

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年8月23日(23.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/111707 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/04 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/80 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/053535
- (22) 国際出願日: 2012年2月15日(15.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-033366 2011年2月18日(18.02.2011) JP
特願 2012-005597 2012年1月13日(13.01.2012) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社(SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP). 富山住友電工株式会社(SUMITOMO ELECTRIC TOYAMA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9348522 富山県射水市奈呉の江10番地の2 Toyama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 細江 晃久(HOSOE, Akihisa) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式

会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 奥野 一樹(OK-UNO, Kazuki) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 太田 肇(OTA, Hajime) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 木村 弘太郎(KIMURA, Koutarou) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 後藤 健吾(GOTO, Kengo) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 西村 淳一(NISHIMURA, Junichi) [JP/JP]; 〒9348522 富山県射水市奈呉の江10番地の2 富山住友電工株式会社内 Toyama (JP). 境田 英彰(SAKAIDA, Hideaki) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP).

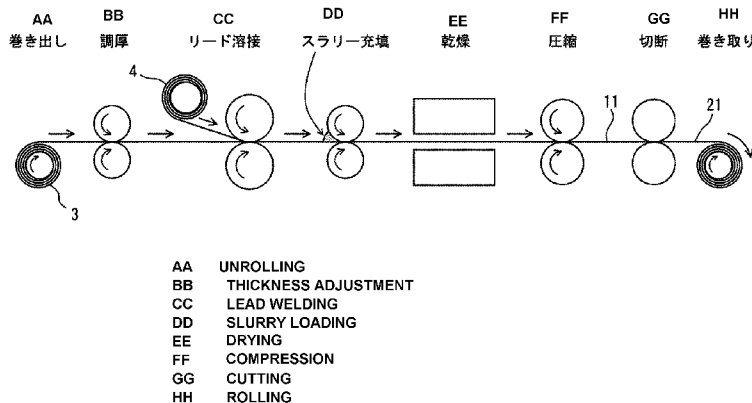
- (74) 代理人: 特許業務法人サンクレスト国際特許事務所(SunCrest Patent and Trademark Attorneys); 〒6500023 兵庫県神戸市中央区栄町通四丁目1番11号 Hyogo (JP).

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE FOR ELECTROCHEMICAL ELEMENT, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 電気化学素子用電極とその製造方法

[図2]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an electrode for an electrochemical element, said electrode making it possible to obtain an electrochemical element that has a sufficiently high output relative to the prior art, and a method of manufacturing the electrode. The method of manufacturing an electrode for an electrochemical element includes a slurry loading step for loading a slurry comprising an active substance into the interconnected pores of a porous aluminum member that has interconnected pores, and a slurry drying step for drying the loaded slurry; therein, the electrode for an electrochemical element is prepared without including a compression step for compressing the porous aluminum body after loading and drying the slurry subsequent to the slurry drying step. In the electrode for an electrochemical element, a mixture comprising an active substance is loaded into the interconnected pores of the porous aluminum member that has interconnected pores, and the porosity (%) of the porous aluminum member, as defined by the formula indicated below, is within the range of 15-55%. Porosity (%) = {1-(the volume of the electrode material/the apparent volume of the electrode)} x 100

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/111707 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、従来に比べて十分に高い出力を有する電気化学素子を得ることができる電気化学素子用電極とその製造方法を提供することを目的とする。本発明の電気化学素子用電極の製造方法は、連通気孔を有するアルミニウム多孔体の連通気孔中に、活物質を含有するスラリーを充填するスラリー充填工程と、充填されたスラリーを乾燥するスラリー乾燥工程とを有し、スラリー乾燥工程の後に、スラリーが充填、乾燥されたアルミニウム多孔体を圧縮する圧縮工程を経ずに、電気化学素子用電極を製造する。また、本発明の電気化学素子用電極は、活物質を含有する合剤が、連通気孔を有するアルミニウム多孔体の前記連通気孔中に充填されており、下式に示すアルミニウム多孔体の多孔度 (%) が、15～55%である。 多孔度 (%) = $\{1 - (\text{電極材料の体積} / \text{電極の見かけの体積})\} \times 100$

明 細 書

発明の名称：電気化学素子用電極とその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高い出力のリチウム電池（「リチウム二次電池」を含む）、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、熔融塩電池などの電気化学素子用電極とその製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウム電池、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、熔融塩電池などの電気化学素子は、携帯電話やノート型パーソナルコンピュータ等の携帯用小型電子機器やEV用の電源などとして広く用いられている。

[0003] これらの電気化学素子は、一般に、金属箔上に活物質を含有する合剤層が形成されている電極が用いられている。例えば、リチウム二次電池の正極の場合、図4に示すように、アルミニウム(A l)箔製の集電体32の両面に、コバルト酸リチウム(L i C o O₂)粉末等の正極活物質、ポリフッ化ビニリデン(P V D F)等のバインダ、カーボン粉末等の導電助剤を含有する正極合剤層33が設けられたリチウム二次電池用電極31が用いられており、このようなリチウム二次電池用電極31は、溶媒を添加混合してスラリー状にした正極合剤を、A l箔製の集電体32上に塗布後、塗膜を乾燥することによって製造される（例えば、特許文献1）。

[0004] そして、電気化学素子において出力の向上を図る手段として、一般的に、薄型化した電極を多数枚積層することや、大面積化した電極を渦巻き状に捲回することが行われている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2001-143702号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、近年の電気化学素子を用いた機器の高機能化に伴い、更なる出力の向上が求められている。

[0007] そこで、本発明は、従来に比べて十分に高い出力を有する電気化学素子を得ることができる電気化学素子用電極とその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題の解決を検討するにあたって、まずリチウム二次電池用電極について、ニッケル水素電池で採用されている方法、即ち、ニッケル (Ni) 箔に比べてより集電機能に優れた Ni 多孔体を集電体に用い、Ni 多孔体に活物質である水酸化ニッケル (Ni(OH)₂) 粉末を充填後、プレス (圧縮) して充填密度を高めると共に、個々の活物質粉末と Ni 多孔体の距離を小さくすることにより電極の電気抵抗を低減する方法に着目し、リチウム二次電池用電極の集電体への Al 多孔体の適用について検討した。

[0009] しかし、Al は Ni に比べて強度が約 1/3 程度と小さいため、骨格が変形し易い。このため、高い比率で高密度なプレスを行うと、骨格が破損されて、集電機能が損なわれ、電気抵抗が高くなる恐れがある。また、高密度なプレスにより、電極内部に空間が少なくなり、電解液の電極内部への浸透が阻害されるため、低出力のリチウム二次電池しか得ることができない。

[0010] そこで、本発明者は、活物質を含有するスラリーの充填、乾燥後は、プレスを行わないまま、即ち、Al 骨格の変形を起こすことなく、リチウム二次電池用電極の作製を行ってみた。

[0011] その結果、このような電極は、プレスされていないため、電極内部に多くの空間が残っており、電解液の電極内部への浸透が阻害されず、リチウム二次電池の出力を向上させることができることが分かった。

[0012] そして、このような電極は、リチウム二次電池のみならずリチウム一次電池などの他のリチウム電池、さらには、前記した電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、熔融塩電池などの電気化学素子の電極としても適用することができ、これら電気化学素子の出力を向上させることができるこ

とを確認した。

- [0013] 請求項 1 に記載の発明は、上記の知見に基づく発明であり、
連通気孔を有するアルミニウム多孔体の連通気孔中に、活物質を含有する
スラリーを充填するスラリー充填工程と、
充填された前記スラリーを乾燥するスラリー乾燥工程とを有し、
前記スラリー乾燥工程の後に、前記スラリーが充填、乾燥されたアルミニウム多孔体を圧縮する圧縮工程を経ずに、電気化学素子用電極を製造することを特徴とする電気化学素子用電極の製造方法である。

- [0014] 次に、請求項 1 に記載の発明においては、A I 骨格を変形させないために、圧縮工程を設けなかったが、本発明者がさらに検討を行ったところ、圧縮工程を設けた場合であっても、プレスによる A I 骨格の変形が適度に小さな場合には、個々の活物質と A I 多孔体骨格の距離を小さくすることによる電気抵抗の低減により、圧縮工程を設けない場合と十分に近似した効果を有する電気化学素子用電極を作製することができ、この結果、十分に高い出力の電気化学素子を得ることができることが分かった。

- [0015] 具体的には、活物質を含むスラリーが充填、乾燥されたアルミニウム多孔体の圧縮前の厚さを d 、圧縮後の厚さを t としたとき、 $0.5d \leq t < 1.0d$ の関係を満たすように圧縮すればよいことが分かった。

- [0016] 請求項 2 に記載の発明は、上記の知見に基づく発明であり、
連通気孔を有するアルミニウム多孔体の連通気孔中に、活物質を含有するスラリーを充填するスラリー充填工程と、
充填された前記スラリーを乾燥するスラリー乾燥工程と、
前記スラリー乾燥工程の後に、前記スラリーが充填、乾燥されたアルミニウム多孔体を下式を満たすように圧縮する圧縮工程を有していることを特徴とする電気化学素子用電極の製造方法である。

$$0.5d \leq t < 1.0d$$

ただし、 d : アルミニウム多孔体の圧縮前の厚さ

t : アルミニウム多孔体の圧縮後の厚さ

[0017] 次に、A I 多孔体は、製造工程において、酸素のある環境で加熱すると酸化が進みやすく表面に酸化皮膜ができやすい。酸化皮膜ができた A I 多孔体の場合、表面積の全てを有効に活用することができないため、活物質を充分多く担持させることができず、活物質と A I 多孔体との接触抵抗を低くすることができない。

[0018] このような状況に鑑み、本発明者は、A I を酸素のある環境で加熱せずに、A I 多孔体を製造する方法を開発した。これにより、表面に酸素量が少ない A I 多孔体、即ち、表面に酸化皮膜が少ない A I 多孔体を得ることができるようになった。

[0019] 具体的には、A I 層が形成された連通気孔を有する発泡樹脂を、熔融塩に浸漬した状態で、A I 層に負電位を印加しながら A I の融点以下の温度に加熱して前記発泡樹脂を分解することにより、15 kV の加速電圧での EDX 分析により定量した表面の酸素量が 3.1 質量%以下である A I 多孔体を得ることができる。

[0020] そして、このような A I 多孔体を用いることにより、活物質の担持量を多くでき、また、活物質と A I 多孔体との接触抵抗を低く保つことができるため、活物質の利用効率を向上させることができる。

