

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-536591

(P2013-536591A)

(43) 公表日 平成25年9月19日 (2013.9.19)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
H O 1 G 11/66 (2013.01) H O 1 G 9/00 3 O 1 F 5 E O 7 8

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2013-525939 (P2013-525939)	(71) 出願人	397068274
(86) (22) 出願日	平成23年8月10日 (2011.8.10)		コーニング インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成25年4月19日 (2013.4.19)		アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/047173		31 コーニング リヴァーフロント プ
(87) 国際公開番号	W02012/027102		ラザ 1
(87) 国際公開日	平成24年3月1日 (2012.3.1)	(74) 代理人	100073184
(31) 優先権主張番号	12/860,995		弁理士 柳田 征史
(32) 優先日	平成22年8月23日 (2010.8.23)	(74) 代理人	100090468
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 佐久間 剛
		(72) 発明者	ガドカリー, キショー ピー
			アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148
			70 ペインテッド ポスト ウェストン
			レイン 120

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウルトラキャパシタ電流コレクタ作製の二重層方法

(57) 【要約】

多層電流コレクタを作製する工程は、電流コレクタ基板 (103) のそれぞれの主表面を覆う第1の層 (104) を第1の配合物で形成する工程、及び第1の層 (104) のそれぞれを覆う第2の層 (105) を第2の配合物で形成する工程を含み、第1の配合物と第2の配合物の一方は黒鉛配合物であり、第1の配合物と第2の配合物の他方はカーボンブラック配合物である。

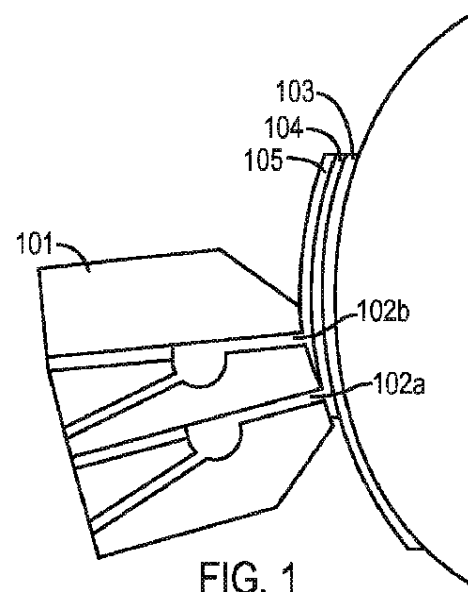


FIG. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

多層電流コレクタを作製する方法において、前記方法が、
電流コレクタ基板のそれぞれの主表面を覆う第 1 の層を第 1 の配合物で形成する工程、
及び

前記第 1 の層のそれぞれを覆う第 2 の層を第 2 の配合物で形成する工程、
を含み、

前記第 1 の配合物と前記第 2 の配合物の一方が黒鉛配合物であり、前記第 1 の配合物と
前記第 2 の配合物の他方がカーボンブラック配合物である、
ことを特徴とする方法。

10

【請求項 2】

前記第 1 の層の少なくとも 1 つが前記電流コレクタ基板の主表面と直接に接しているこ
とを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記第 1 の層の少なくとも 1 つが前記電流コレクタ基板の主表面と直接に接し、前記第
2 の層のそれぞれが前記第 1 の層に直接に接していることを特徴とする請求項 1 に記載の
方法。

【請求項 4】

前記第 1 の層のそれぞれを覆う前記第 2 の層を形成する前に前記第 1 の層のそれぞれを
乾燥する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記第 1 の層が黒鉛層であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【関連出願の説明】****【0001】**

本出願は、2010 年 8 月 23 日に出願された米国特許出願第 12/860995 号の
優先権の恩典を米国特許法第 120 条の下に主張する。本明細書はこの特許出願の明細書
の内容に依存し、この特許出願明細書の内容はその全体が本明細書に参照として含められ
る。

【技術分野】

30

【0002】

本開示は電流コレクタを作製する方法及び、関連する、ウルトラキャパシタ電極を作製
する方法に関する。詳しくは、本開示は、電流コレクタ基板のそれぞれの主表面を覆う第
1 の層を第 1 の配合物で形成する工程及び第 1 の層のそれぞれを覆う第 2 の層を第 2 の配
合物で形成する工程を含む、多層複合電流コレクタを作製する方法に関する。様々な実施
形態において、第 1 の配合物と第 2 の配合物の一方は黒鉛配合物であり、第 1 の配合物と
第 2 の配合物の他方はカーボンブラック配合物である。本開示はさらに本明細書に説明さ
れる多層電流コレクタ形成方法を含むウルトラキャパシタ電極を作製する方法に関する。

【背景技術】**【0003】**

40

多層複合電流コレクタは、例えば、単位体積及び単位重量当たりの電荷蓄積及び電荷送
出過程が電池に比較して極めて可逆的な電気化学装置である、電気化学二重層キャパシタ
(EDLC)としても知られる、ウルトラキャパシタのための電極に用いられ得る。ウル
トラキャパシタは、有害または有毒な材料を含まず、したがって容易に廃棄できることか
ら、望ましいものであり得る。さらに、ウルトラキャパシタは広い温度範囲内で利用で
き、ウルトラキャパシタでは 50000 サイクルをこえるサイクル寿命が実証されてい
る。ウルトラキャパシタは、例えば、電源故障の場合におけるフェイルセーフ位置復帰、
携帯型電子装置及び電気自動車のような、広範な用途に用いられ得る。

【0004】

ウルトラキャパシタにおいては、電子が外部回路を介して 2 つの電極のそれぞれに及び

50

2つの電極のそれぞれから電気を伝え、イオンが電極間を流れる。ウルトラキャパシタ装置の多くの内在及び外在のコンポーネントが、活性材料と電流コレクタの間の界面における電極抵抗を含む、総等価直列抵抗に寄与する。電極界面抵抗の低減により、等価直列抵抗を低め、ウルトラキャパシタ装置に対する電力密度を高めることができる。しかし、電流コレクタにおける中間被覆を含む素子間の不適合性により、多層電流コレクタ及びウルトラキャパシタ電極の作製に困難が生じ得る。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

