

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5742024号  
(P5742024)

(45) 発行日 平成27年7月1日(2015.7.1)

(24) 登録日 平成27年5月15日(2015.5.15)

(51) Int.Cl. F I  
**HO 1 G 11/86 (2013.01)** HO 1 G 11/86  
**HO 1 M 6/52 (2006.01)** HO 1 M 6/52

請求項の数 3 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2011-170391 (P2011-170391)                  (22) 出願日 平成23年8月3日(2011.8.3)                  (65) 公開番号 特開2013-38103 (P2013-38103A)                  (43) 公開日 平成25年2月21日(2013.2.21)                  審査請求日 平成26年7月15日(2014.7.15)</p>	<p>(73) 特許権者 000000284                  大阪瓦斯株式会社                  大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号                  (73) 特許権者 504145364                  国立大学法人群馬大学                  群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地                  (74) 代理人 100107308                  弁理士 北村 修一郎                  (74) 代理人 100128901                  弁理士 東 邦彦                  (72) 発明者 藤本 宏之                  大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号                  大阪瓦斯株式会社内</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 キャパシタの製造方法およびキャパシタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素材料を主成分とする電極と、リチウムイオンを含有してなる電解液を有するキャパシタの製造方法であって、

フッ化炭素を主成分として形成される電池正極と、リチウムを主成分として形成される電池負極と電解液とを備えてなるリチウム一次電池を形成するとともに、放電可能状態にある前記リチウム一次電池を放電させ、前記電池正極を電解質イオン吸蔵可能な炭素材料に変換するとともに、前記電池負極から前記電解液中にリチウムイオンを放出させて、放電後の前記電池正極をキャパシタ正極とするとともに、放電後の前記電池負極をキャパシタ負極とするキャパシタの製造方法。

【請求項2】

請求項1記載のキャパシタの製造方法により製造されたキャパシタ。

【請求項3】

前記フッ化炭素が、フッ化黒鉛である請求項2に記載のキャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素材料を主成分とする電極と、前記電極との界面に電気二重層を形成するリチウムイオンを含有してなる電解液を有するキャパシタの製造方法およびキャパシタに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、電力供給源としてエネルギー密度の高さから二次電池が用いられてきた。しかし、二次電池だけでは充放電を行う際に電極付近での化学反応を必要とするため充放電に時間を要し、充放電の応答性に優れた新たな電力供給源が求められている。

## 【0003】

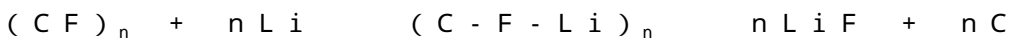
そこで新たな電力供給源として現在は、正極に電気二重層キャパシタ用の活性炭電極、負極にリチウムイオン電池用の黒鉛電極を用いることで構成される、二次電池と同等のエネルギー密度を持たせたキャパシタ、すなわちハイブリッドキャパシタ（リチウムイオンキャパシタ）が注目されている。このハイブリッドキャパシタは電解液が含浸された正極および負極を用い、充放電の際には正極の表面において含浸された電解液中の電解質のイオンが吸着および脱離を繰り返して充放電が行われるため、正極では化学反応を必要としないため二次電池より充放電の応答性が優れているという特性を有したものであった。（たとえば、特許文献1参照）

10

## 【0004】

一方、フッ化黒鉛を正極に用いた  $(CF)_n/Li$  一次電池は、高くかつ安定した放電電圧、高いエネルギー密度、貯蔵性の良さなど、優れた特性を示す一次電池である。この電池の放電反応は、非特許文献1によれば、三元系化合物  $(C-F-Li)_n$  の生成反応であり、生成した放電生成物は、不均化反応によって最終的には  $LiF$  と  $C$  に分解すると

20



この電池は、従来から一次電池として使用され、放電後（使用後）は、そのまま廃棄されているのが現状である。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0005】

【特許文献1】特開2010-262968号公報

## 【非特許文献】

## 【0006】

【非特許文献1】DISCHARGE REACTION MECHANISM IN GRAPHITE FLUORIDE-LITHIUM BATTERIES, Hid ekazu TOUHARA, Hiroyuki FUJIMOTO, Nobuat su WATANABE and Alain TRESSAUD, Solid State Ionics 14, 163-170 (1984)

