

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5859016号
(P5859016)

(45) 発行日 平成28年2月10日 (2016. 2. 10)

(24) 登録日 平成27年12月25日 (2015. 12. 25)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 G 11/36 (2013. 01)

H O 1 G 11/36

H O 1 G 11/70 (2013. 01)

H O 1 G 11/70

H O 1 G 11/86 (2013. 01)

H O 1 G 11/86

H O 1 M 4/66 (2006. 01)

H O 1 M 4/66

A

H O 1 M 4/80 (2006. 01)

H O 1 M 4/80

C

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2013-539915 (P2013-539915)
 (86) (22) 出願日 平成23年11月11日 (2011. 11. 11)
 (65) 公表番号 特表2014-502046 (P2014-502046A)
 (43) 公表日 平成26年1月23日 (2014. 1. 23)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/060285
 (87) 国際公開番号 W02012/067952
 (87) 国際公開日 平成24年5月24日 (2012. 5. 24)
 審査請求日 平成26年10月16日 (2014. 10. 16)
 (31) 優先権主張番号 61/414, 697
 (32) 優先日 平成22年11月17日 (2010. 11. 17)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
 -3427, セント ポール, ポスト オ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100162640
 弁理士 柳 康樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性コーティングを有する電流コレクタを備える電気化学的導電性物品及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電流コレクタと、

前記電流コレクタと接触するグラファイトコーティングと、を備え、

前記グラファイトコーティングが、結合剤を含まず、

前記電流コレクタが、多孔質金属を含み、

前記グラファイトコーティングが、前記多孔質金属のナノ細孔性を維持しながら前記多
孔質金属のナノ多孔質構造を覆っている、導電性物品。

【請求項 2】

前記多孔質金属が、エッチングされたアルミニウムを含む、請求項 1 に記載の導電性物
品。 10

【請求項 3】

第 1 の表面及び第 2 の表面を有する多孔質金属箔を用意するステップと、

炭素粉末を前記多孔質金属箔の前記第 1 の表面に付着させるステップであって、前記炭
素粉末を塗料溶媒又は結合剤が存在しない乾燥粉末として付着させるステップと、前記炭素粉末を付着させるステップに続いて、前記多孔質金属箔の前記第 1 の表面を振
動パッドで研磨するステップと、前記多孔質金属箔のナノ細孔性を維持しながら前記多孔質金属箔のナノ多孔質構造を覆
うグラファイトコーティングを形成するステップと、を含む、電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[分野]

本開示は、電気化学キャパシタ又は電気化学セル等のエネルギー貯蔵装置に有用であり得る電気化学的導電性物品に関する。

【0002】

[背景]

化石燃料の利用可能性の減少に対する懸念から、将来のエネルギー需要のために風力及び太陽光等の自然動力源を使用することへの関心が高まりつつある。これらの動力源のいくつかは、継続的にエネルギーを生産しない。例えば、風が常に吹くとは限らず、また太陽が常時照るとは限らない。したがって、エネルギー貯蔵装置及びシステムが、エネルギー生産の中断時間の間、これらの自然動力源から集められたエネルギーの使用を可能にするために、ますます需要のあるものとなっている。

【0003】

リチウムイオン電気化学セル等の電気化学セル、及び「スーパーキャパシタ」として知られている電気化学キャパシタは、可能性のあるエネルギー貯蔵装置として関心の最前線にある。しかしながら、これらのエネルギー貯蔵装置の性能は、携帯用電子機器からハイブリッド電気自動車及び大型産業設備に至るまで、将来の電子システムのより高い需要を満たすために相当向上させる必要がある。

【0004】

リチウムイオン電気化学セルは、コストのかかるものであるが、高エネルギー密度を提供することができる。しかしながら、リチウムイオン電池は、電力を供給するのに比較的時間がかかり、再充電するのに時間もかかる。近年では、数秒で完全に充電又は放電されることができる電気化学キャパシタを開発することへの関心が高まっているが、リチウムイオン電池より低いエネルギー密度を有する。電気化学キャパシタは、例えば、無停電電力供給、停電から保護するために使用されるバックアップ供給、及び負荷平準化等のエネルギー貯蔵分野のいくつかの応用において、リチウムイオン電気化学セルを補完し、又は置き換える重要な役割を有し得る。

【0005】

リチウムイオン電気化学セル及び電気化学キャパシタは両方ともに、電流コレクタを備える電極を含む。リチウムイオン電気化学セルの電極は典型的に、アルミニウム箔又は銅箔等の金属箔を含む。電気化学的に活性な複合材料が次に、電極を形成するためにこれらの箔上に配設される。この複合材料の高表面積又は多孔性が次に、この活性材料の大部分へのリチウムイオンの移動を可能にし、したがって、エネルギー貯蔵の大容量を提供する。電気化学キャパシタは、エッチングされたアルミニウム等の高表面積電流コレクタを利用することによって大容量を確保する。典型的に、電気化学キャパシタに有用であり得る従来の電極は、電流コレクタを活性炭に蒸着又は結合することによって製造することができる。

