

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6816395号
(P6816395)

(45) 発行日 令和3年1月20日 (2021.1.20)

(24) 登録日 令和2年12月28日 (2020.12.28)

(51) Int. Cl. F I
H O 1 G 11/70 (2013.01) H O 1 G 11/70
H O 1 G 11/60 (2013.01) H O 1 G 11/60

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2016-136355 (P2016-136355)	(73) 特許権者	000228578
(22) 出願日	平成28年7月8日 (2016.7.8)		日本ケミコン株式会社
(65) 公開番号	特開2018-6717 (P2018-6717A)		東京都品川区大崎五丁目6番4号
(43) 公開日	平成30年1月11日 (2018.1.11)	(74) 代理人	100081961
審査請求日	令和1年5月31日 (2019.5.31)		弁理士 木内 光春
		(72) 発明者	萩谷 将之
			東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケ
			ミコン株式会社内
		(72) 発明者	谷島 啓太
			東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケ
			ミコン株式会社内
		審査官	小池 秀介

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】

正極箔と負極箔とをセパレータを介して巻回した素子に電解液を含浸させて成る電気二重層キャパシタであって、

前記電解液は、溶媒として - ブチロラクトンを含有し、

前記正極箔に形成された分極性電極層の帯幅は、前記負極箔に形成された分極性電極層の帯幅よりも幅広であり、

前記素子は、前記正極箔の分極性電極層が前記負極箔の分極性電極層よりも帯幅方向にはみ出して巻回され、

前記負極箔の帯長さは、前記正極箔よりも長く、

前記素子は、前記負極箔が最内周及び最外周に位置するように巻回され、

前記負極箔は、前記正極箔よりも帯長さ方向において巻き始め及び巻き終わりではみ出すこと、

を特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項 2】

前記正極箔は、前記負極箔よりも 0 mm 超 12 . 0 mm 未満幅広であること、

を特徴とする請求項 1 記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 3】

前記正極箔は、前記負極箔よりも 0 mm 超 10 . 0 mm 未満幅広であること、

を特徴とする請求項 1 記載の電気二重層キャパシタ。

10

20

【請求項 4】

前記素子は、前記正極箔の帯長さ方向に延びる両辺部が前記負極箔よりもはみ出して巻回されて成ること、

を特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 5】

前記正極箔は、前記負極箔よりも両辺部が各々 0 mm 超 6 . 0 mm 未満はみ出して巻回されていること、

を特徴とする請求項 4 記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 6】

前記正極箔は、前記負極箔よりも両辺部が各々 0 mm 超 5 . 0 mm 未満はみ出して巻回されていること、

を特徴とする請求項 4 記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 7】

前記セパレータは、合成繊維を含む不織布であること、

を特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の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、
- ブチロラクトンを溶媒として含む巻回型の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、一对の分極性電極を電解液に含浸させた素子を容器に収容して成り、分極性電極と電解液との境界面に形成される電気二重層の蓄電作用を利用している。この電気二重層キャパシタは、繰り返し充放電による電極活物質の劣化が少なく長寿命であるという利点を有する。

【0003】

電気二重層キャパシタは、代表的には、分極性電極材料に活性炭粉末が用いられ、集電体にアルミニウム等の弁作用を有する金属が用いられ、非プロトン系電解液が電解液として用いられる。電解液の電解質は、第 4 級アンモニウム塩が主に用いられる。電解液の溶媒は、代表的には、ポリプロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒や、
- ブチロラクトン等のカルボン酸エステルが用いられる（例えば特許文献 1 参照）。

【0004】

カーボネート系溶媒は、溶媒の分解によって一酸化炭素ガスを発生させ、電気二重層キャパシタの内圧を上昇させてしまう虞がある。一方、
- ブチロラクトンは、分解によるガス発生が生じ難い点で利点を有している。しかしながら、
- ブチロラクトンは、電解液中に含有する水分によってアルカリ化された負極で加水分解され、アニオン性化合物となって正極に堆積してしまう。正極の堆積物によって、正極は拡散抵抗を増大させ、電気二重層キャパシタは内部抵抗の増大及び容量低下に至ってしまう虞がある。

【0005】

そこで、従来は、電解液の水分含有率を制御することで、
- ブチロラクトンの加水分解を抑制する試みがなされている。但し、電解液の水分含有率の制御は高度な技術及び製造管理を要するものであった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 2 1 7 1 5 0 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

10

20

30

40

50

本発明は、上記課題を解決するために提案されたものである。その目的は、 γ -ブチロラク톤を溶媒に用いても、簡便に正極の拡散抵抗の経年による増大を抑制した電気二重層キャパシタを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等による鋭意研究によって、正極箔を負極箔の帯幅よりも幅広とすれば、負極箔に正極箔との非対向部分は生じず、正極箔に負極箔との非対向部分が生じ、この正極箔に形成された非対向部分によって負極箔のアルカリ化がもたらす電解液への影響が緩和され、つまり、正極箔に堆積するはずの生成物が生じ難く、正極の拡散抵抗が抑制されることが見出された。尚、正極箔を負極箔の帯幅よりも幅広とすると、正極箔の分極性電極材料の層が負極箔の分極性電極材料の層よりも幅広であるとの意味である。

