

(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
2017年3月16日(16.03.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/043568 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 11/24 (2013.01) H01G 11/42 (2013.01)
H01G 11/06 (2013.01) H01G 11/50 (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/076433
- (22) 国際出願日: 2016年9月8日(08.09.2016)
- (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 2015-178471 2015年9月10日(10.09.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社キャタラー(CATALER CORPORATION) [JP/JP]; 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 Shizuoka (JP).
- (72) 発明者: 東恩納 靖之(HIGAONNA, Yasuyuki); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 久米 哲也(KUME, Tetsuya); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP). 及川 皓司(OIKAWA, Koji); 〒4371492 静岡県掛川市千浜7800番地 株式会社キャタラー内 Shizuoka (JP).

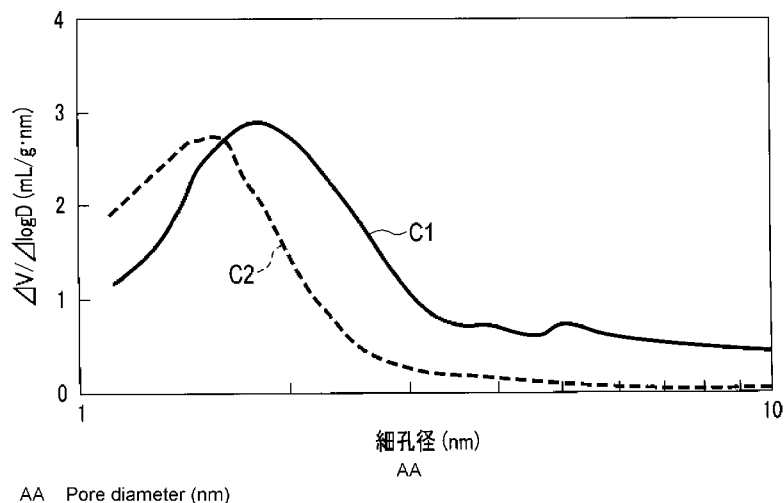
- (74) 代理人: 蔵田 昌俊, 外(KURATA, Masatoshi et al.); 〒1050014 東京都港区芝3丁目23番1号 セレスティン芝三井ビルディング11階 鈴榮特許総合事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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),

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM ION CAPACITOR AND CARBON MATERIAL USED AS POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR SAME

(54) 発明の名称: リチウムイオンキャパシタ及びその正極活物質として使用する炭素材料

[図2]



(57) Abstract: To enable the achievement of a lithium ion capacitor which has high electrostatic capacitance and low internal resistance. A carbon material according to the present invention is used as a positive electrode active material for lithium ion capacitors, and has a volume of pores having pore diameters of 1.7 nm or more within the range from 1.0 mL/g to 1.5 mL/g, a volume of pores having pore diameters of 1.0 nm or less of 0.1 mL/g or less, and a total amount of functional groups within the range from 0.3 mmol/g to 0.6 mmol/g.

(57) 要約: 静電容量が大きく且つ内部抵抗が小さなりチウムイオンキャパシタを実現可能とする。本発明の炭素材料は、リチウムイオンキャパシタの正極活物質として使用する炭素材料であって、細孔径が1.7 nm以上の細孔の容積が1.0乃至1.5 mL/gの範囲内にあり、細孔径が1.0 nm以下の細孔の容積が0.1 mL/g以下であり、全官能基量が0.3乃至0.6 mmol/gの範囲内にある。



WO 2017/043568 A1

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))

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオンキャパシタ及びその正極活物質として使用する炭素材料 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオンキャパシタ及びその正極活物質として使用する炭素材料に関する。

背景技術

[0002] 最近、電気二重層キャパシタの1つとして、リチウムイオンキャパシタが注目を集めている。特開2010-192853号公報に記載されているように、リチウムイオンキャパシタは、一般に、活性炭からなる正極と、リチウムイオンの吸蔵及び放出が可能な材料からなる負極とを含んでいる。これら正極及び負極は、セパレータを間に挟んで重ね合わされている。この積層体には、リチウム塩を含有した非水電解質を更に含んでいる。

[0003] リチウムイオンキャパシタでは、負極にリチウムイオンを吸蔵させておくこと又はドープしておくことができる。こうすると、負極の電位は、通常の電気二重層キャパシタにおける負極の電位と比較してより低く保たれる。従って、リチウムイオンキャパシタは、通常の電気二重層キャパシタと比較して、より広い使用電圧範囲を達成することができる。加えて、リチウムイオンキャパシタは、通常の電気二重層キャパシタと比較して、より大きな電気容量を達成することができる。

発明の概要

[0004] 一般に、リチウムイオンキャパシタにおいては、静電容量と内部抵抗とはトレードオフの関係にある。即ち、一般に、静電容量が大きなりチウムイオンキャパシタは、内部抵抗が大きい。

[0005] 本発明の目的は、静電容量が大きく且つ内部抵抗が小さなりチウムイオンキャパシタを実現可能とすることにある。

[0006] 本発明の第1側面によると、リチウムイオンキャパシタの正極活物質とし

て使用する炭素材料であって、細孔径が 1.7 nm 以上の細孔の容積が 1.0 乃至 1.5 mL/g の範囲内にあり、細孔径が 1.0 nm 以下の細孔の容積が 0.1 mL/g 以下であり、全官能基量が 0.3 乃至 0.6 mmol/g の範囲内にある炭素材料が提供される。

[0007] 本発明の第2側面によると、正極集電体と、前記正極集電体に支持された第1分極性電極を備え、前記第1分極性電極は、第1側面に係る炭素材料を正極活物質として含んだ正極と、負極集電体と、前記負極集電体に支持された第2分極性電極とを備え、前記第2分極性電極は、リチウムイオンの吸蔵及び放出が可能な負極活物質を含み、前記第2分極性電極が前記第1分極性電極と向き合うように配置された負極と、前記正極と前記負極との間に介在したセパレータと、リチウム塩を含み、前記正極集電体と前記負極集電体との間に介在した非水電解質とを具備したリチウムイオンキャパシタが提供される。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の一態様に係るリチウムイオンキャパシタの一部を概略的に示す断面図。

