

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年8月30日(30.08.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/114590 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/1391 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/076640
- (22) 国際出願日: 2011年11月18日(18.11.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-036911 2011年2月23日(23.02.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社(SANYO Electric Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 杉森 仁徳(SUGIMORI, Masanori) [JP/JP]; 〒6512242 兵庫県神戸市西区井吹台東町7丁目3番2号 三洋電機株式会社 知的財産本部内 Hyogo (JP). 大北一成(OHKITA, Kazunari) [JP/JP]; 〒6512242 兵庫県神戸市西区井吹台東町7丁目3番2号 三洋電機株式会社 知的財産本部内 Hyogo (JP). 喜田 佳典(KIDA, Yoshinori) [JP/JP]; 〒6512242 兵庫県神戸

市西区井吹台東町7丁目3番2号 三洋電機株式会社 知的財産本部内 Hyogo (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所(MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町1丁目3番8号 中央大通F Nビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用電極及びその製造方法並びに非水電解質二次電池

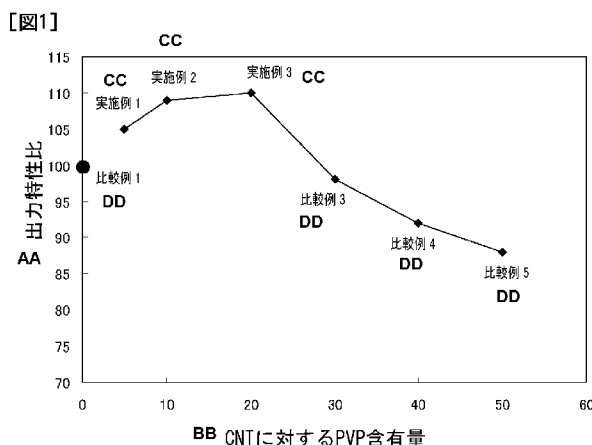


FIG. 1:
AA Output characteristic ratio
BB PVP content per CNT
CC Example
DD Comparative example

(57) Abstract: Provided are an electrode for a non-aqueous electrolyte secondary battery, a method for producing the same, and a non-aqueous electrolyte secondary battery, by which dispersibility of a conducting agent can be improved in the electrode, and a preferable conductive network can be obtained. An electrode for a non-aqueous electrolyte secondary battery comprises an active material, a binding agent, a carbon nanotube, and a non-fibrous conductive carbon material, wherein a polyvinylpyrrolidone-based polymer is contained in the range of 5 to 25 parts by weight per 100 parts by weight of the carbon nanotube.

(57) 要約: 電極における導電剤の分散性を改善し、良好な導電ネットワークを付与することができる非水電解質二次電池用電極及びその製造方法並びに非水電解質二次電池を得る。活物質と、結着剤と、カーボンナノチューブと、非繊維状導電性炭素材料とを含む非水電解質二次電池用電極において、ポリビニルピロリドン系高分子が、カーボンナノチューブ100質量部に対し、5~25質量部の範囲で含まれていることを特徴としている。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池用電極及びその製造方法並びに非水電解質二次電池 技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブを含む非水電解質二次電池用電極及びその製造方法並びに非水電解質二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、ノートパソコン、PDA等のモバイル機器の小型化・軽量化が著しく進行しており、また多機能化にともなって消費電力も増加している。これらの電源として使用される非水電解質二次電池においても、軽量化及び高容量化の要望が高まっている。

[0003] また、ハイブリッド型電気自動車の電源としては、一般にニッケル・水素充電池が広く用いられているが、より高容量かつ高出力な電源として、非水電解質二次電池を利用することが検討されている。

[0004] このような非水電解質二次電池の電極を作製する場合、溶媒に、活物質、導電剤、及び結着剤を添加したスラリーを調製し、このスラリーを集電体に塗布し乾燥したものを使用している。このような電極においては、導電剤の分散性が悪くなると、活物質の性能を十分に引き出すことができないという問題を生じる。

[0005] 導電剤の分散性の向上を目的として、特許文献1においては、分散剤としてポリビニルピロリドン系高分子を用いる方法が開示されている。

[0006] しかしながら、特許文献1に記載された方法では、良好な分散安定性を有するスラリーを得るため分散剤の添加量を多くすると、導電性が阻害され、電池特性が劣化するという問題を生じる。

[0007] 一方、導電剤としては、繊維状炭素材料が、その特異な形状から、電極内における導電パスを形成しやすく、少量の配合で電極の内部抵抗を低減可能であることが知られている。このような繊維状炭素材料としては、カーボン

