

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6936342号
(P6936342)

(45) 発行日 令和3年9月15日 (2021.9.15)

(24) 登録日 令和3年8月30日 (2021.8.30)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 4/139 (2010.01)

HO 1 M 4/139

HO 1 M 4/62 (2006.01)

HO 1 M 4/62

Z

HO 1 M 4/36 (2006.01)

HO 1 M 4/36

E

請求項の数 18 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2019-568710 (P2019-568710)
 (86) (22) 出願日 平成30年6月15日 (2018.6.15)
 (65) 公表番号 特表2020-524362 (P2020-524362A)
 (43) 公表日 令和2年8月13日 (2020.8.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2018/037824
 (87) 国際公開番号 W02018/232286
 (87) 国際公開日 平成30年12月20日 (2018.12.20)
 審査請求日 令和2年1月27日 (2020.1.27)
 (31) 優先権主張番号 62/520,138
 (32) 優先日 平成29年6月15日 (2017.6.15)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(73) 特許権者 391010758
 キャボット コーポレイション
 CABOT CORPORATION
 アメリカ合衆国, マサチューセッツ O2
 210-2019, ボストン, トゥー シ
 ーポート レーン, スイート 1300
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100123582
 弁理士 三橋 真二
 (74) 代理人 100195213
 弁理士 木村 健治
 (74) 代理人 100173107
 弁理士 胡田 尚則

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 異なるカーボンブラック粒子を含有する電極及び電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1のリチウムイオンベースの電気活性材料と、第1のレベルの分散を有する第1のカーボンブラック粒子及び前記第1のレベルの分散より低い第2のレベルの分散を有する第2のカーボンブラック粒子とを組み合わせることを含み、

前記第1及び第2のカーボンブラック粒子が、二峰性の粒子サイズ分布を有し、そして

前記第1のカーボンブラック粒子が第1の表面エネルギーを有し、前記第2のカーボンブラック粒子が前記第1の表面エネルギーより低い第2の表面エネルギーを有する、
 電極の製造方法。

【請求項 2】

前記第1のカーボンブラック粒子が第1の吸油数を有し、前記第2のカーボンブラック粒子が前記第1の吸油数より大きい第2の吸油数を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記第1のカーボンブラック粒子が第1のBET表面積を有し、前記第2のカーボンブラック粒子が前記第1のBET表面積より小さい第2のBET表面積を有する、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

前記第1のカーボンブラック粒子が100～200 mL / 100 gの範囲の吸油数を有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記第 2 のカーボンブラック粒子が、 $200 \sim 350 \text{ mL} / 100 \text{ g}$ の範囲の吸油数を有する、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記第 1 のカーボンブラック粒子が、 $150 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の第 1 の BET 表面積を有する、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記第 2 のカーボンブラック粒子が、 $50 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の第 2 の BET 表面積を有する、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記第 1 のカーボンブラック粒子が、前記第 2 のカーボンブラック粒子に対して $1 : 10 \sim 10 : 1$ の質量比で存在する、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子が、リチウムイオンベースの電気活性材料に対して $0.5 \sim 10 \text{ wt} \%$ の量で存在する、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子が、 0.5 マイクロメートル～ 20 マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記第 1 のカーボンブラック粒子が、 $0.5 \sim 2$ マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記第 2 のカーボンブラック粒子が、 $2 \sim 20$ マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記第 1 のカーボンブラック粒子が第 1 の密度を有し、前記第 2 のカーボンブラック粒子が前記第 1 の密度より高い第 2 の密度を有する、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記第 1 のリチウムイオンベースの電気活性材料が、 $0.1 \sim 20$ マイクロメートルの範囲の粒子サイズ分布を有する、請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子と、第 2 のリチウムイオンベースの電気活性材料とを組み合わせることをさらに含み、前記第 1 のリチウムイオンベースの電気活性材料が 1 マイクロメートル D_{50} 5 マイクロメートルの粒子サイズ分布を有し、前記第 2 のリチウムイオンベースの電気活性材料が 5 マイクロメートル $< D_{50}$ 15 マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する、請求項 1 ～ 14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子が、異なるレベルの分散で分散した同じカーボンブラック粒子を含む、請求項 1 ～ 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 17】

前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子が、異なるカーボンブラック粒子を含む、請求項 1 ～ 15 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

請求項 1 ～ 17 のいずれか一項に記載の方法によって製造された電極を用いる電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

10

20

30

40

50

本件は、参照によって本開示に組み込まれる2017年6月15日に出願された米国仮出願第62/520,138号に対して優先権を主張する。

【0002】

本発明の技術分野

本発明は、異なるカーボンブラック粒子を含む電極及び電池に関する。

【背景技術】

【0003】

背景

リチウムイオン電池は、電子デバイス及び電気自動車等の様々な用途に関し、一般に使用される電気エネルギー源である。リチウムイオン電池は、典型的にはリチウムイオン及び電子が充放電の間に電極間で移動することを可能にする負極（例えば、グラファイト）及び（以下に記載される）正極を含む。電極に接する電解質溶液は、イオンが移動することができる伝導性の媒体を与える。電極間の直接反応を防止するために、イオン浸透性のセパレーターを用いて、電極は物理的かつ電氣的に分離される。電池がデバイスのエネルギー源として用いられる場合、電氣的コンタクトが電極に作られ、電子がデバイスを通して流れて電力を与えること、及びリチウムイオンが1つの電極から他の電極まで電解質を通して移動することが可能となる。

【0004】

正極は、典型的には少なくとも電気活性材料、バインダ、及び伝導性の添加剤を有する（例えばペーストとして適用される）混合物を支持する伝導性の電流コレクタを含む。リチウム遷移金属酸化物等の電気活性材料は、リチウムイオンを受け入れ、解放することができる。ポリフッ化ビニリデン等のバインダは、電気活性粒子への結合と、電流コレクタへの付着を提供するために用いられる。典型的に、電気活性材料及びバインダは電氣的に絶縁しているか、伝導性に乏しいため、伝導性の添加剤（例えばグラファイト及びカーボンブラック）を加えて、電極の電子の伝導率を高める。係る電子の伝導率は、電池が良好に成し遂げるのが望ましい。

【発明の概要】

【0005】

概要

1つの側面において、本発明は、カーボンブラック粒子の2種又はそれより多くの集団を含む電極及び電池を特徴とする。カーボンブラック粒子の集団は、任意の組み合わせにおいて、以下の特性の1つ以上において異なることができる：ストラクチャー、又はモルフォロジ；表面積；粒子サイズ分布；表面エネルギー；密度；及び/又はそれらが組成物において分散されるレベル。

【0006】

カーボンブラック粒子は、一般に電気エネルギーを生成する電気化学反応に関与しないため、これらの粒子は、電池のある性能特性に負の影響を及ぼす可能性がある。なぜならば、それらは、電極に含有されることができる電気活性材料の量を効率的に低下させるからである。しかし、電極に目標とされる電気伝導率を可能な限り効率的に提供するカーボンブラック粒子を選択することによって、カーボンブラック粒子の（例えば電極の容量及びエネルギー密度への）負の影響は低減されることができ、電極及び電池の性能は改善されることができる。理論により束縛されることはないが、カーボンブラック粒子の異なる集団は、電極における異なる種類の伝導率を高めることにより、電極及び電極が用いられる電池の全体の性能を高めることができると考えられる。

【0007】

より具体的には、カーボンブラック粒子の異なる集団を選択し、使用することにより、電極内の短距離の伝導率及び長距離の伝導率が向上する。短距離の伝導率は、電気活性材料の粒子間の電子の伝導率を指す。短距離の伝導率は、カーボンブラック粒子を用いて電気活性材料の粒子間の導電性ブリッジ又は接続点を作り出すことにより達成される。幾つかの実施態様において、カーボンブラック粒子が電気活性材料の粒子を被覆する際、係る

ブリッジを形成することができる。短距離の伝導率を与えるのに適したカーボンブラック粒子としては、低ストラクチャー、及びある実施態様では、高表面積を有する粒子；電気活性材料の粒子に親和性を与える相対的に高い表面エネルギーを有する粒子；相対的に低い密度を有する粒子；及び／又は（例えば電気活性材料の粒子のサイズに対して）相対的に低い粒子サイズ分布を有する粒子が挙げられる。長距離の伝導率は、電気活性材料の粒子及び電流コレクタ間の電子の伝導率を指す。長距離の伝導率を与えるのに適したカーボンブラック粒子としては、高ストラクチャー、及びある実施態様では、低い表面積を有する粒子；電気活性材料の粒子へのより少ない親和性を与える相対的に低い表面エネルギーを有する粒子；相対的に高い密度を有する粒子；及び／又は（例えば電気活性材料の粒子のサイズに対して）相対的に高い粒子サイズ分布を有する粒子が挙げられる。

10

【0008】

短距離及び長距離の伝導率の両方を与えることができるカーボンブラック粒子の異なる集団のブレンド（例えば物理的な混合物）を用いることによって、伝導性の経路は、電極の全体にわたって一様に作り出すことができる。その結果として、電極及び電池の全体の性能を改善することができる。係る改善は、より高いエネルギー密度及び／又はより高い電力性能によって明示することができ、その両方は、電気自動車及びハイエンド電子デバイス等の用途に関し、需要が増大している。

【0009】

別の側面において、本発明は、第1のリチウムイオンベースの電気活性材料；第1の吸油数を有する第1のカーボンブラック粒子；及び第1の吸油数より大きい第2の吸油数を有する、第1のカーボンブラック粒子とは異なる第2のカーボンブラック粒子を含む電極を特徴とする。

20

【0010】

1つ又はそれより多くの側面の実施態様は、以下の特徴の1つ以上を含むことができる。第1のカーボンブラック粒子は第1のBET表面積を有し、第2のカーボンブラック粒子は第1のBET表面積より小さい第2のBET表面積を有する。第1の吸油数は100～200 mL / 100 gの範囲である。第2の吸油数は200～350 mL / 100 gの範囲である。第1のカーボンブラック粒子は、150～1500 m² / gの範囲の第1のBET表面積を有する。第2のカーボンブラック粒子は、50～150 m² / gの範囲の第2のBET表面積を有する。第1のカーボンブラック粒子は第2のカーボンブラック粒子に対して1：10～10：1の比で存在する。第1及び第2のカーボンブラック粒子は、リチウムイオンベースの電気活性材料に対して0.5～10 wt %の量で存在する。第1及び第2のカーボンブラック粒子は、0.5～20マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する。第1及び第2のカーボンブラック粒子は、二峰性の粒子サイズ分布を有する。第1のカーボンブラック粒子は、0.5～2マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する。第2のカーボンブラック粒子は、2～20マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する。第1のカーボンブラック粒子は第1の表面エネルギーを有し、第2のカーボンブラック粒子は第1の表面エネルギーより低い第2の表面エネルギーを有する。第1のカーボンブラック粒子は5～20 mJ / m²の範囲の第1の表面エネルギーを有し、第2のカーボンブラック粒子は0.1～5のmJ / m²の範囲の第2の表面エネルギーを有する。第1のカーボンブラック粒子は第1の密度を有し、第2のカーボンブラック粒子は第1の密度より高い第2の密度を有する。第1のカーボンブラック粒子は0.05～0.2 g / cm³の範囲の第1の密度を有し、第2のカーボンブラック粒子は0.2～0.5 g / cm³の範囲の第2の密度を有する。第1のリチウムイオンベースの電気活性材料は、0.1～20マイクロメートルの範囲の粒子サイズ分布を有する。電極は、第2のリチウムイオンベースの電気活性材料をさらに含み、第1のリチウムイオンベースの電気活性材料は、1マイクロメートル D₅₀ 5マイクロメートルの粒子サイズ分布を有し、第2のリチウムイオンベースの電気活性材料は、5マイクロメートル< D₅₀ 15マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する。電極は、40～200マイクロメートルの範囲の厚さを有する。

30

40

50

【 0 0 1 1 】

別の側面において、本発明は、本開示に記載された電極の実施態様を含む電池を特徴とする。

【 0 0 1 2 】

別の側面において、本発明は、第1のリチウムイオンベースの電気活性材料；第1の表面エネルギーを有する第1のカーボンブラック粒子；及び第1の表面エネルギーより小さい第2の表面エネルギーを有する、第1のカーボンブラック粒子とは異なる第2のカーボンブラック粒子を含む電極を特徴とする。

【 0 0 1 3 】

1つ又はそれより多くの側面の実施態様は、以下の特徴の1つ以上を含むことができる。第1のカーボンブラック粒子は第1のBET表面積を有し、第2のカーボンブラック粒子は第1のBET表面積より小さい第2のBET表面積を有する。第1の表面エネルギーは $5 \sim 20 \text{ mJ} / \text{m}^2$ の範囲である。第2の表面エネルギーは $0.1 \sim 5 \text{ mJ} / \text{m}^2$ の範囲である。第1のカーボンブラック粒子は、 $150 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の第1のBET表面積を有する。第2のカーボンブラック粒子は、 $50 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の第2のBET表面積を有する。第1のカーボンブラック粒子は第2のカーボンブラック粒子に対して $1:10 \sim 10:1$ の比で存在する。第1及び第2のカーボンブラック粒子は、リチウムイオンベースの電気活性材料に対して $0.5 \sim 10 \text{ wt} \%$ の量で存在する。第1及び第2のカーボンブラック粒子は、 $0.5 \text{ マイクロメートル} \sim 20 \text{ マイクロメートル}$ の粒子サイズ分布を有する。第1及び第2のカーボンブラック粒子は、二峰性の粒子サイズ分布を有する。第1のカーボンブラック粒子は、 $0.5 \sim 20 \text{ マイクロメートル}$ の粒子サイズ分布を有する。第2のカーボンブラック粒子は、 $2 \sim 20 \text{ マイクロメートル}$ の粒子サイズ分布を有する。第1のカーボンブラック粒子は第1の密度を有し、第2のカーボンブラック粒子は第1の密度より高い第2の密度を有する。第1のカーボンブラック粒子は $0.05 \sim 0.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲の第1の密度を有し、第2のカーボンブラック粒子は $0.2 \sim 0.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲の第2の密度を有する。第1のリチウムイオンベースの電気活性材料は、 $0.1 \sim 20 \text{ マイクロメートル}$ の範囲の粒子サイズ分布を有する。電極は、第2のリチウムイオンベースの電気活性材料をさらに含み、第1のリチウムイオンベースの電気活性材料は、 $1 \text{ マイクロメートル} \sim 5 \text{ マイクロメートル}$ の粒子サイズ分布を有し、第2のリチウムイオンベースの電気活性材料は、 $5 \text{ マイクロメートル} < D_{50} \sim 15 \text{ マイクロメートル}$ の粒子サイズ分布を有する。電極は、 $40 \text{ マイクロメートル} \sim 200 \text{ マイクロメートル}$ の範囲の厚さを有する。

