

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5372318号  
(P5372318)

(45) 発行日 平成25年12月18日(2013.12.18)

(24) 登録日 平成25年9月27日(2013.9.27)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 G 11/22	(2013.01)
HO 1 G 9/00	(2006.01)
HO 1 M 4/02	(2006.01)
HO 1 M 4/04	(2006.01)
	HO 1 G 9/00 301 A
	HO 1 G 9/24 Z
	HO 1 M 4/02 D
	HO 1 M 4/04 A

請求項の数 6 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2006-193827 (P2006-193827)	(73) 特許権者	000005821 パナソニック株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成18年7月14日 (2006.7.14)	(74) 代理人	100109667 弁理士 内藤 浩樹
(65) 公開番号	特開2008-21901 (P2008-21901A)	(74) 代理人	100120156 弁理士 藤井 兼太郎
(43) 公開日	平成20年1月31日 (2008.1.31)	(74) 代理人	100137202 弁理士 寺内 伊久郎
審査請求日	平成21年7月9日 (2009.7.9)	(72) 発明者	近藤 敬一 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニックエレクトロニクスバイス株式会社内
審判番号	不服2012-15485 (P2012-15485/J1)		
審判請求日	平成24年8月9日 (2012.8.9)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電気化学キャパシタの製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

金属箔からなる集電体上に活性炭を主体とした分極性電極層を形成して正極を作製する工程と、金属箔からなる集電体上に炭素材料を主体とした電極層を形成して負極を作製する工程と、上記正極と負極をその間にセパレータを介在させて夫々の電極層が対向した状態で積層または巻回することにより素子を作製する工程と、この素子をリチウムイオンを含む有機系電解液と共にケース内に収容する工程と、このケースの開口部を封止する工程とを有した電気化学キャパシタの製造方法において、前記負極の電極層上にリチウム層を設ける工程を設け、この工程は、基板に気相法によってリチウム層を形成する工程と、このリチウム層を前記負極の電極層上へ転写する工程を有し、前記基板上にリチウム層を形成する工程において、前記基板にポリプロピレンを用い、前記基板の温度を、55以下に保つようにした電気化学キャパシタの製造方法。

## 【請求項 2】

気相法により基板上に形成されたリチウム層の基板との剥離強度が、負極の集電体上に形成された電極層の集電体との剥離強度より小さくなるようにした請求項1に記載の電気化学キャパシタの製造方法。

## 【請求項 3】

90度剥離試験から得られる前記リチウム層と前記基板の間の剥離強度が、149N/m以下になるようにした請求項2に記載の電気化学キャパシタの製造方法。

## 【請求項 4】

10

20

前記負極の集電体の表裏面に前記電極層を形成する前に、予め粗面化処理する工程を設けた請求項1に記載の電気化学キャパシタの製造方法。

【請求項5】

前記負極の集電体の表裏面に前記電極層を形成する前に、予め集電体および電極層の密着性を高めるアンカー層を形成する工程を設けた請求項1に記載の電気化学キャパシタの製造方法。

【請求項6】

前記アンカー層はカーボンブラックから成る請求項5に記載の電気化学キャパシタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は各種電子機器、ハイブリッド自動車や燃料電池車のバッカアップ電源用や回生用、あるいは電力貯蔵用等に使用される電気化学キャパシタの製造方法及びこれを用いた電気化学キャパシタに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来から、高耐電圧で大容量、しかも急速充放電の信頼性が高いということから電気二重層コンデンサが着目され、多くの分野で使用されている。このような電気二重層コンデンサは正極、負極共に活性炭を主体とする分極性電極を電極として用いたものであり、電気二重層コンデンサとしての耐電圧は、水系電解液を使用すると1.2V、有機系電解液を使用すると2.5~3.3Vである。電気二重層コンデンサのエネルギーは耐電圧の2乗に比例するため、耐電圧の高い有機系電解液の方が水系電解液より高エネルギーであるが、有機系電解液を使用した電気二重層コンデンサでも、そのエネルギー密度は鉛蓄電池等の二次電池の1/10以下であり、更なるエネルギー密度の向上が必要とされている。

20

【0003】

このような背景から、活性炭を主体とする電極を正極とし、X線回折法による[002]面の面間隔が0.338~0.356nmである炭素材料にあらかじめリチウムイオンを吸蔵させた電極を負極とする上限電圧3Vの二次電池が提案されている(特許文献1)。

30

【0004】

また、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料にあらかじめ化学的方法または電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵させた炭素材料を負極に用いる二次電池が提案されている(特許文献2)。

