(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 3 月 19 日(19.03.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/037486 A1

(51) 国際特許分類:
H01G 11/64 (2013.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/073154

(22) 国際出願日: 2014 年 9 月 3 日(03.09.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-189223 2013 年 9 月 12 日(12.09.2013) JP

(71) 出願人: 新神戸電機株式会社(SHIN-KOBE ELECTRIC MACHINERY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒 1040044 東京都中央区明石町８番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 高橋　昭夫(TAKAHASHI Akio).

(74) 代理人: 西浦　▲嗣▼晴(NISHIURA Tsuguharu); 〒 1070052 東京都港区赤坂一丁目９番１３号 三会堂ビルディング８階　西浦特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

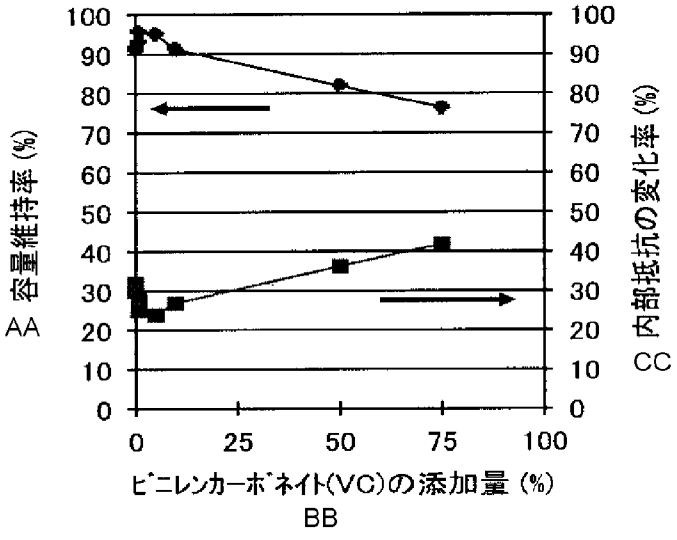
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2015/037486 A1

(54) **Title**: ELECTROLYTE SOLUTION FOR LITHIUM ION CAPACITORS, AND LITHIUM ION CAPACITOR

(54) 発明の名称 : リチウムイオンキャパシタ用電解液及びリチウムイオンキャパシタ



AA Capacitance retention rate (%)
BB Amount of added vinylene carbonate (VC) (%)
CC Internal resistance change ratio (%)

(57) **Abstract**: Provided is a lithium ion capacitor which has low internal resistance, high discharge capacity and an excellently long service life. A lithium ion capacitor (1) is configured to comprise: an electrode plate group that is obtained by winding up a laminate wherein a positive electrode plate obtained by coating an aluminum foil with a positive electrode active material mixture and a negative electrode plate obtained by coating a copper foil with a negative electrode active material mixture are laminated with a separator being interposed therebetween; and lithium metal. In addition, the lithium ion capacitor (1) uses an electrolyte solution that contains, as an electrolyte, lithium hexafluorophosphate ($LiPF_6$), while containing, as an additive, a cyclic carbonate having a double bond or a cyclic carbonate having a fluorine atom.

(57) 要約: 内部抵抗が小さくて放電容量が高く、かつ長寿命に優れたリチウムイオンキャパシタを提供する。アルミニウム箔に正極活物質合剤が塗着された正極板と、銅箔に負極活物質合剤が塗着された負極板とが、セパレータを介して積層された積層体を捲回してなる極板群と、金属リチウムとを有するリチウムイオンキャパシタ１を構成する。さらに、電解質として六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）を含有し、添加剤として二重結合を有する環状カーボネイト、またはフッ素原子を有する環状カーボネイトを含有する電解液を用いる。

明　細　書

発明の名称 ：

リチウムイオンキャパシタ用電解液及びリチウムイオンキャパシタ

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオンキャパシタ用電解液、及びこれを含むリチウムイオンキャパシタに関するものである。

背景技術

[0002] 大容量キャパシタ（例えば、５００Ｆ以上）として、リチウムイオン二次電池の利点と電気二重層キャパシタの利点とを組み合わせたリチウムイオンキャパシタが開発されている。最近開発が進められているリチウムイオンキャパシタは、一般に、正極活物質に活性炭、負極活物質にリチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素材が用いられている。リチウムイオンキャパシタは、予め負極板にリチウムイオンが吸蔵またはドープされていることにより、負極電位が通常の電気二重層キャパシタ（およそ－１Ｖ～－１．３５Ｖ）より低く保たれる（およそ－３Ｖ）。そのため、セルの使用電圧範囲を高くすることができ（およそ２．２Ｖ～３．８Ｖ）、また、正極充放電機構として、通常の電気二重層キャパシタで利用される陰イオンの吸着に加え、陽イオンの吸着も利用できるため、原理的に倍の容量を取り出すことができる。

[0003] さらにリチウムイオンキャパシタは、リチウムイオン二次電池に比べて容量は小さいものの、内部抵抗が小さく出力特性の点で優れるとともに、長寿命であるという利点がある。この種のリチウムイオンキャパシタでは、電解液の電解質として種々のものを用いている。例えば、特開２０１０－１４１２１７号公報（特許文献１）では、電解質として六フッ化リン酸リチウム（$LiPF_6$）を用いている。

[0004] しかしながら、顧客の要求を満たすためや他社との差別化を図るためには、さらなる特性の向上が必要である。その方法の一つとして電解液の改良が挙げられ、特定の添加剤を含有することが多い。例えば、特開２０１１－１

７１２９３号公報（特許文献２）には、イオン性化合物を電解液に添加することによって、高電圧下でも安定に作動するリチウムイオンキャパシタが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１０－１４１２１７号公報

特許文献2：特開２０１１－１７１２９３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] リチウムイオンキャパシタは、正極活物質に活性炭を使用しており、正極活物質にリチウム含有金属酸化物を使用するリチウムイオン二次電池とは大きく異なっている。つまり、リチウムイオン二次電池は、正極活物質中のリチウムが脱離・吸蔵することにより充放電が可能となるため、充放電を繰り返すと正極活物質の結晶構造が不安定となる。一方、リチウムイオンキャパシタの充放電では、正極活物質の活性炭表面上でリチウムイオンの脱離・吸着が起きている。

[0007] またリチウムイオンキャパシタは、容器内にあらかじめ負極と電気的に接続されたリチウムを配置しているため、外部印加電圧をかけなくても、正負極が電解液で浸漬されると同時に起電力を生じるという点で、リチウムイオン二次電池と大きく異なっている。

[0008] さらに、リチウムイオンキャパシタ用電解液の溶媒として、環状カーボネイトのみを使用することが可能である。例えば、環状カーボネイトであるプロピレンカーボネイト（ＰＣ）は、誘電率は高いものの粘度は高い。一方、例えば非環状カーボネイトであるジメチルカーボネイト（ＤＭＣ）は、誘電率は低いものの粘度は低い。そのため、リチウムイオン二次電池用電解液の溶媒では、環状カーボネイトと非環状カーボネイトの混合溶媒を使用することが一般的である。

[0009] よって、単純にリチウムイオン二次電池で適用可能な既存技術が、そのままリチウムイオンキャパシタに適用できるとは限らず、実際には実験等で確認する必要がある。

[0010] リチウムイオンキャパシタも、高温下での充電、および充放電を繰り返して使用すると、徐々に特性の低下を生じるが、ある一定期間が経過すると急激に特性が低下する問題がある。

[0011] この原因の一つとして、一般的に六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）を電解質に使用していることが挙げられる。六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）は、熱安定性が高いとは言えず、６０℃程度の比較的低い温度で熱分解を起こすためである。そのため、六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）より熱安定性が高い四フッ化ホウ酸リチウム（ＬｉＢＦ$_4$）を使用することも可能である。しかし、四フッ化ホウ酸リチウム（ＬｉＢＦ$_4$）はリチウムの輸率が小さいため、内部抵抗が高くなり、容量も小さくなる。