【0006】

電気化学キャパシタの電極をより小さく、かつより軽くする目的で、米国特許第7,046,503号(Hinokiら)は、コーティングし、その後、コーティングによる下塗り層上に炭素材料及び結合剤を含む電極層を形成することによって、電流コレクタ上に導電性粒子及び結合剤を含む下塗り層を形成することを開示している。導電性金属片を含み、順に電流コレクタとの電氣的接触を向上させる導電性コーティングを有するリチウムポリマー又はリチウムイオン電気化学セルの電流コレクタが、例えば、米国特許出願公開第2010/0055569号(Divigalpitiaら)に開示されている。この開示された電流コレクタは、約200ナノメートル未満の最大の厚さを有する、実質的に均一のナノスケールの炭素コーティングを含む。

【0007】

[概要]

例えば、リチウムイオン電気化学セル又は電気化学キャパシタに使用するための、高導電率及び高表面積を有する導電性電極等の導電性物品が必要である。単純かつ経済的である、そのような導電性物品を生産する方法も必要である。最後に、高いエネルギー容量及び高い電源供給率を提供するためのエネルギー貯蔵システムに使用され得る導電性物品が必要である。

【0008】

一態様では、電流コレクタ及び電流コレクタと接触する炭素コーティングを備える導電性物品が提供され、炭素コーティングは、結合剤を含まず、電流コレクタは、多孔質金属を含む。多孔質金属は、アルミニウムを含む得、アルミニウムは、エッチングされ得る。炭素コーティングは、グラファイトを含む得、電気化学的導電性物品は、電気化学二重層キャパシタであり得る電気化学キャパシタを備え得る。

10

【0009】

別の態様では、電流コレクタと、炭素から本質的になり、電流コレクタと接触しているコーティングとを備える導電性物品が提供され、電流コレクタは、多孔質アルミニウムを含む。炭素は、グラファイトであり得、電気化学的導電性物品は、電気化学二重層キャパシタであり得る電気化学キャパシタを備え得る。

【0010】

更に別の態様では、第1の表面及び第2の表面を有する多孔質金属箔を提供することと、炭素粉末を多孔質金属箔の第1の表面に適用することと、多孔質金属箔の第1の表面を振動パッドで研磨することと、を含む、電極の製造方法が提供される。多孔質金属は、エッチングされたアルミニウムを含む得、炭素粉末は、グラファイトを含み得る。炭素粉末は、多孔質金属の第1の表面上に粉末を散布することと、第1の表面を、一実施形態では手動で、又は別の実施形態では動力工具を使用することによって、振動パッドを前後に動かすことによって研磨することとによって適用され得る。提供される方法はまた、炭素粉末を多孔質金属フィルム第2の表面に適用することと、多孔質金属箔の第2の表面を振動パッドで研磨することとを含む。

20

【0011】

本開示では、

「活性」又は「電気的に活性」は、リチウムが可逆的に挿入され、電気化学的手段によって取り出され得る材料を指す。

30

【0012】

提供される導電性物品及びその製造方法は、リチウムイオン電気化学セル又は電気化学キャパシタに有用であり得る高導電率及び高表面積を有する導電性電極を提供することができる。提供される方法は、単純であり、バフ掛けパッド等の安価な設備及びグラファイト粉末を必要とし、経済的である。提供される導電性物品は、高いエネルギー容量及び高い電源供給率を提供するためのエネルギー貯蔵システムに使用され得る。

【0013】

上記の概要は、本発明の全ての実施のそれぞれの開示される実施形態を説明することを目的としたものではない。「図面の簡単な説明」及びこれに続く「発明を実施するための形態」において、実例となる実施形態をより詳しく例示する。

40

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】商用のスーパーキャパシタの略図。

【図2】提供されるプロセスに有用であるウェブコーティングラインの平面図。

【図3】図2に例示されたウェブコーティングラインの側面図。

【図4a】上面図。

【図4b】エッチングされたアルミニウムの電流コレクタのグレーディング角の図。

【図5a】上面図。

【図5b】提供される方法によって製造される、提供される電気化学的導電性物品のグレーディング角の図。

50

【 0 0 1 5 】

[詳細な説明]

以下の説明において、本明細書の説明の一部を構成し、いくつかの特定の実施形態が例として示される添付の一連の図面を参照する。本発明の範囲又は趣旨を逸脱せずに、その他の実施形態が考えられ、実施され得ることを理解すべきである。したがって、以下の詳細な説明は、限定的な意味で解釈されるべきではない。

【 0 0 1 6 】

他に指示がない限り、本明細書及び特許請求の範囲で使用される特徴の大きさ、量、物理特性を表わす数字は全て、どの場合においても用語「約」によって修飾されるものとして理解されるべきである。それ故に、そうでないことが示されない限り、前述の明細書及び添付の特許請求の範囲で示される数値パラメータは、当業者が本明細書で開示される教示内容を用いて、目標対象とする所望の特性に応じて、変化し得る近似値である。終点による数の範囲の使用は、その範囲内（例えば、1～5は、1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、及び5を含む）の全ての数及びその範囲内の任意の範囲を含む。