[0021] 請求項 3 に記載の発明は、上記の知見に基づく発明であり、

前記アルミニウム多孔体が、15 kV の加速電圧での EDX 分析により定量した表面の酸素量が 3.1 質量%以下のアルミニウム多孔体であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の電気化学素子用電極の製造方法である。

[0022] 次に、本発明者は、上記の圧縮した場合と圧縮しない場合、また圧縮した場合の圧縮の程度により変化する多孔体の多孔度の変化に着目した。具体的には、下式に示す多孔度 (%) に着目した。なお、下式における電極材料の体積とは、A I 多孔体および合剤の各重量と比重から求めた体積 (真の体積) を指す。その結果、多孔度が 15 ~ 55 %、好ましくは 30 ~ 45 % の電極であれば、活物質の充填密度を確保しながら、電極内部に十分な空間を確

保することができ、電解液が電極内部へ充分浸透して、電気化学素子の出力を向上させることができることが分かった。

$$\text{多孔度 (\%)} = \{1 - (\text{電極材料の体積} / \text{電極の見かけの体積})\} \times 100$$

[0023] 請求項 4 に記載の発明は、上記の知見に基づく発明であり、

活物質を含有する合剤が、連通気孔を有するアルミニウム多孔体の前記連通気孔中に充填されており、

下式に示すアルミニウム多孔体の多孔度 (%) が、15～55%であることを特徴とする電気化学素子用電極である。

$$\text{多孔度 (\%)} = \{1 - (\text{電極材料の体積} / \text{電極の見かけの体積})\} \times 100$$

[0024] 次に、前記と同様に、表面の酸素量が 3.1 質量%以下の A I 多孔体を用いることにより、活物質の担持量が多く、また、活物質と A I 多孔体との接触抵抗が小さく、活物質の利用効率を向上させた電気化学素子用電極を提供することができる。

[0025] 請求項 5 に記載の発明は、上記の知見に基づく発明であり、

前記アルミニウム多孔体が、15 kV の加速電圧での EDX 分析により定量した表面の酸素量が 3.1 質量%以下のアルミニウム多孔体であることを特徴とする請求項 4 に記載の電気化学素子用電極である。

発明の効果

[0026] 本発明によれば、従来に比べて十分に高い出力を有する電気化学素子を得ることができる電気化学素子用電極とその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明における A I 多孔体の製造方法の一例を説明する図である。

[図2]本発明の一実施の形態において、リチウム二次電池用電極の製造の手順を説明する図である。

[図3]本発明の一実施の形態において、リチウム二次電池用電極の前駆体を切

断している様子を模式的に説明する図である。

[図4]従来のリチウム二次電池用電極の形態を模式的に示す断面図である。

[図5]本発明の一実施の形態に係る電気化学素子用電極が用いられた全固体リチウム二次電池の縦断面図である。

[図6]本発明の一実施の形態に係る電気化学素子用電極が用いられた電気二重層キャパシタの断面模式図である。

[図7]本発明の一実施の形態に係る電気化学素子用電極が用いられたリチウムイオンキャパシタの断面模式図である。

[図8]本発明の一実施の形態に係る電気化学素子用電極が用いられた熔融塩電池の断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明を実施の形態に基づき図面を参照しつつ説明する。なお、以下においては、まず、電気化学素子用電極の製造方法について説明し、その後、電気化学素子用電極を用いたリチウム電池、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、熔融塩電池について説明する。

[0029] [A] 電気化学素子用電極

最初に、電気化学素子用電極の製造方法について、まず、A | 多孔体の製造方法について説明し、その後、リチウム二次電池用電極の作製を例に挙げて、このA | 多孔体を用いた電気化学素子用電極の製造方法について説明する。

[0030] 1. アルミニウム多孔体の製造

始めに、本発明の電気化学素子用電極に用いられるアルミニウム多孔体の製造方法について説明する。図1は、アルミニウム多孔体の製造方法の一例を説明する模式図であり、樹脂成形体を芯材としてアルミニウム構造体（多孔体）を形成する様子を模式的に示したものである。

[0031] まず、基体となる樹脂成形体の準備を行う。図1（a）は、基体となる樹脂成形体の例として、連通気孔を有する発泡樹脂成形体の断面の一部を示す拡大模式図であり、発泡樹脂成形体1を骨格として気孔が形成されている様

子を示している。次に、樹脂成形体表面の導電化を行う。この工程により、発泡樹脂成形体 1 の表面には薄く導電体による導電層が形成される。続いて溶融塩中でのアルミニウムめっきを行い、導電層が形成された樹脂成形体の表面にアルミニウムめっき層 2 を形成する（図 1（b））。これにより、樹脂成形体を基材として表面にアルミニウムめっき層 2 が形成されたアルミニウム構造体を得られる。その後、発泡樹脂成形体 1 を分解等して消失させることにより金属層のみが残ったアルミニウム構造体（多孔体）3 を得ることができる（図 1（c））。以下各工程について順を追って説明する。

[0032] （1）多孔質樹脂成形体の準備

まず、基体となる樹脂成形体として、三次元網目構造を有し連通気孔を有する多孔質樹脂成形体を準備する。多孔質樹脂成形体の素材は任意の樹脂を選択できる。ポリウレタン、メラミン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の発泡樹脂成形体が素材として例示できる。発泡樹脂成形体と表記したが、連続した気孔（連通気孔）を有するものであれば任意の形状の樹脂成形体を選択できる。例えば繊維状の樹脂を絡めて不織布のような形状を有するものも発泡樹脂成形体に代えて使用可能である。

[0033] 発泡樹脂成形体としては、気孔率 40～98%で、セル径 50～1000 μm の連通気孔を持つものが好ましいが、気孔率 80%～98%、セル径は 50 μm ～500 μm であればより好ましい。発泡ウレタン及び発泡メラミンは気孔率が高く、また気孔の連通性があるとともに熱分解性にも優れているため、多孔質樹脂成形体として好ましく使用できる。発泡ウレタンは気孔の均一性や入手の容易さ等の点で好ましく、発泡ウレタンはセル径の小さなものが得られる点で好ましい。

[0034] 多孔質樹脂成形体には発泡体製造過程での製泡剤や未反応モノマーなどの残留物があることが多く、洗浄処理を行うことが後の工程のために好ましい。例えばウレタン発泡体は樹脂成形体が骨格として三次元的に網目を構成することで、全体として連続した気孔を構成している。発泡ウレタンの骨格はその延在方向に垂直な断面において略三角形をなしている。ここで気孔率

は、次式で定義される。

$$\text{気孔率} [\%] = (1 - (\text{多孔質材の重量} [\text{g}] / (\text{多孔質材の体積} [\text{cm}^3] \times \text{素材密度}))) \times 100$$

[0035] また、セル径は、樹脂成形体表面を顕微鏡写真等で拡大し、1インチ（25.4 mm）あたりの気孔数をセル数として計数して、平均セル径 = 25.4 mm / セル数として平均的な値を求める。

[0036] （2）樹脂成形体表面の導電化

電解めっきを行うために、発泡樹脂の表面をあらかじめ導電化処理する。処理方法としては、発泡樹脂の表面に導電性を有する層を設けることができる処理である限り特に制限はなく、ニッケル等の導電性金属の無電解めっき、アルミニウム等の蒸着及びスパッタ、又はカーボン等の導電性粒子を含有した導電性塗料の塗布等任意の方法を選択できる。

[0037] 導電化処理の例として、アルミニウムのスパッタリング処理によって導電化処理する方法、及び導電性粒子としてカーボンを用いて発泡樹脂の表面を導電化処理する方法について以下述べる。

[0038] （i）アルミニウムのスパッタリング

アルミニウムを用いたスパッタリング処理としては、アルミニウムをターゲットとする限り限定的でなく、常法に従って行えばよい。例えば、基板ホルダに発泡状樹脂を取り付けた後、不活性ガスを導入しながら、ホルダとターゲット（アルミニウム）との間に直流電圧を印加することにより、イオン化した不活性ガスをアルミニウムに衝突させて、はじき飛ばされたアルミニウム粒子を発泡状樹脂表面に堆積することによってアルミニウムのスパッタ膜を形成する。なお、スパッタリング処理は発泡状樹脂が溶解しない温度下で行うことが好ましく、具体的には、100～200℃程度、好ましくは120～180℃程度で行えばよい。

[0039] （ii）カーボン塗布

導電性塗料としてのカーボン塗料を準備する。導電性塗料としての懸濁液は、好ましくは、カーボン粒子、粘結剤、分散剤および分散媒を含む。導電

性粒子の塗布を均一に行うには、懸濁液が均一な懸濁状態を維持している必要がある。このため、懸濁液は、20℃～40℃に維持されていることが好ましい。

[0040] その理由は、懸濁液の温度が20℃未満になった場合、均一な懸濁状態が崩れ、合成樹脂成形体の網状構造をなす骨格の表面に粘結剤のみが集中して層を形成するからである。この場合、塗布されたカーボン粒子の層は剥離し易く、強固に密着した金属めっきを形成し難い。一方、懸濁液の温度が40℃を越えた場合は、分散剤の蒸発量が大きく、塗布処理時間の経過とともに懸濁液が濃縮されてカーボンの塗布量の変動しやすい。また、カーボン粒子の粒径は、0.01～5 μmで、好ましくは0.01～0.5 μmである。粒径が大きいと多孔質樹脂成形体の空孔を詰まらせたり、平滑なめっきを阻害したりする要因となり、小さすぎると十分な導電性を確保することが難しくなる。

[0041] 樹脂成形体へのカーボン粒子の塗布は、上記懸濁液に対象となる樹脂成形体を浸漬し、絞り乾燥を行うことで可能である。実用上の製造工程の一例としては、三次元網状構造を有する長尺シート状の帯状樹脂が、サプライボビンから連続的に繰り出され、槽内の懸濁液内に浸漬される。懸濁液に浸漬された帯状樹脂は、絞りロールで絞られ、過剰な懸濁液が絞り出される。続いて、当該帯状樹脂は熱風ノズルによる熱風の噴射等により懸濁液の分散媒等が除去され、十分に乾燥された上で巻取りボビンに巻き取られる。熱風の温度は40℃から80℃の範囲であるとよい。このような装置を用いると、自動的かつ連続的に導電化処理を実施することができ、目詰まりのない網目構造を有し、且つ、均一な導電層を具備した骨格が形成されるので、次工程の金属めっきを円滑に行うことができる。

[0042] (3) アルミニウム層の形成：溶融塩めっき

次に溶融塩中で電解めっきを行い、樹脂成形体表面にアルミニウムめっき層を形成する。溶融塩浴中でアルミニウムのめっきを行うことにより特に三次元網目構造を有する樹脂成形体のように複雑な骨格構造の表面に均一に厚

