

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5667309号
(P5667309)

(45) 発行日 平成27年2月12日 (2015. 2. 12)

(24) 登録日 平成26年12月19日 (2014. 12. 19)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 G	11/24	(2013. 01)	HO 1 G	11/24	
HO 1 M	4/62	(2006. 01)	HO 1 M	4/62	Z
HO 1 M	4/583	(2010. 01)	HO 1 M	4/583	
HO 1 M	4/133	(2010. 01)	HO 1 M	4/133	
HO 1 M	4/1393	(2010. 01)	HO 1 M	4/1393	

請求項の数 9 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2013-541176 (P2013-541176)
(86) (22) 出願日	平成22年12月22日 (2010. 12. 22)
(65) 公表番号	特表2014-504000 (P2014-504000A)
(43) 公表日	平成26年2月13日 (2014. 2. 13)
(86) 国際出願番号	PCT/CN2010/080134
(87) 国際公開番号	W02012/083537
(87) 国際公開日	平成24年6月28日 (2012. 6. 28)
審査請求日	平成25年5月30日 (2013. 5. 30)

(73) 特許権者	511215230
	オーシャンズ キング ライティング サ イエンスアンドテクノロジー カンパニー リミテッド
	中華人民共和国 518052 グアンド ン シェンジェン ナンシャン ディスト リクト ナンハイロード ネプチュナス ビルディング Aブロック 22F
(74) 代理人	100121728
	弁理士 井関 勝守
(74) 代理人	100129997
	弁理士 田中 米藏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極板及びその調製方法、並びにスーパーコンデンサ及びリチウムイオン電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板と、前記基板に塗布されるコーティングと、を含む電極板において、前記コーティングはフッ化酸化グラフェン材料を含有し、

前記コーティングは、さらに導電剤及び粘着剤を含み、且つ前記導電剤、粘着剤及び前記フッ化酸化グラフェン材料の質量百分率は、それぞれ x 、 y 、 z であつて、 $x + y + z = 1$ 、 $2\% < x < 15\%$ 、 $3\% < y < 15\%$ 、 $75\% < z < 95\%$ である、

ことを特徴とする電極板。

【請求項 2】

前記導電剤は、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ、気相成長炭素繊維、導電黒鉛及び導電カーボンブラックのうちの少なくとも 1 種で、前記粘着剤は、ポリフッ化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレンのうちの少なくとも 1 種である、ことを特徴とする請求項 1 に記載の電極板。

【請求項 3】

前記コーティングの厚さは、 $10\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ である、ことを特徴とする請求項 1 に記載の電極板。

【請求項 4】

電極板の製作方法において、

フッ化酸化グラフェン材料を調製または提供し、前記フッ化酸化グラフェン材料を導電剤、粘着剤と混合してコーティング液に調製するステップと、

10

20

前記コーティング液を基板に塗布してコーティングを形成し、乾燥した後極片を形成するステップと、

前記極片を圧延、切断して、電極板を形成するステップと、を含む、ことを特徴とする電極板の製作方法。

【請求項 5】

前記フッ化酸化グラフェン材料を調製することは、

黒鉛原料を使用して酸化グラフェンを調製するステップと、

前記酸化グラフェンを N_2 及び F_2 によって構成される混合ガスと $20 \sim 200$ 下で 0.5 時間 ~ 24 時間反応させて前記フッ化酸化グラフェン材料を調製するステップと、

を含む、ことを特徴とする請求項 4 に記載の電極板の調製方法。

10

【請求項 6】

前記導電剤、粘着剤及び前記フッ化酸化グラフェン材料の質量百分率は、それぞれ x 、 y 、 z であって、 $x + y + z = 1$ 、 $2\% < x < 15\%$ 、 $3\% < y < 15\%$ 、 $75\% < z < 95\%$ で、前記導電剤は、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ、気相成長炭素繊維、導電黒鉛及び導電カーボンブラックのうち少なくとも 1 種で、前記粘着剤は、ポリフッ化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレンのうち少なくとも 1 種である、ことを特徴とする請求項 4 に記載の電極板の調製方法。

