(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
2015 年 11 月 26 日(26.11.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/178347 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/139* (2010.01)
H01G 11/26 (2013.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01G 11/32 (2013.01) *H01M 4/36* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/064213

(22) 国際出願日: 2015 年 5 月 18 日(18.05.2015)

(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 2014-103830 2014 年 5 月 19 日(19.05.2014) JP
特願 2014-226992 2014 年 11 月 7 日(07.11.2014) JP
特願 2015-035785 2015 年 2 月 25 日(25.02.2015) 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: 久保田 智志(KUBOTA, Satoshi); 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目６番４号 日本ケミコン株式会社内 Tokyo (JP). 湊 啓裕(MINATO, Yoshihiro); 〒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). 石本 修一(ISHIMOTO, Shuichi); 〒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). 玉光 賢次(TAMAMITSU, Kenji); 〒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). 小池 将貴(KOIKE, Masaki); 〒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). 大塚 将史(OTSUKA, Masashi); 〒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). 武田 積洋(TAKEDA, Sekihiro); 〒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). 直井 勝彦(NAOI, Katsuhiko); 〒1838538 東京都府中市晴見町３－８－１ 国立大学法人東京農工大学内 Tokyo (JP). 直井 和子(NAOI, Wako); 〒1860002 東京都国立市東１－３－１６ アトランティス国立９０１号室 Tokyo (JP).

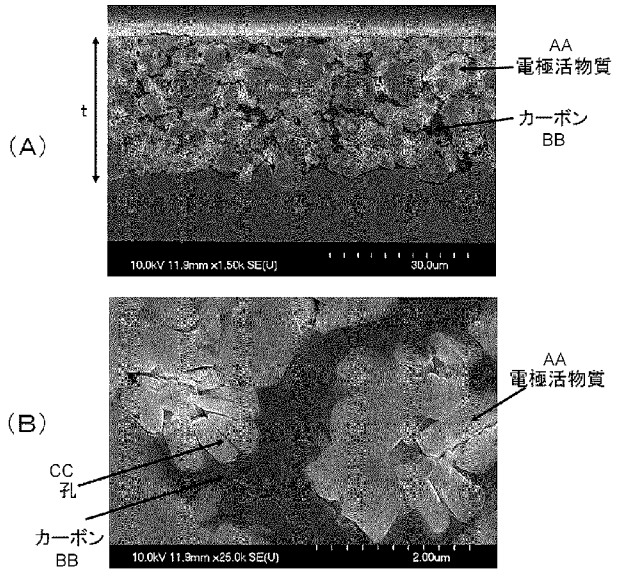
(74) 代理人: 佐竹 和子(SATAKE, Kazuko); 〒2330001 神奈川県横浜市港南区上大岡東一丁目１４番１１－５号 Kanagawa (JP).

(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,

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE, METHOD FOR PRODUCING SAID ELECTRODE, ELECTRICITY STORAGE DEVICE PROVIDED WITH SAID ELECTRODE, AND CONDUCTIVE CARBON MIXTURE FOR ELECTRICITY STORAGE DEVICE ELECTRODE

(54) 発明の名称 : 電極、この電極の製造方法、この電極を備えた蓄電デバイス、及び蓄電デバイス電極用の導電性カーボン混合物



AA Electrode active material
BB Carbon
CC Hole

(57) Abstract: Provided is an electrode which enables the achievement of an electricity storage device that has high energy density and good cycle life. An electrode for electricity storage devices according to the present invention is characterized by having an active material layer that contains: electrode active material particles; and a paste-like conductive carbon that covers the surfaces of the electrode active material particles and is derived from an oxidatively treated carbon which is obtained by subjecting a carbon starting material having voids to an oxidative treatment. The paste-like conductive carbon derived from an oxidatively treated carbon is densely filled not only into gaps that are formed among the active material particles but also into holes that are present in the surfaces of the active material particles, so that the electrode density is increased, thereby improving the energy density of an electricity storage device. In addition, since the paste-like conductive carbon suppresses dissolution of the active material, the cycle characteristics of the electricity storage device are improved.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/178347 A1

CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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)）

高いエネルギー密度と良好なサイクル寿命とを有する蓄電デバイスを与える電極を提供する。 本発明の蓄電デバイス用の電極は、電極活物質粒子と、該電極活物質粒子の表面を被覆している、空隙を有するカーボン原料に酸化処理を施した酸化処理カーボンから誘導された糊状の導電性カーボンと、を含む活物質層を有することを特徴とする電極である。酸化処理カーボンから誘導された糊状の導電性カーボンが、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至るまで緻密に充填され、電極密度が増大するため、蓄電デバイスのエネルギー密度が向上する。また、糊状の導電性カーボンが活物質の溶解を抑制するため、蓄電デバイスのサイクル特性が向上する。

明　細　書

発明の名称 ：

電極、この電極の製造方法、この電極を備えた蓄電デバイス、及び蓄電デバイス電極用の導電性カーボン混合物

技術分野

[0001] 本発明は、高いエネルギー密度と良好なサイクル寿命とを有する蓄電デバイスを与える電極に関する。本発明はまた、この電極の製造方法、及び、この電極を備えた蓄電デバイスに関する。本発明はさらに、蓄電デバイスの電極の製造において使用される導電性カーボン混合物に関する。

背景技術

[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デバイスであるが、これらの蓄電デバイスにおいて、高性能化、小型化の要請に答えるために、エネルギー密度及びサイクル寿命の向上が望まれている。

[0003] これらの蓄電デバイスでは、電解質（電解液を含む）中のイオンとの電子の授受を伴うファラデー反応或いは電子の授受を伴わない非ファラデー反応により容量を発現する電極活物質が、エネルギー貯蔵のために利用される。そして、これらの活物質は一般に導電剤との複合材料の形態で使用される。導電剤としては、通常、カーボンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンナノチューブ等の導電性カーボンが使用される。これらの導電性カーボンは、導電性の低い活物質と併用されて、複合材料に導電性を付与する役割を果たすが、これだけでなく、活物質の反応に伴う体積変化を吸収するマトリックスとしても作用し、また、活物質が機械的な損傷を受けても電子伝導パスを確保するという役割も果たす。

[0004] ところで、これらの活物質と導電性カーボンとの複合材料は、一般に活物

質の粒子と導電性カーボンを混合する方法により製造される。導電性カーボンは基本的に蓄電デバイスのエネルギー密度の向上に寄与しないため、高いエネルギー密度を有する蓄電デバイスを得るためには、単位体積あたりの導電性カーボン量を減少させて活物質量を増加させる必要がある。そこで、導電性カーボンの分散性を向上させ、或いは、導電性カーボンのストラクチャを低下させることにより、活物質粒子間の距離を接近させて単位体積あたりの活物質量を増加させる検討が行われている。

[0005] 例えば、特許文献１（特開２００４－１３４３０４号公報）には、平均一次粒子径が１０～１００ｎｍの粒径の小さいカーボン材（実施例ではアセチレンブラック）を含み且つ１．２０以上の黒化度を有する正極を備えた非水二次電池が開示されている。正極作成に用いられる塗料は、正極活物質と上記カーボン材とバインダと溶媒との混合物を、高速回転ホモジナイザー型分散機、３本以上の回転軸を有するプラネタリーミキサーのような強せん断分散装置で分散するか、或いは、正極活物質とバインダと溶媒との混合物を分散させたペーストに、上記カーボン材とバインダと溶媒との混合物を強せん断分散装置で分散させた分散体を添加し、さらに分散させることによって得られている。強せん断力を有する装置を用いることにより、粒子径が小さいため分散されにくいカーボン材が均一に分散される。

[0006] また、特許文献２（特開２００９－３５５９８号公報）には、ＢＥＴ比表面積が３０～９０ｍ^2／ｇ、ＤＢＰ吸収量が５０～１２０ｍＬ／１００ｇ、及びｐＨが９以上であるアセチレンブラックからなる非水系二次電池電極の導電剤が開示されている。このアセチレンブラックと活物質との混合物をバインダを含む液体に分散してスラリーを調製し、このスラリーを集電体に塗布・乾燥することにより、二次電池の電極が構成される。上記特性を有するアセチレンブラックは、ケッチェンブラックや従来のアセチレンブラックに比較して低いストラクチャを有するため、活物質との混合物の嵩密度が向上し、電池容量が向上する。

[0007] また、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粒子で被覆

することにより、活物質と導電性カーボンとの均一な分布状態を作り出し、活物質どうしの導電性を向上させ、サイクル寿命の低下を防止することも検討されている。例えば、特許文献３（特開平１１－２８３６２３号公報）には、活物質として作用する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若しくは全部を炭素材料の子粒子で被覆する方法、及び、この方法により得られた複合材料を非水系二次電池の正極のために使用することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２００４－１３４３０４号公報

特許文献2：特開２００９－３５５９８号公報

特許文献3：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

[0009] 蓄電デバイスにはエネルギー密度のさらなる向上が常に求められているが、発明者らが検討したところ、特許文献１或いは特許文献２のような方法であっても、活物質粒子間に導電性カーボンを効率よく進入させることが困難であり、したがって活物質粒子間の距離を接近させて単位体積あたりの活物質量を増加させることが困難であった。そのため、活物質粒子と導電性カーボンとの複合材料を用いた正極及び／又は負極によるエネルギー密度の向上には限界があった。また、特許文献３のような活物質粒子の表面を炭素粒子で被覆する方法によっても、やはりエネルギー密度の向上には限界があり、また、非水系二次電池の電解液に対する活物質の溶解等の原因により、十分に満足のいくサイクル寿命が得られなかった。

[0010] そこで、本発明の目的は、高いエネルギー密度と良好なサイクル寿命とを

有する蓄電デバイスを与える電極を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 発明者らは、鋭意検討した結果、空隙を有するカーボン原料に強い酸化処理を施すことにより得られた酸化処理カーボンと活物質粒子とを含む電極材料を用いて蓄電デバイスの電極を構成すると、上記目的が達成されることを発見し、発明を完成させた。

[0012] したがって、本発明はまず、蓄電デバイス用の電極であって、電極活物質粒子と、該電極活物質粒子の表面を被覆している、空隙を有するカーボン原料に酸化処理を施した酸化処理カーボンから誘導された糊状の導電性カーボンと、を含む活物質層を有することを特徴とする電極に関する。上記空隙には、多孔質炭素粉末の孔隙のほか、ケッチェンブラックの内部空孔、カーボンナノファイバやカーボンナノチューブのチューブ内空隙及びチューブ間空隙が含まれる。また、「糊状」とは、倍率２５０００倍で撮影したＳＥＭ写真において、カーボン一次粒子の粒界が認められず、非粒子状の不定形なカーボンがつながっている状態を意味する。

[0013] 空隙を有するカーボン原料に酸化処理を施した酸化処理カーボンは、活物質粒子の表面に付着しやすい。その上、強い酸化処理を施した酸化処理カーボンは、圧力を受けると一体的に圧縮されて糊状に広がり、ばらばらになりにくいという特徴を有する。そのため、蓄電デバイスの電極のために強い酸化処理を施した酸化処理カーボンと活物質粒子とを混合して電極材料を得ると、混合の過程で酸化処理カーボンが活物質粒子の表面に付着して表面を覆い、活物質粒子の分散性を向上させる。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活物質粒子の表面が部分的に覆われる。そして、電極の集電体上にこの電極材料を用いて活物質層を形成し、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（二次粒子において認められる一次粒子間の間隙を含む）の内部にも押し出されて緻密に充填される（図２参照）。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。なお、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。

[0014] 本発明の電極の好適な形態において、酸化処理カーボンから誘導された糊状の導電性カーボンは、５０ｎｍ以下の幅の、隣り合う電極活物質粒子の間に形成された間隙部及び／又は電極活物質粒子の表面に存在する孔の内部にも存在する。そのため、糊状の導電性カーボンによる活物質粒子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、「電極活物質粒子の間に形成された間隙部の幅」とは、隣り合う活物質粒子の間の距離のうち最短の距離を意味し、「電極活物質粒子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。

[0015] 本発明の電極が緻密に充填された糊状の導電性カーボンを含む活物質層を有しているにもかかわらず、蓄電デバイス中の電解液の電極内への含浸が抑制されないことがわかっている。本発明の電極の好適な形態において、水銀圧入法により電極の活物質層の細孔分布を測定すると、活物質層が直径５～４０ｎｍの細孔を有していることがわかる。この微小な細孔は、主に酸化処理カーボンから誘導されて緻密化した糊状の導電性カーボンにおける細孔であると考えられるが、蓄電デバイス中の電解液が糊状の導電性カーボンを通過して活物質粒子に至るのには十分な大きさである。したがって、電極における糊状の導電性カーボンは、十分な導電性を有する上に、蓄電デバイス中の電解液の含浸を抑制しない。その結果、蓄電デバイスのエネルギー密度の向上がもたらされる。

[0016] その上、本発明の電極の活物質層において、活物質粒子の表面が、活物質

粒子の表面に存在する孔の内部に至るまで、緻密で糊状に広がった導電性カーボンにより被覆されているためであると考えられるが、本発明の電極を用いて蓄電デバイスを構成すると、蓄電デバイス中の電解液の電極内への含浸が抑制されないにもかかわらず、電解液に対する活物質の溶解が抑制され、蓄電デバイスのサイクル特性が向上することがわかっている。

[0017] 上記糊状の導電性カーボンを与える酸化処理カーボンが、親水性部分を含み、該親水性部分の含有量が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。ここで、カーボンの「親水性部分」とは、以下の意味を有する。すなわち、ｐＨ１１のアンモニア水溶液２０ｍＬに０．１ｇ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ｐＨ１１のアンモニア水溶液に分散している部分が「親水性部分」である。また、親水性部分のカーボン全体に対する含有量は、以下の方法により求められる。上記固相部分の沈殿後、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する。乾燥後の固体の重量を最初のカーボンの重量０．１ｇから差し引いた重量が、ｐＨ１１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０．１ｇ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。

[0018] 従来の蓄電デバイスの電極において導電剤として使用されているカーボンブラック、天然黒鉛、カーボンナノチューブ等の導電性カーボンにおける親水性部分の割合は全体の５質量％以下である。しかし、空隙を有するカーボンを原料とし、これらの原料に酸化処理を施すと、粒子の表面から酸化され、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、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し、部分的に炭素間結合が切断され、粒子表面に親水性部分が生成する。そして、酸化処理の強度を強めていくと、カーボン粒子における親水性部分の割合が増加して親水性部分がカーボン全体の１０質量％以上を占めるようになる。そして、このような酸化処理カーボンは、圧力を受けると一体的に圧縮されて糊状に広が

りやすく、活物質粒子の表面の大部分或いは全部を活物質粒子の表面に存在する孔の内部に至るまで被覆し、また緻密化しやすい。その結果、電極の活物質層中の活物質粒子の表面（外表面）の８０％以上、好ましくは９０％以上、特に好ましくは９５％以上が、酸化処理カーボンから誘導されて緻密化した糊状の導電性カーボンと接触している電極が得られる。なお、糊状の導電性カーボンによる活物質粒子の表面の被覆率は、活物質層の断面を２５０００倍の倍率で撮影したＳＥＭ写真から算出した値である。

[0019] 本発明の蓄電デバイス用の電極において、活物質層中の電極活物質粒子は、正極活物質又は負極活物質として動作可能な０．０１～２μｍ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２μｍより大きく２５μｍ以下の平均粒径を有する粗大粒子と、から構成されているのが好ましい。粗大粒子は、それ自体で電極密度を向上させる上に、電極材料製造時及び電極製造時に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、電極製造時に活物質層に印加される圧力によって、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。なお、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。

[0020] 本発明の蓄電デバイス用の電極において、活物質層には、別の導電性カーボン、特に酸化処理カーボンから誘導された糊状の導電性カーボンより高い導電率を有する導電性カーボンがさらに含まれているのが好ましい。電極製造時に活物質層に印加される圧力によって、これらのカーボンも糊状の導電性カーボンに被覆され、糊状の導電性カーボンと共に隣り合う活物質粒子により形成される間隙部に密に充填され、活物質層の導電性が向上するため、蓄電デバイスのエネルギー密度がさらに向上する。

[0021] 本発明の蓄電デバイス用の電極において、活物質層における電極活物質粒子と導電性カーボンとの質量比は、９５：５～９９：１の範囲であるのが好ましい。酸化処理カーボンから誘導された糊状の導電性カーボンに加えて別の導電性カーボンが含まれている場合には、これらの合計量と電極活物質粒子との質量比が上述の範囲である。導電性カーボンの割合が上述の範囲より少ないと、活物質層の導電性が不足し、また導電性カーボンによる活物質粒子の被覆率が低下してサイクル特性が低下する傾向があり、導電性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。

[0022] 上述したように、本発明の蓄電デバイス用の電極は、

電極活物質粒子と、空隙を有するカーボン原料に酸化処理を施した酸化処理カーボンと、を混合することにより、上記酸化処理カーボンの少なくとも一部が糊状に変化して上記電極活物質粒子の表面に付着した電極材料を調製する調製工程、及び、

上記電極材料により集電体上に活物質層を形成し、該活物質層に圧力を印加する加圧工程

を含む方法により、好適に製造することができる。したがって、本発明はまた、この電極の製造方法に関する。

[0023] 活物質層に、別の導電性カーボン、特に酸化処理カーボンから誘導された糊状の導電性カーボンより高い導電率を有する導電性カーボンを含ませる場合には、上記調製工程を、

上記酸化処理カーボンと、上記別の導電性カーボンと、を乾式混合することにより、上記酸化処理カーボンの少なくとも一部が糊状に変化して上記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物を得る段階、及び、

上記導電性カーボン混合物と上記電極活物質粒子とを乾式混合又は湿式混合することにより、上記少なくとも一部が糊状に変化した酸化処理カーボンを上記電極活物質粒子の表面にも付着させる段階

