

(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2010-98186

(P2010-98186A)

(43) 公開日 平成22年4月30日(2010.4.30)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
H O 1 G	9/016	(2006.01)	H O 1 G	9/00	3 O 1 F	5 E 0 7 8
H O 1 G	9/00	(2006.01)	H O 1 G	9/24	Z	5 H 0 5 0
H O 1 G	9/058	(2006.01)	H O 1 G	9/00	3 O 1 A	
H O 1 M	4/13	(2010.01)	H O 1 M	4/02	1 O 1	
H O 1 M	4/139	(2010.01)	H O 1 M	4/02	1 O 8	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁)						

(21) 出願番号 特願2008-269008 (P2008-269008)
 (22) 出願日 平成20年10月17日(2008.10.17)

(71) 出願人 000229117
 日本ゼオン株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
 (72) 発明者 佐々木 智一
 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
 本ゼオン株式会社内
 Fターム(参考) 5E078 AA03 AA10 AB02 AB06 BA13
 BA42 BA53 BB38 FA04
 5H050 AA12 AA14 AA19 BA00 CA01
 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11
 CA20 CA22 CB07 CB08 CB20
 DA04 DA11 EA23 FA02 GA02
 HA14

(54) 【発明の名称】 電気化学素子用電極の製造方法および電気化学素子

(57) 【要約】

【課題】生産性、電極強度に優れる電気化学素子用電極が提供可能な製造方法および内部抵抗を低減し、出力密度を高めることを可能とする電気化学素子を提供する。

【解決手段】集電体を加温処理する工程、電極活物質、導電剤および結着剤を含んでなる電極組成物からなる電極活物質層を集電体上に形成する工程とを有する電気化学素子用電極の製造方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

集電体を加温処理する工程と、電極活物質、導電剤および結着剤を含んでなる電極組成物からなる電極活物質層を集電体上に形成する工程とを有する電気化学素子用電極の製造方法。

【請求項 2】

前記集電体が、孔開き集電体である請求項 1 記載の電気化学素子用電極の製造方法。

【請求項 3】

前記集電体が、導電性接着剤層を有する請求項 1 または 2 記載の電気化学素子用電極の製造方法。

10

【請求項 4】

前記加温処理の温度が、50～200℃である請求項 1～3 のいずれかに記載の電気化学素子用電極の製造方法。

【請求項 5】

前記結着剤が、アクリレート系重合体またはジエン系重合体である請求項 1～4 のいずれかに記載の電気化学素子用電極の製造方法。

【請求項 6】

前記結着剤のガラス転移温度が、-50～40℃である請求項 1～5 のいずれかに記載の電気化学素子用電極の製造方法。

【請求項 7】

前記電極組成物が、電極活物質、導電剤および結着剤を含んでなる複合粒子である請求項 1～6 記載の電気化学素子用電極の製造方法。

20

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれかの製造方法により得られる電気化学素子用電極を備えてなる電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学素子用電極の製造方法および電気化学素子に関する。より詳しくは、生産性と電極強度に優れた電気化学素子用電極の製造方法および内部抵抗を低減し、出力密度を高めることができる電気化学素子に関する。

30

【背景技術】

【0002】

小型で軽量、且つエネルギー密度が高く、さらに繰り返し充放電が可能な特性を活かして、リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタおよびリチウムイオンキャパシタなどの電気化学素子は、その需要を急速に拡大している。リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が比較的大きいことから、携帯電話やノート型パーソナルコンピュータなどの分野で利用され、電気二重層キャパシタは急激な充放電が可能なので、パーソナルコンピュータ等のメモリーバックアップ小型電源として利用されている。さらに電気二重層キャパシタは電気自動車用の大型電源としての応用が期待されている。また、リチウムイオン二次電池と電気二重層キャパシタの長所を生かしたリチウムイオンキャパシタは、エネルギー密度、出力密度ともに高いことから注目を集めている。これら電気化学素子には、用途の拡大や発展に伴い、低抵抗化、高容量化、機械的特性の向上など、よりいっそうの改善が求められている。

40

【0003】

リチウムイオンキャパシタは、正極に分極性電極、負極に非分極性電極を備え、有機系電解液を用いることで作動電圧を高め、エネルギー密度を高めることができる一方で、集電体の表裏面への電極スラリー組成物の塗布が難しく、塗工速度を高めることが困難であった（特許文献 1）。

【特許文献 1】特開 2008-036607 号公報

50

【0004】

一方で、均一な電極組成物層を形成するために、静電塗装法が提案されている（特許文献2）。電極活物質、導電剤および結着剤からなる混合粉末を静電塗装で集電体上に噴霧し、形成した電極組成物層と集電体とを加熱する製造方法である。しかし、かかる製造方法では、結着剤の分散性が悪いため、電極強度が低く、生産性は非常に低かった。

【特許文献2】特開2001-351616号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、生産性、電極強度に優れる電気化学素子用電極が提供可能な製造方法および内部抵抗を低減し、出力密度を高めることを可能とする電気化学素子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】

【0006】

本発明者は上記課題の目的を達成するために鋭意検討した結果、本発明の電気化学素子用電極を製造するに際して、集電体を加温処理する工程と、電極活物質、導電剤および結着剤を含んでなる電極組成物からなる電極活物質層を集電体上に形成する工程とを有することにより、電気化学素子用電極の生産性や電極強度が高くなり、この電極を用いることにより、該電気化学素子の内部抵抗が低減し、出力密度が向上することを見出した。

【0007】

本発明は、これらの知見に基いて、本発明を完成するに至った。

【0008】

かくして、本発明によれば、集電体を加温処理する工程と、電極活物質、導電剤および結着剤を含んでなる電極組成物からなる電極活物質層を集電体上に形成する工程とを有する電気化学素子用電極の製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、前記電気化学素子用電極を備えてなる電気化学素子が提供される。

【0009】

本発明の製造方法で得られる電気化学素子用電極を用いると、電極強度が高まり、出力密度が高められる電気化学素子を容易に製造できる。本発明の電気化学素子は、パソコンや携帯端末等のメモリのバックアップ電源、パソコン等の瞬時停電対策用電源、電気自動車又はハイブリッド自動車への応用、太陽電池と併用したソーラー発電エネルギー貯蔵システム、電池と組み合わせたロードレベリング電源等の様々な用途に好適に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の電気化学素子用電極の製造方法は、集電体を加温処理する工程と、電極活物質、導電剤および結着剤を含んでなる電極組成物からなる電極活物質層を集電体上に形成する工程とを有することを特徴とする。

【0011】

（集電体）

本発明に用いる集電体の材料は、例えば、金属、炭素、導電性高分子などを用いることができ、好適には金属が用いられる。集電体用金属としては、通常、アルミニウム、白金、ニッケル、タンタル、チタン、ステンレス鋼、銅、その他の合金等が使用される。これらの中で導電性、耐電圧性の面から銅、アルミニウムまたはアルミニウム合金を使用するのが好ましい。

