

(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2012-43940

(P2012-43940A)

(43) 公開日 平成24年3月1日(2012.3.1)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
HO 1 G	9/016	(2006.01)	HO 1 G	9/00	3 O 1 F	5 E 0 7 8
HO 1 G	9/058	(2006.01)	HO 1 G	9/00	3 O 1 A	5 H 0 1 7
HO 1 M	4/64	(2006.01)	HO 1 M	4/64	A	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2010-183150 (P2010-183150)  
 (22) 出願日 平成22年8月18日 (2010.8.18)

(71) 出願人 000000033  
 旭化成株式会社  
 大阪府大阪市北区中之島三丁目3番23号  
 (74) 代理人 100066980  
 弁理士 森 哲也  
 (74) 代理人 100109380  
 弁理士 小西 恵  
 (74) 代理人 100103850  
 弁理士 田中 秀▲てつ▼  
 (72) 発明者 森田 均  
 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式  
 会社内  
 (72) 発明者 津端 敏男  
 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式  
 会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極、蓄電素子、リチウムイオンキャパシタ

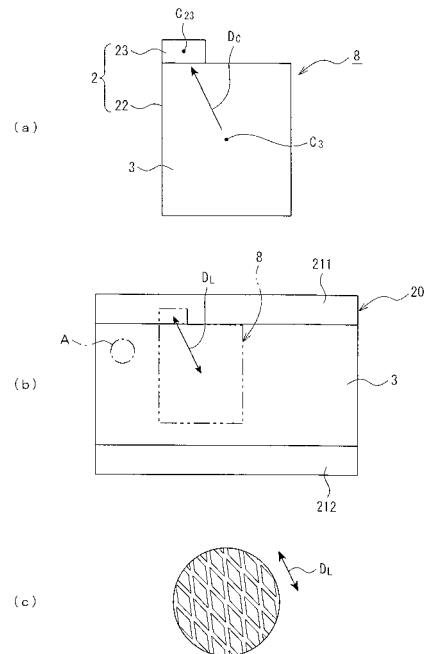
(57) 【要約】

【課題】 孔空き箔（面内に複数の貫通孔が形成された金属箔）からなる集電体を用いた電極として、電気抵抗が低いものを提供し、蓄電素子の低抵抗性および低発熱性を実現する。

【解決手段】 この電極 8 は、箔状のエキスパンデッドメタルからなる集電体 2 と、集電体 2 の両面の耳部 2 3 とする領域を除いた部分 2 2 に形成された活物質層 3 と、からなる。集電体 2 には、面内に多数の菱形の貫通孔が形成されている。集電体 2 の面内で抵抗率が最大値となる方向での抵抗率  $_{max}$ 、抵抗率が最小値となる方向での抵抗率  $_{min}$ 、耳部 2 3 の重心  $C_{23}$  と活物質層 3 の重心  $C_3$  とを結んだ線に沿った方向  $D_C$  での抵抗率  $A$  により、下記の (1) 式で算出される  $A$  値を 1 に近づける。この集電体 2 では、菱形の長い方の対角線  $LW$  に沿った方向  $D_L$  で抵抗率が最小で、方向  $D_C$  と方向  $D_L$  が一致している。

$$A = ( \quad_{max} - \quad ) / ( \quad_{max} - \quad_{min} ) \quad (1)$$

【選択図】 図 7



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

面内に複数の貫通孔が形成され、抵抗率が面内の方向によって異なる第一の金属箔と、前記第一の金属箔の片面または両面に形成された活物質層と、前記第一の金属箔に連続する第二の金属箔からなり活物質層が形成されていない耳部と、

を有し、

前記第一の金属箔の面内において、抵抗率が最大値となる方向での抵抗率を  $\rho_{max}$ 、抵抗率が最小値となる方向での抵抗率を  $\rho_{min}$ 、前記耳部の重心と前記活物質層の重心とを結んだ線に沿った方向での抵抗率を  $\rho$  としたときに、下記の (1) 式で算出される A 値が 0.8 以上 1.0 以下であることを特徴とする電極。

$$A = (\rho_{max} - \rho) / (\rho_{max} - \rho_{min}) \quad (1)$$

## 【請求項 2】

負極と分極性電極からなる正極との間にセパレータが介装されて積層されている電極体と、電解液と、を含み、前記正極および負極の少なくとも一方は請求項 1 記載の電極であることを特徴とする蓄電素子。

## 【請求項 3】

正極と負極との間にセパレータが介装されて積層され、前記正極の活物質層はアニオンを可逆的に吸着、脱離できる活物質層であり、前記負極の活物質層はリチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できる活物質層である電極体と、

リチウムイオン系非水電解液と、を含み、

前記正極および負極の少なくとも一方は請求項 1 記載の電極であることを特徴とする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】

この発明は、リチウムイオンキャパシタ等の蓄電素子の用途に好適な電極に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、地球環境の保全および省資源を目指したエネルギーの有効利用の観点から、電気自動車用の蓄電システム、太陽光発電技術に基づく家庭用分散型蓄電システム、風力発電の電力平滑化システムや深夜電力貯蔵システムなどが注目を集めている。これらの蓄電システムに要求される性能は、その用途により多岐にわたる。例えば、電気自動車などの長時間での使用が必須のシステムについては、エネルギー密度が高いことが要求される。

## 【0003】

一方で、風力発電の電力平滑化、モーターにおける起動時突入電流アシスト、瞬間電圧低下防止システムなどの、瞬間的に大電流を必要とする用途については、低内部抵抗、高出力性や高耐久性が要求される。前者はリチウムイオン二次電池 (LIB)、ニッケル水素電池などの高容量型の蓄電素子が適しており、後者は電気二重層キャパシタ (EDLC) や、リチウムイオンキャパシタ (LIC) などの、高出力型の蓄電素子が適している。

