(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107430945 B
(45)授权公告日 2019.07.23

(21)申请号 201680017302.7
(22)申请日 2016.04.01
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107430945 A
(43)申请公布日 2017.12.01
(30)优先权数据
2015-076533 2015.04.03 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.09.21
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/060947 2016.04.01
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/159359 JA 2016.10.06
(73)专利权人 日本贵弥功株式会社
地址 日本东京品川区大崎五丁目6番4号
(72)发明人 高木和典 爪田觉 石本修一
(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205
代理人 杨贝贝 臧建明
(51)Int.Cl.
H01G 11/52(2006.01)
H01G 11/06(2006.01)
(56)对比文件
JP 特开2003-297699 A,2003.10.17,
JP 特开2003-297699 A,2003.10.17,
CN 103181015 A,2013.06.26,
JP 特开2008-146963 A,2008.06.26,
EP 2978048 A1,2016.01.27,
审查员 范雪春

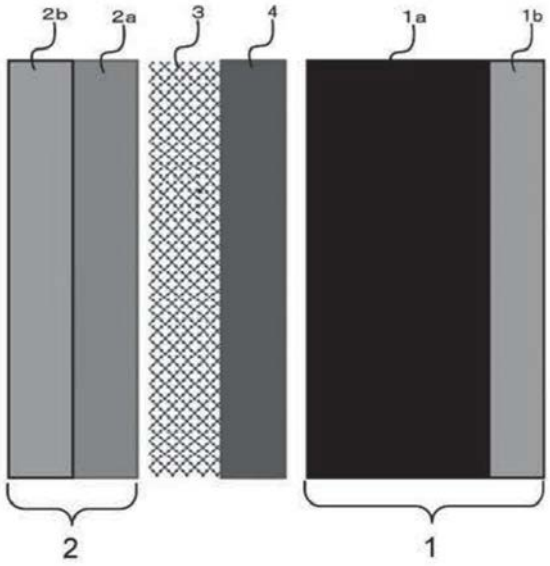
权利要求书1页 说明书10页 附图4页

(54)发明名称

混合电容器及混合电容器用隔板

(57)摘要

本发明提供一种长期稳定性优异的混合电容器及混合电容器用隔板。所述混合电容器包括:含有具有碳材料的正极活性物质层1a的正极1,其中所述碳材料含有具有电双层电容的多孔质结构或纤维状结构;以及含有具有能够吸藏放出锂离子的材料的负极活性物质层2a的负极2,在正极活性物质层1a与负极活性物质层2a之间介隔存在捕捉质子的锂化合物。更包括配置于正极活性物质层1a与负极活性物质层2a之间的隔板3,隔板3包含锂化合物。



CN 107430945 B

1.一种混合电容器,其特征在于包括:

含有具有碳材料的正极活性物质层的正极,其中所述碳材料含有具有电双层电容的多孔质结构或纤维状结构;以及

含有具有能够吸藏放出锂离子的材料的负极活性物质层的负极,

在所述正极活性物质层与所述负极活性物质层之间介隔存在捕捉质子的Li_2TiO_3,所述Li_2TiO_3的比表面积为100m^2/g以下。

2.根据权利要求1所述的混合电容器,其特征在于:

更包括配置于所述正极活性物质层与所述负极活性物质层之间的隔板,

所述隔板包含所述Li_2TiO_3。

3.根据权利要求1或2所述的混合电容器,其特征在于:所述Li_2TiO_3配置于所述正极活性物质层的近傍。

4.根据权利要求1或2所述的混合电容器,其特征在于:所述Li_2TiO_3的电容为10mAh/g以下。

5.根据权利要求1或2所述的混合电容器,其特征在于:含有具有电双层电容的多孔质结构或纤维状结构的所述碳材料相对于所述Li_2TiO_3的每单位面积的重量比为1:0.1～1:1。

6.根据权利要求1或2所述的混合电容器,其特征在于:具有以1.8M以上的摩尔浓度含有锂盐作为电解质的电解液。

7.一种混合电容器用隔板,其特征在于包含捕捉质子的Li_2TiO_3,所述Li_2TiO_3的比表面积为100m^2/g以下。

8.根据权利要求7所述的混合电容器用隔板,其特征在于:在所述隔板的单面或两面形成有包含所述Li_2TiO_3的锂化合物层。

9.根据权利要求8所述的混合电容器用隔板,其特征在于:所述锂化合物层形成于与混合电容器的正极相向的面上。

10.根据权利要求7至9中任一项所述的混合电容器用隔板,其特征在于:所述Li_2TiO_3的电容为10mAh/g以下。

混合电容器及混合电容器用隔板

技术领域

[0001] 本发明涉及一种混合电容器及混合电容器用隔板，所述混合电容器为负极使用能够吸藏放出锂离子的材料，正极使用含有具有电双层电容的多孔质结构或纤维状结构的碳材料。

背景技术

[0002] 之前，在混合电容器中，使用利用例如钛酸锂来作为负极用锂吸藏及放出活性物质的电极。在此种混合电容器中，正极材料使用例如活性炭来作为含有具有电双层电容的多孔质结构或纤维状结构的碳材料。例如介隔纤维素系隔板使该些的负极与正极相向，而形成混合电容器单元。

[0003] [现有技术文献]

[0004] [专利文献]

[0005] [专利文献1]日本专利特开2011-216748号公报

发明内容

[0006] [发明所要解决的课题]

[0007] 然而，在此种混合电容器中，在长期稳定性方面存在问题。即，有在循环使用时产生电容减少之虞。因此，期望开发出长期稳定性优异的混合电容器。

[0008] 本发明是为了解决所述课题而提出者。其目的在于提供一种长期稳定性优异的混合电容器及使混合电容器的长期稳定性优异的混合电容器用隔板。

[0009] [解决课题的技术手段]

[0010] 本发明人等人为了解决所述课题，反复进行了各种研究，结果发现由于混合电容器的驱动过程中产生的质子而引起混合电容器的长期稳定性下降。而且，获得了通过捕捉所产生的质子而使长期稳定性变得良好的见解，基于所述见解而完成了本发明。

[0011] 即，本发明的混合电容器：含有具有碳材料的正极活性物质层的正极，其中所述碳材料含有具有电双层电容的多孔质结构或纤维状结构；以及含有具有能够吸藏放出锂离子的材料的负极活性物质层的负极，在所述正极活性物质层与所述负极活性物质层之间介隔存在捕捉质子的锂化合物。

