



(21)申請案號：097144019 (22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 11 月 14 日
 (51)Int. Cl. : *H01M4/58 (2010.01)* *H01M10/36 (2010.01)*
 (30)優先權：2007/11/16 日本 2007-297747
 (71)申請人：大阪瓦斯股份有限公司 (日本) OSAKA GAS CO., LTD. (JP)
 日本
 (72)發明人：馬淵昭弘 MABUCHI, AKIHIRO (JP) ; 津端敏男 TSUBATA, TOSHIO (JP) ; 下山
 田倫子 SHIMOYAMADA, MICHIKO (JP)
 (74)代理人：洪武雄；陳昭誠
 (56)參考文獻：
 JP 2004-221523A JP 2006-310412A
 US 2005/0207962A1
 審查人員：鍾文正
 申請專利範圍項數：1 項 圖式數：1 共 25 頁

(54)名稱

非水系鋰型蓄電元件用正極材料

ANODE MATERIAL FOR NONAQUEOUS LITHIUM TYPE ELECTRICAL STORAGE ELEMENT

(57)摘要

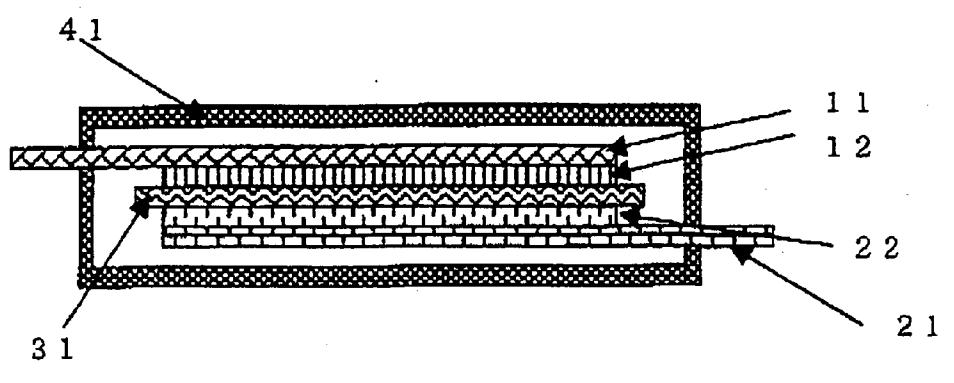
本發明提供一種於高輸出密度時可維持高容量之蓄電元件用正極材料。

本發明之非水系鋰型蓄電元件用正極材料係於負極活性物質使用吸藏釋放鋰離子之材料的非水系鋰型蓄電元件用正極材料，其特徵為：將使用於該正極材料之正極活性物質之活性碳之來自直徑 20\AA 至 500\AA 之細孔之介(meso)孔量設為 $V1(\text{cc/g})$ 、將活性碳之來自直徑未達 20\AA 之細孔之微(micro)孔量設為 $V2(\text{cc/g})$ 時， $0.3 < V1 \leq 0.8$ 且 $0.5 \leq V2 \leq 1.0$ 。

Provided is an anode material for an electrical storage element capable of maintaining a high capacitance in high output density.

The present invention provides an anode material for nonaqueous lithium type electrical storage element using a material absorbing and releasing lithium ions in/from a cathode active substance, the anode material being characterized in that, when an amount of mesopores of active carbon used in an anode active substance for the anode material derived from pores having a diameter of 20\AA ~ 500\AA is $V1(\text{cc/g})$, and an amount of micropores of the active carbon derived from pores having a diameter less than 20\AA is $V2(\text{cc/g})$, the following equations are satisfied: $0.3 < V1 \leq 0.8$ and $0.5 \leq V2 \leq 1.0$.

無元件符號



第 1 圖

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97144019

※申請日：97.11.14

※IPC 分類：H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/36 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

非水系鋰型蓄電元件用正極材料

ANODE MATERIAL FOR NONAQUEOUS LITHIUM TYPE ELECTRICAL STORAGE ELEMENT

二、中文發明摘要：

本發明提供一種於高輸出密度時可維持高容量之蓄電元件用正極材料。

本發明之非水系鋰型蓄電元件用正極材料係於負極活性物質使用吸藏釋放鋰離子之材料的非水系鋰型蓄電元件用正極材料，其特徵為：將使用於該正極材料之正極活性物質之活性碳之來自直徑 20 Å 至 500 Å 之細孔之介(meso)孔量設為 $V1(cc/g)$ 、將活性碳之來自直徑未達 20 Å 之細孔之微(micro)孔量設為 $V2(cc/g)$ 時， $0.3 < V1 \leq 0.8$ 且 $0.5 \leq V2 \leq 1.0$ 。

三、英文發明摘要：

Provided is an anode material for an electrical storage element capable of maintaining a high capacitance in high output density.

