエネルギー密度を高めるために、カーボンの細孔径と電解質の大きさの組み合わせを最適化したり、ナノゲートカーボンやナノカーボンを用いることによってエネルギー密度を高める工夫がなされている。

【0006】

例えば、特許文献1では、多層グラフェン層の発達した非多孔性炭を用いることにより、エネルギー密度が従来の6倍近くにまで向上できることが開示されている。また、カーボンナノチューブなどのナノカーボンを用いることによってもエネルギー密度が高まることが知られている。

【0007】

また、特許文献2では、特殊仕様のアルカリ賦活活性炭を使用することにより静電容量が増大し、エネルギー密度が高められることが開示されている。

【0008】

【特許文献1】特開2004-289130号公報

【特許文献2】特開2005-129924号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

ところが、エネルギー密度が高いカーボンを電極の材質として使用すると、充電時には電極が膨張し、放電時には電極が収縮する。これは、インターカレーションに起因して、充電時には、電解液が電極のカーボンに吸収されることによって体積が膨張し、放電時に

10

20

30

40

50

は、電極に吸収されていた電解液が電極外部に排出されることによって体積が収縮するためである。例えばナノゲートカーボンやアルカリ賦活活性炭を電極の材質として使用した場合には、充電時には20～30%程度の膨張が起こり、放電時には20～30%程度の収縮が起こる。

【0010】

充電時に電極が膨張すると、セパレータに含浸されていた電解液が電極側に移動するため、セパレータに含浸されている電解液が不足して、セパレータの気孔に空隙が生じる。その結果、セパレータの電気抵抗が高くなるという問題がある。

【0011】

また、放電時に電極が収縮すると、電極から排出された電解液がセパレータ側に移動して、セパレータに収容しきれなくなった電解液が、外装ケースに設けられた放出弁などから当該外装ケースの外部に溢れ出す。その結果、外装ケース内の電解液が不足して寿命が短くなるとともに、溢れ出した電解液によって、外部回路が電氣的に短絡し腐食するという問題もある。

【0012】

一方で、電極の膨張・収縮は、積層方向にのみ起こるので、大きなセル部の主要部に面圧をかけることによって、セパレータにおける電解液の量の変化を抑制するために電極の膨張・収縮を10%程度にまで下げることが可能であるが、電極の膨張・収縮を抑えると、電極の中に電解液及び電解質が入らないために電気二重層の面積拡大が十分に行われず、従来の活性炭に比した際の静電容量の増大が1.5倍程度に留まっている。しかし、20～30%の膨張・収縮を許容し、充電の際に電極に速やかに十分な電解液及び電解質が充填され放電の際に速やかに排除されれば、静電容量が3倍にまで拡大する。

【0013】

そこで、本発明は上記点に鑑みて成されたものであり、静電容量を増大しつつ、セパレータに含浸されている電解液を一定量に保ち、セパレータの電気抵抗の上昇や、外部への電解液の漏出を回避することが可能な電気二重層キャパシタを得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明に係る電気二重層キャパシタは、電解液を含浸した多孔質のセパレータを挟んで互いに対向し、充電により膨張し放電により収縮する正極及び負極を有するセル部と、前記セパレータと接触し、クッション性を有する、前記電解液を含浸可能な多孔質の電解液リザーバとを備え、前記電解液リザーバは、閉塞された気孔と開放された気孔の両方を有する発砲プラスチックから成り、前記正極及び前記負極の少なくとも一方が膨張する際には収縮し、当該少なくとも一方が収縮する際には膨張する。

【発明の効果】

【0015】

本発明に係る電気二重層キャパシタによれば、電解液リザーバが、正極及び負極が膨張する際には収縮するため、正極と負極が充電による膨張で電解液を吸収し、正極と負極に挟持されたセパレータで電解液が不足した場合であっても、電解液リザーバによってセパレータに電解液を速やかに供給することができる。また、電解液リザーバは、正極及び負極が収縮する際には膨張するため、正極と負極が放電による収縮で電解液を放出し、正極と負極に挟持されたセパレータから電解液が溢れ出した場合でも、電解液リザーバがセパレータから速やかに電解液を吸収して保持することができる。よって、充放電において正極及び負極の十分な膨張・収縮を許容しつつ、セパレータに含浸されている電解液を一定量に保つことができる。その結果、静電容量を増大しつつ、セパレータの電気抵抗の上昇や外部への電解液の漏出を回避することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。各図において同一の符号

10

20

30

40

50

を付した要素は、同一又は相当の要素を示すものとする。

【 0 0 1 7 】

実施の形態 1 .

