

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5384162号
(P5384162)

(45) 発行日 平成26年1月8日(2014.1.8)

(24) 登録日 平成25年10月11日(2013.10.11)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 G 11/66 (2013.01) H O 1 G 9/00 3 O 1 F

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2009-77961 (P2009-77961)	(73) 特許権者	307037543 J M エナジー株式会社
(22) 出願日	平成21年3月27日 (2009.3.27)		山梨県北杜市大泉町西井出8565
(65) 公開番号	特開2010-232404 (P2010-232404A)	(74) 代理人	100078754 弁理士 大井 正彦
(43) 公開日	平成22年10月14日 (2010.10.14)	(72) 発明者	豊楸 由佳 山梨県北杜市大泉町西井出8565 J M エナジー株式会社内
審査請求日	平成23年7月7日 (2011.7.7)	(72) 発明者	千葉 隆 山梨県北杜市大泉町西井出8565 J M エナジー株式会社内
		(72) 発明者	小島 健治 山梨県北杜市大泉町西井出8565 J M エナジー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオンキャパシタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

貫通孔が複数形成された金属箔よりなる多孔質集電体の一端側に活物質層が積層されており、当該活物質層が形成されてなる活物質層形成部と、当該活物質層形成部に建設する活物質層非形成部とを有する構成の板状の正極および負極がセパレータを介して積層されてなる構成を有する蓄電デバイス要素と、電解液とを有するリチウムイオンキャパシタであって、

前記正極を構成する多孔質集電体の複数の貫通孔と、当該正極とセパレータを介して重畳された負極を構成する多孔質集電体の複数の貫通孔とが、上方から透視した正極および負極の積層方向の投影面上において重なる位置に配設されており、

前記正極を構成する多孔質集電体の貫通孔と、前記負極を構成する多孔質集電体の貫通孔とが重なり合う部分の面積が、当該正極を構成する多孔質集電体の貫通孔の面積および当該負極を構成する多孔質集電体の貫通孔の各々の面積に対して25%以上の大きさであることを特徴とするリチウムイオンキャパシタ。

【請求項 2】

前記正極を構成する多孔質集電体および前記負極を構成する多孔質集電体の各々は、貫通孔間の中心間距離が0.5~2mmで、各貫通孔の開口面積が0.005~12.5mm²であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオンキャパシタ。

【請求項 3】

前記活物質層は、前記多孔質集電体の少なくとも片面および前記貫通孔内に形成されて

いることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のリチウムイオンキャパシタ。

【請求項 4】

前記多孔質集電体の開口率は 10% 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載のリチウムイオンキャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオンキャパシタに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、リチウムイオンキャパシタとしては、正極と負極とがセパレータを介して巻回または交互に積層されてなる構成の蓄電デバイス要素と有機電解液とを備えてなる構成のものや、フラット形状の構成のものが提案されているが、このような構成のリチウムイオンキャパシタは、高性能が期待されるものの、例えば負極または正極に対向するように、例えばリチウム箔などよりなるリチウムイオン供給源（金属イオン供給源）を配置することによって予め負極にリチウムイオンをドーピングさせる必要があり、このドーピング処理に極めて長時間を要することや負極全体にリチウムイオンを均一に担持させることが容易ではないため、実用化が困難とされていた。

【0003】

而して、近年、リチウムイオンキャパシタとして、正極と負極とがセパレータを介して巻回または交互に積層されてなる構成の電気デバイス要素と有機電解液とを備え、当該正極および負極として、各々、表裏面を貫通する貫通孔を複数有する集電体を備えてなる構成のものが提案されている（特許文献 1～3 参照。）。

【0004】

このような構成のリチウムイオンキャパシタにおいては、正極および負極を構成する集電体に複数の貫通孔が設けられているため、リチウムイオンが正極および負極の表裏間を移動することができることから、蓄電デバイス要素が、正極と負極とがセパレータを介して巻回または交互に積層されてなる構成を有するものであっても、貫通孔を通じて、リチウムイオン供給源の近傍に位置する負極だけでなく当該リチウムイオン供給源から離れた場所に位置する負極にもリチウムイオンを電気化学的に担持させることが可能となる。

【0005】

しかしながら、正極を構成する集電体の貫通孔と、当該正極とセパレータを介して互いに隣り合う負極を構成する集電体の貫通孔とに、上方から透視した正極および負極の厚み方向の投影面上において異なる位置に形成されているものが存在する場合には、リチウムイオン供給源から供給されるリチウムイオンが、正極と負極とが積層されてなる積層体内を直進することができず、スムーズに移動することができないことから、負極および正極の全体に対して高い均一性をもってドーピング処理を施すことが容易ではない、という問題がある。

また、リチウムイオンキャパシタにおいては、リチウムイオンの移動がスムーズに行われないことに起因して負極に対してドーピングされるリチウムイオン量が少なくなるような場合には、負極の電圧が高くなることに伴って電極全体の電位が高電圧にシフトし、正極の電圧が必然的に高くなってしまい、このようにして電圧が高くなった正極においては、当該正極を構成する活物質層の有機電解液に対する分解能が大きくなり、ガスの発生などの弊害が生じる結果、キャパシタとしての機能が発揮されなくなるおそれがある、という問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2006 - 286919 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開2008-60477号公報

