

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7540552号
(P7540552)

(45)発行日 令和6年8月27日(2024.8.27)

(24)登録日 令和6年8月19日(2024.8.19)

(51)国際特許分類	F I				
H 0 1 M	4/36	(2006.01)	H 0 1 M	4/36	A
H 0 1 M	4/62	(2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
H 0 1 M	4/13	(2010.01)	H 0 1 M	4/13	

請求項の数 9 (全31頁)

(21)出願番号	特願2023-108269(P2023-108269)	(73)特許権者	000222118
(22)出願日	令和5年6月30日(2023.6.30)		a r t i e n c e株式会社
審査請求日	令和5年8月17日(2023.8.17)		東京都中央区京橋二丁目2番1号
早期審査対象出願		(72)発明者	上野 敦
			東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーカラー株式会社内
		(72)発明者	渡部 寛人
			東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーカラー株式会社内
		審査官	富士 美香

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二次電池電極用複合物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

繊維状炭素と活物質とを含む二次電池電極用複合物であって、X線光電子分光法により測定される窒素の元素量が、0.1mol%以上5.1mol%以下で検出され、二次電池電極用複合物に含まれる繊維状炭素の酸素存在下における熱重量-示差熱同時分析法で得られた400～700の範囲の発熱ピークの温度が520以下であることを特徴とする二次電池電極用複合物。

【請求項2】

分散剤を含み、分散剤が、脂肪族炭化水素構造単位、ニトリル基含有構造単位を含む共重合体含有し、前記脂肪族炭化水素構造単位が、アルキレン構造単位を含み、前記脂肪族炭化水素構造単位の含有量が、前記共重合体の質量を基準として40質量%以上85質量%未満であり、前記ニトリル基含有構造単位の含有量が、前記共重合体の質量を基準として15質量%以上50質量%以下である、請求項1記載の二次電池電極用複合物。

【請求項3】

前記共重合体が、前記共重合体の質量を基準として10質量%以下のアルキル基置換又は非置換のカルバモイル基含有構造単位を含む、請求項2に記載の二次電池電極用複合物。

【請求項4】

X線光電子分光法により測定される窒素の元素量が0.3mol%以上3mol%以下であることを特徴とする、請求項1又は2記載の二次電池電極用複合物。

【請求項5】

バインダー樹脂を含む、請求項 1 又は 2 記載の二次電池電極用複合物。

【請求項 6】

請求項 1 又は 2 記載の二次電池電極用複合物を含む二次電池用電極。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の二次電池用電極を含む二次電池。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の二次電池を備えた車両またはデバイス。

【請求項 9】

請求項 1 記載の二次電池電極用複合物の製造方法であって、繊維状炭素を溶媒に分散させた繊維状炭素分散体と電極活物質とを混合装置を用いて複合する工程、および、溶媒を除去し乾燥する工程、を含むことを特徴とする二次電池電極用複合物の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池電極用複合物およびそれを用いた電極、二次電池、デバイスに関するものである。

【背景技術】

【0002】

電気自動車の普及や携帯機器の小型軽量化及び高性能化に伴い、高いエネルギー密度を有する二次電池、さらに、その二次電池の高容量化が求められている。このような背景の下で高エネルギー密度、高電圧という特徴から非水系電解液を用いる非水電解質二次電池、特に、リチウムイオン二次電池が多くの機器に使われるようになっている。

20

【0003】

二次電池の電極は、正極活物質又は負極活物質、導電材、バインダー樹脂等を含む合材スラリーを集電体に塗工して作製される。分散媒に導電材を分散させた導電材分散液を用意しておき、導電材分散液に活物質及びバインダー樹脂を添加して合材スラリーを作製することで、電極膜において導電材が均一に分散して含まれ、電極膜の導電性を改善することができる。二次電池の高容量化に向けては、電極中の活物質比率の増加が望まれるため、導電剤として少量でも効率的に導電ネットワークを形成することができ、電極抵抗を低減できるカーボンナノチューブが有望とされている。

30

一方で、より少量添加で低抵抗化を図るためには平均外径が小さく繊維長が大きいカーボンナノチューブを用いるのが効果的であるが、これらカーボンナノチューブは凝集力が強く、電極中に均一に分布させることが難しくなる。

電極中の導電ネットワークを効率的に形成し、活物質への導電パスを担保するためには、予め活物質表面にカーボンナノチューブなどの導電材を吸着させた複合物を利用する方法が提案されている。

【0004】

特許文献 1 や 2 では、正極活物質とアセチレンブラックとアクリレート系重合体とを噴霧乾燥で複合化させ、低抵抗化で高容量化な電気化学素子電極用複合粒子を製造する例が開示されている。

40

特許文献 3 では、電極材料と単層カーボンナノチューブをミルサーと超音波ホモジナイザーを用いて分散することで複合化させ、低抵抗で且つ膜強度に優れた薄膜状の電極構造体を製造する例が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特許 6 9 5 4 4 2 4

【文献】特許 6 7 6 0 0 6 5

【文献】特許 7 1 9 8 3 3 1

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】**【0006】**

特許文献1や特許文献2に開示の方法では、導電助剤としてアセチレンブラックの分散液を使用しているため、導電助剤として繊維状炭素を使用した場合に比べ、少量添加での効率的な導電ネットワークの形成は難しい。

特許文献3に開示の方法では、繊維状で絡み合ったカーボンナノチューブを複合化の過程で解すことが困難であり、分散樹脂を含まないため、カーボンナノチューブの活物質表面への均一な吸着には至らず不均一な複合物となり易く、電極中での均一な導電ネットワーク形成は難しい。

【0007】

10

本発明は前記問題点を解決するために、活物質と繊維状炭素を用いた複合化の際、活物質上で繊維状炭素が均一に分散させ、活物質と繊維状炭素の吸着性を向上させることで、電極中でも高い導電性を獲得できる二次電池電極用複合物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0008】**

本発明は、繊維状炭素および分散剤と活物質を含む二次電池電極用複合物であって、X線光電子分光法により測定される窒素の元素量が0.05mol%以上10mol%以下であることを特徴とする二次電池電極用複合物に関する。

【0009】

20

本発明は、二次電池電極用複合物に含まれる繊維状炭素の酸素存在下における熱重量 - 示差熱同時分析法で得られた発熱ピークのピーク温度が520℃以下である前記二次電池電極用複合物に関する。

【0010】

本発明は、脂肪族炭化水素構造単位、ニトリル基含有構造単位を含む共重合体を含有し、前記脂肪族炭化水素構造単位が、アルキレン構造単位を含み、前記脂肪族炭化水素構造単位の含有量が、前記共重合体の質量を基準として40質量%以上85質量%未満であり、前記ニトリル基含有構造単位の含有量が、前記共重合体の質量を基準として15質量%以上50質量%以下である分散剤を含む、前記二次電池電極用複合物に関する。

【0011】

30

本発明は、前記共重合体が、前記共重合体の質量を基準として10質量%以下のアルキル基置換又は非置換のカルバモイル基含有構造単位を更に含む、前記二次電池電極用複合物に関する。

【0012】

本発明は、X線光電子分光法により測定される窒素の元素量が0.3mol%以上3mol%以下であることを特徴とする二次電池電極用複合物に関する。

【0013】

本発明は、更にバインダー樹脂を含むことを特徴とする二次電池電極用複合物の製造方法に関する。

【0014】

40

本発明は、前記二次電池電極用複合物を含む二次電池用電極に関する。

【0015】

本発明は、前記二次電池用電極を含む二次電池に関する。

【0016】

本発明は、前記二次電池を備えた車両またはデバイスに関する。

【0017】

本発明は、二次電池電極用複合物の製造方法であって、繊維状炭素を溶媒に分散させた繊維状炭素分散体と電極活物質とを混合装置を用いて複合する工程、および、溶媒を除去し乾燥する工程、を含むことを特徴とする二次電池電極用複合物の製造方法に関する。

【発明の効果】**【0018】**

50

本発明の実施形態によれば、活物質上の繊維状炭素の分散状態を、窒素元素を含むことによって細かくコントロールすることが可能で、導電性の優れた二次電池電極用複合物を提供することができる。本発明のさらに他の実施形態によれば、高出力、高寿命な非水電解質二次電池及びこれに用いられる電極膜を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明の実施形態である二次電池電極用複合物の製造方法について詳しく説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明には要旨を変更しない範囲において実施される実施形態も含まれる。

【0020】

本明細書において、カーボンナノチューブを「CNT」と表記することがある。水素化ニトリルゴムを「H-NBR」、N-メチル-2-ピロリドン「NMP」と表記することがある。なお、本明細書では、カーボンナノチューブ分散体を単に「CNT分散体」または「分散液」という場合がある。また、二次電池電極用複合物を「電極用複合物」または「複合物」という場合がある。

【0021】

二次電池電極用複合物

二次電池電極用複合物は、電極活物質、繊維状炭素を含み、更に、任意で分散剤、バインダー樹脂を含んでもよい。電極用複合物は、任意成分がさらに含まれてもよい。

【0022】

本発明の二次電池電極用複合物の窒素元素量は、X線光電子分光分析(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)によって確認することができる。本明細書において、X線光電子分光分析を「XPS」という場合がある。

【0023】

二次電池電極用複合物は、窒素元素を含有する。窒素元素は、電極活物質及び繊維状炭素以外の任意成分中に含まれていることが好ましい。当該任意成分である窒素含有化合物に含まれる窒素の非共有電子対が、繊維状炭素のベンゼン環構造や電極活物質と相互作用して吸着する。そのため、窒素元素含有化合物を介して繊維状炭素と電極活物質が強固に吸着することにより、電極活物質と繊維状炭素間でより効率的に導電パスをとることができるものと思われる。これにより、レート特性やサイクル特性が向上する。窒素元素含有化合物としては、電極活物質及び繊維状炭素を混合する工程において含まれる成分であることが好ましく、後述する分散剤、バインダー樹脂、その他の添加剤等が挙げられる。

【0024】

二次電池電極用複合物の窒素元素量は、10mol%以下であると導電性の優れた二次電池電極が作製できる。3mol%以下であると好ましく、1.5mol%以下であるとより好ましい。また0.05mol%以上が好ましく、0.1mol%以上がより好ましく、0.5mol%以上がより好ましい。10mol%以上であると、電極中の樹脂成分が大きくなり、電極抵抗の悪化につながる。また0.05mol%以下の場合、吸着力が低下し活物質と繊維状炭素が解離し、電極抵抗の悪化につながる。窒素含有化合物の配合量等を調整することで窒素元素量を調整することができる。

【0025】

本発明の電極用複合物は、酸素を含む雰囲気下における繊維状炭素の燃焼温度が520以下であると、活物質表面に吸着した繊維状炭素が解れた状態且つ均一な状態の複合物となる。

【0026】

本発明の発熱ピークの温度は、TG-DTA(ThermoGravimetry-Differential Thermal Analysis)測定により、求めることができる。具体的には、空気又は酸素フローの条件下において、TG-DTA測定を行うことにより、TG曲線とDTA曲線が得られる。得られたDTA曲線における、300~600付近にある繊維状炭素の燃焼に由来する最大の発熱ピークのトップを読み取り、繊維

10

20

30

40

50

状炭素の発熱ピークの温度とした。これは、繊維状炭素の燃焼温度を表す。

繊維状炭素は一般的にファンデルワールス力により一次粒子が強く凝集した太い束（バンドル）や、バンドル同士が凝集した大きな二次凝集体を有する。これら凝集状態の違いにより熱安定性などの諸物性は異なる。そのため同じ種類の繊維状炭素であっても凝集状態によって上記燃焼温度は変化し、凝集が強い程燃焼温度は高くなる。

【0027】

二次電池電極用複合物の酸素を含む雰囲気下における繊維状炭素の燃焼温度は、520以下であると活物質上の繊維状炭素がより解れた状態で吸着しており、維状炭素から活物質への電子伝導パスがパスの形成が有利となり電池特性が向上するため好ましい。480以下であると好ましく、450以下であるとより好ましい。

10

【0028】

上述の通り、X線光電子分光法により測定される窒素の元素量が、0.05mol%以上10mol%以下で、燃焼温度が520以下であると、複合物中で繊維状炭素が解砕され活物質上に細く、さらに強固に吸着されており、二次電池用電極とした際、電極抵抗を下げると共に、電池反応中の活物質への電子伝導パスの形成が有利となり、電池レート特性やサイクル特性を向上させることができるため好ましい。加えて、少量の導電助剤で効率的な導電パスを形成できるため、電極中の導電助剤量を低減でき電池容量の向上が可能となる。