【0012】

本発明に用いる集電体の形状は、金属箔、金属エッチド箔などの集電体；エキスパンドメタル、パンチングメタル、網状などの貫通孔を有する集電体（以下、「孔開き集電体」と記載することがある。）が挙げられるが、電解質イオンの拡散抵抗を低減しかつ電気化

10

20

30

40

50

学素子の出力密度を向上できる点で、孔開き集電体が好ましく、その中でもさらに電極強度に優れる点で、エキスパンドメタルやパンチングメタルが特に好ましい。

【0013】

本発明に好適に用いる孔開き集電体の孔の割合（開口率）は、10～80面積％、好ましくは20～60面積％、より好ましくは30～50面積％である。孔の割合がこの範囲にあると、電解液の拡散抵抗が低減し、電気化学素子の内部抵抗が低減する。

【0014】

本発明に用いる集電体の厚みは、5～100 μm で、好ましくは10～70 μm 、特に好ましくは20～50 μm である。

【0015】

（導電性接着剤層）

本発明において用いる集電体は、導電性接着剤層を有することが好ましい。導電性接着剤層を有することにより、得られる電気化学素子用電極の電極強度を高くしたり、電子移動抵抗（内部抵抗）を低減することが（＝内部抵抗を低減）可能となる。

導電性接着剤層は、導電性物質、必要に応じ結着剤や分散剤を、水または有機溶媒中で混合、混練等することにより得られる導電性接着剤組成物を、集電体に塗布、乾燥して得ることができる。

【0016】

導電性接着剤層に用いられる導電性物質としては、導電性を有するものであれば特に制限されないが、炭素粒子が好ましく用いられる。前記炭素粒子としては、非局在化した π 電子の存在によって高い導電性を有する黒鉛（具体的には天然黒鉛、人造黒鉛など）；黒鉛質の炭素微結晶が数層集まって乱層構造を形成した球状集合体であるカーボンブラック（具体的にはアセチレンブラック、ケッチェンブラック、その他のファーンズブラック、チャンネルブラック、サーマルランプブラックなど）；炭素繊維やカーボンウィスカーなどが挙げられ、これらの中でも、導電性接着剤層の炭素粒子が高密度に充填し、電子移動抵抗を低減でき、さらにリチウムイオンキャパシタの内部抵抗を低減できる点で、黒鉛又はカーボンブラックが、特に好ましい。

【0017】

炭素粒子は、上記で挙げたものを単独で用いても良いが、二種類を組み合わせる用いることが特に好ましい。具体的には、黒鉛とカーボンブラック、黒鉛と炭素繊維、黒鉛とカーボンウィスカー、カーボンブラックと炭素繊維、カーボンブラックとカーボンウィスカーなどが挙げられ、好ましくは黒鉛とカーボンブラック、黒鉛と炭素繊維、カーボンブラックと炭素繊維、特に好ましくは黒鉛とカーボンブラック、黒鉛と炭素繊維の組み合わせ等があげられる。炭素粒子をこの組み合わせで用いると、導電性接着剤層の炭素粒子が高密度に充填するため、電子移動抵抗が低減され、電気化学素子の内部抵抗が低減する。

【0018】

炭素粒子の電気抵抗率は、好ましくは0.0001～1 $\Omega \cdot \text{cm}$ であり、より好ましくは0.0005～0.5 $\Omega \cdot \text{cm}$ 、特に好ましくは0.001～0.1 $\Omega \cdot \text{cm}$ である。炭素粒子の電気抵抗率がこの範囲にあると、導電性接着剤層の電子移動抵抗を低減し、内部抵抗を低減することができる。ここで、電気抵抗率は、粉体抵抗測定システム（MCP-PD51型；ダイアインストルメンツ社製）を用いて、炭素粒子に圧力をかけ続けながら抵抗値を測定し、圧力に対して収束した抵抗値 R （ Ω ）と、圧縮された炭素粒子層の面積 S （ cm^2 ）と厚み d （ cm ）から電気抵抗率 ρ （ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）＝ $R \times (S/d)$ を算出する。

【0019】

炭素粒子の体積平均粒子径は、好ましくは0.01～20 μm 、より好ましくは0.05～15 μm 、特に好ましくは0.1～10 μm である。炭素粒子の体積平均粒子径がこの範囲であると、導電性接着剤層の炭素粒子が高密度に充填するため、電子移動抵抗が低減され、電気化学素子の内部抵抗が低減する。ここで体積平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（SALD-3100；島津製作所製）にて測定し、算出される体積平

10

20

30

40

50

均粒子径である。

【0020】

本発明の電気化学素子用電極の製造方法において、導電性接着剤層に用いる炭素粒子の体積平均粒子径分布はマルチモーダルであることが好ましい。ここで、マルチモーダルとは、粒径に対して、当該粒径を有する粒子の存在頻度をプロットした際に、複数のピークが出現する状態である。炭素粒子の体積平均粒子径分布は、好ましくは2つのピークを有するバイモーダルである。具体的には、炭素粒子が、体積平均粒子径が $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満である炭素粒子(A)と体積平均粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である炭素粒子(B)とを含むものであることが好ましい。炭素粒子の体積平均粒子径分布がバイモーダルであると、導電性接着剤層の炭素粒子が高密度に充填するため、電子移動抵抗が低減され、内部抵抗が低減する。

10

【0021】

本発明に好適に用いる二種類の炭素粒子(A)と炭素粒子(B)との割合は、(A)/(B)重量比で $0.05\sim 1$ であり、 $0.1\sim 0.8$ が好ましく、 $0.2\sim 0.5$ が特に好ましい。二種類の炭素粒子の重量比がこの範囲であると、導電性接着剤層の炭素粒子が高密度に充填するため、電子移動抵抗が低減され、電気化学素子の内部抵抗が低減する。

【0022】

導電性接着剤層に好適に用いる結着剤は、下記の電極組成物層で例示する結着剤と同様であり、好ましくは溶媒に分散する性質のある分散型バインダーである。分散型バインダーとして、例えば、フッ素系重合体、ジエン系重合体、アクリレート系重合体、ポリイミド、ポリアミド、ポリウレタン系重合体等の高分子化合物が挙げられ、フッ素系重合体、ジエン系重合体又はアクリレート系重合体が好ましく、ジエン系重合体又はアクリレート系重合体が、電気化学素子の耐電圧やエネルギー密度を高くすることができる点でより好ましい。

20

【0023】

本発明において、導電性接着剤層中の結着剤の含有量は、導電性物質100重量部に対して、好ましくは $0.5\sim 20$ 重量部、より好ましくは $1\sim 15$ 重量部、特に好ましくは $2\sim 10$ 重量部である。