ナノチューブや、V G C F（登録商標）などが検討されている。

[0008] しかしながら、繊維状炭素材料においても、スラリーの安定性や電池特性の観点から、分散性の改善が課題となっている。繊維状炭素材料の径が小さくなるほど、ファンデルワールス力が強くなるため、凝集力も強くなる。このため、例えば50 nm以下の径のカーボンナノチューブを分散させるには、分散装置の能力だけでは困難となる。このため、電極合剤層の集電体からの剥離が発生しやすくなるという問題を生じる。

[0009] 特許文献2においては、カーボンナノチューブの分散を目的として、ポリビニルピロリドン系高分子により表面を改質する方法が開示されている。

[0010] しかしながら、特許文献2に記載された方法で電極を作製した場合、カーボンナノチューブが活物質の表面に配置されることから、活物質の2次粒子間の導電性が不足し、電池特性の改善が不十分であった。

[0011] 特許文献3においては、繊維状の炭素と非繊維状の炭素の混合により、均一性を改善する方法が開示されている。

[0012] しかしながら、特許文献3に記載の方法では、繊維状炭素の凝集が残ってしまい、電極合剤層の集電体からの剥離が発生しやすいという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開2003-157846号公報

特許文献2：特開2010-67436号公報

特許文献3：特開2010-238575号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明の目的は、電極における導電剤の分散性を改善し、良好な導電ネットワークを付与することができる非水電解質二次電池用電極及びその製造方法、並びに該電極を用いることにより出力特性が改善された非水電解質二次

電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0015] 本発明の非水電解質二次電池用電極は、活物質と、結着剤と、カーボンナノチューブと、非繊維状導電性炭素材料とを含む非水電解質二次電池用電極において、ポリビニルピロリドン系高分子が、カーボンナノチューブ100質量部に対し、5～25質量部の範囲で含まれていることを特徴としている。
- [0016] 本発明においては、導電剤として、カーボンナノチューブと非繊維状導電性炭素材料とを含んでいる。本発明においては、ポリビニルピロリドン系高分子をさらに含むことにより、カーボンナノチューブの表面を改質し、その凝集を解きほぐすことができ、これによって活物質の表面にカーボンナノチューブを配置させることができる。さらに、これによって、カーボンナノチューブとともに含有される非繊維状導電性炭素材料を活物質間に配置することができ、活物質間の導電性を補完することができる。従って、本発明によれば、活物質からの集電性を高め、かつ良好な導電ネットワークを電極内に付与することができる。
- [0017] また、本発明の電極を用いることにより、出力特性に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。
- [0018] 本発明においては、ポリビニルピロリドン系高分子が、カーボンナノチューブ100質量部に対し、5～25質量部の範囲で含まれている。このような範囲でポリビニルピロリドン系高分子を含有させることにより、良好な導電ネットワークを電極内に付与することができ、出力特性に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。
- [0019] 本発明において用いるポリビニルピロリドン系高分子としては、ビニルピロリドンの重合体や、ビニルピロリドンとその他のビニル化合物との共重合体等が挙げられる。
- [0020] 本発明におけるカーボンナノチューブの径は、50nm以下であることが好ましい。カーボンナノチューブの径を50nm以下にすることにより、活

物質表面との接触性を高め、効率良く集電させることができる。カーボンナノチューブの径の下限値は、特に限定されるものではないが、一般には0.4 nm以上である。カーボンナノチューブは、単層構造、多層構造のいずれであってもよい。カーボンナノチューブは、多層構造であることが好ましい。

[0021] 本発明における非繊維状導電性炭素材料としては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラックや、グラファイトなどが挙げられる。非繊維状導電性炭素材料としては、カーボンブラックが特に好ましく用いられる。

[0022] 本発明において、カーボンナノチューブと非繊維状導電性炭素材料の割合は、質量比（カーボンナノチューブ：非繊維状導電性炭素材料）で、1：9～9：1の範囲であることが好ましく、1：9～3：2の範囲であることがより好ましい。このような範囲で用いることにより、より良好な導電ネットワークを形成することができる。

[0023] 本発明における活物質は、非水電解質二次電池用電極に用いることができる活物質であれば、特に限定されるものではなく、例えば、従来公知の正極活物質及び負極活物質を用いることができる。本発明は、良好な導電性ネットワークを電極内に形成することができるので、導電性の良好でない活物質に対し、特に好ましく適用することができる。

