

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7214945号
(P7214945)

(45)発行日 令和5年1月31日(2023.1.31)

(24)登録日 令和5年1月23日(2023.1.23)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 L 101/02 (2006.01)	C 0 8 L 101/02
C 0 9 K 23/52 (2022.01)	C 0 9 K 23/52
C 0 9 D 5/02 (2006.01)	C 0 9 D 5/02
C 0 9 D 201/02 (2006.01)	C 0 9 D 201/02
C 0 9 D 5/24 (2006.01)	C 0 9 D 5/24

請求項の数 10 (全41頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2022-85329(P2022-85329)	(73)特許権者	000222118 東洋インキSCホールディングス株式会社 東京都中央区京橋二丁目2番1号
(22)出願日	令和4年5月25日(2022.5.25)	(73)特許権者	591183153 トーヨーカラー株式会社 東京都中央区京橋二丁目2番1号
(62)分割の表示	特願2021-133770(P2021-133770))の分割	(72)発明者	青谷 優 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
原出願日	令和3年8月19日(2021.8.19)	(72)発明者	森田 雄 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
(65)公開番号	特開2022-118007(P2022-118007 A)	(72)発明者	泉谷 哲朗 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
(43)公開日	令和4年8月12日(2022.8.12)		
審査請求日	令和4年9月21日(2022.9.21)		
(31)優先権主張番号	特願2020-206803(P2020-206803)		
(32)優先日	令和2年12月14日(2020.12.14)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 導電材分散体およびその利用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記(1)および(2)を満たす分散剤組成物と、炭素系導電材(C)と、少なくとも水を含む媒体(D)とを含有し、

炭素系導電材(C)は、平均繊維長が0.3μm以上であるカーボンナノチューブを含み、

下記(3)を満たす導電材分散体。

(1)ニトリル基含有構造単位、カルボキシル基含有構造単位、ヒドロキシル基含有構造単位、および複素環含有構造単位からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を有し、重量平均分子量が5,000以上360,000以下である重合体(A)を含有する。

10

(2)前記重合体(A)の原料に由来する、重合体以外の成分(B)を、分散剤組成物の質量を基準として1.5質量%以下含有する。

(3)動的光散乱法によって測定した粒度分布の累積10%における粒径D10が50nm以上である。

【請求項2】

動的光散乱法によって測定した粒度分布の累積50%における粒径D50が3000nm未満である、請求項1に記載の導電材分散体。

【請求項3】

前記重合体(A)は、分子量が1,000未満である重合体(E)を、重合体(A)の質量を基準として5質量%以下含有する請求項1または2記載の導電材分散体。

20

【請求項 4】

動的粘弾性測定による 25 及び 1 Hz での複素弾性率が 5 Pa 以上 650 Pa 未満である、請求項 1 ~ 3 いずれか記載の導電材分散体。

【請求項 5】

動的粘弾性測定による 25 及び 1 Hz での位相角が 3 ° 以上 50 ° 未満である、請求項 1 ~ 4 いずれか記載の導電材分散体。

【請求項 6】

さらに、結着剤を含む請求項 1 ~ 5 いずれか記載の導電材分散体。

【請求項 7】

さらに、電極活物質を含む請求項 1 ~ 6 いずれか記載の導電材分散体。

10

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 いずれか記載の導電材分散体を用いてなる塗膜。

【請求項 9】

請求項 8 記載の塗膜を含む二次電池。

【請求項 10】

下記 (1) および (2) を満たす分散剤組成物と、炭素系導電材 (C) と、少なくとも水を含有する媒体 (D) とを含有する組成物を、せん断応力により分散する第一の工程と、さらに高圧ホモジナイザーにより分散する第二の工程を備え、

炭素系導電材 (C) は、平均繊維長が 0.3 μm 以上であるカーボンナノチューブを含み、

20

下記 (3) を満たす導電材分散体の製造方法。

(1) ニトリル基含有構造単位、カルボキシル基含有構造単位、ヒドロキシル基含有構造単位、および複素環含有構造単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上を有し、重量平均分子量が 5,000 以上 360,000 以下である重合体 (A) を含有する。

(2) 前記重合体 (A) の原料に由来する、重合体以外の成分 (B) を、分散剤組成物の質量を基準として 1.5 質量% 以下含有する。

(3) 動的光散乱法によって測定した粒度分布の累積 10% における粒径 D10 が 50 nm 以上である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、導電材分散体、およびそれを用いてなる塗膜、二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、導電材によって各種材料へ帯電防止性、導電性、熱伝導性および電磁波シールド性等の機能を付与し、応用する開発が盛んに行われている。導電材としては、耐熱、対光、対腐食性が高い、軽量、比較的安価または導電性が高いといった理由から、炭素系の導電材が広く利用されている。こうした機能を付与するためには、プラスチックやガラス等の基材への練り込みといった方法もあるが、加工性の高さから、湿式で分散させ、必要に応じて各種材料と混合して塗加工する方法が主流となっている。また、光学特性や意匠性、電気的特性といった他の用途特性を低下させないために、少量で高い導電性を発揮することが求められることから、比表面積が大きい炭素系導電材、特にカーボンブラック (以下 CB) やカーボンナノチューブ (以下 CNT) を使用することが有効である。しかし、比表面積が大きい炭素系導電材は凝集力が強く、親水性が極めて低いため、水を含む媒体では殊更、良好に分散させることが難しいという問題があった。

40

【0003】

こうした背景から、導電材向けに各種分散剤が検討されている。例えば、CB や CNT の分散においては、特許文献 1 にポリビニルピロリドンやポリビニルアルコールを、特許文献 2 にポリアクリロニトリルを主骨格とする重合体を分散剤として用い、水媒体に分散させた導電材分散体が提案されている。これらの分散剤によって、効率的な導電ネットワー

50

クを形成させることができれば、例えば二次電池に用いた場合には、初期特性やサイクル寿命の向上が期待できる。

【0004】

また、一般に、水を含む媒体に分散質を分散させる際には、泡立ちが生じやすいことが知られている。泡立ちが生じると、気泡が分散質の濡れを邪魔して仕込み性および分散性が悪化したり、分散機のエネルギーが気泡の微細化に消費されて分散が進まなくなるといった問題が起こり、結果的に、前述のような効率的な導電ネットワークの形成が出来なくなる。さらに、高圧ホモジナイザーのような圧力で分散質を微細化するタイプの分散機では、気泡が入ると爆発やノズルの詰まり、または装置の破損といったリスクが生じる。こうした問題を解決するために、分散媒が水を含む場合には、しばしば消泡剤が用いられてきた。

10

【0005】

ところで、特許文献3では、アクリロニトリルおよびブタジエンの重合体を合成する際に生じる、不飽和結合を有する低分子量有機化合物の残留物が負極に用いられた場合、電解液に溶解して正極側に移動し、不飽和結合が酸化反応を引き起こすことにより電池性能が低下することを見出し、不飽和結合を有する低分子量有機化合物の残留物を低減することで電池性能の低下を解決している。

【0006】

また、特許文献4では、アクリル系重合体を含む結着剤組成物を電極用スラリーに用いた場合に、重合体を重合により形成するための単量体、および、単量体が反応してなるオリゴマーが活物質に吸着して、分散安定性が低下することを見出し、単量体およびオリゴマー量を低減させることで解決する方法を提案している。なお、アクリル系重合体は乳化剤によって媒体に分散した状態で用いている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特表2016-514080号公報
特許第6743954号公報
国際公開第2013/146548号公報
特開2014/146600号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献1および2に記載の分散剤を用いた場合でも、電池の出力、およびサイクル寿命が不十分となることがあった。その原因を鋭意検討したところ、これらの分散剤（重合体）の原料に由来する成分が泡立ちを顕著にし、分散性を低下させていることが判明した。特に、分散剤（重合体）の原料に由来する成分を一定量以上含有する分散剤を分散媒に溶解させ、攪拌しながら導電材を添加する場合に、導電材と共に空気が混入するため、泡立ちが極めて顕著となることがわかった。

【0009】

さらに、分散剤（重合体）の原料に由来する成分が、電池内で電解液中に溶出し、電解液粘度を増加させ電解質イオンの拡散抵抗を増大させる、あるいは電解液溶媒の誘電率を低下させ電解液の伝導度を低下させるという現象のいずれか、または両方が同時に起こり、イオン抵抗を悪化させ、結果として電池の諸特性を悪化させていることが明らかとなった。本発明者らが詳細に調査したところによると、特に低温では、イオン抵抗が支配的になるため、イオン抵抗が悪い電池は出力が顕著に悪くなる。また、泡立ちによる分散不良を解決するために消泡剤を添加した場合には、消泡剤も電解液に溶出し、同様の理由で電池特性を悪化させることが分かった。さらに、重合体を乳化剤や界面活性剤等を用いて乳化した状態で用いる場合にも、乳化剤および界面活性剤は電解液に溶出するため、同様の理由で電池特性を悪化させることがわかった。なお、前記の、分散剤の原料に由来する成分

40

50

は、比較的酸化耐性が高い構造であるため、特許文献 3 に記載のような、不飽和結合を有する低分子量有機化合物の残留物（すなわち、酸化耐性が低い成分）を低減することで電池性能の低下を解決したものと技術的思想が異なるものである。

【 0 0 1 0 】

したがって、本発明は、泡立ちが少ない導電材分散体を提供すること、かつ、電子抵抗およびイオン抵抗が低く低温特性が良好な二次電池を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明者らは、上記の課題を解決するべくさらに検討した結果、特定の重合体を含み、さらに、特性の重合体の原料に由来する成分の量を一定以下に抑えることで、消泡剤を添加せず、またはごく微量で良好に分散でき、電子抵抗を向上させ、さらに低温特性を向上させた二次電池を提供することが可能となった。また、二次電池のみならず各種用途において、優れた特性を実現できる、効率的な導電ネットワークを形成可能な導電材分散体を提供することが可能となった。

10

【 0 0 1 2 】

すなわち、本発明は、以下の実施形態を含む。本発明の実施形態は以下に限定されない。

【 0 0 1 3 】

〔 1 〕 下記〔 1 〕および〔 2 〕を満たす分散剤組成物と、炭素系導電材（ C ）と、少なくとも水を含有する媒体（ D ）とを含有する導電材分散体。

〔 1 〕 ニトリル基含有構造単位、カルボキシル基含有構造単位、ヒドロキシル基含有構造単位、および複素環含有構造単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種以上を有し、重量平均分子量が 5 , 0 0 0 以上 3 6 0 , 0 0 0 以下である重合体（ A ）を含有する。

20

〔 2 〕 前記重合体（ A ）の原料に由来する、重合体以外の成分（ B ）を、分散剤組成物の質量を基準として 2 質量 % 以下含有する。

【 0 0 1 4 】

〔 2 〕 前記重合体（ A ）は、分子量が 1 , 0 0 0 未満である重合体（ E ）を、重合体（ A ）の質量を基準として 5 質量 % 以下含有する前記導電材分散体。

【 0 0 1 5 】

〔 3 〕 動的粘弾性測定による 2 5 及び 1 H z での複素弾性率が 5 P a 以上 6 5 0 P a 未満である前記導電材分散体。

30

【 0 0 1 6 】

〔 4 〕 動的粘弾性測定による 2 5 及び 1 H z での位相角が 3 ° 以上 5 0 ° 未満である前記導電材分散体。

【 0 0 1 7 】

〔 5 〕 さらに、結着剤を含む前記導電材分散体。

【 0 0 1 8 】

〔 6 〕 さらに、電極活物質を含む前記導電材分散体。

【 0 0 1 9 】

〔 7 〕 前記導電材分散体を用いてなる塗膜。

【 0 0 2 0 】

〔 8 〕 前記塗膜を含む二次電池。

40

【発明の効果】

【 0 0 2 1 】

本発明の実施形態によれば、泡立ちが少ない導電材分散体を提供することができる。また、レート特性およびサイクル特性が良好であり、電子抵抗およびイオン抵抗が低く低温特性が良好な二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 2 】

以下、本発明の実施形態である重合体（ A ）と、重合体（ A ）の原料に由来する、重合体以外の成分（ B ）とを含む分散剤組成物、炭素系導電材（ C ）、媒体（ D ）、導電材分

50

散体、塗膜、および二次電池等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。

【0023】

本明細書において、本発明の重合体(A)、成分(B)を含む組成物を「分散剤組成物」または単に「分散剤」という場合がある。本明細書において、本発明の塗膜を、「電極膜」という場合がある。

【0024】

<重合体(A)>

本発明の重合体(A)は、ニトリル基含有構造単位、カルボキシル基含有構造単位、ヒドロキシル基含有構造単位、複素環含有構造単位の少なくとも1種以上を含有する。重合体(A)の重量平均分子量は、5,000以上、360,000以下である。

重合体(A)は、主鎖にアルキレン構造を含むのが好ましく、強い分極を有するニトリル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、複素環のいずれかの構造を有することで、炭素系導電材への吸着性と媒体への親和性を高め、炭素系導電材を媒体中に安定に存在させることができる。また、重合体(A)は、ニトリル基含有構造単位、カルボキシル基含有構造単位、ヒドロキシル基含有構造単位、複素環含有構造単位の群から選択される2種以上を含有すると、さらに炭素系導電材への吸着性と媒体への親和性が高まり、より好ましい。

【0025】

重合体(A)の重量平均分子量は、ポリスチレン換算の重量平均分子量で、5,000以上が好ましく、6,000以上がより好ましく、8,000以上がさらに好ましい。また、360,000以下が好ましく、260,000以下がより好ましく、100,000以下がさらに好ましい。適度な重量平均分子量を有すると被分散物への吸着性が向上し、分散体の安定性がより向上する。

【0026】

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を含む置換基により置換されたアルキレン構造を含有する構造単位を含む。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に含まれるニトリル基の数は、1つまたは2つであることが好ましく、1つであることがより好ましい。

重合体(A)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、例えば、ニトリル基を含むモノマーの重合反応により重合体を調製する方法を好ましく用いることができる。

【0027】

ニトリル基を含むモノマーとしては、例えば、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、フマロニトリル等があげられ、1種を単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。ニトリル基を含むモノマーがアクリロニトリルだと、共重合体の屈曲が少なくなり、隣接するシアノ基が配向して分極の強い部分構造を形成することから、重合体同士、重合体と炭素系導電材との分子間力が高くなる。前記分子間力を高める観点、および、原料の入手しやすさ、反応性から、ニトリル基を含むモノマーはアクリロニトリルであることが好ましい。ニトリル基含有構造単位の含有量は、前記分子間力を高める観点から、重合体の質量(但し開始剤および連鎖移動剤を除く)を100質量%とした場合に、30質量%以上であることが好ましく、45質量%以上であることがより好ましく、60質量%以上であることがさらに好ましく、また、100質量%以下であることが好ましく、93質量%以下であることがより好ましく、87質量%以下であることがさらに好ましい。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、炭素系導電材を媒体中に安定に存在させることができる。また、二次電池に用いた場合には、電池内で分散剤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。

