

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年10月1日(01.10.2009)

PCT

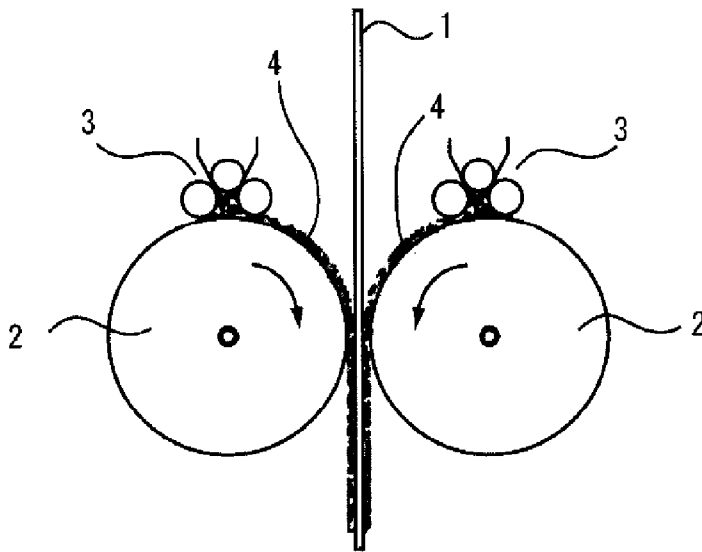
(10) 国際公開番号
WO 2009/119553 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 9/058 (2006.01) H01G 9/016 (2006.01)
H01G 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/055767
- (22) 国際出願日: 2009年3月24日(24.03.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-079276 2008年3月25日(25.03.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 戸倉 敬太 (TOKURA, Keita) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 藤本 芳洋 (FUJIMOTO, Yoshihiro); 〒1070062 東京都港区南青山一丁目14番7号 ヴェルディ乃木坂2階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF ELECTRODE FOR HYBRID CAPACITOR

(54) 発明の名称: ハイブリッドキャパシタ用電極の製造方法

[[図1]]



(57) Abstract: An electrode for a hybrid capacitor can be produced through the steps of: supplying an electrode material on at least one surface of a porous current collector; and pressurizing the porous current collector and the electrode material together to form an electrode layer on the porous current collector. In the electrode produced by this process, a porous current collector is used and, therefore, doping of a lithium ion into a negative electrode and/or a positive electrode can be achieved by one operation.

(57) 要約: 多孔化集電体上の少なくとも一表面に電極材料を供給する工程、および前記多孔化集電体と前記電極材料とを加圧して多孔化集電体上に電極層を形成する工程によりハイブリッドキャパシタ用電極を製造する。本発明の製造方法で得られるハイブリッドキャパシタ用電極は、多孔化集電体を用いているので、負極及び/又は正極へのリチウムイオンの一括ドーピングが可能となる。

明 細 書

ハイブリッドキャパシタ用電極の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン及び／又はアニオンを可逆的に担持可能な物質からなる正極とリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質からなる負極で構成されたハイブリッドキャパシタに好適に用いられるハイブリッドキャパシタ用電極の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 小型で軽量、且つエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能なリチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタなどの電気化学素子は、その特性を活かして急速に需要を拡大している。リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が比較的大きいことから携帯電話やノート型パーソナルコンピュータなどの分野で利用され、電気二重層キャパシタはパソコン等のメモリバックアップ小型電源として利用されている。更に、最近は、電気二重層キャパシタは急速充放電特性に優れることから、繰り返しの充放電が必要なショベル、クレーンなどの建設機械での使用が本格化してきている。一方で、電気二重層キャパシタのエネルギー密度は3~4Wh/リットル程度で、リチウムイオン二次電池に比べて二桁程度小さい。そのため、高いエネルギー密度と充放電速度の両立を目指し、正極、負極の2つの電極のうち、一方にファラデー反応電極、他方に非ファラデー反応電極を使用するハイブリッドキャパシタも開発が進められてきている。ハイブリッドキャパシタは安全性と高容量と急速充放電を兼ね備えた電気化学素子として大いに期待されている。

[0003] リチウムイオン二次電池はエネルギー密度は大きいですが、出力密度、サイクル特性、安全性には課題を残している。出力密度向上のためには電極の厚みを薄くしたり、電極の多孔度を上げることでイオン拡散を速めて低抵抗化を図っている。しかしながら、電極を薄くする方法では、セパレーターや集電体といった容量に寄与しない部材の使用比率が増加し、セルに占める電極の比率が減少し、エネルギー密度が低下するといった問題点を有している。また、電極の多孔化もセルへの活物質の充填量

が減少するため、エネルギー密度が低下するといった問題点がある。

[0004] また、活物質の粒子径を小さくすることで出力密度の向上が図られている。しかしながら、リチウムイオン二次電池の電極は活物質を含む電極スラリーを集電体上に塗布して製造されるが、活物質の粒子径を小さくするとスラリーの流動性が悪化したり、スラリー濃度が低下し、塗布速度が上げられないといった問題点がある。また、サイクル特性に関しては、ファラデー反応を伴う電池の宿命として、充放電を繰り返す用途では、充放電深度の浅いところで使用する方法が一般的に使用され、余分な電池の搭載が必要になる。

[0005] 一方、安全性に関しては、正極にリチウム含有複合酸化物が一般的に用いられるが、充電状態での結晶構造の不安定さなどから、本質的な課題が残されている。

[0006] 電気二重層キャパシタは出力密度は大きいエネルギー密度が小さく、その材料として、高容量化を目指した新しい炭素材料の開発が進められてきた。例えば、カリウムを用いたアルカリ賦活炭の提案(日本国特開2004-47613号公報)や電界賦活処理が提案されている(日本国特開2002-25867号公報)。しかしながら、これらの提案はサイクル特性の低下から実用化には問題が残されている。また、電気二重層キャパシタのエネルギー密度を高めるため突起を有する集電体を用いたり(日本国特開平10-284349号公報)、金属繊維集電体を用いて、活物質を集電体に充填する提案が見られる(日本国特開平9-232190号公報、日本国特開平6-196170号公報)。これらの提案では電極厚みを厚くしても電極内に存在する集電体によって集電性が高められるため、出力密度の高い電極を得ることが可能で、セルに占める活物質の比率を増加できることからエネルギー密度を上げることができるとしている。しかしながら、これらの提案で期待できるエネルギー密度の向上は数十%程度であり、二次電池と比べると未だ不十分なものであった。更に、これらの提案は分極性電極内に金属からなる集電体を配置することで電気抵抗を下げる効果はあるが、イオン拡散抵抗を下げる効果を発現することはできない。したがって、一定の効果はあるが、高速の充放電を伴う使われ方では抵抗低下に限界があった。

[0007] 一方で、高いエネルギー密度と充放電速度の両立を目指し、正極、負極の2つの電極のうち、一方にファラデー反応電極を、他方に非ファラデー反応電極を使用する

ハイブリッドキャパシタが注目されている。ハイブリッドキャパシタではリチウムイオンを吸蔵、離脱しうる炭素材料を使用し、予めリチウムイオンをドーピングする必要がある。リチウムイオンを吸蔵、離脱しうる炭素材料に予めリチウムイオンを吸蔵させる方法として、予め粉末状のリチウムをリチウムイオンを吸蔵、離脱しうる炭素材料の粉末に混ぜておいたり、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料と結合剤の成形体に箔状のリチウムを電氣的に接触させた状態で電解液中に浸漬することによりリチウムをイオン化させ、リチウムイオンを該炭素材料中に取り込ませる化学的方法；リチウム塩を電解質とする非水（有機）溶媒の電解液中の、一方にリチウムイオンを吸蔵、離脱しうる炭素材料と結合剤により形成された電極を置き、他方にリチウム金属の電極を置いて電流を印加し、炭素材料中にリチウムイオンを吸蔵させる電気化学的方法；などが提案されており、貫通孔を有する集電体を用いてセルを組み立てて、セル内でドーピングを行う方法で実現性が高まってきた（日本国特許第4015993号）。すなわち、リチウムイオン及び／又はアニオンを可逆的に担持可能な物質からなる正極と、リチウムイオンを可逆的に担持可能な物質からなる負極とで構成されたハイブリッドキャパシタであって、負極及び／又は正極とリチウム金属箔との電気化学的接触によってセル内でリチウムイオンを負極及び／又は正極にドーピングする方法が提案されている。その際、貫通孔を有する集電体を使用することで、積層された電極シートの垂直方向からのリチウムイオンの透過が可能になるため、効率よく、均一にセル内の電極にリチウムイオンのドーピングを行うことができるとしている。

