

(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2013-8813

(P2013-8813A)

(43) 公開日 平成25年1月10日(2013.1.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 G 11/66 (2013.01)	HO 1 G 9/00 3 O 1 F	5 E 0 7 8
HO 1 G 11/54 (2013.01)	HO 1 G 9/00 3 O 1 D	
HO 1 G 11/22 (2013.01)	HO 1 G 9/00 3 O 1 A	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2011-140142 (P2011-140142)	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22) 出願日	平成23年6月24日 (2011.6.24)	(74) 代理人	100116713 弁理士 酒井 正己
		(74) 代理人	100094709 弁理士 加々美 紀雄
		(72) 発明者	奥野 一樹 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
		(72) 発明者	加藤 真博 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

最終頁に続く

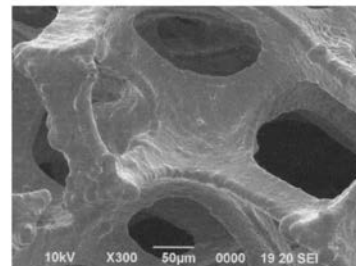
(54) 【発明の名称】 キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】本発明は、静電容量が大きく、耐久性に優れたキャパシタを安価に提供することを課題とする。

【解決手段】少なくとも、正極用金属多孔体に活性炭を主体とした正極活物質を充填した正極と、負極用集電体に、リチウムイオンを吸蔵脱離できる負極活物質を保持させてなる負極と、リチウム塩を含む非水電解液と、を備え、前記正極用金属多孔体が、少なくともニッケルとスズを含む合金からなり、かつ、前記負極にリチウムイオンを化学的あるいは電気化学的手法で吸蔵させたことを特徴とするキャパシタ。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも、

正極用金属多孔体に活性炭を主体とした正極活物質を充填した正極と、

負極用集電体に、リチウムイオンを吸蔵脱離できる負極活物質を保持させてなる負極と

、

リチウム塩を含む非水電解液と、を備え、

前記正極用金属多孔体が、少なくともニッケルとスズを含む合金からなり、かつ、前記負極にリチウムイオンを化学的あるいは電気化学的手法で吸蔵させたことを特徴とするキャパシタ。

10

【請求項 2】

前記正極用金属多孔体のスズの含有率が 1 質量%以上、40 質量%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のキャパシタ。

【請求項 3】

前記正極用金属多孔体が、成分として 10 質量%以下のリンを更に含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のキャパシタ。

【請求項 4】

前記正極用金属多孔体を、液中で電解酸化処理することにより耐食性を向上させたことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のキャパシタ。

【請求項 5】

前記正極用金属多孔体が、発泡状ウレタンにニッケルを被覆した後にウレタンを焼失させて得たニッケル目付 200 g/m²以上、1000 g/m²以下の発泡状ニッケルに、少なくともスズを含む金属を被覆し、その後に熱処理を行ってスズを発泡状ニッケル中にまで拡散させることにより作製した、多孔度が 80%以上、97%以下の発泡状ニッケルスズ合金であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のキャパシタ。

20

【請求項 6】

前記正極用金属多孔体が、ポリオレフィン系繊維からなる不織布にニッケルを被覆して得たニッケル目付 200 g/m²以上、1000 g/m²以下の不織布状ニッケルに、少なくともスズを含む金属を被覆し、その後に熱処理を行ってスズを発泡状ニッケル中にまで拡散させることにより作製した、多孔度が 80%以上、97%以下の不織布状ニッケルスズ合金であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のキャパシタ。

30

【請求項 7】

前記リチウムイオンを吸蔵脱離できる負極活物質が炭素材料を主体としており、該炭素材料が、黒鉛系材料、又は易黒鉛化炭素材料を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のキャパシタ。

【請求項 8】

前記リチウムイオンを吸蔵脱離できる負極活物質が金属を主体としており、該金属が、アルミニウム、スズ、及びシリコンからなる群より選ばれた一つ以上の金属を 20 質量%以上含む合金、又は複合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のキャパシタ。

40

【請求項 9】

前記負極用集電体が金属箔であり、該金属箔が、アルミニウム、銅、ニッケル、又はステンレスのいずれかであることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のキャパシタ。

。

【請求項 10】

前記負極用集電体が金属多孔体であり、該金属多孔体が、発泡状ウレタンにニッケルを被覆した後にウレタンを焼失させて得た多孔度が 80%以上、97%以下、ニッケル目付が 200 g/m²以上、1000 g/m²以下の発泡状ニッケルであることを特徴とする請

50

求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のキャパシタ。

【請求項 1 1】

前記負極用集電体が金属多孔体であり、該金属多孔体が、ポリオレフィン系繊維からなる不織布にニッケルを被覆して得た多孔度が 80% 以上、97% 以下、ニッケル目付が 200 g/m^2 以上、 1000 g/m^2 以下の不織布状ニッケルであることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のキャパシタ。

【請求項 1 2】

前記リチウム塩が、 LiClO_4 、 LiBF_4 、及び LiPF_6 からなる群より選ばれる 1 種以上であり、

前記非水電解液の溶媒が、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、ブチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイト、及びエチルメチルカーボネイトからなる群より選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のキャパシタ。

10

【請求項 1 3】

負極容量が正極容量よりも大きく、負極のリチウムイオンの吸蔵量が、正極容量と負極容量の差の 90% 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載のキャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明はキャパシタに関し、特に、Liイオンを利用したキャパシタに関する。

【背景技術】

【0002】

電気二重層キャパシタは、各種キャパシタの中でも容量が大きいいため、最近注目されている。例えば、キャパシタは電気機器のメモリーバックアップ用として幅広く使われており、近年この用途にも電気二重層キャパシタの利用が促進されている。更に、ハイブリッド車、燃料自動車等の自動車用にも利用が期待されている。

【0003】

電気二重層キャパシタには、ボタン型、円筒型、角型等といった種類があり、各種キャパシタが知られている（特許文献 1 ~ 5）。ボタン型は、例えば、活性炭電極層を集電体上に設けた分極性電極を一对として、その電極間にセパレーターを配置して電気二重層キャパシタ素子を構成し、電解質とともに金属ケース内に収納し、封口板と両者を絶縁するガスケットで密封することにより製造される。円筒型は、この一对の分極性電極とセパレーターを重ね、捲回して電気二重層キャパシタ素子を構成し、この素子に電解液を含覆させてアルミニウムケース中に収納し、封口材を用いて密封することにより製造される。角型も、基本的構造はボタン型や円筒型と同様である。

30

【0004】

上記メモリーバックアップ用、自動車用等の用途に用いられる電気二重層キャパシタは、より一層の高容量化等が求められている。つまり、単位体積当たりの容量の高容量化と内部抵抗の低減が求められている。しかしながら、従来のキャパシタは、容量を増やそうとすると内部抵抗が大きくなり容量が増えないという問題がある。

40

【0005】

すなわち、集電体の形状が二次元構造である場合には、容量密度を高めるために厚い電極を作製すると、集電体と活性炭の距離が長くなるため、集電体から離れたところは電気抵抗が高くなり、活性炭の利用率が小さくなって、容量密度も小さくなってしまふ。また、内部抵抗低減については、電気抵抗改善を目的として導電助剤を添加すると、活性炭の量が少なくなるためやはり容量密度が小さくなる。

【0006】

また、正極の容量が小さいため、負極容量を増やしても容量が増えないという問題がある。すなわち、正極集電体にアルミニウム箔を採用した場合、容量を大きくするために活

50

性炭を厚く塗ると、利用率が落ちたり剥離したりして容量を大きくできない。このため、Liを出し入れできる炭素系負極に比べて正極の容量が小さく、セルのエネルギー密度を高くできない。

【0007】

また、活性炭の電位が3V (vs Li/Li⁺) であるため、電解液の耐電圧性からセル電圧を2.5V程度までしか上げることができない。このため、電圧が低く、エネルギー密度、出力密度が低いといった問題もある。

【0008】

集電体を金属箔に代えて多孔体(三次元構造)にしたりすることも試みられている。しかしながら、多孔体として、スクリーンパンチ、パンチングメタル、ラスなどを用いても、その構造は実質的には二次元構造であり、大幅な静電容量の向上は期待できない。

現在、量産可能な三次元構造集電体としては、発泡状ニッケルがあり、アルカリ電解質二次電池用の集電体として普及している。しかし、高電圧・高容量化を目的として非水電解質を用いる電気二重層キャパシタでは、ニッケルは非水電解質による酸化を受けやすく、電解液中に溶解してしまい、長期の充放電で十分な充電ができなくなる。