図 1 , 2 は本発明の実施の形態 1 に係る電気二重層キャパシタの構造を示す断面図である。図 1 は完全放電時における本電気二重層キャパシタの構造を示しており、図 2 は完全充電時における本電気二重層キャパシタの構造を示している。図 1 , 2 に示されるように、本実施の形態 1 に係る電気二重層キャパシタは、外装ケース 1 と、当該外装ケース 1 内に収納された電解液リザーバ 4 及びセル部 5 と、正極端子 2 及び負極端子 3 とを備えている。

【 0 0 1 8 】

セル部 5 は、多孔質のセパレータ 1 0 を挟んで対向する正極 6 及び負極 7 と、当該正極 6 及び負極 7 に外側からそれぞれ接続された正極集電板 8 及び負極集電板 9 とを備えている。正極 6、負極 7 及びセパレータ 1 0 は電解液を含浸している。

【 0 0 1 9 】

正極 6 及び負極 7 としては、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) などのフッ素系樹脂や SBR (スチレンブタジエンラバー) 系合成ゴムなどをバインダーとして、直径 1 0 μ m 程度の大きさのアルカリ賦活活性炭やナノゲートカーボンを結着した、厚さ数十 μ m ~ 数 mm の層が用いられる。正極 6 及び負極 7 のそれぞれの主面の形状は、例えば 1 0 c m × 1 0 c m の正方形であり、その面積は 1 0 0 c m² である。以後、正極 6 及び負極 7 を総称して単に「電極」と呼ぶことがある。

【 0 0 2 0 】

正極 6 は正極集電板 8 上に形成されており、負極 7 は負極集電板 9 上に形成されている。正極集電板 8 は、例えばアルミ箔で形成されており、正極端子 2 に接続されている。負極集電板 9 は、例えばアルミ箔もしくは銅箔で形成されており、負極端子 3 に接続されている。正極端子 2 及び負極端子 3 は外装ケース 1 の上面に設けられたシール部 1 1 によってシーリングされつつ、外装ケース 1 の外部に上面側から引き出されている。

【 0 0 2 1 】

セパレータ 1 0 は、正極 6 と負極 7 との間に存在するとともに、正極集電板 8 における正極 6 とは反対側の主面の大部分を覆うように当該主面と接触して設けられている。さらにセパレータ 1 0 は、負極集電板 9 における負極 7 とは反対側の主面の大部分を覆うように当該主面と接触して設けられている。そして、セパレータ 1 0 は、正極 6 及び正極集電板 8 と負極 7 及び負極集電板 9 の底面を覆って設けられている。

【 0 0 2 2 】

セパレータ 1 0 としては、天然パルプ、天然セルロース、溶剤紡糸セルロース、バクテリアセルロースなどのセルロース系や、ガラス繊維、非フィブリル化有機繊維を含有する不織布の他、ナイロン 6 6、芳香族ポリアミド、全芳香族ポリアミド、芳香族ポリエステル、全芳香族ポリエステル、全芳香族ポリアミド、全芳香族ポリエーテル、全芳香族ポリアゾ化合物、ポリフェニレンスルフィド (P P S)、ポリ - p - フェニレンベンゾビスチアゾール (P B Z T)、ポリ - p - フェニレンベンゾビスオキサゾール (P B O)、ポリベンゾイミダゾール (P B I)、ポリエーテルエーテルケトン (P E E K)、ポリアミドイミド (P A I)、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E) などのフィリル化フォルムあるいは多孔質フィルムが用いられる。セパレータ 1 0 は、厚さが 2 0 μ m から 5 0 μ m 程度、気孔率 (空隙率) が 6 0 % から 8 0 % 程度で、平均気孔径が数 μ m から数十 μ m のものが用いられる。平均気孔径については様々なものがあり、同じ材料でも目付け密度で簡単に変化させることができる。平均気孔径については、市販の水銀圧入式のポロシメーターやガス吸着などの分析機器を用いて、簡単に測定することができる。また、分析メーカーにサンプルを渡して分析を委託することも可能である。

【 0 0 2 3 】

電解液リザーバ 4 は、クッション性を有する、電解液を含浸可能な多孔質の材料から形成されており、セパレータ 1 0 に接触して設けられている。本実施の形態 1 に係る電解液

10

20

30

40

50

リザーバ4は、外装ケース1の内側面1aと、セル部5におけるの主面であるその側面との間に、それらと接触するように配置されている。具体的には、電解液リザーバ4は、正極集電板8における正極6とは反対側の主面に形成されたセパレータ10の側面と、外装ケース1の内側面1aとの間にそれらと接触して形成されているとともに、負極集電板9における負極7とは反対側の主面に形成されたセパレータ10の側面と、外装ケース1の内側面1aとの間にそれらと接触して形成されている。電解液リザーバ4は、使用される電解液、電解質、電気化学電位及び使用温度条件下で安定であれば、さまざまな材料や構造で構成することができる。電解液リザーバ4の主面の形状は、例えば、正極6及び負極7の主面の形状と同じ10cm×10cmの正方形であり、その面積は100cm²である。