【0029】

活物質

20

活物質は電気エネルギーを取り出すために必要な電池反応を起こす物質であり、特に限定されない。正極活物質としては、例えば、二次電池用途は、リチウムイオンを可逆的にドーピングまたはインターカレーション可能な金属酸化物および金属硫化物等の金属化合物を使用することができる。例えば、リチウムマンガン複合酸化物（例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ または Li_xMnO_2 ）、リチウムニッケル複合酸化物（例えば Li_xNiO_2 ）、リチウムコバルト複合酸化物（ Li_xCoO_2 ）、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（例えば $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ）、リチウムマンガンコバルト複合酸化物（例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ）、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（例えば $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{1-y-z}\text{O}_2$ ）、スピネル型リチウムマンガンニッケル複合酸化物（例えば $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ ）等のリチウムと遷移金属との複合酸化物粉末、オリビン構造を有するリチウムリン酸化物粉末（例えば Li_xFePO_4 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ 、 Li_xCoPO_4 など）、酸化マンガン、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、バナジウム酸化物（例えば V_2O_5 、 V_6O_{13} ）、酸化チタン等の遷移金属酸化物粉末、硫酸鉄（ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ）、 TiS_2 、および FeS 等の遷移金属硫化物粉末等が挙げられる。ただし、 x 、 y 、 z は、数であり、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < y + z < 1$ である。これら正極活物質は、1種または複数を組み合わせて使用することもできる。これらの活物質の中でも、特に、 Ni および/または Mn を含有する活物質は（遷移金属中の Ni および/または Mn の合計量が50mol%以上の場合は殊更）、原料由来成分または金属イオンの溶出によって、塩基性が高くなる傾向があり、その影響によってバインダー樹脂のゲル化や分散状態の悪化が起こりやすいことから、 Ni および/または Mn を含有する活物質を含有する電池の場合、本実施形態が特に有効である。

30

40

【0030】

負極活物質としては、例えば、リチウムイオンを可逆的にドーピングまたはインターカレーション可能な金属 Li 、またはその合金、スズ合金、シリコン系材料（金属 Si 、 Si 合金、 SiO_x など）、 Li_xTiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 Li_xWO_2 等の金属酸化物系、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン等の導電性高分子、高黒鉛化炭素材料等の人造黒鉛、あるいは天然黒鉛等の炭素質粉末、樹脂焼成炭素材料を用いることができる。ただし、 x は数であり、 $0 < x < 1$ である。これら負極活物質は、1種または複数を組み合わせて使用することもできる。特にシリコン系材料を用いる場合、理論容量が大きい反面、体積膨張が極めて大きいため、高黒鉛化炭素材料等の人造黒鉛、

50

あるいは天然黒鉛等の炭素質粉末、樹脂焼成炭素材料等と組み合わせて用いるのが好ましい。

【0031】

繊維状炭素

繊維状炭素は繊維状の炭素材料であって、長軸方向のアスペクト比が高くカーボンブラックなどの粒子状炭素に比べて、導電ネットワークの形成が容易となる。

繊維状炭素にはカーボンファイバー（CNF）やカーボンナノチューブ（CNT）が挙げられる。

CNTは、平面的なグラファイトを円筒状に巻いた形状であり、単層CNT、二層CNT、薄層（数層）CNT、多層CNTを含み、これらが混在してもよい。単層CNTは一層のグラファイトが巻かれた構造を有する。多層CNTは、二または三以上の層のグラファイトが巻かれた構造を有する。また、CNTの側壁はグラファイト構造でなくともよい。また、例えば、アモルファス構造を有する側壁を備えるCNTも本明細書ではCNTである。

10

【0032】

CNTの形状は限定されない。かかる形状としては、針状、円筒チューブ状、魚骨状（フィッシュボーン又はカップ積層型）、トランプ状（プレートレット）及びコイル状を含む様々な形状が挙げられる。中でも、CNTの形状は、針状、又は、円筒チューブ状であることが好ましい。CNTは、単独の形状、または2種以上の形状の組合せであってもよい。

【0033】

CNTの形態は、例えば、グラファイトウィスカー、フィラメンタスカーボン、グラファイトファイバー、極細炭素チューブ、カーボンチューブ、カーボンフィブリル、カーボンマイクロチューブ及びカーボンナノファイバー等が挙げられる。カーボンナノチューブは、これらの単独の形態又は2種以上を組み合わせた形態を有していてもよい。

20

【0034】

繊維状炭素の平均外径は、100nm以下であることが好ましく、50nm以下であることがより好ましい。平均外径が大きすぎると、体積抵抗率を100Ω・cm以下に調整することが難しくなる。また、30nm以下であることが好ましく、20nm以下であることがより好ましく、13nm以下であることがさらに好ましい。また、1nm以上であることが好ましく、3nm以上であることがより好ましい。なお、繊維状炭素の平均外径は、まず透過型電子顕微鏡によって、繊維状炭素を観測するとともに撮像し、観測写真において、任意の300個の繊維状炭素を選び、それぞれの外径を計測することで算出できる。

30

【0035】

複合物中の繊維状炭素の含有量は、複合物の質量を基準として0.01質量%以上であることが好ましく、0.03質量%以上であることがより好ましく、0.05%以上であることがさらに好ましい。また、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることがさらに好ましい。上記範囲を上回ると、電極中の活物質の充填量が低下して電池容量の低化を招く。特に高容量の電池向けには10質量%以下が好ましい。また、上記範囲を下回ると、電極および電池の導電性が不十分となる場合がある

40

【0036】

複合物には、繊維状炭素以外の導電材が含まれてもよい。その他の導電材としては、例えば、カーボンブラック、フラーレン、グラフェン、多層グラフェン、グラファイト等の炭素材料等が挙げられる。カーボンブラックは、中性、酸性、塩基性のいずれでもよく、酸化処理されたカーボンブラックや、黒鉛処理されたカーボンブラックを使用してもよい。その他の導電材は、1種または2種以上併用して用いてもよい。

【0037】

バインダー樹脂

本発明の複合物では必要によってバインダー樹脂を含むことができる。バインダー樹脂は、通常、バインダー樹脂として用いられるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適

50

宜選択することができる。複合物に用いるバインダー樹脂は、活物質、繊維状炭素等の物質間を結合することができる樹脂が好ましい。複合物に用いるバインダー樹脂は、例えば、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン等を構造単位として含む重合体または共重合体；ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂；カルボキシメチルセルロースのようなセルロース系樹脂；、スチレン-ブタジエンゴム、フッ素ゴムのようなエラストマー；ポリアニリン、ポリアセチレンのような導電性樹脂等が挙げられる。また、これらの樹脂の変性体や混合物、および共重合体でもよい。特にフッ素樹脂が好ましく、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニル（PVF）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、これらの変性体等が挙げられる。これらは1種単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、耐性面から分子内にフッ素原子を有する重合体または共重合体、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、テトラフルオロエチレン等、これらの構造単位を有する樹脂、これらの変性体等が好ましい。

10

【0038】

複合物中のバインダー樹脂の含有量は、活物質の質量を基準として（活物質の質量を100質量%として）、0.1質量%以上であることが好ましく、0.3質量%以上であることがより好ましい。また、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。

20

【0039】

二次電池電極用複合物の製造方法

正極活物質と繊維状炭素等を複合化する方法は特に限定されない。例えば、活物質と繊維状炭素等を乾式で混ぜる方法や更に溶剤を加えて混ぜる方法、スラリーを作製して湿式で混ぜる方法などが挙げられる。

より均一な複合物を作製するために、予め繊維状炭素等を溶媒に分散させた分散液を用いて混ぜる方法が好ましい。中でも繊維状炭素分散体を用いると、活物質と繊維状炭素が均一に複合された電極複合物を作製できるため好ましい。繊維状炭素分散体を用いない場合でも、高せん断力の複合機などにより繊維状炭素の凝集を解すことで同様の効果を得られる場合があり好ましい。繊維状炭素分散体と高せん断力の複合機との組み合わせは特に好ましい。

30

【0040】

乾式混合装置としては、例えば、

2本ロールや3本ロール等のロールミル、ヘンシェルミキサーやスーパーミキサー等の高速攪拌機、マイクロナイザーやジェットミル等の流体エネルギー粉碎機、アトライター、ホソカワミクロン社製粒子複合化装置「ナノキュア」、「ノビルタ」、「メカノフュージョン」、奈良機械製作所社製粉体表面改質装置「ハイブリダイゼーションシステム」、「メカノマイクロス」、「ミラーロ」、井上製作所社製混合機「プラネタリーミキサー」、「トリミックス」、アーステクニカ社製混合・造粒機「ハイスピードミキサー」等が挙げられる。

40

【0041】

又、乾式混合装置を使用する際、母体となる活物質に、繊維状炭素等の他の原料を粉体のまま直接添加しても良いが、より均一な混合物を作成するために、前もって繊維状炭素等の他の原料を少量の溶媒に分散又は溶解させておき、混ぜる方法が好ましい。中でも繊維状炭素分散体を用いると、活物質と繊維状炭素が均一に複合された電極複合物を作製できるため好ましい。更に、処理効率を上げるために、加温することが好ましい場合もある。

また、乾式混合装置の中では、せん断による複合化が可能なプラネタリーミキサーやトリミックス、メカノフュージョンが好ましい。

【0042】

湿式混合装置としては、例えば、

50

ディスパー、ホモミキサー、若しくはプラネタリーミキサー等のミキサー類；
エム・テクニク社製「クレアミックス」、若しくはP R I M I X社製「フィルミックス」等のホモジナイザー類；

T H I N K Y社製「あわとり練太郎」等の自転・公転方式ミキサー類

ペイントコンディショナー（レッドデビル社製）、ボールミル、サンドミル（シンマルエンタープライゼス社製「ダイノミル」等）、アトライター、パールミル（アイリッヒ社製「D C Pミル」等）、若しくはコボールミル等のメディア型分散機；

湿式ジェットミル（ジーナス社製「ジーナスP Y」、スギノマシン社製「スターバースト」、ナノマイザー社製「ナノマイザー」等）、エム・テクニク社製「クレアSS - 5」、若しくは奈良機械製作所社製「マイクロス」等のメディアレス分散機；

10

又は、その他ロールミル、ニーダー等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。又、湿式混合装置としては、装置からの金属混入防止処理を施したものをを用いることが好ましい。

なお、ボールミルなどのメディア型分散機を使った場合、混合によって活物質の構造を壊すおそれがあるため、メディアレス分散機が好ましい。

【0043】

溶媒を除去し乾燥する方法としては、例えば、熱風乾燥や真空乾燥、噴霧乾燥、凍結乾燥などの乾燥方法が挙げられる。中でも熱風乾燥や真空乾燥が生産性の面から好ましい。

【0044】

繊維状炭素分散体

20

繊維状炭素分散体は、繊維状炭素と分散媒とを含み、任意で分散剤を含む。繊維状炭素分散体は、必要に応じて、湿潤剤、界面活性剤、p H調整剤、濡れ浸透剤、レベリング剤等のその他の添加剤、その他の導電材、その他の高分子成分等の任意成分を、本発明の目的を阻害しない範囲で適宜含んでもよい。任意成分は、分散液作製前、分散時、分散後、又はこれらの組み合わせ等、任意のタイミングで添加することができる。

【0045】

繊維状炭素分散体における繊維状炭素の分散性は、レーザー回折／散乱式の粒度分布計にて求めたメジアン径（ μm ）でも評価できる。レーザー回折／散乱式の粒度分布計にて求めたメジアン径（ μm ）では、粒子による散乱光強度分布により、繊維状炭素凝集粒子の粒子径を見積もることができる。メジアン径（ μm ）は0.4 μm 以上であることが好ましく、また、5.0 μm 以下であることが好ましく、2.0 μm 以下であることがより好ましい。上記範囲とすることで適切な分散状態の繊維状炭素分散体を得ることができる。上記範囲を下回ると凝集した状態の繊維状炭素が存在し、また、上記範囲を上回ると微細に切断された繊維状炭素が多数生じることから、効率的な導電ネットワークの形成が難しくなる。メジアン径は実施例に記載の方法により測定することができる。

30

【0046】

繊維状炭素分散体の粘度は、B型粘度計を用いて、25 において60 r p mで測定した粘度が10 m P a · s以上10000 m P a · s未満であることが好ましく、10 m P a · s以上2000 m P a · s未満であることがより好ましく、10 m P a · s以上1000 m P a · s未満であることがさらに好ましい。

