



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105190810 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 23

(21) 申请号 201480013669. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 03. 05

H01G 11/06(2006. 01)

H01G 11/62(2006. 01)

(30) 优先权数据

2013-056297 2013. 03. 19 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 09. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/055557 2014. 03. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/148250 JA 2014. 09. 25

(71) 申请人 住友电气工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 奥野一树 高桥贤治 真岛正利

石川正司

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 陈海涛 穆德骏

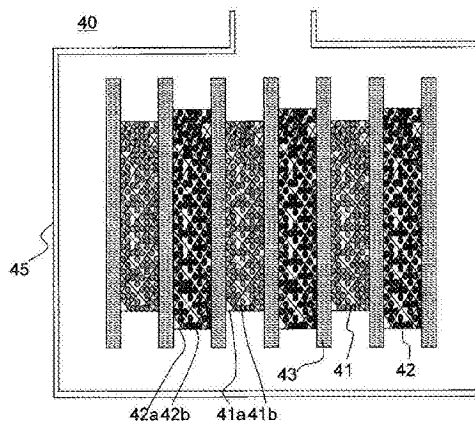
权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

锂离子电容器及其充放电方法

(57) 摘要

本发明涉及锂离子电容器,其包含含有正极活性材料的正极、含有负极活性材料的负极、置于所述正极与所述负极之间的隔膜和锂离子导电电解质。所述电解质含有锂盐和离子液体。所述锂盐为用作第一阳离子的锂离子和第一阴离子的盐,且所述离子液体为第二阳离子和第二阴离子的熔融盐。所述第一阴离子和所述第二阴离子相同。



1. 一种锂离子电容器,其包含含有正极活性材料的正极、含有负极活性材料的负极、置于所述正极与所述负极之间的隔膜和锂离子导电电解质,

其中所述电解质含有锂盐和离子液体,

所述锂盐为作为第一阳离子的锂离子和第一阴离子的盐,且所述离子液体为第二阳离子和第二阴离子的熔融盐,以及

所述第一阴离子和所述第二阴离子相同。

2. 根据权利要求 1 所述的锂离子电容器,其中在所述电解质中的锂盐和离子液体的总含量为 90 质量%以上。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的锂离子电容器,其中所述第一阴离子和所述第二阴离子各自为双(氟磺酰)亚胺阴离子或双(三氟甲基磺酰)亚胺阴离子。

4. 根据权利要求 1~3 中任一项所述的锂离子电容器,其中所述第二阳离子为有机阳离子。

5. 根据权利要求 4 所述的锂离子电容器,其中所述有机阳离子具有含氮的杂环。

6. 根据权利要求 1~5 中任一项所述的锂离子电容器,其中所述电解质具有 1mol/L~5mol/L 的锂浓度。

7. 根据权利要求 1~6 中任一项所述的锂离子电容器,其中所述负极活性材料含有选自石墨和硬碳中的至少一种物质。

8. 根据权利要求 1~7 中任一项的锂离子电容器,其中所述负极的可逆容量 C_n 对所述正极的可逆容量 C_p 的比 C_n/C_p 为 1.2~10。

9. 一种用于对锂离子电容器进行充放电的方法,

所述锂离子电容器包含含有正极活性材料的正极、含有负极活性材料的负极、置于所述正极与所述负极之间的隔膜和锂离子导电电解质,

所述电解质含有锂盐和离子液体,

所述锂盐为作为第一阳离子的锂离子和第一阴离子的盐,且所述离子液体为第二阳离子和第二阴离子的熔融盐,并且

所述第一阴离子和所述第二阴离子相同,

所述方法包括以大于 4.2V 且 5V 以下的上限电压对锂离子电容器进行充放电的步骤。

锂离子电容器及其充放电方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电容器和所述锂离子电容器的充放电方法。更具体地,本发明涉及锂离子电容器用电解质的改进。

背景技术

[0002] 随着环境问题受到高度关注,对将清洁能如日光和风能转化为电力以及将电力储存为电能的系统进行了积极研究。这种蓄电装置的已知实例包括锂离子二次电池 (LIB)、电双层电容器 (EDLC)、锂离子电容器等。近年来,从优异的瞬时充放电特性、高输出特性和易于操作的角度来看,诸如 EDLC 和锂离子电容器的电容器已经受到了关注。

[0003] 这种电容器的电容量比 LIB 等的电容量低,但锂离子电容器具有 LIB 和 EDLC 两者的优点且倾向于具有相对高的电容量。因此,这种锂离子电容器有望用于多种应用中。锂离子电容器通常包含:正极,所述正极含有活性碳等作为正极活性材料;负极,所述负极含有能够吸藏和放出锂离子的碳材料等作为负极活性材料;以及非水电解质。在这种锂离子电容器中,将能够吸藏和放出锂离子的碳材料用于负极中。因此,通过用锂对负极进行预掺杂而使负极电位降低,且由此容易获得一定程度上的高电容量。

[0004] 锂离子电容器的非水电解质通常为含有诸如锂盐的电解质的有机溶剂溶液(有机电解质)。电解质的有机溶剂为例如碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)等(专利文献1)。还已经研究了,将除电解质和有机溶剂以外还含有离子液体的有机电解质用于锂离子电容器(专利文献2)。

[0005] 在 LIB 的领域内还已经研究了,将离子液体用作电解质用溶剂(专利文献3)。所述离子液体为包含阳离子和阴离子且在熔融态下具有流动性的盐。所述离子液体至少在熔融态下具有离子传导性。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本专利特开 2007-294539 号公报

[0009] 专利文献2:日本专利特开 2012-142340 号公报

[0010] 专利文献3:日本专利特开 2010-97922 号公报

发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 在电容器中,锂离子电容器可以具有相对高的充电电压且因此从电容量增加的角度来看是有利的。然而,如在专利文献1和专利文献2中所述,将有机电解质用于锂离子电容器中。当使用有机电解质的锂离子电容器的充电电压增加时,在充电期间正极电位增加,这导致在有机电解质中含有的有机溶剂在正极处的氧化分解。结果,生成大量气体,这使得难以稳定地进行充放电。

