

(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
2015年5月28日(28.05.2015)



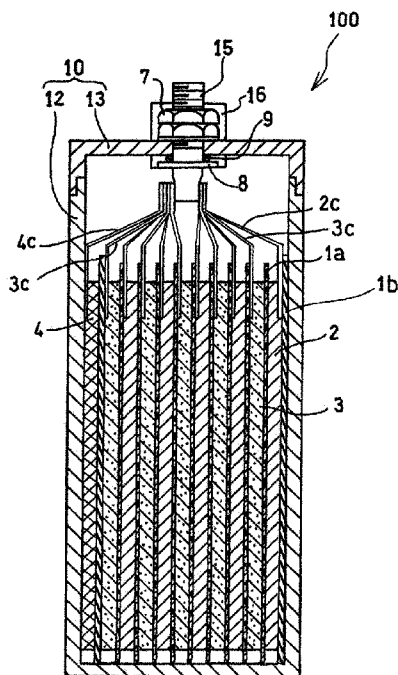
(10) 国際公開番号
WO 2015/076059 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 11/50 (2013.01) H01G 11/70 (2013.01)
H01G 11/06 (2013.01) H01G 11/84 (2013.01)
H01G 11/52 (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/078331
- (22) 国際出願日: 2014年10月24日(24.10.2014)
- (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 2013-239093 2013年11月19日(19.11.2013) JP
- (71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 奥野 一樹 (OKUNO, Kazuki); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP). 真嶋 正利 (MAJIMA, Masatoshi); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP). 上田 光保 (UEDA, Mitsuyasu); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 中田 元己, 外 (NAKATA, Motomi et al.); 〒5540024 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内 Osaka (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: CAPACITOR AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: キャパシタおよびその製造方法



を含む、キャパシタ。

(57) Abstract: A capacitor which comprises: an electrode group that is provided with a positive electrode having a positive electrode active material and a porous positive electrode collector which supports the positive electrode active material, a negative electrode having a negative electrode active material and a porous negative electrode collector which supports the negative electrode active material, and a first separator interposed between the positive electrode and the negative electrode; a nonaqueous electrolyte having alkali metal ion conductivity; a case that hermetically seals the electrode group and the nonaqueous electrolyte; an alkali metal supply source interposed between the electrode group and the case; and a second separator interposed between the electrode group and the alkali metal supply source. At least the negative electrode contains an alkali metal predoped from the alkali metal supply source. The second separator has a thickness of 5-60 μm. The negative electrode collector contains a first metal porous body having a three-dimensional network structure.

(57) 要約: 正極活物質および正極活物質を保持する多孔質の正極集電体を有する正極と、負極活物質および負極活物質を保持する多孔質の負極集電体を有する負極と、正極と負極との間に介在する第一セパレータと、を具備する電極群、アルカリ金属イオン伝導性を有する非水電解質、電極群および非水電解質を密封するケース、電極群とケースとの間に介在するアルカリ金属供給源、並びに、電極群とアルカリ金属供給源との間に介在する第二セパレータ、を含み、少なくとも負極は、アルカリ金属供給源からブレードアップされたアルカリ金属を含み、第二セパレータの厚さが、5~60 μmであり、負極集電体が、三次元網目状の構造を有する第一金属多孔体

WO 2015/076059 A1

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：キャパシタおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、少なくとも負極にアルカリ金属がプレドープされた電極群を具備するキャパシタに関する。

背景技術

[0002] 環境問題がクローズアップされる中、太陽光や風力などのクリーンエネルギーを電力に変換し、電気エネルギーとして蓄電するシステムの開発が盛んに行われている。このような蓄電デバイスとしては、リチウムイオン二次電池（LIB）のような非水電解質二次電池や電気二重層キャパシタ（EDLC）が知られている。しかし、リチウムイオン二次電池は、短時間で高容量の電力を充放電する能力に限界があり、電気二重層キャパシタは蓄電できる電気量に限界がある。そこで、近年では、リチウムイオン二次電池と電気二重層キャパシタの利点を併せ持つ大容量の蓄電デバイスとして、リチウムイオンキャパシタが注目されている。

[0003] リチウムイオンキャパシタの性能を十分に発揮させるには、正極活物質および負極活物質の少なくとも一方に、リチウムをプレドープする必要がある。例えば、正極活物質として活性炭を用い、負極活物質としてハードカーボンを用いる場合、正極及び負極は、元来、リチウムを含有していない。したがって、リチウムを補充しなければ、電荷移動を担うイオン種が不足するためである。また、高電圧のリチウムイオンキャパシタを得るためには、負極に予めリチウムをプレドープして、負極電位を低下させることが望まれる。また、非水電解質電池の分野でも、高容量の電池を得るために、正極又は負極にリチウムをプレドープすることが提案されている。

[0004] そこで、リチウムイオンキャパシタやLIBの分野では、リチウム供給源を準備し、リチウム供給源と負極とを電氣的に接続し、負極に電気化学的にリチウムをプレドープすることが行われている（特許文献1等）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-59732号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] プレドープ工程において、アルカリ金属供給源と電極群との距離が近いと、アルカリ金属供給源に最も近い負極表面にアルカリ金属が析出してしまう場合がある。アルカリ金属の析出は、短絡の原因となるため好ましくない。そこで、特許文献1では、アルカリ金属供給源と隣接する負極または正極との間が40～120 μm となるように2枚のセパレータを配し、物理的距離を保持している。しかし、物理的距離が大きくなると、プレドープに時間を要するとともに、負極の厚さ方向においてドープされたアルカリ金属の分布が不均一になりやすい。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一局面は、正極活物質および前記正極活物質を保持する多孔質の正極集電体を有する正極と、負極活物質および前記負極活物質を保持する多孔質の負極集電体を有する負極と、前記正極と前記負極との間に介在する第一セパレータと、を具備する電極群、アルカリ金属イオン伝導性を有する非水電解質、前記電極群および前記非水電解質を密封するケース、前記電極群と前記ケースとの間に介在するアルカリ金属供給源、並びに、前記電極群と前記アルカリ金属供給源との間に介在する第二セパレータ、を含み、少なくとも前記負極は、前記アルカリ金属供給源からプレドープされたアルカリ金属を含み、前記第二セパレータの厚さが、5～60 μm であり、前記負極集電体が、三次元網目状の構造を有する第一金属多孔体を含む、キャパシタに関する。

[0008] また、本発明の他の一局面は、正極活物質および前記正極活物質を保持する多孔質の正極集電体を有する正極、負極活物質および前記負極活物質を保

持する多孔質の負極集電体を有する負極、および、前記正極と前記負極との間に介在する第一セパレータを含む電極群を準備する工程と、アルカリ金属供給源を準備する工程と、前記アルカリ金属供給源と、前記電極群と、第二セパレータとを、前記アルカリ金属供給源が、前記電極群とケースとの間に介在し、かつ、前記第二セパレータを介して前記電極群と対向するように、前記ケースに收容する工程と、前記負極と前記アルカリ金属供給源とを、電氣的に接続する工程と、前記ケースにアルカリ金属イオン伝導性を有する非水電解質を注液して、前記アルカリ金属供給源に担持されたアルカリ金属を、少なくとも前記負極にプレドープする工程と、前記ケースを密封する工程と、を備え、前記第二セパレータの厚さが、 $5 \sim 60 \mu\text{m}$ であり、前記負極集電体が、三次元網目状の構造を有する第一金属多孔体を含む、キャパシタの製造方法に関する。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、短時間で均一に、負極にアルカリ金属をプレドープすることができ、かつ、デンドライトの生成が抑制されたキャパシタを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一実施形態に係るリチウムイオンキャパシタのセルの構成を説明する縦断面図である。

[図2]第1金属多孔体の骨格の一部の構造の一例を示す模式図である。

[図3]第1金属多孔体に負極合剤を充填した状態を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0011] [発明の実施形態の説明]

最初に本発明の実施形態の内容を列記して説明する。

本発明の第一の局面は、(1)正極活物質および前記正極活物質を保持する多孔質の正極集電体を有する正極と、負極活物質および前記負極活物質を保持する多孔質の負極集電体を有する負極と、前記正極と前記負極との間に介在する第一セパレータと、を具備する電極群、アルカリ金属イオン伝導性

