



## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

含有碳材料之分散液、電極形成用漿料、及非水電解質二次電池用電極之製造方法

### 【技術領域】

#### 【0001】

本發明係關於一種含有碳材料與該碳材料之分散介質之含有碳材料之分散液、以及使用該含有碳材料之分散液之電極形成用漿料、及非水電解質二次電池用電極之製造方法。

### 【先前技術】

#### 【0002】

近年來，面向行動裝置、油電混合車、電動汽車、家庭用蓄電用途，盛行非水電解質二次電池之研究開發。尤其對於油電混合車或電動汽車，要求一種長壽命且能夠進行大電流下之充放電之非水電解質二次電池。

#### 【0003】

然而，於大電流下對非水電解質二次電池充放電時，有非水電解質二次電池自身發熱而導致熱失控之虞。認為該發熱起因於非水電解質二次電池之正極之電阻大小。

#### 【0004】

為了降低非水電解質二次電池之正極之電阻，已知有添加碳黑或石墨等碳材料作為導電助劑之方法。然而，於使用如上所述之碳材料之情形時，極難將其均勻地混合、分散於正極用漿料中。因此，有於正極中未形

成均勻之導電網絡，結果導致正極電阻增大之虞。

### 【0005】

於下述專利文獻1中揭示有一種鋰二次電池用電極，其包含將鋰過渡金屬氧化物(正極活性物質)之表面利用碳材料被覆而成之被覆碳之鋰過渡金屬氧化物、與黏結劑。於專利文獻1中記載有藉由使用上述被覆碳之鋰過渡金屬氧化物，可提高鋰過渡金屬氧化物與碳之分散性。

### 【0006】

又，於下述專利文獻2中揭示有一種將負極活性物質、導電劑及黏結劑於界面活性劑之存在下添加至溶劑中並進行混練分散之方法。於專利文獻2中記載有藉由使用上述界面活性劑，可使負極活性物質、導電劑及黏結劑均勻地分散。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

### 【0007】

[專利文獻1]日本專利特開2003-308845號公報

[專利文獻2]日本專利特開平8-190912號公報

### 【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

### 【0008】

然而，於如專利文獻1般將正極活性物質之表面利用碳材料被覆之情形時，存在必須將正極活性物質與碳材料進行長時間混練而無效率之問題。又，若混練不充分，則有於正極活性物質之表面殘留凝集塊之情況。於此情形時，有於正極內局部地形成導電性較高之部分與導電性較低之部

分，而無法形成均勻之導電網絡之情況。於無法形成均勻之導電網絡之情形時，有於二次電池中正極活性物質無法充分地發揮功能，結果輸出特性等電池特性降低之情形。

#### 【0009】

又，於如專利文獻2般使用界面活性劑之情形時，有尤其於介電常數低於水之有機溶劑中之分散性不充分之情形。又，由於對如碳黑之碳材料之吸附力較弱，故而為了獲得良好之分散性，必須增加添加量。其結果為，有二次電池內之活性物質之量減少，電池容量或輸出特性等電池特性降低之情形。

#### 【0010】

本發明之目的在於提供一種於用於二次電池之電極形成用漿料之情形時分散性優異且能夠提高二次電池之輸出特性等電池特性之含有碳材料之分散液、以及使用該含有碳材料之分散液之電極形成用漿料、非水電解質二次電池用電極之製造方法。

[解決問題之技術手段]

#### 【0011】

本案發明者等人為了解決上述問題而努力研究，結果發現，將碳材料之濃度處於特定範圍之含有碳材料之分散液自於25℃下製作時起靜置24小時，此時使上清液於波長650 nm下之光線透過率成為特定之範圍，藉此可提高二次電池之電池特性，從而完成了本發明。

#### 【0012】

即，本發明之含有碳材料之分散液係含有碳材料與該碳材料之分散介質者，且上述含有碳材料之分散液中之上述碳材料之濃度為0.01重量%

以上且20重量%以下，將上述含有碳材料之分散液自於25°C下製作時起靜置24小時，此時上述含有碳材料之分散液之上清液於波長650 nm下之光線透過率為1%以上且60%以下。

**【0013】**

於本發明之含有碳材料之分散液之某一特定之態樣中，上述分散介質於25°C下之黏度為0.89 mPa·s以上且1.89 mPa·s以下。

**【0014】**

於本發明之含有碳材料之分散液之另一特定之態樣中，上述分散介質為水或N-甲基-2-吡咯啉酮。

**【0015】**

於本發明之含有碳材料之分散液之又一特定之態樣中，上述碳材料具有石墨結構，且具有石墨局部地剝離之結構。

**【0016】**

於本發明之含有碳材料之分散液之又一特定之態樣中，上述碳材料之平均粒徑為1 μm以上且40 μm以下。

**【0017】**

於本發明之含有碳材料之分散液之又一特定之態樣中，基於10 mg/L濃度之亞甲基藍之甲醇溶液之吸光度、與對該亞甲基藍之甲醇溶液投入上述碳材料並藉由離心分離所獲得之上清液之吸光度的差，測定上述碳材料每1 g之亞甲基藍吸附量(μmol/g)，並將該吸附量設為y、將上述碳材料之BET比表面積(m<sup>2</sup>/g)設為x，於此情形時，比y/x為0.15以上。

**【0018】**

於本發明之含有碳材料之分散液之又一特定之態樣中，於將上述碳

材料之拉曼光譜中之D帶與G帶之峰值強度比設為D/G比時，上述D/G比處於0.05以上且0.8以下之範圍內。

#### 【0019】

於本發明之含有碳材料之分散液之又一特定之態樣中，藉由流動式粒子圖像分析裝置測定上述碳材料20 ppm之N-甲基-2-吡咯啉酮溶液時之上述碳材料之粒子濃度為10,000個/ $\mu$ L以上且200,000個/ $\mu$ L以下。

#### 【0020】

於本發明之含有碳材料之分散液之又一特定之態樣中，其進而含有包含聚乙烯醇縮醛樹脂及/或聚偏二氟乙烯樹脂之分散性賦予劑。

#### 【0021】

於本發明之含有碳材料之分散液之又一特定之態樣中，於將上述碳材料之重量設為A，將上述分散性賦予劑之重量設為B時， $B/(A+B)$ 處於0.001以上且0.15以下之範圍內。

#### 【0022】

本發明之電極形成用漿料係於形成非水電解質二次電池之電極時使用者，且包含依照本發明構成之含有碳材料之分散液、活性物質及黏合劑。

#### 【0023】

於本發明之電極形成用漿料之某一特定之態樣中，於將上述含有碳材料之分散液中所含之上述碳材料設為第1碳材料時，進而包含第2碳材料，該第2碳材料為與上述第1碳材料不同之碳材料，且不具有石墨局部地剝離之結構。較佳為上述第2碳材料為選自由氧化石墨烯、粒狀石墨化合物、纖維狀石墨化合物、及碳黑所組成之群中之至少1種。

**【0024】**

本發明之非水電解質二次電池用電極之製造方法包括如下步驟：準備依照本發明構成之電極形成用漿料；及藉由將上述電極形成用漿料塗佈於集電箔基板上並進行乾燥而形成電極。

[發明之效果]

**【0025】**

根據本發明，可提供一種含有碳材料之分散液，其於用於二次電池之電極形成用漿料之情形時分散性優異，且能夠提高二次電池之輸出特性等電池特性。

**【實施方式】****【0026】**

以下，對本發明之詳情進行說明。

**【0027】**

[含有碳材料之分散液]

本發明之含有碳材料之分散液含有碳材料與該碳材料之分散介質。含有碳材料之分散液中之碳材料之濃度為0.01重量%以上且20重量%以下。又，將含有碳材料之分散液自於25℃下製作時起靜置24小時，此時含有碳材料之分散液之上清液於波長650 m下之光線透過率為1%以上且60%以下。

**【0028】**

本發明之含有碳材料之分散液由於具備上述構成，故而於用於二次電池之電極形成用漿料之情形時分散性優異。因此，於使用包含本發明之含有碳材料之分散液之電極形成用漿料形成二次電池之電極之情形時，可

形成均勻之導電網絡。藉此，可提高二次電池之輸出特性等電池特性。

#### 【0029】

再者，光線透過率例如可使用可見紫外分光光度計進行測定。具體而言，將含有碳材料之分散液50 ml添加至試劑瓶中，自於25°C下製作時起靜置24小時。靜置後，使用聚乙烯製滴管、移液管採集含有碳材料之分散液之上清液。將所採集之上清液填充至光程長度為10 mm之槽中，使用可見紫外分光光度計測定波長650 nm下之光線透過率。又，所謂上清液係指自玻璃製試劑瓶(口內徑 $\phi$ 29 mm，主體直徑45 mm，高度81.5 mm)之底面起至含有碳材料之分散液之液面為止之高度中之上部20%之高度。

#### 【0030】

以上述方式測得之含有碳材料之分散液之光線透過率越低，則表示分散性越良好。另一方面，光線透過率越高，則表示碳材料沈澱，分散性較差。

#### 【0031】

上述光線透過率較佳為10%以上，更佳為15%以上，且較佳為30%以下，更佳為20%以下。於上述光線透過率處於上述範圍內之情形時，可進一步提高碳材料之分散性，可進一步提高二次電池之電池特性。再者，就上述光線透過率之測定精度之觀點而言，上述光線透過率之下限值為1%。

#### 【0032】

又，將含有碳材料之分散液自於室溫(25°C)下製作時起靜置1分鐘，將此時之波長650 nm下之光線透過率設為a%。將含有碳材料之分散液自於室溫(25°C)下製作時起靜置24小時，將此時之波長650 nm下之光線透過