【0028】

カルボキシル基含有構造単位は、カルボキシル基を含む構造単位であり、好ましくはカル

10

20

30

40

50

ボキシル基を含む置換基により置換されたアルキレン構造を含有する構造単位を含む。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。カルボキシル基含有構造単位に含まれるカルボキシル基の数は、1つまたは2つであることが好ましく、1つであることがより好ましい。

重合体(A)へのカルボキシル基含有構造単位の導入方法は、特に限定されないが、例えば、カルボキシル基を含むモノマーの重合反応により重合体を調製する方法、または、カルボキシル基以外の官能基を含むモノマーの重合反応により重合体を調製し、カルボキシル基に変性させる方法が挙げられる。特に、カルボキシル基を含むモノマーの重合反応により重合体を調製する方法を好ましく用いることができる。

【0029】

カルボキシル基を含むモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等の不飽和脂肪酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタレート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフタレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタレート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタレート、エチレンオキサイド変性コハク酸(メタ)アクリレート、 α -カルボキシエチル(メタ)アクリレート等のカルボキシル基含有(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、上記カルボキシル基含有モノマーの多量体である無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等の酸無水物基含有モノマーおよびその単官能アルコール付加体等が挙げられる。カルボキシル基二つが脱水縮合した構造を有する基である「 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 」(本明細書では「酸無水物基」という)も、加水分解によりカルボキシル基を形成するため、本明細書では、カルボキシル基に含める。また、(メタ)アクリルアミド等のカルバモイル基を含有するモノマーの重合反応により得られた重合体の、カルバモイル基を加水分解することで、カルボキシル基含有モノマーを得てもよい。カルボキシル基含有モノマーは、不飽和脂肪酸が好ましく、(メタ)アクリル酸がより好ましく、アクリル酸がさらに好ましい。

【0030】

カルボキシル基含有構造単位の含有量は、媒体(D)と適度な親和性を持たせる観点から、重合体の質量(但し開始剤および連鎖移動剤を除く)を100質量%とした場合に、40質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがさらに好ましく、98質量%以下が好ましく、100質量%であってもよい。また、ニトリル基含有構造単位、ヒドロキシル基含有構造単位、複素環含有構造単位の群から選択される1種以上をさらに含有すると、炭素系導電材と媒体との親和性が高くなり、より好ましい。ニトリル基含有構造単位、ヒドロキシル基含有構造単位、複素環含有構造単位の群から選択される1種以上をさらに含有する場合、カルボキシル基含有構造単位の含有量は、重合体の質量(但し開始剤および連鎖移動剤を除く)を100質量%とした場合に、3質量%以上であることが好ましく、9質量%以上であることがより好ましく、14質量%以上であることがさらに好ましい。また、電解液耐性および保管中の吸湿を防止する観点から、重合体の質量を基準として(すなわち、重合体の質量を100質量%とした場合に)、47質量%以下であることが好ましく、37質量%以下であることがより好ましく、27質量%以下であることがさらに好ましい。

【0031】

ヒドロキシル基含有構造単位は、ヒドロキシル基を含む構造単位であり、好ましくは、ヒドロキシル基を含む置換基により置換されたアルキレン構造を含有する構造単位を含む。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。ヒドロキシル基含有構造単位に含まれるヒドロキシル基の数は、1つまたは2つであることが好ましく、1つであることがより好ましい。

重合体(A)へのヒドロキシル基含有構造単位の導入方法は、特に限定されないが、例えば、ヒドロキシル基を含むモノマーの重合反応により重合体を調製する方法、または、ヒドロキシル基以外の官能基を含むモノマーの重合反応により重合体を調製し、ヒドロキシル基に変性させる方法が挙げられる。反応性、原料価格の観点から合理的な方法を選択す

10

20

30

40

50

ることができる。

【0032】

ヒドロキシル基を含むモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシビニルベンゼン、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレートまたはこれらモノマーのカプロラクトン付加物(付加モル数は1~5)等が挙げられる。ヒドロキシル基を含むモノマーは、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが好ましく、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートがより好ましく、2-ヒドロキシエチルアクリレートがさらに好ましい。

【0033】

ヒドロキシル基以外の官能基を含むモノマーの重合反応により重合体を調製し、ヒドロキシル基に変性させる方法としては、例えば、酢酸ビニルを重合して得られたポリ酢酸ビニルのアセチル基を、水酸化ナトリウム等のアルカリによりけん化し、ヒドロキシル基とする方法が挙げられる(けん化反応)。水酸化ナトリウムの濃度と処理時間を変えることで、けん化の反応率(けん化度)を任意にコントロールすることができる。

【0034】

また、炭素系導電材と媒体との親和性を高める目的で、重合体中のヒドロキシル基の少なくとも一部をアルデヒド化合物と反応させ、アセタール基に変性させて用いてもよい(アセタール化)。アセタール化反応に用いるアルデヒド化合物は、例えば、炭素数1~15の直鎖状、分枝状、環状飽和、不飽和、又は芳香族のアルデヒド等化合物等を用いることができるが、これらに限定されない。具体的には、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオニルアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、tert-ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、シクロヘキシルアルデヒド等が挙げられる。これらのアルデヒド化合物は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、これらのアルデヒド化合物はホルムアルデヒドを除き、1以上の水素原子がハロゲン等により置換されたものであってもよい。汎用性の観点で、炭素数1~10の直鎖状、分枝状、環状飽和、不飽和、又は芳香族のアルデヒド等化合物が好ましく、炭素数1~4の直鎖状のアルデヒド化合物がより好ましい。アルデヒド化合物と処理時間を変えることで、アセタール化の反応率(アセタール化度)を任意にコントロールすることができる。

【0035】

ヒドロキシル基含有構造単位の含有量は、重合体の質量(但し開始剤および連鎖移動剤を除く)を100質量%とした場合に、80質量%以上であることが好ましく、85質量%以上であることがより好ましく、99.8質量%以下であることが好ましい。ただし、ニトリル基含有構造単位、ヒドロキシル基含有構造単位、複素環含有構造単位の群から選択される1種以上をさらに含有する場合には、5質量%以上であることが好ましく、95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。上記範囲とすることで、分極を強め、炭素系導電材および媒体への親和性を高めることができる。また、電解液耐性の観点からも好ましい。ニトリル基含有構造単位、ヒドロキシル基含有構造単位、複素環含有構造単位の群から選択される1種以上をさらに含有すると、分極がより強くなるため特に好ましい。アセタール基の含有量は、前記ヒドロキシル基含有構造単位の含有量と同様の理由から、前記ヒドロキシル基含有構造単位の含有量の好ましい範囲内とするのが好ましい。

【0036】

複素環含有構造単位は、複素環を含む構造単位であり、複素環を含む置換基により置換されたアルキレン構造を含有する構造単位がより好ましい。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。複素環含有構造単位に含まれる複素環は、単環構造であっても縮合環構造であってもよいが、単環構造であることが好ましい。また、複素環含有構造単位に含まれる複素環の数は、1つまたは2つであることが好ましく、1つであることがより好ましい。複素環は環を構成する原子に炭素以外の原子を含んでおり、例えば、1つまたは2つ以上の窒素、酸素、硫黄原子等を含む。環を構成する炭素

10

20

30

40

50

以外の原子としては、窒素、または酸素が好ましく、窒素がより好ましい。環を構成する原子に炭素以外の原子を含むと、複素環内で分極が生じ、炭素系導電材に強く作用できるようになる。

また、重合体(A)への複素環の導入方法は、特に限定されないが、例えば、複素環を含むモノマーの重合反応により重合体を調製する方法を用いることができる。

【0037】

複素環を含むモノマーとしては、N-ビニル環状アミド構造単位が好ましく、例えば、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-ε-カプロラクタム、N-ビニル-2-ピペリドン、N-ビニル-3-モルホリノン、N-ビニル-1,3-オキサジン-2-オン、N-ビニル-3,5-モルホリンジオン、等が挙げられる。特に、電池特性向上の観点からN-ビニル-2-ピロリドンが好ましい。なお、これらは、単独で、または、2種以上を組み合わせ用いることができる。

10

【0038】

複素環含有構造単位の含有量は、重合体の質量(但し開始剤および連鎖移動剤を除く)を100質量%とした場合に、前記分極を強くし炭素系導電材への作用を高める観点から、70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%以上であることがさらに好ましく、95質量%以上であることが特に好ましく、100質量%であってもよい。ただし、ニトリル基含有構造単位、カルボキシル基含有構造単位、ヒドロキシル基含有構造単位の群から選択される1種以上をさらに含有する場合には、複素環含有構造単位の含有量は、重合体の質量を基準として(すなわち、重合体の質量を100質量%とした場合に)、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、95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。ニトリル基含有構造単位、カルボキシル基含有構造単位、ヒドロキシル基含有構造単位の群から選択される1種以上をさらに含有すると、極性が高くなり、電解液耐性を向上させることができることからより好ましい。

20

【0039】

重合体(A)は、さらに、その他の構造単位として、活性水素基含有構造単位(カルボキシル基およびヒドロキシル基を除く)、塩基性基含有構造単位、およびエステル基含有構造単位からなる群より選択される1種以上の構造単位を含んでもよい。本発明の導電材分散体を適用する基材や混合する材料の親水性、疎水性、酸性、塩基性等の特性に合わせて上記構造単位を選択し、含有させることで、種々の用途に適用することができる。

30

【0040】

その他の構造単位の含有量は、重合体の質量(但し開始剤および連鎖移動剤を除く)を100質量%とした場合に、重合体(A)の分極を損なわない観点から、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。

【0041】

活性水素基含有構造単位は、活性水素基として、例えば、一級アミノ基、二級アミノ基、メルカプト基等を有する構造単位である。ここで、「一級アミノ基」とは、 $-NH_2$ (アミノ基)を意味し、「二級アミノ基」とは、一級アミノ基上の一つの水素原子がアルキル基等の有機残基で置換された基を意味する。ただし、酸アミド中の一級アミノ基および二級アミノ基は、本明細書では、活性水素基には含めない。

40

【0042】

塩基性基含有構造単位は、塩基性基を有する構造単位である。塩基性基としては、例えば、3級アミノ基、アミド基などが挙げられる。なお、1級アミノ基を有する構造単位、および2級アミノ基を有する構造単位は、塩基性基含有構造単位にも含まれるが、本発明においては前記活性水素基含有構造単位として扱い、塩基性基含有構造単位には含めない。

【0043】

エステル基含有構造単位は、 $(R^1)_2C=C-CO-O-R^2$ で表される構造(ただし、 R^1 は水素原子またはメチル基であって少なくとも一方が水素原子であり、 R^2 は置換基

50

を有していてもよいアルキル基である)を有する構造単位である。

なお、アルキル基の置換基として前記活性水素基または前記塩基性基を含むものは、前記活性水素基含有構造単位または前記塩基性基含有構造単位として扱い、エステル基含有構造単位には含まない。

【0044】

重合体(A)の製造方法は、特に限定はされず、例えば、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法、沈殿重合等が挙げられるところ、溶液重合または沈殿重合が好ましい。重合反応系は、例えば、イオン重合、フリーラジカル重合、リビングラジカル重合などの付加重合等が挙げられるところ、フリーラジカル重合またはリビングラジカル重合が好ましい。また、ラジカル重合開始剤は、例えば、過酸化物、アゾ系開始剤等が挙げら

10

【0045】

重合開始剤としては、ラジカル重合を行う場合は、以下に限定されるものではないが、例えば、ジ-t-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシピバレート、ジラウロイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン等の有機過酸化物や、

アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、1,1-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2,2'-アゾビス-4-メトキシ-2,4-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル等のアゾ系の一般的なラジカル重合開始剤を挙げることができる。

20

これらは一種のみを単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

これらのラジカル重合開始剤と適当な還元剤とを組み合わせるとレドックス系開始剤として用いてもよい。これらの重合開始剤は、使用する全モノマーの総質量を基準として(すなわち、全モノマーの総質量を100質量%とした場合に)、1質量%以下で用いるのが一般的であり、重合を行う温度と開始剤の半減期を考慮して適宜選ぶことができる。

【0046】

重合体(A)の製造工程においては、本発明の目的を損わない範囲で、連鎖移動剤等を用いて製造する重合体の分子量の制御を行うことができる。連鎖移動剤は例えば、例えば、オクチルメルカプタン、ノニルメルカプタン、デシルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール等のアルキルメルカプタン類、チオグリコール酸オクチル、チオグリコール酸ノニル、チオグリコール酸-2-エチルヘキシル等のチオグリコール酸エステル類、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、1-メチル-4-イソプロピリデン-1-シクロヘキセン、-ピネン、-ピネン等が挙げられる。取扱性や安定性の点から、特に、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール、チオグリコール酸エステル類、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、1-メチル-4-イソプロピリデン-1-シクロヘキセン、-ピネン、-ピネン等が好ましい。これらは、要求される分子量に応じて適宜添加することができるが、一般的には使用する全モノマーの総質量を基準として(すなわち、全モノマーの総質量を100質量%とした場合に)0.001質量%~4質量%の範囲で用いるのが好ましい。

30

40

【0047】

また、その他の分子量制御方法としては重合方法を変える方法、重合開始剤の量を調整する方法、重合温度を変更する方法等が挙げられる。これらの分子量制御方法は、一種の方法だけを単独で用いてもよいし、二種以上の方法を併用してもよい。

【0048】

連鎖移動剤は、例えば、オクチルメルカプタン、ノニルメルカプタン、デシルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール等のアルキルメ

50

ルカプタン類、チオグリコール酸オクチル、チオグリコール酸ノニル、チオグリコール酸 - 2 - エチルヘキシル等のチオグリコール酸エステル類、2, 4 - ジフェニル - 4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - メチル - 4 - イソプロピリデン - 1 - シクロヘキセン、 - ピネン、 - ピネン等が挙げられる。特に、3 - メルカプト - 1, 2 - プロパンジオール、チオグリコール酸エステル類、2, 4 - ジフェニル - 4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - メチル - 4 - イソプロピリデン - 1 - シクロヘキセン、 - ピネン、 - ピネン等が、得られる重合体が低臭気となる点で好ましい。

【0049】

連鎖移動剤の使用量は、重合体(A)の質量を基準として(すなわち、重合体(A)の質量を100質量%とした場合に)、0.01~4質量%が好ましく、0.1~2質量%がより好ましい。連鎖移動剤を上記範囲とすることで本発明の重合体(A)の分子量を好適な分子量範囲に調整することが出来る。

10

【0050】

導電材分散体中の重合体(A)の含有量は、導電材の比表面積と濡れやすさに応じて決めるのが好ましく、導電材の質量を基準として(すなわち、導電材の質量を100質量%とした場合に)、2質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、30質量%以上であることがさらに好ましく、また、250質量%以下であることが好ましく、150質量%以下であることがより好ましく、100質量%以下であることがさらに好ましい。

【0051】

20

<重合体(E)>

本発明の重合体(E)とは、重合体(A)に含まれる分子量が1,000未満の重合体成分である。

泡立ち抑制、および破泡、消泡しやすくする観点から、重合体(E)の含有量は、重合体(A)の質量を基準として(すなわち、重合体(A)の質量を100質量%とした場合に)、5質量%以下であることが好ましく、4質量%以下であることがより好ましく、3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、重合体(E)が電解液に溶出し、電解液の粘度を増加させ、電解液溶媒の誘電率を低下させる懸念がある。

