

(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
2018年12月27日(27.12.2018)



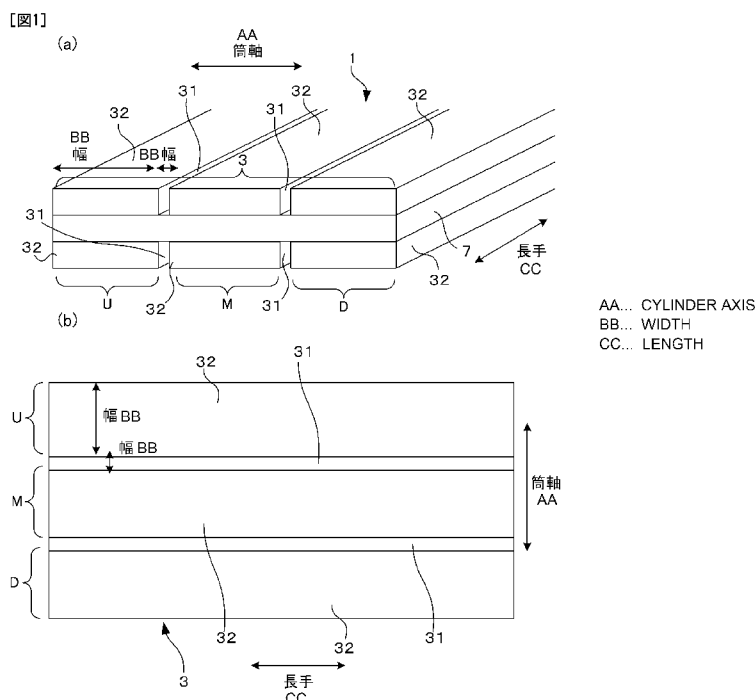
(10) 国際公開番号

WO 2018/235546 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 11/26 (2013.01) H01G 11/06 (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/020610
- (22) 国際出願日: 2018年5月29日(29.05.2018)
- (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 2017-120915 2017年6月20日(20.06.2017) JP
- (71) 出願人: 日本ケミコン株式会社
(NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) [JP/
JP]; 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目
6番4号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 谷島 啓太(YAJIMA, Keita); 〒1418605
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 Tokyo (JP). 知久 祥己(CHIKYU,
Yoshiki); 〒1418605 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 Tokyo (JP). 佐
々木 智哉(SASAKI, Tomoya); 〒1418605 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 Tokyo (JP). 爪田 覚(TSUMEDA, Satoru);
〒1418605 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 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 木内 光春, 外 (KIUCHI, Mitsuharu et
al.); 〒1050003 東京都港区西新橋1丁目6番1
3号虎ノ門吉荒ビルディング5階 Tokyo (JP).

(54) Title: CAPACITOR ELECTRODE FOIL AND CAPACITOR

(54) 発明の名称: キャパシタ用電極箔及びキャパシタ



(57) Abstract: In this capacitor having a polarizable electrode, capacity deterioration caused by repetition of charging/discharging cycles is suppressed. This electrode foil comprises a collector 7 and electrode active material layers 3. The electrode active material layers 3 are formed on the surfaces of the collector 7. The electrode active material layers 3 are each divided into a plurality of small regions 31 by division parts 32. The electrode foil can be used for a positive electrode foil or for positive electrode foil and negative electrode foil, and is able to suppress capacity deterioration of an electric



(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

double-layered capacitor or a hybrid capacitor.

(57) 要約: 分極性電極を有するキャパシタにおいて、充放電サイクルを繰り返すと生じる容量劣化を抑制する。電極箔は、集電体7と電極活物質層3とにより成る。電極活物質層3は集電体7の表面に形成される。この電極活物質層3は、分割部32で分割され、複数の小領域31に分けられる。この電極箔は、正極箔又は正極箔と負極箔に用いることができ、電気二重層キャパシタ又はハイブリッドキャパシタの容量劣化を抑制できる。

明 細 書

発明の名称： キャパシタ用電極箔及びキャパシタ

技術分野

[0001] 本発明は、分極性電極などの電極活物質層を備えるキャパシタ用電極箔及び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、一対の分極性電極の間に電解質を充填して構成される。ハイブリッドキャパシタは、正極側に分極性電極を備え、負極側にリチウムイオンを吸蔵放出可能な金属化合物粒子や炭素材料の層を備える。電気二重層キャパシタもハイブリッドキャパシタも、分極性電極と電解質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。尚、ハイブリッドキャパシタの負極はファラデー反応電極である。

[0003] これら分極性電極を有するキャパシタを充電すると、分極性電極と電解質との界面に荷電粒子が整列する。正極において、電解質のアニオンは、分極性電極との界面に整列し、分極性電極内の空孔と極めて短い距離を隔てて対を成す。これにより、正極には電位障壁が形成される。電気二重層キャパシタの場合は、負極においても電解質のカチオンが分極性電極との界面に整列し、分極性電極内の電子と極めて短い距離を隔てて対を成し、負極に電位障壁が形成される。

[0004] このように、電気二重層を利用するキャパシタは、充放電に化学反応を利用せず物理的に電荷を蓄える。そのため、電気二重層を利用するキャパシタは構成材料の劣化が少なく、充放電サイクル寿命に優れる。従って、電気二重層を利用するキャパシタは、定期的な部品交換が困難な用途や設置場所において、交換頻度の低減やメンテナンスフリーを目的に採用されることも多い。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平 1 1 - 1 4 5 0 1 5 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者らの鋭意研究によれば、電気二重層キャパシタのフロート試験として、摂氏 30 度の温度環境下で 2.5 V の直流電圧を 1400 時間程度印加し続けても、大きな容量劣化は見られなかったが、電気二重層キャパシタの充放電を繰り返すと容量が徐々に低下し、4 万回の充放電サイクルが経過すると、初期と比べて容量が 20% 低下する現象が見られた。

[0007] そこで、本発明は、上記課題を解決すべく、充放電サイクルによる容量の劣化が抑制されたキャパシタ用電極箔及び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

[0008] 本発明者等は、巻回形の電気二重層キャパシタを 2 個作製し、第 1 の電気二重層キャパシタに対して 4 万回の充放電サイクル試験を行い、第 2 の電気二重層キャパシタに対して 5000 時間のフロート試験を行った。そして、第 1 及び第 2 の電気二重層キャパシタの正極側の分極性電極、負極側の分極性電極、及びセパレータに対して、各々 3 箇所のイオン濃度 (M) を定量した。イオン濃度は、電解液のカチオン種、またはアニオン種のうち、いずれかの濃度であり、定量する場所が正極であるか、負極であるか、セパレータであるかによって異なる。

[0009] ここで、巻回形の電気二重層キャパシタは円筒型コンデンサ素子を有する。円筒型コンデンサ素子は、正極箔と負極箔とをセパレータを挟んで重ね合わせ、巻軸を中心に渦巻き状に巻き込むと、この円筒型コンデンサ素子が作成される。円筒型コンデンサ素子の一端面から電極端子部が引出される。イオン濃度 (M) の定量箇所は、筒軸に沿って円筒型コンデンサ素子を 3 等分したとき、電極端子部が引出された端面に繋がる筒軸上部付近（以下、上部域という）、筒軸中腹付近（以下、中腹域という）、及び電極端子部が引出された端面とは反対の端面に繋がる筒軸下部付近（以下、下部域という）で

ある。その結果を下記表 1 に示す。各数値の単位はM (mol/L) である。

[0010] (表 1)

		正極	負極
サイクル試験後	上部域	0. 353	0. 067
	中腹域	1. 334	1. 981
	下部域	0. 212	0. 151
初期	上部域	0. 751	0. 765
	中腹域	0. 785	0. 730
	下部域	0. 771	0. 714
フロート試験後	上部域	1. 019	1. 046
	中腹域	1. 037	0. 991
	下部域	1. 030	1. 042

[0011] 表 1 に示すように、充放電サイクル試験及びフロート試験前の初期では、上部域も下部域も中腹域もイオンの濃度は同等である。しかし、4 万回の充放電サイクル試験後、上部域と下部域のイオン濃度が初期と比べて薄くなり、中腹域のイオン濃度が初期と比べて濃くなっていた。即ち、充放電が繰り返されると、イオンが上部域と下部域から中腹域に移動し、電気二重層キャパシタ内部でイオンの濃度勾配が生じていることがわかった。尚、フロート試験後においては、イオンの濃度勾配は生じていなかった。

[0012] 本発明者らは、充放電を繰り返されるとイオンの濃度勾配が発生し、分極性電極と電解質との界面にはイオンの疎な領域が存在すると考えた。イオンが疎の領域で発現する容量は小さく、その結果、キャパシタ全体としても容

量低下が生じていると考えた。

[0013] そこで、本発明に係るキャパシタ用電極箔は、集電体と、前記集電体の表面に形成された電極活物質層と、前記電極活物質層を小領域に分割する分割部と、を備えること、を特徴とする。電極活物質層を小領域に分割すれば、小領域間でのイオンの移動が抑制され、イオンの濃度勾配の発生が抑制される。

[0014] 前記電極活物質層は帯形状を有し、前記分割部は、前記電極活物質層の帯長手方向に延びて、前記電極活物質層を帯長手方向に沿って延びる帯状の小領域に分割する溝であり、前記小領域は、前記分割部と直交する方向に沿った帯幅方向の長さが30mm以上50mm以下であるようにしてもよい。同じ小領域内で生じ得るイオンの濃度勾配を緩やかにでき、容量が小さくなる領域をより極小化できる。