を含む方法により実行するのが好ましい。

[0024] 微細なカーボン粒子は、バインダ及び溶媒と馴染みが悪いため、バインダ及び溶媒を含むスラリー形態の電極材料を調製する場合には、特許文献１及び特許文献２に関して上述したように、強せん断分散装置を用いて湿式混合するか、或いは、電極活物質粒子とカーボンとを乾式混合した後にバインダ及び溶媒を加えて湿式混合するのが一般的であるが、上記導電性カーボン混合物は、この混合物と電極活物質粒子との混合方法にかかわらず、電極密度が高く且つ導電性に優れた電極を与える。したがって、本発明はまた、蓄電デバイスの電極の製造のための導電性カーボン混合物であって、空隙を有するカーボン原料に酸化処理を施した酸化処理カーボンから誘導された、少なくとも一部が糊状の導電性カーボンと、上記酸化処理カーボンとは別の導電性カーボンと、を含み、上記少なくとも一部が糊状の導電性カーボンが上記別の導電性カーボンの表面に付着していることを特徴とする導電性カーボン混合物に関する。

[0025] 本発明の電極は、高いエネルギー密度と良好なサイクル寿命とを有する蓄電デバイスを与える。したがって、本発明はまた、上記電極を備えた蓄電デバイスに関する。

発明の効果

[0026] 電極活物質粒子と、該電極活物質粒子の表面を被覆している、空隙を有するカーボン原料に酸化処理を施した酸化処理カーボンから誘導された糊状の導電性カーボンと、を含む活物質層を有する本発明の電極において、酸化処理カーボンから誘導された糊状の導電性カーボンが、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至るまで緻密に充填されるため、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導電性カーボンは、導電剤として機能するのに十分な導電性を有するとともに、蓄電デバイス中の電解液の含浸を抑制しない。その結果、蓄電デバイスのエネルギー密度の向上がもたらされる。また、本発明の電極において、糊状の導電性カーボンが

活物質粒子の表面を活物質粒子の表面に存在する孔の内部に至るまで被覆しているためであると考えられるが、本発明の電極により蓄電デバイスを構成すると、蓄電デバイス中の電解液に対する活物質の溶解が抑制され、蓄電デバイスのサイクル特性が向上する。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]実施例と比較例の電極について、酸化処理カーボンの親水性部分の含有量と電極密度との関係を示した図である。

[図2]実施例の電極の断面についてのＳＥＭ写真であり、（Ａ）は１５００倍の写真であり、（Ｂ）は２５０００倍の写真である。

[図3]比較例の電極の断面についてのＳＥＭ写真であり、（Ａ）は１５００倍の写真であり、（Ｂ）は２５０００倍の写真である。

[図4]図２及び図３に示した電極について水銀圧入法により細孔分布を測定した結果を示す図である。

[図5]実施例又は比較例の電極を備えたリチウムイオン二次電池のレート特性を示す図である。

[図6]図５にレート特性を示したリチウムイオン二次電池のサイクル特性を示す図である。

[図7]実施例又は比較例の電極を備えたリチウムイオン二次電池のレート特性を示す図である。

[図8]図７にレート特性を示したリチウムイオン二次電池のサイクル特性を示す図である。

[図9]実施例又は比較例の電極を備えたリチウムイオン二次電池のレート特性を示す図である。

[図10]図９にレート特性を示したリチウムイオン二次電池のサイクル特性を示す図である。

[図11]酸化処理カーボン、アセチレンブラック及び活物質の粒子を乾式混合して得られた混合物の５００００倍のＳＥＭ写真である。

[図12]実施例又は比較例の電極を備えたリチウムイオン二次電池のレート特

性を示す図である。

[図13]図１２にレート特性を示したリチウムイオン二次電池のサイクル特性を示す図である。

[図14]酸化処理カーボン又はアセチレンブラックと、活物質の微小粒子と、を乾式混合して得られた混合物の５００００倍のＳＥＭ写真である。

[図15]酸化処理カーボン又はアセチレンブラックと、活物質の粗大粒子と、を乾式混合して得られた混合物の１００００倍のＳＥＭ写真である。

[図16]導電性カーボン混合物の５００００倍のＳＥＭ写真である。

[図17]導電性カーボン混合物のＴＥＭ写真であり、（Ａ）は１００００倍の写真であり、（Ｂ）は５００００倍の写真である。

[図18]導電性カーボン混合物を用いて製造した実施例の電極の断面についての２５０００倍のＳＥＭ写真である。

[図19]実施例又は比較例の電極を用いたリチウムイオン二次電池の直流内部抵抗を測定した結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0028] 本発明の蓄電デバイス用の電極は、電極活物質粒子と、該電極活物質粒子の表面を被覆している、空隙を有するカーボン原料に酸化処理を施した酸化処理カーボンから誘導された糊状の導電性カーボンと、を含む活物質層を有する。まず、糊状に変化する前の酸化処理カーボンについて説明し、次いで、本発明の電極及びこの電極を用いた蓄電デバイスについて説明する。

[0029] （１）酸化処理カーボン

本発明の電極において、活物質層に含まれる糊状の導電性カーボンを与える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料として製造される。カーボン原料としては、ＢＥＴ法で測定した比表面積が３００m^2／ｇ以上の空隙を有するカーボンを用いると、酸化処理によって糊状に変化する酸化処理カーボンとなりやすいため好ましい。中でも、特に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。

[0030] 空隙を有するカーボン原料の酸化処理のためには、公知の酸化方法を特に限定なく使用することができる。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、酸化処理カーボンを得ることができる。酸としては、硝酸、硝酸硫酸混合物、次亜塩素酸水溶液等を使用することができる。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、酸化処理カーボンを得ることができる。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。

[0031] 空隙を有するカーボン原料に酸化処理を施すと、粒子の表面から酸化され、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、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し、部分的に炭素間結合が切断され、粒子表面に親水性に富む部分が生成する。このような親水性部分を有する酸化処理カーボンは、活物質粒子の表面に付着しやすく、活物質粒子の凝集を効果的に抑制する。そして、酸化処理の強度を強めていくと、カーボン粒子における親水性部分の割合が増加し、電極の製造過程で糊状に変化する酸化処理カーボンが得られる。酸化処理カーボンにおけ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。

[0032] 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。

[0033] （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。

[0034] （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、蓚酸塩、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おいて、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。

[0035] （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／又はそ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。

[0036] 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。

[0037] 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、空隙を有するカーボン原料に強い酸化処理を施すことにより得られ、上記製造方法以外の方法で空隙を有するカーボン原料の酸化を促進することも可能である。

[0038] 得られた酸化処理カーボンは、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の電極の製造のために、蓄電デバイスの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或いは電子の授受を伴わない非ファラデー反応により容量を発現する電極活物質と混合された形態で使用される。

[0039] （２）電極

本発明の蓄電デバイス用の電極は、

（Ａ）電極活物質粒子と、上記酸化処理カーボンと、を混合することにより、上記酸化処理カーボンの少なくとも一部が糊状に変化して上記電極活物質粒子の表面に付着した電極材料を調製する調製工程、及び、

（Ｂ）上記電極材料により集電体上に活物質層を形成し、該活物質層に圧力を印加する加圧工程

を含む製造方法により、好適に得ることができる。

[0040] （Ａ）工程において、酸化処理カーボンが活物質粒子の表面に付着して表面を覆うため、活物質粒子の凝集を抑制することができる。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活物質粒子の表面が部分的に覆われる。

[0041] （Ａ）工程において使用される電極活物質としては、従来の蓄電デバイスにおいて正極活物質又は負極活物質として使用されている活物質を特に限定なく使用することができる。これらの活物質は、単独の化合物であっても良く、２種以上の化合物の混合物であっても良い。

[0042] 二次電池の正極活物質の例としては、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、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiNi_{4/5}Co_{1/5}O_2$、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、$LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$、$LiFeO_2$、$LiMnO_2$、$Li_2MnO_3-LiCoO_2$、$Li_2MnO_3-LiNiO_2$、$Li_2MnO_3-LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、$Li_2MnO_3-LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$、$Li_2MnO_3-LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2-LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、$LiMn_2O_4$、$LiMn_{3/2}Ni_{1/2}O_4$が挙げられる。また、イオウ及び$Li_2S$、$TiS_2$、$MoS_2$、$FeS_2$、$VS_2$、$Cr_{1/2}V_{1/2}S_2$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、$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$、$LiVOPO_4$、$LiV_3O_5$、$LiV_3O_8$、$MoV_2O_8$、$Li_2FeSiO_4$、$Li_2MnSiO_4$、$LiFePO_4$、$LiFe_{1/2}Mn_{1/2}PO_4$、$LiMnPO_4$、$Li_3V_2(PO_4)_3$などの複合酸化物が挙げられる。

[0043] 二次電池の負極活物質の例としては、Fe_2O_3、MnO、MnO_2、Mn_2O_3、Mn_3O_4、CoO、Co_3O_4、NiO、Ni_2O_3、TiO、TiO_2、SnO、SnO_2、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、$Li_4Ti_5O_{12}$などの複合酸化物、$Li_{2.6}Co_{0.4}N$、Ge_3N_4、Zn_3N_2、Cu_3Nなどの窒化物が挙げられる。

[0044] 電気二重層キャパシタの分極性電極における活物質としては、比表面積の大きな活性炭、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。レドックスキャパシタの正極活物質としては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。

[0045] （Ａ）工程において酸化処理カーボンと混合される電極活物質粒子の形状や粒径には限定がないが、活物質粒子の平均粒径が２μｍより大きく２５μｍ以下であるのが好ましい。この比較的大きな平均粒径を有する活物質粒子は、それ自体で電極密度を向上させる上に、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、以下に示す（Ｂ）工程において、集電体上の活物質層に圧力を印加する過程で、この比較的大きな平均粒径を有する活物質粒子が、少なくとも一部が糊状化した酸化処理カーボンを好適に押圧し、酸化処理カーボンをさらに糊状に広げて緻密化させる。その結果、電極密度が増加し、蓄電デバイスのエネルギー密度が向上する。

[0046] また、活物質粒子が、０．０１～２μｍ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２μｍより大きく２５μｍ以下の平均粒径を有する粗大粒子と、から構成されているのが好ましい。粒径が小さい粒子は凝集しやすいといわれているが、酸化処理カーボンが粗大粒子の表面ばかりでなく微小粒子の表面にも付着して表面を覆うため、活物質粒子の凝集を抑制することができ、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。また、粗大粒子は、上述したように、酸化処理カーボンの糊状化及び緻密化を促進させ、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。さらに、（Ｂ）工程において、集電体上の活物質層に圧力を印加する過程で、微小粒子が少なくとも一部が糊

状に変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。粗大粒子と微小粒子とは、質量比で８０：２０～９５：５の範囲になるように選定されるのが好ましく、９０：１０～９５：５の範囲になるように選定されるのがより好ましい。

[0047] （Ａ）工程において使用される電極活物質粒子と酸化処理カーボンとの質量比は、高いエネルギー密度を有する蓄電デバイスを得るために、質量比で、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。酸化処理カーボンの割合が上述の範囲より少ないと、活物質層の導電性が不足し、また糊状化した酸化処理カーボンによる活物質粒子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。

[0048] （Ａ）工程において、電極活物質粒子及び酸化処理カーボンに加えて、必要に応じて、酸化処理カーボンとは別の導電性カーボン、バインダ、及び、混合のための溶媒を使用して、酸化処理カーボンの少なくとも一部が糊状に変化して上記電極活物質粒子の表面に付着した電極材料を調製しても良い。溶媒の使用により、スラリー形態の電極材料が得られる。

[0049] 別の導電性カーボンとしては、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、チャネルブラック等のカーボンブラック、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、グラフェン、無定形炭素、炭素繊維、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、気相法炭素繊維等が使用される。酸化処理カーボンから誘導された糊状の導電性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。酸化処理カーボンが活物質粒子の表面ばかりでなく別の導電性カーボンの表面にも付着して表面を覆うため、別の

導電性カーボンの凝集を抑制することができる。さらに、以下に示す（Ｂ）工程において、集電体上の活物質層に圧力を印加する過程で、別の導電性カーボンが糊状に広がった酸化処理カーボンと共に隣り合う粒子により形成される間隙部に密に充填され、電極全体の導電性が向上するため、蓄電デバイスのエネルギー密度がさらに向上する。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。また、別の導電性カーボンが使用される場合には、別の導電性カーボンと酸化処理カーボンとの合計量と電極活物質粒子との質量比が、１０：９０～０．５：９９．５の範囲であるのが好ましく、５：９５～１：９９の範囲であるのがより好ましい。

[0050] 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－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１～３０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。混合のための溶媒としては、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。バインダは、溶媒に溶解させた形態で使用することができる。

[0051] （Ａ）工程における、電極活物質粒子、酸化処理カーボン、及び、必要に応じて使用される、酸化処理カーボンとは別の導電性カーボン、バインダ、混合のための溶媒の混合方法及び混合の順番には特に限定がない。

[0052] しかし、酸化処理カーボンとは別の導電性カーボンを使用しない場合には、（Ａ）工程において、電極活物質粒子と酸化処理カーボンとを乾式混合するのが好ましい。得られた生成物を必要に応じてバインダ及び溶媒とともに十分に混錬することにより、スラリー形態の電極材料を得ることができる。

乾式混合のために、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。特に、活物質粒子と酸化処理カーボンとにメカノケミカル処理を施すと、酸化処理カーボンによる活物質粒子の被覆性及び被覆の均一性が向上するため好ましい。乾式混合の時間は、混合に処される活物質粒子と酸化処理カーボン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１～３０分の間である。また、バインダ及び溶媒との混錬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混合装置を用いて行ってもよい。電極材料中の各構成要素が均一に混合されれば、混合時間は短くても問題が無い。

[0053] 活物質粒子が微小粒子と粗大粒子とから構成されており、別の導電性カーボンを使用しない場合には、（Ａ）工程において、混合装置に微小粒子と粗大粒子と酸化処理カーボンの全てを導入して乾式混合してもよい。乾式混合により得られた生成物を必要に応じてバインダ及び溶媒とともに十分に混錬することにより、スラリー形態の電極材料を得ることができる。しかし、

（Ａ１）酸化処理カーボンと微小粒子とを乾式混合して予備混合物を得る段階、及び、

（Ａ２）上記予備混合物と粗大粒子とを乾式混合する段階

に分けて乾式混合を実施するのが好ましい。（Ａ１）段階と（Ａ２）段階とに分けて乾式混合を行うことにより、酸化処理カーボンにより被覆された粗大粒子と微小粒子とが分散性良く且つ均一に混合されている電極材料が得られるため好ましい。また、（Ａ２）段階で得られた生成物がバインダ及び溶媒と馴染みが良いため、各構成要素が均一に混合されたスラリー形態の電極材料を容易に得ることができる。予備混合物を得る段階における微小粒子と酸化処理カーボンとの割合は、質量比で、７０：３０～９０：１０の範囲が好ましく、７５：２５～８５：１５の範囲がより好ましい。

[0054] 酸化処理カーボンとは別の導電性カーボンを使用する場合には、（Ａ）工

程において、混合装置に活物質粒子と酸化処理カーボンと別の導電性カーボンの全てを導入して乾式混合してもよい。乾式混合により得られた生成物を必要に応じてバインダ及び溶媒とともに十分に混錬することにより、スラリー形態の電極材料を得ることができる。しかし、

（ＡＡ１）酸化処理カーボンと別の導電性カーボンとを乾式混合する段階、及び、

（ＡＡ２）上記（ＡＡ１）工程で得られた混合物と活物質粒子とを乾式混合する段階

にわけて乾式混合を実施するのが好ましい。（ＡＡ１）段階で得られる混合物が、「導電性カーボン混合物」である。この段階では、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物が得られる。そして、（ＡＡ２）段階で、少なくとも一部が糊状に変化した酸化処理カーボンが上記電極活物質粒子の表面にも付着し、酸化処理カーボンにより被覆された活物質粒子と別の導電性カーボンとが分散性良く且つ均一に混合されている電極材料が得られる。また、この導電性カーボン混合物は、バインダ及び溶媒と馴染みが良いため、スラリー形態の電極材料を得る場合には、（ＡＡ２）段階及びその後のバインダ及び溶媒との混錬に代えて、

（ａａ１）導電性カーボン混合物と活物質粒子とバインダと溶媒とを湿式混合する段階、或いは、

（ａａ２）導電性カーボン混合物とバインダと溶媒とを湿式混合し、さらに活物質粒子を加えて湿式混合する段階、或いは、

（ａａ３）導電性カーボン混合物と活物質粒子と溶媒とを湿式混合し、さらにバインダを加えて湿式混合する段階、

を実施することもできる。微細なカーボン粒子はバインダ及び溶媒と馴染みにくいといわれているが、導電性カーボン混合物の利用により、この混合物と電極活物質粒子との混合方法にかかわらず、各構成要素が均一に混合さ

れた電極材料を容易に得ることができる。また、予め導電性カーボン混合物を調製すると、その後の活物質粒子とバインダとの混合を湿式・乾式のいずれによっても行うことができるため、多様な生産ラインを構築することができる。

[0055] また、活物質粒子が微小粒子と粗大粒子により構成されており、別の導電性カーボンを使用する場合には、（Ａ）工程において、混合装置に微小粒子と粗大粒子と酸化処理カーボンと別の導電性カーボンの全てを導入して乾式混合してもよい。乾式混合により得られた生成物を必要に応じてバインダ及び溶媒とともに十分に混錬することにより、スラリー形態の電極材料を得ることができる。しかし、

