

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6670231号
(P6670231)

(45) 発行日 令和2年3月18日 (2020.3.18)

(24) 登録日 令和2年3月3日 (2020.3.3)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A
HO 1 M 4/80 (2006.01)	HO 1 M 4/80 C
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13

請求項の数 11 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-249763 (P2016-249763)	(73) 特許権者	518041928
(22) 出願日	平成28年12月22日 (2016.12.22)		I & Tニューマテリアルズ株式会社
(65) 公開番号	特開2018-106846 (P2018-106846A)		福岡県柳川市間1568-2
(43) 公開日	平成30年7月5日 (2018.7.5)	(74) 代理人	100118913
審査請求日	平成31年2月7日 (2019.2.7)		弁理士 上田 邦生
早期審査対象出願		(73) 特許権者	504145342
			国立大学法人九州大学
			福岡県福岡市西区元岡744
		(74) 代理人	100118913
			弁理士 上田 邦生
		(74) 代理人	100142789
			弁理士 柳 順一郎
		(74) 代理人	100163050
			弁理士 小栗 真由美

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄電デバイスの電極、蓄電デバイスの電極用のスラリーおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウム又は銅の短繊維と、充電時に電解質イオンが吸着する吸着物質粉又は充放電時に化学反応する活物質粉と、バインダーを含む液状又はゲル状のスラリーを作成するスラリー作成工程であって、前記短繊維の平均線径は $20\ \mu\text{m}$ であり、前記吸着物質粉および前記活物質粉の平均粒径は、前記短繊維の平均線径に $10\ \mu\text{m}$ を加えた値であるスラリー作成工程と、

前記スラリーを所定形状に成形する成形工程と、

前記所定形状に成形された前記スラリーを乾燥させることによって前記アルミニウム又は銅の短繊維が集電体として機能する電極を形成する乾燥工程とを有する蓄電デバイスの電極の製造方法であって、

前記短繊維の平均長さは $25\ \text{mm}$ 以下であるが、但し、平均長さが $1\ \text{mm}$ 以下である短繊維を除く、蓄電デバイスの電極の製造方法。

【請求項 2】

前記スラリー作成工程では、平均太さが $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であるカーボン繊維をさらに含む前記スラリーを作成し、

前記カーボン繊維の平均長さは前記活物質粉または前記吸着物質粉の平均粒径の半分以上である、請求項 1 に記載の蓄電デバイスの電極の製造方法。

【請求項 3】

前記短繊維が、アルミニウム又は銅の部材に切削工具を当てることにより成形される、

請求項 1 又は 2 に記載の蓄電デバイスの電極の製造方法。

【請求項 4】

前記アルミニウムとして純度が 99.9% 以上のアルミニウムを用いる請求項 1 ~ 3 の何れかに記載の電極の製造方法。

【請求項 5】

前記成形工程の前に前記スラリーを前記バインダーが完全に硬化しない状態まで乾燥させる前乾燥工程をさらに有する請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の電極の製造方法。

【請求項 6】

アルミニウム又は銅の短繊維と、充電時に電解質イオンが吸着する吸着物質粉又は充放電時に化学反応する活物質粉と、バインダーとを含む液状又はゲル状であり、蓄電デバイスの電極用に所定形状に成形されたスラリーであって、

前記短繊維の平均線径は 20 μm であり、前記吸着物質粉および前記活物質粉の平均粒径は、前記短繊維の平均線径に 10 μm を加えた値であり、

前記短繊維の平均長さは 25 mm 以下であるが、但し、平均長さが 1 mm 以下である短繊維を除く、蓄電デバイスの電極用のスラリー。

【請求項 7】

アルミニウム又は銅の短繊維と、充電時に電解質イオンが吸着する吸着物質粉又は充放電時に化学反応する活物質粉と、バインダーと、平均太さが 0.5 μm 以下であるカーボン繊維とを含む液状又はゲル状であり、蓄電デバイスの電極用に所定形状に成形されたスラリーであって、

前記短繊維の平均線径は 20 μm であり、前記吸着物質粉および前記活物質粉の平均粒径は、前記短繊維の平均線径に 10 μm を加えた値であり、前記カーボン繊維の平均長さは前記活物質粉または前記吸着物質粉の平均粒径の半分以上であり、

前記短繊維の平均長さは 25 mm 以下であるが、但し、平均長さが 1 mm 以下である短繊維を除く、蓄電デバイスの電極用のスラリー。

【請求項 8】

平均長さが 25 mm 以下であるが、平均長さが 1 mm 以下である短繊維を除くアルミニウム又は銅の短繊維から成る集電体と、

該集電体の前記アルミニウム又は銅の短繊維間に形成された隙間に入り込んでおり、充電時に電解質イオンが吸着する吸着物質粉又は充放電時に化学反応する活物質粉を備える蓄電デバイスの電極であって、

請求項 6 記載の蓄電デバイスの電極用のスラリーが乾燥したものである、蓄電デバイスの電極。

【請求項 9】

平均長さが 25 mm 以下であるが、平均長さが 1 mm 以下である短繊維を除くアルミニウム又は銅の短繊維から成る集電体と、

該集電体の前記アルミニウム又は銅の短繊維間に形成された隙間に入り込んでおり、充電時に電解質イオンが吸着する吸着物質粉又は充放電時に化学反応する活物質粉および平均太さが 0.5 μm 以下であるカーボン繊維を備える蓄電デバイスの電極であって、

請求項 7 記載の蓄電デバイスの電極用のスラリーが乾燥したものである、蓄電デバイスの電極。

【請求項 10】

前記集電体の前記アルミニウム又は銅の短繊維が曲げられて存在している請求項 8 又は 9 に記載の電極。

【請求項 11】

前記アルミニウムは純度が 99.9% 以上である請求項 8 ~ 10 の何れかに記載の電極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、二次電池、キャパシタ等の蓄電デバイスの電極およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

