(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
2023年4月6日(06.04.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/054377 A1

(51) 国際特許分類:
C09C 1/48 (2006.01)　*H01M 4/13* (2010.01)
C09D 17/00 (2006.01)　*H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2022/035977

(22) 国際出願日：　2022年9月27日(27.09.2022)

(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 2021-161767　2021年9月30日(30.09.2021)　JP

(71) 出願人：デンカ株式会社(**DENKA COMPANY LIMITED**) [JP/JP]；〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：中 嶋　道 也 (**NAKASHIMA Michiya**)；〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 永井 達也(**NAGAI Tatsuya**)；〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 原田 祐作(**HARADA Yusaku**)；〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 山田 将人(**YAMADA Masato**)；〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP). 田中 康介(**TANAKA Kosuke**)；〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目１番１号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：長谷川 芳樹，外(**HASEGAWA Yoshiki et al.**)；〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号丸の内 ＭＹ ＰＬＡＺＡ（明治安田生命ビル） ９階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一　国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2023/054377 A1

(54) **Title:** CARBON BLACK, COMPOSITION, LAMINATE, AND BATTERY

(54) 発明の名称：　カーボンブラック、組成物、積層体及び電池

(57) **Abstract:** A carbon black having a bulk density of 0.08 g/cm^3 after being compressed for 3 minutes at a pressure of 490 Pa. A carbon black having a bulk density of 0.1 g/cm^3 or less after being stirred for 30 minutes at a gravitational acceleration of 400 G by using a rotation/revolution type stirrer.

(57) 要約：４９０Ｐａの圧力で３分間圧縮した後の嵩密度が０．０８ｇ／ｃｍ^{3}以下である、カーボンブラック。自公転式撹拌機を用いて重力加速度４００Ｇの条件で３０分間撹拌した後の嵩密度が０．１ｇ／ｃｍ^{3}以下である、カーボンブラック。

明　細　書

発明の名称 ： カーボンブラック、組成物、積層体及び電池

技術分野

[0001] 本発明は、カーボンブラック、組成物、積層体及び電池に関する。

背景技術

[0002] 環境・エネルギー問題の高まりから、化石燃料への依存度を減らす低炭素社会の実現に向けた技術の開発が盛んに行われている。このような技術開発の例としては、ハイブリッド電気自動車や電気自動車等の低公害車の開発、太陽光発電や風力発電等の自然エネルギー発電・蓄電システムの開発、電力を効率よく供給し、送電ロスを減らす次世代送電網の開発等があり、多岐に渡っている。

[0003] これらの技術に共通して必要となるキーデバイスの一つが電池であり、このような電池に対しては、使用環境温度に左右されずに安定した電力の供給を可能にするための高い出力特性が求められる。そのため、従来の鉛蓄電池、ニッケル－カドミウム電池、ニッケル－水素電池から、より高いエネルギー密度、出力特性およびサイクル特性を有する二次電池への置き換えが急速に進んでいる。中でもリチウムイオン二次電池は、特に高エネルギー密度、出力特性の観点から最有力の技術である。

[0004] このような電池において、導電材としてカーボンブラックが一般的に用いられている。カーボンブラックには、電池の特性（例えば放電レート特性）を向上させるために、高い電子伝導性を発揮することが求められると共に、充放電用のイオン（リチウムイオン二次電池の場合にはリチウムイオン）を含有する電解液を活物質全体に充分に保持させることで、高いイオン伝導性を発現させることも求められる。

[0005] これに対して、特許文献１では、所定のｃＯＡＮ／ＯＡＮ比及びＢＥＴＳＳＡを有するカーボンブラック材料が開示されている。また、特許文献２では、所定のＢＥＴ比表面積、ＤＢＰ吸収量、及びｐＨを有するアセチレン

ブラックが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特表２０１８－５２２９７７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

[0007] 本発明の一側面は、電池（特にリチウムイオン二次電池）の放電レート特性を高めることが可能なカーボンブラックを提供することを目的とする。また、本発明の他の一側面は、当該カーボンブラックを用いた組成物、積層体及び電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、強制的に圧力（重力）を印加しても一定の嵩密度を超えない（圧縮されにくい）カーボンブラックは、電池特性の指標の一つである放電レート特性を高めることができることを見出した。

[0009] 本発明は、以下の側面を含む。

［１］ ４９０Ｐａの圧力で３分間圧縮した後の嵩密度が０．０８ｇ／ｃｍ^{3}以下である、カーボンブラック。

［２］ 自公転式撹拌機を用いて重力加速度４００Ｇの条件で３０分間撹拌した後の嵩密度が０．１ｇ／ｃｍ^{3}以下である、カーボンブラック。

［３］ 比表面積が７５ｍ^2／ｇ以上４００ｍ^2／ｇ以下である、［１］又は[２］に記載のカーボンブラック。

［４］ ［１］～[３］のいずれかに記載のカーボンブラックと、分散媒と、を含有する組成物。

［５］ 結着材と、活物質とを更に含有する、［４］に記載の組成物。

［６］ 電池部材の形成に用いられる、［４］又は[５］に記載の組成物。

［７］　集電体と、集電体上に設けられ、［１］～[３］のいずれかに記載のカーボンブラックを含有する合材層と、を備える積層体。

［８］　［７］に記載の積層体を電極として備える、電池。

発明の効果

[0010]　本発明の一側面によれば、電池（特にリチウムイオン二次電池）の放電レート特性を高めることが可能なカーボンブラックを提供することができる。

本発明の他の一側面によれば、電池（特にリチウムイオン二次電池）の放電レート特性を高めることが可能な組成物を提供することができる。

本発明の他の一側面によれば、電池（特にリチウムイオン二次電池）の放電レート特性を高めることが可能な積層体を提供することができる。

本発明の他の一側面によれば、放電レート特性に優れる電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]円筒状分解炉の一実施形態を示す模式断面図である。

[図2]電池の一実施形態を示す模式図である。

[図3]図１に示す電池の電極群を示す分解斜視図である。

発明を実施するための形態

[0012]　以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書において、特にことわりがない限り、「～」を用いて示される数値範囲は、左側の数値「以上」かつ右側の数値「以下」の範囲を意味する。例えば、「Ａ～Ｂ」は、Ａ以上Ｂ以下であるという意味である。

[0013] ＜カーボンブラック＞

本発明の一実施形態は、４９０Ｐａの圧力で３分間圧縮した後の嵩密度（以下「圧縮後嵩密度」ともいう）が０．０８ｇ／ｃｍ^{3}以下である、カーボンブラックである。このような特徴を持つカーボンブラックは、電池（特にリチウムイオン二次電池）用の導電材として好適に用いられる。このカーボンブラックが用いられた電池は、優れた諸特性（特に放電レート特性）を示す

。カーボンブラックの圧縮後嵩密度は、電池の放電レート特性を更に高める観点から、好ましくは０．０７ｇ／ｃｍ^{3}以下、より好ましくは０．０６ｇ／ｃｍ^{3}以下、更に好ましくは０．０５ｇ／ｃｍ^{3}以下である。カーボンブラックの圧縮後嵩密度は、例えば０．０１ｇ／ｃｍ^{3}以上であってよく、電池の放電レート特性を更に高める観点から、好ましくは０．０１５ｇ／ｃｍ^{3}以上、より好ましくは０．０２ｇ／ｃｍ^{3}以上、更に好ましくは０．０３ｇ／ｃｍ^{3}以上、特に好ましくは０．０４ｇ／ｃｍ^{3}以上である。

