

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-228665

(P2017-228665A)

(43) 公開日 平成29年12月28日(2017.12.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 G 11/50 (2013.01)	H O 1 G 11/50	5 E 0 7 8
H O 1 G 11/86 (2013.01)	H O 1 G 11/86	
H O 1 G 11/06 (2013.01)	H O 1 G 11/06	
H O 1 G 11/42 (2013.01)	H O 1 G 11/42	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2016-124015 (P2016-124015)	(71) 出願人	000228578
(22) 出願日	平成28年6月22日 (2016. 6. 22)		日本ケミコン株式会社
			東京都品川区大崎五丁目6番4号
(出願人による申告) 平成25年度 独立行政法人科学技術振興機構産学共同実用化開発事業産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願		(74) 代理人	100081961
			弁理士 木内 光春
		(72) 発明者	爪田 覚
			東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケミコン株式会社内
		(72) 発明者	昆 莊太郎
			東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケミコン株式会社内
		(72) 発明者	玉光 賢次
			東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケミコン株式会社内
		Fターム(参考)	5E078 AA01 AA03 AB01 AB06 BA26 BA27 BA32 BA38 BA70

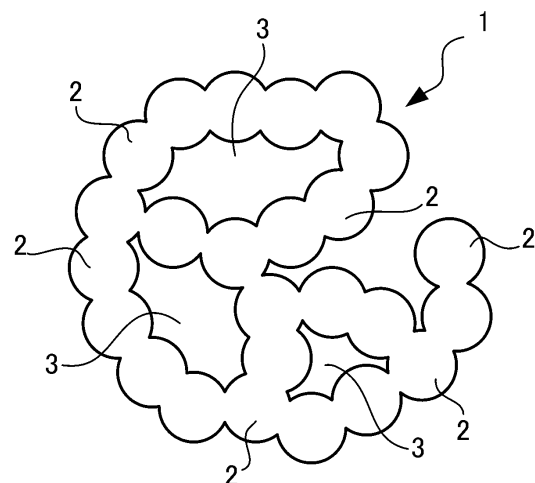
(54) 【発明の名称】 ハイブリッドキャパシタ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 負極活物質の利用効率を向上させつつ、低い直流内部抵抗を達成したハイブリッドキャパシタを提供する。

【解決手段】 ハイブリッドキャパシタは、電気二重層容量を持つ正極活物質の層を有する正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能で、三次元網目構造を有する金属化合物粒子により成る負極活物質層を有する負極とを有する。三次元網目構造を有する金属化合物粒子の100%放電容量は、正極活物質の100%放電容量の1.25倍以上5.0倍以下である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気二重層容量を持つ正極活物質の層を有する正極と、
リチウムイオンを吸蔵放出可能で、一次粒子が結合して空隙を有する三次元網目構造の金属化合物粒子により成る負極活物質層を有する負極と、
を有し、
前記三次元網目構造を有する金属化合物粒子の 100%放電容量が、前記正極活物質の 100%放電容量の 1.25 倍以上 5.0 倍以下であること、
を特徴とするハイブリッドキャパシタ。

【請求項 2】

前記金属化合物粒子は、当該金属化合物粒子に対して 5 重量%未満のカーボンが含まれること、
を特徴とする請求項 1 記載のハイブリッドキャパシタ。

【請求項 3】

前記金属化合物粒子を窒素ガス吸着測定法にて測定した細孔分布から換算される差分細孔容積において、10～40 nm の範囲の細孔径における差分細孔容積が $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の値を有すること、
を特徴とする請求項 1 又は 2 記載のハイブリッドキャパシタ。

【請求項 4】

前記金属化合物粒子は、チタン酸リチウムであること、
を特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載のハイブリッドキャパシタ。

【請求項 5】

前記金属化合物粒子は、チタン酸化リチウムの結晶子が連なった三次元網目構造を有し、
前記結晶子の表面の一部にマグネリ相が形成されていること、
を特徴とする請求項 4 記載のハイブリッドキャパシタ。

【請求項 6】

金属化合物粒子の前駆体とカーボン源とを複合化して第一の複合材料を得る第 1 の工程と、

前記第一の複合材料を非酸化雰囲気下で熱処理することによって、金属化合物粒子を生成し、該金属化合物粒子とカーボンとが複合化された第二の複合材料を得る第 2 の工程と、

前記第二の複合材料を酸素雰囲気下で熱処理することによって、カーボンを除去した金属化合物粒子を得る第 3 の工程と、

前記第 3 の工程で得た、前記カーボンを除去した金属化合物粒子を負極活物質とする負極を作成する第 4 の工程と、

正極と前記第 4 の工程で得られた負極とをセパレータを介して対向させて電解液を含浸させた素子を形成する第 5 の工程と、

を含み、

前記第 5 の工程では、前記三次元網目構造を有する金属化合物粒子の 100%放電容量が、前記正極の活物質の 100%放電容量の 1.25 倍以上 5.0 倍以下となるように、前記正極における活物質層と前記負極における活物質層の厚みが調整されること、

を特徴とするハイブリッドキャパシタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極と、電気二重層容量を有する正極を有するハイブリッドキャパシタ及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

活性炭を主体とする正極及び負極から成る電気二重層キャパシタは、活性炭への電解液中のカチオン及びアニオンが活性炭に吸着及び脱着することで充放電される。この電気二重層キャパシタは、急速充放電が可能であり出力特性に優れ、サイクル特性も優れるが、エネルギー密度が小さい。一方、リチウムイオンを吸蔵放出可能な材料を正極活物質及び負極活物質とするリチウム二次電池は、リチウムイオンが正極から負極へと移ることで充電され、リチウムイオンが負極から正極へ移ることで放電する。リチウムイオン二次電池は、高電圧で作動可能でありエネルギー密度が大きい、急速充放電が困難であり、充放電サイクルの信頼性にも問題がある。

【0003】

近年、両者の長所を活かした所謂ハイブリッドキャパシタが提案されている。ハイブリッドキャパシタは、電気二重層容量を有する活物質を正極に有し、リチウムの吸蔵及び放出が可能な活物質を負極に有し、電気二重層キャパシタとリチウムイオン二次電池のメリットを兼ね備える。すなわち、ハイブリッドキャパシタは、高エネルギー密度を有し、高い入出力特性を有する。

【0004】

ハイブリッドキャパシタが安定したサイクル特性を獲得するには、電解液の分解が生じる電位（ $v.s. Li/Li^+$ ）に対して負極の作動電位が1.0V以下とならないようにする必要がある。このため、正極に対して負極の容量を1.05～1.3倍の範囲に設定するのが好ましいとされている（例えば特許文献1参照）。また、正極に対して負極の容量を1.05～1.8倍の範囲が好ましいとする提案もなされている（例えば、特許文献2参照）。

【0005】

また、DCIRと呼ばれる直流内部抵抗（Direct Current Internal Resistance）の低減を目指し、負極活物質の放電容量倍率を、負極活物質であるチタン酸リチウムの100%放電容量が正極活物質である活性炭の100%放電容量の2.2～7.0倍とすることも提案されている（例えば特許文献3参照）。ここで、負極活物質の放電容量倍率を下げると、換言すれば、負極活物質の利用効率、すなわち充放電時に利用される負極活物質の割合を上げると、チタン酸リチウム粒子の深部にまでリチウムイオンを拡散させねばならず、また反応表面積が減少して反応抵抗が増加するため、DCIRは増加する。逆に言えば、負極活物質の放電容量倍率を上げると、つまり負極活物質の利用効率を下げると、チタン酸リチウム粒子の表面付近でリチウムイオンが拡散することになり、また反応表面積が増加するために、DCIRの低減が可能となる。そこで、低いDCIRが保たれる範囲として提案されているものである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2002-270175号公報

【特許文献2】特開2003-132945号公報

【特許文献2】WO2015/025764号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

負極活物質の利用効率を低く抑えることは、キャパシタに対する容量増加及びコストダウンの点で問題となる。すなわち、負極活物質の量が増えることになるため、負極が大型化し、単位容積当たりの容量は低下する。そのため、大容量を得ようとするればキャパシタが大型化し、キャパシタを小型化しようとするれば小容量化が回避となる。また、多くの負極活物質が必要となりコスト高となる。