【請求項 7】

前記コーティングの厚さは、 $10 \mu m \sim 200 \mu m$ である、ことを特徴とする請求項 4 に記載の電極板の調製方法。

20

【請求項 8】

スーパーコンデンサにおいて、請求項 1 \sim 3 のいずれか 1 項に記載の電極板を含む、ことを特徴とするスーパーコンデンサ。

【請求項 9】

電池負極を含むリチウムイオン電池において、前記電池負極は、請求項 1 \sim 3 のいずれか 1 項に記載の電極板である、ことを特徴とするリチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電極板及びその調製方法に関し、また、本発明はさらに該電極板が使用されたスーパーコンデンサ及びリチウムイオン電池に関する。

30

【背景技術】

【0002】

スーパーコンデンサは、スーパー容量電気化学コンデンサとも呼ばれ、一般にコンデンサと二次電池との間に介在する新型のエネルギー貯蔵装置である。スーパーコンデンサの貯蔵するエネルギー密度は従来のコンデンサの 10 倍以上であり、電池に比べ、パワー密度がより高く、充放電時間が短く、充放電効率が高く、循環使用寿命が長い等の長所を有し、同時に、スーパーコンデンサはさらに動作温度範囲が広く ($-40 \sim 75$)、信頼性がよく、省エネルギー及び環境保護等の特徴を有するため、微小機械の予備用電源、ソーラー充電装置、警報装置、家電、カメラフラッシュ及びフライトの点火装置等に汎用されることができ、特に電気自動車分野における開発応用は、すでに世界的に注目されている。

40

【0003】

スーパーコンデンサ及びリチウムイオン電池の基本的な要求は、容量が大きく、体積が小さく、エネルギー密度及びパワー密度が高いことである。エネルギー密度の計算式 $E = 1/2 C U^2$ に基づいて分かるように、エネルギー密度を向上させようとするとき、容量比が向上すれば実現でき、容量比は主にその電極材料に関連する。但し、スーパーコンデンサ及びリチウムイオン電池を製作するための従来の電極材料は、導電性に限度がある等の問題が普通に存在しているため、生産されたスーパーコンデンサ及びリチウムイオン電

50

池のエネルギー密度は向上しにくい。

【発明の概要】

【0004】

これに鑑みて、導電性の優れた電極板を提供することが必要である。

【0005】

基板と、基板に塗布されるコーティングと、を含む電極板であって、コーティングはフッ化酸化グラフェン材料を含有する。

【0006】

好ましくは、コーティングは、さらに導電剤及び粘着剤を含み、且つ導電剤、粘着剤及びフッ化酸化グラフェン材料の質量百分率は、それぞれ x 、 y 、 z であって、 $x + y + z = 1$ 、 $2\% < x < 15\%$ 、 $3\% < y < 15\%$ 、 $75\% < z < 95\%$ である。より好ましくは、導電剤、粘着剤及びフッ化酸化グラフェン材料の質量比は $1 : 1 : 8$ 、 $1 : 1 : 18$ 、 $2.5 : 1 : 8.5$ である。

10

【0007】

好ましくは、導電剤は、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ、気相成長炭素繊維、導電黒鉛及び導電カーボンブラックのうちの少なくとも1種で、粘着剤は、ポリフッ化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレンのうちの少なくとも1種である。

【0008】

好ましくは、コーティングの厚さは、 $10\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ である。

【0009】

前記電極板の製作は、優れた導電性を有するフッ化酸化グラフェンが使用されており、比較的高いエネルギー密度及び電気伝導効率を有する。また、フッ化酸化グラフェンは、電解液材料との浸潤性がよく、高圧に耐え、且つフッ化酸化グラフェンは放電反応過程において炭素を生成し、材料の利用率がほぼ 100% に達しており、放電する時に内部抵抗が増加されておらず、放電電圧が放電の末期までも安定できるため、電極板全体は比較的高い安定性を有する。

20

【0010】

また、導電性の優れた電極板の製作方法を提供することが必要である。

【0011】

電極板の製作方法であって、フッ化酸化グラフェン材料を調製または提供し、前記フッ化酸化グラフェン材料を導電剤、粘着剤と混合してコーティング液に調製するステップと、前記コーティング液を基板に塗布してコーティングを形成し、乾燥した後極片を形成するステップと、前記極片を圧延、切断して、電極板を形成するステップと、を含む。

30

【0012】

好ましくは、フッ化酸化グラフェン材料を調製することは、黒鉛原料を使用して酸化グラフェンを調製するステップと、前記酸化グラフェンを N_2 及び F_2 によって構成される混合ガスと $20 \sim 200$ 下で 0.5 時間 ~ 24 時間反応させて前記フッ化酸化グラフェン材料を調製するステップと、を含む。

