

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年9月15日(15.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/143344 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 11/38 (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/001310
- (22) 国際出願日: 2016年3月9日(09.03.2016)
- (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 2015-047295 2015年3月10日(10.03.2015) JP
- (71) 出願人: 日本ゼオン株式会社(ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 一色 康博(ISSHIKI, Yasuhiro); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司(SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 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, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SLURRY COMPOSITION FOR ELECTROCHEMICAL CAPACITOR ELECTRODE, ELECTRODE FOR ELECTROCHEMICAL CAPACITOR, AND ELECTROCHEMICAL CAPACITOR

(54) 発明の名称: 電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物、電気化学キャパシタ用電極および電気化学キャパシタ

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a slurry composition for an electrochemical capacitor electrode with which it is possible to realize exceptional cycle characteristics and float characteristics in an electrochemical capacitor. This slurry composition includes an electrode active material, a copolymer, and a dispersion medium. The degree of electrolyte swelling of the copolymer is less than 120 mass%. Furthermore, the copolymer is obtained by polymerizing a monomer composition that contains: (A) an ethylenically unsaturated carboxylic acid compound, which is formed from an ethylenically unsaturated carboxylic acid and/or a salt thereof, in an amount of 20.0-99.9 mass% of the total monomer content; and (B) a copolymerizable compound that has a solubility of 7 g or more with respect to 100 g of water at 20°C and has ethylenically unsaturated bonds.

(57) 要約: 本発明は、電気化学キャパシタに優れたサイクル特性およびフロート特性を発揮させ得る電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物の提供を目的とする。本発明のスラリー組成物は、電極活物質、共重合体および分散媒を含む。そして、前記共重合体は、電解液膨潤度が120質量%未満である。更に、前記共重合体は、エチレン性不飽和カルボン酸およびその塩の少なくとも一方よりなるエチレン性不飽和カルボン酸化合物(A)を全単量体中の20.0質量%以上99.9質量%以下含み、20°Cにおける水100gに対する溶解度が7g以上であるエチレン性不飽和結合を有する共重合可能な化合物(B)を含む単量体組成物を重合して得られる。



WO 2016/143344 A1

明 細 書

発明の名称：

電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物、電気化学キャパシタ用電極および電気化学キャパシタ

技術分野

[0001] 本発明は、電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物、電気化学キャパシタ用電極および電気化学キャパシタに関するものである。

背景技術

[0002] 従来、電気二重層キャパシタおよびリチウムイオンキャパシタなどの電気化学キャパシタが幅広い用途に使用されている。

[0003] ここで、電気化学キャパシタは、一般に、複数の電極と、これら電極を隔離して短絡を防止するセパレータとを備えている。そして、電気化学キャパシタ用の電極としては、例えば、集電体と、集電体上に形成された電極合材層とを備える電極が用いられており、当該電極の電極合材層は、通常、電極活物質などの構成成分同士を結着材を介して結着して形成されている。

[0004] 具体的には、電気化学キャパシタ用電極の電極合材層は、例えば、電極活物質および結着材と、必要に応じて配合される導電材などとを分散媒に分散させてなる電極用スラリー組成物を集電体上に塗布した後、塗布した電極用スラリー組成物を乾燥させることにより形成されている。そこで、近年では、電気化学キャパシタの性能の更なる向上を達成すべく、電極合材層の形成に用いられる電極用スラリー組成物中の結着材の改良が試みられている。

[0005] 例えば特許文献1では、電極活物質としての活性炭粉末と、アクリル酸共重合体などの水溶性高分子および可塑剤からなる結着材と、導電材とを含む電極用スラリー組成物を用いて作製した電極を用いることにより、電気二重層キャパシタの内部抵抗を低減しつつ、サイクル特性を高める技術が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2004-111719号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、上記特許文献に記載された電極用スラリー組成物は、電気化学キャパシタに十分に優れたサイクル特性を付与することが困難であった。また、当該電極用スラリー組成物を用いて形成される電極を用いた場合、電圧の長時間印加による容量低下を抑制することができず、電気化学キャパシタのフロート特性を確保することができなかった。

したがって、上記従来の電極用スラリー組成物には、電気化学キャパシタに優れたサイクル特性およびフロート特性を発揮させるという点において、更なる改善の余地があった。

[0008] そこで、本発明は、電気化学キャパシタに優れたサイクル特性およびフロート特性を発揮させ得る電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、電気化学キャパシタに優れたサイクル特性およびフロート特性を発揮させ得る電気化学キャパシタ用電極を提供することを目的とする。

そして、本発明は、サイクル特性およびフロート特性に優れる電気化学キャパシタを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者は、結着材として、エチレン性不飽和カルボン酸および／またはその塩を所定の割合で含み、かつ20℃における水100gに対する溶解度が7g以上であるエチレン性不飽和結合を有する共重合可能な化合物を含む単量体組成物を共重合させて得られ、そして特定の範囲内の電解液膨潤度を有する共重合体を含むスラリー組成物を電極の形成に使用することで、

当該電極を備える電気化学キャパシタのサイクル特性およびフロート特性が向上することを見出し、本発明を完成させた。

[0010] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物は、電極活物質、共重合体および分散媒を含む電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物であって、前記共重合体は、エチレン性不飽和カルボン酸およびその塩の少なくとも一方よりなるエチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）と、20℃における水100gに対する溶解度が7g以上であるエチレン性不飽和結合を有する共重合可能な化合物（B）と、を含む単量体組成物を重合して得られ、前記単量体組成物は、全単量体中の前記エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）の割合が20.0質量%以上99.9質量%以下であり、そして前記共重合体の電解液膨潤度が120質量%未満であることを特徴とする。このように、エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）および化合物（B）を含み、エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）の含有割合が上述の範囲内である単量体組成物を重合して得られ、かつ120質量%未満の電解液膨潤度を有する共重合体を結着材として含むスラリー組成物を電極の形成に用いれば、当該電極を備える電気化学キャパシタに優れたサイクル特性およびフロート特性を発揮させることができる。

[0011] ここで、本発明の電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物において、前記単量体組成物は、全単量体中の前記化合物（B）の割合が0.1質量%以上80.0質量%以下であることが好ましい。化合物（B）を上述の割合で含む単量体組成物を用いて共重合体を調製すれば、電極合材層と集電体の密着性を高めつつ、電気化学キャパシタのサイクル特性を更に向上させることができるからである。

[0012] そして、本発明の電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物において、前記単量体組成物は、ポリオキシアルキレン構造および2つ以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能化合物（C）をさらに含み、全単量体中の前記多官能化合物（C）の割合が0.1質量%以上10.0質量%以下であること

が好ましい。多官能化合物（C）を上述の割合で含む単量体組成物を用いて共重合体を調製すれば、電気化学キャパシタのサイクル特性およびフロート特性を更に向上させることができるからである。また、多官能化合物（C）を単量体組成物に含めることで、スラリー組成物の固形分濃度を高めることが可能となり、電極の生産性を向上させることができるからである。

[0013] 加えて、本発明の電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物は、前記電極活物質 100 質量部当たり、前記共重合体を 1 質量部以上 10 質量部以下含むことが好ましい。共重合体を上述の配合量で含むスラリー組成物を用いて電極を作製すれば、電極合材層と集電体の密着性を高め、そして電気化学キャパシタの内部抵抗を低減しつつ、サイクル特性およびフロート特性を更に向上させることができるからである。

[0014] 更に、本発明の電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物は、前記電極活物質の比表面積が $500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。上述の比表面積を有する電極活物質を用いれば、電気化学キャパシタの内部抵抗を低減しつつ、サイクル特性およびフロート特性を更に向上させることができるからである。

[0015] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の電気化学キャパシタ用電極は、上述の何れかの電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物を用いて調製した電極合材層を、集電体上に備えることを特徴とする。このように、上述した何れかのスラリー組成物を用いて電極合材層を形成すれば、電気化学キャパシタに優れたサイクル特性およびフロート特性を発揮させることが可能な電気化学キャパシタ用電極が得られる。

[0016] また、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の電気化学キャパシタは、上述の電気化学キャパシタ用電極を備えることを特徴とする。このように、上述した電気化学キャパシタ用電極を用いれば、サイクル特性およびフロート特性に優れた電気化学キャパシタを提供することができる。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、電気化学キャパシタに優れたサイクル特性およびフロート特性を発揮させ得る電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物を提供することができる。

本発明によれば、電気化学キャパシタに優れたサイクル特性およびフロート特性を発揮させ得る電気化学キャパシタ用電極を提供することができる。

本発明によれば、サイクル特性およびフロート特性に優れる電気化学キャパシタを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

ここで、本発明の電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物は、電気化学キャパシタの電極の形成に用いる。そして、本発明の電気化学キャパシタ用電極は、本発明の電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物を用いて製造することができる。また、本発明の電気化学キャパシタは、本発明の電気化学キャパシタ用電極を用いたことを特徴とする。

[0019] (電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物)