[0012] 本発明の目的は、内部抵抗が小さくて放電容量が高く、かつ長寿命に優れたリチウムイオンキャパシタ用電解液及びリチウムイオンキャパシタを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明のリチウムイオンキャパシタは、極板群と、金属リチウムとを有している。

[0014] 極板群は、アルミニウム箔に正極活物質合剤が塗着された正極板と、銅箔に負極活物質合剤が塗着された負極板とがセパレータを介して積層した積層体を捲回して構成されている。なお、金属リチウムと、負極板と電気的に接続されてイオン透過性を有し且つ金属リチウムを保持する構造を有する金属箔からなる支持体とからなる金属リチウム支持部材を用いても良い。

[0015] そして、電解質として六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）を含有し、添加剤として二重結合を有する環状カーボネイト、またはフッ素原子を有する環状カーボネイトを含有する電解液を用いる。

[0016] 従来、電解質として用いられていた六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）

は、熱安定性が低く、６０℃程度の比較的低い温度で熱分解を起こす。また、四フッ化ホウ酸リチウム（ＬｉＢＦ$_4$）はリチウムの輸率が小さいため、内部抵抗が高くなり、容量も小さくなる。そこで本発明者は、電解質として六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）を用いる場合に、添加剤として二重結合を有する環状カーボネイト、またはフッ素原子を有する環状カーボネイトを用いると、内部抵抗を小さくして放電容量を高くできることを見出した。これは、二重結合を有する環状カーボネイト、またはフッ素原子を有する環状カーボネイトは、充電により電極表面上で分解され、その分解生成物が安定な被覆層を形成するため、高温下での使用条件においても電解液の分解を抑制することができるためである。

[0017] 二重結合を有する環状カーボネイトとしては、ビニレンカーボネイト（ＶＣ）を用いることができる。この場合、ビニレンカーボネイト（ＶＣ）の電解液に対する添加量は０．１～２０重量％の範囲とするのが好ましい。０．１重量％を下回る場合、または２０重量％を上回る場合は、内部抵抗が高くなり、放電容量は小さくなる。

[0018] フッ素原子を有する環状カーボネイトとしては、フルオロエチレンカーボネイト（ＦＥＣ）を用いることができる。この場合、フルオロエチレンカーボネイト（ＦＥＣ）の電解液に対する添加量は０．１～３０重量％の範囲とするのが好ましい。０．１重量％と下回る場合、または３０重量％を上回る場合は、内部抵抗が高くなり、放電容量は小さくなる。

[0019] 本発明のリチウムイオンキャパシタ用電解液には、上記のリチウムイオンキャパシタの電解液をそのまま用いることができる。すなわち、電解質として六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）を含有し、添加剤として二重結合を有する環状カーボネイト、またはフッ素原子を有する環状カーボネイトを含有している。

発明の効果

[0020] 本発明のように添加剤として二重結合を有する環状カーボネイト、またはフッ素原子を有する環状カーボネイトを用いれば、添加剤が充電により電極

表面上で分解され、その分解生成物が安定な被覆層を形成する。その結果、電解質として六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）を用いても、高温下での使用条件においても電解液の分解を抑制することができるので、内部抵抗が小さくて放電容量が高く、かつ長寿命に優れたリチウムイオンキャパシタ用電解液及びリチウムイオンキャパシタを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]（ａ）は本発明の実施の形態のリチウムイオンキャパシタの平面図であり、（ｂ）は図１（ａ）のＩＢ－ＩＢ線断面図である。

[図2]本発明の実施の形態のリチウムイオンキャパシタに用いる極板群の展開図を示す図である。

[図3]（ａ）及び（ｂ）は、本発明の実施の形態のリチウムイオンキャパシタに用いる正極板及び負極板の例を示す図である。

[図4]（ａ）及び（ｂ）は、本発明の実施の形態のリチウムイオンキャパシタに用いる金属リチウム支持部材の例を示す図である。

[図5]本発明の実施の形態のリチウムイオンキャパシタに用いる極板群と、正極集電部材及び負極集電部材の組み合わせを示す図である。

[図6]本発明の実施の形態のリチウムイオンキャパシタに用いるリチウムイオンキャパシタ用極板群ユニットを容器に収納し、容器蓋で密封する様子を示した図である。

[図7]添加剤としてビニレンカーボネイト（ＶＣ）を適用したリチウムイオンキャパシタにおいて、添加量と放電容量維持率との関係および添加量と直流内部抵抗の変化率との関係を示した図である。

[図8]添加剤としてフルオロエチレンカーボネイト（ＦＥＣ）を適用したリチウムイオンキャパシタにおいて、添加量と放電容量維持率との関係および添加量と直流内部抵抗の変化率との関係を示した図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、図面を参照して、本発明を円筒状リチウムイオンキャパシタに適用した実施の形態について説明する。

[0023] （構成）

＜全体構成＞

図１（ａ）は正極を上にした状態の本実施の形態のリチウムイオンキャパシタ１の平面図であり、（ｂ）は図１（ａ）のＩＢ－ＩＢ線断面図である。なお図１（ｂ）には、極板群４の断面形状は図示を省略してあり、また断面部分を示すハッチングも省略してある。リチウムイオンキャパシタ１は、ニッケルメッキが施されたスチール製の有底円筒状の容器（缶）３を有している。容器３内には、極板群４と正極集電部材２６及び負極集電部材３６の組み合わせからなるリチウムイオンキャパシタ用極板群ユニット２が収納されている。図１（ｂ）及び図２に示すように、極板群４は、ポリプロピレン製で中空円筒状の軸芯５に帯状の正極板２１および負極板３１が第１のセパレータ６及び第２のセパレータ７を介して捲回されて構成されている。第１及び第２のセパレータ６，７としては、クラフト紙等の多孔質基材を用いることができる。

[0024] ＜正極板＞

正極板２１は、図２及び図３（ａ）に示すように、例えば、アルミニウム箔（正極集電体）２２の両面に、正極活物質合剤２３が塗着されて構成されている。なお本願明細書において、アルミニウム箔はアルミニウム合金箔を含むものである。正極活物質合剤２３としては、例えば、活性炭と、アクリル系バインダからなる結着剤と、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）からなる分散剤との混合物を用いることができる。アルミニウム箔２２は、多数の貫通孔が形成されて正極活物質合剤が塗布される塗工部２４と、塗工部２４の長手方向に沿って形成されて貫通孔が形成されていない未塗工部２５を有している。塗工部２４に該塗工部２４の幅方向の長さに満たない長さで正極活物質合剤２３が塗着されている。すなわち、正極活物質合剤２３の塗布層に沿ってアルミニウム箔の未塗工部２５が露出した状態で残されている。

[0025] ＜負極板＞

負極板３１も図３（ａ）に示す正極板２１と同様の構造を有している。すなわち、図３（ｂ）に示すように、負極板３１は、銅箔（負極集電体）３２の両面に負極活物質合剤３３が塗着された構造を有している。なお本願明細書において、銅箔は、純銅箔だけでなく銅合金箔も含むものである。負極活物質合剤３３としては、例えば、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な非晶質炭素と、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）からなる結着剤と、アセチレンブラック等の導電助材との混合物を用いることができる。銅箔３２は、多数の貫通孔が形成された塗工部３４と、塗工部３４の長手方向に沿って形成されて貫通孔が形成されていない未塗工部３５を有している。塗工部３４には、該塗工部３４の幅方向の長さに満たない長さで負極活物質合剤３３が塗着されている。すなわち、負極活物質合剤３３の塗布層に沿って銅箔３２の未塗工部３５が露出した状態で残されている。