The present invention provides an anode material for nonaqueous lithium type electrical storage element using a material absorbing and releasing lithium ions in/from a cathode active substance, the anode material being characterized in that, when an amount of mesopores of active carbon used in an anode active substance for the anode material derived from pores having a diameter of 20 Å ~500 Å is $V1(cc/g)$, and an amount of micropores of the active carbon derived from pores having a diameter less than 20 Å is $V2(cc/g)$, the following equations are satisfied: $0.3 < V1 \leq 0.8$ and $0.5 \leq V2 \leq 1.0$.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無元件符號

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種兼具有高能量密度與高輸出的非水系鋰型蓄電元件用正極材料。

【先前技術】

近年來，由於注重地球環保及節能之有效利用能源之觀點，將目光集中於深夜電力貯存系統、藉由太陽能發電技術之家庭用分散型蓄電系統、電動汽車用之蓄電系統等。

於該等之蓄電系統中之第一要求事項，係使用具有高能量密度之電池。作為可因應此等要求之高能量密度電池之最佳候選，正致力於鋰離子電池之開發。

第二要求事項係具有高的輸出特性。例如，於高效率引擎與蓄電系統之組合(例如，混合電力汽車)、或是燃料電池與蓄電池系統之組合(例如，燃料電池電力汽車)中，要求加速時蓄電系統中的高輸出放電特性。

現在，就高輸出蓄電元件而言，已開發有一種電極使用活性碳之雙重電力電容器[以下，亦簡稱為電容器(capacitor)]，具有高的耐久性(循環特性、高溫保存特性)、約 0.5 至 1 kW/L 左右之輸出特性。該等之雙重電力電容器，可推測係於上述要求高輸出之領域中之最佳元件，但該能量密度係未超過 1 至 5 Wh/L 左右，於實用上，輸出持續時間會成為絆腳石。

另一方面，現在於混合電力汽車所採用鎳氫電池，係實現與雙重電力電容器相同之高輸出，且具有 160 Wh/L 左

右之能量密度。因此，致力於進行更加提高該等電池之能量密度、輸出之同時，更加改善於高溫之穩定性、提高耐久性之研究。

再者，於鋰離子電池中，仍正在進行朝向高輸出化之研究。例如，正在開發於放電深度(表示已放電元件之放電容量的幾%之放電狀態之值)50%中，獲得超過 3 kW/L 之高輸出之鋰離子電池，但該等之能量密度是 100 kW/L 以下，係為具有抑制鋰離子電子之最大特徵之高能量密度之設計。再者，關於其耐久性(循環特性、高溫保存特性)，與雙重電力電容器相比較會較差。因此，為了具有實用的耐久性，只能在放電深度比 0 至 100 % 之範圍更狹窄的範圍內使用。因而實際上可使用之電容變得更小，正致力於進行為了更加提升耐久性之研究。

如上所述，強力要求兼具高輸出、高能量密度、耐久性的蓄電元件之實用化，但是，現在作為滿足該等技術上的要求之蓄電元件，正開發一種稱作鋰離子電容器之蓄電元件。

電容器之能量密度係與電容和耐電壓成正比例。雙重電力電容器之耐電壓是 2 至 3V 左右，嘗試在電解溶液中使用含有鋰鹽之非水系電解溶液，擬提升耐電壓，例如，提出有一種電容器之正極、負極使用活性碳、電解溶液使用含有鋰鹽之非水系電解溶液(參考後述之日本專利文獻 1、2 及 3)，但由於相對於負極活性碳之鋰離子的充放電效率不佳，故存在有循環特性之問題。再者，亦有檢討正極使

用活性碳、負極使用石墨等碳質材料(參考後述之日本專利文獻 4、5 及 6)，但由於負極之石墨之輸入輸出之特性不佳，因此容易發生實施循環試驗之鋰的樹狀突起(dendrite)等循環特性之問題。

再者，已知有一種正極使用碳化氫材料之蓄電元件，該蓄電元件係具有碳質材料之氫/碳之原子比為 0.05 至 0.5、BET 比表面積為 300 至 2000M²/g，且根據 BJH 法之介(meso)孔容積為 0.02 至 3ml/g，根據 MP 法之全細孔容積為 0.3 至 1.0ml/g 之細孔構造(參考後述之日本專利文獻 7)，但本發明者等實施追加試驗後得知其存在有靜電容量雖大但輸出特性不充分之課題。

另一方面，已知有一種蓄電元件用負極材料，係當作吸藏(occlusion)釋放鋰離子之負極材料，於活性碳表面上以被覆碳質材料之碳質材料，將來自直徑 20 Å 至 500 Å 之細孔之介孔量設為 V_{m1} (cc/g)、將來自直徑未達 20 Å 之細孔之微(micro)孔量設為 V_{m2} (cc/g)時， $0.01 \leq V_{m1} \leq 0.20$ 且 $0.01 \leq V_{m2} \leq 0.40$ (參考後述之日本專利文獻 8)。該負極材料係一種相對於鋰離子之充放電效率高、且輸出特性佳之材料。

專利文獻 1：日本特開平 11-121285 號公報

專利文獻 2：日本特開平 11-297578 號公報

專利文獻 3：日本特開 2000-124081 號公報

專利文獻 4：日本特開昭 60-182670 號公報

專利文獻 5：日本特開平 08-107048 號公報

專利文獻 6：日本特開平 10-027733 號公報

專利文獻 7：日本特開 2005-093778 號公報

專利文獻 8：日本特開 2003-346801 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之課題)

本發明之目的係提供一種於高輸出密度時，可維持高容量之蓄電元件用正極材料。

本發明人等係為了提升上述之日本專利文獻 8 所揭示之蓄電元件之輸出性能，包含日本專利文獻 7 中所述之具有細孔構造之活性碳，廣泛檢討正極活性物質之結果，發現當正極使用具有特定之細孔構造之活性碳時，在幾乎同樣地維持蓄電元件之能量密度之前提下，可大幅提升輸出力特性。

