(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6223466号
(P6223466)

(45)発行日　平成29年11月1日(2017.11.1)　(24)登録日　平成29年10月13日(2017.10.13)

(51)Int.Cl.		F I	
H01G 11/06	(2013.01)	H01G	11/06
H01G 11/34	(2013.01)	H01G	11/34
H01G 11/42	(2013.01)	H01G	11/42
H01G 11/50	(2013.01)	H01G	11/50

請求項の数 9　(全 27 頁)

(21)出願番号　特願2015-551014(P2015-551014)
(86)(22)出願日　平成26年11月28日(2014.11.28)
(86)国際出願番号　PCT/JP2014/081587
(87)国際公開番号　WO2015/080253
(87)国際公開日　平成27年6月4日(2015.6.4)
審査請求日　平成28年2月19日(2016.2.19)
(31)優先権主張番号　特願2013-248130(P2013-248130)
(32)優先日　平成25年11月29日(2013.11.29)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000000033
旭化成株式会社
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100108903
弁理士　中村　和広
(74)代理人　100142387
弁理士　齋藤　都子

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)【特許請求の範囲】

【請求項１】

正極、負極、及びセパレータから成る電極積層体と、リチウムイオン含有電解質を含む非水電解液と、を外装体に収納して成るリチウムイオンキャパシタであって、

該負極は、負極集電体と、該負極集電体の片面又は両面にリチウムイオンを吸蔵・放出できる負極活物質を含む負極活物質層と、を有し、そして

以下の（ｉ）～（ｉｖ）：

（ｉ）該負極活物質は、電子顕微鏡による平均粒子径が１２～３００ｎｍのカーボンブラックと炭素質材料とを含有する複合炭素材料であって、平均粒子径（Ｄ５０）が１～２０μｍ以下の、複合炭素材料であり、

（ｉｉ）前記複合炭素材料についてＢＥＴ法により算出した比表面積が、１００ｍ^2／ｇ以上３５０ｍ^2／ｇ以下であり、

（ｉｉｉ）該負極は、該負極活物質単位質量当たり１，０５０ｍＡｈ／ｇ以上２，５００ｍＡｈ／ｇ以下のリチウムイオンがドープされており、

（ｉｖ）該負極活物層の厚みが片面当たり１０μｍ以上６０μｍ以下である、

のすべてを満たす、前記リチウムイオンキャパシタ。

【請求項２】

前記負極活物質層の厚みが片面当たり１０μｍ以上４０μｍ以下である、請求項１に記載のリチウムイオンキャパシタ。

【請求項３】

前記負極の電極はく離強度が０．２０Ｎ／ｃｍ以上である、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】
前記複合炭素材料の平均粒子径（Ｄ５０)が、５μｍ以上２０μｍ以下である、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５】
前記負極は、
リチウム金属を対極に用いてリチウムイオンキャパシタとした時に、
測定温度２５℃において、電流値０．５ｍＡ／ｃｍ^{2}にて電圧値が０．０１Ｖになるまで定電流充電を行った後、電流値が０．０１ｍＡ／ｃｍ^{2}になるまで定電圧充電を行った際の初回の充電容量が、負極活物質の単位質量当たり７００ｍＡｈ／ｇ以上１，６００ｍＡｈ／ｇ以下である、請求項１～４のいずれか１項に記載のリチウムイオンキャパシタ。
【請求項６】
前記複合炭素材料は、前記カーボンブラック１００質量部と、前記炭素質材料の前駆体３０質量部以上２００質量部以下との混捏物を焼成又は黒鉛化することにより製造されたものである、請求項１～５のいずれか１項に記載のリチウムイオンキャパシタ。
【請求項７】
前記複合炭素材料は、
電子顕微鏡による平均粒子径が１２～３００ｎｍであり、かつＢＥＴ法によって求めた比表面積が２００～１，５００ｍ^2／ｇである前記カーボンブラックと、
前記炭素質材料の前駆体と
を混捏して得られた混捏物を、８００℃～３，２００℃において焼成又は黒鉛化した後、平均粒子径（Ｄ５０）１～２０μｍに粉砕することにより製造されたものである、請求項１～６のいずれか１項に記載のリチウムイオンキャパシタ。
【請求項８】
前記正極は、
正極集電体と、該正極集電体の片面又は両面に正極活物質を含む正極活物質層と、を有し、
該正極活物質は、ＢＪＨ法により算出した直径２０Å以上５００Å以下の細孔に由来するメソ孔量をＶ１（ｃｃ／ｇ）、ＭＰ法により算出した直径２０Å未満の細孔に由来するマイクロ孔量をＶ２（ｃｃ／ｇ）とするとき、０．３＜Ｖ１≦０．８、及び０．５≦Ｖ２≦１．０を満たし、かつＢＥＴ法により測定される比表面積が１，５００ｍ^2／ｇ以上３，０００ｍ^2／ｇ以下の活性炭である、請求項１～７のいずれか１項に記載のリチウムイオンキャパシタ。
【請求項９】
前記正極は、
正極集電体と、該正極集電体の片面又は両面に正極活物質を含む正極活物質層と、を有し、
該正極活物質は、ＢＪＨ法により算出した直径２０Å以上５００Å以下の細孔に由来するメソ孔量をＶ１（ｃｃ／ｇ）、ＭＰ法により算出した直径２０Å未満の細孔に由来するマイクロ孔量をＶ２（ｃｃ／ｇ）とするとき、０．８＜Ｖ１≦２．５、及び０．８＜Ｖ２≦３．０を満たし、かつＢＥＴ法により測定される比表面積が３，０００ｍ^2／ｇ以上４，０００ｍ^2／ｇ以下の活性炭である、請求項１～７のいずれか１項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、リチウムイオンキャパシタに関する。
【背景技術】
【０００２】

近年、地球環境の保全及び省資源を目指したエネルギーの有効利用の観点から、風力発電の電力平滑化システム又は深夜電力貯蔵システム、太陽光発電技術に基づく家庭用分散型蓄電システム、電気自動車用の蓄電システム等が注目を集めている。

これらの蓄電システムに用いられる電池の第一の要求事項は、エネルギー密度が高いことである。この要求に対応可能なエネルギー密度の高い電池の有力候補として、リチウムイオン電池の開発が精力的に進められている。

第二の要求事項は、出力特性が高いことである。例えば、高効率エンジンと蓄電システムとの組み合わせ（例えば、ハイブリッド電気自動車）、又は燃料電池と蓄電システムとの組み合わせ（例えば、燃料電池電気自動車）において、加速時には蓄電システムにおける高い出力放電特性が要求されている。

【０００３】

現在、高出力蓄電デバイスとしては、電気二重層キャパシタ等が開発されている。

電気二重層キャパシタのうち、電極に活性炭を用いたものは、０．５～１ｋＷ／Ｌ程度の出力特性を有する。この電気二重層キャパシタは、耐久性（特にサイクル特性及び高温保存特性）も高く、上記高出力が要求される分野で最適のデバイスと考えられてきた。しかし、そのエネルギー密度は１～５Ｗｈ／Ｌ程度に過ぎない。そのため、更なるエネルギー密度の向上が必要である。

一方、現在ハイブリッド電気自動車で採用されているニッケル水素電池は、電気二重層キャパシタと同等の高出力を有し、かつ１６０Ｗｈ／Ｌ程度のエネルギー密度を有している。しかし、そのエネルギー密度及び出力をより一層高めるとともに、耐久性（特に高温における安定性）を高めるための研究が、精力的に進められている。

また、リチウムイオン電池においても、高出力化に向けての研究が進められている。例えば、放電深度（蓄電素子の放電容量の何％を放電した状態かを示す値）５０％において３ｋＷ／Ｌを超える高出力が得られるリチウムイオン電池が開発されている。しかし、そのエネルギー密度は、１００Ｗｈ／Ｌ以下であり、リチウムイオン電池の最大の特徴である高エネルギー密度を敢えて抑制した設計となっている。また、その耐久性（特に、サイクル特性及び高温保存特性は、電気二重層キャパシタに比べ劣る。そのため、実用的な耐久性を持たせるためには、放電深度が０～１００％の範囲よりも狭い範囲でしか使用することができない。実際に使用できる容量は更に小さくなるから、耐久性をより一層向上させるための研究が精力的に進められている。

【０００４】

上記のように、高エネルギー密度、高出力特性、及び耐久性を兼ね備えた蓄電素子の実用化が強く求められているが、上述した既存の蓄電素子には一長一短がある。そのため、これらの技術的要求を充足する新たな蓄電素子が求められている。その有力な候補として、リチウムイオンキャパシタと呼ばれる蓄電素子が注目され、開発が盛んに行われている。

キャパシタのエネルギーは、１／２・Ｃ・Ｖ^2（ここで、Ｃは静電容量、Ｖは電圧）で表される。リチウムイオンキャパシタは、リチウム塩を含む非水系電解液を使用する蓄電素子（非水系リチウム型蓄電素子）の一種であって、
正極では、約３Ｖ以上において電気二重層キャパシタと同様の陰イオンの吸着・脱着による非ファラデー反応によって、
負極においては、リチウムイオン電池と同様のリチウムイオンの吸蔵・放出によるファラデー反応によって、
それぞれ充放電を行う蓄電素子である。

上述のように、正極・負極の双方において非ファラデー反応による充放電を行う電気二重層キャパシタにおいては、入出力特性が優れる（短時間に大電流を充放電できる）一方で、エネルギー密度が小さい。これに対して、正極・負極の双方においてファラデー反応による充放電を行う二次電池においては、エネルギー密度が優れる一方で、入出力特性が劣る。リチウムイオンキャパシタは、正極では非ファラデー反応、負極ではファラデー反応による充放電を行うことによって、優れた入出力特性と高いエネルギー密度との両立を

狙う蓄電素子である。

【０００５】

このようなリチウムイオンキャパシタとしては、例えば以下のようなものが提案されている。

特許文献１には、正極活物質として活性炭を用い、負極活物質として、リチウムをイオン化した状態で吸蔵、離脱し得る炭素材料に、化学的方法又は電気化学的方法によって予めリチウムを吸蔵させた炭素質材料を用いる蓄電素子が提案されている。該特許文献において、前記炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボン小球体、黒鉛化メソフェーズカーボン繊維、黒鉛ウイスカ、黒鉛化炭素繊維、フルフリルアルコール樹脂又はノボラック樹脂の熱分解物、ピッチ・コークス等の、多環炭化水素縮合高分子化合物の熱分解物等が例示されている。なお、前記炭素材料に予めリチウムを吸蔵させる操作を、以下、「プリドープ」ともいう。この用語は、当該操作を、充放電時に負極で発生するリチウムイオンの負極への吸蔵「ドープ」・放出「アンドープ」と区別するための用語である。

特許文献２～６には、それぞれ、正極活物質として活性炭を用い、負極活物質として活性炭の表面に炭素質材料を被着させた複合多孔性材料を用い、該負極活物質にリチウムをプリドープした電極及び蓄電素子が提案されている。

これらの負極活物質を用いたリチウムイオンキャパシタは、黒鉛等の他の材料を負極活物質に用いたリチウムイオンキャパシタと比較して内部抵抗が低いため、高い出力特性が得られる。