【 0 0 1 7 】

リチウムイオン電気化学セルは、動力工具、携帯電話、個人用表示装置、カムコーダー、玩具、及びハイブリッド電気自動車等の電子装置の電力を供給するのに使用されることが増えている。リチウム電気化学セルは、エネルギーを貯蔵するために高容量を有し得るが、リチウムイオンが電気化学的に活性な材料に拡散し、電気化学的に活性な材料から拡散する必要性により、放電し、再充電するのに時間がかかる傾向がある。典型的な電気化学的に活性な材料は、カソードについては合金属酸化物、アノードについては黒鉛状炭素又はシリコン若しくはスズの合金を含み得る。

【 0 0 1 8 】

スーパーキャパシタとも呼ばれる電気化学キャパシタもまた、エネルギーを貯蔵することができる。電気化学キャパシタは、リチウムイオン電気化学セルより低いエネルギー密度を有するが、非常に迅速に充電され、又は放電されることができる。これらの装置は、無停電電源が必要とされる状況又は負荷平準化に有用であることが示されてきた。電気化学キャパシタは、イオン吸収によって機能することができる。これらの電気化学キャパシタは、電気化学二重層キャパシタ（EDLC）として既知である。迅速な表面酸化還元反応として既知である電気化学キャパシタの別の種類がある。これらの電気化学キャパシタは、擬キャパシタとして既知である。本明細書に用いられる電気化学キャパシタ及び材料の概要は、例えば、P. Simon and Y. Gogotsi, Nature Materials, 7, 845～854 (2008) による報告において見出すことができる。

【 0 0 1 9 】

電気化学二重層キャパシタ又はEDLCは、電気化学的に安定し、高い接触可能な比表面積を有する活性材料上の電解質のイオンの可逆吸収を用いて、静電的に電荷を貯蔵する。EDLCでは、電荷分離が、二重層キャパシタを形成する電極/電解質界面での分極で生じる。キャパシタは、ヘルムホルツの式に従い、

$$C = \frac{\epsilon_r}{d} \cdot A$$

等式(1)

式中、 ϵ_r が電解質の誘電率であり、 ϵ_0 が真空の誘電率であり、 d が二重層の有効厚さ（電荷分離距離）であり、 A が電極表面積である。キャパシタンスの量、 C は、電極表面に正比例し、電荷分離距離に反比例する。

【 0 0 2 0 】

EDLCでは、電解質の拡散層は、電極表面に近いイオンの蓄積により形成される。したがって、分離された電荷の間の距離 d は、電極表面に非常に近くにあり得るため、拡散層の寸法を順序付けることができる。したがって、EDLCでは、距離 d は、非常に小さなものであり得、ナノメートル程度である。電解質にエネルギーを貯蔵する電界は、電荷分離によって生成される。EDLCが貯蔵し得るエネルギーの量は、キャパシタンスに直

10

20

30

40

50

接関連している。電極の表面積が高くなるほど、EDLCに貯蔵され得るエネルギーが多くなる。

【0021】

二重層を充電することによって大容量に達する鍵及びEDLCは、高い比表面積導電性電極材料を用いることによるものである。この目的のために、典型的な電気化学キャパシタは、炭素、又はより具体的に、黒鉛状炭素を使用する。黒鉛状炭素は、高導電率、電気化学的安定性、及び開放気孔率を有する。典型的に、活性化され、かつ炭化物由来の炭素、炭素繊維、繊維、ナノチューブ、及び炭素の他の形態が、高い比表面積及び低コストであることからEDLCに使用される。

【0022】

ウルトラキャパシタとしても知られているスーパーキャパシタ又は電気化学キャパシタ(EC)若しくは電気二重層キャパシタ(EDLC)は、高表面積炭素でコーティングされた2つの導電性箔の間に、イオン導電膜であるセパレータを挟むことによって製造される。このサンドイッチ構造には、電解質、通常、テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウム(TEABF_4)のようなアセトニトリルとイオン伝導体の混合等の有機電解質が染み込まされている。高表面積炭素で形成される電気二重層が、大容量をもたらす。導電性金属箔は、キャパシタと共に接続し、電荷を外界に移動するために使用される。電流コレクタ、活性材料(高表面積炭素)、及び電解質は、イオン及び電子によって電氣的に接続され、それぞれの界面のインピーダンスは、効率的に電荷(電力)移動するために最小化される必要がある。インピーダンスに関する最も弱い界面の1つは、電流コレクタ箔と活性材料との間である。

