



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105580098 B

(45)授权公告日 2019.06.21

(21)申请号 201480045275.5

(22)申请日 2014.08.11

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105580098 A

(43)申请公布日 2016.05.11

(30)优先权数据
2013-170007 2013.08.19 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.02.15

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/071213 2014.08.11

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/025764 JA 2015.02.26

(73)专利权人 日本贵弥功株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 爪田觉 大仓数马 高木和典
石本修一

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 葛凡

(51)Int.Cl.
H01G 11/06(2006.01)
H01G 11/30(2006.01)
H01G 11/46(2006.01)

(56)对比文件
JP 特开2004-221523 A, 2004.08.05,
JP 特开平10-270293 A, 1998.10.09,
US 2002/0172865 A1, 2002.11.21,
CN 102842703 A, 2012.12.26,
JP 特开2011-213556 A, 2011.10.27,

审查员 何静婧

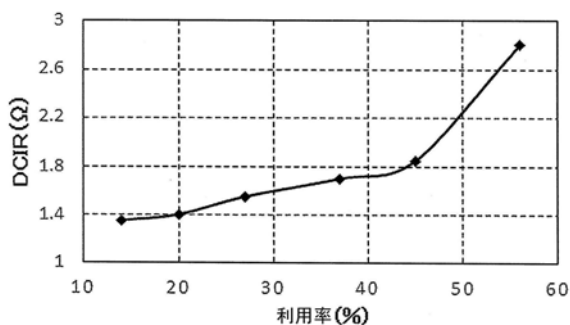
权利要求书1页 说明书9页 附图3页

(54)发明名称

电化学电容器

(57)摘要

本发明提供一种具有低的直流内阻、且即使经历高温,直流内阻的增加也被抑制的电化学电容器。本发明的电化学电容器具备:具有包含活性炭的正极活性物质层的正极、具有包含尖晶石型的钛酸锂的负极活性物质层的负极、和在上述正极活性物质层与上述负极活性物质层之间配置的保持含有锂盐的非水电解液的间隔件,钛酸锂的100%放电容量被设定为活性炭的100%放电容量的2.2~7.0倍的范围。在电化学电容器的充放电中,仅利用钛酸锂粒子的表面附近,DCIR降低并且DCIR的稳定性提高。



1. 一种电化学电容器,其特征在于,具备:
具有包含活性炭的正极活性物质层的正极、
具有包含尖晶石型的钛酸锂的负极活性物质层的负极、和
在所述正极活性物质层与所述负极活性物质层之间配置的保持含有锂盐的非水电解液的间隔件,

所述正极中的活性炭的质量和所述负极中的钛酸锂的质量按照所述负极中的钛酸锂的100%放电容量成为所述正极中的活性炭的100%放电容量的2.2~7.0倍的方式进行调整,

所述钛酸锂为纳米粒子,所述纳米粒子是指,球状粒子的情况下具有100nm以下的直径;针状、管状或纤维状的粒子的情况下具有100nm以下的粒子截面的短径的粒子,

该电化学电容器在60°C条件下使用。

电化学电容器

技术领域

[0001] 本发明涉及将活性炭用于正极、将尖晶石型的钛酸锂 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) (以下,仅表示为“钛酸锂”)用于负极的电化学电容器。

背景技术

[0002] 在具有以活性炭为主体的正极以及负极的双电层电容器中,通过电解液中的阳离子和阴离子向活性炭的脱吸附来进行充放电。该双电层电容器具有能够快速充放电而输出功率特性优异、充放电循环特性也优异的优点,但存在能量密度小的问题。另一方面,在将能够吸藏放出锂离子的材料用作正极活性物质和负极活性物质的锂离子二次电池中,通过充电锂离子从正极放出向负极吸藏,通过放电锂离子从负极放出向正极吸藏。锂离子二次电池与双电层电容器相比,具有能够在高电压下工作且能量密度大的优点,但难以快速充放电,在充放电循环的可靠性上也存在问题。

[0003] 因此,作为活用二者优点的蓄电装置,提出了将活性炭用于正极、将能够吸藏放出锂离子的材料用于负极的电化学电容器,正在研究使用钛酸锂作为负极活性物质。由于在钛酸锂的表面难以形成固体电解质界面(SEI)皮膜,锂枝晶不析出,锂离子插入或脱离钛酸锂时基本没有体积变化,因此期待得到稳定工作的电化学电容器。

[0004] 例如,专利文献1(日本特开2002-270175号公报)中,公开了一种电化学电容器,其具有包含活性炭的正极、包含钛酸锂的负极、和包含锂盐的有机电解液,能够在1.5V~约2.7V的范围内工作。为了得到稳定的循环特性,需要使负极的工作电位相对于电解液的分解产生的 Li/Li^+ 不成为1.0V以下的电位,为此,优选将负极与正极的容量比(负极的容量/正极的容量)设定在1.05~1.3的范围。按照成为上述容量比的方式,调整正极中的活性炭的量和负极中的钛酸锂的量。专利文献2(日本特开2003-132945号公报)中,公开了一种电化学电容器,其具有包含锂盐和季鏽盐的有机溶剂系电解液、包含活性炭的正极、和包含钛酸锂的负极,并且能够在1.5V~约3.1V的范围内工作。通过在电解液中包含锂盐和鏽盐,能够提高电解液的电导率,能够增大大电流放电下的容量密度。在该文献中,负极与正极的容量比(=负极的容量/正极的容量)优选为1.05~1.8的范围。

