(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106030741 A
(43)申请公布日 2016.10.12

(21)申请号 201580009333.3

(22)申请日 2015.02.02

(30)优先权数据
2014-029366 2014.02.19 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.08.18

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/052812 2015.02.02

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/125594 JA 2015.08.27

(71)申请人 住友电气工业株式会社
地址 日本大阪府大阪市

(72)发明人 奥野一树 高桥贤治 竹山知阳
小川光靖 真岛正利

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
代理人 王海川 穆德骏

(51)Int.Cl.
H01G 11/42(2006.01)
H01G 11/06(2006.01)
H01G 11/84(2006.01)

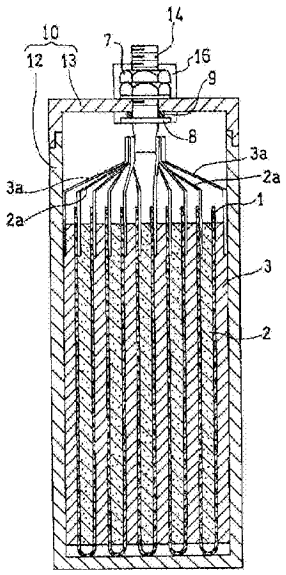
权利要求书1页 说明书17页 附图2页

(54)发明名称

电容器及其充放电方法

(57)摘要

本发明公开了一种电容器，所述电容器包含正极、负极、置于所述正极与所述负极之间的隔膜、以及电解质。所述正极包含正极集电器和由所述正极集电器负载的正极活性物质。所述正极活性物质包含活性炭，这种活性炭具有羧基。如果从300℃至500℃对所述活性炭进行加热，则单位质量的所述活性炭的羧基脱附量为0.03μmol/g以下。这种电容器具有用于充放电的上限电压(V_u)。锂离子电容器的上限电压(V_u)为4.2V以上，而双电层电容器的上限电压(V_u)为3.3V以上。



CN 106030741 A

1.一种电容器，其包含正极、负极、置于所述正极与所述负极之间的隔膜、以及电解质，其中，

所述电容器为锂离子电容器，

所述正极包含正极集电器和负载在所述正极集电器上的正极活性物质，

所述正极活性物质包含活性炭，

所述活性炭具有羧基，且当从300℃至500℃对所述活性炭进行升温加热时单位质量的所述活性炭的羧基脱附量为0.03μmol/g以下，且

所述电容器具有4.2V以上的充放电的上限电压。

2.一种电容器，其包含正极、负极、置于所述正极与所述负极之间的隔膜、以及电解质，其中，

所述电容器为双电层电容器，

所述正极包含正极集电器和负载在所述正极集电器上的正极活性物质，

所述正极活性物质包含活性炭，

所述活性炭具有羧基，且当从300℃至500℃对所述活性炭进行升温加热时单位质量的所述活性炭的羧基脱附量为0.03μmol/g以下，且

所述电容器具有3.3V以上的充放电的上限电压。

3.根据权利要求1或2的电容器，其中，

所述正极集电器具有三维网状骨架。

4.根据权利要求3的电容器，其中，

所述正极具有500～2000μm的厚度。

5.根据权利要求1～4中任一项的电容器，其中，

所述活性炭具有1200～3500m^2/g的比表面积。

6.根据权利要求1的电容器，其中，

所述上限电压为4.5V以上。

7.一种对电容器进行充放电的方法，

所述电容器为锂离子电容器，

所述正极包含正极集电器和负载在所述正极集电器上的正极活性物质，

所述正极活性物质包含活性炭，

所述活性炭具有羧基，且当从300℃至500℃对所述活性炭进行升温加热时单位质量的所述活性炭的羧基脱附量为0.03μmol/g以下，

所述方法包括在4.2V以上的上限电压下对所述电容器进行充放电的步骤。

8.一种对电容器进行充放电的方法，

所述电容器为双电层电容器，

所述正极包含正极集电器和负载在所述正极集电器上的正极活性物质，

所述正极活性物质包含活性炭，

所述活性炭具有羧基，且当从300℃至500℃对所述活性炭进行升温加热时单位质量的所述活性炭的羧基脱附量为0.03μmol/g以下，

所述方法包括在3.3V以上的上限电压下对所述电容器进行充放电的步骤。

电容器及其充放电方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电容器和对所述电容器进行充放电的方法，所述电容器在高的充电的上限电压下进行充放电。

背景技术

[0002] 随着对环境问题的日益关注，已经积极开发了将诸如太阳光或风力的清洁能源转换成电力并将所述电力储存为电能的系统。这种已知的蓄电装置的实例包括锂离子二次电池、双电层电容器(EDLC)和锂离子电容器。近来，诸如EDLC和锂离子电容器的电容器已经引起了人们的关注，因为这些电容器具有良好的瞬时充放电性能和高输出性能并且易于操作。

[0003] 电容器包含正极、负极和电解质。在EDLC中，使用包含多孔碳材料作为负极活性物质的负极，所述多孔碳材料吸附和脱附电解质中的阳离子。在锂离子电容器中，使用包含吸藏和放出电解质中的锂离子的材料作为负极活性物质的负极。通常，在EDLC和锂离子电容器中，将包含活性炭作为正极活性物质的可极化电极用作正极(参考专利文献1和专利文献2)。活性炭因吸附和脱附包含在电解质中的诸如阴离子的离子的非法拉第反应而显示容量。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1：日本特开2013-157603号公报

[0007] 专利文献2：日本特开2013-249252号公报

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 在电容器的正极中，当活性炭具有高的离子吸附性能(和高的离子脱附性能)时，可以容易地确保高容量和/或高输出。为了增强活性炭的离子吸附性能，将用作原料的有机物质碳化，并对制得的碳化物进行活化处理(如蒸汽活化或化学活化)是有效的。然而，作为活化处理的结果，含氧官能团如羟基、羧基、羰基、酸酐基、醚基和内酯基被引入活性炭中。

[0010] 通常，锂离子电容器在约3.8V的充电的上限电压范围内进行充放电，且EDLC在约2.5V的充电的上限电压范围内进行充放电。为了实现具有高容量的电容器，提高充放电的上限电压是有利的。然而，当充电的上限电压超过这些电压并提高至特定值以上时，在引入活性炭中的含氧官能团中，特别是羧基极易与电解质反应，电解质被分解，且容量下降。这样的容量的下降因电容器的重复充放电而变得显著，由此循环特性下降。本发明的目的是提供一种即使当充放电的上限电压升高时仍具有良好的循环特性的电容器。

[0011] 解决技术问题的技术方案

[0012] 本发明的方面涉及一种电容器，所述电容器包含正极、负极、置于所述正极与所述负极之间的隔膜、以及电解质，其中所述电容器为锂离子电容器，所述正极包含正极集电器

和负载在所述正极集电器上的正极活性物质，所述正极活性物质包含活性炭，所述活性炭具有羧基，且当从300℃至500℃对所述活性炭进行升温加热时单位质量的活性炭的羧基脱附量为0.03μmol/g以下，且所述电容器具有4.2V以上的充放电的上限电压。

[0013] 本发明的另一个方面涉及一种电容器，所述电容器包含正极、负极、置于所述正极与所述负极之间的隔膜、以及电解质，其中所述电容器为EDLC，所述正极包含正极集电器和负载在所述正极集电器上的正极活性物质，所述正极活性物质包含活性炭，所述活性炭具有羧基，且当从300℃至500℃对所述活性炭进行升温加热时单位质量的活性炭的羧基脱附量为0.03μmol/g以下，且所述电容器具有3.3V以上的充放电的上限电压。

[0014] 本发明的还另一个方面涉及一种对电容器进行充放电的方法，所述电容器为锂离子电容器，所述正极包含正极集电器和负载在所述正极集电器上的正极活性物质，所述正极活性物质包含活性炭，所述活性炭具有羧基，且当从300℃至500℃对所述活性炭进行升温加热时单位质量的活性炭的羧基脱附量为0.03μmol/g以下，所述方法包括在4.2V以上的上限电压下对所述电容器进行充放电的步骤。

[0015] 本发明的另一个方面涉及一种对电容器进行充放电的方法，所述电容器为EDLC，所述正极包含正极集电器和负载在所述正极集电器上的正极活性物质，所述正极活性物质包含活性炭，所述活性炭具有羧基，且当从300℃至500℃对所述活性炭进行升温加热时单位质量的活性炭的羧基脱附量为0.03μmol/g以下，所述方法包括在3.3V以上的上限电压下对所述电容器进行充放电的步骤。