40

【0047】

繊維状炭素分散体のT I値は、B型粘度計にて25 において測定した6 r p mにおける粘度（m P a · s）を、60 r p mにおける粘度（m P a · s）で除した値から算出できる。T I値は1.0以上10.0未満であることが好ましく、1.0以上5.0未満がより好ましく、1.0以上3.0未満がさらに好ましい。T I値が高いほど繊維状炭素、分散剤、その他樹脂成分の絡まり、またはこれらの分子間力等に起因する構造粘性が大きく、T I値が低いほど構造粘性が小さくなる。T I値を上記範囲とすることで、繊維状炭素、分散剤、その他樹脂成分の絡まりを抑えつつ、これらの分子間力を適度に作用させることができる。

【0048】

50

繊維状炭素分散体中の繊維状炭素の平均繊維長は $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。また、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。なお、繊維状炭素分散体中の繊維状炭素の平均繊維長は、繊維状炭素分散体をNMP等の非水溶媒によって50倍に希釈したものを基材に滴下して乾燥させた試料を走査型電子顕微鏡によって観察し、観測写真において、任意の300個の繊維状炭素を選び、それぞれの繊維長を計測することで算出できる。

【0049】

繊維状炭素の含有量は、繊維状炭素分散体の全量に対し、 $0.1\text{ 質量}\%$ 以上であることが好ましく、 $0.5\text{ 質量}\%$ 以上であることがより好ましく、 $0.8\text{ 質量}\%$ 以上であることがより好ましい。また、 $20\text{ 質量}\%$ 以下であることが好ましく、 $10\text{ 質量}\%$ 以下であることがより好ましい。上記範囲にすることで、沈降やゲル化を起こすことなく、繊維状炭素を良好に、かつ安定に存在させることができる。より好ましくは $0.1\sim 20\text{ 質量}\%$ であり、さらに好ましくは $0.5\sim 10\text{ 質量}\%$ である。また、繊維状炭素の含有量は、繊維状炭素の比表面積、分散媒への親和性、分散剤の分散能等によって、適当な流動性または粘度の繊維状炭素分散液が得られるように、適宜調整することが好ましい。

10

【0050】

分散剤の含有量は、繊維状炭素の100質量部に対して、 $5\sim 200$ 質量部使用することが好ましく、 $10\sim 100$ 質量部使用することがより好ましく、 $15\sim 80$ 質量部使用することがさらに好ましい。分散剤の含有量は、繊維状炭素分散体の全量に対し、 $0.1\sim 10\text{ 質量}\%$ が好ましく、 $0.5\sim 5\text{ 質量}\%$ がより好ましい。

20

【0051】

繊維状炭素分散体の固形分量は、 $0.2\sim 40\text{ 質量}\%$ が好ましく、 $0.5\sim 20\text{ 質量}\%$ がより好ましく、 $1\sim 10\text{ 質量}\%$ がさらに好ましい。

【0052】

繊維状炭素分散体は、平均外径が異なる2種以上の繊維状炭素を別々に用意して、分散媒に添加して用意してもよい。繊維状炭素として、平均外径が異なる2種以上の繊維状炭素を使用する場合、第一の繊維状炭素の平均外径は 1 nm 以上、 5 nm 未満であることが好ましい。第二の繊維状炭素の平均外径は 5 nm 以上、 30 nm 以下であることが好ましく、 20 nm 以下であることがより好ましい。繊維状炭素として、平均外径が異なる2種以上の繊維状炭素を使用する場合、第一の繊維状炭素と第二の繊維状炭素の質量比率は $1:10\sim 1:100$ であることが好ましく、 $1:10\sim 1:50$ であることがより好ましい。

30

【0053】

繊維状炭素の平均繊維長は $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。また、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。なお、繊維状炭素の平均繊維長は、まず走査型電子顕微鏡によって、繊維状炭素を観測するとともに撮像し、観測写真において、任意の300個の繊維状炭素を選び、それぞれの繊維長を計測することで算出できる。

【0054】

繊維状炭素の繊維長を、外径で除した値がアスペクト比である。平均繊維長と平均外径の値を用いて、代表的なアスペクト比を求めることができる。アスペクト比が高い導電材ほど、電極を形成した際に高い導電性を得ることができる。繊維状炭素のアスペクト比は、 30 以上であることが好ましく、 50 以上であることがより好ましく、 80 以上であることがさらに好ましい。また、 $10,000$ 以下であることが好ましく、 $3,000$ 以下であることがより好ましく、 $1,000$ 以下であることがさらに好ましい。

40

【0055】

繊維状炭素の比表面積は $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがさらに好ましい。また、 $1200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ま

50

しい。繊維状炭素の比表面積は窒素吸着測定によるBET法で算出する。繊維状炭素の平均外径、平均繊維長、アスペクト比、および比表面積が上記範囲内であると、電極中で発達した導電パスを形成しやすくなる。

【0056】

繊維状炭素の炭素純度は繊維状炭素中の炭素原子の含有率（質量％）で表される。炭素純度は繊維状炭素100質量％に対して、80質量％以上であることが好ましい。

【0057】

金属触媒等の不純物を除去または低減し、炭素純度を上げる目的で、高純度化処理を行った繊維状炭素を用いてもよい。

【0058】

繊維状炭素をビーズミル等のメディアとの衝突による分散機で分散する場合や、長時間かけて繰り返し分散機を通過させるような処理を行う場合、繊維状炭素が破損して短片状の炭素質が生じる場合がある。短片状の炭素質が生じると、繊維状炭素分散体の粘度は低下し、繊維状炭素分散体を塗工乾燥させて得た塗膜の光沢は高くなることから、これらの評価結果のみで判断すると分散状態が良好なように思われるが、短片状の炭素質は接触抵抗が高く、導電ネットワーク形成が難しいため、電極の抵抗を悪化させる場合がある。短片状の炭素質が生じた程度は、分散液を希釈し、表面が平滑で分散媒と親和性のよい基材に滴下し乾燥した試料を、走査型電子顕微鏡で観察する等の方法で確認できる。0.1 μm以下の炭素質が生じないように分散条件や分散液の配合を調整すると、導電性の高い電極を得ることができる。

【0059】

繊維状炭素はどのような方法で製造した繊維状炭素でも構わない。繊維状炭素は一般にレーザーアブレーション法、アーク放電法、熱CVD法、プラズマCVD法及び燃焼法で製造できるが、これらに限定されない。例えば、酸素濃度が1体積％以下の雰囲気中、500～1000にて、炭素源を触媒と接触反応させることで繊維状炭素を製造することができる。炭素源は炭化水素及びアルコールの少なくともいずれか一方でもよい。

【0060】

分散剤

繊維状炭素分散体の分散剤は、繊維状炭素分散体中で繊維状炭素を分散安定化できるものが好ましい。分散剤は、樹脂型分散剤及び界面活性剤のいずれも使用することができるが、繊維状炭素への吸着力が強く良好な分散安定性が得られることから、樹脂型分散剤が好ましい。繊維状炭素の分散に要求される特性に応じて適宜好適な種類の分散剤を、好適な配合量で使用する事ができる。

【0061】

樹脂型分散剤としては、（メタ）アクリル系ポリマー、エチレン性不飽和炭化水素由来のポリマー、セルロース系誘導体、これらのコポリマー等が使用できる。エチレン性不飽和炭化水素由来のポリマーとしては、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルピロリドン系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、ニトリルゴム類等が挙げられる。ポリビニルアルコール系樹脂としては、ポリビニルアルコール、水酸基以外の官能基（例えば、アセチル基、スルホ基、カルボキシ基、カルボニル基、アミノ基）を有する変性ポリビニルアルコール、各種塩によって変性されたポリビニルアルコール、その他アニオン変性またはカチオン変性されたポリビニルアルコール、アルデヒド類によってアセタール変性（アセトアセタール変性またはブチラール変性等）されたポリビニルアセタール（ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルブチラール等）等が挙げられる。ポリアクリロニトリル系樹脂としては、ポリアクリロニトリルのホモポリマー、ポリアクリロニトリルのコポリマー、これらの変性体等であってよく、ヒドロキシル基、カルボキシ基、1級アミノ基、2級アミノ基、及びメルカプト基等の活性水素基、塩基性基、（メタ）アクリル酸アルキルエステルまたはα-オレフィン等に由来して導入されるアルキル基等からなる群から選択される少なくとも1種を有するポリアクリロニトリル系樹脂等が好ましく、例えば特開2020-163362号公報記載のアクリロニトリル共重合体を用いることができる。ニトリル

10

20

30

40

50

ゴム類としては、アクリロニトリルブタジエンゴム、水素添加アクリロニトリルブタジエンゴム等が挙げられる。セルロース系誘導体としては、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースブチレート、シアノエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ニトロセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等、またはこれらのコポリマー等が挙げられる。また、国際公開 2008/108360 号パンフレット、特開 2018-192379 号公報、特開 2019-087304 号公報、特許 6524479 号公報、特開 2009-026744 号公報に記載の分散剤を用いてもよいが、これらに限定されるものではない。特にメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリロニトリルのホモポリマー、ポリアクリロニトリルのコポリマー、水素添加アクリロニトリルブタジエンゴムが好ましい。これらのポリマーの一部に他の置換基を導入したポリマー、変性させたポリマー等を用いてもよい。樹脂型分散剤の重量平均分子量は、被分散物と分散媒との親和性バランスの観点および、電解液への耐性の観点から、500,000 以下であることが好ましく、300,000 以下であることがより好ましく、3,000 以上であることが好ましく、5,000 以上であることがより好ましい。樹脂型分散剤は 1 種単独で、又は 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0062】

市販のポリビニルアルコール系樹脂としては、例えば、クラレボパール（クラレ製ポリビニルアルコール樹脂）、ゴーセノール、ゴーセネックス（日本合成化学工業製ポリビニルアルコール樹脂）、などの商品名で、種々のグレードを入手することができる。また、各種官能基を有する変性ポリビニルアルコールも同様に入手できる。市販のポリビニルピロリドン系樹脂としては、具体的には、ポリビニルピロリドン K30、K90（富士フィルム和光）、K120（DSP 五経フード&ケミカル製）などが挙げられる。市販のニトリルゴム類としては、テルバン（Therban）（アランセオ製水素化ニトリルゴム）、バイモード（Baymod）（アランセオ製ニトリルゴム）、Zetpol（日本ゼオン製水素化ニトリルゴム）、Nipol（日本ゼオン製ニトリルゴム）などの商品名で、ニトリル比率、水素化率、および分子量等が異なる種々のグレードを入手することができる。また、公知の合成方法で合成したものをを用いてもよい。上記した樹脂型分散剤に代えて又は加えて界面活性剤を用いてもよい。界面活性剤はアニオン性、カチオン性、両性のイオン性界面活性剤と、ノニオン性界面活性剤に分類される。

20

30

【0063】

分散剤は、脂肪族炭化水素構造単位、ニトリル基含有構造単位を含む共重合体を含有し、前記脂肪族炭化水素構造単位が、アルキレン構造単位を含み、前記脂肪族炭化水素構造単位の含有量が、前記共重合体の質量を基準として 40 質量%以上 85 質量%未満であり、前記ニトリル基含有構造単位の含有量が、前記共重合体の質量を基準として 15 質量%以上 50 質量%以下であると好ましい。本明細書において、当該共重合体を「共重合体 I」という場合がある。

【0064】

脂肪族炭化水素構造単位は、脂肪族炭化水素構造を含む構造単位であり、好ましくは脂肪族炭化水素構造のみからなる構造単位である。脂肪族炭化水素構造は、飽和脂肪族炭化水素構造を少なくとも含み、不飽和脂肪族炭化水素構造を更にも含む。脂肪族炭化水素構造は、直鎖状脂肪族炭化水素構造を少なくとも含むことが好ましく、分岐状脂肪族炭化水素構造を更にも含む。

40

【0065】

脂肪族炭化水素構造単位の例として、アルキレン構造単位、アルケニレン構造単位、アルキル構造単位、アルカントリイル構造単位、アルカンテトライル構造単位等が挙げられる。脂肪族炭化水素構造単位は、少なくともアルキレン構造単位を含む。