[0005] 另外,作为在大电流下的放电中显示抑制容量的降低的优异的倍率特性的电化学电容器,提出了将钛酸锂的纳米粒子与导电性碳的复合材料用于负极的电容器。本说明书中,“纳米粒子”是指,球状粒子的情况下直径为100nm以下的粒子;针状、管状或纤维状的粒子的情况下粒子截面的直径(短径)为100nm以下的粒子。纳米粒子可以是一次粒子也可以是二次粒子。

[0006] 专利文献3(日本特开2008-270795号公报)中,公开了如下方法:在能够旋转的反应器内导入包含钛醇盐、锂化合物、与钛醇盐形成络合物的乙酸等反应抑制剂、和导电性碳的反应液后,使上述反应器旋转而对反应液施加剪切应力和离心力,从而使导电性碳分散并且使化学反应进行,使钛酸锂前驱体分散性良好地析出在导电性碳上,接着,加热承载有得到的前驱体的导电性碳,在导电性碳上使上述前驱体转化为钛酸锂,由此制造在导电性

碳的表面承载有钛酸锂的纳米粒子的复合材料的方法,并记载有将所得到的复合材料用于负极的电化学电容器。另外,专利文献4(日本特开2011-213556号公报)中,公开了如下方法:通过施加剪切应力和离心力的化学反应使钛酸锂前驱体承载于导电性碳上后在氮气气氛中实施加热处理,从而制造包含掺杂有氮的钛酸锂的纳米粒子的复合材料的方法,并记载有将得到的复合材料用于负极的电化学电容器。专利文献5(日本特开2011-216747号公报)、专利文献6(日本特开2011-216748号公报)、专利文献7(日本特开2011-216749号公报)和专利文献8(日本特开2012-146763号公报)中,公开了将上述包含掺杂有氮的钛酸锂的纳米粒子的复合材料用于负极的电化学电容器的适宜方式。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2002-270175号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2003-132945号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2008-270795号公报

[0012] 专利文献4:日本特开2011-213556号公报

[0013] 专利文献5:日本特开2011-216747号公报

[0014] 专利文献6:日本特开2011-216748号公报

[0015] 专利文献7:日本特开2011-216749号公报

[0016] 专利文献8:日本特开2012-146763号公报

发明内容

[0017] 发明要解决的问题

[0018] 但是,在电化学电容器中要求低的直流内阻(DCIR)。特别是在汽车、建筑设备等中的能源再生用途的情况下,在大电流下进行能源再生,但是若DCIR高则因发热造成能量损失,蓄电效率会下降。另外,由于发热,电化学电容器的寿命会变短。然而,对于以往的电化学电容器,并未充分研究过DCIR的降低。另外,低DCIR应该在即使电容器经历高温的情况下也能维持。

[0019] 因此,本发明的目的在于,提供在将活性炭用于正极、将钛酸锂用于负极的电化学电容器中,具有低DCIR、且即使经历高温,DCIR的增加也被抑制的电化学电容器。

[0020] 用于解决问题的手段

[0021] 发明人等经过深入研究的结果发现,通过使负极中的钛酸锂的100%放电容量比正极中的活性炭的100%放电容量大幅增加而构成电化学电容器,能够达成上述目的,从而完成发明。

[0022] 因此,本发明的电化学电容器具备:具有包含活性炭的正极活性物质层的正极、具有包含钛酸锂的负极活性物质层的负极、和在上述正极活性物质层与上述负极活性物质层之间配置的保持含有锂盐的非水电解液的间隔件,其特征在于,钛酸锂的100%放电容量为活性炭的100%放电容量的2.2~7.0倍。

[0023] 本发明的电化学电容器中,参照钛酸锂的每单位质量的100%放电容量和活性炭的每单位质量的100%放电容量,调整活性炭的质量和钛酸锂的质量,以使得钛酸锂的100%放电容量为活性炭的100%放电容量的2.2~7.0倍。此处,钛酸锂的每单位质量的

100%放电容量和活性炭的每单位质量的100%放电容量是指通过以下方法求得的价值。形成将具备包含钛酸锂的负极活性物质层的工作电极与锂对电极隔着包含预定使用的电解液的间隔件而组合的半电池,以1C倍率在相对于Li/Li⁺的3V~1V的范围内进行充放电,将其间的钛酸锂每1g的放电容量作为钛酸锂的每单位质量的100%放电容量。另外,形成将具备包含活性炭的正极活性物质层的工作电极与锂对电极隔着包含预定使用的电解液的间隔件而组合的半电池,以1C倍率在相对于Li/Li⁺的4.3V~3V的范围内进行充放电,将其间的活性炭每1g的放电容量作为活性炭的每单位质量的100%放电容量。

[0024] 图1是将本发明的电化学电容器中的负极活性物质层以碳纳米纤维和钛酸锂纳米粒子构成的例子的模型图。对本发明的电化学电容器进行反复充放电时的活性炭的充放电容量与钛酸锂的充放电容量相同。然而,由于钛酸锂的100%放电容量被设定为活性炭的100%放电容量的2.2~7.0倍的范围,相对于活性炭的100%充放电,钛酸锂的粒子只有14(=1/7.0)~45(=1/2.2)%被用于充放电的反复中。图1中的钛酸锂粒子的表层附近的a区域表示用于该充放电的区域。锂离子在充放电时仅扩散a区域即可,由于扩散距离变短,因而锂离子的扩散导致的DCIR减小。以下,将充放电的反复中利用的钛酸锂的比例称为“利用率”。