を有する非水電解質、前記電極群および前記非水電解質を密封するケース、前記電極群と前記ケースとの間に介在するアルカリ金属供給源、並びに、前記電極群と前記アルカリ金属供給源との間に介在する第二セパレータ、を含み、少なくとも前記負極は、前記アルカリ金属供給源からプレドープされたアルカリ金属を含み、前記第二セパレータの厚さが、 $5\sim 60\mu\text{m}$ であり、前記負極集電体が、三次元網目状の構造を有する第一金属多孔体を含む、キャパシタに関する。これにより、負極に、短時間で均一にアルカリ金属をプレドープすることが可能となる。また、デンドライトの生成も抑制される。

[0012] (2) 負極の厚さは、 $50\sim 600\mu\text{m}$ であってもよい。負極がこの厚さであっても、アルカリ金属を負極に均一にドープすることができるためである。

[0013] (3) 正極集電体は、三次元網目状の構造を有する第二金属多孔体を含んでいることが好ましい。アルカリ金属イオンの移動が、よりスムーズに行われるためである。

[0014] (4) 第一セパレータの気孔率は $20\sim 85\%$ 、第二セパレータの気孔率は $20\sim 85\%$ であることが好ましい。アルカリ金属イオンの移動が、さらにスムーズに行われるためである。

[0015] (5) 第一セパレータの厚さは、一对の正極と負極との厚さの合計に対して、 10% 以下であることが好ましい。プレドープに要する時間が、さらに少なくなるためである。

[0016] (6) 負極の電位は、キャパシタの放電状態において、アルカリ金属の酸化還元電位に対して $0\sim 1\text{V}$ であることが好ましい。すなわち、負極の電位がドープされたアルカリ金属の酸化還元電位に対して $0\sim 1\text{V}$ になるまで、プレドープを行うことが好ましい。高電圧のキャパシタを得ることができるためである。

[0017] 本発明の他の一局面は、(7) 正極活物質および前記正極活物質を保持する多孔質の正極集電体を有する正極、負極活物質および前記負極活物質を保持する多孔質の負極集電体を有する負極、および、前記正極と前記負極との

間に介在する第一セパレータを含む電極群を準備する工程と、アルカリ金属を担持するアルカリ金属供給源を準備する工程と、前記アルカリ金属供給源と、前記電極群と、第二セパレータとを、前記アルカリ金属供給源が、前記電極群とケースとの間に介在し、かつ、前記第二セパレータを介して前記電極群と対向するように、前記ケースに收容する工程と、前記負極と前記アルカリ金属供給源とを、電氣的に接続する工程と、前記ケースにアルカリ金属イオン伝導性を有する非水電解質を注液して、前記アルカリ金属供給源に担持された前記アルカリ金属を、少なくとも前記負極にプレドープする工程と、前記ケースを密封する工程と、を備え、前記第二セパレータの厚さが、 $5 \sim 60 \mu\text{m}$ であり、前記負極集電体が、三次元網目状の構造を有する第一金属多孔体を含む、キャパシタの製造方法に関する。これにより、負極に、短時間で均一にアルカリ金属をプレドープすることが可能となる。また、デンドライトの生成も抑制される。

[0018] [発明の実施形態の詳細]

本発明の一実施形態を具体的に以下に説明する。なお、本発明は、以下の内容に限定されるものではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

[0019] [第二セパレータ]

第二セパレータは、アルカリ金属供給源と電極群との間に介在しており、 $5 \sim 60 \mu\text{m}$ の厚さを有している。第二セパレータの厚さは、 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \sim 35 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。第二セパレータの厚さが $60 \mu\text{m}$ を超えると、プレドープに長い時間を要し、また、ドープが不均一になる。第二セパレータの厚さが $5 \mu\text{m}$ より薄いと、デンドライトが生成されやすくなる。

[0020] 第二セパレータの厚みが $5 \sim 60 \mu\text{m}$ であるため、アルカリ金属供給源と電極群との間の物理的距離は、比較的小さくなる。しかし、負極集電体が第一金属多孔体を含んでいる場合、アルカリ金属イオンの拡散性が高いため、第二セパレータの厚さをこの範囲にすることで、デンドライトの生成が抑制

される。また、負極にアルカリ金属を均一にプレドープすることができる。

[0021] 第一金属多孔体が三次元網目状の構造を有していない場合、デンドライトの生成を抑制するには、第二セパレータの厚さを、 $40\ \mu\text{m}$ より大きくすることが望ましい。しかし、第二セパレータの厚さが $40\ \mu\text{m}$ より大きいと、ドープが不均一になりやすいという問題が生じる。これは、負極の厚さ方向において、電位の分布が形成されるためであると考えられる。アルカリ金属供給源と負極との距離が遠いほど、ドープは不均一になりやすい。

[0022] 一方、第一金属多孔体が三次元網目状の構造である場合、ドープされるアルカリ金属イオンは、負極の内部を容易に移動でき、負極の表面だけでなく、負極全体にすみやかにドープされる。また、負極には、厚さ方向の電位の分布が形成されにくい。そのため、第二セパレータの厚さが $40\ \mu\text{m}$ 以下であっても、 $5\ \mu\text{m}$ 以上であれば、デンドライトの生成を抑制することができる。また、第二セパレータの厚さが $40\ \mu\text{m}$ 以上であっても、 $60\ \mu\text{m}$ 以下であれば、アルカリ金属を均一にドープすることができる。なお、第二セパレータは、厚さ $5\sim 60\ \mu\text{m}$ のセパレータを単独で使用してもよいし、複数枚のセパレータを重ねて $5\sim 60\ \mu\text{m}$ の厚さにして、第二セパレータとしてもよい。なかでも、所定の厚さを有するセパレータを単独で使うことが、ドープがより均一に行われる点で好ましい。

[0023] 第二セパレータは、多孔質材構造を有し、細孔内に非水電解質を保持することで、イオンを透過させる。第二セパレータの気孔率は $20\sim 85\%$ であることが好ましい。気孔率がこの範囲であると、アルカリ金属イオンの移動がよりスムーズに行われる。そのため、プレドープに要する時間がより少なくなり、かつ、より均一にドープされ得る。

[0024] 第二セパレータの材質としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル；ポリアミド；ポリイミド；セルロース；ガラス繊維などを用いることができる。第二セパレータの平均孔径は特に制限されず、例えば、 $0.01\sim 5\ \mu\text{m}$ 程度である。

[0025] [負極]

負極は、多孔質の負極集電体および負極活物質を含む。その他、任意成分として導電助剤、結着剤等を含んでもよい。

[0026] 多孔質の負極集電体は、三次元網目状の構造を有する第一金属多孔体である。ここで、三次元網目状とは、多孔体を構成する棒状や繊維状の金属が相互に三次元的に繋がり合い、ネットワークを形成している構造を指す。例えば、スポンジ状の構造、および、不織布状の構造が挙げられる。具体的な構造については、後述する。第一金属多孔体は、互いに連なった連通孔を有しているため、アルカリ金属イオンの移動が妨げられない。三次元網目状の骨格は、内部に空洞を有する（つまり、中空である）ことが好ましい。

[0027] 第一金属多孔体の気孔率は、50%以上であることが好ましく、80%以上98%以下であることがより好ましい。気孔率がこの範囲であると、アルカリ金属イオンの移動がよりスムーズになる。なお、エキスパンドメタル、スクリーンパンチ、パンチングメタル、ラス板などの実質的に二次元の構造体においては、強度等の点で気孔率30%の状態までの加工が限界である。気孔率とは、 $\{1 - (\text{多孔体の質量} / \text{多孔体の真比重}) / (\text{多孔体の見かけ体積})\}$ の比を百分率(%)に換算して得られる数値である。

[0028] 第一金属多孔体の材料である金属は、アルカリ金属と合金化しないものであれば、特に限定されない。アルカリ金属がリチウムである場合には、銅、銅合金、ニッケルまたはニッケル合金等、ナトリウムである場合には、アルミニウムまたはアルミニウム合金等を挙げることができる。銅合金は50質量%未満の銅以外の元素を含み、ニッケル合金は50質量%未満のニッケル以外の元素を含むことが好ましい。なお、市販されている第一金属多孔体としては、銅多孔体（銅または銅合金を含む多孔体）やニッケル多孔体（ニッケルまたはニッケル合金を含む多孔体）である住友電気工業株式会社製の銅またはニッケルの「セルメット」（登録商標）を用いることができる。