いアルミニウム層を形成することができる。表面が導電化された樹脂成形体を陰極、純度 99.0% のアルミニウムを陽極として溶融塩中で直流電流を印加する。溶融塩としては、有機系ハロゲン化物とアルミニウムハロゲン化物の共晶塩である有機溶融塩、アルカリ金属のハロゲン化物とアルミニウムハロゲン化物の共晶塩である無機溶融塩を使用することができる。

[0043] 比較的低温で溶融する有機溶融塩浴を使用すると、基材である樹脂成形体を分解することなくめっきができ好ましい。有機系ハロゲン化物としてはイミダゾリウム塩、ピリジニウム塩等が使用でき、具体的には 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド (EMIC)、ブチルピリジニウムクロライド (BPC) が好ましい。溶融塩中に水分や酸素が混入すると溶融塩が劣化するため、めっきは窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で、かつ密閉した環境下で行うことが好ましい。

[0044] 溶融塩浴としては窒素を含有した溶融塩浴が好ましく、中でもイミダゾリウム塩浴が好ましく用いられる。溶融塩として高温で溶融する塩を使用した場合、めっき層の成長よりも樹脂が溶融塩中に溶解や分解する方が早くなり、樹脂成形体表面にめっき層を形成することができない。イミダゾリウム塩浴は、比較的低温であっても樹脂に影響を与えず使用可能である。

[0045] イミダゾリウム塩として、1, 3 位にアルキル基を持つイミダゾリウムカチオンを含む塩が好ましく用いられ、特に塩化アルミニウム + 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド ($AlCl_3 + EMIC$) 系溶融塩が、安定性が高く分解し難いことから最も好ましく用いられる。発泡ウレタン樹脂や発泡メラミン樹脂などへのめっきが可能であり、溶融塩浴の温度は 10℃ から 65℃、好ましくは 25℃ から 60℃ である。低温になる程めっき可能な電流密度範囲が狭くなり、多孔体表面全体へのめっきが難しくなる。65℃ を超える高温では基材樹脂の形状が損なわれる不具合が生じやすい。

[0046] 金属表面への溶融塩アルミニウムめっきにおいて、めっき表面の平滑性向上の目的で $AlCl_3 - EMIC$ にキシレン、ベンゼン、トルエン、1, 10-フェナントロリンなどの添加剤を加えることが報告されている。本発明者

らは特に三次元網目構造を備えた樹脂成形体上にアルミニウムめっきを施す場合に、1, 10-フェナントロリンの添加によりアルミニウム構造体の形成に特有の効果が得られることを見出した。すなわち、めっき皮膜の平滑性が向上し、多孔体を形成するアルミニウム骨格が折れにくいという第1の特徴と、多孔体の表面部と内部とのめっき厚さの差が小さい均一なめっきが可能であるという第2の特徴が得られるのである。

[0047] 以上の、折れにくい、めっき厚が内外で均一という2つの特徴により、完成したアルミニウム多孔体をプレスする場合などに、骨格全体が折れにくく均等にプレスされた多孔体を得ることができる。アルミニウム多孔体を電池等の電極材料として用いる場合に、電極に電極活物質を充填してプレスにより密度を上げることが行われ、活物質の充填工程やプレス時に骨格が折れやすいため、このような用途では極めて有効である。

[0048] 上記のことから、熔融塩浴に有機溶媒を添加することが好ましく、特に1, 10-フェナントロリンが好ましく用いられる。めっき浴への添加量は、0.2~7 g/Lが好ましい。0.2 g/L以下では平滑性に乏しいめっきで脆く、また表層と内部の厚み差を小さくする効果が得られ難い。また7 g/L以上ではめっき効率が低下し所定のめっき厚を得ることが困難になる。

[0049] 一方、樹脂が溶解等しない範囲で熔融塩として無機塩浴を用いることもできる。無機塩浴とは、代表的には $AlCl_3-XCl$ (X: アルカリ金属) の2成分系あるいは多成分系の塩である。このような無機塩浴はイミダゾリウム塩浴のような有機塩浴に比べて一般に熔融温度は高いが、水分や酸素など環境条件の制約が少なく、全体に低コストでの実用化が可能である。樹脂が発泡メラミン樹脂である場合は、発泡ウレタン樹脂に比べて高温での使用が可能であり、60℃~150℃での無機塩浴が用いられる。

[0050] 以上の工程により骨格の芯として樹脂成形体を有するアルミニウム構造体を得られる。なお、上記では、熔融塩めっきによりアルミニウム層を形成しているが、蒸着、スパッタ、プラズマCVD等の気相法、アルミニウムペーストの塗布等任意の方法で行うことができる。

[0051] 各種フィルタや触媒担体などの用途によっては、このまま樹脂と金属の複合体として使用しても良いが、使用環境の制約などから、樹脂が無い金属多孔体として用いる場合には樹脂を除去する。本発明においては、アルミニウムの酸化が起こらないように、以下に説明する溶融塩中での分解により樹脂を除去する。

[0052] (4) 樹脂の除去：溶融塩による処理

溶融塩中での分解は以下の方法で行う。表面にアルミニウムめっき層を形成した樹脂成形体を溶融塩に浸漬し、アルミニウム層に負電位（アルミニウムの標準電極電位より卑な電位）を印加しながら加熱して発泡樹脂成形体を除去する。溶融塩に浸漬した状態で負電位を印加すると、アルミニウムを酸化させることなく発泡樹脂成形体を分解することができる。

[0053] 加熱温度は発泡樹脂成形体の種類に合わせて適宜選択できる。樹脂成形体がウレタンである場合には分解は約380℃で起こるため溶融塩浴の温度は380℃以上にする必要があるが、アルミニウムを溶融させないためにはアルミニウムの融点（660℃）以下の温度で処理する必要がある。好ましい温度範囲は500℃以上600℃以下である。

[0054] また印加する負電位の量は、アルミニウムの還元電位よりマイナス側で、かつ溶融塩中のカチオンの還元電位よりプラス側とする。このような方法によって、連通気孔を有し、表面の酸化層が薄く、3.1質量%以下という少ない酸素量のアルミニウム多孔体を得ることができる。

[0055] 樹脂の分解に使用する溶融塩としては、アルミニウム層の電極電位が卑となるように、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のハロゲン化物の塩を使用することができる。具体的には、塩化リチウム（LiCl）、塩化カリウム（KCl）、塩化ナトリウム（NaCl）からなる群より選択される1種以上を含むと好ましく、上記の2種以上を混合して融点を下げた共晶溶融塩がより好ましい。このような方法によって、連通気孔を有し、表面の酸化層が薄く、3.1質量%以下という少ない酸素量のアルミニウム多孔体を得ることができる。

[0056] アルミニウム多孔体としては、気孔率が40～98%であり、セル径が50～1000 μ mのアルミニウム多孔体が好ましく用いられる。より好ましくは気孔率が80～98%であり、セル径が350～900 μ mである。

[0057] 2. スラリーの作製

次に、リチウム二次電池の正極の場合を例にとり、スラリーの作製方法について説明する。LiCoO₂等の活物質粉末、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等のバインダ、さらに、アセチレンブラック等の導電助剤を所定の比率で混合し、得られた混合物（合剤）に溶媒として所定量のN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を添加後、混練することによりスラリーが作製される。なお、これらの材料の配合比率は、電極の容量、導電性、スラリーの粘度、およびスラリーを充填して乾燥した後の電極の多孔度等を考慮して適宜決定される。

[0058] 3. リチウム二次電池用電極の作製

次に、電気化学素子用電極の作製について、リチウム二次電池用電極の作製を例に挙げて説明する。図2は、本実施の形態において、リチウム二次電池用電極の製造の手順を説明する図である。

[0059] （1）集電体（支持体）の作製

まず、前記の製造方法に基づいて製造されたA1多孔体3を巻き出し、調厚用のロールを通してA1多孔体3の厚さを所定の厚さに調厚する。次に、リード4を巻き出し、調厚されたA1多孔体3にリード4を溶接して集電体を作製する。

[0060] （2）リチウム二次電池用電極の作製

次に、前記の作製方法に基づいて作製されたスラリーを、ロールを用いて集電体の連通気孔中に充填し、その後、乾燥炉を通すことにより、スラリー中に含まれるNMPを蒸発、除去する。

[0061] 次に、必要に応じて、ロールを通して圧縮することにより、NMPの蒸発により生じた空隙を小さくすると共に、合剤の充填密度を調整して、所定の多孔度を有する前駆体11を作製する。

[0062] 次に、この前駆体 11 を切断（スリット）して、長尺のリチウム二次電池用電極 21 を作製し、巻き取る。

[0063] 図 3 は、本実施の形態において、リチウム二次電池用電極の前駆体を切断している様子を模式的に説明する図であり、（a）、（b）は切断前の平面図および断面図であり、（c）、（d）は切断後の平面図および断面図である。図 3 において、12、22 は、電極本体部分（合剤充填部）である。図 3 に示すように、前駆体は、幅中央およびリード 4 の中央で切断されて、リチウム二次電池用電極 21 が作製される。

[0064] 得られたリチウム二次電池用電極は、所定の長さに裁断されて、リチウム二次電池の製造に使用される。

[0065] 以上、リチウム二次電池用電極の製造方法について説明したが、リチウム一次電池などの他のリチウム電池、さらには、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、熔融塩電池用電極についても同様に製造することができる。

[0066] [B] 電気化学素子

次に、上記のように作製された電気化学素子用電極が用いられた電気化学素子につき、リチウム電池、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、ナトリウム電池に分けて具体的に説明する。

[0067] 1. リチウム電池

初めに、A1 多孔体を用いて上記のように作製されたリチウム電池用正極の特徴について説明し、その後、リチウム二次電池の構成について説明する。

[0068] (1) A1 多孔体を用いて作製されたリチウム電池用正極の特徴

従来のリチウム二次電池用正極としては、A1 箔（集電体）の表面に活物質を塗布した電極が用いられている。リチウム二次電池は、ニッケル水素電池やキャパシタに比べれば高容量であるが、自動車用途などでは更なる高容量化が求められており、単位面積当たりの電池容量を向上させるために、活物質の塗布厚みを厚くしている。また、活物質を有効に利用するためには、

集電体であるアルミニウム箔と活物質とが電氣的に接触している必要があるため、活物質は導電助剤と混合して用いられている。

[0069] これに対し、本発明においては、A I 多孔体を集電体として、導電助剤やバインダと混合された活物質が充填された電極が用いられている。このA I 多孔体は、気孔率が高く単位面積当たりの表面積が大きい。この結果、集電体と活物質の接触面積が大きくなるため、活物質を有効に利用でき、電池の容量を向上できるとともに、導電助剤の混合量を少なくすることができる。