率設為**b%**。此時，光線透過率之變化量(**b - a**)較佳為**0%**以上，更佳為**5%**以上，進而較佳為**10%**以上，且較佳為**60%**以下，更佳為**25%**以下，進而較佳為**15%**以下。於上述變化量(**b - a**)處於上述範圍內之情形時，可進一步提高碳材料之分散性，可進一步提高二次電池之電池特性。再者，上述變化量(**b - a**)越小，則表示含有碳材料之分散液中所含之碳材料之分散性越良好。另一方面，變化量(**b - a**)越大，則表示碳材料沈澱至試劑瓶之底面，分散性越差。又，求出變化量(**b - a**)時之光線透過率亦可藉由上述利用可見紫外分光光度計之測定方法進行測定。

### 【0033】

含有碳材料之分散液中之碳材料之濃度較佳為**0.5重量%**以上，更佳為**1重量%**以上，且較佳為**10重量%**以下。於碳材料之濃度小於上述下限值之情形時，含有碳材料之分散液中之分散介質之量變多，於塗佈電極形成用漿料時，有塗佈步驟及乾燥步驟需要較長時間之情形。又，於碳材料之濃度大於上述上限值之情形時，有含有碳材料之分散液之流動性變低、處理性降低之情況。

### 【0034】

本發明之含有碳材料之分散液除了含有碳材料與分散介質以外，亦可進而含有分散性賦予劑。上述分散性賦予劑包含聚乙烯醇縮醛樹脂及/或聚偏二氟乙烯樹脂。

### 【0035】

於含有包含聚乙烯醇縮醛樹脂及/或聚偏二氟乙烯樹脂之分散性賦予劑之情形時，可使碳材料更均勻地分散至分散介質中。又，即便於進而含有電極活性物質或黏結劑而製作漿料，並將所製作之漿料塗佈於集電體上

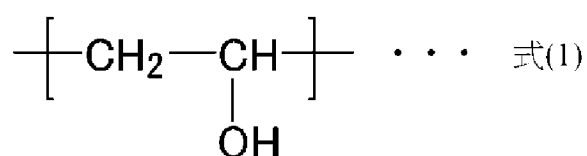
之情形時，於電極之表面亦更不易產生凝集物。因此，可獲得速率特性更優異之二次電池。

**【0036】**

再者，上述聚乙烯醇縮醛樹脂通常係包含下述式(1)所表示之具有羥基之結構單元、及下述式(2)所表示之具有縮醛基之結構單元者。

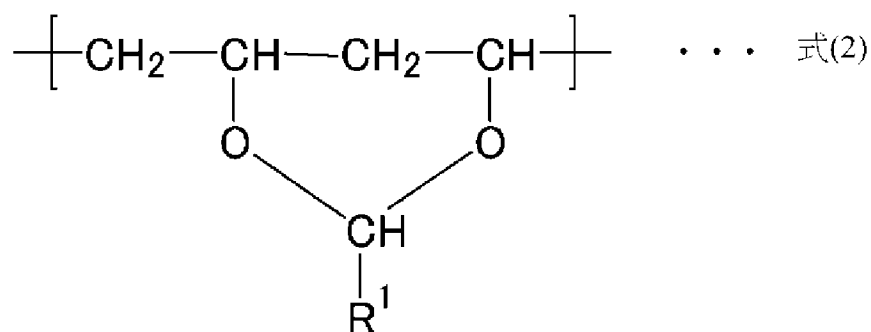
**【0037】**

[化1]



**【0038】**

[化2]



**【0039】**

上述式(2)中， $\text{R}^1$ 為氫原子、碳數1~20之烷基、芳基或烯丙基。 $\text{R}^1$ 較佳為碳數1之烷基或碳數3之烷基，更佳為碳數3之烷基。

**【0040】**

上述 $\text{R}^1$ 為碳數1之烷基之聚乙烯醇縮醛樹脂係藉由利用乙醛進行縮醛化而獲得。上述 $\text{R}^1$ 為碳數3之烷基之聚乙烯醇縮醛樹脂係藉由利用丁醛進行縮醛化而獲得。

**【0041】**

又，如上所述，於進而含有分散性賦予劑之情形時，於電極製作時更不易產生凝集物，可形成更均勻之電極，因此可於形成大面積之電極時較佳地使用。因此，於此情形時，可使非水電解質二次電池更大型化。

#### 【0042】

再者，本發明之含有碳材料之分散液例如可藉由將碳材料添加至分散介質中，使用超音波、混合機、噴射磨機、或攪拌器等使其分散而獲得。作為用於混合之混合機，並無特別限定，可列舉行星式混合機、分散機、薄膜回轉型混合機、噴射式混合機、或自轉公轉型混合機等。

#### 【0043】

於使用分散性賦予劑製作含有碳材料之分散液時，可於對分散介質添加碳材料及分散性賦予劑後使碳材料及分散性賦予劑分散。但是，亦可於使碳材料分散至分散介質中後，進而添加分散性賦予劑進行分散。又，亦可於使分散性賦予劑分散至分散介質中後，進而添加碳材料進行分散。

#### 【0044】

於本發明中，藉由流動式粒子圖像分析裝置測定碳材料20 ppm之N-甲基-2-吡咯啉酮溶液時之碳材料之粒子濃度較佳為10,000個/ $\mu\text{L}$ 以上且200,000個/ $\mu\text{L}$ 以下。

#### 【0045】

碳材料之粒子濃度例如可藉由使用流動式粒子圖像分析裝置(Sysmex公司製造，FPIA-3000)，對碳材料20 ppm之N-甲基-2-吡咯啉酮溶液拍攝在流槽內流動之粒子之靜止圖像並測定粒子濃度而獲得。

#### 【0046】

若粒子濃度少於10,000個/ $\mu\text{L}$ ，則有於用於二次電池時無法充分地確

保與活性物質之接觸點之情形。其結果為，有難以形成電子傳導路徑之情形。又，若粒子濃度超過200,000個/ $\mu\text{L}$ ，則有於用於二次電池時因碳材料自身之自凝集力而無法將二次電池內之各活性物質間連接之情形。其結果為，有阻斷電極內之電子傳導路徑，速率特性及循環特性降低之情形。

**【0047】**

以下，對構成本發明之含有碳材料之分散液之各材料進行詳細說明。

**【0048】**

(碳材料)

作為碳材料，例如可列舉石墨、薄片化石墨等。

**【0049】**

石墨係指複數個石墨烯片材之積層體。石墨之石墨烯片材之積層數通常為10萬層~100萬層左右。作為石墨，例如可使用天然石墨、人造石墨或膨脹石墨等。膨脹石墨之石墨烯層彼此之層間大於通常之石墨。因此，作為石墨，較佳為使用膨脹石墨。

**【0050】**

薄片化石墨係指對原來之石墨進行剝離處理所獲得者，且係指薄於原來之石墨之石墨烯片材積層體。薄片化石墨中之石墨烯片材之積層數少於原來之石墨即可。

**【0051】**

於薄片化石墨中，石墨烯片材之積層數較佳為1000層以下，更佳為500層以下。於石墨烯片材之積層數為上述上限以下之情形時，可使薄片化石墨之比表面積進一步變大。

**【0052】**

又，碳材料較佳為具有石墨結構且具有石墨局部地剝離之結構之碳材料。作為具有石墨局部地剝離之結構之碳材料，可列舉局部剝離型薄片化石墨。更具體而言，「石墨局部地剝離」係指於石墨烯之積層體中石墨烯層間自端緣以某種程度剖開至內側、即石墨之一部分於端緣剝離。再者，係指於中央側之部分，與原來之石墨或一次薄片化石墨同樣地積層有石墨層。因此，於端緣部石墨之一部分剝離之部分與中央側之部分相連。進而，上述局部剝離型薄片化石墨亦可包含端緣之石墨剝離且經薄片化者。

**【0053】**

如上所述，局部剝離型薄片化石墨於中央側之部分，與原來之石墨或一次薄片化石墨同樣地積層有石墨層。因此，石墨化度高於先前之氧化石墨烯或碳黑，導電性優異。又，由於具有石墨局部地剝離之結構，故而比表面積較大。因此，例如可使與活性物質接觸之部分之面積變得更大。因此，使用含有此種碳材料之含有碳材料之分散液所製作之電極可減小二次電池之電阻，因此可進一步抑制大電流下之充放電時之發熱。

**【0054】**

此種局部剝離型薄片化石墨可藉由如下方式獲得，即，準備含有石墨或一次薄片化石墨與樹脂(聚合物)且樹脂藉由接枝或吸附固定於石墨或一次薄片化石墨之組合物，使該組合物中之樹脂進行熱分解。再者，上述組合物中所含之樹脂較理想為去除，但亦可殘留樹脂之一部分。

**【0055】**

藉由上述熱分解，石墨或一次薄片化石墨中之石墨烯層間之距離擴

大。更具體而言，於石墨或一次薄片化石墨等石墨烯之積層體中，石墨烯層間自端緣以某種程度擴大至內側。即，可獲得如下結構：石墨之一部分剝離，於中央側之部分，與原來之石墨或一次薄片化石墨同樣地積層有石墨層。

#### 【0056】

上述石墨係指複數個石墨烯之積層體。作為石墨，可使用天然石墨、人造石墨、膨脹石墨等。膨脹石墨之石墨烯層之層間大於通常之石墨。因此，可容易地剝離。因此，於使用膨脹石墨之情形時，可更容易地獲得局部剝離型薄片化石墨。

#### 【0057】

再者，上述石墨係石墨烯積層數為10萬層以上～100萬層左右，且具有藉由BET所獲得之比表面積(BET比表面積)小於 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 之值者。又，上述一次薄片化石墨係藉由將石墨剝離而獲得者，因此其比表面積只要大於石墨即可。

