

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-137365

(P2015-137365A)

(43) 公開日 平成27年7月30日(2015.7.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 1/08 (2006.01)	C 2 2 C 1/08 D	4 K O 2 4
H O 1 G 11/70 (2013.01)	H O 1 G 11/70	5 E O 7 8
H O 1 G 11/68 (2013.01)	H O 1 G 11/68	5 H O 1 7
H O 1 G 11/08 (2013.01)	H O 1 G 11/06	
C 2 5 D 5/56 (2006.01)	C 2 5 D 5/56 B	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2014-7642 (P2014-7642)
 (22) 出願日 平成26年1月20日 (2014.1.20)

(71) 出願人 000002130
 住友電気工業株式会社
 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
 (74) 代理人 100117972
 弁理士 河崎 真一
 (74) 代理人 100156030
 弁理士 辻本 孝臣
 (74) 代理人 100190713
 弁理士 津村 祐子
 (72) 発明者 真嶋 正利
 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
 電気工業株式会社伊丹製作所内
 (72) 発明者 奥野 一樹
 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友
 電気工業株式会社伊丹製作所内
 最終頁に続く

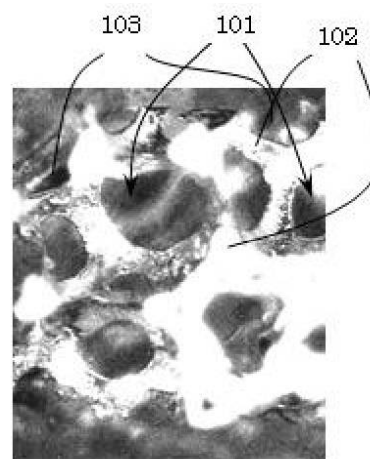
(54) 【発明の名称】 銅多孔体、蓄電デバイス用電極および蓄電デバイス

(57) 【要約】

【課題】 高い導電性を有する銅多孔体、この銅多孔体を用いて得られる蓄電デバイス用電極および蓄電デバイスを提供する。

【解決手段】 銅多孔体は、銅または銅合金を含む複数の繊維部が、三次元的に相互に連結した三次元網目状の骨格を有する銅多孔体であって、単位体積当たりの質量は、 $50 \sim 5500 \text{ mg/cm}^3$ であり、前記銅多孔体の厚み方向の断面における前記厚み方向の単位長さ当たりの前記繊維部の本数 F_t と、前記銅多孔体の表面における面方向の単位長さ当たりの前記繊維部の本数 F_p との比 F_t/F_p は、1.6以上である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銅または銅合金を含む複数の繊維部が、三次元的に相互に連結した三次元網目状の骨格を有する銅多孔体であって、

単位体積当たりの質量は、 $50 \sim 5500 \text{ mg/cm}^3$ であり、

前記銅多孔体の厚み方向の断面における前記厚み方向の単位長さ当たりの前記繊維部の本数 F_t と、前記銅多孔体の表面における面方向の単位長さ当たりの前記繊維部の本数 F_p との比 F_t/F_p は、 1.6 以上である銅多孔体。

【請求項 2】

前記銅多孔体の前記骨格は中空である請求項 1 に記載の銅多孔体。

10

【請求項 3】

前記比 F_t/F_p は、 $1.6 \sim 100$ である請求項 1 または請求項 2 に記載の銅多孔体。

【請求項 4】

前記繊維部の本数 F_t は、 $2 \sim 500$ 本/mm である請求項 1 ～請求項 3 のいずれか 1 項に記載の銅多孔体。

【請求項 5】

$0.04 \sim 0.6$ mm の厚みを有する請求項 1 ～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の銅多孔体。

【請求項 6】

電極集電体としての請求項 1 に記載の銅多孔体に、第 1 電極活物質を含む電極合剤を充填し、前記銅多孔体の厚み方向に圧縮することにより形成される蓄電デバイス用電極。

20

【請求項 7】

第 1 電極、前記第 1 電極と反対の極性を有する第 2 電極、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に介在するセパレータ、および電解質を含み、

少なくとも前記第 1 電極は、請求項 6 に記載の電極であり、

前記第 2 電極は、第 2 電極活物質を含む蓄電デバイス。

【請求項 8】

前記蓄電デバイスは、リチウムイオンキャパシタであり、

前記電解質は、リチウムイオンとアニオンとを含み、

前記第 1 電極活物質は、前記リチウムイオンを可逆的に担持する材料を含み、

前記第 2 電極活物質は、少なくとも前記アニオンを可逆的に担持する材料を含む請求項 7 に記載の蓄電デバイス。

30

【請求項 9】

前記蓄電デバイスは、電気二重層キャパシタであり、

前記電解質は、カチオンとアニオンとを含み、

前記第 1 電極活物質は、前記カチオンを可逆的に担持する材料を含み、

前記第 2 電極活物質は、少なくとも前記アニオンを可逆的に担持する材料を含む請求項 7 に記載の蓄電デバイス。

【請求項 10】

前記蓄電デバイスは、非水電解質二次電池であり、

前記電解質は、アルカリ金属イオンとアニオンとを含み、

前記第 1 電極活物質は、前記アルカリ金属イオンを可逆的に担持する材料を含み、

前記第 2 電極活物質は、前記アルカリ金属イオンを可逆的に担持する材料を含む請求項 7 に記載の蓄電デバイス。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、銅多孔体、この銅多孔体を用いて得られる蓄電デバイス用電極および蓄電デバイスに関する。

【背景技術】

50

【0002】

金属多孔体は、フィルタ、触媒担体、蓄電デバイス用の集電体など、様々な分野で使用されている。金属多孔体には、例えば、パンチングメタルシート、または金属メッシュなどの二次元的な構造を有するものの他、三次元網目構造を有するものなどが含まれる。

【0003】

特許文献1には、三次元網目構造を有するアルミニウム多孔質材が提案されている。特許文献2には、発泡体の形状を有し、かつアルミニウムおよびチタンを含む金属多孔体を、リチウムイオン二次電池の正極集電体として利用することが提案されている。これらの特許文献では、アルミニウムを含む金属多孔体に、正極活物質を充填し、乾燥し、圧縮成形することにより、リチウムイオン二次電池用の正極を作製している。

10

特許文献3には、不織布構造を有するアルミニウム製または銅製の金属繊維シートを電気二重層キャパシタの集電体として使用することが提案されている。特許文献3では、金属繊維シートの両方の表面に活物質を含む電極合剤を塗布することにより、合剤層を形成している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2010-232171号公報

【特許文献2】特開2010-236082号公報

【特許文献3】特開2009-212144号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

三次元網目構造を有する金属多孔体では、三次元網目構造が嵩高く、気孔率が高いため、例えば、電極または触媒担体などの用途では、網目構造の内部に、電極合剤または触媒組成物などを多量に充填することができる。その一方、金属多孔体は、高い気孔率を有するため、金属多孔体中に含まれる金属の質量比率が小さい。従って、三次元網目構造を有する金属多孔体では、導電性が低下し易くなり、高い導電性が求められる用途では問題となることがある。

【0006】

30

従来の方法では、特許文献3のように、合剤層を集電体の主面に形成するか、特許文献1および特許文献2のように、電極合剤スラリーを、集電体の三次元網目構造内に充填することにより蓄電デバイス用の電極が作製される。集電体の主面に合剤層を形成すると、集電体から活物質粒子までの距離が遠くなるため、電極における導電性が低下し易い。また、集電体の三次元網目構造内に電極合剤スラリーを充填する場合、充填後、乾燥してスラリー中の分散媒を除去し、次いで集電体の厚み方向に圧縮することで電極が形成される。しかし、集電体の網目構造内には、既に電極合剤が充填されているため、集電体の圧縮率を大きくすることは難しく、導電性を大きく向上することは困難である。

【課題を解決するための手段】

【0007】

40

本発明の目的は、高い導電性を有する銅多孔体、この銅多孔体を用いて得られる蓄電デバイス用電極および蓄電デバイスを提供することである。

【0008】

本発明の一局面は、銅または銅合金を含む複数の繊維部が、三次元的に相互に連結した三次元網目状の骨格を有する銅多孔体であって、単位体積当たりの質量は、 $50 \sim 550 \text{ mg/cm}^3$ であり、前記銅多孔体の厚み方向の断面における前記厚み方向の単位長さ当たりの前記繊維部の本数 F_t と、前記銅多孔体の表面における面方向の単位長さ当たりの前記繊維部の本数 F_p との比 F_t/F_p は、1.6以上である銅多孔体に関する。

【0009】

本発明の他の一局面は、電極集電体としての前記銅多孔体に、第1電極活物質を含む電

50

極合剤を充填し、前記銅多孔体の厚み方向に圧縮することにより形成される蓄電デバイス用電極に関する。

【0010】

本発明のさらに他の一局面は、第1電極、前記第1電極と反対の極性を有する第2電極、前記第1電極と前記第2電極との間に介在するセパレータ、および電解質を含み、少なくとも前記第1電極は、上記蓄電デバイス用電極であり、前記第2電極は、第2電極活物質を含む蓄電デバイスに関する。

【発明の効果】

【0011】

本発明の一実施形態に係る銅多孔体は、三次元網目構造を有するにも拘わらず、抵抗が低く、つまり、高い導電性を有する。このような銅多孔体を、蓄電デバイスの電極集電体として用いると、電極および蓄電デバイスの高出力化が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の一実施形態に係る銅多孔体の厚み方向における断面の光学顕微鏡写真である。

【図2】図1の銅多孔体の断面模式図である。

【図3】本発明の一実施形態に係る蓄電デバイスを概略的に示す縦断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

〔発明の実施形態の説明〕

最初に、本発明の実施形態の内容を列記して説明する。

本発明の一実施形態は、(1)銅または銅合金を含む複数の繊維部が、三次元的に相互に連結した三次元網目状の骨格を有する銅多孔体であって、単位体積当たりの質量は、 $50 \sim 5500 \text{ mg/cm}^3$ であり、前記銅多孔体の厚み方向の断面における前記厚み方向の単位長さ当たりの前記繊維部の本数 F_t と、前記銅多孔体の表面における面方向の単位長さ当たりの前記繊維部の本数 F_p との比 F_t/F_p は、1.6以上である銅多孔体に関する。

