

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2012-186144
(P2012-186144A)

(43) 公開日 平成24年9月27日 (2012.9.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 Z	5 E 0 7 8
HO 1 G 9/058 (2006.01)	HO 1 G 9/00 3 O 1 A	5 H O 1 7
HO 1 G 9/016 (2006.01)	HO 1 G 9/00 3 O 1 F	5 H O 5 0
HO 1 M 4/04 (2006.01)	HO 1 M 4/04 1 O 1 Z	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2012-5601 (P2012-5601)	(71) 出願人 000002130
(22) 出願日 平成24年1月13日 (2012.1.13)	住友電気工業株式会社
(31) 優先権主張番号 特願2011-33401 (P2011-33401)	大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(32) 優先日 平成23年2月18日 (2011.2.18)	(71) 出願人 591174368
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	富山住友電工株式会社
	富山県射水市奈呉の江10番地の2
	(74) 代理人 100078813
	弁理士 上代 哲司
	(74) 代理人 100094477
	弁理士 神野 直美
	(72) 発明者 細江 晃久
	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
	最終頁に続く

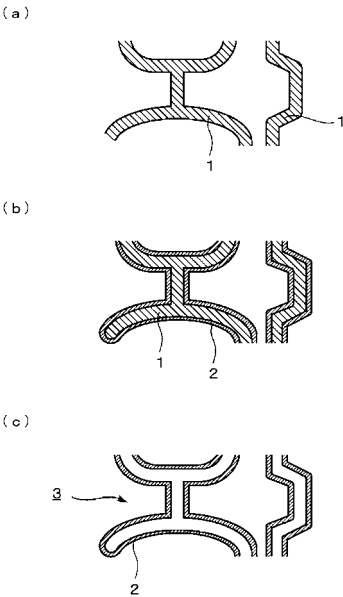
(54) 【発明の名称】 電気化学素子用電極

(57) 【要約】

【課題】 容量および出力が十分に大きい電気化学素子池用電極を提供することができる。

【解決手段】 連通気孔を有するアルミニウム多孔体の連通気孔内に活物質、導電助剤、バインダーを含有する合剤が充填され、合剤の導電助剤の含有比率が0～4wt %であることを特徴とする電気化学素子用電極。また、連通気孔を有するアルミニウム多孔体の連通気孔内に活物質、導電助剤、バインダーを含有する合剤が充填され、合剤のバインダーの含有比率が5wt %未満であることを特徴とする電気化学素子用電極。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

連通気孔を有するアルミニウム多孔体の前記連通気孔内に活物質、導電助剤、バインダーを含有する合剤が充填され、

前記合剤の前記導電助剤の含有比率が 0 ～ 4 w t %であることを特徴とする電気化学素子用電極。

【請求項 2】

連通気孔を有するアルミニウム多孔体の前記連通気孔内に活物質、導電助剤、バインダーを含有する合剤が充填され、

前記合剤の前記バインダーの含有比率が 5 w t %未満であることを特徴とする電気化学素子用電極。

10

【請求項 3】

連通気孔を有するアルミニウム多孔体の前記連通気孔内に活物質、導電助剤、バインダーを含有する合剤が充填され、

前記合剤の前記バインダーの含有比率が 5 w t %未満であることを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学素子用電極。

【請求項 4】

前記アルミニウム多孔体が、15 k V の加速電圧での E D X 分析により定量した表面の酸素量が 3.1 質量%以下のアルミニウム多孔体であることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の電気化学素子用電極。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム電池（「リチウム二次電池」を含む）、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、熔融塩電池などの電気化学素子用電極に関し、特に高容量、高出力の電気化学素子用電極に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話やノート型パーソナルコンピュータ等の携帯用小型電子機器や E V 用の電源などとして、リチウム電池、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、熔融塩電池などの電気化学素子が広く用いられている。

30

【0003】

これらの電気化学素子には、一般に、金属箔上に活物質を含有する合剤層が形成されている電極が用いられている。例えば、リチウム二次電池の正極の場合、図 4 に示すように、アルミニウム（A1）箔製の集電体 32 の両面に、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）粉末等の正極活物質、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）等のバインダー、カーボン粉末等の導電助剤を含有する正極合剤層 33 が形成されたリチウム二次電池用電極 31 が用いられており、このようなリチウム二次電池用電極 31 は、溶媒を添加混合してスラリー状にした正極合剤を、A1 箔製の集電体 32 上に塗布後、塗膜を乾燥することによって製造される（例えば、特許文献 1）。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2001-143702 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、従来の電気化学素子用電極は容量および出力が必ずしも十分に大きいとは言えない。

【0006】

50

本発明は、上記従来の問題に鑑み、容量および出力が十分に大きい電気化学素子用電極を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、例えば、従来のリチウム二次電池用電極においては、合剤に活物質と共に含有される導電助剤やバインダーの含有比率が大きいため、容量および出力が十分に大きくできていないことが分かった。

【0008】

即ち、従来のリチウム二次電池用電極の合剤には、一般的に5～15wt%程度の多量の導電助剤が添加されている。また、導電助剤であるカーボン粉末は嵩高く、固定のために10～20wt%程度の多量のバインダーが添加されている。また、カーボン粉末は電解液を吸いやすく電解液量が多くなる。このため、活物質の充填密度が低くなり、容量を十分に大きくすることができない。また、バインダーが活物質の表面を覆い、かつ、カーボン粉末は導電性が十分に高くはないため、電極の電気抵抗を十分に低くすることができない。このため、出力を十分に大きくすることができない。

【0009】

上記の問題に対して、本発明者は集電体にAl多孔体を用いることにより導電助剤やバインダーの含有量を低減することができ、容量および出力を向上させることができることを見出した。

【0010】

そして、このような電極は、リチウム二次電池のみならずリチウム一次電池などの他のリチウム電池、さらには、前記した電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、溶融塩電池などの電気化学素子の電極としても適用することができ、これら電気化学素子の容量および出力を向上させることができることを確認し、本発明を完成するに至った。以下、各請求項毎に本発明を説明する。

【0011】

請求項1に記載の発明は、

連通気孔を有するアルミニウム多孔体の前記連通気孔内に活物質、導電助剤、バインダーを含有する合剤が充填され、

前記合剤の前記導電助剤の含有比率が0～4wt%であることを特徴とする電気化学素子用電極である。

【0012】

連通気孔を有するアルミニウム多孔体に合剤が充填されている電気化学素子用電極は、内部に導電性が高いAl骨格が連続して存在するため、集電機能に優れている。このため、従来のAl箔に替えて、アルミニウム多孔体を集電体として用い、アルミニウム多孔体の連通気孔内に前記合剤を充填することにより、前記合剤に含有される導電助剤の含有比率を0～4wt%まで減らすことができる。また、これに伴って、バインダー量および電解液量も低減することができる。

【0013】

このように、本発明においては、導電助剤の含有比率が少ないため、活物質の充填密度を高くすることができ、高容量化が可能になる。また、上記のようにアルミニウム多孔体が集電機能に優れているため、導電助剤が少なくても電気抵抗を十分に小さくすることができる。このため、容量および出力が十分に大きい電気化学素子用電極を提供することができる。また、上記のようにバインダーの含有比率も低減することが可能であり、これにより容量および出力が一層大きい電気化学素子用電極を提供することができる。

【0014】

また、導電助剤に用いられるアセチレンブラック等のカーボン粉末を負極に用いた場合には、電解液分解の原因となり、電池寿命に悪影響を及ぼすが、本発明においては、導電助剤の含有比率が少ないため、この悪影響が抑制される。

【0015】

なお、ここでいう「導電助剤の含有比率」の含有比率は、乾燥状態における含有比率である。また、導電助剤にはアセチレンブラックやケッチェンブラック等のカーボン粉末等が好ましく用いられる。

【0016】

請求項2に記載の発明は、

連通気孔を有するアルミニウム多孔体の前記連通気孔内に活物質、導電助剤、バインダーを含有する合剤が充填され、

前記合剤の前記バインダーの含有比率が5wt%未満であることを特徴とする電気化学素子用電極である。

【0017】

連通気孔を有するアルミニウム多孔体は、骨格が合剤を包み込んで保持するため保持機能に優れる。本請求項の発明においては、このように合剤の保持機能に優れるアルミニウム多孔体に合剤が充填されているため、バインダーの含有比率が5wt%未満と少なくとも合剤が良好に固定される。

【0018】

そして、合剤のバインダーの含有比率が少ないため、活物質の充填密度を高くすることができる。また、前記のようにAl多孔体は集電機能に優れ、さらにバインダーの含有比率が少ないため、電極の電気抵抗が十分に小さい。このため、高容量で高出力の電気化学素子用電極を提供することができる。