#### 【0058】

於局部剝離型薄片化石墨中，石墨局部剝離之部分之石墨烯積層數較佳為5層以上且3000層以下，更佳為5層以上且1000層以下，進而較佳為5層以上且500層以下。

#### 【0059】

於石墨烯積層數未達上述下限之情形時，由於在石墨局部剝離之部分之石墨烯積層數較少，故而有於用於二次電池時無法將電極內之各活性物質間連接之情形。其結果為，有阻斷電極內之電子傳導路徑，速率特性及循環特性降低之情況。反之，於石墨烯積層數超出上述上限之情形時，

有1個局部剝離型薄片化石墨之大小極端地變大，電極內之局部剝離型薄片化石墨之分佈產生偏倚之情形。其結果為，有電極內之電子傳導路徑變得不發達，速率特性及循環特性降低之情況。

#### 【0060】

石墨烯積層數之算出方法並無特別限定，可藉由利用TEM(Transmission Electron Microscopy，穿透式電子顯微鏡)等進行目視觀察而算出。

#### 【0061】

局部剝離型薄片化石墨可首先經過製作藉由接枝或吸附將樹脂固定於石墨或一次薄片化石墨所獲得之組合物之步驟，其次經過對組合物進行熱處理之步驟而獲得。再者，上述組合物中所含之樹脂可去除，亦可殘留樹脂之一部分。

#### 【0062】

於局部剝離型薄片化石墨殘留有樹脂之情形時之樹脂量相對於除樹脂成分以外之碳材料100重量份，較佳為1重量份以上且350重量份以下，更佳為5重量份以上且100重量份以下，進而較佳為5重量份以上且50重量份以下。若殘留樹脂量未達上述下限，則有無法確保BET比表面積之情形。又，於殘留樹脂量多於上述上限之情形時，有製造成本增大之情形。

#### 【0063】

再者，殘留於局部剝離型薄片化石墨之樹脂量例如可藉由熱重量分析(以下為TG)測定伴隨加熱溫度之重量變化而算出。

#### 【0064】

又，於本發明中，亦可預先製作樹脂殘留型局部剝離型薄片化石

墨，其次製作該樹脂殘留型局部剝離型薄片化石墨與活性物質之複合體後，去除樹脂。作為去除樹脂之方法，較佳為於樹脂之分解溫度以上且未達活性物質之分解溫度下進行加熱處理。上述加熱處理亦可於大氣中、惰性氣體環境下、低氧環境下、或真空下進行。

#### 【0065】

藉由接枝或吸附將樹脂固定於石墨或一次薄片化石墨而得之組合物之製作所使用之樹脂並無特別限定，較佳為自由基聚合性單體之聚合物。自由基聚合性單體可為複數種自由基聚合性單體之共聚物，亦可為1種自由基聚合性單體之均聚物。

#### 【0066】

作為此種樹脂之例，可列舉：聚丙二醇、聚甲基丙烯酸縮水甘油酯、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇縮丁醛、聚丙烯酸或聚乙二醇。

#### 【0067】

作為局部剝離型薄片化石墨之製造方法，例如可列舉國際公開第2014/034156號所記載之製造方法。即，例如藉由經過製作包含石墨或一次薄片化石墨與樹脂(聚合物)之組合物之步驟、及將所製作之組合物中之樹脂(於開放系統中)進行熱分解之步驟，而製造局部剝離型薄片化石墨。藉由上述熱分解可使樹脂之一部分殘留，亦可將樹脂完全去除。

#### 【0068】

於上述製造方法中，由於未經過氧化步驟，因此所獲得之局部剝離型薄片化石墨之導電性較先前之氧化石墨烯及將該氧化石墨烯進行還原所獲得之氧化還原石墨烯優異。認為其原因在於，先前之氧化石墨烯或氧化還原石墨烯無法充分地確保sp<sup>2</sup>結構。由於導電性較先前之氧化石墨烯或

氧化還原石墨烯優異，故而可進一步減小具備使用所獲得之局部剝離型薄片化石墨之非水電解質二次電池用電極的非水電解質二次電池之電阻，可進一步抑制大電流下之充放電時之發熱。又，所獲得之碳材料於表面之活性點較少，因此與先前之氧化石墨烯相比，電解液更不易分解。因此，於使用所獲得之碳材料之情形時，亦可進一步抑制氣體之產生。

#### 【0069】

本發明所使用之碳材料之平均粒徑( $D_{50}$ )較佳為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上，更佳為 $1\ \mu\text{m}$ 以上，進而較佳為 $5\ \mu\text{m}$ 以上，且較佳為 $40\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $15\ \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $10\ \mu\text{m}$ 以下。於平均粒徑未達上述下限之情形時，於用於二次電池時，有因碳材料自身之自凝集力而無法將二次電池內之各活性物質間連接之情形。其結果為，有阻斷電極內之電子傳導路徑，速率特性及循環特性降低之情形。於平均粒徑超出上述上限之情形時，電極內之碳材料之個數減少，有於二次電池內無法充分地確保與各活性物質之接觸點之情形。其結果為，有難以形成電子傳導路徑之情形。再者，平均粒徑(體積平均粒徑)係指使用雷射繞射/散射式粒徑分佈測定裝置並藉由雷射繞射法以體積基準分佈算出之值。

#### 【0070】

本發明所使用之碳材料於藉由拉曼光譜法所獲得之拉曼光譜中，於將D帶與G帶之峰值強度比設為D/G比時，D/G比較佳為0.8以下，更佳為0.7以下。於D/G比為該範圍之情形時，可進一步提高上述碳材料本身之導電性。又，D/G比較佳為0.05以上。於D/G比為上述下限以上之情形時，於用於非水電解質二次電池之電極時，可進一步抑制碳材料上之電解液分解反應。其結果為，可進一步提高二次電池之循環特性。

**【0071】**

就可更充分地確保與活性物質之接觸點之方面而言，本發明所使用之碳材料之BET比表面積較佳為 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上。就可進一步充分地確保與活性物質之接觸點之方面而言，碳材料之BET比表面積更佳為 $35 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，進而較佳為 $45 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上。又，就進一步提高電極製作時之操作性之觀點而言，碳材料之BET比表面積較佳為 $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。

**【0072】**

關於本發明所使用之碳材料，於將碳材料每 $1 \text{ g}$ 之亞甲基藍吸附量( $\mu\text{mol}/\text{g}$ )設為 $y$ 、將碳材料之BET比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )設為 $x$ 時，比 $y/x$ 較佳為 $0.15$ 以上，更佳為 $0.15$ 以上且 $1.0$ 以下。又，就於下述電極形成用漿料製備時更容易進行活性物質與碳材料之吸附之方面而言，進而較佳為 $0.2$ 以上且 $0.9$ 以下。

**【0073】**

亞甲基藍吸附量( $\mu\text{mol}/\text{g}$ )係以如下方式測定。首先，測定 $10 \text{ mg}/\text{L}$ 濃度之亞甲基藍之甲醇溶液之吸光度(空白樣品)。其次，對亞甲基藍之甲醇溶液投入測定對象物(碳材料)，測定藉由離心分離所獲得之上清液之吸光度(樣品)。最後，根據吸光度(空白樣品)與吸光度(樣品)之差，算出每 $1 \text{ g}$ 之亞甲基藍吸附量( $\mu\text{mol}/\text{g}$ )。

**【0074】**

再者，上述亞甲基藍吸附量與碳材料之藉由BET所求出之比表面積存在相關關係。關於先前已知之球狀之石墨粒子，於將BET比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )設為 $x$ 、將上述亞甲基藍吸附量( $\mu\text{mol}/\text{g}$ )設為 $y$ 時，存在 $y \cong 0.13x$ 之關係。其表示BET比表面積越大，亞甲基藍吸附量越多。因此，亞甲基藍

吸附量可成為替代BET比表面積之指標。

#### 【0075】

於本發明中，如上所述，上述碳材料之比 $y/x$ 較佳為0.15以上。與此相對，先前之球狀之石墨粒子之比 $y/x$ 為0.13。因此，於比 $y/x$ 為0.15以上之情形時，雖然BET比表面積與先前之球狀之石墨相同，但亞甲基藍吸附量變多。即，於此情形時，於乾燥狀態下略微地凝縮，但於甲醇中等濕式狀態下，可使石墨烯層間或石墨層間較乾燥狀態進一步擴大。

#### 【0076】

(分散介質)

作為分散介質，並無特別限定，可使用水系溶劑、非水系溶劑、水系溶劑與非水系溶劑之混合溶劑、或不同之非水系溶劑之混合溶劑。

#### 【0077】

作為水系溶劑，並無特別限定，可使用水、水與羧甲基纖維素(CMC)之混合物等溶劑。

#### 【0078】

作為非水系溶劑，並無特別限定，例如就分散之容易性而言，可使用以甲醇、乙醇、丙醇為代表之醇系溶劑、四氫呋喃、N-甲基-2-吡咯啉酮等溶劑。

#### 【0079】

其中，就更容易製備下述電極形成用漿料，且更容易將下述分散性賦予劑溶解之方面而言，分散介質較佳為N-甲基-2-吡咯啉酮。

#### 【0080】

又，分散介質於25°C下之黏度較佳為0.89 mPa·s以上且1.89 mPa·

s以下。於分散介質之黏度未達上述下限之情形時，有碳材料容易沈澱，再攪拌、再分散等操作變得繁雜之虞。於分散介質之黏度大於上述上限之情形時，有無法將碳材料之塊充分地解散之情形。

#### 【0081】

作為25°C下之黏度為0.89 mPa·s以上且1.89 mPa·s以下之分散介質，例如可列舉水(0.89 mPa·s)、N-甲基-2-吡咯啉酮(1.89 mPa·s)等。上述黏度係指例如藉由布氏黏度計所測得之值。

#### 【0082】

分散介質中之碳材料之分散方法並無特別限定，可列舉利用超音波之分散、利用混合機之分散、利用噴射磨機之分散、或利用攪拌器之分散。

#### 【0083】

(分散性賦予劑)

