



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117616602 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 27

(21) 申请号 202280049255.X

(22) 申请日 2022.07.13

(30) 优先权数据

2021-115519 2021.07.13 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/027496 2022.07.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/286793 JA 2023.01.19

(71) 申请人 关西涂料株式会社

地址 日本兵库县尼崎市神崎町33番1号

(72) 发明人 冲山阳彦 广瀬有志 片山庆一

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283

专利代理师 金明花 王卫彬

(51) Int.Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/139 (2006.01)

H01B 1/24 (2006.01)

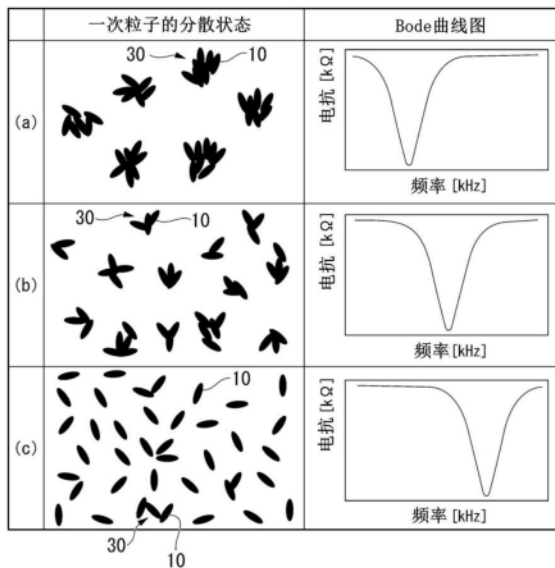
权利要求书1页 说明书19页 附图3页

(54) 发明名称

锂离子电池电极用碳纳米管分散液

(57) 摘要

一种锂离子电池电极用碳纳米管分散液,其特征在于,其为含有分散树脂(A)、碳纳米管(B)和水的碳纳米管分散液,所述分散树脂(A)含有含极性官能团的树脂(a)。



1. 一种锂离子电池电极用碳纳米管分散液,其特征在于,其为含有分散树脂(A)、碳纳米管(B)和水的碳纳米管分散液,所述分散树脂(A)含有含极性官能团的树脂(a)。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池电极用碳纳米管分散液,其特征在于,所述含极性官能团的树脂(a)为离子性聚乙烯醇树脂(a1)和/或羧甲基纤维素类(a2)。

3. 根据权利要求2所述的锂离子电池电极用碳纳米管分散液,其特征在于,所述离子性聚乙烯醇树脂(a1)为磺酸改性聚乙烯醇树脂(a1-1)和/或羧酸改性聚乙烯醇树脂(a1-2)。

4. 根据权利要求3所述的锂离子电池电极用碳纳米管分散液,其特征在于,所述离子性聚乙烯醇树脂(a1)为磺酸改性聚乙烯醇树脂(a1-1),该磺酸改性聚乙烯醇树脂(a1-1)中的具有磺酸基的单体单元的含有比例相对于构成所述离子性聚乙烯醇树脂(a1)的单体单元的总质量为0.1~30质量%。

5. 根据权利要求2所述的锂离子电池电极用碳纳米管分散液,其特征在于,所述离子性聚乙烯醇树脂(a1)的皂化度为50~100mol%。

6. 根据权利要求1所述的锂离子电池电极用碳纳米管分散液,其特征在于,所述碳纳米管(B)的BET比表面积为50~1800m²/g,在碳纳米管(B)的拉曼光谱中,将1560~1600cm⁻¹的范围内的最大峰值强度设为G、将1310~1350cm⁻¹的范围内的最大峰值强度设为D时的G/D比为5~200。

7. 根据权利要求1所述的锂离子电池电极用碳纳米管分散液,其中,在通过阻抗测定得到的以纵轴为电抗、以横轴为频率绘制的Bode曲线中,在频率170~600kHz的范围内存在电抗的极小值,在频率170~600kHz的范围内存在的所述电抗的最小值为频率1kHz下的电抗的值的1.8倍以上。

8. 一种锂离子电池电极用碳纳米管分散液,其为含有分散树脂(A)、碳纳米管(B)和水的碳纳米管分散液,其特征在于,所述分散树脂(A)含有含极性官能团的树脂(a),

在通过阻抗测定得到的以纵轴为电抗、以横轴为频率绘制的Bode曲线中,在频率170~600kHz的范围内存在所述电抗的极小值。

9. 根据权利要求8所述的锂离子电池电极用碳纳米管分散液,其中,在通过所述阻抗测定得到的以纵轴为电抗、以横轴为频率绘制的Bode曲线中,在频率170~600kHz的范围内存在电抗的极小值,在频率170~600kHz的范围内存在的所述电抗的最小值为频率1kHz下的电抗的值的1.8倍以上。

10. 一种锂离子电池电极用碳纳米管分散液,其是在权利要求1~9中任一项所述的碳纳米管分散液中进一步配合电极活性物质而成的。

11. 一种锂离子电池用电极层,其由权利要求10所述的碳纳米管分散液形成。

12. 一种锂离子电池用电极,其具有权利要求11所述的锂离子电池用电极层和金属集电体。

13. 一种锂离子电池,其在正极和/或负极具有权利要求12所述的锂离子电池用电极。

14. 一种锂离子电池,其在正极具有权利要求12所述的锂离子电池用电极。

锂离子电池电极用碳纳米管分散液

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池电极用碳纳米管分散液。

[0002] 本申请基于2021年7月13日在日本申请的日本特愿2021-115519号主张优先权,并将其内容援引于此。

背景技术

[0003] 锂离子二次电池是一种二次电池,是电解质中的锂离子负责导电的二次电池。锂离子二次电池具有能量密度高、充电能量的保持特性优异、表观上的容量减少的所谓记忆现象小等优异的特性。因此,锂离子二次电池被广泛应用于移动电话、智能手机、个人电脑、混合动力汽车、电动汽车等广泛领域。

[0004] 在此,锂离子二次电池主要具备正极板、负极板等。上述正极板和负极板是在电极芯材(也称为集电体)的表面形成有电极层(电极合剂层)的电极。该电极层可以通过将在包含导电助剂(碳纳米管等)、粘合剂及溶剂的碳纳米管分散液中混合了电极活性物质而成的分散液涂布于电极芯材的表面,并将其干燥来制造。

[0005] 如上所述,电极层的制造是通过在电极芯材的表面涂布含有电极活性物质的锂离子电池电极用碳纳米管分散液来进行的,因此要求碳纳米管分散液粘度低。

[0006] 在这种状况下,专利文献1中公开了一种多层碳纳米管水分散液,其特征在于,在含有阴离子性表面活性剂(A)、非离子性表面活性剂(B)及作为与阴离子性表面活性剂(A)不同的化合物的阴离子性表面活性剂(C)的水溶液中,分散有多层碳纳米管。另外,专利文献2公开了由(A)多糖类、(B)碳纳米管和(c)具有全氟烷基的水溶性化合物构成的碳纳米管水分散液。

[0007] 然而,在这些发明中,有时碳纳米管的分散性或储存稳定性差,若大量混合分散剂,则可能影响电池性能(内阻、容量),因此,对其配合量存在限制。因此,希望有一种分散剂,其能够以较少的配合量降低导电糊料的粘度。

[0008] 现有技术文件

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:国际公开第2010/041750号

[0011] 专利文献2:日本专利特开2012-56788号公报

发明内容

[0012] 本发明要解决的问题

[0013] 本发明要解决的课题在于提供一种即使分散树脂的配合量比较少也具有容易涂布的粘度的锂离子电池电极用碳纳米管分散液。

[0014] 解决问题的手段

[0015] 在这种情况下,本发明人进行了广泛的研究,结果发现,通过使用含有一定量的含极性官能团的树脂(a)的分散树脂(A),可以解决上述问题。本发明是基于上述新的见解而

完成的。

[0016] 因此,本发明提供以下的技术方案。

[0017] [1]一种锂离子电池电极用碳纳米管分散液,其特征在于,其为含有分散树脂(A)、碳纳米管(B)和水的碳纳米管分散液,所述分散树脂(A)含有含极性官能团的树脂(a)。

[0018] [2]根据[1]所述的锂离子电池电极用碳纳米管分散液,其特征在于,所述含极性官能团的树脂(a)为离子性聚乙烯醇树脂(a1)和/或羧甲基纤维素类(a2)。

[0019] [3]根据[2]所述的锂离子电池电极用碳纳米管分散液,其特征在于,所述离子性聚乙烯醇树脂(a1)为磺酸改性聚乙烯醇树脂(a1-1)和/或羧酸改性聚乙烯醇树脂(a1-2)。

[0020] [4]根据[3]所述的锂离子电池电极用碳纳米管分散液,其特征在于,所述离子性聚乙烯醇树脂(a1)为磺酸改性聚乙烯醇树脂(a1-1),该磺酸改性聚乙烯醇树脂(a1-1)中的具有磺酸基的单体单元的含有比例相对于构成所述离子性聚乙烯醇树脂(a1)的单体单元的总质量为0.1~30质量%。