[0016] 发明的有益效果

[0017] 根据本发明，在充放电的上限电压升高的电容器中，即使当重复充放电时仍能够获得高的容量保持率。即，能够提供具有良好的循环特性的电容器。

附图说明

[0018] [图1]图1为示意性显示根据本发明实施方案的电容器的纵剖面图。

[0019] [图2]图2为示意性显示根据本发明实施方案的充放电系统的框图。

具体实施方式

[0020] [发明实施方案的说明]

[0021] 首先，列出本发明实施方案的内容并进行说明。

[0022] 本发明的第一实施方案涉及(1)一种电容器，所述电容器包含正极、负极、置于所述正极与所述负极之间的隔膜、以及电解质，其中所述电容器为锂离子电容器，所述正极包含正极集电器和负载在所述正极集电器上的正极活性物质，所述正极活性物质包含活性炭，所述活性炭具有羧基，且当从300℃至500℃对所述活性炭进行升温加热时单位质量的活性炭的羧基脱附量为0.03μmol/g以下，且所述电容器具有4.2V以上的充放电的上限电压。

[0023] 本发明的第二实施方案涉及(2)一种电容器，所述电容器包含正极、负极、置于所述正极与所述负极之间的隔膜、以及电解质，其中所述电容器为EDLC，所述正极包含正极集电器和负载在所述正极集电器上的正极活性物质，所述正极活性物质包含活性炭，所述活性炭具有羧基，且当从300℃至500℃对所述活性炭进行升温加热时单位质量的活性炭的羧

基脱附量为0.03μmol/g以下，且所述电容器具有3.3V以上的充放电的上限电压。

[0024] 用作锂离子电容器或EDLC的正极活性物质的活性炭通过吸附和脱附包含在电解质中的诸如阴离子的离子而显示容量。从增强离子的吸附性能的观点来看，使用已经经受了活化处理的活性炭是有利的。作为活化处理的结果，通过控制活性炭的孔径和/或通过提高比表面积可以增强离子的吸附性能。然而，作为活化处理的结果，诸如含氧基团的官能团被引入活性炭中，这可能影响电容器性能。含氧基团的实例包括羟基(包括酚羟基)、羧基、羰基、酸酐基、醚基、内酯基和醌基。

[0025] 从实现具有高容量的电容器的观点来看，提高充放电的上限电压是有利的。然而，充放电的上限电压的升高会提高充电期间的正极电位，这可能容易引起其中包含在活性炭中的含氧基团所参与的副反应。在这些副反应中，产生水和/或气体，并且可能会损害电容器的性能。特别地，当将充放电的上限电压在锂离子电容器中提高至4.2V以上或在EDLC中提高至3.3V以上时，电解质因电解质与含氧官能团之中的羧基的羟基部分之间的副反应而分解。结果，电容器的容量下降。这样的容量的下降随着电容器充放电的重复进行而变得显著，因此循环特性下降。电容器还需要具有长期可靠性。然而，当将充放电的上限电压提高至上述电压以上时，长期可靠性易于受到损害。

[0026] 当电解质发生分解反应时，在电容器中产生气体。产生的气体位于电极的表面上或孔中并增大电容器的内阻。另外，气体的存在使得充放电反应不均匀。因此，活性物质得不到充分使用，这可能也会降低容量。结果，循环特性可能会下降。

[0027] 根据本发明的实施方案，在锂离子电容器和EDLC中，使用包含活性炭的正极活性物质，所述活性炭具有减少量的羧基(即，其中单位质量的活性炭的羧基脱附量为0.03μmol/g以下的活性炭)。因此，即使当将充放电的上限电压在锂离子电容器中提高至4.2V以上或在EDLC中提高至3.3V以上时，仍可以抑制羧基所参与的电解质的分解反应。由此，可以提供具有良好的循环特性的电容器。由于电解质的分解反应受到抑制，所以气体的产生受到抑制。结果，可以抑制内阻的增大。

[0028] 当对活性炭进行加热时，羧基在约300℃～500℃的温度范围内从活性炭脱附而产生二氧化碳。因此，活性炭的重量下降。因此，基于此时质量的下降量(即，二氧化碳的脱附量)可以评估从活性炭脱附的羧基的量。当脱附一摩尔羧基时，产生一摩尔水和一摩尔二氧化碳。

[0029] 通过如下可以计算羧基的脱附量(μmol/g)：在从300℃至500℃的升温条件下对预定量(初始质量)的活性炭(优选脱水处理之后的活性炭)进行加热，由此时活性炭的质量减少量确定产生的二氧化碳的量(μmol)，并将二氧化碳的量除以活性炭的初始质量(g)。通过使用例如程序升温脱附(TPD)法可以测量在温度升高的加热期间从活性炭产生的二氧化碳的量。在程序升温脱附法中，通过使用例如四极质谱仪可以检测脱附的气体。升温速率没有特别限制，但可以为例如1～10℃/分钟。通过在例如150℃以下的温度下对活性炭进行加热，可以实施活性炭的脱水处理。

[0030] (3)所述正极集电器优选具有三维网状骨架。包含这种正极集电器的正极比使用金属箔集电器的情况下的正极具有更高的空隙率。因此，即使因为例如在电容器制造过程中的老化而在正极的孔(空隙)中产生气体，气体也易于排出，且在制造期间气体可以被完全排出。根据本发明的实施方案，即使当充放电的上限电压升高时，仍可以抑制在充放电期

间气体的产生。即使在充放电期间产生气体，气体也易于分散在包含这种正极集电器的正极中，由此可以显著抑制内阻的增大。这在实现具有高容量的电容器方面也是有利的。

[0031] (4)在上述(3)中，正极优选具有500～2000μm的厚度。当正极具有这种大的厚度时，占据正极的空隙具有大的体积。因此，即使产生气体，所述气体也易于分散。因此，可以进一步抑制内阻的增大。

[0032] (5)所述活性炭优选具有1200～3500m^2/g的比表面积。在具有这种比表面积的活性炭中，诸如羧基的含氧官能团的脱附量易于变大。通过降低羧基的脱附量，可以使用具有这种比表面积的活性炭，并由此可以易于获得高容量和/或高输出。

[0033] (6)在上述(1)中，所述上限电压优选为4.5V以上。即使当上限电压为这种高的值时，仍可以有效抑制循环特性的下降，因为包含在活性炭中的羧基的量下降。

[0034] (7)本发明的第三实施方案涉及一种对电容器进行充放电的方法，所述电容器为锂离子电容器，所述正极包含正极集电器和负载在所述正极集电器上的正极活性物质，所述正极活性物质包含活性炭，所述活性炭具有羧基，且当从300℃至500℃对所述活性炭进行升温加热时单位质量的活性炭的羧基脱附量为0.03μmol/g以下，所述方法包括在4.2V以上的上限电压下对所述电容器进行充放电的步骤。

[0035] 根据第三实施方案，因包含在活性炭中的羧基而造成的电解质的分解受到抑制。因此，即使在4.2V以上的上限电压下仍可以重复实施锂离子电容器的充放电，并可以抑制循环特性的下降。

[0036] (8)本发明的第四实施方案涉及一种对电容器进行充放电的方法，所述电容器为EDLC，所述正极包含正极集电器和负载在所述正极集电器上的正极活性物质，所述正极活性物质包含活性炭，所述活性炭具有羧基，且当从300℃至500℃对所述活性炭进行升温加热时单位质量的活性炭的羧基脱附量为0.03μmol/g以下，所述方法包括在3.3V以上的上限电压下对所述电容器进行充放电的步骤。

[0037] 根据第四实施方案，因包含在活性炭中的羧基而造成的电解质的分解受到抑制。因此，即使在3.3V以上的上限电压下仍可以重复实施EDLC的充放电，并可以抑制循环特性的下降。

[0038] [发明实施方案的详情]

[0039] 下面将根据需要参照附图对根据本发明实施方案的电容器的具体实例进行说明。需要说明的是，本发明不限于这些实例，而是由权利要求书确定，并包括与权利要求等价的含义和范围的所有变体。

[0040] (电容器)

[0041] 根据本发明实施方案的术语“电容器”包括锂离子电容器和EDLC。电容器各自包含正极、负极、置于正极与负极之间的隔膜、以及电解质。

[0042] (正极)

[0043] 正极包含正极集电器和负载在正极集电器上的正极活性物质。正极可以包含含有正极活性物质的正极混合物、和在其上负载有正极混合物的正极集电器。所述正极可以共用于锂离子电容器和EDLC中。

[0044] 正极集电器的材料优选为铝和/或铝合金(例如铝-铁合金和/或铝-铜合金)。所述正极集电器可以为金属箔或金属多孔体(如由金属纤维形成的无纺布或金属多孔片)。金属