[0029] 第一金属多孔体は、例えば、連続空隙を有する樹脂製の多孔体を、前記のような金属で被覆することにより形成できる。金属による被覆は、例えば、

メッキ処理、気相法（蒸着、プラズマ化学気相蒸着、スパッタリングなど）、金属ペーストの塗布などにより行うことができる。金属による被覆処理により、三次元網目状の骨格が形成される。これらの被覆方法のうち、メッキ処理が好ましい。

[0030] メッキ処理としては、樹脂製多孔体の表面（連続空隙内の表面も含む）に、金属層を形成できればよく、公知のメッキ処理方法、例えば、電解メッキ法、熔融塩メッキ法などが採用できる。メッキ処理により、樹脂製多孔体の形状に応じた、三次元網目状の第一金属多孔体が形成される。なお、電解メッキ法によりメッキ処理を行う場合、電解メッキに先立って、導電性層を形成することが望ましい。導電性層は、樹脂製多孔体の表面に、無電解メッキ、蒸着、スパッタリングなどの他、導電剤の塗布などにより形成してもよく、導電剤を含む分散液に樹脂製多孔体を浸漬することにより形成してもよい。

[0031] 樹脂製の多孔体としては、連続空隙を有する限り特に制限されず、樹脂発泡体、樹脂製の不織布などが使用できる。これらの多孔体を構成する樹脂としては、金属被覆処理後に、金属の三次元網目状骨格の形状を維持した状態で、分解または溶解などにより骨格の内部を中空にすることができるものが好ましい。骨格内の樹脂は、加熱処理などにより、分解または溶解され、除去されることが望ましい。金属被覆処理の後、内部の樹脂が除去されると、金属多孔体の骨格の内部に空洞が形成されて、中空となる。

[0032] このようにして得られる第一金属多孔体は、樹脂製発泡体の形状に対応する三次元網目構造の骨格を有する。第一金属多孔体の骨格の模式図を、図2に示す。具体的には、第一金属多孔体は、金属製骨格102に囲まれたセル状の空孔101を複数有し、互いに隣接する空孔101間には、略多角形の開口（または窓）103が形成されている。なお、略多角形とは、多角形、および多角形に類似の形状（例えば、多角形の角が丸まった形状、多角形の辺が曲線となった形状など）を含む意味で使用する。開口103により、隣接する空孔101間が連通し、連通孔が形成される。内部の樹脂を除去する

と、骨格の内部に空洞102a（図3参照）が形成される。

[0033] 第一金属多孔体は、気孔率が非常に高く、比表面積が大きい。第一金属多孔体の比表面積（BET比表面積）は、例えば100～700 cm²/g、好ましくは150～650 cm²/g、さらに好ましくは200～600 cm²/gである。

[0034] 第一金属多孔体を含む負極集電体に、負極活物質を含む負極合剤を充填して、負極が形成される。図3は、図2の第一金属多孔体の空隙に、負極合剤を充填した状態を示す断面模式図である。セル状の空孔101には、負極合剤104が充填され、金属製骨格102の表面に付着し、負極合剤層を形成する。

[0035] 負極の厚さは、50～600 μmであることが好ましい。負極の厚さがこの範囲であっても、負極内での電位差が生じにくく、アルカリ金属のプレドロープが均一に行われる。これは、負極集電体に含まれる第一金属多孔体が、三次元網目状の骨格を有しているためである。すなわち、負極の内部を含む全体に、電解質が均一に浸透することができ、アルカリ金属イオンも負極内部をスムーズに移動することができることによる。なお、負極の厚さは、50～400 μmであることがより好ましい。また、負極の気孔率は、10～50%であることが好ましい。

[0036] キャパシタにおいて、負極活物質は、アルカリ金属イオンとの間で電子の授受を行う（ファラデー反応）。そのため、負極活物質は、アルカリ金属イオンを吸蔵および放出（もしくは、挿入および脱離）する材料を含む。このような材料としては、例えば、炭素材料の他、リチウムチタン酸化物（チタン酸リチウムなどのスピネル型リチウムチタン酸化物など）、合金系活物質およびナトリウム含有チタン化合物（チタン酸ナトリウムなどのスピネル型ナトリウムチタン酸化物など）などが挙げられる。炭素材料としては、易黒鉛化性炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）、黒鉛などが例示できる。合金系活物質とは、アルカリ金属と合金化する元素を含む活物質である。例えば、ケイ素酸化物、ケイ素合金、錫酸化物および錫合

金などが挙げられる。負極活物質は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。負極活物質のうち、炭素材料が好ましく、特に、黒鉛および／またはハードカーボンが好ましい。

[0037] 黒鉛としては、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛、黒鉛化メソカーボン小球体などが例示できる。黒鉛は、炭素の平面形6員環が二次元的に連なった層状であり、六方晶系の結晶構造を有している。アルカリ金属イオンは、黒鉛の層間を容易に移動することができ、黒鉛内に可逆的に挿入および脱離する。

[0038] ハードカーボンとは、不活性雰囲気中で加熱しても黒鉛構造が発達しない炭素材料であり、微小な黒鉛の結晶がランダムな方向に配置され、結晶層と結晶層との間にナノオーダーの空隙を有する材料をいう。ハードカーボンの平均粒径は、例えば3～20 μmであればよく、5～15 μmであることが、負極における負極活物質の充填性を高め、かつ電解質（溶融塩）との副反応を抑制する観点から望ましい。

[0039] 負極に含ませる導電助剤としては、黒鉛、カーボンブラック、炭素繊維などが挙げられる。なかでも、少量使用で十分な導電経路を形成しやすいことから、カーボンブラックが好ましい。カーボンブラックの例としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、サーマルブラック等を挙げることができる。導電助剤の量は、負極活物質100質量部あたり、2～15質量部が好ましく、3～8質量部がより好ましい。

[0040] 結着剤は、負極活物質同士を結合させるとともに、負極活物質を負極集電体に固定する役割を果たす。結着剤としては、フッ素樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド等を用いることができる。フッ素樹脂としては、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）、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体等を用いることができる。結着剤の量は、負極活物質100質量部あたり、1～10質量部が好ましく、3～5質量部がより好ましい。

- [0041] 負極は、例えば、負極集電体に、負極活物質を含む負極合剤スラリーを塗布または充填し、その後、負極合剤スラリーに含まれる分散媒を除去し、さらに必要に応じて、負極活物質を保持した集電体を圧縮（または圧延）することにより得られる。また、負極としては、負極集電体の表面に、蒸着、スパッタリングなどの気相法で負極活物質の堆積膜を形成することにより得られるものを用いてもよい。
- [0042] 負極活物質には、負極電位を低下させるために、アルカリ金属をプレドープしておくことが好ましい。これにより、キャパシタの電圧が高くなり、高容量化にさらに有利となる。なお、アルカリ金属の析出を抑制するため、負極容量を正極容量よりも大きくすることが望ましい。
- [0043] プレドープ後、放電状態の負極の電位は、ドープされたアルカリ金属の酸化還元電位に対して0～1 Vであることが好ましい。換言すれば、負極の電位が、ドープされたアルカリ金属の酸化還元電位に対して0～1 Vになるまで、プレドープを行うことが好ましい。
- 放電状態の負極の電位をこの範囲とすることにより、キャパシタの電圧を高めることができる。
- [0044] アルカリ金属の負極へのプレドープは、公知の方法により行うことができる。アルカリ金属のプレドープは、キャパシタの組み立て時に行ってもよい。ここでは、アルカリ金属供給源を、正極、負極および非水電解質とともにケース内に収容し、組み立て後のキャパシタを45℃前後の恒温槽中で保温することにより、アルカリ金属供給源からアルカリ金属イオンを非水電解質中に溶出させ、負極にプレドープさせることができる。
- [0045] なお、プレドープとは、蓄電デバイスを動作させる前に、アルカリ金属を負極および／または正極中に予め吸蔵させておくことをいう。アルカリ金属は、正極および負極のどちらにプレドープしてもよいが、負極活物質が予めアルカリ金属を含まない材料である場合には、少なくとも負極にプレドープすることが望ましい。負極にアルカリ金属をプレドープすることで、負極電位が低下する。そのため、キャパシタの電圧が高くなり、高容量化が期待で