[0026] ＜金属リチウム支持部材＞

金属リチウム支持部材４１は、負極板３１の負極活物質（本例では非晶質炭素）にリチウムイオンを吸蔵（ドープ）させるためのものである。図４（ａ）、（ｂ）に示すように、金属リチウム支持部材４１は、薄板状の金属リチウム４２と、銅箔４３とニッケルメッキした銅箔４４（支持体）とで構成されている。銅箔４３は、負極板３１を構成する銅箔３２と同じものを所定寸法に切断して用いることができる。銅箔４３とニッケルメッキした銅箔４４には、多数の貫通孔が形成されており（図示せず）、金属リチウム４２は、２枚の支持体４３，４４の多数の貫通孔が形成された部分に接触するようにして、２枚の支持体４３，４４間に挟持されている。

[0027] ＜極板群＞

図１及び図２に示すように、極板群４は、正極板２１と負極板３１とが、直接接触しないように、２枚のセパレータ６，７を介して、軸芯５を中心として断面渦巻き状に捲回されて構成されている。正極板２１と負極板３１は、未塗工部２５と未塗工部３５がセパレータ６，７よりも外側に突出するように極板群４の幅方向の両端部それぞれ配置されている。なお、極板群４の

捲回終端部は、捲き解けを防止するために、粘着テープを捲回終端部と極板群の外周面とに跨がって貼り付けることで固定されている。

[0028] ＜正極集電部材＞

正極集電部材２６は、アルミニウム（アルミニウム合金を含む）からなり、図５に示す通り、中心部分に円筒状の孔２８が形成されたリング形状を有している。この孔２８は図１（ｂ）に示すように、正極集電部材２６が極板群４の中心からずれないようにするために、軸芯５の上端に嵌る直径を有している。正極集電部材２６は、極板群４に含まれる正極板２１の未塗工部２５に溶接される。そこで図５に示すように、極板群４の正極板２１の未塗工部２５が位置する側の上方から、正極集電部材２６を極板群４に向かって近付け、正極板２１のアルミニウム箔２２の未塗工部２５の上に、正極集電部材２６を載せる。レーザ溶接により、未塗工部２５と正極集電部材２６とを溶接する。レーザ溶接のために、正極集電部材２６には、極板群４と接する方向に向かって凸となり、極板群４から離れる方向に向かって凹となる溝２９が４本設けられている。これらの溝２９は、プレス加工によって形成されており、正極集電部材２６の仮想中心点を中心として、放射状に直線的に延びている。なお、図５において正極集電部材２６に溶接された正極端子部２７ｂは、図６に示した容器蓋５１の正極端子部２７ａに溶接されるものである。なお図１（ｂ）に示すように、組立の際には、正極集電部材２６の外周縁部には、容器３と電気的に絶縁するためのゴム製の絶縁リング部材６２が装着される。

[0029] ＜負極集電部材＞

負極集電部材３６は、ニッケルまたは銅にニッケルメッキを施した金属材料のいずれかで形成されている。本実施の形態では、銅にニッケルメッキを施した金属材料で負極集電部材３６を形成した。図５に示す通り、負極集電部材３６は、中心部分に円形の窪み３７が形成された円盤形状を有している。この窪み３７は、軸芯５の下端を収納するように形成されている。図５に示す通り、負極集電部材３６は、極板群４の負極板３１の銅箔３２の未塗工

部３５が位置する側から、極板群４に近付けられて、銅箔３２の未塗工部３５の上に載せられる。そして負極集電部材３６と銅箔３２の未塗工部３５とはレーザ溶接される。負極集電部材３６にも、正極集電部材２６と同様に、極板群４に向かって凸となり極板群４から離れる方向に向かって凹となる溝３９が４本設けられている。これらの溝３９は、プレス加工によって形成されており、負極集電部材３６の仮想中心点を中心として放射状に直線的に延びている。

[0030] ＜極板群と集電部材の溶接＞

極板群４の未塗工部２５及び３５と集電部材（正極集電部材２６及び負極集電部材３６）の溶接には、レーザ光を用いる。本実施の形態では、レーザ光を連続的に発生する直接集光型半導体レーザ装置（ＤＬＬ・図示せず）を用いた。負極集電部材３６を溶接する場合を例にして説明すると、レーザ光を連続的に発生する直接集光型半導体レーザ装置を用いて、レーザ光を負極集電部材３６の溝部に沿って負極集電部材３６の外周側から中心部に向かって連続照射して負極集電部材３６を局部的に溶融し、溶融金属により負極板の銅箔３２の未塗工部３５と負極集電部材３６とを溶接する。なお、直接集光型半導体レーザ装置の代わりに、ファイバ導光型半導体レーザ装置を用いても同様に良好な溶接結果を得ることができる。

[0031] ＜極板群の容器への収納＞

集電部材を溶接した極板群４、すなわち、リチウムイオンキャパシタ用極板群ユニット２の外周に、金属リチウム支持部材４１を配置して、容器３へ収納する（図１参照）。リチウムイオンキャパシタ用極板群ユニット２を収納した状態で、負極集電部材３６の窪み３７と容器３の底部は、接合溶接により接合され、電気的に接続されている。

[0032] 軸芯５の内周を利用して所定量のエポキシ樹脂を注入する。所定時間経過すると、このエポキシ樹脂は固化して、容器の内底部と負極集電部材３６を固定する。

[0033] 次に、金属リチウム支持部材４１と容器３の側面部を抵抗溶接により接合

することで、容器３を介して負極集電部材３６（負極板３１）と電気的に接続される。これにより、負極板３１の負極活物質（本例では非晶質炭素）にリチウムイオンを吸蔵（ドープ）させることができる。

[0034] 正極集電部材２６の外周縁部には、正極集電部材２６と容器３とを電気的に絶縁するための絶縁リング部材６２が取り付けられている。容器３には、開口部近傍において、絞り加工が施され、図１（ｂ）に示すように、リチウムイオンキャパシタ用極板群ユニット２は容器３内で固定される。

[0035] 図６に示すように、正極集電部材２６の上方には、正極端子を構成する容器蓋５１が配置される。容器蓋５１は、正極集電部材２６の上に配置された蓋本体５２と、この蓋本体５２と組み合わされる蓋キャップ５３とから構成されている。蓋本体５２は、アルミニウムにより形成されており、蓋キャップ５３は、容器３と同様にニッケルメッキが施されたスチールにより形成されている。蓋キャップ５３は、環状の平坦部５３ａとこの平坦部５３ａの中央部から突出する凸部５３ｂとを有している。容器蓋５１は、蓋キャップ５３の平坦部５３ａの外周部が蓋本体５２の縁部にカーリング加工が施されて（かしめられて）構成されている。蓋キャップ５３の凸部５３ｂと蓋本体５２との間には、空隙部５４が形成されている。

[0036] 正極集電部材２６の上面には、リボン状のアルミニウム箔を積層した２本の正極端子部２７ａ，２７ｂのうち１本の正極端子部２７ｂの一端が接合されている。正極端子部２７ａ，２７ｂのうちのもう１本の正極端子部２７ａの一端は、容器蓋５１を構成する蓋本体５２の正極集電部材２６と対向する面に溶接されている。また、２本の正極端子部２７ａ，２７ｂの他端同士も接合される。これにより、蓋本体５２は、極板群４の一方の極板（正極板２１）と電気的に接続される。

[0037] 上述のように、絞り加工が施された容器３には、円環状の段部３ａが形成されており、容器蓋５１は、段部３ａの上に、容器蓋５１と容器３を電気的に絶縁するための絶縁リング部材６２を介して配置される。そして、容器３の開口端部３ｂは、容器蓋５１に近づくようにカーリング加工（かしめ加工