[0012] 更包括配置于所述正极活性物质层与所述负极活性物质层之间的隔板，所述隔板可包含所述锂化合物。包含所述锂化合物的混合电容器用隔板也为本发明的一形态。

[0013] 所述锂化合物可配置于所述正极活性物质层的近傍。所述锂化合物的电容可为10mAh/g以下。

[0014] 所述锂化合物可为Li_2TiO_3。所述Li_2TiO_3的比表面积可为100m^2/g以下。

[0015] 含有具有电双层电容的多孔质结构或纤维状结构的所述碳材料相对于所述锂化合物的每单位面积的重量比可为1∶0.1～1∶1。

[0016] 也可具有以1.8M以上的摩尔浓度含有锂盐作为电解质的电解液。

[0017] [发明的效果]

[0018] 根据本发明,可提供一种长期稳定性优异的混合电容器。

附图说明

[0019] 图1为表示第一实施方式的混合电容器的一例的说明图。

[0020] 图2为表示混合电容器的电解液中产生质子的原因的说明图。

[0021] 图3为表示测定对混合电容器进行负载试验时的氢气产生量的结果的图表。

[0022] 图4为表示测定对混合电容器进行加速试验时的漏电流的结果的图表。

[0023] 图5为表示测定对混合电容器进行加速试验时的直流电阻的结果的图表。

[0024] 图6为表示测定对混合电容器进行负载试验时的电容维持率的结果的图表。

[0025] 图7为表示测定对混合电容器进行循环试验时的直流电阻变化的结果的图表。

[0026] 附图标号说明

[0027] 1:正极

[0028] 1a:正极活性物质层

[0029] 1b、2b:集电体

[0030] 2:负极

[0031] 2a:负极活性物质层

[0032] 3:隔板

[0033] 4:锂化合物层

具体实施方式

[0034] [1.构成]

[0035] 以下,参照图1对本发明的实施方式进行说明。图1为表示混合电容器的构成的一例的说明图。本实施方式的混合电容器具有正极1、负极2、隔板3及锂化合物层4。正极1与负极2在未图示的电解液中以介隔隔板3及锂化合物层4而相向的方式配置,从而形成混合电容器单元。

[0036] (正极)

[0037] 正极1为包含含有碳材料的正极活性物质层1a与支持正极活性物质层1a的集电体1b的电极,所述碳材料含有具有电双层电容的多孔质结构或纤维状结构。正极1例如是通过使片状的正极活性物质层1a与集电体1b接合而形成。正极活性物质层1a例如可在含有具有电双层电容的多孔质结构或纤维状结构的碳材料与导电剂的混合物中混合粘合剂,进行混炼后成形为片状而形成。另外,也可利用刮刀法等将含有具有电双层电容的多孔质结构或纤维状结构的碳材料与导电剂粉末及粘合剂的混合液涂敷至集电体1b上,通过进行干燥而形成正极活性物质层1a。正极活性物质层1a也可将所得的分散物成形为规定形状并压接于集电体1b上而形成。

[0038] 在正极活性物质层1a中所含的含有具有电双层电容的多孔质结构或纤维状结构的碳材料中,作为具有多孔质结构的碳材料,可列举:以椰子壳等天然植物组织、苯酚等合成树脂、煤、焦炭、沥青等源自化石燃料的物质为原料的活性炭、科琴黑(以下为KB(Ketjen Black))、乙炔黑、槽黑等碳黑、碳纳米角(Carbon Nanohorn)、无定型碳、天然石墨、人造石

墨、石墨化科琴黑、中孔碳等。另外，该些碳材料优选为进行活化处理或开口处理等多孔质化处理后使用。另外，作为具有纤维状结构的碳材料，可列举碳纳米管(以下为CNT(Carbon Nanotube))、碳纳米纤维(以下为CNF(Carbon Nanofiber))等纤维状碳。再者，关于所述纤维状碳，也可进行在纤维状碳的前端或壁面开孔的开口处理或活化处理。

[0039] 在正极活性物质层1a中，作为所述含有具有电双层电容的多孔质结构或纤维状结构的碳材料，可单独使用具有多孔质结构的碳材料或具有纤维状结构的碳材料，另外也可混合使用。

[0040] (负极)

[0041] 负极2为包含含有能够吸藏放出锂离子的材料的负极活性物质层2a与支持负极活性物质层2a的集电体2b的电极。负极2例如是通过使片状的负极活性物质层2a与集电体2b接合而形成。负极活性物质层2a例如可将能够吸藏放出锂离子的材料视需要与导电剂及粘合剂混合，进行混炼后成形为片状而形成。另外，也可利用刮刀法等将在该些材料中进而添加适量的溶媒而获得的混合液涂敷至集电体2b上，通过进行干燥而形成负极活性物质层2a。

[0042] 作为能够吸藏放出锂离子的材料，例如可使用人造石墨、天然石墨、硬碳等碳材料，多并苯、聚乙炔、聚苯、聚苯胺、聚吡咯等导电性高分子，硅、锡、铝等与锂金属形成合金的合金材料，钛酸锂等锂氧化物以及锂金属等。该些可仅使用一种，也可併用两种以上。另外，也可预先在该些碳材料或与锂金属形成合金的合金材料中掺杂锂离子。

[0043] 例如，当在负极活性物质层2a中包含钛酸锂作为能够吸藏放出锂离子的材料时，钛酸锂可通过将钛源与锂源混合并煅烧而获得。作为钛源，可列举：二氧化钛、氢氧化钛、钛醇盐、氯化钛、硫酸钛等。作为锂源，可列举：乙酸锂、硝酸锂、碳酸锂、氢氧化锂等。例如，可使用通过将二氧化钛与碳酸锂以规定的比例混合并煅烧而获得的钛酸锂粒子。另外，也可利用喷雾干燥法等对包含锂源与钛源的水溶液进行处理并使溶媒蒸发，对所得的混合物进行煅烧。

[0044] 进而，也可通过粉碎等对利用该些方法而获得的钛酸锂进行纳米化而使用。粉碎可为湿式粉碎也可为干式粉碎。作为粉碎机的例子，可列举：磨碎器、球磨机、珠磨机、棒磨机、辊磨机、搅拌磨机、行星磨机、混合机(Hybridizer)、机械化学复合化装置及喷射磨机。

[0045] (集电体)

[0046] 作为正极1及负极2的集电体1b、集电体2b，可使用铝、铜、铁、镍、钛、钢、碳等导电材料。尤其优选为使用铝及铜。原因在于具有高的热传导性与电子传导性。集电体的形状可采用膜状、箔状、板状、网状、多孔金属网状、圆筒状等任意的形状。

[0047] (粘合剂)

