

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号  
特許第7177951号  
(P7177951)

(45)発行日 令和4年11月24日(2022. 11. 24)

(24)登録日 令和4年11月15日(2022. 11. 15)

(51)Int. Cl. F I

H O 1 M 4/62 (2006. 01)

H O 1 M 4/139 (2010. 01)

H O 1 M 4/1393 (2010. 01)

H O 1 M 4/1395 (2010. 01)

H O 1 M 4/1391 (2010. 01)

H O 1 M 4/62 Z

H O 1 M 4/139

H O 1 M 4/1393

H O 1 M 4/1395

H O 1 M 4/1391

請求項の数 16 (全 52 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-557070(P2021-557070)	(73)特許権者	391010758
(86)(22)出願日	令和2年2月21日(2020. 2. 21)		キャボット コーポレイション
(65)公表番号	特表2022-527707(P2022-527707A)		C A B O T C O R P O R A T I O N
(43)公表日	令和4年6月3日(2022. 6. 3)		アメリカ合衆国, マサチューセッツ 0 2
(86)国際出願番号	PCT/US2020/019198		2 1 0, ボストン, トウー シーポート
(87)国際公開番号	W02020/197672		レーン, スイート 1 4 0 0
(87)国際公開日	令和2年10月1日(2020. 10. 1)	(74)代理人	100094569
審査請求日	令和3年9月22日(2021. 9. 22)		弁理士 田中 伸一郎
(31)優先権主張番号	62/822, 101	(74)代理人	100103610
(32)優先日	平成31年3月22日(2019. 3. 22)		弁理士 ▲吉▼田 和彦
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	100109070
			弁理士 須田 洋之
		(74)代理人	100119013
			弁理士 山崎 一夫
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電池用途向けのアノード電極組成物および水性分散液

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分散剤または増粘剤

水、ならびに

カーボンナノ構造体、カーボンナノ構造体の断片および／または破砕した多層カーボンナノチューブ

を含む、水性分散液であって、

カーボンナノ構造体またはカーボンナノ構造体の断片が、分岐している、互いに入り込む、絡んでいるおよび／または共通の壁を共有することによって、ポリマー構造において架橋されている、複数の多層カーボンナノチューブを含み、

破砕した多層カーボンナノチューブが、カーボンナノ構造体から誘導され、分岐しており、互いに共通の壁を共有しており、

カーボンナノ構造体、カーボンナノ構造体の断片および／または破砕した多層カーボンナノチューブの含有量が少なくとも 0. 2 5 質量％である、水性分散液。

【請求項 2】

1 0 s<sup>-1</sup>のせん断速度において 5 P a ・秒未満の粘度を有する、請求項 1 に記載の水性分散液。

【請求項 3】

多層カーボンナノチューブの少なくとも 1 つが、S E Mにより決定される場合、2 μ m以上の長さを有しており、

多層カーボンナノチューブの少なくとも1つが、200～1000の範囲内の長さ対直径のアスペクト比を有しており、

SEMにより決定される場合、多層カーボンナノチューブの少なくとも1つの2マイクロメートルの長さに沿って、少なくとも2つの分岐が存在し、

少なくとも1つの多層カーボンナノチューブが、分岐点の前の領域に比べて、分岐点の後の領域において観察される壁の数が非対称であることを示し、かつ／または

TEMにより決定される場合、触媒粒子が分岐点またはその近傍に存在しない、請求項1～2のいずれかに記載の水性分散液。

【請求項4】

多層ナノチューブが、壁の数を計数するのに十分な倍率においてTEMにより決定される場合、2～30個の共軸ナノチューブを含む、請求項1～3のいずれかに記載の水性分散液。

10

【請求項5】

水性分散液が、ASTM D1210-05(2014)により決定される場合、20μm未満の磨砕度を有する、請求項1～4のいずれかに記載の水性分散液。

【請求項6】

カーボンブラック、および／またはカーボンナノ構造体から誘導されない個別化された元の状態の多層カーボンナノチューブをさらに含む、請求項1～5のいずれかに記載の水性分散液。

【請求項7】

BET面積が200m<sup>2</sup>/g以下、およびOANが少なくとも130mL/100gを有するカーボンブラックをさらに含む、請求項1～6のいずれかに記載の水性分散液。

20

【請求項8】

カーボンブラックを5質量%以下の量でさらに含む、請求項1～7のいずれかに記載の水性分散液。

【請求項9】

少なくとも4週間、沈降に対して安定である、請求項1～8のいずれかに記載の水性分散液。

【請求項10】

分散剤または増粘剤が、カルボキシメチルセルロースおよびその誘導体、ポリビニルピロリドンおよびその誘導体、ならびにスチレン無水マレイン酸樹脂およびその誘導体からなる群から選択される、請求項1～9のいずれかに記載の水性分散液。

30

【請求項11】

カーボンナノ構造体がコーティングされている、請求項1～10のいずれかに記載の水性分散液。

【請求項12】

分散剤または増粘剤が、カーボンナノ構造体をコーティングする材料と同じである、請求項1～11のいずれかに記載の水性分散液。

【請求項13】

カーボンナノチューブの少なくとも1%が、SEMにより決定される場合、2μm以上の長さを有しており、

40

長さ対直径のアスペクト比が、200～1000の範囲内にある、かつ／または分岐点の前の領域に比べて、分岐点より後の領域に観察される壁の数が非対称であることを示す、請求項1～12のいずれかに記載の水性分散液。

【請求項14】

請求項1～13のいずれかに記載の分散剤、および活性アノード材料を含む、電極組成物。

【請求項15】

カーボンナノ構造体、カーボンナノ構造体の断片、および／または破碎した多層カーボンナノチューブを含む水性分散液を形成するステップ、および

50

水性分散液とアノード活性材料とを一緒にして、アノード組成物を形成するステップを含む、アノード組成物を調製する方法であって、カーボンナノ構造体またはカーボンナノ構造体の断片が、分岐している、互いに入り込む、絡んでいるおよび／または共通の壁を共有することによって、ポリマー構造において架橋されている、複数の多層カーボンナノチューブを含み、破碎した多層カーボンナノチューブが、カーボンナノ構造体から誘導され、分岐しており、互いに共通の壁を共有している、方法。

【請求項16】

活性アノード材料が、グラファイト、ケイ素、 $\text{SiO}_x$ 、ケイ素-グラファイトコンポジットまたはチタン酸リチウムを含む、請求項15に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願

本出願は、35 USC 119 (e) の下、代理人案件番号 2018613P において、その全体がこの参照により本明細書に組み込まれている、2019年3月22日出願の、Anode Electrode Compositions for Battery Applications と題する米国仮特許出願第 62/822,101 号の利益を主張する。

【背景技術】

20

【0002】

リチウムイオン電池 (Lithium ion batteries: LIB) は、電子デバイスから電気自動車に及ぶ多数の用途向けの広範囲にわたる電気エネルギー源である。リチウムイオン電池は、通常、充電中および放電中にリチウムイオンおよび電子が電極を出入りすることが可能となる配置にある負極および正極を含む。電極に摂食する電解質溶液は、イオンが移動可能な導電性媒体を供給する。両電極間の直接的な反応を防止するため、イオン透過性セパレータを使用して、両電極を物理的かつ電氣的に隔離する。稼働中に、電氣的接触が両電極に行われて、電子がデバイスを流れて電力を供給し、リチウムイオンは一方の電極から他方の電極に向かって電解質を移動することが可能となる。

正極は、通常、少なくとも1種の電気活性材料および結合材を有する混合物 (例えば、ペーストとして施用される) を支持する導電性基材を含む。電気活性材料 (例えば、リチウム遷移金属酸化物) は、リチウムイオンを受容および放出することが可能である。結合材であるポリフッ化ビニリデン (PVDF) は、例えば、電極への機械的完全性および安定性を実現するために使用される。一部の場合、正極はまた、導電性添加物を含む。

30

大部分の市販のリチウムイオン電池は、インターカレーション機構によってリチウムを取り込むことが可能な材料である、グラファイトを含むアノードを有する。通常、リチウムは、充電サイクルの間にグラファイトアノードに添加されて、電池が使用される際に取り除かれる。グラファイトの考えられる代替物は、チタン酸リチウム、酸化スズ、 $\text{SiO}_x$  (x は、通常、1.04、1.06 などである)、およびケイ素などの材料を含んでいる。

40

アノード組成物は、活性アノード構成成分 (グラファイト、ケイ素、 $\text{SiO}_x$  など) に加えて、結合材構成成分、および電気導電性添加物、例えば、電気活性材料とは異なる粉末をさらに含むことができる。公知の1種の炭素導電性添加物 (carbon conductive additive: CCA) は、カーボンブラック (CB) である。

【発明の概要】

【0003】

進歩がなされているにもかかわらず、既存のアノード組成物は、問題を起こし得る。例えば、積極的な充電条件下でグラファイト負極表面への金属リチウム (Li) の被膜形成は、性能劣化を加速し、LIB に対する安全上の問題をもたらす。Li<sup>+</sup>イオンのグラファイトへのインターカレーションが遅くなると、アノードへの Li の被膜形成が起こり、ア

50

ノードの分極の増大を引き起こすと考えられている。検討により、リチウムイオンのインターカレーションプロセスは、3つの連続工程：溶媒和された $\text{Li}^+$ イオンの電解質中での拡散、界面電荷移動プロセス、および固体電極材料中の $\text{Li}$ の拡散を含むことが示されていると思われる。これらの工程のうちのいずれかが減速すると、アノードへのリチウムの被膜形成をもたらす恐れがある。リチウムイオンのインターカレーションプロセスに影響を及ぼして、アノードへのリチウムの被膜形成をもたらす因子には、例えば、低温充電、過充電、高速充電、一様でない電流および電位分布、ならびに長期にわたるサイクル繰り返しなどが挙げられる。

合金型のアノードは、多くの場合、比較的乏しいサイクル寿命およびクローン効率を示す。これらの効果は、リチウム化および脱リチウム化の間の二相領域の形成に関連し得ると考えられる。この二相領域は、1つの相がもう一方の相よりも大きな体積変化を受けた場合、アノード材料内に内部応力をもたらす恐れがある。この内部応力は、経時的なアノード材料の崩壊をもたらす得る。体積変化はまた、活性アノード材料、導電性粒子および結合材の間の電氣的接触の劣化をもたらす恐れもある。ひいては、電氣的接触の劣化は、アノードのサイクル寿命にわたり、容量（すなわち、活性アノード材料の単位質量あたりに組み込まれ得るリチウムの量）の低下をもたらす得る。