エネルギー削減や地球温暖化防止を目的に様々な分野でキャパシタや二次電池が使用されており、特に自動車産業においては、電気エネルギーを採用したことによりこれらを利用した技術開発が加速されている。

電気二重層キャパシタは、従来、低電圧が印加される電子回路のメモリのバックアップ用として使用されており、二次電池と比較して高い入出力の信頼性を有する。

【0003】

10

このため、近年では太陽光や風力などの自然エネルギーによる発電や、建設機械、瞬低用電源、電車の回生用電源などに利用されている。自動車への用途としても検討されてきたが、特性、コストが要求に合わず、近年までこの分野での使用実現に至らなかった。しかし、現在では、電子制御ブレーキシステム用に電気二重層キャパシタが使用され、自動車の電装品のバックアップ電源やアイドリングストップシステムの始動用エネルギー供給、ブレーキ制御、動力アシストなどへの用途が検討されている。

【0004】

電気二重層キャパシタの構造は、正負の電極部と、電解液と、対向する正負の電極部の短絡を防止するセパレータとから構成される。電極部は、分極性電極（現在は主に活性炭）、活性炭を保持するためのバインダー、導電助剤（主にカーボンの微粒子）を混練したものを、集電体であるアルミニウム箔（厚さ約 $20\ \mu\text{m}$ ）上に何層も塗布する事で形成されている。このような電気二重層キャパシタは例えば特許文献1に開示されている。

20

【0005】

電気二重層キャパシタの充電は、電解質イオンが溶液内を移動し活性炭の微細孔表面に吸脱着する事で行われる。電気二重層は活性炭粉と電解液が接する界面に形成される。

因みに、通常の活性炭の粒径は、例として約 $4\sim 8\ \mu\text{m}$ 、比表面積は、例として $1600\sim 2500\ \text{m}^2/\text{g}$ である。電解液は陽イオン、陰イオン、および溶媒を有し、陽イオンとしてテトラエチルアンモニウム塩、陰イオンとして四フッ化ホウ酸イオンなどが用いられ、溶媒としてプロピレンカーボネートやエチレンカーボネートなどが使用されている。

30

【0006】

一方、リチウムイオン二次電池は、主に、正極、負極、セパレータから構成されている。例えば図8に示すように、一般的に正極は集電体である厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔に活物質粉、通常はコバルト酸リチウムと、添加物である導電助剤と、バインダーとを練り合わせたものを $100\ \mu\text{m}$ 程度の厚さに塗布したものであり、負極は集電体である銅箔に炭素材料を塗布したものであり、これらを例えばポリエチレンなどのセパレータで分離し、電解液に浸すことにより、リチウムイオン二次電池が構成されている。このようなリチウムイオン二次電池は例えば特許文献2に開示されている。

【0007】

充放電は、リチウムイオンが正極と負極との間を移動することで行われ、充電時はリチウムイオンが正極から負極へ移動し、正極のリチウムイオンがなくなるか負極にリチウムイオンが収蔵できなくなったら充電が完了する。放電時はこの逆となる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2005-086113号公報

【特許文献2】特開2007-123156号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

50

近年、電気自動車、エネルギー発電等のパワーデバイス用のキャパシタの開発が進められている。高効率に大容量のエネルギーをキャパシタに出し入れするためには、静電容量を増加させ、電極部の内部抵抗を減らす方法が考えられる。簡単には、活性炭と集電体であるアルミニウム部材の距離を近くし、活性炭を出来る限り多く配置する方法が考えられる。

【 0 0 1 0 】

一般的に、電気二重層キャパシタがリチウムイオン二次電池を主とする二次電池と違う点は、化学反応を伴わず、自己放電によって時間と共に電荷が失われ、蓄電時間が短く、電流の放出時間が短い点である。また、エネルギー密度については、リチウム電池が数百 Wh / L に対して電気二重層キャパシタは数十 Wh / L である。電気二重層キャパシタが、蓄電用ではなく、電装品のバックアップ電源やアイドリングストップシステムの始動用エネルギー、ブレーキ制御、動力アシストなどで検討されているのは、前記の相違による。

10

【 0 0 1 1 】

リチウム電池を主とする二次電池は、比較的エネルギー密度が高く、長時間使用できるので、携帯機器をはじめ様々な分野で使用され、近年、自動車や重機、エネルギー分野等に利用されるようになってきた。しかしながら、依然として、性能（容量、充放電速度、寿命）や製造コストに課題が多く、特に自動車などの大型電池においてその課題が顕著である。例えば、携帯電話で使用される電流は数 mA であるが、ハイブリッド車で使用される電流は数百 A となり、両者の差は 1 0 0 0 0 倍以上である。そのため容量を増やす為の大型化が必要であるが、大型化には、容量をはじめ充電速度、信頼性、製造の難しさなど多くの課題が存在する。

20

【 0 0 1 2 】

リチウムイオン二次電池の反応は可逆的な化学反応であり、電極が充放電する際に、活物質の体積が膨張・収縮する。そのため、活物質が集電体から剥離し、充放電特性が劣化する。即ち、常に 1 0 0 % 同じ充放電をすることはなく、充放電の能力低下が起こる。ハイブリッド自動車や電気自動車では電池は何年も使用されるので、上記劣化を防ぐために集電体と活物質の剥離を抑える必要がある。

【 0 0 1 3 】

また、リチウムイオン電池の最大の課題に内部抵抗がある。内部抵抗とはリチウムイオンが電池内部の正極と負極で電解質の中を移動する際の抵抗といえるが、この移動抵抗が、容量を大きくすることができない、又は充放電速度を速くできない主な理由である。

30

大型化の為に集電体に多くの活物質を塗布すると容量は増加するが、移動抵抗が大きくなる。その為、現在、その厚みには限界がある。また、その抵抗により充放電速度が遅くなっている。塗布厚を薄くすると内部抵抗は低減し充放電速度は速くなるが、容量が減少する。その為、活物質を塗布した集電体を何重にも重ねたり、活物質を塗布した集電体の面積を広げたりする必要が生じる。

