

(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2015-12016

(P2015-12016A)

(43) 公開日 平成27年1月19日(2015.1.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 G 11/06 (2013.01)	HO 1 G 11/06	5E078
HO 1 G 11/46 (2013.01)	HO 1 G 11/46	5H029
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/0525	5H050
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-133927 (P2013-133927)
 (22) 出願日 平成25年6月26日 (2013.6.26)

(71) 出願人 000002107
 住友重機械工業株式会社
 東京都品川区大崎二丁目1番1号
 (74) 代理人 100105924
 弁理士 森下 賢樹
 (74) 代理人 100109047
 弁理士 村田 雄祐
 (74) 代理人 100109081
 弁理士 三木 友由
 (74) 代理人 100116274
 弁理士 富所 輝観夫
 (72) 発明者 石坂 拓也
 神奈川県横須賀市夏島町19番地 住友重
 機械工業株式会社横須賀製造所内

最終頁に続く

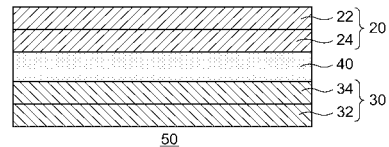
(54) 【発明の名称】 蓄電セル

(57) 【要約】

【課題】 チタン酸リチウムを負極に用いた蓄電セルの耐久性を向上させる。

【解決手段】 本発明のある態様の蓄電セルは、正極20、負極30および正極20と負極30とを隔離し、電解液が含浸されたセパレータ40を有する。正極20は、正極集電体22および正極活物質層24を有する。正極活物質層24は活物質として活性炭を有する。負極30は、負極集電体32および負極活物質層34を有する。負極活物質層34は活物質としてチタン酸リチウムを有する。チタン酸リチウム1g当たりのリチウムイオン吸蔵による充放電容量が1.6～1.52mAhである。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極集電体、および前記正極集電体の表面に形成され、活性炭を含む正極活物質層を有する正極と、

負極集電体、および前記負極集電体の表面に形成され、チタン酸リチウムを含む負極活物質層を有する負極と、

前記正極活物質層と前記負極活物質層との間に設けられ、リチウムイオン伝導性を有する電解液が含浸されたセパレータと、
を備え、

チタン酸リチウム 1 g 当たりのリチウムイオン吸蔵による充放電容量が 16 ~ 152 mAh であることを特徴とする蓄電セル。 10

【請求項 2】

前記活性炭と前記チタン酸リチウムとの質量比が 1.5 : 1 ~ 7.5 : 1 である請求項 1 に記載の蓄電セル。

【請求項 3】

前記負極活物質層における前記チタン酸リチウムの含有量が 80 質量% 以上である請求項 1 または 2 に記載の蓄電セル。

【請求項 4】

前記電解液がプロピレンカーボネート、エチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネートからなる群から選ばれる有機溶媒を含む請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の蓄電セル。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電セルに関する。より具体的には、本発明は、電気二重層による蓄電と、リチウムイオンの吸蔵・放出による蓄電とを併せ持つ蓄電セルに関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、ハイブリッド車両や燃料電池車両に搭載される蓄電デバイスとして、リチウムイオン電池などの二次電池、電気二重層キャパシタなどの電気化学キャパシタの開発が進められている。さらに近年において、キャパシタのエネルギー密度を向上させるべく、電気二重層に加え、正極もしくは負極における酸化還元反応によってエネルギーを蓄えるハイブリッドキャパシタが提案されている。この種のハイブリッドキャパシタの負極に用いる材料として、炭素系材料に比べてリチウム吸蔵放出電位が高いチタン酸リチウムが注目されている（特許文献 1 参照）。 30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2012 - 151121

【発明の概要】 40

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

発明者らが、チタン酸リチウムを負極に用いたハイブリッドキャパシタ（蓄電セル）について検討を進めたところ、チタン酸リチウムの質量と正極材料の質量との比によっては、ハイブリッドキャパシタの経持劣化が激しくなるという課題が見いだされた。

【0005】

本発明はこうした課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、チタン酸リチウムを負極に用いた蓄電セルの経持劣化を抑制する技術の提供にある。