【0009】

ニッケル以外の金属としては、耐食性の高いアルミニウムやステンレスがあるが、これらの金属は、多孔度の高い多孔質有機樹脂表面に金属被覆層を形成できないという問題がある。すなわち、アルミニウムのめっき処理には非常に高温の熔融塩状態で処理する必要があるため、有機樹脂を被めっき体として使用することができず、有機樹脂表面にめっき処理することは困難である。

【0010】

ステンレスも正極集電体の材料として広く使用されているが、このステンレスもアルミニウムと同様の理由から、有機樹脂表面にめっき処理することにより、多孔度の大きい集電体とすることは困難である。なお、ステンレスについては、粉末状にして有機樹脂多孔体に塗着して焼結することにより、多孔体を得る方法が提供されているが、ステンレススチール粉末は非常に高価である。また、粉末が付着した後に、基材である有機樹脂多孔体は焼却除去されるため、強度が衰えてしまい使用に耐えないという問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開平11-274012号公報

【特許文献2】特開平09-232190号公報

【特許文献3】特開平11-150042号公報

【特許文献4】特許3252868号公報

【特許文献5】特許3689948号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、静電容量が大きく、耐久性に優れたキャパシタを安価に提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、正極用金属多孔体に活性炭を主体とした正極活物質を充填した正極と、負極用集電体にリチウムイオンを吸蔵脱離できる負極活物質を保持させてなる負極と、リチウム塩を含む非水電解液を備え、前記正極用金属多孔体が、少なくともニッケルとスズを含む合金からなり、かつ、前記負極にリチウムイオンを化学的あるいは電気化学的手法で吸蔵させることが有効であることを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明に係るキャパシタは以下の特徴を有する。

【0014】

10

20

30

40

50

(1) 少なくとも、

正極用金属多孔体に活性炭を主体とした正極活物質を充填した正極と、
負極用集電体に、リチウムイオンを吸蔵脱離できる負極活物質を保持させてなる負極と

、
リチウム塩を含む非水電解液と、を備え、

前記正極用金属多孔体が、少なくともニッケルとスズを含む合金からなり、かつ、前記負極にリチウムイオンを化学的あるいは電気化学的手法で吸蔵させたことを特徴とするキャパシタ。

(2) 前記正極用金属多孔体のスズの含有率が1質量%以上、40質量%以下であることを特徴とする上記(1)に記載のキャパシタ。

10

(3) 前記正極用金属多孔体が、成分として10質量%以下のリンを更に含むことを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のキャパシタ。

(4) 前記正極用金属多孔体を、液中で電解酸化処理することにより耐食性を向上させたことを特徴とする上記(1)~(3)のいずれかに記載のキャパシタ。

(5) 前記正極用金属多孔体が、

発泡状ウレタンにニッケルを被覆した後にウレタンを焼失させて得たニッケル目付200g/m²以上、1000g/m²以下の発泡状ニッケルに、少なくともスズを含む金属を被覆し、その後に熱処理を行ってスズを発泡状ニッケル中にまで拡散させることにより作製した、多孔度が80%以上、97%以下の発泡状ニッケルスズ合金であることを特徴とする上記(4)に記載のキャパシタ。

20

(6) 前記正極用金属多孔体が、

ポリオレフィン系繊維からなる不織布にニッケルを被覆して得たニッケル目付200g/m²以上、1000g/m²以下の不織布状ニッケルに、少なくともスズを含む金属を被覆し、その後に熱処理を行ってスズを発泡状ニッケル中にまで拡散させることにより作製した、多孔度が80%以上、97%以下の不織布状ニッケルスズ合金であることを特徴とする上記(4)に記載のキャパシタ。

(7) 前記リチウムイオンを吸蔵脱離できる負極活物質が炭素材料を主体としており、該炭素材料が、黒鉛系材料、又は易黒鉛化炭素材料を含むことを特徴とする上記(1)~(6)のいずれかに記載のキャパシタ。

(8) 前記リチウムイオンを吸蔵脱離できる負極活物質が金属を主体としており、該金属が、アルミニウム、スズ、及びシリコンからなる群より選ばれた一つ以上の金属を20質量%以上含む合金、又は複合体であることを特徴とする上記(1)~(6)のいずれかに記載のキャパシタ。

30

(9) 前記負極用集電体が金属箔であり、該金属箔が、アルミニウム、銅、ニッケル、又はステンレスのいずれかであることを特徴とする上記(1)~(8)のいずれかに記載のキャパシタ。

(10) 前記負極用集電体が金属多孔体であり、該金属多孔体が、発泡状ウレタンにニッケルを被覆した後にウレタンを焼失させて得た多孔度が80%以上、97%以下、ニッケル目付が200g/m²以上、1000g/m²以下の発泡状ニッケルであることを特徴とする上記(1)~(8)のいずれかに記載のキャパシタ。

40

(11) 前記負極用集電体が金属多孔体であり、該金属多孔体が、ポリオレフィン系繊維からなる不織布にニッケルを被覆して得た多孔度が80%以上、97%以下、ニッケル目付が200g/m²以上、1000g/m²以下の不織布状ニッケルであることを特徴とする上記(1)~(8)のいずれかに記載のキャパシタ。

(12) 前記リチウム塩が、LiClO₄、LiBF₄、及びLiPF₆からなる群より選ばれる1種以上であり、

前記非水電解液の溶媒が、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、ブチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイト、及びエチルメチルカーボネイトからなる群より選ばれる1種以上であることを特徴とする上記(1)~(11)のいずれかに記載のキャパシタ。

50

(13) 負極容量が正極容量よりも大きく、負極のリチウムイオンの吸蔵量が、正極容量と負極容量の差の90%以下であることを特徴とする上記(1)~(12)のいずれかに記載のキャパシタ。

【発明の効果】

【0015】

本発明により、静電容量が大きく、耐久性に優れたキャパシタを安価に提供することができる。本発明に係るキャパシタは、正極集電体に正極用金属多孔体を用いて正極活物質の充填量を増やし、負極にリチウムイオンを吸蔵させることにより、キャパシタの容量と電圧を上昇させることができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0016】

【図1】実施例1で作製した正極用集電体aの表面外観の一例を示す写真である。

【図2】図1の正極用集電体a拡大写真である。

【図3】正極用集電体aの骨格中にスズが均一に拡散していることを確認したデータを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明に係るキャパシタは、正極用金属多孔体に活性炭を主体とした正極活物質を充填した正極と、負極用集電体にリチウムイオンを吸蔵脱離できる負極活物質を保持させてなる負極と、リチウム塩を含む非水電解液により構成される。そして、負極にリチウムイオンを化学的あるいは電気化学的手法で吸蔵させておくことを特徴とする。これにより、負極の電位が下がり、セル電圧を上げることが可能となる。更に、キャパシタのエネルギーは電圧の二乗に比例するため、高いエネルギーを持ったキャパシタとなる。

20

【0018】

しかしながら、本発明ではリチウム塩を含む非水電解液によりリチウムイオンを電荷として使用するため、リチウムの析出によるデンドライト成長、短絡といった危険が存在する。このため、負極へのリチウムイオンの吸蔵量は、あらかじめ吸蔵した分と、充電される分の和が、負極の吸蔵可能量以下であることが必要である。

したがって、本発明に係るキャパシタは、負極容量が正極容量よりも大きく、該負極容量と正極容量の差の90%まで、リチウムイオンを負極に吸蔵させておくことを特徴とする。放電時におけるリチウムイオンの吸蔵量を、負極容量と正極容量の差の90%以下としておくことにより、充電時の負極面内におけるリチウムイオン吸蔵量のばらつきの程度を吸収することができる。

30

【0019】

本発明に係るキャパシタは以下の方法により製造することができる。

本発明に係るキャパシタは、正極、負極の電極2枚を一对とし、これらの電極間にセパレーターを配置し、電解液を含浸することにより作製することができる。セパレーターとしては、公知又は市販のものを使用できる。例えば、ポリオレフィン、ポリエチレンテフタレート、ポリアミド、ポリイミド、セルロース、ガラス繊維等からなる絶縁性膜が好ましい。セパレーターの平均孔径は特に限定されず、通常0.01 μm 以上、5 μm 以下程度であり、平均厚さは通常10 μm 以上、100 μm 以下程度である。

40

以下、各構成についてより詳しく説明する。

【0020】

- 正極 -

本発明に係るキャパシタに用いる正極は、正極用集電体(正極用金属多孔体)に活性炭を主体とした正極活物質を充填することにより作製できる。

正極用集電体に正極活物質を充填する場合の充填量(含有量)は特に制限されず、正極用集電体の厚み、キャパシタの形状等に応じて適宜決定すればよいが、例えば、充填量は、13 mg/cm^2 以上、40 mg/cm^2 以下程度、好ましく16 mg/cm^2 以上、32 mg/cm^2 以下程度とすればよい。