箔的厚度例如为10～50μm。金属多孔体的厚度例如为100～2000μm，优选为500～2000μm。

[0045] 具有三维网状金属骨架(尤其是中空骨架)的金属多孔体也可以用作所述金属多孔体。通过经由例如镀敷处理利用形成集电器的金属(具体地，作为上述实例提及的材料)对至少一种具有连续空隙的树脂多孔体(如树脂发泡体和/或树脂无纺布)进行包覆，可以形成所述具有三维网状骨架的金属多孔体。通过经由热处理等将骨架中的树脂除去，可以形成具有中空骨架的金属多孔体。

[0046] 在组装之后，将电容器进行老化和/或初步充放电(慣らし充放電)。将在此期间产生的气体排出，由此完成电容器的制造。在其中使用具有三维网状骨架的金属多孔体的情况下，即使在电容器的制造过程期间产生气体，气体也可以被完全排出，因为正极的空隙率比使用金属箔集电器的情况下的更高。而且，即使在充放电期间产生气体时，仍可以抑制内阻的增大，因为气体易于分散在正极中并易于从正极排出。由于金属多孔体具有高的空隙率，所以可以将大量活性物质负载在金属多孔体上。由此，还可以提高正极的静电容量。

[0047] 具有三维网状骨架的金属多孔体的空隙率(或孔隙率)例如为30体积%～99体积%，优选50体积%～98体积%，且还更优选80体积%～98体积%或90体积%～98体积%。具有三维网状骨架的金属多孔体的比表面积(BET比表面积)例如为100～700cm^2/g，优选150～650cm^2/g，进一步优选200～600cm^2/g。当金属多孔体具有在上述范围内的孔隙率和/或比表面积时，金属多孔体易于负载足够量的活性物质并易于确保高容量。

[0048] 正极活性物质包含活性炭。活性炭因吸附和脱附包含在电解质中的离子(阴离子和/或阳离子)的非法拉第反应而显示容量。活性炭根据正极电位吸附和脱附阴离子或吸附和脱附阳离子。

[0049] 使用具有羧基但羧基的脱附量小的活性炭。具体地，在从300℃至500℃的升温下对所述活性炭进行加热时所用的活性炭具有0.03μmol/g以下的单位质量的活性炭的羧基脱附量。当活性炭包含羧基并将充放电的上限电压在锂离子电容器中提高至4.2V以上或在EDLC中提高至3.3V以上时，电解质因电解质与羧基的羟基部分之间的副反应而分解。根据本发明的实施方案，即使当如上所述提高充放电的上限电压时，也可以通过使用具有少的羧基脱附量的活性炭抑制电解质的分解。在充放电期间，可以抑制因副反应而造成的电解质的消耗，并由此可以抑制循环特性的下降。

[0050] 羧基的脱附量优选为0.02μmol/g以下，进一步优选0.01μmol/g以下。从活性炭脱附的羧基的量优选尽可能少。然而，难以将脱附量控制为零(活性炭难以不含羧基)。羧基的脱附量可以例如为0.1nmol/g以上。

[0051] 通过对活化的碳化物进行还原的步骤可以得到活性炭。所述活化后的碳化物通常称作“活性炭”。可以使用市售的活性炭。或者，可以使用根据制造活性炭的已知方法制造的活性炭。通过将有机原料碳化并将制得的碳化物活化，得到任意活性炭。有机原料的实例包括选自如下物质中的至少一种物质：木材；棕榈壳；纸浆废液；煤或通过煤的热裂化而得到的煤沥青；重油或通过重油的热裂化而得到的石油沥青；以及酚醛树脂。所述碳化可以在已知条件下实施。

[0052] 可以通过已知的活化方法如气体活化法、化学活化法或将这些方法组合的方法实施活化。在气体活化法中，通过在加热下将碳化物与诸如蒸汽、二氧化碳和/或氧气的气体接触，将碳化物活化。在化学活化法中，通过在将碳化物与已知的活化化学品接触的状态下

进行加热，将碳化物活化。活化化学品的实例包括选自如下物质中的至少一种物质：氯化锌、磷酸、和碱(金属氢氧化物如氢氧化钠)。优选使用选自如下活性炭中的至少一种：用蒸汽活化后的活性炭(也称作“蒸汽活化碳”)和用碱活化后的活性炭(也称作“碱活化的碳”)。所述活化可以在已知条件下实施。

[0053] 碱活化碳具有大的比表面积并由此在实现高容量和高输出方面是有利的。然而，在用碱活化时，由于易于将诸如羧基的含氧官能团引入碳化物中，所以在电容器中易于发生副反应。相反，尽管蒸汽活化碳具有小的比表面积，但引入蒸汽活化碳中的诸如羧基的含氧官能团的量小。因此，蒸汽活化碳被广泛用作电容器的正极活性物质。根据本发明的实施方案，即使当使用碱活化碳时，通过进一步还原活化的碳化物仍可以显著降低羧基的脱附量，并且在电容器中可以显著抑制羧基所参与的副反应。因此，可以有效使用碱活化碳的大比表面积，这在实现高容量和/或高输出方面是有利的。

[0054] 通过在还原气氛中对活化后的碳化物(例如蒸汽活化碳和/或碱活化碳)进行加热可以实施活化后的碳化物的还原。短语“在还原气氛中”优选是指“在诸如氢气的还原气体的气氛中”。对于还原，可以仅使用还原气体，或可以使用还原气体与至少一种惰性气体(如氮气和/或氩气)的混合物。还原气体在混合物中的含量可以适当选自例如1体积%～99体积%的范围，并优选1体积%～40体积%或1体积%～10体积%的范围。

[0055] 还原步骤可以在加压下实施。然而，还原步骤优选在常压(例如0.10±0.01MPa)下实施。还原步骤中的加热温度例如为500℃～900℃，优选600℃～800℃。通过在该温度下还原，可以显著减少羧基的脱附量。应注意，碱残留在通过还原碱活化的碳而得到的活性炭中。这种活性炭的碱含量按质量计例如为20～500ppm。

[0056] 活性炭的比表面积(BET比表面积)例如为800～3500m^2/g，优选1200～3500m^2/g，进一步优选1600～3200m^2/g或1800～3000m^2/g。从提高电容器的静电容量和/或输出的观点来看，在该范围内的比表面积是有利的。另外，当比表面积在该范围内时，可以降低内阻。活性炭的平均粒径没有特别限制。然而，活性炭的平均粒径优选为20μm以下，更优选3～15μm。本文中，术语“平均粒径”是指在通过激光散射粒度分布测量而得到的粒度分布中体积基准的中值直径D_{50}。

[0057] 正极活性物质可以包含活性炭之外的活性物质，例如具有亚纳米到亚微米级的微孔的多孔碳(也称作“纳米多孔碳”)和/或碳纳米管。然而，优选地，正极活性物质主要包含活性炭。正极活性物质中活性炭的比例优选为80质量%～100质量%，进一步优选90质量%～100质量%。正极活性物质可以由活性炭单独形成。

[0058] 通过例如将正极活性物质(或正极混合物)负载在正极集电器上，可以得到正极。更具体地，用包含至少一种正极活性物质的正极混合物对正极集电器进行涂布或填充并干燥，且如果需要，在厚度方向上对制得的干燥产物进行压制(或辊压)。正极混合物可以包含导电助剂和/或粘合剂作为任选成分。正极混合物以包含分散介质和正极混合物的成分(例如正极活性物质以及导电助剂和/或粘合剂)的浆料的形式使用。分散介质的实例包括选自水和诸如N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)的有机溶剂中的至少一种。

[0059] 导电助剂的实例包括但不特别地限于：炭黑类材料如乙炔黑和科琴黑；石墨(例如天然石墨如鳞片状石墨和土状石墨；以及人造石墨)；导电化合物如氧化钌；和导电纤维如碳纤维和金属纤维。这些导电助剂可以单独或以其两种以上组合的方式使用。从易于确保

高电导率和高容量的观点来看，相对于100质量份的正极活性物质，导电助剂的量例如为1～20质量份，优选5～15质量份。

[0060] 可以使用的粘合剂的实例包括但不特别地限于：氟树脂如聚偏二氟乙烯(PVDF)；聚烯烃树脂；橡胶类聚合物如丁苯橡胶；聚乙烯基吡咯烷酮；聚乙烯醇；以及纤维素衍生物[例如纤维素醚(羧烷基纤维素及其盐(如碱金属盐和/或铵盐)如羧甲基纤维素及其钠盐)]。这些粘合剂可以单独或以其两种以上组合的方式使用。粘合剂的量没有特别限制。然而，从易于确保高的粘合性能和高容量的观点来看，相对于100质量份的正极活性物质，粘合剂的量可以选自例如0.1～15质量份的范围，优选0.5～10质量份。