【0019】

なお、ここでいう「バインダーの含有比率」の含有比率は、乾燥状態における含有比率である。

【0020】

請求項3に記載の発明は、

連通気孔を有するアルミニウム多孔体の前記連通気孔内に活物質、導電助剤、バインダーを含有する合剤が充填され、

前記合剤の前記バインダーの含有比率が5wt%未満であることを特徴とする請求項1に記載の電気化学素子用電極である。

【0021】

合剤の導電助剤の含有比率が0～4wt%であり、かつバインダーの含有比率が5wt%未満であるため、請求項1に係る発明と請求項2に係る発明の相乗効果が得られる。

【0022】

請求項4に記載の発明は、

前記アルミニウム多孔体が、15kVの加速電圧でのEDX分析により定量した表面の酸素量が3.1質量%以下のアルミニウム多孔体であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の電気化学素子用電極である。

【0023】

Al多孔体は、製造工程において、酸素のある環境で加熱すると酸化が進みやすく表面に酸化皮膜ができやすい。酸化皮膜ができたAl多孔体の場合、表面積の全てを有効に活用することができないため、活物質を充分多く担持させることができず、活物質とAl多孔体との接触抵抗を低くすることができない。

【0024】

このような状況に鑑み、本発明者は、Alを酸素のある環境で加熱せずに、Al多孔体を製造する方法を開発した。これにより、表面に酸素量が少ないAl多孔体、即ち、表面に酸化皮膜が少ないAl多孔体を得ることができるようになった。

【0025】

具体的には、Al層が形成された連通気孔を有する発泡樹脂を、溶融塩に浸漬した状態で、Al層に負電位を印加しながらAlの融点以下の温度に加熱して前記発泡樹脂を分解することにより、15kVの加速電圧でのEDX分析により定量した表面の酸素量が3.1質量%以下であるAl多孔体を得ることができる。

10

20

30

40

50

【0026】

そして、このようなA1多孔体を用いることにより、活物質の担持量を多くでき、また、活物質とA1多孔体との接触抵抗を低く保つことができるため、活物質の利用効率を向上させることができる。

【発明の効果】

【0027】

本発明によれば、容量および出力が十分に大きい電気化学素子用電極を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0028】

10

【図1】本発明におけるA1多孔体の製造方法の一例を説明する図である。

【図2】本発明の一実施の形態のリチウム二次電池用電極の製造の手順を説明する図である。

【図3】本発明の一実施の形態において、リチウム二次電池用電極の前駆体を切断している様子を模式的に説明する図である。

【図4】従来のリチウム二次電池用電極の形態を模式的に示す断面図である。

【図5】本発明の一実施の形態に係る電気化学素子用電極が用いられた全固体リチウム二次電池の縦断面図である。

【図6】本発明の一実施の形態に係る電気化学素子用電極が用いられた電気二重層キャパシタの断面模式図である。

20

【図7】本発明の一実施の形態に係る電気化学素子用電極が用いられたリチウムイオンキャパシタの断面模式図である。

【図8】本発明の一実施の形態に係る電気化学素子用電極が用いられた熔融塩電池の断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下、本発明を実施の形態に基づき図面を参照しつつ説明する。なお、以下においては、まず、電気化学素子用電極について説明し、その後、電気化学素子用電極を用いたリチウム電池、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、熔融塩電池について説明する。

30

【0030】

〔A〕電気化学素子用電極

最初に、電気化学素子用電極について、まず、A1多孔体の製造方法について説明し、その後、リチウム二次電池用電極の作製を例に挙げて、このA1多孔体を用いた電気化学素子用電極について説明する。

【0031】

1. アルミニウム多孔体の製造

始めに、本発明の電気化学素子用電極に用いられるアルミニウム多孔体の製造方法について説明する。図1は、アルミニウム多孔体の製造方法の一例を説明する模式図であり、樹脂成形体を芯材としてアルミニウム構造体（多孔体）を形成する様子を模式的に示したものである。

40

【0032】

まず、基体樹脂成形体の準備を行う。図1（a）は、基体樹脂成形体の例として、連通気孔を有する発泡樹脂成形体の断面の一部を示す拡大模式図であり、発泡樹脂成形体1を骨格として気孔が形成されている様子を示している。次に、樹脂成形体表面の導電化を行う。この工程により、樹脂成形体1の表面には薄く導電体による導電層が形成される。続いて熔融塩中でのアルミニウムめっきを行い、導電層が形成された樹脂成形体の表面にアルミニウムめっき層2を形成する（図1（b））。これにより、基体樹脂成形体を基材として表面にアルミニウムめっき層2が形成されたアルミニウム構造体を得られる。その後、発泡樹脂成形体1を分解等して消失させることにより金属層のみが残ったアルミニウム

50

構造体（多孔体）3を得ることができる（図1（c））。以下各工程について順を追って説明する。

【0033】

（1）多孔質樹脂成形体の準備

まず、基体樹脂成形体として、三次元網目構造を有し連通気孔を有する多孔質樹脂成形体を準備する。多孔質樹脂成形体の素材は任意の樹脂を選択できる。ポリウレタン、メラミン、ポリプロピレン、ポリエチレン等の発泡樹脂成形体が素材として例示できる。発泡樹脂成形体と表記したが、連続した気孔（連通気孔）を有するものであれば任意の形状の樹脂成形体を選択できる。例えば繊維状の樹脂を絡めて不織布のような形状を有するものも発泡樹脂成形体に代えて使用可能である。

10

【0034】

発泡樹脂成形体としては、気孔率40～98%で、セル径50～1000μmの連通気孔を持つものが好ましいが、気孔率80%～98%、セル径は50μm～500μmであればより好ましい。発泡ウレタン及び発泡メラミンは気孔率が高く、また気孔の連通性があるとともに熱分解性にも優れているため、多孔質樹脂成形体として好ましく使用できる。発泡ウレタンは気孔の均一性や入手の容易さ等の点で好ましく、発泡ウレタンはセル径の小さなものが得られる点で好ましい。

【0035】

多孔質樹脂成形体には発泡体製造過程での製泡剤や未反応モノマーなどの残留物があることが多く、洗浄処理を行うことが後の工程のために好ましい。例えばウレタン発泡体は樹脂成形体が骨格として三次元的に網目を構成することで、全体として連続した気孔を構成している。発泡ウレタンの骨格はその延在方向に垂直な断面において略三角形形状をなしている。ここで気孔率は、次式で定義される。

20

$$\text{気孔率} [\%] = (1 - (\text{多孔質材の重量} [g] / (\text{多孔質材の体積} [cm^3] \times \text{素材密度}))) \times 100$$

【0036】

また、セル径は、樹脂成形体表面を顕微鏡写真等で拡大し、1インチ（25.4mm）あたりの気孔数をセル数として計数して、平均セル径＝25.4mm／セル数として平均的な値を求める。

【0037】

30

（2）樹脂成形体表面の導電化

電解めっきを行うために、発泡樹脂の表面をあらかじめ導電化処理する。処理方法としては、発泡樹脂の表面に導電性を有する層を設けることができる処理である限り特に制限はなく、ニッケル等の導電性金属の無電解めっき、アルミニウム等の蒸着及びスパッタ、又はカーボン等の導電性粒子を含有した導電性塗料の塗布等任意の方法を選択できる。

【0038】

導電化処理の例として、アルミニウムのスパッタリング処理によって導電化処理する方法、及び導電性粒子としてカーボンを用いて発泡樹脂の表面を導電化処理する方法について以下述べる。

【0039】

40

（イ）アルミニウムのスパッタリング

アルミニウムを用いたスパッタリング処理としては、アルミニウムをターゲットとする限り限定的でなく、常法に従って行えばよい。例えば、基板ホルダーに発泡状樹脂を取り付けた後、不活性ガスを導入しながら、ホルダーとターゲット（アルミニウム）との間に直流電圧を印加することにより、イオン化した不活性ガスをアルミニウムに衝突させて、はじき飛ばされたアルミニウム粒子を発泡状樹脂表面に堆積することによってアルミニウムのスパッタ膜を形成する。なお、スパッタリング処理は発泡状樹脂が溶解しない温度下で行うことが好ましく、具体的には、100～200℃程度、好ましくは120～180℃程度で行えばよい。

