

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97126484

※申請日期：97年07月11日

一、發明名稱：

(中) 電化學蓄電裝置用電極
(英)

H01M 4/58 (2006.01)

C01B 31/02 (2006.01)

※IPC分類：B01J 23/145 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/40 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 住友化學股份有限公司

(英) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED

代表人：(中) 1. 米倉弘昌

(英) 1. YONEKURA, HIROMASA

地址：(中) 日本國東京都中央區新川二丁目二七番一號

(英) 27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 104-8260, JAPAN

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 中根堅次

(英) NAKANE, KENJI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 牧寺雅巳

(英) MAKIDERA, MASAMI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 山本武繼

(英) YAMAMOTO, TAKETSUGU

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97126484

※申請日期：97年07月11日

※IPC分類：B01J 23/145 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 電化學蓄電裝置用電極
(英)

H01M 4/58 (2006.01)

C01B 31/02 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/40 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

- 姓名：(中) 住友化學股份有限公司
(英) SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
代表人：(中) 1. 米倉弘昌
(英) 1. YONEKURA, HIROMASA
地址：(中) 日本國東京都中央區新川二丁目二七番一號
(英) 27-1, Shinkawa 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 104-8260, JAPAN
國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

- 姓名：(中) 中根堅次
(英) NAKANE, KENJI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN
- 姓名：(中) 牧寺雅巳
(英) MAKIDERA, MASAMI
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN
- 姓名：(中) 山本武繼
(英) YAMAMOTO, TAKETSUGU
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

200924265

771230

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.日本

； 2007/07/12 ； 2007-182983 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於電化學蓄電裝置用電極。更詳言之，係關於適合鋰離子蓄電池、鈉離子蓄電池等之非水電解質蓄電池、空氣蓄電池等之蓄電池、電容器的電化學蓄電裝置用電極。

【先前技術】

電化學蓄電裝置用電極被使用於鋰離子蓄電池、鈉離子蓄電池等之非水電解質蓄電池、空氣蓄電池等之蓄電池、電容器等之電化學蓄電裝置。此等電化學蓄電裝置中亦以鋰離子蓄電池等之非水電解質蓄電池為代表的，被廣泛使用於行動電話、攜帶式音樂播放機、攝像機、數碼相機、攜帶式遊戲機、筆記型個人電腦等之攜帶型電子機器用。更且，亦持續擴大電動車用、電力內燃兩用汽車用大型電源和分散型電力貯藏用電源的需要。

例如，非水電解質蓄電池為以正極、負極、間隔件、電解質、電池罐為主要構成構材，通常，將正極及負極間配置間隔件的電極群插入電池罐，再注入電解質則可製造。

另一方面，碳材料於電化學蓄電裝置中，被使用於正極及負極的電極，碳材料使用於正極之情形中作用為導電材，使用於負極之情形中作用為導電材及/或活性物質。此處，活性物質可摻混或非摻混鋰離子、鈉離子等離子之

物質。

作為電化學蓄電裝置用電極所用之碳材料，可列舉鉛（特公昭 62-23433 號公報）、碳墨（特開平 6-68867 號公報、特開平 6-68868 號公報、特開平 6-68869 號公報）、碳奈米管（特開平 7-14573 號公報）。蓄電池用電極通常將含有此些碳材料和黏著劑的電極合劑，擔持於電極集電體而取得。

【發明內容】

但是，具有上述碳材料的電極中，於碳材料與黏著劑混合時，難令碳材料分散，由於電極中碳材料等之電極構成材料的填充密度不夠充分，故具有該電極之蓄電池的循環性等充放電特性不夠充分，又，於能量密度的觀點中亦不能稱為充分。特別，於碳奈米管中，由於其製造困難，故在工業上大量使用之觀點上亦不能稱為充分。本發明之目的為在於提供比先前蓄電池等電化學蓄電裝置，其充放電特性、能量密度更加提高，以及，可以更加簡便之操作廉價製造的電化學蓄電裝置用電極。

本發明者等人進行各種檢討之結果，達到完成本發明。即，本發明為提供<1>～<9>。

<1>一種電化學蓄電裝置用電極，其特徵為具有奈米構造中空碳材料。

<2>如<1>記載之電極，其中奈米構造中空碳材料為滿足（A）之要件，

(A) 奈米構造中空碳材料為具有碳部及中空部，且中空部為被碳部袋狀覆蓋之構造、或為其一部分之構造、或其集合體。

<3>如<2>記載之電極，其中奈米構造中空碳材料為進一步滿足(B)及(C)之要件，

(B) 奈米構造中空碳材料之碳部的厚度為 1nm ~ 100nm，

(C) 奈米構造中空碳材料之中空部的直徑為 0.5nm ~ 90nm。

<4>如<1>~<3>中任一項記載之電極，其中奈米構造中空碳材料為以依序包含步驟(1)、(2)、(3)及(4)之方法而取得，

(1) 調製模板觸媒奈米粒子，

(2) 於模板觸媒奈米粒子存在下，將碳材料前體聚合，於奈米粒子的表面形成碳材料中間體，

(3) 將碳材料中間體碳化形成碳材料，取得奈米構造複合材料，

(4) 由奈米構造複合材料中除去模板觸媒奈米粒子，取得奈米構造中空碳材料。

<5>如<1>~<4>中任一項記載之電極，其中進一步具有黏著劑。

<6>如<1>~<5>中任一項記載之電極，其中進一步具有活性物質。

<7>一種非水電解質蓄電池，其特徵為具有如前述<1>

~ <6>中任一項記載之電極。

<8>如<6>記載之電池，其中非水電解質蓄電池為鋰離子蓄電池。

<9>如<6>記載之電池，其中非水電解質蓄電池為鈉離子蓄電池。

【實施方式】

本發明之電化學蓄電裝置用電極為具有奈米構造中空碳材料。

奈米構造中空碳材料為奈米尺寸（ $0.5\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ 左右），具有碳部及中空部。於更加提高本發明效果之意義下，奈米構造中空碳材料為滿足（A）之要件為佳，且以滿足（A）、（B）及（C）之要件為更佳。

（A）奈米構造中空碳材料為具有碳部及中空部，且中空部為以碳部袋狀覆蓋之構造、或為其一部分之構造、或其集合體。

（B）奈米構造中空碳材料之碳部的厚度為 $1\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 之範圍。

