

(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
2013年10月3日(03.10.2013)

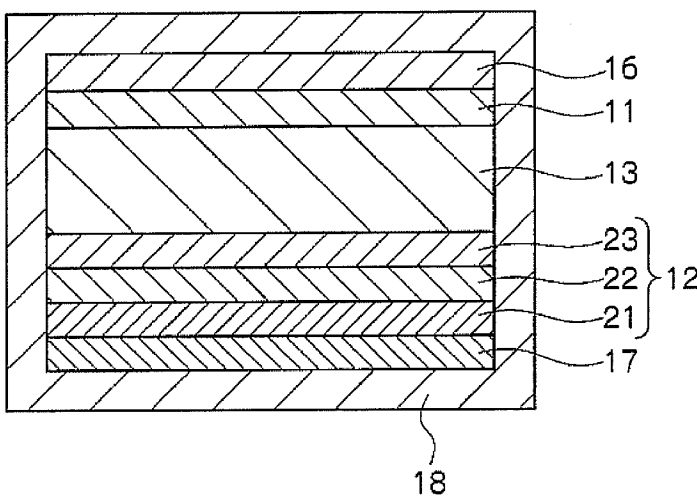


(10) 国際公開番号
WO 2013/146792 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 11/22 (2013.01) H01G 11/54 (2013.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/058817
 - (22) 国際出願日: 2013年3月26日(26.03.2013)
 - (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 2012-075244 2012年3月28日(28.03.2012) JP
 - (71) 出願人: 国立大学法人信州大学 (SHINSHU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒3908621 長野県松本市旭三丁目1番1号 Nagano (JP).
 - (72) 発明者: 杉本 渉 (SUGIMOTO, Wataru); 〒3868567 長野県上田市常田三丁目15番1号 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP). 清水 航 (SHIMIZU, Wataru); 〒3868567 長野県上田市常田三丁目15番1号 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP). 牧野 翔 (MAKINO, Sho); 〒3868567 長野県上田市常田三丁目15番1号 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP).
 - (74) 代理人: 吉村 俊一 (YOSHIMURA, Shunichi); 〒1620845 東京都新宿区市谷本村町3-2-8 新日本市ヶ谷ビル6階 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: HYBRID CAPACITOR

(54) 発明の名称: ハイブリッドキャパシタ



(57) Abstract: [Problem] To provide a hybrid capacitor with which there is safety and robustness, and it is possible to obtain high energy density with high cell voltage. [Solution] A hybrid capacitor comprises at least: a positive electrode (11) having a carbon material and/or a metallic oxide; a negative electrode which is configured of a lithium composite electrode; and a neutral aqueous electrolyte (13) which is filled between the positive electrode (11) and the negative electrode (12). The lithium composite electrode (12) is configured to be a layered electrode of a lithium ion conductive solid-state electrolyte (21), a polymer electrolyte (22), and an active material layer (23) including lithium, thus solving the problem. It is desirable for the neutral aqueous electrolyte (13) to have a ph of 5-8.5, and for the metallic oxide to be chosen from manganese oxide, ruthenium oxide, or lead oxide.

(57) 要約: 【課題】安全性と耐久性があり、高いセル電圧で高いエネルギー密度を得ることができるハイブリッドキャパシタを提供する。【解決手段】炭素材料及び金属酸化物の一方又は両方を有する正極11と、リチウム複合電極で構成された負極12と、正極11と負極12との間に充填された中性水系電解液13とを少なくとも備

え、リチウム複合電極12が、リチウムイオン伝導性固体電解質21と高分子電解質22とリチウムを含む活物質層23との積層電極であるように構成して上記課題を解決した。このとき、中性水系電解液13がpH5以上、pH8.5以下であり、金属酸化物が酸化マンガン、酸化ルテニウム及び酸化鉛から選ばれるいずれかであることが好ましい。

WO 2013/146792 A1

明 細 書

発明の名称：ハイブリッドキャパシタ

技術分野

[0001] 本発明は、ハイブリッドキャパシタに関し、さらに詳しくは、高いセル電圧で、高いエネルギー密度を得ることができるハイブリッドキャパシタに関する。

背景技術

[0002] 電気化学キャパシタは、物理的な電気二重層又はファラデー反応を伴う擬似二重層（電極表面の速いレドックス反応）を電荷の蓄積に利用しているデバイスである。前者は活性炭電極を活性物質として用いたときの電荷蓄積機構であり、後者は RuO_2 や MnO_2 等の金属酸化物電極を活性物質として用いたときの電荷蓄積機構である。こうした電気化学キャパシタで用いられる電解液は、水系電解液と非水系電解液の二つに大きく分けることができる。

[0003] 有機電解液に代表される非水系電解液は、水系電解液と比較してイオン伝導性に劣る。しかし、その非水系電解液を用いた電気化学キャパシタは、電解液の電気分解電圧を3V以上にすることができるため、高いセル電圧と高いエネルギー密度を得ることができる点で有利である。こうした電気化学キャパシタでは、単極自体の比静電容量を水系電解液の場合と同程度すると、セル電圧が高い分だけエネルギー密度が向上する。エネルギー密度はセル電圧の二乗に比例するため、セル電圧を1V向上させるとエネルギー密度を劇的に向上させることができる。特に広い電位窓を持つイオン液体を電解液に用いた場合には、3Vを超えるセル電圧と高いエネルギー密度を得ることが可能である。

[0004] 一方、水系電解液は、非水系電解液と比較してイオン伝導性が良く、その水系電解液を用いた電気化学キャパシタは、出力密度の点で有利である。しかし、水系電解液は、水の電気分解電圧を超えるようなセル電圧を得ることが難しく、エネルギー密度を高めることが難しい。

[0005] こうした問題に対し、非特許文献1には、正極と負極に異なる種類の電極をそれぞれ用い、水系電解液中でセル電圧とエネルギー密度を高めた非対称型のハイブリッドキャパシタが提案されている。この技術では、酸素発生過電圧が比較的高い MnO_2 を正極に用いることで、理論的な酸素発生電圧を超える正極側のセル電圧を得ることができるとされている。具体的には、この技術によると、最大で2.2Vのセル電圧が得られ、有機電解液を用いた電気化学キャパシタと同程度のエネルギー密度(19Wh/kg)が得られている。

[0006] また、特許文献1には、水系電解液と非水系電解液を併用した擬似容量キャパシタにおいて、水の電気分解の理論電圧を超えた作動電圧で充放電できる技術が提案されている。この擬似容量キャパシタは、具体的には、正極側集電体と負極側集電体との間に樹脂製のケースが配置され、このケースの中心孔内にキャパシタ構造を備えている。そして、このキャパシタ構造が、中心孔の上部に配置された正極と、中心孔の下部に配置された負極と、中心孔の段差に配置された固体電解質板と、Liイオンを含む水系電解液が充填された第1液室と、Liイオンを含む非水系電解液が充填された第2液室とを備えている。正極はレドックス変化が可能な金属酸化物を含む電極であり、負極はLiイオンを吸蔵・放出可能な電極であり、固体電解質板はLiイオン伝導性を有し、水系電解液と負極との接触を妨げる役割を果たしている。

先行技術文献

非特許文献

[0007] 非特許文献1: T. Brousse, M. Toupin, D. Belanger, J. Electrochem. Soc., 151, A614(2004).

非特許文献2: J. P. Zheng, P. J. Cygan, T. R. Jow, J. Electrochem. Soc., 142, 2699(1995).

非特許文献3: K. Fukuda, H. Kato, J. Sato, W. Sugimoto, Y. Takasu, J. Solid State Chem., 182, 2997(2009).

非特許文献4: K. Fukuda, T. Saida, J. Sato, M. Yonezawa, Y. Takasu, W.

Sugimoto, Inorg.Chem., 49, 4391(2010).

非特許文献5 : T.Zhang, N.Imanishi, Y.Shimonishi, A.Hirano, Y.Takeda, O.Yamamoto, N.Sammes, Chem.Comm., 46, 1661(2010).

特許文献

[0008] 特許文献1 : 特開 2011-198925 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献1の技術は、第2液室に非水系電解液を充填しているため比較的高いセル電圧を得ることができるが、安全性に難点がある。また、第1液室にアルカリ性の水系電解液を充填しているため、固体電解質と正極の耐久性を低下させるおそれがある。

[0010] また、水系電解液や非水系電解液を用いた電気化学キャパシタでは、それぞれ様々な技術によりセル電圧及びエネルギー密度の向上を目指しているが、リチウムイオン電池と比較すると、今後さらなるエネルギー密度の向上が必要である。

[0011] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、その目的は、安全性と耐久性があり、高いセル電圧で高いエネルギー密度を得ることができるハイブリッドキャパシタを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 上記課題を解決するための本発明に係るハイブリッドキャパシタは、炭素材料及び金属酸化物の一方又は両方を有する正極と、リチウム複合電極で構成された負極と、前記正極と前記負極との間に充填された中性水系電解液とを少なくとも備え、前記リチウム複合電極が、リチウムイオン伝導性固体電解質と高分子電解質とリチウムを含有する活物質層との積層電極であることを特徴とする。

[0013] この発明によれば、中性水系電解液を用い、さらに水に安定なリチウム複合電極を負極として用いるので、安全で耐久性のある新規な水系ハイブリッ

ドキャパシタとすることができた。また、炭素材料及び金属酸化物の一方又は両方を有する正極のキャパシタ的な電荷蓄積に加えて、 M/M^+ (M は金属)の標準電極電位を利用することで、高いセル電圧を得ることができた。

[0014] 本発明に係るハイブリッドキャパシタにおいて、前記中性水系電解液がpH 5以上、pH 8.5以下であり、前記金属酸化物が酸化マンガン、酸化ルテニウム及び酸化鉛から選ばれるいずれかである。