【0052】

重合体(E)の含有量は、一般的なゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)にて測定でき、例えば、実施例に記載の方法で測定できる。

30

重合体(E)を重合体(A)に対して5質量%以下にする方法としては、製造時の条件を適正化させる方法、および重合体を精製する方法がある。例えば、(1)重合温度や重合時間を適正化して、単量体の重合反応率を向上させる方法、(2)開始剤や連鎖移動剤の量を適正化して、低分子量成分の副生成量を低減させる方法、(3)貧溶媒に重合体(A)および重合体(E)を含む溶液を滴下して沈殿させ、低分子量成分である重合体(E)を除去する再沈殿法、(4)製造と精製を同時に行える沈殿重合法等が挙げられる。

重合体組成によって異なるが、重合体(E)の量を制御しやすいという観点から再沈殿法や沈殿重合法が好ましく、簡便さの観点から沈殿重合法が最も好ましい。

【0053】

40

本発明の成分(B)および重合体(E)は、重合体(A)の合成工程で生じるものであり、重合体(A)から完全に分離しきれず残存することがある。本発明では、重合体(A)と成分(B)を含む組成物を分散剤として用いることができる。重合体(A)には重合体(E)を含んでもよい。また、分散剤組成物には乳化剤および/または界面活性剤を含まないのが好ましい。乳化剤や界面活性剤は電解液に溶出しやすく、電解液抵抗を悪化させる懸念がある。

【0054】

<成分(B)>

本発明の成分(B)は、重合体(A)の原料に由来する重合物以外の成分であり、未反応の原料、前記重合反応または前記変性反応で生じる副生成物の群から選ばれる少なくとも

50

1種以上を含む。

未反応の原料としては、前記重合体(A)で例示した、ニトリル基を含むモノマー、カルボキシル基を含むモノマー、変性によりカルボキシル基を生成可能なモノマー(例えばアクリルアミド等)、ヒドロキシル基を含むモノマー、変性によりヒドロキシル基を生成可能なモノマー(例えば酢酸ビニル等)、アルデヒド、複素環を含むモノマー、重合開始剤、連鎖移動剤等が挙げられる。

前記重合反応または変性反応で生じる副生成物としては、前記未反応原料のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等の金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等の有機塩、酢酸、酢酸ナトリウム、重合開始剤が重合せずに失活して生じた化合物、連鎖移動剤が重合せずに失活して生じた化合物等が挙げられる。

10

【0055】

成分(B)は、いずれもイオンまたは分極が強い高極性の構造を有していることから、水を含有する媒体中では泡立ちの原因となり得る。また、電極膜に残留した場合には、電解液中に溶出して電解液の伝導度を低下させ得る。成分(B)の含有量は、泡立ちおよび電解液への悪影響抑制の観点から、分散剤組成物の質量を基準として(すなわち、分散剤組成物の質量を100質量%とした場合に)、2質量%以下であることが好ましく、1.5質量%以下であることがより好ましく、1質量%以下であることがさらに好ましく0.5質量%以下であることが特に好ましい。また、0.001質量%以上であることが好ましく、0.005質量%以上であることがより好ましい。この中でも、同様の理由から、重合開始剤および重合開始剤が重合せずに失活して生じた化合物の含有量は、分散剤組成物の質量を基準として(すなわち、分散剤組成物の質量を100質量%とした場合に)、1質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましい。また、同様の理由から、連鎖移動剤および連鎖移動剤が重合せずに失活して生じた化合物の含有量は、分散剤組成物の質量を基準として(すなわち、分散剤組成物の質量を100質量%とした場合に)、1質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがより好ましい。

20

【0056】

成分(B)の含有量は、分散剤組成物の揮発成分量と、イオンクロマトグラフィーによる塩成分量との和から求めることができる。また、より詳細には、分散剤組成物のガスクロマトグラフィー分析により、構造および含有量を求めることができる。

30

【0057】

ガスクロマトグラフィーによる成分(B)の構造および含有量は、例えば、以下のような測定条件によって算出されるが、重合体の原料や構造から予想される化合物の種類によって適宜調整することができる。

分析装置：ガスクロマトグラフィー(GC-2025、島津製作所製)

溶媒：DMF

キャピラリーカラム：GLサイエンス製DB-5MS

カラム温度条件：60 Hold 5分、100 まで昇温(5 /分、Hold 0分)、280 まで昇温(20 /分、Hold 5分)

キャリアガス：ヘリウム(35 kPa)

注入口温度：110

40

【0058】

成分(B)の含有量を低減する方法としては、製造時の条件を適正化させる方法、および重合体を精製する方法がある。

製造時の条件を適正化させる方法としては例えば溶液中でのラジカル重合によって重合体(A)を製造する場合、重合温度や重合時間を適正化して、単量体の重合反応率を向上させる方法、選択する開始剤を適正化して開始剤残基等、低分子量成分(B)の生成を抑える方法等が挙げられる。

重合体を精製する方法としては、製造段階で低分子量成分(B)を除去する方法、製造後に低分子量成分(B)を除去する方法が挙げられる。

50

製造段階で低分子量成分（B）を除去する方法としては、目的物である重合体（A）をろ別によって得て低分子量成分（B）をろ過洗浄により除去できる沈殿重合法、また、乳化重合や溶液重合により製造した重合体（A）液に大量の水や溶媒を加えて、蒸留により低分子量成分（B）を除去しながら、濃度調整を行う方法などが挙げられる。また、製造後に低分子量成分（B）を除去する方法としては、例えば溶液中で製造した重合体（A）溶液を貧溶媒に滴下して沈殿させ、ろ過洗浄により低分子量成分（B）を除去する再沈殿法、再沈殿法によって除去しきれなかった成分（B）を減圧乾燥によって除去する方法等が挙げられる。重合体組成によって異なるが、成分（B）の量を制御しやすいという観点から再沈殿法や沈殿重合法が好ましく、簡便さの観点から沈殿重合法が最も好ましい。

10

【0059】

<炭素系導電材（C）>

本発明の炭素系導電材（C）は、少なくとも炭素系導電材を含み、任意でその他の導電材を含んでもよい。炭素系導電材としては、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、グラファイト等の炭素材料が挙げられる。炭素系導電材の内、導電性と密度の観点から、カーボンブラックまたはカーボンナノチューブが好ましい。また、導電材分散体の製造工程または使用中に泡が発生した場合、カーボンナノチューブは凝集力が極めて強く、アスペクト比が高いことから、泡の膜を突き破って破泡させる効果があるため、特に好ましい。炭素系導電材は1種類を用いても、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。また、原料費低減や効率的な導電ネットワーク形成の観点から、同種の炭素系導電材で物性の異なるものを2種類以上組み合わせ用いてもよい。同種の炭素系導電材で物性の異なるものとしては、例えば、平均外径または平均繊維径が異なる2種類のカーボンナノチューブ、または、比表面積の異なる2種類のカーボンブラック等が挙げられる。

20

【0060】

炭素系導電材のBET法で算出した比表面積は $100\text{ m}^2/\text{g}$ 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い。また、 $1200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $850\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。

【0061】

カーボンナノチューブは、平面的なグラファイトを円筒状に巻いた形状、単層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブを含み、これらが混在してもよい。また、直径の異なるカーボンナノチューブが混在してもよい。単層カーボンナノチューブは一層のグラファイトが巻かれた構造を有する。多層カーボンナノチューブは、二又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、カーボンナノチューブ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カーボンナノチューブも本明細書ではカーボンナノチューブである。

30

【0062】

カーボンナノチューブ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。本実施形態においてカーボンナノチューブの形状は、中でも、針状、又は、円筒チューブ状であることが好ましい。カーボンナノチューブは、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。

40

【0063】

カーボンナノチューブの形態は、例えば、グラファイトウイスキー、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二種以上を組み合わせられた形態を有していてもよい。

【0064】

カーボンナノチューブを用いる場合、カーボンナノチューブの平均外径は、 1 nm 以上であることが好ましい。また、 30 nm 以下であることが好ましく、 20 nm 以下である

50

ことがより好ましく、10 nm以下であることがさらに好ましく、7 nm以下であることが特に好ましい。平均外径を上記範囲とすることで、効率的な導電ネットワークを形成できる。なお、平均外径は以下のようにして算出できる。まず透過型電子顕微鏡によって、カーボンナノチューブを観測するとともに撮像する。次に観測写真において、任意の300個のカーボンナノチューブを選び、それぞれの外径を計測する。次に外径の数平均としてカーボンナノチューブの平均外径 (nm) を算出する。カーボンナノチューブの平均繊維長を平均外径で除した値をアスペクト比という。カーボンナノチューブのアスペクト比は、前記破泡効果の観点から、20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、5000以下であることが好ましく、200以下であることがより好ましい。なお、アスペクト比の算出に用いる平均繊維長は以下のようにして算出できる。まず走査型電子顕微鏡によって、カーボンナノチューブを観測するとともに撮像する。次に観測写真において、任意の300個のカーボンナノチューブを選び、それぞれの繊維長を計測する。次に繊維長の数平均としてカーボンナノチューブの平均繊維長を算出する。カーボンナノチューブの平均繊維長は、効率的な導電ネットワークを形成し、かつ、前記破泡効果を発揮させるために、0.3 μm以上であることが好ましく、0.5 μm以上であることがより好ましく、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。

10

【0065】

カーボンブラックは、例えば、アセチレンブラック、ファーンズブラック、中空カーボンブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、ケッチェンブラック等が挙げられる。また、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、黒鉛化処理されたカーボンブラックを使用してもよい。カーボンブラックを用いる場合は、アスペクト比が高く破泡効果が高いアセチレンブラックがより好ましい。

20

【0066】

その他の導電材としては、例えば金、銀、銅、銀メッキ銅粉、銀-銅複合粉、銀-銅合金、アモルファス銅、ニッケル、クロム、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、インジウム、ケイ素、アルミニウム、タンゲステン、モルブテン、白金等の金属粉、これらの金属で被覆した無機物粉体、酸化銀、酸化インジウム、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化ルテニウム等の金属酸化物の粉末、これらの金属酸化物で被覆した無機物粉末、その他の導電材は、1種または2種以上組み合わせ用いてもよい。

30

【0067】

炭素系導電材の含有量は、導電材分散体の不揮発分を基準として(すなわち、導電材分散体の不揮発分の質量を100質量%とした場合に)、0.1~25質量%が好ましく、0.3~10質量%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、導電材を良好に、かつ安定に存在させることができる。また、導電材の含有量は、導電材の比表面積、分散媒への親和性等によって、適当な流動性または粘度の導電材分散体が得られるように、適宜調整することが好ましい。

【0068】

<媒体(D)>

本発明の媒体(D)は、少なくとも水を含み、任意で水と親和性のある他の媒体を含んでもよい。

40

【0069】

<消泡剤>

本発明の導電材分散体は消泡剤を少量含んでもよい。消泡剤の添加量は、導電材分散体の質量を基準として(すなわち、導電材分散体の質量を100質量%とした場合に)、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、1質量%以下がさらに好ましく、含まないのが最も好ましい。

消泡剤は、市販の消泡剤、湿潤剤、水溶性有機溶剤等、消泡効果を有するものであれば任意に用いることができ、1種類でも、複数を組み合わせ用いてもよい。

50

例えば、アルコール系；エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、アセチレングリコール、ポリオキシアルキレングリコール、プロピレングリコール、その他グリコール類等、

脂肪酸エステル系；ジエチレングリコールラウレート、グリセリンモノリシノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレエート、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビトールモノラウレート、天然ワックス等、

アミド系；ポリオキシアルキレンアミド、アクリレートポリアミン等、

リン酸エステル系；リン酸トリブチル、ナトリウムオクチルホスフェート等、

金属セッケン系；アルミニウムステアレート、カルシウムオレエート等、

油脂系；動植物油、胡麻油、ひまし油等、

鉱油系；灯油、パラフィン等、

シリコーン系；ジメチルシリコーン油、シリコーンペースト、シリコーンエマルジョン、

有機変性ポリシロキサン、フルオロシリコーン油等、

または、アルコール系以外の水溶性有機溶剤としてN - メチル - 2 - ピロリドン等が挙げられる。

中でも、電解液の拡散抵抗および伝導度への影響を抑える観点から、アルコール系またはN - メチル - 2 - ピロリドンが好ましい。消泡効果の観点からは、アセチレングリコール系が好ましい。上記のような消泡剤を用いると、導電材分散体の表面張力を下げることができる。導電材分散体の表面張力は、分散機のエネルギー効率および塗工性の観点から、73 mN / m以下が好ましく、70 mN / m以下がより好ましく、65 mN / m以下がさらに好ましい。消泡剤は、仕込みを含む分散工程の開始から終了までの任意のタイミングで添加することができるが、仕込み性や分散効率の観点から、被分散物と分散媒を混合する前に添加するのが好ましい。また、一度に添加しても、複数回にわけて添加してもよい。

【0070】

<導電材分散体>

本発明の導電材分散体は、重合体(A)、成分(B)、炭素系導電材(C)、および媒体(D)を含有する。導電材分散体は二次電池用電極に好適に用いることができるが、二次電池以外の蓄電デバイス、例えば、電気二重層キャパシタ用電極、非水電解質キャパシタ用電極等、または、プラスチックやゴム製品のICトレイや電子部品材料の成形体等の帯電防止材、電子部品、透明電極(ITO膜)代替、電磁波シールド等にも用いることができる。

【0071】

本発明の導電材分散体は、無機塩基、無機金属塩、または有機塩基等の添加剤を含有できる。本発明の重合体(A)の強い分極と前記添加剤が相互作用することから、被分散物の経時分散安定性がより向上する。無機塩基および無機金属塩としては、アルカリ金属、およびアルカリ土類金属の少なくとも一方を有する化合物が好ましい。無機塩基および無機金属塩としては、アルカリ金属、および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、ならびにホウ酸塩等が挙げられる。これらの中でも容易にカチオンを供給できる面でアルカリ金属、アルカリ土類金属の塩化物、水酸化物、炭酸塩、アルコキッドが好ましい。

アルカリ金属の水酸化物は、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。

アルカリ金属の炭酸塩は、例えば、炭酸リチウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム等が挙げられる。

アルカリ土類金属の炭酸塩は、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムが挙げられる。アルカリ金属のアルコキシドは、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 - n - ブトキシド、リチウム - t - 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 - n - ブトキシド、カリウム - t - 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 - n - ブトキシド、ナトリウム - t - ブトキシド等が挙げられる。アルコキシドの炭素数は5以上であってもよい。

アルカリ土類金属のアルコキシドは、例えば、マグネシウムメトキシド、マグネシウムエトキシド、マグネシウム - n - ブトキシド、マグネシウム - t - ブトキシド等が挙げられる。アルコキシドの炭素数は5以上であってもよい。

これらの中でも水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、リチウム - t - ブトキシド、カリウム - t - ブトキシド、ナトリウム - t - ブトキシド、がより好ましい。なお、本発明の無機塩基および無機金属塩が有する金属は、遷移金属であってもよい。