【課題を解決するための手段】

【0006】 50

本発明のある態様は、蓄電セルである。当該蓄電セルは、正極集電体、および前記正極集電体の表面に形成され、活性炭を含む正極活物質層を有する正極と、負極集電体、および前記負極集電体の表面に形成され、チタン酸リチウムを含む負極活物質層を有する負極と、前記正極活物質層と前記負極活物質層との間に設けられ、リチウムイオン伝導性を有する電解液が含浸されたセパレータと、を備え、チタン酸リチウム 1 g 当たりのリチウムイオン吸蔵による充放電容量が 16 ~ 152 mAh であることを特徴とする。

【0007】

上記態様の蓄電セルにおいて、前記活性炭と前記チタン酸リチウムとの質量比が 1.5 : 1 ~ 7.5 : 1 であってもよい。また、前記負極活物質層における前記チタン酸リチウムの含有量が 80 質量% 以上であってもよい。また、前記電解液がプロピレンカーボネート、エチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネートからなる群から選ばれる有機溶媒を含んでもよい。

10

【0008】

なお、上述した各要素を適宜組み合わせたものも、本件特許出願によって特許による保護を求める発明の範囲に含まれる。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、活性炭を正極活物質として用い、チタン酸リチウムを負極活物質として用いた蓄電セルの長寿命化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

20

【0010】

【図1】実施の形態に係る蓄電セルの具体的な構造の一例を示す斜視断面図である。

【図2】電極体の一部を拡大した断面図である。

【図3】蓄電セルに対する理論的な充放電曲線を示すグラフである。

【図4】初期状態における実施例および比較例の各蓄電セルの正極電位を充放電曲線に重ね合わせたグラフである。

【図5】容量維持率の経時変化を示すグラフである。

【図6】内部抵抗維持率の経時変化を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

30

以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

【0012】

図1は、実施の形態に係る蓄電セルの具体的な構造の一例を示す斜視断面図である。本実施の形態の蓄電セル10は、正極-負極間に電圧が印加されることにより正極に電荷層が形成されるとともに、電極反応物質であるリチウム(Li)イオンの吸蔵および放出による容量成分により負極の容量が表される円筒型のハイブリッドキャパシタである。図1に示すように、中空円柱状の収容缶110の内部に、一对の帯状の正極20と帯状の負極30とがセパレータ40を介して、積層または巻回された電極体50が収容されている。収容缶110は、たとえば、ニッケルめっきが施された鉄で形成されており、負極端子として機能する。収容缶110は、円筒軸の一方の端部が密閉され、他方の端部に開口112を有する構造となっている。

40

【0013】

収容缶110の軸方向の電極体50の両側面には、それぞれ、絶縁体60、62が配設されている。開口112には正極端子として機能する封口板114が配設されている。ガスカート116が収容缶110と封口板114との間に介在することにより、収容缶110と封口板114とが絶縁されている。正極20と封口板114とが正極リード(図示せず)により電氣的に接続されている。また、負極30と収容缶110とが負極リード(図示せず)により電氣的に接続されている。

【0014】

50

図2は、電極体50の一部を拡大した断面図である。以下、図2を参照して、蓄電セル10が有する正極20、負極30およびセパレータ40の各構成について説明する。

【0015】

(正極)

正極20は、正極集電体22および正極活物質層24を有する。正極集電体22は、たとえば、アルミニウムなどの金属箔で形成されている。正極集電体22の厚さは特に限定されないが、たとえば、 $10\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ である。正極活物質層24は、正極集電体22の表面に接して形成されている。正極活物質層24は、アニオンが物理吸着することにより電荷層を形成する材料として活性炭を含む。活性炭の容量は、特に限定されないが、例えば、 $10 \sim 60\text{F/g}$ である。正極活物質層24の厚さは特に限定されないが、たとえば、 $50 \sim 300\mu\text{m}$ である。

10

【0016】

(負極)

負極30は、負極集電体32および負極活物質層34を有する。負極集電体32は、たとえば、銅などの金属箔で形成されている。負極集電体32の厚さは特に限定されないが、たとえば、 $10 \sim 50\mu\text{m}$ である。負極活物質層34は、負極集電体32の表面に接して形成されている。負極活物質層34は、電極反応に寄与するリチウムイオンを吸蔵および放出することが可能な負極活物質としてチタン酸リチウムを含む。本実施の形態で用いられるチタン酸リチウムは、スピネル型構造を有し、一般式 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表される。負極活物質層34の厚さは特に限定されないが、たとえば、 $5 \sim 50\mu\text{m}$ である。

