(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
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/146464 A1

(51) 国際特許分類:
H01G 11/66 (2013.01) *H01M 4/66* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/057803

(22) 国際出願日: 2013 年 3 月 19 日(19.03.2013)

(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 2012-076186 2012 年 3 月 29 日(29.03.2012) JP

(71) 出願人: 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).

(72) 発明者: 真嶋 正利 (MAJIMA, Masatoshi); 〒 6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目１番１号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 細江 晃久 (HOSOE, Akihisa); 〒 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); 〒 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 (OKUNO, Kazuki); 〒 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, Kotaro); 〒 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); 〒 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). 境田 英彰 (SAKAIDA, Hideaki); 〒 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).

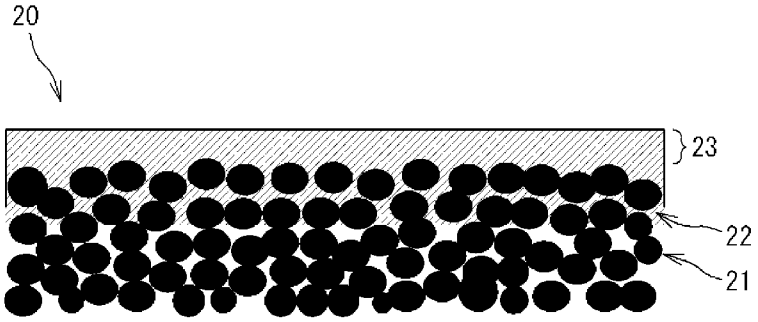
(74) 代理人: 特許業務法人サンクレスト国際特許事務所 (SUNCREST PATENT AND TRADEMARK ATTORNEYS); 〒 6500023 兵庫県神戸市中央区栄町通四丁目１番１１号 Hyogo (JP).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,

[続葉有]

(54) **Title**: ELECTRODE MATERIAL, AND CAPACITOR AND SECONDARY BATTERY USING SAID ELECTRODE MATERIAL

(54) 発明の名称 : 電極材料、及びこの電極材料を用いたキャパシタ、二次電池



(57) **Abstract**: Provided is an electrode material that is used in electrodes in electric double-layer capacitors, lithium-ion capacitors, and lithium secondary batteries and that has reduced internal resistance in order to improve output. Said electrode material is characterized in that: pores in the surface layer of one surface of a powder compact that contains, at least, an active-material powder are filled with a metal; and a metal coating is formed on said one surface. This electrode material can be formed by plating the aforementioned powder compact.

(57) 要約: 電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ及びリチウム二次電池の電極として用いられる電極材料であって、出力を向上させるために内部抵抗を低減させた電極材料を提供すること。少なくとも活物質粉末を含む粉末成形体の一方の表面の表層部の気孔に金属が充填され、かつ前記一方の表面に金属被膜が形成されていることを特徴とする電極材料であり、この電極材料は前記粉末成形体をめっき処理することにより形成することができる。

WO 2013/146464 A1

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, JP, 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, PA, 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, 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)）

明　細　書

発明の名称 ：

電極材料、及びこの電極材料を用いたキャパシタ、二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ及びリチウム二次電池に用いられる電極材料に関する。

背景技術

[0002] 近年、エネルギー貯蔵デバイスとして電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタが注目されている。

電気二重層キャパシタは、各種キャパシタ中でも容量が大きいため、電気機器のメモリーバックアップ用への利用が広がっており、最近ではハイブリッド車、燃料自動車等の自動車用にも多くの需要が期待されている。

[0003] 電気二重層キャパシタには、電池と同様に、ボタン型、円筒型、角型等といった種類がある。ボタン型は、例えば、活性炭電極層を集電体上に設けた分極性電極を一対として、その電極間にセパレータを配置して電気二重層キャパシタ素子を構成し、電解質とともに金属ケース内に収納し、封口板と両者を絶縁するガスケットで密封することにより製造される。円筒型は、この一対の分極性電極とセパレータを重ね、捲回して電気二重層キャパシタ素子を構成し、この素子に電解液を含浸させてアルミニウムケース中に収納し、封口材を用いて密封することにより製造される。角型も、基本的な構造はボタン型や円筒型と同様である。

[0004] この際に用いる電解液としては、リチウム系二次電池と同様に、非水電解質である有機溶媒に金属塩を溶解した液が主として採用されている。

[0005] この電気二重層キャパシタに用いる分極性電極は、リチウム系二次電池と同様で、一般的には、アルミニウム箔である集電体に、活性炭を塗布することにより製造される。この分極性電極を構成する集電体として、例えば、特許文献１～３に、非水電解質電気二重層キャパシタ用として種々のものが開

示されている。特許文献１には、アルミニウム、ステンレス等の金属集電体が開示されている。特許文献２には、ステンレス繊維のマットをステンレス箔に電気溶接した集電体が開示されている。特許文献３には、タンタル、アルミニウム及びチタニウムの少なくとも１種の金属からなる網状集電体が開示されている。

[0006] 特許文献４には多孔質不織布に導電性処理し、アルミニウムめっき層を積層して得たアルミニウム多孔体を集電体として用いることが記載され、特許文献５には樹脂多孔体に導電性処理して溶融塩電解によりアルミニウムめっき層を形成し、樹脂多孔体を除去して得たアルミニウム多孔体を集電体を用いることが記載されている。