）されている。その結果、カーリング加工された開口端部３ｂと段部３ａとの間に、容器蓋５１が絶縁リング部材６２を介して挟まれた状態で固定される。これにより、リチウムイオンキャパシタ１の内部は密封される。

[0038] ＜電解液の注入＞

実際には、容器３内にリチウムイオンキャパシタ用極板群ユニット２全体を浸潤可能な量の非水電解液（不図示）を注入した後、開口端部３ｂに容器蓋５１を配置し、カーリング加工して密封する。非水電解液には、例えばプロピレンカーボネイト（ＰＣ）の溶媒中に、電解質として６フッ化リン酸リチウム（$LiPF_6$）を溶解した溶液を用いることができる。

[0039] 本例の電解液には、特定の添加剤を含有する電解液を用いる。具体的には、二重結合を有する環状カーボネイトやフッ素原子を有する環状カーボネイトを添加剤として用いる。二重結合を有する環状カーボネイトには、ビニレンカーボネイト（ＶＣ）、ジフェニルカーボネイトなどがある。フッ素原子を有する環状カーボネイトにはフルオロエチレンカーボネイト（ＦＥＣ）、フルオロプロピレンカーボネイト、フルオロブチレンカーボネイト、ジフルオロエチレンカーボネイトなどがある。

実施例

[0040] （実施例１）

＜正極の製造方法＞

正極活物質として比表面積が１０００m^2／ｇ以上の活性炭と、結着材としてアクリル系バインダと、分散材としてカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）と、導電助剤としてアセチレンブラック等の導電性炭素粉末とを重量（質量）比で８５：７：３：５となるように混合し、これに水（分散溶媒）を添加、混練して正極スラリーを作製する。該スラリーを厚さ２０μｍのアルミニウム箔の両面に塗工し、乾燥後、プレスして正極板２１を得る。

[0041] ＜負極の製造方法＞

負極活物質としてリチウムイオンを吸蔵・放出可能な非晶質炭素と、結着材としてポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）と、導電助剤としてアセチレン

ブラック等の導電性炭素粉末とを重量（質量）比で９０：５：５となるように混合し、これに分散溶媒のＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）を添加、混練して負極スラリーを作製する。該スラリーを厚さ１５μｍの銅箔の両面に塗工し、乾燥後、プレスして負極板３１を得る。

[0042] ＜金属リチウム支持部材＞

金属リチウム４２と、支持体４３（負極板３１を構成する銅箔と同じもの）と、支持体４４（ニッケルメッキした銅箔）を所定寸法に切断する。金属リチウム４２を２枚の支持体４３，４４の多数の貫通孔が形成された部分に接触するようにして、２枚の支持体４３，４４間に挟みこむ（図４参照）。

[0043] ＜捲回＞

極板群４は、軸芯５を捲回中心として、２枚のセパレータ６，７を介して、正極板２１および負極板３１が直接接触せず、かつ、正極板２１と２枚の積層体が直接接触しないように捲回する（図２参照）。この時、直径が３８ｍｍになるように、正極板２１、負極板３１およびセパレータ６，７は所定寸法で切断され、極板群４の外周に捲回されたセパレータ６，７の長手方向に沿って、巻き解け防止の粘着テープを貼り付ける。

[0044] ＜組立＞

軸芯５の両端部にそれぞれ正極集電部材２６と負極集電部材３６をはめ合わせ、レーザ溶接により、正極板２１の未塗工部２５と正極集電部材２６とを溶接し、負極板３１の未塗工部３５と負極集電部材３６とを溶接する。この極板群４の外周に金属リチウム支持部材４１を巻きつけた後、容器３内に挿入し、容器３の内底部と負極集電部材３６とを抵抗溶接により接合する。

[0045] さらに、軸芯５の内周に所定量のエポキシ樹脂を注入し、固化するまでの所定時間待った後、金属リチウム支持部材４１と容器３の側面部を抵抗溶接により接合する。

[0046] 次に、あらかじめ正極端子部２７ｂを溶接した正極集電部材２６と容器３を封口するための容器蓋５１を接合する。

[0047] ＜電解液の注入＞

軸芯５の内周を利用して所定量の非水電解液を容器３内に注入する。本発明の非水電解液として、プロピレンカーボネイト（ＰＣ）の溶媒に、電解質として６フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）を１．０モル／Ｌの濃度で溶解した溶液に、添加剤としてビニレンカーボネイト（ＶＣ）を０．１重量％で添加した。なお、本明細書中の添加剤の添加量は電解液に対する量である。

[0048] ＜容器の封口＞

容器３にガスケット（絶縁リング部材６２）をはめた後、正極端子部２７ａを折りたたむようにして容器蓋５１で容器３に蓋をし、密封することで、リチウムイオンキャパシタを作製した。

[0049] ＜負極活物質へのリチウムの吸蔵＞

所定温度に管理された貯蔵室に所定期間、リチウムイオンキャパシタを放置することでリチウムイオンが負極活物質へ吸蔵され、負極が充電状態になったリチウムイオンキャパシタを得た。

[0050] （実施例２）

電解液の添加剤として、ビニレンカーボネイト（ＶＣ）を０．５重量％で添加したこと以外、他の工程は、実施例１と同様にしてリチウムイオンキャパシタを作製した。

[0051] （実施例３）

電解液の添加剤として、ビニレンカーボネイト（ＶＣ）を１．０重量％で添加したこと以外、他の工程は、実施例１と同様にしてリチウムイオンキャパシタを作製した。

[0052] （実施例４）

電解液の添加剤として、ビニレンカーボネイト（ＶＣ）を５重量％で添加したこと以外、他の工程は、実施例１と同様にしてリチウムイオンキャパシタを作製した。

[0053] （実施例５）

電解液の添加剤として、ビニレンカーボネイト（ＶＣ）を１０重量％で添加したこと以外、他の工程は、実施例１と同様にしてリチウムイオンキャパ

シタを作製した。

[0054]（実施例６）

電解液の添加剤として、フルオロエチレンカーボネイト（ＦＥＣ）を０．１重量％で添加したこと以外、他の工程は、実施例１と同様にしてリチウムイオンキャパシタを作製した。

[0055]（実施例７）

電解液の添加剤として、フルオロエチレンカーボネイト（ＦＥＣ）を０．５重量％で添加したこと以外、他の工程は、実施例１と同様にしてリチウムイオンキャパシタを作製した。

[0056]（実施例８）

電解液の添加剤として、フルオロエチレンカーボネイト（ＦＥＣ）を１．０重量％で添加したこと以外、他の工程は、実施例１と同様にしてリチウムイオンキャパシタを作製した。

[0057]（実施例９）

電解液の添加剤として、フルオロエチレンカーボネイト（ＦＥＣ）を５．０重量％で添加したこと以外、他の工程は、実施例１と同様にしてリチウムイオンキャパシタを作製した。

[0058]（実施例１０）

電解液の添加剤として、フルオロエチレンカーボネイト（ＦＥＣ）を１０重量％で添加したこと以外、他の工程は、実施例１と同様にしてリチウムイオンキャパシタを作製した。

[0059]（比較例１）

電解液に添加剤を添加しないこと以外、他の工程は、実施例１と同様にしてリチウムイオンキャパシタを作製した。

[0060]（比較例２）

電解液の添加剤として、ビニレンカーボネイト（ＶＣ）を５０重量％で添加したこと以外、他の工程は、実施例１と同様にしてリチウムイオンキャパシタを作製した。

[0061] （比較例３）

電解液の添加剤として、ビニレンカーボネイト（ＶＣ）を７５重量％で添加したこと以外、他の工程は、実施例１と同様にしてリチウムイオンキャパシタを作製した。

[0062] （比較例４）

電解液の添加剤として、フルオロエチレンカーボネイト（ＦＥＣ）を５０重量％で添加したこと以外、他の工程は、実施例１と同様にしてリチウムイオンキャパシタを作製した。

[0063] （比較例５）

電解液の添加剤として、フルオロエチレンカーボネイト（ＦＥＣ）を７５重量％で添加したこと以外、他の工程は、実施例１と同様にしてリチウムイオンキャパシタを作製した。

[0064] ＜特性測定＞

１０Ａの定電流でリチウムイオンキャパシタのセル電圧が３．８Ｖ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一定電圧充電を３０分間行った。次いで、１０Ａの定電流でセル電圧が２．２Ｖになるまで放電した。この放電におけるセルの放電容量と直流内部抵抗を測定した。