【 0 0 1 4 】

別の側面において、本発明は、第1のリチウムイオンベースの電気活性材料；第1の密度を有する第1のカーボンブラック粒子；及び第1の密度より大きい第2の密度を有する、第1のカーボンブラック粒子とは異なる第2のカーボンブラック粒子を含む電極を特徴とする。

【 0 0 1 5 】

1つ又はそれより多くの側面の実施態様は、以下の特徴の1つ以上を含むことができる。第1のカーボンブラック粒子は第1のBET表面積を有し、第2のカーボンブラック粒子は第1のBET表面積より小さい第2のBET表面積を有する。第1の密度は、 $0.05 \sim 0.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲である。第2の密度は、 $0.2 \sim 0.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲である。第1のカーボンブラック粒子は、 $150 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の第1のBET表面積を有する。第2のカーボンブラック粒子は、 $50 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の第2のBET表面積を有する。第1のカーボンブラック粒子は第2のカーボンブラック粒子に対して $1:10 \sim 10:1$ の比で存在する。第1及び第2のカーボンブラック粒子は、リチウムイオンベースの電気活性材料に対して $0.5 \sim 10 \text{ wt} \%$ の量で存在する。第1及び第2のカーボンブラック粒子は、 $0.5 \text{ マイクロメートル} \sim 20 \text{ マイクロメートル}$ の粒子サイズ分布を有する。第1及び第2のカーボンブラック粒子は、二峰性の粒子サイズ分布を有する。第1のカーボンブラック粒子は、 $0.5 \sim 2 \text{ マイクロメートル}$ の粒子サイズ分

布を有する。第2のカーボンブラック粒子は、2～20マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する。第1のリチウムイオンベースの電気活性材料は、0.1～20マイクロメートルの範囲の粒子サイズ分布を有する。電極は、第2のリチウムイオンベースの電気活性材料をさらに含み、第1のリチウムイオンベースの電気活性材料は、1マイクロメートル D_{50} 5マイクロメートルの粒子サイズ分布を有し、第2のリチウムイオンベースの電気活性材料は、5マイクロメートル $< D_{50}$ 15マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する。電極は、40マイクロメートル～200マイクロメートルの範囲の厚さを有する。

【0016】

別の側面において、本発明は、第1のレベルの分散を有する第1のカーボンブラック粒子を形成することと；第1のレベルの分散より低い第2のレベルの分散を有する第2のカーボンブラック粒子を形成することと；第1及び第2のカーボンブラック粒子と、第1のリチウムイオンベースの電気活性材料とを組み合わせることを含む、電極の製造方法を特徴とする。A

【0017】

別の側面において、本発明は、第1のリチウムイオンベースの電気活性材料と、第1のレベルの分散を有する第1のカーボンブラック粒子及び第1のレベルの分散より低い第2のレベルの分散を有する第2のカーボンブラック粒子とを組み合わせることを含む、電極の製造方法を特徴とする。

【0018】

1つ又はそれより多くの側面の実施態様は、以下の特徴の1つ以上を含むことができる。第1のカーボンブラック粒子は第1の吸油数を有し、第2のカーボンブラック粒子は第1の吸油数より大きい第2の吸油数を有する。第1のカーボンブラック粒子は第1のBET表面積を有し、第2のカーボンブラック粒子は第1のBET表面積より小さい第2のBET表面積を有する。第1のカーボンブラック粒子は、100～200 mL / 100 gの範囲の吸油数を有する。第2のカーボンブラック粒子は、200～350 mL / gの範囲の吸油数を有する。第1のカーボンブラック粒子は、150～1500 m^2 / gの範囲の第1のBET表面積を有する。第2のカーボンブラック粒子は、50～150 m^2 / gの範囲の第2のBET表面積を有する。第1のカーボンブラック粒子は第2のカーボンブラック粒子に対して1：10～10：1の比で存在する。第1及び第2のカーボンブラック粒子は、リチウムイオンベースの電気活性材料に対して0.5～10 wt %の量で存在する。第1及び第2のカーボンブラック粒子は、0.5マイクロメートル～20マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する。第1及び第2のカーボンブラック粒子は、二峰性の粒子サイズ分布を有する。第1のカーボンブラック粒子は、0.5～2マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する。第2のカーボンブラック粒子は、2～20マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する。第1のカーボンブラック粒子は第1の表面エネルギーを有し、第2のカーボンブラック粒子は第1の表面エネルギーより低い第2の表面エネルギーを有する。第1のカーボンブラック粒子は5～20 mJ / m^2 の範囲の第1の表面エネルギーを有し、第2のカーボンブラック粒子は0.1～5 mJ / m^2 の範囲の第2の表面エネルギーを有する。第1のカーボンブラック粒子は第1の密度を有し、第2のカーボンブラック粒子は第1の密度より高い第2の密度を有する。第1のカーボンブラック粒子は0.05～0.2 g / cm^3 の範囲の第1の密度を有し、第2のカーボンブラック粒子は0.2～0.5 g / cm^3 の範囲の第2の密度を有する。第1のリチウムイオンベースの電気活性材料は、0.1～20マイクロメートルの範囲の粒子サイズ分布を有する。方法は、第1及び第2のカーボンブラック粒子と、第2のリチウムイオンベースの電気活性材料とを組み合わせることをさらに含み、第1のリチウムイオンベースの電気活性材料は1マイクロメートル D_{50} 5マイクロメートルの粒子サイズ分布を有し、第2のリチウムイオンベースの電気活性材料は5マイクロメートル $< D_{50}$ 15マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する。電極は、40マイクロメートル～200マイクロメートルの範囲の厚さを有する。

10

20

30

40

50

【0019】

別の側面において、本発明は、第1のレベルの分散を有する第1のカーボンブラック粒子、及び第1のレベルの分散より低い第2のレベルの分散を有する第2のカーボンブラック粒子と；溶媒とを含む組成物を特徴とする。電極及び／又は電池は、本開示に記載された組成物及び種々の実施態様を用いて製造することができる。

【0020】

1つ又はそれより多くの側面の実施態様は、以下の特徴の1つ以上を含むことができる。第1のカーボンブラック粒子は第1の吸油数を有し、第2のカーボンブラック粒子は第1の吸油数より大きい第2の吸油数を有する。第1のカーボンブラック粒子は第1のBET表面積を有し、第2のカーボンブラック粒子は第1のBET表面積より小さい第2のBET表面積を有する。第1のカーボンブラック粒子は、100～200 mL / 100 gの範囲の吸油数を有する。第2のカーボンブラック粒子は、200～350 mL / gの範囲の吸油数を有する。第1のカーボンブラック粒子は、150～1500 m² / gの範囲の第1のBET表面積を有する。第2のカーボンブラック粒子は、50～150 m² / gの範囲の第2のBET表面積を有する。第1のカーボンブラック粒子は第2のカーボンブラック粒子に対して1：10～10：1の比で存在する。第1及び第2のカーボンブラック粒子は、リチウムイオンベースの電気活性材料に対して0.5～10 wt %の量で存在する。第1及び第2のカーボンブラック粒子は、0.5マイクロメートル～20マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する。第1及び第2のカーボンブラック粒子は、二峰性の粒子サイズ分布を有する。第1のカーボンブラック粒子は、0.5～2マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する。第2のカーボンブラック粒子は、2～20マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する。第1のカーボンブラック粒子は第1の表面エネルギーを有し、第2のカーボンブラック粒子は第1の表面エネルギーより低い第2の表面エネルギーを有する。第1のカーボンブラック粒子は5～20 mJ / m²の範囲の第1の表面エネルギーを有し、第2のカーボンブラック粒子は0.1～5のmJ / m²の範囲の第2の表面エネルギーを有する。第1のカーボンブラック粒子は第1の密度を有し、第2のカーボンブラック粒子は第1の密度より高い第2の密度を有する。第1のカーボンブラック粒子は0.05～0.2 g / cm³の範囲の第1の密度を有し、第2のカーボンブラック粒子は0.2～0.5 g / cm³の範囲の第2の密度を有する。組成物は、第1のリチウムイオンベースの電気活性材料をさらに含む。第1のリチウムイオンベースの電気活性材料は、0.1～20マイクロメートルの範囲の粒子サイズ分布を有する。組成物は、第2のリチウムイオンベースの電気活性材料をさらに含み、第1のリチウムイオンベースの電気活性材料は1マイクロメートル＜D₅₀＜5マイクロメートルの粒子サイズ分布を有し、第2のリチウムイオンベースの電気活性材料は5マイクロメートル＜D₅₀＜15マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する。第1及び第2のカーボンブラック粒子は、異なるレベルの分散で分散した同じカーボンブラック粒子を含む。第1及び第2のカーボンブラック粒子は異なるカーボンブラック粒子を含む。溶媒はN-メチルピロリドンを含む。

【0021】

本発明の他の側面、特徴及び利点は、その実施態様の説明及び特許請求の範囲から明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0022】

図面の簡単な説明

【図1】図1は、3種の混合ツールで調製されたN-メチルピロリドン(NMP)中のLITX(登録商標)200D添加剤及びポリ(ビニルジフルオロエチレン)(PVDF)スラリーの粒子サイズ分布のプロットである。

【図2】図2は、乾燥96.5：2：1.5 ニッケルコバルトマンガン酸化物(NCM)：カーボンブラック(CB)：PVDF電極シート抵抗対3種の混合ツールで調製されたNMP中のLITX(登録商標)200D添加剤及びPVDFスラリーから被覆された電極密度のプロットである。

【図 3】図 3 は、3 種の混合ツールで調製された N M P 中の L I T X（登録商標）2 0 0 D 添加剤及び P V D F スラリーから製造されたハーフコインセルにおける 9 6 . 5 : 2 : 1 . 5 N C M : C B : P V D F 電極の容量対放電率のプロットである。

【図 4】図 4 は、3 種のミルにかけられた形態の L I T X（登録商標）3 0 0 添加剤で調製された N M P 中の L I T X（登録商標）3 0 0 添加剤及び P V D F スラリーの粒子サイズ分布のプロットである。

【図 5】図 5 は、9 6 . 4 : 0 . 6 : 1（リチウムコバルト酸化物（L C O）: N C M 8 0 : 2 0）: C B : P V D F 電極における L I T X（登録商標）3 0 0 添加剤のミルにかけられた形態の関数としての 3 . 3 g / c c 圧縮電極シート抵抗のプロットである。

【図 6】図 6 は、3 種のミルにかけられた形態の L I T X（登録商標）3 0 0 添加剤で調製された N M P 中の L I T X（登録商標）3 0 0 添加剤及び P V D F スラリーから製造されたハーフコインセルにおける 9 6 . 4 : 0 . 6 : 1（L C O : N C M 8 0 : 2 0）: C B : P V D F 電極の容量対放電率のプロットである。

【図 7】図 7 は、例 5 に記載されるスラリーにおいて異なるレベルの分散を有する L I T X（登録商標）H P 添加剤の粒子サイズ分布のプロットである。

【図 8】図 8 は、例 5 に記載された試料のシート抵抗のプロットである。

【図 9】図 9 は、例 5 に記載された選択された試料に関する種々の放電率におけるセル性能を示すプロットである。

【図 1 0】図 1 0 は、例 6 に記載されるスラリーにおいて異なるレベルの分散を有する L I T X（登録商標）2 0 0 添加剤の粒子サイズ分布のプロットである。

【図 1 1】図 1 1 は、例 6 に記載された試料のカソード抵抗対電極密度のプロットである。

【図 1 2】図 1 2 は、例 6 に記載された試料の容量対 C - 率のプロットである。

【発明を実施するための形態】

【0 0 2 3】

実施態様の詳細な説明

異なるカーボンブラック粒子の 2 つ又はそれより多くの集団を有する電極及び電池、並びに電極及び電池の製造方法が以下に記載される。カーボンブラック粒子の少なくとも 1 つの集団（「第 1 のカーボンブラック粒子」）を選択し、用いることにより、電極内の短距離の伝導率が向上し、カーボンブラック粒子の少なくとも別の集団（「第 2 のカーボンブラック粒子」）を選択し、用いることにより、電極内の長距離の伝導率が向上する。

【0 0 2 4】

短距離の伝導率を高めるために、第 1 のカーボンブラック粒子は、任意の組み合わせで 1 つ又はそれより多くの特性を有するように選択され、それは電極内の電気活性材料の粒子間の電子の接続を与えるのを助ける。これらの特性としては次のものが挙げられる：相対的に低いストラクチャー、及び幾つかの実施態様では相対的に高い表面積；相対的に高い表面エネルギー；相対的に低い密度；及び／又は相対的に低い粒子サイズ分布を有する粒子。幾つかの実施態様において、「相対的に高い」及び「相対的に低い」は、本開示に記載された第 2 のカーボンブラック粒子に関連する。