[0021] [5]如[2]所述的锂离子电池电极用碳纳米管分散液,其特征在于,所述离子性聚乙烯醇树脂(a1)的皂化度为50~100mol%。

[0022] [6]根据[1]所述的锂离子电池电极用碳纳米管分散液,其特征在于,所述碳纳米管(B)的BET比表面积为50~1800m²/g,在碳纳米管(B)的拉曼光谱中,将1560~1600cm⁻¹范围内的最大峰值强度设为G、将1310~1350cm⁻¹范围内的最大峰值强度设为D时的G/D比为5~200。

[0023] [7]根据[1]所述的锂离子电池电极用碳纳米管分散液,其中,在通过阻抗测定得到的以纵轴为电抗、以横轴为频率绘制的Bode曲线图中,在频率170~600kHz的范围内存在电抗的极小值,在频率170~600kHz的范围内存在的所述电抗的最小值为频率1kHz下的电抗的值的1.8倍以上。

[0024] [8]一种锂离子电池电极用碳纳米管分散液,其为含有分散树脂(A)、碳纳米管(B)和水的碳纳米管分散液,

[0025] 其特征在于,所述分散树脂(A)含有含极性官能团的树脂(a),

[0026] 在通过阻抗测定得到的以纵轴为电抗、以横轴为频率绘制的Bode曲线中,在频率170~600kHz的范围内存在所述电抗的极小值。

[0027] [9]根据[8]所述的锂离子电池电极用碳纳米管分散液,其中,在通过所述阻抗测定而得到的以纵轴为电抗、以横轴为频率绘制的Bode曲线图中,在频率170~600kHz的范围内存在电抗的极小值,在频率170~600kHz的范围内存在的所述电抗的最小值为频率1kHz下的电抗的值的1.8倍以上。

[0028] [10]一种锂离子电池电极用碳纳米管分散液,其是在[1]~[9]中任一项所述的碳纳米管分散液中进一步配合电极活性物质而成的。

[0029] [11]一种锂离子电池用极层,其由[10]所述的碳纳米管分散液形成。

[0030] [12]一种锂离子电池用极,其具有[11]所述的锂离子电池用极层和金属集电体。

[0031] [13]一种锂离子电池,其在正极和/或负极具有[12]所述的锂离子电池用极。

[0032] [14]一种锂离子电池,其在正极具有[12]所述的锂离子电池用极。

[0033] 本发明的效果

[0034] 本发明的锂离子电池电极用碳纳米管分散液中所配合的分散树脂(A)与以往的锂离子电池电极用碳纳米管分散液中所使用的颜料分散树脂相比,可以以比较少的配合量充分地降低糊料的粘度,且贮藏稳定性也良好。

附图说明

[0035] 图1是表示碳纳米管(B)的结构的生长程度和Bode曲线的相关的说明图。

[0036] 图2是表示碳纳米管(B)的一次粒子的聚集体的粒度分布与最小值(X)相对于值(Y)的比例的相关的说明图。

[0037] 图3是表示具有锂离子电池用电极层的锂离子电池用电极的一个例子的截面图。

[0038] 图4是表示锂离子电池的一例的剖视图。

具体实施方式

[0039] 以下,详细说明用于实施本发明的方式。

[0040] 另外,本发明不限于以下的实施方式,应该理解为还包括在不变更本发明的主旨的范围内实施的各种变形例。

[0041] 另外,在本说明书中,有时将“锂离子电池电极用碳纳米管分散液”缩短为“碳纳米管分散液”、将“碳纳米管”缩短为“CNT”来进行记载。

[0042] 《锂离子电池电极用碳纳米管分散液》

[0043] 本发明为一种锂离子电池电极用碳纳米管分散液,其为含有分散树脂(A)、碳纳米管(B)及水的碳纳米管分散液,分散树脂(A)含有含极性官能团的树脂(a)。

[0044] 另外,本申请的“碳纳米管分散液”由于必须含有水作为溶剂,因此也可以换称为“碳纳米管水分散液”。

[0045] <分散树脂(A)>

[0046] 本发明中可以使用的分散树脂(A)含有含极性官能团的树脂(a)。

[0047] <含极性官能团的树脂(a)>

[0048] 作为上述含极性官能团的树脂(a),为含有高极性的官能团的树脂,作为极性官能团,为离子性和/或非离子性的官能团。作为离子性官能团,可以列举例如:磺酸基、羧基、硫酸基、膦酸基、磷酸基、次膦酸基、巯基等酸性官能团,伯、仲和叔氨基、铵基、亚氨基、以及吡啶、嘧啶、吡嗪、咪唑、三唑等含氮杂环基等碱性官能团。作为非离子性官能团,可以列举例如酰胺基、聚氧化烯基、吡咯烷酮基等。

[0049] 其中,作为含极性官能团的树脂(a),优选含离子性极性官能团的树脂(a),更优选离子性聚乙烯醇树脂(a1)和/或羧甲基纤维素类(a2),进一步优选羧甲基纤维素类(a2)。

[0050] [离子性聚乙烯醇树脂(a1)]

[0051] 作为上述离子性聚乙烯醇树脂(a1),为上述的具有离子性官能团的聚乙烯醇树脂。其中,作为离子性官能团,优选具有酸性官能团,更优选具有磺酸基或羧基,特别优选具有磺酸基。

[0052] 上述酸性官能团可以是游离酸的形式,或者也可以是钠盐或钾盐等碱金属盐、铵盐等的形式。

[0053] 作为离子性聚乙烯醇树脂(a1),优选磺酸改性聚乙烯醇树脂(a1-1)和/或羧酸改

性聚乙烯醇树脂(a1-2),更优选磺酸改性聚乙烯醇树脂(a1-1)。

[0054] (磺酸改性聚乙烯醇树脂(a1-1))

[0055] 上述磺酸改性聚乙烯醇树脂(a1-1)例如可以通过以下方法制造。

[0056] (1)使含有磺酸基和聚合性不饱和基团的化合物与乙酸乙烯酯等脂肪酸乙烯酯共聚,将得到的聚合物进一步皂化的方法。

[0057] (2)使乙烯基磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸等迈克尔加成到聚乙烯醇上的方法。

[0058] (3)用硫酸化合物溶液(硫酸水溶液或亚硫酸钠水溶液等)加热聚乙烯醇的方法。

[0059] (4)用含磺酸基的醛化合物将聚乙烯醇缩醛化的方法。

[0060] (5)使具有磺酸基的醇、醛和硫醇等具有官能团的化合物作为链转移剂共存,进行聚乙烯醇的聚合的方法。

[0061] 可以优选使用任何一种制造方法,特别优选将(1)的含有磺酸基和聚合性不饱和基团的化合物与醋酸乙烯酯等脂肪酸乙烯酯共聚,将得到的聚合物进一步皂化的方法。

[0062] 作为上述含有磺酸基和聚合性不饱和基团的化合物,只要是能够与脂肪酸乙烯酯共聚的化合物,就可以没有特别限制地使用,具体而言,例如可以举出乙烯基磺酸、异戊二烯磺酸、乙烯磺酸、烯丙基磺酸、甲基烯丙基磺酸等烯烴磺酸;磺丙基2-乙基己基马来酸钠、磺丙基十三烷基马来酸钠、磺丙基二十烷基马来酸钠等磺烷基马来酸酯;2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、N-磺基异丁烯丙烯酰胺钠等磺基烷基(甲基)丙烯酰胺;3-甲基丙烯酰氧基丙烷磺酸、4-甲基丙烯酰氧基丁烷磺酸、3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙烷磺酸、3-丙烯酰氧基丙烷磺酸、(甲基)丙烯酸磺基乙酯、甲基丙烯酸钠-4-苯乙烯磺酸酯、丙烯酸钠2-磺基乙酯等(甲基)丙烯酸磺基烷基酯;烯丙氧基苯磺酸、间烯丙氧基苯磺酸、苯乙烯磺酸、油烯基2-羟基-(3-烯丙氧基)-丙基磺基琥珀酸酯铵盐等,它们可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0063] 具有磺酸基的聚合性不饱和单体单元在磺酸改性聚乙烯醇树脂中的含有比例相对于构成磺酸改性聚乙烯醇树脂的单体单元的总质量优选为0.1~30质量%,更优选为0.2~10质量%。

[0064] 在本发明中,“树脂(a1-1)中具有磺酸基的单体单元的含有比例”是指,成为树脂(a1-1)的原料的单体混合物中具有磺酸基的单体的含有比例。因此,树脂(a1-1)中具有磺酸基的单体的含有比例相对于构成上述树脂(a1-1)的单体单元的总质量为0.1~30质量%是指,树脂(a1-1)为相对于原料单体的总质量含有0.1~30质量%具有磺酸基的单体的原料单体的共聚物。同样地,“树脂Y中的单体单元X的含有比例”是指,成为树脂Y的原料的单体混合物中的单体X的含有比例。因此,树脂Y中的含聚合性不饱和基团的单体单元X的含有比例相对于构成上述树脂Y的单体单元的总质量为a质量%是指,树脂Y是相对于原料单体的总质量含有a质量%单体X的原料单体的共聚物。另外,通过皂化水解的情况下换算为皂化后的质量。

[0065] 作为与上述含有磺酸基和聚合性不饱和基团的化合物共聚的脂肪酸乙烯酯,可以列举例如甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、己酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、肉豆蔻酸乙烯酯、棕榈酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、一氯酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、肉桂酸乙烯酯、巴豆酸乙烯酯、己二酸二乙烯酯