本発明の電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物は、結着材としての共重合体と、電極活物質と、分散媒とを含む。そして、共重合体が、エチレン性不飽和カルボン酸およびその塩の少なくとも一方よりなるエチレン性不飽和カルボン酸化合物(A)を所定の割合で含み、かつ20℃における水100gに対する溶解度が7g以上であるエチレン性不飽和結合を有する共重合可能な化合物(B)を含む単量体組成物を重合して得られ、そして電解液膨潤度が120質量%未満であることを特徴とする。

[0020] <結着材>

結着材は、本発明の電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物を使用して集電体上に電極合材層を形成することにより製造した電極において、電極合材層に含まれる成分が電極合材層から脱離しないように保持し得る成分である。

[0021] そして、本発明の電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物に用いる結着材は、エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）および化合物（B）を含み、エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）の含有割合が所定の範囲内である単量体組成物を重合して得られ、かつ電解液膨潤度が120質量%未満である共重合体を含有することを必要とする。

なお、本発明の電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物は、任意に、上記共重合体以外の重合体を結着材として更に含有していてもよい。

[0022] ここで、本発明の電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物は、エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）および化合物（B）を含み、エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）の含有割合が所定の範囲内である単量体組成物を重合して得られ、かつ電解液膨潤度が120質量%未満である共重合体を含有している。従って、当該スラリー組成物を電極の作製に用いることにより、電気化学キャパシタに優れたサイクル特性およびフロート特性を発揮させることができる。

[0023] なお、結着材として上記共重合体を使用することで、電気化学キャパシタのサイクル特性およびフロート特性が向上する理由は、明らかではないが、以下の理由によるものであると推察される。

まず、エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）のカルボキシル基の寄与により共重合体が電極活物質を好適に被覆し、電極活物質表面での電解液の分解が抑制される。それにより、ガス発生が抑制されるためフロート特性を向上させることができると推察される。一方、共重合体の調製に用いられる化合物（B）は水への溶解性が高い、すなわち極性の高い単量体である。よって、得られる共重合体は電気化学キャパシタで通常使用される非水系電解液に対する親和性が低く、結果として得られる共重合体の電解液中での膨潤が適度に（120質量%未満に）抑制される。そのため極板の強度が高まりその構造が維持され、サイクル特性が向上すると推察される。

なお、電極活物質表面に形成される共重合体の被覆層が非常に薄いためであると推察されるが、上記共重合体を用いることにより、電気化学キャパシ

タの内部抵抗を過度に上昇させずに、上述したサイクル特性およびフロート特性の向上を達成することができる。

[0024] [共重合体]

本発明の電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物の結着材として用いられる共重合体は、以下に詳細に説明する単量体組成物を重合して得られる。そして、通常、この共重合体は、単量体組成物中に含まれていた単量体由来する構造単位を当該単量体組成物中の各単量体の存在比率と同様の比率で含有している。

[0025] [[単量体組成物]]

共重合体の調製に用いる単量体組成物は、例えば、単量体と、重合開始剤などの添加剤と、重合溶媒とを含有する。そして、単量体組成物は、単量体組成物中の全単量体の量を100質量%とした際に、20.0質量%以上99.9質量%以下のエチレン性不飽和カルボン酸化合物(A)と、化合物(B)とを含有する。なお、単量体組成物は、任意に、エチレン性不飽和カルボン酸化合物(A)および化合物(B)と共重合可能な多官能化合物(C)や、更にこれらを除いたその他の化合物を単量体として含有していてもよい。

[0026] -エチレン性不飽和カルボン酸化合物(A)-

エチレン性不飽和カルボン酸化合物(A)としては、エチレン性不飽和カルボン酸およびその塩の少なくとも一方を用いることができる。そして、エチレン性不飽和カルボン酸としては、エチレン性不飽和モノカルボン酸およびその誘導体、エチレン性不飽和ジカルボン酸およびその酸無水物並びにそれらの誘導体などが挙げられる。また、エチレン性不飽和カルボン酸塩としては、エチレン性不飽和カルボン酸のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩などが挙げられる。

なお、エチレン性不飽和カルボン酸およびその塩は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0027] ここで、エチレン性不飽和モノカルボン酸の例としては、アクリル酸、メ

タクリル酸、クロトン酸などが挙げられる。そして、エチレン性不飽和モノカルボン酸の誘導体の例としては、2-エチルアクリル酸、イソクロトン酸、 α -アセトキシアクリル酸、 β -trans-アリールオキシアクリル酸、 α -クロロ- β -エーメトキシアクリル酸、 β -ジアミノアクリル酸などが挙げられる。

また、エチレン性不飽和ジカルボン酸の例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などが挙げられる。そして、エチレン性不飽和ジカルボン酸の酸無水物の例としては、無水マレイン酸、ジアクリル酸無水物、メチル無水マレイン酸、ジメチル無水マレイン酸などが挙げられる。さらに、エチレン性不飽和ジカルボン酸の誘導体の例としては、メチルマレイン酸、ジメチルマレイン酸、フェニルマレイン酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸、フルオロマレイン酸、などが挙げられる。

[0028] なお、本発明の電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物において、エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）としては、エチレン性不飽和カルボン酸塩、好ましくはエチレン性不飽和カルボン酸のリチウム塩を用いることができる。エチレン性不飽和カルボン酸塩を使用すれば、得られる共重合体の水溶性を高めることができるので、重合溶媒として水を使用して共重合体を調製する際に、単量体組成物中の単量体濃度を高濃度としても、共重合体の析出による重合の不均質な進行を防止することができる。従って、高単量体濃度の単量体組成物を使用して生産性を高めつつ、重合を均一に進行させることができる。また、エチレン性不飽和カルボン酸のリチウム塩を使用すれば、得られる共重合体中にカルボン酸リチウム塩基（ $-\text{COOLi}$ ）が導入され、スラリー組成物の安定性が向上する。そのため、電気化学キャパシタのサイクル特性およびフロート特性が更に向上すると共に、内部抵抗を低減することができる。

また、本発明のスラリー組成物を用いて作製した電極を備える電気化学キャパシタのフロート特性を更に向上させる観点からは、エチレン性不飽和カルボン酸化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸またはそれらの塩を用

いることが好ましく、アクリル酸またはアクリル酸塩を用いることがより好ましい。

[0029] そして、共重合体の調製に用いる単量体組成物が含む単量体は、上述したエチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）が占める割合が20.0質量%以上99.9質量%以下である必要があり、単量体中でエチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）が占める割合は、21.0質量%以上であることが好ましく、22.0質量%以上であることがより好ましく、26.0質量%以上であることが更に好ましく、80.0質量%以下であることが好ましく、79.9質量%以下であることがより好ましく、72.0質量%以下であることが更に好ましく、50.0質量%以下であることが特に好ましい。単量体中でエチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）が占める割合が20.0質量%未満の場合、共重合体による電極活物質の被覆が不十分となり、電気化学キャパシタのフロート特性が低下する。一方、単量体中でエチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）が占める割合が99.9質量%超の場合、電極活物質が共重合体により過度に被覆され、電気化学キャパシタの内部抵抗が低下する。

[0030] ー化合物（B）ー

化合物（B）としては、エチレン性不飽和結合を有する共重合可能な化合物であって、20℃における水100gに対する溶解度が、7g以上の化合物を用いることができる。このような溶解度を有する化合物（B）に由来する構造単位は、電解液に対する膨潤性が低いと共に、水を重合溶媒とした際の重合性が高いからである。なお、本発明においてエチレン性不飽和カルボン酸およびその塩は、前述の溶解度を満たす場合であっても、化合物（B）には含まれず、エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）に含まれるものとする。

そして化合物（B）としては、例えば、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート（100以上）、2-ヒドロキシプロピルアクリレート（100以上）、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（100以上）、2-ヒドロキシ

エチルアクリレート（１００以上）、リン酸２－（メタクリロイルオキシ）エチル（１００以上）、アクリルアミド（２０４）、メタクリルアミド（１００以上）、Ｎ－メチロールアクリルアミド（１００以上）、アクリロニトリル（７．３）、スチレンスルホン酸ナトリウム（２２）などの、エチレン性不飽和結合を有し、かつ極性の高い官能基（水酸基、アミド基、ニトリル基、リン酸基、アミノ基など）を有する化合物や、エチレングリコールジメタクリレート（１００以上）を挙げることができる。これらは１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。ここで、上記の括弧中の数値は、温度２０℃における水溶解度（単位：ｇ／１００ｇ）を示す。なお、温度２０℃における水溶解度は、ＥＰＡ法（EPA Chemical Fate testing Guideline CG-1500 Water Solubility）で測定することができる。

なお、上記化合物（Ｂ）に替えて、メチルアクリレート（６）、エチルアクリレート（２）、ブチルアクリレート（２）等の２０℃における水溶解度が７ｇ未満の化合物を用いて共重合体を調製すると、当該共重合体が電解液中において過度に膨潤し、極板の強度が低下し構造が維持できない。そのため、電気化学キャパシタのサイクル特性を確保することができない。

[0031] そして、電極合材層と集電体の密着性を高め、電気化学キャパシタのサイクル特性を更に向上させる観点からは、化合物（Ｂ）としては、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート等の水酸基含有エチレン性不飽和カルボン酸エステル化合物や、アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド等のアミド基含有化合物が好ましく、アクリルアミドがより好ましい。