【0 0 2 5】

幾つかの実施態様において、第 1 のカーボンブラック粒子は、粒子の相対的に低いストラクチャー、又は体積占有特性を示す、相対的に低い吸油数（O A N）を有する。所与の質量について、低ストラクチャーのカーボンブラックはより高ストラクチャーを有する他のカーボンブラックより少ない体積を占める。電池電極において伝導性の添加剤として用いられる場合、相対的に低い O A N を有するカーボンブラック粒子は、（例えば、電気活性材料の粒子の被覆によって）電気活性材料の粒子間の接続をより効率的に与えることができる。幾つかの実施態様において、カーボンブラックは、1 0 0 ~ 2 0 0 m L / 1 0 0 g の範囲の O A N を有する。O A N は例えば、以下の範囲のうちの 1 つを有するか含むことができる：1 0 0 ~ 1 9 0 m L / 1 0 0 g、又は 1 0 0 ~ 1 8 0 m L / 1 0 0 g、又は 1 0 0 ~ 1 7 0 m L / 1 0 0 g、又は 1 0 0 ~ 1 6 0 m L / 1 0 0 g、又は 1 0 0 ~ 1 5

10

20

30

40

50

0 mL / 100 g、又は100 ~ 140 mL / 100 g、又は100 ~ 130 mL / 100 g、又は100 ~ 120 mL / 100 g、又は110 ~ 200 mL / 100 g、又は110 ~ 190 mL / 100 g、又は110 ~ 180 mL / 100 g、又は110 ~ 170 mL / 100 g、又は110 ~ 160 mL / 100 g、又は110 ~ 150 mL / 100 g、又は110 ~ 140 mL / 100 g、又は110 ~ 130 mL / 100 g、又は120 ~ 200 mL / 100 g、又は120 ~ 190 mL / 100 g、又は120 ~ 180 mL / 100 g、又は120 ~ 170 mL / 100 g、又は120 ~ 160 mL / 100 g、又は120 ~ 150 mL / 100 g、又は120 ~ 140 mL / 100 g、又は130 ~ 200 mL / 100 g、又は130 ~ 190 mL / 100 g、又は130 ~ 180 mL / 100 g、又は130 ~ 170 mL / 100 g、又は130 ~ 160 mL / 100 g、又は130 ~ 150 mL / 100 g、又は140 ~ 200 mL / 100 g、又は140 ~ 190 mL / 100 g、又は140 ~ 180 mL / 100 g、又は140 ~ 170 mL / 100 g、又は140 ~ 160 mL / 100 g、又は150 ~ 200 mL / 100 g、又は150 ~ 190 mL / 100 g、又は150 ~ 180 mL / 100 g、又は150 ~ 170 mL / 100 g、又は160 ~ 200 mL / 100 g、又は160 ~ 190 mL / 100 g、又は160 ~ 180 mL / 100 g、又は170 ~ 200 mL / 100 g、又は170 ~ 190 mL / 100 g、又は180 ~ 200 mL / 100 g。これらの範囲内の他の範囲は可能である。本開示に開示したOAN値はすべて、エポキシド化脂肪酸エステル(EFA)油及び手順Bを用いて、ASTM D 2414 - 16に記載された方法によって決定される。ASTM D 2414 - 13aの方法は、参照によって本開示に組み込まれる。相対的に低いストラクチャーを有するカーボンブラック粒子の例は、米国特許第9,053,871号に記載され、例としては、LITX(登録商標)(例えば、LITX(登録商標)200 carbon)、PBX(登録商標)(例えば、PBX(登録商標)09 carbon)、VULCAN(登録商標)XC、CSX-946及びSC2の製品名の下でCabot Corporation(Billerica, MA)から入手可能なカーボンブラックが挙げられる。

【0026】

ある実施態様において、低ストラクチャーを有することとの組み合わせにおいて、第1のカーボンブラック粒子は、相対的に高いブルナウアー - エメット - テラー(BET)全表面積を有する。より高い表面積を有する粒子は、粒子が電気活性材料粒子と十分に接触し(例えば、被覆し)、所望の電極伝導率を与えることを可能にすることにより、電池の性能を高めることができる。幾つかの実施態様において、カーボンブラック粒子は150 ~ 1,500 m² / gの範囲のBET表面積を有する。BET表面積は、例えば以下の範囲のうちの1つ有するか含むことができる: 150 ~ 1,300 m² / g、又は150 ~ 1,100 m² / g、又は150 ~ 900 m² / g、又は150 ~ 700 m² / g、又は150 ~ 500 m² / g、又は150 ~ 300 m² / g、又は350 ~ 1,500 m² / g、又は350 ~ 1,300 m² / g、又は350 ~ 1,100 m² / g、又は350 ~ 900 m² / g、又は350 ~ 700 m² / g、又は350 ~ 500 m² / g、又は550 ~ 1,500 m² / g、又は550 ~ 1,300 m² / g、又は550 ~ 1,100 m² / g、又は550 ~ 900 m² / g、又は550 ~ 700 m² / g、又は750 ~ 1,500 m² / g、又は750 ~ 1,300 m² / g、又は750 ~ 1,100 m² / g、又は750 ~ 900 m² / g、又は950 ~ 1,500 m² / g、又は950 ~ 1,300 m² / g、又は950 ~ 1,100 m² / g、又は1,050 ~ 1,500 m² / g、又は1,050 ~ 1,300 m² / g、又は1,150 ~ 1,500 m² / g、又は1,150 ~ 1,300 m² / g、又は1,350 ~ 1,500 m² / g。これらの範囲内の他の範囲は可能である。本開示に開示したすべてのBET表面積値は「BET室素表面積」を指し、全体が参照によって本開示に組み込まれるASTM D 6556 - 10によって決定される。低ストラクチャー及び高い表面積を有するカーボンブラック粒子の例は、参照によって本開示に組み込まれる米国特許第9,053,871号に記載される。相対的に高いBET表面積を有するカーボンブラック粒子の例は、米国特許第9,053,8

71号に記載され、例としては、LITX（登録商標）（例えば、LITX（登録商標）200 carbon）、PBX（登録商標）（例えば、PBX（登録商標）09 carbon）、VULCAN（登録商標）XC、CSX-946、BLACK PEARLS（登録商標）（例えば、BLACK PEARL（登録商標）2000 carbon）、及びSC2の製品名の下でCabot Corporation（Billerica, MA）から入手可能なカーボンブラックが挙げられる。

【0027】

幾つかの実施態様において、第1のカーボンブラック粒子は、低ストラクチャー及び/又は高い表面積と組み合わせ、又はそれとは独立して相対的に高い表面エネルギーを有する。高い表面エネルギーを有することは、電気活性材料の粒子への親和性を有する第1のカーボンブラック粒子を与え、これにより、カーボンブラック粒子が電気活性材料の粒子間の接続としてより効率的に役立つことを可能にすると考えられる。本開示で用いられる表面エネルギーは、動的蒸気（水）収着（DVS）又は水拡散圧力（以下に記載される）によって測定される。幾つかの実施態様において、カーボンブラックは5～15 mJ/m²の範囲の表面エネルギー（SE）を有する。表面エネルギーは、例えば以下の範囲のうちの1つ有するか含むことができる：5～13 mJ/m²、又は5～11 mJ/m²、又は5～9 mJ/m²、又は7～15 mJ/m²、又は7～13 mJ/m²、又は7～11 mJ/m²、又は9～15 mJ/m²、又は9～13 mJ/m²、又は11～15 mJ/m²。これらの範囲内の他の範囲は可能である。相対的に高い表面エネルギーを有するカーボンブラック粒子の例としては、VULCAN（登録商標）XC、CSX-946、及びBLACK PEARLS（登録商標）（例えば、BLACK PEARL（登録商標）2000 carbon）製品名の下でCabot Corporation（Billerica, MA）から入手可能なカーボンブラックが挙げられる。

【0028】

水拡散圧力は、（水を吸収しない）カーボンブラック及び水蒸気の表面間の相互作用エネルギーの測定である。拡張圧力は、それが制御雰囲気からの水を吸着際の試料の質量増加を観察することにより測定される。試験において、試料のまわりの雰囲気の相対湿度（RH）を、0%（純粋な窒素）から約100%（水で飽和した窒素）に増加させる。試料及び雰囲気が常に平衡である場合、試料の水拡散圧力（ π_e ）は次のように定義される：

【0029】

【数1】

$$\pi_e = \frac{RT}{A} \int_0^{P_0} \Gamma d \ln P$$

式中、Rは気体定数であり、Tは温度であり、Aは本開示に記載されているような試料のBET表面積であり、 Γ は試料に吸着された（モル/gmに変換された）水の量であり、Pは雰囲気中の水の分圧であり、 P_0 は雰囲気中の飽和蒸気圧である。実際には、表面上の水の平衡吸着は1つ又は（好ましくは）幾つかの離散的な分圧で測定され、積分は曲線下面積によって見積もられる。

【0030】

水拡散圧力を測定するための手順は、（参照によってその全体において本開示に組み込まれる）「Dynamic Vapor Sorption Using Water, Standard Operating Procedure」、rev. 2005年2月8日において詳述され、ここで要約される。分析の前に、分析される100mgのカーボンブラックは125℃で30分間オープンにおいて乾かされた。（SMS Instruments, Monarch Beach, Calif.によって供給された）表面測定システムDVS1装置内のインキュベーターが2時間の間25℃で安定していた

ことを確認した後に、試料カップは試料及び参照室の両方に入れられた。ターゲットRHは、カップを乾かし、かつ安定な質量ベースラインを確立するように、10分間0%に設定された。静電気を放電し、天びんを風袋引きした後、約10 - 12 mgのカーボンブラックが試料室のカップに加えられた。試料室を密閉した後に、0%のRHで試料を平衡化させた。平衡化の後、試料の初期重量が記録された。次いで、窒素雰囲気相対湿度を約0、5、10、20、30、40、50、60、70、80、90、及び95%RHのレベルに順次に増加させ、各RH水準にて20分間装置を平衡化させた。各湿度レベルで吸着された水の質量が記録され、これから水拡散圧力が計算された(上記参照)。測定は2つの別個の試料で2度行われ、平均値が報告される。

【0031】

幾つかの実施態様において、第1のカーボンブラック粒子は、低ストラクチャー、高い表面積、及び/又は高い表面エネルギーと組み合わせて、又はそれとは独立して相対的に低い密度を有する。低い密度を有することは、短距離の伝導率を有する第1のカーボンブラック粒子を与えると考えられる。幾つかの実施態様において、カーボンブラックは、0.05 ~ 0.2 g/cm³の範囲の密度を有する。密度は、例えば以下の範囲のうちの1つ有するか含むことができる: 0.05 ~ 0.15 g/cm³、又は0.05 ~ 0.1 g/cm³、又は0.1 ~ 0.2 g/cm³、又は0.1 ~ 0.15 g/cm³、又は0.15 ~ 0.2 g/cm³。これらの範囲内の他の範囲は可能である。本開示に開示されるように、密度はASTM D7481-09によって決定される。相対的に低い密度を有するカーボンブラック粒子の例としては、「けばのある」カーボンブラック粒子、たとえばLITX(登録商標)(例えば、LITX(登録商標)200 carbon)及びVULCAN(登録商標)XCの製品名の下でCabot Corporationから入手可能なカーボンブラックが挙げられる。

【0032】

他の実施態様において、第1のカーボンブラック粒子は、低ストラクチャー、高い表面積、高い表面エネルギー、及び/又は低い密度と組み合わせて、又はそれとは独立して(「メジアン径」としても知られている)D₅₀値によって示されるような相対的に低い粒子サイズ分布を有する。(例えば電気活性材料の粒子の粒子サイズ分布に対して)低い粒子サイズ分布を有することは、第1のカーボンブラック粒子がより効率的に電気活性材料粒子を被覆することを可能にすると考えられる。幾つかの実施態様において、カーボンブラックは、0.5 ~ 2マイクロメートルの範囲のD₅₀値によって示される粒子サイズ分布を有する。粒子サイズ分布は、例えば以下の範囲のうちの1つ有するか含むことができる: 0.5 ~ 1.75マイクロメートル、又は0.5 ~ 1.5マイクロメートル、又は0.5 ~ 1.25マイクロメートル、又は0.5 ~ 1マイクロメートル、又は0.5 ~ 0.75マイクロメートル、又は0.75 ~ 2マイクロメートル、又は0.75 ~ 1.75マイクロメートル、又は0.75 ~ 1.5マイクロメートル、又は0.75 ~ 1.25マイクロメートル、又は0.75 ~ 1マイクロメートル、又は1 ~ 2マイクロメートル、又は1 ~ 1.75マイクロメートル、又は1 ~ 1.5マイクロメートル、又は1 ~ 1.25マイクロメートル、又は1.25 ~ 2マイクロメートル、又は1.25 ~ 1.75マイクロメートル、又は1.25 ~ 1.5マイクロメートル、又は1.5 ~ 2マイクロメートル、又は1.5 ~ 1.75マイクロメートル、又は1.75 ~ 2マイクロメートル。これらの範囲内の他の範囲は可能である。粒子サイズ測定は、Horiba LA-950V2粒径分析器及びその付随のソフトウェアを用いて行なわれた。所望の粒子サイズ分布を有するカーボンブラック粒子は、例えば混合、ミリング、及び/又はジェットミリングにより製造されることができる。相対的に低い粒子サイズ分布を有するカーボンブラック粒子の例としては、LITX(登録商標)(例えば、LITX(登録商標)200 carbon)の製品名の下でCabot Corporationから入手可能なカーボンブラックが挙げられる。

【0033】

次に、第2のカーボンブラック粒子に目を向けると、長距離の伝導率を高めるために、

10

20

30

40

50

第2のカーボンブラック粒子は、任意の組み合わせにおいて1つ又はそれより多くの特性を有するように選択され、それは電流コレクタに電極内の電気活性材料の粒子間の電子の接続を提供するのを助ける。これらの特性としては次のものが挙げられる：相対的に高いストラクチャー、及び幾つかの実施態様では相対的に低い表面積；相対的に低い表面エネルギー；相対的に高い密度；及び／又は相対的に高い粒子サイズ分布。幾つかの実施態様において、「相対的に高い」及び「相対的に低い」は、本開示に記載された第1のカーボンブラック粒子に関連がある。

