



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101479820 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 11

(21) 申请号 200780024069. 6

H01M 10/36 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 07. 11

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

193827/2006 2006. 07. 14 JP

CN 1776848 A, 2006. 05. 24,

JP 2005-38720 A, 2005. 02. 10,

US 5953204 A, 1999. 09. 14,

JP 2006-134785 A, 2006. 05. 25,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 12. 26

审查员 刘颖洁

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/063803 2007. 07. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02008/007692 JA 2008. 01. 17

(73) 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 近藤敬一 野本进 岛本秀树

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 段承恩 杨光军

(51) Int. Cl.

H01G 9/058 (2006. 01)

H01G 9/00 (2006. 01)

H01M 4/02 (2006. 01)

H01M 4/04 (2006. 01)

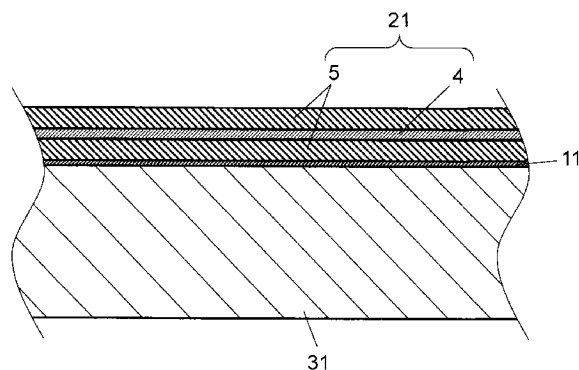
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 4 页

(54) 发明名称

电化学电容器用负极的预处理方法、制造方法以及使用该制造方法的电化学电容器的制造方法

(57) 摘要

电化学电容器用负极具有使用了能够可逆地吸藏、释放锂离子的材料的电极层。该负极的预处理方法具有：通过气相法或液相法在基板上形成锂层的步骤；以及将该锂层转印到负极的电极层的表面的步骤。



1. 一种电化学电容器用负极的预处理方法,是具有使用了能够可逆地吸藏、释放锂离子的材料的第一电极层和支承所述第一电极层的第一集电体的电化学电容器用负极的预处理方法,该方法具备:

A) 通过气相法、液相法中的任一个,以所述锂层与所述基板的剥离强度比所述第一集电体与所述第一电极层的剥离强度小的方式,即,以由 90 度剥离试验得到的所述锂层与所述基板之间的剥离强度为 149N/m 以下的方式,在基板上形成锂层的步骤;

B) 将所述锂层转印到所述负极的所述第一电极层的表面的步骤。

2. 根据权利要求 1 所述的电化学电容器用负极的预处理方法,其中,

所述 A 步骤中,一边冷却使得所述基板的温度超过实施所述 A 步骤以及 B 步骤的气氛的露点且低于所述基板的材料的物性变化温度,一边通过气相法形成所述锂层。

3. 根据权利要求 2 所述的电化学电容器用负极的预处理方法,其中,

所述基板是聚丙烯制,在所述 A 步骤中将基板的温度保持在 0℃ 以上 100℃ 以下。

4. 根据权利要求 3 所述的电化学电容器用负极的预处理方法,其中,

在所述 A 步骤中将基板的温度保持在 55℃ 以下。

5. 根据权利要求 1 所述的电化学电容器用负极的预处理方法,其中,

所述 A 步骤中,在所述基板上形成所述锂层之前,在所述基板上涂布脱模剂。

6. 一种电化学电容器用负极的制造方法,其具备:

A) 使用能够可逆地吸藏、释放锂离子的材料,在第一集电体上形成第一电极层的步骤;

B) 通过气相法、液相法中的任一个,以所述锂层与所述基板的剥离强度比所述第一集电体与所述第一电极层的剥离强度小的方式,即,以由 90 度剥离试验得到的所述锂层与所述基板之间的剥离强度为 149N/m 以下的方式,在基板上形成锂层的步骤;

C) 将所述锂层转印到所述第一电极层的表面的步骤。

7. 根据权利要求 6 所述的电化学电容器用负极的制造方法,其中,

所述 A 步骤中,一边冷却使得所述基板的温度超过实施所述 A 步骤以及 B 步骤的气氛的露点且低于所述基板的材料的物性变化温度,一边通过气相法形成所述锂层。

8. 根据权利要求 7 所述的电化学电容器用负极的制造方法,其中,

所述基板是聚丙烯制,在所述 A 步骤中将基板的温度保持在 0℃ 以上 100℃ 以下。

9. 根据权利要求 8 所述的电化学电容器用负极的制造方法,其中,

在所述 A 步骤中将基板的温度保持在 55℃ 以下。

10. 根据权利要求 6 所述的电化学电容器用负极的制造方法,其中,

所述 A 步骤中,在所述基板上形成所述锂层之前,在所述基板上涂布脱模剂。

11. 根据权利要求 6 所述的电化学电容器用负极的制造方法,其中,

在所述第一集电体的表面形成所述第一电极层之前,对所述第一集电体的表面进行粗化处理。

12. 根据权利要求 6 所述的电化学电容器用负极的制造方法,其中,

在所述第一集电体的表面上,形成所述第一电极层之前,形成提高所述第一集电体与所述第一电极层的密着性的锚固层。

13. 根据权利要求 12 所述的电化学电容器用负极的制造方法,其中,

所述锚固层含有炭黑。

14. 一种电化学电容器的制造方法,其具备:

A) 使用能够可逆地吸藏、释放锂离子的材料,在第一集电体上形成第一电极层的步骤;

B) 通过气相法、液相法中的任一个,以所述锂层与所述基板的剥离强度比所述第一集电体与所述第一电极层的剥离强度小的方式,即,以由 90 度剥离试验得到的所述锂层与所述基板之间的剥离强度为 149N/m 以下的方式,在基板上形成锂层的步骤;

C) 将所述锂层转印到所述第一电极层的表面,从而制作负极的步骤;

D) 在第二集电体上形成以活性炭为主体的可极化第二电极层,从而制作正极的步骤;