及其衍生物,这些可以单独使用1种或并用2种以上使用。其中,优选醋酸乙烯酯。

[0066] 作为其它可共聚的聚合性不饱和单体,例如可列举乙烯、丙烯等烯烃系单体;(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等含(甲基)丙烯酰基的单体;烯丙基缩水甘油醚等烯丙基醚;氯乙烯、偏氯乙烯、氟乙烯等卤化乙烯类化合物;烷基乙烯基醚、4-羟基乙烯基醚等乙烯基醚等。这些可以单独使用1种或并用2种以上使用。

[0067] 作为磺酸改性聚乙烯醇树脂(a1-1)的聚合度,优选为100~4,000,更优选为100~3,000。

[0068] 另外,在本说明书中,聚合度可以以树脂的分子量为基础算出。

[0069] 作为上述分子量,是通过将使用凝胶渗透色谱仪(GPC)测定的保持时间(保持容量)利用在同一条件下测定的分子量已知的标准聚苯乙烯的保持时间(保持容量)换算成聚苯乙烯的分子量而求出的值。具体而言,作为凝胶渗透色谱仪,使用“HLC8120GPC”(商品名、东曹公司制造),作为柱,使用“TSKgel G-4000HXL”、“TSKgel G-3000HXL”、“TSKgel G-2500HXL”以及“TSKgel G-2000HXL”(商品名、均为东曹公司制造)这4根,能够在移动相四氢呋喃、测定温度40℃、流速1mL/min以及检测器RI的条件下进行测定。

[0070] 作为磺酸改性聚乙烯醇树脂(a1-1)的皂化度,优选为60~100mol%的范围内,更优选为70~100mol%的范围内,进一步优选为80~100mol%的范围内,特别优选为90~99.9mol%的范围内。

[0071] 需要说明的是,本说明书中,皂化度可以通过依据JIS K6726-1994的测定方法、或者基于该测定方法并配合树脂组成而修正计算的测定方法来测定。

[0072] 通常,低皂化度(低极性)时,在水性溶剂中的溶解性变差。另外,当皂化度(高极性)变高时,虽然在水性溶剂中的溶解性良好,但由于树脂容易溶解于水性溶剂中,因此对碳纳米管的吸附性变差,不能形成立体排斥层,分散液的分散性和贮藏稳定性变差。但是,在本发明中,作为离子性聚乙烯醇树脂(磺酸改性聚乙烯醇树脂和羧酸改性聚乙烯醇树脂等)对碳纳米管分散液的分散性、储存稳定性起到效果的理由,认为是由于通过具有适度的极性的树脂的主链确保对水性溶剂的溶解性,同时在树脂的侧链导入特定的离子性官能团,从而能够提高向碳纳米管的吸附性,因此能够兼顾对水性溶剂的溶解性和对颜料的吸附性。

[0073] 作为上述树脂(a1-1)的聚合方法,可以通过其自身已知的聚合方法,例如在有机溶剂中进行溶液聚合的方法来制造,但并不限于此,例如也可以是本体聚合、乳液聚合、悬浮聚合等。在进行溶液聚合的情况下,可以是连续聚合,也可以是间歇聚合,单体可以一次性加入,也可以分批加入,或者也可以连续或断续地添加。

[0074] 溶液聚合中使用的聚合引发剂没有特别限定,具体而言,例如可列举偶氮二异丁腈、偶氮二-2,4-二甲基戊腈、偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等偶氮化合物;过氧化乙酰、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化乙酰环己基磺酰、2,4,4-三甲基戊基-2-过氧化苯氧基乙酸酯等过氧化物;过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化二碳酸二-2-乙基己酯、过氧化二碳酸二乙氧基乙酯等过氧化碳酸酯化合物;过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化新癸酸枯基酯、过氧化新癸酸叔丁酯等过酯化合物;偶氮双二甲基戊腈、偶氮双甲氧基戊腈等公知的自由基聚合引发剂。

[0075] 聚合反应温度没有特别限定,通常可以设定在30~200℃左右的范围。

[0076] 作为进行皂化时的条件,没有特别限定,可以用公知的方法进行皂化。例如,可以通过在甲醇等醇溶液中,在碱催化剂或酸催化剂的存在下,将分子中的酯部水解来进行。

[0077] 作为碱催化剂,例如可以使用氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠、乙醇钠、甲醇钾等碱金属的氢氧化物或醇盐等。作为酸催化剂,例如可以使用盐酸、硫酸等无机酸水溶液、对甲苯磺酸等有机酸,但优选使用氢氧化钠。

[0078] 皂化反应的温度没有特别限定,优选为10~70℃、更优选为30~40℃的范围。反应时间没有特别限定,优选在30分钟~3小时的范围内进行。

[0079] 上述树脂(a1-1)在合成结束后通过脱溶剂和/或溶剂置换,可以制成固体或置换成任意溶剂的树脂溶液。

[0080] 作为脱溶剂的方法,可以在常压下通过加热进行,也可以在减压下脱溶剂。

[0081] 作为溶剂置换的方法,可以在脱溶剂前、脱溶剂途中、或脱溶剂后的任意阶段投入置换溶剂。

[0082] (羧酸改性聚乙烯醇树脂(a1-2))

[0083] 作为上述羧酸改性聚乙烯醇树脂(a1-2),优选含有羧基且皂化度为60~100mol%,更优选为70~100mol%的范围内,进一步优选为80~100mol%的范围内,特别优选为90~99.9mol%的范围内。

[0084] 作为上述羧酸改性聚乙烯醇树脂(a1-2)的聚合度,优选为100~4,000,更优选为100~3,000。

[0085] 上述羧酸改性聚乙烯醇树脂(a1-2)可以通过其本身已知的聚合方法,例如,使含有羧基及聚合性不饱和基团的化合物与乙酸乙烯酯等脂肪酸乙烯酯共聚,再将所得的聚合物皂化的方法而得到。

[0086] 另外,也可以在合成聚乙烯醇树脂后进行改性而导入(含有)羧基。

[0087] 具有羧基的聚合性不饱和单体单元的含有比例相对于构成上述羧酸改性聚乙烯醇树脂(a1-2)的单体单元的总质量优选为0.1~30质量%,更优选为0.2~10质量%,进一步优选为0.2~5质量%。

[0088] 关于树脂(a1-2)的合成方法等,可以优选使用树脂(a1-1)中记载的方法。

[0089] (含有其他离子性官能团的聚乙烯醇树脂(a1-3))

[0090] 作为上述离子性聚乙烯醇树脂(a1),除了上述的磺酸改性聚乙烯醇树脂(a1-1)和羧酸改性聚乙烯醇树脂(a1-2)以外,还可以使用含有磺酸基和羧基以外的离子性官能团的聚乙烯醇树脂(a1-3)。

[0091] 对于磺酸基和羧基以外的离子性官能团,可以优选使用上述酸性官能团和碱性官能团,其中优选酸性官能团。

[0092] 作为上述树脂(a1-3),优选不含有磺酸基和羧基、且皂化度为60~100mol%,更优选为70~100mol%的范围内,进一步优选为80~100mol%的范围内,特别优选为90~99.9mol%的范围内。

[0093] 作为含有磺酸基和羧基以外的离子性官能团的聚乙烯醇树脂(a1-3)的聚合度,优选为100~4,000,更优选为100~3,000。

[0094] 上述含有磺酸基和羧基以外的离子性官能团的聚乙烯醇树脂(a1-3)可以通过其自身已知的聚合方法得到,例如,将含有磺酸基和羧基以外的离子性官能团和聚合性不饱

和基团的化合物与醋酸乙烯酯等脂肪酸乙烯酯共聚,将得到的聚合物进一步皂化的方法。

[0095] 具有磺酸基和羧基以外的离子性官能团的聚合性不饱和单体单元的含有比例相对于构成上述聚乙烯醇树脂(a1-3)的单体单元的总质量优选为0.1~30质量%,更优选为0.2~10质量%,进一步优选为0.2~5质量%。

[0096] 关于树脂(a1-3)的合成方法等,可以优选使用树脂(a1-1)中记载的方法。

[0097] [羧甲基纤维素类(a2)]

[0098] 上述羧甲基纤维素类(a2)是具有构成纤维素的葡萄糖残基中的羟基的一部分或全部被羧甲基醚基取代的结构化合物,也可以是盐的形态。作为羧甲基纤维素的盐,例如可以举出羧甲基纤维素钠盐等金属盐等。

[0099] 作为上述羧甲基纤维素类的重均分子量,优选为5,000~500,000,更优选为10,000~100,000。

[0100] 需要说明的是,本说明书中,重均分子量可以通过使用了上述“聚合度的测定方法”中记载的凝胶渗透色谱仪(GPC)的分子量的测定方法来测定。

[0101] 作为上述羧甲基纤维素类的醚化度,优选为0.5~1.5,更优选为0.6~1.2。

[0102] 另外,本说明书中,醚化度使用灰化测定法来测定。具体地说,将0.6g羧甲基纤维素类在105℃下干燥4小时。精确称量干燥物的质量后,包在滤纸中,在瓷制坩埚中灰化。将灰化物转移至500mL烧杯中,加入水250mL和0.05mol/L的硫酸水溶液35mL,煮沸30分钟。冷却后,用过量的酸用0.1mol/L的氢氧化钾水溶液进行反滴定。另外,作为指示剂使用酚酞。使用测定结果,通过下述式算出醚化度。