## 【0004】

これらの高出力型の蓄電素子は、高出力を必要とするシステムの需要の増大に伴い、今後市場の拡大が大きく見込まれる。現在、高出力型の蓄電素子として、正極、負極の両極にイオンの吸脱着が可能な活性炭を用いた EDLC や、正極にイオンの吸脱着が可能な活性炭、負極にリチウムイオンの吸蔵、放出が可能な炭素材料を用いた LIC が開発されている。これらの蓄電素子は、耐久性 (サイクル特性、高温保存特性) が高く、0.5 ~ 10 kW/L 程度の出力特性を有する。

## 【0005】

しかしながら、これらの蓄電素子には、その高出力性および低内部抵抗性において、市場の要求に答え切れていない部分がある。例えば、建材機器などの回生システムに代表さ

10

20

30

40

50

れる蓄電システムにおいては、高速で充放電を必要とし、そのため蓄電素子の内部抵抗を起因とする発熱が問題となる。蓄電システムの温度上昇は、電極や電解液の劣化を促進させるため、性能面、安全面の上で蓄電システムとして好ましくない。このため、EDLCやLICに代表される蓄電素子は、今後更なる低内部抵抗化が望まれている。

【0006】

LICでは、両面に活物質層を有する負極へのリチウムイオンのプリドープを行いやすくするために、負極集電体として、面内に複数の貫通孔を持つ金属箔（以下「孔空き箔」ともいう。）が一般的に使用されている。また、複数の負極と正極とを積層した電極体において、複数の負極へのリチウムイオンのプリドープを同時に行うために、負極集電体とともに正極集電体にも孔空き箔を使用することも提案されている（特許文献1参照）。

10

【0007】

また、リチウムイオンをドープする必要のないLIBやEDLCにおいても、孔空き箔は、貫通孔の内部に活物質を包含できるため、活物質の充填密度を向上させることができ、電気容量の増大に寄与できる。さらに、孔空き箔の表面の凹凸性を利用することで、活物質層の接着性を向上させることができる。

しかしながら、これらの孔空き箔では、導体である金属が欠損しているため、金属箔の面方向への電子抵抗を増大させる問題点が生じる。特にLICは低抵抗であることが求められるため、孔空き箔を集電体として使用することにより生じる内部抵抗の増大は好ましくない。

20

【0008】

このような孔空き箔の低抵抗化に関する検討は、例えばアルカリ蓄電池にて行われている（特許文献2参照）。この文献では、複数の矩形の孔を有するパンチング箔を用いており、その孔の長辺方向を電流の流れる方向にあわせることで、活物質の占める体積比率を向上しつつ電池の反応抵抗を下げることを可能にしている。しかしながら、この方法では、貫通孔の形状及び方向に制限があり、入手の容易なエキスパンド箔や通常の円形孔を有するパンチング箔には適用することができない。

以上のように、蓄電素子の低抵抗性および低発熱性を実現するためには、孔空き箔からなる集電体を用いた電極として電気抵抗の低いものを開発することが強く求められている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特許第3485935号公報

【特許文献2】特開2009-117243号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

この発明の課題は、孔空き箔（面内に複数の貫通孔が形成された金属箔）からなる集電体を用いた電極として、電気抵抗が低いものを提供し、蓄電素子の低抵抗性および低発熱性を実現することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するために、この発明は、面内に複数の貫通孔が形成され、抵抗率が面内の方向によって異なる第一の金属箔と、前記第一の金属箔の片面または両面に形成された活物質層と、前記第一の金属箔に連続する第二の金属箔からなり活物質層が形成されていない耳部（活物質層に電流を流すための外部電極リードを接続する部分）と、を有し、前記第一の金属箔の面内において、抵抗率が最大値となる方向での抵抗率を $\text{max}$ 、抵抗率が最小値となる方向での抵抗率を $\text{min}$ 、前記耳部の重心と前記活物質層の重心とを結んだ線に沿った方向での抵抗率を $\text{A}$ としたときに、下記の(1)式で算出されるA値が0.8以上1.0以下であることを特徴とする電極を提供する。

50

$$A = ( \quad_{\max} - \quad ) / ( \quad_{\max} - \quad_{\min} ) \quad ( 1 )$$

## 【 0 0 1 2 】

前記重心は、平面視した耳部および活物質層の形状から求められる幾何的な重心を意味し、耳部および活物質層の重量から求められる力学的な重心を意味するものではない。

面内に複数の貫通孔が形成され、抵抗率が面内の方向によって異なる電極では、耳部の重心と活物質層の重心を結んだ線に沿った方向が、集電体（第一の金属箔＋第二の金属箔）の抵抗率が最小値である方向に近いほど、抵抗を低くすることができる。耳部の重心と活物質層の重心を結んだ線に沿った方向と、集電体（第一の金属箔＋第二の金属箔）の抵抗率が最小値である方向とが一致するときに、前記A値は1となる。

## 【 0 0 1 3 】

この発明の電極によれば、前記A値が0.8以上1.0以下であるため、前記電極の抵抗を低くすることができ、この電極を用いた蓄電素子の内部抵抗を低減できる。前記A値は0.9以上1.0以下であることが好ましい。

この発明の電極は、前記第一の金属箔がアルミニウムまたは銅からなり、前記活物質が炭素を含む材料である構成とすることができる。

この発明の電極において、前記第一の金属箔としては、パンチングメタル箔（箔状のパンチングメタル）、エキスパンデッド箔（箔状のエキスパンデッドメタル）、及びエッチング箔からなる群から選択されるものが使用できる。

この発明の電極において、前記第一の金属箔としては、開孔率が1%以上60%以下のものを使用することが好ましい。

## 【 0 0 1 4 】

この発明の電極は、前記第一の金属箔と前記活物質層との間に、炭素材料を含む導電性層が形成されていることが好ましい。これにより、前記第一の金属箔と前記活物質層との界面の接着性および導電性を高めることができる。前記導電性層の厚さは0.5 μm以上15 μm以下であることが好ましい。0.5 μm以上であると、導電性向上により電極の電気抵抗を抑えることができ、15 μm以下であると、蓄電素子とした時の単位体積あたりの出力密度を高く保持することができる。