【0034】

ある実施態様において、第2のカーボンブラック粒子は、粒子の相対的に高いストラクチャー、又は体積占有特性を示す、相対的に高い吸油数を有する。所与の質量について、高ストラクチャーのカーボンブラックはさらに広がって、より低ストラクチャーを有するカーボンブラックより多くの体積を占めることができる。電池電極において伝導性の添加剤として用いられる場合、相対的に高いOANを有するカーボンブラック粒子は、電気活性材料の粒子及び電流コレクタの間の拡張された接続をより効率的に与えることができる。加えて、高ストラクチャー分岐を有するカーボンブラック粒子は、効率的に電解質を保持して、電気活性材料粒子間のボイドをより効率的に埋めることができ、それによってよりイオン電導率をさらに高める。幾つかの実施態様において、第2のカーボンブラック粒子は、200～350 mL / 100 gの範囲のOANを有する。OANは、例えば以下の範囲のうちの1つ有するか含むことができる：200～335 mL / 100 g、又は200～320 mL / 100 g、又は200～305 mL / 100 g、又は200～290 mL / 100 g、又は200～275 mL / 100 g、又は200～260 mL / 100 g、又は200～245 mL / 100 g、又は200～230 mL / 100 g、又は215～350 mL / 100 g、又は215～335 mL / 100 g、又は215～320 mL / 100 g、又は215～305 mL / 100 g、又は215～290 mL / 100 g、又は215～275 mL / 100 g、又は215～260 mL / 100 g、又は215～245 mL / 100 g、又は230～350 mL / 100 g、又は230～335 mL / 100 g、又は230～320 mL / 100 g、又は230～305 mL / 100 g、又は230～290 mL / 100 g、又は230～275 mL / 100 g、又は230～260 mL / 100 g、又は245～350 mL / 100 g、又は245～335 mL / 100 g、又は245～320 mL / 100 g、又は245～305 mL / 100 g、又は245～290 mL / 100 g、又は260～350 mL / 100 g、又は260～335 mL / 100 g、又は260～320 mL / 100 g、又は260～305 mL / 100 g、又は260～290 mL / 100 g、又は275～350 mL / 100 g、又は275～335 mL / 100 g、又は275～320 mL / 100 g、又は275～305 mL / 100 g、又は290～350 mL / 100 g、又は290～335 mL / 100 g、又は290～320 mL / 100 g、又は305～350 mL / 100 g、又は305～335 mL / 100 g、又は320～350 mL / 100 g。これらの範囲内の他の範囲は可能である。相対的に高いストラクチャーを有するカーボンブラック粒子の例は、2016年5月5日に出願された米国仮出願第63 / 332, 142号、2017年5月4日に出願された米国特許出願第15 / 586, 670号に記載され、例としては、LITX（登録商標）、VULCAN（登録商標）XC、及びBLACK PEARLS（登録商標）（例えば、BLACK PEARL（登録商標）2000 carbon）の製品名の下でCabot Corporationから入手可能なカーボンブラックが挙げられる。

【0035】

ある実施態様において、高ストラクチャーを有することと組み合わせて、第1のカーボンブラック粒子は相対的に低いBET全表面積を有する。理論により束縛されることはないが、電池の使用中に電池内に生じる可能性がある化学副反応があり、それは、その性能を下げると思われる。より低い表面積を有する粒子を有することによってこれらの望まれない副反応が生じる可能性がある表面サイトを小さくすることにより、電池の性能を高

10

20

30

40

50

めることができる。しかしながら、粒子の表面積はバランスのとれたものであるのがよい、すなわち、粒子が十分に電気活性材料を被覆し、所望の電極伝導率を与えることができるように十分に高いのがよい。幾つかの実施態様において、カーボンブラック粒子は $50 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲のBET表面積を有する。BET表面積は、例えば以下の範囲のうちの1つ有するか含むことができる： $50 \sim 140 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $50 \sim 130 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $50 \sim 120 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $50 \sim 110 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $50 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $50 \sim 90 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $50 \sim 80 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $60 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $60 \sim 140 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $60 \sim 130 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $60 \sim 120 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $60 \sim 110 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $60 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $60 \sim 90 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $70 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $70 \sim 140 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $70 \sim 130 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $70 \sim 120 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $70 \sim 110 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $70 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $80 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $80 \sim 140 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $80 \sim 130 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $80 \sim 120 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $80 \sim 110 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $90 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $90 \sim 140 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $90 \sim 130 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $90 \sim 120 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $100 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $100 \sim 140 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $100 \sim 130 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $110 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $110 \sim 140 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、又は $120 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。これらの範囲内の他の範囲は可能である。相対的に低いBET表面積を有するカーボンブラック粒子の例としては、LITX（登録商標）の製品名（例えば、LITX（登録商標）50 carbon）の下でCabot Corporationから入手可能なカーボンブラックが挙げられる。

【0036】

ある実施態様において、第2のカーボンブラック粒子は、高ストラクチャー及び／又は低い表面積と組み合わせ、又はそれとは独立して相対的に低い表面エネルギーを有する。低い表面エネルギーを有することは、電気活性材料の粒子に対するより少ない親和性、及びバインダ等の電極の他の成分に対するより多くの親和性を有する第2のカーボンブラック粒子を与え、これにより、電流コレクタ及び電気活性材料の粒子間の接続として第2のカーボンブラック粒子が役立つことを可能にすると考えられる。幾つかの実施態様において、第2のカーボンブラック粒子は、 $5 \text{ mJ} / \text{m}^2$ 以下、例えば検出限界（約 $2 \text{ mJ} / \text{m}^2$ ） $\sim 5 \text{ mJ} / \text{m}^2$ の表面エネルギーを有する。表面エネルギーは、例えば以下の範囲のうちの1つ有するか含むことができる：検出限界 $\sim 4 \text{ mJ} / \text{m}^2$ 、又は検出限界 $\sim 3 \text{ mJ} / \text{m}^2$ 。ある実施態様において、表面エネルギーは、 $4 \text{ mJ} / \text{m}^2$ 未満、又は $3 \text{ mJ} / \text{m}^2$ 未満、又は検出限界である。これらの範囲内の他の範囲は可能である。相対的に低い表面エネルギーを有するカーボンブラック粒子の例は、米国特許第9,287,565号に記載され、例としては、LITX（登録商標）の製品名（例えば、LITX（登録商標）50 carbon）の下でCabot Corporationから入手可能なカーボンブラックが挙げられる。

【0037】

幾つかの実施態様において、第2のカーボンブラック粒子は、高ストラクチャー、低い表面積、及び／又は低い表面エネルギーと組み合わせ、又はそれとは独立して相対的に高い密度を有する。高い密度を有することは、長距離の伝導率を有する第2のカーボンブラック粒子を与え、これにより、電流コレクタ及び電気活性材料の粒子間の接続として第2のカーボンブラック粒子が役立つことを可能にすると考えられる。幾つかの実施態様において、カーボンブラックは、 $0.2 \sim 0.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲の密度を有する。密度は、例えば以下の範囲のうちの1つ有するか含むことができる： $0.2 \sim 0.45 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、又は $0.2 \sim 0.4 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、又は $0.2 \sim 0.35 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、又は $0.2 \sim 0.3 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、又は $0.25 \sim 0.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、又は $0.25 \sim 0.45 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、又は $0.25 \sim 0.4 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、又は $0.25 \sim 0.35 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、又は $0.3 \sim 0.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、又は $0.3 \sim 0.45 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、又は $0.3 \sim 0.4 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、又は $0.35 \sim 0.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、又は $0.35 \sim 0.45 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、又は $0.4 \sim 0.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ 。これらの範囲内の他の範囲は可能である。相対的に高い密度を有する第2のカーボンブラック粒子の例としては、「ペレット化された」カーボンブラック粒子、たとえばVULCAN（登録商標

）XC及びCSX-946の製品名の下でCabot Corporationから入手可能なカーボンブラックが挙げられる。

【0038】

他の実施態様において、第2のカーボンブラック粒子は、高ストラクチャー、低い表面積、低い表面エネルギー、及び/又は高い密度と組み合わせ、又はそれとは独立して D_{50} 値によって示されるような相対的に高い粒子サイズ分布を有する。高い粒子サイズ分布を有することは、長距離の伝導率を有する第2のカーボンブラック粒子を与えると考えられる。幾つかの実施態様において、第2のカーボンブラック粒子は、 D_{50} 値によって示される2~20マイクロメートルの範囲の粒子サイズ分布を有する。粒子サイズ分布は、例えば以下の範囲のうちの1つ有するか含むことができる：2~18マイクロメートル、又は2~16マイクロメートル、又は2~14マイクロメートル、又は2~12マイクロメートル、又は2~10マイクロメートル、又は2~8マイクロメートル、又は4~20マイクロメートル、又は4~18マイクロメートル、又は4~16マイクロメートル、又は4~14マイクロメートル、又は4~12マイクロメートル、又は4~10マイクロメートル、又は6~20マイクロメートル、又は6~18マイクロメートル、又は6~16マイクロメートル、又は6~14マイクロメートル、又は6~12マイクロメートル、又は8~20マイクロメートル、又は8~18マイクロメートル、又は8~16マイクロメートル、又は8~14マイクロメートル、又は10~20マイクロメートル、又は10~18マイクロメートル、又は10~16マイクロメートル、又は12~20マイクロメートル、又は12~18マイクロメートル、又は14~20マイクロメートル。これらの範囲内の他の範囲は可能である。相対的に高い粒子サイズ分布を有する第2のカーボンブラック粒子の例としては、LITX（登録商標）の製品名（例えば、LITX（登録商標）50 carbon）の下でCabot Corporationから入手可能なカーボンブラックが挙げられる。

【0039】

第1及び第2のカーボンブラック粒子が異なる粒子サイズ分布（例えば、0.5~2マイクロメートル及び2~20マイクロメートル）を有するため、幾つかの実施態様において、それらの組み合わせられた粒子サイズ分布は、0.5~20マイクロメートルの範囲であり、2つの別個のピークを有する二峰性である。組み合わせられた二峰性の粒子サイズ分布は、例えば以下の範囲のうちの1つ有するか、含むことができる：0.5~18マイクロメートル、又は0.5~16マイクロメートル、又は0.5~14マイクロメートル、又は0.5~12マイクロメートル、又は0.5~10マイクロメートル、又は0.5~8マイクロメートル、又は0.5~6マイクロメートル、又は2~20マイクロメートル、2~18マイクロメートル、又は2~16マイクロメートル、又は2~14マイクロメートル、又は2~12マイクロメートル、又は2~10マイクロメートル、又は2~8マイクロメートル、又は4~20マイクロメートル、又は4~18マイクロメートル、又は4~16マイクロメートル、又は4~14マイクロメートル、又は4~12マイクロメートル、又は4~10マイクロメートル、又は6~20マイクロメートル、又は6~18マイクロメートル、又は6~16マイクロメートル、又は6~14マイクロメートル、又は6~12マイクロメートル、又は8~20マイクロメートル、又は8~18マイクロメートル、又は8~16マイクロメートル、又は8~14マイクロメートル、又は10~20マイクロメートル、又は10~18マイクロメートル、又は10~16マイクロメートル、又は12~20マイクロメートル、又は12~18マイクロメートル、又は14~20マイクロメートル。これらの範囲内の他の範囲は可能である。

【0040】

第1及び第2のカーボンブラック粒子は、様々なエネルギー蓄積デバイス、たとえば電池において用いることができる。例として、第1及び第2のカーボンブラック粒子のブレンド（例えば物理的な混合物）は、リチウムイオン電池用の電極（例えば、カソード）組成物において用いることができる。電極組成物は、典型的には1つ又はそれより多くの電気活性材料、バインダ、及び（第1及び第2のカーボンブラック粒子のブレンド等の）伝

10

20

30

40

50

導性の助剤の混合物を含む。本開示で用いられる「電気活性材料」は、可逆的な、ファラデー、及び/又は容量性の電気化学反応を受けることができる材料を意味する。

【0041】

幾つかの実施態様において、電気活性材料は、1種又はそれより多くの(例えば、2種)リチウムイオンベースの化合物を含む。例示的な電気活性材料は、次のうちの少なくとも1種から選択されたものを含む:

LiMPO_4 (式中、Mは、Fe、Mn、Co、及びNiから選択される1種又はそれより多くの金属を表わす。);

$\text{LiM}'\text{O}_2$ (式中、M'は、Ni、Mn、Co、Al、Mg、Ti、V、Cr、Fe、Zr、Ga、及びSiから選択される1種又はそれより多くの金属を表す。);

$\text{Li}(\text{M}'')_2\text{O}_4$ (式中、M''は、Ni、Mn、Co、Al、Mg、Ti、V、Cr、Fe、Zr、Ga、及びSiから選択される1種又はそれより多くの金属を表わす。)(例えば、 $\text{Li}[\text{Mn}(\text{M}'')]_2\text{O}_4$); 及び

$\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y-z}\text{Mn}_z)_{1-x}\text{O}_2$ (式中、xは0~1の範囲であり、yは0~1の範囲であり、zは0~1の範囲である。)

【0042】

ある実施態様において、電気活性材料は、 LiNiO_2 ; $\text{LiNi}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (式中、xは0.8~0.99で変動し、yは0.01~0.2で変動し、 $x+y=1$ である。); LiCoO_2 (LCO); LiMn_2O_4 ; Li_2MnO_3 ; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; $\text{LiFe}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{PO}_4$ (式中、xは0.01~1で変動し、yは0.01~1で変動し、zは0.01~0.2で変動し、 $x+y+z=1$ である。); 及び $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (式中、xは0.01~0.99の範囲であり、yは0.01~0.99の範囲である。)のうちの少なくとも1種から選択される。