【0005】

さらに、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料をリチウムと合金を形成しない多孔質集電体に担持させる負極を有する上限電圧4Vの二次電池が提案されている(特許文献3)。

【0006】

また、電気二重層コンデンサ以外に大電流充放電可能な電源としてリチウムイオン電池があり、リチウムイオン電池は電気二重層コンデンサに比べて高電圧かつ高容量という特徴を有するが、抵抗が高く、急速充放電サイクルによる寿命が電気二重層コンデンサに比べて著しく短いという問題があった。

40

【0007】

なお、この出願の発明に関連する先行技術文献情報としては、例えば、特許文献1~3が知られている。

【特許文献1】特開昭64-14882号公報

【特許文献2】特開平8-107048号公報

【特許文献3】特開平9-55342号公報

【発明の開示】

50

**【発明が解決しようとする課題】****【0008】**

しかしながら上記従来の電気二重層コンデンサの短所を改良する目的で提案された二次電池では、高耐電圧で大容量、しかも急速充放電が可能という長所は有するものの、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料にあらかじめ化学的方法または電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵させる作業が大変で、多くの工数やコストを必要とし、しかも優れた性能を安定して得ることが困難であるという課題があった。

**【0009】**

本発明はこのような従来の課題を解決し、負極を構成する炭素材料にリチウムイオンを容易に吸蔵させることができ可能な電気化学キャパシタの製造方法を提供することを目的とするものである。 10

**【課題を解決するための手段】****【0010】**

上記課題を解決するために本発明は、金属箔からなる集電体上に活性炭を主体とした分極性電極層を形成して正極を作製する工程と、金属箔からなる集電体上に炭素材料を主体とした電極層を形成して負極を作製する工程と、上記正極と負極をその間にセパレータを介在させて夫々の電極層が対向した状態で積層または巻回することにより素子を作製する工程と、この素子をリチウムイオンを含む有機系電解液と共にケース内に収容する工程と、このケースの開口部を封止する工程とを有した電気化学キャパシタの製造方法において、基板にポリプロピレンを用い、基板の温度を55以下に保つようにして気相法によりこの基板上にリチウム層を形成し、このリチウム層を上記負極作製工程で得られた負極の電極層表面に転写することにより、負極の電極層表面にリチウム層を形成するようにした方法のものである。 20

**【発明の効果】****【0011】**

以上のように本発明による電気化学キャパシタの製造方法は、負極作製後に負極の電極層表面に転写によりリチウム層を形成するようにした方法により、負極を作製した時点で炭素材料を主体とした電極層にリチウムイオンがすぐに吸蔵される状態になっているため、後工程でリチウムイオンを吸蔵させる工程を設ける必要が無くなり、生産性向上によるコスト低減を図ることができるばかりでなく、炭素材料を主体とした電極層に対するリチウムイオンの吸蔵状態が安定し、優れた性能が安定して得られるという効果が得られるものである。 30

**【発明を実施するための最良の形態】****【0012】****(実施の形態)**

以下、実施の形態を用いて、本発明の特に全請求項に記載の発明について説明する。

**【0013】**

図1は本発明の一実施の形態による電気化学キャパシタの構成を示した一部切り欠き斜視図、図2(a)、(b)は同電気化学キャパシタの原理を説明するために示した放電状態と充電状態の概念図であり、図1と図2において、1は素子であり、この素子1はアルミニウム箔からなる集電体2の表裏面に活性炭を主体とした分極性電極層3を形成した正極と、銅箔からなる集電体4の表裏面に黒鉛の電極層5を形成した負極とを2枚1組とし、その間にセパレータ6を介在させた状態で巻回することにより構成されているものである。 40

**【0014】**

7は上記2枚の電極に夫々接続されて引き出されたリード線、8は上記素子1を駆動用電解液9と共に収容したアルミニウム製の金属ケース、10は上記素子1から一対で引き出されたリード線7が貫通する孔を有して上記金属ケース8の開口部に嵌め込まれ、金属ケース8の開口端の加工により封止を行う封口ゴムであり、以下に具体的な実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。 50

