

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7620693号
(P7620693)

(45)発行日 令和7年1月23日(2025.1.23)

(24)登録日 令和7年1月15日(2025.1.15)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 L	15/00 (2006.01)	C 0 8 L	15/00
C 0 8 K	3/22 (2006.01)	C 0 8 K	3/22
C 0 8 K	3/04 (2006.01)	C 0 8 K	3/04
H 0 1 M	4/04 (2006.01)	H 0 1 M	4/04 A
H 0 1 M	4/02 (2006.01)	H 0 1 M	4/02 A
請求項の数 8 (全34頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2023-221779(P2023-221779)	(73)特許権者	000222118
(22)出願日	令和5年12月27日(2023.12.27)		a r t i e n c e株式会社
審査請求日	令和6年7月9日(2024.7.9)		東京都中央区京橋二丁目2番1号
早期審査対象出願		(72)発明者	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
		(72)発明者	深川 聡一郎
			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	松元 洋
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 樹脂組成物、炭素材料分散組成物、合材スラリー、電極膜、二次電池、および車両

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルキレン構造単位とニトリル基含有構造単位を有する共重合体（X）、およびアルカリ金属を含有する樹脂組成物であって、

前記アルカリ金属の含有量が、50ppm以上10,000ppm未満であり、
共重合体（X）のZ平均分子量が、20,000以上250,000以下であり、
共重合体（X）のZ平均分子量（Mz）と、重量平均分子量（Mw）の比（Mz/Mw）が、1.63以上であり、

樹脂組成物を、N-メチル-2-ピロリドンにより、不揮発分含有率8質量%とした際の抵抗率が、5,000Ω・cm以上25,000Ω・cm以下であることを特徴とする、樹脂組成物。

【請求項2】

共重合体（X）のZ平均分子量が、20,000以上200,000以下であることを特徴とする、請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】

共重合体（X）のZ平均分子量（Mz）と、重量平均分子量（Mw）の比（Mz/Mw）が、2.0以下である、請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項4】

請求項1～3いずれか1項記載の樹脂組成物と、炭素材料を含む、炭素材料分散組成物。

【請求項5】

請求項 4 記載の炭素材料分散組成物と、活物質を含む、合材スラリー。

【請求項 6】

請求項 5 記載の合材スラリーを塗工してなる電極膜。

【請求項 7】

請求項 6 記載の電極膜を有する電極と電解質を備えた二次電池。

【請求項 8】

請求項 7 記載の二次電池を備えた車両。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、樹脂組成物、および炭素材料分散組成物に関する。さらに詳しくは、樹脂組成物と炭素材料を含む炭素材料分散組成物、炭素材料分散組成物と活物質を含む合材スラリー、それらを塗工してなる電極膜、電極膜を有する電極と電解質とを備えた二次電池、二次電池を備えた車両に関する。

【背景技術】

【0002】

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

20

【0003】

これらリチウムイオン二次電池に用いられる負極材料としては、リチウム (Li) に近い卑な電位で単位質量あたりの充放電容量の大きい、黒鉛に代表される炭素材料が用いられている。しかしながら、これらの電極材料は質量あたりの充放電容量が理論値に近いところまで使われており、電池としての質量あたりのエネルギー密度は限界に近づいている。従って、電極の利用率を上げるため、放電容量には寄与しない導電助剤やバインダーを減らす検討が進められている。

【0004】

導電助剤は、電極内部で導電パスを形成する役割を担っており、電極膜の膨張収縮により切断が生じにくいことが求められる。少量の導電助剤で導電パスを維持するためには、比表面積が大きい炭素材料、特にナノカーボンの 1 種である、カーボンナノチューブ (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材料は凝集力が強い

30

ため、合材スラリーや電極膜中に均一分散させることが難しいという問題あった。

【0005】

このような背景から、各種分散剤を用いて炭素材料分散組成物を作製し、炭素材料分散組成物を經由して合材スラリーを製造する方法が多く提案されている。

【0006】

例えば、特許文献 1 及び特許文献 2 では、ポリビニルピロリドンや水素化ニトリルゴムのポリマー系分散剤と共に塩基性化合物を加えることで、分散性を改善した炭素材料分散組成物が提案されている。しかしながら、これらの分散剤は、良好な分散状態の炭素材料分散組成物を製造することができる一方、電極膜形成の過程において、炭素材料の分散状態が不良となり、導電性が悪化する場合があった。

40

【0007】

また、特許文献 3 及び特許文献 4 では、所定のムーニー粘度 (ML₁₊₄、100) を有する水素化ニトリルゴムを含む電極用バインダー組成物を使用することで、合材スラリー中で炭素材料が良好に分散できることを提案されている。特許文献 5 では、重量平均分子量が 190,000 ~ 210,000 g/mol の水素化ニトリルゴムを含む分散剤組成物の使用が提案されている。しかしながら、これらの分散剤は、分散能が低く、比表面積が大きい炭素材料を高濃度分散することが困難であった。

【0008】

50

そこで、特許文献6では、特定の構造単位および分子量を有する共重合体を分散剤として用いることで、炭素材料を溶媒に良好に分散させ、かつ、合材スラリーを調整する際および電極膜を製造する際にも、良好な分散状態を維持できる技術を提案している。しかしながら、特定の構造を得るために、多量の塩基を添加する必要があり、分散剤の分子量低下やバインダー樹脂の劣化による電極強度の低下が問題となっている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】特開2014-181140号公報

【文献】韓国登録特許第10-1831562号

【文献】特許第6848862号公報

【文献】特許第6863278号公報

【文献】特表2022-536304号公報

【文献】特開2021-122751号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

そこで、本発明が解決しようとする課題は、良好な分散性と良好な電極特性とを両立できる樹脂組成物、および炭素材料分散組成物を提供することである。また、導電性および密着性が高い電極膜を得ることができる合材スラリー、さらに詳しくは、優れたレート特性およびサイクル特性を有する二次電池、該二次電池を有することで、安全性が高く、燃費が向上した車両を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した。本発明者らは、特定の構造を有する共重合体(X)と、アルカリ金属を50ppm以上10,000ppm未満含有し、樹脂組成物を、N-メチル-2-ピロリドンにより、不揮発分含有率8質量%とした際の抵抗率が特定の範囲にあることにより、上記課題が解決できることを見出した。

【0012】

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。

〔1〕アルキレン構造単位とニトリル基含有構造単位を有する共重合体(X)、およびアルカリ金属を含有する樹脂組成物であって、

前記アルカリ金属の含有量が、50ppm以上10,000ppm未満であり、

樹脂組成物を、N-メチル-2-ピロリドンにより、不揮発分含有率8質量%とした際の抵抗率が、5,000Ω・cm以上25,000Ω・cm以下であることを特徴とする、樹脂組成物。

〔2〕共重合体(X)のZ平均分子量が、20,000以上200,000以下であることを特徴とする、〔1〕記載の樹脂組成物。

〔3〕共重合体(X)のZ平均分子量(M_z)と、重量平均分子量(M_w)の比(M_z/M_w)が、2.0以下である、〔1〕または〔2〕記載の樹脂組成物。

〔4〕〔1〕～〔3〕いずれか記載の樹脂組成物と、炭素材料を含む、炭素材料分散組成物。

〔5〕〔4〕記載の炭素材料分散組成物と、活物質を含む、合材スラリー。

〔6〕〔5〕記載の合材スラリーを塗工してなる電極膜。

〔7〕〔6〕記載の電極膜を有する電極と電解質を備えた二次電池。

〔8〕〔7〕記載の二次電池を備えた車両。

【発明の効果】

【0013】

本発明の樹脂組成物は、炭素材料等の被分散物の分散性に優れ、この樹脂組成物を含有する炭素材料分散組成物を使用することにより、導電性および密着性に優れた電極膜が得

10

20

30

40

50

られる。また、レート特性およびサイクル特性に優れた二次電池が得られる。これにより、搭載する二次電池に高容量、高出力、高耐久性が求められる、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、電気自動車等の車両用途であっても、好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の樹脂組成物、炭素材料分散組成物、合材スラリー、電極膜、二次電池について詳しく説明するが、これに限定されない。なお、本明細書において特定する数値は、実施形態または実施例に開示した方法により求められる値である。

【0015】

また、本明細書において、「～」を用いて特定される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値の範囲として含むものとする。

【0016】

本明細書において、「N-メチル-2-ピロリドン」を「NMP」、「カーボンブラック」を「CB」、「カーボンナノチューブ」を「CNT」、「炭素材料分散組成物」を「分散組成物」と表記することがある。

また、不揮発分とは、溶媒を除いた固形分のことを指し、樹脂組成物を含有溶媒の沸点以上で加熱した時に揮発、または蒸発した後に残った残渣の含有量を測定することで求められる。

【0017】

なお、本発明の実施形態の樹脂組成物は、炭素材料および電極活物質が添加される前の状態のものを意味し、炭素材料分散組成物は、電極活物質が添加される前の状態のものを意味する。この点において、樹脂組成物、および炭素材料分散組成物は、電極活物質を含む合材スラリーと区別される。

また、これは、樹脂組成物に炭素材料および電極活物質が意図的に添加された状態を除く概念であり、樹脂組成物の不揮発分量を基準（100質量％）として炭素材料および電極活物質は1質量％以下、0.5質量％以下、または0.1質量％以下であればよく、あるいは0質量％であってよい。

また、これは、炭素材料分散組成物に電極活物質が意図的に添加された状態を除く概念であり、炭素材料分散組成物の不揮発分量を基準（100質量％）として電極活物質は1質量％以下、0.5質量％以下、または0.1質量％以下であればよく、あるいは0質量％であってよい。

本明細書中に出てくる各種成分は特に注釈しない限り、それぞれ独立に一種単独でも二種以上を混合して用いてもよい。

なお、本明細書において特定する数値は、実施形態または実施例に開示した方法により求められる値である。

【0018】

樹脂組成物

本実施形態の樹脂組成物は、少なくともアルキレン構造単位およびニトリル基含有構造単位を有する共重合体（X）とアルカリ金属を含有する。

また、前記アルカリ金属の含有量が50ppm以上10,000ppm未満であり、さらに、この樹脂組成物を、N-メチル-2-ピロリドンにより、不揮発分含有率8質量％とした際の抵抗率が5,000Ω・cm以上25,000Ω・cm以下である。

このような樹脂組成物であることにより、被分散物の分散性に優れ、安定性のよい分散組成物が得られる。

なかでも、被分散物が炭素材料の場合には、分散性および酸化耐性に優れた炭素材料分散組成物が得られ、導電性も優れることから、これを用いた二次電池は、レート特性および高温サイクル特性に優れるものとできる。

【0019】

被分散物としては、後述する炭素材料以外に、従来公知の無機顔料、有機顔料等いずれ

10

20

30

40

50

も用いることができるが、とくに炭素材料に対して有効に用いることができる。

【 0 0 2 0 】

無機顔料としては、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、タングステン、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末、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、およびカーボンナノチューブ、カーボンブラック、グラファイト等が挙げられる。

【 0 0 2 1 】

有機顔料としてはインキ等に使用される種々の顔料が挙げられる。このような顔料としては溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリノン顔料、イソインドリン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、ジオキサジン顔料、アントラキノン顔料、ジアンスラキノニル顔料、アンスラピリミジン顔料、アンサンスロン顔料、インダンスロン顔料、フラバンスロン顔料、ピランスロン顔料、ジケトピロロピロール顔料等が挙げられる。

10

【 0 0 2 2 】

本発明の樹脂組成物を、N - メチル - 2 - ピロリドンにより、不揮発分含有率 8 質量%とした際の抵抗率は、 $5,000\Omega\cdot\text{cm}$ 以上 $25,000\Omega\cdot\text{cm}$ 以下である。

このような樹脂組成物であることにより、良好な分散性と良好な電極特性とを両立できる。

20

なお、抵抗率の測定は、あらかじめ樹脂組成物の不揮発分を測定し、不揮発分含有率 8 質量%となるように N - メチル - 2 - ピロリドンを加えて、混合し、液抵抗測定用サンプルを調製することができる。

抵抗率は、実施例に記載の方法で測定することができる。

【 0 0 2 3 】

抵抗率は、被分散物の分散性と電極抵抗を両立させる観点から、好ましくは $5,000\Omega\cdot\text{cm}$ 以上 $20,000\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であり、より好ましくは $7,000\Omega\cdot\text{cm}$ 以上 $15,000\Omega\cdot\text{cm}$ 以下である。