[0024] 正極活物質としては、遷移金属として、コバルト、ニッケル、またはマンガンなどを含むリチウム含有遷移金属複合酸化物を挙げることができる。これらの中でも、遷移金属としてニッケル及びマンガンを含むリチウム含有遷移金属複合酸化物は、一般に導電性が良好でないため、特に本発明の効果が必要とされる正極活物質である。ニッケル及びマンガンを含むリチウム含有遷移金属複合酸化物としては、リチウム－ニッケルの複合酸化物、リチウム－ニッケル－コバルトの複合酸化物、リチウム－ニッケル－コバルト－アルミニウムの複合酸化物、リチウム－ニッケル－コバルト－マンガンの複合酸化物などが挙げられる。

- [0025] 負極活物質としては、黒鉛などの炭素材料や、シリコン、錫などのリチウムと合金化する材料などが挙げられる。
- [0026] 本発明において用いる結着剤としては、特に限定されるものではなく、従来より非水電解質二次電池用電極の結着剤として用いられているものなどを挙げることができ、例えば、ポリフッ化ビニリデンやポリイミドなどが挙げられる。
- [0027] 本発明の製造方法は、上記本発明の非水電解質二次電池用電極を製造することができる方法であり、活物質、結着剤、カーボンナノチューブ、非繊維状導電性炭素材料、ポリビニルピロリドン系高分子及び溶剤を含むスラリーを調製する工程と、スラリーを集電体の上に塗布した後、乾燥する工程とを備えることを特徴としている。
- [0028] 本発明においては、まず、活物質、結着剤、カーボンナノチューブ、非繊維状導電性炭素材料、ポリビニルピロリドン系高分子及び溶剤を含むスラリーを調製する。ポリビニルピロリドン系高分子を含有させることにより、カーボンナノチューブ及び非繊維状導電性炭素材料の分散性を向上することができ、スラリーの性状を良好に保つことができ、集電体への塗工性を向上させることができる。
- [0029] スラリーの溶剤としては、結着剤を溶解させることができるものであれば特に限定されるものではないが、有機溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドンが特に好ましく用いられる。水系スラリーを調製する場合には、水系の溶剤を用いることができる。
- [0030] スラリーを調製する際の添加順序は特に限定されるものではないが、活物質を添加する前に、あらかじめカーボンナノチューブと、非繊維状導電性炭素材料と、ポリビニルピロリドン系高分子とを混合させておくことが好ましい。
- [0031] 本発明の電極は、正極であってもよいし、負極であってもよい。従って、正極を製造する場合には、正極活物質を含むスラリーを、正極集電体の上に塗布した後乾燥し、正極を製造する。また、負極を製造する場合には、負極

活物質を含むスラリーを負極集電体の上に塗布した後乾燥し、負極を製造することができる。正極集電体としては、一般にアルミニウム箔などを用いることができる。負極集電体としては、一般に銅箔などを用いることができる。

[0032] 本発明の製造方法によれば、電極における導電剤の分散性を改善し、良好な導電ネットワークを付与することができる非水電解質二次電池用電極を、効率良く製造することができる。

[0033] 本発明の非水電解質二次電池は、上記本発明の電極を、正極または負極として用いたことを特徴としている。

[0034] 本発明の非水電解質二次電池は、正極、負極、及び非水電解質とを備えている。非水電解質に用いる非水系溶媒は、特に限定されない。好ましく用いられる非水系溶媒の具体例としては、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、ビニレンカーボネート等の環状カーボネートや、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒などが挙げられる。

[0035] 非水電解質に用いる溶質の具体例としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 等が挙げられる。

発明の効果

[0036] 本発明によれば、電極における導電剤の分散性を改善し、良好な導電ネットワークを付与することができる非水電解質二次電池用電極とすることができる。

[0037] 本発明の製造方法によれば、電極における導電剤の分散性を改善し、良好な導電ネットワークを付与することができる非水電解質二次電池用電極を効率良く製造することができる。

[0038] 本発明の非水電解質二次電池は、上記本発明の非水電解質二次電池用電極

を用いているので、出力特性を改善することができる。

図面の簡単な説明

[0039] [図1]図1は、本発明に従う実施例及び比較例における出力特性を示す図である。

[図2]図2は、本発明に従う実施例及び比較例における出力特性を示す図である。

[図3]図3は、三電極式試験セルを示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0040] 以下、本発明に従う具体的な実施例を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0041] (実施例1)