#### 【0004】

ケイ素含有グラファイトアノードを使用するセルに関連する非常に魅力的な属性は、これらの電池において実現することができる、高いエネルギー密度に関する。しかし、ケイ素（ $\text{Si}$ ）または $\text{SiO}_x$ などの容量アノード材料は、多くの場合、電極の構造完全性の喪失に起因する、高い非可逆的な容量損失ならびに放電不良および再充電サイクル繰り返し不良を伴う。

いくつかの不具合機構が特定され得る。例えば、性質が非導電性の $\text{Si}$ または $\text{SiO}_x$ 粒子は、リチウム化／脱リチウム化の際に、異常なほど大きな（ $\text{Si}$ の場合、最大で300%）体積振れを受け得る。これらの体積変化は、粒子の摩耗または粉末、アノードの導電性ネットワークからの断絶、導電性銅コレクタからの層間剥離および／または固体電解質界面層（solid electrolyte interphase: SEI）の成長のためのさらなるリチウムイオンの消費をもたらす得る。

上記などの問題を取り扱うための現状の解答は、グラファイトアノード中に、比較的少量の、通常、3～5質量%の $\text{Si}$ または $\text{SiO}_x$ を使用することである。

したがって、改善されたリチウムイオン電池（LIB）だけではなく、ケイ素含有アノードの場合に遭遇される不具合機構に対処するように設計されている改善されたまたは異なる技法も必要とされている。例えば、これらの構成成分のロード範囲を増大させることによって、このようなアノードのサイクル繰り返し性能、すなわち電池のエネルギー密度を増強するための新規材料および方法が継続的に必要とされている。

#### 【0005】

性能を増強し、電池不具合を回避する可能性を有するいくつかのCCA材料には、例えば房状の幾何形状を有する導電性カーボンブラック（CB）、およびカーボンナノチューブ（CNT）が挙げられる。例えばCCAなどの導電性添加物は、アノードの劣化をある程度、制御することができるが、一層効率的なCCA材料、および／または慣用的なアノード製造プロセスの間にこのような添加物を送り込む手法を継続的に開発することが望ましい。これは、例えば、市販電池の製造状況では、規模を拡大して操作する場合、特に重要である。同様に、産業に現在使用されている水をベースとするプロセスと適合可能な手法が必要とされている。

一般に、CCAおよび結合材は、電気エネルギーを発生する電気化学反応に関与しないので、これらの材料により、所与の体積に含まれ得る活性材料の量が効果的に減ると、これらの材料は、電池のある性能特徴（例えば、容量およびエネルギー密度）に負に影響を及ぼし得る。しかし、ある性能レベルを実現するため、CBなどのCCAが、比較的多い量で必要となることがある（例えば、少なくとも1質量%（wt%）のグラファイトアノード）。

10

20

30

40

50

## 【0006】

CNTは、アノード組成にとって魅力的な添加物材料と考えられ得る。しかし、CNTを用いて操作する場合、いくつかの難事に遭遇し得る。これらには、一部の媒体中での分散の制限および不適切な純度が挙げられる。これらの問題の少なくとも一部は、個々のカーボンナノチューブ同士の間にかかる強力なファンデルワールス力によって引き起こされ、カーボンナノチューブの束状またはロープ状の凝集を引き起こすと考えられる。このような兆候は、期待未満の特性増強および／または一貫性の欠く性能をもたらす恐れがある。一部の場合、分散していないまたは凝集したCNTは、アノードスラリー安定性に問題を生じさせて、スラリーコーティングプロセス時に欠損を生成し得る。後者の欠損により、品質基準を満たさないアノードが高レベルで生成する恐れがある。多くの場合、カーボンナノチューブの束を個々の十分に分離された部材に解くために利用可能な技術は、元の状態のカーボンナノチューブを用いた場合に予期される強化に比べて、望ましい特性強化に悪影響を及ぼす可能性がある。

10

## 【0007】

カーボンナノ構造体(CNS)の使用により、とりわけ、Si含有アノードの場合、アノード性能に正の影響を及ぼすことができ、上で議論した課題の少なくとも一部に対処し得ることが発見された。

本明細書で使用する場合、用語「カーボンナノ構造体」または「CNS」とは、相互に入り込む、分岐している、架橋している、および／または互いに共通の壁を共有することによるポリマー構造として存在し得る、複数のカーボンナノチューブ(CNT)を指す。したがって、CNSは、例えば、そのポリマー構造の基本モノマー単位として多層カーボンナノチューブ(MWCNT)などのCNTを有すると考えることができる。通常、CNSは、CNS成長条件下で、基材(例えば、繊維材料)表面で成長させる。このような場合、CNSにおけるCNTの少なくとも一部は、従来のカーボンナノチューブの森に見られる平行なCNT配列にかなり似た、互いに実質的に平行に並び得る。

20

## 【0008】

その全体がこの参照により本明細書に組み込まれている、代理人案件番号2018613Pにおいて2019年3月22日に出願の、Anode Electrode Compositions for Battery Applicationsと題する米国仮特許出願第62/822,101号、およびその全体がこの参照により本明細書にやはり組み込まれている、代理人案件番号2018613により、上記と同時に出願された、Anode Electrode Compositions for Battery Applicationsと題する米国非仮出願に記載されている通り、さらに非常に低いレベル(例えば、1質量%未満、および多くの場合、約0.5質量%以下、または0.1質量%以下にさえなる)のCNSにより、積極的な充電の間に、グラファイトアノード表面のLi被膜形成が低減されるかまたはなくなること、かつ／または電池のサイクル繰り返し寿命がかなり改善することが見出された。一部の場合、CNSの使用はまた、低温でのサイクルを改善し得る。グラファイト自体が、良好な電気特性を有することを考慮すると、グラファイトアノード組成物を用いることにより、少量のCNSでさえも観察される改善は、驚くべきことである。

30

40

CNS出発原料から調製した組成物を使用すると、CBなどの従来の炭素添加物を同じレベルのロードで配合された比較電極組成物に比べると、少なくとも同じであり、多くの場合、改善された電気特性を示す電極を得ることが期待される。

## 【0009】

CNSは、CCAとして使用すると、可能性としてCNS特有の構造のために、元々のCNTよりもいくつかの利点を示し得る。同様に、CNTとは対照的に、CNSは、工業的規模での取り扱いが用意かつ安全な形態(例えば、粉末)で供給され得る。一部の場合、CNSは、所望の溶媒中で安定な分散液を形成する。

例えば、CNSを別のタイプのCCA、CBと一緒にすると、さらなる利点を実現することが見出された。例えば、高(OAN)構造導電性CBは、その電解質保持を増強する結

50

果として、アノードの低温性能を改善することがある。低いCNSロード量（＜1%または＜＜1%）を含むアノード組成物の場合、構造的な高い導電性CB添加物は、サイクル繰り返しおよび急速充電、または費用のバランスなどの、アノードの基本性能をさらに改善するのに有用となり得る。

CNS（単独で、または別のCCA、例えばCBと組み合わせる）がアノード組成物に組み込まれた様式の改善が、依然として高い要望がある。可能な選択肢には、「乾式」または「直接的」混練、およびCNSとグラファイトとの高せん断ミル粉碎が挙げられるが、現場での製造プロセスの一部として、CNSが顧客の混練操作の間に送り込まれ得る方法が継続的に必要とされている。例えば、混練操作またはプラネタリーミキサ操作のため、事前作製されたおよび／または使用準備が整った水性分散液として顧客に供給され得る組成物に特に関心が高い。

したがって、その態様の一部において、本発明は、CNSおよびCBから調製された組成物に関する。特定の実施形態は、Si含有グラファイトアノード組成物、電極、および／またはCNS、CNS断片（CNSから誘導され得る）および／または破碎したCNT（これは、CNSから誘導され、カーボンナノチューブの分岐および壁の共有という構造的な特徴を保持している）と一緒にCBを含むLIBに関する。

#### 【0010】

一部の場合、CNS、CNS断片および／または破碎したCNTのうちの1種または複数を含む、第1の導電性添加物および第2の導電性添加物として使用されるCB（例えば、約5質量%以下の量で）は、第2の導電性添加物が、比較的少ない量で、例えば、1質量%（wt%）未満、および多くの場合、0.5質量%以下、またはさらには0.1質量%以下で組み込まれている場合でさえも、所望の電気特性を付与することが見出された。この効果は、少なくとも一部は、分岐を維持する断片の形成のためであり、これにより、断片間の優れた接続および強化された導電性接続の生成が可能になると考えられる。

他の実施形態は、別の炭素導電性添加物を含まないCNSを含有する分散液、またはCNSとCBとの組合せ物もしくはブレンドに関する。一部の実装形態では、これらの分散液は、例えば、Si含有グラファイトアノードなどの、LIBアノード電極の作製プロセスにおけるその統合を容易にする特性を有する。

#### 【0011】

本発明は多数の利点があり、その一部は、CNSを特徴付ける特有の幾何形状から誘導される。一部の実施形態では、使用されるCNSは、断片（部分的に断片化されたCNSを含む）および／または破碎したCNTを生じる。例えば、分岐を維持する断片であるこれらの構造体は、互いの間の接続の改善をもたらすことができ、これにより電極の導電性が増強される。CNSの使用は、低い炭素ロード量の活性アノード粒子の良好な被覆を伴う、高いアスペクト比のCNTからなるフレキシブルな導電性ネットワークの形成をもたらすことができる。CNSの分岐性質は、活性アノード粒子表面への良好な制御を実現することが予期され、こうして、CNS導電性ネットワークとグラファイトおよびケイ素含有粒子との会合が改善される。これは、電池のサイクル繰り返し時の大きな体積の振れを受けるケイ素含有粒子の場合、特に、重要である。CNS、特にCNSと導電性CBとのブレンドは、活性粒子周辺での電解質保持を増強することがやはり可能であり、これは、低温性能および長期サイクル繰り返しにとって重要である。

#### 【0012】

SiまたはSiO<sub>x</sub>（グラファイトよりも導電性の低い材料）を含有するアノード組成物を用いることにより、CNSの使用に伴う利益の少なくとも一部は、導電性、接続性、および重要なことにケイ素の膨張管理の改善によることができる。

