

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-138408
(P2012-138408A)

(43) 公開日 平成24年7月19日(2012.7.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 G 9/058 (2006.01)	HO 1 G 9/00 3 O 1 A	5 E 0 7 8
HO 1 G 9/016 (2006.01)	HO 1 G 9/00 3 O 1 F	5 H 0 1 7
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 7	5 H 0 2 9
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 1	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 1	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-288212 (P2010-288212)
(22) 出願日 平成22年12月24日 (2010.12.24)

(71) 出願人 000134257
NECトーキン株式会社
宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号
(72) 発明者 前田 光司
宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号
NECトーキン株式会社内
(72) 発明者 大家 昌子
宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号
NECトーキン株式会社内
(72) 発明者 羽藤 之規
宮城県仙台市太白区郡山六丁目7番1号
NECトーキン株式会社内
Fターム(参考) 5E078 AA03 AA07 AA14 AB06 BA09
FA04 FA23

最終頁に続く

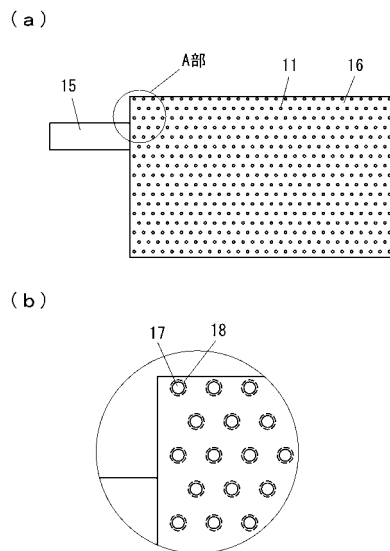
(54) 【発明の名称】 電気化学デバイスおよびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 製造コストを低減し、自己放電不良がなく、且つ内部抵抗が低く、高容量である電気化学デバイスおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 集電体の少なくとも一方の主面に活物質を配した活物質電極シート16を形成した電極板に貫通孔11を形成し、活物質電極シートに形成された貫通孔17の開孔径が集電体に形成された貫通孔18の開孔径よりも小さく、集電体の貫通孔の開孔径は、0.01mm以上5mm以下で、集電体の貫通孔の開孔率は、前記集電体の面積に対して0.1%以上30%以下とする。

【選択図】 図8



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属箔からなる集電体の少なくとも一方の主面に活物質を配した活物質電極シートが形成された正極電極板および負極電極板と、前記正極電極板と前記負極電極板の間に積層されたセパレータを有する電気化学素子と、前記正極電極板および前記負極電極板にそれぞれ電氣的に接続された正極外部端子板および負極外部端子板と、前記電気化学素子を内蔵し、電解液を充填し、密閉する外装フィルムシートを備える電気化学デバイスであって、前記正極電極板および前記負極電極板の少なくとも一方には、前記集電体および活物質電極シートを貫通する複数の貫通孔を有し、前記活物質電極シートの貫通孔の開孔径が前記集電体の貫通孔の開孔径よりも小さいことを特徴とする電気化学デバイス。

10

【請求項 2】

前記集電体の貫通孔の内壁は、前記活物質で覆われていることを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 3】

前記集電体の貫通孔の開孔径は、0.01 mm 以上 5 mm 以下であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 4】

前記集電体の貫通孔の開孔率は、前記集電体の面積に対して 0.1 % 以上 30 % 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載の電気化学デバイス。

【請求項 5】

金属箔からなる集電体の少なくとも一方の主面に、活物質を配した活物質電極シートを形成した正極電極板および負極電極板と、前記正極電極板および前記負極電極板の間に積層するセパレータとを有する電気化学素子と、前記正極電極板および前記負極電極板にそれぞれ電氣的に接続される正極外部端子板および負極外部端子板と、前記電気化学素子を内蔵し、電解液を充填し、密閉する外装フィルムシートを備える電気化学デバイスの製造方法であって、前記正極電極板および負極電極板の少なくとも一方には、前記集電体および活物質電極シートを貫通する複数の貫通孔を形成し、前記貫通孔を形成後に、前記活物質電極シートの貫通孔の開孔径が前記集電体の貫通孔の開孔径よりも小さくなるように加工することを特徴とする電気化学デバイスの製造方法。

20

【請求項 6】

前記集電体の貫通孔の内壁を、前記活物質で覆うことを特徴とする請求項 5 に記載の電気化学デバイスの製造方法。

30

【請求項 7】

前記集電体の貫通孔の開孔径を、0.01 mm 以上 5 mm 以下とすることを特徴とする請求項 5 または請求項 6 に記載の電気化学デバイスの製造方法。

【請求項 8】

前記集電体の貫通孔の開孔率を、前記集電体の面積に対して 0.1 % 以上 30 % 以下とすることを特徴とする請求項 5 乃至請求項 7 のいずれか一項に記載の電気化学デバイスの製造方法。

【請求項 9】

前記電気化学デバイスが、リチウムイオン二次電池またはハイブリッドキャパシタであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載の電気化学デバイス。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオンキャパシタ、リチウムイオン二次電池などの電気化学デバイスおよびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ラミネートフィルムによる外装構造を有する充放電可能な電池機能を有する電気化学デ

50

バイスとしては、電気二重層キャパシタ、リチウムイオン二次電池などがあり、また近年は、電気二重層キャパシタの正極とリチウムイオン二次電池の負極とを組み合わせたハイブリッドタイプのキャパシタ（以下ハイブリッドキャパシタ）も知られている。

【0003】

上述したような電気化学デバイスは、電気自動車などのモータ駆動用のエネルギー源、あるいはエネルギー回生システムのキーデバイスとして、さらには無停電電源装置、風力発電、太陽光発電への応用など、CO₂排出量削減に寄与する様々な新しい用途への適用が検討されており、次世代のデバイスとしてその期待度の高いデバイスである。

【0004】

近年、モータ駆動用のエネルギー源、エネルギー回生システム用途への適用において、電気化学デバイスへの更なる高エネルギー密度化および低抵抗化が求められている。

10

【0005】

電気二重層キャパシタは、使用する電解液の種類により、水系電解液タイプと、非水系電解液タイプとに分類される。単一の電気二重層キャパシタの耐電圧は、水系電解液タイプの場合で1.2V程度、非水系電解液タイプの場合でも2.7V程度である。電気二重層キャパシタが蓄積可能なエネルギー容量を増加させるためには、この耐電圧をさらに高くすることが重要であるが、現状の構成では困難であるという課題がある。

【0006】

一方、リチウムイオン二次電池は、リチウム含有遷移金属酸化物を主成分とする正極、リチウムイオンを吸蔵、脱離する炭素材料を主成分とする負極、およびリチウム塩を含む有機系電解液とから構成されている。リチウムイオン二次電池を充電すると、正極からリチウムイオンが脱離して負極の炭素材料に吸蔵され、放電したときは逆に負極からリチウムイオンが脱離して正極の金属酸化物に吸蔵される。リチウムイオン二次電池は電気二重層キャパシタに比べて高電圧、高容量であるという性質を有するが、一方でその内部抵抗が高く、低抵抗化が困難であるという課題がある。

20

【0007】

ハイブリッドキャパシタは、正極に活性炭を用い、負極にリチウムイオンを吸蔵、脱離する炭素材料を用いている。充放電時に負極においてリチウムイオンの吸蔵、脱離反応を伴うことから、キャパシタ内部で実際に生じる両電極間の電位差は、負極にリチウム金属を用いた場合により近い、より卑な値にて推移する。従って、従来の正極、負極に活性炭を用いた電気二重層キャパシタと比較してより高耐電圧化することができ、よって蓄積可能なエネルギー量を電気二重層キャパシタと比較して大きく増加させる（高エネルギー化）ことが可能であり、且つ低抵抗であることから、上記の課題を解決するデバイスとして有力である。

30

【0008】

電気化学デバイスの更なる高エネルギー化に関する解決策として、以下に示すような負極由来のリチウムを含有させる技術を応用することも行われている。

【0009】

実用化されているリチウム二次電池は、グラファイト等の炭素材料を負極に、LiCoO₂、LiMn₂O₄等のリチウム含有金属酸化物を正極に用い、電池組立後、充電することにより正極のリチウム含有金属酸化物から負極にリチウムを供給し、更に放電では負極リチウムを正極に戻すという、ロッキングチェア型である。これは、予め電池内に正極由来、負極由来のリチウムを含有させ、このリチウムから正極または負極に挿入することによって高容量化、すなわち高エネルギー化が達成されている。具体的には、負極上にリチウム金属箔を貼り合わせ、正極およびセパレータとともに電池セル内に挿入し、電解液を注液し、負極とリチウム金属箔の電氣的な接触により負極に予めリチウムを挿入する方法である。しかしながら、各負極にリチウム金属箔を貼り合わせしなければならないこと、またリチウム金属箔の厚み下限に限界があるため負極電極の厚みが厚くなり電池設計上の制約が出てしまうことが課題である。

40

【0010】

50

上記の課題に対して、特許文献 1 には、正極、負極並びに電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液を備えた有機電解質電池であって、正極集電体および負極集電体が、それぞれ表裏面を貫通する孔を備え、負極由来のリチウムが負極あるいは正極と対向して配置されたりチウムとの電気化学的接触により担持されている有機電解質電池が記載されている。