50

正極活物質を充填する方法としては、例えば、活性炭等をペースト状にし、該活性炭正極ペーストを圧入法などの公知の方法などを使用すればよい。他には、例えば、活性炭正極ペースト中に正極用集電体を浸漬し、必要に応じて減圧する方法、活性炭正極ペーストを集電体の一方面からポンプ等で加圧しながら充填する方法等が挙げられる。

【0021】

正極は、活性炭ペーストを充填した後、必要に応じて乾燥処理を施すことにより、ペースト中の溶媒が除去されてもよい。更に必要に応じて、活性炭ペーストを充填した後、ローラープレス機等により加圧することにより、圧縮成形されていてもよい。

圧縮前後の厚さは、圧縮前の厚さは、通常200 μm 以上、5000 μm 以下程度、好ましくは300 μm 以上、3000 μm 以下程度、より好ましくは400 μm 以上、2000 μm 以下程度とすればよい。また、圧縮成形後の厚さは、通常100 μm 以上、3000 μm 以下程度、好ましくは150 μm 以上、2000 μm 以下程度、より好ましくは200 μm 以上、1000 μm 以下程度とすればよい。

また、電極には、リード端子が具備されていてもよい。リード端子は、溶接を行ったり、接着剤を塗布したりすることにより、取り付ければよい。

【0022】

[正極活物質]

活性炭正極ペーストは、例えば、活性炭粉末を溶媒に混合機で攪拌することにより得られる。活性炭ペーストは、活性炭及び溶媒を含有していればよく、その配合割合は限定的ではない。溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、水等が挙げられる。特に、バインダとしてポリフッ化ビニリデンを用いる場合は、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドンを用いればよく、バインダとしてポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等を用いる場合は、溶媒として水を用いればよい。また、必要に応じて導電性助剤、バインダ等の添加剤を含んでいてもよい。

【0023】

(活性炭)

活性炭はキャパシタ用に一般的に市販されているものを使用することができる。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、石油重質油、又はそれらを熱分解した石炭・石油系ピッチのほか、フェノール樹脂などの樹脂などが挙げられる。炭化後に賦活するのが一般的であり、賦活法は、ガス賦活法及び薬品賦活法が挙げられる。ガス賦活法は、高温下で水蒸気、炭酸ガス、酸素等と接触反応させることにより活性炭を得る方法である。薬品賦活法は、上記原料に公知の賦活薬品を含浸させ、不活性ガス雰囲気中で加熱することにより、賦活薬品の脱水及び酸化反応を生じさせて活性炭を得る方法である。賦活薬品としては、例えば、塩化亜鉛、水酸化ナトリウム等が挙げられる。

活性炭の粒径は限定的でないが、20 μm 以下であることが好ましい。比表面積も限定的でなく、800 m^2/g 以上、3000 m^2/g 以下程度が好ましい。この範囲とすることにより、キャパシタの静電容量を大きくすることができ、また、内部抵抗を小さくすることができる。

【0024】

(導電助剤)

導電助剤の種類には特に制限はなく、公知又は市販のものが使用できる。例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、天然黒鉛(鱗片状黒鉛、土状黒鉛等)、人造黒鉛、酸化ルテニウム等が挙げられる。これらの中でも、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維等が好ましい。これにより、キャパシタの導電性を向上させることができる。導電助剤の含量は限定的でないが、活性炭100質量部に対して0.1質量部以上、10質量部以下程度が好ましい。10質量部を超えると静電容量が低下するおそれがある。

【0025】

(バインダ)

バインダの種類には特に制限はなく、公知又は市販のものが使用できる。例えば、ポリ

10

20

30

40

50

フッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルクロリド、ポリオレフィン、スチレンブタジエンゴム、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。

バインダの含有量についても特に制限はないが、活性炭100質量部に対して好ましくは0.5質量部以上、5質量部以下程度である。この範囲とすることにより、電気抵抗の増加及び静電容量の低下を抑制しながら、結着強度を向上させることができる。

【0026】

[正極用集電体]

前記正極用集電体は、少なくともニッケルとスズを含む合金からなる正極用金属多孔体であることを特徴とする。

(正極用金属多孔体)

正極用金属多孔体は、少なくともニッケルとスズとを含む合金からなることを特徴とする。該正極用金属多孔体が少なくともニッケルとスズとを含む合金からなることにより、正極用集電体は耐電解性、耐食性に優れるようになる。更に、ニッケルとスズを含む合金は電気抵抗が小さいため、集電性能に優れた集電体となる。

【0027】

また、一般に、金属多孔体の表面には、金属多孔体の骨格の断面等による微小な硬い突起が存在するため、集電体や電極として使用した場合に、該微小突起がセパレーターと密に接触した際にセパレーターを突き破って短絡するという問題が生じる場合がある。しかしながら上記正極用集電体は、ニッケルとスズとを含む合金からなるため、従来の金属多孔体に比べて圧縮強度が比較的小さい。このため、正極用集電体、正極用電極を作製する際の圧縮工程を経ることにより、集電体や電極の表面上の微小突起が押しつぶされ、短絡を抑制することができるという効果がある。

【0028】

更に、上記の少なくともニッケルとスズとを含む合金からなる正極用金属多孔体は、後述するようにめっき法によって作製することができる。このため、製造コストを抑えることができ、安価に提供することができる。

【0029】

上記正極用金属多孔体におけるスズの含有率は、1質量%以上であることにより、耐電解性、耐食性の効果が十分に発揮されるが、金属多孔体中にニッケルとスズとの金属間化合物が生成しない範囲であることが好ましい。具体的には、上記正極用金属多孔体におけるスズの含有率は、1質量%以上、40質量%以下であるか、43質量%以上、56質量%以下であるか、61質量%以上、72%質量以下であるか、73質量%以上、99質量%以下であることが好ましい。該スズの含有率は15質量%以上、25質量%以下であることが更に好ましい。これにより、ニッケルとスズを含む合金からなる正極用金属多孔体の、耐電解性、耐食性、耐熱性、及び強度を向上させることができる。

【0030】

また、上記の正極用金属多孔体は、成分として10質量%以下のリンを更に含むことが好ましい。これにより、正極用金属多孔体の耐電解性、耐食性がより向上する。しかしながらリンを多量に含み過ぎると耐熱性が低下するため、前記正極用金属多孔体におけるリンの含有率は10質量%以下であることが好ましい。

【0031】

また、上記正極用金属多孔体は、液中で電解酸化処理することにより耐食性を向上させたものであることが好ましい。これにより更に耐電解性、耐食性が向上した正極用金属多孔を得ることができる。

該電解酸化処理は、例えば、リニアスイープボルタンメトリー法により行うことができる。すなわち、サンプルに対して一度広い範囲で電位をかけて電流値が高い電位を調べ、その後、電流の高かった電位を電流が充分小さくなるまで印加していくことにより処理することができる。

【0032】

10

20

30

40

50

上記の正極用金属多孔体は、例えば、発泡状ニッケル又は不織布状ニッケルに、少なくともスズを含む金属を被覆する工程と、その後熱処理を行ってスズを前記発泡状ニッケル中にまで拡散させる工程と、を有する製造方法により作製することができる。このように、基材として発泡状ニッケル又は不織布状ニッケルを使用することにより、多孔度が大きい正極用金属多孔体が得られ、前記活物質の充填性、保持性が優れたものとなる。かかる発泡状ニッケル、不織布状ニッケルは、発泡ウレタンや不織布を基材としたものを好ましく用いることができる。

また、スズをめっきする前の基材としては、他にも、金属板に多数の小孔をあけたものや、金属板に凹凸を受けて擬似的に3次元構造としたもの、焼結体や連通気孔の構造体などが用いられる。

【0033】

また、他にも、三次元網目状構造を有する樹脂多孔体（発泡状樹脂、不織布状樹脂等）の表面を導電化処理した後に、ニッケル被覆層を形成し、続けてスズめっきを行い、最後に熱処理を行って樹脂多孔体の除去とスズの拡散を行うことによっても上記の正極用金属多孔体を得ることができる。

更に、三次元網目状構造を有する樹脂多孔体を導電化処理した後にスズをめっきし、続いてニッケルをめっきし、そして再度スズをめっきするという方法も可能である。その後、樹脂の除去工程、スズの拡散工程、還元工程を経ることにより上記の正極用金属多孔体を得ることができる。

更に別の方法では、上記の正極用金属多孔体は、三次元網目状構造を有する樹脂多孔体を導電化処理し、該樹脂多孔体にニッケル-スズ合金をめっきすることによっても作製することができる。

【0034】

<発泡状ニッケル>

発泡状ニッケルは、発泡状樹脂の表面にニッケル被覆層を形成したのち、基材である樹脂を除去し、次いで必要に応じて還元性雰囲気中で加熱処理してニッケルを還元することにより得られる。