【0014】

従来の三次元網目構造を有する金属多孔体では、気孔率を高めることで、軽量化できたり、および/または電極合剤または触媒組成物などを多量に充填することができたりするなど、様々な効果が得られる。その一方、金属多孔体の気孔率が高くなると、金属多孔体に含まれる金属の質量比率が小さくなるため、導電性が低下し易くなる。そのため、用途によっては、導電性の低下が問題となる場合がある。

【0015】

例えば、金属多孔体を、蓄電デバイスの電極集電体として用いる場合、従来の方法では、電極は、金属多孔体に電極合剤を充填した後、金属多孔体の厚み方向に圧縮することにより得られる。ところが、電極合剤を金属多孔体に充填した後に、金属多孔体を圧縮しても、圧縮率を高めることは困難である。圧縮率が低いと、金属多孔体の三次元網目構造の骨格を構成する骨となる部分、つまり、繊維部（または棒状部）の密度が高められず、互いに近接し難いため、導電性を高めにくい。

【0016】

従来の方法で、金属多孔体の圧縮率を高めるには、電極合剤の充填量を少なくする必要がある。しかし、少ない量の電極合剤を、充填スペースが大きい金属多孔体に均一に充填することは難しい。

【0017】

本発明の実施形態では、三次元網目構造の骨格を有する銅多孔体において、単位体積当たりの質量（または見かけ密度）を $50 \sim 5500 \text{ mg/cm}^3$ 、比 F_t/F_p を1.6以上とする。このような構成により、銅多孔体の骨格を形成する繊維部同士を近接させることができるため、導電性を高めることができる。

10

20

30

40

50

【0018】

また、銅多孔体は、所定の厚みを有する多孔質シートの形状を有している。このような銅多孔体に、電極合剤または触媒組成物などを充填する場合、銅多孔体の表面（具体的には、一方または両方の主面）から内部に充填される。銅多孔体の厚み方向の断面に比べて、表面（および銅多孔体の面方向）では、繊維部間の距離が大きいため、電極合剤または触媒組成物などを充填し易い。よって、銅多孔体の見かけ密度が高いにも拘わらず、電極合剤または触媒組成物などを充填する場合にはより均一に充填することができる。

【0019】

なお、三次元網目状の骨格とは、銅または銅合金で形成された繊維部（または棒状部）を有し、繊維部が三次元的に相互に連結して網目状のネットワークを形成した骨格またはその構造を指す。

【0020】

繊維部の本数 F_t は、銅多孔体の厚み方向の断面において、所定の長さ（例えば、0.1 mm）を有する線分を厚み方向と平行に引いたとき、この線分と交わる繊維部の本数を単位長さ（例えば、1 mm）当たりに換算したものを意味する。繊維部の本数 F_p は、銅多孔体の表面において、所定長さ（例えば、0.1 mm）を有する線分を、銅多孔体の面方向と平行に引いたとき、この線分と交わる繊維部の本数を単位長さ（例えば、1 mm）当たりに換算したものを意味する。比 F_t / F_p が1よりも大きい場合、銅多孔体の繊維部が、面方向に比べて、厚み方向において密に分布していることになる。繊維部の本数は、例えば、銅多孔体の厚み方向の断面または表面の光学顕微鏡写真などを用いて計測することができる。繊維部の本数は、任意の複数の箇所（例えば、10箇所）について求めた値の平均値であってもよい。なお、銅多孔体の表面とは、所定の厚みを有する多孔質シートの形状を有する銅多孔体において、多孔質シート的一方の主面を指す。

【0021】

（2）好ましい態様では、前記銅多孔体の前記骨格は中空である。このような銅多孔体は、軽量であるとともに、見かけ密度を比較的容易に高めることができるため有利である。銅多孔体の中空の骨格は、トンネル状またはチューブ状になっているため、蓄電デバイスの電極の作製に使用すると、蓄電デバイス内で電解質がより流通し易くなる。

【0022】

（3）前記比 F_t / F_p は、1.6～100であることが好ましい。比 F_t / F_p がこのような範囲である場合、高い充填性を確保しながらも、導電性をさらに高めることができる。

（4）前記繊維部の本数 F_t は、2～500本/mmであることが好ましい。 F_t がこのような範囲である場合、高い充填性を確保しながらも、導電性を高め易い。

【0023】

（5）前記銅多孔体は、0.04～0.6 mmの厚みを有することが好ましい。銅多孔体がこのような厚みを有することで、導電性をさらに高めることができる。

【0024】

本発明の他の一実施形態は、（6）電極集電体としての前記銅多孔体に、第1電極活物質を含む電極合剤を充填し、前記銅多孔体の厚み方向に圧縮することにより形成される蓄電デバイス用電極に関する。銅多孔体は、電極合剤を充填する前の段階で、繊維部同士が近接しているため、高い導電性を有する。電極合剤を充填した後、銅多孔体をさらに圧縮することで、得られる電極の導電性をさらに高めることができる。電極の導電性が高まることで、蓄電デバイスを高出力化することができる。また、銅多孔体の厚み方向に比べて、面方向では、繊維部間の距離が大きいため、電極合剤を均一に充填し易い。

【0025】

本発明のさらに他の一実施形態は、（7）第1電極、前記第1電極と反対の極性を有する第2電極、前記第1電極と前記第2電極との間に介在するセパレータ、および電解質を含み、少なくとも前記第1電極は、上記（6）に記載の電極であり、前記第2電極は、第2電極活物質を含む蓄電デバイスに関する。少なくとも第1電極に、導電性の高い上記電

極を用いることで、蓄電デバイスを高出力化できる。

【0026】

(8) 好ましい実施形態では、前記蓄電デバイスは、リチウムイオンキャパシタであり、前記電解質は、リチウムイオンとアニオンとを含み、前記第1電極活物質は、前記リチウムイオンを可逆的に担持する材料を含み、前記第2電極活物質は、少なくとも前記アニオンを可逆的に担持する材料を含む。第1電極に上記電極を用いることで、高出力のリチウムイオンキャパシタを提供できる。

【0027】

好ましい他の実施形態では、(9) 前記蓄電デバイスは、電気二重層キャパシタ (EDLC: electric double layer capacitor) であり、前記電解質は、カチオンとアニオンとを含み、前記第1電極活物質は、前記カチオンを可逆的に担持する材料を含み、前記第2電極活物質は、少なくとも前記アニオンを可逆的に担持する材料を含む。第1電極に上記電極を用いることで、高出力のEDLCが得られる。

【0028】

(10) 好ましいさらに他の実施形態では、前記蓄電デバイスは、非水電解質二次電池であり、電解質は、アルカリ金属イオンとアニオンとを含み、

前記第1電極活物質は、前記アルカリ金属イオンを可逆的に担持する材料を含み、

前記第2電極活物質は、前記アルカリ金属イオンを可逆的に担持する材料を含む。第1電極に上記電極を用いることで、出力特性に優れる非水電解質二次電池を提供できる。

【0029】

[発明の実施形態の詳細]

本発明の実施形態に係る銅多孔体、蓄電デバイス用電極および蓄電デバイスの具体例を、適宜図面を参照しつつ以下に説明する。なお、本発明はこれらの例示に限定されるものではなく、添付の特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

【0030】

(銅多孔体)

銅多孔体は、銅または銅合金を含む。

銅多孔体中の銅の含有量は、例えば、80質量%以上、好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上または98質量%以上である。銅多孔体中の銅の含有量は、100質量%以下であり、99.9質量%以下であってもよい。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。銅多孔体中の銅の含有量は、例えば、80~100質量%、または95~100質量%であってもよい。銅多孔体には、不可避免的に混入する不純物が含まれていてもよい。

銅多孔体に含まれる銅合金としては、例えば、銅鉄合金、銅ニッケル合金などが挙げられる。

【0031】

銅多孔体は、複数の繊維部（または棒状部）を含む。そして、これらの複数の繊維部は、三次元的に相互に連結して三次元網目状の骨格を形成している。

好ましい実施形態では、銅多孔体の三次元網目状の骨格は、内部に空洞を有する（つまり、中空である）。銅多孔体の骨格内の空洞は、連通孔状であるため、銅多孔体の骨格は、トンネル状またはチューブ状になっている。中空の骨格を有する銅多孔体は、嵩高い三次元構造を有しながらも、極めて軽量である。

【0032】

銅多孔体の見かけ密度は、 50 mg/cm^3 以上、好ましくは 60 mg/cm^3 以上または 65 mg/cm^3 以上、さらに好ましくは 310 mg/cm^3 以上または 400 mg/cm^3 以上である。銅多孔体の見かけ密度は、 5500 mg/cm^3 以下、好ましくは 5400 mg/cm^3 以下、さらに好ましくは 5300 mg/cm^3 以下である。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。銅多孔体の見かけ密度は、例えば、 $50 \sim 5500 \text{ mg/cm}^3$ 、 $65 \sim 5300 \text{ mg/cm}^3$ 、 $310 \sim 5500 \text{ mg/cm}^3$ 、

または $400 \sim 5500 \text{ mg} / \text{cm}^3$ であってもよい。

【0033】

銅多孔体の気孔率（または空隙率）は、例えば、30体積%以上、好ましくは35体積%以上、さらに好ましくは40体積%以上である。気孔率は、例えば、99.9体積%以下、好ましくは99.6体積%以下または99.3体積%以下、さらに好ましくは96体積%以下または95.3体積%以下である。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。気孔率は、例えば、30～99.9体積%、40～99.3体積%、30～96体積%、または30～95.3体積%であってもよい。

