

(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2006-338963

(P2006-338963A)

(43) 公開日 平成18年12月14日(2006.12.14)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40 Z H V Z	5 H O 1 7
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 C	5 H O 2 9
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/02 D	5 H O 5 0
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/58	
HO 1 M 4/74 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-160529 (P2005-160529)

(22) 出願日 平成17年5月31日 (2005.5.31)

(71) 出願人 000005348

富士重工業株式会社
東京都新宿区西新宿一丁目7番2号

(74) 代理人 100090918

弁理士 泉名 謙治

(74) 代理人 100082887

弁理士 小川 利春

(74) 代理人 100072774

弁理士 山本 量三

(72) 発明者 高島 里咲

東京都新宿区西新宿1-7-2 富士重工業株式会社内

(72) 発明者 田口 博基

東京都新宿区西新宿1-7-2 富士重工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオンキャパシタ

(57) 【要約】

【課題】エネルギー密度や出力密度が高い値が実現できる改良されたリチウムイオンキャパシタを提供する。

【解決手段】正極、負極、及び、電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒電解質溶液を備えるリチウムイオンキャパシタであって、正極活物質がリチウムイオン及び/又はアニオンを可逆的に担持可能な物質であり、負極活物質がリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質であり、正極と負極を短絡させた後の正極の電位が2.0V以下になるように負極及び/又は正極に対してリチウムイオンがドーピングされており、かつ、上記正極は、活性炭からなる50~400µmの厚みを有するシート状電極を集電体と一体化した電極であることを特徴とするリチウムイオンキャパシタ。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極、負極、及び、電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒電解質溶液を備えるリチウムイオンキャパシタであって、正極活物質がリチウムイオン及び/又はアニオンを可逆的に担持可能な物質であり、負極活物質がリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質であり、正極と負極を短絡させた後の正極の電位が2.0V以下になるように負極及び/又は正極に対してリチウムイオンがドーピングされており、かつ、上記正極が、活性炭粒子を含む厚み50~400 μ mを有するシート状電極を集電体と一体化せしめた電極であることを特徴とするリチウムイオンキャパシタ。

【請求項 2】

前記シート状電極が、導電剤及び結着剤を含む請求項1に記載のリチウムイオンキャパシタ。

10

【請求項 3】

前記結着剤が、フッ素樹脂である請求項1又は2に記載のリチウムイオンキャパシタ。

【請求項 4】

前記結着剤が、ポリ四フッ化エチレン又は四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体である請求項1~3のいずれかに記載のリチウムイオンキャパシタ。

【請求項 5】

前記正極及び/又は負極が、それぞれ表裏面を貫通する孔を有する集電体を備えており、負極とリチウムイオン供給源との電気化学的接触によってリチウムイオンがドーピングされている請求項に1~4のいずれかに記載のリチウムイオンキャパシタ。

20

【請求項 6】

負極活物質は、正極活物質に比べて、単位重量あたりの静電容量が3倍以上を有し、かつ正極活物質重量が負極活物質の重量よりも大きい請求項に1~5のいずれかに記載のリチウムイオンキャパシタ。

【請求項 7】

活性炭粒子が、比表面積600~3000 m^2/g を有する請求項1~6のいずれかに記載のリチウムイオンキャパシタ。

【請求項 8】

負極活物質が、炭素材料又はポリアセン系物質である請求項1~7のいずれかに記載のリチウムイオンキャパシタ。

30

【請求項 9】

負極活物質が、芳香族系縮合ポリマーを非酸化性雰囲気にて400~800で熱処理し、水素原/炭素原子が0.05~0.5の不溶不融体である請求項1~8のいずれかに記載のリチウムイオンキャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極、負極、及び電解質としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒電解液を備えたリチウムイオンキャパシタに関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、グラファイトなどの炭素材料を負極に使い、正極に $LiCoO_2$ などのリチウム含有金属酸化物を用いた所謂リチウムイオン二次電池は高容量であり有力な蓄電装置として、主にノート型パソコンや携帯電話の主電源として実用化されている。リチウムイオン二次電池は、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イオンを供給し、更に放電では負極のリチウムイオンを正極に戻すという、いわゆるロッキングチェア型電池であり、高電圧及び高容量、高安全性を有することを特長としている。

50

【0003】

一方、環境問題がクローズアップされる中、ガソリン車にかわる電気自動車用又はハイブリッド自動車用の蓄電装置（メイン電源と補助電源）の開発が盛んに行われ、また、自動車用の蓄電装置として、これまでは鉛電池が使用されてきた。しかし、車載用の電気設備や機器の充実により、エネルギー密度、出力密度の点から新しい蓄電装置が求められるようになってきている。

【0004】

かかる新しい蓄電装置としては、上記のリチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタが注目されている。しかし、リチウムイオン二次電池はエネルギー密度が高いものの出力特性、安全性やサイクル寿命には問題を残している。一方、電気二重層キャパシタは、ICやLSIのメモリーバックアップ用電源として利用されているが、一充電当たりの放電容量は電池に比べて小さい。しかし、瞬時の充放電特性に優れ、数万サイクル以上の充放電にも耐えるという、リチウムイオン二次電池にはない高い出力特性とメンテナンスフリー性を備えている。

10

【0005】

電気二重層キャパシタはこうした利点を有してはいるが、従来の一般的な電気二重層キャパシタのエネルギー密度は3～4Wh/l程度で、リチウムイオン二次電池に比べて桁程度小さい。電気自動車用を考えた場合、実用化には6～10Wh/l、普及させるには20Wh/lのエネルギー密度が必要であるといわれている。

【0006】

こうした高エネルギー密度、高出力特性を要する用途に対応する蓄電装置として、近年、リチウムイオン二次電池と電気二重層キャパシタの蓄電原理を組み合わせた、ハイブリッドキャパシタとも呼ばれる蓄電装置が注目されている。ハイブリッドキャパシタでは、通常、正極に分極性電極を使用し、負極に非分極性電極を使用するもので、電池の高いエネルギー密度と電気二重層の高い出力特性を兼ね備えた蓄電装置として注目されている。一方、このハイブリッドキャパシタにおいて、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる負極をリチウム金属と接触させて、予め化学的方法又は電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵、担持（以下、ドーピングともいう）させて負極電位を下げることにより、耐電圧を大きくしエネルギー密度を大幅に大きくすることを意図したキャパシタが提案されている。（特許文献1～特許文献4参照）