【0035】

発泡状樹脂は、多孔性のものであればよく公知又は市販のものを使用でき、例えば、発泡ウレタン、発泡スチレン等が挙げられる。これらの中でも、特に多孔度が大きい観点から、発泡ウレタンが好ましい。

発泡状樹脂の多孔度は、通常80%以上、97%以下程度であり、好ましくは90%以上、96%以下程度である。

また、発泡状樹脂の平均孔径は、通常20 μm 以上、900 μm 以下程度であり、好ましくは30 μm 以上、700 μm 以下程度、より好ましくは100 μm 以上、500 μm 以下程度である。なお、本発明における平均孔径は、バブルポイント法で測定することにより求められる。

発泡状樹脂の厚みは、キャパシタの用途等に応じて適宜決定されるが、通常200 μm 以上、5000 μm 以下程度であり、好ましくは300 μm 以上、3000 μm 以下程度、より好ましくは400 μm 以上、2000 μm 以下程度とすればよい。

【0036】

発泡状樹脂の表面にニッケル被覆層を形成するには、公知のニッケル被覆方法を採用することができる。例えば、電解めっき法、無電解めっき法、スパッタリング法等が挙げられる。これらの被覆方法は単独で用いてもよく、複数の被覆方法を組み合わせて用いても良い。生産性、コストの観点からは、まず、無電解めっき法又はスパッタリング法によって発泡状樹脂表面を導電処理し、次いで、これに電解めっき法によって所望の目付量までニッケルめっきする方法を採用することが好ましい。

【0037】

導電処理は、発泡状樹脂の表面に導電性を有する層を設けることができる限り限定的でない。導電性を有する層（導電被覆層）を構成する材料としては、例えば、ニッケル、チ

10

20

30

40

50

タン、ステンレススチール等の金属の他、黒鉛等が挙げられる。これらの中でも特にニッケルが好ましい。導電処理の具体例としては、例えば、ニッケルを用いる場合は、無電解めっき処理、スパッタリング処理等が好ましく挙げられる。また、チタン、ステンレススチール等の金属、黒鉛などの材料を用いる場合は、これら材料の微粉末にバインダを加えて得られる混合物を、発泡状樹脂に塗着する処理が好ましく挙げられる。

【0038】

ニッケルを用いた無電解めっき処理としては、例えば、還元剤として次亜リン酸ナトリウムを含有した硫酸ニッケル水溶液等の公知の無電解ニッケルめっき浴に発泡状樹脂を浸漬すればよい。必要に応じて、めっき浴浸漬前に、発泡状樹脂を微量のパラジウムイオンを含む活性化液（カニゼン社製の洗浄液）等に浸漬してもよい。ニッケルを用いたスパッタリング処理としては、例えば、基板ホルダーに発泡状樹脂を取り付けた後、不活性ガスを導入しながら、ホルダーとターゲット（ニッケル）との間に直流電圧を印加することにより、イオン化した不活性ガスをニッケルに衝突させて、吹き飛ばしたニッケル粒子を発泡状樹脂表面に堆積すればよい。

10

【0039】

無電解めっき処理及び／又はスパッタリング処理によってニッケルめっき膜の厚みを増していけば電解めっき処理の必要性はないが、生産性、コストの観点から、上記したような、まず発泡樹脂を導電化処理し、次いで電解めっき法によりニッケルめっき層を形成する方法を採用することが好ましい。

20

【0040】

電解ニッケルめっき処理は、常法に従って行えばよい。前記の無電解メッキやスパッタリングにより表面に導電層を形成された発泡樹脂をメッキ浴に浸し、発泡樹脂を陰極に、ニッケル対極板を陽極に接続して直流或いはパルス断続電流を通電させることにより、導電層上に、さらにニッケルの被覆を形成することができる。電解ニッケルめっき処理に用いるめっき浴としては、公知又は市販のものを使用することができ、例えば、ワット浴、塩化浴、スルファミン酸浴等が挙げられる。

【0041】

導電被覆層及び電解めっき層の目付量（付着量）は特に制限されない。導電被覆層は発泡状樹脂表面に連続的に形成されていればよく、電解ニッケルめっき層は導電被覆層が露出しない程度に当該導電被覆層上に形成されていればよい。

30

導電被覆層の目付量は限定的でなく、通常 $5 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上、 $15 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下程度であり、好ましくは $7 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上、 $10 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下程度とすればよい。

電解ニッケルめっき層の目付量は限定的でなく、好ましくは $200 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上、 $1000 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下程度であり、より好ましくは $250 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上、 $700 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下程度とすればよい。

これら導電被覆層、電解ニッケルめっき層の目付量の合計量としては、好ましくは $200 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上、 $1000 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下であり、より好ましくは $250 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上、 $700 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下である。合計量がこの範囲を下回ると、集電体の強度が衰えるおそれがある。また、合計量がこの範囲を上回ると、分極性材料の充填量が減少し、またコスト的にも不利となる。

40

【0042】

次いで、上記により得られた導電被覆層／ニッケルめっき層形成発泡状樹脂中の発泡状樹脂成分を除去する。除去方法は限定的でないが、焼却により除去することが好ましい。具体的には、例えば 600 程度以上の大気等の酸化性雰囲気中で加熱すればよい。また、水素等の還元性雰囲気中 750 程度以上で加熱してもよい。これにより、導電被覆層、電解ニッケルめっき層からなる金属多孔体が得られる。得られた多孔体を還元性雰囲気中で加熱処理してニッケルを還元することにより発泡状ニッケルが得られる。

【0043】

<不織布状ニッケル>

不織布状ニッケルは、樹脂不織布の表面にニッケル被覆層を形成したのち、基材である

50

樹脂を除去し、次いで必要に応じて還元性雰囲気中で加熱処理してニッケルを還元することにより得られる。

本発明で用いる多孔質不織布は、公知又は市販のものを使用することができるが、熱可塑性樹脂であることが好ましい。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のオレフィン単独重合体からなる繊維、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体等のオレフィン共重合体からなる繊維、これら繊維の混合物が挙げられる。ポリオレフィン系樹脂繊維を構成するポリオレフィン系樹脂の分子量及び密度は特に限定されず、ポリオレフィン系樹脂の種類等に応じて適宜決定すればよい。また、融点の異なる2種の成分からなる芯鞘型繊維を用いても良い。

【0044】

芯鞘型複合繊維の具体例としては、ポリプロピレンを芯成分に、ポリエチレンを鞘成分とした芯鞘型繊維を挙げることができる。この場合、ポリプロピレン樹脂：ポリエチレン樹脂の配合割合（質量比）は、通常20：80～80：20程度であり、好ましくは40：60～70：30程度である。

【0045】

樹脂繊維の平均繊維径は、通常9μm以上、70μm以下程度、好ましくは10μm以上、50μm以下程度とすればよい。平均繊維長も限定的でなく、通常5mm以上、100mm以下程度、好ましくは30mm以上、70mm以下程度とすればよい。

不織布の多孔度は、通常80%以上、97%以下程度であり、好ましくは90%以上、96%以下程度である。この範囲にすることにより、分極性電極としての強度を保ちつつ不織布状集電体中に活性炭を多く充填することができ、キャパシタの高出力化及び高容量化が可能となる。

また、不織布の孔径は、通常20μm以上、900μm以下程度、好ましくは30μm以上、700μm以下程度、より好ましくは100μm以上、500μm以下程度である。なお、孔径はパブルポイント法により測定されるものである。

不織布の平均厚みは、製造するキャパシタの用途、目的等に応じて適宜決定すればよいが、通常200μm以上、5000μm以下程度、好ましくは300μm以上、3000μm以下程度、より好ましくは400μm以上、2000μm以下程度とすればよい。

【0046】

不織布は、めっき処理に先立って、ニードルパンチ法、水流交絡法等の交絡処理、樹脂繊維の軟化温度付近での熱処理などの前処理を行ってもよい。この前処理によって、繊維同士の結合が強固になり、不織布の強度を向上させることができる。その結果、活性炭を当該不織布に充填する際に必要な三次元構造を十分に保持することができる

【0047】

不織布は、通常、公知の乾式法及び湿式法のいずれかで製造されるが、本発明ではいずれの方法で製造されたものでもかまわない。乾式法としては、例えば、カート法、エアレイ法、メルトブロー法、スパンボンド法等が挙げられる。湿式法としては、例えば、単繊維を水中に分散し網状ネット上に漉す方法等が挙げられる。本発明では、目付量及び厚みのばらつきが小さく、厚みが均一な集電体を製造できる観点から、湿式法により得られた不織布を使用することが好ましい。