[0061] 正极的厚度可以适当地选自例如50～2000μm的范围。当将金属箔用作正极集电器时，正极的厚度例如为50～500μm或50～300μm。当将具有三维网状金属骨架的金属多孔体用作正极集电器时，正极的厚度例如为100～2000μm，优选500～2000μm。

[0062] (负极)

[0063] 负极包含负极活性物质。负极可以包含负极活性物质和在其上负载有负极活性物质的负极集电器。负极集电器的材料优选为例如铜、铜合金、镍、镍合金、不锈钢、铝和/或铝合金。可以将金属箔用作负极集电器。从实现具有高容量的蓄电装置的观点来看，可以将金属多孔体用作负极集电器。

[0064] 金属多孔体优选为具有与用于正极集电器的相同的三维网状金属骨架(特别地，中空骨架)的金属多孔体。金属多孔体的孔隙率、比表面积等可以适当地选自在正极集电器的金属多孔体中作为实例所述的范围。作为负极集电器的金属多孔体可以通过在利用金属对树脂多孔体进行包覆时使用上述材料根据正极集电器的情况来制备。

[0065] 负极活性物质优选为可逆地负载包含在电解质中的阳离子的材料。这种材料的实例包括吸藏和放出(或嵌入和脱嵌)阳离子的材料(即，因法拉第反应而显示容量的材料)及吸附和脱附阳离子的材料(即，因非法拉第反应而显示容量的材料)。在锂离子电容器中，使用包含因法拉第反应而显示容量的材料的负极活性物质。在EDLC中，使用包含因法拉第反应而显示容量的材料和/或因非法拉第反应而显示容量的材料的负极活性物质。

[0066] 用于锂离子电容器的负极活性物质的实例包括吸藏和放出(或嵌入和脱嵌)包含在电解质中的锂离子的材料。这种材料的实例包括：吸藏和放出(或嵌入和脱嵌)锂离子的碳质材料、锂钛氧化物[例如锂钛氧化物(如尖晶石型锂钛氧化物如钛酸锂))、氧化硅、硅合金、氧化锡和锡合金。碳质材料的实例包括石墨化碳(软碳)、非石墨化碳(硬碳)和具有石墨型晶体结构的碳质材料。这些负极活性物质可以单独或以其两种以上组合的方式使用。

[0067] 用于锂离子电容器的负极活性物质优选具有300mAh/g以上的理论容量。在负极活性物质中，碳质材料是优选的。特别地，具有石墨型晶体结构的碳质材料和硬碳中的至少一种是优选的。术语“石墨型晶体结构”是指层状晶体结构。所述结构的实例包括立方晶体结构和菱形晶体结构。具有石墨型晶体结构的碳质材料的实例包括选自天然石墨(如鳞片状石墨)、人造石墨、和石墨化中间相炭微球中的至少一种。

[0068] 用于EDLC的负极活性物质的实例包括活性炭、上述纳米多孔碳和碳纳米管。这些负极活性物质可以单独或以其两种以上组合的方式使用。可以使用用于电容器的已知纳米多孔碳。其实例为通过在含氯气的气氛中对至少一种金属碳化物如碳化硅和/或碳化钛进行加热而得到的纳米多孔碳。加热温度可以选自例如1000℃～2000℃且可以为1000℃～

1500℃的范围。

[0069] 用于EDLC的负极活性物质优选包含活性炭。可以使用用于电容器的已知活性炭。其实例包括选自如下物质中的至少一种:有机原料的碳化物;和通过将有机材料的碳化物活化而得到的活性炭。可以将上述用作正极活性物质的活性炭用作所述活性炭。用作活性炭的原料的有机材料的实例包括作为正极活性物质的活性炭的实例例示的有机原料。活性炭的比表面积和平均粒径可以分别在关于正极活性物质的活性炭的上述范围内。

[0070] 通过根据正极的情况将负极活性物质(或负极混合物)负载在负极集电器上,可以得到负极。负极混合物可以包含导电助剂和/或粘合剂作为任选成分。负极混合物以包含分散介质和负极混合物的成分(例如负极活性物质和导电助剂和/或粘合剂)的浆料的形式使用。分散介质、导电助剂和粘合剂可以适当地选自用于正极的分散介质、导电助剂和粘合剂的上述实例。导电助剂和粘合剂相对于100质量份的负极活性物质的量可以分别适当地选自导电助剂和粘合剂相对于100质量份的正极活性物质的量的范围。负极的厚度可以适当地选自正极厚度的范围的上述实例,例如为100～2000μm。

[0071] (隔膜)

[0072] 隔膜具有离子透过性并置于正极与负极之间以将这些电极物理地分开并防止短路。隔膜具有多孔结构并将电解质保持在其孔中,由此使得离子透过。隔膜的材料的实例包括选自如下物质中的至少一种:聚烯烃如聚乙烯和聚丙烯;聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯;聚酰胺;聚酰亚胺;纤维素;和玻璃纤维。

[0073] 隔膜的平均孔径没有特别限制,例如为约0.01～约5μm。隔膜的厚度没有特别限制,例如为约10～约100μm。隔膜的孔隙率没有特别限制,例如为40体积%～80体积%,优选为50体积%～70体积%。

[0074] (电解质)

[0075] 电解质包含阳离子和阴离子。优选将非水电解质用作所述电解质,下面将对电容器的电解质进行说明。

[0076] (锂离子电容器的电解质)

[0077] 锂离子电容器的电解质具有锂离子传导性。在这种电解质中,阳离子至少包括锂离子。非水电解质的实例包括其中将锂离子与阴离子的盐(锂盐)溶于非水溶剂(或有机溶剂)的电解质(有机电解质)、和包含阴离子及至少包括锂离子的阳离子的离子液体。

[0078] 除了非水溶剂(有机溶剂)和锂盐之外,有机电解质可以包含例如离子液体和/或添加剂。然而,非水溶剂和锂盐在电解质中的总含量例如为60质量%以上,优选75质量%以上,进一步优选85质量%以上。非水溶剂和锂盐在电解质中的总含量可以为例如100质量%以下或95质量%以下。这些下限值和上限值可以适当地组合。非水溶剂和锂盐在电解质中的总含量可以为例如60质量%～100质量%、或75质量%～95质量%。

[0079] 术语“离子液体”具有与熔融状态的盐(熔融盐)相同的含义且指由阴离子和阳离子形成的液态离子物质。当将离子液体用作电解质时,除了阴离子和包括锂离子的阳离子之外,电解质可以包含非水溶剂和/或添加剂。然而,离子液体在电解质中的含量优选为60质量%以上,进一步优选70质量%以上。离子液体在电解质中的含量可以为80质量%以上或90质量%以上。离子液体在电解质中的含量为100质量%以下。

[0080] 从低温特性等观点来看,优选使用包含非水溶剂(有机溶剂)的电解质。从尽可能

地抑制电解质的分解的观点来看，优选使用含离子液体的电解质，并可以使用包含离子液体和非水溶剂的电解质。锂盐或锂离子在电解质中的浓度可以适当地选自例如0.3～5mol/L的范围。

[0081] 形成锂盐的阴离子(第一阴离子)的实例包括但不特别地限于：含氟酸的阴离子(例如含氟磷酸根阴离子如六氟磷酸根离子(PF_6^-)；和含氟硼酸根阴离子如四氟硼酸根离子(BF_4^-))；含氯酸的阴离子(如高氯酸根离子)；具有草酸根的含氧酸的阴离子[例如草酸硼酸根离子如双(草酸)硼酸根离子($B(C_2O_4)_2^-$)；和草酸磷酸根离子如三(草酸)磷酸根离子($P(C_2O_4)_3^-$)]；氟代烷磺酸的阴离子[例如三氟甲烷磺酸根离子($CF_3SO_3^-$)]；和双磺酰胺阴离子。所述锂盐可以单独使用或以两种以上包含不同类型的第一阴离子的锂盐的组合的方式使用。

[0082] 双磺酰胺阴离子的实例包括选自如下阴离子中的至少一种：双(氟磺酰)胺阴离子(FSA^-)、双(三氟甲磺酰)胺阴离子($TFSA^-$)、(氟磺酰)(全氟烷磺酰)胺阴离子[如$(FSO_2)(CF_3SO_2)N^-$]和双(全氟烷磺酰)胺阴离子[如$N(SO_2CF_3)_2^-$和$N(SO_2C_2F_5)_2^-$]。其中，FSA^-是优选的。

