(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2014-17363
(P2014-17363A)
(43)公開日　平成26年1月30日(2014.1.30)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01G 11/22	(2013.01)	H01G	9/00	301A	5E078
H01M 4/13	(2010.01)	H01M	4/02	101	5H050
H01M 4/36	(2006.01)	H01M	4/36	D	

審査請求 未請求　請求項の数 6　ＯＬ　（全 9 頁）

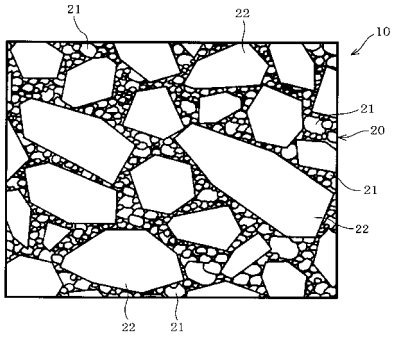
(21)出願番号　特願2012-153525 (P2012-153525)
(22)出願日　平成24年7月9日 (2012.7.9)

(71)出願人　591001282
大同メタル工業株式会社
愛知県名古屋市中区栄二丁目３番１号　名古屋広小路ビルヂング１３階
(74)代理人　110000567
特許業務法人　サトー国際特許事務所
(72)発明者　尾崎　幸樹
愛知県犬山市大字前原字天道新田　大同メタル工業株式会社内
(72)発明者　兼松　克己
愛知県犬山市大字前原字天道新田　大同メタル工業株式会社内
(72)発明者　越智　真志
愛知県犬山市大字前原字天道新田　大同メタル工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】活物質シート、およびこれを用いた電極

(57)【要約】
【課題】活物質の粒子の密度を高め、電気的な容量が高められる活物質シート、およびこれを用いた電極を提供する。
【解決手段】電荷を蓄える活物質と、活物質を結着する結着剤とを備える活物質シートである。活物質は、観察視野において、視認される粒子のうち９０％以上の粒子の粒子径ｄがｄ≦２０μｍである。また、活物質は、第一群および第二群を含んでいる。第一群の活物質は、粒子の粒子径ｄがｄ≦５μｍで円形度が０．８５０～１．０００である。第二群の活物質は、粒子の粒子径ｄが５μｍ＜ｄ≦２０μｍで円形度が０．５００～０．８５０の第二群である。
【選択図】図２



【特許請求の範囲】
【請求項１】
電荷を蓄える活物質と、前記活物質を結着する結着剤とを備える活物質シートであって、
前記活物質は、粒子状であって、
観察視野において、視認される粒子のうち９０％以上の粒子の粒子径ｄがｄ≦２０μｍであり、
粒子の粒子径ｄがｄ≦５μｍで円形度が０．８５０～１．０００の第一群と、
粒子の粒子径ｄが５μｍ＜ｄ≦２０μｍで円形度が０．５００～０．８５０の第二群と、
を含む活物質シート。
【請求項２】
前記観察視野において、視認される前記第一群の粒子の面積の総和をＳ１とし、視認される第二群の粒子の面積の総和をＳ２としたとき、
Ｓ１：Ｓ２＝０．９～３．４：１．０
である請求項１記載の活物質シート。
【請求項３】
請求項１または２記載の活物質シートと、
導電体で形成され、前記活物質シートの少なくとも一方の面に接している集電シートと、
前記活物質シートと前記集電シートとを接着する接着層と、
を備える電極。
【請求項４】
請求項１または２記載の活物質シートの成分を含む層と、
導電体で形成され、前記層に接している集電シートと、
を備える電極。
【請求項５】
請求項３または４記載の電極を備えるキャパシタ。
【請求項６】
請求項３または４記載の電極を備えるリチウムイオン電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、活物質シート、およびこれを用いた電極に関する。
【背景技術】
【０００２】
電気二重層キャパシタやリチウムイオン電池は、電極に高い性能が求められている。特に、電極に用いられる活物質は、キャパシタや電池の容量に大きな影響を及ぼす。そのため、電極は、エネルギー密度の向上、つまり電気的な容量の増大が求められている。例えば特許文献１は、活物質の粒子径を規定することにより、活物質を用いた電極の電気的な容量の増大を図っている。
【０００３】
しかしながら、活物質の粒子は、規則的な形状を示すとは限らない。そのため、特許文献１のように活物質の粒子径を規定しただけでは、電極における各活物質の粒子の密度の向上は困難である。すなわち、特許文献１の場合、電極における各活物質の粒子の相互間には、電気的な容量に寄与しない無用な空間が残る。その結果、電気的な容量の増加は限定的であるという問題がある。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】