[0048] 作为所述正极1及负极2中使用的粘合剂，例如可列举：氟系橡胶、二烯系橡胶、苯乙烯系橡胶等橡胶类，聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯等含氟聚合物，羧基甲基纤维素、硝基纤维素等纤维素，除此以外，聚烯烃树脂、聚酰胺树脂、丙烯酸树脂、腈树脂、聚酯树脂、酚树脂、聚乙酸乙烯酯树脂、聚乙烯醇树脂、环氧树脂等。该些粘合剂可单独使用，也可混合使用两种以上。

[0049] (导电剂)

[0050] 作为所述正极1及负极2中使用的导电剂，可使用科琴黑、乙炔黑、槽黑等碳黑，富

勒烯、碳纳米管、碳纳米纤维、无定型碳、碳纤维、天然石墨、人造石墨、石墨化科琴黑、中孔碳等导电性碳粉末。另外，也可使用气相法碳纤维。该些碳粉末可单独使用，也可混合使用两种以上。

[0051] (锂化合物的配置构成)

[0052] 在本实施方式的混合电容器中，在正极活性物质层1a与负极活性物质层2a之间介隔存在捕捉质子的锂化合物。在本实施方式中，正极1与负极2介隔隔板3及锂化合物层4而相向配置。以下，对在隔板3上设置包含锂化合物的化合物层4的例子进行说明。

[0053] 其中，若锂化合物形成于隔板3上而作为锂化合物层4，则可在正极活性物质层1a与负极活性物质层2a之间确实地介隔存在有锂化合物而优选，但并不限定于此。即，锂化合物可混合于隔板3上，也可涂敷于正极1的正极活性物质层1a上。另外，也可涂敷于负极2的负极活性物质层2a上。也可设为使锂化合物分散于电解液中的构成。即，只要在正极活性物质层1a与负极活性物质层2a之间介隔存在锂化合物即可。锂化合物介隔存在于正极活性物质层1a与负极活性物质层2a之间的形态中也包含在正极活性物质层1a或负极活性物质层2a的内部含有锂化合物的情况。例如，可在形成正极活性物质层1a时将含有具有电双层电容的多孔质结构或纤维状结构的碳材料与锂化合物混合。

[0054] (隔板)

[0055] 作为成为基材的隔板3，可列举：牛皮纸、马尼拉麻、针茅纤维、大麻、人造丝等纤维素及该些的混合纸，聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、该些的衍生物等聚酯系树脂，聚四氟乙烯系树脂、聚偏二氟乙烯系树脂、维尼龙系树脂、脂肪族聚酰胺、半芳香族聚酰胺、全芳香族聚酰胺等聚酰胺系树脂，聚酰亚胺系树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、三甲基戊烯树脂、聚苯硫醚树脂、丙烯酸树脂等，可单独或者混合使用该些树脂。

[0056] (锂化合物层)

[0057] 锂化合物层4是通过如下方式而形成：使用涂布机将混合锂化合物、溶媒及粘合剂等而制成的浆料涂敷于隔板3上，通过干燥将溶媒去除。锂化合物层4可形成于隔板3的任一面，更优选为形成于正极活性物质层1a的近傍。具体而言，在正极1与负极2介隔隔板3而配置时，以形成于与正极1相向的面上为宜。再者，锂化合物层4也可不形成于隔板3的一个面上而是形成于两个面上。

[0058] 作为锂化合物，可使用Li_2TiO_3、$Li_4Ti_5O_{12}$、$LiNiO_2$、$LiSiO_3$、$LiAlO_2$、$LiFeO_2$、$LiNbO_3$、Li_2ZrO_3、Li_2WO_4、$LiTaO_3$、Li_3PO_4等。尤其为了进一步抑制氢气产生，可较佳地使用钛酸锂(Li_2TiO_3、$Li_4Ti_5O_{12}$)。

[0059] 锂化合物优选为电容为10mAh/g以下的绝缘材料。原因在于：当锂化合物的电容超过10mAh/g时，产生漏电流上升等影响。尤其优选为使用Li_2TiO_3。另外，Li_2TiO_3的比表面积优选为100m^2/g以下。

[0060] 若锂化合物的比表面积为100m^2/g以下，则可抑制氢气的产生，因此优选。更优选为当将比表面积设为50m^2/g以下时，氢气产生量的抑制变得良好。锂化合物的比表面积的大小可通过锂化合物的粒径而调整。例如，若使锂化合物的粒子变小，则比表面积变大。其中，当使粒子变得过小时，锂化合物捕捉质子，附着于锂化合物的粒子间的水的量增加，因此无法获得较佳的氢气的抑制效果。因此，锂化合物的比表面积优选为设为100m^2/g以下、

尤其设为50m^2/g以下。

[0061] 锂化合物优选为正极活性物质层1a中所含的含有具有电双层电容的多孔质结构或纤维状结构的碳材料相对于锂化合物的每单位面积的重量比为1:0.1～1:1。若锂化合物的涂敷量为所述范围内，则氢气得到较佳地抑制，另外循环特性也提高。锂化合物的重量比越大，氢气的产生变得越容易得到抑制，但若为超过1的重量比则电容器单元的每单位体积的电容减少。另外，若重量比未满0.1，则变得难以抑制氢气的产生。因此，较佳的重量比为1:0.1～1:1。若考虑涂敷的锂化合物的量与所得的氢气抑制效果两者，则较佳为1:0.1～1:0.5。再者，涂敷量例如可通过涂敷锂化合物的厚度来调整。

[0062] 作为与锂化合物混合的溶媒，可使用水或N-甲基-2-吡咯烷酮等。另外，作为粘合剂，例如可列举：氟系橡胶、二烯系橡胶、苯乙烯系橡胶等橡胶类，聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯等含氟聚合物，羧基甲基纤维素、硝基纤维素等纤维素，除此以外，聚烯烃树脂、聚酰胺树脂、丙烯酸树脂、腈树脂、聚酯树脂、酚树脂、聚乙酸乙烯酯树脂、聚乙烯醇树脂、环氧树脂等。该些粘合剂可单独使用，也可混合使用两种以上。

[0063] (电解液)

[0064] 电解液中使用生成锂离子的盐、即锂盐。锂盐也可作为电解质以1.8M以上的摩尔浓度添加于溶媒中。原因在于：若以1.8M以上的摩尔浓度添加锂盐，则伴随着混合电容器的充放电循环的电容劣化及直流电阻的增大得到抑制。作为锂盐，可使用$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、CF_3SO_3Li、$LiC(SO_2CF_3)_3$及$LiPF_3(C_2F_5)_3$、或该些的混合物。

