

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4802868号
(P4802868)

(45) 発行日 平成23年10月26日(2011.10.26)

(24) 登録日 平成23年8月19日(2011.8.19)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 G 9/058 (2006.01)

H O 1 G 9/00 3 O 1 A

請求項の数 7 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-151225 (P2006-151225)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成18年5月31日(2006.5.31)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2007-324271 (P2007-324271A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成19年12月13日(2007.12.13)	(74) 代理人	100109667
審査請求日	平成21年4月7日(2009.4.7)		弁理士 内藤 浩樹
		(74) 代理人	100109151
			弁理士 永野 大介
		(74) 代理人	100120156
			弁理士 藤井 兼太郎
		(72) 発明者	近藤 敬一
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナ ソニックエレクトロニクス株式会社 社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電気化学キャパシタ及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属箔からなる集電体上に活性炭を主体とした分極性電極層を形成した正極と、金属箔からなる集電体上にリチウムをドーブした炭素材料を主体とした電極層を形成した負極とを、その間にセパレータを介在させて夫々の電極層が対向した状態で積層または巻回することにより構成された素子と、この素子をリチウムイオンを含む有機系電解液と共に収容したケースからなる電気化学キャパシタにおいて、上記負極を構成する集電体上に形成された炭素材料を主体とした電極層にアミド基を有するポリマーまたはオリゴマーで被覆したリチウムの微粒子を含有させた電気化学キャパシタ。

【請求項2】

金属箔からなる集電体上に活性炭を主体とした分極性電極層を形成した正極と、金属箔からなる集電体上にアミド基を有するポリマーまたはオリゴマーで被覆されたリチウムをドーブした炭素材料を主体とした電極層を形成した負極とを、その間にセパレータを介在させて夫々の電極層が対向した状態で積層または巻回することにより構成された素子と、この素子をリチウムイオンを含む有機系電解液と共に収容したケースからなる電気化学キャパシタにおいて、

上記負極の電極層の内部または上記電解液中に上記リチウムを被覆したアミド基を有するポリマーまたはオリゴマーが溶出して含まれた電気化学キャパシタ。

【請求項3】

負極の電極層を構成する炭素材料に対するリチウムの微粒子の含有量が0.0321~0

10

20

、288wt%である請求項1または2に記載の電気化学キャパシタ。

【請求項4】

負極の電極層に含有されたりチウムの1次微粒子の大きさが0.1～100nmである請求項1または2に記載の電気化学キャパシタ。

【請求項5】

負極の電極層を構成する炭素材料として黒鉛を用いた請求項1または2に記載の電気化学キャパシタ。

【請求項6】

前記ポリマーまたはオリゴマーがナイロンである請求項1または2に記載の電気化学キャパシタ。

10

【請求項7】

金属箔からなる集電体上に活性炭を主体とした分極性電極層を形成して正極を作製する工程と、金属箔からなる集電体上に炭素材料を主体とした電極層を形成して負極を作製する工程と、上記正極と負極とをその間にセパレータを介させて夫々の電極層が対向した状態で積層または巻回することにより素子を作製する工程と、この素子をリチウムイオンを含む有機系電解液と共にケース内に収容する工程と、このケースの開口部を封止する工程とを有した電気化学キャパシタの製造方法において、上記負極の作製方法として、炭素材料・アセチレンブラック・バインダにアミド基を有するポリマーまたはオリゴマーで被覆したりチウムの微粒子を加えて混練することによりペースト状にし、これを集電体上に塗工して乾燥することにより負極を作製するようにした電気化学キャパシタの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は各種電子機器、ハイブリッド自動車や燃料電池車のバックアップ電源用や回生用、あるいは電力貯蔵用等に使用される電気化学キャパシタ及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来から、高耐電圧で大容量、しかも急速充放電の信頼性が高いということから電気二重層コンデンサが着目され、多くの分野で使用されている。このような電気二重層コンデンサは正極、負極共に活性炭を主体とする分極性電極を電極として用いたものであり、電気二重層コンデンサとしての耐電圧は、水系電解液を使用すると1.2V、有機系電解液を使用すると2.5～3.3Vである。電気二重層コンデンサのエネルギーは耐電圧の2乗に比例するため、耐電圧の高い有機系電解液の方が水系電解液より高エネルギーであるが、有機系電解液を使用した電気二重層コンデンサでも、そのエネルギー密度は鉛蓄電池等の二次電池の1/10以下であり、更なるエネルギー密度の向上が必要とされている。