10

【0009】

そこで、上記の目標を達成するため、本発明の電気二重層キャパシタは、正極箔と負極箔とをセパレータを介して巻回した素子に電解液を含浸させて成る電気二重層キャパシタであって、前記電解液は、溶媒として γ -ブチロラク톤を含有し、前記正極箔の帯幅は、前記負極箔の帯幅よりも幅広であり、前記素子は、前記正極箔が前記負極箔よりも帯幅方向にはみ出して巻回されて成ること、を特徴とする。

【0010】

前記負極箔の帯長さは、前記正極箔よりも長く、前記素子は、前記負極箔が最内周及び最外周に位置するように巻回され、前記負極箔は、前記正極箔よりも帯長さにおいて巻き始め及び巻き終わりではみ出すことが好ましい。帯長さ方向において正極箔に対向しない負極箔の非対向部分を発生させると、セパレータに異常劣化が起き、電気二重層キャパシタの直流内部抵抗が増大する。

20

【0011】

前記正極箔は、前記負極箔よりも0 mm超12 mm未満幅広であることが好ましい。この範囲であれば、正極箔のはみ出し量が多いほど、直流内部抵抗の増大が抑制される。前記正極箔は、前記負極箔よりも0 mm超10 mm未満幅広であると、更に好ましい。前記正極箔の帯幅を前記負極箔よりも10 mm幅広とすると、直流内部抵抗の絶対値が大きくなる。尚、0 mm超12 mm未満幅広又は0 mm超10 mm未満幅広とは、分極性電極材料の層について当該範囲で幅広であるという意味である。

30

【0012】

前記素子は、前記正極箔の帯長さ方向に延びる両辺部が前記負極箔よりもはみ出して巻回されて成ることが好ましい。これによって正極箔の非対向部分によって、電解液のアルカリ化を抑制し、 γ -ブチロラク톤の劣化反応が生じにくい良好な環境を作出することができる。

【0013】

正極箔の両辺部が負極箔よりもはみ出す場合、前記正極箔は、前記負極箔よりも両辺部が各々0 mm超6.0 mm未満はみ出して巻回されていることが好ましい。この範囲であれば、正極箔のはみ出し量が多いほど、直流内部抵抗の増大が抑制される。前記正極箔は、前記負極箔よりも両辺部が各々0 mm超5.0 mm未満はみ出して巻回されていると、更に好ましい。前記正極箔の両辺部を前記負極箔よりも各々6.0 mmはみ出させると、直流内部抵抗の絶対値が大きくなる。尚、0 mm超6.0 mm未満はみ出す又は0 mm超5.0 mm未満はみ出すとは、分極性電極材料の層について当該範囲ではみ出すという意味である。

40

【0014】

前記セパレータは、合成繊維を含む不織布であるようにしてもよい。正極側非対向部分により電解液のアルカリ化が抑制されることに対応して、耐酸性の材料である合成繊維を含む不織布をセパレータとすれば、正極箔の両辺部が前記負極箔よりも各々5.0 mm以上6.0 mm以下はみ出している、セパレータが着色されない。

【発明の効果】

50

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、 - ブチロラクトンを溶媒に用いても、正極の拡散抵抗の経時的増大を抑制することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 6 】

【 図 1 】 本実施形態に係る電気二重層キャパシタの正極箔及び負極箔の配置及び寸法を示す図である。

【 図 2 】 本実施形態に係る電気二重層キャパシタの正極箔及び負極箔の巻回方法を示す図である。

【 発明を実施するための形態 】

10

【 0 0 1 7 】

(全体構造)

以下、本発明に係る電気二重層キャパシタの実施形態について図面を参照しつつ詳細に説明する。図 1 は、本発明に係る電気二重層キャパシタの正極箔及び負極箔の寸法及び位置関係を示す図である。図 2 は、本発明に係る電気二重層キャパシタの正極箔及び負極箔の巻回方法を示す図である。

【 0 0 1 8 】

電気二重層キャパシタは、分極性電極と電解液との境界面に形成される電気二重層の蓄電作用を利用したもので、一对の分極性電極を電解液に含浸させた素子を容器に収容して成る。図 1 及び図 2 に示すように、一对の分極性電極は、分極性電極材料の層を集電体と一体化させて成る正極箔 1 及び負極箔 2 であり、短絡防止のためにセパレータ 3 で分離されている。この電気二重層キャパシタは巻回型である。素子は、帯状の正極箔 1 と負極箔 2 にタブ 4 を設け、正極箔 1 と負極箔 2 をセパレータ 3 の介在の上で渦巻き状に巻回して成る。正極箔 1 及び負極箔 2 において、渦巻きに沿う方向を帯長さ方向といい、素子の胴高さ方向を帯幅方向という。一般的には、正極箔 1 と負極箔 2 は、長尺方向に沿って巻き込まれ、この長尺方向が帯長さ方向となり、短尺方向が帯幅方向となる。