亦即，本發明係提供一種下述之非水系鋰型蓄電元件用正極材料；

1. 一種非水系鋰型蓄電元件用正極材料，係於負極使用吸藏釋放鋰離子的材料之非水系鋰型蓄電元件用正極材料，其特徵為：將使用於該正極之正極活性物質的活性碳之來自直徑 20 Å 至 500 Å 之細孔之介孔量設為 $V1(\text{cc/g})$ 、將活性碳之來自直徑未達 20 Å 之細孔之微孔量設為 $V2(\text{cc/g})$ 時， $0.3 < V1 \leq 0.8$ 且 $0.5 \leq V2 \leq 1.0$ 。
2. 如上述 1 中所述之非水系鋰型蓄電元件用正極材料，其中，將使用於正極活性物質之活性碳之來自直徑 20 Å 至 500 Å 之細孔之介孔量設為 $V1(\text{cc/g})$ 、將活性碳之來自

直徑未達 20 Å 之細孔之微孔量設為 $V_2(\text{cc/g})$ 時， $0.3 \leq V_1/V_2 \leq 0.9$ 。

3. 如上述 1 或 2 中所述之非水系鋰型蓄電元件，其中，使用於正極活性物質之活性碳之平均細孔徑為 17 Å 至 25 Å。

4. 如上述 1 至 3 中任一項中所述之非水系鋰型蓄電元件用正極材料，其中，使用於正極活性物質之活性碳之 BET 比表面積為 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 至 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 。

(發明之效果)

本發明之非水系鋰型蓄電元件用正極材料，係具有相較於習知之電池或電容器於高輸出密度時更能維持高容量之效果。

【實施方式】

以下，詳細地說明關於本發明之實施形態。

本發明之蓄電元件用正極活性物質係具有細孔之活性碳，將來自直徑 20 Å 至 500 Å 之細孔之介孔量設為 $V_1(\text{cc/g})$ 、將來自直徑未達 20 Å 之細孔之微孔量設為 $V_2(\text{cc/g})$ 時。本發明之第 1 態樣之特徵係 $0.3 < V_1 \leq 0.8$ ，且 $0.5 \leq V_2 \leq 1.0$ 。本發明之第 2 態樣之特徵係追加第 1 態樣之重要事項，為 $0.3 \leq V_1/V_2 \leq 0.9$ 。本發明之第 3 態樣之特徵，係追加第 1 態樣或第 2 態樣之重要事項，而且，平均細孔徑為 17 Å 至 25 Å。本發明之第 4 態樣之特徵，係追加第 1 態樣至第 3 態樣中任一態樣之重要事項，BET 比表面積為 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 至 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 。

作為上述活性碳之原料而使用之碳質材料，若為作為一般活性碳原料使用之碳來源時，則無特別限定，例如，可列舉木材、木粉、椰子殼、紙漿(pulp)製造時之副產物、蔗渣(bagasse)、廢糖蜜等之植物系原料；泥煤碳、褐煤(lignite)、褐煤(brown coal)、瀝青煤(bistuminous coal)、無煙煤、石油蒸餾殘渣成分、石油瀝青(pitch)、焦炭、煤焦油(coal tar)等之石化系原料；苯酚樹脂、氯化乙烯樹脂、乙酸乙烯樹脂、三聚氰胺(melamine)樹脂、尿素樹脂、間苯二酚(resorcinol)樹脂、賽璐珞(celluloid)、環氧樹脂、聚氨酯(polyurethane)樹脂、聚酯樹脂、聚醯胺(polyamide)樹脂等各種合成樹脂；聚丁烯(polybutylene)、聚丁二烯(polybutadiene)、聚氯丁烯(polychloroprene)等之合成橡膠；其他合成木材、合成紙漿等，或是該等之碳化物。該等原料中以椰子殼、木粉等之植物系原料、或是該等之碳化物為佳，特別以椰子殼碳為最佳。

就原料碳化、活化方式而言，例如，可採用固定床方式、移動床方式、流動床方式、泥漿(slurry)方式、旋轉窯爐(rotary kiln)方式等眾所周知之方式。

就原料之碳化方法而言，可列舉使用氮氣、二氧化碳、氫氣、氫氣、氫氣、氫氣、一氧化碳、燃燒廢氣等惰性氣體，或是與該等惰性氣體為主成分之其他氣體之混合氣體，在 400°C 至 700°C (特別是 450°C 至 600°C) 左右下燒結 30 分鐘至 10 小時左右之方法。

就原料之活化方法而言，係使用水蒸氣、二氧化碳、

氧氣等活化氣體進行燒結之氣體活化法。其中，活化氣體係以水蒸氣或二氧化碳為佳。

該活化方法係一邊以 0.5 至 3.0 kg/h(特別是以 0.7 至 2.0 kg/h)之比率供應活化氣體，一邊用 3 至 12 小時(較佳為 5 至 11 小時，最佳為 6 至 10 小時)，升溫至 800°C 至 1000°C 以進行活化為佳。

