



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202335963 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 16 日

(21) 申請案號：112106498

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 22 日

(51) Int. Cl. :

*C01B32/158 (2017.01)**C01B32/174 (2017.01)**C09D7/61 (2018.01)**H01M4/62 (2006.01)**B82Y30/00 (2011.01)**B82Y40/00 (2011.01)*

(30) 優先權：2022/03/04 日本

2022-033331

(71) 申請人：日商山陽色素股份有限公司 (日本) SANYO COLOR WORKS, LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：植村由 UEMURA, YU (JP)；田中祐樹 TANAKA, YUKI (JP)

(74) 代理人：江日舜

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：2 共 29 頁

(54) 名稱

含有電極用碳奈米管的粉末、電極合劑膏、蓄電裝置用電極及蓄電裝置

(57) 摘要

本發明係關於一種含有電極用 CNT 的粉末，係含有碳奈米管 (CNT) 及作為分散劑之具有縮醛構造之改質聚乙烯醇樹脂。前述含有電極用 CNT 的粉末中，前述分散劑可附著於前述 CNT 表面。前述含有電極用 CNT 的粉末中，前述 CNT 及前述分散劑的含有量之重量比率 (CNT：分散劑) 可為 33：67~99：1。

The present invention relates to a powder containing carbon nanotubes (CNT) for electrodes, which contains CNT and modified polyvinyl alcohol resin with an acetal structure as a dispersant. In the powder, the dispersant can be attached to the CNT's surface, and the weight ratio of the CNT and the dispersant may be from 33:67 to 99:1 (CNT: dispersant).

【發明摘要】

【中文發明名稱】 含有電極用碳奈米管的粉末、電極合劑膏、蓄電裝置用電極及蓄電裝置

【英文發明名稱】 Powder Containing CNT For Electrodes, Electrode Compound Paste, Electrode For Power Storage Devices, And Power Storage Device

【中文】

本發明係關於一種含有電極用CNT的粉末，係含有碳奈米管（CNT）及作為分散劑之具有縮醛構造之改質聚乙烯醇樹脂。前述含有電極用CNT的粉末中，前述分散劑可附著於前述CNT表面。前述含有電極用CNT的粉末中，前述CNT及前述分散劑的含有量之重量比率（CNT：分散劑）可為33：67~99：1。

【英文】

The present invention relates to a powder containing carbon nanotubes (CNT) for electrodes, which contains CNT and modified polyvinyl alcohol resin with an acetal structure as a dispersant. In the powder, the dispersant can be attached to the CNT's surface, and the weight ratio of the CNT and the dispersant may be from 33:67 to 99:1 (CNT: dispersant).

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】 無。

【發明說明書】

- 【中文發明名稱】 含有電極用碳奈米管的粉末、電極合劑膏、蓄電裝置用電極及蓄電裝置
- 【英文發明名稱】 Powder Containing CNT For Electrodes, Electrode Compound Paste, Electrode For Power Storage Devices, And Power Storage Device

【技術領域】

【0001】 本發明係關於含有電極用碳奈米管(CNT)的粉末、其製造方法、包含該含有電極用CNT的粉末的電極合劑膏、含有使用該電極合劑膏所製造之電極合劑層之蓄電裝置用電極及蓄電裝置。

【先前技術】

【0002】 以往作為導電性、熱傳導性及機械性特性等諸特性優異的物質已知有碳奈米管（以下稱為「CNT」）等。接著，近年來鋰離子二次電池的正極係使用電極活性物質、黏合劑、及導電助劑三者作為主材料。其中，佔正極合劑的90%以上之活性物質缺乏導電性，故使用碳黑（乙炔黑）作為解決該問題之導電助劑，但近年來相較於碳黑更著眼於導電性優異之CNT。

【0003】 要使作為導電助劑之CNT有效地作用的話，CNT需要充分分散於電極活性物質中，但CNT具有容易凝集且不易分散之性質，為了提高其分散性而嘗試預先製作含有CNT及分散劑之CNT分散液，並將其與電極活性物質等混合。例如專利文獻1中揭示一種CNT濃度2~30%之CNT分散液，其相對於100重量

份之CNT使用30~200重量份之非離子性分散劑。一般而言，如前述以分散液狀態（包括膏狀態）使用CNT，藉此可防止CNT的凝集，又，可降低使用前述CNT分散液所製作的電極的表面電阻率，使導電性更為良好。

【0004】 [先前技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻1：日本專利第5628503號。

【發明內容】

【0005】 [發明所欲解決之課題]

但是，本發明人等發現，由前述CNT分散液製作電極用電極合劑膏並以電子顯微鏡觀察電極活性物質表面狀態時，有未附著CNT之部分，且CNT未充分分散而觀察到凝集物，因此在先前技術所得電極合劑中，CNT對電極活性物質表面的附著狀態或電極合劑中的CNT的分散狀態仍有改善的餘地

【0006】 因此，本發明之課題為提供含有電極用碳奈米管（CNT）的粉末及其製造方法，該含有電極用CNT的粉末在電極活性物質表面中的附著性優異，且在電極合劑中可發揮優異分散性。

又，本發明之其他課題為提供使用前述含有電極用CNT的粉末藉此可獲得表面電阻率較低的電極之電極用複合體及電極合劑膏、以及使用前述電極合劑膏之蓄電裝置用電極及蓄電裝置。本發明之目的為提供一種導電性組成物，其保管時黏度特性不易產生變化，且可形成與無機基材的密著性及焊料濕潤性良好之燒結膜。

【0007】 [用以解決課題之手段]

本發明係關於一種含有電極用CNT的粉末，係含有：

碳奈米管（CNT）；及

作為分散劑之具有縮醛構造之改質聚乙烯醇樹脂。

【0008】 本發明之實施型態中，前述分散劑可附著於前述CNT表面。

【0009】 本發明之實施型態中，前述CNT與前述分散劑的含有量之重量比率（CNT：分散劑）可為33：67~99：1。

【0010】 本發明之其他實施型態係關於一種電極用複合體，係含有前述含有電極用CNT的粉末及無機化合物，且無機化合物為電極活性物質及/或固體電解質。

【0011】 本發明之其他實施型態係關於一種電極合劑膏，含有前述含有電極用CNT的粉末、電極活性物質、黏合劑、及溶劑。

【0012】 本發明之其他實施型態係關於一種蓄電裝置用電極，含有使用前述電極合劑膏所形成之電極合劑層。

【0013】 本發明之其他實施型態係關於一種蓄電裝置，含有使用前述電極合劑膏所形成之電極合劑層。

【0014】 本發明之其他實施型態係關於一種前述含有電極用CNT的粉末的製造方法，包括：混練CNT、分散劑、及溶劑而製作膏狀之混練物，接著，乾燥前述混練物而獲得含有CNT的粉末。