（C）奈米構造中空碳材料之中空部的直徑為 $0.5\text{nm} \sim 90\text{nm}$ 之範圍。

又，奈米構造中空碳材料亦可為碳部為多層狀，例如，滿足（D）之要件亦可。

（D）奈米構造中空碳材料之碳部為具有 $2 \sim 200$ 層所構成之多層狀構造，於製造面較佳為具有 $2 \sim 100$ 層所構

成之多層狀構造。

電化學蓄電裝置用電極通常為混合後述之奈米構造中空碳材料和黏著劑取得電極合劑，將電極合劑擔持於電極集電體的方法則可取得。混合時，奈米構造中空碳材料為其中空部經由碳部被袋狀覆蓋之構造、或其一部分之構造、或其集合體亦可。混合可根據先前方法進行。

奈米構造中空碳材料可例如根據依序包含步驟（1）、（2）、（3）及（4）之方法則可製造。

（1）製造模板觸媒奈米粒子，

（2）於模板觸媒奈米粒子存在下，進行碳材料前體之聚合，於奈米粒子的表面形成碳材料中間體，

（3）將碳材料中間體碳化形成碳材料，製造奈米構造複合材料，

（4）由奈米構造複合材料中，除去模板觸媒奈米粒子，製造奈米構造中空碳材料。

具體說明關於步驟（1）、（2）、（3）及（4）。

於步驟（1）中，模板觸媒奈米粒子為如下製造。

使用一個或數個觸媒前體、和一個或數個分散劑，令觸媒前體與分散劑反應或結合形成觸媒複合體。一般而言，令觸媒前體與分散劑溶解於適當溶劑並取得觸媒溶液，或令觸媒前體與分散劑分散於適當溶劑並取得觸媒懸浮液。由觸媒溶液或觸媒懸浮液，令觸媒前體與分散劑結合，形成觸媒複合體（觸媒奈米粒子）。

觸媒前體若為促進後述之碳材料前體的聚合及/或碳

材料中間體的碳化者即可，較佳為鐵、鈷、鎳等之過渡金屬，更佳為鐵。

分散劑為由促進具有目的之安定性、大小、均勻性之觸媒奈米粒子生成者中選出。分散劑為有機分子、高分子、低聚物等。分散劑為於適當溶劑中溶解或分散供使用。

溶劑例如為水、有機溶劑。溶劑被使用於觸媒前體與分散劑的相互作用。溶劑為同分散劑，亦可具有分散觸媒前體之作用。溶劑亦可令後述之觸媒奈米粒子作成懸浮液。溶劑較佳為水、甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、乙腈、丙酮、四氫呋喃、乙二醇、二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、二氯甲烷。其可單獨、或組合使用。

觸媒複合體為包含單體或複數之分散劑。觸媒複合體為以溶劑分子圍住，並由觸媒前體和分散劑所得之複合體。觸媒複合體為於觸媒溶液或觸媒懸浮液中生成後，將溶劑經由乾燥等除去即可取得。觸媒複合體為加入適當之溶劑恢復成懸浮液亦可。

此方法為於觸媒溶液或觸媒懸浮液中，可控制分散劑與觸媒前體的莫耳比為其特徵。觸媒原子相對於分散劑之官能基的比例通常為 0.01 : 1 ~ 100 : 1 左右，更佳為 0.05 : 1 ~ 50 : 1 左右。

分散劑可促進非常小且均勻粒徑之觸媒奈米粒子的形成。奈米粒子為於分散劑存在下，通常形成 1 μm 以下，較佳為 50 nm 以下，更佳為 20 nm 以下之大小。

觸媒溶液或觸媒懸浮液因促進觸媒奈米粒子的形成，

故亦可含有添加物。添加物例如為無機酸和無機鹼化合物。無機酸例如為鹽酸、硝酸、硫酸、磷酸。無機鹼化合物例如為氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣、氫氧化銨。添加物其他可列舉鹼性物質（例如，氨水溶液）。加入鹼性物質將 pH 調整至 8~13、較佳為 10~11。pH 為影響觸媒奈米粒子的大小。例如，若 pH 高，則觸媒前體被微細分離，並且對於觸媒奈米粒子的粒徑造成影響。

於觸媒奈米粒子的形成步驟中，亦可使用固體物質。固體物質例如為離子交換樹脂。若使用固體物質，則促進觸媒奈米粒子的形成。固體物質通常為由觸媒溶液或觸媒懸浮液中，根據簡單操作而最終被除去。

觸媒溶液或觸媒懸浮液，典型上，混合 0.5 小時~14 日，取得觸媒奈米粒子。混合溫度為 0°C~200°C 左右。混合溫度為對於觸媒奈米粒子的粒徑造成影響的重要因子。

使用鐵作為觸媒前體時，典型上，生成氧化鐵、硝酸鐵、硫酸鐵等之鐵化合物，並且令鐵化合物與分散劑反應或結合，則可變成觸媒奈米粒子。

由觸媒前體生成的化合物於水系溶劑中溶解的可能性高。經由使用金屬鹽之觸媒奈米粒子的形成，則生成副產物。副產物典型上為使用金屬調製觸媒時所發生的氫氣。於典型的實施態樣中，觸媒奈米粒子為經混合步驟被活化，或者，進一步使用氫令其更加被還原。於較佳之實施形態中，觸媒奈米粒子為形成安定的活性金屬觸媒奈米粒子懸浮液。經由觸媒奈米粒子的安定性，則可抑制觸媒奈米

粒子彼此的凝集。即使於一部分或全部之觸媒奈米粒子沉降之情形中，觸媒奈米粒子為經由混合而輕易地再懸浮化。

所得之觸媒奈米粒子被使用作為模板觸媒奈米粒子。模板觸媒奈米粒子擔任作為促進碳材料前體之聚合及/或碳材料中間體之碳化的觸媒職務。奈米粒子之直徑對於奈米構造中空碳材料之中空部的直徑造成影響。