したがって、所望の微細構造、厚さ及び組成をもつ多層電流コレクタを作製する方法が必要とされている。さらに、電極界面抵抗を低減し、ウルトラキャパシタの性能を向上させる、多層電流コレクタ及びウルトラキャパシタ電極を作製する方法が必要とされている。また、費用効果が高い態様、例えば材料コストの低減及び/または製造時間の短縮をはかる態様で多層電流コレクタ及びウルトラキャパシタ電極を作製する方法も必要とされている。

10

【課題を解決するための手段】

【0006】

本明細書に説明される詳細な説明及び様々な実施形態例において、本開示は多層複合電流コレクタを作成する方法及び、関連する、ウルトラキャパシタ電極を作製する方法に関する。

20

【0007】

様々な実施形態例において、本開示は、電流コレクタ基板のそれぞれの主表面を覆う第1の層を第1の配合物で形成する工程、及び第1の層のそれぞれを覆う第2の層を第2の配合物で形成する工程を含む、多層電流コレクタを作製する方法に関する。別の実施形態において、第1の配合物と第2の配合物の内の一方は黒鉛配合物であり、第1の配合物と第2の配合物の内の他方はカーボンブラック配合物である。

【0008】

本開示は、電流コレクタ基板及び電流コレクタ基板のそれぞれの主表面を覆って形成された複合層を有する、多層電流コレクタにも関する。本多層電流コレクタにおいて、複合層は黒鉛及びカーボンブラックのいずれも含み、複合層の総固体量に対する黒鉛の比は約2～50重量%である。

30

【0009】

本開示の他の実施形態は、本明細書に開示される多層電流コレクタを作製する方法を含む、ウルトラキャパシタ電極を作製する方法に関する。

【0010】

添付図面は本発明のさらに深い理解を提供するために含められ、本明細書に組み入れられて本明細書の一部をなす。図面は、特許請求されるような本発明の限定は目的とされず、本発明の例示実施形態を示し、記述とともに、本発明の原理を説明するために提供される。

【図面の簡単な説明】

40

【0011】

【図1】図1は、本開示の少なくとも1つの実施形態にしたがう、二重スロットダイを用いる電流コレクタ基板上の最1及び第2の層の形成の略図である。

【図2】図2は本開示の少なくとも1つの実施形態にしたがって作製された多層電流コレクタの代表的な断面である。

【図3】図3は本開示の少なくとも1つの実施形態にしたがって作製されたウルトラキャパシタ電極の代表的な断面である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

上述の全般的説明及び以下の詳細な説明のいずれもが例示及び説明に過ぎず、特許請求

50

されるような本発明の限定ではないことは当然である。当業者には本明細書の考察及び本明細書に開示される実施形態の実施から他の実施形態が明らかであろう。本明細書及び実施例は例示でしかないと見なされるべきであり、本発明の真の範囲及び精神は特許請求の範囲によって示されているとされる。

【0013】

本明細書に用いられるように、冠詞，‘the’，‘a’または‘an’の使用は「少なくとも1つ」を意味し、そうではないことが明白に示されていない限り「ただ1つ」に限定されるべきではない。したがって、例えば、‘the carbon black material’または‘a carbon black material’は少なくとも1つのカーボンブラック材料を意味するとされる。

10

【0014】

本開示は、様々な実施形態において、電流コレクタ基板のそれぞれの主表面を覆う第1の層を第1の配合物で形成する工程及び第1の層のそれぞれを覆う第2の層を第2の配合物で形成する工程を含む、多層電流コレクタを作製する方法に関する。

【0015】

本明細書に用いられるように、語句「電流コレクタ基板」及びその異体は対向する2つの主表面または主面（例えば、第1及び第2の表面）を有する基板を意味するとされる。基板は、様々な実施形態において、例えば、アルミニウム、チタン、ニッケル、銅、スズ、タングステン、モリブデン、鋼、ステンレス鋼、合金、及び（例えば金または白金の）メッキによる金属の組合せのような、金属を含むことができる。少なくとも1つの実施形態において、電流コレクタ基板はアルミニウムシートからなることができる。

20

【0016】

基板は、様々な実施形態において、導電性表面または、ITO（スズドープ酸化インジウム）、導電性ポリマー及び（1層または複数層の）グラフェンシートまたはこれらの組合せのような被覆を有する、ガラス、ポリマー、またはその他の有機部材または有機化合物のような、ただしこれらには限定されない、絶縁材料をさらに含むことができる。

【0017】

様々な実施形態において、電流コレクタ基板の厚さは5～100 μmの範囲、例えば、25 μmのような、15～40 μmまたは20～30 μmの範囲にあることができる。

【0018】

本明細書に用いられるように語句「層」は、表面をある程度または実質的に完全に覆う、表面を覆うある厚さの材料または配合物を意味するとされる。本明細書に説明されるように第1の層は電流コレクタ基板と第2の層の間に配される。様々な実施形態において、第1の層と第2の層の一方は黒鉛層であり、第1の層と第2の層の他方はカーボンブラック層である。

30

【0019】

本明細書に用いられるように、語句「配合物」は粘性があり、電流コレクタ基板上に、または電流コレクタ基板を覆って、層を形成することができる、組成物を意味するとされる。本明細書に開示される第1の配合物は第1の層を形成し、本明細書に開示される第2の配合物は第2の層を形成する。様々な実施形態において、第1の配合物と第2の配合物の一方は黒鉛配合物であり、第1の配合物と第2の配合物の他方はカーボンブラック配合物である。