20

【0017】

本実施の形態の蓄電セル10では、チタン酸リチウム1g当たりのリチウムイオン吸蔵による充放電容量が $16 \sim 152\text{mAh}$ になるように設計されている。この範囲は、図3に示すような、蓄電セル10に対する理論的な充放電曲線のうち、容量によらずに電位が 1.55V でほぼ一定となるプラトー領域に相当する。たとえば、正極活物質層24に含まれる活性炭と、負極活物質層34に含まれるチタン酸リチウムとの質量比を $1.5:1 \sim 7.5:1$ とし、チタン酸リチウムの含有量を活性炭の含有量よりも多くすることにより、上記範囲の充放電容量を実現することができる。

【0018】

負極活物質層34は、チタン酸リチウムの他に、カーボンブラックなどの導電性材料を含んでもよい。これにより、負極活物質層34の導電性を高めることができる。ただし、この場合において、負極活物質層34におけるチタン酸リチウムの含有量は80質量%以上であることが好ましい。チタン酸リチウムの含有量が80質量%未満の場合、言い換えると、導電性材料の含有量を20質量%より多くしても、導電性材料の添加による導電性のさらなる向上は見込めない。

30

【0019】

(セパレータおよび電解質)

セパレータ40は、正極活物質層24と負極活物質層34との間に介在し、正極20と負極30とが接触により短絡することを防止するとともに、正極活物質層24と負極活物質層34との間でリチウムイオンを授受させる機能を有する。セパレータ40の材料は後述する電解液を含浸することができれば、特に限定されず、セパレータ40として周知の材料を用いることができる。たとえば、セパレータ40の材料として、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの絶縁樹脂製の多孔質膜やセルロース系多孔質膜が挙げられる。

40

【0020】

セパレータ40に含浸される電解液は、 LiPF_6 、 LiBF_4 などのリチウム塩が有機溶媒に溶解した液体である。有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネートなどが挙げられる。このうち、分解電圧が相対的に高いプロピレンカーボネートが有機溶媒として好ましい。上述したリチウム塩は、有機溶媒に対して $0.5 \sim 3\text{mol/L}$ 、好ましくは $1.0 \sim 1.5\text{mol/L}$

50

/ L 溶解される。

【0021】

以上説明した電解セル100によれば、負極活物質として用いられるチタン酸リチウムの質量Nと、正極活物質として用いられる活性炭の質量Pとの比P/Nを1.5~7.5とし、チタン酸リチウム1g当たりのリチウムイオン吸蔵による充放電容量を16~152mAhとすることで、経持劣化の抑制あるいは耐久性の向上を図ることができる。

【実施例】

【0022】

以下、本発明の実施例を説明するが、これら実施例は、本発明を好適に説明するための例示に過ぎず、なんら本発明を限定するものではない。

【0023】

(実施例)

実施例の蓄電セルを以下の手順にて作製した。

<正極の作製>

正極活物質としての容量20F/gの活性炭に、導電助剤としてのアセチレンブラックと、バインダーとしてのスチレンブタジエンゴムおよびカルボキシメチルセルロースとからなる混合物31gを純水70gに加えて混合し、スラリーを調製した。このスラリーを厚さ30μmのアルミ箔からなる集電体に塗布厚が100μmになるように塗布し、乾燥後、プレスすることにより、密度0.5g/cm³、面積1m²あたりの正極活物質層の質量が50gの正極を作製した。

【0024】

<負極の作製>

負極活物質としてスピネル構造を有するチタン酸リチウム(Li₄Ti₅O₁₂)の粉末30gと、導電助剤としてのアセチレンブラック1.8gと、バインダーとしてのスチレンブタジエンゴムおよびカルボキシメチルセルロースとからなる混合物2.6gを、純水62gに加えて混合し、スラリーを調製した。このスラリーを厚さ35μmの銅箔からなる集電体に塗布し、乾燥し、プレスすることにより、密度1.8g/cm³、面積1m²あたりの負極層の質量が17gの負極を作製した。

【0025】

<電極体の作製>

エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートの質量比1:1の混合有機溶媒(分解電圧4.25(VsLi))にLiPF₆を1mol/Lの濃度で溶解して電解液を調製した。この電解液を厚さ35μmのセルロース系多孔質フィルムからなるセパレータに含浸させ、電解液が含浸されたセパレータを2組作製した。上記正極と、上記一方のセパレータと、上記負極と、上記他方のセパレータとこの順序で積層した後、渦巻き状に巻回して円筒状の電極体を作製した。得られた電極体を、アルミニウム製の収容缶に収容し、80℃で24時間真空乾燥した。