10

【0024】

電解質としては、例えばカチオンとアニオンの組み合わせが用いられており、カチオンが4級アンモニウム、1,3-ジアルキルイミダゾリウム、又は1,2,3-トリアルキルイミダゾリウムで、アニオンがBF₄⁻、PF₆⁻、ClO₄⁻、又はCF₃SO₃⁻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AlCl₄⁻やBF₄⁻などの塩などが用いられている。溶媒としては、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、プロピオニトリルから選ばれる一種又はこれらの二種以上の混合溶媒などが用いられている。本発明において電解液とは、これらを含んだ液状の電解質溶液のことを意味する。

20

【0025】

外装ケース1の材料としては、アルミ箔の表面にポリエチレンなどの樹脂が張り合わされたラミネートフィルムが用いられる。外装ケース1には、図示しない放出弁が設けられている。放出弁には小さな貫通孔が設けられており、この貫通孔は通常は弁によって閉鎖されているが、外装ケース1の内圧が高まった場合には弁が開いて貫通孔が開通することにより、外装ケース1内のガスが外部に放出されるようになっている。

【0026】

以上のような構成を成す本実施の形態1に係る電気二重層キャパシタでは、正極6と負極7が充電時に膨張したり、放電時に縮小する際には、電解液リザーバ4とセパレータ10とが互いに接触している部分において電解液の受け渡しが行われる。充電時には、図2に示されるように、正極6及び負極7が電解液を吸収して膨張し、セパレータ10に含浸されている電解液が正極6及び負極7に移動する。そうすると、電解液リザーバ4とセパレータ10との接触面を介して、電解液リザーバ4からセパレータ10に電解液が移動する。完全充電時には、正極6及び負極7は最も膨張し、電解液リザーバ4は最も収縮する。

30

【0027】

逆に放電時には、図1に示されるように、正極6及び負極7が電解液を排出して縮小し、当該電解液がセパレータ10に移動する。そうすると、電解液リザーバ4とセパレータ10との接触面を介して、セパレータ10から電解液リザーバ4に電解液が移動する。完全放電時には、正極6及び負極7は最も収縮し、電解液リザーバ4は最も膨張する。

40

【0028】

本実施の形態1では、電解液リザーバ4の主面とセパレータ10の主面とが接触しているため、電荷液リザーバ4とセパレータ10の間での電解液の授受を広い面積を使って瞬時に実現することができる。

【0029】

図3は、完全放電時における、セパレータ10の気孔径分布(S10)、電解液リザーバ4の気孔径分布(S4)及び電極の気孔径分布(S7)と、電解液の気孔占有率とを示す図である。また、図4は、完全充電時における、セパレータ10の気孔径分布(S10)、電解液リザーバ4の気孔径分布(S14)及び電極の気孔径分布(S17)と、電解液の気孔占有率とを示す図である。ここで、気孔占有率(以下、単に「占有率」と称す)

50

とは、全気孔体積に対する、電解液によって満たされた気孔体積を意味する。図3, 4では、電解液の気孔占有率をハッチングで示している。

【0030】

図3, 4に示されるように、電解液リザーバ4の平均気孔径は、電極の平均気孔径及びセパレータ10の平均気孔径よりも大きく設定されている。そのため、ポア吸引力の差で、電極及びセパレータ10の気孔への電解液の占有率が高く保たれる。これは、電極、セパレータ10及び電解液リザーバ4の表面と電解液との接触角が90度を下回った場合には毛細管現象によって電極、セパレータ10及び電解液リザーバ4に電解液を引き込む力が生じるが、それらの気孔径が小さくなるほど、その力が強くなるためである。接触角が同じであれば、気孔径の小さな気孔から順に電解液で満たされていく。そして、電極の平均気孔径はセパレータ10の平均気孔径よりも小さく設定されているため、電極の電解液は常に満杯に保たれた状態が維持される。電極、電解液リザーバ4及びセパレータ10の全気孔体積よりも電解液が少なければ、電解液リザーバ4の径の大きな気孔が電解液で満たされない領域として残される。

10

【0031】

充電時において、電解液がインターカレーションなどのメカニズムによって電極のカーボンに吸い込まれ、図4の矢印100に示されるように電極の体積が増大すると、矢印110に示されるようにセパレータ10から電極へ電解液が移動し、セパレータ10の気孔の一部に空隙が生じる。セパレータ10に空隙が生じると、その電気抵抗が高くなり、充電効率が低くなり、充電による発熱も多くなって温度が高くなり、寿命を短くする。しかし、本実施の形態1に係る電気二重層キャパシタでは、矢印111に示されるように、電解液リザーバ4における径の大きな気孔に存在していた電解液が、セパレータ10の空隙に移動して、当該空隙が電解液で満たされることになる。