【0011】

特許文献 1 では、正極集電体および負極集電体に表裏面を貫通する孔を備えたパンチングメタルやエキスパンドメタルを用いている。負極由来のリチウムが負極あるいは正極と対向して配置されたりチウムとの電気化学的接触により複数枚の集電体間をリチウムイオンが積層方向に移動し挿入される。

10

【0012】

また、特許文献 2 には、正極および負極の少なくとも一方に孔または溝を設けた非水電解質二次電池が提案されている。特許文献 2 では、集電体の両面に電極ペーストを塗布した正極および負極を作製し、その後打ち抜きによって貫通孔を形成する構成となっている。

【0013】

上記の特許文献 1 や特許文献 2 に構成により、リチウム金属箔の厚みによる設計の制約や各電極の貼り合わせがないように改善がなされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0014】

【特許文献 1】国際公開第 1998/33227 号

【特許文献 2】特開平 9 - 283116 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

今後期待される電気自動車などのモータ駆動用のエネルギー源、あるいはエネルギー回生システムにおいては高エネルギーが求められる上に高出力が必須であるため、電池の内部抵抗増加は大きな課題である。

【0016】

30

特許文献 1 に記載の正極および負極の集電体に貫通孔を有するエキスパンドメタルやパンチングメタルを用いる工法は、積層した電極、捲回し複数枚重なりあった電極間も貫通孔を介してリチウムイオンが移動し各電極由来リチウムから各電極へ挿入が可能となるため高エネルギー化に有用な方法である。その一方で集電体に貫通孔を有するエキスパンドメタル、パンチングメタルを用いるため集電性悪化による電池の内部抵抗の増加が課題となる。

【0017】

またエキスパンドメタル、パンチングメタルの資材コストは貫通孔等の加工をしていない箔集電体に対して約 10 倍であり、資材費、すなわち製品コストが高くなる。さらに、金型で成形する貫通孔の開孔径は大きく、塗工時片面塗工では電極スラリーが抜け落ちるため自己放電不良が多くなり、マルチコート等による両面同時塗工が必須となる。両面同時塗工は、片面塗工と比較し塗工厚みの調整が難しくバラツキも大きくなることや、また塗工前の状態で集電体に貫通孔を有するため、集電体の強度が貫通孔の無い集電体と比較して著しく劣り、塗工時の加工スピードの調整等が必要となる。このため、電極製造工程が煩雑化し、製造コストが増大するという課題がある。

40

【0018】

一方、特許文献 2 に記載の電極に貫通孔を形成する方法は、製造も容易で、資材費も低減できるが、電極ペーストを塗布した集電体からなる電極を打ち抜き貫通孔を形成する構成であるので、貫通孔の内壁に集電体が露出している状態となる。この露出部分は抵抗が低いいため、充放電の際に露出部分に電流が集中し、露出部分付近にリチウムのデンドライ

50

ドが生成しやすく、デンドライドの成長により、正極、負極間の内部短絡を招き、自己放電不良の発生によって製品寿命が短くなる可能性がある。

【0019】

従って、本発明の目的は、製造コストを低減し、自己放電不良がなく、且つ内部抵抗が低く、高容量である電気化学デバイスおよびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明の電気化学デバイスは、上記の課題を解決するためになされたもので、集電体の少なくとも一方の主面に活物質を配した活物質電極シートを形成した電極板に貫通孔を形成し、前記活物質電極シートの貫通孔の開孔径が前記集電体の貫通孔の開孔径よりも小さくし、前記集電体の内壁を覆う構造となっている。

10

【0021】

すなわち、本発明によれば、金属箔からなる集電体の少なくとも一方の主面に活物質を配した活物質電極シートが形成された正極電極板および負極電極板と、前記正極電極板と前記負極電極板の間に積層されたセパレータを有する電気化学素子と、前記正極電極板および前記負極電極板にそれぞれ電氣的に接続された正極外部端子板および負極外部端子板と、前記電気化学素子を内蔵し、電解液を充填し、密閉する外装フィルムシートを備える電気化学デバイスであって、前記正極電極板および前記負極電極板の少なくとも一方には、前記集電体および活物質電極シートを貫通する複数の貫通孔を有し、前記活物質電極シートの貫通孔の開孔径が前記集電体の貫通孔の開孔径よりも小さいことを特徴とする電気化学デバイスが得られる。

20

【0022】

また、本発明によれば、前記集電体の貫通孔の内壁は、前記活物質で覆われていることを特徴とする上記の電気化学デバイスが得られる。

【0023】

また、本発明によれば、前記集電体の貫通孔の開孔径は、0.01mm以上5mm以下であることを特徴とする上記の電気化学デバイスが得られる。

【0024】

また、本発明によれば、前記集電体の貫通孔の開孔率は、前記集電体の面積に対して0.1%以上30%以下であることを特徴とする上記の電気化学デバイスが得られる。

30

【0025】

また、本発明によれば、金属箔からなる集電体の少なくとも一方の主面に、活物質を配した活物質電極シートを形成した正極電極板および負極電極板と、前記正極電極板および前記負極電極板の間に積層するセパレータとを有する電気化学素子と、前記正極電極板および前記負極電極板にそれぞれ電氣的に接続される正極外部端子板および負極外部端子板と、前記電気化学素子を内蔵し、電解液を充填し、密閉する外装フィルムシートを備える電気化学デバイスの製造方法であって、前記正極電極板および負極電極板の少なくとも一方には、前記集電体および活物質電極シートを貫通する複数の貫通孔を形成し、前記貫通孔を形成後に、前記活物質電極シートの貫通孔の開孔径が前記集電体の貫通孔の開孔径よりも小さくなるように加工することを特徴とする電気化学デバイスの製造方法が得られる。

40

【0026】

また、本発明によれば、前記集電体の貫通孔の内壁を、前記活物質で覆うことを特徴とする上記の電気化学デバイスの製造方法が得られる。

【0027】

また、本発明によれば、前記集電体の貫通孔の開孔径を、0.01mm以上5mm以下とすることを特徴とする上記の電気化学デバイスの製造方法が得られる。

【0028】

また、本発明によれば、前記集電体の貫通孔の開孔率を、前記集電体の面積に対して0.1%以上30%以下とすることを特徴とする上記の電気化学デバイスの製造方法が得ら

50

れる。

【0029】

また、本発明によれば、前記電気化学デバイスが、リチウムイオン二次電池またはハイブリッドキャパシタであることを特徴とする上記の電気化学デバイスが得られる。

【発明の効果】

【0030】

本発明の電気化学デバイスでは、貫通孔を有する高価なエキスパンドメタルやパンチングメタル等を集電体に用いず、金属箔を用いることで資材費の低減、電極塗工の製造コスト低減、さらには集電性の悪化による内部抵抗の増加を抑制することができる。正極電極板および負極電極板に貫通孔を形成し、その貫通孔を介し、予めリチウム挿入用電極板から負極活物質電極シートにリチウムを挿入することで、高容量化が可能となる。また集電体の貫通孔の開孔径より活物質電極シートの貫通孔の開孔径を小さくすることで、自己放電不良の改善ができる。

10

【0031】

本発明により、製造コストを低減し、自己放電不良がなく、且つ内部抵抗が低く、高容量である電気化学デバイスおよびその製造方法の提供が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】本発明のハイブリッドキャパシタの形状および内部構成を示す図で、図1(a)は平面図、図1(b)は正面図、図1(c)は図1(a)のA-A線断面図。

20

【図2】本発明のハイブリッドキャパシタの内部の電気化学素子の構成を示す図で、図2(a)は正極電極板の平面図、図2(b)はセパレータの平面図、図2(c)は負極電極板の平面図。

【図3】本発明のハイブリッドキャパシタの電気化学素子の斜視図。

【図4】本発明のハイブリッドキャパシタの外部端子板を取り付けた電気化学素子の斜視図。

【図5】本発明のハイブリッドキャパシタの負極にリチウムを挿入するリチウム挿入用電極板とリチウム挿入用外部端子の平面図。

【図6】本発明のハイブリッドキャパシタの電気化学素子にリチウム挿入用電極板をセットした状態の斜視図。

30

【図7】本発明のハイブリッドキャパシタのリチウム挿入用電極板を内蔵した平面図。

【図8】本発明の電気化学デバイスの電極板について詳細に説明する図で、図8(a)は平面図、図8(b)はA部拡大図。

【図9】従来のハイブリッドキャパシタの円状パンチングメタルに活物質電極シートを形成した電極板の平面図。

【図10】従来のハイブリッドキャパシタのエキスパンドメタルに活物質電極シートを形成した電極板の平面図。

【発明を実施するための形態】

【0033】

本発明の電気化学デバイスは、セパレータを介して対向する正極活物質電極シートと正極集電体を備える正極電極板と、リチウムを可逆的に吸蔵、脱離可能な負極活物質電極シートと負極集電体を備える負極電極板と、リチウム塩含有の有機電解液を含む電気化学素子と、正極電極板および負極電極板にそれぞれ電氣的に接続される正極外部端子板および負極外部端子板と、電気化学素子を内蔵し周縁部にて密閉する外装フィルムシートを有している。負極活物質電極シートには、電気化学素子に対して積層方向に配置するリチウム挿入用電極板から電気化学的手法によりリチウムが挿入される。また、正極電極板および負極電極板の活物質電極シートが形成されている部分に、少なくとも1つの貫通孔が形成されている。正極電極板および負極電極板に形成された貫通孔を介し負極活物質電極シートにリチウムが挿入される。