[図2]炭素材料の細孔分布の例を示すグラフ。

[図3]細孔径が 1.7 nm 以上の細孔の容積と内部抵抗との関係の例を示すグラフ。

[図4]全官能基量と静電容量との関係の例を示すグラフ。

[図5]全細孔容積と内部抵抗との関係の例を示すグラフ。

実施形態

[0009] 以下、本発明の態様について、図面を参照しながら詳細に説明する。

まず、本発明の一態様に係るリチウムイオンキャパシタについての具体的な説明に先立ち、細孔分布及び全官能基量の求め方について説明する。

[0010] 細孔分布は、「J. Am. Chem. Soc. (1951), 73, 373-380」などに記載されているBJH (Barrett-Joyner-Halenda) 法に従って得る。具体的には、まず、 77.4 K (窒素の沸点) の窒素ガス中で

、窒素ガスの圧力 P (mmHg) を徐々に高めながら、各圧力 P で、炭素材料の窒素ガス吸着量 (cc/g) を測定する。次いで、圧力 P (mmHg) を窒素ガスの飽和蒸気圧 P_0 (mmHg) で除した値を相対圧力 P/P_0 として、各相対圧力 P/P_0 に対する窒素ガス吸着量をプロットすることにより吸着等温線を得る。その後、この吸着等温線から、BJH法に従って細孔分布を求める。後述する「細孔の容積」は、この細孔分布から得られる値である。

[0011] 全官能基量は、Bohem法と呼ばれる滴定法によって求める(Bohem法については、例えば、講談社が発行している炭素材料学会編「活性炭基礎と応用」を参照のこと)。具体的には、まず、 0.1 mol/L のナトリウムエトキシド溶液を調製する。次に、この溶液 20 mL と炭素材料 2 g とをフラスコに投入し、この分散液を、 2000 rpm で3分間に亘る遠心分離に供する。その後、この分散液を、20分間に亘って超音波攪拌する。その後、分散液を濾過し、濾液 5 mL を塩酸水溶液で滴定する。この結果から、単位質量の炭素材料について必要な塩酸のモル数を求める。「全官能基量」は、このモル数であって、フェノール水酸基、カルボキシル基、ラクトン型カルボキシル基及びキノン基の合計量に対応している。

[0012] 図1は、本発明の一態様に係るリチウムイオンキャパシタの一部を概略的に示す断面図である。

本発明の一態様に係るリチウムイオンキャパシタ1は、図示しない容器を含んでいる。容器は、例えば、開口部が設けられた中空構造の容器本体と、容器本体の開口部を塞ぐ蓋とを含んでいる。一例によると、容器の一部は外部端子としての正極の役割を果たし、容器の他の一部は外部端子としての負極の役割を果たす。

この容器内には、正極2、負極3、セパレータ4、及び非水電解質5などが収容されている。

[0013] 正極2は、正極集電体21と、第1分極性電極22とを含んでいる。

正極集電体21は、例えば、金属箔である。この金属箔は、例えば、アルミニウムなどの単体金属又は合金からなる。

[0014] 第1分極性電極22は、正極集電体21の少なくとも一方の主面を被覆している。分極性電極22は、正極集電体21の一方の主面のみを被覆していてもよく、正極集電体21の両主面を被覆していてもよい。ここでは、一例として、分極性電極22は、正極集電体21の両主面を被覆していることとする。

[0015] 分極性電極22は、正極活物質22aとして、粉末状及び／又は繊維状の炭素材料を含んでいる。正極活物質22aは、所定の活性炭である。正極活物質22aについては、後で詳しく説明する。

[0016] 分極性電極22は、正極活物質22a以外の材料、例えばバインダ及び導電助剤を更に含むことができる。バインダとしては、正極活物質22aを互いに接着することができ且つ非水電解質5に不溶な材料、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン及びポリフッ化ビニル等のフッ素系樹脂、カルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸並びにポリアクリル酸ソーダ等の有機高分子を使用することができる。導電助剤としては、例えば、アセチレンブラックなどの炭素質材料からなる導電性粉末を使用することができる。

[0017] 分極性電極22に占める正極活物質22aの質量比は、例えば70乃至90質量%の範囲内にあり、典型的には80質量%程度である。この質量比を小さくすると、大きな静電容量を達成することが難しくなる。また、この質量比を大きくすると、小さな内部抵抗を達成することが難しくなるか、又は、分極性電極22の機械的強度が低下する可能性がある。

[0018] 負極3は、負極集電体31と、第2分極性電極32とを含んでいる。

負極集電体31は、例えば、金属箔又は金属板である。この金属箔又は金属板は、例えば、銅などの単体金属又は合金からなる。

[0019] 第2分極性電極32は、負極集電体31の少なくとも一方の主面を被覆している。分極性電極32は、負極集電体31の一方の主面のみを被覆していてもよく、負極集電体31の両主面を被覆していてもよい。ここでは、一例

として、分極性電極 3 2 は、負極集電体 3 1 の両主面を被覆していることとする。

[0020] 分極性電極 3 2 は、粉末状及び／又は繊維状の負極活物質 3 2 a を含んでいる。負極活物質 3 2 a は、リチウムイオンの吸蔵及び放出が可能な材料、例えば、無定形炭素などの炭素材料である。負極活物質 3 2 a は、リチウムイオンがドーピングされているか、又は、リチウムイオンを吸蔵している。

[0021] 分極性電極 3 2 は、負極活物質 3 2 a 以外の材料、例えばバインダ及び導電助剤を更に含むことができる。バインダ及び導電助剤としては、例えば、分極性電極 2 2 のバインダ及び導電助剤として例示したものをそれぞれ使用することができる。

[0022] 分極性電極 3 2 に占める負極活物質 3 2 a の質量比は、例えば 8 0 乃至 9 5 質量%の範囲内にあり、典型的には 9 0 質量%程度である。この質量比を小さくすると、大きな静電容量を達成することが難しくなる。また、この質量比を大きくすると、小さな内部抵抗を達成することが難しくなるか、又は、分極性電極 3 2 の機械的強度が低下する可能性がある。