20

30

【0007】

この種のハイブリッドキャパシタでは、高性能は期待されるものの、負極にリチウムイオンをドーピングさせる場合に、ドーピングが極めて長時間を要することや負極全体に対する均一性のあるドーピングに問題を有し、特に、電極を巻回した円筒型電池や、複数枚の電極を積層した角型電池のような大型の高容量セルでは実用化は困難とされていた。

【0008】

しかし、この問題は、セルを構成する、負極集電体及び正極集電体の表裏に貫通する孔を設け、この貫通孔を通じてリチウムイオンを移動させ、同時にリチウムイオン供給源であるリチウム金属と負極を短絡させることにより、セルの端部にリチウム金属を配置するだけで、セル中の全負極にリチウムイオンをドーピングできることの発明により、一挙に解決するに至った（特許文献5参照）。なお、リチウムイオンのドーピングは、通常、負極に対して行なわれるが、負極とともに、又は負極の代わりに正極に行う場合も同様であることが特許文献5に記載されている。

40

【0009】

かくして、電極を巻回した円筒型セルや、複数枚の電極を積層した角型セルのような大型のセルでも、装置中の全負極に対して短時間にかつ負極全体に均一にリチウムイオンがドーピングでき、耐電圧が向上した事でエネルギー密度が飛躍的に増大し、電気二重層キャパシタが本来有する大きい出力密度と相俟って、高容量のキャパシタが実現する見通しが得られた。

【0010】

50

しかし、かかる高容量のキャパシタを実用化するためには、さらに、高容量、高エネルギー密度及び高出力密度とすることが要求されている。

【特許文献1】特開平8-107048号公報

【特許文献2】特開平9-55342号公報

【特許文献3】特開平9-232190号公報

【特許文献4】特開平11-297578号公報

【特許文献5】国際公開W098/033227号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、正極活物質がリチウムイオン及び/又はアニオンを可逆的に担持可能な物質であり、かつ負極活物質がリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質であり、負極及び/又は正極をリチウムイオン供給源と電気化学的に接触させて、充電前に予め負極にリチウムイオンをドーピングする方式のリチウムイオンキャパシタにおいて、更にエネルギー密度や出力密度の高い値が実現できる、改良されたキャパシタを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記課題を解決するため、本発明者らは鋭意研究を行った結果、正極と負極を短絡させた後の正極及び負極電位が2.0V以下となるように、充電前に、負極及び/又は正極に対してリチウムイオンを予めドーピングさせたリチウムイオンキャパシタにおいては、そこで使用される正極の材質及び形状が、得られるキャパシタのエネルギー密度や出力密度と関係し、該正極を、好ましくは特定の表面積を有する活性炭粒子を含む50~400 μ mの厚みを有するシート状電極を集電体と一体化せしめた電極にすることにより、上記の課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

【0013】

かくして、本発明は、以下の要旨を有することを特徴とするものである。

(1) 正極、負極、及び、電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒電解質溶液を備えるリチウムイオンキャパシタであって、正極活物質がリチウムイオン及び/又はアニオンを可逆的に担持可能な物質であり、負極活物質がリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質であり、正極と負極を短絡させた後の正極の電位が2.0V以下になるように負極及び/又は正極に対してリチウムイオンがドーピングされており、かつ、上記正極が、活性炭粒子を含む厚み50~400 μ mを有するシート状電極を集電体と一体化した電極であることを特徴とするリチウムイオンキャパシタ。

(2) 前記シート状電極が、導電剤及び結着剤を含む混合物である上記(1)に記載のリチウムイオンキャパシタ。

(3) 前記結着剤が、フッ素樹脂である上記(1)又は(2)に記載のリチウムイオンキャパシタ。

(4) 前記結着剤が、ポリ四フッ化エチレン(PTFE)または四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)である上記(1)~(3)のいずれかに記載のリチウムイオンキャパシタ。

(5) 前記正極及び/又は負極が、それぞれ表裏面を貫通する孔を有する集電体を備えており、負極とリチウムイオン供給源との電気化学的接触によってリチウムイオンがドーピングされている上記(1)~(4)に記載のリチウムイオンキャパシタ。

(6) 負極活物質は、正極活物質に比べて、単位重量あたりの静電容量が3倍以上を有し、かつ正極活物質重量が負極活物質の重量よりも大きい上記(1)~(5)に記載のリチウムイオンキャパシタ。

(7) 活性炭粒子が、比表面積600~3000 m^2/g を有する上記(1)~(6)のいずれかに記載のリチウムイオンキャパシタ。

(8) 負極活物質が、炭素材料又はポリアセン系物質である上記(1)~(7)のいずれ

10

20

30

40

50

かに記載のリチウムイオンキャパシタ。

(9) 負極活物質が、芳香族系縮合ポリマーを非酸化性雰囲気にて400~800で熱処理し、水素原子/炭素原子が0.05~0.5の不溶不融体である上記(1)~(8)のいずれかに記載のリチウムイオンキャパシタ。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、充電前に予め負極及び/又は正極にリチウムイオンをドーピングする、特に大容量のキャパシタであって、高いエネルギー密度と高い出力密度を有するキャパシタが提供される。両極に同じ活性炭を用いる電気二重層キャパシタの容量は、 $C_{(正極)} < C_{(負極)}$ より、セル全体容量は $C/2$ となり、全体容量は片極の半分しか出ないが、本発明の充電前に予め負極及び/又は正極にリチウムイオンをドーピングしたキャパシタでは、 $1/C_{(正極)} < 1/C_{(負極)}$ となるため、 $C_{(全体)} < C_{(正極)}$ に近づき、正極活性炭の容量がセル全体の容量になる。本発明では、このキャパシタの正極として、上記の活性炭粒子を含む厚み50~400 μm を有するシート状電極を集電体と一体化した電極を使用するものであるが、この場合のキャパシタが何故に高いエネルギー密度や出力密度を有するかについては、必ずしも明らかではないが、次のように推定される。

10

【0015】

本発明のキャパシタにおける正極は、特定の厚みを有するシート状電極を集電体と一体化させた電極であり、正極活物質を増粘剤とバインダーを含むスラリー状電極を集電体に塗布した塗布電極と異なる。塗布電極の場合には、増粘剤が不可欠であり、また、バインダー量が概して多く、正極活物質粒子間の結着力が弱いため、正極を厚くしたり、正極活物質の充填密度を高くすることに限度がある。また、塗布電極では、正極活物質粒子の周りを増粘剤が覆っているため、粒子間の接触抵抗や集電体との接触抵抗は高くなる。