[0015] 前記電極活物質層は帯形状を有し、前記分割部は、前記電極活物質層の帯長手方向に延びて、前記電極活物質層を帯長手方向に沿って延びる帯状の小領域に分割する溝であり、幅が1mm以上であるようにしてもよい。小領域間のイオンの移動が効果的に抑制されるとともに、電極活物質層の表面積の低下が最小限に抑えられる。

[0016] 前記電極活物質層は帯形状を有し、前記分割部は、前記電極活物質層の帯長手方向に沿って延在するようにしてもよい。上部域から中腹域へ、また下部域から中腹域へのイオンの移動を抑制できる。

[0017] このようなキャパシタ用電極箔と電解液を備えるキャパシタも本発明の一態様である。例えば、正極及び負極の両方に分極性電極を有する電気二重層キャパシタ、正極側に分極性電極を備え、負極側に、リチウムイオンを吸蔵及び放出する金属化合物粒子の層により成る電極を備えるハイブリッドキャパシタも本発明の一態様である。

[0018] このキャパシタにおいては、正極側にのみ前記キャパシタ用電極箔を備えるようにすればよい。正極側の電極箔が有する電極活物質層を分割部で小領域に分割すると、分割部を有していない負極側の電極活物質層でもイオン濃

度の差が抑制された。もちろん、少なくとも正極側に前記キャパシタ用電極箔を備えるようにすればよく、正極及び負極の両方に前記キャパシタ用電極箔を備えてもよい。

[0019] また、正極側に前記分割部を有する前記キャパシタ用電極箔を備え、前記正極側の前記小領域は、対向する負極の活物質層で覆われているようにしてもよい。また、正極と負極の両方に前記分割部を有する前記キャパシタ用電極箔を備え、前記正極の前記小領域の幅は、前記負極の前記小領域の幅よりも狭く、前記正極の前記小領域は、対向する前記負極の前記小領域で覆われているようにしてもよい。正極側に負極側の電極活物質と正対していない非対向領域を無くすることができ、容量劣化が更に抑制される。

[0020] また、前記キャパシタ用電極箔をセパレータを介して巻回され、電解液が含有されたキャパシタ素子と、前記キャパシタ素子を収納する外装ケースと、前記外装ケースの側面を押圧して前記キャパシタ素子を固定する押圧部と、を備え、前記押圧部は、前記分割部の位置と一致せず、前記小領域の位置に形成されるようにしてもよい。押圧部によってキャパシタ素子が良好に捕捉され、外装ケース内でキャパシタ素子が不安定になることがないため、分割部が耐振性に影響を与えることがない。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、キャパシタを繰り返し充放電しても、容量の劣化が抑制される。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本実施形態に係る正極箔の構成を示す図である。

[図2]正極箔と負極箔の位置関係を示す模式図である。

[図3]キャパシタを加締めた状態を示す模式図である。

[図4]実施例1と比較例1のイオン濃度の定量箇所を示す模式図である。

[図5]実施例1及び比較例1の電気二重層キャパシタのイオン濃度分布を示すグラフである。

[図6]実施例1及び比較例1の電気二重層キャパシタの各充放電サイクルでの

容量変化率 ΔC_{ap} (%)を示すグラフである。

[図7]実施例1、実施例12及び比較例1の電気二重層キャパシタの各充放電サイクルでの容量変化率 ΔC_{ap} (%)を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明に係る電極箔及びこの電極箔を備えた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。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものでない。

[0024] (全体構造)

キャパシタは、正極箔及び負極箔に電極活物質の層を備え、正極箔または負極箔の少なくとも一方の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する。典型的には、このキャパシタは電気二重層キャパシタ又はハイブリッドキャパシタである。電気二重層キャパシタは、正極箔及び負極箔の両方に分極性電極を有する。ハイブリッドキャパシタは、正極箔に分極性電極を有し、負極箔にリチウムイオンを吸蔵放出可能な金属化合物粒子により成る電極活物質の層または炭素材料のファラデー反応電極を有する。キャパシタの形状としては、巻回形又は積層形を採ることができる。以下、巻回形のキャパシタを例示する。

[0025] これらキャパシタは、正極箔、負極箔、セパレータ及び電解液を備える。正極箔、負極箔及びセパレータは帯形状を有する。正極箔と負極箔はセパレータを挟んで重ね合わせられ、帯の長尺方向が周を形成するように渦巻き状に巻回されて、円筒型コンデンサ素子に成型されている。このコンデンサ素子には電解液が含浸されている。尚、電解液は、電解質を保持できれば媒体は液体でなくてよく、固体高分子でもゲル電解質でもよい。

[0026] (電極箔)

図1は電極箔1を示す模式図であり、(a)は断面斜視図、(b)は平面図である。図1に示すように、正極箔及び負極箔となる電極箔1は、集電体7に分極性電極又はファラデー電極等の電極活物質層3を形成させて成る。集電体7は、アルミニウム、白金、金、ニッケル、チタン及び鋼等の弁作用

を有する金属である。集電体 7 の形状は、膜状、箔状、板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 7 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 7 の表面に付着させてもよい。

[0027] 電極箔 1 は、例えば、電気二重層容量を持つ多孔質構造又は繊維状構造を有する炭素材料や、ファラデー反応を生じる金属化合物粒子や炭素材料などの電極活物質層 3 の材料である電極材料と、導電助剤との混合物にバインダーを混合し、混練した後シート状に成形して形成することができる。また、電極材料と導電助剤とバインダーの混合液をドクターブレード法等によって集電体 7 上に塗工し、乾燥することにより電極を形成しても良い。電極箔 1 は、得られた分散物を所定形状に成形し、集電体 7 上に圧着して形成することもできる。この電極箔 1 の厚みは 20～150 μm が望ましい。

[0028] バインダーとしては、例えばフッ素系ゴム、ジエン系ゴム、スチレン系ゴム等のゴム類、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素ポリマー、カルボキシメチルセルロース、ニトロセルロース等のセルロース、その他、ポリオレフィン樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、ニトリル樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、エポキシ樹脂などを挙げることができる。これらのバインダーは、単独で使用しても良く、2 種以上を混合して使用しても良い。

[0029] 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／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。

[0030] 分極性電極における電極活物質層 3 の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。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。

[0031] ファラデー電極における電極活物質層3としては、金属化合物粒子や炭素材料を用いた層を形成させて成る。金属化合物粒子層は、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能であり、例えば FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 MnO 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 CoO 、 Co_3O_4 、 NiO 、 Ni_2O_3 、 TiO 、 TiO_2 、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 、 CuO 、 NiO 、 SnO 、 SnO_2 、 SiO_2 、 RuO_2 、 WO 、 WO_2 、 WO_3 、 MoO_3 、 ZnO 等の酸化物、 Sn 、 Si 、 Al 、 Zn 等の金属、 LiVO_2 、 Li_3VO_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Sc_2TiO_5 、 Fe_2TiO_5 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ などの複合酸化物、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 、 Ge_3N_4 、 Zn_3N_2 、 Cu_3N などの窒化物、 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ 、 MoS_2 が挙げられる。また、炭素材料としては、黒鉛（グラファイト）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）およびコークスなどが挙げられる。

[0032] ハイブリッドキャパシタの負極箔にファラデー反応電極を用いる場合は、正極箔の集電体7及び電極活物質層3を貫く貫通孔を備えず、また負極箔の集電体7及び炭素材料層を貫く貫通孔を備えないものが望ましい。

[0033] 集電体7と電極活物質層3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。

[0034] 電極活物質層3内には、電極箔1の一辺に沿って一直線に延在する分割部31を備える。分割部31は、電極活物質層3の層表面から層底まで、電極

活物質層 3 の材料が存在せず、集電体 7 又はカーボンコート層が露出している細線領域であり、電極活物質層 3 を端から端まで完全に切り開く。電極活物質層 3 は、分割部 3 1 で帯状の複数の小領域 3 2 に分割される。小領域 3 2 間は分割部 3 1 によって繋がりを喪失する。

[0035] この分割部 3 1 は、平行に単数条又は複数条が延設される溝又は凹部である。電極活物質層 3 は、分割部 3 1 の本数に応じて二条以上の小領域 3 2 に分割される。例えば分割部 3 1 は、正極箔の帯長手方向に沿って二条形成され、小領域 3 2 は、帯長手方向と直交する方向に並び、筒軸方向に上部域 U と中腹域 M と下部域 D に分かれて、互いに平行に延在する。この分割部 3 1 は、分割部 3 1 となる領域に予め電極活物質層 3 のスラリーを塗工しない、または電極活物質層 3 のシートを接合しないことで形成してもよく、その他、集電体 7 上に形成された電極活物質層 3 の一部をレーザーやブラシ、その他の機械的手法によって除去して分割部を形成してもよい。

[0036] 分割部 3 1 を有する電極活物質層 3 によると、分割部 3 1 によって電極活物質層 3 内のイオンが小領域 3 2 間を移動し難くなる。そのため、電極活物質層 3 内では、分割部 3 1 と直交する方向に拡がるイオンの濃度勾配が抑制される。そうすると、電極活物質層 3 内においてイオン濃度が薄い領域が生じ難くなり、キャパシタ 1 の容量劣化が抑制される。また、一条の小領域 3 2 の幅は、電極活物質層 3 の全幅と比べて狭くなるため、一条の小領域 3 2 内でもイオンの濃淡差が付き難くなる。従って、一条の小領域 3 2 内でもイオン濃度の薄い領域が生じ難くなり、キャパシタ 1 の容量劣化が抑制される。

