

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年11月2日(02.11.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/210466 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 1/24 (2006.01) *H01M 4/1391* (2010.01)
C01B 32/174 (2017.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/015667

(22) 国際出願日: 2023年4月19日(19.04.2023)

(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 2022-074584 2022年4月28日(28.04.2022) 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 大阪府大阪市中心区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 昌原 鎬 (MASAHARA Koh). 原田 朋宏 (HARADA Tomohiro). 宇賀 洋一郎 (UKA Youichirou). 黒田 孝亮 (KURODA Kosuke). 吉成 梨乃 (YOSHINARI Rina).

(74) 代理人: 弁理士法人 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,

KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** CONDUCTIVE MATERIAL LIQUID DISPERSION, POSITIVE ELECTRODE SLURRY, METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, POSITIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 導電材分散液、正極スラリー、非水電解質二次電池用正極の製造方法、非水電解質二次電池用正極、および非水電解質二次電池

(57) **Abstract:** This conductive material liquid dispersion which is an example of an embodiment contains a conductive material, a dispersant, and an aprotic polar solvent. The conductive material has carbon nanotubes as a main component, and the dispersant contains nitrile rubber. The volume-based median diameter of the conductive material in a state dispersed in the polar solvent is less than 3 μm .

(57) 要約: 実施形態の一例である導電材分散液は、導電材と、分散剤と、非プロトン性の極性溶媒とを含む。導電材は、カーボンナノチューブを主成分とし、分散剤は、ニトリル系ゴムを含む。極性溶媒中に分散した状態の導電材の体積基準のメジアン径は、3 μm 未満である。



WO 2023/210466 A1

明 細 書

発明の名称：

導電材分散液、正極スラリー、非水電解質二次電池用正極の製造方法、非水電解質二次電池用正極、および非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、導電材分散液、当該導電材分散液を含む正極スラリー、当該正極スラリーを用いた非水電解質二次電池用正極の製造方法、当該正極スラリーを用いて作製された非水電解質二次電池用正極、および当該正極を含む非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、リチウムイオン電池等の非水電解質二次電池は、各種電子機器、車載用途など、高耐久性と高エネルギー密度を必要とする用途に広く用いられている。電池の高耐久化、高エネルギー密度化を実現するためには、電池の直流抵抗（DCIR）を低くすることが重要である。非水電解質二次電池の主要構成要素である電極は、これらの性能に大きく影響するため、電極について多くの検討が行われてきた。

[0003] 電極、特に正極には、一般的に、極板内で導電パスを形成するために導電材が含有されている。電極は、活物質、結着剤、および導電材を含むスラリーを金属箔等の芯材上に塗布し、塗膜を圧縮して芯材の両面に合材層を形成することにより製造されるが、当該スラリーは、導電材が予め分散された導電材分散液を用いて調製される。そして、導電材分散液の性能が、最終的に得られる電極のDCIRに大きく影響することが分かっている。

[0004] このため、導電材分散液についても多くの検討が行われてきた。例えば、特許文献1には、導電材として、カーボンナノチューブ（CNT）を用いた導電材分散液が開示されている。特許文献1の分散液は、CNTの粒度分布のD50が3～10 μ mであることを特徴とする。特許文献1には、当該分散液を用いて電極を作製することにより、電池の充電深度（SOC）が50

%である場合にDCIRが低くなることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表2018-522803号公報

発明の概要

[0006] 特許文献1に開示されるように、電極にCNTを添加することにより、DCIRの低減効果が期待される。一方、本発明者らの検討の結果、特許文献1の分散液を用いて電極を作製した場合、SOCが50%の状態ではDCIRを低減できるものの、SOCが10%のような低SOCの状態ではDCIRの低減効果が得られない、若しくはかえってDCIRが上昇することが分かった。電池の高い放電容量維持率を確保するためには、低SOC時のDCIRを低くすることが重要である。

[0007] 本開示に係る導電材分散液は、導電材と、分散剤と、非プロトン性の極性溶媒とを含む導電材分散液であって、導電材は、カーボンナノチューブを主成分とし、分散剤は、ニトリル系ゴムを含み、極性溶媒中に分散した状態の導電材の体積基準のメジアン径が3 μ m未満であることを特徴とする。

[0008] 本開示に係る非水電解質二次電池用の正極スラリーは、上記導電材分散液と、リチウム含有遷移金属酸化物とを含む。

[0009] 本開示に係る非水電解質二次電池用正極の製造方法は、正極スラリーを用いた非水電解質二次電池用正極の製造方法であって、正極スラリーを正極芯材の表面に塗布し、塗膜を乾燥して正極合材層を形成する。

