

(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
2020年9月17日(17.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/184157 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/139 (2010.01) *H01G 11/36* (2013.01)

H01M 4/36 (2006.01) *H01G 11/40* (2013.01)

H01M 4/62 (2006.01) *H01G 11/86* (2013.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/007244

(22) 国際出願日: 2020年2月21日(21.02.2020)

(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 2019-044005 2019年3月11日(11.03.2019) JP

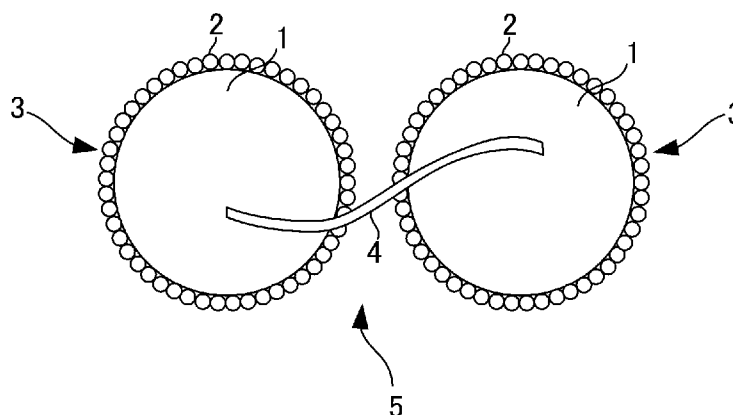
(71) 出願人: 日本ケミコン株式会社
(NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) [JP/

JP]; 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目
6番4号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 堀井 大輔(HORII Daisuke); 〒1418605
東京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケミコン
株式会社内 Tokyo (JP). 宮本 典之(MIYAMOTO
Noriyuki); 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目
6番4号 日本ケミコン株式会社内 Tokyo (JP).
久保田 智志(KUBOTA Satoshi); 〒1418605 東京
都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケミコン株
会社内 Tokyo (JP). 小林 かおり(KOBAYASHI
Kaori); 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目6
番4号 日本ケミコン株式会社内 Tokyo (JP).

(54) Title: ELECTRODE AND METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRODE

(54) 発明の名称: 電極及び電極の製造方法



(57) **Abstract:** The present invention provides: an electrode having an excellent cycle service life, a high electrode density, and a low resistance; and a method for manufacturing the electrode. The electrode has an active material layer. The active material layer has electrode active material particles, oxidation-processed electroconductive carbon, electroconductive carbon different from the aforementioned electroconductive carbon, and fibrous carbon. The oxidation-processed electroconductive carbon and the different electroconductive carbon form a mixture. The electrode active material particles and the mixture form complexes in which at least a part of the surface of the electrode active material particles is covered by the mixture. The complexes and the fibrous carbon form a network structure in which the complexes are linked by the fibrous carbon.

(57) 要約: 良好なサイクル寿命を有し、電極密度が高く、そして低抵抗の電極、及びこの電極の製造方法を提供する。電極は活物質層を有する。活物質層は、電極活物質粒子と、酸化処理された導電性カーボンと、前記導電性カーボンとは別の導電性カーボンと、繊維状カーボンとを含む。酸化処理された導電性カーボンと前記別の導電性カーボンとは、混合体を成す。電極活物質粒子と混合体とは、当該電極活物質粒子の表面の少なくとも一部が当該混合体で覆われて、複合体を成す。複合体と繊維状カーボンとは、当該複合体間が当該繊維状カーボンで連絡されて、ネットワーク構造物を成す。

(74) 代理人: 木内 光春, 外 (KIUCHI Mitsuharu et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋 1 丁目 6 番 1 3 号 虎ノ門吉荒ビルディング 5 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：電極及び電極の製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、蓄電デバイスに用いられる電極及びこの電極の製造方法に関する。
- [0002] 二次電池、電気二重層キャパシタ、レドックスキャパシタ及びハイブリッドキャパシタなどの蓄電デバイスがある。これら蓄電デバイスは、携帯電話やノート型パソコンなどの情報機器の電源、電気自動車やハイブリッド自動車などの低公害車のモーター駆動電源やエネルギー回生システム等のために広く応用が検討されている。これら応用範囲に適用させるためには、蓄電デバイスの更なる高性能化及び小型化の要請に応えなくてはならない。即ち、蓄電デバイスは、更なるエネルギー密度及びサイクル寿命の向上が要望されている。
- [0003] 蓄電デバイスは、概略、電解質を一对の電極で挟んで構成される。電極は、エネルギー貯蔵のための活物質層を有する。活物質層内の電極活物質粒子は、電解質中のイオンとの電子の授受を伴うファラデー反応により容量を発現させ、又は電子の授受を伴わない分極等の非ファラデー反応により容量を発現させる。しかし電極活物質粒子は一般に導電性が低い。そこで、電極活物質粒子に導電性カーボンを複合化し、その複合体を活物質層の構成体とすることが検討されている。
- [0004] 導電性カーボンは、電極の導電性を向上させる。即ち、導電性カーボンは、蓄電デバイスの直流内部抵抗（DCIR）及び等価直列抵抗（ESR）の低下に寄与する。但し、導電性カーボンは、蓄電デバイスのエネルギー密度には寄与しない。従って、複合体に占める導電性カーボンを極力少なくする方がよい。換言すると、良好な導電性を発揮させつつ、単位体積当たりの電極活物質粒子ができるだけ多くする方がよい。そこで、少量でも高い導電性を発揮するカーボンナノチューブが注目されている。カーボンナノチューブと電極活物質粒子の複合体は電極密度を高くできる。更に、この複合体は、

電極密度を高くしても、低いDCIR及びESRを得ることができる。

[0005] しかし電極活物質粒子と電解質とが副反応を起こしてサイクル寿命が低下するとの報告がある。この報告に基づけば、サイクル寿命を向上させるために電極活物質粒子の表面の一部もしくは全部を導電性カーボンで被覆することが望ましい。例えば、 LiCoO_2 等のリチウム複合酸化物の母粒子と、導電剤として作用するアセチレンブラック等の炭素材料の子粒子を圧縮、せん断作用を与えながら混合することによって、複合酸化物の母粒子の表面の一部又は全部を炭素材料の子粒子で被覆している（例えば特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平11-283623号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] アセチレンブラックによって電極活物質粒子の表面の一部又は全部を被覆する案は、カーボンナノチューブと電極活物質粒子の複合体と比較して、サイクル寿命の向上を図ることができる。しかも、カーボンナノチューブと電極活物質粒子の複合体には及ばないものの、電極密度も良好である。

[0008] しかしながら、アセチレンブラックで電極活物質粒子を被覆した複合体は、抵抗の点で、カーボンナノチューブと電極活物質粒子との複合体の特性を下回ってしまい、電極活物質粒子への導電性付与という本来目的からすれば、見劣りするものと言わざるを得ない。このように、サイクル寿命、電極密度、抵抗において高度にバランスが取れた電極が求められるところであるが、未だそのような提案はなされていない。

[0009] 本発明の目的は、良好なサイクル寿命を有し、電極密度が高く、そして低抵抗の電極、及びこの電極の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 発明者らが鋭意検討した結果、酸化処理された導電性カーボンと別の導電

性カーボンとの混合物（以下、その混合物を導電性カーボン混合体とも呼ぶ。）で電極活物質粒子を覆った場合、サイクル寿命及び電極密度が良好であった。しかしながら、DCIR及びESRに関しては、アセチレンブラックで電極活物質粒子を覆った場合と比べても大きく劣るものとなってしまった。そこで、DCIR及びESRを少しでも抑制するために、導電性カーボン混合体で電極活物質粒子を覆って成る活物質複合体に対して、カーボンナノチューブ等の繊維状カーボンを添加した。そうすると、カーボンナノチューブと電極活物質粒子の複合体が奏するDCIR及びESRに近づくどころか、カーボンナノチューブと電極活物質粒子の複合体よりも優れたDCIR及びESRを奏するという知見が得られた。

[0011] 本発明に係る電極は、この知見に基づいてなされたものであり、上記課題を解決すべく、活物質層を有する電極であって、前記活物質層は、電極活物質粒子と、酸化処理された導電性カーボン及び当該酸化処理された導電性カーボンとは別の導電性カーボンからなる導電性カーボン混合体と、繊維状カーボンとを含むこと、を特徴とする。

[0012] このメカニズムは推測であり、このメカニズムに限定されるものではないが、本発明のDCIR及びESRの良好さは、次のように推測される。まず、活物質複合体間は、電極活物質粒子と繊維状カーボンとの複合体と同じく、優れた電子パスである繊維状カーボンによって結ばれる。電極活物質粒子と繊維状カーボンとの複合体の場合、繊維状カーボンと電極活物質粒子というローカルな電子の受け渡しに問題があった。一方、本発明に関する電極活物質粒子は、酸化処理された導電性カーボンと別の導電性カーボンとで成る導電性カーボン混合体によって緻密に被覆され、活物質複合体を形成する。従って、導電性カーボン混合体からは電極活物質粒子に電子を受け渡し易くなっている。そのため、この導電性カーボン混合体が繊維状カーボンから電子をいったん受け取り、この導電性カーボン混合体が電極活物質粒子に電子を受け渡し、以て良好なDCIRとESRが奏するものである。

[0013] よって、前記電極活物質粒子と前記導電性カーボン混合体とは、当該電極

活物質粒子の表面の少なくとも一部が当該導電性カーボン混合体で覆われて、活物質複合体を成し、前記活物質複合体間に前記繊維状カーボンが配置されて、ネットワーク構造物を成すようにしてもよい。

[0014] 前記繊維状カーボンは、カーボンナノチューブとしてもよい。また、前記酸化処理された導電性カーボンは、当該酸化処理された導電性カーボン全体の10質量%以上に親水性部分を含有するようにしてもよい。

[0015] 負極側の電極であり、前記電極活物質粒子は、Si系化合物粒子であるようにしてもよい。Si系化合物粒子は、他の電極活物質粒子と異なり、リチウムイオンの挿入及び脱離に伴う大きな体積変化により、電極破壊、Si系化合物粒子の微粉化、SEIの厚膜化、又はこれらの複合的な要因により、抵抗性を悪化させたり、サイクル数を経ることによる容量維持率の低下させるという問題もある。しかし、おの電極は、この問題も解決でき、良好なサイクル寿命を有し、電極密度が高く、そして低抵抗の電極、及びこの電極の製造方法を提供することができる。

[0016] 前記Si系化合物粒子は、 SiO_x ($0 \leq x < 2$) で表される化合物の粒子であるようにしてもよい。

[0017] また、本発明に係る電極の製造方法は、この知見に基づいてなされたものであり、上記課題を解決すべく、電極活物質粒子と、酸化処理された導電性カーボン及び当該酸化処理された導電性カーボンとは別の導電性カーボンからなる導電性カーボン混合体と、繊維状カーボンとを含むスラリーを作成するスラリー作成工程と、前記スラリーを集電体に塗布する活物質層形成工程と、を含むこと、を特徴とする。

[0018] この製造方法により、酸化処理された導電性カーボンと別の導電性カーボンとが導電性カーボン混合体を成し、電極活物質粒子と導電性カーボン混合体とは、当該電極活物質粒子の表面の少なくとも一部が当該導電性カーボン混合体で覆われて活物質複合体を成し、そして、活物質複合体と繊維状カーボンとは、当該活物質複合体間が当該繊維状カーボンで連絡されてネットワーク構造物を成す。

[0019] 前記スラリー作成工程は、前記導電性カーボン混合体と前記電極活物質粒子とを混合する第1の混合工程と、前記第1の工程により得られた活物質複合体と前記繊維状カーボンとを混合する第2の混合工程と、を含むようにしてもよい。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、電極密度、低抵抗のバランスがとれた電極が得られる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]活物質層内で各物質がとる第1の構造を示す模式図である。

[図2]活物質層内で各物質がとる第2の構造を示す模式図である。

[図3]スラリーの作製方法を示す各種タイミングチャートである。

[図4]実施例1-1の電極のSEM写真である。

[図5]実施例2-1の電極のSEM写真である。

[図6]実施例1-4のサイクル数に応じた容量維持率を示すグラフである。

[図7]実施例3-1のサイクル数に応じた容量維持率を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明に係る電極及び製造方法の実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものでない。

[0023] (電極)