【 0 0 1 4 】

充電や放電の速さは、リチウムイオンの発生量にも起因する。一度に多くのイオンが作り出され一度に移動できれば、充電速度や放電速度は速くなる。二次電池の化学反応は電解質との界面で起こるので、電極と電解質との接触面積を増やすことができれば、充放電速度も改善される。

40

【 0 0 1 5 】

内部抵抗を減らすために、添加物の改良、導電助剤や活物質の改良、また集電体の上に予めカーボンの微粒子を塗布するなどの工夫が実施されている。また、集電体の形状においても、前述のように出来るだけ薄膜にする改善や、箔に細かい穴等を形成して表面積を大きくする改善が行われている。また、電気二重層キャパシタにおいても同様に活性炭や添加剤の改良、集電体との接触面積を増やすなどの研究開発が行われている。

【 0 0 1 6 】

前述のように、蓄電デバイスである電気二重層キャパシタやリチウムイオン二次電池な

50

どの二次電池においては、電気自動車、ハイブリッド車、ハイパワーエネルギーデバイス用に、大容量化、高出力化、長寿命化、コスト低減に向けた取り組みが行われている。

【 0 0 1 7 】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであって、蓄電デバイスの充放電速度を向上することができる蓄電デバイスの電極およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 8 】

上記課題を解決するために、本発明は以下の手段を採用する。

本発明の第1の態様の蓄電デバイスの電極の製造方法は、アルミニウム又は銅の短繊維と、充電時に電解質イオンが吸着する吸着物質粉又は充放電時に化学反応する活物質粉と、バインダーとを含む液状又はゲル状のスラリーを作成するスラリー作成工程であって、前記短繊維の平均線径は20 μmであり、前記吸着物質粉および前記活物質粉の平均粒径は、前記短繊維の平均線径に10 μmを加えた値であるスラリー作成工程と、前記スラリーを所定形状に成形する成形工程と、前記所定形状に成形された前記スラリーを乾燥させることによって前記アルミニウム又は銅の短繊維が集電体として機能する電極を形成する乾燥工程とを有する。前記短繊維の平均長さは25 mm以下であるが、但し、平均長さが1 mm以下である短繊維を除く。

【 0 0 1 9 】

当該態様では、所定形状に成形したスラリーを乾燥させると、アルミニウム又は銅の短繊維同士が電氣的に接続され、短繊維により不織布状集電体又は分散した短繊維同士が接続された集電体が形成される。また、スラリー内では短繊維と吸着物質粉又は活物質粉とが混ぜられているので、スラリーを乾燥させると、集電体の短繊維の間に形成された隙間に吸着物質粉又は活物質粉が入り込む。このため、吸着物質粉又は活物質粉が短繊維に直接接触し、又は、短繊維の近傍に配置され、吸着物質粉又は活物質粉とアルミニウム又は銅の短繊維との間で電子の授受が行われる際に、その移動抵抗を小さくすることができる。

【 0 0 2 0 】

上記態様のスラリー作成工程において、前記アルミニウム又は銅の短繊維と、前記吸着物質粉又は前記活物質粉と、前記バインダーと、平均太さが0.5 μm以下であるカーボン繊維とを含む前記スラリーを作成することも可能である。

この場合、電極となった際に、吸着物質粉又は活物質粉と短繊維とが直接接触していない場合でも、当該吸着物質粉又は活物質粉と短繊維とがカーボン繊維を介して電氣的に接続される。また、吸着物質粉又は活物質粉と短繊維とが直接接触している場合でも、カーボン繊維による接続があることによって、当該吸着物質粉又は活物質粉と短繊維との間の電気抵抗が更に低減される。

【 0 0 2 1 】

また、上記態様において、前記成形工程の前に前記スラリーを前記バインダーが完全に硬化しない状態まで乾燥させる前乾燥をさらに行うことも可能である。この場合、成形工程前のスラリーを成形し易くなるので、製造される電極の品質向上や製造コストの低減を行う上で有利である。

【 0 0 2 2 】

本発明の第2の態様は、アルミニウム又は銅の短繊維と、充電時に電解質イオンが吸着する吸着物質粉又は充放電時に化学反応する活物質粉と、バインダーとを含む液状又はゲル状であり、蓄電デバイスの電極用に所定形状に成形されたスラリーであって、前記短繊維の平均線径は20 μmであり、前記吸着物質粉および前記活物質粉の平均粒径は、前記短繊維の平均線径に10 μmを加えた値であり、前記短繊維の平均長さは25 mm以下であるが、但し、平均長さが1 mm以下である短繊維を除くものである。

また、本発明の第3の態様の蓄電デバイスの電極は、平均長さが25 mm以下であるが、平均長さが1 mm以下である短繊維を除くアルミニウム又は銅の短繊維から成る集電体

10

20

30

40

50

と、該集電体の前記アルミニウム又は銅の短繊維間に形成された隙間に入り込んでおり、充電時に電解質イオンが吸着する吸着物質粉又は充放電時に化学反応する活物質粉とを備える蓄電デバイスの電極であって、前記の蓄電デバイスの電極用のスラリーが乾燥したものである。

【0023】

当該態様では、集電体の短繊維の間に形成された隙間に吸着物質粉又は活物質粉が入り込んでいるので、吸着物質粉又は活物質粉が短繊維に直接接触し、又は、短繊維の近傍に配置され、吸着物質粉又は活物質粉と各アルミニウム又は銅の短繊維との間で電子の授受が行われる際に、その移動抵抗を小さくすることができる。

【0024】

上記態様において、前記集電体の隙間に入り込んだ平均太さが0.5 μm以下のカーボン繊維をさらに備えていても良い。

この場合、吸着物質粉又は活物質粉と短繊維とが直接接触していない場合でも、当該吸着物質粉又は活物質粉と短繊維とがカーボン繊維を介して電氣的に接続される。また、吸着物質粉又は活物質粉と短繊維とが直接接触している場合でも、カーボン繊維による接続があることによって、当該吸着物質粉又は活物質粉と短繊維との間の電気抵抗が更に低減される。