[0010] 本開示に係る導電材分散液によれば、低SOC時においてもDCIRが低く抑えられた非水電解質二次電池を実現できる。特に、本開示に係る導電材分散液を用いて製造された正極を備える非水電解質二次電池は、SOCが50%のときだけでなく、SOCが10%のような低SOC時においてもDCIRを低く抑えることができ、高い放電容量維持率を有する。

発明を実施するための形態

[0011] 上記のように、電池の高耐久化、高エネルギー密度化を実現するためには、電池の直流抵抗（DCIR）を低く抑えることが重要である。特に、SOCが10%のような低SOC時においても低いDCIRを確保できなければ、高い放電容量維持率を実現することは難しい。このため、低SOCの状態ではDCIRが上昇する特許文献1の導電材分散液は、電池の高耐久化の観点から未だ改良の余地がある。

[0012] 本発明者らの検討の結果、導電材分散液中の導電材（CNT）の体積基準のメジアン径が3 μm 以上である場合、SOCが50%の状態ではDCIRを低減できるものの、低SOCの状態ではDCIRが大きく上昇することが判明した。そして、当該メジアン径が3 μm 未満に制御された導電材分散液を用いることにより、低SOC時においても電池のDCIRを効果的に低減できることを突き止めた。また、導電材分散液において、CNTのメジアン径を3 μm 未満に制御しても、ニトリル系ゴムが含まれていない場合、DCIRの低減効果が得られないことが分かった。

[0013] 即ち、導電材の主成分がCNTである導電材分散液において、分散剤としてニトリル系ゴムを含み、極性溶媒中に分散した状態の導電材（CNT）の体積基準のメジアン径を3 μm 未満に制御する必要がある。この場合、CNTの良好な分散状態が電極の製造時まで安定に維持されと考えられ、当該分散液を用いて製造された非水電解質二次電池のDCIRを特異的に低減することができる。

[0014] 以下、本開示に係る導電材分散液、正極スラリー、および正極の製造方法について、また本開示に係る導電材分散液を用いて製造された正極および非水電解質二次電池の実施形態の一例について詳細に説明する。なお、以下で説明する複数の実施形態および変形例を選択的に組み合わせる構成は本開示に含まれている。

[0015] [非水電解質二次電池]

非水電解質二次電池は、電極と、非水電解質と、電極および非水電解質を収容する外装体とを備える。外装体は、例えば、有底円筒形状の金属製の外

装缶である。外装缶の開口部には、ガスケットを介して封口体に取り付けられる。なお、本開示に係る非水電解質二次電池は、円筒形の外装缶を備えた円筒形電池に限定されず、角形の外装缶を備えた角形電池、コイン型の外装缶を備えたコイン形電池、金属層および樹脂層を含むラミネートシートで構成された外装体を備えたラミネート電池等であってもよい。

[0016] 非水電解質二次電池の電極は、本実施形態の導電材分散液（以下、「分散液（D）」とする）を用いて製造される。電極には正極と負極が含まれ、分散液（D）を用いて正極、負極の両方が製造されてもよいが、特に正極が製造されることが好ましい。正極は、分散液（D）と、リチウム含有遷移金属酸化物とを含む正極スラリーを用いて製造される。非水電解質二次電池は、一般的に、正極と、負極と、セパレータとを含み、正極と負極がセパレータを介して対向配置された電極体を備える。電極体は、渦巻き状に巻回された巻回構造を有していてもよく、複数の正極と複数の負極がセパレータを介して交互に積層された積層構造を有していてもよい。

[0017] （正極）

正極は、正極芯材と、正極芯材の表面に形成された正極合材層とを含む。正極芯材には、アルミニウム、アルミニウム合金などの正極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極合材層は、正極活物質、導電材、および結着剤を含み、正極芯材の両面に形成されることが好ましい。正極合材層の厚みの一例は、正極芯材の片側で、 $50 \sim 150 \mu\text{m}$ である。正極は、正極芯材上に正極活物質、導電材、結着剤等を含む正極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して正極合材層を正極芯材の両面に形成することにより作製できる。

[0018] 正極合材層には、正極活物質として、粒子状のリチウム含有遷移金属酸化物が含まれる。リチウム含有遷移金属酸化物は、Liの他に、Co、Mn、Ni、Al等の金属元素を含有する複合酸化物である。リチウム含有遷移金属酸化物を構成する金属元素は、例えばMg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、S

n、Sb、W、Pb、およびBiから選択される少なくとも一種である。中でも、Co、Ni、およびMnから選択される少なくとも一種を含有することが好ましい。好適な複合酸化物の一例としては、Ni、Co、Mnを含有するリチウム含有遷移金属酸化物、Ni、Co、Alを含有するリチウム含有遷移金属酸化物が挙げられる。