【0072】

有機塩基は、例えば、炭素数1～40の置換されていてもよいアルキル基を有する1級、2級、3級アルキルアミン、またはその塩基性窒素原子を含有する化合物が挙げられる。

【0073】

炭素数1～40の置換されていてもよいアルキル基を有する1級アルキルアミンは、例えば、プロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、2-アミノエタノール、3-アミノプロパノール、3-エトキシプロピルアミン、3-ラウリルオキシプロピルアミン等が挙げられる。

【0074】

炭素数1～40の置換されていてもよいアルキル基を有する2級アルキルアミンは、例えば、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、N-メチルヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジステアリルアミン、2-メチルアミノエタノール等が挙げられる。

【0075】

炭素数1～40の置換されていてもよいアルキル基を有する3級アルキルアミンは、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルブチルアミン、N,N-ジイソプロピルエチルアミン、ジメチルオクチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリオクチルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルラウリルアミン、ジメチルミリスチルアミン、ジメチルパルミチルアミン、ジメチルステアリルアミン、ジラウリルモノメチルアミン、トリエタノールアミン、2-(ジメチルアミノ)エタノール等が挙げられる。

【0076】

これらの中でも炭素数1～30の置換されていてもよいアルキル基を有する1級、2級または3級アルキルアミンが好ましく、1～20の炭素数置換されていてもよいアルキル基を有する1級、2級または3級アルキルアミンがより好ましい。

置換されていてもよいアルキル基とは、水素原子が置換されていてもよいことを意味し、置換基としては、ヒドロキシ基等が挙げられる。

【0077】

その他の塩基性窒素原子を含有する化合物は、例えば、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7(DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5(DBN)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、イミダゾール、1-メチルイミダゾール等が挙げられる。

【0078】

無機塩基、無機金属塩、および有機塩基の配合量の合計は、分散剤組成物の質量を基準として(すなわち、分散剤組成物の質量を100質量%とした場合に)、1質量%以上であることが好ましく、100質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましい。適量配合すると炭素系導電材の濡れ性がより向上する。

10

20

30

40

50

【0079】

導電材分散体のpHは、6.0以上11.0以下であることが好ましく、7.0以上11.0以下であることがより好ましく、8.0~11.0であることがさらに好ましい。pHが上記範囲を下回ると、導電材分散体がゲル化しやすくなる。pHが上記範囲を上回ると、電池内での各種原料および外装材等の腐食、またはバインダーのゲル化といった問題が生じやすくなる。pHは、一般的なpHメーターにより測定することができる

【0080】

導電材分散体における導電材の分散性は、動的粘弾性測定による複素弾性率及び位相角で評価できる。複素弾性率は、導電材分散体の硬さを示し、導電材の分散性が良好であるほど、また、低粘度であるほど小さくなる傾向にある。しかし、カーボンナノチューブの繊維長が大きい場合、またはカーボンブラックのストラクチャー長が大きい場合には、導電材が媒体中で均一かつ安定に解れた状態であっても、導電材自体の構造粘性があるため、複素弾性率が高い数値となる場合がある。本発明の導電材分散体の動的粘弾性測定による複素弾性率は、25 Hz及び1 Hzにおいて5 Pa以上であることが好ましく、10 Pa以上であることがより好ましく、また、650 Pa以下であることが好ましく、400 Pa以下であることがより好ましく、100 Pa以下であることがさらに好ましい。

【0081】

また、位相角は、導電材分散体に与えるひずみを正弦波とした場合の応力波の位相ズレを意味している。純弾性体であれば、与えたひずみと同位相の正弦波となるため、位相角0°となる。一方で、純粘性体であれば90°進んだ応力波となる。一般的な粘弾性測定用試料では、位相角が0°より大きく90°より小さい正弦波となり、導電材分散体における導電材の分散性が良好であれば、位相角は純粘性体である90°に近づく。しかし、複素弾性率と同様に、導電材自体の構造粘性がある場合には、導電材が媒体中で均一かつ安定に解れた状態であっても、位相角が低い数値となる場合がある。本発明の導電材分散体の動的粘弾性測定による位相角は、25 Hz及び1 Hzにおいて3°以上であることが好ましく、5°以上であることがより好ましく、10°以上であることがさらに好ましく、また、60°未満であることが好ましい。

【0082】

カーボンナノチューブの繊維長や、カーボンブラックのストラクチャー長が大きい導電材を、長さを一定以上に保ったまま均一かつ良好に分散させることで、発達した導電ネットワークが形成される。したがって、単に導電材分散体の粘度が低く（見かけ上の）分散性が良好であればよいのではなく、複素弾性率および位相角を、粘度等の従来の指標と組み合わせ分散状態を判断することが特に有効である。複素弾性率および位相角を上記範囲とすることで、導電性および電極強度の良好な導電材分散体を得ることができる。導電材分散体の複素弾性率および位相角は、実施例に記載の方法により測定することができる。

【0083】

本実施形態の導電材分散体の粘度は、レオメーターを用いて、せん断速度1 (s⁻¹)で測定した際、5 Pa・s以上であることが好ましく、10 Pa・s以上であることがより好ましく、20 Pa・s以上であることがさらに好ましく、また、60 Pa・s未満であることが好ましく、40 Pa・s未満であることがより好ましい。また、レオメーターを用いて、せん断速度10 (s⁻¹)で測定した際、1 Pa・s以上であることが好ましく、10 Pa未満であることが好ましい。各せん断速度の粘度を上記範囲とすることで、導電材の分散粒径および分散状態を良好にし、電極強度および導電性を向上させることができる。

【0084】

本実施形態の導電材分散体のレーザー回折法によって測定した累積粒径D10は、100 nm以上であることが好ましく、200 nm以上であることがより好ましく、300 nm以上であることが特に好ましく、また、500 nm未満であることが好ましく、400 nm未満であることがより好ましい。導電材分散体のレーザー回折法によって測定した累積粒径D50は、200 nm以上であることが好ましく、また、3000 nm未満である

10

20

30

40

50

ことが好ましく、2000 nm未満であることがより好ましく、1500 nm未満であることがさらに好ましい。レーザー回折法によって測定した粒径は、分散体中の導電材の長さ（カーボンナノチューブの繊維長、またはカーボンブラックのストラクチャー長）と相関があり、累積粒径D10およびD50が上記範囲にある導電材分散体は、分散体中の導電材の分散状態が良好である。また、上記範囲を上回ると凝集した状態の導電材が存在し、また、上記範囲を下回ると微細に切断された導電材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。特に、累積粒径D10が上記範囲を下回ると、導電材が破損する等して過剰に分散した状態の導電材を多く含んでいるため、発達した導電ネットワークが形成されにくくなる。なお、累積粒径D10および累積粒径D50は、一般的な動的光散乱法の測定装置を用いて求めることができるが、より具体的には、実施例に記載の方法により測定することができる。本明細書では、累積粒径D10および累積粒径D50を、それぞれ、単に「D10」、「D50」と表記する場合がある。

10

【0085】

<分散方法>

本発明の導電材分散体は、例えば、分散剤、炭素系導電材、および媒体を含有する組成物を、分散装置を使用して、分散処理を行い微細に分散して製造することが好ましい。なお、分散処理は、使用する材料の添加タイミングを任意に調整し、2回以上の多段階処理をしてもよい。

【0086】

分散装置としては、顔料分散等に通常用いられている分散機を使用することができる。例えば、ニーダー、2本ロールミル、3本ロールミル、プラネタリーミキサー、ボールミル、横型サンドミル、縦型サンドミル、アニユラー型ビーズミル、アトライター、ハイシアマキサー、ディスパー、または高圧ホモジナイザー等が挙げられる。高圧ホモジナイザーを使用する際の圧力は60～150 MPaが好ましく、60～120 MPaであることがより好ましい。

20

【0087】

分散装置を用いた分散方式には、バッチ式分散、パス式分散、循環分散等があるが、いずれの方式でもよく、2つ以上の方式を組み合わせてもよい。バッチ式分散とは、配管などを用いずに、分散装置本体のみで分散を行う方法である。取扱いが簡易であるため、少量製造する場合に好ましい。パス式分散とは、分散装置本体に、配管を介して被分散液を供給するタンクと、被分散液を受けるタンクとを備え、分散装置本体を通過（パス）させる分散方式である。また、循環式分散とは、分散装置本体を通過した被分散液を、被分散液を供給するタンクに戻して、循環させながら分散を行う方式である。いずれも処理時間を長くするほど分散が進むため、目的の分散状態になるまでパス、あるいは循環を繰り返せばよく、タンクの大きさや処理時間を変更すれば処理量を増やすことができる。パス式分散は循環式分散と比較して分散状態を均一化させやすい点で好ましい。循環式分散はパス式分散と比較して作業や製造設備が簡易である点で好ましい。分散工程は、凝集粒子の解砕、導電材の解れ、濡れ、安定化等が順次、あるいは同時に進行し、進行の仕方によって仕上がりの分散状態が異なることから、各分散工程における分散状態を各種評価方法を用いて管理することが好ましい。例えば、実施例に記載の方法で管理することができる。

30

40

【0088】

また、導電材組成物にせん断応力をかけて、グラインドゲージによる判定（JIS K5600-2-5に準ず）で分散粒度が200 μm以下となるまで予備分散を行ってから、引き続き高圧ホモジナイザー等を用いて60～150 MPaの圧力で、前記D50が100 μm以下となるまで本分散を行うことにより導電材分散体を製造する方法が好ましい。この際、塩基を添加して分散媒のpHを7.0以上13.5以下に調整すると、導電材の濡れ性が向上し、また、分散剤の作用を高めることができる。

【0089】

せん断応力をかける分散方法としては、3本ロールミル、プラネタリーミキサー、ハイシアマキサー、ディスパー等の分散装置を用いる方法が挙げられる。中でも、高圧ホモジナ

50

イザーに適した粘度と同等の粘度で分散できるハイシアミキサーの使用が好ましい。

【0090】

本発明の導電材分散体は、さらに結着剤を含んでもよい。本発明の導電材分散体を二次電池に用いる場合には、結着剤は、通常、二次電池の結着剤として用いられるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。また、結着剤は、炭素系導電材、その他の粒子等の物質間を結合することができる樹脂であり、本明細書において、本発明の重合体(A)および重合体(E)とは異なる。二次電池に用いる結着剤は、例えば、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、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、アクリロニトリル、スチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルピロリドン等を構成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；セルロース樹脂（例えば、カルボキシメチルセルロース(CMC)）；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良い。これらの中でも、正極の結着剤として使用する場合は、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が好ましい。また、負極の結着剤として使用する場合は、密着性が良好なカルボキシメチルセルロース、スチレンブタジエンゴム、ポリアクリル酸等が好ましい。

10

20

【0091】

二次電池に用いる結着剤の含有量は、導電材分散体の不揮発分の質量を基準として（すなわち、導電材分散体の不揮発分の質量を100質量%として）、0.5~30質量%が好ましく、0.5~25質量%がより好ましい。

【0092】

導電材分散体は、正極活物質または負極活物質を含んでもよい。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。活物質とは、電池反応の基となる材料のことである。活物質は、起電力から、正極活物質と負極活物質に分けられる。本明細書では、正極活物質または負極活物質を含む導電材分散体を、それぞれ「正極合材組成物」、「負極合材組成物」、または単に「合材組成物」という場合がある。合材組成物は、均一性および加工性を向上させるためにスラリー状であることが好ましい。合材組成物は、活物質を含有する導電材分散体が、または結着剤および活物質を含有する導電材分散体を少なくともも含有する。本明細書において、合材組成物を「合材スラリー」という場合がある。

30

【0093】

<正極活物質>

正極活物質は、特に限定されないが、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 $Li_xMn_2O_4$ 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 $Li_xNi_{1-y}Co_yO_2$ ）、リチウムマンガンコバルト複合酸化物（例えば $Li_xMn_yCo_{1-y}O_2$ ）、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（例えば $Li_xNi_yCo_zMn_{1-y-z}O_2$ ）、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 $Li_xMn_{2-y}Ni_yO_4$ ）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 、 $Li_xFe_{1-y}Mn_yPO_4$ 、 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（ $Fe_2(SO_4)_3$ ）、 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、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $0 < y$

40

50

+ 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。これらの内、耐水性の観点から、オリピン構造を有するリチウムリン酸化物粉末が特に好ましい。

【0094】

<負極活物質>

負極活物質は、特に限定されないが、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、シリコン合金負極、 Li_xTiO_2 、 $Li_xFe_2O_3$ 、 $Li_xFe_3O_4$ 、 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。

10

【0095】

合材組成物中の炭素系導電材の含有量は、活物質の質量を基準として(すなわち、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、0.02質量%以上であることがより好ましく、0.03質量%以上であることがさらに好ましい。また、10質量%以下であることが好ましく、7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。

【0096】

合材組成物中の重合体(A)の含有量は、活物質の質量を基準として(すなわち、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、0.02質量%以上であることがより好ましい。また、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

20

【0097】

合材組成物が結着剤を含有する場合、合材組成物中の結着剤の含有量は、活物質の質量を基準として(すなわち、活物質の質量を100質量%として)、0.5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。また、30質量%以下であることが好ましく、25質量%以下であることがより好ましく、20質量%以下であることがさらに好ましい。

【0098】

合材組成物中の固形分量は、合材組成物の質量を基準として(すなわち、合材組成物の質量を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、80質量%以下であることがより好ましい。

30

【0099】

合材組成物は、従来公知の様々な方法で作製することができる。例えば、分散剤と、炭素系導電材と、媒体と、結着剤と、活物質とを混合、分散させて作製する方法；分散剤と、炭素系導電材と、媒体とを分散させてから活物質を添加した後、結着剤を添加して作製する方法；分散剤と、炭素系導電材と、媒体とを分散させてから結着剤を添加した後、活物質を添加して作製する方法等が挙げられる。合材組成物を作製する方法としては、分散剤と、炭素系導電材と、媒体と、成分とを分散させてから結着剤を添加した後、活物質をさらに加えて分散させる処理を行う方法が好ましい。分散に使用される分散装置は特に限定されない。導電材分散体の説明において挙げた分散手段を用いて、合材組成物を得ることができる。したがって、合材組成物を作製する方法としては、導電材分散体に結着剤を添加することなく、活物質を加えて分散させる処理を行ってもよい。

40

【0100】

<電極膜>

本発明の導電材分散体を用いて形成した塗膜を二次電池に用いる場合、本明細書では前記塗膜を「電極膜」ということがある。電極膜は、さらに集電体を含んでもよい。電極膜は、例えば、集電体上に導電材分散体を塗工し、乾燥させることで得ることができ、集電

50

体と膜とを含む。正極合材組成物を用いて形成した電極膜を、正極として使用することができる。負極合材組成物を用いて形成した電極膜を、負極として使用することができる。本明細書において、活物質を含む導電材分散体を用いて形成した膜を「電極合材層」という場合がある。

【0101】

前記電極膜の形成に用いられる集電体の材質および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。集電体の材質としては、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、またはステンレス等の導電性金属または合金が挙げられる。また、形状としては、一般的には平面状の箔が用いられるが、表面を粗面化した集電体、穴あき箔状の集電体、メッシュ状の集電体も使用できる。集電体の厚みは、0.5～30 μm程度が好ましい。

