



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I823918 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：108110829

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 03 月 28 日

(51)Int. Cl.：

C09C1/00 (2006.01)**C09D17/00 (2006.01)****C09D179/02 (2006.01)****C09D7/61 (2018.01)****C09D5/00 (2006.01)****C09D5/24 (2006.01)****H01B1/24 (2006.01)****H01M4/66 (2006.01)****H01M10/0525(2010.01)**

(30)優先權：2018/03/29 日本

2018-063588

(71)申請人：日商日產化學股份有限公司(日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：畑中辰也 HATANAKA, TATSUYA (JP)；矢島麻里 YAJIMA, MARI (JP)；境田康志 SAKAIDA, YASUSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 101578237A

CN 103181009A

審查人員：湯有春

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：1 共 35 頁

(54)名稱

導電性碳材料分散液

(57)摘要

一種包含導電性碳材料、陽離子性分散劑及溶劑，且不包含陰離子性化合物導電性碳材料分散液，陽離子性分散劑為例如二氰二胺/二伸乙三胺縮合物，或聚乙烯亞胺等之不具有陰離子性官能基陽離子性聚合物的導電性碳材料分散液，其適合於在鋰離子二次電池等之能量儲存裝置之電極集電體上形成的底塗層之製作。



I823918

公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】

導電性碳材料分散液

【中文】

一種包含導電性碳材料、陽離子性分散劑及溶劑，且不包含陰離子性化合物導電性碳材料分散液，陽離子性分散劑為例如二氰二胺/二仲乙三胺縮合物，或聚乙烯亞胺等之不具有陰離子性官能基陽離子性聚合物的導電性碳材料分散液，其適合於在鋰離子二次電池等之能量儲存裝置之電極集電體上形成的底塗層之製作。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

導電性碳材料分散液

【技術領域】

【0001】本發明係關於導電性碳材料分散液。

【先前技術】

【0002】伴隨著智慧型手機、數位照相機或攜帶型遊戲機等之攜帶型電子機器的小型輕量化或高機能化的要求，近年來，高性能電池的開發積極地進展，藉由充電可重複使用之二次電池的需求大大增長。

其中，由於鋰離子二次電池具有高能量密度、高電壓，又無充放電時之記憶效應，故為現在最大力進行開發的二次電池。

又，由於近年來對環境問題的對策，電動車的開發亦活躍地進行，對於作為其動力源之二次電池，變得要求更高的性能。

【0003】另外，鋰離子二次電池具有：將可吸存、釋放鋰的之正極與負極，及隔在此等之間的隔板收容在容器內，且於其中填滿電解液(鋰離子聚合物二次電池之情形中係凝膠狀或全固體型之電解質代替液狀電解液)的構造。

正極及負極，一般而言，係藉由將包含可吸存、釋放

鋰之活性物質，與主要為由碳材料構成之導電材，進而聚合物黏結劑之組成物，塗佈在銅箔或鋁箔等之集電體上來製造。此黏結劑，用以將活性物質與導電材接著，進而將此等與金屬箔接著，市售有聚二氟亞乙烯(PVdF)等之可溶於N-甲基吡咯啉酮(NMP)的氟系樹脂，或烯烴系聚合物的水分散體等。

【0004】然而，上述黏結劑之對於集電體的接著力不能說充分，在電極之裁切步驟或捲繞步驟等之製造步驟時，活性物質或導電材之一部分由集電體剝離、脫落，成為產生微短路或電池容量之偏差的原因。

進而，藉由長期間的使用，因電解液所致之黏結劑的膨潤，或活性物質之鋰吸存、釋放所致之體積變化所伴隨的電極合材層之體積變化，而或是電極合材層與集電體間之接觸電阻增大，或是活性物質或導電材之一部分由集電體剝離、脫落所致之電池容量的劣化發生的問題，或進而在安全性之點上亦有問題。

【0005】作為解決上述課題的嘗試，作為藉由提高集電體與電極合材層之間的密著性，且降低接觸電阻而使電池低電阻化的技術，在集電體與電極合材層之間隔著導電性之底塗層的手法被開發。

例如，專利文獻1中揭示將以碳為導電性填料之導電層作為底塗層，設置在集電體與電極合材層之間的技術，顯示藉由使用具備底塗層之複合集電體(以下，亦稱為複合集電體)，可減低集電體與電極合材層之間的接觸電

阻，且亦可抑制高速放電時之容量減少，進而亦可抑制電池的劣化，又，專利文獻2或專利文獻3中亦揭示相同的技術。

進而，專利文獻4或專利文獻5中揭示將碳奈米管(以下，亦簡寫為CNT)作為電性填料之底塗層。

【0006】導電性碳材料之中，專利文獻4、5中使用之CNT，雖為具有特別優異之導電性的導電性碳材料，但不溶於溶劑故難以形成塗膜。因此近年來，報導有使用分散劑使CNT分散來使用之例(專利文獻6)。

【0007】另一方面，陽離子性聚合物，藉由與陰離子性聚合物進行強靜電之相互作用而顯示高接著力。

專利文獻7中，雖報導有將陽離子性聚合物作為碳奈米管之分散劑使用的例，但此文獻之技術中，必須併用二烯丙胺系陽離子性聚合物、陰離子性界面活性劑與非離子性界面活性劑。

又，專利文獻8中，雖使用具有陽離子性之胺頭的分散劑，但為雙性離子，進而為了分散碳奈米管而第2聚合物成分為必要。

【0008】上述專利文獻7、8之技術中，有由於必要之絕緣性成分變多故阻礙CNT期待之導電性的表現的問題，此外由於組成物內中包含陽離子性之成分與陰離子性之成分，故成為中和的狀態，不能期待對於陰離子性之其他材料具強靜電的相互作用。