（ＡＢ１）酸化処理カーボンと別の導電性カーボンとを乾式混合する段階、

（ＡＢ２）上記（ＡＢ１）段階で得られた混合物と微小粒子とを乾式混合する段階、及び、

（ＡＢ３）上記（ＡＢ２）工程で得られた混合物と粗大粒子とを乾式混合する段階

にわけて乾式混合を実施するのが好ましい。また、

（ＡＣ１）酸化処理カーボンと微小粒子とを乾式混合する段階、

（ＡＣ２）上記（ＡＣ１）工程で得られた生成物と別の導電性カーボンとを乾式混合する段階、及び、

（ＡＣ３）上記（ＡＣ２）工程で得られた混合物と粗大粒子とを乾式混合する段階

にわけて乾式混合を実施するのも好ましい。これらの方法では、（ＡＢ１），（ＡＢ２），（ＡＣ１），（ＡＣ２）の少なくともいずれかの段階で、微小粒子或いは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、酸化処理カーボンと粗大粒子と微小粒子と別の導電性カーボンとが分散性良く且つ均一に混合されている混合物が得られる。また、上述したように、（ＡＢ１）段階で得られる導電性

カーボン混合物は、バインダ及び溶媒と馴染みが良いため、スラリー形態の電極材料を得る場合には、（ＡＢ２）段階、（ＡＢ３）段階、及びその後のバインダ及び溶媒との混錬に代えて、

（ａｂ１）導電性カーボン混合物と微小粒子と粗大粒子とバインダと溶媒とを湿式混合する段階、或いは、

（ａｂ２）導電性カーボン混合物とバインダと溶媒とを湿式混合し、さらに微小粒子と粗大粒子とを加えて湿式混合する段階、或いは、

（ａｂ３）導電性カーボン混合物と微小粒子と粗大粒子と溶媒とを湿式混合し、さらにバインダを加えて湿式混合する段階、

を実施することもできる。これらの方法により（Ａ）工程を実施する場合には、微小粒子と、酸化処理カーボンと別の導電性カーボンの合計量と、の割合が、質量比で、７０：３０～９０：１０の範囲になるように、好ましくは７５：２５～８５：１５の範囲になるように、別の導電性カーボンの使用量が選定される。

[0056] （Ｂ）工程では、（Ａ）工程で得られた電極材料を蓄電デバイスの正極又は負極を構成するための集電体上に塗布することにより活物質層を形成し、必要に応じてこの活物質層を乾燥した後、活物質層に圧延処理により圧力を印加して電極を得る。（Ａ）工程で得られた電極材料を所定形状に成形し、集電体上に圧着した後、圧延処理を施しても良い。

[0057] （Ｂ）工程において、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。

[0058] 蓄電デバイスの電極のための集電体としては、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を使用することができる。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。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５００００～１０００００００Ｎ／ｃｍ^2、好ましくは１０００００～５０００００Ｎ／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。

[0059] 本発明の電極の好適な形態において、活物質層中の糊状の導電性カーボンは、５０ｎｍ以下の幅の、隣り合う電極活物質粒子の間に形成された間隙部及び／又は電極活物質粒子の表面に存在する孔の内部にも存在する。そのため、糊状の導電性カーボンによる活物質粒子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。従来の蓄電デバイスの電極において導電剤として使用されているカーボンブラック、天然黒鉛、カーボンナノチューブ等の導電性カーボンは、このような狭い幅の間隙部又は孔の内部にはほとんど侵入することができない。

[0060] 本発明の電極が緻密に充填された糊状の導電性カーボンを含む活物質層を有しているにもかかわらず、蓄電デバイス中の電解液の電極内への含浸が抑制されないことがわかっている。本発明の電極の好適な形態において、水銀圧入法により電極の活物質層の細孔分布を測定すると、活物質層が直径５～４０ｎｍの細孔を有していることがわかっている。この微小な細孔は、主に酸化処理カーボンから誘導されて緻密化した糊状の導電性カーボンにおける細孔であると考えられるが、蓄電デバイス中の電解液が糊状の導電性カーボンを通過して活物質粒子に至るのには十分な大きさである。したがって、電極における糊状の導電性カーボンは、十分な導電性を有する上に、蓄電デバイス中の電解液の含浸を抑制しない。その結果、蓄電デバイスのエネルギー密度の向上がもたらされる。

[0061] その上、本発明の電極の活物質層において、活物質粒子の表面が、活物質

粒子の表面に存在する孔の内部に至るまで、緻密で糊状に広がった酸化処理カーボンにより被覆されているためであると考えられるが、本発明の電極を用いて蓄電デバイスを構成すると、蓄電デバイス中の電解液の電極内への含浸が抑制されないにもかかわらず、電解液に対する活物質の溶解が抑制され、蓄電デバイスのサイクル特性が向上することがわかっている。本発明の電極の好適な形態では、従来のアセチレンブラック等の導電剤と活物質粒子とから電極を構成した場合に比較して、活物質の溶解量が約４０％以上も減少する。そして、活物質の溶解が大幅に抑制されることに起因して、蓄電デバイスのサイクル特性が大幅に向上する。

[0062] 特に、全体の１０質量％以上の親水性部分を有する酸化処理カーボンは、圧力を受けると一体的に圧縮されて糊状に広がりやすく、活物質粒子の表面の大部分或いは全部を活物質粒子の表面に存在する孔の内部に至るまで被覆し、また緻密化しやすい。その結果、電極の活物質層中の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％以上が、酸化処理カーボンから誘導されて緻密化した糊状の導電性カーボンと接触している電極が得られる。

[0063] （３）蓄電デバイス

本発明の電極は、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の電極のために使用される。蓄電デバイスは、一対の電極（正極、負極）とこれらの間に配置された電解質とを必須要素として含むが、正極及び負極の少なくとも一方が本発明の製造方法により製造される。

[0064] 蓄電デバイスにおいて正極と負極との間に配置される電解質は、セパレータに保持された電解液であっても良く、固体電解質であっても良く、ゲル状電解質であっても良く、従来の蓄電デバイスにおいて使用されている電解質を特に限定なく使用することができる。以下に、代表的な電解質を例示する。リチウムイオン二次電池のためには、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート等の溶媒に、

$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$等のリチウム塩を溶解させた電解液が、ポリオレフィン繊維不織布、ガラス繊維不織布などのセパレータに保持された状態で使用される。この他、$Li_5La_3Nb_2O_{12}$、$Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$、$Li_7P_3S_{11}$等の無機固体電解質、リチウム塩とポリエチレンオキサイド、ポリメタクリレート、ポリアクリレート等の高分子化合物との複合体からなる有機固体電解質、電解液をポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル等に吸収させたゲル状電解質も使用される。電気二重層キャパシタ及びレドックスキャパシタのためには、$(C_2H_5)_4NBF_4$等の第４級アンモニウム塩をアクリロニトリル、プロピレンカーボネート等の溶媒に溶解させた電解液が使用される。ハイブリッドキャパシタのためには、リチウム塩をプロピレンカーボネート等に溶解させた電解液や、第４級アンモニウム塩をプロピレンカーボネート等に溶解させた電解液が使用される。

[0065] 但し、正極と負極との間の電解質として、固体電解質又はゲル状電解質が使用される場合には、活物質層におけるイオン伝導パスを確保する目的で、上記（Ａ）工程において、上述した各構成要素に固体電解質を加えて電極材料を調製する。

実施例

[0066] 本発明を以下の実施例を用いて説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。

[0067] （１）酸化処理カーボン及び電極の製造

実施例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８００m^2／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。この酸処理ケッチェンブラック０．５ｇと、$Fe(CH_3COO)_2$１．９８ｇと、$Li(CH_3CO$

Ｏ）０．７７ｇと、$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$１．１０ｇと、CH_3COOH１．３２ｇと、$H_3PO_4$１．３１ｇと、蒸留水１２０ｍＬとを混合し、得られた混合液をスターラーで１時間攪拌した後、空気中１００℃で蒸発乾固させて混合物を採集した。次いで、得られた混合物を振動ボールミル装置に導入し、２０ｈｚで１０分間の粉砕を行なった。粉砕後の粉体を、窒素中７００℃で３分間加熱し、ケッチェンブラックに$LiFePO_4$が担持された複合体を得た。

[0068] 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分析により空気中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、$LiFePO_4$フリーの酸化処理カーボンを得た。

[0069] 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。

[0070] $Fe(CH_3COO)_2$と、$Li(CH_3COO)$と、$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$と、CH_3COOHと、H_3PO_4とを蒸留水に導入し、得られた混合液をスターラーで１時間攪拌した後、空気中１００℃で蒸発乾固させた後、窒素中７００℃で３分間加熱することにより、一次粒子径１００ｎｍ（平均粒径１００ｎｍ）の$LiFePO_4$の微小粒子を得た。次いで、市販の$LiFePO_4$の粗大粒子（一次粒子径０．５～１μｍ、二次粒子径２～３μｍ、平均粒径２．５μｍ）と、得られた微小粒子と、上記酸化処理カーボンとを９０：９：

１の質量比で混合して電極材料を得、さらに全体の５質量％のポリフッ化ビニリデンと適量のＮ－メチルピロリドンを加えて十分に混錬してスラリーを形成し、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。この電極におけるアルミニウム箔上の活物質層の体積と重量の実測値から電極密度を算出した。

[0071] 実施例２

実施例１における手順のうち、酸処理ケッチェンブラック０．５ｇと、Ｆｅ（CH_3COO）$_2$１．９８ｇと、Ｌｉ（CH_3COO）０．７７ｇと、$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$１．１０ｇと、CH_3COOH１．３２ｇと、$H_3PO_4$１．３１ｇと、蒸留水１２０ｍＬとを混合する部分を、酸処理ケッチェンブラック１．８ｇと、Ｆｅ（CH_3COO）$_2$０．５ｇと、Ｌｉ（CH_3COO）０．１９ｇと、$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$０．２８ｇと、CH_3COOH０．３３ｇと、$H_3PO_4$０．３３ｇと、蒸留水２５０ｍＬとを混合する手順に変更した点を除いて、実施例１の手順を繰り返した。

[0072] 実施例３

４０％硝酸３００ｍＬに実施例１で用いたケッチェンブラック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。この酸処理ケッチェンブラック１．８ｇを、実施例２で用いた酸処理ケッチェンブラック１．８ｇに代えて用いた点を除いて、実施例２の手順を繰り返した。

[0073] 比較例１

６０％硝酸３００ｍＬに実施例１で用いたケッチェンブラック１０ｇを添加し、得られた液に超音波を１時間照射した後、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。この酸処理ケッチェンブラックを、窒素中７００℃で３分間加熱した。得られた酸化処理カーボンについて、実施例１における手順と同じ手順で親水性部分の含有量を測定した。また、

得られた酸化処理カーボンを用いて、実施例１における手順と同じ手順でＬｉＦｅＰＯ$_4$含有電極を作成し、電極密度を算出した。

[0074] 比較例２

３０％硝酸３００ｍＬに実施例１で用いたケッチェンブラック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。次いで、振動ボールミルによる粉砕を行なわずに、窒素中７００℃で３分間加熱した。得られた酸化処理カーボンについて、実施例１における手順と同じ手順で親水性部分の含有量を測定した。また、得られた酸化処理カーボンを用いて、実施例１における手順と同じ手順でＬｉＦｅＰＯ$_4$含有電極を作成し、電極密度を算出した。

[0075] 比較例３

親水性部分の電極密度に対する寄与を確認するために、実施例１において得られた酸化処理カーボンの４０ｍｇを純水４０ｍＬに添加し、３０分間超音波照射を行ってカーボンを純水に分散させ、分散液を３０分間放置して上澄み液を除去し、残留部分を乾燥させることにより固体を得た。この固体について、実施例１における手順と同じ手順で親水性部分の含有量を測定した。また、得られた固体を用いて、実施例１における手順と同じ手順でＬｉＦｅＰＯ$_4$含有電極を作成し、電極密度を算出した。

[0076] 比較例４

実施例１で用いたケッチェンブラック原料について、実施例１における手順と同じ手順で親水性部分の含有量を測定した。また、このケッチェンブラック原料を用いて、実施例１における手順と同じ手順でＬｉＦｅＰＯ$_4$含有電極を作成し、電極密度を算出した。

[0077] 図１は、実施例１～３及び比較例１～４のカーボンについての親水性部分含有量と、実施例１～３及び比較例１～４の電極についての電極密度との関係を示した図である。図１から明らかなように、親水性部分の含有量が酸化処理カーボン全体の８質量％を超えると、電極密度が増大しはじめ、９質量

％を超えると、電極密度が急激に増大しはじめ、親水性部分の含有量が酸化処理カーボン全体の１０質量％を超えると、２．６ｇ／ｃｃ以上もの高い電極密度が得られることがわかった。また、実施例１の結果と比較例３の結果との比較から明らかなように、電極密度の向上には酸化処理カーボンの親水性部分の寄与が大きいことがわかった。そして、ＳＥＭ写真による観察の結果、酸化処理カーボンの親水性部分の含有量が増加し、電極密度が急激に増大しはじめると、酸化処理カーボンの糊状化が急激に進行することが確認された。

[0078] （２）リチウムイオン二次電池としての評価

（ｉ）活物質：$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$

実施例４

Li_2CO_3と、$Ni(CH_3COO)_2$と、$Mn(CH_3COO)_2$と、$Co(CH_3COO)_2$とを蒸留水に導入し、得られた混合液をスターラーで１時間攪拌した後、空気中１００℃で蒸発乾固させた後、ボールミルで混合し、空気中８００℃で１０分間加熱することにより、平均粒径０．５μｍの$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$微小粒子を得た。この微小粒子と実施例１において得られた酸化処理カーボンとを９０：１０の質量比で混合し、予備混合物を得た。次いで、８６質量部の市販の$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$の粗大粒子（平均粒径５μｍ）と、９質量部の上記予備混合物と、２質量部のアセチレンブラック（一次粒子径４０ｎｍ）とを混合し、さらに３質量部のポリフッ化ビニリデンと適量のＮ－メチルピロリドンを加えて十分に混錬してスラリーを形成し、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、リチウムイオン二次電池用の正極を得た。この正極におけるアルミニウム箔上の活物質層の体積と重量の実測値から電極密度を算出した。電極密度の値は、４．００ｇ／ｃｃであった。さらに、得られた正極を用いて、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溶液を電解液とし、対極をリチウムとしたリチウムイオン二次電池を作成した。得られた電池について、広範囲の電流密度の条件下で充放電特性

を評価した。

[0079] 実施例５

９４質量部の市販の$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$粒子（平均粒径５μｍ）と、２質量部の実施例１において得られた酸化処理カーボンと、２質量部のアセチレンブラック（一次粒子径４０ｎｍ）とを混合し、さらに２質量部のポリフッ化ビニリデンと適量のＮ－メチルピロリドンを加えて十分に混錬してスラリーを形成し、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、リチウムイオン二次電池用の正極を得た。この正極におけるアルミニウム箔上の活物質層の体積と重量の実測値から電極密度を算出した。電極密度の値は、３．８１ｇ／ｃｃであった。さらに、得られた正極を用いて、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溶液を電解液とし、対極をリチウムとしたリチウムイオン二次電池を作成した。得られた電池について、広範囲の電流密度の条件下で充放電特性を評価した。

[0080] 比較例５

９４質量部の市販の$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$粒子（平均粒径５μｍ）と、４質量部のアセチレンブラック（一次粒子径４０ｎｍ）とを混合し、さらに２質量部のポリフッ化ビニリデンと適量のＮ－メチルピロリドンを加えて十分に混錬してスラリーを形成し、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、リチウムイオン二次電池用の正極を得た。この正極におけるアルミニウム箔上の活物質層の体積と重量の実測値から電極密度を算出した。電極密度の値は、３．４０ｇ／ｃｃであった。さらに、得られた正極を用いて、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溶液を電解液とし、対極をリチウムとしたリチウムイオン二次電池を作成した。得られた電池について、広範囲の電流密度の条件下で充放電特性を評価した。

[0081] 図２に実施例５のリチウムイオン二次電池の正極の断面についてのＳＥＭ写真を、図３に比較例５のリチウムイオン二次電池の正極の断面についての

ＳＥＭ写真を示す。各図において、（Ａ）は１５００倍の写真であり、（Ｂ）は２５０００倍の写真である。図２（Ａ）及び図３（Ａ）において活物質層の厚みがｔで示されているが、活物質層における活物質粒子とカーボンとの含有量が同一であるにもかかわらず、実施例５のリチウムイオン二次電池における活物質層は比較例５のリチウムイオン二次電池における活物質層より薄くなっていることが分かる。また、図２（Ａ）と図３（Ａ）との比較より、実施例５のリチウムイオン二次電池における活物質層では、活物質粒子どうしが接近し、画像における活物質層全体の面積に対するカーボンによって占められる面積の割合が少ないことが分かる。さらに、図２（Ｂ）と図３（Ｂ）から把握されるように、両者におけるカーボンの形態は著しく異なっている。比較例５のリチウムイオン二次電池における活物質層(図３（Ｂ）)では、カーボン(アセチレンブラック)一次粒子の粒界が明瞭であり、カーボン粒子間の空隙に加えて、活物質粒子とカーボン粒子との界面近傍、特に活物質粒子の表面に形成された孔の近傍に大きな空隙が存在するのに対し、実施例５のリチウムイオン二次電池における活物質層（図２（Ｂ））では、カーボン一次粒子の粒界が認められず、カーボンが糊状であり、この糊状のカーボンが活物質粒子の５０ｎｍ以下の幅を有する孔（一次粒子間の間隙）の深部にまで侵入しており、空隙がほとんど存在しないことが分かる。また、活物質粒子の表面の９０％以上が糊状のカーボンと接触していることが分かる。このカーボンの形態の相違により、実施例５及び比較例５のリチウムイオン二次電池の正極における電極密度の相違がもたらされていることが分かった。