[0037] 電極活物質層 3 の全体面積 X に占める小領域 3 2 の合計面積 Y は、 $Y = (0.8 / 0.9) X$ 以上が望ましい。第 1 に、分割部 3 1 を設けると容量維持率は 9 割程度（後述の実施例 1 では 8 % 低下し、容量維持率は 92 %）になること、第 2 に、分割部 3 1 はキャパシタ 1 の容量に寄与しないこと、第 3 に、分割部 3 1 が無いとキャパシタ 1 の容量維持率は 8 割程度まで落ち込むことより、小領域 3 2 の合計面積 Y であると、分割部 3 1 を設けずに容量

劣化が発生したキャパシタの容量を上回る。

[0038] 分割部 3 1 の長さは、電極活物質層 3 の端から端までであり、分割部 3 1 の幅は望ましくは 1 mm 以上である。換言すると、隣接する小領域 3 2 は 1 mm 以上の間隔で離間する。1 mm 以上であれば、電極活物質層 3 内のイオンの移動が効果的に抑制できる。但し、製造の都合上、3 mm 以上が望ましい。また、容量劣化の抑制効果は分割部 3 1 の幅が大きければ良いが、6 mm を超えると小領域 3 2 の合計面積 Y が $Y = (0.8 / 0.9) X$ を満たし難くなる。

[0039] 小領域 3 2 の幅は望ましくは 20 mm 以上 50 mm 以下である。小領域 3 2 の幅とは、電極活物質層 3 の端に属する小領域 3 2 においては、電極活物質層 3 の端から分割部 3 1 まで、電極活物質層 3 の内側に属する小領域 3 2 においては、分割部 3 1 間である。小領域 3 2 の幅が 50 mm を超えても、分割部 3 1 による容量劣化の抑制効果は発揮されるが、その効果は徐々に薄れていく。また、20 mm を下回ると、小領域 3 2 の合計面積 Y が $Y = (0.8 / 0.9) X$ を満たし難くなる。

[0040] キャパシタにおいては、少なくとも正極箔の電極活物質層 3 が分割部 3 1 で小領域 3 2 に分断されていればよい。もちろん、負極箔の電極活物質層 3 も小領域 3 2 と分割部 3 1 を備えるようにしてもよい。但し、電気的中性を保つことが原因と推測されるが、正極箔又は負極箔の一方の電極活物質層 3 を分割部 3 1 と小領域 3 2 とで構成すれば、他方の電極活物質層 3 に分割部 3 1 を形成しなくとも、当該他方の電極活物質層 3 内においてイオンの濃淡差が抑制されるとの知見を得た。

[0041] 図 2 は、正極箔と負極箔の位置関係を示す模式図である。図 2 に示すように、正極箔と負極箔の両方の電極 3 に分割部 3 1 を形成する場合には、負極箔の小領域 3 2 を正極箔の小領域 3 2 より幅広にし、正極箔の小領域 3 2 が負極箔の小領域 3 2 によって覆われ、はみ出ないようにする。即ち、正極箔の電極 3 に、負極箔の電極 3 と正対していない領域が発生しないようにすることが望ましい。負極箔の電極 3 と正対していない非対向領域の酸化劣化を抑

制するためである。

[0042] (電解液)

電解液は、溶媒に対して溶質を溶解し、または更に添加剤が添加された混合液である。この電解液の溶質のイオン濃度は1.0～3.0 (M) に設定することで、充放電サイクル試験後のイオン濃度が所定量維持できる。溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ブチレンカーボネート、4-フルオロ-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-(トリフルオロメチル)-1,3-ジオキソラン-2-オンなどの環状カーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチル*n*-プロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、*n*-ブチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチル*n*-プロピルカーボネート、エチルイソプロピルカーボネート、*n*-ブチルエチルカーボネート、ジ*n*-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジ*n*-ブチルカーボネート、フルオロエチルメチルカーボネート、ジフルオロエチルメチルカーボネート、トリフルオロエチルメチルカーボネートなどの鎖状カーボネート、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、 γ -ブチロラクトン、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を使用することができる。

[0043] 溶質としては、電気二重層キャパシタにおいては、第4級アンモニウム塩が挙げられる。ハイブリッドキャパシタとしては、溶質は1種以上のリチウム塩が挙げられ、第4級アンモニウム塩を添加してもよい。

[0044] 第4級アンモニウム塩としては、カチオンとしてテトラエチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、エチ

ルトリメチルアンモニウム、メチルエチルピロリジニウム、スピロビピロリジニウム、スピロー（N，N'）-ビピロリジニウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-エチル-2，3-ジメチルイミダゾリウム等を挙げることができる、アニオンとしては、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、または RfSO_3^- 、 $(\text{RfSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 RfCO_2^- （Rfは炭素数1～8のフルオロアルキル基）等を挙げることができる。特に、エチルトリメチルアンモニウム BF_4 、ジエチルジメチルアンモニウム BF_4 、トリエチルメチルアンモニウム BF_4 、テトラエチルアンモニウム BF_4 、スピロー（N，N'）-ビピロリジニウム BF_4 、メチルエチルピロリジニウム BF_4 、エチルトリメチルアンモニウム PF_6 、ジエチルジメチルアンモニウム PF_6 、トリエチルメチルアンモニウム PF_6 、テトラエチルアンモニウム PF_6 、スピロー（N，N'）-ビピロリジニウム PF_6 、テトラメチルアンモニウムビス（オキサラト）ボレート、エチルトリメチルアンモニウムビス（オキサラト）ボレート、ジエチルジメチルアンモニウムビス（オキサラト）ボレート、トリエチルメチルアンモニウムビス（オキサラト）ボレート、テトラエチルアンモニウムビス（オキサラト）ボレート、スピロー（N，N'）-ビピロリジニウムビス（オキサラト）ボレート、テトラメチルアンモニウムジフルオロオキサラトボレート、エチルトリメチルアンモニウムジフルオロオキサラトボレート、ジエチルジメチルアンモニウムジフルオロオキサラトボレート、トリエチルメチルアンモニウムジフルオロオキサラトボレート、テトラエチルアンモニウムジフルオロオキサラトボレート、スピロー（N，N'）-ビピロリジニウムジフルオロオキサラトボレート等が好ましい。

[0045] リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、および $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、またはこれらの混合物である。

[0046] また、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、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。

[0047] （セパレータ）

セパレータとしては、セルローズ系セパレータ、合成繊維不織布系セパレータ、セルローズ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。セルローズとしては、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。

[0048] （組み立て方法）

このようなキャパシタの組み立て方法は次のとおりである。まず、陽極箔、陰極箔及びセパレータを帯長手方向及び帯幅方向を揃えて重ね合わせる。セパレータは陽極箔及び陰極箔の間に挟み込む。この陽極箔、陰極箔及びセパレータを、巻軸を中心に渦巻き状に巻き込むことで、円筒体状のコンデンサ素子を形成する。円筒体の一端面には、陽極箔及び陰極箔に繋がる電極端子部が引き出しておく。

[0049] このコンデンサ素子に電解液を含浸させ、電解液を含浸させたコンデンサ素子を有底筒状の外装ケースに挿入する。外装ケースを加締めにより封口ゴムで封止する。即ち、図3に示すように、外装ケースを加締めて、コンデンサ素子を外装ケースに固定する。この押圧部8は、外装ケースの加締めによ

り、コンデンサ素子側へ突き出した突起であり、コンデンサ素子に食い込んで、コンデンサ素子を外装ケースに固定する。

[0050] 押圧部 8 は、小領域 3 2 に向かう位置に押圧部 8 を形成しておく。換言すると、押圧部 8 は、分割部 3 1 を避けて形成される。分割部 3 1 の位置には電極活物質層 3 が存在しない。そのため、分割部 3 1 の位置は、コンデンサ素子が柔らかくなっており、分割部 3 1 に押圧部 8 を設けても、コンデンサ素子の固定が不安定になってしまう。また、分割部 3 1 は電極活物質層 3 が補強材とならないために、分割部 3 1 に押圧部 8 を設けてしまうと、押圧部 8 の応力が集電体 7 に集中し、集電体 7 が過度に延びるなど、抵抗増加の要因となる。

[0051] 一方、押圧部 8 を小領域 3 2 に向かうように設ければ、コンデンサ素子が外装ケース内で安定し、耐振性が良好となる。

実施例

[0052] 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。

[0053] (実施例 1)

正極箔と負極箔をセパレータを挟んで重ね合わせ、これらを巻回することで、円筒型コンデンサ素子を作成した。この円筒型コンデンサ素子に電解液を含浸し、実施例 1 の電気二重層キャパシタを作製した。詳細は次のとおりである。

[0054] 即ち、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 SBR 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。

[0055] 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、集電体 7 を作製した。集電体 7 は帯形状を有する。正極箔の集電体 7 は、帯の長手方向と直交する筒軸方向に 144 mm の幅を有し、負極箔の集電体 7 は、帯の長手方向と直

交する筒軸方向に146mmの幅を有する。

[0056] この正極箔の集電体7に対し、筒軸方向に40mm幅のスラリーを集電体7の長手方向に沿って塗布した。このスラリーは、筒軸方向に7mm間隔を空けて、三条分平行に塗布した。そして、スラリーを乾燥させた。即ち、正極箔の集電体7に形成される電極活物質層3は、2本の7mm幅の分割部31によって、各々が40mm幅を有する上部域Uと中腹域Mと下部域Dの各小領域32に分割された。