きる。

[0046] [キャパシタ]

キャパシタとしては、特に制限されない。例えば、リチウムイオンキャパシタおよびナトリウムイオンキャパシタなどが例示できる。

[0047] キャパシタは、例えば、正極活物質および前記正極活物質を保持する多孔質の正極集電体を有する正極、負極活物質および前記負極活物質を保持する多孔質の負極集電体を有する負極、および、前記正極と前記負極との間に介在する第一セパレータを含む電極群を準備する工程と、アルカリ金属供給源を準備する工程と、前記アルカリ金属供給源と、前記電極群と、第二セパレータとを、前記アルカリ金属供給源が、前記電極群とケースとの間に介在し、かつ、前記第二セパレータを介して前記電極群と対向するように、前記ケースに收容する工程と、前記負極と前記アルカリ金属供給源とを、電氣的に接続する工程と、前記ケースにアルカリ金属イオン伝導性を有する非水電解質を注液して、前記アルカリ金属供給源に担持されたアルカリ金属を、少なくとも前記負極にプレドープする工程と、前記ケースを密封する工程と、により製造できる。

[0048] 図1に、本発明の一実施形態であるキャパシタのセルの構成を、概略的に示す。

キャパシタ100は、積層型の電極群、非水電解質（ともに図示せず）およびこれらを收容する角型のアルミニウム製のケース10を具備する。ケース10は、上部が開口した有底の容器本体12と、上部開口を塞ぐ蓋部13とで構成されている。ただし、電極群は、積層タイプに限らず、正極2と負極3とをセパレータ1を介して捲回することにより構成することもできる。また、ケース10は、例えば、アルミニウム製のラミネートシートで形成されていてもよい。

[0049] 電極群とケース10との間には、負極3と対向するように、第二セパレータ1bを介して、蓄電に関与しないアルカリ金属供給源4が收容されている。図1では、第二セパレータ1bは、電極群を包囲するように配置されてい

るが、形態は特に限定されない。アルカリ金属供給源 4 は、負極 3 と同電位になるように、リード片 4 c により、負極 3 と接続されている。そのため、非水電解質を注液することにより、アルカリ金属が非水電解質中に溶出し、セル内を負極 3 に向かって移動する。そして、各負極 3（厳密には、負極活物質）にアルカリ金属イオンが吸蔵されることにより、アルカリ金属のプレドープが進行する。

[0050] 蓋部 1 3 の一方側寄りには、蓋部 1 3 を貫通する外部正極端子（図示せず）が設けられ、蓋部 1 3 の他方側寄りの位置には、蓋部 1 3 を貫通する外部負極端子 1 5 が設けられている。各端子は、ケースと絶縁することが好ましい。蓋部 1 3 の中央には、ケース 1 0 の内圧が上昇したときに内部で発生したガスを放出するための安全弁 1 6 が設けられている。

[0051] 積層型の電極群は、いずれも矩形のシート状である、複数の正極 2 と複数の負極 3 およびこれらの中に介在する複数の第一セパレータ 1 a により構成されている。図 1 では、第一セパレータ 1 a は矩形のシート状であるが、形態は特に限定されない。例えば、第一セパレータ 1 a は、正極 2 を包囲するような袋状であってもよい。複数の正極 2 と複数の負極 3 は、電極群内で積層方向に交互に配置される。

[0052] 各正極 2 の一端部には、正極リード片 2 c を形成してもよい。複数の正極 2 の正極リード片 2 c を束ねるとともに、ケース 1 0 の蓋部 1 3 に設けられた外部正極端子に接続することにより、複数の正極 2 が並列に接続される。同様に、各負極 3 の一端部には、負極リード片 3 c を形成してもよい。複数の負極 3 の負極リード片 3 c を束ねるとともに、ケース 1 0 の蓋部 1 3 に設けられた外部負極端子 1 5 に接続することにより、複数の負極 3 が並列に接続される。正極リード片 2 c の束と負極リード片 3 c の束は、互いの接触を避けるように、電極群の一端面の左右に、間隔を空けて配置することが望ましい。

[0053] 外部正極端子および外部負極端子 1 5 は、いずれも柱状であり、少なくとも外部に露出する部分が螺子溝を有する。各端子の螺子溝にはナット 7 が嵌

められ、ナット7を回転することにより蓋部13に対してナット7が固定される。各端子のケース内部に收容される部分には、鍔部8が設けられており、ナット7の回転により、鍔部8が、蓋部13の内面に、ワッシャ9を介して固定される。

[0054] [正極]

正極は、正極集電体および正極集電体に保持された正極活物質を含む。

[0055] キャパシタにおいて、正極活物質は、アルカリ金属イオンとの電子の授受は行わず、物理的にアルカリ金属イオンを吸着・脱離している（非ファラデー反応）。そのため、正極活物質としては、電気化学的にアニオンまたはアルカリ金属イオンを吸着および脱離する材料であれば、特に限定されない。なかでも、炭素材料であることが好ましい。炭素材料としては、活性炭、メソポーラスカーボン、マイクロポーラスカーボン、カーボンナノチューブなどが例示できる。炭素材料は、賦活処理されたものであってもよく、賦活処理されていなくてもよい。これらの炭素材料は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせ使用できる。炭素材料のうち、活性炭、マイクロポーラスカーボンなどが好ましい。

[0056] マイクロポーラスカーボンとしては、塩素ガスを含む雰囲気中で、炭化珪素、炭化チタンなどの金属炭化物を加熱することにより得られるマイクロポーラスカーボンが例示される。

[0057] 活性炭としては、例えば、リチウムイオンキャパシタに使用される公知のものが使用できる。活性炭の原料としては、例えば、木材；ヤシ殻；パルプ廃液；石炭またはその熱分解により得られる石炭系ピッチ；重質油またはその熱分解により得られる石油系ピッチ；フェノール樹脂などが挙げられる。炭化された材料は、その後、賦活するのが一般的である。賦活法としては、ガス賦活法および薬品賦活法が例示できる。

[0058] 活性炭の平均粒径（体積粒度分布の累積体積50%における粒径D50、以下同じ。）は、特に限定されないが、20 μ m以下であることが好ましく、3~10 μ mであることがより好ましい。比表面積も特に限定されないが

、800～3000 m²/g程度が好ましい。比表面積がこのような範囲である場合、キャパシタの静電容量を大きくする上で有利であるとともに、内部抵抗を小さくすることができる。

[0059] 正極集電体としては、エキスパンドメタル、スクリーンパンチ、パンチングメタルおよびラス板などの二次元構造体である有孔の金属箔、金属繊維製の不織布、金属多孔体シートなど、多孔質な材料が用いられる。有孔の金属箔の厚さは、例えば10～50 μmであり、金属繊維の不織布や金属多孔体シートの厚さは、例えば100～600 μmである。

なかでも、正極活物質の充填性や保持性、集電性の点で、正極集電体は、負極集電体と同じく、三次元網目状で中空の骨格を有する第二金属多孔体であることが好ましい。

[0060] 第二金属多孔体は、特に限定されないが、正極電位で安定であることから、アルミニウムおよびアルミニウム合金を含むアルミニウム多孔体が好ましい。アルミニウム合金を用いる場合、アルミニウム以外の金属成分（例えばFe、Si、Ni、Mnなど）は0.5質量%以下であることが好ましい。なお、市販のアルミニウム多孔体としては、住友電気工業株式会社製の「アルミセルメット」（登録商標）を用いることができる。

[0061] 第二金属多孔体は、連通孔を有することが好ましく、気孔率は30%以上98%以下、更には90～98%であることが好ましい。また、正極集電体には、集電用のリード片を形成してもよい。リード片は、正極集電体と一体に形成してもよく、別途形成したリード片を溶接などで正極集電体に接続してもよい。

[0062] 正極は、例えば、正極集電体に、正極活物質を含む正極合剤スラリーを塗布または充填し、その後、正極合剤スラリーに含まれる分散媒を除去し、さらに必要に応じて、正極活物質を保持した集電体を圧縮（または圧延）することにより得られる。正極合剤スラリーは、正極活物質の他に、結着剤、導電助剤などを含んでもよい。結着剤や導電助剤としては、負極合剤について例示したものから適宜選択できる。

