

(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
2022年6月30日(30.06.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/137977 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/1393* (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 4/1395* (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/043314
- (22) 国際出願日: 2021年11月26日(26.11.2021)
- (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 2020-213616 2020年12月23日(23.12.2020) JP
- (71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪府中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 福本 友祐 (FUKUMOTO Yusuke). 平野 暢宏 (HIRANO Nobuhiro). 杉森 仁徳 (SUGIMORI Masanori). 横山 友嗣 (YOKOYAMA Yuji).
- (74) 代理人: 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所 (YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目34番12号 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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,

(54) Title: ELECTRODE SLURRY CARBON NANOTUBE LIQUID DISPERSION, NEGATIVE ELECTRODE SLURRY, NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND METHOD FOR PRODUCING ELECTRODE SLURRY CARBON NANOTUBE LIQUID DISPERSION

(54) 発明の名称: 電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液、負極スラリー、非水電解質二次電池、及び、電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液の製造方法

(57) Abstract: Provided is an electrode slurry carbon nanotube liquid dispersion which improves charge/discharge cycle characteristics. An electrode slurry carbon nanotube liquid dispersion which is one aspect of the present disclosure and contains 0.1-1.5 mass% of carbon nanotubes, a dispersion medium, and carboxymethyl cellulose, the viscosity of which at 100s⁻¹ in a 3% aqueous solution is 2-200mPa·s, wherein: the carboxymethyl cellulose content constitutes 50-250 parts by mass relative to 100 parts by mass of carbon nanotubes; the viscosity at 100s⁻¹ is 50-200mPa·s in a state in which the carbon nanotubes are dispersed; and the particle distribution according to the laser diffraction method exhibits a D10 of 0.3-1.0µm, a D50 of 3-10µm and a D90 of 60µm or less in a state in which the carbon nanotubes are dispersed.

(57) 要約: 充放電サイクル特性を向上させる電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液を提供する。本開示の一態様である電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液は、0.1~1.5質量%のカーボンナノチューブと、分散媒と、3%水溶液の100s⁻¹における粘度が2~200mPa·sであるカルボキシメチルセルロースとを含み、カルボキシメチルセルロースの含有量は、カーボンナノチューブ100質量部に対して50~250質量部であり、カーボンナノチューブが分散した状態において、100s⁻¹における粘度が、50~200mPa·sであり、カーボンナノチューブが分散した状態において、レーザー回折法による粒度分布は、D10が0.3~1.0µmであり、D50が3~10µmであり、D90が60µm以下である。



WO 2022/137977 A1

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)）

明 細 書

発明の名称：

電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液、負極スラリー、非水電解質二次電池、及び、電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液、負極スラリー、非水電解質二次電池、及び、電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池の電極に含まれる導電剤として、カーボンナノチューブが注目されている。カーボンナノチューブは、アセチレンブラック等の従来の導電剤に比べて、少ない含有量で導電性を大きく向上できる。しかし、カーボンナノチューブは凝集し易いため、分散性に課題がある。

[0003] 特許文献1には、カーボンナノチューブと部分水素化ニトリルゴムの所定量を分散媒に含み、カーボンナノチューブの分散粒径が特定された電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液が開示されている。また、特許文献1には、この電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液を用いて作製した正極及び負極を含む二次電池は、直流内部抵抗（DCIR）を小さくできると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第6633654号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らは、電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液中のカーボンナノチューブの分散性を向上させるには、粘度が非常に重要な因子となるこ

とを見出した。特許文献1に記載の技術は、電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液の粘度については考慮されておらず、未だ改善の余地がある。電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液中のカーボンナノチューブの分散性を向上させて均一な合剤層を有する電極を作製することで、当該電極を用いた二次電池では、充放電の繰り返しによる電池容量の低下を抑制することができる。

[0006] そこで、本開示の目的は、充放電サイクル特性を向上させる電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示の一態様である電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液は、0.1～1.5質量%のカーボンナノチューブと、分散媒と、3%水溶液の100s⁻¹における粘度が2～200mPa・sであるカルボキシメチルセルロースとを含み、カルボキシメチルセルロースの含有量は、カーボンナノチューブ100質量部に対して50～250質量部であり、カーボンナノチューブが分散した状態において、100s⁻¹における粘度が、50～200mPa・sであり、カーボンナノチューブが分散した状態において、レーザー回折法による粒度分布は、D10が0.3～1.0μmであり、D50が3～10μmであり、D90が60μm以下であることを特徴とする。