[0023] セパレータ 4 は、非水電解質を透過させる非導電性の層である。セパレータ 4 は、例えば、紙、織布若しくは不織布、又は多孔質フィルム若しくはシートである。セパレータ 4 は、例えば、ガラス、ポリエチレン及びポリプロピレンなどの合成樹脂、又はセルロースなどの天然高分子化合物からなる。

[0024] 正極 2 及び負極 3 は、分極性電極 2 2 及び 3 2 が向き合うように配置されている。セパレータ 4 は、正極 2 と負極 3 との間に介在している。一例によれば、正極 2 及び負極 3 は、それらの間にセパレータ 4 が介在するように巻かれた状態で、先の容器内に収容されている。正極集電体 2 1 及び負極集電体 3 1 は、それぞれ、外部端子としての正極及び負極に電氣的に接続されている。

[0025] 非水電解質 5 は、正極集電体 2 1 と負極集電体 3 1 との間に介在している。分極性電極 2 2 及び 3 2 は、非水電解質 5 を含浸している。

非水電解質 5 は、例えば、液状の電解質、即ち電解液である。非水電解質

5は、固体電解質であってもよい。

[0026] 非水電解質5は、例えば、リチウムイオンを生じ得る化合物を、非プロトン性有機溶媒に溶解させてなる。上記化合物としては、例えば、リチウムヘキサフルオロフォスフェート (LiPF_6) 等のリチウム塩を使用することができる。非プロトン性有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ビニレンカーボネート、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、これらの誘導体、又はそれらの混合物を使用することができる。

[0027] 次に、正極活物質22aについて詳細に説明する。

リチウムイオンキャパシタの正極について、分極性電極の内部抵抗を小さくするには、正極活物質の細孔への電解質イオンの吸着及びその細孔からの脱離が重要である。従来は、正極活物質の比表面積又は細孔容積を大きくすることにより、電解質イオンの移動を促進していた。

[0028] 本発明者らは、鋭意研究した結果、以下の事実を見出した。即ち、細孔径が1.0 nm以下の細孔は、電解質イオンの移動を著しく妨げる。そして、細孔径が1.7 nm以上である場合、細孔径の大きさが電解質イオンの移動に及ぼす影響は殆どない。これは、そのような細孔径は、溶媒和した電解質イオンの大きさと比較して、十分に大きいためであると推定される。従って、細孔径が1.0 nm以下の細孔の容積を小さくし、細孔径が1.7 nm以上である細孔の容積を大きくすることが好ましい。但し、細孔径が1.7 nm以上である細孔の容積を過剰に大きくすると、単位体積当たりのリチウムイオンキャパシタの静電容量が小さくなる。

[0029] そこで、本態様では、上記の細孔分布を有している炭素材料の官能基量を調整して、炭素材料が電解質イオンを吸着する能力を高める。但し、官能基は炭素結晶子のエッジ面に結合するため、官能基量を際限なく大きくすることはできない。過剰量の官能基は、実効的な細孔径を小さくする。即ち、過剰量の官能基は、イオンの移動を妨げ、それ故、内部抵抗を増大させる。従

って、本態様では、官能基量に上限を設ける。

[0030] 即ち、上記のリチウムイオンキャパシタ 1 において正極活物質 2 2 a として使用する炭素材料は、細孔径が 1.7 nm 以上の細孔の容積が 1.0 乃至 1.5 mL/g の範囲内にある。上記の通り、細孔径が 1.7 nm 以上の細孔は、電解質イオンの移動を大きく妨げることはない。従って、細孔径が 1.7 nm 以上の細孔の容積を大きくすることにより、電解質イオンの移動に起因した抵抗を小さくすることができる。但し、この容積を過剰に大きくすると、容積の増加に伴う内部抵抗の減少は殆ど生じず、静電容量が減少する。細孔径が 1.7 nm 以上の細孔の容積は、1.12 乃至 1.43 mL/g の範囲内にあることが好ましい。

[0031] 更に、この炭素材料は、細孔径が 1.0 nm 以下の細孔の容積が 0.1 mL/g 以下である。細孔径が 1.0 nm 以下の細孔は、イオンの吸着への寄与が小さい。即ち、細孔径が 1.0 nm 以下の細孔の容積を大きくしても、静電容量は殆ど増加しない。そして、細孔径が 1.0 nm 以下の細孔は、電解質イオンの移動を妨げる。それ故、細孔径が 1.0 nm 以下の細孔の容積を大きくすると、内部抵抗が大きくなる。従って、この容積は、小さいことが望ましい。

[0032] また、この炭素材料は、全官能基量が 0.3 乃至 0.6 mmol/g の範囲内にある。この炭素材料の官能基は、炭素材料のイオン吸着力を高める役割を果たす。従って、全官能基量は、多いことが望ましい。但し、全官能基量を過剰に多くすると、官能基の分解に起因した初期劣化を生じ易くなる。加えて、この場合、官能基が電解質イオンの移動を妨げる。この炭素材料の全官能基量は、0.33 乃至 0.56 mmol/g の範囲内にあることが好ましい。

[0033] また、この炭素材料は、全細孔容積が、例えば 1.3 乃至 2.0 mL/g の範囲内にあり、好ましくは全細孔容積が 1.5 mL/g 乃至 2.0 mL/g の範囲内にある。全細孔容積が 1.5 mL/g 以上であると、電解質イオンの移動が促進され、内部抵抗は低減する。但し、この全細孔容積を過剰に

大きくすると、炭素材料の嵩密度が低下し、その結果、リチウムイオンキャパシタ 1 の静電容量が小さくなる。

[0034] また、この炭素材料は、B E T (Brunauer-Emmett-Teller) 吸着等温式を利用して得られる比表面積が、例えば 2100 乃至 $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内にある。比表面積を大きくすると、電解質イオンの移動が促進される。但し、比表面積を過剰に大きくすると、炭素材料の嵩密度が低下し、その結果、リチウムイオンキャパシタ 1 の静電容量が小さくなる。