【０００６】

特許文献７には、高い出力特性及び高いエネルギー密度を発現できるリチウムイオン二次電池用の負極活物質として、カーボンブラックと炭素質材料との複合炭素材料が開示されている。さらに、特許文献８及び９の実施例には、上記の複合炭素材料が、特定の重量平均メソ・マクロ孔比表面積を有し、該複合炭素材料をリチウムイオンキャパシタの負極活物質として使用した時に、高い入出力特性を発現できると説明されている。

【０００７】

リチウムイオンキャパシタは、更なる出力特性の向上及びエネルギー密度の向上が望まれる。エネルギー密度を向上する方法の１つは、同じエネルギーを維持しながら負極活物質層を薄膜化して、セル体積を縮小することである。しかし、負極活物質層の薄膜化に伴い、負極単位面積当たりの負極活物質の質量が低減するため、同じエネルギーを維持するとともに出力特性を向上させることは困難である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】特開平８－１０７０４８号公報
【特許文献２】特開２００１－２２９９２６号公報
【特許文献３】国際公開第２００２／０４１４２０号パンフレット
【特許文献４】特開２００３－３４６８０１号公報
【特許文献５】特開２００３－３４６８０２号公報
【特許文献６】特開２０１０－２６７８７５号公報
【特許文献７】特開２００８－１５０２７０号公報
【特許文献８】特開２０１０－１３５６４８号公報
【特許文献９】特開２０１３－２５８４２２号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

特許文献７の実施例には、ＢＥＴ法により算出した比表面積（以下、ＢＥＴ比表面積ともいう。）が１００m^2／ｇより小さい該複合炭素材料が開示されている。特許文献８の実施例には、高い入出力特性を発現する負極として好ましい重量平均メソ・マクロ孔比表

面積の観点から、負極活物質としてＢＥＴ比表面積が１００ｍ^2／ｇより小さいと推察できる複合炭素材料を用いたリチウムイオンキャパシタが開示されている。特許文献９の実施例には、複合炭素材料の重量平均メソ・マクロ孔比表面積の記載はあるが、ＢＥＴ比表面積に関しては記載がない。

本発明者等の検討によると、ＢＥＴ比表面積が１００ｍ^2／ｇより小さい複合炭素材料を負極活物質に用いた場合には、負極活物質層を薄膜化した時に、高い出力特性と高いエネルギー密度とが両立されたリチウムイオンキャパシタは得られなかった。ＢＥＴ比表面積の小さい複合炭素材料の場合には、該複合炭素材料単位質量当たりのリチウムイオンプリドープ量を十分に大きくできないためと推察される。

以上のことに鑑み、本発明が解決しようとする課題は、負極活物質層を薄膜化した場合であっても、高い出力特性と高いエネルギー密度とが両立されたリチウムイオンキャパシタを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討し実験を重ねた。その結果、ＢＥＴ比表面積が１００ｍ^2／ｇ以上の複合炭素材料を負極活物質に用い、該複合炭素材料単位質量当たりのリチウムイオンプリドープ量を調整することにより、負極活物質層を薄膜化した場合であっても、高い出力特性と高いエネルギー密度とが両立されたリチウムイオンキャパシタが得られることを見出し、本発明を完成させた。

【００１１】

すなわち、本発明は、以下のとおりのものである。

［１］　正極、負極、及びセパレータから成る電極積層体と、リチウムイオン含有電解質を含む非水電解液と、を外装体に収納して成るリチウムイオンキャパシタであって、

該負極は、負極集電体と、該負極集電体の片面又は両面にリチウムイオンを吸蔵・放出できる負極活物質を含む負極活物質層と、を有し、そして

以下の（ｉ）～（ｉｉｉ）：

（ｉ）該負極活物質は、カーボンブラックと炭素質材料とを含有する複合炭素材料であり、

（ｉｉ）該負極は、該負極活物質単位質量当たり１，０５０ｍＡｈ／ｇ以上２，５００ｍＡｈ／ｇ以下のリチウムイオンがドープされており、

（ｉｉｉ）該負極活物層の厚みが片面当たり１０μｍ以上６０μｍ以下である、

のすべてを満たす、前記リチウムイオンキャパシタ。

［２］　前記負極活物質層の厚みが片面当たり１０μｍ以上４０μｍ以下である、［１］に記載のリチウムイオンキャパシタ。

［３］　前記負極の電極はく離強度が０．２０Ｎ／ｃｍ以上である、［１］又は［２］に記載のリチウムイオンキャパシタ。

［４］　前記複合炭素材料の平均粒子径（Ｄ５０)が、５μｍ以上２０μｍ以下である、［１］又は［２］に記載のリチウムイオンキャパシタ。

［５］　前記複合炭素材料についてＢＥＴ法により算出した比表面積が、１００ｍ^2／ｇ以上３５０ｍ^2／ｇ以下である、［１］、［２］、及び［４］のいずれか１項に記載のリチウムイオンキャパシタ。

［６］　前記負極は、

リチウム金属を対極に用いてリチウムイオンキャパシタとした時に、

測定温度２５℃において、電流値０．５ｍＡ／ｃｍ^{2}にて電圧値が０．０１Ｖになるまで定電流充電を行った後、電流値が０．０１ｍＡ／ｃｍ^{2}になるまで定電圧充電を行った際の初回の充電容量が、負極活物質の単位質量当たり７００ｍＡｈ／ｇ以上１，６００ｍＡｈ／ｇ以下である、［１］～［５］のいずれか１項に記載のリチウムイオンキャパシタ。

［７］　前記複合炭素材料は、前記カーボンブラック１００質量部と、前記炭素質材料の前駆体３０質量部以上２００質量部以下との混捏物を焼成又は黒鉛化することにより製造されたものである、［１］～［６］のいずれか１項に記載のリチウムイオンキャパシタ。

［８］　前記複合炭素材料は、
電子顕微鏡による平均粒子径が１２～３００ｎｍであり、かつＢＥＴ法によって求めた比表面積が２００～１，５００ｍ^2／ｇである前記カーボンブラックと、
前記炭素質材料の前駆体と
を混捏して得られた混捏物を、８００℃～３，２００℃において焼成又は黒鉛化した後、平均粒子径（Ｄ５０）１～２０μｍに粉砕することにより製造されたものである、［１］～［７］のいずれか１項に記載のリチウムイオンキャパシタ。
［９］　前記正極は、
正極集電体と、該正極集電体の片面又は両面に正極活物質を含む正極活物質層と、を有し、
該正極活物質は、ＢＪＨ法により算出した直径２０Å以上５００Å以下の細孔に由来するメソ孔量をＶ１（ｃｃ／ｇ）、ＭＰ法により算出した直径２０Å未満の細孔に由来するマイクロ孔量をＶ２（ｃｃ／ｇ）とするとき、０．３＜Ｖ１≦０．８、及び０．５≦Ｖ２≦１．０を満たし、かつＢＥＴ法により測定される比表面積が１，５００ｍ^2／ｇ以上３，０００ｍ^2／ｇ以下の活性炭である、［１］～［８］のいずれか１項に記載のリチウムイオンキャパシタ。
［１０］　前記正極は、
正極集電体と、該正極集電体の片面又は両面に正極活物質を含む正極活物質層と、を有し、
該正極活物質は、ＢＪＨ法により算出した直径２０Å以上５００Å以下の細孔に由来するメソ孔量をＶ１（ｃｃ／ｇ）、ＭＰ法により算出した直径２０Å未満の細孔に由来するマイクロ孔量をＶ２（ｃｃ／ｇ）とするとき、０．８＜Ｖ１≦２．５、及び０．８＜Ｖ２≦３．０を満たし、かつＢＥＴ法により測定される比表面積が３，０００ｍ^2／ｇ以上４，０００ｍ^2／ｇ以下の活性炭である、［１］～［８］のいずれか１項に記載のリチウムイオンキャパシタ。
【発明の効果】
【００１２】
本発明のリチウムイオンキャパシタは、高い出力特性と高いエネルギー密度とが両立され、更には高いハイレートサイクル耐久性を発現する。
【図面の簡単な説明】
【００１３】
【図１】（ａ）本発明の蓄電素子の一態様を示す平面方向の断面模式図である。（ｂ）本発明の蓄電素子の一態様を示す厚み方向の断面模式図である。
【図２】本明細書における電極はく離強度試験の方法を示す模式図である。
【発明を実施するための形態】
【００１４】
以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。
本発明のリチウムイオンキャパシタは、
正極、負極、及びセパレータから成る電極積層体と、
リチウムイオン含有電解質を含む非水電解液と、を外装体に収納して成る。
＜１．負極＞
本発明におけるリチウムイオンキャパシタ用負極は、負極集電体上に負極活物質層を設けたものである。
【００１５】
この負極は、
リチウム金属を対極に用いてリチウムイオンキャパシタとした時に、
測定温度２５℃において、電流値０．５ｍＡ／ｃｍ^{2}にて電圧値が０．０１Ｖになるまで定電流充電を行った後、電流値が０．０１ｍＡ／ｃｍ^{2}になるまで定電圧充電を行った際の初回の充電容量が、負極活物質の単位質量当たり７００ｍＡｈ／ｇ以上１，６００ｍＡｈ／ｇ以下であることが好ましい。この値は、より好ましくは７００ｍＡｈ／ｇ以上１，

５００ｍＡｈ／ｇ以下であり、更に好ましくは７４０ｍＡｈ／ｇ以上１，４５０ｍＡｈ／ｇ以下である。初回の充電容量が７００ｍＡｈ／ｇ以上であれば、リチウムイオンのプリドープ量が十分大きいため、該負極活物質層を薄膜化でき、かつ該負極活物質層を薄膜化した際に高い出力特性を有することができる。また、初回の充電容量が１，６００ｍＡｈ／ｇ以下であれば、該負極活物質の膨潤・収縮が少なく、負極の強度が保たれる。

【００１６】

＜１．１．負極活物質＞

上記のような負極は、負極活物質として、カーボンブラックと炭素質材料とを含有する複合炭素材料を使用することによって実現される。該負極活物質のＢＥＴ比表面積は、１００ｍ^2／ｇ以上であることが好ましく、１００ｍ^2／ｇ以上３５０ｍ^2／ｇ以下であることがより好ましい。このＢＥＴ比表面積は、更に好ましくは１５０ｍ^2／ｇ以上３００ｍ^2／ｇ以下であり、特に好ましくは１８０ｍ^2／ｇ以上２４０ｍ^2／ｇ以下である。

負極活物質のＢＥＴ比表面積と、該負極活物質単位質量当たりのリチウムイオンの初回の充電容量及びプリドープ許容量との間には、正の相関関係がある。これは、ＢＥＴ比表面積の増加に伴い、炭素網面のエッジ面、欠陥サイト等の、炭素網面間以外のリチウムイオンの吸蔵サイトの密度が高くなるためであると推定している。このため、ＢＥＴ比表面積が１００ｍ^2／ｇ以上であれば、プリドープ量を十分大きくできるから、該負極活物質層を薄膜化することができる。また、該負極活物質層を薄膜化した場合であっても、リチウムイオンのドープ・アンドープを担うサイト（反応場）が十分に多く存在するため、高い出力特性を発現できる。一方で、ＢＥＴ比表面積が３５０ｍ^2／ｇ以下であれば、該負極活物質層の塗工性に優れる。