本実施形態に係る電極は蓄電デバイスに用いられる。蓄電デバイスは、電気エネルギーを充放電する受動素子であり、大別すると、一対の電極、及び電極間に介在する電解質とを備えている。本実施形態の電極が用いられる蓄電デバイスとして、例えば、二次電池、電気二重層キャパシタ、レドックスキャパシタ及びハイブリッドキャパシタが挙げられ、一対の電極のうちの正極ないしは陽極又は負極ないしは陰極の一方又は両方に適用される。

[0024] 電極は集電体と活物質層とを備える。集電体は、導電体であり、また活物質層の支持基板ともなる。活物質層は、集電体の片面又は両面に形成される。この活物質層は、エネルギー貯蔵層である。

[0025] 集電体としては、例えば白金、金、ニッケル、アルミニウム、チタン、鋼

、カーボンなどの導電材料が使用される。集電体の形状は、膜状、箔状、板状、網状、エキスパンドメタル状、円筒状などの任意の形状を採用することができる。

[0026] 活物質層には、電極活物質粒子、酸化処理された導電性カーボン（以下、酸化処理カーボンという）、酸化処理カーボンとは別の導電性カーボン、及び繊維状カーボンが含まれる。電極活物質粒子は、電解質中のイオンとの電子の授受を伴うファラデー反応により容量を発現させ、又は電子の授受を伴わない分極等の非ファラデー反応により容量を発現させる。酸化処理カーボン、別の導電性カーボン及び繊維状カーボンは、活物質層の導電助剤である。

[0027] （電極活物質粒子）

二次電池の正極に用いられる電極活物質粒子としては、まず、層状岩塩型 LiMO_2 、層状 Li_2MnO_3 - LiMO_2 固溶体、及びスピネル型 LiM_2O_4 （式中のMは、Mn、Fe、Co、Ni又はこれらの組み合わせを意味する）が挙げられる。これらの具体的な例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{4/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 、 LiFeO_2 、 LiMnO_2 、 Li_2MnO_3 - LiCoO_2 、 Li_2MnO_3 - LiNiO_2 、 Li_2MnO_3 - $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 Li_2MnO_3 - $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 、 Li_2MnO_3 - $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ - $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{3/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_4$ が挙げられる。また、イオウ及び Li_2S 、 TiS_2 、 MoS_2 、 FeS_2 、 VS_2 、 $\text{Cr}_{1/2}\text{V}_{1/2}\text{S}_2$ などの硫化物、 NbSe_3 、 VSe_2 、 NbSe_3 などのセレン化物、 Cr_2O_5 、 Cr_3O_8 、 VO_2 、 V_3O_8 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} などの酸化物の他、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 LiVOPO_4 、 LiV_3O_5 、 LiV_3O_8 、 MoV_2O_8 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、 LiFePO_4 、 $\text{LiFe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{PO}_4$ 、 LiMnPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ などの複合酸化物が挙げられる。

[0028] 二次電池の負極に用いられる活物質の例としては、 Fe_2O_3 、 MnO 、M

NiO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 CoO 、 Co_3O_4 、 NiO 、 Ni_2O_3 、 TiO 、 TiO_2 、 SnO 、 SnO_2 、 SiO 、 SiO_2 、 RuO_2 、 WO 、 WO_2 、 ZnO 等の酸化物、 Sn 、 Si 、 Al 、 Zn 等の金属、 LiVO_2 、 Li_3VO_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などの複合酸化物、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 、 Ge_3N_4 、 Zn_3N_2 、 Cu_3N などの窒化物が挙げられる。

[0029] 電気二重層キャパシタの分極性電極における電極活物質粒子としては、比表面積の大きな活性炭、グラフェン、カーボンナノファイバ、カーボンナノチューブ、フェノール樹脂炭化物、ポリ塩化ビニリデン炭化物、微結晶炭素などの炭素材料が例示される。ハイブリッドキャパシタでは、二次電池のために例示した正極に用いられる活物質を正極のために使用することができ、この場合には負極が活性炭等を用いた分極性電極により構成される。また、二次電池のために例示した負極活物質を負極のために使用することができ、この場合には正極が活性炭等を用いた分極性電極により構成される。

[0030] レドックスキャパシタの正極における電極活物質粒子としては、 RuO_2 、 MnO_2 、 NiO などの金属酸化物を例示することができ、負極における電極活物質粒子としては、 RuO_2 等の活物質と活性炭等の分極性材料により構成される。

[0031] 電極活物質粒子の形状や粒径には限定がない。但し、電極活物質粒子の平均粒径は $2\mu\text{m}$ 超 $25\mu\text{m}$ 以下が好ましい。この比較的大きな平均粒径を有する電極活物質粒子は、それ自体で電極密度を向上させる。電極活物質粒子の平均粒径は、光散乱粒度計を用いた粒度分布の測定における50%径（メディアン径）を意味する。

[0032] また、活物質層には、電極活物質粒子として、 $0.01\sim 2\mu\text{m}$ の平均粒径を有する微小粒子と、該微小粒子と同じ極の活物質として動作可能な $2\mu\text{m}$ より大きく $25\mu\text{m}$ 以下の平均粒径を有する粗大粒子とを混在させることが好ましい。粗大粒子の間に微小粒子が充填されることで、電極密度がさらに増加し、蓄電デバイスのエネルギー密度がさらに向上する。粗大粒子と微小粒子の混在割合は、質量比で80：20～95：5の範囲とすることが好

ましく、90 : 10 ~ 95 : 5 の範囲とすることがより好ましい。

[0033] (酸化処理カーボン)

酸化処理カーボンは、多孔質炭素粉末、ケッチェンブラック、空隙を有するファーネスブラック、カーボンナノファイバ及びカーボンナノチューブのような空隙を有するカーボンを原材料とし、粒子表面に親水性に富む部分を有する。親水性部分の含有量は、酸化処理カーボン全体の10質量%以上であるのが好ましい。親水性部分の含有量が全体の12質量%以上30質量%以下であるのが特に好ましい。

[0034] 親水性部分は、酸化処理によってもたらされ、カーボンにヒドロキシ基、カルボキシ基やエーテル結合が導入された部分、またカーボンの共役二重結合が酸化されて炭素単結合が生成された部分、及び部分的に炭素間結合が切断された部分である。pH 11 のアンモニア水溶液 20 mL に 0.1 g のカーボンを添加し、1 分間の超音波照射を行ない、得られた液を 5 時間放置して固相部分を沈殿させる。沈殿せずに pH 11 のアンモニア水溶液に分散している部分が親水性部分と言える。

[0035] 5 時間放置して固相部分の沈殿させた後、上澄み液を除去した残余部分を乾燥させ、乾燥後の固体の重量を測定する。乾燥後の固体の重量を最初のカーボンの重量 0.1 g から差し引いた重量が、pH 11 のアンモニア水溶液に分散している親水性部分の重量である。そして、親水性部分の重量の最初のカーボンの重量 0.1 g に対する重量比が、カーボンにおける親水性部分の含有量である。

[0036] 酸化処理カーボンは、この比率で親水性部分を有するため、糊状に広がり易くなっており、電極活物質粒子の表面に沿って延び易く、電極活物質粒子の孔の内部に入り込み易く、そして綿密化し易い。そのため、酸化処理カーボンは、電極活物質粒子の表面の 80 % 以上、好ましくは 90 % 以上、特に好ましくは 95 % 以上と接触することができる。尚、糊状とは、倍率 25000 倍で撮影した SEM 写真において、カーボン一次粒径に粒界が認められず、非粒子状の不定形なカーボンが繋がっている状態を意味する。また、被

覆率は、倍率25000倍のSEM写真から算出すればよい。

[0037] 空隙としては、BET法で測定した比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が望ましく、このような空隙を有すると、導電性カーボンに対して酸化処理によって糊状に変化する特性を与えやすくなる。なかでも、原材料としてはケッチェンブラックや空隙を有するファーネスブラックなどの球状の粒子が好ましい。中実のカーボンを原料として酸化処理を行っても糊状に変化する酸化処理カーボンは得られにくい。

[0038] (別の導電性カーボン)

別の導電性カーボンとは、酸化処理カーボンと区別する意味であり、親水性部分の含有量が別の導電性カーボン全体の10質量%未満であり、酸化処理カーボンと比べて糊状に変化し難い。10質量%未満であれば、酸化処理されていても未酸化であってもよい。この別の導電性カーボンは、従来の蓄電デバイスの電極のために使用されているケッチェンブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック、フラーレン、グラフェン、無定形炭素、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化ケッチェンブラック、メソポーラス炭素等が使用される。

[0039] 別の導電性カーボンとしては、粒子形状が球形状であることが好ましく、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック、フラーレン、メソポーラス炭素、及び人造黒鉛を挙げることができる。別の導電性カーボンは、糊状に変化し難く、球形形状を維持するため、糊状の酸化処理カーボンで埋めきれない空間を埋め、電極活物質粒子間を導電物質で密に埋めることができる。また、酸化処理カーボンより高い導電率を有する導電性カーボンが使用されるのが好ましく、特にアセチレンブラックの使用が好ましい。

[0040] (繊維状カーボン)

繊維状カーボンは、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ（以下、CNF）、気相法炭素繊維などの繊維状炭素を挙げることができる。カーボンナノチューブは、グラフェンシートが1層である単層カーボンナノチュ

ーブ（SWCNT）でも、2層以上のグラフェンシートが同軸状に丸まり、チューブ壁が多層をなす多層カーボンナノチューブ（MWCNT）でもよく、それらが混合されていてもよい。

[0041] この繊維状カーボンの外径は、1～150nm、好ましくは1～70nm、さらには1～40nmの範囲にあることが好ましい。また、繊維状カーボンの長さは1～500μm、好ましくは5～400μm、さらには5～200μmの範囲にあるものが好ましい。これら範囲よりも小さいと電極密度が上がりにくくなる。

[0042] また、カーボンナノチューブのグラフェンシートの層数が少ないほど、カーボンナノチューブ自身の容量密度が高いため、層数が50層以下、好ましくは10層以下の範囲のカーボンナノチューブが容量密度の点から好ましい。なお、この繊維状炭素に対しても、繊維状炭素の先端や壁面に穴をあける開口処理や賦活処理を用いても良い。

[0043] カーボンナノチューブは単層であっても多層であってもよいが、本発明においては、単層カーボンナノチューブがより好ましい。単層カーボンナノチューブと多層カーボンナノチューブを同じ重量用いた場合、単層カーボンナノチューブの方が多層カーボンナノチューブより含有するカーボンナノチューブの本数が多い。そのため、活物質複合体間のネットワークをより多く構築でき、DCIRやESRの低減効果がより高まる。多層カーボンナノチューブの含有重量を増やすことで、多層カーボンナノチューブの本数を増やし、単層カーボンナノチューブと同じDCIRやESRの低減効果を得ることも考えられるが、多層カーボンナノチューブの固まりができやすくなり、電極密度が単層カーボンナノチューブと比べて低下してしまう。また、活物質層に含む導電助剤の含有量が一定の場合、多層カーボンナノチューブを多く含有すると、その分、活物質を覆う導電性カーボン混合体の含有量が相対的に低下し、サイクル特性の向上の効果が小さくなる。従って、従来の活物質のサイクル特性を損なうことなく、活物質同士のネットワークを構築し、DCIRやESRの低減するためには、単層カーボンナノチューブが好ましい。

。

[0044] 繊維状カーボンは、活物質層全体の0.01%以上1.0%以下が好ましい。0.01%程度から、DCIRやESRの低減効果が現れ、一方で、1.0%を超えると、活物質の割合が減少し、容量の減少が見られるからである。

[0045] (活物質層の構造)

図1及び図2は、電極活物質粒子、酸化処理カーボン、別の導電性カーボン及び繊維状カーボンが活物質層内で採る構造を示す模式図である。電極活物質粒子1の表面の一部又は全表面は、酸化処理カーボンと別の導電性カーボンの混合体によって被覆されている。酸化処理カーボンと別の導電性カーボンの混合体を導電性カーボン混合体2という。導電性カーボン混合体2と電極活物質粒子1により成り、内殻を電極活物質粒子1とし、外殻を導電性カーボン混合体とする二重殻構造粒子を活物質複合体3という。