20

【0016】

しかし、本発明の特定のシート状電極を集電体と一体化させた正極では、正極活物質である活性炭粒子同士を絡めて集電体に担持させて一体化することにより、増粘剤が不必要であり、かつバインダー量は減らすことができるため、正極活物質の充填密度が高められ、高いエネルギー密度を有するキャパシタになる。更に、本発明のシート状電極では、増粘剤を用いないため、接触抵抗は低くなり、このため高出力密度を有するキャパシタが得られる。特に、本発明では、バインダーとして、四フッ化エチレンなどのフッ素樹脂を使用した場合には、バインダーが細い繊維状であり、活性炭粒子を密接に絡めて集電体に担持できるため、正極を厚く成形したり、正極活物質の充填密度を極めて高くすることが可能になる。

30

【0017】

上記のような本発明のシート状電極を集電体と一体化させた正極は、リチウムイオンがスムーズに拡散し易い大きさの粒子間空隙が均一に存在することにより、特に3.0V以下に大きな容量を有し、かつ抵抗が低い。このため、正極と負極を短絡させた後の正極の電位が2.0V以下になるように負極及び/又は正極に対してリチウムイオンがドーピングされる本発明のリチウムイオンキャパシタでは、放電時3.0V以下の領域においてリチウムイオンのドーピングが起こり、上記シート状電極を用いた正極は、高出力密度、大容量を有するキャパシタが得られるものと思われる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

本発明のリチウムイオンキャパシタは、正極、負極、及び、電解液としてリチウム塩の非プロトン性有機溶媒電解質溶液を備え、正極活物質がリチウムイオン及び/又はアニオンを可逆的に担持可能な物質であり、かつ負極活物質がリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質である。ここで、「正極」とは、放電の際に電流が流れ出る側の極であり、「負極」とは放電の際に電流が流れ込む側の極をいう。

【0019】

50

本発明のリチウムイオンキャパシタでは、負極及び/又は正極に対するリチウムイオンのドーピングにより正極と負極を短絡させた後の正極の電位が2.0V以下にされていることが必要である。負極及び/又は正極に対するリチウムイオンのドーピングされていないキャパシタでは、正極及び負極の電位はいずれも約3Vであり、充電前においては、正極と負極を短絡させた後の正極の電位は約3Vである。なお、本発明で、正極と負極を短絡させた後の正極の電位が2.0V以下とは、以下の(A)又は(B)の2つのいずれかの方法で求められる正極の電位が2.0V以下の場合をいう。即ち、(A)リチウムイオンによるドーピングの後、キャパシタセルの正極端子と負極端子を導線で直接結合させた状態で12時間以上放置した後に短絡を解除し、0.5~1.5時間内に測定した正極電位、(B)充放電試験機にて12時間以上かけて0Vまで定電流放電させた後に正極端子と負極端子を導線で結合させた状態で12時間以上放置した後に短絡を解除し、0.5~1.5時間内に測定した正極電位。

10

【0020】

また、本発明において、正極と負極とを短絡させた後の正極電位が2.0V以下というのは、リチウムイオンがドーピングされたすぐ後だけに限られるものではなく、充電状態、放電状態あるいは充放電を繰り返した後に短絡した場合など、いずれかの状態で短絡後の正極電位が2.0V以下となることである。

【0021】

本発明において、正極と負極とを短絡させた後の正極電位が2.0V以下になるということに関し、以下に詳細に説明する。上述のように活性炭や炭素材は通常3V(Li/Li⁺)前後の電位を有しており、正極、負極ともに活性炭を用いてセルを組んだ場合、いずれの電位も約3Vとなるため、短絡しても正極電位はかわらず約3Vである。また、正極に活性炭、負極にリチウムイオン二次電池にて使用されている黒鉛や難黒鉛化性炭素のような炭素材を用いた、いわゆるハイブリッドキャパシタの場合も同様であり、いずれの電位も約3Vとなるため、短絡しても正極電位はかわらず約3Vである。正極と負極の重量バランスにもよるが充電すると負極電位が0V近傍まで推移するので、充電電圧を高くすることが可能となるため高電圧、高エネルギー密度を有したキャパシタとなる。一般的に充電電圧の上限は正極電位の上昇による電解液の分解が起こらない電圧に決められるので、正極電位を上限にした場合、負極電位が低下する分、充電電圧を高めることが可能となるのである。しかしながら、短絡時に正極電位が約3Vとなる上述のハイブリッドキャパシタでは、正極の上限電位が例えば4.0Vとした場合、放電時の正極電位は3.0Vまでであり、正極の電位変化は1.0V程度と正極の容量を充分利用できていない。更に、負極にリチウムイオンを挿入(充電)、脱離(放電)した場合、初期の充放電効率が低い場合が多く、放電時に脱離できないリチウムイオンが存在していることが知られている。これは、負極表面にて電解液の分解に消費される場合や、炭素材の構造欠陥部にトラップされるなどの説明がなされているが、この場合正極の充放電効率に比べ負極の充放電効率が低くなり、充放電を繰り返した後にセルを短絡させると正極電位は3.0Vよりも高くなり、さらに利用容量は低下する。すなわち、正極は4.0Vから2.0Vまで放電可能であるところ、4.0Vから3.0Vまでしか使えない場合、利用容量として半分しか使っていないこととなり、高電圧にはなるが高容量にはならない。

20

30

40

【0022】

ハイブリッドキャパシタを高電圧、高エネルギー密度だけでなく、高容量そして更にエネルギー密度を高めるためには、正極の利用容量を向上させることが必要である。

【0023】

短絡後の正極電位が3.0Vよりも低下すればそれだけ利用容量が増え、高容量になるということである。2.0V以下になるためには、セルの充放電により充電される量だけでなく、別途リチウム金属などのリチウムイオン供給源から負極にリチウムイオンを充電することが好ましい。正極と負極以外からリチウムイオンが供給されるので、短絡させた時には、正極、負極、リチウム金属の平衡電位になるため、正極電位、負極電位ともに3.0V以下になる。リチウム金属の量が多くなる程に平衡電位は低くなる。負極材、正極