【特許文献１】特開２００３－３４７１７２号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
そこで、本発明の目的は、活物質シートにおける活物質の粒子の密度を高め、電気的な容量が高められる活物質シート、およびこれを用いた電極を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本願発明者は、鋭意研究の結果、活物質シートにおける活物質の粒子の密度を高めるためには、粒子状の活物質の粒子径だけでなく、粒子状の活物質の円形度の制御が必要であることを見出した。
すなわち、本実施形態の活物質シートは、電荷を蓄える活物質と、活物質を結着する結着剤とを備える。そして、このうち活物質は、粒子状であって、観察視野において、視認される粒子のうち９０％以上の粒子の粒子径ｄがｄ≦２０μｍである。さらに、活物質は、第一群と第二群とを含んでいる。この第一群の活物質は、粒子の粒子径ｄがｄ≦５μｍであり、円形度が０．８５０～１．０００である。また、第二群の活物質は、粒子の粒子径ｄが５μｍ＜ｄ≦２０μｍであり、円形度が０．５００～０．８５０である。
【０００７】
このように、活物質シートに含まれる活物質の粒子（以下、「活物質粒子」ともいう。）は、その大部分の粒子径ｄがｄ≦２０μｍであるだけでなく、粒子径ｄが比較的小さく円形度が高い第一群と、粒子径が比較的大きく円形度が第一群より低い第二群とに分類されている。ここで、円形度は、観察視野における活物質の粒子の形状、すなわち観察視野における活物質の投影形状に基づいて判断している。活物質の粒子の形状は、このように二次元で捉えると円形度が高くなるほど真円に近似し、真円の円形度が１．０００となる。
【０００８】
なお、円形度とは、あるものの形がどれだけ円に近いかを表す指標であり、
円形度＝投影面積の等しい円の周長／粒子の周長
で表すことができる。
例えば、正多角形の円形度を計算すると、正三角形は０．７７７６であり、正方形は０．８８６２であり、正六角形は０．９５２３であり、正十八角形は０．９９４９である。また、アスペクト比が大きい形状ほど、円形度が下がる傾向にある。
【０００９】
本実施形態の活物質シートの場合、粒子径が小さく円形度が高い第一群の活物質粒子は、粒子径が比較的大きく円形度が低い第二群の活物質粒子の間に形成される空間を埋めるように充填される。すなわち、粒子径が比較的小さな第一群の活物質粒子は、粒子径が比較的大きな第二群の活物質粒子の間に充填される。そして、第一群の活物質粒子は、円形度が０．８５０～１．０００と高いため、これらの第二群の活物質粒子の隙間に緻密に充填される。その結果、活物質粒子は、全体的に緻密に充填される。したがって、活物質シートにおける活物質粒子の密度すなわち充填度を高めることができ、電気的な容量を高めることができる。
【００１０】
また、本実施形態の活物質シートは、観察視野において、視認される第一群の活物質粒子の面積の総和をＳ１とし、視認される第二群の活物質粒子の面積の総和をＳ２としたとき、Ｓ１：Ｓ２＝０．９～３．４：１．０であることが好ましい。第一群の活物質粒子と第二群の活物質粒子との割合をこのような範囲に設定することにより、活物質粒子全体における電気的な容量が増大する。
【００１１】
本実施形態の活物質シートは、その少なくとも一方の面に、導電体で形成されている集電シートを、接着層でもって接着することにより、電極として形成される。このようにし