## 【 0 0 1 5 】

この発明の電極において、第二の金属箔は第一の金属箔に連続しているが、「連続している」には、第二の金属箔と第一の金属箔が元々一体の金属箔である場合と、別々の金属箔を溶接等で電氣的に接続した場合が含まれる。第一の金属箔は面内に複数の貫通孔が形成されているものであるが、第二の金属箔は貫通孔を有するものであってもよいし、貫通孔のないものであってもよい。第二の金属箔が第一の金属箔と一体のものである場合は、第二の金属箔も貫通孔を有するものとなる。第二の金属箔が貫通孔のないものであると、電極強度と内部抵抗の観点から好ましい。

## 【 0 0 1 6 】

第二の金属箔は活物質層が形成されていない耳部である。この耳部の形成方法としては、第二の金属箔を第一の金属箔と一体の金属箔とした場合には、耳部とする部分として活物質層を塗布しない部分を残す方法、金属箔全面に活物質層を塗布した後で一部を剥ぎ取る方法がある。第二の金属箔を第一の金属箔と別の金属箔とした場合には、超音波融着等の方法で第一の金属箔に固定する方法があげられる。

## 【 0 0 1 7 】

この発明の電極は、負極と分極性電極からなる正極との間にセパレータが介装されて積層されている電極体と、電解液と、を含む蓄電素子の、前記正極および負極の少なくとも一方として使用することができる。この発明の電極を、前記正極および負極の少なくとも一方として使用した蓄電素子は、内部抵抗が低いものとなる。

この発明の電極は、正極と負極との間にセパレータが介装されて積層され、前記正極の活物質層はアニオンを可逆的に吸着、脱離できる活物質層であり、前記負極の活物質層はリチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できる活物質層である電極体と、リチウムイオン系非水電解液と、を含むリチウムイオンキャパシタの、前記正極および負極の少なくとも一

10

20

30

40

50

方として使用することができる。この発明の電極を、前記正極および負極の少なくとも一方として使用したリチウムイオンキャパシタは、内部抵抗が低いものとなる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】この発明の第1実施形態の電極および実施例のNo. 1～3の電極を示す平面図である。

【図2】第1実施形態の電極の集電体であるエキスパンデッドメタルの面を示す拡大図である。

【図3】第1実施形態の電極の作製方法を説明する図(a)と、(a)のA部分のエキスパンデッドメタルを示す拡大図(b)である。

【図4】この発明の第2実施形態の電極を示す平面図である。

【図5】第2実施形態の電極の集電体である、パンチングメタルの面を示す拡大図である。

【図6】第2実施形態の電極の作製方法を説明する図(a)と、(a)のA部分のパンチングメタルを示す拡大図(b)である。

【図7】実施例のNo. 4～8の電極を示す平面図(a)と、No. 4を例に取った電極の作製方法を説明する図(b)と、(b)のA部分のエキスパンデッドメタルを示す拡大図(c)である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、この発明の実施形態について説明する。

[第1実施形態]

図1～図3を用いて第1実施形態の電極を説明する。

この電極1は、箔状のエキスパンデッドメタルからなる長方形の集電体2と、集電体2の耳部21とする領域を除いた部分(第一の金属箔に相当する部分)22の両面に形成された活物質層3と、で構成されている。すなわち、この実施形態では、箔状の集電体2により、活物質層3が形成されている第一の金属箔22と、活物質層3が形成されていない耳部である第二の金属箔21が一体に形成されている。

【0020】

図2に示すように、集電体2には、面内に多数の菱形の貫通孔4が形成されている。貫通孔4をなす菱形は一对の対角線LW, SWを有する。長方形の集電体2は、その長辺と貫通孔4をなす菱形の長い方の対角線LWに沿った方向D<sub>L</sub>が一致している。この集電体2では、対角線LWに沿った方向D<sub>L</sub>で抵抗率が最小となり、対角線SWに沿った方向D<sub>S</sub>で抵抗率が最大となる。

【0021】

また、耳部21は活物質層3の幅方向(電極1をなす長方形の短辺方向)全体に存在しているため、耳部21の重心C<sub>21</sub>と活物質層3の重心C<sub>3</sub>が幅方向で同じ位置にある。そして、耳部21の重心C<sub>21</sub>と活物質層3の重心C<sub>3</sub>とを結んだ線に沿った方向D<sub>C</sub>と、集電体2の対角線LWに沿った方向D<sub>L</sub>が一致している。したがって、方向D<sub>C</sub>での抵抗率は $\rho_{min}$ と等しい。

【0022】

これにより、方向D<sub>C</sub>での抵抗率 $\rho_{C}$ と、方向D<sub>L</sub>での抵抗率 $\rho_{max}$ と、方向D<sub>S</sub>での抵抗率 $\rho_{min}$ とにより、下記の(1)式で算出されるA値は1となる。

$$A = (\rho_{max} - \rho_{C}) / (\rho_{max} - \rho_{min}) \quad (1)$$

また、方向D<sub>C</sub>は、電極1の面内を流れる電流の方向にほぼ一致すると考えられるため、その方向D<sub>C</sub>での抵抗率 $\rho_{C}$ が最小値 $\rho_{min}$ と等しい場合、電極1の抵抗率は最小値となる。すなわち、この実施形態の電極1は、前記(1)式で算出されるA値が1であることで抵抗率が最小値となるため、この電極1を用いることで蓄電素子の内部抵抗を低くすることができる。

【0023】

10

20

30

40

50

この電極 1 は、図 3 ( a ) に示すように、箔状のエキスパンデッドメタルを電極 1 より十分に大きな長方形（その短辺と方向  $D_L$  が一致）に切り出したものを、エキスパンデッドメタル素材 20 として用意し、その両面の、長方形の短辺方向両端部 211, 212 を除いた部分に活物質層 3 を形成した後、図 1 に示す電極 1 の形状に打ち抜くことで作製できる。これにより、得られた電極 1 の長辺と集電体 2 の方向  $D_L$  が一致し、電極 1 の方向  $D_C$  と集電体 2 の方向  $D_L$  が一致する。図 3 ( b ) は、図 3 ( a ) の A 部分のエキスパンデッドメタル素材 20 を示す拡大図である。

【 0024 】

[ 第 2 実施形態 ]