[0008] しかしながら、上記提案では電極層構造に対する工夫は見られず、電極層の厚みを厚くするとドーピング時間が長くなったり、ドーピングが不均一になるなど課題が残されていた。更に、貫通孔を有する集電体への電極の形成は難しく、生産性が悪いといった問題点を有している。すなわち、電極活物質を含むスラリー状物を塗布又は浸漬によりエキスパンドメタル、パンチドメタルなどの有孔性集電体に担持せしめる際、貫通孔の径が大きいためにダイコーターなどを必要とし、ある場合には、下塗りなどを必要とした。更に、通常、垂直方向に引き上げながら塗布するために強度上の問題から生産性が低かった。（日本国特開2005-203115号公報）。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、低抵抗のハイブリッドキャパシタを与えるハイブリッドキャパシタ用電極を大量に効率よく製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、負極及び／又は正極へのリチウムイオンの一括ドーピングが可能な多孔化集電体を用い、ロール成形することにより、低抵抗のハイブリッドキャパシタを与えるハイブリッドキャパシタ用電極が得られることを見出した。さらに、加圧装置として一对のロールを備える加圧装置を用い、電極層を形成する工程における成形速度を10m/分以上とし、電極材料として電極活物質が結着剤によって結着されてなる複合粒子を用い、プレス用ロールのロール間隙、多孔化集電体の開口面積および開口径を特定の範囲にすることによりさらなる低抵抗化が可能であることを見出した。本発明者は、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至ったものである。

[0011] 本発明によれば、多孔化集電体上の少なくとも一表面に電極材料を供給する工程、および前記多孔化集電体と前記電極材料とを加圧して多孔化集電体上に電極層を形成する工程を含んでなるハイブリッドキャパシタ用電極の製造方法が提供される。また、本発明によれば前記製造方法により得られたハイブリッドキャパシタ用電極を備えるハイブリッドキャパシタが提供される。

[0012] 本発明において、前記加圧は、一对のロールを備える加圧装置で行うようにできる。この場合において、(前記一对のロールのロール間隙) / (前記多孔化集電体の厚さ + 前記電極材料層の厚さ) を0.01～1に設定すると良い。また、前記電極層を形成する工程における成形速度としては、10m/分以上とすることができる。更に、前記電極材料としては、電極活物質および結着剤を含有し、且つ該電極活物質が該結着剤によって結着されてなる複合粒子を用いることができる。また、前記多孔化集電体の開口面積は10～90面積%、前記多孔化集電体の開口径は0.1～10 μm の範囲でそれぞれ設定することができる。

[0013] 本発明によれば、低抵抗のハイブリッドキャパシタを与えるハイブリッドキャパシタ用電極を大量に効率よく製造できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の実施例で用いた電極用シートの製造装置を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 本発明に用いる電極材料は、ハイブリッドキャパシタ用電極を得るために使用されるものであり、具体的には、電極活物質および結着剤を必須成分とし、必要に応じてさらに導電材、分散材およびその他の添加剤などを含有することができる。

[0016] 電極活物質とは電極内で電子の受け渡しをする物質である。

[0017] ハイブリッドキャパシタ用電極に用いる電極活物質には、正極用と負極用がある。ハイブリッドキャパシタ用電極の正極に用いる電極活物質としては、リチウムイオンと、例えばテトラフルオロボレートのようなアニオンを可逆的に担持できるものであれば良い。通常、電気二重層キャパシタで用いられる電極活物質が広く使用でき、炭素の同素体を用いられる。特に、同じ重量でもより広い面積の界面を形成することが可能なもの、すなわち比表面積の大きいものが好ましい。具体的には、比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $500\sim 5,000\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $1,000\sim 3,000\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。炭素の同素体の具体例としては、活性炭、ポリアセン、カーボンウィスカ及びグラファイト等が挙げられ、これらの粉末または繊維を使用することができる。好ましい正極活物質は活性炭であり、具体的にはフェノール系、レーヨン系、アクリル系、ピッチ系、又はヤシガラ系等の活性炭を挙げることができる。これら炭素の同素体は、正極活物質として、単独でまたは二種類以上を組み合わせで使用することができる。炭素の同素体を組み合わせで使用する場合は、平均粒径又は粒径分布の異なる二種類以上の炭素の同素体を組み合わせで使用してもよい。また、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であって、水素原子/炭素原子の原子比が $0.50\sim 0.05$ であるポリアセン系骨格構造を有するポリアセン系有機半導体(PAS)も好適に使用できる。

[0018] ハイブリッドキャパシタ用電極の負極に用いる電極活物質は、リチウムイオンを可逆的に担持できる物質から形成される。具体的には、リチウムイオン二次電池の負極で用いられる電極活物質は、広く使用できる。好ましくは、黒鉛、難黒鉛化炭素、ハードカーボン、コークス等の炭素材料、上記正極活物質としても記載したポリアセン系物

質(PAS)等を挙げることができる。これらの炭素材料及びPASは、フェノール樹脂等を炭化させ、必要に応じて賦活され、次いで粉砕したものが用いられる。

[0019] ハイブリッドキャパシタ用電極に用いる電極活物質の形状は、粒状に整粒されたものが好ましい。粒子の形状が球形であると、電極成形時により高密度な電極が形成できる。

[0020] ハイブリッドキャパシタの電極に用いる電極活物質の体積平均粒子径は、正極、負極ともに通常0.1~100 μm 、好ましくは1~50 μm 、より好ましくは5~20 μm である。

[0021] これらの電極活物質は、それぞれ単独でまたは二種類以上を組み合わせて使用することができる。

[0022] 導電材とは、導電性を有し、電気二重層を形成し得る細孔を有さない粒子状の炭素の同素体からなり、ハイブリッドキャパシタ用電極(正極)の導電性を向上させるものである。導電材の具体例としては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、及びケッチェンブラック(アクゾノーベルケミカルズベスローテンフェンノートシャップ社の登録商標)などの導電性カーボンブラック;天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛;が挙げられる。これらの中でも、導電性カーボンブラックが好ましく、アセチレンブラックおよびファーネスブラックがより好ましい。

[0023] 導電材の体積平均粒径は、正極用の電極活物質の体積平均粒径よりも小さいことが好ましく、通常0.001~10 μm 、好ましくは0.05~5 μm 、より好ましくは0.01~1 μm の範囲である。導電材の粒径がこの範囲にあると、より少ない使用量で高い導電性が得られる。

[0024] これらの導電材は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。導電材の量は、正極用の電極活物質100重量部に対して、通常0.1~50重量部、好ましくは0.5~15重量部、より好ましくは1~10重量部の範囲である。導電材の量がこの範囲にある電極を使用するとハイブリッドキャパシタの容量を高く且つ内部抵抗を低くすることができる。

[0025] 結着剤とは、電極活物質や導電材などを結着させることができる化合物である。例えば、フッ素系重合体、ジエン系重合体、アクリレート系重合体、ポリイミド、ポリアミド