て得られた電極は、活物質シートの電気的な容量が向上する。
また、活物質シートの成分を含む層を、導電体で形成されている集電シートに接して設けることにより、電極として形成されるものであってもよい。
そのため、この電極シートを用いたキャパシタやリチウムイオン電池は、電極の電気的な容量、すなわち静電容量が向上する。したがって、キャパシタやリチウムイオン電池の性能を高めることができる。
【図面の簡単な説明】
【００１２】
【図１】実施形態による活物質シートを適用した電極を示す模式的な断面図
【図２】実施形態による活物質シートの観察視野を示す模式図
【図３】実施形態による活物質シートの検証結果を示す概略図
【発明を実施するための形態】
【００１３】
以下、本実施形態による活物質シートを図面に基づいて説明する。
図１に示す活物質シート１０は、例えば電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、あるいはリチウムイオン電池の電極など、キャパシタおよび二次電池の電極として用いられる。活物質シート１０を用いる電極１１は、活物質シート１０、集電シート１２および接着層１３から構成されている。集電シート１２は、例えばアルミニウムや銅などの導電性の金属により薄膜状に形成されている。集電シート１２は、アルミニウムや銅に限らず、銀などの導電性の金属や合金を用いることができる。集電シート１２は、活物質シート１０の少なくとも一方の面側に設けられる。接着層１３は、活物質シート１０と集電シート１２との間に設けられており、活物質シート１０と集電シート１２とを接着する。接着層１３は、導電性の接着剤で形成されている。これにより、活物質シート１０から集電シート１２への電荷の移動は、導電性の接着層１３によって確保される。
活物質シート１０は、活物質粒子２０と結着剤とを混合および混練したものをシート状に成形したものを用いた。また、接着層１３を用いない電極は、集電シート１２の面に、活物質シートの成分を含む半液体状原料を塗布することにより活物質シートの成分を含む層を設けて製造した。
【００１４】
活物質シート１０は、図２に示すように活物質粒子２０および図示しない結着剤を備えている。活物質粒子２０は、例えば活性炭など電荷を蓄積可能な物質で形成されている。活物質粒子２０には、その性質によって分類された第一群の活物質粒子２１および第二群の活物質粒子２２が含まれている。活物質粒子２０は、活性炭に限らず、例えばリチウム化合物など電荷を蓄積可能な物質で形成することができる。リチウム化合物としては、$LiCoO_2$、$LiMnPO_4$、$LiFePO_4$などが好ましい。結着剤は、活物質粒子２０を相互に結着する。すなわち、結着剤は、活物質シート１０を構成する活物質粒子２０を互いに分離しないように結び付ける。結着剤は、例えばフッ素樹脂やオレフィン樹脂などで形成されている。
【００１５】
活物質シート１０に含まれる活物質粒子２０は、観察視野において視認される粒子のうち９０％以上の粒子径ｄがｄ≦２０μｍである。ここで、９０％以上とは、観察視野において視認される粒子が占めている面積のうち、ｄ≦２０μｍの活物質粒子が９０％以上の面積を占めていることをいう。この観察視野は、活物質シート１０を任意の面で切断した任意の切断面に設定され、通常用いる顕微鏡などで観察したとき視認可能な視野である。観察視野は、例えば２００μｍ×２００μｍに設定している。なお、図２では、説明の簡単のため、第一群の活物質粒子２１および第二群の活物質粒子２２の一部にのみ符号を付している。図２において、相対的に小さく円形に近い投影面を有するのが第一群の活物質粒子２１であり、相対的に大きく角張っている投影面を有するのが第二群の活物質粒子２２である。
【００１６】

第一群の活物質粒子２１は、上述の観察視野において、粒子径ｄがｄ≦５μｍの範囲に含まれるものである。そして、この第一群の活物質粒子２１は、円形度が０．８５０～１．０００の範囲に含まれている。この円形度は、上述の観察視野における活物質粒子２０の投影形状に基づいて判断している。活物質粒子２０の形状は、円形度が高くなるほど多角形状となり、真円に近似する。第二群の活物質粒子２２は、上述の観察視野において、粒子径ｄが５μｍ＜ｄ≦２０μｍの範囲に含まれるものである。そして、この第二群の活物質粒子２２は、円形度が０．５００～０．８５０の範囲に含まれている。本実施形態では、活物質粒子２０の粒子径は、平面で捉えた粒子の最大長を粒子径とし、キーエンス社製ＶＫ－Ｈ１ＸＡ画像解析ソフトによって算出している。