20

【 0 0 1 9 】

図 1 に示すように、正極箔 1 は、負極箔 2 と比べて分極性電極材料の層が幅広である。正極箔 1 の分極性電極材料の層は、負極箔 2 とセパレータ 3 を介して対向させた際、帯幅方向が負極箔 2 よりもはみ出る。換言すると、帯長さ方向に沿って延在する分極性電極材料の層の辺部が露出する。正極箔 1 の分極性電極材料の層においてははみ出た部分は、負極箔 2 の分極性電極材料の層と対面しない。正極箔 1 の負極箔 2 からはみ出した分極性電極材料の層の部分を正極側非対向部分 1 1 という。この電気二重層キャパシタは、正極箔 1 に帯幅方向に拡張された正極側非対向部分 1 1 を有する。

30

【 0 0 2 0 】

ここで、「幅広」及び「はみ出す」は、分極性電極材料の層を基準にする。例えば、分極性電極材料の層の帯幅と集電体の帯幅は、同一若しくは集電体のほうが広くすることができる。但し、集電体の帯幅が分極性電極材料の層よりも広くとも、正極箔 1 及び負極箔 2 の分極性電極材料の層が同一幅であれば、「幅広」及び「はみ出す」とはならない。以下、正極箔 1 の分極性電極材料の層の帯幅が負極箔 2 の分極性電極材料の層の帯幅よりも幅広であることを、単に、正極箔 1 の帯幅が負極箔 2 の帯幅よりも幅広であると表現する。また、正極箔 1 の分極性電極材料の層が負極箔 2 の分極性電極材料の層から帯幅方向にはみ出すことを、単に、正極箔 1 が負極箔 2 からはみ出すと表現する。つまり、正極箔 1 の分極性電極材料の層についてのみ、正極側非対向部分 1 1 と呼び、分極性電極材料の層が無い集電体の領域は、正極側非対向部分 1 1 に含まれない。後述する負極側非対向部分 2 1 についても同様に分極性電極材料の層を指す。

40

【 0 0 2 1 】

この正極側非対向部分 1 1 は、帯長さ方向に沿って延在する両辺部に形成されることが望ましい。すなわち、正極箔 1 は、負極箔 2 の帯幅方向上下端部からはみ出るように配置されることが望ましい。正極側非対向部分 1 1 は、 - ブチロラクトンが劣化反応し難い

50

酸性環境を維持できると推測されるが、正極側非対向部分 1 1 が帯幅方向上下に存在すれば、電解液のアルカリ化の進行が良好に抑制できる。

【 0 0 2 2 】

正極側非対向部分 1 1 の上下のはみ出し量は例えば均等である。正極箔 1 と負極箔 2 の帯長さ方向の中心線を揃えるように、正極箔 1 と負極箔 2 をセパレータ 3 の介在の上で重ねて巻回すればよい。電気二重層キャパシタの胴高さ方向が上下となるように立てて実装されることが予定される場合、電解液が残留し易い下側のはみ出し量を多めにするとよい。

【 0 0 2 3 】

正極側非対向部分 1 1 のはみ出し量は、両辺部において各々 0 mm 超 6 . 0 mm 以下の範囲が好ましい。特に、直径 4 0 mm 及び高さ 6 5 mm の素子を用いる場合、これら範囲が好適である。両辺部の正極側非対向部分 1 1 が各々 0 mm 超 6 . 0 mm 以下の範囲では、電気二重層キャパシタの経年による容量維持率は高く、また電気二重層キャパシタの直流内部抵抗の経年劣化が少ない。

【 0 0 2 4 】

但し、正極側非対向部分 1 1 のはみ出し量を両辺部において各々 6 . 0 mm とすると、直流内部抵抗の絶対値が高くなる。従って、直流内部抵抗の絶対値の観点を加えると、更に好ましい範囲は、正極側非対向部分 1 1 のはみ出し量が両辺部において各々 0 mm 超 6 . 0 mm 未満の範囲である。

【 0 0 2 5 】

更に好ましくは、正極非対向部分 1 1 のはみ出し量は、両辺部において各々 0 mm 超 5 . 0 mm 未満である。正極側非対向部分 1 1 は電解液のアルカリ化を抑制するが、この範囲であれば、正極側非対向部分 1 1 による電解液のアルカリ化の抑制効果がセパレータ 3 に影響しない。但し、両辺部の正極非対向部分 1 1 が各々 5 . 0 mm 以上 6 . 0 mm 以下であっても、後述のように耐酸性材料で作製されたセパレータ 3 を用いることで、セパレータ 3 の着色が抑制される。

【 0 0 2 6 】

一方、正極箔 1 を負極箔 2 よりも帯長さ方向においても長くし、正極箔 1 が最内周及び最外周となるようにし、正極箔 1 の巻き始めと巻き終わりに負極箔 2 と対向しない部分を形成すると、帯幅方向と同じく負極箔 2 と対向しない部分を帯長さ方向に作出しているに過ぎないが、意外にもセパレータ 3 が劣化する。

【 0 0 2 7 】

従って、図 2 に示すように、負極箔 2 は、正極箔 1 と比べて帯長さ方向に長い。負極箔 2 は、正極箔 1 とセパレータ 3 を介して対向させた際、帯長さ方向に並ぶ両端部が正極箔 1 よりもはみ出る。負極箔 2 のはみ出た部分は、正極箔 1 と対面しない。負極箔 2 の正極箔 1 からはみ出した部分を負極側非対向部分 2 1 という。この電気二重層キャパシタは、帯長さ方向に負極箔 2 の負極側非対向部分 2 1 を有する。