30

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

本発明は、上記実状に鑑みなされたものであって、簡便かつ効率的に実用性の高いキャパシタを製造する技術を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

40

## 【0008】

本発明者らは、現状では使いきりで使用されている  $(CF)_n/Li$  一次電池の電極材料が反応生成物として炭素が生成するとともに、電解液中にリチウムイオンを生成する構成となっている点に着目し、鋭意研究したところ、 $(CF)_n/Li$  一次電池正極からの前記生成物としての炭素は、電解質イオンを吸着する能力を有するとともに、一次電池の構成を全く変えることなく、放電後に充電することで、キャパシタとして働くことを新たに見出し、本願発明を完成した。

## 【0009】

本発明は、上記新知見に基きなされたものであって、上記目的を達するための本発明の特徴構成は以下のとおりである。

50

## 【 0 0 1 0 】

## 〔 構成 1 〕

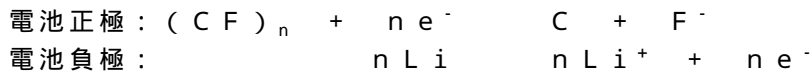
本発明のキャパシタの製造方法の特徴構成は、フッ化炭素を主成分として形成される電池正極と、リチウムを主成分として形成される電池負極と電解液とを備えてなるリチウム一次電池を形成するとともに、放電可能状態にある前記リチウム一次電池を放電させ、前記電池正極を電解質イオン吸蔵可能な炭素材料に変換するとともに、前記電池負極から前記電解液中にリチウムイオンを放出させて、放電後の前記電池正極をキャパシタ正極とするとともに、放電後の前記電池負極をキャパシタ負極とする点にある。

## 【 0 0 1 1 】

## 〔 作用効果 1 〕

上記構成によると、フッ化炭素を主成分として形成される電池正極と、リチウムを主成分として形成される電池負極と電解液とを備えてなるリチウム一次電池では、電池正極、電池負極において下記反応が進行する。

## 【 0 0 1 2 】



## 【 0 0 1 3 】

ここで、電池正極に生成する炭素(C)は、フッ化炭素((CF)<sub>n</sub>)から炭素骨格を残してフッ素イオンを取り除いた状態に近い非晶質となっており、電解質イオンを吸着するのに適した多孔質構造を備えたものになると予想し、放電可能状態にある前記リチウム一次電池を放電させた後、前記電池正極の充電(電解質イオンの吸蔵)を試みたところ、後述の実施の形態に示すように、実用的な起電力が生じる程度に充電され(電解質イオンを吸蔵し)、さらに放電後再充電しても再現性高く起電力を生じる(再充電可能である)ことが確認された。

## 【 0 0 1 4 】

すなわち、前記リチウム一次電池は、放電により、前記電池正極を電解質イオン吸蔵可能な炭素材料に変換するとともに、前記電池負極から前記電解液中にリチウムイオンを放出させることができるから、前記リチウム一次電池の全体構成を変えることなく、単に放電後に充電するだけで、キャパシタとして機能させることができるのである。

## 【 0 0 1 5 】

その結果、従来は使いきりで使用され、使用後は廃棄されていたリチウム一次電池を、有効に再利用して、キャパシタとして使用できることになり、簡便な製造形態で、種々の機器に搭載されるデバイスとして再利用することができ、省資源にも寄与することができる。

## 【 0 0 1 6 】

## 〔 構成 2 〕

本発明のキャパシタの特徴構成は、上記キャパシタの製造方法により製造される点にある。

## 【 0 0 1 7 】

## 〔 作用効果 2 〕

上記構成によると、リチウム一次電池を放電させ、前記電池正極をリチウムイオン吸蔵可能な炭素材料に変換するとともに、前記電池負極から前記電解液中にリチウムイオンを放出させて、元のリチウム一次電池の構成を全く変更することなく、単に充電するだけで、キャパシタとして機能させることができるものであるから、例えば、配線回路に介装して用いられた使用済みのリチウム一次電池を、その配線を前記リチウム一次電池をキャパシタとして使用する形態に切替えて用いたり、前記配線回路から使用済みのリチウム一次電池を、別の用途に再利用可能に取り外して用いたりすることができ、種々の機器に取り付けて用いることができる。