【0023】

電流コレクタ及び電流コレクタと接触する炭素コーティングを含む導電性物品が提供される。この炭素コーティングは、結合剤を含まず、電流コレクタは、多孔質金属を含む。等式(1)で上述したように、電気化学キャパシタ等の導電性物品の容量は、電流コレクタ(容量性プレートとして既知である)の表面積に正比例する。金属箔等の電流コレクタの表面積は、エッチングによって実質的に増大され得る。典型的に、金属箔は、銅、ニッケル、ステンレス鋼、又はアルミニウムであり得る。アルミニウムが、典型的に、電気化学キャパシタに使用される。アルミニウムは、その表面上の天然酸化層によって生成され得る、絶縁する高界面インピーダンスを取り出すために、電流コレクタとしての使用前にエッチングされる。例えば、米国特許第5,591,544号(Fanteuxら)は、天然酸化層を取り出すために、塩酸及び塩化銅等のエッチング剤でアルミニウム電流コレクタをエッチングすることに続いて、表面を不動態化し、親水性表面を電流コレクタ表面上にもたらし、炭素及び遷移金属酸化物を含み得るプライマーで電流コレクタのエッチングされた表面をプライミングすることを示している。電気化学キャパシタに有用であるエッチングされたアルミニウム箔は、例えば、Hitachi Chemical Co., America, Ltd., Boston, MA.から又は商標名30CBでJCC group of Japan Capacitor Industrial Co., Ltd, Tokyo, Japanから市販されている。エッチングされたアルミニウムは、約100ナノメートル未満、約50ナノメートル未満、又は更に約10ナノメートル未満の平均寸法を有する細孔を有するナノ多孔質構造を有する。

【0024】

この提供される導電性物品もまた、電流コレクタと接触する炭素コーティングを有する。この炭素コーティングは、結合剤を含まない。この炭素コーティングは、炭素及び追加の構成成分を含み得る。炭素は、任意の形態又は種類の炭素であり得る。提供される電極に有用な代表的な炭素としては、グラファイト、カーボンブラック、ランブブラック、又はその他の当業者に周知の導電性炭素材料などの、導電性炭素が挙げられる。典型的には、剥落性炭素粒子(すなわち、剪断力がかかるとフレーク状、スケール状、シート状、又は層状にくずれるもの)が使用される。有用な剥落性炭素粒子の例としては、HSAG300(Timcal Graphite and Carbon(Bodio, Swit

10

20

30

40

50

zerland) から入手可能) がある。他の有用な材料には SUPER P 及び ENSACO (Timcal) があるが、これらに限定されない。

【0025】

炭素コーティングは、乾燥組成物として適用することができる（実質的に溶媒が存在しない）。炭素コーティングを乾燥組成物として適用するための代表的なプロセスは、例えば、米国特許第 6,511,701 号 (Divigalpitia) に見出すことができる。詳細が後述されるこのプロセスは、エッチングされた金属性基材上に非常に薄いナノスケールの炭素コーティングを提供することができる。意外にも、炭素コーティングがエッチングされたアルミニウム等のナノ細孔性を有するエッチングされた金属性基材上に乾燥組成物として適用されるとき、この基材のナノ細孔性は、炭素コーティングが適用された後に実質的に維持される。

10

【0026】

別の態様では、導電性物品は、上述されるようなものを有する電流コレクタ及び電流コレクタと接触しているコーティングを備え得、そのコーティングは炭素から本質的になる。他の活性材料又は結合剤が、コーティング内に存在し得ることはない。このコーティングは、グラファイトを含む得、この物品は、電気化学二重層キャパシタ等の電気化学キャパシタ内に備えられ得る。

【0027】

図 1 は、市販されている電気化学キャパシタの略図である。電気化学キャパシタ 100 は、基材の両側にコーティングされた炭素コーティング 104a 及び 104b を有するアルミニウム箔基材 102 を含む。電解質に対して多孔質である任意の絶縁材料であり得るセパレータ 106 は、炭素コーティングされた基材のうちの 1 つの面の上部に配置される。典型的に、ポリ(フッ化ビニリデン)が使用され得る。この層状構造が次に、スプール 108 を形成するために巻かれてもよく、これが次に電解質を含むキャニスタ又は缶内に配置され得る。動作可能にするために、導電性のリード線(図示せず)が、キャパシタの適切な部分に付着される必要がある。

20

【0028】

別の態様では、アルミニウム又はエッチングされたアルミニウム等の多孔質金属箔を提供することを含む電極の製造方法が提供される。この多孔質金属箔は、第 1 の表面及び第 2 の表面を有する。典型的に、この金属が箔であるため、第 1 の表面及び第 2 の表面は、互いに対向する。炭素粉末は、金属箔の第 1 の表面に適用される。この炭素粉末は、粉末を手動で散布すること、粉末を機械で適用すること、又は粉末が多孔質金属フィルムの表面に導入される任意の他の適用方法によって、適用され得る。一部の実施形態では、粉末は、多孔質金属箔の第 1 の表面にランダムに散布され得る。全ての実施形態において、炭素粉末は、コーティングする溶媒又は結合剤が存在せずに、乾燥粉末として適用される。炭素粉末は、上述したようにグラファイトであり得る。

30

【0029】

炭素粉末が金属箔の第 1 の表面に適用された後、振動パッドで研磨される。振動パッドは、その上に散布された粉末状の炭素を有する金属箔の第 1 の表面に移動され得る。このパッドは、金属箔表面上で前後に動かされてもよく、又は金属箔の第 1 の表面に垂直な軸の周囲を回転的に移動させられてもよい。一部の実施形態では、振動パッドは、軌道運動を使用して移動させてもよく、研磨作業中に複数の方向に動かしてもよい。振動パッド又はバフがけアプリケーションは、基材面に垂直な回転軸で、基材の表面に対して平行な軌道パターンで動いてもよい。このバフがけの運動は、単純な軌道運動又はランダムな軌道運動であり得る。使用される典型的な軌道運動は、毎分 1,000 ~ 10,000 軌道の範囲である。