20

【0032】

さらに、電極が膨張すると電解液リザーバ4にかかっている面圧が増加し、図4の矢印101に示されるように、クッション性を有する電解液リザーバ4は押しつぶされて収縮する。そうすると、矢印111に示されるように、電解液リザーバ4が保持していた電解液は速やかにセパレータ10に放出される。したがって、セパレータ10に形成された空隙を速やかに電解液で満たすことができる。また、電極の膨張が電解液リザーバ4で吸収されるため、外装ケース1が膨らむことを緩和することができる。

30

【0033】

このように、クッション性を有する電解液リザーバ4を設けることによって、電極の膨張を許容でき、許容できる分だけ電解液が電極に吸収されるので、高い静電容量を実現できる。

【0034】

図4に示した例では、完全充電時におけるセパレータ10の気孔への電解液の占有率は100%である。この場合、セパレータ10の電気抵抗の上昇は全く起こらない。しかし、セパレータ10の気孔への電解液の占有率が50%以上であれば、セパレータ10における隣り合う気孔内の電解液同士が互いに繋がり、電気抵抗の上昇は許容範囲内に収まる。セパレータ10内の電解液が最も少なくなるのは完全充電時であるため、完全充電時におけるセパレータ10の気孔への電解液の占有率が50%以上であれば、セパレータ10の電気抵抗の上昇は許容範囲内に収まるということになる。

40

【0035】

一方、図3の矢印200に示されるように放電時に電極が収縮すると、矢印210に示されるように電極から排出された電解液がセパレータ10に移動する。セパレータ10の気孔への電解液の占有率が100%を超えると、矢印211に示されるようにセパレータ10に収容しきれなくなった電解液は、電解液リザーバ4によって吸収される。その結果、放出弁から外装ケース1の外部に電解液が溢れ出すという事態を回避できる。セパレータ10内の電解液が最も多くなるのは完全放電時であるため、図3に示されるように、完全放電時における電解液リザーバ4の気孔への電解液の占有率が100%以下であれば、

50

外装ケース 1 の外部への電解液の漏出を防止できるということになる。

【 0 0 3 6 】

以上より、電解液リザーバ 4 には、完全充電時にセパレータ 1 0 の気孔への電解液の占有率が 5 0 % 以上となり、かつ、完全放電時に電解液リザーバ 4 の気孔への電解液の占有率が 1 0 0 % 以下となるような、所定量の電解液が含浸されていればよい。これにより、充電時におけるセパレータ 1 0 の電気抵抗の上昇を許容範囲内に収めつつ、放電時における電解液の外部への漏出を防止できる。

【 0 0 3 7 】

実施の形態 1 の実施例として、セパレータ 1 0 として、ニッポン高度紙工業（株）製の電気二重層キャパシタ用セパレータ紙「TF40」を用いることができる。また、電解液リザーバ 4 として、厚さ 0 . 3 mm のポリプロピレン製の多孔質膜を 5 枚重ねて得られる 1 . 5 mm の厚みの多孔質膜を用いることができる。ポリプロピレン製の多孔質膜としては、例えば、ニッポン高度紙工業（株）製の「MPF45AC」を用いることができる。

【 0 0 3 8 】

TF40 は溶剤紡糸再生セルロース繊維で、平均気孔径は 0 . 3 マイクロメートル、気孔率 7 3 % である。MPF45AC はポリプロピレン繊維で、平均気孔径は 4 マイクロメートル、気孔率 7 5 % である。セパレータ 1 0 と電解液リザーバ 4 とは平均気孔径が約 1 0 倍以上異なるので、ポア吸引力の大きなセパレータ 1 0 に優先的に電解液が占有される。

【 0 0 3 9 】

面圧がかからない状態において 1 . 5 mm の厚さを有する電解液リザーバ 4 は、2 k g / c m ² の面圧をかけると 1 . 0 mm の厚さになり、5 k g / c m ² の面圧で 0 . 7 mm の厚さになる。このような電解液リザーバ 4 は、充放電による電極の厚さの変化に伴う面圧の変化に対して十分なクッション性を有してる。

【 0 0 4 0 】

なお、電解液リザーバ 4 の平均気孔径がセパレータ 1 0 の平均気孔径よりも大きいことが望ましいが、逆に小さくとも、電解液との接触角が電解液リザーバ 4 よりもセパレータ 1 0 のほうが小さければ、ポア吸引力は電解液リザーバ 4 よりもセパレータ 1 0 の方が高くなるため、平均気孔径に差をつけた場合と同様の効果が得られる。

【 0 0 4 1 】

また、電解液リザーバ 4 の平均気孔径がセパレータ 1 0 よりも小さく、電解液との接触角が電解液リザーバ 4 よりもセパレータ 1 0 のほうが大きくても、電極の膨張に伴って電解液リザーバ 4 が押しつぶされて収縮し、当該電解液リザーバ 4 で収容しきれなくなった電解液がセパレータ 1 0 に移動するのであれば、充電時の電極の膨張によって外装ケースが膨張するのを緩和しつつ、セパレータ 1 0 に電解液を供給して電極での電解液の不足を補うことができる。