10

【0102】

集電体上に導電材分散体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を挙げることができる。乾燥方法としては、放置乾燥、または、送風乾燥機、温風乾燥機、赤外線加熱機、遠赤外線加熱機等を用いる乾燥を挙げることができるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0103】

塗工後に、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。形成された膜の厚みは、例えば、1 μm以上500 μm以下であり、好ましくは10 μm以上300 μm以下である。

20

【0104】

導電材分散体を用いて形成された膜は、電極合材層と集電体との密着性向上、または、電極膜の導電性を向上させるために、電極合材層の下地層として用いることも可能である。

【0105】

<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、前記電極膜を含む。

【0106】

電解質としては、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）等リチウム塩を含むものが挙げられるが、これらに限定されない。電解質は非水系の溶媒に溶解して、電解液として使用することが好ましい。

30

【0107】

非水系の溶媒としては、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 ϵ -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-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、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。

40

【0108】

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

50

施した不織布が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0109】

本実施形態の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。

【実施例】

【0110】

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。

【0111】

<重合体の合成>

(合成例1)

(分散剤1の合成)

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、酢酸エチル100部、アクリロニトリル86.0部、アクリル酸14.0部、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール0.5部を仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を70℃に加熱して酢酸エチル10部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(富士フィルム和光純薬製:V-65)0.4部からなる混合物を6時間かけて反応容器内に滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、70℃で1時間反応させた後、V-65を0.1部添加し、さらに70℃で1時間反応を続け目的物を沈殿物として得た。その後、不揮発分測定にて転化率が98%を超えたことを確認した。生成物を減圧ろ過によってろ別し、酢酸エチル100部にて洗浄し、減圧乾燥によって溶媒を完全に除去して分散剤1を得た。分散剤1は本発明の重合体(A)、および微量の成分(B)ならびに重合体(E)を含むものである。表1記載の各構造単位の含有率、重量平均分子量(Mw)、成分(B)の含有量、重合体(E)の含有量は、表2に示す通りであった。

【0112】

(合成例2)

(分散剤2の合成)

使用するモノマーを、アクリロニトリル72.0部、アクリル酸28.0部に変更した以外は、製造例1と同様にして、分散剤2を作製した。表1記載の各構造単位の含有率、重量平均分子量(Mw)、成分(B)の含有量、重合体(E)の含有量は、表2に示す通りであった。なお、重合体の合成は、連鎖移動剤の添加、重合開始剤量の調整、および反応条件等を変更することによりMwを調製した。

【0113】

(合成例3)

(分散剤3、比較分散剤1の合成)

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、アクリロニトリル86.0部、イタコン酸14.0部、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール0.5部を仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を70℃に加熱してメチルエチルケトン10部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(富士フィルム和光純薬製:V-65)0.4部からなる混合物を6時間かけて反応容器内に滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、70℃で1時間反応させた後、V-65を0.1部添加し、さらに70℃で1時間反応を続け目的物を沈殿物として得た。その後、不揮発分測定にて転化率が98%を超えたことを確認した。生成物を減圧ろ過によってろ別し、半量取り分け、減圧乾燥によって溶媒を完全に除去して比較分散剤1を得た。残りの半量は酢酸エチル100部にて洗浄し、減圧乾燥によって溶媒を完全に除去して分散剤3を得た。表1記載の各構造単位の含有率、重量平均分子量(Mw)、成分(B)の含有量、重合体(E)の含有量は、表2に示す通りであった。

【0114】

10

20

30

40

50

(合成例 4)

(分散剤 4 の合成)

使用するモノマーを、メタアクリロニトリル 86.0 部、イタコン酸 14.0 部に変更した以外は、製造例 1 と同様にして、分散剤 4 を作製した。表 1 記載の各構造単位の含有率、重量平均分子量 (Mw)、成分 (B) の含有量、重合体 (E) の含有量は、表 2 に示す通りであった。なお、重合体の合成は、連鎖移動剤の添加、重合開始剤量の調整、および反応条件等を適宜変更して Mw を調製した。

【0115】

(合成例 5)

(分散剤 5 の合成)

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、メタノール 100 部、アクリロニトリル 65.0 部、酢酸ビニル 35.0 部、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール 0.5 部を仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を 70 に加熱してメチルエチルケトン 10 部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(富士フィルム和光純薬製:V-65)0.4 部からなる混合物を 6 時間かけて反応容器内に滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、70 で 1 時間反応させた後、V-65 を 0.1 部添加し、さらに 70 で 1 時間反応を続け共重合体/メタノール混合液を得た。続いて、2 mol/L の水酸化ナトリウム/メタノール溶液を、水酸化ナトリウム量として 40 部添加し、60 に昇温して 4 時間反応させ、完全けん化した。引き続き、生成物を減圧ろ過によってろ別し、メタノール 100 部にて洗浄し、さらに酢酸エチル 100 部にて洗浄を行い、減圧乾燥によって溶媒を完全に除去して分散剤 5 を得た。表 1 記載の各構造単位の含有率、重量平均分子量 (Mw)、成分 (B) の含有量、重合体 (E) の含有量は、表 2 に示す通りであった。なお、けん化反応で用いた水酸化ナトリウムによってシアノ基の一部がアミド基に変性していることが確認できた。

【0116】

(合成例 6)

(分散剤 6 の合成)

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、メタノール 100 部、アクリロニトリル 67.0 部、アクリル酸 8.0 部、酢酸ビニル 35.0 部、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール 1.0 部を仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を 70 に加熱してメチルエチルケトン 10 部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(富士フィルム和光純薬製:V-65)0.4 部からなる混合物を 6 時間かけて反応容器内に滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、70 で 1 時間反応させた後、V-65 を 0.1 部添加し、さらに 70 で 1 時間反応を続け共重合体/メタノール混合液を得た。続いて、2 mol/L の水酸化ナトリウム/メタノール溶液を、水酸化ナトリウム量として 40 部添加し、60 に昇温して 4 時間反応させ、完全けん化した。引き続き、生成物を減圧ろ過によってろ別し、メタノール 100 部にて洗浄し、さらに酢酸エチル 100 部にて洗浄を行い、減圧乾燥によって溶媒を完全に除去して分散剤 6 を得た。表 1 記載の各構造単位の含有率、重量平均分子量 (Mw)、成分 (B) の含有量、重合体 (E) の含有量は、表 2 に示す通りであった。なお、けん化反応で用いた水酸化ナトリウムによってシアノ基の一部がアミド基に変性していることが確認できた。

【0117】

(合成例 7)

(分散剤 7 の合成)

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、メタノール 100 部、ジエタノールアミン 0.1 部、次亜リン酸ナトリウム 5 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 65 部、N-ビニル-2-ピロリドン 35 部を 2 時間かけて滴下した。引き続き 2,2'-アゾビス-2-アミジノプロパン二塩酸塩(富士フィルム和光純薬製:V-50)2 部とイオン交換水 18 部からなる開始剤水溶液を 1 時間半かけて滴下した。滴下終了後、3.5 時間反応させた後、V-50、0.

10

20

30

40

50

1部とイオン交換水0.9部からなる水溶液を投入し、さらに30分後にV-50、0.1部とイオン交換水0.9部からなる水溶液を再び投入した。重合開始から4.5時間後に、転化率が95%となったことを確認し、pH調整剤としての10%マロン酸水溶液0.5部を添加して、重合体の水分散液を得た。引き続き減圧ろ過によってろ別し、メタノールにて洗浄し、減圧乾燥によって溶媒を完全に除去して、分散剤7を得た。表1記載の各構造単位の含有率、重量平均分子量(Mw)、成分(B)の含有量、重合体(E)の含有量は、表2に示す通りであった。

【0118】

(合成例8)

(分散剤8、比較分散剤2の合成)

温度計、コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、イオン交換水1000部、アクリル酸95部、アクリロニトリル5部、および重合開始剤としての過硫酸アンモニウム(富士フィルム和光純薬製)5部を加え、70℃に加熱し、温度70℃下にて300分間(5時間)攪拌した。転化率が90%以上になったところで冷却して反応を終了した。その後、4%水酸化ナトリウム水溶液でpHを8.0に調整し、加熱減圧蒸留によって未反応の原料を低減して、重合体の水溶液を得た。重合体水溶液を半量とりわけ、乾燥させて比較分散剤2とした。4つ口セパラブルフラスコにメチルエチルケトン250部、メタノール250部を仕込んでおき、ディスペーで1,000回転させたところに、残りの重合体水溶液を1時間かけて滴下した。生成してきた白色沈殿物をろ過で取出し、減圧乾燥して分散剤8を得た。表1記載の各構造単位の含有率、重量平均分子量(Mw)、成分(B)の含有量、重合体(E)の含有量は、表2に示す通りであった。

【0119】

(合成例9)

(分散剤9の合成)

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、イオン交換水50部、メタノール50部、ジエタノールアミン0.1部、次亜リン酸ナトリウム5部、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル27部、N-ビニル-2-ピロリドン73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2時間保持した。2,2'-アゾビス-2-アミジノプロパン二塩酸塩(富士フィルム和光純薬製:V-50)2部とイオン交換水18部からなる開始剤水溶液を1時間半かけて滴下した。滴下終了後、3.5時間反応させた後、V-50、0.1部とイオン交換水0.9部からなる水溶液を投入し、さらに30分後にV-50、0.1部とイオン交換水0.9部からなる水溶液を再び投入した。転化率が90%となったことを確認し、pH調整剤としての10%マロン酸水溶液1.4部を添加して、重合体の水分散液を得た。減圧ろ過してろ別し、メタノール50部およびイオン交換水50部の混合液にて洗浄してから、減圧乾燥して溶媒を完全に除去し、分散剤9を得た。表1記載の各構造単位の含有率、重量平均分子量(Mw)、成分(B)の含有量、重合体(E)の含有量は、表2に示す通りであった。

【0120】

(合成例10)

(分散剤10、比較分散剤3の合成)

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、メタノール100部、酢酸ビニル100部を仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を50℃に加熱して2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチルエステル)(富士フィルム和光純薬製:V-601)0.5部を4時間かけて反応容器内に滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、同温度でさらに2時間保持した。転化率が95%以上になったところで冷却して反応を終了させ、ポリ酢酸ビニル/メタノール溶液を得た。引き続き、2mol/Lの水酸化ナトリウム/メタノール溶液を、水酸化ナトリウム量として60部(仕込んだ酢酸量に対して0.4当量)添加し、60℃に昇温して4時間反応させ、けん化度86mol%のポリビニルアルコール/メタノール混合液を得た。減圧乾燥して得られた白色固体をメノウ乳鉢にて粉碎し、半量を取り分けて、比較分散剤3とした。残りの半量をメタノール10

10

20

30

40

50

0部、メチルエチルケトン100部の混合溶液中で超音波照射して懸濁させ、ろ別し減圧乾燥して分散剤10を得た。表1記載の各構造単位の含有率、重量平均分子量(Mw)、成分(B)の含有量、重合体(E)の含有量は、表2に示す通りであった。

【0121】

(合成例11)

(分散剤11の合成)

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、メタノール100部、酢酸ビニル100部を仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を50に加熱して2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチルエステル)(富士フィルム和光純薬製:V-601)0.5部を4時間かけて反応容器内に滴下し、重合反応を行った。滴下終了後、同温度でさらに2時間保持した。転化率が95%以上になったところで冷却して反応を終了させ、ポリ酢酸ビニル/メタノール溶液を得た。引き続き、2mol/Lの水酸化ナトリウム/メタノール溶液を、水酸化ナトリウム量として80部添加し、70に昇温して5時間反応させ、けん化度98mol%のポリビニルアルコール/メタノール混合液を得た。続いてイオン交換水800質量部を加えてポリビニルアルコールを溶解し、塩酸2質量部、ブチルアルデヒド20質量部を攪拌しながら滴下した。80に昇温して1時間保持して水酸基の一部をブチラール化させ、冷却して反応を停止した。4つ口セパラルフラスコにメチルエチルケトン250部、メタノール250部を仕込んでおき、ディスペーで1,000回転させたところに、重合体溶液を1時間かけて滴下した。生成してきた白色沈殿物をろ過で取出し、減圧乾燥して分散剤11を得た。表1記載の各構造単位の含有率、重量平均分子量(Mw)、成分(B)の含有量、重合体(E)の含有量は、表2に示す通りであった。

10

20

【0122】

(合成例12)

(分散剤12、比較分散剤4の合成)

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、イオン交換水100部、ジエタノールアミン0.1部、次亜リン酸ナトリウム5部を仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を90に加熱してN-ビニル-2-ピロリドン100部を2時間かけて滴下した。引き続き2,2'-アゾビス-2-アミジノプロパン二塩酸塩2部(富士フィルム和光純薬製:V-50)とイオン交換水18部からなる開始剤水溶液を1時間半かけて滴下した。滴下終了後、3.5時間反応させた後、V-50、0.1部とイオン交換水0.9部からなる水溶液を投入し、さらに30分後にV-50、0.1部とイオン交換水0.9部からなる水溶液を再び投入した。重合開始から4.5時間後に、転化率が90%となったことを確認し、pH調整剤としての10%マロン酸水溶液1.4部を添加して、重合体の水分散液を得た。引き続き減圧ろ過によってろ別し、半量を取り分けて減圧乾燥によって溶媒を完全に除去して、比較分散剤4とした。残りの半量をイオン交換水100部にて洗浄し、減圧乾燥によって溶媒を完全に除去して、分散剤12を得た。表1記載の各構造単位の含有率、重量平均分子量(Mw)、成分(B)の含有量、重合体(E)の含有量は、表2に示す通りであった。

30

【0123】

40

50

【表 1】

表1

ニトリル基 含有構造単位	構造単位1	複素環 含有構造単位	構造単位7
	構造単位2		構造単位8
カルボキシル基 含有構造単位	構造単位3	その他の構造単位 (アミド基)	構造単位9
	構造単位4		構造単位10
ヒドロキシル基 含有構造単位	構造単位5 【化5】	その他の構造単位 (アセチル基)	
	構造単位6		

10

20

30

40

【 0 1 2 4 】

50

【表 2】

表2	重合体(A)中の各構造単位含有量 [質量%]											重合体(A)の 重量平均分子量	重合体(E) 含有率 (%)	成分(B) 含有率 (%)	
	構造単位1 (ニトリル基)	構造単位2 (カルボキシ基)	構造単位3 (カルボキシ基)	構造単位4 (ヒドロキシ基)	構造単位5 (ヒドロキシ基)	構造単位6 (ヒドロキシ基)	構造単位7 (アセチル基)	構造単位8 (アセチル基)	構造単位9 (アセチル基)	構造単位10 (アセチル基)	重合体(A)の 重量平均分子量				
合成例1	分散剤1	86	14										60,000	1.1	0.12
合成例2	分散剤2	72	28										101,000	0.4	0.29
合成例3	分散剤3	86		14									53,000	1.4	0.040
	比較分散剤1														
合成例4	分散剤4		86		14								42,000	1.6	1.26
合成例5	分散剤5	63				35		2					51,000	1.5	0.53
合成例6	分散剤6	65		8		25		2					27,000	1.8	0.34
合成例7	分散剤7	65							35				32,000	1.7	1.42
合成例8	分散剤8	5											14,000	1.9	0.66
	比較分散剤2														
合成例9	分散剤9				27				73				26,000	1.8	1.52
合成例10	分散剤10					86				14			17,000	1.9	1.97
	比較分散剤3														
合成例11	分散剤11					84		2			14		19,000	1.9	0.011
合成例12	分散剤12												34,000	1.6	0.79
	比較分散剤4														