【0066】

50

共重合体へのアルキレン構造単位の導入方法は、特に限定はされないが、例えば以下の(1a)又は(1b)の方法が挙げられる。

【0067】

(1a)の方法では、共役ジエン単量体を含有する単量体組成物を用いて重合反応により共重合体を調製する。調製した共重合体は、共役ジエン単量体に由来する単量体単位を含む。本発明において、「共役ジエン単量体に由来する単量体単位」を「共役ジエン単量体単位」という場合があり、他の単量体に由来する単量体単位についても同様に省略する場合がある。次いで、共役ジエン単量体単位に水素添加することで、共役ジエン単量体単位の少なくとも一部をアルキレン構造単位に変換する。以下、「水素添加」を「水素化」という場合がある。最終的に得られる共重合体は、共役ジエン単量体単位を水素化した単位をアルキレン構造単位として含む。

10

【0068】

(1b)の方法では、 α -オレフィン単量体を含む単量体組成物を用いて重合反応により共重合体を調製する。調製した共重合体は、 α -オレフィン単量体単位を含む。最終的に得られる共重合体は、 α -オレフィン単量体単位をアルキレン構造単位として含む。

【0069】

これらの中でも、共重合体の製造が容易であることから(1a)の方法が好ましい。共役ジエン単量体の炭素数は、4以上であり、好ましくは4以上6以下である。共役ジエン単量体としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどの共役ジエン化合物が挙げられる。中でも、1,3-ブタジエンが好ましい。アルキレン構造単位は、共役ジエン単量体単位を水素化して得られる構造単位(水素化共役ジエン単量体単位)を含むことが好ましく、1,3-ブタジエン単量体単位を水素化して得られる構造単位(水素化1,3-ブタジエン単量体単位)を含むことがより好ましい。共役ジエン単量体は、1種を単独で、又は、2種以上を組み合わせ用いることができる。

20

【0070】

水素化は、共役ジエン単量体単位を選択的に水素化できる方法であることが好ましい。水素化の方法として、例えば、油層水素添加法又は水層水素添加法などの公知の方法が挙げられる。

【0071】

水素化は、通常の方法により行うことができる。水素化は、例えば、共役ジエン単量体単位を有する共重合体を、適切な溶媒に溶解させた状態において、水素化触媒の存在下で水素ガスで処理することにより行うことができる。水素化触媒としては、ニッケル、パラジウム、白金、銅等が挙げられる。

30

【0072】

(1b)の方法において、 α -オレフィン単量体の炭素数は、2以上であり、好ましくは3以上であり、より好ましくは4以上である。 α -オレフィン単量体の炭素数は、6以下であることが好ましく、5以下であることがより好ましい。 α -オレフィン単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセンなどの α -オレフィン化合物が挙げられる。 α -オレフィン単量体は、1種を単独で、又は、2種以上を組み合わせ用いることができる。

40

【0073】

脂肪族炭化水素構造単位において、アルキレン構造単位の含有量は、脂肪族炭化水素構造単位の合計の質量を基準として(すなわち、脂肪族炭化水素構造単位の質量を100質量%とした場合に)、60質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることが更に好ましく、90質量%以上であることが特に好ましい。アルキレン構造単位の含有量は、脂肪族炭化水素構造単位の合計の質量を基準として(すなわち、脂肪族炭化水素構造単位の質量を100質量%とした場合に)、例えば、100質量%未満であり、99.5質量%以下、99質量%以下、又は98質量%以下であってもよい。アルキレン構造単位の含有量は、100質量%であってもよい。

50

【 0 0 7 4 】

脂肪族炭化水素構造単位の含有量は、共重合体の質量を基準として（すなわち、共重合体の質量を 1 0 0 質量%とした場合に）、4 0 質量%以上であることが好ましく、5 0 質量%以上であることがより好ましく、6 0 質量%以上であることが更に好ましい。脂肪族炭化水素構造単位の含有量は、共重合体の質量を基準として（すなわち、共重合体の質量を 1 0 0 質量%とした場合に）、8 5 質量%未満であることが好ましく、7 5 質量%以下であることがより好ましく、7 0 質量%以下であることが更に好ましい。

【 0 0 7 5 】

ニトリル基含有構造単位は、ニトリル基を含む構造単位であり、好ましくはニトリル基により置換されたアルキレン構造を含む構造単位を含み、より好ましくはニトリル基により置換されたアルキレン構造のみからなる構造単位を含む。アルキレン構造は、直鎖状又は分岐状のアルキレン構造であることが好ましい。ニトリル基含有構造単位は、ニトリル基により置換されたアルキル構造を含む（又はのみからなる）構造単位を更に含んでもよい。ニトリル基含有構造単位に含まれるニトリル基の数は、1 つであることが好ましい。

10

【 0 0 7 6 】

共重合体へのニトリル基含有構造単位の導入方法は、特に限定されないが、ニトリル基含有単量体を含む単量体組成物を用いて重合反応により共重合体を調製する方法（（2 a）の方法）を好ましく用いることができる。最終的に得られる共重合体は、ニトリル基含有単量体単位をニトリル基含有構造単位として含む。ニトリル基含有構造単位を形成し得るニトリル基含有単量体としては、重合性炭素 - 炭素二重結合とニトリル基とを含む単量体が挙げられる。例えば、ニトリル基を有する α , β - エチレン性不飽和基含有化合物が挙げられ、具体的には、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられる。特に、共重合体同士及び/又は共重合体と繊維状炭素との吸着力を高める観点から、ニトリル基含有単量体は、アクリロニトリルを含むことが好ましい。ニトリル基含有単量体は、1 種を単独で、又は、2 種以上を組み合わせる用いることができる。

20

【 0 0 7 7 】

ニトリル基含有構造単位の含有量は、共重合体の質量を基準として（すなわち、共重合体 I の質量を 1 0 0 質量%とした場合に）、1 5 質量%以上であることが好ましく、2 0 質量%以上であることがより好ましく、3 0 質量%以上であることが更に好ましい。ニトリル基含有構造単位の含有量は、共重合体の質量を基準として（すなわち、共重合体の質量を 1 0 0 質量%とした場合に）、5 0 質量%以下であることが好ましく、4 6 質量%以下であることがより好ましく、4 0 質量%以下であることが更に好ましい。ニトリル基含有構造単位の含有量を上記範囲にすることで、繊維状炭素への吸着性をコントロールすることができる。また、共重合体の電解液への親和性もコントロールでき、電池内で共重合体が電解液に溶解して電解液の抵抗を増大させるなどの不具合を防ぐことができる。

30

【 0 0 7 8 】

アミド基含有構造単位は、アミド基を含む構造単位であり、好ましくはアミド基により置換されたアルキレン構造を含む構造単位を含み、より好ましくはアミド基により置換されたアルキレン構造のみからなる構造単位を含む。アルキレン構造は、直鎖状又は分岐状のアルキレン構造であることが好ましい。アミド基含有構造単位は、アミド基により置換されたアルキル構造を含む（又は、のみからなる）構造単位を更に含んでもよい。アミド基含有構造単位に含まれるアミド基の数は、1 つであることが好ましい。アミド基は、置換又は非置換のカルバモイル基であり、置換基としては、アルキル基、ヒドロキシアルキル基等が挙げられる。共重合体にアミド基含有構造単位を含ませることで、繊維状炭素や電極活物質への吸着力を著しく向上させ、レート特性やサイクル特性を向上させる。また、本明細書において、「置換又は非置換のカルバモイル基」（ $-CO-NR'^2$ （ R' は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基である。））を「アミド基」という場合がある。

40

【 0 0 7 9 】

共重合体へのアミド基含有構造単位の導入方法は、特に限定はされないが、例えば、以下の（3 a）又は（3 b）の方法が挙げられる。

50

【 0 0 8 0 】

(3 a) の方法では、アミド基含有単量体を含有する単量体組成物を用いて重合反応により共重合体を調製する。調製した共重合体は、アミド基含有単量体単位を含む。最終的に得られる共重合体は、アミド基含有単量体単位をアミド基含有構造単位として含む。

【 0 0 8 1 】

(3 b) の方法では、ニトリル基含有構造単位を含む共重合体を調製する。次いで、ニトリル基含有構造単位に含まれるニトリル基を、塩基性雰囲気下で加水分解することで、ニトリル基含有構造単位の少なくとも一部をアミド基含有構造単位に変換する。

【 0 0 8 2 】

共重合体を (3 b) の方法を経て調製する場合、共重合体にアミド基が導入されていることは、NMR (核磁気共鳴) 及び / 又は IR (赤外分光法) 測定により確認できる。また、簡易的には、加水分解前の共重合体と共重合体との間に生じる重量平均分子量及び / 又は粘度 (溶液の粘度) の変化によって確認することができる。共重合体の重量平均分子量は、加水分解前の共重合体の重量平均分子量に対して小さい値となる傾向がある (例えば、0.05 ~ 0.6 倍となる。) 。また、例えば、共重合体の溶液のせん断応力 1, 000 / s における粘度は、加水分解前の共重合体の溶液のせん断応力 1, 000 / s における粘度に対して小さい値となる傾向がある (例えば、0.05 ~ 0.6 倍となる。) 。なお、共重合体の調製方法によらず、共重合体にアミド基が導入されていることは、同様に、NMR (核磁気共鳴) 及び / 又は IR (赤外分光法) 測定により確認できる。

【 0 0 8 3 】

(3 a) の方法において、アミド基含有単量体としては、例えば、(メタ) アクリルアミド、N - メチル (メタ) アクリルアミド、N - エチル (メタ) アクリルアミド、N - プロピル (メタ) アクリルアミド、N - イソプロピル (メタ) アクリルアミドなどのモノアルキル (メタ) アクリルアミド類 ; N, N - ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N - ジエチル (メタ) アクリルアミド等などのジアルキル (メタ) アクリルアミド類 ; N - (2 - ヒドロキシエチル) (メタ) アクリルアミド、N - (2 - ヒドロキシプロピル) (メタ) アクリルアミド、N - (2 - ヒドロキシブチル) (メタ) アクリルアミドなどの N - (ヒドロキシアルキル) (メタ) アクリルアミド ; ダイアセトン (メタ) アクリルアミド ; アクリロイルモルホリン等が挙げられる。本明細書において、「 (メタ) アクリル」とは、アクリル又はメタクリルを表す。特に、アミド基含有単量体は、アクリルアミド、メタクリルアミド、及び N, N - ジメチルアクリルアミドからなる群から選択される少なくとも 1 種を含むことが好ましい。アミド基含有単量体は、1 種を単独で、又は、2 種以上を組み合わせる用いることができる。

【 0 0 8 4 】

(3 b) の方法において、塩基性雰囲気下にするために、無機塩基、及び、有機水酸化物 (有機塩基) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の塩基を用いることができる。

【 0 0 8 5 】

無機塩基としては、例えば、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の、塩化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、タングステン酸塩、バナジウム酸塩、モリブデン酸塩、ニオブ酸塩、又はホウ酸塩 ; 及び、水酸化アンモニウム等が挙げられる。これらの中でも容易にカチオンを供給できる観点から、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物が好ましい。アルカリ金属の水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。アルカリ土類金属の水酸化物としては、例えば、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。これらの中でも、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウムからなる群から選択される少なくとも 1 種を用いることがより好ましい。なお、無機塩基が有する金属は、遷移金属であってもよい。

【 0 0 8 6 】

有機水酸化物は、有機カチオンと水酸化物イオンとを含む塩である。有機水酸化物としては、例えば、トリメチル - 2 - ヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチ

10

20

30

40

50

ルアンモニウムヒドロキシド、セチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、3-トリフルオロメチル-フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。これらの中でも、トリメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド及びテトラメチルアンモニウムヒドロキシドからなる群から選択される少なくとも1種を用いることが特に好ましい。

【0087】

塩基の使用量は、共重合体の質量を基準として1質量%以上であることが好ましく、2質量%以上であることがより好ましく、3質量%以上であることが更に好ましい。塩基の使用量は、共重合体の質量を基準として20質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが更に好ましい。使用量が少なすぎると、加水分解によるニトリル基の変性が起こりにくい傾向がある。使用量が多すぎると、分散装置及び/又は電池内部の腐食の原因となり得る。