【0024】

分散剤の具体例としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロースおよびヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース系ポリマー、ならびにこれらのアンモニウム塩またはアルカリ金属塩；ポリ(メタ)アクリル酸ナトリウムなどのポリ(メタ)アクリル酸塩；ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド；ポリビニルピロリドン、ポリカルボン酸、酸化スターチ、リン酸スターチ、カゼイン、各種変性デンプン、キチン、キトサン誘導体などが挙げられる。これらの分散剤は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。中でも、セルロース系ポリマーが好ましく、カルボキシメチルセルロースまたはそのアンモニウム塩もしくはアルカリ金属塩が特に好ましい。

30

【0025】

これらの分散剤の使用量は、本発明の効果を損なわない範囲で用いることができ、格別な限定はないが、導電性物質100重量部に対して、通常は $0.1\sim 20$ 重量部、好ましくは $0.5\sim 15$ 重量部、より好ましくは $0.8\sim 10$ 重量部の範囲である。

40

【0026】

本発明に用いる導電性接着剤層組成物の製造方法は、特に限定されないが、具体的にはボールミル、サンドミル、顔料分散機、播潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、およびホバートミキサーなどを用いることができる。

【0027】

本発明に用いる導電性接着剤層の形成方法は、特に制限されない。例えば、上記導電性接着剤層組成物をドクターブレード法、ディップ法、リバーシロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗りなどによって、集電体上に形成され

50

る。

【0028】

導電性接着剤層の乾燥方法としては例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、(遠)赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。中でも、遠赤外線の照射による乾燥法が好ましい。乾燥温度と乾燥時間は、基材に塗布したスラリー中の溶媒を完全に除去できる温度と時間が好ましく、乾燥温度は通常50～300℃、好ましくは80～250℃である。乾燥時間は、通常2時間以下、好ましくは5秒～30分である。

【0029】

導電性接着剤層の厚さは、通常は0.01～40μm、好ましくは0.1～30μm、特に好ましくは1～20μmである。導電性接着剤層の厚さが前記範囲であることにより、良好な接着性が得られ、かつ電子移動抵抗を低減することができる。

10

【0030】

(集電体を加温処理する工程)

本発明の製造方法では、集電体を加温処理する工程を有する。集電体を加温処理する方法は、特に制限されず、具体的には、加熱ロールに集電体を接触させて加温する方法、集電体を熱風により加温する方法、集電体を加熱ヒーターにより加温する方法などがある。

【0031】

集電体を加温処理する工程の加温温度は、好ましくは50～200℃、より好ましくは70～150℃である。加温温度を前記範囲にすることにより、集電体の膨張を抑制しながら、得られる電極のピール強度を向上させることができる。

20

【0032】

集電体を加温処理する工程の加温時間は、通常0.1～100m²/分、好ましくは1～50m²/分である。加温時間を前記範囲にすることにより、集電体の膨張を抑制しながら、得られる電極のピール強度を向上させることができる。

【0033】

本発明の製造方法において、集電体上に導電性接着剤層が形成されている場合には、導電性接着剤層を有する集電体を加温処理する。

【0034】

(電極活物質)

本発明に用いる電極活物質は、電気化学素子用電極内で電子の受け渡しをする物質である。電極活物質には主としてリチウムイオン二次電池用活物質、電気二重層キャパシタ用活物質やリチウムイオンキャパシタ用活物質がある。

30

【0035】

リチウムイオン二次電池用活物質には、正極用、負極用がある。リチウムイオン二次電池用電極の正極に用いる電極活物質としては、具体的には、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂、LiMn₂O₄、LiFePO₄、LiFeVO₄などのリチウム含有複合金属酸化物；TiS₂、TiS₃、非晶質MoS₃などの遷移金属硫化物；Cu₂V₂O₃、非晶質V₂O・P₂O₅、MoO₃、V₂O₅、V₆O₁₃などの遷移金属酸化物が例示される。さらに、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレンなどの導電性高分子が挙げられる。好ましくは、リチウム含有複合金属酸化物である。

40

【0036】

リチウムイオン二次電池用電極の負極に用いる電極活物質としては、具体的には、アモルファスカーボン、グラファイト、天然黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、及びピッチ系炭素繊維などの炭素質材料；ポリアセン等の導電性高分子などが挙げられる。好ましくは、グラファイト、天然黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)などの結晶性炭素質材料である。

【0037】

リチウムイオン二次電池用電極に用いる電極活物質の形状は、粒状に整粒されたものが好ましい。粒子の形状が球形であると、電極成形時により高密度な電極が形成できる。

【0038】

50

リチウムイオン二次電池用電極に用いる電極活物質の体積平均粒子径は、正極、負極ともに通常 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

【0039】

リチウムイオン二次電池用電極に用いる電極活物質のタップ密度は、特に制限されないが、正極では 2 g/cm^3 以上、負極では 0.6 g/cm^3 以上のものが好適に用いられる。

【0040】

電気二重層キャパシタ用電極に用いる電極活物質としては、通常、炭素の同素体が用いられる。炭素の同素体の具体例としては、活性炭、ポリアセン、カーボンウィスカ及びグラファイト等が挙げられ、これらの粉末または繊維を使用することができる。好ましい電極活物質は活性炭であり、具体的にはフェノール樹脂、レーヨン、アクリロニトリル樹脂、ピッチ、およびヤシ殻等を原料とする活性炭を挙げることができる。

【0041】

電気二重層キャパシタ用電極に用いる電極活物質の体積平均粒子径は、通常 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ である。

【0042】

電気二重層キャパシタ用電極に用いる電極活物質の比表面積は、 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $500 \sim 5,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $1,000 \sim 3,000 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。電極活物質の比表面積が大きいほど得られる電極組成物層の密度は小さくなる傾向があるので、電極活物質を適宜選択することで、所望の密度を有する電極組成物層を得ることができる。

【0043】

リチウムイオンキャパシタ用電極に用いる電極活物質には、正極用と負極用がある。リチウムイオンキャパシタ用電極の正極に用いる電極活物質としては、リチウムイオンと、例えばテトラフルオロボレートのようなアニオンとを可逆的に担持できるものであれば良い。具体的には、通常、炭素の同素体が用いられ、電気二重層キャパシタで用いられる電極活物質が広く使用できる。炭素の同素体を組み合わせて使用する場合、平均粒径又は粒径分布の異なる二種類以上の炭素の同素体を組み合わせて使用してもよい。また、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって、水素原子/炭素原子の原子比が $0.50 \sim 0.05$ であるポリアセン系骨格構造を有するポリアセン系有機半導体(PAS)も好適に使用できる。好ましくは、電気二重層キャパシタ用電極に用いる電極活物質である。