[0057] 一方、負極箔の集電体7に対し、筒軸方向に42mm幅のスラリーを集電体7の長手方向に沿って塗布した。このスラリーは、筒軸方向に5mm間隔を空けて、三条分平行に塗布した。そして、スラリーを乾燥させた。即ち、負極箔の集電体7に形成される電極活物質層3は、2本の5mm幅の分割部31によって、各々が42mm幅を有する上部域Uと中腹域Mと下部域Dの各小領域32に分割された。

[0058] そして、セルロース系のセパレータを介して、正極箔と負極箔の中心線を揃え、正極箔の小領域32に負極箔の小領域32が完全に覆い被さるように、正極箔と陰極箔を重ね合わせ、巻回した。この円筒型コンデンサ素子に電解液を含浸させた。電解液は、1.5MのメチルエチルピロリジニウムBF₄/プロピレンカーボネート溶液を用いた。また、正極箔と負極箔の一端面から電極端子部を引き出した。そして、この円筒型コンデンサ素子を、φ40×170Lの外装ケースに入れて封口体で封入し、小領域32に向かう位置に押圧部8を形成することで、実施例1の電気二重層キャパシタを作製した。

[0059] (比較例1)

比較例1の電気二重層キャパシタは、分割部31が未形成な点で、実施例1の電気二重層キャパシタと異なる。即ち、144mm幅の正極箔の集電体7に対して144mm幅のスラリーを塗布し、乾燥させた。即ち、正極箔の集電体7に、144mm幅に亘って連続する電極活物質層3が一条分塗工した。また、146mm幅の負極箔の集電体7に対して146mm幅のスラリ

一を塗工し、乾燥させた。即ち、負極箔の集電体7に、146mm幅に亘って連続する電極活物質層3を一条分塗工した。その他、比較例1の電気二重層キャパシタは実施例1と同一組成、同一製造方法及び同一条件にて作成された。

[0060] (イオン濃度分布の確認)

実施例1と比較例1の電気二重層キャパシタの充放電を繰り返し、4万回の充放電サイクル試験が完了した後、正極箔の電極活物質層3内におけるイオン濃度の分布を確認した。このサイクル試験は、室温で定格電圧までの充電と、定格電圧の1/2の電圧までの放電を1サイクルとして、これを繰り返す試験であり、電流値は、静電容量1Fあたり、30mA程度のレートで放電電流値を決定した。

[0061] イオン濃度の分布を測定するため、次のような方法を採用した。即ち、電気二重層キャパシタを分解して、巻回されていた正極箔を広げた。正極箔の中心付近を筒軸方向に沿って切断し、即ち長手方向に直交する幅手方向に切断し、矩形状の被測定片を切り出した。被測定片は、一辺が正極箔の筒軸方向と同一であり、この一辺と隣り合う辺の長さが少なくとも5cm以上、望ましくは10cmとなるように切り出す。この被測定片をさらに後述する抽出領域(9箇所)に切り分け、抽出領域毎にアセトニトリル溶液に室温で12時間浸漬して電解液を抽出し、各所から抽出した電解液を純水で1000倍に各々希釈した。そして、各希釈液を試料としてクロマトグラフィーでイオン濃度を定量した。

[0062] 図4の(a)に示すように、実施例1において上部域U、中腹域M及び下部域Dの各小領域32につき、各3箇所の抽出箇所が設定された。一条の小領域32に設定された3箇所の抽出箇所は、小領域32の幅方向、即ち筒軸方向に等配位置に並ぶ。即ち、実施例1については、計9箇所から電解液が抽出された。各抽出箇所を、電極端子部が引き出された側から順番に1番～9番と名付ける。

[0063] 1番から3番目の抽出箇所は、上部域Uの小領域32に属し、数字が若い

順に電極端子部が引き出された側から順番に並ぶ。4番から6番目の抽出箇所は、中腹域Mの小領域32に属し、数字が若い順に電極端子部が引き出された側から順番に並ぶ。7番から9番目の抽出箇所は、下部域Dの小領域32に属し、数字が若い順に電極端子部が引き出された側から順番に並ぶ。

[0064] また、図4の(b)に示すように、比較例1については、計3箇所から電解液が抽出された。各抽出箇所は、実施例1における2番目、5番目及び8番目の位置に相当する。2番目の位置は上部域Uの中心、5番目の位置は中腹域Mの中心、8番目の位置は下部域Dの中心である。

[0065] 図5は、実施例1及び比較例1の電気二重層キャパシタのイオン濃度分布を示すグラフである。図5の(a)では、実施例1の1番目から9番目の抽出箇所を横軸に並べ、イオン濃度を縦軸に取った。図4の(b)では、比較例1の1番目から9番目の抽出箇所を横軸に並べ、そのうちの2番目、5番目及び8番目の抽出箇所につき、イオン濃度をプロットした。

[0066] 図5の(b)に示すように、比較例1の電気二重層キャパシタでは、5番目の抽出箇所ではイオン濃度が約1.4 Mとなり、2番目の抽出箇所では約0.2 Mとなり、8番目の抽出箇所では約0.4 Mとなった。中腹域Mのイオン濃度は濃くなり、上部域U及び下部域Dのイオン濃度は薄くなり、その差は約1.2 Mに拡大していた。

[0067] これに対し、図5の(a)に示すように、実施例1の電気二重層キャパシタでは、1番から3番の抽出箇所でのイオン濃度の平均が約0.7 Mであり、4番から6番の抽出箇所でのイオン濃度の平均が約0.7 Mであり、7番から9番の抽出箇所でのイオン濃度の平均が約0.9 Mであった。即ち、電極活物質層3を分割部31で複数の小領域32に分断することで、中腹域Mに対する上部域Uと下部域Dのイオン濃度の差は、0.2 M程度に抑制されたことが確認された。

[0068] また、図5の(a)に示すように、実施例1の電気二重層キャパシタでは、1番から3番の抽出箇所のイオン濃度が0.7 M、0.9 M及び0.5 Mとなり、上部域Uの小領域32内でもイオンの濃度勾配は緩くなっていた。

また、4番から6番の抽出箇所のイオン濃度が0.5 M、1.0 M及び0.65 Mとなり、中腹域Mの小領域32内でもイオンの濃度勾配は緩くなっていた。そして、7番から9番の抽出箇所のイオン濃度が0.7 M、1.2 M及び0.8 Mとなり、下部域Dの小領域32内でもイオンの濃度勾配は緩くなっていた。即ち、1条の小領域32内でも、小領域32の幅を狭くすることで、イオン濃度の差が抑制されることが確認された。

[0069] また、比較例1の電気二重層キャパシタでは、2番の抽出箇所のイオン濃度が0.2 Mと極めて低い値となっているのに対し、実施例1の電気二重層キャパシタでは、いずれの抽出箇所でのイオン濃度が、即ち電解液のカチオン種、またはアニオン種のうち、いずれかの濃度が0.3 Mを超える値を示し、特性劣化への影響を低減できることを示している。

[0070] (容量変化率の確認)

実施例1及び比較例1の電気二重層キャパシタの充放電を繰り返した。この充放電サイクル試験の間、初期の容量に対する各充放電サイクルでの容量変化率 ΔC_{ap} (%)を測定した。その結果を図6に示す。図6に示すように、比較例1の電気二重層キャパシタでは、サイクル数を重ねるごとに容量が低下していき、4万サイクル達成時点で容量劣化が20%に達した。一方、実施例1の電気二重層キャパシタでは、サイクル数を重ねるごとに容量が低下する点では比較例1と同じであるが、1万数千サイクル経過後から容量低下が緩やかになり、4万サイクル達成時点では容量劣化が8.5%程度に止まった。

[0071] 以上のイオン濃度分布と容量変化率の結果により、電極活物質層3を分割部31で小領域32に分断することにより、キャパシタ1内のイオンの濃淡差は緩和され、少なくともイオン濃度が0.3 M以上を維持でき、容量劣化が抑制されたことが示された。

[0072] (実施例2)

実施例2の電気二重層キャパシタは、実施例1の電気二重層キャパシタにおける正極箔において電極活物質層3の小領域32の幅を30 mmとし、分

割部 3 1 の幅を 5 mm とし、負極箔において電極活物質層 3 の小領域 3 2 の幅を 3 2 mm とし、分割部 3 1 の幅を 3 mm とした。正極箔の幅は 1 0 0 mm、負極箔の幅は 1 0 2 mm とし、その他は実施例 1 と同一材料、同一方法及び同一条件で作製された。

[0073] (実施例 3)

実施例 3 の電気二重層キャパシタは、実施例 1 の電気二重層キャパシタにおける正極箔において電極活物質層 3 の小領域 3 2 の幅を 4 0 mm とし、分割部 3 1 の幅を 5 mm とし、負極箔において電極活物質層 3 の小領域 3 2 の幅を 4 2 mm とし、分割部 3 1 の幅を 3 mm とした。正極箔の幅は 1 3 0 mm、負極箔の幅は 1 3 2 mm とし、その他は実施例 1 と同一材料、同一方法及び同一条件で作製された。

[0074] (実施例 4)