[0070] このように、A I 多孔体を集電体に用いたリチウム二次電池は、小さい電極面積でも容量を向上できるため、従来のA I 箔を用いたリチウム二次電池よりも電池のエネルギー密度を高くすることができる。

[0071] また、上記では主に二次電池についての効果を説明したが、一次電池についてもA I 多孔体に活物質を充填したときに接触面積が大きくなる効果は二次電池の場合と同じであり、容量の向上が可能である。

[0072] (2) リチウム二次電池の構成

リチウム二次電池には、電解質として固体電解質を用いる場合と、非水電解液を用いる場合とがある。図5は、本発明の一実施の形態に係る電気化学素子（リチウム二次電池）用電極が用いられた全固体リチウム二次電池（電解質として固体電解質を使用）の縦断面図である。この全固体リチウム二次電池60は、正極61、負極62、および、両電極間に配置される固体電解質層（SE層）63を備えている。そして、正極61は、正極層（正極体）64と正極集電体65とからなり、負極62は、負極層66と負極集電体67とからなる。

[0073] なお、電解質としては、前記したように、非水電解液が用いられる場合もあり、この場合、両極間には、セパレータ（多孔質ポリマーフィルムや不織布、紙等）が配置され、非水電解液は両極およびセパレータ中に含浸される。

[0074] 以下、リチウム二次電池を構成する正極、負極、電解質の順に説明する。

[0075] (i) 正極

A I 多孔体をリチウム二次電池の正極集電体として使用する場合は、正極活物質として、リチウムを脱挿入できる材料を使用することができ、このような材料をA I 多孔体に充填することにより、リチウム二次電池に適した電極を得ることができる。

[0076] (a) 正極活物質

このような正極活物質としては、例えば、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、ニッケルコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、リチウムマンガン酸化合物 ($\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$; $M = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$)、リチウム酸等が使用できる。これらの活物質は導電助剤及びバインダと組み合わせて使用する。

[0077] また、従来のリチウムリン酸鉄及びその化合物 (LiFePO_4 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$) であるオリビン化合物などの遷移金属酸化物を用いることもできる。そして、これらの材料の中に含まれる遷移金属元素を、別の遷移金属元素に一部置換してもよい。

[0078] さらに、他の正極活物質の材料としては、例えば、 TiS_2 、 V_2S_3 、 FeS 、 FeS_2 、 LiMS_x (M は Mo 、 Ti 、 Cu 、 Ni 、 Fe などの遷移金属元素、又は Sb 、 Sn 、 Pb) などの硫化物系カルコゲン化物、 TiO_2 、 Cr_3O_8 、 V_2O_5 、 MnO_2 などの金属酸化物を骨格としたリチウム金属を用いることもできる。なお、上記したチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) は、負極活物質として使用することも可能である。

[0079] (b) 固体電解質

上記正極活物質の他に、必要に応じて、さらに、固体電解質を加えてA I 多孔体に充填してもよい。A I 多孔体に正極活物質と固体電解質とを充填することにより、リチウム二次電池用正極としてより適した電極を得ることができる。ただし、A I 多孔体に充填する材料の内、活物質の割合は、放電容量を確保する観点から、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であるとより好ましい。

[0080] 上記固体電解質には、リチウムイオン伝導度の高い硫化物系固体電解質を使用することが好ましく、このような硫化物系固体電解質としては、リチウム、リン、及び硫黄を含む硫化物系固体電解質が挙げられる。そして、これらの硫化物系固体電解質は、さらに、O、Al、B、Si、Geなどの元素を含有していてもよい。

[0081] このような硫化物系固体電解質は、公知の方法により得ることができる。例えば、出発原料として硫化リチウム (Li_2S) 及び五硫化二リン (P_2S_5) を用意し、 Li_2S と P_2S_5 とをモル比で 50 : 50 ~ 80 : 20 程度の割合で混合し、これを溶融して急冷する方法（溶融急冷法）や、これをメカニカルミリングする方法（メカニカルミリング法）により得ることができる。

[0082] 上記方法により得られる硫化物系固体電解質は、非晶質である。この非晶質の状態のまま利用することもできるが、これを加熱処理して結晶性の硫化物系固体電解質としてもよい。結晶化することで、リチウムイオン伝導度の向上が期待できる。

[0083] (c) 導電助剤およびバインダ

上記活物質の合剤（活物質と固体電解質）を Al 多孔体に充填するに際しては、必要に応じて導電助剤やバインダを加え、これに有機溶剤や水を混合して正極合剤スラリーを作製する。

[0084] 導電助剤としては、例えば、アセチレンブラック (AB) やケッチェンブラック (KB) といったカーボンブラックや、カーボンナノチューブ (CNT) などの炭素繊維を用いることができる。

[0085] また、バインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) やポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリビニルアルコール (PVA)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、キサンタンガムなどを用いることができる。

[0086] (d) 溶媒

正極合剤スラリーを作製する際に用いられる溶媒としては、上記したように、有機溶剤や水を用いることができる。

[0087] 有機溶剤としては、A I 多孔体に充填する材料（即ち、活物質、導電助剤、バインダ、および必要に応じて固体電解質）に対して悪影響を及ぼさないものであれば、適宜選択することができる。

[0088] このような有機溶剤としては、例えば、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、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、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、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキソラン、エチレングリコール、*N*-メチル-2-ピロリドンなどを用いることができる。

[0089] また、溶媒に水を用いる場合には、充填性を高めるために界面活性剤を使用してもよい。

[0090] (e) スラリーの充填

作製された正極合剤スラリーの充填方法としては、浸漬充填法や塗工法などの公知の方法を用いることができる。塗工法としては、例えば、ロール塗工法、アプリケーション塗工法、静電塗工法、粉体塗工法、スプレー塗工法、スプレーコータ塗工法、バーコータ塗工法、ロールコータ塗工法、ディップコータ塗工法、ドクターブレード塗工法、ワイヤーバー塗工法、ナイフコータ塗工法、ブレード塗工法、及びスクリーン印刷法などが挙げられる。

[0091] (i i) 負極

負極には、銅やニッケルの箔やパンチングメタル、多孔体などが集電体として用いられ、黒鉛、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、SnやSi等の合金系、あるいはリチウム金属等の負極活物質が使用される。負極活物質も、導電助剤及びバインダと組み合わせて使用する。

[0092] (i i i) 電解質

前記したように、リチウム二次電池には、電解質として固体電解質を用いる場合と、非水電解液を用いる場合とがある。

[0093] 固体電解質としては、前記した各固体電解質が用いられる。

[0094] 非水電解液としては、支持塩を極性非プロトン性有機溶媒に溶かしたものが用いられる。このような極性非プロトン性有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン及びスルホラン等が使用される。支持塩としては、4フッ化ホウ酸リチウム、6フッ化リン酸リチウム、およびイミド塩等が使用されている。電解質となる支持塩の濃度は高い方が好ましいが、溶解に限度があるため1mol/L付近のものが一般に用いられる。

[0095] 2. 電気二重層キャパシタ

図6は、本発明の一実施の形態に係る電気化学素子（電気二重層キャパシタ）用電極が用いられた電気二重層キャパシタの一例を示す断面模式図である。セパレータ142で仕切られた有機電解液143中に、A1多孔体に電極活物質（活性炭）を担持した電極材料が分極性電極141として配置されている。分極性電極141はリード線144に接続されており、これら全体がケース145中に収納されている。

[0096] A1多孔体を集電体として使用することにより、集電体の表面積が大きくなり、活物質としての活性炭との接触面積が大きくなるため、高出力、高容量化が可能な電気二重層キャパシタを得ることができる。

[0097] (1) 電極の作製

電気二重層キャパシタ用電極を製造するには、A1多孔体の集電体に活物質として活性炭を充填する。活性炭は、導電助剤やバインダ、及び必要に応じて固体電解質を添加して使用する。

[0098] (i) 活物質（活性炭）

電気二重層キャパシタの容量を大きくするためには主成分である活性炭の量が多い方がよく、乾燥後（溶媒除去後）の組成比で活性炭が90%以上であることが好ましい。また、導電助剤やバインダは、必要ではあるが容量低下の要因であり、バインダは更に内部抵抗を増大させる要因となるため、できる限り少ない方がよい。導電助剤は10質量%以下、バインダは10質量

%以下であることが好ましい。

[0099] 活性炭は、表面積が大きい方が電気二重層キャパシタの容量が大きくなるため、比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。活性炭は植物由来のヤシ殻などや石油系の材料などを用いることができる。活性炭の表面積を向上させるため、水蒸気やアルカリを用いて賦活処理しておくことが好ましい。

[0100] (i i) その他の添加剤

導電助剤としては、例えば、アセチレンブラック (AB) やケッチェンブラック (KB) といったカーボンブラックや、カーボンナノチューブ (CNT) などの炭素繊維を用いることができる。

[0101] また、バインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) やポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリビニルアルコール (PVA)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、キサンタンガムなどを用いることができる。

[0102] 上記の活物質およびその他の添加剤からなる合剤に、有機溶剤や水を溶媒として混合することにより活性炭ペーストのスラリーが作製される。

[0103] 有機溶剤としては、A I 多孔体に充填する材料 (活物質、導電助剤、バインダ、及び必要に応じて固体電解質) に対して悪影響を及ぼさないものであれば、適宜選択することができる。

[0104] このような有機溶剤としては、例えば、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、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、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、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキサラン、エチレングリコール、*N*-メチル-2-ピロリドンなどを用いることができる。

[0105] また、溶媒に水を用いる場合には、充填性を高めるために界面活性剤を使用してもよい。

[0106] (i i i) スラリーの充填

作製された活性炭ペースト（スラリー）を上記 A I 多孔体の集電体に充填して乾燥させ、必要に応じてローラプレス等により圧縮することにより密度を向上させ、電気二重層キャパシタ用電極が得られる。

[0107] 活性炭ペーストの充填方法としては、浸漬充填法や塗工法などの公知の方法を用いることができる。塗工法としては、例えば、ロール塗工法、アプリケーション塗工法、静電塗工法、粉体塗工法、スプレー塗工法、スプレーコータ塗工法、バーコータ塗工法、ロールコータ塗工法、ディップコータ塗工法、ドクターブレード塗工法、ワイヤーバー塗工法、ナイフコータ塗工法、ブレード塗工法、及びスクリーン印刷法などが挙げられる。

