

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4807128号  
(P4807128)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月26日(2011.8.26)

(51) Int.Cl.			F I		
HO 1 G	9/038	(2006.01)	HO 1 G	9/00	3 O 1 D
B 8 2 B	1/00	(2006.01)	B 8 2 B	1/00	Z N M
HO 1 G	9/058	(2006.01)	HO 1 G	9/00	3 O 1 A

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-93205 (P2006-93205)	(73) 特許権者	000005119
(22) 出願日	平成18年3月30日 (2006.3.30)		日立造船株式会社
(65) 公開番号	特開2007-266548 (P2007-266548A)		大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番8 9号
(43) 公開日	平成19年10月11日 (2007.10.11)	(73) 特許権者	593083033
審査請求日	平成20年12月25日 (2008.12.25)		石川 正司 山口県宇部市上野中町1-34-404
		(74) 代理人	100083149
			弁理士 日比 紀彦
		(74) 代理人	100060874
			弁理士 岸本 瑛之助
		(74) 代理人	100079038
			弁理士 渡邊 彰
		(74) 代理人	100069338
			弁理士 清末 康子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブを用いた電気二重層キャパシタおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

平板状集電体上に設けられたブラシ毛状カーボンナノチューブ群を覆うように集電体上にゲル状電解質膜を形成してなる正負一対の電極を、容器内に、正極のカーボンナノチューブ群と負極のカーボンナノチューブ群が互いに向き合うようにかつ非接触状に配置するものであり、前記カーボンナノチューブ群は、集電体の平坦な表面に対して同じ方向に傾斜しており、各カーボンナノチューブと集電体とがなす傾斜角度を  $\theta$ 、集電体上の隣接カーボンナノチューブの中心間距離を  $L_1$  として、 $\sin \theta > 1.0 / L_1$  が満たされていることを特徴とする、カーボンナノチューブを用いた電気二重層キャパシタ。

【請求項2】

前記ゲル状電解質がイオン性液体をベースとするゲル前駆体のゲル化により得られることを特徴とする、請求項1に記載のカーボンナノチューブを用いた電気二重層キャパシタ。

【請求項3】

請求項1または2のカーボンナノチューブを用いた電気二重層キャパシタを製造する方法であって、

集電体上にカーボンナノチューブ群を設けることで電極を作成する工程と、カーボンナノチューブ付き集電体からなる電極をプレス装置にセットし、カーボンナノチューブを押さえ付けることで、カーボンナノチューブ群を集電体に対して傾斜させる工程と、ゲル前駆体をカーボンナノチューブ側の集電体表面に滴下することで、集電体上に設けられたカ

10

20

ーボンナノチューブ群を覆うように集電体上にゲル前駆体膜を形成する工程と、ゲル前駆体をゲル化するために加熱処理する工程と、加熱処理によって得られたゲル状電解質膜を冷却する工程と、カーボンナノチューブ群を有する集電体からなる正負一對の電極を、正極のカーボンナノチューブ群と負極のカーボンナノチューブ群が互いに向き合うように容器内に配置する工程と、容器を密封する工程とを含んでいることを特徴とする、カーボンナノチューブを用いた電気二重層キャパシタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、漏液の恐れがなく、薄型で大容量の電気を蓄えることの可能な電気二重層キャパシタおよびその製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来、電気二重層キャパシタでは、集電体上に活性炭を主とする分極性電極層を形成した一對の分極性電極層の間にポリプロピレン不織布などのセパレータを挟んで素子とし、電極層に電解液を含浸させ、素子を金属容器に収容し、封口板とガスケットにより金属容器を密封した構造がとられていた（特許文献1参照）。

【0003】

また、大比表面積を有する活性炭は一般に電気伝導度が小さく、活性炭のみでは分極性電極の内部抵抗が大きくなって大電流が取出せないため、内部抵抗を下げる目的で、分極性電極中にカーボンナノチューブ群を含有させて電気伝導度を上げることにより大容量化を図る試みも行われている（特許文献2参照）。