再者，在實施上述之原料之活化處理之前，亦可預先將原料實施 1 次活化處理。通常是對碳質材料使用水蒸氣、二氧化碳、氧氣等活化氣體，以未達 900°C 實施燒結，以進行氣體活化即可。

藉由適當組合上述碳化方法中之燒結溫度/時間，與上述之活化方法中之活化氣體供給量/升溫速度/最高活化溫度，可製得具有下列特徵的本發明之活性碳。

藉由實施該等方法製得之活性碳，係於本發明中具有下列之特徵。

亦即，將來自活性碳之直徑 20 Å 至 500 Å 之細孔之介孔量設為 $V1(\text{cc/g})$ 、將來自直徑未達 20 Å 之細孔之微孔量設為 $V2(\text{cc/g})$ 時， $0.3 < V1 \leq 0.8$ ，且 $0.5 \leq V2 \leq 1.0$ 。如後述之實施例所表示之介孔量 $V1$ 與微孔量 $V2$ ，乃係於上述之活化方法中，藉由加長達到最高活化溫度為止之升溫時間而可以增加其量。

由增大組裝在元件時之輸出特性的觀點來看，介孔量 $V1$ 以比 0.3 g/cc 大的值為佳，再者，由於抑制元件之容量降低之觀點來看，其值在 0.8 或以下為佳，而且，較佳者

係 0.35 g/cc 至 0.7 g/cc，最佳者係比 0.4 g/cc 大的值、且於 0.6 g/cc 或以下。

另一方面，為了加大活性碳之比表面積、增加容量，微孔量 V_2 係以 0.5 g/cc 或以上為佳，再者，由抑制活性碳之容積，增加作為電極之密度，且增加每單位體積之容量的觀點來看，以 1.0 g/cc 或以下為佳，再者，較佳者係 0.6 g/cc 至 1.0 g/cc，最佳者係 0.8 g/cc 至 1.0 g/cc。而且，介孔量 V_1 與微孔量 V_2 係以 $0.3 \leq V_1/V_2 \leq 0.9$ 之範圍為佳。此乃由與微孔量相比較，介孔量較多，且一邊得到容量，一邊抑制輸出特性之降低之觀點來看， V_1/V_2 係以 0.3 或以上為佳。再者，乃係由與介孔量相比較，微孔量較多，一邊得到輸出特性，一邊抑制容量之降低之觀點來看， V_1/V_2 係以 0.9 或以下為佳。再且，較佳的範圍係 $0.4 \leq V_1/V_2 \leq 0.7$ ，最佳範圍係 $0.55 \leq V_1/V_2 \leq 0.7$ 。

再者，由於本發明的蓄電元件用正極活性物質之活性碳平均細孔徑，係由設定最大的輸出之觀點來看，較佳者為 17 Å 或以上，更佳者為 18 Å 或以上，最佳者為 20 Å 或以上。而且，由設定最大容量之觀點，以 25 Å 或以下為佳。於本發明中所述之平均細孔徑，乃係測定於液體氮溫度中各相對壓力下之氮氣的各平衡吸著量後所得到之每重量之全細孔容積除以 BET 比表面積而求得者。

再且，本發明之蓄電元件用正極活性物質之活性碳，該 BET 比表面積係以 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 為佳，較佳者為 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

於使用本發明之正極活性物質之蓄電元件所使用之負極活性物質，係可列舉出使用碳質材料、鋰鈦複合氧化物、導電性高分子等、吸藏釋放鋰離子之材料，但是，較佳者係難石墨性碳精粉、易石墨性碳精粉，如於日本專利文獻 8 中揭示之複合多孔性材料的碳質材料。再者，較佳者係於活性碳之表面上被覆碳質材料之複合多孔性材料，將來自直徑 20 Å 至 500 Å 之細孔之介孔量設為 V_{m1} (cc/g)、將來自直徑未滿 20 Å 之細孔之微孔量設為 V_{m2} (cc/g) 時，使用 $0.01 \leq V_{m1} \leq 0.20$ 且 $0.01 \leq V_{m2} \leq 0.40$ 之碳質材料更佳。如該等之碳質材料，係可利用於日本專利文獻 8 揭示之下列方法製得。

亦即，上述之碳質材料，係於活性碳與碳質材料前驅物共存之狀態下，可藉由熱處理製得。

在此，當作原料使用之活性碳，係只要所製得之複合多孔性材料發揮所期待之特性，則作為活性碳之前的原材料等無特別限制，可使用來自石油系、煤系、植物系、高分子系等之各種原材料之市售品，以使用平均粒徑 1 至 500 μm 左右(較佳者係 1 至 50 μm)之活性碳粉末為佳。

再者，碳質材料前驅物乃係藉由熱處理，可於活性碳被覆碳質材料之液體或於溶劑中可溶解之有機質材料，例如，可列舉出瀝青、介穩相球狀碳(meso carbon micro beads)、焦炭或是苯酚樹脂等之合成樹脂。該等之碳質材料前驅物之中，於製造成本上以使用廉價的瀝青為佳。瀝青大致區分為石油系瀝青與煤系瀝青，例如，就石油系瀝

青而言，有原油之蒸餾殘渣、流動性接觸分解殘渣(癸醯 decantoyl 等)、來自熱裂解(thermal cracker)之殘渣油、石腦油裂解時所得到的乙烯焦油等例。