30

【0003】

このような背景から、活性炭を主体とする電極を正極とし、X線回折法による〔002〕面の面間隔が0.338～0.356nmである炭素材料にあらかじめリチウムイオンを吸蔵させた電極を負極とする上限電圧3Vの二次電池が提案されている（特許文献1）。

40

【0004】

また、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料にあらかじめ化学的方法または電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵させた炭素材料を負極に用いる二次電池が提案されている（特許文献2）。

【0005】

さらに、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料をリチウムと合金を形成しない多孔質集電体に担持させる負極を有する上限電圧4Vの二次電池が提案されている（特許文献3）。

【0006】

50

また、電気二重層コンデンサ以外に大電流充放電可能な電源としてリチウムイオン電池があり、リチウムイオン電池は電気二重層コンデンサに比べて高電圧かつ高容量という特徴を有するが、抵抗が高く、急速充放電サイクルによる寿命が電気二重層コンデンサに比べて著しく短いという問題があった。

【0007】

【特許文献1】特開昭64-14882号公報

【特許文献2】特開平8-107048号公報

【特許文献3】特開平9-55342号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0008】

しかしながら上記従来の電気二重層コンデンサの短所を改良する目的で提案された二次電池では、高耐電圧で大容量、しかも急速充放電が可能という長所は有するものの、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料にあらかじめ化学的方法または電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵させる作業が大変で、多くの工数やコストを必要とし、しかも優れた性能を安定して得ることが困難であるという課題があった。

【0009】

本発明はこのような従来の課題を解決し、負極を構成する炭素材料にあらかじめリチウムイオンを容易に吸蔵させることができる電気化学キャパシタ及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するために本発明は、金属箔からなる集電体上に活性炭を主体とした分極性電極層を形成した正極と、金属箔からなる集電体上にリチウムをドーブした炭素材料を主体とした電極層を形成した負極とを、その間にセパレータを介在させて夫々の電極層が対向した状態で積層または巻回することにより構成された素子と、この素子をリチウムイオンを含む有機系電解液と共に収容したケースからなる電気化学キャパシタにおいて、上記負極を構成する集電体上に形成された炭素材料を主体とした電極層にアミド基を有するポリマーまたはオリゴマーで被覆したリチウムの微粒子を含有させた構成にしたものである。

30

【0011】

また、この電気化学キャパシタを製造する方法としては、金属箔からなる集電体上に活性炭を主体とした分極性電極層を形成して正極を作製する工程と、金属箔からなる集電体上に炭素材料を主体とした電極層を形成して負極を作製する工程と、上記正極と負極とをその間にセパレータを介在させて夫々の電極層が対向した状態で積層または巻回することにより素子を作製する工程と、この素子をリチウムイオンを含む有機系電解液と共にケース内に収容する工程と、このケースの開口部を封止する工程とを有した電気化学キャパシタの製造方法において、上記負極の作製方法として、炭素材料・アセチレンブラック・バインダにアミド基を有するポリマーまたはオリゴマーで被覆したリチウムの微粒子を加えて混練することによりペースト状にし、これを集電体上に塗工して乾燥することにより負極を作製するようにしたものである。

40

【発明の効果】

【0012】

以上のように本発明による電気化学キャパシタ及びその製造方法は、負極を構成する炭素材料を主体とした電極層にポリマーで被覆したリチウムの微粒子を含有させた構成により、負極を作製した時点で炭素材料を主体とした電極層に既にリチウムイオンが吸蔵された状態になっているため、後工程でリチウムイオンを吸蔵させる工程を設ける必要がなくなり、工数とコストを低減することができるばかりでなく、炭素材料を主体とした電極層に対するリチウムイオンの吸蔵状態が安定し、優れた性能が安定して得られるという効果が得られるものである。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

(実施の形態)

以下、実施の形態を用いて、本発明の特に全請求項に記載の発明について説明する。

【0014】

図1は本発明の一実施の形態による電気化学キャパシタの構成を示した一部切り欠き斜視図、図2(a)、(b)は同電気化学キャパシタの原理を説明するために示した放電状態と充電状態の概念図であり、図1と図2において、1は素子であり、この素子1はアルミニウム箔からなる集電体2の表裏面に活性炭を主体とした分極性電極層3を形成した正極と、銅箔からなる集電体4の表裏面に黒鉛の電極層5を形成した負極とを2枚1組とし、その間にセパレータ6を介在させた状態で巻回することにより構成されているものである。