【 0 0 2 8 】

また、図 2 に示すように、素子は、負極箔 2 を先巻き始め側かつ後巻き終わり側として形成する。すなわち、先んじて負極箔 2 を一周以上巻き込み、正極箔 1 とセパレータ 3 と負極箔 2 の層において正極箔 1 が内周側で負極箔 2 が外周側になるように巻きながら、最外周では負極箔 2 を正極箔 1 の端部を超えて最後に巻き終えることで、負極箔 2 を最内周及び最外周に位置させる。そして、負極箔 2 の巻き始めと巻き終わりに負極側非対向部分 2 1 を有する。

【 0 0 2 9 】

(正極箔・負極箔)

電気二重層キャパシタの各構成の詳細例は以下のとおりである。分極性電極材料は代表的には炭素粉末である。炭素粉末に導電助剤を添加して分極性電極材料としてもよい。炭素粉末は、水蒸気賦活、アルカリ賦活、塩化亜鉛賦活又は電界賦活等の賦活処理並びに開口処理が施されてもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 0 】

炭素粉末を例示すると次の通りである。炭素粉末としては、やしがら等の天然植物組織、フェノール等の合成樹脂、石炭、コークス、ピッチ等の化石燃料由来のものを原料とする活性炭、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラックなどのカーボンブラック、カーボンナノホーン、無定形炭素、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化ケッチェンブラック、活性炭、メソポーラス炭素などを挙げられる。

【 0 0 3 1 】

導電助剤としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、天然ノ人造黒鉛、繊維状炭素等を用いることができ、繊維状炭素としては、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ（以下、CNF）などの繊維状炭素を挙げることができる。カーボンナノチューブは、グラフェンシートが1層である単層カーボンナノチューブ（SWCNT）でも、2層以上のグラフェンシートが同軸状に丸まり、チューブ壁が多層をなす多層カーボンナノチューブ（MWCNT）でもよく、それらが混合されていてもよい。

【 0 0 3 2 】

集電体としては、アルミニウム箔、白金、金、ニッケル、チタン、銅、およびカーボンなどの弁作用を有する金属を使用することができる。集電体の形状は、膜状、箔状、板状、網状、エキスパンドメタル状、円筒状などの任意の形状を採用することができる。また集電体の表面はエッチング処理などによる凹凸面を形成してもよく、またプレーン面であってもよい。さらには、表面処理を行い、リンを集電体の表面に付着させてもよい。

【 0 0 3 3 】

（カーボンコート層）

集電体と分極性電極層の間には、黒鉛等の導電剤を含むカーボンコート層を設けても良い。集電体の表面に黒鉛等の導電剤、バインダー等を含むスラリーを塗布、乾燥することで、カーボンコート層を形成することができる。

【 0 0 3 4 】

（電解液）

電解液の溶媒は - ブチロラクトンである。 - ブチロラクトンは、アルカリ化された負極箔2で容易に加水分解されてアニオン性化合物となり、正極箔1に堆積して電気二重層キャパシタの寿命を縮めるため、正極側非対向部分11によって電解液のアルカリ化を抑制させる本電気二重層キャパシタに好適である。

【 0 0 3 5 】

電解液の溶媒として、 - ブチロラクトンにさらに副溶媒を混合することもできる。副溶媒としては、エチルイソプロピルスルホン、エチルメチルスルホン、エチルイソブチルスルホンなどの鎖状スルホン、スルホラン、3 - メチルスルホランなどの環状スルホン、アセトニトリル、1, 2 - ジメトキシエタン、N - メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、1, 3 - ジオキソラン、ニトロメタン、エチレングリコール、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、水又はこれらの混合物があげられる。

【 0 0 3 6 】

電解液の電解質としては第4級アンモニウムイオンを生成し得るものであればよく、各種第4級アンモニウム塩から選ばれる1種以上が挙げられる。特に、エチルトリメチルアンモニウムBF₄、ジエチルジメチルアンモニウムBF₄、トリエチルメチルアンモニウムBF₄、テトラエチルアンモニウムBF₄、スピロ - (N, N') - ビピロリジニウムBF₄、メチルエチルピロリジニウムBF₄、エチルトリメチルアンモニウムPF₆、ジエチルジメチルアンモニウムPF₆、トリエチルメチルアンモニウムPF₆、テトラエチルアンモニウムPF₆、スピロ - (N, N') - ビピロリジニウムPF₆、テトラメチルアンモニウムビス（オキサト）ボレート、エチルトリメチルアンモニウムビス（オキサト）ボレート、ジエチルジメチルアンモニウムビス（オキサト）ボレート、トリエチルメチルアンモニウムビス（オキサト）ボレート、テトラエチルアンモニウムビス（オキサト）ボレート、スピロ - (N, N') - ビピロリジニウムビス（オキサト）ボレート、テト

10

20

30

40

50

ラメチルアンモニウムジフルオロオキサトボレート、エチルトリメチルアンモニウムジフルオロオキサトボレート、ジエチルジメチルアンモニウムジフルオロオキサトボレート、トリエチルメチルアンモニウムジフルオロオキサトボレート、テトラエチルアンモニウムジフルオロオキサトボレート、スピロ - (N , N ') - ビピロリジニウムジフルオロオキサトボレート等が好ましい。