【0044】

リチウムイオンキャパシタ用電極の負極に用いる電極活物質は、リチウムイオンを可逆的に担持できる物質である。具体的には、リチウムイオン二次電池の負極で用いられる電極活物質が広く使用できる。好ましくは、黒鉛、難黒鉛化炭素等の結晶性炭素材料、上記正極活物質としても記載したポリアセン系物質(PAS)等を挙げることができる。これらの炭素材料及びPASは、フェノール樹脂等を炭化させ、必要に応じて賦活され、次いで粉砕したものが用いられる。

【0045】

リチウムイオンキャパシタ用電極に用いる電極活物質の形状は、粒状に整粒されたものが好ましい。粒子の形状が球形であると、電極成形時により高密度な電極が形成できる。

【0046】

リチウムイオンキャパシタ用電極に用いる電極活物質の体積平均粒子径は、正極、負極ともに通常 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 20 \mu\text{m}$ である。これらの電極活物質は、それぞれ単独でまたは二種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0047】

(導電剤)

本発明に用いる導電剤は、導電性を有し、電気二重層を形成し得る細孔を有さない粒子

状の炭素の同素体からなり、具体的には、ファーネスブラック、アセチレンブラック、及びケッチェンブラック（アクゾノーベル ケミカルズ ベスローテン フェンノートシャップ社の登録商標）などの導電性カーボンブラックが挙げられる。これらの中でも、アセチレンブラックおよびファーネスブラックが好ましい。

【0048】

本発明に用いる導電剤の体積平均粒子径は、電極活物質の体積平均粒子径よりも小さいものが好ましく、その範囲は通常0.001～10 μm、好ましくは0.05～5 μm、より好ましくは0.01～1 μmである。導電剤の体積平均粒子径がこの範囲にあると、より少ない使用量で高い導電性が得られる。これらの導電剤は、単独でまたは二種類以上を組み合わせる用いることができる。導電剤の量は、電極活物質100重量部に対して通常0.1～50重量部、好ましくは0.5～15重量部、より好ましくは1～10重量部の範囲である。導電剤の量がこの範囲にあると、得られるリチウムイオンキャパシタ用電極を使用したりリチウムイオンキャパシタの容量を高く且つ内部抵抗を低くすることができる。

10

【0049】

（結着剤）

本発明に用いる結着剤は、電極活物質、導電剤および分散剤を相互に結着させることができる化合物であれば特に制限はない。好適な結着剤は、溶媒に分散する性質のある分散型結着剤である。分散型結着剤として、例えば、フッ素系重合体、ジエン系重合体、アクリレート系重合体、ポリイミド、ポリアミド、ポリウレタン系重合体等の高分子化合物が挙げられ、フッ素系重合体、ジエン系重合体又はアクリレート系重合体が好ましく、ジエン系重合体又はアクリレート系重合体が、耐電圧を高くでき、かつ電気化学素子のエネルギー密度を高くすることができる点でより好ましい。

20

【0050】

ジエン系重合体は、共役ジエンの単独重合体もしくは共役ジエンを含む単量体混合物を重合して得られる共重合体、またはそれらの水素添加物である。前記単量体混合物における共役ジエンの割合は通常30重量%以上、好ましくは40重量%以上、より好ましくは50重量%以上である。ジエン系重合体の具体例としては、ポリブタジエンやポリイソプレンなどの共役ジエン単独重合体；カルボキシ変性されていてもよいスチレン・ブタジエン共重合体（SBR）などの芳香族ビニル・共役ジエン共重合体；スチレン・ブタジエン・メタクリル酸共重合体や、スチレン・ブタジエン・イタコン酸共重合体などの芳香族ビニル・共役ジエン・カルボン酸基含有単量体の共重合体；アクリロニトリル・ブタジエン共重合体（NBR）などのシアン化ビニル・共役ジエン共重合体；水素化SBR、水素化NBR等が挙げられる。

30

【0051】

アクリレート系重合体は、一般式（1）： $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2$ （式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を、 R^2 はアルキル基またはシクロアルキル基を表す。）で表される化合物由来の単量体単位を含む重合体である。一般式（1）で表される化合物の具体例としては、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリルなどのアクリレート；メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリルなどのメタアクリレート等が挙げられる。これらの中でも、アクリレートが好ましく、アクリル酸n-ブチルおよびアクリル酸2-エチルヘキシルが、得られる電極の強度を向上させることができる点で、特に好ましい。アクリレート系重合体中の一般式（1）で表される化合物由来の単量体単

40

50

位の割合は、通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上である。前記一般式(1)で表される化合物由来の単量体単位の割合が前記範囲であるアクリレート系重合体を用いると、耐熱性が高く、かつ得られる電気化学素子用電極の内部抵抗を小さくできる。

【0052】

前記アクリレート系重合体は、一般式(1)で表される化合物の他に、共重合可能なカルボン酸基含有単量体を用いることができ、具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸などの一塩基酸含有単量体；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの二塩基酸含有単量体が挙げられる。なかでも、二塩基酸含有単量体が好ましく、集電体との結着性を高め、電極強度を向上できる点で、イタコン酸が特に好ましい。これらの一塩基酸含有単量体、二塩基酸含有単量体は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。共重合の際のカルボン酸基含有単量体の量は、一般式(1)で表される化合物100重量部に対して、通常は0.1～50重量部、好ましくは0.5～20重量部、より好ましくは1～10重量部の範囲である。カルボン酸基含有単量体の量がこの範囲であると、集電体との結着性に優れ、得られる電極強度が高まる。

10

【0053】

前記アクリレート系重合体は、一般式(1)で表される化合物の他に、共重合可能なニトリル基含有単量体を用いることができる。ニトリル基含有単量体の具体例としては、アクリロニトリルやメタクリロニトリルなどが挙げられ、中でもアクリロニトリルが、集電体との結着性が高まり、電極強度が向上できる点で好ましい。アクリロニトリルの量は、一般式(1)で表される化合物100重量部に対して、通常は0.1～40重量部、好ましくは0.5～30重量部、より好ましくは1～20重量部の範囲である。アクリロニトリルの量がこの範囲であると、集電体との結着性に優れ、得られる電極強度が高まる。

20

【0054】

本発明に用いる結着剤の形状は、特に制限はないが、集電体との結着性が良く、また、作成した電極の容量の低下や充放電の繰り返しによる劣化を抑えることができるため、粒子状であることが好ましい。粒子状の結着剤としては、例えば、ラテックスのとき結着剤の粒子が水に分散した状態のものや、このような分散液を乾燥して得られる粉末状のものが挙げられる。

【0055】

本発明に用いる結着剤のガラス転移温度(T_g)は、好ましくは-50～40℃、より好ましくは-40～30℃、特に好ましくは-30～20℃である。結着剤のガラス転移温度(T_g)がこの範囲にあると、少量の使用量でも、加温処理した集電体への結着性に優れ、電極強度が強く、柔軟性に富み、電極形成時のプレス工程により電極密度を容易に高めることができる。