40

【0030】

研磨することは、手の動きを用いて、炭素粉末を含有する金属箔表面上で振動パッドを前後に動かすことによって、手動で達成され得る。あるいは、研磨することは、動力工具を使用して達成され得る。仕上げ研磨機等の動力工具は、提供される方法の目的のために

50

有用であり得る。仕上げ研磨機は、Makita USA, La Mirada, CA. 及びBlack and Decker, Baltimore, MDを含む多くの製造者から市販されている。

【0031】

提供される方法に使用するための振動パッドは、表面に粒子を適用するための任意の適切な材料であり得る。例えば、振動パッドは、織布、不織布、又はセルロース系材料であり得る。あるいは、このパッドは、独立気泡フォーム又は連続気泡フォーム材料であり得る。更に別の方法では、このパッドは、ブラシ又は一連の剛毛であり得る。好ましくは、そのようなブラシの剛毛は、約0.2~1cmの長さ、約30~100マイクロメートルの直径を有する。剛毛は、好ましくはナイロン又はポリウレタンで製造される。典型的なバフがけアプリケーションとしては、米国特許第3,369,268号(Burnsら)に記載されるものなどの短繊維又はモヘア、羊毛パッド、3M, St. Paul, MNから入手可能な3M PERFECT-IT研磨パッドを含む塗料適用工具が挙げられる。提供される方法はまた、上記方法を含み、炭素粉末を多孔質金属箔の第2の表面に適用することと、多孔質金属箔を振動パッドで研磨することとを更に含む。

10

【0032】

このコーティング及び研磨作業は、自動化され、ウェブコーティングラインを用いて行われ得る。この提供される方法のための代表的なウェブコーティングラインは、バフプロセスが、ベース基材(多孔質金属箔)のロールのためのクラッチされた巻きなしステーション10、ウェブベース基材にバフがけされるべき材料を提示する粉末フィードステーション12、バフがけステーション30、調節された速度でウェブを駆動するウェブペーサー駆動ステーション60、及びクラッチ駆動式巻き取りロール70であり、図2及び図3に示される。このシステムはまた、様々な配向及び遊びロール(図示せず)を含み、ウェブにバフがけされた材料の溶断を向上させるために、バフがけされていないウェブ表面及び/又は感熱装置のバフがけ後の拭き取り手段も含まれ得る。

20

【0033】

例示されたウェブコーティングラインは、粉末分配ステーション12、バフがけステーション30、ウェブ拭き取りステーション50を含む。30:1のギヤ減速は、より遅いウェブ速度のより精密な制御を提供するためにウェブペーサー駆動系60に追加された。ほとんどの制御は、プロセス制御パラメータを決定する際の最大可撓性を可能にするために互いに独立している。

30

【0034】

多孔質金属ウェブ8に研磨されるべき粉末状材料は、送電容量内に相当な範囲を有するフィーダシステム12からウェブ上に堆積される。フィーダシステム12は、取り付けられた粉末容器16を有する束管14、及び束管の内側に取り付けられたらせん状のブラシ(図示せず)からなる。このブラシは、歯車付電動機(図示せず)に連結される。この粉末供給は典型的に、粉末容器16の回転率及び回転持続時間を制御する2つのタイマーを有する。材料は、粉末フィーダ上に取り付けられる容器16に積み込まれる。この容器は、束管内に取り付けられた束管を収容し得る。両束管は、粉末を分配するためのオリフィスを収容する。少なくとも1つのオリフィス又は一組のオリフィスは、ウェブの幅にわたって望ましい濃度で粉末を分配するためにウェブ8の上に配置される。メッシュ遮蔽は、粉末分配の制御に役立つように束管の間に備えられ得、あるいは粉末は、メッシュを通じて単独で分配され得る。代わりに、変更された振動フィードは、粉末を分配するのに用いられ得る。例えば、FMC Corporation, Homer City, PA.のモデルF-T0が使用された。この振動フィードは、粉末適用の均一性を増大させるために変更され得る。振動子の偏向されたバネ作用は、粉末を分配束管内で前後に振動させるために垂直に配列するように変更される場合があり、それによって粉末のパッキンを回避する。振動子作用の垂直構成成分は、両ストローク方向に一致する。

40

【0035】

回転バフがけ作用は、ウェブ表面に平行であり、特定の構成及び材料のバフがけパッド

50

34を許容するために変更された、軌道研磨装置32によって達成される。これは、3つの圧縮空気駆動式軌道研磨装置32及び関連するバフがけパッド34の連続によってプロセス試作機の影響を受ける。