## 【 0 0 1 8 】

尚、前記リチウム一次電池の構造としては、円筒形電池であっても角形電池であっても

10

20

30

40

50

よい。角形電池の場合、電極群は楕円体状に捲回し中央部を圧縮した扁平型の電極群としても良いが、複数の正極板、負極板をセパレータを介して積層した平板状の電極群とすることもできる。これにより、それぞれ対応する形状のキャパシタを得ることができる。

【0019】

以上説明した、キャパシタは、実体的に、リチウム一次電池をキャパシタとして使用する方法と言うことができ、具体的には、フッ化炭素を主成分として形成される電池正極と、リチウムを主成分として形成される電池負極と電解液とを備えてなるリチウム一次電池を放電させ、電池正極をリチウムイオン吸蔵可能な炭素材料に変換するとともに、電池負極から電解液中にリチウムイオンを放出させた放電状態において、両極を充電することで、放電後のリチウム一次電池をキャパシタとして使用することといえる。

10

【0020】

〔構成3〕

尚上記構成において、前記フッ化炭素が、フッ化黒鉛であることが好ましい。

【0021】

〔作用効果3〕

上記構成において、フッ化炭素電極としては、フッ化黒鉛およびピッチのフッ化物、コークスをはじめとする一般的な炭素材料のフッ化物等が用いられるが、中でもフッ化黒鉛がリチウム電池の性能、キャパシタの性能の両面から好適である。キャパシタの性能としては、充電容量、充放電特性、耐久性において、フッ化黒鉛を用いた場合に、特に実用に耐える高い性能を発揮しうる事が確認されている。

20

【0022】

尚、フッ化黒鉛としては、 $(CF)_n$ 、 $(C_2F)_n$ が好ましく、さらには $(CF)_n$ が好ましい。

【0023】

前記リチウム一次電池は、たとえば、正極と負極とをセパレータを介して巻回するかまたは積層してなる電極群を、非水電解質とともに電池ケース内に封入することによって製造できる。このようにしてリチウム電池を構成する場合に用いられる各種部材としては、以下のような材料を用いることができる。

【0024】

セパレータは、正極と負極との間に介在するように設けられる。セパレータとしては、この分野で常用されるものを使用でき、たとえば、合成樹脂材料からなる多孔性シート状物が挙げられる。合成樹脂材料としては特に制限されないが、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが好ましい。多孔性シート状物とは、具体的には、たとえば、多孔質膜、織布、不織布などである。セパレータの厚さは特に制限されず、 $10 \sim 300 \mu m$ 程度の範囲から、非水電解質二次電池の種類、形態、用途などに応じて適宜選択すればよい。

30

【0025】

非水電解質としては、たとえば、液状非水電解質、ゲル状非水電解質、固体状電解質（たとえば高分子固体電解質）などが挙げられる。

【0026】

液状非水電解質は、溶質（支持塩）と非水溶媒とを含み、さらに必要に応じて各種添加剤を含む。溶質は通常非水溶媒中に溶解する。液状非水電解質は、たとえば、セパレータに含浸される。

40

【0027】

溶質としては、この分野で常用されるものの中から、非水電解質二次電池の種類、形態、用途などに応じて適宜選択すればよい。たとえば、非水電解質二次電池がリチウムイオン二次電池である場合は、たとえば、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiSCN$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiB_{10}Cl_{10}$ 、低級脂肪酸カルボン酸リチウム、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 $LiI$ 、クロロポランリチウム、ホウ酸塩類、イミド塩類などを使用できる。