[0083] 非水溶剂没有特别限制并可以选自用于锂离子电容器的已知的非水溶剂。从离子传导性的观点来看，可以优选将例如如下物质用作非水溶剂：环状碳酸酯如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯和碳酸亚丁酯；链状碳酸酯如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯；和环状碳酸酯如γ-丁内酯。这些非水溶剂可以单独或以其两种以上组合的方式使用。

[0084] 离子液体包含阳离子和阴离子(第二阴离子)的熔融盐。离子液体可以包含一种熔融盐或两种以上的含不同类型阳离子和/或第二阴离子的熔融盐。优选将双磺酰胺阴离子用作第二阴离子。双磺酰胺阴离子可以选自作为第一阴离子的实例例示的双磺酰胺阴离子。

[0085] 形成离子液体的阳离子至少包括锂离子且可以包括锂离子(第一阳离子)和第二阳离子。第二阳离子的实例包括不同于锂离子的无机阳离子和有机阳离子。无机阳离子的实例包括锂离子之外的碱金属离子(例如钠离子和钾离子)、碱土金属离子(镁离子和钙离子)以及铵离子。第二阳离子可以是无机阳离子，但优选有机阳离子。离子液体可以包含一种第二阳离子或以组合方式包含两种以上的第二阳离子。

[0086] 有机阳离子的实例包括：含氮的有机鎓阳离子如衍生自脂族胺、脂环族胺和芳香胺的阳离子(例如季铵阳离子)和具有含氮杂环的阳离子(即，衍生自环状胺的阳离子)；含硫的鎓阳离子；和含磷的鎓阳离子。在含氮的有机鎓阳离子中，季铵阳离子以及具有吡咯烷、吡啶或咪唑作为含氮杂环骨架的阳离子是特别优选的。

[0087] 含氮的有机鎓阳离子的具体实例包括：四烷基铵阳离子如四乙基铵阳离子(TEA^+)和甲基三乙基铵阳离子($TEMA^+$)；1-甲基-1-丙基吡咯烷鎓阳离子($MPPY^+$)；1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓阳离子($MBPY^+$)；1-乙基-3-甲基咪唑鎓阳离子(EMI^+)；和1-丁基-3-甲基咪唑鎓阳离子(BMI^+)。

[0088] (EDLC的电解质)

[0089] 用于EDLC的电解质优选为非水电解质。优选使用的电解质的实例包括非水电解质如其中将阳离子(第三阳离子)和阴离子(第三阴离子)的盐溶于非水溶剂(或有机溶剂)的电解质以及包含阳离子(第四阳离子)和阴离子(第四阴离子)的离子液体。

[0090] 将有机阳离子和无机阳离子中的至少一种各自用作第三阳离子和第四阳离子。有机阳离子和无机阳离子的实例包括作为上述第二阳离子的实例例示的阳离子。第三阳离子和第四阳离子各自优选包含有机阳离子。第三阳离子优选为至少一种季铵阳离子如TEA^+和/或$TEMA^+$。第四阳离子优选为具有咪唑骨架的阳离子如EMI^+。第三阳离子或第四阳离子在电解质中的浓度可以适当地选自例如0.3～5mol/L的范围。

[0091] 第三阴离子可以适当地选自作为上述第一阴离子的实例例示的阴离子。非水溶剂可以适当地选自用于锂离子电容器的电解质中的非水溶剂的上述实例。第三阳离子和第三阴离子的盐与非水溶剂在电解质中的总含量可以适当地选自非水溶剂和锂盐在锂离子电容器的电解质中的总含量的范围。

[0092] 包含在离子液体中的第四阴离子可以适当地选自作为上述第二阴离子的实例例示的阴离子。第四阴离子优选至少包括双磺酰胺阴离子。离子液体在电解质中的含量可以适当地选自作为离子液体在锂离子电容器的电解质中的含量的实例所述的范围。

[0093] 通过例如如下步骤可以制造根据本发明实施方案的电容器:(a)由正极、负极和置于正极与负极之间的隔膜形成电极组;和(b)将所述电极组和电解质放置在电池壳中。

[0094] 在步骤(c)中组装的电容器通常经受活化处理步骤(d)。在活化处理步骤(d)中,将电容器经受老化处理(或加热处理)和/或初步充放电以实现稳定的充放电。因实施老化处理和/或初步充放电而在电容器中产生气体。因此,在步骤(d)中实施排气处理。在其中在锂离子电容器中用锂离子对负极活性物质进行预掺杂的情况下,在预掺杂之后实施老化处理。步骤(d)可以包括预掺杂步骤、老化处理步骤、初步充放电步骤和/或排气步骤。通过将在电容器中产生的气体从例如设置在电容器壳上的至少一个阀(如排气阀和/或下述安全阀)排放至电容器外部,可以实施排气处理。本文中,术语“预掺杂”是指在电容器运行之前预先将锂离子吸藏在负极中。

[0095] 图1为示意性显示根据本发明实施方案的电容器的纵断面视图。电容器包含多层电极组、电解质(未示出)和收容这些部件的矩形铝电池壳10。电池壳10包括具有顶部开口的有底的容器主体12和覆盖顶部开口的盖13。

[0096] 通过将正极2和负极3在隔膜1置于其间的条件下进行堆叠以形成电池,并堆叠多个电池,形成多层电极组。将制得的电极组插入电池壳10的容器主体12中。在随后的步骤中,将电解质注入容器主体12中以用电解质浸渍形成电极组的隔膜1、正极2和负极3之间的间隙。

[0097] 将安全阀16设置在盖13的中央以在电池壳10的内压升高时释放在内部产生的气体。在安全阀16设置在中央的条件下,将穿过盖13的外部正极端子14设置在盖13上靠近一侧的位置处。将穿过盖13的外部负极端子设置在盖13上靠近另一侧的位置处。

[0098] 多层电极组包含多个正极2、多个负极3和置于其间的多个隔膜1,它们各自具有矩形片形状。在图1中,隔膜1形成为袋状,从而包围正极2。然而,隔膜的形式没有特别限制。在电极组内堆叠电极的方向上交替布置正极2和负极3。

[0099] 可以在各个正极2的一个端部形成正极引线片2a。通过集束正极2的正极引线片2a并将制得的束与设置在电池壳10的盖13上的外部正极端子14连接,将正极2并联连接。类似地,可以将负极引线片3a形成在各个负极3的一个端部。通过集束负极3的负极引线片3a并将制得的束与设置在电池壳10的盖13上的外部负极端子连接,将负极3并联连接。期望将正

极引线片2a的束和负极引线片3a的束在所述束之间有距离的条件下布置在电极组的一个端面的右侧和左侧，从而彼此不接触。

[0100] 各个外部正极端子14和外部负极端子呈柱状，且该柱状的至少露出在外部的部分具有螺纹槽。将螺母7嵌入各个端子的螺纹槽。旋转螺母7，使得螺母7固定到盖13。将凸缘部8设置在要收容在电池壳10内的各个端子的一部分上。通过旋转螺母7，隔着垫圈9将凸缘部8固定至盖13的内表面。

[0101] 电池壳可以由聚合物膜、铝层压膜等形成。电池壳可以由用铝、铝合金、铁、不锈钢等制成的金属制品(即金属罐)形成。由金属制成的电池壳可以任选地经受镀敷处理。电池壳的形状没有特别限制且可以为管状、椭圆形状、矩形形状等，在所述管状中与电池壳的底面平行的横断面呈圆形。

[0102] 电极组不限制为多层型且可以通过对正极和负极在其间具有隔膜的条件下进行卷绕来形成。在锂离子电容器中，从抑制金属锂在负极上析出的观点来看，可以以比正极具有更大尺寸的方式形成负极。

[0103] 在上述结构的条件下，根据本发明实施方案的电容器即使在充放电的上限电压升高时仍可以重复实施充放电，并可以抑制循环特性的下降。因为可以提高充放电的上限电压，所以可以有效地使用活性物质的容量，并且还可以实现具有高容量的电容器。

[0104] 对根据本发明实施方案的电容器进行充放电的方法包括在上限电压V_u下对电容器进行充放电的步骤。锂离子电容器的上限电压V_u为4.2V以上，优选4.3V以上，进一步优选4.4V以上或4.5V以上。上限电压可以超过5V，但优选5V以下。下限值和上限值可以适当地组合。锂离子电容器的充放电的上限电压可以为例如4.2～5V、4.3～5V或4.5～5V。EDLC的上限电压V_u为3.3V以上，优选3.4V以上，进一步优选3.5V以上。上限电压V_u优选为4V以下。