[0103] 醚化度 = $162 \times A / (10000 - 80A)$

[0104] 式中, $A = (af - bf1) / \text{干燥物的质量 (g)}$

[0105] A: 1g样品中结合碱消耗的0.05mol/L的硫酸水溶液的量 (mL)

[0106] a: 0.05mol/L的硫酸水溶液的使用量 (mL)

[0107] f: 0.05mol/L的硫酸水溶液的滴度

[0108] b: 0.1mol/L的氢氧化钾水溶液的滴定量 (mL)

[0109] f1: 0.1mol/L的氢氧化钾水溶液的滴度

[0110] 上述羧甲基纤维素类的制造方法没有特别限定,可以通过其自身已知的制造方法来制造。例如,可以通过使纤维素与碱反应,在该碱改性纤维素中添加醚化剂进行醚化反应来制造。

[0111] <其他树脂>

[0112] 分散树脂(A)中可以任意选择地配合上述树脂(a)以外的树脂。

[0113] 例如,可以举出树脂(a)以外的丙烯酸树脂、聚酯树脂、环氧树脂、醇酸树脂、聚氨酯树脂、有机硅树脂、聚碳酸酯树脂、氯系树脂、氟系树脂、聚乙烯醇缩醛树脂以及它们的复合树脂等。这些树脂可以单独使用1种或并用2种以上使用。

[0114] 其中,优选使用至少一种聚偏氟乙烯(PVDF)。

[0115] 另外,这些树脂可以作为颜料分散树脂、或作为颜料分散后的添加树脂配合到碳纳米管分散液中。

[0116] <碳纳米管(B)>

[0117] 作为上述碳纳米管(B),可以分别单独或组合使用单层碳纳米管或多层碳纳米管。

特别是从粘度、导电性和成本的关系出发,优选使用单层碳纳米管。

[0118] 作为上述碳纳米管(B)的外径的平均值,优选为0.5~30nm,更优选为0.7~20nm,特别优选为1~10nm。

[0119] 需要说明的是,本说明书中,碳纳米管(B)的外径的平均值是通过用透射电子显微镜观察任意提取的100个碳纳米管,测量各自的外径,求出其平均值而得到的值。

[0120] 作为上述碳纳米管(B)的长度的平均值,优选为1~100 μm ,更优选为5~80 μm ,特别优选为10~60 μm 。

[0121] 需要说明的是,本说明书中,碳纳米管(B)的长度的平均值是通过用透射电子显微镜观察任意提取的100个碳纳米管,测量各自的长度,求出其平均值而得到的值。

[0122] 作为碳纳米管(B)的一次粒子的聚集体的平均粒径(D50),优选小于7 μm ,更优选为5 μm 以下,特别优选小于4 μm 。

[0123] 需要说明的是,本说明书中,平均粒径(D50)是将碳纳米管分散液用水稀释至测定浓度并搅拌,用使用了激光衍射散射法的粒径分布测定装置(Microtrac Bevel公司制、商品名:Microtrac MT3000)进行体积基准的粒度分布测定而算出的值。

[0124] 作为上述碳纳米管(B)的BET比表面积,从粘度和导电性的关系考虑,优选在50~1800 m^2/g 的范围内,更优选在600~1600 m^2/g 的范围内,进一步优选在800~1400 m^2/g 的范围内。

[0125] 需要说明的是,本说明书中,BET比表面积是通过依据“JIS Z8830基于气体吸附的粉体(固体)的比表面积测定方法”的测定方法得到的值。

[0126] 一般单层碳纳米管比表面积大,多层碳纳米管比表面积小,因此作为电极用途,比表面积大的单层碳纳米管是合适的。

[0127] 另外,在上述碳纳米管(B)的拉曼光谱中,设1560~1600 cm^{-1} 范围内的最大峰值强度为G、1310~1350 cm^{-1} 范围内的最大峰值强度为D时,G/D比通常为5~200,优选为20~180,更优选为40~150,进一步优选为70~130。

[0128] 在此,G/D比为5以上时,结晶性高,导电性优异,作为上限,例如为200左右。

[0129] 需要说明的是,本说明书中,碳纳米管的拉曼光谱是在拉曼显微镜(XploRA、株式会社堀场制作所公司制)中设置碳纳米管,使用532nm的激光波长进行测定而得到的值。G/D比是在所获得的峰值中,当在1560到1600 cm^{-1} 的光谱范围内设最大峰值强度为G、在1310到1350 cm^{-1} 的光谱范围内设最大峰值强度为D时,计算G/D比作为碳纳米管的G/D比的值。

[0130] 上述碳纳米管(B)优选为一种碳纳米管。

[0131] <碳纳米管(B)以外的导电性颜料>

[0132] 本发明的碳纳米管分散液也可以含有碳纳米管以外的导电性颜料。具体而言,例如可举出乙炔黑、科琴黑、炉黑、热裂法炭黑、石墨烯、石墨等导电性碳(B-2)。这些导电碳(B-2)也可以组合2种以上使用。

[0133] 作为上述导电性碳(B-2)的平均一次粒径,从粘度和导电性的关系考虑,优选为10~80nm的范围内,进一步优选为20~50nm的范围内。

[0134] 在此,上述平均1次粒径是指用电子显微镜观察颜料,对100个粒子分别求出投影面积,求出假定与该面积相等的圆时的直径,对100个粒子的直径进行简单平均而求出的1次粒子的平均直径。需要说明的是,在颜料成为凝聚状态的情况下,用构成凝聚粒子的1次

粒子进行计算。

[0135] 作为上述导电性碳(B-2)的BET比表面积,从粘度和导电性的关系出发,优选在1~500m²/g的范围内,更优选在30~150m²/g的范围内。

[0136] 从颜料分散性的关系出发,上述导电性碳(B-2)优选为碱性,具体而言,优选pH为7.5以上,更优选为8.0~12.0,进一步优选为8.5~11.0。

[0137] 需要说明的是,本说明书中,导电碳(B-2)的pH能够通过ASTM D1512测定。

[0138] 另外,从导电性的观点出发,上述导电性碳(B-2)优选为1次粒子形成链状结构(structure)的状态,结构指数更优选为1.5~4.0的范围内,特别优选为1.7~3.2的范围内。

[0139] 结构本身也可以用电子显微镜拍摄的图像比较容易地观察,结构指数是将结构程度量化后的数值。结构化指数通常可定义为DBP吸油值(m³/100g)除以比表面积(m²/g)的值。如果结构指数为1.5以上,则结构发达,容易得到充分的导电性。另外,当结构指数为4.0以下时,相对于DBP吸油量,粒径为适度的大小,容易确保导电路径,因此能够显示充分的导电性,并且容易使碳纳米管分散液的粘度为适度。

[0140] <溶剂>

[0141] 本发明的碳纳米管分散液含有水作为溶剂,但也可以含有水以外的溶剂(特别是溶解于水的水性溶剂)。

[0142] 作为上述水性溶剂,例如可列举乙醇、丙醇、丁醇、甲基溶纤剂、丁基溶纤剂、丙二醇单甲醚等醇、N-甲基-2-吡咯烷酮等。这些溶剂可以与水一起单独使用1种或混合2种以上使用。

[0143] <其他添加剂>

[0144] 本发明的碳纳米管分散液中可以配合上述成分(A)、(B)和水以外的成分(有时也表示为其它添加剂)。作为其他添加剂,例如可举出中和剂、pH调节剂、颜料分散剂、消泡剂、防腐剂、防锈剂、增塑剂、粘结剂(粘合剂)等。

[0145] 碳纳米管分散液的初始粘度优选小于15Pa·s,更优选为13Pa·s以下,特别优选小于12Pa·s。

[0146] 需要说明的是,本说明书中,碳纳米管分散液的初始粘度是使用锥板式粘度计(HAAKE公司制、商品名:Mars2、直径35mm、2°倾斜的锥板)以剪切速度5.0sec⁻¹测定碳纳米管分散液而得到的值。需要说明的是,测定中使用的碳纳米管分散液使用刚制造完碳纳米管分散液后60分钟以内的分散液。

[0147] 由碳纳米管分散液形成的锂离子电池用电极层的体积电阻率优选小于12Ω·cm,更优选小于10Ω·cm,特别优选为9Ω·cm以下。

[0148] 需要说明的是,本说明书中,锂离子电池用电极层的体积电阻率是测定所述电极层的膜厚后,使用ASP探针(三菱化学分析仪器制造株式会社、商品名“MCP-TP03P”),利用电阻率计(三菱化学分析仪器制造株式会社、商品名“Loresta-GP MCP-T610”)测定电阻值,将所得电阻值乘以电阻率修正系数(RCF)4.532及所述膜厚而计算体积电阻率而得到的值。

[0149] 《锂离子电池用电极》

[0150] 本发明的锂离子电池用电极可通过将本发明的碳纳米管分散液涂布于金属集电体而形成锂离子电池用电极层来得到。

[0151] 图3是表示具有锂离子电池用电极层的锂离子电池用电极的一个例子的截面图。在图3中,在金属集电体101上涂布本发明的碳纳米管分散液,形成锂离子电池用电极层102,从而形成锂离子电池用电极100。