【0008】

本発明は、上記課題を解決するために提案されたものである。その目的は、負極活物質の利用効率を向上させつつ、低い直流内部抵抗を達成したハイブリッドキャパシタ及びその

10

20

30

40

50

製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

負極活物質の利用率を上げることは、負極活物質の粒子深部にまでリチウムイオンを拡散させることであり、リチウムイオンの拡散距離が長くなることを意味する。リチウムイオンの拡散距離が長くなれば直流内部抵抗は上がる。また、負極活物質の反応表面積が減少するため、反応抵抗が増加して直流内部抵抗が上がる。従って、一般的には、負極活物質の利用率の上昇に伴って直流内部抵抗が上昇するはずである。しかしながら、本発明者等は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質として三次元網目構造を有する金属化合物粒子を採用すると、意外なことに、負極活物質の利用率を上げて直流内部抵抗の上昇が抑制されるという知見を得た。

10

【0010】

そこで、本発明に係るハイブリッドキャパシタは、電気二重層容量を持つ正極活物質の層を有する正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能で、一次粒子が結合して空隙を有する三次元網目構造の金属化合物粒子により成る負極活物質層を有する負極とを有し、前記三次元網目構造を有する金属化合物粒子の100%放電容量が、前記正極活物質の100%放電容量の1.25倍以上5.0倍以下であることを特徴とする。

【0011】

前記金属化合物粒子は、当該金属化合物粒子に対して5重量%未満のカーボンが含まれるようにしてもよい。また、前記金属化合物粒子を窒素ガス吸着測定法にて測定した細孔分布から換算される差分細孔容積において、10~40nmの範囲の細孔径における差分細孔容積が0.01cm³/g以上の値を有するようにしてもよい。

20

【0012】

金属化合物粒子としては典型的にはチタン酸リチウムであるとよい。金属化合物粒子は、チタン酸リチウムの結晶子が連なった三次元網目構造を有し、結晶子の表面の一部にマグネリ相が形成されているようにしてもよい。正極活物質は典型的には活性炭とすればよい。金属化合物粒子には、製造方法によっては金属化合物粒子に対して5重量%未満のカーボンが残存して含まれてもよい。

【0013】

また、本発明に係るチタン酸リチウムの製造方法は、金属化合物粒子の前駆体とカーボン源とを複合化して第一の複合材料を得る第1の工程と、前記第一の複合材料を非酸化雰囲気下で熱処理することによって、金属化合物粒子を生成し、該金属化合物粒子とカーボンとが複合化された第二の複合材料を得る第2の工程と、前記第二の複合材料を酸素雰囲気下で熱処理することによって、カーボンを除去した金属化合物粒子を得る第3の工程と、前記第3の工程で得た、前記カーボンを除去した金属化合物粒子を負極活物質とする負極を作成する第4の工程と、正極と前記第4の工程で得られた負極とをセパレータを介して対向させて電解液を含浸させた素子を形成する第5の工程と、を含み、前記第5の工程では、前記三次元網目構造を有する金属化合物粒子の100%放電容量が、前記正極の活物質の100%放電容量の1.25倍以上5.0倍以下となるように、前記正極における活物質層と前記負極における活物質層の厚みが調整されること、を特徴とする。

30

40

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、負極活物質の利用率の向上と直流内部抵抗の増加抑制とが両立し、ハイブリッドキャパシタの低直流内部抵抗と大容量化やコストダウンを実現できる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本実施形態に係るハイブリッドキャパシタの負極活物質の一例を示す概念図である。

【図2】本実施形態に係るハイブリッドキャパシタの負極活物質の他の例を示す概念図である。

50

【図 3】実施例 1 の金属化合物粒子の断面を撮影した、倍率 1 万倍の TEM 像である。

【図 4】実施例 1 の金属化合物粒子の結晶子部分にフォーカスを当てた、倍率 10 万倍の HRTEM 像である。

【図 5】実施例 1 の金属化合物粒子の結晶子部分にフォーカスを当てた、倍率 40 万倍の HRTEM 像である。

【図 6】実施例 1 の金属化合物粒子の 5 千倍の制限視野 ED 図である。

【図 7】実施例 1 の金属化合物粒子の 40 万倍の制限視野 ED 図である。

【図 8】実施例 1 の金属化合物粒子の差分細孔容積を示した図である。

【図 9】実施例 1 と比較例における、負極活物質の利用率和初期 DCIR の関係を示すグラフである。

10

【図 10】実施例 2 における、負極活物質の利用率和初期 DCIR 及びキャパシタ容量の各関係を示すグラフである。

【図 11】実施例 2 における充放電カーブを示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

(1. 構成)

(1-1. ハイブリッドキャパシタ)

本発明の実施形態について詳細に説明する。ハイブリッドキャパシタにおいて、正極は電気二重層容量を有する分極性電極であり、負極はリチウムイオンを吸蔵及び放出可能なファラデー反応電極である。正極と負極はセパレータを挟んで対向する。正極と負極とセパレータによりキャパシタ素子が構成される。キャパシタ素子には電解液が含浸される。

20

【0017】

正極は正極活物質を集電体に支持させて成る。負極は負極活物質を集電体に支持させて成る。正極活物質は層状に成型され、集電体に接合される。負極活物質は層状に成型され、集電体に接合される。正極活物質及び集電体、並びに負極活物質及び集電体は、各々圧着又はドクターブレード法等を用いてバインダーを介して接合される。

【0018】

集電体は、典型的には、アルミニウム、銅、鉄、ニッケル、チタン、鋼、カーボン等の導電材料である。特に、高い熱伝導性と電子伝導性とを有しているアルミニウム又は銅が好ましい。集電体の形状は、膜状、箔状、板状、網状、エキスパンドメタル状、円筒状等の任意の形状を採用することができる。

30

【0019】

バインダーとしては、例えばフッ素系ゴム、ジエン系ゴム、スチレン系ゴム等のゴム類、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素ポリマー、カルボキシメチルセルロース、ニトロセルロース等のセルロース、その他、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、ニトリル樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、エポキシ樹脂などを挙げることができる。これらのバインダーは、単独で使用しても良く、2 種以上を混合して使用しても良い。

【0020】

(1-2. 正極)

40

正極活物質は炭素材料を主体とし、その炭素材料は、多孔質構造又は繊維状構造を有し、電気二重層容量を有する。炭素材料には開口処理や賦活処理が行われても良い。正極活物質の層には必要に応じて適量の導電助剤を混合することができる。正極活物質である炭素材料は、以下より選ばれる単体又は複数種の混合である。

【0021】

まず、多孔質構造の正極活物質としては、典型的には、やしがら等の天然植物組織、フェノール等の合成樹脂、石炭、コークス、ピッチ等の化石燃料由来のものを原料とする活性炭、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラックなどのカーボンブラック、カーボンナノホーン、無定形炭素、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化ケッチェンブラック、メソポーラス炭素などが挙げられる。繊維状構造の正極活物質としては、典型的には

50

、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ等が挙げられる。

【0022】

(1-3. 負極)

負極活物質は、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な金属化合物粒子である。図1に示すように、負極活物質は三次元網目構造1を有する。三次元網目構造1は、ナノサイズの一次粒子2が結合して網目状に連なり、ナノサイズの空隙3が存在する。一次粒子2の結合界面には粒界が無く、一方で一次粒子2間に微小の細孔が多数存在する。この負極活物質において、三次元網目構造1は電子パスを形成し、空隙3は電解液の貯蔵地となり、一次粒子2間の細孔はイオンのパスになると考えられる。

【0023】

負極活物質として用いられる金属化合物粒子としては、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 MnO 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 CoO 、 Co_3O_4 、 NiO 、 Ni_2O_3 、 TiO 、 TiO_2 、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 、 CuO 、 NiO 、 SnO 、 SnO_2 、 SiO_2 、 RuO_2 、 WO 、 WO_2 、 WO_3 、 MoO_3 、 ZnO 等の酸化物、 Sn 、 Si 、 Al 、 Zn 等の金属、 LiVO_2 、 Li_3VO_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Sc_2TiO_5 、 Fe_2TiO_5 などの複合酸化物、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 、 Ge_3N_4 、 Zn_3N_2 、 Cu_3N などの窒化物、 $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{S}_2$ 、 MoS_2 が挙げられる。なかでも、チタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)が好ましい。

【0024】

三次元網目構造の断面における空隙率は好ましくは7～50%の範囲である。空隙率が7%未満では、電解液と接する面積が少なく、電解液中のイオンの移動に影響を与える。また空隙率が50%を超えると、一次粒子同士の結合が粗くなり三次元網目構造を形成しづらくなる。