[0035] また、この炭素材料は、平均細孔径が、例えば 2.6 乃至 3.3 nm の範囲内にあり、好ましくは平均細孔径が 2.7 乃至 3.2 nm の範囲内にある。この平均細孔径が十分に大きいと、電解質イオンの移動が促進され、内部抵抗は低減する。但し、この平均細孔径を過剰に大きくすると、リチウムイオンキャパシタ 1 の静電容量が小さくなる。なお、この平均細孔径は、全細孔容積 V を B E T 比表面積 $S S A$ で除した値に、 4 を乗じて得られる値 ($4 \times V / S S A$) である。

[0036] また、この炭素材料は、ピークトップ細孔径が、 1.7 nm 以上であることが好ましい。ピークトップ細孔径とは、上述した方法により得られた細孔分布において、全細孔容積 V の細孔直径 D による微分 $\Delta V / \Delta D$ が、最大値を示す細孔径のことである。ピークトップ細孔径が十分に大きいと、電解質イオンの移動が促進され、内部抵抗は低減する。このピークトップ細孔径に上限値はないが、このピークトップ細孔径を過剰に大きくすると、リチウムイオンキャパシタ 1 の静電容量が小さくなる。それ故、このピークトップ細孔径は、 2 nm 以下であることが好ましい。

[0037] 正極活物質 22a として使用する炭素材料は、例えば、以下の方法により製造することができる。

[0038] まず、所定の細孔分布を有している炭素材料を調製する。例えば、椰子殻の炭化物を水蒸気賦活に供する。この賦活雰囲気、即ち、水蒸気には、例えば、 2 乃至 5 体積%の酸素を含有させる。これにより、細孔分布が上記の条件を満足している炭素材料を得る。

[0039] 次に、この炭素材料を、薬液で処理する。この薬液としては、例えば、硝酸水溶液又は硫酸水溶液等の酸水溶液を使用する。

[0040] この方法では、細孔径が1.7 nm以上の細孔の容積は、例えば、賦活工程における雰囲気中の酸素濃度に応じて変化する。具体的には、無酸素雰囲気中で水蒸気賦活すると、細孔径が1.7 nm以上の細孔の容積は小さくなる。これとは逆に、雰囲気中の酸素濃度を上昇させると、細孔径が1.7 nm以上の細孔の容積は大きくなる。酸素濃度を2乃至5体積%の範囲内とすることにより、細孔分布が上記の条件を満足している炭素材料が得られる。

[0041] また、細孔径が1.0 nm以下の細孔の容積は、例えば賦活工程における温度に応じて変化する。具体的には、温度を低くすると、細孔径が1.0 nm以下の細孔の容積は小さくなる。これとは逆に、温度を高くすると、細孔径が1.0 nm以下の細孔の容積は大きくなる。

[0042] この炭素材料の全官能基量は、例えば薬液処理に使用する酸の濃度に応じて変化する。具体的には、酸の濃度を濃くすると、全官能基量は大きくなる。これとは逆に、酸の濃度を薄くすると、全官能基量は小さくなる。酸の濃度は、例えば0.005乃至2 mol/Lの範囲内とする。なお、全官能基量は、還元処理、例えば、不活性雰囲気中での熱処理を行うことにより、小さくすることができる。

[0043] また、全細孔容積は、例えば賦活工程における時間に応じて変化する。具体的には、時間を短くすると、全細孔容積は小さくなる。これとは逆に、時間を長くすると、全細孔容積は大きくなる。

実施例

[0044] 以下に本発明の例を記載する。

<サンプルS1の製造>

椰子殻の炭化物を水蒸気賦活した。具体的には、この水蒸気賦活に際しては、この炭化物を、ロータリキルンにおいて、800℃で2時間に亘って熱処理した。賦活雰囲気としては、水蒸気に3体積%の酸素を導入してなるものを使用した。次いで、この炭素材料を0.1 mol/Lの硝酸水溶液で処

理して、炭素材料に官能基を付与した。その後、この炭素材料を粉砕して、平均粒径が $5\ \mu\text{m}$ の粉末を得た。以下、この粉末を、「サンプルS 1」と呼ぶ。

[0045] <サンプルS 2の製造>

硝酸水溶液の濃度を $0.5\ \text{mol/L}$ としたこと以外は、サンプルS 1について上述したのと同様の方法により、炭素材料からなる粉末を得た。以下、この粉末を、「サンプルS 2」と呼ぶ。

[0046] <サンプルS 3の製造>

硝酸水溶液の濃度を $2\ \text{mol/L}$ としたこと以外は、サンプルS 1について上述したのと同様の方法により、炭素材料からなる粉末を得た。以下、この粉末を、「サンプルS 3」と呼ぶ。

[0047] <サンプルS 4の製造>

水蒸気賦活における熱処理時間を4時間としたこと以外は、サンプルS 1について上述したのと同様の方法により、炭素材料からなる粉末を得た。以下、この粉末を、「サンプルS 4」と呼ぶ。

[0048] <サンプルS 5の製造>

硝酸水溶液の濃度を $3\ \text{mol/L}$ としたこと以外は、サンプルS 1について上述したのと同様の方法により、炭素材料からなる粉末を得た。以下、この粉末を、「サンプルS 3」と呼ぶ。

[0049] <サンプルS 6の製造>

硝酸水溶液を用いた処理を省略したこと以外は、サンプルS 1について上述したのと同様の方法により、炭素材料からなる粉末を得た。以下、この粉末を、「サンプルS 6」と呼ぶ。

[0050] <サンプルS 7の製造>

石炭を、4倍当量の水酸化カリウムを用いたアルカリ賦活に供した。具体的には、粉末化した石炭に、4倍当量の水酸化カリウムを加えた。これらを十分に混合した後、この混合物を、 800°C の窒素雰囲気中で、8時間に亘って賦活処理した。その後、これを洗浄することにより、カリウムを除去し

