

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007 年 11 月 8 日 (08.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
**WO 2007/125896 A1**

- (51) 国際特許分類:  
H01G 9/016 (2006.01) H01G 9/058 (2006.01)  
H01G 9/02 (2006.01) H01G 9/10 (2006.01)  
H01G 9/038 (2006.01) H01G 9/155 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/058808
- (22) 国際出願日: 2007 年 4 月 24 日 (24.04.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2006-121113 2006 年 4 月 25 日 (25.04.2006) JP  
特願2006-121114 2006 年 4 月 25 日 (25.04.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K. K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 南波 洋一 (NANBA, Youichi) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo

(JP). 茂利 敬 (MORI, Takashi) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大家 邦久, 外 (OHIE, Kunihisa et al.); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町二丁目 1 4 番 6 号 セルバ人形町 6 階 大家特許事務所 Tokyo (JP).

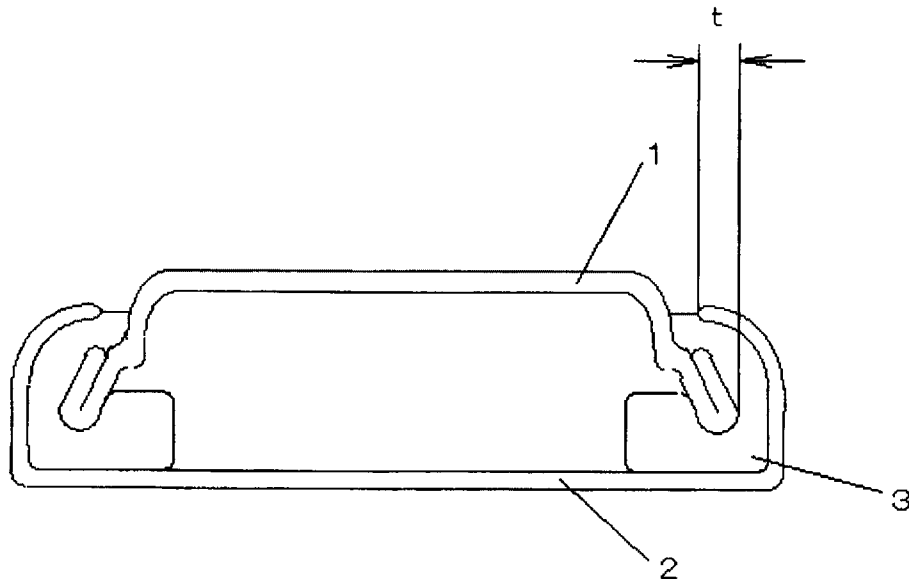
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

[続葉有]

(54) Title: ELECTRIC DOUBLE-LAYERED CAPACITOR

(54) 発明の名称: 電気二重層キャパシタ



(57) Abstract: Provided is a coin type electric double-layered capacitor containing an active carbon electrode layer, an electrolyte and a separator and sealed with a gasket and a sealing agent by caulking an upper cover can and a lower cover can. The coin type electric double-layered capacitor uses a metal can having an upper cover can and a lower cover can be overlaid at their brims by 0.1 to 0.5 mm. The quantity of the electrolyte is preferably within 0.1 % to 10 % relative to an electrode gap.

[続葉有]

WO 2007/125896 A1



KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

---

(57) 要約: 本発明は、活性炭電極層、電解液、およびセパレータを内部に含み、上蓋缶と下蓋缶をかしめてガスケットとシール剤とにより封口してなるコイン型電気二重層キャパシタであって、上蓋缶のふちと下蓋缶のふちとが0.1～0.5mm重なっている金属缶を用いるコイン型電気二重層キャパシタに関する。好ましくは、電解液の液量を電極空隙に対し0.1%～10%の範囲とする。

## 明 細 書

### 電気二重層キャパシタ

### 技術分野

- [0001] 本発明は、電気二重層キャパシタ(電気二重層コンデンサともいう。)に関するものである。更に詳しくは、コイン形電気二重層キャパシタに関するものである。

### 背景技術

- [0002] 電気二重層キャパシタは、活性炭から作られた1対の正極および負極と電解質界面とで形成される電気二重層を電気エネルギーとして利用するものである。小型コイン形の電気二重層キャパシタは、高エネルギー密度でかつ軽量であり、環境負荷が少ないといった特徴がある。そのために携帯電話、デジタルカメラなどの携帯機器のメモリーバックアップ電源として、急速に需要が増加している。特に、欧州、アジア、アフリカ、中近東などに広く普及しているデジタルGSM方式の携帯電話のメモリーバックアップ用には、環境対応の点から電気二重層キャパシタが広く採用されている。
- [0003] また、リチウム二次電池が使用されている高機能携帯電話についても、カーボンと金属容器だけで構成される環境に優しい電気二重層キャパシタに代替していくことが切望されている。
- [0004] 電気二重層キャパシタは、その充放電機構として化学反応を伴わないことから、リチウムイオン電池に比較すると大電流での充放電が可能であるが、さらに充放電特性を向上させるために、内部抵抗の低減が望まれている。
- [0005] また、電気二重層キャパシタを基板に接続する方法として、リフロー炉内において約250～260℃の高温で加熱してはんだを溶融させるハンダリフロー方法が用いられるようになっている。
- [0006] このリフロー熱による問題を解決し、耐熱性を向上させる手段として、セパレータやガスケットの材質を改良する等の様々な工夫がなされている。
- [0007] 特許文献1:特開平6-176971号公報  
特許文献2:特開平8-298232号公報  
特許文献3:特開2004-14989号公報

特許文献4:特開2005-347100号公報

## 発明の開示

[0008] 本発明の第1の目的は、リフロー炉の高温下においてキャパシタ素子の変形等を生じないだけでなく、充放電特性、サイクル特性に優れた電気二重層キャパシタを提供することにある。

[0009] 本発明の第2の目的は、内部抵抗が低く、充放電特性、サイクル特性に優れ、リフロー炉の高温下においてキャパシタ素子の変形等を生じない電気二重層キャパシタを提供することにある。

[0010] 上記課題を解決するため、本発明は以下の各構成の電気二重層キャパシタおよびそのキャパシタを用いた携帯機器を提供するものである。

(1)活性炭電極層、電解液、およびセパレータを内部に含み、上蓋缶(1)と下蓋缶(2)をかしめてガスケット(3)とシール剤とにより封口してなるコイン型電気二重層キャパシタであって、上蓋缶(1)と下蓋缶(2)をかしめた後の上蓋缶(1)のふちと下蓋缶(2)のふちとが0.1mm～0.5mm重なっていることを特徴とするコイン型電気二重層キャパシタ。

(2)前記上蓋缶(1)もしくは下蓋缶(2)と前記活性炭電極層との間に導電性接着層が存在しており、前記導電性接着層がイオン透過性を有する化合物と炭素微粒子を含有する上記(1)に記載のコイン型電気二重層キャパシタ。

(3)前記電解液が、電極空隙容積に対し0.1%～10%含有されている上記(1)または(2)に記載の電気二重層キャパシタ。

(4)前記ガスケット(3)が、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアミノビスマレイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミド46樹脂から選ばれる少なくとも一種の樹脂である上記(1)乃至(3)のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

(5)前記シール剤が、分子中の主鎖として直鎖状のポリイソブチレン構造もしくはパーフルオロポリエーテル構造のいずれかを有するポリマーを含み、さらにヒンダードフ

エノール系酸化防止剤を含有している上記(1)乃至(4)のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

(6)前記活性炭電極層が、細孔分布において細孔直径1~1.5nmの範囲に細孔容積の最大値を示すピークAの値が $0.012\sim 0.05\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にありかつ全細孔容積値の2~32%の大きさである活性炭を含有している上記(1)乃至(5)のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

(7)前記セパレータが、不織布、セルローズ紙、ガラス繊維、フッ素樹脂、またはポリプロピレンによって形成された、厚み0.02~0.1mmのものである上記(1)乃至(6)のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

(8)活性炭電極層、電解液、およびセパレータを内部に含み、金属缶を封口してなるコイン型電気二重層キャパシタであって、前記金属缶と前記活性炭電極層との間に導電性接着層が存在しており、前記導電性接着層がイオン透過性を有する化合物と炭素微粒子を含有するコイン型電気二重層キャパシタ。

(9)前記金属缶の上蓋缶(1)と下蓋缶(2)をかしめてガスケット(3)とシール剤とにより封口した後の上蓋缶(1)のふちと下蓋缶(2)のふちとが0.1mm~0.5mm重なっている上記(8)に記載のコイン型電気二重層キャパシタ。

(10)前記イオン透過性を有する化合物の熱分解開始温度が、260℃以上である上記(8)または(9)に記載のコイン型電気二重層キャパシタ。

(11)前記イオン透過性を有する化合物が、多糖類高分子ポリマーを架橋した化合物であり、前記炭素微粒子が、針状あるいは棒状の炭素微粒子である上記(8)乃至(10)のいずれかに記載のコイン型電気二重層キャパシタ。

(12)イオン透過性を有する化合物が、多糖類高分子ポリマーを、アクリルアミド、アクリロニトリル、キトサンピロリドンカルボン酸塩、ヒドロキシプロピルキトサンからなる群より選ばれる1種以上で架橋した化合物である上記(8)乃至(11)のいずれかに記載のコイン型電気二重層キャパシタ。

(13)イオン透過性を有する化合物が、フッ素イオン導電率 $1\times 10^{-2}\text{S}/\text{cm}$ 以上である上記(8)乃至12のいずれかに記載のコイン型電気二重層キャパシタ。

(14)前記活性炭電極層が、平均粒度400~600  $\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート(

PTFE)を含有している上記(1)乃至(13)のいずれかに記載のコイン型電気二重層キャパシタ。

(15)前記活性炭電極層が、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアセトアミドからなる群より選ばれる1種以上を含有する上記(1)乃至(14)のいずれかに記載のコイン型電気二重層キャパシタ。