本發明之含有碳材料之分散液亦可進而含有分散性賦予劑。上述分散性賦予劑係可進一步抑制本發明中使用之上述碳材料與下述電極形成用漿料中所含之作為黏合劑之黏結劑的凝集物之生成之物質。

#### 【0084】

含有碳材料之分散液中之分散性賦予劑之含量並無特別限定。於將本發明中使用之上述碳材料之重量設為A，將上述分散性賦予劑之重量設為B時，比 $(B/(A+B))$ 較佳為處於0.001以上且0.15以下之範圍內。

#### 【0085】

若上述比 $(B/(A+B))$ 過小，則有難以獲得上述碳材料與下述電極形成用漿料中所含之作為黏合劑之黏結劑的凝集物生成之抑制效果之情形。

另一方面，若上述比( $B/(A + B)$ )過大，則表現出增黏性，因此有操作性降低、難以形成電極之情形。

#### 【0086】

就進一步提高凝集物生成之抑制效果、進一步提高操作性之觀點而言，上述比( $B/(A + B)$ )更佳為0.0025以上且0.10以下。又，就進一步減小電池反應時之分解反應之比率之觀點而言，上述比( $B/(A + B)$ )進而較佳為0.005以上且0.075以下。

#### 【0087】

作為分散性賦予劑，可列舉上述聚乙烯醇縮醛樹脂或聚偏二氟乙烯樹脂。該等可單獨使用，亦可併用複數種。

#### 【0088】

上述聚乙烯醇縮醛樹脂之重量平均分子量較佳為10,000以上且50,000以下。於重量平均分子量未達10,000之情形時，有難以獲得本發明中所使用之上述碳材料與下述電極形成用漿料中所含之作為黏合劑之黏結劑的凝集物生成之抑制效果之情形。另一方面，於重量平均分子量大於50,000之情形時，表現出含有碳材料之分散液之增黏性，因此有操作性降低、難以形成電極之情形。

#### 【0089】

又，聚偏二氟乙烯樹脂之重量平均分子量較佳為100,000以上且500,000以下。於重量平均分子量未達100,000之情形時，有難以獲得本發明中使用之上述碳材料與下述電極形成用漿料中所含之作為黏合劑之黏結劑的凝集物生成之抑制效果之情形。另一方面，於重量平均分子量大於500,000之情形時，表現出含有碳材料之分散液之增黏性，因此有操作性

降低、難以形成電極之情形。再者，重量平均分子量表示藉由凝膠滲透層析法(GPC)所測得之以聚苯乙烯換算之重量平均分子量。

#### 【0090】

聚偏二氟乙烯樹脂可為聚偏二氟乙烯之均聚物，亦可為構成聚偏二氟乙烯之單體與其他單體之共聚物。

#### 【0091】

又，為了進一步提高分散性，於該等分散性賦予劑中亦可導入官能基。該等分散性賦予劑可僅使用1種，亦可將2種以上組合而使用。

#### 【0092】

[電極形成用漿料]

本發明之電極形成用漿料包含上述含有碳材料之分散液、活性物質及黏合劑。上述電極形成用漿料係於形成非水電解質二次電池之電極時使用。本發明之電極形成用漿料由於包含上述含有碳材料之分散液，故而碳材料之分散性優異。因此，可提高二次電池之電池特性。

#### 【0093】

上述含有碳材料之分散液中所含之碳材料可用作導電助劑。再者，於上述含有碳材料之分散液中含有分散性賦予劑之情形時，可進一步抑制於電極形成時作為導電助劑之碳材料與黏合劑之凝集。

#### 【0094】

上述電極活性物質係承擔非水電解質二次電池之充放電反應之活性物質。上述電極活性物質只要為可參與非水電解質二次電池之充放電反應者，則無特別限定。於正極活性物質之情形時，可例示層狀岩鹽型者、尖晶石型者、橄欖石型磷酸鐵系者。另一方面，於負極活性物質之情形時，

可例示石墨系、矽系、鈦系者。如此，上述電極形成用漿料可為正極用漿料，亦可為負極用漿料。

### 【0095】

以下，對構成本發明之正極漿料之各材料之詳情進行說明。再者，活性物質以外之各材料亦可應用於負極漿料。

### 【0096】

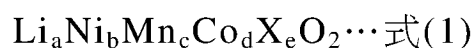
(正極活性物質)

作為本發明所使用之正極活性物質，只要為進行鋰離子之脫離、插入反應者即可。作為正極活性物質，例如可列舉具有層狀岩鹽型結構之鋰過渡金屬複合氧化物、或具有尖晶石結構之鋰過渡金屬複合氧化物。亦可為將該等正極活性物質混合複數種而成之混合物。

### 【0097】

具有層狀岩鹽型結構之鋰過渡金屬複合氧化物例如可列舉下述式(1)所表示之化合物。

### 【0098】



### 【0099】

(式(1)中，X為選自B、Mg、Al、Si、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Zr、Nb、Mo、In及Sn中之至少1種，a、b、c、d及e處於 $0 < a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d < 1$ 、 $0 \leq e \leq 1$ 、及 $b + c + d + e = 1$ 之範圍內)

### 【0100】

$\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{X}_e\text{O}_2$ 之a為 $0 < a \leq 1.2$ 。於 $a \leq 0$ 之情形時，有無法作為

正極活性物質發揮功能之情況。另一方面，於 $a > 1.2$ 之情形時，有含有較多碳酸鋰等雜質之情形。

### 【0101】

$\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{X}_e\text{O}_2$ 之 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、及 $e$ 分別為 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d < 1$ 、 $0 \leq e \leq 1$ 、 $b + c + d + e = 1$ 。於 $b > 1$ 、 $c > 1$ 、 $e > 1$ 、或 $d \geq 1$ 之情形時，有正極活性物質之穩定性降低之情形。

### 【0102】

作為具有層狀岩鹽型結構之鋰過渡金屬複合氧化物，就進一步提高於正極活性物質中之穩定性之觀點而言，較佳為 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_2$ (其中，處於 $0 < a \leq 1.2$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 1$ 、及 $b + c + d = 1$ 之範圍內)、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ (其中，處於 $0 < a \leq 1.2$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、及 $b + c = 1$ 之範圍內)、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_d\text{Al}_e\text{O}_2$ (其中，處於 $0 < a \leq 1.2$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 < e < 1$ 、及 $b + d + e = 1$ 之範圍內)、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{X}_e\text{O}_2$ 、(其中，處於 $0 < a \leq 1.2$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < e < 1$ 、及 $b + e = 1$ 之範圍內)、 $\text{Li}_a\text{Mn}_c\text{X}_e\text{O}_2$ (其中，處於 $0 < a \leq 1.2$ 、 $0 < c < 1$ 、 $0 < e < 1$ 、及 $c + e = 1$ 之範圍內)、或 $\text{Li}_a\text{Co}_d\text{X}_e\text{O}_2$ (其中，處於 $0 < a \leq 1.2$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 < e < 1$ 、及 $d + e = 1$ 之範圍內)所表示之具有層狀岩鹽型結構之鋰過渡金屬複合氧化物。

### 【0103】

又，就進一步提高正極活性物質自身之穩定性並且使製造方法變得更容易之觀點而言，更佳為選自由 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、或 $\text{LiCo}_d\text{X}_e\text{O}_2$ (其中， $0 < d < 1$ 、

$0 < e < 1$ 、及 $d + e = 1$ )所組成之群中之至少1種。

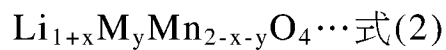
**【0104】**

於該等具有層狀岩鹽型結構之鋰過渡金屬複合氧化物中，亦可進而摻雜與X相同或不同之元素。又， $a$ 大於1之所謂富鋰系亦包含於本發明。

**【0105】**

具有尖晶石結構之鋰過渡金屬複合氧化物例如可列舉下述式(2)所表示之化合物。

**【0106】**



**【0107】**

(式(2)中， $x$ 及 $y$ 分別處於 $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.6$ 之範圍內， $M$ 係選自由屬於2族～13族且第3週期～4週期之元素(其中， $Mn$ 除外)所組成之群中之至少1種)

**【0108】**

就進一步提高正極活性物質自身之穩定性之觀點而言，上述屬於2族～13族且第3週期～4週期之元素較佳為Al、Mg、Zn、Co、Fe、Ti、Cu、Ni、或Cr，更佳為Al、Mg、Zn、Ti、Ni或Cr。就進一步提高正極活性物質自身之穩定性之觀點而言，進而較佳為Al、Mg、Zn、Ni、或Ti。上述屬於2族～13族且第3週期～4週期之元素可為1種，亦可為2種以上。

**【0109】**

$\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ 之 $x$ 為 $0 \leq x \leq 0.2$ 。於 $x < 0$ 之情形時，有正極活性物質之容量減少之情形。另一方面，於 $x > 0.2$ 之情形時，有含有較多碳酸鋰等雜質之情形。

**【0110】**

$\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ 之 $y$ 為 $0 < y \leq 0.6$ 。於 $y = 0$ 之情形時，有正極活性物質之穩定性降低之情形。另一方面，於 $y > 0.6$ 之情形時，有含有較多M之氧化物等雜質之情形。

**【0111】**

於該等具有尖晶石結構之鋰過渡金屬複合氧化物中，就可藉由與下述非水電解質之組合而進一步抑制氣體產生，並且充電終止電壓之高電壓化之效果更大之方面而言，較佳為選自 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 < y \leq 0.1$ )、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mg}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 < y \leq 0.1$ )、 $\text{Li}_{1+x}\text{Zn}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 < y \leq 0.1$ )、 $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 < y \leq 0.1$ )、及 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 < y \leq 0.6$ )中之至少1種。就進一步獲得效果之方面而言，進而較佳為 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 < y \leq 0.1$ )、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mg}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 < y \leq 0.1$ )、或 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.1$ 、 $0 < y \leq 0.6$ )。