【0034】

銅多孔体の厚み方向の断面における厚み方向の単位長さ当たりの繊維部の本数 F_t と、銅多孔体の表面における面方向の単位長さ当たりの繊維部の本数 F_p との比 F_t / F_p は、1.6以上であり、好ましくは2以上、さらに好ましくは2.2以上または2.4以上である。比 F_t / F_p は、例えば、100以下、好ましくは50以下、さらに好ましくは30以下である。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。比 F_t / F_p は、例えば、1.6～100、2～50、または2.2～50であってもよい。

【0035】

このように、本発明の実施形態に係る銅多孔体では、ある程度高い気孔率を有しながらも、見かけ密度が高い。気孔率が高いと、銅多孔体の繊維部間の距離が大きくなり易いため、導電性が低下し易い。しかし、見かけ密度を高めることで、銅多孔体中の銅または銅合金の質量比率を高めることができるため、銅多孔体の導電性を高めることができる。気孔率を高めるために、銅多孔体内に、平均空孔径が小さな空孔を多数形成することも考えられる。しかし、電極合剤または触媒組成物などを充填するような用途では、これらの成分を十分に充填することができなくなる。それに対し、本発明の実施形態では、繊維部の本数の比 F_t / F_p を、上記のような値に制御することで、電極合剤または触媒組成物などを充填するような用途でも、充填性の低下を抑制できる。また、比 F_t / F_p が上記のような範囲である場合、電極合剤を充填すると、電極合剤に含まれる電極活物質の粒子と、繊維部との距離を小さくし易い。よって、このような用途でも、導電性を効果的に高めることができ、銅多孔体を用いて得られる電極の出力を向上できる。

【0036】

繊維部の本数 F_t は、例えば、2本/mm以上、好ましくは3本/mm以上または3.5本/mm以上、さらに好ましくは6本/mm以上または8本/mmである。繊維部の本数 F_t は、例えば、500本/mm以下、好ましくは150本/mm以下、さらに好ましくは100本/mm以下または50本/mm以下である。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。繊維部の本数 F_t は、例えば、2～500本/mm、6～150本/mm、または8～150本/mmであってもよい。

繊維部の本数 F_t が上記のような範囲である場合、導電性を高め易い。また、繊維部の本数 F_p は、 F_t よりも少ないため、銅多孔体を担体または基材などに利用する場合でも、高い充填性で担持物を充填または担持することができる。

【0037】

銅多孔体の厚みは、例えば、0.6mm以下、好ましくは0.5mm以下、さらに好ましくは0.4mm以下または0.35mm以下である。銅多孔体の厚みは、例えば、0.04mm以上、好ましくは0.045mm以上である。これらの下限値と上限値とは任意に組合せることができる。銅多孔体の厚みは、例えば、0.04～0.6mm、または0.045～0.35mmであってもよい。

銅多孔体の厚みがこのような範囲である場合、導電性を高める上でより有利である。

【0038】

銅多孔体は、例えば、連続空隙を有する樹脂製の多孔体を、金属（具体的には、銅および/または銅合金）で被覆することにより形成できる。金属による被覆後に、必要に応じて、厚み方向に圧縮してもよい。樹脂製の多孔体の構造および/または被覆後の圧縮の程度などを制御することにより、銅多孔体の単位体積当たりの質量、気孔率、比 F_t / F_p な

10

20

30

40

50

どを調節することができるが、比 F_t / F_p を制御し易い観点から、厚み方向の圧縮を利用することが好ましい。

【0039】

金属による被覆は、例えば、メッキ処理、気相法（蒸着、プラズマ化学気相蒸着、スパッタリングなど）、金属ペーストの塗布などにより行うことができる。金属による被覆処理により、三次元網目状の骨格が形成される。これらの被覆方法のうち、メッキ処理が好ましい。

【0040】

メッキ処理としては、樹脂製多孔体の表面（連続空隙内の表面も含む）に、銅または銅合金の層を形成できればよく、公知のメッキ処理方法、例えば、電解メッキ法、溶融塩メッキ法などが採用できる。メッキ処理により、樹脂製多孔体の形状に応じた、三次元網目状の銅多孔体が形成される。なお、電解メッキ法によりメッキ処理を行う場合、電解メッキに先立って、導電性層を形成することが望ましい。導電性層は、樹脂製多孔体の表面に、無電解メッキ、蒸着、スパッタリングなどの他、導電剤の塗布などにより形成してもよく、導電剤を含む分散液に樹脂製多孔体を浸漬することにより形成してもよい。

【0041】

樹脂製の多孔体としては、連続空隙を有する限り特に制限されず、樹脂発泡体、樹脂製の不織布などが使用できる。これらの多孔体を構成する樹脂としては、金属被覆処理後に、金属の三次元網目状骨格の形状を維持した状態で、分解または溶解などにより骨格の内部を中空にすることができるものが好ましい。骨格内の樹脂は、加熱処理などにより、分解または溶解され、除去されることが望ましい。加熱処理後、骨格内に残存した成分（樹脂、分解物、未反応モノマー、樹脂に含まれる添加剤など）を洗浄などにより除去してもよい。樹脂は、必要に応じて、適宜電圧を印加しながら加熱処理を行うことにより除去してもよい。また、この加熱処理は、溶融塩メッキ浴に、メッキ処理した多孔体を浸漬した状態で、電圧を印加しながら行ってもよい。

金属被覆処理の後、内部の樹脂を除去すると、金属多孔体（つまり、銅多孔体）の骨格の内部に空洞（連通孔状の空洞など）が形成されて、中空となる。

【0042】

樹脂製多孔体を構成する樹脂としては、例えば、熱硬化性ポリウレタン、メラミン樹脂などの熱硬化性樹脂；オレフィン樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレンなど）、熱可塑性ポリウレタンなどの熱可塑性樹脂などが例示できる。樹脂発泡体を用いると、樹脂の種類および／または発泡体の製造方法にもよるが、発泡体内部に形成された1つ1つの空孔がセル状となり、これらが連なって連通し、連続空隙が形成された状態となる。このような発泡体では、セル状の空孔が小さく、サイズがより均一となり易いため、樹脂発泡体を用いて集電体を形成することが好ましい。また、サイズおよび／または形状がより均一な空孔が形成され易い観点から、熱硬化性ポリウレタンなどを用いることが好ましい。

【0043】

このようにして得られる金属多孔体は、樹脂製発泡体の形状に対応する三次元網目構造の骨格を有する。具体的には、銅多孔体は、1つ1つがセル状の空孔を多数有しており、これらのセル状の空孔が互いに連なって連通した連続空隙（つまり、連通孔）を有する。隣り合うセル状の空孔の間には、開口（または窓）が形成され、この開口により互いに連通した状態となることが好ましい。開口（または窓）の形状は特に制限されないが、例えば、略多角形（略三角形、略四角形、略五角形、および／または略六角形など）である。なお、略多角形状とは、多角形、および多角形に類似の形状（例えば、多角形の角が丸まった形状、多角形の辺が曲線となった形状など）を含む意味で使用する。

【0044】

金属多孔体は、金属被覆処理の後、または金属被覆処理して内部の樹脂を除去した後に、厚み方向に圧縮することができる。圧縮の程度は、圧縮後の銅多孔体の見かけ密度、気孔率、および比 F_t / F_p が、上記の範囲となるように調整できる。

【0045】

10

20

30

40

50

本発明の一実施形態に係る銅多孔体の厚み方向における断面の光学顕微鏡写真を図 1 に示す。図 1 に示されるように、銅多孔体は、複数の繊維部 102 を有し、繊維部 102 は、セル状の空孔 101 を形作るとともに、立体的に連結して三次元網目状の骨格を形成している。この骨格は、連結した繊維部 102 に囲まれたセル状の空孔 101 を複数有し、互いに隣接する空孔 101 間には、略多角形の開口（または窓）103 が形成されている。開口 103 により、隣接する空孔 101 間が連通し、これにより、銅多孔体は、連続空隙を有する。なお、繊維部 102 は、銅または銅合金を含む。

【0046】

図 2 は、図 1 の銅多孔体の一部を模式的に示す断面図である。銅多孔体は、複数の繊維部 102 と、複数の繊維部 102 で囲まれたセル状の空孔 101 とを有する。互いに隣接する空孔 101 間には図示しない開口が形成されており、この開口により隣接する空孔は連通して連続空隙を形成している。銅多孔体の骨格（つまり、骨格を形成する繊維部 102）の内部には、幅 W_f のトンネル状またはチューブ状の空洞 102a が形成されている。

10

【0047】

銅多孔体の表面（多孔質シートの主面）において、三次元網目状の骨格の平均空孔径（互いに連通するセル状の空孔の平均径）は、例えば、 $50 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $100 \sim 900 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $350 \sim 900 \mu\text{m}$ である。なお、平均空孔径は、圧縮前の銅多孔体の厚みよりも小さいことが好ましい。

【0048】

銅多孔体は、大きな比表面積を有する。そのため、銅多孔体を担体として用いる場合、銅多孔体の空隙内の表面も含む銅多孔体表面の広い面積に、担持物（電極合剤、触媒組成物など）を多量に付着させることができる。また、担持物を空隙内に充填しながらも、銅多孔体と担持物との接触面積が大きく、高い気孔率も維持できるので、担持物の利用率を高め易い。

20

【0049】

例えば、電極合剤を銅多孔体に充填する場合、通常、導電助剤を電極合剤に添加することにより、電極の導電性を高めているが、上記のような銅多孔体を用いることにより、導電助剤の添加量を少なくしても、高い導電性を確保し易い。よって、電極に使用する場合には、出力および／またはエネルギー密度（および容量）をより有効に高めることができる。

30

銅多孔体の比表面積（BET 比表面積）は、例えば、 $100 \sim 700 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、好ましくは $150 \sim 650 \text{ cm}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $200 \sim 600 \text{ cm}^2/\text{g}$ である。

【0050】

圧縮前の銅多孔体の骨格内部の空洞の幅（具体的には、図 2 の空洞の幅 W_f ）は、平均値で、例えば、 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 4 \mu\text{m}$ または $2 \sim 3 \mu\text{m}$ である。銅多孔体を電極に用いる場合、電極合剤を銅多孔体に充填した後、厚み方向に圧縮することにより電極が形成される。圧縮後の電極では、銅多孔体の骨格は、厚み方向に少し押し潰された状態となり、骨格内の空洞も押し潰された状態となる。しかし、圧縮後も骨格内の空洞はある程度残存した状態となるため、蓄電デバイス内で、電解質は骨格内の空洞を流通することができる。