(16)前記活性炭電極層が、細孔分布において細孔直径1～1.5nmの範囲に細孔容積の最大値を示すピークAの値が $0.012 \sim 0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲にありかつ全細孔容積値の2～32%の大きさである活性炭を含有している上記(8)乃至(15)のいずれかに記載のコイン型電気二重層キャパシタ。

(17)上記(1)乃至(16)のいずれか1項に記載のコイン型電気二重層キャパシタを使用した携帯機器。

[0011] 本発明によれば、リフロー特性、充放電特性、サイクル特性に優れた電気二重層キャパシタを提供することが可能である。

[0012] 本発明によれば、内部抵抗が低く、充放電特性、サイクル特性、リフロー特性に優れた電気二重層キャパシタを提供することが可能である。

#### 図面の簡単な説明

[0013] [図1]コイン型電気二重層キャパシタの上蓋缶と下蓋缶の重なりを示す一例である。

[図2]コイン型電気二重層キャパシタの上蓋缶と下蓋缶の重なりを示す一例である。

[図3]コイン型電気二重層キャパシタの上蓋缶と下蓋缶の重なりを示す拡大図の一例である。

[図4]コイン型電気二重層キャパシタの上蓋缶と下蓋缶の重なりを示す拡大図の一例である。

[図5]電気二重層キャパシタの断面図の一例である。

#### 符号の説明

- [0014] 1 : 上蓋缶  
2 : 下蓋缶  
3 : ガスケット  
4, 5 : 活性炭電極層

6 :セパレータ

7, 7' :導電性接着層

発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0016] 本発明の好ましい第1の実施態様における電気二重層キャパシタは、活性炭を用いて形成された活性炭電極層、導電性接着層、非水溶媒と電解質とを含む電解液、およびセパレータを内部に含み、上蓋缶(1)と下蓋缶(2)をかしめガスケット(3)とシール剤により封口してなるものであつて、上蓋缶(1)と下蓋缶(2)をかしめた後の透過X線解析で観察される断面構造において、上蓋缶(1)のふちと下蓋缶(2)のふちとが0.1～0.5mm重なっている。

[0017] 図1および図2はコイン型電気二重層キャパシタの上蓋缶(1)と下蓋缶(2)の重なり  
の例を示す概要図であり、図3は図1の、図4は図2の部分拡大図である。ここで、上蓋缶(1)のふちと下蓋缶(2)のふちとの重なりは、図1～図4における重なり $t$ を指すが、当該 $t$ が0.1～0.5mmが好ましく、さらに好ましくは0.1～0.4mm、より好ましくは0.3～0.4mmである。重なり $t$ が0.1mmより小さいとハンダリフロー時に漏液する場合があります、0.5mmより大きくすることはコインセルの設計上困難である。

[0018] 本発明の好ましい実施態様における電気二重層キャパシタは、電解液がコイン型電気二重層キャパシタの電極空隙容積に対して、0.1～10%含有されており、好ましくは0.1～6%であり、より好ましくは0.2～3%である。

[0019] ここでいうコイン型電気二重層キャパシタの電極空隙容積とは、電極シートそのものに含有される細孔の容積をいい、活性炭の細孔容積だけではなく、活性炭粒子同士の隙間も含むものであつて、例えば電極シートそのものの窒素吸着量などから算出された全細孔容積から算出可能である。電解液量が10%より多い場合には、ハンダリフロー時における電解液の蒸気圧上昇によって内圧が急激に上昇する傾向があり、電解液量が0.1%より少ない場合には、サイクル特性が低下する等電気二重層キャパシタ特性が低下する場合がある。

[0020] 本発明の電気二重層キャパシタに用いる電解液は非水溶媒と電解質を含有するものである。

電解質としては、公知の電解質を用いることができる。例えば、 $R^1R^2R^3R^4N^+$ または $R^1R^2R^3R^4P^+$ で表される( $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、および $R^4$ は、それぞれ独立に炭素数1~10のアルキル基またはアリル基である。)第4級オニウムカチオンと、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 等のアニオンとからなる第4級アンモニウム塩または4級ホスホニウム塩;6フッ化リン酸リチウム( $LiPF_6$ );ホウフッ化リチウム( $LiBF_6$ );六フッ化砒素リチウム( $LiAsF_6$ )およびトリフルオロメタンスルホン酸リチウム( $CF_3SO_3Li$ )からなる群から選ばれる少なくとも1種の塩が好ましく用いられる。

[0021] 電解質(「支持塩」ともいうことがある。)の具体例としては、 $(C_2H_5)_4PBF_4$ 、 $(C_3H_7)_4PBF_4$ 、 $(CH_3)_3(C_2H_5)NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_6PPF_6$ 、 $(C_2H_5)_4PCF_3SO_3$ 、 $(C_2H_5)_6NPF_6$ 、過塩素酸リチウム( $LiClO_4$ )、六フッ化リン酸リチウム( $LiPF_6$ )、六フッ化ホウ酸リチウム( $LiBF_6$ )、六フッ化砒素リチウム( $LiAsF_6$ )、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム( $LiCF_3SO_3$ )、ビストリフルオロメチルスルホニイミドリチウム $[LiN(CF_3SO_2)_2]$ 、チオシアン塩、アルミニウムフッ化塩などの1種以上の塩を用いることができる。

[0022] 非水溶媒としては、環状エステル類、鎖状エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類等の公知の非水溶媒が用いられ、例えば環状炭酸エステル類、鎖状炭酸エステル類が好適に用いられるが、具体的には、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン( $\gamma$ BL)、2-メチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、アセチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,2-エトキシエタン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルブチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルプロピルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル、テトラヒドロフラン(THF)、アルキルテトラヒドロフラン、ジアルキルアルキルテトラヒドロフラン、アルコキシテトラヒドロフラン、ジアルコキシ

テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、アルキル-1, 3-ジオキソラン、1, 4-ジオキソラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1, 3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、無水マレイン酸、スルホラン、3-メチルスルホランなどの非水溶媒およびこれらの誘導体や混合物などが好ましく用いられる。特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、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、アセトニトリル、スルホラン、メチルスルホランが好ましく用いられる。

[0023] なかでも、常圧での沸点が200℃以上の非水溶媒を使用することが好ましく、例えば、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、およびγ-ブチロラクトン(γBL)からなる群から選ばれる少なくとも1種の溶媒、または鎖状炭酸エステルおよび環状炭酸エステルとスルホランまたはその誘導体を含む混合溶媒が好適に用いられる。

[0024] これら非水溶媒中に存在する主な不純物としては、水分と、有機過酸化物(例えば、グリコール類、アルコール類、カルボン酸類)などが挙げられる。前記不純物は、電極の表面に絶縁性の被膜を形成し、電極の界面抵抗を増大させるものと考えられる。したがって、サイクル寿命や容量の低下に影響を与える恐れがある。また高温(60℃以上)貯蔵時の自己放電も増大する恐れがある。このようなことから、非水溶媒を含む電解液において、不純物はできるだけ低減されることが好ましい。具体的には、水分は50ppm以下、有機過酸化物は1000ppm以下であることが好ましい。

[0025] 本発明の好ましい実施態様における電気二重層キャパシタのシール剤は、耐熱性、耐薬品性、取り扱いの容易性の観点から、分子中の主鎖として直鎖状のポリイソブチレン構造もしくはパーフルオロポリエーテル構造のいずれかを有するポリマーを含むことが好ましい。本発明の好ましい実施態様におけるシール剤組成物中のゴムの割合は、シール剤液状物に対して1~10質量%、好ましくは2~5質量%である。ゴムの濃度が10質量%より高いと組成物の粘度が高くなり均一な塗布性が低下する。ゴムの濃度が1質量%より少ないと、シール性塗膜の形成が不十分となる。また、本発明のシール剤組成物で使用される好ましい有機液状物質としては炭化水素化

合物、含酸素系有機化合物、含塩素系有機化合物などが挙げられる。好ましくは、炭素数6～12炭化水素溶液であり、特にベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒が好ましい。更に本発明のシール剤組成物には、必要に応じて耐熱安定剤などの添加剤を添加することも可能である。添加可能な耐熱安定剤としては、電解液と反応せず、また電解液に溶解しないものが望ましく、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。このような酸化防止剤などの添加量はゴムに対して通常0.1～20質量%、好ましくは0.5～10質量%である。耐熱安定剤の添加量が20質量%を超えるとシール剤の柔軟性が小さくなりゴムひび割れの原因となることがある。耐熱安定剤の添加量が0.1質量%より少ないと、耐熱性が不十分となる。本発明のシール剤として例えばスリーボンド(株)製TB1170B、TB1171などが使用可能である。

[0026] 本発明の好ましい実施態様における電気二重層キャパシタのガスケット(3)の材質は、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアミノビスマレイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミド46樹脂から選ばれる少なくとも一種の樹脂が好ましく、例えばポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂が使用可能である。

本発明の好ましい実施態様における電気二重層キャパシタのセパレータとしては、ガラス繊維が最も安定して用いることができるが、熱変形温度が230℃以上のポリフェニレンサルファイド、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリプロピレン、セルロースなどの樹脂を用いることもできる。セパレータの孔径は、特に制限されず、通常0.01～10  $\mu\text{m}$ である。セパレータの厚みは、特に制限されず、通常20～150  $\mu\text{m}$ である。

[0027] 本発明の好ましい実施態様における活性炭電極層は、平均粒径が2～15  $\mu\text{m}$ の範囲にある活性炭と、バインダーとしてのフッ素含有高分子化合物と、導電助剤(カーボンプラックなど)とを含有する。

[0028] ここで、前記活性炭電極層の電極密度は0.55～0.8g/cm<sup>3</sup>とすることが好ましい。電極密度がこの範囲内にあると、電極と電解液との接触面積が広くなり、電解液の浸