[0013] 在专利文献3中,将离子液体用作 LIB 用电解质的溶剂。与 EC 和 DEC 相比,离子

液体不易分解。因此,据认为,可以使充电的上限电压增加,是因为如果将离子液体也用于锂离子电容器中,则不需要使用有机溶剂;或者即使使用有机溶剂,也可以降低有机溶剂的量。然而,本发明人已经发现,在锂离子电容器中,即使当使用离子液体时,也与 LIB 的情况不同,有时不能可逆地进行充放电。

[0014] 技术方案

[0015] 鉴于前述内容,本发明的一方面涉及锂离子电容器,所述锂离子电容器包含含有正极活性材料的正极、含有负极活性材料的负极、置于所述正极与所述负极之间的隔膜和锂离子导电电解质。所述电解质含有锂盐和离子液体。所述锂盐为用作第一阳离子的锂离子和第一阴离子的盐,且所述离子液体为第二阳离子和第二阴离子的熔融盐。所述第一阴离子和所述第二阴离子相同。

[0016] 在这种锂离子电容器中,可以以稳定的方式可逆地进行充放电。此外,在这种锂离子电容器中,即使当进行充电至诸如大于 4.2V 的上限电压时,也可以稳定地进行充放电。

[0017] 在电解质中的锂盐和离子液体的总含量可以为例如 90 质量%以上。即使当充电的上限电压高时,通过使用这种电解质也可以更稳定地进行充放电。此外,即使当含有耐分解性低的溶剂(例如,有机溶剂如碳酸酯)时,也可以降低所述溶剂的量,且由此可以有效地抑制由溶剂的分解导致的气体生成。

[0018] 第一阴离子和第二阴离子各自优选为双(氟磺酰)亚胺阴离子或双(三氟甲基磺酰)亚胺阴离子。当电解质含有这种阴离子时,容易使电解质的粘度降低且可以将锂离子顺利地吸藏进负极活性材料中,这在可逆地进行充放电方面是有利的。

[0019] 第二阳离子优选为有机𬞟阳离子。有机𬞟阳离子优选具有含氮杂环。当电解质含有这种第二阳离子时,可以使熔融盐的熔点降低,且因此可以使离子更顺利地移动。

[0020] 电解质优选具有 1mol/L ~ 5mol/L 的锂浓度。通过使用具有这种锂浓度的电解质,可以更有效地增加锂离子电容器的电容量或输出。

[0021] 负极活性材料优选含有选自石墨和硬碳中的至少一种。这种负极活性材料具有良好的吸藏和放出锂离子的性质,且由此可以更顺利地进行充放电。

[0022] 负极的可逆电容量 C_n 对正极的可逆电容量 C_p 的比 C_n/C_p 可以为例如 1.2 ~ 10。在这种可逆容量比下,可以用足够量的锂对负极进行预掺杂,且由此可以更有效地增加锂离子电容器的电容量或电压。

[0023] 本发明的另一方面涉及对锂离子电容器进行充放电的方法,所述方法包括以大于 4.2V 且 5V 以下的上限电压对锂离子电容器进行充放电的步骤。锂离子电容器包含含有正极活性材料的正极、含有能够吸藏和放出锂离子的负极活性材料的负极、置于所述正极与所述负极之间的隔膜和锂离子导电电解质。所述电解质含有锂盐和离子液体;所述锂盐为用作第一阳离子的锂离子和第一阴离子的盐,且所述离子液体为第二阳离子和第二阴离子的熔融盐;且所述第一阴离子和所述第二阴离子相同。当电解质具有上述组成时,即使在大于 4.2V 且 5V 以下的高充电上限电压下,也可以以稳定的方式可逆地进行充放电。

[0024] 有益效果

[0025] 根据本发明,即使当电解质含有离子液体时,也可以对锂离子电容器以稳定的方式可逆地进行充放电。此外,即使当进行充电至高上限电压时,气体生成等也不容易发生。因此,可以制造高电容量的锂离子电容器。

附图说明

[0026] [图 1] 图 1 为说明电容器的实例的结构的截面图。

具体实施方式

[0027] 锂离子电容器包含含有正极活性材料的正极、含有负极活性材料的负极、置于所述正极与所述负极之间的隔膜和锂离子导电电解质。所述电解质含有锂盐和离子液体。所述锂盐为用作第一阳离子的锂离子和第一阴离子的盐。所述离子液体为第二阳离子和第二阴离子的熔融盐。所述第一阴离子和所述第二阴离子相同。

[0028] 为了提高安全性和 / 或充电电压, 已经对将离子液体用作 LIB 用电解质的溶剂进行了研究。还认为, 通过将离子液体用于锂离子电容器中的电解质可以提高充电电压。在 LIB 用负极中, 使用了能够吸藏和放出锂离子的负极活性材料。据认为, 这种负极活性材料在充放电期间可逆地引起锂离子的吸藏和放出。

[0029] 然而, 在锂离子电容器中, 与其中从正极供应锂离子的 LIB 不同, 电解质是仅有的锂源。因此, 锂离子移动容易性显著地影响充放电特性。例如, 由于与锂离子相互作用的程度根据构成离子液体和锂盐的阴离子的类型而变化, 所以锂离子向负极活性材料中的吸藏有时延迟。除锂离子的吸藏延迟以外, 还发生构成离子液体的阳离子吸藏进负极活性材料中的现象。构成离子液体的阳离子 (除锂离子以外的阳离子) 向负极活性材料中的吸藏不可逆地发生。即, 即使由于阳离子的吸藏而导致好像进行了充电反应, 但因为没有放出阳离子所以不能进行放电。此外, 除锂离子以外的阳离子不可逆地吸藏进负极活性材料中。这显著降低放电容量, 且不能以重复方式可逆地进行充放电。因此, 即使使用离子液体, 有时也不能以稳定的方式可逆地进行充放电。即使充电电压增加, 有时也不能使锂离子电容器的电容量增加。

[0030] 在 LIB 中, 在充电期间从正极供应大量的锂离子, 因此不抑制锂离子向负极活性材料中的吸藏。因此, 离子液体的使用不造成上述问题。

[0031] 然而, 在锂离子电容器中, 不从正极供应锂离子, 这造成的问题在于, 除锂离子以外的阳离子不可逆地吸藏进负极活性材料中。即, 这种阳离子的不可逆吸藏是锂离子电容器所特有的。