由於此等原因，期望能僅以陽離子性聚合物使導電性

碳材料穩定分散於分散介質中的技術。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0009】

[專利文獻1] 日本特開平9-097625號公報

[專利文獻2] 日本特開2000-011991號公報

[專利文獻3] 日本特開平11-149916號公報

[專利文獻4] 國際公開第2014/042080號

[專利文獻5] 國際公開第2015/029949號

[專利文獻6] 日本專利第5773097號公報

[專利文獻7] 日本專利第5403738號公報

[專利文獻8] 日本專利第5328150號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0010】 本發明係鑑於如此情事而成者，其目的在於提供一種作為導電性碳材料之分散劑僅使用陽離子性聚合物而成的導電性碳材料分散液。

[解決課題之手段]

【0011】 本發明者們，為的達成上述目的而進行深入研究的結果，發現使用包含不具有陰離子性官能基之陽離子性聚合物的分散劑可使CNT等之導電性碳材料分散的組成，遂而完成本發明。

【0012】即，本發明提供

1. 一種導電性碳材料分散液，其特徵為包含導電性碳材料、不具有陰離子性官能基之陽離子性分散劑及溶劑，且不包含陰離子性化合物，

2. 如1之導電性碳材料分散液，其中前述陽離子性分散劑包含選自使用二氰二胺作為單體而成之陽離子性聚合物、使用二伸乙三胺作為單體而成之陽離子性聚合物、使用二氰二胺及二伸乙三胺作為單體而成之陽離子性聚合物，以及使用伸乙亞胺作為單體而成之陽離子性聚合物中之1種或2種以上，

3. 如2之導電性碳材料分散液，其中前述陽離子性分散劑包含使用伸乙亞胺作為單體而成之陽離子性聚合物，

4. 如2之導電性碳材料分散液，其中前述陽離子性分散劑包含使用二氰二胺作為單體而成之陽離子性聚合物，

5. 如2之導電性碳材料分散液，其中前述陽離子性分散劑包含使用二伸乙三胺作為單體而成之陽離子性聚合物，

6. 如2之導電性碳材料分散液，其中前述陽離子性分散劑包含使用二氰二胺及二伸乙三胺作為單體而成之陽離子性聚合物，

7. 如1~6中任一項之導電性碳材料分散液，其中前述導電性碳材料包含碳奈米管，

8. 如1~7中任一項之導電性碳材料分散液，其中前述溶劑包含水，

9. 如 1~8 中任一項之導電性碳材料分散液，其中固形分為 20 質量 % 以下，

10. 如 9 之導電性碳材料分散液，其中固形分為 10 質量 % 以下，

11. 如 10 之導電性碳材料分散液，其中固形分為 5 質量 % 以下，

12. 如 1~11 中任一項之導電性碳材料分散液，其係底塗層形成用，

13. 一種導電性薄膜，其係由如 1~11 中任一項之導電性碳材料分散液而得者，

14. 如 13 之導電性薄膜，其單位面積重量為 5000mg/m² 以下，

15. 如 14 導電性薄膜，其單位面積重量為 1000mg/m² 以下，

16. 如 15 導電性薄膜，其單位面積重量為 500mg/m² 以下，

17. 如 16 導電性薄膜，其單位面積重量為 300mg/m² 以下，

18. 一種能量儲存裝置之電極用複合集電體，其具備如 13~17 中任一項之導電性薄膜，

19. 一種能量儲存裝置用電極，其具備如 18 之能量儲存裝置之電極用複合集電體，

20. 一種能量儲存裝置，其具備如 19 之能量儲存裝置用電極，

21. 如20之能量儲存裝置，其係鋰離子二次電池。

[發明效果]

【0013】若依據本發明，可僅使用陽離子性聚合物作為分散劑使CNT等之導電性碳材料分散。

導電性碳材料分散液，適合於製作於鋰離子二次電池等之能量儲存裝置之電極集電體上所形成之底塗層，藉由使用具有由本發明之分散液所製作之底塗層的電極，可提供低電阻之能量儲存裝置及其簡便且有效率的製造方法。

【圖式簡單說明】

【0014】[圖1] 本發明中使用之具有收縮部的碳奈米管之模式剖面圖。

【實施方式】

【0015】以下，進一步詳細說明本發明。

本發明之導電性碳材料分散液包含導電性碳材料、不具有陰離子性官能基之陽離子性分散劑及溶劑，不包含陰離子性化合物。

作為本發明之分散液中使用之導電性碳材料的具體例，雖可自碳黑、科琴黑、乙炔黑、碳晶鬚、碳奈米管(CNT)、碳纖維、天然石墨、人造石墨等之公知的碳材料中適當地選擇使用，但本發明中，特別以包含碳黑及/或CNT之導電性碳材料較佳，使用碳黑單獨或CNT單獨之導

電性碳材料更佳。

【0016】CNT一般而言，雖藉由電弧放電法、化學氣相沈積法(CVD法)、雷射・剝蝕法等來製作，但本發明中使用之CNT可為以任一方法所得者。又，CNT雖有1片碳膜(石墨烯・薄片)捲成圓筒狀的單層CNT(以下，簡寫為SWCNT)，與2片石墨烯・薄片捲成同心圓狀的2層CNT(以下，簡寫為DWCNT)，與複數之石墨烯・薄片捲成同心圓狀的多層CNT(簡寫為MWCNT)，但本發明中，SWCNT、DWCNT、MWCNT分別可以單體或組合複數來使用。由成本之觀點來看，特別以直徑為2nm以上的多層CNT較佳，由可薄膜化之觀點來看，特別以直徑500nm以下之多層CNT較佳，直徑100nm以下之多層CNT更佳，直徑50nm以下之多層CNT再更佳，直徑30nm以下之多層CNT最佳。此外，CNT之直徑，例如，可藉由以透過型電子顯微鏡觀察將使CNT分散於溶劑中而成者乾燥而得之薄膜進行測定。