【0040】

50

(ロ) カーボン塗布

導電性塗料としてのカーボン塗料を準備する。導電性塗料としての懸濁液は、好ましくは、カーボン粒子、粘結剤、分散剤および分散媒を含む。導電性粒子の塗布を均一に行うには、懸濁液が均一な懸濁状態を維持している必要がある。このため、懸濁液は、20℃～40℃に維持されていることが好ましい。

【0041】

その理由は、懸濁液の温度が20℃未満になった場合、均一な懸濁状態が崩れ、合成樹脂成形体の網状構造をなす骨格の表面に粘結剤のみが集中して層を形成するからである。この場合、塗布されたカーボン粒子の層は剥離し易く、強固に密着した金属めっきを形成し難い。一方、懸濁液の温度が40℃を越えた場合は、分散剤の蒸発量が大きく、塗布処理時間の経過とともに懸濁液が濃縮されてカーボンの塗布量の変動しやすい。また、カーボン粒子の粒径は、0.01～5μmで、好ましくは0.01～0.5μmである。粒径が大きいと多孔質樹脂成形体の空孔を詰まらせたり、平滑なめっきを阻害したりする要因となり、小さすぎると十分な導電性を確保することが難しくなる。

【0042】

樹脂成形体へのカーボン粒子の塗布は、上記懸濁液に対象となる樹脂成形体を浸漬し、絞り乾燥を行うことで可能である。実用上の製造工程の一例としては、三次元網状構造を有する長尺シート状の帯状樹脂が、サプライボビンから連続的に繰り出され、槽内の懸濁液内に浸漬される。懸濁液に浸漬された帯状樹脂は、絞りロールで絞られ、過剰な懸濁液が絞り出される。続いて、当該帯状樹脂は熱風ノズルによる熱風の噴射等により懸濁液の分散媒等が除去され、十分に乾燥された上で巻取りボビンに巻き取られる。熱風の温度は40℃から80℃の範囲であるといよい。このような装置を用いると、自動的かつ連続的に導電化処理を実施することができ、目詰まりのない網目構造を有し、且つ、均一な導電層を具備した骨格が形成されるので、次工程の金属めっきを円滑に行うことができる。

【0043】

(3) アルミニウム層の形成：溶融塩めっき

次に溶融塩中で電解めっきを行い、樹脂成形体表面にアルミニウムめっき層を形成する。溶融塩浴中でアルミニウムのめっきを行うことにより特に三次元網目構造を有する樹脂多孔体のように複雑な骨格構造の表面に均一に厚いアルミニウム層を形成することができる。表面が導電化された樹脂成形体を陰極、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。

【0044】

比較的低温で溶融する有機溶融塩浴を使用すると、基材である樹脂成形体を分解することなくめっきができ好ましい。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。

【0045】

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。溶融塩として高温で溶融する塩を使用した場合は、めっき層の成長よりも樹脂が溶融塩中に溶解や分解する方が早くなり、樹脂成形体表面にめっき層を形成することができない。イミダゾリウム塩浴は、比較的低温であっても樹脂に影響を与えず使用可能である。

【0046】

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 (AlCl₃+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。発泡ウレタン樹脂や発泡メラミン樹脂などへのめっきが可能であり、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、多孔体表面全体へのめっきが難しくなる。60℃以上の高温では基材樹脂の形状が損なわれる不具合が生じやすい。

【0047】

金属表面への溶融塩アルミニウムめっきにおいて、めっき表面の平滑性向上の目的で $AlCl_3-EMIC$ にキシレン、ベンゼン、トルエン、1,10-フェナントロリンなどの添加剤を加えることが報告されている。本発明者らは特に三次元網目構造を備えた樹脂多孔体上にアルミニウムめっきを施す場合に、1,10-フェナントロリンの添加によりアルミニウム構造体の形成に特有の効果が得られることを見出した。すなわち、多孔体を形成するアルミニウム骨格が折れにくいという第1の特徴と、多孔体の表面部と内部とのめっき厚さの差が小さい均一なめっきが可能であるという第2の特徴が得られるのである。

10

【0048】

以上の、折れにくい、めっき厚が内外で均一という2つの特徴により、完成したアルミニウム多孔体をプレスする場合などに、骨格全体が折れにくく均等にプレスされた多孔体を得ることができる。アルミニウム多孔体を電池等の電極材料として用いる場合に、電極に電極活物質を充填してプレスにより密度を上げることが行われ、活物質の充填工程やプレス時に骨格が折れやすいため、このような用途では極めて有効である。

【0049】

20

上記のことから、溶融塩浴に有機溶媒を添加することが好ましく、特に1,10-フェナントロリンが好ましく用いられる。めっき浴への添加量は、0.25~7g/Lが好ましい。0.25g/L以下では平滑性に乏しいめっきで脆く、また表層と内部の厚み差を小さくする効果が得られ難い。また7g/L以上ではめっき効率が低下し所定のめっき厚を得ることが困難になる。

【0050】

一方、樹脂が溶解等しない範囲で溶融塩として無機塩浴を用いることもできる。無機塩浴とは、代表的には $AlCl_3-XCl$ (X:アルカリ金属)の2成分系あるいは多成分系の塩である。このような無機塩浴はイミダゾリウム塩浴のような有機塩浴に比べて一般に溶融温度は高いが、水分や酸素など環境条件の制約が少なく、全体に低コストでの実用化が可能である。樹脂が発泡メラミン樹脂である場合は、発泡ウレタン樹脂に比べて高温での使用が可能であり、60℃~150℃での無機塩浴が用いられる。

30

【0051】

以上の工程により骨格の芯として樹脂成形体を有するアルミニウム構造体を得られる。なお、上記では、溶融塩めっきによりアルミニウム層を形成しているが、蒸着、スパッタ、プラズマCVD等の気相法、アルミニウムペーストの塗布等任意の方法で行うことができる。

【0052】

各種フィルターや触媒担体などの用途によっては、このまま樹脂と金属の複合体として使用しても良いが、使用環境の制約などから、樹脂が無い金属多孔体として用いる場合には樹脂を除去する。本発明においては、アルミニウムの酸化が起こらないように、以下に説明する溶融塩中での分解により樹脂を除去する。

40

【0053】

(4) 樹脂の除去：溶融塩による処理

溶融塩中での分解は以下の方法で行う。表面にアルミニウムめっき層を形成した樹脂成形体を溶融塩に浸漬し、アルミニウム層に負電位(アルミニウムの標準電極電位より卑な電位)を印加しながら加熱して発泡樹脂成形体を除去する。溶融塩に浸漬した状態で負電位を印加すると、アルミニウムを酸化させることなく発泡樹脂成形体を分解することができる。

【0054】

50

加熱温度は発泡樹脂成形体の種類に合わせて適宜選択できる。樹脂成形体がウレタンである場合には分解は約380℃で起こるため溶融塩浴の温度は380℃以上にする必要があるが、アルミニウムを溶融させないためにはアルミニウムの融点(660℃)以下の温度で処理する必要がある。好ましい温度範囲は500℃以上600℃以下である。

【0055】

また印加する負電位の量は、アルミニウムの還元電位よりマイナス側で、かつ溶融塩中のカチオンの還元電位よりプラス側とする。このような方法によって、連通気孔を有し、表面の酸化層が薄く、3.1質量%以下という少ない酸素量のアルミニウム多孔体を得ることができる。

【0056】

樹脂の分解に使用する溶融塩としては、アルミニウム層の電極電位が卑となるように、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物の塩を使用することができる。具体的には、塩化リチウム(LiCl)、塩化カリウム(KCl)、塩化ナトリウム(NaCl)、塩化アルミニウム(AlCl₃)からなる群より選択される1種以上を含むことが好ましく、上記の2種以上を混合して融点を下げた共晶溶融塩がより好ましい。このような方法によって、連通気孔を有し、表面の酸化層が薄く、3.1質量%以下という少ない酸素量のアルミニウム多孔体を得ることができる。

【0057】

アルミニウム多孔体としては、気孔率が40~98%であり、セル径が50~1000μmのアルミニウム多孔体が好ましく用いられる。より好ましくは気孔率が80~98%であり、セル径が350~900μmである。

【0058】

2. 合剤、スラリーの作製

次に、リチウム二次電池の正極の場合を例にとり、スラリーの作製方法について説明する。LiCoO₂等の活物質粉末、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)等のバインダー、およびアセチレンブラック(AB)等の導電助剤を所定の比率で配合して合剤を作製し、この合剤に、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の溶媒を加えてスラリーを作製する。

【0059】

これらの材料の配合比率は、電極の容量、導電性、スラリーの粘度等を考慮して適宜決定されるが、合剤の導電助剤の含有比率については、0~4wt%に設定する。また、他の実施の形態として、バインダーの含有比率を5wt%未満に設定する。