樹脂組成物の抵抗率は、共重合体をアルカリ金属化合物等の塩基性化合物により変性すること、または共重合体にせん断応力を加えることなどにより、共重合体の分子量、分子量分布、イオン濃度等を制御することにより、調整することができる。

30

なお、本明細書における共重合体の変性とは、例えば共重合体が有する構造単位の一部が加水分解等により変性することだけでなく、共重合体の粘弾性や分子量の変化も含むものである。

【 0 0 2 4 】

本実施形態の樹脂組成物の初期粘度は、B型粘度計を用いて、 100rpm 、 25°C で測定した粘度が、 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $2,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $2,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。上記範囲内であれば、樹脂組成物の安定性により優れるものとする。

さらに、樹脂組成物中にアルカリ金属化合物を含有する場合には、アルカリ金属化合物の沈殿が抑制され、より安定性が優れる。

40

【 0 0 2 5 】

(共重合体 (X))

共重合体 (X) は、アルキレン構造単位とニトリル基含有構造単位を有する共重合体である。本共重合体は、その他構造単位を有していてもよい。

【 0 0 2 6 】

被分散物の分散性の観点から、共重合体 (X) $100\text{質量}\%$ を基準として、アルキレン構造単位およびニトリル基含有構造単位の合計の含有率は、 $50\text{質量}\%$ 以上 $100\text{質量}\%$ 以下であることが好ましく、 $80\text{質量}\%$ 以上がより好ましい。

共重合体 (X) が、変性された共重合体である場合には、被分散物の分散性の観点から

50

、共重合体（X）100質量%を基準として、アルキレン構造単位およびニトリル基含有構造単位の合計の含有率は、50質量%以上100質量%以下であることが好ましい。また、ニトリル基含有構造単位が加水分解により変性した場合には、合計の含有率は、50質量%以上97質量%以下であることが好ましく、80質量%以上95質量%以下がより好ましい。その他構造単位の含有率は、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下がさらに好ましい。

ニトリル基含有構造単位が変性された、アミド基含有構造単位を有する場合、アミド基含有構造単位の構造単位の含有率は、共重合体（X）100質量%を基準として、5質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることがより好ましい。アミド基含有構造単位の構造単位の含有率が大きくなると、電解液に共重合体が溶解した場合に、電解液の粘度が増大し、イオン電導度が大きく低下する可能性がある。

10

【0027】

共重合体（X）の変性は、アルカリ金属化合物等の塩基性化合物の添加量を調整することにより、組成は維持したまま、分子量、または粘弾性等の特性のみを制御することが好ましい。

【0028】

構造単位とは、単量体が重合後に重合体に組み込まれた状態であり、単量体を重合して形成される構造単位の含有率は、別に断らない限り、通常は、その重合体の重合に用いる全単量体に占める単量体の比率(仕込み比)と一致する。すなわち、全単量体の合計を基準とした各単量体の含有率を、各構造単位の含有率とする。

20

【0029】

共重合体（X）は、アルカリ金属化合物等の塩基性化合物の添加により、変性された共重合体であってもよい。変性により、共重合体のニトリル基含有構造単位に含まれるニトリル基が加水分解等により変性された場合、変性後の共重合体（X）が有するアルキレン構造単位およびニトリル基含有構造単位の含有率が上記範囲内であることが好ましい。

アルキレン構造単位およびニトリル基含有構造単位の含有率は、IR測定により算出することができる。例えば、ISO14558:2016記載の方法により、算出することができる。KBr錠剤法を用いず、ATR法により測定することもできる。上記方法を用いることで、共重合体（X）が塩基性化合物により変性された共重合体についても、構造単位やその含有量を特定できる。

30

【0030】

本実施形態の共重合体（X）の数平均分子量（ M_n ）は、70,000以下が好ましく、50,000以下がより好ましく、30,000以下がさらに好ましい。また、10,000以上であることが好ましい。

共重合体（X）の数平均分子量（ M_n ）が、上記範囲である場合、被分散物に共重合体の吸着が進みやすく、被分散物の溶媒への濡れが進みやすい。

【0031】

本実施形態の共重合体（X）の重量平均分子量（ M_w ）は、20,000以上180,000以下が好ましく、20,000以上150,000以下がより好ましく、20,000以上100,000以下がさらに好ましい。

40

【0032】

本実施形態の共重合体（X）のZ平均分子量（ M_z ）は、20,000以上250,000以下が好ましく、20,000以上200,000以下がより好ましく、25,000以上180,000以下がさらに好ましく、30,000以上100,000以下がとくに好ましい。

【0033】

共重合体（X）の重量平均分子量（ M_w ）およびZ平均分子量（ M_z ）が上記範囲である場合、樹脂組成物に炭素材料等の被分散物を含む際に、分散が進行しやすいばかりか、樹脂組成物の粘度が低くなる。さらにそれにより、樹脂組成物に含有する金属異物粒子をフィルターや磁石での除去効率が向上できる。

50

数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w)、Z 平均分子量 (M_z) は、ポリスチレン換算の値であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により測定できる。

【0034】

Z 平均分子量は、分子量の 2 乗を重みとして用いた加重平均であり、高分子量の影響を受けやすい値となる。共重合体 (X) は、分子量分布を有し、低分子量成分は、被分散物の濡れ性を向上させるものとして機能する。また、高分子量成分は、被分散物の粘度安定性や共重合体の酸化耐性や電解液溶解耐性などの電池特性を向上させるものとして機能する。

炭素材料等の被分散物を樹脂組成物に添加する前に、共重合体 (X) の Z 平均分子量を前記範囲内に制御することで、樹脂組成物の粘度が低くすることができ、かつ被分散物が濡れやすくなり、分散が進行しやすくなる。

10

また、後述する炭素材料分散組成物の粘度が低くなるため、ビーズミル等のメディアを用いた分散機を使用する場合、分散メディアがよく動く。分散メディアの運動エネルギーは分散メディアの質量と速さの二乗に比例するため、炭素材料分散組成物中の分散メディアを効率的に動かすことで、目的の分散度に調節できるばかりか、炭素材料分散組成物が均質化し、経時安定性および導電性に優れた炭素材料分散組成物が得られる。

【0035】

共重合体 (X) の Z 平均分子量 (M_z) は、共重合体 (X) の合成条件 (組成、配合量、触媒、反応温度、反応時間等)、共重合体の変性、または共重合体にせん断応力を加えることなどにより、制御することができる。せん断応力は例えば、ロールやニーダー等を用い、機械的なせん断応力を負荷することによって、Z 平均分子量を低下させることができる。

20

【0036】

本実施形態の共重合体 (X) の多分散指数 (M_w / M_n) は、2.2 以下が好ましく、2.0 以下がさらに好ましく、1.8 以下がより好ましい。また、1.2 以上が好ましい。

多分散指数 (M_w / M_n) が上記範囲である場合、共重合体 (X) が含有する低分子量成分の比率が適切であり、特に、炭素材料を分散する際に、被分散物の濡れが早く進むため、分散が進行しやすく、炭素材料のストラクチャーを維持したまま、炭素材料分散組成物を得ることができ、高い導電性および密着性を有する電極膜や二次電池が得られやすい。

30

【0037】

共重合体 (X) の重量平均分子量 (M_w) と、Z 平均分子量 (M_z) の比 (M_z / M_w) は、2.2 以下が好ましく、2.0 以下がより好ましく、1.9 以下がさらに好ましく、1.8 以下が特に好ましい。また、1.5 以上が好ましく、1.6 以上がより好ましい。

重量平均分子量 (M_w) と、Z 平均分子量 (M_z) の比 (M_z / M_w) が上記範囲である場合、共重合体 (X) が含有する高分子量成分の比率が適切であり、被分散物の分散安定性の良好な分散組成物が得られやすい。

【0038】

共重合体 (X) の数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w)、Z 平均分子量 (M_z) は、例えば、共重合体とアミド系極性溶媒を、高圧分散することで調節することができる。アミド系極性溶媒を含む樹脂組成物を高圧分散してもよい。

40

高圧分散としては、スギノマシン社製「スターバースト」等を用いることができる。

なかでも、数平均分子量 (M_n) は、アルカリ金属の存在下で、共重合体とアミド系極性溶媒を、高圧分散することで調製することが好ましい。

【0039】

[アルキレン構造単位]

アルキレン構造単位は、アルキレン構造を含む構造単位であり、好ましくはアルキレン構造のみからなる構造単位である。アルキレン構造は、直鎖状アルキレン構造又は分岐状アルキレン構造であることが好ましい。

ただし、ニトリル基を有する構造単位である場合は除く。

50

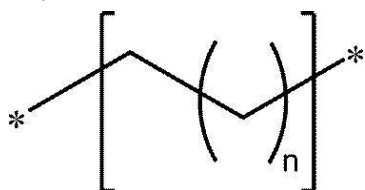
【 0 0 4 0 】

アルキレン構造単位は、下記一般式 (1 A) で表される構造単位を含むことが好ましい。

【 0 0 4 1 】

一般式 (1 A)

【 化 1 】



10

【 0 0 4 2 】

一般式 (1 A) 中、 n は、1 以上の整数を表す。 n は、2 以上の整数であることが好ましく、3 以上の整数であることがより好ましい。 n は、5 以下の整数であることが好ましく、4 以下の整数であることがより好ましい。特に、 n は、3 であることが好ましい。

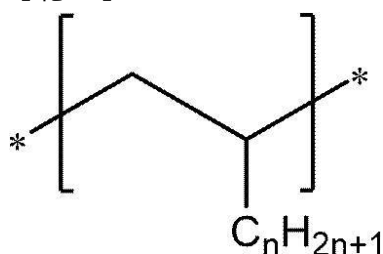
【 0 0 4 3 】

アルキレン構造単位は、下記一般式 (1 B) で表される構造単位を含むことが好ましい。

【 0 0 4 4 】

一般式 (1 B)

【 化 2 】



20

【 0 0 4 5 】

一般式 (1 B) 中、 n は、1 以上の整数を表す。 n は、4 以下の整数であることが好ましく、3 以下の整数であることがより好ましく、2 以下の整数であることが更に好ましい。特に、 n は、2 であることが好ましい。

30

【 0 0 4 6 】

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

【 0 0 4 7 】

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

40

【 0 0 4 8 】

なお、共役ジエン単量体単位は、炭素 - 炭素二重結合を 1 つ持つ単量体単位を少なくとも含む。例えば、共役ジエン単量体単位である 1, 3 - ブタジエン単量体単位は、*c i s* - 1, 4 構造を持つ単量体単位、*t r a n s* - 1, 4 構造を持つ単量体単位、及び 1, 2 構造を持つ単量体単位からなる群から選択される少なくとも 1 種の単量体単位を含み、2 種以上の単量体単位を含んでいてもよい。また、共役ジエン単量体単位は、炭素 - 炭素二重結合を持たない単量体単位であって、分岐点を含む単量体単位を更に含んでいてもよい

50

。本明細書において、「分岐点」とは分岐ポリマーにおける分岐点をいい、共役ジエン単量体単位が分岐点を含む単量体単位を含む場合、上記の調製した共重合体及び共重合体は分岐ポリマーである。

【 0 0 4 9 】

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

【 0 0 5 0 】

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

10

【 0 0 5 1 】

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

20

【 0 0 5 2 】

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

【 0 0 5 3 】

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

30

【 0 0 5 4 】

アルキレン構造単位は、直鎖状アルキレン構造を含む構造単位、及び、分岐状アルキレン構造を含む構造単位からなる群から選択される少なくとも 1 種を含むことが好ましく、直鎖状アルキレン構造のみからなる構造単位、及び、分岐状アルキレン構造のみからなる構造単位からなる群から選択される少なくとも 1 種を含むことがより好ましく、上記式 (1 A) で表される構造単位、及び、上記式 (1 B) で表される構造単位からなる群から選択される少なくとも 1 種を含むことが更に好ましい。

40

【 0 0 5 5 】

アルキレン構造単位の含有率は、アルキレン構造単位およびニトリル基含有構造単位の合計の含有率 1 0 0 質量 % を基準として、5 0 質量 % 以上 7 5 質量 % 以下であることが好ましく、5 5 質量 % 以上 7 0 質量 % 以下であることがより好ましく、5 5 質量 % 以上 6 5 質量 % 以下であることがさらに好ましい。アルキレン構造単位の含有率を上記範囲にすることで、被分散物への吸着性及び分散媒への親和性をコントロールすることができ、被分散物を分散媒中に安定に存在させることができる。また、共重合体の電解液への親和性もコントロールでき、電池内で共重合体が電解液に溶解して電解液の抵抗を増大させるなどの不具合を防ぐことができる。