[0065] 放電容量は放電電流と放電時間の積算により求めた。また直流内部抵抗は、放電開始１秒後と２秒後の電圧より近似直線を求め、この直線の外挿により開始時の電圧降下分を求め、この電圧降下分を放電電流との除算により求めた。

[0066] 実施例１～１０および比較例１～５の方法で製造したリチウムイオンキャパシタのセルを各々１０セルずつ測定して、フロート試験前後の平均値を表１および表２に示した。

[0067] ＜フロート試験＞

８０℃の恒温槽内で、５Ａの定電流でリチウムイオンキャパシタのセル電圧が３．８Ｖ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一定電圧充電を１０００時間行った。

[0068] ＜特性評価＞

特性評価はフロート試験の前後で行い、各セルの特性変化を見た。容量維持率は、下記の式で算出した。

[0069] 容量維持率（％）＝（試験後の放電容量／試験前の放電容量）×１００

直流内部抵抗の変化率は、下記の式で算出した。

[0070] 変化率（％）＝（試験後の直流内部抵抗／試験前の直流内部抵抗）×１００

本発明の添加剤にビニレンカーボネイト（ＶＣ）を適用したリチウムイオンキャパシタ、つまり実施例１から実施例５および比較例１から比較例３の結果を表１と図７に示す。また、本発明の添加剤にフルオロエチレンカーボネイト（ＦＥＣ）を適用したリチウムイオンキャパシタ、つまり実施例６から実施例１０並びに比較例１，比較例４及び比較例５の結果を表２と図８に示す。

[表1]

番号	添加量	放電容量(mAh)		直流内部抵抗(mΩ)		容量維持率	直流内部抵抗の変化率
	(wt%)	試験前	試験後	試験前	試験後	(%)	(%)
比較例1	0.0	508	465	2.45	3.23	91.5	32
実施例1	0.1	506	466	2.27	2.95	92.1	30
実施例2	0.5	507	474	2.15	2.75	93.4	28
実施例3	1.0	510	487	2.10	2.63	95.5	25
実施例4	5.0	508	483	2.14	2.65	95.0	24
実施例5	10.0	507	464	2.18	2.77	91.5	27
比較例2	50.0	500	409	2.35	3.20	81.7	36
比較例3	75.0	494	378	2.44	3.46	76.5	42

[表2]

番号	添加量	放電容量(mAh)		直流内部抵抗(mΩ)		容量維持率	直流内部抵抗の変化率
	(wt%)	試験前	試験後	試験前	試験後	(%)	(%)
比較例1	0.0	508	465	2.45	3.23	91.5	32
実施例6	0.1	507	466	2.36	3.09	92.0	31
実施例7	0.5	508	470	2.29	2.98	92.5	30
実施例8	1.0	508	483	2.24	2.84	95.0	27
実施例9	5.0	507	477	2.25	2.88	94.0	28
実施例10	10.0	505	470	2.29	2.98	93.0	30
比較例4	50.0	503	438	2.36	3.14	87.0	33
比較例5	75.0	498	401	2.39	3.30	80.6	38

[0071] 本発明の添加剤にビニレンカーボネイト（ＶＣ）を適用したリチウムイオンキャパシタにおいて、ビニレンカーボネイト（ＶＣ）を添加した実施例１から実施例５は、添加しない比較例１の直流内部抵抗値と比較して、その値は小さくなっており、フロート試験後の変化率も同様に小さくなった。比較例２と比較例３でも、フロート試験前の直流内部抵抗値は小さいが、フロート試験後の変化率は大きくなった。この原因として、ビニレンカーボネイト（ＶＣ）は、充電により電極表面上で分解され、その分解生成物が安定な被覆層を形成するが、添加量が多いことにより被覆層の厚みが大きくなったため、導電率が低下したと考えられる。

[0072] 図７は、表１より推測したビニレンカーボネイト（ＶＣ）の添加量と放電容量維持率との関係および添加量と直流内部抵抗の変化率との関係を示した折れ線グラフである。図７より、ビニレンカーボネイト（ＶＣ）の添加量は、０．１～２０重量%の範囲が好ましく、０．５～１０重量%がより好ましいのが分かる。

[0073] 本発明の添加剤にフルオロエチレンカーボネイト（ＦＥＣ）を適用したリ

チウムイオンキャパシタにおいて、フルオロエチレンカーボネイト（ＦＥＣ）を添加した実施例６から実施例１０は、添加しない比較例１の直流内部抵抗値と比較して、その値は小さくなっており、フロート試験後の変化率も同様に小さくなった。比較例４と比較例５でも、フロート試験前の直流内部抵抗値は小さいが、フロート試験後の変化率は大きくなった。この原因は、ビニレンカーボネイト（ＶＣ）の場合と同様に考えられ、添加量が多いことにより電極表面上の被覆層の厚みが大きくなったため、導電率が低下したと考えられる。

[0074] 図８は、表２より推測したフルオロエチレンカーボネイト（ＦＥＣ）の添加量と放電容量維持率との関係および添加量と直流内部抵抗の変化率との関係を示した折れ線グラフである。図８より、フルオロエチレンカーボネイト（ＦＥＣ）の添加量は、０．１～３０重量％の範囲が好ましく、０．５～１０重量％がより好ましいのが分かる。

産業上の利用可能性

[0075] 本発明によれば、内部抵抗が小さくて放電容量が高く、かつ長寿命に優れたリチウムイオンキャパシタを得ることができる。

符号の説明

[0076] １　リチウムイオンキャパシタ

２　リチウムイオンキャパシタ用極板群ユニット

３　容器

４　極板群

５　軸芯

６　第１のセパレータ

７　第２のセパレータ

２１　正極板

２２　アルミニウム箔（正極集電体）

２３　正極活物質合剤

２４　正極板の塗工部

２５　正極板の未塗工部

２６　正極集電部材

２７ａ，２７ｂ　正極端子部

３１　負極板

３２　銅箔（負極集電体）

３３　負極活物質合剤

３４　負極板の塗工部

３５　負極板の未塗工部

３６　負極集電部材

４１　金属リチウム支持部材

４２　金属リチウム

４３　銅箔（支持体）

４４　ニッケルメッキした銅箔（支持体）

５１　容器蓋

５２　蓋本体

５３　蓋キャップ

５４　空隙部

６２　絶縁リング部材

請求の範囲

[請求項1] アルミニウム箔に正極活物質合剤が塗着された正極板と、銅箔に負極活物質合剤が塗着された負極板とが、セパレータを介して積層された積層体を捲回して構成された極板群と、

金属リチウムとを有し、

電解質として六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）を含有し、

添加剤として二重結合を有する環状カーボネイト、またはフッ素原子を有する環状カーボネイトを含有する電解液を用いたリチウムイオンキャパシタ。

[請求項2] 前記負極板と電気的に接続されてイオン透過性を有し且つ前記金属リチウムを保持する構造を有する金属箔からなる支持体を備えた請求項１に記載のリチウムイオンキャパシタ。