[0105] 注意，电容器的充放电的上限电压不是由使用者等自由确定的，而是在根据电容器的部件设计电容器时确定的电容器的特性。通常在预先确定的电压范围内实施电容器的充放电。具体地，将电容器充电直至预定的上限电压并放电直至预定的终止电压。通常通过在包含电容器的充放电系统中的充电控制单元和放电控制单元来实施充放电。本发明的实施方案还包括充放电系统，所述充放电系统包含电容器、控制电容器充电的充电控制单元和控制电容器放电的放电控制单元。放电控制单元可以包含消耗由电容器供应的电力的负载设备。

[0106] 图2为示意性显示根据本发明实施方案的充放电系统的框图。充放电系统100包含电容器101、控制电容器101充放电的充放电控制单元102、以及消耗由电容器101供应的电力的负载设备103。充放电控制单元102包含在电容器101充电期间控制电流和/或电压等的充电控制单元102a和在电容器101放电期间控制电流和/或电压等的放电控制单元102b。将充电控制单元102a与外部电源104和电容器101连接。将放电控制单元102b与电容器101连接。将电容器101与负载设备103连接。

[0107] [附录]

[0108] 关于上述实施方案，还将公开如下附录。

[0109] (附录1)

[0110] 一种电容器，所述电容器包含正极、负极、置于所述正极与所述负极之间的隔膜、以及电解质，其中所述电容器为锂离子电容器，所述正极包含正极集电器和负载在所述正

极集电器上的正极活性物质，所述正极活性物质包含活性炭，所述活性炭具有羧基，且当从300℃至500℃对所述活性炭进行升温加热时单位质量的活性炭的羧基脱附量为0.03μmol/g以下，且所述电容器具有4.2V以上的充放电的上限电压。

[0111] (附录2)

[0112] 一种电容器，所述电容器包含正极、负极、置于所述正极与所述负极之间的隔膜、以及电解质，其中所述电容器为EDLC，所述正极包含正极集电器和负载在所述正极集电器上的正极活性物质，所述正极活性物质包含活性炭，所述活性炭具有羧基，且当从300℃至500℃对所述活性炭进行升温加热时单位质量的活性炭的羧基脱附量为0.03μmol/g以下，且所述电容器具有3.3V以上的充放电的上限电压。

[0113] 根据附录1和附录2的电容器，即使当将充放电的上限电压在锂离子电容器中提高至4.2V以上和在EDLC中提高至3.3V以上时，仍可以抑制羧基所参与的电解质的分解反应。结果，可以得到具有良好的循环特性的电容器。

[0114] (附录3)

[0115] 在附录1或附录2的电容器中，优选地，正极集电器具有三维网状骨架，正极具有500～2000μm的厚度，活性炭具有1600～3200m^2/g的比表面积，活性炭包含碱，且碱在活性炭中的含量为20～500ppm。

[0116] 在该电容器中，内阻的增大受到抑制，并可以进一步增强循环特性。此外，从实现高容量和/或高输出的观点来看，这种电容器是有利的。

[0117] (附录4)

[0118] 一种充放电系统，所述充放电系统包含：附录1或附录2的电容器、控制电容器充电的充电控制单元以及控制电容器放电的放电控制单元。

[0119] 在这种充放电系统中，即使当将电容器的充放电的上限电压在锂离子电容器中提高至4.2V以上和在EDLC中提高至3.3V以上时，仍可以抑制羧基所参与的电解质的分解反应。结果，可以改善电容器的循环特性。

[0120] 实施例

[0121] 现在将使用实施例和比较例对本发明进行具体说明。然而，本发明不限于下述实施例。

[0122] 实施例1

[0123] 通过下述程序制作了EDLC。

[0124] (1)电极的制作

[0125] (a)集电器的制作

[0126] 准备了热固性聚氨酯发泡体(孔隙率：95体积％，每1英寸(＝2.54cm)表面长度的孔(胞室)数：约50个，100mm长×30mm宽×1.1mm厚)。将发泡体浸入含石墨、炭黑(平均粒径D_{50}：0.5μm)、树脂粘合剂、渗透剂和消泡剂的导电悬浮液中，然后干燥以在发泡体表面上形成导电层。石墨和炭黑在悬浮液中的含量总计为25质量％。

[0127] 将表面上具有导电层的发泡体浸入熔融盐铝镀浴中。向发泡体施加90分钟电流密度为3.6A/dm^2的直流电以形成铝层。每表观面积发泡体的铝层质量为150g/m^2。熔融盐铝镀浴包含33摩尔％的1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物和67摩尔％的氯化铝。熔融盐铝镀浴的温度为40℃。

[0128] 将表面上具有铝层的发泡体浸入500℃的氯化锂-氯化钾共晶熔融盐中。向发泡体施加30分钟-1V的负电位以分解发泡体。将制得的铝多孔体从熔融盐中取出、冷却、用水洗涤，并干燥以得到集电器。制得的集电器具有三维网状多孔结构，所述三维网状多孔结构符合发泡体的孔的形状且其中孔彼此连通。集电器的孔隙率为94体积%，平均孔径为550μm，通过BET法测得的比表面积(BET比表面积)为350cm^2/g，且厚度为1100μm。三维网状铝骨架在其内部部分中具有通过除去发泡体而形成的包括连通的孔的空腔。

[0129] (b)正极和负极的制作

[0130] (b-1)活性物质的制备

[0131] 通过在包含5体积%氢气和95体积%氩气的还原气氛(压力：约0.1MPa)中进行加热，对市售的碱活化炭(比表面积：2300m^2/g，平均粒径：约5μm)进行还原。通过在1小时的时间内将温度从室温升至700℃，并随后在700℃的温度下保持1小时，实施加热。将制得的还原产物用作活性物质。在加热之后，将还原产物(活性炭)冷却至室温，并将冷却的产物用作制备电极混合物浆料的活性物质。

[0132] 通过电感耦合等离子体分析确定的制得的还原产物(活性炭)的碱含量为300ppm。将约15g还原产物(活性炭)在150℃下保持1小时以除去水。测量此时的质量(初始质量)m_i(g)。随后，在5℃/分钟的速率下将温度从150℃升至950℃。由活性炭在300℃～500℃的范围内的质量的减少量确定在该温度范围内产生的二氧化碳的量(μmol)。通过将该二氧化碳的量除以质量m_i确定了活性炭中羧基的脱附量。根据结果，羧基的脱附量为0.02μmol/g。

[0133] (b-2)正极和负极的制作

[0134] 使用混合器在搅拌下对在上述(b-1)中得到的活性物质、作为导电助剂的乙炔黑以及PVDF(粘合剂)的NMP溶液(PVDF浓度：2.3质量%)进行混合以制备电极混合物浆料。活性物质、乙炔黑和PVDF的质量比为100:10.7:5.7。将制得的电极混合物浆料填充于上述步骤(a)中得到的集电器，并在100℃下干燥30分钟。用一对辊在厚度方向上对制得的干燥产物进行压制以制备电极。

[0135] (2)EDLC的制作

[0136] 将在上述(1)中制备的电极切割成各自具有1.5cm×1.5cm尺寸的两个片。将两片电极用作正极和负极。将铝引线焊接在正极和负极各自的一个表面上。将由纤维素形成的隔膜(厚度：60μm)设置在正极与负极之间。堆叠正极和负极以形成单电池电极组。将电极组放置在由铝层压片形成的电池壳中。

[0137] 随后，将电解质注入电池壳中以用电解质浸渍正极、负极和隔膜。将以1mol/L的浓度包含$TEMABF_4$的聚碳酸酯溶液用作电解质。最后，在用真空封口机降低压力的同时将电池壳密封。随后，通过重复20次充放电循环，实施初步充放电，所述充放电循环包括在20mA/cm^2的电流下充电直至3.3V的上限电压，并且在20mA/cm^2的电流下放电直至0.1V的电压。随后，将密封的电池壳的端部打开以将在电池中产生的气体排出至电池外部。在排出气体之后，再次将打开的部分密封。以这种方式制作了EDLC(A1)。EDLC(A1)的设计容量在3.3V充电时为约2.2mAh/cm^2。

[0138] (3)评价

[0139] 使用制备的EDLC实施下述评价。

[0140] (a)循环特性

[0141] 将EDLC在20mA/cm^{2}的电流下充电直至上限电压V_u并在20mA/cm^{2}的电流下放电直至电压变为0.1V。确定了此时的放电容量(初始容量)。将上述充放电循环重复总计5000次,并确定了第5000次的放电容量。计算了假设初始容量为100%时的比率(%)。在上限电压V_u为3.3V和2.5V的情况下对循环特性进行了评价。