【0048】

樹脂不織布の表面にニッケル被覆層を形成するためには、前記発泡状樹脂の場合と同様に、公知のニッケル被覆方法を採用することができる。

すなわち、電解めっき法、無電解めっき法、スパッタリング法等が挙げられ、これら単独でもよく、複数の被覆方法を組み合わせても良い。発泡状樹脂の場合と同様に樹脂不織布表面を導電処理し、次いで、これに電解めっき法によって所望の目付量までニッケルめっきする方法を採用することが好ましい。

【0049】

導電処理は、前記発泡状樹脂の場合と同様の方法を採用することができる。なお、導電処理としてスパッタリング処理を行う場合には、樹脂不織布が溶解しない温度下で行うこ

10

20

30

40

50

とが好ましい。具体的には、100 以上、200 以下程度、好ましくは120 以上、180 以下程度で行えばよい。

導電性被覆層の目付量は不織布に導電性を付与できる程度あればよい。例えば、5 g / m²以上、15 g / m²以下程度、好ましくは7 g / m²以上、10 g / m²以下程度とすればよい。

【0050】

電解ニッケルめっき処理も、上記発泡状樹脂の場合と同様に、常法に従って行えばよい。電解ニッケルめっき層の目付量は、導電性、多孔度、強度、耐食性、経済性等の観点から、不織布に対して200 g / m²以上、1000 g / m²以下程度、好ましくは250 g / m²以上、700 g / m²以下程度とすればよい。

これら導電被覆層、電解ニッケルめっき層の目付量の合計量としては、好ましくは200 g / m²以上、1000 g / m²以下であり、より好ましくは250 g / m²以上、700 g / m²以下である。合計量がこの範囲を下回ると、集電体の強度が衰えるおそれがある。また、合計量がこの範囲を上回ると、分極性材料の充填量が減少したり、コスト的に不利となったりする。

【0051】

樹脂不織布の除却処理も、発泡状樹脂の場合と同様に行える。すなわち、加熱により焼却すればよい。得られた不織布状多孔体を還元性雰囲気下で加熱処理してニッケルを還元することにより発泡状ニッケルが得られる。

【0052】

(スズめっき工程)

上記の発泡状ニッケル又は不織布状ニッケルに、少なくともスズを含む合金を被覆する工程は、例えば、次のようにして行うことができる。

すなわち、硫酸浴としてを、硫酸第一スズ 55 g / L、硫酸 100 g / L、クレゾールスルホン酸 100 g / L、ゼラチン 2 g / L、ナフトール 1 g / Lの組成のめっき浴を用意し、陰極電流密度を2 A / dm²、陽極電流密度を1 A / dm²以下とし、温度を20、攪拌(陰極揺動)を2 m / 分とすることでスズめっきを行うことができる。

【0053】

スズめっきの目付量は、正極用金属多孔体の最終的な金属組成において、ニッケルの含有率が60質量%以上、99質量%以下、スズの含有率が1質量%以上、40質量%以下となるように調整することが好ましい。また、スズの含有率が、43質量%以上、56質量%以下となるか、61質量%以上、72%質量以下となるか、73質量%以上、99質量%以下となるように調整することも好ましい。更に、スズの含有率が15質量%以上、25質量%以下となるように調整することが最も好ましい。これにより、ニッケルとスズを含む合金からなる金属多孔体の、耐電解性、耐食性、耐熱性、及び強度を向上させることができる。

【0054】

また、スズめっきの密着性を向上させるため、直前にストライクニッケルめっきを行って、発泡状ニッケル、不織布状ニッケルを洗浄し、乾燥させずに濡れたままスズめっき液に投入することが望ましい。これによりめっき層の密着性を高めることができる。

ストライクニッケルめっきの条件は、例えば、次のようにすることができる。すなわち、ウッドストライクニッケル浴として、塩化ニッケル 240 g / L、塩酸(比重1.18程度のもの) 125 ml / Lの組成のものを用意し、温度を室温にして、陽極にニッケルまたはカーボンを用いることを行うことができる。

【0055】

以上のめっき手順をまとめると、エースクリーンによる脱脂(陰極電解脱脂5 ASD × 1分)、湯洗、水洗、酸活性(塩酸浸漬1分)、ウッドストライクニッケルめっき処理(5 ~ 10 ASD × 1分)、洗浄して乾燥させずにスズめっきへ処理、水洗・乾燥、となる。

【0056】

(めっき時のめっき液の循環)

発泡状樹脂や樹脂不織布、発泡状ニッケルや不織布状ニッケルのような多孔体基材へのめっきは、一般的に内部へ均一にめっきすることが難しい。内部の未着を防いだり、内部と外部のめっき付着量の差を低減したりするために、めっき液を循環させることが好ましい。循環の方法としては、ポンプを使用したり、めっき槽内部にファンを設置したりするなどの方法がある。また、これらの方法を用いて基材にめっき液を吹き付けたり、吸引口に基材を隣接させたりすると、基材内部にめっき液の流れができやすくなって効果的である。

【0057】

(熱処理)

スズめっき後、そのままでは正極用金属多孔体の表面に耐食性の低いニッケルが露出していることがあるため、熱処理を行ってスズ成分を拡散させることが必要である。スズの拡散は不活性雰囲気(減圧や、窒素・アルゴンなど)あるいは還元雰囲気(水素)で行うことができる。

この熱処理工程ではスズ成分をニッケルめっき層中に十分に拡散させて、正極用金属多孔体骨格の表側と内側のスズの濃度比が、表側濃度/内側濃度が2/1以上、1/2以下の範囲になるようにすることが好ましい。より好ましくは3/2以上、2/3以下であり、更に好ましくは4/3以上、3/4以下であり、最も好ましくは均一に拡散させることである。

【0058】

熱処理温度は、低すぎると拡散に時間がかかり、高すぎると軟化して自重で多孔体構造を損なう可能性があるため、300以上、1100以下の範囲で行うことが好ましい。但し、スズ濃度が40質量%以上のときは850を上限とする必要がある。より好ましくは400以上、800以下であり、更に好ましくは500以上、700以下である。

【0059】

(ニッケル-スズ合金めっき)

上記では樹脂多孔体基材にニッケルめっきを施し、その後にスズめっきをして熱処理により合金化する手法について説明したが、上記の樹脂多孔体基材に導電化処理を施した後に、ニッケル-スズ合金めっきを施すことも可能である。この場合のニッケル-スズ合金めっき液の組成は、正極用金属多孔体の最終的な金属組成において、ニッケルの含有率が60質量%以上、99質量%以下、スズの含有率が1質量%以上、40質量%以下となるように調整することが好ましい。また、スズの含有率が、43質量%以上、56質量%以下となるか、61質量%以上、72%質量以下となるか、73質量%以上、99質量%以下となるように調整することも好ましい。更に、スズの含有率が15質量%以上、25質量%以下となるように調整することが最も好ましい。これにより、ニッケルとスズを含む合金からなる金属多孔体の、耐電解性、耐食性、耐熱性、及び強度を向上させることができる。

そして、ニッケル-スズ合金めっきを形成した後に、樹脂多孔体基材を除去し、次いで還元性雰囲気下で加熱処理して金属を還元することにより、正極用金属多孔体を得られる。

【0060】

(金属目付量)

最終的な金属多孔体における導電被覆層、ニッケル、スズの合計の金属目付量としては、好ましくは200g/m²以上、1000g/m²以下である。より好ましくは250g/m²以上、700g/m²以下であり、更に好ましくは300g/m²以上、500g/m²以下である。合計量が200g/m²を下回ると、集電体の強度が衰えるおそれがある。また、合計量が1000g/m²を上回ると、分極性材料の充填量が減少し、またコスト的にも不利となる。

【0061】

10

20

30

40

50

(平均孔径)

上記正極用集電体は、平均孔径が通常20 μm以上、900 μm以下程度であり、好ましくは30 μm以上、700 μm以下程度、より好ましくは100 μm以上、500 μm以下程度である。

(多孔度)

上記正極用集電体は、多孔度が80%以上、97%以下であることが好ましく、90%以上、96%以下であることがより好ましい。

【0062】

(正極用金属多孔体の組成の確認)

誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma: ICP)を利用した定量測定を行い、含有元素の質量%を求めることができる。

10

【0063】

(スズの拡散確認)

金属多孔体について、断面からのエネルギー分散型X線分析(Energy Dispersive X-ray spectroscopy: EDX)測定を行い、骨格表側と骨格内側のスペクトルを比較することにより、スズの拡散状態を確認することができる。

【0064】

以上の方法により作製される正極用集電体は少なくともニッケルとスズを含む合金からなるため、ニッケルの耐食性が上がり、非水系キャパシタの電圧でもニッケルが酸化されずに集電体として使用することができる。更に、かかる正極用集電体は多孔体構造であるため、より多くの活性炭を充填することができ、静電容量を向上させることができる。また、多孔体中の空隙に活性炭が包まれる構造であるため、活性炭と集電体とを結合させるためのバインダ(絶縁体)等の含有量を少なくすることができ、内部抵抗を小さくすることができる。