[0015] 本発明に係るハイブリッドキャパシタにおいて、前記正極は、炭素材料及び金属酸化物の一方又は両方を含有するシートと、前記シートの少なくとも表面に設けられた金属酸化物膜とを有する。

[0016] 本発明に係るハイブリッドキャパシタにおいて、前記シートは、炭素繊維を有する紙状体である。

[0017] 本発明に係るハイブリッドキャパシタにおいて、前記リチウムを含有する活物質層は、リチウム、リチウム合金、又はリチウムがドーピングされた炭素材料を有する。

発明の効果

[0018] 本発明に係るハイブリッドキャパシタによれば、安全性と耐久性があり、高いセル電圧で高いエネルギー密度を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明に係るハイブリッドキャパシタの構成を示す模式図である。

[図2]サイクリックボルタンメトリーで得られたサイクリックボルタモグラムの一例である。

[図3]充放電測定で得られた充放電曲線の一例である。

[図4]充放電サイクル測定で得られた充放電サイクル曲線の一例である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明に係るハイブリッドキャパシタについて詳しく説明するが、本発明は、その技術的範囲に含まれる範囲において下記の説明に限定されず、種々の態様で実施することができる。

[0021] 本発明に係るハイブリッドキャパシタ1は、図1に示すように、炭素材料

及び金属酸化物の一方又は両方を有する正極 11 と、リチウム複合電極で構成された負極 12 と、正極 11 と負極 12 との間に充填された中性水系電解液 13 とを少なくとも備えている。そして、負極 12 であるリチウム複合電極が、リチウムイオン伝導性固体電解質 23 と高分子電解質 22 とリチウムを含有する活物質層 21 との積層電極である。また、中性水系電解液 13 は pH 5 以上、pH 8.5 以下であり、pH 5 以上、pH 8 であることが好ましい。なお、図 1 中、符号 18 は容器である。

[0022] (中性水系電解液)

中性水系電解液 13 は、正極 11 と負極 12 との間に充填された電解液である。本発明では、水性で中性の電解液を用いている。中性水系電解液としては、アルカリ金属塩を溶解した水系電解液を挙げることができる。そのアルカリ金属塩としては、 LiCl 、 LiNO_3 、 Li_2SO_4 、 Li_2CO_3 、 Li_2HPO_4 、 LiH_2PO_4 、 LiCOOCH_3 、 $\text{LiCOO}(\text{OH})\text{CHCH}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_2$ 、 NaCl 、 Na_2SO_4 、 KCl 、 K_2SO_4 、等の無機酸塩及び有機酸塩を挙げることができる。また、これらのうちから複数のアルカリ金属塩を混合して中性に調整した水系電解液でもよいし、アルカリ金属塩と酸又は塩基とを混合して緩衝作用を付与した水系電解液であってもよい。緩衝作用を有する水系電解液は、充放電過程での pH が安定であり、ハイブリッドキャパシタ 1 の安全性と耐久性を高めることができる。

[0023] 緩衝作用を有する中性水系電解液 13 としては、リン酸二水素リチウムー水酸化リチウム (LiH_2PO_4 — LiOH) 液 (pH 6.87)、酢酸リチウムー酢酸 (CH_3COOLi — CH_3COOH) 液 (pH 5.41) 等を挙げることができる。

[0024] 本発明では、水系電解液 13 が中性であるので、電解液が負極 12 や正極 11 にダメージを与えることがなく、安定したハイブリッドキャパシタを構成できる。また、このハイブリッドキャパシタ 1 は、特許文献 1 に記載のような水以外の溶媒を用いた非水系電解液も用いないので、取り扱いが容易で安全であり、低コストでもある。

[0025] 中性水系電解液 13 の中性とは、pH 5 以上、pH 8.5 以下の範囲をいい、pH 5 以上、pH 8 以下の範囲であることが好ましい。また、中性水系電解液 13 中の塩濃度は、0.01 mol/L 以上、5 mol/L 以下であることが好ましい。

[0026] (正極)

正極 11 は、炭素材料及び金属酸化物の一方又は両方を有し、前記した中性水系電解液 13 に接触して可逆的なレドックス反応を起こす。具体的には、正極 11 は、可逆的なレドックス反応を起こすことができる炭素材料及び金属酸化物の一方又は両方を有するものであれば、金属酸化物単体で構成されていてもよいし、金属酸化物とバインダー材料とで構成されていてもよいし、金属酸化物とバインダー材料と導電材料とで構成されていてもよい。また、正極 11 は、炭素材料単体で構成されていてもよいし、炭素材料とバインダー材料とで構成されていてもよいし、炭素材料とバインダー材料と導電材料とで構成されていてもよい。さらに、正極 11 は、金属酸化物と炭素材料の両方で構成されていてもよい。

[0027] 炭素材料としては、各種の炭素材料を挙げることができるが、好ましくは、活性炭、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ、グラファイト、導電性ダイヤモンド、グラフェン等を挙げることができる。これらの炭素素材は、1種で用いてもよいし2種以上複合させて用いてもよい。また、金属酸化物としては、可逆的なレドックス反応を起こすことができるものであれば各種のものを適用でき、例えば、酸化マンガン、酸化ルテニウム、酸化鉛、酸化タングステン、酸化コバルト、酸化スズ、酸化ニッケル、酸化モリブデン、酸化チタン、酸化イリジウム、酸化バナジウム、酸化インジウム等、及びそれらの水和物を挙げることができる。これらの金属酸化物は、1種で用いてもよいし2種以上複合させて用いてもよい。好ましくは、酸化マンガン、酸化ルテニウム、酸化鉛等を挙げることができる。

[0028] なお、バインダー材料や導電材料も従来公知のものを適用できる。バインダー材料としては、例えば、フッ素系樹脂、熱可塑性樹脂、エチレンプロ

ピレンーゼンマー、天然ブチルゴム等を任意に用いることができる。導電材料としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスカ、ニードルコークス、炭素繊維、金属等の粉末又は繊維等を用いることができる。これらのバインダー材料及び導電材料は、1種で用いてもよいし2種以上複合させて用いてもよい。

[0029] また、正極11は、炭素材料及び金属酸化物の一方又は両方を含有するシートと、このシートの少なくとも表面に設けられた金属酸化物膜とを有するものであってもよい。具体的には、シートは、金属酸化物単体で構成されていてもよいし、金属酸化物とバインダー材料等の添加剤とで構成されていてもよいし、炭素材料単体で構成されていてもよいし、炭素材料とバインダー材料等の添加剤とで構成されていてもよい。また、シートは、金属酸化物と炭素材料の両方を含有していてもよい。

[0030] 炭素材料を含有するシートとしては、例えば、炭素繊維で形成されたシート、具体的には炭素繊維で形成された布状体等を挙げることができる。

金属酸化物と炭素材料の両方を含有するシートとしては、金属酸化物と炭素材料とを混練した材料をシート状に成形したシート等を挙げることができる。

[0031] シートに含有されるバインダーとしては、Fluon（旭硝子株式会社製、登録商標）、ルブロン（ダイキン工業株式会社製、登録商標）等のフッ素樹脂系材料、TRD2001（JSR株式会社製）等のスチレンブタジエンゴム系材料等を挙げることができる。

[0032] 金属酸化物膜は、シートの少なくとも表面に設けられていればよい。例えば、金属酸化物膜は、シートの表面にのみ設けられていてもよいし、シートの表面に設けられるとともにシートの内部に入り込んで設けられていてもよい。また、例えば、シートが炭素繊維で形成されている場合には、金属酸化物膜は、各炭素繊維の表面を覆うように設けられていてもよい。各炭素繊維の表面に金属酸化物膜が設けられた正極11を用いたハイブリッドキャパシ

タ 1 は、正極 1 1 の金属酸化物の特性を大きく反映した特性を得ることができる。

[0033] 金属酸化物膜の形成方法としては、電析法、電気泳動法、CVD（化学気相成長法）法、スパッタリング法、真空蒸着法等の薄膜形成方法を挙げることができる。このうち、電析法は、金属酸化物膜を比較的短時間に形成することができるため、ハイブリッドキャパシタの製造効率を高める上で有利である。

[0034] 正極 1 1 の形状は特に限定されないが、通常は、シート状又は板状であることが好ましい。正極 1 1 の厚さも特に限定されないが、例えば、1 nm 以上、10 mm 以下の範囲内である。なお、正極 1 1 は、通常、正極用集電体 1 6 上に設けられている。正極用集電体 1 6 は従来公知のものを任意に適用できる。

[0035] （負極）

負極 1 2 は、リチウム複合電極（符号 1 2 で表す。）で構成されている。こうした負極 1 2 は、上記した水系電解液 1 3 に接触し、レドックス反応を起こす金属イオンを吸蔵、放出するように作用する。リチウム複合電極 1 2 は、図 1 に示すように、リチウムイオン伝導性固体電解質 2 3 と、高分子電解質 2 2 と、リチウム含有する活物質層 2 1 とを有する積層電極である。

[0036] リチウムを含有する活物質層 2 1 としては、金属リチウム、リチウム合金、又はリチウムがドーピングされた炭素材料が用いられる。

[0037] リチウム合金は、リチウムを主成分とするリチウム合金又はリチウム化合物であればよく、例えば、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-亜鉛合金、リチウム-スズ合金、リチウム-シリコン合金等を挙げることができる。

[0038] リチウムがドーピングされた炭素材料としては、例えば、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素、黒鉛等を挙げることができる。易黒鉛化性炭素としては、熱分解炭素類、又はピッチコークス、ニードルコークスもしくは石油コークス等のコークス類等を挙げることができる。難黒鉛化性炭素としては、ガラス

状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、活性炭又はカーボンブラック類等を挙げることができる。ここで、有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂やフラン樹脂等を適当な温度で焼成して炭素化したものである。炭素材料へのリチウムのドーピング量は、 $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上、 $1 \text{g}/\text{cm}^2$ 以下とするのが適当である。