【0025】

一次粒子の平均粒子径は5～300nmの範囲である。平均粒子径の算出方法は次の通りとする。すなわち、走査電子顕微鏡を用いて一次粒子2を観察し、少なくとも一次粒子が150個以上含まれる画像を撮影し、撮影した一枚の視野(画像)に含まれる一次粒子2の楕円形の像の長径と短径を測定し、当該長径と短径の平均値を各一次粒子2について算出し、各一次粒子2の平均値を加算するとともに、測定した一次粒子2の個数で其の加算値を除算する。この結果が5～300nmの範囲に収まる。

【0026】

この範囲の一次粒子が結合して三次元網目構造を形成すると、金属化合物粒子はナノサイズの細孔を多く獲得し、電解液と接する金属化合物粒子の面積が増加し、電解液中のイオンの移動が円滑となる。また、この金属化合物粒子の細孔を測定したところ、微細な細孔が多く存在する。特に40nm以下の微細な細孔も多く含む。

【0027】

三次元網目構造を有する金属化合物粒子を窒素ガス吸着測定法にて測定した細孔分布から換算される差分細孔容積においては、10～40nmの範囲の細孔径における差分細孔容積が $0.01\text{cm}^3/\text{g}$ 以上の値を有し、特に、 $0.02\text{cm}^3/\text{g}$ 以上の値を有するものであり、電解液との接する面積が増え、電解液との接する面積が多いほど、負極に用いられた際の放電レート特性が向上する。

【0028】

この三次元網目構造を採る金属化合物粒子には、後述の製造方法に従えば付着カーボンが残存する。付着カーボン量は、金属化合物粒子に対して5重量%未満とすることが好ましい。この範囲とすることで、カーボンの存在に起因するエネルギー密度の低下を抑制できる。特に、付着カーボン量は、金属化合物粒子に対して1重量%未満とすることが好ましい。カーボンを極少量に制限することで、負極内でのカーボンと電解液との反応が抑制され放置特性が向上する。

【0029】

ここで、負極活物質となる金属化合物粒子をチタン酸リチウムとした場合、金属化合物

10

20

30

40

50

粒子の一次粒子 2 は、図 2 に示すように、表面の一部にマグネリ相 2 a が存在する結晶子であると、より好ましい。結晶子は、金属化合物の単結晶とみなせる最大の集まりである。結晶子は、ランダムに配向して互いに卓面や端面などの表面で結合し、所々に細孔 4 を有する。結晶子が平板形状の場合、三次元網目構造はカードハウス構造である。結晶子の表面とは、結晶子が平板や多面体の場合、縁表面であり、ファセット面の辺部又は端部である。また、結晶子の表面とは、結晶子が曲面で形成される形状の場合、表面の単数又は複数の一部領域である。

【0030】

結晶子は、三角形、四角形又はその他の多角形状の平板形状、厚みを持った多面体、若しくは球体、楕円体、その他の曲面で形成される形状を有する。マグネリ相を有する結晶子により三次元網目構造を構成する金属化合物粒子としては、 $\text{Li}_{4+w}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq w \leq 3$) で表されるスピネル型のチタン酸リチウム、又は $\text{Li}_{2+y}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ($0 \leq y \leq 3$) で表されるラムスデライト型のチタン酸リチウムを用いることができる。

【0031】

マグネリ相は、結晶子の辺部又は端部の 1 つ又は複数に変質して成り、また結晶子の辺部又は端部の全長の一部分又は全長が変質して成る。辺部又は端部のみならず、ファセット面の中央側の一部領域にマグネリ相が含まれていてもよい。マグネリ相は、一般式 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($3 \leq n \leq 10$) で表されるチタン酸化物である。このマグネリ相 2 a は、例えば Ti_4O_7 、 Ti_4O_7 と Ti_5O_9 の混相、若しくは一般式 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($3 \leq n \leq 10$) で表される化合物から選ばれる何れか単体又は 2 以上の混相である。

【0032】

チタン酸リチウムにより成る負極活物質は、チタン酸リチウムの特性とマグネリ相の特性とを併せ持つ。チタン酸リチウムは、リチウムイオンの挿入・脱離によるエネルギー貯蔵機能を有する。その挿入・脱離の体積変化が約 1 % であるため、容量劣化が少ない。充放電電位が約 1.55 V (vs. Li/Li^+) であるため、電解液の分解や急速充放電によるリチウム金属の析出などの副反応が生じにくく、サイクル特性に優れる。マグネリ相は、電気伝導性が高く、 Ti_4O_7 は、電気伝導性がカーボンの約 2.75 倍を有する。すなわち、この負極活物質は、チタン酸リチウムとして活物質の性能を維持しながら、マグネリ相による高電気伝導性が更に付与された特性を有する。

【0033】

また、この負極活物質は、高電気伝導性のマグネリ相が結晶子の表面に存在し、結晶子が卓面や端面などの表面で連なって三次元網目構造を有する。そのため、各結晶子は部分的にはマグネリ相を介して接続されている。接続態様としては、マグネリ相同士が接続されるケース、マグネリ相とマグネリ相以外の表面とが接続されるケース、又はこれらの混在とがある。従って、負極活物質にはマグネリ相を含む電子パスが形成され、負極活物質全体としても高電気伝導性を有する。

【0034】

(1-4. 負極活物質の利用率)

負極活物質の 100 % 放電容量が正極活物質の 100 % 放電容量の 1.25 倍以上 5.0 倍以下となるように、負極における負極活物質と正極における正極活物質の量とが調整される。換言すると、負極活物質の利用率が 20 % 以上 80 % 以下となるように調整される。この範囲では、三次元網目構造の金属化合物粒子を負極活物質に用いた場合には、負極活物質の利用率を上げて直流内部抵抗は上昇し難く、また直流内部抵抗が低く抑えられる傾向がある。

【0035】

放電容量倍率が 5.0 倍超 (利用率が 20 % 未満) になると、三次元網目構造の金属化合物粒子を負極活物質に用いた場合には、高直流内部抵抗となり、またハイブリッドキャパシタの体積当たりの容量が小容量となるために好ましくない。一方、放電容量倍率が 1.25 倍未満 (利用率が 80 % 超) とすると、三次元網目構造の金属化合物粒子を負極活物質に用いた場合には、これ以上の直流内部抵抗の低下や放電容量の増加が期待できず、

10

20

30

40

50

またハイブリッドキャパシタの充放電カーブにおいてプラトー領域を脱するため好ましくない。

【0036】

放電容量維持率は、より好ましくは、負極活物質の100%放電容量が正極活物質の100%放電容量の1.25倍以上2.5倍以下となるように、負極における負極活物質と正極における正極活物質の量とが調整される。換言すると、負極活物質の利用率が40%以上80%以下となるように調整されることが好ましい。放電容量倍率が2.5倍超5.0倍以下、すなわち利用率が20%以上40%未満の範囲に比べて、直流内部抵抗が低く、特性上有利である。

【0037】

また、負極活物質の利用率を向上させることで、キャパシタ素子中の負極活物質の占める割合（重量や体積）を減らすことができ、ハイブリッドキャパシタの小型化が可能となるとともに、負極活物質の使用量が減ることによるコストダウンにも繋がる。

【0038】

正極活物質と負極活物質の量の調整方法としては、三次元網目構造を有する金属化合物粒子により成る負極活物質層の単位質量あたりの100%放電容量と正極活物質層の単位質量あたりの100%放電容量を測定し、三次元網目構造を有する金属化合物粒子により成る負極活物質層の100%放電容量が、正極活物質層の100%放電容量の1.25倍以上5.0倍以下となるように、三次元網目構造を有する金属化合物粒子の層と正極活物質の層の質量を調整すればよい。集電体に支持させる負極活物質と正極活物質の密度が一定であれば、負極活物質層と正極活物質層の厚みにより調整するようにしてもよい。

【0039】

負極活物質の100%放電容量、正極活物質の100%放電容量とは、以下の方法で求めた値である。すなわち、負極活物質層を備えた作用極とリチウム対極とを組み合わせた半電池を形成し、レート1Cで Li/Li^+ に対して3V～1Vの範囲で充放電を行い、放電容量を計測する。そして、負極活物質層1gあたりの放電容量に換算する。三次元網目構造を有する金属化合物粒子にカーボン等の導電助剤やバインダー等が添加される場合には、これら金属化合物粒子と添加物とで構成される負極活物質層の全重量で計測値を除算する。金属化合物粒子には、製造方法によっては金属化合物粒子に対して5重量%未満のカーボンが残存して含まれる。金属化合物粒子内にカーボンが残存する場合には、残存カーボンを含む金属化合物粒子と添加物とで構成される負極活物質層の全重量で計算値を除算する。