20

【特許文献1】特開平4-154106号公報

【特許文献2】特開2000-124079号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記のような電気二重層キャパシタは、従来の電解コンデンサに比べ大容量であり、瞬時充放電特性に優れているため、IC回路のバックアップ電源等で幅広く利用され、近年では、携帯端末等のモバイル機器への適用に向けて、さらに小型軽量かつ大容量の電気二重層キャパシタの開発が進められている。

30

【0005】

しかしながら、通常の有機系の電解液を用いた電気二重層キャパシタでは、電極構成部材に多孔性のセパレータを使用しており、電解液の保持性や安全性の面から考慮して、50 $\mu$ m程度の厚みが必要になっている。また、液体状の電解液であるために、デバイスの外装に、傷や破壊が生じた場合、電解液が外部に漏れ出すことになり、危険を伴う。

【0006】

そこで、本発明では、衝撃や曲げ荷重等による変形による漏液の恐れがなく、さらに薄型で大容量の電気を蓄えることの可能な電気二重層キャパシタおよびその製造方法を提供することを課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明による電気二重層キャパシタは、平板状集電体上に設けられたブラシ毛状カーボンナノチューブ群を覆うように集電体上にゲル状電解質膜を形成してなる正負一對の電極を、容器内に、正極のカーボンナノチューブ群と負極のカーボンナノチューブ群が互いに向き合うようにかつ非接触状に配置するものであり、前記カーボンナノチューブ群は、集電体の平坦な表面に対して同じ方向に傾斜しており、各カーボンナノチューブと集電体とがなす傾斜角度を  $\theta$ 、集電体上の隣接カーボンナノチューブの中心間距離を  $L_1$  として、 $\sin \theta > 10 / L_1$  が満たされていることを特徴とするものである。

【0008】

50

本発明では、従来の電極構成部材である有機系電解液を用いず、また、正極・負極を分離するためのセパレータも用いず、これらの代わりに、ゲル状電解質を用いる。カーボンナノチューブを用いた電極とゲル状電解質を組み合わせることにより、これまでにない薄いシート状の電気二重層キャパシタが作製できる。

【0009】

また、ゲル状電解質を用いた電気二重層キャパシタでは、電解質成分は高分子マトリクス中に保持されており、外装材に何らかの破壊が生じた場合においても、液成分が外へ漏出することがない。さらに、ゲル状電解質は多孔性のセパレータでは困難であるような薄い膜を容易に作製できる。このような理由から、ゲル状電解質を用いた電気二重層キャパシタは極めて安全であり、かつ製品の厚さを極めて薄くすることができる。

10

【0010】

前記カーボンナノチューブ群は、集電体となる基板に対して傾斜するように形成することが好ましい。

【0011】

このように、ブラシ毛状カーボンナノチューブ群を傾斜状させることによって、(a)カーボンナノチューブ群の厚さを薄くすることができ、これにより電極厚みを薄くすることができる。結果として、薄膜の電気二重層キャパシタが実現できる。

【0012】

(b)体積当たりのカーボン密度(カーボンナノチューブ密度)が高まることで、体積当たりカーボン表面積が増加し、体積当たりエネルギー密度と体積当たり出力密度がともに高くなる。

20

【0013】

(c)正極集電体と負極集電体間の距離が縮まるので、極間の抵抗成分である溶液抵抗などの直流抵抗成分が小さくなり、電気二重層キャパシタの抵抗が小さくなる。

【0014】

前記ゲル状電解質は、イオン性液体をベースとするゲル前駆体を加熱ゲル化することによって得られる。

【0015】

イオン性液体とは、イオン性の物質でありながら、室温(15~25 程度)で無色透明の液体状態を示す塩類をいい、代表的な例として、

30

エチルメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート(EMI・BF4)

エチルメチルイミダゾリウムパーフルオロスルホンイミド(EMI・TFSI)