【0060】

3. リチウム二次電池用電極の作製

次に、電気化学素子用電極の作製について、リチウム二次電池用電極の作製を例に挙げて説明する。図2は、本実施の形態のリチウム二次電池用電極の製造の手順を説明する図である。

【0061】

(1) 集電体(支持体)の作製

まず、前記の製造方法に基づいて製造されたA1多孔体3を巻き出し、調厚用のロールを通してA1多孔体3の厚さを所定の厚さに調厚する。次に、リード4を巻き出し、調厚されたA1多孔体3にリード4を溶接して集電体を作製する。

【0062】

(2) リチウム二次電池用電極の作製

次に、前記の作製方法に基づいて作製されたスラリーを、ロールを用いて集電体の連通気孔中に充填し、その後、乾燥炉を通すことにより、スラリー中に含まれる溶媒を蒸発、除去する。

【0063】

次に、ロールを通して所定の厚さに圧縮することにより、溶媒の蒸発により生じた空隙を小さくすると共に、合剤の充填密度を調整して、前駆体11を作製する。

10

20

30

40

50

【0064】

次に、この前駆体11を切断（スリット）して、長尺のリチウム二次電池用電極21を作製し、巻き取る。

【0065】

図3は、本実施の形態において、リチウム二次電池用電極の前駆体を切断している様子を模式的に説明する図であり、（a）、（b）は切断前の平面図および断面図であり、（c）、（d）は切断後の平面図および断面図である。図3において、12、22は、電極本体部分（合剤充填部）である。図3に示すように、前駆体は、幅中央およびリード4の中央で切断されて、リチウム二次電池用電極21が作製される。

【0066】

得られたリチウム二次電池用電極は、所定の長さに裁断されて、リチウム二次電池の製造に使用される。

【0067】

以上、リチウム二次電池用電極について説明したが、リチウム一次電池などの他のリチウム電池、さらには、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、溶融塩電池用電極についても同様に適用することができる。

【0068】

〔B〕電気化学素子

次に、上記のように作製された電気化学素子用電極が用いられた電気化学素子につき、リチウム電池、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、ナトリウム電池に分けて具体的に説明する。

【0069】

1. リチウム電池

初めに、A1多孔体を用いて上記のように作製されたリチウム電池用正極の特徴について説明し、その後、リチウム二次電池の構成について説明する。

【0070】

（1）A1多孔体を用いて作製されたリチウム電池用正極の特徴

従来のリチウム二次電池用正極としては、A1箔（集電体）の表面に活物質を塗布した電極が用いられている。リチウム二次電池は、ニッケル水素電池やキャパシタに比べれば高容量であるが、自動車用途などでは更なる高容量化が求められており、単位面積当たりの電池容量を向上させるために、活物質の塗布厚みを厚くしている。また、活物質を有効に利用するためには、集電体であるアルミニウム箔と活物質とが電氣的に接触している必要があるため、活物質は導電助剤と混合して用いられている。

【0071】

これに対し、本発明においては、A1多孔体を集電体として、導電助剤やバインダーと混合された活物質が充填された電極が用いられている。このA1多孔体は、気孔率が高く単位面積当たりの表面積が大きい。この結果、集電体と活物質の接触面積が大きくなるため、活物質を有効に利用でき、電池の容量を向上できるとともに、導電助剤の混合量を少なく、具体的には、活物質、導電助剤、バインダーなどからなる合剤に対して0～4wt%の含有比率とすることができる。

【0072】

このように、A1多孔体を集電体に用いたリチウム二次電池は、小さい電極面積でも容量を向上できるため、従来のA1箔を用いたリチウム二次電池よりも電池のエネルギー密度を高くすることができる。

【0073】

また、上記では主に二次電池についての効果を説明したが、一次電池についてもA1多孔体に活物質を充填したときに接触面積が大きくなる効果は二次電池の場合と同じであり、容量の向上が可能である。

【0074】

（2）リチウム二次電池の構成

リチウム二次電池には、電解質として固体電解質を用いる場合と、非水電解液を用いる場合とがある。図5は、本発明の一実施の形態に係る電気化学素子（リチウム二次電池）用電極が用いられた全固体リチウム二次電池（電解質として固体電解質を使用）の縦断面図である。この全固体リチウム二次電池60は、正極61、負極62、および、両電極間に配置される固体電解質層（SE層）63を備えている。そして、正極61は、正極層（正極体）64と正極集電体65とからなり、負極62は、負極層66と負極集電体67とからなる。

【0075】

なお、電解質としては、前記したように、非水電解液が用いられる場合もあり、この場合、両極間には、セパレーター（多孔質ポリマーフィルムや不織布、紙等）が配置され、非水電解液は両極およびセパレーター中に含浸される。

10

【0076】

以下、リチウム二次電池を構成する正極、負極、電解質の順に説明する。

【0077】

（イ）正極

A1多孔体をリチウム二次電池の正極集電体として使用する場合は、正極活物質として、リチウムを脱挿入できる材料を使用することができ、このような材料をA1多孔体に充填することにより、リチウム二次電池に適した電極を得ることができる。

【0078】

（a）正極活物質

このような正極活物質としては、例えば、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、ニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）、ニッケルコバルト酸リチウム（ $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$ ）、マンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 ）、チタン酸リチウム（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）、リチウムマンガン酸化合物（ $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ ； $\text{M}=\text{Cr}$ 、 Co 、 Ni ）、リチウム酸等が使用できる。これらの活物質は導電助剤及びバインダーと組み合わせて使用する。

20

【0079】

また、従来のリチウムリン酸鉄及びその化合物（ LiFePO_4 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ ）であるオリビン化合物などの遷移金属酸化物を用いることもできる。そして、これらの材料の中に含まれる遷移金属元素を、別の遷移金属元素に一部置換してもよい。

30

【0080】

さらに、他の正極活物質の材料としては、例えば、 TiS_2 、 V_2S_3 、 FeS 、 FeS_2 、 LiMS_x （ M は Mo 、 Ti 、 Cu 、 Ni 、 Fe などの遷移金属元素、又は Sb 、 Sn 、 Pb ）などの硫化物系カルコゲン化物、 TiO_2 、 Cr_3O_8 、 V_2O_5 、 MnO_2 などの金属酸化物を骨格としたリチウム金属を用いることもできる。なお、上記したチタン酸リチウム（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）は、負極活物質として使用することも可能である。

【0081】

（b）固体電解質

上記正極活物質の他に、必要に応じて、さらに、固体電解質を加えてA1多孔体に充填してもよい。A1多孔体に正極活物質と固体電解質とを充填することにより、リチウム二次電池用正極としてより適した電極を得ることができる。ただし、A1多孔体に充填する材料の内、活物質の割合は、放電容量を確保する観点から、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であるとより好ましい。

40

【0082】

上記固体電解質には、リチウムイオン伝導度の高い硫化物系固体電解質を使用することが好ましく、このような硫化物系固体電解質としては、リチウム、リン、及び硫黄を含む硫化物系固体電解質が挙げられる。そして、これらの硫化物系固体電解質は、さらに、 O 、 Al 、 B 、 Si 、 Ge などの元素を含有していてもよい。

50

【0083】

このような硫化物系固体電解質は、公知の方法により得ることができる。例えば、出発原料として硫化リチウム (Li_2S) 及び五硫化二リン (P_2S_5) を用意し、 Li_2S と P_2S_5 とをモル比で 50 : 50 ~ 80 : 20 程度の割合で混合し、これを溶融して急冷する方法 (溶融急冷法) や、これをメカニカルミリングする方法 (メカニカルミリング法) により得ることができる。

【0084】

上記方法により得られる硫化物系固体電解質は、非晶質である。この非晶質の状態のまま利用することもできるが、これを加熱処理して結晶性の硫化物系固体電解質としてもよい。結晶化することで、リチウムイオン伝導度の向上が期待できる。

10

【0085】

(c) 導電助剤およびバインダー

上記活物質の合剤 (活物質と固体電解質) を Al 多孔体に充填するに際しては、必要に応じて導電助剤やバインダーをさらに加えて合剤とし、これに有機溶剤や水を混合して正極合剤スラリーを作製する。

【0086】

導電助剤としては、例えば、アセチレンブラック (AB) やケッチェンブラック (KB) といったカーボンブラックや、カーボンナノチューブ (CNT) などの炭素繊維を用いることができる。そして、導電助剤の含有比率としては、前記したように、活物質、導電助剤、バインダーを含有する合剤に対して 0 ~ 4 wt % とすることが好ましい。