【0040】

また、正極活物質層を含む作用極とリチウム対極とを組み合わせた半電池を形成し、レート1Cで Li/Li^+ に対して4.3V～3Vの範囲で充放電を行い、放電容量を計測する。そして、正極活物質層1gあたりの放電容量に換算する。正極活物質にカーボン等の導電助剤やバインダー等が添加される場合には、これら正極活物質と添加物とで構成される正極活物質層の全重量で計測値を除算する。

【0041】

負極活物質の利用率は、数値上は放電容量維持率の倍率の逆数を百分率にして表したものである。

【0042】

(1-5. セパレータ)

基材となるセパレータとしては、クラフト、マニラ麻、エスパルト、ヘンプ、レーヨン等のセルロースおよびこれらの混合紙や、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、それらの誘導体などのポリエステル系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン系樹脂、ポリフッ化ビニリデン系樹脂、ビニロン系樹脂、脂肪族ポリアミド、半芳香族ポリアミド、全芳香族ポリアミド等のポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、トリメチルペンテン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、アクリル樹脂等の樹脂を単独で又は混合して用いることが

10

20

30

40

50

できる。

【0043】

(1-6. 電解液)

電解液の電解質はリチウムイオン源となるリチウム塩である。リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、および $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、またはこれらの混合物である。

【0044】

電解質として、リチウム塩に加えて四級アンモニウム塩を添加してもよい。四級アンモニウム塩としては、カチオンとしてテトラエチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、メチルエチルピロリジニウム、スピロビピロリジニウム、スピロー(N, N')-ビピロリジニウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム等を挙げることができ、アニオンとしては、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 AlCl_4^- 、または RfSO_3^- 、 $(\text{RfSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 RfCO_2^- (Rfは炭素数1~8のフルオロアルキル基)等を挙げることができる。

【0045】

電解液の溶媒としては、以下に挙げるものが用いられる。なお、これらの溶媒はそれぞれ単独で使用してもよく、2種以上混合して使用してもよい。例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、リン酸エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、ラクトン化合物、鎖状エステル、ニトリル化合物、アミド化合物、スルホン化合物等を挙げることができる。環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、4-フルオロ-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-(トリフルオロメチル)-1, 3-ジオキソラン-2-オンなどが挙げられ、好ましくは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートである。

【0046】

鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルn-プロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、n-ブチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルn-プロピルカーボネート、エチルイソプロピルカーボネート、n-ブチルエチルカーボネート、ジn-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジn-ブチルカーボネート、フルオロエチルメチルカーボネート、ジフルオロエチルメチルカーボネート、トリフルオロエチルメチルカーボネートなどが挙げられ、好ましくは、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートである。

【0047】

リン酸エステルとしては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチルなどが挙げられる。環状エーテルとしては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどが挙げられる。鎖状エーテルとしては、ジメトキシエタンなどが挙げられる。ラクトン化合物としては、 γ -バレロラクトン、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。鎖状エステルとしては、メチルプロピオネート、メチルアセテート、エチルアセテート、メチルホルメートなどが挙げられる。ニトリル化合物としては、アセトニトリルなどが挙げられる。アミド化合物としては、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。スルホン化合物としては、スルホラン、メチルスルホラン、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、イソプロピルスルホンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0048】

(2. 作用効果)

一次粒子が結合して空隙を有する三次元網目構造の金属化合物粒子をハイブリッドキャパシタの負極活物質とすると、負極活物質の利用率を上げて内部直流抵抗は伴って上昇し難い。すなわち、細孔を除いて中実の従来の金属化合物粒子やカーボンとの複合体では

10

20

30

40

50

負極活物質の利用率と内部直流抵抗は相反するものであったが、三次元網目構造の金属化合物粒子を負極活物質としたハイブリッドキャパシタにおいては併存可能となり、利用率を上げて内部直流抵抗の上昇が抑制される。また放電容量の観点からも効果的である。

【0049】

従って、ハイブリッドキャパシタにおいて、電気二重層容量を持つ正極活物質の層を有する正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能で、一次粒子が結合して空隙を有する三次元網目構造の金属化合物粒子により成る負極活物質層を有する負極とを備えることにより、負極活物質の利用率を向上させて小型大容量化及びコストダウンを図ることができることに、直流内部抵抗を抑制して蓄電効率の向上及び長寿命化を図ることができる。

【0050】

更に、負極活物質は、チタン酸化リチウムの結晶子が連なった三次元網目構造を有し、結晶子の表面の一部にマグネリ相が形成されるようにした。高電導性のマグネリ相が電子パスの一部を形成することにより、負極活物質の電導性が更に向上し、更に優れた放電レート特性を発揮し、導電助剤を不要又は極少量とできるため、負極活物質の体積当たりの容量が更に向上する。

【0051】

(3. 負極活物質の製造方法)

(3-1. 概略)

三次元網目構造を有する負極活物質の製造方法を説明する。この負極活物質の製造方法は、以下に限定されるものではないが、次の3工程を経て製造することができる。すなわち、第1工程は、金属化合物粒子の前駆体とカーボン源とを複合化して第一の複合材料を得る工程である。第2工程は、第一の複合材料を非酸化雰囲気下で熱処理することによって、金属化合物粒子を生成し、該金属化合物粒子とカーボンとが複合化された第二の複合材料を得る工程である。第3工程は、第二の複合材料を酸素雰囲気下で熱処理することによって、カーボンを除去して金属化合物粒子を得る工程である。

【0052】

(3-2. 第1工程)

金属化合物粒子の前駆体とカーボン源とを複合化して第一の複合材料を得る。金属化合物粒子の前駆体は、熱処理工程によって金属化合物粒子が生成される前の物質を言う。例えば、Mn、Co、Ni、V、Fe、Ti、Sn、Si、Ru、W、Zn、Al、Ge、Cu、Mo、Zn、Sc、Y、S及びNのうちの何れか1種以上の物質を含む金属化合物である。この構成化合物にリチウム源を加えたものを含むものである。

【0053】

金属化合物粒子の材料源としては、粉体であっても溶液に溶けた状態であってもよい。チタン酸リチウムの場合は、例えば、チタンアルコキシドや酸化チタン等のチタン源、酢酸リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、水酸化リチウムなどのリチウム源を材料源として、金属化合物粒子の前駆体を生成する。

【0054】

カーボン源は、カーボン自体、若しくは熱処理でカーボンとなりうる材料である。カーボン自体は、例えば粉体であり、種類としては導電性を有する炭素材料であれば特に限定なく使用できる。例えば、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、無定形炭素、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化ケッチェンブラック、メソポーラス炭素、気相法炭素繊維等を挙げることができる。なかでも粒子径がナノサイズの炭素材料が好ましい。

【0055】

熱処理でカーボンとなりうる材料としては、有機物で、金属化合物粒子の前駆体の表面に堆積するものであり、後の熱処理工程においてカーボンに転化するものである。有機物としては、多価アルコール（エチレングリコールなど）、ポリマー（ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドンなど）、糖類（グルコースなど）、

10

20

30

40

50

アミノ酸（グルタミン酸など）などである。

【0056】

この金属化合物粒子の材料源とカーボン源との複合化の手法としては、メカノケミカル処理、スプレードライ処理又は攪拌処理が挙げられる。何れの複合化手法も、溶媒に、金属化合物粒子の材料源の少なくとも1種とカーボン源とを添加し、溶媒に材料源を溶解させることで溶液を得る。溶媒としては、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールが好適に使用できる。2種以上の溶媒を混合して使用しても良い。金属化合物粒子の前駆体反応が加水分解反応である場合には、その材料源は、金属アルコキシド $M(OR)_x$ が挙げられる。

【0057】

メカノケミカル処理では、溶液にずり応力と遠心力を加えてカーボン粉体の表面に金属化合物粒子の前駆体を結合させる。旋回する反応器内で溶液にずり応力と遠心力とを印加する処理をする。反応器としては、外筒と内筒の同心円筒からなり、旋回可能な内筒の側面に貫通孔が設けられ、外筒の開口部にせき板が配置されている反応器が好適に使用される。上記反応器において、内筒外壁面と外筒内壁面との間隔は、5 mm以下であるのが好ましく、2.5 mm以下であるのがより好ましい。なお、この薄膜上を生成するために必要な遠心力は $1500\text{ N (kg m s}^{-2}\text{)}$ 以上、好ましくは $70000\text{ N (kg m s}^{-2}\text{)}$ 以上である。