[0014] カーボンブラックの圧縮後嵩密度は、以下の手順により測定される。まず、円筒状のプラスチック製透明容器（例えば、内径６．２ｃｍ、断面積３０．１８ｃｍ^2、高さ２５ｃｍの円筒状のＰＥＴ製透明容器）に、カーボンブラック（例えば７．０ｇ）を入れる。続いて、通気性のあるプラスチック製不織布（例えば厚み３ｍｍ）を容器の断面形状に合わせて切り抜き、容器内のカーボンブラックの上に設置する。さらに、金属メッシュを容器の断面形状に合わせて切り抜き、容器内の不織布の上に設置する。次いで、３つのプラスチック製小袋（例えばポリエチレン製小袋（（株）生産日本製「Ｓ－４」））のそれぞれに、３ｍｍ径のジルコニアビーズ（例えば（株）ニッカート製「ＹＴＺボール」）を略均等に入れ、当該３つの小袋を錘として金属メッシュの上にバランス良く配置する。このとき、ジルコニアビーズの量（不織布、金属メッシュ、小袋及びジルコニアビーズの合計重量）は、透明容器の断面積を考慮して、カーボンブラックに４９０Ｐａ（５ｇｆ／ｃｍ^2）の圧力がかかるように調整する。不織布及び金属メッシュは、錘の重量に耐える剛性を有し、且つ、カーボンブラックが圧縮された際の通気性を持つピストンとして機能する。錘を配置した状態で３分間放置した後、錘を配置したまま容器内のカーボンブラックの高さを測定する。測定された高さ、容器の断面積、及びカーボンブラックの重量から、圧縮後嵩密度を算出する。

[0015] なお、上記の圧縮後嵩密度の測定において、４９０Ｐａ（５ｇｆ／ｃｍ^2）の圧力で３分間という条件を採用している理由は、以下のとおりである。例えばカーボンブラックを電池の電極（合材層）に用いる場合、合材層を形成

するためのスラリーを調製する際にカーボンブラックを分散させる必要がある。この場合、アンカー翼等での汎用の攪拌により、分散媒中に分散されたカーボンブラックに対して生じる圧力が４９０Ｐａと同オーダーと考えられる。また、カーボンブラックに上記の方法で４９０Ｐａの圧力を印加してから少なくとも３分間後には、カーボンブラックの嵩密度の値が収束することが確認されているので、カーボンブラックの性状を特定する上で圧縮時間を３分間とすることが適切であるといえる。そして、実際に、４９０Ｐａの圧力で３分間という条件で圧縮した後のカーボンブラックの嵩密度が、電池の放電レート特性と相関していることは、実施例でも実証されているとおりである。

[0016] 本発明の他の一実施形態は、自公転式撹拌機を用いて重力加速度４００Ｇの条件で３０分間撹拌した後の嵩密度（以下「撹拌後嵩密度」ともいう）が０．１ｇ／ｃｍ^{3}以下である、カーボンブラックである。このような特徴を持つカーボンブラックは、電池（特にリチウムイオン二次電池）用の導電材として好適に用いられる。このカーボンブラックが用いられた電池は、優れた諸特性（特に放電レート特性）を示す。カーボンブラックの撹拌後嵩密度は、電池の放電レート特性を更に高める観点から、好ましくは０．０９ｇ／ｃｍ^{3}以下、より好ましくは０．０８ｇ／ｃｍ^{3}以下、更に好ましくは０．０７ｇ／ｃｍ^{3}以下である。カーボンブラックの撹拌後嵩密度は、例えば０．０４ｇ／ｃｍ^{3}以上であってよく、電池の放電レート特性を更に高める観点から、好ましくは０．０５ｇ／ｃｍ^{3}以上、より好ましくは０．０６ｇ／ｃｍ^{3}以上である。

[0017] カーボンブラックの撹拌後嵩密度は、以下の手順により測定される。まず、円筒状の樹脂製容器（例えば、自転公転式撹拌機（株式会社シンキー製「あわとり練太郎ＡＲＶ－３１０」）に付属の容積１５０ｃｃの容器）中に、カーボンブラックを入れ、専用の蓋をして容器を密閉する。このとき、撹拌後嵩密度の測定を適切に行うために、容器の単位断面積当たりのカーボンブラックの重量が０．１５～０．１８ｇ／ｃｍ^{2}の範囲内となるように、容器に

入れるカーボンブラックの重量を調整する。カーボンブラックを含む容器を自公転式撹拌機（例えば、株式会社シンキー製「あわとり練太郎ＡＲＶ－３１０」）にセットし、２０００ｒｐｍ（重力加速度４００Ｇに相当）の条件で、３０分間撹拌する。続いて、撹拌終了後５分以内に、カーボンブラックを含む容器を取り出して、容器内のカーボンブラックの高さを測定する。測定された高さ、容器の断面積、及びカーボンブラックの重量から、撹拌後嵩密度を算出する。

[0018] なお、上記の撹拌後嵩密度の測定方法において、撹拌の条件として重力加速度４００Ｇで３０分間という条件を採用している理由は、以下のとおりである。例えばカーボンブラックを電池の電極（合材層）に用いる場合、合材層を形成するためのスラリーを調製する際にカーボンブラックを分散させる必要がある。この場合、カーボンブラックを分散させるために高速回転可能な攪拌機を用いて分散させることが一般的であり、特に汎用の撹拌機の回転数として２０００ｒｐｍを中心領域に採用することが多い。撹拌機において回転数２０００ｒｐｍを中心として採用したときの重力加速度が４００Ｇ中心になるため、重力加速度として４００Ｇを採用している。また、カーボンブラックに重力加速度４００Ｇを印加してから少なくとも３０分間後には、カーボンブラックの嵩密度の値が収束することが確認されているので、カーボンブラックの性状を特定する上で撹拌時間を３０分間とすることが適切であるといえる。そして、実際に、重力加速度４００Ｇで３０分間という条件で撹拌した後のカーボンブラックの嵩密度が、電池の放電レート特性と相関していることは、実施例でも実証されているとおりである。

[0019] カーボンブラックの圧縮後嵩密度が０．０８ｇ／ｃｍ^{3}以下であること、又は、撹拌後嵩密度が０．１ｇ／ｃｍ^{3}以下であることにより、電池の放電レート特性を高めることができる理由は、以下のとおり推定される。まず、電池の電極（合材層）において、カーボンブラックが（特に少量添加される場合に）活物質に対して良好なイオン導電を維持しつつ、良好な電子伝導性を付与するためには、カーボンブラックが活物質表面で凝集することなく蜘蛛の

巣状又は毛細血管的なネットワークを形成することが有効である。このようなネットワーク構造が形成されることにより、カーボンブラックが、イオン伝導性に必要な電解液を保持しつつ、良好な電子伝導性を付与できる。これに対して、上記の圧縮後嵩密度又は撹拌後嵩密度を有するカーボンブラックは、合材層を形成するためのスラリーを調製する際のカーボンブラックを分散させる工程や、その後の乾燥工程（スラリー中の分散媒を揮発させる工程）において、凝集することなく、広い体積領域で広がり易いため、上述したネットワーク構造を容易かつ広い条件下で形成できる。このため、上記の圧縮後嵩密度又は撹拌後嵩密度を有するカーボンブラックは、正極及び負極において活物質へのイオン伝導と電子伝導とを高いレベルで両立でき、その結果、優れた放電レート特性を達成できる。

[0020] なお、上記の特許文献１では、カーボンブラックを高圧でプレスした圧縮前後でのパラフィンオイル吸収量の比と、ＢＥＴ比表面積が一定の範囲に入った導電性カーボンブラックが粉末及びコンパウンドでの抵抗が低いと記載されているが、特許文献１における高圧プレス条件はＡＳＴＭ　Ｄ２４１４－０１の条件に基づき、１６５ＭＰａ（１６５０気圧）下で４回の圧縮による操作工程を含んでいる。当該工程は、通常の分散工程で発生する負荷とは次元が異なる圧力でのプレスに相当するため、通常の分散工程でカーボンブラックが受ける機械的な影響とは異なると推定される。

[0021] カーボンブラックは、前述の圧縮嵩密度又は撹拌後嵩密度を有していれば、その種類について特に限定されない。カーボンブラックは、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、ケッチェンブラック、又はその他のカーボンブラックであってよい。カーボンブラックは、好ましくは、アセチレンを含む原料ガスから製造されるアセチレンブラックである。その他のカーボンブラックとしては、ベンゼン、トルエン、エチレン等の炭素源を含む原料から製造されるカーボンブラックが好ましく用いられる。これらの好ましいカーボンブラックでは、製造工程に起因するヘテロ原子の量が少ないため、炭素純度が高く、結晶性も高くなりやすい結果、電子伝導