[0007] 一方、リチウムイオンキャパシタは、活性炭を用いた分極性電極からなる正極と、リチウムイオンを吸蔵・放出し得る黒鉛等の炭素材料にリチウムイオンを吸蔵させた材料を電極材料として用いた負極と、リチウム塩を溶質とする非水電解液とを備えるエネルギー貯蔵デバイスであり、リチウムイオン二次電池と電気二重層キャパシタの特徴を併せ備えた性能を有している。リチウムイオンキャパシタはリチウムイオン二次電池よりも高い出力密度と良好な寿命特性を備えると共に、電気二重層キャパシタよりも高いエネルギー密度を有するという特徴がある。このリチウムイオンキャパシタは、リチウムイオン二次電池が適していないとされる高出力用途に適しており、ハイブリッド自動車の電源などへの利用が期待されている。

[0008] 特許文献６には、正極と負極を短絡させた後の正極及び負極電位が２．０Ｖ以下となるように、充電前に、負極及び／又は正極に対してリチウムイオンを予めドーピングさせたリチウムイオンキャパシタにおいて、負極活物質として、易黒鉛化性炭素前駆体の炭化物から形成することによって容量及びエネルギー密度を高くすることが記載されている。

また、特許文献７には正極集電体および負極集電体が、それぞれ表裏面を貫通する孔を備えたものとし、リチウムイオン供給源と負極の対向面積が負極面積の７５％以上、１００％未満し、セル内にリチウムイオン供給源を残さ

ずに負極にリチウムイオンをドーピングすることを可能とすることにより、リチウムイオンキャパシタの安全性及び品質を高くすることが記載されている。

[0009] 特許文献８にはリチウムイオンキャパシタの正極用集電体を多孔度が８０～９７％の不織布状ニッケルクロム合金とすることが記載されている。

更に、リチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度を得ることができる電池として各方面で盛んに研究が行われており、特許文献５にはリチウムイオン二次電池の集電体として三次元網状アルミニウム多孔体を用いることが記載されている。

[0010] 上記のように、電極の集電体として三次元網状金属多孔体を用い、この気孔に活物質を充填して得られた電極は集電体と活物質との接触面積が増大するため、電池内部抵抗を低下することができ、電池効率を向上させることができるが、内部抵抗を更に低減することが求められている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開平１１－２７４０１２号公報

特許文献2：特開平０９－２３２１９０号公報

特許文献3：特開平１１－１５００４２号公報

特許文献4：特開２０１０－１０３６４号公報

特許文献5：国際公開番号ＷＯ９８／０３３２２７号公報

特許文献6：特開２００６－３０３１１８号公報

特許文献7：特開２００６－２８６９１９号公報

特許文献8：特開２０１１－１８１９７２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ及びリチウムイオン二次電池に用いられる電極材料であって、電気二重層キャパシタ、

リチウムイオンキャパシタ及びリチウムイオン二次電池の出力を向上させるために内部抵抗を低減させた電極材料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

[0013] （１）少なくとも活物質粉末を含む粉末成形体の一方の表面の表層部の気孔に金属が充填され、かつ前記一方の表面に金属被膜が形成されていることを特徴とする電極材料。

（２）前記気孔中の金属及び前記一方の表面の金属被膜が、前記粉末成形体をめっき処理することにより形成されていることを特徴とする（１）に記載の電極材料。

（３）正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に位置するセパレータと、電解液とを備えた電気二重層キャパシタであって、前記正極及び負極が、（１）又は（２）に記載の電極材料であって前記活物質粉末として活性炭を用いた電極材料でなることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

（４）前記正極及び負極の前記金属がアルミニウムであることを特徴とする（３）に記載の電気二重層キャパシタ。

（５）正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に位置するセパレータと、電解液とを備えたリチウムイオンキャパシタであって、前記正極が、（１）又は（２）に記載の電極材料であって、前記活物質粉末として活性炭を用いた電極材料でなり、前記負極が、請求項１又は２に記載の電極材料であって、前記活物質粉末としてリチウムイオンを吸蔵、離脱しうる材料を用いた電極材料でなることを特徴とするリチウムイオンキャパシタ。

（６）前記負極の活物質に予めリチウムイオンを吸蔵させたことを特徴とする（５）に記載のリチウムイオンキャパシタ。

（７）前記正極の前記金属がアルミニウムであり、前記負極の前記金属が銅であることを特徴とする（５）又は（６）に記載のリチウムイオンキャパシタ。

（８）正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に位置するセパレータと、電解液とを備えたリチウム二次電池であって、前記正極及び負極が、（１

）又は（２）に記載の電極材料であって、前記活物質粉末としてリチウムイオンを吸蔵脱離することができる材料を用いた電極材料でなることを特徴とするリチウム二次電池。

（９）前記正極の前記金属がアルミニウムであり、前記負極の前記金属が銅であることを特徴とする（８）に記載のリチウムイオン二次電池。

（１０）前記正極の前記金属及び前記負極の金属が共にアルミニウムであることを特徴とする（８）に記載のリチウム二次電池。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、内部抵抗を低減することができ、出力を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]キャパシタの基本的構成を示す図である。