30

【0056】

本発明に用いる結着剤の数平均粒子径は、格別な限定はないが、通常は0.0001～100μm、好ましくは0.001～10μm、より好ましくは0.01～1μmの数平均粒子径を有するものである。結着剤の数平均粒子径がこの範囲であるときは、少量の使用でも優れた結着力を分極性電極に与えることができる。ここで、数平均粒子径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだ結着剤粒子100個の径を測定し、その算術平均値として算出される個数平均粒子径である。粒子の形状は球形、異形、どちらでもかまわない。これらの結着剤は単独でまたは二種類以上を組み合わせ用いることができる。結着剤の量は、電極活物質100重量部に対して、通常は0.1～50重量部、好ましくは0.5～20重量部、より好ましくは1～10重量部の範囲である。結着剤の量がこの範囲にあると、得られる電極組成物層と集電体との密着性が十分に確保でき、電気化学素子の容量を高く且つ内部抵抗を低くすることができる。

40

【0057】

(電極組成物層)

本発明に用いる電極活物質層は、(1)必須成分として電極活物質、導電剤および結着剤を含み、必要に応じ添加される分散剤とを、混合して得られる混合粉体(電極組成物)

50

を集電体に粉体塗装する方法、(2) 必須成分として電極活物質、導電剤および結着剤を含み、必要に応じ添加される分散剤とを、混練し、造粒することにより得られる複合粒子(電極組成物)を集電体に粉体塗装する方法、(3) 必須成分として電極活物質、導電剤および結着剤を含み、必要に応じ添加される分散剤とを、混練し、造粒することにより得られる複合粒子(電極組成物)を集電体に静電塗装する方法などが挙げられるが、生産性と電極強度に優れる点で、前記方法(2)が好ましい。

【0058】

本発明に用いる電極活物質層は、上記(1)～(3)の方法により、集電体に粉体塗装又は静電塗装された後、加圧成形することが好ましい。加圧成形することにより電極密度をあげることができる。前記加圧成形において、ロールによる加圧成形を行う場合は、ロール間のプレス線圧を、通常0.2～30kN/cm、好ましくは1.5～15kN/cmとする。

10

【0059】

また、成形した電極の厚みのばらつきをなくし、電極活物質層の密度を上げて高容量化をはかるために、必要に応じてさらに後加圧を行ってもよい。後加圧の方法は、ロールプレス工程が一般的である。ロールプレス工程では、2本の円柱状のロールをせまい間隔で平行に上下にならべ、それぞれを反対方向に回転させて、その間に電極をかみこませ加圧する。ロールは加熱または冷却等して温度調節しても良い。

【0060】

分散剤の具体例としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロースおよびヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース系ポリマー、ならびにこれらのアンモニウム塩またはアルカリ金属塩；ポリ(メタ)アクリル酸ナトリウムなどのポリ(メタ)アクリル酸塩；ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド；ポリビニルピロリドン、ポリカルボン酸、酸化スターチ、リン酸スターチ、カゼイン、各種変性デンプン、キチン、キトサン誘導体などが挙げられる。これらの分散剤は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。中でも、セルロース系ポリマーが好ましく、カルボキシメチルセルロースまたはそのアンモニウム塩もしくはアルカリ金属塩が特に好ましい。

20

【0061】

これらの分散剤の使用量は、本発明の効果を損なわない範囲で用いることができ、格別な限定はないが、電極活物質100重量部に対して、通常は0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部、より好ましくは0.8～2重量部の範囲である。

30

【0062】

(複合粒子)

本発明において、電極活物質層を形成する電極組成物は、電極活物質、導電剤および結着剤を含んでなる複合粒子であることが好ましい。電極組成物が複合粒子であることにより、得られる電気化学素子用電極の電極強度を高くしたり、内部抵抗を低減したりすることができる。本発明でいう複合粒子とは、電極活物質、導電剤、結着剤、及びその他必要に応じて含まれてもよい材料等、複数の材料が一体化した粒子をさす。

【0063】

本発明に用いる複合粒子は、電極活物質、導電剤、結着剤および必要に応じ添加される他の成分を用いて造粒することにより製造される。

40

【0064】

本発明に用いる複合粒子の形状は、実質的に球形であることが好ましい。すなわち、複合粒子の短軸径を L_s 、長軸径を L_l 、 $L_a = (L_s + L_l) / 2$ とし、 $(1 - (L_l - L_s) / L_a) \times 100$ の値を球形度(%)としたとき、球形度が80%以上であることが好ましく、より好ましくは90%以上である。ここで、短軸径 L_s および長軸径 L_l は、透過型電子顕微鏡写真像より測定される値である。

【0065】

複合粒子の製造方法は特に制限されず、噴霧乾燥造粒法、転動層造粒法、圧縮型造粒法

50

、攪拌型造粒法、押出し造粒法、破碎型造粒法、流動層造粒法、流動層多機能型造粒法、および熔融造粒法などの公知の造粒法により製造することができる。中でも、表面付近に結着剤および導電剤が偏在した複合粒子を容易に得られるので、噴霧乾燥造粒法が好ましい。噴霧乾燥造粒法で得られる複合粒子を用いると、本発明の電極を高い生産性で得ることができる。また、該電極の内部抵抗をより低減することができる。

【0066】

本発明に好適に用いる複合粒子の体積平均粒子径は、通常 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 80 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $30 \sim 60 \mu\text{m}$ の範囲である。体積平均粒子径は、レーザ回折式粒度分布測定装置を用いて測定することができる。

【0067】

本発明に用いる電極組成物層の密度は、特に制限されないが、通常は $0.30 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.35 \sim 5.0 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは $0.40 \sim 3.0 \text{ g/cm}^3$ である。また、電極組成物層の厚さは、特に制限されないが、通常は $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $30 \sim 300 \mu\text{m}$ である。

【0068】

(電気化学素子)

本発明の電気化学素子は、上記電気化学素子用電極を備えてなる。他の構成要素としては、セパレータや電解液が挙げられる。

【0069】

セパレータは、電気化学素子用電極の間を絶縁でき、陽イオンおよび陰イオンを通過させることができるものであれば特に限定されない。具体的には、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、レーヨンもしくはガラス繊維製の微孔膜または不織布、一般に電解コンデンサ紙と呼ばれるパルプを主原料とする多孔質膜などを用いることができる。セパレータは、上記一対の電極組成物層が対向するように、電気化学素子用電極の間に配置され、素子が得られる。セパレータの厚みは、使用目的に応じて適宜選択されるが、通常は $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 80 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $20 \sim 60 \mu\text{m}$ である。

【0070】

電解液は、通常電解質と溶媒で構成される。電解質は、カチオンとしては、以下に示すような(1)イミダゾリウム、(2)第四級アンモニウム、(3)第四級ホスホニウム、(4)リチウムイオン等を用いることができる。