[0152] 《锂离子电池》

[0153] 本发明的锂离子电池仅在正极、仅在负极、或者在正极和负极这两者中具有本发明的锂离子电池用电极层。

[0154] 图4是表示锂离子电池的一例的剖面图。在图4中,按照金属集电体(负极)101b、锂离子电池用电极层(负极)102b、隔膜103、锂离子电池用电极层(正极)102a、以及金属集电体(正极)101a的顺序进行层叠,形成锂离子电池。由金属集电体(负极)101b和锂离子电池用电极层(负极)102b构成锂离子电池用负极100b,由金属集电体(正极)101a和锂离子电池用电极层(正极)102a构成锂离子电池用正极100a。锂离子电池用电极层(负极)102b和锂离子电池用电极层(正极)102a中的至少一者可以由本发明的碳纳米管分散液形成,另一者也可以不由本发明的碳纳米管分散液形成。在隔膜103中保持有电解质(未图示)。

[0155] 《碳纳米管分散液的制法》

[0156] 作为本发明的第一方式的碳纳米管分散液(也简称为“碳纳米管分散液”)中的固体成分含量通常相对于碳纳米管分散液的总质量优选小于50质量%,更优选为10质量%以下,特别优选为5质量%以下。需要说明的是,本发明的第一方式的碳纳米管分散液不含电极活性物质,后述的本发明的第二方式的锂离子电池电极用碳纳米管分散液含有电极活性物质。

[0157] 本发明的碳纳米管分散液固体成分中的分散树脂(A)的固体成分含量的总量相对于碳纳米管分散液固体成分的总质量,通常优选为70质量%以下,更优选为60质量%以下,进一步优选为50质量%以下,这从颜料分散时的粘度、颜料分散性、分散稳定性及生产效率等方面考虑是优选的。

[0158] 本发明的碳纳米管分散液中的分散树脂(A)的含量通常相对于碳纳米管分散液的总质量优选为0.2质量%以上且10质量%以下,更优选为0.3质量%以上且5质量%以下,特别优选为0.5质量%以上且3质量%以下。

[0159] 本发明的碳纳米管分散液固体成分中的碳纳米管(B)的固体成分含量通常相对于碳纳米管分散液固体成分的总质量优选为30质量%以上且小于85质量%,更优选为40质量%以上且小于80质量%,进一步优选为50质量%以上且小于75质量%,这从电池性能的方面考虑是优选的。

[0160] 本发明的碳纳米管分散液中的碳纳米管(B)的含量通常相对于碳纳米管分散液的总质量优选为0.2质量%以上且5质量%以下,更优选为0.3质量%以上且3质量%以下,特别优选为0.5质量%以上且1.5质量%以下。

[0161] 另外,从干燥效率及糊料粘度的方面考虑,本发明的碳纳米管分散液中的溶剂的含量通常相对于碳纳米管分散液的总质量优选为50质量%以上且小于100质量%,更优选为70质量%以上且小于99质量%,进一步优选为80质量%以上且小于98.5质量%。

[0162] 需要说明的是,本发明的碳纳米管分散液中所含的各成分的含量的总和相对于碳纳米管分散液的总质量不超过100质量%。

[0163] 本发明的碳纳米管分散液可以通过使用例如扫描式混合机、涂料搅拌机、砂磨机、

球磨机、卵石磨机、LMZ磨机、DCP珠磨机、行星式球磨机、均化器、双轴混炼机、薄膜旋转型高速混合机等以往公知的分散机将上述各成分均匀地混合、分散来制备。

[0164] 具体而言,本发明的碳纳米管分散液优选将分散树脂(A)、碳纳米管(B)及水混合,使用分散机(M Technique公司制造CLEARMIX CLM-2.2S)以14,000rpm的速度进行分散直至整体变得均匀、分散粒度(D50)达到90 μ m以下,接着,使用高压均质器(吉田机械公司制造NanoVater)以60MPa进行12次通过分散后,进一步以特定的分散条件(通过次数)进行分散来制造。

[0165] 上述通过次数优选超过5且小于70,更优选为7.5以上且50以下,特别优选为8以上且45以下。

[0166] 需要说明的是,通过次数是表示理论处理次数的单位,由以下的计算式求出。

[0167] 一次通过所需的处理时间(h) = 糊料液量(L) \div 分散机的处理速度(L/h)

[0168] 通过次数(理论处理次数) = 处理时间(h) \div 1次通过所需的处理时间(h)

[0169] 本发明的碳纳米管分散液如后所述,可以与电极活性物质混合而用于制造锂离子电池电极用电极层。

[0170] 另外,本发明中,发现了根据波长(268nm)下的吸光度的值,得到关于碳纳米管分散液的分散性的程度的信息。碳纳米管分散液的吸光度(波长:268nm)优选为1.3以上,更优选为1.3~2.0,特别优选为1.3~1.8。

[0171] 如果吸光度为1.3以上,则为分散性适度进展的状态,如果为2.0以下,则容易防止成为分散过多的状态。

[0172] 需要说明的是,本说明书中,碳纳米管分散液的吸光度是用去离子水稀释碳纳米管分散液而制备成CNT浓度0.001质量%并搅拌至均匀,接着将试样填充到比色皿中,使用U-1900(商品名、分光光度计、株式会社日立高科技公司制)计测波长(268nm)的吸光度而得到的值。

[0173] <阻抗谱>

[0174] 本发明的第一方式的碳纳米管分散液的特征在于,在通过阻抗测定得到的纵轴绘制电抗、横轴绘制频率而成的Bode曲线图中,在频率170~600kHz的范围内存在所述电抗的极小值。电抗的极小值优选存在于频率180~600kHz的范围,更优选存在于频率200~400kHz的范围。

[0175] 需要说明的是,本发明中,电抗是指复数阻抗的虚数部分。

[0176] 需要说明的是,本说明书中,Bode曲线图使用使表面进行了镀金处理的0.3mm厚的铜板对置的电极间距离9mm的双极式电极,电极尺寸设为100mm²,将15ml碳纳米管分散液填充到20ml的圆柱形容器中,并将电极插入以完全嵌入到糊料中。接着,在25℃下,使用阻抗分析仪(Keysight公司制造、商品名“4294A”),对碳纳米管分散液施加峰间电压为0.1V的正弦交流电压,一边在100Hz~100MHz之间扫描频率,一边测定500点复阻抗和相位差。根据得到的数据,在纵轴上绘制电抗,在横轴上绘制频率而得到。

[0177] 由下述式表示的、电抗的极小值相对于频率1kHz下的电抗的倍率(比例)优选超过1.5且为5.0以下,更优选为1.6以上且4.0以下,特别优选为1.7以上且3.5以下。

[0178] 电抗的极小值相对于1kHz频率下的电抗的倍率(比例) = [电抗的极小值] \div [1kHz频率下的电抗]

[0179] 在Bode曲线图中,电抗的极小值有时存在两点以上。特别是在并用2种以上碳纳米管(B)的情况下、或并用碳纳米管(B)和其他导电性碳的情况下、碳纳米管分散液的分散时间极短的情况下等,该倾向显著。另外,根据所使用的碳纳米管(B)的种类,电抗的极小值有时也存在2点以上。电抗的极小值存在两点以上的情况下,至少一个极小值存在于频率170~600kHz的范围内即可。

[0180] 碳纳米管(B)在碳纳米管分散液中形成结构,但Bode曲线图中的电抗的极小值根据碳纳米管(B)的结构的生长程度、即碳纳米管(B)的一次粒子的聚集体的大小而移动。例如,如图1所示,一次粒子10的相互作用越强,结构的生长程度越高,即碳纳米管(B)的一次粒子的聚集体越大,则Bode曲线图中的电抗的极小值越有容易向低频区域移动的倾向。

[0181] 需要说明的是,图1中,(a)是结构的生长程度高的情况下的Bode曲线图,图1中,(b)是结构的生长程度为中等程度的情况下的Bode曲线图,图1中,(c)是结构的生长程度低的情况下的Bode曲线图。

[0182] 在Bode曲线图中,如果在频率170~600kHz的范围内存在电抗的极小值,则意味着碳纳米管(B)的结构适度地生长,即,在碳纳米管分散液中碳纳米管(B)的一次粒子适度地保持结构并分散。因此,在使用本发明的碳纳米管分散液形成电极层时,在电极层中碳纳米管(B)的一次粒子在适度地保持结构的同时分散。因此,能够有效地形成导电通路,能够形成导电性优异的电极。此外,碳纳米管分散液的粘度也有降低的倾向。

[0183] 例如,通过以下所示的阻抗测量获得Bode曲线图。

[0184] (测量单元的准备)

[0185] 使用使表面进行了镀金处理的厚度0.3mm的铜板对置、电极间距离9mm的双极式电极。电极的尺寸设为100mm²。将15ml碳纳米管分散体填充在20ml圆柱形容器中,插入电极使其完全嵌入糊料中。

[0186] (阻抗测定)

[0187] 在25℃下,使用阻抗分析仪,对碳纳米管分散液施加峰间电压为0.1V的正弦交流电压,一边在100Hz~100MHz之间扫描频率,一边测定500点复阻抗和相位差。根据所获得的数据,在纵轴绘制电抗、在横轴绘制频率来创建Bode曲线图。