50

## 【0028】

ホウ酸塩類としては、ビス(1,2-ベンゼンジオレート(2-)-O,O')ホウ酸リチウム、ビス(2,3-ナフタレンジオレート(2-)-O,O')ホウ酸リチウム、ビス(2,2'-ビフェニルジオレート(2-)-O,O')ホウ酸リチウム、ビス(5-フルオロ-2-オレート-1-ベンゼンスルホン酸-O,O')ホウ酸リチウムなどが挙げられる。イミド塩類としては、ビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム( $(CF_3SO_2)_2NLi$ )、トリフルオロメタンスルホン酸ノナフルオロブタンスルホン酸イミドリチウム( $(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)NLi$ )、ビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリチウム( $(C_2F_5SO_2)_2NLi$ )などが挙げられる。溶質は1種を単独で用いてもよくまたは必要に応じて2種以上を組み合わせ用いてもよい。溶質の非水溶媒に対する溶解量は、0.5~2モル/Lの範囲内とすることが望ましい。

10

## 【0029】

非水溶媒としては、この分野で常用されるものを使用でき、たとえば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステルなどが挙げられる。環状炭酸エステルとしては、たとえば、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネートなどが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、たとえば、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルプロピオネートなどが挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、たとえば、 $\gamma$ -ブチロラクトン(GBL)、 $\gamma$ -バレロラクトン(GVL)などが挙げられる。また、4V級の耐酸化還元電位を有する非水溶媒を用いることもできる。非水溶媒は1種を単独で用いてもよくまたは必要に応じて2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

## 【0030】

添加剤としては、たとえば、充放電効率を向上させる材料、電池を不活性化させる材料などが挙げられる。充放電効率を向上させる材料は、たとえば、負極上で分解してリチウムイオン伝導性の高い被膜を形成し、充放電効率を向上させる。このような材料の具体例としては、たとえば、ビニレンカーボネート(VC)、4-メチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4-エチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート、4-プロピルビニレンカーボネート、4,5-ジプロピルビニレンカーボネート、4-フェニルビニレンカーボネート、4,5-ジフェニルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート(VEC)、ジビニルエチレンカーボネート等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでは、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートおよびジビニルエチレンカーボネートから選ばれる少なくとも1種が好ましい。尚、上記化合物は、その水素原子の一部がフッ素原子で置換されていてもよい。

30

## 【0031】

固体状電解質は、溶質(支持塩)と高分子材料とを含む。溶質は前記で例示したものと同様のものを使用できる。高分子材料としては、たとえば、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPO)、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体などが挙げられる。

40

## 【発明の効果】

## 【0032】

したがって、フッ化黒鉛-リチウム電池等のリチウム一次電池を放電後、正負極を逆にすることによって、簡便かつ効率的に、実用的なハイブリッドキャパシタが提供される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0033】

【図1】リチウム一次電池の分解斜視図である。

【図2】キャパシタの電気化学特性を示す図である

## 【発明を実施するための形態】

## 【0034】

50

以下に、本発明のキャパシタを説明する。尚、以下に好適な実施の形態を記すが、これら実施の形態はそれぞれ、本発明をより具体的に例示するために記載されたものであって、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々変更が可能であり、本発明は、以下の記載に限定されるものではない。

【 0 0 3 5 】

本発明のキャパシタは、フッ化炭素を主成分として形成される電池正極 1 と、リチウムを主成分として形成される電池負極 2 と電解液 3 とを備えてなるリチウム一次電池を形成するとともに、放電可能状態にある前記リチウム一次電池を放電させ、前記電池正極 1 をリチウムイオン吸蔵可能な炭素材料に変換するとともに、前記電池負極 2 から前記電解液 3 中にリチウムイオンを放出させて、放電後の前記電池正極 1 をアノードとするとともに、放電後の前記電池負極 2 をカソードとする（充電する）ことにより製造される。

10

【 0 0 3 6 】

以下に、さらに具体的な実施の形態を示す。

【 0 0 3 7 】

〔実施の形態 1〕

〔正極体の作成〕

フッ化炭素として、フッ化黒鉛（セントラル硝子（株）製セフボン型番 C M C）、アセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンが、重量比で 8 : 1 : 1 になるように混合し、N M P（N - メチルピロリドン）でスラリー化してドクターブレード法にてエッチドアルミ箔（日本蓄電池工業、規格：2 0 C 0 5 4）に塗布し、8 0 °C で 1 時間真空乾燥を行い正極体を得た。