【００１７】

前記複合炭素材料は、カーボンブラックと、前記炭素質材料を与える前駆体とを混捏して得られた混捏物を焼成又は黒鉛化した後、平均粒子径（Ｄ５０）１～２０μｍに粉砕することにより製造される。

前記複合炭素材料は、電子顕微鏡による平均粒子径が１２～３００ｎｍであり、かつＢＥＴ比表面積が２００～１，５００ｍ^2／ｇであるカーボンブラックと、
前記炭素質材料の前駆体と混捏して得られた混捏物を、８００℃～３，２００℃において焼成又は黒鉛化した後、平均粒子径（Ｄ５０）１～２０μｍに粉砕することにより、得ることができる。

複合炭素材料の製造における該炭素質材料前駆体の使用量は、カーボンブラック１００質量部に対して、３０質量部以上２００質量部以下が好ましい。より好ましくは３０質量部以上１５０質量部以下である。この割合が３０質量部以上であれば、複合化による効果によって高い出力特性を実現できる。他方、この割合が２００質量部以下であれば、適度なＢＥＴ比表面積を保持することができ、リチウムイオンのプリドープ量を高めることができる。上記負極活物質は、１種類のみで使用するか又は２種以上を混合して使用してもよい。

【００１８】

上記の複合炭素材料の原料として用いるカーボンブラックは、得られる複合炭素材料が所望の特性を発揮する限り、市販の各種の銘柄のものを用いることができる。

上記のとおり、原料として用いるカーボンブラックについて電子顕微鏡によって測定した平均粒子径は、１２～３００ｎｍであることが好ましい。このカーボンブラックの粒子径の測定方法としては、電子顕微鏡で倍率数万倍の写真を数視野撮影し、それらの視野中の粒子の粒子径を、全自動画像処理装置等を用いて２，０００～３，０００個程度計測して求める方法を使用する（カーボンブラック便覧第３版（株式会社図書出版、昭和４８年５月２５日発行）第４ページ）。本実施形態においては、電子顕微鏡で求められた平均粒子径が１２～３００ｎｍのカーボンブラックを用いることができる。市場で入手できる各種銘柄のカタログ値からは、ほとんどのカーボンブラックがこの範囲の粒子径を有するとされる。

【００１９】

前記炭素質材料の前駆体としては、石油若しくは石炭系のピッチ、又はフェノール樹脂、フラン樹脂、ジビニルベンゼン等の樹脂が使用できる。これらを一種で用いることができ、又は二種以上混合して用いてもよい。これらの前駆体の中でも、安価なピッチを用いることが、製造コスト上好ましい。

上記のカーボンブラックと上記の炭素質材料前駆体とを、加熱ニーダ等の適宜の混捏機を用いて混捏する。混捏後、非酸化性雰囲気中、８００℃～３,２００℃において焼成又は黒鉛化する。この熱処理温度が８００℃未満では、粒子表面の官能基が残存する。得られるリチウムイオンキャパシタにおいて、この残存官能基がＬｉイオンと反応するため、容量ロスの増加、及び放電曲線１Ｖ付近の変極点の発生を来たし、好ましくない。熱処理温度が３，４００℃を超えると、黒鉛化された粒子が昇華してしまうので、３,２００℃の温度における焼成又は黒鉛化処理が限界である。

【００２０】

次いで、上記のようにして焼成又は黒鉛化して得たものを、平均粒子径（Ｄ５０）が好ましくは１～２０μｍとなるように粉砕する。平均粒子径（Ｄ５０）の下限は、より好ましくは５μｍ以上、更に好ましくは７μｍ以上である。また、平均粒子径（Ｄ５０）の上限は、より好ましくは２０μｍ以下、更に好ましくは１５μｍ以下である。平均粒子径（Ｄ５０）が５μｍ以上であれば、該複合炭素材料を負極活物質として用いた際の負極の電極はく離強度が十分に大きくなる。これは、該負極活物質、導電性フィラー、結着剤を溶媒に分散させてスラリー状にし、負極集電体上に負極活物質層を塗布して乾燥する時に、溶媒蒸発に伴う固体凝集を緩和することができ、電極のヒビ割れを抑制できるためであると推定している。電極のはく離強度を向上させる他の方法としては、結着剤の種類及び量を変える方法が知られている。しかし、ＢＥＴ比表面積が１００m^2／ｇ以上の複合炭素材料を負極活物質に用いた場合には、結着剤の種類及び量を変えることによる負極の電極はく離強度に大きな向上は確認できない。一方で、平均粒子径（Ｄ５０）が２０μｍ以下であれば、上記と同様にして負極集電体上に負極活物質層を塗布する際に、スジ等が発生することなく、塗工性に優れる。

上記粉砕後の粒子の粒度は、レーザー回折法により測定した値である。

粉砕後、必要に応じて８００～３,２００℃で再焼成又は再黒鉛化してもよい。

本発明における負極活物質である複合炭素材料は、カーボンブラックに炭素質材料が結着されて成る集合体であり、特定の細孔構造を有する多孔質の炭素材料及び黒鉛材料である。

【００２１】

複合炭素材料の細孔構造は、窒素ガスの吸脱着における等温吸着線により、知ることができる。

窒素ガスの吸脱着における等温吸着線において、窒素ガスの相体圧（Ｐ／Ｐ０）が０．８前後までは窒素ガス吸着量の変化が少なく、０．８を超えると急激に増大する。本発明における複合炭素材料は、窒素ガスの吸脱着における等温吸着線において、窒素ガスの相対圧（Ｐ／Ｐ０）が０．９９付近における窒素ガスの吸着量が、１０～１,０００ｍｌ／ｇであることが好ましい。この要件は、本発明における複合炭素材料において、細孔直径２ｎｍ以下のマイクロポアの細孔容積が全細孔容積の２０％以下であることを示すものである。

【００２２】

本発明における複合炭素材料は、以上のような特定の細孔構造を有することにより、高い出力特性及び高いエネルギー密度の両方を発現させる負極活物質として機能する。また、該複合炭素材料の原材料は、安価なカーボンブラック及び炭素質材料前駆体（好ましくはピッチ）であり、これらの混捏物を焼成又は黒鉛化後に粉砕するという簡単な工程によって得られるものである。更にカーボンブラックの銘柄の選択、炭素質材料前駆体との配合比等の選択により、細孔構造の制御も可能である。

【００２３】

＜１．２．負極活物質層のその他の成分＞

負極活物質層には、必要に応じて、負極活物質の他に、例えば、導電性フィラー、結着剤等を添加することができる。

導電性フィラーの種類としては、特に制限されるものではないが、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、気相成長炭素繊維等が例示される。導電性フィラーの添加量は、例えば、負極活物質に対して０～３０質量％が好ましい。

結着剤としては、特に制限されるものではないが、例えばＰＶｄＦ（ポリフッ化ビニリデン）、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）、スチレンーブタジエン共重合体等を用いることができる。結着剤の添加量は、例えば、負極活物質に対して３～２０質量％の範囲が好ましい。

【００２４】

＜１．３．負極の成型＞

リチウムイオンキャパシタ用負極は、既知のリチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ等の電極成型手法により製造することが可能である。例えば、負極活物質、導電性フィラー、及び結着剤を溶媒に分散させてスラリー状にし、負極集電体上に前記スラリーを塗布して乾燥し、必要に応じてプレスして負極活物質層を形成することにより、得られる。或いは、溶媒を使用せずに、上記の負極活物質、導電性フィラー、及び結着剤を乾式で混合し、該混合物をプレスして負極活物質層を成型した後、導電性接着剤等を用いて負極集電体に貼り付ける方法も可能である。

【００２５】

リチウムイオンキャパシタ用負極は、負極活物質層を集電体の片面のみに形成したものでもよいし、両面に形成したものでもよい。リチウムイオンのプリドープ前、及びプリドープ後のいずれの場合においても、負極活物質層の厚みは、片面当たり、１０μｍ以上６０μｍ以下である。該負極活物質層の厚みの下限は、好ましくは１５μｍ以上であり、より好ましくは２０μｍ以上である。該負極活物質層の厚みの上限は、好ましくは５５μｍ以下であり、より好ましくは４０μｍ以下である。この厚さが１０μｍ以上であれば、負極活物質層を塗工した際にスジ等が発生せず塗工性に優れる。他方、この厚さが６０μｍ以下であれば、セル体積を縮小することによって高いエネルギー密度を発現できる。なお、集電体に孔がある場合における負極活物質層の厚さとは、集電体の孔を有していない部分の片面当たりの厚さの平均値をいう。この場合、孔としては、例えば、パンチングメタルの貫通孔部分、エキスパンドメタル、エッチング箔等の開孔部分等が挙げられる。

【００２６】

負極活物質層の嵩密度は、好ましくは０．４０ｇ／ｃｍ^{3}以上１．２ｇ／ｃｍ^{3}以下であり、更に好ましくは０．７０ｇ／ｃｍ^{3}以上１．０ｇ／ｃｍ^{3}以下である。嵩密度が０．４０ｇ／ｃｍ^{3}以上であれば、十分な強度を保つことができるとともに、活物質間の十分な導電性を発現することができる。また、１．２ｇ／ｃｍ^{3}以下であれば、活物質層内でイオンが十分に拡散できる空孔が確保できる。

【００２７】

前記負極集電体の材料としては、蓄電素子を形成した後に、溶出、反応等の劣化が起こらない材料であれば特に制限はなく使用することができる。例えば、銅、鉄、ステンレス等が挙げられる。本発明のリチウムイオンキャパシタ用負極においては、銅を負極集電体とすることが好ましい。負極集電体としては、金属箔を使用することができる他、金属の隙間に電極が形成可能である構造体を用いることができる。金属箔は貫通孔を持たない金属箔でもよいし、エキスパンドメタル、パンチングメタル、エッチング箔等の貫通孔を有する金属箔でもよい。

負極集電体の厚みは、負極の形状及び強度を十分に保持できれば特に制限はないが、例えば、１～１００μｍが好ましい。

【００２８】

本発明における負極の電極はく離強度は、０．２０Ｎ／ｃｍ以上であることが好ましく、より好ましくは０．２５Ｎ／ｃｍ以上である。負極の電極はく離強度が０．２０Ｎ／ｃｍ以上であれば、リチウムイオンのドープ・アンドープに伴う該負極の膨潤及び収縮によ

り、該負極活物質が電極から欠落することを抑制できるため、サイクル耐久性に優れることとなり、好ましい。

【００２９】

本明細書における電極はく離強度は、好ましくは、孔を有する負極集電体の両面に前記負極活物質層が形成されて成る負極についての値である。具体的には、例えば、以下の方法により測定される。

以下の説明においては、図２を参照する。

孔を有する負極集電体（１０）の両面に、上述した任意の方法により負極活物質層（１１）を形成し、負極を作製する。上記で得た負極を、幅２５ｍｍ×長さ２５０ｍｍの矩形に切り取る。次いで、ニチバン株式会社製のセロテープＣＴ－２４を幅２４ｍｍ×長さ２５０ｍｍに切り取り、上記で切り取った負極の負極活物質層の表面に幅２４ｍｍ×長さ２００ｍｍだけ貼り付け、試験片とする。上記で得た試験片のうちの、負極（１０）と該セロテープ（１２）との未接着部（１３）を、引張試験機のつかみ具にそれぞれ長さ２５ｍｍだけ固定し、ＪＩＳ　Ｋ　６８５４－３（１９９９）に準拠して、以下の条件；