、ポリウレタン等の高分子化合物が挙げられ、好ましくはフッ素系重合体、ジエン系重合体、及びアクリレート系重合体が挙げられる。結着剤は、通常不導体なので、抵抗成分となる。前記分散型結着剤の中でも、フッ素系重合体、ジエン系重合体及びアクリレート系重合体は、抵抗増加傾向が少ないためより好ましい。その中でも、ジエン系重合体は、電極層の結着性が強いのでその使用量を減じることができる。

[0026] フッ素系重合体はフッ素原子を含む単量体単位を含有する重合体である。フッ素系重合体中のフッ素を含有する単量体単位の割合は通常50重量%以上である。フッ素系重合体の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂が挙げられ、ポリテトラフルオロエチレンが好ましい。

[0027] ジエン系重合体は、共役ジエンの単独重合体もしくは共役ジエンを含む単量体混合物を重合して得られる共重合体、またはそれらの水素添加物である。前記単量体混合物における共役ジエンの割合は通常40重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは60重量%以上である。ジエン系重合体の具体例としては、ポリブタジエンやポリイソプレンなどの共役ジエン単独重合体；カルボキシ変性されていてもよいスチレン・ブタジエン共重合体(SBR)などの芳香族ビニル・共役ジエン共重合体；アクリロニトリル・ブタジエン共重合体(NBR)などのシアン化ビニル・共役ジエン共重合体；水素化SBR、水素化NBRなどが挙げられる。

[0028] アクリレート系重合体は、アクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルの単独重合体またはこれらを含む単量体混合物を重合して得られる共重合体である。前記単量体混合物におけるアクリル酸エステルおよび／またはメタクリル酸エステルの割合は通常40重量%以上、好ましくは50重量%以上、より好ましくは60重量%以上である。

[0029] アクリレート系重合体の具体例としては、アクリル酸2-エチルヘキシル・メタクリル酸・アクリロニトリル・エチレングリコールジメタクリレート共重合体、アクリル酸2-エチルヘキシル・メタクリル酸・メタクリロニトリル・ジエチレングリコールジメタクリレート共重合体、アクリル酸2-エチルヘキシル・スチレン・メタクリル酸・エチレングリコールジメタクリレート共重合体、アクリル酸ブチル・アクリロニトリル・ジエチレングリコールジメタクリレート共重合体、およびアクリル酸ブチル・アクリル酸・トリメチロールプロパントリメ

タクリレート共重合体などの架橋型アクリレート系重合体;エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・メタクリル酸メチル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、およびエチレン・メタクリル酸エチル共重合体などのエチレンとアクリル酸(またはメタクリル酸)エステルとの共重合体;上記エチレンとアクリル酸(またはメタクリル酸)エステルとの共重合体にラジカル重合性単量体をグラフトさせたグラフト重合体;などが挙げられる。なお、上記グラフト重合体に用いられるラジカル重合性単量体としては、例えば、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、メタクリル酸などが挙げられる。その他に、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体などのエチレンとアクリル酸(またはメタクリル酸)との共重合体等が結着剤として使用できる。

- [0030] 結着剤は、その形状によって特に制限はないが、結着性が良く、また、作成したハイブリッドキャパシタの静電容量の低下や充放電の繰り返しによる劣化を抑えることができるため、粒子状であることが好ましい。粒子状の結着剤としては、例えば、ラテックスのごとき分散型結着剤の粒子が水に分散した状態のものや、このような分散液を乾燥して得られる粉末状のものが挙げられる。
- [0031] 粒子状の結着剤の数平均粒径は、格別な限定はないが、通常は0.0001~100 μm 、好ましくは0.001~10 μm 、より好ましくは0.01~1 μm である。結着剤の数平均粒径がこの範囲であるときは、少量の結着剤の使用でも優れた結着力を電極層に与えることができる。ここで、数平均粒径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだ結着剤粒子100個の径を測定し、その算術平均値として算出される個数平均粒径である。粒子の形状は球形、異形、どちらでもかまわない。
- [0032] 結着剤のガラス転移温度(T_g)は、 -80°C ~ 50°C が好ましく、より好ましくは -50°C ~ 20°C である。結着剤のガラス転移温度(T_g)が前記範囲であることにより、結着性と柔軟性のバランスに優れた電極層を得ることができる。
- [0033] これら結着剤は単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。結着剤の使用量は、電極活物質100重量部に対して、通常は0.1~50重量部、好ましくは0.5~20重量部、より好ましくは1~10重量部の範囲である。
- [0034] 電極材料にはその他に分散材を含有していることが好ましい。分散材とはスラリーの溶媒に溶解させて用いられ、電極活物質、導電材等を溶媒に均一に分散させる作

用をさらに有するものである。例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース系ポリマー、ならびにこれらのアンモニウム塩またはアルカリ金属塩；ポリアクリル酸（またはメタクリル酸）ナトリウムなどのポリアクリル酸（またはメタクリル酸）塩；ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド；ポリビニルピロリドン、ポリカルボン酸、酸化スターチ、リン酸スターチ、カゼイン、各種変性デンプン、キチン、キトサン誘導体などが挙げられる。これらの分散材は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。中でも、セルロース系ポリマーが好ましく、カルボキシメチルセルロースまたはそのアンモニウム塩もしくはアルカリ金属塩が特に好ましい。

[0035] 分散材の使用量は、格別な限定はないが、電極活物質100重量部に対して、通常は0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部、より好ましくは0.8～2重量部の範囲である。分散材を用いることで、スラリー中の固形分の沈降や凝集を抑制できる。また、噴霧乾燥時のアトマイザーの詰まりを防止することができるので、噴霧乾燥を安定して連続的に行うことができる。また、後述する複合粒子表面の表面平均空隙率を上げるため、具体的には表面平均空隙率を15%以上にするためには、重量平均分子量が30万以上の分散材を使用することが好ましい。

[0036] その他の添加剤としては、例えば、界面活性剤がある。界面活性剤としては、アニオン性、カチオン性、ノニオン性、ノニオニックアニオンなどの両性の界面活性剤が挙げられるが、中でもアニオン性若しくはノニオン性の界面活性剤で熱分解しやすいものが好ましい。

[0037] 界面活性剤は単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。界面活性剤の量は、格別な限定はないが、電極活物質100重量部に対して0～50重量部、好ましくは0.1～10重量部、より好ましくは0.5～5重量部の範囲である。

[0038] 本発明に使用される電極材料は、上記電極活物質および結着剤を必須成分として、必要に応じて導電材、分散材、その他の添加剤を含有してなる。好適に用いられる電極材料は上記成分を複合して含有する粒子形状のもの（以下、「複合粒子」ということがある。）である。この複合粒子は、通常、電極活物質および結着剤を少なくとも含有し、前記電極活物質が結着剤により結着されてなるもので構成されていることが

好ましい。

- [0039] 複合粒子の製造方法は特に制限されず、噴霧乾燥造粒法、転動層造粒法、圧縮型造粒法、攪拌型造粒法、押出し造粒法、破碎型造粒法、流動層造粒法、流動層多機能型造粒法、および熔融造粒法などの公知の造粒法により製造することができる。中でも、表面付近に結着剤および導電助剤が偏在した複合粒子を容易に得られるので、噴霧乾燥造粒法が好ましい。噴霧乾燥造粒法で得られる複合粒子を用いると、本発明の電極を高い生産性で得ることができる。また、該電極の内部抵抗をより低減することができる。
- [0040] 本発明に好適に使用される複合粒子は、電極活物質及び結着剤を含むスラリーを噴霧乾燥して得られた粒子であることが好ましい。前記複合粒子が、上記電極活物質及び結着剤を含むスラリーを噴霧乾燥して得られた粒子であることにより、本発明の電極をより高い生産性で得ることができ、かつ該電極の内部抵抗をより低減することができる。
- [0041] 前記スラリーは、電極活物質及び結着剤の必須成分の他に、導電材、分散材やその他の添加剤などの任意成分とを、溶媒に分散または溶解させることにより得ることができる。
- [0042] 複合粒子を得るためのスラリーに用いる溶媒として、通常、水が用いられるが、有機溶媒を用いてもよい。有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコールなどのアルキルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンなどのアルキルケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジグリム等のエーテル類；ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン等のアミド類；ジメチルスルホキサイド、スルホラン等のイオウ系溶剤；などが挙げられるが、アルコール類が好ましい。水よりも沸点の低い有機溶媒を併用すると、噴霧乾燥法による造粒時に、乾燥速度を速くすることができる。また、分散型結着剤の分散性又は溶解型樹脂の溶解性が溶媒の種類によって変わるので、スラリーの粘度や流動性を有機溶媒の量又は種類を選択することにより調整し、噴霧乾燥の生産効率を向上させることができる。
- [0043] スラリーを調製するとき使用する溶媒の量は、スラリーの固形分濃度が、通常は1