[0032] 本发明人还发现, 当在锂离子电容器用电解质中构成锂盐的阴离子 (第一阴离子) 与构成离子液体的阴离子 (第二阴离子) 相同时, 抑制了构成离子液体的阳离子 (第二阳离子) 向负极活性材料中的不可逆吸藏。尽管这一原因不清楚, 但据认为与锂离子相互作用的程度是没有差异的。当将含有这种阴离子的电解质用于锂离子电容器时, 优先发生锂离子向负极活性材料中的吸藏。因此, 已经发现, 可以以稳定的方式可逆地进行充放电, 且即使当进行充电至诸如大于 4.2V 的高电压时, 也能稳定地进行充放电。

[0033] 在根据本发明的对锂离子电容器进行充放电的方法中, 可以以超过 4.2V 的上限电压对锂离子电容器进行充放电。因此, 可以有效地使用正极活性材料的容量, 且可以显著地增加锂离子电容器的电容量。所述上限电压优选为 4.4V 以上且更优选为 4.6V 以上, 或者可以为 4.8V 以上。上限电压可以为大于 5V, 但优选为 5V 以下。下限和上限可以彼此适当地组合。充电的上限电压为例如大于 4.2V 且 5V 以下或者可以为 4.4V ~ 5V。

[0034] 在电解质中,离子液体不仅具有离子载体的作用,而且还具有作为用于溶解锂盐的溶剂的作用。因此,电解质优选以特定的量含有离子液体。电解质可以含有在锂离子电容器用电解质中含有的公知组分如有机溶剂或添加剂。然而,在电解质含有有机溶剂的情况下,当充电电压增加时,容易经分解而生成气体。因此,除锂盐和离子液体以外的组分的含量优选为相对低。具体地,在电解质中的锂盐和离子液体的总含量优选为 90 质量%以上且更优选为 95 质量%以上。特别地,电解质优选不含有有机溶剂如碳酸酯,且在电解质中的锂盐和离子液体的总含量可以为 100 质量%。

[0035] 如果锂盐和离子液体的总含量高,则即使当充电电压增加时,也易于更有效地抑制电解质的分解。因此,可以以更稳定的方式进行充放电。

[0036] 下文中,将对电解质的组分进行详细说明。

[0037] (电解质)

[0038] 电解质中含有的锂盐在电解质中解离为锂离子和第一阴离子,且锂离子在锂离子电容器中用作载流子。

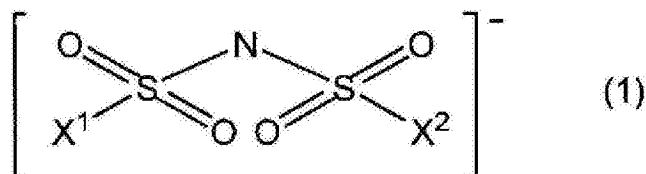
[0039] 构成离子液体的第一阴离子和第二阴离子各自优选为双(磺酰)亚胺阴离子。

[0040] 双(磺酰)亚胺阴离子为例如具有双(磺酰)亚胺骨架且其中磺酰基具有氟原子的阴离子。具有氟原子的磺酰基的实例包括氟磺酰基和具有氟烷基的磺酰基。在氟烷基中,可以用氟原子对烷基的一些氢原子进行取代。或者,氟烷基可以为其中所有氢原子都被用氟原子取代的全氟烷基。具有氟原子的磺酰基优选为氟磺酰基或全氟烷基磺酰基。

[0041] 双(磺酰)亚胺阴离子具体地为由下式(1)表示的阴离子。

[0042] [化学式 1]

[0043]



[0044] (X^1 和 X^2 各自独立地表示氟原子或具有 1~8 个碳原子的全氟烷基。)

[0045] 由 X^1 和 X^2 表示的全氟烷基为例如三氟甲基、五氟乙基、七氟丙基等。为了降低离子液体的粘度, X^1 和 X^2 中的至少一者优选表示全氟烷基,且 X^1 和 X^2 两者都更优选表示全氟烷基。此外,为了降低离子液体的粘度,全氟烷基中的碳原子数优选为 1~3 且更优选为 1 或 2。

[0046] 双(磺酰)亚胺阴离子的具体实例包括双(氟磺酰)亚胺阴离子(FSI);和双(全氟烷基磺酰)亚胺阴离子(PFSI)如双(三氟甲基磺酰)亚胺阴离子(TFSI)、双(五氟乙基磺酰)亚胺阴离子和氟磺酰三氟甲基磺酰亚胺阴离子((FSO₂)(CF₃SO₂)N)。

[0047] 在这些阴离子中,优选使用FSI或TFSI(特别是FSI),是因为其与锂离子具有相对低的相互作用、不容易捕获锂离子且不容易抑制锂离子向负极活性材料中的吸藏。当使用FSI或TFSI(特别是FSI)时,可以使锂离子更顺利地吸藏进负极活性材料中且可以更稳定地进行充放电。此外,FSI或TFSI可以降低电解质的粘度且可以很好地溶解锂盐。

[0048] 构成离子液体的第二阳离子的实例包括无机阳离子[例如,金属阳离子,例如除锂离子以外的碱金属阳离子(例如钠离子、钾离子、铷离子和铯离子),碱土金属阳离子(例

如镁离子或钙离子)和过渡金属阳离子;以及铵阳离子];有机阳离子如有机𬝓阳离子;等。

[0049] 第二阳离子优选为有机𬝓阳离子。有机𬝓阳离子的实例包括衍生自脂肪族胺、脂环族胺和芳族胺(例如季铵阳离子)的阳离子;含氮的𬝓阳离子如具有含氮杂环的阳离子(即衍生自环状胺的阳离子);含硫的𬝓阳离子;含磷的𬝓阳离子;等。

[0050] 含硫的𬝓阳离子的实例包括含硫的三级𬝓阳离子例如三烷基硫𬝓阳离子(例如三 C_{10} 烷基硫𬝓阳离子)如三甲基硫𬝓阳离子、三己基硫𬝓阳离子和二丁基乙基硫𬝓阳离子。