E) 使隔膜介于所述正极与所述负极之间,使所述第一电极层和所述第二电极层相对,从而制作元件的步骤;

F) 将所述元件和含有锂离子的有机电解液收纳于具有开口部的壳体内部的步骤;

G) 密封所述壳体的所述开口部的步骤。

电化学电容器用负极的预处理方法、制造方法以及使用该制造方法的电化学电容器的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于各种电子设备、混合动力汽车和燃料电池车的备用电源用途和再生用途、或者蓄电用途等的电化学电容器的制造方法。特别是涉及这种电化学电容器用负极的预处理方法和制造方法。

背景技术

[0002] 双电层电容器的耐电压高、电容大,而且快速充放电的可靠性高。因此,被用于众多领域。一般的双电层电容器的正极、负极使用以活性炭为主体的可极化电极。此外,如果使用水溶液的电解液,则双电层电容器的耐电压是 1.2V,如果使用有机电解液,则双电层电容器的耐电压是 2.5V ~ 3.3V。双电层电容器的能量与耐电压的平方成比例,因此使用耐电压高的有机电解液比使用水系电解液的情况的能量高。但是,使用有机电解液的双电层电容器的能量密度是铅蓄电池等二次电池的 1/10 以下,因而需要进一步提高能量密度。

[0003] 由于这种背景,提出一种将使用能够吸藏、脱离锂离子的碳材料的电极用作负极,并使该碳材料预先吸藏锂离子而构成的双电层电容器。这种双电层电容器被公开于例如专利文献 1 中。另外,在该电容器中,以活性炭为主体的可极化电极被用作正极。作为使负极吸藏锂离子的方法,公开了以下三种方法。

[0004] 1) 将碳材料和粉末状锂混合,制作负极,将该负极浸渍于电解液中,由此使锂进行离子化,并化学吸藏于碳材料中。

[0005] 2) 在使采用碳材料制作的负极接触锂箔的状态下浸渍于电解液中,从而使锂箔离子化,并化学吸藏于碳材料中。

[0006] 3) 将使用碳材料制作的负极和含有锂的电极浸渍于电解液中,使电流在它们之间流过,从而使锂离子电化学吸藏于碳材料中。

[0007] 上述双电层电容器具有高耐电压、大电容且能够快速充放电的优点。但是,通过化学方法或电化学方法使能够吸藏、脱离锂离子的碳材料预先吸藏锂离子的操作较繁琐,需要较多的工时和成本。而且,稳定地得到优异性能是较困难的。

[0008] 另一方面,除了双电层电容器之外,作为能够进行大电流充放电的电源,还开发了锂离子二次电池。与双电层电容器相比,锂离子电池的电压高且电容大,但是电阻较高,大电流下的充放电循环寿命明显比双电层电容器短。

[0009] 专利文献 1:日本特开平 9-55342 号公报

发明内容

[0010] 本发明是一种使采用能够可逆地吸藏、释放锂离子的材料的电化学电容器用负极吸藏锂离子的预处理方法、使用该预处理方法的电化学电容器用负极的制造方法以及电化学电容器的制造方法。

[0011] 本发明的电化学电容器用负极的预处理方法具有以下两个步骤。

- [0012] A) 通过气相法或液相法在基板上形成锂层的步骤；
- [0013] B) 将该锂层转印到负极的电极层表面的步骤。
- [0014] 此外,在电化学电容器用负极的制造方法中,在上述A、B步骤之前实施下面的C步骤。
- [0015] C) 使用能够可逆地吸藏、释放锂离子的材料在集电体上形成电极层的步骤。
- [0016] 此外,在电化学电容器的制造方法中,除上述A~C步骤之外,实施下面的D步骤。
- [0017] D) 在集电体上形成以活性炭为主体的可极化电极层,从而制作正极的步骤。
- [0018] 进而,还具有下面的E~G步骤。
- [0019] E) 使隔膜介于正极与负极之间,使负极的电极层和正极的电极层相对从而制作元件的步骤；
- [0020] F) 将该元件与含锂离子的有机电解液收纳于壳体内部的步骤；
- [0021] G) 密封该壳体的开口部的步骤。
- [0022] 如上所述,在本发明的电化学电容器用负极的预处理方法中,通过转印,在制作的负极的电极层表面上形成锂层。通过该方法,在与正极组合前,成为锂离子立即被含有碳材料的电极层吸藏的状态。因此,不需要设置使负极吸藏锂离子的后工序,从而提高生产率。此外,锂离子被负极的电极层吸藏的状态稳定,能够稳定地制作具有优异性能的电化学电容器。

[0023] 附图说明

- [0024] 图1是表示本发明实施方式的电化学电容器结构的局部剖切立体图。
- [0025] 图2A是图1所示的电化学电容器的放电状态的概念图。
- [0026] 图2B是图1所示的电化学电容器的充电状态的概念图。
- [0027] 图3是在图1所示的电化学电容器的负极上转印锂层时的放大剖面图。
- [0028] 图4是表示图1所示的电化学电容器的元件在注入电解液前的状态的放大剖面图。
- [0029] 图5是表示本发明实施方式中在聚丙烯制基板上形成的锂层的剥离强度和负极的电极层的剥离强度的特性图。

[0030] 附图标记说明

- | | | |
|--------|-------|------------|
| [0031] | 1 | 元件 |
| [0032] | 2 | 集电体(第二集电体) |
| [0033] | 3 | 电极层(第二电极层) |
| [0034] | 4 | 集电体(第一集电体) |
| [0035] | 5 | 电极层(第一电极层) |
| [0036] | 6 | 隔膜 |
| [0037] | 7A、7B | 引线 |
| [0038] | 8 | 壳体 |
| [0039] | 9 | 电解液 |
| [0040] | 10 | 封口橡胶 |
| [0041] | 11 | 锂层 |
| [0042] | 21 | 负极 |