[0025] 发明人等经过研究,结果发现若使钛酸锂的100%放电容量比活性炭的100%放电容量大幅增加而构成电化学电容器,则不仅DCIR降低,而且出乎意料的是,即使电化学电容器经历高温,DCIR的增加也被抑制。其理由目前尚不明确,但伴随钛酸锂的利用率的降低而钛酸锂粒子的表面的反应性降低,在高温下容易在粒子表面形成的SEI皮膜随着利用率的降低而变得难以形成,难以引起SEI皮膜所导致的锂离子的插层的阻碍,其结果是,认为经历高温所导致的DCIR的增加被抑制。

[0026] 本发明中,钛酸锂的100%放电容量为活性炭的100%放电容量的2.2~7.0倍的范围,换言之钛酸锂的利用率为14~45%的范围。若钛酸锂的利用率超过45%,则DCIR的增加变得显著,另外,经历高温所导致的DCIR的变化变得显著。钛酸锂的利用率低于14%时,完全不能期待DCIR的降低,而且电化学电容器产品的单位体积的容量降低。

[0027] 即使钛酸锂粒子的直径为微米级或亚微米级也能得到本发明的效果,但优选钛酸锂为纳米粒子。若为纳米粒子,则钛酸锂的每单位质量的表积极大,因此充放电中的锂离子的扩散距离进一步缩短,DCIR的降低变得更显著。另外,一般认为在高温下钛酸锂的表面积越大则SEI皮膜越容易形成,但在本发明中,尽管纳米粒子的表面积显著变大,经历高温所导致的DCIR的变化被适当地抑制。此外,若钛酸锂为纳米粒子,则可以得到显示出即使在大电流下的放电中容量的降低也被抑制的优异的倍率特性的电化学电容器。

[0028] 发明效果

[0029] 钛酸锂的100%放电容量被设定为活性炭的100%放电容量的2.2~7.0倍的范围的本发明的电化学电容器具有低DCIR,而且显示出即使经历高温,DCIR的增加也被抑制的稳定的特性。

附图说明

[0030] 图1是将本发明的电化学电容器中的负极活性物质层以碳纳米纤维和钛酸锂纳米粒子构成的例子的模型图。

[0031] 图2是表示具备包含微米级的钛酸锂粒子的负极活性物质层的电化学电容器中的钛酸锂的利用率与DCIR的关系的图。

[0032] 图3是表示具备包含微米级的钛酸锂粒子的负极活性物质层的电化学电容器中的基于高温负荷试验的DCIR的变化图。

[0033] 图4是表示具备包含钛酸锂的纳米粒子的负极活性物质层的电化学电容器中的钛酸锂的利用率与DCIR的关系的图。

[0034] 图5是表示具备包含钛酸锂的纳米粒子的负极活性物质层的电化学电容器中的基于高温负荷试验的DCIR的变化图。

具体实施方式

[0035] 本发明的电化学电容器具备：具有包含活性炭的正极活性物质层的正极、具有包含钛酸锂的负极活性物质层的负极、和在正极活性物质层与负极活性物质层之间配置的保持含有锂盐的非水电解液的间隔件，钛酸锂的100%放电容量为活性炭的100%放电容量的2.2~7.0倍的范围。

[0036] 负极具备包含钛酸锂的负极活性物质层、和支承该负极活性物质层的集电体。负极活性物质层能够通过如下方法制作：使钛酸锂及根据需要的导电剂分散于根据需要溶解有粘合剂的溶剂中，利用刮刀法等将所得到的分散物涂布在集电体上，并进行干燥。另外，可以将所得到的分散物成形为规定形状，压合在集电体上。

[0037] 作为用于形成上述分散物的溶剂，可以使用N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、甲乙酮、环己酮、乙酸甲酯、丙烯酸甲酯、二乙基三胺、N-N-二甲氨基丙胺、环氧乙烷、四氢呋喃等非水溶剂或水溶剂，但优选使用非水溶剂。溶剂可以单独使用，也可以混合使用两种以上。

[0038] 作为用于形成上述分散物的粘合剂，使用聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚氟乙烯、羧甲基纤维素、硝基纤维素、苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶等公知的粘合剂。另外，包含来自含有腈基的单体的重复单元80质量%以上的腈系聚合物具有低的电解液溶胀性，而且负极活性物质层内的粒子彼此的接合性或负极活性物质层与集电体的接合性优异，能够使负极活性物质层的钛酸锂高密度化，能够降低电化学电容器的DCIR，因而优选为粘合剂。作为上述腈系聚合物的例子，除了聚丙烯腈、聚甲基丙烯腈，还可以举出使丙烯腈和/或甲基丙烯腈与丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯等共聚后的改性丙烯腈树脂。特别优选丙烯酸-甲氧基三乙二醇丙烯酸酯-丙烯腈三聚物。这些聚合物可以单独使用，也可以混合使用两种以上。粘合剂的含量相对于分散物全体为1~30质量%、优选为1~5质量%的范围。若为1质量%以下则活性物质层的强度不充分，若为30质量%以上，则产生负极的放电容量降低、DCIR变得过大等问题。