【0058】

スプレードライ処理では、溶媒にカーボン粉体を分散させ、その後に金属化合物粒子の材料源を分散させるとよい。分散手法としては、超遠心処理（溶液中で粉体にずり応力と遠心力を加える処理）、ビーズミル、ホモジナイザーなどによってカーボン粉体を溶媒中に高分散させるとよい。スプレードライ処理は、 0.1 Mpa 程度の圧力でカーボン粉体が焼失しない温度で処理される。スプレードライ処理によって一次粒子の平均粒子径が $5\sim300\text{ nm}$ の範囲の金属化合物粒子の前駆体を得られる。なお、この攪拌処理では、ポリマーが金属化合物粒子の材料源の表面を効率的に覆うことができるため、後述の第2工程での金属化合物粒子の過度の成長を抑制し、ナノサイズの微小粒子を生成しやすいものとなる。

【0059】

攪拌処理では、材料源となる粉体は、予め粉碎等を行いナノレベルの微小粒子とすることが好ましい。熱処理でカーボンになりうる材料として、ポリマーを用いる場合は、予めポリマーを添加した溶媒に金属化合物粒子の材料源を添加し、この溶液を攪拌するとよい。ポリマーは、金属化合物粒子の材料源となる粉体の重量を1とした場合に、 $0.05\sim5$ の範囲となるように調整するとよい。また、微小粒子の平均二次粒子径としては、 500 nm 以下、好ましくは 100 nm 以下とすることで、粒子径の小さな金属化合物粒子を得ることができる。

【0060】

（3-3. 第2工程）

第二の複合材料を得る工程では、記第一の複合材料を非酸化雰囲気下で熱処理することによって、金属化合物粒子を生成し、該金属化合物粒子とカーボンとが複合化された第二の複合材料を得る。非酸化雰囲気下とするのは、カーボン源の燃失を抑制するためであり、非酸化雰囲気としては不活性雰囲気と飽和水蒸気雰囲気が挙げられる。典型的には、非酸化雰囲気は真空中、窒素もしくはアルゴン雰囲気である。

【0061】

この熱処理によって金属化合物粒子の前駆体が成長し、カーボン源と複合化された状態で金属化合物粒子が生成される。カーボン源として熱処理でカーボンとなりうる材料を用いた場合には、この非酸化雰囲気下での熱処理によって、金属化合物粒子の前駆体の表面上で該材料が炭化されてカーボンが生成され、このカーボンと熱処理によって成長した金属化合物粒子とが複合化された第二の複合材料が生成される。

【0062】

また非酸化雰囲気下での熱処理のため、カーボン源は燃失されにくく金属化合物粒子と複合化した状態として存在し、金属化合物粒子とカーボンとが複合化された第二の複合材料が得られる。第二の複合材料は、カーボン（例えばカーボンナノファイバ：C N F）上に金属化合物粒子（例えばチタン酸リチウム：L T O）が担持された複合材料であり、C N F上に、L T Oがナノサイズの粒子となって分散して存在しているものと考えられる。

【0063】

不活性雰囲気下で熱処理を行う場合は、カーボン源の燃失を防止するためにその温度は、600～950℃の範囲で、1分～20分間保持される。この範囲であると良好な金属化合物粒子が得られ、良好な容量、レート特性が得られる。特に金属化合物粒子がチタン酸リチウムである場合は、熱処理温度が600℃未満であると、チタン酸リチウムの生成が十分でないため好ましくなく、熱処理温度が950℃を超えると、チタン酸リチウムが凝集し且つチタン酸リチウム自体が分解するため好ましくない。窒素雰囲気下であると、金属化合物粒子に窒素がドーピングされて金属化合物粒子の導電性が高まる。尚、後述の予備加熱処理を行わない場合には同温度範囲で3～7時間保持されるとよい。

【0064】

また非酸化雰囲気下での熱処理として、飽和水蒸気雰囲気下で熱処理を行う場合は、カーボン源の焼失を防止するためにその温度は、110～300℃の範囲で、1～8時間保持される。

【0065】

なお、この第二の複合材料を得る工程の前に、第一の複合材料を200～500℃の温度範囲で、1～300分間保持する予備加熱処理を施すとよい。この予備加熱処理では非酸化雰囲気下が望ましいが、カーボン源が焼失しない300℃未満であれば、酸素雰囲気下で行っても良い。この予備加熱処理によって得られる金属化合物粒子によっては、第一の複合材料に存在する不純物を除去することができ、また金属化合物粒子の前駆体がカーボン源に均一に付着された状態を得ることができる。また、第一の複合材料に含まれる金属化合物粒子の前駆体の生成を促進させる効果もある。

【0066】

（3-4. 第3工程）

この金属化合物粒子を得る工程では、第二の複合材料を酸素雰囲気下で熱処理することによって、カーボンを焼失させ、カーボンの部位に空隙を発生させる。また、この熱処理によって金属化合物粒子同士が反応して結合する。これによって、カーボン由来の空隙と、金属化合物粒子同士の結合とが相まって、金属化合物粒子が三次元網目構造となる。

【0067】

カーボンを除去するため、また金属化合物粒子同士を結合させるために、熱処理の温度は、350以上800℃以下、好ましくは400以上600℃以下の範囲で、1～24時間保持することが好ましい。特に、不活性雰囲気下の場合は、第二の複合材料を得る工程の熱処理温度よりも低い温度に設定することが好ましい。350℃未満の温度は、第二の複合材料に含まれるカーボンの除去が不十分となり、800℃を超える温度では、一次粒子の凝集が進んで空隙が減少する。また、400以上600℃以下の温度範囲であると、一次粒子の平均粒子径が5～300nmに維持され、この熱処理前の金属化合物粒子の一次粒子の平均粒子径からの粒子成長が抑制される。

【0068】

また、この熱処理温度は、予備加熱工程の温度以上で処理することが好ましい。酸素雰囲気下としては、窒素などとの混合雰囲気でもよく、大気中など酸素が15%以上存在する雰囲気下が好ましい。この酸素雰囲気下での熱処理においては、カーボンの消失によって酸素量が減少するため、熱処理炉内に適宜酸素を供給してもよい。

【0069】

このように、三次元網目構造を有する負極活物質は、複合体からカーボンを焼失させ、また結晶子同士が焼結することにより、生成されるものと考えられる。金属化合物粒子がチタン酸リチウムの場合は、更に、この酸素雰囲気下での複合体の熱処理によって、チタ

ン酸リチウムの結晶子の表面がマグネリ相へ変質するものと考えられる。従って、カーボンと結晶子の質量に基づく配合比、酸素濃度、焼成温度及び焼成時間は、チタン酸リチウム粒子の大きさ、カーボン除去の程度、マグネリ相への変質の有無、及び変質割合を決定し得る。例えば、300℃以上、400℃未満の温度では、マグネリ相への変質が進行し難いかもしれず、温度調整によりマグネリ相の有無及び割合を制御できる。

【実施例】

【0070】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0071】

(4. 実施例1)

(4-1. 負極活物質)

次の3工程を実行して三次元網目構造の負極活物質を生成した。まず、カーボンナノファイバ20gとテトライソプロポキシチタン245gとをイソプロピルアルコール1300gに添加した。チタンアルコキシドとカーボンナノファイバの重量比は、第1工程後のチタン酸リチウムとカーボンナノファイバの重量比が約8:2となるように選択した。

【0072】

得られた液を、外筒と内筒の同心円筒からなり、内筒の側面に貫通孔が設けられ、外筒の開口部にせき板が配置されている反応器の内筒内に導入し、 35000 kg ms^{-2} の遠心力が液に印加されるように内筒を300秒間旋回させて、カーボンナノファイバを液に高分散させた。

【0073】

更に、酢酸165gと酢酸リチウム50gとを、イソプロピルアルコール145gと水150gとの混合溶媒に溶解した。得られた液を上記反応器の内筒内に導入し、溶液を調製した。この溶液に 35000 kg ms^{-2} の遠心力が印加されるように内筒を300秒間旋回させて、外筒の内壁に溶液の薄膜を形成させると共に、溶液にずり応力と遠心力を加えた。

【0074】

次いで、上記反応器の内容物を回収し、大気中で溶媒を蒸発させ、さらに100℃で17時間乾燥した。乾燥により得られた結果物を、窒素中、400℃で30分の予備加熱処理を行い、その後窒素中、900℃で3分間熱処理を行った。更に、窒素雰囲気中の熱処理により得られた結果物100gを、500℃で6時間の酸素雰囲気中での熱処理を施し、三次元網目構造の負極活物質である最終結果物を得た。