【0043】

他の実施態様において、電気活性材料は、 Li_2MnO_3 ; $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (式中、xは0.01~0.99の範囲であり、yは0.01~0.99の範囲である。); $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y-z}\text{Mn}_z)_{1-x}\text{O}_2$ (NCM) (式中、xは0~1の範囲であり、yは0~1の範囲であり、zは0~1の範囲である。); 及び Li_2MnO_3 相及び LiMn_2O_3 相のうちの少なくとも1種を含有する層-層組成物のうちの少なくとも1種から選択される。

【0044】

幾つかの実施態様において、電極は、ニッケルドープMnスピネル、及び層-層Mnリッチ組成物を有する活性材料の混合物を含む。ニッケルドープMnスピネルは、式 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を有することができ、層-層Mnリッチ組成物は、 Li_2MnO_3 又は LiMn_2O_3 相、及びこれらの混合物を含有することができる。

【0045】

電極内の1種又は複数種の電気活性材料の濃度は、特定の種類のエネルギー蓄積デバイスに応じて変更することができる。幾つかの実施態様において、電気活性材料は、組成物の全質量に対して質量により少なくとも80%の量、例えば、組成物の全質量に対して質量により少なくとも90%の量、80%~99%の範囲の量、又は90%~99%の範囲の量でカソード組成物中に存在する。電気活性材料は、典型的には粒子の形態である。

【0046】

幾つかの実施態様において、電気活性材料は、本開示に記載された2種又はそれより多くの電気活性材料の混合物(例えば第1及び第2の電気活性材料)を含む。例えば、第1の電気活性材料は1マイクロメートル D_{50} 5マイクロメートルの粒子サイズ分布を有し、第2の電気活性材料は6マイクロメートル D_{50} 15マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する。別の実施態様において、第1の電気活性材料は1マイクロメートル D_{50} 5マイクロメートルの粒子サイズ分布を有し、第2電気活性材料は8マイクロメートル D_{50} 15マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する。別の実施態様において、第1の電気活性材料は1マイクロメートル D_{50} 5マイクロメートルの粒子サ

10

20

30

40

50

イズ分布を有し、第2電気活性材料は10マイクロメートル D_{50} 15マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する。2種又はそれより多くの電気活性材料の混合物を有する電極及び電池は、参照によって本開示に組み込まれる、米国特許出願第2014/0377659号に記載される。

【0047】

典型的には、電極組成物は、形成された電極の機械的性質を高めるために、さらに1種又はそれより多くのバインダを含む。例示的なバインダ材としては、以下に制限されるものではないが、ポリ(ビニルジフルオロエチレン)(PVDF)、ポリ(ビニルジフルオロエチレン-co-ヘキサフルオロプロピレン)(PVDF-HFP)、ポリ(テトラフルオロエチレン)(PTFE)等の弗素化ポリマー、ポリイミド、及びポリ(エチレン)オキシド、ポリビニルアルコール(PVA)、セルロース、カルボキシメチルセルロース(CMC)、デンプン、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン(PVP)等の水溶性バインダ、及びこれらのコポリマー及び混合物が挙げられる。他の可能なバインダとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPRM)、スルホン化EPRM、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、及びフッ素ゴム、及びこれらのコポリマー及び混合物が挙げられる。幾つかの実施態様において、バインダは、組成物の全質量に対して、質量により1~10%の量で電極組成物中に存在する。

【0048】

電気活性材料の濃度のように、第1及び第2のカーボンブラック粒子の濃度は変更することができる。幾つかの実施態様において、カーボンブラック粒子の総量は、電気活性材料に対して質量により0.5~10%の範囲であることができる。カーボンブラック粒子の総量は、例えば以下の範囲のうちの1つを有するか含むことができる：質量により0.5~8%、又は質量により0.5~6%、又は質量により0.5~4%、又は質量により0.5~2%、又は質量により2~10%、又は質量により2~8%、又は質量により2~6%、又は質量により2~4%、又は質量により4~10%、又は質量により4~8%、又は質量により4~6%、又は質量により6~10%、又は質量により6~8%、又は質量により8~10%。これらの範囲内の他の範囲は可能である。互いに対して、第1のカーボンブラック粒子は、第2のカーボンブラック粒子に対して質量により1:10~10:1の比で存在することができる。第1のカーボンブラック粒子と第2のカーボンブラック粒子の質量による比は、例えば以下の範囲のうちの1つを有するか含むことができる：1:10~8:1、又は1:10~6:1、又は1:10~4:1、又は3:10~10:1、又は3:10~8:1、又は3:1~6:1、又は5:1~10:1又は5:1~8:1又は7:1~10:1。これらの範囲内の他の範囲は可能である。小さい粒子サイズ分布を有する電気活性材料粒子を有するある実施態様において、より多くの第1のカーボンブラック粒子が、電気活性材料粒子を接続するのに用いられる。

【0049】

電極(例えば、カソード)組成物は、第1及び第2のカーボンブラック粒子に1種又はそれより多くの電気活性材料を(例えば均一に混合することにより)均質的に点在させることにより製造することができる。幾つかの実施態様において、バインダにカーボンブラック粒子及び1種又は複数種の電気活性材料が均質的に点在している。電極組成物は、1種又は複数種の粒子状の電気活性材料、カーボンブラック粒子、及びバインダ(存在する場合)が、1種又はそれより多くの溶媒の存在下で組み合わせられた、ペースト又はスラリーの形態をとることができる。例示的な溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドン(NMP)、アセトン、アルコール、及び水が挙げられる。得られる混合物が実質的に均質である限り、電極組成物の成分は、任意の順序で溶媒中で組み合わせることができ、それは、振とう、攪拌等により達成することができる。ある実施態様において、電極組成物は、ペースト又はスラリーからの溶剤除去により得られる固体である。

【0050】

他の実施態様において、電極組成物は、異なる粒子サイズ分布を有するカーボンブラッ

10

20

30

40

50

ク粒子を作り出す2つの分散工程を有する方法を用いて製造される。例えば、高エネルギー/速度を用いて(例えばSPEX(登録商標)8000Mミキサ/ミルを用いて)、出発カーボンブラック粒子を高度に分散させ、低い粒子サイズ分布を有する第1のカーボンブラック粒子を製造することができる。その後、より多くの出発カーボンブラック粒子を、製造された第1のカーボンブラック粒子に加え、より低いエネルギー/速度を用いて(例えばThinky Corporationからのミキサ/ミルを用いて)分散させ、高い粒子サイズ分布及び低いレベルの分散を有する第2のカーボンブラック粒子を製造することができる。出発カーボンブラック粒子は、本開示に記載されたカーボンブラック粒子のいずれかであることができ、この2工程分散プロセスを用いて、異なる粒子サイズ分布、又は異なるレベルの分散を有する出発カーボンブラック粒子をさらに与えることができる。第1及び第2のカーボンブラック粒子は、同じ初期のカーボンブラック粒子であることができ、または第1及び第2のカーボンブラック粒子は、異なる初期のカーボンブラック粒子であることができる。例えば、異なるレベルの分散を有するカーボンブラック粒子は、同じBET表面積、吸油数、表面エネルギー、密度等を有する、同一種類及び/又はグレード(例えば、両方ともLITX(登録商標)HP carbon)であることができる。他の実施態様において、異なるレベルの分散を有するカーボンブラック粒子は、1種又はそれより多くの異なる特性(例えば、BET表面積、吸油数、表面エネルギー、密度等)を有する異なる種類及び/又はグレード(例えば、LITX(登録商標)HP carbon及びVULCAN(登録商標)carbon)であることができる。次いで、バインダ及び1種又は複数種の電気活性材料を、上記のカーボンブラック粒子の混合物に加えることができる。他の実施態様において、出発カーボンブラック粒子を個別のバッチにおいて異なるレベルで分散させることができ、バッチを後に組み合わせることができる。

【0051】

種々の実施態様において、電極組成物、電極及び/又は電池は、第1及び第2のカーボン粒子、たとえば異なるレベルの分散を有するカーボン粒子を含有する伝導性の添加剤組成物(例えばスラリー、分散、ペースト)を用いて製造される。伝導性の添加剤組成物は、典型的にはNMP等の溶媒を含有する。伝導性の添加剤組成物は、製造中のハンドリング(例えばより少ないダスト)及び処理(例えば、輸送、調量)の容易さを与える。

【0052】

幾つかの実施態様において、電極は、電気導電性基材(例えばアルミニウム電流コレクタ)の上にペーストを堆積させ、次いで溶媒を除去することにより形成される。ある実施態様において、ペーストは、(例えばより低い固体量を有する)粘性の低いペーストで生じる場合がある固有の欠陥(例えば、クラッキング)の形成を最小限にしつつ、基材上への沈積を可能にするのに十分な高い個体量を有する。さらに、より高い固体量は、必要とされる溶媒の量を減らす。溶媒は、環境温度で、又は低い加熱条件、例えば20~100の範囲の温度の下でペーストを乾かすことにより除去される。堆積したカソード/電流コレクタを、所望の面積に切断し、任意選択的に、次いでカレンダー処理することができる。幾つかの実施態様において、完成した電極は、40~200マイクロメートルの範囲の厚さを有する。

【0053】

形成された電極は、例えばYuping Wu, CRC press, (2015)による「Lithium Ion Batteries Fundamentals and Applications」に記載されているような当分野において既知の方法に従って、リチウムイオン電池に組み込まれることができる。

【0054】

他の実施態様において、高ストラクチャーカーボンブラック粒子は、一次アルカリ電池、一次リチウム電池、ニッケル金属水素電池、ナトリウム電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池、及びスーパーコンデンサ等の他のエネルギー蓄積デバイスの電極において用いられる(例えば、組み込まれる)。係るデバイスを製造する方法は、当分野において

知られており、例えば *TR Crompton, Newness (2000)* による「*Battery Reference Book*」に記載される。

【0055】

実施例

例 1

スラリーミルベースは、3種の混合ツール/ミキサを用いることにより、10質量%固体、3つのレベルの分散で質量比4:3のLITX（登録商標）200Dカーボンブラック（Cabot Corporationからの $97\text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積、及び $157\text{ g}/100\text{ mL}$ の吸油数（OAN））及びPVDF（Arkema、Kynar（登録商標）HSV 900）を混合することにより調製された。

10

【表1】

表1

分散ミキサ	混合時間	分散レベル	粒子サイズ分布
Thinky ARE310	20分	低い	二峰性 $>1\mu$
Spex Mill 8000	30分	中間	単峰性 $>1\mu$
Minicer	30分	高い	単峰性 $<1\mu$

【0056】

粒子サイズ測定は、Horiba LA-950V2粒径分析器を用いて行なわれた。カーボンブラック及びPVDFミルベーススラリーの結果として生じる粒子サイズ分布は、図1に示される。

20

【0057】

調製されたままのミルベースは、70質量%のスラリー固体量にて配合物NCM:CB:PVDF 96.5:2:1.5（質量）においてリチウムイオンカソードを調製するのに用いられた。NCMはNCM 111（Toda Co.）であり、Thinky ARE310ミキサを用いて、20分間ミルベーススラリーに混合された。

【0058】

電極スラリーは、自動ドクターブレード塗布機（MTI社からのモデルMSK-AFA-III）を用いて、アルミ箔上で被覆された。NMPを80に設定されたコンベクションオープンにおいて20分間蒸発させた。電極ペーストは、 10 mg / の乾燥電極量で被覆され、手動のロールプレスを用いて $2.5\text{ g}/\text{cc}$ の密度にカレンダー処理された。

30

【0059】

被覆された電極のシート抵抗は、Lucas Lab 3024プローブスタンド、及びKeithley 2410C source meterの後部に接続されたSP4プローブヘッドにより測定された。4線式測定が基材の伝導率に強い寄与をもたらすことが分かったため、測定は2線式コンフィギュレーションモードにおいて行なわれた。報告された値は、 0.1 mA の電流、及び $2.5\text{ g}/\text{cc}$ のカソードカレンダー処理密度での装置からの直接のオーム読み取り値である。図2に示された結果は、Thinkyプラネタリーミキサで調製された、最も低い分散レベル、1ミクロンより大きい D_{50} の二峰性にて達成された最良の伝導率と共に、スラリー混合方法の強い影響を示す。

40

【0060】

例 2

例1のカソードは、2032コインセルハーフセルにおいて試験された。直径15ミリのディスクにコインセル調製のための穴を開け、減圧下で最低4時間、110で乾燥させた。ディスクは、手動のロールプレスを用いて $2.5\text{ g}/\text{cc}$ にてカレンダー処理され、リチウム箔に対して試験するために、アルゴン充填グローブボックス（M-Braun）内の2032コインセルに組みつけられた。ガラス繊維精密濾過膜（Whatman GF/A）がセパレーターとして用いられた。電解質は、100マイクロリットルのエチレンカーボネート-ジメチルカーボネート-エチルメチルカーボネート（EC-

50

DMC - EMC)、ビニレンカーボネート(VC)1%、 LiPF_6 1M(バspf)だった。試験される各配合物について4つのコインセルが組み立てられた。報告される容量は、活性カソードマスの mAh/g において標準化された、4つのコインセルの平均である。図3に示される結果は、電極のシート抵抗で観察された傾向を確認する：最良の容量保持率対放電率は、Thinkyプラネタリーミキサで調製された最も低いレベルのカーボン分散を有する電極で達成された。

【0061】

例3

LITX(登録商標)300カーボンブラック(Cabot Corporationからの $169\text{m}^2/\text{g}$ のBET表面積、及び $154\text{g}/100\text{mL}$ の油吸着数(OAN))は、3種の粉末形態において用いられた：ペレット、ハンマーミル、及びジェットミル。それらのカーボンブラックを、0.6：1の質量比のCB：PVDF及び10質量%全固形分で、NMP中のPVDFを有するミルベースにおいて分散させた。ミルベース分散液は、20分間2000rpmでThinky ARE310プラネタリーミキサを用いて調製された。粒子サイズ測定はHoriba LA-950V2粒径分析器を用いて行なわれた。図4に示されるように、ペレットは最も大きい粒子サイズを有し、ハンマーミルは中間の粒子サイズを有し、ジェットミル試料は、最も小さい粒子サイズを有していた。