[0019] 正極活物質の体積基準のメジアン径(D50)は、例えば、1~25 μm であり、好ましくは3~20 μm である。D50は、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50%となる粒径を意味し、中位径とも呼ばれる。正極活物質の粒度分布は、レーザー回折式の粒度分布測定装置(例えば、マイクロトラック製、MT3000)を用い、水を分散媒として測定できる。正極活物質の含有率は、例えば、正極合材層の質量に対して90~99.5質量%である。

[0020] 正極合材層には、導電材として、少なくともCNTが含まれる。CNTは、少量の添加で正極合材層中に良好な導電パスを形成して電池のDCIRを低減し、高耐久化、高エネルギー密度化に好適である。正極合材層には、CNT以外の導電材、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、黒鉛、カーボンナノファイバー、グラフェン等のCNT以外のカーボン繊維などが含まれていてもよい。但し、導電材の主成分は、CNTであることが好ましく、正極合材層には、導電材として実質的にCNTのみが含まれていてもよい。好適な導電材の含有率は、例えば、正極合材層の質量に対して、0.01~10質量%であり、より好ましくは0.2~1質量%である。

[0021] 正極合材層に含まれる結着剤としては、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)等の含フッ素樹脂、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィン等が例示できる。また、これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース(CMC)又はその塩、ポリエチレンオキシド(PEO)等が併用されてもよい。結着剤の含有量率は、例えば、正極合材層31の質量に対して、0.1~10

質量%であり、より好ましくは0.5～5質量%である。

[0022] (負極)

負極は、負極芯材と、負極芯材の表面に形成された負極合材層とを含む。負極芯材には、銅、銅合金などの負極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。負極合材層は、負極活物質、結着剤、および必要により導電材を含み、負極芯材の両面に形成されることが好ましい。負極合材層の厚みは、例えば、負極芯材の片側で30～150 μm である。負極は、負極芯材上に負極活物質、結着剤等を含む負極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧縮して負極合材層を負極芯材の両面に形成することにより作製できる。

[0023] 負極合材層には、負極活物質として、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出する炭素系活物質が含まれる。好適な炭素系活物質は、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黒鉛である。また、負極活物質には、エネルギー密度の向上等の観点から、Siを含有するSi系活物質が用いられてもよい。

[0024] 負極合材層に含まれる結着剤には、例えば、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)などを用いることができる。また、負極合材層には、CMC又はその塩、ポリアクリル酸(PAA)又はその塩、ポリビニルアルコール(PVA)などが含まれていてもよい。また、負極合材層には、特にSi系活物質を用いる場合、CNT等の導電材を添加してもよい。負極合材層にCNTを添加する場合、分散液Dを含む負極スラリーを用いて負極を製造できる。

[0025] (非水電解質)

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。非水溶媒には、例えば、エステル類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、およびこれらの2種以上の混合溶媒等が用いられる。非水溶媒は、これら溶媒の水素原子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

換体含有していてもよい。非水溶媒の一例としては、エチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジメチルカーボネート（DMC）、およびこれらの混合溶媒が挙げられる。電解質塩には、例えば、 LiPF_6 等のリチウム塩が使用される。非水電解質は、液体電解質に限定されず、固体電解質であってもよい。

[0026] 以下、非水電解質二次電池の正極の製造に用いられる分散液（D）および正極スラリーについて詳説する。

[0027] [導電材分散液]

分散液（D）は、導電材と、分散剤と、非プロトン性の極性溶媒とを含む。分散液（D）は、非水電解質二次電池用正極の製造に使用される正極スラリーに添加され、分散液（D）に含有される導電材は正極の合材層を構成し、合材層において導電パスを形成する。分散液（D）において、分散剤は極性溶媒に溶解し、導電材は分散剤の作用により極性溶媒に分散している。分散液（D）の固形分（導電材および分散剤）濃度は、例えば、0.1～20質量％であり、CNTの分散性と生産性の両立等の観点から、好ましくは0.2～15質量％であり、より好ましくは1～10質量％である。

[0028] 詳しくは後述するが、導電材はCNTを主成分とし、分散剤はニトリル系ゴムを含む。そして、極性溶媒中に分散した状態の導電材の体積基準のメジアン径は $3\mu\text{m}$ 未満である。CNTは凝集し易く、凝集したCNTを含む分散液を用いて正極を製造すると、正極合材層においてもCNTが凝集した状態となり良好な導電パスを形成することが難しくなる。分散液（D）によれば、CNTの良好な分散状態が正極の製造時まで安定に維持されと考えられ、このため、分散液（D）を用いて正極を作製した場合、電池のDCIRを効果的に低減することができる。