図 4 ~ 図 6 を用いて第 2 実施形態の電極を説明する。

10

この電極 5 は、箔状のパンチングメタルからなる長方形の集電体 6 と、集電体 6 の耳部 61 とする領域を除いた部分（第一の金属箔に相当する部分）62 の両面に形成された活物質層 3 と、で構成されている。すなわち、この実施形態では、箔状の集電体 6 により、活物質層 3 が形成されている第一の金属箔 62 と、活物質層 3 が形成されていない耳部である第二の金属箔 61 が一体に形成されている。

【 0025 】

図 5 に示すように、集電体 6 には、面内に多数の円形の貫通孔 7 が形成されている。貫通孔 7 は、集電体 6 をなす長方形の長辺に沿って複数列配置され、一列置きに長辺方向での位置が同じであり、間の列の貫通孔 7 は、隣の列の貫通孔 7 同士の間配置されている。貫通孔 7 の長辺に沿って配置された方向を  $D_1$  とすると、方向  $D_1$  に対して角度  $(= 30^\circ)$  で傾く方向  $D_2$  に沿った貫通孔 7 の配列がある。

20

【 0026 】

また、方向  $D_1$  に対して直交する方向  $D_3$  に沿った貫通孔 7 の配列と、方向  $D_3$  に対して角度  $(= 30^\circ)$  で傾く方向  $D_4$  に沿った貫通孔 7 の配列がある。長方形の集電体 6 は、その長辺と方向  $D_1$  が一致している。この集電体 6 では、方向  $D_2$  および方向  $D_3$  で抵抗率が最大となり、方向  $D_1$  および方向  $D_4$  で抵抗率が最小となる。

耳部 61 は、活物質層 3 の幅方向（電極 1 をなす長方形の短辺方向）の一端に、活物質層 3 の幅の  $1/3$  程度の幅で存在している。そして、耳部 61 の重心  $C_{61}$  と活物質層 3 の重心  $C_3$  とを結んだ線に沿った方向  $D_C$  と、集電体 6 の方向  $D_4$  が一致している。したがって、方向  $D_C$  での抵抗率は  $\min$  と等しい。

30

【 0027 】

これにより、方向  $D_C$  での抵抗率  $\min$  と、方向  $D_3$  での抵抗率  $\max$  と、方向  $D_4$  での抵抗率  $\min$  とにより、下記の ( 1 ) 式で算出される A 値は 1 となる。

$$A = ( \min - \max ) / ( \max - \min ) \quad ( 1 )$$

また、方向  $D_C$  は、電極 1 の面内を流れる電流の方向にほぼ一致すると考えられるため、その方向  $D_C$  での抵抗率が最小値  $\min$  と等しい場合、電極 5 の抵抗率は最小値となる。すなわち、この実施形態の電極 5 は、前記 ( 1 ) 式で算出される A 値が 1 であることで抵抗率が最小値となるため、この電極 5 を用いることで蓄電素子の内部抵抗を低くすることができる。

【 0028 】

40

この電極 5 は、図 6 ( a ) に示すように、箔状のパンチングメタルを電極 5 より十分に大きい長方形（その短辺と方向  $D_3$  が一致）に切り出したものを、パンチングメタル素材 60 として用意し、その両面の、長方形の短辺方向両端部 611, 612 を除いた部分に活物質層 3 を形成した後、図 4 に示す電極 5 の形状に打ち抜くことで作製できる。これにより、得られた電極 5 の長辺と集電体 6 の方向  $D_3$  が一致し、電極 5 の方向  $D_C$  と集電体 6 の方向  $D_4$  が略一致する。図 6 ( b ) は図 6 ( a ) の A 部分のパンチングメタル素材 60 を示す拡大図である。

【 0029 】

[ 更なる説明 ]

以下においては、負極活物質としてリチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できる活物質

50

を用い、正極活物質としてアニオンを可逆的に吸着、脱離できる活物質を用いた、いわゆるリチウムイオンキャパシタ(LIC)の製造工程を例として、より具体的に説明する。

LICの製造工程においては、負極活物質にリチウムイオンをドーブすることが特性向上のために好ましく、リチウムイオンをドーブするためには負極集電体が貫通孔を有するものであることが好ましい。

#### 【0030】

LICでは、負極電位の作動領域を下げるため、作製段階でリチウムイオンを負極にドーブすること(リチウムイオンのプリドーブ)が好ましい。この工程において、リチウムイオンを含む非水系電解液中で、負極とリチウム金属箔とを短絡させ、リチウムイオンをドーブする方法が好ましく使用される。この時に負極集電体が貫通孔を有するものであれば、負極の片面のみにリチウム金属箔を接触させることによって負極の両面の電極活物質層にリチウムイオンを効率的にドーブすることが可能となる。

10

#### 【0031】

また、電極体として、複数の正極と複数の負極とをセパレータをはさんで交互に積層させた電極体を使用する場合は、負極集電体に加えて正極集電体も貫通孔を有していることが好ましい。この貫通孔により、複数の負極に1枚のリチウム金属箔を短絡させることによって、電極体内の全負極活物質層にリチウムイオンを効率的にプリドーブすることが可能となる。

#### 【0032】

このことを考えると、集電体として貫通孔を有する金属箔は、LICなど、リチウムイオンのプリドーブを必要とする蓄電素子には特に好適に使用できる。したがって、よりフレキシブルに蓄電素子を設計できるようにするため、集電体に貫通孔を有する金属箔を用いることは、有用といえる。

20

集電体の材質は、電子伝導性の高い金属が好適に用いられる、例えば、アルミニウム、銅、金、ニッケル、ステンレス、チタン等の金属が挙げられる。正極集電体であればアルミニウム箔、負極集電体であれば銅箔が好ましい。更に好ましくは、正極集電体であれば厚さが1~100 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔、負極であれば厚さが1~100 $\mu\text{m}$ の銅箔である。