【 0 0 5 6 】

50

〔ニトリル基含有構造単位〕

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

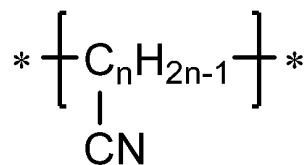
【００５７】

ニトリル基含有構造単位は、下記一般式（２Ａ）で表される構造単位を含むことが好ましい。

【００５８】

一般式（２Ａ）

【化３】



【００５９】

一般式（２Ａ）中、 n は、２以上の整数を表す。 n は、６以下の整数であることが好ましく、４以下の整数であることがより好ましく、３以下の整数であることが更に好ましい。特に、 n は、２であることが好ましい。

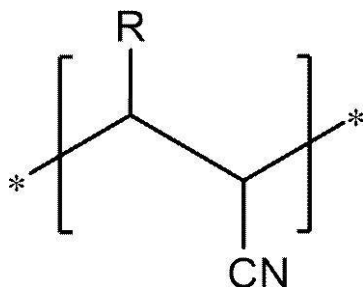
【００６０】

ニトリル基含有構造単位は、下記一般式（２Ｂ）で表される構造単位を含んでもよい。

【００６１】

一般式（２Ｂ）

【化４】



【００６２】

一般式（２Ｂ）中、 R は、メチル基を表す。

【００６３】

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

【 0 0 6 4 】

ニトリル基含有構造単位の含有率は、アルキレン構造単位およびニトリル基含有構造単位の合計の含有率 1 0 0 質量%を基準として、2 5 質量%以上 5 0 質量%以下であることが好ましく、3 0 質量%以上 4 5 質量%以下であることがより好ましく、3 5 質量%以上 4 5 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率を上記範囲にすることで、被分散物への吸着性及び分散媒への親和性をコントロールすることができ、被分散物を分散媒中に安定に存在させることができる。また、樹脂組成物の電解液への親和性もコントロールでき、電池内で樹脂組成物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。

【 0 0 6 5 】

[その他構造単位]

本発明の効果を妨げない範囲で必要に応じて、アルキレン構造単位およびニトリル基含有構造単位以外の構造単位を有してもよい。その他構造単位としては、アミド基含有構造単量、カルボキシル基含有構造単位等が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

(アルカリ金属)

本発明の樹脂組成物はアルカリ金属を含む。また、樹脂組成物中のアルカリ金属の含有量は、5 0 p p m以上 1 0 0 0 0 p p m未満である。

好ましくは 5 0 0 p p m以上 8 0 0 0 p p m以下であり、より好ましくは 2 0 0 0 p p m以上 5 0 0 0 p p m以下である。

アルカリ金属の含有量が上記範囲内であることで、炭素材料等の被分散物を分散した際に、非分散物への吸着性および分散媒への親和性が向上し、分散性が向上する。

さらに、樹脂組成物中のアルカリ金属量が上記範囲内であると、塩基性化合物としてアルカリ金属化合物を用いて変性したり、または共重合体にせん断応力を加えることにより、共重合体 (X) の分子量を適切な範囲に制御することが容易となり、被分散物の分散性を向上することができるという効果を有する。

【 0 0 6 7 】

アルカリ金属は、変性前の共重合体または共重合体 (X) を合成するために用いられる単量体、共重合体を変性するために用いられるアルカリ金属化合物、p H調整用などの添加剤として用いられるアルカリ金属化合物、または溶媒などが含有するアルカリ金属などにより樹脂組成物に含有される。

すなわち、樹脂組成物が含有するアルカリ金属は、意図的に添加したアルカリ金属化合物だけでなく、原料である単量体や、触媒、添加剤、溶媒等由来のアルカリ金属も含まれる。

【 0 0 6 8 】

アルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等の元素が挙げられる。

樹脂組成物中のアルカリ金属含有量は、I C P発光分光分析装置により、実施例に記載の方法で求めることができる。

【 0 0 6 9 】

(溶媒)

本実施形態の樹脂組成物は、溶媒を含むことが好ましい。溶媒としては共重合体を溶解できるものであればよいが、アミド系極性溶媒が好ましい。アミド系極性溶媒としては、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P)、N - エチル - 2 - ピロリドン (N E P)、N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、N , N - ジエチルアセトアミド、N - メチルカプロラクタムなどが挙げられる。この中でも、N - メチル - 2 - ピロリドンおよびN - エチル - 2 - ピロリドンからなる群から選択される少なくとも 1 種を含むことがより好ましい。

【 0 0 7 0 】

(樹脂組成物の製造方法)

本実施形態の樹脂組成物の製造方法としては、特に制限されず、どのような方法で製造した樹脂組成物であってもよい。

例えば、共役ジエン単量体及びニトリル基含有単量体を含有する単量体組成物を用いて重合反応により共重合体を調製し、前記共重合体が有する共役ジエン単量体単位に水素添加して、共重合体（X）を含む樹脂組成物を得る方法が挙げられる。また、アルキレン構造単位およびニトリル基含有構造単位を有する共重合体に対し、アルキル金属化合物等の塩基性化合物により変性したり、またはせん断応力を加えることにより、共重合体（X）を含む樹脂組成物としてもよい。

【0071】

さらに、アルカリ金属の含有量が、50ppm以上10,000ppm未満であり、かつ樹脂組成物を、N-メチル-2-ピロリドンにより、不揮発分含有率8質量%とした際の抵抗率が、5,000Ω・cm以上25,000Ω・cm以下とするための方法としては、本共重合体を製造するための、原料、または配合量等に加えて、下記の方法が挙げられる。

方法としては例えば、＜1＞アルカリ金属を含む共重合体に対して、粉碎機等を用いて、せん断応力を加える方法、＜2＞共重合体に対して、アルカリ金属またはアルカリ金属化合物を加えて変性共重合体とし、上述の粉碎機を用いてせん断応力を加える方法、＜3＞共重合体に対して、粉碎機等を用いてせん断応力を加えた後、アルカリ金属またはアルカリ金属化合物を加える方法などが挙げられる。

中でも、＜2＞または＜3＞の方法が好ましく、最大粒径150μm以下のアルカリ金属化合物、特に水酸化ナトリウムを使用することが好ましい。最大粒径150μm以下のアルカリ金属化合物の存在下において、共重合体にせん断応力を加えることで、微細に分散されたアルカリ金属化合物が吸湿し、共重合体と接触し、共重合体の加水分解反応を促進し、被分散物を分散するために適した構造、分子量および分子量分布を制御することができる。

【0072】

＜2＞または＜3＞において、共重合体の変性に用いられるアルカリ金属化合物としては例えば、アルカリ金属水酸化物またはアルコキシド等を用いることができる。好ましくは、アルカリ金属水酸化物である。

【0073】

すなわち、樹脂組成物の製造方法としては例えば、アルキレン構造単位およびニトリル基含有構造単位を有する共重合体に、アルカリ金属化合物を混合し、共重合体（X）とアルカリ金属を含有する樹脂組成物を製造する工程を備えることが好ましい。

【0074】

このとき、変性前の共重合体は、アルキレン構造単位およびニトリル基含有構造単位を有する共重合体に、アルカリ金属化合物を混合し、含有率50質量%以上75質量%以下のアルキレン構造単位、および含有率25質量%以上50質量%以下のニトリル基含有構造単位を有する共重合体であることが好ましい。

【0075】

上記要件を満たす樹脂組成物とするために、変性前の共重合体は、アミド系極性溶媒に、60～100の条件で溶解して用いることが好ましい。また、アルカリ金属化合物は、温度40～100の条件下で混合することが好ましく、60～80の条件下で混合することがより好ましい。

【0076】

アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属水酸化物、またはアルカリ金属のアルコキシド等が挙げられ、アルカリ金属水酸化物を用いることが好ましい。

アルカリ金属水酸化物としては例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が使用できる。粒径制御などの加工性および取り扱い性の観点から、被分散物の分散安定性に優れるため、水酸化ナトリウムが好ましい。

水酸化ナトリウムは吸湿性を有し、共重合体が有する構造単位の一部を加水分解等によ

10

20

30

40

50

り変性する際に、優れた効果を発揮することができる。

アルカリ金属のアルコキシドとしては例えば、ナトリウムエトキシド、ナトリウムブトキシド等が使用できる。

【 0 0 7 7 】

共重合体を変性するために用いられるアルカリ金属化合物は、最大粒径が $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。また、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましい。

アルカリ金属化合物の最大粒径が上記範囲である場合、樹脂組成物中のアルカリ金属化合物の沈殿が抑制され、樹脂組成物の安定性により優れる。樹脂組成物中のアルカリ金属化合物の沈降速度は、ストークスの式より見積もることができ、樹脂組成物の粘度と、アルカリ金属化合物の密度や粒径が、被分散物の分散安定性を制御する上で重要となる。アルカリ金属化合物の最大粒径は、例えば、既知の目開きのフィルターを濾過することにより算出することができる。

10

【 0 0 7 8 】

アルカリ金属化合物の粒径は、乾式および/または湿式にて、従来公知の粉碎機を用い粉碎処理を行い、制御することが好ましい。粉碎処理には、従来公知の粉碎機を用いることができる。

アルカリ金属化合物の最大粒径を上記範囲とすることにより、共重合体 (X) を構成する構造単位の組成や構造だけでなく、変性にともなう共重合体 (X) の分子量等の変化を適切に制御することができる。このような、共重合体 (X) の分子量および分子量分布の制御により、被分散物を分散した際に、より低粘度の分散組成物とすることができる。

20

アルカリ金属化合物の最大粒径が大きい場合、樹脂組成物中でアルカリ金属化合物が沈殿し、共重合体の分子量を制御できないばかりか、後述の炭素材料分散組成物や合材スラリーの経時安定性が低下する場合がある。

【 0 0 7 9 】

粉碎機とは圧縮力、衝撃力、せん断力や摩擦力などの力を試料に加えて試料を微細化する装置である。粒径を制御するための装置としては乳鉢、ピンミル、ハンマーミル、パルペライザー、アトライター、ジェットミル、カッターミル、ボールミル、ビーズミル、コロイドミル、コニカルミル、ディスクミル、エッジミル、ワンダークラッシャー、振動ミル、超音波ホモジナイザー、ハイシェアミキサー等の粉碎機を使用することができる。

30

【 0 0 8 0 】

炭素材料分散組成物

本実施形態の炭素材料分散組成物は、少なくとも炭素材料と、本実施形態の樹脂組成物とを含む。また、溶媒を含むことが好ましい。炭素材料分散組成物に溶媒を含むことで、分散状態が良好な炭素材料分散組成物が得られやすい。

【 0 0 8 1 】

(炭素材料)

炭素材料としては、アセチレンブラック、ファーネスブラック、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など各種のカーボンブラックを用いることができる。また、酸化処理されたカーボンブラック、黒鉛化処理されたカーボンブラック、メソフェーズカーボンブラック；ソフトカーボン、ハードカーボンといった、アモルファス系炭素質材料；繊維状炭素であるカーボンナノチューブ又はカーボンナノファイバー、気相成長炭素繊維といった炭素繊維なども使用できる。中でも、カーボンブラック及び炭素繊維からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、特に、カーボンナノチューブを含むことが好ましい。

40

【 0 0 8 2 】

炭素材料の炭素純度は、炭素材料の質量を基準として（炭素材料の質量を100質量%として）、95質量%以上が好ましく、97質量%以上がより好ましい。

【 0 0 8 3 】

カーボンナノチューブは、平面的なグラファイトが円筒状に巻かれた構造を有しており

50

、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。なかでも、多層カーボンナノチューブを含むことが好ましい。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し、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。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。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を炭素材料として用いることもできる。

【0084】

カーボンナノチューブの平均外径は、1 nm以上25 nm以下であることが好ましく、3 nm以上20 nm以下であることがより好ましく、4 nm以上15 nm以下であることがさらに好ましい。平均外径が、上記範囲内である場合、電極内で良好な導電ネットワークを形成しやすく、充放電時に、二次電池内部の活物質が均質に利用されるため、活物質の劣化が抑制され、二次電池のサイクル特性がより向上する。

10

【0085】

カーボンナノチューブのBET比表面積は、100 m²/g以上1000 m²/g以下であることが好ましく、200 m²/g以上700 m²/g以下であることがより好ましい。BET比表面積が上記範囲である場合、少量で効率的な導電ネットワークを形成することができ、電極中の導電材量を低減することができる。それにより、活物質やバインダー樹脂を増量する等の電池設計の自由度が高くなる。さらには、合材スラリー作製時、活物質とカーボンナノチューブの複合化が進みやすくなるため、活物質表面にカーボンナノチューブが被覆された均質な導電ネットワークを有する電極膜が得られやすく、電解液と活物質の界面での電解液分解反応を抑制し、電池のサイクル特性を向上することができる。