[0029] 本明細書において、導電材の主成分とは、導電材を構成する成分のうち最も質量比率が高い成分を意味する。CNTは、少量の添加で正極合材層中に良好な導電パスを形成して電池のDCIRを低減するが、導電材に占めるCNTの質量比率は、50質量％以上であることが好ましい。

[0030] (導電材)

導電材は、上記の通り、少なくともCNTを含み、CNTを主成分とする。導電材は、CNTの他に、カーボンブラック等の導電性の炭素粒子、グラフェン、カーボンファイバー等のCNT以外の導電性の繊維状炭素材料を含んでいてもよいが、導電材に占めるCNTの質量比率は、50質量%以上が好ましく、66%以上がより好ましい。分散液(D)には、導電材として、実質的にCNTのみが含有されていてもよい。

[0031] CNTは、直径(外径)が100nm以下の導電性のカーボン繊維であって、極めて大きなアスペクト比(繊維径に対する繊維長の比)を有する。CNTのアスペクト比は、例えば、20倍以上であり、好ましくは50倍以上である。アスペクト比が高いCNTによれば、活物質および芯材との接触が点接触ではなく線状の接触となる。このため、少量の添加で良好な導電パスが形成される。

[0032] CNTの平均繊維径(外径)は、例えば、20nm以下であり、15nm以下であってもよい。なお、繊維径とは、繊維長方向に垂直な方向の長さを意味する。平均繊維径が20nm以下であれば、DCIRがより効果的に低減される。CNTの平均繊維径の下限値は特に限定されないが、一例としては1nmである。CNTの平均繊維径は、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた画像解析により求められる。CNTの平均繊維径は、100本のCNTを任意に選択して繊維径を測定し、測定値を算術平均して求められる。

[0033] CNTの平均繊維長は、例えば、0.5μm以上であり、1μm以上であってもよい。なお、繊維長とは、CNTを直線状に延ばした場合の長さを意味する。平均繊維長が0.5μm以上であれば、DCIRがより効果的に低減される。CNTの平均繊維長の上限値は特に限定されないが、一例としては100μmである。CNTの平均繊維長は、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた画像解析により求められる。CNTの平均繊維長は、100本のCNTを任意に選択して長さを測定し、測定値を算術平均して求められる。

[0034] CNTは、単層CNT(SWCNT)、多層CNT(MWCNT)のいずれ

れであってもよく、導電材として、SWCNTとMWCNTが併用されてもよい。SWCNTは、1層のグラファイトシートがチューブ状に形成された構造を有し、多層CNTは、多層のグラファイトシートがチューブ状に形成された構造を有する。多層CNTの一例は、二層構造を有する二層CNTである。

[0035] CNTの好適なBET比表面積は、CNTの種類によっても多少異なるが、一例としては、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、より好ましくは $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。BET比表面積の上限は、特に限定されないが、一例としては $1500\text{ m}^2/\text{g}$ である。BET比表面積は、JIS R1626記載のBET法（窒素吸着法）に従って測定される。

[0036] 分散液（D）におけるCNTの含有率は、好ましくは0.05～20質量％であり、より好ましくは0.1～10質量％である。CNT以外の導電材が添加される場合も、導電材の含有率は当該範囲内であることが好ましい。CNT（導電材）の含有率が当該範囲内であれば、分散液（D）の良好な生産性を確保しつつ、CNTの分散性がより良好になり、DCIRの低減効果がより顕著になる。CNTの種類によっても好適な含有率は多少異なるが、例えば、SWCNTの場合は0.1～5質量％が特に好ましく、MWCNTの場合は2～7質量％が特に好ましい。

[0037] CNTは、分散剤の機能により極性溶媒中に分散しているが、CNTの繊維が真っ直ぐに伸びているわけではなく、1本又は複数本が絡まり合って粒子のような状態で分散している。このため、正極活物質の粒子と同様に、CNTは極性溶媒中に所定の粒度分布で分散している。正極スラリーにおいて、正極活物質とCNTは共存しているが、CNTの体積基準のメジアン径（D50）は、正極活物質のD50より小さい。

[0038] 極性溶媒中に分散した状態の導電材のD50は、上記の通り、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 未満である。導電材のD50が $3\text{ }\mu\text{m}$ 未満に調整された分散液（D）を用いて正極を作製した場合、電池のDCIRを効果的に低減できる。導電材の粒度分布は、正極活物質の粒度分布と同様に、レーザー回折式の粒度分布測定装置