又，以上述方法製作SWCNT、DWCNT或MWCNT時，由於有時亦殘留鎳、鐵、鈷、鈳等之觸媒金屬，故有需要進行去除此雜質之純化的情形。對於雜質之去除，藉由硝酸、硫酸等之酸處理同時進行超音波處理為有效。然而，由於藉由硝酸、硫酸等之酸處理中構成CNT之 π 共軛系被破壞，有可能損及CNT本來的特性，故亦適當的條件進行純化來使用為宜。

【0017】特別是，作為本發明中使用之CNT，為了發揮將其分散液做成塗膜作為底塗層時降低電池電阻的效

果，使用在分散液中易於分散者較佳。作為如此之CNT，具有很多以小能量可輕易切斷之結晶不連續部較佳。

由如此之觀點來看，本發明之組成物中使用之CNT，具有收縮部者較佳。所謂具有收縮部之CNT，為CNT之壁上具有平行部與相對於平行部之管外徑為90%以下之管外徑的收縮部者。

此收縮部，由於係藉由CNT之成長方向變更而產生的部位，具有結晶不連續部，成為以小的機械性能量可輕易地切斷之易斷裂處。

【0018】圖1顯示具有平行部1與收縮部3之CNT的模式剖面圖。

平行部1，如圖1所示，壁為可辨識為2條平行之直線或2條平行之曲線的部分。此平行部1中，平行線之法線方向的壁之外壁間的距離為平行部1之管外徑2。

另一方面，收縮部3，其兩端與平行部1連接，為與平行部1相比壁間距離較近的部分，更具體而言，為具有相對於平行部1之管外徑2為90%以下之管外徑4的部分。此外，收縮部3之管外徑4，係在收縮部3中，構成外壁之壁最近處的外壁間距離。如圖1所示，多數收縮部3存在結晶不連續之地方。

上述CNT之壁的形狀與管外徑，可藉由透過型電子顯微鏡等觀察。具體而言，製作CNT之0.5%分散液，將該分散液放置於試料台使其乾燥，可藉由利用透過型電子顯微鏡以5萬倍攝影之圖像來確認收縮部。

上述CNT，製作CNT之0.1%分散液，將該分散液放置於試料台使其乾燥，將利用透過型電子顯微鏡以2萬倍攝影之圖像區分成100nm四方的區塊，100nm四方的區塊中CNT所占之比例為10~80%的區塊選擇300區塊時，將1區塊中收縮部分至少存在1處的區塊在300區塊中所占的比例判斷為易斷裂處之全體所占的比例(易斷裂處的存在比例)。區塊中之CNT所占面積為10%以下時，由於CNT之存在量過少而難以測定。又，區塊之CNT所占面積為80%以上時，由於區塊所占之CNT變多而CNT會重疊，難以區別平行部分與收縮部分而正確的測定變得困難。

本發明中使用之CNT中，易斷裂處之存在比例為60%以上。易斷裂處之存在比例較60%少時，CNT難以分散，為了使其分散而施加過度之機械性能量時，導致石墨網面之結晶構造破壞，CNT特徵之電氣導電性等之特性降低。為了得到更高之分散性，易斷裂處之存在比例為70%以上較佳。

【0019】作為本發明中可使用之CNT的具體例，可舉例國際公開第2016/076393號或日本特開2017-206413號公報揭示之具有收縮構造的CNT、TC-2010、TC-2020、TC-3210L、TC-1210LN等之TC系列(戶田工業(股)製)、超級生長(super-growth)法CNT(國立研究開發法人 新能量・產業技術總合開發機構製)、eDIPS-CNT(國立研究開發法人 新能量・產業技術總合開發機構製)、SWNT系列((股)名城奈米碳製：商品名)、VGCF系列(昭和電工(股)製：商品

名)、FloTube系列(CNano Technology公司製：商品名)、AMC(宇部興產(股)製：商品名)、NANOCYL NC7000系列(Nanocyl S.A.公司製：商品名)、Baytubes(Bayer公司製：商品名)、GRAPHISTRENGTH(Arkema公司製：商品名)、MWNT7(保土谷化學工業(股)製：商品名)、Hyperion CNT(Hypeprion Catalysis International公司製：商品名)等。

【0020】本發明之導電性碳材料分散液中，作為分散劑，使用不具有陰離子性官能基之陽離子性分散劑。此外，本發明中所謂「不具有陰離子性官能基」，係指分子內不具有陰離子性官能基，即，不能採取雙性離子構造的意思，包括陽離子性分散劑所具有的陽離子與相反陰離子之鹽(例如胺之鹽酸鹽)的態樣。

作為陽離子性分散劑，只要是不具有陰離子性官能基者便無特別限定，雖可自公知的不含陰離子性官能基之陽離子性聚合物中適當地選擇使用，但由碳材料之分散性更優異之點來看，特別以包含選自使用二氰二胺作為單體所合成之陽離子性聚合物、使用二伸乙三胺作為單體所合成之陽離子性聚合物、使用二氰二胺及二伸乙三胺作為單體所合成之陽離子性聚合物，以及使用伸乙亞胺作為單體所合成之陽離子性聚合物中之1種或2種以上者較佳，特別以包含選自使用二氰二胺及二伸乙三胺作為單體所合成之陽離子性聚合物，以及使用伸乙亞胺作為單體所合成之陽離子性聚合物中之1種或2種以上者更佳，包含選自使用二氰二胺-二伸乙三胺縮合物及伸乙亞胺作為單體所合成之陽

離子性聚合物的聚乙烯亞胺中之1種或2種以上者再更佳。

此外，上述各陽離子性聚合物，亦可為使用上述各單體成分以外之單體成分而成的共聚物。

【0021】此等之陽離子性聚合物，雖可使用以公知的手法合成而得者，但亦可使用市售品。

作為如此之市售品，可舉例 SENKA（股）製之 UNISENCE 系列、日本觸媒(股)製之 EPOMIN（聚乙烯亞胺）SP-003、SP-006、SP-012、SP-018、SP-020、P-1000、POLYMENT（胺基乙基化丙烯酸基聚合物）NK-100PM、NM-200PM、NK-350、NK-380等。