10

【0088】

(3b)の方法において、加水分解は、アルキレン構造単位及びニトリル基含有単量体単位を含む共重合体と、塩基と、溶媒とを混合することによって行うことができる。更に任意の成分を混合してもよい。共重合体、塩基及び溶媒の容器への添加順序及び混合方法に制限はなく、これらを同時に容器に添加してもよいし；共重合体、塩基及び溶媒をそれぞれ別に容器に添加してもよいし；又は、共重合体及び塩基のいずれか一方又は両方を溶媒と混合し、共重合体含有液及び/又は塩基含有液を調製し、共重合体含有液及び/又は塩基含有液を容器に添加してもよい。特に、ニトリル基を効率よく変性させることができることから、共重合体を溶媒に溶解させた共重合体溶液に、塩基を溶媒中に分散させた塩基分散液を、攪拌しながら添加する方法が好ましい。攪拌には、ディスパー（分散機）又はホモジナイザー等を用いることができる。溶媒としては、後述する分散剤組成物の説明において挙げた溶媒を用いることができる。

20

【0089】

アミド基含有構造単位の含有量は、共重合体の質量を基準として（すなわち、共重合体の質量を100質量%とした場合に）、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下が更に好ましく、1質量%以下が特に好ましい。アミド基含有構造単位の含有量が上記範囲以下であると、共重合体同士の水素結合が強くなりすぎることによって起こり得る、繊維状炭素分散体が貯蔵中にゲル化するという問題を防ぐことができる。アミド基含有構造単位の含有量は、共重合体の質量を基準として（すなわち、共重合体の質量を100質量%とした場合に）、0.1質量%以上であることが好ましく、0.3質量%以上であることがより好ましく、0.5質量%以上であることが更に好ましく、0.7質量%以上であることが特に好ましい。アミド基含有構造単位の含有量が上記範囲以上であると、被分散物である繊維状炭素への吸着力を十分に向上させ効果を得ることができる。

30

【0090】

共重合体の好ましい態様として、以下が挙げられる。

・共重合体含まれる脂肪族炭化水素構造単位、ニトリル基含有構造単位、及びカルバモイル基含有構造単位の合計の含有量が、共重合体の質量を基準として80質量%以上100質量%以下である共重合体。合計の含有量は、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、更に好ましくは98質量%以上である。

40

・共重合体に含まれる脂肪族炭化水素構造単位、ニトリル基含有構造単位、カルバモイル基含有構造単位含有構造単位の合計の含有量が、共重合体の質量を基準として80質量%以上100質量%以下である共重合体。合計の含有量は、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、更に好ましくは98質量%以上である。

【0091】

本明細書において、構造単位の含有量は、単量体の使用量、NMR（核磁気共鳴）及び/又はIR（赤外分光法）測定を利用して求めることができる。

50

【 0 0 9 2 】

共重合体の製造方法の好ましい態様として、以下が挙げられる。

・共役ジエン単量体及びニトリル基含有単量体を含有する単量体組成物を用いて重合反応により共重合体を調製すること（（ 1 a ）及び（ 2 a ）の方法）、前記共重合体に含まれる共役ジエン単量体単位に水素添加すること（（ 1 a ）の方法）、及び、前記共重合体に含まれるニトリル基含有構造単位を加水分解により変性すること（（ 3 b ）の方法）を含む、共重合体の製造方法。

この方法においては、共役ジエン単量体単位の一部又は全部に水素添加する。また、共重合体にニトリル基含有構造単位が含まれるよう、ニトリル基含有構造単位の一部（全部ではない。）を加水分解により変性する。

・共役ジエン単量体、ニトリル基含有単量体、及びアミド基含有単量体を含有する単量体組成物を用いて重合反応により共重合体を調製すること（（ 1 a ）、（ 2 a ）及び（ 3 a ）の方法）、及び、前記共重合体に含まれる共役ジエン単量体単位に水素添加すること（（ 1 a ）の方法）を含む、共重合体の製造方法。この方法においては、共役ジエン単量体単位の一部又は全部を水素添加する。

【 0 0 9 3 】

共重合体の調製に用いられる重合反応は、乳化重合反応であることが好ましく、通常の乳化重合の方法を用いることができる。乳化重合に使用する乳化剤（界面活性剤）、重合開始剤、キレート剤、酸素捕捉剤、分子量調整剤等の重合薬剤は、従来公知のそれぞれの薬剤が使用でき、特に限定されない。例えば、乳化剤としては、通常、アニオン系又はアニオン系とノニオン（非イオン）系の乳化剤が使用される。

【 0 0 9 4 】

アニオン系乳化剤としては、例えば、牛脂脂肪酸カリウム、部分水添牛脂脂肪酸カリウム、オレイン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム等の脂肪酸塩；ロジン酸カリウム、ロジン酸ナトリウム、水添ロジン酸カリウム、水添ロジン酸ナトリウム等の樹脂酸塩；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩等が挙げられる。ノニオン系乳化剤としては、例えば、ポリエチレングリコールエステル型、ポリプロピレングリコールエステル型、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのブロック共重合体型等の乳化剤が挙げられる。

【 0 0 9 5 】

重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩等の熱分解型開始剤；*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物；これらと二価の鉄イオン等の還元剤とからなるレドックス系開始剤等が挙げられる。これらの中でもレドックス系開始剤が好ましい。開始剤の使用量は、例えば、単量体の全量に対して 0.01 ~ 10 質量% の範囲である。

【 0 0 9 6 】

乳化重合反応は、連続式又は回分式のいずれでもよい。重合温度は、低温 ~ 高温重合のいずれでもよいが、好ましくは 0 ~ 50、更に好ましくは 0 ~ 35 である。また、単量体の添加方法（一括添加、分割添加等）、重合時間、重合転化率等も特に限定されない。転化率は 85 質量% 以上が好ましく、90 質量% 以上であることがより好ましい。

【 0 0 9 7 】

共重合体の重量平均分子量は、5,000 以上が好ましく、10,000 以上がより好ましく、50,000 以上が更に好ましい。共重合体の重量平均分子量は、400,000 以下が好ましく、350,000 以下がより好ましく、300,000 以下が更に好ましい。共重合体の重量平均分子量が、5,000 以上、かつ、400,000 以下である場合、被分散物への吸着性及び分散媒への親和性が良好となり、分散体の安定性が向上する傾向がある。重量平均分子量は、ポリスチレン換算の重量平均分子量であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定できる。具体的には実施例に記載の方

10

20

30

40

50

法により測定すればよい。

【0098】

分散剤は、少なくとも共重合体を含有する。分散剤は、任意の重合体、任意の共重合体等を更に含んでもよい。分散剤における共重合体の含有量は、50質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがより好ましい。分散剤における共重合体の含有量は100質量%であってもよく、この場合、分散剤は共重合体のみからなる。

【0099】

樹脂組成物中に塩基を含有すると、繊維状炭素の分散媒への濡れ性を高めて分散性を向上させたり、分散安定性が向上することから、好ましい。添加する塩基は、無機塩基、無機金属塩、有機塩基、有機金属塩からなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

10

【0100】

無機塩基および無機金属塩としては、例えば、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の、塩化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、タングステン酸塩、バナジウム酸塩、モリブデン酸塩、ニオブ酸塩、ホウ酸塩；および、水酸化アンモニウム等が挙げられる。これらの中でも容易にカチオンを供給できる観点から、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物またはアルコキシドが好ましい。アルカリ金属の水酸化物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。アルカリ土類金属の水酸化物としては、例えば、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。これらの中でも、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウムからなる群から選択される少なくとも1種を用いることがより好ましい。なお、無機塩基が有する金属は、遷移金属であってもよい。

20

【0101】

有機塩基としては、置換基を有してもよい炭素数1～40の1級、2級、3級アミン化合物（アルキルアミン、アミノアルコール等）、または有機水酸化物が挙げられる。

【0102】

有機金属塩としては、例えば、アルカリ金属のアルコキシド、アルカリ金属の酢酸塩などが挙げられる。アルカリ金属のアルコキシドとしては、例えば、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウムプロポキシド、リチウム-t-ブトキシド、リチウム-n-ブトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウム-t-ブトキシド、ナトリウム-n-ブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムプロポキシド、カリウム-t-ブトキシド、カリウム-n-ブトキシド等が挙げられる。これらの中でも、容易にカチオンを供給できる観点から、ナトリウム-t-ブトキシドが好ましい。なお、無機塩基が有する金属は、遷移金属であってもよい。

30

【0103】

塩基の使用量は、重合体の質量を基準として0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましい。塩基の使用量は、重合体の質量を基準として20質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることがさらに好ましい。使用量が少なすぎると、ムーニー粘度の低下が起こりにくい傾向がある。使用量が多すぎると、分散装置及び/又は電池内部の腐食の原因となり得る。

40

【0104】

繊維状炭素分散体は、上記した分散剤に加えて、無機塩基、無機金属塩、有機塩基、有機金属塩、又はこれらの組み合わせをさらに含んでもよい。これらは、合計量で、樹脂組成物の全量に対し、0.001～0.1質量%が好ましく、0.005～0.05質量%がより好ましい。

【0105】

溶媒（分散媒）

50

繊維状炭素分散体の分散媒は、特に限定されないが、高誘電率溶媒であることが好ましく、高誘電率溶媒のいずれか１種からなる溶媒、または２種以上からなる混合溶媒を含むことが好ましい。また、高誘電率溶媒に、その他の溶媒を１種または２種以上混合して用いてもよい。

【０１０６】

高誘電率溶媒としては、アミド系（Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、Ｎ－エチル－２－ピロリドン（ＮＥＰ）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミド、Ｎ－メチルカプロラクタムなど）、複素環系（シクロヘキシルピロリドン、２－オキサゾリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、γ－ブチロラクトンなど）、スルホキシド系（ジメチルスルホキシドなど）、スルホン系（ヘキサメチルホスホトリアミド、スルホランなど）、低級ケトン系（アセトン、メチルエチルケトンなど）、カーボネート系（ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート）、水、その他、テトラヒドロフラン、尿素、アセトニトリルなどを使用することができる。分散媒としては、アミド系有機溶媒や水を含むことが好ましく、アミド系有機溶媒はＮ－メチル－２－ピロリドンおよびＮ－エチル－２－ピロリドンからなる群から選択される少なくとも１種を含むことがより好ましい。高誘電率溶媒の比誘電率は、溶剤ハンドブック等に記載の数値とすることができ、２０ において２．５以上であることが好ましい。

【０１０７】

二次電池電極用合材スラリー

二次電池電極用複合物を用いて二次電池電極用スラリーを作製することができる。二次電池電極用合材スラリーは、分散媒に電極用複合物とバインダー樹脂を添加して得ることができる。必要に応じて、繊維状炭素分散体、その他の任意成分を本発明の目的を阻害しない範囲で適宜含んでもよい。任意成分は、合材スラリー作製前、混合時、混合後、又はこれらの組み合わせ等、任意のタイミングで添加することができる。任意成分は、上記繊維状炭素分散体で説明したものであってよい。活物質は、正極活物質または負極活物質であってよい。本明細書では、正極活物質および負極活物質を、単に「活物質」という場合がある。

【０１０８】

合材スラリー中の固形分量は、合材スラリーの質量を基準として（合材スラリーの質量を１００質量％として）、３０質量％以上であることが好ましく、４０質量％以上であることがより好ましい。また、９０質量％以下であることが好ましく、８５質量％以下であることがより好ましい。

【０１０９】

合材スラリー中の電極用複合物の含有量は、合材スラリーの質量を基準として（合材スラリーの質量を１００質量％として）、２８質量％以上であることが好ましく、３８質量％以上であることがより好ましく、４８％以上であることがさらに好ましい。また、８８質量％以下であることが好ましく、８０質量％以下であることがより好ましい。

【０１１０】

合材スラリー中のバインダー樹脂の含有量は、活物質の質量を基準として（活物質の質量を１００質量％として）、０．１質量％以上であることが好ましく、０．３質量％以上であることがより好ましい。また、２０質量％以下であることが好ましく、１０質量％以下であることがより好ましい。なお、電極用複合物にバインダー樹脂が含まれている場合は、合材スラリー中のバインダー樹脂全量が上記の範囲になるよう調整することが好ましい。

【０１１１】

合材スラリー中の繊維状炭素の含有量は、活物質の質量を基準として（活物質の質量を１００質量％として）、０．０１質量％以上であることが好ましく、０．０３質量％以上であることがより好ましく、０．０５％以上であることがさらに好ましい。また、２０質量％以下であることが好ましく、１０質量％以下であることがより好ましく、５質量％以下

10

20

30

40

50

であることがさらに好ましく、3質量%以下であることがさらに好ましい。なお、本発明の電極用複合物には繊維状炭素が含まれるため、合材スラリー中の繊維状炭素の全量が上記の範囲になるよう調整することが好ましい。上記範囲を上回ると、電極中の活物質の充填量が低下して電池の低容量化を招く。また、上記範囲を下回ると、電極および電池の導電性が不十分となる場合がある。