【0075】

(4-2. ハイブリッドキャパシタ)

活性炭とカーボンブラックとアクリルバインダーとを、10:1:1の重量割合で混合し、混合物に適量のN-メチルピロリドンに更に混合してスラリーを得た。黒鉛を含む導電性接着層を備えたアルミニウムにより成る集電体上に、得られたスラリーを塗工して正極活物質の層を所定の厚みで形成し、正極を作製した。同様に、得られた三次元網目構造の負極活物質とポリフッ化ビニリデンとを10:1の重量割合で混合し、混合物に適量のN-メチルピロリドンに更に混合してスラリーを得た。アルミニウムにより成る集電体上に、得られた三次元網目構造の負極活物質を含むスラリーを塗工して負極活物質の層を所定の厚みで形成し、負極を作製した。そして、レーヨン製のセパレータを介して正極と負極を対向させたキャパシタ素子を形成した。キャパシタ素子は、3cm×4cmの寸法としている。

【0076】

電解液としては、プロピレンカーボネート(PC)溶媒1Lに、電解質としてLiBF₄を1.2モル添加して、1.2M-LiBF₄/PC電解液を調製した。この電解液をキャパシタ素子に含浸させ、ラミネート封止することで、ラミネート型のハイブリッドキャパシタセルを作製し、エージング処理を行った。正極活物質層の層厚を基準にして負極

10

20

30

40

50

活物質の各種層厚を用意することで、複数種類の利用率のハイブリッドキャパシタを作製した。

【0077】

正極の作製に際し、正極活物質の層厚を100 μm とした。これに対し、負極の厚みは、負極活物質の利用率が10%から100%まで10%刻みで変化させた値となるように調整した。まず、正極活物質の層厚が100 μm の正極について100%放電容量を計測した。次に、100%放電容量が正極の計測値と一致するように、負極活物質の層厚を調整した。その結果、負極活物質層が9.6 μm であった。

【0078】

すなわち、負極活物質層が9.6 μm の層厚を有する場合、利用率は100%である。この層厚を基準に各利用率に対応する負極活物質層の厚みを換算により求め、換算値に従って各種層厚で各利用率のハイブリッドキャパシタを作成した。例えば、9.6 μm の2倍の層厚である19.2 μm の層厚の負極活物質は、その利用率が50%となる。負極活物質層の厚みと利用率とは以下表1の通りである。

【0079】

(表1)

利用率/%	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
正極厚/ μm	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
負極厚/ μm		96	48	32	24	19.2	16	13.7	12	10.7	9.6

【0080】

(4-3. 比較例1)

特許文献3に開示のハイブリッドキャパシタを作製し、エージング処理を行った。すなわち、活性炭を正極活物質とし、黒鉛を含む導電性接着層を備えたアルミニウム箔に活性炭を接合した。また、チタン酸リチウム5gと、変性アクリロニトリル樹脂を含むバインダー組成物4.29gと、N-メチルピロリドン13gを薄膜旋回型ミキサーで混合してスラリーを得た。得られたスラリーを、アルミニウム箔に所定厚みで塗布し、乾燥させた。

【0081】

これら正極と負極とをレーヨン製セパレータを介して積層し、1.2M-LiBF₄を含むプロピレンカーボネート電解液を含浸させ、ラミネート封止し、各種利用率のハイブリッドキャパシタを得て、エージング処理した。

【0082】

(4-4. 負極活物質の確認)

実施例1で得られた負極活物質について、最終結果物の構造解析を行った。第1に、走査型電子顕微鏡により最終結果物の粒子全体像と結晶子を撮影し、粒子構造を解析した。図3は、最終結果物の断面を撮影したTEM像であり、倍率は一万倍である。図4は、高分解能透過電子顕微鏡により最終結果物の結晶子部分にフォーカスを当てたHRTM像であり、倍率は10万倍である。図5は、高分解能透過電子顕微鏡により最終結果物の結晶子部分にフォーカスを当てたHRTM像であり、倍率は40万倍である。

【0083】

図3に示すように、最終結果物は、その大きさが約1.7 μm であり、全体として三次元網目構造を有し、ナノサイズの多くの空隙3が存在していることがわかる。また、図4に示すように、一次粒子は、薄片形状を有し、一次粒子同士が卓面や端面で結合していることが分かる。更に、図5に示すように、結晶子の卓面に対して2辺の縁E1、E2は全体的に黒ずんでおり、結晶子の卓面と縁とが異なる物質の結晶であることがわかる。

【0084】

結晶子の卓面と縁の物質を特定すべく、最終結果物を制限視野電子回折法により確認した。図6は、最終結果物の低倍率の制限視野ED図を示し、低倍率5千倍である。図7は、最終結果物の高倍率の制限視野ED図を示し、高倍率40万倍である。図6に示す低倍

10

20

30

40

50

率 5000 倍の回折図形に基づく実測値と実測値を面間隔 d 値 ($\text{\AA}$) に換算した結果と、図 7 に示す高倍率 40 万倍の回折図形に基づく実測値と実測値を面間隔 d 値 ($\text{\AA}$) に換算した結果、結晶子の多くは、チタン酸リチウムで構成されているものの、高倍率で観察すると、 Ti_4O_7 が多く含有していることがわかる。

【0085】

以上より、最終結果物の金属化合物粒子は、全体としては $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の結晶子が積層されてカードハウス構造を有し、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の結晶子の縁表面が Ti_4O_7 に変質したチタン酸化物粒子であることが確認された。

【0086】

次に、この得られた実施例 1 及び比較例 1 のチタン酸リチウム粒子の細孔分布を測定した。測定方法としては、窒素ガス吸着測定法を用いる。具体的には、金属酸化物粒子表面及び、金属酸化物粒子表面と連通した内部に形成された細孔に窒素ガスを導入し、窒素ガスの吸着量を求める。次いで、導入する窒素ガスの圧力を徐々に増加させ、各平衡圧に対する窒素ガスの吸着量をプロットし、吸着等温曲線を得る。この実施例では、高精度ガス/蒸気吸着量測定装置 BELSORP-max-N (日本ベル株式会社製) を用いて測定した。図 8 は、横軸に細孔径を取り、測定ポイント間の細孔容積の増加分を縦軸に取った差分細孔容積分布である。

【0087】

図 8 から分かるように、実施例 1 のチタン酸リチウム粒子は、比較例 1 のチタン酸リチウム粒子に対して、差分細孔容積が大きいことが分かる。このような細孔径の小さい範囲 (100 nm) において差分細孔容積が大きいと、チタン酸リチウム粒子の内部に電解液が侵入し、電解液と接するチタン酸リチウム粒子の面積が大きいことが分かる。特に 10 ~ 40 nm の範囲の細孔径における差分細孔容積が $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の値を有し、さらには、 $0.02 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の値が得られている。尚、図 3 の TEM 像上において空隙 3 の径を計測すると、最大直径が 500 nm 程度であった。すなわち、最大直径が 500 nm 程度の空隙 3 も更に差分細孔容積で示される微細な空隙も備えていることが確認された。

【0088】

次に、三次元網目構造を有するチタン酸リチウム粒子内に残存するカーボンの量を確認した。カーボン残存量の確認のために、三次元網目構造の金属化合物粒子を製造するための第 3 工程において熱処理温度及び熱処理時間を変えることで、実施例 1-1 及び実施例 1-2 の負極活物質を得た。

【0089】

(実施例 1-1)

実施例 1 では、窒素雰囲気中の熱処理により得られた結果物 100 g を 500°C で 6 時間の酸素雰囲気中での熱処理を施したのに対して、実施例 1-1 では、窒素雰囲気中の熱処理により得られた結果物 100 g を、 350°C で 3 時間の熱処理を施した以外は、実施例 1 と同様にして負極活物質を得た。

【0090】

(実施例 1-2)

実施例 1 では、窒素雰囲気中の熱処理により得られた結果物 100 g を 500°C で 6 時間の酸素雰囲気中での熱処理を施したのに対して、実施例 1-2 では、窒素雰囲気中の熱処理により得られた結果物 100 g を、 300°C で 1 時間の熱処理を施した以外は、実施例 1 と同様にして負極活物質を得た。

【0091】

実施例 1-1 及び実施例 1-2 の負極活物質を用いて、実施例 1 と同一条件及び同一方法でハイブリッドキャパシタを作製した。得られた実施例 1、実施例 1-1 及び実施例 1-2 の負極活物質の残存カーボン量を TGA 測定 (示差熱-熱重量同時測定) により確認した。尚、利用率が 40 % のハイブリッドキャパシタを残存カーボン量の測定対象とした。そして、これらの実施例の 60°C 放置試験を行った。放置試験条件は、各ハイブ