実施例 4 の電気二重層キャパシタは、実施例 1 の電気二重層キャパシタにおける正極箔において電極活物質層 3 の小領域 3 2 の幅を 5 0 mm とし、分割部 3 1 の幅を 5 mm とし、負極箔において電極活物質層 3 の小領域 3 2 の幅を 5 2 mm とし、分割部 3 1 の幅を 3 mm とした。正極箔の幅は 1 6 0 mm、負極箔の幅は 1 6 2 mm とし、その他は実施例 1 と同一材料、同一方法及び同一条件で作製された。

[0075] (実施例 5)

実施例 5 の電気二重層キャパシタは、正極箔において電極活物質層 3 の小領域 3 2 の幅を 6 0 mm とし、分割部 3 1 の幅を 5 mm とし、負極箔において電極活物質層 3 の小領域 3 2 の幅を 6 2 mm とし、分割部 3 1 の幅を 3 mm とした。正極箔の幅は 1 9 0 mm、負極箔の幅は 1 9 2 mm とし、その他は実施例 1 と同一材料、同一方法及び同一条件で作製された。

[0076] (実施例 6)

実施例 6 の電気二重層キャパシタは、実施例 1 の電気二重層キャパシタにおける正極箔において電極活物質層 3 の小領域 3 2 の幅を 7 0 mm とし、分割部 3 1 の幅を 5 mm とし、負極箔において電極活物質層 3 の小領域 3 2 の

幅を 72 mm とし、分割部 31 の幅を 3 mm とした。正極箔の幅は 220 mm、負極箔の幅は 222 mm とし、その他は実施例 1 と同一材料、同一方法及び同一条件で作製された。

[0077] (容量変化率の確認)

実施例 1 乃至 6 の電気二重層キャパシタの充放電を繰り返した。この充放電サイクル試験の間、初期の容量に対する各充放電サイクルでの容量変化率 ΔCap (%) を測定した。その結果を表 2 に示す。

[0078] (表 2)

	小領域幅(mm)	分割部幅(mm)	ΔCap (%)
実施例2	30	5	-10.1
実施例3	40		-8.7
実施例4	50		-13.7
実施例5	60		-17.2
実施例6	70		-19.1

[0079] 表 2 に示すように、4 万回の充放電を繰り返すと、容量劣化は、小領域 32 の幅が 30 mm の実施例 2 は 10.1 %、小領域 32 の幅が 40 mm の実施例 3 は 8.7 %、小領域 32 の幅が 50 mm の実施例 4 は 13.7 %、小領域 32 の幅が 60 mm の実施例 5 は 17.2 %、小領域 32 の幅が 70 mm の実施例 6 は 19.1 % であった。

[0080] これにより、小領域 32 の幅が狭くなると容量劣化が緩和されることが確認された。また小領域 32 の幅が 50 mm 以下では、1 万サイクル近辺で容量低下が緩やかになり、4 万サイクル達成時点での容量劣化の抑制効果に大きく貢献していることが確認された。従って、小領域 32 の幅は 50 mm 以下が望ましい。

[0081] (実施例 7 乃至実施例 10)

実施例 7 乃至実施例 10 の電気二重層キャパシタは、実施例 1 の電気二重層キャパシタにおける正極箔及び負極箔において電極活物質層 3 の小領域 32 の幅及び分割部 31 の幅を表 3 に示す寸法に設定して作製されたものであり、その他は実施例 1 と同一材料、同一方法及び同一条件で作製された。

[0082] なお、実施例 7 の電気二重層キャパシタでは、負極箔側の小領域 32 が正極箔側の小領域 32 よりも狭く、正極箔側の小領域 32 に負極側の小領域 32 と正対していない非対向領域が存在している点で実施例 1 と異なっている。

[0083] 即ち、実施例 7 の電気二重層キャパシタでは、正極箔の集電体 7 に対し、1 mm 間隔で 40 mm 幅のスラリーを集電体 7 の長手方向に沿って塗布し、乾燥させた。その結果、40 mm 幅の小領域 32 が三条分形成され、三条の小領域 32 が 1 mm 幅の 2 条の分割部 31 で分断された正極箔が形成された。

[0084] この負極箔の集電体 7 に対し、3 mm 間隔で 38 mm 幅のスラリーを集電体 7 の長手方向に沿って塗布し、乾燥させた。その結果、38 mm 幅の小領域 32 が 3 条分形成され、3 条の小領域 32 が 3 mm 幅の 2 条の分割部 31 で分断された負極箔が形成された。従って、正極箔の小領域 32 のうち 2 mm 幅が負極箔の小領域 32 と正対していない非対向領域となり、三条の小領域 32 では、合計 6 mm の非対向領域が形成される。

[0085] (容量変化率の確認)

実施例 7 乃至 10 及び比較例 1 の電気二重層キャパシタの充放電を繰り返した。この充放電サイクル試験の間、初期の容量に対する各充放電サイクルでの容量変化率 ΔC_{ap} (%) を測定した。その結果を表 3 に示す。

[0086] (表 3)

	小領域幅(mm)		分割部幅(mm)		$\Delta \text{cap}(\%)$
	正極	負極	正極	負極	
比較例1	-		-		-19.6
実施例7	40	38	1	3	-14.5
実施例8	40	40	3	3	-10.3
実施例9	40	42	5	3	-8.8
実施例10	40	42	11	3	-8.3

[0087] 表3に示すように、4万回の充放電を繰り返すと、容量劣化は、比較例1が19.6%であるのに対し、正極側の分割部31の幅が1mmの実施例7は14.5%、分割部31の幅が3mmの実施例8は10.3%、分割部31の幅が5mmの実施例9は8.8%、分割部31の幅が11mmの実施例10は8.3%であった。

[0088] これにより、分割部31があれば容量劣化が抑制されることが確認された。そして、分割部31の幅が広がるほど、容量劣化の抑制効果が高まることが確認された。分割部31の幅が広がれば小領域32間をイオンが移動し難くなるためと考えられる。なお、分割部31の幅については製造上のバラツキを考慮すると3mm以上が望ましい。

[0089] また、実施例7の電気二重層キャパシタは、実施例8と比べれば容量劣化の程度が大きく、これは正極箔の小領域32に非対向領域が存在することが要因となって劣化が生じると考えられる。正極箔の小領域32に負極箔の電極活物質層3と正対しない部分が無いように、つまり、負極箔の小領域によってセパレータを介して対向する正極箔の小領域が覆われていることが望ましいことが確認された。

[0090] (実施例11)

正極箔及び負極箔の分断部を6mm幅とし、正極側及び負極側の分極性電極の小領域の幅を20mmから60mmまで10mm刻みで変えた電気二重層キャパシタを作製し、充放電サイクル試験4万回経過後の容量を測定した

。この電気二重層キャパシタは、 $\phi 63$ 、 5×172 L の巻回形の電気二重層キャパシタであり、定格電圧 2.5 V、定格容量は 3600 F のものを用いた。その結果を表 4 に示す。

[0091] (表 4)

	小領域幅(mm)				
	20	30	40	50	60
実施例 11	2,840(F)	3,010(F)	3,170(F)	3,320(F)	3,330(F)
比較例 1	2,880(F)				

充放電サイクル試験後の容量(F)

[0092] 表 4 に示すように、比較例 1 の電気二重層キャパシタでは、4 万回のサイクル試験後においては、容量劣化により容量は 2880 F となる。これに対して、小領域 32 の幅が 30 mm 以上になると、容量は比較例 1 の 2880 F を超えることがわかった。従って、小領域 32 の幅は 30 mm 以上が望ましいことが確認された。

[0093] (実施例 12)

実施例 12 の電気二重層キャパシタは、正極箔の電極活物質層 3 に実施例 1 と同じ分割部 31 を設け、電極活物質層 3 を小領域 32 で分割した点は、実施例 1 と同じであるが、負極箔の電極活物質層 3 には分割部 31 を設けず、即ち比較例 1 の負極箔を用いた点で実施例 1 と異なり、その他は実施例 1 と同一材料、同一方法及び同一条件で作製された。

[0094] (容量変化率の確認)

実施例 1、実施例 12 及び比較例 1 の電気二重層キャパシタの充放電を繰り返した。この充放電サイクル試験の間、初期の容量に対する各充放電サイクルでの容量変化率 ΔC_{ap} (%) を測定した。その結果を図 7 に示す。図 7 に示すように、正極箔の電極活物質層 3 のみを分割部 31 で小領域 32 に分断した実施例 10 の電気二重層キャパシタは、実施例 1 と変わらず、擬似

容量劣化を抑制することが確認された。

[0095] (実施例 1 3)

正極箔及び負極箔に分割部 3 1 を形成した実施例 1 3 に係るハイブリッドキャパシタを作製した。この実施例 1 3 のハイブリッドキャパシタは、正極箔は実施例 1 と同じものを用い、また正極箔及び負極箔の小領域 3 2 の数及び幅、並びに分割部 3 1 の数及び幅は実施例 1 と同じである。但し、この実施例 1 3 のハイブリッドキャパシタは、負極箔にチタン酸リチウムを電極活物質層 3 とするファラデー反応電極を用いた。電解液には、1.5 M の LiBF_4 を溶質とするプロピレンカーボネート溶液を用いた。

[0096] 即ち、チタン酸リチウム粉体に対して 5 wt % のポリフッ化ビニリデンと適量の N-メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを形成し、表面にカーボンコート層を形成した集電体 7 であるアルミニウム箔上に塗布し、乾燥して、チタン酸リチウムを有する電極を得た。