#### 【0033】

第一の金属箔に設ける複数の貫通孔の形状としては、円、楕円、菱形等が例示でき、全ての貫通孔を同じ形状としてもよいし、異なる形状のものが混在していてもよい。ただし、第一の金属箔の面内の抵抗率が異方性を持つように、複数の貫通孔が規則的に配列されている必要がある。パンチングメタル箔に代表される全ての貫通孔が円形のもの(図5参照)や、エキスパンドメタル箔に代表される全ての貫通孔が菱形のもの(図2参照)を第一の金属箔として用いることが好ましい。

30

#### 【0034】

また、第一の金属箔の総面積に対する貫通孔領域の総面積の比率である開孔率は、1%以上60%以下が好ましく、10%以上30%以下が更に好ましい。開孔率が1%以上であれば、リチウムイオンのドーブにおいて、孔を介してイオンが透過できるため、好ましい。また、開孔率が60%以下であれば、集電体を支持し、電子伝導性に寄与する金属材料の面積が十分に存在し、電極の低抵抗化や金属箔の高強度化につながる。

40

#### 【0035】

活物質層は、活物質、導電フィラー、及び結着材から構成することが好ましい。活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できる材料、又はイオンを可逆的に吸着、脱離できる材料が好適に用いられる。例えば、黒鉛、コークス、難黒鉛化炭素材料、活性炭、複合多孔性炭素材料などの炭素材料やそれらの混合物、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムやこれら遷移金属の3元系酸化物とのリチウム化合物などに代表されるリチウムイオン挿入、脱離可能な遷移金属酸化物やそれらの混合物などが上げられる。

#### 【0036】

50

導電フィラーとしては、微粉末黒鉛、アセチレンブラックやケッチェンブラック、またはこれらの混合物に代表される、導電率の高い炭素材料が挙げられる。結着材としては、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、フッ素ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、カルボキシメチルセルロース(CMC)ナトリウム塩、CMCリチウム塩およびCMCアンモニウム塩やこれらの混合物が挙げられる。

#### 【0037】

活物質層の組成は、活物質が70~90質量部、導電フィラーが3~20質量部、結着材が3~20質量部の範囲が、集電体への接着力、導電性、容量または出力特性のバランス上好ましい。

活物質層の厚さは、1 $\mu$ m以上200 $\mu$ m以下が好ましく、更に好ましくは30 $\mu$ m以上100 $\mu$ m以下である。1 $\mu$ m以上であると、セル全体に対する集電体の体積密度を抑えてセル体積あたりのエネルギー密度を向上させることができる。また、200 $\mu$ m以下であると、電極の電気抵抗を抑えてセルの出力密度を高く保持することができる。

#### 【0038】

LICでは、この発明の電極を、負極に使用することが好ましく、正極と負極の両方に使用することが特に好ましい。

セパレータとしては、セルロースに代表される紙系のセパレータや、ポリエチレンに代表されるポリオレフィン系のセパレータなどが挙げられる。セパレータの厚さは、10 $\mu$ m以上50 $\mu$ m以下であることが好ましい。セパレータの厚さが10 $\mu$ m以上であれば、内部のマイクロショートによる自己放電を抑制することができ、一方、厚さが50 $\mu$ m以下であれば、蓄電素子のエネルギー密度及び出力特性に優れる。

#### 【0039】

正極及び負極は、セパレータを介して積層又は捲廻された電極体として、金属缶又はラミネートフィルムから形成された外装体に挿入される。

上記の外装体に使用される金属缶としては、アルミニウム製のものが好ましい。また、外装体に使用されるラミネートフィルムは、金属箔と樹脂フィルムを積層したフィルムが好ましく、外層樹脂フィルム/金属箔/内層樹脂フィルムからなる3層構成のものが例示される。外層樹脂フィルムは接触等により金属箔が損傷を受けることを防止するためのものであり、ナイロンやポリエステル等の樹脂が好適に使用できる。

#### 【0040】

金属箔は水分やガスの透過を防ぐためのものであり、銅、アルミニウム、ステンレス等の箔が好適に使用できる。また、内層樹脂フィルムは、内部に収納する電解液から金属箔を保護するとともに、ヒートシール時に熔融封口させるためのものであり、ポリオレフィン、酸変成ポリオレフィンが好適に使用できる。

電解液は、電解質と溶媒とで構成される。電解質の濃度は、0.5~2.0mol/Lの範囲が好ましい。濃度が0.5mol/L以上であれば導電性に優れ内部抵抗を小さくできる。また、濃度が2.0mol/L以下であれば粘度増加が少なく低温時の特性に優れる。

#### 【0041】

LIBまたはLIC用の電解質としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、テトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(略して「LiBETI」ともいう。)、LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)およびそれらの混合塩などに代表されるリチウムイオン系電解質が挙げられる。また、EDLC用の電解質としては、テトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウム(TEMABF<sub>4</sub>)、テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウム(TEABF<sub>4</sub>)などに代表される非リチウムイオン系電解質が挙げられる。

溶媒としては、炭酸エチレン(EC)、炭酸プロピレン(PC)に代表される環状炭酸エステル、炭酸ジエチル(DEC)、炭酸ジメチル(DMD)、炭酸エチルメチル(MEC)に代表される鎖状炭酸エステル、 $\gamma$ -ブチロラクトン(BL)などのラクトン類や、これらの混合溶媒などが挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【実施例】

## 【0042】

蓄電素子（リチウムイオンキャパシタ）のサンプルを以下の方法で作製した。

## [電極の作製]

先ず、負極として、図1に示す電極1と図7(a)に示す電極8を、以下の方法で作製した。

## &lt;集電体の抵抗率の測定&gt;

図2に示すエキスパンデッドメタル2と同様に、菱形の貫通孔4を有し、その対角線LWの寸法(d)が1mm、SWの寸法(w)が0.5mmであり、厚さ(t)が33μmであるエキスパンド銅箔(幅200mm、開孔率50%)を用意した。

10

## 【0043】

このエキスパンド銅箔を、対角線LWに沿った方向D<sub>L</sub>に対してだけ傾いた方向を長さ方向(長方形の長辺方向)とし、長さ100mm、幅25mmの長方形に切り出した。