[0082] 上述したように、実施例５における活物質層は比較例５における活物質層より薄くなっていることから、前者の活物質層における材料充填率が大きいことが分かるが、以下の式を用いて材料充填率を確認した。なお、理論電極密度とは、活物質層における空隙が０％であると仮定したときの電極密度である。

材料充填率（％）＝電極密度×１００／理論電極密度　　（Ｉ）

理論電極密度（ｇ／ｃｃ）

＝１００／｛ａ／Ｘ＋ｂ／Ｙ＋（１００－ａ－ｂ）／Ｚ｝　　（ＩＩ）

ａ：活物質層全体に対する活物質の質量％

ｂ：活物質層全体に対するカーボンの質量％

１００－ａ－ｂ：活物質層全体に対するポリフッ化ビニリデンの質量％

Ｘ：活物質の真密度　　Ｙ：カーボンブラックの真密度

Ｚ：ポリフッ化ビニリデンの真密度

[0083] その結果、実施例５における活物質層の材料充填率は８６．８％、比較例５における活物質層の材料充填率は７９．１％であり、酸化処理カーボンから誘導された糊状の導電性カーボンを含む電極において、７．７％もの充填率の向上が認められた。

[0084] 図４に、実施例５における活物質層と比較例５における活物質層について、水銀圧入法により細孔分布を測定した結果を示す。比較例５における活物質層には、直径２０ｎｍ未満の細孔がほとんど存在せず、細孔のほとんどが直径約３０ｎｍ、直径約４０ｎｍ、直径約１５０ｎｍにピークを示す細孔であることが分かる。直径約１５０ｎｍにピークを示す細孔は、主に活物質粒子に起因する細孔であり、直径約３０ｎｍ、直径約４０ｎｍにピークを示す細孔は、主にアセチレンブラックの粒子間に認められる細孔であると考えられる。これに対し、実施例５における活物質層では、比較例５における活物質層の細孔のうちの直径約１００ｎｍ以上の細孔が減少しており、これに代わって直径５～４０ｎｍの範囲の細孔が増加していることが分かる。直径約１００ｎｍ以上の細孔が減少しているのは、活物質粒子の細孔が糊状の導電性カーボンにより覆われているためであると考えられる。また、直径５～４０ｎｍの細孔は、主に酸化処理カーボンから誘導されて緻密化した糊状の導電性カーボンにおける細孔であると考えられるが、蓄電デバイス中の電解液が糊状の導電性カーボンを通過して活物質粒子に至るのには十分な大きさである。したがって、電極における糊状の導電性カーボンは、蓄電デバイス中の電解液の含浸を抑制しないと判断された。

[0085] 図５は、実施例４、実施例５、及び比較例５のリチウムイオン二次電池についての、レートと正極活物質層の体積当たりの放電容量との関係を示した図である。実施例５のリチウムイオン二次電池は、比較例５のリチウムイオン二次電池より増大した容量を示し、実施例４のリチウムイオン二次電池は、実施例５のリチウムイオン二次電池よりさらに増大した容量を示した。すなわち、正極の電極密度が増大するにつれて、体積当たりの放電容量も増大した。また、これらの二次電池は略同一のレート特性を示した。このことからも、実施例４、実施例５の二次電池における活物質層に含まれる酸化処理カーボンから誘導されて緻密化した糊状の導電性カーボンが、導電剤として機能するのに十分な導電性を有するとともに、二次電池中の電解液の含浸を抑制しないことが分かる。実施例４の二次電池の正極と実施例５の二次電池の正極とは、活物質層における活物質粒子とカーボンとの含有量が略同一であるにもかかわらず、前者が後者より高い電極密度を示すが、これは、実施例４の二次電池の正極における活物質層では、微小粒子が実施例１において得られた酸化処理カーボンを押圧しながら糊状化し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であると考えられた。

[0086] 実施例５と比較例５のリチウムイオン二次電池について、６０℃、０．５Ｃの充放電レートの条件下、４．６～３．０Ｖの範囲で充放電を繰り返した。図６に、得られたサイクル特性の結果を示す。実施例５の二次電池が比較例５の二次電池より優れたサイクル特性を有することが分かる。これは、図２と図３の比較から把握されるように、前者における活物質層中の活物質粒子の表面の略全体が、活物質粒子の表面の孔の深部に至るまで、緻密な糊状のカーボンによって被覆されており、この緻密な糊状のカーボンが活物質の劣化を抑制しているためであると考えられた。

[0087] （ｉｉ）活物質：$LiCoO_2$

実施例６

Li_2CO_3と、$Co(CH_3COO)_2$と、$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$とを蒸留水に

導入し、得られた混合液をスターラーで１時間攪拌した後、空気中１００℃で蒸発乾固させた後、空気中８００℃で１０分間加熱することにより、平均粒径０．５μｍのＬｉＣｏＯ$_2$微小粒子を得た。この微小粒子と実施例１において得られた酸化処理カーボンとを９０：１０の質量比で混合し、予備混合物を得た。次いで、８６質量部の市販のＬｉＣｏＯ$_2$の粗大粒子（平均粒径１０μｍ）と、９質量部の上記予備混合物と、２質量部のアセチレンブラック（一次粒子径４０ｎｍ）とを混合し、さらに３質量部のポリフッ化ビニリデンと適量のＮ－メチルピロリドンを加えて十分に混錬してスラリーを形成し、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、リチウムイオン二次電池用の正極を得た。この正極におけるアルミニウム箔上の活物質層の体積と重量の実測値から電極密度を算出した。電極密度の値は、４．２５ｇ／ｃｃであった。さらに、得られた正極を用いて、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溶液を電解液とし、対極をリチウムとしたリチウムイオン二次電池を作成した。得られた電池について、広範囲の電流密度の条件下で充放電特性を評価した。

[0088] 実施例７

９４質量部の市販のＬｉＣｏＯ$_2$粒子（平均粒径１０μｍ）と、２質量部の実施例１において得られた酸化処理カーボンと、２質量部のアセチレンブラック（一次粒子径４０ｎｍ）とを混合し、さらに２質量部のポリフッ化ビニリデンと適量のＮ－メチルピロリドンを加えて十分に混錬してスラリーを形成し、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、リチウムイオン二次電池用の正極を得た。この正極におけるアルミニウム箔上の活物質層の体積と重量の実測値から電極密度を算出した。電極密度の値は、４．０５ｇ／ｃｃであった。さらに、得られた正極を用いて、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溶液を電解液とし、対極をリチウムとしたリチウムイオン二次電池を作成した。得られた電池について、広範囲の電流密度の条件下で充放電特性を評価した。

[0089] 比較例６

９４質量部の市販のＬｉＣｏＯ$_2$粒子（平均粒径１０μｍ）と、４質量部のアセチレンブラック（一次粒子径４０ｎｍ）とを混合し、さらに２質量部のポリフッ化ビニリデンと適量のＮ－メチルピロリドンを加えて十分に混錬してスラリーを形成し、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、リチウムイオン二次電池用の正極を得た。この正極におけるアルミニウム箔上の活物質層の体積と重量の実測値から電極密度を算出した。電極密度の値は、３．６０ｇ／ｃｃであった。さらに、得られた正極を用いて、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溶液を電解液とし、対極をリチウムとしたリチウムイオン二次電池を作成した。得られた電池について、広範囲の電流密度の条件下で充放電特性を評価した。

[0090] 実施例７における活物質層と、比較例６における活物質層について、上述した式（Ｉ）（ＩＩ）を用いて材料充填率を確認した。その結果、実施例７における活物質層の材料充填率は８５．６％、比較例６における活物質層の材料充填率は７９．1％であり、酸化処理カーボンから誘導された糊状の導電性カーボンを含む電極において、６．５％もの充填率の向上が認められた。

[0091] 図７は、実施例６、実施例７、及び比較例６のリチウムイオン二次電池についての、レートと正極活物質層の体積当たりの放電容量との関係を示した図である。図５に示した結果と同様に、電極密度が増大するにつれて放電容量も増大し、略同一のレート特性が得られていることが分かる。実施例７と比較例６のリチウムイオン二次電池について、６０℃、０．５Ｃの充放電レートの条件下、４．３～３．０Ｖの範囲で充放電を繰り返した。図８に、得られたサイクル特性の結果を示す。図６に示した結果と同様に、実施例７の二次電池が比較例６の二次電池より優れたサイクル特性を有することが分かる。

[0092] （ｉｉｉ）活物質：$Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.17}Co_{0.07}O_2$

実施例８

Ｌｉ（CH_3COO）の１．６６ｇと、Ｍｎ（$CH_3COO)_2\cdot 4H_2O$の２．７５ｇと、Ｎｉ（$CH_3COO)_2\cdot 4H_2O$の０．８５ｇと、Ｃｏ（$CH_3COO)_2\cdot 4H_2O$の０．３５ｇと、蒸留水の２００ｍＬとを混合し、エバポレーターを用いて溶媒を除去し、混合物を採集した。次いで、採集した混合物を振動ボールミル装置に導入し、１５ｈｚで１０分間の粉砕を行ない、均一な混合物を得た。粉砕後の混合物を、空気中９００℃で１時間加熱し、平均粒径が１μｍ以下のリチウム過剰固溶体$Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.17}Co_{0.07}O_2$の結晶を得た。この結晶粒子の９１質量部と、４質量部の実施例１において得られた酸化処理カーボンとを混合し、さらに５質量部のポリフッ化ビニリデンと適量のＮ－メチルピロリドンを加えて十分に混錬してスラリーを形成し、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、リチウムイオン二次電池用の正極を得た。この正極におけるアルミニウム箔上の活物質層の体積と重量の実測値から電極密度を算出した。電極密度の値は、３．１５ｇ／ｃｃであった。さらに、得られた正極を用いて、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溶液を電解液とし、対極をリチウムとしたリチウムイオン二次電池を作成した。得られた電池について、広範囲の電流密度の条件下で充放電特性を評価した。

[0093] 比較例７

９１質量部の実施例８において得られた$Li_{1.2}Mn_{0.56}Ni_{0.17}Co_{0.07}O_2$粒子と、４質量部のアセチレンブラック（一次粒子径４０ｎｍ）とを混合し、さらに５質量部のポリフッ化ビニリデンと適量のＮ－メチルピロリドンを加えて十分に混錬してスラリーを形成し、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、リチウムイオン二次電池用の正極を得た。この正極におけるアルミニウム箔上の活物質層の体積と重量の実測値から電極密度を算出した。電極密度の値は、２．９５ｇ／ｃｃであった。さらに、得られた正極を用いて、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溶液を電解液とし、対極をリチウムとし

たリチウムイオン二次電池を作成した。得られた電池について、広範囲の電流密度の条件下で充放電特性を評価した。

[0094] 図９は、実施例８及び比較例７のリチウムイオン二次電池についての、レートと正極活物質層の体積当たりの放電容量との関係を示した図である。図５に示した結果と同様に、電極密度が増大するにつれて放電容量も増大し、略同一のレート特性が得られていることが分かる。実施例８と比較例７のリチウムイオン二次電池について、２５℃、０．５Ｃの充放電レートの条件下、４．８～２．５Ｖの範囲で充放電を繰り返した。図１０に、得られたサイクル特性の結果を示す。図６に示した結果と同様に、実施例８の二次電池が比較例７の二次電池より優れたサイクル特性を有することが分かる。

[0095] （ｉｖ）酸化処理カーボンの変更

実施例９

６０％硝酸３００ｍＬに空隙を有するファーネスブラック（平均粒径２０ｎｍ、ＢＥＴ比表面積１４００m^2／ｇ）１０ｇを添加し、得られた液に超音波を１０分間照射した後、ろ過してファーネスブラックを回収した。回収したファーネスブラックを３回水洗し、乾燥することにより、酸処理ファーネスブラックを得た。この酸処理ファーネスブラック０．５ｇと、Ｆｅ（$CH_3COO)_2$１．９８ｇと、Ｌｉ（CH_3COO）０．７７ｇと、$C_6H_8O_7\cdot H_2O$１．１０ｇと、CH_3COOH１．３２ｇと、$H_3PO_4$１．３１ｇと、蒸留水１２０ｍＬとを混合し、得られた混合液をスターラーで１時間攪拌した後、空気中１００℃で蒸発乾固させて混合物を採集した。次いで、得られた混合物を振動ボールミル装置に導入し、２０ｈｚで１０分間の粉砕を行なった。粉砕後の粉体を、窒素中７００℃で３分間加熱し、ファーネスブラックに$LiFePO_4$が担持された複合体を得た。

[0096] 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分析により空気中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、$LiFePO_4$フリーの酸化処理カーボンを得た。

[0097] 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。この酸化処理カーボンは、１３％の親水性部分を含有していた。なお、原料として用いた空隙を有するファーネスブラックにおける親水性部分はわずかに２％である。

[0098] ９４質量部の市販の$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$粒子（平均粒径５μｍ）と、２質量部の得られた酸化処理カーボンと、２質量部のアセチレンブラック（一次粒子径４０ｎｍ）とを混合した。図１１に、得られた混合物についての５００００倍のＳＥＭ写真を示す。粒子の表面が部分的に糊状物に覆われて輪郭が明瞭に把握されなくなっているが、この糊状物は、ファーネスブラック原料を酸化処理して得られた酸化処理カーボンが、混合の圧力により、粒子の表面を覆いながら広がったものである。また、一次粒子径４０ｎｍのアセチレンブラックが、良好に分散していることがわかる。一般に微細な粒子は凝集しやすいといわれているが、酸化処理カーボンにより微細な粒子の凝集が効果的に抑制されている。

[0099] 次に、得られた混合物に２質量部のポリフッ化ビニリデンと適量のＮ－メチルピロリドンを加えて十分に混錬してスラリーを形成し、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、リチウムイオン二次電池用の正極を得た。この正極におけるアルミニウム箔上の活物質層の体積と重量の実測値から電極密度を算出した。電極密度の値は、３．８０ｇ／ｃｃであった。さらに、得られた正極を用いて、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溶液を電解液とし、対極をリチウムとしたリチウムイオン二次電池を作成した。得られた電池について、広範囲の電流密度の条件下で充放電特性を評価した。また、得られた電池について、６０℃、０．５Ｃの充放電レートの条件下、４．６～３．０Ｖの範囲で充放電を繰り返した。

[0100] 実施例９と比較例５とは、正極のためのカーボンの種類において異なるが、その他の条件は同一であり、実施例９では、空隙を有するファーネスブラック原料から得られた酸化処理カーボンとアセチレンブラックとが用いられたが、比較例５では、アセチレンブラックのみが用いられた。比較例５における正極の電極密度は３．４０ｇ／ｃｃであり、酸化処理カーボンの使用により、電極密度が大幅に向上した。また、実施例９と実施例５とは、正極のための酸化処理カーボンの種類において異なるが、その他の条件は同一であり、実施例５では、ケッチェンブラック原料から得られた酸化処理カーボンが用いられたが、実施例９では、ファーネスブラック原料から得られた酸化処理カーボンが用いられた。実施例５における正極の電極密度は３．８１ｇ／ｃｃであり、酸化処理カーボンにおける原料の相違に関わらず、ほぼ同一の電極密度が得られた。

[0101] 図１２に、実施例９及び比較例５のリチウムイオン二次電池についての、レートと正極活物質層の体積当たりの放電容量との関係を示し、図１３に、実施例９及び比較例５のリチウムイオン二次電池についてのサイクル特性の結果を示す。図１２より、電極密度が増大するにつれて放電容量も増大し、略同一のレート特性が得られていることが分かる。また、図５における実施例５の二次電池のレート特性と図１２における実施例９の二次電池のレート特性とを比較すると、正極のために用いた酸化処理カーボンにおける原料の相違に関わらず、ほぼ同一のレート特性が得られることが分かる。図１３より、実施例９の二次電池が比較例５の二次電池より優れたサイクル特性を有することが分かる。また、図６における実施例５の二次電池のサイクル特性と図１３における実施例９の二次電池のサイクル特性とを比較すると、正極

のために用いた酸化処理カーボンにおける原料の相違に関わらず、ほぼ同一のサイクル特性が得られることが分かる。

[0102] （３）活物質の溶解性

上述したように、本発明の電極を備えたリチウムイオン二次電池において優れたサイクル特性が得られるのは、活物質粒子の表面の略全体が糊状のカーボンによって被覆されており、この糊状のカーボンが活物質の劣化を抑制しているためであると考えられるが、このことを確認するために、活物質の溶解性を調査した。

[0103] 実施例１において得られた酸化処理カーボン及びアセチレンブラックのそれぞれを、平均粒径０．２２μｍのＬｉＦｅＰＯ$_4$粒子、平均粒径０．２６μｍのＬｉＣｏＯ$_2$粒子、及び平均粒径０．３２μｍのＬｉＮｉ$_{0.5}$Ｍｎ$_{0.3}$Ｃｏ$_{0.2}$Ｏ$_2$粒子と５：９５の質量比で混合し、さらに全体の５質量％のポリフッ化ビニリデンと適量のＮ－メチルピロリドンを加えて十分に混練してスラリーを形成し、アルミニウム箔上に塗布し、乾燥し、圧延処理を行って、電極を得た。この電極と、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溶液に水１０００ｐｐｍを加えた電解質とを用いて、コイン型電池を作成した。この試験では、電解液と接触する活物質の面積を増加させる目的で、比表面積が大きい微小粒子が使用された。また、水１０００ｐｐｍは、水が多いほど活物質が溶解しやすいため、加速試験を目的として添加された。この電池を６０℃で１週間放置した後に分解し、電解質を採取して、ＩＣＰ発光分析装置により電解質に溶解している金属量を分析した。表１に得られた結果を示す。