[0065] 作为电解液中使用的四级铵盐，阳离子可列举：四乙基铵、三乙基甲基铵、甲基乙基吡咯烷、螺环联吡咯烷等，阴离子可列举：BF_4^-、PF_6^-、ClO_4^-、AsF_6^-、SbF_6^-、$AlCl_4^-$、或$RfSO_3^-$、$(RfSO_2)_2N^-$、$RfCO_2^-$(Rf为碳数1～8的氟烷基)等。

[0066] 作为电解液中使用的溶媒，使用以下所列举者。再者，该些溶媒可分别单独使用，也可混合使用两种以上。例如，可列举：环状碳酸酯、链状碳酸酯、磷酸酯、环状醚、链状醚、内酯化合物、链状酯、腈化合物、酰胺化合物、砜化合物等。作为环状碳酸酯，可列举：碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、4-氟-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、4-(三氟甲基)-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮等，优选为碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯。

[0067] 作为链状碳酸酯，可列举：碳酸二甲酯、碳酸乙基甲酯、碳酸甲基正丙酯、碳酸甲基异丙酯、碳酸正丁基甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基正丙酯、碳酸乙基异丙酯、碳酸正丁基乙酯、碳酸二正丙酯、碳酸二异丙酯、碳酸二正丁酯、碳酸氟乙基甲酯、碳酸二氟乙基甲酯、碳酸三氟乙基甲酯等，优选为碳酸二甲酯、碳酸乙基甲酯。

[0068] 作为磷酸酯，可列举：磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸乙基二甲酯、磷酸二乙基甲酯等。作为环状醚，可列举四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等。作为链状醚，可列举二甲氧基乙烷等。作为内酯化合物，可列举γ-戊内酯、γ-丁内酯等。作为链状酯，可列举：丙酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲酸甲酯等。作为腈化合物，可列举乙腈等。作为酰胺化合物，可列举二甲基甲酰胺等。作为砜化合物，可列举砜、甲基砜、二甲基砜、乙基甲基砜、异丙基砜等，但并不限定于该些。

[0069] [2.作用效果]

[0070] (关于质子的产生)

[0071] 首先，在对本发明的作用效果进行说明之前，关于之前的混合电容器中长期稳定性下降的原因，本发明人等人反复进行了努力研究，而对所得的见解在下文中进行说明。本发明人等人发现在混合电容器的驱动过程中，电解液中产生质子。而且，推导出由于所述质子而引起长期稳定性下降。

[0072] 推测质子产生是通过以下的三个现象而产生。

[0073] 如图2所示，在负极2侧，在负极活性物质层2a中所含的钛酸锂中插入锂离子Li^+。另一方面，在正极1侧，正极活性物质层1a中所含的例如活性炭的碳C在进入至活性炭中的水H_2O的存在下被氧化。在下述中示出其反应式。

[0074] (化1)

[0075] $C+H_2O \rightarrow C-OH+H^++e^-$

[0076] 认为OH基附在活性炭的表面上，残留的氢离子H^+被放出至电解液中。

[0077] 也认为进入至活性炭中的水H_2O被氧化的反应式为如下。

[0078] (化2)

[0079] $2H_2O \rightarrow 4H^++O_2+4e^-$

[0080] 认为因活性炭中所含的水H_2O的氧化分解，氢离子H^+被放出至电解液中。

[0081] 另外，电解液中BF_4^-作为阴离子而包含，如下述反应式所示，认为所述BF_4^-经水解。

[0082] (化3)

[0083] $BF_4^-+H_2O \rightarrow BF_3(OH)+HF$

[0084] 认为因所述水解而残留的氢离子H^+被放出至电解液中。

[0085] 如上所述由于放出至电解液中的氢离子H^+而产生循环劣化。

[0086] 所述循环劣化是指反复充放电时的劣化。在之前的混合电容器中，在氢离子H^+所引起的酸性条件下，通过氢离子H^+的电化学还原反应而在负极侧产生氢(H_2)气。所述氢气例如贮存于电极中等而形成气体贮存，由此电容减少，电阻上升。另外，通常在充放电时引起锂离子Li^+的插入及脱离，在插入锂离子Li^+时引起氢离子H^+的还原反应，由此锂离子Li^+的插入及脱离失衡。因此，本来应插入的锂离子Li^+未插入，无法蓄积充分的电而引起性能劣化。

[0087] 以上，如本发明人等人所推导般，在之前的混合电容器中，在质子所引起的酸性条件下，在循环使用时产生电容减少。即，由于质子而引起混合电容器的长期稳定性下降。

[0088] 另一方面，本发明中可获得如下般的作用效果。

[0089] (1)在本实施方式中，包括：含有具有碳材料的正极活性物质层1a的正极1，其中所述碳材料含有具有电双层电容的多孔质结构或纤维状结构；以及含有具有能够吸藏放出锂离子的材料的负极活性物质层2a的负极2，在正极活性物质层1a与负极活性物质层2a之间介隔存在捕捉质子的锂化合物。首先锂化合物具有氢离子H^+的捕捉作用。例如，当使用Li_2TiO_3而形成锂化合物层4时，Li_2TiO_3与氢离子H^+如下述反应式所示般进行反应。

[0090] (化4)

[0091] $Li_2TiO_3+2H^+ \rightarrow TiO_2 \cdot H_2O(H_2TiO_3)+2Li^+$

[0092] 通过所述反应，电解液中产生的质子被捕捉。进而，通过所述反应而生成的锂离子Li^+作为电解液中的锂盐而使用，电解液的稳定性提高。

[0093] 如上所述，在质子由锂化合物捕捉的本申请发明中，氢离子H^+所引起的酸性化得

到抑制。由此，可防止内部电阻的增加、氢气的产生、电容减少等，可提供长期稳定性优异的混合电容器。

[0094] (2)捕捉质子的锂化合物含有于电解液中，或者作为层而形成于正极活性物质层1a或负极活性物质层2a中，除此以外可保持于隔板3上。隔板3配置于正极活性物质层1a与负极活性物质层2a之间。通过在隔板3中包含锂化合物，更容易制造长期稳定性优异的混合电容器，另外，能够确实地在正极活性物质层1a与负极活性物质层2a之间介隔存在锂化合物。