40

【0034】

50

さらに、本発明の電気化学デバイスは、アルミニウム、ステンレス等の正極集電体上に正極活物質電極シートが形成された正極電極板と、銅、ニッケル、ステンレス等の負極集電体上に負極活物質電極シートが形成された負極電極板に、予めレーザーマーカによるレーザー加工、又は金型によるプレス加工、ロールパンチング装置等で貫通孔が形成される。

【0035】

ここで、正極電極板と負極電極板は、集電体の材質および表面処理方法、活物質電極シートの材質が異なるが、集電体に活物質電極シートを形成し、さらに貫通孔を形成するという構成に違いは無いので、どちらにも適用できる場合には、単に集電体、活物質電極シート、電極板と記載して説明する。即ち、集電体は、正極集電体および負極集電体を表し、活物質電極シートは、正極活物質シートおよび負極活物質シートを表すものとする。また、電極板は、正極電極板および負極電極板を表すものとする。

10

【0036】

電極板に貫通孔を形成後、圧延ロールプレス加工、又は金型によるプレス加工により、活物質電極シートに形成された貫通孔の開孔径が集電体の貫通孔の開孔径よりも小さく、さらに集電体の貫通孔の内壁を覆うように、即ち集電体の露出が無く形成されている。また、あらかじめ集電体に貫通孔を形成し、電極をパターン印刷することにより活物質電極シートを形成する方法でも、集電体の露出がなく貫通孔を形成した電極板を作製することも可能であるが、製造の容易さや加工コストを考慮して、前述の電極板に貫通孔を形成後にプレス成形をして、集電体の内壁を活物質電極シートで覆う方法が好ましい。

【0037】

以下に、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

20

【0038】

図1は、本発明のハイブリッドキャパシタの形状および内部構成を示す図で、図1(a)は平面図、図1(b)は正面図、図1(c)は図1(a)のA-A線断面図である。図1(a)に示す通りハイブリッドキャパシタ1は外装フィルムシート4によって被覆されており、一方の短辺から正極外部端子板2および負極外部端子板3がそれぞれ延出している。また、図1(b)に示す通り、負極外部端子板3は上側および下側の外装フィルムシート4の間から外部に導出している。図示しないが正極外部端子板2も同様に外装フィルムシート4から外部に導出している。さらに、図1(c)に示す通りハイブリッドキャパシタ1の内部には、後述する電気化学素子5が内蔵されている。正極電極板は、正極集電体に正極活物質電極シートが形成されている。負極電極板は、負極集電体に負極活物質電極シートが形成されている。正極電極板と負極電極板には、それぞれ正極外部端子板2と負極外部端子板3が接続されている。上側と下側の外装フィルムシート4の間には電解液が充填されており、電気化学素子5は電解液に浸漬された状態となっている。

30

【0039】

外装フィルムシート4は、上側と下側から電気化学素子5を内蔵しているが、周縁部では上側と下側の外装フィルムシート4同士が互いに接着して電解液を含む内容物を密封し、その漏出を防ぐ構成となっている。また、正極外部端子板2および負極外部端子板3が外部に導出する位置(接合部)では、各外部端子板の周囲を被覆して封止する構成となっている。従って、ハイブリッドキャパシタ1は、外装フィルムシート4同士の接着、および外装フィルムシート4による正極外部端子板2と負極外部端子板3の接合部の周囲の被覆によって完全に密封されている。

40

【0040】

図2は、本発明のハイブリッドキャパシタの内部の電気化学素子の構成を示す図で、図2(a)は正極電極板の平面図、図2(b)はセパレータの平面図、図2(c)は負極電極板の平面図である。図2(a)に示す正極電極板は、正極集電体とその主面に形成された正極活物質電極シート8からなる。ここで正極集電体には、正極活物質電極シート8が形成されているため図には示されていない。正極活物質電極シート8は、一般的にはアルミニウムやアルミニウム合金などの金属箔からなる正極集電体の片面もしくは両面に形成され、炭素材料を主成分とする活物質を多量に含む電極合剤層であって、バインダおよび

50

導電剤を含むことが多い。正極電極板延出部 6 は、一般には正極活物質電極シート 8 が形成された正極集電体の一部を延出させたものであるが、何らかの薄い金属体を正極集電体に溶接や圧着などの方法により固定したものでよい。正極電極板には、レーザ加工等により両面が貫通する貫通孔 11 が形成されている。

【0041】

図 2 (b) に示すセパレータ 10 は絶縁性の薄板であり、一般には正極活物質電極シート 8、負極活物質電極シート 9 よりもやや大きく構成され、電解液が浸透しやすい素材であることが必要である。

【0042】

図 2 (c) に示す負極電極板は、負極集電体とその主面に形成された負極活物質電極シート 9 からなる。ここで負極集電体には、負極活物質電極シート 9 が形成されているため図には示されていない。負極活物質電極シート 9 は、一般的には銅や銅合金などの金属箔からなる負極集電体の片面もしくは両面に、炭素材料を主成分とする活物質を多量を含む電極合剤層であって、バインダおよび導電剤を含むことが多い。負極電極板延出部 7 は、一般には負極活物質電極シート 9 が形成された負極集電体の一部を延出させたものであるが、何らかの薄い金属体を負極集電体に溶接や圧着などの方法により固定したものでよい。負極電極板には、レーザ加工により両面が貫通する貫通孔 11 が形成されている。なお、図 2 (c) では正極活物質電極シート 8 と同一形状とした場合を示しているが、両者の面積や形状は同一でなくても構わない。さらに、正極活物質電極シート 8 および負極活物質電極シート 9 の寸法形状や枚数は、必ずしも同一である必要はない。

【0043】

図 1 に示した電気化学素子 5 は、例えば、上から図 2 (b) に示すセパレータ、図 2 (c) に示す負極電極板、図 2 (b) に示すセパレータ、図 2 (a) に示す正極電極板の順で積層したものである。上側の外装フィルムシート 4 の内部の接着層と最上部の負極電極板の間、正極電極板と負極電極板の間および最下部の負極電極板と下側の外装フィルムシートの 4 内部の接着層の間には、必ずセパレータが 1 枚ずつ挿入されている。すなわち、外装フィルムシート 4 内において電気化学素子 5 の構成は、セパレータ / 負極電極板 / セパレータ / 正極電極板 / セパレータ / ・ ・ / セパレータ / 正極電極板 / セパレータ / 負極電極板 / セパレータとなっている。

【0044】

図 3 は、本発明のハイブリッドキャパシタの電気化学素子の斜視図である。電気化学素子 5 は、上述したようにセパレータを介して正極電極板と負極電極板を積層して構成されている。この正極電極板と負極電極板の一方の短辺から、正極電極板延出部 6 および負極電極板延出部 7 がそれぞれ引き出されている。

【0045】

図 4 は、本発明のハイブリッドキャパシタの外部端子板を取り付けた電気化学素子の斜視図である。電気化学素子 5 に、正極外部端子板 2 と負極外部端子板 3 とを取り付けた構成となっている。電気化学素子 5 の一方の短辺から延出している複数枚の正極電極板延出部 6 と正極外部端子板 2 が、また同じく延出している複数枚の負極電極板延出部 7 と負極外部端子板 3 が超音波溶接により接合されている。接合方法は、超音波溶接に限られるものではなく、抵抗溶接、レーザ溶接などでもよい。

【0046】

図 5 は、本発明のハイブリッドキャパシタの負極にリチウムを挿入するリチウム挿入用電極板とリチウム挿入用外部端子の平面図である。リチウム挿入用電極板 12 は、銅などの金属箔からなる集電体に延出している一部を除き、金属リチウム 13 を貼り合わせ固定されている。またリチウム挿入用電極板 12 とリチウム挿入用外部端子 14 とが超音波溶接により接合されている。接合方法は、超音波溶接に限られるものではなく、抵抗溶接、レーザ溶接などでもよい。負極活物質電極シートへのリチウム挿入後は、リチウム挿入用電極板を取り出すことが望ましいが、挿入量にあわせた金属リチウムを用い消費させればリチウム挿入用電極板 12 から延伸している電極板部分を最終的に切断してもよい。

【0047】

図6は、本発明のハイブリッドキャパシタの電気化学素子にリチウム挿入用電極板をセットした状態の斜視図である。リチウム挿入用外部端子14を取り付けたリチウム挿入用電極板12の金属リチウムを貼り合わせした面と、正極外部端子板2、負極外部端子板3を取り付けた電気化学素子5が対向するように配置した。本実施の形態では、リチウム挿入用電極板12を、電気化学素子5の片面に対向するように配置したが、複数のリチウム挿入用電極板12を両面に配置しても良いし、金属リチウムを両面に貼り合わせ、電気化学素子の内部に配置してもよい。リチウム挿入用電極板12の集電体として、貫通孔を有するパンチングメタルやエキスパンドメタル等を用いれば金属リチウムを貼り合わせした面を必ずしも電気化学素子と対向する方向にする必要はないが、電気化学素子と対向する方がリチウム挿入の効率がよいため好ましい。