【0013】

好ましくは、前記導電剤、粘着剤及びフッ化酸化グラフェン材料の質量百分率は、それぞれ x 、 y 、 z 、 $x + y + z = 1$ であって、 $2\% < x < 15\%$ 、 $3\% < y < 15\%$ 、 $75\% < z < 95\%$ で、より好ましくは、導電剤、粘着剤及びフッ化酸化グラフェン材料の質量比は、 $1 : 1 : 8$ 、 $1 : 1 : 18$ 、 $2 : 1 : 8.5$ で、前記導電剤は、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ、気相成長炭素繊維、導電黒鉛及び導電カーボンブラックのうちの少なくとも1種で、前記粘着剤は、ポリフッ化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレンのうちの少なくとも1種である。

40

【0014】

好ましくは、前記コーティングの厚さは、 $10\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ である。

【0015】

前記調製方法は、

50

操作が簡単で、設備に対する要求が低いため、汎用されることができる。

【0016】

また、さらにエネルギー密度の比較高いスーパーコンデンサ及びリチウムイオン電池を提供することが必要である。該スーパーコンデンサは、前記電極板を使用して製作され、比較的高いエネルギー密度及び電気伝導効率を有する。前記電極板はさらに、リチウムイオン電池の負極として使用されることができ、製作されたリチウムイオン電池のエネルギー密度が比較的高く、安定性が比較的良好。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1は、本発明実施形態の電極板の調製フローチャートである。

10

【図2】図2は、実施例1において製作されたスーパーコンデンサの定電流充放電の曲線図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、主に図面及び具体的な実施例を参照して、電極板及びその調製方法、並びにスーパーコンデンサ及びリチウムイオン電池に対してさらに詳細に説明する。

【0019】

1つの実施形態の電極板は、基板と、基板に塗布されるコーティングと、を含み、コーティングはフッ化酸化グラフェン材料を含有する。

【0020】

20

基板は、導電性のよい金属基板、例えばアルミ基板、銅基板及びニッケル基板などが好ましい。

【0021】

コーティングの厚さは $10\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ である。好ましくは、コーティングはさらに導電剤及び粘着剤を含み、且つ導電剤、粘着剤及びフッ化酸化グラフェン材料の質量百分率は、それぞれ x 、 y 、 z であって、 $x + y + z = 1$ 、 $2\% < x < 15\%$ 、 $3\% < y < 15\%$ 、 $75\% < z < 95\%$ である。より好ましくは、導電剤、粘着剤及びフッ化酸化グラフェン材料の質量比は $1 : 1 : 8$ 、 $1 : 1 : 18$ 、 $2.5 : 1 : 8.5$ である。導電剤はアセチレンブラック、カーボンナノチューブ、気相成長炭素繊維、導電黒鉛及び導電カーボンブラックのうちの少なくとも1種であってもよく、粘着剤はポリフッ化ビニリデン(PVDF)及びポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等の電池粘着剤のうちの少なくとも1種であってもよい。

30

【0022】

前記電極板の製作は、優れた導電性を有するフッ化酸化グラフェンが使用されているため、比較的高いエネルギー密度及び電気伝導効率を有する。また、フッ化酸化グラフェンは電解液材料との浸潤性がよく、フッ化酸化グラフェンは、放電反応過程において炭素を生成し、材料の利用率がほぼ100%に達しており、放電する時に内部抵抗が増加されおらず、放電電圧が放電の末期までも安定できるため、電極板全体は比較的高い安定性を有する。

【0023】

40

図1に示すように、前記電極板の製作方法であって、以下のステップを含む。

【0024】

(ステップS1: フッ化酸化グラフェン材料を提供し、前記フッ化酸化グラフェン材料を導電剤、粘着剤と混合してコーティング液に調製する。)

フッ化酸化グラフェン材料は、従来の方法によって調製されてもよく、以下の方法によって調製されてもよい。

【0025】

<ステップS11 黒鉛原料を提供し、前記黒鉛原料を使用して酸化グラフェンを調製する。>

黒鉛粉末、過硫酸カリウム及び五酸化ニリンを70 ~ 100 の濃硫酸に加え、攪拌

50

して均一にした後6時間以上冷却し、ろ過を行い、沈殿物を中性になるまで洗浄し、乾燥した後0.5の濃硫酸に加え、その後過マンガン酸カリウムを加え、且つ反応系の温度を20℃以下に2時間～4時間維持し、さらに3.5のオイルバスオイルバスに2時間～4時間保持し、その後反応系の色がブリリアントイエローになるまで反応系に対して過酸化水素含有の脱イオン水溶液を加え、真空ろ過し、塩酸で沈殿物を洗浄し、真空乾燥した後、酸化グラフェンを得る。