【0025】

上記態様において、前記集電体が、2本の前記アルミニウム又は銅の短繊維が交差するように接触している部分を少なくとも1箇所有し、該交差部分において前記2本のアルミニウム又は銅の繊維が互いに食い込んでいても良い。

この場合、短繊維同士の接触部における電子の移動抵抗を低減することができ、電子が入出力端子に移動する抵抗を小さくする上で有利である。

また、上記態様において、前記アルミニウムとして純度が99.9%以上のアルミニウムを用いることが好ましい。

【発明の効果】

【0026】

本発明によれば、蓄電デバイスの充放電速度を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】本発明の一実施形態に係る電極の断面イメージ図である。

【図2】本実施形態のスラリーの製造方法の概略図である。

【図3】本実施形態のスラリーを所定の形状に成形する方法の概略図である。

【図4】本実施形態のスラリーを所定の形状に成形する他の方法の概略図である。

【図5】本実施形態の第1の変形例に係る電極の断面イメージ図である。

【図6】本実施形態の第2の変形例に係る電極の断面イメージ図である。

【図7】本実施形態の電極を用いたコイン型二次電池の断面図である。

【図8】従来のコイン型二次電池の断面図である。

【図9】本実施形態の電極を用いた電気二重層キャパシタの断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0028】

本発明の一実施形態に係る電極について図面を参照して以下に説明する。

この電極は、図1に示すように、平均線径が100 μm以下であるアルミニウム又は銅の短繊維Aから成る不織布状、又は、短繊維Aが互いに接触するように配置された集電体10と、集電体10にバインダーBにより保持されて充放電時に化学反応する活物質粉20とを備え、必要に応じて集電体10にバインダーBにより保持された導電助剤30を備えている。

【0029】

なお、図1は本実施形態の構成をわかりやすく示すための図であり、短繊維A、活物質粉20、導電助剤30、カーボン繊維CF等の大きさ、太さ、長さ等は実際と異なる。ま

10

20

30

40

50

た、図 1 において、集電体 10 に、活物質粉 20 の代わりに、充電時に電解質イオンが吸着する吸着物質粉を保持させることも可能である。

【0030】

[集電体となるアルミニウムの短繊維の成形]

アルミニウム又は銅の短繊維 A は、一例として、平均長さが 25 mm 以下、好ましくは 20 mm 以下、より好ましくは 15 mm 以下であり、平均線径が 50 μ m 以下、好ましくは 25 μ m 以下である。アルミニウム又は銅の短繊維 A は、例えば、断面円形のアルミニウム又は銅の柱状部材に切削工具を当てるビビリ振動切削法や、フライス切削法により成形される。前記線径や長さを有するアルミニウム又は銅の短繊維を他の方法で成形することも可能である。

10

【0031】

[電極の成形]

先ず、アルミニウム又は銅の短繊維 A と、充放電時に化学反応する活物質粉 20 と、導電助剤 30 と、バインダー B とを含む液状又はゲル状のスラリー S を作成する。当該スラリー S はアルミニウム又は銅の短繊維 A と、活物質粉 20 と、導電助剤 30 と、希釈したバインダー B との混合物を混練することにより作成される。アルミニウム又は銅の短繊維 A は平均長さが 25 mm 以下であることから、スラリー S 中においてアルミニウム又は銅の短繊維 A、活物質粉 20、および導電助剤 30 が混ざり易い。短繊維 A の平均長さが 15 mm 以下になると、より混ざり易くなる傾向がある。

【0032】

20

続いて、スラリー S の粘度を上げるために前乾燥を行う。前乾燥は、バインダー B が完全に硬化しない状態まで乾燥させ、これによりスラリー S を所定の形状に成形し易くするものであるため、バインダー B の粘度に応じて省くことができる。

続いて、図 3 のようにスラリー S を型内に入れると共にスラリー S を加圧する。これにより、スラリー S を電極のサイズに応じた所定の厚さ等に成形する。なお、図 4 に示すように、一對のローラの間でスラリー S を通すことによりスラリー S を加圧し、これによりスラリー S を電極のサイズに応じた所定の厚さに成形することも可能である。型やローラによりスラリー S の厚さを調整した後に、スラリー S を切断して所定の形状（大きさ）に成形することも可能である。

【0033】

30

続いて、成形されたスラリー S を真空乾燥等により乾燥させる乾燥工程を行う。これにより、スラリー S 中のバインダー B を硬化させ、バインダー B によりスラリー S 中の活物質粉 20 と導電助剤 30 を集電体 10 の短繊維 A に保持させる。なお、スラリー S 中の短繊維 A の量によっては、スラリー S を乾燥させた後に、乾燥させたスラリー S の中に短繊維 A が分散すると共に互いに近傍に配置された短繊維 A 同士が直接接触し、又は、互いに近傍に配置された短繊維 A 同士が活物質粉 20 や導電助剤 30 を介して電氣的に接続され、これによりスラリー S 中に分散した短繊維 A によって集電体 10 が形成されることもある。この場合でも、スラリー S 中の活物質粉 20 と導電助剤 30 の少なくとも一部が短繊維 A に保持される。

【0034】

40

なお、乾燥工程後の集電体 10 を加圧する加圧工程を行うことも可能である。加圧工程としては、集電体 10 を一對のローラ間に通す処理、集電体 10 を一對の平面で挟む処理、又は型によって集電体 10 を加圧する処理等を行うことが可能である。

【0035】

アルミニウム又は銅を用いることにより、特に好ましくは純度が 99.9% 以上、より好ましくは純度が 99.99% 以上のアルミニウムを用いることにより、図 3 や図 4 の加圧や、乾燥工程後の集電体 10 の加圧を行う際に、加圧力を調整することにより、短繊維 A 同士が交差するように接触している部分において、交差している 2 本の端繊維 A を互いに食い込むように変形させることが可能である。つまり、前記接触している部分で短繊維 A が偏平し、これにより、交差している 2 本の端繊維 A が互いに食い込んでいるように見