40

【0051】

本発明の実施形態に係る銅多孔体は、気孔率が高く、嵩高い三次元網目状の骨格を有するにも拘わらず、厚み方向においては、骨格を形成する繊維部同士が近接しているため、高い導電性を有する。このような銅多孔体は、その特殊な構造を利用して、フィルタ、各種担体または基材、蓄電デバイス用の集電体など、様々な用途に利用できる。特に、蓄電デバイスの集電体など、高い導電性が求められる用途において有用である。

【0052】

本発明の実施形態に係る上記の銅多孔体は、電極活物質が付着していない状態を想定している。つまり、銅多孔体は、蓄電デバイスの電極において電極集電体に利用することが

50

できるが、電極活物質を付着させる前の状態で、上述のような特徴を有することが好ましい。

【0053】

(蓄電デバイス用電極および蓄電デバイス)

本発明の実施形態に係る蓄電デバイス用電極は、電極集電体としての上記銅多孔体に、電極合剤を充填し、銅多孔体の厚み方向により圧縮（または圧延）することにより形成される。圧縮により、電極中の集電体の見かけ密度、気孔率、比 F_t/F_p 、平均空孔径などは、上記銅多孔体のものに比べて変化する。

【0054】

電極では、銅多孔体の三次元ネットワークが張り巡らされていることに加え、銅多孔体は厚み方向にさらに圧縮された状態となる。電極の厚み方向において、銅多孔体の繊維部同士はさらに近接し、繊維部と電極活物質粒子との距離もさらに近くなる。よって、電極は、高い導電性を有する。また、電極内には、電極合剤を充填後も、ある程度の気孔率を確保できるため、電解質を電極活物質の近辺に十分に保持させることができる。このような電極を用いることで蓄電デバイスを高出力化することができる。

【0055】

電極合剤は、通常、電極合剤の構成成分（電極活物質、導電助剤、バインダなど）を含むスラリーの形態で使用される。電極合剤スラリーは、電極合剤の構成成分を、分散媒に分散することにより得られる。分散媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン（NMP：N-methyl-2-pyrrolidone）などの有機溶媒の他、水などが用いられる。分散媒は、電極の製造過程で（スラリーを集電体に充填した後、および／または圧延した後などに）、乾燥により除去される。電極合剤は、公知の方法により、銅多孔体に充填することができる。

【0056】

電極合剤は、必須成分としての電極活物質を含み、任意成分としての導電助剤および／またはバインダを含むことができる。電極合剤が導電助剤を含むことで、電極の導電性をさらに向上することができる。電極合剤がバインダを含むことで、電極活物質の粒子間、電極活物質粒子と導電助剤との間、および電極活物質粒子または導電助剤と集電体との間を、より強固に結着させることができる。

電極活物質は、電極の極性、および蓄電デバイスの種類などに応じて、適宜選択できる。

【0057】

蓄電デバイスは、第1電極、第1電極とは反対の極性を有する第2電極、これらの間に介在するセパレータ、および電解質を含み、少なくとも第1電極として上記の電極を使用する。第2電極としては、蓄電デバイスの種類に応じて、公知のものが使用できるが、上記の電極を使用してもよい。第2電極は、第2電極活物質を含む。

蓄電デバイスとしては、銅製の集電体を使用できるものであれば特に制限されず、例えば、リチウムイオンキャパシタ、EDLCなどのキャパシタ；リチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池などが例示できる。

【0058】

蓄電デバイスに含まれるセパレータは、蓄電デバイスの種類に応じて適宜選択できる。

セパレータは、イオン透過性を有し、第1電極と第2電極との間に介在して、これらを物理的に離間させて短絡を防止する。セパレータは、多孔質構造を有し、細孔内に電解質を保持することで、イオンを透過させる。セパレータの材質としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル；ポリアミド；ポリイミド；セルロース；ガラス繊維などを用いることができる。

セパレータの平均孔径は特に制限されず、例えば、0.01～5 μm 程度である。セパレータの厚みは特に制限されず、例えば10～100 μm 程度である。

【0059】

以下に、リチウムイオンキャパシタ、EDLC、非水電解質二次電池を例に挙げて、電

10

20

30

40

50

極および蓄電デバイスの構成をより詳細に説明する。

(リチウムイオンキャパシタ)

リチウムイオンキャパシタでは、第1電極は負極である。本発明の実施形態に係る電極を負極として使用する。

【0060】

(第1電極)

第1電極である負極に含まれる第1電極活物質(つまり、負極活物質)は、リチウムイオンを可逆的に担持(具体的には、吸蔵および放出、もしくは挿入および脱離)する材料を含む。このような材料としては、充放電の際にファラデー反応を起こす材料、例えば、リチウムイオンを吸蔵および放出する炭素材料(第1炭素材料とも言う)の他、リチウムチタン酸化物(チタン酸リチウムなどのスピネル型リチウムチタン酸化物など)、ケイ素酸化物、ケイ素合金、錫酸化物、錫合金が挙げられる。第1炭素材料としては、易黒鉛化性炭素(ソフトカーボン)、難黒鉛化性炭素(ハードカーボン)、黒鉛(人造黒鉛、天然黒鉛などの黒鉛型結晶構造を有する炭素材料など)などが例示できる。負極活物質は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。負極活物質は、理論容量が300mAh/g以上であるものが好ましい。負極活物質のうち、第1炭素材料が好ましく、特に、黒鉛および/またはハードカーボンが好ましい。

10

【0061】

負極活物質中の第1炭素材料の含有量は、50質量%を超えることが好ましく、80質量%以上または90質量%以上であってもよい。負極活物質中の第1炭素材料の含有量は100質量%以下である。特に、負極活物質中の黒鉛および/またはハードカーボンの含有量がこのような範囲であることが好ましい。負極活物質が、第1炭素材料(特に、黒鉛および/またはハードカーボン)のみを含む場合も好ましい。

20

【0062】

負極活物質には、負極電位を低下させるために、予めリチウムをドーブしておくことが好ましい。これにより、キャパシタの電圧が高くなり、リチウムイオンキャパシタの高容量化にさらに有利となる。なお、リチウムの析出を抑制するため、負極容量を正極容量よりも大きくすることが望ましい。

【0063】

リチウムのドーブは、公知の方法により行うことができる。リチウムのドーブは、キャパシタの組み立て時に行ってもよい。例えば、リチウム金属を、正極、負極および電解質とともにキャパシタ容器内に収容し、組み立て後のキャパシタを60℃前後の恒温槽中で保温することにより、リチウム金属箔からリチウムイオンを溶出させ、負極活物質にドーブさせることができる。

30

【0064】

導電助剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック;酸化ルテニウムなどの導電性化合物;炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維などが例示できる。

【0065】

導電助剤の量は、負極活物質100質量部に対して、例えば、0~30質量部の範囲から適宜選択でき、好ましくは1~30質量部または3~20質量部である。導電助剤の量がこのような範囲である場合、電極合剤の導電性を確保しながらも、電極活物質の密度を高め易い。本発明の実施形態では、三次元網目状の集電体を用いるため、導電助剤を含まないか、または導電助剤の量が少なくても、電極において高い導電性を確保し易い。例えば、導電助剤の量は、負極活物質100質量部に対して、5質量部以下(例えば、0.1~5質量部)、または3質量部以下(例えば、0.1~3質量部)とすることもできる。

40

【0066】

バインダの種類は特に制限されず、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF: polyvinylidene fluoride)、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂;ポリビニルクロリドなどの塩素含有ビニル樹脂;ポリオレフィン樹脂;スチレン

50

ブタジエンゴムなどのゴム状重合体；ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール；セルロース誘導体〔カルボキシメチルセルロースなどのセルロースエーテル（カルボキシアルキルセルロースなど）など〕などを用いることができる。

【0067】

バインダの量は、特に制限されず、負極活物質100質量部当たり、例えば、0.5～1.5質量部程度の範囲から選択でき、好ましくは1～1.2質量部、さらに好ましくは3～1.0質量部であってもよい。本発明の実施形態では、三次元網目状の集電体を用いるため、バインダの量が少なくても、多くの電極合剤を集電体に保持させることができる。バインダの量は、負極活物質100質量部に対して、5質量部以下（例えば、1～5質量部）とすることができ、2～4質量部であってもよい。

10

【0068】

（第2電極）

第2電極である正極は、第2電極活物質（つまり、正極活物質）を含む。第2電極は、第2電極活物質を保持する第2電極集電体（つまり、正極集電体）を含むことができる。

正極集電体は、金属箔でもよいが、リチウムイオンキャパシタを高容量化する観点からは、金属多孔体であることが好ましい。金属多孔体は、銅多孔体または銅多孔体を圧縮する前の状態と同様の三次元網目状の骨格を有していてもよい。

【0069】

正極集電体の材質としては、アルミニウム、アルミニウム合金（アルミニウム－鉄合金など）などが好ましい。正極集電体は、樹脂多孔体を金属被覆する際に、銅または銅合金に代えて、アルミニウムまたはアルミニウム合金を用い、銅多孔体の場合に準じて作製することができる。得られる金属多孔体は、銅多孔体の場合と同様に圧縮してもよく、圧縮せずに、正極集電体として使用してもよい。

20

【0070】

正極活物質は、少なくともアニオンを可逆的に担持する材料を含む。正極活物質は、アニオンおよびカチオンを可逆的に担持する材料を含んでもよい。リチウムイオンキャパシタでは、電解質がカチオンとして少なくともリチウムイオンを含むため、正極活物質は、アニオンおよびリチウムイオンを可逆的に担持するものであることが好ましい。アニオン（およびカチオン）を可逆的に担持する材料としては、アニオン（およびカチオン）を吸着および脱離する材料、ならびにアニオン（およびカチオン）を吸蔵および放出（または挿入および脱離）する材料が挙げられる。前者は、充放電の際に非ファラデー反応を起こす材料であり、後者は、充放電の際にファラデー反応を起こす材料である。