(1) イミダゾリウム

1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリウム、1, 3, 4-トリメチル-エチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2, 4-ジエチルイミダゾリウム、1, 2-ジメチル-3, 4-ジエチルイミダゾリウム、1-メチル-2, 3, 4-トリエチルメチルイミダゾリウム、1, 2, 3, 4-テトラエチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-エ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、1, 2, 3-トリエチルイミダゾリウム等

(2) 第四級アンモニウム

テトラメチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、トリメチルプロピルアンモニウム等のテトラアルキルアンモニウム等

(3) 第四級ホスホニウム

テトラメチルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、メチルトリエチルホスホニウム、メチルトリブチルホスホニウム、ジメチルジエチルホスホニウム等

(4) リチウムイオン

【0071】

また、同様に電解質は、アニオンとしては、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^-

10

20

30

40

50

C_6^- 、 $\text{N}(\text{RfSO}_3)^{2-}$ 、 $\text{C}(\text{RfSO}_3)^{3-}$ 、 RfSO_3^- （ Rf はそれぞれ炭素数1～12のフルオロアルキル基を表す）、 F^- 、 ClO_4^- 、 AlCl_4^- 、 AlF_4^- 等を用いることができる。これらの電解質は単独または二種類以上として使用することができる。

【0072】

電解液の溶媒は、一般に電解液の溶媒として用いられるものであれば特に限定されない。具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどのカーボネート類； γ -ブチロラクトンなどのラクトン類；スルホラン類；アセトニトリルなどのニトリル類；が挙げられる。これらの溶媒は単独または二種以上の混合溶媒として使用することができる。中でも、カーボネート類が好ましい。

10

【0073】

上記の素子に電解液を含浸させて、電気化学素子が得られる。具体的には、素子を必要に応じ捲回、積層または折るなどして容器に入れ、容器に電解液を注入して封口して製造できる。また、素子に予め電解液を含浸させたものを容器に収納してもよい。容器としては、コイン型、円筒型、角型などの公知のものをいずれも用いることができる。

【実施例】

【0074】

以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例における部および％は、特に断りのない限り重量基準である。実施例および比較例における各特性は、下記の方法に従い測定する。

20

【0075】

（電極のピール強度）

電極活物質層の形成方向（集電体の走行方向）が長辺となるように電気化学素子用電極（電気二重層キャパシタ用電極又はリチウムイオンキャパシタ用電極）を長さ100mm、幅10mmの長方形に切り出して試験片とし、電極活物質層面を下にして電極活物質層表面にセロハンテープ（JIS Z1522に規定されるもの）を貼り付け、集電体の一端を垂直方向に引張り速度50mm/分で引張って剥がしたときの応力を測定する（なお、セロハンテープは試験台に固定されている。）。この測定を3回行い、その平均値を求めてこれをピール強度とする。ピール強度が大きいほど電極活物質層の集電体への密着力が大きいことを示す。電極のピール強度が10N/m以上のものを「○」と評価し、10N/m未満のものを「×」と評価する。

30

【0076】

（電気二重層キャパシタの内部抵抗）

実施例および比較例で得られる電気二重層キャパシタ用電極を用いてラミネート型セルの電気二重層キャパシタを作製し、24時間静置させた後に充放電の操作を行い、内部抵抗を測定する。ここで、充電は1Aの電流で開始し、電圧が2.7Vに達したらその電圧を保って定電圧充電とする。また、放電は充電終了直後に定電流1Aで0Vに達するまで行う。内部抵抗は放電直後の電圧降下から算出する。

【0077】

（リチウムイオンキャパシタの内部抵抗）

実施例および比較例で製造するリチウムイオンキャパシタ用電極を用いて積層型ラミネートセルのリチウムイオンキャパシタを作製し、24時間静置させた後に充放電の操作を行い、内部抵抗を測定する。ここで、充電は2Aの定電流で開始し、電圧が3.6Vに達したらその電圧を1時間保って定電圧充電とする。また、放電は充電終了直後に定電流0.9Aで1.9Vに達するまで行う。内部抵抗は放電直後の電圧降下から算出する。

40

【0078】

（実施例1）

電極活物質として、フェノール樹脂を原料とするアルカリ賦活活性炭である体積平均粒子径が8 μm の活性炭粉末（MSP-20；関西熱化学社製）100部、分散剤としてカ

50

ルボキシメチルセルロースアンモニウムの1.5%水溶液(DN-800H;ダイセル化学工業社製)を固形分相当で2.0部、導電剤としてアセチレンブラック(デンカブラック粉状;電気化学工業社製)5部、結着剤として数平均粒子径が0.25 μ mのジエン系重合体(スチレン65重量%、ブタジエン30重量%、イタコン酸5重量%を乳化重合により得られる共重合体、Tg;-35℃)の40%水分散体を固形分相当で5部、およびイオン交換水を全固形分濃度が20%となるようにプラネタリーミキサーにより混合し、電極組成物層用スラリーを調製する。

【0079】

次いで、このスラリーをスプレー乾燥機(OC-16;大川原化工機社製)を使用し、回転円盤方式のアトマイザ(直径65mm)の回転数25,000rpm、熱風温度150℃、粒子回収出口の温度が90℃の条件で、噴霧乾燥造粒を行い、体積平均粒子径32 μ m、球形度93%の球状の電極活物質層用複合粒子(電極組成物)を得る。

【0080】

50℃に加温し、速度20m²/分で走行する厚み30 μ mのアルミ箔集電体上に上記複合粒子を散布し、ロールプレス機(押し切り粗面熱ロール;ヒラノ技研社製)のロール(プレス線圧3.9kN/cm)で電極活物質層表面を平滑にして、5cm正方に打ち抜いて、厚さ70 μ mの電気二重層キャパシタ用電極を得る。

【0081】

この電気二重層キャパシタ用電極及びセパレータとしてセルロース(TF40;ニッポン高度紙工業社製)を用いて、室温で1時間電解液に含浸させ、次いで2枚の電気化学素子用電極がセパレータを介して電極組成物層が内側になるように対向させ、それぞれの電気化学素子用電極が電氣的に接触しないように配置して、ラミネート型セル形状の電気二重層キャパシタを作製する。電解液としてはプロピレンカーボネートを溶媒としてテトラエチルアンモニウムフルオロボレートを1.0mol/リットルの濃度で溶解させたものを用いる。この電気二重層キャパシタの各特性について測定結果を表1に示す。

【0082】

(実施例2)

実施例1において、集電体の加温温度を100℃とする他は、実施例1と同様にして電気二重層キャパシタ用電極及び電気二重層キャパシタを得る。この電気二重層キャパシタ用電極及び電気二重層キャパシタの各特性について測定結果を表1に示す。

【0083】

(実施例3)

実施例1において、集電体の加温温度を200℃とする他は、実施例1と同様にして電気二重層キャパシタ用電極及び電気二重層キャパシタを得る。この電気二重層キャパシタ用電極及び電気二重層キャパシタの各特性について測定結果を表1に示す。