【0015】 前述其他實施型態中，前述溶劑可為選自由醇系溶劑、胺系溶劑、醚系溶劑、二醇酯系溶劑、酮系溶劑及水所組成的群組之1種以上。

【0016】 [發明的效果]

本發明之含有電極用CNT的粉末在電極中具有優異分散性且可獲得優異導電性，因此，使用含有前述含有電極用CNT的粉末之電極用複合體或電極合劑膏所獲得之蓄電裝置用電極其表面電阻率變低且導電性優異。因此，使用本發明之含有電極用CNT的粉末所獲得之蓄電裝置其放電容量可顯著提高。

【圖式簡單說明】

【0017】

圖1係表示使用試驗例1所得電極合劑膏製作之電極中的電極活性物質的表面狀態之電子顯微鏡圖像。圖1(a)表示電極表側，圖1(b)表示電極裡側。

圖2係表示使用試驗例5所得電極合劑膏製作之電極中的電極活性物質的表面狀態之電子顯微鏡圖像。圖2(a)表示電極表側，圖2(b)表示電極裡側。

【實施方式】

【0018】 以下說明本發明之實施型態。

【0019】 <含有電極用CNT的粉末>

本發明之實施型態之含有電極用CNT的粉末（以下稱為本發明之CNT粉末、電極用CNT粉末）係含有碳奈米管（CNT）、及作為分散劑之具有縮醛構造之改質聚乙烯醇樹脂。

【0020】 本發明所使用CNT可舉出單層碳管（SWCNT）、多層碳奈米管（MWCNT）等。

前述SWCNT、MWCNT只要可用於蓄電裝置電極用者即可，例如SWCNT或MWCNT之直徑、長度、及長寬比並無特別限定。

本發明中，SWCNT及MWCNT分別可單獨使用或組合兩者使用。

【0021】 本發明中，使用作為分散劑之具有縮醛構造之改質聚乙烯醇樹脂（以下稱為改質聚乙烯醇樹脂）可舉出聚乙烯醇縮丁醛樹脂、聚乙烯醇縮甲醛樹脂、聚乙烯乙醯縮醛樹脂等。

又，前述改質聚乙烯醇樹脂可為除了縮醛以外也具有縮醛以外的改質基之聚乙烯醇系樹脂。

可舉例如：

含有側鏈具有烷基改質基之構成單元之改質聚乙烯醇樹脂；

乙烯基酯單元、乙醇單元、 α -烯烴單元、及縮醛單元所構成之改質聚乙烯醇縮乙醛樹脂；及

將不飽和（二）羧酸或不飽和（二）羧酸衍生物與乙烯基酯的共聚物及乙烯與乙烯基酯的共聚物之樹脂混合物在混合前或混合後皂化，而形成改質聚乙烯醇樹脂，將該改質聚乙烯醇樹脂藉由與醛的縮醛化反應而合成之改質聚乙烯醇縮乙醛樹脂等。

具體而言可舉出市售品、日本專利第4828347號公報、日本專利第5179308號公報、日本專利第5563188號公報、日本專利第3306112號公報、日本專利第4584666號公報、日本專利第4302589號公報、日本專利第5162124號公報、日本專利第5820200號公報、日本專利第5899379號公報、日本專利第6259952號公報、日本特開平06-122713號公報、日本特開平06-192326號公報、日本特開2021-080319號公報、日本特開2018-210827號公報、日本特開2020-088389號公報所記載者，但並無特別限定。

【0022】 以溶劑的溶解性及CNT之分散性之觀點來看，前述改質聚乙烯醇縮乙醛樹脂之平均分子量較佳為 $1.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^4$ 。

又，以溶劑的溶解性及CNT分散性之觀點來看，前述改質聚乙烯醇縮乙醛樹脂之羥基量較佳為20mol%以上。

【0023】 本發明之CNT粉末中，前述CNT與前述分散劑的含有量之重量比率（CNT：分散劑）可調整為33：67~99：1之範圍內。

【0024】 本發明之CNT粉末可藉由將前述CNT、前述分散劑、及溶劑混練而製作膏狀之混練物，接著乾燥前述混練物而製作。

【0025】 又，本發明之CNT粉末具有前述分散劑附著於前述CNT表面之構造。藉由具有該構造，本發明之CNT粉末在電極材料內具有優異分散性，又，可廣泛附著於電極活性物質、固體電解質等電極材料的表面，可發揮優異導電性。

且，例如，可將本發明之CNT粉末分散於N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）等溶劑並調查游離的分散劑重量，藉此調查是否具有前述構造。