【0026】

以上の手順にて作製された実施例の蓄電セルの負極における容量は16.7mAh/gである。

【0027】

(比較例)

正極活物質としての容量20F/gの活性炭に、導電助剤としてのアセチレンブラックと、バインダーとしてのスチレンブタジエンゴムおよびカルボキシメチルセルロースとからなる混合物31gを純水70gに加えて混合し、スラリーを調製した。このスラリーを厚さ30μmのアルミ箔からなる集電体に塗布厚が14μmになるように塗布し、乾燥後、プレスすることにより、密度0.5g/cm³、面積1m²あたりの正極活物質層の質量が7gの正極を作製した。比較例の蓄電セルの負極における容量は6.7mAh/gである。

【0028】

10

20

30

40

50

図4は、初期状態における実施例および比較例の各蓄電セルの正極電位を充放電曲線に重ね合わせたグラフである。図4に示すように、実施例の蓄電セルでは、比較例の蓄電セルに対してセル電圧が低くすることができるため、電解液に用いられる有機溶媒の分解の抑制を図ることができる。

【0029】

< 耐久性評価 >

実施例および比較例の各蓄電セルについて、充電電圧2.7V、環境温度70℃にて加速試験を実施し、所定時間経過後に、充放電サイクルを実施し容量維持率および内部抵抗維持率を測定した。図5、図6は、それぞれ、容量維持率、内部抵抗維持率の経時変化を示すグラフである。比較例の蓄電セルは、180時間経過までは計測可能であったが、これ以降は内部抵抗が測定不能なまでに増加し、充放電ができなくなり、容量維持率の計測ができなかった。これに対して、実施例の蓄電セルでは、600時間経過後の内部抵抗維持率は250%で抑えられ、計測可能な範囲であった。また、実施例の蓄電セルでは、600時間経過後の容量維持率は、160時間経過後とほぼ同等であり、大幅に耐久性が向上することが確認された。

10

【0030】

本発明は、上述の実施の形態に限定されるものではなく、当業者の知識に基づいて各種の設計変更等の変形を加えることも可能であり、そのような変形が加えられた実施の形態も本発明の範囲に含まれるものである。

【0031】

例えば、上述の実施の形態では、蓄電セルの態様として、円筒型のハイブリッドキャパシタが例示されているが、これに限られず、電極体が扁平形に巻回された角型のハイブリッドキャパシタやコイン型のハイブリッドキャパシタとしてもよい。

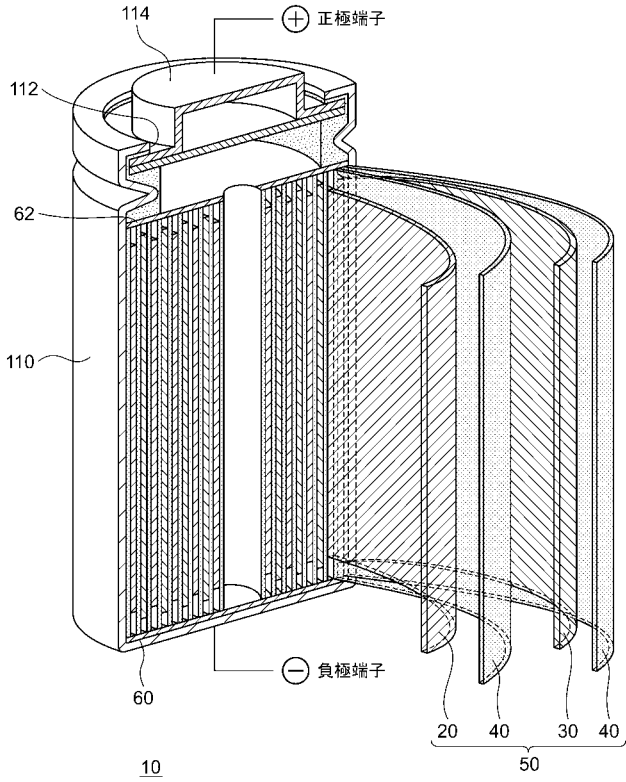
20

【符号の説明】

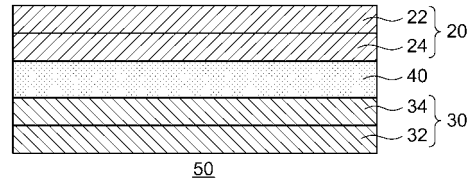
【0032】

10 蓄電セル、20 正極、22 正極集電体、24 正極活物質層、30 負極、32 負極集電体、34 負極活物質層、40 セパレータ、50 電極体、110 収容缶