$\theta = 0^\circ$  (方向D<sub>L</sub>が長さ方向)、 $20^\circ$ 、 $30^\circ$ 、 $40^\circ$ 、 $90^\circ$  (方向D<sub>S</sub>が長さ方向)となる各試験片について、以下の方法で、前記方向に沿った抵抗率を測定した。

各試験片の長さ方向両端に、電流、電圧測定用の端子を取り付けて、500mA、1000mA、1500mAおよび2000mAの電流を流し、それぞれの電流値での電圧を測定した。これらの測定値から電圧と電流の関係を示すグラフを作製し、グラフの直線の傾きから抵抗値を算出した。算出した抵抗値Rと試験片の断面積( $S = t \cdot w$ )とから、抵抗率  $\rho = R \cdot S / d$  を算出した。

20

## 【0044】

その結果、 $\theta = 0^\circ$ の試験片の抵抗率は $4.67 \times 10^{-6} \text{ cm}$ 、 $\theta = 20^\circ$ の試験片の抵抗率は $5.12 \times 10^{-6} \text{ cm}$ 、 $\theta = 30^\circ$ の試験片の抵抗率は $6.50 \times 10^{-6} \text{ cm}$ 、 $\theta = 40^\circ$ の試験片の抵抗率は $7.79 \times 10^{-6} \text{ cm}$ であった。 $\theta = 90^\circ$ の試験片の抵抗率は $15.3 \times 10^{-6} \text{ cm}$ であった。

したがって、このエキスパンド銅箔の抵抗率が最大値となる方向は $\theta = 90^\circ$  (方向D<sub>S</sub>)に沿った方向であり、この方向での抵抗値 $\rho_{\max}$ は $15.3 \times 10^{-6} \text{ cm}$ であった。また、このエキスパンド銅箔の抵抗率が最小値となる方向は $\theta = 0^\circ$  (方向D<sub>L</sub>)に沿った方向であり、この方向での抵抗値 $\rho_{\min}$ は $4.67 \times 10^{-6} \text{ cm}$ であった。

30

## 【0045】

## &lt;負極用活物質の作製&gt;

市販の活性炭(BET比表面積 $1955 \text{ m}^2/\text{g}$ )150gをステンレススチールメッシュ製の籠に入れ、石炭系ピッチ300gを入れたステンレス製バットの上に置き、電気炉(炉内有効寸法 $300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ )内に設置して、熱処理を行うことで、活性炭の表面に炭素質材料を被着させた複合多孔性炭素材料を作製した。熱処理は、窒素雰囲気下で、670℃まで4時間で昇温し、同温度で4時間保持し、続いて自然冷却により60℃まで冷却することで行った。232.7gの複合多孔性炭素材料が得られた。

## 【0046】

## &lt;活物質層の形成と打ち抜き加工&gt;

グラファイト(平均粒径 $10 \mu\text{m}$ ):53質量部、カーボンブラック(平均粒径 $40 \text{ nm}$ ):47質量部、CMCナトリウム:20質量部、精製水:740質量部を、均一に混合することで、導電材料のスラリーを得た。

40

前記各試験片を切り出したものと同じエキスパンド銅箔を小型コンマコーターに通箔して、前記導電材料のスラリーを塗工し、乾燥炉で乾燥を行うことにより厚さ $5 \mu\text{m}$ の導電層を形成した。この導電層が塗布されたエキスパンド銅箔を「電極用集電体」と称する。この電極用集電体として、エキスパンド銅箔の菱形の貫通孔4の対角線LWに沿った方向D<sub>L</sub>に対して( $\theta = 0^\circ$ 、 $20^\circ$ 、 $30^\circ$ 、 $40^\circ$ 、 $90^\circ$ )だけ傾いた方向を幅方向(長方形の短辺方向)としたものを作製した。

## 【0047】

前述の方法で得られた複合多孔性炭素材料を負極活物質として83.6質量部と、ポリ

50

弗化ビニリデン (P V D F) : 8 . 3 質量部と、アセチレンブラック : 8 . 3 質量部を、N - メチル-ピロリドン (N M P) : 3 0 0 質量部に混合して分散させることで、負極活物質のスラリーを得た。このスラリーを、コンマコーターにより片面逐次で前記各電極用集電体の両面に塗布し、乾燥炉で乾燥することで負極活物質層を形成した。これにより、導電層上に形成された負極活物質層の片面あたりの厚さは  $60 \mu\text{m}$  となった。

【 0 0 4 8 】

なお、導電層および負極活物質層は、エキスパンド銅箔の幅方向両端を除いた範囲 ( 図 3 ( a ) および 図 7 ( b ) の活物質層 3 の範囲 ) に形成した。

次に、 $\theta = 0^\circ$ 、 $20^\circ$ 、 $90^\circ$  の電極用集電体に対して負極用活物質層を形成したものを、図 3 ( a ) に示すように、図 1 に示す長方形の電極 1 の形状に打ち抜き加工を行うことで、No. 1 ~ 3 の電極 1 を負極として得た。なお、図 3 ( a ) および ( b ) は No. 1 の場合を例示している。これらの負極の寸法は、幅が  $122 \text{ mm}$ 、長さが  $172 \text{ mm}$  であり、活物質層 3 の幅が  $122 \text{ mm}$ 、長さが  $152 \text{ mm}$ 、耳部 2 1 の幅が  $122 \text{ mm}$ 、長さが  $20 \text{ mm}$  である。

10

【 0 0 4 9 】

No. 1 の電極 1 は、図 1 の方向  $D_C$  ( 耳部 2 1 の重心  $C_{21}$  と活物質層 3 の重心  $C_3$  とを結んだ線に沿った方向 ) がエキスパンデッドメタル ( 集電体 ) 2 の方向  $D_L$  と一致する ( $\theta = 0$  である)。No. 2 の電極 1 は、図 1 の方向  $D_C$  がエキスパンデッドメタル 2 の方向  $D_L$  に対して  $20^\circ$  である。No. 3 の電極 1 は、図 1 の方向  $D_C$  がエキスパンデッドメタル 2 の方向  $D_L$  に対して  $90^\circ$  である。