【0026】 本發明之CNT粉末具有以下優點。

1.不會產生CNT之凝集或沉殿所造成的流變變化、或溶劑揮發所造成的濃度變化等等，穩定性良好。

2.製品壽命較長，又，在電池工場回收再生的溶劑不會在分散體工場再利用，故無須於電池工場附近設置分散體工場。

3.CNT含有率較高，故製作電極合劑時幾乎無配方面的限制。

4.CNT含有率較高，體積或重量（每CNT單位重量）較小，故輸送或保管之成本較低。

5.即使用於製作各種組成之電極合劑的情形也具有優異分散性，故可適用於各種電池系。例如在液系鋰離子電池及硫化物系全固體電池中可使用相同的CNT粉末。

【0027】 另一方面，市售品、以往品（分散體）有以下缺點。

1.相較於本發明之CNT粉末，一般分散體容易產生CNT之凝集或沉殿所造成的流變變化、或溶劑揮發所造成的濃度變化等，故已知穩定性較差且製品壽命較短。

2.製品壽命較短，又，為了將在電池工場回收再生的溶劑於分散體工場再利用，而需要於電池工場附近設置分散體工場。

3.市售品的CNT含有率一般多為6重量%以下，但如上述CNT含有率較低則電極合劑的配方面有所限制。

4.CNT含有率較低，體積或重量（每CNT單位重量）變大，故輸送或保管之成本變高。

5.需要配合電池系設計分散體。例如在液系鋰離子電池及硫化物系全固體電池中可使用的溶劑相異。若改變溶劑，則CNT分散條件也可能改變。

【0028】 前述溶劑可舉出醇系溶劑、胺系溶劑、醚系溶劑、二醇酯系溶劑、酮系溶劑、及水。

前述醇系溶劑可舉出甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇（IPA）、丁醇、辛醇、環己醇、烯丙醇、苜醇、甲酚、糠醇、丙二醇單甲基醚（PM）、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇第三丁基醚（ETB）、乙二醇單丁基醚、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、乙二醇單丙基醚、乙二醇苯基醚、二乙二醇單丁基醚、三乙二醇單丁基醚、二丙二醇單甲基醚等。

前述胺系溶劑可舉出N,N-二甲胺基丙胺、二伸乙三胺等。

前述醚系溶劑可舉出甲基苯基醚（苯甲醚）、四氫呋喃、二噁烷、乙二醇二甲基醚等。

前述二醇酯系溶劑可舉出丙二醇單甲基醚乙酸酯（PMA）、乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙二醇二乙酸酯等。

前述酮系溶劑可舉出丙酮、甲基乙酮（MEK）、環戊酮、環己酮等。

前述溶劑可單獨使用或併用2種類以上。

【0029】 又，本發明中，以分散劑溶解性及抑制乾燥時CNT的凝集之觀點來看，前述溶劑較佳為下述式（1）所求氫鍵項之貢獻率為0.20以上且20°C的蒸氣壓超過0.1kPa的溶劑。

氫鍵項之貢獻率=（前述溶劑之Hansen溶解度參數之氫鍵項 δ_H ）/（前述溶劑之Hansen溶解度參數之向量長度 δ ）...式（1）

又，前述貢獻率較佳為0.90以下。

【0030】 前述「Hansen溶解度參數」（HSP）為將蒸發的能量分割為分散項（ δ_D ）、極化項（ δ_P ）、及氫鍵項（ δ_H ）三者的參數。

各種溶劑之HSP係由蒸發潛熱、折射率、偶極矩、介電係數等實驗值決定，且為公知。

又，前述溶劑之HSP之向量長度 δ 是指將該溶劑之特定分散項（ δ_D ）、極化項（ δ_P ）及氫鍵項（ δ_H ）作為三維向量時由下式（2）計算的長度。該值相當於Hildebrand之溶解度參數。

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \dots \text{式（2）}$$

已知相似向量的溶劑容易溶解相似向量的溶質的實驗式。

【0031】 前述20°C的蒸氣壓可用公知手法測定。

【0032】 製作本發明之CNT粉末時，使用前述式（1）所示氫鍵項之貢獻率及蒸氣壓分別為特定範圍之溶劑時，分散劑容易溶解，且容易獲得CNT及分散劑均質存在之膏狀混練物，又，在乾燥該混練物而得之CNT粉末中可發揮可發揮CNT產生凝集的效果。

【0033】 摻配於前述CNT及前述分散劑之溶劑量只要可獲得膏狀混練物，則無特別限定。

【0034】 前述混練所使用混合機可舉出行星型攪拌機、捏合機、擠出式混練機、薄膜旋轉式高速攪拌機等。

前述行星型攪拌機是指使其進行自轉及公轉（行星運動）並以所產生離心力所造成的材料滯留及剪斷應力而混合的機械，也稱為自轉公轉式混合器。

前述行星型攪拌機可使用市售製造裝置，無特別限定。

【0035】 製作前述混練物時之條件並無特別限定。

【0036】 前述所得混練物之乾燥手段並無特別限定，可以可調整至使前述溶劑揮發之溫度以上之裝置、可藉由減壓去除前述溶劑之裝置、凍結乾燥裝置等而進行。例如以有效率地乾燥之觀點來看，較佳為提高前述行星型攪拌機的處理溫度且一邊混練前述混練物一邊揮發前述溶劑。

【0037】 又，前述溶劑的揮發程度只要前述混練物成為粉末狀，則無特別限定。又，將前述混練物從乾燥裝置取出時乾燥不充分或感到溶劑的臭氣時，可實施追加乾燥。本發明之CNT粉末具有在該乾燥步驟中亦不易凝集之性質。

【0038】 <電極用複合體>

本發明之電極用複合體含有前述電極用CNT粉末及無機化合物，前述無機化合物為電極活性物質及/或固體電解質。

【0039】 前述電極用複合體是指可利用作為製作電極之材料者。

例如將含有電極活性物質之前述電極用複合體與碳黑、黏合劑及溶劑混合並混練，藉此可製作電極合劑膏。

【0040】 前述無機化合物可舉出電極活性物質及固體電解質。

【0041】 前述電極活性物質含有正極或負極之任一電極所使用之活性物質。

正極活性物質可舉例如鋰離子電池之正極所使用之層狀氧化物（ LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ 等）、尖晶石型氧化物（ LiMnO_2 、 $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$ 等）、橄欖石型氧化物（ LiFePO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 LiCoPO_4 等）、逆尖晶石型氧化物（ LiCoVO_4 、 LiNiVO_4 等）等。

負極活性物質可舉例如鋰離子電池之負極所使用之碳系（石墨、難石墨化性碳、非晶質碳、高分子化合物燒製體（例如將苯酚樹脂及呋喃樹脂等燒製並碳化者等）、焦炭類（例如瀝青焦炭、針狀焦炭及石油焦炭等）、碳纖維等）、氧化物系（ Li_2TiO_3 、 TiNb_xO 等）、矽系（ Si 、 SiO ）等。

前述正極活性物質或前述負極活性物質分別可單獨使用一種或組合二種以上使用。

【0042】 前述固體電解質是指可僅傳導離子之固體，只要因應後述蓄電裝置種類為可用於該蓄電裝置者即可。

例如鋰離子傳導性之固體電解質可舉出以下。

·氧化物系固體電解質：結晶質（ $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{2.94}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 等）、非晶質（ $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ 等）；