20

BET比表面積は、JIS Z 8830記載のBET法により、測定することができる。

【0086】

カーボンナノチューブのG/D比(G-bandとD-bandのピーク比)は、ラマンスペクトルにおいて1560 cm⁻¹~1600 cm⁻¹の範囲内での最大ピーク強度をG、1310 cm⁻¹~1350 cm⁻¹の範囲内での最大ピーク強度をDとした際に、G/D比が、0.5~1.0であることが好ましく、0.7~4.5であることがより好ましい。

カーボンナノチューブのG/D比が上記範囲内である場合、カーボンナノチューブ同士の接触抵抗が小さくなり、良好な導電性が得られやすいと考えられる。また、多層カーボンナノチューブ表面の官能基量が適切であり、溶媒との親和性が良好で、分散性がより良好となるためと推察される。

30

【0087】

カーボンナノチューブの体積抵抗率は、1.0×10⁻² Ω・cm~3.0×10⁻² Ω・cmであることが好ましく、1.0×10⁻² Ω・cm~2.0×10⁻² Ω・cmであることがより好ましい。

カーボンナノチューブの体積抵抗率は粉体抵抗率測定装置((株)三菱化学アナリティック社製:ロレスターGP粉体抵抗率測定システムMCP-PD-51))を用いて測定することができる。体積抵抗率が上記範囲内である場合、電極膜の導電性が良好となりやすく、優れたレート特性およびサイクル特性を有する二次電池が得られやすい。

40

【0088】

カーボンナノチューブは、電磁石を用い、磁力により金属異物粒子を除去したものであることが好ましい。例えば、カーボンナノチューブの粉碎工程や充填工程に、電磁石を設定して、カーボンナノチューブを通過させることにより、金属異物粒子を除去しておくことが好ましい。

カーボンナノチューブの炭素純度は、高いほど好ましく、カーボンナノチューブ100質量%中、98.0質量%以上であることが好ましく、99.5質量%以上がより好ましく、99.8質量%以上がさらに好ましく、99.9質量%以上が特に好ましい。

すなわち、金属異物粒子の含有率は、少ないほど好ましく、カーボンナノチューブ100質量%中、2.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下がより好ましく

50

、0.2質量%以下がさらに好ましく、0.1質量%以下が特に好ましい。

金属触媒を核としない製法で作られたカーボンナノチューブ、または従来公知の酸処理等の純化処理方法で得られたカーボンナノチューブにより、金属異物粒子の含有率を、カーボンナノチューブ100質量%に対して0.5質量%以下とすることで、カーボンナノチューブ分散組成物に含まれる金属異物粒子の含有量を低減でき、二次電池の諸特性を向上させることができる。

カーボンナノチューブの炭素純度は、ICP発光分光分析装置により、実施例に記載の方法で求めることができる。

【0089】

溶媒は、本実施形態の樹脂組成物と混和するものであれば特に限定されないが、樹脂組成物を溶解できることが好ましく、高誘電率溶媒であることがさらに好ましく、高誘電率溶媒のいずれか1種からなる溶媒、または2種以上からなる混合溶媒を含むことが好ましい。また、高誘電率溶媒に、その他の溶媒を1種または2種以上混合して用いてもよい。

【0090】

高誘電率溶媒としては、アミド系(N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、N-エチル-2-ピロリドン(NEP)、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチルカプロラクタムなど)、複素環系(シクロヘキシルピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、γ-ブチロラクトンなど)、スルホキシド系(ジメチルスルホキシドなど)、スルホン系(ヘキサメチルホスホロトリアミド、スルホランなど)、低級ケトン系(アセトン、メチルエチルケトンなど)、カーボネート系(ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート)、その他、テトラヒドロフラン、尿素、アセトニトリルなどを使用することができる。分散媒としては、アミド系極性溶媒を含むことが好ましく、N-メチル-2-ピロリドンおよびN-エチル-2-ピロリドンからなる群から選択される少なくとも1種を含むことがより好ましい。高誘電率溶媒の比誘電率は、溶剤ハンドブック等に記載の数値とすることができ、20において2.5以上であることが好ましい。溶媒を高誘電率溶媒とすることで、本実施形態の樹脂組成物に含有するニトリル基と、炭素材料と、溶媒との相互作用を高めることができる。

【0091】

溶媒に含有する水分は、100ppm以上1500ppm以下が好ましく、100ppm以上1000ppm以下がより好ましい。上記範囲である場合、本実施形態の樹脂組成物に含まれるアルカリ金属が、炭素材料分散組成物中で、溶解し、炭素材料分散組成物の分散安定性が良好となりやすい。

【0092】

本実施形態の溶媒の含有率は、炭素材料分散組成物の質量を基準(炭素材料分散組成物の質量を100質量%として)、90質量%~99質量%が好ましく、92質量%~98質量%がより好ましい。上記範囲内である場合、流動性のある炭素材料分散組成物が得られやすく、分散安定性に優れた炭素材料分散組成物が得られやすい。分散安定性に優れた炭素材料分散組成物を使用することで、安定した導電性を有する電極膜が得られ、二次電池の品質が安定しやすい。

【0093】

本実施形態の炭素材料分散組成物を得るには、炭素材料を溶媒中に分散させる処理を行うことが好ましい。かかる処理を行うために使用される分散装置は特に限定されない。

【0094】

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、ディスパー、ホモミキサー、プラネタリーミキサー等のミキサー類、ホモジナイザー(BRANSON社製Advanced Digital Sonifier(登録商標))、MODEL 450DA、エム・テクニク社製「クレアミックス」、PRIMIX社「フィルミックス」等、シルバーソン社製「アブラミックス」等)類、ペイントコンディ

10

20

30

40

50

ショナー（レッドデビル社製）、コロイドミル（PUC社製「PUCコロイドミル」、IKA社製「コロイドミルMK」）類、コーンミル（IKA社製「コーンミルMKO」等）、ボールミル、サンドミル（シンマルエンタープライゼス社製「ダイノミル」等）、アトライター、パールミル（アイリッヒ社製「DCPミル」等）、コボールミル等のメディア型分散機、高圧ホモジナイザー（ジーナス社製「ジーナスPY」、スギノマシン社製「スターバースト」、ナノマイザー社製「ナノマイザー」等）、エム・テクニク社製「クリアSS-5」、奈良機械社製「MICROS」等のメディアレス分散機、その他ロールミル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0095】

炭素材料分散組成物に含まれる炭素材料の含有量は、炭素材料分散組成物の質量を基準として（炭素材料分散組成物の質量を100質量%として）1質量%以上20質量%以下が好ましく、2質量%以上15質量%以下がより好ましく、3質量%以上10質量%以下がさらに好ましい。

10

【0096】

炭素材料分散組成物に含まれる分散剤の含有量は、炭素材料の質量を基準として（炭素材料の質量を100質量%として）、5質量%以上100質量%以下が好ましく、10質量%以上75質量%以下がより好ましく、20質量%以上50質量%以下がさらに好ましい。分散剤量が、上記範囲内である場合、炭素材料分散組成物中の炭素材料の分散安定性が良好となりやすい。また、二次電池用の電極の剥離強度が良好となる。

【0097】

20

炭素材料分散組成物は、水分が100ppm~1500ppmであることが好ましく、200ppm~1000ppmであることが好ましい。炭素材料分散組成物の水分が上記範囲である場合、後述の合材スラリーのゲル化が抑制され、安定した品質の合材スラリーおよび電極膜が得られやすい。

【0098】

本実施形態の炭素材料分散組成物の初期粘度は、B型粘度計を用いて、25、100rpmで測定した粘度が、100mPa・s以上2,000mPa・s以下であることが好ましく、200mPa・s以上1,000mPa・s以下であることがより好ましい。炭素材料分散組成物の初期粘度が上記範囲である場合、炭素材料分散組成物に含まれる炭素材料の分散状態が適切であり、導電ネットワークを形成しやすいことが考えられる。

30

【0099】

本実施形態の炭素材料分散組成物の60条件下の1週間保管後の粘度は、25に冷却後、B型粘度計により25、ローター回転速度100rpmで測定した粘度が、500mPa・s以上6,000mPa・s以下であることが好ましく、500mPa・s以上3,000mPa・s以下であることがより好ましく、500mPa・s以上2000mPa・s以下であることがさらに好ましい。

【0100】

粘度が上記範囲内の炭素材料分散組成物は、炭素材料、樹脂組成物、溶媒の組成比率や分散プロセスが適切であり、分散安定性が良好であると考えられる。炭素材料分散組成物に含まれる樹脂組成物の炭素材料表面への吸着反応は、吸熱反応であるため、高温条件下で保管した後の炭素材料分散組成物の粘度評価を行うことで、分散安定性に優れた炭素材料分散組成物を得るために、必要十分な樹脂組成物量を判断することができる。

40

【0101】

本実施形態の炭素材料分散組成物は、金属異物をフィルターや磁石により、除去したものをを用いることが好ましい。

【0102】

[金属異物粒子を除去する工程]

金属異物粒子を除去する方法は特に制限されないが、フィルターにより濾別する濾別工程、および電磁石による磁選処理などの磁選工程等が挙げられる。

濾別工程および磁選工程を備えることが好ましく、磁選工程により、炭素材料に含有す

50

る金属異物粒子を除去することができ、濾別工程により、磁石により除去できない、金属異物粒子を回収することができるためである。

また、濾別工程後に、磁選工程を行うことがより好ましい。炭素材料分散組成物の出荷前の最後に濾別工程を行うことで、配管等からの金属異物粒子も除去することができる。

【0103】

(磁選工程)

磁選工程により、磁力を用いて金属異物粒子を除去する方法としては、従来公知の様々なものが使用できる。例えば、炭素材料分散組成物の製造工程時に、電磁石を設定して、炭素材料分散組成物を通過させることにより、金属異物粒子を除去する方法が好ましい。

【0104】

電磁石の磁束密度は、5,000 Gauss以上20,000 Gauss以下のものが好ましく、10,000 Gauss以上20,000 Gauss以下のものであることがより好ましい。上記範囲の電磁石を使用することで、炭素材料が含有する金属異物粒子を除去できるばかりか、製造工程で発生した金属異物粒子も除去することができる。

【0105】

具体的には、例えば、日本マグネティクス社製のCS-150HHH、CS-250HHH、CS-300HHH、日本エリーズマグネチックス社製のDVF-50-6、DVF-50-9、DVF-50-12、大宝マグネチック(株)社製のEMF-100S、EMF-150S、EMF-250S、EMF-300Sなどを使用することができる。

【0106】

炭素材料分散組成物が、電磁石に接触する際の流速は、1 L/min.以上300 L/min.以下であることが好ましく、30 L/min.以上200 L/min.以下が好ましい。

【0107】

炭素材料分散組成物が、電磁石を通過する回数は3回以上が好ましい。通過する回数が少ない場合は、金属異物粒子を除去できない可能性がある。循環式にて電磁石を通過させる場合は、製造工程で使用するタンク内の均一性を考えて、より多くの回数を通過させることが好ましい。

【0108】

(濾別工程)

金属異物粒子を濾別するためのフィルターとしては、メンブレンフィルターのようなサーフェスフィルターであっても、デプスフィルターであってもよいが、デプスフィルターがより好ましい。金属異物粒子は球状ではなく、配向性を有するものが多いため、デプスフィルターを使用することにより、効率的に炭素材料分散組成物の金属異物粒子を除去できる。

【0109】

デプスフィルターは、サーフェスフィルター(流体中の粒子状物質を主にフィルター表面で捕捉するフィルター)と異なり、流体中の粒子状物質を主に濾材内部で捕捉するフィルターであり、粒子保持性能が高く目詰まりしにくいという特徴を有する。デプスフィルターを用いることで、炭素材料分散組成物中の金属異物粒子をより選択的に除去することができる。

【0110】

デプスフィルターとしては、例えば、3M(TM)PP製不織布デプスカートリッジNT-Tシリーズが使用できる。

【0111】

フィルターの濾過精度は5 μ m以上50 μ m以下であることが好ましく、10 μ m以上40 μ m以下であることが好ましい。炭素材料分散組成物中の金属異物粒子除去率を上げるため、フィルター孔径が小さいものを使用した場合、炭素材料の目詰まりにより、金属異物粒子の除去効率が低下してしまう可能性がある。一方、上記範囲のフィルター濾過をした炭素材料分散組成物はフィルターを用いた際、金属異物粒子の除去効率が高いので、