【 0 0 4 2 】

電極の膨張・収縮を許容するためには、図 1 に示されるように完全放電時にセパレータ 1 0 の長さには余裕があることが望ましく、図 2 に示されるように完全充電時に正極集電板 8 及び負極集電板 9 の長さには余裕があることが望ましい。これらの最も望ましい長さは、充放電時の電極の厚さの変化量から精密に設計することが可能である。

【 0 0 4 3 】

以上のように、本実施の形態 1 に係る電気二重層キャパシタでは、電解液リザーバ 4 が、正極 6 及び負極 7 が膨張する際には収縮するため、正極 6 と負極 7 が充電による膨張で電解液を吸収し、正極 6 と負極 7 に挟持されたセパレータ 1 0 で電解液が不足した場合であっても、電解液リザーバ 4 によってセパレータ 1 0 に電解液を速やかに供給することができる。また、本実施の形態 1 に係る電解液リザーバ 4 は、正極 6 及び負極 7 が収縮する際には膨張するため、正極 6 と負極 7 が放電による収縮で電解液を放出し、正極 6 と負極 7 に挟持されたセパレータ 1 0 から電解液が溢れ出した場合でも、電解液リザーバ 4 がセパレータ 1 0 から速やかに電解液を吸収して保持することができる。よって、充放電にお

10

20

30

40

50

いて正極 6 及び負極 7 の十分な膨張・収縮を許容しつつ、セパレータ 10 に含浸されている電解液を一定量に保つことができる。その結果、静電容量を増大しつつ、セパレータ 10 の電気抵抗の上昇や外部への電解液の漏出を回避することができる。

【 0 0 4 4 】

また、クッション性を有する電解液リザーバ 4 が、外装ケース 1 の内側面 1 a とセル部 5 との間に配置されているため、正極 2 あるいは負極 3 の膨張を電解液リザーバ 4 で吸収することができる。したがって、正極 2 あるいは負極 3 の膨張によって外装ケース 1 が膨らむのを抑制することができる。

【 0 0 4 5 】

実施の形態 1 に係る電気二重層キャパシタについて充放電試験を実施した結果、外装ケースの厚さがほとんど変化していないことを確認した。また、静電容量の初期値が従来における活性炭電極を有する電気二重層キャパシタに比べて 3 倍に向上することを確認した。また、本電気二重層キャパシタに対して 10 分間を 1 サイクルとして 3000 回の充放電サイクルを行った場合、静電容量の低下が 5 % 以内で安定した動作を示すことを確認した。

10

【 0 0 4 6 】

実施の形態 2 .

図 5 は本発明の実施の形態 2 に係る電気二重層キャパシタの構造を示す正面図であり、図 6 は本実施の形態 2 に係る電解液リザーバ 4 及びセル部 5 の構造を示す断面図である。図 6 では、各要素を引き離して示しているが、実際には実施の形態 1 のように各要素は互いに密着して外装ケース 1 内に収納される。

20

【 0 0 4 7 】

上述の実施の形態 1 では、正極 6 及び負極 7 の組を一組だけ有する電気二重層キャパシタについて説明したが、本実施の形態 2 では、正極 6 及び負極 7 の組を複数組有する電気二重層キャパシタについて説明する。

【 0 0 4 8 】

図 6 に示されるように、本実施の形態 2 に係るセル部 5 は、セパレータ 10 を挟んで対向する正極 6 及び負極 7 の組が複数組積層された構造を有している。正極 6 及び負極 7 の各組には、その外側から正極集電板 8 及び負極集電板 9 がそれぞれ接続されている。

【 0 0 4 9 】

セパレータ 10 を挟んで対向する一組の正極 6 及び負極 7 と、当該一組の正極 6 及び負極 7 にそれぞれ接続された正極集電板 8 及び負極集電板 9 とで一つの単位セル 50 が構成されている。セル部 5 は複数の単位セル 50 を備えている。本実施の形態 2 では、互いに隣接する 2 つの単位セル 50 において同じ極性の電極が互いに隣り合うように複数の正極 6 及び負極 7 が配置されている。そして、互いに隣接する 2 つの単位セル 50 の境界には一つの集電板が配置されており、当該一つの集電板を互いに隣り合う同じ極性の 2 つの電極が共有している。つまり、一つの集電板を 2 つの単位セル 50 が共有している。

30

【 0 0 5 0 】

各正極集電板 8 は正極端子 2 に接続されており、各負極集電板 9 は負極端子 3 に接続されている。これにより、複数の正極 6 と複数の負極 7 とは電氣的に並列に接続されている。正極端子 2 及び負極端子 3 は、実施の形態 1 と同様に、外装ケース 1 の上面に設けられた図示しないシール部によってシーリングされつつ、図 5 に示されるように外装ケース 1 の外部に上面側から引き出されている。