【0112】

二次電池電極用合材スラリーの製造方法

【0113】

合材スラリーを作製する方法において、分散媒に電極用複合物とバインダー樹脂を添加する順序は特に限定されない。例えば、分散媒にバインダー樹脂を添加しバインダー樹脂組成物を作製し、次いでバインダー樹脂組成物に電極用複合物を添加して作製する方法；分散媒に電極用複合物を添加し、次いでバインダー樹脂を添加して作製する方法；分散媒にバインダー樹脂及び電極用複合物を一括して添加して作製する方法等が挙げられる。合材スラリーを作製する方法としては、分散媒にバインダー樹脂を添加しバインダー樹脂組成物を作製し、次いでバインダー樹脂組成物に電極用複合物を添加し攪拌させる処理を行う方法が好ましい。攪拌に使用される攪拌装置は特に限定されない。攪拌装置には、ディスペー、ホモジナイザー等を用いることができる。

10

【0114】

二次電池用電極

本発明における二次電池用電極は、二次電池電極用複合物を含む。電極には、分散剤等の任意成分がさらに含まれてもよい。電極は、上記の合材スラリーを作製し、合材スラリーを塗工して形成したり、合材スラリーを使用せず二次電池電極用複合物にバインダーなどを加えて各成分をプレスなどによってシート化して形成したりすることができる。尚、合材スラリーを使用しない場合、予め混合した乾式混合物または湿式混合後の乾燥物を用いても良い。合材スラリーを使用する場合は例えば、電極膜は、合材スラリーを集電体上に塗工し揮発分を除去することで形成することができる。

20

【0115】

二次電池電極の製造方法

集電体の材質や形状は特に限定されず、各種二次電池にあったものを適宜選択することができる。例えば、集電体の材質としては、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、又はステンレス等の金属や合金が挙げられる。また、形状としては、一般的には平板上の箔が用いられるが、表面を粗面化したものや、穴あき箔状のもの、及びメッシュ状の集電体も使用できる。集電体の厚みは、0.5～30μm程度が好ましい。

30

【0116】

集電体上に合材スラリーを塗工する方法としては、特に制限はなく公知の方法を用いることができる。具体的には、ダイコーティング法、ディップコーティング法、ロールコーティング法、ドクターコーティング法、ナイフコーティング法、スプレーコーティング法、グラビアコーティング法、スクリーン印刷法または静電塗装法等が挙げられる。塗工後の乾燥方法としては放置乾燥、送風乾燥機、温風乾燥機、赤外線加熱機、遠赤外線加熱機等が使用できるが、特にこれらに限定されるものではない。

40

【0117】

合材スラリーを使用せずに二次電池電極用複合物にバインダーなどを加えて各成分を乾式で混合または湿式混合する方法としては、特に制限はなく公知の方法を用いることができる。具体的には、複合物の作製方法で記載した乾式・湿式分散機などを適宜選択することができる。

【0118】

合材スラリーの塗工後、平版プレス、カレンダーロール等により圧延処理を行ってもよい。電極膜の厚みは、例えば、1μm以上、500μm以下であり、好ましくは10μm以上、300μm以下である。

【0119】

50

合材スラリーを使用せず二次電池電極用複合物にバインダーなどを加えて各成分をプレスなどによってシート化して電極を形成する場合は、二次電池電極用複合物にバインダーなどを加えた各成分、または前記乾式混合物や湿式混合の乾燥物を集電体に直接供給し加圧成形しても良いし、二次電池電極用複合物にバインダーなどを加えた各成分、または前記乾式混合物や湿式混合の乾燥物からなる自立膜を予め作製し、その後集電体に積層しても良い。また、集電体に予めバインダー成分となる樹脂薄膜を形成したものを使用しても作製しても良い。

【0120】

加圧成形する方法としては、平版プレス、カレンダーロール等が挙げられる。中でも生産性や均一な成形ができるカレンダーロールの使用が好ましい。

10

【0121】

二次電池

二次電池は、正極と、負極と、電解質とを含み、正極及び負極からなる群から選択される少なくとも1つが本発明の複合物から作製された電極膜を含む。

【0122】

正極としては、集電体上に正極活物質を含む電極膜を作製したものを使用することができる。負極としては、集電体上負極活物質を含む電極膜を作製したものを使用することができる。

【0123】

電解質は、液体電解質、ゲル状電解質、及び固体電解質のいずれであってもよい。例えば、液体電解質は、リチウム塩等の電解質塩及び非水溶媒を含むものであってよい。電解質塩としては、イオンが移動可能な従来公知の様々なものを使用することができる。例えば、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 LiI 、 LiBr 、 LiCl 、 LiAlCl_4 、 LiHF_2 、 LiSCN 、又は LiBPh_4 （ただし、Phはフェニル基である）等のリチウム塩が挙げられるが、これらに限定されない。電解質塩は非水溶媒に溶解して、電解液として使用することが好ましい。

20

【0124】

非水溶媒としては、特に限定はされないが、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブ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、及びジエチルカーボネート等のカーボネート類； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、及び γ -オクタノイックラクトン等のラクトン類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、1,2-メトキシエタン、1,2-エトキシエタン、及び1,2-ジブトキシエタン等のグライム類；メチルフォルメート、メチルアセテート、及びメチルプロピオネート等のエステル類；ジメチルスルホキシド、及びスルホラン等のスルホキシド類；並びに、アセトニトリル等のニトリル類等が挙げられる。これらの溶媒は、それぞれ単独で使用してもよいが、2種以上を混合して使用してもよい。

30

【0125】

二次電池は、セパレーターを含むことが好ましい。セパレーターとしては、例えば、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリアミド不織布及びこれらに親水性処理を施した不織布等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0126】

二次電池の構造は特に限定されないが、通常、正極及び負極と、必要に応じて設けられるセパレーターとを備え、ペーパー型、円筒型、ボタン型、積層型等、使用する目的に応じた種々の形状とすることができる。

【0127】

本発明の二次電池電極用複合物は、活物質と繊維状炭素理想的に複合されているため、合材スラリーから作製した電極だけでなく、固体や半固体プロセスで作製した電極にも好適に使用することができる。これら固体プロセスで作製した電極は、従来の電解液を用いた

50

リチウムイオン二次電池に加え、全固体電池や半固体電池などにも適用することが可能となる。

【 0 1 2 8 】

本発明の二次電池は、自動車等の車両や、パソコンやスマートフォンなどの携帯電子機器等のバッテリーとして好適に用いることができる。

【実施例】

【 0 1 2 9 】

以下に実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断らない限り、「部」は「質量部」、「%」は「質量%」を表す。

【 0 1 3 0 】

重量平均分子量 (Mw) 測定用サンプルの調製

共重合体、塩基及び溶媒を含む分散剤含有液 (分散剤組成物) から下記の方法で共重合体を分離して回収し、測定サンプルとした。分散剤含有液を精製水に滴下して共重合体を沈殿させ、ブフナー漏斗でろ過して沈殿物を回収した。沈殿物をそのままブフナー漏斗上で精製水をふりかけてすすいだ後、テトラヒドロフラン (THF) に溶解させ、溶液を得た。得られた溶液を精製水に再び滴下して前記ろ過及び精製水を用いた洗浄工程を行い、沈殿物を THF に再溶解させ、測定サンプルとした。また、共重合体、塩基、溶媒、及び導電材を含む導電材分散体からは、遠心分離により導電材を分離し、分取した上澄みについて上記と同様の工程を行い、測定サンプルを調製した。

【 0 1 3 1 】

重量平均分子量 (Mw) の測定

共重合体の重量平均分子量 (Mw) は、RI 検出器を装備したゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した。装置として HLC-8320GPC (東ソー株式会社製) を用い、分離カラムを 3 本直列に繋ぎ、充填剤には順に東ソー株式会社製「TSK-GEL SUPER AW-4000」、「AW-3000」、及び「AW-2500」を用い、オープン温度 40、溶離液として 30 mM トリエチルアミン及び 10 mM LiBr の N,N-ジメチルホルムアミド溶液を用い、流速 0.6 mL/min で測定した。測定サンプルは前記溶離液からなる溶剤を用いて 1% の濃度となるように濃度を調整し、20 マイクロリットル注入した。重量平均分子量はポリスチレン換算値である。

【 0 1 3 2 】

全反射測定法による赤外分光分析

固体状の共重合体はそのまま測定に用いた。分散剤含有液 (分散剤組成物) については、100 の熱風により 10 時間処理して十分に乾固させ、得られた固体状の共重合体を測定サンプルとした。測定サンプルに対し、赤外分光光度計 (Thermo Fisher Scientific 株式会社製 Nicolet iS5 FT-IR 分光装置) を用いて IR 測定した。

【 0 1 3 3 】

共重合体の水素添加率の測定

水素添加率は、前述の全反射測定法による赤外分光分析と同様の方法で IR 測定を行い求めた。共役ジエン単量体単位に由来する二重結合は 970 cm⁻¹ にピークが表れ水素添加された単結合は 723 cm⁻¹ にピークが表れることから、この二つのピークの高さの比率から水素添加率を計算した。

【 0 1 3 4 】

アミド基含有構造単位の含有量の測定

ニトリル基含有構造単位を加水分解する方法を経て共重合体にアミド基含有構造単位を導入した場合のアミド基含有構造単位の含有量は、核磁気共鳴装置 (ADVANCE 400 Nanobay: Bruker Japan 株式会社製、測定溶媒 CDCl₃、10 mm NMR チューブ使用) による ¹³C-NMR 定量スペクトルから、式 [A] / ([A] + [B]) によってニトリル基の変性率 (モル比) を算出し、共重合体全体における組成

10

20

30

40

50

比（質量％）に換算して求めた。後述の表における「アミド基量」は、「アミド基含有構造単位の含有量（質量％）」を意味する。

【A】：ケミカルシフト値 180.5 ~ 183.5 ppm のピーク面積

【B】：ケミカルシフト値 121.5 ~ 123.0 ppm のピーク面積

ただし、 ^{13}C -NMR 測定は定量感度が低いため、アミド基含有構造単位の含有量が 1 % 以上ないと検出できない。そのため、前述の全反射測定法による赤外分光分析と同様の方法で IR 測定にてアミド基に由来する約 1570 cm^{-1} 及び約 1650 cm^{-1} にピークが検出できた共重合体については、アミド基含有構造単位を含むと判断し、アミド基含有構造単位の含有量を 1 % 未満とした。なお、前述と同様の IR 測定にてピークが検出できたことから、アミド基含有構造単位の含有量は 0.3 % 以上であると判断した。また、アミド基含有単量体を含む単量体組成物を用いて共重合体を調製する方法を経てアミド基含有構造単位を導入した場合のアミド基含有構造単位の含有量も、1 % 未満の場合は同じく定量ができないため、1 % 未満とした。1 % 以上の場合は ^{13}C -NMR 定量スペクトルによってニトリル基含有構造単位とアミド基含有構造単位との比率を確認し、アミド基含有構造単位の含有量が 1 % 以上の共重合体については、合成時の単量体の仕込み量から算出される含有量と一致することを確認した。

【0135】

分散剤の製造

（分散剤 1 ポリアクリロニトリル PAN の製造）

ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、アセトニトリル 100 部を仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を 70 に加熱して、アクリロニトリル 90.0 部、ヒドロキシエチルアクリレート 10.0 部および 2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）を（日油社製；V-65）5.0 部の混合物を 3 時間かけて滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、さらに 70 で 1 時間反応させた後、パーブチル O を 0.5 部添加し、さらに 70 で 1 時間反応を続けた。その後、不揮発分測定にて転化率が 98 % 超えたことを確認し、減圧濃縮して分散媒を完全に除去し、分散剤（ポリアクリロニトリル）を得た。ポリアクリロニトリルの重量平均分子量（Mw）は 15,000 であった。