た。次いで、この炭素材料を粉砕して、平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ の粉末を得た。以下、この粉末を、「サンプルS7」と呼ぶ。

[0051] <サンプルS8の製造>

椰子殻の炭化物を、水蒸気賦活した。具体的には、この炭化物を、ロータリキルンにおいて、 950°C で4時間に亘って熱処理した。賦活雰囲気としては、水蒸気を使用した。水蒸気の酸素濃度は1体積%以下とした。次いで、この炭素材料を粉砕して、平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ の粉末を得た。以下、この粉末を、「サンプルS8」と呼ぶ。

[0052] <サンプルS9の製造>

椰子殻の炭化物を、水蒸気賦活した。具体的には、熱処理時間を6時間としたこと以外はサンプルS1について上述したのと同様の方法により水蒸気賦活を行った。次いで、この炭素材料を粉砕して、平均粒径が $5\text{ }\mu\text{m}$ の粉末を得た。以下、この粉末を、「サンプルS9」と呼ぶ。

[0053] <サンプルS10の製造>

水蒸気賦活における熱処理時間を1時間としたこと以外は、サンプルS1について上述したのと同様の方法により、炭素材料からなる粉末を得た。以下、この粉末を、「サンプルS10」と呼ぶ。

[0054] <評価1>

サンプルS1乃至S9の各々について、比表面積及び細孔分布の測定を行った。これら測定には、Quantachrome社製のNOVA-3000を使用し、BJH法によって行った。結果を、以下の表1及び図2に纏める。

[0055]

[表1]

サンプル	静電容量 (F/mL)	内部抵抗 ($\Omega \text{ cm}^2$)	細孔容積 (mL/g)		全官能基量 (mmol/g)	比表面積 (m^2/g)	全細孔容 積 (mL/g)	平均細孔径 (nm)	ピークトップ細孔 径 (nm)
			1.7nm以上	1.0nm以下					
S1	73.2	6.1	1.12	0.03	0.33	2185	1.51	2.73	1.74
S2	73.8	5.9	1.12	0.03	0.37	2185	1.51	2.73	1.74
S3	73.4	5.8	1.12	0.03	0.56	2185	1.51	2.73	1.74
S4	70.9	6.1	1.43	0.06	0.38	2350	1.81	3.1	1.98
S5	70.3	8.2	1.12	0.03	0.71	2185	1.51	2.73	1.74
S6	68.3	6	1.12	0.03	0.18	2185	1.51	2.73	1.74
S7	60.8	9.3	1.01	0.16	0.31	3300	1.79	2.17	1.61
S8	71.3	7.8	0.54	0.1	0.35	2050	1.04	2.07	1.62
S9	63.7	6.2	1.52	0.06	0.32	2650	2.02	3.27	2.05
S10	64.9	7.2	1.07	0.05	0.36	2209	1.47	2.66	1.74

[0056] 図2は、炭素材料の細孔分布の例を示すグラフである。

図2において、横軸は細孔径を示し、縦軸は、全細孔容積 V の細孔直径 D による微分 $\Delta V / \Delta D$ を示している。なお、図2では、横軸に対数座標を使用しているため、微分 $\Delta V / \Delta D$ を「 $\Delta V / \Delta \log D$ 」と表記している。

[0057] 図2では、曲線C1は、サンプルS1について得られたデータを表している。また、曲線C2は、サンプルS8について得られたデータを表している。

[0058] 曲線C1及びC2の比較から明らかなように、サンプルS1は、サンプルS8と比較して、細孔径が1.7 nm以上の細孔の容積がより大きかった。

[0059] <評価2>

正極活物質としてのサンプルS1と導電助剤とバインダとを、81.8 : 9.1 : 9.1の質量比で混合した。導電助剤としてはキャボット社製のカーボンプラックであるVALCAN XC-72を使用し、バインダとしてはポリ弗化ビニリデンを使用した。この混合物からなる塗膜を塗布法によって形成し、この塗膜をロールプレス機によって圧縮した。その後、圧縮した塗膜を面積2 cm²の円盤状に打ち抜き、これを真空中、120℃で12時間に亘って乾燥させた。

[0060] 次に、この円盤を作用極として用いて、3極式コインセルを組み立てた。ここでは、対極及び参照極としてリチウム箔を用いた。また、非水電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合液中にリチウムヘキサフルオロフォスフェートを溶解させてなる溶液を使用した。リチウムヘキサフルオロフォスフェートの濃度は1 mol/Lとした。

[0061] また、サンプルS1の代わりにサンプルS2乃至S9を用いたこと以外は同様の方法により、3極式コインセルを製造した。

[0062] 次に、これら3極式コインセルの各々を、3乃至4.25 Vの電圧まで2 mA/cm²の定電流で充電し、その電圧に5分間に亘って保持した。その後、2 mA/cm²の定電流で放電させて、3極式コインセルの単位体積当たりの静電容量と、内部抵抗とを求めた。結果を、上記表1並びに図3及び図4

に纏める。

[0063] 図3は、細孔径が1.7 nm以上の細孔の容積と内部抵抗との関係の例を示すグラフである。図3において、横軸は、正極活物質の単位質量当たりの、細孔径が1.7 nm以上の細孔の容積を示し、縦軸は、3極式コインセルの作用極の内部抵抗を示している。図3のグラフには、細孔径が1.7 nm以上の細孔の容積が作用極の内部抵抗に及ぼす影響を分かり易く示すため、全官能基量がほぼ等しいサンプルS2及びS4、S8、S9及びS10について得られたデータをプロットしている。

[0064] 図4は、全官能基量と静電容量との関係の例を示すグラフである。図4において、横軸は正極活物質の単位質量当たりの全官能基量を示し、縦軸は作用極の静電容量を示している。図4のグラフには、全官能基量が静電容量に及ぼす影響を分かり易く示すため、細孔分布がほぼ等しいサンプルS1乃至S3、S5及びS6について得られたデータをプロットしている。