【特許文献3】特開2008-311171号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、以上の事情に基づいてなされたものであって、その目的は、積層されてなる電極のすべてに対して長い時間を要することなく高い均一性をもってドーピング処理を行うことができ、これにより信頼性の高いキャパシタを得ることのできるリチウムイオンキャパシタを提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明のリチウムイオンキャパシタは、貫通孔が複数形成された金属箔よりなる多孔質集電体の一端側に活物質層が積層されており、当該活物質層が形成されてなる活物質層形成部と、当該活物質層形成部に連設する活物質層非形成部とを有する構成の板状の正極および負極がセパレータを介して積層されてなる構成を有する蓄電デバイス要素と、電解液とを有するリチウムイオンキャパシタであって、

前記正極を構成する多孔質集電体の複数の貫通孔と、当該正極とセパレータを介して重畳された負極を構成する多孔質集電体の複数の貫通孔とが、上方から透視した正極および負極の積層方向の投影面上において重なる位置に配設されており、

20

前記正極を構成する多孔質集電体の貫通孔と、前記負極を構成する多孔質集電体の貫通孔とが重なり合う部分の面積が、当該正極を構成する多孔質集電体の貫通孔の面積および当該負極を構成する多孔質集電体の貫通孔の各々の面積に対して25%以上の大きさであることを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明の蓄電デバイス要素においては、正極を構成する多孔質集電体の貫通孔と、当該正極とセパレータを介して重畳する負極を構成する多孔質集電体の貫通孔とが、上方から透視した正極および負極の積層方向の投影面上において重なる位置に配設されていることから、この正極および負極がセパレータを介して積層されてなる積層体内において、正極を構成する多孔質集電体の貫通孔と、負極を構成する多孔質集電体の貫通孔とによって形成されることとなる、金属イオン供給源から供給される金属イオンの移動路を直線状とすることができる。そのため、金属イオン供給源から供給される金属イオンが、多孔質集電体における貫通孔の形成されていない部分によって遮断されることなく直進することができることから、その移動がスムーズなものとなってドーピング処理に要する時間の短縮化を図ることができると共に、各電極に対する金属イオンの供給量の均一化を図り、かつ電極においては高い均一性で金属イオンをドーピングさせることができる。

30

従って、本発明の蓄電デバイス要素によれば、積層されてなる電極のすべてに対して長い時間を要することなく高い均一性をもってドーピング処理を行うことができ、これにより信頼性の高いリチウムイオンキャパシタを得ることができる。

40

【0012】

本発明のリチウムイオンキャパシタによれば、蓄電デバイス要素として、本発明の蓄電デバイス要素が用いられていることから、優れた性能を有すると共に、高い生産性が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の蓄電デバイス要素の構成の一例を模式的に示す説明用断面図である。

【図2】図1の蓄電デバイス要素を上から透視した、正極および負極の積層方向の投影面上における、或る正極を構成する多孔質集電体の貫通孔および当該正極とセパレータを介

50

して重畳する負極を構成する多孔質集電体の貫通孔の位置関係の一例を示す説明用平面図である。

【図3】図1の蓄電デバイス要素を上から透視した、正極および負極の積層方向の投影面上における、或る正極を構成する多孔質集電体の貫通孔および当該正極とセパレータを介して重畳する負極を構成する多孔質集電体の貫通孔の位置関係の他の例を示す説明用平面図である。

【図4】図1の蓄電デバイス要素を上から透視した、正極および負極の積層方向の投影面上における、或る正極を構成する多孔質集電体の貫通孔および当該正極とセパレータを介して重畳する負極を構成する多孔質集電体の貫通孔の位置関係の更に他の例を示す説明図である。

10

【図5】図1の蓄電デバイス要素を上から透視した、正極および負極の積層方向の投影面上における、或る正極を構成する多孔質集電体の貫通孔および当該正極とセパレータを介して重畳する負極を構成する多孔質集電体の貫通孔の位置関係のまた更に他の例を示す説明用平面図である。

【図6】比較用の蓄電デバイス要素であって、当該比較用の蓄電デバイス要素において、当該蓄電デバイス要素を上から透視した、正極および負極の積層方向の投影面上における、或る正極を構成する多孔質集電体の貫通孔と当該正極とセパレータを介して重畳する負極を構成する多孔質集電体の貫通孔とが異なる位置に形成されている状態を示す説明用平面図である。

【図7】本発明のリチウムイオンキャパシタの構成の一例を説明するための組立斜視図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0015】

〔蓄電デバイス要素〕

図1は、本発明の蓄電デバイス要素の構成の一例を模式的に示す説明用断面図である。

蓄電デバイス要素10は、セパレータ11を介して複数(図1においては3つ)の平板状の正極20A、20B、20Cと、複数(図1においては3つ)の平板状の負極30A、30B、30Cとが交互に積層され、更にその上にセパレータ11を介してリチウム箔を金属製支持体上に貼り付けたリチウム極(リチウムイオン供給源)19が積層されてなる構成を有するものである。この電気デバイス要素10は、複数の正極20A、20B、20Cが共通の正極リード部材に電氣的に接続されると共に、複数の負極30A、30B、30Cとリチウム極19とが共通の負極リード部材に電氣的に接続される。