【0136】

（分散剤 2 H-NBR の製造）

ステンレス製重合反応器に、アクリロニトリル 30 部、1, 3-ブタジエン 70 部、オレイン酸カリ石ケン 3 部、アゾビスイソブチロニトリル 0.3 部、t-ドデシルメルカプタン 0.48 部、及びイオン交換水 200 部を加えた。窒素雰囲気下において、攪拌しながら、45 で 20 時間の重合を行い、転化率 90 % で重合を終了した。未反応のモノマーを減圧ストリッピングにより除き、固形分濃度約 30 % のアクリロニトリル-共役ジエン系ゴムラテックスを得た。続いて、ラテックスにイオン交換水を追加して全固形分濃度を 12 % に調整し、容積 1 L の攪拌機付きオートクレーブに投入して、窒素ガスを 10 分間にわたり流して内容物中の溶存酸素を除去した。水素化触媒としての酢酸パラジウム 75 mg を、パラジウムに対して 4 倍モルの硝酸を添加したイオン交換水 180 mL に溶解して調製した触媒液を、オートクレーブに添加した。オートクレーブ内を水素ガスで 2 回置換した後、3 MPa まで水素ガスで加圧した状態でオートクレーブの内容物を 50 に加温し、6 時間の水素化反応を行った。その後、内容物を常温に戻し、オートクレーブ内を窒素雰囲気とした後、固形分を乾燥させて分散剤 2 を得た。また、水素添加率（全反射測定法による赤外分光分析から算出）は 99 % であった。重量平均分子量（Mw）は 200,000 であった。アクリロニトリル-共役ジエン系ゴムにおいて、アクリロニトリル-共役ジエン系ゴムの質量を基準として、共役ジエン単量体単位の含有量は 70 % であり、ニトリル基含有単量体単位の含有量は 30 % であった。また、共重合体において、共重合体の質量を基準として、アルキレン構造単位を含む脂肪族炭化水素構造単位の含有量は 70 % であり、ニトリル基含有単量体単位の含有量は 30 % であった。これらの単量体単位の含有量及び構造単位の含有量は、単量体の使用量から求めた（以下、同様である。）。

【 0 1 3 7 】

(分散剤 3 H - N B R の製造)

ステンレス製重合反応器に、アクリロニトリル 4 9 部、1, 3 - ブタジエン 5 1 部、オレイン酸カリ石ケン 3 部、アゾビスイソブチロニトリル 0 . 3 部、t - ドデシルメルカプタン 0 . 4 8 部、及びイオン交換水 2 0 0 部を加えた。窒素雰囲気下において、撹拌しながら、4 5 ℃で 2 0 時間の重合を行い、転化率 9 0 % で重合を終了した。未反応のモノマーを減圧ストリッピングにより除き、固形分濃度約 3 0 % のアクリロニトリル - 共役ジエン系ゴムラテックスを得た。続いて、ラテックスにイオン交換水を追加して全固形分濃度を 1 2 % に調整し、容積 1 L の撹拌機付きオートクレーブに投入して、窒素ガスを 1 0 分間にわたり流して内容物中の溶存酸素を除去した。水素化触媒としての酢酸パラジウム 7 5 m g を、パラジウムに対して 4 倍モルの硝酸を添加したイオン交換水 1 8 0 m L に溶解して調製した触媒液を、オートクレーブに添加した。オートクレーブ内を水素ガスで 2 回置換した後、3 M P a まで水素ガスで加圧した状態でオートクレーブの内容物を 5 0 ℃に加熱し、6 時間の水素化反応を行った。その後、内容物を常温に戻し、オートクレーブ内を窒素雰囲気とした後、固形分を乾燥させて分散剤 3 得た。また、水素添加率（全反射測定法による赤外分光分析から算出）は 9 9 % であった。分散剤 3 の重量平均分子量（M w）は 2 0 0 , 0 0 0 であった。ニトリル基含有構造単位の含有量は 4 9 % であり、脂肪族炭化水素構造単位の含有量は 5 1 % であった。

10

【 0 1 3 8 】

(分散剤 4 アミド化 H - N B R の製造)

ステンレス製容器 1 に、NaOH 1 6 部及び NMP 8 4 部を入れ、ホモジナイザーにより 1 時間撹拌し、NaOH の懸濁液を調製した。ステンレス製容器 2 に、分散剤 2 を 9 部及び NMP 9 1 部を入れ、ホモジナイザーにより 1 時間撹拌し、分散剤 2 の溶液を調製した。続いて、NaOH の懸濁液 3 . 8 部及び分散剤 2 の溶液を 9 6 . 2 部、ステンレス製容器 3 に入れ、更に NMP を加えて濃度を調整し、混合物を得た。混合物の水分は 0 . 1 % であった。混合物をホモジナイザーで 2 時間撹拌して分散剤 2 のニトリル基の一部をアミド基に変性し、分散剤 4 としての共重合体（実施例において、変性後の共重合体を「分散剤 4」という場合がある。）、NMP と、NaOH を含む分散剤 4 含有液（分散剤組成物）を得た。分散剤 4 の重量平均分子量（M w）は 5 0 , 0 0 0 であった。分散剤 4 において、分散剤 4 の質量を基準として、アルキレン構造単位を含む脂肪族炭化水素構造単位の含有量は 7 0 % であり、ニトリル基含有単量体単位の含有量は 2 9 % 超 3 0 % 未満であり、アミド基含有構造単位の含有量は 1 % 未満であった。これらの構造単位の含有量は、単量体の使用量、NMR（核磁気共鳴）及び / 又は IR（赤外分光法）測定を利用して求めた（以下、同様である。）。

20

30

【 0 1 3 9 】

(分散剤 5 アミド化 H - N B R の製造)

ステンレス製容器 2 に、分散剤 3 を 9 部加えたこと以外は、分散剤 4 の製造法と同様で、分散剤 5 としての共重合体（実施例において、変性後の共重合体を「分散剤 5」という場合がある。）、NMP と、NaOH を含む分散剤 5 含有液（分散剤組成物）を得た。分散剤 5 の重量平均分子量（M w）は 5 0 , 0 0 0 であった。分散剤 5 において、分散剤 5 の質量を基準として、アルキレン構造単位を含む脂肪族炭化水素構造単位の含有量は 7 0 % であり、ニトリル基含有単量体単位の含有量は 2 9 % 超 3 0 % 未満であり、アミド基含有構造単位の含有量は 1 % 未満であった。

40

【 0 1 4 0 】

(分散剤 6 アミド化 H - N B R の製造)

NaOH の懸濁液 7 4 . 6 部及び分散剤 2 の溶液を 2 5 . 4 部に変更し、ステンレス容器 3 に投入したこと以外は、分散剤 4 の製造同様で、分散剤 6 としての共重合体（実施例において、変性後の共重合体を「分散剤 6」という場合がある。）、NMP と、NaOH を含む分散剤 6 含有液（分散剤組成物）を得た。分散剤 6 の重量平均分子量（M w）は 2 5 , 0 0 0 であった。分散剤 6 において、分散剤 6 の質量を基準として、アルキレン構造単

50

位を含む脂肪族炭化水素構造単位の含有量は70%であり、ニトリル基含有単量体単位の含有量は26%であり、アミド基含有構造単位の含有量は2%であった。

【0141】

そのほか分散剤として実施例および比較例では、以下の分散剤を用いた。

- ・PVP：ポリビニルピロリドン（富士フィルム和光純薬社製K-30）
- ・PVA：ポリビニルアルコール（クラレ社製ポバール203）

【0142】

実施例および比較例では、以下の繊維状炭素を用いた。

- ・100T：K-Nanos-100T（KUMHO PETROCHEMICAL社製、多層CNT、繊維径13.7nm）

10

【0143】

実施例および比較例では、以下の活物質を用いた。

- ・NMC111：NMC111（ $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、Sigma-Aldrich社製）

【0144】

繊維状炭素分散体の作製

（製造例1）

表1に示す材料と組成に従い、以下の通り繊維状炭素分散体を作製した。まず、ステンレス容器にNMPをとり、50℃に加温した。ディスパーで攪拌しながら分散剤を添加した後、1時間攪拌して、分散剤を溶解させた。続いて、繊維状炭素をディスパーで攪拌しながら添加して、ハイシアミキサー（L5M-A、SILVERSON製）に角穴ハイシアスクリーンを装着し、8,000rpmの速度で全体が均一になり、溝の最大深さ300μmのグラインドゲージにて分散粒度が250μm以下になるまでバッチ式分散を行った。このとき、グラインドゲージにて確認した分散粒度は220μmであった。続いて、ステンレス容器から、配管を介して高圧ホモジナイザー（スターバーストラボHJP-17007、スギノマシン製）に被分散液を供給し、循環式分散処理を行った。分散処理はシングルノズルチャンバーを使用し、ノズル径0.25mm、圧力100MPaにて行った。被分散液のB型粘度計（TOKISANGYO製、VISCOMETER、MODEL：BL）で測定した60rpmにおける粘度が3,000mPa・s以下となるまで分散した後、高圧ホモジナイザーにて20回パス式分散処理を行い、繊維状炭素分散体1を得た。

20

30

【0145】

（製造例2～9）

表1に示す材料および組成に従い変更した以外は、製造例1と同様にして繊維状炭素分散体2～9を得た。

【0146】

40

50

【表 1】

表 1

製造例	繊維状炭素		分散剤/添加剤		溶剤		パス回数
	種類	添加量		添加量	種類	添加量	
1	100T	5	PVP	1.2	NMP	93.8	20
2	100T	5	分散剤 1 /NaOH	1.2/0.012	NMP	93.79	19
3	100T	5	分散剤2	1.2	NMP	93.8	41
4	100T	5	分散剤3	1.2	NMP	93.8	36
5	100T	5	分散剤4	1.2	NMP	93.8	21
6	100T	5	分散剤5	1.2	NMP	93.8	19
7	100T	5	分散剤6	1.2	NMP	93.8	16
8	100T	5	PVA	1.2	NMP	93.8	21
9	100T	5	分散剤4	12	NMP	82.9	17

・NaOH：水酸化ナトリウム（東京化成工業社製、純度 98.0%、顆粒状）

【0147】

二次電池用電極複合物

（実施例 1 - 1）

表 2 に示す組成に従い、ホソカワミクロン社の高せん断複合機メカノフュージョンを使用してNMCと繊維状炭素分散体 1 の混合物を回転数 4000rpmで10分攪拌し混合物を作製した。その後、熱風オーブンをういて120、2時間乾燥することで複合物 1 を得た。

【0148】

（実施例 1 - 2 ~ 11）

表 2 に示す組成に従い、実施例 1 - 1 と同様にして複合物 2 ~ 11 を得た。

【0149】

（実施例 1 - 12）

表 2 に示す組成に従い、プラネタリーミキサーを使用してNMCと繊維状炭素分散体 1 を回転数 30rpmで60分攪拌し混合物を作製した。その後、熱風オーブンをういて120、2時間乾燥することで複合物 12 を得た。

【0150】

（実施例 1 - 13 ~ 22）

表 2 に示す組成に従い、実施例 1 - 12 と同様にして複合物 13 ~ 22 を得た。

【0151】

（実施例 1 - 23）

表 2 に示す組成に従い、プラネタリーミキサーを使用してNMCと繊維状炭素分散体 5 と 8%のバインダー溶液（ポリフッ化ビニリデン樹脂：W#9300）を加え、回転数 50rpmで60分攪拌し混合物を作製した。その後、熱風オーブンをういて120、2時間乾燥することで複合物 23 を得た。

【0152】

（実施例 1 - 24）

表 2 に示す組成に従い、アーステクニカ社のハイスピードミキサーを使用し二次電池電極用複合物を作製した。アジケータの回転数 500rpm、チョッパーの回転数 1500rpmでNMCと繊維状炭素分散体 5 を攪拌し、オープン中で120、2時間乾燥することで複合物 24 を得た。

【0153】

(実施例 1 - 25)

表 2 に示す組成に従い、ステンレス容器に繊維状炭素分散体 5 と溶剤 (NMP) を量り取り、ディスパーで攪拌しながら NMC を添加した後、60 分攪拌してスラリーを得た。そのスラリーを用いて、日本ビュッヒ社の噴霧乾燥器ミニスプレードライヤー B - 290 を使用し二次電池電極用複合物を作製した。イナーナーループ B - 295 を使用したクローズドシステム条件 (窒素雰囲気) で、スラリーを 220 で噴霧乾燥することによって、複合物 25 を得た。

【0154】

(比較例 1 - 1)

表 2 に示す組成に従い、NMC と繊維状炭素 100 T をホソカワミクロン社の高せん断複合機メカノフュージョンを用い回転数 1000 rpm で 10 分間攪拌することで複合物 26 を得た。

10

【0155】

(比較例 1 - 2)

表 2 に示す組成に従い、プラネタリーミキサーを使用して NMC と繊維状炭素分散体 8 を回転数 30 rpm で 70 分攪拌し混合物を作製した。その後、熱風オーブンをういて 120、2 時間乾燥することで複合物 27 を得た。