作為 UNISENCE 系列，適合使用 UNISENCE KHP10P（二氰二胺-二仲乙三胺縮合物 鹽酸鹽）。

【0022】本發明中，CNT等之導電性碳材料與陽離子性分散劑之混合比率並無特別限定，以質量比計可定為1,000：1~1：100左右。

又，分散液中之分散劑的濃度，雖只要是可使CNT等之導電性碳材料分散於溶劑中之濃度便無特別限定，但在分散液中為0.001~30質量%左右較佳，0.002~20質量%左右更佳。

進而，分散液中之CNT等之導電性碳材料的濃度，係視目標之導電性薄膜(底塗層)的單位面積重量，或要求之機械性、電性、熱特性等而變化，又，使用CNT時，至少其一部分可孤立分散便為任意，但在分散液中定為0.0001~30質量%左右較佳，0.001~20質量%左右更佳，0.001~10

質量%左右再更佳。

【0023】作為溶劑，只要是以往用於導電性組成物之調製者便無特別限定，可舉例例如水；四氫呋喃(THF)、二乙醚、1,2-二甲氧基乙烷(DME)等之醚類；二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷等之鹵化烴類；N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、N,N-二甲基乙醯胺(DMAc)、N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)等之醯胺類；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等之酮類；甲醇、乙醇、異丙醇、n-丁醇、t-丁醇、n-丙醇等之醇類；n-庚烷、n-己烷、環己烷等之脂肪族烴類；苯、甲苯、二甲苯、乙苯等之芳香族烴類；乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、丙二醇單甲基醚等之二醇醚類；乙二醇、丙二醇等之二醇類等之有機溶劑。此等之溶劑可1種單獨，或混合2種以上使用。

特別是，由可使CNT之孤立分散的比例提升之點來看，以水、NMP、DMF、THF、甲醇、乙醇、n-丙醇、異丙醇、n-丁醇、t-丁醇較佳。又，由可使塗佈性提升之點來看，以包含甲醇、乙醇、n-丙醇、異丙醇、n-丁醇、t-丁醇較佳。又，由可降低成本之點來看，包含水較佳。此等之溶劑，以增加孤立分散之比例、提升塗佈性、降低成本為目的，可1種單獨或混合2種以上使用。使用水與醇類之混合溶劑時，其混合比例雖無特別限定，但以質量比計為水：醇類=1：1~10：1左右較佳。

【0024】本發明之導電性碳材料分散液中，亦可添加成為基質之不含陰離子性官能基的高分子。作為基質高分

子，雖可舉例例如聚二氟亞乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、二氟亞乙烯-六氟丙烯共聚物[P(VDF-HFP)]、二氟亞乙烯-氯化3氟乙烯共聚物[P(VDF-CTFE)]等之氟系樹脂；聚乙烯基吡咯啉酮、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物、PE(聚乙烯)、PP(聚丙烯)、EVA(乙烯-醋酸乙烯酯共聚物)、EEA(乙烯-丙烯酸乙基共聚物)等之聚烯烴系樹脂；PS(聚苯乙烯)、HIPS(高抗衝擊聚苯乙烯)、AS(丙烯腈-苯乙烯共聚物)、ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)、MS(甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物)、苯乙烯-丁二烯橡膠等之聚苯乙烯系樹脂；聚碳酸酯樹脂；氯乙烯樹脂；聚醯胺樹脂；聚醯亞胺樹脂；PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)等之(甲基)丙烯酸樹脂；PET(聚對酞酸乙二酯)、聚對酞酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、PLA(聚乳酸)、聚-3-羥基酪酸、聚己內酯、聚丁烯琥珀酸酯、聚乙烯琥珀酸酯/己二酸酯等之聚酯樹脂；聚伸苯基醚樹脂；改質聚伸苯基醚樹脂；聚縮醛樹脂；聚砜樹脂；聚伸苯硫醚樹脂；聚乙烯醇樹脂；聚乙醇酸；改質澱粉；乙酸纖維素、羧基甲基纖維素、三乙酸纖維素；幾丁質、幾丁聚醣；木質素等之熱可塑性樹脂，或聚苯胺及其氧化體之苯胺綠鹼；聚噻吩；聚吡咯；聚對苯乙炔；聚伸苯基；聚乙炔等之導電性高分子，進而環氧樹脂；胺甲酸酯丙烯酸酯；酚樹脂；三聚氰胺樹脂；脲樹脂；醇酸樹脂等之熱硬化性樹脂或光硬化性樹脂等，但在本發明之導電性碳材料分散液中，由於使用水作為溶劑較佳，故作為

基質高分子亦以水溶性者，例如水溶性纖維素醚、聚乙烯醇、聚乙二醇等為宜。

【0025】基質高分子，可以市售品取得，作為如此之市售品，可舉例例如METOLOSE SH系列(羥基丙基甲基纖維素，信越化學工業(股)製)、METOLOSE SE系列(羥基乙基甲基纖維素，信越化學工業(股)製)、JC-25 (完全皂化型聚乙烯醇，JAPAN VAM & POVAL (股)製)、JM-17 (中間皂化型聚乙烯醇、JAPAN VAM & POVAL (股)製)、JP-03 (部分皂化型聚乙烯醇、JAPAN VAM & POVAL (股)製)等。

基質高分子之含量雖無特別限定，但在分散液中定為0.0001~99質量%左右較佳，0.001~90質量%左右更佳。

【0026】此外，本發明之導電性碳材料分散液，亦可包含不含陰離子性官能基之交聯劑。交聯劑溶解於使用之溶劑中較佳。

作為交聯劑，可舉例例如可與胺基反應之酮類、烷基鹵化物類、丙烯醯基類、環氧化合物、氰胺類、尿素類、酸、酸酐、醯基鹵化物類，具有硫異氰酸酯基、異氰酸酯基、醛基等之官能基的化合物，或具有相同交聯性官能基彼此反應之羥基(脫水縮合)、巰基(二硫鍵)、酯基(克來森縮合)、矽醇基(脫水縮合)、乙烯基、丙烯酸基等的化合物等。