【0062】

ミルベースは、98.4：0.6：1のリチウムイオン活性材料(活性材料はLCO(Umicore)及びNCM(Toda)の80：20ブレンドである)：CB：PVDFでリチウムイオンカソードを調製するのに用いられ、 $20\text{mg}/\text{cm}^2$ にてAl箔上で被覆され、 $3.3\text{g}/\text{cc}$ の密度でカレンダー処理された。ミルベース及び活性カソード粒子は、20分間2000rpmでThinky ARE310プラネタリーミキサにより混合された。例1に記載されるように測定された乾燥電極のシート抵抗は、最も低い電極シート抵抗がハンマーミル試料で達成されることを示した。すなわち中間の分散レベル、その一方で最良の分散レベル(ジェットミル試料)はより高いシート抵抗を有していた(図5)。

【0063】

例4

例3のカソードは、例2に記載されているのと同じ手順を用いて、2032コインセルハーフセルにおいて試験された。図6に示される結果は、電極のシート抵抗で観察された傾向を確認する：最良の容量保持率対放電率は、ハンマーミルにかけられたカーボンブラックから調製された中間のレベルのカーボン分散を有する電極で達成された。

【0064】

例5

LITX(登録商標)HPカーボンブラック(Cabot Corporationからの $95\text{m}^2/\text{g}$ のBET表面積、及び $245\text{g}/100\text{mL}$ 吸油数(OAN))を用いて、表2に示される4種の方法によって10wt%固体のミルベースが調製された。

【表2】

表2

分散ツール、時間	分散剤	分散レベル	試料
Minicer、90分	1%のPVP	高い	A
Minicer、30分	1%のPVP	やや高い	B
Spex Mill 8000、30分	1%のPVP	中間	C
Thinky ARE 310、12分	N/A	低い	D

【0065】

粒子サイズ測定はHoriba LA-950V2粒径分析器を用いて行なわれた。図

10

20

30

40

50

7に示されるように、分布はすべて、最も分散した単峰性の試料Aを除いて二峰性だった。上記のミルベースを用いて、NCM添加の後にSpexミルツール(30minの混合時間)及び70wt%全固形分でカソードスラリーが調製された。スラリーを用いて、 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ の面積量にてNCM 111:CB:PVDf 96.5:2:1.5として配合されたNCM電極が被覆され、 $2.5\text{g}/\text{cc}$ にてカレンダー処理された。

【0066】

例1に記載されるように測定された乾燥電極のシート抵抗は、最も低い電極シート抵抗が試料Dで達成され、より高いレベルの分散がより高い電極シート抵抗を引き起こしたことを示した(図8)。これは、粒子サイズ分布のより高い直径のフラクションによって与えられる長距離の伝導率が高い電極伝導率を与えるという明瞭な指標であると考えられる。

10

【0067】

試料A、B、及びCからのカソードは、例2に記載されているのと同じ手順を用いて、2032コインセルハーフセル内で試験された。図9に示された結果は、電極のシート抵抗で観察された傾向を確認する：カーボンブラックの二峰性の分散を有する試料B及びCは、電極のより高い比容量をもたらし、利益は5C(12分の放電)及び10C(6分)のより高い放電率にて著しく増加した。

【0068】

例6

カソードスラリーは、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)中で予分散LITX(登録商標)200カーボンブラックによって初めに調製された。この予分散は、ラボスケールメディアミル(Netzsch MiniCer)を用いて、1wt%分散剤と共に20wt%のカーボンブラックにて行われた。高いミルエネルギー及び低いミルエネルギー試料の比較があるように、ミルエネルギーが変えられた2種の試料が比較された。高いミルエネルギーで、LITX(登録商標)200カーボンブラックは、 d_{50} 約0.4ミクロンを有する小さい単峰性の粒子サイズまでミリングされた。図10に示されるように、より低いミルエネルギーで、粒子サイズは、約0.4ミクロンの1つのピーク及び1ミクロン付近の第2のピークを有する二峰性だった。

20

【0069】

次いで、2つの別個の粒子サイズ分布を有するミルベースはリチウム含有活性材料、NCM111と混合され、その結果、アルミ箔上で被覆し、乾燥した場合、カソードは、 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ の活性量で96.5wt%のNCM 111、2wt%のLITX(登録商標)200の伝導性添加剤、及び1.5wt%のPVDfを含有していた。乾燥した後に、カソードのシート抵抗は測定され、次いで、カソードは圧縮され、図11に示されるように、ある範囲のカソード密度においてシート抵抗が測定されるように、このプロセスが繰り返された。単峰性の粒子サイズ分布を有する過剰にミルにかけられた試料は、二峰性分布を示す材料で製造されたカソードより高い電気抵抗を有するカソードをもたらした。このより高い抵抗は、特に、 $2.8\text{g}/\text{cm}^3$ の密度に圧縮されたこれらのカソードにより製造されたコインセルにおいて、高いC-率にて容量の低減を引き起こす(図12)。

30

40

【0070】

本発明を記載する文脈において(特に以下の特許請求の範囲の文脈において)、「1つの(a)」、「1つの(an)」及び「その(the)」という用語並びに同様の指示語の使用は、本開示で別段の指摘がないか又は文脈によって明確に否定されない限り、単数及び複数の両方を包含すると解されるべきである。「含む(comprising)」、「有する(having)」、「含む(including)」及び「含有する(containing)」という用語は、特に断りのない限り、オープンエンドの用語(すなわち、「含むが、制限されない」ことを意味する)として解されるべきである。本開示における値の範囲の記載は、本開示で別段の示唆がない限り、範囲内に含まれる各々の別個の値を個々に言及することの省略方法として機能することが意図されるに過ぎず、各々の別

50

個の値は、それが本開示で個々に列挙されたかのように本明細書中に組み込まれる。本開示に記載の全ての方法は、本開示で別段の示唆がないか又は文脈によって明確に否定されない限り、任意の適切な順序で実施することができる。本開示で提供される任意の及び全ての例又は例示的な語（例えば「等（such as）」）の使用は、本発明をより明らかにすることを意図したものに過ぎず、特許請求の範囲に別段の記載がない限り、本発明の範囲に関する限定を与えるものではない。本明細書中の如何なる言語も、本発明の実施に必須であるように、特許請求の範囲に記載されていない任意の要素を示すものとして解釈されるべきではない。

【 0 0 7 1 】

全ての出版物、特許出願、及び特許は、その全体において参照により本開示に組み込まれる。

10

【 0 0 7 2 】

本発明の他の実施態様は、本明細書の考察及び本開示に開示した本発明の実施から当業者に明らかになるであろう。本明細書及び実施例は単に例示的なものとして考慮され、本発明の真の範囲及び精神は、以下の特許請求の範囲及びこれらの均等物によって示されることが意図される。

本開示は以下も包含する。

【 1 】

第 1 のリチウムイオンベースの電気活性材料；

第 1 の吸油数を有する第 1 のカーボンブラック粒子；及び

前記第 1 の吸油数より大きい第 2 の吸油数を有する、前記第 1 のカーボンブラック粒子とは異なる第 2 のカーボンブラック粒子を含む電極。

20

【 2 】

前記第 1 のカーボンブラック粒子が第 1 の B E T 表面積を有し、前記第 2 のカーボンブラック粒子が前記第 1 の B E T 表面積より小さい第 2 の B E T 表面積を有する、【 1 】に記載の電極。

【 3 】

前記第 1 の吸油数が 1 0 0 ~ 2 0 0 m L / 1 0 0 g の範囲である、【 1 】又は【 2 】に記載の電極。

【 4 】

前記第 2 の吸油数が 2 0 0 ~ 3 5 0 m L / 1 0 0 g の範囲である、【 1 】 ~ 【 3 】のいずれかに記載の電極。

30

【 5 】

前記第 1 のカーボンブラック粒子が 1 5 0 ~ 1 5 0 0 m ² / g の範囲の第 1 の B E T 表面積を有する、【 1 】 ~ 【 4 】のいずれかに記載の電極。

【 6 】

前記第 2 のカーボンブラック粒子が 5 0 ~ 1 5 0 m ² / g の範囲の第 2 の B E T 表面積を有する、【 1 】 ~ 【 5 】のいずれかに記載の電極。

【 7 】

前記第 1 のカーボンブラック粒子が、前記第 2 のカーボンブラック粒子に対して 1 : 1 0 ~ 1 0 : 1 の比で存在する、【 1 】 ~ 【 6 】のいずれかに記載の電極。

40

【 8 】

前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子が、リチウムイオンベースの電気活性材料に対して 0 . 5 ~ 1 0 の w t % の量で存在する、【 1 】 ~ 【 7 】のいずれかに記載の電極。

【 9 】

前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子が、0 . 5 ~ 2 0 マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する、【 1 】 ~ 【 8 】のいずれかに記載の電極。

【 1 0 】

前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子が、二峰性の粒子サイズ分布を有する、【 1 】 ~ 【 9 】のいずれかに記載の電極。

50

[1 1]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が、 $0.5 \sim 2$ マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する、[1] ~ [1 0] のいずれかに記載の電極。

[1 2]

前記第 2 のカーボンブラック粒子が、 $2 \sim 20$ マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する、[1] ~ [1 1] のいずれかに記載の電極。

[1 3]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が第 1 の表面エネルギーを有し、前記第 2 のカーボンブラック粒子が前記第 1 の表面エネルギーより低い第 2 の表面エネルギーを有する、[1] ~ [1 2] のいずれかに記載の電極。

10

[1 4]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が $5 \sim 20 \text{ mJ/m}^2$ の範囲の第 1 の表面エネルギーを有し、前記第 2 のカーボンブラック粒子が $0.1 \sim 5 \text{ mJ/m}^2$ の範囲の第 2 の表面エネルギーを有する、[1] ~ [1 3] のいずれかに記載の電極。

[1 5]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が第 1 の密度を有し、前記第 2 のカーボンブラック粒子が前記第 1 の密度より高い第 2 の密度を有する、[1] ~ [1 4] のいずれかに記載の電極。

[1 6]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が $0.05 \sim 0.2 \text{ g/cm}^3$ の範囲の第 1 の密度を有し、前記第 2 のカーボンブラック粒子が $0.2 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ の範囲の第 2 の密度を有する、[1] ~ [1 5] のいずれかに記載の電極。

20

[1 7]

前記第 1 のリチウムイオンベースの電気活性材料が、 $0.1 \sim 20$ マイクロメートルの範囲の粒子サイズ分布を有する、[1] ~ [1 6] のいずれかに記載の電極。

[1 8]

第 2 のリチウムイオンベースの電気活性材料をさらに含み、前記第 1 のリチウムイオンベースの電気活性材料が、 $1 \text{ マイクロメートル} < D_{50} < 5 \text{ マイクロメートル}$ の粒子サイズ分布を有し、前記第 2 のリチウムイオンベースの電気活性材料が、 $5 \text{ マイクロメートル} < D_{50} < 15 \text{ マイクロメートル}$ の粒子サイズ分布を有する、[1] ~ [1 7] のいずれかに記載の電極。

30

[1 9]

前記電極が、 $40 \sim 200$ マイクロメートルの範囲の厚さを有する、[1] ~ [1 8] のいずれかに記載の電極。

[2 0]

[1] ~ [1 9] のいずれかに記載の電極を含む電池。

[2 1]

第 1 のリチウムイオンベースの電気活性材料；

第 1 の表面エネルギーを有する第 1 のカーボンブラック粒子；及び

前記第 1 の表面エネルギーより小さい第 2 の表面エネルギーを有する、前記第 1 のカーボンブラック粒子とは異なる第 2 のカーボンブラック粒子を含む電極。

40

[2 2]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が第 1 の B E T 表面積を有し、前記第 2 のカーボンブラック粒子が前記第 1 の B E T 表面積より小さい第 2 の B E T 表面積を有する、[2 1] に記載の電極。

[2 3]

前記第 1 の表面エネルギーが、 $5 \sim 20 \text{ mJ/m}^2$ の範囲である、[2 1] 又は [2 2] に記載の電極。

[2 4]

前記第 2 の表面エネルギーが、 $0.1 \sim 5 \text{ mJ/m}^2$ の範囲である、[2 1] ~ [2 3]

50

」のいずれかに記載の電極。

[2 5]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が、 $150 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の第 1 の B E T 表面積を有する、[2 1] ~ [2 4] のいずれかに記載の電極。

[2 6]

前記第 2 のカーボンブラック粒子が、 $50 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の第 2 の B E T 表面積を有する、[2 1] ~ [2 5] のいずれかに記載の電極。

[2 7]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が、前記第 2 のカーボンブラック粒子に対して 1 : 10 ~ 10 : 1 の比で存在する、[2 1] ~ [2 6] のいずれかに記載の電極。

[2 8]

前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子が、リチウムイオンベースの電気活性材料に対して 0 . 5 ~ 10 w t % の量で存在する、[2 1] ~ [2 7] のいずれかに記載の電極。

[2 9]

前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子が、0 . 5 マイクロメートル ~ 20 マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する、[2 1] ~ [2 8] のいずれかに記載の電極。

[3 0]

前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子が、二峰性の粒子サイズ分布を有する、[2 1] ~ [2 9] のいずれかに記載の電極。

[3 1]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が、0 . 5 ~ 20 マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する、[2 1] ~ [3 0] のいずれかに記載の電極。

[3 2]

前記第 2 のカーボンブラック粒子が、2 ~ 20 マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する、[2 1] ~ [3 1] のいずれかに記載の電極。

[3 3]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が第 1 の密度を有し、前記第 2 のカーボンブラック粒子が前記第 1 の密度より高い第 2 の密度を有する、[2 1] ~ [3 2] のいずれかに記載の電極。

[3 4]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が $0.05 \sim 0.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲の第 1 の密度を有し、前記第 2 のカーボンブラック粒子が $0.2 \sim 0.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲の第 2 の密度を有する、[2 1] ~ [3 3] のいずれかに記載の電極。