[0046] 活物質複合体3において、酸化処理カーボンは、糊状に広がって電極活物質粒子1の表面に付着している。糊状に広がった酸化処理カーボンは、電極活物質粒子1の表面を覆い、また電極活物質粒子1間の間隙部に充填され、また電極活物質粒子1の表面に存在する孔の内部に押し出されて綿密に充填されている。尚、孔には、二次粒子において認められる一次粒子間の間隙を含む。そのため、電極における単位体積あたりの電極活物質粒子1の量が増加し、電極密度が増加する。但し、本発明の電極は、糊状に変化していない酸化処理カーボンを含むことができる。

[0047] また、活物質複合体3において、酸化処理カーボンは、電極活物質粒子1の表面ばかりでなく、別の導電性カーボンの表面も覆っており、別の導電性カーボンを巻き込んで電極活物質粒子1に付着している。換言すれば、別の導電性カーボンは、酸化処理カーボンによって電極活物質粒子1の表面に付着し易くなっている。また、別の導電性カーボンは、酸化処理カーボンに覆われることで凝集が抑制されている。この別の導電性カーボンは、糊状に広がった酸化処理カーボンが充填しきれなかった間隙部を埋め、間隙部内の充

填率を向上させている。

[0048] 好適には、酸化処理カーボンは、50 nm以下の幅の間隙部、50 nm以下の幅の孔内部、またこれらの両方にも存在する。そのため、電極活物質粒子1に対する導電性カーボン混合体2の表面の被覆率が向上し、活物質層全体の導電性が向上し、電極密度が向上する。なお、電極活物質粒子1の間に形成された間隙部の幅とは、隣り合う電極活物質粒子1の間の距離のうち最短の距離を意味し、電極活物質粒子1の表面に存在する孔の幅とは、孔の開口部の対向する点の間の距離のうち最短の距離を意味する。

[0049] この活物質複合体3において、電極活物質粒子1と導電性カーボン混合体2との質量比は、90 : 10 ~ 99.5 : 0.5の範囲であるのが好ましく、95 : 5 ~ 99 : 1の範囲であるのがより好ましい。導電性カーボン混合体2の割合が上述の範囲より少ないと、活物質層の導電度が不足し、また糊状化した酸化処理カーボンによる電極活物質粒子1の被覆率が低下してサイクル特性が低下する傾向がある。また、酸化処理カーボンの割合が上述の範囲より多いと、電極密度が低下し、蓄電デバイスのエネルギー密度が低下する傾向がある。また、導電性カーボン混合体2において、酸化処理カーボンと別の導電性カーボンとの割合は、質量比で、3 : 1 ~ 1 : 3の範囲が好ましく、2.5 : 1.5 ~ 1.5 : 2.5の範囲がより好ましい。

[0050] 図1及び図2に示すように、繊維状カーボン4は、活物質複合体3間を連絡している。即ち、活物質複合体3と繊維状カーボン4は、ネットワーク構造を採る。活物質複合体3と繊維状カーボン4により成る構造物をネットワーク構造物5という。ネットワーク構造物5は、次の2種類を取り得る。

[0051] まず、図1に示すように、多くの導電性カーボン混合体2は、電極活物質粒子1を被覆し、繊維状カーボン4にはあまり付着しておらず、繊維状カーボン4は、活物質複合体3の導電性カーボン混合体2に接触している。また、図2に示すように、導電性カーボン混合体2の一部は、電極活物質粒子1を被覆しているものの、導電性カーボン混合体2の他の一部は繊維状カーボン4の表面にも付着している。繊維状カーボン4に付着した導電性カーボン

混合体 2 が電極活物質粒子 1 に直接接触し、又は繊維状カーボン 4 に付着した導電性カーボン混合体 2 と、電極活物質粒子 1 を被覆した導電性カーボン混合体 2 とが接触している。

[0052] この 2 種類のネットワーク構造物 5 の両方とも、電極の低抵抗化に寄与しているものと推測される。まず、活物質複合体 3 間は、優れた電子パスである繊維状カーボン 4 によって結ばれる。繊維状カーボン 4 によって運ばれた電子の受渡しは、導電性カーボン混合体 2 が担う。繊維状カーボン 4 も導電性カーボン混合体 2 も双方とも炭素を主材としているので、接触面で馴染みやすく、電子受渡しの相性は良い。そして、導電性カーボン混合体 2 は、電極活物質粒子 1 に綿密に付着しているため、繊維状カーボン 4 と電極活物質粒子 1 との間で行われる電子の受渡しと比べて、電極活物質粒子 1 に容易に電子を受け渡す。尚、繊維状カーボン 4 は、活物質層全体の 0.01 質量%以上が好ましい。0.01 質量%程度から、DCIR や ESR の低減効果が現れる。

[0053] このように、導電助剤ではあるが、酸化処理カーボンと別の導電性カーボンは、電極活物質粒子 1 に綿密に付着し、繊維状カーボン 4 は、電極活物質粒子 1 に対して導電性カーボン混合体 2 を介して位置し、また活物質複合体 3 間を連絡させるように位置する。そのため、繊維状カーボン 4 は、主に電極活物質粒子 1 の間近まで電子を運ぶハイウェイとして機能し、酸化処理カーボンと別の導電性カーボンは、電極活物質粒子 1 と繊維状カーボン 4 との電子の受渡しを媒介し、電極活物質粒子 1 に直接電子を受け渡すローカルな受け渡し手として機能する。これにより、繊維状カーボン 4 のみでは成し得ない、また酸化処理カーボンと別の導電性カーボンで被覆された電極活物質粒子 1 のみでは成し得ない低抵抗化が実現される。

[0054] 図 1 に示したネットワーク構造物 5 では、繊維状カーボン 4 への導電性カーボン混合体 2 の付着が少ない。従って、繊維状カーボン 4 の凝集は少なく、電極活物質粒子 1 間の繊維状カーボン 4 を小体積とできる。そのため、電極密度が更に良好となる。一方、図 2 に示したネットワーク構造物 5 では、

図1のネットワーク構造物5と比較すれば、繊維状カーボン4の凝集が起っており、電極密度は下がる。但し、繊維状カーボン4の表面についた導電性カーボン混合体2と、電極活物質粒子1の表面についた導電性カーボン混合体2とが接触し合うため、電子の受渡しが更に良好となり、電極の抵抗が更に下がる。

[0055] ここで、この活物質複合体3を構成する電極活物質粒子1としては、Si系化合物粒子が好適である。Si系化合物粒子は、Si又はSiOといったSiO_x (0 ≤ x < 2) で表される化合物である、Ti又はP等の異種元素がドーピングされていてもよく、更に表面がカーボンによって被覆されていてもよい。

[0056] 特に、電極活物質粒子1としてはSiO粒子が好適である。SiO粒子は、重量当たりの理論上の比容量が大凡2000 mAh g⁻¹、及び作動電位が約0.5 V (vs. Li/Li⁺) である。即ち、グラファイトと比べて比容量が断然大きく、グラファイトと同じく作動電位は低い、作動電位が約0.05 V (vs. Li/Li⁺) のグラファイトのように極端な低さではない。従って、SiO粒子は、入手容易性や環境低負荷性もあり、リチウムイオン二次電池の負極側の電極活物質粒子1や、電気二重層作用を奏する正極と組み合わせたハイブリッドキャパシタの負極側の電極活物質粒子1として注目されている。

[0057] しかし、負極側の電極活物質粒子1として用いられたSi系化合物粒子は、リチウムイオンの挿入及び離脱により膨張及び収縮し、Si系化合物粒子に含まれるSi粒子は約300%の体積変化を有する。そのため、電極が壊れやすく、電極活物質粒子1にクラックが生じて微粉化し易くなる。また、負極側の電極活物質粒子1として用いられたSi系化合物粒子の表面には、SEI (Solid Electrolyte Interphase) が体積する。SEIは、電解液の還元分解により形成される無機リチウム化合物や有機化合物から成る複合体であり、電解液の一定以上の分解を抑制する。このSEIがSi系化合物粒子の膨張及び収縮により破壊され、Si系化

合物粒子の表面に至る電解液のパスが発生すると、SEIが更に生成されていき、Si系化合物粒子の周りのSEIは厚くなりすぎる。

[0058] 従って、Si系化合物粒子を負極側の電極活物質粒子1として用いる場合、電極の破壊、Si系化合物粒子の微粉化、SEIの厚膜化又はこれらの複合的要因によって、DCIRやESRが高くなり、またサイクル数を経るごとに容量が低下していく問題があった。また、負極側の電極活物質粒子1として用いられたSi系化合物粒子は、作動電圧の低さから電解液の分解を引き起こしたり、急速充放電によるリチウム金属の析出などの副反応により、サイクル数を経るごとに容量が低下していく現象も生じる。

[0059] 一方、導電性カーボン混合体2は、電極活物質粒子1に綿密に付着するために、Si系化合物粒子の膨張及び収縮に対抗して破壊され難い。そのため、Si系化合物粒子の膨張及び収縮によって、Si系化合物粒子の表面に至る電解液のパスが発生し難い。このメカニズムは推測であり、またこのメカニズムのみに限られるものではないが、Si系化合物粒子を電極活物質粒子1として用い、導電性カーボン混合体2及び繊維状カーボン4とを含めることによって、Si系化合物粒子を電極活物質粒子1とする電極は、電極密度及び抵抗が良好であり、またサイクル数を経ても容量維持率が低下し難くなる。

[0060] (電極の製造方法)

以上のようなネットワーク構造物5は、第1に、導電性カーボン混合体の作製工程、第2に、活物質層のスラリーの作製工程、そして、第3に、集電体上にスラリーを塗布して圧延する工程を経て作製される。

[0061] (導電性カーボン混合体の作製工程)

酸化処理カーบอนは、カーボン原料の酸化処理により作製される。公知の酸化方法が特に限定なく使用できる。例えば、酸又は過酸化水素の溶液中でカーボン原料を処理することにより、酸化処理カーボンが得られる。酸としては、硝酸、硝酸硫酸混合物、次亜塩素酸水溶液等が使用できる。また、カーボン原料を酸素含有雰囲気、水蒸気、二酸化炭素中で加熱することにより

、酸化処理カーボンが得られる。さらに、カーボン原料の酸素含有雰囲気中でのプラズマ処理、紫外線照射、コロナ放電処理、グロー放電処理により、酸化処理カーボンを得ることができる。酸化処理の強度を強めていくと、親水性部分の割合が増加する。

[0062] 全体の10質量%以上の親水性部分を含む酸化処理カーボンは、

- (a) 空隙を有するカーボン原料を酸で処理する工程、
- (b) 酸処理後の生成物と遷移金属化合物とを混合する工程、
- (c) 得られた混合物を粉砕し、メカノケミカル反応を生じさせる工程、
- (d) メカノケミカル反応後の生成物を非酸化雰囲気中で加熱する工程、

及び、

(e) 加熱後の生成物から、上記遷移金属化合物及び／又はその反応生成物を除去する工程

を含む製造方法によって、好適に得ることができる。

[0063] (a) 工程では、空隙を有するカーボン原料、好ましくはケッチェンブラックを酸に浸漬して放置する。この浸漬の際に超音波を照射しても良い。酸としては、硝酸、硝酸硫酸混合物、次亜塩素酸水溶液等のカーボンの酸化処理に通常使用される酸を使用することができる。浸漬時間は酸の濃度や処理されるカーボン原料の量などに依存するが、一般に5分～5時間の範囲である。酸処理後のカーボンを十分に水洗し、乾燥した後、(b) 工程において遷移金属化合物と混合する。

[0064] (b) 工程においてカーボン原料に添加される遷移金属化合物としては、遷移金属のハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩等の無機金属塩、ギ酸塩、酢酸塩、蔞酸塩、メトキシド、エトキシド、イソプロポキシド等の有機金属塩、或いはこれらの混合物を使用することができる。これらの化合物は、単独で使用しても良く、2種以上を混合して使用しても良い。異なる遷移金属を含む化合物を所定量で混合して使用しても良い。また、反応に悪影響を与えない限り、遷移金属化合物以外の化合物、例えば、アルカリ金属化合物を共に添加しても良い。酸化処理カーボンは、蓄電デバイスの電極の製造に

において、電極活物質粒子と混合されて使用されることから、活物質を構成する元素の化合物をカーボン原料に添加すると、活物質に対して不純物となりうる元素の混入を防止することができるため好ましい。