[0032] そして、共重合体の調製に用いる単量体組成物が含む単量体は、上述した化合物（Ｂ）が占める割合は、０．１質量％以上であることが好ましく、２０．０質量％以上であることがより好ましく、２５．０質量％以上であることが更に好ましく、５０．０質量％以上であることが特に好ましく、６０．

0質量%以上であることが最も好ましく、80.0質量%以下であることが好ましく、79.9質量%以下であることがより好ましく、75.0質量%以下であることが更に好ましく、73.0質量%以下であることが特に好ましい。単量体中で化合物(B)が占める割合が0.1質量%以上であることで、電気化学キャパシタのサイクル特性を更に向上させることができる。一方、単量体中で化合物(B)が占める割合が80.0質量%以下であることで、電極合材層と集電体の密着性を確保することができる。

[0033] また、全単量体中のエチレン性不飽和カルボン酸化合物(A)の割合を全単量体中の前記化合物(B)の割合で除した値(A/B)が、0.2以上であることが好ましく、0.3以上であることがより好ましく、0.35以上であることが更に好ましく、2.5以下であることが好ましく、0.8以下であることがより好ましく、0.7以下であることが更に好ましい。 A/B が上述の範囲内であることで、電気化学キャパシタのサイクル特性およびフロート特性をバランスよく向上させることができる。

[0034] ー多官能化合物(C)ー

単量体組成物は、単量体として、ポリオキシアルキレン構造および2つ以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能化合物(C)を含むことが好ましい。このような多官能化合物(C)を共重合体の重合に用いることで、共重合体に適度に高い剛性と柔軟性とを付与することができる。従って、充放電による電極の膨れを抑制する等によりサイクル特性の低下を抑制することができる。また、水との親和性が高いエチレンオキシド鎖の寄与により、共重合体の重合が容易となる。また、多官能化合物(C)を単量体組成物に含めることで、本発明のバインダー組成物を用いて調製したスラリー組成物の固形分濃度を高めることが可能となり、電極の生産性を向上させることができる。加えて、電解質として $LiPF_6$ などのリチウム塩を含む電解液を使用した場合には、リチウムイオン伝導性が確保され、リチウムイオンキャパシタの内部抵抗を低減することができる。ここで、多官能化合物(C)としては、一般式： $-(C_mH_{2m}O)_n-$ [式中、 m は1以上の整数であり、 n は2以上

の整数である]で表されるポリオキシアルキレン構造と、2つ以上のエチレン性不飽和結合とを有する化合物を用いることができる。

ポリオキシアルキレン構造と2つ以上のエチレン性不飽和結合とを有する化合物は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

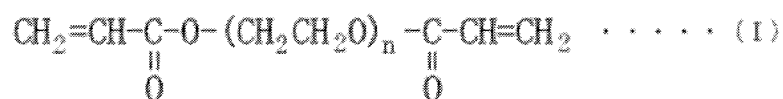
なお、本発明において、多官能化合物（C）に該当する化合物は、化合物（B）に含まれないものとする。

[0035] ここで、多官能化合物（C）としては、例えば、ポリオキシアルキレン構造を有するポリオールのパリ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。具体的には、多官能化合物（C）としては、特に限定されることなく、下記の化合物（I）～（V）が挙げられる

なお、本発明において、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートおよび／またはメタクリレートを指す。

（I）下記一般式：

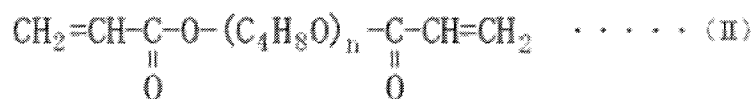
[化1]



[式中、nは2以上の整数である]で表されるポリエチレングリコールジアクリレート。

（II）下記一般式：

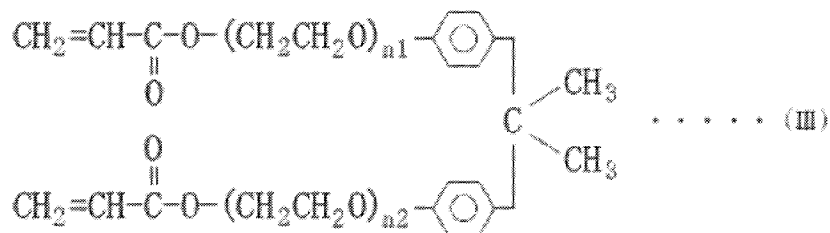
[化2]



[式中、nは2以上の整数である]で表されるポリテトラメチレングリコールジアクリレート。

（III）下記一般式：

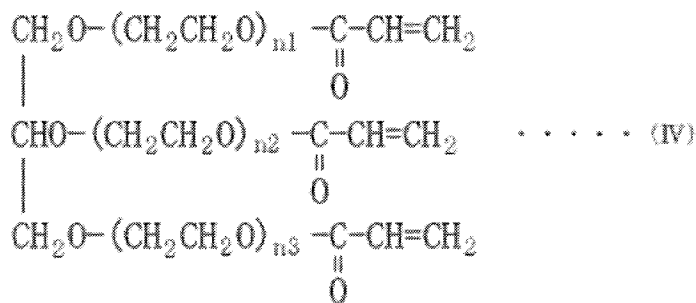
[化3]



〔式中、 n_1 および n_2 は、2 以上の整数であり、互いに同一でも、異なっても良い〕で表されるエトキシ化ビスフェノール A ジアクリレート。

(I V) 下記一般式：

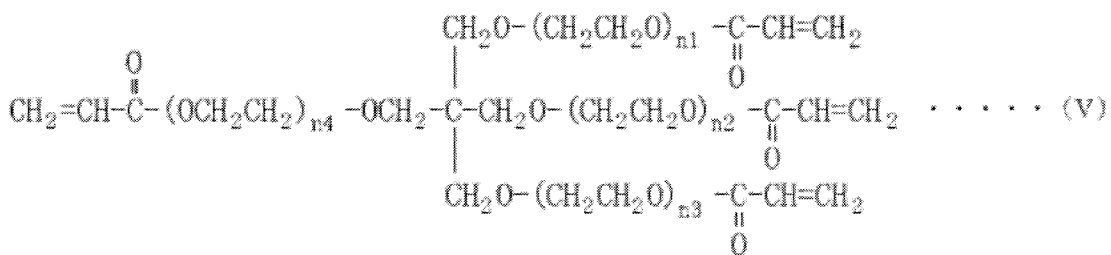
[化4]



〔式中、 n_1 、 n_2 および n_3 は、2以上の整数であり、互いに同一でも、異なっても良い〕で表されるエトキシ化グリセリントリアクリレート。

(V) 下記一般式：

[化5]



〔式中、 n_1 、 n_2 、 n_3 および n_4 は、2以上の整数であり、互いに同一でも、異なっても良い〕で表されるエトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート。

[0036] なお、共重合体の重合を容易にし、そして、本発明のスラリー組成物の固

形分濃度を高めることを可能にして電極の生産性を向上させる観点からは、多官能化合物（C）のエチレン性不飽和結合の数（官能数）は、2以上6以下であることが好ましく、2以上4以下であることが更に好ましい。

また、電極の生産性を更に高める観点からは、多官能化合物（C）は、2～6官能のポリアクリレートであることが好ましく、2～4官能のポリアクリレートであることが更に好ましい。

[0037] 更に、本発明のスラリー組成物の安定性および電気化学キャパシタのサイクル特性を向上させる観点からは、多官能化合物（C）が有するポリオキシアルキレン構造（ $-(C_mH_{2m}O)_n-$ ）の整数 m は、20以下であることが好ましく、15以下であることが更に好ましく、10以下であることが特に好ましく、2以上であることが好ましい。整数 m が大きすぎる場合には、スラリー組成物の安定性が低下する虞があるからである。また、整数 m が小さすぎる場合には、共重合体の剛性が高くなり、電気化学キャパシタのサイクル特性が低下する虞があるからである。

また、同様の理由により、多官能化合物（C）が有するポリオキシアルキレン構造（ $-(C_mH_{2m}O)_n-$ ）の整数 n は、20以下であることが好ましく、15以下であることが更に好ましく、10以下であることが特に好ましく、2以上であることが好ましく、3以上であることが更に好ましく、4以上であることが特に好ましい。整数 n が大きすぎる場合には、スラリー組成物の安定性が低下する虞があるからである。また、整数 n が小さすぎる場合には、共重合体の剛性が高くなり、電気化学キャパシタのサイクル特性が低下する虞があるからである。なお、多官能化合物（C）が分子内に複数のポリオキシアルキレン構造（ $-(C_mH_{2m}O)_n-$ ）を有する場合には、複数のポリオキシアルキレン構造の整数 n の平均値が上記範囲内に含まれることが好ましく、全てのポリオキシアルキレン構造の整数 n が上記範囲内に含まれることが更に好ましい。