40

【0020】

本明細書に用いられるように、語句「黒鉛層」は少なくとも1つの黒鉛材料を含む層を意味するとされる。黒鉛層に有用な黒鉛材料には天然黒鉛及び合成黒鉛がある。黒鉛材料の非限定的例には、粉末の形態の黒鉛材料、例えば、米国ニュージャージー州アスベリー(Asbury)のAsbury Carbon社により、グレード4827，TC307，UF440及び3442として、また米国サウスカロライナ州リッジビル(Ridgeville)のShowa Denko Carbon社により、UFG5として、市販されている黒鉛材料があるが、これらには限定されない。黒鉛材料は分散液またはインク、例えば、Asbur

50

y Carbon社により、GRAPHOKOTE（登録商標）572及びAQUAKAST（登録商標）2という商品名で、また独国カイセルスラウテルン(Kaiserslautern)のFuchs Lubritech GMBHにより、LUBRODAL（登録商標）EC1204B及びHYDROGRAF（登録商標）AM2という商品名で、市販されている分散液またはインクの形態でも納入され得る。

【0021】

様々な実施形態において、本明細書に説明される黒鉛材料は、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ のような、 $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲の平均粒径を有することができる。

【0022】

様々な実施形態において、黒鉛層は、脱イオン水内の黒鉛材料の分散液または上澄液のような、ただしこれらには限定されない、黒鉛材料を含む黒鉛配合物で形成することができる。例えば、黒鉛配合物は脱イオン水内に希釈された黒鉛インクを含む分散液の形態にあることができる。別の実施形態例において、黒鉛配合物は黒鉛が溶液内に混合された上澄液の形態にあることができ、黒鉛は上澄液が使用され得る期間にわたり沈殿させておくことができる。例えば、選ばれる黒鉛材料及び黒鉛層内の所望の固体百分比に基づいて、適切な希釈及び/または沈殿時間のようなパラメータを決定することは当業者の能力の範囲内にある。

【0023】

様々な実施形態において、黒鉛配合物は $1 \sim 20$ 重量%、例えば、 13 重量%のような、 $5 \sim 15$ 重量%の黒鉛材料または固体を含むことができる。

【0024】

様々な実施形態において、黒鉛層形成中、黒鉛配合物は 300 cps ($0.3 \text{ Pa} \cdot \text{秒}$)より小さい、例えば、 150 cps ($0.15 \text{ Pa} \cdot \text{秒}$)より小さいか、 80 cps ($0.08 \text{ Pa} \cdot \text{秒}$)より小さいか、 60 cps ($0.06 \text{ Pa} \cdot \text{秒}$)より小さいか、または 40 cps ($0.04 \text{ Pa} \cdot \text{秒}$)より小さい、粘度を有することができる。

【0025】

様々な実施形態において、黒鉛配合物は少なくとも1つの結合剤をさらに含むことができる。本明細書に用いられるように、結合剤には、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (RVDf)、ポリビニルピロリドン (PVP)、ポリ酢酸ビニル (PVA)、ポリ酸化エチレン (PEO)、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリウレタン、ポリアクリレート、及びその他の有機（ただし化学的及び電気化学的に不活性な）結合剤があるが、これらには限定されない。少なくとも1つの実施形態において、結合剤はPVPとポリアクリレートの組合せとすることができる。

【0026】

様々な実施形態において、結合剤は黒鉛配合物の $0 \sim 50$ 重量%、例えば、 5 重量%のような、 $0.1 \sim 49$ 重量%を、また $1 \sim 40$ 重量%を、占めることができる。

【0027】

様々な実施形態において、黒鉛配合物は少なくとも1つの、例えば、金属のナノチューブ、ナノロッド及びナノワイヤ、カーボンのナノチューブ、ナノロッド及びナノワイヤ、グラフェン粒子、導電性ナノ粒子、及び導電性ポリマーのような、添加導電度向上材をさらに含むことができる。

【0028】

様々な実施形態において、添加導電度向上材は黒鉛配合物の $0.01 \sim 50$ 重量%、例えば、 10 重量%のような、 $0.1 \sim 49$ 重量%を、また $5 \sim 20$ 重量%を、占めることができる。

【0029】

黒鉛層が基板上に形成されると、その厚さは、様々な実施形態において、 $0.1 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$ ないし $5 \mu\text{m}$ のような、 $0.01 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲とすることができる。様々な実施形態において黒鉛層は基板上の厚さを一様とすることができ、他の実施形態においては厚さを非一様とすることができる。

10

20

30

40

50

【0030】

本明細書に用いられるように、語句「カーボンブラック層」は少なくとも1つのカーボンブラック材料を含む層を意味するとされる。カーボンブラック層に有用なカーボンブラック材料には、例えば、米国マサチューセッツ州ボストン(Boston)のC a b o t C o p o r a t i o n社によりB L A C K P E A R L (登録商標) 2000, C a b o t C o p o r a t i o n社によりV U L C A N (登録商標) X C 72, 及び独国エッセン(Essen)のE v o n i k社によりP R I N T E X (登録商標) L6の商品名で市販されている、粉末の形態のカーボンプラック材料、及び、例えば、スイス国ボディオ(Bodio)のT i m e c a l L i m i t e d社によりE N S A C O (登録商標) 250G, 250P, 260G及び350Gの商品名で市販されている、顆粒の形態のカーボンブラック材料があるが、これらには限定されない。カーボンブラック材料は、例えば、米国ケンタッキー州シンシアナ(Cynthiana)のS o l u t i o n D i s p e r s i o n s社によりA J A C K (登録商標) B l a c k 99及び7983の商品名で市販されている、分散液またはインクの形態でも納入され得る。

10

【0031】

様々な実施形態において、本明細書に説明されるカーボンブラック層に有用なカーボンブラック材料は、 $0.01 \sim 0.05 \mu\text{m}$ のような、 $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の範囲の平均粒径を有することができ、平均凝集粒径は、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ のような、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲にある。

20

【0032】

様々な実施形態において、カーボンブラック層は、脱イオン水内のカーボンブラック材料の分散液または上澄液のような、ただしこれらには限定されない、カーボンブラック材料を含むカーボンブラック配合物で形成することができる。例えば、カーボンブラック配合物は脱イオン水内に希釈されたカーボンブラックを含むことができ、カーボンブラックは上澄液が用いられ得るような期間にわたり沈殿させておくことができる。別の実施形態において、カーボンブラック配合物は脱イオン水内に希釈されたカーボンブラックインクを含む分散液の形態にあることができる。例えば、選ばれるカーボンブラック材料及びカーボンブラック層内の所望の固体百分比に基づいて、適切な希釈及び沈殿時間のようなパラメータを決定することは当業者の能力の範囲内にある。

30

【0033】

様々な実施形態において、カーボンブラック配合物は、12重量%のような、1~20重量%、例えば5~15重量%のカーボンブラック材料または固体を含むことができる。

【0034】

様々な実施形態において、カーボンブラック層形成中、カーボンブラック配合物は30 cps ($0.03 \text{ Pa} \cdot \text{秒}$)より小さい、例えば、20 cps ($0.02 \text{ Pa} \cdot \text{秒}$)より小さいか、10 cps ($0.01 \text{ Pa} \cdot \text{秒}$)より小さいかまたは6 cps ($0.006 \text{ Pa} \cdot \text{秒}$)より小さい、粘度を有することができる。

【0035】

様々な実施形態において、カーボンブラック配合物は、本明細書に説明されるように、少なくとも1つの結合剤をさらに含むことができる。少なくとも1つの実施形態において、結合剤はPVPとポリアクリレートの組合せとすることができる。様々な実施形態において、結合剤はカーボンブラック配合物の、15重量%のような、 $0.01 \sim 50$ 重量%を、例えば、 $0.1 \sim 49$ 重量%、 $1 \sim 40$ 重量%または $5 \sim 25$ 重量%を占めることができる。

40

【0036】

様々な実施形態において、カーボンブラック配合物は少なくとも1つの、例えば、金属のナノチューブ、ナノロッド及びナノワイア、カーボンのナノチューブ、ナノロッド及びナノワイア、グラフェン粒子、導電性ナノ粒子、及び導電性ポリマーのような、添加導電度向上材をさらに含むことができる。

【0037】

50

様々な実施形態において、添加導電度向上材はカーボンブラック配合物の、10重量%のような、0.01～50重量%、例えば、0.1～49重量%または5～20重量%を占めることができる。

【0038】

カーボンブラック層が基板上に形成されると、その厚さは0.01～10 μ m、例えば、1～2 μ mないし5 μ mの範囲にあり得る。様々な実施形態においてカーボンブラック層は基板上の厚さを一様とすることができ、他の実施形態においては厚さを非一様とすることができる。

【0039】

少なくとも1つの実施形態において、第1の層は黒鉛層であり、第2の層はカーボンブラック層である。

【0040】

本明細書に説明される方法にしたがえば、第1の層及び第2の層は、スロットダイコーティング、スライドビード及びカーテンコーティングのような、ただしこれらには限定されない、手法を用いて形成することができる。様々な実施形態において、第1の層と第2の層は同じ手法または相異なる手法を用いて形成することができる。少なくとも1つの実施形態において、第1の層及び第2の層はそれぞれスロットダイコーティング法を用いて形成することができる。

【0041】

様々な実施形態において、第1の層と第2の層は、一度に一層ずつまたは別々に、すなわち第1の層を形成し、次いで第2の層を形成することができ、あるいは実質的に同時に形成することができる。

【0042】

少なくとも1つの実施形態において、第1の層と第2の層はスロットダイ、例えば二重スロットダイを用いて実質的に同時に形成することができる。そのような実施形態において、それぞれの層に対応する配合物はスロット内で合体し、次いで電流コレクタ基板上と一緒に送られ得る。あるいは、2つの配合物は個々にスロットダイから出て、電流コレクタ基板上に塗布されるときに、共通のビードになり得る。別の実施形態において、第1及び第2の層の形成中に配合物の混合があり得る。

【0043】

第1の層及び第2の層を形成するための、例えば、所望の層特性を達成するための、適切なコーティング速度、層配合物の流量、シム厚、乾燥条件及びコーティングダイリップとコーティング面の空隙間隔のような、パラメータを選択することは、当業者の能力の範囲内にある。

【0044】

第1の層及び第2の層の総固体に対する黒鉛の比(体積%)は2～50重量%の範囲にあることができる。総固体には黒鉛及びカーボンブラックを、またその他の必要に応じる添加物も含めることができる。一実施形態において総固体に対する黒鉛の比は10～30体積%の範囲にあることができる。

【0045】

電流コレクタ基板を覆う複合層を形成するための多層形成法が本明細書に開示され、複合層は黒鉛及びカーボンブラックのいずれも含む。出願人等は、複合層の全体組成は従来の形成法を用いて達成することは困難であろうと考えている。黒鉛とカーボンブラックのいずれも含む単一配合物を用いる、2～50重量%、例えば10～30重量%の黒鉛を含む複合層組成の形成は、分散液の安定性、取扱い及び製造性を含む、多くの面から難題である。黒鉛成分とカーボンブラック成分を別々の配合物に導入することにより、単一配合物内における2つの成分の混和性にとまなう難題を克服することができる。

【0046】

図1は、本開示の少なくとも1つの実施形態にしたがう、二重スロットダイを用いる電流コレクタ基板上の第1の層及び第2の層の形成の略図である。コーティングダイ101

10

20

30

40

50

は2つのスロット102a及び102bを有する。第1の配合物は第1のスロット102aを出て第1の層104を電流コレクタ基板103上に形成する。一方、第2の配合物は実質的に同時に第2のスロット102bにおいてダイを出て、第2の層105を第1の層104上に形成する。

【0047】

様々な実施形態例において、第1の層は電流コレクタ基板に直接に接して形成することができる。別の実施形態例において、第2の層は第1の層に直接に接して形成することができる。単に例として、一実施形態において第1の層は電流コレクタ基板に直接に接している黒鉛層とすることができ、第2の層は黒鉛層に直接に接するカーボンブラック層とすることができる。