20

正極用集電体の平均厚みは、通常200 μm以上、5000 μm以下程度、好ましくは300、3000 μm以下程度、より好ましくは400 μm以上、2000 μm以下程度とすればよい。

【0065】

- 負極 -

負極は、金属箔、負極用金属多孔体等による負極用集電体に、リチウムイオンを吸蔵脱離できる負極活物質を塗布することにより作製することができる。

30

負極用集電体に負極活物質を保持させる方法としては、例えば、負極活物質をペーストにし、該負極活物質ペーストをドクターブレード法等により塗布する方法が挙げられる。また、必要に応じて、乾燥後にローラープレス機等により加圧成形して充填してもよい。

【0066】

リチウムイオンを吸蔵脱離できる負極活物質としては後述するようにリチウムイオンを吸蔵脱離できる炭素材料又は金属を主体としたものを使用することができる。

該炭素材料又は金属にリチウムイオンを吸蔵させるには、例えば、下記工程を経て作製した負極にLi箔を圧着させておき、製造後のセル(キャパシタ)を60の恒温層中で24時間保温する等の方法が挙げられる。他にも、リチウムイオンを吸蔵脱離できる炭素材料又は金属と、リチウム材料とを混合してメカニカルアロイ法で混合する方法や、Li金属をキャパシタセルに組み込んで、負極とLi金属を短絡する方法が挙げられる。

40

【0067】

[負極用集電体]

負極用集電体としては、金属箔、又は負極用金属多孔体を好ましく使用することができる。

(金属箔)

負極用集電体としては、金属箔を好ましく用いることができる。かかる金属箔は、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル、又はステンレスのいずれかであることが好ましい。

50

【0068】

(負極用金属多孔体)

また、負極用集電体としては、負極用金属多孔体も好ましく用いることができる。前述のように本発明に係るキャパシタは、リチウムイオンを吸蔵脱離できる炭素材料又は金属を主体とする負極活物質を使用する。リチウムイオンと合金化する金属は、リチウムとの反応時に発生する体積変化が大きいため、通常の構成である銅箔などを使用した場合には剥離を起こし、寿命特性が低下してしまう。しかし、本発明では、負極用集電体に負極用金属多孔体を使用し、該負極用金属多孔体の骨格内に負極活物質を保持させることで、前記金属が体積変化を起こしても剥離を生じさせず、寿命特性に優れたキャパシタとすることができる。

10

【0069】

負極用金属多孔体としては、発泡状ウレタンにニッケルを被覆した後にウレタンを焼失させて得た多孔度が80%以上、97%以下、ニッケル目付が200g/m²以上、1000g/m²以下の発泡状ニッケルを好ましく使用することができる。また、ポリオレフィン系繊維からなる不織布にニッケルを被覆して得た多孔度が80%以上、97%以下、ニッケル目付が200g/m²以上、1000g/m²以下の不織布状ニッケルも好ましく使用することができる。

これらの負極用金属多孔体は、前述の正極用集電体の基材として用いる、発泡状ニッケル、不織布状ニッケルと同様の方法により作製することが可能である。

【0070】

[負極活物質]

負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵脱離できる炭素材料又は金属粉末を溶媒にまぜ、混合機で攪拌することにより得られる。必要に応じて導電性助剤、バインダを含んでもよい。

20

【0071】

(リチウムイオンを吸蔵脱離できる炭素材料)

上記リチウムイオンを吸蔵脱離できる炭素材料としては、リチウムイオンを吸蔵脱離できるものであれば特に限定されないが、例えば、黒鉛系材料、易黒鉛化炭素材料等が挙げられる。また、理論容量が300mAh/g以上あるものが好ましい。

【0072】

(リチウムイオンを吸蔵脱離できる金属)

リチウムイオンを吸蔵脱離できる金属としては、リチウムイオンを吸蔵脱離できるものであれば特に限定されないが、例えば、アルミニウム、スズ、シリコン等が挙げられる。また、アルミニウム、スズ、シリコンのうちいずれか一種以上の金属を20質量%以上含む合金、又は複合体であることが好ましい。特に、理論容量が300mAh/g以上あるものが好ましい。複合体の例としては、例えば、アルミ-ニッケル合金や銅とスズを混ぜた銅スズ合金(スズ10質量%以上、70質量%以下)、シリコン粉末とシリカ粉末を複合した物が好ましく挙げられる。

30

また、負極に、リチウムと合金化する金属を充填する場合、かかる金属材料は、従来の黒鉛系材料に比べて容量が大きいため使用量を減らすことができる。このため、負極の厚さを薄くしてセルの体積を減少させることができ、キャパシタの体積エネルギー密度を向上させることが可能となる。

40

【0073】

(導電性助剤)

導電性助剤としては、前記正極活物質の場合と同様に、公知又は市販のものが使用できる。すなわち、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、天然黒鉛(鱗片状黒鉛、土状黒鉛等)、人造黒鉛、酸化ルテニウム等が挙げられる。これらの中でも、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維等が好ましい。さらには、アセチレンブラックあるいはケッチェンブラックと、炭素繊維を混合することが好ましく、混合比は炭素繊維が導電助剤全体の20重量%以下となることが好ましい。これにより、キ

50

ャパシタの導電性を向上させることができる。

(バインダ)

バインダも、前記正極活物質の場合と同様に、特に種類に制限はなく、公知又は市販のものが使用できる。例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルクロリド、ポリオレフィン、スチレンブタジエンゴム、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。使用する溶媒にあわせて選択すればよいが、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドンを用いる場合はポリフッ化ビニリデンが、水を用いる場合はポリテトラフルオロエチレンとカルボキシメチルセルロースを混合した物が好ましい。これらの組み合わせでは、キャパシタの内部抵抗を低く抑えることができ、大きな静電容量を得ることができる。

10

【0074】

- 非水電解液 -

本発明に係るキャパシタはリチウムを有するため、電解液としては、非水電解液を用いる必要がある。かかる非水電解液は、例えば、充放電に必要なリチウム塩を有機溶媒に溶かしたものを使用することができる。

(リチウム塩)

リチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等を用いることができる。これらは、単独で用いてもよく、いずれか1種以上を混合して用いてもよい。

(溶媒)

上記リチウム塩を溶かす溶媒としては、例えば、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、ブチレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイト、及びエチルメチルカーボネイトからなる群より選ばれるいずれか1種以上を好ましく用いることができる。特に、リチウム塩として LiPF_6 を、溶媒としてエチレンカーボネイトとジエチルカーボネイトの混合溶液を用いることが好ましい。電解液のイオン伝導度が高くなり、キャパシタの内部抵抗を低く抑えることができる。

20

【0075】

以上の方法により製造される、本発明に係るキャパシタは、負極容量が正極容量よりも大きく、リチウムイオンの吸蔵量が、正極容量と負極容量の差の90%以下であることが好ましい。このように正極で容量を規制することにより、リチウムのデンドライト成長による短絡を防止することができる。

30

【実施例】

【0076】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより一層詳述する。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[実施例1]

(正極用集電体の作製)

発泡状ニッケルにスズをめっきし、その後に熱処理を行ってスズを拡散させ、ニッケル99質量%、スズ1質量%の組成の正極用集電体aを作製した。

図1及び図2に正極用集電体aの外観写真を示す。なお、図2は電子顕微鏡により300倍に拡大して観察した写真である。

40

【0077】

発泡状ニッケルは、ウレタンシート(市販品、平均孔径 $90\mu\text{m}$ 、厚さ 1.4mm 、多孔度96%)に導電処理後、所定量のニッケルめっきを行い、ウレタンを大気中800で焼却除去後に還元性雰囲気(水素)で1000に過熱し、ニッケルを還元して作製した。導電処理はスパッタリングにより $10\text{g}/\text{m}^2$ のニッケルをつけた。ニッケルめっき量は、導電処理の分も合計して $200\text{g}/\text{m}^2$ になるようにした。作製した発泡ニッケルは、平均孔径 $80\mu\text{m}$ 、厚さ 1.2mm 、多孔度95%となった。

【0078】

スズめっきのめっき液としては、水 1000g に対し、硫酸第一スズ $55\text{g}/\text{L}$ 、硫酸 $100\text{g}/\text{L}$ 、クレゾールスルホン酸 $100\text{g}/\text{L}$ 、ゼラチン $2\text{g}/\text{L}$ 、ナフトール1

50

g / L の組成としたものを使用した。また、めっき浴の浴温は 20 ℃ とし、陽極電流密度は 1 A / dm² とした。めっき液は陰極揺動により 2 m / 分となるように攪拌した。