20

【 0 0 5 0 】

さらに、 $\theta = 0^\circ$ 、 $20^\circ$ 、 $30^\circ$ 、 $40^\circ$ 、 $90^\circ$  の電極用集電体に対して負極用活物質層を形成したものを、図 7 ( b ) に示すように、図 7 ( a ) に示す電極 8 の形状に打ち抜き加工を行うことで、No. 4 ~ 8 の電極 8 を負極として得た。なお、図 7 ( b ) および ( c ) は No. 4 の場合を例示している。

これらの負極は、長方形の幅方向の一端に耳部が突出している形状であり、その寸法は、活物質層 3 に相当する長方形部分の幅が  $122 \text{ mm}$  で長さが  $152 \text{ mm}$ 、耳部 6 1 の幅が  $30 \text{ mm}$ 、長さが  $20 \text{ mm}$  である。

【 0 0 5 1 】

No. 4 の電極 8 は、図 7 ( a ) の方向  $D_C$  ( 耳部 2 3 の重心  $C_{23}$  と活物質層 3 の重心  $C_3$  とを結んだ線に沿った方向 ) がエキスパンデッドメタル ( 集電体 ) 2 の方向  $D_L$  と一致する ( $\theta = 0$  である)。No. 5 の電極 8 は、図 7 ( a ) の方向  $D_C$  がエキスパンデッドメタル 2 方向  $D_L$  に対して  $20^\circ$  である。

30

No. 6 の電極 8 は、図 7 ( a ) の方向  $D_C$  がエキスパンデッドメタル 2 の方向  $D_L$  に対して  $30^\circ$  である。No. 7 の電極 8 は、図 7 ( a ) の方向  $D_C$  がエキスパンデッドメタル 2 の方向  $D_L$  に対して  $40^\circ$  である。No. 8 の電極 8 は、図 7 ( a ) の方向  $D_C$  がエキスパンデッドメタル 2 の方向  $D_L$  に対して  $90^\circ$  である。

【 0 0 5 2 】

No. 1 ~ 8 の電極の前記 ( 1 ) 式で算出される A 値は、No. 1 と No. 4 では  $\theta = 0^\circ$  であることから  $\theta = \theta_{\min}$  となるため、 $A = 1$  である。前述の試験片で測定した抵抗率の値から、 $\rho_{\max} = 15.3 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}$  であり、 $\rho_{\min} = 4.67 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}$  である。No. 2 と No. 5 では、 $\theta = 20^\circ$  であるため、前述の試験片で測定した抵抗率  $\rho = 5.12 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}$  を ( 1 ) 式に代入して算出すると、 $A = 0.96$  となる。

40

【 0 0 5 3 】

No. 3 と No. 8 では  $\theta = 90^\circ$  であることから  $\theta = \theta_{\max}$  となるため、 $A = 0$  である。No. 6 では、 $\theta = 30^\circ$  であるため、前述の試験片で測定した抵抗率  $\rho = 6.50 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}$  を ( 1 ) 式に代入して算出すると、 $A = 0.83$  となる。No. 7 では、 $\theta = 40^\circ$  であるため、前述の試験片で測定した抵抗率  $\rho = 7.49 \times 10^{-6} \cdot \text{cm}$  を ( 1 ) 式に代入して算出すると、 $A = 0.71$  となる。

【 0 0 5 4 】

50

次に、以下の方法で正極を作製した。

< 正極用活物質の作製 >

粉碎されたヤシ殻炭化物を、小型炭化炉において窒素中、500 で3時間炭化処理した。処理後の炭化物を賦活炉内へ入れ、1 kg/hの水蒸気を予熱炉で加熱した状態で賦活炉内へ投入し、900 まで8時間かけて昇温した後に取り出し、窒素雰囲気下で冷却して活性炭を得た。得られた活性炭を、10時間通水洗浄を行った後に水切りした。その後、115 に保持された電気乾燥器内で10時間乾燥した後に、ボールミルで1時間粉碎を行い、正極活物質となる活性炭を得た。

【0055】

この活性炭を正極活物質として80.8質量部と、ポリフッ化ビニリデン(PVDF) : 10質量部と、ケッチェンブラック : 6.2質量部と、ポリ-N-ビニル-2-ピロリドンK30(PVP) : 3質量部を、N-メチルピロリドン(NMP) : 513質量部に混合して分散させることで、正極活物質のスラリーを得た。

このスラリーを厚さ15 μmのアルミニウム箔(貫通孔なし)からなる集電体の片面だけに塗布し、プレスを行うことで片面のみに正極活物質層が厚さ55 μmで形成された正極(以下、「片面正極」と称する。)を得た。また、このスラリーを同じ集電体の両面に塗布し、プレスを行うことで、両面に正極活物質層がそれぞれ厚さ55 μmで形成された正極(以下、「両面正極」と称する。)を得た。

【0056】

得られた正極に対して、電極1の形状であるNo.1~3の負極と、電極8の形状であるNo.4~8の負極に対応させた形状となるように打ち抜き加工を行った。No.1~3の負極用の正極は、図1の電極1と同様に、幅が120 mmで長さが170 mmの長方形とし、活物質層3の幅120 mm、長さ150 mm、耳部21の幅120 mm、長さ20 mmとした。

No.4~8の負極用の正極は、図7(a)の電極8と同様に、長方形の幅方向の一端に耳部が突出している形状とし、その寸法は、活物質層に相当する長方形部分の幅120 mmで長さが150 mm、耳部の幅30 mm、長さ20 mmとした。

【0057】

[蓄電素子(リチウムイオンキャパシタ)の作製]

上述のようにして得られた負極と正極を加熱真空乾燥した後、負極については、負極活物質の単位重量あたり760 mAh/gの電気量となるリチウムイオンを、電気化学的に吸蔵させた。次に、正極と負極(負極は全て両面負極)と市販のセルローズ系セパレータを、片面正極/セパレータ/(負極/セパレータ/両面正極/セパレータ)n/負極/セパレータ/片面正極の順に積層して電極体を作製した。正極活物質層と負極活物質層との対向数が26対向となるようにした(n=12)。