20

【0087】

また、バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) やポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリビニルアルコール (PVA)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、キサンタンガムなどを用いることができる。そして、バインダーの含有比率としては、前記したように、活物質、導電助剤、バインダーを含有する合剤に対して 5 wt % 未満とすることが好ましい。

【0088】

(d) 溶媒

正極合剤スラリーを作製する際に用いられる溶媒としては、上記したように、有機溶剤や水を用いることができる。

30

【0089】

有機溶剤としては、Al 多孔体に充填する材料 (即ち、活物質、導電助剤、バインダー、および必要に応じて固体電解質) に対して悪影響を及ぼさないものであれば、適宜選択することができる。

【0090】

このような有機溶剤としては、例えば、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-メチル-2-ピロリドンなどを用いることができる。

40

【0091】

また、溶媒に水を用いる場合には、充填性を高めるために界面活性剤を使用してもよい。

【0092】

(e) スラリーの充填

作製された正極合剤スラリーの充填方法としては、浸漬充填法や塗工法などの公知の方法を用いることができる。塗工法としては、例えば、ロール塗工法、アプリケーション塗工法、静電塗工法、粉体塗工法、スプレー塗工法、スプレーコーター塗工法、バーコーター塗工法、ロールコーター塗工法、ディップコーター塗工法、ドクターブレード塗工法、ワ

50

イヤーバー塗工法、ナイフコーター塗工法、ブレード塗工法、及びスクリーン印刷法などが挙げられる。

【0093】

(ロ) 負極

負極には、銅やニッケルの箔やパンチングメタル、多孔体などが集電体として用いられ、黒鉛、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、SnやSi等の合金系、あるいはリチウム金属等の負極活物質が使用される。負極活物質も、導電助剤及びバインダーと組み合わせて使用する。

【0094】

(ハ) 電解質

前記したように、リチウム二次電池には、電解質として固体電解質を用いる場合と、非水電解液を用いる場合とがある。

【0095】

固体電解質としては、前記した各固体電解質が用いられる。

【0096】

非水電解液としては、支持塩を極性非プロトン性有機溶媒に溶かしたものが用いられる。このような極性非プロトン性有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン及びスルホラン等が使用される。支持塩としては、4フッ化ホウ酸リチウム、6フッ化リン酸リチウム、およびイミド塩等が使用されている。電解質となる支持塩の濃度は高い方が好ましいが、溶解に限度があるため1mol/L付近のものが一般に用いられる。

【0097】

2. 電気二重層キャパシタ

図6は、本発明の一実施の形態に係る電気化学素子（電気二重層キャパシタ）用電極が用いられた電気二重層キャパシタの一例を示す断面模式図である。セパレーター142で仕切られた有機電解液143中に、A1多孔体に電極活物質（活性炭）を担持した電極材料が分極性電極141として配置されている。分極性電極141はリード線144に接続されており、これら全体がケース145中に収納されている。

【0098】

A1多孔体を集電体として使用することにより、集電体の表面積が大きくなり、活物質としての活性炭との接触面積が大きくなるため、高出力、高容量化が可能な電気二重層キャパシタを得ることができる。

【0099】

(1) 電極の作製

電気二重層キャパシタ用電極を製造するには、A1多孔体の集電体に活物質として活性炭を充填する。活性炭は、導電助剤やバインダー、及び必要に応じて固体電解質を添加して使用する。

【0100】

(イ) 活物質（活性炭）

電気二重層キャパシタの容量を大きくするためには主成分である活性炭の量が多い方がよく、乾燥後（溶媒除去後）の組成比で活性炭が90%以上であることが好ましい。また、導電助剤やバインダーは、必要ではあるが容量低下の要因であり、バインダーは更に内部抵抗を増大させる要因となるため、できる限り少ない方がよい。導電助剤は10質量%以下、バインダーは10質量%以下であることが好ましい。

【0101】

活性炭は、表面積が大きい方が電気二重層キャパシタの容量が大きくなるため、比表面積が1000 m^2/g 以上であることが好ましい。活性炭は植物由来のヤシ殻などや石油系の材料などを用いることができる。活性炭の表面積を向上させるため、水蒸気やアルカリを用いて賦活処理しておくことが好ましい。

【0102】

10

20

30

40

50

(ロ) その他の添加剤

導電助剤としては、例えば、アセチレンブラック (A B) やケッチェンブラック (K B) といったカーボンブラックや、カーボンナノチューブ (C N T) などの炭素繊維を用いることができる。そして、導電助剤の含有比率としては、前記したように、活物質、導電助剤、バインダーを含有する合剤に対して 0 ~ 4 w t % とすることが好ましい。

【0103】

また、バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (P V D F) やポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、ポリビニルアルコール (P V A)、カルボキシメチルセルロース (C M C)、キサンタンガムなどを用いることができる。そして、バインダーの含有比率としては、前記したように、活物質、導電助剤、バインダーを含有する合剤に対して 5 w t % 未満とすることが好ましい。

10

【0104】

上記の活物質およびその他の添加剤からなる合剤に、有機溶剤や水を溶媒として混合することにより活性炭ペーストのスラリーが作製される。

【0105】

有機溶剤としては、A 1 多孔体に充填する材料 (活物質、導電助剤、バインダー、及び必要に応じて固体電解質) に対して悪影響を及ぼさないものであれば、適宜選択することができる。

【0106】

このような有機溶剤としては、例えば、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-メチル-2-ピロリドンなどを用いることができる。

20

【0107】

また、溶媒に水を用いる場合には、充填性を高めるために界面活性剤を使用してもよい。

【0108】

(ハ) スラリーの充填

作製された活性炭ペースト (スラリー) を上記 A 1 多孔体の集電体に充填して乾燥させ、必要に応じてローラープレス等により圧縮することにより密度を向上させ、電気二重層キャパシタ用電極が得られる。

30

【0109】

活性炭ペーストの充填方法としては、浸漬充填法や塗工法などの公知の方法を用いることができる。塗工法としては、例えば、ロール塗工法、アプリケーション塗工法、静電塗工法、粉体塗工法、スプレー塗工法、スプレーコーター塗工法、バーコーター塗工法、ロールコーター塗工法、ディップコーター塗工法、ドクターブレード塗工法、ワイヤーバー塗工法、ナイフコーター塗工法、ブレード塗工法、及びスクリーン印刷法などが挙げられる。

40

【0110】

(2) 電気二重層キャパシタの作製

上記のようにして得られた電極を適当な大きさに打ち抜いて 2 枚用意し、セパレーターを挟んで対向させる。セパレーターはセルロースやポリオレフィン樹脂などで構成された多孔膜や不織布を用いることが好ましい。そして、必要なスペーサを用いてセルケースに収納し、電解液を含浸させる。最後に絶縁ガasket を介してケースに蓋をして封口することにより電気二重層キャパシタを作製することができる。

【0111】

非水系の材料を使用する場合は、電気二重層キャパシタ内の水分を限りなく少なくするため、電極などの材料を十分に乾燥させることが好ましい。そして、電気二重層キャパシ

50

タの作製は水分の少ない環境下で行い、封止は減圧環境下で行ってもよい。

【0112】

なお、上記した電気二重層キャパシタの作製方法は、一実施の形態であり、本発明の電極を用いている限り、電気二重層キャパシタの作製方法としては限定されず、上記以外の方法により作製されていてもよい。

【0113】

電解液としては、水系・非水系ともに使用できるが、非水系の方が電圧を高く設定することができるため好ましい。

【0114】

水系の電解質としては、例えば、水酸化カリウムなどを使用できる。

10

【0115】

非水系の電解質としては、イオン液体があり、カチオンやアニオンとの組み合わせで多数ある。カチオンとしては、低級脂肪族4級アンモニウム、低級脂肪族4級ホスホニウム及びイミダゾリニウム等が使用され、アニオンとしては、金属塩化物イオン、金属フッ化物イオン、及びビス（フルオロスルフォニル）イミド等のイミド化合物等が知られている。

【0116】

また、極性非プロトン性有機溶媒があり、具体的には、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン及びスルホラン等が使用される。非水電解液中の支持塩としては4フッ化ホウ酸リチウム及び6フッ化リン酸リチウム等が使用される。

20

【0117】

3. リチウムイオンキャパシタ

図7は、本発明の一実施の形態に係る電気化学素子（リチウムイオンキャパシタ）用電極が用いられたリチウムイオンキャパシタの一例を示す断面模式図である。セパレーター142で仕切られた有機電解液143中に、A1多孔体に正極活物質を担持した電極材料が正極146として配置され、集電体に負極活物質を担持した電極材料が負極147として配置されている。正極146および負極147はリード線144に接続されており、これら全体がケース145中に収納されている。