作為交聯劑之具體例，可舉例在酸觸媒的存在下發揮交聯反應性之多官能丙烯酸酯、四烷氧基矽烷、具有封端

異氰酸酯基之單體或聚合物等。

【0027】如此之交聯劑，可以市售品取得。作為市售品，可舉例例如多官能丙烯酸酯中，為A-9300（乙氧基化異三聚氰酸三丙烯酸酯，新中村化學工業(股)製）、A-GLY-9E (Ethoxylated glycerine triacrylate (EO9mol)，新中村化學工業(股)製）、A-TMMT（季戊四醇四丙烯酸酯，新中村化學工業(股)製），四烷氧基矽烷中，為四甲氧基矽烷（東京化成工業(股)製）、四乙氧基矽烷（東橫化學(股)製），具有封端異氰酸酯基之聚合物中，ELASTRON系列E-37、H-3、H38、BAP、NEW BAP-15、C-52、F-29、W-11P、MF-9、MF-25K（第一工業製藥(股)製）等。

此等交聯劑之添加量，雖依據使用之溶劑、使用之基材、要求之黏度、要求之膜形狀等而有變動，但相對於陽離子性分散劑為0.001~80質量%，較佳為0.01~50質量%，更佳為0.05~40質量%。

【0028】此外，如上述，本發明之導電性碳材料分散液，不包含具有陰離子性官能基的陰離子性化合物。因此，使用基質聚合物或交聯劑時，亦不使用具有陰離子性官能基者。

【0029】本發明之導電性碳材料分散液的調製法並無特別限定，將導電性碳材料、陽離子性分散劑、溶劑，及視需要使用之基質聚合物、交聯劑等以任意順序混合來調製分散液即可。

此時，將混合物分散處理較佳，藉此處理，可使CNT

等之導電性碳材料的分散比例更佳提升。作為分散處理，為機械性處理，雖可舉例使用球磨機、珠磨機、噴射磨機等之濕式處理，或使用浴槽型或探針型之超音波振盪器之超音波處理，但特別以使用噴射磨機之濕式處理或超音波處理為宜。

分散處理之時間雖為任意，但以1分鐘至10小時左右較佳，5分鐘至5小時左右更佳。此時，亦可視需要施以加熱處理。

此外，使用基質聚合物等之任意成分時，此等在調製由陽離子性分散劑、導電性碳材料及溶劑而成之混合物後再添加亦可。

【0030】 本發明中之導電性碳材料分散液的固形分濃度雖無特別限定，但若考慮底塗層形成用等之用途，以20質量%以下較佳，10質量%以下更佳，5質量%以下再更佳。

又，其下限雖為任意，但由實用性之觀點來看，為0.1質量%以上較佳，0.5質量%以上更佳，1質量%以上再更佳。

此外，所謂固形分，係構成導電性碳材料分散液之溶劑以外之成分的總量。

【0031】 將以上所說明之導電性碳材料分散液塗佈於基材上，將此自然或加熱乾燥，藉此可製作導電性薄膜。此時，若使用能量儲存裝置之集電體作為基材，則可使製作之導電性薄膜作為底塗層發揮機能。

導電性薄膜之單位面積重量雖無特別限定，但若考慮使用底塗層時之裝置之內部電阻的減低等，則為 $5000\text{mg}/\text{m}^2$ 以下較佳， $1000\text{mg}/\text{m}^2$ 以下更佳， $500\text{mg}/\text{m}^2$ 以下再更佳， $300\text{mg}/\text{m}^2$ 以下進而佳。

另一方面，單位面積重量之下限雖無特別限定，但若考慮到確保底塗層之機能而再現性佳地得到優異特性之電池，則為 $1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上較佳， $5\text{mg}/\text{m}^2$ 以上更佳， $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以上再更佳， $15\text{mg}/\text{m}^2$ 以上進而佳。

【0032】此外，導電性薄膜之單位面積重量，係導電性薄膜之質量(mg)相對於導電性薄膜之面積(m^2)的比例，導電性薄膜形成圖型狀時，該面積僅為導電性薄膜之面積，不包含形成圖型狀之導電性薄膜之間所露出的基材的面積。

導電性薄膜之質量，例如，可自形成有導電性薄膜之基材切出適當大小的試驗片，測定其質量 W_0 ，之後，測定自試驗片剝離導電性薄膜後之質量 W_1 ，由其差(W_0-W_1)算出，或者，可預先測定基材之質量 W_2 ，之後，測定形成有導電性薄膜之基材的質量 W_3 ，由其差(W_3-W_2)算出。

作為剝離導電性薄膜的方法，可舉例例如使導電性薄膜浸漬於溶解或膨潤導電性薄膜的溶劑中，以布等擦掉導電性薄膜等之方法。

【0033】又，導電性薄膜之厚度，若考慮到減低所得裝置之內部電阻等，以 $1\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ 較佳， $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 更佳， $1\sim 500\text{nm}$ 再更佳。

導電性薄膜之膜厚，例如，可自形成有導電性薄膜之基材切出適當大小的試驗片，藉由將其以手弄裂等之手法使剖面露出，藉由掃描電子顯微鏡(SEM)等之顯微鏡觀察，由在剖面部分露出導電性薄膜的部分來求得。

【0034】此等之單位面積重量或膜厚，可以公知的方法來調整。例如，以塗佈形成導電性薄膜時，可改變導電性碳材料分散液之固形分濃度、塗佈次數、塗佈機之塗佈液投入口的間隙等來調整。