40

【 0 0 5 1 】

セパレータ 10 は、連続体であり、単一部材が折り曲げられて構成されている。正極 6 及び正極集電板 8 と、負極 7 及び負極集電板 9 とは、折り曲げられたセパレータ 10 に交互に挟み込まれている。

【 0 0 5 2 】

本実施の形態 2 では、電解液リザーバ 4 として、厚さ 2 mm の多孔質なフッ素系ゴムを使用する。電解液リザーバ 4 は、実施の形態 1 と同様に、外装ケース 1 の内側面と、セル

50

部5の側面との間に、それらと接触するように配置されている。

【0053】

電解液リザーバ4とセパレータ10との間での電解液のやりとりは実施の形態1と同様であり、複数の単位セル50のそれぞれに設けられたセパレータ10に対しても、電解液リザーバ4との電解液の授受を行うことができる。したがって、実施の形態1と同様の効果が得られる。

【0054】

なお、電解液リザーバ4の材料としては、多孔質なフッ素系のゴム以外に、多孔質なシリコン系のゴムなどを用いてもよく、この場合でも同様の効果が得られる。

【0055】

実施の形態3.

図7は本発明の実施の形態3に係る電気二重層キャパシタの構造を示す正面図であり、図8は本実施の形態3に係る電解液リザーバ4及びセル部5の構造を示す断面図である。図8では、各要素を引き離して示しているが、実際には実施の形態1のように各要素は互いに密着して外装ケース1内に収納される。

【0056】

上述の実施の形態1, 2に係る電気二重層キャパシタでは、正極端子2及び負極端子3が外装ケース1の同じ側から取り出されていたが、本実施の形態3に係る電気二重層キャパシタでは、正極端子2及び負極端子3が外装ケースの反対側から取り出されている。

【0057】

図8に示されるように、セパレータ10には谷折り及び山折りが交互につけられており、セパレータ10は、谷折り部150と山折り部160とを交互に有する。正極6及び正極集電板8は、セパレータ10の谷折り部150で挟み込まれ、負極7及び負極集電板9は、セパレータ10の山折り部160で挟み込まれる。

【0058】

正極端子2は、外装ケース1の上面に設けられた図示しないシール部によってシーリングされつつ、図7に示されるように外装ケース1の外部に上面側から引き出されている。一方で、負極端子3は、外装ケース1の底面に設けられた図示しないシール部によってシーリングされつつ、図7に示されるように外装ケース1の外部に底面側から引き出されている。

【0059】

本実施の形態3では、電解液リザーバ4として厚さ2mmのゲル電解質を用いる。ゲル電解質は、例えば、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンを混合した前駆体を真空オーブン中で加熱し、その後、当該前駆体を、電解質(TEMABF4: 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)を含む有機電解液(プロピレンカーボネート)に含浸して形成する。ゲル電解質は、強い面圧を受けると圧縮して電解液を絞り出して放出し、受ける面圧が低くなると再び電解液を吸収し、面圧に対するクッションになると共に、電解液のリザーブ機能を有している。

【0060】

本実施の形態2のように、正極端子2と負極端子3とが外装ケース1の反対側に取り出された場合であっても、なんら支障はなく、実施の形態1, 2と同様の効果が得られる。

【0061】

実施の形態4.

図9, 10は本発明の実施の形態4に係る電解液リザーバ4の構造を示す断面図である。図9は膨張した状態での電解液リザーバ4を示しており、図10は収縮した状態での電解液リザーバ4を示している。本実施の形態4に係る電解液リザーバ4は、金属製クッション板4aと、当該金属性クッション板4aを挟持する、カーボン繊維から成る多孔質体4bとで構成されている。

【0062】

金属製クッション板4aの材料としては、ステンレス板、銅板、アルミ板などを用いる

10

20

30

40

50

ことができる。カーボン繊維から成る多孔質体 4 b の材料としては、カーボン布やカーボンフェルトなどを用いることができる。

【 0 0 6 3 】

カーボン布やカーボンフェルトは、電気化学的な耐食性に優れ、電解液に対しても安定性を有し、気孔径が大きく、リザーバとして適している。カーボン布やカーボンフェルトだけで電解液リザーバ 4 を構成することも可能であるが、実施の形態 4 では、電解液リザーバ 4 が有する、面圧を緩衝する機能を強化するために金属製クッション板 4 a を用いている。金属製クッション板 4 a の形状は、矩形や波型など自由に選択できる。カーボン布やカーボンフェルトだけで電解液リザーバ 4 を構成するのではなく、それらの間に金属製クッション板 4 a を入れることで、面圧に対するより大きなクッション性を得ることができる効果がある。その結果、外装ケース 1 が膨らむのをさらに抑制することができる。また、多孔質体 4 b を構成するカーボン布やカーボンフェルトに同じ材料を用いても、金属製クッション板 4 a の形状や厚さ、材質を変更することで、電解液リザーバ 4 のクッション性を変更することができ、電解液リザーバ 4 の設計の自由度が増す効果もある。

10

【 0 0 6 4 】

このような電解液リザーバ 4 は、上述の実施の形態 1 ~ 3 に係る電気二重層キャパシタのいずれにも使用することができる。

【 0 0 6 5 】

実施の形態 5 .