熱処理工程では、還元（水素）雰囲気、550 ℃、10 分の熱処理を行った。

EDX スペクトル比較では、集電体の表側・内側に差異はなく、スズは満遍なく拡散していることが確かめられた。

作製した正極用集電体 a の厚さは 1.4 mm であった。

【0079】

（正極の作製）

活性炭粉末（比表面積 2500 m² / g、平均粒径約 5 μm）100 質量部に、導電助剤としてケッチェンブラック（KB）2 重量部、バインダとしてポリフッ化ビニリデン粉末 4 質量部、溶媒として N-メチルピロリドン（NMP）15 質量部を添加し、混合機で攪拌することにより、活性炭正極ペーストを調製した。

10

この活性炭ペーストを、上記正極用集電体 a に、活性炭の含量が 30 mg / cm² となるように充填した。実際の充填量は 31 mg / cm² であった。次に、乾燥機で 100 ℃、1 時間乾燥させて溶媒を除去した後、直径 500 ミリのローラープレス機（スリット：300 μm）で加圧して実施例 1 の正極 A を得た。加圧後の正極 A の厚さは 480 μm であった。

【0080】

（負極用集電体）

負極用集電体 a' として厚さ 20 μm の銅箔を用いた。

20

（負極の作製）

リチウムを吸蔵脱離できる天然黒鉛粉末 100 重量部に、導電助剤としてケッチェンブラック（KB）2 重量部、バインダとしてポリフッ化ビニリデン粉末 4 重量部、溶媒として N-メチルピロリドン（NMP）15 重量部を添加し、混合機で攪拌することにより、黒鉛系負極ペーストを調製した。

この黒鉛系負極ペーストを上記の銅箔上に、ドクターブレード（ギャップ 400 μm）を用いて塗布した。実際の塗布量は 10 mg / cm² であった。次に、乾燥機で 100 ℃、1 時間乾燥させて溶媒を除去した後、直径 500 ミリのローラープレス機（スリット：200 μm）で加圧して実施例 1 の負極 A' を得た。加圧後の負極 A' の厚さは 220 μm であった。

30

【0081】

（セルの作製）

正極 A 及び負極 A' をさらに 200 ℃ で 8 時間、減圧環境で乾燥した。これらをドライルーム中（露点 -65 ℃）にうつし、得られた正極 A 及び負極 A' を直径 14 mm に打ち抜き、その後、負極 A' に厚さ 50 μm のリチウム金属箔を圧着した。両電極の間にポリプロピレン製のセパレーターを挟んで対向させて単セル素子とし、ステンレススチール製スペーサを用いて R2032 サイズのコインセルケースに収納し、1 mol / L の LiPF₆ を溶かした、エチレンカーボネイト（EC）とジエチルカーボネイト（DEC）を体積比 1 : 1 で混合した電解液を注入して電極及びセパレーターに含浸した。さらに、ポリプロピレン製の絶縁ガasket を介してケース蓋を締め、封口して、コイン形の試験用キャパシタ A を作製した。

40

その後、60 ℃ の恒温槽中で 24 時間放置した。この操作により、負極に圧着したリチウムがイオン化して負極の黒鉛に吸蔵される。

【0082】

[実施例 2]

発泡状ニッケルへのスズめっきの目付けを 59.7 g / m² となるようにした以外は実施例 1 と同様にして正極用集電体を作製した。これにより、Sn の含有量が 23 質量% のニッケルスズ合金の正極用集電体 b が得られた。

EDX スペクトル比較では図 3 に示すように、集電体の表側・内側に差異はなく、スズは満遍なく拡散していることが確かめられた。

50

この正極用集電体 b を用いた以外は実施例 1 と同様にしてコイン型のキャパシタ B を作製した。

【 0 0 8 3 】

[実施例 3]

発泡状ニッケルへのスズめっきの目付けを 133 g/m^2 となるようにした以外は実施例 1 と同様にして正極用集電体を作製した。これにより、Sn の含有量が 40 質量 % のニッケルスズ合金の正極用集電体 c が得られた。

EDX スペクトル比較では、集電体の表側・内側に差異はなく、スズは満遍なく拡散していることが確かめられた。

この正極用集電体 c を用いた以外は実施例 1 と同様にしてコイン型のキャパシタ C を作製した。

【 0 0 8 4 】

[実施例 4]

発泡状ニッケルへのスズめっきの目付けを 216.7 g/m^2 となるようにした以外は実施例 1 と同様にして正極用集電体を作製した。これにより、Sn の含有量が 52 質量 % のニッケルスズ合金の正極用集電体 d が得られた。

EDX スペクトル比較では表側・内側に差異はなく、スズは満遍なく拡散していることが確かめられた。

この正極用集電体 d を用いた以外は実施例 1 と同様にしてコイン型のキャパシタ D を作製した。

【 0 0 8 5 】

[実施例 5]

実施例 2 と同様に、スズめっきの目付けを 59.7 g/m^2 となるようにして、Sn の含有量が 23 質量 % のニッケルスズ合金の集電体を作製した。さらに、濃度 1 mol/L の硫酸ナトリウム水溶液中で 0.2 V vs SHE の電位を 15 分間印加することにより電解酸化処理して正極用集電体 e を得た。

EDX スペクトル比較では表側・内側に差異はなく、スズは満遍なく拡散していることが確かめられた。

この正極用集電体 e を用いた以外は実施例 1 と同様にしてコイン型のキャパシタ E を作製した。

【 0 0 8 6 】

[実施例 6]

負極として次のようにして作製した負極 B' を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてコイン型のキャパシタ F を作製した。

(負極集電体)

正極用集電体 a の作製方法と同様の方法にて作製した発泡状ニッケルを用いた (ニッケル目付 400 g/m^2 、平均孔径 $80 \mu\text{m}$ 、厚さ 1.2 mm 、多孔度 95 %)。これを負極用集電体 b' とする。

(負極の作製)

シリコン粉末 (平均粒径約 $10 \mu\text{m}$) 21.5 重量部に、導電助剤としてケッチェンブラック (KB) 0.7 重量部、バインダとしてポリフッ化ビニリデン粉末 2.5 重量部、溶媒として N - メチルピロリドン (NMP) 75.3 重量部を添加し、混合機で攪拌することにより、シリコン負極ペーストを調製した。

このシリコンペーストを、あらかじめギャップ $550 \mu\text{m}$ のローラープレス機により厚さを調整した負極用集電体 b' に、シリコンの含量が 13 mg/cm^2 となるように充填した。実際の充填量は 12.2 mg/cm^2 であった。次に、乾燥機で 100°C 、1 時間乾燥させて溶媒を除去した後、直径 500 mm のローラープレス機 (ギャップ : $150 \mu\text{m}$) で加圧して実施例 6 の負極 B' を得た。加圧後の厚さは $185 \mu\text{m}$ であった。

【 0 0 8 7 】

[実施例 7]

10

20

30

40

50

実施例 2 で作製した正極と同様にして作製した正極 B と、実施例 6 で作製した負極と同様にして作製した負極 B ' を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてコイン型のキャパシタ G を作製した。

【 0 0 8 8 】

[実施例 8]

実施例 3 で作製した正極と同様にして作製した正極 C と、実施例 6 で作製した負極と同様にして作製した負極 B ' を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてコイン型のキャパシタ H を作製した。

【 0 0 8 9 】

[実施例 9]

実施例 4 で作製した正極と同様にして作製した正極 D と、実施例 6 で作製した負極と同様にして作製した負極 B ' を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてコイン型のキャパシタ I を作製した。

【 0 0 9 0 】

[実施例 1 0]

実施例 5 で作製した正極と同様にして作製した正極 E と、実施例 6 で作製した負極と同様にして作製した負極 B ' を使用した以外は、実施例 1 と同様にしてコイン型のキャパシタ J を作製した。

【 0 0 9 1 】

[比較例 1]

正極用集電体 b として、アルミニウム箔（市販品、厚さ 2 0 μm ）を用いた。実施例 1 で作製した正極活物質ペーストをドクターブレード法により両面合計が 1 0 mg/cm^2 となるように塗着して圧延し、比較例 1 の正極 F を作製した。実際の塗布量は 1 1 mg/cm^2 、電極の厚みは、2 2 2 μm であった。

これ以降の操作は実施例 1 と全く同じにしてコイン型のキャパシタ K を作製した。

【 0 0 9 2 】

[比較例 2]

負極として実施例 1 で用いた正極と同じものを用いてキャパシタ L を作製した。電解液はテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを 1 mol/L となるように溶解したプロピレンカーボネート溶液を用い、セパレーターはセルロース繊維製セパレーター（厚さ 6 0 μm 、密度 4 5 0 mg/cm^3 、多孔度 7 0 %）を用いた。

【 0 0 9 3 】

[比較例 3]

