

(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9月11日(11.09.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/133583 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) H01G 11/44 (2013.01)
H01G 11/24 (2013.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01G 11/42 (2013.01) H01M 4/139 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/056549
- (22) 国際出願日: 2015年3月5日(05.03.2015)
- (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 2014-043350 2014年3月5日(05.03.2014) JP
特願 2014-103843 2014年5月19日(19.05.2014) 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). 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).

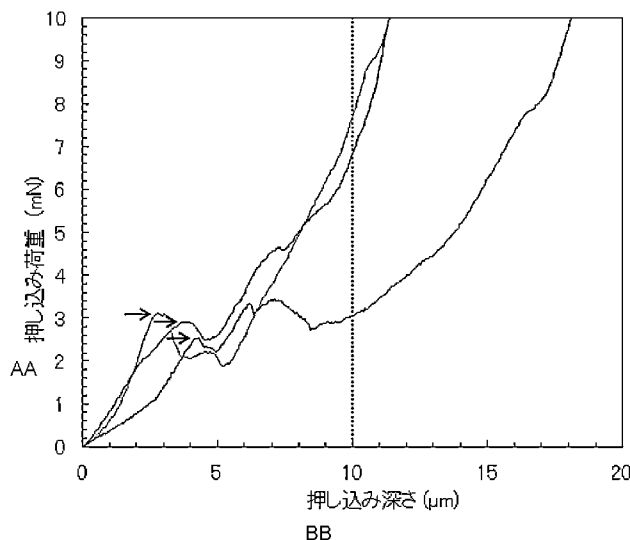
(74) 代理人: 佐竹 和子(SATAKE, Kazuko); 〒2330001
神奈川県横浜市港南区上大岡東一丁目14番1
1-5号 Kanagawa (JP).

(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,
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, 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.

[続葉有]

(54) Title: CONDUCTIVE CARBON, ELECTRODE MATERIAL INCLUDING SAID CONDUCTIVE CARBON, AND ELEC-
TRODE USING SAID ELECTRODE MATERIAL

(54) 発明の名称: 導電性カーボン、この導電性カーボンを含む電極材料及びこの電極材料を用いた電極



AA Indentation load (mN)
BB Indentation depth (μm)

(57) Abstract: Provided is a conductive carbon that leads to the production of an electrical storage device having high energy density. This conductive carbon is a carbon considered to have one or more indentation load peaks within an indentation depth range of 0-10 μm when evaluated by means of a supermicrohardness test in which indentation depth is increased by the order of nm while measuring the corresponding indentation load. When, during the production of an electrode for the electrical storage device, a rolling treatment is performed on an active material layer including active material particles formed atop a current collector and including this conductive carbon, the resulting pressure causes this conductive carbon to spread in a paste form and increase in density while covering the surface of the active material particles. The active material particles approach each other, and in conjunction with this, this conductive carbon is filled densely into gaps formed between adjoining active material particles while covering the surface of the active material particles. As a result, the amount of active material per unit volume in the electrode obtained after the rolling treatment increases, and the electrode density increases.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/133583 A1



(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を有する蓄電デバイスへと導く導電性カーボンを提供する。本発明の導電性カーボンは、押し込み深さを nm のオーダーで増加させながら対応する押し込み荷重を測定する超微小硬度試験により評価すると、押し込み深さ 0 ~ 10 μm の範囲内に押し込み荷重のピークが一つ以上認められるカーボンである。蓄電デバイスの電極の製造において、集電体上に形成された活物質粒子と本発明の導電性カーボンとを含む活物質層に圧延処理を施すと、その圧力により、本発明の導電性カーボンが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、これに伴って本発明の導電性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緻密に充填される。その結果、圧延処理後に得られる電極における単位体積あたりの活物質質量が増加し、電極密度が上昇する。

明 細 書

発明の名称：

導電性カーボン、この導電性カーボンを含む電極材料及びこの電極材料を用いた電極

技術分野

[0001] 本発明は、高いエネルギー密度を有する二次電池、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に用いられる導電性カーボンに関する。本発明はまた、上記導電性カーボンを含む電極材料、及び、この電極材料を用いた蓄電デバイス用の電極に関する。

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30～90m²/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。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2004-134304号公報

特許文献2：特開2009-35598号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 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。

[0009] そこで、本発明の目的は、高いエネルギー密度を有する蓄電デバイスへと導く導電性カーボンを提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 発明者らは、鋭意検討した結果、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導電性カーボンと活物質粒子との複合材料を用いて蓄電デバイスの電極を構成すると、電極密度が大幅に上昇することを発見した。そして、この導電性カーボンを詳細に分析した結果、押し込み深さをnmのオーダーで増加させながら対応する押し込み荷重を測定する超微小硬度試験により評価すると、電極密度を大幅に上昇させる導電性カーボンの場合には、押し込み深さ0～10μmの範囲内に、押し込み荷重のピークが一つ以上認められることがわかった。

[0011] したがって、本発明はまず、蓄電デバイスの電極のための導電性カーボンであって、上記導電性カーボンについての超微小硬度試験において、押し込み深さ0～10μmの範囲内に、押し込み荷重のピークが一つ以上存在する

ことを特徴とする導電性カーボンに関する。

[0012] 上記導電性カーボンの超微小硬度試験において、押し込み深さを増加させていくと、押し込み深さ0～10 μm の範囲内で、まず押し込み荷重が徐々に増加していくが、その後押し込み荷重が一旦減少し、再び増加する特性が認められる。すなわち、押し込み深さと押し込み荷重とを対応させて示すと、押し込み荷重の値に山（ピーク）と谷とが認められる（図2参照）。この山と谷のセットは、2セット以上存在することが多い。

[0013] 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、粒子表面に親水性に富む部分が生成する。本明細書では、この親水性に富む部分を「親水性部分」という。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、この親水性部分を介して粒子が凝集するようになる。図1は、このような凝集体を超微小硬度試験により評価した場合の凝集体の変化をモデル的に示した図である。図1の上の図に示すような親水性部分を介して凝集した凝集体を試験装置の圧子により押圧すると、最初は押し込み深さが増加するにつれて押し込み荷重も増加していくが、押し込み深さが増加して圧子の押圧力が大きくなると、脆弱な親水性部分が押圧力に耐えられなくなり、図1の中央の図に示すように凝集体が圧壊する。圧壊が生じた後は押し込み荷重が一旦減少する。押し込み深さ0～10 μm の範囲内における押し込み荷重のピークは、この凝集体の圧壊によりもたらされていると考えられる。

[0014] 押し込み深さを10 μm 以上に増加させていくと、カーボン粒子の表面の親水性部分だけでなく粒子中央の非酸化部分も変形し或いは部分的に断裂されて、凝集体全体が圧縮され、押し込み荷重が緩やかに増加し続ける（図2参照）。しかし、圧縮されてもカーボン粒子の親水性部分がバイндаとなっ

て、図1の下の図に示すように、カーボン粒子の非酸化部分と親水性部分とが一体となって糊状に広がる。そして、糊状に広がったカーボンは極めて緻密に圧縮されている。なお、「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。

[0015] 一方、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プラック等の導電性カーボン又これらのカーボンを酸化したものであっても酸化強度が不足しているカーボンを超微小硬度試験により評価すると、押し込み深さの増加に連れて押し込み荷重が増加し続け、押し込み深さ0～10 μ mの範囲内に押し込み荷重のピークが認められない。押し込み深さが深くなるほど、押し込み荷重の増加が急激になる（図3参照）。そして、試験後のカーボンはばらばらに飛散している。

[0016] 本発明の導電性カーボンは、活物質粒子の表面に付着しやすく、また、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本発明の導電性カーボンと活物質粒子とを混合して電極材料を得ると、混合の過程で導電性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。電極材料製造時に導電性カーボンに及ぼされる圧力が大きいと、導電性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、図1の下の図に示すように本発明の導電性カーボンの大部分或いは全部が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、これに伴って本発明の導電性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4参照）。そのため、電極における単位体積あたりの活物質質量が増加し、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。

[0017] 本発明の導電性カーボンは、空隙を有するカーボン原料を酸化処理することにより好適に製造することができる。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。

[0018] 本発明の導電性カーボンと電極活物質粒子との複合材料を電極材料として用いて蓄電デバイスの電極を構成すると、上述したように蓄電デバイスのエネルギー密度の向上がもたらされる。したがって、本発明はまた、蓄電デバイスのための電極材料であって、本発明の導電性カーボンと電極活物質粒子とを含むことを特徴とする電極材料に関する。

[0019] 本発明の電極材料において、上記電極活物質粒子の平均粒径が $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。本発明の導電性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、活物質粒子の平均粒径が $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ と小さくても、活物質粒子の凝集を抑制することができる。

[0020] 本発明の電極材料において、上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 $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ 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、から構成されているのが好ましい。粗大粒子は、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、電極製造時に電極材料に印加される圧力によって、微小粒子が本発明の導電性カーボンを押圧しながら導電性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。

[0021] 本発明の電極材料において、別の導電性カーボン、特に本発明の導電性カ

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。電極製造時に電極材料に印加される圧力によって、これらのカーボンも本発明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、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。

[0022] 上述したように、本発明の導電性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、蓄電デバイスのエネルギー密度が向上する。したがって、本発明はまた、蓄電デバイスの電極であって、本発明の電極材料に圧力を印加することにより形成された活物質層を有することを特徴とする電極に関する。また、活物質層中の活物質粒子の表面の大部分或いは全部が、活物質粒子の表面に存在する孔の内部に至るまで、糊状に広がった本発明の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、蓄電デバイス中の電解液に対する活物質の溶解が大幅に抑制され、蓄電デバイスのサイクル特性が大幅に向上することがわかっている。

発明の効果

[0023] 本発明の導電性カーボンは、活物質粒子の表面に付着しやすく、また、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ため、本発明の導電性カーボンと活物質粒子とを混合して電極材料を得る過程で、導電性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、蓄電デバイスの電極の製造において、活物質粒子と本発明の導電性カーボンとを含む電極材料に圧力を印加すると、その圧力により、本発明の導電性カーボンの大部分或いは全部が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、これに伴って本発明の導電性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。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]凝集体を超微小硬度試験により評価した場合の凝集体の変化をモデル的に示した図である。

[図2]実施例の導電性カーボンについての超微小硬度試験の結果を示す図である。

[図3]比較例の導電性カーボンについての超微小硬度試験の結果を示す図である。

[図4]実施例の導電性カーボンと活物質粒子とを含む活物質層を有する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5]比較例の導電性カーボンと活物質粒子とを含む活物質層を有する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6]図4及び図5に示した電極について窒素ガス吸着法により細孔分布を測定した結果を示す図である。

[図7]実施例又は比較例の導電性カーボンと活物質粒子とを含む活物質層を有する電極を備えたり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り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導電性カーボンと別の種類の活物質粒子とを含む活物質層を有する電極を備えたり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り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]実施例又は比較例の導電性カーボンとさらに別の種類の活物質粒子とを含む活物質層を有する電極を備えたりチウムイオン二次電池のレート特性