透性および電解液の含浸性が良好となる。

- [0029] 前記活性炭電極層は、インピーダンス(周波数1KHzにおける)が $20\Omega$ 以下であることが好ましい。インピーダンスが低くなることによって、大電流での充電・放電ができ、大電流での充電容量・放電容量が大きくなる。
- [0030] 本発明の好ましい実施態様における活性炭は、細孔直径1～1.5nmの範囲に細孔容積の最大値を示すピークAがあり、そのピークAの値が $0.012\sim 0.05\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にあり、かつ全細孔容積値の2～32%の大きさであるものが好ましい。
- [0031] 前記活性炭の細孔分布は、窒素吸着等温線に基づいてBJH法によって算出される。具体的には、活性炭を $77.4^\circ\text{K}$ (窒素の沸点)に冷却した状態で窒素ガスを導入し容量法により窒素ガスの吸着量 $V[\text{cc}/\text{g}]$ を測定する。吸着平衡状態にあるときの窒素ガスの圧力(吸着平衡圧) $P[\text{mmHg}]$ と窒素ガスの飽和蒸気圧 $P_0[\text{mmHg}]$ との比(相対圧力: $P/P_0$ )を横軸に、吸着量を縦軸にとってプロットすることにより、窒素吸着等温線を得る。この窒素吸着等温線に基づいて、BJH(Barrett—joyner—Halenda)法で、細孔分布解析を行った。BJH法自体は公知の方法であり、例えば、J. Amer. Chem. Soc. 73. 373. (1951)に開示された方法に従って行うことができる。
- [0032] 本発明の好ましい実施態様における活性炭は、細孔容積の最大値を示すピークAが細孔直径1～1.5nmの範囲に、好ましくは1.2～1.4nmの範囲にある。ピークAの値は、 $0.012\sim 0.05\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲に、好ましくは $0.02\sim 0.05\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にある。この細孔直径の範囲にピークAがあると、電極層を厚くしても内部抵抗が高くなりにくい。また、本発明に用いる活性炭は、細孔直径1.5～1.7nmの範囲に細孔容積のピークBがあること、細孔直径1.7～2nmの範囲に細孔容積のピークCがあること、および／または細孔直径2～2.5nmの範囲に細孔容積のピークDがあることが好ましい。
- [0033] 本発明の好ましい実施態様における活性炭は、細孔直径1～1.5nmの範囲にある細孔容積のピークAの値が全細孔容積値の2～32%の大きさ、好ましくは20～31%の大きさであることが好ましい。ピークAの値がこの範囲になることによって、電極層を厚くしても内部抵抗が高くなりにくい。
- [0034] 本発明の好ましい実施態様における活性炭は、BET比表面積が好ましくは700～

2200m<sup>2</sup>/g、特に好ましくは1000～2100m<sup>2</sup>/gである。BET比表面積が大きすぎると、電気二重層キャパシタの電極シートの電極密度が下がるため、キャパシタとして所望されている体積あたりの電気容量が低下する傾向になる。一方BET比表面積が小さすぎると、活性炭質量当たりの電気容量が低くなる傾向になる。

[0035] 本発明の好ましい実施態様における活性炭の製造方法は、

(A) 金属元素濃度で7000ppm以上の周期律表第4周期第2族～11族のいずれかの元素または第5周期4族元素を含む化合物の存在下に、低軟化点ピッチを炭化処理して真密度1.44～1.52g/cm<sup>3</sup>の易黒鉛化性炭素化物を得、アルカリ金属化合物の存在下に、前記易黒鉛化性炭素化物を賦活処理し、次いで、この賦活された炭素化物を洗浄することを含むものと、

(B) 低軟化点ピッチを炭化処理して真密度1.44～1.52g/cm<sup>3</sup>の易黒鉛化性炭素化物を得、該炭素化物に金属元素濃度で7000ppm以上の周期律表第4周期第2族～11族のいずれかの元素または第5周期4族元素を含む化合物の存在下混合物を得、アルカリ金属化合物の存在下に、前記混合物を賦活処理し、次いで、この賦活された混合物を洗浄することを含むものとがある。

[0036] 本発明の好ましい実施態様における活性炭の製造方法に用いられるピッチは、低軟化点ピッチである。ピッチには、石油系ピッチ、石炭系ピッチなどがある。これらのうち、石炭系ピッチ、特に石炭系ピッチの有機溶媒可溶分が本発明においては好ましく用いられる。本発明に用いられる低軟化点ピッチの軟化点は特に限定されないが、好ましくは100℃以下、さらに好ましくは60℃～90℃のものである。

[0037] 本発明の好ましい実施態様における活性炭の製造方法に用いられるアルカリ土類金属化合物は、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよびラジウムからなる群から選ばれる少なくとも1種のアルカリ土類金属元素が含まれている単体または化合物であれば特に限定されず、無機化合物および有機化合物のいずれも使用することができる。

[0038] アルカリ土類金属の無機化合物としては、酸化物、水酸化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物、フッ化物、りん酸塩、炭酸塩、硫化物、硫酸塩および硝酸塩を例示することができる。

- [0039] アルカリ土類金属の有機化合物としては、アセチルアセトンやシクロペンタジエン等との有機金属錯体が挙げられる。
- [0040] 本発明において好ましく用いられるアルカリ土類金属化合物は、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよびラジウムから選ばれる少なくとも1種のアルカリ土類金属元素の酸化物、炭酸塩または硫化物である。より具体的には、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、硫化カルシウム、フッ化ストロンチウム、またはリン酸マグネシウムである。
- [0041] アルカリ土類金属化合物は単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。賦活方法は特に限定されず、ガス賦活(水蒸気、 $\text{CO}_2$  など)、薬品賦活(塩化亜鉛、リン酸、炭酸カルシウムなど)、アルカリ金属賦活(水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなど)などの公知の方法が採用可能であるが、高容量化の観点からアルカリ金属賦活方法を採用することが好ましい。
- [0042] 本発明の好ましい実施態様においては、活性炭電極層に気相法炭素繊維を配合することにより一層の特性向上が可能である。気相法炭素繊維を活性炭に配合する方法は特に制限されないが、気相法炭素繊維を混合賦活する方法によって気相法炭素繊維と活性炭とからなる炭素複合粉とすることが好ましい。この方法によって粒子同士の接触抵抗が低減されるとともに導電性および電極強度が向上し、電圧印加時の電極膨張率が低減される効果も発現される。また、気相法炭素繊維を活性炭と混合する方法によって炭素複合粉とすることもできる。炭素複合粉にすることによって活性炭単独の場合に比べて熱伝導率が向上する。
- [0043] 活性炭に配合する気相法炭素繊維は、特に限定されないが、例えば内部に中空構造を有し、その比表面積が $10\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ 、平均繊維径が $50\sim 500\text{nm}$ 、アスペクト比が $5\sim 1000$ のものが採用可能である。気相法炭素繊維は、分岐状繊維、直鎖状またはそれらの混合物のいずれもが使用可能である。
- [0044] 気相法炭素繊維は、繊維長さが活性炭の平均粒子径の $0.5\sim 2$ 倍の範囲が好ましい。気相法炭素繊維の長さが $0.5$ 倍よりも短いと粒子同士の橋渡しができず導電性が不十分となるおそれがあり、長さが $2$ 倍を超えると活性炭粒子の隙間に気相法炭素繊維が入れず分極性電極の強度が低下するおそれがある。

- [0045] 気相法炭素繊維は同芯円状の配向構造を持っているため、ガス賦活(水蒸気、 $\text{CO}_2$ など)、薬品賦活(塩化亜鉛、リン酸、炭酸カルシウムなど)、アルカリ賦活(水酸化カルシウム、水酸化ナトリウムなど)などにより、あらかじめ賦活されたものを使用することも可能である。この場合にはミクロ孔(2nm以下の細孔)容積が $0.01 \sim 0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、BET比表面積が $10 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ になるように表面構造を制御したものが好ましい。ミクロ孔容積が多すぎると、電極内部でのイオン拡散抵抗が増大して好ましくないことがある。
- [0046] 気相法炭素繊維の量は、活性炭に対して、好ましくは0.02～20質量%、より好ましくは0.1～20質量%、とくに好ましくは0.5～10質量%である。0.02質量%未満だと、易黒鉛化性炭素化合物と混合した複合粉の熱伝導率を増加させる効果が少なく、賦活時の均熱性が不十分になるために、均一な賦活が困難となり、体積あたりの静電容量( $\text{F}/\text{cm}^3$ )が大きく品質安定性に優れた活性炭を工業的に製造できないおそれがある。20質量%を超えると電極密度が低くなり、体積あたりの電気容量( $\text{F}/\text{cm}^3$ )が低下してしまうおそれがある。
- [0047] 気相法炭素繊維と塊状の活性炭粒子の併用は、気相法炭素繊維の良導電性、熱伝導を生かした放熱性の改善に加え、塊状の活性炭粒子に繊維状のものが混在することによる電極膨張クッション材としての役割が増強されるため、電圧印加時の電極膨張率の増加を抑えるのにも効果的である。
- [0048] 活性炭電極層に用いるカーボンブラックとしては電気化学素子の電極に用いられる導電助材として知られる炭素材料を用いることができる。例えば、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラックなどが挙げられる。カーボンブラックの量は、電極層100質量部に対して通常0.1～20質量部、好ましくは0.5～10質量部である。
- [0049] 活性炭電極層は、例えば、活性炭に導電助剤および結合剤を加えて混練圧延する方法、活性炭に導電助剤、結合剤、必要に応じて溶媒を加えてスラリー状にして集電体に塗布する方法、活性炭に未炭化樹脂類を混合して焼結する方法等の方法で製造できる。
- [0050] 有機溶剤としては、トルエン、キシレン、ベンゼンなどの炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、ブチルメチルケトンなどのケトン類、メタノール、エタノール、ブタノー

ルなどのアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類が採用可能であるが、沸点が200℃より高い有機溶媒を用いると、シート形成後100～200℃で乾燥したときに有機溶媒がシート中に残存する傾向があるため、沸点200℃以下の有機溶剤を用いることが好ましく、トルエン、アセトン、エタノールなどが好適である。

[0051] このシートを所定の形状に打ち抜き電極層とする。この電極層に集電材である金属板を積層し、セパレータを介し、金属板を外側にして2枚重ね、電解液に浸して電気二重層キャパシタとすることができる。

[0052] 本発明の好ましい実施態様における電気二重層キャパシタの導電性接着層は、上蓋缶・下蓋缶(または集電体)と電極層との間に配置され、上蓋缶・下蓋缶と電極層とを物理的および電氣的に密着させる。導電性接着層は、その構成材料として、導電性粒子と導電性粒子に結着可能なバインダーとを少なくとも含有するものである。集電体上に、導電性粒子とバインダーと溶剤とを含むアンダーコート層用塗布液を塗布することにより、導電性接着層を形成する。

[0053] 導電性接着層は、特に限定されないが、導電性粒子としてのカーボンブラックと、バインダーとしての合成ゴムまたはアクリルとを含有するものが好ましい。導電性接着層が、前記上蓋缶(1)もしくは下蓋缶(2)と前記活性炭電極層との間に存在しており、前記導電性接着層がイオン透過性を有する化合物と炭素微粒子を含有する場合は、リフロー特性、充放電特性、サイクル特性に優れた電気二重層キャパシタを提供できるばかりでなく、内部抵抗が低いコイン型電気二重層キャパシタを提供できるので、特に好ましい。

[0054] 導電性粒子としては、集電体と電極層との間での電荷移動を十分に進行可能な電子伝導性を有する粒子であれば特に制限されず、例えば、電子伝導性を有する炭素材料等からなる粒子が挙げられる。炭素材料としては、電子伝導性の観点から、カーボンブラック、グラファイトが挙げられる。炭素材料粒子は、炭素微粒子が好ましく、電子伝導性の観点から、X線回折によって求められる格子面間隔( $d_{002}$ )が0.335～0.338nm、結晶子の積み重なり厚さ( $L_{c002}$ )が50～80nmであるものが好ましい。

[0055] 前記カーボンブラックとしては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック等が挙げられ、これらの中で

も、アセチレンブラックが好ましい。カーボンブラックの平均粒径は25～50nmが好ましく、BET比表面積は $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $50\sim 140\text{m}^2/\text{g}$ がより好ましい。このようなカーボンブラックを用いることによって、導電性接着層に、優れた電子伝導性を付与することができ、内部抵抗が低減される。

[0056] 前記グラファイトとしては、例えば、天然グラファイト、人造グラファイト、膨張化グラファイト等が挙げられ、これらの中でも、人造グラファイトが好ましい。グラファイトの平均粒径は $4\sim 6\ \mu\text{m}$ が好ましく、BET比表面積は $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $15\sim 30\text{m}^2/\text{g}$ がより好ましい。このようなグラファイトを用いることによって、アンダーコート層に優れた電子伝導性を付与することができ、内部抵抗が低減される。

[0057] 炭素材料としては、前記カーボンブラックおよびグラファイトの中から、1種のみを用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

[0058] 導電性接着層のバインダーとしては、前記導電性粒子に結着可能なバインダーであれば特に制限されず、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、フッ素ゴム等が挙げられ、これらの中でも、フッ素ゴムが好ましい。

[0059] フッ素ゴムとしては、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)系共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン(VDF-HFP-TFE)系共重合体、フッ化ビニリデンーペンタフルオロプロピレン(VDF-PFP)系共重合体、フッ化ビニリデンーペンタフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン(VDF-PFP-TFE)系共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン(VDF-PFMVE-TFE)系共重合体、フッ化ビニリデンークロロトリフルオロエチレン(VDF-CTFE)系共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン系共重合体、プロピレンーテトラフルオロエチレン系共重合体等が挙げられる。これらの中でも、VDF、HFPおよびTFEからなる群から選択される2種の単量体が共重合されたフッ素ゴムが好ましく、集電体と電極層との密着性や、耐薬品性が向上する観点から、VDF-HFP-TFE系共重合体が特に好ましい。

[0060] バインダーとしては、上記の中から、1種のみを用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。バインダーの配合量は、導電性粒子の比表面積、目的とする電極の強度

等により異なるが、導電性接着層乾燥塗膜(導電性粒子+バインダー)中の30~80質量%が好ましく、特に50~70質量%が好ましい。導電性粒子への結着性能が高いバインダーほど、その配合量は少なくとも、集電体と電極層との良好な密着性が得られる。

[0061] 導電性接着層用塗布液に用いる溶剤としては、バインダーを溶解可能であれば特に限定されることなく、一般の有機溶剤を使用することができる。有機溶剤として、具体的には、ヘキサン等の飽和炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)、ジイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類、エチレンクロライド、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素等を挙げることができる。これらのなかでも、ケトン系、アミド系の溶剤がフッ素ゴムを溶解可能なため好ましい。これらの溶剤は、単独でも2種以上の混合したものでも使用することができる。

[0062] 導電性接着層用塗布液における溶剤の配合量は、導電性粒子とバインダーとの合計量100質量部に対して、600~2000質量部程度とするとよい。塗布適性等を考慮して、適宜決定するとよい。

[0063] 導電性接着層用塗布液の調製においては、まず、常法により、導電性粒子、バインダーおよび溶剤を混合ないしは混練して、スラリーを得る。混合ないしは混練は、例えば、ロールミル、プラネタリーミキサー、オープンニーダ、連続ニーダ、加圧ニーダ等を用いて行うことができる。

[0064] 本発明の好ましい第2の実施態様における電気二重層キャパシタは、図5に一部内部断面を示すように、活性炭電極層(4, 5)、電解液(図示せず)、およびセパレータ(6)を内部に含み、上蓋缶(1)と下蓋缶(2)とからなる金属缶をガスケット(3)で封口してなるコイン型電気二重層キャパシタであって、前記金属缶と前記活性炭電極層(4, 5)との間に導電性接着層(7, 7')が存在しており、前記導電性接着層がイオン透過性を有する化合物と炭素微粒子を含有するコイン型電気二重層キャパシタである。

。前記金属缶の上蓋缶(1)と下蓋缶(2)をかしめてガスケット(3)とシール剤とにより封口した後の上蓋缶(1)のふちと下蓋缶(2)のふちとが0.1mm～0.5mm重なっているコイン型電気二重層キャパシタでは、内部抵抗が低いばかりでなく、リフロー特性、充放電特性、サイクル特性に優れるので、特に好ましい。

[0065] 本発明の好ましい第2の実施態様における導電性接着層は、イオン透過性を有する化合物と炭素微粒子を含有する導電性接着剤から形成することが好ましい。

本発明の好ましい実施態様におけるイオン透過性を有する化合物としては、単にイオンが透過できる性能を有する材料(化合物を含む)であれば良い。

イオン透過性化合物の好適例としては、多糖類、又は多糖類を架橋させたものが挙げられる。多糖類は、単糖類(単糖類の置換体及び誘導体を含む)が、グリコシド結合によって多数重合した高分子化合物のことである。加水分解によって多数の単糖類を生ずるものである。通常10以上の単糖類が重合したものを多糖類という。多糖類は置換基を有していてもよく、例えばアルコール性水酸基がアミノ基で置換された多糖類(アミノ糖)、カルボキシル基やアルキル基で置換されたもの、多糖類を脱アセチル化したものなどが含まれる。多糖類はホモ多糖、ヘテロ多糖のいずれでもよい。多糖類の具体例としては、アガロース、アミロース、アミロペクチン、アラバン、アラビナン、アラガビノガラクトン、アルギン酸、イヌリン、カラギーナン、ガラクトン、ガラクトサミン(コンドロサミン)、グルカン、キシラン、キシログルカン、カルボキシアルキルキチン、キチン、グリコーゲン、グルコマンナン、ケラタン硫酸、コロミン酸、コンドロイチン硫酸A、コンドロイチン硫酸B、コンドロイチン硫酸C、セルロース、デキストラン、デンプン、ヒアルロン酸、フルクタン、ペクチン酸、ペクチン質、ヘパラン酸、ヘパリン、ヘミセルロース、ペントザン、 $\beta$ -1, 4'-マンナン、 $\alpha$ -1, 6'-マンナン、リケナン、レバン、レンチナン、キトサン等が挙げられる。これらのうち、キチン、キトサンが好ましい。架橋させたものとしては、例えばセルロースとアクリルアミドの架橋重合体、セルロースとキトサンピロリドンカルボン酸塩の架橋重合体などが適している。これ以外にも多糖類高分子ポリマーであるキトサン、キチン等を架橋剤で架橋したもの等を用いることが出来る。用いることのできる架橋剤としては、アクリルアミド、アクリロニトリル、キトサンピロリドンカルボン酸塩、ヒドロキシプロピルキトサン、または無水フタル酸、無水

マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの酸無水物などが適している。電気二重層キャパシタの性能の観点からはイオン導電率の大きいものが好ましい。特に、イオンの導電率としてはフッ素イオン導電率 $1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上を有する化合物が好適である

上記特性を示す材料としては、多糖類高分子ポリマーをアクリル系添加剤で架橋したものや、キトサン系誘導体をベースにしたものが挙げられる。すなわち架橋重合体とすることで耐熱性を格段に向上させることもできる。また、分子中の主鎖として直鎖状のポリイソブチレン構造もしくはパーフルオロポリエーテル構造のいずれかを有するポリマーを含み、かつヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有しているゴム系バインダーやフッ素系ゴムバインダーなども使用することができる。また、前記イオン透過性を有する化合物は、熱分解開始温度 $260^\circ\text{C}$ 以上であることがハンダリフロー特性の点から好ましい。イオン透過性を有する化合物は上記から2種以上を選んで使用しても良い。例えば、キトサンを無水ピロメリット酸で架橋したもの、キチンを無水マレイン酸で架橋したキトサンをアクリロニトリルで架橋したもの、キトサンを無水トリメリット酸で架橋したものが好適である。