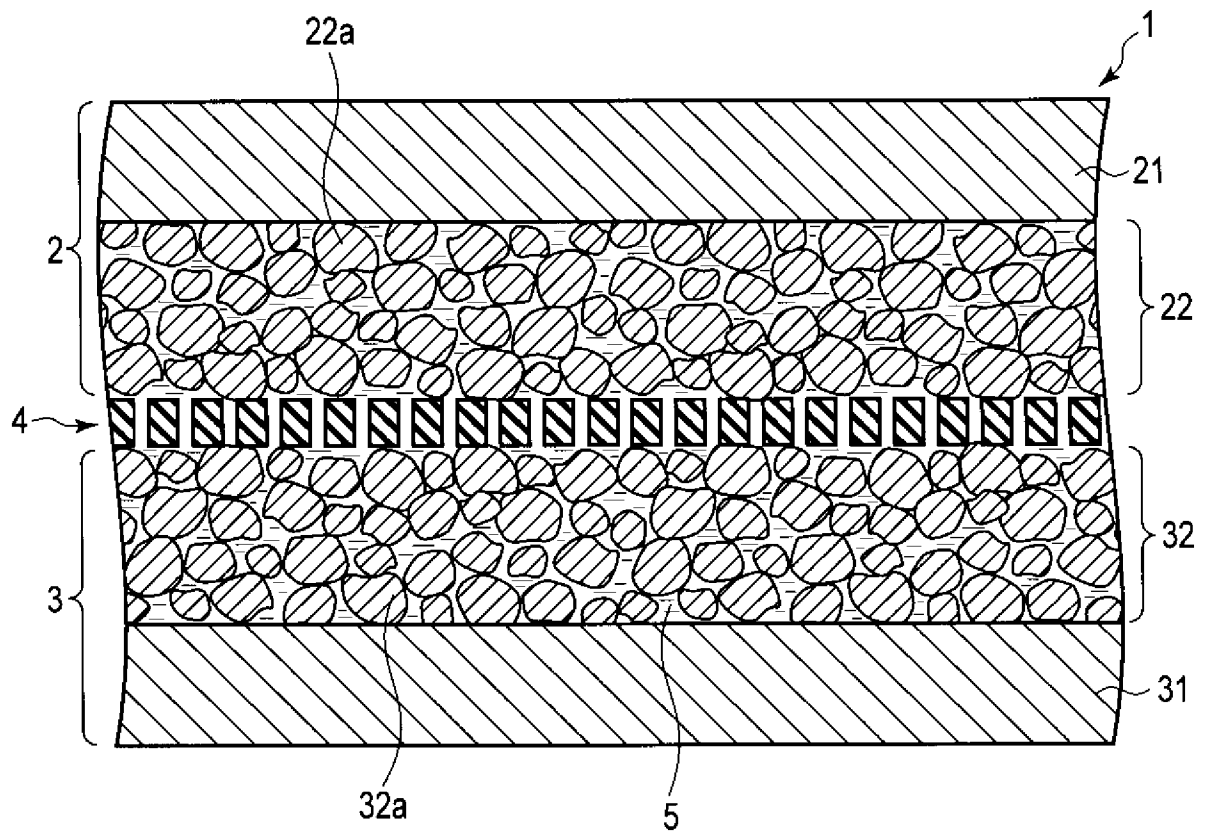
[0065] 図5は、全細孔容積と内部抵抗との関係の例を示すグラフである。図5において、横軸正極活物質の単位質量当たりの全細孔容積を示し、縦軸は、3極式コインセルの作用極の内部抵抗を示している。図5のグラフには、全細孔容積が作用極の内部抵抗に及ぼす影響を分かり易く示すため、全官能基量がほぼ等しいサンプルS2、S4、S8及びS10について得られたデータをプロットしている。

[0066] 図3のデータは、1.7 nm以上の細孔容積が約1乃至約1.5 mL/gの範囲内にある場合に、低い内部抵抗を達成できることを示している。また、図4のデータは、全官能基量が約0.3乃至約0.6 mmol/gの範囲内にある場合に、高い静電容量を達成できることを示している。また、図5のデータは、全細孔容積が1.5 mL/g以上である場合に、より低い内部抵抗を達成できることを示している。そして、表1に示すサンプルS7のデータとサンプルS1乃至S4のデータとを比較すると、細孔径が1.0 nm以下の細孔の容積が約0.1 mL/gを超えると、内部抵抗が大きくなり、静電容量が小さくなることが分かる。