ブチルピリジウムテトラフルオロボレート(BP・BF4)

ブチルピリジウムパーフルオロスルホンイミド(BP・TFSI)

トリメチルプロピルアンモニウムテトラフルオロボレート(TMPA・BF4)

トリメチルプロピルアンモニウムパーフルオロスルホンイミド(TMPA・TFSI)

エチルメチルピロリジニウムテトラフルオロボレート(P12・BF4)

エチルメチルピロリジニウムパーフルオロスルホンイミド(P12・TFSI)

などが挙げられるが、イオン性液体はこれらに限定されるものではない。

【0016】

40

この発明によるカーボンナノチューブを用いた電気二重層キャパシタの製造方法は、上記の電気二重層キャパシタを製造する方法であって、集電体上にカーボンナノチューブ群を設けることで電極を作成する工程と、カーボンナノチューブ付き集電体からなる電極をプレス装置にセットし、カーボンナノチューブを押さえ付けることで、カーボンナノチューブ群を集電体に対して傾斜させる工程と、ゲル前駆体をカーボンナノチューブ側の集電体表面に滴下することで、集電体上に設けられたカーボンナノチューブ群を覆うように集電体上にゲル前駆体膜を形成する工程と、ゲル前駆体をゲル化するために加熱処理する工程と、加熱処理によって得られたゲル状電解質膜を冷却する工程と、カーボンナノチューブ群を有する集電体からなる正負一對の電極を、正極のカーボンナノチューブ群と負極のカーボンナノチューブ群が互いに向き合うように容器内に配置する工程と、容器を密封す

50

る工程とを含んでいることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0017】

本発明では、従来の電極構成部材である有機系電解液を用いず、また、正極・負極を分離するためのセパレータも用いず、これらの代わりに、ゲル状電解質を用いる。カーボンナノチューブを用いた電極とゲル状電解質を組み合わせることにより、これまでにない薄いシート状の電気二重層キャパシタが作製できる。

【0018】

また、ゲル状電解質を用いた電気二重層キャパシタでは、電解質成分は高分子マトリクス中に保持されており、外装材に何らかの破壊が生じた場合においても、液成分が外へ漏出することがない。さらに、ゲル状電解質は多孔性のセパレータでは困難であるような薄い膜を容易に作製できる。このような理由から、ゲル状電解質を用いた電気二重層キャパシタは極めて安全であり、かつ製品の厚さを極めて薄くすることができる。

10

【0019】

さらに本発明によれば、カーボンナノチューブ電極構造とゲル状電解質の相乗効果が得られる。すなわち、通常の活性炭を使用した電極では、表面積が大きく、細孔径が2 nm以下の細孔が非常に沢山炭素表面に存在する。このような細孔には、ゲル電解質はもちろんのこと、電解質のイオンですら染込まない。つまりゲル電解質はこの細孔に染込まず、利用できない細孔になってしまう。

【0020】

20

カーボンナノチューブは、細孔構造を有しているのではなく、ブラシ状であるがために2 nmより小さなスペースは存在せず、むしろ10 nm以上の間隔でカーボンナノチューブは存在している。これによって、ゲル電解質のゲル前駆体はカーボンナノチューブ間に含浸することが可能となりうる。

【0021】

通常、ゲル状電解質は、溶液を使用した電解液と比較して、イオン伝導性が低くなる。このような電解質を用いると、活性炭を用いた通常の電極では、大きい電流に対する容量の発現が悪くなる（高レート特性時に容量が出ない）。ゲル状電解質である限り同じ現象がカーボンナノチューブ電極においても起こるが、本発明のようにブラシ毛状のカーボンナノチューブ電極とすることで、カーボンナノチューブの構造が略垂直状になり、低いイオン導電性であっても、その移動方向が揃う、もしくは乱れないため、大きい電流に対する容量が活性炭よりも優れている。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