(マイクロトラック製、MT3000)を用いて測定できる。測定試料には、分散液(D)をそのまま用いることができる。

[0039] 分散液(D)における導電材のD50は、0.8 μm 未満であることがより好ましい。この場合、DCIRの低減効果がより顕著になる。導電材としてCNTのみが含まれる場合、CNTのD50を少なくとも3 μm 未満とし、より好ましくは0.8 μm 未満とする。導電材(CNT)のD50の下限値は特に限定されず、CNTの繊維長によっても異なるが、一例としては0.1 μm である。

[0040] 分散液(D)は、導電材、分散剤、および非プロトン性の極性溶媒を混合することにより調製される。これらの原料の混合(混練)には、従来公知の分散機又は混合機(以下、「混合機等」とする)を使用できる。導電材のD50は、例えば、分散剤の種類および添加量によって変化し、一般的には分散剤の添加量を多くするほど、導電材の分散性が向上してD50は小さくなる傾向にある。

[0041] 上記混合機等の一例としては、プラネタリーミキサー、ホモミキサー、ピンミキサー、ハイスピードミキサー、ディスパー、ロールミル、ボールミル、ジェットミル、ニーダーなどが挙げられる。中でも、ボールミルを使用することが好ましい。導電材のD50は混合条件によっても変化し、一般的に、混合機等の攪拌力が強くなるほど、混合時間が長くなるほど、D50は小さくなる傾向にある。但し、CNTに作用するせん断力が強過ぎると繊維が切断される場合があるので、例えば、CNTのD50が0.1以上、3 μm 未満、より好ましくは0.8 μm 未満となるように、適度なせん断力を分散液(D)に加える。

[0042] (分散剤)

分散剤は、上記の通り、少なくともニトリル系ゴムを含む。CNTのD50が3 μm 未満に制御されていても、分散液(D)にニトリル系ゴムが含まれない場合、正極の製造過程にわたってCNTの良好な分散性を確保することが難しいと考えられ、DCIRの改善効果が得られない。ニトリル系ゴム

は、不飽和ニトリルと共役ジエンを原料として含むモノマーの共重合体であって、実質的に不飽和ニトリルと共役ジエンのみの共重合体であってもよい。不飽和ニトリルと共役ジエンのモル比は、例えば、10 : 90 ~ 50 : 50である。ニトリル系ゴムの重量平均分子量は特に限定されないが、一例としては、5000 ~ 2000000である。

[0043] ニトリル系ゴムは、水素化ニトリル系ゴムであってもよい。水素化ニトリル系ゴムは、例えば、不飽和ニトリル由来の構造単位、共役ジエン由来の構造単位、および水素化された共役ジエン由来の構造単位を含む。好適な水素化ニトリル系ゴムの一例は、共役ジエン由来の構造単位のうち、80モル%以上が水素化された部分水素化ニトリル系ゴムである。不飽和ニトリルの一例は、アクリロニトリル、又はメタクリロニトリルであり、好ましくはアクリロニトリルである。共役ジエンの一例は、炭素数が3~6の共役ジエンであって、好ましくはブタジエンである。

[0044] ニトリル系ゴムは、CNT 100質量部に対して、10~100質量部の量で含有されていることが好ましい。より好ましくは、10~80質量部であり、特に好ましくは、20~50質量部である。この場合、CNTの良好な分散状態を長期にわたって維持することが容易になる。分散液(D)には、分散剤として、ニトリル系ゴムのみが含まれていてもよく、他の分散剤が併用されていてもよい。分散剤に占めるニトリル系ゴムの質量比率は、30質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましい。

[0045] ニトリル系ゴムと併用される他の分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリアルキレンオキサイド、ポリビニルアセタール、ポリビニルエーテル、セルロース、キチン類、キトサン類、デンプン、およびこれらの誘導体等が挙げられる。中でも、PVP又はその誘導体(PVP類)を用いることが好ましい。PVP類を併用する場合、ニトリル系ゴムとPVP類の質量比は、例えば、40 : 60 ~ 60 : 40である。PVP類の重量平均分子量は特に限定されないが、一例としては、5000 ~ 1000000である。

[0046] 分散剤の少なくとも一部は、正極合材層の結着剤として機能してもよい。
また、分散液（D）には、結着剤として正極スラリーに添加される P V d F
等が含まれていてもよい。