【 0 0 3 7 】

(セパレータ)

セパレータ 3 としては、セルロース系セパレータ、合成繊維不織布系セパレータ、セルロースと合成繊維を混抄した混抄紙あるいは多孔質フィルムなどが使用できる。セルロースとしては、クラフト、マニラ麻、エスパルト、ヘンプ、レーヨンなどがある。不織布としては、ポリエステル、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、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、フッ素樹脂、ポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂、セラミクスやガラス等々の繊維がある。

【 0 0 3 8 】

より好ましくは、正極箔 1 の正極側非対向部分 1 1 により電解液のアルカリ化が抑制されるため、合成繊維不織布やガラス材料等の耐酸性の材料をセパレータ 3 として用いる。正極側非対向部分 1 1 が両辺部において各々 5 mm 以上 6 mm 以下の範囲であっても、合成繊維不織布やガラス材料等の耐酸性の材料のセパレータ 3 には着色が確認されない。

【 0 0 3 9 】

また、電解液には各種添加剤を含有してもよい。添加剤としては、リン酸類及びその誘導体 (リン酸、亜リン酸、リン酸エステル類、ホスホン酸類等)、ホウ酸類及びその誘導体 (ホウ酸、酸化ホウ酸、ホウ酸エステル類、ホウ素と水酸基及び / 又はカルボキシル基を有する化合物との錯体等)、硝酸塩 (硝酸リチウム等)、ニトロ化合物 (ニトロ安息香酸、ニトロフェノール、ニトロフェネトール、ニトロアセトフェノン、芳香族ニトロ化合物等) 等があげられる。添加剤量は、導電性の観点から好ましくは電解質全体の 10 重量 % 以下であり、さらに好ましくは 5 重量 % 以下である。また、電解質 2 には、ガス吸収剤を含有してもよい。電極から発生するガスの吸収剤として、電解質の各成分 (溶媒、電解質塩、各種添加剤等) と反応せず、かつ、除去 (吸着など) しないものであれば、特に制限されない。具体例としては、例えば、ゼオライト、シリカゲルなどが挙げられる。

【 実施例 】

【 0 0 4 0 】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【 0 0 4 1 】

(実施例 1)

水蒸気賦活活性炭 100 重量部に対し、カーボンブラック 9 重量部、分散剤としてカルボキシメチルセルロース 2 重量部、バインダーとして S B R エマルジョン 2 重量部、及び純水を混合してスラリーを得た。また、エッチング処理をしたアルミ箔に対しリン酸水溶液に浸漬し、表面にリンを付着させ、箔の表面に黒鉛を含む塗料を塗布し、アルミ箔表面のカーボンコート層をアルミ箔両面に形成させることで、集電箔を作製した。

【 0 0 4 2 】

作製した集電箔の両面に、同じく作製したスラリーを塗布して乾燥させることで、塗布電極とした。この塗布電極を次の寸法に裁断し、実施例 1 に用いる正電箔 1、負電箔 2 を作製した。実施例 1 において、正極箔 1 の帯幅を 41.0 mm、負極箔 2 の帯幅を 40.0 mm とし、正極箔 1 を負極箔 2 よりも 1.0 mm 幅広とした。帯幅の数値は分極性電極材料の層について計測した値である。

【 0 0 4 3 】

そして、正極箔 1 と負極箔 2 の帯長さ方向に延びる中心線を揃え、正極箔 1 が負極箔 2 よりも帯幅方向において上下に均等に 0.5 mm ずつはみ出るようにして正極側非対向部分 1 1 を設け、レーヨンセパレータ 3 を介して重ね合わせ、巻回型の素子を形成した。素

子においては負極箔 2 を先巻き始め及び後巻き終わりとした。負極箔 2 を、先巻き始めにおいて帯長さ方向に 30 mm はみ出させ、後巻き始めにおいて帯長さ方向に 30 mm はみ出させることで、負極箔 2 に負極側非対向部分 22 を形成した。帯長さの数値は分極性電極材料の層について計測した値である。

【0044】

この素子に電解液を含浸させた。電解液は、1.5 M のメチルエチルピロリジニウム BF_4^- - ブチロラクトン溶液を用い、この電解液を含浸させた素子を、40 × 65 L の外装ケースに入れて封口体で封入することで、実施例 1 の電気二重層キャパシタを作製した。

【0045】

10

(実施例 2)

正極箔 1 の帯幅を 42.0 mm、負極箔 2 の帯幅を 40.0 mm とし、正極箔 1 を負極箔 2 よりも 2.0 mm 幅広とした。正極箔 1 が負極箔 2 よりも帯幅方向において上下に均等に 1.0 mm はみ出るように巻回して素子を形成した。スラリーの作製、集電箔の作製、及び負極箔 2 を先巻き始め及び後巻き終わりにして巻回する等、その他の電気二重層キャパシタの作製条件は実施例 1 と同じである。

【0046】

(実施例 3)