【００１７】

上述の観察視野において、視認される第一群の活物質粒子２１の面積の総和を面積Ｓ１とし、視認される第二群の粒子の面積の総和を面積Ｓ２とする。このとき、面積Ｓ１と面積Ｓ２との比は、Ｓ１：Ｓ２＝０．９～３．４：１．０の関係があることが望ましい。

【００１８】

次に、上記の構成による活物質シート１０の実施例について詳細に説明する。

図３は、実施例１～１２および比較例１～３による活物質シートの性状の詳細を示す。実施例１～１２および比較例３による活物質シート１０は、次の手順によって作製した。実施例１～１２の活物質シート１０の場合、活性炭からなる円形度が制御された各群の活物質粒子を、結着剤と混合した後、練り合わせた。ここで、図示しない混合する活物質粒子は、例えばボールミル、ジェットミルあるいは遊星ボールミルなどで機械的な外力を加えることにより、円形度を制御して準備された。それらの活物質粒子の粒子径および円形度は、動的画像解析法によって測定した。そして、練り合わせた混合物を、圧延によって厚さ３００μｍのシート状に形成した。また、図３に示す活物質シートにおける各群の活物質粒子２０の円形度は、観察視野における各群の活物質粒子２０の円形度を平均した平均円形度である。

【００１９】

一方、比較例１～３による活物質シートは、第一群の活物質粒子、第二群の活物質粒子および第三群の活物質粒子のうちいずれか一種類以上を含んでいる。ここで、第三群の活物質粒子は、第一群および第二群のいずれにも該当しない活物質粒子であり、粒子径にかかわらず円形度が０．５００未満である。この第三群の活物質粒子としての寄与は、粒子径が２０μｍを超えるものによる影響が大きい。具体的には、比較例１は、第一群の活物質粒子、第二群の活物質粒子、および第三群の活物質粒子を含んでいる。比較例２は、第二群の活物質粒子のみを含んでおり、第一群の活物質粒子を含んでいない。比較例３は、第一群の活物質粒子のみを含んでおり、第二群の活物質粒子を含んでいない。これら比較例１～３による活物質シートは、上述の実施例１～１２と同様に所定の活物質粒子と結着剤とを混合して練り合わせた後、圧延によって厚さ３００μｍのシート状に形成した。

【００２０】

上記で説明した実施例１～１２について、体積当たりの静電容量を比較例１～３と対比して検証する。

図３において、実施例１～１２における体積当たりの静電容量は、本実施形態に該当しない比較例３の静電容量を「１００」としたときの相対的な値として示している。この図３からわかるように、実施例１～１２は、いずれも比較例１～３に比較して体積当たりの静電容量が向上している。特に、円形度が近似する実施例１と実施例６と比較例１とを比較すると、静電容量は、粒子径が２０μｍ以下の活物質粒子が観察視野に占める面積の影響を受けることがわかる。また、実施例２と実施例３、および実施例４と実施例５を比較すると、第一群の活物質粒子２１の円形度の差は、第二群の活物質粒子２２の円形度の差よりも静電容量に与える影響が大きいことがわかる。第一群の活物質粒子２１の円形度と第二群の活物質粒子２２の円形度とを適切に組み合わせることによって、静電容量の向上が図られることがわかる。

【００２１】

これは、次の理由によるものと考えられる。第一群の活物質粒子２１は、第二群の活物質粒子２２に比較して円形度が大きく粒子径が小さい。そのため、円形度が小さく粒子径の大きな第二群の活物質粒子２２は、図２に示すように互いの間に多くの隙間を形成する。これに対し、円形度が大きく粒子径の小さな第一群の活物質粒子２１は、この第二群の活物質粒子２２が形成する隙間に効率的に充填される。その結果、活物質シート１０における活物質粒子２０の存在率、つまり活物質粒子２０の凝集度は向上する。特に、円形度の高い第一群の活物質粒子２１は、第二群の活物質粒子２２が形成する隙間が不規則な形状であっても、緻密に充填される。このように、第一群の活物質粒子２１の円形度および第二群の活物質粒子２２の円形度の双方を制御することにより、活物質シート１０の静電容量が向上する。