[0043]	22	正极
[0044]	31	基板
[0045]	41	锂离子
[0046]	42	阴离子

具体实施方式

[0047] 图 1 是表示本发明实施方式的电化学电容器结构的局部剖切立体图,图 2A、图 2B 是该电化学电容器的放电状态和充电状态的概念图。该电化学电容器具有元件 1、壳体 8、封口橡胶 10 和电解液 9。

[0048] 元件 1 具有负极 21、正极 22 和隔膜 6。隔膜 6 介于负极 21 和正极 22 之间,防止负极 21 和正极 22 接触。

[0049] 负极 21 具有不与锂反应的作为第一集电体的集电极 4、和设置在集电极 4 的两面上的电极层 5。集电极 4 例如是铜箔。电极层 5 含有能够可逆地吸藏、释放锂离子的碳材料。这种碳材料能够使用例如石墨等公知的材料。

[0050] 正极 22 具有不与锂反应的作为第二集电体的集电极 2、和设置在集电极 2 的两面上的可极化电极层 3。集电极 2 例如是铝箔。电极层 3 以活性炭为主体而形成。负极 21、正极 22 分别连接有引线 7A、7B。引线 7A 由镍或铜构成,引线 7B 由铝构成。

[0051] 元件 1 与电解液 9 被一同收纳于壳体 8。并且,在插入封口橡胶 10 后对壳体 8 的开口部进行加工。这样一来壳体 8 被密封。另外,从设置在封口橡胶 10 上的贯通孔将引线 7A、7B 引出到壳体 8 的外部。壳体 8 例如是铝制的。封口橡胶 10 例如由氟橡胶构成。

[0052] 接着,使用图 2A、图 2B 简单说明该电化学电容器的工作原理。电解液 9 含有锂离子 41 和 BF_4^- 等阴离子 42。在放电状态下,锂离子 41 从负极 21 中所含的碳材料中被释放,同时阴离子 42 从正极 22 中所含的活性炭中脱离。另一方面,在充电状态下,锂离子 41 被吸藏于负极 21 中所含的碳材料的层间,阴离子 42 吸附于正极 22 中所含的活性炭上。通过与这种离子移动相伴的电荷移动,电化学电容器进行充放电。这种机制中,负极 21 吸藏锂离子 41,因此电位变低,电容器的电压变高,能量密度提高。

[0053] 接着,一边穿插具体例一边说明上述电化学电容器的制造方法。另外,本发明并不限于此。

[0054] 首先,说明正极 22 的制作过程。作为集电极 2,使用厚度为 $30\text{ }\mu\text{m}$ 的高纯度铝箔 (Al :99.99%以上)。在盐酸系的腐蚀液中电解腐蚀该 Al 箔,使表面粗化。

[0055] 接着,为了形成电极层 3,调制膏体。活性炭粉末使用例如平均粒径为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的酚醛树脂系活性炭粉末。导电剂使用例如平均粒径为 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 的炭黑。水溶性粘合剂溶液使用例如羧甲基纤维素 (以下称为 CMC) 的水溶液。在使用上述各材料的情况下,以 10:2:1 的重量比混合活性炭粉末、导电性赋予剂和水溶性粘合剂溶液。通过捏合机充分捏合该混合物后,一点一点地加入作为分散溶剂的甲醇和水,进一步捏合,调整至规定粘度。

[0056] 在集电极 2 的两面上涂布该膏体,在 100°C 的大气中干燥一小时,由此形成电极层 3。之后,将该正极前体切割成规定尺寸,将引线 7B 与集电极 2 连接,从而完成正极 22。

[0057] 接着,说明负极 21 的制作过程。使用厚度为 $15\text{ }\mu\text{m}$ 的铜箔作为集电极 4。并且,为了形成电极层 3,调制膏体。作为能够可逆地吸藏、释放锂离子的碳材料,使用例如石墨。

导电剂使用例如乙炔黑。粘合剂使用例如重量比为 8:2 的聚四氟乙烯（以下称为 PTFE）和 CMC。在使用上述各材料的情况下，以重量比为 80:10:10 的比例使用石墨、导电剂和粘合剂。

[0058] 调制膏体时，按照 CMC、乙炔黑、石墨、PTFE 的顺序将它们投入水中，搅拌并捏合。使用逗号式涂布机、模涂布机等，以使单面厚度为 $50\mu\text{m}$ 的方式将这样调制的膏体涂布在集电体 4 的两面上，在 80°C 的大气中干燥。以 $75\sim 100\text{kgf/cm}$ 的线压力对干燥后的负极前体进行压制加工，将电极层 5 的单面厚度调整至 $30\mu\text{m}$ ，将密度调整至 $1.2\sim 1.5\text{g/cm}^3$ 。并且，将压制后的负极前体切割成规定尺寸，将引线 7A 与集电体 4 连接，从而完成预处理前的负极 21。

[0059] 接着，使用图 3、图 4 对将锂层 11 转印到负极 21 上的过程进行说明。图 3 是将锂层 11 转印到负极 21 上时的放大剖面图，图 4 是表示注入电解液 9 之前的元件 1 的状态的放大剖面图。

[0060] 首先，使用蒸镀装置，在厚度为 0.1mm 的由聚丙烯（以下称为 PP）形成的基板 31 上形成厚度为 $3\mu\text{m}$ 的锂层 11。接着，如图 3 所示，将在基板 31 上形成的锂层 11 转印到形成于负极 21 上的电极层 5 上。这样，在电极层 5 上形成厚度为 $3\mu\text{m}$ 的锂层 11。通过进行同样的操作，在另一个电极层 5 上也形成锂层 11。以上操作在干燥气氛下进行以使得锂层 11 不改质。

[0061] 在此，对在锂离子二次电池和电容器中，由形成锂层 11 并使负极 21 预先吸藏锂离子（赋予锂）而带来的效果完全不同的情况进行说明。

[0062] 在锂离子二次电池中，对负极赋予锂的目的是降低负极的不可逆容量、提高充放电容量。在使用石墨系材料作为活性物质的一般的负极的情况下，不可逆容量相对于负极容量的比率为 $0\%\sim 20\%$ 左右。因此，对负极赋予最多相当于负极容量的 20% 左右的量的锂即可。