性も高くなる。

[0022] カーボンブラックの比表面積（ＢＥＴ比表面積）は、正極／負極における活物質及び集電体との接点が更に多くなり、更に良好な導電性付与効果と電解液保持性が得られ易くなる観点から、好ましくは７５ｍ^2／ｇ以上、より好ましくは８０ｍ^2／ｇ以上、更に好ましくは９０ｍ^2／ｇ以上、特に好ましくは１００ｍ^2／ｇ以上、より特に好ましくは１２０ｍ^2／ｇ以上、更に特に好ましくは１４０ｍ^2／ｇ以上、より更に特に好ましくは１８０ｍ^2／ｇ以上である。カーボンブラックの比表面積は、カーボンブラック同士の相互作用が抑制されるため、正極／負極における活物質の間に更に均一に分散され、更に良好な導電経路の形成と電解液の保持が可能となる観点から、好ましくは４００ｍ^2／ｇ以下、より好ましくは３８０ｍ^2／ｇ以下、更に好ましくは３６０ｍ^2／ｇ以下、特に好ましくは３４０ｍ^2／ｇ以下である。なお、本明細書において、比表面積は、ＪＩＳ　Ｋ６２１７－２：２０１７「Ｂ法　定容量法を使用する方法」に準拠して測定される値である。

[0023] カーボンブラックの平均一次粒子径は、特に限定されるものではないが、カーボンブラック同士の相互作用が抑制されるため、負極活物質の間に更に均一に分散され、更に良好な導電経路の形成と電解液の保液が可能となる観点から、好ましくは１８ｎｍ以上、より好ましくは２０ｎｍ以上である。カーボンブラックの平均一次粒子径は、正極又は負極における活物質及び集電体との接点が更に多くなり、更に良好な導電性付与効果と保液性が得られる観点から、好ましくは５０ｎｍ以下である。なお、本明細書において、カーボンブラックの平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡で撮影した写真をもとに測定した粒子径を平均した値である。具体的には、透過電子顕微鏡（例えば、ＪＥＭ－２０００ＦＸ（日本電子社製））を用いて１０万倍の画像５枚を撮影し、無作為に抽出した２００個の一次粒子について画像解析により算出した粒子径の平均値である。

[0024] カーボンブラックのＤＢＰ（ジブチルフタレート）吸収量は、特に限定されるものではないが、導電材として使用される際のアグリゲート（一次粒子

が複数融着した構造：一次凝集体）が十分な長さと広がりを持ち、更に良好な導電経路の形成と電解液の保持が可能となる観点から、好ましくは８０ｍＬ／１００ｇ以上、より好ましくは１００ｍＬ／１００ｇ以上、更に好ましくは１２０ｍＬ／１００ｇ以上、特に好ましくは１４０ｍＬ／１００ｇ以上、より特に好ましくは１５２ｍＬ／１００ｇ以上である。カーボンブラックのＤＢＰ吸収量は、アグリゲート同士の過剰な絡み合いによる凝集が抑えられるため、活物質の間にカーボンブラックが更に均一に分散され、更に良好な導電経路の形成と電解液の保液が可能となる観点から、好ましくは５００ｍＬ／１００ｇ以下、より好ましくは４８０ｍＬ／１００ｇ以下、更に好ましくは４６０ｍＬ／１００ｇ以下、特に好ましくは４４０ｍＬ／１００ｇ以下である。なお、本明細書において、ＤＢＰ吸収量は、ＪＩＳ　Ｋ６２２１　Ｂ法：１９８２に準拠して測定した値である。

[0025] カーボンブラックの体積抵抗率は、特に限定されるものではないが、導電性の観点から低いほど好ましい。７．５ＭＰａ圧縮下で測定したカーボンブラックの体積抵抗率は、好ましくは０．３０Ω・ｃｍ以下、より好ましくは０．２５Ω・ｃｍ以下である。

[0026] カーボンブラックの灰分及び水分含有率は、特に限定されるものではないが、副反応の抑制の観点から、どちらも少ないほど好ましい。カーボンブラックの灰分は、好ましくは０．０４質量％以下である。カーボンブラックの水分含有率は、好ましくは０．１０質量％以下である。灰分は、ＪＩＳ　Ｋ６２１８－２：２００５に準拠して測定した値である。

[0027] 続いて、上述したカーボンブラックの製造方法について説明する。カーボンブラックは、例えば、円筒状分解炉を用いた方法により製造することができる。この方法では、例えば、炭素源の熱分解反応を行う熱分解部と、熱分解反応生成物を改質する熟成部と、を備える円筒状分解炉が用いられる。

[0028] 図１は、円筒状分解炉の一実施形態を示す模式断面図である。図１に示す円筒状分解炉１０は、熱分解部１と、熟成部２とを備えている。円筒状分解炉１０は、熱分解部１に原料ガスを供給するノズル（供給口）３と、生成し

たカーボンブラックを熟成部２から回収するための回収口４とを更に備えていてよい。

[0029] 熱分解部１及び熟成部２は、それぞれ円筒状であり、互いに同軸で連通している。熱分解部１の直径は、好ましくは熟成部２の直径よりも大きくなっている。カーボンブラックがより均質化する観点から、熟成部の直径D_2に対する熱分熱部の直径D_1の比（D_1／D_2）が１．２～２．２であり、且つ、熟成部の長さL_2に対する熱分解部の長さL_1の比（L_1／L_2）が０．４～１．０であることが好ましい。これにより、熱分解部１に供給された原料ガスを滞留させて、熱分解反応の完結及び一次粒子が数珠状に化学結合したストラクチャーの発達によるカーボンエアロゾルの形成をより確実に実施できる。比（D_1／D_2）は、好ましくは１．３～１．８である。比（L_1／L_2）は、好ましくは０．６～０．８である。

[0030] ノズル（供給口）３から熱分解部１に供給される原料ガスは、好ましくは、炭素源としてアセチレンを含む。原料ガス中のアセチレンの含有量は、例えば１０体積％以上であり、好ましくは３０体積％以上、より好ましくは５０体積％以上である。なお、原料ガス中の各成分の含有量は、１５０℃、１気圧での体積を基準とした体積比を示す。

[0031] 原料ガスは、アセチレンに加えて、１種類以上の他の炭素源を更に含んでいてもよい。他の炭素源としては、例えば、メタン、エタン、プロパンなどの飽和炭化水素、エチレン、プロピレン、ブタジエンなどの不飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素等が挙げられる。これらの炭素源の組み合わせにより、反応温度を変化させて、カーボンブラックの比表面積を増減させることができる。他の炭素源は、エチレン、プロピレン等の不飽和炭化水素及びベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素からなる群より選択されることが好ましい。また、目的とするカーボンブラックが得られる範囲で、炭素源として、ガソリン、灯油、軽油、重油などの石油留分を用いてもよい。一実施形態において、原料ガスとして、アセチレンを含有せず、上記の他の炭素源を含有する原料ガスを用いてもよい。

[0032] 原料ガスがアセチレンと他の炭素源とを含有する場合、アセチレンに対する他の炭素源の体積比（他の炭素源の体積／アセチレンの体積）は、例えば０．０１以上であってよく、好ましくは０．２以上であり、より好ましくは０．３以上であり、例えば３．０以下であってよく、好ましくは２．５以下であり、より好ましくは２．０以下である。