## 【0015】

## (実施例1)

まず、正極として、厚さ30μmの高純度アルミニウム箔(A1:99.99%以上)を集電体2として用い、塩酸系のエッチング液中で電解エッチングして表面を粗面化した。

## 【0016】

続いて、平均粒径5μmのフェノール樹脂系活性炭粉末と、導電性付与剤として平均粒径0.05μmのカーボンブラック、カルボキシメチルセルロース(以下、CMCと呼ぶ)を溶解した水溶性バインダ溶液を10:2:1の重量比に混合して混練機で十分に混練した後、メタノールと水の分散溶媒を少しずつ加え、更に混練して所定の粘度のペーストを作製し、このペーストを上記集電体2の表裏面に塗布し、100の大気中で1時間乾燥することにより分極性電極層3を形成した後、所定の寸法に切断して正極を得た。

## 【0017】

次に、負極として、厚さ15μmの銅箔を集電体4として用い、この集電体4の表裏面に厚さ30μm(片面厚さ)の黒鉛の電極層5を形成した。この黒鉛の電極層5は、黒鉛:アセチレンブラック:バインダ=80:10:10とし、かつ、バインダとしては、ポリテトラフルオロエチレン((以下、PTFEと呼ぶ)8):CMC(2)の割合で構成したものである。

## 【0018】

また、この黒鉛の電極層5の製造方法としては、水にCMC・アセチレンブラック・黒鉛・PTFEの順に添加し、攪拌して混練することによりペースト状にしたものを、コンマコータやダイコータ等を用いて上記集電体4上に厚さ50μm(片面厚さ)に塗工し、これを80の温度で乾燥した後、線圧が75~100kgf/cmでプレス加工することにより、厚さ30μm(片面厚さ)、電極密度が1.2~1.5g/cm<sup>3</sup>の黒鉛の電極層5を作製し、これを所定の寸法に切断した。

## 【0019】

次に、厚さが0.1mmのポリプロピレン(以下、PPと呼ぶ)からなる基板上に蒸着装置を用いて厚さが3μmのリチウム層を形成し、このPP基板上に形成されたリチウム層を上記負極に形成された黒鉛からなる電極層5上に転写することにより、電極層5上に厚さが3μmのリチウム層11が形成された負極を得た。なお、この転写により形成するリチウム層11は、同様の作業を行うことにより負極の表裏面に夫々形成したものである。

## 【0020】

次に、このようにして得られた正極と負極に夫々外部引き出し用のリード線7を接続した後、これらを2枚1組とし、その間にセパレータ6を介在させた状態で巻回することにより素子1を得た。この素子1を図3に、同じく素子1の要部拡大断面を図4に示す。

## 【0021】

次に、この素子1を駆動用電解液9と共に金属ケース8内に挿入すると共に、素子1に駆動用電解液9を含浸させた。なお、この駆動用電解液9としては、電解質カチオンとしてLi<sup>+</sup>、電解質アニオンとしてBF<sub>4</sub><sup>-</sup>を、溶媒として高誘電率のECと低粘度のDECを重量比で1:1に混合した混合溶媒を用いた。

## 【0022】

このように素子1に駆動用電解液9を含浸させることにより、リチウム層11のリチウム金属と負極の電極層5の黒鉛が導通(短絡)し、電気化学キャパシタを作製して最初の充電時に負極の黒鉛中にリチウムがドープされるようになるものである。

## 【0023】

次に、このようにして駆動用電解液9と共に金属ケース8内に挿入された素子1から引き出されたリード線7を封口ゴム10に設けられた孔を貫通させ、この封口ゴム10を金属ケース8の開口部に嵌め込んだ後、金属ケース8の開口端近傍を絞り加工とカーリング加工することにより封止を行って、本実施の形態による電気化学キャパシタを完成させた

10

20

30

40

50

。

## 【0024】

このように構成された本実施の形態による電気化学キャパシタの容量 / 抵抗特性を測定した結果を比較例としての従来品と比較して(表1)に示す。

## 【0025】

## 【表1】

	容 量 (F)	抵 抗 (mΩ)
実 施 例 1	1 3 2	4 6
従 来 品	1 3 0	4 8

10

## 【0026】

(表1)から明らかなように、本実施の形態による電気化学キャパシタは、負極を構成する黒鉛の電極層5上に転写によりリチウム層11を形成するようにした製造方法により、負極を作製した時点で黒鉛の電極層5に既にリチウムイオンを吸蔵しやすい状態になっているため、黒鉛の電極層5に対するリチウムイオンの吸蔵状態が安定し、優れた性能が安定して得られるばかりでなく、後工程でリチウムイオンを吸蔵させる工程を大幅に簡略化、あるいは無くすることができ、工数とコストを大幅に低減することができるという格別の効果を奏するものである。