[図2]本発明の電極材料の断面を模式的に示した図である。

発明を実施するための形態

[0016] 集電体として三次元網状金属多孔体を用い、この気孔に電極用活物質（以下「活物質」という。）を充填した電極は、集電体と活物質との接触面積が増大するため、内部抵抗を低減することができ出力を向上させることができる。また、電解液の流通性が向上し、電流の集中が防止でき、キャパシタ及び電池の信頼性を向上させることができる。

[0017] しかしながら、三次元網状金属多孔体は例えばウレタンフォームを基材とし、この表面に金属被膜を形成したのち、基材を除去することによって得られるが、ウレタンフォームとしては通常はセル径が４００～５００μｍのものが用いられており、従ってウレタンフォームの表面に金属被膜を形成して得られる多孔質金属の骨格によって形成されるセル径も４００～５００μｍ程度のものとなる。

[0018] 一方、金属多孔質のセル内に充填される活物質は２０μｍ以下であり、このため、一つのセル内に多数の活物質が充填されており、セルの中央部付近にある活物質とセルの骨格との距離が長いため、内部抵抗が高くなり、出力

が向上しない。

アセチレンブラックなどの導電助剤を活物質ともにセル内に存在させることに内部抵抗を低減することはできるが、その効果は十分なものではない。

[0019] 本発明の電極材料は、三次元網状金属多孔体を用いないようにして上記課題を解決したものである。本発明の電極材料は、少なくとも活物質粉末を含む粉末成形体を基材としてめっき処理を施して粉末成形体の一方の表面の表層部の気孔に金属を充填すると共に粉末成形体の前記一方の表面に所定の厚みの金属被膜を形成し、この金属被膜を集電体として用いることにより、集電体と活物質との電気的接触を向上させたものであり、これによって内部抵抗を低減することができる。

また、本発明の電極材料は三次元網状金属多孔体を用いないので、材料コストを低減することができ、集電体を電極と一体化することができるので、電池組み立てのコストを低減することができる。

[0020] 以下、本発明を主に、電気二重層キャパシタ用電極材料及びリチウムイオンキャパシタ用電極材料を例として挙げて説明する。なお、リチウムイオン二次電池は電極材料の活物質が異なるだけで、電極材料の製造方法としては以下で述べる電気二重層キャパシタ用電極材料及びリチウムイオンキャパシタ用電極材料の製造方法を適用することができる。

以下では電気二重層キャパシタ（Electric Double Layer Capacitor）を「ＥＤＬＣ」ともいい、リチウムイオンキャパシタ（Lithium Ion Capacitor）を「ＬＩＣ」ともいう。

[0021] ［電気二重層キャパシタ］

（電気二重層キャパシタの構造）

図１に電気二重層キャパシタの基本的な構成を示す（リチウムイオンキャパシタについても同様である）。

セパレータ３で仕切られた有機電解液４中に、活物質を含む電極材料である正極１及び負極２が配置されている。正極１はリード線６に接続され、負極２はリード線７に接続されており、これら全体がケース５中に収納されて

いる。

電気二重層キャパシタにおいては、正極活物質及び負極活物質としては活性炭を使用する。また、めっきする金属としては正極及び負極共にＡＩを用いることが好ましい。

以下、本発明の電極材料及び電気二重層キャパシタについて詳述する。

[0022]（活物質）

電気二重層キャパシタ用の電極の活物質としては正極及び負極共に活性炭を用いる。

活性炭としては、電気二重層キャパシタ用に一般的に市販されているものを使用することができる。

活性炭の原料としては、例えば、木材、ヤシ殻、パルプ廃液、石炭、石油重質油、又は、それらを熱分解した石炭・石油系ピッチ、さらに、フェノール樹脂等の樹脂等が挙げられる。上記原料は炭化後に賦活するのが一般的であり、賦活法として、ガス賦活法及び薬品賦活法が挙げられる。ガス賦活法は、高温下で水蒸気、炭酸ガス、酸素等と接触反応させることにより活性炭を得る方法である。薬品賦活法は、上記原料に公知の賦活薬品を含浸させ、不活性ガス雰囲気中で加熱することにより、賦活薬品の脱水及び酸化反応を生じさせて活性炭を得る方法である。賦活薬品としては、例えば、塩化亜鉛、水酸化ナトリウム等が挙げられる。

[0023] 活性炭の粒径は限定的でないが、２０μｍ程度以下が好ましい。比表面積も限定的でなく、８００～３０００ｍ^2／ｇ程度が好ましい。この範囲とすることにより、キャパシタの容量を大きくすることができ、内部抵抗を小さくすることができる。

[0024]（導電助剤）

電極材料は必要に応じて、導電助剤を含有していてもよい。

導電助剤としては限定的でなく、公知又は市販のものが使用できる。例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、天然黒鉛（鱗片状黒鉛、土状黒鉛等）、人造黒鉛、酸化ルテニウム等が挙げられる。これら

の中でも、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維等が好ましい。これにより、キャパシタの導電性を向上させることができる。導電助剤の含量は限定的でないが、活性炭１００重量部に対して０．１～１０重量部程度が好ましく、より好ましくは０．２～５重量部である。１０重量部を超えると、静電容量が低下するおそれがある。