[0039] 作为负极活性物质的钛酸锂，可以没有特别限定地使用利用公知的方法制造的钛酸锂。例如，可以通过将二氧化钛与碳酸锂或氢氧化锂按照钛：锂的质量比成为5：4的方式混合，在含氧气氛中以700~1000℃的温度进行烧成，从而得到钛酸锂粒子。另外，也可以将包含锂盐和钛盐的水溶液通过喷雾干燥法等进行处理使溶剂蒸发，对所得到的混合物进行烧成。还可以进一步将用这些方法得到的钛酸锂粉碎来使用。粉碎可以是湿式粉碎也可以

是干式粉碎。作为粉碎机的例子,可列举捣碎器、球磨机、珠磨机、棒磨机、辊磨机、搅拌磨机、行星磨机、杂化机(hybridizer)、机械化学复合化装置和喷磨机。

[0040] 作为导电剂,可以使用科琴黑、乙炔黑、槽法炭黑等炭黑、富勒烯、碳纳米管、碳纳米纤维、无定形碳、碳纤维、天然石墨、人造石墨、石墨化科琴黑、介孔碳等导电性碳粉末。另外,还可以使用气相法碳纤维。特别是乙炔黑被认为会导致活性物质层的电导率变高,是使电化学电容器的倍率特性提高的适宜的导电剂。这些碳粉末可以单独使用,也可以混合使用两种以上。

[0041] 另外,专利文献3和专利文献4中记载的、由通过施加剪切应力和离心力的化学反应使钛酸锂前驱体承载在导电性碳上的工序制造的复合材料,优选用于本发明的电化学电容器中的负极活性物质层。

[0042] 作为集电体,可以使用铝、铜、铁、镍、钛、钢、碳等导电材料。优选具有高热传导性和电子传导性的铝或铜。集电体的形状可以采用膜状、箔状、板状、网状、金属板网(expand metal)状、圆筒状等任意的形状。

[0043] 另外,还可以使用在表面设有导电性接合层的集电体,通过导电性接合层将集电体与负极活性物质层接合。导电性接合层可以通过将在溶剂中添加有作为导电剂的导电性碳粉末或金属粉和作为粘合剂的热固性树脂或热塑性树脂的组合物涂布在集电体上而形成。通过导电性接合层而负极活性物质层与集电体被电连接,因而电化学电容器的DCIR进一步降低。

[0044] 正极具备包含活性炭的正极活性物质层和支承该正极活性物质层的集电体。作为包含活性炭的正极活性物质层,可以没有特别限定地使用以往的双电层电容器或电化学电容器中使用的正极活性物质层,除粉末成型体之外,还可以使用纤维状、片状的正极活性物质层。例如,可以通过使活性炭粉末及根据需要的导电剂分散于根据需要溶解有粘合剂的溶剂中,利用刮刀法等将所得到的分散物涂布在集电体上,并进行干燥,从而制作正极活性物质层。另外,可以将所得到的分散物成形为规定形状,压合在集电体上。

[0045] 作为活性炭原料,可以使用石油系沥青、煤炭系沥青、中间相系沥青等沥青系原料、通过对这些沥青系材料进行热处理而得到的焦炭系原料、椰壳、木粉等植物系原料、酚系树脂、氯乙烯系树脂、间苯二酚系树脂、聚丙烯腈、聚缩丁醛、聚缩乙醛、聚乙烯、聚碳酸酯、聚乙酸乙烯酯等合成树脂系原料以及它们的碳化物。

[0046] 作为活化处理,可以举出将氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化铯、氢氧化铷等用作活化剂的碱活化处理;将氯化锌、磷酸等用作活化剂的药剂活化处理;将二氧化碳、空气等用作活化剂的气体活化处理;将水蒸气用作活化剂的水蒸气活化处理等。特别是碱活化处理由于赋予具有高度发达的细孔结构的活性炭因而优选。

[0047] 关于用于形成正极活性物质层用的分散物的溶剂、导电剂和粘合剂,用于得到负极活性物质层用的分散物的溶剂、导电剂和粘合剂的记载在正极活性物质层中也适用。

[0048] 关于用于正极的集电体,用于负极的集电体的记载在正极中也适用,但正极中尤其优选使用具备包含石墨或膨胀石墨作为导电剂的导电性接合层的集电体。负极的工作电压优选相对于Li/Li⁺保持在1.5V附近,但若在导电性接合剂中包含石墨和/或膨胀石墨,则在电化学电容器的初期充电中,在正极显现因电解液中的阴离子主要插层到石墨和/或膨胀石墨的层面间的不可逆反应造成的不可逆容量,随之负极的钛酸锂的充电深度变深,因

此在以后的电化学电容器的可逆充放电中负极的过放电被防止。该石墨和/或膨胀石墨的效果也可以通过使正极活性物质层为包含活性炭与石墨和/或膨胀石墨的层而得到。

[0049] 本发明的电化学电容器中,参照钛酸锂的每单位质量的100%放电容量和活性炭的每单位质量的100%放电容量,调整钛酸锂和活性炭的量,以使得钛酸锂的100%放电容量为活性炭的100%放电容量的2.2~7.0倍的范围、换言之以使得钛酸锂的利用率为14~45%的范围。若钛酸锂的利用率超过45%,则DCIR的增加变得显著,另外,经历高温所导致的DCIR的变化变得显著。钛酸锂的利用率低于14%时,完全不能期待DCIR的降低,而且电化学电容器产品的每单位体积的容量降低。