を示す図である。

[図12]図 1 1 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13]実施例と比較例の導電性カーボンのSEM写真である。

[図14]実施例と比較例の導電性カーボンについてプレス圧の影響を調査した結果を示す図であり、(A)はプレス圧と密度との関係を、(B)はプレス圧と密度増加率との関係を、それぞれ示している。

[図15]実施例と比較例の導電性カーボンについてプレス圧の影響を調査した結果を示す図であり、(A)はプレス圧と導電率との関係を、(B)はプレス圧と導電率増加率との関係を、それぞれ示している。

[図16]実施例の導電性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17]実施例の導電性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100000倍のSEM写真である。

発明を実施するための形態

[0025] 本発明の導電性カーボンを押し込み深さをnmのオーダーで増加させながら対応する押し込み荷重を測定する超微小硬度試験により評価すると、押し込み深さ0～10 μ mの範囲内に、押し込み荷重のピークが一つ以上認められる。カーボン原料、好ましくは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、超微小硬度試験により評価すると押し込み深さ0～10 μ mの範囲内に一つ以上の押し込み荷重のピークが認められる導電性カーボンが得られる。

[0026] このようになった導電性カーボンは、活物質粒子の表面に付着しやすく、

また、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。

[0027] 本発明の導電性カーボンは、

(a 1) 空隙を有するカーボン原料を酸で処理する工程、

(b 1) 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 1) 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 1) 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 1) 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

を含む第 1 の製造方法によって、好適に得ることができる。

[0028] 第 1 の製造方法では、カーボン原料として、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が使用される。空隙を有するカーボン原料として、MP 法により測定された 2 nm 以下の直径を有するミクロ孔の比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるカーボンを使用するのが好ましく、また、平均一次粒子径が 200 nm 以下であるカーボンを使用するのが好ましく、また、粒子の形状が球形であるカーボンを使用するのが好ましい。この範囲のカーボン原料は、第 1 の製造方法により、本発明の導電性カーボンへと変性させやすい。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使用し、第 1 の製造方法と同様の処理を行っても、本発明の導電性カーボンを得ることは困難である。

[0029] (a 1) 工程では、上記カーボン原料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、(b1)工程において遷移金属化合物と混合する。

[0030] (b1)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。本発明の導電性カーボンは、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。

[0031] (c1)工程では、(b1)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、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。(d1)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(e1)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、本発明の導電性カーボンを得ることができる。

[0032] 第1の製造方法では、(c1)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、超微小硬度試験により評価する

と、押し込み深さ $0 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内に押し込み荷重のピークが一つ以上認められる導電性カーボンが得られる。

[0033] 本発明の導電性カーボンはまた、

(a 2) 空隙を有するカーボン原料と遷移金属化合物とを混合する工程、

(b 2) 得られた混合物を酸化雰囲気中で加熱する工程、及び、

(c 2) 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

を含む第2の製造方法によっても、好適に得ることができる。

[0034] 第2の製造方法でも、カーボン原料として、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が使用される。空隙を有するカーボン原料として、MP法により測定された 2 nm 以下の直径を有するミクロ孔の比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるカーボンを使用するのが好ましく、また、平均一次粒子径が 200 nm 以下であるカーボンを使用するのが好ましく、また、粒子の形状が球形であるカーボンを使用するのが好ましい。この範囲のカーボン原料は、第2の製造方法により、本発明の導電性カーボンへと変性させやすい。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使用し、第2の製造方法と同様の処理を行っても、本発明の導電性カーボンを得ることは困難である。

[0035] (a 2) 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。この導電性カーボンは、蓄電デバイスの電極の製造に

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。

[0036] (b 2) 工程は、酸素含有雰囲気、例えば空気中で行われ、カーボンが部分的には消失するものの完全には消失しない温度、好ましくは 200～350℃の温度で行われる。続く (c 2) 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、本発明の導電性カーボンを得ることができる。

[0037] 第 2 の製造方法では、遷移金属化合物が、酸化雰囲気中での加熱工程において、カーボン原料を酸化する触媒として作用し、カーボン原料の酸化が迅速に進む。この酸化によって、超微小硬度試験により評価すると、押し込み深さ 0～10 μm の範囲内に押し込み荷重のピークが一つ以上認められる導電性カーボンが得られる。

[0038] 本発明の導電性カーボンは、カーボン原料に強い酸化処理を施すことにより得られ、第 1 の製造方法、第 2 の製造方法以外の方法でカーボン原料の酸化を促進することも可能である。

[0039] 本発明の導電性カーボンは、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の粒子と混合された形態で、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、本発明の導電性カーボンと電極活物質粒子とを含む電極材料を用いて製造される。

[0040] 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 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 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。その他、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 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、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 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。

[0041] 蓄電デバイスの正極又は負極は、一般的には、本発明の導電性カーボンと電極活物質粒子とを含む電極材料を必要に応じてバインダを溶解した溶媒と共に十分に混練し、得られた混練物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を施すことにより製造される。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、本発明の導電性カーボンと電極活物質粒子とを含む電極材料に、活物質層におけるイオン伝導パスを確保する目的で固体電解質を加え、これらを必要に応じてバインダを溶解した溶媒と共に十分に混練し、得られた混練物を用いて活物質層を形成し、これに圧延処理を施す。

[0042] 本発明の導電性カーボンと電極活物質粒子とを混合することにより電極材料を製造する過程において、導電性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。電極材料製造時に導電性カーボンに及ぼされる圧力が大きいと、導電性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。また、活物質層の圧延処理の過程で印加される圧力により、本発明の導電性カーボンの大部分或いは全部が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、これに伴って本発明の導電性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。

[0043] 電極材料の製造において本発明の導電性カーボンと混合される正極活物質及び負極活物質としては、従来の蓄電デバイスにおいて使用されている電極活物質を特に限定なく使用することができる。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。

[0044] 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 、 $\text{LiNi}_{4/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 、 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。

[0045] 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 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 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。

[0046] 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。

[0047] 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 $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。 $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する活物質粒子は凝集しやすいが、本発明の導電性カーボンと混合することにより電極材料を得る過程で、導電性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、活物質粒子の平均粒径が小さくても、活物質粒子の凝集を抑制することができ、活物質粒子と導電性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、活物質粒子の平均粒径が $2 \mu\text{m}$ より大きく $25 \mu\text{m}$ 以

下であるのが好ましい。このような比較的大きな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、電極材料製造における混合の過程で、その押圧力により導電性カーボンの糊状化を促進させる。また、電極製造において集電体上の活物質層に圧力を印加する過程で、このような比較的大きな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導電性カーボンをさらに押圧し、導電性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。

[0048] また、活物質粒子が、 $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ 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、から構成されているのが好ましい。電極材料の製造過程で、本発明の導電性カーボンが微小粒子の表面ばかりでなく粗大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、活物質粒子と導電性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、本発明の導電性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、電極製造における圧延処理により集電体上に形成された活物質層に印加される圧力によって、微小粒子が、本発明の導電性カーボンを押圧しながら、糊状に広がった導電性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。

[0049] また、本発明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、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、気相法炭素繊維等の、本発明の導電性カーボンとは別の導電性カーボンと併用されても良い。特に、本発明の導電性カーボンの導電率より高い導電率を有する力

ーボンと併用されるのが好ましい。本発明の導電性カーボンが活物質粒子の表面ばかりでなく併用される導電性カーボンの表面にも付着して表面を覆うため、併用される導電性カーボンの凝集を抑制することができる。さらに、電極製造における圧延処理により集電体上に形成された活物質層に印加される圧力によって、併用される導電性カーボンが糊状に広がった本発明の導電性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。

[0050] これらの活物質粒子、本発明の導電性カーボン及び必要に応じて併用される別の導電性カーボンの混合方法には特に限定がなく、公知の混合方法を使用することができるが、乾式混合により混合するのが好ましく、乾式混合のために、ライカイ器、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、活物質粒子と本発明の導電性カーボンとにメカノケミカル処理を施すと、本発明の導電性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。活物質粒子と、本発明の導電性カーボン又は本発明の導電性カーボンと必要に応じて併用される別の導電性カーボンの合計との割合は、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。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する傾向がある。また、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。

[0051] 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。

[0052] 電極材料と混合され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、混合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。電極材料と混合される溶媒としては、N-メチルピロリドン等の電極材料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。

[0053] 本発明の導電性カーボンを含む活物質層を有する電極において、窒素ガス吸着法により活物質層の細孔分布を測定すると、活物質層が直径5～40 nm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、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、活物質層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。また、緻密化した糊状の導電性カーボンは、50 nm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していることがわかっている。そのため、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。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。

[0054] 本発明の導電性カーボンを含む活物質層を有する電極では、活物質層中の活物質粒子の表面の大部分或いは全部が、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本発明の導電性カーボンにより被覆されており、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、緻密化した糊状の導電性カーボンと接触している。そのためであると考えられるが、こ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に対する活物質の溶解が大幅に抑制される。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。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。

実施例

[0055] 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。

[0056] (1) 第1の製造方法及び超微小硬度試験による評価

実施例1

60%硝酸300mLにケッチェンブラック（商品名ECP600JP、ケッチェンブラックインターナショナル社製）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(CH₃COO)₂ 1.98gと、Li(CH₃COO) 0.77gと、C₆H₈O₇・H₂O 1.10gと、CH₃COOH 1.32gと、H₃PO₄ 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℃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分間の粉碎を行なった。粉碎後の粉体を、窒素中700℃で3分間加熱し、ケッチェンブラックにLiFePO₄が担持された複合体を得た。

[0057] 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 フリーの導電性カーボンを得た。

[0058] 次に、得られた導電性カーボンの10mgを50mgのエタノールに分散させ、得られた分散物をガラスプレート上に塗布して乾燥させた。顕微鏡でガラスプレート上の表面を観察しながら直径が約50 μm の略球形の凝集体を3個選択し、選択した凝集体のそれぞれについて超微小硬度試験を行なった。試験には、半径が100 μm の球状の圧子を有する硬度試験装置(Hysitron社製トライインデントーT1-950)を用い、押し込み深さを0.07 μm ずつ増加させながら押し込み荷重の変化を測定した。図2に得られた結果を示す。3個の凝集体の試験結果には、図2において矢印で示すように、押し込み深さ0~10 μm の範囲内に、一つ以上の押し込み荷重のピークが認められた。

[0059] 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、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1.98gと、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ 0.77gと、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1.10gと、 CH_3COOH 1.32g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、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1.98gと、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ 0.77gと、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1.10gと、 CH_3COOH 1.32gと、 H_3PO_4 1.31g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。得られた導電性カーボンの凝集体は、実施例1におけるカーボンの凝集体と同様の超微小硬度試験結果を示し、押し込み深さ0~10 μm の範囲内に、一つ以上の押し込み荷重のピークが認