測定温度：室温

ロードセルの最大荷重容量：５Ｎ

はく離角度：１８０℃

はく離速度：５０ｍｍ／ｍｉｎ

はく離距離（つかみの移動距離）：１６０ｍｍ

においてＴ形はく離のはく離強度を測定する。引張試験機としては、市販の装置を用いることができる。

上記の方法で得られたはく離強度のうち、はく離距離２５ｍｍ～６５ｍｍの間のはく離強度の平均値を、本発明における電極はく離強度とする。

【００３０】

＜１．４．負極活物質へのリチウムイオンのプリドープ＞

負極活物質層内の負極活物質には、リチウムイオンをプリドープする。このプリドープ量は該負極活物質単位質量当たり、１,０５０ｍＡｈ／ｇ以上２,５００ｍＡｈ／ｇ以下である。このプリドープ量は、好ましくは１,１００ｍＡｈ／ｇ以上２,２００ｍＡｈ／ｇ以下である。

リチウムイオンをプリドープすることにより、負極電位が低くなり、正極と組み合わせた時のセル電圧が高くなるとともに、正極の利用容量が大きくなる。そのため高容量となり、高いエネルギー密度が得られる。本発明のリチウムイオンキャパシタ用負極においては、該プリドープ量が１,０５０ｍＡｈ／ｇを超える量であれば、負極活物質におけるリチウムイオンを一旦挿入したら脱離し得ない不可逆なサイトにもリチウムイオンが十分にプリドープされ、更に所望のリチウム量に対する負極活物質量を低減することができるため、負極膜厚を薄くすることが可能となり、高い出力特性、及び高いエネルギー密度が得られる。また、該プリドープ量が多いほど負極電位が下がり、エネルギー密度は向上するが、２,５００ｍＡｈ／ｇ以下であれば、リチウム金属の析出等の副作用が発生するおそれが少ない。

【００３１】

リチウムイオンキャパシタ用負極にリチウムイオンをプリドープする方法としては、既知の方法を用いることができる。例えば、負極活物質を電極体に成型した後、該負極電極を作用極、金属リチウムを対極に使用し、非水系電解液を組み合わせた電気化学セルを作製し、電気化学的にリチウムイオンをプリドープする方法が挙げられる。また、該負極電極体に金属リチウム箔を圧着し、非水系電解液に入れることにより、負極にリチウムイオンをプリドープすることも可能である。

【００３２】

＜１．５．高い出力特性と高いエネルギー密度との両立＞

高い出力特性と高いエネルギー密度とが両立された負極を提供するという観点から、負極活物質は

カーボンブラックと炭素質材料とを含有する複合炭素材料であり、
該負極活物質のＢＥＴ比表面積を１００ｍ^2／ｇ以上３５０ｍ^2／ｇ以下に調整し、
リチウムイオンのプリドープ量を、負極活物質単位質量当たり１,０５０ｍＡｈ／ｇ以上２,５００ｍＡｈ／ｇ以下調整し、かつ
負極活物質層の厚みを１０μｍ以上６０μｍ以下に調整することが好ましい。より詳細には、エネルギー密度［ｍＡｈ／負極活物質層の体積（ｃｍ^3）］を向上させるために、負極活物質層の厚さを制御して負極の体積を抑制するとともに、該負極活物質のＢＥＴ比表面積を負極の塗工性に優れ、かつリチウムイオンのプリドープ量を高めることができる範囲に調整することが好ましい。

【００３３】

＜２．正極＞

本発明におけるリチウムイオンキャパシタ用正極は、正極集電体上に正極活物質層を設けたものである。

＜２．１．正極活物質＞

正極活物質層は、正極活物質及び結着剤を含有し、必要に応じて導電性フィラーを更に含有する。正極活物質としては、活性炭が好ましく使用される。

活性炭の種類及びその原料には特に制限はないが、高容量（すなわち、高いエネルギー密度）と高出力特性（すなわち、高い出力密度）とを両立させるために、活性炭の細孔を最適に制御することが好ましい。以下、好ましい正極活物質として、活性炭１及び活性炭２を個別に順次説明していく。

【００３４】

＜活性炭１＞

活性炭１としては、ＢＪＨ法により算出した直径２０Å以上５００Å以下の細孔に由来するメソ孔量をＶ１（ｃｃ／ｇ）、ＭＰ法により算出した直径２０Å未満の細孔に由来するマイクロ孔量をＶ２（ｃｃ／ｇ）としたとき、０．３＜Ｖ１≦０．８、及び０．５≦Ｖ２≦１．０を満たし、かつＢＥＴ法により測定される比表面積が１，５００ｍ^2／ｇ以上３，０００ｍ^2／ｇ以下である活性炭が好ましい。

メソ孔量Ｖ１は、正極材料を蓄電素子に組み込んだときの出力特性を大きくする点から０．３ｃｃ／ｇより大きい値であることが好ましく、蓄電素子の容量の低下を抑える点から０．８ｃｃ／ｇ以下であることが好ましい。上記Ｖ１は、より好ましくは０．３５ｃｃ／ｇ以上０．７ｃｃ／ｇ以下、更に好ましくは、０．４ｃｃ／ｇ以上０．６ｃｃ／ｇ以下である。

【００３５】

他方、マイクロ孔量Ｖ２は、活性炭の比表面積を大きくし、容量を増加させるために０．５ｃｃ／ｇ以上であることが好ましく、活性炭の嵩を抑え、電極としての密度を増加させ、単位体積当たりの容量を増加させるという点から、１．０ｃｃ／ｇ以下であることが好ましい。上記Ｖ２は、より好ましくは、０．６ｃｃ／ｇ以上、１．０ｃｃ／ｇ以下、更に好ましくは、０．８ｃｃ／ｇ以上、１．０ｃｃ／ｇ以下である。

マイクロ孔量Ｖ２に対するメソ孔量Ｖ１の比（Ｖ１／Ｖ２）は、０．３≦Ｖ１／Ｖ２≦０．９の範囲であることが好ましい。すなわち、高容量を得ながら出力特性の低下を抑えることができる程度に、マイクロ孔量に対するメソ孔量の割合を大きくするという点から、Ｖ１／Ｖ２は０．３以上であることが好ましい。また、高出力特性を得ながら容量の低下を抑えることができる程度に、メソ孔量に対するマイクロ孔量の割合を大きくするという点から、Ｖ１／Ｖ２は０．９以下であることが好ましい。より好ましいＶ１／Ｖ２の範囲は０．４≦Ｖ１／Ｖ２≦０．７、更に好ましいＶ１／Ｖ２の範囲は、０．５５≦Ｖ１／Ｖ２≦０．７である。

【００３６】

ここで、活性炭のマイクロ孔量及びメソ孔量は、それぞれ以下のような方法により求めることができる。すなわち、試料を５００℃において一昼夜真空乾燥した後、窒素を吸着質とし吸脱着の等温線の測定を行なう。このときの脱着側の等温線を用いて、マイクロ孔

量はＭＰ法により、メソ孔量はＢＪＨ法により、それぞれ算出される。ＭＰ法とは、「ｔ－プロット法」（Ｂ．Ｃ．Ｌｉｐｐｅｎｓ，Ｊ．Ｈ．ｄｅ Ｂｏｅｒ，Ｊ．Ｃａｔａｌｙｓｉｓ，４，３１９（１９６５））を用いて、マイクロ孔容積、マイクロ孔面積、及びマイクロ孔の分布を求める方法を意味する。ＭＰ法は、Ｍ．Ｍｉｋｈａｉｌ，Ｂｒｕｎａｕｅｒ，Ｂｏｄｏｒにより考案された方法である（Ｒ．Ｓ．Ｍｉｋｈａｉｌ，Ｓ．Ｂｒｕｎａｕｅｒ，Ｅ．Ｅ．Ｂｏｄｏｒ，Ｊ．Ｃｏｌｌｏｉｄ Ｉｎｔｅｒｆａｃｅ Ｓｃｉ．，２６，４５（１９６８））。また、ＢＪＨ法とは、一般的にメソ孔の解析に用いられる計算方法であり、Ｂａｒｒｅｔｔ，Ｊｏｙｎｅｒ，Ｈａｌｅｎｄａ等により提唱されたものである（Ｅ．Ｐ．Ｂａｒｒｅｔｔ，Ｌ．Ｇ．Ｊｏｙｎｅｒ ａｎｄ Ｐ．Ｈａｌｅｎｄａ，Ｊ．Ａｍｅｒ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，７３，３７３（１９５１））。

【００３７】

活性炭１の平均細孔径は、出力を最大にする点から、１７Å以上であることが好ましく、１８Å以上であることがより好ましく、２０Å以上であることが最も好ましい。また容量を最大にする点から、２５Å以下であることが好ましい。本明細書で記載する平均細孔径とは、液体窒素温度で測定した各相対圧力下における窒素ガスの平衡吸着量から得られる質量当たりの全細孔容積を、ＢＥＴ比表面積で除して得られた値を指す。

【００３８】

活性炭１のＢＥＴ比表面積は、１，５００m^2／ｇ以上３，０００m^2／ｇ以下であることが好ましく、１，５００m^2／ｇ以上２，５００m^2／ｇ以下であることがより好ましい。ＢＥＴ比表面積が１，５００m^2／ｇ以上の場合には、良好なエネルギー密度が得られ易く、一方、ＢＥＴ比表面積が３，０００m^2／ｇ以下の場合には、電極の強度を保つために結着剤を多量に入れる必要がないので、電極体積当たりの性能が高くなる傾向がある。

【００３９】

上記のような特徴を有する活性炭１は、例えば、以下に説明するような原料及び処理方法を用いて得ることができる。

本発明の実施形態において、活性炭の原料として用いられる炭素源は、特に限定されるものではない。例えば、木材、木粉、ヤシ殻、パルプ製造時の副産物、バガス、廃糖蜜等の植物系原料；泥炭、亜炭、褐炭、瀝青炭、無煙炭、石油蒸留残渣成分、石油ピッチ、コークス、コールタール等の化石系原料；フェノール樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、レゾルシノール樹脂、セルロイド、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂等の各種合成樹脂；ポリブチレン、ポリブタジエン、ポリクロロプレン等の合成ゴム；その他合成木材、合成パルプ等、及びそれらの炭化物等を使用することができる。これらの原料の中でも、ヤシ殻、木粉等の植物系原料、及びそれらの炭化物から選ばれる１種以上が好ましく、ヤシ殻炭化物が特に好ましい。

これらの原料を上記活性炭とするための炭化及び賦活の方式としては、例えば、固定床方式、移動床方式、流動床方式、スラリー方式、ロータリーキルン方式等の既知の方式を採用できる。

【００４０】

これらの原料の炭化方法としては、例えば、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン、キセノン、ネオン、一酸化炭素、燃焼排ガス等の不活性ガス、又はこれらの不活性ガスを主成分とする他のガスとの混合ガスを使用して、４００～７００℃（好ましくは４５０～６００℃）程度の温度において、３０分～１０時間程度に亘って焼成する方法が挙げられる。