[0047] （非プロトン性の極性溶媒）

分散液（D）は、分散媒として、非プロトン性の極性溶媒を含む。非プロトン性の極性溶媒は、分散剤を溶解でき、C N T を分散させる溶媒であればよい。分散液（D）は正極スラリーに添加されるため、当該極性溶媒は正極スラリーの溶媒と混和するものが好ましく、正極スラリーの溶媒と同種の溶媒であってもよい。非プロトン性の極性溶媒の一例としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、アセトン、酢酸エチル、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。中でも、NMPを用いることが好ましい。

[0048] 非プロトン性の極性溶媒には、1種類の溶媒を単独で用いてもよく、2種類以上の溶媒を併用してもよい。例えば、極性溶媒に占めるNMPの質量比率は、50質量%以上であり、100質量%であってもよい。極性溶媒は、実質的にNMPのみで構成されていてもよい。極性溶媒の含有率は、例えば、分散液（D）の質量の80質量%以上であり、好ましくは85～99.5質量%、より好ましくは90～99質量%である。

[0049] [正極スラリー]

本実施形態の正極スラリーは、分散液（D）と、正極活物質である上記リチウム含有遷移金属酸化物とを含む。さらに、正極スラリーは結着剤と、分散媒とを含む。正極スラリーは、これらの原料を一度に混合して調製されてもよく、例えば、正極活物質と結着剤の粉末をドライブレンドして分散媒に添加した後、分散液（D）を混合して調製されてもよい。正極スラリーの固形分濃度は、例えば、70～90質量%である。

[0050] 正極スラリーの固形分に占める正極活物質の割合は、例えば、90質量%以上であり、好ましくは90～99.5質量%、より好ましくは95～99質量%である。正極スラリーの固形分に占める導電材の割合は、例えば、0

、0.5～1.0質量%であり、好ましくは0.1～8質量%、より好ましくは0.5～5質量%である。なお、導電材の含有量が当該範囲内となるように、分散液（D）の添加量が調整される。正極スラリーの固形分に占める結着剤の割合は、例えば、0.1～5質量%である。

[0051] 分散媒は、例えば、正極活物質と導電材を分散させ、結着剤を溶解する。分散媒には、バインダーの種類等によっては水、エタノール等の低級アルコールなどを用いることも可能であるが、一般的には、分散液（D）の場合と同様に非プロトン性の極性溶媒が用いられる。分散媒の一例としては、NMP、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。中でも、NMPを用いることが好ましい。本実施形態では、分散液（D）および正極スラリーにおいて、同種の分散媒（NMP）が用いられる。

[0052] 正極活物質、分散液（D）、結着剤、および分散媒の混合（混練）には、従来公知の混合機等を使用できる。混合機等の一例としては、プラネタリーミキサー、ホモミキサー、ピンミキサー、ハイスピードミキサー、ディスパー、ロールミル、ボールミル、ジェットミル、ニーダーなどが挙げられる。中でも、プラネタリーミキサーを使用することが好ましい。プラネタリーミキサーは、ブレードが遊星運動することでスラリーに強いせん断力を付与可能な自転公転式の攪拌混合機である。

実施例

[0053] 以下、実施例により本開示をさらに詳説するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0054] <実施例1>

[導電材分散液の調製]

導電材として、MWCNT（平均繊維径：10nm、平均繊維長：1μm）を用い、分散剤として、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体に水素置換した水素化ニトリル系ゴム（H-NBR）と、ポリビニルピロリドン（PVP）とを、1：1の質量比で混合したものをを用いた。導電材と分散剤とを、2：1の質量比でドライブレンドした粉末をN-メチル-2-ピロリド

ン（NMP）に添加し、ボールミルを用いて混練することにより、導電材が約5質量%、D50が0.74 μm の導電材分散液を得た。導電材分散液における導電材の粒度分布は、MT3000を用いて測定した。

[0055] [正極スラリーの調製]

正極活物質として、一般式 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属酸化物を用い、結着剤として、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）を用いた。当該正極活物質と結着剤を100：1の質量比でドライブレンドした粉末をNMPに添加した。続いて、正極活物質と導電材の質量比が100：0.5となるように、上記導電材分散液を添加して混練し、正極活物質、導電材、および結着剤を含む正極スラリーを得た。

[0056] [正極の作製]

上記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塗布し、塗膜を乾燥、圧縮した後、正極芯材を所定の電極サイズに裁断して、正極芯材の両面に正極合材層が形成された正極を得た。

[0057] [負極の作製]