[0142] (b)内阻

[0143] 通过交流阻抗法在AC电流的频率为1KHz下对在上述(a)中评价了循环特性之后的EDLC的内阻进行了测量。

[0144] 比较例1

[0145] 除了将用作实施例1中的活性物质的原料的碱活化的炭在不做进一步处理的条件下用作活性物质之外,按实施例1制备了电极混合物浆料。除了使用上述制备的电极混合物浆料之外,按实施例1组装了EDLC(B1)并进行了评价。按实施例1对碱活化的碳中羧基的脱附量进行了确定。根据结果,脱附量为7μmol/g。

[0146] 实施例2

[0147] 将与用于实施例1的相同的电极混合物浆料施加到作为集电器的铝箔(厚度:20μm)的一个表面上并在100℃下干燥30分钟。利用一对辊在厚度方向上对干燥产物进行压制以制备电极。将以这种方式制备的电极切割成各自具有1.5cm×1.5cm尺寸的两个片。将两片电极用作正极和负极。将铝引线焊接到正极和负极各自的另一个表面上。除了使用上述制备的正极和负极并在正极的一个表面与负极的一个表面相互面对的状态下进行堆叠之外,按实施例1的(2)制备了EDLC(A2)。EDLC(A2)的设计容量在3.3V充电时为约0.4mAh/cm^2。表1显示使用实施例1和2以及比较例1的EDLC按实施例1中的上述(3)进行评价的结果。

[0148] [表1]

[0149]

	循环特性(%)		内阻(Ω)	
V_u	2.5V	3.3V	2.5V	3.3V
A1	92	90	1.02	1.12
B1	81	2	1.05	34.2
A2	93	91	0.91	1.05

[0150] 如表1中所示,当上限电压为2.5V时,在A1与A2以及B1之间的内阻和循环特性方面未观察到显著差异。然而,当上限电压为3.3V时,在B1中,内阻显著增大且循环特性显著劣化。相反,在A1和A2中,即使当上限电压为3.3V时,仍获得了高的循环特性且内阻也低。

[0151] 实施例3

[0152] (1)负极的制作

[0153] (a)负极集电器的制作

[0154] 通过在与用于实施例1的(1)(a)中的相同的热固性聚氨酯发泡体的表面上进行溅射,形成了具有5g/cm^{2}的单位面积的涂层重量的铜(Cu)涂膜(导电层)。将表面上具有导电层的发泡体作为工件浸入硫酸铜镀浴中。向工件施加阴极电流密度为2A/dm^{2}的直流电以在发泡体的表面上形成Cu层。硫酸铜镀浴包含250g/L的硫酸铜、50g/L的硫酸和30g/L的氯化铜。硫酸铜镀浴的温度为30℃。

[0155] 在空气气氛中于700℃下对表面上具有Cu层的发泡体进行热处理以分解发泡体。随后，在氢气气氛中实施焙烧以将形成在表面上的氧化物膜还原。由此，得到铜多孔体(负极集电器)。制得的负极集电器具有三维网状多孔结构，所述三维网状多孔结构符合发泡体的孔的形状且其中孔彼此连通。负极集电器的孔隙率为92体积%，平均孔径为550μm，BET比表面积为200cm^2/g。三维网状铜骨架在其内部部分中具有通过除去发泡体而形成的包括连通的孔的空腔。

[0156] (b)负极的制作

[0157] 对作为负极活性物质的人造石墨粉末、作为导电助剂的乙炔黑、作为粘合剂的PVDF以及作为分散介质的NMP进行混合以制备负极混合物浆料。石墨粉末、乙炔黑与PVDF的质量比为100:5:5。将制得的负极混合物浆料填充于上述步骤(a)中得到的集电器，并在100℃下干燥30分钟。用一对辊对制得的干燥产物进行压延以制备具有210μm厚度的负极。在步骤(1)中，以使得在预掺杂锂之后的负极中可以充电的容量约为正极容量的两倍的方式调节负极混合物的填充量。

[0158] (2)锂电极的制作

[0159] 将锂箔(厚度:50μm)压接在作为集电器的穿孔铜箔(厚度:20μm，开口直径:50μm，开口率:50%，2cm×2cm)的一个表面上以制作锂电极。将镍引线焊接到锂电极的集电器的另一个表面上。

[0160] (3)锂离子电容器的制作

[0161] 将与实施例1中制作的相同的电极用作正极。将该正极和在上述(1)中得到的负极各自切割成1.5cm×1.5cm的尺寸。将铝引线焊接到正极的一个表面上。将镍引线焊接到负极的一个表面上。

[0162] 在正极的另一个表面与负极的另一个表面相互面对的状态下，将纤维素隔膜(厚度:60μm)设置在正极与负极之间。对所述正极与所述负极进行堆叠以形成单电池电极组。此外，在锂电极与电极组的负极侧之间有聚烯烃隔膜(聚乙烯微孔膜与聚丙烯微孔膜的层压体)的条件下将锂电极设置在电极组的负极侧。将制得的层压体放置在由铝层压片形成的电池壳中。

[0163] 随后，将电解质注入电池壳中以用电解质浸渍正极、负极和隔膜。所使用的电解质为通过以使得$LiPF_6$的浓度为1.0mol/L的方式将作为锂盐的$LiPF_6$溶于混合溶剂中而制备的溶液，所述混合溶剂以1:1的体积比包含碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯。最后，在用真空封口机降低压力的同时将电池壳密封。

[0164] 将负极的引出线和锂电极的引出线与电池壳外部的电源连接。将该状态下的电池在30℃下的恒温箱中静置预定的时间，使得电解质的温度变得与恒温箱的温度相同。随后，在1.5mA/cm^2的电流下在负极与锂电极之间实施充电直至相对于金属锂的电位为0V。然后在1.5mA/cm^2的电流下实施3.0mAh的放电以用锂对负极活性物质进行预掺杂。在预掺杂之后，通过重复充放电循环20次实施初步充放电，所述充放电循环包括在1.5mA/cm^2的电流下对电池充电直至4.2V的上限电压，并且在1.5mA/cm^2的电流下对电池放电直至2.2V的电压。随后，将密封的电池壳的端部打开以将在电池中产生的气体排出至电池外部。在排出气体之后，再次将打开的部分密封。以这种方式制作了锂离子电容器(A3)。锂离子电容器(A3)的设计容量在4.5V充电时约为1.5mAh/cm^2。

[0165] (4)评价

[0166] 除了将上限电压V_u变为4.2V、4.5V或3.8V之外，按实施例1的(3)中的评价方式使用制作的锂离子电容器对循环特性和内阻进行了评价。

[0167] (a)循环特性

[0168] 将锂离子电容器在5mA/cm^{2}的电流下充电直至上限电压V_u并在5mA/cm^{2}的电流下放电直至电压变为2.3V。确定了此时的放电容量(初始容量)。将上述充放电循环重复总计2000次，并确定了第2000次的放电容量。计算了假设初始容量为100％时的比率(％)。在上限电压V_u为4.5V、4.2V和3.8V的情况下对循环特性进行了评价。

[0169] (b)内阻

[0170] 通过交流阻抗法在AC电流的频率为1KHz下对在上述(a)中评价了循环特性之后的锂离子电容器的内阻进行了测量。

[0171] 比较例2

[0172] 除了将与用于比较例1的相同的电极用作正极之外，按实施例3制作了锂离子电容器(B2)并进行了评价。

[0173] 实施例4

[0174] 将与用于实施例3的相同的负极混合物浆料施加到铜箔(厚度：15μm)的一个表面上并在100℃下干燥30分钟。用一对辊在厚度方向上对干燥产物进行压制以制作负极。将以这种方式制作的负极切割成具有1.5cm×1.5cm的尺寸。将镍引线焊接到另一个表面上，并将制得的电极用作负极。

[0175] 除了将以这种方式制作的负极用作负极并将与用于实施例2的相同的正极用作正极之外，按实施例3的(3)制作了锂离子电容器(A4)。锂离子电容器(A4)的设计容量在4.5V充电时约为0.24mAh/cm^2。

[0176] 表2显示使用实施例3和4以及比较例2的锂离子电容器按实施例3的上述(4)中进行评价的结果。

[0177] [表2]

[0178]