[0033] 原料ガスは、特定量の酸素ガスを更に含有する。これにより、上述した特性（特に圧縮後嵩密度及び撹拌後嵩密度）を有するカーボンブラックが得られる。原料ガス中の酸素ガスの含有量は、上述した特性を有するカーボンブラックが好適に得られる観点から、原料ガス中の炭素源（アセチレン及び他の炭素源の合計）１００体積部に対して、２１体積部以上であり、好ましくは２２体積部以上、より好ましくは３０体積部以上、更に好ましくは５０体積部以上、特に好ましくは１００体積部以上である。原料ガス中の酸素ガスの含有量は、原料ガス中の炭素源（アセチレン及び他の炭素源の合計）１００体積部に対して、例えば３００体積部以下であってよく、好ましくは２５０体積部以下、より好ましくは１８０体積部以下、更に好ましくは１６０体積部である。得られるカーボンブラックのＢＥＴ比表面積及びＤＢＰ吸収量は、原料ガス中の酸素ガスの含有量に加えて、上述したアセチレンに対する他の炭素源の体積比を調整することによっても調整することができる。

[0034] 酸素ガスは、炭素源と共に熱分解部１に供給することが好ましい。酸素ガスを供給する場合、炭素源を熱分解部１に供給する供給口３の周囲から酸素ガスを噴射することで、酸素ガスを熱分解部１に供給することがより好ましい。この場合、円筒状分解炉１０は、炭素源の供給口３の近傍に酸素ガスの噴射口を有することが好ましく、供給口３を取り囲むように均等間隔に設けられた複数の噴射口を有することがより好ましい。噴射口の数は、好ましくは３以上、より好ましくは３～８である。

[0035] 円筒状分解炉１０は、炭素源の供給口３とその周囲から酸素ガスを噴射する噴射口とを有する多重管構造（例えば、二重管構造、三重管構造等）のノズルを備えていてもよい。二重管構造の場合、例えば、内筒側の空隙部から

炭素源を、外筒側の空隙部から酸素ガスを噴射してよい。内管、中管及び外管からなる三重管構造の場合、例えば、中管の外壁と外管の内壁とによって形成される空隙部から酸素ガスを噴射し、残りの空隙部から炭素源を噴射してよい。

[0036] 原料ガスは、炭素源及び酸素ガスのみを含んでいてよく、炭素源及び酸素ガスに加えて、水蒸気ガス、水素ガス、二酸化炭素ガス等を更に含んでいてもよい。

[0037] 熱分解部１では、供給された原料ガスが、１７００℃以上の温度で滞留することが好ましい。これにより、熱分解反応の完結及び連鎖構造の発達によるカーボンエアロゾルの形成をより確実に実施されやすくなる。熱分解部１で生成した熱分解反応生成物は、熱分解部１から熟成部２に移動する。

[0038] 熟成部２では、熱分解部１から供給された熱分解反応生成物が、１５００℃以上の温度で滞留することが好ましい。これにより、カーボンエアロゾルの改質及びアグリゲートの強化が促され、より高品質のカーボンブラックが得られやすくなる。

[0039] 熱分解部１及び熟成部２における滞留速度は、それぞれ、流通するガスのガス線速度を調整することで適宜調整できる。熟成部２における滞留時間は、熱分解部１における滞留時間より短いことが好ましい。すなわち、熟成部２におけるガス線速度は、熱分解部１におけるガス線速度より速いことが好ましい。

[0040] ＜組成物＞

本発明の他の一実施形態は、上述した実施形態のカーボンブラックと、カーボンブラックを分散させる分散媒とを含有する組成物である。この組成物は、電池部材（特に、電池の正極（合材層）及び電池の負極（合材層））の形成に好適に用いられ、電池部材（特に、電池の正極（合材層）及び電池の負極（合材層））を形成するための塗工液（正極スラリー及び負極スラリー）として更に好適に用いられる。

[0041] カーボンブラックの含有量は、特に制限されないが、後述の積層体の製造

において、分散媒の除去を容易にし、除去に要するエネルギーを低減する観点から、組成物の全量を基準として、好ましくは０．３質量％以上、より好ましくは０．５質量％以上、更に好ましくは０．６質量％以上である。カーボンブラックの含有量は、組成物の粘度の上昇を抑制し、組成物が後述の結着材及び活物質を含む場合に組成物の混合を容易にすると共に、積層体を製造する際の厚み制御を容易にする観点から、組成物の全量を基準として、好ましくは３０質量％以下、より好ましくは２０質量％以下、更に好ましくは１５質量％以下、特に好ましくは１０質量％以下、より特に好ましくは５質量％以下、更に特に好ましくは３質量％以下、より更に特に好ましくは２質量％以下である。上述したカーボンブラックは、含有量が少ない場合であっても電池の放電レート特性を向上させることができる。

[0042] 分散媒の種類は、カーボンブラックを分散させることが可能なものであれば限定されない。分散媒は、電池部材の形成に更に好適に用いることができる観点から、正極スラリー及び負極スラリー（塗工液）で使用される分散媒であってよい。組成物が正極（合材層）の形成に用いられる場合、分散媒は、例えば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン等であってよい。組成物が負極（合材層）の形成に用いられる場合、分散媒は、例えば水であってよい。分散媒は、これらの混合溶媒であってもよい。

[0043] 分散媒の含有量は、特に制限されないが、組成物の粘度の上昇を抑制し、組成物が後述の結着材及び活物質を含む場合に組成物の混合を容易にすると共に、積層体を製造する際の厚み制御を容易にする観点から、組成物の全量を基準として、好ましくは２０質量％以上、より好ましくは３０質量％以上である。分散媒の含有量は、後述の積層体の製造において、分散媒の除去を容易にし、除去に要するエネルギーを低減する観点から、組成物の全量を基準として、好ましくは５０質量％以下、より好ましくは４０質量％以下である。

[0044] 組成物は、カーボンブラックを更に好適に分散させる観点から、分散剤を更に含有してよい。分散剤は、公知の分散剤であってよい。分散剤は、ポリ

マー系分散剤であってよく、例えば、ポリ酢酸ビニル系分散剤、ポリビニルアルコール系分散剤、アクリル系分散剤、ポリエーテル系分散剤、ポリエステル系分散剤、ポリアミド系分散剤、ポリウレタン系分散剤、リン酸エステル系分散剤、シロキ酸系分散剤、ポリオキシエチレン系分散剤、アルキルベンゼンスルホン酸系分散剤、オレフィン系分散剤、脂肪酸エステル系分散剤等であってよい。ポリマー系分散剤の分子量は、特に制限されない。

[0045] 分散剤の含有量は、特に限定されない。カーボンブラックの含有量に対する分散剤の含有量の質量比（分散剤の含有量（質量）／カーボンブラックの含有量（質量））は、例えば、０．０２以上、０．０５以上、又は０．０８以上であってよく、０．３以下、０．２以下、又は０．１５以下であってよい。

[0046] 組成物は、結着材及び活物質の一方又は両方を更に含有してよい。この場合、組成物は、電池部材（特に、電池の正極（合材層）及び電池の負極（合材層））の形成に好適に用いられ、電池部材（特に、電池の正極（合材層）及び電池の負極（合材層））を形成するための塗工液として更に好適に用いられる。

[0047] 結着材としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン－ブタジエン共重合体、（メタ）アクリル酸エステル共重合体、水素化アクリロニトリル、ブタジエンゴム等が挙げられる。共重合体の構造は、特に制限されず、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体のいずれであってもよい。組成物が正極（合材層）の形成に用いられる場合、結着材は、好ましくはポリフッ化ビニリデンである。組成物が負極（合材層）の形成に用いられる場合、結着材は、好ましくはスチレン－ブタジエン共重合体である。

[0048] 結着材の含有量は、組成物の全量を基準として、例えば、０．５質量％以上、０．７質量％以上、又は１質量％以上であってよく、１５質量％以下、１０質量％以下、又は５質量％以下であってよい。