【００２２】

従来、活物質シートは、活物質粒子が形成する相互間の隙間に、導電助剤として例えばカーボンブラックやケッチェンブラックなどの炭素粒子を添加して作製されてきた。本実施形態によって、上記のような導電助剤を用いなくても活物質シートを作製することができるとともに、活物質シートにおける活物質粒子の密度が高められ、電気的な容量を高めることを実現できた。なお、本実施形態の活物質シートは、第一群の活物質粒子および第二群の活物質粒子を適切に制御して十分な静電容量を確保できるのであれば、導電助剤を添加してもよい。

以上のように、第一群の活物質粒子２１および第二群の活物質粒子２２を適切に混合したことにより、活物質シート１０は高い静電容量を得ることができた。

【００２３】

次に、第一群の活物質粒子２１および第二群の活物質粒子２２の面積比率が体積当たりの静電容量に与える影響を検証する。

実施例７～１２は、実施例１において第一群の活物質粒子２１の面積および第二群の活物質粒子２２の面積を制御したものである。すなわち、実施例７～１２は、第一群の活物質粒子２１の平均円形度と第二群の活物質粒子２２の平均円形度とが実施例１と同等である。実施例７～１２の活物質シート１０は、混合する第一群の活物質粒子２１および第二群の活物質粒子２２の配合比を実施例１における配合比から変更して、実施例１と同様の手順で作製した。このようにして、実施例７～１２は、第一群の活物質粒子２１および第二群の活物質粒子２２の面積比を制御した。図３では、第二群の活物質粒子２２の面積Ｓ２を「１．０」としたとき、第一群の活物質粒子２１の面積Ｓ１の割合を面積比として示している。

【００２４】

実施例１と実施例８、および実施例７と実施例９の比較からわかるように、第二群の活物質粒子２２の面積を「１．０」としたとき、第一群の活物質粒子２１の面積は、０．９～３．４にあることが好ましい。すなわち、第一群の活物質粒子２１の面積Ｓ１と第二群の活物質粒子２２の面積Ｓ２との面積比は、

Ｓ１：Ｓ２＝０．９～３．４：１．０

であることが好ましい。また、実施例８と実施例１２、および実施例９と実施例１１の比較によると、この面積比は、

Ｓ１：Ｓ２＝１．７～２．９：１．０にあることがより好ましい。

【００２５】

これは、第一群の活物質粒子２１の面積比が３．４以下であると、相対的に粒子径の大きな第二群の活物質粒子２２の電荷保持特性の効果が大きくなるためと考えられる。よって、第一群の活物質粒子２１の面積比は、３．４を上限とすることが好ましく、２．９を上限とすることがより好ましい。

【００２６】

一方、第一群の活物質粒子２１の面積比が０．９以上になると、円形度の大きな第一群の活物質粒子２１が多くなっている。第一群の活物質粒子２１が多くなると、第二群の活物質粒子２２が形成する隙間に充填される第一群の活物質粒子２１は増加する。その結果

、第一群の活物質粒子２１の面積比が０．９以上になると、静電容量が向上すると考えられる。したがって、第一群の活物質粒子２１の面積比は、０．９を下限とすることが好ましく、１．７を下限とすることがより好ましい。

以上のように、第一群の活物質粒子２１の面積と第二群の活物質粒子２２の面積との比を適切に制御することにより、活物質シート１０は高い静電容量を得ることができた。

さらに、実施例１～１２の活物質シートまたは層を用いた電極、キャパシタ、リチウムイオン電池は、高い静電容量を得ることができた。

【００２７】

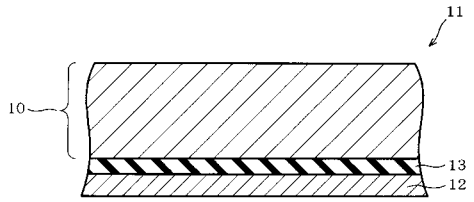
以上説明した本発明は、上記実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々の実施形態に適用可能である。