[0050] 本发明的电化学电容器具备保持正极活性物质层与负极活性物质层之间含有锂盐的非水电解液的间隔件。作为间隔件,例如,可以没有特别限定地使用聚烯烃纤维无纺布、玻璃纤维无纺布、聚烯烃微多孔质膜、纤维素纤维布等公知的间隔件。被间隔件保持的电解液使用使电解质溶解于非水系溶剂中的电解液,可以没有特别限制地使用公知的非水系电解液。

[0051] 非水系电解液的溶剂没有特别限定,可以使用碳酸酯类、醚类、酮类、内酯类、腈类、炔类、酯类、磷酸酯系化合物、环丁砜系化合物等,可以适宜地使用碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、环丁砜、3-甲基环丁砜、 γ -丁内酯、乙腈、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷或它们的混合物。特别是碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯的混合溶剂被认为会带来由溶剂的低粘度特性导致的锂离子的扩散速度的提高,是使电化学电容器的倍率特性提高的适宜溶剂。另外,为了对钛酸锂粒子形成稳定且牢固的SEI皮膜,可以在电解液中添加碳酸亚乙烯酯、乙烯基碳酸乙烯酯、丙磺酸内酯、丁磺酸内酯、硫化乙烯、环丁烯砜。尤其碳酸亚乙烯酯是适宜的添加物。

[0052] 作为非水系电解液的溶质,可以没有特别限定地使用溶解于有机电解液时生成锂离子的盐。例如,可以适宜地使用 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 或它们的混合物。锂盐的浓度一般为0.1~2.5mol/L、优选为0.5~2mol/L的范围。作为非水系电解液的溶质,除了生成锂离子的盐,还可以使用具有季铵阳离子或季磷鎓阳离子的季铵盐或季磷盐。例如,可以适宜地使用由 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 或 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{P}^+$ 所示的阳离子(其中, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 表示碳原子数为1~6的烷基)、与包含 PF_6^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 AsF_6^- 或 SbF_6^- 的阴离子构成的盐、或它们的混合物。特别是包含锂盐和季铵盐的电解液被认为会导致溶剂的溶剂和结构变化而锂离子的扩散速度变高,是使电化学电容器的倍率特性提高的适宜电解液。

[0053] 根据本发明,可以得到具有低DCIR、且即使经历高温,DCIR的增加也被抑制的电化学电容器。

[0054] 实施例

[0055] 用以下的实施例说明本发明,但本发明不受以下实施例限定。

[0056] (1) 微米级的钛酸锂粒子的利用

[0057] 实施例1

[0058] 将活性炭(可乐丽化学株式会社制YP-17)、苯乙烯丁二烯橡胶粘合剂、和作为导电剂的科琴黑以8:1:1的质量比分散于水中,用搅拌机混合而得到浆料。将所得到的浆料以规定厚度涂布于具备包含石墨的导电性接合层的铝箔,使其干燥。接着,将干燥后的片材按照

成为 $3 \times 4\text{cm}^2$ 的面积的方式冲切,用辊压机冲压,由此得到正极。

[0059] 接着,将钛酸锂(石原产业株式会社制LT-106、中值粒径 $6.9\mu\text{m}$) 5g、和包含改性丙烯酸树脂的粘合剂组合物(日立化成株式会社制LSR-7) 4.29g、和N-甲基吡咯烷酮13g用薄膜旋转型混合器混合而得到浆料。将所得到的浆料以规定厚度涂布于具备包含石墨的导电性接合层的铝箔,使其干燥。接着,将干燥后的片材按照成为 $3 \times 4\text{cm}^2$ 的面积的方式冲切,用辊压机冲压,由此得到负极。

[0060] 将上述正极与上述负极隔着纤维素制间隔件层叠,使其浸渍于包含 1M LiBF_4 的碳酸丙烯酯电解液,用铝薄片封入而得到电化学电容器。

[0061] 对于各个上述正极和上述负极,形成隔着包含上述电解液的间隔件与Li对电极组合的半电池,求出钛酸锂的每单位质量的100%放电容量和活性炭的每单位质量的100%放电容量。参照这些值,由所得到的电化学电容器中的正极中的活性炭的质量与负极中的钛酸锂的质量,求出钛酸锂的100%放电容量相对于活性炭的100%放电容量的倍数,结果为3.7(钛酸锂的利用率27%)。

[0062] 将所得到的电化学电容器在 60°C 的条件下,以电流12mA充电至3.0V,以3.0V放置72小时后,进行放电的陈化。接着,在常温下,进行两次以电流12mA充电至2.8V、在2.8V保持30分钟、以电流12mA放电至1.5V的充放电循环。由第二次放电中的放电开始~经过1秒时的电压降算出DCIR。接着,对电化学电容器进行以温度 60°C 施加2.8V 1000小时的高温负荷试验。高温负荷试验后,在常温下,进行两次以电流12mA充电至2.8V、在2.8V保持30分钟、以电流12mA放电至1.5V的充放电循环。由第二次的放电中的放电开始~经过1秒时的电压降算出DCIR,求出DCIR的变化率。