～50重量%、好ましくは5～50重量%、より好ましくは10～30重量%の範囲となるような量である。

[0044] 電極活物質及び結着剤の必須成分、並びに前記任意成分を溶媒に分散又は溶解する方法又は手順は特に限定されず、例えば、溶媒に電極活物質、導電材、結着剤、及び前記他の任意成分を添加し混合する方法；溶媒に分散させた結着剤（例えば、ラテックス）を添加して混合し、電極活物質、導電材及び前記任意成分を添加して混合する方法；電極活物質、導電材及び前記他の任意成分を溶媒に分散させたものを、結着剤に添加して混合する方法などが挙げられる。混合の手段としては、例えば、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、顔料分散機、らい潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサーなどの混合機器が挙げられる。混合は、通常、室温～80℃の範囲で、10分間～数時間行う。

[0045] 噴霧乾燥法は、熱風中にスラリーを噴霧して乾燥する方法である。噴霧乾燥法に用いる装置の代表例としてアトマイザーが挙げられる。アトマイザーは、回転円盤方式と加圧方式との二種類の装置がある。回転円盤方式は、高速回転する円盤のほぼ中央にスラリーを導入し、円盤の遠心力によってスラリーが円盤の外に放たれ、その際に霧状にして乾燥する方式である。

[0046] 円盤の回転速度は円盤の大きさに依存するが、通常は5,000～30,000rpm、好ましくは15,000～30,000rpmである。一方、加圧方式は、スラリーを加圧してノズルから霧状にして乾燥する方式である。

[0047] 噴霧されるスラリーの温度は、通常は室温であるが、加温して室温以上にしたものであってもよい。噴霧乾燥時の熱風温度は、通常80～250℃、好ましくは100～200℃である。噴霧乾燥法において、熱風の吹き込み方法は特に制限されず、例えば、熱風と噴霧方向が横方向に並流する方式、乾燥塔頂部で噴霧され熱風と共に下降する方式、噴霧した滴と熱風が向流接触する方式、噴霧した滴が最初熱風と並流し次いで重力落下して向流接触する方式などが挙げられる。さらに、複合粒子の表面を硬化させるために加熱処理する。熱処理温度は、通常80～300℃である。

[0048] 本発明に好適に用いる複合粒子の形状は、実質的に球形であることが好ましい。すなわち、複合粒子の短軸径を L_s 、長軸径を L_l 、 $L_a = (L_s + L_l) / 2$ とし、 $(1 - (L_l$

$(-L_s)/L_a \times 100$ の値を球形度(%)としたとき、球形度が80%以上であることが好ましく、より好ましくは90%以上である。ここで、短軸径 L_s および長軸径 L_l は、透過型電子顕微鏡写真像より測定される値である。

- [0049] 本発明に好適に用いる複合粒子の体積平均粒子径は、通常10~100 μm 、好ましくは20~80 μm 、より好ましくは30~60 μm の範囲である。体積平均粒子径は、レーザ回折式粒度分布測定装置を用いて測定することができる。
- [0050] 本発明に好適に用いる複合粒子は、表面平均空隙率が、好ましくは15%以上、より好ましくは20%以上、さらに好ましくは20%以上40%以下である。ここで、「表面平均空隙率」は、複合粒子1つあたり、5視野以上(それぞれ異なる視野で)で、かつ10粒子以上について、複合粒子の表面において、0.1 μm^2 以上の空隙の見掛けの面積を測定し、全視野面積に対する空隙の見掛けの表面積の割合(%) (以下、「空隙率」と記載することがある)の平均値として得られる値である。複合粒子の表面平均空隙率が15%未満であると、複合粒子中の電解質イオンの拡散抵抗が大きくなり、これを用いて得られる電極の抵抗が大きくなる。本発明に好適に用いる複合粒子の表面平均空隙率を15%以上にするためには、複合粒子を作製する際に、重量平均分子量が30万以上の分散材を使用することにより達成可能である。
- [0051] 具体的には、表面平均空隙率は、本発明で好適に用いる複合粒子について、電子顕微鏡写真を撮影し、任意に選択した1粒子当たり、異なる5視野以上を観察し、面積が0.1 μm^2 以上の連続した空隙の見掛け上の表面積を測定し、10粒子以上について同様の測定を行い、得られた空隙率の平均値として算出する。なお、空隙の見掛け上の表面積とは、電子顕微鏡写真上で観察される空隙の開口部の表面積相当の面積であり、空隙の細孔内の面積等を考慮に入れた実際の面積ではない。個々の複合粒子を見た場合には、空隙率が15%未満の複合粒子も含まれることがあるが、空隙率が15%以上の粒子を多く含むため、全体の表面平均空隙率は、上記のように高くなる。
- [0052] 本発明に好適な複合粒子は、微小圧縮試験機によって荷重速度0.9mN/secで最大荷重9.8mNまで圧縮したときの粒径変位率が通常5~70%、好ましくは20~50%である。粒径変位率は、複合粒子の圧縮前の粒径 D_0 に対する、圧縮による粒

径の減少量($\Delta D = D_0 - D_1$)の割合($= \Delta D / D_0 \times 100$)である。なお、 D_1 は荷重を掛けているときの粒径で荷重量に応じて変化する値である。

[0053] また、本発明に好適に用いられる複合粒子は、微小圧縮試験機によって荷重速度0.9mN/秒で最大荷重9.8mNまで圧縮したときの、単位秒あたりの粒径変位率変化量が好ましくは25%以下、より好ましくは10%以下、特に好ましくは7%以下である。単位秒あたりの粒径変位率変化量は、荷重速度0.9mN/秒で荷重が増えていったときの粒径変位率の単位秒あたりの変化量である。微小圧縮試験機によって測定される最大荷重9.8mNまで圧縮したときの粒径変位率は、複合粒子の形状維持力を示すために必要な数値である。該粒径変位率が小さ過ぎると、加圧によってもほとんど複合粒子が変形しないので、粒子同士の接触面積が小さく、導電性が高くない。一方、粒径変位率が大き過ぎると、複合粒子が圧壊し、複合粒子中に形成された導電材及び電極活物質によるネットワークが壊れ、導電性が低下する。また、単位秒あたりの粒径変位率変化量は、圧壊の有無を判断する一指標である。圧壊が起きると、粒径が急激に小さくなるので、単位秒あたりの粒径変位率変化量が25%を超える。圧壊によって、複合粒子中に形成された導電材及び電極活物質によるネットワークが壊れ、導電性が低下する。最大荷重9.8mNまで圧縮したときの粒径変位率が5~70%である複合粒子は、適度な柔らかさを持つので、粒子同士の接触面積が大きい。そして、圧壊しないので、導電材及び電極活物質のネットワークが維持される。これら複合粒子は単独で又は二種以上を組み合わせ用いることができる。