50

える。

【 0 0 3 6 】

この場合、短繊維 A 同士の接触部における電子の移動抵抗を低減することができ、電子が入出力端子に移動する抵抗を小さくする上で有利である。

なお、活物質粉 20 を含むスラリー S ではなく、活物質粉 20 の代わりに充電時に電解質イオンが吸着する吸着物質粉を含むスラリー S を作成することも可能である。この場合、前記乾燥工程後の集電体 10 の短繊維 A に活物質粉 20 の代わりに吸着物質粉が保持される。

【 0 0 3 7 】

[活物質粉]

活物質粉 20 としては、バインダー B 等によって集電体 10 に保持可能なものや、集電体 10 と共に硬化したバインダー B に保持されるものであれば良く、サイクル特性に優れたものが好ましい。活物質の例としては、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) やリン酸鉄系の活物質、グラファイト等の炭素材が挙げられる。なお、二次電池の正極および負極に用いられる公知の活物質を使用することが可能である。

【 0 0 3 8 】

[吸着物質粉]

活物質粉 20 の代わりに用いる上記吸着物質粉としては、バインダー B 等によって集電体 10 に保持可能なものや、集電体 10 と共に硬化したバインダー B に保持されるものであれば良く、サイクル特性に優れたものが好ましい。吸着物質粉の例としてはポリアセン (PAS)、ポリアニリン (PAN)、活性炭、カーボンブラック、グラファイト、カーボンナノチューブ等が挙げられる。なお、電気二重層キャパシタの正極および負極に用いられる公知の物質を用いることが可能である。

【 0 0 3 9 】

活物質粉 20 や吸着物質粉は乳鉢、ボールミル、振動ボールミル等を用いて粉碎し、平均粒径を所定値以下にすることが好ましい。所定値としては、集電体 10 の短繊維 A の平均線径に $10 \mu\text{m}$ を加えた値などが考えられる。例えば、短繊維 A の平均線径が $20 \mu\text{m}$ の場合は、活物質粉 20 や吸着物質粉の平均粒径は $30 \mu\text{m}$ 以下にすることが好ましい。これにより、集電体 10 の短繊維 A と活物質粉 20 又は吸着物質粉との接触面積が増加し、充放電速度の向上に貢献し得る。

【 0 0 4 0 】

[バインダー]

バインダー B としては、熱可塑性樹脂や多糖類高分子材料等を用いることが可能である。バインダーの材質の例としては、ポリアクリル系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ化ビニリデン (VdF) とヘキサフルオロプロピレン (HFP) との共重合体等が挙げられる。なお、二次電池や電気二重層キャパシタの電極に用いられる公知のバインダーを用いることが可能である。

【 0 0 4 1 】

[導電助剤]

導電助剤 30 としては、導電性を有する材質であれば良く、電解質や溶媒によって化学変化しない材質であることが好ましい。導電助剤 30 の例としては、黒鉛やカーボンブラックが挙げられる。なお、二次電池や電気二重層キャパシタの電極に用いられる公知の導電助剤を用いることが可能である。

【 0 0 4 2 】

上記のように作られた電極は、電気二重層キャパシタ、二次電池、リチウムイオンキャパシタを含むハイブリットキャパシタ等の蓄電デバイスの電極として用いることが可能である。例えば、電気二重層キャパシタの正極および負極に用いることが可能であり、二次電池の例としてリチウムイオン二次電池の正極および負極に用いることが可能であり、リチウムイオンキャパシタの正極および負極に用いることが可能である。その適用例は後述する。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 3 】

なお、前記スラリー S として、活物質粉 2 0 と、導電助剤 3 0 と、バインダー B に加えて、平均太さが $0.5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以下であるカーボン繊維 C F の粉末を含むスラリーを用いることも可能である。この場合、図 5 に示すように、集電体 1 0 内に形成されている隙間にカーボン繊維 C F が配置される。

【 0 0 4 4 】

カーボン繊維 C F は、短繊維 A や、活物質粉 2 0 や、導電助剤 3 0 や、他のカーボン繊維 C F に接触する。本実施形態では、平均太さが $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 、長さ $20 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度のカーボン繊維 C F を用いる。なお、カーボン系導電助剤 3 0 の抵抗率は $0.1 \sim 0.3 \cdot \text{cm}$ であるのに対し、カーボン繊維 C F の抵抗率は例えば $5 \times 10^{-5} \cdot \text{cm}$ である。

10

【 0 0 4 5 】

例えば、活物質粉 2 0 と短繊維 A とが直接接触していない場合でも、当該活物質粉 2 0 と短繊維 A とがカーボン繊維 C F を介して電氣的に接続される。また、活物質粉 2 0 と短繊維 A とが直接接触している場合でも、カーボン繊維 C F による接続があることによって、当該活物質粉 2 0 と短繊維 A との間の電気抵抗が更に低減される。

このように、導電性が良いカーボン繊維 C F により、活物質粉 2 0 と短繊維 A との間の電子の移動抵抗を低減することができ、電子が入出力端子に移動する抵抗を小さくする上で有利である。

【 0 0 4 6 】

20

なお、導電助剤 3 0 を含まずカーボン繊維 C F を含むスラリーを用いて電極を製造することも可能である。この場合も、図 6 に示すように、集電体 1 0 内に形成されている隙間にカーボン繊維 C F が配置され、当該構成は活物質粉 2 0 と短繊維 A との間の電気抵抗を低減する上で有利である。なお、図 5 および図 6 は本実施形態の構成をわかりやすく示すための図であり、短繊維 A、活物質粉 2 0、導電助剤 3 0、カーボン繊維 C F 等の大きさ、太さ、長さは実際と異なる場合がある。

なお、電気抵抗の低減を効率的に行うために、カーボン繊維 C F の平均長さは、活物質粉 2 0 や吸着物質粉の平均粒径の半分以上であることが好ましく、当該平均粒径の $2/3$ 以上であることがより好ましい。