[0008] 本開示の一形態である負極スラリーは、上記の電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液と、炭素系負極活物質と、Si含有負極活物質とを含むことを特徴とする。

[0009] 本開示の一形態である非水電解質二次電池は、上記の負極スラリーを用いて作製した負極を備えることを特徴とする。

[0010] 本開示の一形態である電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液の製造方法は、0.1～1.5質量%のカーボンナノチューブと、分散媒と、3%水溶液の100s⁻¹における粘度が2～200mPa・sであるカルボキシメチルセルロースとを混合して混合液を作製する混合ステップと、混合液に含まれるカーボンナノチューブを分散させる分散ステップとを含み、分散ステ

ップにおいて、高圧ホモジナイザーを用いることを特徴とする。

発明の効果

[0011] 本開示に係る電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液を用いることで、電池の充放電サイクル特性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実施形態の一例である電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液を含む電極スラリーを用いて作製した電極の断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明者らが鋭意検討した結果、所定の粒度分布を有するカーボンナノチューブ（CNT）と、3%水溶液の 100s^{-1} における粘度が $2\sim 200\text{mPa}\cdot\text{s}$ であるカルボキシメチルセルロース（CMC）とを、一定の割合で含有する電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液を用いることで、電池の容量維持率が向上することを見出した。カーボンナノチューブの分散性を向上させた電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液を用いて合剤層を形成することで、合剤層の均一性が高まり、電池の充放電サイクル特性が向上すると推察される。3%水溶液の 100s^{-1} における粘度が $2\sim 200\text{mPa}\cdot\text{s}$ であるCMCは、分子量が小さい。これにより、電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液に同量の分子量が大きいCMCを添加する場合に比べて、当該分散液中での分子の個数を多くすることができるので、CNTのようなナノ材料を効果的に分散させることができる。また、本発明者らは、電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液の製造方法において、高圧ホモジナイザーを使用することで、他の装置を使用した場合に比べて、効率的にCNTを分散させることができることを見出した。

[0014] 以下、本開示に係る電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液、当該電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液を含む負極スラリー、及び、当該負極スラリーを用いて作製した負極を備える非水電解質二次電池、並びに、電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液の製造方法の実施形態について詳細に説明する。以下で説明する実施形態はあくまでも一例であって、本開

示は以下の実施形態に限定されない。また、実施形態の説明で参照する図面は模式的に記載されたものであり、図面に描画された構成要素の寸法比率などは以下の説明を参酌して判断されるべきである。

[0015] [非水電解質二次電池]

本開示に係る非水電解質二次電池は、例えば、リチウムイオン二次電池である。非水電解質二次電池の電池ケースは、円形、角形、コイン形等の金属で構成されていてもよく、金属層及び樹脂層を含むラミネートシートで構成されていてもよい。非水電解質二次電池は、電池ケースの中に、例えば、電極体と、非水電解質とを含んでいる。電極体は、正極と負極とがセパレータを介して巻回された巻回型であってもよいし、複数の正極と複数の負極がセパレータを介して交互に1枚ずつ積層されてなる積層型であってもよい。非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水溶媒としては、例えば、エステル類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、及びこれらの2種以上の混合溶媒を用いることができる。非水溶媒は、これら溶媒の水素の少なくとも一部をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を含んでいる。電解質塩には、例えば、 $LiPF_6$ 等のリチウム塩が用いられる。

[0016] 図1は、実施形態の一例である電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液を含む電極スラリーを用いて作製した電極の断面図である。電極10は、芯材11と、芯材11の表面に積層された電極合剤層12とを含む。図1に示すように、電極10は、芯材11の両面に電極合剤層12を備えてもよい。電極10は、巻回型電極体を構成する長尺状の電極であってもよく、積層型電極体を構成する矩形状の電極であってもよい。なお、電極10は、非水電解質二次電池の正極、負極、又は両方に適用できる。非水電解質二次電池は、後述する電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液を含む負極スラリーを用いて作製した負極を備えることが好ましい。なお、以下では、電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液を含む負極スラリーを用いて作製した負極を例に挙げて説明するが、電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液