10

20

30

40

50

金属異物粒子が少ない炭素材料分散組成物が得られやすい。

【0112】

合材スラリー

本実施形態の合材スラリーは、炭素材料分散組成物と、活物質を含む。すなわち、少なくとも本発明の樹脂組成物と、炭素材料と、活物質を含み、さらにバインダー樹脂を含むことが好ましい。

【0113】

バインダー樹脂とは、炭素材料の物質間を結着するために用いられる樹脂である。バインダー樹脂としては、特に制限はないが、例えば、フッ素樹脂、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；カルボキシメチルセルロースのようなセルロース樹脂；スチレンブタジエンゴムのようなゴム類；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。

なかでも、バインダー樹脂として、フッ素樹脂を用いることが、電気化学的な酸化還元耐性の観点から好ましい。

【0114】

本実施形態のフッ素樹脂としては、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が好ましい。

【0115】

フッ素樹脂の重量平均分子量は、10,000以上2,000,000以下が好ましく、100,000以上1,000,000以下がより好ましく、200,000以上1,000,000以下が特に好ましい。

【0116】

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。

【0117】

正極活物質としては、特に限定はされないが、リチウムイオンや、ナトリウムイオンを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、金属硫化物等の金属化合物、および導電性高分子等を使用することができる。例えば、Fe、Co、Ni、Mn等の遷移金属の酸化物、リチウムやナトリウムとの複合酸化物、遷移金属硫化物等の無機化合物、ポリアニオン化合物、プルシアンブルー類等が挙げられる。具体的には、MnO、V₂O₅、V₆O₁₃、TiO₂等の遷移金属酸化物粉末、層状構造のニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、スピネル構造のマンガン酸リチウムなどのリチウムと遷移金属との複合酸化物粉末、オリビン構造のリン酸化合物であるリン酸鉄リチウム系材料、TiS₂、FeSなどの遷移金属硫化物粉末、層状構造の鉄酸ナトリウム、マンガン酸ナトリウム、クロム酸ナトリウム、ニッケル酸ナトリウム、オリビン構造のリン酸化合物であるリン酸鉄ナトリウム系材料等が挙げられる。また、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子を使用することもできる。また、上記の無機化合物や有機化合物を混合して用いてもよい。

【0118】

正極活物質は、Al、Fe、Co、Ni、Mn等の遷移金属を含むリチウムとの複合酸化物であることが好ましく、Al、Co、Ni、Mnのうちいずれかを含むリチウムとの複合酸化物であることがより好ましく、Ni、および/または、Mnを含むリチウムとの複合酸化物であることが特に好ましい。これらの活物質を用いたとき、特に良好な効果を

10

20

30

40

50

得ることができる。

【0119】

負極活物質としては、リチウムやナトリウムイオンをドーピングまたはインターカレーション可能なものであれば特に限定されない。例えば、金属Li、その合金であるスズ合金、シリコン合金、鉛合金等の合金系、 LiXFe_2O_3 、 LiXFe_3O_4 、 LiXWO_2 （ x は $0 < x < 1$ の数である。）、チタン酸リチウム、バナジウム酸リチウム、ケイ素酸リチウム等の金属酸化物系、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン等の導電性高分子系、ソフトカーボンやハードカーボンといった、アモルファス系炭素質材料や、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、カーボンブラック、メソフェーズカーボンブラック、樹脂焼成炭素材料、気層成長炭素繊維、炭素繊維などの炭素系材料が挙げられる。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

【0120】

活物質のBET比表面積は $0.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものが好ましく、 $0.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものがより好ましく、 $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものがさらに好ましい。

【0121】

活物質の平均粒子径は $0.05\text{ }\mu\text{m}$ ～ $100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、さらに好ましくは、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ～ $50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内である。本明細書でいう活物質の平均粒子径とは、活物質を電子顕微鏡で測定した粒子径の平均値である。

20

【0122】

本実施形態の合材スラリーを得るには、炭素材料分散組成物に活物質を加えた後、分散させる処理を行うことが好ましい。かかる処理を行うために使用される分散装置は特に限定されない。合材スラリーは前記炭素材料分散組成物で説明した分散装置を用いて、合材スラリーを得ることができる。

【0123】

合材スラリー中の活物質の含有率は、合材スラリー100質量%を基準として、20質量%～85質量%であることが好ましく、40質量%～85質量%であることが特に好ましい。

【0124】

合材スラリー中の炭素材料の含有率は、活物質100質量%を基準として、0.05質量%～10質量%であることが好ましく、0.1質量%～5質量%であることが好ましく、0.1質量%～3質量%であることが好ましい。

30

【0125】

合材スラリー中のバインダー樹脂の含有率は、活物質100質量%を基準として、0.5質量%～20質量%であることが好ましく、1質量%～10質量%であることがさらに好ましく、1質量%～5質量%であることが特に好ましい。

【0126】

合材スラリーの固形分濃度は、合材スラリー100質量%を基準として、30質量%～90質量%であることが好ましく、40質量%～85質量%であることが好ましい。

40

【0127】

合材スラリー中の水分量は500ppm以下であることが好ましく、300ppm以下であることがさらに好ましく、100ppm以下であることが特に好ましい。

【0128】

電極

本実施形態の電極膜は、集電体と、合材スラリーから形成してなる電極膜とを備える。電極膜は、合材スラリーの塗工膜である。例えば、集電体上に合材スラリーを塗工乾燥することで、電極合材層を形成した塗工膜である。

【0129】

本実施形態の電極膜に使用する集電体の材質や形状は特に限定されず、各種二次電池に

50

あったものを適宜選択することができる。例えば、集電体の材質としては、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、又はステンレス等の金属や合金が挙げられる。また、形状としては、一般的には平板上の箔が用いられるが、表面を粗面化したものや、穴あき箔状のもの、及びメッシュ状の集電体も使用できる。

【0130】

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

10

【0131】

また、塗工後に平版プレスやカレンダーロール等による圧延処理を行っても良い。電極合材層の厚みは、一般的には $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0132】

二次電池

本実施形態の二次電池は、本発明の電極膜を有する電極と電解質とを備える。本実施形態の樹脂組成物を用いた炭素材料分散組成物は、二次電池電極内の良好な導電ネットワークを形成するためレート特性に優れ、充放電時に、活物質が均質に利用されるため、活物質の劣化が進みにくい。さらには、充放電時の過充電および過放電が抑制される。そのため、電解液分解や金属析出による電池特性の劣化が起きにくく、サイクル特性に優れている。

20

【0133】

正極としては、集電体上に正極活物質を含む合材スラリーを塗工乾燥して電極膜を作製したものを使用することができる。

【0134】

負極としては、集電体上負極活物質を含む合材スラリーを塗工乾燥して電極膜を作製したものを使用することができる。

【0135】

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、これらに限定されず、ナトリウム塩を含むものも使用できる。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

【0136】

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 γ -オクタノイックラクトン等のラクトン類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、1,2-メトキシエタン、1,2-エトキシエタン、及び1,2-ジブトキシエタン等のグラ임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良いが、2種以上を混合して使用しても良い。

40

【0137】

本実施形態の二次電池には、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

50

は、例えば、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリアミド不織布及びこれらに親水性処理を施したものが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

【0138】

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から構成され、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。

【0139】

本実施形態の二次電池の用途は特に制限されず、具体的には、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラ等の民生用機器の電源用、病院、工場、ビル等の非常用電源、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、電気自動車、アシスト自転車、鉄道用車両等の車両用などに用いることができる。二次電池は、例えば車両の動力の回生エネルギーを回収するものである。

10

【0140】

なかでも、高い充放電性能を有し、サイクル特性に優れる二次電池であることから、車両に好適に用いることができ、安全性が高く、燃費向上も期待できる車両が得られる。さらに、大電流での充放電が望まれる車両用途である場合にも優れた効果を発揮できる。

【0141】

本実施形態の車両における二次電池の搭載位置は、特に限定されない。例えば、二次電池を自動車に搭載する場合、二次電池は、車両のエンジンルーム、車体後方又は座席の下に搭載することができる。

20

【実施例】

【0142】

以下に実施例を挙げて、本発明をさら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。また、表中の配合量は、質量部である。尚、表中の空欄は配合していないことを表す。

【0143】

実施例および比較例において使用した材料を下記に示す。

・水素化ニトリルブタジエンゴム (Zannan Scitech製、液状水素化ニトリルブタジエンゴム、数平均分子量20,000、重量平均分子量35,000、Z平均分子量60,000、アルキレン構造単位66質量%、ニトリル基含有構造単位の含有量34質量%)、以下、HNBR1とする。

30

・水素化ニトリルブタジエンゴム (Zannan Scitech製、ZN35052、ムーニー粘度20、数平均分子量48000、重量平均分子量110,000、Z平均分子量210,000、アルキレン構造単位66質量%、ニトリル基含有構造単位の含有量34質量%)、以下、HNBR2とする。

・水素化ニトリルブタジエンゴム (Zannan Scitech製、ZN35053、ムーニー粘度35、数平均分子量53000、重量平均分子量133,000、Z平均分子量270,000、アルキレン構造単位64質量%、ニトリル基含有構造単位の含有量36質量%)、以下、HNBR3とする。

40

・水素化ニトリルブタジエンゴム (Zannan Scitech製、ZN35056、ムーニー粘度65、数平均分子量75000、重量平均分子量183,000、Z平均分子量364,000、アルキレン構造単位64質量%、ニトリル基含有構造単位の含有量36質量%)、以下、HNBR4とする。

・水素化ニトリルブタジエンゴム (ARLANXEO製、Therban(R)3406、ムーニー粘度63、数平均分子量78000、重量平均分子量209,000、Z平均分子量434,000、アルキレン構造単位66質量%、ニトリル基含有構造単位の含有量34質量%)、以下、HNBR5とする。

・カーボンナノチューブ (JEIO製、JENOTUBE6A、平均外径6nm、BET比表面積650m²/g) 以下、CNT1とする。

50

・カーボンナノチューブ（ＪＥＩＯ製、ＪＥＮＯＴＵＢＥ１０Ｂ、平均外径１０ｎｍ、ＢＥＴ比表面積２３０ｍ^２／ｇ）以下、ＣＮＴ２とする。

・ＨＳ－１００：デンカブラックＨＳ－１００（デンカ社製、アセチレンブラック、平均一次粒子径４８ｎｍ、ＢＥＴ比表面積３９ｍ^２／ｇ）以下、ＣＢ１とする。

【０１４４】

各実施例および比較例において使用した材料の物性測定方法は、以下の通りである。

【０１４５】

<比表面積>

カーボンナノチューブ、カーボンブラックのＢＥＴ比表面積は、ＪＩＳＺ ８８３０に準拠し、窒素吸着測定によるＢＥＴ法により、測定することができる。

10

【０１４６】

<平均外径>

カーボンナノチューブの平均外径は、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し、次いで、得られた観測写真において、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ことで算出できる。また、カーボンブラックの平均一次粒子径は、まず透過型電子顕微鏡によって、カーボンブラックを観測するとともに撮像し、観測写真において、任意の１００個の球状様カーボンブラック一次粒子を選び、それぞれの外径を計測することで算出できる。

【０１４７】

<ムーニー粘度>

20

水素化ニトリルブタジエンゴムのムーニー粘度は、日本工業規格ＪＩＳ Ｋ６３００－１に準拠して温度１００℃でＬ形ローターを使用してムーニー粘度（ＭＬ１＋４、１００）を測定した。

【０１４８】

<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）ＨＳ－１００、デンカ製）０．５質量部と、ＭＡＣ５００ＬＣ（カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 サンローズ特殊タイプ ＭＡＣ５００Ｌ、日本製紙社製、不揮発分１００％）１質量部と、水９８．４質量部とを加えた後、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、２０００ｒｐｍで３０秒間攪拌した。さらに活物質として人造黒鉛（日本黒鉛工業製、ＣＧＢ－２０）９２質量部、シリコン酸化物（大阪チタニウムテクノロジー社製、ＳＩＬＩＣＯＮ ＭＯＮＯＯＸＩＤＥ ＳｉＯ_２ １．３μｍ、不揮発分１００％）５質量部添加し、高速攪拌機を用いて、３０００ｒｐｍで１０分間攪拌した。続いてスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ、ＴＲＤ２００１、ＪＳＲ社製）を３．１質量部加えて、前記自転・公転ミキサーを用いて、２０００ｒｐｍで３０秒間攪拌して、負極用合材スラリーを得た。その後、負極用合材スラリーを、アプリケーションターを用いて、電極の単位当たりの目付量が８ｍｇ／ｃｍ^２となるように銅箔上に塗工した後、電気オープン中で１２０℃±５℃で２５分間、塗膜を乾燥させた。さらに、ロールプレス（株式会社サンクメタル社製、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／ｃｍ^３となる標準負極を作製した。