[0188] 在Bode曲线图中,在频率170~600kHz的范围内存在的电抗的最小值(X)优选为1kHz频率下的电抗值(Y)的1.8倍以上,更优选为2.0倍以上,还更优选为2.0~3.5倍,并且特别优选为2.3~3.2倍。

[0189] 如上所述,在Bode曲线图中,电抗的极小值有时存在两点以上。在170~600kHz范围内存在多个极小值的情况下,也可以用170~600kHz范围内的最小值进行计算(X/Y)。

[0190] 上述最小值(X)相对于上述值(Y)的比例受碳纳米管(B)的一次粒子的聚集体的粒度分布影响。例如,图2中,如(a)所示,碳纳米管(B)的一次粒子的聚集体的粒径越均匀、即越一致,则上述最小值(X)相对于上述值(Y)的比例越有变大的倾向。另一方面,图2中,如(b)所示,碳纳米管(B)的一次粒子10的凝聚体30的粒径越不均匀,则上述最小值(X)相对于上述值(Y)的比例越有变小的倾向。

[0191] 若上述最小值(X)为上述值(Y)的1.8倍以上,则意味着碳纳米管分散液中的碳纳米管(B)的一次粒子的聚集体的粒径均匀。因此,在使用含有本发明的电极活性物质的锂离子电池电极用碳纳米管分散液来形成电极层时,碳纳米管(B)的一次粒子在电极层中更均

匀地分散。因此,能够更有效地形成导电通路,能够形成导电性更优异的电极层。

[0192] 《锂离子电池电极用碳纳米管分散液》

[0193] 作为本发明的第二实施方式,提供一种锂离子电池电极用碳纳米管分散液(也简称为“锂离子电池电极用碳纳米管分散液”),其是在上述碳纳米管分散液中进一步配合后述的电极活性物质(有时也简称为“活性物质”)而成的。

[0194] 需要说明的是,本发明中,有时将“涂布碳纳米管分散液而得到的涂膜”称为“电极层”。

[0195] <电极活性物质>

[0196] 作为电极活性物质,可以优选使用其自身已知的物质。

[0197] 例如,作为正极活性物质,可以举出例如镍酸锂(LiNiO_2)、锰酸锂(LiMn_2O_4)、钴酸锂(LiCoO_2)、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等锂复合氧化物等。这些电极活性物质可以单独使用1种,或者混合使用2种以上。另外,作为负极活性物质,例如可举出Li系化合物、Sn系化合物、Si系化合物、石墨(天然石墨、人造石墨)、低结晶性碳(硬碳、软碳)等。这些电极活性物质可以单独使用1种,或者混合使用2种以上。

[0198] 本发明的锂离子电池电极用碳纳米管分散液中的固体成分含量通常相对于锂离子电池电极用碳纳米管分散液的总质量优选为70质量%以上且小于100质量%,更优选为80质量%以上且小于99质量%,特别优选为90质量%以上且小于98质量%。

[0199] 从电池容量、电池电阻等方面考虑,含有电极活性物质的本发明的锂离子电池电极用碳纳米管分散液固体成分中的电极活性物质的固体成分含量相对于锂离子电池电极用碳纳米管分散液固体成分的总质量,通常为90质量%以上且小于100质量%,优选为95质量%以上且小于100质量%,进一步优选为98质量%以上且小于100质量%。

[0200] 本发明的锂离子电池电极用碳纳米管分散液中的电极活性物质的含量通常相对于锂离子电池电极用碳纳米管分散液的总质量优选为30质量%以上且小于100质量%,更优选为40质量%以上且小于99质量%,特别优选为50质量%以上且小于98质量%。

[0201] 《锂离子电池电极用碳纳米管分散液的制法》

[0202] 本发明的锂离子电池电极用碳纳米管分散液可以通过首先制备包含前述的成分(A)、成分(B)及水的本发明的第一方式的碳纳米管分散液,并在该碳纳米管分散液中配合电极活性物质来得到。

[0203] 另外,本发明的锂离子电池电极用碳纳米管分散液也可以将前述的成分(A)、成分(B)、水、以及电极活性物质同时混合来制备。

[0204] 从电池性能、糊料粘度等方面出发,本发明的含有电极活性物质的锂离子电池电极用碳纳米管分散液固体成分中的分散树脂(A)的固体成分含量的总量通常相对于锂离子电池电极用碳纳米管分散液固体成分的总质量为0.001~20质量%,优选为0.005~10质量%。

[0205] 本发明的含有电极活性物质的锂离子电池电极用碳纳米管分散液的固体成分中的碳纳米管(B)的固体成分含量通常相对于锂离子电池电极用碳纳米管分散液固体成分的总质量为0.01~30质量%,从电池性能的方面考虑,优选为0.05~20质量%,更优选为0.1~15质量%。

[0206] 另外,从电极干燥效率、糊料粘度的方面出发,本发明的含有电极活性物质的锂离子

子电池电极用碳纳米管分散液中的溶剂的含量通常相对于锂离子电池电极用碳纳米管分散液的总质量为0.1~60质量%、优选为0.5~50质量%、更优选为1~45质量%是适宜的。

[0207] 《锂离子电池用电极的制法》

[0208] 如上所述,锂离子二次电池的电极可以通过将含有电极活性物质的锂离子电池电极用碳纳米管分散液涂布于电极芯材(金属集电体)的表面并将其干燥来制造。

[0209] 另外,作为本发明的锂离子电池电极用碳纳米管分散液的用途,也可以用作电极芯材与电极层之间的底涂层。

[0210] 含有电极活性物质的锂离子电池电极用碳纳米管分散液的涂布方法可以通过使用了模涂机等其自身公知的方法来进行。含有电极活性物质的锂离子电池电极用碳纳米管分散液的涂布量没有特别限定,例如可以设定为干燥后的电极层的厚度为0.001~0.5mm的范围(优选为0.01~0.4mm的范围)。作为干燥工序的温度,例如可以在80~200℃、优选100~180℃的范围内适当设定。作为干燥工序的时间,例如可以在5~1200秒、优选5~120秒的范围内适当设定。

[0211] 《锂离子电池的制法》

[0212] 本发明的锂离子电池可以如下制造:将本发明的锂离子二次电池的电极仅用于正极、仅用于负极、或用于正极和负极这两者,在正极和负极之间层叠隔膜而形成层叠体,接着对得到的层叠体注入电解质。

[0213] 以下列举实施例更具体地说明本发明,但本发明并不限于这些特定的实施方式。

[0214] 实施例

[0215] 以下,通过制造例、实施例和比较例,进一步详细地说明本发明,但本发明并不限于此。各例中的“份”表示质量份,“%”表示质量%。

[0216] <分散树脂的制造>

[0217] 制造例1磺酸改性聚乙烯醇树脂的制造

[0218] 在具备温度计、回流冷却管、氮气导入管和搅拌机的反应容器中,使用作为聚合性单体的醋酸乙烯酯92质量份和烯丙基磺酸钠8.0质量份、作为溶剂的甲醇、作为聚合引发剂的偶氮二异丁腈,在约60度的温度下进行共聚反应后,在减压下除去未反应的单体,得到树脂溶液。接着,添加氢氧化钠的甲醇溶液进行皂化反应,充分洗涤后,用热风干燥机干燥。最终,得到了含有聚合度300、皂化度90摩尔%、含磺酸基单体单元(含离子性官能团单体单元)的聚乙烯醇树脂No.1(PVA1)。

[0219] 制造例2磺酸改性聚乙烯醇树脂的制造

[0220] 在具备温度计、回流冷却管、氮气导入管和搅拌机的反应容器中,使用作为聚合性单体的醋酸乙烯酯92质量份和烯丙基磺酸钠2.0质量份、作为溶剂的甲醇、作为聚合引发剂的偶氮二异丁腈,在约60度的温度下进行共聚反应后,在减压下除去未反应的单体,得到树脂溶液。接着,添加氢氧化钠的甲醇溶液进行皂化反应,充分洗涤后,用热风干燥机干燥。最终,得到了含有聚合度300、皂化度90摩尔%、含磺酸基单体单元(含离子性官能团单体单元)的聚乙烯醇树脂No.2(PVA2)。

[0221] 制造例3羧酸改性聚乙烯醇树脂的制造

[0222] 在具有温度计、回流冷凝管、氮气导入管和搅拌机的反应容器中,使用作为聚合性

单体的乙酸乙烯酯92质量份和丙烯酸2.0质量份、作为溶剂的甲醇、作为聚合引发剂的偶氮二异丁腈,在约60度的温度下进行共聚反应后,在减压下除去未反应的单体,得到树脂溶液。接着,添加氢氧化钠的甲醇溶液进行皂化反应,充分洗涤后,用热风干燥机干燥。最终,得到含有聚合度300、皂化度90摩尔%、含羧基单体单元(含离子性官能团单体单元)的聚乙烯醇树脂No.3(PVA3)。