[0049] 活物質は、組成物が正極（合材層）と負極（合材層）のいずれの電極を形

成するために用いられるかに応じて、正極用活物質及び負極用活物質から適切に選定される。

[0050] 正極用活物質は、カチオンを可逆的に吸蔵放出可能な物質（正極活物質）である。正極用活物質は、例えば、TiS_2、MoS_2、$NbSe_2$、V_2O_5等のリチウムを含有しない金属硫化物、金属酸化物、Ｍｎを含むリチウム含有複合酸化物、又はリチウム含有ポリアニオン化合物であってよく、より具体的には、例えば、$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNiO_2$、$LiMPO_4$、Li_2MSiO_4、$LiNiXMn_{(2-X)}O_4$、$Li(Mn_XNi_YCo_Z)O_2$、$Li(Al_XNi_YCo_Z)O_2$、$xLi_2MnO_3-(1-x)LiMO_2$などであってよい。ただし、$LiNi_XMn_{(2-X)}O_4$中のＸは、０＜Ｘ＜２という関係を満たす。$Li(Mn_XNi_YCo_Z)O_2$中及び$Li(Al_XNi_YCo_Z)O_2$中のＸ、Ｙ及びＺは、Ｘ＋Ｙ＋Ｚ＝１という関係を満たし、かつ０＜Ｘ＜１、０＜Ｙ＜１、０＜Ｚ＜１という関係を満たす。$xLi_2MnO_3-(1-x)LiMO_2$中のｘは０＜ｘ＜１という関係を満たす。$LiMPO_4$中、Li_2MSiO_4中、及び$xLi_2MnO_3-(1-x)LiMO_2$中のＭは、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、及びＭｎから選ばれる元素の１種以上である。

[0051] 負極用活物質は、アニオンを可逆的に吸蔵放出可能な物質（負極活物質）である。負極活物質としては、天然黒鉛や人造黒鉛等の黒鉛、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、ポリアセン、酸化グラファイト、ハードカーボン、アモルファスカーボン等の炭素材料、ケイ素化合物、スズ化合物、ゲルマニウム化合物、及びチタン酸リチウム等が挙げられる。これらの負極用活物質は、１種単独で使用されてもよく、２種以上を併用してもよい。負極用活物質は、好ましくは、炭素材料及びケイ素化合物から選択される少なくとも１種であり、より好ましくは、黒鉛及びケイ素化合物から選択される少なくとも１種である。

[0052] 正極用活物質の含有量は、組成物の全量を基準として、例えば、５０質量％以上、６０質量％以上、又は６３質量％以上であってよく、９９．２質量％以下、９０質量％以下、又は８０質量％以下であってよい。

[0053] 組成物は、その他の添加剤を更に含有してもよい。その他の添加剤としては、レベリング剤、増粘剤、湿潤剤、消泡剤等が挙げられる。その他の添加剤の含有量は、組成物の全量を基準として、例えば、０．１質量％以上であってよく、５質量％以下であってよい。

[0054] 以上説明した組成物は、公知の方法で製造可能である。組成物は、例えば、カーボンブラック及び分散媒（更には、必要に応じて分散剤等のその他の成分）をボールミル、サンドミル、二軸混練機、自公転式攪拌機、プラネタリーミキサー、トリミクス、ディスパーミキサー等により混合することで得られる。

[0055] ＜積層体＞

本発明の他の一実施形態は、集電体（電極用の基材）と、集電体上に設けられた合材層とを備える積層体である。積層体は、集電体の種類と合材層の組成を適切に選定することにより、電池の正極又は負極として好適に用いることができる。

[0056] 集電体を構成する材料としては、電子伝導性が高く集電体として機能する材料であれば特に制限がなく、金属材料、炭素材料、導電性金属化合物等が挙げられる。集電体は、単層で構成されていてよく、複数の層で構成されていてもよい。金属材料としては、特に制限はなく、金、銀、銅、白金、アルミニウム、鉄、ニッケル、クロム、マンガン、鉛、タングステン、チタン、又はこれらを含む合金が挙げられる。積層体が負極として用いられる場合、集電体は好ましくは銅である。積層体が正極に用いられる場合、集電体は、電子伝導性及びコストの観点から、好ましくはアルミニウムである。集電体の厚さは、電池の成型性が良好となる観点から、好ましくは１０μｍ以上であり、電池のエネルギー密度の低下を抑制できる観点から、好ましくは３０μｍ以下である。

[0057] 合材層は、例えば、カーボンブラック、結着材及び活物質を含有する。正極の合材層における活物質は正極用活物質であり、負極の合材層における活物質は負極用活物質である。合材層では、活物質が、結着材を介して集電体

表面に結着されて多孔質体を形成していてよい。合材層は、これらの成分に加えて、上述した分散剤等のその他の成分を更に含有してよい。合材層の厚さは、例えば、１０μｍ以上であってよく、１００μｍ以下であってよい。

[0058] 積層体は、例えば、上記実施形態の組成物を集電体上に塗布した後、加熱により組成物中の分散媒を除去し、次いで、ロールプレス等により加圧して密着させることにより作製される。

[0059] ＜電池＞

本発明の他の一実施形態は、上記の積層体を電極として備える電池である。電池は、一次電池、二次電池、燃料電池のいずれであってもよい。一次電池としては、マンガン電池、アルカリ電池、ニッケル電池、ニッケルマンガン電池、酸化銀電池、水銀電池、空気亜鉛電池、リチウム電池、海水電池、リチウム空気電池等が例示される。二次電池としては、リチウムイオン電池、リチウム空気電池、ナトリウムイオン電池、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池、ナトリウム硫黄電池、ニッケル亜鉛電池、酸化銀亜鉛電池、レドックスフロー電池、コバルトチタンリチウム電池等が例示される。電池は、高容量、高耐久性、高出力などの高い要求特性に応えられる観点から、好ましくはリチウムイオン二次電池である。

[0060] 図２は、電池の一実施形態を示す模式図である。図２に示すように、電池１１は、袋状の外装１２と、外装１２の内部に収容された電極群１３とを備えている。電極群１３には正極タブ１４（例えばアルミニウム製）及び負極タブ１５（例えばニッケル製）が設けられており、正極タブ１４及び負極タブ１５は外装１２から外部へ突出している。

[0061] 図３は、電極群１３を示す分解斜視図である。図３に示すように、電極群１３は、正極１６と、絶縁性の多孔膜１７（例えばポリオレフィン製の微多孔膜）と、負極１８とをこの順に備えている。正極１６は、正極集電体１９と、正極合材層２０とを備えている。負極１８は、負極集電体２１と、負極合材層２２とを備えている。正極タブ１４は、正極集電体１９に溶接されている。負極タブ１５は、負極集電体２１に溶接されている。正極１６及び負

極１８は、正極合材層２０及び負極合材層２２がそれぞれ多孔膜１７側に向くように配置されている。

[0062] 正極１６及び負極１８の一方又は両方は、上述した集電体と合材層とを備える積層体で構成されている。すなわち、電池１１は、電極（正極１６及び負極１８の一方又は両方）として上述した積層体を備えている。

[0063] 電池の作製方法は、特に制限されず、従来公知の電池の作製方法であってよい。例えば、正極１６（正極集電体１９）に正極タブ１４を溶接し、負極１８（負極集電体２１）に負極タブ１５を溶接した後、外装１２内で、正極１６と負極１８との間に多孔膜１７を配置する。続いて、正極１６、負極１８及び多孔膜１７の空隙部分に電解液が十分に染込むまで電解液を注液し、外装１２を封止することで、電池１１が得られる。

[0064] 電池の用途は、特に限定されない。電池は、例えば、デジタルカメラ、ビデオカメラ、ポータブルオーディオプレイヤー、携帯テレビ、携帯映像プレーヤー等の携帯ＡＶ機器、ノート型パソコン、スマートフォン、モバイルＰＣ等の携帯情報端末、携帯ゲーム機器、電動工具、電動式自転車、ハイブリッド自動車、電気自動車、電力貯蔵システム、ドローン等の幅広い分野において使用することができる。

実施例

[0065] 以下、実施例に基づき本発明を更に具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0066] ＜実施例１～１０＞

図１に示すような円筒状の熱分解部と円筒状の熟成部とを分解炉の炉頂に設置されたノズルから、原料ガスであるアセチレンガス、他の炭素源ガス及び酸素ガスを表１及び表２に示す混合比で、噴出速度６．５ｍ／ｓにて供給した。熱分解部では、原料ガスを１７００℃以上の温度で反応させた。熟成部では、熱分解部で生成した熱分解反応生成物を１５００℃以上の温度で滞留させた。これによりカーボンブラックを製造し、炉下部（回収口）に直結されたバグフィルターにてカーボンブラックを捕集した。なお、表１及び表