(1) キャパシタ電極の作成は例えばつぎのように行われる。

【0023】

1) ブラシ毛状カーボンナノチューブ群は化学蒸着法などの公知の方法で基板上に成長させられ、基板から集電体に転写されて電極が作成される（例えばWO03/073440参照）。

【0024】

40

2) カーボンナノチューブ群の厚み調整のために、ブラシ毛状カーボンナノチューブ群を集電体に対して傾斜させる。具体的には、ブラシ毛状カーボンナノチューブ付き集電体からなる電極をプレス装置にセットし、2枚のステンレス鋼板で挟み、圧力：400～1000 kg/cm<sup>2</sup>、保持時間：0.5～2分程度でブラシ毛状カーボンナノチューブを押さえ付ける。

【0025】

傾斜角度については、垂直配向している状態を90°とするとき、傾斜角度は90°未満であればよいが、最小傾斜角度は

$$\sin \theta > 10 / L_1 \dots\dots (I)$$

を満たす角度である（図1参照）。

50

## 【 0 0 2 6 】

ここで、 $\text{Sin } \theta = X / L_1$

θ : 傾斜角度

X : カーボンナノチューブ間距離

$L_1$  : 集電体(1) 上の隣接カーボンナノチューブ(2) の中心間距離 (ピッチ)

上記式 ( I ) の導入はつぎのようになされる。

## 【 0 0 2 7 】

前提条件として、X は最低でも 1 0 n m 必要である。電気二重層の距離を考慮するとカーボンナノチューブ(2) 間距離は 1 0 n m 離れる必要があるからである。

## 【 0 0 2 8 】

よって、 $X = L_1 \times \text{Sin } \theta > 1 0$

すなわち、 $\text{Sin } \theta > 1 0 / L_1$

となる。

## 【 0 0 2 9 】

ブラシ毛状カーボンナノチューブ群の傾斜化は省略してもよい ( 図 3 参照 ) 。

## 【 0 0 3 0 】

3 ) ゲル状電解質膜の作製は下記の工程にしたがって行われる。

## 【 0 0 3 1 】

ゲル前駆体の調製    カーボンナノチューブ(2) 群上へのゲル前駆体の流し込み    加熱によるゲル化    冷却。

## 【 0 0 3 2 】

ゲル前駆体は、イオン性液体とゲル化剤を攪拌下に混合して得られる。イオン性液体とゲル化剤の割合はゲル化剤の高分子重合度により異なるが、好ましくは前者 : 後者 = 5 0 ~ 9 5 : 5 0 ~ 5 ( 重量比 ) である。ゲル化剤は 5 0 重量 % もあれば十分であり、多すぎるとイオン性液体の濃度が低下しキャパシタの静電容量が低下する。ゲル化剤が 5 重量 % 未満であるとイオン性液体がゲル化しないことがある。

## 【 0 0 3 3 】

ゲル前駆体内に混合している気泡を取り除くためにこれを真空下で静置して脱泡処理する。イオン性液体としては上述したものを 1 種または 2 種の組み合わせで用いる。ゲル化剤としては高分子材料が適しており、加熱や架橋反応によって高分子ネットワークを形成するような材料が用いられる。ゲル化剤の代表例としては、ポリアクリロニトリル ( P A N ) 、ポリフッ化ビニリデン - 六フッ化プロピレン共重合体 ( P V d F - H F P ) などが挙げられるが、ゲル化剤はこれらの高分子材料に限定されるものではない。

## 【 0 0 3 4 】

ゲル前駆体調製工程は、露点温度が - 6 0 以下の環境、例えばドライルーム内もしくはグローブボックス内で行う。

## 【 0 0 3 5 】

ゲル状電解質中の電解質濃度は、液状の溶媒を用いた有機系電解液の濃度よりはるかに高くなり、電気二重層の容量増加に対する寄与が大きい。このため、ゲル状電解質を用いた電気二重層キャパシタでは、有機系電解液を用いた電気二重層キャパシタよりも、大きい容量が得られる。