·硫化物系固體電解質：結晶質（ $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 等）、玻璃陶瓷（ $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 等）、非晶質（ $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 等）；

·其他（ $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{OCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 等）。

【0043】 前述電極用複合體中的本發明之含有CNT的粉末之含有量並無特別限定，可因應無機化合物種類、CNT種類、適用電極種類及適用蓄電裝置種類而適當地調整。例如為二次電池之負極所使用之複合體時，含有CNT的粉末之含有量可為0.01~10重量%。

【0044】 可藉由混合前述含有電極用CNT的粉末與前述無機化合物而製造前述電極用複合體。

【0045】 前述混合並無特別限定，可以濕式、乾式之任一方法進行。又，前述混合所使用混合機可舉出行星型攪拌機、捏合機、擠出式混練機、薄膜旋轉式高速攪拌機等。

【0046】 例如含有電極活性物質作為無機化合物之電極用複合體可用以下步驟製作可。

均一化步驟：調製混合電極活性物質、電極用CNT粉末、及溶劑之混合物。

解纖步驟：使用前述混合機混練前述混合物。

完工步驟：視需要藉由乾燥等去除溶劑。

【0047】 前述溶劑並無特別限定，可舉出：

甲醇、乙醇、正丙醇、IPA、丁醇、辛醇、環己醇、烯丙醇、苜醇、甲酚、糠醇等醇系溶劑；

PM、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、ETB、乙二醇單丁基醚、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、乙二醇單丙基醚、乙二醇苯基醚、二乙二醇單丁基醚、三乙二醇單丁基醚、二丙二醇單甲基醚等醇醚系溶劑；

N,N-二甲胺基丙胺、二仲乙三胺等胺系溶劑；

甲基苯基醚（苯甲醚）、四氫呋喃、二噁烷、乙二醇二甲基醚等醚系溶劑；

PMA、乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙二醇二乙酸酯等二醇酯系溶劑；

丙酮、MEK、環戊酮、環己酮等酮系溶劑；

苯、甲苯、二甲苯、異丙基甲苯、均三甲苯等芳香族烴系溶劑；

NMP、二甲基亞砷、二甲基甲醯胺等非質子性極性溶劑；

戊烷、正己烷、辛烷、環戊烷、環己烷等脂肪族烴系溶劑；

糠醛等醛系溶劑；

乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、丙酸丁酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙二醇二乙酸酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、丁酸丁酯等酯系溶劑；

甘油、乙二醇、二乙二醇等多元醇系溶劑；及

水等。

其中，使用NMP或水時可發揮CNT的良好解纖性。

【0048】 在前述解纖步驟中，視需要一邊溶劑一邊使電極活性物質濃度調整為由前述電極活性物質之振實密度（ D_{Tap} ）（單位： g/cm^3 ）根據下述式（3）計算之電極活性物質濃度（C，單位：重量%），藉此可使與溶劑混練時CNT的解纖性更良好，可提高CNT之均一分散性。

【0049】 $C=7.0 \times D_{\text{Tap}} + \alpha \dots$ 式(3)

(式中, $60 \leq \alpha \leq 70$)

【0050】 前述電極活性物質之振實密度可藉由依照JIS K 5101-12-2之方法測定。又,市售電極活性物質可使用目錄所記載的數值。

【0051】 <電極合劑膏>

本發明之電極合劑膏含有前述電極用CNT粉末、電極活性物質、黏合劑、及溶劑。

【0052】 以提高導電性及蓄電裝置容量之觀點來看,本發明之電極合劑膏中的前述電極用CNT粉末之含有量可因應適用蓄電裝置種類而適當地調整。

【0053】 前述電極活性物質只要為可用於前述電極用複合體者即可,無特別限定。

【0054】 以提高導電性及蓄電裝置容量之觀點來看,本發明之電極合劑膏中的前述電極活性物質之含有量可因應適用蓄電裝置種類而適當地調整。

【0055】 前述黏合劑只要為蓄電裝置用電極可使用之黏合劑即可,可舉例如聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚乙烯醇、聚乙烯醇縮乙醛、丙烯酸樹脂、聚乙酸乙烯酯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚乙烯醚、聚乙烯吡咯啉酮(PVP)、苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、羧甲基纖維素等。該等可以各種官能基改質,該官能基較佳可使用酸性基或鹼性基等極性官能基。前述黏合劑可單獨使用或併用2種以上。

【0056】 前述黏合劑之重量平均分子量無特別限定,例如適合使用為110,000~5,000,000之範圍內者。

【0057】 以提高導電性及蓄電裝置容量之觀點來看,本發明之電極合劑膏中的黏合劑之含有量可因應適用蓄電裝置種類而適當地調整。

【0058】 本發明之電極合劑膏所含有之溶劑可因應所使用活性物質或黏合劑之種類而適當地選擇。前述溶劑並無特別限定，可舉出：

NMP、二甲基亞砒、二甲基甲醯胺、 γ -丁內酯等非質子性極性溶劑；

戊烷、正己烷、辛烷、環戊烷、環己烷等脂肪族烴系溶劑；

苯、甲苯、二甲苯、異丙基甲苯、均三甲苯等芳香族烴系溶劑；

糠醛等醛系溶劑；

丙酮、MEK、環戊酮、環己酮等酮系溶劑；

PMA、乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙二醇二乙酸酯等二醇酯系溶劑；

乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、丙酸丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、丁酸丁酯等酯系溶劑；

四氫呋喃、二噁烷、乙二醇二甲基醚、甲基苯基醚（苯甲醚）等醚系溶劑；

甲醇、乙醇、正丙醇、IPA、丁醇、辛醇、環己醇、烯丙醇、苄醇、甲酚、糠醇等醇系溶劑；

甘油、乙二醇、二乙二醇等多元醇系溶劑；

乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、PM、二乙二醇單丁基醚等醇醚系溶劑、及水等。

又，該等溶劑可併用2種類以上。

【0059】 本發明之電極合劑膏可藉由混練前述電極用CNT粉末、電極活性物質、黏合劑、及溶劑而獲得。混練方法並無特別限定，混練所使用混合機可舉例如行星型攪拌機、捏合機、擠出式混練機、薄膜旋轉式高速攪拌機等。