10

【0048】

図7は、本発明のハイブリッドキャパシタのリチウム挿入用電極板を内蔵した平面図である。リチウム挿入用外部端子14を取り付けたリチウム挿入用電極板の金属リチウムを貼り合わせした面と、正極外部端子板2、負極外部端子板3を取り付けた電気化学素子が対向するように配置し、電気化学素子を外装フィルムシート4に内蔵し、電解液を注入して密閉している。外装フィルムシート4は、金属箔とポリオレフィン系フィルムを貼り合わせたラミネートフィルムを使用できる。外装フィルムシート4の内側には熱可塑性樹脂が形成され、熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、酸変性プロピレン、エチレン-メタクリル酸共重合体等が使用できる。

20

【0049】

図8は、本発明の電気化学デバイスの電極板について詳細に説明する図で、図8(a)は平面図、図8(b)はA部拡大図である。図8(a)に示すように、電極板には集電体に活物質電極シート16が形成され、複数の貫通孔11が形成されている。また、図8(b)に示すように、活物質電極シートに形成された貫通孔17は、集電体(図示せず)に形成された貫通孔18よりも開孔径が小さくなっている。さらに集電体に形成された貫通孔18の内壁が、活物質電極シート16で被覆されているのが好ましい。電極板延出部15は、正極電極板と負極電極板を積層したときに交互に配置される。

【0050】

次に、本発明の実施の形態における、正極電極板、負極電極板、セパレータ、正極電極板および負極電極板に形成する貫通孔の製造方法の例を以下に説明する。

30

【0051】

(正極電極板)

正極電極板は、アルミニウム箔またはステンレス箔等からなる金属箔の正極集電体に、炭素材料を主成分とする活物質とバインダ、および導電剤を混合してシート状にした正極活物質電極シートを、一体化させたものである。この活物質となる炭素原料としては、木材、鋸屑、椰子殻、パルプ廃液などの植物系物質、石炭、石油重質油、またはそれらを熱分解して得られる石炭系および石油系ピッチ、石油コークス、カーボンエアロゲル、タールピッチなどの化石燃料系物質、フェノール樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデンなどの合成高分子系物質など各種のものが用いられる。これらの炭素原料を炭化した後に、ガス賦活法もしくは薬品賦活法によって賦活し、比表面積が $700\text{ m}^2/\text{g} \sim 3000\text{ m}^2/\text{g}$ の炭素系活物質を得る。この活物質の比表面積はとくに $1000\text{ m}^2/\text{g} \sim 2000\text{ m}^2/\text{g}$ の場合が好ましい。

40

【0052】

また、バインダとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー等の含フッ素系樹脂、スチレン-ブタジエンゴムのゴム系バインダ、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂などが用いられ、正極活物質電極シートの全体の3質量%~20質量%程度のバインダを含んで作製するのが好ましい。上記の物質の中では特に、ポリテトラフルオロエチレンが耐熱性、耐薬品性、作製されるシート状の分極性電極層の強度の観点から好ましい。さらに、導電剤としては

50

、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック、天然黒鉛、熱膨張黒鉛炭素繊維などから選択される物質を、正極活物質電極シートの全体の5質量%～30質量%程度添加することが好ましい。

【0053】

次に、正極電極板を作製する方法の例について説明する。以下の例では活物質となる炭素原料としてフェノール樹脂を用い、バインダ物質としてポリテトラフルオロエチレン、また導電剤としてケッチェンブラックを選択している。まず、フェノール樹脂を炭化し、賦活して作製した活性炭粉末とポリテトラフルオロエチレンからなるバインダ、およびケッチェンブラックの三者を混練し、次いで圧延を行ってシート状の活物質電極層を成形する。こうして得られた正極活物質電極シートを、アルミニウムまたはステンレスの粗面化された集電体箔に導電性カーボンペーストを用いて接着する。さらに加熱乾燥することで一体化し、これを正極電極板とする。この際に集電体箔に予め延出部を1箇所形成しておき、そこには正極活物質電極シートを接着しないようにすれば、正極外部端子板に接続する正極電極板延出部を形成することができる。

10

【0054】

正極電極板は、上記の方法ではなく、正極活物質電極シートと正極集電体とを重ね合わせて、これらを互いに圧着させる方法で作製してもよい。またこの正極活物質電極シートは正極集電体の片面に接着してもよいし、両面に接着してもよい。さらに、メチルセルロースやポリフッ化ビニリデンなどのバインダを溶媒に溶解した溶液に、上記活物質や導電剤を混合、分散させてスラリーとし、このスラリーを正極集電体の片面あるいは両面に塗工する方法により、正極電極板を作製してもよい。

20

【0055】

(負極電極板)

負極電極板は、銅箔、ニッケル箔またはステンレス箔等からなる金属箔の負極集電体に、炭素材料を主成分とする活物質とバインダ、および導電剤を混合してシート状にした負極活物質電極シートを、一体化させたものである。炭素材料を主成分とする活物質としては、リチウムイオンのドーブ、脱ドーブが可能な、グラファイト、不定形炭素などの炭素系材料を用いることができる。

【0056】

また、バインダとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フルオロオレフィン共重合体架橋ポリマー等の含フッ素系樹脂、ポリブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム等のゴム系バインダ、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂などが用いられ、負極活物質電極シートの全体の3～20質量%程度のバインダを含んで作製するのが好ましい。上記の物質の中では特に、ポリフッ化ビニリデンが耐熱性、耐薬品性、シート強度の観点から好ましい。さらに、導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラックのようなカーボンブラック、天然黒鉛、熱膨張黒鉛炭素繊維が好ましく、負極活物質電極シートの全体の5～30質量%程度添加するのが好ましい。

30

【0057】

次に、負極電極板を作製する方法の例について説明する。以下の例では活物質となる炭素原料として難黒鉛化炭素材料を用い、バインダ物質としてポリテトラフルオロエチレン、また導電剤としてケッチェンブラックを選択している。まず難黒鉛化炭素材料粉末と上記ポリテトラフルオロエチレンからなるバインダ、およびケッチェンブラックの三者を混練し、次いで圧延を行ってシート状の活物質電極層を成形する。こうして得られた負極活物質電極シートを、銅、ニッケルまたはステンレス集電体箔に導電性カーボンペーストを用いて接着する。さらに加熱乾燥することで一体化し、これを負極電極板とする。この際に集電体箔に予め延出部を1箇所形成しておき、そこには負極活物質電極シートを接着しないようにすれば、負極外部端子板に接続する負極電極板延出部を形成することができる。

40

【0058】

負極電極板は、上記の方法ではなく、負極活物質電極シートと負極集電体とを重ね合わせて、これらを互いに圧着させる方法で作製してもよい。またこの負極活物質電極シート

50

は負極集電体の片面に接着してもよいし、両面に接着してもよい。さらに、メチルセルロースやポリフッ化ビニリデンなどのバインダを溶媒に溶解した溶液に、上記活物質や導電剤を混合、分散させてスラリーとし、このスラリーを負極集電体の片面あるいは両面に塗工する方法により、負極電極板を作製してもよい。

【0059】

本発明に使用する正極集電体および負極集電体である金属箔は、従来使用していたパンチングメタルやエキスパンドメタルと価格を比べると、10分の1以下であり、資材費を低減することが可能となる。

【0060】

(セパレータ)

また、正極電極板と負極電極板の間や、外装フィルムシートと負極電極板の間に設置されるセパレータは、厚さが薄く、しかも電子絶縁性およびイオン透過性が高い材料が好ましい。セパレータの構成材料はとくに限定されるものではないが、たとえば、ポリエチレンやポリプロピレンなどの不織布、もしくはビスコースレーヨンや天然セルロースの抄紙などが好適に使用される。セパレータは作製する電気化学デバイスの種別に応じてその構成材料を選定することが好ましい。

【0061】

(貫通孔)

次に、正極電極板および負極電極板の貫通孔の形成方法の例を説明する。本実施の形態においては、市販のグリーンレーザマーカなどを用い、ドライルーム中で電極板にレーザ加工で複数の貫通孔を形成した。レーザ加工による貫通孔形成の際には、基材が高温になるため、不活性ガス雰囲気やドライエアー環境下で加工することが望ましい。貫通孔の円心間距離に応じ、加工順序を調整することが好ましい。使用するレーザマーカは、波長1064nmのYAG・YVO₄レーザでも加工が可能であるが、波長が短く(一例として532nm)、光レーザの吸収率が良いグリーンレーザを用いることが好ましい。また、プレス加工によっても貫通孔を形成でき、電極板の形状、貫通孔の形状に合わせて金型を作製し、油圧式のプレス機を用いるのが好ましい。