〔導電剤ペーストの作製〕

N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に、ポリビニルピロリドン系高分子 (商品名「ピッツコールK-30」、第一工業製薬株式会社製) を溶解した。次に、この溶液に、カーボンナノチューブと、非繊維状導電性炭素材料としてのアセチレンブラックとを、質量比 (カーボンナノチューブ : アセチレンブラック) で 3 : 2 となるように添加して混合した。使用したカーボンナノチューブの径 (繊維径) は約 15 nm であった。また、ポリビニルピロリドン系高分子は、カーボンナノチューブ 100 質量部に対し、5 質量部となるように添加されている。従って、カーボンナノチューブ : アセチレンブラック : ポリビニルピロリドン系高分子は、質量比で、3 : 2 : 0.15 となるように含有されている。

[0042] 以上のようにして、導電剤ペーストを調製した。

[0043] 〔正極合剤スラリーの調製〕

結着剤としてポリフッ化ビニリデンを用い、ポリフッ化ビニリデンを NMP に溶解させた溶液を調製した。この溶液と、上記導電剤ペーストと、正極活物質とを、正極活物質 : 導電剤 (カーボンナノチューブ及びアセチレンブラック) : 結着剤の質量比が 92 : 5 : 3 となるように混合して、正極合剤

スラリーを作製した。従って、正極合剤スラリー中における正極活物質：カーボンナノチューブ：アセチレンブラック：ポリビニルピロリドン系高分子：結着剤の質量比は、92：3：2：0.15：3の質量比である。

[0044] 正極活物質としては、 $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ を用いた。

[0045] [正極の作製]

上記の正極合剤スラリーを、アルミニウム箔からなる正極集電体の上に塗布して乾燥した後、圧延ローラーにより圧延し、これにアルミニウムの集電タブを取りつけて正極を作製した。

[0046] [三電極式試験セルの作製]

上記正極を作用極として用いて、図3に示す三電極式試験セル10を作製した。

[0047] 図3に示すように、作用極11、対極12及び参照極13は、非水電解液14中に浸漬されている。対極12及び参照極13としては、それぞれ金属リチウムを用いた。また、非水電解液14としては、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとジメチルカーボネートを3：3：4の体積比で混合させた混合溶媒に、 LiPF_6 を1モル／リットルの濃度となるように溶解させ、さらにビニレンカーボネートを1重量％溶解させたものを用いた。

[0048] (実施例2)

ポリビニルピロリドン系高分子を、カーボンナノチューブ100質量部に対し、10質量部となるように導電剤ペーストを調製した以外は、上記実施例1と同様にして三電極式試験セルを作製した。

[0049] (実施例3)

ポリビニルピロリドン系高分子を、カーボンナノチューブ100質量部に対し、20質量部となるように導電剤ペーストを調製した以外は、上記実施例1と同様にして三電極式試験セルを作製した。

[0050] (実施例4)

カーボンナノチューブとアセチレンブラックとを、質量比（カーボンナノ

チューブ：アセチレンブラック）で 1 : 9 となるように添加して混合し、ポリビニルポリビニルピロリドン系高分子を、カーボンナノチューブ 100 質量部に対し、20 質量部となるように導電剤ペーストを調製した以外は、上記実施例 1 と同様にして三電極式試験セルを作製した。

[0051] （実施例 5）

カーボンナノチューブとアセチレンブラックとを、質量比（カーボンナノチューブ：アセチレンブラック）で 1 : 4 となるように添加して混合し、ポリビニルポリビニルピロリドン系高分子を、カーボンナノチューブ 100 質量部に対し、20 質量部となるように導電剤ペーストを調製した以外は、上記実施例 1 と同様にして三電極式試験セルを作製した。

[0052] （実施例 6）

カーボンナノチューブとアセチレンブラックとを、質量比（カーボンナノチューブ：アセチレンブラック）で 3 : 7 となるように添加して混合し、ポリビニルポリビニルピロリドン系高分子を、カーボンナノチューブ 100 質量部に対し、20 質量部となるように導電剤ペーストを調製した以外は、上記実施例 1 と同様にして三電極式試験セルを作製した。

[0053] （実施例 7）

カーボンナノチューブとアセチレンブラックとを、質量比（カーボンナノチューブ：アセチレンブラック）で 2 : 3 となるように添加して混合し、ポリビニルポリビニルピロリドン系高分子を、カーボンナノチューブ 100 質量部に対し、20 質量部となるように導電剤ペーストを調製した以外は、上記実施例 1 と同様にして三電極式試験セルを作製した。