[0054] 本発明に使用される多孔化集電体とは、ハイブリッドキャパシタに必要な負極及び/又は正極にリチウムイオンの一括ドーピングを可能にする表裏貫通孔を有する、集電機能を有する電極基体である。その材料としては、例えば、金属、炭素、導電性高分子などを用いることができ、好適には金属が用いられる。集電体用金属としては、通常、アルミニウム、白金、ニッケル、タンタル、チタン、ステンレス鋼、銅、その他の合金等が使用される。これらの中で導電性、耐電圧性の面からアルミニウムまたはアルミニウム合金を使用するのが好ましい。表裏貫通孔の形状としては、四角形、菱形、亀甲形状、六角形、丸形、星形、十文字形などが挙げられる。多孔化集電体の具体例

としては、平板を菱形や亀甲形の網状に展開して得られるエキスパンドメタル、平板に穿孔して得られるパンチングメタル、金属線や金属帯を平織り若しくはあや織りして又はクリンプ金属線を嵌め合わせて得られる金網などが挙げられる。

[0055] 本発明に使用される多孔化集電体の開口率は、特に規定はされないが、強度と成形速度を高くできるので、好ましくは10～90面積%、より好ましくは40～60面積%である。開口径は、特に規定はされないが、成形速度を高くできるので、通常0.1～10 μm 、より好ましくは1～5 μm である。ここでいう開口径とは、開口部の外接円の直径である。外接円の直径は、レーザー顕微鏡や工具顕微鏡などにより集電体の表面観察を行い、開口部に外接円をフィッティングさせ、それを平均化したものである。多孔化集電体の厚さは、使用目的に応じて適宜選択されるが、高い強度と低抵抗とを両立するとの観点から、好ましくは10～100 μm 、より好ましくは50～100 μm である。

[0056] また集電体は、その表面に導電性接着剤を塗布したものをを用いてもよい。導電性接着剤は、導電助剤の粉末と結着剤と、必要に応じ添加される分散剤とを水または有機溶媒中に分散させたものである。導電性接着剤の導電助剤としては、銀、ニッケル、金、黒鉛、アセチレンブラック、ケッチェンブラックが挙げられ、好ましくは黒鉛、アセチレンブラックである。導電性接着剤の結着剤としては、上記本発明の電極材料に使用される結着剤として例示したものをいずれも使用できる。また、水ガラス、エポキシ樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ウレタン樹脂等も用いることができ、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。導電性接着剤の結着剤は好ましくは、アクリレート系重合体、カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩またはアルカリ金属塩、水ガラス、ポリアミドイミド樹脂である。また、導電性接着剤の分散剤としては、上記本発明の電極の電極層に使用してもよい分散材、または界面活性剤を用いることができる。

[0057] 本発明では、上記多孔化集電体上の少なくとも一表面に上記電極材料を供給する。電極材料を供給する工程で用いられるフィーダーは、特に限定されないが、複合粒子を定量的に供給できる定量フィーダーであることが好ましい。ここで、定量的に供給できるとは、かかるフィーダーを用いて電極材料を連続的に供給し、一定間隔で供

給量を複数回測定し、その測定値の平均値 m と標準偏差 σ から求められるCV値($=\sigma/m \times 100$)が4以下であることをいう。本発明に用いられる定量フィーダーは、CV値が好ましくは2以下である。定量フィーダーの具体例としては、テーブルフィーダー、ロータリーフィーダーなどの重力供給機、スクリーンフィーダー、ベルトフィーダーなどの機械力供給機などが挙げられる。これらのうちロータリーフィーダーが好適である。

[0058] 次いで、前記多孔化集電体と供給された電極材料とを一对のロールで加圧して、多孔化集電体上に電極層を形成する。この工程では、必要に応じ加温された前記電極材料が、一对のロールでシート状の電極層に成形される。供給される電極材料の温度は、好ましくは40～160℃、より好ましくは70～140℃である。この温度範囲にある電極材料を用いると、プレス用ロールの表面で電極材料の滑りがなく、電極材料が連続的かつ均一にプレス用ロールに供給されるので、膜厚が均一で、電極密度のばらつきが小さい、電気化学素子電極用シートを得ることができる。

[0059] 成形時の温度は、通常0～200℃であり、結着剤の融点またはガラス転移温度より高いことが好ましく、融点またはガラス転移温度より20℃以上高いことがより好ましい。ロールを用いる場合の成形速度は、通常10m/分以上、成形性が高く薄膜化が容易なので、好ましくは20～200m/分、さらに好ましくは30～80m/分である。ここでいう成形速度とは、ロールの回転速度を意味する。またプレス用ロール間のプレス線圧は、特に規定はされないが、電極強度を高くできるので、好ましくは0.2～30kN/cm、より好ましくは0.5～10kN/cmである。

[0060] 本発明の製法では、前記一对のロールの配置は特に限定されないが、略水平または略垂直に配置されることが好ましい。略水平に配置する場合は、前記多孔化集電体を一对のロール間に連続的に供給し、該ロールの少なくとも一方に電極材料を供給することで、多孔化集電体とロールとの間隙に電極材料が供給され、加圧により電極層を形成できる。略垂直に配置する場合は、前記多孔化集電体を水平方向に搬送させ、該集電体上に電極材料を供給し、電極材料層を形成する。供給された電極材料層を必要に応じブレード等で均一にした後、該集電体を一对のロール間に供給し、加圧により電極層を形成できる。この場合において、一对のロール間に供給され

る電極材料層の厚さは、(前記一対のロールのロール間隙) / (多孔化集電体厚み + 電極材料層の厚さ) で表される値で、成形性に優れるとの観点から、好ましくは0.01~1であり、より好ましくは0.05~0.75、特に好ましくは0.1~0.5である。

[0061] 成形した成形体の厚みのばらつきを無くし、密度を上げて高容量化をはかるために、必要に応じて更に後加圧を行っても良い。後加圧の方法は、ロールによるプレス工程が一般的である。ロールプレス工程では、2本の円柱状のロールをせまい間隔で平行に上下にならべ、それぞれを反対方向に回転させて、その間に電極をかみこませ加圧する。ロールは加熱又は冷却等、温度調節しても良い。

[0062] 本発明の製造方法で得られるハイブリッドキャパシタ用電極は、非プロトン性有機溶媒電解質溶液を形成する非プロトン性有機溶媒を電解液溶媒として用いるハイブリッドキャパシタに好適に用いられる。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、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン、スルホラン等が挙げられる。更に、これら非プロトン性有機溶媒の二種以上を混合した混合液を用いることもできる。

[0063] また、上記を単独または混合して用いる電解液溶媒に溶解させる電解質としては、リチウムイオンを生成しうる電解質であれば、あらゆるものを用いることができる。このような電解質としては、例えばLiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiPF₆、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂等が挙げられる。なお、上記の電解質及び電解液溶媒は、十分に脱水された状態で混合され、電解質溶液とするが、電解液中の電解質の濃度は、電解液による内部抵抗を小さくするため少なくとも0.1モル/リットル以上とすることが好ましく、0.5~1.5モル/リットルの範囲が更に好ましい。

[0064] また、ハイブリッドキャパシタでは、帯状の正極と負極とをセパレータを介して巻回させる巻回型、あるいは板状の正極と負極とをセパレータを介して積層した積層型とされる。用いられるセパレータとしては、一般に厚みが25 μ m~100 μ m、気孔率30%~80%程度のポリプロピレンもしくはポリエチレン製の微多孔膜を用いることができる。厚みが25 μ mよりも薄くなるとマイクロショートの原因になったり、あるいは電解液の保液量が少なくなりセルの特性が悪化する。一方、100 μ mよりも厚くなるとセルの内

部抵抗が大きくなる。また気孔率に関しては30%よりも小さくなるとイオン拡散抵抗が大きくなり、セルの抵抗が大きくなる。80%よりも大きくなると抵抗を小さくする上では好ましいが、正極と負極の短絡の原因となる。ここで、セパレータの気孔率は、 $\{1 - (\text{セパレータ重量} / \text{セパレータ素材密度}) / (\text{セパレータ見かけ体積})\}$ の比を百分率に換算して得られる。