**【0112】**

具有層狀岩鹽型結構之鋰過渡金屬複合氧化物及具有尖晶石結構之鋰過渡金屬複合氧化物之粒徑分別較佳為 $0.1 \mu\text{m}$ 以上且 $50 \mu\text{m}$ 以下。就進一步提高操作性之觀點而言，粒徑更佳為 $0.5 \mu\text{m}$ 以上且 $30 \mu\text{m}$ 以下。此處所謂粒徑係指根據SEM、TEM圖像測定各粒子之大小並算出平均粒徑所得之值。再者，上述粒子可為一次粒子，亦可為使一次粒子凝集而成之造粒體。

**【0113】**

具有層狀岩鹽型結構之鋰過渡金屬複合氧化物及具有尖晶石結構之

鋰過渡金屬複合氧化物之比表面積分別較佳為 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上且 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。於此情形時，可更確實地獲得所需之輸出密度。再者，比表面積可藉由利用BET法之測定而算出。

#### 【0114】

具有層狀岩鹽型結構之鋰過渡金屬複合氧化物及具有尖晶石結構之鋰過渡金屬複合氧化物可僅使用任一者，亦可為混合兩者而成者。例如亦可為將組成或粒徑不同之具有層狀岩鹽型結構之鋰過渡金屬複合氧化物(或具有尖晶石結構之鋰過渡金屬複合氧化物)混合2種以上而成者。

#### 【0115】

(黏合劑)

作為黏合劑，並無特別限定，例如可使用選自由聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯(PTFE)、苯乙烯-丁二烯橡膠、聚醯亞胺、及其等之衍生物所組成之群中之至少1種。

#### 【0116】

就更容易地製造二次電池之正極之觀點而言，黏合劑較佳為溶解或分散於非水溶劑或水中。作為非水溶劑，並無特別限定，例如可列舉：N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、甲基乙基酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、或四氫呋喃等。於該等黏合劑中，亦可添加分散劑或增黏劑。

#### 【0117】

本發明之正極用漿料中所含之黏合劑之量係相對於正極活性物質100重量份，較佳為0.3重量份以上且30重量份以下，更佳為0.5重量份以上且15重量份以下。於黏合劑之量處於上述範圍內之情形時，可維持正極活性

物質與碳材料之接著性並且進一步提高與集電體之接著性。

**【0118】**

(第2碳材料)

本發明之正極用漿料於將石墨局部地剝離之上述碳材料作為第1碳材料時，亦可含有該第1碳材料以外之第2碳材料。上述第2碳材料為與上述第1碳材料不同之碳材料，且不具有石墨局部地剝離之結構。作為上述第2碳材料，並無特別限定，可例示石墨烯、粒狀石墨化合物、纖維狀石墨化合物、或碳黑等。該等可單獨使用，亦可併用複數種。

**【0119】**

上述石墨烯可為氧化石墨烯，亦可為將氧化石墨烯進行還原所獲得者。

**【0120】**

作為上述粒狀石墨化合物，並無特別限定，可例示天然石墨、人造石墨、或膨脹石墨等。

**【0121】**

作為上述纖維狀石墨化合物，並無特別限定，可例示碳奈米角、奈米碳管、或碳纖維等。

**【0122】**

作為上述碳黑，並無特別限定，可例示爐黑、科琴黑、或乙炔黑等。

**【0123】**

就進一步提高二次電池之電解液保持性之觀點而言，上述第2碳材料之BET比表面積較佳為 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上。就進一步提高二次電池之電解液保持

性之觀點而言，第2碳材料之BET比表面積更佳為 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，進而較佳為 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上。又，就進一步提高正極製作時之處理容易性之觀點而言，第2碳材料之BET比表面積較佳為 $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。

**【0124】**

具有石墨局部地剝離之結構之上述第1碳材料與不具有石墨局部地剝離之結構之上述第2碳材料例如可藉由SEM或TEM等加以區分。

**【0125】**

含有上述第1碳材料與第2碳材料例如係指於下述正極中存在上述第1碳材料與第2碳材料。使上述第1碳材料與第2碳材料存在之方法並無特別限定，可於下述正極之製作時進行混合，亦可預先將第1碳材料與第2碳材料進行混合。

**【0126】**

亦可於第2碳材料之表面存在官能基。於此情形時，更容易製作下述正極。

**【0127】**

於本發明中，於將上述第1碳材料之重量設為A、將上述第2碳材料之重量設為B時，比A/B較佳為處於0.01以上且100以下之範圍內。於比A/B處於上述範圍內之情形時，可進一步減小二次電池中之正極之電阻。因此，於用於二次電池時可進一步抑制大電流下之充放電時之發熱。

**【0128】**

(電極形成用漿料之製造方法)

本發明之電極形成用漿料可藉由將上述含有碳材料之分散液、活性物質、及黏合劑之溶液或分散液進行混合而獲得。以下，對正極用漿料之

製造方法進行說明。再者，亦可應用於負極用漿料。

### 【0129】

作為正極用漿料之製作方法，例如可列舉於上述含有碳材料之分散液中添加正極活性物質與黏合劑之溶液或分散液，使用混合機等加以混合之方法。作為用於混合之混合機，並無特別限定，可列舉行星式混合機、分散機、薄膜回轉型混合機、噴射式混合機、或自轉公轉型混合機等。再者，上述黏合劑之溶液係指使黏合劑溶解或分散於非水系溶劑或水中所獲得之溶液。作為非水系溶劑，並無特別限定，例如可列舉N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、甲基乙基酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、或四氫呋喃等。亦可於黏合劑之溶液中添加分散劑或增黏劑。再者，於黏合劑之溶液中，較佳為使用與本發明之含有碳材料之分散液相同種類之溶劑。但是，只要具有溶劑之相溶性，則亦可使用其他溶劑。

### 【0130】

就更容易地進行下述塗敷之觀點而言，正極用漿料之固形物成分濃度較佳為30重量%以上且95重量%以下。就進一步提高儲存穩定性之觀點而言，正極用漿料之固形物成分濃度更佳為35重量%以上且90重量%以下。就進一步抑制製造費用之觀點而言，正極用漿料之固形物成分濃度進而較佳為40重量%以上且85重量%以下。

### 【0131】

上述正極用漿料之固形物成分濃度可藉由稀釋溶劑進行控制。作為稀釋溶劑，較佳為使用與黏合劑之溶液或分散液相同種類之溶劑。又，只要具有溶劑之相溶性，則亦可使用其他溶劑作為稀釋溶劑。

### 【0132】

[非水電解質二次電池用電極之製造方法]

本發明之非水電解質二次電池用電極例如可藉由如下方式製造，即，將藉由上述方法準備之電極形成用漿料塗佈於作為集電體之集電箔基板上，將溶劑去除並進行乾燥。

**【0133】**

集電箔基板較佳為鋁或含有鋁之合金。鋁由於在電極反應環境下穩定，故而並無特別限定，較佳為以JIS標準1030、1050、1085、1N90、1N99等為代表之高純度鋁。

**【0134】**

集電箔基板之厚度並無特別限定，較佳為10  $\mu\text{m}$ 以上且100  $\mu\text{m}$ 以下。於集電箔基板之厚度未達10  $\mu\text{m}$ 之情形時，有就製作之觀點而言難以操作之情況。另一方面，於集電箔基板之厚度大於100  $\mu\text{m}$ 之情形時，有就經濟性觀點而言變得不利之情況。

**【0135】**

再者，集電箔基板亦可為於鋁以外之金屬(銅、SUS(Steel Use Stainless，不鏽鋼)、鎳、鈦、或其等之合金)之表面被覆有鋁者。

**【0136】**

作為將電極形成用漿料塗佈於集電箔基板之方法，並無特別限定，例如可列舉藉由刮刀、模嘴塗佈機或缺角輪塗佈機等塗佈上述漿料後去除溶劑之方法。或者，亦可為於藉由噴霧進行塗佈後去除溶劑之方法、或於藉由網版印刷進行塗佈後去除溶劑之方法等。

**【0137】**

就更簡便之方面而言，去除溶劑之方法較佳為使用送風烘箱或真空

烘箱之乾燥。作為去除溶劑之環境，可列舉空氣環境、惰性氣體環境、或真空狀態等。又，去除溶劑之溫度並無特別限定，較佳為60°C以上且250°C以下。若去除溶劑之溫度未達60°C，則有去除溶劑需要時間之情形。另一方面，若去除溶劑之溫度高於250°C，則有黏合劑劣化之情形。

**【0138】**

本發明之非水電解質二次電池用電極亦可壓縮至所需之厚度、密度。壓縮並無特別限定，例如可使用輥壓機或液壓機等進行。

**【0139】**

壓縮後之本發明之非水電解質二次電池用電極之厚度並無特別限定，較佳為10 μm以上且1000 μm以下。若未達10 μm，則有難以獲得所需之容量之情形。另一方面，於厚於1000 μm之情形時，有難以獲得所需之輸出密度之情形。

**【0140】**

本發明之非水電解質二次電池用電極之密度並無特別限定，較佳為1.0 g/cm<sup>3</sup>以上且4.0 g/cm<sup>3</sup>以下。若密度未達1.0 g/cm<sup>3</sup>，則有活性物質與碳材料之接觸變得不充分導致電子傳導性降低之情形。另一方面，若密度大於4.0 g/cm<sup>3</sup>，則有下述電解液難以滲透至電極內導致鋰傳導性降低之情形。