欲使單位面積重量或膜厚增多時，或提高固形分濃度，或增加塗佈次數，或使間隙加大。欲使單位面積重量或膜厚減少時，或降低固形分濃度，或減少塗佈次數，或使間隙減小。

【0035】集電體，可使用以往作為能量儲存裝置用電極之集電體所使用者。例如，雖可使用銅、鋁、鈦、不鏽鋼、鎳、金、銀及此等之合金，或碳材料、金屬氧化物、導電性高分子等，但運用超音波熔接等之熔接製作電極構造體時，使用由銅、鋁、鈦、不鏽鋼或此等之合金而成之金屬箔較佳。

集電體之厚度雖無特別限定，但本發明中為1~100 μ m較佳。

【0036】作為導電性碳材料分散液之塗佈方法，雖可舉例例如旋轉塗佈法、浸漬塗佈法、流動塗膜法、噴墨法、鑄塗法、噴霧塗佈法、棒塗佈法、凹版塗佈法、狹縫塗佈法、輥塗佈法、柔版印刷法、轉印印刷法、刷毛塗佈

法、刮刀塗佈法、氣刀塗佈法、模具塗佈法等，但由作業效率等之點來看，以噴墨法、鑄塗法、浸漬塗佈法、棒塗佈法、刮刀塗佈法、輥塗佈法、凹版塗佈法、柔版印刷法、噴霧塗佈法、模具塗佈法為宜。

加熱乾燥時的溫度雖亦為任意，但為 $50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 左右較佳， $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ 左右更佳。

【0037】本發明之能量儲存裝置用電極，可在上述導電性薄膜(底塗層)上，形成電極合材層來製作。

作為本發明中之能量儲存裝置，雖可舉例例如雙電層電容器、鋰二次電池、鋰離子二次電池、質子聚合物電池、鎳氫電池、鋁固態電容器、電解電容器、鉛蓄電池等之各種能量儲存裝置，但本發明之底塗箔，可特別適合使用於雙電層電容器、鋰離子二次電池。

此處，作為活性物質，可使用以往使用於能量儲存裝置用電極之各種活性物質。

例如，鋰二次電池或鋰離子二次電池之情形中，作為正極活性物質可使用可吸附、脫離鋰離子之硫族化物或含有鋰離子之硫族化物、聚陰離子系化合物、硫單體及其化合物等。

作為如此之可吸附脫離鋰離子之硫族化物，可舉例例如 FeS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_6 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 等。

作為含有鋰離子之硫族化物，可舉例例如 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMo_2O_4 、 LiV_3O_8 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ （惟，M表示選自Co、Mn、Ti、Cr、V、Al、

Sn、Pb及Zn中之至少1種以上的金屬元素， $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$)等。

作為聚陰離子系化合物，可舉例例如 LiFePO_4 等。

作為硫化化合物，可舉例例如 Li_2S 、紅胺酸等。

【0038】另一方面，作為構成上述負極之負極活性物質，可使用鹼金屬、鹼合金、選自吸存、釋放鋰離子之週期表4~15族的元素中之至少1種之單體、氧化物、硫化物、氮化物，或可逆性的吸存、釋放鋰離子的碳材料。

作為鹼金屬，可舉例Li、Na、K等，作為鹼金屬合金，可舉例例如Li-Al、Li-Mg、Li-Al-Ni、Na-Hg、Na-Zn等。

選自吸存釋放鋰離子之週期表4~15族的元素中之至少1種元素之單體，可舉例例如矽或錫、鋁、鋅、砷等。

作為同上的氧化物，可舉例例如錫矽氧化物(SnSiO_3)、鋰氧化鉍(Li_3BiO_4)、鋰氧化鋅(Li_2ZnO_2)、鋰氧化鈦($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、氧化鈦等。

作為同上的硫化物，可舉例鋰硫化鐵(Li_xFeS_2 ($0 \leq x \leq 3$))、鋰硫化銅(Li_xCuS ($0 \leq x \leq 3$))等。

作為同上的氮化物，可舉例含有鋰之過渡金屬氮化物，具體而言，可舉例 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Cu 、 $0 \leq x \leq 3$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$)、鋰鐵氮化物(Li_3FeN_4)等。

作為可逆性的吸存、釋放鋰離子的碳材料，可舉例石墨、碳黑、焦炭、玻璃狀碳、碳纖維、碳奈米管，或此等之燒結體等。

【0039】又，雙電層電容器之情形中，作為活性物質可使用碳質材料。

作為此碳質材料，可舉例活性碳等，可舉例例如將酚樹脂碳化後，進行賦活處理而得之活性碳。

【0040】電極合材層，可將合併以上所說明之活性物質與以下所說明之黏結劑聚合物及視需要之溶劑而製作之電極漿體，塗佈在底塗層上，進行自然或加熱乾燥來形成。

【0041】作為黏結劑聚合物，可由公知的材料適當地選擇使用，可舉例例如聚二氟亞乙烯(PVdF)、聚乙烯基吡咯啉酮、聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、二氟亞乙烯-六氟丙烯共聚物[P(VDF-HFP)]、二氟亞乙烯-氯化3氟乙烯共聚物[P(VDF-CTFE)]、聚乙烯醇、聚醯亞胺、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物、苯乙烯-丁二烯橡膠、羧基甲基纖維素(CMC)、聚丙烯酸(PAA)、聚苯胺等之導電性高分子等。

此外，黏結劑聚合物之添加量，相對於活性物質100質量份為0.1~20質量份，特別以1~10質量份較佳。

作為溶劑，可舉例上述分散液所例示之溶劑，雖可自該等之中視黏結劑之種類適當地選擇，但在PVdF等之非水溶性之黏結劑之情形中，NMP為適宜，在PAA等之水溶性之黏結劑之情形中，水為適宜。