[0095] (3)锂化合物配置于正极活性物质层1a的近傍。如上所述，认为在电解液中放出质子的原因在于所述碳材料的氧化因素与阴离子因素。此处，当将锂化合物配置于正极活性物质层1a的近傍时，例如可效率良好地捕捉源自活性炭的质子。因此，进而可提供长期稳定性优异的混合电容器。典型而言为如下一形态：在隔板3上形成锂化合物层4，若将形成有锂化合物层4的面设为与混合电容器的正极1相向的面，则实现质子的效率良好的捕捉。

[0096] (4)锂化合物的电容为10mAh/g以下。因此，在正极1、负极2间未介隔存在电容成分。因此，能够防止漏电流的上升。

[0097] (5)锂化合物为Li_2TiO_3。Li_2TiO_3不含电容成分，可防止漏电流的上升。另外，可更确实地抑制氢气的产生。

[0098] (6)Li_2TiO_3的比表面积为100m^2/g以下。因此，可更确实地抑制氢气的产生。

[0099] (7)含有具有电双层电容的多孔质结构或纤维状结构的碳材料相对于锂化合物的每单位面积的重量比为1:0.1～1:1。因此，可较佳地抑制氢气，且提高循环特性。

[0100] [实施例]

[0101] 以下，基于实施例对本发明进行更详细的说明。再者，本发明并不限定于下述实施例。

[0102] (1)锂化合物的种类与氢气的产生量的关系

[0103] 为了对锂化合物的种类与氢气的产生量的关系进行具体的研究，而以如下方式制作电容器单元。在铝集电体上接合包含活性炭的片状的正极活性物质层，而制作正极。同样地，在铝集电体上涂敷包含钛酸锂及粘合剂的浆料而形成负极活性物质层，从而制作负极。

[0104] 介隔人造丝制成的隔板而使以所述方式制作的正极与负极相向，使用在碳酸亚丙酯(Propylene Carbonate，PC)溶媒1L中添加了2摩尔$LiBF_4$的(2M $LiBF_4$/PC)电解液作为电解质，进行层压密封而制作混合电容器单元。制作多个在隔板的表面分别涂敷不同的锂化合物(Li_2TiO_3、$Li_4Ti_5O_{12}$、$LiNiO_2$、$LiSiO_3$、$LiAlO_2$、$LiFeO_2$、$LiNbO_3$、Li_2ZrO_3、Li_2WO_4、$LiTaO_3$、Li_3PO_4)者，以与正极相向的方式配置所述锂化合物层，并分别作为实施例1～实施例11。另外，作为比较例1，制作未涂敷锂化合物的隔板。

[0105] 在2.9V、60度下对以所述方式制作的实施例1～实施例11及比较例1的单元进行负载试验，将经过72小时的时间点的氢气产生量示于表1中。

[0106] [表1]

[0107]

	锂化合物	氢气产生量(ml)
比较例1	无	0.9
实施例1	$Li_4Ti_5O_{12}$	0.1

实施例2	Li_2TiO_3	0.15
实施例3	$LiNiO_2$	0.45
实施例4	$LiSiO_3$	0.45
实施例5	$LiAlO_2$	0.65
实施例6	$LiFeO_2$	0.5
实施例7	$LiNbO_3$	0.5
实施例8	Li_2ZrO_3	0.62
实施例9	Li_2WO_4	0.6
实施例10	$LiTaO_3$	0.55
实施例11	Li_3PO_4	0.6

[0108] 根据以上可知:在隔板上涂敷有锂化合物的实施例1～实施例11中,与未涂敷锂化合物的比较例1相比,氢气的产生得到抑制。尤其,当使用钛酸锂(Li_2TiO_3、$Li_4Ti_5O_{12}$)时,氢气的产生得到良好的抑制。实施例1具有超过10mAh/g的电容,因此在正极、负极间介隔存在电容成分,而有漏电流上升等的担心。若考虑漏电流等的其他的影响,则可以说优选为电容为10mAh/g以下、绝缘性高的实施例2～实施例11的锂化合物。

[0109] (2)关于锂化合物的比表面积与氢气的产生量的关系

[0110] 为了对锂化合物的比表面积与氢气的产生量的关系进行具体的研究,而以如下方式制作电容器单元。关于正极、负极、电容器,与所述(1)同样地制作。正极中使用的活性炭量为4.16mg/cm^2。相对于此,将涂敷量为1.15mg/cm^{2}的Li_2TiO_3以不同的比表面积(4m^2/g、12m^2/g、50m^2/g、100m^2/g)涂敷于人造丝制成的隔板的一面上而形成锂化合物层。制作多个以所述锂化合物层与正极侧相向的方式配置隔板者,并作为实施例12～实施例15。另外,作为比较例2,制作未涂敷Li_2TiO_3的隔板。

[0111] 介隔所述隔板而使以所述方式制作的正极与负极相向,使用在环丁砜(Sulfolane,SL)溶媒1L中添加了2摩尔$LiBF_4$的(2M $LiBF_4$/SL)电解液作为电解质,进行层压密封而制作混合电容器单元。

[0112] 在3.0V、70度下对以所述方式制作的实施例12～实施例15及比较例2的单元进行负载试验,将经过72小时的时间点的氢气产生量示于图3中。根据图3可知:在高温条件下,在隔板上涂敷有Li_2TiO_3的实施例12～实施例15中,与未涂敷Li_2TiO_3的比较例2相比,在任意比表面积中,氢气的产生均得到抑制。更具体而言,根据实施例15与比较例2的比较可知:若锂化合物的比表面积为100m^2/g以下,则可抑制氢气产生量。另外,根据实施例12～实施例15的比较可知当将比表面积设为50m^2/g以下时,氢气产生量的抑制变得良好。

[0113] (3)关于锂化合物的涂敷量与氢气的产生量

[0114] 为了对锂化合物的涂敷量与氢气的产生量进行具体的研究,而以如下方式制作电容器单元。关于正极及负极,与所述(1)同样地制作。正极中使用的活性炭量为4.16mg/cm^2。此处,将比表面积为12m^2/g的Li_2TiO_3以不同的涂敷量(0.57mg/cm^2、1.15mg/cm^2、2.3mg/cm^2、3.45mg/cm^2)涂敷于人造丝制成的隔板的一面上而形成锂化合物层。制作多个以所述锂化合物层与正极侧相向的方式配置隔板者,并作为实施例16～实施例19。另外,作为比较例3,制作未涂敷Li_2TiO_3的隔板。

[0115] 介隔所述隔板而使以所述方式制作的正极与负极相向,使用在环丁砜(SL)溶媒1L

中添加了2摩尔$LiBF_4$的(2M$LiBF_4$/SL)电解液作为电解质，进行层压密封而制作混合电容器单元。

[0116] 在3.0V、70度下对以所述方式制作的实施例16～实施例19及比较例3的单元进行负载试验，测定经过72小时的时间点的氢气产生量。另外，测定将充电至3.0V为止、放电至1.5V为止的充放电循环进行3000次时的电容维持率。将所述结果示于表2中。再者，在表2中，将锂化合物表述为DLT。