## 【0027】

なお、本実施の形態で説明した負極を構成する黒鉛の電極層5に転写によりリチウム層11を形成する方法は、以下の(表2)に示すような種々の材料を基板に用いて蒸着によってリチウム層を作製し、この作製されたリチウム層の基板に対する剥離強度を測定すると共に、負極の電極層に対する転写の可否を確認することにより選定したものである。

20

## 【0028】

また、この剥離強度の測定はJIS-K6854-1の「接着剤・剥離接着強さ試験方法 第1部：90度剥離」に準拠して行ったものであり、この測定結果を図5に示す。

## 【0029】

## 【表2】

サンプルNo.	Li蒸着基板材料	Li蒸着時の基板温度(℃)	蒸着膜厚(μm)	剥離強度(N/m)	負極電極層の黒鉛への転写状態
1	P E T	1 2 0	3 . 1	2 9 8	×
2	g l a s s	1 2 0	3 . 0	5 2 0	×
3	S U S 3 0 4	1 2 0	3 . 1	2 6 4	×
4	N R 天然ゴム	1 2 0	3 . 1	3 8 8	×
5	N i	1 2 0	3 . 0	4 6 3	×
6	C u	1 2 0	3 . 0	4 4 3	×
7	P P	1 2 0	2 . 9	2 3 5	×
8	C u (基板温度: 5 5 ℃)	5 5	2 . 0	3 6 5	×
9	P P (基板温度: 5 5 ℃)	5 5	1 0 . 1	3 4	◎
1 0	P P (基板温度: 5 5 ℃)	5 5	2 . 0	3 1	◎
r e f	負極黒鉛/C u界面	-	-	1 4 9	-

30

40

## 【0030】

(表2)ならびに図5から明らかなように、黒鉛の電極層に転写可能な結果を示したものは、サンプルNo. 9、10のP Pを基板に用い、かつ、蒸着時の基板温度を5 5 としたもの、のみであり、この条件においては、蒸着膜厚を1 0 . 1 μmと厚くしたサンプルNo. 9のものでも転写を良好に行うことができるものである。

## 【0031】

また、同じP P基板を用いた場合でも、温度管理をせずに蒸着を行ったサンプルNo. 7

50

においては、PP基板の温度が蒸着時に120まで上昇してPPの物性変化が生じることから剥離強度が上昇し、結果的に転写不可能となるものである。

【0032】

従って、負極の集電体4である銅箔上に形成された黒鉛からなる電極層5の銅箔に対する剥離強度(149N/m)よりも小さな剥離強度のものでないと転写できないということが分かるものであり、この黒鉛からなる電極層5の銅箔に対する剥離強度と、基板温度を55に保ってPP基板上にリチウム層を蒸着形成したサンプルNo.10におけるリチウム層のPP基板に対する剥離強度を測定した結果を図6に比較して示す。

【0033】

この図6から明らかなように、基板温度を55に保ってPP基板上にリチウム層を蒸着形成したサンプルNo.10におけるリチウム層のPP基板に対する剥離強度は、負極の集電体4である銅箔上に形成された黒鉛からなる電極層5の銅箔に対する剥離強度よりも十分に小さな剥離強度で、かつ、短時間で剥離されることから、転写を良好に行うことが可能であることが分かるものである。

【0034】

なお、本実施の形態においては、負極を構成する炭素材料を主体とした電極層5として黒鉛を用いた例で説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、石油・石炭のコークスを原材料とする易黒鉛化炭素(ソフトカーボン)、フェノール樹脂や石油ピッチの易黒鉛化性・難黒鉛化性の炭素前駆体を原材料とする低温焼成炭素、フェノール樹脂を原材料とする難黒鉛化炭素(ハードカーボン)等のいずれを用いても良く、各々の特徴に見合った選択を適宜行えば良いものである。

【0035】

また、本実施の形態においては、負極の電極層を構成する材料として炭素材料を主体としたものを用いた例で説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、リチウム合金系材料のようにリチウムを組成に含む合金等で、負極電極層材料にリチウムをドープして容量が上昇するものであれば、同様の効果が得られるものである。

【0036】

また、リチウム層を形成する基板上に予め離型剤を塗布することにより密着強度を調整(リチウム層と基板の密着強度を低減)することも可能であり、これにより、本発明によるリチウム層を作製する際の生産性を高めるためにリチウム層の形成速度を早めると基板の温度上昇が避けられなくなるが、このように密着強度を調整することによって良好な転写を行うことが可能になるものである。