上記の炭化方法によって得られた炭化物の賦活方法としては、例えば、水蒸気、二酸化炭素、酸素等の賦活ガスを用いて焼成するガス賦活法、及びアルカリ金属化合物と混合した後に加熱処理を行うアルカリ金属賦活方法が挙げられる。ガス賦活法を用いる場合、賦活ガスとして水蒸気又は二酸化炭素を使用する方法が好ましい。この賦活方法では、賦活ガスを０．５～３．０ｋｇ／ｈ（好ましくは０．７～２．０ｋｇ／ｈ）の割合で供給しながら、上記炭化物を３～１２時間（好ましくは５～１１時間、更に好ましくは６～１０時

間）かけて８００～１,０００℃まで昇温して賦活する方法によることが好ましい。

【００４１】

更に、上記炭化物の賦活処理に先立ち、予め上記炭化物を１次賦活してもよい。この１次賦活では、通常、炭素材料を、例えば、水蒸気、二酸化炭素、酸素等の賦活ガスを用いて、９００℃未満の温度で焼成してガス賦活することができる。

上記炭化方法における焼成温度及び焼成時間と、上記賦活方法における賦活ガス供給量と、昇温速度及び最高賦活温度と、を適宜組み合わせることにより、本発明の実施形態において使用できる、上記の特徴を有する活性炭１を製造することができる。

【００４２】

活性炭１の平均粒子径は、１～２０μｍであることが好ましい。平均粒子径が１μｍ以上であると、活物質層の密度が高いために電極体積当たりの容量が高くなる傾向がある。他方、平均粒子径が２０μｍ以下であると、高速充放電には適合し易くなる傾向がある。上記平均粒子径は、好ましくは２～１５μｍであり、更に好ましくは３～１０μｍである。

本明細書で記載する平均粒子径とは、粒度分布測定装置を用いて粒度分布を測定し、全体積を１００％として累積カーブを求めた時、その累積カーブが５０％となる点の粒子径（すなわち５０％径（Ｍｅｄｉａｎ径））を指す。

【００４３】

＜活性炭２＞

もう１つの好ましい活性炭として、ＢＪＨ法により算出した直径２０Å以上５００Å以下の細孔に由来するメソ孔量をＶ１（ｃｃ／ｇ）、ＭＰ法により算出した直径２０Å未満の細孔に由来するマイクロ孔量をＶ２（ｃｃ／ｇ）とする時、０．８＜Ｖ１≦２．５、及び０．８＜Ｖ２≦３．０を満たし、かつＢＥＴ法により測定される比表面積が３,０００m^2／ｇ以上４,０００m^2／ｇ以下である活性炭２を挙げることができる。

メソ孔量Ｖ１は、正極材料を蓄電素子に組み込んだときの出力特性を大きくする点から０．８ｃｃ／ｇより大きい値であることが好ましく、蓄電素子の容量の低下を抑える点から２．５ｃｃ／ｇ以下であることが好ましい。上記Ｖ１は、より好ましくは１．００ｃｃ／ｇ以上２．０ｃｃ／ｇ以下であり、更に好ましくは、１．２ｃｃ／ｇ以上１．８ｃｃ／ｇ以下である。

他方、マイクロ孔量Ｖ２は、活性炭の比表面積を大きくして容量を増加させるために０．８ｃｃ／ｇより大きい値であることが好ましく、電極密度を増加させて単位体積あたりの容量を増加させるという点から３．０ｃｃ／ｇ以下であることが好ましい。上記Ｖ２は、より好ましくは、１．０ｃｃ／ｇより大きく、２．５ｃｃ／ｇ以下であり、更に好ましくは、１．５ｃｃ／ｇ以上２．５ｃｃ／ｇ以下である。

【００４４】

上記のような特徴を有する活性炭２は、例えば、以下に説明するような原料及び処理方法を用いて得ることができる。

本発明の実施形態では、活性炭の原料として用いられる炭素源としては、特に限定されるものではない。例えば、木材、木粉、ヤシ殻等の植物系原料；石油ピッチ、コークス等の化石系原料；フェノール樹脂、フラン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、レゾルシノール樹脂等の各種合成樹脂等が挙げられる。これらの原料の中でも、フェノール樹脂及びフラン樹脂は、高比表面積の活性炭２を作製するのに適しており、特に好ましい。

これらの原料を上記活性炭２とするための炭化及び賦活の方式としては、例えば固定床方式、移動床方式、流動床方式、スラリー方式、ロータリーキルン方式等の既知の方式を採用できる。これらの原料の炭化方法としては、窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン、キセノン、ネオン、一酸化炭素、燃焼排ガス等の不活性ガス、又はこれらの不活性ガスを主成分とした他のガスとの混合ガスを使用して、４００～７００℃（好ましくは４５０～６００℃）程度の温度において、３０分～１０時間程度に亘って焼成する方法が挙げられる。

【００４５】
上記炭化方法により得られた炭化物の賦活方法としては、例えば、水蒸気、二酸化炭素、酸素等の賦活ガスを用いて焼成するガス賦活法、及びアルカリ金属化合物と混合した後に加熱処理を行うアルカリ金属賦活方法等が挙げられる。高比表面積の活性炭２を作製するために、アルカリ金属賦活法が好ましい。この賦活方法では、炭化物と、ＫＯＨ、ＮａＯＨ等のアルカリ金属化合物と、の質量比が１：１以上（アルカリ金属化合物の量が、炭化物の量と同じかこれよりも多い量）となるように混合した後に、不活性ガス雰囲気下で６００～９００℃の範囲において、０．５～５時間加熱を行い、その後アルカリ金属化合物を酸及び水により洗浄除去し、更に乾燥を行うことが好ましい。
【００４６】
マイクロ孔量を大きくし、メソ孔量を大きくしないためには、賦活する際に炭化物を多めにしてＫＯＨと混合する。いずれの孔量も大きくするためには、ＫＯＨを多めに使用するとよい。また、主としてメソ孔量を大きくするためには、アルカリ賦活処理を行った後に、更に水蒸気賦活を行うとよい。
活性炭の平均粒子径は、１μｍ～３０μｍであることが好ましい。より好ましくは、２μｍ～２０μｍである。また、平均粒子径が異なる２種の活性炭の混合物であってもよい。ここで平均粒子径とは、上述の活性炭と同様な方法により求められる値である。
【００４７】
正極活物質は、活性炭１及び２以外の材料（例えば、前記特定のＶ１及び／又はＶ２を有さない活性炭、リチウムと遷移金属との複合酸化物等）を含んでいてもよい。このような場合、前記活性炭１及び活性炭２の含有量は、全正極活物質に対して、５０質量％より多いことが好ましい。この値は、７０質量％以上がより好ましく、９０質量％以上が更に好ましく、１００質量％であることが最も好ましい。
【００４８】
＜２．２．正極活物質層のその他の成分＞
正極活物質層には、必要に応じて、正極活物質の他に、例えば導電性フィラー、結着剤等を添加することができる。
上記結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、フッ素ゴム、アクリル共重合体等を使用することができる。正極活物質層における結着剤の混合量は、正極活物質に対して、３～２０質量％が好ましく、５～１５質量％の範囲が更に好ましい。
上記正極活物質層には、必要に応じて正極活物質よりも導電性の高い導電性炭素質材料から成る導電性フィラーを混合することができる。このような導電性フィラーとしては、例えば、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、気相成長炭素繊維、黒鉛、これらの混合物等が好ましい。正極活物質層における導電性フィラーの混合量は、正極活物質に対して、０～２０質量％が好ましく、１～１５質量％の範囲が更に好ましい。導電性フィラーは、高入力の観点からは混合した方が好ましいが、混合量が２０質量％よりも多いと正極活物質層における正極活物質の含有量が少なくなるため、セル体積当たりのエネルギー密度が低下するので好ましくない。
【００４９】
＜２．３．正極の成型＞
本発明のリチウムイオンキャパシタにおける正極は、既知のリチウムイオン電池、電気二重層キャパシタ等の電極成形手法を利用して製造することが可能である。例えば、正極活物質、導電性フィラー、及び結着剤を溶媒に分散させたスラリーを調製し、該スラリーを正極集電体の片面又は両面に塗布して乾燥し、必要に応じてプレスして正極活物質層を形成することにより、得られる。また、溶媒を使用せずに、正極活物質、導電性フィラー、及び結着剤を乾式で混合し、プレスして正極活物質層を成型した後、導電性接着剤等を用いて正極集電体の片面又は両面に該正極活物質層を貼り付ける方法も可能である。
上記の塗布方法を例示すれば、例えば、バーコート法、転写ロール法、Ｔダイ法、スクリーン印刷法等を挙げることができ、スラリーの物性と塗布厚に応じた塗布方法を適宜選

択できる。プレス加工方法を例示すれば、例えば、所定の温度に設定されたロールを用いて加熱しながら加圧する方法、加熱せずに加圧する方法等を挙げることができる。

【００５０】

正極活物質層の厚さは、集電体の片面当たり３０μｍ～２００μｍ程度とすることが好ましい。該正極活物質層の厚さは、より好ましくは、片面当たり４５μｍ以上１００μｍ以下であり、更に好ましくは５０μｍ以上８５μｍ以下である。この厚さが３０μｍ以上であれば、十分な充放電容量を発現することができる。他方、この厚さが２００μｍ以下であれば、電極内のイオン拡散抵抗を下げることができる。そのため、十分な出力特性が得られるとともに、セル体積を縮小することによってエネルギー密度を高めることができる。集電体に孔がある場合における正極活物質層の厚さとは、集電体の孔を有していない部分の片面当たりの厚さの平均値をいう。この場合、孔としては、例えば、パンチングメタルの貫通孔部分、エキスパンドメタルの開孔部分等が挙げられる。

【００５１】

正極集電体の材料は、蓄電素子にした際、溶出、反応等の劣化が起こらない材料であれば特に制限はない。例えば、アルミニウムが挙げられる。正極集電体の形状は、金属箔状であるか、又は金属の隙間に電極が形成可能である構造体を用いることができる。金属箔は、貫通孔を持たない金属箔でもよいし、エキスパンドメタル、パンチングメタル、エッチング箔等の貫通孔を有する金属箔でもよい。

正極集電体の厚みは、正極の形状及び強度を十分に保持できれば特に制限はない。例えば、１～１００μｍが好ましい。

正極活物質層のかさ密度は、０．４０ｇ／ｃｍ^{3}以上であることが好ましく、より好ましくは０．４５ｇ／ｃｍ^{3}以上０．７０ｇ／ｃｍ^{3}以下の範囲である。かさ密度が０．４０ｇ／ｃｍ^{3}以上であれば、電極体積当たりの容量を大きくすることができ、蓄電素子の小型化を達成できる。また、かさ密度が０．７０ｇ／ｃｍ^{3}以下であれば、正極活物質層内の空隙における電解液の拡散が十分となり、大電流下における充放電特性が高くなると考えられる。

【００５２】

本発明における負極の厚さと正極の厚さとの好ましい比率は、負極の厚さ／正極の厚さ＝０．２５～４．０であり、より好ましくは１～３であり、更に好ましくは１．５～２．５である。本蓄電素子の仕組みは、負極がファラデー反応により、正極が非ファラデー反応によるため、負極静電容量が正極静電容量より十分に大きい系となる。従って、上記の比率が０．２５以上であれば、正極静電容量分を負極静電容量が賄うことができ、電極の容量バランスを保つことができる。また、上述のような仕組みであるため、本蓄電素子のエネルギー容量は正極によって概ね支配されることになるから、上記の比率が４以下であれば、十分なエネルギー容量を得ることができる。