[0104] [表1]

	活物質溶解量/%				減少率（アセチレンブラック対比）
	Mn	Fe	Co	Ni	
$LiFePO_4$＋アセチレンブラック		1.52			
$LiFePO_4$＋実施例1のカーボン		0.93			-39%
$LiCoO_2$＋アセチレンブラック			13.1		
$LiCoO_2$＋実施例1のカーボン			6.05		-54%
$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$＋アセチレンブラック	4.5		1.59	1.32	
$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$＋実施例1のカーボン	1.9		1.35	0.93	-44%

[0105] 表１から明らかなように、実施例１において得られた酸化処理カーボンから誘導された糊状の導電性カーボンは、アセチレンブラックに比較して、活物質の電解質中への溶解を顕著に抑制する。これは、実施例１において得られた酸化処理カーボンが、活物質が０．２２～０．３２μｍの平均粒径を有する微小粒子であっても、この微小粒子の凝集を効果的に抑制し、活物質粒子の表面の略全体を被覆しているためであると考えられる。

[0106] （４）酸化処理カーボンと活物質との混合状態

活物質とカーボンとの混合状態を確認するために、以下の実験を行った。

[0107] （ｉ）微小粒子とカーボンとの混合

実施例１において得られた酸化処理カーボン及びアセチレンブラックのそれぞれを、平均粒径０．３２μｍの$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$微小粒子と２０：８０の質量比で乳鉢に導入して乾式混合を行なった。図１４には、倍率５００００倍のＳＥＭ写真を示す。カーボンとしてアセチレンブラックを使用した場合には、実施例１において得られた酸化処理カーボンを使用した場合に比較して、同じ混合条件であるにもかかわらず、微小粒子が凝集していることがわかる。したがって、実施例１において得られた酸化処理カーボンが微小粒子の凝集を効果的に抑制することがわかる。

[0108] （ｉｉ）粗大粒子とカーボンとの混合

実施例１において得られた酸化処理カーボン及びアセチレンブラックのそれぞれを、平均粒径５μｍの$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$粗大粒子と４：９６の質量比で乳鉢に導入して乾式混合を行なった。図１５には、倍率１００００００倍のＳＥＭ写真を示す。カーボンとしてアセチレンブラックを使用した場合には、粗大粒子とアセチレンブラックとが分離して存在しているが、実施例１において得られた酸化処理カーボンを使用した場合には、粗大粒子が糊状物により覆われ、粗大粒子の輪郭が明瞭に把握されないことがわかる。この糊状物は、実施例１において得られた酸化処理カーボンが混合の圧力により粗大粒子の表面を覆いながら広がったものである。電極作成時の圧延処理により、実施例１において得られた酸化処理カーボンがさらに糊状に

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に押し出されて緻密に充填されるため、電極における単位体積あたりの活物質量が増加し、電極密度が増加したと考えられる。

[0109] （５）導電性カーボン混合物の利用

（ｉ）活物質：$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$

実施例１０

実施例１において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物を得た。図１６には得られた導電性カーボン混合物のＳＥＭ写真を、図１７にはＴＥＭ写真を、それぞれ示す。図１６は５００００倍の写真であり、図１７（Ａ）は１００００倍の写真であり、図１７（Ｂ）は５００００倍の写真である。図１６のＳＥＭ写真において、カーボン粒子の輪郭が明瞭に把握されないことから、表面に糊状のカーボンが存在することが分かる。また、図１７のＴＥＭ写真から、導電性カーボン混合物が、粒状物と、粒状物表面の層状物とから構成されていることがわかる。図１７（Ｂ）の破線は、粒状物の表面を示している。粒状物はアセチレンブラック粒子であり、層状物は酸化処理カーボンが崩れてアセチレンブラック粒子の表面に付着して形成された層である。図１７（Ｂ）より、層状物が、非粒子状の不定形なカーボンがつながった糊状の部分と、繊維状或いは針状の部分とからなっていることが分かる。

[0110] 次いで、得られた導電性カーボン混合物の４質量部と、２質量部のポリフッ化ビニリデンと、適量のＮ－メチルピロリドンとを湿式混合し、さらに９４質量部の市販の$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$粒子（平均粒径５μｍ）を加えて湿式混合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、リチウムイオン二次電池用の正極を得た。この正極におけるアルミニウム箔上の活物質層の体積と重量の実

測値から電極密度を算出した。電極密度の値は、３．８１ｇ／ｃｃであった。さらに、得られた正極を用いて、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溶液を電解液とし、対極をリチウムとしたリチウムイオン二次電池を作成した。得られた電池について、２５℃、０．５Ｃの放電レートの条件下、４．５～３．０Ｖの範囲で放電曲線を測定し、電圧降下から直流内部抵抗（ＤＣＩＲ）を算出した。

[0111] 実施例１１

実施例１０において得られた導電性カーボン混合物の４質量部と、９４質量部の市販のＬｉＮｉ$_{0.5}$Ｍｎ$_{0.3}$Ｃｏ$_{0.2}$Ｏ$_2$粒子（平均粒径５μｍ）とを乾式混合し、次いで、２質量部のポリフッ化ビニリデンと、適量のＮ－メチルピロリドンとを湿式混合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、リチウムイオン二次電池用の正極を得た。この正極におけるアルミニウム箔上の活物質層の体積と重量の実測値から電極密度を算出した。電極密度の値は、３．８０ｇ／ｃｃであった。さらに、得られた正極を用いて、実施例１０と同様の手順で、リチウムイオン二次電池を作成し、得られた電池についてＤＣＩＲを算出した。

[0112] 実施例１０及び実施例１１における正極の活物質層は、実施例５における正極の活物質層と同一の組成を有するが、電極材料の調製工程における各構成要素の混合の順番が異なっている。図１８に、実施例１０の正極の断面についての２５０００倍のＳＥＭ写真を示す。図１８のＳＥＭ写真は、図２（Ｂ）に示した実施例５における正極の断面のＳＥＭ写真と類似している。すなわち、カーボン一次粒子の粒界が認められず、カーボンが糊状であり、この糊状のカーボンが活物質粒子の５０ｎｍ以下の幅を有する孔（一次粒子間の間隙）の深部にまで侵入しており、空隙がほとんど存在していない。また、活物質粒子の表面の９０％以上が糊状のカーボンと接触している。微細なカーボン粒子は、バインダ及び溶媒と馴染みが悪いため、バインダ及び溶媒を含むスラリー形態の電極材料を調製する場合には、実施例５における工程

のように、電極活物質粒子とカーボンとを乾式混合した後にバインダ及び溶媒を加えて湿式混合するのが一般的であるが、実施例１０、実施例１１及び実施例５の正極における電極密度がほぼ同一であり、またＳＥＭ写真による観察結果が類似していることから、導電性カーボン混合物が、バインダ及び溶媒と馴染みが良く、バインダ及び溶媒の存在下で活物質粒子と湿式混合しても、同様に高い電極密度を示す電極を与えることがわかった。

[0113] 実施例５のリチウムイオン二次電池、及び、カーボンとしてアセチレンブラックのみを用いて製造された比較例５のリチウムイオン二次電池について、実施例１０における手順と同じ手順でＤＣＩＲを測定し、実施例１０及び実施例１１のリチウムイオン二次電池におけるＤＣＩＲと比較した。図１９にその結果を示す。実施例５の二次電池におけるＤＣＩＲは、比較例５の二次電池におけるＤＣＩＲより顕著に低く、本発明の電極の使用により著しいＤＣＩＲの低減が達成されることが分かる。また、実施例１０及び実施例１１の二次電池におけるＤＣＩＲは、実施例５の二次電池におけるＤＣＩＲよりさらに低く、導電性カーボン混合物が、この混合物と電極活物質粒子との混合方法にかかわらず、導電性に優れた正極を与えることがわかる。

[0114] （ｉｉ）活物質：$LiCoO_2$

実施例１２

実施例１０において得られた導電性カーボン混合物の４質量部と、２質量部のポリフッ化ビニリデンと、適量のＮ－メチルピロリドンとを湿式混合し、さらに９４質量部の市販の$LiCoO_2$粒子（平均粒径１０μｍ）を加えて湿式混合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、リチウムイオン二次電池用の正極を得た。この正極におけるアルミニウム箔上の活物質層の体積と重量の実測値から電極密度を算出した。電極密度の値は、４．０５ｇ／ｃｃであった。

[0115] 実施例１３

実施例１０において得られた導電性カーボン混合物の４質量部と、９４質量部の市販の$LiCoO_2$粒子（平均粒径１０μｍ）とを乾式混合し、次いで

、２質量部のポリフッ化ビニリデンと、適量のＮ－メチルピロリドンとを湿式混合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、リチウムイオン二次電池用の正極を得た。この正極におけるアルミニウム箔上の活物質層の体積と重量の実測値から電極密度を算出した。電極密度の値は、４．０５ｇ／ｃｃであった。

[0116] 実施例１２及び実施例１３における正極の活物質層は、実施例７における正極の活物質層と同一の組成を有するが、電極材料の調製工程における各構成要素の混合の順番が異なっている。実施例１２、実施例１３及び実施例７の正極における電極密度が同一であることから、導電性カーボン混合物が、バインダ及び溶媒と馴染みが良く、バインダ及び溶媒の存在下で活物質粒子と湿式混合しても、同様に高い電極密度を示す電極を与えることがわかった。

[0117] （ｉｉｉ）酸化処理カーボンと混合されるカーボンの変更

実施例１４

実施例１において得られた酸化処理カーボンと、気相成長炭素繊維（平均繊維径１５０ｎｍ、平均繊維長３．９μｍ）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物を得た。次いで、得られた導電性カーボン混合物の４質量部と、２質量部のポリフッ化ビニリデンと、適量のＮ－メチルピロリドンとを湿式混合し、さらに９４質量部の市販の$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$粒子（平均粒径５μｍ）を加えて湿式混合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、リチウムイオン二次電池用の正極を得た。この正極におけるアルミニウム箔上の活物質層の体積と重量の実測値から電極密度を算出した。電極密度の値は、３．６６ｇ／ｃｃであった。

[0118] 比較例８

実施例１４において用いた気相成長炭素繊維の４質量部と、２質量部のポリフッ化ビニリデンと、適量のＮ－メチルピロリドンとを湿式混合し、さらに９４質量部の市販の$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$粒子（平均粒径５μｍ

）を加えて湿式混合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、リチウムイオン二次電池用の正極を得た。この正極におけるアルミニウム箔上の活物質層の体積と重量の実測値から電極密度を算出した。電極密度の値は、３．３６ｇ／ｃｃであった。

[0119] 実施例１４と比較例８との比較から、実施例１において得られた酸化処理カーボンを含む導電性カーボン混合物の使用により、電極密度が大幅に向上することが分かる。

[0120] 実施例１５

気相成長炭素繊維の代わりにグラフェン（平面方向の長さ２μｍ、断面方向の長さ数ｎｍ）を用いた点を除いて、実施例１４の手順を繰り返した。電極密度の値は、３．６９ｇ／ｃｃであった。

[0121] 比較例９

気相成長炭素繊維の代わりに実施例１５において用いたグラフェンを使用した点を除いて、比較例８の手順を繰り返した。電極密度の値は、３．４５ｇ／ｃｃであった。

[0122] 実施例１５と比較例９との比較から、実施例１において得られた酸化処理カーボンを含む導電性カーボン混合物の使用により、電極密度が大幅に向上することが分かる。

[0123] 実施例１６

気相成長炭素繊維の代わりにファーネスブラック（平均粒径３５ｎｍ）を用いた点を除いて、実施例１４の手順を繰り返した。電極密度の値は、３．７６ｇ／ｃｃであった。

[0124] 比較例１０

気相成長炭素繊維の代わりに実施例１６において用いたファーネスブラックを使用した点を除いて、比較例８の手順を繰り返した。電極密度の値は、３．４２ｇ／ｃｃであった。

[0125] 実施例１６と比較例１０との比較から、実施例１において得られた酸化処

理カーボンを含む導電性カーボン混合物の使用により、電極密度が大幅に向上することが分かる。

[0126] 実施例１７

気相成長炭素繊維の代わりにグラファイト（平均粒子径６μｍ）を用いた点を除いて、実施例１４の手順を繰り返した。電極密度の値は、３．８１ｇ／ｃｃであった

[0127] 比較例１１

気相成長炭素繊維の代わりに実施例１７において用いたグラファイトを使用した点を除いて、比較例８の手順を繰り返した。電極密度の値は、３．４８ｇ／ｃｃであった。

[0128] 実施例１７と比較例１１との比較から、実施例１において得られた酸化処理カーボンを含む導電性カーボン混合物の使用により、電極密度が大幅に向上することが分かる。

産業上の利用可能性

[0129] 本発明の電極の使用により、高いエネルギー密度を有する蓄電デバイスが得られる。

請求の範囲

[請求項1] 蓄電デバイス用の電極であって、

電極活物質粒子と、

該電極活物質粒子の表面を被覆している、空隙を有するカーボン原料に酸化処理を施した酸化処理カーボンから誘導された糊状の導電性カーボンと、

を含む活物質層を有することを特徴とする電極。

[請求項2] 前記糊状の導電性カーボンが、５０ｎｍ以下の幅の、隣り合う電極活物質粒子の間に形成された間隙部及び／又は電極活物質粒子の表面に存在する孔の内部にも存在する、請求項１に記載の電極。

[請求項3] 前記活物質層が直径５～４０ｎｍの細孔を有する、請求項１又は２に記載の電極。

[請求項4] 前記酸化処理カーボンが、親水性部分を含み、該親水性部分の含有量が酸化処理カーボン全体の１０質量％以上である、請求項１～３のいずれか１項に記載の電極。

[請求項5] 前記電極活物質粒子の表面の８０％以上が前記糊状の導電性カーボンと接触している、請求項１～４のいずれか１項に記載の電極。

[請求項6] 前記電極活物質粒子が、正極活物質又は負極活物質として動作可能な０．０１～２μｍ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２μｍより大きく２５μｍ以下の平均粒径を有する粗大粒子と、から構成されている、請求項１～５のいずれか１項に記載の電極。

[請求項7] 前記活物質層が別の導電性カーボンをさらに含み、該導電性カーボンの表面が前記糊状の導電性カーボンによって被覆されている、請求項１～６のいずれか１項に記載の電極。

[請求項8] 前記活物質層における電極活物質粒子と導電性カーボンとの質量比が９５：５～９９：１の範囲である、請求項１～７のいずれか１項に記載の電極。

[請求項9] 請求項１～８のいずれか１項に記載の電極の製造方法であって、

電極活物質粒子と、空隙を有するカーボン原料に酸化処理を施した酸化処理カーボンと、を混合することにより、前記酸化処理カーボンの少なくとも一部が糊状に変化して前記電極活物質粒子の表面に付着した電極材料を調製する調製工程、及び、

前記電極材料により集電体上に活物質層を形成し、該活物質層に圧力を印加する加圧工程

を含むことを特徴とする電極の製造方法。

[請求項10] 前記電極材料が別の導電性カーボンをさらに含み、

前記調製工程が、

前記酸化処理カーボンと、前記別の導電性カーボンと、を乾式混合することにより、前記酸化処理カーボンの少なくとも一部が糊状に変化して前記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物を得る段階、及び、

前記導電性カーボン混合物と前記電極活物質粒子とを乾式混合又は湿式混合することにより、前記少なくとも一部が糊状に変化した酸化処理カーボンを前記電極活物質粒子の表面にも付着させる段階

を含む、請求項９に記載の電極の製造方法。

[請求項11] 蓄電デバイスの電極の製造のための導電性カーボン混合物であって、

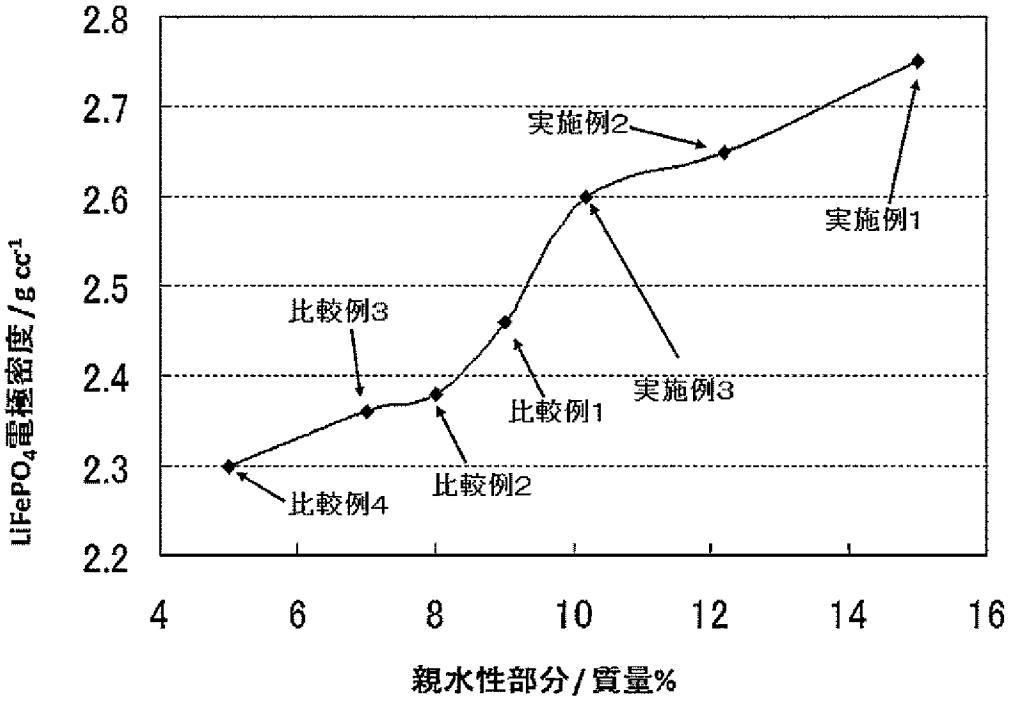
空隙を有するカーボン原料に酸化処理を施した酸化処理カーボンから誘導された、少なくとも一部が糊状の導電性カーボンと、