[0108] (2) 電気二重層キャパシタの作製

上記のようにして得られた電極を適当な大きさに打ち抜いて 2 枚用意し、セパレータを挟んで対向させる。セパレータはセルローズやポリオレフィン樹脂などで構成された多孔膜や不織布を用いることが好ましい。そして、必要なスペーサを用いてセルケースに収納し、電解液を含浸させる。最後に絶縁ガasketを介してケースに蓋をして封口することにより電気二重層キャパシタを作製することができる。

[0109] 非水系の材料を使用する場合は、電気二重層キャパシタ内の水分を限りなく少なくするため、電極などの材料を十分に乾燥させることが好ましい。そして、電気二重層キャパシタの作製は水分の少ない環境下で行い、封止は減圧環境下で行ってもよい。

[0110] なお、上記した電気二重層キャパシタの作製方法は、一実施の形態であり、本発明の集電体、電極を用いている限り、電気二重層キャパシタの作製方法としては限定されず、上記以外の方法により作製されていてもよい。

[0111] 電解液としては、水系・非水系ともに使用できるが、非水系の方が電圧を高く設定することができるため好ましい。

[0112] 水系の電解質としては、例えば、水酸化カリウムなどを使用できる。

[0113] 非水系の電解質としては、イオン液体があり、カチオンやアニオンとの組

み合わせで多数ある。カチオンとしては、低級脂肪族４級アンモニウム、低級脂肪族４級ホスホニウム及びイミダゾリニウム等が使用され、アニオンとしては、金属塩化物イオン、金属フッ化物イオン、及びビス（フルオロスルフォニル）イミド等のイミド化合物等が知られている。

[0114] また、極性非プロトン性有機溶媒があり、具体的には、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン及びスルホラン等が使用される。非水電解液中の支持塩としては４フッ化ホウ酸リチウム及び６フッ化リン酸リチウム等が使用される。

[0115] ３．リチウムイオンキャパシタ

図７は、本発明の一実施の形態に係る電気化学素子（リチウムイオンキャパシタ）用電極が用いられたリチウムイオンキャパシタの一例を示す断面模式図である。セパレータ１４２で仕切られた有機電解液１４３中に、Ａ１多孔体に正極活物質を担持した電極材料が正極１４６として配置され、集電体に負極活物質を担持した電極材料が負極１４７として配置されている。正極１４６および負極１４７はリード線１４４に接続されており、これら全体がケース１４５中に収納されている。

[0116] Ａ１多孔体を正極集電体として使用することにより、集電体の表面積が大きくなり、活物質としての活性炭を薄く塗布しても、高出力、高容量化が可能なリチウムイオンキャパシタを得ることができる。

[0117] （１）正極の作製

リチウムイオンキャパシタ用電極（正極）を製造するには、Ａ１多孔体の集電体に活物質として活性炭を充填する。活性炭は、導電助剤やバインダ、及び必要に応じて固体電解質を添加して使用する。

[0118] （ｉ）活物質（活性炭）

リチウムイオンキャパシタの容量を大きくするためには主成分である活性炭の量が多い方がよく、乾燥後（溶媒除去後）の組成比で活性炭が９０％以上であることが好ましい。また、導電助剤やバインダは、必要ではあるが容

量低下の要因であり、バインダは更に内部抵抗を増大させる要因となるため、できる限り少ない方がよい。導電助剤は10質量%以下、バインダは10質量%以下であることが好ましい。

[0119] 活性炭は、表面積が大きい方がリチウムイオンキャパシタの容量が大きくなるため、比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。活性炭は植物由来のヤシ殻などや石油系の材料などを用いることができる。活性炭の表面積を向上させるため、水蒸気やアルカリを用いて賦活処理しておくことが好ましい。

[0120] (i i) その他の添加剤

[0121] 導電助剤としては、例えば、アセチレンブラック (AB) やケッチェンブラック (KB) といったカーボンブラックや、カーボンナノチューブ (CNT) などの炭素繊維やこれらの複合材料を用いることができる。

[0122] また、バインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) やポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリビニルアルコール (PVA)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、キサンタンガムなどを用いることができる。

[0123] 上記の活物質およびその他の添加剤からなる合剤に、有機溶剤や水を溶媒として混合することにより活性炭ペーストのスラリーが作製される。

[0124] 有機溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドンが使用される場合が多い。また、溶媒に水を用いる場合には、充填性を高めるために界面活性剤を使用してもよい。

[0125] 有機溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドンの他に、A1多孔体に充填する材料（活物質、導電助剤、バインダ、及び必要に応じて固体電解質）に対して悪影響を及ぼさない有機溶剤であれば、適宜選択することができる。

[0126] このような有機溶剤としては、例えば、n-ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、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、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、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキサラン、エチレングリコールなどが挙げられる。

[0127] (iii) スラリーの充填

作製された活性炭ペースト（スラリー）を上記A多孔体の集電体に充填して乾燥させ、必要に応じてローラプレス等により圧縮することにより密度を向上させ、リチウムイオンキャパシタ用電極が得られる。

[0128] 活性炭ペーストの充填方法としては、浸漬充填法や塗工法などの公知の方法を用いることができる。塗工法としては、例えば、ロール塗工法、アプリケーション塗工法、静電塗工法、粉体塗工法、スプレー塗工法、スプレーコータ塗工法、バーコータ塗工法、ロールコータ塗工法、ディップコータ塗工法、ドクターブレード塗工法、ワイヤーバー塗工法、ナイフコータ塗工法、ブレード塗工法、及びスクリーン印刷法などが挙げられる。

[0129] (2) 負極の作製

負極は特に限定されず、従来のリチウム二次電池用負極を使用可能であるが、銅箔を集電体に用いた従来の電極では容量が小さいため、前述の発泡状ニッケルのような銅やニッケル製の多孔体に活物質を充填した電極が好ましい。

[0130] また、リチウムイオンキャパシタとして動作させるために、あらかじめ負極にリチウムイオンをドーピングしておくことが好ましい。

[0131] ドーピング方法としては公知の方法を用いることができる。例えば、負極表面にリチウム金属箔を貼り付けて電解液中に浸してドーピングする方法や、リチウムイオンキャパシタ内にリチウム金属を取り付けた電極を配置し、セルを組み立ててから負極とリチウム金属電極の間で電流を流して電氣的にドーピングする方法、あるいは負極とリチウム金属で電気化学セルを組み立て、電氣的にリチウムをドーピングした負極を取り出して使用する方法などが挙げられる。

[0132] いずれの方法でも、負極の電位を十分に下げるためにリチウムドーピング量は多いほうがよいが、負極の残容量が正極容量より小さくなるとリチウムイオ

ンキャパシタの容量が小さくなるため、正極容量分はドーブせずに残しておくことが好ましい。

[0133] (3) 電解液

電解液は、リチウム二次電池に使用する非水電解液と同じものが用いられる。非水電解液としては、支持塩を極性非プロトン性有機溶媒の溶かしたものが用いられる。このような極性非プロトン性有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン及びスルホラン等が使用される。支持塩としては4フッ化ホウ酸リチウム、6フッ化リン酸リチウム、およびイミド塩等が使用されている。

[0134] (4) リチウムイオンキャパシタの作製

上記のようにして得られた電極を適当な大きさに打ち抜きし、セパレータを挟んで負極と対向させる。負極は、予めリチウムイオンをドーブしたものをを用いても構わないし、セルを組み立て後にドーブする方法をとる場合は、リチウム金属を接続した電極をセル内に配置すればよい。

[0135] セパレータはセルロースやポリオレフィン樹脂などで構成された多孔膜や不織布を用いることが好ましい。そして、必要なスペーサを用いてセルケースに収納し、電解液を含浸させる。最後に絶縁ガasketを介してケースに蓋をして封口することによりリチウムイオンキャパシタを作製することができる。

[0136] リチウムイオンキャパシタ内の水分を限りなく少なくするため、電極などの材料は十分乾燥することが好ましい。また、リチウムイオンキャパシタの作製は水分の少ない環境下で行い、封止は減圧環境下で行ってもよい。

[0137] なお、上記したリチウムイオンキャパシタの作製方法は、一実施の形態であり、本発明の集電体、電極を用いている限り、リチウムキャパシタの作製方法としては限定されず、上記以外の方法により作製されていてもよい。

[0138] 4. 溶融塩電池

A I 多孔体は、溶融塩電池用の電極材料として使用することもできる。A

Ⅰ多孔体を正極材料として使用する場合は、活物質として亜クロム酸ナトリウム (NaCrO_2)、二硫化チタン (TiS_2) 等、電解質となる溶融塩のカチオンをインターカレーションすることができる金属化合物を使用する。活物質は、導電助剤及びバインダを添加して使用する。

[0139] 導電助剤としてはアセチレンブラック等が使用できる。また、バインダとしてはポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等を使用できる。活物質としてクロム酸ナトリウムを使用し、導電助剤としてアセチレンブラックを使用する場合には、PTFEはこの両者をより強固に固着することができ好ましい。

[0140] そして、AⅠ多孔体は、溶融塩電池用の負極材料として用いることもできる。AⅠ多孔体を負極材料として使用する場合は、活物質としてナトリウム単体やナトリウムと他の金属との合金、カーボン等を使用できる。ナトリウムの融点は約98℃であり、また温度が上がるにつれて金属が軟化するため、ナトリウムと他の金属 (Si、Sn、In等) とを合金化することが好ましく、この内でも、ナトリウムとSnとを合金化したものは扱いやすいため特に好ましい。

[0141] ナトリウム又はナトリウム合金は、AⅠ多孔体の表面に電解メッキ、溶融メッキ等の方法で担持させることができる。また、AⅠ多孔体にナトリウムと合金化させる金属 (Si等) をメッキ等の方法で付着させた後、溶融塩電池中で充電することでナトリウム合金とすることもできる。

[0142] 図8は、本発明の一実施の形態に係る電気化学素子 (溶融塩電池) 用電極が用いられた溶融塩電池の一例を示す断面模式図である。AⅠ多孔体のAⅠ骨格部の表面に正極用活物質を担持した正極121と、AⅠ多孔体のAⅠ骨格部の表面に負極用活物質を担持した負極122と、電解質である溶融塩を含浸させたセパレータ123とをケース127内に収納したものである。

[0143] ケース127の上面と負極122との間には、押え板124と押え板124を押圧するバネ125とからなる押圧部材126が配置されている。押圧部材126を設けることで、正極121、負極122、セパレータ123の