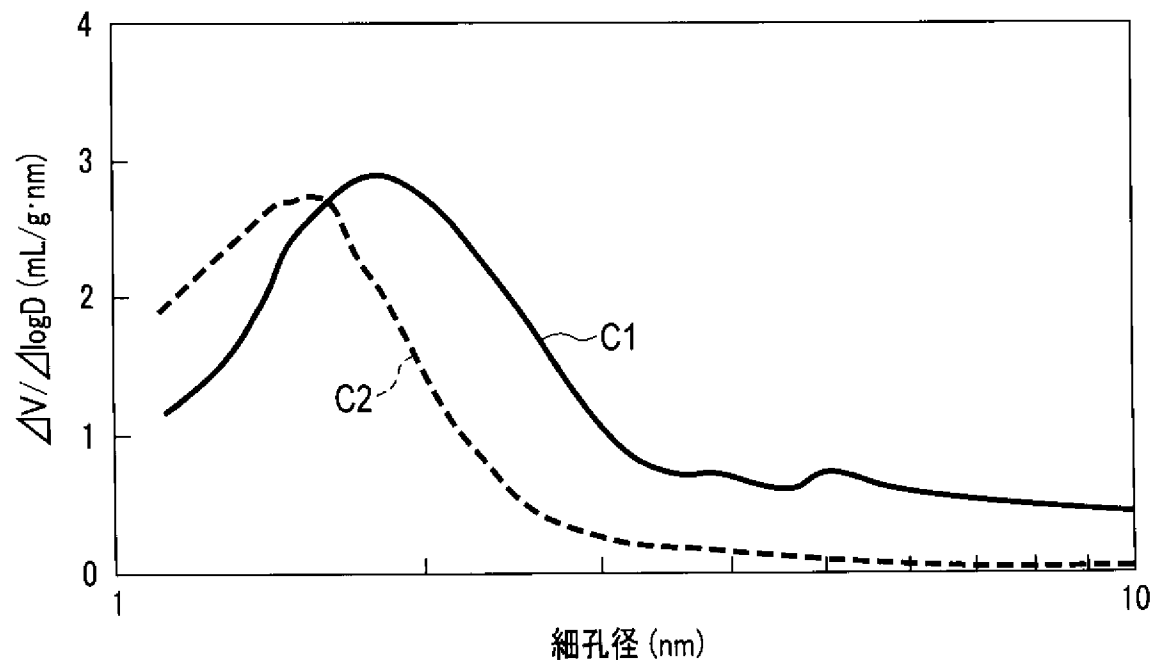
請求の範囲

- [請求項1] リチウムイオンキャパシタの正極活物質として使用する炭素材料であって、細孔径が1.7 nm以上の細孔の容積が1.0乃至1.5 mL/gの範囲内にあり、細孔径が1.0 nm以下の細孔の容積が0.1 mL/g以下であり、全官能基量が0.3乃至0.6 mmol/gの範囲内にある炭素材料。
- [請求項2] 前記炭素材料は、全細孔容積が1.5 mL/g以上である請求項1に記載の炭素材料。
- [請求項3] 正極集電体と、前記正極集電体に支持された第1分極性電極を備え、前記第1分極性電極は、請求項1又は2に記載の炭素材料を正極活物質として含んだ正極と、
負極集電体と、前記負極集電体に支持された第2分極性電極とを備え、前記第2分極性電極は、リチウムイオンの吸蔵及び放出が可能な負極活物質を含み、前記第2分極性電極が前記第1分極性電極と向き合うように配置された負極と、
前記正極と前記負極との間に介在したセパレータと、
リチウム塩を含み、前記正極集電体と前記負極集電体との間に介在した非水電解質と
を具備したリチウムイオンキャパシタ。

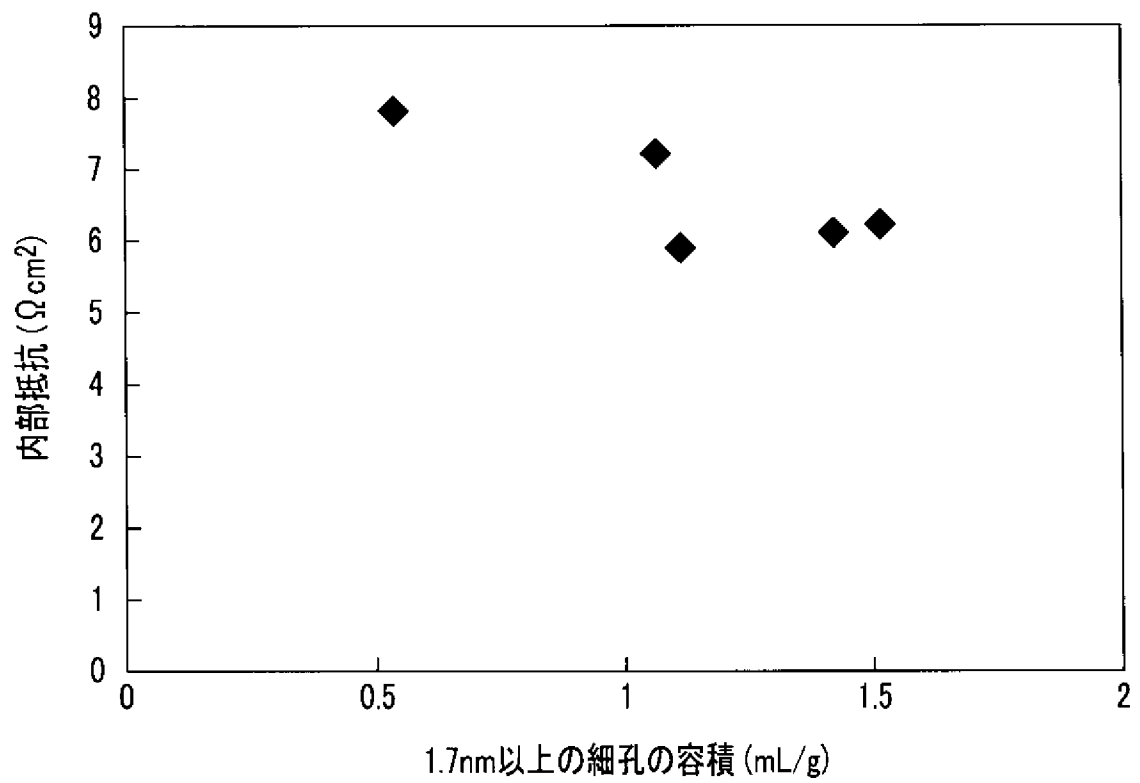
[図1]