50

材が変われば平衡電位も変わるので、短絡後の正極電位が2.0V以下になるように、負極材、正極材の特性を鑑みて負極に担持させるリチウムイオン量の調整が必要である。

【0024】

本発明において、キャパシタセルを充電する前に、予め負極及び/又は正極にリチウムイオンをドーピングし、正極と負極を短絡させた後の正極の電位を2.0V以下にすることにより、正極の利用容量が高くなるため高容量となり、大きいエネルギー密度が得られる。リチウムイオンの供給量が多くなる程、正極と負極を短絡させた時の正極電位は低くなりエネルギー密度は向上する。更に高いエネルギー密度を得る上では1.5V以下、特に、1.0V以下が更に好ましい。正極および/又は負極に供給されたりチウムイオンの量が少ないと正極と負極を短絡させた時に正極電位が2.0Vよりも高くなり、セルのエネルギー密度は小さくなる。また、正極電位が1.0Vを下回ると正極活物質にもよるが、ガス発生や、リチウムイオンを不可逆的に消費してしまうなどの不具合が生じるため、正極電位の測定が困難となる。また、正極電位が低くなりすぎる場合、負極重量が過剰ということであり、逆にエネルギー密度は低下する場合もある。一般的には0.1V以上であり、好ましくは0.3V以上である。

10

【0025】

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

20

【0026】

本発明のリチウムイオンキャパシタでは、特に、負極活物質の単位重量当たりの静電容量が正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上を有し、かつ正極活物質重量が負極活物質重量よりも大きくする場合、高電圧且つ高容量のキャパシタが得られる。また、それと同時に、正極の単位重量当たりの静電容量に対して大きな単位重量当たりの静電容量を持つ負極を用いる場合には、負極の電位変化量を変えずに負極活物質重量を減らすことが可能となるため、正極活物質の充填量が多くなりセルの静電容量及び容量が大きくなる。正極活物質重量は負極活物質重量に対して大きいことが好ましいが、1.1倍~10倍であることが更に好ましい。1.1倍未満であれば容量差が小さくなり、10倍を超えると逆に容量が小さくなる場合もあり、また正極と負極の厚み差が大きくなり過ぎるのでセル構成上好ましくない。

30

【0027】

なお、本発明において、キャパシタセル(以下、単にセルもいう)の静電容量及び容量は次のように定義される。セルの静電容量とは、セルの単位電圧当たりセルに流れる電気量(放電カーブの傾き)を示し、単位はF(ファラッド)である。セルの単位重量当たりの静電容量とはセルの静電容量に対するセル内に充填している正極活物質重量と負極活物質重量の合計重量の除で示され、単位はF/gである。また、正極又は負極の静電容量とは、正極あるいは負極の単位電圧当たりセルに流れる電気量(放電カーブの傾き)を示し、単位はFである。正極あるいは負極の単位重量当たりの静電容量とは正極あるいは負極の静電容量をセル内に充填している正極あるいは負極活物質重量の除で示され、単位はF/gである。

40

【0028】

更に、セル容量とは、セルの放電開始電圧と放電終了電圧の差、即ち電圧変化量とセルの静電容量の積であり単位はC(クーロン)であるが、1Cは1秒間に1Aの電流が流れたときの電荷量であるので本特許においては換算してmAh表示する。正極容量とは放電開始時の正極電位と放電終了時の正極電位の差(正極電位変化量)と正極の静電容量の積であり単位はCまたはmAh、同様に負極容量とは放電開始時の負極電位と放電終了時の

50

負極電位の差（負極電位変化量）と負極の静電容量の積であり単位はCまたはmA hである。これらセル容量と正極容量、負極容量は一致する。

【0029】

本発明のリチウムイオンキャパシタにおいて、予め負極及び/又は正極にリチウムイオンをドーピングさせる手段は特に限定されない。例えば、リチウムイオンを供給可能な、リチウム金属などのリチウムイオン供給源をリチウム極としてキャパシタセル内に配置できる。リチウムイオン供給源の量（リチウム金属などの重量）は、所定の負極の容量が得られる量だけあればよい。この場合、負極とリチウム極は物理的な接触（短絡）でもよいし、電気化学的にドーピングさせてもよい。リチウムイオン供給源は、導電性多孔体からなるリチウム極集電体上に形成してもよい。リチウム極集電体となる導電性多孔体として

10

【0030】

大容量の多層構造のキャパシタセルでは正極及び負極にそれぞれ電気を受配電する正極集電体及び負極集電体が備えられるが、かかる正極集電体及び負極集電体を使用され、かつリチウム極が設けられるセルの場合、リチウム極が負極集電体に対向する位置に設けられ、電気化学的に負極にリチウムイオンを供給することが好ましい。この場合、正極集電体及び負極集電体として、例えばエキスパンドメタルのように表裏面を貫通する孔を備えた材料を用い、リチウム極を負極あるいは正極に対向させて配置する。この貫通孔の形態、数などは特に限定されず、後述する電解液中のリチウムイオンが電極集電体に遮断されることなく電極の表裏間を移動できるように、設定することができる。

20

【0031】

本発明のリチウムイオンキャパシタでは、負極にドーピングするリチウム極をセル中の局所的に配置した場合もリチウムイオンのドーピングが均一に行うことができる。従って、正極及び負極を積層もしくは捲回した大容量のセルの場合も、最外周又は最外側のセルの一部にリチウム極を配置することにより、スムーズにかつ均一に負極にリチウムイオンをドーピングできる。

【0032】

電極集電体の材質としては、種々の材質を用いることができ、正極集電体には、好ましくは、アルミニウム、ステンレスなど、負極集電体には、好ましくは、ステンレス、銅、ニッケルなどをそれぞれ用いることができる。また、セル内に配置されたリチウム供給源との電気化学的接触によりドーピングする場合のリチウムとは、リチウム金属あるいはリチウム-アルミニウム合金のように、少なくともリチウムを含有し、リチウムイオンを供給することのできる物質をいう。

30

【0033】

本発明のリチウムイオンキャパシタにおける正極活物質は、リチウムイオンと、例えばテトラフルオロボレートのようなアニオンを可逆的に担持できる物質からなる。

【0034】

本発明での正極活物質の一例としては活性炭があり、正極は活性炭粒子を含む厚み50~400 μ mを有するシート状電極である。シート状電極の厚みを50 μ mより薄くすることは、一般的に工程上困難である。逆に、シート状電極の厚みが400 μ mを超える場合には、電極が脆くなり脱離粒子が多くなる。ここで、シート状電極の厚みとは、導電性接着剤及び集電体の厚みは含まない。