【0042】此外，上述電極漿體，亦可包含導電材。作為導電材，可舉例例如碳黑、科琴黑、乙炔黑、碳晶鬚、

碳纖維、天然石墨、人造石墨、氧化鈦、氧化釔、鋁、鎳等。

【0043】作為電極漿體之塗佈方法，可舉例與上述之分散液相同的手法。

又，雖加熱乾燥時的溫度亦為任意，但以 $50\sim 400^{\circ}\text{C}$ 左右較佳， $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ 左右更佳。

【0044】電極，可視需要加壓。加壓法，雖可使用一般採用之方法，但特別以模壓法或輥壓法較佳。輥壓法中之加壓壓雖無特別限定，但為 $0.2\sim 3\text{ton/cm}$ 較佳。

【0045】本發明之能量儲存裝置，係具備上述能量儲存裝置用電極者，更具體而言，具備至少一對之正負極、隔在此等各極間的隔板，與電解質而構成，正負極之至少一者由上述能量儲存裝置用電極所構成。

此能量儲存裝置，由於有使用上述能量儲存裝置用電極作為電極為其特徵，其他裝置構成構件之隔板，或電解質等，可由公知的材料適當地選擇使用。

作為隔板，可舉例例如纖維素系隔板、聚烯烴系隔板等。

作為電解質，雖可為液體、固體之任一種，又可為水系、非水系之任一種，但本發明之能量儲存裝置用電極，在運用於使用非水系電解質之裝置之情形中亦可在實用上發揮充分的性能。

【0046】作為非水系電解質，可舉例將電解質鹽溶於非水系有機溶劑中而成的非水系電解液。

作為電解質鹽，可舉例4氟化硼酸鋰、6氟化磷酸鋰、過氯酸鋰、三氟甲磺酸鋰等之鋰鹽；四甲基銨六氟磷酸鹽、四乙基銨六氟磷酸鹽、四丙基銨六氟磷酸鹽、甲基三乙基銨六氟磷酸鹽、四乙基銨四氟硼酸鹽、四乙基銨過氯酸鹽等之4級銨鹽，鋰雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺、鋰雙(氟磺醯基)醯亞胺等之鋰醯亞胺等。

作為非水系有機溶劑，可舉例碳酸丙烯酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丁酯等之仲烷基碳酸酯；二甲基碳酸酯、甲基乙基碳酸酯、二乙基碳酸酯等之二烷基碳酸酯；乙腈等之腈類、二甲基甲醯胺等之醯胺類等。

【0047】能量儲存裝置之形態並無特別限定，可採用圓筒型、扁平捲繞方型、積層方型、硬幣型、扁平捲繞層合型、積層層合型等之以往公知的各種形態的電池。

適用於硬幣型時，將上述本發明之能量儲存裝置用電極打出指定之圓盤狀使用即可。

例如，鋰離子二次電池，可在硬幣型電池之墊圈與隔板熔接而成之蓋上設置一方的電極，在其上，疊上使電解液含浸而成之同形狀的隔板，再於其上，將電極合材層朝下疊上本發明之能量儲存裝置用電極，放上外殼與墊片，以硬幣型電池壓接機進行密封來製作。

【0048】適用於積層層合型時，使用在電極合材層形成於底塗層表面之一部分或全面而成的電極中以未形成電極合材層之部分(熔接部)與金屬片熔接而得之電極構造體即可。此外，以形成底塗層，且未形成電極合材層之部分

熔接時，集電體之一面之底塗層的單位面積重量定為較佳為 0.1g/m^2 以下，更佳為 0.09g/m^2 以下，再更佳為未達 0.05g/m^2 。

此時，構成電極構造體之電極雖可為一片亦可為複數片，但一般而言，正負極皆使用複數片。

用以形成正極之複數片的電極，與用以形成負極之複數片的電極一片一片交互重疊較佳，此時，正極與負極之間隔著上述隔板較佳。

金屬片，可於複數片之電極的最外側之電極的熔接部進行熔接，亦可複數片之電極之中，任意的鄰接之2片電極的熔接部間夾著金屬片進行熔接。

【0049】金屬片的材質，一般而言只要是使用於能量儲存裝置者便無特別限定，雖可舉例例如鎳、鋁、鈦、銅等之金屬；不鏽鋼、鎳合金、鋁合金、鈦合金、銅合金等之合金等，但若考慮熔接效率，以包含選自鋁、銅及鎳中至少1種之金屬所構成者較佳。

金屬片之形狀為箔狀較佳，其厚度為 $0.05\sim 1\text{mm}$ 左右較佳。

【0050】熔接方法，可使用用於金屬彼此熔接之公知的方法，作為其具體例，雖可舉例TIG熔接、點熔接、雷射熔接、超音波熔接等，但藉由超音波熔接接合電極與金屬片較佳。

作為超音波熔接之手法，可舉例例如將複數片電極配置於鐵砧與焊頭(HORN)之間，將金屬片配置於熔接部施

以超音波一次性熔接的手法，或電極彼此先熔接，之後，再將金屬片熔接的手法等。

本發明中，任一手法中，皆不僅金屬片與電極於上述熔接部被熔接，複數片電極彼此亦互相被超音波熔接。

熔接時的壓力、頻率、輸出、處理時間等並無特別限定，考慮使用之材料或底塗層的有無、單位面積重量等適當地設定即可。

將如上述所製作之電極構造體收納於層合包裝，注入上述電解液後，進行熱封藉此得到層合電池。

[實施例]

【0051】以下，雖舉出實施例及比較例更具體說明本發明，但本發明並不限定於下述實施例。

[1]導電性碳材料分散液之製造

[實施例 1-1]

混合陽離子性聚合物之 UNISENCE KHP10P (SENKA (股)製，固形分濃度：99質量%，單體組成：二氰二胺/二伸乙三胺) 0.5g與純水49g，進而於此之中混合導電性碳材料(NC7000，碳奈米管，Nanocyl公司製) 0.5g。相對於所得之混合物，使用探針型超音波照射裝置(Hielscher Ultrasonics公司製 UIP1000)，以500W施行10分鐘之超音波處理的結果，得到均勻的碳奈米管之分散液。