[0051] 含磷𬝓阳离子的实例包括季𬝓阳离子,例如四烷基磷𬝓阳离子(例如四 C_{10} 烷基硫𬝓阳离子)如四甲基磷𬝓阳离子、四乙基磷𬝓阳离子和四辛基磷𬝓阳离子;以及烷基(烷氧基烷基)磷𬝓阳离子(例如三 C_{10} 烷基(C_{15} 烷氧基 C_{15} 烷基)磷𬝓阳离子)如三乙基(甲氧基甲基)磷𬝓阳离子、二乙基甲基(甲氧基甲基)磷𬝓阳离子、三己基(甲氧基乙基)磷𬝓阳离子;等。在烷基(烷氧基烷基)磷𬝓阳离子中,结合至磷原子的烷基和烷氧基烷基的总数为4,且烷氧基烷基的数目优选为1或2。

[0052] 在有机𬝓阳离子中,含氮有机𬝓阳离子是优选的。其中,具有含氮杂环的有机𬝓阳离子是优选的。当电解质含有这种有机𬝓阳离子时,可以降低熔融盐的粘度,且由此可以提高离子传导性。

[0053] 有机𬝓阳离子的含氮杂环骨架的实例包括具有作为构成环的原子的一或两个氮原子的五至八元杂环,例如吡咯烷、咪唑啉、咪唑、吡啶和哌啶;以及具有作为构成环的原子的一或两个氮原子和其它杂原子(例如氧原子和硫原子)的五至八元杂环,例如吗啉。

[0054] 作为构成环的原子的氮原子可以具有有机基团如烷基作为取代基。烷基的实例包括具有1~10个碳原子的烷基,例如甲基、乙基、丙基和异丙基。烷基的碳原子数优选为1~8,更优选为1~4,且特别优选为1、2或3。

[0055] 包含吡咯烷或咪唑啉作为含氮杂环骨架的含氮有机𬝓阳离子是特别优选的。具有吡咯烷骨架的有机𬝓阳离子优选在构成吡咯烷环的一个氮原子上具有上述烷基中的两个。具有咪唑啉骨架的有机𬝓阳离子优选在构成咪唑啉环的两个氮原子各自上具有上述烷基中的一个。

[0056] 具有吡咯烷骨架的有机𬝓阳离子的具体实例包括N,N-二甲基吡咯烷𬝓阳离子、N,N-二乙基吡咯烷𬝓阳离子、N-甲基-N-乙基吡咯烷𬝓阳离子、N-甲基-N-丙基吡咯烷𬝓阳离子(MPPY⁺)、N-甲基-N-丁基吡咯烷𬝓阳离子(MBPY⁺)、N-乙基-N-丙基吡咯烷𬝓阳离子等。其中,从高电化学稳定性的观点来看,具有甲基和2~4个碳原子的烷基的吡咯烷𬝓阳离子如MPPY⁺和MBPY⁺是特别优选的。

[0057] 具有咪唑骨架的有机阳离子的具体实例包括 1, 3- 二甲基咪唑阳离子、1- 乙基 -3- 甲基咪唑阳离子 (EMI⁺)、1- 甲基 -3- 丙基咪唑阳离子、1- 丁基 -3- 甲基咪唑阳离子 (BMI⁺)、1- 乙基 -3- 丙基咪唑阳离子、1- 丁基 -3- 乙基咪唑阳离子等。其中, 具有甲基和 2 ~ 4 个碳原子的烷基的咪唑阳离子如 EMI⁺和 BMI⁺是优选的。

[0058] 第二阳离子优选为具有咪唑啉骨架的有机阳离子, 是因为即使当充电电压增加时, 与正极活性材料的反应性也低且耐分解性也高。第二阳离子特别优选为 EMI⁺, 是因为离子传导性高。第二阳离子和第二阴离子的盐的具体实例包括 EMIFSI、EMITFSI、MIPFSI 等。离子液体优选至少含有 EMIFSI, 是因为这样的离子液体不容易抑制锂离子的吸藏、具有高耐分解性且可以很好地溶解锂盐。

[0059] 第二阳离子和第二阴离子的盐优选具有低熔点, 是因为所述盐需要在锂离子电容器的工作温度下处于熔融态 (离子液体)。为了将离子液体的熔点控制在适当范围内, 可以组合使用多种盐。在此, 这些盐的阴离子需要与第一阴离子相同, 但阳离子可以从作为第二阳离子例示的那些中进行适当地选择且可以组合使用。例如, 离子液体可以含有使用 EMI⁺阳离子的盐如 EMIFSI 和使用 MPPY⁺阳离子的盐如 MPPYFSI。

[0060] 电解质中的锂浓度为例如大于 0.8mol/L 且小于 5.5mol/L。锂浓度优选为 1mol/L 以上, 更优选为 1.5mol/L 以上或 2mol/L 以上, 且特别优选为 2.5mol/L 以上或 3mol/L 以上。锂浓度优选为 5mol/L 以下且更优选为 4.5mol/L 以下或 4mol/L 以下。下限和上限可以彼此适当地组合。电解质中的锂浓度可以为 1mol/L ~ 5mol/L、2.5mol/L ~ 5mol/L 或 3mol/L ~ 5mol/L。

[0061] 当锂浓度在上述范围内时, 可以更有效地抑制除锂离子以外的阳离子向负极活性材料中的吸藏, 且容易减少在充放电期间由电流的和阻抗的损失所施加的影响。此外, 由于可以抑制电解质粘度的不必要的增加, 所以可以更有效地实现高离子传导性。即使充电的上限电压增加时, 也可以更有效地进行稳定的充放电。从锂离子电容器的电容量或输出增加的角度来看, 这提供了优点。此外, 即使当电极厚或电极活性材料的填充量大时, 也可以更有效地进行充放电。

[0062] 电解质中的大量的水使得难以增加充电的上限电压。因此, 电解质中水的量优选为 300ppm 以下 (例如 150ppm 以下) 且更优选为 40ppm 以下。通过对电解质中的组分 (例如锂盐或离子液体) 进行干燥或者对正极和 / 或负极 (或其活性材料) 进行干燥可以降低电解质中的水的量。根据需要, 可以在减压下进行干燥, 且可以在加热下进行干燥。

[0063] 下文中, 将对锂离子电容器中除电解质以外的组分进行详细说明。

[0064] (电极)