【0036】

あるいは、Black and Deckerのモデル5710（軌道動作毎分4000回、同心射程0.1インチ（2.54mm）（全体で0.2インチ（5.1mm））等の電気軌道研磨機が使用され得る。典型的に、このパッドの同心射程は、約0.05インチ（1.27mm）（全体で0.1インチ（2.54mm））を超える。プロセス試作機に使用される空気動力式軌道研磨機は、Black and Deckerのモデル5710に類似した動作速度及び同心射程を有し、気圧621キロパスカル（kPa）でフリースピード動作毎分8000回を有する、Ingersoll-Randのモデル312 Orbital Sander, Dublin, Irelandのものである。供給される気圧の低下及び適用圧力の増加に伴って、実際の動作速度は、動作毎分0～4000回の範囲内である。この3つの研磨機は、オペレータがバフがけ速度を調整することを可能にする、調整可能な0～689kPaプサイ空気レギュレータ（図示せず）に接続された共通の空気線から供給される。これらの研磨機／緩衝器を作動させるためのオン／オフ空気制御がある。記載される研磨機は全て、約9cm×15.25cmの矩形軌道パッドを有する。ウェブのバフがけ作業で、このウェブは、ウェブ方向に平行にバフがけパッドのより短い面で移動する。これによって、バフがけパッドの長さ15.25cmが、流れ方向を横切る。

【0037】

3つの軌道研磨機32は、適切な位置に固定される。これらの研磨装置の下には、滑らかなプレート40があり、そのプレートを、バフがけパッドとプレートとの間のウェブを挟むように上方に駆動させることができ、したがってバフがけ圧力をウェブに加える。0～345kPaの精密気圧レギュレータは、エアシリンダ42に空気を供給し、エアシリンダ42は、それを上方に駆動させるためにプレートに接続される。プレートの重量は、約241kPaの圧力でプレートが最小（ゼロに近い）圧力をウェブ及びバフがけパッドに加えるように、気圧によって相殺される。345kPaで、ウェブに加えられた圧力は、数ポンドの下方の手動圧に加えて研磨機の重量が使用される、標準の研磨機動作に適用される圧力に等しい。この種類の圧力の理由は、バフがけプロセスが、望ましい結果を得るためにウェブに適用されるべき高圧を必要としないことである。過度の圧力は、引っ掻き傷及び摩擦の加熱効果からウェブを融解又はゆがむような欠点を含む、ウェブ表面を損傷し得る。概して、ウェブへの研磨機／パッドの過度の圧力は、ウェブの均一のコーティングを生成しない。2つの精密案内軸受は、プレート移動量を垂直に維持し、かつバフがけ作用及びエネルギーがプレート移動で失われないように、プレートを安定させることに役立つ。オン／オフ空気制御は、演算子がプレートを作動させることを可能にする。

【0038】

例示されたプロセスに使用される軌道研磨機32は、ウェブを研磨し、又はバフがけするために使用される。研磨材は、使用されない。この研磨機の下部軌道プラテンは、バフがけパッド34を許容するために変更され、これもまた変更され得る。振動パッド34は、米国特許第3,369,268号（Burnsら）に記載されている。それらは、長さ約20cm、幅約9cmであり、薄い金属裏打ちのラミネート構成体、柔らかく、非常に微細で、高密度に積まれた、厚さ0.5cmのナイロン剛毛の活性表面を有する、オープンセルのポリウレタンフォームの厚さ1.27cmの層である。これらのパッドは、塗料アプリケーションとして設計され、販売される。このパッドは、軌道研磨機に容易に取り付けられ得るように変更される。このプロセス設計は、Ingersoll-Rand研磨機の横方向ストロークを1.27cmまで増大させるための次元能力を含んでいた。

【0039】

典型的に、幅約0.3cm、長さ約3.8cmの溝は、パッド34に組み込むことを容易にするために、ウェブ移動量の方向にパッド34の前縁剛毛の中に切り込まれる。この

10

20

30

40

50

溝は、下部パッド表面に、くし型の外観を作製して、約1.6cm間隔に離間配置された。このパッドを用いて生産された、バフがけされたウェブの光学走査は、ウェブの全域で外見上の変化がない、非常に均一なコーティング重量を示した。更に、パッド34は、ウェブ表面により段階的な剛毛の界面を生成するためにパッドの前縁を上方に曲げることによって変更され得る。これは、「くし」型パッドに組み込まれた。それをバフがけパッドに転化するためのパッドに対するこれらの変更は、このプロセスに使用される第1のパッド上でのみ必要とされた。このプロセスのそれに続くパッドは、バフがけプロセスを最初に終了するときに変更されなかった。あるいは、軌道パッドと粉末ディスペンサとの間に静止パッドを取り付けることができる。静止パッドで、分配された粉末を、その粉末が周囲に移動する前に、ウェブ上にすばやく適用したため、過剰な粉末が基材上に確実に保持された。

10

【0040】

塗料ローラ50は、バフがけされたウェブ8の表面から任意の過剰な粉末を拭き取るために、ペーサーロール60より前に設けられた。ペーサーロール60は、その駆動表面上に刻み付けられた。ウェブ表面を引っかくナールの可能性が存在した。ペーサーロール60は、この問題を軽減するためにゴムでコーティングされた。