30

40

【０１４９】

<アルカリ金属化合物分散液の作製>

容量２０００ｃｍ^３のプラスチック容器に、ＮＭＰ９５０質量部、ＮａＯＨ（水酸化ナトリウム、東ソー株式会社製、トーソーパール）５０質量部を加え、ハイシェアミキサー（Ｌ５Ｍ－Ａ、ＳＩＬＶＥＲＳＯＮ製）にファインエマルサースクリーンを装着し、９０００ｒｐｍの速度で、全体が均一になるまで分散を行った後、濾過鐘を用いて、目開き１５０μｍのナイロンフィルターを通過させ、ＮａＯＨ分散液（ＮａＯＨ濃度５質量％）を作製した。

水酸化ナトリウムの最大流刑は１５０μｍ以下であった。

【０１５０】

50

物性測定および評価方法

後述の各実施例および比較例において使用された樹脂組成物、炭素材料分散組成物、電極膜、および二次電池の物性測定および評価方法は以下の通りである。

【0151】

< 共重合体の数平均分子量、重量平均分子量およびZ平均分子量測定 >

(分子量測定用サンプルの調製)

共重合体の数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) およびZ平均分子量 (M_z) 測定のために、分子量測定用サンプルを下記の方法で調製した。

樹脂組成物を精製水に滴下して共重合体を沈殿させ、ブフナー漏斗でろ過して沈殿物を回収した。沈殿物をそのままブフナー漏斗上で精製水をふりかけてすすいだ後、テトラヒドロフラン (THF) に溶解させ、溶液を得た。得られた溶液を精製水に再び滴下して前記ろ過及び精製水を用いた洗浄工程を行い、沈殿物をTHFに再溶解させ、分子量測定用サンプルとした。

10

【0152】

(分子量の測定)

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

20

【0153】

< 共重合体のアルキレン構造単位、ニトリル基含有構造単位の含有量 >

(IR測定用サンプルの調製)

樹脂組成物を精製水に滴下して共重合体を沈殿させ、ブフナー漏斗でろ過して沈殿物を回収した。沈殿物をそのままブフナー漏斗上で精製水をふりかけてすすいだ後、熱風オープンを用いて140℃で1時間乾燥し、IR測定用サンプルを調製した。

(IRの測定)

30

IR測定用サンプルを用いて、フーリエ変換型赤外分光装置 (ThermoFisher Scientific社製、Nicolet iS5) で測定し、樹脂組成物中の共重合体のアルキレン構造単位、ニトリル基含有構造単位の含有率を算出した。

【0154】

< 樹脂組成物の抵抗率測定 >

(抵抗率測定用サンプルの調製)

容量250cm³のプラスチック容器に、樹脂組成物とN-メチル-2-ピロリドンを量り取り、不揮発分含有率8質量%の液抵抗測定用サンプル200質量部を調製した。

(抵抗率の測定)

液抵抗測定用サンプルを用いて、抵抗率計 (IEST元能科技 (登録商標)、BATTERY SLURRY RESISTIVITY BSR2300) で測定し、25℃における抵抗率を算出した。抵抗率の値は、Middle channelの測定結果を用いた。

40

【0155】

< 樹脂組成物のアルカリ金属含有量の測定 >

樹脂組成物を、熱風オープンを用いて乾固した後、マイクロ波試料前処理装置 (マイルストーンゼネラル社製、ETHOS1) を使用し、酸分解し、樹脂組成物に含まれるアルカリ金属 (リチウム、ナトリウム、カリウム) を算出した。アルカリ金属の含有量は、リチウム、ナトリウム、カリウムの含有量の総和とした。

【0156】

50

< 炭素材料分散組成物の初期粘度 >

炭素材料分散組成物を 25 の恒温槽に 1 時間以上静置した後、炭素材料分散組成物を B 型粘度計を用いて、ローター回転速度 100 rpm にて直ちに行った。初期粘度の評価は、100 mPa・s 以上 500 mPa・s 未満：（優良）、500 mPa・s 以上 1000 mPa・s 未満：○（良）、1000 mPa・s 以上：2000 mPa・s 以下：（可）、2000 mPa・s を超える：×（不良）とした。

【0157】

< 炭素材料分散組成物の経時粘度 >

炭素材料分散組成物を 60 条件の恒温槽に 1 週間静置した後、炭素材料分散組成物を 25 に冷却後、B 型粘度計を用いて、ローター回転速度 100 rpm にて直ちに行った。経時粘度の評価は、500 mPa・s 以上 2000 mPa・s 以下：（優良）、2000 mPa・s を超えて 3000 mPa・s 以下：○（良）、3000 mPa・s を超えて 6000 mPa・s 以下：（可）、6000 mPa を超える：×（不良）とした。

10

【0158】

< 炭素材料分散組成物の 60 度鏡面光沢 >

光沢値により、被分散物の分散度として、塗膜の表面平滑性を評価した。

炭素材料分散組成物を PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムに、バーコーター No. 7 を用いて、塗工した後、120 の熱風オーブンで 5 分間乾燥させ、炭素材料分散組成物が塗工された面から、JIS Z 8741 に準じて、光沢計（日本電色工業社製、VG7000）を用いて、60 度鏡面光沢を測定した。60 度鏡面光沢の評価は、50 度以上 80 度未満：（優良）、40 度以上 50 度未満、または 80 度以上 90 度未満：○（良）、30 度以上 40 度未満、または 90 度以上：（可）、30 度未満：×（不良）とした。

20

【0159】

< 電極膜の体積抵抗率 >

合材スラリーを、アプリーケーターを用いて、電極の単位当たりの目付量が 20 mg/cm² となるようにアルミ箔上に塗工した後、電気オーブン中で 120 ± 5 で 25 分間、塗膜を乾燥させた。その後、（株）三菱化学アナリテック社製：ロレスター GP（MCP-T610、プローブ：AP2 プローブ（RMH333））を用いて乾燥後の塗膜の表面抵抗率（Ω/□）を測定した。測定後、アルミ箔上に形成した電極合材層の厚みを掛けて、電極膜の体積抵抗率（Ω・cm）とした。電極合材層の厚みは、膜厚計（NIKON 社製、DIGIMICRO MH-15M）を用いて、電極膜中の 3 点を測定した平均値から、アルミ箔の膜厚を引き算し、電極膜の体積抵抗率（Ω・cm）とした。体積抵抗率の評価基準は、8 Ω・cm 未満：（優良）、8 Ω・cm 以上 12 Ω・cm 未満：○（良）、12 Ω・cm 以上 15 Ω・cm 未満：（可）、15 Ω・cm 以上：×（不良）とした。

30

【0160】

< 電極膜の剥離強度 >

合材スラリーを、アプリーケーターを用いて、電極の単位当たりの目付量が 20 mg/cm² となるようにアルミ箔上に塗工した後、電気オーブン中で 120 ± 5 で 25 分間、塗膜を乾燥させた。その後、塗工方向を長軸として 90 mm × 20 mm の長方形に 2 本カットした。剥離強度の測定には卓上型引張試験機（東洋精機製作所社製、ストログラフ E3）を用い、180 度剥離試験法により評価した。具体的には、100 mm × 30 mm サイズの両面テープ（No. 5000 NS、ニトムズ（株）製）をステンレス板上に貼り付け、作製した電池電極合材層を両面テープのもう一方の面に密着させ、一定速度（50 mm/分）で下方から上方に引っ張りながら剥がし、このときの応力の平均値を剥離強度とした。剥離強度の評価基準は、1.0 N/cm 以上：（優良）、0.7 N/cm 以上 1.0 N/cm 未満：○（良）、0.5 N/cm 以上 0.7 N/cm 未満：（可）、0.5 N/cm 未満：×（不良）とした。

40

【0161】

50

< リチウムイオン二次電池のレート特性評価 >

ラミネート型リチウムイオン二次電池を 25 の恒温室内に設置し、充放電装置（北斗電工社製、SM-8）を用いて充放電測定を行った。充電電流 10 mA（0.2 C）にて充電終止電圧 4.2 V で定電流定電圧充電（カットオフ電流 1.0 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 2.5 V で定電流放電を行った。この操作を 3 回繰り返した後、充電電流 10 mA（0.2 C）にて充電終止電圧 4.2 V で定電流定電圧充電（カットオフ電流（1.0 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 2.5 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、以下の式 2 で表すことができる。

（式 2） レート特性 = 3 C 放電容量 / 3 回目の 0.2 C 放電容量 × 100（%）

レート特性評価は、レート特性が 80 % 以上のものを（優良）、70 % 以上 80 % 未満のものを○（良）、60 % 以上 70 % 未満のものを（可）、60 % 未満のものを×（不良）とした。

【0162】

< リチウムイオン二次電池の高温サイクル特性評価 >

ラミネート型リチウムイオン二次電池を 45 の恒温室内に設置し、充放電装置（北斗電工社製、SM-8）を用いて充放電測定を行った。充電電流 50 mA（1 C）にて充電終止電圧 4.2 V で定電流定電圧充電（カットオフ電流 1.25 mA（0.025 C））を行った後、放電電流 50 mA（1 C）にて、放電終止電圧 2.5 V で定電流放電を行った。この操作を 200 回繰り返した。1 C は正極の理論容量を 1 時間で放電する電流値とした。サイクル特性は 45 における 100 回目の 1 C 放電容量と 3 回目の 1 C 放電容量の比、以下の式 3 で表すことができる。

（式 3）

高温サイクル特性 = 100 回目の 1 C 放電容量 / 3 回目の 1 C 放電容量 × 100（%）

高温サイクル特性評価は、サイクル特性が 90 % 以上を（優良）、85 % 以上 90 % 未満を○（良）、80 % 以上 85 % 未満を（可）、80 % 未満を×（不良）とした。

【0163】

（実施例 1 - 1）

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、NMP 780 質量部を仕込み、窒素ガスで置換した。その後、反応容器内を 80 に加熱して、HNBR 1 を 200 部加えて、水素化ニトリルブタジエンゴムが完全溶解するまで、攪拌した。その後、NaOH 分散液を 20 質量部加え、エアーを加えながら攪拌し、反応容器を 80 に 12 時間保ちながら、加熱し、共重合体（X）である共重合体（A1）とアルカリ金属を含む樹脂組成物（R-1）を得た。

共重合体（A1）のアルキレン構造単位、ニトリル基含有構造単位の合計含有率 100 質量%を基準として、アルキレン構造単位は 66 質量%、ニトリル基含有構造単位の含有量は 34 質量%であり、数平均分子量（Mn）は 18,000、重量平均分子量（Mw）は 30,000、Z 平均分子量（Mz）は 49,000 であった。

なお、共重合体（A1）を構成するその他構造単位は共重合体（A1）100 質量%を基準として、3 質量%以下であった。

また、樹脂組成物中のアルカリ金属含有量は 700 ppm であった。

【0164】

（実施例 1 - 2 ~ 実施例 1 - 9）、（比較例 1 - 1 ~ 比較例 1 - 5、1 - 7 ~ 1 - 9）

表 1 に掲載した条件に変更した以外は、実施例 1 - 1 と同様の方法により、表 1 に記載の共重合体（X）等を含む樹脂組成物（R-2 ~ R-9）、比較樹脂組成物（RC-1 ~ RC-5、RC-7 ~ RC-9）を得た。

【0165】

（実施例 1 - 10）

実施例 1 - 9 で作製した樹脂組成物 9 を、高圧ホモジナイザー（スギノマシン社製、ス

10

20

30

40

50

ターバーストラボ)を用いて、3回パス式分散処理を行った。分散処理は、ノズル径0.17mm、圧力150Mpaにて分散処理を行い、共重合体(E2)を含む樹脂組成物(R-10)を得た。

【0166】

(実施例1-11)

実施例1-9で作製した樹脂組成物9を、高圧ホモジナイザー(スギノマシン社製、スターバーストラボ)を用いて、5回パス式分散処理を行った。分散処理は、ノズル径0.17mm、圧力150Mpaにて分散処理を行い、共重合体(E3)を含む樹脂組成物(R-11)を得た。

【0167】

10

(実施例1-12)