[3 5]

前記第 1 のリチウムイオンベースの電気活性材料が、0 . 1 ~ 20 マイクロメートルの範囲の粒子サイズ分布を有する、[2 1] ~ [3 4] のいずれかに記載の電極。

[3 6]

第 2 のリチウムイオンベースの電気活性材料をさらに含み、前記第 1 のリチウムイオンベースの電気活性材料が 1 マイクロメートル D_{50} 5 マイクロメートルの粒子サイズ分布を有し、前記第 2 のリチウムイオンベースの電気活性材料が 5 マイクロメートル D_{50} 15 マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する、[2 1] ~ [3 5] のいずれかに記載の電極。

[3 7]

前記電極が、40 マイクロメートル ~ 200 マイクロメートルの範囲の厚さを有する、[2 1] ~ [3 6] のいずれかに記載の電極。

[3 8]

[2 1] ~ [3 7] のいずれかに記載の電極を含む電池。

[3 9]

第 1 のリチウムイオンベースの電気活性材料；

10

20

30

40

50

- 第 1 の密度を有する第 1 のカーボンブラック粒子；及び
前記第 1 の密度より大きい第 2 の密度を有する、前記第 1 のカーボンブラック粒子とは異なる第 2 のカーボンブラック粒子を含む電極。
- [4 0]
前記第 1 のカーボンブラック粒子が第 1 の B E T 表面積を有し、前記第 2 のカーボンブラック粒子が前記第 1 の B E T 表面積より小さい第 2 の B E T 表面積を有する、[3 9] に記載の電極。
- [4 1]
記第 1 の密度が、 $0.05 \sim 0.2 \text{ g / cm}^3$ の範囲である、[3 9] 又は [4 0] に記載の電極。
- [4 2]
前記第 2 の密度が、 $0.2 \sim 0.5 \text{ g / cm}^3$ の範囲である、[3 9] ~ [4 1] のいずれかに記載の電極。
- [4 3]
前記第 1 のカーボンブラック粒子が $150 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の第 1 の B E T 表面積を有する、[3 9] ~ [4 2] のいずれかに記載の電極。
- [4 4]
前記第 2 のカーボンブラック粒子が $50 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の第 2 の B E T 表面積を有する、[3 9] ~ [4 3] のいずれかに記載の電極。
- [4 5]
前記第 1 のカーボンブラック粒子が、前記第 2 のカーボンブラック粒子に対して 1 : 10 ~ 10 : 1 の比で存在する、[3 9] ~ [4 4] のいずれかに記載の電極。
- [4 6]
前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子が、リチウムイオンベースの電気活性材料に対して $0.5 \sim 10 \text{ wt} \%$ の量で存在する、[3 9] ~ [4 5] のいずれかに記載の電極。
- [4 7]
前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子が、 $0.5 \text{ マイクロメートル} \sim 20 \text{ マイクロメートル}$ の粒子サイズ分布を有する、[3 9] ~ [4 6] のいずれかに記載の電極。
- [4 8]
前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子が、二峰性の粒子サイズ分布を有する、[3 9] ~ [4 7] のいずれかに記載の電極。
- [4 9]
前記第 1 のカーボンブラック粒子が、 $0.5 \sim 2 \text{ マイクロメートル}$ の粒子サイズ分布を有する、[3 9] ~ [4 8] のいずれかに記載の電極。
- [5 0]
前記第 2 のカーボンブラック粒子が、 $2 \sim 20 \text{ マイクロメートル}$ の粒子サイズ分布を有する、[3 9] ~ [4 9] のいずれかに記載の電極。
- [5 1]
前記第 1 のリチウムイオンベースの電気活性材料が、 $0.1 \sim 20 \text{ マイクロメートル}$ の範囲の粒子サイズ分布を有する、[3 9] ~ [5 0] のいずれかに記載の電極。
- [5 2]
第 2 のリチウムイオンベースの電気活性材料をさらに含み、前記第 1 のリチウムイオンベースの電気活性材料が $1 \text{ マイクロメートル} \leq D_{50} \leq 5 \text{ マイクロメートル}$ の粒子サイズ分布を有し、前記第 2 のリチウムイオンベースの電気活性材料が $5 \text{ マイクロメートル} < D_{50} < 15 \text{ マイクロメートル}$ の粒子サイズ分布を有する、[3 9] ~ [5 1] のいずれかに記載の電極。
- [5 3]
前記電極が、 $40 \text{ マイクロメートル} \sim 200 \text{ マイクロメートル}$ の範囲の厚さを有する、[3 9] ~ [5 2] のいずれかに記載の電極。

10

20

30

40

50

[5 4]

[3 9] ~ [5 3] のいずれかに記載の電極を含む電池。

[5 5]

第 1 のレベルの分散を有する第 1 のカーボンブラック粒子を形成することと；

前記第 1 のレベルの分散より低い第 2 のレベルの分散を有する第 2 のカーボンブラック粒子を形成することと；

前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子と、第 1 のリチウムイオンベースの電気活性材料とを組み合わせることを含む、電極の製造方法。

[5 6]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が第 1 の吸油数を有し、前記第 2 のカーボンブラック粒子が第 1 の吸油数より大きい第 2 の吸油数を有する、[5 5] に記載の方法。

10

[5 7]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が第 1 の B E T 表面積を有し、前記第 2 のカーボンブラック粒子が前記第 1 の B E T 表面積より小さい第 2 の B E T 表面積を有する、[5 5] 又は 5 6] に記載の方法。

[5 8]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が 1 0 0 ~ 2 0 0 m L / 1 0 0 g の範囲の吸油数を有する、[5 5] ~ 5 7] のいずれかに記載の方法。

[5 9]

前記第 2 のカーボンブラック粒子が 2 0 0 ~ 3 5 0 m L / g の範囲の吸油数を有する、[5 5] ~ [5 8] のいずれかに記載の方法。

20

[6 0]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が 1 5 0 ~ 1 5 0 0 m ² / g の範囲の第 1 の B E T 表面積を有する、[5 5] ~ [5 9] のいずれかに記載の方法。

[6 1]

前記第 2 のカーボンブラック粒子が 5 0 ~ 1 5 0 m ² / g の範囲の第 2 の B E T 表面積を有する、[5 5] ~ [6 0] のいずれかに記載の方法。

[6 2]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が、前記第 2 のカーボンブラック粒子に対して 1 : 1 0 ~ 1 0 : 1 の比で存在する、[5 5] ~ [6 1] のいずれかに記載の方法。

30

[6 3]

前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子が、リチウムイオンベースの電気活性材料に対して 0 . 5 ~ 1 0 w t % の量で存在する、[5 5] ~ [6 2] のいずれかに記載の方法。

[6 4]

前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子が、0 . 5 マイクロメートル ~ 2 0 マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する、[5 5] ~ [6 3] のいずれかに記載の方法。

[6 5]

前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子が、二峰性の粒子サイズ分布を有する、[5 5] ~ [6 4] のいずれかに記載の方法。

40

[6 6]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が、0 . 5 ~ 2 マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する、[5 5] ~ [6 5] のいずれかに記載の方法。

[6 7]

前記第 2 のカーボンブラック粒子が、2 ~ 2 0 マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する、[5 5] ~ [6 6] のいずれかに記載の方法。

[6 8]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が第 1 の表面エネルギーを有し、前記第 2 のカーボンブラック粒子が前記第 1 の表面エネルギーより低い第 2 の表面エネルギーを有する、[5 5] ~ [6 7] のいずれかに記載の方法。

50

[6 9]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が $5 \sim 20 \text{ mJ} / \text{m}^2$ の範囲の第 1 の表面エネルギーを有し、前記第 2 のカーボンブラック粒子が $0.1 \sim 5 \text{ mJ} / \text{m}^2$ の範囲の第 2 の表面エネルギーを有する、[5 5] ~ [6 8] のいずれかに記載の方法。

[7 0]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が第 1 の密度を有し、前記第 2 のカーボンブラック粒子が前記第 1 の密度より高い第 2 の密度を有する、[5 5] ~ [6 9] のいずれかに記載の方法。

[7 1]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が $0.05 \sim 0.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲の第 1 の密度を有し、前記第 2 のカーボンブラック粒子が $0.2 \sim 0.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲の第 2 の密度を有する、[5 5] ~ [7 0] のいずれかに記載の方法。

10

[7 2]

前記第 1 のリチウムイオンベースの電気活性材料が、 $0.1 \sim 20$ マイクロメートルの範囲の粒子サイズ分布を有する、[5 5] ~ [7 1] のいずれかに記載の方法。

[7 3]

さらに、前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子と、第 2 のリチウムイオンベースの電気活性材料とを組み合わせることを含み、前記第 1 のリチウムイオンベースの電気活性材料が $1 \text{ マイクロメートル} < D_{50} < 5 \text{ マイクロメートル}$ の粒子サイズ分布を有し、前記第 2 のリチウムイオンベースの電気活性材料が $5 \text{ マイクロメートル} < D_{50} < 15 \text{ マイクロメートル}$ の粒子サイズ分布を有する。[5 5] ~ [7 2] のいずれかに記載の方法。

20

[7 4]

前記電極が、 $40 \text{ マイクロメートル} \sim 200 \text{ マイクロメートル}$ の範囲の厚さを有する、[5 5] ~ [7 3] のいずれかに記載の方法。

[7 5]

前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子が、異なるレベルの分散で分散した同じカーボンブラック粒子を含む、[5 5] ~ [7 4] のいずれかに記載の方法。

[7 6]

前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子が異なるカーボンブラック粒子を含む。[5 5] ~ [7 5] のいずれかに記載の方法。

30

[7 7]

[5 5] ~ [7 6] のいずれかに記載の方法によって製造された電極を含む電池。

[7 8]

第 1 のレベルの分散を有する第 1 のカーボンブラック粒子、及び前記第 1 のレベルの分散より低い第 2 のレベルの分散を有する第 2 のカーボンブラック粒子と；溶媒とを含む組成物。

[7 9]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が第 1 の吸油数を有し、前記第 2 のカーボンブラック粒子が前記第 1 の吸油数より大きい第 2 の吸油数を有する、[7 8] に記載の組成物。

[8 0]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が第 1 の B E T 表面積を有し、前記第 2 のカーボンブラック粒子が前記第 1 の B E T 表面積より小さい第 2 の B E T 表面積を有する、[7 8] 又は [7 9] に記載の組成物。

40

[8 1]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が $100 \sim 200 \text{ mL} / 100 \text{ g}$ の範囲の吸油数を有する、[7 8] ~ [8 0] のいずれかに記載の組成物。

[8 2]

前記第 2 のカーボンブラック粒子が $200 \sim 350 \text{ mL} / \text{g}$ の範囲の吸油数を有する、[7 8] ~ [8 1] のいずれかに記載の組成物。

[8 3]

50

前記第1のカーボンブラック粒子が、 $150 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の第1のBET表面積を有する、[78]～[82]のいずれかに記載の組成物。

[84]

前記第2のカーボンブラック粒子が、 $50 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の第2のBET表面積を有する、[78]～[83]のいずれかに記載の組成物。

[85]

前記第1のカーボンブラック粒子が、前記第2のカーボンブラック粒子に対して1:10～10:1の比で存在する、[78]～[84]のいずれかに記載の組成物。

[86]

前記第1及び第2のカーボンブラック粒子が、リチウムイオンベースの電気活性材料に対して0.5～10wt%の量で存在する、[78]～[85]のいずれかに記載の組成物。

[87]

前記第1及び第2のカーボンブラック粒子が、0.5マイクロメートル～20マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する、[78]～[86]のいずれかに記載の組成物。

[88]

前記第1及び第2のカーボンブラック粒子が、二峰性の粒子サイズ分布を有する、[78]～[87]のいずれかに記載の組成物。

[89]

前記第1のカーボンブラック粒子が、0.5～2マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する、[78]～[88]のいずれかに記載の組成物。

[90]

前記第2のカーボンブラック粒子が、2～20マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する、[78]～[89]のいずれかに記載の組成物。

[91]

前記第1のカーボンブラック粒子が第1の表面エネルギーを有し、前記第2のカーボンブラック粒子が前記第1の表面エネルギーより低い第2の表面エネルギーを有する、[78]～[90]のいずれかに記載の組成物。

[92]

前記第1のカーボンブラック粒子が $5 \sim 20 \text{ mJ} / \text{m}^2$ の範囲の第1の表面エネルギーを有し、前記第2のカーボンブラック粒子が $0.1 \sim 5 \text{ mJ} / \text{m}^2$ の範囲の第2の表面エネルギーを有する、[78]～[91]のいずれかに記載の組成物。

[93]

前記第1のカーボンブラック粒子が第1の密度を有し、前記第2のカーボンブラック粒子が前記第1の密度より高い第2の密度を有する、[78]～[92]のいずれかに記載の組成物。

[94]

前記第1のカーボンブラック粒子が $0.05 \sim 0.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲の第1の密度を有し、前記第2のカーボンブラック粒子が $0.2 \sim 0.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲の第2の密度を有する、[78]～[93]のいずれかに記載の組成物。

[95]

第1のリチウムイオンベースの電気活性材料をさらに含む、[78]～[94]のいずれかに記載の組成物。

[96]

前記第1のリチウムイオンベースの電気活性材料が、0.1～20マイクロメートルの範囲の粒子サイズ分布を有する、[95]に記載の組成物。

[97]

第2のリチウムイオンベースの電気活性材料をさらに含み、前記第1のリチウムイオンベースの電気活性材料が1マイクロメートル $\leq D_{50} \leq 5$ マイクロメートルの粒子サイズ分布を有し、前記第2のリチウムイオンベースの電気活性材料が5マイクロメートル $< D$

10

20

30

40

50

50 15 マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する、[9 5] 又は [9 6] に記載の組成物。

[9 8]