[0063] 另一方面，在使用锂离子的电化学电容器的情况下，使负极 21 预先吸藏锂离子的目的是通过降低负极 21 的电位，来提高电容器的电压。通过尽量降低正极 22 的电位，来抑制正极 22 与电解液 9 的反应，从而能够提高电容器的寿命。因此，在将活性炭用于正极 22 的情况下，按锂的氧化还原电位基准，将正极 22 的电位设定为例如 4.0V 。为了使用这样的正极 22 使电容器的电压至少在 3.8V 以上，需要按锂的氧化还原电位基准，使负极 21 的电位在 0.2V 以下。

[0064] 为了降低负极 21 的电位，需要使负极 21 吸藏更多的锂离子。即，需要使负极 21 预先吸藏相当于负极 21 的容量的至少 50% 以上、优选 70% 以上的量的锂。

[0065] 这样，与锂离子二次电池比较，需要大幅度增加锂的预掺杂量，这是电化学电容器特有的课题。

[0066] 针对该课题，日本特开 2007-128658 号公报公开了向负极 21 的表面直接蒸镀锂从而形成锂层 11 的方法。但是，在该方法中，如果赋予电化学电容器所需量的锂，则来自蒸镀源的辐射热、负极 21 上的蒸镀原子的凝固热以及由负极 21 上的蒸镀原子的动能等所引起的热量会影响到负极 21。若电极层 5 中所含的耐热性低的粘合剂成分由于这些热量而熔化或分解，则电极层 5 剥落，强度下降。该影响在负极 21 的表面附近特别显著。

[0067] 而且，在蒸镀中，该热量很难在长尺寸的负极 21 上均匀地传导，因此负极 21 局部

膨胀或收缩。将负极 21 切割成规定尺寸前的前体,例如是 500mm 以上的宽度、甚至达到 1000mm 左右。当局部产生膨胀或收缩时,负极 21 的前体难以密着于蒸镀室内的冷却罐。因此,负极 21 的前体的温度进一步上升,最终,在蒸镀中负极 21 的前体的送出或卷绕发生障碍。其结果,不能制作负极 21。

[0068] 在本实施方式中,一旦在基板 31 上形成锂层 11 后,转印到负极 21 的表面。通过使用该方法,可解决对负极 21 直接蒸镀锂的方法中的由热量所引起的问题,同时能够赋予电极层 5 所需量的锂。

[0069] 通过在使隔膜 6 介于如以上那样预处理了的负极 21 和上述正极 22 之间的状态下进行卷绕,制作图 4 所示的元件 1。

[0070] 接着,将元件 1 和电解液 9 一同插入壳体 8 内,同时使元件 1 浸渍电解液 9。另外,电解液 9 是在以 1 : 1 的重量比混合高介电系数的碳酸亚乙酯和低粘度的碳酸二乙酯而成的混合溶剂中以 1mol/L 的浓度溶解 LiBF_4 而调制的。

[0071] 接着,将从元件 1 引出的引线 7A、7B 穿过设置在封口橡胶 10 上的贯通孔,将封口橡胶 10 嵌入壳体 8 的开口部。之后,对壳体 8 的开口端附近进行拉深加工和卷边加工,由此密封壳体 8。这样就完成了电化学电容器。

[0072] 如上所述使元件 1 浸渍电解液 9,由此锂层 11 的锂和电极层 5 的石墨导通(短路),由于两者的电位差,锂被离子化,并开始被吸藏到石墨的层间。进而,完成电化学电容器后,在最初的充电时,锂离子被吸藏于负极 21 的石墨中。

[0073] 对这样构成的本实施方式实施例 1 的电化学电容器的电容/电阻特性进行测定后的结果示于表 1。另外,使用现有方法的比较例的测定结果也一并示于表 1 中,所述现有方法是在使负极与锂箔接触的状态下浸渍于电解液中,使锂箔离子化,并化学吸藏于碳材料中。

[0074] 表 1

[0075]

	电容 (F)	电阻 (mΩ)
实施例 1	132	46
比较例	130	48

[0076] 本实施方式的电化学电容器中,通过转印,在构成负极 21 的电极层 5 上形成锂层 11。因此,在制作负极 21 时电极层 5 已经处于易吸藏锂离子的状态。其结果,如表 1 所示,实施例 1 显示出与比较例同等的性能,同时能够大幅度简化或省略吸藏锂离子的后工序。此外,虽然没有显示直接的数据,但是锂离子相对于电极层 5 的吸藏状态较稳定,能够制作具有优异性能的电化学电容器。

[0077] 接着,说明对基板 31 的材料、制作锂层 11 时的条件进行研究后的结果。表 2 表示将各种材料用于基板 31,通过蒸镀制作锂层 11,测定锂层 11 相对于基板 31 的剥离强度后的结果。并且,也表示了可否相对于电极层 5 转印的确认结果。另外,剥离强度的测定是依据 JIS-K6854-1 的《粘结剂/剥离粘结强度试验方法-第一部:90 度剥离》进行的。

[0078] 表 2

[0079]

No.	基板材料	蒸镀时基板 温度 (°C)	蒸镀膜厚 (μm)	剥离强度 (N/m)	转印状态
1	PET	120	3.1	298	NG
2	玻璃	120	3.0	520	NG
3	SUS304	120	3.1	264	NG
4	天然橡胶	120	3.1	388	NG
5	Ni	120	3.0	463	NG
6	Cu	120	3.0	443	NG
7	PP	120	2.9	235	NG
8	Cu	55	2.0	365	NG
9	PP	55	10.1	34	GOOD
10	PP	55	2.0	31	GOOD
集电体 - 电极层				149	-

[0080] 表 2 中,作为锂层 11 的转印状态的评价,锂层 11 能够不残留于基板 31 上而被转印的情况表示为 GOOD,即使是残留一部分的情况也表示为 NG。由表 2 可知,只有样品 No. 9、No. 10 显示出能够将锂层 11 转印到电极层 5 上的结果。样品 No. 9、No. 10 中使用了 PP 制的基板 31,并且使蒸镀时基板 31 的温度为 55°C。在该条件下,即使是蒸镀膜厚增厚至 10.1 μm 的样品 No. 9 也能够良好地进行转印。