[0117] [表2]

[0118]

	DLT的比表面积	正极活性炭量(A)(cm^2)	DLT量(B)(cm^2)	(A)：(B)	电容维持率3000循环(%)	氢气产生量(mL)
比较例3	12 m^2/g	4.16 mg	0 mg	1：0	73%	1.17 mL
实施例16	12 m^2/g	4.16 mg	0.57 mg	1：0.13	80%	0.30 mL
实施例17	12 m^2/g	4.16 mg	1.15 mg	1：0.27	89%	0.18 mL
实施例18	12 m^2/g	4.16 mg	2.3 mg	1：0.55	98%	0.05 mL
实施例19	12 m^2/g	4.16 mg	3.45 mg	1：0.82	106%	0.02 mL

[0119] 根据以上可知：在隔板上涂敷有锂化合物的实施例16～实施例19中，与未涂敷锂化合物的比较例3相比，在任意的涂敷量下，氢气的产生均得到抑制，且循环特性提高。可知实施例的混合电容器中，氢气的产生得到抑制，因此电容减少或性能劣化得到抑制。尤其是活性炭相对于锂化合物的每单位面积的重量比为1:0.82的实施例19显示出最良好的气体产生抑制特性与电容维持率。

[0120] 进而，将进行了混合电容器中的其他特性评价的结果示于以下。

[0121] 为了对漏电流(LC)及直流电阻(DCIR)进行具体的研究，而以如下方式制作电容器单元。关于正极及负极，与所述(1)同样地制作。此处，制作将比表面积为12m^2/g的Li_2TiO_3以1.15mg/cm^2涂敷于人造丝制成的隔板的一面上而形成锂化合物层者，并作为实施例20。另外，作为比较例4，制作未涂敷Li_2TiO_3的隔板。

[0122] 介隔隔板而使以所述方式制作的正极与负极相向，使用在环丁砜(SL)溶媒1L中添加了2摩尔$LiBF_4$的(2M $LiBF_4$/SL)电解液作为电解质，而制作混合电容器单元。

[0123] 在70度下对以所述方式制作的实施例20及比较例4的单元进行3.0V恒电压负载试验作为加速试验，在任意时间测定漏电流(LC)及直流电阻(DCIR)。将LC的测定结果示于图4中，将DCIR的测定结果示于图5中。根据图4可知：在隔板上涂敷有Li_2TiO_3的实施例20中，与未涂敷Li_2TiO_3的比较例4相比，漏电流减少。认为在质子由锂化合物捕捉的实施例中，在负极活性物质层的钛酸锂上质子不会受到还原反应，氢气的产生及电容减少得到抑制。

[0124] 另外，根据图5可知：在隔板上涂敷有Li_2TiO_3的实施例20中，与未涂敷Li_2TiO_3的比较例4相比，内部电阻的增加得到抑制。认为在质子由锂化合物捕捉的实施例中，电解液通过质子而酸性化，且电解液发生水解的情况得到抑制，内部电阻的增加得到抑制。如上所述，在隔板上涂敷有Li_2TiO_3的实施例20中，漏电流(LC)及DCIR特性大幅度得到改善。

[0125] 另外，为了对放置特性进行具体的研究，在2.5V、60度下对所述电容器单元进行放置试验，将在任意时间测定电容维持率的结果示于图6中。根据图6可知：在隔板上涂敷有Li_2TiO_3的实施例20中，与未涂敷Li_2TiO_3的比较例4相比，电容维持率的下降得到抑制。认为质子由锂化合物捕捉，电容减少的产生得到抑制。如上所述，在隔板上涂敷有Li_2TiO_3的实施

例20中，放置劣化得到大幅度抑制。

[0126] 进而，基于电解液中含有的锂盐的摩尔浓度与循环使用的特性变化的关系，对使锂化合物介隔存在于正极与负极之间的混合电容器中使用的电解液进行研究。在制成单元时，将电解液的溶媒设为碳酸亚丙酯(PC)，电解质选择作为锂盐的$LiBF_4$。而且，$LiBF_4$是以使摩尔浓度为1.2M到2.0M的方式添加于1L的碳酸亚丙酯(PC)中。将实施例21的$LiBF_4$的浓度设为1.2M，实施例22的$LiBF_4$的浓度设为1.6M，实施例23的$LiBF_4$的浓度设为1.8M，实施例24的$LiBF_4$的浓度设为2.0M。

[0127] 正极及负极是与所述(1)同样地制成。将隔板设为人造丝制成的隔板，通过将比表面积为$12m^2/g$的Li_2TiO_3以$1.15mg/cm^2$涂敷于隔板的单面上而形成锂化合物层。而且，以所述锂化合物与正极侧相向的方式将隔板配置于正极与负极之间，将正极与隔板及负极的层卷绕，由此形成卷绕形电容器元件。将所述卷绕形电容器元件含浸于实施例21～实施例24的各电解液中，收纳于金属壳内，利用密封部(盖体)进行密封，由此分别制作具有Φ45mm、高度150mm的尺寸的卷绕形混合电容器单元。除此以外，采用与实施例2相同的制成方法。

[0128] 对于该些实施例21～实施例24，在室温下进行将电压范围设为1.4V以上且2.8V以下、电流设为8.3A的充放电的循环试验，观察静电电容变化(ΔCAP)与直流电阻变化(ΔDCIR)。在以下的表3中示出静电电容的劣化达到20％的循环数，在图7中表示至20000循环为止的直流电阻变化。

[0129] [表3]

[0130]

实施例	电解液	循环数
21	1.2M $LiBF_4$/PC	15000次
22	1.6M $LiBF_4$/PC	20000次
23	1.8M $LiBF_4$/PC	30000次以上
24	2.0M $LiBF_4$/PC	30000次以上

[0131] 如表3所示般可知：若将电解液中含有的锂盐的摩尔浓度设为1.8M以上，则即便反复进行充放电，也不易产生静电电容的劣化。另外，如图7所示般可知：若将电解液中含有的锂盐的摩尔浓度设为1.8M以上，则即便反复进行充放电，直流电阻的增加也得到抑制。即，可知：若使锂化合物介隔存在于正极与负极之间的混合电容器使用含有1.8M以上的锂盐的电解液，则就静电电容及直流电阻的观点而言，长期稳定性也优异。