30

【0071】

このような材料としては、例えば、活性炭、ナノポーラスカーボン、メソポーラスカーボン、マイクロポーラスカーボン、カーボンナノチューブなどの多孔質炭素材料（第2多孔質炭素材料とも言う）が例示できる。第2多孔質炭素材料は、賦活処理されたものであってもよく、賦活処理されていなくてもよい。これらの第2多孔質炭素材料は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせ使用できる。第2多孔質炭素材料のうち、活性炭、ナノポーラスカーボンなどが好ましい。なお、サブnm～サブμmオーダーの微細孔を有するポーラスカーボンをナノポーラスカーボンと称する。

40

【0072】

正極活物質は、第2多孔質炭素材料に加え、必要に応じて、さらに他の活物質を含むことができる。正極活物質中の第2多孔質炭素材料の含有量は、50質量%を超えることが好ましく、80質量%以上または90質量%以上であってもよい。正極活物質中の第2多孔質炭素材料の含有量は100質量%以下である。特に、正極活物質中の活性炭およびナノポーラスカーボンの含有量がこのような範囲であることが好ましい。正極活物質が、第2多孔質炭素材料（特に、活性炭および／またはナノポーラスカーボン）のみを含む場合も好ましい。

【0073】

ナノポーラスカーボンとしては、リチウムイオンキャパシタに使用される公知のものが

50

使用でき、例えば、塩素ガスを含む雰囲気中で、炭化珪素、炭化チタンなどの金属炭化物を加熱することにより得られるものを使用してもよい。

【0074】

活性炭としては、リチウムイオンキャパシタに使用される公知のものを使用できる。活性炭の原料としては、例えば、木材；ヤシ殻；パルプ廃液；石炭またはその熱分解により得られる石炭系ピッチ；重質油またはその熱分解により得られる石油系ピッチ；フェノール樹脂などが挙げられる。炭化された材料は、その後、賦活するのが一般的である。賦活法としては、ガス賦活法および薬品賦活法が例示できる。

【0075】

活性炭の平均粒径（体積基準の粒度分布におけるメディアン径、以下同じ。）は、特に限定されないが、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。比表面積も特に限定されないが、 $800\sim3000\text{ m}^2/\text{g}$ 程度が好ましい。比表面積がこのような範囲である場合、リチウムイオンキャパシタの静電容量を大きくする上で有利であるとともに、内部抵抗を小さくすることができる。

【0076】

正極は、例えば、正極集電体に、正極活物質を含む正極合剤スラリーを塗布または充填し、その後、正極合剤スラリーに含まれる分散媒を除去し、さらに必要に応じて、正極活物質を保持した集電体を圧縮（または圧延）することにより得られる。

【0077】

正極合剤スラリーは、正極活物質の他に、バインダ、導電助剤などを含んでもよい。分散媒、バインダとしては、第1電極の電極合剤について例示したものから適宜選択できる。正極活物質100質量部に対するバインダの量は、前述の負極活物質100質量部に対するバインダの量の範囲から適宜選択できる。

【0078】

導電助剤の種類は、特に制限されず、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック；黒鉛（鱗片状黒鉛、土状黒鉛などなどの天然黒鉛；人造黒鉛など）；酸化ルテニウムなどの導電性化合物；炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維などが挙げられる。正極活物質100質量部に対する導電助剤の量は、上述の負極活物質100質量部に対する導電助剤の量と同様の範囲から適宜選択できる。

【0079】

（電解質）

電解質は、カチオンおよびアニオンを含む。リチウムイオンキャパシタの電解質は、リチウムイオン伝導性を有する非水電解質であることが好ましい。このような非水電解質は、リチウムイオンとアニオンとを含む。非水電解質としては、例えば、非水溶媒（または有機溶媒）にリチウムイオンとアニオンとの塩（リチウム塩）を溶解させた電解質の他、リチウムイオンおよびアニオンを含むイオン液体などが用いられる。

【0080】

なお、イオン液体は、溶融状態の塩（溶融塩）と同義であり、アニオンとカチオンとで構成される液状イオン性物質である。

電解質にイオン液体を用いる場合、電解質は、イオン液体に加え、非水溶媒および／または添加剤などを含むことができるが、電解質中のイオン液体の含有量は、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。

電解質におけるリチウム塩またはリチウムイオンの濃度は、例えば、 $0.3\sim5\text{ mol/L}$ の範囲から適宜選択できる。

【0081】

リチウム塩を構成するアニオン（第1アニオン）の種類は特に限定されず、例えば、フッ素含有酸のアニオン〔ヘキサフルオロリン酸イオン（ PF_6^- ）などのフッ素含有リン酸のアニオン；テトラフルオロホウ酸イオン（ BF_4^- ）などのフッ素含有ホウ酸のアニオンなど〕、塩素含有酸のアニオン〔過塩素酸イオン（ ClO_4^- ）など〕、オキサレート基を有する酸素酸のアニオン〔ビス（オキサレート）ボレートイオン（ $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ ）などの

10

20

30

40

50

オキサラトボレートイオン；トリス（オキサラト）ホスフェートイオン（ $P(C_2O_4)_3^-$ ）などのオキサラトボレートイオンなど」、フルオロアルカンスルホン酸のアニオン〔トリフルオロメタンスルホン酸イオン（ $CF_3SO_3^-$ ）など〕、ビススルホニルアミドアニオンなどが挙げられる。

リチウム塩は、一種を単独で用いてもよく、第1アニオンの種類が異なるリチウム塩を二種以上組み合わせて用いてもよい。

【0082】

上記のビススルホニルアミドアニオンとしては、例えば、ビス（フルオロスルホニル）アミドアニオン〔ビス（フルオロスルホニル）アミドアニオン（ $N(SO_2F)_2^-$ ）など〕、（フルオロスルホニル）（パーフルオロアルキルスルホニル）アミドアニオン〔（フルオロスルホニル）（トリフルオロメチルスルホニル）アミドアニオン（ $(FSO_2)(CF_3SO_2)N^-$ ）など〕、ビス（パーフルオロアルキルスルホニル）アミドアニオン〔ビス（トリフルオロメチルスルホニル）アミドアニオン（ $N(SO_2CF_3)_2^-$ ）、ビス（ペンタフルオロエチルスルホニル）アミドアニオン（ $N(SO_2C_2F_5)_2^-$ ）など〕などが挙げられる。パーフルオロアルキル基の炭素数は、好ましくは1～8、さらに好ましくは1、2、または3である。

【0083】

ビススルホニルアミドアニオンのうち、ビス（フルオロスルホニル）アミドアニオン（ $FSA^-: bis(fluorosulfonyl) amide anion$ ）；ビス（トリフルオロメチルスルホニル）アミドアニオン（ $TFSA^-: bis(trifluoromethylsulfonyl) amide anion$ ）、ビス（ペンタフルオロエチルスルホニル）アミドアニオン、（フルオロスルホニル）（トリフルオロメチルスルホニル）アミドアニオンなどのビス（パーフルオロアルキルスルホニル）アミドアニオン（ $PFA^-: bis(perfluoroalkylsulfonyl) amide anion$ ）などが好ましい。

【0084】

電解質に含まれる非水溶媒は、特に限定されず、リチウムイオンキャパシタに使用される公知の非水溶媒が使用できる。非水溶媒は、イオン伝導度の観点から、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネート；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鎖状カーボネート；γ-ブチロラクトンなどの環状炭酸エステルなどを好ましく用いることができる。非水溶媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0085】

リチウムイオンを含むイオン液体は、リチウムイオンと、アニオン（第2アニオン）とを含む。第2アニオンとしては、第1アニオンについて例示した各種アニオン、具体的には、ビススルホニルアミドアニオン、フッ素含有酸のアニオン、塩素含有酸のアニオン、オキサレート基を有する酸素酸のアニオン、フルオロアルカンスルホン酸のアニオンなどを使用できる。第2アニオンは、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせて使用できる。第2アニオンは、少なくともビススルホニルアミドアニオンを含むことが好ましい。第2アニオン中のビススルホニルアミドアニオンの含有量は、例えば、80～100mol%であり、好ましくは90～100mol%である。

【0086】

リチウムイオンを含むイオン液体は、リチウムイオン（第1カチオン）に加え、さらに第2カチオンを含んでもよい。このような第2カチオンとしては、リチウム以外の無機カチオン、例えば、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、アンモニウムカチオンなどを使用してもよいが、有機カチオンが好ましい。第2カチオンは、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせて使用できる。

【0087】

第2カチオンとして使用される有機カチオンとしては、脂肪族アミン、脂環族アミンま

10

20

30

40

50

たは芳香族アミンに由来するカチオン（例えば、第4級アンモニウムカチオンなど）の他、窒素含有ヘテロ環を有するカチオン（つまり、環状アミンに由来するカチオン）などの窒素含有オニウムカチオン；イオウ含有オニウムカチオン；リン含有オニウムカチオンなどが例示できる。

【0088】

窒素含有有機オニウムカチオンのうち、特に、第4級アンモニウムカチオンの他、窒素含有ヘテロ環骨格として、ピロリジン、ピリジン、またはイミダゾールを有するものが好ましい。

第4級アンモニウムカチオンとしては、テトラメチルアンモニウムカチオン、エチルトリメチルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン（TEA⁺: t e t r a e t h y l a m m o n i u m c a t i o n）、メチルトリエチルアンモニウムカチオン（TEMA⁺: m e t h y l t r i e t h y l a m m o n i u m c a t i o n）、ヘキシルトリメチルアンモニウムカチオンなどのテトラアルキルアンモニウムカチオンなどが例示できる。