於步驟（2）中，碳材料前體若可分散模板觸媒奈米粒子者即可。經由令模板觸媒奈米粒子分散，並且令碳材料前體聚合，則可於奈米粒子表面形成碳材料中間體。碳材料前體較佳為於分子中具有 1 個芳香族環或數個，用以聚合化之官能基的苯和萘衍生物般的有機材料。用以聚合化之官能基例如為 COOH 、 C=O 、 OH 、 C=C 、 SO_3 、 NH_2 、 SOH 、 N=C=O 。此類碳材料前體為間苯二酚、酚樹脂、蜜胺—甲醛膠、聚糠醇、聚丙烯腈、砂糖、石油瀝青等。

步驟（2）中，通常，以模板觸媒奈米粒子之表面聚合碳材料前體般，將模板觸媒奈米粒子與碳材料前體混合。模板觸媒奈米粒子為具有觸媒活性，故擔任令其粒子附近之碳材料前體開始及/或促進聚合的職務。模板觸媒奈米粒子相對於碳材料前體的份量，設定成令碳材料前體於碳材料中間體均勻形成的最大量。模板觸媒奈米粒子的份量，亦依賴所用之碳材料前體的種類。碳材料前體與模板觸媒奈米粒子的莫耳比，例如，為 $0.1 : 1 \sim 100 : 1$ 左右，較佳為 $1 : 1 \sim 30 : 1$ 左右。莫耳比、觸媒奈米粒子的種

類、粒徑為對於所得之奈米構造中空碳材料中之碳部厚度造成影響。

模板觸媒奈米粒子及碳材料前體的混合物，充分熟化至模板觸媒奈米粒子的表面充分形成碳材料中間體為止。形成碳材料中間體所必要之時間，係依據溫度、觸媒種類、觸媒濃度、溶液之 pH、所用碳材料前體的種類而定。為了調整 pH 加入氨，則可加速聚合速度、增加碳材料前體彼此的交聯量，且可有效地聚合。

關於可經由熱聚合的碳材料前體，通常，溫度愈上升則愈進行聚合。聚合溫度較佳為 0~200℃，更佳為 25℃~120℃。

間苯二酚—甲醛膠（觸媒奈米粒子：鐵、懸浮液 pH：1-14 之情形）的最適聚合條件為 0~90℃，熟化時間為 1~72 小時。

於步驟（3）中，將碳材料中間體碳化形成碳材料，取得奈米構造複合材料。碳化通常以煅燒進行。煅燒溫度典型為 500~2500℃。煅燒中，碳材料中間體的氧原子、氮原子被釋出，引起碳原子的再排列，形成碳材料。碳材料較佳為類似石墨的層狀構造（多層狀），厚度為 1~100nm、更佳為 1~20nm 之構造。層數可根據碳材料中間體的種類、厚度、煅燒溫度加以控制。又，奈米構造中空碳材料的碳部厚度亦可經由碳材料前體之聚合及/或碳材料中間體之碳化進行度的調整而加以控制。

於步驟（4）中，由奈米構造複合材料中，除去模板

觸媒奈米粒子，取得奈米構造中空碳材料。典型上，令奈米構造複合材料與硝酸、氟酸溶液、氫氧化鈉等之酸和鹼接觸則可進行除去。較佳，與硝酸（例如 5 當量之硝酸）接觸，並迴流 3~6 小時則可進行除去。以不會完全破壞奈米中空體構造、奈米環構造之手法進行除去亦可。奈米構造中空碳材料的碳部厚度為依賴上述步驟（3）中之碳材料的厚度。

本發明之奈米構造中空碳材料為於形狀、大小、電性特性具有特異性。形狀為例如具有中空部的略球狀、或包含其至少一部分之構造。奈米構造中空碳材料的形狀、粒徑依賴製造時所用之模板觸媒奈米粒子的形狀、大小的部分大。由於在模板觸媒奈米粒子的周圍形成碳材料，故對中空部的形狀、直徑、奈米構造中空碳材料的形狀、粒徑亦造成影響。奈米構造中空碳材料不僅前述的略球狀，亦可為中空部為經碳部被袋狀覆蓋之構造、或其一部分之構造、或其集合體。

奈米構造中空碳材料之形狀、碳部為多層狀時之層數、碳部之厚度、中空部之直徑可經由穿透型電子顯微鏡（TEM）進行測定。

又，奈米構造中空碳材料為 BET 比表面積通常為 50 ~ 500 m²/g 左右。

電化學蓄電裝置

本發明之電化學蓄電裝置為具有前述之具奈米構造中

空碳材料的電極。電化學蓄電裝置例如為非水電解質蓄電池。

說明關於將具有奈米構造中空碳材料之電極，使用作為非水電解質蓄電池用之電極（正極、負極）的情況。

非水電解質蓄電池為將層合、回捲正極、間隔件及負極所得的電極群，收藏於電池罐內之後，含浸於含有電解質之有機溶劑所構成的電解液則可製造。電極群的形狀，例如，令電極群相對於回捲軸於垂直方向切斷時的剖面為圓、橢圓、長方形、有角之長方形等形狀。電池的形狀例如為紙型、硬幣型、圓筒型、角型。

正極

正極為令含有正極活性物質、導電材及黏著劑之正極合劑於正極集電體上擔持則可製造。

（正極活性物質）

使用作為鈉離子蓄電池用之正極時，正極活性物質若可將鈉離子摻混、脫摻混之材料即可。此類材料可列舉 NaFeO_2 、 NaNiO_2 、 NaCoO_2 、 NaMnO_2 、 $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}^1_x\text{O}_2$ 、 $\text{NaNi}_{1-x}\text{M}^1_x\text{O}_2$ 、 $\text{NaCo}_{1-x}\text{M}^1_x\text{O}_2$ 、 $\text{NaMn}_{1-x}\text{M}^1_x\text{O}_2$ （ M^1 為由三價金屬所組成群中選出一種以上之元素，通常， $0 \leq x \leq 0.5$ ）所示之化合物。其中，經由使用 Na-Fe 系之複合氧化物，具有六方晶結構之複合氧化物作為正極活性物質，則可取得高放電電壓，取得能量密度更高的鈉離子蓄

電池。更佳為於複合氧化物之 X 射線繞射分析中，將面間隔 2.20\AA 之波峰強度除以面間隔 5.36\AA 之波峰強度之值為 2 以下的複合氧化物。又，複合氧化物為將含有鈉化合物和鐵化合物的金屬化合物混合物，於 400°C 以上 900°C 以下之溫度範圍加熱取得，此處，於溫度上升中之未滿 100°C 的溫度範圍中，氛圍氣以惰性氛圍氣加熱為佳。