**【0141】**

關於本發明之非水電解質二次電池用電極，電極每1 cm<sup>2</sup>之電容較佳為0.5 mAh以上且10.0 mAh以下。於電容未達0.5 mAh之情形時，有所需容量之電池之大小變大之情形。於電容大於10.0 mAh之情形時，有難以獲得所需之輸出密度之情形。再者，電極每1 cm<sup>2</sup>之電容之算出亦可藉由

於電極製作後，製作將鋰金屬作為相對電極之半電池，並測定充放電特性而算出。

**【0142】**

非水電解質二次電池用電極之電極每1 cm<sup>2</sup>之電容並無特別限定，可藉由在集電箔基板每單位面積所形成之電極之重量進行控制。例如可藉由上述電極形成用漿料塗敷時之塗敷厚度進行控制。

**【0143】**

於本發明之非水電解質二次電池用電極之製造方法中，於含有碳材料之分散液含有上述分散性賦予劑之情形時，可進一步抑制電極表面之碳材料與黏結劑之凝集物之產生，可形成更均勻之電極。

**【0144】**

[非水電解質二次電池]

本發明之非水電解質二次電池只要為使用使鹼金屬離子或鹼土金屬離子之插入及脫離反應進行之化合物者即可。作為鹼金屬離子，可例示鋰離子、鈉離子、或鉀離子。作為鹼土金屬，可例示鈣離子或鎂離子。尤其，本發明對非水電解質二次電池之正極之效果較大，其中可較佳地用於使用鋰離子之鋰離子二次電池。

**【0145】**

本發明之非水電解質二次電池之正極及負極可為於集電箔基板(集電體)之兩面形成有相同電極之形態，亦可為於集電體之單面形成有正極、於另一面形成有負極之形態、即雙極性電極。

**【0146】**

本發明之非水電解質二次電池可為將於正極側與負極側之間配置有

分隔件者進行捲繞而得者，亦可為進行積層而得者(積層體)。正極、負極、及分隔件中包含負責鋰離子傳導之非水電解質。因此，作為非水電解質二次電池，例如可列舉鋰離子二次電池。

**【0147】**

本發明之非水電解質二次電池可於將上述積層體捲繞、或積層複數個後利用層壓膜進行外包裝，亦可利用方形、橢圓形、圓筒形、硬幣形、鈕扣形、片狀之金屬罐進行外包裝。外包裝亦可具備用以釋放所產生之氣體之機構。積層體之積層數可積層至表現出所需之電壓值、電池容量為止。

**【0148】**

本發明之非水電解質二次電池可設為根據所需之大小、容量、電壓而適當串聯、並聯地連接之電池組。於上述電池組中，為了確認各電池之充電狀態、提高安全性，較佳為於電池組附帶有控制電路。

**【0149】**

(正極)

正極可使用上述非水電解質二次電池用電極。非水電解質二次電池用正極可藉由將包含本發明之含有碳材料之分散液之正極用漿料塗佈於集電箔基板上並進行乾燥而獲得。因此，具備此種正極之非水電解質二次電池之輸出特性等電池特性優異。

**【0150】**

(負極)

作為負極，並無特別限定，可使用含有天然石墨、人造石墨、金屬氧化物、鈦酸鋰、或矽系等負極活性物質者。再者，亦可將上述非水電解

質二次電池用電極用於負極。

**【0151】**

(分隔件)

分隔件只要為可設置於上述正極與負極之間、絕緣性且含有下述非水電解質之構造即可。作為分隔件之材料，例如可列舉：尼龍、纖維素、聚砒、聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚丙烯腈、聚醯亞胺、聚醯胺、聚對苯二甲酸乙二酯、或將其等複合2種以上而成者之織布、不織布、微多孔膜等。

**【0152】**

分隔件中可含有各種塑化劑、抗氧化劑、阻燃劑，亦可為經金屬氧化物等被覆者。

**【0153】**

分隔件之厚度並無特別限定，較佳為5  $\mu\text{m}$ 以上且100  $\mu\text{m}$ 以下。於分隔件之厚度未達5  $\mu\text{m}$ 之情形時，有正極與負極接觸之情形。於分隔件之厚度大於100  $\mu\text{m}$ 之情形時，有電池之電阻變高之情形。就進一步提高經濟性、操作性之觀點而言，分隔件之厚度更佳為10  $\mu\text{m}$ 以上且50  $\mu\text{m}$ 以下。

**【0154】**

(非水電解質)

本發明之非水電解質二次電池所使用之非水電解質並無特別限定，可使用使於非水溶劑中溶解有溶質之電解液含浸於高分子中之凝膠電解質、聚環氧乙烷、聚環氧丙烷等高分子固體電解質、或硫化物玻璃、氮氧化物等無機固體電解質。

**【0155】**

作為非水溶劑，就更容易使下述溶質溶解之方面而言，較佳為含有環狀之非質子性溶劑及/或鏈狀之非質子性溶劑。作為環狀之非質子性溶劑，可例示環狀碳酸酯、環狀酯、環狀砜或環狀醚等。作為鏈狀之非質子性溶劑，可例示鏈狀碳酸酯、鏈狀羧酸酯或鏈狀醚等。又，除上述以外，亦可使用乙腈等通常用作非水電解質之溶劑的溶劑。更具體而言，可使用碳酸二甲酯、碳酸甲酯乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲酯丙酯、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸丁二酯、 $\gamma$ -丁內酯、1,2-二甲氧基乙烷、環丁砜、二氧雜環戊烷、丙酸甲酯等。該等溶劑可使用1種，亦可將2種以上混合而使用。但是，就更容易使下述溶質溶解、進一步提高鋰離子之傳導性之觀點而言，較佳為使用混合有2種以上之溶劑。

**【0156】**

作為溶質，並無特別限定，較佳為  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiBOB}$ (Lithium Bis(Oxalato) Borate，二草酸硼酸鋰)、或 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 。於此情形時，可更容易地由溶劑溶解。

**【0157】**

電解液中所含之溶質之濃度較佳為0.5 mol/L以上且2.0 mol/L以下。若溶質之濃度未達0.5 mol/L，則有無法表現出所需之鋰離子傳導性之情形。另一方面，若溶質之濃度高於2.0 mol/L，則有超出之溶質不再溶解之情形。再者，於非水電解質中亦可含有微量之阻燃劑、穩定化劑等添加劑。

[實施例]

**【0158】**

以下，藉由實施例更具體地說明本發明，但本發明並不受該等實施例任何限定，可於不變更其主旨之範圍內適當變更。

#### 【0159】

(製造例1：碳材料之製造例)

首先，將膨脹化石墨(Toyo Tanso公司製造，商品名「PF Powder 8F」，BET比表面積=22 m<sup>2</sup>/g)10 g、熱分解性發泡劑(ADCA，永和化成工業公司製造，商品名「Vinyfor AC#R-K3」，熱分解溫度210℃)20 g、聚丙二醇(三洋化成工業公司製造，Sannix GP-3000，平均分子量=3000)200 g、及四氫呋喃200 g進行混合，準備原料組合物。藉由超音波處理裝置(本多電子公司製造)，以100 W、振盪頻率：28 kHz對上述原料組合物照射5小時超音波，藉此使聚丙二醇(PPG)吸附於膨脹化石墨中。如此，準備於膨脹化石墨中吸附有聚丙二醇之組合物。

#### 【0160】

其次，藉由溶液流延法使膨脹化石墨中吸附有聚丙二醇之組合物成形後，依序於80℃下加熱2小時、於110℃下加熱1小時、於150℃下加熱1小時，藉此去除四氫呋喃(以下為THF)。其後，使去除THF後之組合物於110℃下進行1小時加熱處理後，進而於230℃下進行2小時加熱處理，藉此使上述組合物發泡。

#### 【0161】

進而，藉由將發泡之組合物於450℃之溫度下進行0.5小時加熱處理，而製作殘留有聚丙二醇(樹脂)之一部分之碳材料。

#### 【0162】

最後，將上述碳材料於350℃下進行2.5小時加熱處理，藉此製作含

有相對於總重量為15重量%之樹脂且具有石墨局部地剝離之結構之碳材料(局部剝離型薄片化石墨)。再者，樹脂量係使用TG(Hitachi High-Tech Science公司製造，產品編號「STA7300」)，算出於350°C～600°C之範圍內重量減少之量作為樹脂量。

**【0163】**

所獲得之碳材料之平均粒徑係使用雷射繞射/散射式粒徑分佈測定裝置(堀場製作所製造，型號「LA-950」)進行測定。測定之結果為，碳材料之平均粒徑為6 μm。

**【0164】**

測定所獲得之碳材料之拉曼光譜之D帶與G帶之峰值強度比即D/G比，結果為0.6。再者，碳材料之拉曼光譜係使用拉曼光譜裝置(Thermo Scientific公司製造，商品名「Nicolet Almega XR」)進行測定。

**【0165】**

又，D/G比係藉由將所獲得之拉曼光譜之1300 cm<sup>-1</sup>～1400 cm<sup>-1</sup>之範圍之最大峰值強度設為D帶之峰值強度，又，將1500 cm<sup>-1</sup>～1600 cm<sup>-1</sup>之最大峰值強度設為G帶之峰值強度而求出。

**【0166】**

使用比表面積測定裝置(島津製作所公司製造，產品編號「ASAP-2000」，氮氣)測定所獲得之碳材料之BET比表面積，結果為120 m<sup>2</sup>/g。

**【0167】**

又，所獲得之碳材料之亞甲基藍吸附量係根據下述順序進行測定，結果為61.0 μmol/g。又，於將上述BET比表面積設為x，將亞甲基藍吸附量設為y時，比y/x為0.508。