められた。

[0060] 実施例 3

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 0.5 g と、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 1.98 g と、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ 0.77 g と、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1.10 g と、 CH_3COOH 1.32 g と、 H_3PO_4 1.31 g と、蒸留水 120 mL とを混合する部分を、酸処理ケッチェンブラック 1.8 g と、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0.5 g と、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ 0.19 g と、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.28 g と、 CH_3COOH 0.33 g と、 H_3PO_4 0.33 g と、蒸留水 250 mL 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。得られた導電性カーボンの凝集体は、実施例 1 におけるカーボンの凝集体と同様の超微小硬度試験結果を示し、押し込み深さ 0 ~ 10 μm の範囲内に、一つ以上の押し込み荷重のピークが認められた。

[0061] 実施例 4

ケッチェンブラック（商品名 ECP600JP、ケッチェンブラックインターナショナル社製）に代えて、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）を用いた点を除いて、実施例 1 の手順を繰り返した。得られた導電性カーボンの凝集体は、実施例 1 におけるカーボンの凝集体と同様の超微小硬度試験結果を示し、押し込み深さ 0 ~ 10 μm の範囲内に、一つ以上の押し込み荷重のピークが認められた。

[0062] 比較例 1

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超微小硬度試験を行なった。図 3 に得られた結果を示す。3 個の凝集体の試験結果には、押し込み深さ 0 ~ 10 μm の範囲内に押し込み荷重のピークが認められず、押し込み深さが増加するに連れて押し込み荷重が増加し続けた。図 3 から把握されるように、押し込み深さ約 10 μm の付近で押し込み荷重が急激に増加しており、凝集体のカーボン粒子が変形しにくいことがわかる。

[0063] 比較例 2

実施例 1 でカーボン原料として使用したケッチェンブラックに代えて、中実のアセチレンブラック（一次粒子径 40 nm ）を使用し、実施例 1 の手順を繰り返した。その結果、強酸化処理によっても、押し込み深さ $0\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内に押し込み荷重のピークが認められる導電性カーボンは得られなかった。したがって、原料として空隙を有するカーボン材料を使用することが好ましいことがわかった。

[0064] （2）第 2 の製造方法及び超微小硬度試験による評価

実施例 5

ケッチェンブラック（EC300J、ケッチェンブラックインターナショナル社製） 0.45 g と、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の 4.98 g と、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1.6 g と、蒸留水 120 mL 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、ろ過により混合物を採集した。次いで、エバポレーターを用いて $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1.5 g を混合した後、空气中、 250°C で、30分間加熱し、ケッチェンブラックにリチウムコバルト化合物が担持された複合体を得た。濃度98%の濃硫酸、濃度70%の濃硝酸及び濃度30%の塩酸を体積比で1:1:1に混合した水溶液 100 mL に、得られた複合体 1 g 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リチウムコバルト化合物を溶解させ、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°C まで加熱し、重量損失を測定した。重量損失が100%、すなわちリチウムコバルト化合物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リチウムコバルト化合物の溶解、ろ過、水洗及び乾燥の工程を繰り返し、リチウムコバルト化合物フリーの導電性カーボンを得た。

[0065] 次いで、得られた導電性カーボンについて、実施例 1 における手順と同じ手順で超微小硬度試験を行なった。得られた導電性カーボンの凝集体は、実施例 1 におけるカーボンの凝集体と同様の超微小硬度試験結果を示し、押し込み深さ $0\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内に、一つ以上の押し込み荷重のピークが認め

られた。

[0066] 比較例 3

実施例 5 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超微小硬度試験を行なった。このケッチェンブラック原料も、比較例 1 におけるカーボン原料と同様の超微小硬度試験結果を示し、押し込み深さ 0 ～ 10 μm の範囲内に押し込み荷重のピークが認められず、押し込み深さ約 10 μm の付近で押し込み荷重が急激に増加した。

[0067] (3) 電極密度評価

実施例 6

$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ と、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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、空气中 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 100 nm (平均粒径 100 nm) 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 ～ 1 μm 、二次粒子径 2 ～ 3 μm 、平均粒径 2.5 μm) と、得られた微小粒子と、実施例 1 で得られた導電性カーボンとを 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練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。電極密度は、2.75 g/cc であった。

[0068] 実施例 7

実施例 1 で得られた導電性カーボンの代わりに実施例 2 で得られた導電性カーボンを使用し、実施例 6 の手順を繰り返した。電極密度は 2.72 g/cc であった。

[0069] 実施例 8

実施例 1 で得られた導電性カーボンの代わりに実施例 3 で得られた導電性

カーボンを使用し、実施例6の手順を繰り返した。電極密度は 2.65 g/cc であった。

[0070] 比較例4

実施例1で得られた導電性カーボンの代わりに比較例1で用いたカーボン原料を使用し、実施例6の手順を繰り返した。電極密度は 2.30 g/cc であった。

[0071] 実施例6～8及び比較例4の比較より、超微小硬度試験において、押し込み深さ $0 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内に一つ以上の押し込み荷重のピークが認められる導電性カーボンの使用により、電極密度が大幅に向上することがわかる。

[0072] 超微小硬度試験において押し込み深さ $0 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内に一つ以上の押し込み荷重のピークが認められる原因は、図1に示すように導電性カーボンの親水性部分の存在であると考えられるため、親水性部分の電極密度に対する寄与を確認した。実施例1の導電性カーボンの 40 mg を純水 40 mL 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得られた固体を用いて、実施例6と同様の手順により電極を得た。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。電極密度は、 2.37 g/cc であり、実施例6における電極密度の 2.75 g/cc から大きく低下した。したがって、電極密度の向上には導電性カーボンの親水性部分の寄与が大きいことがわかった。

[0073] 実施例9

Li_2CO_3 と、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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、空气中 100°C で蒸発乾固させた後、空气中 800°C で10分間加熱することにより、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の LiCoO_2 微小粒子を得た。次いで、市販の LiCoO_2 の粗大粒子（平均粒径 $10 \mu\text{m}$ ）と、得られた微小粒子と、実施例4の導電性カーボンとを $90:9:1$ 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、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。電極密度の値は、 4.2 g/cc であった。

[0074] 比較例 5

実施例 4 の導電性カーボンの代わりに比較例 3 のケッチェンブラック原料を使用し、実施例 9 における手順と同じ手順で LiCoO_2 含有電極を作成し、電極密度を算出した。電極密度の値は、 3.6 g/cc であった。

[0075] 実施例 9 及び比較例 5 の比較より、超微小硬度試験において、押し込み深さ $0 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内に一つ以上の押し込み荷重のピークが認められる導電性カーボンの使用により、電極密度が大幅に向上することがわかる。

[0076] (4) リチウムイオン二次電池としての評価

(i) 活物質： $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

実施例 10

Li_2CO_3 と、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 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、空气中 100°C で蒸発乾固させた後、ボールミルで混合し、空气中 800°C で 10 分間加熱することにより、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 微小粒子を得た。この微小粒子と実施例 4 の導電性カーボンとを $90:10$ 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 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ の粗大粒子（平均粒径 $5 \mu\text{m}$ ）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 40 nm ）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練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、 4.00 g/cc であった。さらに、得られた正極を用いて、 1 M 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。

[0077] 実施例 1 1

94 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 $5\ \mu\text{m}$ ）と、2 質量部の実施例 4 の導電性カーボンと、2 質量部のアセチレンブラック（一次粒子径 $40\ \text{nm}$ ）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練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、 $3.81\ \text{g/cc}$ であった。さらに、得られた正極を用いて、1 M 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。

[0078] 比較例 6

94 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 $5\ \mu\text{m}$ ）と、4 質量部のアセチレンブラック（一次粒子径 $40\ \text{nm}$ ）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練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、 $3.40\ \text{g/cc}$ であった。さらに、得られた正極を用いて、1 M 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] 図4に実施例11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5に比較例6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4(A)及び図5(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11のリチウムイオン二次電池における活物質層は比較例6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4(A)と図5(A)との比較より、実施例11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4(B)と図5(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6のリチウムイオン二次電池における活物質層(図5(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11のリチウムイオン二次電池における活物質層(図4(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11及び比較例6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。

[0080] 上述したように、実施例11における活物質層は比較例6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。

$$\text{材料充填率 (\%)} = \text{電極密度} \times 100 / \text{理論電極密度} \quad (1)$$

$$\text{理論電極密度 (g/cc)}$$

$$= 100 / \{a/X + b/Y + (100 - a - b)/Z\} \quad (11)$$

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

[0081] その結果、実施例 11 における活物質層の材料充填率は 86.8%、比較例 6 における活物質層の材料充填率は 79.1%であり、本発明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。

[0082] 図 6 に、実施例 11 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、窒素ガス吸着法により細孔分布を測定した結果を示す。比較例 6 における活物質層には、直径 20 nm 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 30 nm、直径約 40 nm、直径約 150 nm にピークを示す細孔であることが分かる。直径約 150 nm 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 30 nm、直径約 40 nm 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 11 における活物質層では、比較例 6 における活物質層の細孔のうちの直径約 100 nm 以上の細孔が減少しており、これに代わって直径 5 ~ 40 nm の範囲の細孔が増加していることが分かる。直径約 100 nm 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 ~ 40 nm の細孔は、主に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。

[0083] 図7は、実施例10、実施例11、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。実施例11のリチウムイオン二次電池は、比較例6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10のリチウムイオン二次電池は、実施例11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、実施例10、実施例11の二次電池における活物質層に含まれる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10の二次電池の正極と実施例11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10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4の導電性カーボンを押圧しながら該導電性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。

[0084] 実施例11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、4.6～3.0V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。実施例11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。これは、図4と図5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、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た。

[0085] (ii) 活物質： LiCoO_2

実施例12

Li_2CO_3 と、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ と、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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、空气中100℃で蒸発乾固させた後、空气中800℃で10分間加熱することにより、平均粒径0.5 μmのLiCoO₂微小粒子を得た。この微小粒子と実施例4の導電性カーボンとを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LiCoO₂の粗大粒子（平均粒径10 μm）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40 nm）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練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、4.25 g/ccであった。さらに、得られた正極を用いて、1 M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。

[0086] 実施例13

94質量部の市販のLiCoO₂粒子（平均粒径10 μm）と、2質量部の実施例4の導電性カーボンと、2質量部のアセチレンブラック（一次粒子径40 nm）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練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、4.05 g/ccであった。さらに、得られた正極を用いて、1 M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。

[0087] 比較例7

94質量部の市販の LiCoO_2 粒子（平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）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練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。

[0088] 実施例13における活物質層と、比較例7における活物質層について、上述した式(1)(11)を用いて材料充填率を確認した。その結果、実施例13における活物質層の材料充填率は85.6%、比較例7における活物質層の材料充填率は79.1%であり、本発明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。

[0089] 図9は、実施例12、実施例13、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7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13と比較例7のリチウムイオン二次電池について、 60°C 、 0.5C の充放電レートの条件下、 $4.3\sim 3.0\text{V}$ 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8に示した結果と同様に、実施例13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。

[0090] (iii) 活物質： $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.07}\text{O}_2$

実施例14

$\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ の 1.66g と、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の