10

20

30

40

50

リッドキャパシタを2.8 Vで充電した状態で30分間保持し、その後60℃の雰囲気では1500時間放置した。このキャパシタを再度充放電した際の放電容量を、試験前の放電容量の割合として算出した。その結果を表2に示す。

【0092】

(表2)

	カーボン残存量	放置試験
実施例1	1%以下	83%
実施例1-1	3%	72%
実施例1-2	5%	66%

10

【0093】

表2に示すように、金属化合物粒子はカーボンを焼失させて三次元網目構造を作出する場合、金属化合物粒子内にカーボンが残存し得る。実施例1では、1重量%以下のカーボンが残存していた。表1に示すように、カーボンの残存量は5重量%未満が好ましく、特にカーボンの残存量が1重量%以下であった実施例1が良好な結果が得られている。

20

【0094】

(4-5. DCIRの評価)

実施例1と比較例1のハイブリッドキャパシタを、常温にて、電流12 mAで2.8 Vまで充電し、30分間2.8 Vに維持し、電流12 mAで1.5 Vまで放電する充放電サイクルを2回行った。2回目の放電における放電開始～1秒経過時における電圧降下からDCIRを算出した。図9に試験結果を示す。図9は、実施例1と比較例における、負極活物質の利用率和初期DCIRの関係を示すグラフである。

30

【0095】

図9に示すように、比較例1のハイブリッドキャパシタは、従来のチタン酸リチウム粒子を負極活物質に用いており、負極活物質の利用率が上がると、直流内部抵抗は伴って上昇し、利用率45%超からは急上昇している。

【0096】

一方、負極活物質に三次元網目構造の金属化合物粒子を採用した実施例のハイブリッドキャパシタは、負極活物質の利用率が上がると、直流内部抵抗が低下していくことが確認された。少なくとも、負極活物質の利用率が上がっても直流内部抵抗が急上昇することはない。また、利用率が20%で実施例のハイブリッドキャパシタの直流内部抵抗は比較例の直流内部抵抗よりも低くなり始め、少なくとも利用率が40%以上では、実施例のハイブリッドキャパシタの直流内部抵抗は比較例の直流内部抵抗に大きく差をつけ始めた。

40

【0097】

(5-1. 実施例2)

正極及び負極をレーヨン製セパレータを介して巻回し、有底筒状のアルミニウムケースに収納することで、巻回型のハイブリッドキャパシタを作製した他は、実施例1と同じであり、負極活物質の利用率が10%から80%まで10%刻みで異なる各利用率のハイブリッドキャパシタを用意した。尚、アルミニウムケースは、外径がφ45 mm、高さが135 mmのものを用いた。

【0098】

50

(5-2. キャパシタ容量とDCIRの評価)

実施例2のハイブリッドキャパシタを、常温にて、電流10mAで2.8Vまで充電し、30分間2.8Vに維持し、電流10mAで1.5Vまで放電する充放電サイクルを2回行った。2回目の放電における放電開始～1秒経過時における電圧降下からDCIRと放電容量を算出した。図10に試験結果を示す。図10は、実施例1の負極活物質の利用効率に対する初期DCIRと放電容量を示すグラフである。

【0099】

図10に示すように、実施例2のハイブリッドキャパシタについても、負極活物質の利用効率が上がるほど、直流内部抵抗が減少していく傾向が確認された。直流内部抵抗は、利用効率が80%超から減少度合いが鈍化しており、利用効率が80%超としても直流内部抵抗の更なる低下は見込めないことがわかる。

10

【0100】

実施例2のハイブリッドキャパシタは、実施例1のハイブリッドキャパシタと比べて、少なくとも利用効率が上がっても直流内部抵抗の上昇が抑制されることは同じであるが、利用効率と直流内部抵抗との関係が異なっている。すなわち、実施例2のハイブリッドキャパシタは、利用効率が40%未満の範囲で当該利用効率を上げると、直流内部抵抗が劇的に減少していくことが確認された。すなわち、利用効率の上昇に対して劇的な直流内部抵抗の低下効果が得られている。但し、直流内部抵抗の数値自体は、利用効率が40%以上である場合と比べて同等とはいえなかった。

【0101】

20

また、図10に示すように、実施例2のハイブリッドキャパシタは、負極活物質の利用効率が上がるほど、放電容量が増加していく傾向が確認された。この放電容量は、利用効率が80%超から減少度合いが鈍化しており、利用効率が80%超としても放電容量の更なる向上は見込めないことがわかる。一方、実施例2のハイブリッドキャパシタは、利用効率が40%を下回る範囲では、利用効率を上げると劇的に放電容量が向上し、利用効率を上げることによる放電容量向上効果が高いことが確認された。但し、放電容量の数値自体は、利用効率が40%以上である場合と比べて同等とはいえなかった。

【0102】

この結果は、実施例2を巻回型としたことにより、負極活物質の利用効率を下げるために負極を厚くすればするほど、集電体の短小化したことが影響しているものと推測される。すなわち、実施例1のラミネート封止では負極の厚さに応じた収容容積としたが、実施例2では規定容積にキャパシタ素子を収容したため、負極の厚みに伴って巻回長さが短くなり、集電体が短小化し、集電体に起因して直流内部抵抗が上昇したものと考えられる。本結果は、この点を考慮しても、少なくとも利用効率が20%以上の範囲において、利用効率を上昇させても直流内部抵抗の上昇が抑制されていることに変わりはないことを示している。

30

【0103】

従って、巻回型のハイブリッドキャパシタに関しては、利用効率向上による改善効果の大きさを重視すれば、負極活物質の利用効率が20以上80%以下、換言すると、負極活物質の100%放電容量が、正極活物質の100%放電容量の1.25倍以上5.0倍以下である。直流内部抵抗や放電容量の数値自体を重視すれば、負極活物質の利用効率が40以上80%以下、換言すると、負極活物質の100%放電容量が、正極活物質の100%放電容量の1.25倍以上2.5倍以下である。

40

【0104】

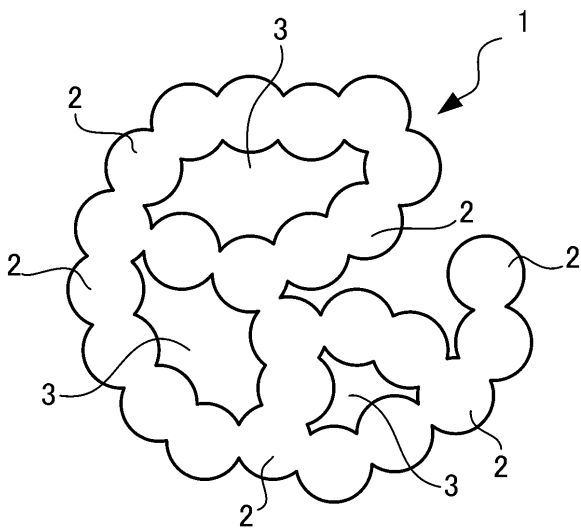
(5-3. 充放電カーブ)

実施例2のハイブリッドキャパシタの充放電カーブを確認した。 L_i / L_i^+ に対して1.0-2.5Vの電位を維持させ、常温にて、1.65mA/mg(12C)の充放電電流を流し、充放電容量を計測した。図11に試験結果を示す。図11に示すように、150mAh/gの負極容量に対し、プラトー領域は120mAh/gであった。この結果より、負極活物質の利用効率は80%付近まで、換言すると、負極活物質の100%放電容