30

この図の例においては、リチウム極19の下方において、下から順に、正極20C、負極30C、正極20B、負極30B、正極20Aおよび負極30Aが、各々、セパレータ11を介して重畳されている。

【0016】

<正極>

蓄電デバイス要素10を構成する正極20A、20B、20Cは、各々、多孔質集電体21の一端側に活物質層25が積層されており、当該活物質層25が形成されてなる活物質層形成部と、当該活物質層形成部に連設する、多孔質集電体21が露出されて状態の活物質層非形成部とを有する構成のものである。

40

ここに、正極20A、20B、20Cは、各々、図示されてはいないが、活物質層非形成部において、正極リード部材に電氣的に接続されている。

図1の例において、正極20A、20Bは、多孔質集電体21の両面および貫通孔22内に活物質層25が形成されてなるものであり、正極20Cは、多孔質集電体21の片面(図1における上面)および貫通孔22内のみに活物質層25が形成されてなるものである。

【0017】

50

〔集電体〕

正極 20A、20B、20C を構成する多孔質集電体 21 は、その全体形状が矩形状であり、機械的な打ち抜きにより、表裏面を貫通する貫通孔 22 が複数形成された金属箔よりなるものである。

【0018】

この多孔質集電体 21 において貫通孔 22 を形成するための機械的な打ち抜きの具体例としては、例えばピンの往復運動により穴をあけるパンチング方式やプレス方式などの手法、表面上に多数のピンを立てたロールに沿って金属箔を通過させることにより穴をあける回転ロールパンチング方式などの手法などが挙げられる。

【0019】

多孔質集電体 21 には、その全面において複数の貫通孔 22 が形成されており、これらの複数の貫通孔 22 は、規則的に配置されていることが好ましく、またその配置位置は、千鳥配列であることが好ましい。千鳥配列とすることにより、重畳された各電極へのブレード性を向上させることができ、これによって信頼性が向上する。

また、多孔質集電体 21 に形成されている貫通孔 22 は、どのような形状を有するものであってもよいが、例えば円形状、十文字状、三角形状、角を丸めた三角形状、ひし形状、正方形状、角を丸めた正方形状、長方形状、角を丸めた長方形状、六角形状、楕円形状、円形状などであることが好ましく、特に円形状であることが好ましい。

多孔質集電体 21 としては、図 2 に示すように、複数の貫通孔 22 が円形状の形状を有し、千鳥配列で配置されてなる構成のものが好ましい。

【0020】

多孔質集電体 21 における貫通孔 22 の寸法は、蓄電デバイス要素 10 の大きさおよび使用用途に応じて異なるが、その開口面積が $0.005 \sim 12.5 \text{ mm}^2$ であることが好ましく、更に好ましくは $0.03 \sim 3 \text{ mm}^2$ 以下である。また、その孔径は $0.1 \sim 4 \text{ mm}$ であることが好ましく、 $0.2 \sim 2 \text{ mm}$ であることが好ましい。

貫通孔 22 の開口面積が過大である場合には、多孔質集電体 21 上に形成した活物質層 25 の保持性が低下し、長期信頼性が低下する傾向にある。

【0021】

また、多孔質集電体 21 における開口率は、10% 以上であることが好ましく、更に好ましくは 30% 以上であり、特に好ましくは 40% 以上である。

開口率が過小である場合には、ブレード性が低下し、生産性が低下する傾向にある。

【0022】

ここに、多孔質集電体 21 において、貫通孔 22 間の中心間距離が $0.5 \sim 2 \text{ mm}$ であることが好ましく、更に好ましくは $0.5 \sim 1.5 \text{ mm}$ である。

【0023】

多孔質集電体 21 を構成する金属箔は、蓄電デバイス要素 10 の使用用途に応じて適宜に選択することができる。

【0024】

具体的に、蓄電デバイス要素 10 をリチウムイオンキャパシタの電気デバイス要素として用いる場合において、多孔質集電体 21 を構成するための金属箔としては、例えばアルミニウム、ステンレスなどよりなり、その厚みが $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であるものが好ましく、特に $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であるものが好ましい。

正極に係る多孔質集電体 21 を構成する金属箔の厚みが $1 \mu\text{m}$ 未満である場合には、多孔質集電体 21 自体の強度が不足し、その取扱が困難なものとなるおそれがあり、一方、その厚みが $100 \mu\text{m}$ を超える場合には、多孔質集電体 21 自体の重量が大きくなることに伴って正極 20A、20B、20C の重量が大きくなり、エネルギー密度が低下する傾向にある。

【0025】

〔活物質層〕

正極 20A、20B、20C を構成する活物質層 25 は、活物質およびバインダー、並

10

20

30

40

50

びに必要な応じて導電剤を含有してなるものである。

この活物質層 25 においては、蓄電デバイス要素 10 の使用用途に応じて、正極 20A、20B、20C を構成する活物質およびバインダー、並びに必要な応じて用いられる導電剤を適宜に選択することができる。

【0026】

具体的に、蓄電デバイス要素 10 をリチウムイオンキャパシタの電気デバイス要素として用いる場合について、具体的には、リチウムイオンキャパシタの正極を構成するための活物質層（正極活物質層）について説明する。