10

【0048】

様々な実施形態において、本方法は少なくとも1つの付加層を形成する工程をさらに含むことができる。付加層は、第1の層を形成する前、第1の層と第2の層の間、または第2の層を覆って、形成することができる。単に例として、一実施形態において付加層は電流コレクタ基板に直接に接して形成することができる。

【0049】

付加層は、導電度向上材のような、添加材料を含むことができ、あるいは実質的に全てを脱イオン水とすることができる。導電度向上材には、金属のナノチューブ、ナノロッド及びナノワイア、カーボンのナノチューブ、ナノロッド及びナノワイア、グラフェン粒子、導電性ナノ粒子、及び導電性ポリマーを含めることができる。少なくとも1つの実施形態において、付加層は脱イオン水とすることができ、電流コレクタ基板に直接に接して形成することができる。

20

【0050】

様々な実施形態において、付加層は、13重量%のような、0.01~50重量%、例えば0.1~49重量%または5~20重量%の、導電度向上材を含む配合物で形成することができる。

【0051】

様々な実施形態において、付加層は本明細書に説明される方法を用いて形成することができ、第1の層及び第2の層の内の1つと、またはいずれとも、実質的に同時に形成することができ、あるいは第1の層及び第2の層の内の1つまたは両者と順次に形成することができる。単に例として、一実施形態において、付加層は第1の層及び第2の層と、例えば、三重スロットダイのような、スロットダイを用いて、実質的に同時に形成することができる。

30

【0052】

様々な実施形態において、本方法は電流コレクタ基板の主表面のいずれかまたは両方の上の第1の層及び/または第2の層を乾燥する工程をさらに含むことができる。単に例として、一実施形態において第1の層を電流コレクタ基板のそれぞれの主表面上に形成し、次いで、第1の層を覆うそれぞれの第2の層を形成する前に、乾燥することができる。様々な実施形態において、それぞれの第2の層を次いで乾燥することができる。別の実施形態において、第1の層及び第2の層を電流コレクタ基板の第1の表面上に形成し、次いで、基板の第2の表面上に第1の層及び第2の層を形成する前に、乾燥することができる。

40

【0053】

本明細書に用いられるように、乾燥は溶剤または液媒を除去することで湿潤コーティングを固化するプロセスである。乾燥は、インラインオープン、赤外線(IR)またはマイクロ波のような、ただしこれらには限定されない、方法を用いて行うことができる。第1の層、第2の層またはこれらの組合せは、同じ方法または相異なる方法を用いて乾燥することができる。単に例として、一実施形態において、第1の層及び第2の層はインラインオープンを用いて乾燥することができる。適切な乾燥方法及びパラメータの選択は当業者の能力の範囲内にある。

【0054】

50

図 2 は本開示の少なくとも 1 つの実施形態にしたがって作製された多層電流コレクタの代表的断面である。多層電流コレクタ 106 は、基板 103 の第 1 の表面 108 上の乾燥した黒鉛とカーボンブラックの複合層 107a 及び基板 103 の第 2 の表面 109 上の乾燥した黒鉛とカーボンブラックの複合層 107b を有する。

【0055】

本開示はさらに、電流コレクタ基板の両主表面上の黒鉛層とカーボンブラック層及び/または複合層を含む多層電流コレクタに関する。

【0056】

本明細書に用いられるように、「複合層」はカーボンブラック層と黒鉛層が組み合わされているかまたは混合されている領域を意味するとされる。複合層は黒鉛層とカーボンブラック層の間に配することができる。

10

【0057】

様々な実施形態において、黒鉛層は電流コレクタ基板の主表面の一方または両方の上の組合せ層（すなわち、黒鉛層、カーボンブラック層及び複合層）の総厚の 0 ~ 99 %、例えば、10 ~ 90 %、20 ~ 80 %、30 ~ 70 % または 40 ~ 60 % を占めることができる。

【0058】

様々な実施形態において、カーボンブラック層は電流コレクタ基板の主表面の一方または両方の上の組合せ層の総厚の 0 ~ 99 %、例えば、10 ~ 90 %、20 ~ 80 %、30 ~ 70 % または 40 ~ 60 % を占めることができる。

20

【0059】

様々な実施形態において、黒鉛層とカーボンブラック層の混合は実質的に起こらず、複合層は存在しないであろう。他の実施形態において、黒鉛層とグラファイト層の、複合層が電流コレクタ基板の主表面の一方または両方の上の組合せ層の総厚の 100 % まで、例えば、10 ~ 90 %、20 ~ 80 %、30 ~ 70 % または 40 ~ 60 % を占め得るような程度の、混合がおこって複合層が形成され得る。

【0060】

複合層が存在する場合、黒鉛層及びカーボンブラック層が維持される度合いは相互に無関係に変わり得る。様々な実施形態において、黒鉛層の一部が維持されることもあるが、黒鉛層は実質的に完全に複合層に消尽されて除かれることもある。同様に、様々な実施形態において、カーボンブラック層の一部が維持されることもあるが、カーボンブラック層は実質的に完全に複合層に消尽されて除かれることもある。様々な実施形態において、黒鉛層は総層厚の 10 ~ 40 % を占めることができ、カーボンブラック層は総層厚の 10 ~ 40 % を占めることができ、複合層は総層厚の 20 ~ 80 % を占めることができる。

30

【0061】

本開示はさらにウルトラキャパシタ電極を作製する方法に関し、本方法は、電流コレクタ基板のそれぞれの主表面を覆う第 1 の層を第 1 の配合物で形成する工程、それぞれの第 1 の層を覆う第 2 の層を第 2 の配合物で形成する工程、及びそれぞれの第 2 の層を覆う少なくとも 1 つの活性炭層を形成する工程を含む。実施形態において、第 1 の配合物と第 2 の配合物の一方は黒鉛配合物であり、第 1 の配合物と第 2 の配合物の他方はカーボンブラック配合物である。