[0025] （バインダ）

バインダとしては限定的でなく、公知又は市販のものが使用できる。例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルクロリド、ポリオレフィン、スチレンブタジエンゴム、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。

バインダの含有量は限定的ではないが、活性炭１００重量部に対して好ましくは０．２～１０重量部、より好ましくは０．５～５重量部である。この範囲とすることにより、電気抵抗の増加及び放電容量の低下を防ぎながら、結着強度を向上させることができる。

[0026] （活物質を含む粉末成形体の成形）

－成形用混合物－

本発明の電極材料は活物質を含む粉末成形体をめっき処理することによって得られる。

このため、まず粉末成形体を作製するために活物質を含む成形用混合物を調製する。

粉末成形体を作製するには活物質に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成形用混合物を作製する。

[0027] 成形用混合物を作製する際に用いる有機溶剤としては、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

ーメチルー ２ ー ピロリドンなどが挙げられる。また、溶媒に水を使う場合、充填性を高めるために界面活性剤を使用しても良い。

[0028] バインダは成形用混合物を形成する際に溶媒と共に混合してもよいが、前もってバインダを溶媒に分散又は溶解させておいてもよい。例えば、フッ素樹脂を水に分散させたフッ素樹脂の水性ディスパージョン、カルボキシメチルセルロース水溶液等の水系バインダ；集電体として金属箔を用いたときに通常使用されるＰＶＤＦのＮＭＰ溶液等を使用することができる。

[0029] ー成形ー

前記成形用混合物を圧縮成形又は押出成形等によってシート状に成形した後、溶媒を除去して粉末成形体を得る。必要に応じて加熱処理を行ってもよい。加熱処理を施すことにより、バインダが溶融して粉末成形体の強度があがる。また、基材シート上に成形用混合物スラリーを塗布し、加熱処理した後に基材シートを剥離する方法によっても粉末成形体を得ることができる。

加熱処理の温度は、８０℃以上であり、好ましくは１００℃～２００℃である。

加熱時の圧力は、常圧であってもよく、減圧していてもよいが、減圧下で行うことが好ましい。減圧して行う際の圧力は、例えば１０００Ｐａ以下、好ましくは１～５００Ｐａで行えばよい。

加熱時間は、加熱雰囲気、圧力等に応じて適宜決定されるが、通常１～２０時間、好ましくは５～１５時間とすればよい。

[0030] （電極材料の作製）

上記で得た粉末成形体を基材とし、これにめっき処理を施す。

図２は活物質２１を含む粉末成形体にめっきを施して得られた電極２０の断面を模式的に示したものである。めっき処理を施すことによって粉末成形体の片側の表面の表層部の気孔中に金属２２を充填すると共に、粉末成形体の前記片側の表面に金属被膜２３を形成して正極又は負極を製造する。

粉末成形体の表面に形成される金属被膜２３はある程度の膜厚を有するようにすることにより集電体としての機能を奏する。

この時、粉末成形体の片側表面のみにめっきが行われる必要がある。このためには、めっきのアノードはめっきをしたい側だけに配置し、めっき液の攪拌をせずに実施する方法や、必要に応じて粉末成形体のめっきをしたくない側にシールを施す方法が効果的である。アルミニウム以外の金属の被膜は通常の水系めっき法で製造することができるが、アルミニウムは水系のめっき法では製造することが困難であり、国際公開２０１１／１１８４６０号に記載されているような、溶融塩浴を用いてめっきする方法を採用することによってアルミニウムの膜を形成することができる。

以下、溶融塩めっきについて述べる。

[0031]（溶融塩めっき）

粉末成形体を陰極とし、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。比較的低温で溶融する有機溶融塩浴を使用すると、粉末成形体中に含まれる結合剤樹脂を分解することがないので好ましい。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。

[0032] 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。イミダゾリウム塩浴は、比較的低温でめっきが可能であるため好ましい。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。溶融塩浴の温度は１０℃から６０℃、好ましくは２５℃から４５℃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、めっきが難しくなる。６０℃を超えると粉末成形体中の結合剤樹脂が分解する可能性があるので６０℃以下とすることが好ましい。

[0033] （セパレータ）

セパレータとしては、公知又は市販のものを使用できる。例えば、ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタラート、ポリアミド、ポリイミド、セルロース、ガラス繊維等からなる絶縁性膜が好ましい。セパレータの平均孔径は特に限定されず、通常０．０１～５μｍ程度であり、平均厚さは通常１０～１５０μｍ程度である。

[0034] （電解液）

電解液は、公知又は市販のものを使用でき、非水系電解液及び水系電解液のいずれも使用することができる。非水系電解液としては、例えば、テトラアルキルホスホニウムテトラフルオロボレートを溶解したプロピレンカーボネート溶液、テトラアルキルアンモニウムテトラフルオロボレートを溶解したプロピレンカーボネート溶液又はスルホラン溶液、トリエチルメチルアンモニウム・テトラフルオロボーレイト溶解したプロピレンカーボネート溶液等が挙げられる。水系電解液としては、例えば、水酸化カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ性水溶液が挙げられる。これらの中でも、本発明では、非水系電解液が好ましい。このような電解液を用いることにより、静電容量を向上させることができる。