【0027】

（正極活物質）

リチウムイオンキャパシタの正極における正極活物質層を構成するための正極活物質は、リチウムイオンおよび/または、例えばテトラフルオロボレートのようなアニオンを可逆的に担持できる物質である。

このような正極活物質としては、種々のものが挙げられるが、活性炭、および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 ~ 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）などが好ましく挙げられ、特に活性炭が好ましい。

【0028】

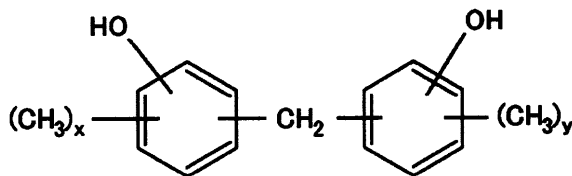
PAS は、アモルファス構造を有することから、リチウムイオンの挿入・脱離に対して膨潤・収縮といった構造変化を伴わず、このために得られるリチウムイオンキャパシタが優れたサイクル特性を有するものとなる。また、リチウムイオンの挿入・脱離に対して等方的な分子構造（高次構造）であるために、得られるリチウムイオンキャパシタが急速充電および急速放電の実現されたものとなる。

PAS の前駆体である芳香族系縮合ポリマーは、芳香族炭化水素化合物とアルデヒド類との縮合物であり、芳香族炭化水素化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノールなどのフェノール類；下記一般式（1）で表されるメチレン・ビスフェノール類；ヒドロキシ・ビスフェニル類；ヒドロキシナフタレン類などを挙げることができ、これらのうち、特にフェノール類を好適に用いることができる。

【0029】

【化 1】

一般式（1）



【0030】

〔上記一般式（1）中、x および y は、それぞれ独立に 0 ~ 2 の整数である。〕

【0031】

また、芳香族系縮合ポリマーとしては、上記のフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物の一部をフェノール性水酸基を有さない芳香族炭化水素化合物、例えばキシレン、トルエン、アニリンなどで置換した変成芳香族系縮合ポリマー、具体的には例えばフェノールとキシレンとホルムアルデヒドとの縮合物や、メラミン、尿素で置換した変成芳香族系ポリマーなどを用いることもできる。また、フラン樹脂も好適に用いることができる。

【0032】

このような PAS は以下のように製造することができる。すなわち、芳香族系縮合ポリ

10

20

30

40

50

マーを、非酸化性雰囲気下（真空も含む）中で400～800の適当な温度まで徐々に加熱することにより、水素原子/炭素原子の原子比（以下、「H/C」と記す。）が0.5～0.05、好ましくは0.35～0.10の不溶不融性基体とし、この不溶不融性基体を、非酸化性雰囲気下（真空も含む）中で、350～800の温度まで、好ましくは400～750の適当な温度まで徐々に加熱した後、水あるいは希塩酸などによって十分に洗浄することにより、H/Cが上記範囲にあり、かつ、BET比表面積が例えば600m²/g以上であるPASを得ることができる。

上記のように得られたPASは、X線回折（CuK α ）によって、メイン・ピーク的位置は2 θ で表して24 $^\circ$ 以下に存在し、また当該メイン・ピークの他に41～46 $^\circ$ の間にブロードな他のピークが存在することが検出されるものである。すなわち、当該PASは、芳香族系多環構造が適度に発達したポリアセン系骨格構造を有し、かつアモルファス構造を有するものであり、これにより、リチウムイオンを安定にドーピングすることができると思われる。

【0033】

正極活物質としては、広い粒度分布を有するものが好ましく使用され、例えば、50%体積累積径（D₅₀）が2 μ m以上であるものが好ましく、より好ましくは2～50 μ m、特に好ましくは2～20 μ mである。

また、正極活物質としては、平均細孔径が10nm以下であるものが好ましく、比表面積が600～3000m²/gであるものが好ましく、より好ましくは1300～2500m²/gである。

【0034】

（バインダー）

正極活物質層を形成するためのバインダーとしては、例えば、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、ニトリルゴム（NBR）などのゴム系バインダー；ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデンなどの含フッ素系樹脂；ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアクリレートなどの熱可塑性樹脂などを用いることができる。

バインダーの使用量は、正極活物質の電気伝導度、形成すべき正極の形状などによっても異なるが、正極活物質100質量部に対して1～20質量部の割合で添加することが好ましく、より好ましくは2～20質量部とされる。

【0035】

（導電剤）

正極活物質層を形成するために必要に応じて使用される導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、グラファイト、金属粉末などが挙げられる。

導電剤の使用量は、正極活物質の電気伝導度、形成すべき正極の形状などによっても異なるが、正極活物質100質量部に対して好ましくは1～20質量部、より好ましくは2～20質量部とされる。

【0036】

このような構成の正極活物質層は、その厚みが0.01～1mmであることが好ましい。

なお、上記の正極活物質層の厚みとは、正極活物質層が多孔質集電体20の表裏面の各々に形成されてなる場合においては、その両面における合計の厚みを示す。

【0037】

〔正極の製造方法〕

正極20A、20B、20Cは、例えば正極活物質、バインダー、および必要に応じて使用される導電剤を、水系媒体中に分散させてスラリーとし、当該スラリーを集電体に塗布する方法や、上記のスラリーを予めシート状に成形し、これを好ましくは導電性接着剤を使用して多孔質集電体21に貼り付ける方法などを挙げるることができる。