[0081] 此外,即使在使用与样品 No. 9 相同的 PP 制的基板 31 的情况下,不控制温度而进行蒸镀的样品 No. 7 中,在蒸镀时基板 31 的温度上升至 120°C。因此,PP 产生物性变化,剥离强度上升,结果不能转印。因此,通过气相法在基板 31 上形成锂层 11 时,优选将基板 31 冷却。更具体地讲,优选保持在低于基板 31 的材料的软化温度。在使用 PP 作为基板 31 的材料时,由表 2 可知只要保持在 55°C 以下即可,但是如果考虑 PP 分子量的范围和锂层 11 的形成条件等,则优选保持在 100°C 以下。

[0082] 另外,作为基板 31 的优选材料,表 2 中例示了 PP,但只要是能够降低锂层 11 与基板 31 的密着强度的材料,就能够用于基板 31。即,优选难以与锂形成合金或难以与锂反应、耐热性高的材料。具体地讲,作为高分子材料,可举出聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚苯硫醚、聚酰胺、聚酰亚胺、芳族聚酰胺等。在使用这样的材料的情况下,也优选在通过气相法形成锂层 11 时将基板 31 冷却,以使得不达到基板 31 的材料产生物性变化(由热量引起的软化、熔化)的温度。此外,如果使基板 31 的温度为通过气相法形成锂层 11 的腔室内的露点以及其周围的气氛的露点以下,则在形成锂层 11 后,在基板 31 上产生结露,存在锂层 11 进行反应的可能。因此,优选基板 31 的温度比作业气氛的露点高。优选例如 0°C 以上。另外,由于锂与水分反应,因此含有锂层 11 的材料需要在进行了水分控制的气

氛下操作。即,保管含有锂层 11 的基板 31 和转印有锂层 11 的电极层 5 的场所以及实施转印的场所的气氛露点,需要比周围温度低。

[0083] 此外,在使用金属材料的基板 31 的情况下,在表 2 所示的结果中,均得不到良好的转印状态。但是,通过使基板 31 的表面粗化或成为凹凸形状,而使锂层 11 与基板 31 的接触面积减小,由此使两者的密着强度降低从而能够改善转印状态。在使用高分子材料的基板 31 的情况下,也同样能够对基板 31 进行这样的加工。

[0084] 这样,如果锂层 11 相对于基板 31 的剥离强度不比电极层 5 相对于集电体 4 的剥离强度(149N/m)小,则不能转印锂层 11。作为一例,将对样品 No. 10 中的电极层 5 相对于集电体 4 的剥离强度、以及锂层 11 相对于基板 31 的剥离强度进行测定后的结果相比较地示于图 5。如上所述,样品 No. 10 中,将 PP 制的基板 31 的温度保持在 55℃,在基板 31 上形成锂层 11。另外,将测定剥离强度时的夹具移动速度设定为 50mm/ 分钟。

[0085] 由图 5 可知,与电极层 5 相对于集电体 4 的剥离强度相比,样品 No. 10 中的锂层 11 相对于基板 31 的剥离强度足够小。此外,由于锂层 11 以短时间被剥离,因此锂层 11 能够良好地转印到电极层 5 上。

[0086] 另外,在本实施方式中,以使用石墨作为电极层 5 为例进行了说明, 但本发明并不限于此。也可以使用以石油或煤的焦炭为原材料的易石墨化碳(软碳)、以酚醛树脂或石油沥青的易石墨化性或不易石墨化性的碳前体为原材料的低温烧成碳、以酚醛树脂为原材料的不易石墨化碳(硬碳)等的任一种。只要根据所需的电容器特性适当选择符合各个特征的材料即可。

[0087] 此外,在本实施方式中,作为构成电极层 5 的材料,以碳材料为主体进行了说明,但本发明并不限于此。在如锂合金那样在组成中含有锂的合金等中,只要是掺杂或吸藏锂从而容量上升的材料,就能得到同样的效果。

[0088] 此外,通过在形成有锂层 11 的基板 31 上预先涂布脱模剂,也能够降低锂层 11 与基板 31 的密着强度。即,也可以在基板 31 上形成锂层 11 之前,在基板 31 上涂布脱模剂。如果为了提高制作锂层 11 时的生产率而加快锂层 11 的形成速度,则不能避免基板 31 的温度上升。但是,通过这样调整密着强度,能够进行良好的转印。因此,也可以使用如样品 No. 9、No. 10 的基板 31 和条件,并进一步在基板 31 上涂布脱模剂。作为这样的脱模剂,可以使用硬蜡(hard wax)、软蜡(soft wax)等分子量较大的有机物、或者聚乙烯醇、乙二醇等分子量较小的有机物。其中优选植物系或动物系的硬蜡、矿物系、石油系、合成系的硬蜡等硬蜡系有机物、软蜡系有机物和醇系有机物。更优选为脂肪酸、烃或酯,进一步优选为高级脂肪酸与一元高级醇的酯或高级脂肪酸与二元高级醇的酯。

[0089] 作为脱模剂,以有机物为中心进行了叙述,但是还可以使用将粒子控制为多面体形或凹凸形状的无机物。这样的形状的粒子通过减小基板 31 与锂层 11 的接触面积而发挥脱模剂的功能。

[0090] 这些脱模剂在转印到电极层 5 的表面后的锂层 11 的表面上也有少量残留。因此,通过对电化学电容器内的负极 21 的表面或隔膜 6 的与负极 21 相对的表面进行解析,能够检测出来源于脱模剂的物质。

[0091] 此外,在使用高取向的石墨作为构成电极层 5 的材料的情况下,吸藏锂离子前的电极层 5 的厚度与锂层 11 的厚度之和,与吸藏锂离子后的电极层 5 的厚度大致相等。因此,