正極箔 1 の帯幅を 44.0 mm、負極箔 2 の帯幅を 40.0 mm とし、正極箔 1 を負極箔 2 よりも 4.0 mm 幅広とした。正極箔 1 が負極箔 2 よりも帯幅方向において上下に均等に 2.0 mm はみ出るように巻回して素子を形成した。スラリーの作製、集電箔の作製、及び負極箔 2 を先巻き始め及び後巻き終わりにして巻回する等、その他の電気二重層キャパシタの作製条件は実施例 1 と同じである。

20

【0047】

(実施例 4)

正極箔 1 の帯幅を 46.0 mm、負極箔 2 の帯幅を 40.0 mm とし、正極箔 1 を負極箔 2 よりも 6.0 mm 幅広とした。正極箔 1 が負極箔 2 よりも帯幅方向において上下に均等に 3.0 mm はみ出るように巻回して素子を形成した。スラリーの作製、集電箔の作製、及び負極箔 2 を先巻き始め及び後巻き終わりにして巻回する等、その他の電気二重層キャパシタの作製条件は実施例 1 と同じである。

30

【0048】

(実施例 5)

正極箔 1 の帯幅を 48.0 mm、負極箔 2 の帯幅を 40.0 mm とし、正極箔 1 を負極箔 2 よりも 8.0 mm 幅広とした。正極箔 1 が負極箔 2 よりも帯幅方向において上下に均等に 4.0 mm はみ出るように巻回して素子を形成した。スラリーの作製、集電箔の作製、及び負極箔 2 を先巻き始め及び後巻き終わりにして巻回する等、その他の電気二重層キャパシタの作製条件は実施例 1 と同じである。

【0049】

(実施例 6)

正極箔 1 の帯幅を 50.0 mm、負極箔 2 の帯幅を 40.0 mm とし、正極箔 1 を負極箔 2 よりも 10 mm 幅広とした。正極箔 1 が負極箔 2 よりも帯幅方向において上下に均等に 5.0 mm はみ出るように巻回して素子を形成した。スラリーの作製、集電箔の作製、及び負極箔 2 を先巻き始め及び後巻き終わりにして巻回する等、その他の電気二重層キャパシタの作製条件は実施例 1 と同じである。

40

【0050】

(実施例 7)

正極箔 1 の帯幅を 52.0 mm、負極箔 2 の帯幅を 40.0 mm とし、正極箔 1 を負極箔 2 よりも 12 mm 幅広とした。正極箔 1 が負極箔 2 よりも帯幅方向において上下に均等に 6.0 mm はみ出るように巻回して素子を形成した。スラリーの作製、集電箔の作製、及び負極箔 2 を先巻き始め及び後巻き終わりにして巻回する等、その他の電気二重層キャ

50

パシタの作製条件は実施例 1 と同じである。

【 0 0 5 1 】

(比較例 1)

正極側非対向部分 1 1 を有する実施例 1 乃至 7 と異なり、負極箔 2 が帯幅方向において正極箔 1 からはみ出すようにした。比較例 1 では、正極箔 1 の帯幅を 3 8 . 0 mm、負極箔 2 の帯幅を 4 0 . 0 mm とし、負極箔 2 を正極箔 1 よりも 2 . 0 mm 幅広とした。そして、負極箔 2 が正極箔 1 よりも帯幅方向において上下に均等に 1 . 0 mm はみ出るように巻回して素子を形成した。スラリーの作製、集電箔の作製、及び負極箔 2 を先巻き始め及び後巻き終わりにして巻回する等、その他の電気二重層キャパシタの作製条件は実施例 1 と同じである。

10

【 0 0 5 2 】

(比較例 2)

比較例 2 は、実施例 1 乃至 7 と異なり、負極箔 2 が帯幅方向において正極箔 1 からはみ出すようにした。比較例 2 では、正極箔 1 の帯幅を 3 9 . 0 mm、負極箔 2 の帯幅を 4 0 . 0 mm とし、負極箔 2 を正極箔 1 よりも 1 . 0 mm 幅広とした。そして、負極箔 2 が正極箔 1 よりも帯幅方向において上下に均等に 0 . 5 mm はみ出るように巻回して素子を形成した。スラリーの作製、集電箔の作製、及び負極箔 2 を先巻き始め及び後巻き終わりにして巻回する等、その他の電気二重層キャパシタの作製条件は実施例 1 と同じである。

【 0 0 5 3 】

(比較例 3)

比較例 3 は、実施例 1 乃至 7 と異なり、正極箔 1 と負極箔 2 の帯幅を同じ 4 0 . 0 mm とし、正極箔 1 と負極箔 2 の双方にはみ出し部分がないようにした。スラリーの作製、集電箔の作製、及び負極箔 2 を先巻き始め及び後巻き終わりにして巻回する等、その他の電気二重層キャパシタの作製条件は実施例 1 と同じである。

20

【 0 0 5 4 】

(寿命性能の確認)