前記酸化処理カーボンとは別の導電性カーボンと、

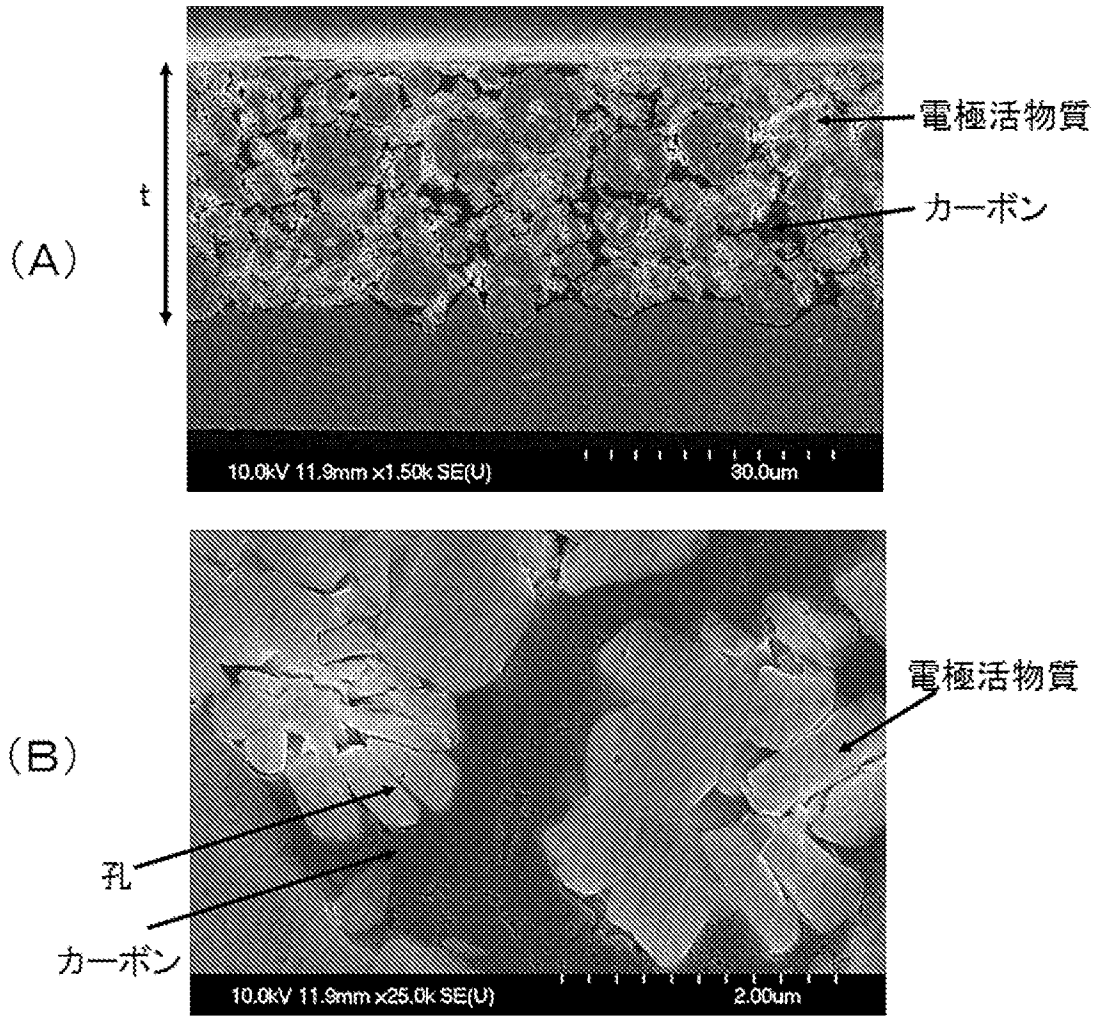
を含み、前記少なくとも一部が糊状の導電性カーボンが前記別の導電性カーボンの表面に付着していることを特徴とする導電性カーボン混合物。

[請求項12] 請求項１～８のいずれか１項に記載の電極を備えた蓄電デバイス。

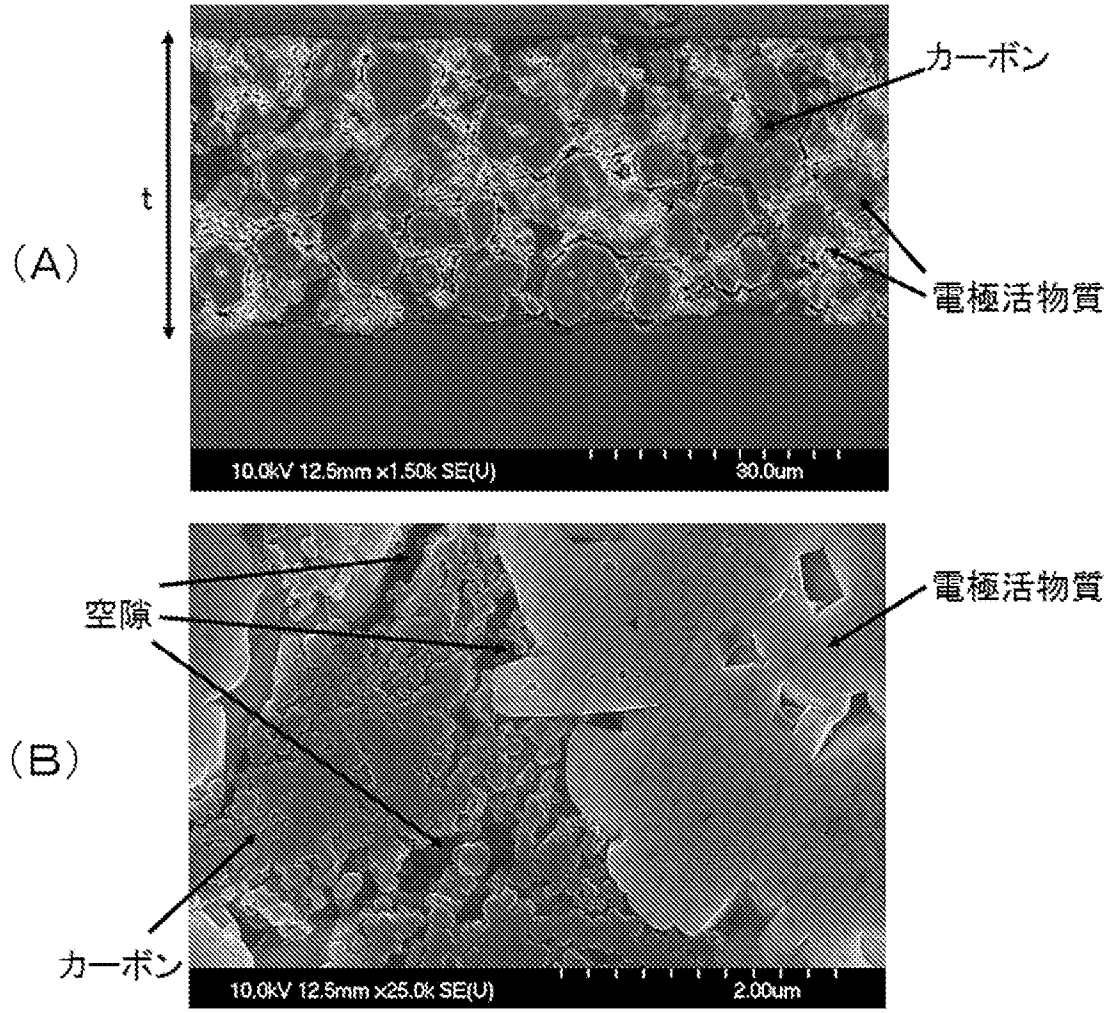
[図1]


2.8
2.7
2.6
2.5
2.4
2.3
2.2
4
6
8
10
12
14
16
LiFePO4電極密度/g cc-1
親水性部分/質量%
実施例2
実施例1
比較例3
比較例1
実施例3
比較例2
比較例4

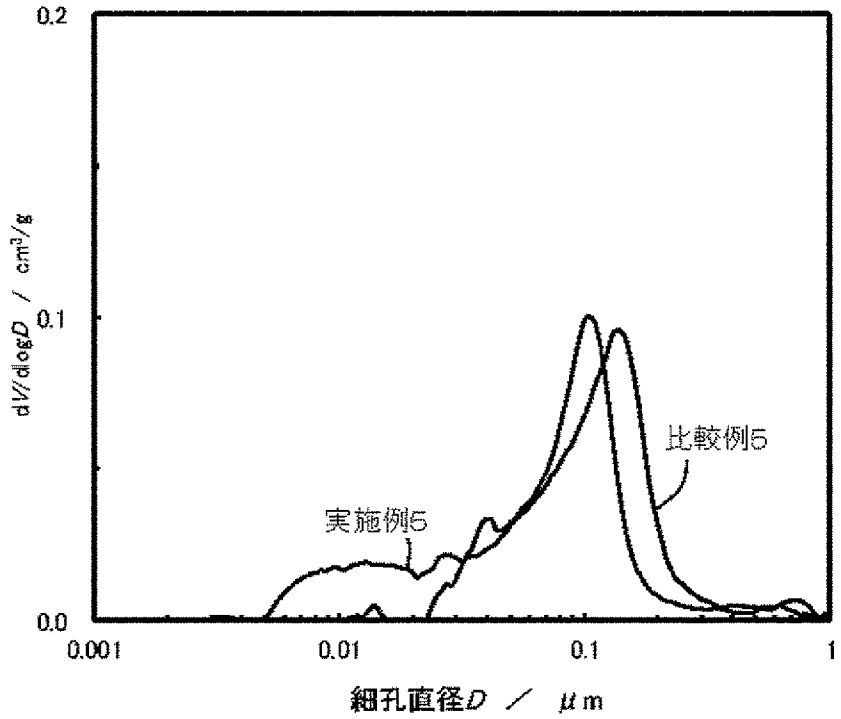
[図2]


(A)
t
電極活物質
カーボン
10.0kV 11.9mm x1.50k SE(U)
30.0um
(B)
電極活物質
孔
カーボン
10.0kV 11.9mm x25.0k SE(U)
2.00um

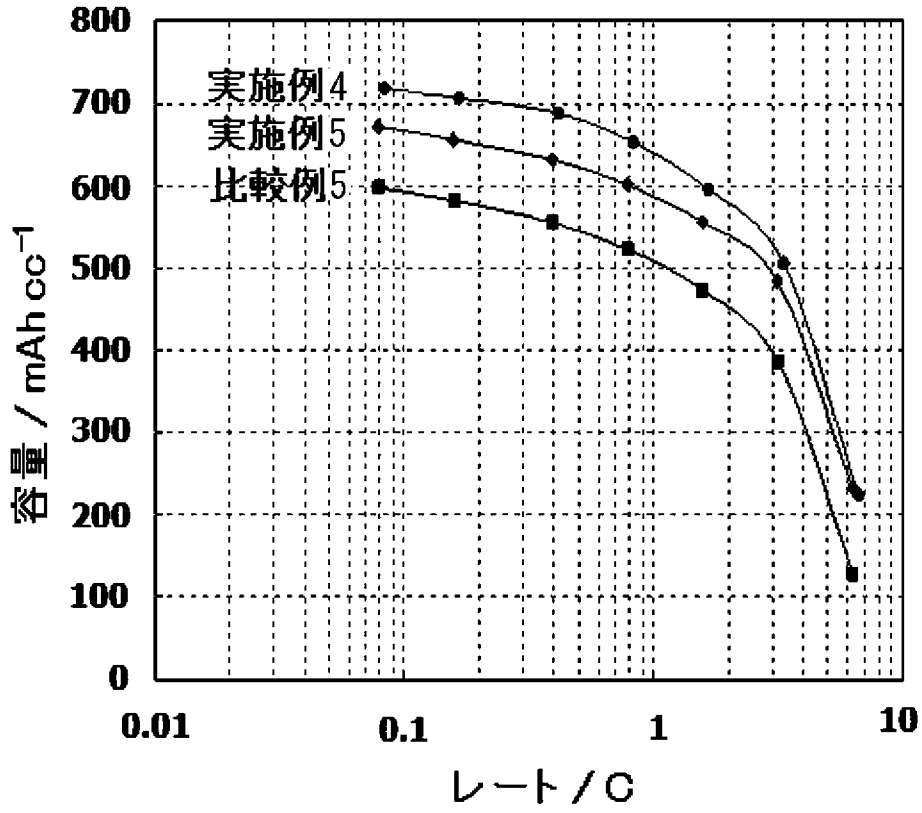
[図3]


(A)
t
カーボン
電極活物質
10.0kV 12.5mm x1.50k SE(U)
30.0um
(B)
空隙
電極活物質
カーボン
10.0kV 12.5mm x25.0k SE(U)
2.00um

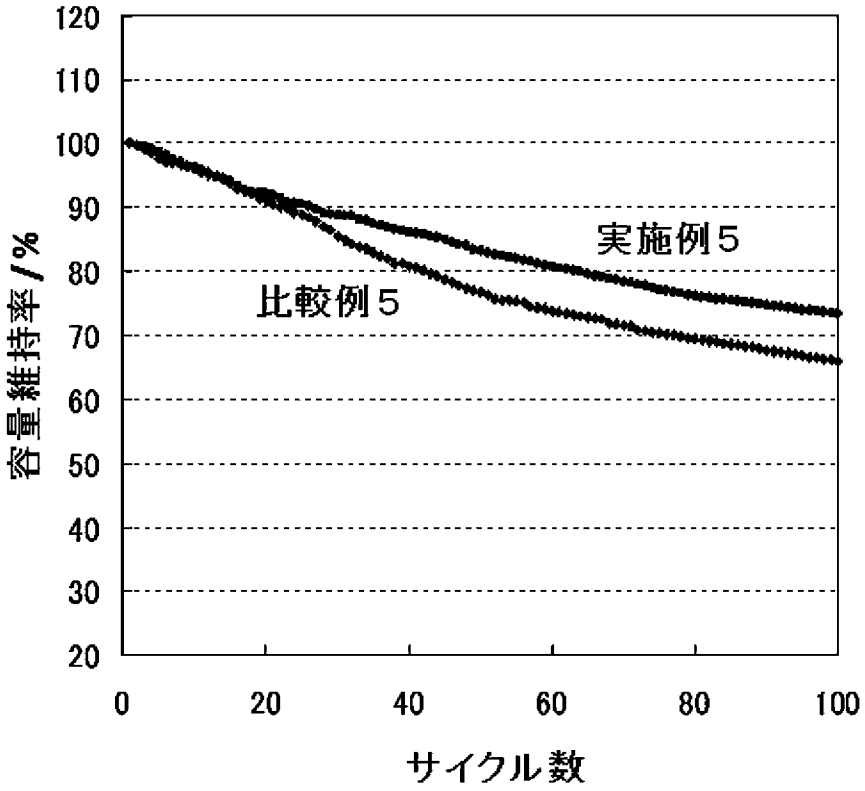
[図4]


0.2
0.1
0.0
dV/dlogD / cm³/g
比較例5
実施例5
0.001
0.01
0.1
1
細孔直径D / μm

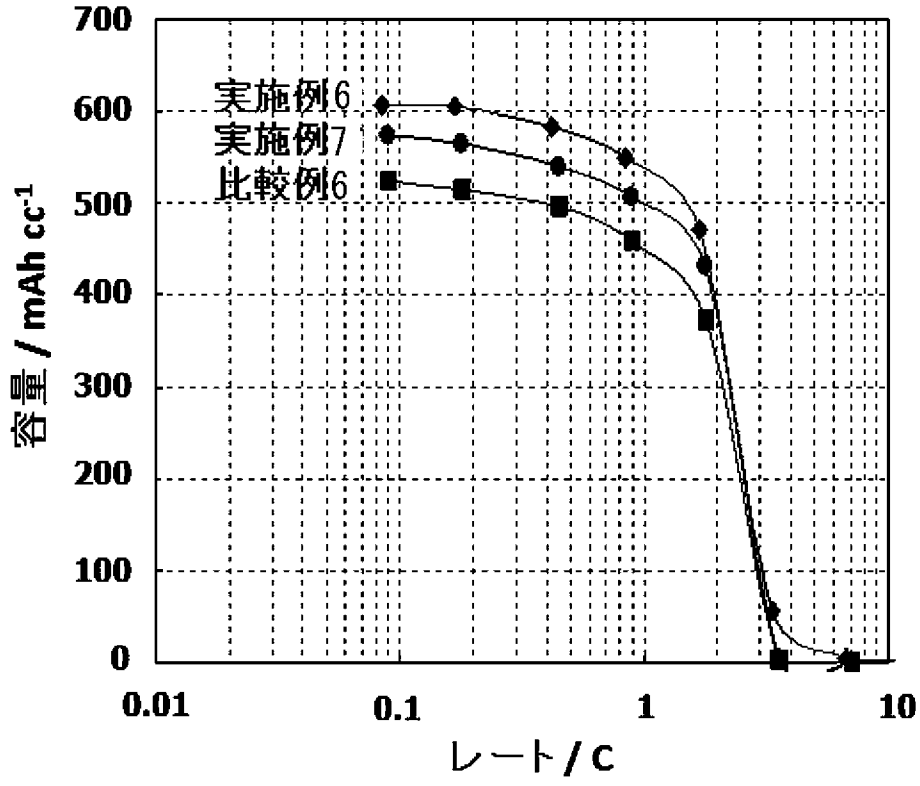
[図5]