【0060】 有關混合順序，可同時混合各成分，也可依序於溶劑混合前述電極用CNT粉末、電極活性物質、及黏合劑。其順序並無特別限定，也可將前述電極用CNT粉末及電極活性物質的混合物（電極用複合體）慢慢地加入等。又，也可將溶劑與黏合劑事先混合並溶解。

【0061】 以所得電極之厚度、塗布性之觀點來看，前述電極合劑膏中的電極成分比例，亦即電極合劑膏中之電極用CNT粉末、電極活性物質及黏合劑之比例可因應適用蓄電裝置種類而適當地調整。

【0062】 電極合劑膏例如可用以下步驟製作。

均一化步驟：調製混合電極活性物質、電極用CNT粉末、溶劑之混合物。

解纖步驟：使用前述混合機混練前述混合物。

完工步驟：添加黏合劑及視需要之溶劑。

【0063】 在前述解纖步驟中，視需要一邊溶劑，一邊使電極活性物質濃度調整為由前述電極活性物質之振實密度（ D_{Tap} ）（單位： g/cm^3 ）根據下述式（3）計算之電極活性物質濃度（ C ，單位：重量%），藉此可使與溶劑混練時CNT的解纖性更良好，可提高CNT之均一分散性。

【0064】 前述溶劑並無特別限定，可舉出：

甲醇、乙醇、正丙醇、IPA、丁醇、辛醇、環己醇、烯丙醇、苜醇、甲酚、糠醇等醇系溶劑；

PM、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、ETB、乙二醇單丁基醚、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、乙二醇單丙基醚、乙二醇苯基醚、二乙二醇單丁基醚、三乙二醇單丁基醚、二丙二醇單甲基醚等醇醚系溶劑；

N,N-二甲胺基丙胺、二伸乙三胺等胺系溶劑；

甲基苯基醚（苯甲醚）、四氫呋喃、二噁烷、乙二醇二甲基醚等醚系溶劑；

PMA、乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙二醇二乙酸酯等二醇酯系溶劑；

丙酮、MEK、環戊酮、環己酮等酮系溶劑；

苯、甲苯、二甲苯、異丙基甲苯、均三甲苯等芳香族烴系溶劑；

NMP、二甲基亞砷、二甲基甲醯胺等非質子性極性溶劑；

戊烷、正己烷、辛烷、環戊烷、環己烷等脂肪族烴系溶劑；

糠醛等醛系溶劑；

乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、丙酸丁酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、乙酸3-甲氧基丁酯、乙二醇二乙酸酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸仲乙酯、碳酸伸丙酯、丁酸丁酯等酯系溶劑；

甘油、乙二醇、二乙二醇等多元醇系溶劑；及水等。

其中，使用NMP或水時，可發揮CNT的良好解纖性。

【0065】 前述電極活性物質之振實密度可藉由依照JIS K 5101-12-2之方法測定。又，市售電極活性物質可使用目錄所記載的數值。

【0066】 <蓄電裝置用電極>

本發明之蓄電裝置用電極（以下稱為本發明之電極）係含有使用本發明之電極合劑膏所形成之電極合劑層，具體而言為將本發明之電極合劑膏塗布於集電體並乾燥所得者。藉由前述乾燥去除本發明之電極合劑膏中的溶劑，於集電體形成電極合劑層，而獲得電極。

【0067】 本發明之電極中，前述集電體可舉出Al、Ni、Cu、不鏽鋼等。

前述集電體之形狀可舉例如箔狀、平板狀、網狀、織網狀、針葉網狀、打孔金屬片狀、及壓印狀者、以及組合該等者（例如網狀平板等）等。又，也可於前述集電體表面形成蝕刻處理所形成的凹凸。

【0068】 本發明之電極合劑膏對前述集電體之塗布方法並無特別限定。

可舉例如狹縫模塗布法、網版塗布法、簾式塗布法、刀塗布法、凹板塗布法、靜電噴霧法等方法。又，塗布後進行的乾燥可藉由熱處理進行，也可藉由送風乾燥、真空乾燥等進行。藉由熱處理進行乾燥時，其溫度通常為50~150°C左右。又，也可於乾燥後進行壓製。壓製方法可舉出模具壓製或輥壓製等方法。藉由以上所舉方法而可製造本發明之電極。

又，電極之厚度通常為5~500 μm 左右。

【0069】 <蓄電裝置>

本發明之蓄電裝置含有使用本發明之電極合劑膏所形成之電極合劑層。具體而言可舉出含有本發明之電極之液體型或固體型之蓄電裝置，本發明之電極係形成有本發明之電極合劑膏所構成之電極合劑層。

可舉例如陽離子氧化還原二次電池（鋰離子電池、鈉離子電池、多價金屬離子電池、鋰硫電池、硫化物電池、轉換電池、氧化還原液流電池等）、陰離子氧化還原電池（氟化物電池、氯化物電池、鋅負極電池等）、各種全固體電池（硫化物系、氧化物系、氮化物系、聚合物系等）、各種空氣電池（鋰空氣電池、鋅空氣電池、鈉空氣電池等）、各種電容器（鋰離子電容器、雙電層電容器等）、各種燃料電池（固體高分子形、鹼形等）等各種蓄電裝置。

【0070】 本發明之蓄電裝置除了使用本發明之電極以外可藉由公知蓄電裝置之製造方法而製造。又，如前述，含有於前述蓄電裝置之本發明之電極之構造可因應蓄電裝置種類而形成為適當構造。

【0071】 (實施例)

實施例所使用材料如下。

<CNT>

- 「LUCAN BT 1003M」 (LG Chem製MWCNT)。

<分散劑>

- 「BL-S」積水化學工業股份有限公司製聚乙烯醇縮乙醛樹脂「S-LEC (註冊商標) BL-S」，計算分子量： 2.3×10^4 ，羥基量：23mol%。

- 「BL-1」積水化學工業股份有限公司製聚乙烯醇縮乙醛樹脂「S-LEC (註冊商標) BL-1」，計算分子量： 1.9×10^4 ，羥基量：36mol%。

- PVP (聚乙烯吡咯啉酮)：日本觸媒股份有限公司製聚乙烯吡咯啉酮「Polyvinylpyrrolidone K-30」。

<黏合劑>

- PVDF (聚偏二氟乙烯)：Kureha Battery Materials Japan股份有限公司「KF Polymer L#1120」

<電極活性物質>

- NCM523 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$)，振實密度： $2.13\text{g}/\text{cm}^3$ 。