[0039] リチウムがドーピングされた炭素材料は、下記式に示すように、ハイブリッドキャパシタに放電電圧が印加されると炭素材料からリチウムイオンが放出され、充電電圧が印加されると炭素材料にリチウムイオンが吸蔵され、負極活物質として機能する。

[0040] [化1]



[0041] こうした炭素材料からなる活物質層21は、充電に際してリチウム樹枝状結晶（デンドライト）を析出し難く、リチウム樹枝状結晶に起因して、活物質層21の上に設けられた高分子電解質22等が破損したり、短絡が生じることを回避することができる。その結果、ハイブリッドキャパシタの耐久性と安全性をより高めることができる。また、活物質層21の材料として炭素材料を用いることにより、金属リチウム等を用いる場合に比べて、リチウムの使用量を削減することができるため、ハイブリッドキャパシタの安全性の向上、コストの低減を図ることができる。

[0042] こうしたリチウムを含有する活物質層21の形状は、シート状又はフィルム状等を挙げることができる。活物質層21の厚さは特に限定されないが、例えば、 0.1mm 以上、 3mm 以下の範囲内である。

[0043] リチウムイオン伝導性固体電解質23は、リチウムイオン伝導性と非透水性を持ち、水系電解液13と負極12とを隔離するように作用する。高分子電解質22は、固体ポリマーとリチウム塩を含んでいる。

[0044] 高分子電解質22を構成する固体ポリマーとしては、ポリエチレンオキシド（PEO）又はポリプロピレンオキシド（PPO）等を用いることができ

る。これらは、アルキレン基とエーテル酸素とが交互に配列された分子鎖であるポリアルキレンオキシド鎖を有し、リチウムイオンを溶媒和させる多数のエーテル酸素を有するので、リチウム塩を溶解させることができる。

[0045] 高分子電解質 22 を構成するリチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiTFSI ($\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}$)、 $\text{Li}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{N}$ 、 LiBOB (ビスオキサトホウ酸リチウム) 等を挙げることができる。これらのリチウム塩は、1種で用いてもよいし2種以上複合させて用いてもよい。

[0046] また、高分子電解質 22 には、機械的特性や電気的特性を考慮して、例えばチタン酸バリウム等のセラミックス材料を配合してもよいし、高分子電解質 22 の機能を阻害しない他の材料を配合してもよい。

[0047] 高分子電解質 22 を構成するこれらの材料の配合量は、高分子電解質 22 の所望の機能を考慮して設定される。高分子電解質 22 は、従来公知の方法で作製できる。例えば、有機溶媒に各種の構成材料を分散させた溶液を乾燥させて所定の形状に成形できる。高分子電解質 22 の厚さは特に限定されないが、通常、0.05 mm 以上、0.5 mm 以下の範囲内である。こうして作製された高分子電解質 22 は、リチウム 21 とリチウムイオン伝導性固体電解質 23 との間に配置され、両者が直接接触して反応するのを妨げることができる。その結果、ハイブリッドキャパシタ 1 の長寿命化に寄与できる。

[0048] リチウムイオン伝導性固体電解質 23 は、耐水性と、リチウムイオン伝導性を持つ NASICON (ナトリウム超イオン伝導体) 型のリチウムイオン伝導体であることが望ましい。具体的には、リチウムイオン伝導性固体電解質 23 としては、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12} \cdot \text{AlPO}_4$ (LICGC、オハラガラス)、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP)、 $\text{Li}_{1+x+u}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$ (LATP)、ガーネット型酸化物 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 LiPON 等を挙げることができる。このリチウムイオン伝導性固体電解質 23 は、シート状又は板状であることが望ましく、その厚さは通常、0.05 mm 以上、0.5 mm 以下の範囲内である。

[0049] なお、負極 12 は、通常、負極用集電体 17 上に設けられている。負極用集電体 17 は従来公知のものを任意に適用できる。

[0050] (ハイブリッドキャパシタ)

上記した正極 11、負極 12、及び水系電解液 13 とで少なくとも構成されるハイブリッドキャパシタ 1 は、必要に応じて他の構成材料や構成部材が設けられていてもよい。ハイブリッドキャパシタ 1 の大きさは大小特に限定されず、また、その形状も特に限定されない。形状としては、例えばコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型等を挙げることができる。

[0051] 以上説明したように、本発明に係るハイブリッドキャパシタ 1 によれば、中性水系電解液 13 を用い、さらに水に安定なリチウム複合電極 12 を負極として用いるので、安全で耐久性のある新規な水系ハイブリッドキャパシタとすることができた。また、正極である金属酸化物電極のキャパシタ的な電荷蓄積に加えて、 Li/Li^+ の標準電極電位を利用することで、高いセル電圧を得ることができた。

実施例

[0052] 以下、実験例により本発明を具体的に説明する。

[0053] [正極の準備]

(活性炭電極の作製)

活性炭を用いた正極 11 を以下のように作製した。まず、活性炭粉末（関西熱化学株式会社製、商品名：MSP-20、BET比表面積 $2200\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 $8\ \mu\text{m}$ ） 20 mg を 10 mL の超純水に添加し、超音波処理により活性炭粉末を超純水中で均一に分散させて活性炭分散液を得た。次いで、この活性炭分散液 $20\ \mu\text{L}$ を直径 5 mm の円筒状のグラッシーカーボン（東海カーボン株式会社製、商品名：GC-20S）の先端の端面に滴下し、 60°C で 30 分間保持して乾燥させた。次いで、グラッシーカーボンの同じ端面に、 1 質量%のナフィオン（Nafion：デュポン社の登録商標、Sigma-Aldrich社製）アルコール水混合溶液 $20\ \mu\text{L}$ を滴下し、 60°C で 30 分間保

持して乾燥させ、正極 11 である活性炭電極を作製した。この活性炭電極の端面に担持された活物質は $40 \mu\text{g}$ である。なお、グラッシーカーボンは、使用する前に、前処理として研磨紙で鏡面になるように研磨した後、蒸留水及びアルコール中で超音波処理し乾燥させた。

[0054] (酸化マンガン電極 A の作製)

酸化マンガン (MnO_2) 粉末は非特許文献 1 にしたがって合成した。具体的には、酸化マンガンを用いた正極 11 を以下のように作製した。まず、過マンガン酸カリウム (KMnO_4) 3.16 g を 100 mL の超純水に溶解させた過マンガン酸カリウム水溶液に、フマル酸 [$\text{C}_2\text{H}_2(\text{COOH})_2$] 0.773 g を添加し、30 分間減圧攪拌した後、1 日室温で静置してスラリーを得た。次いで、このスラリーを 0.1 M の硫酸 (H_2SO_4)、超純水及びアセトンの順にそれぞれを用いて洗浄を行い、乾燥させた後、粉碎して平均細孔径が 5 nm 、BET 比表面積が $235 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化マンガン (MnO_2) 粉末を得た。得られた酸化マンガン粉末を、導電材料であるアセチレンブラックと $7:3$ の質量比で混合し、上記した活性炭電極の作製方法での活性炭粉末の代わりに用いて、酸化マンガン電極 A を作製した。

[0055] (酸化マンガン電極 B の作製)

酸化マンガン電極 B は、カーボンペーパーの炭素繊維の表面に、酸化マンガンを選析させることによって作製した。具体的には、硫酸マンガン水和物 ($\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 水溶液と硫酸水溶液とを混合して 0.1 M MnSO_4 を含有する硫酸溶液 (電析用電解液) を調製した。次に、この電析用電解液中に、カーボンペーパー (SGL 社製、商品名: SIGRACET GDL 10) を浸漬し、このカーボンペーパーをアノード電極として用い、白金電極をカソード電極として用い、電流密度: $0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 、温度: 25°C 、電析時間: 1800 秒の条件で電析を行い、酸化マンガン電極 B を作製した。この酸化マンガン電極 B の酸化マンガンの被着量は $0.4 \text{ mg}/\text{cm}^2$ であった。

[0056] (酸化ルテニウム水和物電極の作製)

水和酸化ルテニウム ($\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 粉末は、上記した非特許文献2にしたがって合成した。具体的には、酸化ルテニウム水和物を用いた正極11を以下のように作製した。まず、塩化ルテニウム (RuCl_3) 1.038gを50mLの超純水に溶解させた塩化ルテニウム水溶液に、超純水50mLに水酸化ナトリウム0.6gを溶解した水溶液をpH7になるまで攪拌下で滴下し、その後、25℃、15時間静置してスラリーを得た。次いで、このスラリーを超純水で洗浄、濾過し、さらに、この洗浄と濾過を、スラリーの液性が中性になるまで5回繰り返した。このスラリーを乾燥させた後、粉碎して平均粒子径が2nmで、25℃、0.5mol/Lの H_2SO_4 電解液中での比静電容量が600F/gの酸化ルテニウム水和物粉末 ($\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) を得た。得られた酸化ルテニウム水和物粉末を、上記した活性炭電極の作製方法での活性炭粉末の代わりに用いて、酸化ルテニウム水和物電極を作製した。

[0057] (酸化ルテニウムナノシートAの作製)

酸化ルテニウムナノシートA ($\text{Ru}^{4+}\text{O}_{2.1}$) は、上記した非特許文献3にしたがって合成した。具体的には、酸化ルテニウムナノシートAを用いた正極11を以下のように作製した。まず、酸化ルテニウム (RuO_2) 0.60gと炭酸カリウム (K_2CO_3) 0.39gとをアセトン中で混合し、ペレットを成形した。次いで、そのペレットを800℃、アルゴンガス雰囲気中で12時間焼成した後、超純水で洗浄し、層状ルテニウム酸カリウムを得た。この層状ルテニウム酸カリウムを、1M HCl水溶液100mLに添加し、60℃で72時間攪拌した後、超純水で洗浄して層状ルテニウム酸を得た。この層状ルテニウム酸を、10質量% TBAOH (水酸化テトラブチルアンモニウム) 6.88mLで残りを超純水とした100mLの水溶液に添加し、25℃で10日間攪拌し、その後、遠心分離 (2000rpm、30分間) して、酸化ルテニウムナノシートAのコロイド溶液を得た。得られた酸化ルテニウムナノシートAを0.2g/L含むコロイド溶液20μLを直径5mmの円筒状のグラッシーカーボン (東海カーボン株式会社製、商品名:

GC-20S)の先端の端面に滴下し、60℃で30分間保持して乾燥させた。次いで、グラッシーカーボンの同じ端面に、0.033質量%のナフィオン(Nafion:デュポン社の登録商標、Sigma-Aldrich社製)アルコール水混合溶液20μLを滴下し、60℃で30分間保持して乾燥させ、正極11である酸化ルテニウムナノシート電極Aを作製した。この電極の端面に担持された活物質は4μgである。

[0058] (酸化ルテニウムナノシートBの作製)

酸化ルテニウムナノシートB ($Ru^{3+}O_2$)は、上記した非特許文献4にしたがって合成した。具体的には、酸化ルテニウムナノシートBを用いた正極11を以下のように作製した。まず、ルテニウム0.298gと酸化ルテニウム(RuO_2)0.560gと炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)0.142gとをアセトン中で混合し、ペレットを成形した。次いで、そのペレットを700℃で1時間の焼成と900℃で12時間の焼成とをいずれもアルゴンガス雰囲気中で順に行って層状ルテニウム酸ナトリウムを得た。この層状ルテニウム酸ナトリウムを、 $Na_2S_2O_8$ 1.257gを超純水420gに溶解した溶液中に添加し、その後、超純水で洗浄し、さらに1MHCl水溶液200mLに添加し、60℃で72時間攪拌した後、超純水で洗浄して層状ルテニウム酸を得た。この層状ルテニウム酸を、10質量%TBAOH(水酸化テトラブチルアンモニウム)2.8mLで残りを超純水とした183mLの水溶液に添加し、25℃で10日間攪拌し、その後、遠心分離(2000rpm、30分間)して、酸化ルテニウムナノシートBのコロイド溶液を得た。得られた酸化ルテニウムナノシートBを0.2g/L含むコロイド溶液20μLを直径5mmの円筒状のグラッシーカーボン(東海カーボン株式会社製、商品名:GC-20S)の先端の端面に滴下し、60℃で30分間保持して乾燥させた。次いで、グラッシーカーボンの同じ端面に、0.033質量%のナフィオン(Nafion:デュポン社の登録商標、Sigma-Aldrich社製)アルコール水混合溶液20μLを滴下し、60℃で30分間保持して乾燥させ、正極11である活性炭電極を作製した。この活性炭電極の端面に担持さ

れた活物質は $4 \mu\text{g}$ である。

[0059] [負極の準備]

(リチウム複合電極 A)

リチウム複合電極 A を用いた負極 1 2 は、上記した非特許文献 5 にしたがって合成した。具体的には、リチウム複合電極 A を用いた負極 1 2 を以下のように作製した。まず、金属ニッケル箔（株式会社ニラコ製、 $0.1 \times 5 \times 150 \text{ mm}$ 、負極用集電体 1 7）の片端に金属リチウム（本城金属工業株式会社製、 $0.2 \times 5 \times 5 \text{ mm}$ 、活物質層 2 1）を載せた。この金属リチウムの上に 6 mm 角に切り出した PEO（シグマアルドリッチ株式会社製）-LiTFSI（リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、和光純薬工業株式会社製）複合シート（高分子電解質 2 2）を積層した。さらにその上に 10 mm 角に切り出した LTAP（LICGC、リチウムイオン伝導性ガラスセラミックス、株式会社オハラ、厚さ 0.15 mm 、リチウムイオン伝導性固体電解質 2 3）を積層した。この積層体を、 100 mm 角に切り出した 2 枚のラミネートフィルム（株式会社生産日本社、商品名：ラミジップ AL-15、アルミニウム製）で中心に位置するように挟み込み、ラミネータ（ボンマック社製真空包装機、商品名：BMV-281）で四辺をラミネートして密封した。LTAP に接するラミネートフィルムに 5 mm 角の穴をあけ、LTAP が水系電解液と接する測定窓とした。このリチウム複合電極の四辺のうち一辺から引き出したニッケル箔をリチウム複合負極の集電に用いた。作製したリチウム複合電極 A のセル抵抗は 185 W cm^2 であった。

[0060] (リチウム複合電極 B)

リチウム複合電極 B を用いた負極 1 2 は、以下のように作製した。まず、銅箔（負極用集電体 1 7）と、リチウムがドーパされたグラファイト層（活物質層 2 1）との積層体（以下、「リチウムプレドーパグラファイト電極」ともいう。）を作製した。

[0061] 具体的には、グラファイト粉末（平均粒径 $20 \mu\text{m}$ 未満、シグマアルドリ

ツチ株式会社製) 0.5 g とポリビニリデンフルオリド (シグマアルドリッチ株式会社製) 0.05 g と N-メチルピロリジノン (関東化学株式会社製) 1.25 mL とを 5 分間混合して塗料を調製した。この塗料を、100 μm の厚さで銅箔 (厚さ: 100 μm) に塗布して塗膜を形成した。この塗膜を 60°C で 1 時間乾燥した後、さらに自然乾燥した。次に、塗膜が形成された銅箔を、1 cm^2 の円形に打ち抜き、700 kg/cm^2 の圧力で 1 分間プレスした。その後、塗膜を、150°C で 16 時間真空乾燥して銅箔の表面にグラファイト層が形成されたグラファイト電極を得た。

[0062] 次に、ガルバノ/ポテンショスタット (北斗電工株式会社製 商品名: HZ3000) を用いてグラファイト層にリチウムをドーブし、リチウムプレドーブグラファイト電極を得た。具体的には、対極として Li 箔 (本城金属株式会社製) を用い、電解液として、1 M LiPF₆ をエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) (体積比で 1:1) との混合溶媒に溶解した非水電解液 (キシダ化学株式会社製) を用い、前述のように作製したグラファイト電極を作用電極として用い、Li 箔とグラファイト電極とを 72 時間ショートさせてグラファイト層にリチウムをドーブした。ここで、グラファイト電極の自然電位は、ショート開始時で 3.0 V (vs. Li/Li⁺)、ショート終了時で 0 V (vs. Li/Li⁺) であった。得られたリチウムプレドーブグラファイト電極を、上記したリチウム複合電極 A の作製方法での金属ニッケル箔と金属リチウムの代わりに用いて、リチウム複合電極 B を作製した。

[0063] [水系電解液の準備]

(塩化リチウム水溶液・硫酸リチウム水溶液)

水系電解液として、塩化リチウム水溶液と、硫酸リチウム水溶液を調製した。塩化リチウム水溶液としては、塩化リチウムを超純水中に溶解して 1 M の水溶液を調製した。硫酸リチウム水溶液の同様、硫酸リチウムを超純水中に溶解して 1 M の水溶液を調製した。

[0064] (酢酸リチウム水溶液)

水系電解液として、酢酸リチウム (CH_3COOLi) 33 g を超純水 250 mL に溶解して 2 M の水溶液 (pH 8.30) を調製した。

[0065] (リン酸二水素リチウム-水酸化リチウム液)

水系電解液として、リン酸二水素リチウム-水酸化リチウム液を調製した。まず、リン酸二水素リチウム (LiH_2PO_4) 4.7876 g を超純水 500 mL に溶解して 0.1 M リン酸二水素リチウム水溶液を調製した。また、水酸化リチウム (LiOH) 2.098 g を超純水 500 mL に溶解して 0.1 M 水酸化リチウム水溶液を調製した。調製した 0.1 M 水酸化リチウム水溶液 29.1 mL と 0.1 M リン酸二水素リチウム水溶液 50 mL とを混合し、リン酸二水素リチウム-水酸化リチウム液 (pH 6.87) を調製した。

[0066] (酢酸リチウム-酢酸液)

水系電解液として、酢酸リチウム-酢酸液を調製した。まず、酢酸リチウム (CH_3COOLi) 33 g を超純水 250 mL に溶解して 2 M 酢酸リチウム水溶液を調製した。また、酢酸 (CH_3COOH) 30 g を超純水 250 mL に溶解して 2 M 酢酸水溶液を調製した。調製した 2 M 酢酸リチウム水溶液 87.5 mL と 2 M 酢酸水溶液 12.5 mL とを混合し、超純水を加えて全量を 200 mL とすることで、酢酸リチウム-酢酸液 (pH 5.41) を調製した。

[0067] なお、いずれの水系電解液も窒素ガスバブリングをして溶存酸素を除去した。水系電解液の pH は、pH メータ (東亜ディーケーケー株式会社製、HM-60E) を用い、60°C で測定した。

[0068] [実施例 1]

正極 11 として上記した活性炭電極を用い、陰極 12 として上記したリチウム複合電極 A を用い、水系電解液 13 として上記した塩化リチウム水溶液 (pH 7.64) と硫酸リチウム水溶液 (pH 5.15) を用いて、2 種類のハイブリッドキャパシタ 1 を図 1 に示すように構成した。

[0069] [実施例 2]

正極 1 1 として上記した酸化マンガン電極を用い、陰極 1 2 として上記したリチウム複合電極 A を用い、水系電解液 1 3 として上記した塩化リチウム水溶液 (pH 6. 5 2) と硫酸リチウム水溶液 (pH 5. 5 0) を用いて、2 種類のハイブリッドキャパシタ 1 を図 1 に示すように構成した。

[0070] [実施例 3]