図 1 1, 1 2 は本発明の実施の形態 5 に係る電解液リザーバ 4 の構造を示す断面図である。図 1 1 は膨張した状態での電解液リザーバ 4 を示しており、図 1 2 は収縮した状態での電解液リザーバ 4 を示している。本実施の形態 5 に係る電解液リザーバ 4 は、閉塞された気孔 4 c と開放された気孔 4 d との両方を有する発泡プラスチックから構成されている。このような電解液リザーバ 4 は、ポリエチレンやポリプロピレンあるいはポリスチレンなどの高分子材料をガスで発泡させた後、当該材料に穴を開けて開放された気孔を作ることによって簡単に形成することができる。

20

【 0 0 6 6 】

閉塞された気孔 4 c、つまり外部とは連通していない気孔はクッションとしての役割を果たし、開放された気孔 4 d、つまり外部と連通している気孔は電解液のリザーバとしての役割を果たす。上述の高分子材料としては、単一材料以外にも、共重合体や複合材料を用いることができ、これによっても同様の効果が得られる。

30

【 0 0 6 7 】

本実施の形態 5 に係る電解液リザーバ 4 は、上述の実施の形態 1 ~ 3 に係る電気二重層キャパシタのいずれにも使用することができる。

【 0 0 6 8 】

上述の実施の形態 1 ~ 5 では、本発明を積層型の電気二重層キャパシタに適用する場合について説明したが、ボタン型、箱型や円筒型の電気二重層キャパシタにも本発明を適用することは可能であり、同様の効果を得ることができる。

【 0 0 6 9 】

以上のように、電気二重層キャパシタに本発明に係る電解液リザーバ 4 を備えることで、電極が充放電のたびに 3 0 % 近くも伸び縮みして電解液を吸収・放出するという、他の電池には無い過酷な動作条件を可能にし、静電容量の大幅な向上を可能にする効果が得られる。

40

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 7 0 】

【 図 1 】 本発明の実施の形態 1 に係る電気二重層キャパシタの構造を示す断面図である。

【 図 2 】 本発明の実施の形態 1 に係る電気二重層キャパシタの構造を示す断面図である。

【 図 3 】 完全放電時における、セパレータの気孔径分布、電解液リザーバの気孔径分布及び電極の気孔径分布と、電解液の気孔占有率とを示す図である。

【 図 4 】 完全充電時における、セパレータの気孔径分布、電解液リザーバの気孔径分布及

50

び電極の気孔径分布と、電解液の気孔占有率とを示す図である。

【図5】本発明の実施の形態2に係る電気二重層キャパシタの構造を示す正面図である。

【図6】本発明の実施の形態2に係る電解液リザーバ及びセル部の構造を示す断面図である。

【図7】本発明の実施の形態3に係る電気二重層キャパシタの構造を示す正面図である。

【図8】本発明の実施の形態3に係る電解液リザーバ及びセル部の構造を示す断面図である。

【図9】本発明の実施の形態4に係る電解液リザーバの構造を示す断面図である。

【図10】本発明の実施の形態4に係る電解液リザーバの構造を示す断面図である。

【図11】本発明の実施の形態5に係る電解液リザーバの構造を示す断面図である。

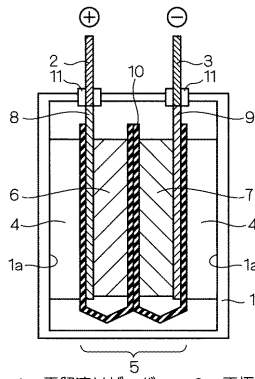
【図12】本発明の実施の形態5に係る電解液リザーバの構造を示す断面図である。

【符号の説明】

【0071】

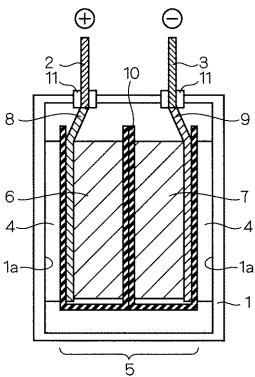
- 1 外装ケース、1a 内側面、4 電解液リザーバ、4a 金属製クッション板、4b 多孔質体、4c 閉塞された気孔、4d 開放された気孔、5 セル部、6 正極、7 負極、10 セパレータ。