多くの場合、本明細書に記載されているような導電性添加物は、例えばCBなどの従来の添加物を使用すると、一層高いロード量で通常、実現されるアノード特性（例えば、サイクル繰り返しに伴う容量保持）をもたらすと考えられる。比較電極組成物（導電性添加物としてCBしか含有していない）に比べると、本明細書に記載されている原理による電極添加物は、同じまたは実質的に同じ電気特性を実現するほど多い量の使用を必要としない

10

20

30

40

50

。多くの場合、CNSを含む添加物の必要なレベルは、慣用的な炭素添加物の場合に必要  
なレベルよりも少ない。

#### 【0013】

ある種の性能を実現するために必要な導電性添加物の量を低減することにより、所与の電  
極体積中に一層多い量の活性電極材料を含有する電極の生成が可能となる。同様に、グラ  
ファイトアノード中で一層高い濃度のSiO<sub>x</sub>またはSiを利用すると、かなり多い量の  
導電性添加物を必要とすることがあり、これは、もはや実用的にはなり得ない。したがっ  
て、グラファイトアノード中に少なくとも7~10質量%のSiまたはSiO<sub>x</sub>という少  
ないロード量（例えば、<1質量%）で使用する事ができる、一層効率の高い導電性添  
加物が、重要と考えることができる。

10

電極配合物において、少ないCCAロード量、例えば<1%のCNSを目標とする実用的  
な重要性の1つは、電極全体にこのような少ない量のカプセル封入した粒状生成物の様な  
分布を確実にする必要があることである。安定な水性分散液または懸濁液の形態にある  
CNS材料を供給することにより、これらの懸念事項が対処され、非常の少ない（<<1  
%）CNSロード量で配合され、LIB製造プラントにおける専用分散装置の所有が回避  
され得る。

#### 【0014】

CNSとCBとの組合せ物に基づくアノード組成物により、SiまたはSiO<sub>x</sub>含有アノ  
ード、およびこのようなアノードを含むLIBのサイクル繰り返し性能および/または低  
温性能が増大され得る。例えば、高(OAN)構造導電性カーボンブラックは、その電解  
質保持を増強する結果として、アノードの低温性能を改善する一助となり得る。少ないC  
NSロード量（<1%または<<1%）を含むアノード組成物の場合、高構造体導電性カ  
ーボンブラック添加物は、サイクル繰り返しおよび急速充電、または費用のバランスなど  
の、アノードの基本性能をさらに改善するのに有用となり得る。

20

CNSと高構造導電性CB添加物の両方を含む安定な水性分散液にすることにより、LIB  
製造プロセスが単純化され、その順応性を高めることができる。生産能力および清浄度  
をやはり改善し得る特徴である、単純化は、製造ラインにおける低密度導電性カーボンブ  
ラック粉末の取り扱いを回避することに由来し得る。順応性に関しては、アノードスラリ  
ー中の凝集問題は、様々な供給業者からの添加物を組み合わせることにより引き起こされ  
得る。この問題は、一般に、構成成分の1つに関する安定性不良または化学的不適合性の  
どちらか一方に関連する。CNSと導電性カーボンブラックを有する安定な水性分散液は  
、この難題に対処するための有効な手法となり、どちらのタイプの導電性添加物に対しても  
良好な分散レベルを有する電極を生成すると考えられる。

30

#### 【0015】

構成および部分の組合せの様々な詳細、および他の利点を含めた、本発明の上記の特徴お  
よび他の特徴を、これより、添付の図面を参照しながらより具体的に記載され、特許請求  
の範囲において指摘される。本発明を具現化する特定の方法およびデバイスが、本発明の  
限定としてではなく、例示として示されていることが理解されよう。本発明の原理および  
特徴は、本発明の範囲から逸脱することなく、様々かつ多数の実施形態において使用され  
得る。

40

添付の図では、参照文字は、異なる図形全体にわたり同じ部分を指す。図は必ずしも一定  
の縮尺ではない。代わりに、本発明の原理を例示する際に強調がなされている。図は以下  
の通りである：

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0016】

【図1A-1B】非カーボンナノ構造、または非カーボンナノ構造由来のY形状のMWC  
NT（図2A）と、カーボンナノ構造の分岐MWCNT（図2B）との間の差異を例示す  
る図である。

【図2A-2B】カーボンナノ構造に見出される多層カーボンナノチューブを特徴付ける  
特徴を示すTEM画像である。

50

【図2C-2D】多数の分岐の存在を示すカーボンナノ構造のSEM画像である。

【図2E】CNSにおける多層カーボンナノチューブの絡んだおよび分岐の性質を示す高倍率のSEM画像である。

【図3A】成長基材からのカーボンナノ構造の単離後のカーボンナノ構造フレーク材料の例示的描写である。

【図3B】フレーク材料として得た例示的カーボンナノ構造のSEM画像である。

【図4】表5に示されているアノード組成物を有するセルに対する、室温サイクル繰り返しでの容量保持を示す一連のプロットである。

【図5】表6に示されているアノード組成物を有するセルに対する、45℃サイクル繰り返しでの容量保持を示す一連のプロットである。

【図6A】多層カーボンナノチューブ(MWCNT)およびSuper P(登録商標)ーLi導電性カーボンブラックを使用して調製したアノードのSEM画像である。

【図6B】カーボンナノ構造(CNS)およびLITX(登録商標)HP導電性カーボンブラックを使用して調製したアノードのSEM画像である。

【図7A】多層カーボンナノチューブ(MWCNT)およびSuper P(登録商標)ーLi導電性カーボンブラックを使用して調製したアノードのより低倍率のSEM画像である。

【図7B】カーボンナノ構造(CNS)およびLITX(登録商標)HP導電性カーボンブラックを使用して調製したアノードのより低倍率のSEM画像である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明は、これより、本発明の例示的な実施形態が示されている添付の図面を参照しながら、本発明のこれ以降に一層完全に説明される。しかし、本発明は、多数の異なる形態で具現化されることができ、本明細書において説明されている実施形態への限定と解釈されるべきではない。むしろ、これらの実施形態は、本開示が、網羅的かつ完全になるよう、および当業者に本発明の範囲を十分に伝えるよう提供される。

本発明は、一般に、組成物、このような組成物を調製するための方法、およびこのような組成物を使用する方法に関する。特定の用途には、例えば、再充電可能なLIBなどのリチウムイオン電池のためのアノードを含む。

様々なタイプのリチウムイオン電池の例(カソードを形成するために使用される電気活性材料、多くの場合、インターカレーション化合物の頭字語に準拠する)としては、LCO(コバルト酸リチウム)、LMO(酸化マンガンリチウム)、NCM(リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物)、NCA(リチウムニッケルコバルトアルミニウム酸化物)、LCP(リン酸コバルトリチウム)、LFP(リン酸鉄リチウム)、LFSF(フルオロ硫酸リチウム鉄)、LTS(リチウムチタン硫化物)、および当分野で公知であるかまたは今後開発される他のものが挙げられる。これらなどの材料は、本明細書において、「リチウム遷移金属化合物」、例えば、「リチウム遷移金属酸化物」と一般に称される。

【0018】

その態様の多数において、本発明は、本明細書において、分岐状であることによるポリマー構造で、例えばデンドリマー形状で架橋されている、互いに入り込む、絡んでいる、および／または互いに共通の壁を共有する複数のカーボンナノチューブ(CNT)を指す用語である、カーボンナノ構造体(CNS、単一のCNS)を使用して調製された組成物に関する。本明細書に記載されている組成物、電極および／または電池を調製するために行われる操作により、CNS断片および／または破碎したCNTが生成し得る。CNSの断片はCNSから誘導され、より大きなCNSと同様に、分岐状をしている、互いに入り込む、絡んでいる、および／または共通の壁を共有することによって、ポリマー構造で架橋されている複数のCNTを含む。破碎したCNTは、CNSに由来し、分岐しており、互いに共通の壁を共有している。

【0019】

高度に絡んだCNSは、肉眼で見えるサイズであり、そのポリマー構造の基本モノマー単

10

20

30

40

50



位として、カーボンナノチューブ (CNT) を有すると考えることができる。CNS 構造体における多数の CNT の場合、CNT 側壁の少なくとも一部は、別の CNT と共有されている。CNS における各カーボンナノチューブは、必ずしも、分岐している、架橋されている、または他の CNT と共通の壁を共有する必要はないことが一般に理解されるが、カーボンナノ構造体中の CNT の少なくとも一部は、相互に、かつ／またはカーボンナノ構造体の残部において分岐状の、架橋しているもしくは共通の壁のカーボンナノチューブと互いに入り込むことができる。

当分野で公知の通り、カーボンナノチューブ (CNT (単数または複数)) は、互いに結合した  $sp^2$  混成炭素原子からなる少なくとも 1 つのシートを含んで、円筒形構造または管状構造を形成するハニカム格子を形成する炭素系材料である。カーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) または多層カーボンナノチューブ (MWCNT) とすることができる。SWCNT は、フラーレンに類似した、 $sp^2$  混成炭素の同素体と考えることができる。この構造は、6 員の炭素環を含む、円筒形の管である。一方、類似の MWCNT は、同心円筒のいくつかの管を有する。これらの同心壁の数は、様々となり得、例えば、2～25 またはそれ超となり得る。通常、MWCNT の直径は、典型的な SWCNT の場合に 0.7～2.0 nm であることに比べると、10 nm 以上とすることができる。

#### 【0020】

本発明において使用される CNS の多くでは、CNT は、例えば、少なくとも 2 つの共軸カーボンナノチューブを有する MWCNT である。特定の場合において、壁の数を分析するために十分な倍率で、例えば透過型電子顕微鏡 (TEM) により決定される場合、在する壁の数は、2～30 など、例えば：4～30；6～30；8～30；10～30；12～30；14～30；16～30；18～30；20～30；22～30；24～30；26～30；28～30；または 2～28；4～28；6～28；8～28；10～28；12～28；14～28；16～28；18～28；20～28；22～28；24～28；26～28；または 2～26；4～26；6～26；8～26；10～26；12～26；14～26；16～26；18～26；20～26；22～26；24～26；または 2～24；4～24；6～24；8～24；10～24；12～24；14～24；16～24；18～24；20～24；22～24；または 2～22；4～22；6～22；8～22；10～22；12～22；14～22；16～22；18～22；20～22；または 2～20；4～20；6～20；8～20；10～20；12～20；14～20；16～20；18～20；または 2～18；4～18；6～18；8～18；10～18；12～18；14～18；16～18；または 2～16；4～16；6～16；8～16；10～16；12～16；14～16；または 2～14；4～14；6～14；8～14；10～14；12～14；または 2～12；4～12；6～12；8～12；10～12；または 2～10；4～10；6～10；8～10；または 2～8；4～8；6～8；または 2～6；4～6；または 2～4 の範囲内にあることができる。