HNBR1を、高圧ホモジナイザー(スギノマシン社製、スターバーストラボ)を用いて、5回パス式分散処理を行った。分散処理は、ノズル径0.17mm、圧力150Mpaにて分散処理を行い、共重合体(A4)を含む樹脂組成物(R-12)を得た。

【0168】

(比較例1-6)

比較例1-5で作製した比較樹脂組成物5を、高圧ホモジナイザー(スギノマシン社製、スターバーストラボ)を用いて、5回パス式分散処理を行った。分散処理は、ノズル径0.17mm、圧力150Mpaにて分散処理を行い、共重合体(E5)を含む樹脂組成物(RC-6)を得た。

20

【0169】

表2に、アルキレン構造単位、ニトリル基含有構造単位の合計含有率100質量%を基準とした、アルキレン構造単位およびニトリル基含有構造単位それぞれの含有率を記載した。なお、いずれの共重合体も、共重合体を構成するその他構造単位は共重合体)100質量%を基準として、3質量%以下であった。

【0170】

30

40

50

【表 1】

表1

樹脂組成物		共重合体	原料 HNBR種類	NMP添加量 (質量部)	HNBR添加量 (質量部)	NaOH分散液 (質量部)	加熱時間 (時間)	分散処理
実施例1-1	R-1	A1	HNBR1	780	200	20	12	なし
実施例1-2	R-2	A2	HNBR1	760	200	40	12	なし
実施例1-3	R-3	A3	HNBR1	720	200	80	12	なし
実施例1-4	R-4	B1	HNBR2	904	80	16	12	なし
実施例1-5	R-5	B2	HNBR2	888	80	32	12	なし
実施例1-6	R-6	C1	HNBR3	904	80	16	12	なし
実施例1-7	R-7	C2	HNBR3	888	80	32	12	なし
実施例1-8	R-8	D1	HNBR4	888	80	32	12	なし
実施例1-9	R-9	E1	HNBR5	888	80	32	12	なし
実施例1-10	R-10	E2	HNBR5	888	80	32	12	3パス
実施例1-11	R-11	E3	HNBR5	888	80	32	12	5パス
実施例1-12	R-12	A4	HNBR1	800	200	0	12	5パス
比較例1-1	RC-1	B3	HNBR2	920	80	0	12	なし
比較例1-2	RC-2	C3	HNBR3	920	80	0	12	なし
比較例1-3	RC-3	D2	HNBR4	920	80	0	12	なし
比較例1-4	RC-4	D3	HNBR4	856	80	64	12	なし
比較例1-5	RC-5	E4	HNBR5	920	80	0	12	なし
比較例1-6	RC-6	E5	HNBR5	920	80	0	12	5パス
比較例1-7	RC-7	E6	HNBR5	888	80	32	4	なし
比較例1-8	RC-8	E7	HNBR5	856	80	64	4	なし
比較例1-9	RC-9	E8	HNBR5	856	80	64	12	なし

【0171】

表2に、実施例1-1～比較例1-9で作製した樹脂組成物の評価結果を示す。

【0172】

【表 2】

表2

樹脂組成物		共重合体(X)等								粘度 (mPa・s)	抵抗率 (Ω・cm)	アルカリ金属 含有量 (ppm)
		種類	アルキレン 構造単位[%]	ニトリル基含有 構造単位[%]	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw			
実施例1-1	R-1	A1	66	34	18,000	30,000	49,000	1.67	1.63	300	12,000	700
実施例1-2	R-2	A2	67	33	17,000	30,000	49,000	1.76	1.63	260	11,500	1,300
実施例1-3	R-3	A3	68	32	17,000	29,000	49,000	1.71	1.69	250	9,000	2,300
実施例1-4	R-4	B1	66	34	47,000	105,000	217,000	2.23	2.07	210	17,500	1,500
実施例1-5	R-5	B2	67	33	38,000	76,000	159,000	2.00	2.09	120	10,500	2,500
実施例1-6	R-6	C1	66	34	48,000	113,000	231,000	2.35	2.04	200	19,000	1,500
実施例1-7	R-7	C2	64	36	43,000	93,000	194,000	2.16	2.09	120	11,500	2,800
実施例1-8	R-8	D1	64	36	48,000	102,000	198,000	2.13	1.94	400	12,000	4,000
実施例1-9	R-9	E1	64	36	44,000	94,000	185,000	2.14	1.97	290	12,000	4,500
実施例1-10	R-10	E2	64	36	40,000	83,000	157,000	2.08	1.89	240	11,500	4,500
実施例1-11	R-11	E3	64	36	41,000	82,000	142,000	2.00	1.73	190	10,500	4,500
実施例1-12	R-12	A4	66	34	17,000	30,000	49,000	1.76	1.63	390	19,000	80
比較例1-1	RC-1	B3	66	34	48,000	110,000	210,000	2.29	1.91	290	24,500	40
比較例1-2	RC-2	C3	64	36	53,000	133,000	270,000	2.51	2.03	510	37,000	30
比較例1-3	RC-3	D2	64	36	75,000	183,000	364,000	2.44	1.99	1760	40,000	30
比較例1-4	RC-4	D3	64	36	32,000	76,000	167,000	2.38	2.20	210	10,000	11,000
比較例1-5	RC-5	E4	64	36	78,000	209,000	434,000	2.68	2.08	4610	88,000	10
比較例1-6	RC-6	E5	64	36	74,000	136,000	214,000	1.84	1.57	840	45,000	10
比較例1-7	RC-7	E6	64	36	69,000	143,000	275,000	2.07	1.92	1200	26,000	4,500
比較例1-8	RC-8	E7	64	36	49,000	97,000	176,000	1.98	1.81	1000	22,000	12,000
比較例1-9	RC-9	E8	64	36	26,000	59,000	111,000	2.27	1.88	150	10,500	12,000

【 0 1 7 3 】

(実施例 2 - 1)

ステンレス容器に、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) を 8 7 . 7 5 部と、樹脂組成物 (R - 1) を 8 . 7 5 部加えて、ディスパーを用いて攪拌した。その後、カーボンナノチューブ (J E I O 製、J E N O T U B E 6 A) を 3 . 5 部量り取り、ディスパーで攪拌しながら添加して、ハイシアミキサー (L 5 M - A、S I L V E R S O N 製) に、ファインエマルサースクリーンを装着し、9 0 0 0 r p m 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 2 0 0 μ m 以下になるまでバッチ式分散を行った後、高磁力マグ・フィルター (エイシン製、表面磁束密度 1 7 0 0 0 ガウス) を介し、炭素材料予備分散組成物を作製した。さらにその後、炭素材料予備分散組成物を送液し、直径 1 . 0 m m ϕ のジルコニアビーズを充填したビーズミル (アシザワファインテック社製、ムゲンフロー (登録商標)) によって、滞留時間 1 0 分間の循環式分散処理 (ビーズ充填率 8 0 %、周速 1 3 m / s) を行った。循環回数は、5 0 回であった。続いて、高圧ホモジナイザー (スギノマシン社製、スターパストラボ) に被分散液を供給し、1 5 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 . 2 5 m m、圧力 1 0 0 M p a にて行った後、電磁石 (大宝マグネチック社製、E M F - 1 0 0 S、磁束密度 1 6 0 0 0 ガウス、空間容積 1 . 7 L、直径 : 1 0 c m、厚み 1 . 3 c m のグリッドスクリーンを 3 1 枚備えた電磁石) に被分散液を供給し、3 回パス式処理を行った後、2 本直列に設置されたデプスフィルター (3 M 製、P P 製不織布デプスカートリッジ N T - T シリーズ、濾過精度 2 0 μ m) を通過させ、炭素材料分散組成物 1 を得た。

【 0 1 7 4 】

(実施例 2 - 2 ~ 2 - 1 6)、(比較例 2 - 1 ~ 2 - 9)

表 3 に掲載した分散条件、炭素材料、樹脂組成物、樹脂組成物の添加量、N M P を変更した以外は、実施例 2 - 1 と同様の方法により、炭素材料分散組成物 2 ~ 1 6、比較炭素材料分散組成物 1 ~ 9 を得た。

【 0 1 7 5 】

【 表 3 】

表3

炭素材料分散組成物		炭素材料		樹脂組成物		NMP	ビーズミル分散条件			ホモジナイザー分散条件	
		種類	添加量 (部)	種類	添加量 (部)	添加量 (部)	周速 (m/s)	循環式分散処理滞留時間 (分)	パス回数	圧力 (Mpa)	パス回数
実施例2-1	分散組成物1	CNT1	3.5	R-1	8.75	91.25	13.00	10	50	100	15
実施例2-2	分散組成物2	CNT1	3.5	R-2	8.75	91.25	13.00	10	50	100	15
実施例2-3	分散組成物3	CNT1	3.5	R-3	8.75	91.25	13.00	5	25	100	15
実施例2-4	分散組成物4	CNT1	3.5	R-3	8.75	91.25	13.00	10	50	100	15
実施例2-5	分散組成物5	CNT1	3.5	R-3	8.75	91.25	13.00	15	75	100	15
実施例2-6	分散組成物6	CNT2	7	R-3	7.00	93.00	13.00	10	50	100	15
実施例2-7	分散組成物7	CB1	20	R-3	10.00	90.00	8.00	2	10	80	10
実施例2-8	分散組成物8	CNT1	3.5	R-4	21.88	78.13	13.00	10	50	100	15
実施例2-9	分散組成物9	CNT1	3.5	R-5	21.88	78.13	13.00	10	50	100	15
実施例2-10	分散組成物10	CNT1	3.5	R-6	21.88	78.13	13.00	10	50	100	15
実施例2-11	分散組成物11	CNT1	3.5	R-7	21.88	78.13	13.00	10	50	100	15
実施例2-12	分散組成物12	CNT1	3.5	R-8	21.88	78.13	13.00	10	50	100	15
実施例2-13	分散組成物13	CNT1	3.5	R-9	21.88	78.13	13.00	10	50	100	15
実施例2-14	分散組成物14	CNT1	3.5	R-10	21.88	78.13	13.00	10	50	100	15
実施例2-15	分散組成物15	CNT1	3.5	R-11	21.88	78.13	13.00	10	50	100	15
実施例2-16	分散組成物16	CNT1	3.5	R-12	8.75	91.25	13.00	10	50	100	15
比較例2-1	比較分散組成物1	CNT1	3.5	RC-1	21.88	78.13	13.00	10	50	100	15
比較例2-2	比較分散組成物2	CNT1	3.5	RC-2	21.88	78.13	13.00	10	50	100	15
比較例2-3	比較分散組成物3	CNT1	3.5	RC-3	21.88	78.13	13.00	10	50	100	15
比較例2-4	比較分散組成物4	CNT1	3.5	RC-4	21.88	78.13	13.00	10	50	100	15
比較例2-5	比較分散組成物5	CNT1	3.5	RC-5	21.88	78.13	13.00	10	50	100	15
比較例2-6	比較分散組成物6	CNT1	3.5	RC-6	21.88	78.13	13.00	10	50	100	15
比較例2-7	比較分散組成物7	CNT1	3.5	RC-7	21.88	78.13	13.00	10	50	100	15
比較例2-8	比較分散組成物8	CNT1	3.5	RC-8	21.88	78.13	13.00	10	50	100	15
比較例2-9	比較分散組成物9	CNT1	3.5	RC-9	21.88	78.13	13.00	10	50	100	15

【 0 1 7 6 】

表 4 に、実施例 2 - 1 ~ 実施例 2 - 1 6、比較例 2 - 1 ~ 2 - 9 で作製した炭素材料分散組成物の評価結果を示す。

【 0 1 7 7 】

【表 4】

表4

炭素材料分散組成物		初期粘度	経時粘度	60度 鏡面光沢
実施例2-1	分散組成物1	◎	◎	○
実施例2-2	分散組成物2	◎	◎	◎
実施例2-3	分散組成物3	◎	◎	△
実施例2-4	分散組成物4	◎	◎	◎
実施例2-5	分散組成物5	◎	◎	◎
実施例2-6	分散組成物6	◎	○	◎
実施例2-7	分散組成物7	◎	◎	◎
実施例2-8	分散組成物8	△	△	○
実施例2-9	分散組成物9	○	△	○
実施例2-10	分散組成物10	△	△	△
実施例2-11	分散組成物11	○	△	○
実施例2-12	分散組成物12	○	△	△
実施例2-13	分散組成物13	○	○	○
実施例2-14	分散組成物14	◎	◎	○
実施例2-15	分散組成物15	◎	◎	○
実施例2-16	分散組成物16	△	△	△
比較例2-1	比較分散組成物1	△	×	×
比較例2-2	比較分散組成物2	×	×	×
比較例2-3	比較分散組成物3	×	×	×
比較例2-4	比較分散組成物4	◎	×	◎
比較例2-5	比較分散組成物5	×	×	×
比較例2-6	比較分散組成物6	×	×	×
比較例2-7	比較分散組成物7	×	×	△
比較例2-8	比較分散組成物8	○	×	○
比較例2-9	比較分散組成物9	◎	×	◎