[0097] チタン酸リチウムを含有するスラリーは、筒軸方向に 146 mm の幅を有する集電体 7 に、筒軸方向に 42 mm 幅のスラリーを集電体 7 の長手方向に沿って塗布した。このスラリーは、筒軸方向に 5 mm 間隔を空けて、三条分平行に塗布した。即ち、負極箔の集電体 7 に形成される電極活物質層 3 は、2 本の 5 mm 幅の分割部 3 1 によって、各々が 42 mm 幅を有する上部域 U と中腹域 M と下部域 D の各小領域 3 2 に分割された。

[0098] 尚、正極箔については、筒軸方向に 144 mm の幅を有する集電体 7 に、筒軸方向に 7 mm の間隔を空けて、三条分平行に塗布した。即ち、正極箔の集電体 7 に形成される電極活物質層 3 は、2 本の 7 mm 幅の分割部 3 1 によって、各々が 40 mm 幅を有する上部域 U と中腹域 M と下部域 D の各小領域 3 2 に分割された。

[0099] (比較例 2)

比較例 2 のハイブリッドキャパシタは、分割部 3 1 が未形成な点で、実施例 1 3 のハイブリッドキャパシタと異なる。その他は、実施例 1 3 と同一材料、同一方法及び同一条件で比較例 2 のハイブリッドキャパシタを作製した

。

[0100] (容量変化率の確認)

実施例 1 3 及び比較例 2 のハイブリッドキャパシタの充放電を繰り返した。この充放電サイクル試験の間、初期の容量に対する各充放電サイクルでの容量変化率 ΔC_{ap} (%) を測定した。その結果は次の通りである。即ち、比較例 2 のハイブリッドキャパシタでは、サイクル数を重ねるごとに容量が低下していき、4 万サイクル達成時点で容量劣化が 18.5 % に達した。一方、実施例 1 3 のハイブリッドキャパシタでは、4 万サイクル達成時点では容量劣化が 8.9 % 程度に止まった。

[0101] 以上のイオン濃度分布と容量変化率の結果により、電極活物質層 3 を分割部 3 1 で小領域 3 2 に分断することにより、電気二重層キャパシタであっても、ハイブリッドキャパシタであっても、イオンの濃淡差が緩和されて容量劣化が抑制されたことが示された。

符号の説明

- [0102] 1 電極箔
3 電極活物質層
3 1 分割部
3 2 小領域
7 集電体
8 押圧部

請求の範囲

- [請求項1] 集電体と、
前記集電体の表面に形成された電極活物質層と、
前記電極活物質層を小領域に分割する分割部と、
を備えること、
を特徴とするキャパシタ用電極箔。
- [請求項2] 前記電極活物質層は、帯形状を有し、前記分割部によって、前記電極活物質層を帯長手方向に沿って延びる帯状の小領域に分割され、
前記小領域は、前記分割部と直交する方向に沿った帯幅方向の長さが30mm以上50mm以下であること、
を特徴とする請求項1記載のキャパシタ用電極箔。
- [請求項3] 前記電極活物質層は帯形状を有し、
前記分割部は、前記電極活物質層の帯長手方向に延びて、前記電極活物質層を帯長手方向に沿って延びる帯状の小領域に分割する溝であり、幅が1mm以上であること、
を特徴とする請求項1記載のキャパシタ用電極箔。
- [請求項4] 請求項1乃至3の何れかに記載のキャパシタ用電極箔と電解液とを備えること、
を特徴とするキャパシタ。
- [請求項5] 充放電サイクル試験4万回経過時の帯形状のキャパシタ用電極箔の幅手端部のイオン濃度(M)が、0.3以上であること、
を特徴とする請求項4に記載のキャパシタ。
- [請求項6] 少なくとも正極側に前記キャパシタ用電極箔を備えること、
を特徴とする請求項4又は5記載のキャパシタ。
- [請求項7] 正極側にのみ前記キャパシタ用電極箔を備えること、
を特徴とする請求項4又は5記載のキャパシタ。
- [請求項8] 正極側に前記分割部を有する前記キャパシタ用電極箔を備え、
前記正極側の前記小領域は、対向する負極の活物質層で覆われてい

ること、

を特徴とする請求項4乃至7の何れかに記載のキャパシタ。

[請求項9] 正極と負極の両方に前記分割部を有する前記キャパシタ用電極箔を備え、

前記正極の前記小領域の幅は、前記負極の前記小領域の幅よりも狭く、

前記正極の前記小領域は、対向する前記負極の前記小領域で覆われていること、

を特徴とする請求項4乃至6の何れかに記載のキャパシタ。

[請求項10] 正極及び負極の両方に前記キャパシタ用電極箔を用い、この電極箔が分極性電極を有すること、

を特徴とする請求項4乃至9の何れかに記載のキャパシタ。

[請求項11] 正極側及び負極の両方に前記キャパシタ用電極箔を用い、
正極側のキャパシタ用電極箔は、分極性電極を有し、
負極側のキャパシタ用電極箔は、リチウムイオンを吸蔵及び放出する金属化合物粒子の層により成る電極を有すること、