正極 1 1 として上記した酸化ルテニウム水和物電極を用い、陰極 1 2 として上記したリチウム複合電極 A を用い、水系電解液 1 3 として上記した塩化リチウム水溶液 (pH 6. 5 2) と硫酸リチウム水溶液 (pH 5. 5 0) を用いて、2 種類のハイブリッドキャパシタ 1 を図 1 に示すように構成した。

[0071] [実施例 4]

正極 1 1 として上記した酸化ルテニウムシート電極 A を用い、陰極 1 2 として上記したリチウム複合電極 A を用い、水系電解液 1 3 として上記した塩化リチウム水溶液 (pH 6. 5 4) と硫酸リチウム水溶液 (pH 5. 3 6) を用いて、2 種類のハイブリッドキャパシタ 1 を図 1 に示すように構成した。

[0072] [実施例 5]

正極 1 1 として上記した酸化ルテニウムシート電極 B を用い、陰極 1 2 として上記したリチウム複合電極 A を用い、水系電解液 1 3 として上記した塩化リチウム水溶液 (pH 6. 6) と硫酸リチウム水溶液 (pH 5. 7) を用いて、2 種類のハイブリッドキャパシタ 1 を図 1 に示すように構成した。

[0073] [実施例 6]

正極 1 1 として上記した酸化マンガン電極 B を用い、陰極 1 2 として上記したリチウム複合電極 A を用い、水系電解液 1 3 として上記した硫酸リチウム水溶液 (pH 5. 7) を用いて、ハイブリッドキャパシタ 1 を図 1 に示すように構成した。

[0074] [実施例 7]

正極 1 1 として上記した活性炭電極を用い、陰極 1 2 として上記したリチウム複合電極 B を用い、水系電解液 1 3 として上記した塩化リチウム水溶液

を用いて、ハイブリッドキャパシタ 1 を図 1 に示すように構成した。

[0075] [実施例 8]

正極 1 1 として上記した酸化ルテニウム水和物電極を用い、陰極 1 2 として上記したリチウム複合電極 A を用い、水系電解液 1 3 として上記した酢酸リチウム水溶液 (pH 8.30) を用いて、ハイブリッドキャパシタ 1 を図 1 に示すように構成した。

[0076] [実施例 9]

正極 1 1 として上記した酸化マンガン電極 B を用い、陰極 1 2 として上記したリチウム複合電極 A を用い、水系電解液 1 3 として上記したリン酸二水素リチウム-水酸化リチウム緩衝液 (pH 6.87) を用いて、ハイブリッドキャパシタ 1 を図 1 に示すように構成した。

[0077] [実施例 10]

正極 1 1 として上記した酸化ルテニウム水和物電極を用い、陰極 1 2 として上記したリチウム複合電極 A を用い、水系電解液 1 3 として上記したリン酸二水素リチウム-水酸化リチウム緩衝液 (pH 6.87) を用いて、ハイブリッドキャパシタ 1 を図 1 に示すように構成した。

[0078] [実施例 11]

正極 1 1 として上記した酸化ルテニウム水和物電極を用い、陰極 1 2 として上記したリチウム複合電極 A を用い、水系電解液 1 3 として上記した酢酸リチウム-酢酸緩衝液 (pH 5.41) を用いて、ハイブリッドキャパシタ 1 を図 1 に示すように構成した。

[0079] [測定]

実施例 1 ~ 11 のハイブリッドキャパシタ 1 を用い、キャパシタ特性と充放電特性を評価した。キャパシタ特性は、3 極式の電気化学測定セルを用いたサイクリックボルタンメトリーから評価した。また、充放電特性は、2 極式の電気化学測定セルを用いた充放電測定結果から評価した。

[0080] (サイクリックボルタンメトリー (CV))

ポテンショスタット (HZ 3000、北斗電工株式会社製) とセル (セミ

マイクロセパラブルカバー、セミマイクロセパラブルフラスコ、日本理化学器機株式会社製）を用いてサイクリックボルタンメトリー測定を行った。電解液として各実施例で使用したものと同様の水系電解液を用い、作用極として正極材料を担持したグラッシーカーボン（ $\phi 5$ 、 19.625 mm^2 ）を用い、参照極として銀／塩化銀電極（HS-205C、東亜ディーケーケー株式会社製）を用い、対極としてPtメッシュ（100 mesh、 $20 \times 30\text{ mm}$ 、株式会社ニラコ）を用いた。但し、実施例6、9では、作用極として、酸化マンガン被膜が電析されたカーボンペーパーを用いた。このサイクリックボルタンメトリー測定は、 60°C の温度条件で、電位走査速度 $2\text{ mV/s} \sim 500\text{ mV/s}$ の範囲で行った。

[0081] （充放電測定）

充放電測定には、電解液として各実施例で使用したものと同一水系電解液を用い、作用極として正極材料を担持したグラッシーカーボン（ $\phi 5$ 、 19.625 mm^2 ）を用い、対極として各実施例で使用したものと同一リチウム複合電極を用い、参照極として銀／塩化銀電極（HS-205C、東亜ディーケーケー株式会社製）を用いた。但し、実施例6、9では、作用極として、酸化マンガン被膜が電析されたカーボンペーパーを用いた。充放電測定は、 60°C の温度条件で、定電流密度として、 $0.08\text{ mA/cm}^2 \sim 1.53\text{ mA/cm}^2$ の範囲で行った。

[0082] （充放電サイクル測定）

電解液として各実施例で使用したものと同一水系電解液を用い、作用極として正極材料を担持したグラッシーカーボン（ $\phi 5$ 、 19.625 mm^2 ）を用い、対極としてリチウム複合電極A（Li | PEO-LiTFSI | LTA P）を用い、 60°C の温度条件で、定電流密度として行った。

[0083] [結果]

（キャパシタ特性）

図2は、実施例1で得た活性炭電極と塩化リチウム水溶液を用いたサイクリックボルタモグラムである。サイクリックボルタモグラムの形状は矩形で

あり、走査速度を変えても理想的な電気二重層的な挙動を示した。得られた比静電容量 C_p は 102 F/g (2 mV/秒) であった。各走査速度での比静電容量 C_p を表 1 に示した。この活性炭電極をハイブリッドキャパシタの正極に用いればキャパシタ的な充放電挙動を示すと考えられる。また、 1.2 V ($v.s. \text{ RHE}$) までで不可逆な容量に起因するピークが見られないため、リチウム複合電極と組み合わせたセルでは、 Li/Li^+ の標準電極電位を考慮すると約 4.2 V のセル電圧が得られると考えられる。

[0084] 実施例 2～11 で得た各正極用電極と水系電解液を用いたサイクリックボルタモグラムも得た (図示しない)。実施例 1～5 の各走査速度での比静電容量 C_p を表 1 に示し、実施例 6、8～11 の各走査速度での比静電容量 C_p を表 2 に示した。

[0085] [表1]

表 1

走査速度 (mV/s)	比静電容量 C_p (F/g)							
	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4	実施例5
	LiCl	Li_2SO_4	LiCl	Li_2SO_4	LiCl	Li_2SO_4	Li_2SO_4	Li_2SO_4
500	76	84	22	76	164	176	137	336
200	82	94	29	82	186	196	149	374
50	89	103	33	105	209	226	171	416
20	93	108	37	112	229	243	147	458
5	100	115	49	127	274	290	222	543
2	106	124	63	138	304	342	277	588

[0086]

[表2]

表 2

走査速度 (mV/s)	比静電容量 C_p (F/g)				
	実施例 6	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
500	92	234	14	44	148
200	126	286	44	74	242
50	172	365	159	118	402
20	195	407	245	176	494
5	257	473	463	280	575
2	318	522	621	343	608

[0087] このように、いずれのサイクリックボルタモグラムも電気二重層的な挙動が認められた。このことから、各実施例のハイブリッドキャパシタは、キャパシタ的な充放電挙動を示すと考えられる。

[0088] なお、水系電解液において、非ファラデー的な（つまり物理的な）電気二重層を電荷蓄積に利用している電気化学キャパシタでは、正極側の作動電圧は酸素発生反応（OER）によって大きく制限される。そのOER過電圧が高ければ、正極側の作動電圧の拡大が期待できる。本発明のハイブリッドキャパシタでも、OER過電圧が高い酸化マンガン電極（1.6 V vs. RHEまで安定）、酸化鉛電極（2.0 V vs. RHEまで安定）、導電性ダイヤモンド電極（2.5 V vs. RHEまで安定）等を正極に用いることで、作動電圧の拡大がより一層期待できる。

[0089] （充放電特性）

図3は、実施例1で得た活性炭電極と塩化リチウム水溶液を用いたハイブリッドキャパシタ1の充放電試験で得られた充放電曲線である。カットオフ電位は、充電3.9 Vで、放電2.9 Vとした。放電曲線から得られた比静電容量を電池容量に換算して各充放電特性を得た。その結果を表3に示した。このハイブリッドキャパシタは、二相の電解質を用いている。つまり、 Li^+ が正極と負極との間にある水系電解液（1 M $LiCl$ 水溶液）と高分子電解質（PEO- $LiTFSI$ | LTAP）の間を移動する。このセル構成

にすることで、負極側では Li^- / Li^+ の反応により約 3 V の電圧が得られ、正極側では電気二重層により約 1 V の電圧が得られると考えられる。得られる正負極間の電圧は約 4 V と予想でき、従来のリチウムイオンキャパシタを超えるセル電圧を得ることができる。それに伴いエネルギー密度の大きな向上が期待できる。図 3 に示すように、充放電曲線が一定の傾きで変化し、三角形の形状が得られていることから、キャパシタ的な挙動を示していることがわかる。つまり、活性炭電極の容量は電池反応ではなく電気二重層に起因することがわかる。また、3.9 V の高いセル電圧が得られ、現状のリチウムイオンキャパシタと比較しても高いセル電圧を得ることができた。

[0090] [表3]