【 0 1 7 8 】

(実施例 3 - 1)

容量 1 5 0 c m ³ のプラスチック容器に、P V D F (ポリフッ化ビニリデン、S o l v e y 社製、S o l e f # 5 1 3 0) を 8 質量% 溶解した N M P 溶液を 1 8 . 8 質量部、N M P 1 4 . 5 質量部を計量した。その後、炭素材料分散組成物 (炭素材料分散組成物 1) 1 1 . 4 質量部添加し、自転・公転ミキサー (あわとり練太郎、A R E - 3 1 0) を用いて、2 0 0 0 r p m で 3 0 秒間攪拌した。さらにその後、正極活物質 (B A S F 戸田バッテリーマテリアルズ合同会社製、H E D (登録商標) N C M - 1 1 1 1 1 0 0) を 9 8 . 1 質量部加えて、自転・公転ミキサー (あわとり練太郎、A R E - 3 1 0) を用いて、2 0 0 0 r p m で 2 . 5 分間攪拌し、合材スラリー (合材スラリー 1) を得た。

【 0 1 7 9 】

続いて、合材スラリー (合材スラリー 1) を、アプリケーションターを用いて、電極の単位当たりの目付量が 2 0 m g / c m ² となるようにアルミ箔上に塗工した後、電気オープン中で 1 2 0 ± 5 で 2 5 分間塗膜を乾燥させ、電極膜 (電極膜 1) を得た。その後、電極膜 (電極膜 1) 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、正極 (正極 1) を得た。なお、合材層の単位当たりの目付量は 2 0 m g / c m ² であり、圧延処理後の合材層の密度は 3 . 1 g / c c とした。

【0180】

(実施例3-2～実施例3-5、実施例3-8～実施例3-16)

(比較例3-1～3-9)

表5記載の通りに、炭素材料分散組成物1の代わりに炭素材料分散組成物2～16、比較炭素材料分散組成物1～9を用いた以外は、実施例3-1と同様の方法により、合材スラリー2～16、比較合材スラリー1～9、電極膜2～16、比較電極膜1～9、正極2～16、比較正極1～9を得た。

【0181】

(実施例3-6)

容量150cm³のプラスチック容器に、P V D F (ポリフッ化ビニリデン、S o l v e y 社製、S o l e f # 5 1 3 0)を8質量%溶解したN M P 溶液を18.8質量部、N M P 18.9質量部を計量した。その後、炭素材料分散組成物(炭素材料分散組成物1)7.1質量部添加し、自転・公転ミキサー(あわとり練太郎、A R E - 3 1 0)を用いて、2000rpmで30秒間攪拌した。さらにその後、正極活物質(B A S F 戸田バッテリーマテリアルズ合同会社製、H E D (登録商標)N C M - 1 1 1 1 1 0 0)を98.1質量部加えて、自転・公転ミキサー(あわとり練太郎、A R E - 3 1 0)を用いて、2000rpmで2.5分間攪拌し、合材スラリー(合材スラリー6)を得た。

10

【0182】

続いて、合材スラリー(合材スラリー6)を、アプリケーションを用いて、電極の単位当たりの目付量が20mg/cm²となるようにアルミ箔上に塗工した後、電気オープン中で120±5で25分間塗膜を乾燥させ、電極膜(電極膜6)を得た。その後、電極膜(電極膜1)をロールプレス(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って、正極(正極6)を得た。なお、合材層の単位当たりの目付量は20mg/cm²であり、圧延処理後の合材層の密度は3.1g/ccとした。

20

【0183】

(実施例3-7)

容量150cm³のプラスチック容器に、P V D F (ポリフッ化ビニリデン、S o l v e y 社製、S o l e f # 5 1 3 0)を8質量%溶解したN M P 溶液を18.8質量部、N M P 21.6質量部を計量した。その後、炭素材料分散組成物(炭素材料分散組成物1)5.0質量部添加し、自転・公転ミキサー(あわとり練太郎、A R E - 3 1 0)を用いて、2000rpmで30秒間攪拌した。さらにその後、正極活物質(B A S F 戸田バッテリーマテリアルズ合同会社製、H E D (登録商標)N C M - 1 1 1 1 1 0 0)を97.5質量部加えて、自転・公転ミキサー(あわとり練太郎、A R E - 3 1 0)を用いて、2000rpmで2.5分間攪拌し、合材スラリー(合材スラリー7)を得た。

30

【0184】

続いて、合材スラリー(合材スラリー7)を、アプリケーションを用いて、電極の単位当たりの目付量が20mg/cm²となるようにアルミ箔上に塗工した後、電気オープン中で120±5で25分間塗膜を乾燥させ、電極膜(電極膜7)を得た。その後、電極膜(電極膜1)をロールプレス(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って、正極(正極6)を得た。なお、合材層の単位当たりの目付量は20mg/cm²であり、圧延処理後の合材層の密度は3.1g/ccとした。

40

【0185】

表5に、実施例3-1～3-3-16、比較例3-1～3-9で作製した電極膜の評価結果を示す。

【0186】

【表 5】

表5

電極膜		合材スラリー	炭素材料 分散組成物	評価結果	
				体積抵抗率	剥離強度
実施例3-1	電極膜1	合材スラリー1	分散組成物1	◎	◎
実施例3-2	電極膜2	合材スラリー2	分散組成物2	◎	◎
実施例3-3	電極膜3	合材スラリー3	分散組成物3	○	○
実施例3-4	電極膜4	合材スラリー4	分散組成物4	◎	◎
実施例3-5	電極膜5	合材スラリー5	分散組成物5	◎	◎
実施例3-6	電極膜6	合材スラリー6	分散組成物6	○	○
実施例3-7	電極膜7	合材スラリー7	分散組成物7	△	△
実施例3-8	電極膜8	合材スラリー8	分散組成物8	◎	◎
実施例3-9	電極膜9	合材スラリー9	分散組成物9	◎	○
実施例3-10	電極膜10	合材スラリー10	分散組成物10	○	◎
実施例3-11	電極膜11	合材スラリー11	分散組成物11	◎	○
実施例3-12	電極膜12	合材スラリー12	分散組成物12	○	○
実施例3-13	電極膜13	合材スラリー13	分散組成物13	○	○
実施例3-14	電極膜14	合材スラリー14	分散組成物14	◎	○
実施例3-15	電極膜15	合材スラリー15	分散組成物15	◎	○
実施例3-16	電極膜16	合材スラリー16	分散組成物16	△	○
比較例3-1	比較電極膜1	比較合材スラリー1	比較分散組成物1	×	○
比較例3-2	比較電極膜2	比較合材スラリー2	比較分散組成物2	×	○
比較例3-3	比較電極膜3	比較合材スラリー3	比較分散組成物3	×	○
比較例3-4	比較電極膜4	比較合材スラリー4	比較分散組成物4	○	×
比較例3-5	比較電極膜5	比較合材スラリー5	比較分散組成物5	×	○
比較例3-6	比較電極膜6	比較合材スラリー6	比較分散組成物6	×	○
比較例3-7	比較電極膜7	比較合材スラリー7	比較分散組成物7	×	○
比較例3-8	比較電極膜8	比較合材スラリー8	比較分散組成物8	○	×
比較例3-9	比較電極膜9	比較合材スラリー9	比較分散組成物9	○	×

10

20

【0187】

(実施例4-1)

正極（正極1）と標準負極を各々45mm×40mm、50mm×45mm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）とをアルミ製ラミネート袋に挿入し、電気オープン中、60℃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エチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートを1：1：1（体積比）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、VC（ビニレンカーボネート）を混合溶媒100質量部に対して2質量部加えた後、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ラミネート型リチウムイオン二次電池（二次電池1）を作製した。

30

【0188】

(実施例4-2～4-16、比較例4-1～4-9)

表6に掲載した正極に変更した以外はラミネート型リチウムイオン二次電池（二次電池1）の製造と同様の方法により、ラミネート型リチウムイオン二次電池（二次電池2）～（比較二次電池9）を作製した。

40

【0189】

【表 6】

表6

二次電池		正極	評価結果	
			レート特性	高温 サイクル特性
実施例4-1	二次電池1	正極1	◎	◎
実施例4-2	二次電池2	正極2	◎	◎
実施例4-3	二次電池3	正極3	◎	○
実施例4-4	二次電池4	正極4	◎	◎
実施例4-5	二次電池5	正極5	◎	◎
実施例4-6	二次電池6	正極6	○	○
実施例4-7	二次電池7	正極7	△	○
実施例4-8	二次電池8	正極8	◎	◎
実施例4-9	二次電池9	正極9	◎	◎
実施例4-10	二次電池10	正極10	○	◎
実施例4-11	二次電池11	正極11	○	○
実施例4-12	二次電池12	正極12	△	○
実施例4-13	二次電池13	正極13	△	○
実施例4-14	二次電池14	正極14	◎	○
実施例4-15	二次電池15	正極15	◎	○
実施例4-16	二次電池16	正極16	△	△
比較例4-1	比較二次電池1	比較正極1	×	△
比較例4-2	比較二次電池2	比較正極2	×	×
比較例4-3	比較二次電池3	比較正極3	×	×
比較例4-4	比較二次電池4	比較正極4	△	×
比較例4-5	比較二次電池5	比較正極5	×	×
比較例4-6	比較二次電池6	比較正極6	×	×
比較例4-7	比較二次電池7	比較正極7	×	△
比較例4-8	比較二次電池8	比較正極8	○	×
比較例4-9	比較二次電池9	比較正極9	○	×

【0190】

上記実施例では、共重合体（X）と、アルカリ金属を50ppm以上10000ppm未満含有する樹脂組成物であって、樹脂組成物を、N-メチル-2-ピロリドンにより、共重合体の含有率8質量%とした際の抵抗率が、5,000Ω・cm以上25,000Ω・cm以下であることを特徴とする樹脂組成物を用いた。実施例では、比較例に比べて、炭素材料分散組成物の経時粘度安定性に優れ、二次電池特性、特に高温サイクル特性の優れたリチウムイオン二次電池が得られた。よって、本発明は従来の炭素材料分散組成物では実現しがたい高容量、高出力かつ高耐久性を有するリチウムイオン二次電池を提供できることが明らかとなった。

本発明のリチウムイオン二次電池を有する車両は、高い充放電性能に有し、高温サイクル特性に優れているため、安全性が高く、燃費も向上する車両が得られる。

【0191】

以上、実施の形態を参照して本願発明を説明したが、本願発明は上記によって限定されるものではない。本願発明の構成や詳細には、発明のスコープ内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

10

20

30

40

50

【要約】

【課題】良好な分散性と良好な電極特性とを両立できる樹脂組成物、および炭素材料分散組成物を提供すること。また、導電性および密着性が高い電極膜を得ることができる合材スラリー、さらに詳しくは、優れたレート特性およびサイクル特性を有する二次電池、該二次電池を有することで、安全性が高く、燃費が向上した車両を提供すること。

【解決手段】アルキレン構造単位とニトリル基含有構造単位を有する共重合体（X）、およびアルカリ金属を含有する樹脂組成物であって、

前記アルカリ金属の含有量が、50 ppm以上10,000 ppm未満であり、

樹脂組成物を、N-メチル-2ピロリドンにより、不揮発分含有率8質量%とした際の抵抗率が、5,000 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以上25,000 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする、樹脂組成物により解決される。

【選択図】なし

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I			
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/139(2010.01)</i>	H 0 1 M	4/139	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/13 (2010.01)</i>	H 0 1 M	4/13	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/62 (2006.01)</i>	H 0 1 M	4/62	Z

- (56)参考文献
- 特開 2 0 2 1 - 1 2 2 7 5 1 (J P , A)
 - 国際公開第 2 0 1 6 / 1 1 4 2 7 9 (W O , A 1)
 - 特表 2 0 1 8 - 5 2 2 8 0 3 (J P , A)
 - 特開 2 0 2 0 - 1 8 7 8 6 6 (J P , A)

(58)調査した分野	(Int.Cl. , D B 名)			
	C 0 8 L	1 / 0 0	-	1 0 1 / 1 4
	C 0 8 K	3 / 0 0	-	1 3 / 0 8