[0063] 实施例2

[0064] 通过调整涂布于铝箔的含有钛酸锂的浆料的厚度,将钛酸锂的100%放电容量相对于活性炭的100%放电容量的倍数调整为2.7(钛酸锂的利用率37%),除此之外,重复实施例1的步骤。

[0065] 实施例3

[0066] 通过调整涂布于铝箔的含有钛酸锂的浆料的厚度,将钛酸锂的100%放电容量相对于活性炭的100%放电容量的倍数调整为2.2(钛酸锂的利用率45%),除此之外,重复实施例1的步骤。

[0067] 实施例4

[0068] 通过调整涂布于铝箔的含有钛酸锂的浆料的厚度,将钛酸锂的100%放电容量相对于活性炭的100%放电容量的倍数调整为5.0(钛酸锂的利用率20%),除此之外,重复实施例1的步骤。

[0069] 实施例5

[0070] 通过调整涂布于铝箔的含有钛酸锂的浆料的厚度,将钛酸锂的100%放电容量相对于活性炭的100%放电容量的倍数调整为7.0(钛酸锂的利用率14%),除此之外,重复实施例1的步骤。

[0071] 比较例1

[0072] 通过调整涂布于铝箔的含有钛酸锂的浆料的厚度,将钛酸锂的100%放电容量相对于活性炭的100%放电容量的倍数调整为1.8(钛酸锂的利用率56%),除此之外,重复实

施例1的步骤。

[0073] 图2中,示出了关于实施例1~5及比较例1的电化学电容器的DCIR与钛酸锂的利用率的关系。由图2可以明确,若利用率超过45%则DCIR急剧上升,在利用率14~45%之间随着利用率降低而DCIR缓慢降低。图3中,示出了关于实施例1~5及比较例1的电化学电容器的高温负荷试验前后的DCIR的变化率(Δ DCIR)与钛酸锂的利用率的关系。由图3可以明确,若利用率超过45%则 Δ DCIR急剧上升,在利用率14~45%之间随着利用率降低而 Δ DCIR缓慢降低。因此,可知通过将利用率调整为14%~45%的范围,可以得到DCIR低、且即使经历高温,DCIR的增加也被抑制的电化学电容器。

[0074] (2) 钛酸锂纳米粒子的利用

[0075] 实施例6

[0076] 对于实施例1中使用的微米级的钛酸锂粒子,以乙醇为分散介质利用珠磨机进行湿式粉碎,得到平均粒径35nm的纳米粒子。纳米粒子的平均粒径通过基于SEM照片的观察而导出。并且,使用平均粒径35nm的纳米粒子代替上述微米级的钛酸锂,重复实施例1的步骤。所得到的电化学电容器中的正极中的活性炭的质量与负极中的钛酸锂的质量按照使得钛酸锂的100%放电容量相对于活性炭的100%放电容量的倍数为3.7(钛酸锂的利用率27%)的方式进行调整。

[0077] 实施例7

[0078] 通过调整涂布于铝箔的含有钛酸锂的浆料的厚度,将钛酸锂的100%放电容量相对于活性炭的100%放电容量的倍数调整为2.7(钛酸锂的利用率37%),除此之外,重复实施例6的步骤。

[0079] 实施例8

[0080] 通过调整涂布于铝箔的含有钛酸锂的浆料的厚度,将钛酸锂的100%放电容量相对于活性炭的100%放电容量的倍数调整为2.2(钛酸锂的利用率45%),除此之外,重复实施例6的步骤。

[0081] 实施例9

[0082] 通过调整涂布于铝箔的含有钛酸锂的浆料的厚度,将钛酸锂的100%放电容量相对于活性炭的100%放电容量的倍数调整为5.0(钛酸锂的利用率20%),除此之外,重复实施例6的步骤。

[0083] 实施例10

[0084] 通过调整涂布于铝箔的含有钛酸锂的浆料的厚度,将钛酸锂的100%放电容量相对于活性炭的100%放电容量的倍数调整为7.0(钛酸锂的利用率14%),除此之外,重复实施例6的步骤。

[0085] 比较例2

[0086] 通过调整涂布于铝箔的含有钛酸锂的浆料的厚度,将钛酸锂的100%放电容量相对于活性炭的100%放电容量的倍数调整为1.8(钛酸锂的利用率56%),除此之外,重复实施例6的步骤。

[0087] 图4中,示出了关于实施例6~10及比较例2的电化学电容器的DCIR与钛酸锂的利用率的关系。由图4可以明确,在使用钛酸锂的纳米粒子的情况下,也是若利用率超过45%则DCIR急剧上升,在利用率14~45%之间随着利用率降低而DCIR缓慢降低。图5中,示出了

关于实施例6~10及比较例2的电化学电容器的高温负荷试验前后的DCIR的变化率(Δ DCIR)与钛酸锂的利用率的关系。由图5可以明确,使用钛酸锂的纳米粒子的情况下,也是若利用率超过45%则 Δ DCIR急剧上升,在利用率14~45%之间随着利用率降低而 Δ DCIR缓慢降低。因此,可知通过将利用率调整为14%~45%的范围,可以得到DCIR低、且即使经历高温,DCIR的增加也被抑制的电化学电容器。