[0038] そして、共重合体の調製に用いる単量体組成物が含む単量体は、上述した多官能化合物（C）が占める割合が0.1質量%以上であることが好ましく

、0.2質量%以上であることがより好ましく、0.5質量%以上であることが更に好ましく、10.0質量%以下であることが好ましく、8.0質量%以下であることがより好ましく、5.0質量%以下であることが更に好ましい。単量体中で多官能化合物（C）が占める割合が0.1質量%以上であることで、電気化学キャパシタのサイクル特性を更に向上させることができる。一方、単量体中で多官能化合物（C）が占める割合が20.0質量%以下であることで、共重合体中の架橋点の過度な増加が抑制され、共重合体による電極活物質の均一な被覆が可能となる。そのため、電気化学キャパシタのフロート特性およびサイクル特性の低下を抑制することができる。

[0039] —その他の化合物—

共重合体の調製に用いる単量体組成物には、上述したエチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）、化合物（B）および多官能化合物（C）と共重合可能な既知の化合物が含まれていてもよい。そして、共重合体の調製に用いる単量体組成物が含む単量体は、これら（A）～（C）を除くその他の化合物が占める割合が20.0質量%以下であることが好ましく、10.0質量%以下であることがより好ましい。

より具体的には、その他の化合物としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、オクチルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、*n*-テトラデシルアクリレート、ステアリルアクリレート、パーフルオロアルキルエチルアクリレート、フェニルアクリレート、などのアクリル酸エステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘプチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ノニルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、*n*-テトラデシルメタクリレ

ート、ステアリルメタクリレート、パーフルオロアルキルエチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、などのメタクリル酸エステル；その他、酢酸ビニル、グリシジルメタクリレート、2-ビニルピリジン、等が挙げられる。

[0040] ー添加剤ー

共重合体の調製に用いる単量体組成物に配合する添加剤としては、過硫酸カリウム等の重合開始剤や、テトラメチルエチレンジアミン等の重合促進剤などの重合反応に使用し得る既知の添加剤が挙げられる。なお、添加剤の種類および配合量は、重合方法等に応じて任意に選択することができる。

[0041] ー重合溶媒ー

共重合体の調製に用いる単量体組成物に配合する重合溶媒としては、重合方法等に応じて、前述した単量体を溶解または分散可能な既知の溶媒を用いることができる。中でも、重合溶媒としては、水を用いることが好ましい。なお、重合溶媒としては、任意の化合物の水溶液や、少量の有機媒体と水との混合溶液などを用いてもよい。

[0042] [[共重合体の調製]]

本発明のスラリー組成物の結着材として用いられる共重合体は、上述した単量体、添加剤および重合溶媒を既知の方法で混合して得た単量体組成物を、例えばラジカル重合させることで得られる。なお、上記単量体組成物を重合して得られる、共重合体と重合溶媒とを含む溶液は、そのままスラリー組成物の調製に使用してもよいし、溶媒置換や任意の成分の添加などを行なった後にスラリー組成物の調製に使用してもよい。

[0043] ここで、重合方法としては、水溶液重合、スラリー重合、懸濁重合、乳化重合などの公知の重合法が挙げられるが、溶媒の除去操作が不要であり、溶媒の安全性が高く、かつ、界面活性剤の混入の問題が無いことから、重合溶媒として水を使用した水溶液重合が好ましい。なお、水溶液重合は、単量体組成物を所定の濃度に調整し、反応系内の溶存酸素を不活性ガスで十分に置換した後、ラジカル重合開始剤を添加し、必要により、加熱や紫外線などの

光照射をすることによって重合反応を行う方法である。

[0044] なお、重合溶媒として水を使用し、上述した単量体組成物を水中で重合して共重合体を含む水溶液を調製する場合には、重合後に水溶液のpHを8以上9以下に調整することが好ましい。得られる水溶液を中和してpHを8～9に調整すれば、スラリー組成物にチクソ性が付与され、そしてスラリー組成物の安定性が高まる。また、電気化学キャパシタのサイクル特性を更に高めることができる。

ここで、エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）としてエチレン性不飽和カルボン酸を含む単量体組成物を使用した場合には、上記水溶液の中和を行なう際に、塩基性のリチウム化合物を使用することが好ましい。塩基性のリチウム化合物を使用すれば、共重合体中のカルボン酸基がカルボン酸リチウム塩基（ $-\text{COOLi}$ ）となり、スラリー組成物のチクソ性および安定性が更に向上すると共に、電気化学キャパシタの内部抵抗が低減され、加えてサイクル特性およびフロート特性が向上するからである。なお、塩基性のリチウム化合物としては、炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）や水酸化リチウム（ LiOH ）を用いることができ、水酸化リチウムを用いることが好ましい。

[0045] [[共重合体の性状]]

そして、上述のようにして調製した共重合体は、電解液膨潤度が120質量%未満であることが必要であり、118質量%未満であることが好ましく、115質量%未満であることがより好ましく、また、100質量%超であることが好ましく、105質量%超であることがより好ましい。共重合体の電解液膨潤度が120質量%以上であると、共重合体が電解液中で過度に膨潤して極板構造が維持できない。そのため電気化学キャパシタのフロート特性が低下し、またサイクル特性が低下する。一方、共重合体の電解液膨潤度が100質量%超であれば、電気化学キャパシタの内部抵抗を低減することができる。

なお、共重合体の電解液膨潤度は、本明細書の実施例に記載の方法で測定することができる。また、共重合体の電解液膨潤度は、例えば単量体組成物

中のエチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）や化合物（B）の種類や量を変更することにより調整することができる。

[0046] また、共重合体は、水溶性の重合体であることが好ましい。ここで、本発明において重合体が「水溶性」であるとは、イオン交換水100質量部当たり重合体1質量部（固形分相当）を添加し攪拌して得られる混合物を、温度20℃以上70℃以下の範囲内で、かつ、pH3以上12以下（pH調整にはNaOH水溶液及び／またはHCl水溶液を使用）の範囲内である条件のうち少なくとも一条件に調整し、250メッシュのスクリーンを通過させた際に、スクリーンを通過せずにスクリーン上に残る残渣の固形分の質量が、添加した重合体の固形分に対して50質量%を超えないことをいう。

[0047] [[共重合体の配合量]]

本発明のスラリー組成物において、上述した共重合体の配合量は、電極活物質100質量部当たり、1質量部以上であることが好ましく、4質量部以上であることがより好ましく、10質量部以下であることが好ましく、6質量部以下であることがより好ましい。スラリー組成物中の共重合体の配合量が電極活物質100質量部当たり1質量部以上であれば、電極合材層と集電体の密着性を確保することができ、また電気化学キャパシタのサイクル特性およびフロート特性を更に向上させることができる。一方、スラリー組成物中の共重合体の配合量が10質量部以下であれば、内部抵抗が過度に上昇することもない。

[0048] [その他の重合体]

上述した共重合体を結着材として含有する本発明のスラリー組成物は、上述した共重合体以外の重合体を結着材として更に含有していてもよい。

[0049] そして、上述した共重合体以外の重合体としては、スラリー組成物の分散媒に分散可能な粒子状重合体などの既知の重合体が挙げられる。具体的には、粒子状重合体としては、例えば、スチレンーブタジエン共重合体やアクリロニトリルーブタジエン共重合体等のジエン重合体、アクリル重合体、フッ素重合体、シリコン重合体などが挙げられる。これらの中でも、電極合材層

と集電体の密着性を高める観点からは、スチレンーブタジエン共重合体、アクリル重合体が好ましい。

なお、これらの重合体は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0050] ここで、本発明のスラリー組成物が上述した共重合体以外の重合体を結着材として含有する場合、当該重合体の配合量は、電極活物質100質量部当たり、0.1質量部以上であることが好ましく、0.5質量部以上であることがより好ましく、1質量部以上であることが更に好ましく、10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましく、3質量部以下であることが更に好ましい。スラリー組成物中の共重合体以外の重合体（結着材）の配合量が電極活物質100質量部当たり0.1質量部以上であれば、電極合材層と集電体の密着性を確保することができる。またスラリー組成物中の共重合体以外の重合体（結着材）の配合量が電極活物質100質量部当たり10質量部以下であれば、過度な増粘に起因してスラリー組成物の調製が困難となることもない。また内部抵抗の上昇が抑制され、電気化学キャパシタのサイクル特性を確保することができる。

[0051] <電極活物質>

本発明の電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物に用いる電極活物質は、当該スラリー組成物を用いて作製される電極が使用される電気化学キャパシタの種類に応じて選択すればよい。なお、電極活物質は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0052] [電気二重層キャパシタの電極活物質]

例えば電気二重層キャパシタの電極に用いる電極活物質としては、炭素の同素体が挙げられる。そして炭素の同素体としては、活性炭、ポリアセン、カーボンウィスカおよびグラファイト等が挙げられる。これらの中でも好ましくは活性炭であり、具体的にはフェノール樹脂、レーヨン、アクリロニトリル樹脂、ピッチ、およびヤシ殻等を原料とする活性炭を挙げることができる。そして活性炭は、水蒸気で賦活した活性炭（水蒸気賦活活性炭）である。