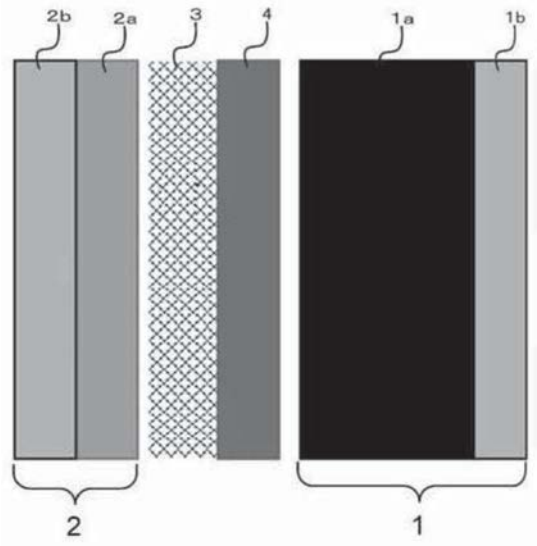

2b
2a
3
4
1a
1b
2
1

图1

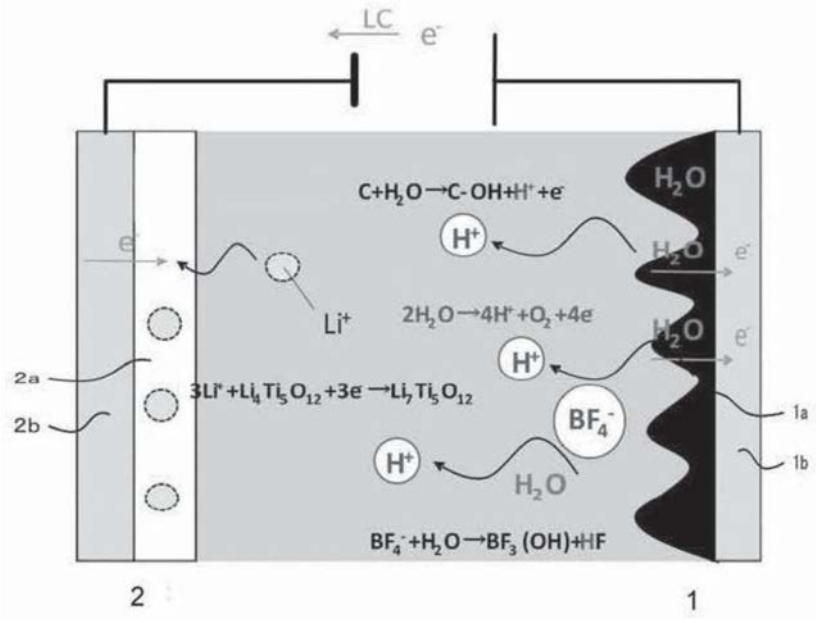

LC
e⁻
C+H2O→C-OH+H⁺+e⁻
H⁺
H2O
e⁻
Li⁺
2H2O→4H⁺+O2+4e⁻
2a
2b
3Li⁺+Li4Ti5O12+3e⁻→Li7Ti5O12
BF4⁻
1a
1b
H2O
BF4⁻+H2O→BF3(OH)+HF
2
1

图2

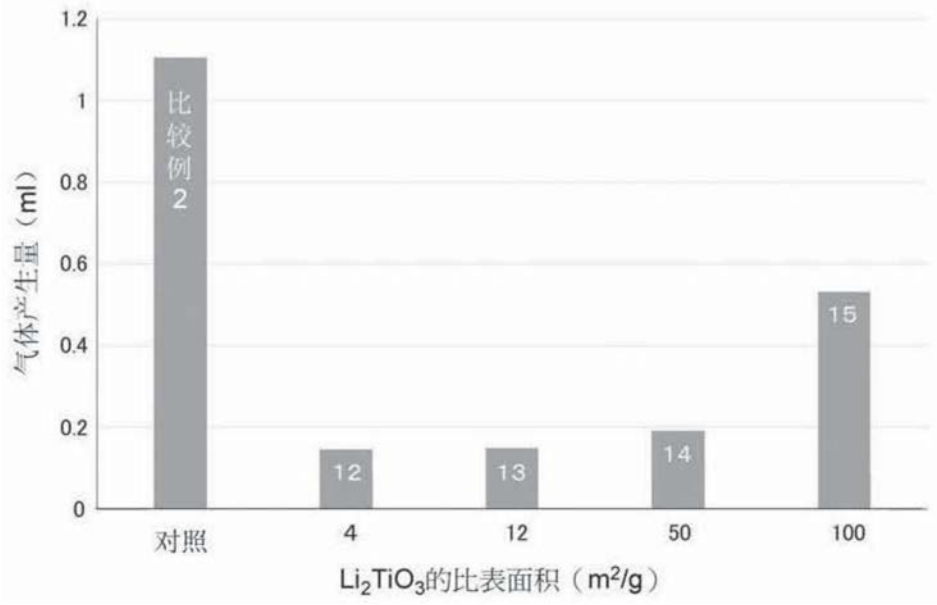

1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
气体产生量（ml）
比较例2
12
13
14
15
对照
4
12
50
100
Li2TiO3的比表面积（m2/g）

图3

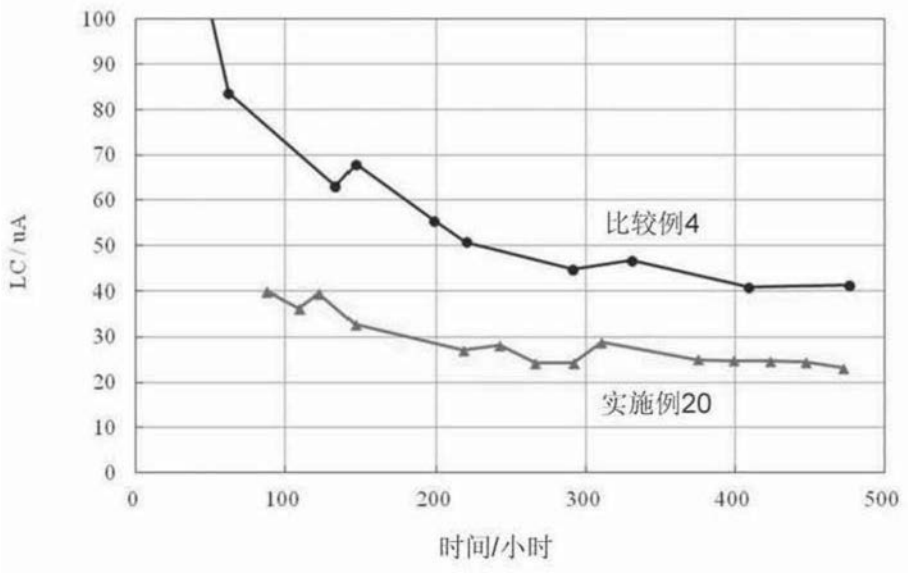

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
LC / nA
比较例4
实施例20
0
100
200
300
400
500
时间/小时