又，使用作為鋰離子正極用之正極時，正極活性物質若可將鋰離子摻混、脫摻混之材料即可。此類材料可列舉 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 等。

(導電材)

導電材可使用奈米構造中空碳材料，且亦可進一步同時使用其他的碳材料。其他的碳材料例如為鉛粉末、碳黑、乙炔黑。其可單獨、或組合使用。正極合劑中之導電材比例通常為 1 重量%以上 30 重量%以下。

(黏著材)

黏著劑通常為由熱可塑性樹脂所構成。熱可塑性樹脂例如為聚偏氟乙烯（以下，稱為 PVDF）、聚四氟乙烯（以下，稱為 PTFE）、四氟乙烯、六氟丙烯、偏氟乙烯系共聚物、六氟丙烯、偏氟乙烯系共聚物、四氟乙烯、全氟乙烯醚系共聚物。其可分別單獨使用，且亦可混合使用二種以上。其他之黏著劑例如為澱粉、甲基纖維素、羧甲基

纖維素、羥甲基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、羧甲基羥乙基纖維素、硝基纖維素等之多糖類及其衍生物。又，其他之黏著劑例如為膠體二氧化矽般的無機微粒子。

(正極集電體)

正極集電體通常為 Al、Ni、不鏽鋼，由易加工成薄膜，且廉價方面而言，較佳為由 Al 所構成。

(擔持)

擔持為例如將正極合劑與正極集電體予以加壓成型的方法，或者，使用溶劑等將正極合劑糊化，並將所得之糊狀物於正極集電體上塗佈乾燥後，加壓予以固黏的方法進行。又，視需要，亦可於正極合劑中混合複數的正極活性物質。

間隔件

間隔件之材質為聚乙烯、聚丙烯般之聚烯烴；氟樹脂；含氮芳香族聚合物等。間隔件通常其形態為多孔質膜、不織布、織布。間隔件可為含有二種以上材質，或，由二層以上所構成的層合體，某層之材質與其他層之材質為不同者亦可。

層合體之情形，各個層的空孔率為不同亦可。將含氮芳香族聚合物層及聚乙烯層層合的層合間隔件，作為蓄電

池用間隔件，於耐熱性、及關機性能方面為合適。間隔件可列舉例如，特開 2000-30686 號公報、特開平 10-324758 號公報記載的間隔件。間隔件於提高電池的能量密度，減低內部電阻的觀點而言，以較薄者為佳，於機械強度的觀點而言，以較厚者為有利。間隔件厚度通常為 10~200 μm 左右、較佳為 10~30 μm 左右、更佳為 10~20 μm 左右。

負極

負極為含有正極活性物質、黏著劑、及視需要之導電材的負極合劑，於負極集電體上擔持則可製造。

（負極活性物質）

負極活性物質通常為碳材料。奈米構造中空碳材料可使用作為負極活性物質。視需要，亦可同時使用其他之碳材料。其他之碳材料可列舉鉛粉末、碳黑、乙炔黑等。其可單獨、或組合使用。負極合劑中的導電材為視需要利用，且利用時的比例通常為 1 重量%以上 30 重量%以下。

（導電材）

導電材例如為碳材料。碳材料可列舉奈米構造中空碳材料、石墨、碳黑、乙炔黑、Kitchen Black、活性碳、天然鉛、熱膨脹鉛、鱗狀鉛、膨脹鉛、碳纖維（氣相成長碳纖維）。此等可單獨、或組合使用。其他之導電材為鋁、鎳、銅、銀、金、鉑等之金屬微粒子或金屬纖維；氧化鈦

或氧化鈦等之導電性金屬氧化物；聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙烯、聚烯烴等之導電性高分子。導電材以即使少量使用亦可有效提高導電性之方面，以碳黑、乙炔黑及 kitchen black 為佳。其可單獨、或組合使用。

（黏著劑）

黏著劑為氟化合物的聚合物等。聚合物例如為氟化烯烴、四氟乙烯、三氟乙烯、偏氟乙烯、六氟丙烯。其他之黏著劑例如為澱粉、甲基纖維素、羧甲基纖維素、羥甲基纖維素、羥乙基纖維素、羥丙基纖維素、羧甲基羥乙基纖維素、硝基纖維素等之多糖類及其衍生物。更且，其他之黏著劑為如膠體二氧化矽般的無機微粒子。其可單獨或組合使用。負極中黏著劑的配合量相對於碳材料 100 重量份，通常為 0.5~30 重量份左右、較佳為 2~30 重量份左右。

（負極集電體）

負極集電體通常為由 Cu、Ni、不鏽鋼所構成。負極集電體就難與鋰和鈉作成合金、且易加工成薄膜之方面而言，較佳由 Cu 所構成。

（擔持）

擔持為例如將負極合劑與負極集電體予以加壓成型的方法，或者，使用溶劑等將負極合劑糊化，並將糊狀物於

負極集電體上塗佈、乾燥後，加壓予以固黏的方法進行。

電解液

電解液通常為由電解質和有機溶劑所構成。

(電解質)

鋰離子蓄電池之情形，電解質例如為 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等之鋰鹽。其亦可使用二種以上。

鈉離子蓄電池之情形，電解質例如為 NaClO_4 、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 NaCF_3SO_3 、 $\text{NaN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等之鈉鹽。其亦可使用二種以上。

有機溶劑可使用例如，碳酸伸丙酯 (PC)、碳酸伸乙酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、甲基碳酸乙酯 (EMC)、4-三氟甲基-1,3-二噁茂烷-2-酮、1,2-二(甲氧羰氧基)乙烷、碳酸伸乙烯酯 (VC) 等之碳酸酯類；1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二甲氧基丙烷、五氟丙基甲醚、2,2,3,3-四氟丙基二氟甲醚、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃等之醚類；甲酸甲酯、醋酸甲酯、 γ -丁內酯等之酯類；乙腈、丁腈等之腈類；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等之醯胺類；3-甲基-2-噁唑烷酮等之胺甲酸酯類；環丁砜、二甲基亞砜、1,3-丙烷磺內酯等之合硫化合物、或上述之有機溶劑中再導入氟取代基者，通常可將其中二種以上混合使用。其中亦以含有碳酸酯類之混合溶劑