[0035] （電気二重層キャパシタの作製）

めっき処理を施して得た正極及び負極の間にセパレータを挟み、電解液を正極、負極及びセパレータに含浸することによって本発明の電気二重層キャパシタを得る。

[0036] ［リチウムイオンキャパシタ］

（リチウムイオンキャパシタの構造）

本発明に係るリチウムイオンキャパシタは、正極及び負極からなる一対の

電極材料の間にセパレータを配置し、さらに電極材料及びセパレータに電解液を含浸させたものである。

（正極活物質）

リチウムイオンキャパシタ用の正極の活物質としては、電気二重層キャパシタ用の電極の活物質として用いられる活性炭と同様のものを用いることができる。

[0037]（負極活物質）

負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵脱離できる金属を主体とした負極活物質（例えば、黒鉛、チタン酸リチウム（$Li_4Ti_5O_{12}$）を用いることができる。正極のめっき金属としてアルミニウムを、負極のめっき金属としてＣｕを使用し、負極活物質にリチウムイオンを吸蔵させることで、負極の電位が下がりセル電圧を上げることが可能となる。キャパシタのエネルギーは電圧の二乗に比例するため、高いエネルギーを持ったキャパシタとすることができる。

負極活物質にリチウムにリチウムを吸蔵させる方法としては、負極と必要量のリチウム金属を接触させた状態で電解液に浸漬し、熱をかけることによりリチウムイオンを吸蔵させる方法、及び負極とリチウム金属をセパレータを介して対向させ、電解液中で定電流充電することにより、リチウムイオンを吸蔵させる方法等がある。

[0038] 本発明ではリチウム塩を含む非水電解液によりリチウムイオンを電荷として使用するため、リチウムの析出によるデンドライト成長、短絡といった危険が存在する。このため、負極へのリチウムイオンの吸蔵量は、あらかじめ吸蔵した分と、充電される分の和が、負極の吸蔵可能量以下であることが必要である。

[0039]（導電助剤）

正極及び負極には必要に応じて、導電助剤を含有していてもよい。

導電助剤としては電気二重層キャパシタについて述べたと同様のものが使用できる。

[0040] （バインダ）

バインダとしては電気二重層キャパシタについて述べたと同様のものが使用できる。

[0041] （活物質を含む正極用粉末成形体及び負極用粉末成形体の成形）

電気二重層キャパシタの電極材料の作製について述べたと同様にしてリチウムイオンキャパシタの正極用粉末成形体及び負極用粉末成形体を成形することができる。

[0042] （電極材料の作製）

上記で得た正極用粉末成形体及び負極用粉末成形体のそれぞれに、電気二重層キャパシタの電極材料の作製について述べたと同様にして、めっき処理を施すことによってリチウムイオンキャパシタの正極及び負極を作製することができる。

[0043] （セパレータ）

セパレータとしては、電気二重層キャパシタについて述べたと同様のセパレータを用いることができる。

[0044] （電解液）

負極の電解液としては充放電に必要なリチウム塩を有機溶媒に溶かしたものを使用することができる。

リチウム塩としては、例えば、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiPF_6$等を用いることができる。これらは、単独で用いてもよく、いずれか１種以上を混合して用いてもよい。

上記リチウム塩を溶かす溶媒としては、例えば、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、ブチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイト、エチルメチルカーボネイトから選ばれるいずれか１種以上を好ましく用いることができる。

特に、リチウム塩として$LiPF_6$を、溶媒としてエチレンカーボネイトとジエチルカーボネイトの混合溶液を用いることが好ましい。電解液のイオン伝導度が高くなり、キャパシタの内部抵抗を低く抑えることができる。

[0045] （リチウムイオンキャパシタの作製）

めっき処理を施して得た正極及び負極の間にセパレータを挟み、電解液を正極、負極及びセパレータに含浸することによって本発明のリチウムイオンキャパシタを得る。

実施例

[0046] 以下、本発明のリチウムイオン二次電池用の電極材料の実施例を示す。しかし、これらの実施例は例示であって、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではなく、本発明の範囲は請求の範囲の範囲によって示され、請求の範囲の範囲と均等の意味及び範囲内でのすべての変更が含まれる。

[0047] ［実施例１］

（ＥＤＬＣ正極１の製造）

－正極用粉末成形体の製造－

活性炭粉末（比表面積約２２００ｍ^2／ｇ、平均粒径約６μｍ）８０質量％、導電助剤としてのケッチェンブラック１０重量％、ＰＴＦＥ１０質量％からなる混合物にエタノールを加えて混練し、ロール圧延して幅１０ｃｍ、長さ１０ｃｍ、厚さ１．２ｍｍのシートとし、次いでこのシートを２００℃で２時間乾燥して［ＥＤＬＣ正極用粉末成形体１］を得た。

[0048] －溶融塩めっき－

上記で得た［ＥＤＬＣ正極用粉末成形体１］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℃以下）としたグローブボックス内に入れ、温度４０℃の溶融塩アルミめっき浴（３３ｍｏｌ％ＥＭＩＣ－６７ｍｏｌ％$AlCl_3$）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、対極のアルミニウム板（純度９９．９９％）を陽極側に接続した。この時、［ＥＤＬＣ正極用粉末成形体１］の片側表面のみにめっきが形成されるように対極のアルミニウム板はめっきをしたい側だけに配置し、めっき液の攪拌をせずに実施した。