2.75 g と、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の 0.85 g と、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の 0.35 g と、蒸留水の 200 mL 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、15 Hz で 10 分間の粉碎を行ない、均一な混合物を得た。粉碎後の混合物を、空气中 900 °C で 1 時間加熱し、平均粒径が 1 μm 以下のリチウム過剰固溶体 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.07}\text{O}_2$ 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 4 の導電性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練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、3.15 g/cc であった。さらに、得られた正極を用いて、1 M 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。

[0091] 比較例 8

91 質量部の実施例 14 において得られた $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.07}\text{O}_2$ 粒子と、4 質量部のアセチレンブラック（一次粒子径 40 nm）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練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、2.95 g/cc であった。さらに、得られた正極を用いて、1 M 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。

[0092] 図11は、実施例14及び比較例8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7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14と比較例8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12に、得られたサイクル特性の結果を示す。図8に示した結果と同様に、実施例14の二次電池が比較例8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。

[0093] (5) 活物質の溶解性

上述したように、本発明の導電性カーボンを含む活物質層を有する正極を備えたりチウムイオン二次電池の優れたサイクル特性は、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。

[0094] 実施例1の導電性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0.22 μ mのLiFePO₄粒子、平均粒径0.26 μ mのLiCoO₂粒子、及び平均粒径0.32 μ mのLiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂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。

[0095] [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		1.56			
LiFePO ₄ + 実施例1のカーボン		0.94			-40%
LiCoO ₂ + アセチレンブラック			13.8		
LiCoO ₂ + 実施例1のカーボン			6.2		-55%
LiNi _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂ + アセチレンブラック	4.6		1.61	1.33	
LiNi _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂ + 実施例1のカーボン	1.9		1.34	0.92	-55%

[0096] 表1から明らかなように、実施例1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の導電性カーボンが、活物質が0.22～0.32 μm 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。

[0097] (6) 導電性カーボンに対する圧力印加の影響

(i) SEM観察

図13は、実施例1の導電性カーボン、比較例1の導電性カーボン、及び実施例1の導電性カーボンの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、上澄み液を採取し、この上澄み液を遠心分離し、固相部分を採取し、乾燥することによって得られた親水性固相成分をそれぞれ分散媒に分散し、得られた分散物をアルミニウム箔上に塗布し、乾燥した塗膜を撮影したSEM写真、及び、塗膜に300kNの力の圧延処理を行った後に撮影したSEM写真を示す。比較例1の導電性カーボンの塗膜は、圧延処理の前後で、大きな変化を示さなかった。しかし、実施例1の導電性カーボンの塗膜では、SEM写真より把握されるように、圧延処理により表面の凹凸が顕著に減少し、カーボンが広がって粒界が認められにくくなっていた。従って、強酸化処理により、カーボンの性状が大きく変化したことがわかる。実施例1の導電性カーボンの親水性固相成分の塗膜のSEM写真と実施例1の導電性カーボンの塗膜のSEM写真とを比較す

ると、親水性固相成分の塗膜の表面が圧延処理によりさらに平坦になり、カーボンがさらに広がっていることがわかる。このことから、実施例 1 の導電性カーボンにおける圧延処理により広がる性状は、超音波照射により上澄み液に分散した親水性部分に主に起因すると考えられた。

[0098] (i i) プレス圧と密度との関係

実施例 4 の導電性カーボン及び比較例 3 の導電性カーボン(カーボン原料)のそれぞれについて、導電性カーボンとポリフッ化ビニリデンとを 70 : 30 の割合で適量の N-メチルピロリドンに加えて十分に混練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、圧延処理を施した。図 14 は圧延処理におけるプレス圧のカーボン密度に対する影響を調査した結果を示す図であり、(A) はプレス圧と密度との関係を、(B) はプレス圧と密度増加率との関係を、それぞれ示している。図 14 から明らかのように、実施例 4 の導電性カーボンは、比較例 3 の導電性カーボンに比較して、プレス前でも密度が大きい。また、実施例 4 の導電性カーボンは、比較例 3 の導電性カーボンに比較して、プレス圧の影響を大きく受け、プレス圧の増加に伴う密度増加率が大きく、プレス圧が 25 kPa で密度増加率が 200% を超える。したがって、同じプレス圧の条件下で圧延処理を施された場合には、実施例 4 の導電性カーボンは比較例 3 の導電性カーボンに比較して緻密に圧縮されることがわかる。このことから、実施例 4 の導電性カーボンを含む電極材料を用いて電極を作成すると、圧延処理により実施例 4 の導電性カーボンが緻密に圧縮され、活物質粒子が互いに接近し、電極密度が向上することが理解される。

[0099] (i i i) プレス圧と導電率との関係

実施例 4 の導電性カーボン及び比較例 3 の導電性カーボン(カーボン原料)のそれぞれについて、導電性カーボンとポリテトラフルオロエチレンとを 70 : 30 の割合で適量の N-メチルピロリドンに加えて十分に混練してスラリーを形成し、このスラリーをシート状に成形して乾燥した後、圧延処理を施した。図 15 は圧延処理におけるプレス圧のカーボン導電率に対する影響

を調査した結果を示す図であり、（A）はプレス圧と導電率との関係を、（B）はプレス圧と導電率増加率との関係を、それぞれ示している。図15から明らかなように、実施例4の導電性カーボンは、比較例3の導電性カーボンに比較して導電率が低いものの、圧延処理により密度が増加するため、プレス圧の増加に伴い導電率も増加することがわかる。実施例4の導電性カーボンを含む電極材料を用いて電極を作成すると、圧延処理により、実施例4の導電性カーボンが活物質粒子の表面に糊状に広がって導電性カーボンと活物質粒子との接触面積が増加するが、この糊状に広がった導電性カーボンが活物質粒子との接触により緻密に圧縮され、導電性カーボンの導電率が向上する。

[0100] （7）導電性カーボンと活物質粒子との混合状態

活物質粒子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。

[0101] （i）微小粒子とカーボンとの混合

実施例1の導電性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 $0.32\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 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16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の導電性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の導電性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。

[0102] （ii）粗大粒子とカーボンとの混合

実施例1の導電性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 $5\mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 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17には、倍率100000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の導電

性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 の導電性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 の導電性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、これに伴って実施例 1 の導電性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。

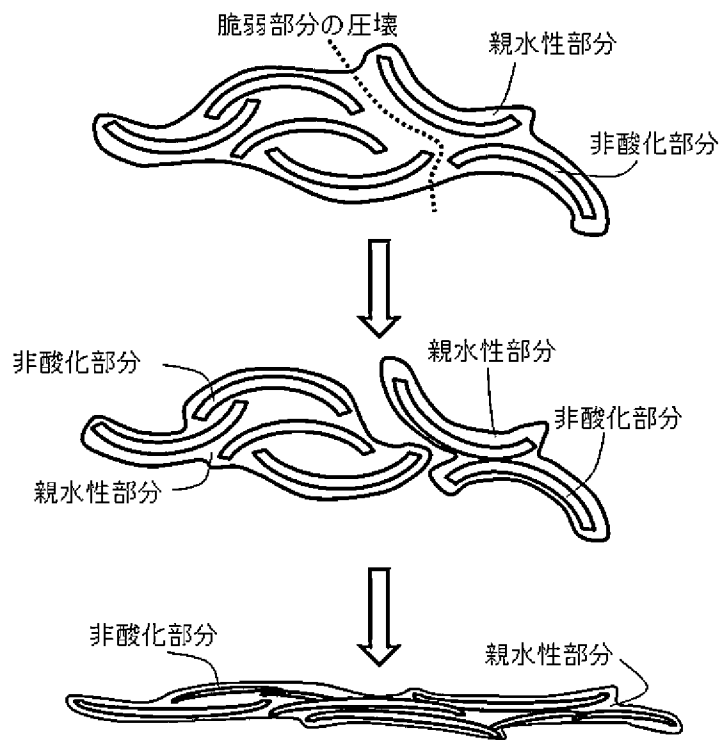
産業上の利用可能性

[0103] 本発明の導電性カーボンの使用により、高いエネルギー密度を有する蓄電デバイスが得られる。

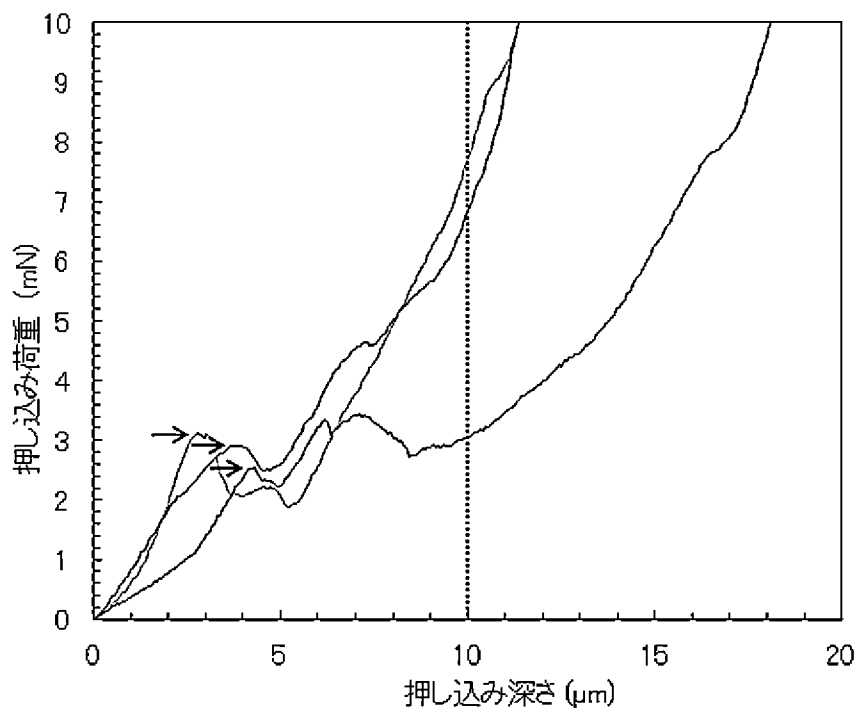
請求の範囲

- [請求項1] 蓄電デバイスの電極のための導電性カーボンであって、
前記導電性カーボンについての押し込み深さをnmのオーダーで増加させながら対応する押し込み荷重を測定する超微小硬度試験において、押し込み深さ0～10 μ mの範囲内に、押し込み荷重のピークが一つ以上存在することを特徴とする導電性カーボン。
- [請求項2] 空隙を有するカーボン原料を酸化処理して製造される、請求項1に記載の導電性カーボン。
- [請求項3] 蓄電デバイスのための電極材料であって、
請求項1又は2に記載の導電性カーボンと、
電極活物質粒子と
を含むことを特徴とする電極材料。
- [請求項4] 前記電極活物質粒子の平均粒径が0.01～2 μ mである、請求項3に記載の電極材料。
- [請求項5] 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0.01～2 μ 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 μ mより大きく25 μ m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3又は4に記載の電極材料。
- [請求項6] 別の導電性カーボンをさらに含む、請求項3～5のいずれか1項に記載の電極材料。
- [請求項7] 蓄電デバイスの電極であって、
請求項3～6のいずれか1項に記載の電極材料に圧力を印加することにより形成された活物質層を有することを特徴とする電極。