【0041】

この提供される方法によって製造される、提供される電気化学的導電性物品は、炭素コーティングを有し、電気化学キャパシタ内の電極として十分に機能する高表面積電流コレクタを製造する、迅速で、経済的な方法を可能にする。適用される炭素は、表面トポグラフィを実質的に減少させることなく、電流コレクタのナノ多孔質構造を実質的にコーティングする。このコーティングは、非常に薄く、ほとんどの位置でおよそ100nm以下程度である。このグラファイトは、層状炭素に類似する可能性があり、かつ炭素ナノチューブ又はグラフェンの断片を含有する可能性がある、構造を有する可能性がある。いかなる場合でも、提供される電気化学的導電性物品は、電気化学キャパシタに使用するために必要とされるように、高導電率及び高表面積を有する。

20

【0042】

本発明の目的及び利点は、以下の実施例によって更に例示されるが、これらの実施例において列挙された特定の材料及びその量は、他の諸条件及び詳細と同様に、本発明を過度に制限するものと解釈されるべきではない。

30

【実施例】

【0043】

実施例1

厚さ20マイクロメートルのエッチングされたアルミニウム箔のシート(15.3cm×26.7cm、Toyo Aluminum K.K., Japanから入手可能)は、接着テープを有するガラスプレートに付着された。HSAG300グラファイト粉末(Timcal, Bodio, Switzerlandから入手可能)は、この箔の上にランダムに散布された。塗料パッド(Shur-Line, Huntresville, NC.のEZ Painter)と適合されたMakitaシート仕上げ研磨機(Makita Company, Whitby, Ontario, CanadaのモデルBO4900V)を使用し、2の速度設定で、研磨機を手動で前後に動かすことによって、この箔を研磨した。この研磨機は、均一な灰色着色のコーティングが箔の上に堆積されたことが認められた時点の8秒後に、この箔から取り出された。

40

【0044】

この試料は、電流コレクタとして検査され、許容可能な性能により機能的であることが見出された。類似の試料は、結果として生じるコーティングの形態を判定するために走査電子顕微鏡(SEM)を使用して撮像され、グラファイトと処理されない試料と比較した。図4a、4bは、ナノ多孔質アルミニウム電流コレクタを示す。図4bの試料は、表面の真横向き視野を可能にするために、180°で曲げることによって意図的に亀裂を入れた。このナノ多孔質電流コレクタの多孔性は、表面から内側へ少なくとも365nmまで

50

延在することが認められる。図 5 a 及び 5 b は、粉末グラファイトが、提供される方法によるナノ多孔質箔に（８秒間）研磨された後の、ナノ多孔質アルミニウム電流コレクタの画像を示す。これらの S E M は、グラファイトの適用及び研磨が、図 5 a 及び 5 b に見られるように、試料のトポグラフィーを変更するように見えないことを示す。この電流コレクタ表面のナノ多孔質構造が維持される。そして、これらの試料は、電気化学キャパシタ内の電極として十分に機能する。

【 0 0 4 5 】

実施例 2

実施例と同様の方法が、異なる持続時間（８秒、１５秒、及び３０秒）のパフコーティングを使用してエッチングされたアルミニウムをコーティングするために使用された。試料の全てを、電流コレクタとして確実に検査した。

10

【 0 0 4 6 】

本開示の態様による、導電性コーティングを有する電流コレクタを備える電気化学的導電性物品及びその製造方法の代表的な実施形態を以下に示す。

【 0 0 4 7 】

実施形態 1 は、電流コレクタと、前記電流コレクタと接触する炭素コーティングと、を備え、前記炭素コーティングが結合剤を含まず、前記電流コレクタが多孔質金属を含む、導電性物品である。

【 0 0 4 8 】

実施形態 2 は、前記多孔質金属が、アルミニウムを含む、実施形態 1 に記載の導電性物品である。

20

【 0 0 4 9 】

実施形態 3 は、前記多孔質金属が、エッチングされたアルミニウムを含む、実施形態 2 に記載の導電性物品である。

【 0 0 5 0 】

実施形態 4 は、前記炭素コーティングが、グラファイトを含む、実施形態 1 に記載の導電性物品である。

【 0 0 5 1 】

実施形態 5 は、前記物品が、電気化学キャパシタを備える、実施形態 1 に記載の導電性物品である。

30

【 0 0 5 2 】

実施形態 6 は、前記電気化学キャパシタが、電気化学二重層キャパシタである、実施形態 5 に記載の導電性物品である。

【 0 0 5 3 】

実施形態 7 は、電流コレクタと、炭素から本質的になり、前記電流コレクタと接触しているコーティングと、を備え、前記電流コレクタが、多孔質アルミニウムを含む、導電性物品である。

【 0 0 5 4 】

実施形態 8 は、前記炭素が、グラファイトを含む、実施形態 7 に記載の導電性物品である。

40

【 0 0 5 5 】

実施形態 9 は、前記電気化学的導電性物品が、電気化学キャパシタを備える、実施形態 7 に記載の導電性物品である。

【 0 0 5 6 】

実施形態 10 は、前記電気化学キャパシタが、電気化学二重層キャパシタである、実施形態 9 に記載の導電性物品である。

【 0 0 5 7 】

実施形態 11 は、第 1 の表面及び第 2 の表面を有する多孔質金属箔を提供することと、炭素粉末を前記多孔質金属箔の前記第 1 の表面に適用することと、前記多孔質金属箔の前記第 1 の表面を振動パッドで研磨することと、を含む、電極の製造方法である。