## 【 0 0 3 6 】

カーボンナノチューブ(2) 群上へのゲル前駆体の流し込み工程も、露点温度が - 6 0 以下の環境、例えばドライルーム内もしくはグローブボックス内で行う。まず、ゲル前駆体をカーボンナノチューブ(2) 側の集電体表面に滴下し、カーボンナノチューブ(2) 群をゲル前駆体で覆う。次いで、これを真空下で 6 0 分間静置して脱泡処理する。こうして、集電体上に設けられたカーボンナノチューブ(2) 群を覆うように集電体上にゲル前駆体膜(3) を形成し、ベーカーアプリケーションなどでゲル前駆体膜(3) の厚みを調整する。

## 【 0 0 3 7 】

その後、ゲル前駆体をゲル化するために、これを加熱処理する。好ましい処理条件は 1

10

20

30

40

50

00 ~ 200、0.5 ~ 10時間である。加熱温度はゲル化剤の種類によって適宜決められるが、100未満であると、ゲル前駆体のゲル化が生じない。加熱温度が200を越えるとゲル化剤が分解等により変質する恐れがある。

【0038】

次いで、得られたゲル状電解質膜(3)を冷却する。こうして、集電体上に設けられたカーボンナノチューブ(2)群を覆うように集電体上にゲル状電解質膜(3)を形成する。

【0039】

4)電気二重層キャパシタの作製

カーボンナノチューブ(2)群を有する集電体からなる正負一対の電極を、例えばパッケージング容器内に、正極のカーボンナノチューブ(2)群と負極のカーボンナノチューブ(2)群が互いに向き合うように配置する。正極のカーボンナノチューブ(2)群と負極のカーボンナノチューブ(2)群はいずれもゲル状電解質膜(3)で覆われているので、接触することはない。容器は次いで密封され、電気二重層キャパシタが得られる。

【0040】

つぎに、本発明を具体的に説明するために、本発明の実施例を挙げる。

【0041】

実施例1

図2において、公知の方法でシリコン基板上に垂直に成長させたブラシ毛状カーボンナノチューブ(2)をアルミニウム箔からなる集電体(1)に転写して電極を作成した。このときのブラシ毛状カーボンナノチューブの長さは、60 $\mu$ mであった。

【0042】

転写後のブラシ毛状カーボンナノチューブ(2)付き集電体(1)を油圧式プレス装置にセットし、2枚のステンレス鋼板で挟み、圧力：500kg/cm<sup>2</sup>、保持時間：1.5分程度でブラシ毛状カーボンナノチューブ(2)を押さえ付け、集電体(1)に対し傾斜させた。このときアルミニウム箔にしわが入らないようにした。傾斜状カーボンナノチューブ(2)群からなる層の厚さは30 $\mu$ mであった。

【0043】

露点温度 - 60以下の環境(具体的には、ドライルーム内もしくはグローブボックス内)で、12gのエチルメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート(EMI・BF4)と3gのポリフッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体(PVdF-HFP)を容器内で攪拌下に3時間混合し、ゲル前駆体を得た。

【0044】

ついで、ゲル前駆体内に混入している気泡を取り除くために、これを真空下で60分静置して、脱泡処理を行った。

【0045】

ついで、露点温度が - 60以下の環境、例えばドライルーム内もしくはグローブボックス内で、まずゲル前駆体をカーボンナノチューブ(2)側の集電体(1)表面に滴下し、カーボンナノチューブ(2)群に含浸し、さらにカーボンナノチューブ(2)群をゲル前駆体で覆った。次いで、これを真空下で60分間静置して脱泡処理した。こうして、集電体(1)上のカーボンナノチューブ(2)群を覆うように集電体(1)上にゲル前駆体膜(3)を形成した。ペーカアプリアケーターでゲル前駆体膜(3)の厚みを35 $\mu$ mに調整した。