800
700
600
500
400
300
200
100
0
容量 / mAh cc⁻¹
実施例4
実施例5
比較例5
0.01
0.1
1
10
レート / C

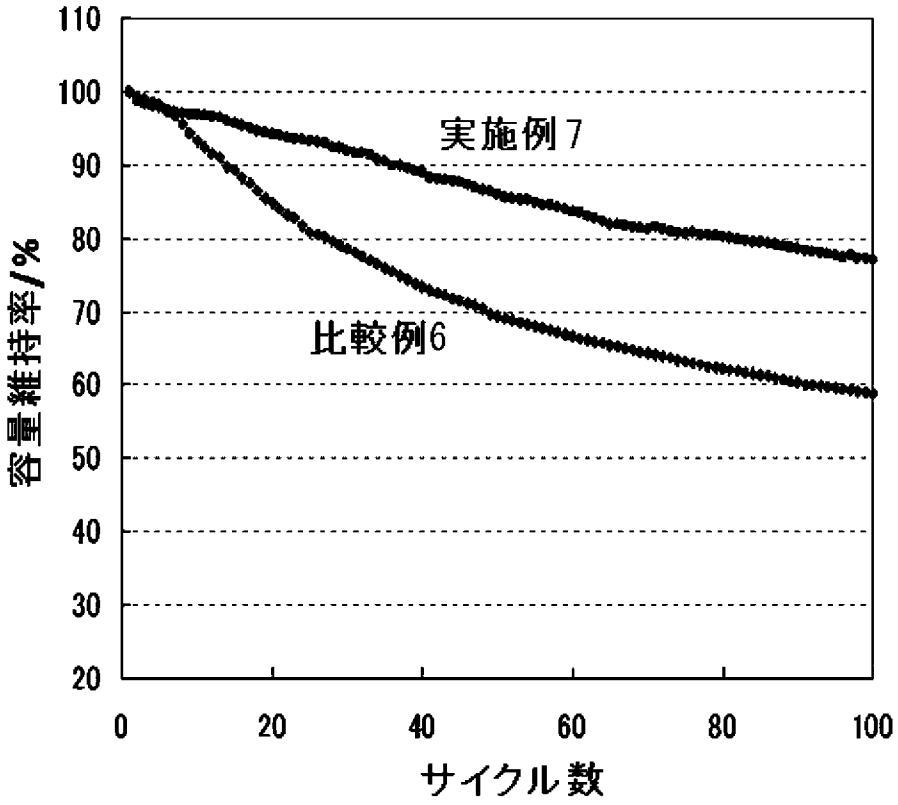
[図6]


120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
容量維持率 / %
実施例５
比較例５
0
20
40
60
80
100
サイクル数

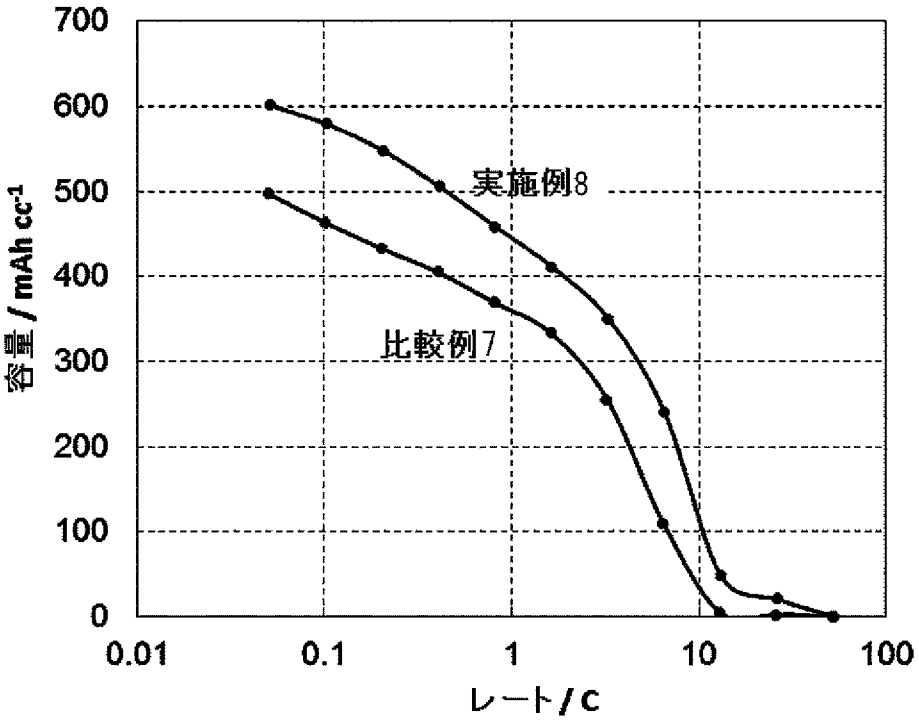
[図7]


700
600
500
400
300
200
100
0
容量 / mAh cc-1
実施例6
実施例7
比較例6
0.01
0.1
1
10
レート / C

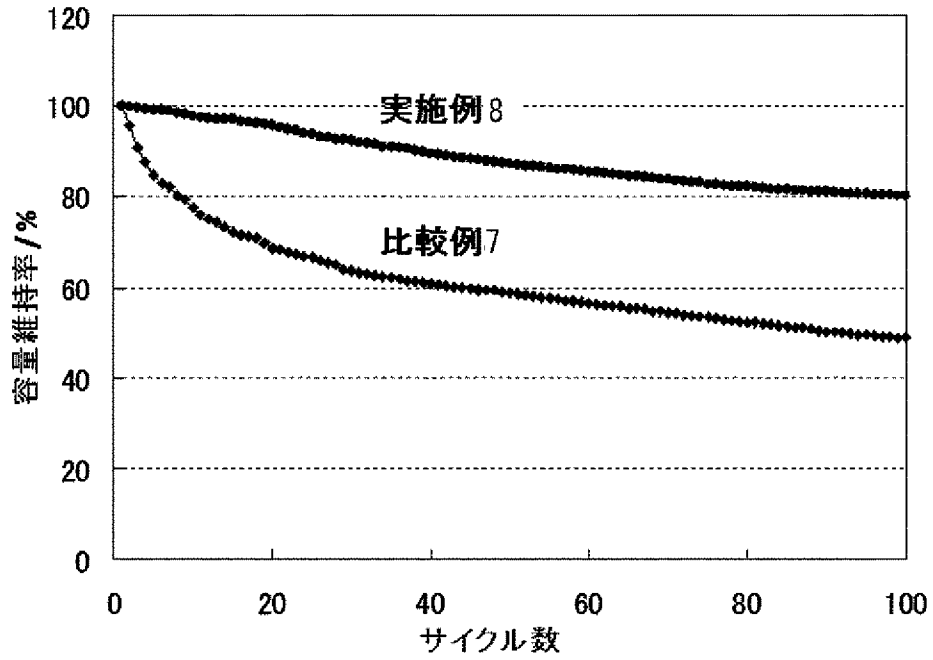
[図8]


110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
0
20
40
60
80
100
容量維持率/%
サイクル数
実施例7
比較例6

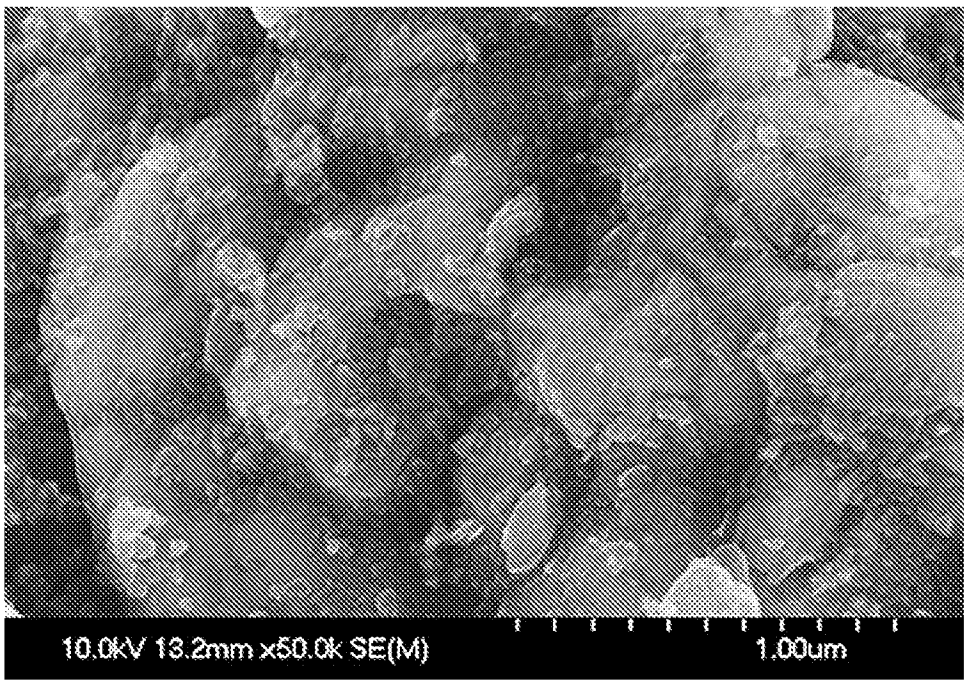
[図9]


700
600
500
400
300
200
100
0
0.01
0.1
1
10
100
容量 / mAh cc-1
レート / c
実施例8
比較例7

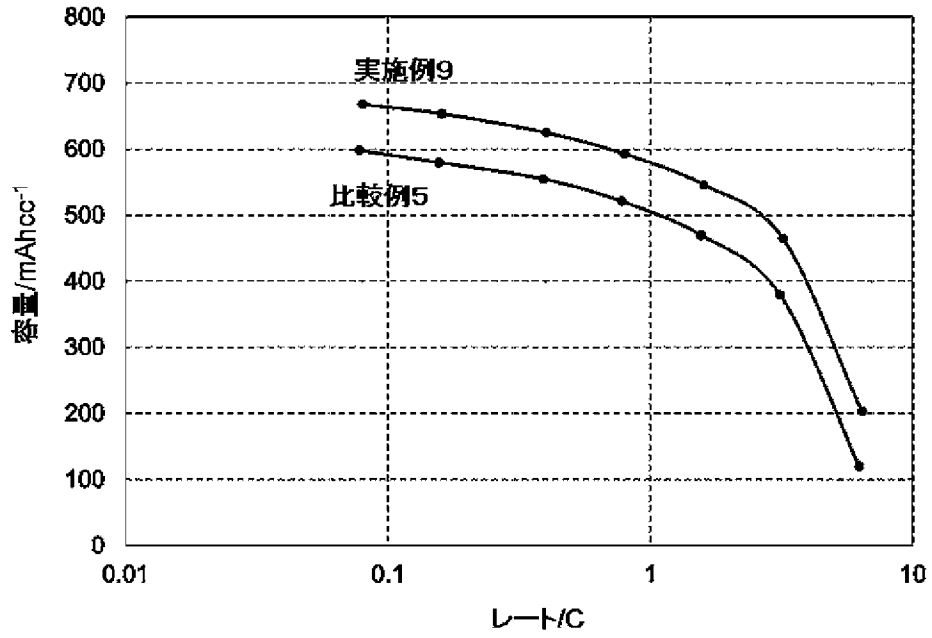
[図10]


120
100
80
60
40
20
0
容量維持率/%
実施例8
比較例7
0
20
40
60
80
100
サイクル数

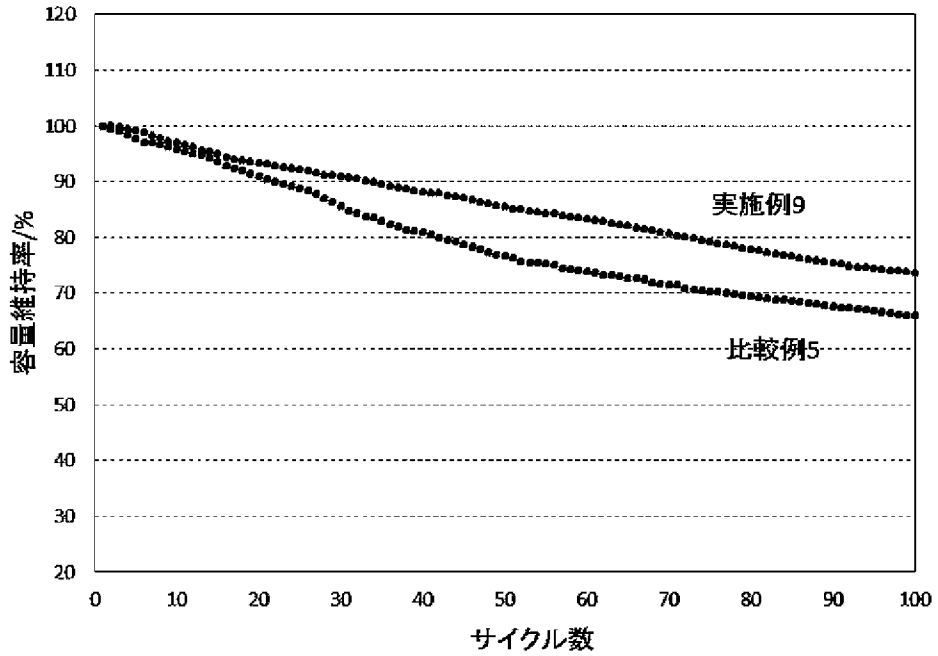
[図11]


10.0kV 13.2mm x50.0k SE(M)
1.00um

[図12]

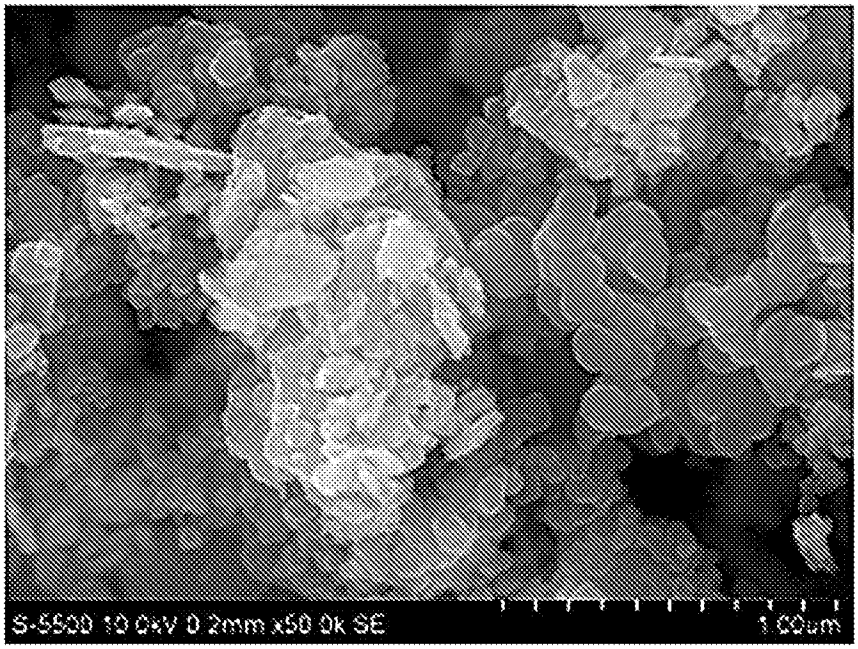

800
700
600
500
400
300
200
100
0
0.01
0.1
1
10
実施例9
比較例5
容量/mAhcc-1
レート/C

[図13]

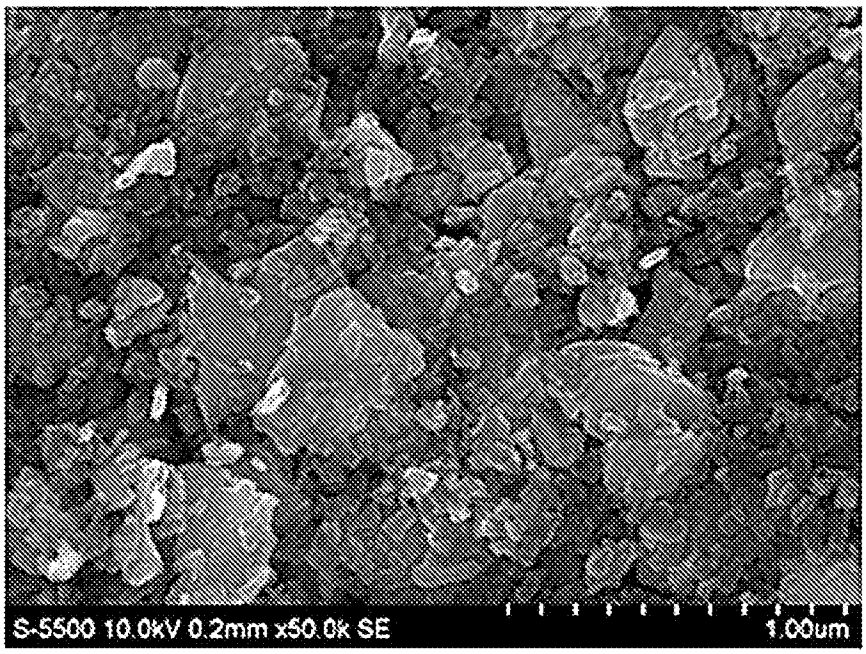

120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
実施例9
比較例5
容量維持率/%
サイクル数

[図14]