[0065] ハイブリッドキャパシタにおいて、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる負極をリチウム金属と接触させて、予め化学的方法又は電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵、担持(以下、ドーピングともいう)させて負極電位を下げることにより、耐電圧を高くしエネルギー密度を大幅に大きくすることができる。本発明の製造方法で得られるハイブリッドキャパシタ用電極を具えるハイブリッドキャパシタは、多孔化集電体を使用しているので、貫通孔を通じてリチウムイオンが移動可能であり、セルの端部にリチウム金属を配置するだけで、セル中の全負極にリチウムイオンをスムーズに且つ均一にドーピングすることができる。

[0066] リチウムイオンのドーピングは、負極と正極の片方あるいは両方いずれでもよいが、例えば正極に活性炭を用いた場合、リチウムイオンのドーピング量が多くなり正極電位が低くなると、リチウムイオンを不可逆的に消費してしまい、セルの容量が低下する等の不具合が生じる場合がある。このため、負極と正極にドーピングするリチウムイオンは、それぞれの電極活物質を考慮し、これらの不具合を生じないようにするのが好ましい。正極のドーピング量と負極のドーピング量を制御することは工程上煩雑となるため、リチウムイオンのドーピングは好ましくは負極に対して行われる。

実施例

[0067] 以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例および比較例における部および%は、特に断りのない限り重量基準である。

[0068] 実施例および比較例における各特性は、下記の方法に従い測定する。

[0069] (複合粒子の表面平均空隙率)

下記実施例、比較例において製造した複合粒子の表面平均空隙率を以下の方法で求める。

まず、倍率2000倍で複合粒子の電子顕微鏡写真を測定し、任意の粒子について、

視野 $20 \mu\text{m}^2$ の範囲で白黒256階調の画像データとして画像解析ソフト(analySIS:Soft Imaging System社製)に読み込み、その画像の最明部が255、最暗部が0となるようにコントラストの最適化を行う。次いで、しきい値を77に設定して2値化処理を行い、得られた2値化画像より複合粒子表面における $0.1 \mu\text{m}^2$ 以上の面積を有する空隙の割合を求める。同一粒子について、任意の異なる視野において全5回同様の測定を行い、さらに、同じ測定を10個の粒子について行い、平均化したものを複合粒子の表面平均空隙率とする。

[0070] (電極層厚さの測定)

電極層厚さは集電体の両面に電極層を形成した後に、渦電流式変位センサ(センサヘッド部EX-110V、アンプユニット部EX-V02:キーエンス社製)を用いて測定する。長手方向に10cm間隔、幅方向に2cm間隔で各電極層の厚さを測定し、それらの平均値を電極層の厚さとする。

[0071] (内部抵抗の測定)

実施例および比較例で製造したハイブリッドキャパシタ用電極を用いて積層型ラミネートセルのハイブリッドキャパシタを作製し、容量と内部抵抗は、24時間静置させた後に充放電の操作を行い測定する。ここで、充電は2Aの定電流で開始し、電圧が3.6Vに達したらその電圧を1時間保って定電圧充電とする。また、放電は充電終了直後に定電流0.9Aで1.9Vに達するまで行う。容量は放電時のエネルギー量から電極活物質の重量あたりの容量として算出する。内部抵抗は放電直後の電圧降下から算出する。

[0072] 実施例1

(正極電極層形成に使用する複合粒子の作製)

電極活物質(比表面積 $2,000\text{m}^2/\text{g}$ 及び重量平均粒子径 $5 \mu\text{m}$ の活性炭)100部、導電材(アセチレンブラック「デンカブラック粉状」:電気化学工業(株)製)5部、分散型結着剤(数平均粒子径 $0.15 \mu\text{m}$ 、ガラス転移温度 -40°C の架橋型アクリレート系重合体の40%水分散体「AD211」:日本ゼオン(株)製)を固形分相当で7.5部、溶解型樹脂(カルボキシメチルセルロースの1.5%水溶液「DN-800H」、カルボキシメチルセルロースの重量平均分子量30万未満:ダイセル化学工業(株)製)を

固形分相当で1.4部、及びイオン交換水を「T. K. ホモミクサー」(特殊機化工業(株)製)で攪拌混合して、固形分濃度25%のスラリーを得る。次いで、このスラリーをスプレー乾燥機を用いて150°Cの熱風で噴霧乾燥し、体積平均粒子径50 μ m、表面平均空隙率13%の球状の複合粒子として電極材料を得る。この複合粒子の体積平均粒径は、粒度分布測定装置(SALD-3100:島津製作所(株)製)を用いて測定する。なお、実施例1~7のハイブリッドキャパシタの正極電極層形成では、上記で作製した複合粒子を用いる。

[0073] (負極電極層形成に使用する複合粒子の作製)

厚さ0.5mmのフェノール樹脂成形板をシリコニット電気炉中に入れ、窒素雰囲気下で500°Cまで50°C/時間の速度で、更に10°C/時間の速度で660°Cまで昇温して熱処理し、ポリアセンを合成する。かくして得られるポリアセン板をディスクミルで粉碎し、篩にかけて平均粒子径5 μ mのPAS粉体を得る。このポリアセン粉体のH/C比は0.21である。得られるポリアセン100部、分散型結着剤(数平均粒子径0.15 μ m、ガラス転移温度-40°Cの架橋型アクリレート系重合体の40%水分散体「AD211」:日本ゼオン(株)製)を固形分相当で7.5部、溶解型樹脂(カルボキシメチルセルロースの1.5%水溶液「DN-800H」、カルボキシメチルセルロースの重量平均分子量30万未満:ダイセル化学工業(株)製)を固形分相当で1.4部、及びイオン交換水を加えて、「T. K. ホモミクサー」(特殊機化工業(株)製)で攪拌混合して、固形分濃度25%のスラリーを得る。次いで、スラリーをスプレー乾燥機を用いて150°Cの熱風で噴霧乾燥し、体積平均粒子径50 μ m、表面平均空隙率13%の球状の複合粒子として電極材料を得る。この複合粒子の体積平均粒径は、粒度分布測定装置(SALD-3100:島津製作所(株)製)を用いて測定する。なお、ハイブリッドキャパシタの負極電極層形成の実施例では、すべて上記で作製した複合粒子を用いる。

[0074] (ハイブリッドキャパシタ用電極シートの作製)

得られる正極用の複合粒子を、集電体として用いる厚さ35 μ m、開口率(開口面積)50%、開口径1mmのアルミニウム製エキスパンドメタル(日本金属工業株式会社製)とともに、図1に示すようなロールプレス機(加圧装置)を用いて電極を作製する。ここで使われるエキスパンドメタルには、塗料として固形分濃度15%のカーボン系の導

電性塗料(日本黒鉛工業株式会社製、バニーハイトT-702A)を用い、ダイとローラーの隙間を $200\mu\text{m}$ 、ダイリップの隙間を $150\mu\text{m}$ として、塗料を吐出して両面塗工したものを用いる。図1に示すように、集電体1として用いるエキスパンドメタルを成形用ロール(プレスロール)2, 2間に供給し、粉体供給装置3, 3を用いて複合粒子4, 4をそれぞれ成形用ロール2, 2(ロール温度 120°C 、プレス線圧 $4\text{kN}/\text{cm}$)に供給して、成形速度 $5\text{m}/\text{分}$ で加圧成形して、正極用の電極シートを得る。また、複合粒子として負極用の複合粒子を用いる以外は、上記と同様にして負極用の電極シートを得る。なお、実施例1~8における(一对のロールのロール間隙)/(多孔化集電体厚み+電極材料層の厚さ)の値は、すべて0.5となるように一对のロールのロール間隙や電極材料層の厚さを調整する。