[0065] 锂离子电容器的电极 (正极和负极) 各自含有电极活性材料。除电极活性材料以外, 电极可以含有保持电极活性材料的电极集电器。

[0066] 电极集电器可以为金属箔, 但从实现高电容量电容器的角度来看, 优选为具有三维网络状结构的金属多孔体。正极集电器优选由铝、铝合金等制成。负极集电器优选由铜、铜合金、镍、镍合金、不锈钢等制成。

[0067] 可以通过如下获得各个电极: 将含有电极活性材料的浆料施加在电极集电器上或

用含有电极活性材料的浆料填充电极集电器且然后去除在浆料中含有的分散介质,并且任选地对保持电极活性材料的集电器进行压延。除电极活性材料以外,浆料可以含有例如粘合剂、导电助剂等。分散介质为例如有机溶剂如 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)或水。

[0068] 粘合剂的类型没有特别限。粘合剂的实例包括氟树脂如聚偏二氟乙烯(PVDF)和聚四氟乙烯;含氯的乙烯基树脂如聚氯乙烯;聚烯烃树脂;橡胶聚合物如苯乙烯-丁二烯橡胶;聚乙烯基吡咯烷酮;聚乙烯醇;纤维素衍生物(例如纤维素醚)如羧甲基纤维素;等。粘合剂的量没有特别限制,但相对于100质量份的电极活性材料,可以为例如0.5质量份~10质量份。

[0069] 导电助剂的类型没有特别限制。导电助剂的实例包括炭黑类如乙炔黑、导电纤维如碳纤维等。导电助剂的量没有特别限制,但相对于100质量份的电极活性材料,可以为例如0.1质量份~10质量份。

[0070] 正极活性材料为可以可逆地保持锂且可以电化学地吸藏阴离子的材料,例如活性碳或碳纳米管。其中,活性碳是优选的。例如,正极活性材料中活性碳的含量优选为大于50质量%。

[0071] 可以将用于锂离子电容器的公知活性碳用作所述活性碳。用于活性碳的原料的实例包括木材、椰子壳、废液、煤或通过煤的热裂解获得的煤沥青、重油或通过重油的热裂解获得的石油沥青、酚醛树脂等。

[0072] 通常,然后将所述碳化材料进行活化。活化方法的实例包括气体活化方法和化学活化方法。在气体活化方法中,通过与水蒸气、二氧化碳、氧气等在高温下进行接触反应而获得活性碳。在化学活化方法中,用已知的化学活化剂对上述原料进行浸渍,在惰性气体气氛中进行加热从而导致化学活化剂的脱氢和氧化反应,从而获得活性碳。化学活化剂为例如氯化锌、氢氧化钠等。

[0073] 活性碳的平均粒径(体积基准粒度分布的中值直径,下文中同样适用)没有特别限制,但优选为20 μm 以下。比表面积同样没有特别限制,但优选为约800 m^2/g ~3000 m^2/g 。在这些范围中,可以使锂离子电容器的电容量增加且可以使内阻降低。

[0074] 负极活性材料的实例包括能够吸藏和放出锂离子的碳材料、钛酸锂、氧化硅、硅合金、氧化锡和锡合金。碳材料的实例包括石墨化碳(软碳)、难石墨化碳(硬碳)、石墨(例如合成石墨或天然石墨)等。这些负极活性材料可以单独使用或以两种以上的组合使用。在所述负极活性材料中,优选碳材料且特别优选石墨和/或硬碳。

[0075] 优选预先用锂对负极活性材料进行掺杂从而降低负极电位。这增加电容器的电压,这进一步有利于增加锂离子电容器的电容量。在电容器的制造期间进行与锂的掺杂。例如,使锂金属与正极、负极和非水电解质一起容纳在电容器容器中,且对制造的电容器在约60 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温室中进行保温。结果,锂离子从锂金属箔中溶出且吸藏进负极活性材料中。以这样的量用锂对负极活性材料进行掺杂,使得优选5%~90%且更优选10%~75%的负极电容量(负极的可逆电容量) C_n 填充了锂。这充分地降低了负极电位,且容易制造高电压电容器。

[0076] 对已知锂离子电容器进行设计以使其具有远大于正极电容量(正极的可逆电容量) C_p 的负极电容量 C_n 。原因之一是,实现正极吸藏和放出阴离子的能力使得难以形成含有正极活性材料的厚层。含有正极活性材料的层的厚度的增加使得难以经表面层部分中的

正极活性材料实现吸藏和放出阴离子（充放电）。这降低了正极的利用率（实际充电的电荷量 / 由活性材料量计算的可充电电荷量的理论值）。另一个原因是，需要用相对大量的锂对负极活性材料进行预掺杂从而降低负极电位。

[0077] 因此，已知锂离子电容器的负极电容量 C_n 大于正极电容量 C_p 的 10 倍。

[0078] 根据本发明，可以以稳定的方式可逆地进行充放电直至诸如大于 4.2V 的上限电压，由此可以有效地增加正极的电容量。因此，可以将负极电容量 C_n 对正极电容量 C_p 的比 C_n/C_p 设定为相对低的值。

[0079] 在此，正极电容量 C_p 为通过如下获得的值：由在正极中含有的正极活性材料的量计算的可充电电荷量的理论值减去不可逆电容量。负极电容量 C_n 为通过如下获得的值：由在负极中含有的负极活性材料的量计算的可充电电荷量的理论值减去不可逆电容量。基于在使用正极的 EDLC 中测定的放电容量也可以估算出 C_p 。基于在使用负极和金属锂的半电池中测定的放电容量也可以估算出 C_n 。

[0080] C_n/C_p 比为例如大于 1.1 且小于 12.5。 C_n/C_p 比优选为 1.2 以上且更优选为 1.3 以上或 2 以上。 C_n/C_p 比优选为 10 以下且更优选为 9 以下。下限和上限可以彼此适当地组合。 C_n/C_p 比可以为例如 1.2 ~ 10 或 1.3 ~ 10。

[0081] 当 C_n/C_p 比在上述范围内时，可以用足够量的锂对负极进行预掺杂，且可以更有效地增加锂离子电容器的电压。此外，初始电压容易增加，这是有利的，是因为可以容易增加锂离子电容器的电容量。而且，不需要将正极或负极的体积增加至大于必要的体积。因此，容易抑制锂离子电容器的电容量密度的降低同时实现高放电容量。