【0118】

A1多孔体を正極集電体として使用することにより、集電体の表面積が大きくなり、活物質としての活性炭を薄く塗布しても、高出力、高容量化が可能なりチウムイオンキャパシタを得ることができる。

30

【0119】

(1) 正極の作製

リチウムイオンキャパシタ用電極（正極）を製造するには、A1多孔体の集電体に活物質として活性炭を充填する。活性炭は、導電助剤やバインダー、及び必要に応じて固体電解質を添加して使用する。

【0120】

(イ) 活物質（活性炭）

40

リチウムイオンキャパシタの容量を大きくするためには主成分である活性炭の量が多い方がよく、乾燥後（溶媒除去後）の組成比で活性炭が90%以上であることが好ましい。また、導電助剤やバインダーは、必要ではあるが容量低下の要因であり、バインダーは更に内部抵抗を増大させる要因となるため、できる限り少ない方がよい。導電助剤は10質量%以下、バインダーは10質量%以下であることが好ましい。

【0121】

活性炭は、表面積が大きい方がリチウムイオンキャパシタの容量が大きくなるため、比表面積が $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。活性炭は植物由来のヤシ殻などや石油系の材料などを用いることができる。活性炭の表面積を向上させるため、水蒸気やアルカリを用いて賦活処理しておくことが好ましい。

50

【0122】

(ロ) その他の添加剤

【0123】

導電助剤としては、例えば、アセチレンブラック (A B) やケッチェンブラック (K B) といったカーボンブラックや、カーボンナノチューブ (C N T) などの炭素繊維やこれらの複合材料を用いることができる。そして、導電助剤の含有比率としては、前記したように、活物質、導電助剤、バインダーを含有する合剤に対して 0 ~ 4 w t % とすることが好ましい。

【0124】

また、バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (P V D F) やポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、ポリビニルアルコール (P V A)、カルボキシメチルセルロース (C M C)、キサントガムなどを用いることができる。そして、バインダーの含有比率としては、前記したように、活物質、導電助剤、バインダーを含有する合剤に対して 5 w t % 未満とすることが好ましい。

10

【0125】

上記の活物質およびその他の添加剤からなる合剤に、有機溶剤や水を溶媒として混合することにより活性炭ペーストのスラリーが作製される。

【0126】

有機溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドンが使用される場合が多い。また、溶媒に水を用いる場合には、充填性を高めるために界面活性剤を使用してもよい。

20

【0127】

有機溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドンの他に、A 1 多孔体に充填する材料 (活物質、導電助剤、バインダー、及び必要に応じて固体電解質) に対して悪影響を及ぼさない有機溶剤であれば、適宜選択することができる。

【0128】

このような有機溶剤としては、例えば、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などが挙げられる。

30

【0129】

(ハ) スラリーの充填

作製された活性炭ペースト (スラリー) を上記 A 1 多孔体の集電体に充填して乾燥させ、必要に応じてローラープレス等により圧縮することにより密度を向上させ、リチウムイオンキャパシタ用電極が得られる。

【0130】

活性炭ペーストの充填方法としては、浸漬充填法や塗工法などの公知の方法を用いることができる。塗工法としては、例えば、ロール塗工法、アプリケーション塗工法、静電塗工法、粉体塗工法、スプレー塗工法、スプレーコーター塗工法、バーコーター塗工法、ロールコーター塗工法、ディップコーター塗工法、ドクターブレード塗工法、ワイヤーバー塗工法、ナイフコーター塗工法、ブレード塗工法、及びスクリーン印刷法などが挙げられる。

40

【0131】

(2) 負極の作製

負極は特に限定されず、従来のリチウム二次電池用負極を使用可能であるが、銅箔を集電体に用いた従来の電極では容量が小さいため、前述の発泡状ニッケルのような銅やニッケル製の多孔体に活物質を充填した電極が好ましい。

【0132】

また、リチウムイオンキャパシタとして動作させるために、あらかじめ負極にリチウム

50

イオンをドーピングしておくことが好ましい。

【0133】

ドーピング方法としては公知の方法を用いることができる。例えば、負極表面にリチウム金属箔を貼り付けて電解液中に浸してドーピングする方法や、リチウムイオンキャパシタ内にリチウム金属を取り付けた電極を配置し、セルを組み立ててから負極とリチウム金属電極の間で電流を流して電氣的にドーピングする方法、あるいは負極とリチウム金属で電気化学セルを組み立て、電氣的にリチウムをドーピングした負極を取り出して使用する方法などが挙げられる。

【0134】

いずれの方法でも、負極の電位を十分に下げるためにリチウムドーピング量は多いほうがよいが、負極の残容量が正極容量より小さくなるとリチウムイオンキャパシタの容量が小さくなるため、正極容量分はドーピングせずに残しておくことが好ましい。

【0135】

(3) 電解液

電解液は、リチウム二次電池に使用する非水電解液と同じものが用いられる。非水電解液としては、支持塩を極性非プロトン性有機溶媒の溶かしたものが用いられる。このような極性非プロトン性有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン及びスルホラン等が使用される。支持塩としては4フッ化ホウ酸リチウム、6フッ化リン酸リチウム、およびイミド塩等が使用されている。

【0136】

(4) リチウムイオンキャパシタの作製

上記のようにして得られた電極を適当な大きさに打ち抜きし、セパレーターを挟んで負極と対向させる。負極は、予めリチウムイオンをドーピングしたものをを用いても構わないし、セルを組み立て後にドーピングする方法をとる場合は、リチウム金属を接続した電極をセル内に配置すればよい。

【0137】

セパレーターはセルロースやポリオレフィン樹脂などで構成された多孔膜や不織布を用いることが好ましい。そして、必要なスペーサを用いてセルケースに収納し、電解液を含浸させる。最後に絶縁ガasketを介してケースに蓋をして封口することによりリチウムイオンキャパシタを作製することができる。

【0138】

リチウムイオンキャパシタ内の水分を限りなく少なくするため、電極などの材料は十分乾燥することが好ましい。また、リチウムイオンキャパシタの作製は水分の少ない環境下で行い、封止は減圧環境下で行ってもよい。

【0139】

なお、上記したリチウムイオンキャパシタの作製方法は、一実施の形態であり、本発明の電極を用いている限り、リチウムキャパシタの作製方法としては限定されず、上記以外の方法により作製されていてもよい。

【0140】

4. 溶融塩電池

Al多孔体は、溶融塩電池用の電極材料として使用することもできる。Al多孔体を正極材料として使用する場合は、活物質として亜クロム酸ナトリウム (NaCrO_2)、二硫化チタン (TiS_2) 等、電解質となる溶融塩のカチオンをインターカレーションすることができる金属化合物を使用する。活物質は、導電助剤及びバインダーを添加して使用する。

【0141】

導電助剤としてはアセチレンブラック等が使用できる。また、バインダーとしてはポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等を使用できる。活物質としてクロム酸ナトリウムを使用し、導電助剤としてアセチレンブラックを使用する場合には、PTFEはこの両者

10

20

30

40

50

をより強固に固着することができ好ましい。導電助剤の含有比率としては、前記したように、活物質、導電助剤、バインダーを含有する合剤に対して0～4wt%とすることが好ましい。また、バインダーの含有比率としては、前記したように、活物質、導電助剤、バインダーを含有する合剤に対して5wt%未満とすることが好ましい。

【0142】

そして、Al多孔体は、熔融塩電池用の負極材料として用いることもできる。Al多孔体を負極材料として使用する場合は、活物質としてナトリウム単体やナトリウムと他の金属との合金、カーボン等を使用できる。ナトリウムの融点は約98℃であり、また温度が上がるにつれて金属が軟化するため、ナトリウムと他の金属（Si、Sn、In等）とを合金化することが好ましく、この内でも、ナトリウムとSnとを合金化したものは扱いやすいため特に好ましい。

10

【0143】

ナトリウム又はナトリウム合金は、Al多孔体の表面に電解メッキ、熔融メッキ等の方法で担持させることができる。また、Al多孔体にナトリウムと合金化させる金属（Si等）をメッキ等の方法で付着させた後、熔融塩電池中で充電することでナトリウム合金とすることもできる。

【0144】

図8は、本発明の一実施の形態に係る電気化学素子（熔融塩電池）用電極が用いられた熔融塩電池の一例を示す断面模式図である。Al多孔体のAl骨格部の表面に正極用活物質を担持した正極121と、Al多孔体のAl骨格部の表面に負極用活物質を担持した負極122と、電解質である熔融塩を含浸させたセパレーター123とをケース127内に収納したものである。