２における原料ガスの混合比は、原料ガス全量を基準とした体積％と、炭素源の合計を１００体積部に対する体積部とのそれぞれで示した。

[0067] ＜比較例１～６＞

比較例１～６のカーボンブラックとして、以下に示す市販のカーボンブラックを用いた。

比較例１：ファーネスブラック（ＬＩＴＸ－２００、Ｃａｂｏｔ株式会社製）

比較例２：ファーネスブラック（品番ＬＩＴＸ－３００、Ｃａｂｏｔ株式会社製）

比較例３：ファーネスブラック（ＬＩＴＸＨＰ、Ｃａｂｏｔ株式会社製）

比較例４：ファーネスブラック（ＳｕｐｅｒＰ　Ｌｉ、Ｉｍｅｒｙｓ株式会社製）

比較例５：ファーネスブラック（ＳｕｐｅｒＣ４５、Ｉｍｅｒｙｓ株式会社製）

比較例６：ファーネスブラック（ＳｕｐｅｒＣ６５、Ｉｍｅｒｙｓ株式会社製）

[0068] ＜比較例７～９＞

ガスの種類及び混合比を表２のとおりに変更した以外は、実施例１と同様にしてカーボンブラック（アセチレンブラック）を製造した。

[0069] [表1]

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
原料ガス混合比（体積％）	アセチレン	35	38	28	26	24	18	20
	他の炭素源	12	13	16	22	27	31	31
	酸素	53	49	56	52	49	51	49
原料ガス混合比（体積部）	アセチレン	74.5	74.5	63.6	54.2	47.1	36.7	39.2
	他の炭素源	25.5	25.5	36.4	45.8	52.9	63.3	60.8
	酸素	112.8	96.1	127.3	108.3	96.1	104.1	96.1
他の炭素源の種類		トルエン	トルエン	トルエン	エチレン	エチレン	ベンゼン	ベンゼン

[0070]

[表2]

		実施例			比較例		
		8	9	10	7	8	9
原料ガス混合比（体積%）	アセチレン	17	78	0	78	76	73
	他の炭素源	27	3	31	14	12	10
	酸素	56	19	69	8	12	17
原料ガス混合比（体積部）	アセチレン	38.6	96.3	0.0	84.8	86.4	88.0
	他の炭素源	61.4	3.7	100.0	15.2	13.6	12.0
	酸素	127.3	23.5	222.6	8.7	13.6	20.5
他の炭素源の種類		トルエン	トルエン	ベンゼン	トルエン	トルエン	ベンゼン

[0071] 以上の実施例及び比較例の各カーボンブラックを用いて、下記のカーボンブラックの粉体特性（圧縮後嵩密度、撹拌後嵩密度、ＢＥＴ比表面積、及びＤＢＰ（ジブチルフタレート）吸収量）の測定を行った。また、各カーボンブラックをリチウムイオン電池用の正極に用いたときのリチウムイオン電池の電池特性（放電レート特性（３Ｃ放電時の放電容量維持率））を評価した。結果を表３及び表４に示す。

[0072] ［圧縮後嵩密度の測定］

内径６．２ｃｍ、断面積３０．１８ｃｍ^2、高さ２５ｃｍの円筒状のＰＥＴ製透明容器に、実施例及び比較例の各カーボンブラック７．０ｇを入れた。続いて、通気性のあるプラスチック製不織布（厚み３ｍｍ）を容器の断面形状に合わせて切り抜き、容器内のカーボンブラックの上に設置した。さらに、金属メッシュを容器の断面形状に合わせて切り抜き、容器内の不織布の上に設置した。次いで、３つのポリエチレン製小袋（（株）生産日本製「Ｓ－４」）のそれぞれに、３ｍｍ径のジルコニアビーズ（（株）ニッカート製「ＹＴＺボール」）を略均等に入れ、当該３つの小袋を錘として金属メッシュの上にバランス良く配置した。なお、不織布、金属メッシュ、小袋及びジルコニアビーズの合計重量が１５０．７５ｇになるように、ジルコニアビーズの量を調整した。これにより、カーボンブラックには、４９０Ｐａ（５ｇｆ／ｃｍ^2）の圧力がかかった。また、不織布及び金属メッシュは、錘の重量に

耐える剛性を有し、且つ、カーボンブラックが圧縮された際の通気性を持つピストンとして機能する。錘を配置した状態で３分間放置した後、錘を配置したまま容器内のカーボンブラックの高さを測定した。測定された高さ、容器の断面積、及びカーボンブラックの重量（７．０ｇ）から、圧縮後嵩密度を算出した。

[0073] ［撹拌後嵩密度の測定］

自転公転式撹拌機（株式会社シンキー製「あわとり練太郎ＡＲＶ－３１０」）の容積１５０ｃｃの円筒状の半透明樹脂製容器中に、実施例及び比較例の各カーボンブラック４．００ｇを入れ、専用の蓋をして容器を密閉した。なお、当該容器の断面積は２４．６１ｃｍ^{2}であるため、容器の単位断面積当たりのカーボンブラックの重量は０．１６３ｇ／ｃｍ^{2}であった。カーボンブラックを含む容器を自公転式撹拌機にセットし、２０００ｒｐｍ（重力加速度４００Ｇに相当）の条件で、３０分間撹拌した。続いて、撹拌終了後５分以内に、カーボンブラックを含む容器を取り出して、容器内のカーボンブラックの高さを測定した。測定された高さ、容器の断面積、及びカーボンブラックの重量（４．００ｇ）から、撹拌後嵩密度を算出した。

[0074] ［比表面積の測定］

実施例及び比較例の各カーボンブラックについて、ＪＩＳ　Ｋ６２１７－２：２０１７「Ｂ法　定容量法を使用する方法」に従って比表面積（ＢＥＴ比表面積）を測定した。

[0075] ［ＤＢＰ吸収量の測定］

実施例及び比較例の各カーボンブラックについて、ＪＩＳ　Ｋ６２２１Ｂ法：１９８２に従ってＤＢＰ吸収量を測定した。

[0076] ［電池特性（放電レート特性）の評価］

まず、放電レート特性を測定するためのリチウムイオン電池を以下の手順により作製した。

[0077] （正極の作製）

分散媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン（以下「ＮＭＰ」、関東化学株

式会社製）、結着材としてポリフッ化ビニリデン（以下「ＰＶｄＦ」、アルケマ社製「ＨＳＶ９００」）、導電材として実施例及び比較例の各カーボンブラック、分散剤としてポリビニルアルコール（デンカ株式会社製「Ｂ０５」）、活物質として$LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$（以下「ＮＭＣ５３２」、ユミコア社製「ＴＸ１０」平均粒子径（Ｄ５０）：１０μｍ）をそれぞれ用意した。ＰＶｄＦが固形分で１．９質量部、カーボンブラックが固形分で１質量部、ポリビニルアルコールが固形分で０．１質量部（分散剤の質量／導電材の質量＝０．１）、ＮＭＣ５３２が固形分で９７質量部となるように混合した後、固形分の合計含有量が６８質量％になるようにＮＭＰを更に添加した。得られた混合物を、自転公転式撹拌機（シンキー株式会社製「あわとり練太郎ＡＲＶ－３１０」）を用いて、２０００ｒｐｍ（重力加速度４００Ｇに相当）の攪拌条件で均一になるまで５分間混合し、正極スラリーを得た。アプリケータを用いて、厚さ１５μｍのアルミニウム箔（ＵＡＣＪ社製）の片面上に、調製した正極スラリーを塗工して成膜した後、乾燥機内（１０５℃）で１時間静置（予備乾燥）して、ＮＭＰを除去した。次に、ロールプレス機にて、２００ｋｇ／ｃｍの線圧でプレスし、アルミニウム箔を含む積層体全体の厚さが８０μｍになるように調整した。次いで、残留水分を除去するため、１７０℃で３時間真空乾燥して、集電体と合材層とを備える正極を得た。