[0054] （実施例 8）

カーボンナノチューブとアセチレンブラックとを、質量比（カーボンナノチューブ：アセチレンブラック）で 5 : 5 となるように添加して混合し、ポリビニルポリビニルピロリドン系高分子を、カーボンナノチューブ 100 質量部に対し、20 質量部となるように導電剤ペーストを調製した以外は、上記実施例 1 と同様にして三電極式試験セルを作製した。

[0055] (実施例 9)

カーボンナノチューブとアセチレンブラックとを、質量比（カーボンナノチューブ：アセチレンブラック）で 7 : 3 となるように添加して混合し、ポリビニルポリビニルピロリドン系高分子を、カーボンナノチューブ 100 質量部に対し、20 質量部となるように導電剤ペーストを調製した以外は、上記実施例 1 と同様にして三電極式試験セルを作製した。

[0056] (実施例 10)

カーボンナノチューブとアセチレンブラックとを、質量比（カーボンナノチューブ：アセチレンブラック）で 4 : 1 となるように添加して混合し、ポリビニルポリビニルピロリドン系高分子を、カーボンナノチューブ 100 質量部に対し、20 質量部となるように導電剤ペーストを調製した以外は、上記実施例 1 と同様にして三電極式試験セルを作製した。

[0057] (実施例 11)

カーボンナノチューブとアセチレンブラックとを、質量比（カーボンナノチューブ：アセチレンブラック）で 9 : 1 となるように添加して混合し、ポリビニルポリビニルピロリドン系高分子を、カーボンナノチューブ 100 質量部に対し、20 質量部となるように導電剤ペーストを調製した以外は、上記実施例 1 と同様にして三電極式試験セルを作製した。

[0058] (比較例 1)

導電剤として、アセチレンブラックのみを用い、ポリビニルピロリドン系高分子を添加しなかったこと以外は、上記実施例 1 の場合と同様にして三電極式試験セルを作製した。

[0059] (比較例 2)

ポリビニルピロリドン系高分子を添加しなかったこと以外は、上記実施例 1 と同様にして三電極式試験セルを作製した。

[0060] (比較例 3)

ポリビニルピロリドン系高分子を、カーボンナノチューブ 100 質量部に対し、30 質量部となるように導電剤ペーストを調製した以外は、上記実施

例 1 と同様にして三電極式試験セルを作製した。

[0061] (比較例 4)

ポリビニルピロリドン系高分子を、カーボンナノチューブ 100 質量部に対し、40 質量部となるように導電剤ペーストを調製した以外は、上記実施例 1 と同様にして三電極式試験セルを作製した。

[0062] (比較例 5)

ポリビニルピロリドン系高分子を、カーボンナノチューブ 100 質量部に対し、50 質量部となるように導電剤ペーストを調製した以外は、上記実施例 1 と同様にして三電極式試験セルを作製した。

[0063] (比較例 6)

導電剤として、カーボンナノチューブのみを用い、ポリビニルピロリドン系高分子を、カーボンナノチューブ 100 質量部に対し、20 質量部となるように導電剤ペーストを調製した以外は、上記実施例 1 と同様にして三電極式試験セルを作製した。

[0064] [出力特性の評価]

上記のようにして作製した実施例及び比較例の各三電極式試験セルについて、出力特性を以下のようにして評価した。

[0065] 25℃において、0.2 mA/cm²の電流密度で4.3 V (vs. Li/Li⁺)まで定電流充電を行い、4.3 V (vs. Li/Li⁺)の定電圧で電流密度が0.04 mA/cm²になるまで定電圧充電を行った後、0.2 mA/cm²の電流密度で2.5 V (vs. Li/Li⁺)まで定電流放電を行った。

[0066] 次に、上記のようにして定格容量の50%まで充電させた時点（すなわち充電深度（SOC）が50%の時点）において、各三電極式試験セルについて、それぞれ25℃で放電したときの出力を測定した。0.08 mA/cm²、0.4 mA/cm²、0.8 mA/cm²、1.6 mA/cm²の電流密度で10秒間放電を行い、それぞれの場合における10秒後の電池電圧を電流値に対してプロットし、電池電圧2.5 Vの電流値を外挿より求め、出力を算

出した。各セルにおける出力特性の測定結果を、出力特性比として表 1、表 2、表 3、図 1 及び図 2 に示す。なお、表 1、表 2、表 3、図 1 及び図 2 に示す出力特性比は、比較例 1 の三電極式試験セルにおける出力を 100%としたときの相対値である。