を特徴とする請求項4乃至9の何れかに記載のキャパシタ。

[請求項12] 前記キャパシタ用電極箔をセパレータを介して巻回され、電解液が含有されたキャパシタ素子と、

前記キャパシタ素子を収納する外装ケースと、

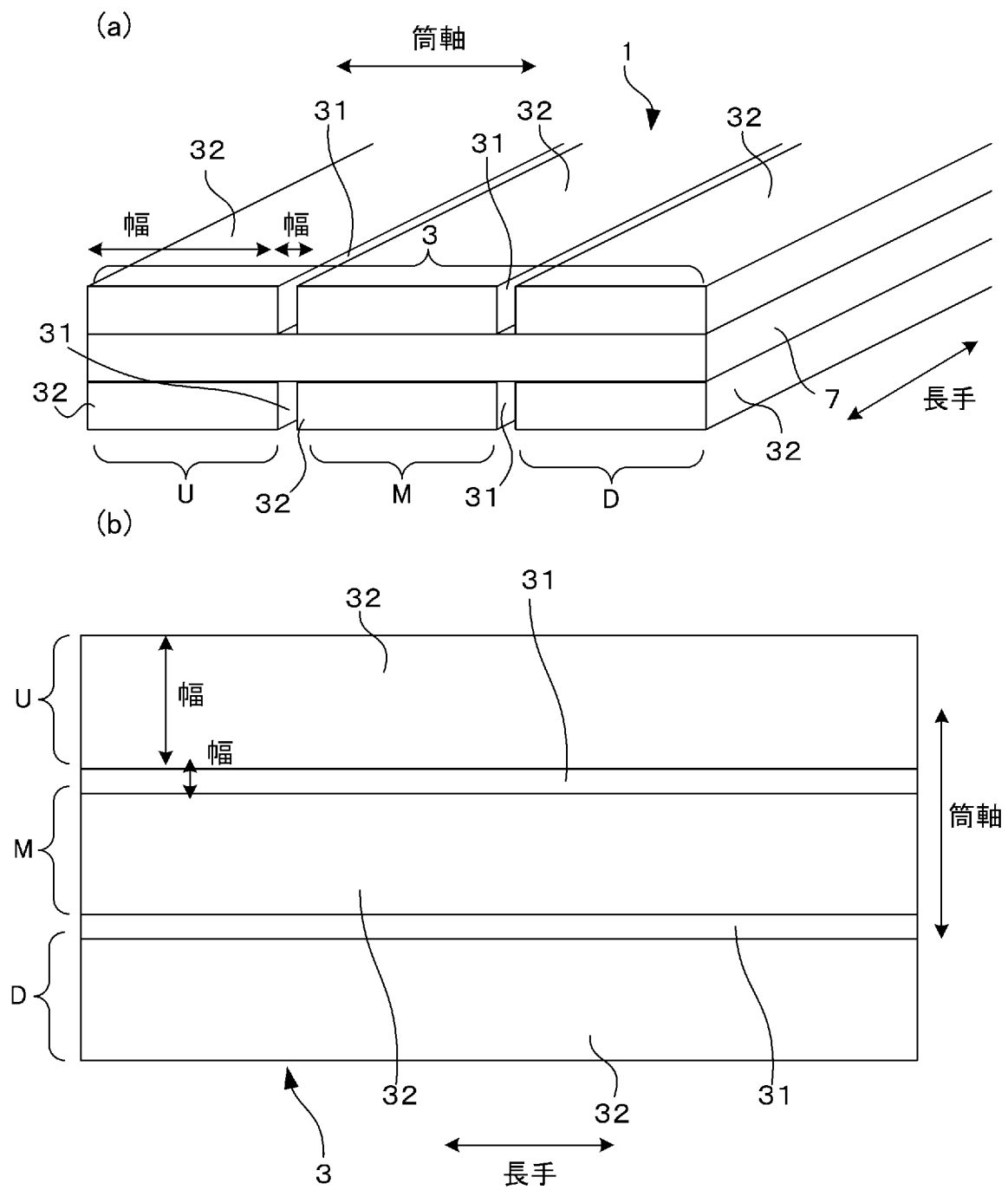
前記外装ケースの側面を押圧して前記キャパシタ素子を固定する押圧部と、

を備え、

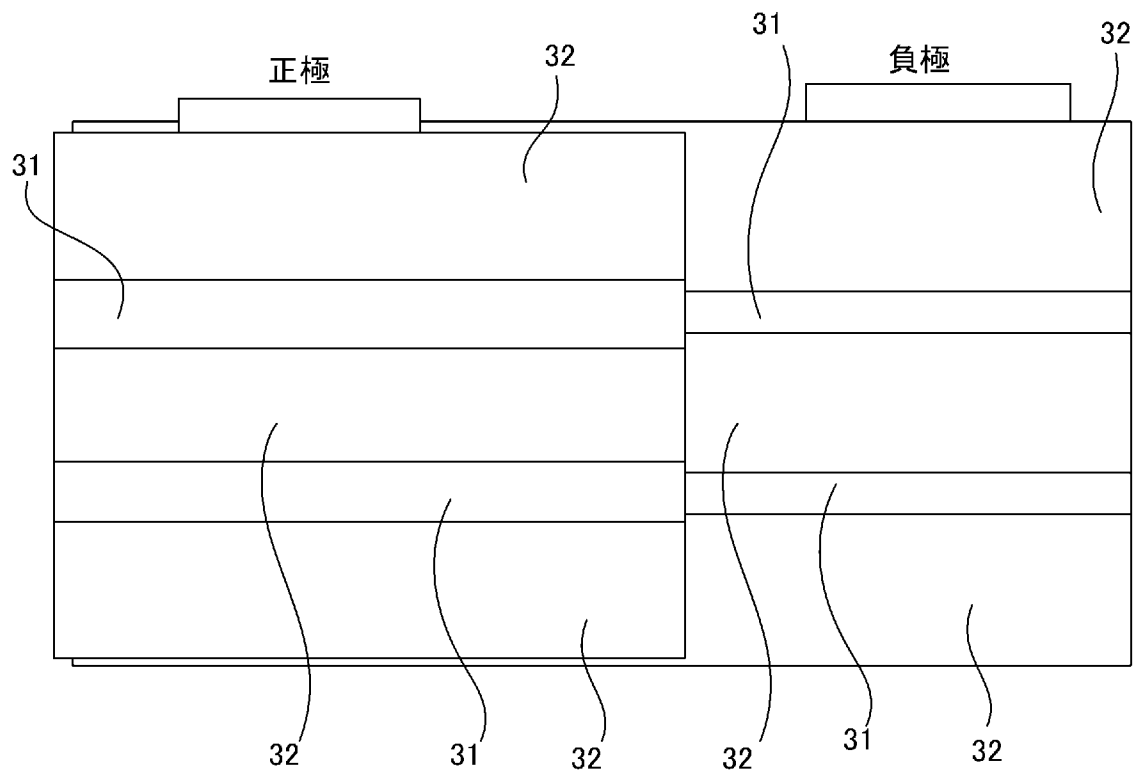
前記押圧部は、前記分割部の位置と一致せず、前記小領域の位置に形成されること、

を特徴とする請求項4乃至11の何れかに記載のキャパシタ。

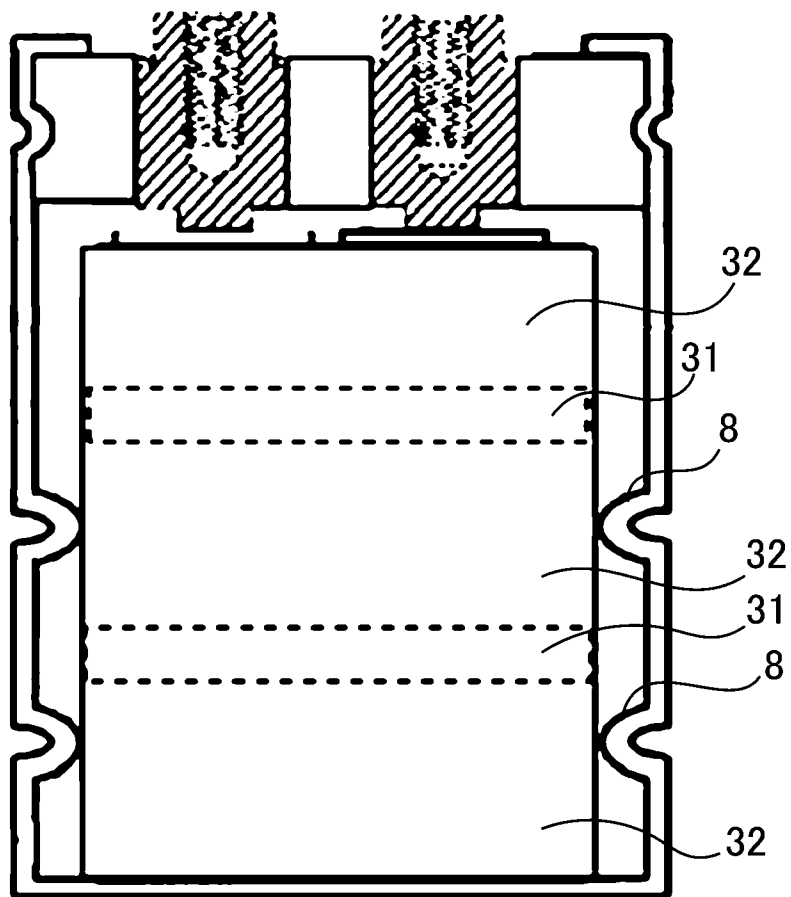
[図1]



[図2]

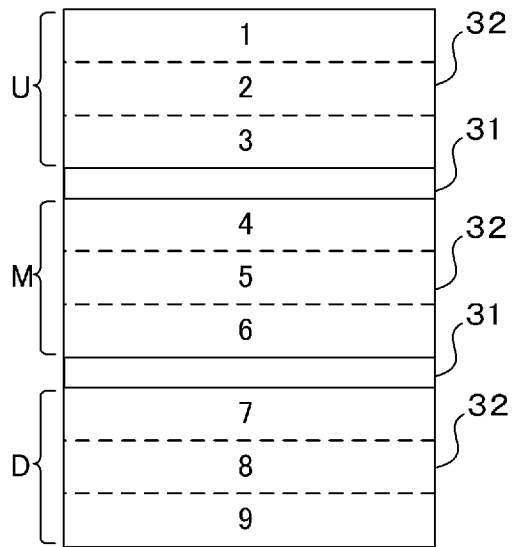


[図3]

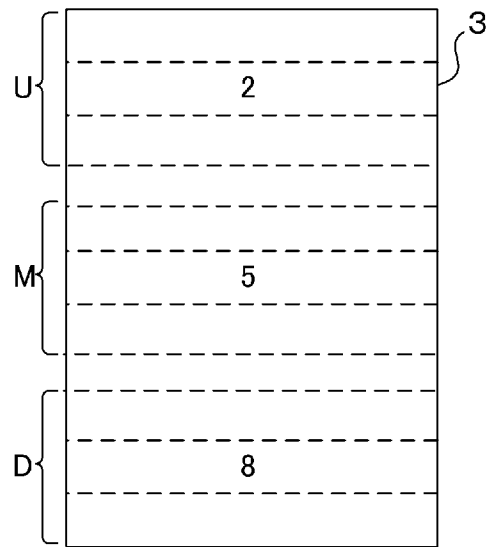


[図4]

(a)

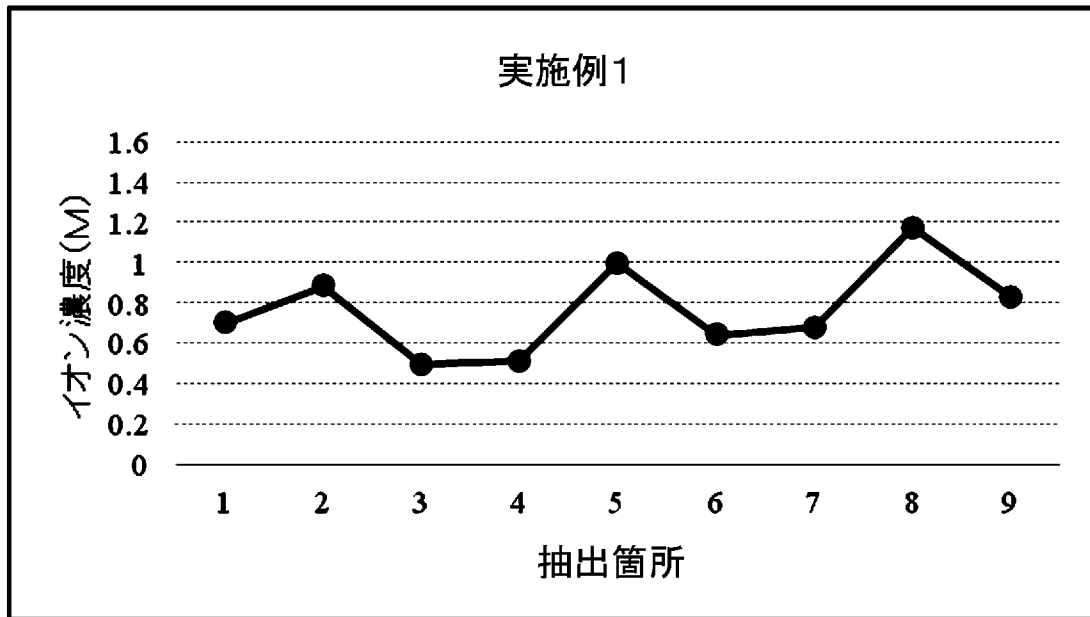


(b)