[0063] [アルカリ金属供給源]

アルカリ金属供給源は、第二セパレータを介して電極群と対向するように、ケース内に配置されている。つまり、アルカリ金属供給源は、正極を介さずに、第二セパレータを介して負極と対向するように配置されている。負極とアルカリ供給源との間の距離を、5～60 μm にすることが重要であり、この距離を、第二セパレータの厚みで規定している。

[0064] 負極の主面の法線方向から見た正投影像の面積に対して、アルカリ金属供給源の主面の法線方向から見た正投影像の面積が、100～120%であることが好ましい。負極とアルカリ金属供給源との面積がほぼ同じであれば、負極のほぼ全面に対向するようにアルカリ金属供給源が配置されるため、アルカリ金属をより均一に負極にプレードプすることができる。

[0065] アルカリ金属供給源は、例えば、金属支持体に、アルカリ金属を担持させることにより得られる。金属支持体にアルカリ金属を担持させる方法としては、アルカリ金属の箔を金属支持体の表面に貼り付ける方法、金属支持体の空洞部にアルカリ金属を挿入（吸蔵）する方法、金属支持体の骨格表面にメッキ処理等により、アルカリ金属の被膜を形成する方法等、が挙げられる。

[0066] 金属支持体の材料は、アルカリ金属と合金化しないものであれば、特に限定されない。

アルカリ金属がリチウムである場合には、銅、銅合金、ニッケルまたはニッケル合金等、ナトリウムである場合には、アルミニウムまたはアルミニウム合金等を挙げることができる。

[0067] その形状も特に限定されず、金属メッシュ、金属箔、エキスパンドメタル、スクリーンパンチ、パンチングメタルおよびラス板などの二次元構造体、および、三次元網目状の構造を有する金属不織布、金属多孔体などが例示できる。

[0068] ここで、アルカリ金属供給源と負極とを電氣的に接続し、非水電解質を注液することにより、アルカリ金属イオンが非水電解質に溶出し、負極および／または正極にアルカリ金属がドーピングされる。アルカリ金属供給源に担持さ

れたアルカリ金属は、ほぼすべてが負極に、プレドープされることが好ましい。

[0069] なお、アルカリ金属イオンとしては、キャパシタの種類に応じて、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンなどから適宜選択できる。

[0070] [第一セパレータ]

第一セパレータは、イオン透過性を有し、正極と負極との間に介在して、これらを物理的に離間させて短絡を防止する。第一セパレータは、多孔質材構造を有し、細孔内に非水電解質を保持することで、イオンを透過させる。第一セパレータの材質としては、例えば、第二セパレータで例示したものをを用いることができる。第一セパレータの平均孔径は特に制限されず、例えば、第二セパレータと同程度である。

[0071] 第一セパレータの厚さは、 $10\ \mu\text{m}$ ～ $500\ \mu\text{m}$ 、更には $20\sim 50\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。特に、第一セパレータの厚さは、一对の正極と負極との厚さの合計に対して、 10% 以下であることが好ましい。プレドープに要する時間が、さらに少なくなるためである。また、第一セパレータの気孔率は、 $20\sim 85\%$ であることが好ましく、 $50\sim 85\%$ であることがより好ましい。第一セパレータの気孔率をこの範囲にすることは、アルカリ金属の移動をスムーズにするのに有効である。

[0072] [非水電解質]

非水電解質は、アルカリ金属イオン伝導性を有する。非水電解質としては、例えば、非水溶媒（または有機溶媒）にアルカリ金属イオンとアニオンとの塩（アルカリ金属塩）を溶解させた電解質（有機電解質）の他、アルカリ金属イオンおよびアニオンを含むイオン液体などが用いられる。非水電解質におけるアルカリ金属塩の濃度は、例えば $0.3\sim 3\ \text{mol/l}$ ／リットルであればよい。

[0073] アルカリ金属塩を構成するアニオン（第1アニオン）の種類は特に限定されず、例えば、フッ素含有酸のアニオン〔ヘキサフルオロリン酸イオン（P

F_6^-) などのフッ素含有リン酸のアニオン；テトラフルオロホウ酸イオン ($B F_4^-$) などのフッ素含有ホウ酸のアニオンなど]、塩素含有酸のアニオン [過塩素酸イオン ($C l O_4^-$) など]、オキサレート基を有する酸素酸のアニオン [リチウムビス(オキサラト)ボレートイオン ($B (C_2O_4)_2^-$) などのオキサラトボレートイオン；リチウムトリス(オキサラト)ホスフェートイオン ($P (C_2O_4)_3^-$) などのオキサラトホスフェートイオンなど]、フルオロアルカンスルホン酸のアニオン [トリフルオロメタンスルホン酸イオン ($C F_3 S O_3^-$) など]、ビス(スルホニル)アミドアニオンなどが挙げられる。アルカリ金属塩は、一種を単独で用いてもよく、第1アニオンの種類が異なるアルカリ金属塩を二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0074] ビス(スルホニル)アミドアニオンとしては、具体的には、ビス(フルオロスルホニル)アミドアニオン ($F S A^-$: bis(fluorosulfonyl)amide anion)；ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミドアニオン ($T F S A^-$: bis(trifluoromethylsulfonyl)amide anion)、ビス(ペンタフルオロエチルスルホニル)アミドアニオン、(フルオロスルホニル)(トリフルオロメチルスルホニル)アミドアニオンなどが例示できる。

[0075] なお、本明細書中、「イオン液体」とは、溶融状態の塩(溶融塩)であり、イオン伝導性を有する液体を意味するものとして使用する。非水電解質にイオン液体を用いる場合、非水電解質中のイオン液体の含有量は、80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましい。さらに、非水電解質は、イオン液体に加え、非水溶媒や添加剤などを含むことができる。一方、非水電解質に有機電解質を用いる場合、非水電解質中における非水溶媒とアルカリ金属塩との合計量は、非水電解質の80質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましい。さらに、非水電解質は、有機電解質に加え、イオン液体や添加剤などを含むことができる。

[0076] 非水溶媒は、特に限定されず、リチウムイオンキャパシタに使用される公知の非水溶媒が使用できる。非水溶媒は、イオン伝導度の観点から、例えば

、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネートなどの鎖状カーボネート； γ -ブチロラクトンなどの環状炭酸エステルなどを好ましく用いることができる。非水溶媒は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0077] アルカリ金属イオンを含むイオン液体は、アルカリ金属イオン（第1カチオン）に加え、さらに第2カチオンを含んでいてもよい。このような第2カチオンとしては、アルカリ金属以外の無機カチオン、例えば、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、アンモニウムカチオンなどを使用してもよいが、有機カチオンが好ましい。第2カチオンは、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせ使用できる。

[0078] 第2カチオンとして使用される有機カチオンとしては、脂肪族アミン、脂環族アミンや芳香族アミンに由来するカチオン（例えば、第4級アンモニウムカチオンなど）の他、窒素含有ヘテロ環を有するカチオン（つまり、環状アミンに由来するカチオン）などの窒素含有オニウムカチオン；イオウ含有オニウムカチオン；リン含有オニウムカチオンなどが例示できる。

[0079] [電極群]

キャパシタは、上記の正極と負極を含む電極群、アルカリ金属供給源および非水電解質を、ケースに収容した状態で用いられる。電極群は、正極と負極とを、これらの間に第一セパレータを介在させて積層または捲回することにより形成される。このとき、アルカリ金属供給源は、好ましくは電極群とケースとの間に、第二セパレータを介して電極群と対向するように配置される。アルカリ金属供給源と負極とを電氣的に接続する場合、例えば、アルカリ金属供給源にリード片を形成して、負極の集電用のリード片と接続する。接続は、ケース内で行ってもよいし、ケースの外部で行なってもよい。

[0080] 以下、実施例に基づき、本発明をより具体的に説明するが、以下の実施例は本発明を限定するものではない。

[0081] 《実施例 1》

下記の手順でリチウムイオンキャパシタを作製した。

(1) 正極の作製

(a) 正極集電体の作製

熱硬化性ポリウレタンの発泡体（気孔率：95体積%、表面1インチ（=2.54cm）長さ当たりの空孔（セル）数：約50個、縦100mm×横30mm×厚み1.1mm）を準備した。