ことが特に好ましい。水蒸気賦活活性炭は、原料としての活性炭と水蒸気ガスを加熱処理後に洗浄、ろ過、および乾燥を繰り返す等して得ることができる。

[0053] そして電気二重層キャパシタの電極に用いる電極活物質としては、黒鉛類似の微結晶炭素を有し、その微結晶炭素の層間距離が拡大された非多孔性炭素を用いることもできる。このような非多孔性炭素は、多層グラファイト構造の微結晶が発達した易黒鉛化炭を、700～850℃程度で乾留し、次いで苛性アルカリと共に800～900℃程度で熱処理し、さらに必要に応じ加熱水蒸気により残存アルカリ成分を除く等して得ることができる。

[0054] [リチウムイオンキャパシタの電極活物質]

[[負極活物質]]

また例えばリチウムイオンキャパシタの負極に用いる電極活物質（負極活物質）としては、炭素系負極活物質、金属系負極活物質、およびこれらを組み合わせた負極活物質などが挙げられる。

[0055] 炭素系負極活物質とは、リチウムを挿入（「ドーピング」ともいう。）可能な、炭素を主骨格とする活物質をいい、炭素系負極活物質としては、例えば炭素質材料と黒鉛質材料とが挙げられる。

炭素質材料は、炭素前駆体を2000℃以下で熱処理して炭素化させることによって得られる、黒鉛化度の低い（即ち、結晶性の低い）材料である。なお、炭素化させる際の熱処理温度の下限は特に限定されないが、例えば500℃以上とすることができる。そして、炭素質材料としては、例えば、熱処理温度によって炭素の構造を容易に変える易黒鉛性炭素（コークス、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、メソフェーズピッチ系炭素繊維、熱分解気相成長炭素繊維など）、非晶質構造に近い構造を持つ難黒鉛性炭素（フェノール樹脂焼成体、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、擬等方性炭素、フルフリルアルコール樹脂焼成体（PFA）、ハードカーボンなど）が挙げられる。

黒鉛質材料は、易黒鉛性炭素を2000℃以上で熱処理することによって

得られる、黒鉛に近い高い結晶性を有する材料である。なお、熱処理温度の上限は、特に限定されないが、例えば5000℃以下とすることができる。そして、黒鉛質材料としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛などが挙げられる。

[0056] 金属系負極活物質とは、金属を含む活物質であり、通常は、リチウムの挿入が可能な元素を構造に含み、リチウムが挿入された場合の単位質量当たりの理論電気容量が500mAh/g以上である活物質をいう。金属系活物質としては、例えば、リチウム金属、リチウム合金を形成し得る単体金属（例えば、Ag、Al、Ba、Bi、Cu、Ga、Ge、In、Ni、P、Pb、Sb、Si、Sn、Sr、Zn、Tiなど）およびその合金、並びに、それらの酸化物、硫化物、窒化物、ケイ化物、炭化物、燐化物などが用いられる。

[0057] [[正極活物質]]

そして、リチウムイオンキャパシタの正極に用いる電極活物質（正極活物質）としては、「電気二重層キャパシタの電極活物質」として上述したものを使用することができる。

[0058] [電極活物質の性状]

ここで、電極活物質の比表面積は、500m²/g以上であることが好ましく、800m²/g以上であることがより好ましく、1000m²/g以上であることが更に好ましく、1300m²/g以上であることが特に好ましく、2500m²/g以下であることが好ましい。電極活物質の比表面積が500m²/g以上であれば、電極活物質が好適に分散した電極を形成可能となる。したがって、電気化学キャパシタの内部抵抗を低減しつつ、サイクル特性を更に向上させることができる。また電極活物質の比表面積が2500m²/g以下であれば、共重合体による電極活物質の均一な被覆が容易となり、フロート特性を更に向上させることができる。

なお、電極活物質の「比表面積」は、窒素吸着法によるBET比表面積のことであり、ASTM D3037-81に準拠して測定することができる。

。

[0059] 電極活物質の形状や粒径は、特に限定されることなく、従来使用されている電極活物質と同様とすることができる。

[0060] <分散媒>

本発明のスラリー組成物の分散媒としては、特に限定されることなく、既知の分散媒を用いることができる。中でも、分散媒としては、水を用いることが好ましい。なお、スラリー組成物の分散媒の少なくとも一部は、特に限定されることなく、共重合体を調製する際に使用した単量体組成物に含まれていた重合溶媒とすることができる。

[0061] <その他の成分>

本発明のスラリー組成物は、上述した成分に加え、任意に配合し得る既知の成分を含有していても良い。そのような既知の成分としてはカルボキシメチルセルロース等の増粘剤、導電材、補強材、レベリング剤、電解液添加剤などが挙げられる。

[0062] <スラリー組成物の調製>

本発明のスラリー組成物は、上記各成分を混合することにより調製することができる。具体的には、少なくとも電極活物質および上記共重合体を、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、顔料分散機、らい潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、フィルミックスなどの混合機を用いて上記分散媒に溶解および／または分散させることにより、スラリー組成物を調製することができる。

[0063] (電気化学キャパシタ用電極)

本発明の電気化学キャパシタ用電極は、本発明のスラリー組成物を用いて得られる電極合材層を有する（例えば、電極合材層は、本発明のスラリー組成物の乾燥物よりなる）。より具体的には、本発明の電気化学キャパシタ用電極は、集電体と、集電体上に形成された電極合材層とを備え、電極合材層は電極合材層には、少なくとも、電極活物質および結着材としての共重合体が含まれている。なお、電極合材層中に含まれている各成分は、上記電気化

学キャパシタ電極用スラリー組成物中に含まれていたものであり、それら各成分の好適な存在比は、電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物中の各成分の好適な存在比と同じである。

そして、上記電気化学キャパシタ用電極は、本発明の電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物を使用して調製しているので、電気化学キャパシタに優れたサイクル特性およびフロート特性を発揮させることができる。

[0064] <電気化学キャパシタ用電極の製造>

なお、上記電気化学キャパシタ用電極は、例えば、上述した電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物を集電体上に塗布する工程（塗布工程）と、集電体上に塗布された電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物を乾燥して集電体上に電極合材層を形成する工程（乾燥工程）とを経て製造される。

[0065] [塗布工程]

上記スラリー組成物を集電体上に塗布する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができる。具体的には、塗布方法としては、ドクターブレード法、ディップ法、リバーシロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などを用いることができる。この際、スラリー組成物を集電体の片面だけに塗布してもよいし、両面に塗布してもよい。塗布後乾燥前の集電体上のスラリー膜の厚みは、乾燥して得られる電極合材層の厚みに応じて適宜に設定しうる。

[0066] ここで、スラリー組成物を塗布する集電体としては、電気導電性を有し、かつ、電気化学的に耐久性のある材料が用いられる。具体的には、集電体としては、例えば、鉄、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、タンタル、金、白金などからなる集電体を用い得る。中でも、電気二重層キャパシタの電極およびリチウムイオンキャパシタの正極に用いる集電体としては、アルミニウム箔が特に好ましい。また、リチウムイオンキャパシタの負極に用いる集電体としては、銅箔が特に好ましい。なお、前記の材料は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0067] [乾燥工程]

集電体上のスラリー組成物を乾燥する方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができ、例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。このように集電体上のスラリー組成物を乾燥することで、集電体上に電極合材層を形成し、集電体と電極合材層とを備える電気化学キャパシタ用電極を得ることができる。

[0068] なお、乾燥工程の後、金型プレスまたはロールプレスなどを用い、電極合材層に加圧処理を施してもよい。加圧処理により、電極合材層と集電体の密着性を向上させることができる。

さらに、電極合材層が硬化性の重合体を含む場合は、電極合材層の形成後に前記重合体を硬化させることが好ましい。

[0069] (電気化学キャパシタ)

本発明の電気化学キャパシタは、本発明の電気化学キャパシタ用電極を備える。具体的には、本発明の電気化学キャパシタは、複数の電極と、電解液と、セパレータとを備え、前記複数の電極のうち少なくとも1つとして、本発明の電気化学キャパシタ用電極を用いたものである。そして、上記電気化学キャパシタは、本発明の電気化学キャパシタ用電極を用いているので、サイクル特性およびフロート特性に優れている。

[0070] なお、本発明の電気化学キャパシタに使用し得る、上述した電気化学キャパシタ用電極以外の電極としては、特に限定されることなく、電気化学キャパシタの製造に用いられている既知の電極を用いることができる。具体的には、上述した電気化学キャパシタ用電極以外の電極としては、既知の製造方法を用いて集電体上に電極合材層を形成してなる電極を用いることができる。

[0071] 電解液としては、溶媒に電解質を溶解した電解液を用いることができる。

溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチ

ルカーボネートなどのカーボネート類； γ -ブチロラクトンなどのラクトン類；スルホラン類；アセトニトリルなどのニトリル類；などの有機溶媒が挙げられる。中でも、カーボネート類が好ましい。またこれらの溶媒は単独または二種以上の混合溶媒として使用することができる。

電解質としては、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_6$ 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等の塩が挙げられる。

[0072] また、セパレータとしては、特に限定されることなく、電気化学キャパシタの製造に用いられている既知のセパレータを用いることができる。

[0073] そして、電気化学キャパシタは例えば、セパレータを介して電極を重ね合わせ、これを必要に応じて巻く、折るなどして容器に入れ、容器に電解液を注入して封口することにより製造することができる。電気化学キャパシタの内部の圧力上昇、過充放電等の発生を防止するために、必要に応じて、ヒューズ、PTC素子等の過電流防止素子、エキスパンドメタル、リード板などを設けてもよい。電気化学キャパシタの形状は、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角形、扁平型など、何れであってもよい。