電流密度３．６Ａ／ｄｍ^{2}の直流電流を９０分間印加してめっき処理して［

ＥＤＬＣ正極１］を得た。めっき浴の攪拌はテフロン（登録商標）製の回転子を用いてスターラーにて行った。

得られた［ＥＤＬＣ正極１］の断面を観察すると粉末成形体の片側表面の表層部の気孔内にアルミニウム金属が充填されており、粉末成形体の片側表面には膜厚２０μｍのアルミニウム被膜が形成されていた。

[0049] ［実施例２］

（ＥＤＬＣ負極１の製造）

［ＥＤＬＣ正極１］と同様の製造方法によって［ＥＤＬＣ負極１］を作製した。

[0050] ［実施例３］

（ＬＩＣ正極１の製造）

［ＥＤＬＣ正極１］と同様の製造方法によって［ＬＩＣ正極１］を作製した。

得られた［ＬＩＣ正極１］の断面を観察すると対極のアルミニウム板側はアルミニウム金属が活物質及び固体電解質表面に被覆されており、粉末成形体の最表面には膜厚５μｍのアルミニウム被膜が形成されていた。

[0051] ［実施例４］

（ＬＩＣ負極１の製造）

－負極用粉末成形体の製造－

活物質としては平均粒径が１０μｍの黒鉛粉末を用意し、この黒鉛粉末と、ＰＴＦＥとケッチェンブラック（導電助剤）を質量％で８０：１０：１０の割合で混合した。この混合物にエタノールを滴下して混合し、負極粉末成形体用の粉末混合物を作製した。この粉末混合物をロール圧延して幅１０ｃｍ、長さ１０ｃｍ、厚さ１．２ｍｍのシートとし、次いでこのシートを２００℃で２時間乾燥して［ＬＩＣ負極用粉末成形体１］を得た。

[0052] －銅めっき－

［ＬＩＣ負極用粉末成形体１］を公知の硫酸銅めっき浴に浸漬して電気メッキを行った。浴組成は硫酸銅２００ｇ／Ｌ、硫酸５０ｇ／Ｌとした。対極

にはリンを含んだ銅版を用いた。この時、［ＬＩＣ用負極正極用粉末成形体１］の片側表面のみにめっきが成されるように対極の銅板はめっきをしたい側だけに配置し、めっき液の攪拌をせずに実施した。

得られた［ＬＩＣ負極１］は対極の銅板側は銅が活性炭表面に被覆されており、粉末成形体の最表面には膜厚５μｍのアルミニウム被膜が形成されていた。

[0053] ［実施例５］

（電気二重層キャパシタ１の作製）

［ＥＤＬＣ正極１］及び［ＥＤＬＣ負極１］を１８０℃、５時間減圧下で乾燥した。それぞれ３ｃｍ×３ｃｍに切断しタブリードを接続した。これら電極のめっき被膜が形成されていない面同士を向かい合わせ、その間にセルロース繊維製セパレータ（厚さ４０μｍ、密度０．４５ｇ／ｃｍ^3、多孔度７０％）を設置した。次いで、この積層体をアルミラミネート袋内に収納し、非水系電解液（テトラエチルホスホニウムテトラフルオロボレートを１ｍｏｌ／ｌ溶解したプロピレンカーボネート溶液）を、電極及びセパレータに含浸した。さらに、セル内を減圧して封止することにより、試験用の［電気二重層キャパシタ１］を作製した。定格電圧は２．５Ｖとした。

同様の手法で同仕様の電気二重層キャパシタを計１０個作製した。

[0054] ［実施例６］

（リチウムイオンキャパシタ１の作製）

［ＬＩＣ正極１］及び［ＬＩＣ負極１］を１８０℃、５時間減圧下で乾燥した。それぞれ３ｃｍ×３ｃｍに切断しタブリードを接続した。これら電極のめっき被膜が形成されていない面同士を向かい合わせ、その間にセルロース繊維製セパレータ（厚さ４０μｍ、密度０．４５ｇ／ｃｍ^3、多孔度７０％）を設置した。次いで［ＬＩＣ負極１］と、タブリードを接続した厚さ１０μｍのリチウム金属箔とを向かい合わせ、その間にポリオレフィン樹脂製セパレータ（厚さ２０μｍ、多孔度５０％）を設置した。この積層体をアルミラミネート袋内に収納し、非水系電解液（１ｍｏｌ／ＬのＬｉＰＦ$_6$を溶かし

た、エチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）を体積比１：１で混合した電解液）を注入して電極及びセパレータに含浸した。セル内を減圧して封止して、試験用［リチウムイオンキャパシタ１］を作製した。

同様の手法で同仕様のリチウムイオンキャパシタを計１０個作製した。

[0055] ［比較例１］

集電体としてアルミニウム箔（厚さ２５μｍ）を用い、上記［ＥＤＬＣ正極用粉末成形体１］及び［ＥＤＬＣ負極用粉末成形体１］のそれぞれの面に導電性接着剤を塗布して前記アルミニウム箔を貼り付けて［ＥＤＬＣ正極２］及び［ＥＤＬＣ負極２］を得た。