【００５３】

＜３．蓄電素子＞

本発明の蓄電素子（リチウムイオンキャパシタ）は、上記のようにして成型された正極及び負極、並びにセパレータが積層又は捲廻積層された電極積層体と、非水系電解液と、金属缶又はラミネートフィルムから形成された外装体と、を含む。

【００５４】

＜３．１．セパレータ＞

セパレータとしては、リチウムイオン二次電池に用いられるポリエチレン製の微多孔膜若しくはポリプロピレン製の微多孔膜、又は電気二重層コンデンサで用いられるセルロース製の不織紙等を用いることができる。

セパレータの厚みは、１０μｍ以上５０μｍ以下であることが好ましい。厚みが１０μｍ以上であれば、内部のマイクロショートによる自己放電を抑制することができ、他方、厚みが５０μｍ以下であれば、蓄電素子のエネルギー密度及び出力特性に優れる。

【００５５】

＜３．２．電極端子と、その電極体への接続＞

上記電極積層体は、正極及び負極、並びにセパレータが積層又は捲廻積層されて成る。このような電極積層体においては、正極に正極端子の一端を電気的に接続し、負極に負極端子の一端を電気的に接続する。具体的には、正極集電体のうちの正極活物質層未塗布領域に正極端子を、負極集電体のうちの負極活物質層未塗布領域に負極端子を、それぞれ電気的に接続する。正極端子の材質がアルミニウムであり、負極端子の材質がニッケルメッキされた銅であることが好ましい。

電極端子（正極端子と負極端子とを総称していう。）は、一般的には略矩形をしている。この略矩形の一端は電極の集電体と電気的に接続され、他端は使用時に外部の負荷（放電の場合）又は電源（充電の場合）と電気的に接続される。ラミネートフィルム外装体の封止部となる、電極端子の中央部には、電極端子とラミネートフィルムを構成する金属箔との短絡を防ぎ、かつ封止密閉性を向上させるために、ポリプロピレン等の樹脂製のフィルムが貼りつけられていることが好ましい態様である。

前述した電極体と電極端子との電気的な接続方法としては、例えば、超音波溶接法が一般的であるが、抵抗溶接、レーザー溶接等でもよく、特に限定されるものではない。

【００５６】

＜３．３．外装体＞

上記の外装体に使用される金属缶としては、アルミニウム製のものが好ましい。外装体に使用されるラミネートフィルムとしては、金属箔と樹脂フィルムとを積層したフィルムが好ましく、外層樹脂フィルム／金属箔／内装樹脂フィルムから成る３層構成のものが例示される。外層樹脂フィルムは、接触等により金属箔が損傷を受けることを防止するためのものである。この外層樹脂フィルムとしては、例えば、ナイロン、ポリエステル等の樹脂が好適に使用できる。金属箔は、水分又はガスの透過を防ぐためのものである。この金属箔としては、例えば、銅、アルミニウム、ステンレス等から成る箔が好適に使用できる。内装樹脂フィルムは、内部に収納する電解液から金属箔を保護するとともに、ヒートシール時に溶融封口させるためのものである。例えば、ポリオレフィン、酸変性ポリオレフィン等が好適に使用できる。

【００５７】

＜３．４．非水系電解液＞

本発明の蓄電素子に用いられる非水系電解液は、リチウムイオン含有電解質を含む非水系液体であればよい。そのような非水系液体は、有機溶媒を含んでよい。そのような有機溶媒としては、例えば、炭酸エチレン（ＥＣ）、炭酸プロピレン（ＰＣ）に代表される環状炭酸エステル、炭酸ジエチル（ＤＥＣ）、炭酸ジメチル（ＤＭＣ）、炭酸エチルメチル（ＭＥＣ）に代表される鎖状炭酸エステル；γ－ブチロラクトン（γＢＬ）等のラクトン類等；及びこれらの混合溶媒を用いることができる。

これら非水系液体に溶解される塩としては、例えば、$LiBF_4$、$LiPF_6$等のリチウム塩を用いることができる。電解液における塩濃度としては、０．５～２．０ｍｏｌ／Ｌの範囲が好ましい。塩濃度が０．５ｍｏｌ／Ｌ以上であれば、電解液中にアニオンが十分に存在し、蓄電素子の容量が維持される。一方で、塩濃度が２．０ｍｏｌ／Ｌ以下であれば、電解液中で塩が十分に溶解し、電解液の適切な粘度及び伝導度が保たれる。

【００５８】

＜３．５．蓄電素子の組み立て＞

本実施態様のリチウムイオンキャパシタにおいては、正極及び負極は、セパレータを介して積層又は捲廻積層された電極積層体として、金属缶又はラミネートフィルムから形成された外装体に挿入される。

本実施態様のリチウムイオンキャパシタの一実施態様は、図１（ａ）及び（ｂ）の断面模式図で表されるものであり、正極端子（１）と負極端子（２）とが、電極積層体（４）の１辺より導出される態様である。別の実施態様としては、正極端子（１）と負極端子（２）とが、電極積層体（４）の対向する２辺より導出される態様が挙げられる。後者の実施態様は、電極端子を幅広くできるために、より大きな電流を流す用途に適している。

蓄電素子は、正極集電体（５）に正極活物質層（６）を積層した正極、及び負極集電体

（８）に負極活物質層（９）を積層した負極を、正極活物質層（６）と負極活物質層（９）とがセパレータ（７）を挟んで対向するように、交互に積層して電極積層体（４）を形成し、正極端子（１）を正極集電体（５）に接続し、かつ負極端子（２）を負極集電体（８）に接続し、電極積層体（４）を外装体（３）に収納し、非水系電解液（図示せず）を外装体（３）内に注入し、そして正極端子（１）と負極端子（２）の端部を外装体（３）の外部に引き出した状態で外装体（３）の周縁部を封口して成る。

【００５９】

＜３．６．蓄電素子の使用電圧＞

本発明の蓄電素子は、最大定格電圧と最小定格電圧との間で使用することが好ましい。最大定格電圧は、過充電とならない範囲で高い方が高容量であるため、例えば、３．８～４．０Ｖの範囲内で設定される。最小定格電圧は、過放電とならない範囲で低い方が高容量であるため、例えば、２．０～２．３Ｖの範囲内で設定される。

上記組み立ての直後の蓄電素子は、リチウムイオンの負極へのプリドープによって３Ｖ程度の電圧を示すものとなっているので、必要に応じて充電してから使用することが好ましい。プリドープされたリチウムイオン量が、２～４Ｖの範囲内の充放電によりドープ又はアンドープされて変化する量は、負極活物質単位質量当たり±１００ｍＡｈ／ｇ程度である。従って、負極活物質単位質量当たりのリチウムイオンのプリドープ量が１,０５０～２,５００ｍＡｈ／ｇの範囲内である場合には、２～４Ｖの範囲内の電圧となるように充放電した後の負極活物質におけるリチウムイオンのドープ量は、９５０～２,６００ｍＡｈ／ｇの範囲内となる。

【実施例】

【００６０】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明の特徴とするところを更に明確にするが、本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

【００６１】

＜複合炭素材料の調製＞

調製例１

平均粒子径３０ｎｍ、ＢＥＴ比表面積２５４ｍ^2／ｇのカーボンブラック（ＣＢ１）１００重量部と、軟化点１１０℃、メタフェーズ量（ＱＩ量）１３％の光学的等方性ピッチ（Ｐ１）５０重量部と、を加熱ニーダーで混捏して得られた混捏物を、非酸化性雰囲気下、１，０００℃において焼成した。これを平均粒子径（Ｄ５０）２μｍに粉砕することにより、複合炭素材料１を得た。複合炭素材料１の平均粒子径は、日機装（株）製ＭＴ－３３００ＥＸを用いて測定した。

複合炭素材料１につき、ユアサアイオニクス社製細孔分布測定装置（ＡＵＴＯＳＯＲＢ－１　ＡＳ－１－ＭＰ）を用いて、窒素を吸着質として吸着等温線を測定した。ＢＥＴ１点法により求めたＢＥＴ比表面積は、１１０ｍ^2／ｇであった。

【００６２】

調製例２～１３

上記調製例１の＜複合炭素材料の調製＞において、使用するカーボンブラック及びピッチの種類及び使用量、並びに粉砕後の平均粒子径を、それぞれ、表１に記載のとおりとした他は、実施例１と同様にして複合炭素材料を調製した。

【００６３】

【表１】

表１．　複合炭素材料の調製

	名称	原料				平均粒子径（Ｄ５０）（μｍ）	ＢＥＴ比表面積（m^2／ｇ）
		カーボンブラック		ピッチ			
		種類	量（重量部）	種類	量（重量部）		
調製例１	複合炭素材料１	CB1	100	P1	50	2	110
調製例２	複合炭素材料２	CB2	100	P1	100	2	240
調製例３	複合炭素材料３	CB2	100	P1	30	2	330
調製例４	複合炭素材料４	CB1	100	P1	30	2	123
調製例５	複合炭素材料５	CB2	100	P1	150	2	180
調製例６	複合炭素材料６	CB2	100	P1	10	2	600
調製例７	複合炭素材料７	CB3	100	P1	133	2	24
調製例８	複合炭素材料８	CB2	100	P1	100	5	286
調製例９	複合炭素材料９	CB2	100	P1	100	10	283
調製例10	複合炭素材料10	CB2	100	P1	100	15	279
調製例11	複合炭素材料11	CB2	100	P1	100	22	275
調製例12	複合炭素材料12	CB3	100	P1	133	10	23
調製例13	複合炭素材料13	CB3	100	P1	133	22	20

【００６４】

表１において、原料欄の略称は、それぞれ、以下の意味である。

［カーボンブラック］

ＣＢ１：平均粒子径３０ｎｍ、ＢＥＴ比表面積２５４m^2／ｇのカーボンブラック

ＣＢ２：平均粒子径３０ｎｍ、ＢＥＴ比表面積１，０００m^2／ｇのカーボンブラック

ＣＢ３：平均粒子径４８ｎｍ、ＢＥＴ比表面積３９m^2／ｇのカーボンブラック

［ピッチ］

Ｐ１：軟化点１１０℃、メタフェーズ量（ＱＩ量）１３％の光学的等方性ピッチ

【００６５】

実施例１

＜負極の作製＞

上記調製例１で得た複合炭素材料１を８０．０質量部、アセチレンブラック８．０質量部、ＣＭＣ（カルボキシメチルセルロース）３．０質量部、及びＳＢＲラテックス９．０

質量部と、蒸留水と、を混合して、固形分濃度１８質量％のスラリーを得た。次いで、厚さ１５μｍのエッチング銅箔の両面に上記で得たスラリーを塗布し、乾燥し、プレスすることにより、負極を得た。得られた負極の負極活物質層の片面あたりの厚さは２０μｍであった。負極活物質層の厚さは、小野計器社製膜厚計（Ｌｉｎｅａｒ Ｇａｕｇｅ Ｓｅｎｓｏｒ ＧＳ－５５１）を用いて、負極の１０か所で測定した負極の厚さの平均値から、銅箔の厚さを引いて求めた値とした。