【0038】

<負極>

蓄電デバイス要素 10 を構成する負極 30 A、30 B、30 C は、各々、多孔質集電体 31 の一端側に活物質層 35 が積層されており、当該活物質層 35 が形成されてなる活物質層形成部と、当該活物質層形成部に連設する、多孔質集電体 31 が露出されて状態の活物質層非形成部とを有する構成のものである。

ここに、負極 30 A、30 B、30 C は、各々、図示されてはいないが、活物質層非形成部において、負極リード部材に電氣的に接続されている。

図 1 の例において、負極 30 A、30 B、30 C は、多孔質集電体 31 の両面および貫通孔 32 内に活物質層 35 が形成されてなるものである。

【0039】

〔集電体〕

負極 30 A、30 B、30 C を構成する多孔質集電体 31 は、前述の正極 20 A、20 B、20 C を構成する多孔質集電体 21 と同様に、その全体形状が矩形状であり、機械的な打ち抜きによって表裏面を貫通する貫通孔 32 が複数形成された金属箔よりなるものである。

この負極 30 A、30 B、30 C に係る多孔質集電体 31 は、正極 20 A、20 B、20 C に係る多孔質集電体 21 と同一の構造、すなわち形成されている貫通孔の個数、当該貫通孔の形状およびそれらの貫通孔の配置位置のすべてが同一のものであることが好ましい。

【0040】

多孔質集電体 31 を構成する金属箔は、電気二重層キャパシタ用電気デバイス要素 10 の使用用途に応じて適宜に選択することができる。

【0041】

具体的に、蓄電デバイス要素 10 をリチウムイオンキャパシタの電気デバイス要素として用いる場合において、多孔質集電体 31 を構成するための金属箔としては、例えば銅、ステンレス、ニッケルなどよりなり、その厚みが 1 ~ 100 μm であるものが好ましく、特に 5 ~ 50 μm であるものが好ましい。

負極に係る多孔質集電体 31 を構成する金属箔の厚みが 1 μm 未満である場合には、多孔質集電体 31 自体の強度が不足し、その取扱が困難なものとなるおそれがあり、一方、その厚みが 100 μm を超える場合には、多孔質集電体 31 自体の重量が大きくなることに伴って負極 30 A、30 B、30 C の重量が大きくなり、エネルギー密度が低下する傾向にある。

【0042】

〔活物質層〕

負極 30 A、30 B、30 C を構成する活物質層 35 は、活物質およびバインダー、並びに必要に応じて導電剤を含有してなるものである。

この活物質層 35 においては、蓄電デバイス要素 10 の使用用途に応じて、負極 30 A、30 B、30 C を構成する活物質およびバインダー、並びに必要に応じて用いられる導電剤を適宜に選択することができる。

【0043】

具体的に、蓄電デバイス要素 10 をリチウムイオンキャパシタの電気デバイス要素として用いる場合について、具体的には、リチウムイオンキャパシタの負極を構成するための活物質層（負極活物質層）について説明する。

【0044】

（負極活物質）

リチウムイオンキャパシタの負極における負極活物質層を構成するための負極活物質は、リチウムイオンを可逆的に担持できる物質である。

このような負極活物質としては、黒鉛、難黒鉛化炭素、ハードカーボン、コークスなどの炭素材料や、上記に正極活物質として記載したポリアセン系有機半導体（PAS）などを挙げることができる。負極活物質としては、具体的には、フェノール樹脂などを炭化させ、必要に応じて賦活され、次いで粉碎したものをを用いることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

負極活物質としては、50%体積累積径 (D_{50}) が例えば $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ であるものが好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.5 \sim 6 \mu\text{m}$ である。

また、負極活物質としては、比表面積が $0.1 \sim 2000 \text{m}^2 / \text{g}$ であるものが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 1000 \text{m}^2 / \text{g}$ 、更により好ましくは $0.1 \sim 600 \text{m}^2 / \text{g}$ である。

【 0 0 4 6 】

(バインダー)

負極活物質層を形成するためのバインダーとしては、前述の正極活物質層を形成するためのバインダーと同様のものを挙げることができる。

バインダーの使用量は、負極活物質の電気伝導度、形成すべき負極の形状などによっても異なるが、負極活物質100質量部に対して1~20質量部の割合で添加することが好ましい。

【 0 0 4 7 】

(導電剤)

負極活物質層を形成するために必要に応じて使用される導電剤としては、前述の正極活物質層を形成するために必要に応じて使用される導電剤と同様のものを挙げることができ、その使用量も同様の範囲とすることができる。

【 0 0 4 8 】

このような構成の負極活物質層は、その厚みが $0.01 \sim 1 \text{mm}$ であることが好ましい。

なお、上記の負極活物質層の厚みとは、負極活物質層が多孔質集電体20の表裏面の各々に形成されてなる場合においては、その両面における合計の厚みを示す。

【 0 0 4 9 】

(負極の製造方法)

負極30A、30B、30Cは、前述の正極20A、20B、20Cと同様の手法によって製造することができ、例えば負極活物質、バインダー、および必要に応じて使用される導電剤を、水系媒体中に分散させてスラリーとし、当該スラリーを集電体に塗布する方法や、上記のスラリーを予めシート状に成形し、これを好ましくは導電性接着剤を使用して多孔質集電体31に貼り付ける方法などを挙げることができる。