【0037】

また、負極の電極層を構成する材料として高配向の黒鉛を用いた場合には、リチウムドープ前の電極層厚みと電極層に積層したリチウム層厚みの和がリチウムドープ後の電極層厚みと略等しくなるため、電気化学キャパシタ内部の電極及びセパレータの固定がし易くなり、このために信頼性の高い電気化学キャパシタを作製し易いという点でも有利である。この効果は積層型の素子を作製するときにも同様の効果が得られるが、巻回型の素子を作製する際に、より顕著な効果が得られるものである。すなわち、リチウムドープ後の電極層の膨張に見合う量のリチウムの薄膜を予め電極層に積層しておくことにより、電極内部の圧力変化を少なくでき、信頼性の高い電気化学キャパシタを作製することが可能になるものである。

【0038】

また、本実施の形態においては、巻回形の素子1を用いた例で説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、積層形の素子を用いることも可能である。

【0039】

また、本実施の形態においては、電解質アニオンとしてBF<sub>4</sub><sup>-</sup>を用いた例で説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PF<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>等の電解質アニオンを用いても良く、同様の効果が得られるものである。

10

20

30

40

50

## 【0040】

## (実施例2)

負極を構成する集電体として、予め表裏面を粗面化処理した平均厚さ15μmの銅箔を用いた以外は、実施例1と同様にして電気化学キャパシタを作製した。

## 【0041】

なお、本実施例は、負極の集電体と電極層との密着性を上げることを目的とするものであり、電気化学キャパシタの低抵抗化に寄与するものと考えられる。

## 【0042】

このようにして作製された本実施例による電気化学キャパシタの容量／抵抗特性を測定した結果を(表3)に示す。

10

## 【0043】

## 【表3】

	容 量 (F)	抵 抗 (mΩ)
実 施 例 2	1 3 6	4 2
実 施 例 3	1 3 9	3 9

## 【0044】

(表3)から明らかなように、本実施の形態による電気化学キャパシタは、上記従来品、実施例1よりも優れた性能を示していることが分かるものである。

## 【0045】

20

## (実施例3)

負極を構成する集電体として、予め表裏面を粗面化処理した平均厚さ15μmの銅箔を用い、この集電体上にアンカー層を12μm塗布した。

## 【0046】

このアンカー層は、平均粒径0.05μmのカーボンブラックをカルボキシメチルセルロース水溶液中で混練および分散させることによりアンカー層塗工液を作製した後、コーティングにより塗工することにより作製した後、更にこのアンカー層上に黒鉛の電極層を塗工したものであり、黒鉛の電極層の作製方法は実施例1と同様である。

## 【0047】

なお、本実施例は、負極の集電体と電極層との密着性を上げることを目的とするものであり、電気化学キャパシタの低抵抗化に寄与するものと考えられる。

30

## 【0048】

このようにして作製された本実施例による電気化学キャパシタの容量／抵抗特性を測定した結果を(表3)に示す。

## 【0049】

(表3)から明らかなように、本実施の形態による電気化学キャパシタは、上記従来品、実施例1、実施例2よりも更に優れた性能を示していることが分かるものである。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0050】

本発明による電気化学キャパシタの製造方法は、黒鉛の電極層に対するリチウムイオンの吸蔵状態が安定し、優れた性能が安定して得られるばかりでなく、生産性向上によるコスト低減を図ることができるという効果を有し、特に、ハイブリッド自動車や燃料電池車のバッカアップ電源や回生用等として有用である。