を含む正極スラリーを用いて正極を作製してもよい。

[0017] 芯材11には、金属箔や、表面に金属層が形成されたフィルム等を用いることができる。芯材11の厚みは、例えば5~20 μm である。正極の場合、芯材11には、アルミニウムを主成分とする金属箔を用いることができる。負極の場合は、銅を主成分とする金属箔を用いることができる。本明細書において、主成分とは、最も質量比率が高い構成成分を意味する。芯材11は、実質的にアルミニウム100%のアルミニウム箔であってもよく、実質的に銅100%の銅箔であってもよい。

[0018] 電極合剤層12は、例えば、活物質、カーボンナノチューブ(CNT)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、結着剤等を含む。電極合剤層12の厚みは、例えば、30~200 μm であり、好ましくは50~150 μm である。なお、電極合剤層12は、カーボンナノチューブ以外の導電剤として、カーボンブラック(CB)、アセチレンブラック(AB)、ケッチェンブラック等の炭素材料を含んでもよい。

[0019] 電極合剤層12に含まれる正極の活物質(正極活物質)としては、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。リチウム遷移金属複合酸化物に含有される金属元素としては、Ni、Co、Mn、Al、B、Mg、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Sr、Zr、Nb、In、Sn、Ta、W等が挙げられる。中でも、Ni、Co、Mnの少なくとも1種を含有することが好ましい。電極合剤層12に含まれる負極の活物質(負極活物質)としては、例えば、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、塊状人造黒鉛(MAG)、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ(MCMB)等の人造黒鉛などの炭素系活物質や、リチウムと合金化するSi系活物質等が挙げられる。Si系活物質としては、例えば、 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)で表されるSi含有化合物(以下、 SiO という)、又は $\text{Li}_{2y}\text{SiO}_{(2+y)}$ ($0 < y < 2$)で表されるリチウムシリケート相中にSiの微粒子が分散したSi含有化合物(以下、LSXという)が挙げられる。活物質は、電極合剤層12の主成分であり、電極合剤層12における活物質の含有率

は、好適には85～99質量%であり、より好適には90～99質量%である。

[0020] 電極合剤層12に含まれるカーボンナノチューブ(CNT)としては、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)と多層カーボンナノチューブ(MWCNT)が挙げられる。負極合剤層に含まれるCNTは、SWCNTであることが好ましく、MWCNTが含まれてもよい。正極合剤層に含まれるCNTは、Coを含む触媒により合成されたCNTが好ましく、その中ではMWCNTが好ましい。正極合剤層は、SWCNTを含んでいてもよい。SWCNTは、例えば、直径が0.4～5.0nmで、長さが5.0～20 μ mである。ここで、SWCNTの直径は、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて10本のCNTの直径を測定し、それらの平均値から算出される。また、CNTの長さは、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて10本のCNTの長さを測定し、それらの平均値から算出される。

[0021] 電極合剤層12に含まれるカルボキシメチルセルロース(CMC)は、後述するように、電極スラリーにおいて粘度調整増粘剤として機能する。また、CMCは、結着剤として機能してもよい。CMCとしては、例えばカルボキシメチルセルロースナトリウム塩、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩が挙げられる。

[0022] 電極合剤層12に含まれるCMC以外の結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)等のフッ素樹脂、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィン、スチレンブタジエンゴム(SBR)又はその変性体、などが例示できる。正極合剤層は、例えば、PVdFを含んでもよく、負極合剤層は、例えば、SBR又はその変性体を含んでもよい。

[0023] 電極10は、例えば、活物質、CNT、CMC、結着剤等を含む電極スラリーを芯材11上に塗布、乾燥して電極合剤層12を形成した後、この電極合剤層12を圧延することにより作製できる。

[0024] 負極スラリーは、後述する電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液と

、炭素系負極活物質と、Si系負極活物質とを含むことが好ましい。負極スラリーは、さらに、SBR又はその変性体を含んでもよい。

[0025] 次に、実施形態の一例である電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液、及びその作製方法について説明する。

[0026] [電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液]

電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液は、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)と、分散媒と、カルボキシメチルセルロース(CMC)とを含む。当該電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液は、後述するように、所定の粒度分布を有するSWCNTと、所定の粘度を有するCMCとを、一定の割合で含有する。これにより、合剤層の均一性が高まり、電池の充放電サイクル特性が向上する。分散媒は、例えば、イオン交換水、蒸留水等の水である。