【 0 0 4 7 】

30

[コイン型二次電池への適用]

図 7 に本実施形態の電極を用いたコイン型二次電池の一例を示す。このコイン型二次電池は、ケース本体 1 0 2 と蓋 1 0 1 とを有するケース（外装缶）1 0 0 と、ケース 1 0 0 に収容された蓄電部とを備えている。蓄電部は、正極 1 1 0 として本実施形態のアルミニウムから成る短繊維 A を用いた電極を備えている。また、正極 1 1 0 と対抗する負極 1 2 0 と、正極 1 1 0 と負極 1 2 0 との間に配置されたセパレータ 1 3 0 とを有する。正極 1 1 0 がケース本体 1 0 2 に面接触し、負極 1 2 0 が蓋 1 0 1 に面接触し、これにより、蓋 1 0 1 およびケース本体 1 0 2 が正極 1 1 0 および負極 1 2 0 の入出力端子として機能する。

【 0 0 4 8 】

40

この場合、正極 1 1 0 に用いられる集電体 1 0 には正極用の活物質粉 2 0 が保持されている。また、負極 1 2 0 は公知の二次電池の負極の構造および材質を有していれば良く、リチウムイオン二次電池の場合は活物質として例えばグラファイト等の炭素材が用いられ、集電体として銅箔が用いられる。セパレータ 1 3 0 は正極 1 1 0 と負極 1 2 0 とを電氣的に絶縁し、イオン透過性があり、正極 1 1 0 および負極 1 2 0 との接触面で酸化・還元に対する耐性を有するものであれば良い。例えば、多孔質のポリマーや無機材料、有機と無機のハイブリット材料、ガラス繊維等を用いることが可能である。なお、二次電池に用いられる公知のセパレータを用いることが可能である。

【 0 0 4 9 】

前記蓄電部を収容したケース 1 0 0 内には電解液が満たされている。電解液の電解質と

50

してリチウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩等を使用可能であり、リチウムイオン二次電池の場合はリチウム塩が用いられる。電解質が溶解する溶媒としては非水系溶媒が用いられ、非水系溶媒としては、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エステル等を用いることが可能である。なお、二次電池に用いられる公知の電解質および溶媒を用いることが可能である。充放電が行われる際に、正極 110 の活物質粉 20 からリチウムイオン等のイオンが電解液中に放出される化学反応や、活物質粉 20 にリチウムイオン等のイオンが取り込まれる化学反応が起きる。

【0050】

このように構成されたコイン型二次電池において、正極 110 に用いられる集電体 10 の厚さ方向一方の面がケース本体 102 に接触する。また、正極 110 に用いられる集電体 10 には、その厚さ方向一方の面から他方の面までの全ての範囲に活物質粉 20 が充填されており、多くの活物質粉 20 が集電体 10 の短繊維 A に接触している。このため、入出力端子に電子を運ぶ短繊維 A と活物質粉 20 との距離が近くなり、充放電速度を向上する上で有利である。

10

【0051】

また、活物質粉 20 と短繊維 A とが直接接触し、又は、活物質粉 20 と短繊維 A とが近接して配置されると共に導電助剤 30 等を介して導通している。このため、活物質粉 20 と短繊維 A との間で電子の授受が行われる際に、その電子が集電体 10 の端等に設けられた入出力端子に移動する抵抗を小さくすることができる。

20

【0052】

なお、従来のコイン型二次電池の一例を図 8 に示す。このコイン型二次電池は、アルミニウム箔の集電体 141 と、集電体 141 の厚さ方向一方の面に塗布された電極層 142 とを有する正極 140 を備えている。電極層 142 には、活物質粉、導電助剤、バインダー等が含まれている。コイン型二次電池はスペースが限られているので、従来のコイン型二次電池は集電体 141 の厚さ分だけ活物質粉の量が制限される。また、セパレータ 130 側に配置された活物質粉の電子は、集電体 141 との間に配置された活物質粉や導電助剤を介して集電体 141 に移動するので、充放電速度を向上する上で好ましくない。

【0053】

なお、前記コイン型二次電池において、負極 120 に本実施形態の電極の構造、特に銅から成る短繊維 A を用いた電極を用いることも可能である。この場合、この電極の集電体は集電体 10 となり、活物質粉 20 として炭素材が用いられ、電池の種類によってはチタン酸リチウム、チタン酸化物、タングステン酸化物、スズ酸化物等が用いられる場合もあり得る。

30

【0054】

[積層型二次電池への適用]

正極、負極およびセパレータから成る蓄電部を複数層に積層する二次電池の場合も、前記コイン型二次電池と同様に本実施形態のアルミニウム又は銅の短繊維 A を用いる電極構造を正極のみ、負極のみ、および正極と負極の両方に用いることが可能である。

【0055】

[電気二重層キャパシタへの適用]

40

図 9 に本実施形態の電極を用いた電気二重層キャパシタの一例を示す。この電気二重層キャパシタは、例えば容器 200 と、容器 200 に収容された蓄電部とを備えている。蓄電部は、正極 210 として本実施形態のアルミニウムの短繊維 A を用いる電極を備えている。また、正極 210 と対抗する負極 220 と、正極 210 と負極 220 との間に配置されたセパレータ 230 とを有する。正極 210 には正極入出力端子 210a が接続され、負極 220 にも同様に負極入出力端子 220a が接続され、各入出力端子は容器 200 の外まで延びている。

【0056】

この場合、正極 210 に用いられる集電体 10 には吸着物質粉が保持されている。また、負極 220 は公知の電気二重層キャパシタの負極の構造および材質を有していれば良く

50

、例えばアルミニウム箔から成る集電体 221 と、集電体の厚さ方向一方の面に塗布された電極層 222 とを有する。電極層 222 には吸着物質粉、導電助剤、バインダー等が含まれている。