【0062】

電極板にレーザ加工あるいはプレス加工し貫通孔を形成した後、電極板にロールプレス装置等でプレス加工することによって、活物質電極シートのみが圧縮され、集電体の貫通孔の開孔径よりも活物質電極シートの貫通孔の開孔径を小さくすることができ、さらには、集電体の貫通孔の内壁を被覆することもできる。また、集電体にレーザ加工、プレス加工し貫通孔を形成した後に、活物質等からなるスラリーパターン塗工することにより、前述と同様の貫通孔を形成することができるが、製造コストを考慮すると前者の工法が好ましい。

【0063】

以上、本発明の実施の形態に係る電気化学デバイスの例として、ハイブリッドキャパシタの場合について示したものである。ハイブリッドキャパシタ以外の電気化学デバイスであるリチウムイオン二次電池の場合であっても、用いられる正極活物質電極シート、負極活物質電極シートの配置や外部端子板に設けた構成、金属箔を内蔵した外装フィルムシートの構成には特段の相違はなく、いずれの場合であっても適用できる。

【実施例】

【0064】

以下、実施例および比較例について説明する。なお実施例1~21および比較例1~3は電気化学デバイスとしてハイブリッドキャパシタを、実施例22および比較例4はリチウムイオン二次電池をそれぞれ作製し、各種評価を行ったものである。

【0065】

(実施例1)

正極活物質である比表面積が1500m²/gのフェノール系活性炭の粉末92質量部と、導電剤として黒鉛8質量部混合した粉末に対し、バインダとしてスチレン-ブタジエ

10

20

30

40

50

ンゴム 3 質量部、カルボキシメチルセルロース 3 質量部、溶媒として水 200 質量部となるように加え、混練してスラリーを得た。次いでエッチング処理により両表面が粗面化された厚さ 20 μm のアルミニウム箔を正極集電体として、その両面に上記スラリーを均一に塗布し、その後乾燥させて圧延プレスし、正極活物質電極シートを得た。また正極活物質電極シートの端面の一部は正極集電体がタブ状に延出して取り出せるようにし、その部分の正極集電体の両面には正極活物質電極シートを形成せず、アルミニウム箔を露出させた。作製した正極電極板の正極活物質電極シート面にレーザマーカにて、ドライエアー環境下で開孔径 0.05 mm、正極電極板の面積に対し、開孔率が 5% になるように貫通孔の数量を調整し、貫通孔の配列は 60° 千鳥型とし加工を施し、正極電極板を貫通する貫通孔を形成した。このときの貫通孔の円心間距離は約 0.21 mm であった。

10

【0066】

貫通孔を形成した正極電極板をロールプレス機にてプレス加工を施し、正極活物質電極シートを圧縮加工することで、厚みが両側にそれぞれ 30 μm の正極活物質電極シートを得た。この正極電極板の厚みは 80 μm であった。正極活物質電極シートを圧縮加工することで、正極集電体の貫通孔の開孔径よりも小さい貫通孔を形成した。貫通孔の大きさは、正極集電体の開孔径が 0.05 mm に対して、正極活物質電極シートの開孔径は約 0.04 mm であった。さらに、プレス加工にて正極活物質電極シートを圧縮したとき、正極活物質は、正極集電体の貫通孔に挿入し正極集電体の内壁を被覆した。

【0067】

負極活物質である難黒鉛化材料粉末 88 質量部と、導電剤としてアセチレンブラック 6 質量部混合した粉末に対し、バインダとしてスチレン-ブタジエンゴム 5 質量部、カルボキシメチルセルロース 4 質量部、溶媒として水 200 質量部となるように加え、混練してスラリーを得た。次いで厚さ 10 μm の銅箔を負極集電体として、その両面に上記スラリーを均一に塗布し、その後乾燥させて圧延プレスし、負極活物質電極シートを得た。また負極活物質電極シートの端面の一部は負極集電体がタブ状に延出して取り出せるようにし、その部分の負極集電体の両面には負極活物質電極シートを形成せず、銅箔を露出させた。正極電極板と同様に、作製した負極電極板の負極活物質電極シート面にレーザマーカにて、ドライエアー環境下で開孔径 0.05 mm、負極電極板の面積に対し、開孔率が 5% になるように貫通孔の数量を調整し、貫通孔の配列は 60° 千鳥型とし加工を施し、負極電極板を貫通する貫通孔を形成した。このときの円心間距離は正極電極板と同様に約 0.21 mm であった。

20

30

【0068】

貫通孔を形成した負極電極板をロールプレス機にてプレス加工を施し、負極活物質電極シートを圧縮加工することで、厚みが両側にそれぞれ 20 μm の負極活物質電極シートを得た。この負極電極板の厚みは 50 μm であった。負極活物質電極シートを圧縮加工することで、負極集電体の貫通孔の開孔径よりも小さい貫通孔を形成した。貫通孔の大きさは、正極集電体の開孔径が 0.05 mm に対して、正極活物質電極シートの開孔径は約 0.04 mm であった。さらに、プレス加工にて負極活物質電極シートを圧縮したとき、負極活物質は、負極集電体の貫通孔に挿入し負極集電体の内壁を被覆した。

40

【0069】

セパレータとして、厚さ 35 μm の天然セルロース材の薄板を使用した。このセパレータの寸法形状は、上記正極電極板延出部および負極電極板延出部を除いた形状よりも寸法が大きくなるように構成した。

【0070】

次いで、セパレータ、負極電極板、セパレータ、正極電極板、セパレータの順番でこれら三者を積層し、電気化学素子を得た。この電気化学素子の最上部と最下部にはそれぞれ必ずセパレータが 1 枚ずつ配置されるようにした。本実施例では、1 試料あたりの積層した正極電極板は 4 枚、負極電極板は 5 枚、セパレータは 10 枚とし、電極板延出部を除いたその寸法は、正極電極板が 53 mm \times 70 mm、負極電極板が 55 mm \times 72 mm、セパレータが 57 mm \times 74 mm とした。また、電極板延出部は、それぞれの活物質電極シ

50

ートの同一短辺から延出し、電極板延出部の寸法は、それぞれ9 mm × 12 mmとした。

【0071】

正極外部端子板は、長さ20 mm × 幅10 mm × 厚さ0.2 mmのアルミニウム材を使用し、負極外部端子板は、長さ20 mm × 幅10 mm × 厚さ0.2 mmのニッケル材を使用した。外装フィルムシートから導出している領域は、長さ10 mm × 幅10 mmであった。外装フィルムシートと熱接着する面には、酸変性ポリオレフィン樹脂からなるシーラントが両面に施されているものを使用した。

【0072】

次に、電気化学素子から延出している正極電極板延出部および負極電極板延出部を各々束ね、一括して外部端子板の端部にそれぞれ超音波溶接により固定した。

10

【0073】

また、銅箔に金属リチウムを貼り合わせリチウム挿入用電極板を作製し、延出させた銅箔にリチウム挿入用外部端子を超音波溶接により固定した。このリチウム挿入用電極板を、外部端子板を溶接した電気化学素子の片面に、金属リチウムが電気化学素子と対向するように配置させた。

【0074】

上述の電気化学素子および金属リチウム挿入用電極板を、2枚の外装フィルムシートで包み込み、正極外部端子板、負極外部端子板、リチウム挿入用外部端子が配置された二つの短辺と、一つの長辺の三辺の周縁部を熱圧着し、内面に形成した酸変性ポリオレフィン樹脂からなる熱可塑性樹脂層を接合させて袋状とした。この外装フィルムシートの内面の熱可塑性樹脂層の厚みは40 μmとした。

20

【0075】

次に、電気化学素子および金属リチウム挿入用電極板を内蔵した、袋状の2枚の外装フィルムシートの内部に電解液を注入した。電解液は、六フッ化リン酸リチウムをプロピレンカーボネートとジエチルカーボネートを1:1の割合で混合させた混合溶媒に溶解させ、1.0 mol/lの濃度に調製したものを使用した。電解液を注入した後に、2枚の外装フィルムシートの残る一辺を、真空雰囲気中にて熱圧着により封止した。

【0076】

最後に、電気化学的手法によりリチウム挿入用電極板から負極の活物質電極シートにリチウムを挿入した。挿入量は、負極活物質重量に対し400 mAh/gとした。リチウム挿入完了後、ラミネート短辺を開封し、リチウム挿入用電極板を取り出した。開封したラミネート辺を真空雰囲気中にて再度熱圧着し封止した。

30

【0077】

以上の方法により、積層型のハイブリッドキャパシタを得た。この方法により作製したハイブリッドキャパシタは50個であった。

【0078】

(比較例1~3:従来技術による場合)

実施例1と同様の方法により、ハイブリッドキャパシタ50個を、以下に説明するそれぞれの条件ごとに作製した。作製したハイブリッドキャパシタの寸法形状は実施例1の場合と全く同一である。

40

【0079】

比較例1~3では、従来 of ハイブリッドキャパシタを作製した。図9は、従来 of ハイブリッドキャパシタの円状パンチングメタルに活物質電極シートを形成した電極板の平面図である。図10は、従来 of ハイブリッドキャパシタのエキスパンドメタルに活物質電極シートを形成した電極板の平面図である。比較例1、2は図9に示すように、集電体にプレス加工したパンチングメタルを使用し、電極板延出部25は、集電体と一体に形成した。比較例3は図10に示すように、集電体に箔を網目(菱型)状に機械加工したエキスパンドメタルを使用し、電極板延出部35は、集電体と一体に形成した。それぞれの集電体に、実施例1と同じ活物質含有スラリーを用い、マルチコートにより塗工を施し、活物質電極シート26、36を形成し、正極電極板および負極電極板を得た。比較例1~3にお