[0027] 電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液におけるSWCNTの含有率は、0.1~1.5質量%であり、0.2~1.0質量%であることが好ましく、0.3~0.5質量%であることがより好ましい。SWCNTは、例えば、直径が0.4~5.0nmで、長さが5.0~20 μ mである。

[0028] CMCは、3%水溶液の100s⁻¹における粘度が2~200mPa·sである。CMCを水に溶解させて3%水溶液を作製し、この水溶液について、レオメータを用いて25℃で0.1~1000s⁻¹まで測定を行うことで、100s⁻¹における粘度を求めることができる。レオメータは、例えば、アントンパール社製MCR102を用いることができる。後述する電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液の粘度についても同様に測定できる。

[0029] 電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液におけるCMCの含有量は、SWCNT100質量部に対して、50~250質量部であり、100~200質量部であることが好ましく、120~180質量部であることがより好ましい。

[0030] 電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液の100s⁻¹における粘度は、SWCNTが分散した状態において、50~200mPa·sであり、60

～180 mPa・sであることが好ましく、70～150 mPa・sであることがより好ましい。

[0031] 電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液のレーザー回折法による粒度分布は、単層カーボンナノチューブ（SWCNT）が分散した状態において、D10が0.3～1.0 μmであり、D50が3～10 μmであり、D90が60 μm以下である。D90は、例えば、20 μm以上である。D10、D50、D90は、各々、体積基準の粒度分布において頻度の累積が粒径の小さい方から10%、50%、90%となる粒径を意味する。電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液の粒度分布は、レーザー回折式の粒度分布測定装置（例えば、マイクロトラック・ベル株式会社製、MT3000II）を用いて測定できる。

[0032] [電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液の製造方法]

電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液の製造方法は、0.1～1.5質量%の単層カーボンナノチューブ（SWCNT）と、分散媒と、3%水溶液の100 s⁻¹における粘度が2～200 mPa・sであるカルボキシメチルセルロース（CMC）とを混合して混合液を作製する混合ステップと、混合液に含まれるSWCNTを分散させる分散ステップとを含む。混合ステップで混合するSWCNTの平均長さは、例えば、0.1～200 μmである。

[0033] 混合ステップにおいては、例えば、インラインミキサー等を用いて、SWCNTにCMCを吸着させつつ、混合液を作製する。SWCNTにCMCが吸着することで、SWCNTの再凝集が抑制できる。インラインミキサーは、例えば、IKA社製magicLABを用いることができる。

[0034] 分散ステップにおいては、高圧ホモジナイザーを用いる。これにより、混合液に含まれるSWCNTをほぐして分散させ、電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液を作製することができる。高圧ホモジナイザーは、ビーズミルや超音波分散装置に比べて効率的にSWCNTをほぐして分散させることができる。高圧ホモジナイザーとしては、バルブ式、ノズル式のいずれも

使用でき、また、ノズル式とバルブ式の複合型も使用できる。ノズル式に比べて詰まりが発生しづらいため、バルブ式が好ましい。バルブ式高圧ホモジナイザーとしては、例えば、三丸機械工業社製エコライザーラボ02を用いることができる。高圧ホモジナイザーにおいては、流量、圧力等を調整することで、SWCNTの分散状態を変化させることができる。また、高圧ホモジナイザーに混合液を複数回通過させることで、SWCNTの分散性を向上させることができる。ここで、SWCNTの分散性が向上するとは、単層カーボンナノチューブ（SWCNT）の粒度分布が、D10で0.3~1.0 μm 、D50で3~10 μm 、D90で60 μm 以下の範囲を満たすようになることを意味する。なお、高圧ホモジナイザーに混合液を通過させる回数が多過ぎると、SWCNTの分散性が悪くなる、即ち、D10、D50、及びD90のいずれか1つ以上が上記の範囲外になる場合がある。

実施例 1

[0035] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0036] <実施例 1>

[電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液の作製]

直径1.6 nm、平均長さ15 μm の単層カーボンナノチューブ（SWCNT）と、3%水溶液の100 s^{-1} における粘度が6.7 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ であるカルボキシメチルセルロース（CMC）と、水とを0.4:0.6:99の質量比で、インラインミキサー（IKA magicLAB）を用いて混合して混合液を作製した（混合ステップ）。さらに、当該混合液を、バルブ式高圧ホモジナイザー（三丸機械工業 エコライザーラボ02）を用いて、流量14 L/h、圧力80 Paで5回処理して電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液を作製した（分散ステップ）。当該電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液は、SWCNTが分散した状態において、100 s^{-1} における粘度が、114.5 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ であり、レーザー回折法による粒度分布が、D10で0.982 μm 、D50で8.78 μm であり、D90が54.9