[0082] 発泡体を、黒鉛、カーボンブラック（平均粒径 D_{50} ：0.5 μm ）、樹脂結着剤、浸透剤、および消泡剤を含む導電性懸濁液の中に浸漬した後、乾燥することにより、発泡体の表面に導電性層を形成した。なお、懸濁液中の黒鉛およびカーボンブラックの含有量は合計で25質量%であった。

[0083] 表面に導電性層を形成した発泡体を、熔融塩アルミニウムメッキ浴中に浸漬して、電流密度3.6A/dm²の直流電流を90分間印加することにより、アルミニウム層を形成した。なお、発泡体の見掛け面積当たりのアルミニウム層の質量は、150g/m²であった。熔融塩アルミニウムメッキ浴は、33mol%の1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライドおよび67mol%の塩化アルミニウムを含み、温度は、40℃であった。

[0084] 表面にアルミニウム層が形成された発泡体を、500℃の塩化リチウム-塩化カリウム共晶熔融塩中に浸漬し、-1Vの負電位を30分間印加することにより、発泡体を分解させた。得られたアルミニウム製の多孔体を、熔融塩から取り出して冷却し、水洗し、乾燥させることにより正極集電体を得た。得られた正極集電体は、発泡体の空孔形状を反映した、空孔が互いに連通した三次元網目状の多孔質構造を有し、気孔率は94体積%であり、平均孔径は550 μm であり、BET法による比表面積（BET比表面積）は、350cm²/gであり、厚みは1100 μm であった。また、三次元網目状のアルミニウム製の骨格は、発泡体の除去により形成された空洞を内部に有していた。このようにして正極集電体を得た。

[0085] (b) 正極の作製

正極活物質として活性炭粉末（比表面積 $2300\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径約 $5\text{ }\mu\text{m}$ ）および導電助剤としてアセチレンブラック、結着剤としてP V D F（濃度 $12\text{ 質量}\%$ でP V D Fを含むN-メチル-2-ピロリドン（NMP）溶液）、および分散媒としてNMPを、混合機にて混合、攪拌することにより、正極合剤スラリーを調製した。スラリー中の各成分の質量比は、活性炭：アセチレンブラック：P V D F = $87 : 3 : 10$ であった。

[0086] 得られた正極合剤スラリーを、上記工程（a）で得られた集電体に充填し、 100°C にて 30 分乾燥した。乾燥物を、一對のロールを用いて圧延し、厚み $740\text{ }\mu\text{m}$ の正極を作製した。

[0087] （2）負極の作製

（a）負極集電体の作製

正極と同様の手法により、表面に導電性層を形成した発泡体をワークとして、硫酸銅メッキ浴中に浸漬して、陰極電流密度 $2\text{ A}/\text{dm}^2$ の直流電流を印加することにより、表面にCu層を形成した。なお、発泡体の見掛け面積当たりのCu層の質量は、 $300\text{ g}/\text{m}^2$ であった。硫酸銅メッキ浴は、 $250\text{ g}/\text{L}$ の硫酸銅、 $50\text{ g}/\text{L}$ の硫酸、および $30\text{ g}/\text{L}$ の塩化銅を含み、温度は、 30°C であった。

[0088] 表面にCu層が形成された発泡体を、大気雰囲気下、 700°C で熱処理することにより、発泡体を分解させ、次いで、水素雰囲気下で焼成することにより表面に形成された酸化被膜を除去することにより、銅製の多孔体（負極集電体）を得た。得られた負極集電体は、発泡体の空孔形状を反映した、空孔が互いに連通した三次元網目状の多孔構造を有し、気孔率は $92\text{ 体積}\%$ であり、平均空孔径は $550\text{ }\mu\text{m}$ であり、BET比表面積は $200\text{ cm}^2/\text{g}$ であり、厚みは $1100\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、三次元網目状の銅製の骨格は、発泡体の除去により形成された空洞を内部に有していた。

[0089] （b）負極の作製

負極活物質としての人造黒鉛粉末と、導電助剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのP V D Fと、分散媒としてのNMPとを混合すること

により、負極合剤スラリーを調製した。黒鉛粉末と、アセチレンブラックと、P V D Fとの質量比は、90 : 5 : 5であった。

得られた負極合剤スラリーを、上記工程(a)で得られた集電体に充填し、100℃にて30分乾燥した。乾燥物を、一对のロールを用いて圧延し、厚み180μm、気孔率31%の負極を作製した。

[0090] (3) アルカリ金属供給源の作製

パンチング銅箔(厚み:20μm、開口径:50μm、開口率50%、105mm×105mm)の一方の表面に、リチウム箔(厚み:330μm、105mm×105mm)を圧着し、他方の表面に、ニッケル製のリードを溶接した。

[0091] (4) セパレータの準備

厚さ50μmのポリオレフィン製のセパレータ(平均空孔径0.1μm、気孔率70%)を、サイズ110×110mmに裁断し、22枚の第一セパレータを準備した。

また、厚さ8μmのポリオレフィン製のセパレータ(平均空孔径0.1μm、気孔率70%)を、縦:110mm、幅:電極群を包囲できる長さに裁断し、第二セパレータとして準備した。

[0092] (5) リチウムイオンキャパシタの作製

上記(1)で得られた正極を、サイズ100×100mmの矩形に裁断し、10枚の正極を準備した。ただし、正極の一边の一方側端部には、集電用のリード片を形成した。また、上記(2)で得られた負極を、サイズ105×105mmの矩形に裁断し、11枚の負極を準備した。ただし、負極の一边の一方側端部には、集電用のリード片を形成した。

[0093] 次いで、正極、負極および第一セパレータを、0.3Paの減圧下で、90℃以上で加熱して十分に乾燥させた。その後、正極と負極との間に、第一セパレータを介在させて、正極リード片同士および負極リード片同士が重なり、かつ正極リード片の束と負極リード片の束とが左右対象な位置に配置されるように積層し、電極群を作製した。その後、電極群の周囲を包むように

第二セパレータを配置した。さらに、第二セパレータを介して負極と対向するようにアルカリ金属供給源を配置し、得られた積層体をアルミニウム製のラミネートシートで作製したケースに収容した。

[0094] 次いで、非水電解質をケース内に注入して、正極、負極およびセパレータに含浸させた。非水電解質としては、 LiPF_6 を 1.0 mol/L の濃度で含むECとDECとの体積比 $1:1$ の混合溶媒に溶解させた溶液を用いた。正極リード片の束、負極リード片の束を各々一つにまとめてタブリードに溶接した。第三極のリードは別途セル外部へ引き出して、最後に真空シーラーにて減圧しながらケースを封止した。外部端子を除いたケース（電極部分のみ）のサイズは、 $110\text{ mm} \times 110\text{ mm} \times 10.5\text{ mm}$ であった。

[0095] 負極の外部端子とアルカリ金属供給源のリード線とを、ケース外部で電源に接続した。

この状態のセルを、 45°C の恒温槽内で、電解質の温度が恒温槽の温度と同じになるように所定時間静置した。次いで、負極とアルカリ金属供給源との間で、 0.2 mA/cm^2 の電流で、金属リチウムに対して 0 V の電位まで充電した。その後、 0.2 mA/cm^2 の電流で 2.6 mAh/cm^2 分を放電して、負極の電位が 0.12 V (vs Li/Li^+)になるまでリチウムイオンを放出させて、プレドープを完了し、リチウムイオンキャパシタA1を作製した。リチウムイオンキャパシタA1の設計容量は、 4.2 V 充電時で約 2100 mAh であった。

得られたリチウムイオンキャパシタを用いて、下記の評価を行った。

[0096] 《実施例2～7》

表1に示す厚みを有する1枚のセパレータを、第二セパレータとして使用したこと以外、実施例1と同様に、リチウムイオンキャパシタA2～A7を作製し、評価した。

[0097] 《実施例8～10》

表1に示す厚みの負極を使用したこと以外、実施例1と同様に、リチウムイオンキャパシタA8～A10を作製し、評価した。なお、負極の気孔率が

実施例 1 と同程度になるように、負極集電体に充填する負極合剤スラリーの量を調整した。

[0098] 《比較例 1～2》

第二セパレータの厚みを、それぞれ $64\ \mu\text{m}$ または $72\ \mu\text{m}$ としたこと以外、実施例 1 と同様に、リチウムイオンキャパシタ B 1 および B 2 を作製し、評価した。