[請求項3] 前記二重結合を有する環状カーボネイトがビニレンカーボネイト（ＶＣ）である請求項１に記載のリチウムイオンキャパシタ。

[請求項4] 前記ビニレンカーボネイト（ＶＣ）の前記電解液に対する添加量が０．１～２０重量％の範囲である請求項３に記載のリチウムイオンキャパシタ。

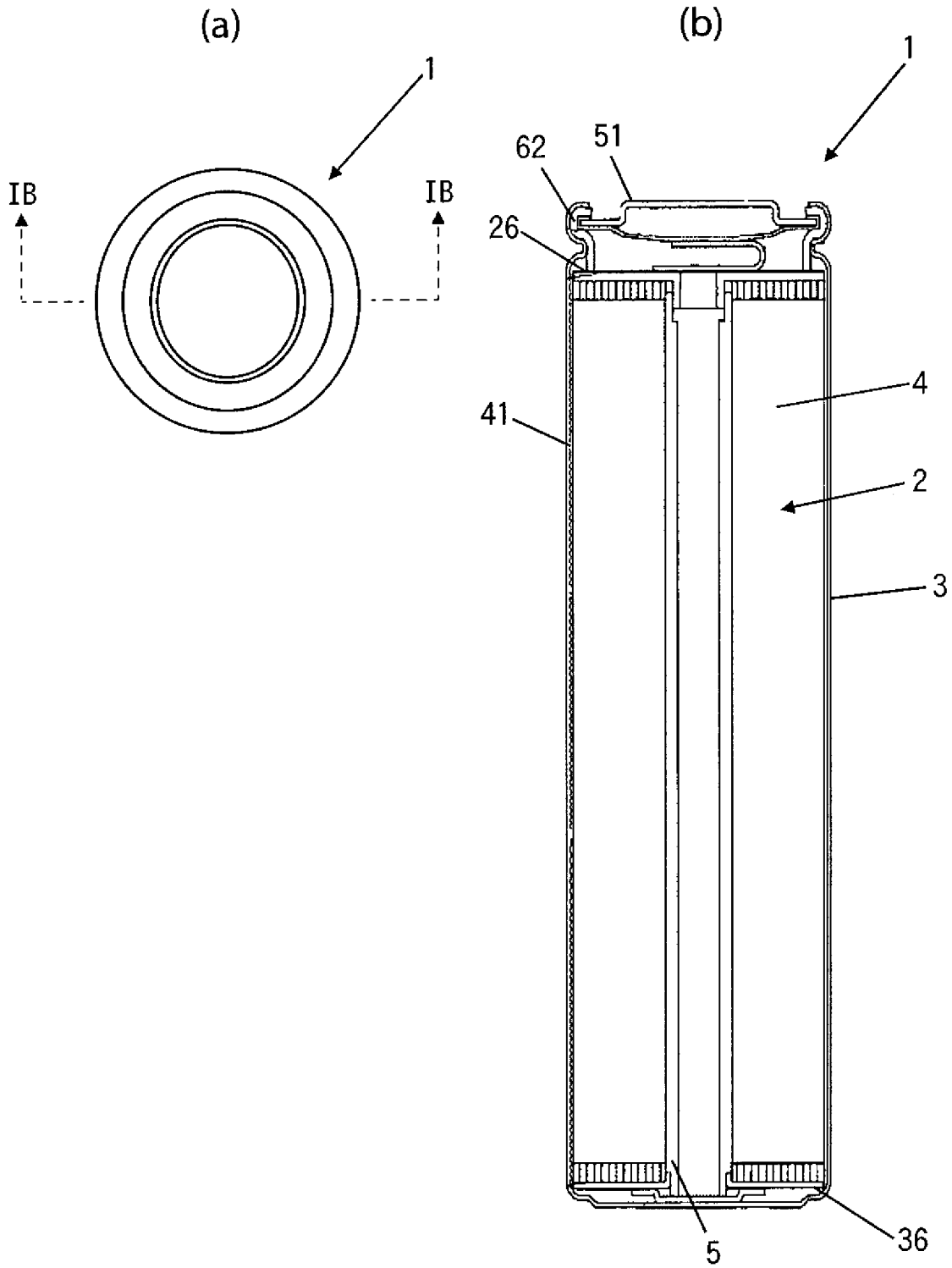
[請求項5] 前記フッ素原子を有する環状カーボネイトがフルオロエチレンカーボネイト（ＦＥＣ）である請求項１に記載のリチウムイオンキャパシタ。

[請求項6] 前記フルオロエチレンカーボネイト（ＦＥＣ）の前記電解液に対する添加量が０．１～３０重量％の範囲である請求項５に記載のリチウムイオンキャパシタ。

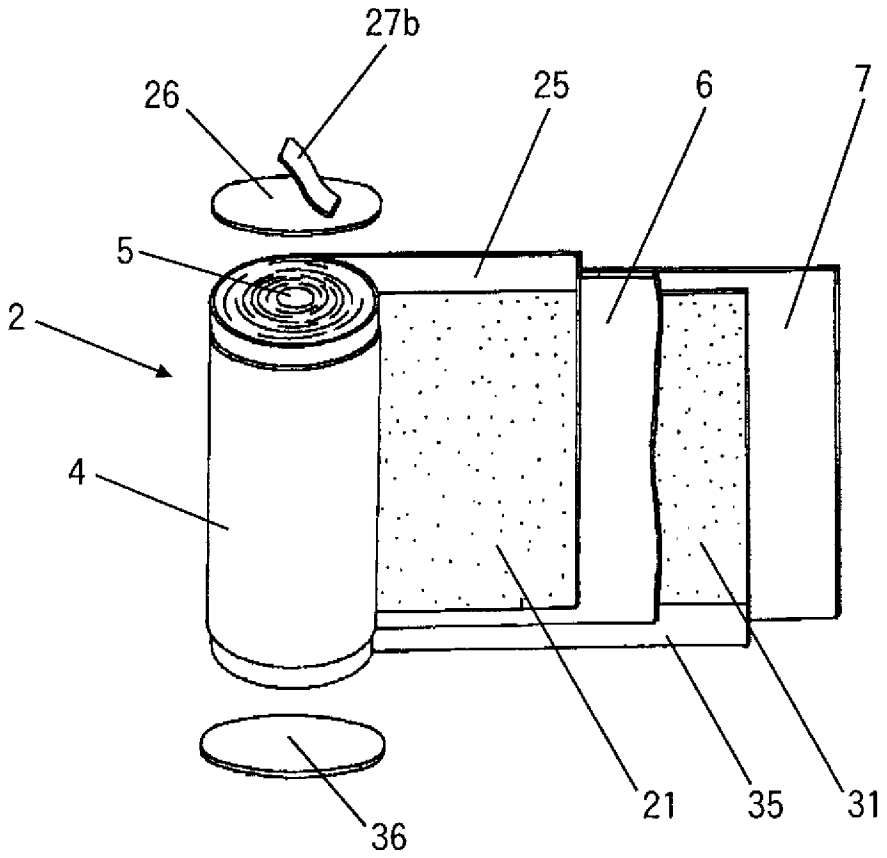
[請求項7] 電解質として六フッ化リン酸リチウム（ＬｉＰＦ$_6$）を含有し、

添加剤として二重結合を有する環状カーボネイト、またはフッ素原子を有する環状カーボネイトを含有することを特徴とするリチウムイオンキャパシタ用電解液。

[図1]