50

いて、正極集電体は厚み20 μ mのアルミニウムとし、正極活物質電極シートの厚みを両側にそれぞれ30 μ mとして、正極電極板の厚みは80 μ mにした。負極集電体は厚み10 μ mの銅とし、負極活物質電極シートの厚みを両側にそれぞれ20 μ mとして、負極電極板の厚みは50 μ mにした。

【0080】

また、比較例1では、開孔径1mm、開孔率10%、貫通孔配列を60°千鳥型とした。このときの円心間距離は約3.01mmとした。比較例2では、開孔径1mm、開孔率30%、貫通孔配列を60°と、円心間距離は1.73mmとした。集電体と活物質電極シートの形成方法以外は、実施例1と同様の条件で、ハイブリッドキャパシタ50個ずつ作製した。

10

【0081】

比較例3は、網目状の貫通孔を有するエキスバンドメタルを集電体として使用し、比較例2と同じ開孔率が30%のものを使用した。活物質電極シートの形成方法は、比較例1、2と同様の方法で行い、またそれ以外の構成および製造方法は実施例1と同様の条件とし、ハイブリッドキャパシタを50個作製した。

【0082】

(実施例2~8、比較例4、5：開孔率)

実施例1と同様の方法により、ハイブリッドキャパシタ50個を、以下に説明するそれぞれの条件ごとに作製した。作製したハイブリッドキャパシタの寸法形状は実施例1の場合と全く同一とした。

20

【0083】

実施例1の試料と、実施例2~8、比較例4、5の試料の異なる点は、電極板に形成された貫通孔の各電極板の面積に対する開孔率である。比較例4では0.05%、実施例2では0.1%、実施例3では0.5%、実施例4では1%、実施例5では2%、実施例6では10%、実施例7では20%、実施例8では30%、比較例5では40%とした。これらの試料によって、開孔率による違いの評価を行った。なお、電極板に貫通孔を形成した後、ロールプレスにより圧縮し、活物質電極シートの貫通孔は集電体の貫通孔よりも小さくなるため、活物質電極シートの開孔率は、上記に示したものよりも小さい値となる。

【0084】

(実施例9~15、比較例6、7：開孔径)

実施例1と同様の方法により、ハイブリッドキャパシタ50個を、以下に説明するそれぞれの条件ごとに作製した。作製したハイブリッドキャパシタの寸法形状は実施例1の場合と全く同一とした。

30

【0085】

実施例1の試料と、実施例9~15、比較例6、7の試料の異なる点は、電極板に形成した開孔径だけである。比較例6では0.005mm、実施例9では0.01mm、実施例10では0.03mm、実施例11では0.1mm、実施例12では0.2mm、実施例13では1mm、実施例14では2mm、実施例15では5mm、比較例7では7mmであった。これらの試料によって、開孔径による違いの評価を行った。なお、電極板に貫通孔を形成した後、ロールプレスにより圧縮し、活物質電極シートの貫通孔は集電体の貫通孔よりも小さくなるため、活物質電極シートの開孔径は、上記に示したものよりも平均0.005mm程度小さい値となるが、開孔径が0、すなわち貫通孔が閉塞されることはなかった。

40

【0086】

(実施例16~18：貫通孔の形成方法)

実施例13と同様の方法により、ハイブリッドキャパシタ50個を、以下に説明するそれぞれの条件ごとに作製した。作製したハイブリッドキャパシタの寸法形状は実施例13の場合と全く同一である。

【0087】

実施例13の試料と、実施例16、17の試料の異なる点は、電極板に形成した貫通孔

50

の形成方法である。実施例 16 では金型を使用したプレス加工とし、実施例 18 ではドラム式金型を使用したロールパンチングとした。また、実施例 18 の試料の異なる点は、電極板に形成した貫通孔の形成方法と、活物質電極シートの作製方法である。

【0088】

実施例 18 では、まず集電体の貫通孔をレーザ加工で形成し、実施例 1 と同じ活物質含有スラリーを用い、凹版印刷により集電体の両面に塗工を施し、各電極板を得た。実施例 18 において、正極集電体は厚み $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウムを使用し、正極活物質電極シートの厚みを両側にそれぞれ $30\ \mu\text{m}$ とし、正極電極板の厚みは $80\ \mu\text{m}$ となった。また、負極集電体は厚み $10\ \mu\text{m}$ の銅を使用し、負極活物質電極シートの厚みを両側にそれぞれ $20\ \mu\text{m}$ とし、負極電極板の厚みは $50\ \mu\text{m}$ となった。版の設計を、集電体の貫通孔の開孔径よりも活物質の貫通孔の開孔径が小さくなるようにし、このとき集電体の貫通孔の内壁が活物質電極シートで被覆されるようにした。これらの試料によって、貫通孔の形成方法の違いの評価を行った。

10

【0089】

(実施例 19、比較例 8：電気化学デバイスの種類)

実施例 1 と同様の方法により、ハイブリッドキャパシタ 50 個を、以下に説明するそれぞれの条件ごとに作製した。実施例 19 における試料と、実施例 1 の試料の異なる点は、電気化学デバイスの種類である。実施例 19 では、正極活物質に実施例 1 のフェノール系活性炭ではなくコバルト酸リチウム (LiCoO_2) を、セパレータに実施例 1 のセルローズ系ではなくポリエチレン系セパレータを用いた。これら以外に関しては、実施例 1 と

20

【0090】

比較例 8 は、比較例 3 と同じエキスパンドメタルを用いた集電体に、実施例 19 と同じ活物質含有スラリーを用い、マルチコートにより塗工を施し、各活物質電極シートを得た。比較例 8 において、正極集電体は厚み $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウムを使用し、正極活物質電極シートの厚みを両側にそれぞれ $30\ \mu\text{m}$ とし、正極電極板の厚みは $80\ \mu\text{m}$ となった。また、負極集電体は厚み $10\ \mu\text{m}$ の銅を使用し、負極活物質電極シートの厚みを両側にそれぞれ $20\ \mu\text{m}$ とし、負極電極板の厚みは $50\ \mu\text{m}$ となった。各集電体以外は、実施例 19 と同様の条件でリチウムイオン二次電池を 50 個作製した。

【0091】

(評価方法)

実施例 1 ~ 19、および比較例 1 ~ 8 において作製した電気化学デバイスは、それぞれ以下の評価を行った。評価項目は、絶縁抵抗、内部抵抗として直流抵抗 (以下 DC-R ともいう)、容量、自己放電 (以下 SD ともいう) の 4 種類である。実施例 1 ~ 19、および比較例 1 ~ 8 では電気化学デバイスを各 50 個ずつ作製した。

30

【0092】

絶縁抵抗の評価について以下に示す。溶接により外部端子板を取り付けた電気化学素子に、単位面積当たり $1\ \text{kg}/\text{cm}^2$ の接圧をかけた状態で、絶縁抵抗測定機を用い、正極外部端子板と負極外部端子板の間に測定電圧 $100\ \text{V}$ を印加し、絶縁抵抗を測定した。絶縁抵抗の合否判定は $200\ \text{M}$ 以上を合格とした。評価数に対する不良数から不良率を算出した。

40

【0093】

直流抵抗測定の評価について以下に示す。電気化学デバイスを充放電装置にて所定の定電圧で 1 時間充電した後、電流値 $20\ \text{C}$ で放電した際の DC-R を測定した。DC-R の選別規格は、従来技術である比較例 1 の測定結果に対し、明らかな不良値を除いた正規分布から ± 3 に入る試料 20 個を任意で抜き取り、この 20 個の試料の平均値 $+3$ の値を基準値とし、基準値以下を合格とした。選別規格より大きいものは不良とし、評価数に対する不良数から不良率を算出した。実施例 19 および比較例 8 は、リチウムイオン二次電池であるため不良選別の対象外とした。

【0094】

50

容量測定は、電気化学デバイスを充放電装置にて所定の定電圧で1時間充電した後、電流値20Cで使用下限電圧まで放電した際の電流容量を測定した。容量の選別規格は、従来技術である比較例1の測定結果に対し、明らかな不良値を除いた正規分布から ± 3 に入る試料20個を任意で抜き取り、この20個の試料の容量平均値の90%値とした。選別規格より小さいものは不良とし、評価数に対する不良数から不良率を算出した。実施例23および比較例4は、リチウムイオン二次電池であるため不良選別の対象外とした。

【0095】

自己放電測定評価は、電気化学デバイスを充放電装置にて所定の定電圧で1時間充電した後、端子間を開回路にした状態で、高温槽にて60で72時間放置した後の端子間電圧を測定した。自己放電の選別規格は、従来技術である比較例1の測定結果に対し、明らかな不良値を除いた正規分布から ± 3 に入る試料10個を任意で抜き取り、この10個の試料の平均値-3の値を基準とし、基準値以上を合格とした。選別規格より小さいものは不良とし、評価数に対する不良数から不良率を算出した。