【 0 0 5 0 】

< セパレータ >

蓄電デバイス要素10を構成するセパレータ11は、正極20A、20B、20Cおよび負極30A、30B、30Cを電気的に絶縁して有機電解液を保持するものである。

具体的には、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどの樹脂製の多孔性フィルムよりなるものを好適に用いることができる。

【 0 0 5 1 】

そして、蓄電デバイス要素10においては、正極20A、20B、20Cと、負極30A、30B、30Cとは、各々、例えば図3~図5に示すように、正極20A、20B、20Cを構成する多孔質集電体21の複数の貫通孔22と、当該正極20A、20B、20Cとセパレータ11を介して重畳する負極30A、30B、30Cを構成する多孔質集電体31の複数の貫通孔32とが、上方から透視した正極20A、20B、20Cおよび負極30A、30B、30Cの積層方向(図1における上下方向)の投影面(以下、「特定投影面」ともいう。)上において、それらのすべてが重なり合うように配置されている。

すなわち、正極20A、20B、20Cを構成する多孔質集電体21の複数の貫通孔22と、当該正極20A、20B、20Cとセパレータ11を介して重畳する負極30A、30B、30Cを構成する多孔質集電体31の複数の貫通孔32とのいずれもが、例えば図6に示すように、特定投影面上において、異なる位置に配設されている状態ではないことが必要とされる。

10

20

30

40

50

図3～図6においては、各々、セパレータ11を介して重畳する一対の正極および負極の各々を構成する多孔質集電体のうちの一方の多孔質集電体（具体的には、正極に係る多孔質集電体21）に形成されている貫通孔22を実線にて示し、他方の多孔質集電体（具体的には、負極に係る多孔質集電体31）に形成されている貫通孔32を鎖線によって示す。

【0052】

特定投影面上における、正極20A、20B、20Cを構成する多孔質集電体21の貫通孔22と、負極30A、30B、30Cを構成する多孔質集電体31の貫通孔32との重なり合いは、その重なり合う部分の面積（以下、「重なり部分面積」ともいう。）が、当該正極20A、20B、20Cを構成する多孔質集電体21の貫通孔22の面積および負極30A、30B、30Cを構成する多孔質集電体31の貫通孔32の各々の面積に対して、1%以上の大きさであることが好ましく、更に好ましくは10%以上、特に好ましくは25%以上である。

10

ここに、図3においては、重なり部分面積が、多孔質集電体21の貫通孔22および多孔質集電体31の貫通孔32の面積の各々に対して39%の大きさである場合を示し、図4においては、重なり部分面積が、多孔質集電体21の貫通孔22および多孔質集電体31の貫通孔32の面積各々に対して80%の大きさである場合を示し、図5においては、重なり部分面積が、多孔質集電体21の貫通孔22および多孔質集電体31の貫通孔32の面積各々に対して100%の大きさである場合を示す。

【0053】

20

重なり部分面積が、当該貫通孔22および貫通孔32の各々の面積に対して25%以上であることにより、リチウムイオンなどの金属イオンのドーピング速度およびドーピング率が、正極を構成する多孔質集電体の貫通孔と当該正極とセパレータを介して重畳する負極を構成する多孔質集電体の貫通孔とに異なる位置に形成されているものが存在する構造を有する従来の蓄電デバイス要素に比して大きくなるため、静電容量が高くなり、その結果、エネルギー密度を向上させることができる。

【0054】

また、蓄電デバイス要素10においては、合計6個の電極（具体的には、3個の正極20A、20B、20Cおよび3個の負極30A、30B、30C）が積層されているが、これらの電極は、セパレータ11を介して重畳する電極間において多孔質集電体21、31の貫通孔22、32が特定投影面上で重なり合い、これにより、当該特定投影面上において、すべての電極に係る合計6個の貫通孔が重なり合うように配置されている。

30

すなわち、正極20A、20B、30Cの各々を構成する多孔質集電体21の貫通孔22と、負極30A、30B、30Cの各々を構成する多孔質集電体31の貫通孔32、具体的には、正極20Aに係る一の貫通孔22A、負極30Aに係る一の貫通孔32A、正極20Bに係る一の貫通孔22A、負極30Bに係る一の貫通孔32A、正極20Cに係る一の貫通孔22Aおよび負極30Cに係る一の貫通孔32Aが、当該正極20A、20B、30Cおよび負極30A、30B、30Cの積層方向に垂直に伸びる直線上にこの順に位置している。

【0055】

40

このように、正極20A、20B、30Cおよび負極30A、30B、30Cを所望の状態、すなわち正極20A、20B、30Cおよび負極30A、30B、30Cを構成するすべての多孔質集電体21、31の貫通孔22、32が特定投影面上で重なり合う状態に積層するための手法としては、例えば複数の貫通孔が規則的に形成された多孔質集電体材料上に、所望の大きさの活物質層を断続的に形成し、活物質層が形成されていない部分の貫通孔を基準としてアライメントして、活物質層が積層されてなる活物質層形成部と活物質層が積層されておらず、多孔質集電体21が露出されて状態の活物質層非形成部とを有する構成の電極を所望の大きさに打ち抜き、このようにして作製された複数の電極を、活物質層非形成部における多孔質集電体21の貫通孔22を基準としてアライメントして積層する手法が挙げられる。