【符号の説明】

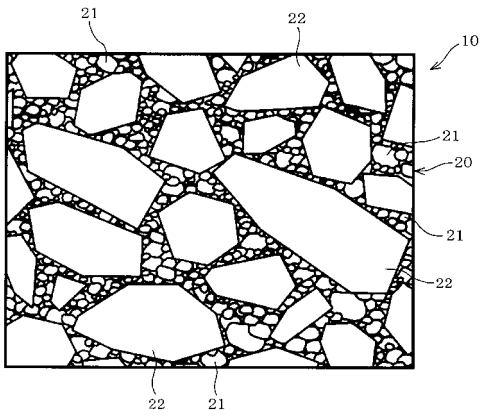
【００２８】

図面中、１０は活物質シート、１１は電極、１２は集電シート、１３は接着層、２０は活物質粒子、２１は第一群の活物質粒子、２２は第二群の活物質粒子を示す。

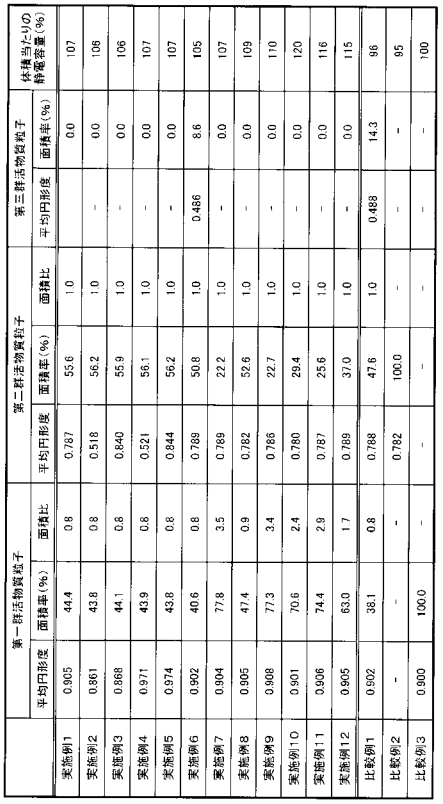
【図１】



【図２】



【図３】



	第一群活物質粒子			第二群活物質粒子			第三群活物質粒子			体積当たりの静電容量(%)
	平均円形度	面積率(%)	面積比	平均円形度	面積率(%)	面積比	平均円形度	面積率(%)		
実施例1	0.905	44.4	0.8	0.787	55.6	1.0	-	0.0		107
実施例2	0.861	43.8	0.8	0.518	56.2	1.0	-	0.0		106
実施例3	0.868	44.1	0.8	0.840	55.9	1.0	-	0.0		106
実施例4	0.971	43.9	0.8	0.521	56.1	1.0	-	0.0		107
実施例5	0.974	43.8	0.8	0.844	56.2	1.0	-	0.0		107
実施例6	0.902	40.6	0.8	0.789	50.8	1.0	0.486	8.6		105
実施例7	0.904	77.8	3.5	0.789	22.2	1.0	-	0.0		107
実施例8	0.905	47.4	0.9	0.782	52.6	1.0	-	0.0		109
実施例9	0.908	77.3	3.4	0.786	22.7	1.0	-	0.0		110
実施例10	0.901	70.6	2.4	0.780	29.4	1.0	-	0.0		120
実施例11	0.906	74.4	2.9	0.787	25.6	1.0	-	0.0		116
実施例12	0.905	63.0	1.7	0.789	37.0	1.0	-	0.0		115
比較例1	0.902	38.1	0.8	0.788	47.6	1.0	0.488	14.3		96
比較例2	-	-	-	0.782	100.0	-	-	-		95
比較例3	0.900	100.0	-	-	-	-	-	-		100

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 5E078 AA01 BA07 BA13 BA62 BA73
5H050 AA08 BA17 CA00 CA01 CA08 CA29 CB00 CB29 HA05 HA07