為佳，且以環狀碳酸酯和非環狀碳酸酯、或環狀碳酸酯與醚類之混合溶劑為更佳。

固體電解質

固體電解質被使用於取代電解液。固體電解質為例如聚環氧乙烷系之高分子化合物，含有至少一種以上聚有機基矽氧烷鏈或聚氧伸烷基鏈之高分子化合物等之高分子電解質。又，於高分子中保持非水電解質溶液，所謂之膠型者亦可使用。又，若使用含有 LiS-SiS_2 、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 等之硫化物電解質、或 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_2\text{SO}_4$ 等之硫化物的無機化合物電解質，則可更加提高安全性。

此處，說明使用鋰離子蓄電池、鈉離子蓄電池所代表之非水電解質蓄電池例，但具有奈米構造中空碳材料的電極亦可同樣使用於其他之電化學蓄電裝置。此類電化學蓄電裝置可列舉鎳-鎘蓄電池、鎳-金屬氫化物蓄電池等之水系電解液蓄電池、空氣蓄電池、電容器。此等電池的電極製造若使用先前技術進行即可。水系電解液蓄電池用之電極為根據特開平 8-315810 號公報、特開 2004-014427 號公報揭示之方法則可製造。又，空氣蓄電池用之電極為根據特開昭 50-28640 號公報揭示之方法、電容器用之電極為根據特開 2000-106327 號公報揭示之方法則可製造。

實施例

根據實施例進一步詳細說明本發明。

實施例 1

(1) 奈米構造中空碳材料 (CNS1) 之製造

以 2.24 克之鐵粉末和 7.70 克之檸檬酸和 400 毫升之水調製 0.1M 的鐵混合液，並放入密閉容器，以桌上震盪機混合 7 日。混合期間中，令發生的氫氣適當由容器中排出，取得觸媒奈米粒子混合液。於 6.10 克之間苯二酚與 9.0 克之甲醛混合溶液中，加入上述觸媒奈米粒子混合液 100 毫升，一邊劇烈攪拌一邊滴下 30 毫升的氨水溶液。所得懸浮液的 pH 為 10.26。將上述懸浮液於油浴上以 80~90℃ 加熱，熟化 3.5 小時，形成碳材料中間體。將碳材料中間體以過濾回收，並於烘爐中乾燥一晚後，於氮氛圍氣中、1150℃、煅燒 3 小時。將所得之奈米構造複合材料以 5M 之硝酸溶液迴流 6~8 小時，並於氧化性混合液 ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4=1:0.01:0.003$ (莫耳比)) 300 毫升中，90℃，熱處理 3 小時。再以水洗淨，並於烘爐中乾燥 3 小時，取得奈米構造中空碳材料 (CNS1) 1.1 克。所得奈米構造中空碳材料 (CNS1) 的粉末 X 射線繞射圖型示於圖 3。CNS1 為碳部為多層狀，碳部的厚度為 16~20nm，中空部的直徑為 8~11nm。CNS1 為 BET 比表面積為 122m²/g。BET 比表面積為將粉末 1 克於氮氛圍氣中 150℃、乾燥 15 分鐘後，使用 Micromatrix 製 Flow Sorb II2300 測定。

(2) 丸狀物之製作

將上述(1)所得之奈米構造中空碳材料(CNS1) 0.5克放入丸狀物成型器($\phi 20\text{mm}$)，並以10MPa加壓，就其原樣保持5分鐘，製作丸狀物。

(3) 丸狀物密度之測定

測定丸狀物厚度時，為0.31公分，成型體的表觀密度為大至 0.59g/cm^3 ，使用於電極時，可知填充性優良。

比較例 1

(1) 丸狀物之製作

除了使用一種碳黑之乙炔黑代替奈米構造中空碳材料以外，同實施例1處理製作丸狀物。

(2) 丸狀物密度之測定

測定丸狀物厚度時，為0.48公分，成型體的表觀密度為小至 0.50g/cm^3 ，使用於電極時，可知填充性不夠充分。

實施例 2

(1) 電極之製作

將實施例1所得之奈米構造中空碳材料與黏著劑之聚偏氟乙烯(PVDF)，以碳材料：黏著劑=82：18(重量比

) 之組成秤量，令黏著劑溶解於 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 後，將其中加入碳材料予以漿化者，於集電體厚度 $10\mu\text{m}$ 的銅箔上以刮刀予以塗敷，並以乾燥機乾燥取得電極片。將此電極片以電極打孔機打穿直徑 1.5 公分，取得圓型電極。再將此電極以加壓機予以加壓壓縮 (EA1)。

(2) 電極厚度之測定

測定電極厚度時，為 $93\mu\text{m}$ 。

比較例 2

(1) 電極之製作

除了使用一種碳黑之乙炔黑代替奈米構造中空碳材料以外，同實施例 2 處理作成電極。

(2) 電極厚度之測定

測定電極厚度時，為 $145\mu\text{m}$ 。

由實施例 2 及比較例 2 之結果，可知以奈米構造中空碳材料作為負極活性物質，比具有同程度初級粒徑之碳黑的填充性，成形性更為優良。

實施例 3

(1) 電極 (正極) 之製作

將正極活性物質 Li-NiO_2 與實施例 1 之奈米構造中空碳材料 (導電材) 以 70 : 25 之組成秤量，以瑪瑙乳鉢混

合後，將黏著劑之聚偏氟乙烯（PVDF），以正極活性物質：導電材：黏著劑=70：25：5（重量比）之組成秤量，將黏著劑溶解於 N-甲基吡咯烷酮（NMP）後，於其中加入混合正極活性物質和導電材並且予以漿化者，於集電體之厚度 $10\mu\text{m}$ 之鋁箔上以刮刀予以塗敷，並以乾燥機乾燥取得電極片。將此電極片以電極打開機打穿直徑 1.5 公分，取得圓型電極（CE1）。