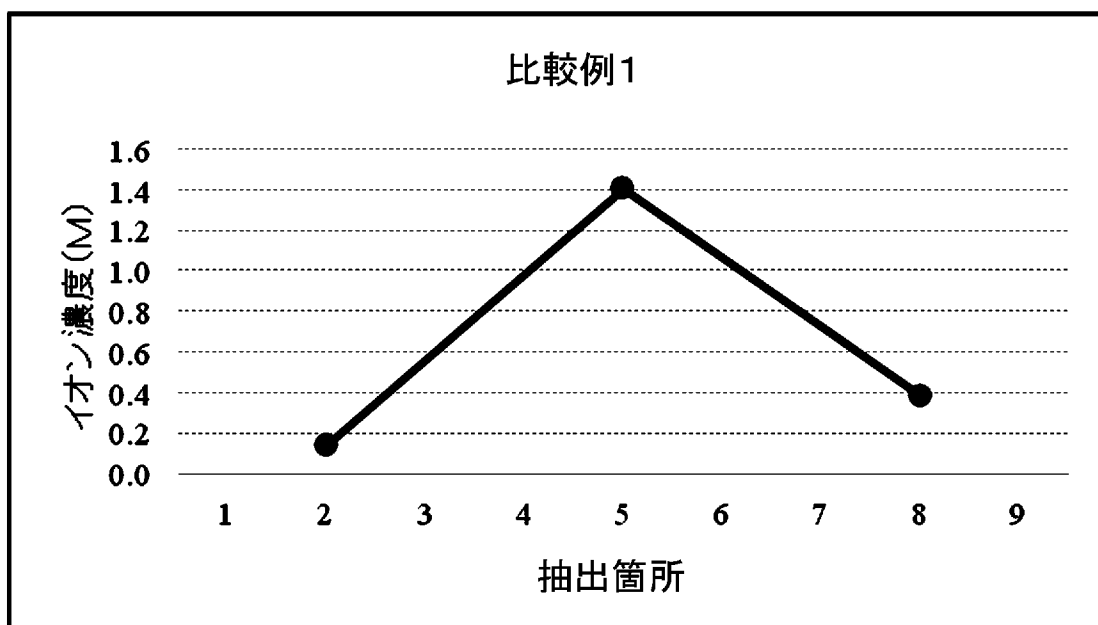


[図5]

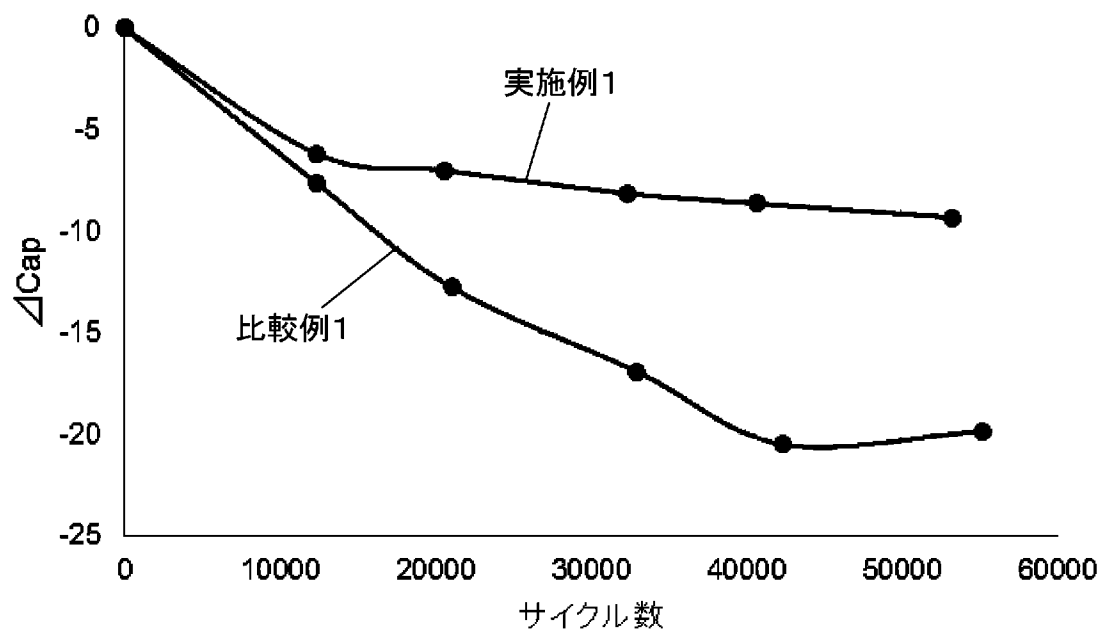
(a)



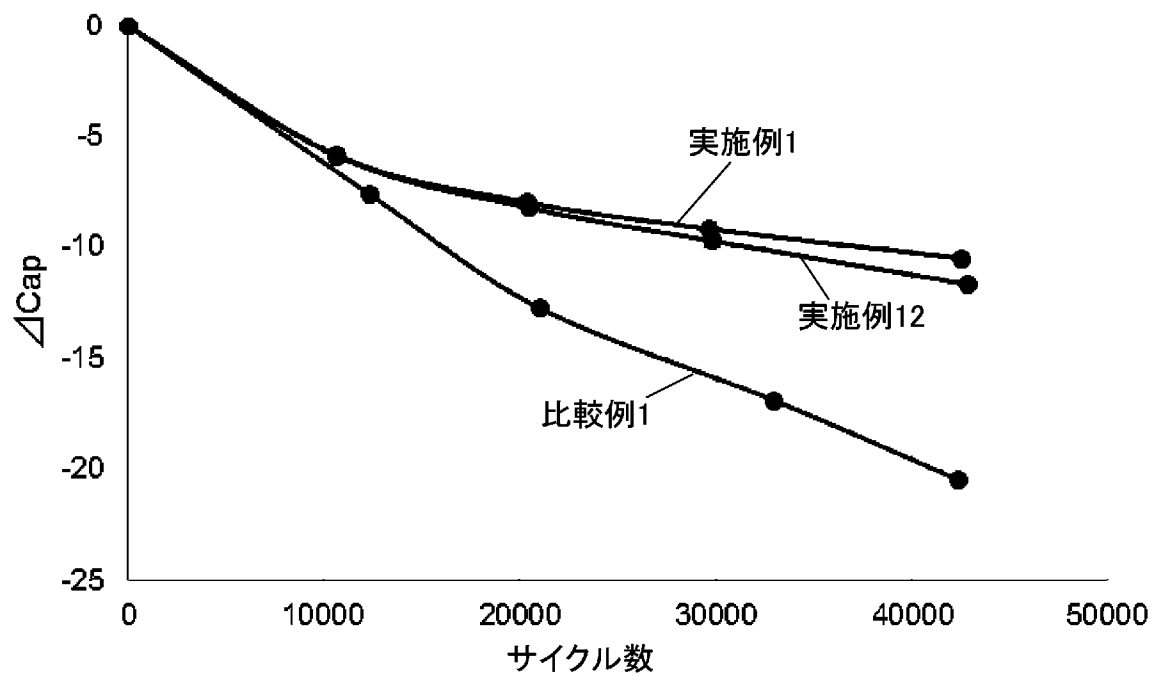
(b)



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/020610

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01G11/26 (2013.01) i, H01G11/06 (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)

Int.Cl. H01G11/26, H01G11/06

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
X	JP 2007-67285 A (HITACHI AIC INC.) 15 March 2007, paragraphs [0005]-[0016], fig. 1, 2 (Family: none)	1, 3-7
Y		2, 8-12
Y	JP 2006-287174 A (KORCHIP CO., LTD.) 19 October 2006, paragraph [0048], fig. 5 & US 2006/0221551 A1, paragraph [0069], fig. 5 & KR 10-0552431 B1	2, 10



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
19 July 2018 (19.07.2018)

Date of mailing of the international search report
31 July 2018 (31.07.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/020610

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 2014-212242 A (TAIYO YUDEN CO., LTD.) 13 November 2014, paragraph [0051] (Family: none)	8, 9
Y	JP 2016-115912 A (NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) 23 June 2016, paragraphs [0057]-[0069] & US 2017/0346090 A1, paragraphs [0057]-[0069] & WO 2016/098371 A1 & EP 3236481 A1 & CN 107004519 A & KR 10-2017-0094123 A	11
Y	JP 2013-41894 A (NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) 28 February 2013, paragraphs [0055]-[0068], fig. 6 (Family: none)	12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01G11/26(2013.01)i, H01G11/06(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（IPC））

Int.Cl. H01G11/26, H01G11/06

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
X Y	JP 2007-67285 A（日立エーアイシー株式会社）2007.03.15, 段落[0005]-[0016]、[図1]、[図2] （ファミリーなし）	1, 3-7 2, 8-12
Y	JP 2006-287174 A（コーチップ・カンパニー、リミテッド）2006.10.19, 段落 [0048]、[図5] & US 2006/0221551 A1, 段落 [0069]、[図5] & KR 10-0552431 B1	2, 10

☒ 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

19.07.2018

国際調査報告の発送日

31.07.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

柴垣 俊男

5 D

4062

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

C (続き) . 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 2014-212242 A (太陽誘電株式会社) 2014. 11. 13, 段落[0051] (ファミリーなし)	8, 9
Y	JP 2016-115912 A (日本ケミコン株式会社) 2016. 06. 23, 段落[0057]-[0069] & US 2017/0346090 A1, 段落[0057]-[0069] & WO 2016/098371 A1 & EP 3236481 A1 & CN 107004519 A & KR 10-2017-0094123 A	11
Y	JP 2013-41894 A (日本ケミコン株式会社) 2013. 02. 28, 段落[0055]-[0068]、[図 6] (ファミリーなし)	12