【0057】

セパレータ 230 は正極 210 と負極 220 とを電氣的に絶縁し、イオン透過性があり、正極 210 および負極 220 との接触面で酸化・還元に対する耐性を有するものであれば良い。例えば、多孔質のポリマーや無機材料、有機と無機のハイブリット材料、ガラス繊維等を用いることが可能である。なお、電気二重層キャパシタに用いられる公知のセパレータを用いることが可能である。

【0058】

前記蓄電部を収容した容器 200 内には電解液が満たされている。電解液は非水系溶媒及び電解質を含有している。電解質や非水系溶媒は電気二重層キャパシタに用いられる公知の物質であれば良い。電解質として例えばアンモニウム塩、ホスホニウム塩等を使用でき、非水系溶媒として例えば環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状エステル、鎖状エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、ニトリル類、含イオウ化合物等を使用できる。

【0059】

この電気二重層キャパシタは、正極 210 に用いられる集電体 10 の一端が正極入出力端子 210a に接続される。また、正極 210 に用いられる集電体 10 には、その厚さ方向一方の面から他方の面までの全ての範囲に吸着物質粉が充填されており、多くの吸着物質粉が集電体 10 の短繊維 A に接触している。このため、正極入出力端子 210a に電子を運ぶ短繊維 A と吸着物質粉との距離が近くなり、充放電速度を向上する上で有利である。従来の正極の構造は負極 220 と同じであるため、負極 220 と比べると上記利点を理解し易い。

なお、前記電気二重層キャパシタにおいて、負極 220 に本実施形態のアルミニウムの短繊維 A を用いる電極の構造を用いることも可能である。また、正極 210 および負極 220 に本実施形態の銅の短繊維 A を用いる電極の構造を用いることも可能である。

【0060】

本実施形態によれば、上述のように高純度のアルミニウムの短繊維 A や銅の短繊維 A の近傍に活物質粉 20 や吸着物質粉を配した蓄電デバイスの電極を形成することが可能である。これにより、より容量が高く、変形抵抗の少ない、充放電性に優れた蓄電デバイスの製造が可能となる。

【0061】

また、例えば、通常のキャパシタや二次電池などに使用されるアルミニウム箔の製造は、スラブと呼ばれる非常に大型の四角柱のアルミ鑄塊を造り、切断、加熱して何回も圧延し、更に表面処理等を施して製作される。このため、非常に多くのエネルギーとコストを要する。一方、本実施形態に使用するアルミニウム又は銅の短繊維 A はビビリ振動切削等により製造することが可能である。また吸着物質粉、活物質粉 20、導電助剤 30 などを保持した集電体 10 を圧延し箔を形成する際に、プレス圧も小さくすることができる。このため、大型の設備を必要とせず、容易にかつ低コストで集電体箔や正極箔を製造することが可能となる。

【0062】

このように、本実施形態によれば、所定形状に成形したスラリーを乾燥させると、アルミニウム又は銅の短繊維 A が互いに電氣的に接続され、アルミニウム又は銅の短繊維 A により集電体 10 が形成される。また、スラリー S 内ではアルミニウム又は銅の短繊維 A と吸着物質粉又は活物質粉 20 とが混ぜられているので、スラリー S を乾燥させると、集電体 10 の短繊維 A の間に形成された隙間に吸着物質粉又は活物質粉 20 が入り込む。このため、吸着物質粉又は活物質粉 20 が短繊維 A に直接接触し、又は、短繊維 A の近傍に配置され、吸着物質粉又は活物質粉 20 と短繊維 A との間で電子の授受が行われる際に、その移動抵抗を小さくすることができる。

【0063】

また、スラリー S にカーボン繊維 C F が混ぜられているので、電極となった際に、吸着物質粉又は活物質粉 20 と短繊維 A とが直接接触していない場合でも、吸着物質粉又は活物質粉 20 と短繊維 A とがカーボン繊維 C F を介して電氣的に接続される。また、吸着物質粉又は活物質粉 20 と短繊維 A とが直接接触している場合でも、カーボン繊維 C F による接続があることによって、吸着物質粉又は活物質粉 20 と短繊維 A との間の電気抵抗が更に低減される。

【 0 0 6 4 】

また、短繊維 A から成る不織布状集電体又は分散した短繊維 A 同士が接続された集電体を有する電極は、アルミニウム箔等を集電体として使うものに比べ、小さな力でも容易に曲がる。このため、電極の設置スペースが限られている場合は、その設置を容易にするこ

10

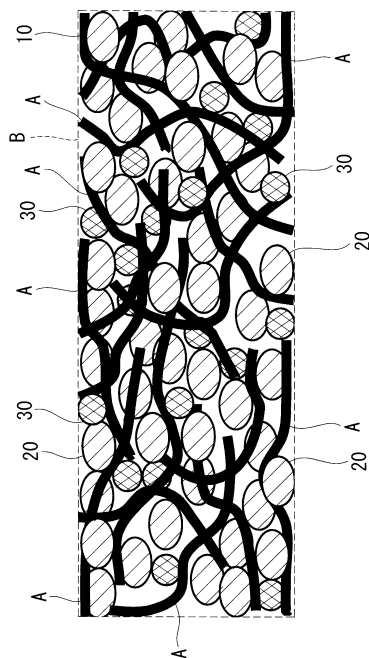
【符号の説明】

【 0 0 6 5 】

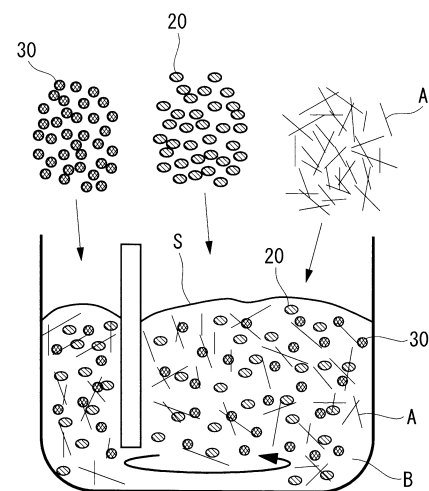
- 10 集電体
- 20 活物質粉
- 30 導電助剤
- A アルミニウム又は銅の短繊維
- B バインダー
- S スラリー
- C F カーボン繊維