使用上述之瀝青時，複合多孔性材料，係於活性碳之表面，藉由使瀝青之揮發成分或熱分解成分產生熱反應、藉由活性碳上被覆碳質材料而製得。此時，於 200 至 500 °C 左右之溫度下，進行瀝青之揮發成分、或熱分解成分之對活性碳細孔內之被覆，於 400°C 以上該被覆成分會進行形成碳質材料之反應。熱處理之峰值溫度，係依據製得之複合多孔性材料之特性、熱反應圖案、熱反應環境氣體等，適當地決定，但以 400°C 或以上為佳，較佳者係 450°C 至 1000°C，特別以 500°C 至 800°C 左右之峰值溫度為最佳。再者，維持熱處理時之峰值溫度之時間，係由 30 分鐘至 10 小時即可，較佳者為 1 小時至 7 小時，更佳者係 2 小時至 5 小時。於 500 至 800°C 左右之峰值溫度，實施 2 小時至 5 小時之熱處理時，可推測被覆於活性碳表面之碳質材料，係形成多環芳香族系碳化氫。

於本發明中，微孔量與介孔量係藉由如下列之方法而求得之值。亦即，以 500°C 實施試料之一晝夜真空乾燥，以氮為吸著質，進行吸脫著之等溫線之測定。使用此時之脫著側之等溫線，微孔量是藉由 MP 法、介孔量是藉由 BJH 法計算出。MP 法乃係利用『t-polt(標繪圖)』(B. C. Lippens, J. H. de Boer, J. Catalysis, 4319(1965))，求得微孔容積、微孔面積及微孔之分布的方法，藉由 M. Mikhail, Brunauer,

Bodor 考察出之方法(R. S. Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bodor, J. colloid Interface Sci, 26, 45(1968))。再者，BJH 法一般係使用於介孔之解析之計算方法，藉由 BarrEtt, Joyner, Halenda 等提倡之方法。(B. P. Barrett, L. G. Joyner and P. Halenda, J. Amer. Chem. Soc., 73, 373 (1951))

上述之正極活性物質、負極活性物質，係藉由眾所周知之方法於電極上實施成型後，可使用組合由含有鋰鹽之非水系電解液與活性碳所形成之正極，當作非水系鋰型蓄電元件之構成材料。

就於電極上成型之方法而言，可藉由眾所周知的鋰離子電池、電容器等之電極製造技術製得，例如，使用屬於黏著劑之樹脂之有機溶劑溶液，於屬於集電體之金屬上塗佈活性物質層、進行乾燥，因應所需而藉由實施衝壓製得。再者，於活性物質層上，因應所需除了活性物質外，亦可含有微粒子石墨、乙炔炭黑(acetylene black)、乙烯酮炭黑(Ketene black)、氣相成長碳纖維等。

經成型後之正極、負極，係隔介隔離膜而形成積層或捲迴積層，插入由罐或是層壓薄膜形成之外裝體，隔離膜可使用被應用於鋰離子充電池之聚乙烯製之微多孔膜、聚丙烯製之微多孔膜、或是使用於雙重電力電容器之纖維素製之不織紙等。隔離膜之厚度，乃係由縮小因內部之微短路所致之自我放電之觀點來看，以 $10\mu\text{m}$ 或以上為佳，再者，由增加蓄電元件之能量密度至最大，且抑制輸出特性

之降低之觀點來看，以 $50\ \mu\text{m}$ 或以下為佳。

就使用本發明的正極活性物之蓄電元件所使用之非水系電解液之溶媒而言，係可使用代表碳酸乙烯(EC)、碳酸丙烯(PC)之環狀碳酸酯、代表碳酸二乙酯(DEC: diethyl carbonate)、碳酸二甲酯(DMC: dimethyl carbonate)、碳酸甲乙酯(MEC)之鏈狀碳酸酯、 γ -丁內酯(γ -butyrolactone) (γ BL))等之內酯(lactone)類及該等之混合溶劑。

於該等溶媒中溶解之電解質，係必須為鋰鹽，例示適當之鋰鹽，可列舉出 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_4\text{H})$ 及該等之混合鹽。非水系電解液中之電解濃度，為了能抑制因陰離子不足造成之蓄電元件之容量的降低，以 $0.5\ \text{mol/L}$ 以上為佳，再者，由於在該電解液中析出有未溶解之鹽，或是，該電解液之黏度變得過高，因此由防止傳導度降低、輸出特性下降之觀點來看，以 $2.0\ \text{mol/L}$ 或以下為佳。

使用本發明的正極活性物質之非水系鋰型蓄電元件所使用之負極中，係可預先摻雜鋰，藉由預先摻雜鋰，可控制元件之容量及動作電壓。

(實施例)

以下表示實施例、比較例，更明確地說明本發明之特徵。

< 實施例 1 >

於小型碳化爐中，對已打碎之椰子殼碳化品在氮氣中以 500°C 進行碳化。再者，於預熱爐中加熱之狀態下投入

取代氮氣之 1 kg/h 的水蒸氣至爐內，以 8 小時升溫至 900 °C 後取出，於氮氣環境下冷卻後製得活性碳。將製得的活性碳實施 10 小時通水洗淨後去除水分，然後，於保持在 115°C 之電力乾燥機內，進行乾燥 10 小時後，以球磨機進行 1 小時之粉碎，而製得成為正極材料之活性碳。