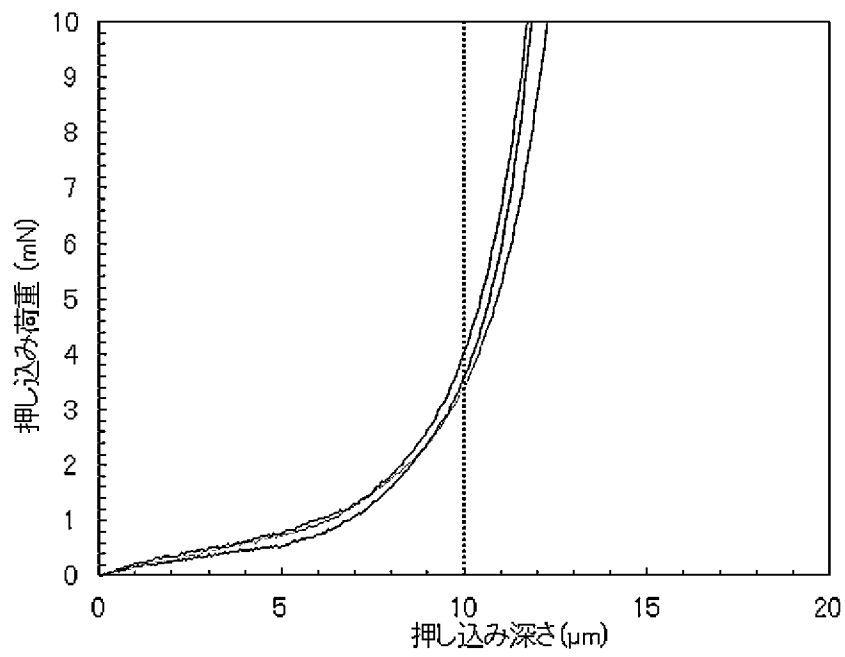
[図1]



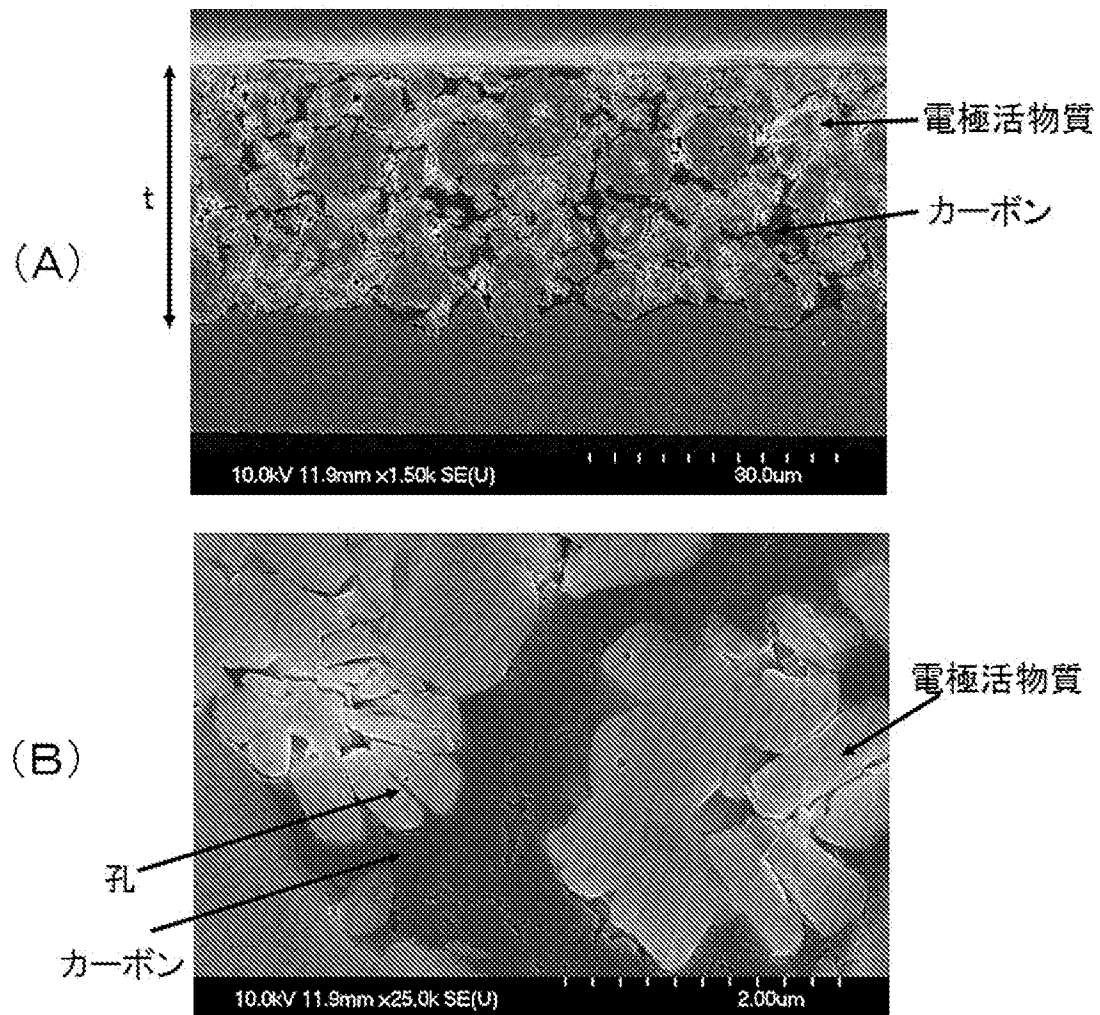
[図2]



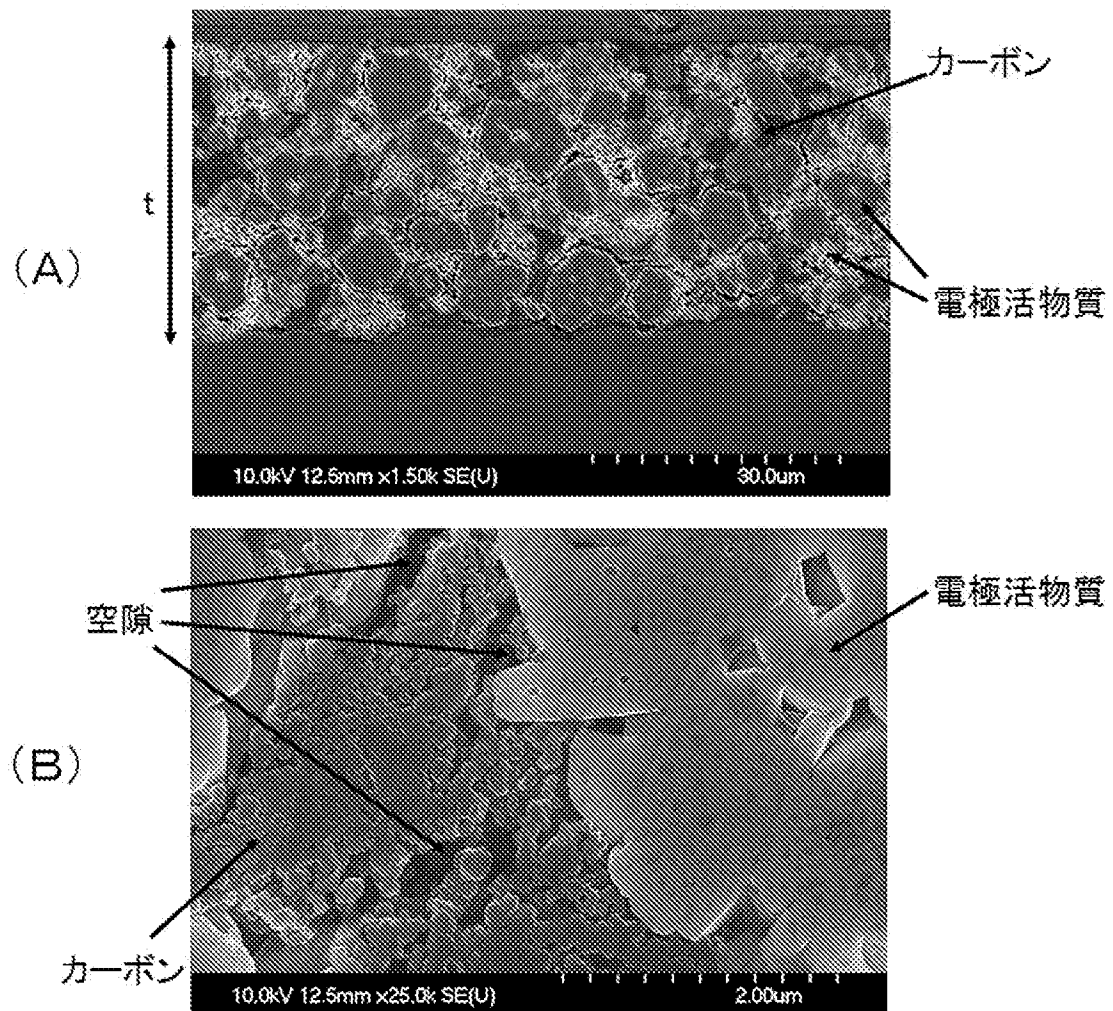
[図3]



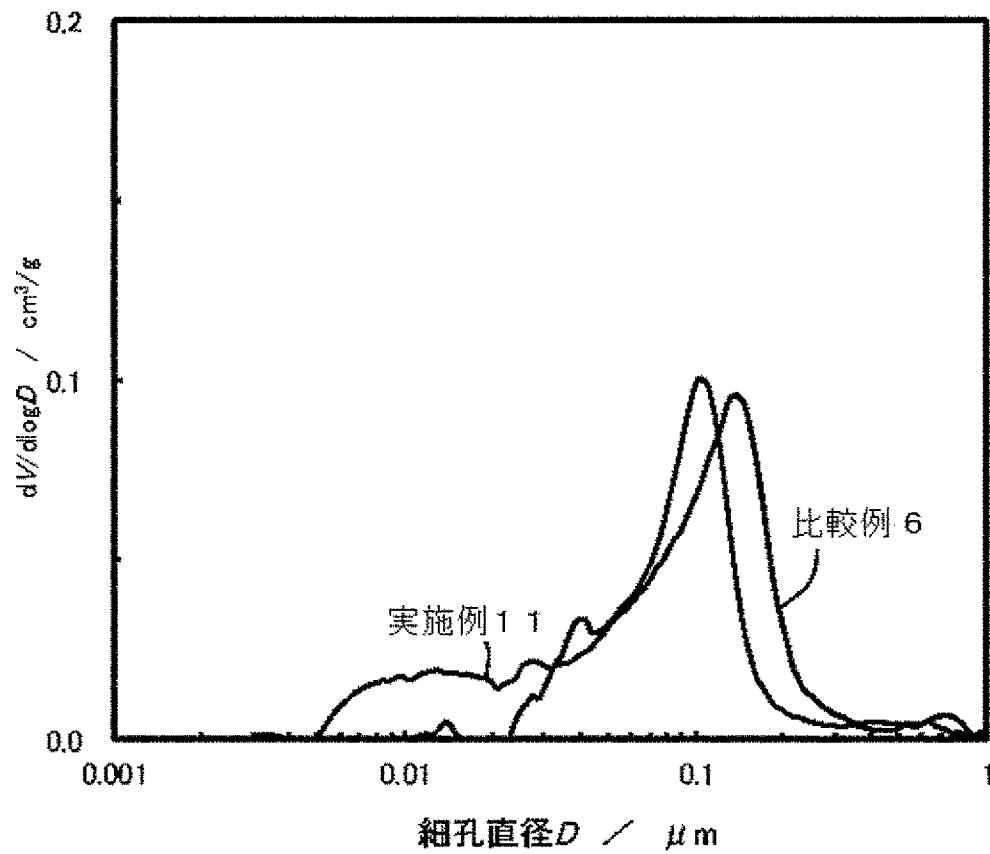
[図4]