前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子が、異なる分散のレベルで分散した同じカーボンブラック粒子を含む、[7 8] ~ [9 7] のいずれかに記載の組成物。

[9 9]

前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子が、異なるカーボンブラック粒子を含む、[7 8] ~ [9 7] のいずれかに記載の組成物。

[1 0 0]

前記溶媒が N - メチルピロリドンを含む、[7 8] ~ [9 9] のいずれかに記載の組成物。

10

[1 0 1]

[7 8] ~ [1 0 0] のいずれかに記載の組成物を用いて製造された電極。

[1 0 2]

[1 0 1] に記載の電極を含む電池。

[1 0 3]

第 1 のリチウムイオンベースの電気活性材料と、第 1 のレベルの分散を有する第 1 のカーボンブラック粒子及び前記第 1 のレベルの分散より低い第 2 のレベルの分散を有する第 2 のカーボンブラック粒子とを組み合わせることを含む、電極の製造方法。

20

[1 0 4]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が第 1 の吸油数を有し、前記第 2 のカーボンブラック粒子が前記第 1 の吸油数より大きい第 2 の吸油数を有する、[1 0 3] に記載の方法。

[1 0 5]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が第 1 の B E T 表面積を有し、前記第 2 のカーボンブラック粒子が前記第 1 の B E T 表面積より小さい第 2 の B E T 表面積を有する、[1 0 3] 又は [1 0 4] に記載の方法。

[1 0 6]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が 1 0 0 ~ 2 0 0 m L / 1 0 0 g の範囲の吸油数を有する、[1 0 3] ~ [1 0 7] のいずれかに記載の方法。

[1 0 7]

前記第 2 のカーボンブラック粒子が、2 0 0 ~ 3 5 0 m L / g の範囲の吸油数を有する、[1 0 3] ~ [1 0 6] のいずれかに記載の方法。

30

[1 0 8]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が、1 5 0 ~ 1 5 0 0 m ² / g の範囲の第 1 の B E T 表面積を有する、[1 0 3] ~ [1 0 7] のいずれかに記載の方法。

[1 0 9]

前記第 2 のカーボンブラック粒子が、5 0 ~ 1 5 0 m ² / g の範囲の第 2 の B E T 表面積を有する、[1 0 3] ~ [1 0 8] のいずれかに記載の方法。

[1 1 0]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が、前記第 2 のカーボンブラック粒子に対して 1 : 1 0 ~ 1 0 : 1 の比で存在する、[1 0 3] ~ [1 0 9] のいずれかに記載の方法。

40

[1 1 1]

前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子が、リチウムイオンベースの電気活性材料に対して 0 . 5 ~ 1 0 w t % の量で存在する、[1 0 3] ~ [1 1 0] のいずれかに記載の方法。

[1 1 2]

前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子が、0 . 5 マイクロメートル ~ 2 0 マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する、[1 0 3] ~ [1 1 1] のいずれかに記載の方法。

[1 1 3]

前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子が、二峰性の粒子サイズ分布を有する、[1

50

0 3] ~ [1 1 2] のいずれかに記載の方法。

[1 1 4]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が、0 . 5 ~ 2 マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する、[1 0 3] ~ [1 1 3] のいずれかに記載の方法。

[1 1 5]

前記第 2 のカーボンブラック粒子が、2 ~ 2 0 マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する、[1 0 3] ~ [1 1 4] のいずれかに記載の方法。

[1 1 6]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が第 1 の表面エネルギーを有し、前記第 2 のカーボンブラック粒子が前記第 1 の表面エネルギーより低い第 2 の表面エネルギーを有する、[1 0 3] ~ [1 1 5] のいずれかに記載の方法。

10

[1 1 7]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が $5 \sim 20 \text{ mJ} / \text{m}^2$ の範囲の第 1 の表面エネルギーを有し、前記第 2 のカーボンブラック粒子が $0.1 \sim 5 \text{ mJ} / \text{m}^2$ の範囲の第 2 の表面エネルギーを有する、[1 0 3] ~ [1 1 6] のいずれかに記載の方法。

[1 1 8]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が第 1 の密度を有し、前記第 2 のカーボンブラック粒子が前記第 1 の密度より高い第 2 の密度を有する、[1 0 3] ~ [1 1 7] のいずれかに記載の方法。

[1 1 9]

前記第 1 のカーボンブラック粒子が $0.05 \sim 0.2 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲の第 1 の密度を有し、前記第 2 のカーボンブラック粒子が $0.2 \sim 0.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ の範囲の第 2 の密度を有する、[1 0 3] ~ [1 1 8] のいずれかに記載の方法。

20

[1 2 0]

前記第 1 のリチウムイオンベースの電気活性材料が、0 . 1 ~ 2 0 マイクロメートルの範囲の粒子サイズ分布を有する、[1 0 3] ~ [1 1 9] のいずれかに記載の方法。

[1 2 1]

前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子と、第 2 のリチウムイオンベースの電気活性材料とを組み合わせることをさらに含み、前記第 1 のリチウムイオンベースの電気活性材料が 1 マイクロメートル D_{50} 5 マイクロメートルの粒子サイズ分布を有し、前記第 2 のリチウムイオンベースの電気活性材料が 5 マイクロメートル $< D_{50}$ 15 マイクロメートルの粒子サイズ分布を有する、[1 0 3] ~ [1 2 0] のいずれかに記載の方法。

30

[1 2 2]

前記電極が、4 0 マイクロメートル ~ 2 0 0 マイクロメートルの範囲の厚さを有する、[1 0 3] ~ [1 2 1] のいずれかに記載の方法。

[1 2 3]

前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子が、異なるレベルの分散で分散した同じカーボンブラック粒子を含む、[1 0 3] ~ [1 2 2] のいずれかに記載の方法。

[1 2 4]

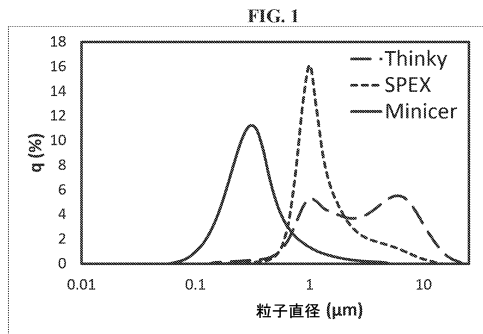
前記第 1 及び第 2 のカーボンブラック粒子が、異なるカーボンブラック粒子を含む、[1 0 3] ~ [1 2 3] のいずれかに記載の方法。

40

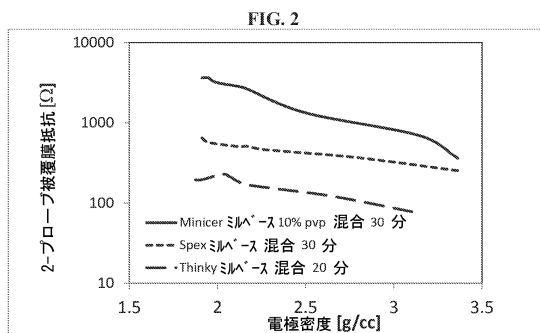
[1 2 5]

[1 3 0] ~ [1 2 4] のいずれかに記載の方法によって製造された電極を含む電池。

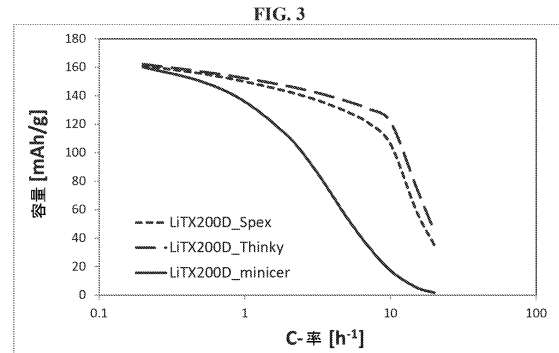
【図 1】



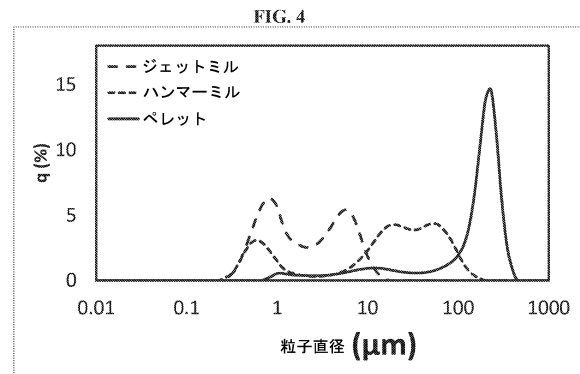
【図 2】



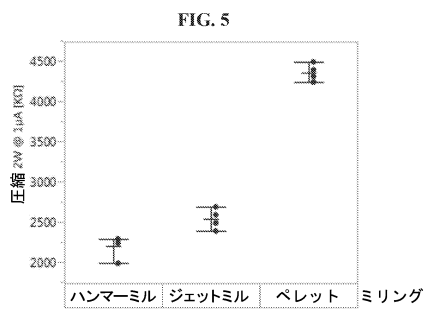
【図 3】



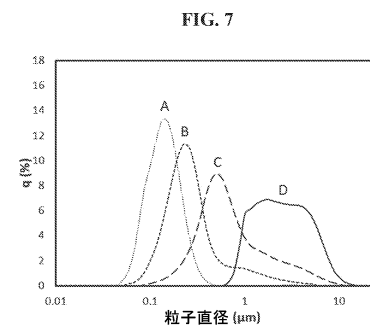
【図 4】



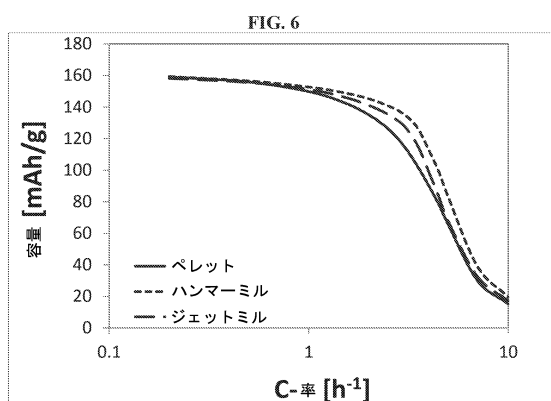
【図 5】



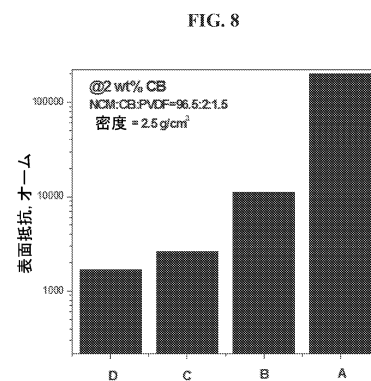
【図 7】



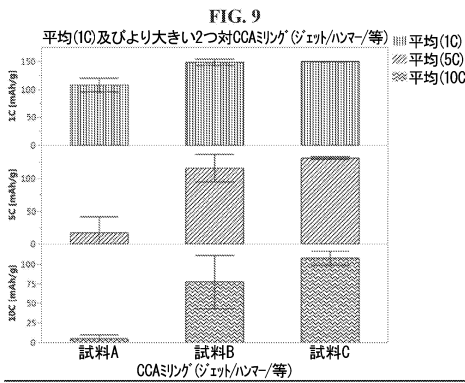
【図 6】



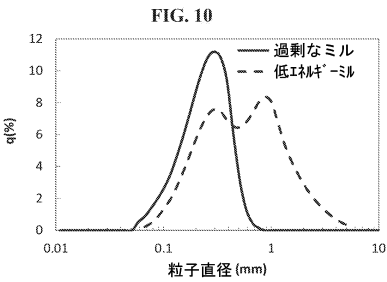
【図 8】



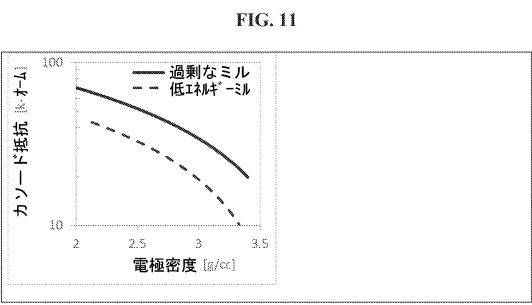
【図 9】



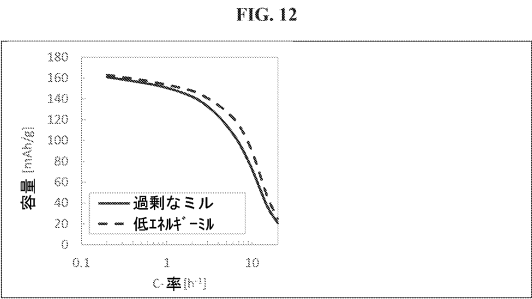
【図 10】



【図 11】



【図 12】



フロントページの続き

- (72)発明者 オーレリアン エル・デュバスキエ
アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01821, ビレリカ, コンコード ロード 157, シー
/ オー キャボット コーポレイション
- (72)発明者 ピーター ビー・ラクストン
アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01821, ビレリカ, コンコード ロード 157, シー
/ オー キャボット コーポレイション
- (72)発明者 ミオドラグ オルジャカ
アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01821, ビレリカ, コンコード ロード 157, シー
/ オー キャボット コーポレイション
- (72)発明者 アンドリー コルチェフ
アメリカ合衆国, マサチューセッツ 01821, ビレリカ, コンコード ロード 157, シー
/ オー キャボット コーポレイション

審査官 儀同 孝信

- (56)参考文献 特開2002-083588(JP, A)
特開2008-034376(JP, A)
米国特許出願公開第2017/0098817(US, A1)
特表2016-526759(JP, A)
特開2009-289601(JP, A)
米国特許出願公開第2015/0044516(US, A1)
久 英之, 導電性カーボンブラックの現状, 日本印刷学会誌, 日本印刷学会, 2007年 4月
第44巻第3号, 133-143

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/139
H01M 4/36
H01M 4/62