表 3

充放電電流密度 (mA/cm ²)	容量 (mAh/g)	エネルギー密度 (Wh/kg)	出力密度 (W/kg)
0.13	44.0	142	2025
0.26	32.7	108	4114
0.38	29.4	97	6163
0.51	27.2	89	8146
0.77	23.7	77	12201
1.02	21.0	68.0	16097
1.53	16.5	52.4	23571

[0091] 実施例 2 で得た酸化マンガン電極と各水系電解液を用いたハイブリッドキャパシタ 1 の充放電試験を行った。カットオフ電位は、充電 4.3 V で、放電 3.3 V とした。放電曲線から得られた比静電容量を電池容量に換算して各充放電特性を得た。その結果を表 4 に示した。充放電曲線は一定の傾きで変化し、三角形の形状が得られていることから、キャパシタ的な挙動を示していることがわかった。また、4.3 V の高いセル電圧が得られ、現状のリチウムイオンキャパシタと比較しても高いセル電圧を得ることができた。

[0092]

[表4]

表 4

充放電電流密度 (mA/cm ²)	容量 (mAh/g)		エネルギー密度 (Wh/kg)		出力密度 (W/kg)	
	LiCl	Li ₂ SO ₄	LiCl	Li ₂ SO ₄	LiCl	Li ₂ SO ₄
0.10	31.3	25.2	115.6	91.1	1845	1806
0.26	27.0	17.3	100.1	62.9	4620	4529
0.38	24.9	13.2	91.8	47.5	6885	6680
0.51	23.2	11.8	85.2	41.9	9075	8770
0.77	19.8	7.2	71.5	25.3	13476	12477
1.02	16.4	3.2	58.5	10.7	17697	16050
1.53	10.6	1.9	37.1	5.7	25685	20520

[0093] 実施例3で得た酸化ルテニウム水和物電極と各水系電解液を用いたハイブリッドキャパシタ1の充放電試験を行った。カットオフ電位は、充電3.8Vで、放電2.8Vとした。放電曲線から得られた比静電容量を電池容量に換算して各充放電特性を得た。その結果を表5に示した。充放電曲線は一定の傾きで変化し、三角形の形状が得られていることから、キャパシタ的な挙動を示していることがわかった。また、3.8Vの高いセル電圧が得られ、現状のリチウムイオンキャパシタと比較しても高いセル電圧を得ることができた。

[0094] [表5]

表 5

充放電電流密度 (mA/cm ²)	容量 (mAh/g)		エネルギー密度 (Wh/kg)		出力密度 (W/kg)	
	LiCl	Li ₂ SO ₄	LiCl	Li ₂ SO ₄	LiCl	Li ₂ SO ₄
0.10	80.6	104.4	232	320.0	1442	1530
0.26	57.8	48.2	181	149.3	3916	3870
0.38	46.8	33.1	146	101.7	5853	5765
0.51	39.7	24.4	124	74.0	7785	7590
0.77	30.6	13.1	94	39.0	11510	11129
1.02	24.0	6.8	72.8	19.7	15184	14578
1.53	15.0	0.46	43.4	1.3	21700	21236

[0095] 実施例4で得た酸化ルテニウムナノシート電極と各水系電解液を用いたハ

イブリッドキャパシタ 1 の充放電試験を行った。カットオフ電位は、充電 3.9 V で、放電 2.9 V とした。放電曲線から得られた比静電容量を電池容量に換算して各充放電特性を得た。その結果を表 6 に示した。充放電曲線は一定の傾きで変化し、三角形の形状が得られていることから、キャパシタ的な挙動を示していることがわかった。また、3.9 V の高いセル電圧が得られ、現状のリチウムイオンキャパシタと比較しても高いセル電圧を得ることができた。

[0096] [表6]

表 6

充放電電流密度 (mA/cm ²)	容量 (mAh/g)		エネルギー密度 (Wh/kg)		出力密度 (W/kg)	
	LiCl	Li ₂ SO ₄	LiCl	Li ₂ SO ₄	LiCl	Li ₂ SO ₄
0.10	111	170	337	504	15404	15100
0.26	52	57	164	179	39779	39484
0.38	46	47	144	148	59683	59142
0.51	42	42	132	131	79411	78375
0.77	37	31	115	97	117838	115986
1.02	31	24	95	72	155104	151996
1.53	21	10	63	30	227074	218319

[0097] 実施例 5 で得た酸化ルテニウムナノシート電極と各水系電解液を用いたハイブリッドキャパシタ 1 の充放電試験を行った。カットオフ電位は、充電 3.9 V で、放電 2.9 V とした。放電曲線から得られた比静電容量を電池容量に換算して各充放電特性を得た。その結果を表 7 に示した。充放電曲線は一定の傾きで変化し、三角形の形状が得られていることから、キャパシタ的な挙動を示していることがわかった。また、3.9 V の高いセル電圧が得られ、現状のリチウムイオンキャパシタと比較しても高いセル電圧を得ることができた。

[0098]

[表7]

表 7

充放電電流密度 (mA/cm ²)	容量 (mAh/g)		エネルギー密度 (Wh/kg)		出力密度 (W/kg)	
	LiCl	Li ₂ SO ₄	LiCl	Li ₂ SO ₄	LiCl	Li ₂ SO ₄
0.10	213	317	654	957	15683	15315
0.26	160	177	490	544	38571	38563
0.38	126	138	389	426	58309	58273
0.51	109	118	339	366	77748	77437
0.77	88	94	271	289	116145	115449
1.02	72	75	222	229	153535	152453
1.53	48	48	144	144	224896	224896

[0099] 実施例6で得た酸化マンガン電極Bと水系電解液を用いたハイブリッドキャパシタ1の充放電試験を行った。カットオフ電位は、充電4.2V、放電3.2Vとした。放電曲線から得られた比静電容量を電池容量に換算して各充放電特性を得た。その結果を表8に示した。充放電曲線は一定の傾きで変化し、三角形の形状が得られていることから、キャパシタ的な挙動を示していることがわかった。また、4.2Vの高いセル電圧が得られ、現状のリチウムイオンキャパシタと比較しても高いセル電圧を得ることができた。

[0100] [表8]

表 8

充放電電流密度 (mA/cm ²)	容量 (mAh/g)	エネルギー密度 (Wh/kg)	出力密度 (W/kg)
0.04	201.0	753	178
0.08	145.0	533	350
0.2	83.0	300	860
0.3	55.8	200	1280
0.4	39.4	139	1690
0.6	22.7	79	2490
0.8	15.3	53	3280
1.2	7.7	26	4800

[0101] 実施例7で得た活性炭電極と水系電解液とリチウム複合電極Bを用いたハ

イブリッドキャパシタ 1 の充放電試験を行った。カットオフ電位は、充電 3.6 V、放電 2.6 V とした。放電曲線から得られた比静電容量を電池容量に換算して各充放電特性を得た。その結果を表 9 に示した。充放電曲線は一定の傾きで変化し、三角形の形状が得られていることから、キャパシタ的な挙動を示していることがわかった。また、3.6 V の高いセル電圧が得られ、リチウム複合電極 A を用いたハイブリッドキャパシタに近いセル電圧を得ることができた。

[0102] [表9]

表 9

充放電電流密度 (mA/cm ²)	容量 (mAh/g)	エネルギー密度 (Wh/kg)	出力密度 (W/kg)
0.10	38	117	1600
0.26	37	112	3800
0.39	36	110	5700
0.51	36	108	7600
0.77	35	105	11200
1.00	34	104	14800
1.54	34	99	21500
2.56	33	93	34400

[0103] 実施例 8 で得た酸化ルテニウム水和物電極と水系電解液を用いたハイブリッドキャパシタ 1 の充放電試験を行った。カットオフ電位は、充電 3.7 V、放電 2.7 V とした。放電曲線から得られた比静電容量を電池容量に換算して各充放電特性を得た。その結果を表 10 に示した。充放電曲線は一定の傾きで変化し、三角形の形状が得られていることから、キャパシタ的な挙動を示していることがわかった。また、3.7 V の高いセル電圧が得られ、現状のリチウムイオンキャパシタと比較しても高いセル電圧を得ることができた。

[0104]

[表10]

表 10

充放電電流密度 (mA/cm ²)	容量 (mAh/g)	エネルギー密度 (Wh/kg)	出力密度 (W/kg)
0.2	290	823	3540
0.3	122	357	5480
0.4	88	261	7400
0.6	58	171	11100
0.8	44	129	14700
1.2	26	74	21700

[0105] 実施例 9 で得た酸化マンガン電極 A と水系電解液を用いたハイブリッドキャパシタ 1 の充放電試験を行った。カットオフ電位は、充電 4.3 V、放電 3.3 V とした。放電曲線から得られた比静電容量を電池容量に換算して各充放電特性を得た。その結果を表 11 に示した。充放電曲線は一定の傾きで変化し、三角形の形状が得られていることから、キャパシタ的な挙動を示していることがわかった。また、4.3 V の高いセル電圧が得られ、現状のリチウムイオンキャパシタと比較しても高いセル電圧を得ることができた。

[0106] [表11]

表 11

充放電電流密度 (mA/cm ²)	容量 (mAh/g)	エネルギー密度 (Wh/kg)	出力密度 (W/kg)
0.2	189.9	676	1046
0.4	178.5	630	1858
0.6	147.3	516	2764
0.8	88.9	312	3693
1.2	39.9	138	5440

[0107] 実施例 10 で得た酸化ルテニウム水和物電極と水系電解液を用いたハイブリッドキャパシタ 1 の充放電試験を行った。カットオフ電位は、充電 3.9 V、放電 2.9 V とした。放電曲線から得られた比静電容量を電池容量に換算して各充放電特性を得た。その結果を表 12 に示した。充放電曲線は一定の傾きで変化し、三角形の形状が得られていることから、キャパシタ的な挙

動を示していることがわかった。また、3.9Vの高いセル電圧が得られ、現状のリチウムイオンキャパシタと比較しても高いセル電圧を得ることができた。

[0108] [表12]