【0026】

<ステップS12：前記酸化グラフェンを N_2 及び F_2 によって構成される混合ガス（以下、フッ素・窒素混合ガスと称する）に加え、20℃～200℃で0.5時間～2.4時間反応させて前記フッ化酸化グラフェンを調製する。>

10

乾燥した後の酸化グラフェンを反応装置に加えて乾燥窒素ガスを0.5時間～4時間注入した後フッ素・窒素混合ガスを注入し、20℃～200℃で0.5時間～2.4時間反応させて、フッ化酸化グラフェンを得る。フッ素・窒素混合ガスにおけるフッ素ガスの体積百分率は5%～30%である。

【0027】

導電剤、粘着剤及びフッ化酸化グラフェン材料の質量百分率は、それぞれ x 、 y 、 z であって、 $x + y + z = 1$ 、 $2\% < x < 15\%$ 、 $3\% < y < 15\%$ 、 $75\% < z < 95\%$ であり、より好ましくは、導電剤、粘着剤及びフッ化酸化グラフェン材料の質量比は1：1：8、1：1：18、2.5：1：8.5である。導電剤はアセチレンブラック、カーボンナノチューブ、気相成長炭素繊維、導電黒鉛及び導電カーボンブラックのうちの少なくとも1種であってもよく、粘着剤はポリフッ化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレンのうちの少なくとも1種であってもよい。

20

【0028】

（ステップS2：前記コーティング液を基板に塗布してコーティングを形成し、乾燥した後極片を形成する。）

好ましくは、コーティングの厚さは10 μm ～200 μm である。

【0029】

（ステップS3：前記極片を圧延、切断して、電極板を形成する。）

前記製作方法は、操作が簡単で、設備に対する要求が低く、汎用できる。

【0030】

前記電極板は、優れた導電性を有するため、スーパーコンデンサ及びリチウムイオン電池の製造分野に汎用できる。

30

【0031】

例えば、前記電極板を使用して製作されたスーパーコンデンサは、比較的高いエネルギー密度及び電気伝導効率を有する。該スーパーコンデンサは、製作するときグローブボックスにおいて電極板と対応する隔膜及び電解液とをスーパーコンデンサの製作プロセスに基づいて組み立て、その後一日静置した後充放電試験を行う。スーパーコンデンサに應用される隔膜は、ポリプロピレン隔膜が好ましく、本分野における常用のその他の隔膜によって代用されることもでき、スーパーコンデンサに應用される電解液は通常電解液であってもよく（例えば水系の KOH 等、有機系の NMe_4BF_4 等）、イオン液体電解液（例えば $LiTFSI/EMITFSI$ 等）であってもよい。

40

【0032】

前記電極板を使用して電池負極とするリチウムイオン電池は、エネルギー密度が比較的高く、安定性が比較的良好。リチウムイオン電池に常用される電解液は、有機系電解液（例えば LiF_6PCl_6 等）であってもよく、イオン液体電解液（例えば $LiTFSI/BMITFSI$ ）であってもよい。電池を組み立てた後、2.4時間静置した後性能を測定する。

【0033】

以下は、具体的な実施例である。

【0034】

50

(実施例1)

(1) 電極材料フッ化酸化グラフェンの調製：黒鉛 酸化グラフェン フッ化酸化グラフェン

使用されたグラフェンの純度は99.5%である。

【0035】

<酸化グラフェンの調製>

改良されたHummer's法によって酸化グラフェンを調製し、まず50メッシュの黒鉛粉末20g、10gの過硫酸カリウム及び10gの五酸化二リンを80の濃硫酸に加え、攪拌して均一にし、6時間以上冷却し、ろ過を行い、沈殿物を中性になるまで洗浄した後乾燥する。乾燥された後の沈殿物を0、230mlの濃硫酸に加え、さらに60gの過マンガン酸カリウムを加え、混合物の温度を20以下に維持し、その後35のオイルバスにおいて2時間維持した後、920mlの脱イオン水を徐々に加える。15分後、さらに2.8Lの脱イオン水(そのうち、30%濃度の過酸化水素50mlを含有する)を加えると、その後混合物の色がブリリアントイエローになる。熱いうちに真空ろ過し、さらに濃度が10%である塩酸5Lを使用して洗浄を行い、真空ろ過し、60下で48時間真空乾燥して酸化グラフェンを得る。