20

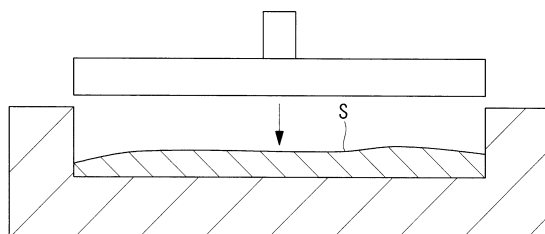
【 図 1 】



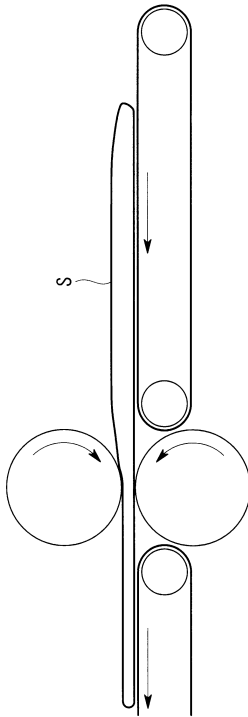
【 図 2 】



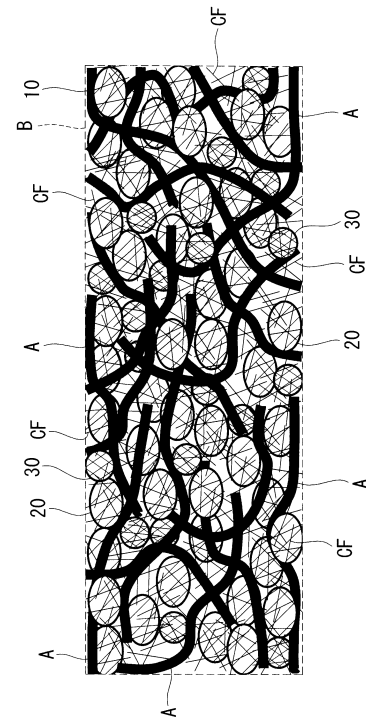
【 図 3 】



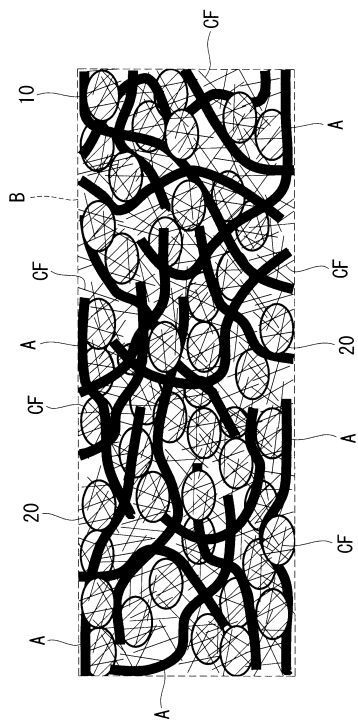
【図 4】



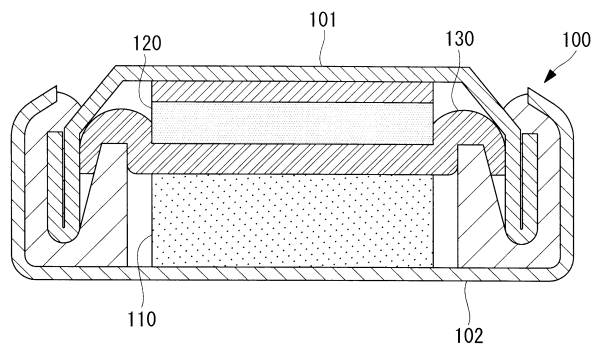
【図 5】



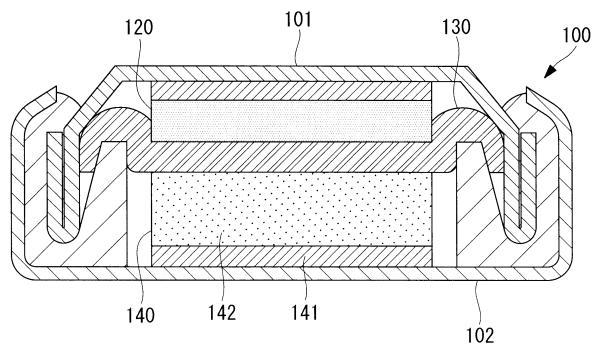
【図 6】



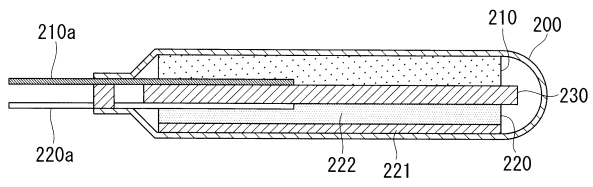
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
H 0 1 G 11/06	(2013.01)	H 0 1 G 11/06
H 0 1 G 11/86	(2013.01)	H 0 1 G 11/86
H 0 1 G 11/68	(2013.01)	H 0 1 G 11/68
H 0 1 G 11/70	(2013.01)	H 0 1 G 11/70
H 0 1 G 11/24	(2013.01)	H 0 1 G 11/24

(74)代理人 100201466
弁理士 竹内 邦彦

(72)発明者 蓮尾 俊治
神奈川県横浜市南区南太田2丁目2-4 カーサクレスト301号

(72)発明者 石原 達己
福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内

審査官 菊地 リチャード平八郎

(56)参考文献 特開2011-154955(JP,A)
特開平10-284055(JP,A)
特開平09-143510(JP,A)
特開2000-167721(JP,A)
特開2013-127872(JP,A)
特開2009-151960(JP,A)
特開2013-026444(JP,A)
特開2014-096238(JP,A)
特開2009-059654(JP,A)
特開2014-191919(JP,A)
特開平11-312523(JP,A)
特開平06-267542(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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