[0075] (測定用セルの作製)

上記の電極シートを、電極層が形成されていない集電体シート部を縦 2cm ×横 2cm を残し、電極層が形成されている部分を縦 5cm ×横 5cm になるように切り抜く。これに縦 7cm ×横 1cm ×厚み 0.01cm のアルミからなるタブ材を未塗工部に超音波溶接して測定用電極を作製する。測定用電極は、正極10組、負極11組を用意し、 160°C で40分間乾燥する。セパレータとして厚さ $35\mu\text{m}$ のセルローズ/レーヨン混合不織布を用いて、正極集電体、負極集電体の端子溶接部がそれぞれ反対側になるよう配置し、正極、負極の対向面が20層になるように、また積層した電極の最外部の電極が負極となるように積層する。最上部と最下部はセパレータを配置させて4辺をテープ留めし、正極集電体の端子溶接部(10枚)、負極集電体の端子溶接部(11枚)をそれぞれ超音波溶接する。

[0076] リチウム極として、リチウム金属箔(厚み $82\mu\text{m}$ 、縦 5cm ×横 5cm)を厚さ $80\mu\text{m}$ のステンレス網に圧着したものを用い、該リチウム極を最外部の負極と完全に対向するように積層した電極の上部および下部に各1枚配置する。尚、リチウム極集電体の端子溶接部(2枚)は負極端子溶接部に抵抗溶接する。

[0077] 上記リチウム箔を最上部と最下部に配置した積層体を深絞り下外装フィルムの内面へ設置し、外装ラミネートフィルムで覆い三辺を融着後、電解液としてエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートを重量比で3:4:1とした

混合溶媒に、1モル／リットルの濃度にLiPF₆を溶解した溶液を真空含浸させた後、残り一辺を融着させ、フィルム型キャパシタを作製する。得られるフィルム型キャパシタについて各特性を測定する。結果を表1に示す。

[0078] [表1]

	製造法	集電体種	開口面積 (面積%)	開口径 (μm)	成形速度 または塗 工速度 ($\text{m}/\text{分}$)	(一対のロールのロー ル間隙) / (多孔化集 電体の厚さ + 電極材 料層の厚さ)	電極層厚 さ(μm)	内部抵抗 ($\text{m}\Omega$)	備考
実施例1	乾式	エキスパ ンドメタル	50	1	5	0.5	420	350	
実施例2	乾式	エキスパ ンドメタル	50	1	15	0.5	290	180	
実施例3	乾式	パンチン グメタル	37	0.1	5	0.5	400	300	
実施例4	乾式	パンチン グメタル	37	0.1	15	0.5	280	150	
実施例5	乾式	パンチン グメタル	37	0.1	40	0.5	120	50	
実施例6	乾式	パンチン グメタル	60	0.1	40	0.5	80	10	
実施例7	乾式	パンチン グメタル	60	3	40	0.5	70	8	
実施例8	乾式	パンチン グメタル	60	3	40	0.5	70	6	
比較例1	湿式	エキスパ ンドメタル	50	1	0.5	-	80	20	
比較例2	湿式	エキスパ ンドメタル	50	1	5	-	5~50	15	未塗工部有
比較例3	湿式	エキスパ ンドメタル	50	1	15	-	-	-	集電体破断
比較例4	湿式	パンチン グメタル	60	3	0.5	-	75	18	
比較例5	湿式	パンチン グメタル	60	3	5	-	5~60	15	未塗工部有
比較例6	湿式	パンチン グメタル	60	3	15	-	-	-	集電体破断

[0079] 実施例2

成形速度を15m／分にする以外は実施例1と同様にして電極シートおよびフィルム型キャパシタを作製する。結果を表1に示す。

[0080] 実施例3

多孔化集電体として、厚さが30 μm 、開口面積が37面積%、開口径が0.1 μm のパンチングメタルを用いる以外は実施例1と同様にして電極シートおよびフィルム型キャパシタを作製する。結果を表1に示す。

[0081] 実施例4

成形速度を15m／分にする以外は実施例3と同様にして電極シートおよびフィルム型キャパシタを作製する。結果を表1に示す。

[0082] 実施例5

成形速度を40m/分にする以外は実施例3と同様にして電極シートおよびフィルム型キャパシタを作製する。結果を表1に示す。

[0083] 実施例6

多孔化集電体として、厚さが30 μ m、開口面積が60面積%、開口径が0.1 μ mのパンチングメタルを用いる以外は実施例5と同様にして電極シートおよびフィルム型キャパシタを得る。結果を表1に示す。

[0084] 実施例7

多孔化集電体として、厚さが30 μ m、開口面積が60面積%、開口径3 μ mのパンチングメタルを用いる以外は実施例5と同様にして電極シートおよびフィルム型キャパシタを得る。結果を表1に示す。

[0085] 実施例8

正極電極層形成に使用する複合粒子の作製において、溶解型樹脂を、他の溶解型樹脂(カルボキシメチルセルロースの1%水溶液「BSH-12」:カルボキシメチルセルロースの重量平均分子量33万~38万、第一工業化学(株)製)に変える以外は実施例7と同様にして電極シートおよびフィルム型キャパシタを得る。結果を表1に示す。なお、正極電極層形成に使用する複合粒子の体積平均粒子径は50 μ m、表面平均空隙率は22%である。

[0086] 比較例1

(正極電極層形成に使用する塗料の作製)

ヤシ殻を原料とし、これを電気炉中に入れ窒素気流下で50°C/時間の速度で950°Cまで昇温した後、窒素/水蒸気1:1の混合ガスにより2時間賦活することにより、比表面積1,860m²/gの活性炭を製造する。該活性炭をボールミル粉砕機で粉砕して平均粒子径が5 μ mの活性炭粉末を得る。

[0087] 上記活性炭粉末92部、アセチレンブラック粉体4部、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)4部、カルボキシメチルセルロース1部を混合し、ここにイオン交換水を加えて固形分が35%となる組成にて充分混合することにより正極塗料を得る。

[0088] (正極の製造方法)

多孔化集電体として厚さ35 μ m(開口率50%、開口径1mm)のアルミニウム製エ

キスパンドメタル(日本金属工業株式会社製)、塗料として固形分濃度15%のカーボン系の導電性塗料(日本黒鉛工業株式会社製、バニーハイトT-702A)を用い、ダイとロールバーの隙間を $200\mu\text{m}$ 、ダイリップの隙間を $150\mu\text{m}$ として、塗料を吐出させて両面塗工を実施する。ただし、塗工される集電体が乾燥炉に入る手前で集電体に対し垂直方向からエアを吹き付けることにより、エキスパンドメタルの貫通孔内に保持された塗料を吹き飛ばし、エキスパンドメタルの金属部に導電性塗料がコーティングされた下塗り集電体を得る。

[0089] 該下塗り集電体と上記で得られる正極塗料を用いて、ダイとロールバーの隙間を $300\mu\text{m}$ 、ダイリップの隙間を $150\mu\text{m}$ として、正極塗料を吐出させて両面塗工を行い、正極を得る。巻取りのテンションは5Nとし、エキスパンドメタルの送り速度(塗工速度)を $0.5\text{m}/\text{分}$ とする。乾燥炉内の温度は 70°C に設定する。

[0090] (負極電極層形成に使用する塗料の作製)

厚さ 0.5mm のフェノール樹脂成形板をシリコニット電気炉中に入れ、窒素雰囲気下で 500°C まで $50^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ の速度で、更に $10^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ の速度で 650°C まで昇温し、熱処理し、ポリアセン(PAS)板を合成する。かくして得られるPAS板をボールミルで粉砕することにより、体積平均粒子径が $7\mu\text{m}$ のPAS粉体を得る。