（2） 電極厚度之測定

測定電極厚度時，為 $86\mu\text{m}$ 。

比較例 3

（1） 電極之製作

除了使用一種碳黑之乙炔黑代替奈米構造中空碳材料以外，同實施例 3 處理作成電極。

（2） 電極厚度之測定

測定電極厚度時，為 $137\mu\text{m}$ 。

由實施例 3 及比較例 3 之結果，可知以奈米構造中空碳材料作為導電材，比具有同程度初級粒徑之碳黑的填充性，成形性更為優良。

實施例 4

（1） 負極試驗電池之製作

於硬幣電池的下蓋，將銅箔面朝下且同上述實施例 2 製作的電極（EA1）放置作為作用極，並以 1M LiPF₆/EC+DMC 作為電解液、聚丙烯多孔質膜（Cellguard 股份有限公司製、Cellguard 3501（商品名））作為間隔件、以金屬鋰（Aldrich 公司製）作為對極，並將其組合製作試驗電池（TLB1）。另外，試驗電池的組裝為於氬氛圍氣之球型箱內進行。

（2） 充放電試驗

關於試驗電池（TLB1），以下列條件實施恆電流充放電試驗。

充放電條件：充電（對於碳插入 Li）為由靜止電位至 0.01V 為止，以 0.2mA/cm² 進行 CC（Constant Current：恆電流）充電。放電（由碳脫離 Li）為以 0.2mA/cm² 進行 CC（Constant Current：恆電流）放電，並以電壓 3V 切斷。第 2 循環的放電容量為 191mAh/g。如圖 1 所示般，試驗電池為具有隨著充放電平穩變化電位的特異性特徵。根據此特徵，測定具有電極之電化學蓄電裝置的電位，則可以高精確度推定電化學蓄電裝置的充電、放電狀態。此類電化學蓄電裝置為便利性極高。

實施例 5

（1） 負極試驗電池之製作

於硬幣電池的下蓋，將銅箔面朝下且同上述實施例 2

製作的電極放置作為作用極，並以 1M NaClO₄/PC 作為電解液、聚丙烯多孔質膜（Cellguard 股份有限公司製、Cellguard 3501（商品名））作為間隔件、以金屬鈉（Aldrich 公司製）作為對極，並將其組合製作試驗電池。另外，試驗電池的組裝為於氬氛圍氣之球型箱內進行。

（2） 充放電試驗

關於試驗電池，以下列條件實施恆電流充放電試驗。

充放電條件：充電（對於碳插入 Na）為由靜止電位至 0.01V 為止，以 0.2mA/cm² 進行 CC（Constant Current：恆電流）充電。放電（由碳脫離 Na）為以 0.2mA/cm² 進行 CC（Constant Current：恆電流）放電，並以電壓 3V 切斷。第 1 循環的放電容量為 80mAh/g。

實施例 6

（1） 正極試驗電池之製作

於硬幣電池的下蓋，將銅箔面朝下且同上述實施例 3 製作的電極（CE1）放置作為作用極，並以 1M LiPF₆/EC+DMC 作為電解液、聚丙烯多孔質膜（Cellguard 股份有限公司製、Cellguard 3501（商品名））作為間隔件、以金屬鋰（Aldrich 公司製）作為對極，並將其組合製作試驗電池。另外，試驗電池的組裝為於氬氛圍氣之球型箱內進行。

(2) 充放電試驗

關於試驗電池，以下列條件實施恆電流充放電試驗。

充放電條件：充電直至 4.3V 為止，以 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 進行 CC (Constant Current: 恆電流) 進行充電。其次以 4.3V 切換成 CV (Constant Volt: 恆電壓) 充電，並且於電流值為降低至 0.02mA 之時刻停止。放電為以 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 進行 CC (Constant Current: 恆電流) 放電，並以電壓 3V 切斷。第 1 循環的放電容量為 1.9mAh/g 。又，即使重複 10 次充放電亦為放電容量為 1.9mAh ，顯示出良好的充放電特性 (圖 2)。

實施例 7

(1) 正極活性物質之合成

於氬氛圍氣之球型箱內，將 Na_2O_2 (Fluka Chemie AG 製) 與 Fe_3O_4 (Aldrich Chemical Company, Inc. 製) 以 Na 與 Fe 為 NaFeO_2 的化學計量論比秤取後，以瑪瑙乳鉢充分混合。所得之混合物放入氧化鋁製坩堝，放入電爐，並以 650°C 保持 12 小時，取出，取得鈉離子蓄電池用正極活性物質 E1。

(2) 正極之製作

將上述 (1) 所得之正極活性物質 E1 與導電材 (奈米構造中空碳材料) 以 70 : 25 之組成秤量，並以瑪瑙乳鉢混合後，將黏著劑之聚偏氟乙烯 (PVDF) 以 E1 : 導電材

：黏著劑 = 70 : 25 : 5 (重量比) 之組成秤量，並將黏著劑溶解於 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 後，放其中加入 E1 與導電材混合者並且予以漿化者，於集電體之厚度 $10\mu\text{m}$ 之鋁箔上以刮刀予以塗敷，並以乾燥機乾燥取得電極片。將此電極片以電極打孔機打穿直徑 1.5 公分，取得圓型正極。

(3) 負極之製作

同實施例 2 處理製作負極。

(4) 試驗電池之製作

於硬幣電池的下蓋，將鋁箔面朝下放置正極，並以 $1\text{M NaClO}_4/\text{PC}$ 作為電解液、聚丙烯多孔質膜 (Cellguard 股份有限公司製、Cellguard 3501 (商品名)) 作為間隔件，並再將銅箔面朝上放置負極，將其組合製作試驗電池。另外，試驗電池的組裝為於氬氛圍氣之球型箱內進行。

(5) 充放電試驗

關於試驗電池，以下列條件實施恆電流充放電試驗。

充放電條件：充電為靜止電位至 4.0V 為止，以 0.353mA 進行 CC (Constant Current: 恆電流) 充電。其次以 4.0V 切換成 CV (Constant Volt: 恆電壓) 充電，並且於電流值為降低至 0.0035mA 之時刻停止。放電為以 0.353mA 進行 CC (Constant Current: 恆電流) 放電，並以電壓 1.5V 切斷。第 1 循環之放電容量為 0.47mAh 。