	循环特性(%)			内阻(Ω/cm^2)		
V_u	3.8V	4.2V	4.5V	3.8V	4.2V	4.5V
A3	97	96	95	2.25	2.70	2.97
B2	91	78	1	2.31	3.00	36.0
A4	98	97	98	1.37	1.51	1.66

[0179] 如表2中所示，当上限电压为3.8V时，在A3与A4以及B2之间的内阻和循环特性方面未观察到显著差异。然而，当上限电压为4.2V时，在B2中，内阻增大且循环特性显著劣化。相反，在A3和A4中，即使当上限电压为4.2V时，循环特性仍高且内阻仍低。当上限电压为4.5V时，在A3与A4以及B2之间的循环特性和内阻方面的差异变得更显著，且在A3与A4中可以确保高的循环特性。

[0180] 产业实用性

[0181] 根据本发明实施方案的电容器，可以在充放电的上限电压高时获得良好的循环特

性。因此，所述电容器可以用于需要高容量和高循环特性的各种应用。

[0182] 附图标记

[0183] 1：隔膜；2：正极；2a：正极引线片；3：负极；3a：负极引线片；7：螺母；8：凸缘部；9：垫圈；10：电池壳；12：容器主体；13：盖；14：外部电极端子；16：安全阀；100：充放电系统；101：电容器；102：充放电控制单元；102a：充电控制单元；102b：放电控制单元；103：负载设备。

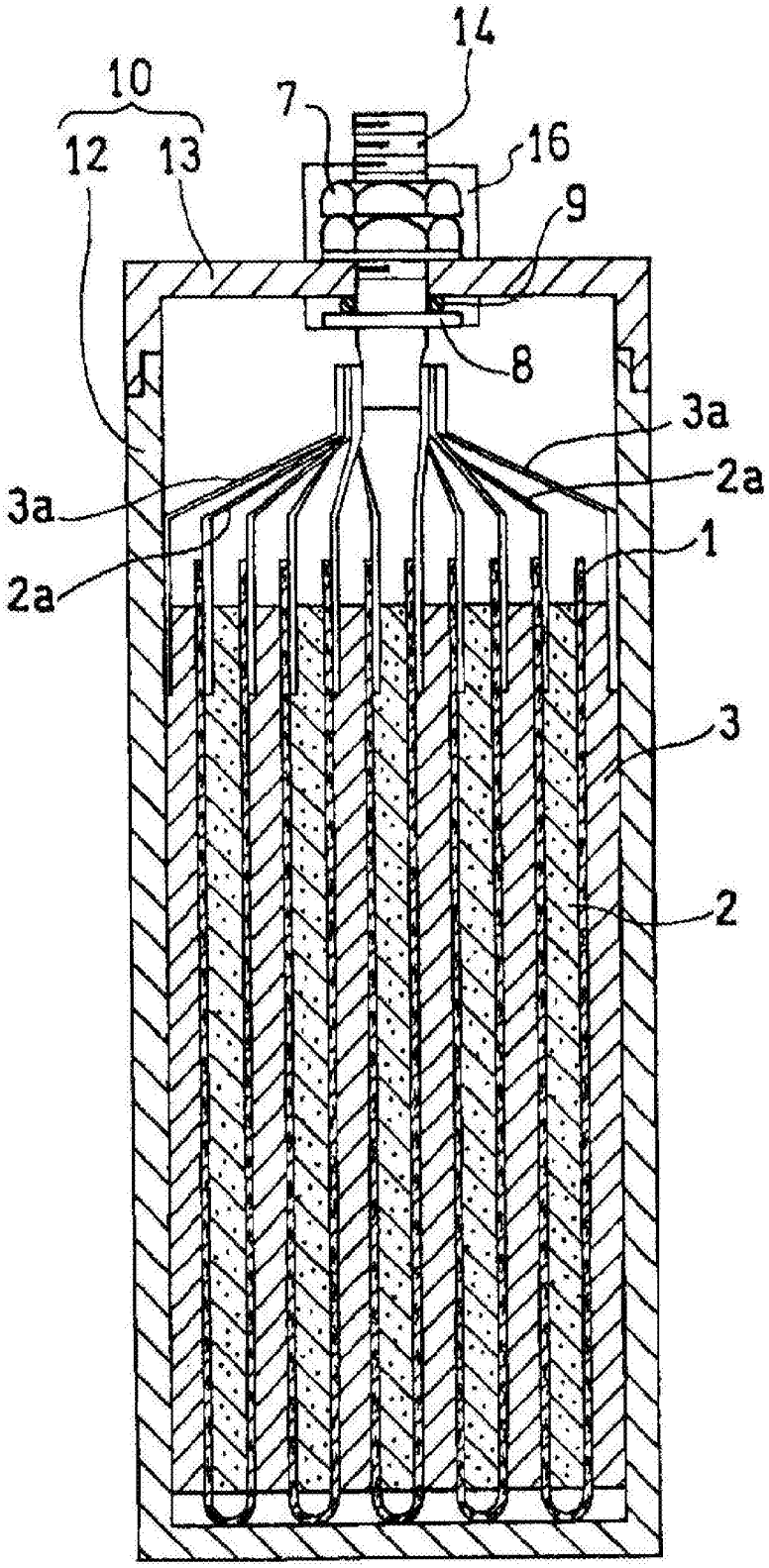


图1

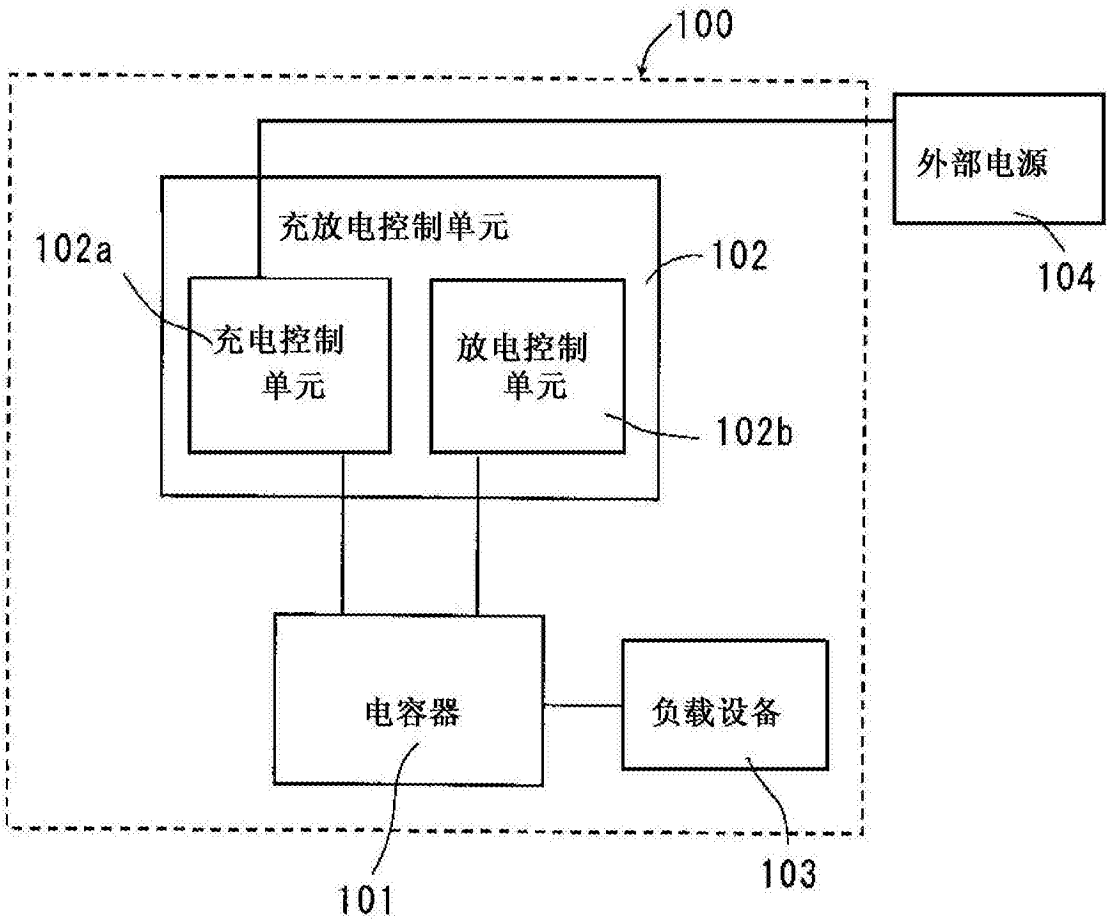

100
外部电源
104
充放电控制单元
102
102a
充电控制单元
放电控制单元
102b
电容器
负载设备
101
103

图2