10

【0096】

以上の方法により、実施例1~19、比較例1~8における各々の試料の条件ごとに、絶縁抵抗測定評価、DC-R測定評価、容量測定評価、自己放電測定評価の4種類の評価をそれぞれ行った。平均容量、平均DC-R、総合不良率、総合評価結果、DC-R不良、絶縁不良、自己放電不良を表1に示す。

【0097】

【表 1】

	集電体	貫通孔加工方法	貫通孔形成方法	貫通孔開孔率 (%)	貫通孔開孔径 (mm)	DC-R (mΩ) 平均	容量 (mAh) 平均	総合不良率 (%)	総合評価結果	DC-R 不良 (%)	容量不良 (%)	絶縁不良 (%)	SD 不良 (%)	備考
実施例 1	金属箔	レーザー	ローリングプレス	5	0.05	37.50	22.1	0	○	0	0	0	0	
比較例 1	パンチングメタル	—	—	10	1	39.09	23.0	16	×	2	0	8	6	
比較例 2	パンチングメタル	—	—	30	1	39.59	23.0	18	×	4	0	10	4	
比較例 3	エキスパンドメタル	—	—	30	—	39.69	23.0	30	×	4	0	28	4	
比較例 4	金属箔	レーザー	ローリングプレス	0.05	0.05	32.94	23.0	4	×	0	0	0	4	
実施例 2	金属箔	レーザー	ローリングプレス	0.1	0.05	33.14	23.0	0	○	0	0	0	0	
実施例 3	金属箔	レーザー	ローリングプレス	0.5	0.05	33.34	22.9	0	○	0	0	0	0	
実施例 4	金属箔	レーザー	ローリングプレス	1	0.05	33.74	22.8	0	○	0	0	0	0	
実施例 5	金属箔	レーザー	ローリングプレス	2	0.05	35.71	22.6	0	○	0	0	0	0	
実施例 6	金属箔	レーザー	ローリングプレス	10	0.05	38.09	21.5	0	○	0	0	0	0	
実施例 7	金属箔	レーザー	ローリングプレス	20	0.05	38.39	21.3	0	○	0	0	0	0	
実施例 8	金属箔	レーザー	ローリングプレス	30	0.05	39.49	21.0	0	○	0	0	0	0	
比較例 5	金属箔	レーザー	ローリングプレス	40	0.05	38.54	20.7	0	×	0	0	0	0	電極加工不良多発
比較例 6	金属箔	レーザー	ローリングプレス	5	0.005	37.45	22.2	0	×	0	0	0	0	電極加工不良多発
実施例 9	金属箔	レーザー	ローリングプレス	5	0.01	37.48	22.1	0	○	0	0	0	0	
実施例 10	金属箔	レーザー	ローリングプレス	5	0.03	37.49	22.2	0	○	0	0	0	0	
実施例 11	金属箔	レーザー	ローリングプレス	5	0.1	37.52	22.0	0	○	0	0	0	0	
実施例 12	金属箔	レーザー	ローリングプレス	5	0.2	37.55	22.1	0	○	0	0	0	0	
実施例 13	金属箔	レーザー	ローリングプレス	5	1	37.55	22.0	0	○	0	0	0	0	
実施例 14	金属箔	レーザー	ローリングプレス	5	2	37.56	22.0	0	○	0	0	0	0	
実施例 15	金属箔	レーザー	ローリングプレス	5	5	37.58	21.9	0	○	0	0	0	4	
比較例 7	金属箔	レーザー	ローリングプレス	5	7	37.58	21.5	0	×	0	0	0	4	
実施例 16	金属箔	プレス	ローリングプレス	5	1	38.00	21.9	0	○	0	0	0	0	
実施例 17	金属箔	ローリングプレス	ローリングプレス	5	1	37.70	21.9	0	○	0	0	0	0	
実施例 18	金属箔	—	凹版印刷	5	1	38.50	21.9	0	○	0	0	0	0	
実施例 19	金属箔	レーザー	ローリングプレス	5	0.05	46.30	437.2	—	○	—	0	0	0	
比較例 8	エキスパンドメタル	—	—	30	—	48.51	450.5	—	×	—	0	6	8	

1) 「—」は、その条件が対象外であることを示す。

2) 結果欄には不良がない場合は「○」印を、不良発生の場合は「×」印を記し、その不良の内容を備考欄に記す。

3) DC-R 不良、容量不良、絶縁不良、SD 不良の各項目の数値は、各々の評価における不良の数値を、%を単位として示したものである。

表 1 に示された、各々の試料に対する 4 種類の試験の評価結果から、以下のことが分かった。即ち、本発明の電気化学デバイスによると、絶縁抵抗、DC-R、容量、自己放電の評価において、いずれも良好な結果が得られた。特に実施例 1 の平均 DC-R の値は、比較例 1 に対し約 15% の低抵抗化と良好な結果が得られた。これは、外部端子板と複数枚の延出部に貫通孔が無く、集電性、接触抵抗が比較例 1 より優れているためであると考えられる。また実施例 1 では、内部抵抗低減により放電時の電圧ドロップが改善されるため容量の減少量も比較的少なく、比較例 1 と同等の容量が得られた。比較例 1 ~ 3 に関しては、複数枚の電極板部分（活物質電極シートが形成されない部分である延出部）に機械加工で形成した貫通孔のバリがセパレータを介して電極板間の絶縁不良が発生した。また DC-R のばらつきも大きく、DC-R 不良が発生した。

10

【0099】

集電体の貫通孔の開孔率は、それぞれの電極板の面積に対して 0.1% 以上 30% 以下であると容量不良、DC-R 不良、絶縁不良、自己放電不良が発生せず好適であることがわかった（実施例 2 ~ 8、比較例 4、5）。開孔率が 0.1% より小さい場合には、リチウム挿入用電極板から負極活物質電極シートへのリチウム挿入の際、リチウム挿入が不均一となる恐れがあり、負極活物質電極シート表面上へのリチウムデンドライドが発生し、セパレータを介して電極間の微細ショートによる自己放電不良が発生したと考えられる（比較例 4）。開孔率が 10% よりも大きい場合には、容量が減少する傾向があることが確認された。さらに、比較例 5 に示す開口率が 30% よりも大きい場合には、正極電極板および負極電極板にレーザ加工を行う際に、加工不良が発生した。加工箇所距離が非常に短くなるためであると考えられる。加工順序等を検討すれば改善が見込まれるが、製造の容易さを考慮すると開口率は 30% 以下が望ましい。

20

【0100】

また、集電体の貫通孔の開孔径は、0.01 mm 以上 5 mm 以下であると容量不良、DC-R 不良、絶縁不良、自己放電不良が発生せず好適であることがわかった（実施例 1、実施例 9 ~ 15、比較例 6、7）。開孔径が 0.01 mm より小さい場合には、レーザ加工による貫通孔形成の工程において、レーザマーカ装置の印字加工分解能よりも小さくなるため制御が難しく電極への加工時の不良が発生した（比較例 6）。したがって、印字加工分解能が上げれば、開孔径が 0.01 mm より小さい場合であっても好適である可能性がある。一方、開孔径が 5 mm よりも大きい場合、一定の開孔率としたときの貫通孔の円心間距離が大きくなるため、リチウム挿入用電極板から負極活物質電極シートへのリチウム挿入の際、リチウム挿入が不均一となる恐れがあり、負極活物質電極シート表面上へのリチウムデンドライド形成によりセパレータを介して電極間の微細ショートによる自己放電不良が発生することが考えられる。開孔径が 5 mm 以上の場合でも、開孔率を上げれば円心間距離を短くすることが可能ではあるが、集電性が悪くなることも考えられるため、開孔径は 5 mm 以下が好ましい（比較例 7）。

30

【0101】

なお、電極板に形成する貫通孔の加工方法としては、金型を用いたプレス加工、ロールパンチングによる加工においても良好な結果が得られた（実施例 16、17）。金型を用いたプレス加工、ロールパンチングによる加工は、今回結果は掲載していないが開孔径 0.5 mm 以下となる加工は困難であり、小さな開孔径とする場合はレーザ加工が好適であると考えられる。このように開孔径、開孔率に合わせ適切な加工方法を選択することが望ましい。

40

【0102】

また、集電体にレーザ加工で貫通孔を形成し、その後凹版印刷で活物質電極シートを形成した試料においても良好な結果が得られた（実施例 18）。

【0103】

さらに、電気化学デバイスであれば、ハイブリッドキャパシタの他にリチウムイオン二次電池にも本発明を適用することが可能であり、ハイブリッドキャパシタと同様に容量不良、DC-R 不良、絶縁不良、自己放電不良が発生せず好適であることを確認した（実施

50

例 1、19)。

【0104】

これより、製造コストを低減し、自己放電不良がなく、且つ内部抵抗が低く、高容量である電気化学デバイスおよびその製造方法を提供ができることが確認できた。

【0105】

上記の各実施例の説明は、本発明の実施の形態に係る場合の効果について説明するためのものであって、これによって特許請求の範囲に記載の発明を限定し、あるいは請求の範囲を減縮するものではない。また、本発明の各部構成は上記の実施の形態に限らず、特許請求の範囲に記載の技術的範囲内で種々の変形が可能である。