[0067] [表1]

	CNTに対する PVP含有量	出力特性比 (25℃) (%)
比較例 1	—	100
比較例 2	0	作製不可
実施例 1	5	105
実施例 2	10	109
実施例 3	20	110
比較例 3	30	98
比較例 4	40	92
比較例 5	50	88

[0068] [表2]

	導電剤中の CNTの割合 (質量%)	導電剤中の アセチレンブラックの割合 (質量%)	CNTに対する PVP含有量 (質量%)	出力特性比 (25℃)
比較例 1	0	100	—	100
比較例 2	60	40	0	作製不可
実施例 1	60	40	5	105
実施例 2	60	40	10	109
実施例 3	60	40	20	110
比較例 3	60	40	30	98
比較例 4	60	40	40	92
比較例 5	60	40	50	88

[0069]

[表3]

	導電剤中の CNTの割合 (質量%)	導電剤中の アセチレンブラックの割合 (質量%)	CNTに対する PVP含有量 (質量%)	出力特性比 (25℃)
比較例1	0	100	—	100
実施例4	10	90	20	109
実施例5	20	80	20	111
実施例6	30	70	20	110
実施例7	40	60	20	111
実施例8	50	50	20	112
実施例3	60	40	20	110
実施例9	70	30	20	107
実施例10	80	20	20	106
実施例11	90	10	20	106
比較例6	100	0	20	102

[0070] 表1及び表2に示すように、本発明に従い、ポリビニルピロリドン系高分子を、カーボンナノチューブ100質量部に対し5～25質量部の範囲内で含有させた実施例1～3は、導電剤としてアセチレンブラックのみを用い、ポリビニルピロリドン系高分子を用いていない比較例1に比べ、高い出力特性を示している。

[0071] 比較例3～5から明らかなように、ポリビニルピロリドン系高分子の添加量が多すぎると、出力特性が低下することがわかる。比較例3～5においては、ポリビニルピロリドン系高分子の含有量が多すぎるため、電極の内部抵抗が高くなり、出力特性が低下したものと思われる。

[0072] また、比較例1と比較例2の比較から明らかなように、ポリビニルピロリドン系高分子を添加しない場合、カーボンナノチューブと非繊維状導電性炭素材料とを併用すると、電極を作製することができない程度に正極合剤スラリーの性状が悪化することがわかる。

[0073] 表3に示すように、本発明に従い、ポリビニルピロリドン系高分子を、カーボンナノチューブ100質量部に対し20質量部で含有させ、カーボンナノチューブと非繊維状導電性炭素材料とを質量比（カーボンナノチューブ：非繊維状導電性炭素材料）で1：9～9：1の範囲で併用した実施例3～11は、併用しなかった比較例1及び6よりも高い出力特性を示している。カ

ーボンナノチューブと非繊維状導電性炭素材料との質量比は、1 : 9 ~ 3 : 2 が特に好ましく、カーボンナノチューブの含有量が少量であっても、良好な導電ネットワークを付与できることがわかる。