[0082] （隔膜）

[0083] 隔膜具有离子透过性且被置于正极与负极之间，从而将电极物理地隔开以防止短路。隔膜具有多孔结构且在孔中保持有电解质，这实现离子的透过。隔膜可以由如下制成：例如聚烯烃如聚乙烯或聚丙烯，聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚酰胺，聚酰亚胺，纤维素，玻璃纤维等。

[0084] 隔膜的厚度为例如约 $10 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 。

[0085] 图 1 示意性说明电容器的实例的结构。使作为电容器 40 的主要组分的极板群和电解质容纳在电池壳 45 中。通过在隔膜 43 置于其间的情况下堆叠多个正极 41 和多个负极 42 而构成所述极板群。正极 41 各自包含具有三维网络状结构的正极集电器 41a 和填充正极集电器 41a 的连通孔的粒状正极活性材料 41b。负极 42 各自包含具有三维网络状结构的负极集电器 42a 和填充负极集电器 42a 的连通孔的粒状负极活性材料 42b。

[0086] 在此，所述极板群不限于堆叠的结构，而是可以通过在隔膜 43 置于其间的情况下对正极 41 和负极 42 进行卷绕而构成。如在图 1 中所示，为了防止锂在负极 42 上析出，期望将负极 42 的尺寸设定为大于正极 41 的尺寸。

[0087] 实施例

[0088] 下文中，将基于实施例和比较例对本发明进行具体说明，但本发明不限于以下实施例。

[0089] 实施例 1

[0090] 通过以下步骤制造锂离子电容器。

[0091] (1) 正极的制造

[0092] 使用混合器将活性碳粉末（比表面积： $2300\text{m}^2/\text{g}$ ，平均粒径：约 $5\ \mu\text{m}$ ）、用作导电助剂的乙炔黑、用作粘合剂的 PVDF（以 12 质量% 的浓度含有 PVDF 的 NMP 溶液）和用作分散介质的 NMP 进行混合和搅拌从而制备正极混合物浆料。在浆料中，活性碳的含量为 21.5 质量%，乙炔黑的含量为 0.76 质量%，且 PVDF 的含量为 20.6 质量%。

[0093] 使用刮刀将制备的正极混合物浆料施加至用作集电器的铝箔（厚度： $20\ \mu\text{m}$ ）的一个表面（粗糙表面）上从而形成具有 $100\ \mu\text{m}$ 厚度的涂膜。在 100°C 下将涂膜干燥 30 分钟。使用一对辊对干燥膜进行压延从而制造具有 $65\ \mu\text{m}$ 厚度的正极。

[0094] (2) 负极的制造

[0095] 使用混合器将硬碳粉末（平均粒径： $10\ \mu\text{m}$ ）、用作导电助剂的乙炔黑、用作粘合剂的 PVDF（以 12 质量% 的浓度含有 PVDF 的 NMP 溶液）和用作分散介质的 NMP 进行混合和搅拌从而制备负极混合物浆料。在浆料中，硬碳的含量为 28.0 质量%，乙炔黑的含量为 2.7 质量%，且 PVDF 的含量为 13.3 质量%。

[0096] 使用刮刀将制备的负极混合物浆料施加至用作集电器的穿孔的铜箔（厚度： $20\ \mu\text{m}$ ，开口直径： $50\ \mu\text{m}$ ，开口率：50%）的一个表面上从而形成具有 $200\ \mu\text{m}$ 厚度的涂膜。在 100°C 下将涂膜干燥 30 分钟。使用一对辊对干燥膜进行压延从而制造具有 $120\ \mu\text{m}$ 厚度的负极。

[0097] (3) 锂电极的制造

[0098] 将锂箔（厚度： $50\ \mu\text{m}$ ）压合至用作集电器的穿孔的铜箔（厚度： $20\ \mu\text{m}$ ，开口直径： $50\ \mu\text{m}$ ，开口率：50%， $2\text{cm}\times 2\text{cm}$ ）的一个表面从而制造锂电极。将由镍制成的引线焊接在集电器的另一个表面上。

[0099] (4) 锂离子电容器的制造

[0100] 将在 (1) 中制造的正极和在 (2) 中制造的负极各自切割成 $1.5\text{cm}\times 1.5\text{cm}$ 的尺寸，且沿一侧将具有 0.5mm 宽度的所述混合物的部分去除从而形成露出集电器的部分。将由铝制成的引线焊接至正极的所述露出集电器的部分且将由镍制成的引线焊接至负极的所述露出集电器的部分。在制造的正极和负极中的每个中，存在混合物的部分的面积为 1.5cm^2 。

[0101] 将纤维素隔膜（厚度： $60\ \mu\text{m}$ ）置于正极与负极之间，使得正极和负极在彼此之上进行堆叠。由此，制造了单电池的极板群。此外，在聚烯烃隔膜（一叠聚乙烯微孔膜和聚丙烯微孔膜）置于锂电极与所述极板群之间的情况下将锂电极置于所述极板群的负极侧上。使所得堆叠件容纳在由铝层压片制成的电池壳中。

[0102] 随后，将电解质倒入电池壳中使得用电解质对正极、负极和隔膜进行浸渍。电解质为以 1.0mol/L 的浓度含有 LiFSI 作为锂盐的 EMIFSI 溶液。最后，使用真空封口机在减小压力的同时将电池壳密封。

[0103] 在电池壳的外侧通过引线将负极和锂电极彼此连接。以 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流进行充电直至电压达到 0V 从而用锂对负极活性材料进行预掺杂。随后，以 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流进行 0.33mAh 的放电。对放电后的电压（初始电压）进行测定。

[0104] 由此，制造了锂离子电容器。通过卡尔费休法对在锂离子电容器中含有的电解质中的水量进行了测定，该量为 108ppm 。

[0105] 使用制造的正极、负极和锂离子电容器进行了以下评价。

[0106] (a) 电极容量和 C_p/C_n 比

[0107] 制备了两个正极,且将纤维素隔膜(厚度:60 μm)置于所述正极之间从而形成极板群。随后,使所述极板群和上述电解质容纳在铝层压袋中从而完成 EDLC。