次いで、これらの電極を用いた以外は実施例５と同様にして［電気二重層キャパシタ２］を作製した。

[0056] ［比較例２］

正極用集電体としてアルミニウム箔（厚さ２５μｍ）を用い、負極用集電体として銅箔（厚さ２５μｍ）を用い、上記［ＬＩＣ正極用粉末成形体１］の表面にアルミニウム箔を、また、［ＬＩＣ負極用粉末成形体１］の表面に銅箔をそれぞれ導電性接着剤を用いて貼り付けて［ＬＩＣ正極２］及び［ＬＩＣ負極２］を得た。

次いで、これらの電極を用いた以外は実施例６と同様にして［リチウムイオンキャパシタ２］を作製した。

[0057] ＜静電容量の評価＞

実施例５、６、比較例１、２のキャパシタ及びリチウムイオンキャパシタについて充電を２ｍＡ／ｃｍ^{2}で２時間、放電を１ｍＡ／ｃｍ^{2}で行い、初期静電容量及び充電電圧・作動電圧範囲を調べた。それらの平均値を表１に示す。

[0058]

[表1]

	静電容量 (F)	充電電圧 (V)
実施例5	13.2	2.5
実施例6	13.4	4
比較例1	7.5	2.5
比較例2	7.8	4

[0059] 表１から明らかなように、実施例５、６のキャパシタは、比較例１、２のＡｌ箔を使用したキャパシタよりも、静電容量が大きく、エネルギー密度が向上できる。

＜耐久性試験＞

[0060] 耐久性評価法として充放電サイクル特性を調べた。サイクル特性はセルの寿命を現す重要な指標である。条件として、雰囲気温度４５℃で０．５～３．０Ｖの間で１ｍＡの定電流による充放電サイクルを１万回繰り返し、１万サイクル後の放電容量を測定し、初期容量と比較して評価を行った。その結果を表２に示す。

[0061] [表2]

	静電容量(F)		
	初期	1万ｻｲｸﾙ後	維持率(%)
実施例5	13.2	12.5	94.7
実施例6	13.4	12.6	94.0
比較例1	7.5	6.9	92.0
比較例2	7.8	7.2	92.0

[0062] 表２から明らかなように、実施例５、６のキャパシタは比較例１、２と同様、１万サイクル経過後も静電容量の変化は小さかった。したがって、本発明の電気二重層キャパシタは、高い静電容量が得られるとともに、寿命に優れていることが分かった。

以上により、本発明の集電体をキャパシタ用の電極に用いた場合、従来のキャパシタに比べて容量・耐久性に優れたキャパシタを提供できることが分かった。

符号の説明

[0063] １　正極

２　負極

３　セパレータ

４　有機電解液

５　ケース

６　リード線

７　リード線

２０　電極

２１　活物質

２２　金属

２３　金属被膜

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも活物質粉末を含む粉末成形体の一方の表面の表層部の気孔に金属が充填され、かつ前記一方の表面に金属被膜が形成されていることを特徴とする電極材料。

[請求項2] 前記気孔中の金属及び前記一方の表面の金属被膜が、前記粉末成形体をめっき処理することにより形成されていることを特徴とする請求項１に記載の電極材料。

[請求項3] 正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に位置するセパレータと、電解液とを備えた電気二重層キャパシタであって、前記正極及び負極が、請求項１又は２に記載の電極材料であって、前記活物質粉末として活性炭を用いた電極材料でなることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

[請求項4] 前記正極及び負極の前記金属がアルミニウムであることを特徴とする請求項３に記載の電気二重層キャパシタ。

[請求項5] 正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に位置するセパレータと、電解液とを備えたリチウムイオンキャパシタであって、前記正極が、請求項１又は２に記載の電極材料であって、前記活物質粉末として活性炭を用いた電極材料でなり、前記負極が、請求項１又は２に記載の電極材料であって、前記活物質粉末としてリチウムイオンを吸蔵、離脱しうる材料を用いた電極材料でなることを特徴とするリチウムイオンキャパシタ。