10

【0015】

7は上記2枚の電極に夫々接続されて引き出されたリード線、8は上記素子1を駆動用電解液9と共に収容したアルミニウム製の金属ケース、10は上記素子1から一対で引き出されたリード線7が貫通する孔を有して上記金属ケース8の開口部に嵌め込まれ、金属ケース8の開口端の加工により封止を行う封口ゴムであり、以下に具体的な実施の形態について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0016】

まず、正極として、厚さ30 μ mの高純度アルミニウム箔(Al:99.99%以上)を集電体2として用い、塩酸系のエッチング液中で電解エッチングして表面を粗面化した。

20

【0017】

続いて、平均粒径5 μ mのフェノール樹脂系活性炭粉末と、導電性付与剤として平均粒径0.05 μ mのカーボンブラック、カルボキシメチルセルロース(以下、CMCと呼ぶ)を溶解した水溶性バインダ溶液を10:2:1の重量比に混合して混練機で十分に混練した後、メタノールと水の分散溶媒を少しずつ加え、更に混練して所定の粘度のペーストを作製し、このペーストを上記集電体2の表裏面に塗布し、100の大気中で1時間乾燥することにより分極性電極層3を形成した後、所定の寸法に切断して正極を得た。

【0018】

次に、負極として、厚さ15 μ mの銅箔を集電体4として用い、この集電体4の表裏面に、ポリマーで被覆したリチウム(以下、Liと呼ぶ)の微粒子を含有させた厚さ30 μ m(片面厚さ)の黒鉛の電極層5を形成した。

30

【0019】

このポリマーで被覆したLiの微粒子を含有させた黒鉛の電極層5は、黒鉛:アセチレンブラック:バインダ=80:10:10とし、かつ、バインダとしては、ポリテトラフルオロエチレン((以下、PTFEと呼ぶ)8):CMC(2)の割合とし、これに、上記黒鉛に対して0.0321wt%(LiC₁₈の場合)~0.288wt%(LiC₂の場合)のLiの微粒子(1次微粒子の大きさが0.1~100nm)を含有させて構成した。

40

【0020】

また、製造方法としては、水にCMC・アセチレンブラック・黒鉛・ポリマーで被覆したLiの微粒子・PTFEの順に添加し、攪拌して混練することによりペースト状にしたものを、コンマコートやダイコート等を用いて上記集電体4上に厚さ50 μ m(片面厚さ)に塗工し、これを80の温度で乾燥した後、線圧が75~100kgf/cmでプレス加工することにより、厚さ30 μ m(片面厚さ)、電極密度が1.2~1.5g/cm³のLiの微粒子を含有させた黒鉛の電極層5を作製し、これを所定の寸法に切断した。

【0021】

また、図3は上記Liの微粒子をポリマーで被覆する方法の一例を示したものであり、この図3を用いて以下に詳細を説明する。

50

【0022】

(プロセス1)

まず、真空蒸着法により、ナイロン11等のカルボニル基やアミド基を有するポリマー（ナイロン蒸着膜）をガラス基板上に真空蒸着した基材を作製する。なお、蒸着直前の真空度は 1.0×10^{-3} Torrとした。このような蒸着過程で上記ナイロン11は固体から液体を経て気体となり、このときナイロン11は高温になるために熱分解が生じ、分子量は大きく低下する。蒸着前のポリマー分子量は1万以上であるが、蒸着後はポリマーというよりはオリゴマー（分子量数百～数千）となる。このナイロンオリゴマーの膜厚は $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度が望ましい。また、蒸着速度は 100 nm/分 とした。なお、上記ポリマーとしては、他のナイロン、ポリイミド等を用いても良い。また、スピコート法等により予め分子

10

【0023】

(プロセス2)

続いて、上記基材にLi金属を真空蒸着法により堆積させる。なお、蒸着直前の真空度は 1.0×10^{-5} Torrとし、蒸着量は水晶振動子での換算膜厚で 20 nm とした。また、Li金属蒸着速度は 0.5 nm/分 とした。このとき、ナイロンオリゴマーは蒸気圧が低いため、基材から真空チャンバー中に放出される。放出されたナイロンオリゴマーは真空チャンバー中で蒸発されたLi金属を捕捉し、基板上に堆積される。このようにしてポリマー被覆Li微粒子がナイロン/ガラス基板からなる基材上に堆積される。但し、蒸発されたLi金属が全てナイロンオリゴマーに捕捉されるのは困難であるため、基板上にはLi金属層