実施例

[0074] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「%」及び「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

実施例および比較例において、共重合体の電解液膨潤度、電極合材層と集電体の密着性、並びに、電気化学キャパシタの内部抵抗、フロート特性およびサイクル特性は、それぞれ以下の方法を使用して評価した。

[0075] <電解液膨潤度>

共重合体を含む水溶液を、湿度50%、温度23～25℃の環境下で乾燥させて、厚み 1 ± 0.3 mmに成膜した。成膜したフィルムを、温度60℃の真空乾燥機で10時間乾燥させた後、裁断して約1 gを精秤した。得られたフィルム片の質量をW0とする。このフィルム片を、温度60℃の環境下

で、電解液（組成：濃度 1.0 M の LiPF_6 溶液（溶媒はエチレンカーボネート（EC）／エチルメチルカーボネート（EMC）＝3／7（重量比）の混合溶媒））に 3 日間浸漬し、膨潤させた。その後、フィルム片を引き上げ、表面の電解液をキムワイプで拭いた後、質量を測定した。膨潤後のフィルム片の質量を W_1 とする。

そして、以下の計算式を用いて電解液膨潤度を算出した。

$$\text{電解液膨潤度（質量％）} = W_1 / W_0 \times 100$$

なお、本発明において上記電解液膨潤度の測定に用いる電解液は、主としてリチウムイオンキャパシタに使用されるものであるが、電気二重層キャパシタ用の電解液（組成：濃度 1.0 M の $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 溶液（溶媒はプロピレンカーボネート））を用いて測定した場合でも、電解液膨潤度の値の大小が同一傾向であることを確認した。

<電極合材層と集電体の密着性>

作製した両面に電極合材層を有する電極を、幅 1.0 cm × 長さ 10 cm の矩形に切って試験片とした。そして、試験片の一方の電極合材層側の表面を台上に固定し、試験片の他方の電極合材層側の表面にセロハンテープを貼り付けた。この際、セロハンテープは JIS Z 1522 に規定されるものを用いた。その後、試験片の一端からセロハンテープを 50 mm／分の速度で 180° 方向（試験片の他端側）に引き剥がしたときの応力を測定した。測定を 10 回行い、応力の平均値を求めて、これをピール強度（N／m）とし、下記の基準で評価した。ピール強度が大きいほど、電極合材層と集電体の密着性が優れていることを示す。

A：ピール強度が 12 N／m 以上

B：ピール強度が 9 N／m 以上 12 N／m 未満

C：ピール強度が 9 N／m 未満

<電気化学キャパシタの内部抵抗>

作製した電気化学キャパシタを、 25°C で充電レート（電流密度）を 0.3 mA／cm² とし、定電流定電圧充電法にて、定格電圧（電気二重層キャパ

シタ：2.7 V、リチウムイオンキャパシタ：3.8 V）になるまで充電した。その後、25℃で放電レート（電流密度）を0.3 mA/cm²とし下限電圧（電気二重層キャパシタ：0.0 V、リチウムイオンキャパシタ：2.2 V）まで放電した。この際に放電開始0.1秒後の電圧降下を ΔV とする。更に、放電レート（電流密度）を0.3、1.0、5.0、20.0、50.0、および100 mA/cm²と変化させた以外は同様の操作により、これら複数の放電レートにおける電圧降下 ΔV を測定した。そして放電レートの電流密度から算出される電流値 I （A）を横軸、測定した電圧降下 ΔV （V）を縦軸としてプロットし、得られる直線の傾きを内部抵抗とし、下記の基準で評価した。内部抵抗が小さいほど、出力に優れる優れた電気化学キャパシタであることを示す。

A：内部抵抗が30 m Ω 未満

B：内部抵抗が30 m Ω 以上35 m Ω 未満

C：内部抵抗が35 m Ω 以上40 m Ω 未満

D：内部抵抗が40 m Ω 以上45 m Ω 未満

E：内部抵抗が45 m Ω 以上

<電気化学キャパシタのフロート特性>

作製した電気化学キャパシタを、60℃の環境下、定格電圧（電気二重層キャパシタ：2.7 V、リチウムイオンキャパシタ：3.8 V）で1000時間保持した（フロート）後に、定電流（電流密度：0.3 mA/cm²）で下限電圧（電気二重層キャパシタ：0.0 V、リチウムイオンキャパシタ：2.2 V）に達するまで放電を行った。そして、フロート後の静電容量を算出し、フロート前の静電容量との変化から、容量維持率（%）（＝フロート後の静電容量／フロート前の静電容量×100）を算出し、下記の基準で評価した。ここで、フロート前の静電容量は25℃の環境下で測定している。フロート特性評価における容量維持率が大きいほど、電気化学キャパシタが耐電圧に優れることを示す。

A：容量維持率が95%以上

B：容量維持率が90%以上95%未満

C：容量維持率が85%以上90%未満

D：容量維持率が80%以上85%未満

E：容量維持率が80%未満

<電気化学キャパシタのサイクル特性>

作製した電気化学キャパシタを、25℃で充電レート（電流密度）を3 mA/cm²とした定電流で定格電圧（電気二重層キャパシタ：2.7 V、リチウムイオンキャパシタ：3.8 V）まで充電し、25℃で放電レート（電流密度）を3 mA/cm²とした定電流で下限電圧（電気二重層キャパシタ：0.0 V、リチウムイオンキャパシタ：2.2 V）まで放電する充放電サイクルを10000サイクル実施した。そして、初期放電容量（1サイクル目の放電容量）と10000サイクル目の放電容量から、容量維持率（%）（＝10000サイクル目の放電容量／初期放電容量×100）を算出し、下記の基準で評価した。サイクル特性評価における容量維持率が高いほど、繰り返し充放電による電気化学キャパシタの容量減が少ないことを示す。

A：容量維持率が95%以上

B：容量維持率が92%以上95%未満

C：容量維持率が89%以上92%未満

D：容量維持率が89%未満

[0076]（実施例1）

<共重合体を含む水溶液の調製>

セプタム付き1 Lフラスコに、イオン交換水720 gを投入して、温度40℃に加熱し、流量100 mL／分の窒素ガスでフラスコ内を置換した。次に、イオン交換水10 gと、エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）としてのアクリル酸11.0 g（29.0%）と、化合物（B）としてのアクリルアミド26.6 g（70.0%）と、多官能化合物（C）としてのポリエチレングリコールジアクリレート（共栄社化学（株）製、ライトアクリレート9EG-A、n＝9の化合物（I）に相当、官能数＝2）0.38 g（1

、 0 %) とを混合して、シリンジでフラスコ内に注入した。その後、重合開始剤としての過硫酸カリウムの 2.5 % 水溶液 8.0 g をシリンジでフラスコ内に追加した。更に、その 15 分後に、重合促進剤としてのテトラメチルエチレンジアミンの 2.0 % 水溶液 4.0 g をシリンジで追加した。4 時間後、重合開始剤としての過硫酸カリウムの 2.5 % 水溶液 4.0 g をフラスコ内に追加し、更に重合促進剤としてのテトラメチルエチレンジアミンの 2.0 % 水溶液 2.0 g を追加して、温度を 60 °C に昇温し、重合反応を進めた。3 時間後、フラスコを空气中に開放して重合反応を停止させ、生成物を温度 80 °C で脱臭し、残留モノマーを除去した。

その後、水酸化リチウムの 10 % 水溶液を用いて生成物の pH を 8 に調整して、共重合体 A を含む水溶液を得た。そして、共重合体 A の電解液膨潤度を測定した。結果を表 1 に示す。

＜電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物の調製＞

プラネタリーミキサーに、電極活物質としての活性炭 X (やしがらを原料とする水蒸気賦活活性炭、クラレケミカル社製、YP-50F、比表面積：1600 m²/g) 100 部と、導電材としてのケッチェンブラック (ライオン社製、ECP) 5 部と、結着材としての共重合体 A を含む水溶液 (固形分濃度：4.5 %) を固形分相当で 5.0 部とを投入し、次いでイオン交換水にて固形分濃度が 38 % となるように希釈した。その後、回転速度 40 rpm で 60 分混練して、ペースト状のスラリーを得た。さらに、粘度が 5000 ± 500 mPa · s (B 型粘度計、60 rpm で測定) となるようにイオン交換水を加え、電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物を調製した。

＜電気二重層キャパシタ用電極の製造＞

上記電気二重層キャパシタ用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ 20 μm のアルミ箔の表面に、塗付量が 8.0 mg/cm² となるように塗布した。なおこの塗布は、乾燥後のアルミ箔上に電極合材層が形成されていない部分を確保すべく、スラリー組成物が塗布されない箇所を残すようにして実施した。この電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物が

塗布されたアルミ箔を、 0.3 m/分 の速度で、温度 80°C のオーブン内を2分間、さらに温度 110°C のオーブン内を2分間かけて搬送することにより、アルミ箔上のスラリー組成物を乾燥させた。その後、アルミ箔の裏側にも同様にしてスラリー組成物を塗布し、乾燥させて、電極原反を得た。