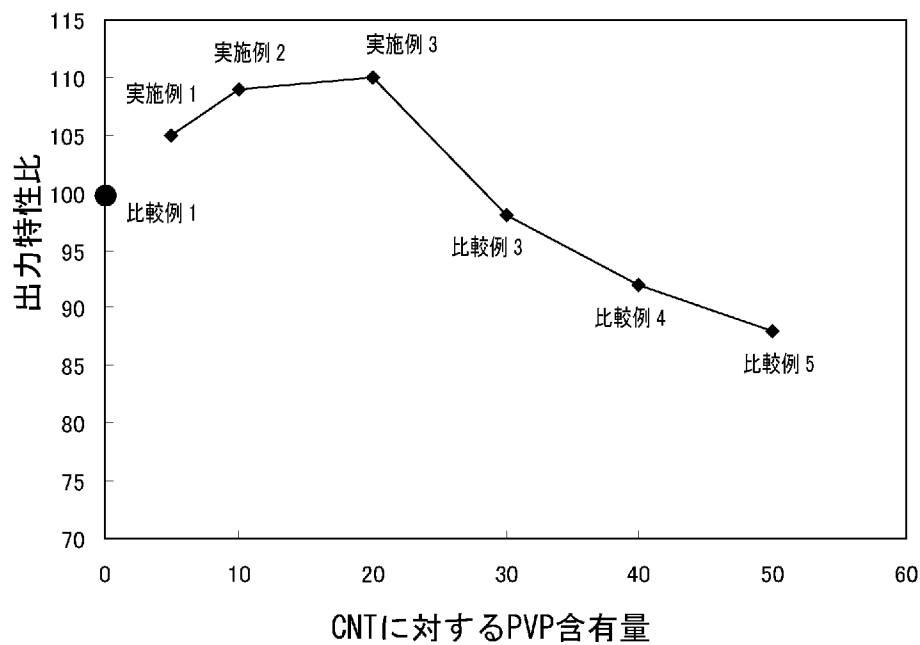
符号の説明

- [0074] 1 0 … 三電極式試験セル
 1 1 … 作用極（正極）
 1 2 … 対極（負極）
 1 3 … 参照極
 1 4 … 非水電解液

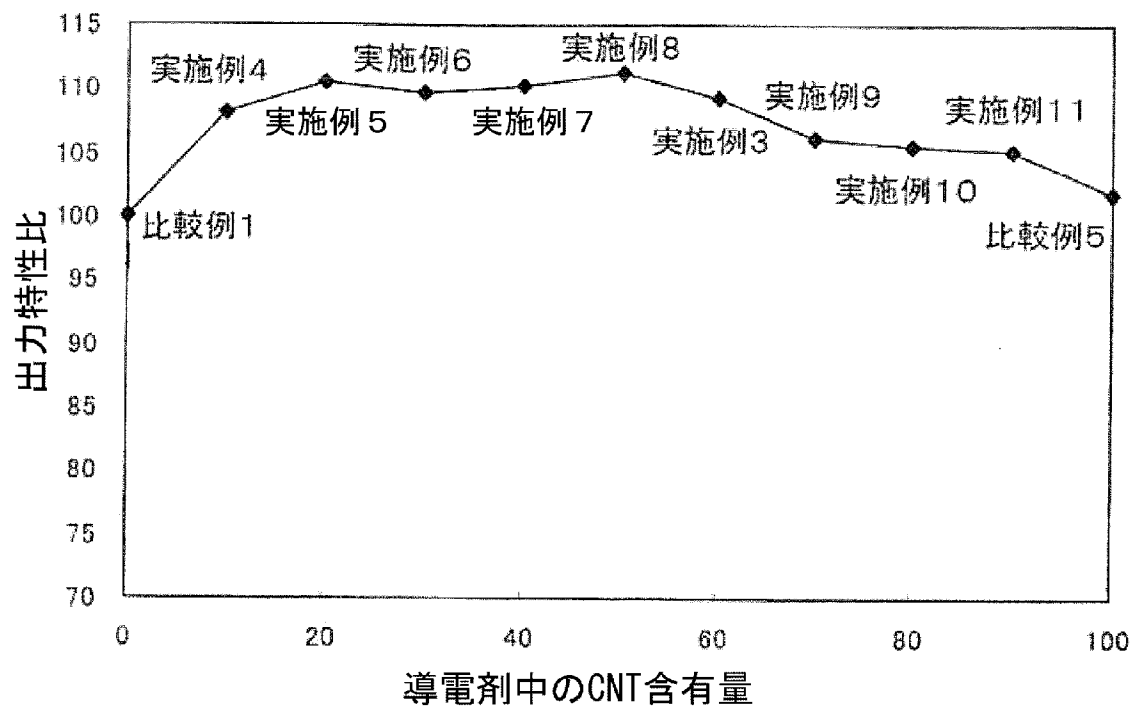
請求の範囲

- [請求項1] 活物質と、結着剤と、カーボンナノチューブと、非繊維状導電性炭素材料とを含む非水電解質二次電池用電極において、
- ポリビニルピロリドン系高分子が、前記カーボンナノチューブ100質量部に対し、5～25質量部の範囲で含まれていることを特徴とする非水電解質二次電池用電極。
- [請求項2] 前記カーボンナノチューブの径が、50nm以下であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池用電極。
- [請求項3] カーボンナノチューブと、非繊維状導電性炭素材料とが、質量比で1：9～9：1の範囲で混合されていることを特徴とする請求項1または2に記載の非水電解質二次電池用電極。
- [請求項4] 前記活物質が、遷移金属としてニッケル及びマンガンを含みリチウム含有遷移金属複合酸化物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用電極。
- [請求項5] 前記非繊維状導電性炭素材料が、カーボンブラックであることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用電極。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用電極を製造する方法であって、
- 前記活物質、前記結着剤、前記カーボンナノチューブ、前記非繊維状導電性炭素材料、前記ポリビニルピロリドン系高分子及び溶剤を含むスラリーを調製する工程と、
- 前記スラリーを集電体の上に塗布した後、乾燥する工程とを備えることを特徴とする非水電解質二次電池用電極の製造方法。
- [請求項7] 請求項1～5のいずれか一項に記載の電極を、正極または負極として用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