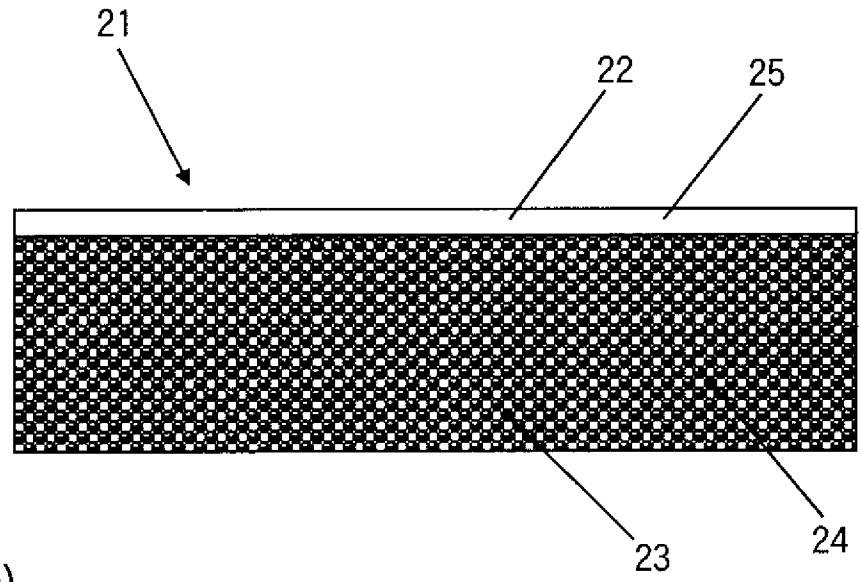


[図2]

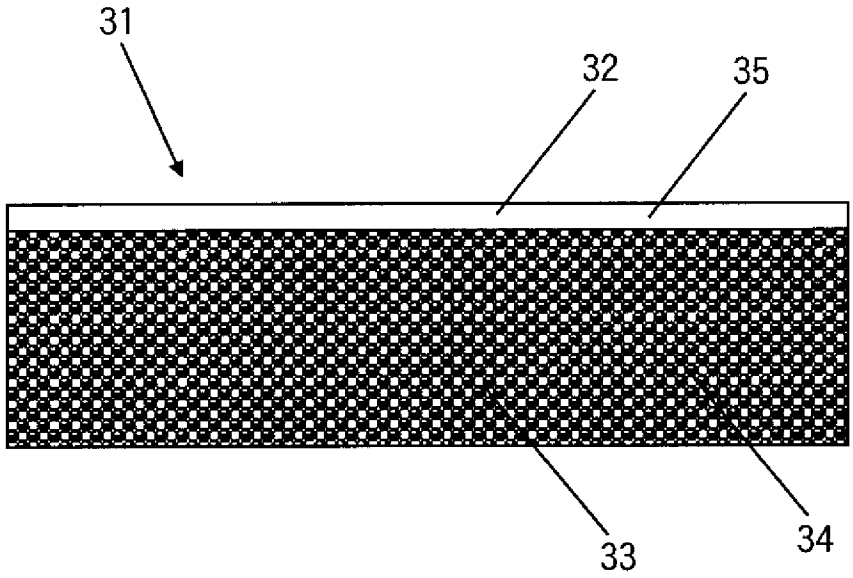


[図3]

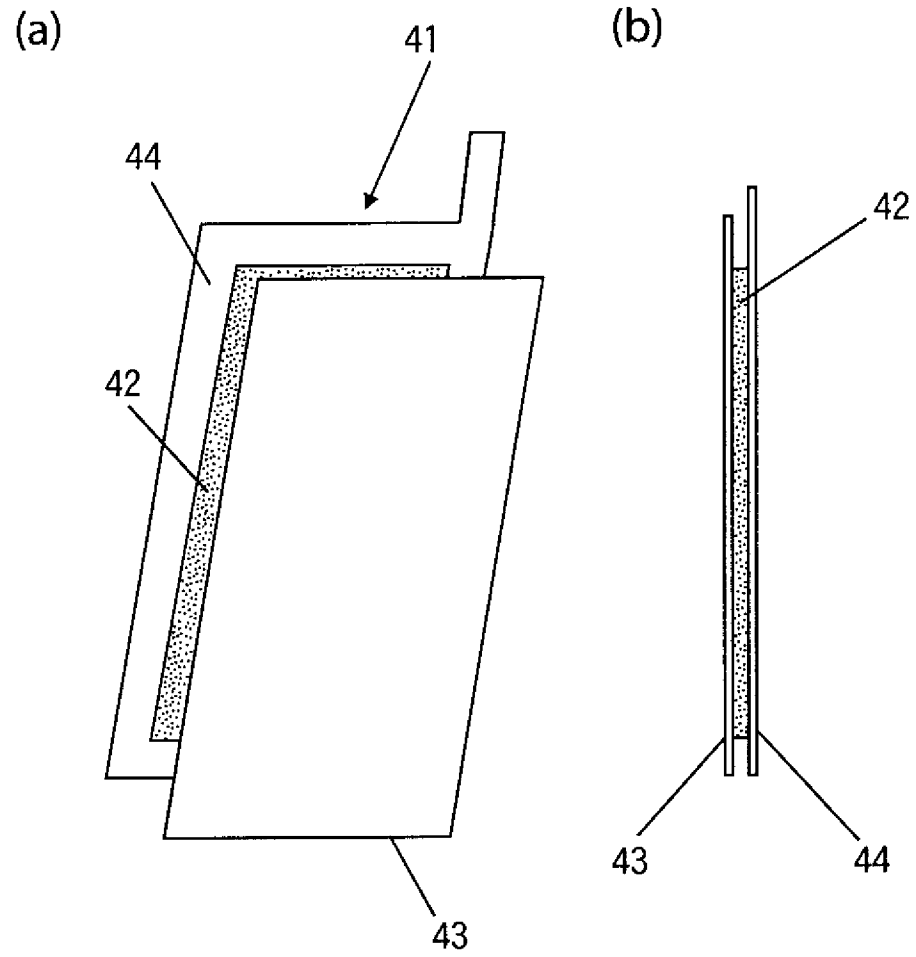
(a)



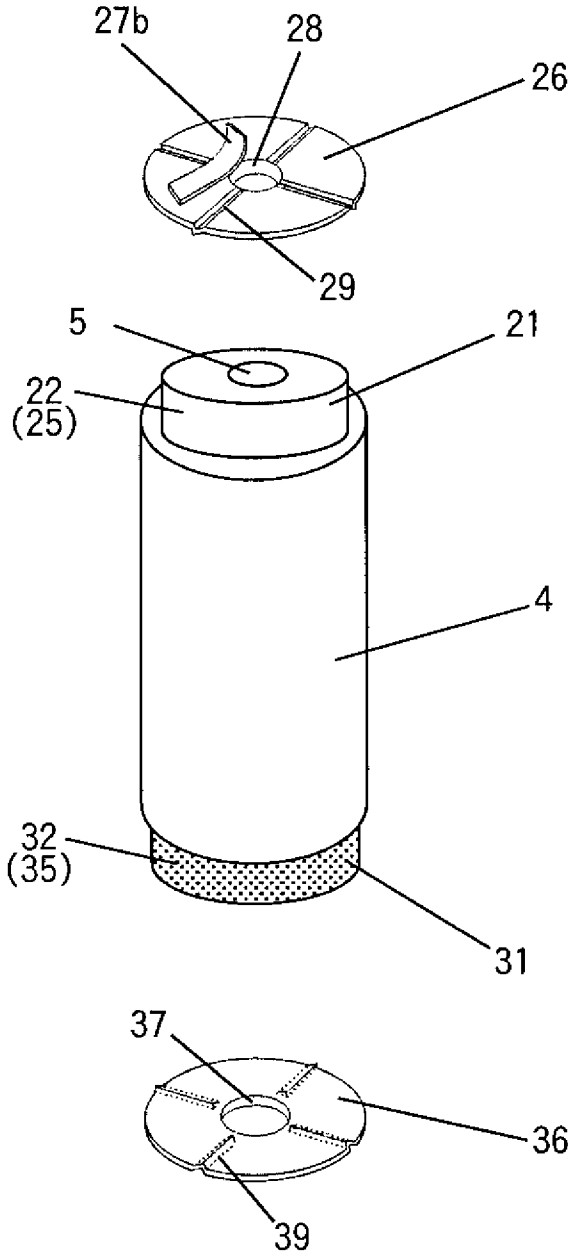
(b)