50

【 0 0 5 6 】

以上のような蓄電デバイス要素 1 0 においては、正極 2 0 A、2 0 B、2 0 C および負極 3 0 A、3 0 B、3 0 C がセパレータ 1 1 を介して積層されてなる積層体内において、当該正極 2 0 A、2 0 B、3 0 C の各々を構成する多孔質集電体 2 1 の貫通孔 2 2 と、当該負極 3 0 A、3 0 B、3 0 C の各々を構成する多孔質集電体 3 1 の貫通孔 3 2 とにより、リチウム極 1 9 から当該リチウム極 1 9 と最も離間している正極 3 0 C に至るまでのリチウムイオン移動路が複数形成されることとなるが、これらのリチウムイオン移動路が、各々、直線状に形成される。そのため、リチウム極 1 9 から供給されるリチウムイオンが、多孔質集電体 2 1、3 1 における貫通孔 2 2、2 3 の形成されていない部分によって遮断されることなく直進することができ、その移動がスムーズなものとなってドーピング処理に要する時間の短縮化を図ることができると共に、正極 2 0 A、2 0 B、2 0 C および負極 3 0 A、3 0 B、3 0 C の各々に対するリチウムイオンの供給量の均一化を図り、かつ正極 2 0 A、2 0 B、2 0 C および負極 3 0 A、3 0 B、3 0 C の各々においては、それぞれ高い均一性でリチウムイオンをドーピングさせることができる。

10

従って、蓄電デバイス要素 1 0 によれば、積層されてなる電極（具体的には、正極 2 0 A、2 0 B、2 0 C および負極 3 0 A、3 0 B、3 0 C）のすべてに対して長い時間を要することなく高い均一性をもってドーピング処理を行うことができ、これにより信頼性の高い電気二重層キャパシタを得ることができる。

【 0 0 5 7 】

また、蓄電デバイス要素 1 0 は、正極 2 0 A、2 0 B、3 0 C および負極 3 0 A、3 0 B、3 0 C が、各々、活物質層が積層されてなる活物質層形成部と、活物質層が積層されておらず、多孔質集電体 2 1、3 1 が露出されて状態の活物質層非形成部とを有する構成のものであることから、正極 2 0 A、2 0 B、3 0 C の各々を構成する多孔質集電体 2 1 の貫通孔 2 2 と、負極 3 0 A、3 0 B、3 0 C の各々を構成する多孔質集電体 3 1 の貫通孔 3 2 とが特定投影面上において重なり合った状態を、活物質層非形成部における多孔質集電体 2 1、3 1 の貫通孔 2 2、3 2 を基準として形成することができるため、容易に製造することができる。

20

【 0 0 5 8 】

〔リチウムイオンキャパシタ〕

本発明のリチウムイオンキャパシタは、蓄電デバイス要素として、本発明の蓄電デバイス要素 1 0 が備えられてなることを特徴とするものであり、特に、板状の正極と負極とがセパレータを介して各々 3 層以上積層された積層型セル、帯状に構成した正極と負極とがセパレータを介して積層された積層体を、隣接する正極と負極とが互いに接触しないようセパレータを介して捲回された捲回型セル、または、積層型セルが外装フィルム内に封入されたフィルム型セルなどの大容量を実現するセル構造よりなるものとしてすることができる。これらのセル構造は、国際公開 W O 0 0 / 0 7 2 5 5 号公報、国際公開 W O 0 3 / 0 0 3 3 9 5 号公報、特開 2 0 0 4 - 2 6 6 0 9 1 号公報などに開示されている。

30

【 0 0 5 9 】

図 7 は、本発明のリチウムイオンキャパシタの構成の一例を示す組立斜視図である。

このリチウムイオンキャパシタ 5 0 は、蓄電デバイス要素として、蓄電デバイス要素 1 0 が用いられているものである。

40

リチウムイオンキャパシタ 5 0 においては、蓄電デバイス要素 1 0 は、複数の正極 2 0 A、2 0 B、2 0 C が、活物質層非形成部において、共通の正極リード部材としての、例えばアルミニウム製の正極端子 5 2 A に電氣的に接続されると共に、複数の負極 3 0 A、3 0 B、3 0 C が、活物質層非形成部において、リチウム極 1 9 と共通の負極リード部材としての、例えば銅製の負極端子 5 2 B に電氣的に接続されており、これらの正極端子 5 2 A および負極端子 5 2 B の各々の先端部が突出した状態で、上部外装フィルム 5 4 A および下部外装フィルム 5 4 B により挟まれ、周縁部全周を熱融着されることで、外装容器に収容されている。この外装容器の内部の蓄電デバイス要素収容用気密空間に有機電解液を注入することによって、リチウム極 1 9 と、負極 3 0 A、3 0 B、3 0 C および / また

50

は正極 20A、20B、20C との間に電気化学的接触が生じることから、正極 20A、20B、20C の各々を構成する多孔質集電体 21 の貫通孔 22 および負極 30A、30B、30C の各々を構成する多孔質集電体 31 の貫通孔 32 を介してリチウムイオンが移動され、これにより、負極 30A、30B、30C および / または正極 20A、20B、20C に予めリチウムイオンが担持されることとなる。