【0089】

ピロリジン骨格を有する有機オニウムカチオンは、ピロリジン環を構成する1つの窒素原子に、2つのアルキル基を有するものが好ましい。このような有機オニウムカチオンとしては、例えば、1, 1-ジメチルピロリジニウムカチオン、1, 1-ジエチルピロリジニウムカチオン、1-エチル-1-メチルピロリジニウムカチオン、1-メチル-1-プロピルピロリジニウムカチオン（MPPY⁺: 1-m e t h y l -1-p r o p y l p y r r o l i d i n i u m c a t i o n）、1-ブチル-1-メチルピロリジニウムカチオン（MBPY⁺: 1-b u t y l -1-m e t h y l p y r r o l i d i n i u m c a t i o n）、1-エチル-1-プロピルピロリジニウムカチオンなどが挙げられる。

【0090】

ピリジン骨格を有する有機オニウムカチオンは、ピリジン環を構成する1つの窒素原子に、1つのアルキル基を有することが好ましい。このような有機オニウムカチオンとしては、1-メチルピリジニウムカチオン、1-エチルピリジニウムカチオン、1-プロピルピリジニウムカチオンなどの1-アルキルピリジニウムカチオンが挙げられる。

【0091】

イミダゾール骨格を有する有機オニウムカチオンは、イミダゾール環を構成する2つの窒素原子に、それぞれ、1つのアルキル基を有することが好ましい。このような有機オニウムカチオンとしては、例えば、1, 3-ジメチルイミダゾリウムカチオン、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン（EMI⁺: 1-e t h y l -3-m e t h y l i m i d a z o l i u m c a t i o n）、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムカチオン、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン（BMI⁺: 1-b u t h y l -3-m e t h y l i m i d a z o l i u m c a t i o n）、1-エチル-3-プロピルイミダゾリウムカチオン、1-ブチル-3-エチルイミダゾリウムカチオンなどが挙げられる。これらのうち、EMI⁺、BMI⁺などのメチル基と炭素数2～4のアルキル基とを有するイミダゾリウムカチオンが好ましい。

【0092】

（EDLC）

EDLCでは、本発明の実施形態に係る電極を第1電極（負極）として使用する。

負極に含まれる第1電極活物質（または負極活物質）は、カチオンを可逆的に担持する材料（例えば、多孔質炭素材料（第3多孔質炭素材料））を含む。第2電極（または正極）に含まれる第2電極活物質（または正極活物質）は、少なくともアニオンを可逆的に担持する材料を含む。このような材料は、アニオンおよびカチオンを可逆的に担持する材料であってもよい。少なくともアニオンを可逆的に担持する材料としては、例えば、多孔質炭素材料（第4多孔質炭素材料）が挙げられる。

【0093】

カチオンおよび／またはアニオンを可逆的に担持する上記の材料としては、カチオンお

よび／またはアニオンを吸着および脱離する材料、ならびにカチオンおよび／またはアニオンを吸蔵および放出（または挿入および脱離）する材料が例示できる。前者は、充放電の際に非ファラデー反応を起こす材料であり、後者は、充放電の際にファラデー反応を起こす材料である。

【0094】

第3および第4多孔質炭素材料としては、リチウムイオンキャパシタの第2多孔質炭素材料として例示した多孔質炭素材料が使用できる。多孔質炭素材料のうち、活性炭、ナノポーラスカーボンなどが好ましい。第3多孔質炭素材料と、第4多孔質炭素材料とは、同じものを使用してもよく、異なるものを使用してもよい。

【0095】

正極活物質および負極活物質は、それぞれ、上記の多孔質炭素材料に加え、必要に応じてさらに他の活物質を含むことができる。正極活物質または負極活物質中の上記多孔質炭素材料の含有量は、リチウムイオンキャパシタについて記載した第2電極活物質中の第2多孔質炭素材料の含有量と同様の範囲から適宜選択できる。

導電助剤およびバインダの種類および電極活物質に対するこれらの成分の量についても、リチウムイオンキャパシタの負極について記載した範囲から適宜選択できる。

第2電極は、リチウムイオンキャパシタの正極の場合に準じて作製できる。

【0096】

EDLCに使用される電解質は、水を含んでもよく、または非水電解質でもよい。電解質は、カチオンとアニオンとを含む。電解質としては、カチオン（第3カチオン）とアニオン（第3アニオン）との塩を非水溶媒（または有機溶媒）に溶解させた電解質の他、カチオン（第4カチオン）およびアニオン（第4アニオン）を含むイオン液体などの非水電解質が好ましく用いられる。

電解質におけるカチオンの濃度は、例えば、 $0.3 \sim 5 \text{ mol/L}$ の範囲から適宜選択できる。

【0097】

第3カチオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、アンモニウムカチオンなどの無機カチオン；リチウムイオンキャパシタの第2カチオンとして例示した有機カチオンと同様のものが例示できる。第3カチオンは、一種のカチオンを含んでもよく、二種以上のカチオンを含んでもよい。第3カチオンは、少なくとも有機カチオンを含むことが好ましい。有機カチオンのうち、 TEA^+ 、 TEMA^+ などの第4級アンモニウムカチオンが好ましい。

【0098】

第3アニオンとしては、リチウムイオンキャパシタの第1アニオンとして例示したものから適宜選択できる。第3アニオンは、一種のアニオンを含んでもよく、二種以上のアニオンを含んでもよい。非水溶媒としては、リチウムイオンキャパシタについて例示したものから適宜選択できる。

【0099】

イオン液体に含まれる第4カチオンとしては、第3カチオンについて例示したものから適宜選択できる。第4カチオンは、一種のカチオンを含んでもよく、二種以上のカチオンを含んでもよい。第4カチオンは、少なくとも有機カチオンを含むことが好ましい。有機カチオンのうち、 EMI^+ 、 BMI^+ などのイミダゾリウムカチオンが好ましい。

【0100】

イオン液体に含まれる第4アニオンとしては、リチウムイオンキャパシタの第2アニオンとして例示したものから適宜選択できる。第4アニオンは、一種のアニオンを含んでもよく、二種以上のアニオンを含んでもよい。第4アニオンは、少なくともビススルホニルアミドアニオンを含むことが好ましい。第4アニオン中のビススルホニルアミドアニオンの含有量は、第2アニオンの場合と同様の範囲から選択できる。

電解質中のイオン液体の含有量は、リチウムイオンキャパシタについて例示した範囲から適宜選択できる。

10

20

30

40

50

【0101】

(非水電解質二次電池)

非水電解質二次電池では、本発明の実施形態に係る電極を、第1電極(負極)に使用する。

(第1電極)

前記第1電極(負極)に含まれる第1電極活物質(負極活物質)は、前記アルカリ金属イオンを可逆的に担持(具体的には、吸蔵および放出、もしくは、挿入および脱離)する材料、すなわち、充放電の際にファラデー反応を起こす材料を含む。

負極活物質としては、リチウムイオンキャパシタの負極活物質として例示したもの他、ナトリウムチタン酸化物(チタン酸ナトリウムなどのスピネル型ナトリウムチタン酸化物など)などが挙げられる。負極活物質は、アルカリ金属イオンの種類に応じて適宜選択できる。負極活物質には、リチウムイオンキャパシタの場合に準じて、リチウムなどのアルカリ金属イオンをドーピングしてもよい。

10

【0102】

負極に使用する電極合剤(負極合剤)は、導電助剤および/またはバインダを含むことができる。バインダとしては、リチウムイオンキャパシタの負極について例示したものから適宜選択できる。導電助剤としては、リチウムイオンキャパシタの負極について例示したもの他、カーボンナノチューブなどのナノカーボンなどが例示できる。導電助剤は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせて使用できる。負極活物質に対する導電剤およびバインダの量は、リチウムイオンキャパシタの場合と同様である。

20

【0103】

(第2電極)

第2電極である正極は、第2電極活物質である正極活物質を含む。第2電極は、正極活物質を保持する電極集電体(つまり、正極集電体)を含むことができる。正極集電体としては、リチウムイオンキャパシタの正極集電体と同様のものが使用できる。

正極に含まれる第2電極活物質(正極活物質)は、アルカリ金属イオンを可逆的に担持(具体的には、吸蔵および放出、もしくは、挿入および脱離)する材料、すなわち、充放電の際にファラデー反応を起こす材料を含む。このような材料としては、金属カルコゲン化合物(硫化物、酸化物など)、アルカリ金属含有遷移金属酸化物(リチウム含有遷移金属酸化物、ナトリウム含有遷移金属酸化物)、アルカリ金属含有遷移金属リン酸塩(オリビン型構造を有するリン酸鉄など)などが例示できる。これらの材料は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせて使用できる。

30

正極は、リチウムイオンキャパシタの正極の場合に準じて作製できる。

【0104】

(電解質)

非水電解質二次電池に使用される電解質は、アルカリ金属イオンとアニオンとを含む。電解質としては、非水電解質が使用でき、非水電解質としては、アルカリ金属イオンとアニオン(第5アニオン)との塩(アルカリ金属塩)を非水溶媒(または有機溶媒)に溶解させた電解質の他、アルカリ金属イオンおよびアニオン(第6アニオン)を含むイオン液体などが用いられる。

40

電解質におけるアルカリ金属塩またはアルカリ金属イオンの濃度は、例えば、0.5~3mol/Lの範囲から適宜選択できる。

【0105】

アルカリ金属イオンとしては、非水電解質二次電池の種類に応じて、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンなどから適宜選択できる。電解質は、例えば、リチウムイオン二次電池では、アルカリ金属イオンとしてリチウムイオンを含み、ナトリウムイオン二次電池では、アルカリ金属イオンとしてナトリウムイオンを含む。電解質は、リチウムイオンおよび/またはナトリウムイオンに加えて、他のアルカリ金属イオンを含んでもよい。

【0106】

50

アルカリ金属塩を構成する第5アニオンとしては、リチウムイオンキャパシタの第1アニオンとして例示したものから適宜選択できる。アルカリ金属塩は、一種を単独で用いてもよく、第5アニオンの種類が異なるアルカリ金属塩を二種以上組み合わせて用いてもよい。