20

【0024】

(プロセス3)

続いて、このように基板上にポリマー被覆Li微粒子とLi微粒子が混在して堆積された状態になっているものを、全てポリマー被覆Li微粒子にするために、ポリマー、すなわちナイロンオリゴマーの流動点以上の温度で熱処理を行う。この熱処理は、例えば $100 \sim 1$ 時間、アルゴン雰囲気において行うことにより、平均粒径 25 nm のポリマー被覆Li微粒子を得ることができるものである。

【0025】

30

次に、このようにして得られた正極と負極を2枚1組とし、その間にセパレータ6を介在させた状態で巻回することにより素子1を得て、この素子1を駆動用電解液9と共に金属ケース8内に挿入すると共に、素子1に駆動用電解液9を含浸させた。この駆動用電解液9としては、電解質カチオンとして Li^+ 、電解質アニオンとして BF_4^- を、溶媒として高誘電率のECと低粘度のDECを重量比で1:1に混合した混合溶媒を用いた。

【0026】

このように素子1に駆動用電解液9を含浸させることにより、ポリマー被覆Li微粒子のうちポリマー部分が駆動用電解液9に溶出し、Li金属と負極のカーボンが導通（短絡）する。なお、駆動用電解液9によるLi金属の溶出が不十分な場合には、メタクレゾール等のポリマーをよく溶かす溶媒を予め駆動用電解液9中に加えておいても良い。

40

【0027】

このようにLi金属と負極のカーボンが導通することにより、電気化学キャパシタを作製して最初の充電時に負極のカーボン中にLiがドーピングされるようになるものである。

【0028】

次に、このようにして駆動用電解液9と共に金属ケース8内に挿入された素子1から引き出されたリード線7を封口ゴム10に設けられた孔を貫通させ、この封口ゴム10を金属ケース8の開口部に嵌め込んだ後、金属ケース8の開口端近傍を絞り加工とカーリング加工することにより封止を行って、本実施の形態による電気化学キャパシタを完成させた。

【0029】

50

このように構成された本実施の形態による電気化学キャパシタの容量 / 抵抗特性を測定した結果を比較例としての従来品と比較して (表 1) に示す。

【 0 0 3 0 】

【表 1】

	容 量 (F)	抵 抗 (mΩ)
発 明 品	6 5	2 0
従 来 品	6 5	3 2

【 0 0 3 1 】

(表 1) から明らかなように、本実施の形態による電気化学キャパシタは、負極を構成する黒鉛の電極層にポリマーで被覆した Li の微粒子を含有させた構成により、負極を製作した時点で黒鉛の電極層に既に Li イオンを吸蔵しやすい状態になっているため、黒鉛の電極層に対するリチウムイオンの吸蔵状態が安定し、優れた性能が安定して得られるばかりでなく、後工程でリチウムイオンを吸蔵させる工程を大幅に簡略化することができ、工数とコストを低減することができるという格別の効果が得られるものである。

10

【 0 0 3 2 】

なお、上記実施の形態においては、負極を構成する炭素材料を主体とした電極層として黒鉛を用いた例で説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、石油・石炭のコークスを原材料とする易黒鉛化炭素 (ソフトカーボン)、フェノール樹脂や石油ピッチの易黒鉛化性・難黒鉛化性の炭素前駆体を原材料とする低温焼成炭素、フェノール樹脂を原材料とする難黒鉛化炭素 (ハードカーボン) 等のいずれを用いても良く、各々の特徴に見合った選択を適宜行えば良いものである。

20

【 0 0 3 3 】

また、負極の電極層を構成するカーボンに対する Li の微粒子の含有量は、 LiC_{18} の場合の $0.0321 \text{ wt} \% \sim LiC_2$ の場合の $0.288 \text{ wt} \%$ の範囲が適しており、また上記 Li の 1 次微粒子の大きさは $0.1 \sim 100 \text{ nm}$ が適しており、 0.1 nm 以下では安定にポリマーに被覆されないために好ましくなく、 100 nm を超えると負極のカーボンにドーブされ難く、またはドーブされるのに時間が掛かるために好ましくないものである。

【産業上の利用可能性】

30

【 0 0 3 4 】

本発明による電気化学キャパシタ及びその製造方法は、黒鉛の電極層に対するリチウムイオンの吸蔵状態が安定し、優れた性能が安定して得られるばかりでなく、コスト低減を図ることができるという効果を有し、特に、ハイブリッド自動車や燃料電池車のバックアップ電源や回生用等として有用である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 5 】