3 μm であった。

[0037] [負極スラリーの作製]

黒鉛と、 SiO_2 と、 LSX とを、95 : 3 : 2の質量比で混合したものを負極活物質として用いた。負極活物質 : 電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液 : CMC : ポリアクリル酸リチウム : スチレンブタジエンゴム (SBR) の固形分での質量比が、100 : 0.02 : 1 : 1 : 0.4となるようにこれらを混合して、負極スラリーを調製した。

[0038] [負極の作製]

負極スラリーを銅箔からなる負極芯材の両面にダイコート法により塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延ローラにより圧延し、所定の電極サイズに切断して、負極を作製した。なお、負極には、負極リードを接続するための負極芯材露出部を、幅方向一端部に設けた。

[0039] [正極の作製]

88質量%のNiを含有するNCA (Ni-Al-Co) 系のリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた。多層カーボンナノチューブ (MWCNT) と、ポリビニルピロリドン (PVP) と、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) とを含む正極スラリー用カーボンナノチューブ分散液を準備した。NMPに、正極活物質 : 正極スラリー用カーボンナノチューブ分散液 : ポリフッ化ビニリデン (PVdF) の固形分での質量比が、100 : 0.4 : 0.8となるようにこれらを混合して、正極スラリーを調製した。次に、当該正極スラリーをアルミニウム箔からなる正極芯材の両面にダイコート法により塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延ローラにより圧延し、所定の電極サイズに切断して、正極を作製した。なお、正極には、正極リードを接続するための正極芯材露出部を、幅方向一端部に設けた。

[0040] [非水電解質の調製]

エチレンカーボネート (EC) と、エチルメチルカーボネート (EMC) と、ジメチルカーボネート (DMC) とを、3 : 3 : 4の体積比で混合した。当該混合溶媒に対して、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を1.2モ

ル／リットルの濃度となるように溶解させて、非水電解質を調製した。

[0041] [試験セルの作製]

上記正極の露出部に正極リードを、上記負極の露出部に負極リードをそれぞれ取り付け、ポリオレフィン製のセパレータを介して正極と負極を渦巻き状に巻回した後、径方向にプレス成形して扁平状の巻回型電極体を作製した。この電極体をアルミラミネートシートで構成される外装体内に収容し、上記非水電解質を注入した後、外装体の開口部を封止して試験セル（電池容量：400mAh）を得た。

[0042] [容量維持率の評価]

上記試験セルについて、下記サイクル試験を行なった。サイクル試験の1サイクル目の放電容量と、200サイクル目の放電容量を求め、下記式により容量維持率を算出した。

容量維持率（％）＝（200サイクル目放電容量÷1サイクル目放電容量）×100

<サイクル試験>

試験セルを、25℃の温度環境下、0.5Cの定電流で電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電を行い、4.2Vで電流値が0.05Cになるまで定電圧充電を行った後、0.7Cの定電流で電池電圧が2.5Vになるまで定電流放電を行い、これを1サイクルとした。1サイクル終わる毎に10分間の休止を挟みつつ、200サイクル繰り返した。

[0043] <実施例2>

電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液の作製の分散ステップにおいて、処理回数を10回に変更したこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、測定・評価を行った。

[0044] <実施例3>

電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液の作製の分散ステップにおいて、処理回数を40回に変更したこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、測定・評価を行った。

[0045] <実施例4>

電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液の作製の分散ステップにおいて、処理回数を80回に変更したこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、測定・評価を行った。

[0046] <実施例5>

電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液の作製において、CMCを3%水溶液の 100s^{-1} における粘度が $21.4\text{mPa}\cdot\text{s}$ のものに変更したこと以外は、実施例2と同様にして試験セルを作製し、測定・評価を行った。

[0047] <比較例1>

電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液の作製において、CMCを3%水溶液の 100s^{-1} における粘度が $901\text{mPa}\cdot\text{s}$ のものに変更したこと以外は、実施例2と同様にして試験セルを作製し、測定・評価を行った。