[0065] (c) 工程では、(b) 工程で得られた混合物を粉砕し、メカノケミカル反応を生じさせる。この反応のための粉砕機の例としては、ライカイ器、石臼式摩砕機、ボールミル、ビーズミル、ロッドミル、ローラミル、攪拌ミル、遊星ミル、振動ミル、ハイブリダイザー、メカノケミカル複合化装置及びジェットミルを挙げることができる。粉砕時間は、使用する粉砕機や処理されるカーボンの量などに依存し、厳密な制限が無いが、一般には5分～3時間の範囲である。(d) 工程は、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気などの非酸化雰囲気中で行われる。加熱温度及び加熱時間は使用される遷移金属化合物に応じて適宜選択される。続く(e) 工程において、加熱後の生成物から遷移金属化合物、及び／又は、遷移金属化合物の反応生成物を酸で溶解する等の手段により除去した後、十分に洗浄し、乾燥することにより、全体の10質量%以上の親水性部分を含む酸化処理カーボンを得ることができる。

[0066] この製造方法では、(c) 工程において、遷移金属化合物がメカノケミカル反応によりカーボン原料の酸化を促進するように作用し、カーボン原料の酸化が迅速に進む。この酸化によって、全体の10質量%以上の親水性部分を含む酸化処理カーボンが得られる。

[0067] このようにして作製された酸化処理カーボンに対して別の導電性カーボンを乾式混合することで、導電性カーボン混合体を得る。乾式混合では、ライカイ器、石臼式摩砕機、ボールミル、ビーズミル、ロッドミル、ローラミル、攪拌ミル、遊星ミル、振動ミル、ハイブリダイザー、メカノケミカル複合化装置及びジェットミルを使用することができる。

[0068] この乾式混合の過程で、別の導電性カーボンの表面に酸化処理カーボンが付着し、酸化処理カーボンの糊状化が部分的に進行して、少なくとも一部が糊状に変化した酸化処理カーボンが別の導電性カーボンの表面に付着した導電性カーボン混合体を得られる。

[0069] (活物質層のスラリーの作製工程)

活物質層のスラリーは、ネットワーク構造物の材料源となる電極活物質粒子、導電性カーボン混合体、及び繊維状カーボンが含まれ、またバインダ、溶媒及び希釈液が更に含まれる。希釈液は最後に加えられる。他の混合要素の混合順番や混合方式に特に限定はない。但し、図1に示した電極密度を重視して、繊維状カーボン4への導電性カーボン混合体2の付着が少ないネットワーク構造物を主として活物質層に含めるか、図2に示した低抵抗を重視して、繊維状カーボン4にも導電性カーボン混合体2の付着が図1に示す場合より多いネットワーク構造物を主として活物質層に含めるか、何れとするかによって好ましい手順が異なる。

[0070] 図3は、各種スラリー作製方法を示すタイミングチャートである。図3の(a)～(c)は、図1に示したネットワーク構造物を主目的の生成物とし、図3の(d)～(f)は、図2に示したネットワーク構造物を主目的の生成物とする。

[0071] 図3の(a)～(c)の製造方法では、大別すると、導電性カーボン混合体と電極活物質粒子とを混合することで活物質複合体を生成した後、この活物質複合体に繊維状カーボンを加えて更に混合している。導電性カーボン混合体を電極活物質粒子に付着させることを優先したものであり、電極活物質粒子を被覆する導電性カーボン混合体は十分であり、繊維状カーボンに付着する導電性カーボン混合体は少なく凝集しにくい。

[0072] 図3の(d)～(f)の製造方法では、電極活物質粒子に対して導電性カーボン混合体と繊維状カーボンは同時に混合されるか、又は繊維状カーボンのほうが先に電極活物質粒子と混合される。導電性カーボン混合体の電極活物質粒子と繊維状カーボンへの接触機会は同等であり、繊維状カーボンに導電性カーボン混合体が付着して凝集し易くなるが、電極活物質粒子と繊維状カーボンの両方に導電性カーボン混合体が付着する。

[0073] (第1スラリー製造方法)

図3の(a)の製造方法では、導電性カーボン混合体と電極活物質粒子と

の乾式混合と、繊維状カーボンとバインダと溶媒の湿式混合を別々に行ってから、両混合物を一つに混ぜ合わせる湿式混合を行う。

[0074] 導電性カーボン混合体と電極活物質粒子との乾式混合では、酸化処理カーボンが電極活物質粒子の表面に付着して表面を覆うため、電極活物質粒子の凝集が抑制される。また、混合の過程で酸化処理カーボンに及ぼされる圧力により、酸化処理カーボンの少なくとも一部が糊状に広がって電極活物質粒子の表面が部分的に覆われ、これにより活物質複合体が生成される。

[0075] 電極活物質粒子の平均粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ より大きく $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると、酸化処理カーボンとの混合の過程で、その押圧力により酸化処理カーボンの糊状化を促進させる。また、電極活物質粒子を微小粒子と粗大粒子とで構成している場合、酸化処理カーボンが粗大粒子のみならず、微小粒子の表面にも付着して表面を覆うため、電極活物質粒子の凝集を抑制することができ、電極活物質粒子と酸化処理カーボンとの混合状態を均一化させることができる。

[0076] 繊維状カーボンとバインダと溶媒の湿式混合では、繊維状カーボンを予め分散させた分散液を用いることが望ましい。繊維状カーボンと混合するバインダとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリフッ化ビニル、カルボキシメチルセルロースなどの公知のバインダが使用される。バインダの含有量は、電極材料の総量に対して $1\sim 30$ 質量%であるのが好ましい。 1 質量%以下であると活物質層の強度が十分でなく、 30 質量%以上であると、電極の放電容量が低下する、内部抵抗が過大になるなどの不都合が生じる。溶媒としては、N-メチルピロリドン等の電極材料中の他の構成要素に悪影響を及ぼさない溶媒を特に限定なく使用することができる。混合物中の各構成要素が均一に混合されれば、溶媒の量には特に限定がない。

[0077] 湿式混合時間は、混合物の合計量や使用する混合装置により変化するが、一般には $1\sim 60$ 分の間である。また、バインダ及び溶媒との混練方法には特別な限定がなく、乳鉢を用いて手混合によって行なってもよく、攪拌機、

ホモジナイザー等の公知の湿式混合装置を用いて行ってもよい。混合物が均一に混合されれば、混合時間は短くても問題が無い。但し、湿式混合によって繊維状カーボンを微細化することが好ましく、この点において公知の湿式混合装置を用いるのがよい。繊維状カーボンは、電極密度の向上のため、長さ20nm～200nmまで微細化することが好ましい。

[0078] そして、湿式混合により得られた混合液と乾式混合により得られた活物質複合体とを混合し、更に湿式混合する。湿式混合の後、繊維状カーボンとバインダとの湿式混合の際に用いた溶媒を更に加えることで混合液を希釈して、スラリーを塗布し易い粘度に調整する。

[0079] （第2スラリー製造方法）

図3の（b）の製造方法では、導電性カーボン混合体と電極活物質粒子との乾式混合を行い、これによって活物質複合体を生成し、バインダと溶媒を加えて湿式混合に移行する。湿式混合を終えた後、繊維状カーボンの分散液を前記湿式混合によって得られた混合液に加える。またバインダと共に加えた溶媒を更に加えることで混合液を希釈し、スラリーを塗布し易い粘度に調整する。

[0080] （第3スラリー製造方法）

図3の（c）の製造方法では、バインダと導電性カーボン混合体と溶媒との湿式混合を行い、この導電性カーボン混合体を含む混合液に電極活物質粒子を加えて湿式混合を続行し、これにより活物質複合体を生成する。湿式混合を終えた後、繊維状カーボンの分散液を前記湿式混合によって得られた混合液に加える。またバインダと導電性カーボン混合体と共に加えた溶媒を更に加えることで混合液を希釈し、スラリーを塗布し易い粘度に調整する。

[0081] （第4スラリー製造方法）

図3の（d）の製造方法では、導電性カーボン混合体と繊維状カーボンの分散液とバインダと溶媒の湿式混合を行ってから、電極活物質粒子を加えて湿式混合を続行する。そして、繊維状カーボンとバインダと導電性カーボン混合体の湿式混合の際に用いた溶媒を更に加えることで前記湿式混合によっ

て得られた混合液を希釈して、スラリーを塗布し易い粘度に調整する。

[0082] 最初に導電性カーボン混合体と繊維状カーボンとが接触するため、繊維状カーボンの表面に導電性カーボン混合体が付着する。繊維状カーボンに付着していない導電性カーボン混合体は、電極活物質粒子を加えた湿式混合の段階で電極活物質粒子の表面に付着する。また、繊維状カーボンの表面に導電性カーボン混合体は、繊維状カーボンに付着したまま、更に電極活物質粒子、又は電極活物質粒子に付着した導電性カーボン混合体に付着する。混合の過程で酸化処理カーボンに及ぼされる圧力により、導電性カーボン混合体に付着した酸化処理カーボンも糊状に広がって、電極活物質粒子と繊維状カーボンを一体的に接続する。

[0083] (第5スラリー製造方法)

図3の(e)の製造方法では、電極活物質粒子と導電性カーボン混合体と繊維状カーボンの分散液とバインダと溶媒の湿式混合を行う。そして、湿式混合の際に用いた溶媒を更に加えることで前記湿式混合によって得られた混合液を希釈して、スラリーを塗布し易い粘度に調整する。

[0084] 導電性カーボン混合体は、繊維状カーボンと電極活物質粒子に対して同時に接触するため、繊維状カーボンの表面にも電極活物質粒子の表面にも付着する。混合の過程で酸化処理カーボンに及ぼされる圧力により、導電性カーボン混合体に付着した酸化処理カーボンも糊状に広がって、電極活物質粒子と繊維状カーボンを一体的に接続する。

[0085] (第6スラリー製造方法)

図3の(f)の製造方法では、導電性カーボン混合体とバインダと溶媒の湿式混合と、繊維状カーボンの分散液と電極活物質粒子の湿式混合とを別々に行い、両混合物を加えて更に湿式混合を行う。そして、導電性カーボン混合体とバインダと溶媒の湿式混合の際に用いた溶媒を更に加えることで混合液を希釈して、スラリーを塗布し易い粘度に調整する。

[0086] 導電性カーボン混合体は、混合済みの繊維状カーボンと電極活物質粒子に対して加えられるため、繊維状カーボンと電極活物質粒子とに同時に接触す

るため、繊維状カーボンの表面にも電極活物質粒子の表面にも付着する。混合の過程で酸化処理カーボンに及ぼされる圧力により、導電性カーボン混合体に付着した酸化処理カーボンも糊状に広がって、電極活物質粒子と繊維状カーボンを一体的に接続する。

[0087] (集電体上にスラリーを塗布して圧延する工程)

集電体上に活物質層のスラリーを塗布して乾燥させた後、活物質層に圧延処理により圧力を印加して電極を得る。活物質層に圧力を加えていくと、少なくとも一部が糊状に変化した酸化処理カーボンがさらに広がって、活物質粒子の表面を覆いながら緻密化し、活物質粒子が互いに接近し、これに伴って糊状に変化した酸化処理カーボンが活物質粒子の表面を覆いながら隣り合う活物質粒子の間に形成される間隙部ばかりでなく活物質粒子の表面に存在する孔の内部にも押し出されて緻密に充填される。そのため、電極における単位体積あたりの活物質量が増加し、電極密度が増加する。また、緻密に充填された糊状の酸化処理カーボンは、導電剤として機能するのに十分な導電性を有する。

[0088] また、活物質層に圧力を加えていくと、電極活物質粒子上の酸化処理カーボンが圧延により糊状に広がる過程で、一部は活物質複合体間に存在する繊維状カーボンにも到達し、更に一部は電極活物質粒子と繊維状カーボンの両方に付着し続ける。そのため、圧延処理終了後も一部の酸化処理カーボンは電極活物質粒子と繊維状カーボンとの間で張り広がった状態を維持する。そうすると、繊維状カーボンと電極活物質粒子との間で電子を媒介する役割が大きくなり、低抵抗化が促進する。電極活物質粒子と繊維状カーボンの両方に酸化処理カーボンが付着している場合、圧延によって酸化処理カーボンが電極活物質粒子と繊維状カーボンとの間で張り広がる可能性が高くなり、低抵抗化が更に促進される。

[0089] また、電極活物質粒子の粗大粒子は、圧延工程で酸化処理カーボンを好適に押圧し、迅速に酸化処理カーボンを糊状に変化させて緻密化させる作用を有し、したがって電極密度を増加させ、蓄電デバイスのエネルギー密度を向