40

【0035】

本発明の一例である活性炭の原料は、好ましくは、フェノール樹脂、石油ピッチ、石油コークス、ヤシガラ、又は石炭系コークスなどが使用されるが、好ましくはフェノール樹脂、石炭系コークスが比表面積を高くできるために好ましい。これらの活性炭の原料は、焼成して炭化され、賦活処理され、次いで粉碎される。炭化処理は、原料を加熱炉などに収容し、原料が炭化する温度で所要時間加熱して行われる。その際の温度は原材料の種類、加熱時間などによって異なるが、通常、加熱時間が1~20時間程度とされる場合、5

50

00~1000 に設定される。加熱雰囲気は、窒素ガス、アルゴンガスなどの不活性ガスであることが好ましい。

【0036】

賦活方法は、KOHなどのアルカリ剤を用いて賦活したアルカリ賦活や、CO₂などを用いたガス賦活、水蒸気中にて処理した水蒸気賦活などがあるが、好ましくはアルカリ賦活炭が容量を高くできるので好適である。賦活の温度は、400~800 が好ましく、特に600~800 がより好ましい。賦活温度が400 未満であると、賦活が進行せず、静電容量が小さくなり、一方、900 を超えると、賦活化率が極端に低下し好ましくない。賦活時間は、1~10時間が好ましく、特に1~5時間がより好ましい。賦活時間が1時間未満であると、正極として用いた際の内部抵抗が増大し、一方、10時間を超えると、単位体積当たりの静電容量が低下する。

10

【0037】

賦活炭は、次いで粉碎される。粉碎は、ボールミルなどの既知の粉碎機を用いて行われる。得られる活性炭粒子の粒径は、例えば平均粒子径D50が2μm以上であり、好ましくは2~50μm、特に好ましくは2~20μmが好適である。平均粒子径D50は、X線マイクロトラック法などによって求められる。

【0038】

また、活性炭粒子の比表面積は好ましくは600~3000m²/gであることが好ましい。比表面積が600m²/gより小さい場合には、該活性炭を正極としたキャパシタセルでは、充放電した際に正極の体積が2倍に膨張するため、体積あたりの容量は半分に 20
なり、本発明で目的とする効果は達成できない。比表面積は、なかでも、800m²/g以上、特に1300~2500m²/gであるのが好適である。

【0039】

本発明におけるシート状の正極は、上記の活性炭粒子を使用して形成されるが、その手段は、好ましくは次のように手段が採用される。活性炭粒子は、必要に応じて、導電剤及び分散剤とともに、水系又は有機溶媒中に分散させてスラリー状される。スラリーには、更にバインダーが添加され、混練して塊状にした後、混練物をローラーにて厚みが50~400μm、好ましくは50~200μmのシート状に成形する。このシート状物を導電性接着剤などを用いて集電体の両面又は片面に接着し一体化させる。上記したスラリーの混練には、ミキサー、混練機、ディスパーなどが使用される。シート状物の厚みは、マイ 30
クロゲージなどを用いて測定し、圧延ローラーを用いて所定の厚みにすることができる。

【0040】

本発明のシート状電極において、必要に応じて使用される導電剤としては、アセチレンブラック、グラファイト、ケッチェンブラック、VGC F、金属粉末などが挙げられる。導電剤の使用量は、正極活物質の電気伝導度などにより異なるが、活性炭粒子に対して0.5~40重量%で加えることが好ましい。導電剤の量が0.5重量%より少ないと、電極の伝導度が低くなり好ましくなく、逆に、40重量%を超えると、体積あたりの正極活物質が少なくなり好ましくない。

【0041】

本発明のシート状電極において使用されるバインダーとしては、フッ素樹脂やポリビニルアルコールが好ましい。なかでも、ポリ四フッ化エチレン(PTFE)または四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)が好ましい。シート状電極の作成におけるバインダーとして、ポリフッ化ビニリデンやSBRなどは使用した場合には、シート状電極を製作することが困難である。ポリフッ化ビニリデンやSBRなどのバインダーを使用し、活性炭粒子を水又は有機溶媒中に分散させてスラリーとし、該スラリーを集電体に塗布して電極を得ようとした場合には、片面当たり400μmと厚い電極の塗工を行った場合、例えば塗料が流れ、厚みむらを生じたり、乾燥時に電極が反るなどの不具合が発生しやすい。また、乾燥後に電極を切断する際には、電極の脱落が起こり、ショート原因にもなるため、スラリーを塗布する方法は厚い電極を作製するには適さない。また、活性炭粒子を水又は有機溶媒中に分散させてスラリーとし、該スラリーを集 40

50

電体に塗布した電極は、シート状電極と比べて密度が低くなりやすい。

【0042】

バインダーの使用量は、シート状電極の形状、電気伝導度などにより異なるが、正極活物質である活性炭粒子に対して好ましくは0.5～40重量%が好適である。バインダー量が0.5重量%より少なくなると、シート形状を保持できない。逆に40重量%を超えると、体積あたりの正極活物質量が少なくなり、また、抵抗が高くなりエネルギー密度が小さくなる。

【0043】

シート状電極を集電体に担持させて一体化するために用いる導電性接着剤は、黒鉛などの炭素剤または導電剤と、必要に応じて、分散剤や接着剤を水系もしくは有機系溶媒に分散させたスラリー状の導電性塗料を用いることができる。集電体としては、アルミニウム、ステンレスなどのメッシュ、エキスパンドメタル、パンチングメタルが好ましくは使用される。集電体の厚みは、好ましくは5～100 μm であり、特に好ましくは、10～30 μm であり、気孔率は、好ましくは15～75%、特に好ましくは35～65%である。

10

【0044】

シート状電極を集電体に担持させて一体化する場合、集電体又はシート状電極の一方又は双方に対して上記のスラリー状の導電性塗料を塗布し、その塗布面を圧着しすることにより、シート状電極と集電体は一体化される。この場合、好ましくはロールプレス機を使用し、圧力が好ましくは線圧で10～1000kgにて圧着するのが好ましい。