40

【0062】

上記開示にしたがえば、第 1 の層及び第 2 の層は、スロットダイコーティング、スライドビード及びカーテンコーティングのような、ただしこれらには限定されない、手法を用いて形成することができる。様々な実施形態において、第 1 の層及び第 2 の層は同じ手法を用いるかまたは相異なる手法を用いて形成することができる。少なくとも 1 つの実施形態において、第 1 の層及び第 2 の層はスロットダイコーティング法を用いて形成することができる。

【0063】

様々な実施形態において、第 1 の層と第 2 の層は、一度に一層ずつまたは別々に、すな

50

わち第1の層を形成し、次いで第2の層を形成することができ、あるいは実質的に同時に形成することができる。

【0064】

少なくとも1つの実施形態において、第1の層と第2の層はスロットダイ、例えば二重スロットダイを用いて実質的に同時に形成することができる。そのような実施形態において、2つの層はスロット内で合体し、次いで電流コレクタ基板上に一緒に送られ得る。あるいは、2つの配合物は個々にスロットダイから出て、電流コレクタ基板上に塗布されるときに、共通のビードになり得る。

【0065】

第1の層及び第2の層を基板に形成するための、例えば、所望の層特性を達成するための、適切なコーティング速度、層配合物の流量、シム厚、乾燥条件及びコーティングダイリップとコーティング面の空隙間隔のような、パラメータを選択することは、当業者の能力の範囲内にある。

10

【0066】

様々な実施形態例において、第1の層は電流コレクタ基板に直接に接して形成することができる。別の実施形態例において、第2の層は第1の層に直接に接して形成することができる。単に例として、一実施形態において第1の層は電流コレクタ基板に直接に接している黒鉛層とすることができ、第2の層は黒鉛層に直接に接するカーボンブラック層とすることができる。

【0067】

同じく上述したように、本方法は少なくとも1つの付加層を基板上に形成する工程をさらに含むことができる。付加層は、第1の層を形成する前、第1の層と第2の層の間、または第2の層を覆って、形成することができる。単に例として、一実施形態において付加層は電流コレクタ基板に直接に接して形成することができる。

20

【0068】

様々な実施形態において、付加層は本明細書に説明される方法を用いて形成することができ、第1の層及び第2の層の内の1つと、またはいずれとも、実質的に同時に形成することができ、あるいは第1の層及び第2の層の内の1つまたは両者と順次に形成することができる。単に例として、一実施形態において、付加層は第1の層及び第2の層と、例えば、三重スロットダイのような、スロットダイを用いて、実質的に同時に形成することができる。

30

【0069】

上述したように、第1の層及び第2の層の乾燥は、インラインオープン、赤外線（IR）またはマイクロ波のような、ただしこれらには限定されない、方法を用いて行うことができる。第1の層及び第2の層は同じ方法または相異なる方法を用いて乾燥することができる。単に例として、一実施形態において、第1の層及び第2の層はインラインオープンを用いて乾燥することができる。適切な乾燥方法及びパラメータの選択は当業者の能力の範囲内にある。同じく上述したように、電流コレクタ基板のそれぞれの主表面上の第1の層及び第2の層は、個別に、一緒に、またはこれらの組合せで、乾燥することができる。

【0070】

電流コレクタのそれぞれの面上の第2の層を覆って少なくとも1つの活性炭層が形成される。本明細書に用いられるように、語句「活性炭層」は少なくとも1つの活性炭材料を含む活性炭材料配合物の層を意味するとされる。活性炭配合物に有用な活性炭材料には、極めて多孔質になるように、したがって高比表面積を有するように処理された炭素があるが、これには限定されない。例えば、活性炭層は $300 \sim 2500 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にある高BET比表面積を特徴とすることができる。本明細書に説明される活性炭配合物に有用な活性炭材料には、日本国大阪市のクラレケミカル（株）、米国カリフォルニア州コンプトン(Compton)のCarbon Activated Corporation社、及び米国ニュージャージー州パターソン(Paterson)のGeneral Carbon Corporation社によって市販されている活性炭材料があるが、これらには限定されない。

40

50

他の適する活性炭材料は、共通に所有される米国特許出願第 1 2 / 3 3 5 0 4 4 号及び第 6 1 / 2 9 7 4 6 9 号の明細書に開示されている活性炭材料である。これらの明細書の内容はそれぞれの全体が本明細書に参照として含められる。

【0071】

様々な実施形態において、活性炭は活性炭配合物の、85重量%のような、0.1~100重量%、例えば、1~99重量%または10~90重量%を占めることができる。

【0072】

様々な実施形態において、活性炭配合物は上述したように少なくとも1つの結合剤をさらに含むことができる。本明細書に用いられるように、結合剤には、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(RVDF)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリ酢酸ビニル(PVA)、ポリ酸化エチレン(PEO)、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリウレタン、ポリアクリレート、及びその他の有機(ただし化学的及び電気化学的に不活性な)結合剤があるが、これらには限定されない。少なくとも1つの実施形態において、結合剤はPTFEとすることができる。様々な実施形態において、結合剤は活性炭配合物の、10重量%のような、0.01~50重量%、例えば、0.1~49重量%または1~40重量%を占めることができる。

10

【0073】

様々な実施形態において、活性炭配合物は少なくとも1つの、例えば、カーボンブラック、金属のナノチューブ、ナノロッド及びナノワイア、カーボンのナノチューブ、ナノロッド及びナノワイア、グラフェン粒子、(天然または合成の)黒鉛、導電性ナノ粒子、及び導電性ポリマーのような、導電度向上材をさらに含むことができる。少なくとも1つの実施形態において、導電度向上材はカーボンブラックとすることができる。導電度向上材は、活性炭配合物の、5重量%のような、0.01~50重量%、例えば、0.1~49重量%または1~45重量%を占めることができる。