非水溶媒としては、リチウムイオンキャパシタについて例示したものから適宜選択できる。

【0107】

イオン液体に含まれる第6アニオンとしては、リチウムイオンキャパシタの第2アニオンとして例示したものから適宜選択できる。第6アニオンは、一種のアニオンを含んでもよく、二種以上のアニオンを含んでもよい。第6アニオンは、少なくともビススルホニルアミドアニオンを含むことが好ましい。第6アニオン中のビススルホニルアミドアニオンの含有量は、第2アニオンの場合と同様の範囲から選択できる。

電解質中のイオン液体の含有量は、リチウムイオンキャパシタについて例示した範囲から適宜選択できる。

【0108】

蓄電デバイスは、例えば、(a)第1電極と、第2電極と、第1電極および第2電極の間に介在するセパレータとで電極群を形成する工程、ならびに(b)電極群および電解質をセルケース内に収容する工程を経ることにより製造できる。

【0109】

図3は、本発明の一実施形態に係る蓄電デバイスを概略的に示す縦断面図である。蓄電デバイスは、積層型の電極群、電解質(図示せず)およびこれらを収容する角型のアルミニウム製のケース10を具備する。ケース10は、上部が開いた有底の容器本体12と、上部開口を塞ぐ蓋体13とで構成されている。

【0110】

蓄電デバイスを組み立てる際には、まず、正極(第2電極)2と負極(第1電極)3とをこれらの間にセパレータ1を介在させた状態で積層することにより電極群が構成され、構成された電極群がケース10の容器本体12に挿入される。その後、容器本体12に電解質を注液し、電極群を構成するセパレータ1、正極2および負極3の空隙に電解質を含浸させる工程が行われる。あるいは、電解質が、イオン液体を含む場合、電解質に電極群を含浸し、その後、電解質を含んだ状態の電極群を容器本体12に収容してもよい。

【0111】

蓋体13の中央には、ケース10の内圧が上昇したときに内部で発生したガスを放出するための安全弁16が設けられている。安全弁16を中央にして、蓋体13の一方側寄りには、蓋体13を貫通する外部正極端子14が設けられ、蓋体13の他方側寄りの位置には、蓋体13を貫通する外部負極端子が設けられる。

【0112】

積層型の電極群は、いずれも矩形のシート状である、複数の正極2と複数の負極3およびこれらの間に介在する複数のセパレータ1により構成されている。図3では、セパレータ1は、正極2を包囲するように袋状に形成されているが、セパレータの形態は特に限定されない。複数の正極2と複数の負極3は、電極群内で積層方向に交互に配置される。

【0113】

各正極2の一端部には、正極リード片2aを形成してもよい。複数の正極2の正極リード片2aを束ねるとともに、ケース10の蓋体13に設けられた外部正極端子14に接続することにより、複数の正極2が並列に接続される。同様に、各負極3の一端部には、負極リード片3aを形成してもよい。複数の負極3の負極リード片3aを束ねるとともに、ケース10の蓋体13に設けられた外部負極端子に接続することにより、複数の負極3が並列に接続される。正極リード片2aの束と負極リード片3aの束は、互いの接触を避けるように、電極群の一端面の左右に、間隔を空けて配置することが望ましい。

【0114】

外部正極端子14および外部負極端子は、いずれも柱状であり、少なくとも外部に露出

10

20

30

40

50

する部分が螺子溝を有する。各端子の螺子溝にはナット 7 が嵌められ、ナット 7 を回転することにより蓋体 13 に対してナット 7 が固定される。各端子のケース 10 内部に収容される部分には、鰐部 8 が設けられており、ナット 7 の回転により、鰐部 8 が、蓋体 13 の内面に、ワッシャ 9 を介して固定される。

【0115】

電極群は、積層タイプに限らず、正極と負極とをセパレータを介して捲回することにより形成したものであってもよい。リチウムイオンキャパシタおよびリチウムイオン二次電池では、負極にリチウムが析出するのを防止する観点から、正極よりも負極の寸法を大きくしてもよい。

【0116】

[付記]

以上の実施形態に関し、さらに以下の付記を開示する。

(付記 1)

銅または銅合金を含む複数の繊維部が、三次元的に相互に連結した三次元網目状の骨格を有する銅多孔体であって、

単位体積当たりの質量は、 $50 \sim 5500 \text{ mg/cm}^3$ であり、

前記銅多孔体の厚み方向の断面における前記厚み方向の単位長さ当たりの前記繊維部の本数 F_t と、前記銅多孔体の表面における面方向の単位長さ当たりの前記繊維部の本数 F_p との比 F_t/F_p は、1.6 以上である銅多孔体。

このような銅多孔体は、高い導電性を有するため、蓄電デバイスの電極集電体として用いると、電極および蓄電デバイスの高出力化が可能である。

(付記 2)

前記付記 1 の銅多孔体の前記骨格は中空であり、

単位体積当たりの質量は、 $310 \sim 5500 \text{ mg/cm}^3$ であり、

気孔率は、30～96 体積%であり、

前記比 F_t/F_p は、1.6～50 であり、

前記繊維部の本数 F_t は、6～150 本/mm であり、

0.04～0.6 mm の厚みを有することが好ましい。

このような銅多孔体は、導電性をさらに高めることができる。

【実施例】

【0117】

以下、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0118】

実施例 1

下記の手順で銅多孔体を作製した。

熱硬化性ポリウレタンの発泡体（気孔率：95 体積%、表面 1 インチ（= 2.54 cm）長さ当たりの空孔（セル）数：約 50 個、縦 100 mm×横 30 mm×厚み 1.1 mm）を準備した。そして、発泡体の表面に、スパッタリングにより目付量 5 g/cm^2 の Cu 被膜（導電性層）を形成した。

【0119】

表面に導電性層を形成した発泡体をワークとして、硫酸銅メッキ浴中に浸漬して、陰極電流密度 2 A/dm^2 の直流電流を印加することにより、表面に Cu 層を形成した。硫酸銅メッキ浴は、 250 g/L の硫酸銅、 50 g/L の硫酸、および 30 g/L の塩化銅を含み、温度は、 30°C であった。

【0120】

表面に Cu 層が形成された発泡体を、大気雰囲気下、 700°C で熱処理することにより、発泡体を分解させ、次いで、水素雰囲気下で焼成することにより表面に形成された酸化被膜を還元した。得られた多孔体を、さらに厚み方向に圧縮することにより、銅多孔体（a1）を得た。

【0121】

得られた銅多孔体は、発泡体の空孔形状を反映した、空孔が互いに連通した三次元網目状の多孔構造を有し、見かけ密度は、 650 mg/cm^3 であり、気孔率は93体積%であり、平均空孔径は $150\text{ }\mu\text{m}$ であり、BET法による比表面積（BET比表面積）は、 $400\text{ cm}^2/\text{g}$ であり、厚みは 0.3 mm であった。また、銅多孔体の三次元網目状の骨格は、発泡体の除去により形成された連通孔状の空洞を内部に有していた。

【0122】

銅多孔体の一方の主面および厚み方向の断面の顕微鏡写真を撮影し、単位長さ当たりの繊維部の本数 F_t および F_p を求め、比 F_t/F_p を算出したところ、3.2であった。

得られた銅多孔体の抵抗率を次のようにして測定した。 100 g/cm^2 の荷重で 1 cm 幅の試験片を端子に押さえつけながら四端子法にて抵抗を測定した。端子間の距離は 3.3 cm とした。

【0123】

実施例2～5および比較例1～2

熱硬化性ポリウレタンの発泡体の気孔率、セル数、乾燥物を圧縮する際の圧縮率を適宜調整する以外は、実施例1と同様にして銅多孔体（a2）～（a5）および（b1）～（b2）を作製し、抵抗率を測定した。

実施例1～5および比較例1～2の銅多孔体の見かけ密度、気孔率、ならびに繊維部の本数 F_t および比 F_t/F_p とともに、銅多孔体の抵抗率を表1に示す。なお、（a1）～（a5）は実施例であり、（b1）～（b2）は比較例である。

【0124】

【表1】

	見かけ密度 mg/cm^3	気孔率 体積%	F_t/F_p	F_t 本/mm	抵抗率 $\mu\Omega\cdot\text{m}$
b1	250	97	1.2	4.5	1.75
b2	300	97	1.4	5.1	1.57
a2	310	96	1.6	6	1.30
a3	480	95	2.4	9	0.85
a1	650	93	3.2	12	0.63
a4	2200	75	9.5	40	0.24
a5	5200	42	24	100	0.09

【0125】

表1から、比 F_t/F_p が1.6以上である場合に、特に抵抗率が小さくなることが分かる。抵抗率が小さくなる観点からは、比 F_t/F_p が1.6よりも大きく（例えば、2.4以上）であることがより好ましい。

【0126】

実施例6～11および比較例3～4

実施例1～5および比較例1～2の銅多孔体を集電体に用いて、下記の手順でリチウムイオンキャパシタを作製し、出力を評価した。

(1) 正極の作製

(a) 正極集電体の作製

発泡体を、黒鉛、カーボンブラック（平均粒径 D_{50} : $0.5\text{ }\mu\text{m}$ ）、樹脂バインダ、浸透剤、および消泡剤を含む導電性懸濁液の中に浸漬した後、乾燥することにより、発泡体の表面に導電性層を形成した。なお、発泡体としては、実施例1の銅多孔体の作製で用いたものと同じ熱硬化性ポリウレタンの発泡体を用いた。懸濁液中の黒鉛およびカーボンブラックの含有量は合計で25質量%であった。

【0127】

表面に導電性層を形成した発泡体を、溶融塩アルミニウムメッキ浴中に浸漬して、電流密度 3.6 A/dm^2 の直流電流を90分間印加することにより、アルミニウム層を形成した。なお、発泡体の見掛け面積当たりのアルミニウム層の質量は、 150 g/m^2 であった。溶融塩アルミニウムメッキ浴は、 $33 \text{ mol\%}$ の1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライドおよび $67 \text{ mol\%}$ の塩化アルミニウムを含み、温度は、 40°C であった。