表 12

充放電電流密度 (mA/cm ²)	容量 (mAh/g)	エネルギー密度 (Wh/kg)	出力密度 (W/kg)
0.08	225	715	1590
0.2	110	353	4030
0.3	85	275	6050
0.4	75	240	8040
0.6	57	181	11900
0.8	44	138	15700
1.2	23	72	23000
2.0	4	13	37000

[0109] 実施例11で得た酸化ルテニウム水和物電極と水系電解液を用いたハイブリッドキャパシタ1の充放電試験を行った。カットオフ電位は、充電3.9V、放電2.9Vとした。放電曲線から得られた比静電容量を電池容量に換算して各充放電特性を得た。その結果を表13に示した。充放電曲線は一定の傾きで変化し、三角形の形状が得られていることから、キャパシタ的な挙動を示していることがわかった。また、3.9Vの高いセル電圧が得られ、現状のリチウムイオンキャパシタと比較しても高いセル電圧を得ることができた。

[0110] [表13]

表 13

充放電電流密度 (mA/cm ²)	容量 (mAh/g)	エネルギー密度 (Wh/kg)	出力密度 (W/kg)
0.2	196	634	4040
0.3	157	511	6090
0.4	145	468	8100
0.6	120	387	12000
0.8	102	324	15900
1.2	70	217	23400

[0111] (充放電サイクル特性)

実施例1で得た活性炭電極と塩化リチウム水溶液を用いたハイブリッドキャパシタ1の充放電サイクル試験で得られた充放電サイクル曲線を図4に示した。充放電サイクル試験は、カットオフ電位を、充電3.9Vで、放電2.9Vとし、 $255\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定電流密度で200サイクル行った。表14は、サイクル放電曲線から得られた比静電容量を電池容量に換算した結果である。充放電を200サイクル行っても、初期容量に対して95%以上を保持した。

[0112] [表14]

表 14

サイクル数 (回)	容量 (mAh/g)	初期容量に対する率 (%)
2	28.2	100
25	27.9	99.0
50	27.7	98.4
100	27.4	97.3
200	26.9	95.4

[0113] 実施例3で得た酸化ルテニウム水和物電極と硫酸リチウム水溶液を用いたハイブリッドキャパシタ1の充放電サイクル試験を行った。充放電サイクル試験は、カットオフ電位を、充電3.8Vで、放電2.8Vとし、 $255\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定電流密度で200サイクル行った。表15は、サイクル放電曲線から得られた比静電容量を電池容量に換算した結果である。充放電を200サイクル行っても、初期容量に対して95%以上を保持した。

[0114]

[表15]

表 15

サイクル数 (回)	容量 (mAh/g)
2	48.9
25	47.7
50	47.0
100	46.6
200	46.2
300	56.3
400	57.6
500	57.0

[0115] 実施例6で得た酸化マンガン電極Bと硫酸リチウム水溶液を用いたハイブリッドキャパシタ1の充放電サイクル試験を行った。充放電サイクル試験は、カットオフ電位を、充電4.2V、放電3.2Vとし、 0.6 mA/cm^2 の定電流密度で2000サイクル行った。表16は、充放電サイクル曲線から得られた比静電容量を電池容量に換算して得たエネルギー密度及び容量維持率の結果である。充放電を2000サイクル行っても、初期容量に対して80%以上を保持した。

[0116] [表16]

表 16

サイクル数 (回)	エネルギー密度 (Wh/kg)	初期容量に対する率 (%)
50	314	100
200	305	97
500	302	96
1000	285	90
1500	276	88
2000	268	85

[0117] 以上の実験結果のように、本発明のハイブリッドキャパシタ1では、高いセル電圧及び高いエネルギー密度を持つキャパシタ特性を示した。このよう

に、水系電解液 1 3 を用いたハイブリッドキャパシタ 1 が劇的なエネルギー密度の向上を達成することができたのは、5 V 級のセル電圧と非常に高い単極容量を持つ正極活物質の二つが要因であった。また、本発明のハイブリッドキャパシタ 1 では、中性の水系電解液を用いたので、安全で取り扱いやすいという利点があるとともに、正極 1 1 やリチウム複合電極 1 2 にダメージを与えることがなく耐久性を向上させることができる。

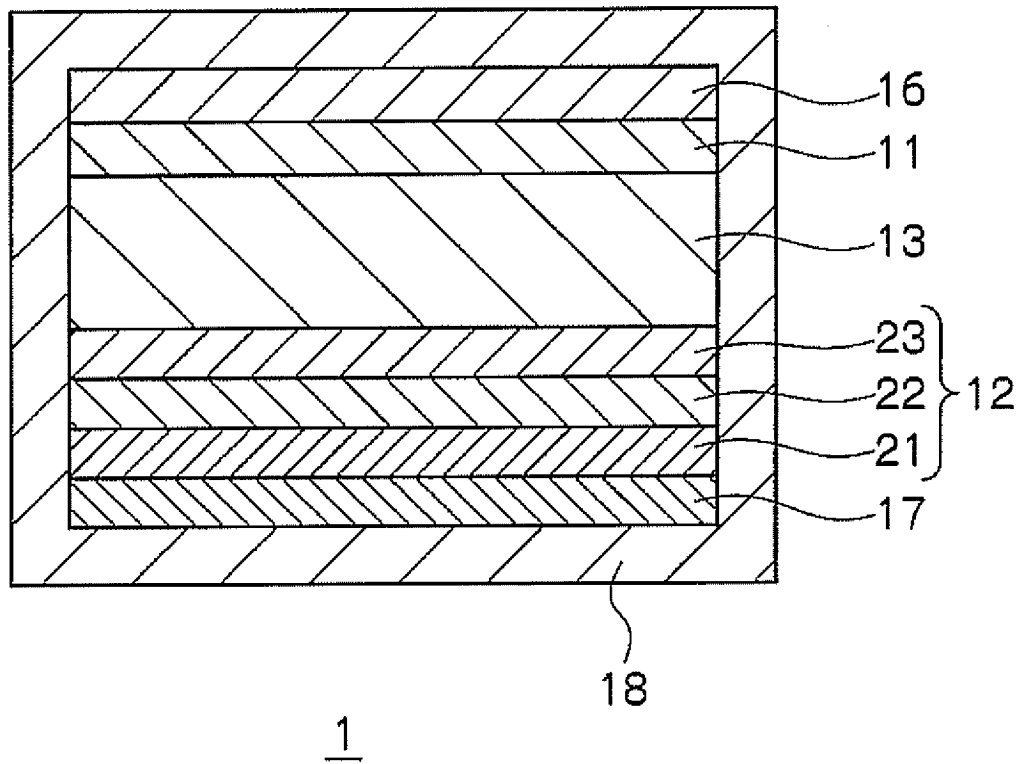
符号の説明

- [0118]
- 1 ハイブリッドキャパシタ
 - 1 1 正極（金属酸化物電極）
 - 1 2 負極（リチウム複合電極）
 - 1 3 中性水系電解液
 - 1 6 正極用集電体
 - 1 7 負極用集電体
 - 1 8 容器
 - 2 1 リチウムを含有する活物質層
 - 2 2 高分子電解質
 - 2 3 リチウムイオン伝導性固体電解質