[0223] 制造例3不含极性官能团的聚乙烯醇树脂的制造

[0224] 在具有温度计、回流冷凝管、氮气导入管和搅拌机的反应容器中,使用作为聚合性单体的醋酸乙烯酯、作为溶剂的甲醇、作为聚合引发剂的偶氮二异丁腈,在约60度的温度下进行共聚反应后,在减压下除去未反应的单体,得到树脂溶液。接着,添加氢氧化钠的甲醇溶液进行皂化反应,充分洗涤后,用热风干燥机干燥。最终得到聚合度500、皂化度88摩尔%的不含极性官能团的聚乙烯醇树脂No.4(PVA4)。

[0225] 《碳纳米管分散液的制造》

[0226] 实施例1~12、比较例1~3

[0227] 将表1中记载的种类和量的分散树脂(A)、碳纳米管(B)和水混合,使用分散机(M Technique公司制造CLEARMIX CLM-2.2S)以14,000rpm的速度进行分散直至整体变得均匀、分散粒度(D50)为90 μ m以下。接着,使用高压均化器(吉田机械公司制造NanoVater)以60MPa进行12次通过分散后,进一步以表1中记载的分散条件(通过次数)进行分散,得到碳纳米管分散液(X-1)~(X-15)。表1中的树脂配合量是固体成分的值。

[0228] 需要说明的是,通过次数是表示理论处理次数的单位,由以下的计算式求出。

[0229] 1次通过所需的处理时间(h) = 糊料液量(L) \div 分散机的处理速度(L/h)

[0230] 通过次数(理论处理次数) = 处理时间(h) \div 1次通过所需的处理时间(h)

[0231] 表1

[0232]

实施例、比较例	实施例															比较例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3			
碳纳米管分散液名	X-1	X-2	X-3	X-4	X-5	X-6	X-7	X-8	X-9	X-10	X-11	X-12	X-13	X-14	X-15			
	PVA1									1.2								
	PVA2										1.2							
	PVA3											1.2						
分散树脂	PVA4													1.2	1.2			
	CMC1	0.8	0.8	1.2	1.2	1.6	1.2	2.1										
CMC2								1.2										
甲基纤维素	SWCNT1	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8		0.4	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8			
	SWCNT2						0.8											
	MWCNT							5										
水	98.4	98.4	98	98	98	97.6	98	92.5	98	98	98	98	98	98	98			
合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100			
通过次数	电抗	19	28	10	20	39	25	20	20	20	20	20	5	20	70			
	频率	-304	-362	-175	-193	-252	-141	-350	-219	-171	-231	-245	-170	-122	-216			
	与1kHz的倍率	172	237	274	251	584	410	240	338	450	190	200	317	100	410.0			
吸光度	粒径 (D50)	2.7	2.6	1.8	2.3	3.2	2.5	2.2	1.8	2.4	1.8	2.4	1.5	1.3	1.8			
	评价	1.5	1.4	1.4	1.6	1.7	1.6	1.5	1.3	1.4	1.6	1.6	1.2	1.1	1.3			
评价	µm	3.77	3.49	4.83	3.55	3.20	3.50	3.40	2.90	4.00	3.70	3.60	7.61	8.00	2.90			
	Pa·s	A	A	B	A	A	A	A	A	B	A	A	C	C	A			
电阻值	评价	10.9	9.7	11.5	10.8	11.0	12.5	6.2	5.0	5.5	5.5	5.5	11.5	100.0	25.0			
	Ω·cm	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	C	C			
评价	评价	6.6	6.6	7.0	5.6	6.1	7.5	7.0	9.8	5.7	8.0	8.0	13.0	14.0	7.0			
	评价	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	A			

[0233] 上述表1中的各原料的记号如下所述。

[0234] [分散树脂]

[0235] CMC1:羧甲基纤维素钠盐、重均分子量56000、醚化度0.7

[0236] CMC2:羧甲基纤维素钠盐、重均分子量18000、醚化度0.7

[0237] 甲基纤维素:重均分子量30000、醚化度1.5

[0238] [碳纳米管]

[0239] SWCNT1:单层碳纳米管、比表面积 $1100\text{m}^2/\text{g}$ 、外径 1.56nm 、G/D比100

[0240] SWCNT2:单层碳纳米管、比表面积 $1070\text{m}^2/\text{g}$ 、外径 1.3nm 、G/D比87MWCNT:多层碳纳米管,比表面积 $170\text{m}^2/\text{g}$ 、外径 9nm 、G/D比0.96

[0241] 需要说明的是,碳纳米管的G/D比、碳纳米管分散液的阻抗、以及碳纳米管分散液的吸光度通过下述方法测定。

[0242] [碳纳米管的G/D比测定]

[0243] 碳纳米管的拉曼光谱是在拉曼显微镜(XploRA、株式会社堀场制作所公司制)中设置碳纳米管,使用 532nm 的激光波长进行测定。在所得到的峰值内,在光谱上设 $1560\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 的范围内最大峰值强度为G、 $1310\sim 1350\text{cm}^{-1}$ 的范围内最大峰值强度为D时,将G/D之比作为碳纳米管的G/D比。

[0244] [碳纳米管分散液的阻抗测定]

[0245] (测量单元的准备)

[0246] 使表面进行了镀金处理的厚度 0.3mm 的铜板对置,使用电极间距离 9mm 的双极式电极。电极的尺寸设为 100mm^2 。将 15ml 实施例和比较例中获得的碳纳米管分散液填充在 20ml 圆柱形容器中,插入电极使其完全嵌入糊料中。

[0247] (阻抗测定)

[0248] 在 25°C 下,使用阻抗分析仪(Keysight公司制造、商品名“4294A”),对实施例和比较例中得到的各碳纳米管分散液施加峰间电压为 0.1V 的正弦交流电压,一边在 $100\text{Hz}\sim 100\text{MHz}$ 之间扫描频率,一边测定500点复阻抗和相位差。根据所获得的数据,在纵轴绘制电抗、在横轴绘制频率来创建Bode曲线图。

[0249] 接着,确认电抗的极小值(在实施例和比较例中,极小值全部为1点),通过下式计算与频率 1kHz 下的电抗的倍率。

[0250] 与 1kHz 的倍率 = [电抗的极小值] \div [频率 1kHz 下的电抗]

[0251] [碳纳米管分散液的吸光度测定]

[0252] 用去离子水稀释碳纳米管分散液,将CNT浓度调节为 0.001 质量%,搅拌至均匀。接着,将试样填充到比色皿中,使用U-1900(商品名、分光光度计、株式会社日立高科技公司制)计测波长(268nm)的吸光度。

[0253] <评价试验>

[0254] 对于通过上述制造方法制成的碳纳米管分散液,通过下述评价方法进行评价试验。评价试验的结果记载于上述表1。在本发明中,重要的是评价试验中的所有项目的性能优异,在有任一项不合格的评价的情况下,该碳纳米管分散液不合格。

[0255] [平均粒径(D50)]

[0256] 对于所得碳纳米管分散液,用水稀释并搅拌至测定浓度,利用使用了激光衍射散射法的粒径分布测定装置(Microtrack Bevel公司制、产品名:Microtrack MT3000)进行体积基准的粒度分布测定,算出平均粒径(D50)。根据下述基准进行评价。平均粒径(D50)基本上越小越优选,A、B为合格,C为不合格。

[0257] A(非常良好):平均粒径(D50)小于 $4\mu\text{m}$ 。

[0258] B(良好):平均粒径(D50)为 $4\mu\text{m}$ 以上且小于 $7\mu\text{m}$ 。

[0259] C(差):平均粒径(D50)为7 μm 以上。

[0260] [初期粘度(分散性)]

[0261] 对于所得到的碳纳米管分散液,使用锥板式粘度计(HAAKE公司制、商品名:Mars2、直径35mm、2°倾斜的锥板),以剪切速度5.0sec⁻¹测定初始粘度,按照下述基准进行评价。相同浓度的粘度越低越好,A、B为合格,C为不合格。需要说明的是,测定中使用的碳纳米管分散液使用刚制造碳纳米管分散液后60分钟以内的分散液。

[0262] A(非常好):初始粘度小于12Pa·s。

[0263] B(良好):初期粘度为12Pa·s以上且小于15Pa·s。

[0264] C(差):初期粘度为15Pa·s以上。

[0265] 《含有电极活性物质的锂离子电池电极用碳纳米管分散液及电极层的制造

[0266] 实施例Y1~Y12、比较例Y1~Y3(CNT分散液)

[0267] 实施例Z1~Z12、比较例Z1~Z3(电极层)

[0268] 将59.1份电极活性物质[组成式LiFePO₄所表示的橄榄石结构的磷酸铁锂颗粒[平均粒径1.3 μm 、BET比表面积12.0m²/g]]和1.8份SBR[苯乙烯-丁二烯橡胶、JSR公司制造、商品名TRD102A、固体成分48.5wt%]用混合机混合,接着分别混合10份实施例1~12和比较例1~3中得到的碳纳米管分散液和50份水,制造含有电极活性物质的锂离子电池电极用碳纳米管分散液[实施例Y1~Y12、比较例Y1~Y3]。

[0269] 接着,使用涂布器将该组合物涂布在100 μm 厚的OHP膜(PPC/激光用PET膜、FujiFilm Business Innovation公司制造)上,并在80°C下干燥,从而获得锂离子电池的电极层(正极层)。(实施例Z1~Z12、比较例Z1~Z3)

[0270] [体积电阻率]