その際に、No.1~3では、正極と負極の活物質層同士が重なり、耳部は互いに長さ方向反対側に突き出るように積層した。No.4~8では、正極と負極の活物質層同士が重なり、耳部は長さ方向の同じ側に突き出て、幅方向の反対側に配置されるように積層した。

【0058】

次に、この電極体の正極と負極の耳部に、それぞれニッケル箔とアルミニウム箔からなる電極リードの端部を溶接した後、この電極体をラミネートフィルムからなる外装体内に収納した。この外装体内に1MのLiPF<sub>6</sub>を溶解させた非水系電解液(体積比EC:M EC=1:4の混合溶媒を使用)を注液し、電解液に電極体を含浸させた。次に、電極リードの溶接していない側の端部を引き出した状態で外装体をヒートシールによって封止することにより、No.1~No.8の蓄電素子(リチウムイオンキャパシタ)を作製した。セルの理論容量は500 mAhであった。

このようにして得られたNo.1~No.8の蓄電素子に対して、2Cのレートで定電流定電圧の充電を行い、セル電圧を4Vにした。その後、No.1~No.8の蓄電素子について、東陽テクニカのFREQUENCY RESPONSE ANALYZER「solartron 1255B」を用い、0.1 Hzでインピーダンス特性を測定した。その結果を下記の表1に示す。

10

20

30

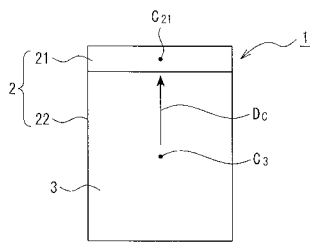
40

50

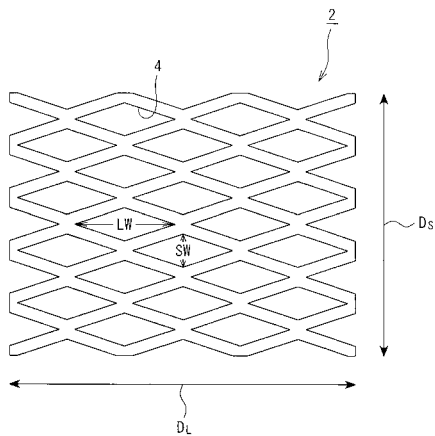


- C<sub>3</sub> 活物質層の重心
- C<sub>21</sub> 耳部の重心
- C<sub>23</sub> 耳部の重心
- C<sub>61</sub> 耳部の重心

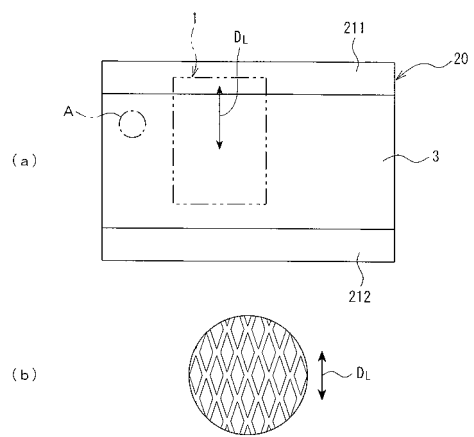
【 図 1 】



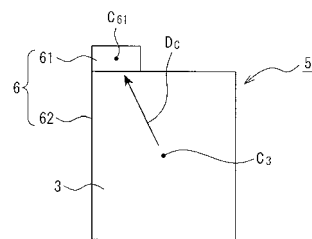
【 図 2 】



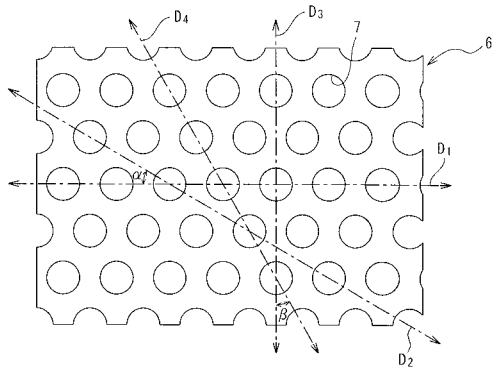
【 図 3 】



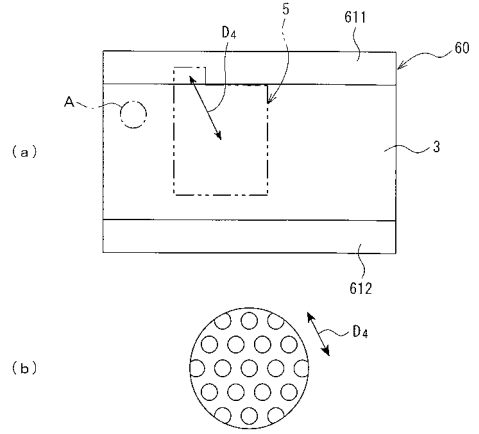
【 図 4 】



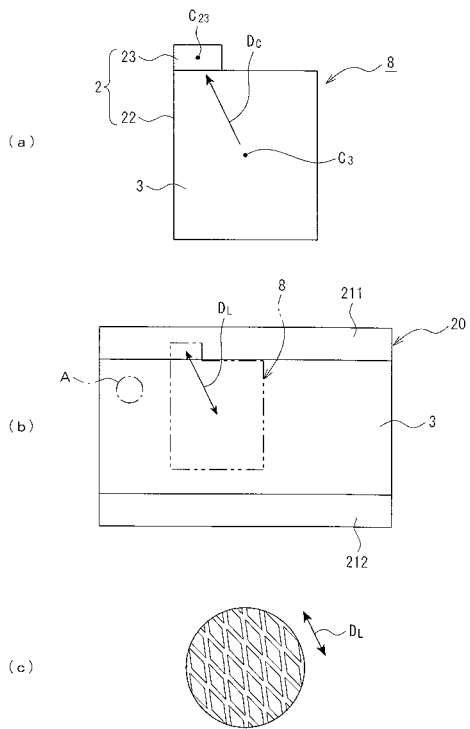
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5E078 AA03 AB06 BA13 BA18 BA26 BA44 BA53 DA06 FA04 FA25  
5H017 AA03 AS01 CC05 EE01 EE05 HH05 HH10