[請求項6] 前記負極の活物質に予めリチウムイオンを吸蔵させたことを特徴とする請求項５に記載のリチウムイオンキャパシタ。

[請求項7] 前記正極の前記金属がアルミニウムであり、前記負極の前記金属が銅であることを特徴とする請求項５又は６に記載のリチウムイオンキャパシタ。

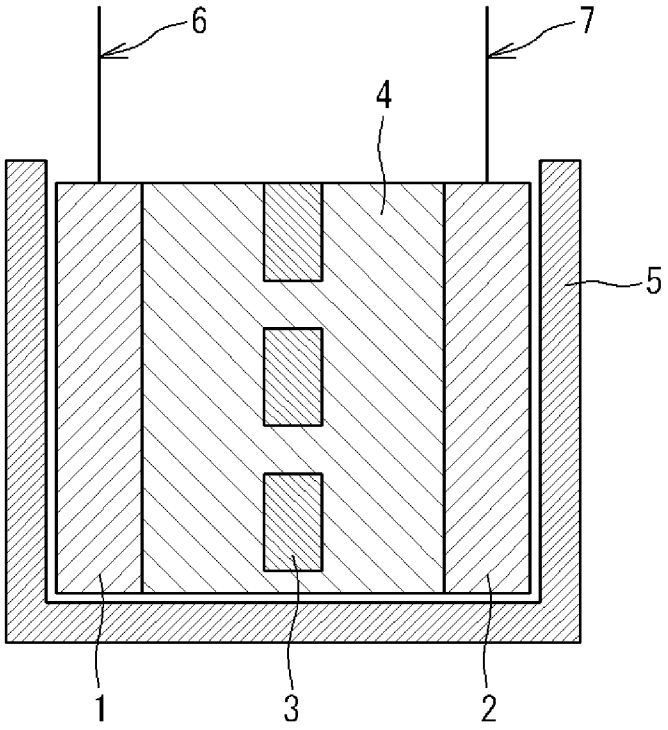
[請求項8] 正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に位置するセパレータと、電解液とを備えたリチウム二次電池であって、前記正極及び負極

が、請求項１又は２に記載の電極材料であって、前記活物質粉末としてリチウムイオンを吸蔵脱離することができる材料を用いた電極材料でなることを特徴とするリチウム二次電池。

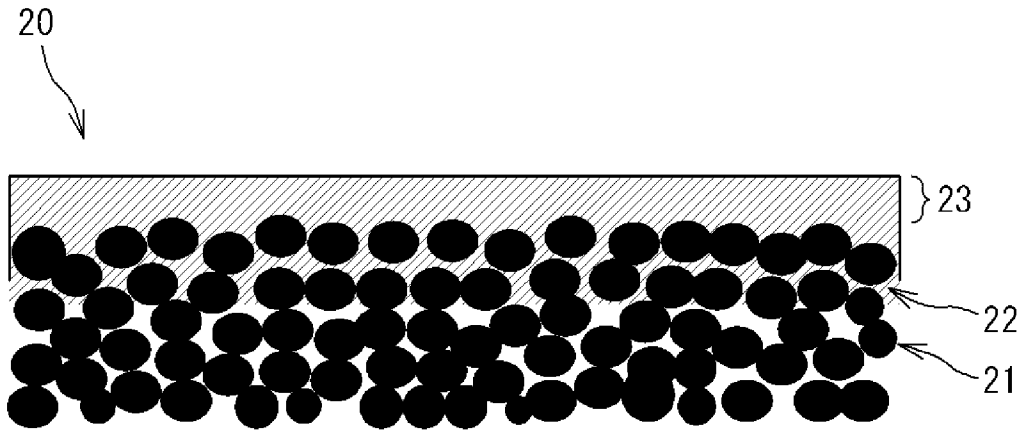
［請求項9］ 前記正極の前記金属がアルミニウムであり、前記負極の前記金属が銅であることを特徴とする請求項８に記載のリチウム二次電池。

［請求項10］ 前記正極の前記金属及び前記負極の金属が共にアルミニウムであることを特徴とする請求項８に記載のリチウム二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/057803

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01G11/66(2013.01)i, *H01M4/13*(2010.01)i, *H01M4/66*(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)
H01G11/66, H01M4/13, H01M4/66

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 04-293218 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 16 October 1992 (16.10.1992), paragraphs [0001], [0007], [0011] (Family: none)	1-3 4-10
Y	JP 2008-034557 A (Kyoto University), 14 February 2008 (14.02.2008), paragraphs [0059], [0064] (Family: none)	5-10
Y	JP 59-004114 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 January 1984 (10.01.1984), page 3, lower right column, lines 3 to 7 & US 4562511 A & EP 112923 A1 & DE 3381893 D	4,7,9,10

☒ 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 09 May, 2013 (09.05.13)	Date of mailing of the international search report 21 May, 2013 (21.05.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/057803

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-175410 A (Hitachi Capacitors Co., Ltd.), 19 July 1988 (19.07.1988), page 1, lower right column, lines 9 to 20 (Family: none)	1-10
E,X	JP 2013-084422 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 09 May 2013 (09.05.2013), paragraphs [0007], [0024], [0080] (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５７８０３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01G11/66(2013.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/66(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01G11/66, H01M4/13, H01M4/66

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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 04-293218 A (旭硝子株式会社) 1992.10.16, 段落【0001】、【0007】、【0011】（ファミリーなし）	１－３ ４－１０
Y	JP 2008-034557 A (国立大学法人京都大学) 2008.02.14, 段落【0059】、【0064】（ファミリーなし）	５－１０
Y	JP 59-004114 A (松下電器産業株式会社) 1984.01.10, 第３ページ右下欄第３行-第７行 & US 4562511 A & EP 112923 A1 & DE 3381893 D	４，７，９，１０

☑　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	国際調査報告の発送日
０９．０５．２０１３	２１．０５．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　５Ｄ　９８４８
小林　大介
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５５１

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
Ａ	JP 63-175410 A（日立コンデンサ株式会社）1988.07.19, 第１ページ右下欄第９行-第20行（ファミリーなし）	１－１０
ＥＸ	JP 2013-084422 A（日産自動車株式会社）2013.05.09, 段落【0007】、【0024】、【0080】（ファミリーなし）	１－１０