20

【0145】

ケース127の上面と負極122との間には、押え板124と押え板124を押圧するバネ125とからなる押圧部材126が配置されている。押圧部材126を設けることで、正極121、負極122、セパレーター123の体積変化があった場合でも均等押圧してそれぞれの部材を接触させることができる。正極121の集電体（Al多孔体）、負極122の集電体（Al多孔体）はそれぞれ、正極端子128、負極端子129に、リード線130で接続されている。

【0146】

30

電解質としての熔融塩としては、動作温度で熔融する各種の無機塩又は有機塩を使用することができる。熔融塩のカチオンとしては、リチウム（Li）、ナトリウム（Na）、カリウム（K）、ルビジウム（Rb）及びセシウム（Cs）等のアルカリ金属、ベリリウム（Be）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）及びバリウム（Ba）等のアルカリ土類金属から選択した1種以上を用いることができる。

【0147】

熔融塩の融点を低下させるために、2種以上の塩を混合して使用することが好ましい。例えば、カリウムビス（フルオロスルフォニル）アミド〔K-N(SO₂F)₂;KFSA〕とナトリウムビス（フルオロスルフォニル）アミド〔Na-N(SO₂F)₂;NaFSA〕とを組み合わせると、電池の動作温度を90℃以下とすることができる。

40

【0148】

熔融塩はセパレーターに含浸させて使用する。セパレーターは正極と負極とが接触することを防ぐために設けられるものであり、ガラス不織布や、多孔質樹脂多孔体等を使用できる。上記の正極、負極、熔融塩を含浸させたセパレーターを積層してケース内に収納し、熔融塩電池として使用する。

【実施例】

【0149】

1. 実施例A（A1～A3）、比較例A（A1、A2）

実施例A1～A3は、Al多孔体を用いた電極であり、合剤の導電助剤の含有比率を、

50

それぞれ 0 w t % (実施例 A 1)、2 w t % (実施例 A 2) および 4 w t % (実施例 A 3) に設定したものである。また、比較例 A 1、A 2 は、A 1 箔を用いた電極である。

【0150】

(1) リチウム二次電池用電極の作製

(実施例 A 1 ~ A 3)

【0151】

(a) アルミニウム多孔体の作製

発泡樹脂成形体として、厚み 1.0 mm、気孔率 95%、1 インチ当たりの気孔数 (セル数) 約 50 個のウレタン発泡体を準備し、100 mm × 30 mm 角に切断し、実施の形態に記載した方法を用いてアルミニウム多孔体を作製した。具体的には、以下の通りである。

(導電層の形成)

ウレタン発泡体をカーボン懸濁液に浸漬し乾燥することで、表面全体にカーボン粒子が付着した導電層を形成した。懸濁液の成分は、黒鉛 + カーボンブラック 25% を含み、樹脂バインダー、浸透剤、消泡剤を含む。カーボンブラックの粒径は 0.5 μm とした。

【0152】

(溶融塩めっき)

表面に導電層を形成したウレタン発泡体をワークとして、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 °C 以下) としたグローブボックス内に入れ、温度 40 °C の溶融塩アルミめっき浴 (33 mol% EMIC - 67 mol% AlCl₃) 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 Al 板 (純度 99.99%) を陽極側に接続した。電流密度 3.6 A/dm² の直流電流を 90 分間印加してめっきすることにより、ウレタン発泡体表面に 150 g/m² の重量の Al めっき層が形成された Al 構造体を得た。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。ここで、電流密度はウレタン発泡体の見かけの面積で計算した値である。

【0153】

得られた Al 多孔体の骨格部分をサンプル抽出し、骨格の延在方向に直角な断面で切断して観察した。断面は略三角形をなしており、これは芯材としたウレタン発泡体の構造を反映したものである。

【0154】

(ウレタンの分解除去)

前記アルミニウム構造体を温度 500 °C の LiCl - KCl 共晶溶融塩に浸漬し、-1 V の負電位を 30 分間印加した。溶融塩中にポリウレタンの分解反応による気泡が発生した。その後大気中で室温まで冷却した後、水洗して溶融塩を除去し、樹脂が除去されたアルミニウム多孔体を得た。この Al 多孔体は連通気孔を有し、気孔率が芯材としたウレタン発泡体と同様に高いものであった。

【0155】

得られたアルミニウム多孔体を王水に溶解し、ICP (誘導結合プラズマ) 発光分析装置で測定したところ、Al 純度は 98.5 質量% であった。またカーボン含有量を JIS - G1211 の高周波誘導加熱炉燃焼 - 赤外線吸収法で測定したところ、1.4 質量% であった。さらに表面を 15 kV の加速電圧で EDX 分析した結果、酸素のピークはほとんど観測されず、アルミニウム多孔体の酸素量は EDX の検出限界 (3.1 質量%) 以下であることが確認された。

【0156】

(b) 合剤の作製

LiCoO₂ 粉末、AB、PVDF を表 1 に示す比率で配合し、NMP を用いてスラリー化した。

【0157】

(c) リチウム二次電池用電極の作製

前記 A 1 多孔体にリードを取り付けた後、前記スラリーを充填した。次に 120℃で約 2 時間加熱乾燥して NMP を除去した後、厚さ 0.5 mm に圧縮し、表 1 に示す充填容量を有するリチウム二次電池用電極を作製した。

【0158】

(比較例 A 1、A 2)

厚さ 20 μm の A 1 箔に表 1 に示す配合比率のスラリー化した合剤を塗布して乾燥・プレスし、厚さ 0.12 mm で表 1 に示す充填容量を有するリチウム二次電池用電極を作製した。

【0159】

(2) リチウム二次電池の作製と性能評価

10

(a) リチウム二次電池の作製

実施例 A 1～A 3 および比較例 A 1、A 2 のリチウム二次電池用電極を正極とし、対極(負極)にリチウム(Li)金属箔、セパレーターにガラス繊維フィルターを用い、電解液に 1 mol/L、LiPF₆ の EC/DEC 溶液を用いてリチウム二次電池を作製した。

【0160】

(b) リチウム二次電池の性能評価

イ. 評価方法

作製したリチウム二次電池を充電後、0.2 C で放電し、放電容量を求めた。また、出力の確認として、2 C の放電電流で放電し、放電容量を求めた。得られた放電容量から活物質重量単位(活物質 1 g 当たり)の放電容量を求めた。

20

【0161】

ロ. 評価結果

得られた評価結果をまとめて表 1 に示す。

【0162】

【表 1】

	配合比(重量比)			充填容量 (mAh/cc)	0.2 C 放電容量 (mAh/g)	2 C 放電容量 (mAh/g)
	LiCoO ₂	AB	PVDF			
実施例 A 1	94	0	6	240	122	111
実施例 A 2	92	2	6	220	120	111
実施例 A 3	90	4	6	200	121	112
比較例 A 1	88	6	6	150	119	110
比較例 A 2	94	0	6	190	76	23

30

【0163】

表 1 より、実施例 A 1～A 3 は、比較例 A 1 と比べて充填容量が大きく、LiCoO₂ の理論値約 120 mAh/g にほぼ等しい放電容量が得られる、即ち容量が大きいことが確認された。これは、嵩高い AB の使用量を低減した分だけ活物質を多く充填できたためである。比較例 A 2 では充填容量は実施例 A 3 と同様だが、実際の放電容量が小さいため、アルミ箔では AB の量を減らして高容量化することはできない。また、2 C の放電でも実施例 A 1～A 3 は AB 量の多い比較例 A 1 と同等の放電容量を示しており、出力が大きいことも確認された。このような結果が得られたのは、実施例は A 1 多孔体を用い、導電助剤の量を 0～4 wt % と少なくしているためである。

40

【0164】

2. 実施例 B (B 1～B 3)、比較例 B (B 1、B 2)

実施例 B 1～B 3 は、A 1 多孔体を用いた電極であり、合剤のバインダーの含有比率を、それぞれ 0 wt % (実施例 B 1)、2 wt % (実施例 B 2)、4 wt % (実施例 B 3)

50

に設定したものである。また、比較例 B 1、B 2 は、A 1 箔を用いた電極である。

【0165】

(1) リチウム二次電池用電極の作製

(実施例 B 1～B 3)

LiCoO₂ 粉末、AB、PVDF を表 2 に示す比率で配合したこと以外は実施例 1 と同じ方法で表 2 に示す充填容量を有するリチウム二次電池用電極を作製した。

【0166】

(比較例 B 1、B 2)