【0128】

表面にアルミニウム層が形成された発泡体を、 500°C の塩化リチウム-塩化カリウム共晶溶融塩中に浸漬し、 -1 V の負電位を30分間印加することにより、発泡体を分解させた。得られたアルミニウム製の多孔体を、溶融塩から取り出して冷却し、水洗し、乾燥させることにより、アルミニウム多孔体（正極集電体）を得た。

10

【0129】

得られた正極集電体は、発泡体の空孔形状を反映した、空孔が互いに連通した三次元網目状の多孔構造を有し、気孔率は95体積%であり、平均空孔径は $500 \mu\text{m}$ であり、BET法による比表面積（BET比表面積）は、 $400 \text{ cm}^2/\text{g}$ であり、厚みは 1 mm であった。また、アルミニウム多孔体の三次元網目状の骨格は、発泡体の除去により形成された連通孔状の空洞を内部に有していた。

【0130】

(b) 正極の作製

20

正極活物質として活性炭粉末（比表面積 $2300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径約 $5 \mu\text{m}$ ）、導電助剤としてアセチレンブラック、バインダとしてPVDF（濃度12質量%でPVDFを含むNMP溶液）、および分散媒としてNMPを、混合機にて混合、攪拌することにより、正極合剤スラリーを調製した。スラリー中の各成分の質量比は、活性炭：アセチレンブラック：PVDF = 87 : 3 : 10であった。

【0131】

得られた正極合剤スラリーを、上記工程（a）で得られた正極集電体に、ダイコーターを用いて充填し、 100°C にて30分乾燥した。乾燥物を、一對のロールを用いて圧延し、厚み $600 \mu\text{m}$ の正極を作製した。

【0132】

30

(2) 負極の作製

負極活物質としての人造黒鉛粉末と、導電助剤としてのアセチレンブラックと、バインダとしてのPVDFと、分散媒としてのNMPとを混合することにより、負極合剤スラリーを調製した。黒鉛粉末と、アセチレンブラックと、PVDFとの質量比は、90 : 5 : 5であった。

【0133】

得られた負極合剤スラリーを、実施例1～5および比較例1～2の銅多孔体に、ダイコーターを用いて充填し、 100°C にて30分乾燥した。乾燥物を、一對のロールを用いて圧延し、厚み $150 \mu\text{m}$ の負極を作製した。

【0134】

40

(3) リチウム極の作製

集電体としてのパンチング銅箔（厚み： $20 \mu\text{m}$ 、開口径： $50 \mu\text{m}$ 、開口率50%、 $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ ）の一方の表面に、リチウム箔（厚み： $50 \mu\text{m}$ ）を圧着することにより、リチウム極を作製した。リチウム極の集電体の他方の表面には、ニッケル製のリードを溶接した。

【0135】

(4) リチウムイオンキャパシタの作製

上記（1）および（2）で得られた正極および負極を、それぞれ、 $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$ のサイズに切り出し、1辺に沿って幅 0.5 cm の部分の合剤を取り除いて集電体露出部を形成した。正極の集電体露出部には、アルミニウム製のリードを、負極集電体露出

50

部には、ニッケル製のリードを、それぞれ溶接した。得られた正極および負極において、合剤が存在する部分の面積は、いずれも、 1.5 cm^2 であった。

なお、工程（１）および（２）では、プレドープ後の負極の充電可能な容量が、正極の容量の約１．２倍以上となるように、正極合剤および負極合剤の充填量を調節した。

【０１３６】

正極と負極との間に、セルロース製のセパレータ（厚み： $60 \mu\text{m}$ ）を介在させて正極と負極とを積層することにより単セルの電極群を形成した。さらに、電極群の負極側に、ポリオレフィン製のセパレータ（ポリエチレン微多孔膜とポリプロピレン微多孔膜との積層体）を介在させて、リチウム極を配置し、得られた積層物を、アルミニウムラミネートシートで作製されたセルケース内に収容した。

【０１３７】

次いで、電解質をセルケース内に注入して、正極、負極およびセパレータに含浸させた。電解質としては、エチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートを体積比１：１で含む混合溶媒に、リチウム塩として LiPF_6 を 1.0 mol/L の濃度となるように溶解させた溶液を用いた。最後に真空シーラーにて減圧しながらセルケースを封止した。

【０１３８】

負極のリード線とリチウム極のリード線とを、セルケース外部で電源に接続し、 0.2 mA/cm^2 の電流で、金属リチウムに対して 0 V の電位まで充電して、負極活物質にリチウムをプレドープすることによりリチウムイオンキャパシタ（ $a1$ ）を作製した。その後、 1.3 mA/cm^2 の電流で 1.7 mAh 放電し、このときの容量（初期容量）を測定した。リチウムイオンキャパシタの設計容量は、 1.7 mAh 程度とした。

【０１３９】

得られたリチウムイオンキャパシタを用いて、下記の手順で放電容量を測定した。

２． 7 mA/cm^2 の電流で、 3.8 V まで充電し、 1.3 mA/cm^2 または 33.3 mA/cm^2 の電流で、電圧が 2.2 V になるまで放電した。このときの放電容量（ mAh ）を求めた。 1.3 mA/cm^2 の電流で放電したときの放電容量を「放電容量Ａ」とし、 33.3 mA/cm^2 の電流で放電したときの放電容量を「放電容量Ｂ」とした。

放電容量Ａに対する放電容量Ｂの比率（百分率）を指標として、リチウムイオンキャパシタの出力特性を評価した。

【０１４０】

実施例および比較例の結果を表２に示す。なお、銅多孔体（ $a1$ ）～（ $a5$ ）を用いたリチウムイオンキャパシタを、それぞれ、（ $A1$ ）～（ $A5$ ）とし、銅多孔体（ $b1$ ）～（ $b2$ ）を用いたリチウムイオンキャパシタを、それぞれ、（ $B1$ ）～（ $B2$ ）とした。

【０１４１】

【表２】

	Cu 多孔体	放電容量A mAh/cm^3	放電容量B mAh/cm^3	出力特性 %
B 1	b 1	1. 6 7 2	0. 4 8 2	2 9
B 2	b 2	1. 6 6 4	0. 5 3 6	3 2
A 2	a 2	1. 7 2 4	0. 6 7 7	3 9
A 3	a 3	1. 6 7 2	0. 7 9 4	4 8
A 1	a 1	1. 7 0 0	0. 8 8 6	5 2
A 4	a 4	1. 6 8 1	1. 0 1 3	6 0
A 5	a 5	1. 6 6 6	1. 0 5 6	6 3

【０１４２】

表２に示されるように、銅多孔体（ $a1$ ）～（ $a5$ ）を用いたリチウムイオンキャパシ

タ（A 1）～（A 5）は、銅多孔体（b 1）～（b 2）を用いたリチウムイオンキャパシタ（B 1）～（B 2）に比べて高い出力特性が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0143】

本発明の実施形態に係る銅多孔体は、フィルタ、各種担体または基材、蓄電デバイス用の集電体など、様々な用途に利用できる。銅多孔体は、高い導電性を有するため、特に、蓄電デバイスの集電体など、高い導電性が求められる用途において有用である。

【符号の説明】

【0144】

101：銅多孔体のセル状空孔

10

102：銅多孔体の繊維部

102a：繊維部102内の空洞

W_f ：空洞102aの幅

103：セル状空孔間の開口

【0145】

1：セパレータ

2：正極

2a：正極リード片

3：負極

3a：負極リード片

20

7：ナット

8：鏢部

9：ワッシャ

10：ケース

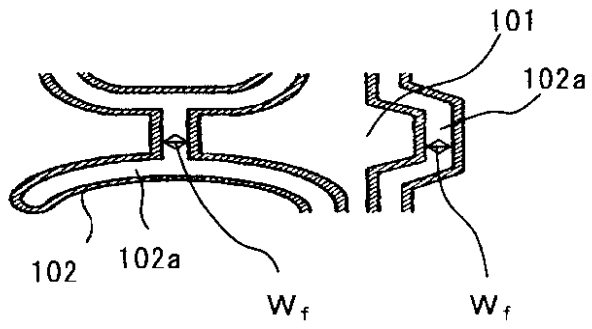
12：容器本体

13：蓋体

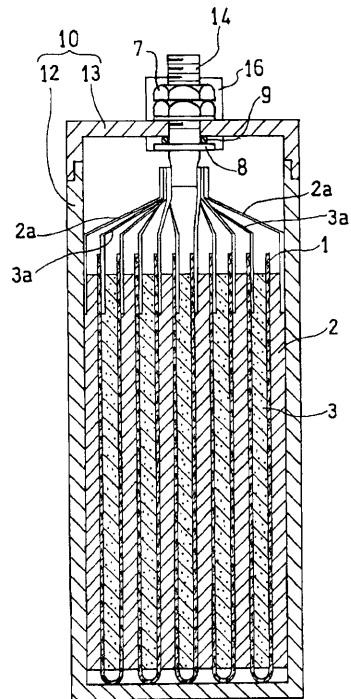
14：外部正極端子

16：安全弁

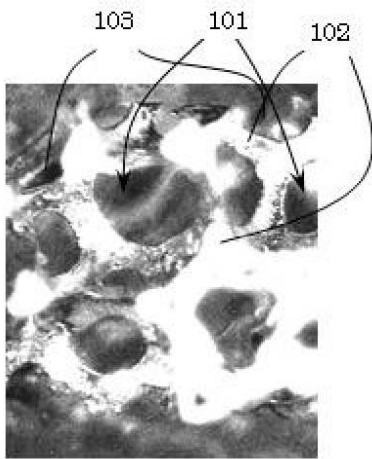
【図 2】



【図 3】



【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/80 (2006.01) H 0 1 M 4/80 C

(72)発明者 小川 光靖
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 上田 光保
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 竹山 知陽
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 高橋 賢治
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

Fターム(参考) 4K024 AA09 AB01 BA12 BB28 BC08 CA01 CA04 CA06
5E078 AA03 AB06 FA04 FA12 FA25
5H017 AA03 CC28 EE01 HH03