体積変化があった場合でも均等押圧してそれぞれの部材を接触させることができる。正極 1 2 1 の集電体（A 1 多孔体）、負極 1 2 2 の集電体（A 1 多孔体）はそれぞれ、正極端子 1 2 8、負極端子 1 2 9 に、リード線 1 3 0 で接続されている。

- [0144] 電解質としての熔融塩としては、動作温度で熔融する各種の無機塩又は有機塩を使用することができる。熔融塩のカチオンとしては、リチウム（L i）、ナトリウム（N a）、カリウム（K）、ルビジウム（R b）及びセシウム（C s）等のアルカリ金属、ベリリウム（B e）、マグネシウム（M g）、カルシウム（C a）、ストロンチウム（S r）及びバリウム（B a）等のアルカリ土類金属から選択した 1 種以上を用いることができる。
- [0145] 熔融塩の融点を低下させるために、2 種以上の塩を混合して使用することが好ましい。例えば、カリウムビス（フルオロスルフォニル）アミド $[K - N(SO_2F)_2; KFS A]$ とナトリウムビス（フルオロスルフォニル）アミド $[Na - N(SO_2F)_2; NaFS A]$ とを組み合わせると、電池の動作温度を 9 0℃以下とすることができる。
- [0146] 熔融塩はセパレータに含浸させて使用する。セパレータは正極と負極とが接触することを防ぐために設けられるものであり、ガラス不織布や、多孔質樹脂成形体等を使用できる。上記の正極、負極、熔融塩を含浸させたセパレータを積層してケース内に収納し、熔融塩電池として使用する。

実施例

- [0147] 次に、実施例としてリチウム二次電池を挙げて、本発明をより具体的に説明する。
- [0148] 1. スラリーおよび A 1 多孔体の準備
- 予め、以下に示す方法により、スラリーおよび A 1 多孔体を準備した。
- [0149] (1) スラリーの準備
- 活物質として L i C o O₂ 粉末、導電助剤としてアセチレンブラック、バインダとして P V D F を、重量比で 8 8 : 6 : 6 の比率で混合し、溶媒として N M P を添加して混合し、スラリーとした。

[0150] (2) アルミニウム多孔体の準備

発泡樹脂成形体として、厚み 1.0 mm、気孔率 95%、1 インチ当たりの気孔数（セル数）約 50 個のウレタン発泡体を準備し、100 mm × 30 mm 角に切断し、実施の形態に記載した方法を用いてアルミニウム多孔体を作製した。具体的には、以下の通りである。

[0151] (導電層の形成)

ウレタン発泡体をカーボン懸濁液に浸漬し乾燥することで、表面全体にカーボン粒子が付着した導電層を形成した。懸濁液の成分は、黒鉛 + カーボンブラック 25% を含み、樹脂バインダ、浸透剤、消泡剤を含む。カーボンブラックの粒径は 0.5 μm とした。

[0152] (溶融塩めっき)

表面に導電層を形成したウレタン発泡体をワークとして、給電機能を有する治具にセットした後、アルゴン雰囲気かつ低水分（露点 -30°C 以下）としたグローブボックス内に入れ、温度 40°C の溶融塩アルミめっき浴（33 mol% EMIC - 67 mol% AlCl₃）に浸漬した。ワークをセットした治具を整流器の陰極側に接続し、対極の Al 板（純度 99.99%）を陽極側に接続した。電流密度 3.6 A/dm^2 の直流電流を 90 分間印加してめっきすることにより、ウレタン発泡体表面に 150 g/m^2 の重量の Al めっき層が形成された Al 構造体を得た。攪拌はテフロン（登録商標）製の回転子を用いてスターラにて行った。ここで、電流密度はウレタン発泡体の見かけの面積で計算した値である。

[0153] 得られた Al 多孔体の骨格部分をサンプル抽出し、骨格の延在方向に直角な断面で切断して観察した。断面は略三角形状をなしており、これは芯材としたウレタン発泡体の構造を反映したものである。

[0154] (ウレタンの分解除去)

前記アルミニウム構造体を温度 500°C の LiCl-KCl 共晶溶融塩に浸漬し、 -1 V の負電位を 30 分間印加した。溶融塩中にポリウレタンの分解反応による気泡が発生した。その後大気中で室温まで冷却した後、水洗し

て溶融塩を除去し、樹脂が除去されたアルミニウム多孔体を得た。この Al 多孔体は連通気孔を有し、気孔率が芯材としたウレタン発泡体と同様に高いものであった。

[0155] 得られたアルミニウム多孔体を王水に溶解し、ICP（誘導結合プラズマ）発光分析装置で測定したところ、Al 純度は 98.5 質量%であった。またカーボン含有量を JIS-G1211 の高周波誘導加熱炉燃焼－赤外線吸収法で測定したところ、1.4 質量%であった。さらに表面を 15 kV の加速電圧で EDX 分析した結果、酸素のピークはほとんど観測されず、アルミニウム多孔体の酸素量は EDX の検出限界（3.1 質量%）以下であることが確認された。

[0156] 2. リチウム二次電池用電極の作製

（実施例 1）

前記 Al 多孔体にリードを取り付けた後、前記スラリーを充填した。乾燥炉を通して NMP を除去した後、圧縮を行わず、厚さ 1 mm、充填容量が 8 mAh/cm² のリチウム二次電池用電極を作製した。得られた電極の多孔度は 55% であった。

[0157] （実施例 2～4）

乾燥後の Al 多孔体を、表 1 に示す厚さ（mm）に圧縮したこと以外は実施例 1 と同じ方法で実施例 2～4 の電極を作製した。得られた各電極の多孔度を表 1 に併せて示す。

[0158] （比較例 1、2）

乾燥後の Al 多孔体を、表 1 に示す厚さ（mm）に圧縮したこと以外は実施例 1 と同じ方法で比較例 1、2 の電極を作製した。得られた各電極の多孔度を表 1 に併せて示す。

[0159] 3. リチウム二次電池の作製と性能評価

（1）リチウム二次電池の作製

前記実施例および比較例で作製したリチウム二次電池用電極を正極とし、対極（負極）にリチウム（Li）金属箔、セパレータにガラス繊維フィルタ

、電解液に濃度 1 mol/L の LiPF_6 の EC/DEC 溶液を用いて、実施例および比較例のリチウム二次電池を作製した。

[0160] (2) リチウム二次電池の性能評価

イ. 評価方法

作製した各リチウム二次電池を充電後、 0.2 C で放電し、放電容量を求めた。得られた放電容量から活物質重量単位（活物質 1 g 当たり）の放電容量を求めた。また、 2 C の効率放電を行い、その放電容量の大きさから出力を評価した。結果を表 1 に示す。

[0161] [表1]

	圧縮工程	厚さの変化 (mm)			多孔度 (%)	0.2 C 放電容量 (mAh/g)	2 C 放電容量 (mAh/g)
		圧縮後 t	圧縮前 d	t/d			
実施例 1	なし	—	1.0	—	55	122	120
実施例 2	あり	0.9	1.0	0.9	45	121	119
実施例 3	あり	0.7	1.0	0.7	30	122	121
実施例 4	あり	0.5	1.0	0.5	18	123	121
比較例 1	あり	0.4	1.0	0.4	13	121	95
比較例 2	あり	0.2	1.0	0.2	7	121	95

[0162] 表 1 より、各実施例においては、 2 C の効率放電においても、 0.2 C 放電の場合と同様に、 LiCoO_2 の理論値約 120 mAh/g の容量を有しており、高い出力を有することが確認された。これは、電極の圧縮を抑えたことにより電極内部に空間が残り、電極内への電解液の浸透が十分だったため、 2 C の効率放電においても活物質と電解液のイオン交換がスムーズに行われたためと考えられる。

[0163] これに対して、各比較例においては、 2 C の効率放電において、 LiCoO_2 の理論値約 120 mAh/g の容量を大きく下回っており、高い出力が得られていないことが確認された。これは、電極の圧縮が過剰なため電極内部の空間が減り、電極内への電解液の浸透が不十分だったため、 2 C の効率放

電においては活物質と電解液のイオン交換が阻害されたためと考えられる。

[0164] 以上、本発明を実施の形態に基づいて説明したが、本発明は上記の実施の形態に限定されるものではない。本発明と同一および均等の範囲内において、上記の実施の形態に対して種々の変更を加えることができる。

符号の説明

[0165] 1	発泡樹脂成形体
2	アルミニウム（ＡＩ）めっき層
3	アルミニウム（ＡＩ）多孔体
4	リード
1 1	前駆体
1 2、2 2	電極本体部分
2 1、3 1	リチウム二次電池用電極
3 2	集電体
3 3	正極合剤層
6 0	全固体リチウム二次電池
6 1	正極
6 2	負極
6 3	固体電解質層（ＳＥ層）
6 4	正極層
6 5	正極集電体
6 6	負極層
6 7	負極集電体
1 2 1、1 4 6	正極
1 2 2、1 4 7	負極
1 2 3、1 4 2	セパレータ
1 2 4	押え板
1 2 5	バネ
1 2 6	押圧部材

1 2 7、1 4 5	ケース
1 2 8	正極端子
1 2 9	負極端子
1 3 0、1 4 4	リード線
1 4 1	分極性電極
1 4 3	有機電解液

請求の範囲

[請求項1] 連通気孔を有するアルミニウム多孔体の連通気孔中に、活物質を含有するスラリーを充填するスラリー充填工程と、
 充填された前記スラリーを乾燥するスラリー乾燥工程とを有し、
 前記スラリー乾燥工程の後に、前記スラリーが充填、乾燥されたアルミニウム多孔体を圧縮する圧縮工程を経ずに、電気化学素子用電極を製造することを特徴とする電気化学素子用電極の製造方法。

[請求項2] 連通気孔を有するアルミニウム多孔体の連通気孔中に、活物質を含有するスラリーを充填するスラリー充填工程と、
 充填された前記スラリーを乾燥するスラリー乾燥工程と、
 前記スラリー乾燥工程の後に、前記スラリーが充填、乾燥されたアルミニウム多孔体を下式を満たすように圧縮する圧縮工程を有していることを特徴とする電気化学素子用電極の製造方法。

$$0.5d \leq t < 1.0d$$

ただし、d：アルミニウム多孔体の圧縮前の厚さ

t：アルミニウム多孔体の圧縮後の厚さ

[請求項3] 前記アルミニウム多孔体が、15kVの加速電圧でのエネルギー分散型X線分析（EDX分析）により定量した表面の酸素量が3.1質量%以下のアルミニウム多孔体であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の電気化学素子用電極の製造方法。