【００６６】

［プリドープ］

上記で得られた負極を３ｃｍ^{2}になるように切り取って作用極とし、
対極及び参照極として、いずれも金属リチウムを、
電解液としてエチレンカーボネート及びメチルエチルカーボネートを質量比１：４で混合した溶媒にＬｉＰＦ$_6$を濃度１ｍｏｌ／Ｌとなるように溶解させた溶液を、
それぞれ使用して、アルゴンドライボックス中で電気化学セルを作製した。この電気化学セルにつき、東洋システム社製の充放電装置（ＴＯＳＣＡＴ－３１００Ｕ）を用い、環境温度４５℃において、リチウム電位に対して１ｍＶの電位になるまで、複合炭素材料１の単位質量当たり８５ｍＡ／ｇの電流値で定電流充電を行った。その後、１ｍＶで定電圧充電を行う定電流定電圧充電を行って、複合炭素材料１の単位質量当たり合計１，５００ｍＡｈ／ｇのリチウムイオンをプリドープしたところで充電を停止した。リチウムイオンをプリドープした後の負極活物質層の片面当たりの厚さは３０μｍであった。

【００６７】

［初回充電容量の評価］

上記で作製した電気化学セルについて、測定温度２５℃において、電流値０．５ｍＡ／ｃｍ^{2}にて電圧値が０．０１Ｖになるまで定電流充電を行った後、電流値が０．０１ｍＡ／ｃｍ^{2}になるまで定電圧充電を行った際の初回充電容量は、複合炭素材料１の単位質量当たり７３０ｍＡｈ／ｇであった。

【００６８】

＜正極の作製＞

破砕されたヤシ殻炭化品を、小型炭化炉中、窒素雰囲気下、５００℃において炭化処理を行った。その後、窒素に代えて１ｋｇ／ｈの水蒸気を予熱炉で加温した状態で炉内へ導入し、９００℃まで８時間かけて昇温して賦活した。賦活処理後の炭化物を取り出し、窒素雰囲気下で冷却して、賦活化された活性炭を得た。得られた活性炭を１０時間通水洗浄した後に水切りした。次いで、１１５℃に保持された電気乾燥機内で１０時間乾燥した後、ボールミルで１時間粉砕を行うことにより、正極材料となる活性炭１を得た。

上記で得た活性炭１につき、ユアサアイオニクス社製、細孔分布測定装置（ＡＵＴＯＳＯＲＢ－１ ＡＳ－１－ＭＰ）を用いて細孔分布を測定し、上述したように、脱着側の等温線を用いて、メソ孔量はＢＪＨ法により、マイクロ孔量はＭＰ法により、それぞれ求めた。メソ孔量（V_1）は０．５２ｃｃ／ｇ、マイクロ孔量（V_2）は０．８８ｃｃ／ｇ、V_1/V_2＝０．５９、平均細孔径は２２．９Åであった。ＢＥＴ１点法により求めたＢＥＴ比表面積は、２，３６０ｍ^2／ｇであった。

【００６９】

上記で得た活性炭１を正極活物質として用い、正極を作製した。

上記の活性炭１を８３．４質量部、アセチレンブラック８．３質量部、及びＰＶＤＦ（ポリフッ化ビニリデン）８．３質量部、並びにＮＭＰ（Ｎ－メチルピロリドン）を混合して、固形分濃度１４質量％のスラリーを得た。得られたスラリーを厚さ１５μｍのアルミニウム箔の片面に塗布し、乾燥し、プレスすることにより、正極を得た。得られた正極活物質層の厚さは６０μｍであった。正極活物質層の厚さは、小野計器社製膜厚計（Ｌｉｎｅａｒ Ｇａｕｇｅ Ｓｅｎｓｏｒ ＧＳ－５５１）を用いて、正極の１０か所で測定した厚さの平均値から、アルミニウム箔の厚さを引いて求めた値である。

【００７０】

＜蓄電素子の組立てと性能評価＞

上記で得られた正極を２ｃｍ^{2}になるように切り取ったものを、蓄電素子の正極として使用した。

上記正極と、上記のリチウムイオンをプリドープした負極とを、厚み３０μｍのセルロース紙セパレータを挟んで対向させ、ポリプロピレン及びアルミニウムを使用したラミネートフィルムから成る外装体に封入し、蓄電素子（リチウムイオンキャパシタ）を組立てた。電解液としては、エチレンカーボネート及びメチルエチルカーボネートを１：４質量比で混合した溶媒に、１ｍｏｌ／Ｌの濃度になるようにＬｉＰＦ$_6$を溶解させた溶液を使用した。

【００７１】

［放電容量、出力特性、及び内部抵抗（時定数）の測定]

上記で作製したリチウムイオンキャパシタの放電容量、出力特性、及び内部抵抗（時定数）を、アスカ電子製の充放電装置（ＡＣＤ－０１）を用いて測定した。

上記のリチウムイオンキャパシタについて、環境温度２５℃において、１ｍＡの電流で４．０Ｖまで定電流充電した後、４．０Ｖの定電圧を印加する定電流定電圧充電を２時間行った。続いて、１ｍＡの電流で２．０Ｖまで定電流放電した。

この時に得られた１ｍＡにおける放電容量を、１Ｃにおける放電容量（ｍＡｈ）とした。また、１Ｃの電流量（ｍＡ）を、次式により定義した。

（１Ｃの電流量）＝（１Ｃにおける放電容量）／ｔ

ここで、時間ｔ（ｈ）は１ｈである。リチウムイオンプリドープ前の負極活物質層単位体積当たりの放電容量（ｍＡｈ／ｃｃ）を、次式により求めた。

（リチウムイオンプリドープ前の負極活物質層単位体積当たりの放電容量）＝（１Ｃにおける放電容量）／V_{ano_before}

ここで、V_{ano_before}は、リチウムイオンプリドープ前の負極活物質層の体積（ｃｃ）である。リチウムイオンプリドープ後の負極活物質層単位体積当たりの放電容量（ｍＡｈ／ｃｃ）を、次式により求めた。

（リチウムイオンプリドープ後の負極活物質層単位体積当たりの放電容量）＝（１Ｃにおける放電容量）／V_{ano_after}

ここで、V_{ano_after}は、リチウムイオンプリドープ後の負極活物質層の体積（ｃｃ）である。

【００７２】

次いで、上記と同様の充電を行った後、３００Ｃの電流量において２．０Ｖまで定電流放電した時の出力特性（％）を、次式により求めた。

（出力特性）＝（３００Ｃにおける放電容量）／（１Ｃにおける放電容量）×１００

引き続いて、１ｍＡの電流において３．８Ｖに到達するまで定電流充電した後、３．８Ｖの定電圧を印加する定電流定電圧充電を、合計で２時間行った。更に続いて、５０Ｃの電流量において２．２Ｖまで定電流放電した。

【００７３】

この時に得られた放電カーブ（時間－電圧）において、放電時間２秒及び４秒における電圧値から直線近似によって外挿して得られた時間＝０（ｓ）における電圧をE_0とした。この電圧値E_0を用いて降下電圧（△Ｅ）＝３．８－E_0を求め、内部抵抗＝△Ｅ／（５０Ｃにおける電流量）の関係から内部抵抗（Ω）を算出した。更に、次式により時定数（ΩＦ）を求めた。

（時定数）＝（１Ｃにおける放電容量）×３．６／（$V_{CG}-V_{DG}$）×（内部抵抗）

ここで、V_{CG}（Ｖ）は充電末の電圧（４Ｖ）であり、V_{DG}（Ｖ）は放電末の電圧（２Ｖ）である。

このリチウムイオンキャパシタのリチウムイオンプリドープ前の負極活物質層単位体積当たりの放電容量は５１．７ｍＡｈ／ｃｃ、リチウムイオンプリドープ後の負極活物質層単位体積当たりの放電容量は３４．５ｍＡｈ／ｃｃ、出力特性は７１％、及び時定数は１．１７ΩＦであった。

【００７４】
実施例２～９及び比較例１～６
上記実施例１の＜負極の作製＞において、複合炭素材料１の代わりに表２に記載の複合炭素材料をそれぞれ用い、リチウムイオンのプリドープ量及び、リチウムイオンのプリドープ前後の負極活物質層片面当たりの厚さを、それぞれ表２に記載したとおりとした他は、実施例１と同様にして負極の作製・評価を行い、また該負極を用いてリチウムイオンキャパシタを作製し、各種の評価を行った。
なお、比較例１、３、及び６においては、それぞれ以下の理由により、一部の評価を行わなかった。
比較例１：得られた負極の負極活物質層が非常に脆かったため、負極の評価、並びにリチウムイオンキャパシタの作製及び評価を行わなかった。
比較例３：リチウムイオンのプリドープの際に、負極上にＬｉの電析が観察されたため、リチウムイオンキャパシタの作製及び評価は行わなかった。
比較例６：プレス後の負極活物質層の片面当たりの厚さが１０μｍとなる設計で塗工した際に負極表面にスジが観察されたため、負極の評価、並びにリチウムイオンキャパシタの作製及び評価は行わなかった。
評価結果は表２に示した。
【００７５】

【表２】

表２．　蓄電素子の評価結果（１）

	負極				セル特性			
	負極活物質	初回充電容量（mAh/g）	Ｌｉイオンプリドープ量（mAh/g）	活物質層膜厚（μｍ）	負極活物質層単位体積当たりの放電容量（mAh／cc）		出力特性（%）	時定数（ΩＦ）
				プリドープ前	プリドープ後	プリドープ前	プリドープ後		
実施例１	複合炭素材料１	730	1500	20	30	51.7	34.5	71	1.17
実施例２	複合炭素材料２	1100	1500	20	28	52.4	37.4	78	0.99
実施例３	複合炭素材料３	1400	1500	20	27	50.8	37.6	71	1.21
実施例４	複合炭素材料４	749	1500	20	30	52.7	35.1	77	1.00
実施例５	複合炭素材料５	935	1500	20	30	52.2	34.8	80	0.97
実施例６	複合炭素材料２	1100	1100	20	28	47.9	34.2	69	1.25
実施例７	複合炭素材料２	1100	2200	20	33	49.8	30.2	75	1.11
実施例８	複合炭素材料２	1100	1500	15	21	63.2	45.1	76	0.99
実施例９	複合炭素材料２	1100	1500	35	49	30.2	21.6	70	1.21
比較例１	複合炭素材料６	－	－	－	－	－	－	－	－
比較例２	複合炭素材料７	334	550	20	32	52.5	32.8	56	1.69
比較例３	複合炭素材料３	1400	3000 Ｌｉ電析	20	－	－	－	－	－
比較例４	複合炭素材料２	1100	550	20	23	28.7	25.0	55	1.78
比較例５	複合炭素材料２	1100	1500	70	98	14.9	10.6	52	1.82
比較例６	複合炭素材料２	1100	－	<10	－	－	－	－	－

【００７６】

表２に示す結果から、本発明の蓄電素子が、高いエネルギー密度であり、かつ高い出力特性を発現できることは明らかである。

【００７７】

実施例１０

＜負極の作製＞

上記実施例１の＜負極の作製＞において、複合炭素材料１の代わりに上記調製例２で得た複合炭素材料２を用い、リチウムイオンのプリドープ量及び、リチウムイオンのプリドープ前後の負極活物質層片面当たりの厚さを、それぞれ表３に記載したとおりとした他は、実施例１と同様にして負極の作製及び評価を行った。