【図 1】本発明の一実施の形態による電気化学キャパシタの構成を示した一部切り欠き斜視図

【図 2】(a) 同電気化学キャパシタの原理を説明するために示した放電状態の概念図、(b) 同充電状態の概念図

40

【図 3】同 Li の微粒子をポリマーで被覆する方法の一例を示した製造工程図

【符号の説明】

【 0 0 3 6 】

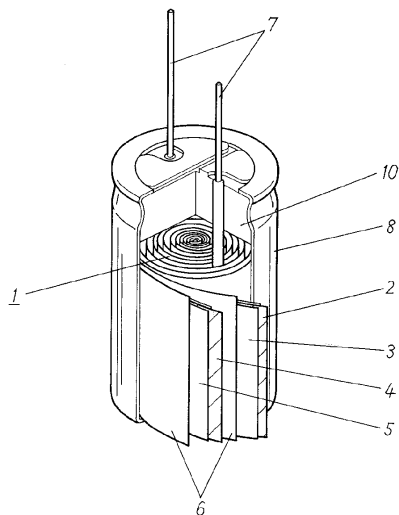
- 1 素子
- 2、4 集電体
- 3 分極性電極層
- 5 電極層
- 6 セパレータ
- 7 リード線

50

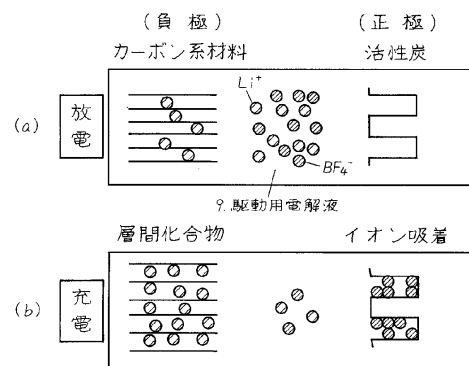
- 8 金属ケース
- 9 駆動用電解液
- 10 封口ゴム

【図1】

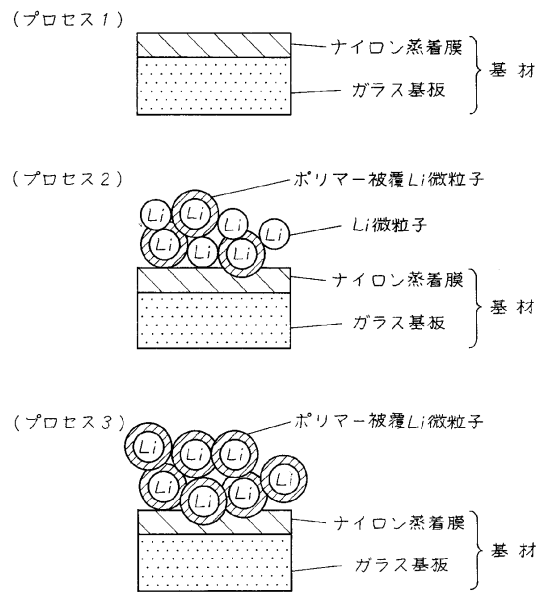
- 1 素子
- 2,4 集電体
- 3 分極性電極層
- 5 黒鉛の電極層
- 6 セパレータ
- 7 リード線
- 8 金属ケース
- 10 封口ゴム



【図2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 野本 進

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニックエレクトロニクス株式会社内

(72)発明者 島本 秀樹

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニックエレクトロニクス株式会社内

審査官 佐久 聖子

(56)参考文献 特開平 9 - 5 5 3 4 2 (J P , A)

特開平 1 1 - 1 4 5 0 0 9 (J P , A)

特開平 1 1 - 3 2 9 4 1 6 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 3 1 3 0 2 5 (J P , A)

特開 2 0 0 5 - 3 9 1 3 9 (J P , A)

特開 2 0 0 2 - 3 7 3 6 4 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 G 9 / 0 0 、 9 / 0 1 6 - 9 / 0 2 、 9 / 0 2 5 、
9 / 0 3 8 、 9 / 0 5 8 、 9 / 0 7 、 9 / 1 0 、
9 / 1 5 5 、 9 / 2 1 、 9 / 2 6 - 9 / 2 8 、
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2 、 1 0 / 3 6 - 1 0 / 4 0