【0156】

(比較例 1 - 3)

表 2 に示す組成に従い、プラネタリーミキサーを使用して NMC と繊維状炭素分散体 9 を回転数 30 rpm で 50 分攪拌し混合物を作製した。その後、熱風オーブンをういて 120、2 時間乾燥することで複合物 28 を得た。

20

【0157】

窒素元素含有量測定

測定用複合物について、XPS 分析を行い、XPS スペクトルを得る。次いで、この XPS スペクトルを解析して、複合物中の窒素元素の含有量を得た。XPS 装置としては、ThermoFisher 社の K - AlphaTM をういた。この分析に際しては、X 線を AlK α とし、測定エリアの径を 400 μ m とした。窒素原子に基づく N1s ピークを 402 eV 付近のピークを帰属した。

【0158】

30

繊維状炭素の発熱ピーク温度

繊維状炭素の発熱ピーク温度は示差熱天秤 Rigaku 社製 Thermoplus EV02TG8121 をういて評価した。圧縮空気を 200 mL/min 流し、40 から 800 まで 10 /min で温度を上昇した際に得られた発熱ピーク温度を指標として使用した。発熱ピーク温度の算出は、測定により得られた DTA 曲線における、400 ~ 700 の範囲の繊維状炭素の発熱ピークトップの温度を読み取り行った。

【0159】

40

50

【表 2】

	複合物	繊維状炭素粉	繊維状炭素分散体		活物質		溶剤	PVDF 溶液	NV	固形分比		窒素検出量	発熱ピーク 温度 (°C)
			製造例	添加量	種類	添加量				活物質	CNT		
実施例 1-1	1		1	10.8	NMC	89.2			90	99.4	0.6	0.2	512
実施例 1-2	2		2	8.7	NMC	91.3	1.9		90	99.6	0.4	1.6	480
実施例 1-3	3		2	10.8	NMC	89.2			90	99.4	0.6	2.2	466
実施例 1-4	4		2	16.8	NMC	83.2			84	99	1	4.0	460
実施例 1-5	5		3	8.7	NMC	91.3	7.9		85	99.6	0.4	0.4	461
実施例 1-6	6		3	10.8	NMC	89.2	5.6		85	99.4	0.6	0.7	452
実施例 1-7	7		4	10.8	NMC	89.2	5.6		85	99.4	0.6	1.2	441
実施例 1-8	8		5	8.7	NMC	91.3	1.9		90	99.6	0.4	0.7	434
実施例 1-9	9		5	10.8	NMC	89.2			90	99.4	0.6	1.0	421
実施例 1-10	10		6	10.8	NMC	89.2			90	99.4	0.6	1.9	433
実施例 1-11	11		7	10.8	NMC	89.2			90	99.4	0.6	1.3	432
実施例 1-12	12		1	10.8	NMC	89.2			90	99.4	0.6	0.4	501
実施例 1-13	13		2	8.7	NMC	91.3	1.9		90	99.6	0.4	1.6	477
実施例 1-14	14		2	10.8	NMC	89.2			90	99.4	0.6	2.5	462
実施例 1-15	15		2	13.9	NMC	86.1			84	99	1	5.1	441
実施例 1-16	16		3	8.7	NMC	91.3	7.9		85	99.6	0.4	0.5	466
実施例 1-17	17		3	10.8	NMC	89.2	5.6		85	99.4	0.6	0.9	441
実施例 1-18	18		4	10.8	NMC	89.2	5.6		85	99.4	0.6	1.4	451
実施例 1-19	19		5	8.7	NMC	91.3	1.9		90	99.6	0.4	0.8	430
実施例 1-20	20		5	10.8	NMC	89.2			90	99.4	0.6	1.0	422
実施例 1-21	21		6	10.8	NMC	89.2			90	99.4	0.6	2.3	433
実施例 1-22	22		7	11.8	NMC	89.2			90	99.4	0.6	1.4	423
実施例 1-23	23		5	8.1	NMC	92.9		12.5	84	98.4	0.4	0.6	454
実施例 1-24	24		5	10.8	NMC	89.2			90	99.4	0.6	0.2	491
実施例 1-25	25		5	10.8	NMC	89.2	79.4		50	99.4	0.6	0.4	448
比較例 1-1	26	100T		10.8	NMC	89.2			90	99.4	0.6	0.0	550
比較例 1-2	27		8	10.8	NMC	89.2			90	99.4	0.6	0.0	531
比較例 1-3	28		9	16.8	NMC	83.2			84	99	1	12.3	441

表 2

【0160】

正極合材スラリーおよび正極用電極膜の作製

容量 150 cm^3 のプラスチック容器に予め NMP に溶解した 8 % のバインダー溶液（ポリフッ化ビニリデン樹脂：W # 9300）18.8 部と溶剤（NMP）12.7 部を量り取り、その後電極用複合物 1 を 68.5 部添加し、自転・公転ミキサー（シンキー製あわとり練太郎、ARE-310）を用いて、2,000 rpm で 150 秒間攪拌し、合材スラリー 1 を得た。合材スラリー 1 の不揮発分は 70 質量%とした。

【0161】

複合物 2 ~ 22、24 ~ 28 を合材スラリー 1 と同様にして、合材スラリー 2 ~ 22、2

4 ~ 28を得た。

【0162】

容量150 cm³のプラスチック容器に予めNMPに溶解し8%のバインダー溶液（ポリフッ化ビニリデン樹脂：W#9300）10部と溶剤（NMP）20.8部を量り取り、その後電極用複合物23を69.2部添加し、自転・公転ミキサー（シンキー製あわとり練太郎、ARE-310）を用いて、2,000 rpmで150秒間攪拌し、合材スラリー23を得た。合材スラリー23の不揮発分は70質量%とした。

【0163】

合材スラリー1~28を、アブリケーターを用いて、厚さ20 μmのアルミ箔上に塗工した後、電気オープン中で120 ± 5 で25分間乾燥し、電極膜を作製した。その後、電極膜をロールプレス（サルクメタル製、3 t油圧式ロールプレス）による圧延処理を行い、正極1~28を得た。なお、合材層の単位当たりの目付量が20 mg / cm²であり、圧延処理後の合材層の密度は3.2 g / ccであった。

10

【0164】

リチウムイオン二次電池正極評価用セルの組み立て

先に作製した電極膜1~28をφ16 mmに打ち抜き作用極とし、金属リチウム箔（厚さ0.15 mm）を対極として、作用極および対極の間にセパレーター（多孔質ポリプロピレンフィルム）を挿入積層し、電解液（エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを容量比1:1で混合した混合溶媒にLiPF₆を1 Mの濃度で溶解させた非水電解液）を満たして二極密閉式金属セル（宝泉社製HSフラットセル）を組み立てた。セルの組み立ては、アルゴンガス置換したグローブボックス内で行った。

20

【0165】

リチウムイオン二次電池正極のレート特性評価

作製したリチウムイオン二次電池正極評価用セルを25 の恒温室内に設置し、充放電装置（北斗電工社製、SM-8）を用いて充放電測定を行った。充電レート0.2 Cにて充電終止電圧4.2 Vで定電流定電圧充電（カットオフ電流：0.02 C電流）を行った後、放電レート0.2 Cにて放電終止電圧2.5 Vで定電流放電を行った。この操作を3回繰り返した後、充電レート0.2 Cにて充電終止電圧4.2 Vで定電流定電圧充電（カットオフ電流：0.02 C電流）を行い、放電レート3 Cにて放電終止電圧2.5 Vで定電流放電を行った。1 Cは正極の理論容量を1時間で充電または放電する電流値とした。レート特性は、0.2 C放電容量と3 C放電容量の比、下記の式1で表すことができる。

30

（式1）レート特性 = 3 C放電容量 / 0.2 C放電容量 × 100（%）

比較例1-2のレート特性を基準とした相対値（%）を求め、以下の基準で評価した。

レート特性判定基準

- ： 150 %以上（極めて優良）
- ： 130 %以上150 %未満（優良）
- ： 110 %以上130 %未満（良）
- ： 100 %以上110 %未満（不良）
- ×： 100 %未満（不良）

【0166】

40

リチウムイオン二次電池正極のサイクル特性評価

作製したリチウムイオン二次電池正極評価用セルを25 の恒温室内に設置し、充放電装置（北斗電工社製、SM-8）を用いて充放電測定を行った。充電レート0.2 Cにて充電終止電圧4.2 Vで定電流定電圧充電（カットオフ電流：0.02 C電流）を行った後、放電レート0.2 Cにて放電終止電圧2.5 Vで定電流放電を行った。この操作を200回繰り返した。1 Cは正極の理論容量を1時間で充電または放電する電流値とした。サイクル特性は、3回目の0.2 C放電容量と200回目の0.2 C放電容量の比、下記の式2で表すことができる。

（式2）サイクル特性 = 3回目の0.2 C放電容量 / 200回目の0.2 C放電容量 × 100（%）

50

比較例 1 - 2 のサイクル特性を基準とした相対値 (%) を求め、以下の基準で評価した。

サイクル特性判定基準

- : 1 8 0 % 以上 (極めて優良)
- o : 1 5 0 % 以上 1 8 0 % 未満 (優良)
- : 1 2 0 % 以上 1 5 0 % 未満 (良)
- : 1 0 0 % 以上 1 2 0 % 未満 (不良)
- × : 1 0 0 % 未満 (極めて不良)

【 0 1 6 7 】

【 表 3 】

表 3

	合材スラリー	レート特性	サイクル特性
実施例 2 - 1	1	○△	○△
実施例 2 - 2	2	○	◎
実施例 2 - 3	3	○	○
実施例 2 - 4	4	○△	○
実施例 2 - 5	5	○	○
実施例 2 - 6	6	◎	◎
実施例 2 - 7	7	◎	◎
実施例 2 - 8	8	◎	◎
実施例 2 - 9	9	◎	◎
実施例 2 - 1 0	10	○	◎
実施例 2 - 1 1	11	◎	◎
実施例 2 - 1 2	12	○△	○
実施例 2 - 1 3	13	○	◎
実施例 2 - 1 4	14	○	◎
実施例 2 - 1 5	15	○△	○
実施例 2 - 1 6	16	◎	◎
実施例 2 - 1 7	17	◎	◎
実施例 2 - 1 8	18	◎	◎
実施例 2 - 1 9	19	◎	◎
実施例 2 - 2 0	20	◎	◎
実施例 2 - 2 1	21	○	◎
実施例 2 - 2 2	22	◎	◎
実施例 2 - 2 3	23	◎	○
実施例 2 - 2 4	24	○△	○△
実施例 2 - 2 5	25	○	○
比較例 1 - 1	26	×	×
比較例 1 - 2	27	-	-
比較例 1 - 3	28	△	△

【 0 1 6 8 】

表 3 に示すように、実施例では比較例に比べて優れた電池特性を示した。中でも複合物の窒素元素検出量が最も適切な範囲にある、実施例 2 - 6 ~ 9、11、18、19 では、窒素元素による繊維状炭素と活物質の吸着力向上による効果で、電極の低抵抗化により優れた電池特性を示したと推察される。

比較例では、複合物の窒素検出量が本発明の範囲より外れており、繊維状炭素が活物質に対して吸着不良を起こし、凝集し均一な複合状態とならずに電極抵抗や電池特性の悪化につながると考えられる。

以上より、本発明の電極用複合物では製造方法によらず、優れた電池特性を発現できることが示された。

【要約】

10

【課題】

活物質と繊維状炭素を用いた複合化の際、活物質上で繊維状炭素が均一に分散させ、活物質と繊維状炭素の吸着性を向上させることで、電極中でも高い導電性を獲得できる二次電池電極用複合物を提供すること

【解決手段】

繊維状炭素と活物質とを含む二次電池電極用複合物であって、X線光電子分光法により測定される窒素の元素量が、0.05 mol %以上10 mol %以下で検出されることを特徴とする二次電池電極用複合物。二次電池電極用複合物に含まれる繊維状炭素の酸素存在下における熱重量 - 示差熱同時分析法で得られた発熱ピークの温度が520 以下である前記二次電池電極用複合物。

20

【選択図】なし

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献

中国特許出願公開第 1 0 8 5 9 8 4 1 9 (C N , A)
特開 2 0 2 1 - 1 2 2 7 5 1 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 4 / 3 6
H 0 1 M 4 / 6 2
H 0 1 M 4 / 1 3