[0099] 《比較例 3～6》

負極集電体として、パンチング銅箔（厚み： $20\ \mu\text{m}$ 、開口径： $50\ \mu\text{m}$ 、開口率 30%、 $105\ \text{mm} \times 105\ \text{mm}$ ）を使用し、その両面に負極合剤スラリーを塗布して、厚み $180\ \mu\text{m}$ の負極を作製した。この負極を使用したこと、および、表 1 に示す厚みの第二セパレータを使用したこと以外、実施例 1 と同様に、リチウムイオンキャパシタ B 3～B 6 を作製した。

[0100] 《比較例 7》

負極集電体として、パンチング銅箔（厚み： $20\ \mu\text{m}$ 、開口径： $50\ \mu\text{m}$ 、開口率 30%、 $105\ \text{mm} \times 105\ \text{mm}$ ）を使用し、その両面に負極合剤スラリーを塗布して、厚み $240\ \mu\text{m}$ の負極を作製した。この負極を使用したこと以外、比較例 4 と同様に、リチウムイオンキャパシタ B 7 を作製した。

[0101] [評価方法]

(1) 内部短絡

リチウムイオンキャパシタをそれぞれ 10 個作製し、プレドープ完了後に 2 C の電流で充電を行い、電圧測定により内部短絡の有無を確認した。

[0102] (2) プレドープの時間

プレドープ開始から、セル電圧が 2.8 V になるまでの時間を測定した。

[0103] (3) ドープの均一性

プレドープが完了したセルを分解し、アルカリ金属供給源に最も近い負極（1 枚目）のリチウム含有量と、11 枚目の負極のリチウム含有量を比較した。表 1 に、（11 枚目の負極のリチウム含有量）／（1 枚目の負極のリチ

ウム含有量)を示す。リチウム含有量は、負極の中央部付近から1 cm²のサイズの試料を切り出し、ICP質量分析法(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)により求めた。

[0104] [表1]

リチウムイオンキャパシタ	負極厚み(μm)	第2セパレータの厚み(μm)	内部短絡	ブレドープ時間	ドープの均一性
A1	180	8	なし	30.78	0.97
A2	180	20	なし	32.48	0.95
A3	180	32	なし	36.14	0.93
A4	180	36	なし	37.28	0.92
A5	180	40	なし	39.79	0.92
A6	180	45	なし	41.31	0.91
A7	180	55	なし	49.14	0.89
A8	360	20	なし	41.24	0.91
A9	360	40	なし	52.04	0.88
A10	360	55	なし	62.5	0.86
B1	180	64	なし	59.22	0.78
B2	180	72	なし	71.59	0.74
B3	180	8	あり	31.24	0.91
B4	180	20	あり	34.01	0.89
B5	180	40	なし	43.16	0.85
B6	180	55	なし	53.92	0.82
B7	240	20	あり	44.9	0.85

[0105] リチウムイオンキャパシタA1～A7と、B1およびB2との比較により、第二セパレータの厚みが5～60 μmである場合には、短時間で均一にドープ可能であることがわかる。また、リチウムイオンキャパシタA1およびA2と、B3およびB4との比較により、第二セパレータが薄くても、負極が三次元網目状の多孔体である場合には、内部短絡を起こすことなく、短時間で均一にドープ可能であることがわかる。さらに、リチウムイオンキャパシタA9およびA10から、負極の厚みが大きい場合でも、三次元網目状の多孔体であるため、比較的短時間で均一にドープされることがわかる。なお、リチウムイオンキャパシタB7に示されるように、負極が三次元網目状の多孔体構造を有していない場合には、負極の厚みが大きくても内部短絡が生じ、ドープの均一性も低下する。

産業上の利用可能性

[0106] 本発明のキャパシタは、短時間で均一にプレドープすることができ、デン
ドライトの生成が抑制されることから、様々なキャパシタに適用することが
できる。

符号の説明

[0107] 1 : セパレータ、2 : 正極、2c : 正極リード片、3 : 負極、3c : 負極リ
ード片、4 : アルカリ金属供給源、4c : アルカリ金属供給源のリード片、
7 : ナット、8 : 鍔部、9 : ワッシャ、10 : ケース、12 : 容器本体、1
3 : 蓋部、15 : 外部負極端子、16 : 安全弁、100 : キャパシタ、10
1 : 空孔、102 : 金属製骨格、102a : 空洞、103 : 開口、104 :
負極合剤

請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質および前記正極活物質を保持する多孔質の正極集電体を有する正極と、
負極活物質および前記負極活物質を保持する多孔質の負極集電体を有する負極と、
前記正極と前記負極との間に介在する第一セパレータと、を具備する電極群、
アルカリ金属イオン伝導性を有する非水電解質、
前記電極群および前記非水電解質を密封するケース、
前記電極群と前記ケースとの間に介在するアルカリ金属供給源、並びに、
前記電極群と前記アルカリ金属供給源との間に介在する第二セパレータ、を含み、
少なくとも前記負極は、前記アルカリ金属供給源からプレドープされたアルカリ金属を含み、
前記第二セパレータの厚さが、 $5 \sim 60 \mu\text{m}$ であり、
前記負極集電体が、三次元網目状の構造を有する第一金属多孔体を含む、キャパシタ。
- [請求項2] 前記負極の厚さが、 $50 \sim 600 \mu\text{m}$ である、請求項1に記載のキャパシタ。
- [請求項3] 前記正極集電体が、三次元網目状の構造を有する第二金属多孔体を含む、請求項1または2に記載のキャパシタ。
- [請求項4] 前記第一セパレータの気孔率が、 $20 \sim 85\%$ であり、前記第二セパレータの気孔率が、 $20 \sim 85\%$ である、請求項1～3のいずれか一項に記載のキャパシタ。
- [請求項5] 前記第一セパレータの厚さが、一对の前記正極と前記負極との厚さの合計に対して、 10% 以下である、請求項1～4のいずれか一項に記載のキャパシタ。

[請求項6] 放電状態において、前記負極の電位が、前記アルカリ金属の酸化還元電位に対して0～1 Vである、請求項1～5のいずれか一項に記載のキャパシタ。

[請求項7] 正極活物質および前記正極活物質を保持する多孔質の正極集電体を有する正極、負極活物質および前記負極活物質を保持する多孔質の負極集電体を有する負極、および、前記正極と前記負極との間に介在する第一セパレータを含む電極群を準備する工程と、

アルカリ金属を担持するアルカリ金属供給源を準備する工程と、

前記アルカリ金属供給源と、前記電極群と、第二セパレータとを、前記アルカリ金属供給源が、前記電極群とケースとの間に介在し、かつ、前記第二セパレータを介して前記電極群と対向するように、前記ケースに収容する工程と、

前記負極と前記アルカリ金属供給源とを、電氣的に接続する工程と、

前記ケースにアルカリ金属イオン伝導性を有する非水電解質を注液して、前記アルカリ金属供給源に担持された前記アルカリ金属を、少なくとも前記負極にプレドープする工程と、