【図1】

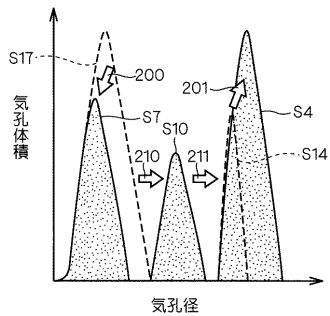


- 1 : 外装ケース 4 : 電解液リザーバ 6 : 正極
- 1a : 内側面 5 : セル部 7 : 負極
- 10 : セパレータ

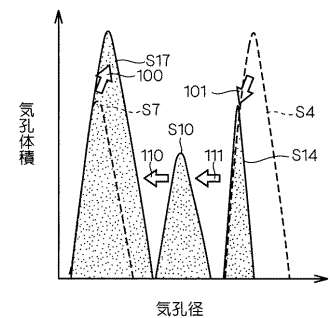
【図2】



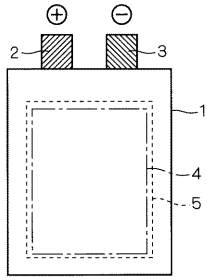
【図3】



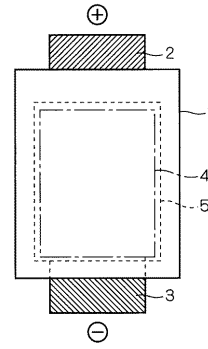
【図4】



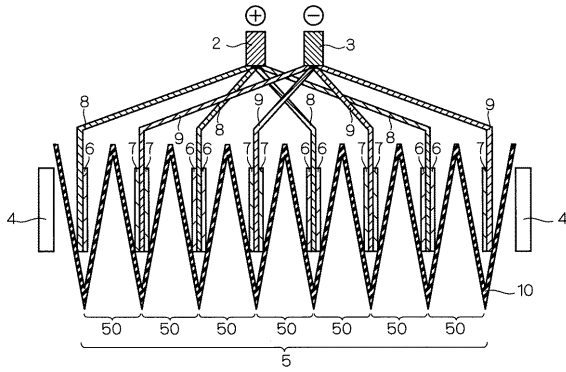
【図5】



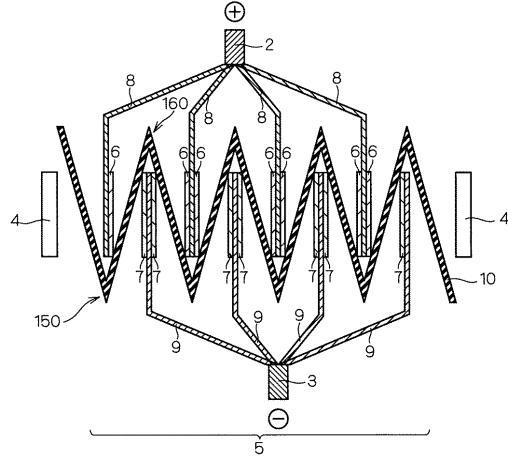
【図7】



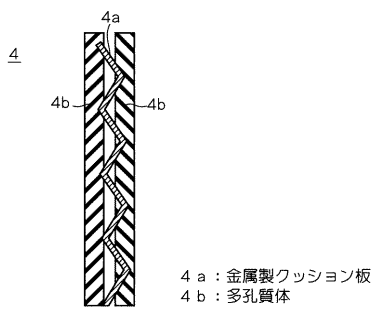
【図6】



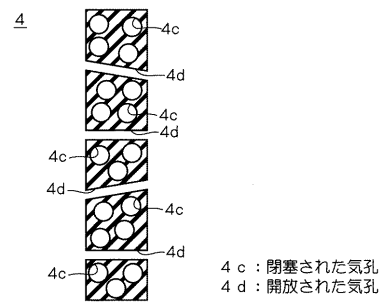
【図8】



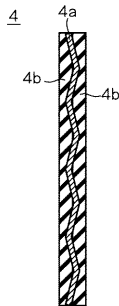
【図9】



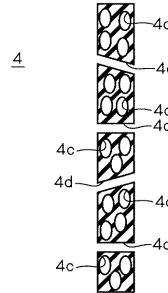
【図11】



【図10】



【図12】



フロントページの続き

- (72)発明者 三谷 徹男
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 久保 一樹
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 宮本 文行
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 増田 尚
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 菊地 聖子

- (56)参考文献 特開2006-187891(JP,A)
特開2004-253188(JP,A)
特開平05-343093(JP,A)
特開平05-082158(JP,A)
特開平06-267584(JP,A)
特開平07-029595(JP,A)
特開2003-231771(JP,A)
特開2003-317795(JP,A)
実開平06-007234(JP,U)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 9/00、 9/016 - 9/02、 9/025、
9/038、 9/058、 9/07、 9/10、
9/155、 9/21、 9/26 - 9/28、
H01M 2/14 - 2/18、 10/00 - 10/34