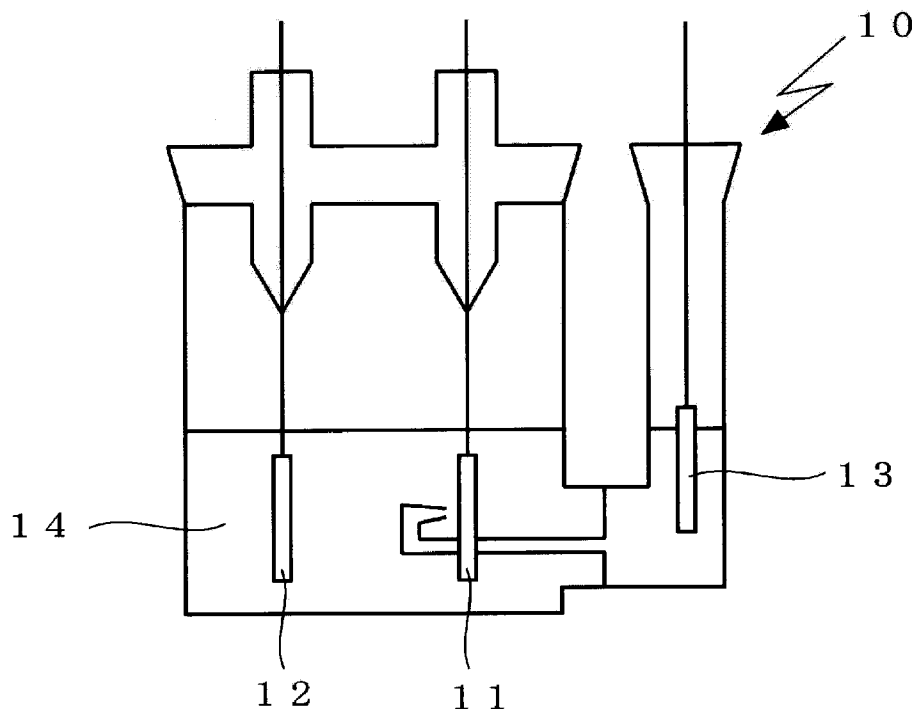
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076640

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/1391(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/62, H01M4/13, H01M4/131, H01M4/139, H01M4/1391

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-176721 A (Kao Corp.), 06 August 2009 (06.08.2009), entire text & US 2010/0248034 A1 & EP 2228856 A1 & WO 2009/081704 A1 & KR 10-2010-0095473 A & CN 101919089 A	1-7
A	JP 2003-157846 A (Mikuni Color Ltd.), 30 May 2003 (30.05.2003), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2010-67436 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 March 2010 (25.03.2010), entire text (Family: none)	1-7

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 February, 2012 (06.02.12)

Date of mailing of the international search report
14 February, 2012 (14.02.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076640

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-238575 A (Ube Industries, Ltd.), 21 October 2010 (21.10.2010), entire text & WO 2010/113884 A1	1-7
P,A	JP 2011-76948 A (Toray Industries, Inc.), 14 April 2011 (14.04.2011), entire text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i,
H01M4/1391(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/62, H01M4/13, H01M4/131, H01M4/139, H01M4/1391

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-176721 A（花王株式会社）2009.08.06, 全文 & US 2010/0248034 A1 & EP 2228856 A1 & WO 2009/081704 A1 & KR 10-2010-0095473 A & CN 101919089 A	1-7
A	JP 2003-157846 A（御国色素株式会社）2003.05.30, 全文（ファミ リーなし）	1-7
A	JP 2010-67436 A（住友化学株式会社）2010.03.25, 全文（ファミ リーなし）	1-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

結城 佐織

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

3 1 3 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-238575 A (宇部興産株式会社) 2010. 10. 21, 全文 & W0 2010/113884 A1	1-7
P, A	JP 2011-76948 A (東レ株式会社) 2011. 04. 14, 全文 (ファミリーな し)	1-7