[0048] <比較例2>

電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液の作製において、CMCを3%水溶液の 100s^{-1} における粘度が $1615\text{mPa}\cdot\text{s}$ のものに変更したこと以外は、実施例2と同様にして試験セルを作製し、測定・評価を行った。

[0049] <比較例3>

電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液の作製の分散ステップにおいて、処理回数を120回に変更したこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、測定・評価を行った。

[0050] <比較例4>

電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液の作製の分散ステップにおいて、処理回数を150回に変更したこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、測定・評価を行った。

[0051] <比較例5>

電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液の作製の分散ステップにおいて、ビーズミル(WAB社製DYNOMILL)を用いて、ビーズ径 $0.65\mu\text{m}$ 、ディスク周速 $14\text{m}/\text{秒}$ の設定で、実施例2と同じ流量(14L

／h)、同じ回数(10回)だけ分散液を処理したこと以外は、実施例2と同様にして試験セルを作製し、測定・評価を行った。

[0052] <比較例6>

電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液の作製の分散ステップにおいて、超音波分散装置(ソニックテクノロジー社製GSD600RAT)を用いて、出力600Wの設定で、実施例2と同じ流量(14L/h)、同じ回数(10回)だけ分散液を処理したこと以外は、実施例2と同様にして試験セルを作製し、測定・評価を行った。

[0053] 表1に、実施例及び比較例における容量維持率の評価結果を記載する。実施例2~6及び比較例1~6の容量維持率は、実施例1の容量維持率を100としたときの相対値で示す。また、表1には、電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液に含まれるCMCの粘度・濃度及びCNTの濃度、分散ステップで用いた装置、電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液の粘度、電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液におけるSWCNTの粒度分布を併せて記載する。

[0054] [表1]

	電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液							評価結果	
	原料			分散装置	粒度分布 [μm]			粘度 [mPa・s]	容量維持率
	CMC		SWCNT		D10	D50	D90		
	粘度 [mPa・s]	濃度 [質量%]	濃度 [質量%]						
実施例1	6.7	0.6	0.4	高圧ホモジナイザー	0.982	8.78	54.93	114.5	100
実施例2	6.7	0.6	0.4	高圧ホモジナイザー	0.354	6.56	34.09	89.7	100.2
実施例3	6.7	0.6	0.4	高圧ホモジナイザー	0.326	6.37	21.28	81.0	99.2
実施例4	6.7	0.6	0.4	高圧ホモジナイザー	0.469	9.43	56.98	72.5	99.7
実施例5	21.4	0.6	0.4	高圧ホモジナイザー	0.616	4.54	57.79	144.1	100.1
比較例1	901	0.6	0.4	高圧ホモジナイザー	5.261	16.85	64.96	317.5	98.0
比較例2	1615	0.6	0.4	高圧ホモジナイザー	4.988	15.86	69.45	435.2	97.5
比較例3	6.7	0.6	0.4	高圧ホモジナイザー	0.348	3.31	49.16	49.2	97.9
比較例4	6.7	0.6	0.4	高圧ホモジナイザー	0.353	1.02	3.71	29.4	97.4
比較例5	6.7	0.6	0.4	ビーズミル	3.684	9.43	21.17	232.3	98.0
比較例6	6.7	0.6	0.4	超音波分散装置	6.488	16.39	59.03	77.6	97.9

[0055] 実施例1~5の試験セルは、いずれも、所定の条件を満たす電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液を用いて作製した負極を有する。これにより、実施例1~5の試験セルは、比較例1~6の試験セルと比較して、電池の充放電サイクル特性を向上させることができる。