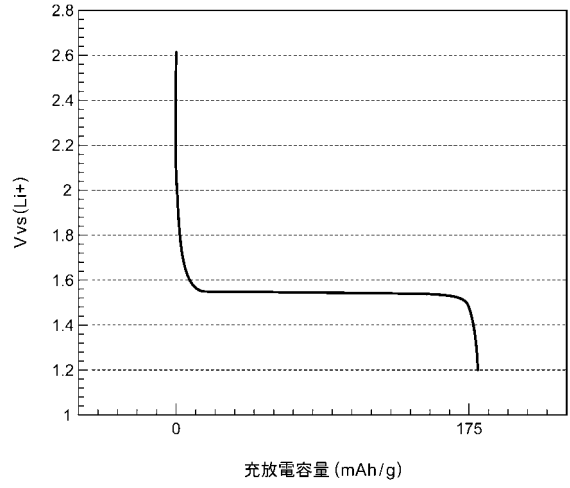
【 図 1 】



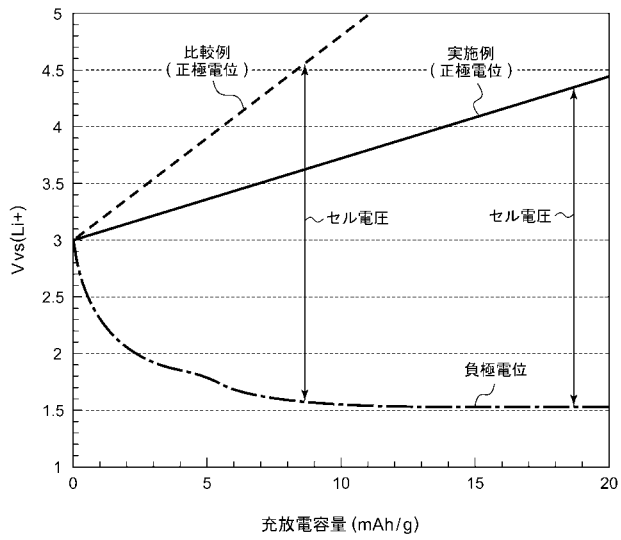
【 図 2 】



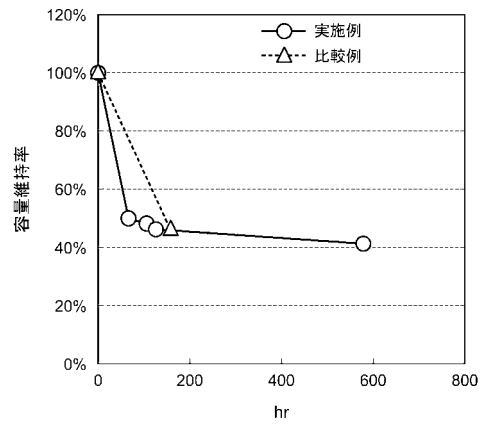
【 図 3 】



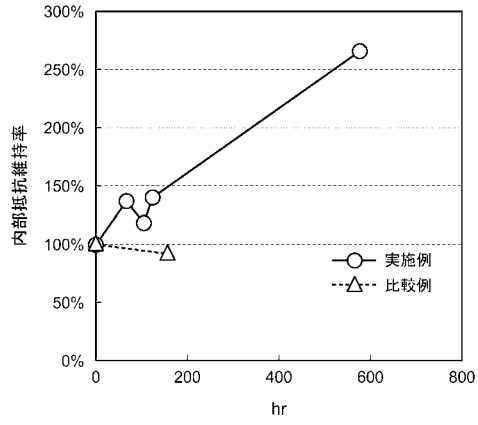
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/38 (2006.01) H 0 1 M 4/38 Z

Fターム(参考) 5E078 AA05 AB06 BA13 BA27 BA71 DA03 DA04 ZA04
5H029 AJ04 AK06 AL03 AM03 HJ01 HJ19
5H050 AA09 BA15 BA17 CA14 CA16 CB03 DA03 HA01 HA19