- NCM111 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)，振實密度： $2.31\text{g}/\text{cm}^3$ 。

- LFP (LiFePO_4)，振實密度： $0.97\text{g}/\text{cm}^3$ 。

<溶劑>

使用表1所示溶劑。

又，表1中，溶劑係表示Hansen溶解度參數之氫鍵項 δ_H 、Hansen溶解度參數之向量長度 δ 、下述式(1)所求氫鍵項之貢獻率、及20°C的蒸氣壓。

氫鍵項之貢獻率=(前述溶劑之Hansen溶解度參數之氫鍵項 δ_H)/(前述溶劑之Hansen溶解度參數之向量長度 δ)...式(1)。

【0072】 [表1]

溶劑名	δ_H [(MPa) ^{0.5}]	δ [(MPa) ^{0.5}]	δ_H / δ	蒸氣壓 (20°C) [kPa]
NMP	7.2	23.0	0.31	0.03
丁酸丁酯	5.6	16.8	0.33	0.1
苯甲醚	6.9	19.6	0.35	0.4
PMA	9.8	19.3	0.51	0.5
PM	11.6	20.4	0.57	1.2
甲苯	2.0	18.2	0.11	2.9
IPA	16.4	23.6	0.69	4.4
MEK	5.1	19.1	0.27	10.5

δ_H : HSP 之氫鍵項；

δ : HSP 之向量長度；

δ_H / δ : 氫鍵項之貢獻率。

【0073】 (製作例1~10:製造含有CNT的粉末1~10)

以CNT及表2所示各種分散劑的重量比(CNT:分散劑)成為80:20之方式調整,將其以固形份含有量成為50~10重量%之方式添加表2所示各種溶劑中,混練(溫度30°C)而製作膏狀混練物。接著乾燥前述混練物,而獲得含有CNT的粉末1~10。

【0074】 [表2]

	含CNT的 粉末	溶劑	分散劑
製作例 1	粉末 1	NMP	BL-S
製作例 2	粉末 2	丁酸丁酯	BL-S

製作例 3	粉末 3	苯甲醚	BL-S
製作例 4	粉末 4	PMA	BL-S
製作例 5	粉末 5	PM	BL-S
製作例 6	粉末 6	甲苯	BL-S
製作例 7	粉末 7	IPA	BL-S
製作例 8	粉末 8	MEK	BL-S
製作例 9	粉末 9	PM	BL-1
製作例 10	粉末 10	PM	PVP

【0075】 又，使用粉末7用以下步驟調查附著於CNT之分散劑量(附著率)。

<步驟>

1.秤量含有CNT的粉末1g及9g之NMP，使用行星型攪拌機（THINKY股份有限公司製「Awatori Rentaro ARE-310」）以2000rpm×3min混合。

2.追加10g之NMP並以2000rpm×3min混合。

3.追加20g之NMP並靜置一晚。（室溫（20°C前後），約18小時）。

4.測定固形份（固形份測定1）

5.使用桐山漏斗及濾紙（No.5B）固液分離，以目視確認濾液為透明（濾液不含CNT）。

6.乾燥濾液並測定固形份（固形份測定2）；乾燥為130°C、1小時。

測定結果示於表3。

【0076】 [表3]

測定	固形份 [wt%]	CNT 份 [wt%]	分散劑份 [wt%]
1	2.56	2.04	0.51
2	0.15	0	0.15

【0077】 由表3所示結果可知，由固形份測定1及2之結果所計算分散劑之游離率為29.3重量%，故附著於CNT之分散劑的比例為70.7重量%。

【0078】 （比較製作例1：製造含有CNT的NMP膏）

在製作例1中不乾燥而以膏狀混練物為最終品（以下稱為NMP膏）。

【0079】 （試驗例1~9：製造電極合劑膏）

將製作例1~8所得含有CNT的粉末1~8或比較製作例1所得NMP膏與NCM523、PVDF一起在NMP中使用行星型攪拌機混練，而製作電極合劑膏（固形份之含有量：約75重量%，固形份重量組成NCM523：CNT：BL-S：PVDF=97.0：1.0：0.25：1.75）。又，前述重量組成中之BL-S為源自由含有CNT的粉末或NMP膏者。

【0080】 <表面電阻率>

用以下方式評價使用所得電極合劑膏所製作電極的表面電阻率。

·電極表側的表面電阻率

將電極合劑膏以厚度成為0.05mm之方式塗布於PET製薄片材而形成電極合劑層，使用Nittoseiko Analytech股份有限公司製「Loresta-GX MCP-T700」測定該電極合劑層的表面電阻率。

·電極裡側的表面電阻率

將電極合劑膏以厚度成為0.05mm之方式塗布於鋁箔表面，接著轉印至雙面膠帶，使用Nittoseiko Analytech股份有限公司製「Loresta-GX MCP-T700」測定該合劑電極層的表面電阻率。

【0081】 （評價1：評價電極表側的表面電阻率）

550Ω/sq以下為「○」（2分），超過550Ω/sq且為600Ω/sq以下為「△」（1分），超過600Ω/sq時為「×」（0分）。

表面電阻率之數值越低表示導電性越高。

【0082】 (評價2：評價表/裡表面電阻率比)

超過0.85時為「○」(2分)，超過0.80且為0.85以下為「△」(1分)，0.80以下為「×」(0分)。

表/裡比離1.00越多表示CNT越不均勻(分散性較差或電極活性物質未以CNT被覆)。

【0083】 綜合評價：評價1、2之合計分數為3分以上為「○」，2分以下為「×」

綜合評價越高表示可兼具評價1及評價2之性能，代表作為電極的性能較高。所得結果示於表4。

【0084】 [表4]