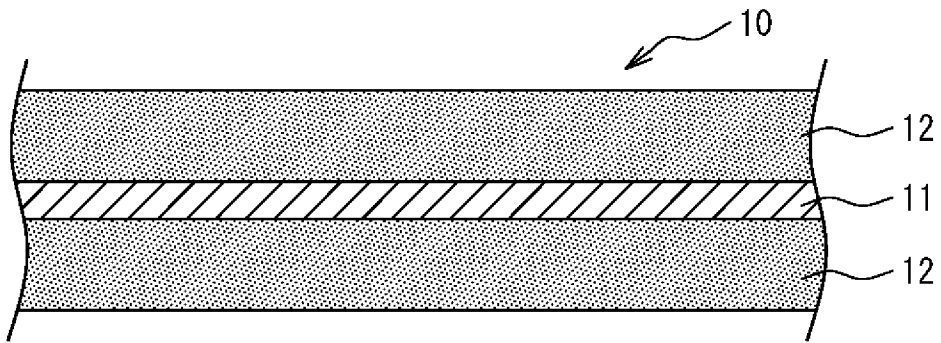
符号の説明

[0056] 1 0 電極、1 1 芯材、1 2 電極合剤層

請求の範囲

- [請求項1] 0.1～1.5質量%のカーボンナノチューブと、分散媒と、3%水溶液の 100s^{-1} における粘度が $2\sim 200\text{mPa}\cdot\text{s}$ であるカルボキシメチルセルロースとを含み、前記カルボキシメチルセルロースの含有量は、前記カーボンナノチューブ100質量部に対して、50～250質量部であり、前記カーボンナノチューブが分散した状態において、 100s^{-1} における粘度が、 $50\sim 200\text{mPa}\cdot\text{s}$ であり、前記カーボンナノチューブが分散した状態において、レーザー回折法による粒度分布は、 D_{10} が $0.3\sim 1.0\mu\text{m}$ であり、 D_{50} が $3\sim 10\mu\text{m}$ であり、 D_{90} が $60\mu\text{m}$ 以下である、電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液。
- [請求項2] 請求項1に記載の電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液と、炭素系負極活物質と、Si系負極活物質とを含む負極スラリー。
- [請求項3] 請求項2に記載の負極スラリーを用いて作製した負極を備える、非水電解質二次電池。
- [請求項4] 0.1～1.5質量%のカーボンナノチューブと、分散媒と、3%水溶液の 100s^{-1} における粘度が $2\sim 200\text{mPa}\cdot\text{s}$ であるカルボキシメチルセルロースとを混合して混合液を作製する混合ステップと、前記混合液に含まれるカーボンナノチューブを分散させる分散ステップとを含み、前記分散ステップにおいて、高圧ホモジナイザーを用いる、電極スラリー用カーボンナノチューブ分散液の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/043314

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/13</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/133</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/134</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/1393</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/1395</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i		
FI: H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M4/133; H01M4/134; H01M4/1393; H01M4/1395		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/13; H01M4/133; H01M4/134; H01M4/1393; H01M4/1395; 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.
A	JP 2016-139548 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 04 August 2016 (2016-08-04) paragraphs [0070], [0103]	1-4
A	WO 2014/077252 A1 (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) 22 May 2014 (2014-05-22) paragraph [0014]	1-4
A	JP 2020-189770 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 26 November 2020 (2020-11-26) paragraphs [0009], [0142], [0191], [0196]-[0197]	1-4
P, A	JP 2021-057560 A (HOKUETSU CORP. CO., LTD.) 08 April 2021 (2021-04-08)	1-4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 14 January 2022		Date of mailing of the international search report 25 January 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/JP2021/043314

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2016-139548 A	04 August 2016	(Family: none)	
WO 2014/077252 A1	22 May 2014	TW 201431602 A	
JP 2020-189770 A	26 November 2020	(Family: none)	
JP 2021-057560 A	08 April 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/1393(2010.01)i; H01M 4/1395(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i FI: H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M4/133; H01M4/134; H01M4/1393; H01M4/1395		
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）） H01M4/13; H01M4/133; H01M4/134; H01M4/1393; H01M4/1395; 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
A	JP 2016-139548 A（日立化成株式会社）04.08.2016（2016 - 08 - 04） [0070], [0103]	1-4
A	WO 2014/077252 A1（保土谷化学工業株式会社）22.05.2014（2014 - 05 - 22） [0014]	1-4
A	JP 2020-189770 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）26.11.2020（2020 - 11 - 26） [0009], [0142], [0191], [0196]-[0197]	1-4
P, A	JP 2021-057560 A（北越コーポレーション株式会社）08.04.2021（2021 - 04 - 08）	1-4
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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	
14.01.2022	25.01.2022	
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） 上野 文城 4X 1780 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

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/JP2021/043314

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-139548 A	04.08.2016	(ファミリーなし)	
WO 2014/077252 A1	22.05.2014	TW 201431602 A	
JP 2020-189770 A	26.11.2020	(ファミリーなし)	
JP 2021-057560 A	08.04.2021	(ファミリーなし)	