20

【0074】

活性炭層が基板上に形成されると、その厚さは100nm~5mm、例えば、0.25µm~200µm、または500nm~150µmの範囲とすることができる。様々な実施形態において活性炭層は基板上の厚さを一様とすることができ、他の実施形態においては厚さを非一様とすることができる。

【0075】

例えば、ラミネート法、グラビア法、スロットダイまたは押出法、テープキャストイング法、コモンローラー法、プレス法、またはこれらの組合せを含む、活性炭層を形成するための適切な方法の選択は当業者の能力の範囲内にある。

30

【0076】

図3は本開示の少なくとも1つの実施形態にしたがって作製されたウルトラキャパシタ電極の一部の代表的断面である。ウルトラキャパシタ電極110は、基板103の第1の表面108上の第1及び第2の層107aを覆う活性炭層111a並びに基板103の第2の表面109上の第1及び第2の層107bを覆う活性炭層111bを有する。

【0077】

様々な非限定的実施形態例において、本開示の方法は、カーボンブラック材料及び黒鉛材料を含む1つの配合物より安定であり得る、黒鉛層及びカーボンブラック層を形成するための2つの配合物を用いる。すなわち、本開示の方法は様々なバッチまたは生産量にわたって一貫した特性を有する製品を一層確実に作製することができる。本明細書に説明される方法は、黒鉛層及びカーボンブラック層の、様々な層の用いられる配合物の組成を変更することによる、微細構造、厚さ及び組成の変化も可能にし得る。

40

【0078】

様々な実施形態において、本開示の方法は、本分野で現在知られている方法で得られる製品に比較して、活性炭層と電流コレクタ基板の間の界面抵抗を維持または低減する多層電流コレクタ及び/またはウルトラキャパシタ電極を作製することができる。別の実施形態において、本方法は、本分野で現在知られている方法で得られる製品に比較して、熱的

50

に等しくまたはさらに頑健な多層電流コレクタ及び／またはウルトラキャパシタ電極を作製することができる。

【0079】

様々な実施形態において、本開示の方法は本分野で現在知られている方法よりも高速で多層電流コレクタ及び／またはウルトラキャパシタ電極を作製することができる。

【0080】

そうではないことが示されない限り、本明細書及び特許請求の範囲に用いられる全ての数字は、言明されているかいないかにかかわらず、全ての場合に先行詞「約」で修飾されていると理解されるべきである。本明細書及び特許請求の範囲に用いられる精確な数値が本発明の別の実施形態を形成することも当然である。実施例に開示される数値の正確さを保証するための努力はした。しかし、いかなる測定値も、それぞれの測定手法に見られる標準偏差から生じるある程度の誤差を本来的に含み得る。

10

【実施例】

【0081】

以下の実施例は、特許請求されるような本発明の限定は目的とされていない。

【0082】

対照実施例

1ミル(25.4 μm)厚の(無クリーニングまたは無処理の)アルミホイルを電流コレクタ基板として選んだ。コーティングインク、Henkel社のDAGEB 012を脱イオン水と1:1の比で5分間手で混合してディップコーティング塗布のための導電性炭素中間コーティングインクを作製し、2時間以内に用いた。次いで基板を導電性炭素中間コーティングインクに浸してコーティングして、基板の両面を同時にコーティングした。導電性中間コーティングの厚さは1~3 μm の範囲を目標にした。コーティングした基板を次いで少なくとも10分間対流オープン内105 でバークした。

20

【0083】

作製した電流コレクタの両面に次いで活性炭シートを、200 及び250ポンド/リニアインチ(pli)(44.6 kg/cm)で貼り付けた。活性炭シートは、クラレケミカル(株)の活性炭Kuraray YP50Fを、Cabot Corporation社のカーボンブラックBLACK PEARLS 2000と85:5の比で混合することで作製した。次いで米国デラウェア州ウィルミントン(Wilmington)のDuPont社のテフロン(登録商標)PTFE 613Aを活性炭対カーボンブラック対PTFEの比が85:5:10になるように加えた。この混合物にイソプロピルアルコールを加え、混合し、次いで半乾燥した。次いでこの材料をプレスして、約9~10ミル(228.6~254.0 μm)厚のプリフォームにした。プリフォームを3~5ミル(76.2~127.0 μm)厚に系統カレンダーリングすることで緻密化して炭素シートにした。

30

【0084】

得られた電極の膜厚方向面積比抵抗を、直径が1(3/16)インチ(30.2 mm)のディスクを打ち抜き、(そのまま)膜厚方向比抵抗について測定することで、測定した。Instron 4202を用いて、2つのセラミック円筒(直径=1インチ(25.4 mm))の間に、それぞれの円筒の上に銀ホイルコンタクトカバーを付け、試料を入れて100ポンド(45.36 kg)の荷重をかけた。Keithleyマルチメータ2700を用いてDC4線抵抗測定を行い、次いで面積比抵抗について計算した。

40

【0085】

次いで試料を150 のオープン内で少なくとも16時間加熱し、温度を下げてから、再び膜厚方向面積比抵抗を測定した。

【0086】

電極試料は、(打ち抜いたままで)0.10 - cm^2 、150 に16時間さらした後に0.11 - cm^2 の膜厚方向面積比抵抗測定値を示した。すなわち、導電性炭素中間コーティングは有利な界面抵抗特性及び熱的安定性を示した。

【0087】

50

発明実施例

第1の層の配合物（黒鉛配合物）をA s b u r y C a e b o n社からのG K 5 7 2を用いて作製した。50 : 50のG K 5 7 2 : 脱イオン水希釈分散液を、ほぼ5分間混合することで作製した。混合液は安定した分散を維持した。

【0088】

第2の層の配合物（カーボンブラック配合物）をH e n k e l社からのD A G E B 012を用いて作製した。60 : 40のD A G : 脱イオン水希釈分散液を、ほぼ5分間攪拌することで作製し、次いで3日間静置した。静置3日目に上澄液を得た。