20

【0045】

一方、本発明のリチウムイオンキャパシタにおける負極活物質は、リチウムイオンを可逆的に担持できる物質から形成される。好ましい物質としては、例えば、グラファイト、ハードカーボン、コークスなどの炭素材料、ポリアセン系物質（以下、PASともいう）などを挙げることができる。PASは、フェノール樹脂などを炭化させ、必要に応じて賦活され、次いで粉碎したものが用いられる。炭化処理は、上記した正極における活性炭の場合と同様に、加熱炉などに収容し、フェノール樹脂などが炭化する温度で所要時間加熱することによって行われる。その際の温度は加熱時間などによって異なるが、通常、400～800に設定される。粉碎工程は、ボールミルなどの既知の粉碎機を用いて行われる。

30

【0046】

本発明の負極活物質として、なかでも、PASは、高容量が得られる点でより好ましい。PASに400mAh/g以上のリチウムイオンを担持（充電）させた後に放電させると650F/g以上の静電容量が得られ、また、500mAh/g以上のリチウムイオンを充電させると750F/g以上の静電容量が得られる。PASはアモルファス構造を有し、担持させるリチウムイオン量を増加させるほど電位が低下するので、得られるキャパシタの耐電圧（充電電圧）が高くなり、また、放電における電圧の上昇速度（放電カーブの傾き）が低くなるため、容量が若干大きくなる。よって、求められるキャパシタの使用電圧に応じて、リチウムイオン量は活物質のリチウムイオン吸蔵能力の範囲内にて設定することが望ましい。

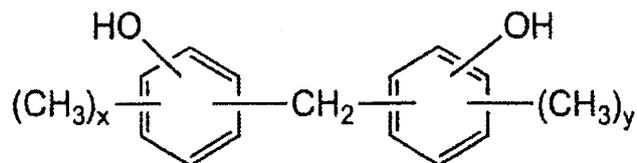
40

【0047】

また、PASはアモルファス構造を有することから、リチウムイオンの挿入・脱離に対して膨潤・収縮といった構造変化がないためサイクル特性に優れ、またリチウムイオンの挿入・脱離に対してなど方的な分子構造（高次構造）であるため急速充電、急速放電にも優れるので好適である。PASの前駆体である芳香族系縮合ポリマーとは、芳香族炭化水素化合物とアルデヒド類との縮合物である。芳香族炭化水素化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノールなどの如き、いわゆるフェノール類を好適に用いることができる。例えば、下記式

【0048】

【化 1】



(ここで、 x 及び y はそれぞれ独立に、0、1 または 2 である) で表されるメチレン・ビスフェノール類であることができ、あるいはヒドロキシ・ビフェニル類、ヒドロキシナフタレン類であることもできる。なかでも、フェノール類が好適である。 10

【0049】

また、上記芳香族系縮合ポリマーとしては、上記のフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物の 1 部をフェノール性水酸基を有さない芳香族炭化水素化合物、例えばキシレン、トルエン、アニリンなどで置換した変性芳香族系縮合ポリマー、例えばフェノールとキシレンとホルムアルデヒドとの縮合物を用いることもできる。更に、メラミン、尿素で置換した変性芳香族系ポリマーを用いることもでき、フラン樹脂も好適である。

【0050】

本発明で P A S は、好ましくは、不溶不融性基体として使用される。即ち、上記芳香族系縮合ポリマーを、非酸化性雰囲気下(真空も含む)中で $400 \sim 800$ °C の適当な温度まで徐々に加熱することにより、水素原子/炭素原子の原子比(以下 H / C と記す)が $0.5 \sim 0.05$ 、好ましくは $0.35 \sim 0.10$ の不溶不融性基体となる。 20

【0051】

上記の不溶不融性基体は、X線回折(CuK)によれば、メイン・ピークの位置は 2 で表して 24° 以下に存在し、また該メイン・ピークの他に $41 \sim 46^\circ$ の間にブロードな他のピークが存在する。即ち、上記不溶不融性基体は、芳香族系多環構造が適度に発達したポリアセン系骨格構造を有し、かつアモルファス構造を有し、リチウムイオンを安定にドーピングすることができる。

【0052】

本発明で負極活物質の有する平均粒子径 D_{50} は好ましくは $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $0.5 \sim 6 \mu\text{m}$ である。また、負極活物質粒子の比表面積が好ましくは $0.1 \sim 2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、更に好ましくは $0.1 \sim 1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、特に好ましくは $0.1 \sim 600 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。 30

【0053】

本発明における負極は、上記の負極活物質粉末から形成されるが、その手段は、既存のものが使用できる。即ち、負極活物質粉末、バインダー、必要に応じて、導電剤及び増粘剤(CMCなど)を、水系又は有機溶媒中に分散させてスラリーとし、該スラリーを上記した集電体に塗布するか、又は上記スラリーを予めシート状に成形し、これを集電体と一体化してもよい。ここで使用されるバインダーとしては、例えば、SBRなどのゴム系バインダーやポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデンなどの含フッ素系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの熱可塑性樹脂、アクリル重合体などを用いることができる。バインダーの使用量は、負極活物質の電気伝導度、電極形状などにより異なるが、負極活物質に対して $2 \sim 10$ 重量%の割合で加えることが適当である。 40

【0054】

本発明のリチウムイオンキャパシタにおける、非プロトン性有機溶媒電解質溶液を形成する非プロトン性有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサラン、塩化メチレン、スルホランなどが挙げられる。更に、これら非プロトン性有機溶媒の二種以上を混合した混合液を用いることもできる。 50

【0055】

また、上記の単一あるいは混合の溶媒に溶解させる電解質は、リチウムイオンを生成しうる電解質であれば、あらゆるものを用いることができる。このような電解質としては、例えば、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ などが挙げられる。上記の電解質及び溶媒は、十分に脱水された状態で混合され、電解質溶液とするのであるが、電解液中の電解質の濃度は、電解液による内部抵抗を小さくするため少なくとも0.1モル/リットル以上とすることが好ましく、0.5~1.5モル/lの範囲内とすることが更に好ましい。

【0056】

また、本発明のリチウムイオンキャパシタとしては、特に、帯状の正極と負極とをセパレーターを介して捲回させる捲回型セル、板状の正極と負極とをセパレーターを介して各3層以上積層された角型セル、あるいは、板状の正極と負極とをセパレーターを介した各3層以上積層物を外装フィルム内に封入したフィルム型セルなどの大容量のセルに適する。これらのセルの構造は、国際公開W000/07255号公報、国際公開W003/003395号公報、特開2004-266091号公報などにより既に知られており、本発明のキャパシタセルもかかる既存のセルと同様な構成とすることができる。