**【0168】**

亞甲基藍吸附量之測定係如下所述般實施。首先，於容量瓶中製備 10.0 mg/L、5.0 mg/L、2.5 mg/L、1.25 mg/L 之濃度之亞甲基藍(關東化學公司製造，特級試劑)之甲醇溶液，藉由紫外可見分光光度計(島津製作所公司製造，產品編號「UV-1600」)測定各者之吸光度，製作校準曲線。其次，製備 10 mg/L 之亞甲基藍，於 100 mL 之圓底燒瓶中添加測定對象之碳材料(0.005 g~0.05 g，根據試樣之 BET 值進行變更)、亞甲基藍溶液(10 mg/L，50 mL)，並放入攪拌棒，於利用超音波洗淨機(AS ONE 公司製造)處理 15 分鐘後，於冷卻浴(25℃)中攪拌 60 分鐘。進而，於達到吸附平衡後，藉由離心分離將碳質材料與上清液分離，利用紫外可見分光光度計測定空白樣品之 10 mg/L 之亞甲基藍溶液、及上述上清液之吸光度，算出空白樣品與上清液之吸光度之差。

**【0169】**

最後，根據上述吸光度之差與上述校準曲線算出亞甲基藍溶液之濃度之減少量，藉由下述式(3)算出測定對象之碳材料表面之亞甲基藍吸附量。

**【0170】**

亞甲基藍吸附量(mol/g) = {亞甲基藍溶液之濃度之減少量(g/L)×測定溶劑之體積(L)} / {亞甲基藍之分子量(g/mol)×用於測定之碳材料之質量(g)} …式(3)

**【0171】**

又，藉由流動式粒子圖像分析裝置測定所獲得之碳材料 20 ppm 之 N-甲基-2-吡咯啉酮溶液，此時之碳材料之粒子濃度為 19,500 個/μL。

**【0172】**

再者，碳材料之粒子濃度係藉由使用流動式粒子圖像分析裝置 (Sysmex公司製造，FPIA-3000)，針對碳材料20 ppm之N-甲基-2-吡咯啉酮溶液，拍攝在流槽內流動之粒子之靜止圖像，並計測粒子濃度而獲得。

**【0173】**

(製造例2：正極活性物質之製造例)

作為本製造例中製造之正極活性物質的 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 係藉由文獻(Journal of Power Sources, Vol. 146, pp. 636-639(2005))所記載之方法而製作。

**【0174】**

即，首先將氫氧化鋰、與鈷、鎳及錳之莫耳比為1：1：1之三元氫氧化物進行混合，而獲得混合物。其次，藉由將該混合物於空氣環境下、 $1000^\circ\text{C}$ 下進行加熱而製造正極活性物質。

**【0175】**

(實施例1)

首先，對製造例1中所製作之碳材料添加作為分散介質之N-甲基-2-吡咯啉酮，以相對於分散介質使碳材料之濃度成為0.01重量%之方式製備。利用超音波洗淨機(ASONE公司製造)將所調整之分散液處理5小時，製作含有碳材料之分散液。

**【0176】**

所獲得之含有碳材料之分散液於波長650 nm下之光線透過率係於光程長度為10 mm之槽中填充含有碳材料之分散液，利用可見紫外分光光度計(日本分光股份有限公司製造，產品編號「V-570」)進行測定。光線透

過率係自製作時起於室溫(25°C)下靜置，經過1分鐘後及經過24小時後進行測定。將自製作時起靜置1分鐘時之光線透過率設為a%，將自製作時起靜置24小時之時之光線透過率設為b%，求出光線透過率之變化量(b - a)。實施例1中之經過1分鐘後之光線透過率為1.7%，經過24小時後之光線透過率為16%。此時之光線透過率之變化量(b - a)為14.3%。

**【0177】**

正極之製造；

實施例1之正極係藉由如下方式製作。

**【0178】**

首先，於製造例2中獲得之正極活性物質92重量份中，以成為4重量份之方式添加藉由上述方式製作之含有碳材料之分散液，進而以固形物成分成為4重量份之方式混合黏合劑(PVdF，固形物成分濃度12重量%，NMP溶液)，製作正極用漿料。其次，於將該正極用漿料塗敷於鋁箔(20 μm)後，於120°C、1小時之條件下藉由送風烘箱去除溶劑。繼而，於120°C、12小時之條件下進行真空乾燥。藉由相同之方式於鋁箔之背面亦塗敷正極用漿料並使其乾燥。

**【0179】**

最後，利用輥壓機進行加壓，而製作電極密度為2.8 g · cc<sup>-1</sup>之正極(雙面塗敷)。再者，電極密度係根據每單位面積之電極之重量及厚度而算出。正極之容量係根據每單位面積之電極重量、及正極活性物質之理論容量(150 mAh/g)而算出。其結果為，正極之容量(雙面)為5.0 mAh/cm<sup>2</sup>。

**【0180】**

負極之製造；

實施例1之負極係藉由如下方式製作。

**【0181】**

首先，於作為負極活性物質之人造石墨100重量份中，以固形物成分成為5重量份之方式混合黏合劑(PVdF，固形物成分濃度12重量%，NMP溶液)，而製作漿料。其次，將所獲得之漿料塗敷於銅箔(20  $\mu\text{m}$ )，然後於120°C、1小時之條件下藉由送風烘箱去除溶劑。繼而，於120°C、12小時之條件下進行真空乾燥。藉由相同之方式於銅箔之背面亦塗敷漿料並使其乾燥。

**【0182】**

最後，利用輥壓機進行加壓，製作電極密度為1.7  $\text{g} \cdot \text{cc}^{-1}$ 之負極。再者，電極密度係根據每單位面積之電極之重量及厚度而算出。負極之容量係根據每單位面積之電極重量、及負極活性物質之理論容量(350 mAh/g)而算出。其結果為，負極之容量(雙面)為6.0 mAh/cm<sup>2</sup>。

**【0183】**

非水電解質二次電池之製造；

首先，將所製作之正極(電極部分：40 mm×50 mm)、負極(電極部分：45 mm×55 mm)、及分隔件(聚烯烴系微多孔膜，25  $\mu\text{m}$ 、50 mm×60 mm)按照負極/分隔件/正極/分隔件/負極之順序以正極之容量成為500 mAh(正極5片、負極6片)之方式積層。其次，使鋁板及鍍鎳銅板分別振動熔接於兩端之正極及負極。然後，放入至袋狀之鋁層壓片材中，使3面熱熔接，製作電解液封入前之非水電解質二次電池。進而，於將電解液封入前之非水電解質二次電池於60°C、3小時之條件下進行真空乾燥後，添加非水電解質(碳酸乙二酯/碳酸二甲酯：1/2體積%，LiPF<sub>6</sub>：1 mol/L)20

g。其後，藉由一面減壓一面密封而製作非水電解質二次電池。再者，以上之步驟係於露點為 $-40^{\circ}\text{C}$ 以下之環境(乾燥箱)下實施。最後，使所製作之非水電解質二次電池自 $2.5\text{ V}$ 充放電至 $4.25\text{ V}$ ，將 $0.2\text{ C}$ 時之放電電容之值設為 $100\%$ ，根據 $2\text{ C}$ 之放電電容之值算出輸出特性。

**【0184】**

(實施例2)

將含有碳材料之分散液中之碳材料之濃度設為 $20\%$ 重量%，除此以外，藉由與實施例1相同之方式製作非水電解質二次電池，獲得輸出特性。

**【0185】**

(實施例3)

原料使用膨脹化石墨(富士石墨工業公司製造，商品名「FT-2」)，將碳材料之平均粒徑設為 $1\ \mu\text{m}$ ，除此以外，藉由與實施例1相同之方式製作非水電解質二次電池，獲得輸出特性。

**【0186】**

(實施例4)

於含有碳材料之分散液之製作時，以 $75\%$ 重量%： $25\%$ 重量%之比率於製造例1中製作之碳材料即第1碳材料中混合作為不具有石墨局部剝離之結構之第2碳材料的乙炔黑(Denka公司製造，商品名「Denka black，HS-100」)，除此以外，藉由與實施例2相同之方式製作非水電解質二次電池，獲得輸出特性。

**【0187】**

(實施例5)

將含有碳材料之分散液之分散介質設為水，且將正極用漿料之製作時所使用之黏合劑設為60重量%之聚四氟乙烯(PTFE)/水分散液(Sigma-Aldrich製造)，除此以外，藉由與實施例1相同之方式製作非水電解質二次電池，獲得輸出特性。

**【0188】**

(實施例6)

將含有碳材料之分散液之分散介質設為水，且將正極用漿料之製作時所使用之黏合劑設為60重量%之聚四氟乙烯(PTFE)/水分散液(Sigma-Aldrich製造)，除此以外，藉由與實施例2相同之方式製作非水電解質二次電池，獲得輸出特性。

**【0189】**

(比較例1)

使用鱗片狀石墨(SEC Carbon公司製造，商品名「Fine Powder，SNO5」)代替製造例1中製作之碳材料，除此以外，藉由與實施例1相同之方式製作非水電解質二次電池，獲得輸出特性。再者，鱗片狀石墨之平均粒徑為5  $\mu\text{m}$ 。

**【0190】**

(比較例2)

使用鱗片狀石墨(SEC Carbon公司製造，商品名「Fine Powder，SNO5」)代替製造例1中製作之碳材料，除此以外，藉由與實施例2相同之方式製作非水電解質二次電池，獲得輸出特性。再者，鱗片狀石墨之平均粒徑為5  $\mu\text{m}$ 。

**【0191】**

(比較例3)

使用鱗片狀石墨(XG Science公司製造，商品名「xGnP C-1000」)代替製造例1中製作之碳材料，除此以外，藉由與實施例1相同之方式製作非水電解質二次電池，獲得輸出特性。再者，鱗片狀石墨之平均粒徑為0.5  $\mu\text{m}$ 。

**【0192】**

(比較例4)