10

【0036】

<フッ化酸化グラフェンの調製>

乾燥された酸化グラフェンを反応装置に加え、まず乾燥の窒素ガスを1.5時間注入し、その後フッ素・窒素混合ガスを注入してグラフェンと100下で1時間反応させて、フッ化酸化グラフェンを得る。フッ素・窒素混合ガスにおけるフッ素ガスは混合ガスの10%を占め、窒素ガスはフッ素ガスの希釈ガスとして使用される。

20

【0037】

(2) 電極板の製作：極片 極片圧延 電極板

<極片の製作>

フッ化酸化グラフェン1.5g、アセチレンブラック0.25g、ポリフッ化ビニリデン0.25gを混合し、NMP(N-メチルピロリドン)を滴下して前記混合物をスラリー状に変化させ、十分に攪拌して均一に混合させた後金属アルミ箔に塗布し、塗布の厚さは200μmであり、その後100下で12時間真空乾燥した後取り出し、前記極片を形成する。

30

【0038】

<極片の圧延>

得た極片をロール圧延装置で圧延し、圧延された後の厚さは165μmである。

【0039】

<切断>

圧延された極片を孔抜き装置で直径10mmの円状極片にして、精確に秤量する。

【0040】

(3) スーパーコンデンサの組み立て

グローブボックスにおいて電極板、隔膜及び電解液をスーパーコンデンサの製作プロセスに基づいてスーパーコンデンサに組み立て、隔膜はcelgard2000(米国NADER社製品)で、電解液は0.5mol/Lの1-エチル-3-メチルイミダゾールテトラフルオロホウ酸塩溶液である。

40

【0041】

図2は製作されたスーパーコンデンサの定電流充放電の曲線図(横軸：時間(time)、単位秒(s)、縦軸：電圧(Voltage)、単位ボルト(V))であり、そのうち、電圧範囲が0ボルト~2.0ボルトで、電流が1A/gの電極片である。図2から分かるように、該スーパーコンデンサの充放電曲線は比較的よいリニア特徴を有し、定電流充放電曲線から分かるように、充放電曲線が正三角形に近く、放電曲線の電位と時間とがリニア関係を有し、顕著な電気二重層の特徴を表す。且つ電圧降下が非常に小さいため、材料の内部抵抗が非常に小さく、快速な充放電に適することを表し、容量は90.8F/

50

gである。表1から分かるように、該スーパーコンデンサの充電比容量は98.75 F/gで、放電比容量は90.38 F/gで、充放電効率は91.52%と、充放電の効率は比較的高い。

【0042】

(実施例2)

(1) 電極材料フッ化酸化グラフェンの調製：実施例1と同じ。

【0043】

(2) 電極板の製作：極片 極片圧延 電極板

<極片の製作>

フッ化酸化グラフェン2.5g、カーボンナノチューブ0.25g、ポリテトラフルオロエチレン0.25gを混合し、エタノールを滴下して前記混合物をスラリー状に変化させ、十分に攪拌して均一に混合させた後発泡ニッケルに塗布し、塗布の厚さは160μmであり、その後100℃下で12時間真空乾燥した後取り出し、前記極片を形成する。

10

【0044】

<極片の圧延>

得た極片をロール圧延装置で圧延し、圧延された後の厚さは120μmである。

【0045】

<切断>

圧延された極片を孔抜き装置で直径8mmの円状極片にして、精確に秤量する。

【0046】

20

(3) スーパーコンデンサの組み立て

グローブボックスにおいて電極板、隔膜及び電解液をスーパーコンデンサの製作プロセスに基づいてスーパーコンデンサに組み立て、隔膜がcelgard2000(米国NADER社製品)で、電解液は1mol/Lの水酸化カリウム溶液である。表1から分かるように、該スーパーコンデンサの充電比容量は185.69 F/gで、放電比容量は182.36 F/gで、充放電効率は98.21%で、充放電の効率は比較的高い。

【0047】

(実施例3)