[0091] 次に、上記PAS粉体92部、アセチレンブラック粉体4部、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)4部、カルボキシメチルセルロース3.2部を混合し、ここにイオン交換水を添加して固形分濃度が50%となる組成にて充分混合することにより負極塗料を得る。

[0092] (負極の製造方法)

多孔化集電体として厚さ $32\mu\text{m}$ (開口率50%、開口径 1mm)の銅製エキスパンドメタル(日本金属工業株式会社製)を原反フープ設置ロールに固定し、該エキスパンドメタルをガイドロールを経由してダイとロールバーの間を通し、 2m の乾燥炉内を通して巻取り部に固定する。巻取りのテンションは5Nとし、エキスパンドメタルの送り速度を $0.5\text{m}/\text{分}$ とする。乾燥炉内の温度は 70°C に設定する。

[0093] 該集電体と上記で得られる負極塗料を用いる他は、正極と同様に両面塗工することで負極を得る。

[0094] こうして得られる正極および負極を用いる以外は、実施例1と同様にしてフィルム型

キャパシタを作製する。結果を表1に示す。

[0095] 比較例2

エキスパンドメタルの送り速度(塗工速度)を5m/分にする以外は比較例1と同様にして電極シートおよびフィルム型キャパシタを得る。結果を表1に示す。エキスパンドメタル上の塗料塗工面には、塗料が塗工されていない部分(未塗工部)がみられる。そのため、電極層の厚さにばらつき(5~60 μ m)がみられる。

[0096] 比較例3

エキスパンドメタルの送り速度(塗工速度)を15m/分にする以外は比較例1と同様にして電極シートの製造を行うと、集電体であるエキスパンドメタルが破断し、電極シートの作成ができない。結果を表1に示す。

[0097] 比較例4

多孔化集電体として、厚さ30 μ m、開口面積が60面積%、開口径が3 μ mのパンチングメタルを用いる以外は比較例1と同様にして電極シートおよびフィルム型キャパシタを得る。結果を表1に示す。

[0098] 比較例5

パンチングメタルの送り速度(塗工速度)を5m/分にする以外は比較例4と同様にして電極シートおよびフィルム型キャパシタを得る。結果を表1に示す。エキスパンドメタル上の塗工面には、塗料が塗工されていない部分(未塗工部)がみられる。そのため、電極層の厚さにばらつき(5~60 μ m)がみられる。

[0099] 比較例6

パンチングメタルの送り速度(塗工速度)を15m/分にする以外は比較例4と同様にして電極シートの製造を行うと、集電体であるエキスパンドメタルが破断し、電極シートの作成ができない。結果を表1に示す。

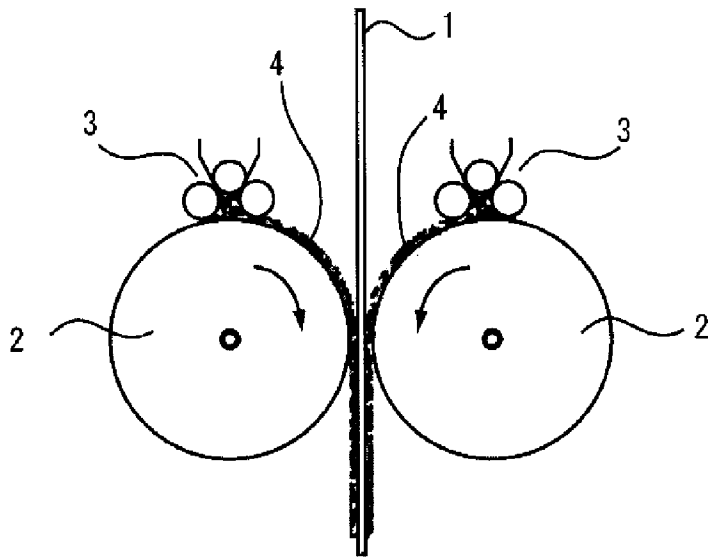
[0100] 比較例の湿式塗布型による製造方法では、成形速度を上げると未塗工部が発生して均一な電極が得られなかったり、集電体の破断が起きて成形自体が不可能になる。一方、実施例の乾式成形による製造法では、比較例のような問題は起きず、低速度で成形すると安定して電極厚さが大きい電極が得られる。また高速での成形では安定して薄膜電極が得られ、低抵抗化が可能である。

- [0101] なお、以上説明した実施形態及び実施例は、本発明の理解を容易にするために記載されたものであって、本発明を限定するために記載されたものではない。従って、上記の実施形態又は実施例に開示された各要素は、本発明の技術的範囲に属する全ての設計変更や均等物をも含む趣旨である。
- [0102] 本発明は、2008年3月25日に提出された日本国特許出願第2008-79276号に含まれた主題に関連し、その開示のすべては、ここに参照事項として明白に組み込まれる。

請求の範囲

- [1] 多孔化集電体上の少なくとも一表面に電極材料を供給する工程、および前記多孔化集電体と前記電極材料とを加圧して多孔化集電体上に電極層を形成する工程を含むハイブリッドキャパシタ用電極の製造方法。
- [2] 前記加圧を、一對のロールを備える加圧装置で行うようにした請求項1記載の製造方法。
- [3] 前記電極層を形成する工程における成形速度が10m/分以上である請求項1記載の製造方法。
- [4] 前記電極材料が、
電極活物質および結着剤を含有し、且つ該電極活物質が該結着剤によって結着されてなる複合粒子である請求項1記載の製造方法。
- [5] 前記複合粒子の表面平均空隙率が15%以上である請求項4記載のハイブリッドキャパシタ用電極の製造方法。
- [6] (前記一對のロールのロール間隙) / (前記多孔化集電体の厚さ + 前記電極材料層の厚さ) が0.01~1である請求項2記載の製造方法。
- [7] 前記多孔化集電体の開口面積が10~90面積%である請求項1記載の製造方法。
- [8] 前記多孔化集電体の開口径が0.1~10 μm である請求項1記載の製造方法。
- [9] 請求項1~8のいずれかに記載の製造方法により得られるハイブリッドキャパシタ用電極を備えるハイブリッドキャパシタ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/055767

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01G9/058(2006.01) i, H01G9/00(2006.01) i, H01G9/016(2006.01) i

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)
H01G9/058, H01G9/00, H01G9/016

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-5457 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 11 January, 2007 (11.01.07), Full text; Fig. 5 (Family: none)	1-9
Y	JP 2007-35770 A (TDK Corp.), 08 February, 2007 (08.02.07), Par. No. [0071] & US 2007/0020385 A1 & CN 1905101 A	1-9
Y	JP 2006-269110 A (JFE Chemical Corp.), 05 October, 2006 (05.10.06), Par. Nos. [0008], [0009] (Family: none)	5

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 11 June, 2009 (11.06.09)	Date of mailing of the international search report 23 June, 2009 (23.06.09)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/055767

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-141897 A (Fuji Heavy Industries Ltd.), 07 June, 2007 (07.06.07), Par. No. [0035] & EP 1950780 A1 & WO 2007/055358 A1 & KR 10-2008-0072652 A & CN 101310350 A	8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01G9/058(2006.01)i, H01G9/00(2006.01)i, H01G9/016(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01G9/058, H01G9/00, H01G9/016

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-5457 A (日本ゼオン株式会社) 2007.01.11, 全文, 図5 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2007-35770 A (TDK株式会社) 2007.02.08, 段落【0071】 & US 2007/0020385 A1 & CN 1905101 A	1-9
Y	JP 2006-269110 A (JFEケミカル株式会社) 2006.10.05, 段落【0008】, 【0009】 (ファミリーなし)	5

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 11.06.2009	国際調査報告の発送日 23.06.2009
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 田中 晃洋 電話番号 03-3581-1101 内線 3565

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-141897 A (富士重工株式会社) 2007.06.07, 段落【0035】 & EP 1950780 A1 & WO 2007/055358 A1 & KR 10-2008-0072652 A & CN 101310350 A	8