実施例 1 乃至 7 及び比較例 1 乃至 3 の電気二重層キャパシタに 8 5 で 2 . 5 V の定電圧を印加し、初期の放電容量及び直流内部抵抗と、一定時間経過後の放電容量及び直流内部抵抗とを測定し、容量変化率 $\Delta Cap(\%)$ と直流内部抵抗 $\Delta DCIR(\%)$ を算出した。実施例 1 及び 2 と比較例 1 乃至 3 については 2 0 0 0 時間経過後に放電容量と直流内部抵抗を再度測定し、容量変化率 $\Delta Cap(\%)$ と直流内部抵抗 $\Delta DCIR(\%)$ を算出して、下記表 1 にまとめた。実施例 3 乃至 7 については 1 5 0 0 時間経過後に放電容量と直流内部抵抗を再度測定し、容量変化率 $\Delta Cap(\%)$ と直流内部抵抗 $\Delta DCIR(\%)$ を算出し、下記表 2 にまとめた。尚、表中、「正極側非対向部分 1 1 の幅」は両辺部の各々のはみ出し量を示し、「正極側非対向部分 1 1 の幅」が負数となるものは、負極箔 2 が正極箔 1 からはみ出し、そのはみ出し量が負数の絶対値を示している。

30

【 0 0 5 5 】

(表 1)

	正極側非対向部分の幅	$\Delta Cap(\%)$	$\Delta DCIR(\%)$
比較例 1	-1. 0mm	-36	+257
比較例 2	-0. 5mm	-33	+221
比較例 3	0. 0mm	-31	+213
実施例 1	0. 5mm	-30	+206
実施例 2	1. 0mm	-29	+180

40

50

【 0 0 5 6 】

(表 2)

	正極側非対向部分の幅	$\Delta \text{Cap}(\%)$ (1500時間後の容量/初期容量)	$\Delta \text{DCIR}(\%)$ (1500時間後の抵抗/初期抵抗)
実施例3	2. 0mm	-26% (282/382)	+130% (363/158)
実施例4	3. 0mm	-26% (277/375)	+125% (378/168)
実施例5	4. 0mm	-26% (271/366)	+124% (380/169)
実施例6	5. 0mm	-26% (268/361)	+111% (378/179)
実施例7	6. 0mm	-26% (262/354)	+108% (396/190)

10

【 0 0 5 7 】

表 1 及び 2 に示すように、比較例 1 及び 2 と比べて、比較例 3 と実施例 1 乃至 7 は、容量変化率の増大と直流内部抵抗の増大の両方が抑制されているのがわかる。また正極側非対向部分 1 1 を拡張すればするほど容量変化率の増大と直流内部抵抗の増大の両方が抑制されることがわかる。そして、正極箔 1 と負極箔 2 とが同一幅の比較例 3 も比較例 1 及び 2 と比べて容量変化率及び直流内部抵抗の増大が抑制されていることから、正極側非対向部分 1 1 の幅を少なくとも 0 mm 超 6 . 0 mm 以下とすれば、容量変化率の増大と直流内部抵抗の増大の両方が抑制されることがわかる。

20

【 0 0 5 8 】

これにより、 - ブチロラクトンを溶媒とした場合、正極箔 1 に正極側非対向部分 1 1 を設けることで、電気二重層キャパシタの製品寿命が改善されることが確認された。但し、正極側非対向部分 1 1 を各辺部において 6 . 0 mm 幅に拡張した実施例 7 は、最も良好な直流内部抵抗の増大抑制効果が得られたものの、1 5 0 0 時間経過後の直流内部抵抗の絶対値が、比較例 1 乃至 3 及び実施例 1 乃至 6 と比べて大きくなった。

【 0 0 5 9 】

すなわち、正極側非対向部分 1 1 の拡張が両辺部において 0 mm 超 6 . 0 mm 幅以下までであれば良好な直流内部抵抗の増大抑制効果は得られる。直流内部抵抗の絶対値を考慮するならば、正極側非対向部分 1 1 の好ましい範囲は、両辺部において各々 0 mm 超 6 . 0 mm 未満である。

30

【 0 0 6 0 】

(実施例 8 及び実施例 9)

正極側非対向部分 1 1 を両辺部において各々 5 . 0 mm とした実施例 6 に対して、実施例 8 の電気二重層キャパシタは、不織布であるポリオレフィンセパレータ 3 を用いた点で異なり、その他は同一である。正極側非対向部分 1 1 を両辺部において各々 6 . 0 mm とした実施例 7 に対して、実施例 9 の電気二重層キャパシタは、不織布であるポリオレフィンセパレータ 3 を用いた点で異なり、その他は同一である。

40

【 0 0 6 1 】

(外観確認)

実施例 3 乃至 9 の素子を胴面及び下端部から観察した。その結果を下記表 3 に示す。表 3 において、セパレータ 3 に茶色等に変色が見られたものを「有」と記し、セパレータ 3 に変色が見られなかったものを「無」と記した。

【 0 0 6 2 】

(表 3)

	正極側非対向部分の幅	セパレータの種類	変色の有無
実施例3	2.0mm	レーヨン	無
実施例4	3.0mm	レーヨン	無
実施例5	4.0mm	レーヨン	無
実施例6	5.0mm	レーヨン	有
実施例7	6.0mm	レーヨン	有
実施例8	5.0mm	ポリオレフィン	無
実施例9	6.0mm	ポリオレフィン	無