そして、得られた電極原反をロールプレス機にて密度が 0.59 g/cm^3 となるようプレスし、さらに、温度 200°C 、12時間真空乾燥することで両面電極を得た。この両面電極を用いて電極合材層と集電体の密着性を評価した。結果を表1に示す。

<電気二重層キャパシタの製造>

上記で作製された両面電極を、電極合材層が形成されていない部分が縦 2 cm ×横 2 cm 残るように、かつ電極合材層が形成されている部分が縦 5 cm ×横 5 cm となるように切り抜いた（この際、電極合材層が形成されていない部分は電極合材層が形成されている部分の正方形の一边をそのまま延長するように形成される。）。また、セルロース製セパレータ（ニッポン高度紙工業社製、TF4035）を縦 5.3 cm ×横 5.3 cm となるように切り抜いた。このようにして切り抜かれた電極9枚（正極4枚および負極5枚とする）およびセパレータ10枚を、正極集電体、負極集電体の電極合材層が形成されていない部分がそれぞれ重なり合わないよう同方向に配置し、そして正極、負極が交互に配置されかつセパレータは正極と負極の間に位置するように配置してすべて積層した。さらに最上層と最下層の4辺をテープ留めし、積層体を得た。この際、得られた積層体の最上層と最下層（最外層）には何れもセパレータが配置されることとなり、最上層と最下層のセパレータには、何れも積層体内側から負極が接することとなる。次いでアルミからなる縦 7 cm ×横 1 cm ×厚み 0.02 cm のタブ材を、正負極それぞれの電極合材層が形成されていない部分に超音波溶接することで、電極積層体を作成した。

上記電極積層体を、深絞り外装フィルムの内部に配置し、三辺を融着後、電解液（組成：濃度 1.0 M の $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 溶液（溶媒はプロピレン

カーボネート)、キシダ化学社製)を真空含浸させた後、残り一辺を減圧下で融着させ、電気二重層キャパシタを作製した。この電気二重層キャパシタを用いて、内部抵抗、フロート特性およびサイクル特性を評価した。結果を表1に示す。

[0077] (実施例2～7、12～14)

表1に示す単量体を当該表に示す割合で使用した以外は共重合体Aと同様にして、それぞれ共重合体を調製した。そしてそれらの共重合体を共重合体Aに替えて使用した以外は、実施例1と同様にして、電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物、電気二重層キャパシタ用電極、および電気二重層キャパシタを製造した。そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1に示す。

なお、共重合体の調製において、実施例12および13では、化合物(B)としてアクリルアミドを使用せず、それぞれ2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリロニトリルを使用した。

[0078] (実施例8、9)

それぞれ表1に示す量で共重合体Aを使用した以外は、実施例1と同様にして、電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物、電気二重層キャパシタ用電極、および電気二重層キャパシタを製造した。そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0079] (実施例10)

<共重合体を含む水溶液の調製>

表1に示す単量体を当該表に示す割合で使用した以外は共重合体Aと同様にして、共重合体を調製し、電解液膨潤度を測定した。結果を表1に示す。

<アクリル重合体よりなる粒子状重合体を含む水分散液の調製>

攪拌機付き5MPa耐圧容器に、2-エチルヘキシルアクリレート80部、アクリロニトリル16部、イタコン酸4部、乳化剤としてのラウリル硫酸ナトリウム4部、溶媒としてのイオン交換水150部、および、重合開始剤としての過硫酸アンモニウム0.5部を投入し、十分に攪拌した後、温度8

0℃に加温して重合を開始した。

モノマー消費量が96.0%になった時点で冷却し、反応を停止した。こうして得られたアクリル重合体を含んだ水分散体に、5%水酸化ナトリウム水溶液を添加して、pHを7に調整した。その後、加熱減圧蒸留によって未反応単量体の除去を行った。さらにその後、温度30℃以下まで冷却し、アクリル重合体よりなる粒子状重合体を含む水分散液を得た。

＜電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物の調製＞

共重合体Aに替えて、上述した共重合体を固形分相当で2.0部添加し、さらにその後アクリル重合体よりなる粒子状重合体を固形分相当で3.0部添加した以外は、実施例1と同様にして電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物を調製した。

＜電気二重層キャパシタ用電極および電気二重層キャパシタの製造＞

上記得られたスラリー組成物を使用した以外は、実施例1と同様にして、電気二重層キャパシタ用電極および電気二重層キャパシタを製造した。そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0080]（実施例11）

アクリル重合体よりなる粒子状重合体の量を5.0部に変更した以外は、実施例10と同様にして、共重合体を含む水溶液、電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物、電気二重層キャパシタ用電極、および電気二重層キャパシタを製造した。そして、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0081]（実施例15）

＜リチウムイオンキャパシタ用正極の製造＞

電極活物質（正極活物質）として、活性炭Xに替えて活性炭Y（フェノール樹脂を原料とするアルカリ賦活炭、関西熱化学社製、MSP-20S、比表面積：2300m²/g）を使用した以外は、実施例1と同様にして両面電極を製造し、これをリチウムイオンキャパシタ用正極として用いた。そして、実施例1と同様にして電極合材層と集電体の密着性を評価した。結果を表

1 に示す。

<リチウムイオンキャパシタ用負極の製造>

プラネタリーミキサーに、負極活物質としてのハードカーボン（クレハ・バッテリー・マテリアルズ・ジャパン社製、カーボトロンP）100部と、導電材としてのアセチレンブラック（電気化学工業社製、「デンカブラック」）3部と、増粘材としてのカルボキシメチルセルロース（日本製紙ケミカル社製、MAC200HC）1部と、実施例10と同様にして調製した結着材としてのアクリル重合体よりなる粒子状重合体3部（固形分相当）とを投入し、次いでイオン交換水にて固形分濃度が65%となるように希釈した。その後、回転速度40rpmで60分混練して、ペースト状のスラリーを得た。さらに、粘度が $2000 \pm 200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ （B型粘度計、60rpmで測定）となるようにイオン交換水を加え、リチウムイオンキャパシタ負極用スラリー組成物を調整した。

上記リチウムイオンキャパシタ負極用スラリー組成物を、コンマコーターで、集電体である厚さ $15 \mu\text{m}$ の銅箔の表面に、塗付量が $7.0 \text{ mg} / \text{cm}^2$ となるように塗布した。なおこの塗布は、乾燥後のアルミ箔上に電極合材層が形成されていない部分を確保すべく、スラリー組成物が塗布されない箇所を残すようにして実施した。このリチウムイオンキャパシタ負極用スラリー組成物が塗布された銅箔を、 $0.3 \text{ m} / \text{分}$ の速度で、温度 80°C のオーブン内を2分間、さらに温度 110°C のオーブン内を2分間かけて搬送することにより、銅箔上のスラリー組成物を乾燥させた。その後、銅箔の裏側も同様にしてスラリー組成物を塗布し、乾燥させて、負極原反を得た。

そして、得られた負極原反をロールプレス機にて密度が $0.95 \text{ g} / \text{cm}^3$ となるようプレスし、さらに、温度 200°C 、12時間真空乾燥することで両面負極を得た。

<リチウムイオンキャパシタの製造>

上記で作製された両面負極を、電極合材層が形成されていない部分が縦 $2 \text{ cm} \times$ 横 2 cm 残るように、かつ電極合材層が形成されている部分が縦 5 、

2 cm×横5.2 cmとなるように切り抜いた（この際、電極合材層が形成されていない部分は電極合材層が形成されている部分の正方形の一辺をそのまま延長するように形成される。）。このようにして切り抜いた負極を用い、そして負極のタブ材としてニッケルからなるタブ材を用いた以外は、実施例1と同様にして電極積層体を作成した。

次いで、リチウム貼り付け部が縦5 cm×横5 cm、タブ形成部が縦2 cm×横2 cmとなるように切り抜かれた厚さ100 μmのステンレス網と、リチウム金属箔（厚み82 μm、縦5 cm×横5 cm）を、リチウム金属箔がステンレス網のリチウム貼り付け部に配置されるように圧着した。さらにタブ形成部にはニッケルからなる縦7 cm×横1 cm×厚み0.01 cmのタブ材を超音波溶接して、プレドープ用のリチウム極を作製した。得られたプレドープ用のリチウム極を、上記電極積層体の最外層のセパレータ（片側）と対向するように、かつ、プレドープ用のリチウム極のタブ材が、正極および負極タブ材の反対側に突出するように配置した。

得られたリチウム極付き電極積層体を、深絞り外装フィルムの内部に配置し、三辺を融着後、電解液（組成：濃度1.0 MのLiPF₆溶液（溶媒はEC/EMC=3/7（重量比）の混合溶媒）、キシダ化学社製）を真空含浸させた後、残り一辺を減圧下で融着させ、リチウムイオンキャパシタを作製した。このリチウムイオンキャパシタを用いて、内部抵抗、フロート特性およびサイクル特性を評価した。結果を表1に示す。