	CNT 成分	電極表側 的表面電 阻率 [Ω/sq]	電極裡側 的表面電 阻率 [Ω/sq]	表/裡的 比	電極的 評價 1	電極的 評價 2	電極的 綜合評價		
試驗例 1	粉末 1	5.9E+02	7.2E+02	0.82	△	△	2	×	參考例
試驗例 2	粉末 2	5.6E+02	7.7E+02	0.73	△	×	1	×	參考例
試驗例 3	粉末 3	5.9E+02	5.9E+02	1.00	△	○	3	○	本發明
試驗例 4	粉末 4	4.8E+02	5.9E+02	0.81	○	△	3	○	本發明
試驗例 5	粉末 5	5.4E+02	6.3E+02	0.86	○	○	4	○	本發明
試驗例 6	粉末 6	5.1E+02	7.8E+02	0.65	○	×	2	×	參考例
試驗例 7	粉末 7	5.5E+02	5.8E+02	0.95	○	○	4	○	本發明
試驗例 8	粉末 8	5.6E+02	5.6E+02	1.00	△	○	3	○	本發明
試驗例 9	NMP 膏	5.1E+02	6.4E+02	0.80	○	×	2	×	以往品

電極表側的表面電阻率:塗布於 PET 之合劑電極的表面電阻率

電極裡側的表面電阻率:由鋁箔轉印至雙面膠帶之合劑電極的表面電阻率。

【0085】 由表4所示結果可知，試驗例3~5、7、8所得電極合劑膏皆為電極綜合評價優異者。

【0086】 又，使用試驗例1所得電極合劑膏製作之電極表側 (a) 及電極裡側 (b) 之電子顯微鏡圖像示於圖1，使用試驗例5所得電極合劑膏製作之電極表側 (a) 及電極裡側 (b) 之電子顯微鏡圖像示於圖2。圖中以線圈起CNT之凝集部分及正極活性物質的露出部分。

由圖1 (a)、圖1 (b) 可確認使用試驗例1所得電極合劑膏製作之電極表側有CNT的凝集部分，在電極裡側也確認到正極活性物質的露出部分。

另一方面，由圖2 (a)、圖2 (b) 可知使用試驗例5所得電極合劑膏製作之電極表側未觀測到CNT的凝集部分，在裡側觀測到正極活性物質的露出部分，但相較於以試驗例1所得電極合劑膏所製作者明顯較小。

【0087】 (試驗例10、11、12：製造電極合劑膏)

如表5所示，將以製作例5、9、10製作之含有CNT的粉末5、9、10與NCM523、PVDF一起在NMP中使用行星型攪拌機混練，而製作電極合劑膏（固形份之含有量：約75重量%，固形份重量組成NCM523：CNT：分散劑：PVDF=97.0：1.0：0.25：1.75）。又，前述重量組成中之分散劑為源自於含有CNT的粉末者。

有關於使用所得電極合劑膏製作之電極的表面電阻率，係以與上述相同方式測定電極表側及電極裡側並計算表/裡比率。其結果示於表5。

【0088】 [表5]

	電極活性物質	CNT 成分	分散劑	電極表側的表面電阻率 [Ω/sq]	電極裡側的表面電阻率 [Ω/sq]	表/裡的比	
試驗例 10	NCM523	粉末 5	BL-S	5.4E+02	6.3E+02	0.86	本發明
試驗例 11		粉末 9	BL-1	6.5E+02	6.6E+02	0.98	本發明
試驗例 12		粉末 10	PVP	7.3E+02	7.4E+02	0.99	參考例

【0089】 由表5所示結果可知，相較於試驗例10，試驗例11的電極表側的表面電阻率雖然較高，但電極裡側的表面電阻率為相同程度，且表/裡比較大，故為良好結果。

另一方面，試驗例12雖然表/裡比較大，但電極表側的表面電阻率、電極裡側的表面電阻率皆較高，故為較差結果。

【0090】 (試驗例13、14、15：製造電極合劑膏)

如表6所示，將比較製作例1所製作之NMP膏或製作例5、9所製作之含有CNT的粉末5、9與NCM111、PVDF一起在NMP中使用行星型攪拌機混練，而製作電極合劑膏(固形份之含有量：約75重量%，固形份重量組成NCM111：CNT：分散劑：PVDF=97.0：1.0：0.25：1.75)。又，前述重量組成中之分散劑為源自由NMP膏或含有CNT的粉末者。

有關使用所得電極合劑膏製作之電極的表面電阻率，係以與上述相同方式測定電極表側及電極裡側並計算表/裡比率。其結果示於表6。

【0091】 [表6]

	電極活性物質	CNT 成分	分散劑	電極表側的表面電阻率 [Ω /sq]	電極裡側的表面電阻率 [Ω /sq]	表/裡的比	
試驗例 13	NCM111	NMP ペースト	BL-S	4.5E+02	5.8E+02	0.78	以往品
試驗例 14		粉末 5	BL-S	9.9E+02	1.2E+03	0.83	本發明
試驗例 15		粉末 9	BL-1	5.6E+02	7.0E+02	0.80	本發明

【0092】 由表6所示結果可知，相較於試驗例13之以往品，試驗例14、15的表/裡比皆較大，故為良好結果。

【0093】 (試驗例16、17、18：製造電極合劑膏)

如表7所示，將比較製作例1所製作之NMP膏或製作例5、9所製作之含有CNT的粉末5、9與LFP、PVDF一起在NMP中使用行星型攪拌機混練，而製作電極合劑膏（固形份之含有量：約75重量%，固形份重量組成LFP：CNT：分散劑：PVDF=97.0：1.0：0.25：1.75）。又，前述重量組成中之分散劑為源自由NMP膏或含有CNT的粉末者。

有關使用所得電極合劑膏製作之電極的表面電阻率，係以與上述相同方式測定電極表側及電極裡側並計算表/裡比率。其結果示於表7。

【0094】 [表7]

	電極活性物質	CNT 成分	分散劑	電極表側的表面電阻率 [Ω /sq]	電極裡側的表面電阻率 [Ω /sq]	表/裡的比	
試驗例 16	LFP	NMP ペースト	BL-S	5.8E+03	7.1E+03	0.82	以往品
試驗例 17		粉末5	BL-S	7.0E+03	7.8E+03	0.90	本發明
試驗例 18		粉末9	BL-1	6.5E+03	6.8E+03	0.96	本發明

【0095】 由表7所示結果可知，相較於試驗例16之以往品，試驗例17、18的表/裡比皆較大，故為良好結果。

【符號說明】

【0096】 無。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種含有電極用CNT的粉末，係含有：
碳奈米管（CNT）；以及