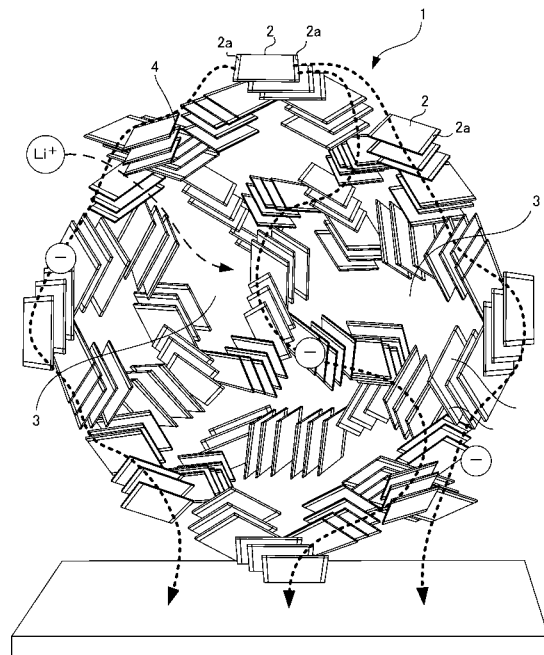
50

量が、正極活物質の 1 0 0 % 放電容量の 1 . 2 5 倍以上が望ましいことが確認された。

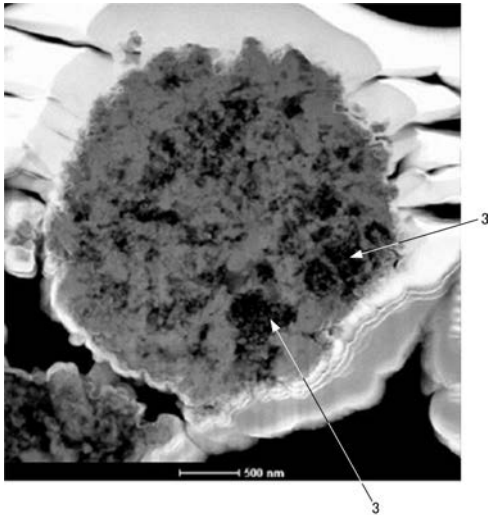
【図 1】



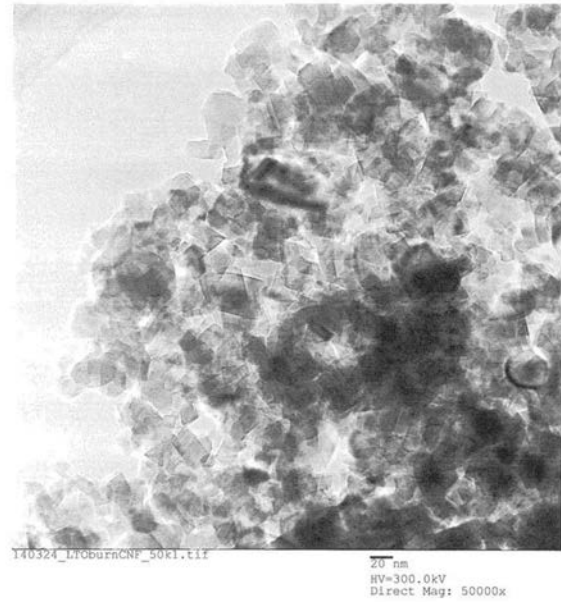
【図 2】



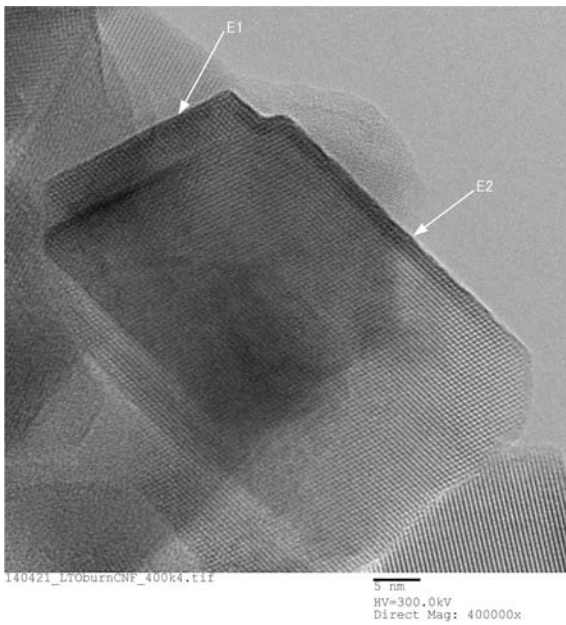
【図 3】



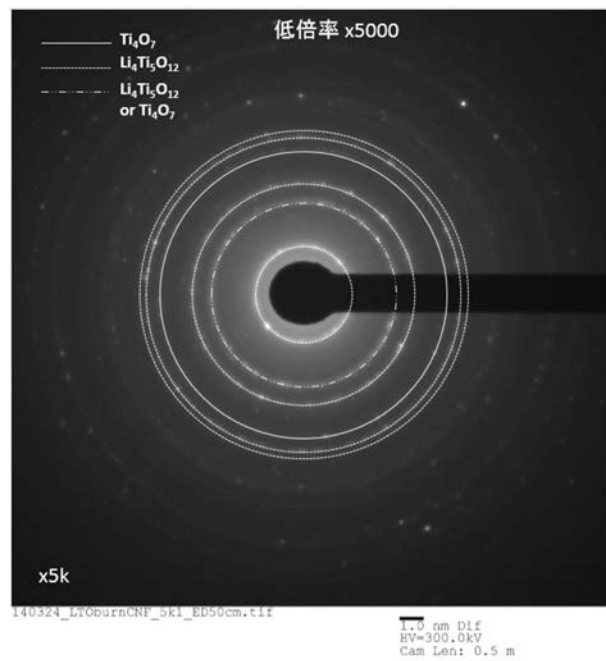
【図 4】



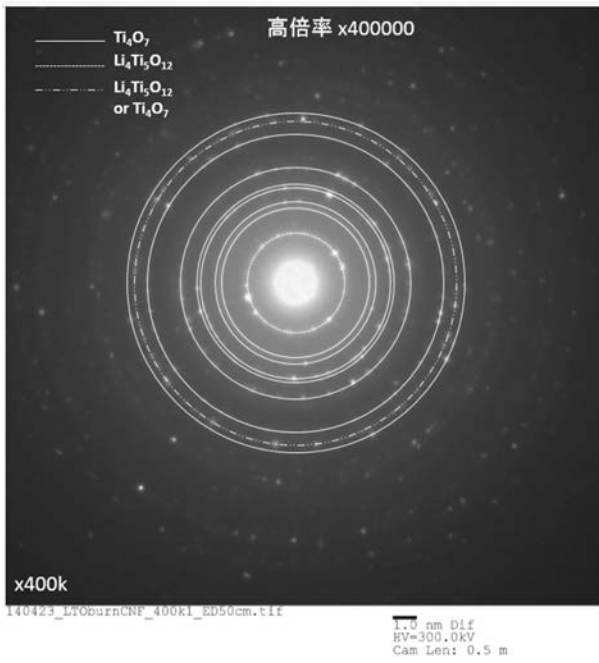
【図 5】



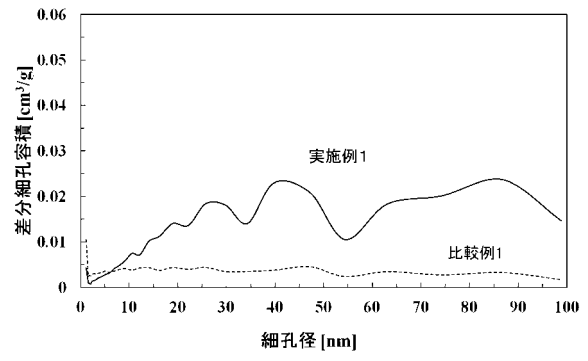
【図 6】



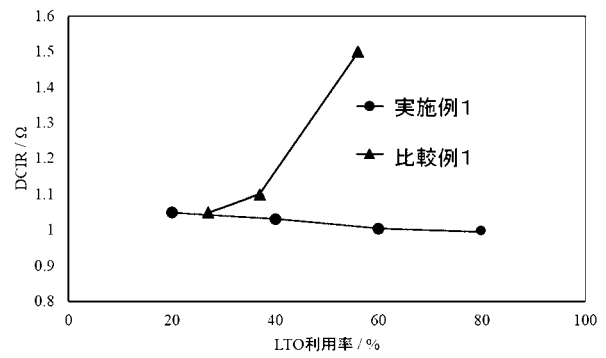
【図 7】



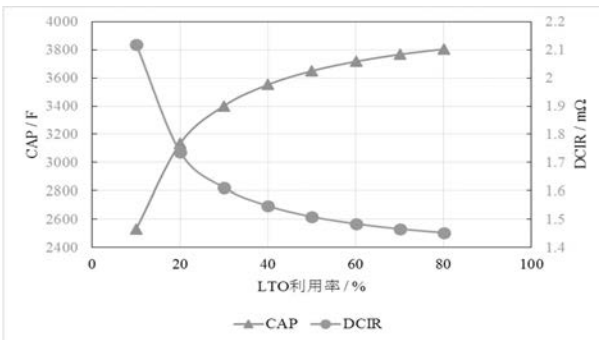
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【図 11】