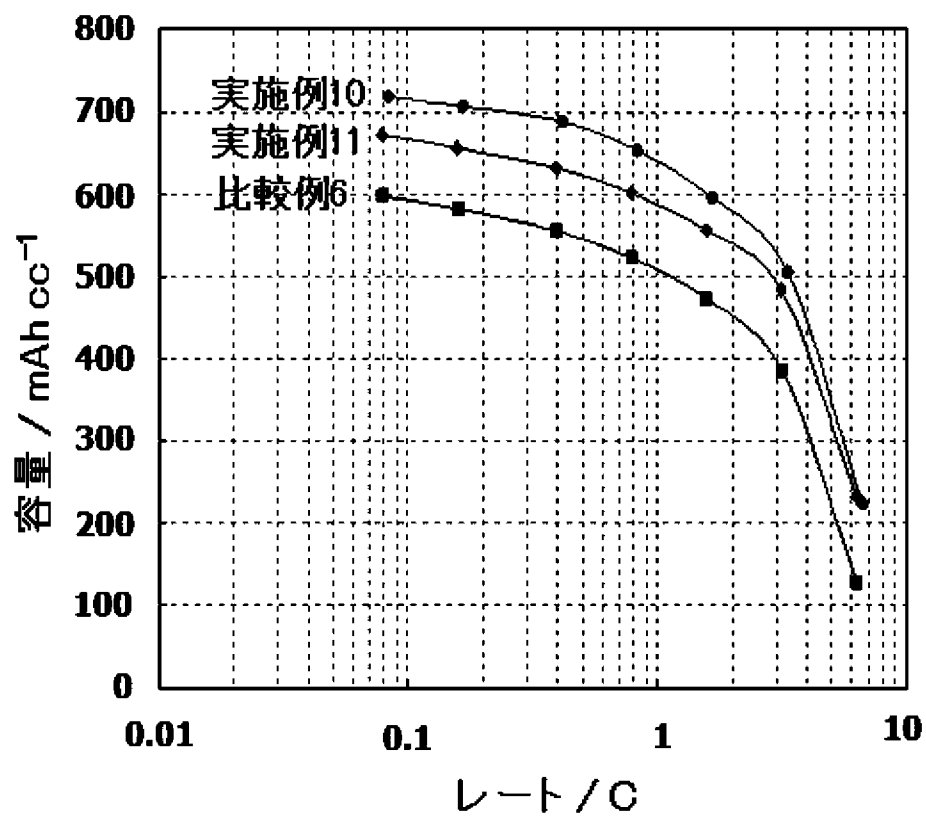
[図5]



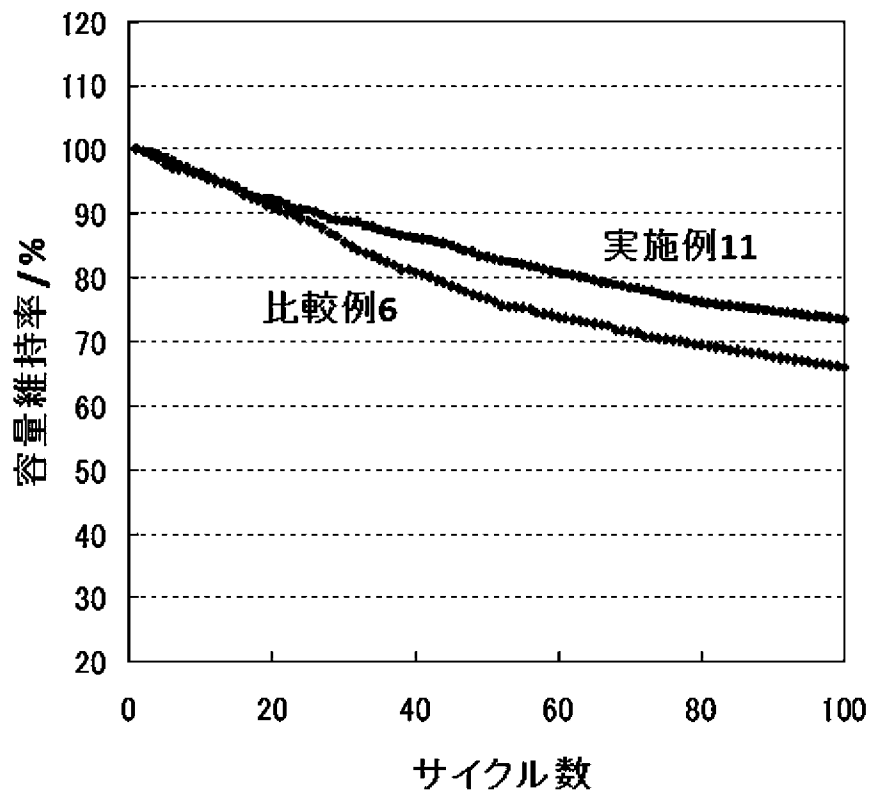
[図6]



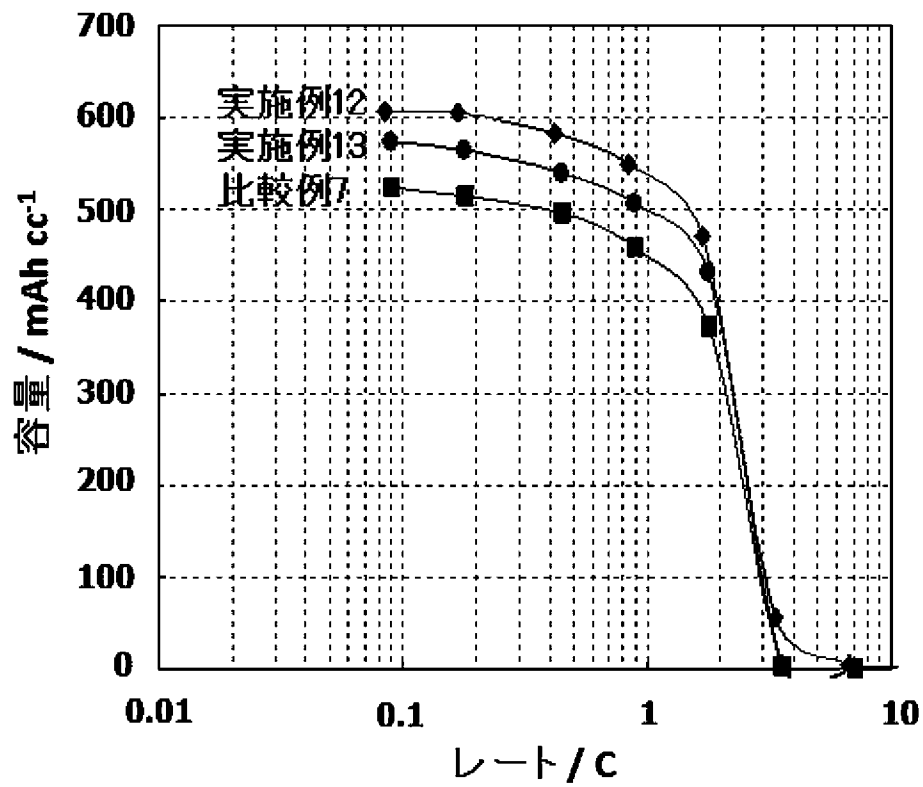
[図7]



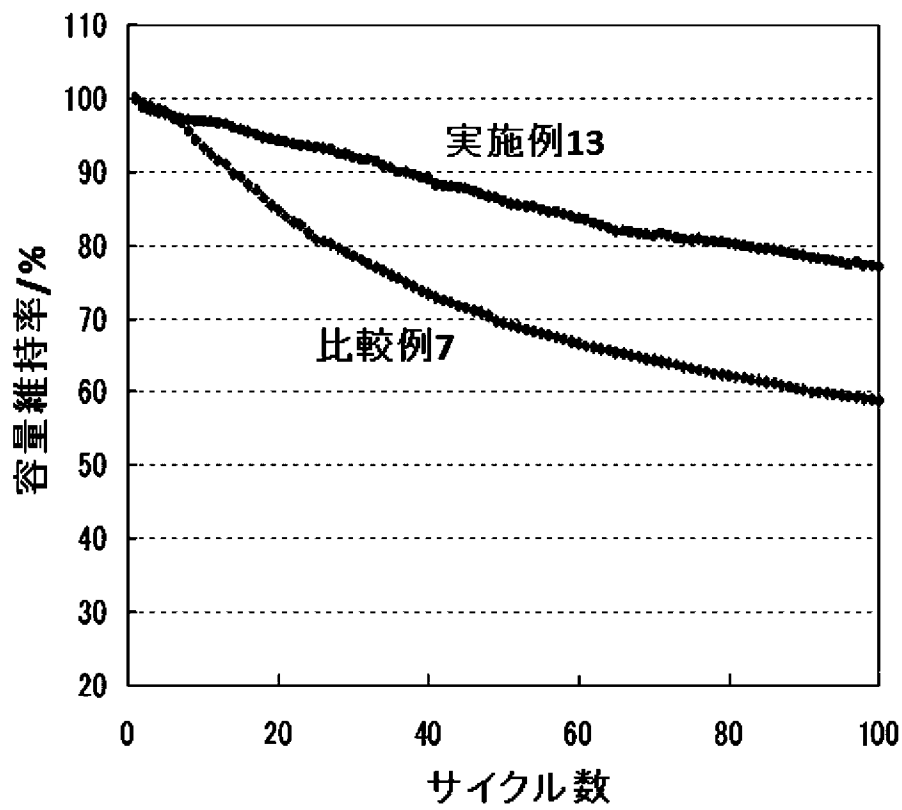
[図8]