10

20

30

40

【 0 1 2 5 】

(重合体(A)の重量平均分子量(Mw)および重合体(E)の含有量の測定方法)

合成した重合体(A)の重量平均分子量(Mw)および重合体(E)の含有量は、分散剤(または比較分散剤)の水への溶解性によって、測定方法1または測定方法2のいずれかを選択し、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。

分散剤(または比較分散剤)を、0.2質量%となるように精製水/メタノール=3/7(体積比)の混合液に加え、10分間超音波照射し、分散剤(または比較分散剤)が全量溶解した場合、測定方法1にて測定した。分散剤(または比較分散剤)が全量溶解せず、

50

沈殿が生じた、または懸濁状態であった場合、測定方法 2 にて測定した。

(測定方法 1)

装置は、Shodex GPC-101 (昭和電工社製) を用い、分離カラムとして順に、昭和電工社製「OHpak[®] SB-806M[®] HQ」を 3 本、及び昭和電工社製「OHpak[®] SB-802.5[®] HQ」を 1 本の計 4 本を直列に繋ぎ、オープン温度 40[°]、溶離液として塩化リチウム 50 mM の精製水/メタノール = 3/7 (体積比) 溶液を用い、流速 1.0 mL/min で測定した。サンプルは上記溶離液からなる混合液に 0.2 質量% の濃度で調製し、0.1 mL 注入した。分子量はポリエチレングリコール換算値である。

上記測定結果より、重合体 (A) の重量平均分子量 (M_w) および分子量 1,000 未満の重合体 (E) の含有量を算出した。

10

(測定方法 2)

装置は、HLC-8320GPC (東ソー社製) を用い、分離カラムとして順に東ソー社製「TSK-GEL SUPER AW-4000」、「AW-3000」、及び「AW-2500」を直列に繋ぎ、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 臭化リチウムの 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。サンプルは上記溶離液からなる溶剤に 0.2 質量% の濃度で調製し、10 μL 注入した。分子量はポリスチレン換算値である。

上記測定結果より、重合体 (A) の重量平均分子量 (M_w) および分子量 1,000 未満の重合体 (E) の含有量を算出した。

20

【0126】

分散剤に含まれる成分 (B) の量は、下記により求めた揮発成分の含有量と、酢酸ナトリウムの含有量との和から算出した。各分散剤に含まれる成分 (B) の含有量を表 2 に示した。

【0127】

(揮発成分の定量)

得られた分散剤および比較分散剤の内、揮発成分の含有量は、熱風オープンにて熱処理した際の重量減少から、カールフィッシャーにより定量した水分量を差し引いて算出した。アルミニウム皿に試料を約 0.5 g 採取して広げ、150[°] の熱風オープンにて 10 分間静置した後、デシケーター内で 3 分間放冷し、素早く乾燥後の重量を測定し、重量減少率 G₁ (%) を算出した。水分量 G₂ (%) は、カールフィッシャー水分計 (卓上型電量法水分計 CA-200 型: 三菱ケミカルアナリテック社製、陰極液: 三菱ケミカル株式会社製、アクアミクロン (商標) CXU、陽極液: 三菱ケミカル株式会社製、アクアミクロン (商標) AX) を用いて、窒素ガス 250 mL/分流通下、150[°] で試料を処理し、カールフィッシャー法により測定した。揮発成分の含有量は、G₁ - G₂ (%) として算出した。

30

【0128】

(イオンクロマトグラフィーによる酢酸ナトリウムの定量)

分散剤 5、6、10、11、および、比較分散剤 3 について、目開き 1 mm (16 メッシュ) のふるい (JIS 規格 Z8801-1~3 準拠) でふるい分けした。上記のふるいを通過した粉末 10 g を 100[°] で 1 時間乾燥させ、揮発成分を除去した後、超純水 50 mL とを共栓付き 100 mL 三角フラスコに投入し、冷却コンデンサーを付け、95[°] にて 10 時間攪拌、抽出した。得られた抽出液を、超純水で 100 倍に希釈し、ろ過を行った後、固相抽出カラム (GLサイエンス社製 InertSep HLB) を用いて樹脂分を除去した。そして、得られた液を用いてイオンクロマトグラフィー (「ICS2000」、Thermo Fisher Scientific 社製) にて、酢酸ナトリウムの量を算出した。なお、定量に際しては、酢酸水溶液を用いて作成した検量線を使用した。

40

【0129】

なお、各分散剤をガスクロマトグラフィーにて分析したところ、重合開始剤が重合せずに失活して生じた化合物として、分散剤 1~6 および比較分散剤 1 からは表 3 に記載の化合

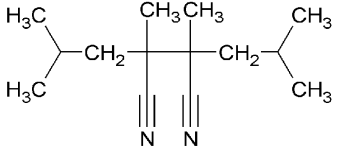
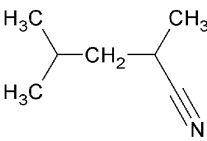
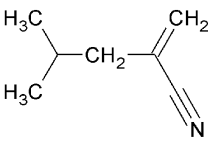
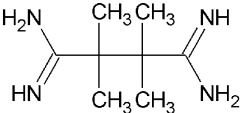
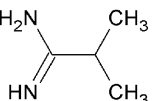
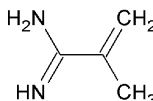
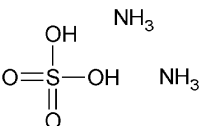
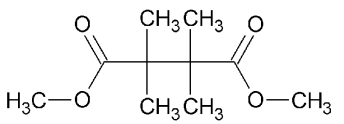
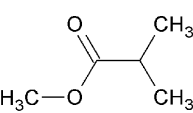
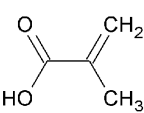
50

物 1 1 ~ 1 3 が、分散剤 7、9、1 2 および比較分散剤 4 からは化合物 1 4 ~ 1 6 が、分散剤 8 および比較分散剤 2 からは化合物 1 7 が、分散剤 1 0、1 1、および比較分散剤 3 からは化合物 1 8 ~ 2 0 が、それぞれ検出された。

【 0 1 3 0 】

【表 3】

表 3

<p>化合物 11</p> 	<p>化合物 12</p> 	<p>化合物 13</p> 	10
<p>化合物 14</p> 	<p>化合物 15</p> 	<p>化合物 16</p> 	20
<p>化合物 17</p> 			20
<p>化合物 18</p> 	<p>化合物 19</p> 	<p>化合物 20</p> 	30

【 0 1 3 1 】

(核磁気共鳴による重合体 (A) の構造単位の含有量の分析)

ニトリル基含有構造単位、カルボキシル基含有構造単位、ヒドロキシル基含有構造単位、複素環含有構造単位の含有量は、核磁気共鳴装置 (ADVANCE 400 Nanobay : Bruker Japan 社製) を用い、測定溶媒 ($D_3C_2S=O$ 、1 mm NMR チューブ使用) による 1H -NMR 定量スペクトル、および、測定溶媒 ($D_3C_2S=O$ 、10 mm NMR チューブ使用) による ^{13}C -NMR 定量スペクトルから求めた。ただし、重合開始剤や連鎖移動剤が重合体に結合した構造に由来するピークが検出された場合、重合体 (A) 中の各構造単位含有量からは除いて算出した。

40

【 0 1 3 2 】

< 導電材分散体の作製 >

(実施例 1 - 1)

表 4 に示す組成に従い、ステンレス容器に、合計 1 kg のイオン交換水、分散剤、および添加剤を加えて、ディスパーで均一になるまで攪拌した。その後、導電材をディスパーで攪拌しながら添加し、ハイシアミキサー (L5M-A、SILVERSON 製) に角穴ハイシラスクリーンを装着し、8,000 rpm の速度で全体が均一になり、グラインドゲージにて分散粒度が $250 \mu m$ 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 $180 \mu m$ であった。続いて、ステンレス容器から

50

、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、D50が100 μ m以下になるまで20回パス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。得られた導電材分散体（分散体1）は、低粘度かつ貯蔵安定性が良好であった。

【0133】

（実施例1-2～1-16）

表4に示す組成に従い、実施例1-1と同様にして、各分散体（分散体2～16）を得た。ただし、メジアン径が100 μ m以上である場合、追加で2パス分散処理を行い、再度測定し、メジアン径が100 μ m以下になるまで繰り返した。本発明の導電材分散体（分散体2～16）はいずれも低粘度かつ貯蔵安定性が良好であった。

10

【0134】

（比較例1-1～1-4）

表4に示す組成に従い、ステンレス容器に、合計1kgのイオン交換水、分散剤、添加剤を加えて、ディスパーで均一になるまで攪拌した。その後、導電材をディスパーで攪拌しながら添加し、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の速度でバッチ式分散を行ったが、いずれも3時間を超えても分散粒度が250 μ m以下にならなかったため、分散不可と判断した。そこで、表4に示す量の消泡剤を追加して、全体が均一になり、分散粒度が250 μ m以下になるまで再度バッチ式分散を行った。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、D50が100 μ m以下になるまで30回パス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。消泡剤を添加して作製した導電材分散体（比較分散体1～4）は、いずれも比較的low粘度かつ貯蔵安定性が良好であったが、複素弾性率または位相角が不良のものがあつた。

20

【0135】

（炭素系導電材の比表面積測定方法）

炭素系導電材を電子天秤（sartorius社製、MSA225S100DI）を用いて、0.03g計量した後、110 $^{\circ}$ で15分間、脱気しながら乾燥させた。その後、全自動比表面積測定装置（MOUNTECH社製、HM-model1208）を用いて、炭素系導電材の比表面積（ m^2/g ）を測定した。

30

【0136】

（導電材分散体の分散粒度の測定方法）

分散粒度は、溝の最大深さ300 μ mのグラインドゲージを用い、JIS K5600-2-5に準ずる判定方法により求めた。

【0137】

（動的光散乱法による粒度分布測定方法）

導電材分散体を25 $^{\circ}$ の恒温槽に1時間以上静置した後、導電材分散体を十分に攪拌および希釈してから、粒度分布計（マイクロトラック・ベル株式会社製、NanotrackUPA、modelUPA-EX）を用いて、導電材分散体の累積粒径D10および累積粒径D50を測定した。炭素系導電材の粒子屈折率は1.8、形状は非球形とした。溶媒の屈折率は1.333とした。測定の際は、ローディングインデックスの数値が0.8～1.2の範囲になるようにCNT分散液の濃度を希釈して行った。

40

判定基準 D10

：100nm以上400nm未満（優良）

：50nm以上100nm未満（良）

判定基準 D50

：200nm以上1,500nm未満（優良）

：1,500nm以上3,000nm未満（良）

【0138】

50

(導電材分散体の複素弾性率及び位相角)

導電材分散体の複素弾性率及び位相角は、直径35mm、2°のコーンにてレオメーター(Thermo Fisher Scientific株式会社製RheoStress 1回転式レオメーター)を用い、25、周波数1Hzにて、ひずみ率0.01%から5%の範囲で動的粘弾性測定を実施することで評価した。

判定基準 複素弾性率

: 10 Pa以上50 Pa未満(優良)

: 5 Pa以上10 Pa未満(良)

: 5 Pa未満(不良)

判定基準 位相角

: 10°以上50°未満(優良)

: 3°以上10°未満(良)

: 3°未満(不良)

【0139】

(導電材分散体の粘度)

導電材分散体を25の恒温槽に1時間以上静置した後、導電材分散体を十分に攪拌してから、直径35mm、2°のコーンにてレオメーター(Thermo Fisher Scientific株式会社製RheoStress 1回転式レオメーター)を用い、25、せん断速度 1 s^{-1} および 10 s^{-1} におけるせん断粘度を測定することで評価した。

判定基準 $1/\text{s}$

: 5,000 Pa·s以上30,000 Pa·s未満(優良)

: 500 Pa·s以上5,000 Pa·s未満(良)

判定基準 $10/\text{s}$

: 500 Pa·s以上3,000 Pa·s未満(優良)

: 100 Pa·s以上500 Pa·s未満(良)

【0140】

10

20

30

40

50

【表 4】

表4	導電材分散体	導電材		分散剤		添加剤		消泡剤		水		分散剤量 対導電材	添加剤量 対分散剤	D10 (nm)	D50 (nm)	複素弾性率 (Pa)	位相角 (°)	粘度 at 1/s at 10/s (Pa·s)
		種類	添加量 (%)	種類	添加量 (%)	種類	添加量 (%)	種類	添加量 (%)	種類	添加量 (%)							
実施例1-1	分散体1	BT1003M	3.0	分散剤1	0.75	Na ₂ CO ₃	0.15	-	-	96.10	25%	20%	210	300	○	◎	◎	
実施例1-2	分散体2	BT1003M	3.0	分散剤2	0.75	Na ₂ CO ₃	0.15	-	-	96.10	25%	20%	220	350	◎	◎	◎	
実施例1-3	分散体3	BT1003M	3.0	分散剤3	0.75	Na ₂ CO ₃	0.15	-	-	96.10	25%	20%	200	280	○	◎	◎	
実施例1-4	分散体4	BT1003M	3.0	分散剤4	0.75	Na ₂ CO ₃	0.15	-	-	96.10	25%	20%	180	240	○	◎	◎	
実施例1-5	分散体5	BT1003M	3.0	分散剤5	0.75	Na ₂ CO ₃	0.15	-	-	96.10	25%	20%	170	230	○	◎	◎	
実施例1-6	分散体6	BT1003M	3.0	分散剤6	0.75	Na ₂ CO ₃	0.15	-	-	96.10	25%	20%	200	280	○	◎	◎	
実施例1-7	分散体7	BT1003M	3.0	分散剤7	0.75	Na ₂ CO ₃	0.15	-	-	96.10	25%	20%	100	270	○	◎	◎	
実施例1-8	分散体8	BT1003M	3.0	分散剤8	0.75	ナトリウム 2-75/15/1-4	0.15	-	-	96.10	25%	20%	120	250	○	◎	◎	
実施例1-9	分散体9	BT1003M	3.0	分散剤9	0.75	Li ₂ CO ₃	0.15	-	-	96.10	25%	20%	130	240	○	◎	◎	
実施例1-10	分散体10	BT1003M	3.0	分散剤10	0.75	Li ₂ CO ₃	0.15	-	-	96.10	25%	20%	110	210	○	◎	◎	
実施例1-11	分散体11	BT1003M	3.0	分散剤11	0.75	KOH	0.15	-	-	96.10	25%	20%	120	200	○	◎	◎	
実施例1-12	分散体12	BT1003M	3.0	分散剤12	0.75	NaOH	0.15	-	-	96.10	25%	20%	100	220	○	◎	◎	
実施例1-13	分散体13	6A	1.6	分散剤3	0.80	Na ₂ CO ₃	0.16	-	-	97.44	50%	20%	100	320	○	◎	◎	
実施例1-14	分散体14	TUBALL	0.4	分散剤3	0.40	Na ₂ CO ₃	0.08	-	-	99.12	100%	20%	360	2950	◎	◎	◎	
実施例1-15	分散体15	TNSR	0.4	分散剤3	0.40	Na ₂ CO ₃	0.08	-	-	99.12	100%	20%	320	880	◎	◎	◎	
実施例1-16	分散体16	Li-400	15.0	分散剤3	0.75	Na ₂ CO ₃	0.15	-	-	84.10	5%	20%	100	230	○	◎	◎	
比較例1-1	比較分散体1	BT1003M	3.0	比較分散剤2	0.75	Na ₂ CO ₃	0.15	0.02	96.10	25%	20%	70	250	△	○	○	○	
比較例1-2	比較分散体2	BT1003M	3.0	比較分散剤1	0.75	Na ₂ CO ₃	0.15	0.02	96.10	25%	20%	80	250	○	○	○	○	
比較例1-3	比較分散体3	BT1003M	3.0	比較分散剤3	0.75	Na ₂ CO ₃	0.15	0.02	96.10	25%	20%	70	230	△	○	○	○	
比較例1-4	比較分散体4	BT1003M	3.0	比較分散剤4	0.75	Na ₂ CO ₃	0.15	0.02	96.10	25%	20%	80	220	○	○	○	○	