使用 YUASAAIONIX 公司製之細孔分布測定裝置 (AUTOSORB-1 AS-1-MP) 對本活性碳測定細孔分布，結果，BET 比表面積係 2360 m²/g、介孔量 (V1) 係 0.52 cc/g、微孔量 (V2) 係 0.88 cc/g、 $V1/V2=0.59$ ，平均細孔徑為 22.9 Å。於正極活性物質中使用該活性碳，混合活性碳 83.4 重量份、乙炔炭黑 8.3 重量份及聚偏二氟乙烯 (PVDF: polyvinylidene fluorite) 8.3 重量份與 N-甲基吡咯烷酮 (NMP: N-methylpyrrolidone)，製得泥漿液。再者，於厚度 15 μm 之鋁箔之單一面塗佈所製得的泥漿液，進行乾燥、衝壓而製得厚度 60 μm 之正極。

再且，於小型碳化爐中，在氮氣中，以 500°C 對打碎之椰子殼碳化品進行碳化。再者，以預熱爐加溫之狀態下，投入取代氮氣的 2 kg/h 之水蒸氣，以 4 小時升溫至 900°C 後取出，於氮氣環境下進行冷卻，而製得活化之活性碳，將製得的活性碳實施 10 小時之通水洗淨後去除水分。而且於保持 115°C 之電力乾燥機內，進行乾燥 10 小時後，以球磨機進行 1 小時之粉碎，以製得活性碳。

使用 YUASAAIONIX 公司製細孔分布測定裝置 (AUTOSORB-1 AS-1-MP) 測定該活性碳之細孔分布，結果，

BET 比表面積為 $1620\text{m}^2/\text{g}$ 、介孔量(V_1)為 $0.18\text{cc}/\text{g}$ 、微孔量(V_2)為 $0.67\text{cc}/\text{g}$ 、 $V_1/V_2=0.27$ ，平均細孔徑為 20.7Å 。於不銹鋼網製之籠子中，放入該活性碳 150g ，於不銹鋼製之槽(vat)上放置煤系瀝青(軟化點： 80°C) 300g ，設置於電氣爐(爐內有效尺寸 $300\text{mm}\times 300\text{mm}\times 300\text{mm}$)內，進行熱反應。熱處理係於氮氣環境下，以 4 小時升溫至 670°C ，於同溫度下保持 4 小時，接著藉由自然冷卻，冷卻至 60°C 後，由爐中取出。

製得之生成物(以下，係稱作「本複合多孔性材料」。)之 BET 比表面積係 $255\text{m}^2/\text{g}$ 、重量係 236.6g 。由於原料活性碳之重量增加 57.7% ，複合比係計算為 0.577 。而且，本複合多孔性材料之介孔量(V_{m1})係 $0.0656\text{cc}/\text{g}$ 、微孔量(V_{m2})係 $0.107\text{cc}/\text{g}$ 。

再者，混合於上記所製得之本複合多孔性材料 83.4 重量份、乙炔炭黑 8.3 重量份及聚偏二氟乙烯(PVDF) 8.3 重量份與 N-甲基吡咯酮(NMP)，製得淤漿液。接著，於厚度 $14\mu\text{m}$ 之銅箔之單一面上塗布所製得的泥漿液，再進行乾燥、衝壓而製得厚度 $40\mu\text{m}$ 之負極。

分別切取上述所製得之正極、負極之 2cm^2 ，隔著厚度 $30\mu\text{m}$ 之不織布製分離膜使活性物質面相對向，封入使用聚丙稀與鋁之由層壓薄膜製成之容器中，而組裝非水系鋰型蓄電元件。此時，負極係使用相當於材料重量每 $700\text{mAh}/\text{g}$ 之鋰離子、鋰金屬，於電力化學上使用實施預摻雜之材料，使用以 $1\text{mol}/\text{L}$ 之濃度將 LiPF_6 溶解在以 $3:7$ 重

量比混合當作電解液之碳酸乙烯酯與碳酸二乙酯之溶媒的溶液。

使用 ASKA 電子製造之充放電裝置(ACD-01)，以 1mA 之電流將所製作之蓄電元件充電至 4.0V，然後，以 8 小時進行施加 4.0V 之定電壓之定電流定電壓充電。接著，以 1mA 之定電流放電至 2.0V。放電容量係 0.42mAh，再者，進行同樣之充電，以 250mA 放電至 2.0V 時，可得到 0.27mAh 之容量。亦即，以 250mA 之放電容量與以 1mA 之放電容量之比係 0.64。

<比較例 1>

就正極之活性碳而言，除了使用實施例 1 所述之本複合多孔性材料之原材料所用的活性碳(BET 比表面積為 1620m²/g、介孔量(V1)為 0.18 cc/g、微孔量(V2)為 0.67 cc/g、V1/V2=0.27、平均細孔徑為 20.7 Å)直接當作正極活性物質以外，係以與實施例 1 相同之方法製作非水系鋰型蓄電元件。

以 1mA 之電流將所製作的蓄電元件充電至 4.0V，然後以 8 小時進行施加 4.0V 之定電壓的定電流定電壓充電。再者，以 1mA 之定電流放電至 2.0V。放電容量係 0.39 mAh。接著，進行同樣之充電，以 250mA 放電至 2.0V 時，得到 0.17mAh 之容量，亦即，以 250mA 之放電容量與以 1mA 之放電容量的比係 0.44。