【0046】

その後、ゲル前駆体をゲル化するために、これを約120で1時間加熱処理した。

【0047】

次いで、得られたゲル状電解質膜(3)を冷却した。

【0048】

こうして、集電体(1)上のカーボンナノチューブ(2)群を覆うように集電体(1)上にゲル状電解質膜(3)を形成した。

【0049】

ゲル状電解質膜(3)被覆カーボンナノチューブ(2)群を有する集電体(1)からなる正負

10

20

30

40

50

一对の電極を、アルミニウムラミネートからなるパッケージング容器内に、正極のカーボンナノチューブ(2)群と負極のカーボンナノチューブ(2)群が互いに向き合うように配置した。

【0050】

その後、パッケージング容器をインパルスシーラーなどのシール機で封止した。

【0051】

#### 実施例2

9.5gのエチルメチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート(EMI・BF4)と0.5gのポリフッ化ピリデン-六フッ化プロピレン共重合体(PVdF-HFP)を混合してゲル前駆体を得た以外、実施例1と同様の操作を行い、電気二重層キャパシタを作製した。

【0052】

このようにイオン性液体の割合を増加させることで、有効なイオン量を増やすことができ、また抵抗成分(PVdF-HFPは絶縁体)を減少させることができた。

【0053】

#### 比較例

図3において、ブラシ毛状カーボンナノチューブ(2)群を集電体(1)に対し傾斜させる工程を省いた以外、実施例1と同様の操作を行い、電気二重層キャパシタを作製した。ブラシ毛状カーボンナノチューブ(2)群からなる層の厚さは60μm、これを覆うゲル状電解質膜(3)の厚さは65μmであった。

【図面の簡単な説明】

【0054】

【図1】集電体に垂直に設けられたカーボンナノチューブを傾斜させる状態を示す垂直断面図である。

【図2】集電体に対し傾斜したカーボンナノチューブがゲル状電解質で覆われてなる電極を示す垂直断面図である。

【図3】集電体に垂直に設けられたブラシ毛状カーボンナノチューブがゲル状電解質で覆われてなる電極を示す垂直断面図である。

【符号の説明】

【0055】

(1) : 集電体

(2) : カーボンナノチューブ

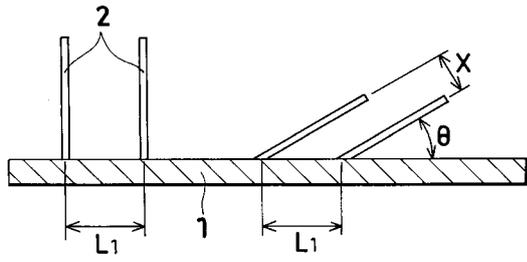
(3) : ゲル前駆体膜(ゲル状電解質膜)

10

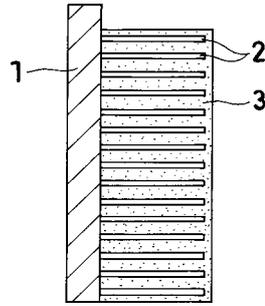
20

30

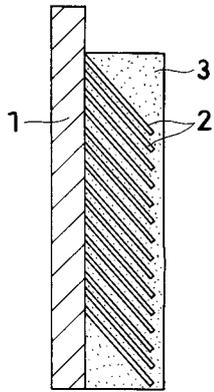
【図1】



【図3】



【図2】



## フロントページの続き

- (72)発明者 吉川 研次  
大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内
- (72)発明者 藤田 大祐  
大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内
- (72)発明者 北村 暁晴  
大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内
- (72)発明者 石川 正司  
大阪府吹田市佐竹台5丁目5-7

審査官 佐久 聖子

- (56)参考文献 特開2003-234254(JP,A)  
特開2005-286008(JP,A)  
特開平11-306859(JP,A)  
特開2007-182352(JP,A)  
特開2007-280926(JP,A)  
国際公開第2007/074654(WO,A1)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B82B 1/00  
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 4/00 - 4/62、 10/36 - 10/40