アセチレンブラック使用

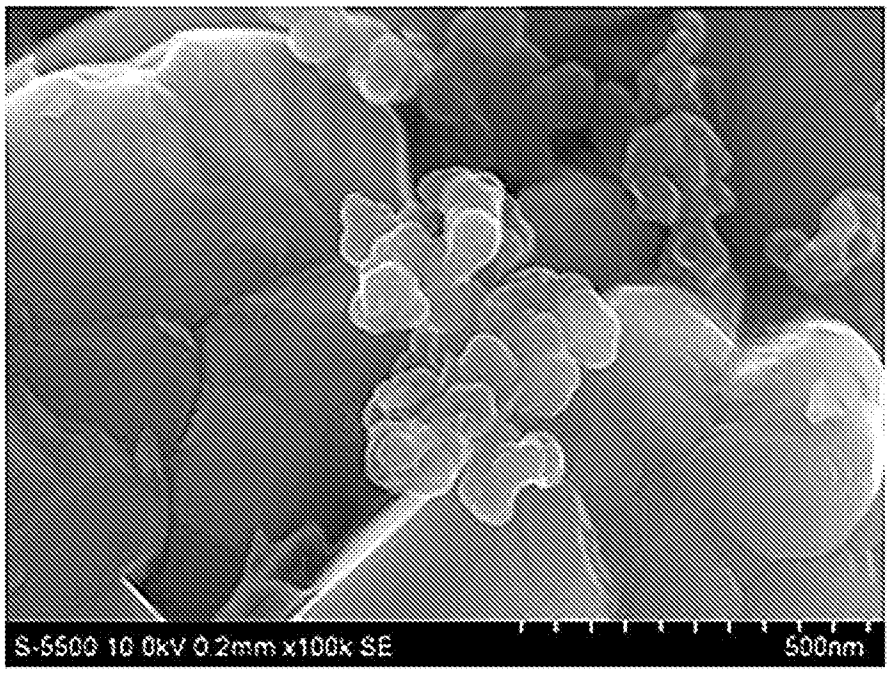


実施例1のカーボン使用

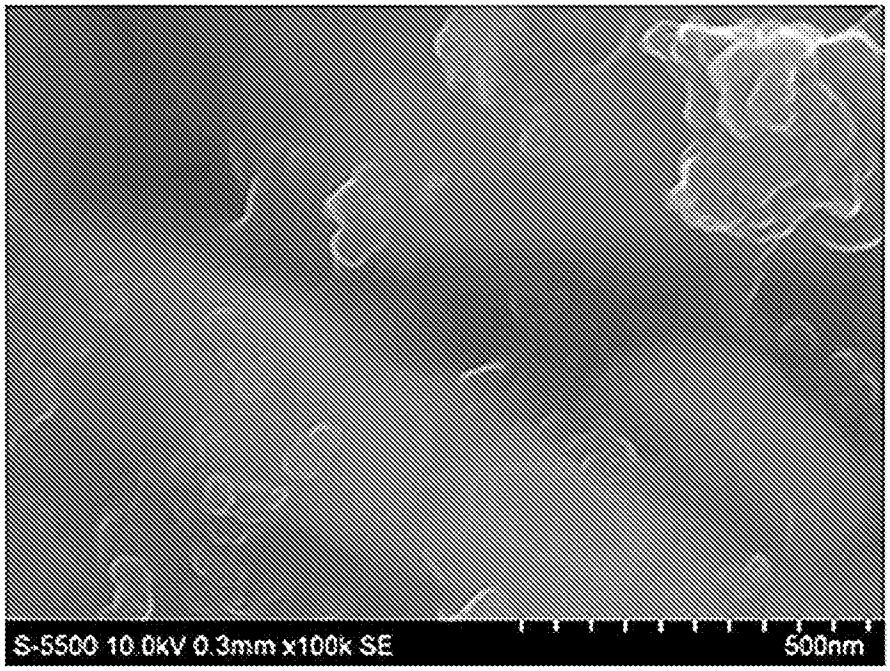


[図15]

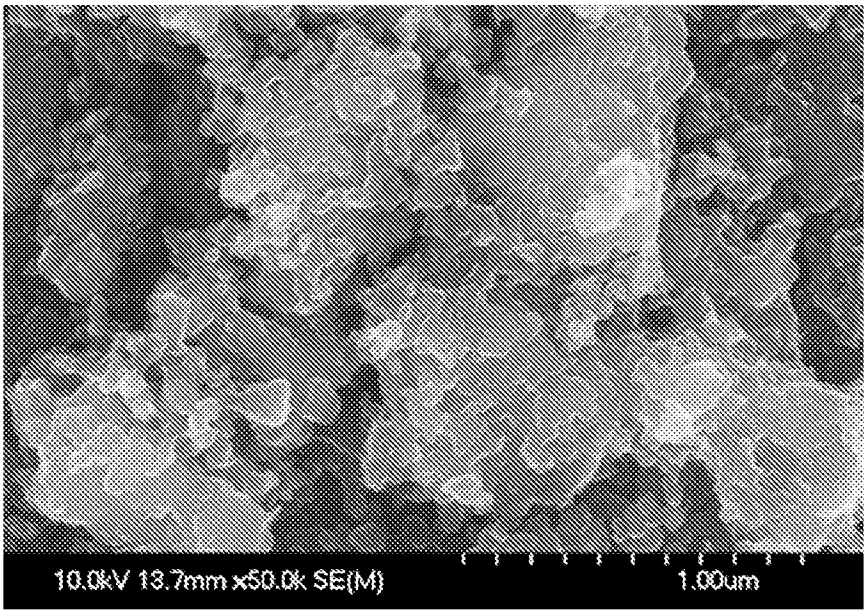
アセチレンブラック使用



実施例1のカーボン使用

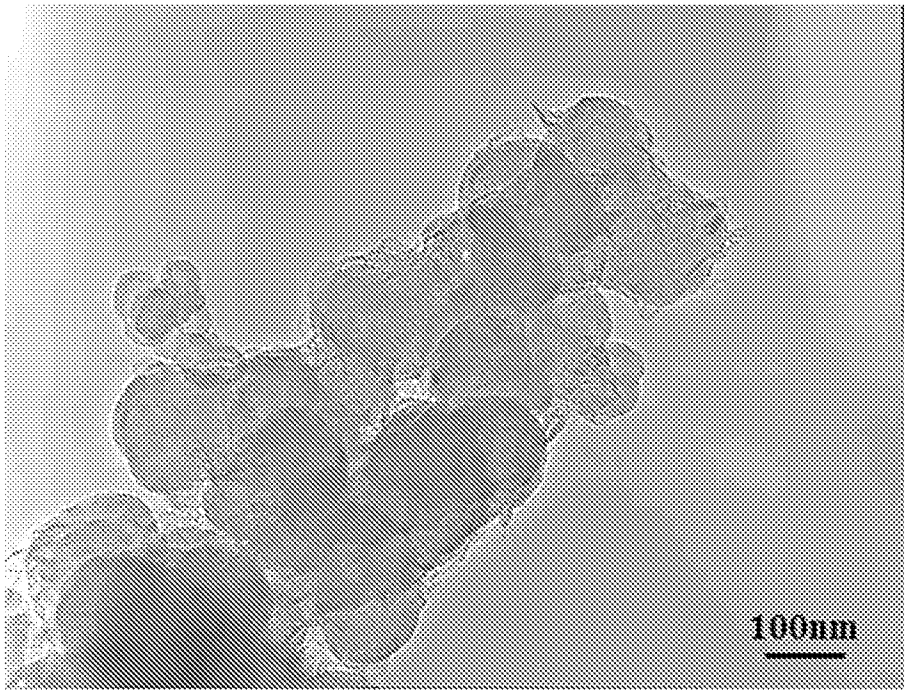


[図16]

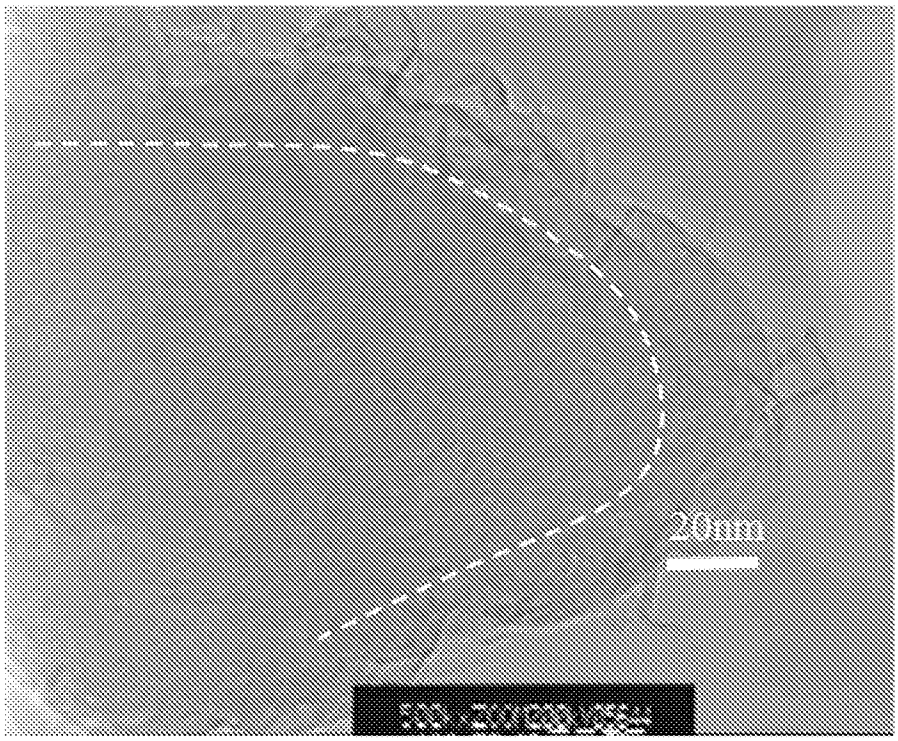


[図17]

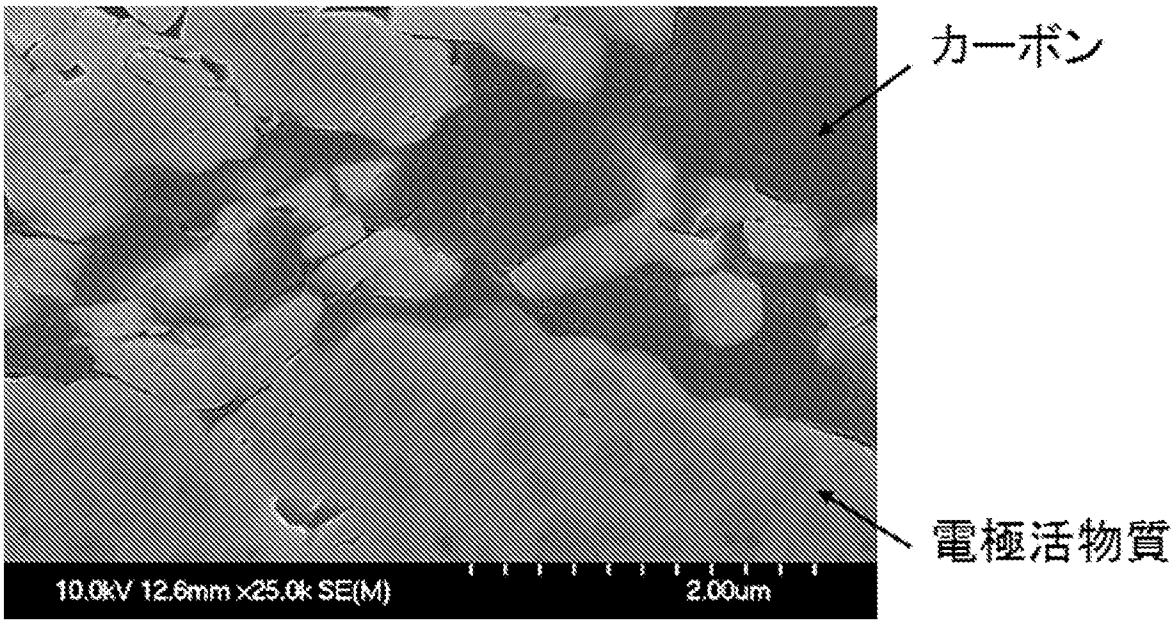
(A)



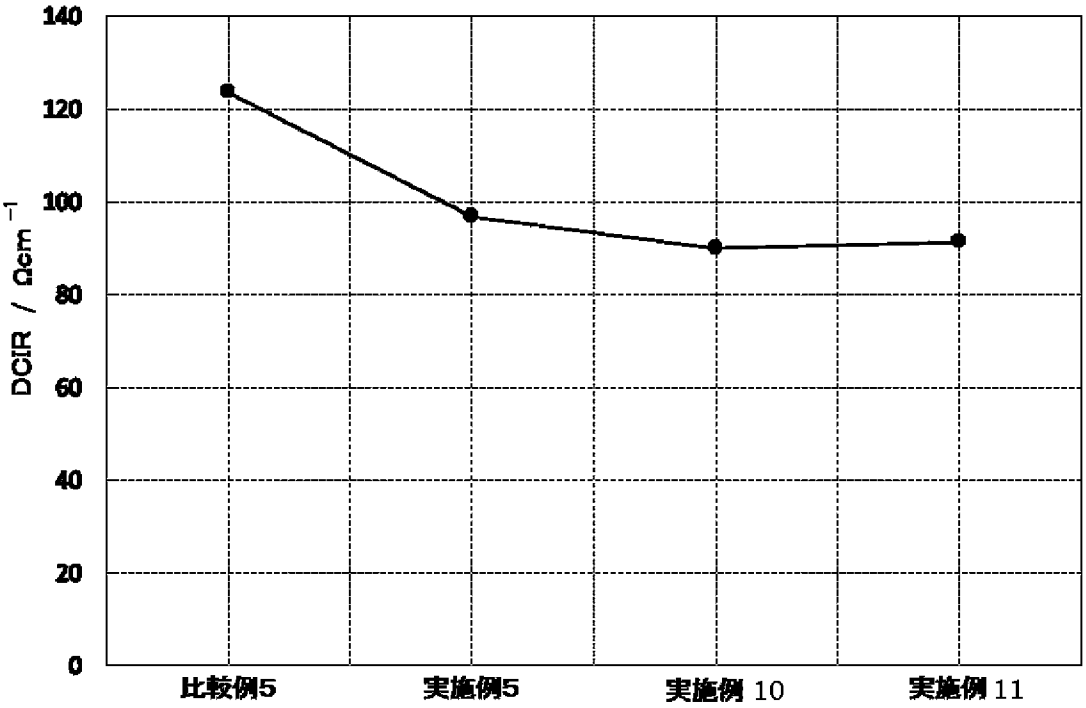
(B)



[図18]


カーボン
電極活物質
10.0kV 12.6mm x25.0k SE(M)
2.00um

[図19]


140
120
100
80
60
40
20
0
DCIR / Ωcm⁻¹
比較例5
実施例5
実施例 10
実施例 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/064213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/13(2010.01)i, *H01G11/26*(2013.01)i, *H01G11/32*(2013.01)i, *H01M4/139*(2010.01)i, *H01M4/62*(2006.01)i, *H01M4/36*(2006.01)n

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)
H01M4/13, H01G11/26, H01G11/32, H01M4/139, H01M4/62, H01M4/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

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.
P,X	JP 2015-79681 A (Nippon Chemi-Con Corp.), 23 April 2015 (23.04.2015), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2014-72090 A (Nippon Chemi-Con Corp.), 21 April 2014 (21.04.2014), entire text & WO 2014/051146 A1	1-12
A	JP 2013-77426 A (Mitsubishi Materials Corp.), 25 April 2013 (25.04.2013), claims 1 to 9; paragraphs [0009] to [0024], [0030] to [0044] & WO 2013/047870 A1	1,2,5,8-10, 12

☒ 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	Date of mailing of the international search report
24 July 2015 (24.07.15)	04 August 2015 (04.08.15)
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

International application No.
PCT/JP2015/064213

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-16769 A (Shimizu Corp.), 24 January 2008 (24.01.2008), paragraphs [0009] to [0024], [0035], [0046] to [0056] (Family: none)	1,2,4,5,6,9, 12
A	JP 2013-77479 A (Mitsubishi Materials Corp.), 25 April 2013 (25.04.2013), claims 1 to 6; paragraphs [0006] to [0031], [0037] to [0042] (Family: none)	1,7-12
A	JP 2012-528451 A (LG Chem, Ltd.), 12 November 2012 (12.11.2012), claim 1; paragraphs [0073] to [0077] & US 2012/0156560 A1 & WO 2010/137889 A2 & EP 2437336 A2 & KR 10-2010-0127949 A & CN 102449822 A	6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０６４２１３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/13(2010.01)i, H01G11/26(2013.01)i, H01G11/32(2013.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/13, H01G11/26, H01G11/32, H01M4/139, H01M4/62, H01M4/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
P,X	JP 2015-79681 A (日本ケミコン株式会社) 2015.04.23, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2014-72090 A (日本ケミコン株式会社) 2014.04.21, 全文 & WO 2014/051146 A1	1-12
A	JP 2013-77426 A (三菱マテリアル株式会社) 2013.04.25, 【請求項１】－【請求項９】、【０００９】－【００２４】、【００３０】－【００４４】 & WO 2013/047870 A1	1,2,5,8-10,12

☑　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。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２４．０７．２０１５	０４．０８．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　３５５９
瀧　恭子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2008-16769 A (清水建設株式会社) 2008.01.24, 【０００９】－【００２４】、【００３５】、【００４６】－【００５６】（ファミリーなし）	1,2,4,5,6,9,12
A	JP 2013-77479 A (三菱マテリアル株式会社) 2013.04.25, 【請求項１】－【請求項６】、【０００６】－【００３１】、【００３７】－【００４２】（ファミリーなし）	1,7-12
A	JP 2012-528451 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2012.11.12, 【請求項１】、【００７３】－【００７７】 & US 2012/0156560 A1 & WO 2010/137889 A2 & EP 2437336 A2 & KR 10-2010-0127949 A & CN 102449822 A	6