<實施例 2>

於小型碳化爐中對被打碎之椰子殼碳化品在氮氣中以

500°C 進行碳化。然後，於預熱爐中在加溫狀態下往爐內投入取代氮氣之 1 kg/h 之水蒸氣，以 10 小時升溫至 900°C 後取出，於氮氣環境下進行冷卻，以製得活性碳。對所製得之活性碳進行 10 小時之通水洗淨後去除水分。再者，於保持 115°C 之電力乾燥機內進行 10 小時之乾燥後，以球磨機進行 1 小時之粉碎，而製得成為正極材料之活性碳。

使用 YUASAAIONIX 公司製細孔分布測定裝置 (AUTOSORB-1 AS-1-MP) 測定本活性碳之細孔分布，結果，BET 比表面積為 2700m²/g、介孔量(V1)為 0.63 cc/g、微孔量(V2)為 0.92 cc/g、V1/V2=0.68，平均細孔徑為 20.3 Å。除了使用該活性碳當作正極活性物質之外，以與實施例 1 同樣之方法製作電極，而製作出非水系鋰型蓄電元件。

以 1mA 之電流將所製作的蓄電元件充電至 4.0V，然後，以 8 小時進行施加 4.0V 之定電壓的定電流定電壓充電。接著，以 1mA 之定電流放電至 2.0V。放電容量係 0.47 mAh。再者，進行同樣之充電方式，以 250mA 放電至 2.0V 時，得到 0.29mAh 之容量，亦即，以 250mA 之放電容量與以 1mA 之放電容量的比係是 0.62。

<實施例 3>

於小型碳化爐中對被打碎之椰子殼碳化品在氮氣中以 500°C 進行碳化。然後於預熱爐中在加溫狀態下往爐內投入取代氮氣之 1 kg/h 之水蒸氣，以 6 小時升溫至 900°C 後取出，於氮氣環境下進行冷卻，而製得活性碳。對所製得之活性碳進行 10 小時之通水洗淨後去除水分。再者，於保持

115°C之電力乾燥機內進行10小時乾燥後，以球磨機進行1小時之粉碎，而製得成為正極材料之活性碳。

使用 YUASAAIONIX 公司製細孔分布測定裝置 (AUTOSORB-1 AS-1-MP) 測定本活性碳之細孔分布，結果，BET 比表面積為 $1700\text{m}^2/\text{g}$ 、介孔量 (V_1) 為 $0.35\text{cc}/\text{g}$ 、微孔量 (V_2) 為 $0.68\text{cc}/\text{g}$ 、 $V_1/V_2=0.52$ ，平均細孔徑為 21.6Å 。除了使用該活性碳當作正極活性物質之外，以與實施例 1 同樣之方法製作電極，而製作出非水系鋰型蓄電元件。

以 1mA 之電流將所製作的蓄電元件充電至 4.0V ，然後，以 8 小時進行施加 4.0V 之定電壓的定電流定電壓充電。接著，以 1mA 之定電流放電至 2.0V 。放電容量係 0.40mAh 。再者，進行同樣之充電方式，以 250mA 放電至 2.0V 時，得到 0.21mAh 之容量，亦即，以 250mA 之放電容量與以 1mA 之放電容量的比係 0.53 。

< 實施例 4 >

於小型碳化爐中，對被打碎之椰子殼碳化品。於氮氣中以 500°C 進行碳化。然後，於預熱爐中在加溫狀態下往爐內投入取代氮氣之 $1\text{kg}/\text{h}$ 之水蒸氣，以 7 小時升溫至 900°C 後取出，於氮氣環境下進行冷卻，而製得活性碳。對所製得之活性碳進行 10 小時之通水洗淨後去除水分。再者，於保持 115°C 之電力乾燥機內進行 10 小時之乾燥後，以球磨機進行 1 小時之粉碎，而製得成為正極材料之活性碳。

使用 YUASAAIONIX 公司製細孔分布測定裝置 (AUTOSORB-1 AS-1-MP) 測定本活性碳之細孔分布，結果，

BET 比表面積為 $2050 \text{ m}^2/\text{g}$ 、介孔量(V_1)為 0.46 cc/g 、微孔量(V_2)為 0.77 cc/g 、 $V_1/V_2=0.60$ ，平均細孔徑為 20.9 \AA 。除了使用該活性碳當作正極活性物質之外，以與實施例 1 同樣之方法製作電極，而製作出非水系鋰型蓄電元件。

以 1mA 之電流將所製作的蓄電元件充電至 4.0V ，然後，以 8 小時進行施加 4.0V 之定電壓的定電流定電壓充電。接著，以 1mA 之定電流放電至 2.0V 。放電容量係 0.44 mAh 。再者，進行同樣之充電方式，以 250mA 放電至 2.0V 時，得到 0.25mAh 之容量，亦即，以 250mA 之放電容量與以 1mA 之放電容量的比係 0.57 。