【0084】

(実施例4)

体積平均粒子径が3.7 μ mの黒鉛(KS-6;ティムカル社製)を80部、体積平均粒子径が0.4 μ mのカーボンブラック(デンカブラック;電気化学工業社製)を20部、分散剤としてカルボキシメチルセルロースの4.0%水溶液(DN-10L;ダイセル化学工業社製)を固形分相当で4部、界面活性剤として非イオン性界面活性剤のポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル(エマルゲンA-60;花王社製)を4部、結着剤として数平均粒子径が0.25 μ mの0.15 μ mのジエン系重合体(スチレン65重量%、ブタジエン30重量%、イタコン酸5重量%を乳化重合により得られる共重合体、Tg;-35℃)の40%水分散体を固形分相当で8部及びイオン交換水を全固形分濃度が30%となるように混合して導電性接着剤組成物を得る。この導電性接着剤組成物を、アルミ箔集電体上に20m²/分の速度で塗布し、120℃、5分間乾燥して、導電性接着剤層を有するアルミ箔集電体を得る。集電体として、導電性接着剤層を有するアルミ箔集電体を用いる他は、実施例2と同様にして電気二重層キャパシタ用電極及び電気二重層キャパシタを得る。この電気二重層キャパシタ用電極及び電気二重層キャパシタの各特

10

20

30

40

50

性について測定結果を表 1 に示す。

【0085】

(実施例 5)

実施例 4 において、集電体としてアルミ箔集電体のかわりに、厚み $30\text{ }\mu\text{m}$ のエキスパンドアルミ集電体（開口率 40 %）を用いる他は、実施例 4 と同様にして電気二重層キャパシタ用電極及び電気二重層キャパシタを得る。この電気二重層キャパシタ用電極及び電気二重層キャパシタの各特性について測定結果を表 1 に示す。

【0086】

(実施例 6)

実施例 5 において、電極組成物に用いる結着剤として数平均粒子径が $0.25\text{ }\mu\text{m}$ のアクリレート系重合体（アクリル酸 2-エチルヘキシル 88 重量%、アクリロニトリル 10 重量%、イタコン酸 2 重量%を乳化重合により得られる共重合体、 T_g ； -19°C ）の 40 %水分散体を固形分相当で 5 部を用いる他は、実施例 5 と同様にして電気二重層キャパシタ用電極及び電気二重層キャパシタを得る。この電気二重層キャパシタ用電極及び電気二重層キャパシタの各特性について測定結果を表 1 に示す。

【0087】

(実施例 7)

実施例 5 において、電極組成物に用いる結着剤として数平均粒子径が $0.25\text{ }\mu\text{m}$ のアクリレート系重合体（アクリル酸 2-エチルヘキシル 70 重量%、アクリロニトリル 25 重量%、イタコン酸 5 重量%を乳化重合により得られる共重合体、 T_g ； $+3^\circ\text{C}$ ）の 40 %水分散体を固形分相当で 5 部を用いる他は、実施例 5 と同様にして電気二重層キャパシタ用電極及び電気二重層キャパシタを得る。この電気二重層キャパシタ用電極及び電気二重層キャパシタの各特性について測定結果を表 1 に示す。

【0088】

(実施例 8)

実施例 5 において、電極組成物に用いる結着剤として数平均粒子径が $0.25\text{ }\mu\text{m}$ のアクリレート系重合体（アクリル酸 2-エチルヘキシル 60 重量%、アクリロニトリル 35 重量%、イタコン酸 5 重量%を乳化重合により得られる共重合体、 T_g ； $+23.2^\circ\text{C}$ ）の 40 %水分散体を固形分相当で 5 部を用いる他は、実施例 5 と同様にして電気二重層キャパシタ用電極及び電気二重層キャパシタを得る。この電気二重層キャパシタ用電極及び電気二重層キャパシタの各特性について測定結果を表 1 に示す。

【0089】

(比較例 1)

電極活物質として、フェノール樹脂を原料とするアルカリ賦活活性炭である体積平均粒子径が $8\text{ }\mu\text{m}$ の活性炭粉末（MSP-20；関西熱化学社製）100 部、導電剤としてアセチレンブラック（デンカブラック粉状；電気化学工業社製）5 部、結着剤として数平均粒子径が $0.8\text{ }\mu\text{m}$ のフッ素系重合体ポリフッ化ビニリデン（PVDF）（ T_g ； -33°C ）5 部をヘンシェルミキサーによって 1500 rpm、5 分間攪拌混合し、混合粉体（電極組成物）を調製する。

【0090】

加温処理を行っていない、速度 $10\text{ m}^2/\text{分}$ で走行する厚み $30\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ箔集電体に、得られた混合粉体を散布し、ロールプレス機（押し切り粗面熱ロール；ヒラノ技研社製）のロール（プレス線圧 3.9 kN/cm ）で電極活物質層表面を平滑にして、 5 cm 正方に打ち抜いて、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の電極活物質層を有する電気二重層キャパシタ用電極を得る。

【0091】

この電気二重層キャパシタ用電極及びセパレータとしてセルローズ（TF40；ニッポン高度紙工業社製）を用いて、室温で 1 時間電解液に含浸させ、次いで 2 枚の電気二重層キャパシタ用電極がセパレータを介して電極組成物層が内側になるように対向させ、それぞれの電気化学素子用電極が電氣的に接触しないように配置して、ラミネート型セル形状

10

20

30

40

50

の電気二重層キャパシタを作製する。電解液としてはプロピレンカーボネートを溶媒としてテトラエチルアンモニウムフルオロボレートを 1.0 mol/l の濃度で溶解させたものを用いる。この電気二重層キャパシタ用電極及び電気二重層キャパシタの各特性について測定結果を表1に示す。

【0092】

(比較例2)

比較例1において、集電体として厚み $30\text{ }\mu\text{m}$ のエキスパンドアルミ集電体(開口率40%)を用いる他は、比較例1と同様にして電気二重層キャパシタ用電極及び電気二重層キャパシタを得る。この電気二重層キャパシタ用電極及び電気二重層キャパシタの各特性について測定結果を表1に示す。

10

【0093】

(表1)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2
集電体の加温有無	有	有	有	有	有	有	有	有	無	無
集電体の加温温度 (°C)	50	100	200	100	100	100	100	100	—	—
集電体の種類	アルミ箔								アルミ箔	エキスパントアルミ
導電性接着剤層の有無	×	×	×	○	○	○	○	○	×	×
結着剤の種類	ジシ系重合体								PVDF	
結着剤のガラス転移温度 (°C)	-35	-35	-35	-35	-35	-19	3	23.2	-33	
電極組成物の形態	複合粒子								混合粉体	
電極活物質層の形成速度 ○: 20m ² /分以上 x: 20m ² /分未満	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
電極のピール強度 (N/m) ○: 10N/m以上 x: 10N/m未満	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
電気特性 内部抵抗 (mΩ)	240	228	238	219	188	170	157	155	276	255