使用鱗片狀石墨(SEC Carbon公司製造，商品名「Fine Powder，SNO5」)代替製造例1中製作之碳材料，將含有碳材料之分散液之分散介質設為水，且將正極用漿料之製作時所使用之黏合劑設為60重量%之聚四氟乙烯(PTFE)/水分散液(Sigma-Aldrich製造)，除此以外，藉由與實施例1相同之方式製作非水電解質二次電池，獲得輸出特性。

**【0193】**

(比較例5)

使用鱗片狀石墨(SEC Carbon公司製造，商品名「Fine Powder，SNO5」)代替製造例1中製作之碳材料，將含有碳材料之分散液之分散介質設為水，且將正極用漿料之製作時所使用之黏合劑設為60重量%之聚四氟乙烯(PTFE)/水分散液(Sigma-Aldrich製造)，除此以外，藉由與實施例2相同之方式製作非水電解質二次電池，算出輸出特性。

**【0194】**

(比較例6)

使用粒徑20  $\mu\text{m}$ 之接枝化石墨代替製造例1中製作之碳材料，除此以外，藉由與實施例1相同之方式製作非水電解質二次電池，獲得輸出特

性。接枝化石墨係藉由使石墨分散於吡喃甲醇溶液中並進行微波加熱而製作。

**【0195】**

將實施例1~6及比較例1~6之輸出特性之結果示於下述表1。再者，於下述表1中一併示出實施例1~6及比較例1~6之碳材料之粒子濃度、含有碳材料之分散液之光線透過率(a)、(b)及光線透過率之變化量(b-a)之結果。又，實施例4之碳材料之粒子濃度係將第1碳材料與第2碳材料以75重量%：25重量%之比率混合而成者作為碳材料進行測定。

## 【0196】

[表1]

	分散介質	碳材料	平均粒徑 ( $\mu\text{m}$ )	粒子濃度 (個/ $\mu\text{L}$ )	碳材料之 濃度 (重量%)	1分鐘後之分 散液之光線透 過率(a) (%)	24小時後之分 散液之光線透 過率(b) (%)	光線透過率之 變化量(b-a) (%)	輸出特性 (%)
實施例1	N-甲基-2-吡咯啉酮	局部剝離型薄片化石墨	6	19,500	0.01	1.7	16	14.3	75
實施例2	N-甲基-2-吡咯啉酮	局部剝離型薄片化石墨	6	19,500	20	2.9	13	10.1	70
實施例3	N-甲基-2-吡咯啉酮	局部剝離型薄片化石墨	1	134,200	0.01	1.3	18	16.7	72
實施例4	N-甲基-2-吡咯啉酮	局部剝離型薄片化石墨/乙炔黑	6	67,400	20	1	25	24.0	73
實施例5	水	局部剝離型薄片化石墨	6	19,500	0.01	2	59	57.0	71
實施例6	水	局部剝離型薄片化石墨	6	19,500	20	1.5	59	57.5	70
比較例1	N-甲基-2-吡咯啉酮	鱗片狀石墨	5	1,600	0.01	1.5	79	77.5	53
比較例2	N-甲基-2-吡咯啉酮	鱗片狀石墨	5	1,600	20	1.2	62	60.8	42
比較例3	N-甲基-2-吡咯啉酮	鱗片狀石墨	0.5	8,400	0.01	1.4	71	69.6	51
比較例4	水	鱗片狀石墨	5	1,600	0.01	1.9	97	95.1	52
比較例5	水	鱗片狀石墨	5	1,600	20	1	83	82.0	47
比較例6	N-甲基-2-吡咯啉酮	接枝化石墨	20	900	0.01	4	77	73.0	30

**【0197】**

## (實施例7)

首先，使作為分散性賦予劑之聚乙烯醇縮醛樹脂(丁醛樹脂，積水化學工業公司製造，商品名「BL1」)0.01 g溶解於作為分散介質之N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)18.81 g中。其次，於所獲得之溶液中添加上述碳材料之製造例1中所獲得之碳材料0.99 g，利用超音波洗淨機(ASONE公司製造)處理2小時。藉此，製備包含碳材料、分散性賦予劑、及分散介質之含有碳材料之分散液。再者，於將上述碳材料之重量設為A、將上述分散性賦予劑之重量設為B時，比 $(B/(A + B))$ 為0.01。使用以此方式製作之含有碳材料之分散液，除此以外，藉由與實施例1相同之方式製作非水電解質二次電池，獲得輸出特性。

**【0198】**

## (實施例8)

使用聚偏二氟乙烯樹脂(PVdF，Kureha公司製造，商品名「#9100」)代替聚乙烯醇縮醛樹脂作為分散性賦予劑，除此以外，藉由與實施例7相同之方式製作非水電解質二次電池，獲得輸出特性。

**【0199】**

將實施例7、8之輸出特性之結果示於下述表2。於下述表2中一併示出實施例7、8之碳材料之粒子濃度、含有碳材料之分散液之光線透過率(a)、(b)及光線透過率之變化量 $(b - a)$ 之結果。

[表2]

	分散介質	碳材料	平均粒徑 ( $\mu\text{m}$ )	粒子濃度 (個/ $\mu\text{L}$ )	碳材料之 濃度 (重量%)	比：B/(A+B)	1分鐘後之分 散液之光線透 過率(a) (%)	24小時後之分 散液之光線透 過率(b) (%)	光線透過率 之變化量 (b-a) (%)	輸出特性 (%)
實施例7	N-甲基-2-吡咯啉酮	局部剝離型薄片化石墨	6	19,500	0.01	0.01	1.7	15	13.3	75
實施例8	N-甲基-2-吡咯啉酮	局部剝離型薄片化石墨	6	19,500	20	0.01	2.8	13	10.2	72



201902823

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

含有碳材料之分散液、電極形成用漿料、及非水電解質二次電池用電極之製造方法

### 【中文】

本發明提供一種含有碳材料之分散液，其於用於二次電池之電極形成用漿料之情形時分散性優異，可提高二次電池之輸出特性等電池特性。

本發明係一種含有碳材料之分散液，其係含有碳材料與該碳材料之分散介質者，且含有碳材料之分散液中之碳材料之濃度為0.01重量%以上且20重量%以下，將含有碳材料之分散液自於25℃下製作時起靜置24小時，此時含有碳材料之分散液之上清液於波長650 nm下之光線透過率為1%以上且60%以下。

### 【指定代表圖】

無

### 【代表圖之符號簡單說明】

無

## 【發明申請專利範圍】

### 【第1項】

一種含有碳材料之分散液，其係含有碳材料與該碳材料之分散介質者，且

上述含有碳材料之分散液中之上述碳材料之濃度為0.01重量%以上且20重量%以下，

將上述含有碳材料之分散液自於25°C下製作時起靜置24小時，此時上述含有碳材料之分散液之上清液於波長650 nm下之光線透過率為1%以上且60%以下。

### 【第2項】

如請求項1之含有碳材料之分散液，其中上述分散介質於25°C下之黏度為0.89 mPa·s以上且1.89 mPa·s以下。

### 【第3項】

如請求項1或2之含有碳材料之分散液，其中上述分散介質為水或N-甲基-2-吡咯啉酮。

### 【第4項】

如請求項1至3中任一項之含有碳材料之分散液，其中上述碳材料具有石墨結構，且具有石墨局部地剝離之結構。

### 【第5項】

如請求項1至4中任一項之含有碳材料之分散液，其中上述碳材料之平均粒徑為1 μm以上且40 μm以下。

### 【第6項】

如請求項1至5中任一項之含有碳材料之分散液，其中基於10 mg/L濃

度之亞甲基藍之甲醇溶液之吸光度、與對該亞甲基藍之甲醇溶液投入上述碳材料並藉由離心分離所獲得之上清液之吸光度的差，測定上述碳材料每1 g之亞甲基藍吸附量( $\mu\text{mol/g}$ )，並將該吸附量設為 $y$ 、將上述碳材料之BET比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )設為 $x$ ，於此情形時，比 $y/x$ 為0.15以上。

**【第7項】**

如請求項1至6中任一項之含有碳材料之分散液，其中於將上述碳材料之拉曼光譜中之D帶與G帶之峰值強度比設為D/G比時，上述D/G比處於0.05以上且0.8以下之範圍內。

**【第8項】**

如請求項1至7中任一項之含有碳材料之分散液，其中藉由流動式粒子圖像分析裝置測定上述碳材料20 ppm之N-甲基-2-吡咯啉酮溶液時之上述碳材料之粒子濃度為10,000個/ $\mu\text{L}$ 以上且200,000個/ $\mu\text{L}$ 以下。

**【第9項】**

如請求項1至8中任一項之含有碳材料之分散液，其進而含有包含聚乙烯醇縮醛樹脂及/或聚偏二氟乙烯樹脂之分散性賦予劑。

**【第10項】**

如請求項9之含有碳材料之分散液，其中於將上述碳材料之重量設為A，將上述分散性賦予劑之重量設為B時， $B/(A+B)$ 處於0.001以上且0.15以下之範圍內。

**【第11項】**

一種電極形成用漿料，其係於形成非水電解質二次電池之電極時使用者，且包含：

如請求項1至10中任一項之含有碳材料之分散液、

活性物質、及  
黏合劑。

**【第12項】**

如請求項11之電極形成用漿料，其中於將上述含有碳材料之分散液中所含之上述碳材料設為第1碳材料時，進而包含第2碳材料，該第2碳材料為與上述第1碳材料不同之碳材料，且不具有石墨局部地剝離之結構。

**【第13項】**

如請求項11或12之電極形成用漿料，其中上述第2碳材料係選自由氧化石墨烯、粒狀石墨化合物、纖維狀石墨化合物、及碳黑所組成之群中之至少1種。

**【第14項】**

一種非水電解質二次電池用電極之製造方法，其包括如下步驟：

準備如請求項11至13中任一項之電極形成用漿料；及

藉由將電極形成用漿料塗佈於集電箔基板上並進行乾燥而形成電極。