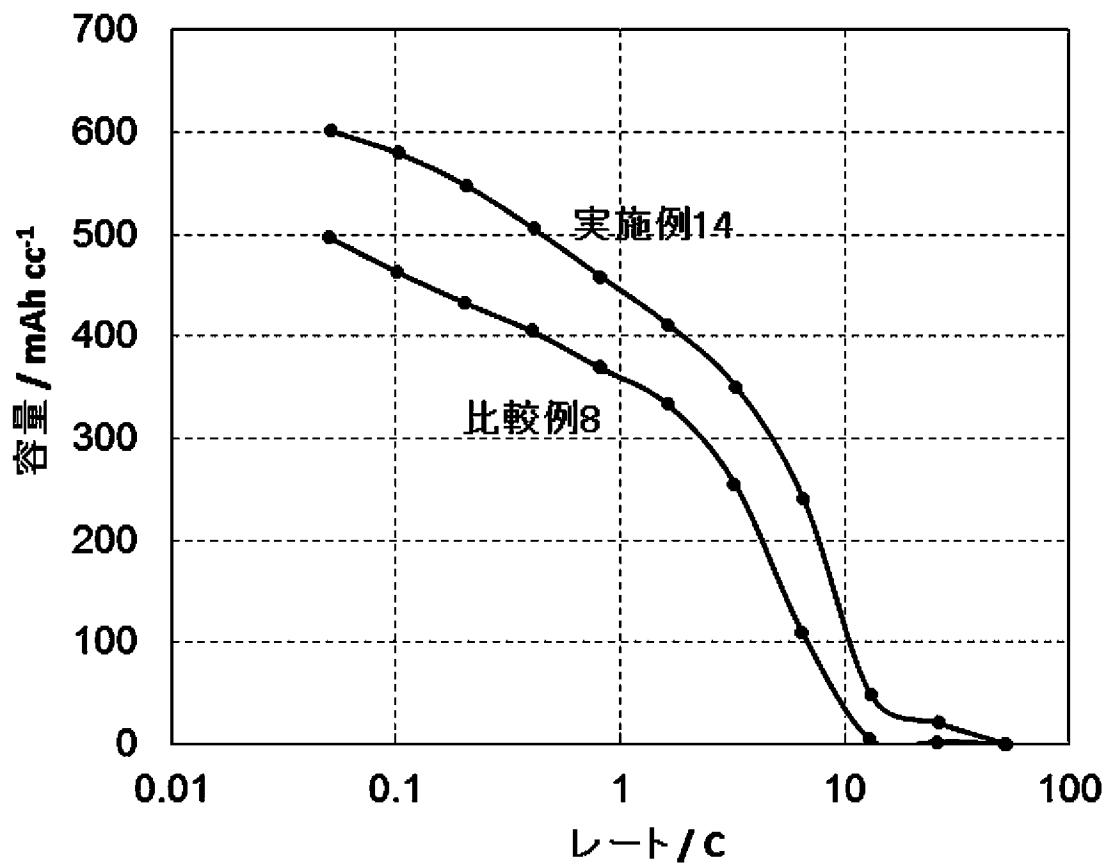
[図9]



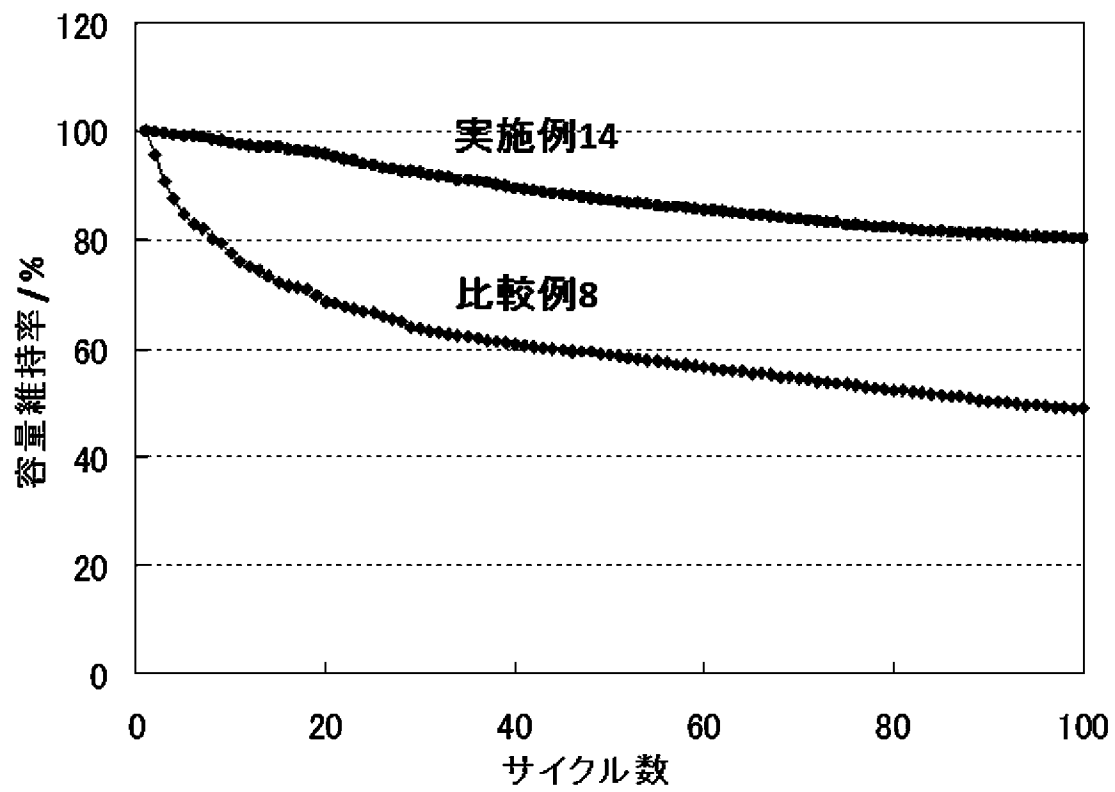
[図10]



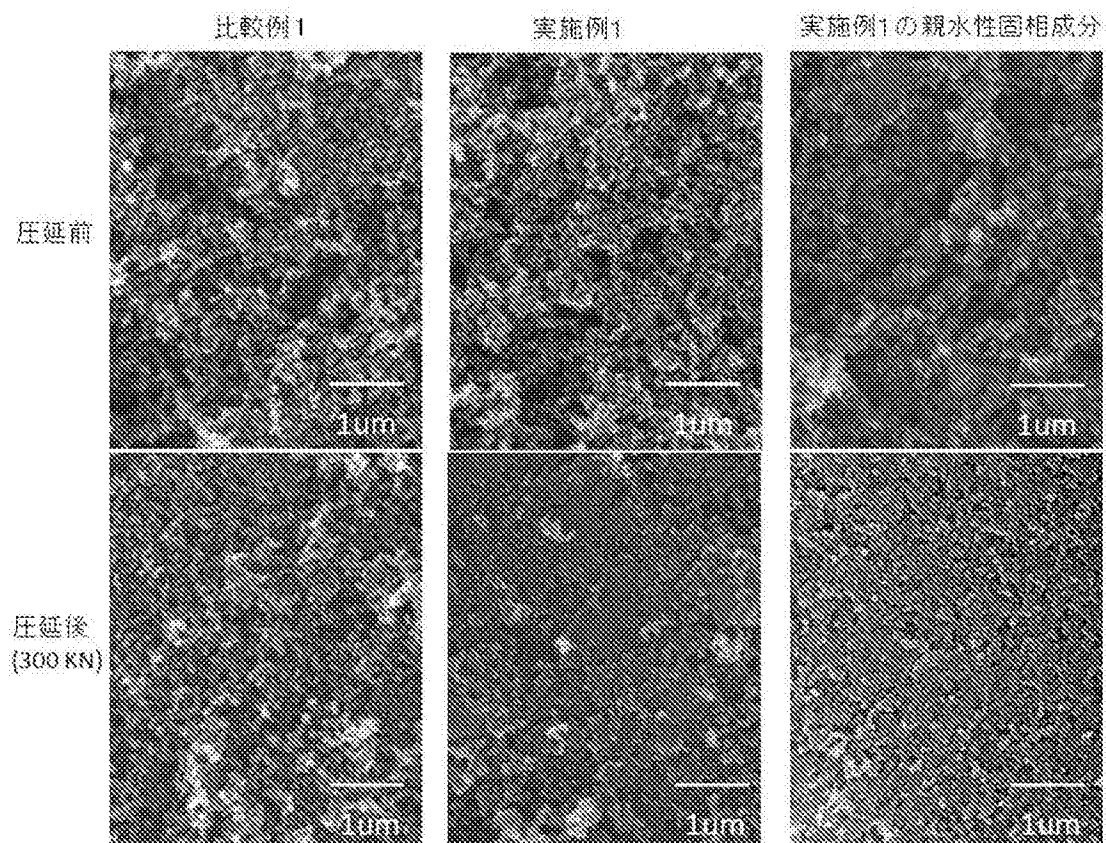
[図11]



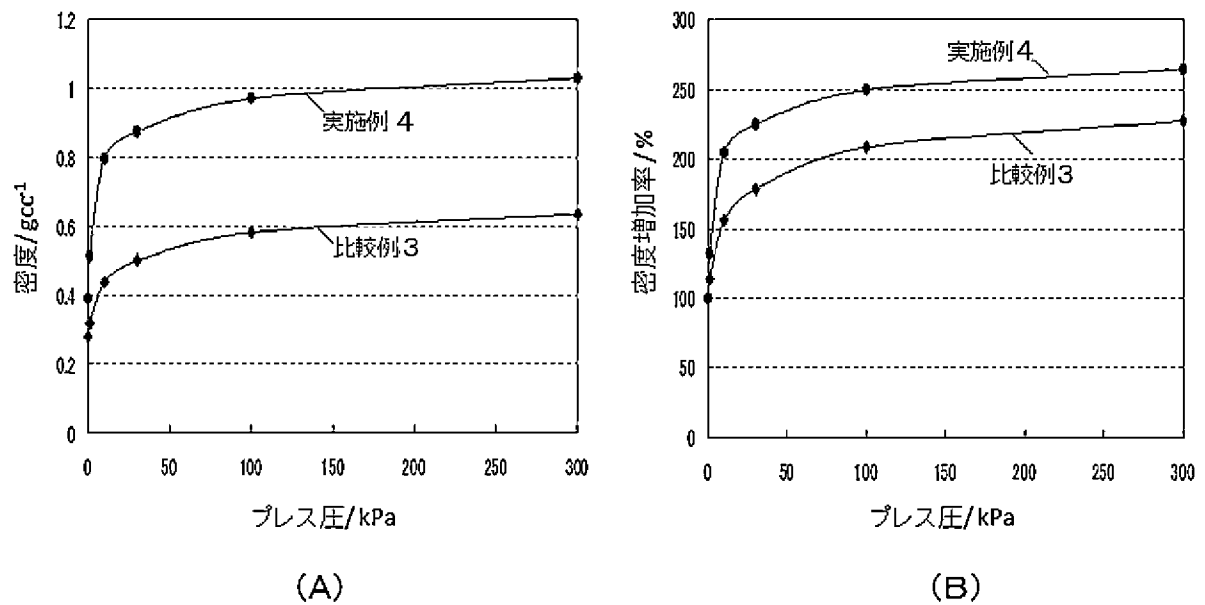
[図12]