40

## 【図面の簡単な説明】

## 【0051】

【図1】本発明の一実施の形態による電気化学キャパシタの構成を示した一部切り欠き斜視図

【図2】(a)同電気化学キャパシタの原理を説明するために示した放電状態の概念図、(b)同充電状態の概念図

【図3】同電気化学キャパシタに使用される素子を示した斜視図

50

【図4】図3の素子の要部拡大断面図

【図5】各種基板上に形成したリチウム層の剥離強度測定結果を示した特性図

【図6】PP基板上に形成したリチウム層の剥離強度を測定した特性図

## 【符号の説明】

## 【0052】

1 素子

2、4 集電体

3 分極性電極層

5 黒鉛の電極層

6 セパレータ

7 リード線

8 金属ケース

9 駆動用電解液

10 封口ゴム

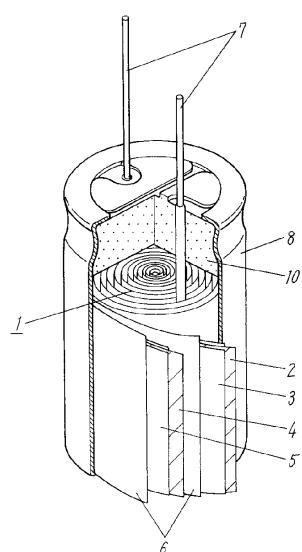
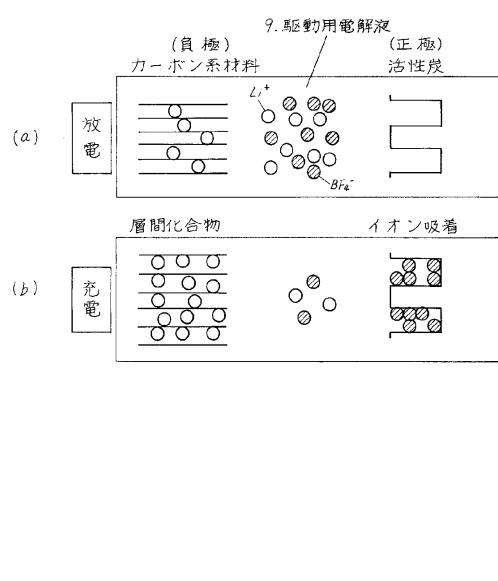
11 リチウム層

10

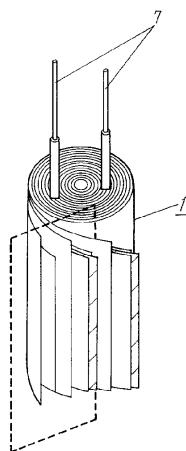
【図1】

1 素子	6 セパレータ
2,4 集電体	7 リード線
3 分極性電極層	8 金属ケース
5 黒鉛の電極層	10 封口ゴム

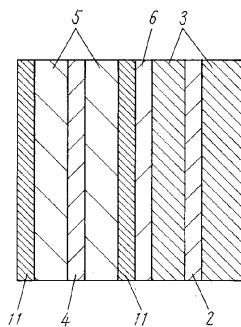
【図2】



【図3】

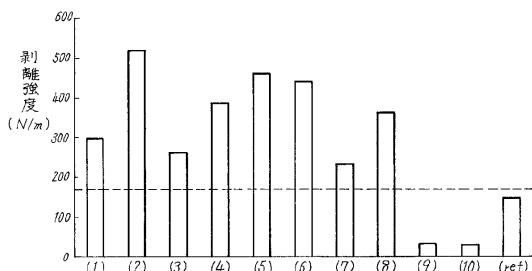


【図4】

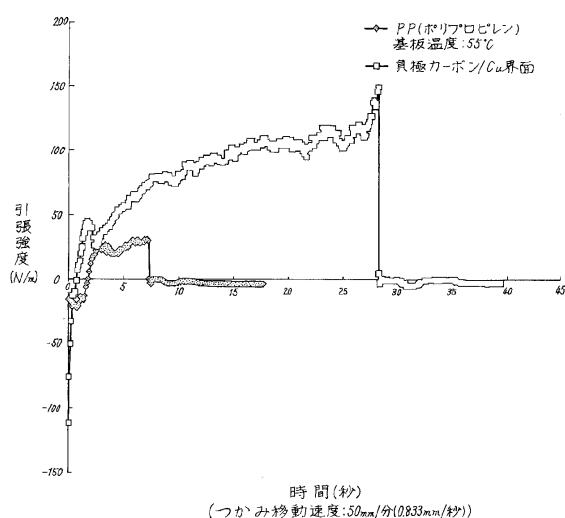


【図5】

- (1) PET
- (2) glass
- (3) SUS304
- (4) NR天然ゴム
- (5) Ni
- (6) Cu
- (7) PP(ポリプロピレン)
- (8) Cu基板:温度:55°C
- (9) PP(ポリプロピレン)基板温度:55°C
- (10) PP(ポリプロピレン)基板温度:55°C
- (ref)負極カーボン/Cu界面



【図6】



---

フロントページの続き

(72)発明者 野本 進

大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニックエレクトロニクス株式会社内

(72)発明者 島本 秀樹

大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニックエレクトロニクス株式会社内

合議体

審判長 酒井 伸芳

審判官 石丸 昌平

審判官 井上 信一

(56)参考文献 特開平11-102708 (JP, A)

特開2005-38720 (JP, A)

特開2006-134785 (JP, A)

特開2005-281784 (JP, A)

特開平9-19984 (JP, A)

国際公開第2005/31773 (WO, A1)