厚さ 20 μm の A 1 箔に LiCoO₂ 粉末、AB、PVDF を表 2 に示す比率で配合し、NMP を用いてスラリー化した合剤を塗布後、乾燥・プレスし、厚さ 0.12 mm で表 2 に示す充填容量を有するリチウム二次電池用電極を作製した。なお、比較例 B 1 の場合は、乾燥後の段階で合剤の脱落が発生し、電極を作製することができなかった。

【0167】

(2) リチウム二次電池の作製と性能評価

(a) リチウム二次電池の作製と性能評価の方法

実施例 A と同じ方法でリチウム二次電池用電極を作製し、同じ方法で性能を評価した。

(b) 評価結果

得られた評価結果をまとめて表 2 に示す。

【0168】

【表 2】

	配合比 (重量比)			充填容量 (mAh/cc)	0.2C 放電容量 (mAh/g)	2C 放電容量 (mAh/g)
	LiCoO ₂	AB	PVDF			
実施例 B 1	94	6	0	220	122	118
実施例 B 2	92	6	2	210	120	115
実施例 B 3	90	6	4	200	120	114
比較例 B 1	92	6	2	電極作製できず		
比較例 B 2	88	6	6	150	119	110

【0169】

表 2 より、実施例 B 1～B 3 は、比較例 B 2 と比べて、充填容量が大きく、LiCoO₂ の理論値約 120 mAh/g にほぼ等しい放電容量が得られる、即ち容量が大きいことが確認された。これは、バインダーの使用量を低減した分だけ活物質を多く充填できたためである。また、2C の放電でも実施例 B 1～B 3 は比較例 B 2 に比べて高い放電容量を示しており、出力が大きいことも確認された。このような結果が得られたのは、実施例は A 1 多孔体を用い、バインダーの含有比率を 5 wt % 未満と少なくしていることで活物質表面へのバインダーの付着量が減り、電解液と活物質のイオン交換能力が高まったためである。

【0170】

以上、本発明を実施の形態に基づいて説明したが、本発明は上記の実施の形態に限定されるものではない。本発明と同一および均等の範囲内において、上記の実施の形態に対して種々の変更を加えることができる。

【符号の説明】

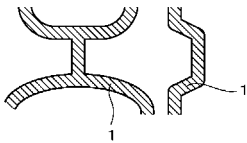
【0171】

- 1 発泡樹脂
- 2 A 1 (アルミニウム) めっき層
- 3 A 1 (アルミニウム) 多孔体
- 4 リード

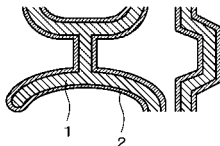
1 1	前駆体
1 2、2 2	電極本体部分
2 1、3 1	リチウム二次電池用電極
3 2	集電体
3 3	正極合剤層
6 0	全固体リチウム二次電池
6 1	正極
6 2	負極
6 3	固体電解質層 (S E 層)
6 4	正極層
6 5	正極集電体
6 6	負極層
6 7	負極集電体
1 2 1、1 4 6	正極
1 2 2、1 4 7	負極
1 2 3、1 4 2	セパレーター
1 2 4	押え板
1 2 5	バネ
1 2 6	押圧部材
1 2 7、1 4 5	ケース
1 2 8	正極端子
1 2 9	負極端子
1 3 0、1 4 4	リード線
1 4 1	分極性電極
1 4 3	有機電解液

【図 1】

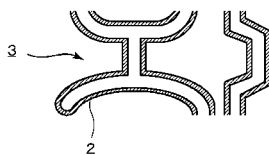
(a)



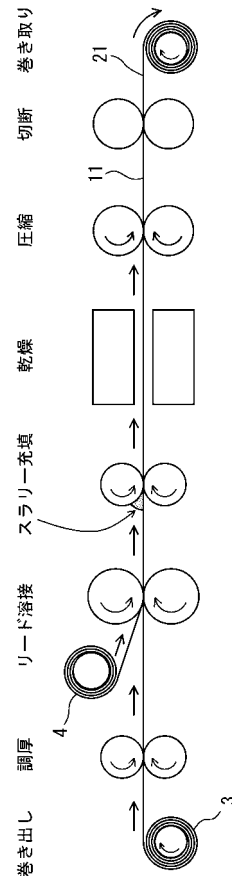
(b)



(c)



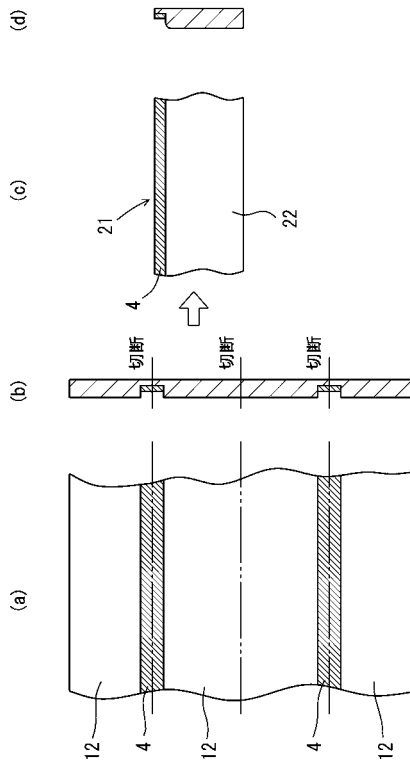
【図 2】



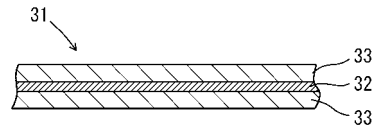
10

20

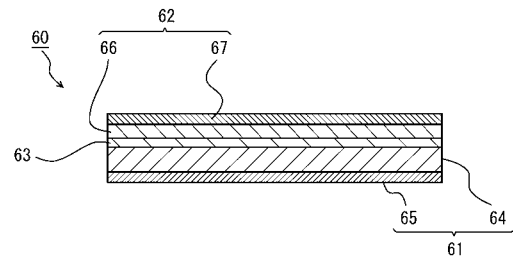
【図 3】



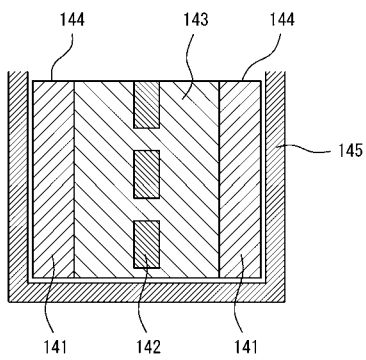
【図 4】



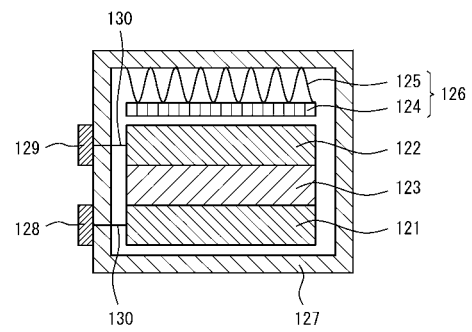
【図 5】



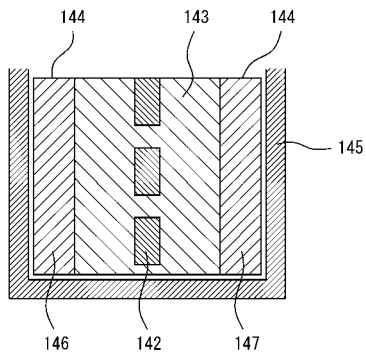
【図 6】



【図 8】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
H 0 1 M	4/66	(2006.01)	H 0 1 M	4/66		A
H 0 1 M	4/80	(2006.01)	H 0 1 M	4/80		C
H 0 1 M	4/13	(2010.01)	H 0 1 M	4/02	1 0 1	
H 0 1 M	4/06	(2006.01)	H 0 1 M	4/06		K
			H 0 1 M	4/02	3 0 1	

(72)発明者 奥野 一樹
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

(72)発明者 太田 肇
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

(72)発明者 木村 弘太郎
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

(72)発明者 後藤 健吾
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

(72)発明者 境田 英彰
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

(72)発明者 西村 淳一
富山県射水市奈呉の江10番地の2 富山住友電工株式会社内

Fターム(参考) 5E078 AA01 AA02 AB02 AB06 BA07 BA13 BA26 BA38 BA44 BA47
BA53 BA67 BB24 BB33 CA06 CA08 DA03 DA06 DA07
5H017 AA03 CC25 DD05 EE05 HH01
5H050 AA08 BA16 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CB03 CB08
CB11 DA10 DA11 GA23 HA01