本発明に用いられるイオン透過性化合物は、有機溶媒に対して膨潤性の無い化合物であることが好ましい。また、本発明に用いられるイオン透過性化合物は、有機溶媒による摩擦剥離試験において剥がれの生じない化合物であることが好ましい。電気二重層キャパシタの電解液に有機溶媒を用いることがあるので、電解液によって皮膜が膨潤又は溶解しないことが好ましいからである。なお、有機溶剤に対する膨潤性は、イオン透過性化合物の膜を電解液に用いる有機溶媒( $30^\circ\text{C}$ )に60分間浸漬し、膨潤したか否かで判断する。有機溶剤による摩擦剥離試験は、イオン透過性化合物の膜表面を電解液に用いる有機溶媒が浸み込んだ布で、100g重の力を加えて10回擦り、膜が剥がれるか否かを観察する。

[0066] 本発明の好ましい実施態様における炭素微粒子としては、電子伝導性の観点から、前記カーボンブラック、前記グラファイト、および炭素繊維等の炭素材料からなる炭素微粒子が挙げられる。当該炭素微粒子は、電子伝導性の観点から、X線回折によって求められる格子面間隔( $d_{002}$ )が $0.335 \sim 0.338 \text{ nm}$ 、結晶子の積み重なり厚さ( $L_{c0}$ )

02)が50～80nmである前記のものが好ましい。

- [0067] 前記グラファイトを用いることによって、導電性接着層に優れた電子伝導性を付与することができ、内部抵抗が低減される。炭素微粒子としては、前記カーボンブラック、グラファイト、および炭素繊維の中から、1種のみを用いてもよく、また2種以上を併用してもよいが、粉体での電気抵抗が、100%の圧粉体で $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のものを使用することが好ましい。
- [0068] 本発明の好ましい実施態様における炭素微粒子は、その形状が球状ではなく、針状もしくは、棒状のような異方性を有している、例えば、アスペクト比が2～10、好ましくは3～6のものが好適である。
- [0069] 本発明の好ましい実施態様における炭素微粒子は、電気二重層キャパシタ内で電子の移動を分担している。従って、充電時には外部から供給される電子を集電体を通じて活性炭にまで到達させる必要があるので、集電体(あるいは金属缶)と活性炭の接触面積を大きくする必要がある。そのためには、質量あたりの表面積が大きい微粒子のほうが有利である。しかも、セルあたりの電気容量確保のため出来るだけ少ない量で達成しなければならない。従って、形状に異方性を有する(電子導電性)炭素微粒子が好適となる。
- [0070] 炭素微粒子の配合比は、炭素微粒子の比表面積等により異なるが、導電性接着層乾燥塗膜中の30～80質量%が好ましく、特に50～70質量%が好ましい。炭素微粒子への結着性能が高いイオン透過性化合物であれば、当該配合量が少なくても、集電体(あるいは金属缶)と活性炭電極層との良好な密着性が得られる。
- [0071] 導電性接着剤に混合可能な溶剤は、特に限定されることなく使用可能であり、一般の有機溶剤や水を使用することができる。有機溶剤として、具体的には、前記導電性接着層用塗布液に用いる前記有機溶剤を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でも2種以上を混合したものでも使用することができる。
- [0072] 導電性接着剤における溶剤の配合量は、前記導電性接着層用塗布液における溶剤の配合量と同様に、塗布適性や粘度等を考慮して、適宜決定するとよい。本願発明の好ましい実施態様における活性炭電極層は、活性炭粒子、カーボンブラック、ポリエチレンテレフタレート(PTFE)を使用して混練・圧延することで作成可能であるが

、ポリエチレンテレフタレート(PTFE)としては平均粒度400～600  $\mu$  mのものを使用して混練することが好ましく、さらにカルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアセトアミドからなる群より選ばれる1種以上を添加して混練することも可能である。

[0073] 集電体としては、導電性接着層を介して電極層への電荷移動を十分に行うことができる良導体であれば特に制限されず、公知のキャパシタ用電極に用いられる集電体を使用することができる。例えば、集電体としては、アルミニウム等の金属箔等が挙げられ、金属箔としては、エッチング加工されたものや、圧延加工されたもの等が挙げられる。好ましい集電体としては、アルミニウムエッチング箔やステンレス鋼が挙げられる。コイン型キャパシタの場合、上蓋缶および下蓋缶が集電体を兼ねることが好ましい。

[0074] 本発明の好ましい実施態様における電気二重層キャパシタは、除湿雰囲気または不活性ガス雰囲気で組み立てることが望ましい。また、組み立てる部品も事前に乾燥しておくことが好ましい。ペレットやシートおよびその他の部品の乾燥または脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線および低湿風を単独あるいは組み合わせて用いることが好ましい。温度は80～350℃の範囲が好ましく、特に100～250℃の範囲が好ましい。含水量は、セル全体で2000ppm以下が好ましく、分極性電極や電解質ではそれぞれ50ppm以下にすることが充放電サイクル性向上の点で好ましい。

[0075] 本発明の好ましい実施態様における電気二重層キャパシタは、各種電源システムに適用することができる。そしてこの電源システムは、自動車、鉄道などの車両用電源システム;船舶用電源システム;航空機用電源システム;携帯電話、携帯情報端末、携帯電子計算機などの携帯電子機器用電源システム;事務機器用電源システム;太陽電池発電システム、風力発電システムなどの発電システム用電源システム;などに適用することができる。

## 実施例

[0076] 以下、実施例および比較例によって、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0077] 実施例1:6.8mm  $\phi$  x1.4mmコイン形セルの作製

平均粒径4  $\mu$  mの活性炭(BET比表面積1510m<sup>2</sup>/g、細孔分布において細孔直径1~1.5nmの範囲に細孔容積の最大値を示すピークAの値が0.022cm<sup>3</sup>/gの範囲にあり、かつ全細孔容積値の24%の大きさ)83質量部にPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)6質量部、カーボンブラック11質量部を添加し混練して、1ton/cm<sup>2</sup>で加圧成形し、厚さ420  $\mu$  mのシート状に圧延した。この時の電極密度は0.62g/cm<sup>3</sup>であった。このシートを直径4.0mm  $\phi$  の円板にポンチで打抜き、200℃で一昼夜真空乾燥して分極性電極(活性炭電極層)とした。高純度アルゴンを循環させているグローブボックス内において、前記分極性電極をアルミニウム製の上蓋、下蓋に導電性接着剤(バニーハイトU. C. C:ゴム系バインダー、日本黒鉛工業(株)製)を用い、100℃で20分間乾燥させ接着した。上蓋、下蓋内の電極に5  $\mu$  Lの電解液(電極空隙容積の3.9%に相当)を注入した後、1時間常圧下に保持し電解液を含浸させた。電解液にはPC(プロピレンカーボネート)を溶媒とし(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>NBF<sub>4</sub>、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>を1モル/リットル電解質とする富山薬品工業(株)製の電解液を使用した。

ガスケットとして呉羽化学工業(株)製フォートロンKPS(ポリフェニレンスルフィド)、シール剤としてスリーボンド(株)製TB1171、セパレータとして日本板硝子(株)製TGP-010A(ガラス繊維)を電極上に載せた後、上蓋缶を載せてかしめて封口した。封口後の上蓋缶と下蓋缶のふちとの重なり部分t=0.12mmであった。

[0078] リフロー試験は、リフロー炉の温度プロファイルをプレヒート(150~190℃)約3分、本加熱(195℃以上)約3分、ピーク温度(260℃)5~10秒として行った。

[0079] 充放電測定は北斗電工(株)製充放電試験装置HJ-101SM6を使用し、5mAで0~2.7Vで充放電を行い、2回目の定電流放電によって得られた放電曲線から、電気二重層キャパシタの両極活性炭の質量あたりの静電容量(F/g)と体積あたりの静電容量(F/cm<sup>3</sup>)、内部抵抗を算出した。

[0080] また耐久性は200回の充放電サイクル試験による電気容量の容量保持率(サイクル試験後の電気容量/2回目の充放電後の電気容量)により評価した。

[0081] 実施例2:4.8mm  $\phi$  x1.4mmコイン形セルの作製

実施例1と同様に作成したシートを、直径2.4mm  $\phi$  の円板にポンチで打抜き、200

℃で一昼夜真空乾燥して分極性電極とした。高純度アルゴンを循環させているグローブボックス内において、前記電極シートをアルミニウム製の上蓋、下蓋に導電性接着剤(バンナーハイトU. C. C:ゴム系バインダー、日本黒鉛工業(株)製)を用いて、100℃、20分乾燥させ接着した。上蓋、下蓋内の電極シートに10  $\mu$  Lの電解液(電極空隙の11.8%に相当)を注入した後、1時間常圧下に保持し電解液を含浸させた。電解液にはEC/DEC(エチレンカーボネート/ジエチレンカーボネート)を溶媒としLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットル電解質とする富山薬品工業(株)製の電解液を使用した。

ガスケットとして呉羽化学工業(株)製フォートロンKPS(ポリフェニレンスルフィド)、シール剤としてスリーボンド(株)製TB1171、セパレータとして日本板硝子(株)製TGP-010A(ガラス繊維)を電極上に載せた後、上蓋缶を載せてかしめて封口した。封口後の上蓋缶と下蓋缶のふちとの重なり部分 $t=0.30\text{mm}$ であった。