[0078] （負極の作製）

分散媒として純水、結着材としてスチレン－ブタジエン共重合体（以下「ＳＢＲ」）、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（以下「ＣＭＣ」）、活物質として人造黒鉛（Ｓｈｅｎｚｈｅｎ　ＢＴＲ社製「ＡＧＰ－２Ａ」）をそれぞれ用意した。ＣＭＣが固形分で１質量部、人造黒鉛が固形分で９７質量部となるように混合した後、純水を更に添加した。得られた混合物を、自転公転式撹拌機（シンキー株式会社製「あわとり練太郎ＡＲＶ－３１０」）を用いて、均一になるまで混合した。さらに、ＳＢＲが固形分で２質量％となるように上記混合物に添加した上で更に混合した。これにより、固形

分濃度５０％の負極スラリーを得た。続いて、アプリケータを用いて、厚さ１０μｍの銅箔（ＵＡＣＪ社製）上に負極スラリーを塗工して成膜した後、乾燥機内（６０℃）で１時間静置（予備乾燥）した。次に、ロールプレス機にて１００ｋｇ／ｃｍの線圧でプレスし、銅箔を含む積層体全体の厚さが５０μｍになるように調整した。次いで、残留水分を除去するため、１２０℃で３時間真空乾燥して、集電体と合材層とを備える負極を得た。

[0079] （リチウムイオン二次電池の作製）

露点－５０℃以下に制御したドライルーム内で、作製した正極を４０×４０ｍｍに加工し、負極を４４×４４ｍｍに加工した後、正極にアルミ製タブ、負極にニッケル製タブをそれぞれ溶接した。正極と負極それぞれの合材層が中央で対向するように配置し、正極と負極との間に４５×４５ｍｍに加工したポリオレフィン微多孔質膜を配置した。次に、７０×１４０ｍｍ角に切断・加工したシート状の外装を長辺の中央部で二つ折りにした。次いで、正極用アルミ製タブと負極用ニッケル製タブが外装の外部に露出するように外装を配置しながら、二つ折りにした外装によって、正極／ポリオレフィン微多孔質膜／負極の積層体を挟んだ。次に、ヒートシーラーを用いて、外装の正極用アルミ製タブと負極用ニッケル製タブが露出した辺を含む二辺を加熱融着した後、加熱融着していない一辺から、２ｇの電解液（キシダ化学製、エチレンカーボネート／ジエチルカーボネート＝１／２（体積比）と１Ｍの$LiPF_6$とを含む溶液）を注液した。正極、負極及びポリオレフィン微多孔膜に電解液を十分に染み込ませてから、真空ヒートシーラーにより、電池の内部を減圧しながら、外装の残り一辺を加熱融着してリチウムイオン二次電池を得た。

[0080] 続いて、作製したリチウムイオン二次電池について、以下の方法により放電レート特性を評価した。

作製したリチウムイオン二次電池を、２５℃において、４．３Ｖ、０．２Ｃ制限の定電流定電圧充電をした後、０．２Ｃの定電流で３．０Ｖまで放電した。次いで、再度４．３Ｖ、０．２Ｃ制限の定電流定電圧で回復充電した

後、放電電流を０．２Ｃとして３．０Ｖまで放電させ、このときの放電容量を測定した。引き続き、上記の回復充電と同じ条件で充電し、一方で放電電流は０．５Ｃ、１Ｃ、２Ｃ、３Ｃと段階的に変化させながら、回復充電と放電とを繰り返し、各放電電流に対する放電容量を測定した。電池の放電レート特性の指標として、０．２Ｃ放電時に対する３Ｃ放電時の放電容量維持率（＝３Ｃ放電時の放電容量／０．２Ｃ放電時の放電容量×１００（％））を算出した。

[0081]

[表3]

		実施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
カーボンブラックの粉体物性	圧縮後嵩密度 (m^2/g)	0.058	0.075	0.047	0.043	0.035	0.032	0.037	0.049	0.066	0.023
	撹拌後嵩密度 (m^2/g)	0.074	0.095	0.061	0.063	0.052	0.091	0.071	0.062	0.086	0.068
	BET 比表面積 (m^2/g)	190	177	230	216	153	126	81	191	133	144
	DBP 吸収量 (mL/100g)	140	150	158	153	152	175	80	173	171	174
電池特性	放電レート特性 (%)	59.5	56.2	79.8	77.8	65.9	71.3	55.7	73.5	66.8	75.6

[0082] [表4]

		比較例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
カーボンブラックの粉体物性	圧縮後嵩密度 (m^2/g)	0.105	0.087	0.089	0.093	0.093	0.090	0.13	0.17	0.12
	撹拌後嵩密度 (m^2/g)	0.17	0.12	0.19	0.14	0.15	0.14	0.16	0.21	0.15
	BET 比表面積 (m^2/g)	109	117	87	62	43	63	32	35	47
	DBP 吸収量 (mL/100g)	146	141	158	175	194	182	88	56	82
電池特性	放電レート特性 (%)	45.7	47.8	49.8	45.2	42.8	46.1	15.0	10.0	18.0

[0083] 圧縮後嵩密度が０．０８ｇ／ｃｍ^{3}以下であるカーボンブラックを用いた実施例１～１０のリチウムイオン二次電池は、当該嵩密度が０．０８ｇ／ｃｍ^{3}を超えるカーボンブラックを用いた比較例１～９に比べて、高い放電レート特性を示した。撹拌後嵩密度が０．１ｇ／ｃｍ^{3}以下であるカーボンブラックを用いた実施例１～１０のリチウムイオン二次電池は、当該嵩密度が０．１ｇ／ｃｍ^{3}を超えるカーボンブラックを用いた比較例１～９に比べて、高い放電レート特性を示した。

符号の説明

[0084] １…熱分解部、２…熟成部、３…ノズル（供給口）、４…回収口、１０…円筒状分解炉、１１…電池、１２…外装、１３…電極群、１４…正極タブ、１５…負極タブ、１６…正極、１７…多孔膜、１８…負極、１９…正極集電体、２０…正極合材層、２１…負極集電体、２２…負極合材層。