[0271] 对所得的电极层(实施例Z1~Z12、比较例Z1~Z3)测定膜厚后,使用ASP探针(三菱化学分析仪器制造株式会社、商品名“MCP-TP03P”),用电阻率计(三菱化学分析仪器制造株式会社、商品名“Loresta-GP MCP-T610”)测定电阻值,将所得的电阻值乘以电阻率修正系数(RCF)4.532和涂膜的膜厚,计算体积电阻率。体积电阻率根据下述基准进行评价。体积电阻率越低越优选,A、B为合格,C为不合格。

[0272] A(非常良好):体积电阻率小于10 $\Omega\cdot\text{cm}$ 。

[0273] B(良好):体积电阻率为10 $\Omega\cdot\text{cm}$ 以上且小于12 $\Omega\cdot\text{cm}$ 。

[0274] C(差):体积电阻率为12 $\Omega\cdot\text{cm}$ 以上。

[0275] 工业适用性

[0276] 根据本发明,可以提供一种即使分散树脂的配合量较少也具有容易涂布的粘度的锂离子电池电极用碳纳米管分散液。

[0277] 附图标记说明

[0278] 10碳纳米管(B)的一次粒子

[0279] 30碳纳米管(B)的一次粒子的聚集体

[0280] 100锂离子电池用电极

[0281] 100a锂离子电池用正极

[0282] 100b锂离子电池用负极

[0283] 101金属集电体

- [0284] 101a金属集电体(正极)
- [0285] 101b金属集电体(负极)
- [0286] 102锂离子电池用电极层
- [0287] 102a锂离子电池用电极层(正极)
- [0288] 102b锂离子电池用电极层(负极)
- [0289] 103隔膜
- [0290] 200锂离子电池

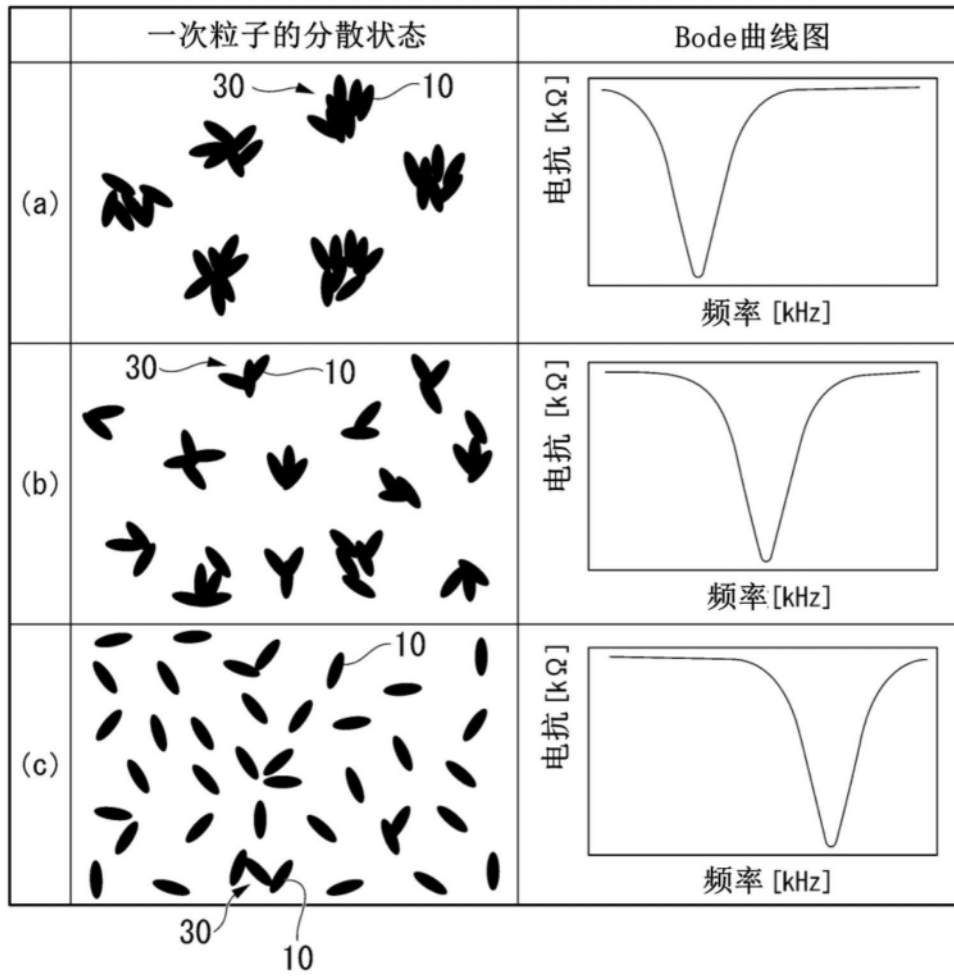


图1

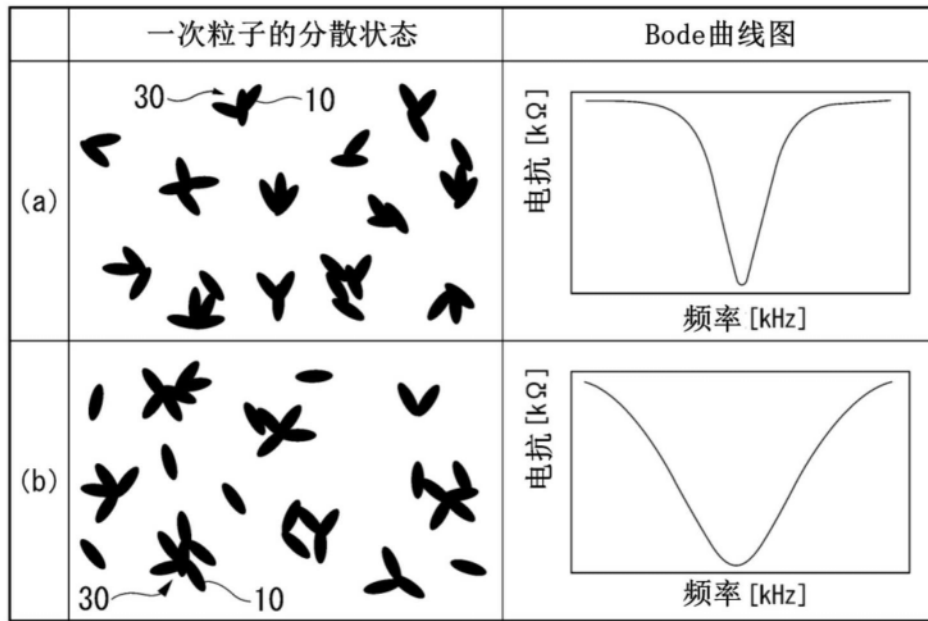


图2

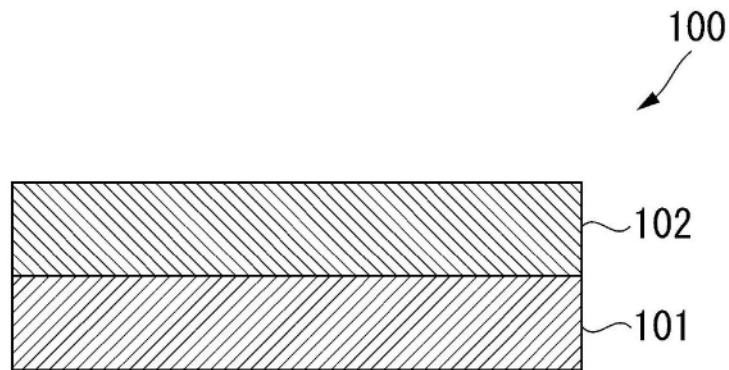


图3

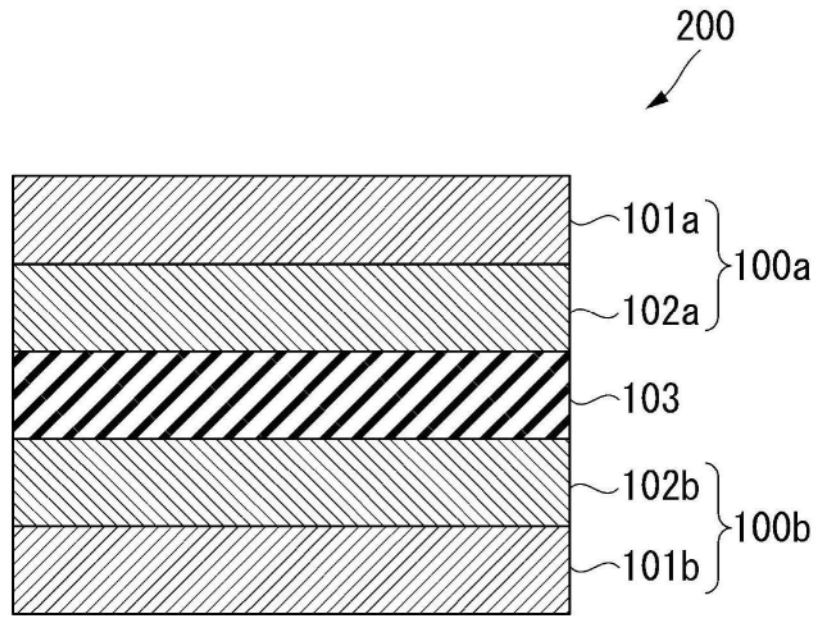


图4