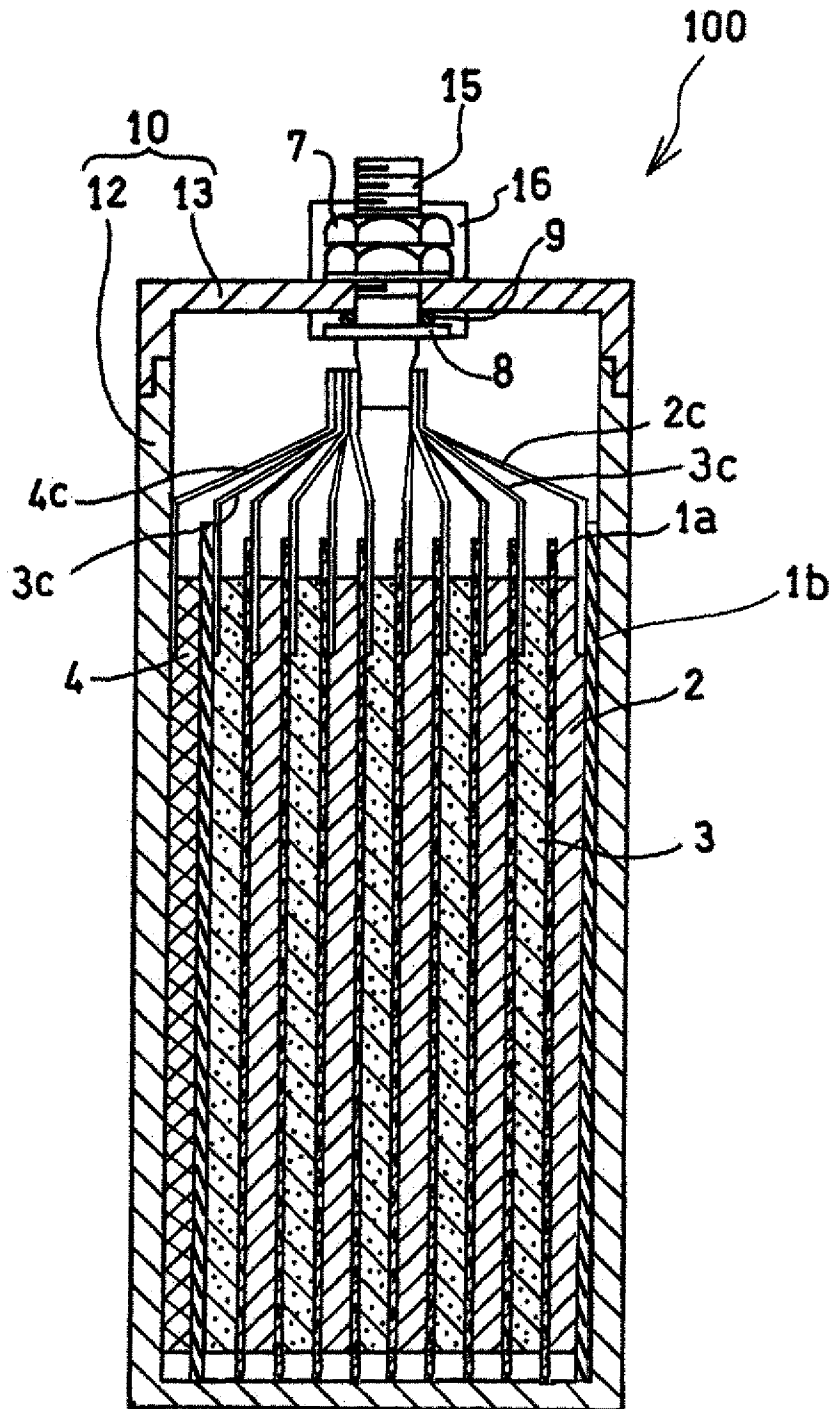
前記ケースを密封する工程と、を備え、

前記第二セパレータの厚さが、5～60 μmであり、

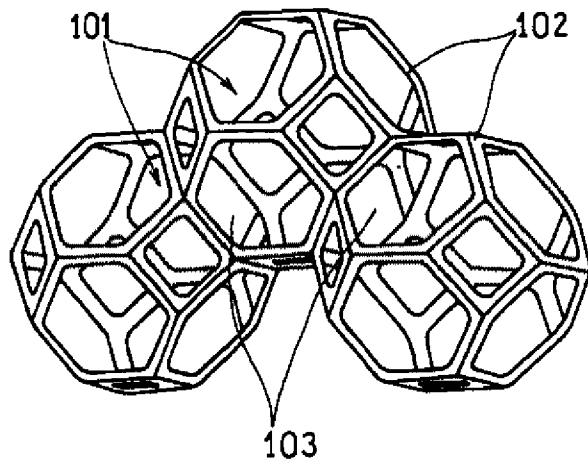
前記負極集電体が、三次元網目状の構造を有する第一金属多孔体を含む、キャパシタの製造方法。

[請求項8] 前記プレドープが、前記負極の電位が前記アルカリ金属の酸化還元電位に対して0～1 Vになるまで行われる、請求項7に記載のキャパシタの製造方法。

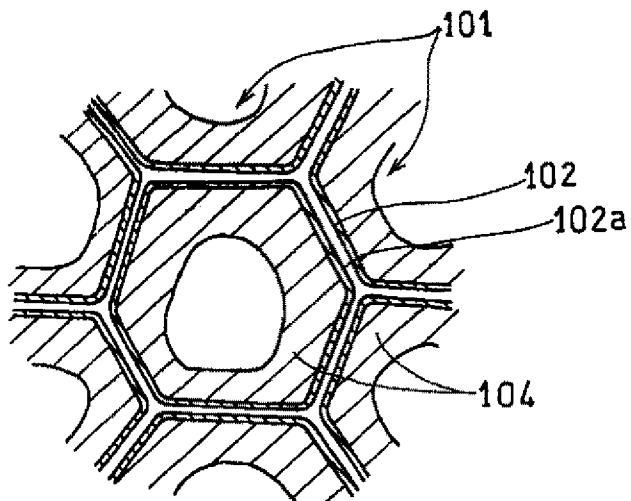
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/078331

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01G11/50(2013.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/52(2013.01)i, H01G11/70(2013.01)i, H01G11/84(2013.01)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)
 H01G11/50, H01G11/06, H01G11/52, H01G11/70, H01G11/84

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 2013-8813 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 10 January 2013 (10.01.2013), paragraphs [0013] to [0015], [0019], [0032], [0066], [0080] (Family: none)	1-8
Y	JP 2009-59732 A (JM Energy Corp.), 19 March 2009 (19.03.2009), paragraphs [0017] to [0022], [0126], [0129] (Family: none)	1-8
Y	JP 2007-180434 A (Fuji Heavy Industries Ltd.), 12 July 2007 (12.07.2007), paragraph [0043] (Family: none)	4

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 14 January 2015 (14.01.15)	Date of mailing of the international search report 27 January 2015 (27.01.15)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/078331

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-186142 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 27 September 2012 (27.09.2012), claims & US 2012/0264022 A1 & WO 2012/111613 A1 & CN 103380521 A	1-8

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01G11/50(2013.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/52(2013.01)i, H01G11/70(2013.01)i, H01G11/84(2013.01)i</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01G11/50, H01G11/06, H01G11/52, H01G11/70, H01G11/84</p>														
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2015年													
日本国実用新案登録公報	1996-2015年													
日本国登録実用新案公報	1994-2015年													
<p>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）</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2013-8813 A（住友電気工業株式会社）2013.01.10, 段落【0013】 －【0015】、【0019】、【0032】、【0066】、【0080】（ファミリーなし）</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2009-59732 A（JMエナジー株式会社）2009.03.19, 段落【0017】 －【0022】、【0126】、【0129】（ファミリーなし）</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2007-180434 A（富士重工業株式会社）2007.07.12, 段落【0043】 （ファミリーなし）</td> <td>4</td> </tr> </tbody> </table>			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 2013-8813 A（住友電気工業株式会社）2013.01.10, 段落【0013】 －【0015】、【0019】、【0032】、【0066】、【0080】（ファミリーなし）	1-8	Y	JP 2009-59732 A（JMエナジー株式会社）2009.03.19, 段落【0017】 －【0022】、【0126】、【0129】（ファミリーなし）	1-8	Y	JP 2007-180434 A（富士重工業株式会社）2007.07.12, 段落【0043】 （ファミリーなし）	4
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 2013-8813 A（住友電気工業株式会社）2013.01.10, 段落【0013】 －【0015】、【0019】、【0032】、【0066】、【0080】（ファミリーなし）	1-8												
Y	JP 2009-59732 A（JMエナジー株式会社）2009.03.19, 段落【0017】 －【0022】、【0126】、【0129】（ファミリーなし）	1-8												
Y	JP 2007-180434 A（富士重工業株式会社）2007.07.12, 段落【0043】 （ファミリーなし）	4												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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）</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			* 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	
* 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														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>14.01.2015</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>27.01.2015</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P）</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>田中 晃洋</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3551</p>	<table border="1"> <tr> <td>5D</td> <td>3800</td> </tr> </table>	5D	3800										
5D	3800													

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
A	JP 2012-186142 A (住友電気工業株式会社) 2012.09.27, 特許請求の範囲 & US 2012/0264022 A1 & WO 2012/111613 A1 & CN 103380521 A	1-8