#### 【0021】

CNS はポリマーであり、CNT の高度に分岐された架橋したネットワークであるので、個別化された CNT の場合に観察される化学の少なくとも一部はまた、CNS に対して行われてもよい。さらに、CNT を使用することに多くの場合に伴う魅力的な特性の一部はまた、CNS を組み込んでいる材料において示される。これらには、いくつかの例を挙げると、例えば、導電性、熱可塑性または熱硬化性化合物などのコンポジットに一体化されると良好な引張強度、熱的安定性（時として、ダイヤモンド結晶または面内グラファイトシートの熱的安定性と比べる）および／または化学的安定性を含めた物理特性が含まれる。

#### 【0022】

しかし、本明細書で使用する場合、用語「CNS」は、「モノマー状」フラーレンなどの個別化された互いに絡んでいない構造に対する同義語ではない（用語「フラーレン」は、中空球体、楕円体、管、例えばカーボンナノチューブおよび他の形状の形態にある炭素の

10

20

30

40

50

同素体を幅広く指す)。実際に、本発明の多くの実施形態は、そのCNTビルディングブロックの使用とは対照的に、CNSの使用の場合に観察される、または予期される差異および利点を強調している。特定の解釈に拘束されることを望むものではないが、CNSにおけるカーボンナノチューブ間での分岐、架橋および壁の共有を組み合わせると、個々のカーボンナノチューブを同様に使用した場合に問題となることが多いファンデルワールズ力が低下または最小化すると考えられる。

性能属性に加えて、またはその代替として、CNSの一部である、またはCNSから誘導されるCNTは、いくつかの特徴によって特徴付けることができ、その特徴の少なくとも一部は、上記のCNTを、例えば、普通のCNT（すなわち、CNSから誘導されないCNT、および個別の元の状態のまたは新しいCNTとして供給され得るCNT）などの他のナノ材料と区別することに依存し得る。

10

多くの場合、CNSに存在するまたはこれから誘導されるCNTは、例えば、約5～約100ナノメートル（nm）の範囲内、例えば、約10～約75nm、約10～約50nm、約10～約30nm、約10～約20nmの範囲内などの、100nm以下という典型的な直径を有する。

#### 【0023】

特定の実施形態では、CNTの少なくとも1つは、SEMにより決定される場合、2μm以上の長さを有する。例えば、CNTの少なくとも1つは、2～2.25μm；2～2.5μm；2～2.75μm；2～3.0μm；2～3.5μm；2～4.0μm；または2.25～2.5μm；2.25～2.75μm；2.25～3μm；2.25～3.5μm；2.25～4μm；または2.5～2.75μm；2.5～3μm；2.5～3.5μm；2.5～4μm；または3～3.5μm；3～4μm；3.5～4μm、またはそれより高い範囲内の長さを有する。一部の実施形態では、SEMにより決定される場合、CNTの1つ超、例えば、少なくとも約0.1%、少なくとも約1%、少なくとも約10%、少なくとも約15%、少なくとも約20%、少なくとも約25%、少なくとも約30%、少なくとも約35%、少なくとも約40%、少なくとも約45%、少なくとも約50%の、または半分を超えることさえある割合などの一部は、2μm超、例えば、上で指定した範囲内の長さを有することができる。

20

#### 【0024】

CNS中、CNSの断片中、またはCNSに由来する破砕したCNT中に存在するCNTの幾何形状は、高いアスペクト比によって多くの場合、特徴付けられ、長さは、通常、直径の100超であり、ある種の場合、かなり一層高い。例えば、CNS（またはCNS断片）において、CNTの長さ対直径であるアスペクト比は、例えば、200～300；200～400；200～500；200～600；200～700；200～800；200～900；または300～400；300～500；300～600；300～700；300～800；300～900；300～1000；または400～500；400～600；400～700；400～800；400～900；400～1000；または500～600；500～700；500～800；500～900；500～1000；または600～700；600～800；600～900；600～1000；700～800；700～900；700～1000；または800～900；800～1000；または900～1000などの約200～約1000の範囲内にあり得る。

30

40

#### 【0025】

CNS、およびCNSから誘導される構造（例えば、CNSの断片または破砕したCNTS）において、CNTの少なくとも1つは、ある「分岐密度」によって特徴付けられることが見出された。本明細書で使用する場合、用語「分岐」とは、単一カーボンナノチューブが、多層（2層以上）の連結した多層カーボンナノチューブへと分岐している特徴を指す。一実施形態は、SEMにより決定される場合、2マイクロメートルの長さのカーボンナノ構造体に沿って、少なくとも2つの分岐が存在することによる分岐密度を有する。3つ以上の分岐も起こり得る。

さらなる特徴（例えば、TEMまたはSEMを使用して検出される）は、CNSから誘導

50

されないY形状CNTなどの構造に比べて、CNSに見出される分岐タイプを特徴付けるために使用することができる。例えば、Y形状のCNTは、分岐の領域（点）において、またはその近傍に触媒粒子を有する一方、このような触媒粒子は、CNS、CNSの断片または破碎したCNTにおいて起こる分岐の領域またはその近傍には存在しない。

さらにまたは代替として、CNS、CNSの断片または破碎したCNTにおける分岐の領域（点）において観察される壁の数は、分岐の1つの側（例えば、分岐点の前）からこの領域の他の側（例えば、分岐点の後またはこれを過ぎる）で異なる。本明細書において、壁の数の「非対称性」とも称される、壁の数のこのような変化は、普通のY形状CNTの場合（この場合、分岐点の前の領域と分岐点を過ぎた領域の両方において、同じ数の壁が観察される）には観察されない。

10

#### 【0026】

これらの特徴を例示する略図は、図1Aおよび1Bに提示されている。図1Aには、CNSから誘導されない、例示的なY形状CNT 11が示されている。Y形状CNT 11は、分岐点15またはその近傍に触媒粒子13を含む。領域17および19は、それぞれ、分岐点15の前およびその後に位置している。Y形状のCNT 11などのY形状CNTの場合、領域17と19の両方が、図面中、同じ数の壁によって、すなわち2つの壁によって特徴付けられる。

対照的に、CNSでは、分岐点115において分岐しているCNTビルディングブロック111は、触媒のない領域113において観察される通り、この点またはこの近傍において触媒粒子を含まない。さらに、分岐点115の前、すなわちその先に位置する（または分岐点115の第1の側にある）領域117に存在する壁の数は、領域119（これは、分岐点115に比べて、他の側を過ぎて、この後またはその表面に位置する）における壁の数とは異なる。さらに詳細には、領域117に見出される3つの壁のある特徴は、領域119（図1Bの略図では、これは、2つの壁しか有していない）まで持ち越されず、上記の非対称が生じる。

20

#### 【0027】

これらの特徴は、図2Aおよび2BのTEM画像、および図2C～2EのSEM画像に強調されている。

一層詳細には、図2AのTEM領域40におけるCNSの分岐は、いかなる触媒粒子も存在しないことを示している。図2BのTEMにおいて、第1のチャンネル50および第2のチャンネル52は、分岐したCNSに特徴付けられる壁の数が非対称であることを指している一方、矢印54は、壁の共有を示す領域を指す。図2Cおよび2DのSEM領域60および62にそれぞれ、複数の分岐が見られる。図2E中のSEM領域70は、互いに絡んで架橋されたカーボンナノ構造体を示す。

30

これらの属性の1つ、複数またはすべてが、本明細書に記載されている組成物（例えば、分散液、スラリー、ペースト、固体または乾燥組成物など）、電極および／または電池に遭遇され得る。

一部の実施形態では、CNSは、互いに絡んだおよび／または連結したCNSのネットワークの部分として存在する。このような連結されたネットワークは、CNS間に架橋を含むことができる。

40

#### 【0028】

CNSを調製するための好適な技法は、例えば、2014年4月3日に公開された、米国特許出願公開第2014/0093728号、米国特許第8,784,937号B2；同第9,005,755号B2；同第9,107,292号B2；および同第9,447,259号B2に記載されている。これらの書類の内容の全体がこの参照により本明細書に組み込まれている。

これらの書類に記載されている通り、CNSは、好適な基材表面に、例えば触媒処理された繊維材料表面で成長させることができる。生成物は、繊維含有CNS材料とすることができる。カーボンナノ構造体が最初に形成される際に、CNSと成長用基材とを分離することがやはり可能であり、こうして、CNS「フレーク」が生成する。CNSフレークは

50

、例えば、裁断するまたは綿状にする（機械式ボールミル粉碎、磨砕、ブレンドなどを含むことができる操作）化学プロセスまたはそれらの任意の組合せによってさらに加工され得る。

一部の実施形態では、使用されるCNSは、「サイジングされた」または「カプセル封入された」CNSとも本明細書において称される、「コーティングされている」。典型的なサイジングプロセスでは、コーティング剤は、CNSを形成するCNT表面に施用される。このサイジングプロセスは、CNTに非共有結合により結合している部分コーティングまたは完全コーティングを生成することができ、一部の場合、結合材として作用することができる。さらにまたは代替として、サイズは、コーティング（またはカプセル封入）プロセスの後において、既に形成されたCNSに適用され得る。例えば、結合特性を有するサイズを用いることにより、CNSから、より大きな構造体、顆粒またはペレットが形成され得る。他の実施形態では、サイジングに応じた顆粒またはペレットが独立して形成される。

#### 【0029】

コーティング剤の量は様々となり得る。例えば、コーティング剤は、コーティングされたCNS材料の総質量に対して、約0.1質量%～約10質量%（例えば、質量基準で、約0.1%～約0.5%；約0.5%～約1%；約1%～約1.5%；約1.5%～約2%；約2%～約2.5%；約2.5%～約3%；約3%～約3.5%；約3.5%～約4%；約4%～約4.5%；約4.5%～約5%；約5%～約5.5%；約5.5%～約6%；約6%～約6.5%；約6.5%～約7%；約7%～約7.5%；約7.5%～約8%；約8%～約8.5%；約8.5%～約9%；約9%～約9.5%；または約9.5%～約10%；または約0.1～約9%；約0.1～約8%；約0.1～約7%；約0.1～約6%；約0.1～約5%；約0.1～約4%；約0.1～約3%；約0.1～約2%；約0.1～約1%；または約1～約9%；約1～約8%；約1～約7%；約1～約6%；約1～約5%；約1～約4%；約1～約3%；約1～約2%；または約2～約9%；約2～約8%；約2～約7%；約2～約6%；約2～約5%；約2～約4%；約2～約3%；または約3～約9%；約3～約8%；約3～約7%；約3～約6%；約3～約5%；約3～約4%；または約4～約9%；約4～約8%；約4～約7%；約4～約6%；約4～約5%；または約5～約9%；約5～約8%；約5～約7%；約5～約6%；または約6～約9%；約6～約8%；または約6～約7%；または約7～約9%、約7～約8%；または約8～約9%の範囲内）の範囲内となり得る。これらの範囲内の範囲、またはこれらの範囲に重なる範囲も、同様に可能である。