20

【 0 0 3 8 】

〔リチウム一次電池の作成〕

図 1 に示すように、アルミニウム合金製正極側電池ケース C 1 と、S U S 製負局側電池ケース C 2 の間に、正極 1 として上記正極体、セパレータ 4、ガイドリング 5、負極 2 としてのリチウムオイル張り合わせ銅箔、S U S 製電極押さえ 6 を順に介装しリチウム一次電池を構成した。

【 0 0 3 9 】

尚、前記電解液 3 としては、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート 3 : 7 混合溶媒に溶質として L i P F <sub>6</sub> を 1 m o l / l の割合で溶解したものをを用い、セパレータ 4 としてポリプロピレン不織布を用い、ガイドリング 5 はポリプロピレン製とした。

30

【 0 0 4 0 】

〔放電後のキャパシタとしての性能試験〕

上記リチウム一次電池を、2 5 °C の環境温度下において、4 0 m A / g の定電流で放電させた。放電下限電圧は 1 . 0 V とした。

放電後、2 5 °C の環境温度下において、4 0 m A / g の定電流で充電（充電上限電圧 4 . 0 V）、放電（放電下限電圧 2 . 0 V）を 5 サイクル繰り返したところ、電気化学特性は図 2 実線のようにになった。

【 0 0 4 1 】

その結果、サイクルと共に容量が劣化することなく、キャパシタとして充放電が可能であった。

40

【 0 0 4 2 】

〔実施の形態 2〕

実施の形態 1 において、フッ化黒鉛をフッ化ピッチ（大阪ガスケミカル（株）製オグソール F P - S）に変える以外は、同様のリチウム一次電池を作成し、同条件で放電後、充放電を行ったところ、電気化学特性は図 2 破線のようにになった。

【 0 0 4 3 】

その結果、フッ化炭素をフッ化ピッチに変更しても、実施の形態 1 の場合と同様に、充放電可能なキャパシタとして動作することが確認できた。

【産業上の利用可能性】

50

【 0 0 4 4 】

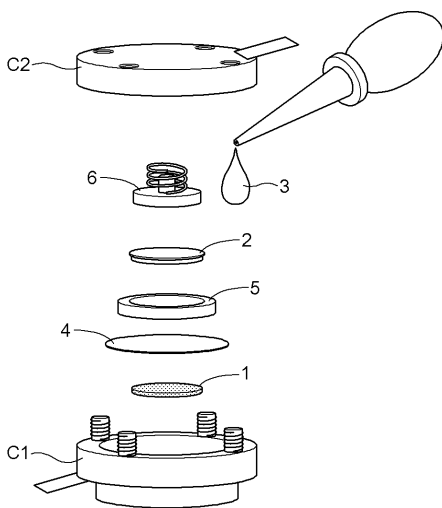
本発明のキャパシタは、放電したリチウム一次電池を充電するだけの簡単な工程で製造することができる一般の機器に組み込み可能なデバイスとして用いられる。

【 符号の説明 】

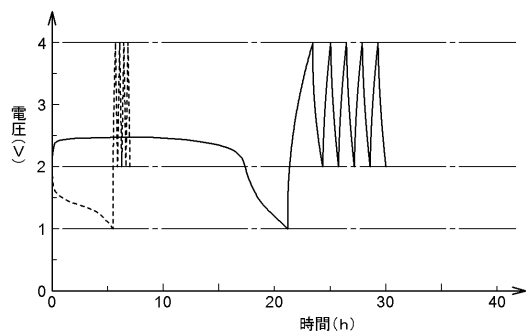
【 0 0 4 5 】

- 1 : 電池正極
- 2 : 電池負極
- 3 : 電解液
- 4 : セパレータ
- 5 : ガイドリング
- 6 : 電極押さえ
- C 1 , C 2 : 電池ケース

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 白石 壮志  
群馬県桐生市天神町一丁目5番1号 国立大学法人群馬大学内

審査官 田中 晃洋

(56)参考文献 国際公開第2011/090006(WO, A1)  
特開2011-091034(JP, A)  
国際公開第2011/021570(WO, A1)  
特表2009-527875(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01G 11/86  
H01M 6/52