上させる。また、圧延工程で電極活物質粒子の微小粒子が少なくとも一部が糊状化した酸化処理カーボンを押圧しながら、糊状に広がった酸化処理カーボンと共に隣り合う粗大粒子の間に形成される間隙部に押し出させて充填されるため、電極密度がさらに増加し、蓄電デバイスのエネルギー密度がさらに向上する。

[0090] 尚、活物質層の乾燥は、必要に応じて減圧・加熱して溶媒を除去すれば良い。圧延処理により活物質層に加えられる圧力は、一般には $50000 \sim 1000000 \text{ N/cm}^2$ 、好ましくは $100000 \sim 500000 \text{ N/cm}^2$ の範囲である。また、圧延処理の温度には特別な制限がなく、処理を常温で行っても良く加熱条件下で行っても良い。

実施例

[0091] 以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

[0092] (実施例 1-1)

60%硝酸300mlにケッチェンブラック（商品名EC300J、ケッチェンブラックインターナショナル社製、BET比表面積 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ ）10gを添加し、得られた液に超音波を10分間照射した後、ろ過してケッチェンブラックを回収した。回収したケッチェンブラックを3回水洗し、乾燥することにより、酸処理ケッチェンブラックを得た。

[0093] この酸処理ケッチェンブラック3gと、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})$ を21.98gと、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ を0.77gと、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を1.10gと、 CH_3COOH を1.32gと、 H_3PO_4 を1.31gと、蒸留水120mlとを混合し、得られた混合液をスターラーで1時間攪拌した後、空气中 100°C で蒸発乾固させて混合物を採集した。次いで、得られた混合物を振動ボールミル装置に導入し、 20 Hz で10分間の粉碎を行なった。粉碎後の粉体を、窒素中 700°C で3分間加熱し、酸化処理したケッチェンブラックに LiFePO_4 が担持された複合体を得た。

[0094] 濃度30%の塩酸水溶液100mlに、得られた複合体1gを添加し、得

られた液に超音波を15分間照射させながら複合体中の LiFePO_4 を溶解させ、残った固体をろ過し、水洗し、乾燥させた。乾燥後の固体の一部を、TG分析により空气中900℃まで加熱し、重量損失を測定した。重量損失が100%、すなわち LiFePO_4 が残留していないことが確認できるまで、上述の塩酸水溶液による LiFePO_4 の溶解、ろ過、水洗及び乾燥の工程を繰り返し、 LiFePO_4 が除去された酸化処理カーボンを得た。

[0095] 次いで、得られた酸化処理カーボンの0.1gをpH11のアンモニア水溶液20mlに添加し、1分間の超音波照射を行なった。得られた液を5時間放置して固相部分を沈殿させた。固相部分の沈殿後、上澄み液を除去した残余部分を乾燥させ、乾燥後の固体の重量を測定した。乾燥後の固体の重量を最初の酸化処理カーボンの重量0.1gから差し引いた重量の最初の酸化処理カーボンの重量0.1gに対する重量比を、酸化処理カーボンにおける「親水性部分」の含有量とした。その結果、酸化処理カーボンにおける親水性部分の重量比は、15質量%であった。

[0096] 次に、得られた酸化処理カーボンと、この酸化処理カーボンとは別の導電性カーボンであるアセチレンブラックとを混合した。つまり、得られた酸化処理カーボンとアセチレンブラック（一次粒子径40nm）とを1:1の質量比でボールミルに導入し、乾式混合して、導電性カーボン混合体を得た。

[0097] この導電性カーボン混合体を利用して、実施例1-1の電極は、図3の(a)に示した第1スラリー製造方法で作製した。即ち、図1のネットワーク構造物を目的生成物とした。

[0098] 即ち、得られた導電性カーボン混合体の1.94質量部と、電極活物質粒子として96質量部の市販の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子（平均粒径5 μm ）とを加えて乾式混合を行い、これにより活物質複合体を生成した。一方、繊維状カーボンとして0.06質量部の単層カーボンナノチューブ分散液（OCSiAI社、製品名：TUBALL BATT）と、バインダとして2質量部のポリフッ化ビニリデンとを、適量のN-メチルピロリドン溶媒に添加し、湿式混合した。そして、乾式混合により得られた活物質複合体

を、湿式混合により得られた混合液に添加し、更に湿式混合を続行した。

[0099] 次に、混合液をN-メチルピロリドンで希釈してスラリーを形成した。このスラリーをアルミニウム箔上に塗布して乾燥した後、圧延処理を施して、電極を得た。

[0100] 図4の(a)は、この実施例1-1の電極の倍率10k倍のSEM写真であり、(b)は、(a)のSEM写真に写る活物質複合体と繊維状カーボンとを区別する加工を行ったSEM写真である。写真中、破線が活物質複合体の縁取りであり、実線が繊維状カーボンの軸を示している。図4に示すように、電極活物質粒子は導電性カーボン混合体に覆われており、活物質複合体が形成されていることがわかる。そして、活物質複合体間を繋ぐようにカーボンナノチューブが延在し、ネットワーク構造物が形成されていることがわかる。

[0101] (実施例2-1)

実施例1-1の導電性カーボン混合体を利用して、実施例2-1の電極は、図3の(d)に示した第4スラリー製造方法で作製した。即ち、図2のネットワーク構造物を目的生成物とした。

[0102] 具体的には、得られた導電性カーボン混合体を1.94質量部と、繊維状カーボンとして0.06質量部の単層カーボンナノチューブ分散液(OC Si AI社、製品名:TUBALL BATT)と、バインダとして2重量部のポリフッ化ビニリデンとを、適量のN-メチルピロリドン溶媒に添加し、湿式混合した。その後、電極活物質粒子として96質量部の市販の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 粒子(平均粒径 $5\mu\text{m}$)を加えて湿式混合を続行した。

[0103] 次に、混合液をN-メチルピロリドンで希釈してスラリーを形成した。このスラリーをアルミニウム箔上に塗布して乾燥した後、圧延処理を施して、電極を得た。

[0104] 図5の(a)は、この実施例2-1の電極の倍率10k倍のSEM写真であり、(b)は、(a)のSEM写真に写る活物質複合体と繊維状カーボン

とを区別する加工を行ったSEM写真である。写真中、破線が活物質複合体の縁取りであり、実線が繊維状カーボンの軸を示している。図5に示すように、電極活物質粒子は導電性カーボン混合体に覆われており、活物質複合体が形成されていることがわかる。そして、活物質複合体間を繋ぐようにカーボンナノチューブが延在し、ネットワーク構造物が形成されていることがわかる。

[0105] (実施例1-2)

実施例1-2の電極は、実施例1-1の導電性カーボン混合体を利用し、かつ、電極活物質粒子として $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）に変更して、図3の（a）に示した第1スラリー製造方法で作製された。即ち、実施例1と同じ図1のネットワーク構造物を目的生成物とした。

[0106] 具体的には、得られた導電性カーボン混合体の1.94質量部と、電極活物質粒子として96質量部の市販の $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）を加えて乾式混合を行い、これにより活物質複合体を生成した。一方、繊維状カーボンとして0.06質量部の単層カーボンナノチューブ分散液（OCSIA社、製品名：TUBALL BATT）と、バインダとして2重量部のポリフッ化ビニリデンとを、適量のN-メチルピロリドン溶媒に添加し、湿式混合した。そして、乾式混合により得られた活物質複合体を、湿式混合により得られた混合液に添加し、更に湿式混合を続行した。

[0107] 次に、混合液をN-メチルピロリドンで希釈してスラリーを形成した。このスラリーをアルミニウム箔上に塗布して乾燥した後、圧延処理を施して、電極を得た。

[0108] (実施例1-3)

実施例1-1の導電性カーボン混合体を利用して、実施例1-3の電極は、図3の（b）に示した第2スラリー製造方法で作製された。即ち、実施例1-1と同じ図1のネットワーク構造物を目的生成物とした。

[0109] 具体的には、得られた導電性カーボン混合体の1.94質量部と、電極活物質粒子として96質量部の市販の $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）を加えて乾式混合を行った。次に、乾式混合の結果物と、バインダとして2重量部のポリフッ化ビニリデンとを、適量のN-メチルピロリドン溶媒に添加し、湿式混合した。湿式混合の結果物に、繊維状カーボンとして0.06質量部の単層カーボンナノチューブ分散液（OCSiAI社、製品名：TUBALL BATT）を加え、N-メチルピロリドンで希釈してスラリーを形成した。このスラリーをアルミニウム箔上に塗布して乾燥した後、圧延処理を施して、電極を得た。

[0110] （実施例1-4）

実施例1-1の導電性カーボン混合体を利用して、実施例1-4の電極は、図3の（c）に示した第3スラリー製造方法で作製された。即ち、実施例1-1と同じ図1のネットワーク構造物を目的生成物とした。

[0111] 具体的には、得られた導電性カーボン混合体の1.94質量部と、バインダとして2重量部のポリフッ化ビニリデンとを、適量のN-メチルピロリドン溶媒に添加し、湿式混合した。次に、乾式混合の結果物に、電極活物質粒子として96質量部の市販の $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）を加えて湿式混合を続行し、これにより活物質複合体を生成した。そして、湿式混合の結果物に、繊維状カーボンとして0.06質量部の単層カーボンナノチューブ分散液（OCSiAI社、製品名：TUBALL BATT）を加え、N-メチルピロリドンで希釈してスラリーを形成した。このスラリーをアルミニウム箔上に塗布して乾燥した後、圧延処理を施して、電極を得た。

[0112] （実施例2-2）

実施例2-2の電極は、実施例1-1の導電性カーボン混合体を利用し、かつ、電極活物質粒子として $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）に変更して、図3の（d）に示した第4スラリー製造方法で作製した。即ち、図2のネットワーク構造物を目的生成物とした。

[0113] 具体的には、得られた導電性カーボン混合体を1.94質量部と、繊維状カーボンとして0.06質量部の単層カーボンナノチューブ分散液（OCS i A I社、製品名：TUBALL BATT）と、バインダとして2重量部のポリフッ化ビニリデンとを、適量のN-メチルピロリドン溶媒に添加し、湿式混合した。その後、電極活物質粒子として96質量部の市販の $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）を加えて湿式混合を続行した。

[0114] 次に、混合液をN-メチルピロリドンで希釈してスラリーを形成した。このスラリーをアルミニウム箔上に塗布して乾燥した後、圧延処理を施して、電極を得た。

[0115] （実施例2-3）

実施例1-1の導電性カーボン混合体を利用して、実施例2-3の電極は、図3の（e）に示した第5スラリー製造方法で作製した。即ち、実施例2-1と同じ図2のネットワーク構造物を目的生成物とした。

[0116] 具体的には、電極活物質粒子として96質量部の市販の $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）と、得られた導電性カーボン混合体の1.94質量部と、繊維状カーボンとして0.06質量部の単層カーボンナノチューブ分散液（OCS i A I社、製品名：TUBALL BATT）と、バインダとして2重量部のポリフッ化ビニリデンとを、適量のN-メチルピロリドン溶媒に添加し、湿式混合した。そして、N-メチルピロリドンで希釈してスラリーを形成した。このスラリーをアルミニウム箔上に塗布して乾燥した後、圧延処理を施して、電極を得た。

[0117] （実施例2-4）

実施例1-1の導電性カーボン混合体を利用して、実施例2-4の電極は、図3の（f）に示した第6スラリー製造方法で作製した。即ち、実施例2-1と同じ図2のネットワーク構造物を目的生成物とした。

[0118] 具体的には、電極活物質粒子として96質量部の市販の $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）と、繊維状カーボンとして0.06質

量部の単層カーボンナノチューブ分散液（OCSiAI社、製品名：TUB ALL BATT）とを加えて乾式混合を行った。また別に、得られた導電性カーボン混合体の1.94質量部と、バインダとして2重量部のポリフッ化ビニリデンとを、適量のN-メチルピロリドン溶媒に添加し、湿式混合を行った。そして、両混合物を加えて更に湿式混合を行い、N-メチルピロリドンで希釈してスラリーを形成した。このスラリーをアルミニウム箔上に塗布して乾燥した後、圧延処理を施して、電極を得た。