(1) 電極材料フッ化酸化グラフェンの調製：実施例1と同じ。

【0048】

30

(2) 電極板の製作：極片 極片圧延 電極板

<極片の製作>

フッ化酸化グラフェン3.75g、カーボンナノチューブ0.25g、ポリフッ化ビニリデン0.25gを混合し、NMPを滴下して前記混合物をスラリー状に変化させ、十分に攪拌して均一に混合させた後金属銅箔に塗布し、塗布の厚さは80μmであり、その後100℃下で12時間真空乾燥した後取り出し、前記極片を形成する。

【0049】

<極片の圧延>

得た極片をロール圧延装置で圧延し、圧延された後の厚さは50μmである。

【0050】

40

<切断>

圧延された極片を孔抜き装置で直径12mmの円状極片にして、精確に秤量する。

【0051】

(3) スーパーコンデンサの組み立て

グローブボックスにおいて電極板、隔膜及び電解液をスーパーコンデンサの製作プロセスに基づいてスーパーコンデンサに組み立て、隔膜はcelgard2000(米国NADER社製品)で、電解液は1mol/LのNMe4BF4/PC溶液である。表1から分かるように、該スーパーコンデンサの充電比容量は101.35 F/gで、放電比容量は95.36 F/gで、充放電効率は94.09%で、充放電の効率は比較的高い。

【0052】

50

(実施例4)

(1) 電極材料フッ化酸化グラフェンの調製：実施例1と同じ。

【0053】

(2) 電極板の製作：極片 極片圧延 電極板

<極片の製作>

フッ化酸化グラフェン5.0g、導電黒鉛0.25g、ポリフッ化ビニリデン0.25gを混合し、NMPを滴下して前記混合物をスラリー状に変化させ、十分に攪拌して均一に混合させた後金属銅箔に塗布し、塗布の厚さは50 μ mであり、その後100 $^{\circ}$ Cで12時間真空乾燥した後取り出し、前記極片を形成する。

【0054】

<極片の圧延>

得た極片をロール圧延装置で圧延し、圧延された後の厚さは40 μ mである。

【0055】

<切断>

圧延された極片を孔抜き装置で直径12mmの円状極片にして、精確に秤量する。

【0056】

(3) スーパーコンデンサの組み立て

グローブボックスにおいて電極板、隔膜及び電解液をスーパーコンデンサの製作プロセスに基づいてスーパーコンデンサに組み立て、隔膜はcelgard2000(米国NADER社製品)で、電解液は1mol/LのNMe₄BF₄/PC溶液である。表1から分かるように、該スーパーコンデンサの充電比容量は112.69F/gで、放電比容量は108.63F/gで、充放電効率は96.40%で、充放電の効率は比較的高い。

【0057】

(実施例5)

(1) 電極材料フッ化酸化グラフェンの調製：実施例1と同じ。

【0058】

(2) 電極板の製作：極片 極片圧延 電極板

<極片の製作>

フッ化酸化グラフェン6.25g、導電黒鉛0.25g、ポリフッ化ビニリデン0.25gを混合し、NMPを滴下して前記混合物をスラリー状に変化させ、十分に攪拌して均一に混合させた後金属銅箔に塗布し、塗布の厚さは100 μ mであり、その後100 $^{\circ}$ Cで12時間真空乾燥した後取り出し、前記極片を形成する。

【0059】

<極片の圧延>

得た極片をロール圧延装置で圧延し、圧延された後の厚さは80 μ mである。

【0060】

<切断>

圧延された極片を孔抜き装置で直径12mmの円状極片にして、精確に秤量する。

【0061】

(3) スーパーコンデンサの組み立て

グローブボックスにおいて電極板、隔膜及び電解液をスーパーコンデンサの製作プロセスに基づいてスーパーコンデンサに組み立て、隔膜はcelgard2000(米国NADER社製品)で、電解液は1mol/LのNMe₄BF₄/PC溶液である。表1から分かるように、該スーパーコンデンサの充電比容量は98.87F/gで、放電比容量は90.65F/gで、充放電効率は91.69%で、充放電の効率は比較的高い。

【0062】

(実施例6)

(1) 電極材料フッ化酸化グラフェンの調製：実施例1と同じ。

【0063】

(2) 電極板の製作：極片 極片圧延 電極板

10

20

30

40

50

< 極片の製作 >

フッ化酸化グラフェン 7.5 g、カーボンナノチューブ 0.25 g、ポリフッ化ビニリデン 0.25 g を混合し、NMP を滴下して前記混合物をスラリー状に変化させ、十分に攪拌して均一に混合させた後金属銅箔に塗布し、塗布の厚さは 50 μm であり、その後 100 °C で 12 時間真空乾燥した後取り出し、前記極片を形成する。