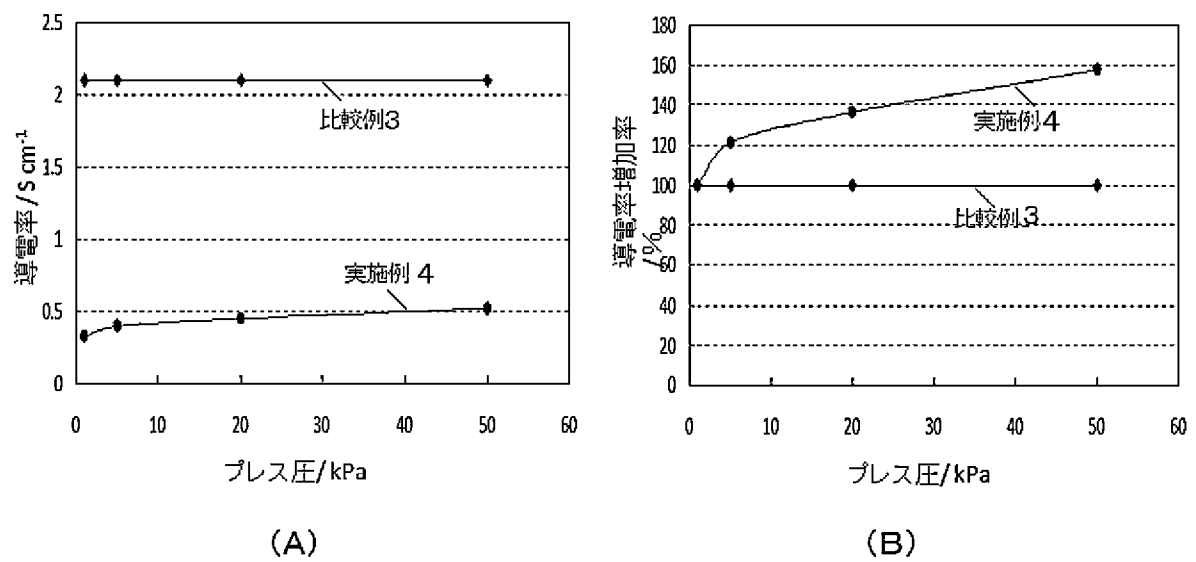
[図13]



[図14]

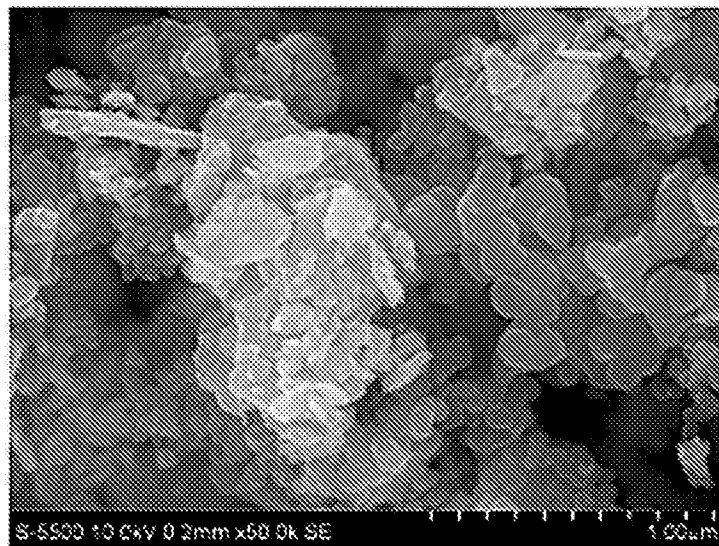


[図15]

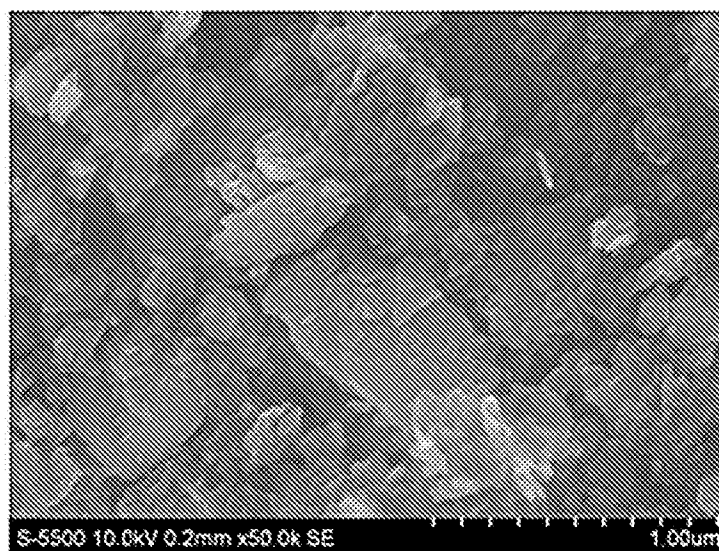


[図16]

アセチレンブラック使用

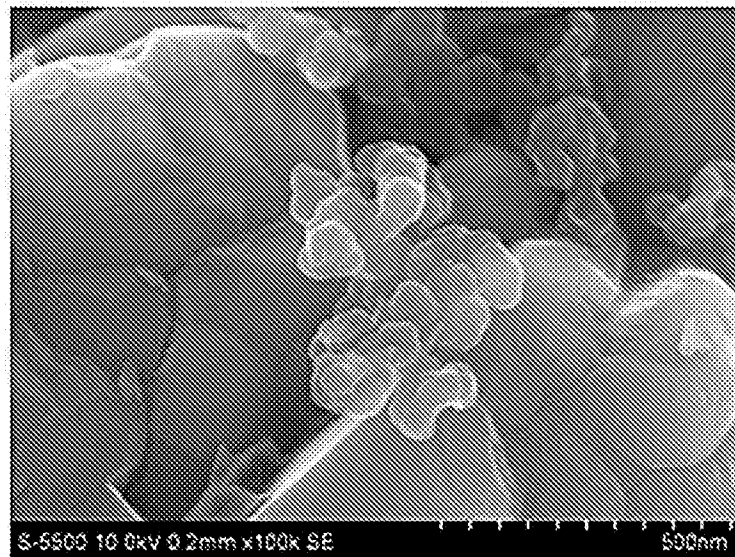


実施例1のカーボン使用

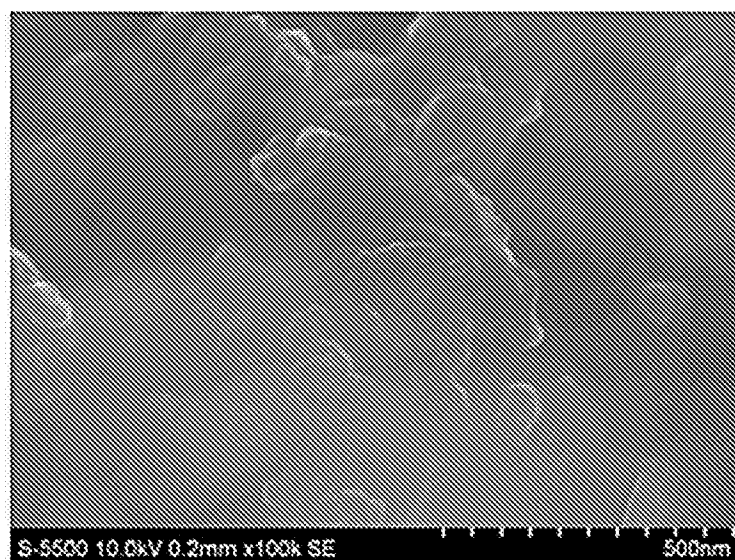


[図17]

アセチレンブラック使用



実施例1のカーボン使用



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056549

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M4/62(2006.01)i, H01G11/24(2013.01)i, H01G11/42(2013.01)i, H01G11/44(2013.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i</i> 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) H01M4/62, H01G11/24, H01G11/42, H01G11/44, H01M4/13, H01M4/139 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.
X Y	JP 2006-261062 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 28 September 2006 (28.09.2006), claims 1 to 2; paragraphs [0045] to [0051]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-3, 6-7 4-5
Y	JP 2012-528451 A (LG Chem, Ltd.), 12 November 2012 (12.11.2012), claim 1; paragraphs [0003] to [0017], [0039] to [0041] & WO 2010/137889 A2 & KR 10-2010-0127949 A & KR 10-2010-0131921 A & EP 2437336 A2 & CN 102449822 A & US 2012/0156560 A1	4-5
☒ 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 01 June 2015 (01.06.15)		Date of mailing of the international search report 09 June 2015 (09.06.15)
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/JP2015/056549

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 2012-099436 A (The University of Tokyo), 24 May 2012 (24.05.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-7
A	JP 2007-103066 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 19 April 2007 (19.04.2007), entire text (Family: none)	1-7
A	WO 2009/098986 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 August 2009 (13.08.2009), entire text & JP 2011-86378 A	1-7
A	JP 2012-164638 A (GS Yuasa International Ltd.), 30 August 2012 (30.08.2012), entire text; all drawings & US 2012/0183859 A1 & EP 2479821 A1 & CN 102610820 A & KR 10-2012-0084670 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, H01G11/24(2013.01)i, H01G11/42(2013.01)i, H01G11/44(2013.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i			
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（I P C）） Int.Cl. H01M4/62, H01G11/24, H01G11/42, H01G11/44, H01M4/13, H01M4/139			
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 5 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
X Y	JP 2006-261062 A（住友大阪セメント株式会社）2006.09.28, 請求項 1-2, 段落[0045]-[0051], 図 1-3（ファミリーなし）		1-3, 6-7 4-5
Y	JP 2012-528451 A（エルジー・ケム・リミテッド）2012.11.12, 請求項 1, 段落[0003]-[0017], [0039]-[0041] & WO 2010/137889 A2 & KR 10-2010-0127949 A & KR 10-2010-0131921 A & EP 2437336 A2 & CN 102449822 A & US 2012/0156560 A1		4-5
☒ 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 0 1 . 0 6 . 2 0 1 5		国際調査報告の発送日 0 9 . 0 6 . 2 0 1 5	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 宮田 透 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7	4 X 4 8 6 3

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 2012-099436 A (国立大学法人 東京大学) 2012. 05. 24, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2007-103066 A (大日本印刷株式会社) 2007. 04. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	WO 2009/098986 A1 (旭硝子株式会社) 2009. 08. 13, 全文 & JP 2011-86378 A	1-7
A	JP 2012-164638 A (株式会社G Sユアサ) 2012. 08. 30, 全文, 全図 & US 2012/0183859 A1 & EP 2479821 A1 & CN 102610820 A & KR 10-2012-0084670 A	1-7