(実施例 9)

正極の電極活物質として、フェノール樹脂を原料とするアルカリ賦活炭である体積平均粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ の活性炭粉末 (MSP-20; 関西熱化学社製) 100 部、分散剤としてカルボキシメチルセルロースの 1.5% 水溶液 (DN-800H; ダイセル化学工業社製) を固形分相当で 1.4 部、導電剤としてアセチレンブラック (デンカブラック粉状; 電気化学工業社製) 5 部、結着剤として数平均粒子径が $0.25\text{ }\mu\text{m}$ であるアクリレート系重合体 (アクリル酸 2-エチルヘキシル 70 重量%、アクリロニトリル 25 重量%、イタコン酸 5 重量% を乳化重合により得られる共重合体、Tg; $+3^{\circ}\text{C}$) の 40% 水分散体を固形分相当で 5.6 部およびイオン交換水を全固形分濃度が 20% となるように混合し、正極の電極活物質層用スラリーを調製する。

10

【0095】

次いで、このスラリーをスプレー乾燥機 (OC-16; 大川原化工機社製) を使用し、回転円盤方式のアトマイザ (直径 65 mm) の回転数 25,000 rpm、熱風温度 150°C 、粒子回収出口の温度が 90°C の条件で、噴霧乾燥造粒を行い、体積平均粒子径 $32\text{ }\mu\text{m}$ 、球形度 93% の球状の正極の電極活物質層用複合粒子を得る。

【0096】

100°C に加温し、速度 $20\text{ m}^2/\text{分}$ で走行する厚み $30\text{ }\mu\text{m}$ のエキスパンドアルミ集電体 (開口率 40%) に上記正極の電極活物質層用複合粒子を散布し、ロールプレス機 (押し切り粗面熱ロール; ヒラノ技研社製) のロール (プレス線圧 3.9 kN/cm) で電極活物質層表面を平滑にして、 5 cm 正方に打ち抜いて、厚さ $70\text{ }\mu\text{m}$ の電極活物質層を有する正極のリチウムイオンキャパシタ用電極を得る。

20

【0097】

一方、負極の電極活物質として、体積平均粒子径が $2.7\text{ }\mu\text{m}$ の黒鉛 (KS-4; ティムカル社製) 100 部、分散剤としてカルボキシメチルセルロースの 1.5% 水溶液 (DN-800H; ダイセル化学工業社製) を固形分相当で 1.4 部、導電剤としてアセチレンブラック (デンカブラック粉状; 電気化学工業社製) 5 部、結着剤として数平均粒子径が $0.25\text{ }\mu\text{m}$ であるアクリレート系重合体 (アクリル酸 2-エチルヘキシル 70 重量%、アクリロニトリル 25 重量%、イタコン酸 5 重量% を乳化重合により得られる共重合体、Tg; $+3^{\circ}\text{C}$) の 40% 水分散体を固形分相当で 5.6 部およびイオン交換水を全固形分濃度 20% となるように混合し、負極の電極組成物層用スラリーを調製する。

30

【0098】

次いで、このスラリーをスプレー乾燥機 (OC-16; 大川原化工機社製) を使用し、回転円盤方式のアトマイザ (直径 65 mm) の回転数 25,000 rpm、熱風温度 150°C 、粒子回収出口の温度が 90°C の条件で、噴霧乾燥造粒を行い、体積平均粒子径 $26\text{ }\mu\text{m}$ 、球形度 93% の球状の負極の電極活物質層用複合粒子 (電極組成物) を得る。

【0099】

100°C に加温し、速度 $20\text{ m}^2/\text{分}$ で走行する厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ のエキスパンド銅集電体 (開口率 40%) に上記負極の電極活物質層用複合粒子を散布し、ロールプレス機 (押し切り粗面熱ロール; ヒラノ技研社製) のロール (プレス線圧 3.9 kN/cm) で電極活物質層表面を平滑にして、 5 cm 正方に打ち抜いて、厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の電極活物質層を有する負極のリチウムイオンキャパシタ用電極を得る。

40

【0100】

前記正極、負極のリチウムイオンキャパシタ用電極及びセパレータとしてセルロース/レーヨン不織布を用いて、室温で 1 時間電解液に含浸させ、次いで 2 枚のリチウムイオンキャパシタ用電極がセパレータを介して電極活物質層が内側になるように対向させ、正極 10 組、負極 11 組をそれぞれのリチウムイオンキャパシタ用電極が電氣的に接触しないように配置して、正極と負極の対向面が 20 層となるように積層し、積層型ラミネートセル形状のリチウムイオンキャパシタを作製する。電解液としてはエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートを重量比で 3:4:1 とした混合溶媒に、LiPF₆ を 1.0 mol/l の濃度で溶解させたものを用いる。

50

【0101】

積層型ラミネートセルのリチウム極として、リチウム金属箔（厚さ82 μm 、縦5cm $\times$ 横5cm）を厚さ80 μm のステンレス網に圧着したものを、該リチウム極を最外部の負極と完全に対向するように積層した電極の上部および下部に各1枚配置する。なお、リチウム極集電体の端子溶接部（2枚）は負極端子溶接部に抵抗溶接する。このリチウムイオンキャパシタの各特性について測定結果を表2に示す。

【0102】

（比較例3）

実施例9において、電極組成物として比較例1で得られる混合粉体（電極組成物）を用い、集電体を加温せず、速度を10 $\text{m}^2/\text{分}$ とする他は、実施例9と同様にしてリチウムイオンキャパシタ用電極及びリチウムイオンキャパシタを得る。このリチウムイオンキャパシタ用電極及びリチウムイオンキャパシタの各特性について測定結果を表1に示す。

【0103】

（表2）

	実施例9	比較例3
集電体の加温有無	○	×
集電体の加温温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）	100	—
集電体の種類	エキスパンドアルミ、エキスパンド銅	
導電性接着剤層の有無	—	—
結着剤の種類	アクリレート系重合体	PVDF
結着剤のガラス転移温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）	-19	-33
電極組成物の形態	複合粒子	混合粉体
電極活物質層の形成速度 ○：20 $\text{m}^2/\text{分}$ 以上 ×：20 $\text{m}^2/\text{分}$ 未満	○	×
電極のピール強度（ N/m ） ○：10 N/m 以上 ×：10 N/m 未満	○	×
電気特性 内部抵抗（ $\text{m}\Omega$ ）	440	785

【0104】

以上の実施例および比較例より明らかなように、本発明の製造方法により得られる電気化学素子用電極を用いると、生産性（＝電極組成物層の形成速度）が高く、電極強度（＝電極のピール強度）に優れ、内部抵抗を低減する（＝出力密度が高い）ことが可能となる電気化学素子用電極を得ることができる。