【実施例】

【0057】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されないことはもちろんである。

【0058】

(正極製造法)

(シート電極の作製)

アルカリ賦活性炭(材料:石油コークス炭、D50:5 μm 、比表面積:1500 m^2/g)を10重量部、アセチレンブラック粉体0.5重量部、イソプロパノール20重量部となる組成にて充分混合したスラリーを得た後、ポリ四フッ化エチレンバインダー1重量部を加えて混練物を作成し、これを圧延ローラーを用いてシート状電極に成形し、厚さ60 μm の正極(a1)を得た。

【0059】

厚さ38 μm (気孔率47%)のアルミニウム製エキスパンドメタル(日本金属工業社製)集電体の両面に水系のカーボン系導電接着剤をコーティングし、すぐに上記シート状電極を集電体の両面に貼り付けた。次いで、圧延ローラーにて集電体と正極シート状電極を密着させた後、真空乾燥し、正極全体の厚さ(両面の正極電極層厚さと両面の導電層厚さと正極集電体厚さの合計)が165 μm の正極(a2)を得た。

また、正極シート状電極(a2)を、カーボン系導電接着剤を用いて厚さ20 μm のアルミニウム箔片面に接着固定させ、乾燥することにより正極箔電極(a3)を得た。

【0060】

(塗布電極の作製)

アルカリ賦活性炭(上記で使用したのと同じ)を92重量部、アセチレンブラック粉体6重量部、アクリル系バインダー7重量部、カルボキシメチルセルロース4重量部、水200重量部となる組成にて充分混合することにより正極スラリー(b1)を得た。

【0061】

厚さ38 μm (気孔率47%)のアルミニウム製エキスパンドメタル(日本金属工業社製)両面に非水系のカーボン系導電塗料をロールコーターにてコーティングし、乾燥することにより導電層が形成された正極用集電体を得た。全体の厚み(集電体厚みと導電層厚みの合計)は52 μm であり貫通孔はほぼ導電塗料により閉塞された。

【0062】

次いで、上記正極スラリー(b1)をロールコーターにて片面当たり乾燥後の厚みが60 μm になるよう正極集電体の両面に塗布した。真空乾燥後、正極全体の厚み(両面の正極電極層厚さと両面の導電層厚さと正極集電体厚さの合計)が172 μm の正極(b2)

10

20

30

40

50

を得た。

【0063】

また、正極スラリー（b1）を、カーボン系導電塗料をコーティングした厚さ20 μmのアルミニウム箔片面に固形分目付量にして4.0 mg/cm²になるよう塗工、乾燥することにより正極箔電極（b3）を得た。

【0064】

（正極の単位重量当たりの静電容量測定）

上記正極箔電極（a3）、（b3）を2.0 × 2.0 cm²サイズに2枚切り出し、評価用正極および負極とした。正極、負極を厚さ60 μmの紙製不織布をセパレーターとして介しキャパシタの模擬セルを組んだ。参照極としてリチウム金属を用いた。電解液としては、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートを重量比で3:4:1とした混合溶媒に、1モル/lの濃度にLiPF₆を溶解した溶液を用いた。

10

【0065】

充電電流8 mAにて2.5 Vまで充電しその後定電圧充電を行い、総充電時間1時間の後、8 mAにて0 Vまで放電を行った。2.5 V ~ 0 V間の放電時間よりそれぞれ正極の単位重量当たりの静電容量を結果表1に示す。また、参照極（Li/Li⁺）と正極の電位差より同様に正極の単位重量当たりの静電容量も示した。

【0066】

【表1】

20

	正極電極		静電容量		正極の静電容量	直流抵抗
	電極成形形状	片面電極				
		層厚み	F/cc	F/g	F/g	Ω
正極電極 a3	シート状電極	60	23.9	37.9	143	2.8
正極電極 b3	塗布電極	60	19.6	36.9	139	3.5

30

【0067】

表1に示すように、シート状電極a3は、塗布電極b3に比較して、体積あたりの静電容量は高くなり、直流抵抗は低くなった。

【0068】

（負極製造法）

厚さ0.5 mmのフェノール樹脂成形板をシリコニット電気炉中に入れ、窒素雰囲気下で550 °Cまで50 /時間の速度で、更に10 /時間の速度で670 °Cまで昇温し、熱処理し、PASを合成した。得られたPAS板をボールミルで粉砕することにより、平均粒子径が4 μmのPAS粉体を得た。このPAS粉体のH/C比は0.2であった。

40

【0069】

次に、上記PAS粉体92重量部、アセチレンブラック粉体6重量部、SBR5重量部、カルボキシメチルセルロース4重量部、水200重量部となる組成にて充分混合することによりスラリーを得た。

【0070】

厚さ32 μm（気孔率57%）の銅製エキスパンドメタル（日本金属工業社製）両面に負極のスラリーをロールコーターにて該負極集電体の両面に成形し、真空乾燥後、全体の厚さ（両面の負極電極層厚さと両面の導電層厚さと負極集電体厚さの合計）が113 μmの負極（a）を得た。

50

【0071】

また、負極粉末にハードカーボン系である市販のカーボトロンP(呉羽化学工業社製、比表面積； $9\text{ m}^2/\text{g}$ 、粒径； $9\text{ }\mu\text{m}$)を用いて、上記負極製造法と同様に $113\text{ }\mu\text{m}$ の負極(b)を作成した。

【0072】

(負極の単位重量当たりの静電容量測定)

上記負極(a)および(b)をそれぞれ $1.5 \times 2.0\text{ cm}^2$ サイズに切り出し、評価用負極とした。対極と参照極として $1.5 \times 2.0\text{ cm}^2$ サイズ、厚み $200\text{ }\mu\text{m}$ のリチウム金属を厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレン製不織布をセパレーターとして介し模擬セルを組んだ。電解液としては、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートを重量比で3:4:1とした混合溶媒に、1モル/lの濃度にLiPF₆を溶解した溶液を用いた。