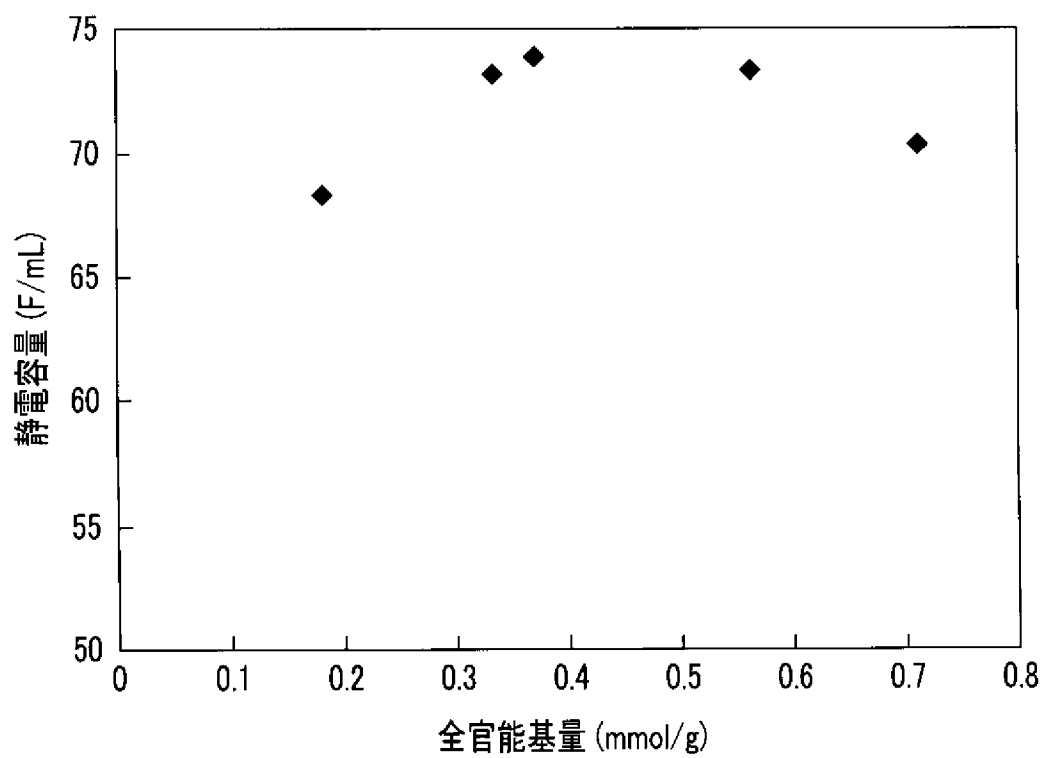
[図2]



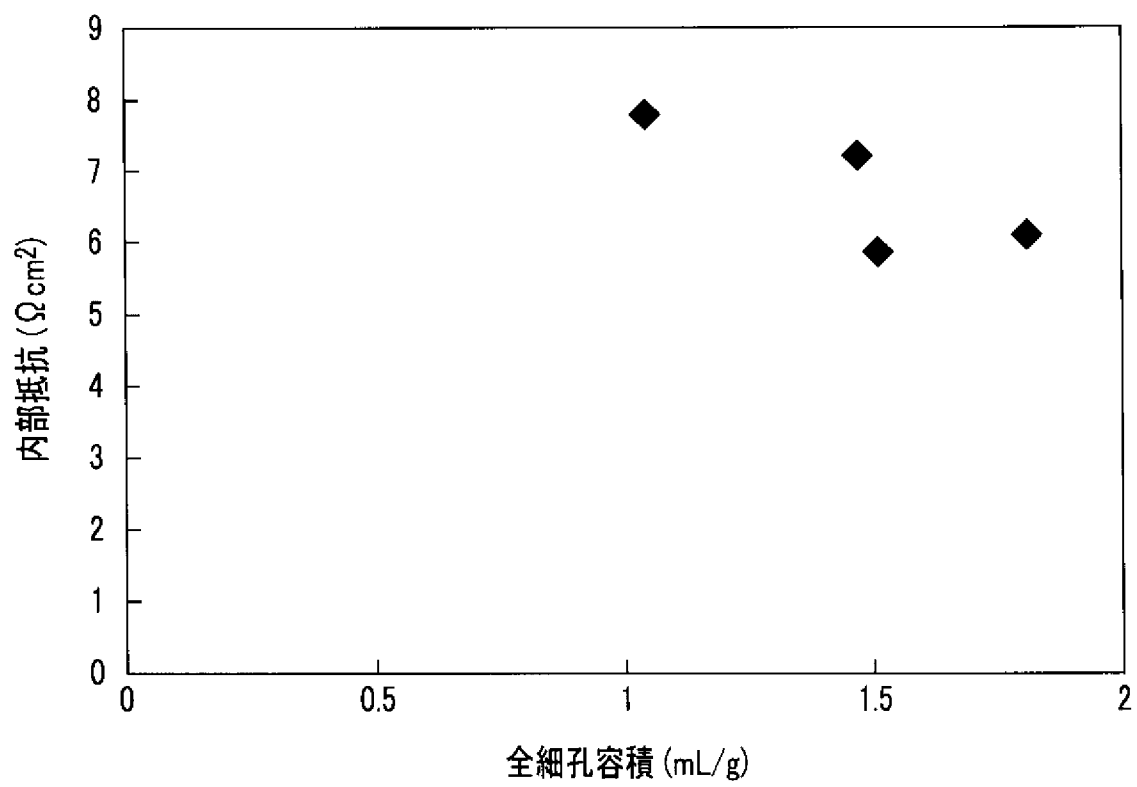
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/076433

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G11/24(2013.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/42(2013.01)i, H01G11/50(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)

H01G11/24, H01G11/06, H01G11/42, H01G11/50

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
Y A	JP 2015-046521 A (Cataler Corp.), 12 March 2015 (12.03.2015), paragraphs [0014] to [0015] (Family: none)	1, 3 2
Y A	JP 2002-015737 A (Toshiba Corp.), 18 January 2002 (18.01.2002), table 1 (Family: none)	1, 3 2
A	JP 62-154461 A (Toho Rayon Co., Ltd.), 09 July 1987 (09.07.1987), table 1 (Family: none)	1-3

☐ 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
14 November 2016 (14.11.16)

Date of mailing of the international search report
22 November 2016 (22.11.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01G11/24(2013.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/42(2013.01)i, H01G11/50(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（I P C））

Int.Cl. H01G11/24, H01G11/06, H01G11/42, H01G11/50

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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
Y A	JP 2015-046521 A（株式会社キャタラー）2015.03.12, 段落[0014]-[0015]（ファミリーなし）	1, 3 2
Y A	JP 2002-015737 A（株式会社東芝）2002.01.18, 表1（ファミリーなし）	1, 3 2
A	JP 62-154461 A（東邦レーヨン株式会社）1987.07.09, 第1表（ファミリーなし）	1 - 3

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

1 4 . 1 1 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 2 . 1 1 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

小池 秀介

5 D

3 6 6 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 1