負極活物質として、黒鉛を用いた。負極活物質と、スチレンブタジエンゴム（SBR）のディスパージョンと、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩（CMC-Na）とを、98：1：1の固形分質量比で混合し、分散媒として水を用いて負極スラリーを調製した。次に、負極スラリーを銅箔からなる負極芯材の両面に塗布し、塗膜を乾燥、圧縮した後、負極芯材を所定の電極サイズに裁断して、負極芯材の両面に負極合材層が形成された負極を得た。

[0058] [非水電解液の調製]

エチレンカーボネートと、エチルメチルカーボネートとを、3：7の体積比（25℃）で混合した混合溶媒に、1.2 mol/Lの濃度で LiPF_6 を溶解して非水電解液を得た。

[0059] [試験セルの作製]

アルミニウム製のリードを溶接した上記正極と、ニッケル製のリードを溶

接した上記負極を、セパレータを介して渦巻き状に巻回し、巻回型の電極体を作製した。この電極体を有底円筒形状の外装缶に収容し、上記非水電解液を注入した後、ガスケットを介して封口体により外装缶の開口部を封止して、試験セル（非水電解質二次電池）を得た。

[0060] <実施例 2～5>

ボールミルによる混練条件を変更して、導電材の D 5 0 をそれぞれ、0.86 μm 、0.94 μm 、1.04 μm 、2.86 μm とした導電材分散液を調製したこと以外は、実施例 1 と同様にして試験セルを作製した。

[0061] <比較例 1, 3>

導電材分散液の調製において、H-NBR を添加せず、混練条件を変更して導電材の D 5 0 をそれぞれ、1.81 μm 、0.51 μm としたこと以外は、実施例 1 と同様にして試験セルを作製した。

[0062] <比較例 2, 4>

混練条件を変更して導電材の D 5 0 をそれぞれ、4.47 μm 、8.98 μm としたこと以外は、実施例 1 と同様にして試験セルを作製した。

[0063] 実施例、比較例の各試験セルについて、下記の方法で DCIR を測定し、測定結果を表 1 に示した。

[0064] [DCIR の評価]

25℃の温度環境下で、評価対象の試験セルを 0.5C の定電流で充電深度 (SOC) が 10% になるまで CC 充電を行い、0.5C の定電流で 10 秒間の CC 放電を行った。そして開回路電圧 (OCV) と、放電から 10 秒後の閉回路電圧 (CCV) との差を、放電から 10 秒後の放電電流で除した値を DCIR として算出した。その上で、比較例 1 の DCIR 値を 100 とした相対値で、各実施例と各比較例の数値を評価した。

[0065]

[表1]

	導電材分散液		試験セル
	H-NBR	D50 (μm)	DCIR
実施例 1	有	0.74	91.3
実施例 2	有	0.86	94.5
実施例 3	有	0.94	95.4
実施例 4	有	1.04	92.7
実施例 5	有	2.86	94.1
比較例 1	無	1.81	100
比較例 2	有	4.47	153.8
比較例 3	無	0.51	108.9
比較例 4	有	8.98	110.3

[0066] 表 1 に示すように、実施例の試験セルはいずれも、比較例の試験セルと比べて、低 SOC 時の DCIR が低い。特に、分散液中の CNT の D50 が 0.8 μm 未満である場合（実施例 1 参照）、DCIR の低減効果がより顕著であった。なお、SOC が 50% の状態では、例えば、各実施例の試験セルと、H-NBR を含む分散液を用いて作製された比較例 2, 4 の試験セルとで、DCIR に大きな差は確認されなかった。

[0067] また、比較例 2, 4 から、CNT の D50 が 3 μm を超えると、特に 4 μm 以上になると、DCIR が大きく上昇することが理解される。さらに興味深いことに、CNT の D50 が 4 ~ 6 μm 程度の分散液を用いた場合、D50 が 8 ~ 10 μm 程度の分散液を用いた場合よりも DCIR の上昇がより大きくなる。つまり、CNT の D50 が 3 ~ 10 μm においては、D50 が小さくなるほど DCIR を上昇させる。

[0068] また、比較例 1, 3 から、CNT の D50 が 3 μm 未満であっても、分散液に H-NBR が含まれない場合、実施例のような DCIR の低減効果は得られない。H-NBR が含まれない分散液を用いた場合、CNT の良好な分散状態が正極の製造時まで安定に維持できず、CNT の凝集が発生して、DCIR が上昇すると考えられる。