【0089】

1ミル(25.4 μ m)厚の（無クリーニングまたは無処理の）アルミホイルを電流コレクタ基板として選び、第1の層及び第2の層の配合物を用いてスロットダイコーティングした。初めに、基板の一方の面を多層スロットダイを用い、22フィート/分(6.7 m/分)の線速度でコーティングした。第1の配合物の流量は、3ミル(76.2 μ m)厚のシムを用いて、1.3 ml/分とした。第2の配合物の流量は、5ミル(127 μ m)厚のシムを用いて、48 ml/分とした。次いで、コーティングした基板をインラインオープンを通して239 °F(115)で乾燥した。

10

【0090】

基板の他方の面を、多層スロットダイを用いて、同じ条件下でコーティングし、インラインオープン内239 °F(115)で乾燥した。

【0091】

次いで、作製した電流コレクタの両面に上の対照実施例で説明したような活性炭シートを貼り合わせた。

20

【0092】

得られた電極試料は、上述した方法を用いて、（打ち抜いたままで）0.11 - c m²、150 に16時間さらした後に0.11 - c m²の膜厚方向面積比抵抗測定値を示した。

【0093】

このデータは、対照実施例の製品と同様の導電性中間コーティング特性を示唆しているが、発明実施例の方法は一層制御され、より多能な、方法である。例えば、対照実施例のインクの可使寿命はほぼ2時間でしかないが、発明実施例の2つの配合物は安定である。

30

【符号の説明】

【0094】

- 101 コーティングダイ
- 102 a , 102 b スロット
- 103 電流コレクタ基板
- 104 第1の層
- 105 第2の層
- 106 多層電流コレクタ
- 107 a , 107 b 黒鉛 / カーボンブラック複合層
- 108 , 109 基板表面
- 110 ウルトラキャパシタ電極
- 111 a , 111 b 活性炭層

40

【 図 1 】

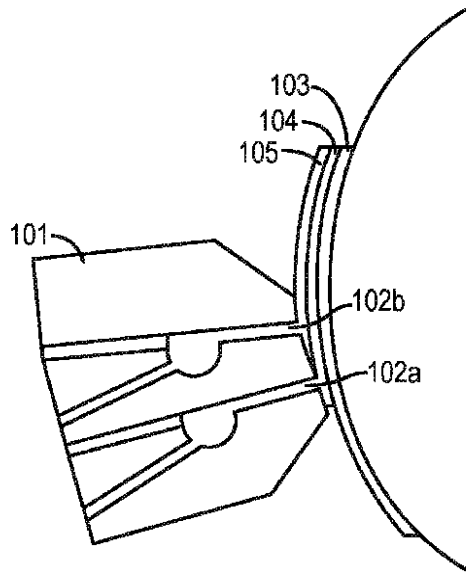


FIG. 1

【 図 2 】

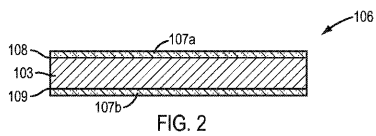


FIG. 2

【 図 3 】

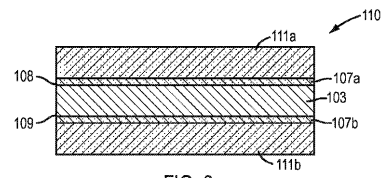


FIG. 3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2011/047173

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01G9/00 H01G9/058 H01G9/016
ADD.

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)
H01G

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2008/151472 A1 (MALETIN YURIY A [UA] ET AL) 26 June 2008 (2008-06-26) paragraphs [0009], [0011], [0054] - [0057], [0069]; figures 3,6 -----	1-22
X	EP 1 833 065 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD [JP]) 12 September 2007 (2007-09-12) paragraph [0030] - paragraph [0043] paragraph [0049]; figures 3,5 -----	1-23
X	US 2008/100990 A1 (BUIEL EDWARD R [US] ET AL) 1 May 2008 (2008-05-01) paragraph [0042] - paragraph [0050]; figures 1-3 ----- -/-	1-22

☒ 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 document 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

9 November 2011

Date of mailing of the international search report

17/11/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sedlmaier, Stefan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2011/047173

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>W0 2009/139493 A1 (JAPAN GORE TEX INC [JP]; KOBAYASHI KOTARO [JP]) 19 November 2009 (2009-11-19) see EP2278597 & EP 2 278 597 A1 (JAPAN GORE TEX INC [JP]) 26 January 2011 (2011-01-26) paragraphs [0012], [0033], [0065] - [0067], [0083]; example 11; table 1 -----</p>	23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2011/047173

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008151472 A1	26-06-2008	US 2008151472 A1 WO 2008079917 A2	26-06-2008 03-07-2008
EP 1833065 A1	12-09-2007	CN 101103423 A EP 1833065 A1 KR 20070085827 A US 2007247788 A1 WO 2006070617 A1	09-01-2008 12-09-2007 27-08-2007 25-10-2007 06-07-2006
US 2008100990 A1	01-05-2008	US 2008100990 A1 WO 2008057765 A2	01-05-2008 15-05-2008
WO 2009139493 A1	19-11-2009	CN 102027555 A EP 2278597 A1 JP 2009277783 A KR 20110002476 A US 2011043966 A1 WO 2009139493 A1	20-04-2011 26-01-2011 26-11-2009 07-01-2011 24-02-2011 19-11-2009

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, 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

(72)発明者 ジョーズ, フェリペ ミゲル

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 7 0 ペインテッド ポスト インディアン パイプ
7

(72)発明者 リム, ジェームズ ロバート

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 7 0 ペインテッド ポスト ウッズ エッジ ドライ
ヴ 1 6 1

(72)発明者 レディー, カムジュラ ピー

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 3 0 コーニング テレサ ドライヴ 1 1 8 1 0

Fターム(参考) 5E078 AA03 BB38 FA06 FA13 FA14 FA24