10

【0063】

表3に示されるように、正極側非対向部分11を両辺部において各々2.0mm～4.0mmとした実施例3乃至5と比べて、正極側非対向部分11を両辺部において各々5.0mm及び6.0mmとした実施例6及び実施例7は、セパレータ3の下端側に着色が見られた。一方、正極側非対向部分11を実施例6及び7と同じ両辺部において各々5.0mm及び6.0mmとした実施例8及び実施例9は、セパレータ3の下端側に着色はなかった。実施例8及び実施例9のセパレータ3は耐酸性の不織布である。

20

【0064】

これにより、セパレータ3の着色の観点を追加すると、正極側非対向部分11の更に好ましい範囲は、両辺部において各々0mm超5mm未満である。但し、セパレータ3を耐酸性の不織布とすることにより、正極側非対向部分11を両辺部において各々5mm超6mm以下にできることが確認された。

【0065】

(比較例4)

30

素子においては正極箔1を先巻き始め及び後巻き終わりとした。すなわち、すなわち、先んじて正極箔1を巻き込み、正極箔1とセパレータ3と負極箔2の層において正極箔1が内周側で負極箔2が外周側になるように巻きながら、最外周では正極箔1を一周多く巻回し、負極箔2の端部を超えて正極箔1を最後に巻き終えることで、正極箔1を最内周及び最外周に位置させた。そして、正極箔1を、先巻き始めにおいて帯長さ方向に30mmはみ出させ、後巻き始めにおいて帯長さ方向に30mmはみ出させることで、正極箔1の帯長さ方向の両端に負極箔2と対向しない部分を形成した。正極側非対向部分11の大きさ等、その他の電気二重層キャパシタの作製条件は実施例1と同じである。

【0066】

(寿命性能の確認)

40

実施例1及び比較例4の電気二重層キャパシタに85℃で2.5Vの定電圧を印加し、初期の放電容量及び直流内部抵抗と、150時間経過後の放電容量及び直流内部抵抗とを測定し、容量変化率Cap(%)と直流内部抵抗DCIR(%)を算出した。その結果を下記表4に示す。

【0067】

(表4)

	初期		150時間経過後		Δ Cap.	Δ DCIR
	Cap.	DCIR	Cap.	DCIR		
実施例1	370F	1.9m Ω	317F	2.6m Ω	-14.5%	37.6%
比較例4	375F	1.8m Ω	297F	3.4m Ω	-20.8%	88.1%

10

【0068】

表4に示すように、帯長さ方向両端に負極箔2と対向しない部分を正極箔1に設けた比較例4は、負極側非対向部分22を帯長さ方向に設けた実施例1と比べて、容量変化率及び直流内部抵抗が芳しくない結果となった。

【0069】

これにより、正極側非対向部分11は電気二重層キャパシタの容量変化率及び直流内部抵抗の増大を抑制する効果を奏する一方、正極箔1の帯長さ方向に負極箔2と対向しない部分を設けると、電気二重層キャパシタの容量変化率及び直流内部抵抗の増大抑制効果が得られないことが確認された。尚、実施例1及び比較例4の素子を胴面及び下端面から観察すると、比較例4のセパレータ3には、巻き始め及び巻き終わりの部分に炭化現象が見

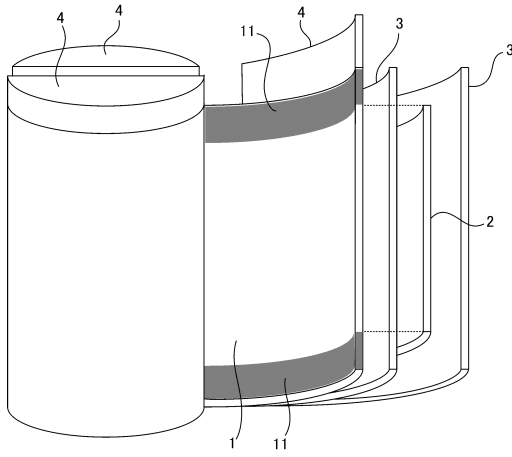
20

【符号の説明】

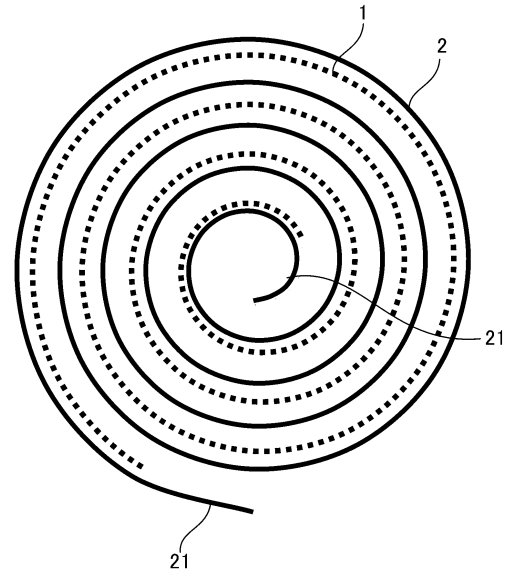
【0070】

- 1 正極箔
- 11 正極側非対向部分
- 2 負極箔
- 21 負極側非対向部分
- 3 セパレータ
- 4 タブ

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 1 5 - 2 0 1 4 3 7 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 2 0 1 1 1 8 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 1 8 2 2 1 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 G 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 6