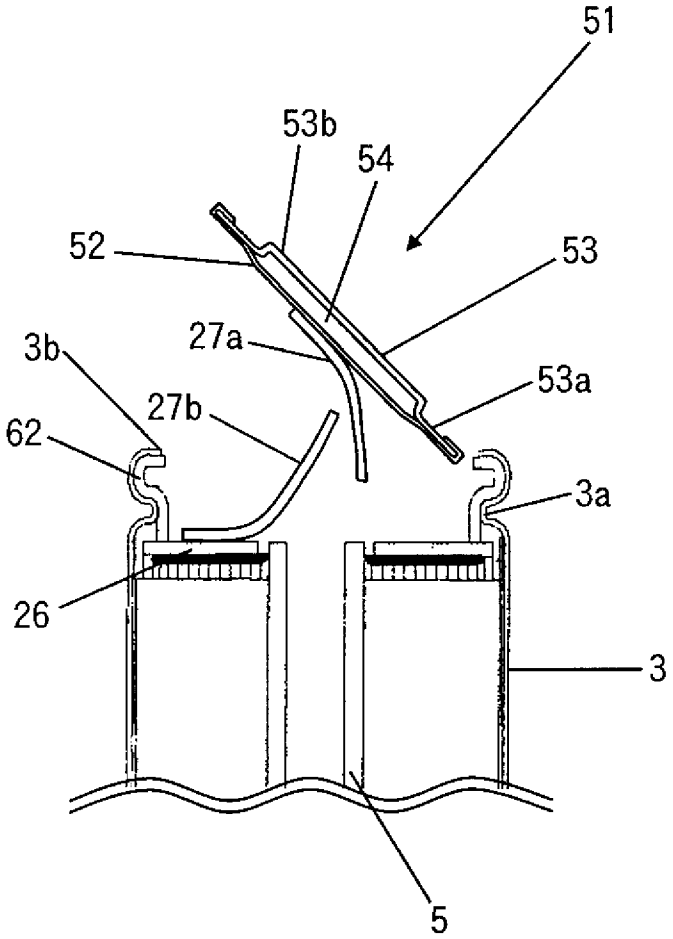
[図4]



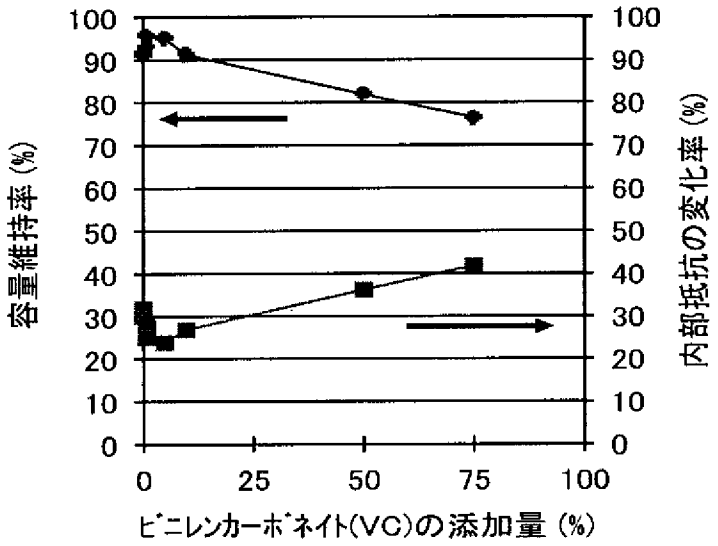
[図5]



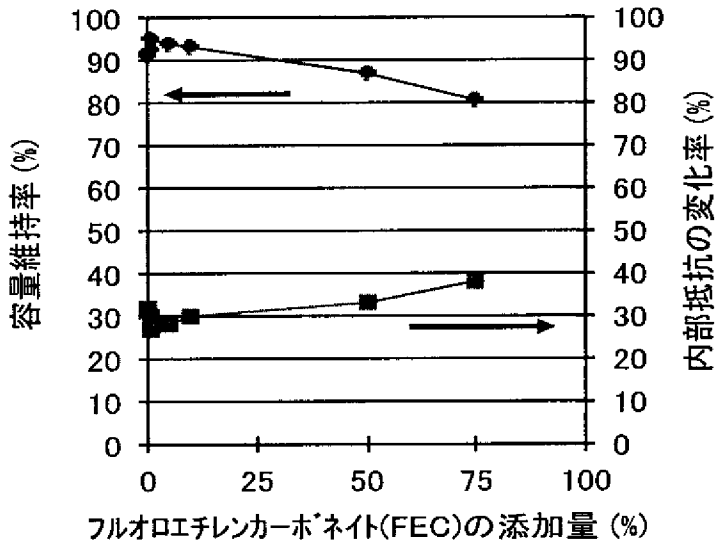
[図6]


51
53b
54
52
53
27a
3b
53a
27b
62
3a
26
3
5

[図7]


容量維持率 (%)
内部抵抗の変化率 (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
25
50
75
100
ビニレンカーボネイト(VC)の添加量 (%)

[図8]


容量維持率 (%)
内部抵抗の変化率 (%)
フルオロエチレンカーボネイト(FEC)の添加量 (%)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0
25
50
75
100

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/073154

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01G11/64(2013.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01G11/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2012/111335 A1 (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 23 August 2012 (23.08.2012), paragraphs [0038] to [0043], [0103] to [0117]; tables 7 to 9; examples 47, 49 to 50 (Family: none)	1,3-7 2
X Y	JP 2009-187752 A (FDK Corp.), 20 August 2009 (20.08.2009), paragraphs [0006], [0014] to [0021] (Family: none)	1,3-4,7 2
X Y	JP 2013-055285 A (JM Energy Corp.), 21 March 2013 (21.03.2013), paragraphs [0077] to [0082] (Family: none)	1,5-7 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 27 November, 2014 (27.11.14)	Date of mailing of the international search report 09 December, 2014 (09.12.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/073154

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-286926 A (Fuji Heavy Industries Ltd.), 19 October 2006 (19.10.2006), paragraph [0058] (Family: none)	2
A	JP 2013-020957 A (Nitto Denko Corp.), 31 January 2013 (31.01.2013), claim 2; paragraphs [0006], [0013], [0017] to [0028] (Family: none)	1-7
A	JP 2013-062329 A (FDK Corp.), 04 April 2013 (04.04.2013), claim 1; paragraph [0016] (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７３１５４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01G11/64(2013.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01G11/64

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	WO 2012/111335 A1（三洋化成工業株式会社）2012.08.23, 段落【0038】-【0043】, 【0103】-【0117】, 表 7-9, 実施例 47, 49-50（ファミリーなし）	1, 3-7 2
X Y	JP 2009-187752 A（ＦＤＫ株式会社）2009.08.20, 段落【0006】, 【0014】-【0021】（ファミリーなし）	1, 3-4, 7 2
X Y	JP 2013-055285 A（ＪＭエナジー株式会社）2013.03.21, 段落【0077】-【0082】（ファミリーなし）	1, 5-7 2

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２７．１１．２０１４	０９．１２．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　５Ｄ　５２９２
▲吉▼澤　雅博
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５５１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2006-286926 A（富士重工業株式会社）2006.10.19, 段落【0058】（ファミリーなし）	2
A	JP 2013-020957 A（日東電工株式会社）2013.01.31, 請求項2,段落【0006】,【0013】,【0017】-【0028】（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2013-062329 A（ＦＤＫ株式会社）2013.04.04, 請求項1,段落【0016】（ファミリーなし）	1-7