[0108] 在 0V ~ 4V 的电压范围内对获得的 EDLC 进行充放电,且由放电容量确定了正极的可逆电容量 C_p 。

[0109] 制备了负极和上述锂电,且将纤维素隔膜(厚度:60 μm)置于其间从而形成极板群。使用形成的极板群和上述电解质制造了半电池。在 0V ~ 2.5V 的电压范围内对半电池进行充放电,且由放电容量确定了负极的可逆电容量 C_n 。

[0110] 通过用 C_p 除以 C_n 计算了 C_p/C_n 比。

[0111] (b) 充电的上限电压

[0112] 以 0.4mA/cm²的电流进行充电直至电压达到 3.8V,并且进行放电直至电压达到 3.0V。随后,以如上相同的方式进行充放电,不同之处在于,以 0.2V 的增量将充电的上限电压增加至 5.0V。由此,对可以进行充电的上限电压进行了测定。

[0113] (c) 锂离子电容器的电容量

[0114] 以 0.4mA/cm²的电流进行充电直至电压达到在 (b) 中测得的上限电压,并且进行放电直至电压达到 3.0V。对此处的充电容量 (mAh) 和放电容量 (mAh) 进行测定。

[0115] 实施例 2 ~ 4 和比较例 1 ~ 3

[0116] 以与实施例 1 中相同的方式制造了锂离子电容器并且进行了评价,不同之处在于,将含有在表 1 中列出的锂盐和介质(离子液体或有机溶剂)的电解质用作电解质。在比较例 1 中,将以 1:1 的体积比含有 EC 和 DEC 的混合溶剂用作介质。

[0117] 表 1 示出结果。

[0118] [表 1]

[0119]

	锂盐	介质	C_p (mAh)	C_n/C_p	放电容量 (mAh)	上限电压 (V)
实施例 1	LiFSI	EMIFSI	0.30	8.3	0.31	5.0
实施例 2	LiFSI	BMIFSI			0.29	5.0
实施例 3	LiFSI	MPPYFSI			0.30	5.0
实施例 4	LiFSI	MBPYFSI			0.28	5.0
比较例 1	LiPF ₆	EC+DEC			0.18	4.2
比较例 2	LiTFSI	EMIFSI			0.03	(5.0)
比较例 3	LiTFSI	EPPYFSI			0.02	(5.0)

[0120] 在其中未使用离子液体的比较例 1 中,当充电的上限电压为 3.8V 和 4.2V 时,可以稳定地进行充放电。然而,当充电进行至 4.4V 时,锂离子电容器膨胀并且因此停止充电。即,在比较例 1 的锂离子电容器中充电的上限电压为 4.2V。锂离子电容器膨胀的原因可能是,当进行充电至超过 4.2V 的高电压时,电解质分解且生成气体。比较例 1 中的锂离子电容器的放电容量为 0.18mAh,这远低于 C_p 的 0.3mAh。比较例 1 中的放电容量低,这是因为充电仅进行至 4.2V 且因此并没有充分地利用正极的电容量。

[0121] 在比较例 2 和 3 中,使用了离子液体,但锂盐和离子液体中阴离子的类型不同。在

比较例 2 和 3 中,即使当充电的上限电压增加至 5.0V 时,也未观察到在比较例 1 中的锂离子电容器的膨胀。然而,在比较例 2 和 3 中,锂离子电容器的放电容量显著降低,且放电容量为 C_p 的 1/10 以下。作为在比较例 2 和 3 中的充电容量的评价结果,充电容量为约 0.15mAh,这是 C_p 的一半。即,在比较例 2 和 3 中,充电进行至一定程度,但放电容量相对于充电容量显著低。因此,不能在高充电电压下以稳定的方式可逆地进行充放电。

[0122] 在其中锂盐的阴离子和离子液体的阴离子相同的实施例 1 ~ 4 中,可以在 3.8V ~ 5V 的充电上限电压下稳定地进行充放电。在实施例中,锂离子电容器的放电容量基本等于 C_p ,且正极的利用效率高。因此,在实施例中,制造了高容量锂离子电容器。

[0123] 实施例 5 ~ 8

[0124] 以与实施例 1 中相同的方式制造了锂离子电容器,不同之处在于,将电解质中的锂盐的浓度改变为表 2 中所列出的浓度。对上限电压和放电容量进行评价。

[0125] 表 2 示出结果。

[0126] [表 2]

[0127]

	锂盐的浓度 (mol/L)	C_p (mAh)	C_n/C_p	放电容量 (mAh)	上限电压 (V)
实施例 5	0.8	0.30	8.3	0.24	5.0
实施例 1	1.0			0.31	5.0
实施例 6	3.0			0.35	5.0
实施例 7	5.0			0.33	5.0
实施例 8	5.5			0.21	5.0

[0128] 在实施例 6 和 7 中,即使当充电的上限电压为 5V 时,也可以如在实施例 1 的情况下一样稳定地进行充放电,且容量等于或高于 C_p 。在实施例 5 和 8 中,尽管锂离子电容器的放电容量略小于 C_p ,但即使当充电的上限电压为 5V 时,也可以进行充放电。在实施例 5 中,评价的锂离子电容器的充电容量大于 0.3mAh,这与 C_p 一样高。从实现高放电容量的观点考虑,锂盐的浓度优选大于 0.8mol/L 且小于 5.5mol/L。

[0129] 实施例 9 ~ 14

[0130] 以与实施例 1 中相同的方式制造了负极和锂离子电容器,不同之处在于,将负极混合物浆料的涂膜的厚度和负极的厚度改变为表 3 中所列出的厚度。以与实施例 1 中相同的方式对上限电压和放电容量进行评价。当涂膜的厚度小于 50 μm 时,使用抹刀代替刮刀将负极混合物浆料施加在集电器上。

[0131] 表 3 示出结果。表 3 还示出各个锂离子电容器的初始电压。

[0132] [表 3]

[0133]