【0064】

< 極片の圧延 >

得た極片をロール圧延装置で圧延し、圧延された後の厚さは 45 μm である。

【0065】

< 切断 >

圧延された極片を孔抜き装置で直径 12 mm の円状極片にして、精確に秤量する。

【0066】

(3) スーパーコンデンサの組み立て

グローブボックスにおいて電極板、隔膜及び電解液をスーパーコンデンサの製作プロセスに基づいてスーパーコンデンサに組み立て、隔膜は celgard 2000 (米国 NADDER 社製品) で、電解液は 1 mol/L の $\text{NMe}_4\text{BF}_4/\text{PC}$ 溶液である。表 1 から分かるように、該スーパーコンデンサの充電比容量は 92.98 F/g で、放電比容量は 88.56 F/g で、充放電効率は 95.25 % で、充放電の効率は比較的高い。

【0067】

(実施例 7)

(1) 電極材料フッ化酸化グラフェンの調製：実施例 1 と同じ。

【0068】

(2) 電極板の製作：極片 極片圧延 電極板

< 極片の製作 >

フッ化酸化グラフェン 9.5 g、カーボンナノチューブ 0.25 g、ポリフッ化ビニリデン 0.25 g を混合し、NMP を滴下して前記混合物をスラリー状に変化させ、十分に攪拌して均一に混合させた後金属銅箔に塗布し、塗布の厚さは 20 μm であり、その後 100 °C で 12 時間真空乾燥した後取り出し、前記極片を形成する。

【0069】

< 極片の圧延 >

得た極片をロール圧延装置で圧延し、圧延された後の厚さは 15 μm である。

【0070】

< 切断 >

圧延された極片を孔抜き装置で直径 12 mm の円状極片にして、精確に秤量する。

【0071】

(3) スーパーコンデンサの組み立て

グローブボックスにおいて電極板、隔膜及び電解液をスーパーコンデンサの製作プロセスに基づいてスーパーコンデンサに組み立て、隔膜は celgard 2000 (米国 NADDER 社製品) で、電解液は 1 mol/L の $\text{NMe}_4\text{BF}_4/\text{PC}$ 溶液である。表 1 から分かるように、該スーパーコンデンサの充電比容量は 103.29 F/g で、放電比容量は 98.46 F/g で、充放電効率は 95.32 % で、充放電の効率は比較的高い。

【0072】

(実施例 8)

(1) 電極材料フッ化酸化グラフェンの調製：実施例 1 と同じ。

【0073】

(2) 電極板の製作：極片 極片圧延 電極板

< 極片の製作 >

フッ化酸化グラフェン 3 g、カーボンナノチューブ 0.5 g、ポリフッ化ビニリデン 0.25 g を混合し、NMP を滴下して前記混合物をスラリー状に変化させ、十分に攪拌して均一に混合させた後金属銅箔に塗布し、塗布の厚さは 10 μm であり、その後 100 °C

10

20

30

40

50

下で12時間真空乾燥した後取り出し、前記極片を形成する。

【0074】

<極片の圧延>

得た極片をロール圧延装置で圧延し、圧延された後の厚さは8 μ mである。

【0075】

<切断>

圧延された極片を孔抜き装置で直径12mmの円状極片にして、精確に秤量する。

【0076】

(3)スーパーコンデンサの組み立て

グローブボックスにおいて電極板、隔膜及び電解液をスーパーコンデンサの製作プロセスに基づいてスーパーコンデンサに組み立て、隔膜はcelgard2000(米国NADER社製品)で、電解液は1mol/LのNMe₄BF₄/PC溶液である。表1から分かるように、該スーパーコンデンサの充電比容量は104.37で、放電比容量は95.26F/gで、充放電効率は91.27%で、充放電の効率は比較的高い。

10

【0077】

(実施例9)

(1)電極材料フッ化酸化グラフェンの調製：実施例1と同じ。

【0078】

(2)電極板の製作：極片 極片圧延 電極板

<極片の製作>

フッ化酸化グラフェン4.0g、カーボンナノチューブ0.5g、ポリフッ化ビニリデン0.25gを混合し、NMPを滴下して前記混合物をスラリー状に変化させ、十分に攪拌して均一に混合させた後金属銅箔に塗布し、塗布の厚さは80 μ mであり、その後100 μ m下で12時間真空乾燥した後取り出し、前記極片を形成する。