在电化学电容器内部容易固定负极 21、正极 22 和隔膜 6,从而易制作可靠性高的电化学电容器。即,通过将吸藏锂离子后的电极层 5 的膨胀相应的量的锂层 11 预先叠层于电极层 5 上,能够减小电极内部的压力变化。其结果,能够制作可靠性高的电化学电容器。

[0092] 此外,在本实施方式中,以使用卷绕型元件 1 为例进行了说明,但本发明并不限于此,还可以使用叠层型元件。该情况下,未必需要在集电体 2、4 的两面形成电极层 3、5,也可以只在一面上形成。另外,在制作叠层型的元件 1 时也能同样地得到上述的电极固定效果,但在制作卷绕型的元件 1 时该效果更显著。

[0093] 此外,在本实施方式中,以使用 BF_4^- 作为阴离子 42 为例进行了说明,但本发明并不限于此,还可以使用 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等阴离子 42,能够得到同样效果。

[0094] 接着,对使集电体 4 与电极层 5 的剥离强度提高的例子进行说明。在实施例 2 中,作为集电体 4,使用预先将正面、背面进行了粗化处理的平均厚度为 $15\text{ }\mu\text{m}$ 的铜箔。除此之外,与实施例 1 同样地制作电化学电容器。对这样制作的实施例 2 的电化学电容器的电容/电阻特性进行测定,电容为 136F,电阻为 $42\text{m}\Omega$ 。即,实施例 2 的电化学电容器显示出比比较例和实施例 1 优异的性能。这样就可以认为,通过对集电体 4 的表面进行粗化处理,集电体 4 与电极层 5 的密着性得到提高,电化学电容器低电阻化。

[0095] 在实施例 3 中,在实施例 2 所使用的集电体 4 上形成厚度为 $12\text{ }\mu\text{m}$ 的锚固层。锚固层是在制作锚固层涂布液后通过利用涂布机进行涂布而制作的。在羧甲基纤维素水溶液中捏合和分散平均粒径为 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 的炭黑,由此调制出锚固层涂布液。除此之外,与实施例 1 同样地在锚固层上形成电极层 5,从而制作电化学电容器。测定这样制作的实施例 3 的电化学电容器的电容/电阻特性,电容为 139F,电阻为 $39\text{m}\Omega$ 。

[0096] 即,实施例 3 的电化学电容器显示出比比较例、实施例 1 以及实施例 2 优异的性能。这样就可以认为,通过对集电体 4 的表面进行粗化处理,进而设置锚固层,而使集电体 4 与电极层 5 的密着性进一步提高,电化学电容器低电阻化。

[0097] 工业利用可能性

[0098] 根据本发明的电化学电容器用负极的预处理方法和制造方法以及使用该方法电化学电容器的制造方法,锂离子相对于负极的电极层的吸藏状态稳定并能够稳定地得到具有优异性能的电化学电容器。另外能够提高生产率。特别是可适用于混合动力汽车、燃料电池车的备用电源以及再生用途等。