實施例 8

(1) 試驗電池之製作

於硬幣電池的下蓋，將鋁箔面朝下且將同上述實施例 3 製作的電極 (CE1) 放置作為作用極，並以 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ 作為電解液、聚丙烯多孔質膜 (Cellguard 股份有限公司製、Cellguard 3501 (商品名)) 作為間隔件，並以同上述實施例 2 製作的電極 (EA1) 作為負極，將其組合製作試驗電池 (TLIB1)。另外，試驗電池的組裝為於氬氛圍氣之球型箱內進行。

(2) 充放電試驗

關於試驗電池，以下列條件實施恆電流充放電試驗。

充放電條件：充電直至 4.2V 為止，以 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 進行 CC (Constant Current: 恆電流) 充電。其次以 4.2V 切換成 CV (Constant Volt: 恆電壓) 充電，並且於電流值為降低至 0.02mA 之時刻停止。放電為以 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 進行 CC (Constant Current: 恆電流) 放電，並以電壓 3V 切斷。第 1 循環的放電容量為 1.5mAh 。又，即使重複 10 次充放電後亦為放電容量為 1.5mAh ，顯示出良好的循環特性。

實施例 9~11

(1) 奈米構造中空碳材料 (CNS2~4) 之製造

除了令煅燒時間變化以外，同實施例 1 處理，取得奈米構造中空碳材料 CNS2（實施例 9：碳部為多層狀，碳部之厚度為 16~19nm，中空部之直徑為 8~10nm，BET 比表面積為 50m²/g）、CNS3（實施例 10：碳部為多層狀，碳部之厚度為 18~25nm，中空部之直徑為 8~11nm，BET 比表面積為 296m²/g）、及 CNS4（實施例：碳部為多層狀，碳部之厚度為 16~20nm，中空部之直徑為 8~11nm，BET 比表面積為 106m²/g）。

（2） 電極（負極）之製作

分別使用奈米構造中空碳材料（CNS2~4），同實施例 2 處理製作電極（EA2~4）。

（3） 負極試驗電池之製作

分別使用電極（EA2~4），同實施例 4 處理，製作負極試驗電池（TLB2~4）。

（4） 負極試驗電池之充放電試驗

分別使用負極試驗電池（TLB2~4），以實施例 4 同樣之條件，實施恆電流充放電試驗。第 1 循環的放電容量為 TLB2 為 200mAh/g、TLB3 為 153mAh/g、TLB4 為 195mAh/g。

（5） 電極（正極）之製作

分別使用奈米構造中空碳材料（CNS2~4），同實施例 3 處理製作正極（CE2~4）。

（6） 試驗電池之製作

分別對於 EA2~4 的負極，分別使用 CE2~4 之正極。同實施例 8 處理，製作試驗電池（TLIB2~4）。

（7） 試驗電池之充放電試驗

分別使用負極試驗電池（TLB2~4），以實施例 8 同樣之條件，實施恆電流充放電試驗。第 1 循環的放電容量為 TLB2 為 1.6mAh/g、TLB3 為 1.5mAh/g、TLB4 為 1.6mAh/g。此等試驗電池即使重複 10 次充放電後，亦維持放電容量，並且顯示出良好的循環特性。

[產業上之可利用性]

若根據本發明，則可提供比具有先前碳材料之電極，更加提高蓄電池等之電化學蓄電裝置的充放電特性、能量密度，並且以更簡便的操作廉價製造電化學蓄電裝置用電極。本發明之電極特別適合使用於鋰離子蓄電池、鈉離子蓄電池等之非水電解質蓄電池。又，電極可使用於空氣蓄電池、電容器。

【圖式簡單說明】

圖 1 為表示出實施例 4 中第 2 次循環的充放電曲線。

圖 2 為表示出實施例 6 中第 10 次循環的充放電曲線

。

圖 3 為表示出實施例 1 中之奈米構造中空碳材料的粉末 X 射線繞射圖型。

五、中文發明摘要

發明之名稱：電化學蓄電裝置用電極

本發明係提供電化學蓄電裝置用電極。電極為具有奈米構造中空碳材料，較佳為奈米構造中空碳材料為滿足(A)之要件。(A)奈米構造中空碳材料為具有碳部及中空部，且中空部為以碳部袋狀覆蓋之構造、或為其一部分之構造、或為其集合體。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