< 比較例 2 >

除了正極活性碳係使用市售的瀝青系活性碳(BET 比表面積為 $2300\text{m}^2/\text{g}$ 、介孔量(V_1)為 0.11 cc/g 、微孔量(V_2)為 0.95 cc/g 、 $V_1/V_2=0.12$ ，平均細孔徑為 17.6 \AA)來作為正極活性物質之外，以與實施例 1 相同之方法製作電極，而製得非水系鋰型蓄電元件。

以 1mA 之電流將所製作的蓄電元件充電至 4.0V ，然後，以 8 小時進行施加 4.0V 之定電壓的定電流定電壓充電。接著，以 1mA 之定電流放電至 2.0V 。放電容量係 0.48 mAh 。再者，進行同樣之充電方式，以 250mA 放電至 2.0V 時，得到 0.15mAh 之容量，亦即，以 250mA 之放電容量與以 1mA 之放電容量的比係 0.32 。

< 比較例 3 >

除了正極活性碳係使用市售的瀝青系活性碳(BET 比表

面積為 $1960\text{m}^2/\text{g}$ 、介孔量(V1)為 0.14 cc/g 、微孔量(V2)為 0.78 cc/g 、 $V1/V2=0.18$ ，平均細孔徑為 18.7 \AA)為正極活性物質之外，以與實施例 1 相同之方法製作電極，而製得非水系鋰型蓄電元件。

以 1mA 之電流將所製作的蓄電元件充電至 4.0V ，然後，以 8 小時進行施加 4.0V 之定電壓的定電流定電壓充電。接著，以 1mA 之定電流放電至 2.0V 。放電容量係 0.49mAh 。再者，進行同樣之充電方式，以 250mA 放電至 2.0V 時，得到 0.22mAh 之容量，亦即，以 250mA 之放電容量與以 1mA 之放電容量的比係 0.45 。

於表 1 中彙集以上之結果(再者，表 1 中，上述之放電容量之比係表示為以 250mA 之容量保持率%)

[表 1]

表 1

	實施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
使用於正極活性物質之 活性炭之介孔量(V1) cc/g	0.52	0.63	0.35	0.46	0.18	0.11	0.14
使用於正極活性物質之 活性炭之微孔量(V2) cc/g	0.88	0.92	0.68	0.77	0.67	0.95	0.78
V1/V2	0.59	0.68	0.52	0.60	0.27	0.12	0.18
以 250mA 之容量保持率%	64	62	53	57	44	32	45

(產業上利用之可能性)

使用本發明之正極活性物質之蓄電元件，係可適當應用於汽車中組合內燃機或是燃料電池、馬達及蓄電元件之混合驅動系統之領域，再者，應用於瞬間電力高峰之補助用途等。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係使用本發之正極活性物質之蓄電元件之剖面之一例。

【主要元件符號說明】

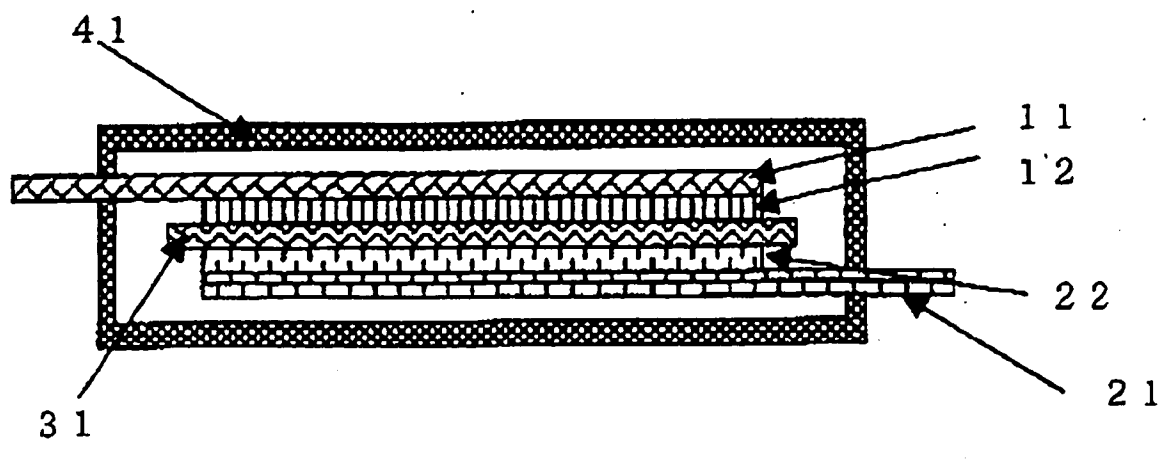
無

七、申請專利範圍：

1. 一種非水系鋰型蓄電元件用正極材料，係於負極活性物質使用吸藏釋放鋰離子之碳質材料的非水系鋰型蓄電元件用正極材料，其特徵為：使用於該正極材料之正極活性物質之活性碳之 BET 比表面積為 $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均細孔徑為 17 \AA 至 25 \AA ，且將來自直徑 20 \AA 至 500 \AA 之細孔之介孔量設為 $V1(\text{cc}/\text{g})$ 、將來自直徑未達 20 \AA 之細孔之微孔量設為 $V2(\text{cc}/\text{g})$ 時，

$$0.3 < V1 \leq 0.8 \text{ 且 } 0.5 \leq V2 \leq 1.0, \text{ 並且 } 0.3 \leq V1/V2 \leq 0.9。$$

八、圖式：



第 1 圖