[0088] 由图2与图4的比较可知,使用钛酸锂的纳米粒子的电容器显示出更低的DCIR。这被认为反映了,若使用钛酸锂的纳米粒子,则每单位质量的表积极大,因此充放电中的锂离子的扩散距离显著变短。另外,由图3与图5的比较可知,使用钛酸锂的纳米粒子的电化学电容器显示出更低的 Δ DCIR。一般认为在高温下钛酸锂的表面积越大则SEI皮膜越容易形成,可知通过将钛酸锂与活性炭的比例调整为本发明的范围,经历高温所导致的DCIR的变化被适宜地抑制,可以得到比使用微米级的钛酸锂粒子的电容器更稳定的电容器。

[0089] 产业上的利用可能性

[0090] 根据本发明,可以提供具有低且稳定的DCIR的、特别是适于能源再生用途的电化学电容器。

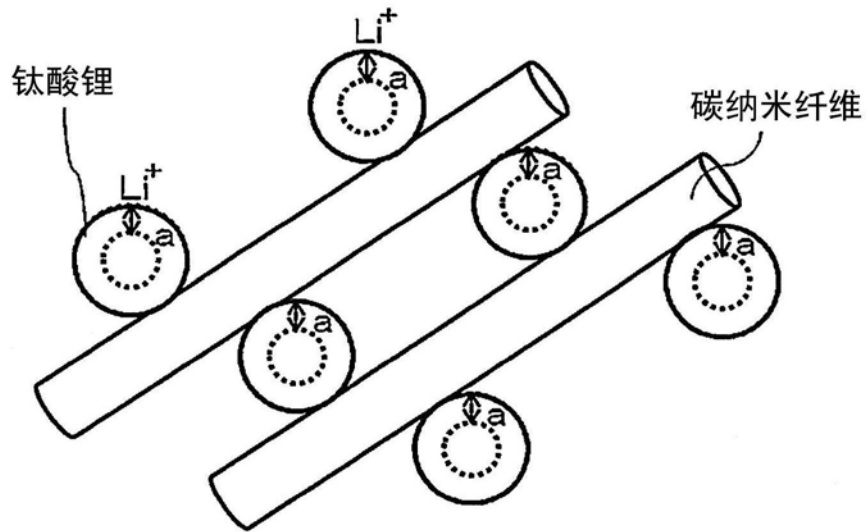


图1

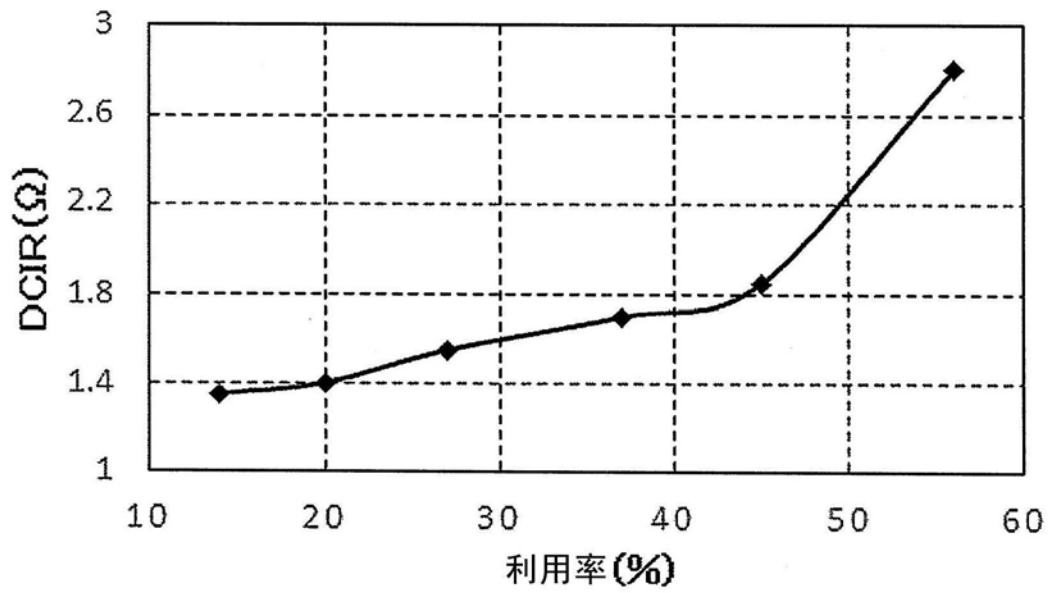


图2

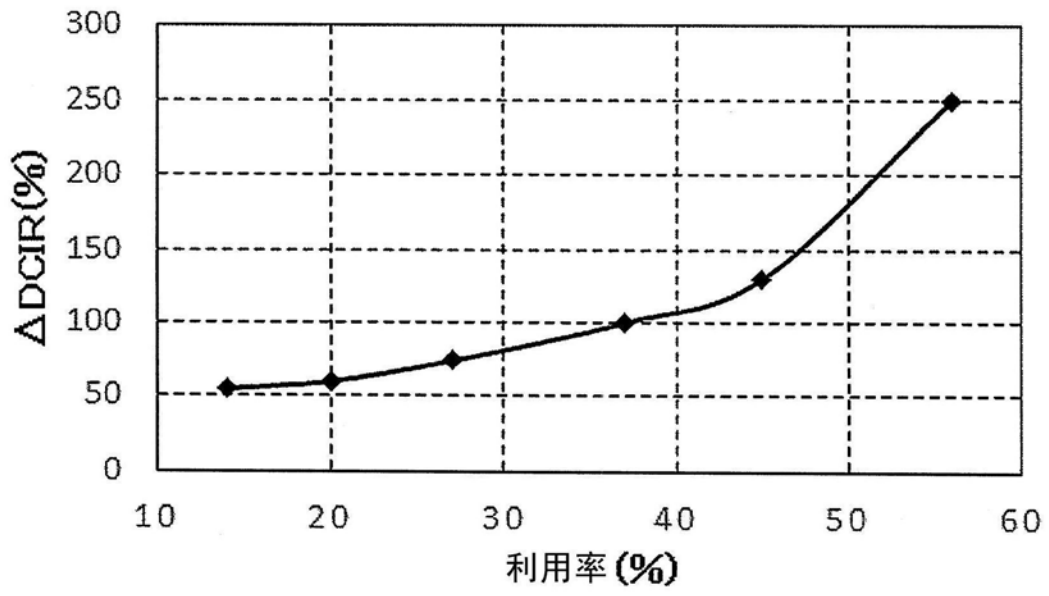


图3

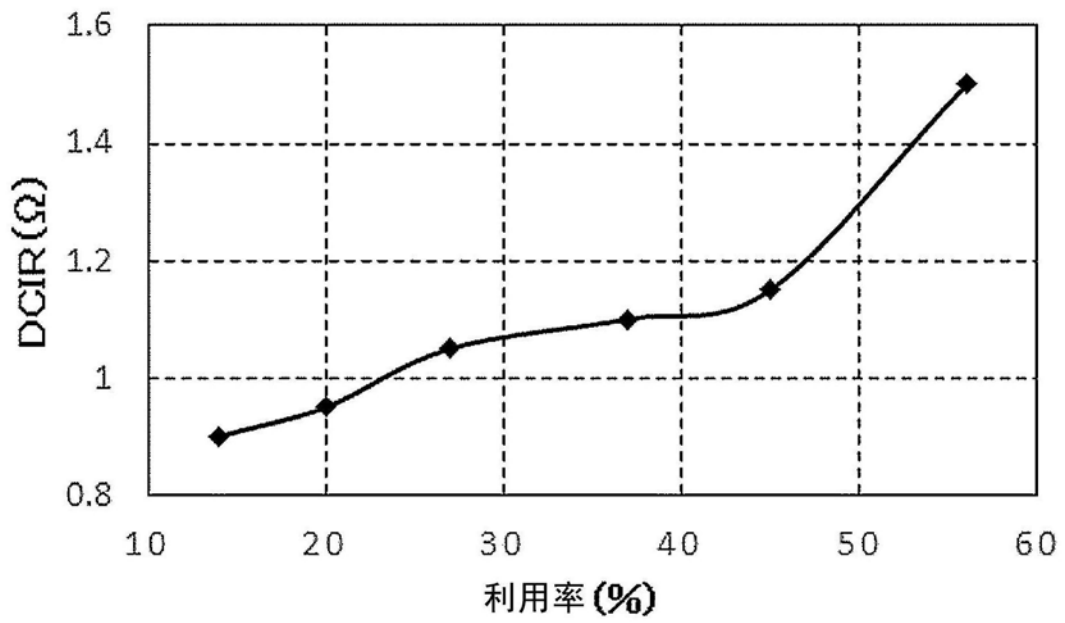


图4

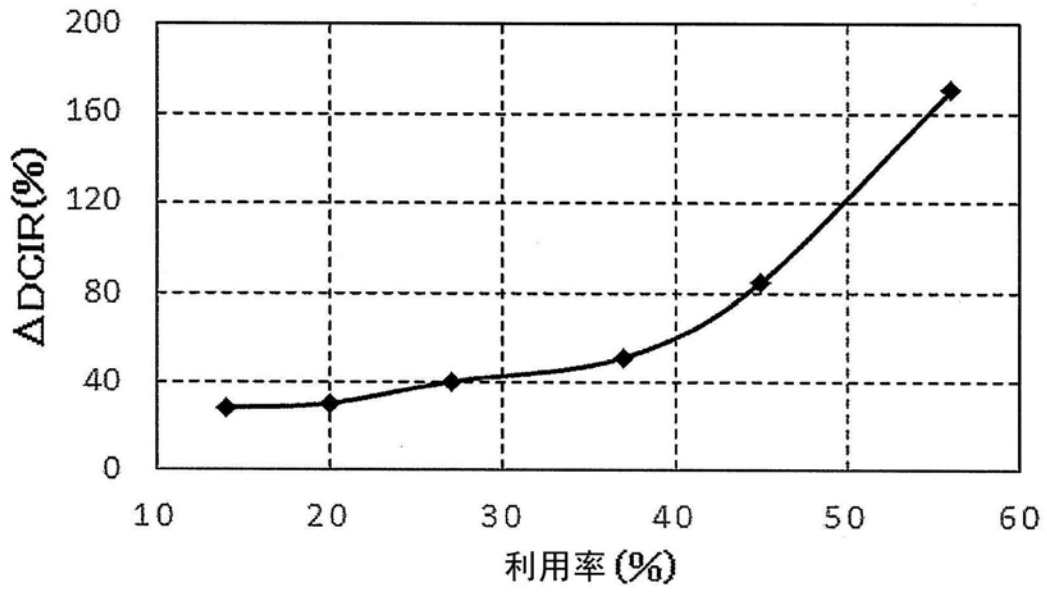


图5