十、申請專利範圍

1. 一種電化學蓄電裝置用電極，其特徵為具有奈米構造中空碳材料。

2. 如申請專利範圍第 1 項之電極，其中奈米構造中空碳材料為滿足 (A) 之要件，

(A) 奈米構造中空碳材料為具有碳部及中空部，且中空部為被碳部袋狀覆蓋之構造、或為其一部分之構造、或其集合體。

3. 如申請專利範圍第 2 項之電極，其中奈米構造中空碳材料為進一步滿足 (B) 及 (C) 之要件，

(B) 奈米構造中空碳材料之碳部的厚度為 $1\text{nm} \sim 100\text{nm}$ ，

(C) 奈米構造中空碳材料之中空部的直徑為 $0.5\text{nm} \sim 90\text{nm}$ 。

4. 如申請專利範圍第 1 項～第 3 項中任一項之電極，其中奈米構造中空碳材料為以依序包含步驟 (1)、(2)、(3) 及 (4) 之方法而取得，

(1) 調製模板觸媒奈米粒子，

(2) 模板觸媒奈米粒子之存在下，將碳材料前體聚合，於奈米粒子的表面形成碳材料中間體，

(3) 將碳材料中間體碳化形成碳材料，取得奈米構造複合材料，

(4) 由奈米構造複合材料中除去模板觸媒奈米粒子，取得奈米構造中空碳材料。

5. 如申請專利範圍第 1 項～第 4 項中任一項之電極，其中進一步具有黏著劑。

6. 如申請專利範圍第 1 項～第 5 項中任一項之電極，其中進一步具有活性物質。

7. 一種非水電解質蓄電池，其特徵為具有如申請專利範圍第 1 項～第 5 項中任一項之電極。

8. 如申請專利範圍第 7 項之電池，其中非水電解質蓄電池為鋰離子蓄電池。

9. 如申請專利範圍第 7 項之電池，其中非水電解質蓄電池為鈉離子蓄電池。

圖 1

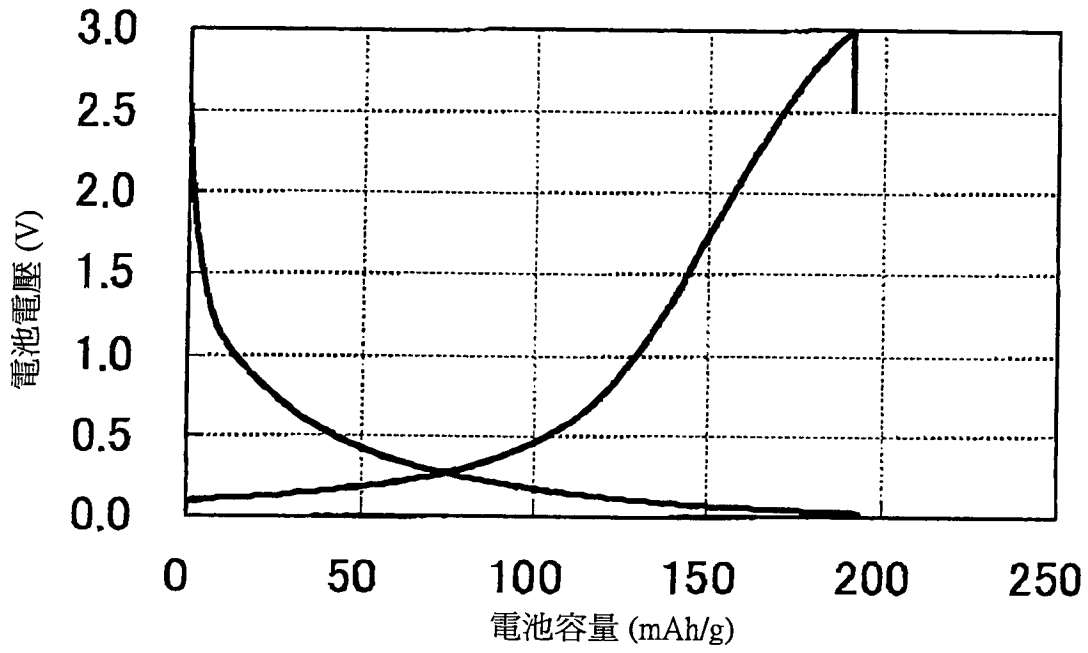


圖 2

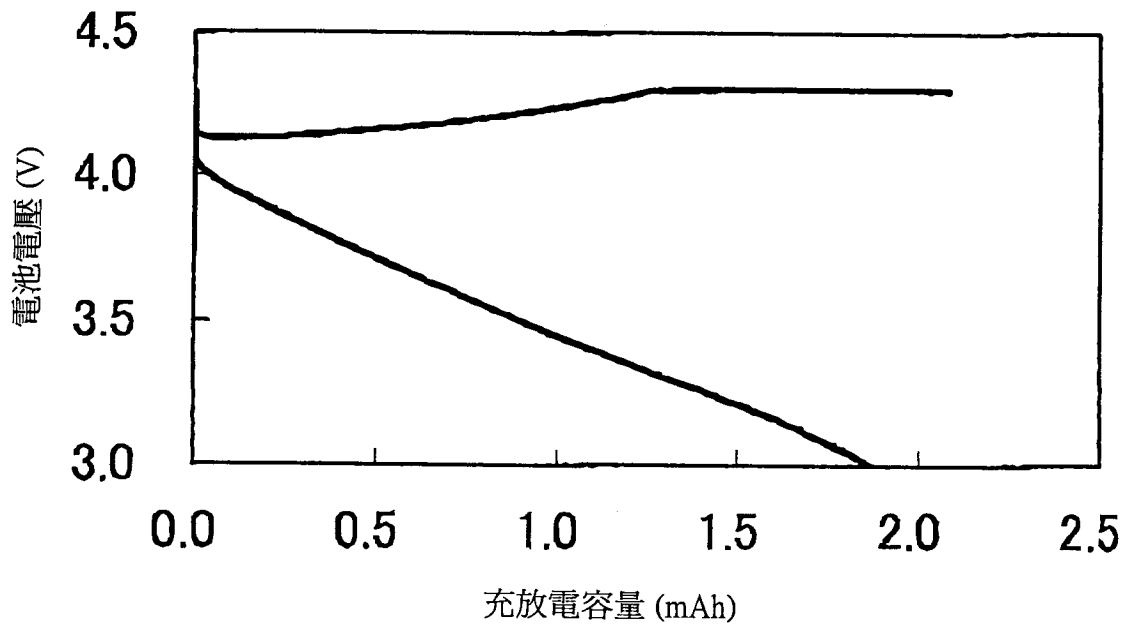
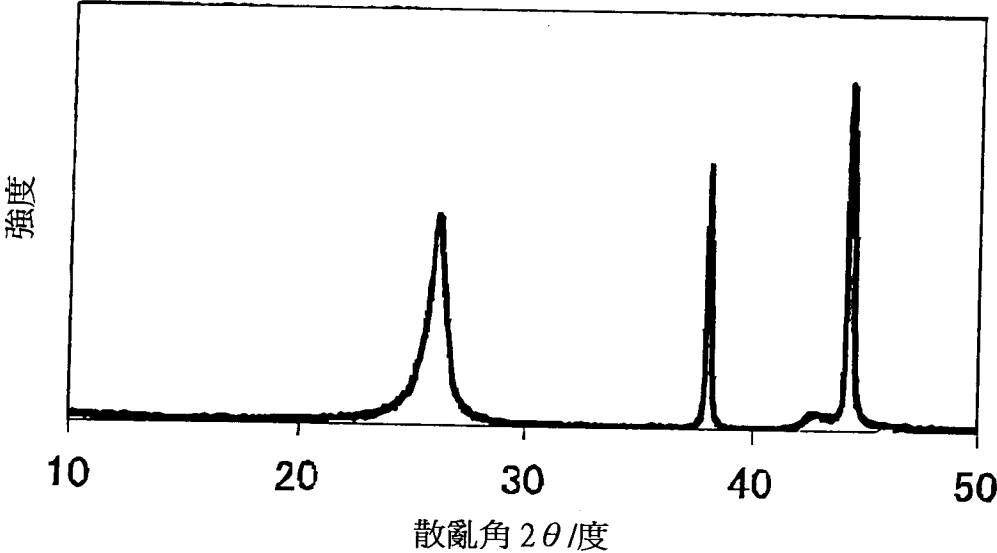


圖 3



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無