#### 【0030】

多くの場合、コーティング剤の量（またはサイズ）の制御は、CNS材料自体の特性に及ぼす望ましくない影響を低減または最小限にする。例えば、低いコーティングレベルは、カソード組成物中のCNSまたはCNSにより誘導される（例えば、破碎したCNTのCNS断片）の組み込みにより引き起こされる電気特性を保存する可能性が一層高い。様々なタイプのコーティング剤が選択され得る。多くの場合、炭素繊維またはガラス繊維をコーティングする際に一般に使用されるサイジング用溶液もまた、CNSをコーティングするために利用することができる。コーティング材料の具体例には、以下に限定されないが、ポリ（ビニルジフルオロエチレン）（PVDF）、ポリ（ビニルジフルオロエチレン-co-ヘキサフルオロプロピレン）（PVDF-HFP）、ポリ（テトラフルオロエチレン）（PTFE）などのフッ素化ポリマー、ポリイミド、およびポリ（エチレン）オキシド、ポリビニルアルコール（PVA）、セルロース、カルボキシメチルセルロース（CMC）、デンプン、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン（PVP）などの水溶性結合材、ならびにそれらのコポリマーおよび混合物が含まれる。多くの実装形態では、使用されるCNSは、ポリウレタン（PU）、熱可塑性ポリウレタン（TPU）またはポリエチレングリコール（PEG）により処理される。

#### 【0031】

例えば、エポキシ、ポリエステル、ビニルエステル、ポリエーテルイミド、ポリエーテル

10

20

30

40

50

ケトンケトン、ポリフタルアミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド、フェノールホルムアルデヒド、ビスマレイミド、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）、ポリカーボネート、ポリエチレンイミン、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、例えば、ポリイソプレン、ポリブタジエン、ブチルゴム、ニトリルゴム、エチレン酢酸ビニルポリマー、シリコンポリマーおよびフルオロシリコンポリマーなどのエラストマー、それらの組合せ物または他のポリマーまたはポリマーブレンドなどのポリマーが、一部の場合、使用され得る一方、例えば、ポリアニリン、ポリピロールおよびポリチオフェンなどの導電性ポリマーを使用して導電性を増強することができる。

10

一部の実装形態は、溶媒中のCNS分散液の安定化を支援することができるコーティング材料を利用する。一例において、コーティング剤は、N-メチルピロリドン（NMP）、アセトン、好適なアルコール、水またはそれらの任意の組合せを含む、これらから実質的になる、またはこれらからなる媒体中で、CNSの分散を促進および／または安定化するように選択される。別の例において、コーティング材料は、例えば、電池用電極の作製時にCNSを加工する際に使用される分散剤または増粘剤と同じである、類似している、またはこれらと適合可能である。

#### 【0032】

本明細書に記載されている多くの実施形態は、97%以上のCNT純度を有するCNS材料を使用する。通常、陰イオン性、陽イオン性または金属不純物は、例えば、百万分率（ppm）と非常に低い。

20

CNSは、緩い粒子材料（例えば、CNSフレーク、顆粒、ペレットなど）の形態で、または液状媒体、例えば分散液、スラリー、ペーストも含む組成物中に、または他の形態で供給され得る。

多数の実装形態では、CNSは、任意の成長用基材を含まない、フレークとして供給される。本明細書で使用する場合、用語「フレーク」または「フレーク材料」とは、有限寸法を有する離散性粒子を指す。図3Aには、例えば、成長用基材からCNSを単離した後の、CNSフレーク材料の例示図が示されている。フレーク構造体100は、約1nm～約35μmの厚さ、特に、約1nm～約500nm（間の任意の値、およびそれらの任意の分数を含む）の範囲にある第1の寸法110を有することができる。フレーク構造体100は、約1μm～約750μmの高さ（間の任意の値、およびそれらの任意の分数を含む）の範囲にある第2の寸法120を有することができる。フレーク構造体100は、約1μm～約750μm（間の任意の値、およびそれらの任意の分数を含む）の範囲にあり得る第3の寸法130を有することができる。寸法110、120および130のうちの2つまたはすべてが、同じとすることができるか、または異なることができる。

30

#### 【0033】

例えば、一部の実装形態では、第2の寸法120および第3の寸法130は、独立して、約1μm～約10μm、または約10μm～約100μm、または約100μm～約250μm、約250μm～約500μm、または約500μm～約750μmの程度とすることができる。

40

CNS内部のCNTは、例えば、約10ナノメートル～約750μmの間の長さで様々となり得る。例示的な実装形態では、CNTは、約10ナノメートル～約100ナノメートル、約100ナノメートル～約500ナノメートル、約500ナノメートル～約1μm、約1μm～約10μm、約10μm～約100μm、約100μm～約250μm、約250μm～約500μmまたは約500μm～約750μmである。

#### 【0034】

図3Bには、フレーク材料として得られた例示的なカーボンナノ構造体のSEM画像が示されている。図3Bに示されているカーボンナノ構造体は、その高度に配列したカーボンナノチューブの絡み合いおよび架橋により、三次元マイクロ構造体として存在する。配列した幾何形状は、迅速なカーボンナノチューブ成長条件（例えば、約2μm/秒～約10

50

$\mu\text{m}/\text{秒}$ などの数 $\mu\text{m}/\text{秒}$ )下で、成長用基材表面でのカーボンナノチューブの形成に反映し、これにより、成長用基材から実質的に垂直なカーボンナノチューブの成長が誘導される。いかなる理論または機構によって拘泥されないが、成長用基材表面でのカーボンナノチューブの成長速度が速いことが、少なくとも一部、カーボンナノ構造体の複雑な構造上の幾何形状となる一因となり得ると考えられる。さらに、カーボンナノ構造体のバルク密度は、カーボンナノ構造体の成長条件を調節することによって、例えば、カーボンナノチューブ成長を開始するための成長用基材に配設されている、遷移金属ナノ粒子の触媒粒子の濃度を変えることによって、ある程度モジュレートされ得る。

#### 【0035】

フレーク構造体は、約 $15,000\text{g}/\text{mol}$ ～約 $150,000\text{g}/\text{mol}$ （間のすべての値およびその任意の分数を含む）の範囲の分子量を有する、カーボンナノチューブポリマー（すなわち、「カーボンナノポリマー」）の形態のカーボンナノチューブのクモの巣状のネットワークを含むことができる。一部の場合、約 $200,000\text{g}/\text{mol}$ 、約 $500,000\text{g}/\text{mol}$ または約 $1,000,000\text{g}/\text{mol}$ を含めて、分子量範囲の上端はさらに一層高くなり得る。より高い分子量は、寸法が長いカーボンナノ構造体に関連し得る。分子量はまた、カーボンナノチューブの主要な直径、およびカーボンナノ構造体内に存在するカーボンナノチューブの壁の数の関数となり得る。カーボンナノ構造体の架橋密度は、約 $2\text{mol}/\text{cm}^3$ ～約 $80\text{mol}/\text{cm}^3$ の間の範囲となり得る。通常、架橋密度は、成長用基材の表面のカーボンナノ構造体の成長密度、カーボンナノ構造体の成長条件などの関数である。開放したクモの巣のような配置で保持されている、多くのCNTを含有する典型的なCNS構造体は、ファンデルワールス力を解除するか、またはその作用を低減することに留意すべきである。この構造体は、一層容易に剥離されることができ、これにより、CNTを分離する、またはCNTを元のCNTとは異なる固有の分岐構造体に分割するという多数の追加の工程が必要となる。

#### 【0036】

カーボンナノ構造体は、クモの巣のような幾何形状である場合、比較的低いバルク密度を有することができる。生成したままのカーボンナノ構造体は、約 $0.003\text{g}/\text{cm}^3$ ～約 $0.015\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲の初期バルク密度を有することができる。カーボンナノ構造体のフレーク材料または同様の幾何形状物を生成するためのさらなる強化および/またはコーティングは、バルク密度を約 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ ～約 $0.15\text{g}/\text{cm}^3$ の間の範囲まで押し上げることができる。一部の実施形態では、カーボンナノ構造体の任意選択のさらなる修飾を行い、バルク密度、および/またはカーボンナノ構造体の別の特性をさらに改変することができる。一部の実施形態では、カーボンナノ構造体のバルク密度は、カーボンナノ構造体のカーボンナノチューブ表面にコーティングを形成することによって、および/または様々な材料を含むカーボンナノ構造体の内部に浸透することによってさらに修飾され得る。カーボンナノチューブのコーティングおよび/またはカーボンナノ構造体の内部への浸透は、様々な用途において使用するための、カーボンナノ構造体の特性をさらに調節することができる。さらに、カーボンナノチューブ表面にコーティングを形成すると、望ましくは、カーボンナノ構造体の取り扱いが容易になり得る。さらなる圧縮により、バルク密度を約 $1\text{g}/\text{cm}^3$ である上限値まで高めることができ、カーボンナノ構造体への化学修飾により、バルク密度は約 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ という上限値まで高まる。