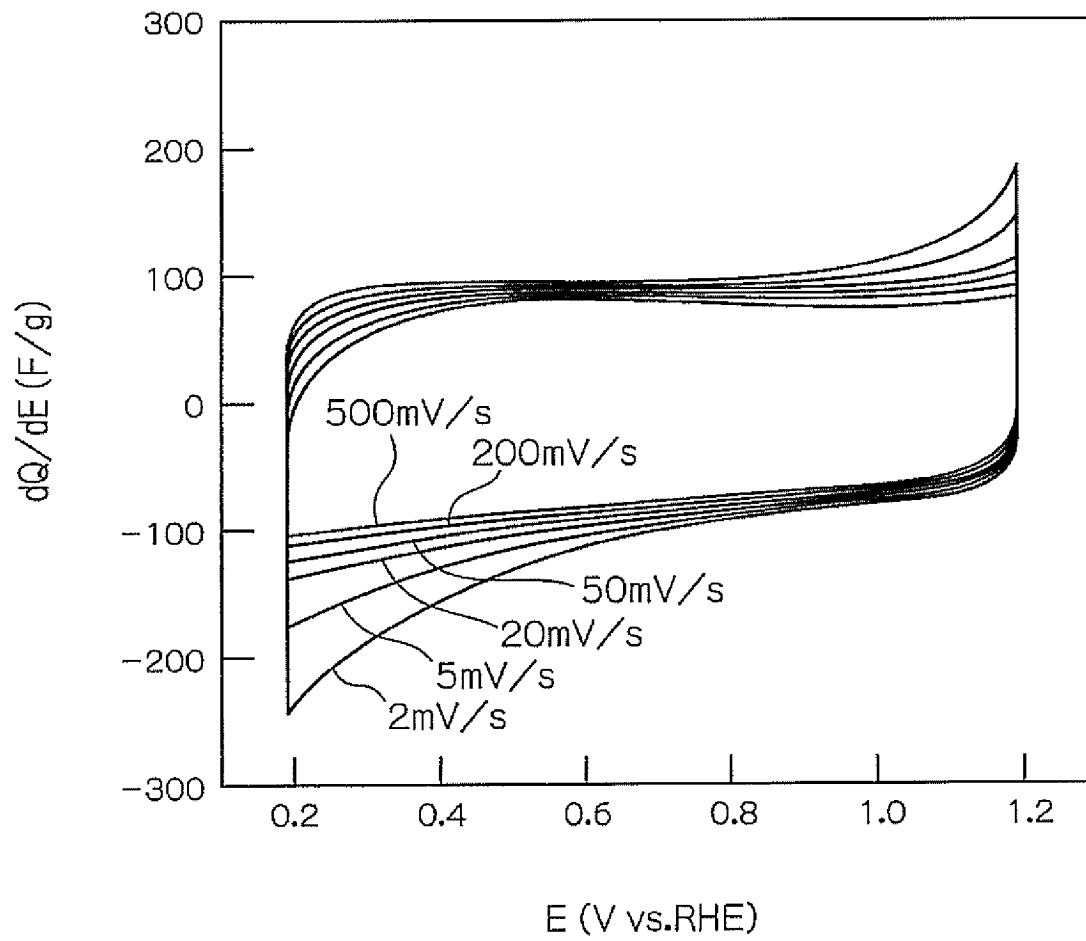
請求の範囲

- [請求項1] 炭素材料及び金属酸化物の一方又は両方を有する正極と、リチウム複合電極で構成された負極と、前記正極と前記負極との間に充填された中性水系電解液とを少なくとも備え、前記リチウム複合電極が、リチウムイオン伝導性固体電解質と高分子電解質とリチウムを含有する活物質層との積層電極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] 前記中性水系電解液がpH 5以上、pH 8.5以下であり、前記金属酸化物が酸化マンガン、酸化ルテニウム及び酸化鉛から選ばれるいずれかである、請求項1に記載のハイブリッドキャパシタ。
- [請求項3] 前記正極は、炭素材料及び金属酸化物の一方又は両方を含有するシートと、前記シートの少なくとも表面に設けられた金属酸化物膜とを有する、請求項1又は2に記載のハイブリッドキャパシタ。
- [請求項4] 前記シートは、炭素繊維を有する布状体である、請求項3に記載のハイブリッドキャパシタ。
- [請求項5] 前記リチウムを含有する活物質層は、リチウム、リチウム合金、又はリチウムがドーピングされた炭素材料を有する、請求項1～4のいずれか1項に記載のハイブリッドキャパシタ。

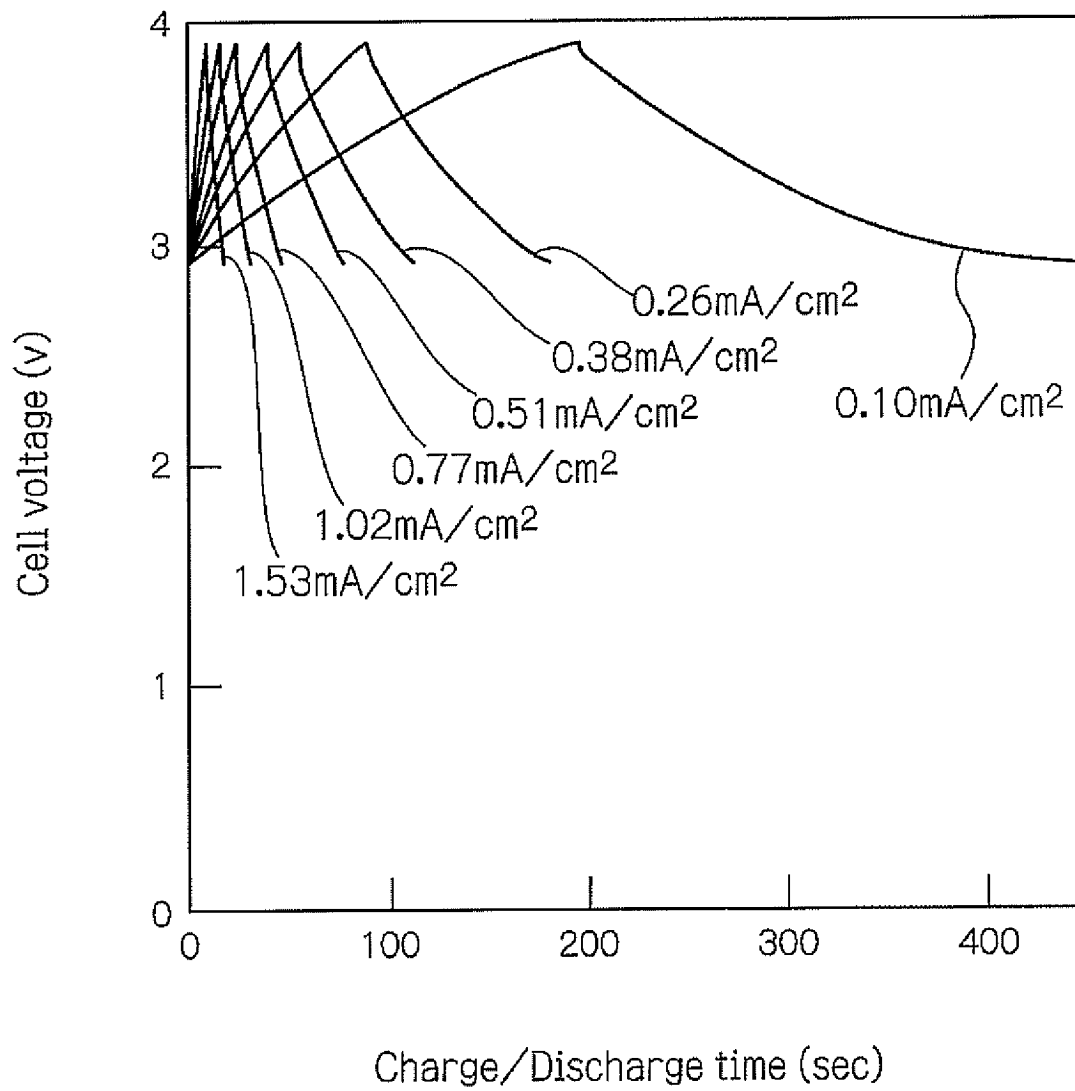
[図1]



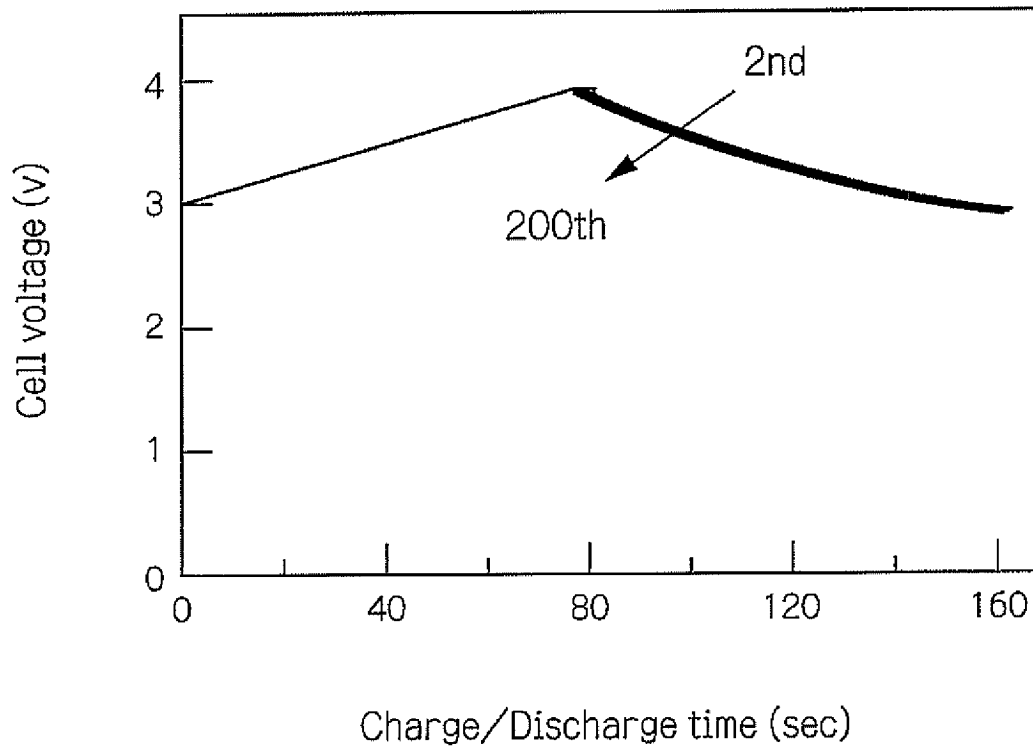
[図2]



[圖3]



[圖4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/058817

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01G11/22(2013.01) i, H01G11/54(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) H01G11/22, H01G11/54		
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 1996-2013 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013		
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	JP 2012-28366 A (NEC Tokin Corp.), 09 February 2012 (09.02.2012), paragraphs [0016], [0017], [0031] to [0034] (Family: none)	1-5
Y	JP 2005-223089 A (Japan Science and Technology Agency), 18 August 2005 (18.08.2005), paragraph [0032] & WO 2005/071702 A1	1-5
Y	JP 2011-238404 A (Mie University), 24 November 2011 (24.11.2011), paragraphs [0002], [0003], [0007], [0011] to [0025] (Family: none)	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 18 June, 2013 (18.06.13)		Date of mailing of the international search report 02 July, 2013 (02.07.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/058817

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-299801 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 15 November 2007 (15.11.2007), paragraph [0012] (Family: none)	4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01G11/22(2013.01)i, H01G11/54(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 (IPC)) Int.Cl. H01G11/22, H01G11/54		
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013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	JP 2012-28366 A (NEC トーキン株式会社) 2012.02.09, 段落【0016】、【0017】、【0031】 - 【0034】 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2005-223089 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2005.08.18, 段落【0032】 & WO 2005/071702 A1	1-5
Y	JP 2011-238404 A (国立大学法人三重大学) 2011.11.24, 段落【0002】、【0003】、【0007】、【0011】 - 【0025】 (ファミリーなし)	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 18.06.2013	国際調査報告の発送日 02.07.2013	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 田中 晃洋 電話番号 03-3581-1101 内線 3551	5D 3800

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	JP 2007-299801 A (三井金属鉱業株式会社) 2007. 11. 15, 段落【0012】 (ファミリーなし)	4