【符号の説明】

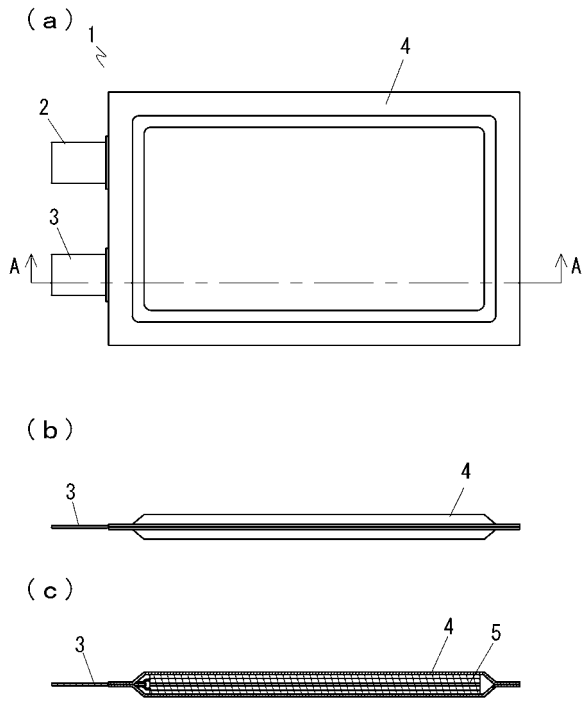
10

【0106】

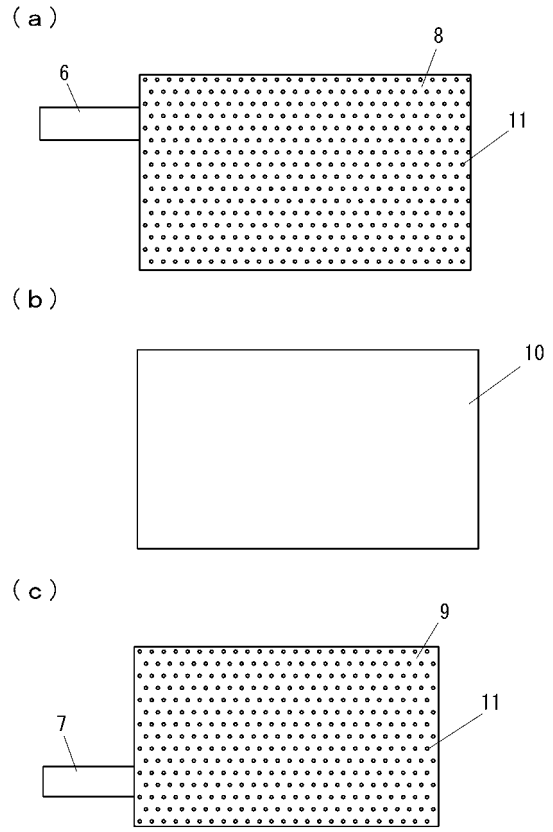
- 1 ハイブリッドキャパシタ
- 2 正極外部端子板
- 3 負極外部端子板
- 4 外装フィルムシート
- 5 電気化学素子
- 6 正極電極板延出部
- 7 負極電極板延出部
- 8 正極活物質電極シート
- 9 負極活物質電極シート
- 10 セパレータ
- 11 貫通孔
- 12 リチウム挿入用電極板
- 13 金属リチウム
- 14 リチウム挿入用外部端子
- 15、25、35 電極板延出部
- 16、26、36 活物質電極シート
- 17 活物質電極シートに形成された貫通孔
- 18 集電体に形成された貫通孔

20

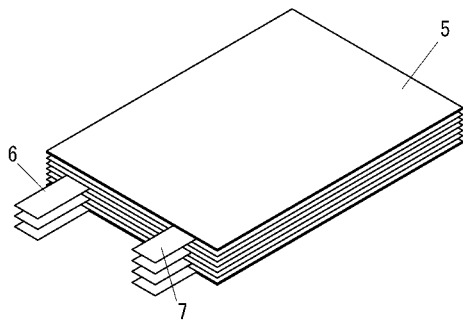
【 図 1 】



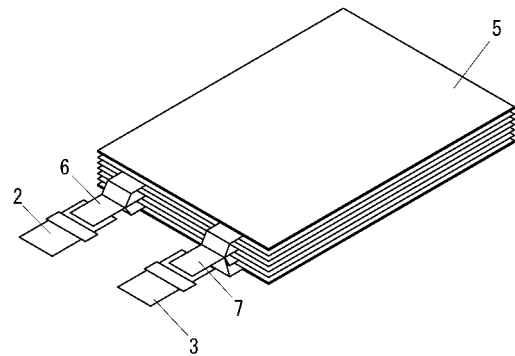
【 図 2 】



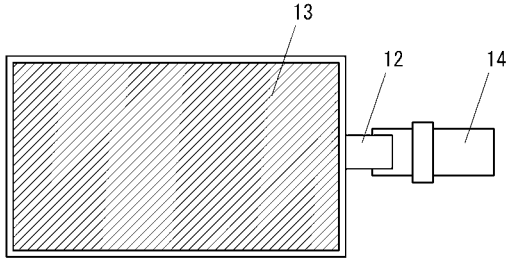
【 図 3 】



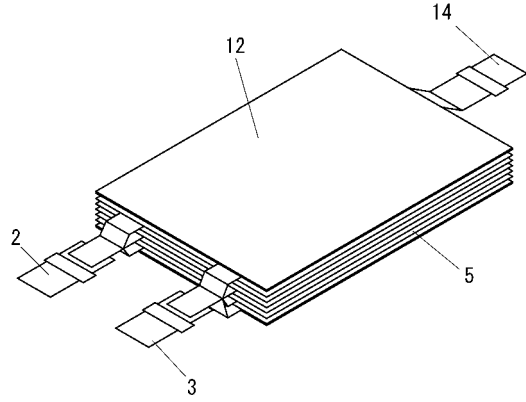
【 図 4 】



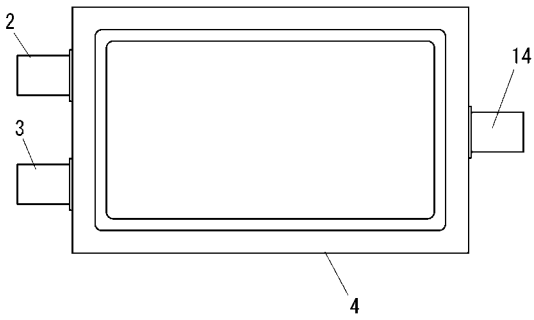
【 図 5 】



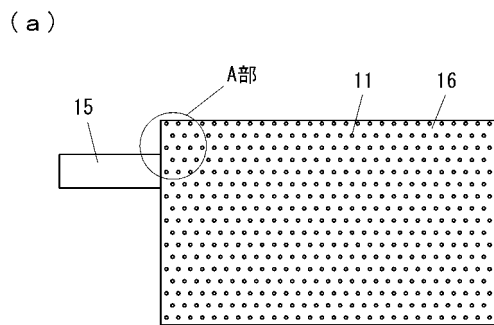
【 図 6 】



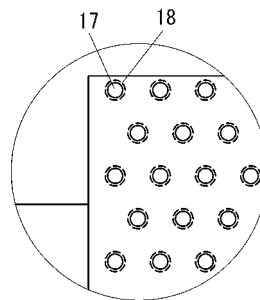
【 図 7 】



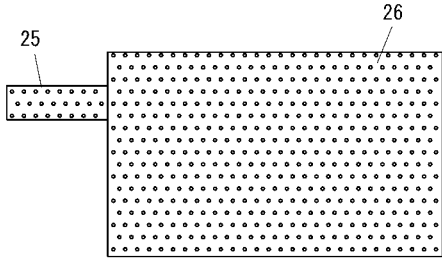
【 図 8 】



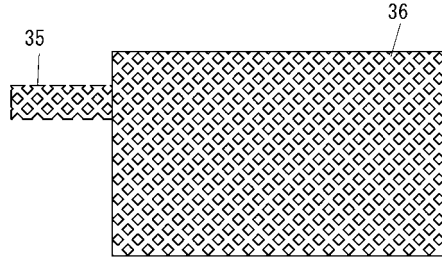
(b)



【 図 9 】



【 図 10 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)		
H 0 1 M 4/139 (2010.01)	H 0 1 M	4/02	1 0 8			
H 0 1 M 4/70 (2006.01)	H 0 1 M	4/70		A		

Fターム(参考) 5H017 AA03 BB14 CC01 DD08 EE01 HH01 HH03 HH04
 5H029 AJ03 AJ04 AJ06 AJ14 AK03 AL06 AM03 AM05 AM07 BJ04
 CJ03 CJ04 CJ13 DJ02 DJ05 DJ07 DJ14 EJ01 EJ12 HJ06
 HJ07
 5H050 AA08 AA09 AA12 AA19 BA17 CA08 CB07 DA04 DA20 EA09
 EA27 EA28 FA10 FA15 GA03 GA04 HA06 HA07 HA12