正極用集電体 c として、実施例 1 において使用した発泡状ニッケル（スズをめっきする前のもの）を使用した以外は、実施例 1 と同様にして正極 G を作製した。

これ以降の操作は実施例 1 と全く同じにしてコイン型のキャパシタ M を作製した。

【 0 0 9 4 】

[比較例 4]

正極用集電体 d として、実施例 1 とは異なり、スズめっき後の熱処理工程を行わずに作製した正極用集電体 d を使用した以外は、実施例 1 と同様にして正極 H を作製した。

これ以降の操作は実施例 1 と全く同じにしてコイン型のキャパシタ N を作製した。

【 0 0 9 5 】

< 静電容量の評価 >

実施例 1 ~ 1 0、比較例 1 ~ 4 と同様のキャパシタをそれぞれ 1 0 個作製し、充電を 2 mA/cm^2 で 2 時間、放電を 1 mA/cm^2 で行い、初期静電容量及び充電電圧を調べた。それらの平均値を表 1 に示す。

【 0 0 9 6 】

10

20

30

40

【表 1】

	セル	電極 正極－負極	静電容量 (F)	充電電圧 (V)
実施例 1	A	A－A'	1.43	4.2
実施例 2	B	B－A'	1.45	4.2
実施例 3	C	C－A'	1.44	4.2
実施例 4	D	D－A'	1.46	4.2
実施例 5	E	E－A'	1.43	4.2
実施例 6	F	A－B'	1.40	4.2
実施例 7	G	B－B'	1.44	4.2
実施例 8	H	C－B'	1.43	4.2
実施例 9	I	D－B'	1.43	4.2
実施例 10	J	E－B'	1.41	4.2
比較例 1	K	F－A'	0.51	4.2
比較例 2	L	A－A	1.42	2.5
比較例 3	M	G－A'	1.39	充電不能
比較例 4	N	H－A'	1.40	充電不能

10

20

【0097】

表 1 から明らかなように、本発明のキャパシタは、比較例 1 の A1 箔を使用したキャパシタよりも、静電容量が大きく、作動電圧の範囲も通常の構成のキャパシタ（比較例 2）より大きいため、エネルギー密度が向上できる。また、比較例 3、4 に関しては Sn が含まれていない、拡散が不足しているなどの理由でニッケルが露出しており、4.2 V の充電を行うとニッケルの溶出・酸化が起こって充電電圧が上がらず充電できなかった。

【0098】

< 耐久性試験 1 >

次に、キャパシタ特性として重要な耐久性を調べた。高電圧で保持されたときの耐久性は、バックアップ用などの用途で重要である。65 で表 1 に示した各セルの充電電圧を印加しながら 2000 時間保持した。その後 25 にして静電容量を測定し、初期からの静電容量の変化率を調べた。結果を表 2 に示す。

30

【0099】

【表 2】

	静電容量(F)		
	初期	2000時間後	減少率(%)
実施例 1	1.43	1.28	10.5
実施例 2	1.45	1.31	9.7
実施例 3	1.44	1.31	9.0
実施例 4	1.46	1.32	9.6
実施例 5	1.43	1.29	9.8
実施例 6	1.40	1.25	10.7
実施例 7	1.44	1.30	9.7
実施例 8	1.43	1.30	9.1
実施例 9	1.43	1.30	9.1
実施例 10	1.41	1.27	9.9
比較例 1	0.51	0.44	13.7
比較例 2	1.42	1.28	9.9
比較例 3	1.39	試験不能	—
比較例 4	1.40	試験不能	—

10

20

【0100】

表 2 から明らかなように、実施例は従来の構成である比較例と同様、2000 時間経過後も静電容量及び内部抵抗の変化は小さかった。したがって、本発明のキャパシタは、高い静電容量が得られるとともに、耐久性に優れていることが分かった。

【0101】

< 耐久性試験 2 >

別の耐久性評価法として充放電サイクル特性を調べた。サイクル特性はセルの寿命を現す重要な指標である。条件として、雰囲気温度 45 で 2.5 ~ 4.2 V の間で 1 mA の定電流による充放電サイクルを 1 万回繰り返し、1 万サイクル後の放電容量を測定し、初期容量と比較して評価を行った（比較例 2 は電気二重層キャパシタであるため、電圧範囲は 0.5 ~ 2.5 V）。その結果を表 3 に示す。

30

【0102】

【表 3】

	静電容量(F)		
	初期	1万サイクル後	減少率(%)
実施例 1	1.43	1.30	9.1
実施例 2	1.45	1.33	8.3
実施例 3	1.44	1.33	7.6
実施例 4	1.46	1.34	8.2
実施例 5	1.43	1.32	7.7
実施例 6	1.40	1.28	8.6
実施例 7	1.44	1.32	8.3
実施例 8	1.43	1.32	7.7
実施例 9	1.43	1.32	7.7
実施例 10	1.41	1.30	7.8
比較例 1	0.51	0.44	13.7
比較例 2	1.42	1.32	7.0
比較例 3	1.39	試験不能	—
比較例 4	1.40	試験不能	—

10

20

【0103】

表 3 から明らかなように、実施例は従来の構成である比較例と同様、1万サイクル経過後も静電容量の変化は小さかった。したがって、本発明のキャパシタは、高い静電容量が得られるとともに、寿命に優れていることが分かった。

以上により、本発明の集電体をキャパシタ用の電極に用いた場合、従来のキャパシタに比べて容量・耐久性に優れたキャパシタを提供できることが分かった。

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

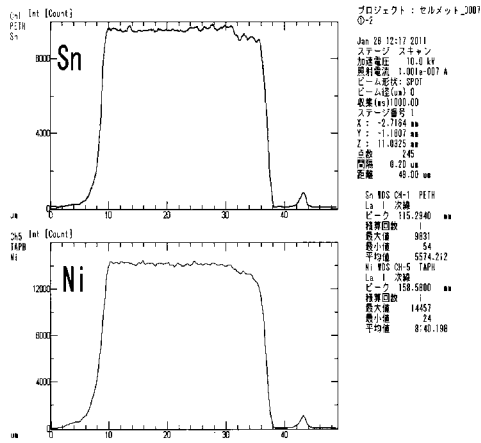
30

【産業上の利用可能性】

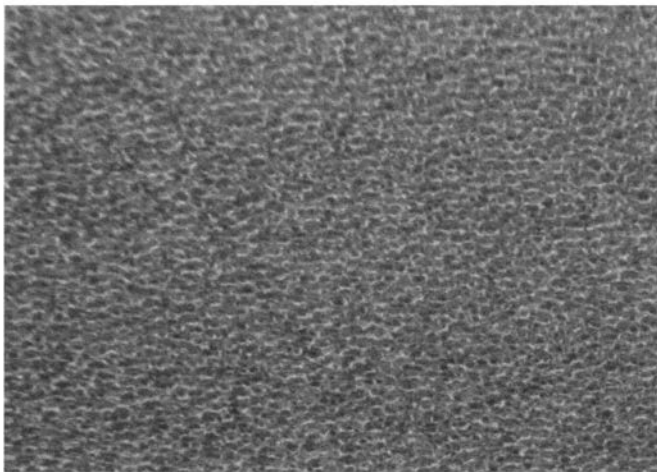
【0104】

本発明のキャパシタは静電容量が大きく、耐久性に優れているため、例えばハイブリッド車、燃料自動車等の自動車用のキャパシタとして好適に用いることができる。

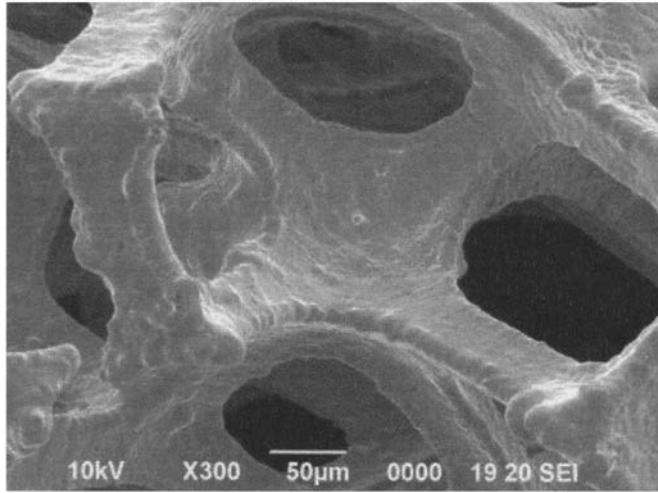
【 図 3 】



【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 真嶋 正利

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

(72)発明者 栗津 知之

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

Fターム(参考) 5E078 AA01 AA08 AB06 BA13 BA18 BA26 BA38 BA44 BA53 BB24
DA04 DA05 FA04 FA06 FA12