图4

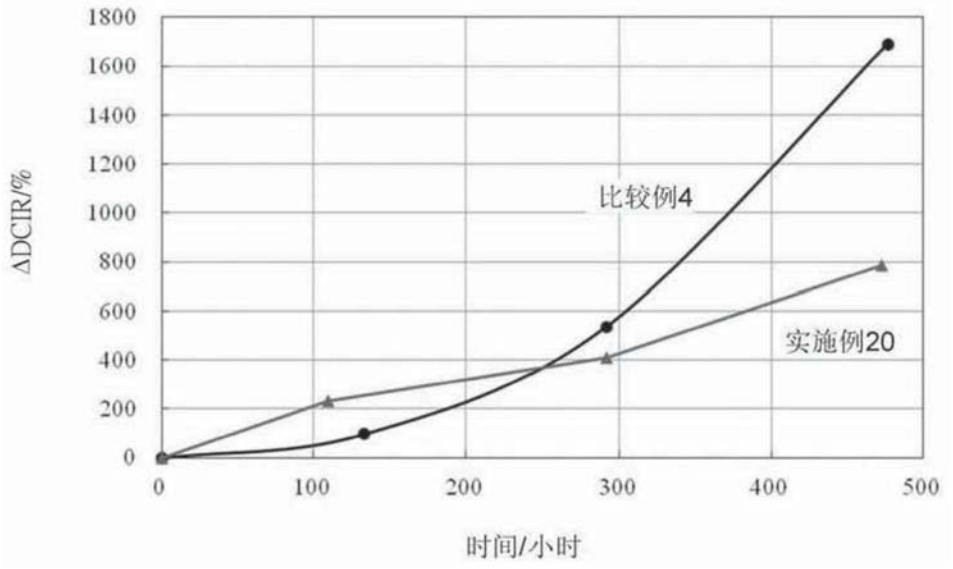

1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
ΔDCIR/%
比较例4
实施例20
0
100
200
300
400
500
时间/小时

图5

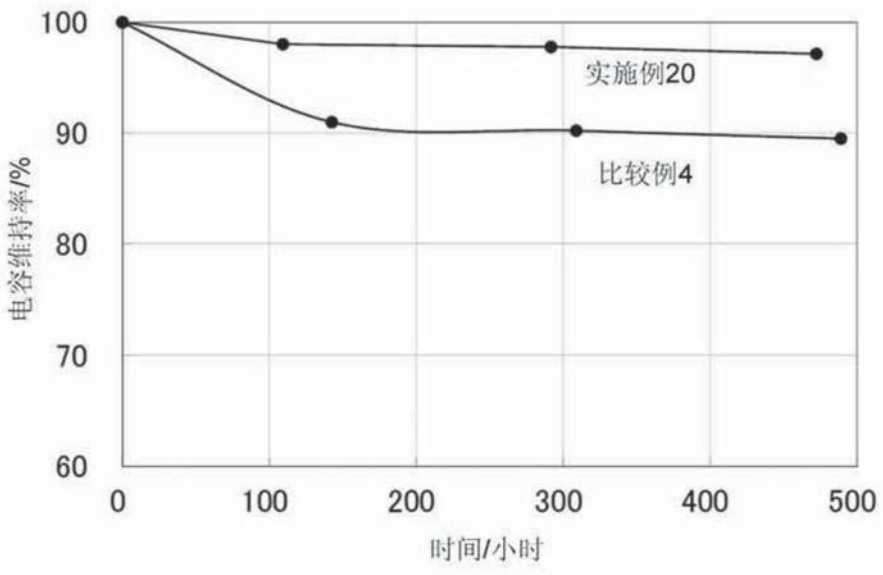

100
90
80
70
60
电容维持率/%
实施例20
比较例4
0
100
200
300
400
500
时间/小时

图6

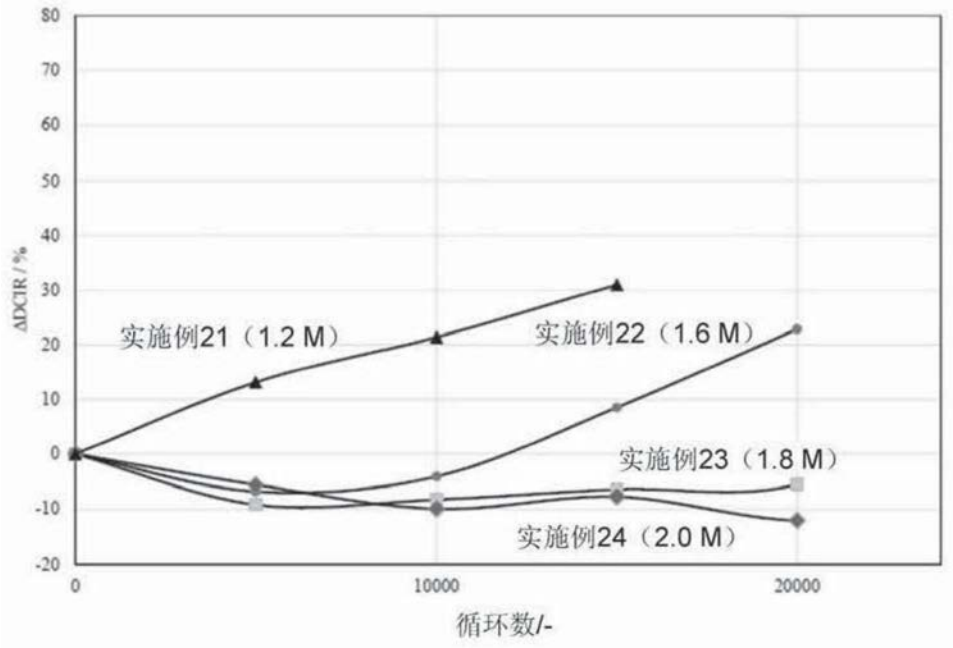

80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10
-20
ΔDCIR / %
实施例21（1.2 M）
实施例22（1.6 M）
实施例23（1.8 M）
实施例24（2.0 M）
0
10000
20000
循环数/-

图7