リフロー試験は実施例1と同様にして実施した。充放電測定は北斗電工(株)製充放電試験装置HJ-101SM6を使用し、5mAで0~3.0Vで充放電を行い、2回目の定電流放電によって得られた放電曲線から、電気二重層キャパシタの両極活性炭の質量あたりの静電容量(F/g)と体積あたりの静電容量(F/cm<sup>3</sup>)を算出した。

[0082] また、耐久性は200回の充放電サイクル試験による電気容量の容量保持(サイクル試験後の電気容量/2回目の充放電後の電気容量)により評価した。

[0083] 実施例3:3.8mm  $\phi$  x1.1mmコイン形セルの作製

平均粒径4  $\mu$  mの活性炭(BET比表面積1510m<sup>2</sup>/g、細孔分布において細孔直径1~1.5nmの範囲に細孔容積の最大値を示すピークAの値が0.022cm<sup>3</sup>/gの範囲にあり、かつ全細孔容積値の24%の大きさ)80質量部にPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)10質量部、カーボンブラック10質量部を添加し混練して、1ton/cm<sup>2</sup>で加圧成形し厚さ350  $\mu$  mのシート状に圧延した。この時の電極密度は0.62g/cm<sup>3</sup>であった。このシートを直径1.7mm  $\phi$  の円板にポンチで打抜き、200℃で一昼夜真空乾燥して分極性電極(活性炭電極層)とした。実施例1と同様に作成したシートを、直径1.9mm  $\phi$  の円板にポンチで打抜き、200℃で一昼夜真空乾燥して分極性電極とした。高純度アルゴンを循環させているグローブボックス内において、前記電極シートをアルミニウム製の上蓋、下蓋に導電性接着剤(バンナーハイトU. C. C:ゴム系バイ

ンダー、日本黒鉛工業(株)製)を用いて、100℃、20分乾燥させ接着した。上蓋、下蓋内の電極シートに上蓋、下蓋内の電極シートに30  $\mu$  Lの電解液(電極空隙の5.3%に相当)を注入した後、1時間常圧下に保持し電解液を含浸させた。電解液にはEC/DEC(エチレンカーボネート/ジエチレンカーボネート)を溶媒とし $\text{LiPF}_6$ を1モル/リットル電解質とする富山薬品工業(株)製の電解液を使用した。

ガスケットとして呉羽化学工業(株)製フォートロンKPS(ポリフェニレンスルフィド)、シール剤としてスリーボンド(株)製TB1171、セパレータとして日本板硝子(株)製TGP-010A(ガラス繊維)を電極上に載せた後、上蓋缶を載せてかしめて封口した。封口後の上蓋缶と下蓋缶のふちとの重なり部分 $t=0.20\text{mm}$ であった。

リフロー試験は実施例1と同様にして実施した。充放電測定は北斗電工(株)製充放電試験装置HJ-101SM6を使用し、5mAで0~3.0Vで充放電を行い、2回目の定電流放電によって得られた放電曲線から、電気二重層キャパシタの両極活性炭の質量あたりの静電容量(F/g)と体積あたりの静電容量(F/cm<sup>3</sup>)を算出した。

[0084] また、耐久性は200回の充放電サイクル試験による電気容量の容量保持(サイクル試験後の電気容量/2回目の充放電後の電気容量)により評価した。

[0085] 実施例4:3.8mm  $\phi$  x1.1mmコイン形セル(電極径  $\phi$  2.1)の作製

平均粒径4  $\mu$  mの活性炭(BET比表面積1890m<sup>2</sup>/g、細孔分布において細孔直径1~1.5nmの範囲に細孔容積の最大値を示すピークAの値が0.033cm<sup>3</sup>/gの範囲にありかつ全細孔容積値の32%の大きさ)85質量部にPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)7質量部、カーボンブラック8質量部を添加し混練して、2ton/cm<sup>2</sup>で加圧成形し厚さ350  $\mu$  mのシート状に圧延した。この時の電極密度は0.68g/cm<sup>3</sup>であった。このシートを直径2.1mm  $\phi$  の円板にポンチで打抜き、200℃で一昼夜真空乾燥して分極性電極(活性炭電極層)とした。実施例1と同様に作成したシートを、直径2.1mm  $\phi$  の円板にポンチで打抜き、200℃で一昼夜真空乾燥して分極性電極とした。高純度アルゴンを循環させているグローブボックス内において、前記電極シートをステンレス製の上蓋、下蓋に導電性接着剤(バニーハイトU. C. C:ゴム系バインダー、日本黒鉛工業(株)製)を用いて、100℃、20分乾燥させ接着した。上蓋、下蓋内の電極シートに1  $\mu$  Lの電解液(電極空隙の0.8%に相当)を注入した後、1時間常圧下

に保持し電解液を含浸させた。電解液にはPC/SL/EMC(プロピレンカーボネート/スルホラン/エチルメチルカーボネート)を溶媒とし $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NBF}_4$ を1.5モル/リットル電解質とする富山薬品工業(株)製の電解液を使用した。

ガスケットとしてビクトレックス製450G(ポリエーテルエーテルケトン)を射出成形したもの、シール剤としてスリーボンド(株)製TB1171、セパレータとして日本板硝子(株)製TGP-010A(ガラス繊維)を電極上に載せた後、上蓋缶を載せてかしめて封口した。封口後の上蓋缶と下蓋缶のふちとの重なり部分 $t=0.15\text{mm}$ であった。

リフロー試験は実施例1と同様にして実施した。充放電測定は北斗電工(株)製充放電試験装置HJ-101SM6を使用し、5mAで0~3.3Vで充放電を行い、2回目の定電流放電によって得られた放電曲線から、電気二重層キャパシタの両極活性炭の質量あたりの静電容量(F/g)と体積あたりの静電容量(F/cm<sup>3</sup>)を算出した。

[0086] 比較例1:6.8mm φ x1.4mmコイン形セルの作製

実施例1と同様に作製した上蓋、下蓋内の電極シートに40 μLの電解液(電極空隙の1.9%に相当)を注入し、封口後の上蓋缶と下蓋缶のふちとの重なり部分 $t=0.05\text{mm}$ とする以外は実施例1と同様に実施した。

[0087] 比較例2:6.8mm φ x1.4mmコイン形セルの作製

実施例1と同様に作製した上蓋、下蓋内の電極シートに2 μLの電解液(電極空隙の0.09%に相当)を注入し、封口後の上蓋缶と下蓋缶のふちとの重なり部分 $t=0.12\text{mm}$ とする以外は実施例1と同様に実施した。

[0088] 実施例1~4および比較例1~2の結果をまとめて表1に示す。実施例1および比較例1, 2は614形、実施例2は414形、実施例3は311形、実施例4はコイン形のセルを各30個試作し、260℃10秒のリフロー前後での漏液、容量変化、内部抵抗変化およびリフローテスト後のサイクル特性を、リフロー前の値を100%として評価した。

[0089] [表1]

表 1

|       | 重なり<br>部<br>t<br>(mm) | 電極空隙<br>に対する<br>電解液量<br>(割合%) | リフロー後<br>漏液<br>(30個中) | リフロー前後<br>容量変化 | リフロー前後<br>内部抵抗<br>変化 | リフロー後<br>サイクル<br>特性 |
|-------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------|----------------|----------------------|---------------------|
| 実施例 1 | 0.12                  | 3.9                           | 0 個                   | 1 0 1 %        | 9 9 %                | 9 7 %               |
| 実施例 2 | 0.30                  | 11.8                          | 0 個                   | 1 0 0 %        | 1 0 1 %              | 9 6 %               |
| 実施例 3 | 0.20                  | 20.3                          | 0 個                   | 9 9 %          | 1 0 2 %              | 9 5 %               |
| 実施例 4 | 0.15                  | 0.8                           | 0 個                   | 9 8 %          | 1 1 0 %              | 9 4 %               |
| 比較例 1 | 0.05                  | 39.4                          | 1 3 個                 | 8 0 %          | 1 4 0 %              | —                   |
| 比較例 2 | 0.12                  | 0.8                           | 0 個                   | 9 6 %          | 1 0 5 %              | 7 0 %               |

## [0090] 実施例5

## [導電性接着剤]

イオン透過性を有する化合物としてセルロースのアクリルアミド架橋重合体(TG—DTA熱分解開始温度275℃)と、炭素微粒子としてアセチレンブラック(1次粒子径40nm)を使用し、混合ペーストを作成した。溶媒は水とし、イオン透過性化合物と、アセチレンブラック、水とを質量比率40:40:20として混合した。

## [コインセルの組み立て]

平均粒径4  $\mu\text{m}$ の活性炭(BET比表面積1510 $\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔分布において細孔直径1~1.5nmの範囲に細孔容積の最大値を示すピークAの値が0.022 $\text{cm}^3/\text{g}$ の範囲にありかつ全細孔容積値の24%の大きさ)80質量部に平均粒径500  $\mu\text{m}$ のPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)10質量部、カーボンブラック10質量部を添加し混練して、1 $\text{ton}/\text{cm}^2$ で加圧成形し厚さ420  $\mu\text{m}$ のシート状に圧延した。この時の電極密度は0.62 $\text{g}/\text{cm}^3$ であった。このシートを直径4.0mm  $\phi$ の円板にポンチで打抜き、アルミニウム製の上蓋、下蓋に上記導電性接着剤を用いて接着し、200℃で一昼夜真空乾燥した。

さらに、高純度アルゴンを循環させているグローブボックス内において、上蓋、下蓋内の電極に電解液を含浸させた。電解液にはPC(プロピレンカーボネート)を溶媒とし $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{BF}_4)$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}(\text{BF}_4)$ を1モル/リットル電解質とする富山薬品工業(株)製の電解液を使用した。