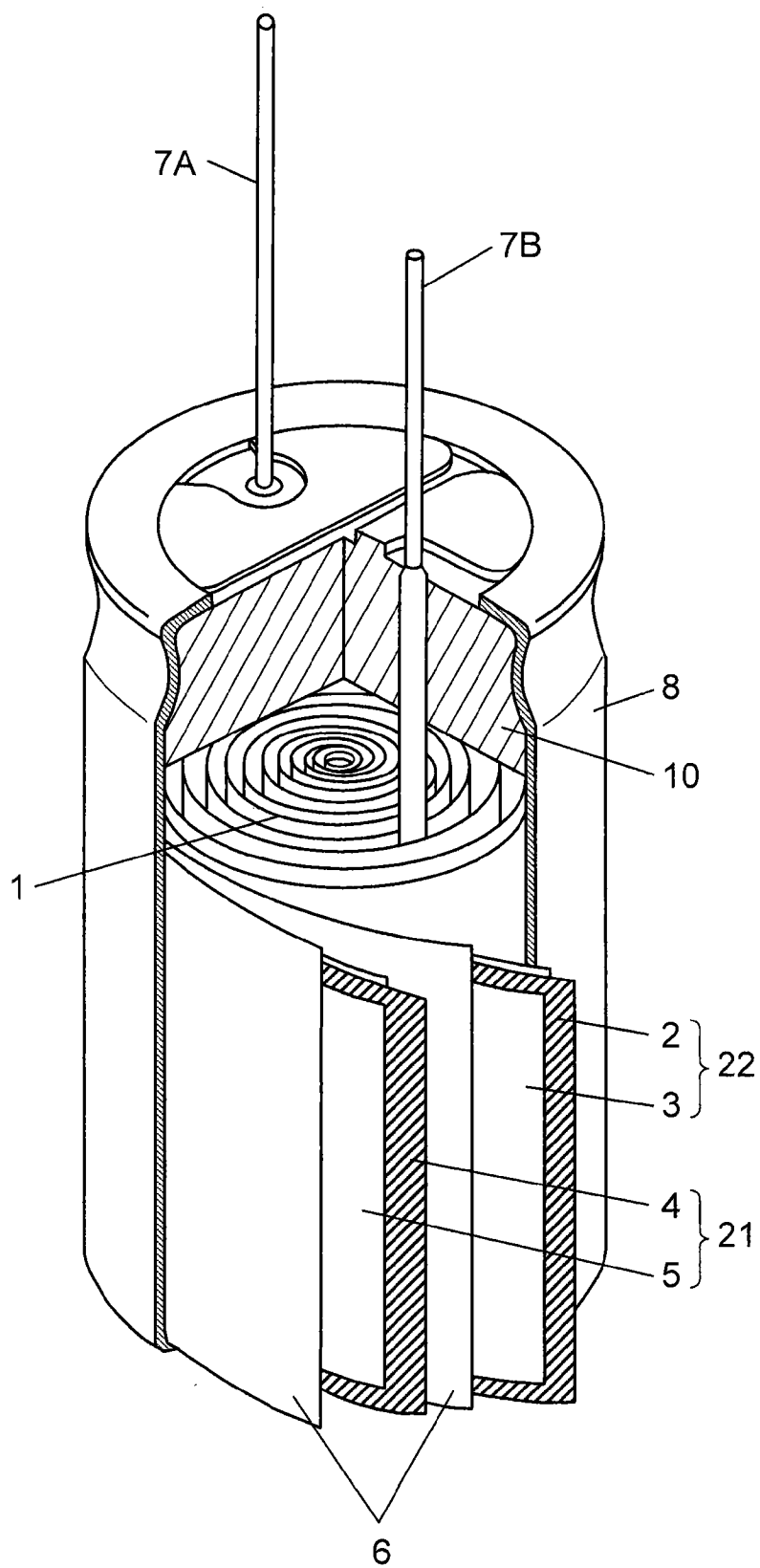


图 1

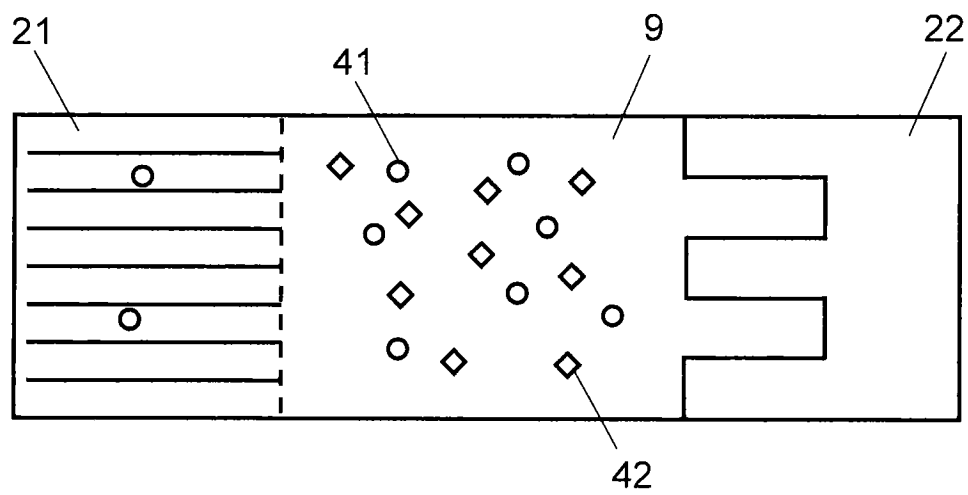


图 2A

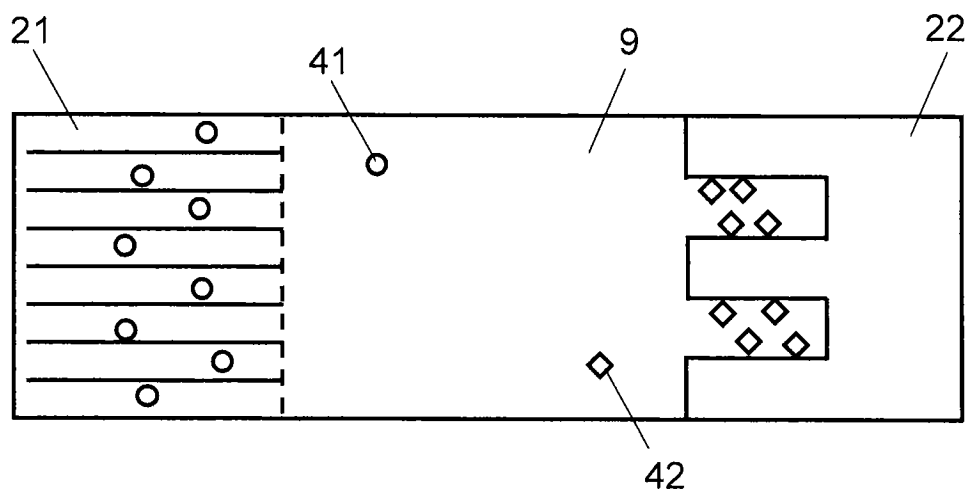


图 2B