10

20

30

40

【0141】

なお、表4記載の原料は以下の通りである。

- ・BT1003M：LUCAN BT1003M (LG chem Ltd. 製、多層CNT、平均外径13nm、平均繊維径32μm、比表面積201m²/g)
- ・6A：JENOTUBE6A (JEIO製、多層CNT、平均外径6nm、平均繊維径58μm、比表面積700m²/g)
- ・TUBALL：シングルウォールカーボンナノチューブ (OCSiAl製、平均外径1.7nm、平均繊維径21μm、比表面積490m²/g)
- ・TNSR：シングルウォールカーボンナノチューブ (Timesnano製、平均外径

50

1.5 nm、平均繊維径 18 μm、比表面積 610 m²/g)

・Li-400：デンカブラック Li-400（デンカ製、アセチレンブラック、平均一次粒子径 48 nm、比表面積 39 m²/g 比表面積 975 m²/g、酸性基量 0.21 μmol/m²、205 μmol/g)

・消泡剤：サーフィノール 104 E、日本信越工業製

【0142】

<泡立ち性試験>

(試験例 1～8)

表 5 に記載の各分散剤または比較分散剤 0.25 g、および炭酸ナトリウム 0.05 g を 70 ml のマヨ瓶にいれ、総重量が 50 g となるようにイオン交換水を加えてフタをし、
ペイントコンディショナー（レッドデビル製）で 15 分攪拌した。直ちに水平な台上で 2
時間静置し、液面上に残った気泡の高さを記録した。評価結果は表 5 に示した。

判定基準

○：1 分間静置後の気泡の高さが 0.5 cm 未満（良）

△：1 分間静置後の気泡の高さが 0.5 cm 以上 1.5 cm 未満（不良）

×：1 分間静置後の気泡の高さが 1.5 cm 以上（不可）

【0143】

(試験例 9～27)

表 5 に記載の各分散剤 0.25 g、および炭酸ナトリウム 0.05 g に、「意図的に添加した原料由来成分」を、それぞれ分散剤に対して 2.5 質量% となるように加え、さらに
総重量が 50 g となるようにイオン交換水を加えてフタをし、試験例 1～8 と同様に泡立ち性試験をおこなった。判定基準も同一とした。なお、「意図的に添加した原料由来成分」とは、重合体 (A) の原料に由来する成分 (B) として特定された各成分である。評価結果は表 5 に示した。

なお、重合開始剤が重合せずに失活して生じた化合物として、表 5 記載の化合物 11、12、13 の混合物は以下のようにして調製した。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、メチルエチルケトン 97 部を仕込み、窒素ガスで置換して、反応容器内を 51 に加熱して 15 分保持した。2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) (V-65) を 3 部を滴下して、51 で 4 時間保持した後、25 にて減圧乾燥し、白色固体を得た。白色固体を、成分 (B) の分析と同様にしてガスクロマトグラフィーにて分析し、化学式 11、12、13 を含むことを確認した。

また、表 5 記載の化合物 14、15、16 の混合物は以下のようにして調製した。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、イオン交換水 97 部を仕込み、窒素ガスで置換して、反応容器内を 56 に加熱して 15 分保持した。2, 2'-アゾビス-2-アミジノプロパン二塩酸塩 (V-50) を 3 部を滴下して、56 で 4 時間保持した後放冷した。得られた水溶液を、成分 (B) の分析と同様にしてガスクロマトグラフィーにて分析し、化学式 14、15、16 を含むことを確認した。化学式 14、15、16 の混合物の添加量は、固形分 3 質量% として換算した。

【0144】

10

20

30

40

50

【表 5】

表5

	分散剤		意図的に添加した原料由来成分		泡立ち性
	種類	種類	添加量 (%) 対分散剤		
試験例1	分散剤1	—	—	—	○
試験例2	分散剤8	—	—	—	○
試験例3	分散剤11	—	—	—	○
試験例4	分散剤12	—	—	—	○
試験例5	比較分散剤1	—	—	—	×
試験例6	比較分散剤2	—	—	—	×
試験例7	比較分散剤3	—	—	—	×
試験例8	比較分散剤4	—	—	—	×
試験例9	分散剤1	アクリロニトリル	2.5	—	×
試験例10	↑	メタクリロニトリル	2.5	—	×
試験例11	↑	アクリル酸	2.5	—	×
試験例12	↑	イタコン酸	2.5	—	×
試験例13	↑	アクリル酸Na	2.5	—	×
試験例14	↑	イタコン酸Na	2.5	—	×
試験例15	↑	酢酸	2.5	—	×
試験例16	↑	酢酸Na	2.5	—	×
試験例17	↑	酢酸ビニル	2.5	—	×
試験例18	↑	アクリルアミド	2.5	—	×
試験例19	↑	ヒドロキシエチルアクリレート	2.5	—	×
試験例20	↑	化合物(11)(12)(13)の混合物	2.5	—	×
試験例21	↑	化合物(14)(15)(16)の混合物	2.5	—	×
試験例22	↑	硫酸アンモニウム	2.5	—	×
試験例23	分散剤8	アクリル酸	2.5	—	×
試験例24	↑	アクリル酸Na	2.5	—	×
試験例25	分散剤11	酢酸ビニル	2.5	—	×
試験例26	↑	ブチルアルデヒド	2.5	—	△
試験例27	分散剤12	ビニルピロリドン	2.5	—	×

10

20

30

【0145】

試験例1～27より、本発明の分散剤は泡立ちが少なく良好であるのに対し、本発明の成分(B)に相当する原料由来成分を多く含有すると、泡立ちが顕著になることが確認できた。特に、試験例21および試験例22の重合開始剤が重合せずに失活して生じた化合物は泡立ちが顕著であった。

【0146】

<負極合材組成物および負極の作製>

(実施例2-1)

表6に示す組成に従い、容量150cm³のプラスチック容器に導電材分散体(分散体1)と、CMCと、水とを加えた後、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、2,000rpmで30秒間攪拌した。その後、負極活物質として人造黒鉛、シリコンを添加し、前記の自転・公転ミキサーを用いて、2,000rpmで150秒間攪拌した。さらにその後、SBRを加えて、前記の自転・公転ミキサーを用いて、2,000rpmで30秒間攪拌し、負極合材組成物を得た。負極合材組成物の不揮発分は4.8質量%とした。負極合材組成物の不揮発分の内、人造黒鉛：シリコン：導電材：CMC：SBRの不揮発分比率は87：10：0.5：1：1.5とした。

【0147】

得られた負極合材組成物を、アプリケーションを用いて、厚さ20μmの銅箔上に塗工して

40

50

後、電気オープン中で 120 ± 5 で25分間、塗膜を乾燥させて電極膜を作製した。その後、電極膜をロールプレス（サンクメタル製、3 t 油圧式ロールプレス）による圧延処理を行って、負極（負極1）を得た。なお、合材層の単位当たりの目付量は $10 \text{ mg} / \text{cm}^2$ であり、圧延処理後の合材層の密度は $1.6 \text{ g} / \text{cc}$ であった。

【0148】

なお、上記の原料は以下の通りである。

- ・人造黒鉛：CGB-20（日本黒鉛工業製）、不揮発分100%
- ・シリコン：一酸化珪素（大阪チタニウムテクノロジー製、SILICON MONOXIDE SiO_2 $1.3 \mu\text{m}$ ）、不揮発分100%
- ・CMC：カルボキシメチルセルロース#1190（ダイセルファインケム製）、不揮発分100%
- ・SBR：スチレンブタジエンゴムTRD2001（JSR製）、不揮発分48%

10

【0149】

（実施例2-2～2-16）

導電材分散体を、表6に示す各分散体（分散体2～16）に変更した以外は、実施例2-1と同様の方法により、負極2～16を得た。

【0150】

（実施例2-17、2-18）

分散体3と、分散体14または分散体15とを、炭素系導電材の比率が表6に示す組成となるように混合し、導電材分散体として用いた以外は、実施例2-1と同様の方法により、負極17、負極18を得た。

20

【0151】

（比較例2-1～2-4）

導電材分散体を、表6に示す各分散体（比較分散体1～4）に変更した以外は、実施例2-1と同様の方法により、比較負極1～4を得た。

【0152】

（負極の導電性評価方法）

得られた負極を、三菱化学アナリテック製：ロレスターGP、MCP-T610を用いて合材層の表面抵抗率（ Ω / cm^2 ）を測定した。測定後、合材層の厚みを乗算し、負極の体積抵抗率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）とした。合材層の厚みは、膜厚計（NIKON製、DIGIMIC ROMH-15M）を用いて、電極中の3点を測定した平均値から、銅箔の膜厚を減算し、負極の体積抵抗率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）とした。

30

判定基準

- ： $0.3 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満（優良）
- △： $0.3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上 $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満（良）
- ×： $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上（不良）

【0153】

40

50

【表 6】

表 6

	負極	導電材分散体	導電材		CMC	SBR	導電性 評価
			種類	不揮発分 質量%	不揮発分 質量%	不揮発分 質量%	
実施例 2-1	負極 1	分散体 1	BT1003M	0.5	1.0	1.5	◎
実施例 2-2	負極 2	分散体 2	BT1003M	0.5	1.0	1.5	◎
実施例 2-3	負極 3	分散体 3	BT1003M	0.5	1.0	1.5	◎
実施例 2-4	負極 4	分散体 4	BT1003M	0.5	1.0	1.5	○
実施例 2-5	負極 5	分散体 5	BT1003M	0.5	1.0	1.5	○
実施例 2-6	負極 6	分散体 6	BT1003M	0.5	1.0	1.5	○
実施例 2-7	負極 7	分散体 7	BT1003M	0.5	1.0	1.5	○
実施例 2-8	負極 8	分散体 8	BT1003M	0.5	1.0	1.5	◎
実施例 2-9	負極 9	分散体 9	BT1003M	0.5	1.0	1.5	○
実施例 2-10	負極 10	分散体 10	BT1003M	0.5	1.0	1.5	○
実施例 2-11	負極 11	分散体 11	BT1003M	0.5	1.0	1.5	○
実施例 2-12	負極 12	分散体 12	BT1003M	0.5	1.0	1.5	○
実施例 2-13	負極 13	分散体 13	6A	0.5	1.0	1.5	◎
実施例 2-14	負極 14	分散体 14	TUBALL	0.1	1.0	1.5	◎
実施例 2-15	負極 15	分散体 15	TNSR	0.1	1.0	1.5	◎
実施例 2-16	負極 16	分散体 16	Li-400	2	1.0	1.5	○
実施例 2-17	負極 17	分散体 3 / 分散体 14	BT-1003M/TUBALL	0.3/0.01	1.0	1.5	○
実施例 2-18	負極 18	分散体 3 / 分散体 15	BT-1003M/TNSR	0.3/0.01	1.0	1.5	○
比較例 2-1	比較負極 1	比較分散体 1	BT1003M	0.5	1.0	1.5	×
比較例 2-2	比較負極 2	比較分散体 2	BT1003M	0.5	1.0	1.5	×
比較例 2-3	比較負極 3	比較分散体 3	BT1003M	0.5	1.0	1.5	×
比較例 2-4	比較負極 4	比較分散体 4	BT1003M	0.5	1.0	1.5	×

10

20

【0154】

(正極用合材組成物および正極の作製)

(実施例 3-1)

表 7 に示す組成に従い、容量 150 cm^3 のプラスチック容器に導電材分散体 (分散体 1) と、CMC と、水とを加えた後、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、 $2,000 \text{ rpm}$ で 30 秒間攪拌し、その後、正極活物質として LFP を添加し、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、 $2,000 \text{ rpm}$ で 150 秒間攪拌した。さらにその後、PTFE を添加し、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、 $2,000 \text{ rpm}$ で 30 秒間攪拌し、正極用合材組成物を得た。正極用合材組成物の不揮発分は 75 質量% とした。正極用合材組成物の不揮発分の内、LFP : 導電材 : PTFE : CMC の不揮発分比率は 97 : 0.5 : 1 : 1.5 とした。

30

【0155】

正極合材組成物を、アプリケーターを用いて、厚さ $20 \mu\text{m}$ 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 (サンクメタル製、3 t 油圧式ロールプレス) による圧延処理を行い、正極 (正極 1) を得た。なお、合材層の単位当たりの目付量が 20 mg/cm^2 であり、圧延処理後の合材層の密度は 2.1 g/cc であった。

40

【0156】

なお、表 7 に示した原料は以下の通りである。

- ・LFP : リン酸鉄リチウム HED (商標) LFP-400 (BASF 製、不揮発分 100%)
- ・PTFE : ポリテトラフルオロエチレン ポリフロン PTFE D-210C (ダイキン製、不揮発分 60%)
- ・CMC : カルボキシメチルセルロース # 1190 (ダイセルファインケム製、不揮発分 100%)

50

【 0 1 5 7 】

(実施例 3 - 2 ~ 3 - 1 6)

導電材分散体を、表 7 に示す各分散体 (分散体 2 ~ 1 6) に変更した以外は、実施例 3 - 1 と同様の方法により、正極 2 ~ 1 6 を得た。

【 0 1 5 8 】

(実施例 3 - 1 7、3 - 1 8)

分散体 3 と、分散体 1 4 または分散体 1 5 とを、炭素系導電材の比率が表 7 に示す組成となるように混合し、導電材分散体として用いた以外は、実施例 3 - 1 と同様の方法により、正極 1 7、正極 1 8 を得た。

【 0 1 5 9 】

(比較例 3 - 1 ~ 3 - 4)