20

【0079】

<極片の圧延>

得た極片をロール圧延装置で圧延し、圧延された後の厚さは50 μ mである。

【0080】

<切断>

圧延された極片を孔抜き装置で直径12mmの円状極片にして、精確に秤量する。

30

【0081】

(3)リチウムイオン電池の組み立て

グローブボックスにおいて電極板を電池の負極とし、さらに相応する電池正極、ハウジング及び電解液と合わせてリチウムイオン電池の製作プロセスに基づいてリチウムイオン電池に組み立て、電解液はイオン液体電解液LiTFSI/BMITFSIである。

【0082】

[表1]スーパーコンデンサ充放電比容量及び充放電効率

実施例	充電比容量 (F/g)	放電比容量 (F/g)	充放電効率
実施例1	98.75	90.38	91.52%
実施例2	185.69	182.36	98.21%
実施例3	101.35	95.36	94.09%
実施例4	112.69	108.63	96.40%
実施例5	98.87	90.65	91.69%
実施例6	92.98	88.56	95.25%
実施例7	103.29	98.46	95.32%
実施例8	104.37	95.26	91.27%

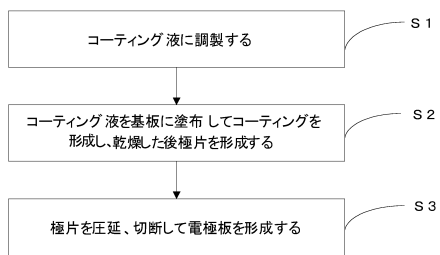
40

前記実施例は本発明の複種の実施形態のみを述べ、その説明は比較的具体的詳しいであるが、ただし本発明の特許範囲に対する制限として認識することではない。指摘すべきなのは、本分野の当業者にとって、本発明の構想を逸脱しない前提下で、さらに複数の変形

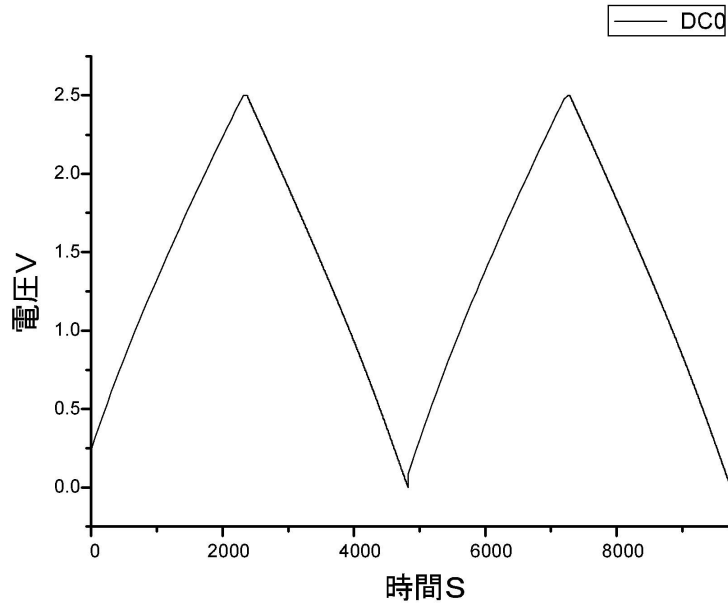
50

及び改良を行うことができ、これらは共に本発明の保護範囲に属する。そのため、本発明の特許の保護範囲は添付の請求項に準ずるべきである。

【図 1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 チョウ ミンジェ
中華人民共和国 518054 グアンドン シェンジェン ナンシャン ナンハイロード ネブ
チュナス ビルディング エーブロック 22エフ
- (72)発明者 パン ジュン
中華人民共和国 518054 グアンドン シェンジェン ナンシャン ナンハイロード ネブ
チュナス ビルディング エーブロック 22エフ
- (72)発明者 ワン ヤオピン
中華人民共和国 518054 グアンドン シェンジェン ナンシャン ナンハイロード ネブ
チュナス ビルディング エーブロック 22エフ

審査官 中野 和彦

- (56)参考文献 国際公開第2011/079238(WO, A1)
特開2009-151956(JP, A)
特開2010-275186(JP, A)
特開平06-212110(JP, A)
特開平08-250117(JP, A)
特表2011-503804(JP, A)
米国特許出願公開第2009/0092747(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 11/24
H01M 4/133
H01M 4/1393
H01M 4/583
H01M 4/62