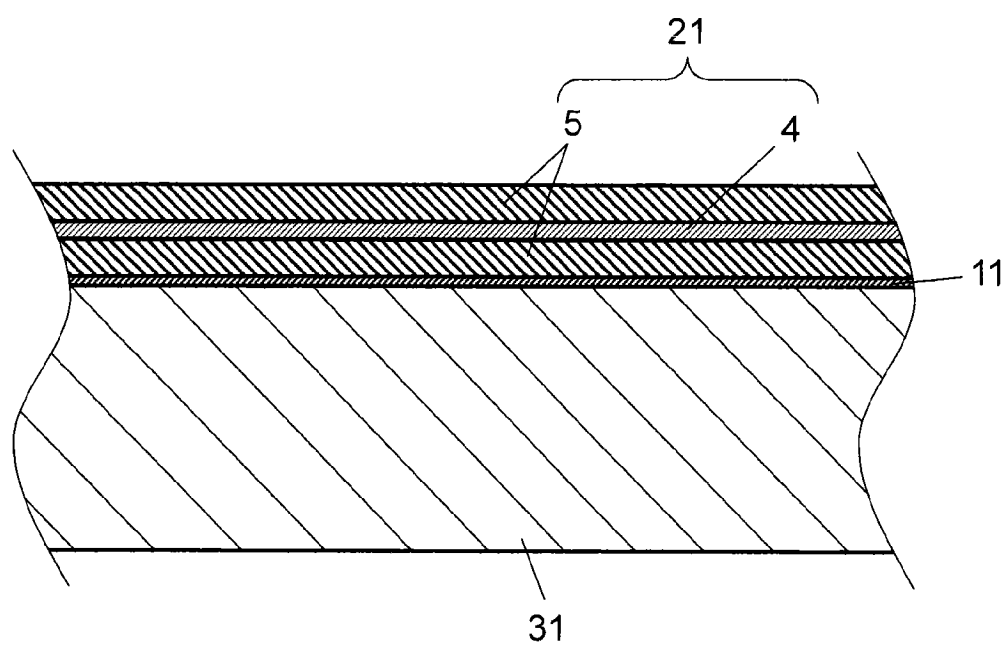


图 3

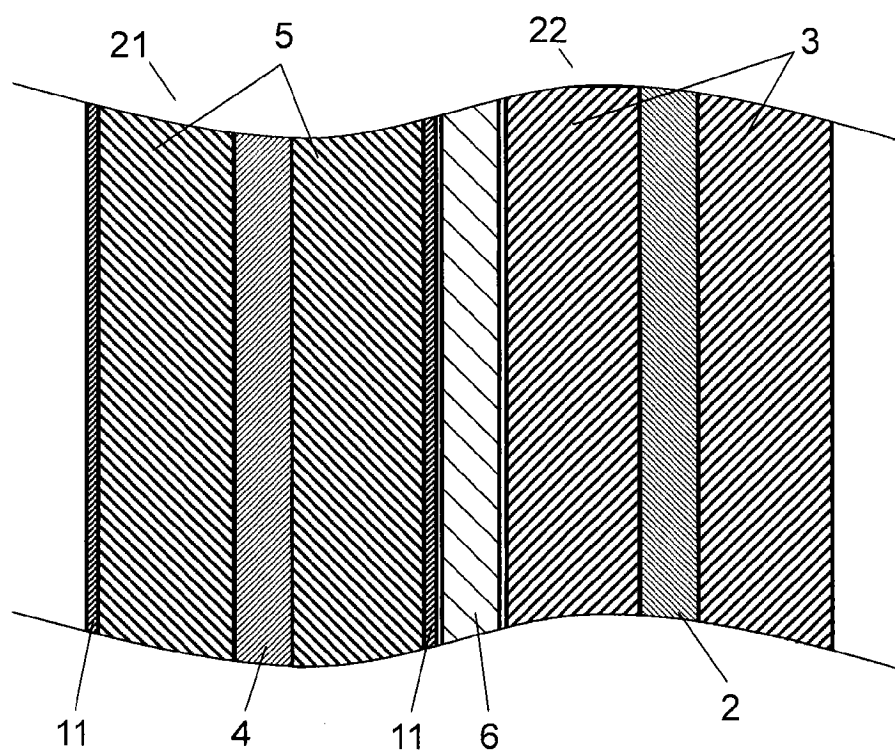


图 4

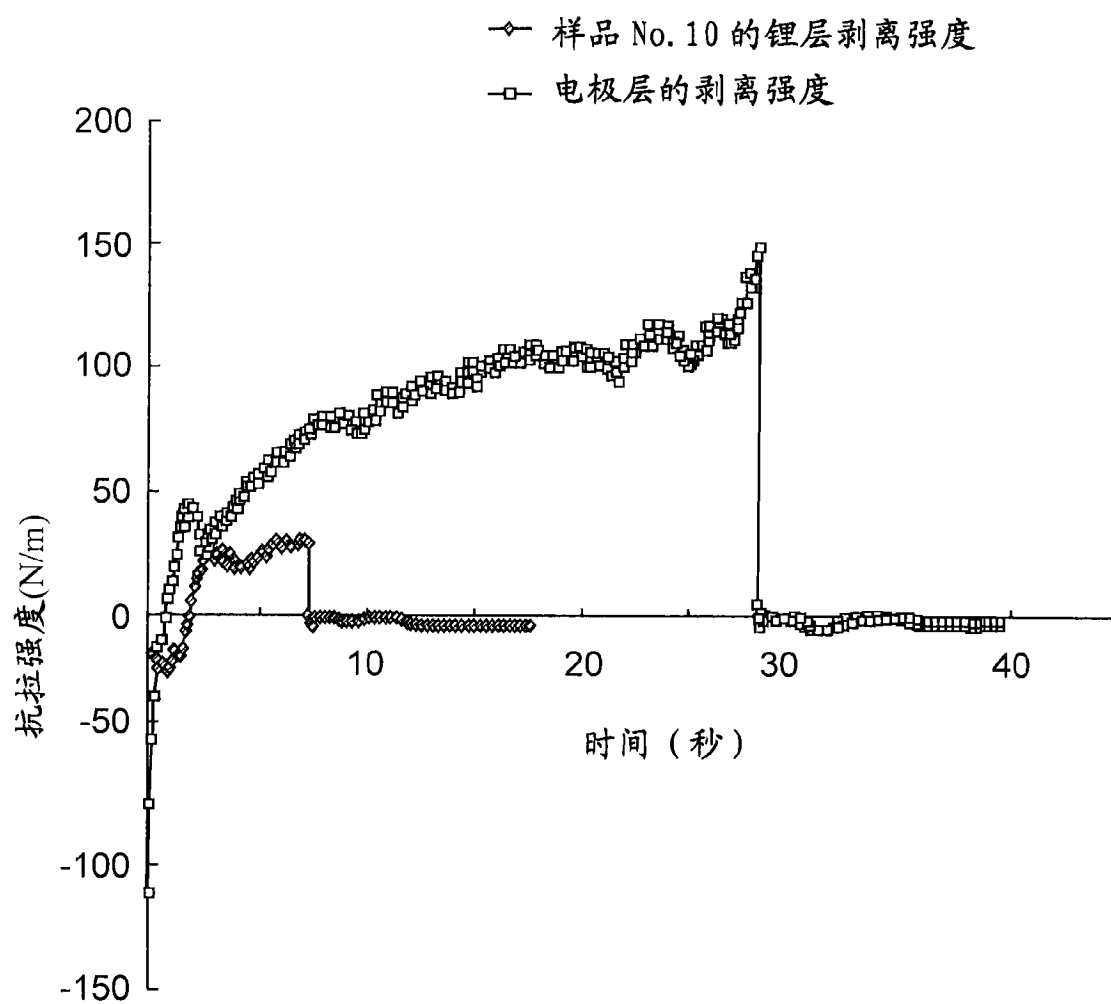


图 5