導電材分散体を、表 7 に示す各分散体 (比較分散体 1 ~ 4) に変更した以外は、実施例 3 - 1 と同様の方法により、比較正極 1 ~ 4 を得た。

【 0 1 6 0 】

(正極の導電性評価方法)

得られた正極を、銅箔の代わりにアルミ箔とした以外は負極と同様の方法で導電性評価した。

判定基準

: 1 0 ・ c m 未満 (優良)

○ : 1 0 ・ c m 以上 2 0 ・ c m 未満 (良)

x : 2 0 ・ c m 以上 (不良)

【 0 1 6 1 】

【 表 7 】

表 7

	正極	導電材分散体	導電材		CMC	SBR	導電性評価
			種類	不揮発分質量%	不揮発分質量%	不揮発分質量%	
実施例 3 - 1	正極 1	分散体 1	BT1003M	0.5	1.0	1.5	○
実施例 3 - 2	正極 2	分散体 2	BT1003M	0.5	1.0	1.5	○
実施例 3 - 3	正極 3	分散体 3	BT1003M	0.5	1.0	1.5	○
実施例 3 - 4	正極 4	分散体 4	BT1003M	0.5	1.0	1.5	○
実施例 3 - 5	正極 5	分散体 5	BT1003M	0.5	1.0	1.5	○
実施例 3 - 6	正極 6	分散体 6	BT1003M	0.5	1.0	1.5	○
実施例 3 - 7	正極 7	分散体 7	BT1003M	0.5	1.0	1.5	○
実施例 3 - 8	正極 8	分散体 8	BT1003M	0.5	1.0	1.5	○
実施例 3 - 9	正極 9	分散体 9	BT1003M	0.5	1.0	1.5	○
実施例 3 - 10	正極 10	分散体 10	BT1003M	0.5	1.0	1.5	○
実施例 3 - 11	正極 11	分散体 11	BT1003M	0.5	1.0	1.5	○
実施例 3 - 12	正極 12	分散体 12	BT1003M	0.5	1.0	1.5	○
実施例 3 - 13	正極 13	分散体 13	6A	0.5	1.0	1.5	◎
実施例 3 - 14	正極 14	分散体 14	TUBALL	0.1	1.0	1.5	○
実施例 3 - 15	正極 15	分散体 15	TNSR	0.1	1.0	1.5	◎
実施例 3 - 16	正極 16	分散体 16	Li-400	2	1.0	1.5	○
実施例 3 - 17	正極 17	分散体 3 / 分散体 14	BT-1003M/TUBALL	0.3/0.01	1.0	1.5	○
実施例 3 - 18	正極 18	分散体 3 / 分散体 15	BT-1003M/TNSR	0.3/0.01	1.0	1.5	○
比較例 3 - 1	比較正極 1	比較分散体 1	BT1003M	0.5	1.0	1.5	x
比較例 3 - 2	比較正極 2	比較分散体 2	BT1003M	0.5	1.0	1.5	x
比較例 3 - 3	比較正極 3	比較分散体 3	BT1003M	0.5	1.0	1.5	x
比較例 3 - 4	比較正極 4	比較分散体 4	BT1003M	0.5	1.0	1.5	x

【 0 1 6 2 】

(標準正極の作製)

正極活物質として LFP (HED (商標) LFP - 4 0 0、BASF 製、不揮発分 1 0 0 %) 9 2 質量%、アセチレンブラック (デンカブラック (登録商標) HS 1 0 0、デ

10

20

30

40

50

ンカ製、不揮発分100%)4質量%、CMC(#1190、ダイセルファインケム製、不揮発分100%)1.6質量%を容量150mlのプラスチック容器に加えた後、ヘラを用いて粉末が均一になるまで混合した。その後、水を20.5質量%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、2,000rpmで30秒間攪拌した。その後、プラスチック容器内の混合物をヘラを用いて、均一になるまで混合し、前記の自転・公転ミキサーを用いて、PTFE(ダイキン製、不揮発分60質量%)4質量%を加え、2,000rpmで30秒間攪拌した。さらにその後、水を11.2質量%添加し、前記の自転・公転ミキサーを用いて、2,000rpmで30秒間攪拌した。最後に、高速攪拌機を用いて、3,000rpmで10分間攪拌し、標準正極用合材組成物を得た。

10

【0163】

上述の標準正極用合材組成物を集電体となる厚さ20 μ mのアルミ箔上にアプリケーションターを用いて塗工した後、電気オープン中で120 \pm 5で25分間乾燥して電極の単位面積当たりの目付量が20mg/cm²となるように調整した。さらにロールプレス(サンクメタル製、3t油圧式ロールプレス)による圧延処理を行い、合材層の密度が2.1g/cm³となる標準正極を作製した。

【0164】

(標準負極の作製)

容量150mlのプラスチック容器にアセチレンブラック(デンカブラック(登録商標)HS100、デンカ製)0.5質量%と、CMC(#1190、ダイセルファインケム製、不揮発分100%)1質量%と、水98.4質量%とを加えた後、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、2,000rpmで30秒間攪拌した。さらに活物質として人造黒鉛(CGB-20、日本黒鉛工業製、不揮発分100%)を8.7質量%、シリコン(一酸化珪素、大阪チタニウムテクノロジーズ製、SILICON MONOOXIDE SiO₂ 1.3 μ m、不揮発分100%)を10質量%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、2,000rpmで150秒間攪拌した。続いてSBR(TRD2001、JSR製)を3.1質量%加えて、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、2,000rpmで30秒間攪拌し、標準負極用合材組成物を得た。標準負極用合材組成物の不揮発分は50質量%とした。

20

30

【0165】

上述の標準負極用合材組成物を集電体となる厚さ20 μ mの銅箔上にアプリケーションターを用いて塗工した後、電気オープン中で80 \pm 5で25分間乾燥して電極の単位面積当たりの目付量が10mg/cm²となるように調整した。さらにロールプレス(サンクメタル製、3t油圧式ロールプレス)による圧延処理を行い、合材層の密度が1.6g/cm³となる標準負極を作製した。

【0166】

(実施例4-1~4-18、比較例4-1~4-4)

(実施例5-1~5-18、比較例5-1~5-4)

(二次電池の作製)

表8および表9に記載した負極および正極を使用して、各々50mm \times 45mm、45mm \times 40mmに打ち抜き、その間に挿入されるセパレーター(多孔質ポリプロピレンフィルム)をアルミ製ラミネート袋に挿入し、電気オープン中、70 \pm 5で1時間乾燥した。その後、アルゴンガスで満たされたグローブボックス内で、電解液(エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとジエチルカーボネートを体積比1:1:1の割合で混合した混合溶媒を作製し、さらに添加剤として、ビニレンカーボネートを100質量%に対して1質量%加えた後、LiPF₆を1Mの濃度で溶解させた非水電解液)を2mL注入した後、アルミ製ラミネートを封口して、それぞれ負極評価用電池1~18、負極評価用比較電池1~4、正極評価用電池1~18、正極評価用比較電池1~4を作製した。

40

【0167】

50

【表 8】

表8

	電池	負極	正極	レート 特性	サイクル 特性	低温 特性
実施例 4-1	負極評価用電池 1	負極 1	標準正極	◎	○	○
実施例 4-2	負極評価用電池 2	負極 2	標準正極	◎	○	◎
実施例 4-3	負極評価用電池 3	負極 3	標準正極	◎	○	○
実施例 4-4	負極評価用電池 4	負極 4	標準正極	○	○	○
実施例 4-5	負極評価用電池 5	負極 5	標準正極	○	○	○
実施例 4-6	負極評価用電池 6	負極 6	標準正極	◎	○	◎
実施例 4-7	負極評価用電池 7	負極 7	標準正極	○	○	○
実施例 4-8	負極評価用電池 8	負極 8	標準正極	○	○	○
実施例 4-9	負極評価用電池 9	負極 9	標準正極	○	○	○
実施例 4-10	負極評価用電池 10	負極 10	標準正極	○	○	○
実施例 4-11	負極評価用電池 11	負極 11	標準正極	○	○	○
実施例 4-12	負極評価用電池 12	負極 12	標準正極	○	○	○
実施例 4-13	負極評価用電池 13	負極 13	標準正極	◎	○	○
実施例 4-14	負極評価用電池 14	負極 14	標準正極	○	◎	◎
実施例 4-15	負極評価用電池 15	負極 15	標準正極	○	◎	◎
実施例 4-16	負極評価用電池 16	負極 16	標準正極	○	○	○
実施例 4-17	負極評価用電池 17	負極 17	標準正極	◎	◎	◎
実施例 4-18	負極評価用電池 18	負極 18	標準正極	◎	◎	◎
比較例 4-1	負極評価用比較電池 1	比較負極 1	標準正極	×	×	×
比較例 4-2	負極評価用比較電池 2	比較負極 2	標準正極	×	×	×
比較例 4-3	負極評価用比較電池 3	比較負極 3	標準正極	×	×	×
比較例 4-4	負極評価用比較電池 4	比較負極 4	標準正極	×	×	×

10

20

【 0 1 6 8 】

30

40

50

【表 9】

表9

	電池	負極	正極	レート特性	サイクル特性	低温特性
実施例 5-1	正極評価用電池 1	標準負極	正極 1	◎	○	○
実施例 5-2	正極評価用電池 2	標準負極	正極 2	◎	◎	◎
実施例 5-3	正極評価用電池 3	標準負極	正極 3	◎	◎	◎
実施例 5-4	正極評価用電池 4	標準負極	正極 4	◎	○	◎
実施例 5-5	正極評価用電池 5	標準負極	正極 5	◎	○	○
実施例 5-6	正極評価用電池 6	標準負極	正極 6	◎	◎	◎
実施例 5-7	正極評価用電池 7	標準負極	正極 7	◎	○	○
実施例 5-8	正極評価用電池 8	標準負極	正極 8	◎	○	○
実施例 5-9	正極評価用電池 9	標準負極	正極 9	◎	○	○
実施例 5-10	正極評価用電池 10	標準負極	正極 10	◎	○	○
実施例 5-11	正極評価用電池 11	標準負極	正極 11	◎	○	○
実施例 5-12	正極評価用電池 12	標準負極	正極 12	◎	○	○
実施例 5-13	正極評価用電池 13	標準負極	正極 13	◎	○	◎
実施例 5-14	正極評価用電池 14	標準負極	正極 14	◎	◎	○
実施例 5-15	正極評価用電池 15	標準負極	正極 15	◎	◎	◎
実施例 5-16	正極評価用電池 16	標準負極	正極 16	○	○	○
実施例 5-17	正極評価用電池 17	標準負極	正極 17	◎	◎	◎
実施例 5-18	正極評価用電池 18	標準負極	正極 18	◎	◎	◎
比較例 5-1	正極評価用比較電池 1	標準負極	比較正極 1	○	×	×
比較例 5-2	正極評価用比較電池 2	標準負極	比較正極 2	○	×	×
比較例 5-3	正極評価用比較電池 3	標準負極	比較正極 3	○	×	×
比較例 5-4	正極評価用比較電池 4	標準負極	比較正極 4	○	×	×

10

20

【0169】

(二次電池のレート特性評価方法)

得られた負極評価用二次電池および正極評価用二次電池を 25 の恒温室内に設置し、充放電装置（北斗電工製、SM-8）を用いて充放電測定を行った。充電電流 10 mA（0.2 C）にて充電終止電圧 4.3 V で定電流定電圧充電（カットオフ電流 1 mA（0.02 C））を行った後、放電電流 10 mA（0.2 C）にて、放電終止電圧 3 V で定電流放電を行った。この操作を 3 回繰り返した後、充電電流 10 mA（0.2 C）にて充電終止電圧 4.3 V で定電流定電圧充電（カットオフ電流（1 mA 0.02 C））を行い、放電電流 0.2 C および 3 C で放電終止電圧 3.0 V に達するまで定電流放電を行って、それぞれ放電容量を求めた。レート特性は 0.2 C 放電容量と 3 C 放電容量の比、以下の数式 1 で表すことができる。

30

$$(数式 2) \quad \text{レート特性} = 3 \text{ C 放電容量} / 3 \text{ 回目の } 0.2 \text{ C 放電容量} \times 100 \quad (\%)$$

判定基準

- : 80% 以上（優良）
- ◎ : 60% 以上 80% 未満（良）
- ×
- × : 60% 未満（不良）

40

【0170】

(二次電池のサイクル特性評価方法)

得られた負極評価用二次電池および正極評価用二次電池を 25 の恒温室内に設置し、充放電装置（北斗電工製、SM-8）を用いて充放電測定を行った。充電電流 25 mA（0.5 C）にて充電終止電圧 4.3 V で定電流定電圧充電（カットオフ電流 2.5 mA（0.05 C））を行った後、放電電流 25 mA（0.5 C）にて、放電終止電圧 3 V で定電流放電を行った。この操作を 200 回繰り返した。サイクル特性は 25 における 3 回

50

目の 0.5 C 放電容量と 200 回目の 0.5 C 放電容量の比、以下の数式 2 で表すことができる。

(数式 3) サイクル特性 = 3 回目の 0.5 C 放電容量 / 200 回目の 0.5 C 放電容量 × 100 (%)

判定基準

: 85% 以上 (優良)

: 80% 以上 85% 未満 (良)

× : 80% 未満 (不良)

【0171】

(二次電池の低温特性)

得られた負極評価用二次電池および正極評価用二次電池を 25 の恒温室内に設置し、充放電装置 (北斗電工製、SM-8) を用いて充放電測定を行った。充電電流 25 mA (0.5 C) にて充電終止電圧 4.3 V で定電流定電圧充電 (カットオフ電流 2.5 mA (0.05 C)) を行った後、放電電流 25 mA (0.5 C) にて、放電終止電圧 3 V で定電流放電を行った。この操作を 10 回繰り返した後、充電電流 25 mA (0.5 C) にて充電終止電圧 4.3 V で定電流定電圧充電 (カットオフ電流 2.5 mA (0.05 C)) を行った。その後、負極評価用二次電池および正極評価用二次電池を -10 の恒温室内に 1 時間静置し、放電電流 100 mA (2.0 C) にて、放電終止電圧 3 V で定電流放電を行った。低温特性は 25 における 10 回目の 0.5 C 放電容量と、11 回目の 2.0 C 放電容量の比、以下の数式 3 で表すことができる。

(数式 4) 低温特性 = 2.0 C 放電容量 / 10 回目の 0.5 C 放電容量 × 100 (%)

判定基準

: 80% 以上 (優良)

: 60% 以上 80% 未満 (良)

× : 60% 未満 (不良)

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I			
C 0 8 K	3/04 (2006.01)		C 0 8 K	3/04	
H 0 1 B	1/24 (2006.01)		H 0 1 B	1/24	A

ーカラー株式会社内

(72)発明者 鈴木 雄太
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 石井 崇裕
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 中嶋 久雄

(56)参考文献 特許第6743954(JP, B1)
特表2018-534382(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 8 L	1 0 1 / 0 2
C 0 9 K	2 3 / 5 2
C 0 9 D	5 / 0 2
C 0 9 D	2 0 1 / 0 2
C 0 9 D	5 / 2 4
C 0 8 K	3 / 0 4
H 0 1 B	1 / 2 4