ガスケットとして呉羽化学工業(株)製フォートロンKPS(ポリフェニレンスルフィド)、

シール剤としてスリーボンド(株)製TB1171、セパレータとして日本板硝子(株)製TGP-010A(ガラス繊維)を使用し、かしめて封口した。

[0091] 充放電測定は北斗電工(株)製充放電試験装置HJ-101SM6を使用し、5mAで0~2.5Vで充放電を行い、2回目の定電流放電によって得られた放電曲線から、電気二重層キャパシタの両極活性炭の質量あたりの静電容量(F/g)と体積あたりの静電容量(F/cm<sup>3</sup>)を算出した。

[0092] また耐久性は200回の充放電サイクル試験による電気容量の容量保持率(サイクル試験後の電気容量/2回目の充放電後の電気容量)により評価した。

[0093] 実施例6

セルロースのアクリルアミド架橋重合体にさらにカルボキシメチルセルロース(CMC)1質量%を添加した以外は実施例5と同様の方法でコイン形電気二重層キャパシタを製造した。

[0094] 比較例3

導電性接着剤として、バニーハイトT-803(日本黒鉛工業(株)製)、アクリル系バインダー(熱分解開始温度200℃)使用し、黒鉛、カーボンブラックの微粒子を水に分散させたものを使用した以外は、実施例5と同様の方法でコイン型電気二重層キャパシタを製造した。

コイン型電気二重層キャパシタを各30個試作し260℃10秒のリフローテスト前後での内部抵抗変化からリフロー特性を評価した結果を表2に示す。

[0095] [表2]

表 2

|       | インピーダンス<br>( $\Omega$ ) 1 K H z | 電気容量<br>(F / セル) | リフロー特性<br>(内部抵抗変化率) |
|-------|---------------------------------|------------------|---------------------|
| 実施例 5 | 1 1                             | 0.18             | 良好 ( 1 0 0 % )      |
| 実施例 6 | 1 2                             | 0.19             | 良好 ( 9 9 % )        |
| 比較例 3 | 1 9                             | 0.18             | 不良 ( 1 3 0 % )      |

## 産業上の利用可能性

[0096] 本発明の電気二重層キャパシタは、各種電源システムに適用することができる。そしてこの電源システムは、自動車、鉄道などの車両用電源システム;船舶用電源シス

テム;航空機用電源システム;携帯電話、携帯情報端末、携帯電子計算機などの携帯電子機器用電源システム;事務機器用電源システム;太陽電池発電システム、風力発電システムなどの発電システム用電源システム、通信機器、電子タグなどに適用できる。

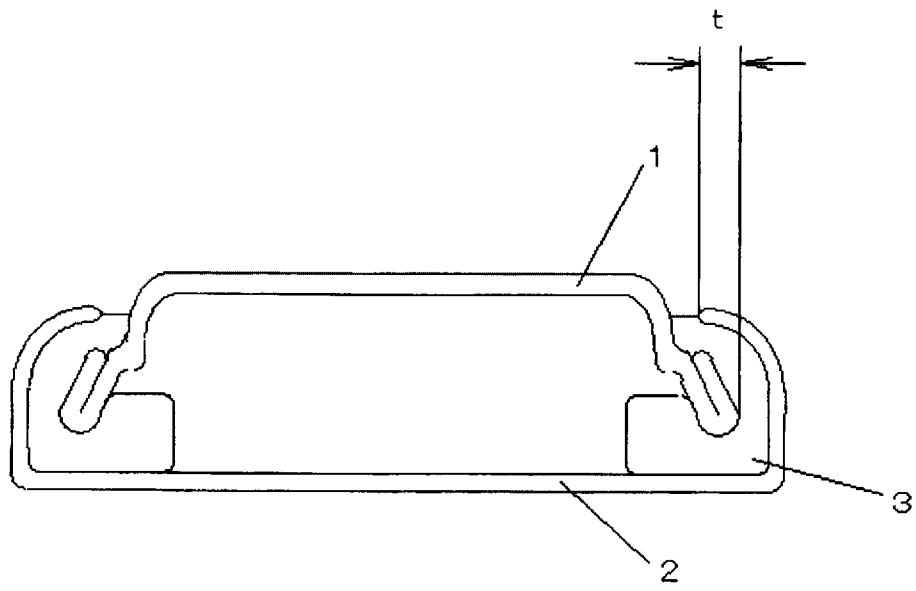
## 請求の範囲

- [1] 活性炭電極層、電解液、およびセパレータを内部に含み、上蓋缶(1)と下蓋缶(2)をかしめてガスケット(3)とシール剤とにより封口してなるコイン型電気二重層キャパシタであって、上蓋缶(1)と下蓋缶(2)をかしめた後の上蓋缶(1)のふちと下蓋缶(2)のふちとが0.1mm～0.5mm重なっていることを特徴とするコイン型電気二重層キャパシタ。
- [2] 前記上蓋缶(1)もしくは下蓋缶(2)と前記活性炭電極層との間に導電性接着層が存在しており、前記導電性接着層がイオン透過性を有する化合物と炭素微粒子を含有する請求項1に記載のコイン型電気二重層キャパシタ。
- [3] 前記電解液が、電極空隙容積に対し0.1%～10%含有されている請求項1または2に記載の電気二重層キャパシタ。
- [4] 前記ガスケット(3)が、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアミノビスマレイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミド46樹脂から選ばれる少なくとも一種の樹脂である請求項1乃至3のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。
- [5] 前記シール剤が、分子中の主鎖として直鎖状のポリイソブチレン構造もしくはパーフルオロポリエーテル構造のいずれかを有するポリマーを含み、さらにヒンダードフェノール系酸化防止剤を含有している請求項1乃至4のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。
- [6] 前記活性炭電極層が、細孔分布において細孔直径1～1.5nmの範囲に細孔容積の最大値を示すピークAの値が $0.012 \sim 0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲にありかつ全細孔容積値の2～32%の大きさである活性炭を含有している請求項1乃至5のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。
- [7] 前記セパレータが、不織布、セルローズ紙、ガラス繊維、フッ素樹脂、またはポリプロピレンによって形成された、厚み0.02～0.1mmのものである請求項1乃至6のいずれかに記載の電気二重層キャパシタ。

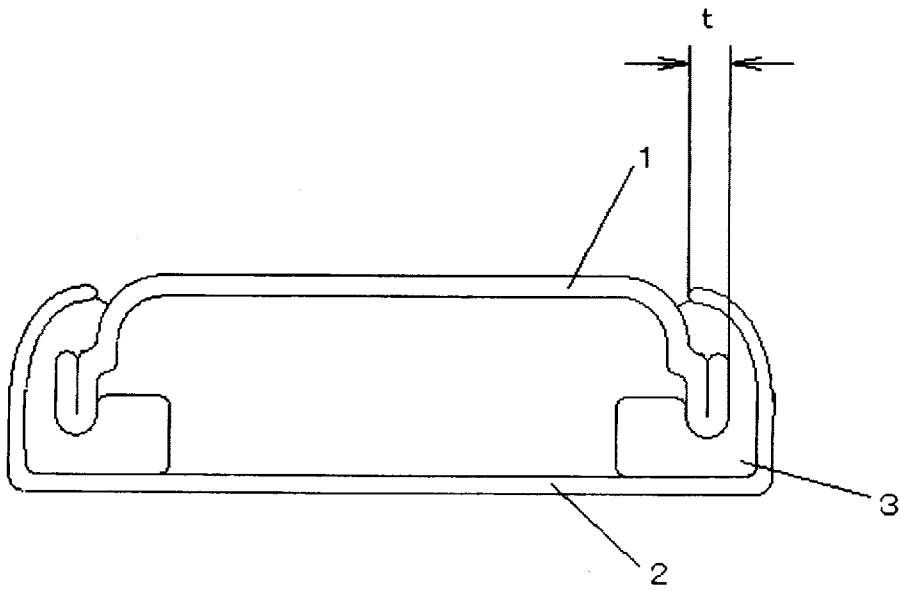
- [8] 活性炭電極層、電解液、およびセパレータを内部に含み、金属缶を封口してなるコイン型電気二重層キャパシタであって、前記金属缶と前記活性炭電極層との間に導電性接着層が存在しており、前記導電性接着層がイオン透過性を有する化合物と炭素微粒子を含有するコイン型電気二重層キャパシタ。
- [9] 前記金属缶の上蓋缶(1)と下蓋缶(2)をかしめてガスケット(3)とシール剤とにより封口した後の上蓋缶(1)のふちと下蓋缶(2)のふちとが0.1mm～0.5mm重なっている請求項8に記載のコイン型電気二重層キャパシタ。
- [10] 前記イオン透過性を有する化合物の熱分解開始温度が、260℃以上である請求項8または9に記載のコイン型電気二重層キャパシタ。
- [11] 前記イオン透過性を有する化合物が、多糖類高分子ポリマーを架橋した化合物であり、前記炭素微粒子が、針状あるいは棒状の炭素微粒子である請求項8乃至10のいずれかに記載のコイン型電気二重層キャパシタ。
- [12] イオン透過性を有する化合物が、多糖類高分子ポリマーを、アクリルアミド、アクリロニトリル、キトサンピロリドンカルボン酸塩、ヒドロキシプロピルキトサンからなる群より選ばれる1種以上で架橋した化合物である請求項8乃至11のいずれかに記載のコイン型電気二重層キャパシタ。
- [13] イオン透過性を有する化合物が、フッ素イオン導電率 $1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上である請求項8乃至12のいずれかに記載のコイン型電気二重層キャパシタ。
- [14] 前記活性炭電極層が、平均粒度400～600  $\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート(PET)を含有している請求項1乃至13のいずれかに記載のコイン型電気二重層キャパシタ。
- [15] 前記活性炭電極層が、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアセトアミドからなる群より選ばれる1種以上を含有する請求項1乃至14のいずれかに記載のコイン型電気二重層キャパシタ。
- [16] 前記活性炭電極層が、細孔分布において細孔直径1～1.5nmの範囲に細孔容積の最大値を示すピークAの値が $0.012 \sim 0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ の範囲にありかつ全細孔容積値の2～32%の大きさである活性炭を含有している請求項8乃至15のいずれかに記載のコイン型電気二重層キャパシタ。