	涂膜的厚度 (μm)	负极的厚度 (μm)	C_p (mAh)	C_n/C_p	初始电压 (V)	放电容量 (mAh)	上限电压 (V)
实施例 9	300	170	3.73	12.5	2.99	0.31	5.0
实施例 1	200	120	2.49	8.3	2.88	0.31	5.0
实施例 10	150	95	1.87	6.3	2.86	0.31	5.0
实施例 11	100	70	1.25	4.2	2.81	0.30	5.0
实施例 12	50	45	0.64	2.1	2.62	0.28	5.0
实施例 13	40	35	0.38	1.3	2.14	0.25	5.0
实施例 14	35	33	0.32	1.1	1.63	0.19	5.0

[0134] 在实施例 9 ~ 13 中,即使当充电的上限电压为 5V 时,也可以如在实施例 1 中的情况下一样稳定地进行充放电,且放电容量与 C_p 一样高。在这些实施例中,初始电压也高。在实施例 14 中,锂离子电容器的初始电压和放电容量比其它实施例的那些低。然而,即使当充电的上限电压为 5V 时,也可以稳定地进行充放电。当初始电压低时,需要保持充电状态从而补偿需要的电压与初始电压之间的差,因此容量易于降低。因此,从增加初始电压和放电容量的观点来看, C_n/C_p 比优选大于 1.1。

[0135] 在实施例 9 中, C_n/C_p 比比实施例 1 中的 C_n/C_p 比大,但初始电压基本等于实施例 1 中的初始电压。这是因为,随着掺杂进负极中的锂的量接近饱和量,负极电位相对于 Li 金属基本达到 0V。因此,即使 C_n/C_p 比过度增加,锂离子电容器的放电容量也基本不改变。然而,负极量的增加导致电池中的锂离子电容器的体积增加。因此,锂离子电容器的电容量密度降低。因此,从抑制锂离子电容器的电容量密度降低同时实现足够的放电容量的观点来看, C_n/C_p 比优选小于 12.5。

[0136] 工业实用性

[0137] 在本发明的锂离子电容器中,即使当充电电压增加时,也可以以稳定的方式可逆地进行充放电。因此,可以制造高电容量锂离子电容器。因此,可以将锂离子电容器应用于需要高电容量的多种蓄电装置。

[0138] 附图标记

[0139] 40 电容器

[0140] 41 正极

[0141] 41a 正极集电器

[0142] 41b 正极活性材料

[0143] 42 负极

[0144] 42a 负极集电器

[0145] 42b 负极活性材料

[0146] 43 隔膜

[0147] 45 电池壳

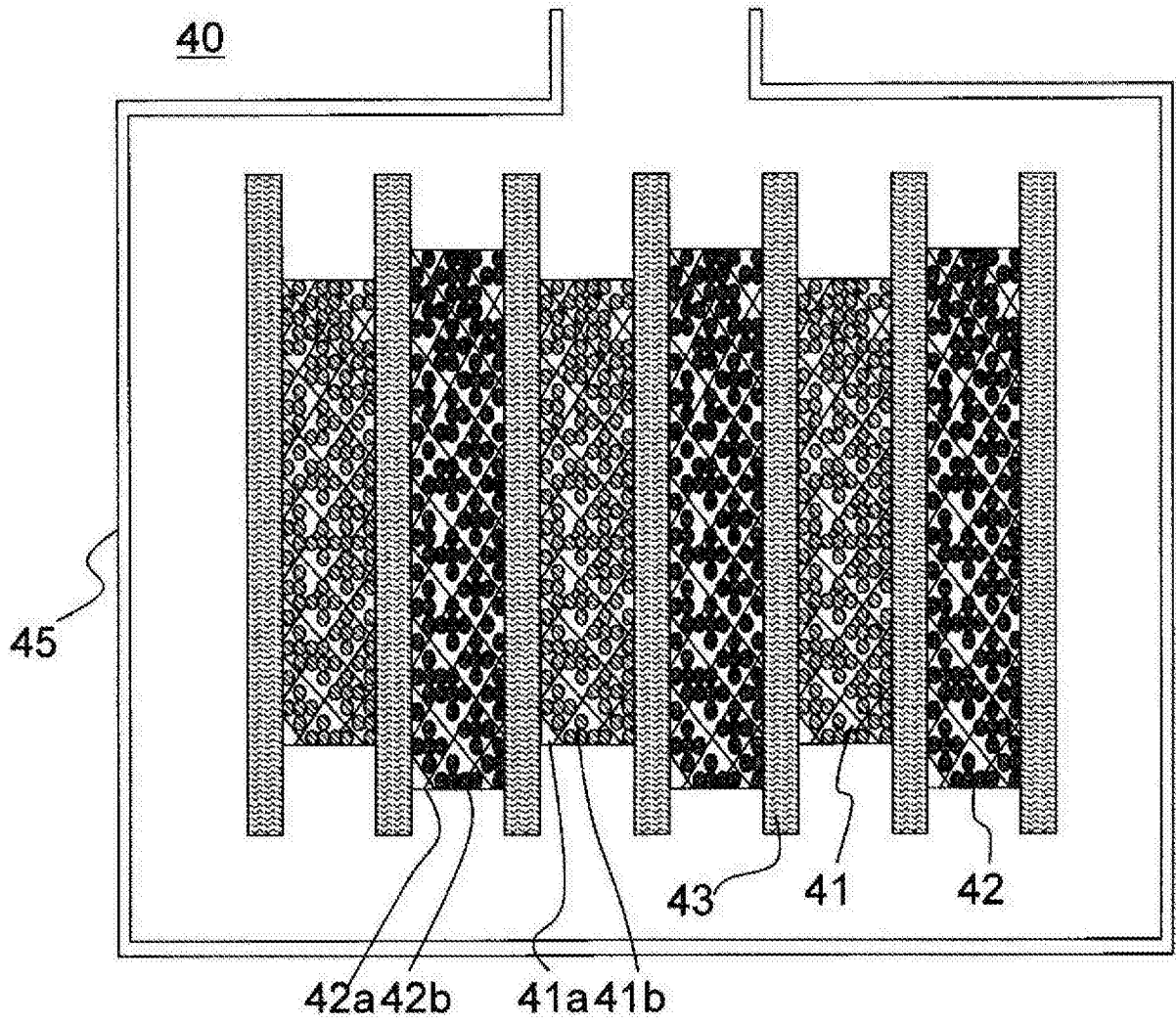


图 1