[請求項4] 活物質を含有する合剤が、連通気孔を有するアルミニウム多孔体の前記連通気孔中に充填されており、
 下式に示すアルミニウム多孔体の多孔度（%）が、15～55%であることを特徴とする電気化学素子用電極。

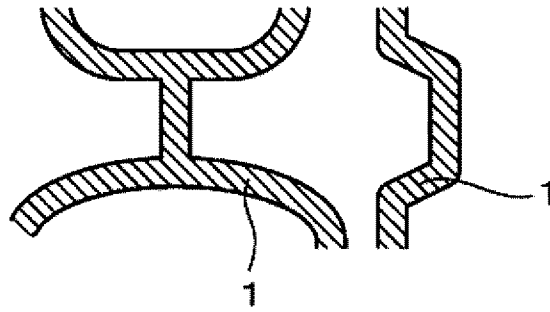
$$\text{多孔度（\%）} = \{ 1 - (\text{電極材料の体積} / \text{電極の見かけの体積}) \} \times 100$$

[請求項5] 前記アルミニウム多孔体が、15kVの加速電圧でのEDX分析により定量した表面の酸素量が3.1質量%以下のアルミニウム多孔体

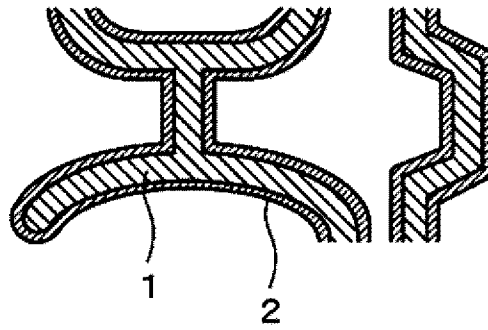
であることを特徴とする請求項 4 に記載の電気化学素子用電極。

[図1]

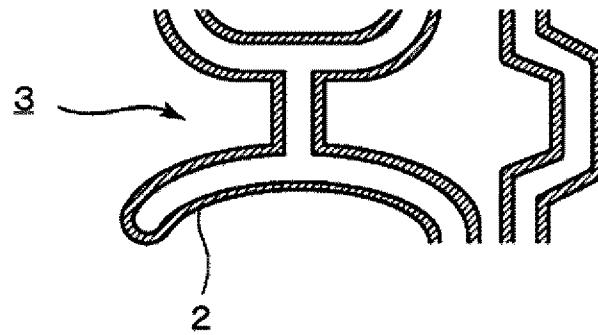
(a)



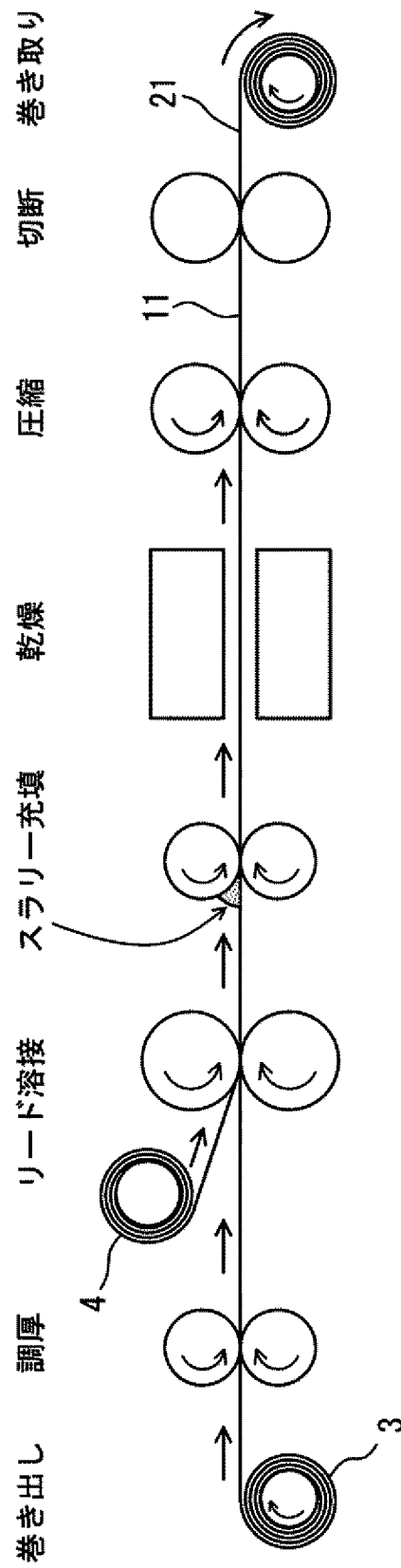
(b)



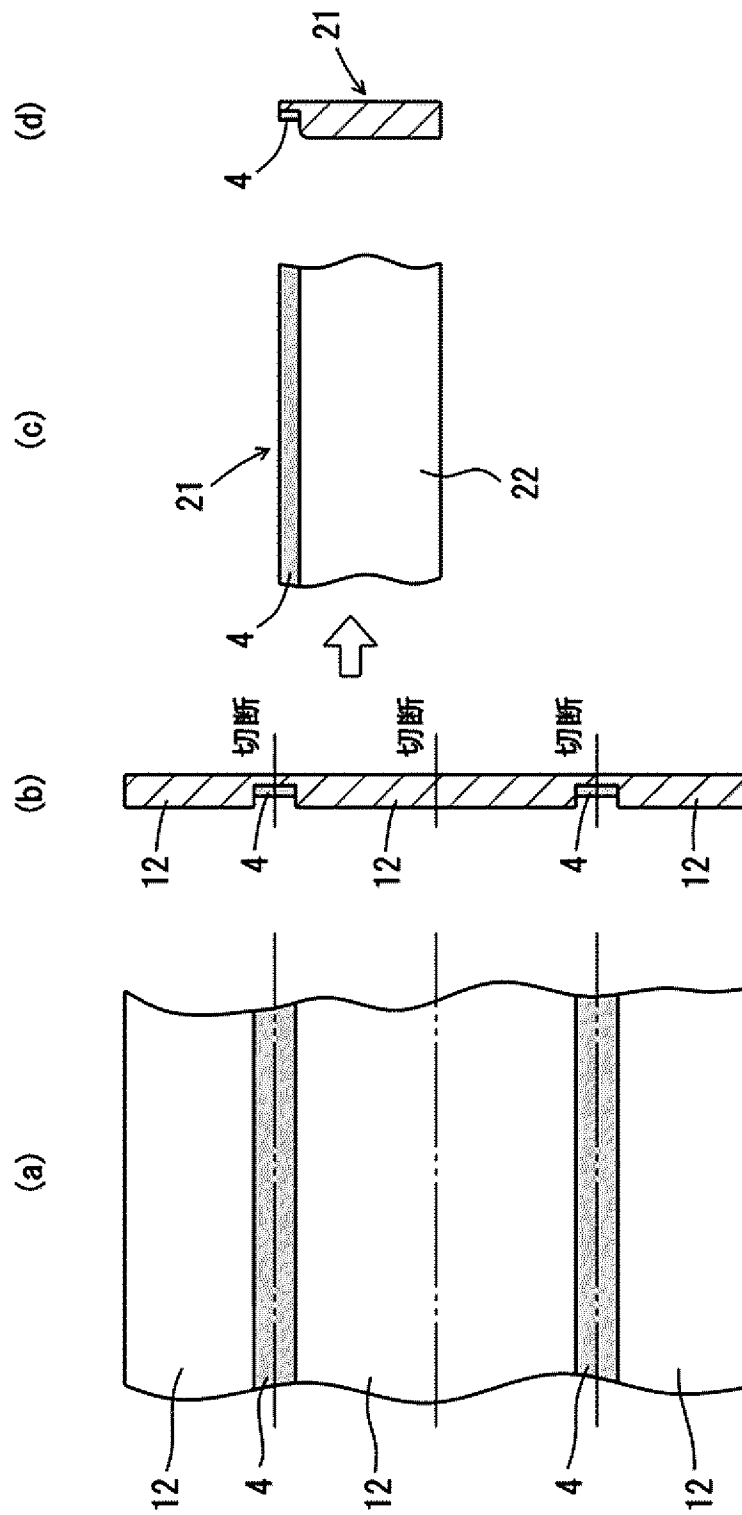
(c)



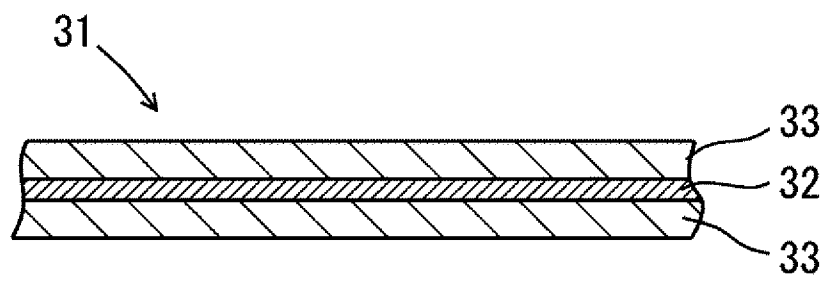
[図2]



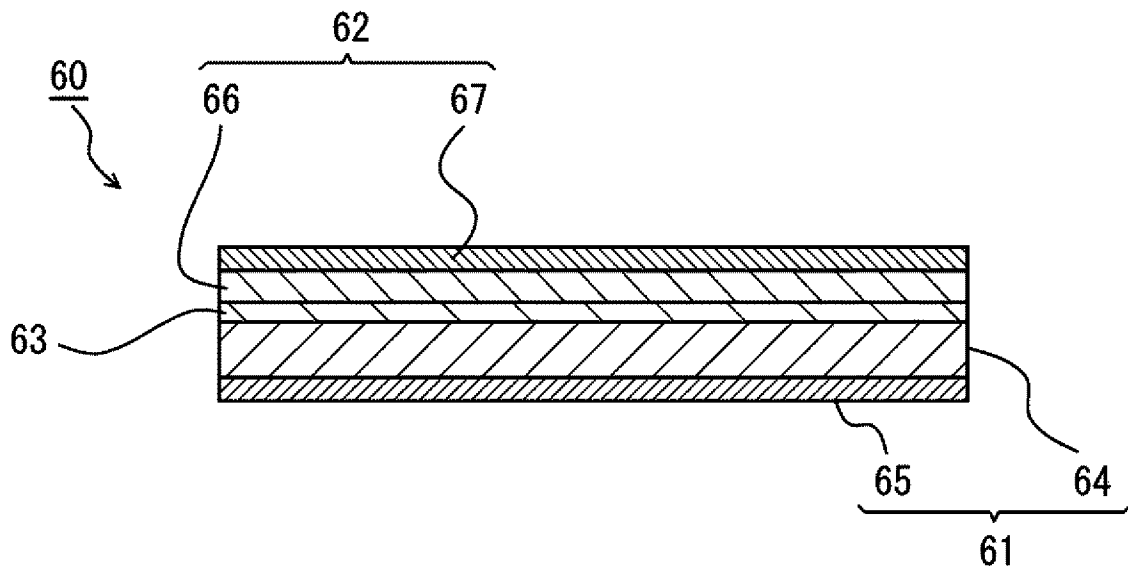
[図3]