10

【0073】

この模擬セルに対し、充電電流1mAにて負極(a)の負極活物質重量に対して600mAh/g分のリチウムイオンを充電し、その後1mAにて1.5Vまで放電を行った。放電開始後1分後の負極の電位から0.2V電位変化する間の放電時間より負極(a)の単位重量当たりの静電容量は912F/gであった。同様に、負極(b)の負極活物質重量に対して300mAh/g分のリチウムイオンを充電し、その後1mAにて1.5Vまで放電を行った。放電開始後1分後の負極の電位から0.2V電位変化する間の放電時間より負極(a)の単位重量当たりの静電容量は3526F/gであった。

20

【0074】

(小型フィルムセル作成方法)

1セル当たり、正極を $2.4\text{ cm} \times 3.8\text{ cm}$ に5枚カットし、負極を $2.4\text{ cm} \times 3.8\text{ cm}$ に6枚カットし、セル図7のようにセパレーター(レーヨン100%)を介して積層し、150℃にて12時間乾燥した後、最上部と最下部はセパレーターを配置させて4辺をテープ止めして電極積層ユニットを得た。正極(a2)、(b2)および負極(a)、(b)の組み合わせは表2に示す。負極(a)の負極活物質重量に対して600mAh/g分のリチウム金属としては、厚さ $90\text{ }\mu\text{m}$ のリチウム金属箔を厚さ $23\text{ }\mu\text{m}$ の銅ラスに圧着したものを扱い、負極(b)の負極活物質重量に対して300mAh/g分のリチウム金属としては、厚さ $55\text{ }\mu\text{m}$ のリチウム金属箔を厚さ $23\text{ }\mu\text{m}$ の銅ラスに圧着したものを扱い、負極と対向するように電極積層ユニットの最外部に1枚配置した。負極(6枚)とリチウム金属を圧着したステンレス網はそれぞれ溶接し、接触させ三層積層ユニットを得た。上記三層積層ユニットの正極集電体の端子溶接部(5枚)に、予めシール部分にシーラントフィルムを熱融着した巾3mm、長さ50mm、厚さ0.1mmのアルミニウム製正極端子を重ねて超音波溶接した。同様に負極集電体の端子溶接部(6枚)に、予めシール部分にシーラントフィルムを熱融着した巾3mm、長さ50mm、厚さ0.1mmのニッケル製負極端子を重ねて超音波溶接し、縦60mm、横30mm、深さ3mmに深絞りした外装フィルム1枚と深絞りしていない外装フィルム1枚の間に設置した。

30

【0075】

外装ラミネートフィルムの端子部2辺と他の1辺を熱融着した後、電解液としてエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートを重量比で3:4:1とした混合溶媒に、1モル/lの濃度にLiPF₆を溶解した溶液を真空含浸させた後、残り1辺を減圧下にて熱融着し、真空封止を行うことによりフィルム型キャパシタセルを各2セル組立てた。

40

【0076】

(セルの特性評価)

14日間室温にて放置後、各フィルム型キャパシタセルにつき1セルを分解したところ、リチウム金属はいずれも完全に無くなっていたことから、負極活物質の単位重量当たりに900F/gもしくは3500F/g以上の静電容量を得るためのリチウムイオンが予備ドーピングされたと判断した。各フィルム型キャパシタの負極の静電容量は、正極の静

50

電容量は5.8倍以上となった。残ったフィルム型キャパシタの各セルを、25で24時間放置した後に、100mAの定電流でセル電圧が3.6Vになるまで充電し、その後3.8Vの定電圧を印加する定電流-定電圧充電を1時間行った。次いで、100mAの定電流でセル電圧が1.9Vになるまで放電した。この3.6V-1.9Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電容量を測定した。測定結果を表2に示す。

【0077】

【表2】

	正極電極形状	片面電極層 厚み μm	負極	静電容量 (F)	エネルギー密度 (Wh/l)	直流抵抗 (m Ω)
実施例 1	シート状電極 (正極箔電極a3)	60	PAS	36.1	13.6	113.4
比較例 1	スラリー状電極 (正極箔電極b3)	60	PAS	30.4	11.3	135.3
実施例 2	シート状電極 (正極箔電極a3)	60	カーボ トンP	40.2	15.1	143.6

10

20

【0078】

上記測定終了後に正極と負極を短絡させ正極の電位を測定したところ、いずれも0.65~0.95Vの範囲であり、2.0V以下であった。正極と負極を短絡させた時の正極電位が2.0V以下になるよう負極および/または正極に予めリチウムイオンを担持させることにより、高いエネルギー密度を有したキャパシタが得られた。

【0079】

表2に示されているとおり、正極にシート状電極を用いた方が(実施例1)、スラリー電極を用いた比較例1より静電容量及びエネルギー密度は高くなり、直流抵抗は低くなった。また、負極にPAS以外の炭素材料を用いた場合においても、正極にシート状電極を用いる事で、静電容量及びエネルギー密度は高くなった(実施例2)。ただし、カーボトンPを負極材として用いたキャパシタセルは、直流抵抗が高くなる事から、直流抵抗を考慮するとPASを負極材として用いた方が好ましい。

30

【産業上の利用可能性】

【0080】

本発明のリチウムイオンキャパシタは、電気自動車、ハイブリッド電気自動車などの駆動用または補助用蓄電源として極めて有効である。また、電動自転車、電動車椅子などの駆動用蓄電源、ソーラーエネルギーや風力発電などの各種エネルギーの蓄電装置、あるいは家庭用電気器具の蓄電源などとして好適に用いることができる。

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 G 9/058 (2006.01)		H 0 1 M 4/74		A
		H 0 1 G 9/00		3 0 1 A

(72)発明者 田 さき 信一
東京都新宿区西新宿 1 - 7 - 2 富士重工業株式会社内

(72)発明者 安東 信雄
東京都新宿区西新宿 1 - 7 - 2 富士重工業株式会社内

(72)発明者 羽藤 之規
東京都新宿区西新宿 1 - 7 - 2 富士重工業株式会社内

Fターム(参考) 5H017 AA03 AS01 CC05 EE01 EE05 EE07 EE09 HH00 HH01 HH03
HH04 HH08
5H029 AK03 AK08 AL06 AL07 AM03 AM05 AM07 BJ04 CJ15 CJ28
DJ16 EJ01 EJ04 EJ12 EJ14 HJ00 HJ04 HJ07 HJ14 HJ18
HJ19
5H050 AA02 AA08 BA17 CA08 CA16 CB07 CB08 CB20 EA02 EA08
EA09 EA23 EA24 EA28 FA17 GA16 GA27 GA28 HA00 HA04
HA07 HA14 HA18 HA19