#### 【0037】

CNS材料は、上記のフレークに加えて、顆粒、ペレットとして、または約 $0.5\text{mm}$ または $1\text{mm}$ ～約 $1\text{cm}$ 、例えば、約 $0.5\text{mm}$ ～約 $1\text{mm}$ 、約 $1\text{mm}$ ～約 $2\text{mm}$ 、約 $2\text{mm}$ ～約 $3\text{mm}$ 、約 $3\text{mm}$ ～約 $4\text{mm}$ 、約 $4\text{mm}$ ～約 $5\text{mm}$ 、約 $5\text{mm}$ ～約 $6\text{mm}$ 、約 $6\text{mm}$ ～約 $7\text{mm}$ 、約 $7\text{mm}$ ～約 $8\text{mm}$ 、約 $8\text{mm}$ ～約 $9\text{mm}$ または約 $9\text{mm}$ ～約 $10\text{mm}$ の範囲内の典型的な粒子サイズを有する、緩い粒子材料の他の形態で供給され得る。一部の実装形態では、典型的な粒子サイズは、約 $1\text{mm}$ ～約 $9\text{mm}$ ；約 $1\text{mm}$ ～約 $8\text{mm}$ ；約 $1\text{mm}$ ～約 $7\text{mm}$ ；約 $1\text{mm}$ ～約 $6\text{mm}$ ；約 $1\text{mm}$ ～約 $6\text{mm}$ ；約 $1\text{mm}$ ～約 $5\text{mm}$ ；約 $1\text{mm}$ ～約 $4\text{mm}$ ；約 $1\text{mm}$ ～約 $3\text{mm}$ ；約 $2\text{mm}$ ～約 $10\text{mm}$ ；約 $2\text{mm}$ ～約 $9\text{mm}$ ；約

2 mm～約8 mm；約2 mm～約7 mm；約2 mm～約6 mm；約2 mm～約5 mm；約2 mm～約4 mm；または約3 mm～約10 mm；約3 mm～約9 mm；約3 mm～約8 mm；約3 mm～約7 mm；約3 mm～約6 mm；約3 mm～約5 mm；または約4 mm～約10 mm；約4 mm～約9 mm；約4 mm～約8 mm；約4 mm～約7 mm；約4 mm～約6 mm；または約5 mm～約10 mm；約5 mm～約9 mm；約5 mm～約8 mm；約5 mm～約7 mm；または約6 mm～約10 mm；約6 mm～約9 mm；約6 mm～約8 mm；または約7 mm～約10 mm；約7 mm～約9 mm；または約8 mm～約10 mmの間である。

本明細書に記載されている実施形態を実施する際に使用することができるCNS材料を特徴付けるバルク密度は、約0.005 g/cm<sup>3</sup>～約0.1 g/cm<sup>3</sup>、例えば、約0.01 g/cm<sup>3</sup>～約0.05 g/cm<sup>3</sup>；または約0.005～約0.01；約0.005～約0.050；または約0.01～約0.05；または約0.01～約0.05 g/cm<sup>3</sup>；または約0.01～約0.1 g/cm<sup>3</sup>の範囲内とすることができる。

#### 【0038】

商業的に、好適なCNS材料の例は、Applied Nanostructured Solutions, LLC (ANS) (Massachusetts、米国)によって開発されたものである。

本明細書において使用されるCNSは、様々な技法によって特定および／または特徴付けることができる。透過型電子顕微鏡 (TEM) および走査型電子顕微鏡 (SEM) などの技法を含む電子顕微鏡法は、例えば、存在する壁の指定数の度数、分岐、触媒粒子の存在などの特徴に関する情報を提供することができる。例えば、図2A～2Eを参照されたい。

ラマン分光法は、不純物に関連するバンドに注意を向けることができる。例えば、Dバンド (約1350 cm<sup>-1</sup>) は、アモルファス炭素に関連する。Gバンド (約1580 cm<sup>-1</sup>) は、結晶性グラファイトまたはCNTに関連する。G'バンド (約2700 cm<sup>-1</sup>) は、Dバンドの周波数の約2Xで起こることが予期される。一部の場合、熱質量分析 (TGA) によってCNSとCNTと間の構造を区別することが可能となり得る。

一部の実施形態では、例えば、CNSは、別の導電性炭素添加物、例えば、CBおよび／または個別化された元の状態のCNT、すなわち処理操作の間の、CNSから誘導されないまたはそれから生成されないCNTと連携して利用される。

#### 【0039】

多くの場合、使用されるCB粒子は、約200、180、160、140、120、100、80、60または50 m<sup>2</sup>/g以下のブルナウアー-エメット-テラー (BET) 表面積を有する。具体例では、CB粒子は、約200～約180 m<sup>2</sup>/g；約200～約160 m<sup>2</sup>/g；約200～約140 m<sup>2</sup>/g；約200～約120 m<sup>2</sup>/g；約200～約100 m<sup>2</sup>/g、約200～約80 m<sup>2</sup>/g；約200～約60 m<sup>2</sup>/g；約200～約50 m<sup>2</sup>/g；または約180～約160 m<sup>2</sup>/g；約180～約140 m<sup>2</sup>/g；約180～約120 m<sup>2</sup>/g；約180～約100 m<sup>2</sup>/g、180～約80 m<sup>2</sup>/g；約180～約60 m<sup>2</sup>/g；180～約50 m<sup>2</sup>/g；または約160～約140 m<sup>2</sup>/g；約160～約120 m<sup>2</sup>/g；約160～約100 m<sup>2</sup>/g、160～約80 m<sup>2</sup>/g；約160～約60 m<sup>2</sup>/g；160～約50 m<sup>2</sup>/g；または約140～約120 m<sup>2</sup>/g；または約140～約100 m<sup>2</sup>/g、140～約80 m<sup>2</sup>/g；約140～約60 m<sup>2</sup>/g；140～約50 m<sup>2</sup>/g；または約120～約100 m<sup>2</sup>/g、120～約80 m<sup>2</sup>/g；約120～約60 m<sup>2</sup>/g；120～約50 m<sup>2</sup>/g；または約100～約80 m<sup>2</sup>/g；約100～約60 m<sup>2</sup>/g；100～約50 m<sup>2</sup>/g；または約80～約60 m<sup>2</sup>/g；80～約50 m<sup>2</sup>/g；または約60～約50 m<sup>2</sup>/gの範囲内にあるBETを有する。本明細書において開示されているBET表面積の値はすべて、「BET窒素表面積」を指し、その全体が参照により本明細書に組み込まれている、ASTM D6556-10によって決定される。

#### 【0040】

好適なCBは、少なくとも130mL/100g、140、150、160、170、180、190、200、210、220、230、240または250mL/100gの油吸着数(OAN)を有することができる。例示的なCBは、約130～約150mL/100g；約130～約170mL/100g；約130～約190mL/100g；約130～約210mL/100g；約130～約230mL/100g；130～約250mL/100gもしくはそれより高い；または約150～約170、約150～約190；約150～約210；約150～約230mL/100g；約150～約250mL/100gもしくはそれより高い；または170～約190mL/100g；約170～約210；約170～約230mL/100g；約170～約250mL/100gもしくはそれより高い；または約190～約210mL/100g；約190～約230mL/100g；約190～約250mL/100gもしくはそれより高い、または約210～約230mL/100g；約210～約250mL/100gもしくはそれより高い；または約230～約250mL/100gもしくはそれより高い範囲内のOANを有する。本明細書において引用されているOAN値はすべて、参照により本明細書に組み込まれている、ASTM D2414-16に記載されている方法によって決定される。

カーボンブラック粒子はまた、ASTM D6556-10によって決定することができる特性である、その統計学的厚さ比表面積(STSA)によって特徴付けることができる。所与のカーボンブラックに關すると、一部の場合、そのSTSAとそのBET表面積との比(STSA:BET比)を指定することも興味深いものとなり得る。この用途の目的に關すると、カーボンブラック粒子のSTSA:BET比は、約0.3～約1の範囲内にあり得る。

#### 【0041】

結晶性ドメインは、ラマン分光法によって決定される、 $L_a$ 晶子サイズによって特徴付けることができる。 $L_a$ は、 $43.5 \times (G \text{ バンドの領域} / D \text{ バンドの領域})$ と定義される。晶子サイズは、黒鉛化の程度の指標をもたらすことができ、この場合、高い $L_a$ 値ほど、黒鉛化の程度が高いことに相関する。 $L_a$ のラマン測定は、Gruber et al., "Raman studies of heat-treated carbon blacks," Carbon Vol. 32 (7), pp. 1377-1382, 1994に基づいた。炭素のラマンスpektrumは、それぞれ、「D」バンドおよび「G」バンドとして表される、約 $1340 \text{ cm}^{-1}$ および $1580 \text{ cm}^{-1}$ に2つの主要な「共鳴」バンドを含む。Dバンドは、無秩序な $sp^2$ 炭素に起因し、Gバンドは、グラファイト炭素または「秩序のある」 $sp^2$ 炭素に起因すると一般に考えられている。経験的手法を使用して、G/DバンドとX線回折(XRD)により測定される $L_a$ の比は高度に相関し、回帰分析により、経験的関係がもたらされる：

$L_a = 43.5 \times (G \text{ バンドの領域} / D \text{ バンドの領域})$

(式中、 $L_a$ は、オングストロームで計算される)。したがって、より高い $L_a$ 値ほど、一層秩序のある結晶性構造であることに相当する。

#### 【0042】

一部の実施形態では、カーボンブラックは、35 Å以下、例えば、25 Å～35 Åの $L_a$ 晶子サイズを有する。 $L_a$ 晶子サイズは、例えば、以下の範囲：25～33 Å、または25～31 Å、または25～29 Å、または25～27 Å、または27～35 Å、または27～33 Å、または27～31 Å、または27～29 Å、または29～35 Å、または29～33 Å、または29～31 Å、または31～35 Å、または31～33 Å、または33～35 Åの1つを有することができるか、またはこれを含むことができる。ある種の実施形態では、 $L_a$ 晶子サイズは、33 Å以下、または31 Å以下、または29 Å以下、または27 Å以下とすることができる。

#### 【0043】

結晶性ドメインは、 $L_a$ 晶子サイズによって特徴付けることができる。 $L_a$ 晶子サイズは、銅管を用いるX線回折計(PANalytical X'Pert Pro、PANalytical B.V.)、45 kVの管電圧、および40 mAの管電流を使用する、X線回折により決定した。カーボンブラック粒子の試料は、試料ホルダー(回折計の付属品



）に詰め、測定は、 $0.14^{\circ}$ ／分の速度で、 $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ の角度（ $2\theta$ ）範囲にわたり行った。ピーク位置および半値全幅の値は、回折計のソフトウェアによって計算した。測定角度の較正のため、六ホウ化ランタン（ $\text{LaB}_6$ ）をX線標準品として使用した。得られた測定値から、 $L_c$ 晶子サイズはシェラーの式を使用して決定した： $L_c(\text{\AA}) = K * \lambda / (\beta * \cos \theta)$ （式中、 $K$ は、形状因子定数（ $0.9$ ）であり、 $\lambda$ は、 $\text{Cu K}\alpha$ の特徴的なX線の波長（ $1.54056 \text{\AA}$ ）であり、 $\beta$ は、ラジアンでのピーク半値幅であり、 $\theta$ は、測定角度のピーク位置（ $2\theta$ ）の半分を採用することにより決定される）。