【0052】

[實施例 1-2]

將導電性碳材料變更為TC-2010 (碳奈米管，戶田工業(股)製)以外，與實施例 1-1同樣地調製分散液的結果，得到均勻的碳奈米管之分散液。

【 0053】**[實施例 1-3]**

將導電性碳材料變更為DENKA BLACK (碳黑，Denka(股)製)以外，與實施例 1-1同樣地調製分散液的結果，得到均勻的碳黑之分散液。

【 0054】**[實施例 1-4]**

將陽離子性分散劑變更為EPOMIN P-1000 (日本觸媒(股)製，固形分濃度：30質量%，單體組成：伸乙亞胺) 1.67g，純水變更為47.83g以外，與實施例 1-2同樣地調製分散液的結果，得到均勻的碳奈米管之分散液。

【 0055】**[實施例 1-5]**

將陽離子性分散劑變更為EPOMIN P-1000 (日本觸媒(股)製，固形分濃度：30質量%，單體組成：伸乙亞胺) 1.67g，純水變更為47.83g以外，與實施例 1-3同樣地調製分散液的結果，得到均勻的碳黑之分散液。

【 0056】**[比較例 1-1]**

將分散劑變更為中性聚合物之聚乙烯醇(東亞合成(股)

製，固形分濃度：100質量%，JF-17) 0.5g以外，與實施例 1-1同樣地調製分散液的結果，不均勻且殘留有凝集物。

【0057】

[比較例 1-2]

將分散劑變更為包含陰離子性聚合物之聚丙烯酸鈉 (PAA-Na)的水溶液即 Aron A-7195 (東亞合成(股)製，固形分濃度19質量%) 2.63g，純水變更為46.87g以外，與實施例 1-1同樣地調製分散液的結果，不均勻且殘留有凝集物。

【0058】

[比較例 1-3]

將分散劑變更為包含陰離子性聚合物之聚丙烯酸銨 (PAA-NH₄)的水溶液即 Aron A-30 (東亞合成(股))，固形分濃度31.6質量%) 1.58g，純水變更為47.92g以外，與實施例 1-1同樣地調製分散液的結果，不均勻且殘留有凝集物。

【0059】如上述，可知相對於使用本發明之陽離子性分散劑的實施例 1-1~1-5中，可製作均勻的導電性碳材料分散液，未使用陽離子性分散劑的比較例 1-1~1-3中殘留有凝集物，不能製作均勻的導電性碳材料分散液。

【符號說明】

【0060】

1：平行部

2：平行部之管外徑

3：收縮部

4：收縮部之管外徑

【發明申請專利範圍】 112年9月13日修正本**【第1項】**

一種導電性碳材料分散液，其特徵為包含導電性碳材料、不具有陰離子性官能基之陽離子性分散劑，及溶劑，且不包含陰離子性化合物，

其中前述陽離子性分散劑包含使用二氰二胺作為單體而成之陽離子性聚合物。

【第2項】

一種導電性碳材料分散液，其特徵為包含導電性碳材料、不具有陰離子性官能基之陽離子性分散劑，及溶劑，且不包含陰離子性化合物，

其中前述陽離子性分散劑包含使用二氰二胺及二伸乙三胺作為單體而成之陽離子性聚合物。

【第3項】

如請求項1或2之導電性碳材料分散液，其中前述導電性碳材料包含碳奈米管。

【第4項】

如請求項1或2之導電性碳材料分散液，其中前述溶劑包含水。

【第5項】

如請求項1或2之導電性碳材料分散液，其中固形分為20質量%以下。

【第6項】

如請求項5之導電性碳材料分散液，其中固形分為10

質量%以下。

【第7項】

如請求項6之導電性碳材料分散液，其中固形分為5質量%以下。

【第8項】

如請求項1或2之導電性碳材料分散液，其係底塗層形成用。

【第9項】

一種導電性薄膜，其係由如請求項1~7中任一項之導電性碳材料分散液而得。

【第10項】

如請求項9之導電性薄膜，其單位面積重量為 $5000\text{mg}/\text{m}^2$ 以下。

【第11項】

如請求項10之導電性薄膜，其單位面積重量為 $1000\text{mg}/\text{m}^2$ 以下。

【第12項】

如請求項11之導電性薄膜，其單位面積重量為 $500\text{mg}/\text{m}^2$ 以下。

【第13項】

如請求項12之導電性薄膜，其單位面積重量為 $300\text{mg}/\text{m}^2$ 以下。

【第14項】

一種能量儲存裝置之電極用複合集電體，其具備如請

求項 9~13 中任一項之導電性薄膜。

【第 15 項】

一種能量儲存裝置用電極，其具備如請求項 14 之能量儲存裝置之電極用複合集電體。

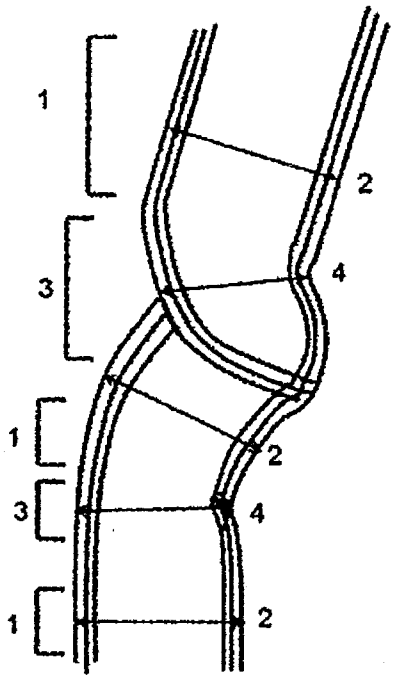
【第 16 項】

一種能量儲存裝置，其具備如請求項 15 之能量儲存裝置用電極。

【第 17 項】

如請求項 16 之能量儲存裝置，其係鋰離子二次電池。

【發明圖式】



【圖 1】