[0119] （諸特性の評価1）

実施例1-2～1-4及び実施例2-2～2-4の電極の正極密度を計測した。正極密度は、電極を 1.5 t/cm^3 で3回プレスした後、 1 cm^2 に切断し、重量及び厚みを計測した。そこから、集電体であるアルミニウム箔の重量と厚みを差し引き、密度計算を行った。

[0120] また、実施例1-2～1-4及び実施例2-2～2-4の電極のDCIRを計測した。DCIRの測定のために次の通りにしてリチウムイオン二次電池のラミネートセルを作製した。即ち、銅箔にグラファイトを付着させた対極を用意し、電極間にポリエチレンテレフタレート（PET）製のセパレータを介在させた。電解液としては、1Mの LiPF_6 のエチレンカーボネート／ジエチルカーボネート1：1溶液を用いた。そして、 25°C 及び 1.0 C の充電レートで定電流充電を行い、次に 25°C 及び 1 C の放電レートで定電流放電を行い、放電カーブを測定した。この放電カーブからDCIRを測定した。

[0121] また、実施例1-2～1-4及び実施例2-2～2-4の電極のESRを計測した。ESRの測定のために次の通りにしてリチウムイオン二次電池のラミネートセルを作製した。即ち、銅箔にグラファイトを付着させた対極を用意し、電極間にポリエチレンテレフタレート（PET）製のセパレータを介在させた。電解液としては、1Mの LiPF_6 のエチレンカーボネート／ジエチルカーボネート1：1溶液を用いた。そして、充電深度（SOC）が50%になるまで 0.5 C の充電レートで定電流充電を行い、次に交流インピ

ーダンス測定で1 kHzの値を測定した。

[0122] 尚、比較対象として次の比較例1～3の電極を作製し、各実施例と同じ条件で電極密度、DCIR及びESRを計測した。比較例1の電極では、導電性カーボン混合体に代えて2質量部のアセチレンブラックを用いた。また、比較例1の電極では、カーボンナノチューブ等の繊維状カーボンは未添加とした。比較例1の電極において、その他の組成、組成比及び作製方法は、実施例1-1と同じである。比較例2の電極では、実施例1-1と同じ導電性カーボン混合体の添加量を2質量部とし、カーボンナノチューブ等の繊維状カーボンは未添加した。比較例2の電極において、その他の組成、組成比及び作製方法は、実施例1-1と同じである。また、比較例3の電極では、導電性カーボン混合体は未添加とし、導電助剤は0.06質量部のカーボンナノチューブのみとした。比較例3の電極において、その他の組成、組成比及び作製方法は、実施例1-1と同じである。比較例4の電極では、導電性カーボン混合体に代えて1.94質量部のアセチレンブラックを用いた。その他の組成、組成比及び作製方法は、実施例1-1と同じである。

[0123] 実施例1-2～1-4、2-2～2-4、及び比較例1～4の電極の諸特性を下記表1に示す。

(表1)

	スラリー 製造方法	活物質層組成				活物質 構造	電気的特性		
		電極 活物質 粒子	導電性 カーボン 混合体	繊維状 カーボン	バインダ		電極密度 (g/cc)	DCIR (Ω)	ESR at 1kHz (Ω)
実施例 1-2	図3(a)	96	1.94	0.06	2	図1	3.89	9.85	2.83
実施例 1-3	図3(b)	96	1.94	0.06	2	図1	3.75	9.65	2.82
実施例 1-4	図3(c)	96	1.94	0.06	2	図1	3.84	9.41	2.80
実施例 2-2	図3(d)	96	1.94	0.06	2	図2	3.52	8.35	2.62
実施例 2-3	図3(e)	96	1.94	0.06	2	図2	3.48	8.68	2.63
実施例 2-4	図3(f)	96	1.94	0.06	2	図2	3.52	8.50	2.50
比較例 1		96	2.00		2		3.45	10.00	3.45
比較例 2		96	2.00		2		3.78	12.92	5.17
比較例 3		97.94		0.06	2		3.74	9.88	3.20
比較例 4		96	1.94	0.06	2		3.35	9.60	2.70

[0124] 表1に示すように、実施例1-2～1-4の電極は、電極密度の点で、比較例1、比較例3及び比較例4を上回り、比較例2と同等以上であった。更に、実施例1-2～1-4の電極は、DCIR及びESRの点で、比較例2はもちろん、比較例3よりも低抵抗を示した。実施例1-2～1-4の電極は、図3の(a)～(c)で示される第1～第3スラリー製造方法に従い、図1で示されるネットワーク構造物で活物質層を形成したものである。比較例2は導電性カーボン混合体と電極活物質粒子による活物質複合体で活物質層が形成され、活物質複合体はネットワーク構造を採っていない。

[0125] 実施例2-2～2-4の電極は、比較例2及び比較例3の電極密度を下回るものの、比較例1の電極密度よりは高く、良好な電極密度を有していた。

また、実施例 2-2～2-4 の電極は、DCIR 及び ESR の点で、比較例 2 はもちろん、比較例 3 よりも低抵抗を示し、更には実施例 1-2～1-4 よりも低抵抗を示した。実施例 2-2～2-4 の電極は、図 3 の (d)～(f) で示される第 4～第 6 スラリー製造方法に従い、図 2 で示されるネットワーク構造物で活物質層を形成したものである。

[0126] 以上より、電極活物質粒子と、酸化処理カーボンと、導電性カーボンとは別の導電性カーボンと、繊維状カーボンとを含むスラリーを作成し、スラリーを集電体に塗布する製造方法により、酸化処理カーボンと別の導電性カーボンとが導電性カーボン混合体を成し、電極活物質粒子と導電性カーボン混合体とは、当該電極活物質粒子の表面の少なくとも一部が当該導電性カーボン混合体で覆われて、活物質複合体を成し、活物質複合体と繊維状カーボンとは、当該活物質複合体間が当該繊維状カーボンで連絡されて、ネットワーク構造物を成すことが確認された。

[0127] そして、このネットワーク構造物で形成された活物質層を有する電極は、電極密度及び抵抗が良好であり、特に抵抗に関してはカーボンナノチューブを導電助剤として含有させたケースを超えて良好となることが確認された。

[0128] また、スラリー作成工程では、酸化処理カーボンと別の導電性カーボンとの導電性カーボン混合体に電極活物質粒子を加えて混合した上で、この活物質複合体に繊維状カーボンを加えて混合する製造方法により、電極活物質粒子には多くの導電性カーボン混合体が付着し、一方繊維状カーボンに対する導電性カーボン混合体の付着量が少ないネットワーク構造物が得られることが確認された。

[0129] そして、電極活物質粒子には多くの導電性カーボン混合体が付着し、一方繊維状カーボンに対する導電性カーボン混合体の付着量が少ないネットワーク構造物によれば、電極が特に高い電極密度を有することが確認された。

[0130] また、スラリー作成工程では、導電性カーボン混合体と繊維状カーボンを同時に電極活物質粒子に対して加え、又は先に繊維状カーボンと電極活物質粒子とを混合した後に導電性カーボン混合体を加える製造方法により、電極

活物質粒子にも繊維状カーボンにも導電性カーボン混合体が付着するネットワーク構造物が得られることが確認された。

[0131] そして、電極活物質粒子にも繊維状カーボンにも導電性カーボン混合体が付着するネットワーク構造物によれば、電極が特に低い抵抗を有することが確認された。

[0132] (サイクル特性1)

実施例1-4、比較例1乃至4のサイクル毎の容量維持率を計測した。容量維持率の測定のために次の通りにしてリチウムイオン二次電池のラミネートセルを作製した。即ち、銅箔にグラファイトを付着させた対極を用意し、電極間にポリエチレンテレフタレート(PET)製のセパレータを介在させた。電解液としては、1MのLiPF₆のエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート1:1溶液を用いた。そして、リチウムイオン二次電池を1Cで4.2Vまで定電流充電した後、電流が0.02CAになるまで定電圧電流で充電した。その後、1Cで3.0Vになるまで定電流放電を行い、得られた放電曲線から放電容量を算出した。放電サイクルを200回行い、初期の放電容量との百分率を容量維持率として計算した。

[0133] その結果を図6に示す。図6は、横軸にサイクル数、縦軸に容量維持率をとったグラフである。図6に示すように、実施例1-4は少なくとも200回の充放電サイクルの間、95%以上の容量維持率を維持している。一方、比較例2乃至4は、200回の充放電サイクルの時点で容量維持率が90%以下に落ち、比較例1については、110回の充放電サイクル以降、容量維持率の劣化が急峻となり、200回の充放電サイクルに達した時点で容量維持率が80%となった。

[0134] 以上より、この導電性カーボン混合体で電極活物質粒子の表面の少なくとも一部を覆った電極は、良好なサイクル特性を維持するどころから、アセチレンブラックによって電極活物質粒子の表面の一部又は全部を被覆すると比べて、サイクル寿命をも向上させることが確認された。

[0135] (Si系化合物粒子)

実施例 1 - 1 の導電性カーボン混合体を利用して、リチウムイオン二次電池やハイブリッドキャパシタの負極に好適な実施例 3 - 1 の電極を作製した。この電極の電極活物質粒子は SiO 粒子である。この電極は、図 3 の (d) に示した第 4 スラリー製造方法で作製され、図 2 のネットワーク構造物を有する。

[0136] 具体的には、得られた導電性カーボン混合体を 2.5 質量部と、繊維状カーボンとして 2.5 質量部の多層カーボンナノチューブ分散液 (JEIO 社, 製品名: JENOTUBE8) を含む分散液と、バインダとして 15 重量部のポリイミドとを、適量の N-メチルピロリドン溶媒に添加し、湿式混合した。その後、電極活物質粒子として平均粒径 $5\mu\text{m}$ の SiO 粒子 (大阪チタニウム製) を 80 質量部加えて湿式混合を続行した。この混合液を N-メチルピロリドンで希釈してスラリーを形成した。このスラリーを銅箔上に塗布して乾燥させ、乾燥後に圧延処理を施した。圧延処理の後、1 時間、 350°C の不活性雰囲気下に晒すことで、電極を得た。

[0137] (諸特性の評価 2)

実施例 3 - 1 の電極の負極密度を計測した。負極密度は、諸特性の評価 1 における正極密度と同一準備及び同一方法により計算した。また、実施例 3 - 1 に係る DCIR 及び ESR を計測した。DCIR 及び ESR の計測条件及び計測方法は、次の通りである。

[0138] DCIR の測定のためにリチウムイオン二次電池のコインセルを作製した。即ち、リチウムイオン金属箔を対極として用意し、電極間にポリエチレンテレフタレート (PET) 製のセパレータを介在させた。また、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比で 1 : 1 の割合で混合した溶媒に対し、1 モーラーの LiPF₆ を溶質として添加し、電解液を調製した。そして、 25°C 及び 0.2C の充電レートで SOC 50% まで定電流充電を行い、次に 25°C で 10 秒放電し、電圧降下を測定した。放電電流値を横軸と電圧降下を縦軸にプロットし、その傾きから DCIR を算出した。

[0139] また、ESR は、コインセルで SOC が 50% になるまで 0.2C の充電

レートで定電流充電した後に、定電流充電したコインセルを解体し、解体したセルから取り出した電極をセパレータを介在させて積層し、対称セルを作製し、得られた対称セルについて、交流インピーダンス測定で1 kHzの抵抗値を測定して、ESRを確認した。

[0140] 比較対象として次の比較例5、比較例6の電極を作製し、リチウムイオン二次電池に組み込み、実施例3-1と同じ条件で電極密度、DCIR及びESRを計測した。比較例5の電極では、導電性カーボン混合体に代えて5質量部のアセチレンブラックを用いた。比較例6の電極では、導電性カーボン混合体を5質量部用いた。比較例5及び比較例6の電極では、カーボンナノチューブ等の繊維状カーボンは未添加とした。比較例5及び6において、その他の電極の組成、組成比及び作製方法は、実施例3-1と同じであり、またリチウムイオン二次電池の構成、組成及び組成比は、実施例3-1と同じである。

[0141] 実施例3-1及び比較例5の電極の諸特性を下記表2に示す。

(表2)

	スラリー 製造方法	活物質層組成				活物質 構造	電気的特性		
		SiO粒子	導電性 カーボン 混合体	繊維状 カーボン	バインダ		電極密度 (g/cc)	DCIR (Ω)	ESR at 1kHz (Ω)
実施例 3-1	図3(d)	80	2.5	2.5	15	図2	1.22	53.2	6.71
比較例 5		80	5	0	15		1.16	64.2	7.58
比較例 6		80	5	0	15		1.25	60.1	7.43