作為分散劑之具有縮醛構造之改質聚乙烯醇樹脂。

【請求項2】 如請求項1所述之含有電極用CNT的粉末，其中，該分散劑附著於該CNT表面。

【請求項3】 如請求項1或2所述之含有電極用CNT的粉末，其中，該CNT與該分散劑的含有量之重量比率（CNT：分散劑）為33：67~99：1。

【請求項4】 一種電極用複合體，含有如請求項1~3中任一項所述之含有電極用CNT的粉末及無機化合物，且該無機化合物為電極活性物質及/或固體電解質。

【請求項5】 一種電極合劑膏，含有如請求項1~3中任一項所述之含有電極用CNT的粉末、電極活性物質、黏合劑、及溶劑。

【請求項6】 一種蓄電裝置用電極，含有使用如請求項5所述之電極合劑膏所形成之電極合劑層。

【請求項7】 一種蓄電裝置，含有使用如請求項5所述之電極合劑膏所形成之電極合劑層。

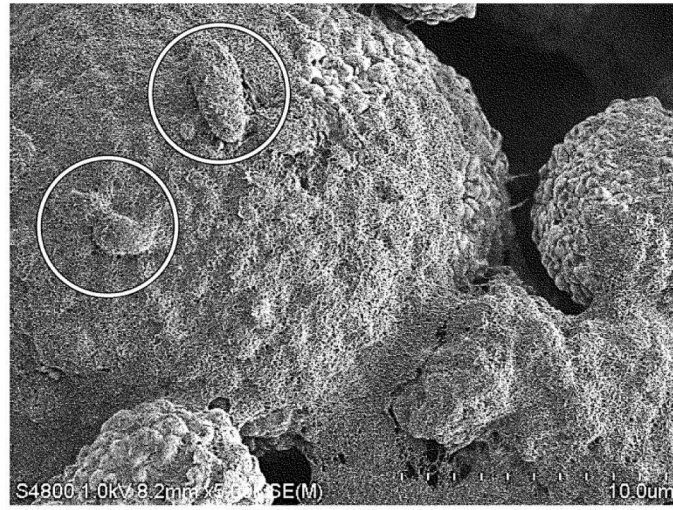
【請求項8】 一種含有電極用CNT的粉末的製造方法，用於製造如請求項1~3中任一項所述之含有電極用CNT的粉末，該製造方法包括：

混練CNT、分散劑、及溶劑而製作膏狀之混練物，接著，乾燥該混練物而獲得含有CNT的粉末。

【請求項9】 如請求項8所述之方法，其中，該溶劑為選自由醇系溶劑、胺系溶劑、醚系溶劑、二醇酯系溶劑、酮系溶劑及水所組成的群組之1種以上。

【發明圖式】

(a)



(b)

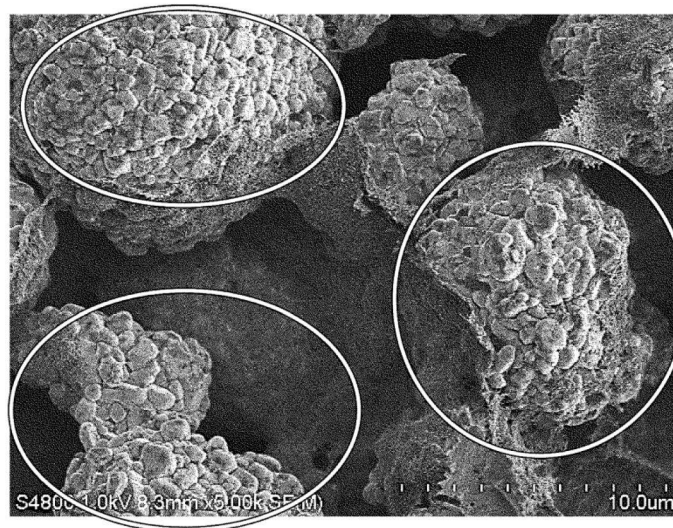
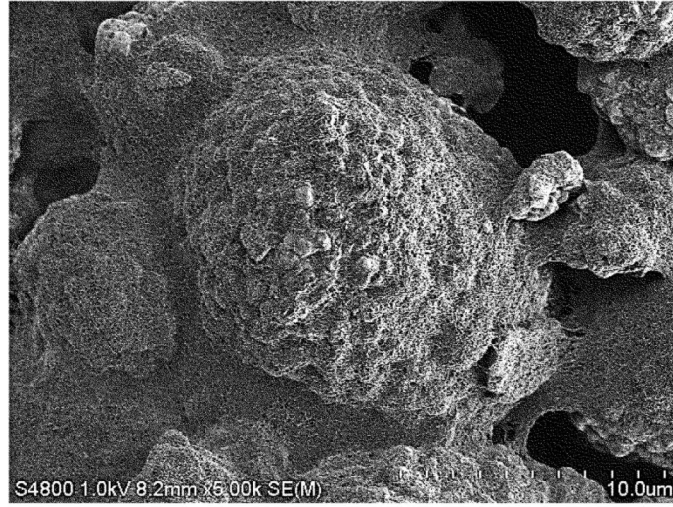


圖 1

(a)



(b)

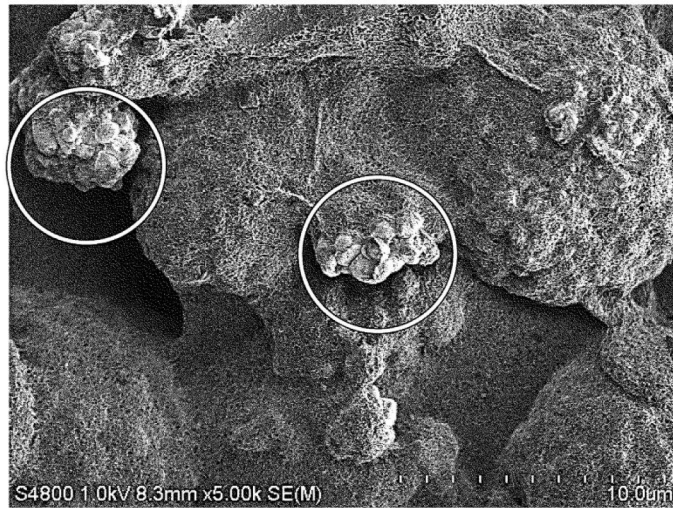


圖 2