50

【 0 0 5 8 】

実施形態 1 2 は、前記多孔質金属箔が、アルミニウムを含む、実施形態 1 1 に記載の電極の製造方法である。

【 0 0 5 9 】

実施形態 1 3 は、前記多孔質金属が、エッチングされたアルミニウムを含む、実施形態 1 2 に記載の電極の製造方法である。

【 0 0 6 0 】

実施形態 1 4 は、前記炭素粉末が、グラファイトを含む、実施形態 1 1 に記載の電極の製造方法である。

【 0 0 6 1 】

実施形態 1 5 は、グラファイト粉末を適用することが、前記多孔質金属の前記第 1 の表面上に前記グラファイト粉末を散布することを含む、実施形態 1 4 に記載の電極の製造方法である。

【 0 0 6 2 】

実施形態 1 6 は、前記研磨することが、前記振動パッドを手動で前後に動かすことを含む、実施形態 1 1 に記載の電極の製造方法である。

【 0 0 6 3 】

実施形態 1 7 は、前記研磨することが、動力工具を使用することを含む、実施形態 1 1 に記載の電極の製造方法である。

【 0 0 6 4 】

実施形態 1 8 は、炭素粉末を前記多孔質金属箔の前記第 2 の表面に適用することと、前記多孔質金属箔の前記第 2 の表面を振動パッドで研磨することと、を更に含む、実施形態 1 1 に記載の電極の製造方法である。

【 0 0 6 5 】

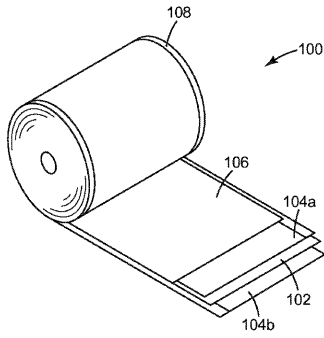
本発明の範囲及び趣旨から逸脱しない本発明の様々な変更や改変は、当業者には明らかとなるであろう。本発明は、本明細書で述べる例示的な実施形態及び実施例によって不当に限定されるものではないこと、また、こうした実施例及び実施形態は、本明細書において以下に記述する特許請求の範囲によってのみ限定されると意図する本発明の範囲に関する例示のためにのみ提示されることを理解すべきである。本開示に引用される参照文献は全て、その全体を本明細書に援用するものである。

10

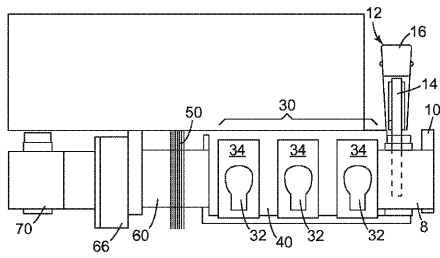
20

30

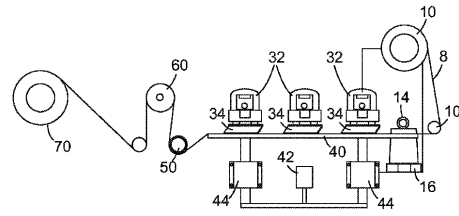
【図 1】

**Fig. 1**

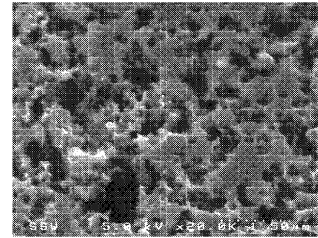
【図 2】

**Fig. 2**

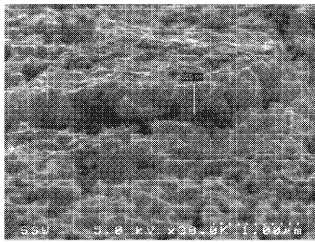
【図 3】

**Fig. 3**

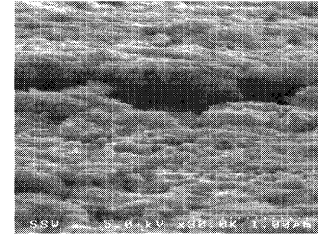
【図 4 A】

**Fig. 4A**

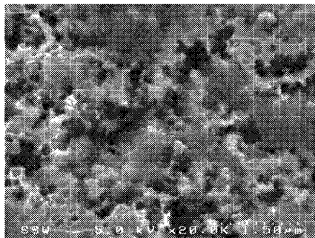
【図 4 B】

**Fig. 4B**

【図 5 B】

**Fig. 5B**

【図 5 A】

**Fig. 5A**

フロントページの続き

(72)発明者 ディビガルピィティア, ランジット
カナダ, エヌ5ブイ 3アール6 オンタリオ州, ロンドン, オックスフォード ストリー
ト イースト 1840

審査官 小林 大介

(56)参考文献 特開2006-004814(JP, A)
特開2000-286167(JP, A)
国際公開第2010/025052(WO, A1)
特開2006-024726(JP, A)
米国特許出願公開第2007/0258192(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01G 11/00 - 11/86
H01M 4/64 - 4/84