請求の範囲

[請求項1] ４９０Ｐａの圧力で３分間圧縮した後の嵩密度が０．０８ｇ／ｃｍ^{3}以下である、カーボンブラック。

[請求項2] 自公転式撹拌機を用いて重力加速度４００Ｇの条件で３０分間撹拌した後の嵩密度が０．１ｇ／ｃｍ^{3}以下である、カーボンブラック。

[請求項3] 比表面積が７５ｍ^2／ｇ以上４００ｍ^2／ｇ以下である、請求項１又は２に記載のカーボンブラック。

[請求項4] 請求項１又は２に記載のカーボンブラックと、分散媒と、を含有する組成物。

[請求項5] 結着材と、活物質とを更に含有する、請求項４に記載の組成物。

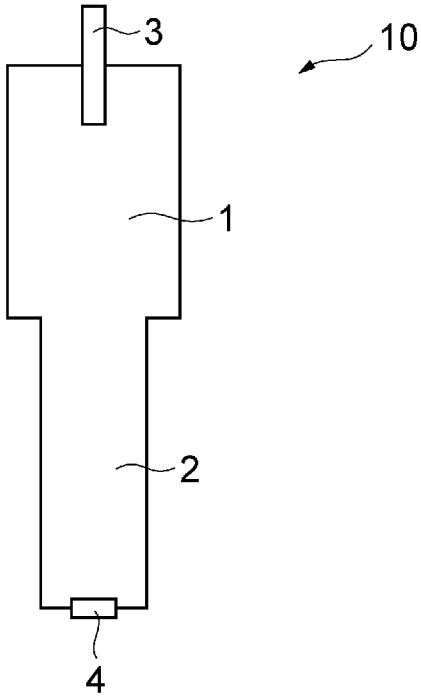
[請求項6] 電池部材の形成に用いられる、請求項４に記載の組成物。

[請求項7] 集電体と、

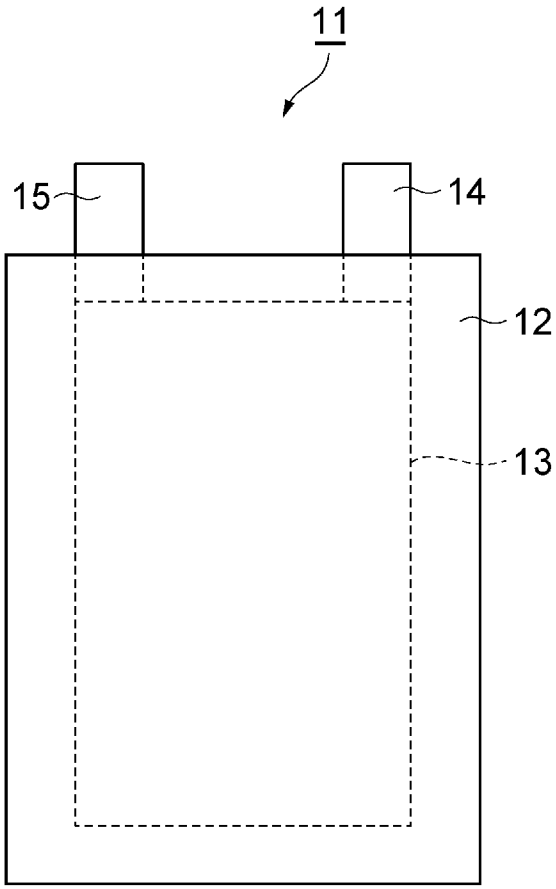
前記集電体上に設けられ、請求項１又は２に記載のカーボンブラックを含有する合材層と、を備える積層体。

[請求項8] 請求項７に記載の積層体を電極として備える、電池。

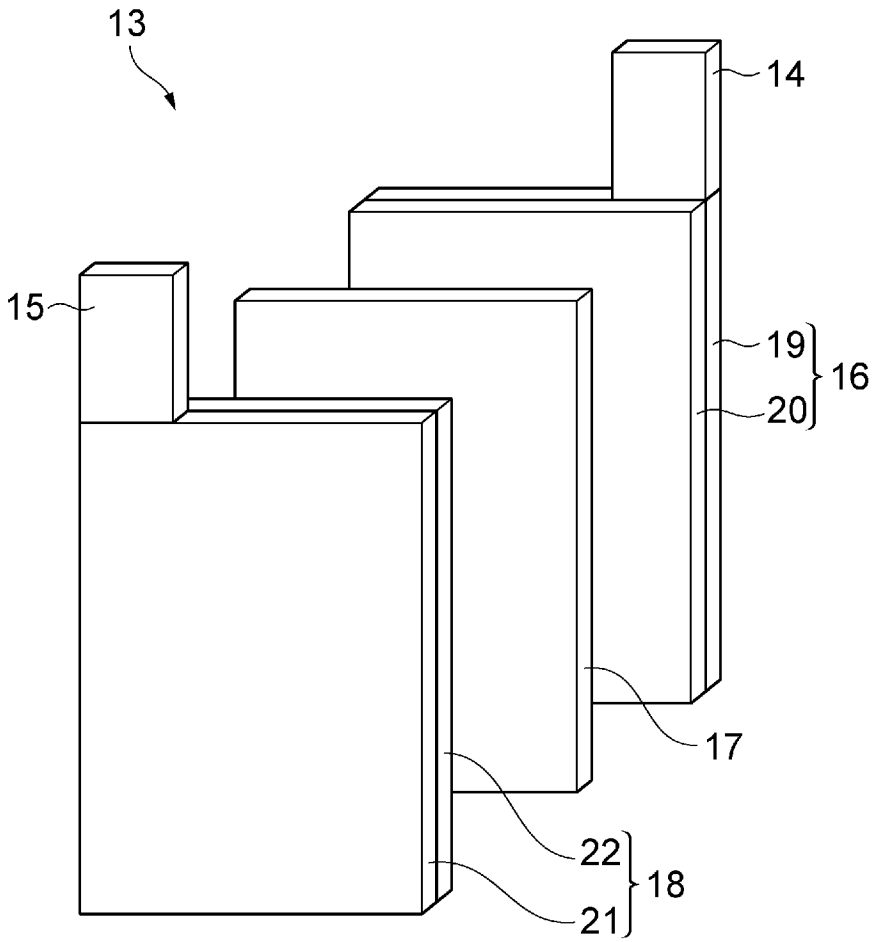
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/035977

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09C 1/48(2006.01)i; ***C09D 17/00***(2006.01)i; ***H01M 4/02***(2006.01)i; ***H01M 4/13***(2010.01)i; ***H01M 4/62***(2006.01)i
FI: C09C1/48; H01M4/62 Z; H01M4/13; H01M4/02 Z; C09D17/00

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)

C09C1/48; C09D17/00; H01M4/02; H01M4/13; H01M4/62

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	WO 2018/037910 A1 (DENKA CO., LTD.) 01 March 2018 (2018-03-01) claims, examples 1-3, 5, 6, comparative examples 2, 8, 9, table 1, paragraphs [0057], [0075]	1-8
X	JP 2009-35598 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 19 February 2009 (2009-02-19) claims, examples, paragraph [0002]	1-8
X	JP 1-188568 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 27 July 1989 (1989-07-27) claims, examples, comparative examples, Industrial application field	1-8
X	JP 61-34073 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 18 February 1986 (1986-02-18) claims, examples, Industrial application field	1-8
X	JP 64-74273 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 20 March 1989 (1989-03-20) claims, examples, comparative example 1, Prior art	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
09 November 2022	**29 November 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/035977

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2018/037910 A1	01 March 2018	US 2019/0177551 A1 claims, examples 1-3, 5, 6, comparative examples 2, 8, 9, table 1 EP 3506402 A1 CN 109643802 A KR 10-2019-0040300 A	
JP 2009-35598 A	19 February 2009	(Family: none)	
JP 1-188568 A	27 July 1989	(Family: none)	
JP 61-34073 A	18 February 1986	US 4664900 A claims, examples, Industrial application field EP 156390 A2	
JP 64-74273 A	20 March 1989	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/035977

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09C 1/48(2006.01)i; C09D 17/00(2006.01)i; H01M 4/02(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i
FI: C09C1/48; H01M4/62 Z; H01M4/13; H01M4/02 Z; C09D17/00

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））

C09C1/48; C09D17/00; H01M4/02; H01M4/13; H01M4/62

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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	WO 2018/037910 A1（デンカ株式会社）01.03.2018（2018-03-01） 請求の範囲,実施例1-3,5,6,比較例2,8,9,表１,[0057],[0075	1-8
X	JP 2009-35598 A（電気化学工業株式会社）19.02.2009（2009-02-19） 請求の範囲,実施例,[0002]	1-8
X	JP 1-188568 A（電気化学工業株式会社）27.07.1989（1989-07-27） 特許請求の範囲,実施例,比較例,産業上の利用分野	1-8
X	JP 61-34073 A（電気化学工業株式会社）18.02.1986（1986-02-18） 特許請求の範囲,実施例,産業上の利用分野	1-8
X	JP 64-74273 A（電気化学工業株式会社）20.03.1989（1989-03-20） 特許請求の範囲,実施例及び比較例１,従来の技術	1-8

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“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
09.11.2022	29.11.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
堀　洋樹 4Z 3034
電話番号 03-3581-1101 内線 3480

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/035977

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/037910 A1	01.03.2018	US 2019/0177551 A1 請求の範囲,実施例1-3,5,6,比較例2,8,9,表1 EP 3506402 A1 CN 109643802 A KR 10-2019-0040300 A	
JP 2009-35598 A	19.02.2009	（ファミリーなし）	
JP 1-188568 A	27.07.1989	（ファミリーなし）	
JP 61-34073 A	18.02.1986	US 4664900 A 特許請求の範囲,実施例,産業上の利用分野 EP 156390 A2	
JP 64-74273 A	20.03.1989	（ファミリーなし）	