#### 【0044】

一部の実施形態では、カーボンブラックは、 $27 \text{\AA}$ 以下、例えば、 $15 \text{\AA} \sim 27 \text{\AA}$ の $L_c$ 晶子サイズを有する。 $L_c$ 晶子サイズは、例えば、以下の範囲： $15 \sim 25 \text{\AA}$ 、または $15 \sim 23 \text{\AA}$ 、または $15 \sim 21 \text{\AA}$ 、または $15 \sim 19 \text{\AA}$ 、または $15 \sim 17 \text{\AA}$ 、または $17 \sim 27 \text{\AA}$ 、または $17 \sim 25 \text{\AA}$ 、または $17 \sim 23 \text{\AA}$ 、または $17 \sim 21 \text{\AA}$ 、または $17 \sim 19 \text{\AA}$ 、または $19 \sim 27 \text{\AA}$ 、または $19 \sim 25 \text{\AA}$ 、または $19 \sim 23 \text{\AA}$ 、または $19 \sim 21 \text{\AA}$ 、または $21 \sim 27 \text{\AA}$ 、または $21 \sim 25 \text{\AA}$ 、または $21 \sim 23 \text{\AA}$ 、または $23 \sim 27 \text{\AA}$ 、または $23 \sim 25 \text{\AA}$ 、または $25 \sim 27 \text{\AA}$ の1つを有することができるか、またはこれを含むことができる。ある種の実施形態では、 $L_c$ 晶子サイズは、 $25 \text{\AA}$ 以下、または $23 \text{\AA}$ 以下、または $21 \text{\AA}$ 以下、または $19 \text{\AA}$ 以下、または $17 \text{\AA}$ 以下とすることができる。

#### 【0045】

カーボンブラック粒子は、高い%結晶化度によって示される通り、高い黒鉛化度を有することができる。結晶化度は、ラマン測定からGバンドの領域とGおよびDバンドの領域との比（ $I_G / I_{G+D}$ ）として得られる。ある種の実施形態では、カーボンブラック粒子は、ラマン分光法により決定される場合、約 $25\% \sim 45\%$ の範囲の結晶化度（ $I_G / I_{G+D}$ ）を有する。%結晶化度（ $I_G / I_{G+D}$ ）は、例えば、以下の範囲： $25\% \sim 43\%$ 、 $25\% \sim 41\%$ 、 $25\% \sim 37\%$ 、 $25\% \sim 39\%$ 、 $25\% \sim 35\%$ 、 $25\% \sim 30\%$ 、 $25\% \sim 28\%$ ；または $30\% \sim 45\%$ 、 $30\% \sim 43\%$ 、 $30\% \sim 39\%$ 、 $30\% \sim 35\%$ ；または $35\% \sim 45\%$ 、 $35\% \sim 41\%$ 、 $35\% \sim 39\%$ ；または $37\% \sim 45\%$ 、 $37\% \sim 43\%$ 、 $37\% \sim 41\%$ ；または $39\% \sim 45\%$ 、 $39\% \sim 43\%$ ；または $41\% \sim 45\%$ または $41\% \sim 43\%$ の1つを有することができるか、またはこれを含むことができる。

これらの公知の特性および／または他の特性によって特徴付けられる、ならびに当業者によって認識されるいくつかのCBの規格が、表1中の規格I～VIとして示されている。

#### 【0046】

10

20

30

40

50

【表 1】

表1

CB規格	BET SA, m <sup>2</sup> /g	STSA, m <sup>2</sup> /g	OAN, mL /100g	L <sub>a</sub> ラマン Å	(I <sub>G</sub> /(I <sub>G</sub> +I <sub>D</sub> )) % Cr, ラ マン	L <sub>c</sub> XRD Å
I	154	135	161	31	42	21
II	169	144	155	24	38	19
III	100	100	250	27	39	21
IV	58	58	200	28	39	20
V	390	145	170	19	30	14
VI	55	55	140	17	28	15

10

## 【0047】

利用することができる好適なCB粒子は、市販の粒子とすることができる。例には、C a b o t C o r p o r a t i o nから入手可能なL I T X（登録商標）50、L I T X（登録商標）66、L I T X（登録商標）200、L I T X（登録商標）300およびL I T X（登録商標）HPカーボンブラック粒子；I m e r y s製のC-NERGY（商標）C45、C-NERGY（商標）C65およびS U P E R P（登録商標）製品；D e n k a製のL i-400、L i-250、L i-100およびL i-435製品；ならびにK e t j e製のE C 300製品が含まれる。

20

CNSと連携して使用され得る別の材料は、例示的なCNTを記載している規格V I I ~ I X（以下の表2）によって例示されている。

## 【0048】

【表 2】

30

表2

CB規格	BET SA, m <sup>2</sup> /g	STSA, m <sup>2</sup> /g	OAN, mL /100g	L <sub>a</sub> ラマン Å	(I <sub>G</sub> /(I <sub>G</sub> +I <sub>D</sub> )) % Cr, ラ マン	L <sub>c</sub> XRD Å
VII	230	N/A	N/A	52.5	55	45
VIII	170	N/A	N/A	30	40	41
IX	191	N/A	N/A	56	55	31

40

## 【0049】

表2に提示されている値は、通常、CBに関して上で記載した技法を使用して決定される。

一部の実装形態では、CNSまたはCNSの組合せ物、およびCBなどの別のCCAが、液体媒体の存在下で供給される。

一般に、液体媒体は、任意の液体、例えば、本明細書に記載されている組成物の構成物質

50

を用いて使用するのに好適であり、かつ所期の電極を製造するために利用することが可能な溶媒とすることができる。溶媒は、無水、極性および／または非プロトン性とすることができる。一部の実施形態では、溶媒は、高い揮発性を有し、したがって、製造の間、溶媒を容易に除去することができ（例えば、溶媒蒸発させる）、これにより、乾燥時間および製造費用を低減することができる。好適な例には、以下に限定されないが、N-メチルピロリドン（NMP）、アセトン、好適なアルコール、水またはそれらの任意の組合せが含まれる。

本組成物は、例えば、1種もしくは複数の分散剤（例えば、セルロース系分散剤）、および／または1種もしくは複数の添加物、通常、無水マレイン酸ポリマーなどの電氣的に非導電性添加物をさらに含むことができる。

CNSおよびCBを含有するCCAと連携して使用することができる好適な分散剤の例には、ポリ（ビニルピロリドン）、ポリ（ビニルピロリドン-co-酢酸ビニル）、ポリ（ビニルブチラール）、ポリ（ビニルアルコール）、ポリ（エチレンオキシド）、ポリ（プロピレンオキシド）、ポリ（プロピレンカーボネート）、セルロース系分散剤（メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロースおよびヒドロキシプロピルセルロースなど）；ポリ（カルボン酸）（ポリ（アクリル酸）など）、ポリアクリレート、ポリ（メチルアクリレート）、ポリ（アクリルアミド）、アミドワックス、スチレン無水マレイン酸樹脂、オクチルフェノールエトキシレート、および当分野で公知の他のものが含まれる。様々な分散剤が、[分散剤は、参照により本明細書に組み込まれている「Compositions Useful for Producing Electrodes and Related Methods」と題する2019年5月23日出願のUS 2019/016420, 684に記載されている]により本明細書に組み込まれている、「Compositions Useful for Producing Electrodes and Related Methods」と題する2019年5月23日出願の米国特許出願第16/420, 684号に記載されている。1種超のタイプの分散剤が使用され得る。カプセル封入したCNSを使用する実施形態の一部では、分散剤は、CNSをコーティングする材料と同じである、類似している、またはこれと適合する材料である。

#### 【0050】

分散剤の濃度は、使用される分散剤、CNSおよび／またはCBの特定のタイプならびに濃度、ポリマーの量、存在する場合、溶媒含有量などに応じて様々になり得る。多くの実施形態に関すると、分散剤の濃度は、質量基準で、分散剤とCCA材料（例えば、CBおよびCNS）の比として表すことができる。CCAに対するこの分散剤の質量比は、3:100~200:100の範囲とすることができ、例えば、以下の範囲：3:100~0:100、または3:100~30:100、または3:100~20:100、または3:100~10:100、または10:100~50:100、または10:100~40:100、または10:100~30:100、または10:100~20:100、または20:100~50:100、または20:100~40:100、または20:100~30:100、または30:100~50:100、または30:100~40:100、または40:100~50:100、または60:100；または80:100；または100:100；または120:100；または140:100；または160:100または180:100の1つを有することができるか、またはそれを含むことができる。具体例では、分散剤対CCAの比は、10:100~200:100；または30:100~200:100；または50:100~200:100；または70:100~200:100；または90:100~200:100；または110:100~200:100；または130:100~200:100；または150:100~200:100；または170:100~200:100；または190:100~200:100の範囲内にある。

#### 【0051】

分散液は、例えば、従来の混合装置を使用して、好適な混合技術により調製することがで

10

20

30

40

50

きる。特定の実施形態では、2種以上の構成物質をブレンドして、例えば、溶液または分散液を形成する。

この生成した配合物は、例えば、溶媒中のCNSの濃度、約0.2～約5質量%、例えば、約0.2～約0.5；約0.2～約1.0；約0.2～約1.5；約0.2～約2.0；約0.2～約2.5；約0.2～約3.0；約0.2～約3.5；約0.2～約4.0；約0.2～約4.5質量%；または約0.5～約1.0；約0.5～約1.5；約0.5～約2.0；約0.5～約2.5；約0.5～約3.0；約0.5～約3.5；約0.5～約4.0；約0.5～約4.5；約0.5～約5質量%；または約1.0～約1.5；約1.0～約2.0；約1.0～約2.5；約1.0～約2.5；約1.0～約3.0；約1.0～約3.5；約1.0～約4.0；約1.0～約4.5；約1～約5.0質量%；または約1.5～約2.0；約1.5～約2.5；約1.5～約3.0；約1.5～約3.5；約1.5～約4.0；約1.5～約4.5；約1.5～約5.0質量%；または約2.0～約2.5；または約2.0～約3.0；約2.0～約3.5；約2.0～約4.0；約2.0～約4.5；約2.0～約5.0質量%；または約2.5～約3.0；約2.5～約3.5；約2.5～約4.0；約2.5～約4.5；約2.5～約5.0質量%；または約3.0～約4.0；約3.0～約4.5；約3.0～約5.0質量%；または約3.5～約4.0；約3.5～約4.5；約3.5～約5.0質量%；または約4.0～約4.5；約4.0～約5.0質量%；または約4.5～約5.0質量%により特徴付けることができる。これらの範囲に重なる範囲、またはこれらの範囲内の範囲もまた選択することができる。