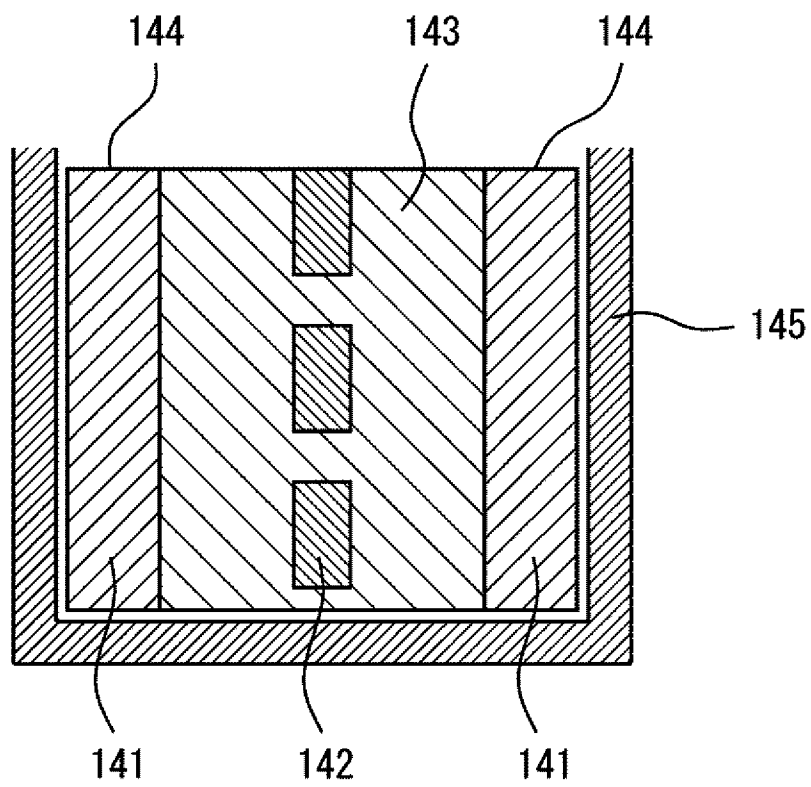
[図4]



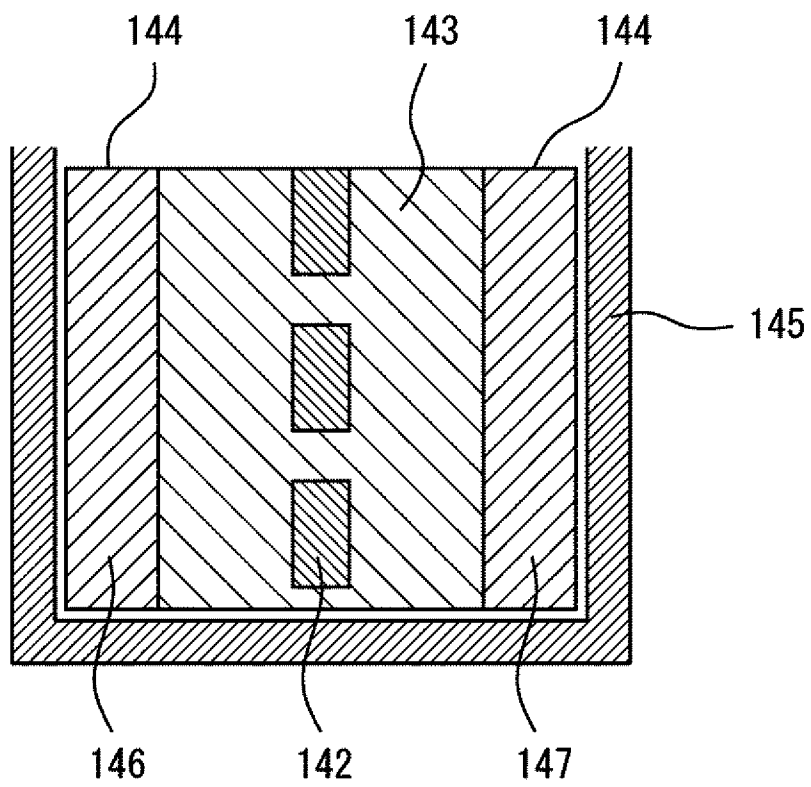
[図5]



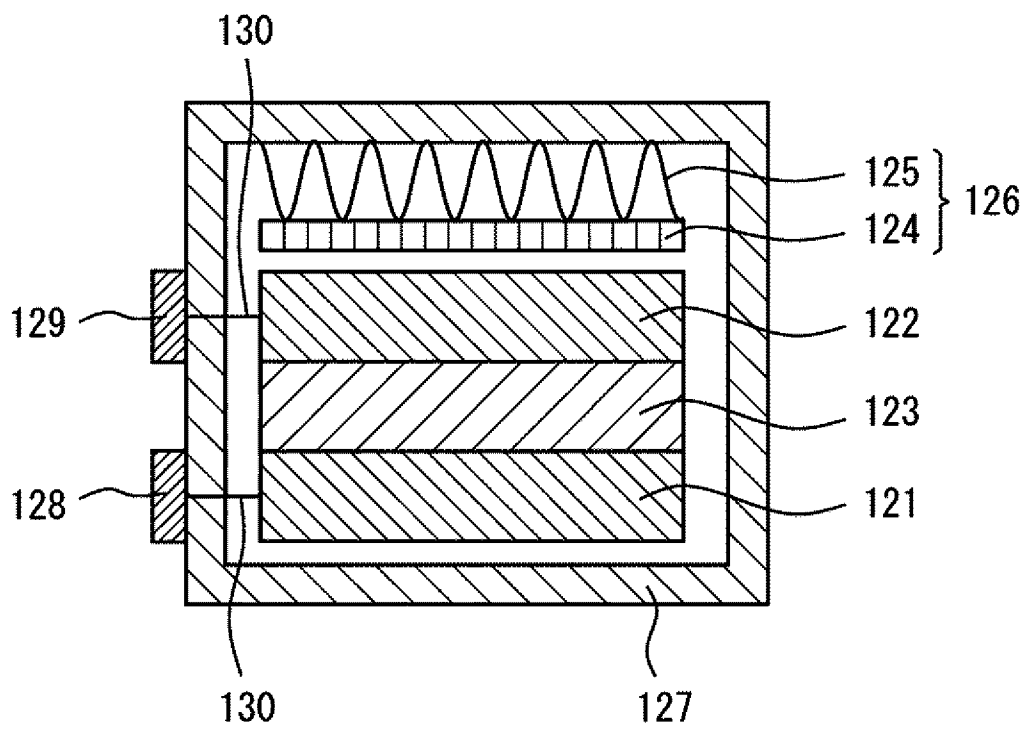
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/04(2006.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M4/80(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/04, H01M4/139, H01M4/66, H01M4/80

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-87758 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 05 April 2007 (05.04.2007), paragraphs [0040], [0052], [0085] (Family: none)	1, 2, 4 3, 5
X A	JP 2010-232171 A (Hitachi Metals, Ltd.), 14 October 2010 (14.10.2010), claims; paragraph [0022] (Family: none)	1 2-5
X Y A	JP 2007-95421 A (Sharp Corp.), 12 April 2007 (12.04.2007), paragraphs [0036], [0049], [0065] (Family: none)	2, 4 3, 5 1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 May, 2012 (02.05.12)

Date of mailing of the international search report
22 May, 2012 (22.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053535

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2010-40218 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 18 February 2010 (18.02.2010), paragraphs [0060], [0063] (Family: none)	2, 4 3, 5 1
X Y A	JP 9-213307 A (Elna Co., Ltd.), 15 August 1997 (15.08.1997), claims; paragraphs [0018], [0026], [0056] & US 5795680 A & EP 777288 A1	4 5 1-3
X Y A	JP 2004-71305 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 04 March 2004 (04.03.2004), paragraphs [0021], [0031] (Family: none)	4 5 1-3
Y A	JP 2001-155739 A (NISSHA Printing Co., Ltd.), 08 June 2001 (08.06.2001), paragraph [0028] (Family: none)	3, 5 1, 2, 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053535

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature common to the invention of claim 1 and the invention of claims 2-5 is an electrode for electrochemical elements, wherein communicating pores in a porous aluminum body having the communicating pores are filled with a mixture that contains an active material.

However, the above-said technical feature is publicly known as disclosed in JP 2007-87758, and therefore cannot be considered to be a special technical feature.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/04(2006.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M4/80(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/04, H01M4/139, H01M4/66, H01M4/80

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2007-87758 A (日産自動車株式会社) 2007.04.05, 【0040】, 【0052】, 【0085】 (ファミリーなし)	1, 2, 4 3, 5
X A	JP 2010-232171 A (日立金属株式会社) 2010.10.14, 【特許請求の範囲】, 【0022】 (ファミリーなし)	1 2-5
X Y A	JP 2007-95421 A (シャープ株式会社) 2007.04.12, 【0036】, 【0049】, 【0065】 (ファミリーなし)	2, 4 3, 5 1

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岸 智之

4 K

4 4 2 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2010-40218 A (出光興産株式会社) 2010. 02. 18, 【0060】, 【0063】 (ファミリーなし)	2, 4 3, 5 1
X Y A	JP 9-213307 A (エルナー株式会社) 1997. 08. 15, 【特許請求の範囲】, 【0018】, 【0026】, 【0056】 & US 5795680 A & EP 777288 A1	4 5 1-3
X Y A	JP 2004-71305 A (日立マクセル株式会社) 2004. 03. 04, 【0021】, 【0031】 (ファミリーなし)	4 5 1-3
Y A	JP 2001-155739 A (日本写真印刷株式会社) 2001. 06. 08, 【0028】 (フ ァミリーなし)	3, 5 1, 2, 4

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明と、請求項2～5に係る発明とは、活物質を含有する合剤が、連通気孔を有するアルミニウム多孔体の連通気孔中に充填された電気化学素子用電極という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、特開2007-87758号公報に開示されているように公知であるから、特別な技術的特徴であるとはいえない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。