- [17] 請求項1乃至16のいずれか1項に記載のコイン型電気二重層キャパシタを使用した携帯機器。

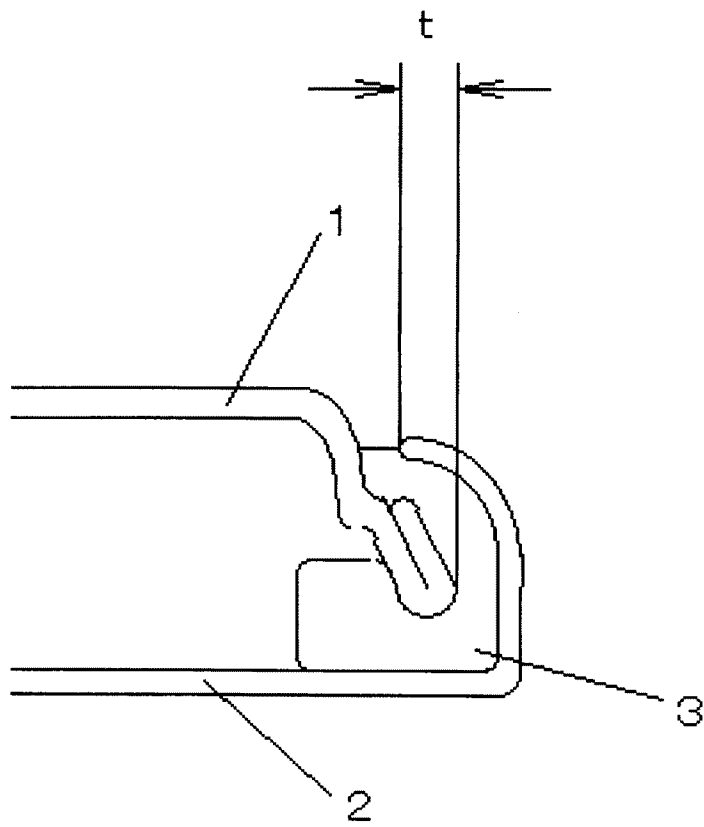
[図1]



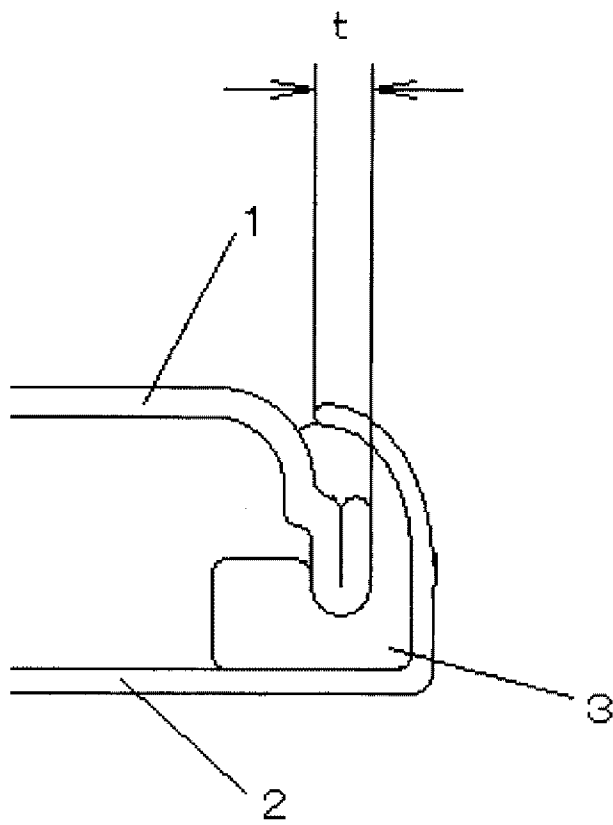
[図2]



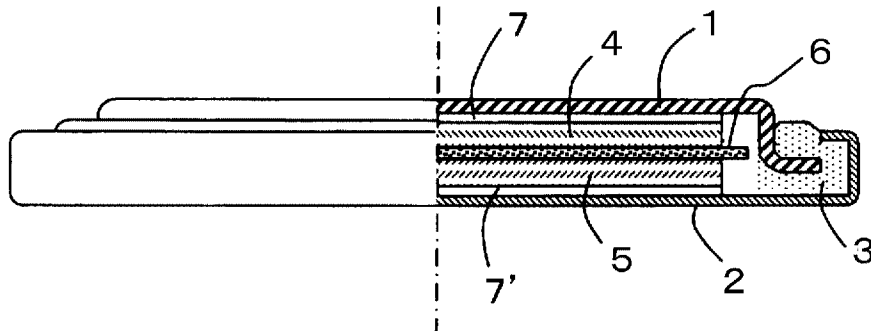
[図3]



[図4]



[図5]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/058808

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G9/016(2006.01)i, H01G9/02(2006.01)i, H01G9/038(2006.01)i, H01G9/058(2006.01)i, H01G9/10(2006.01)i, H01G9/155(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01G9/016, H01G9/02, H01G9/038, H01G9/058, H01G9/10, H01G9/155

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2007 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2007 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2007 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 62-200715 A (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>04 September, 1987 (04.09.87),<br>Page 2, upper left column, line 7 to lower<br>right column, line 13; Fig. 1<br>(Family: none)                                                                                                                | 1-7, 14-17            |
| Y         | Microfilm of the specification and drawings<br>annexed to the request of Japanese Utility<br>Model Application No. 159151/1987 (Laid-open<br>No. 63065/1989)<br>(Sanyo Electric Co., Ltd.),<br>24 April, 1989 (24.04.89),<br>Page 4, line 10 to page 7, line 10; Fig. 1<br>(Family: none) | 1-7, 14-17            |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 July, 2007 (18.07.07)

Date of mailing of the international search report  
31 July, 2007 (31.07.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/058808

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                            | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 10-256087 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.),<br>25 September, 1998 (25.09.98),<br>Par. Nos. [0002] to [0006]<br>(Family: none)                  | 1-7, 14-17            |
| Y         | JP 2001-15390 A (Elna Co., Ltd.),<br>19 January, 2001 (19.01.01),<br>Par. Nos. [0005] to [0017]<br>(Family: none)                                             | 4                     |
| Y         | JP 6-330016 A (Three Bond Co., Ltd.),<br>29 November, 1994 (29.11.94),<br>Par. No. [0014]<br>(Family: none)                                                   | 5                     |
| Y         | JP 2001-89119 A (Adchemco Corp.),<br>03 April, 2001 (03.04.01),<br>Par. Nos. [0008] to [0012], [0017] to [0033],<br>[0144]<br>& US 6865068 B1 & EP 1049116 A1 | 6, 16                 |
| Y         | JP 2001-284188 A (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>12 October, 2001 (12.10.01),<br>Par. Nos. [0047], [0048]<br>& US 2002/0096661 A1 & EP 1142831 A1                 | 15                    |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/058808

## Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 relates to a coin type electric double-layered capacitor sealed by caulking an upper cover can and a lower cover can.  
The invention of claim 8 relates to an electrically conductive adhesive layer.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:  
1 - 7, and 14 - 17.

**Remark on Protest**  
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01G9/016(2006.01)i, H01G9/02(2006.01)i, H01G9/038(2006.01)i, H01G9/058(2006.01)i,  
H01G9/10(2006.01)i, H01G9/155(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01G9/016, H01G9/02, H01G9/038, H01G9/058, H01G9/10, H01G9/155

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 0 7 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 0 7 年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                   | 関連する<br>請求の範囲の番号     |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| Y               | J P 6 2 - 2 0 0 7 1 5 A (旭硝子株式会社)<br>1 9 8 7 . 0 9 . 0 4 , 第 2 頁左上欄第 7 行 - 右下欄第 1 3 行,<br>第 1 図 (ファミリーなし)                                                                           | 1 - 7 ,<br>1 4 - 1 7 |
| Y               | 日本国実用新案登録出願 6 2 - 1 5 9 1 5 1 号 (日本国実用新案登録出願公開 1 - 6 3 0 6 5 号) の願書に最初に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (三洋電機株式会社)<br>1 9 8 9 . 0 4 . 2 4 , 第 4 頁第 1 0 行 - 第 7 頁第 1 0 行, 第 1 図 (ファミリーなし) | 1 - 7 ,<br>1 4 - 1 7 |

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 0 7 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 7 . 2 0 0 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田中 晃洋

5 R

3 8 0 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 6 5

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                               |                  |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                             | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| Y                     | J P 10-256087 A (松下電器産業株式会社)<br>1998. 09. 25, 段落【0002】-【0006】<br>(ファミリーなし)                                                    | 1-7,<br>14-17    |
| Y                     | J P 2001-15390 A (エルナー株式会社)<br>2001. 01. 19, 段落【0005】-【0017】<br>(ファミリーなし)                                                     | 4                |
| Y                     | J P 6-330016 A (株式会社スリーボンド)<br>1994. 11. 29, 段落【0014】(ファミリーなし)                                                                | 5                |
| Y                     | J P 2001-89119 A (アドケムコ株式会社)<br>2001. 04. 03, 段落【0008】-【0012】,<br>【0017】-【0033】, 【0144】<br>& US 6865068 B1<br>& EP 1049116 A1 | 6, 16            |
| Y                     | J P 2001-284188 A (旭硝子株式会社)<br>2001. 10. 12, 段落【0047】, 【0048】<br>& US 2002/0096661 A1<br>& EP 1142831 A1                      | 15               |

## 第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

独立請求の範囲1に係る発明は、上蓋缶と下蓋缶をかしめて封口したコイン型電気二重層キャパシタに関するものである。

独立請求の範囲8に係る発明は、導電性接着剤層に関するものである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

1 - 7, 14 - 17

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。