[0082]（実施例16）

<共重合体を含む水溶液の調製>

表1に示す単量体を当該表に示す割合で使用した以外は共重合体Aと同様にして、共重合体を調製し、電解液膨潤度を測定した。結果を表1に示す。

<リチウムイオンキャパシタ正極用スラリー組成物の調製>

共重合体Aに替えて、上述した共重合体を固形分相当で2.0部添加し、さらにその後アクリル重合体よりなる粒子状重合体（実施例10と同様にして調製）を固形分相当で3.0部添加した以外は、実施例15と同様にして

スラリー組成物（リチウムイオンキャパシタ正極用スラリー組成物）を調製した。

<リチウムイオンキャパシタ用電極およびリチウムイオンキャパシタの製造>

上記得られたリチウムイオンキャパシタ正極用スラリー組成物を使用した以外は、実施例 15 と同様にして、リチウムイオンキャパシタ用正極、リチウムイオンキャパシタ用負極、およびリチウムイオンキャパシタを製造した。そして、実施例 15 と同様にして各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0083]（比較例 1～3）

表 1 に示す単量体を当該表に示す割合で使用した以外は共重合体 A と同様にして、それぞれ共重合体を調製した。そしてそれらの共重合体を共重合体 A に替えて使用した以外は、実施例 1 と同様にして、電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物、電気二重層キャパシタ用電極、および電気二重層キャパシタを製造した。そして、実施例 1 と同様にして各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

なお、共重合体の調製において、比較例 3 では、その他の化合物としてメチルアクリレートを使用した。

[0084]（比較例 4）

表 1 に示す単量体を当該表に示す割合で使用した以外は共重合体 A と同様にして、共重合体を調製した。そして当該共重合体を使用した以外は、実施例 14 と同様にして、リチウムイオンキャパシタ正極用スラリー組成物、リチウムイオンキャパシタ用正極、リチウムイオンキャパシタ用負極、およびリチウムイオンキャパシタを製造した。そして、実施例 14 と同様にして各種評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0085] なお、以下に示す表 1 中、

「EDLC」は電気二重層キャパシタを示し、

「LIC」はリチウムイオンキャパシタを示し、

「AA」は、アクリル酸を示し、

「A A m」は、アクリルアミドを示し、

「2-H E A」は、2-ヒドロキシエチルアクリレートを示し、

「A N」はアクリロニトリルを示し、

「P E G D A」はポリエチレングリコールジアクリレートを示し、

「M A」はメチルアクリレートを示し、

「A C L」はアクリル重合体を示す。

[0086]

[表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
電気化学キャパシタの種類		EDLC	EDLC	EDLC	EDLC	EDLC	EDLC	EDLC	EDLC	EDLC	EDLC	EDLC	EDLC	EDLC	EDLC	LIC	LIC	EDLC	EDLC	EDLC	LIC
電極 活物質	種類	活性炭 X	活性炭 X	活性炭 X	活性炭 X	活性炭 X	活性炭 X	活性炭 X	活性炭 X	活性炭 X	活性炭 X	活性炭 X	活性炭 X	活性炭 X	活性炭 X	活性炭 Y	活性炭 Y	活性炭 X	活性炭 X	活性炭 X	活性炭 Y
	比表面積 [m ² /g]	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	1600	2300	2300	1600	1600	1600	2300
共重合体	配合量 [質量部]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	エチレン性不飽和カルボン酸化合物 (A) [質量%]	AA	29.0	39.0	69.0	29.8	26.0	23.0	21.0	29.0	29.0	25.0	29.0	29.0	89.0	29.0	25.0	10.0	25.0	25.0	25.0
	単 量 体 組 成	化合物 (B) [質量%]	AAm	70.0	30.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	73.0	—	—	10.0	70.0	73.0	90.0	55.0	—	55.0
			2-HEA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	70.0	—	—	—	—	—	—	—	—
			AN	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	70.0	—	—	—	—	—	—	—
	多官能化合物 (C) [質量%]	PEGDA	1.0	1.0	1.0	0.2	4.0	7.0	9.0	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0	—	20.0	20.0	20.0
	その他の化合物	MA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	55.0	—
	電解液膨潤度 [質量%]	108	106	108	108	105	112	116	119	108	108	108	117	118	109	108	108	102	130	200	130
	A/B [—]	0.41	0.65	2.30	0.43	0.37	0.37	0.33	0.30	0.41	0.41	0.34	0.41	0.41	8.90	0.41	0.34	0.11	0.45	—	0.45
粒子状 重合体	配合量 [質量部]	5	5	5	5	5	5	5	5	2	8	2	5	5	5	5	2	5	5	5	5
	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	ACL	—	—	—	—
	配合量 [質量部]	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	5	—	—	—	—	3	—	—	—	—
電極合材層と集電体の密着性		A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	B	A	A	B	A	B	B	C	C	C
内部抵抗		A	A	B	A	A	A	A	A	C	A	B	B	A	B	A	A	E	B	B	B
フロート特性		A	A	A	A	A	A	B	C	C	A	B	A	B	C	A	A	D	E	E	E
サイクル特性		A	A	B	B	B	A	B	B	A	B	C	B	B	B	A	B	D	C	C	D

[0087] 上述の表 1 の実施例 1 ～ 16 および比較例 1 ～ 4 より、実施例 1 ～ 14 では電気二重層キャパシタが、実施例 15 ～ 16 ではリチウムイオンキャパシタがそれぞれ優れたサイクル特性およびフロート特性を発揮できていることがわかる。

また、上述の表 1 の実施例 1 ～ 7、12 ～ 14 より、共重合体を調製する際の単量体の種類や配合割合を変更することにより、電極合材層と集電体の密着性を高め、そして電気二重層キャパシタの内部抵抗を低減しつつサイクル特性およびフロート特性を更に向上させうることがわかる。

そして、上述の表 1 の実施例 8、9 より、共重合体の配合量を調節することで、電極合材層と集電体の密着性を高め、そして電気二重層キャパシタの内部抵抗を低減し、またサイクル特性およびフロート特性を更に向上させうることがわかる。

加えて、上述の表 1 の実施例 10、11 より、結着材としてのアクリル重合体（粒子状重合体）の配合量を調節することで、電極合材層と集電体の密着性を高め、そして電気二重層キャパシタの内部抵抗を低減し、またサイクル特性を更に向上させうることがわかる。

産業上の利用可能性

[0088] 本発明によれば、電気化学キャパシタに優れたサイクル特性およびフロート特性を発揮させ得る電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物を提供することができる。

本発明によれば、電気化学キャパシタに優れたサイクル特性およびフロート特性を発揮させ得る電気化学キャパシタ用電極を提供することができる。

本発明によれば、サイクル特性およびフロート特性に優れる電気化学キャパシタを提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 電極活物質、共重合体および分散媒を含む電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物であって、
- 前記共重合体は、
- エチレン性不飽和カルボン酸およびその塩の少なくとも一方よりなるエチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）と、
- 20℃における水100gに対する溶解度が7g以上であるエチレン性不飽和結合を有する共重合可能な化合物（B）と、
- を含む単量体組成物を重合して得られ、
- 前記単量体組成物は、全単量体中の前記エチレン性不飽和カルボン酸化合物（A）の割合が20.0質量%以上99.9質量%以下であり、
- そして前記共重合体の電解液膨潤度が120質量%未満である、
- 電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物。
- [請求項2] 前記単量体組成物は、全単量体中の前記化合物（B）の割合が0.1質量%以上80.0質量%以下である、請求項1に記載の電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物。
- [請求項3] 前記単量体組成物は、ポリオキシアルキレン構造および2つ以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能化合物（C）をさらに含み、全単量体中の前記多官能化合物（C）の割合が0.1質量%以上10.0質量%以下である、請求項1または2に記載の電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物。
- [請求項4] 前記電極活物質100質量部当たり、前記共重合体を1質量部以上10質量部以下含む、請求項1～3の何れかに記載の電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物。
- [請求項5] 前記電極活物質の比表面積が、500m²/g以上2500m²/g以下である、請求項1～4の何れかに記載の電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物。

[請求項6] 請求項1～5の何れかに記載の電気化学キャパシタ電極用スラリー組成物を用いて調製した電極合材層を、集電体上に備える、電気化学キャパシタ用電極。

[請求項7] 請求項6に記載の電気化学キャパシタ用電極を備える、電気化学キャパシタ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/001310

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01G11/38(2013.01) 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) H01G11/38		
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 1996-2016 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016		
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 2011-076916 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), paragraphs [0011] to [0042] (Family: none)	1-7
Y	JP 2011-076824 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 14 April 2011 (14.04.2011), paragraphs [0021], [0027] to [0065] (Family: none)	1-7
☐ 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 13 May 2016 (13.05.16)		Date of mailing of the international search report 24 May 2016 (24.05.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01G11/38(2013.01)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. H01G11/38

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 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 請求項の番号
Y	JP 2011-076916 A（日本ゼオン株式会社）2011.04.14, 段落 [0011] - [0042]（ファミリーなし）	1-7
Y	JP 2011-076824 A（日本ゼオン株式会社）2011.04.14, 段落 [0021], [0027] - [0065]（ファミリーなし）	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、一般的技術水準を示すもの
「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

13.05.2016

国際調査報告の発送日

24.05.2016

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100-8915

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

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

5D

3800