［電極はく離強度の測定］

上記で得た負極を用いて、上述した方法で電極はく離強度試験を行った。測定装置は、株式会社エー・アンド・デイ社製、シングルコラム型引張圧縮試験機（ＳＴＢ－１２２５Ｓ）を用いた。この負極の電極はく離強度は、０．０５８Ｎ／ｃｍであった。

【００７８】

＜正極の作製＞

フェノール樹脂について、窒素雰囲気下、焼成炉中６００℃において２時間の炭化処理を行った後、ボールミルにて粉砕し、分級を行って平均粒子径７μｍの炭化物を得た。この炭化物とＫＯＨとを、質量比１：４．３で混合し、窒素雰囲下、焼成炉中８００℃において１時間加熱して賦活化を行った。その後、濃度２ｍｏｌ／Ｌに調整した希塩酸中で１時間撹拌洗浄を行った後、蒸留水でｐＨ５～６の間で安定するまで煮沸洗浄した。その後に乾燥を行うことにより、活性炭２を作製した。

上記で得た活性炭２につき、ユアサアイオニクス社製細孔分布測定装置（ＡＵＴＯＳＯＲＢ－１　ＡＳ－１－ＭＰ）を用いて細孔分布を測定し、上述したように脱着側の等温線を用いて、メソ孔量はＢＪＨ法により、マイクロ孔量はＭＰ法により、それぞれ求めた。その結果、メソ孔量（$Ｖ_1$）は１．３３ｃｃ／ｇ、マイクロ孔量（$Ｖ_2$）は１．８８ｃｃ／ｇであり、そして$Ｖ_1／Ｖ_2$＝０．７１であった。ＢＥＴ１点法により求めたＢＥＴ比表面積は、３，１２０$ｍ^2$／ｇであった。

【００７９】

上記で得た活性炭２を正極活物質として用い、該活性炭２を８３．４質量部、ケッチェンブラック８．３質量部、及びＰＶＤＦ（ポリフッ化ビニリデン）８．３質量部、並びにＮＭＰ（Ｎ－メチルピロリドン）を混合して、固形分濃度１４質量％のスラリーを得た。得られたスラリーを厚さ１５μｍのアルミニウム箔の片面に塗布し、乾燥し、プレスすることにより、正極を得た。得られた正極における正極活物質層の厚さは５６μｍであった。正極活物質層の厚さは、小野計器社製膜厚計（Ｌｉｎｅａｒ　Ｇａｕｇｅ　Ｓｅｎｓｏｒ　ＧＳ－５５１）を用いて、正極の任意の１０か所で測定した厚さの平均値から、アルミニウム箔の厚さを引いて求めた値である。

【００８０】

＜蓄電素子の組立てと性能評価＞

上記で得た負極及び正極を用いた他は、実施例１と同様にして蓄電素子（リチウムイオンキャパシタ）を作製し、各種の評価を行った。

［ハイレートサイクル耐久性試験］

また、上記の評価に加えて、作製したリチウムイオンキャパシタのハイレートサイクル容量維持率を、アスカ電子製の充放電装置（ＡＣＤ－０１）を用いて測定した。

上記のリチウムイオンキャパシタについて、環境温度２５℃において、３００Ｃの電流量で４．０Ｖまで定電流充電し、続いて３００Ｃの電流量で２．０Ｖまで定電流放電した。この充放電サイクルを６万サイクル繰り返した。ここで、ハイレートサイクル容量維持率（％）を次式より求めた。

（ハイレートサイクル容量維持率）＝（６万サイクル目の３００Ｃにおける放電容量）／（１サイクル目の３００Ｃにおける放電容量）×１００

このリチウムイオンキャパシタのハイレートサイクル容量維持率は８３％であった。

評価結果は表３及び４に示した。

【００８１】

実施例１１～１４及び比較例７～９

上記実施例１０の＜負極の作製＞において、複合炭素材料２の代わりに表３に記載の複合炭素材料をそれぞれ用い、リチウムイオンのプリドープ量及び、リチウムイオンのプリ

ドープ前後の負極活物質層片面当たりの厚さを、それぞれ表３に記載したとおりとした他は、実施例１０と同様にして負極の作製・評価を行い、また該負極を用いてリチウムイオンキャパシタを作製し、各種の評価を行った。

評価結果は表３及び４に示した。

【００８２】

比較例１０

＜負極の製造＞

難黒鉛化性炭素１００重量部と、軟化点１１０℃、メタフェーズ量（ＱＩ量）１３％の光学的等方性ピッチ５０重量部と、を加熱ニーダーで混捏して得た混捏物を、非酸化性雰囲気下、１，０００℃において焼成した。これを平均粒子径２μｍに粉砕することにより、ＢＥＴ比表面積が２１１ｍ^2／ｇの複合難黒鉛化性炭素材料を得た。

上記実施例１０の＜負極の作製＞において、複合炭素材料２の代わりに上記の複合難黒鉛化性炭素材料を用い、リチウムイオンのプリドープ量及び、リチウムイオンのプリドープ前後の負極活物質層片面当たりの厚さを、それぞれ表３に記載したとおりとした他は、実施例１０と同様にして負極の作製及び評価を行い、該負極を用いてリチウムイオンキャパシタを作製し、各種の評価を行った。

評価結果は表３及び４に示した。

【００８３】

【表３】

表３．　蓄電素子の評価結果（２）

	負極					
	負極活物質	初回充電容量 (mAh/g)	Ｌｉイオンﾌﾟﾘﾄﾞｰﾌﾟ量 (mAh/g)	活物質層膜厚（μｍ）		電極はく離強度 (N/cm)
				ﾌﾟﾘﾄﾞｰﾌﾟ前	ﾌﾟﾘﾄﾞｰﾌﾟ後	
実施例10	複合炭素材料２	1100	1500	20	28	0.058
実施例11	複合炭素材料８	1309	1500	20	28	0.252
実施例12	複合炭素材料９	1298	1500	20	27	0.361
実施例13	複合炭素材料10	1271	1500	20	28	0.390
実施例14	複合炭素材料11	1259	1500	20	28	0.325
比較例７	複合炭素材料７	334	550	20	32	0.303
比較例８	複合炭素材料12	329	550	20	32	0.332
比較例９	複合炭素材料13	325	550	20	32	0.319
比較例10	複合難黒鉛化性炭素材料	489	630	20	32	0.520

【００８４】

【表４】

表４．　蓄電素子の評価結果（３）

	セル特性				
	負極活物質層単位体積当たりの放電容量（mAh／cc）		出力特性（%）	時定数（ΩF）	ﾊｲﾚｰﾄｻｲｸﾙ容量維持率（%）
	ﾌﾟﾘﾄﾞｰﾌﾟ前	ﾌﾟﾘﾄﾞｰﾌﾟ後			
実施例10	54.1	38.6	82	1.00	83
実施例11	54.0	38.6	83	0.99	85
実施例12	54.3	40.2	86	0.97	93
実施例13	54.3	38.8	84	1.01	92
実施例14	53.7	38.4	80	1.05	87
比較例７	53.9	33.7	60	1.65	80
比較例８	54.1	33.8	62	1.63	81
比較例９	53.5	33.4	60	1.70	78
比較例10	54.2	33.9	39	2.05	39

【００８５】

表３及び４に示す結果から、本発明の負極活物質である、カーボンブラックと炭素質材料とを含有する複合炭素材料において、ＢＥＴ比表面積が１００ｍ^2／ｇ以上と非常に大きい場合には、該複合炭素材料の平均粒子径（Ｄ５０）を５μｍ以上にすることにより、負極の電極はく離強度を大きく向上することができる。このことにより、ハイレートサイクル耐久性も向上すると考えられる。他方、該複合炭素材料のＢＥＴ比表面積が１００ｍ^2／ｇより小さい場合には、該複合炭素材料の平均粒子径（Ｄ５０）の大きさに関わらず、負極の電極はく離強度は十分に高い。

これらの複合炭素材料を用いて製造されたリチウムイオンキャパシタは、いずれも、十分に高い出力特性、エネルギー密度、及びハイレートサイクル耐久性を示した。

【００８６】

一方、カーボンブラックの代わりに難黒鉛化性炭素材料を用いた複合難黒鉛化性炭素材料は、ＢＥＴ比表面積が１００ｍ^2／ｇ以上という非常に大きい場合においても、十分な電極はく離強度を得ることができる。しかし、該複合難黒鉛化性炭素材料を該負極活物質に用いたリチウムイオンキャパシタでは、十分に高い出力特性、エネルギー密度、及びハイレートサイクル耐久性を得ることができない。該複合難黒鉛化性炭素材料において電極はく離強度が十分高いにも関わらずハイレートサイクル耐久性が低い理由は、充放電のクーロン効率が低いためであると推察される。

【産業上の利用可能性】

【００８７】

本発明の蓄電素子は、例えば、自動車において、内燃機関又は燃料電池、モーター、及び蓄電素子を組み合わせたハイブリット駆動システムの分野、更には瞬間電力ピークのアシスト用途等において、好適に利用できる。

【符号の説明】

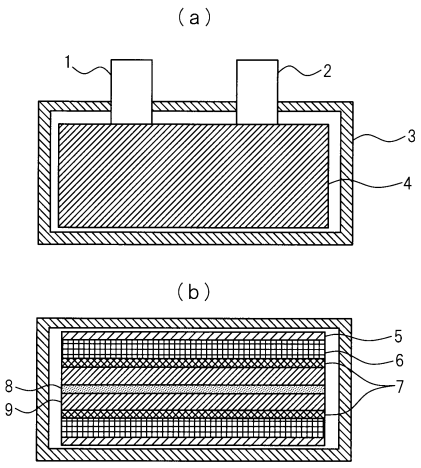
【００８８】

１　正極端子
２　負極端子
３　外装体
４　電極積層体
５　正極集電体

６　　正極活物質層
７　　セパレータ
８　　負極集電体
９　　負極活物質層
１０　　負極集電体
１１　　負極活物質層
１２　　セロハンテープ
１３　　未接着部

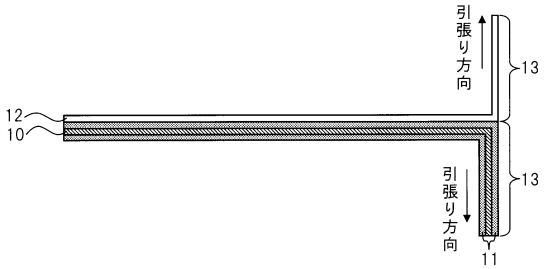
【図１】

図1



【図２】

図2



フロントページの続き

(74)代理人 100135895
弁理士 三間 俊介
(74)代理人 100191444
弁理士 明石 尚久
(72)発明者 上城 武司
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地
(72)発明者 岡田 宣宏
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地
(72)発明者 木村 維摩
東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地

審査官 田中 晃洋

(56)参考文献 特開２０１０－１３５６４８（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－２６７８７５（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－１８３６３２（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－０８９６２５（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１６００６８（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－２１９１５２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｇ １１／０６
Ｈ０１Ｇ １１／３４
Ｈ０１Ｇ １１／４２
Ｈ０１Ｇ １１／５０