【0060】

〔電解質〕

リチウムイオンキャパシタ 50 を構成する有機電解液としては、リチウムイオンを移送可能なものであれば特に限定されず、適宜の溶媒中に電解質が溶解されてなるものであり、溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1-フルオロエチレンカーボネート、1-(トリフルオロメチル)エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン、スルホラン等の非プロトン性有機溶媒が挙げられ、これらは単独でも、2種類以上を組み合わせて用いることもできる。また、電解質としては、リチウムイオンを生成しうる、例えば LiI 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ などが挙げられる。

【0061】

以上のようなリチウムイオンキャパシタ 50 によれば、蓄電デバイス要素として、本発明の蓄電デバイス要素 10 が用いられていることから、積層されてなるすべての電極（具体的には、正極 20A、20B、20C および負極 30A、30B、30C）に対して、長い時間を要することなく、高い均一性でリチウムイオンをドーピングさせることができ、電極間および各電極内におけるリチウムイオンのドーピング量にばらつきが生じることを抑制することができるため、優れた性能を有すると共に、高い生産性を得ることができる。

【0062】

以上、本発明について具体的に説明したが、本発明は以上の例に限定されるものではなく、種々の変更を加えることができる。

例えば、蓄電デバイス要素は、正極を構成する多孔質集電体の貫通孔と、当該正極にセパレータを介して重畳する負極を構成する多孔質集電体の貫通孔とが、特定投影面上において重なり合うように形成されていればよく、当該正極に係る多孔質集電体と、当該負極に係る多孔質集電体とが、異なる構造を有するものであってもよい。

また、蓄電デバイス要素は、正極と負極とがセパレータを介して捲回されてなる構造を有するものであってもよい。

【符号の説明】

【0063】

- 10 蓄電デバイス要素
- 11 セパレータ
- 19 リチウム極
- 20A、20B、20C 正極
- 21 多孔質集電体
- 22、22A 貫通孔
- 25 活物質層
- 30A、30B、30C 負極
- 31 多孔質集電体
- 32、32A 貫通孔
- 35 活物質層
- 50 リチウムイオンキャパシタ
- 52A 正極端子
- 52B 負極端子

10

20

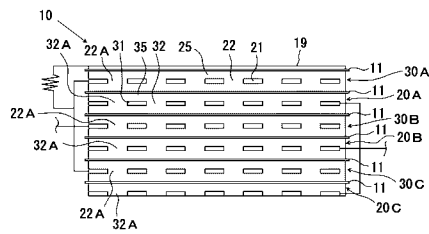
30

40

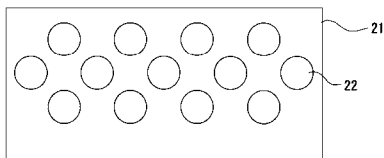
50

- 5 4 A 上部外装フィルム
- 5 4 B 下部外装フィルム

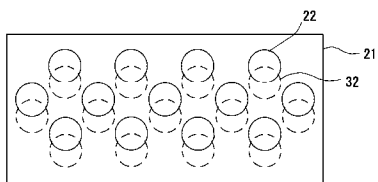
【図 1】



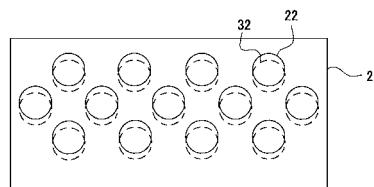
【図 2】



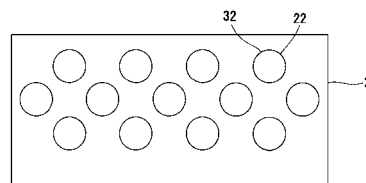
【図 3】



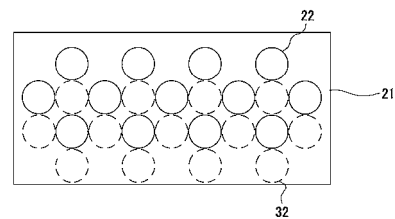
【図 4】



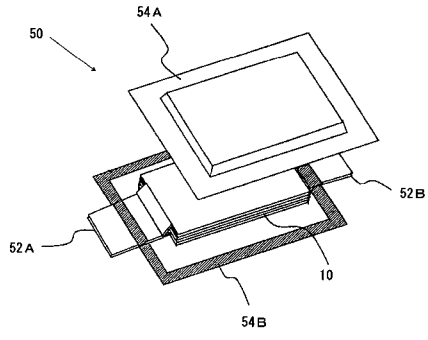
【図 5】



【図 6】



【 7 】



フロントページの続き

(72)発明者 安東 信雄

山梨県北杜市大泉町西井出 8 5 6 5 J M エナジー株式会社内

審査官 太田 龍一

(56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 0 7 6 7 6 1 (J P , A)

特開平 0 9 - 0 5 5 3 4 2 (J P , A)

特開平 1 1 - 1 5 0 0 4 2 (J P , A)

特開平 1 1 - 2 8 3 6 7 2 (J P , A)

国際公開第 2 0 0 8 / 0 7 8 7 7 7 (W O , A 1)

特開 2 0 0 7 - 0 6 7 2 8 5 (J P , A)

特開 2 0 0 7 - 0 3 5 4 1 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 G 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 6