[0142] 表2に示すように、実施例3-1の電極は、電極密度の点で比較例5を上回り、DCIR及びESRの点で比較例5よりも低抵抗を示した。以上より、負極側の電極活物質粒子としてSiO粒子を用いた場合、リチウムイオンの挿入及び離脱に伴う大きな体積変化に起因する電極密度、DCIR及びESRの悪化についても解決されていることが確認された。

[0143] (サイクル特性2)

実施例3-1、比較例5及び比較例6の電極を負極に用いたリチウムイオン二次電池のコインセルを作成し、サイクル毎の容量維持率を計測した。リチウムイオン二次電池の構成、組成及び組成比は諸特性の評価2と同じである。リチウムイオン二次電池を0.3Cで0.01Vまで定電流充電した後、電流が0.015CAになるまで定電流充電した。その後、0.3Cで1.5Vになるまで定電流放電を行い、得られた放電曲線から放電容量を算出した。放電サイクルを50回行い、初期の放電容量との百分率を容量維持率として計算した。

[0144] その結果を図7に示す。図7は、横軸にサイクル数、縦軸に容量維持率をとったグラフである。図7に示すように、実施例3-1は少なくとも50回の充放電サイクルの間、95%以上の容量維持率を維持している。一方、比較例5及び比較例6は容量維持率の劣化が急峻となり、50回の充放電サイクルに達した時点で、比較例5の容量維持率は74.5%となり、比較例6の容量維持率は89.5%となった。

[0145] 以上より、負極側の電極活物質粒子としてSiO粒子を用いた場合、リチウムイオンの挿入及び離脱に伴う大きな体積変化に起因する容量維持率の低下についても解決されていることが確認された。

請求の範囲

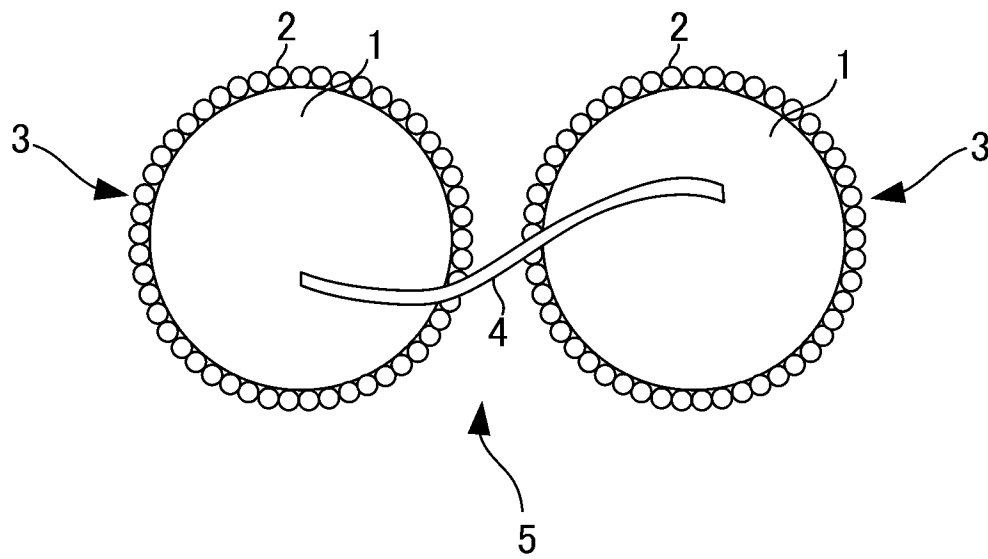
- [請求項1] 活物質層を有する電極であって、
前記活物質層は、電極活物質粒子と、酸化処理された導電性カーボン及び当該酸化処理された導電性カーボンとは別の導電性カーボンからなる導電性カーボン混合体と、繊維状カーボンとを含むこと、
を特徴とする電極。
- [請求項2] 前記電極活物質粒子と前記導電性カーボン混合体とは、当該電極活物質粒子の表面の少なくとも一部が当該導電性カーボン混合体で覆われて、活物質複合体を成し、
前記活物質複合体間に前記繊維状カーボンが配置されて、ネットワーク構造物を成すこと、
を特徴とする請求項1記載の電極。
- [請求項3] 前記繊維状カーボンは、カーボンナノチューブであること、
を特徴とする請求項1又は2記載の電極。
- [請求項4] 前記酸化処理された導電性カーボンは、当該酸化処理された導電性カーボン全体の10質量%以上に親水性部分を含有すること、
を特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の電極。
- [請求項5] 負極側の電極であり、
前記電極活物質粒子は、Si系化合物粒子であること、
を特徴とする請求項1乃至4の何れかに記載の電極。
- [請求項6] 前記Si系化合物粒子は、 SiO_x ($0 \leq x < 2$) で表される化合物の粒子であること、
を特徴とする請求項5記載の電極。
- [請求項7] 電極活物質粒子と、酸化処理された導電性カーボン及び当該酸化処理された導電性カーボンとは別の導電性カーボンからなる導電性カーボン複合体と、繊維状カーボンとを含むスラリーを作成するスラリー作成工程と、
前記スラリーを集電体に塗布する活物質層形成工程と、

を含むこと、
を特徴とする電極の製造方法。

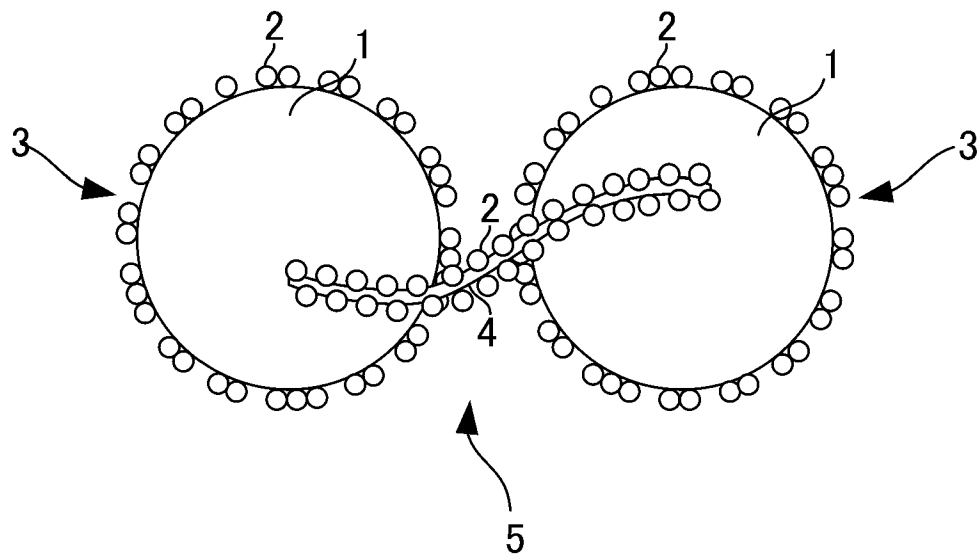
[請求項8]

前記スラリー作成工程は、
前記導電性カーボン混合体と前記電極活物質粒子とを混合する第1
の混合工程と、
前記第1の工程により得られた活物質複合体と前記繊維状カーボン
とを混合する第2の混合工程と、
を含むこと、
を特徴とする請求項7記載の電極の製造方法。

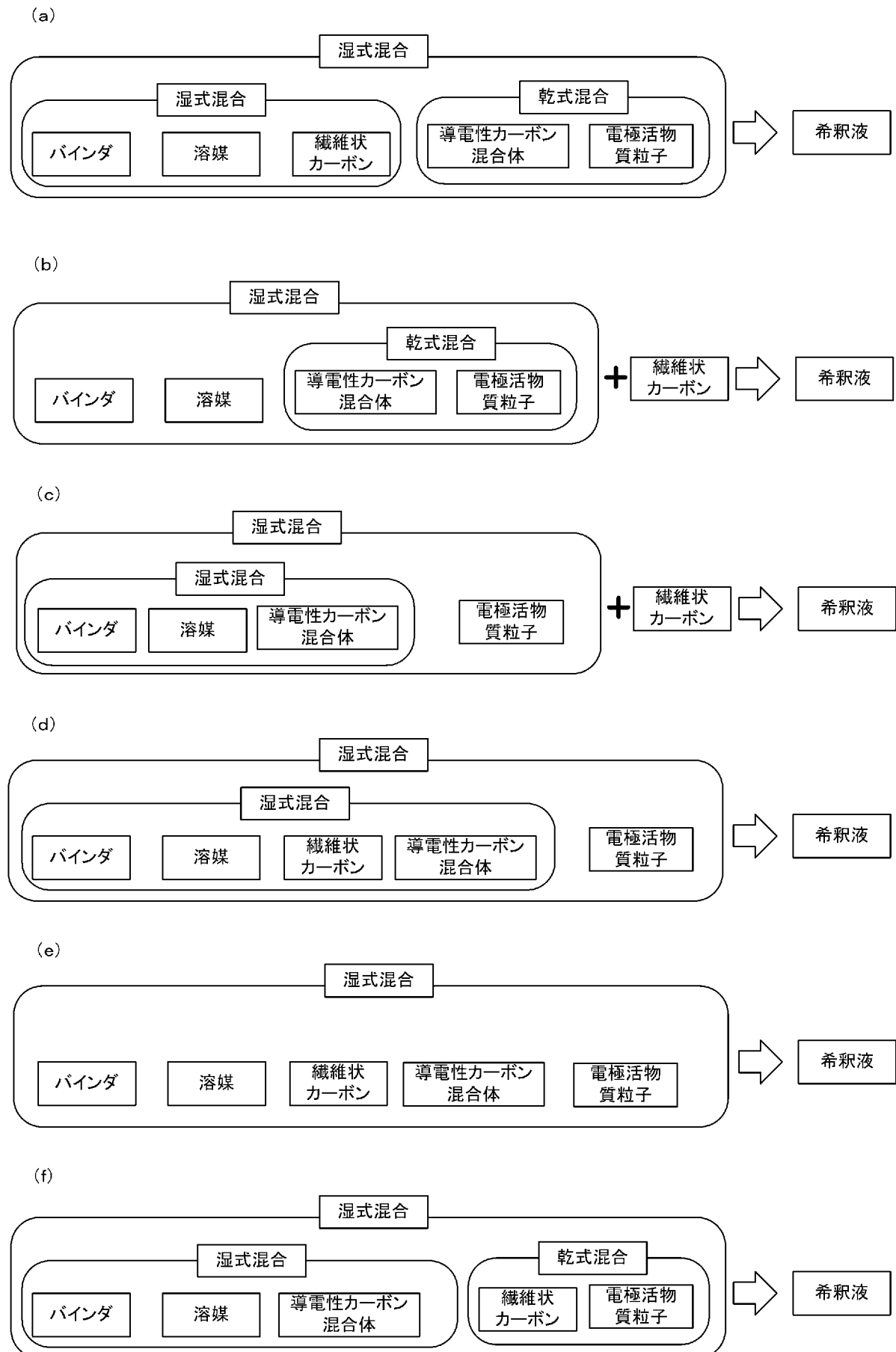
[図1]



[図2]

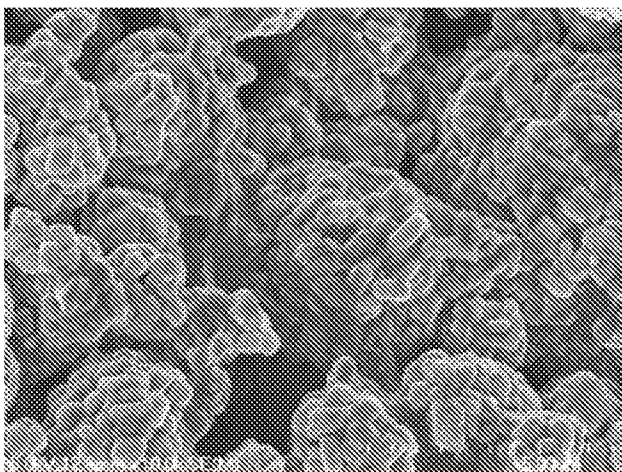


[図3]