請求の範囲

- [請求項1] 導電材と、分散剤と、非プロトン性の極性溶媒とを含む導電材分散液であって、
前記導電材は、カーボンナノチューブを主成分とし、
前記分散剤は、ニトリル系ゴムを含み、
前記極性溶媒中に分散した状態の前記導電材の体積基準のメジアン径は、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 未満である、導電材分散液。
- [請求項2] 前記極性溶媒中に分散した状態の前記導電材の体積基準のメジアン径は、 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 未満である、請求項1に記載の導電材分散液。
- [請求項3] 前記ニトリル系ゴムは、水素化ニトリル系ゴムである、請求項1又は2に記載の導電材分散液。
- [請求項4] 前記カーボンナノチューブの含有率は、 $0.05\sim 20$ 質量％である、請求項1又は2に記載の導電材分散液。
- [請求項5] 前記ニトリル系ゴムは、前記カーボンナノチューブ100質量部に対して、 $10\sim 100$ 質量部の量で含有されている、請求項1又は2に記載の導電材分散液。
- [請求項6] 前記カーボンナノチューブの平均繊維径は、 20 nm 以下である、請求項1又は2に記載の導電材分散液。
- [請求項7] 請求項1に記載の導電材分散液と、リチウム含有遷移金属酸化物とを含む、非水電解質二次電池用の正極スラリー。
- [請求項8] 請求項7に記載の正極スラリーを用いた非水電解質二次電池用正極の製造方法であって、
前記正極スラリーを正極芯材の表面に塗布し、塗膜を乾燥して正極合材層を形成する、正極の製造方法。
- [請求項9] 請求項7に記載の正極スラリーを用いて作製された、非水電解質二次電池用正極。
- [請求項10] 請求項9に記載の非水電解質二次電池用正極を含む、非水電解質二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/015667

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B 1/24(2006.01)i; **C01B 32/174**(2017.01)i; **H01M 4/131**(2010.01)i; **H01M 4/1391**(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i
FI: H01B1/24 A; H01M4/1391; H01M4/62 Z; H01M4/131; C01B32/174

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)

H01B1/24; C01B32/174; H01M4/131; H01M4/1391; 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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-522803 A (LG CHEM, LTD.) 16 August 2018 (2018-08-16) paragraphs [0082], [0085]-[0087], [0090]-[0092]	1, 3-10
X	WO 2022/045217 A1 (ZEON CORP) 03 March 2022 (2022-03-03) paragraphs [0100], [0106], [0119]	1-5, 7-10
X	JP 2020-187866 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO LTD) 19 November 2020 (2020-11-19) paragraphs [0096], [0100]-[0102], [0109]-[0113]	1-10
X	EP 3951953 A1 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 09 February 2022 (2022-02-09) paragraphs [0089], [0098]-[0100], [0106], [0111]-[0113]	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 July 2023

Date of mailing of the international search report

11 July 2023

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/JP2023/015667

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-522803	A	16 August 2018	US 2018/0226650 A1 paragraphs [0079], [0090]- [0092], tables 1-3	
WO	2022/045217	A1	03 March 2022	CN 115720686 A	
JP	2020-187866	A	19 November 2020	(Family: none)	
EP	3951953	A1	09 February 2022	JP 2022-529987 A paragraphs [0074], [0083]- [0085], [0092], [0096]	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01B 1/24(2006.01)i; C01B 32/174(2017.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/1391(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i FI: H01B1/24 A; H01M4/1391; H01M4/62 Z; H01M4/131; C01B32/174		
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）） H01B1/24; C01B32/174; H01M4/131; H01M4/1391; 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2018-522803 A (エルジー・ケム・リミテッド) 16.08.2018 (2018-08-16) [0082], [0085]-[0087], [0090]-[0092]	1, 3-10
X	WO 2022/045217 A1 (日本ゼオン株式会社) 03.03.2022 (2022-03-03) [0100], [0106], [0119]	1-5, 7-10
X	JP 2020-187866 A (東洋インキ S Cホールディングス株式会社) 19.11.2020 (2020-11-19) [0096], [0100]-[0102], [0109]-[0113]	1-10
X	EP 3951953 A1 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 09.02.2022 (2022-02-09) [0089], [0098]-[0100], [0106], [0111]-[0113]	1-10
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 04.07.2023		国際調査報告の発送日 11.07.2023
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） 中嶋 久雄 5G 1790 電話番号 03-3581-1101 内線 3526

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/JP2023/015667

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2018-522803	A	16.08.2018	US	2018/0226650	A1	
				[0079]. [0090]-[0092], TABLE1-3			
WO	2022/045217	A1	03.03.2022	CN	115720686	A	
JP	2020-187866	A	19.11.2020	(ファミリーなし)			
EP	3951953	A1	09.02.2022	JP	2022-529987	A	
				[0074], [0083]-[0085], [0092], [0096]			