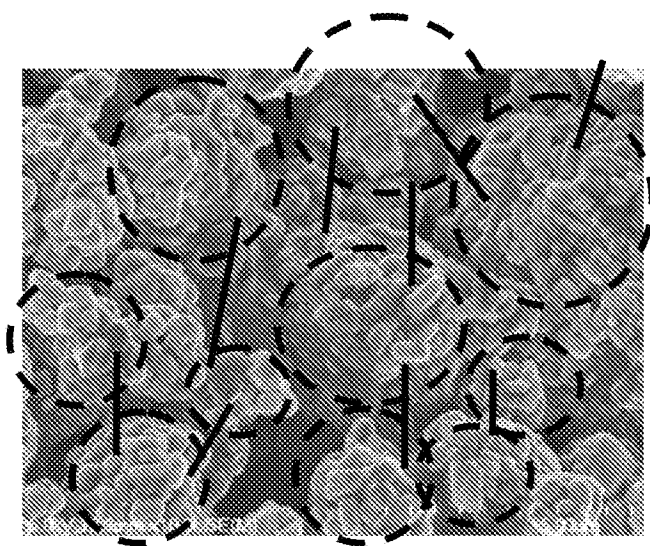
[図4]

(a)



CNT 0.06wt%

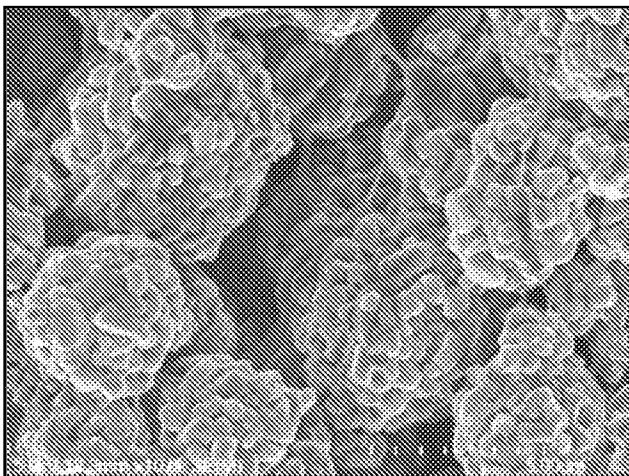
(b)



CNT 0.06wt%

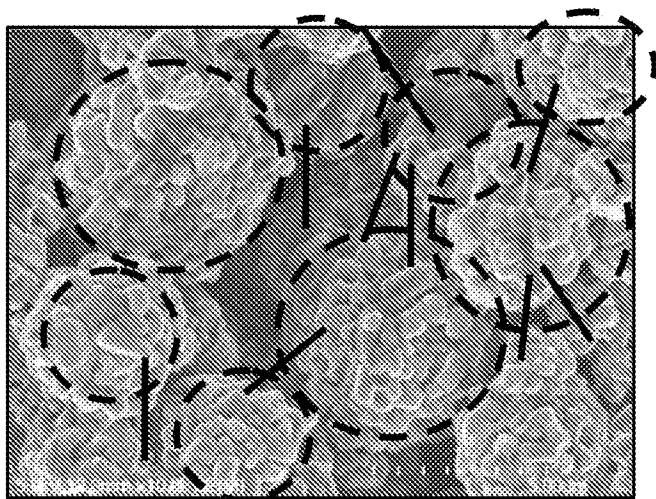
[図5]

(a)



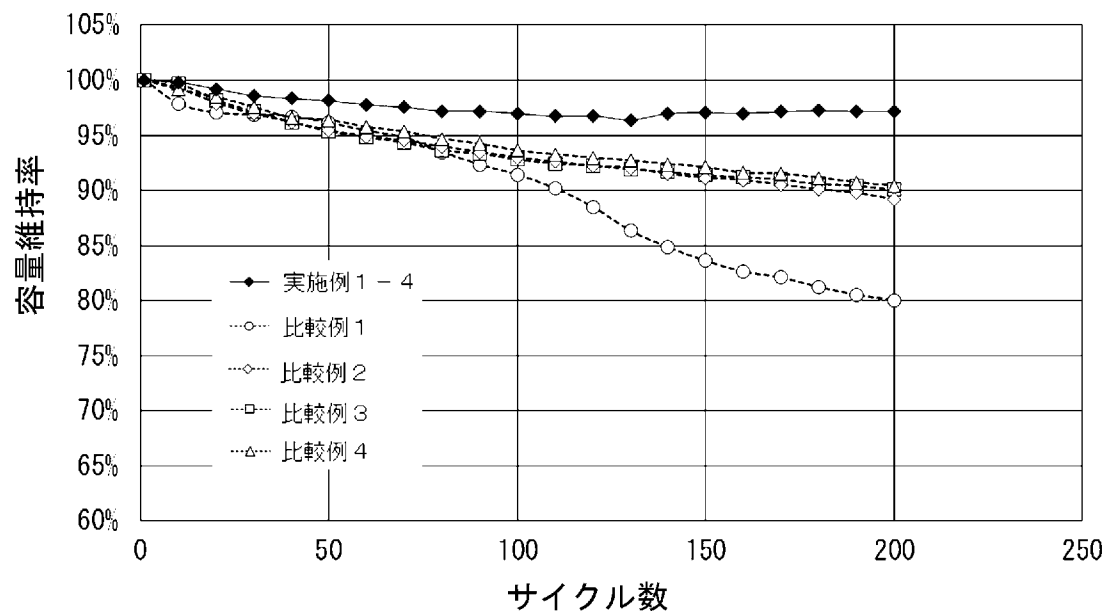
CNT 0.06wt%

(b)

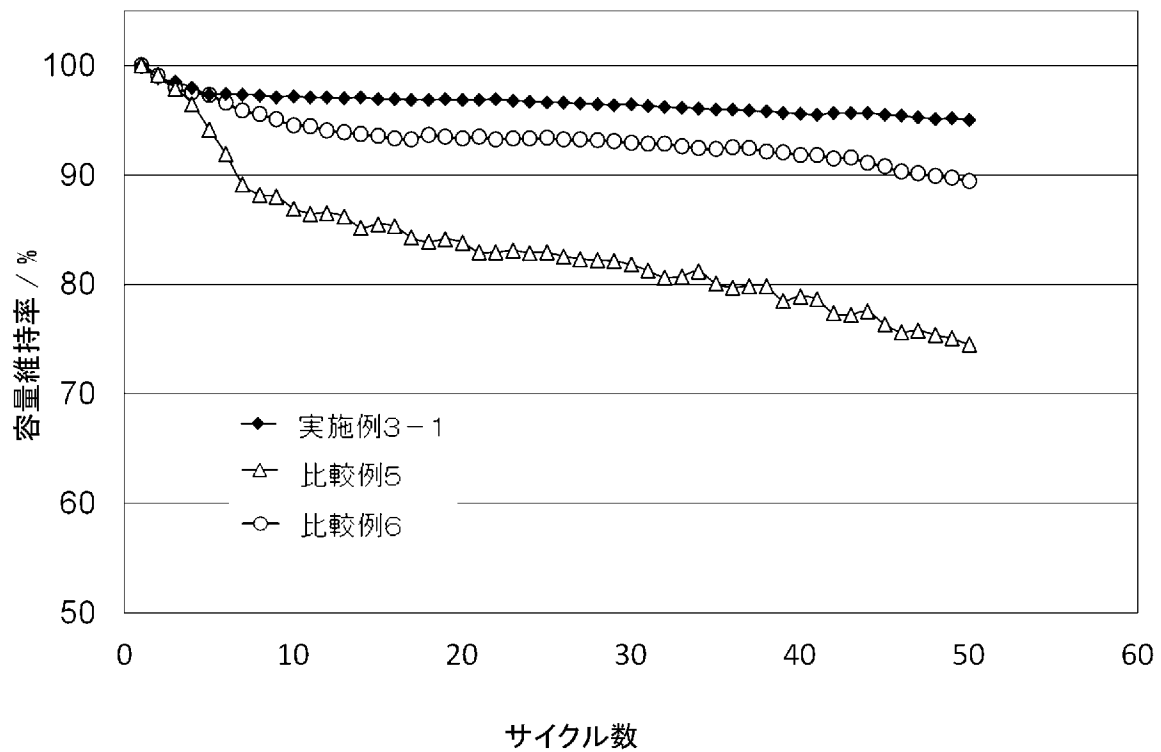


CNT 0.06wt%

[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/007244

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01G 11/36(2013.01)i; H01G 11/40(2013.01)i; H01G 11/86(2013.01)i
FI: H01M4/62 Z; H01M4/36 C; H01M4/139; H01G11/40; H01G11/36; H01G11/86

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)

H01M4/139; H01M4/36; H01M4/62; H01G11/36; H01G11/40; H01G11/86

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 2014-532263 A (HYDRO-QUÉBEC, SEI CORPORATION) 04.12.2014 (2014-12-04) claims, paragraph [0021], example 1	1-8
Y	JP 2016-096125 A (NIPPON CHEMI-CON CORPORATION, TOKYO UNIVERSITY OF AGRICULTURE AND TECHNOLOGY, K & W LTD.) 26.05.2016 (2016-05-26) claims, examples 10-11	1-8
A	JP 2015-181090 A (NIPPON CHEMI-CON CORPORATION, TOKYO UNIVERSITY OF AGRICULTURE AND TECHNOLOGY, K & W LTD.) 15.10.2015 (2015-10-15) entire text	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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
07 April 2020 (07.04.2020)

Date of mailing of the international search report
19 May 2020 (19.05.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/007244

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2014-532263 A	04 Dec. 2014	US 2015/0037673 A1 claims, paragraph [0075], example 1 WO 2013/049939 A1	
JP 2016-096125 A	26 May 2016	US 2017/0221644 A1 claims, examples 10- 11 WO 2015/178347 A1	
JP 2015-181090 A	15 Oct. 2015	EP 3147970 A1 (Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01G 11/36(2013.01)i; H01G 11/40(2013.01)i; H01G 11/86(2013.01)i FI: H01M4/62 Z; H01M4/36 C; H01M4/139; H01G11/40; H01G11/36; H01G11/86														
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）） H01M4/139; H01M4/36; H01M4/62; H01G11/36; H01G11/40; H01G11/86 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2014-532263 A（ハイドロケベック、エス・イー・アイ株式会社）04.12.2014 (2014 - 12 - 04) 特許請求の範囲，段落0021，実施例1</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2016-096125 A（日本ケミコン株式会社，国立大学法人東京農工大学，有限会社 ケー・アンド・ダブル）26.05.2016（2016 - 05 - 26） 特許請求の範囲，実施例10-11</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-181090 A（日本ケミコン株式会社，国立大学法人東京農工大学，有限会社 ケー・アンド・ダブル）15.10.2015（2015 - 10 - 15） 全文</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			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 2014-532263 A（ハイドロケベック、エス・イー・アイ株式会社）04.12.2014 (2014 - 12 - 04) 特許請求の範囲，段落0021，実施例1	1-8	Y	JP 2016-096125 A（日本ケミコン株式会社，国立大学法人東京農工大学，有限会社 ケー・アンド・ダブル）26.05.2016（2016 - 05 - 26） 特許請求の範囲，実施例10-11	1-8	A	JP 2015-181090 A（日本ケミコン株式会社，国立大学法人東京農工大学，有限会社 ケー・アンド・ダブル）15.10.2015（2015 - 10 - 15） 全文	1-8
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 2014-532263 A（ハイドロケベック、エス・イー・アイ株式会社）04.12.2014 (2014 - 12 - 04) 特許請求の範囲，段落0021，実施例1	1-8												
Y	JP 2016-096125 A（日本ケミコン株式会社，国立大学法人東京農工大学，有限会社 ケー・アンド・ダブル）26.05.2016（2016 - 05 - 26） 特許請求の範囲，実施例10-11	1-8												
A	JP 2015-181090 A（日本ケミコン株式会社，国立大学法人東京農工大学，有限会社 ケー・アンド・ダブル）15.10.2015（2015 - 10 - 15） 全文	1-8												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 07.04.2020		国際調査報告の発送日 19.05.2020												
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 鈴木 雅雄 4X 3493 電話番号 03-3581-1101 内線 3435												

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/007244

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2014-532263	A	04.12.2014	US 2015/0037673 A1 特許請求の範囲，段落 0075，実施例1 WO 2013/049939 A1	
JP	2016-096125	A	26.05.2016	US 2017/0221644 A1 特許請求の範囲，実施例 10-11 WO 2015/178347 A1 EP 3147970 A1	
JP	2015-181090	A	15.10.2015	(ファミリーなし)	