10

20

#### 【0052】

CBは、約0～約5質量%の範囲内、例えば、約0～約4.5；約0～約4；約0～約3.5；約0～約3；約0～約2.5；約0～約2；約0～約1.5もしくは約0～約1；または約0.5～約5；約0.5～約4.5；約0.5～約4；約0.5～約3.5；約0.5～約3；約0.5～約2.5；約0.5～約2；約0.5～約1.5もしくは約0.5～約1質量%；または約1～約5；約1～約4.5；約1～約4；約1～約3.5；約1～約3；約1～約2.5；約1～約2；約1～約1.5質量%；または約1.5～約5；約1.5～約4.5；約1.5～約4.0；約1.5～約3.5；約1.5～約3；約1.5～約2.5もしくは約1.5～約2質量%；または約2～約5；約2～約4.5；約2～約4；約2～約3.5；約2～約3；約2～約2.5質量%；または約2.5～約5；約2.5～約4.5；約2.5～約4；約2.5～約3.5；約2.5～約3質量%；または約3～約5；約3～約4.5；約3～約4；約3～約3.5質量%；または約3.5～約5；約3.5～約4.5；約3.5～約4質量%；または約4～約5；約4～約4.5質量%；または約4.5～約5質量%の範囲内の濃度で存在することができる。

30

#### 【0053】

CBとCNSの両方を含むCCAの濃度は、約0.2質量%～約10質量%、例えば0.5～10；0.5～9；0.5～8；0.5～7；0.5～6；0.5～5；0.5～4；0.5～3；0.5～2；0.5～1質量%；または1～10；1～9；1～8；1～7；1～6；1～5；1～4；1～3；1～2質量%；または2～10；2～9；2～8；2～7；2～6；2～5；2～4；2～3質量%；または3～10；3～9；3～8；3～7；3～6；3～5；3～4質量%；または4～10；4～9；4～8；4～7；4～6；4～5質量%；または5～10；5～9；5～8；5～7；5～6質量%；または6～10；6～9；6～8；6～7質量%；または7～10；7～9；7～8質量%；または8～10；8～9質量%または9～10質量%の範囲内で存在することができる。

40

#### 【0054】

一部の場合、分散液を調製するために使用される技術は、個別化した形態で分散液全体にわたり（例えば、均一に）分配されるCNS由来の種、例えば、「CNS断片」および／または「破碎したCNT」を生成する。これらのサイズがより小さいことを除いて、CNS断片（用語は部分的に断片化されたCNSも含む）は、無処理のCNSの特性を一般的に共有し、上に記載されているように、電子顕微鏡法および他の技術で同定することがで

50

きる。破碎したCNTは、CNS内でのCNT間の架橋が、例えばせん断の施用下で破壊された場合に形成され得る。CNS由来（生成または調製される）の、破碎したCNTは分岐であり、共通の壁を互いに共有する。

例えば、新品の形態で、普通の、個別化したCNTを使用する普通の溶液または分散液とは異なり、CNSは、特に顆粒またはペレットの形態のポストコーティングしたCNSとして提供される場合、安定した分散液を生成することができる。一部の実施形態では、安定した分散液は、安定化界面活性剤の不在下で、溶媒として水を用いても達成することができる。他の実施形態は、湿式プロセッシング中、溶媒を水と組み合わせて利用する。使用することができる溶媒の例として、これらに限定されないが、イソプロパノール（IPA）、エタノール、メタノール、および水が挙げられる。

10

#### 【0055】

CNS材料の独特な特質は、ある特定の用途、例えば、ケイ素相（例えば、SiまたはSiO<sub>x</sub>）を含有するアノードの作製に対して多くの利益をもたらすと予想されている一方で、これらの同じ特質は、特に、LIB用アノードを製造するのに現在利用されている水ベースのプロセスの状況で大きな難題を提示する可能性がある。実際に、CNS内の分岐の、長い長さのCNTの架橋したネットワークは、水性グラファイトスラリー中でCNSをプロセッシングする場合、分散性に影響を与え、粘度を増加させる可能性がある。むしろ疎水性であるCNSの特徴は、水ベースの施用に対してまた他の問題を浮かび上がらせる。

よって、その態様の一部では、本発明は、CNS材料を特徴付ける独特な特性によりもたらされる性能上の利点を完全に実現しながら、既存の製造プロセスと統合することができる材料および方法を同定および開発することに関する。特定の実施形態では、本発明は、上記で論じた障害の少なくとも一部を克服し、ケイ素含有アノード、例えば、グラファイト-Siまたはグラファイト-SiO<sub>x</sub>を含むアノードを製造するのに特に好適な手法に関する。

20

#### 【0056】

水ベースのアノード作製プロセスの状況における疎水性に対処するため、これらの組成物は、界面活性剤、湿潤剤、レオロジー改変剤、例えば、増粘剤、消泡剤および／または他の構成成分を含むことができる。1つの例示は、CNS、例えば、カプセル封入されたCNSを、任意でCBと組み合わせて使用して調製した水性分散液、および「分散剤（dispersant）」（本明細書では「分散化剤（dispersing agent）」とも呼ばれる）、すなわち、界面不活性物質または界面活性物質、例えば、ポリマー化合物に関し、分散剤は、例えば、粒子の分離を改善するため、および沈殿またはクラumpingを阻止するために懸濁液、コロイドに加えられる。1種より多くの分散剤を利用することができる。

30

本明細書に記載されている水性分散液はまた増粘剤を含むこともできる。増粘剤によりもたらされる粘度の増強は、多くの場合流動を減少させ、活性剤を基材上に維持するために必要である。通常、増粘剤により提供される粘度の増加は、適度に流動性のある系におけるわずかな増粘から、全般的に動かない系、例えば、ゲルの範囲であり得る。一部の公知の増粘剤は偽塑性であるため、増粘剤を含有する水性組成物は他の成分と攪拌によりブレンドすることができる。多くの好適な増粘剤は商業的に入手できる。例として、これらに限定されないが、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム溶液、アラビアガム、寒天、キサンタンガム、デンプンおよび加工デンプンが挙げられる。

40

#### 【0057】

一部の場合、増粘剤は分散剤である。他の場合には、増粘剤は分散剤に加えて使用される。便宜のため、本明細書で使用される場合、「分散剤」という用語の範囲は、主に分散剤と見なされ得る化合物、ならびに主に増粘剤と見なされ得る化合物を含む。共通の特徴は、CNSまたはCBを有するCNSを含む安定した分散液を生成するこれらの能力である。

50

分散剤に加えて、本明細書に記載されている分散液の一部は、少なくとも1種の他の構成成分、例えば、消泡剤を含有する。他の成分、例えば、湿潤剤を含むこともできる。

#### 【0058】

多くの場合、分散液は、分散剤を、CNS粒子（例えば、約40  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは約30  $\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは約20  $\mu\text{m}$ 以下、例えば約0.1  $\mu\text{m}$ ～約20  $\mu\text{m}$ の範囲内の粒子サイズを有する）および任意でカーボンブラックと合わせることでにより調製される。例示的CNSの粒子サイズは、0.1～18；0.1～16；0.1～14；0.1～12；0.1～10；0.1～8；0.1～6；0.1～5；0.1～4；0.1～3；0.1～2もしくは0.1～1  $\mu\text{m}$ ；または1～20；1～18；1～16；1～14；1～12；1～10；1～8；1～6；1～4；1～2  $\mu\text{m}$ ；または2～20；2～18；2～16；2～14；2～12；2～10；2～8；2～6；2～4  $\mu\text{m}$ ；または4～20；4～18；4～16；4～14；4～12；4～10；4～8；4～6  $\mu\text{m}$ ；または6～20；6～18；6～16；6～14；6～12；6～10；6～8  $\mu\text{m}$ ；または8～20；8～18；8～16；8～12；8～10  $\mu\text{m}$ ；または10～20；10～18；10～16；10～14；10～12  $\mu\text{m}$ ；または12～20；12～18；12～16；12～14  $\mu\text{m}$ ；または14～20；14～18；14～16  $\mu\text{m}$ ；または16～20；16～18  $\mu\text{m}$ ；または18～20  $\mu\text{m}$ の範囲内にある。これらの範囲内の範囲、またはこれらの範囲に重なる範囲も、同様に可能である。

10

#### 【0059】

多くの実装形態では、使用されているCNSはカプセル封入されており、カルボキシメチルセルロース、様々なセルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコールまたはポリウレタンからなる群から選択されるコーティングを有する。一部の場合、分散剤は、カプセル封入されたCNSのコーティング材料と同じまたは類似の材料であることができる。

20

好適な分散液は、以下の特性のうちの1種、それよりも多くまたはすべてにより特徴付けることができる：CCAロード量；磨砕度；粘度；分散安定性；電気化学的安定性（ある特定の電圧範囲内）；およびCCAの良好な導電率の維持。

一部の实装形態では、分散液中に存在するCCAは、カーボンナノ構造から完全に誘導され、カーボンナノ構造、カーボンナノ構造の断片および破碎したカーボンナノチューブを含むことができる。他の実装形態では、分散液中に存在するCCAは、カーボンブラックとカーボンナノ構造の組合せ（ブレンド）から完全にかから誘導されたものであり、これは以下を含む：（a）カーボンブラックおよび（b）カーボンナノ構造、カーボンナノ構造の断片および破碎したカーボンナノチューブ。使用される場合、カーボンブラックは、1種もしくは複数のCB型または規格を含むことができる。さらなる実装形態は、CNS由来のCCAおよび純粋なCNT、すなわち、非CNS由来のCNTを含む。

30

#### 【0060】

多くの場合、分散液中のCCAロード量は、1質量%以下、多くの場合、約0.9、0.8、0.7、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2または0.1質量%以下である。例えば、CCAロード量は、0.1～1.0；0.1～0.9；0.1～0.8；0.1～0.7；0.1～0.6；0.1～0.5質量%；0.1～0.4；0.1～0.3；0.1～0.2質量%；または0.2～1.0；0.2～1.0；0.2～0.9；0.2～0.8；0.2～0.7；0.2～0.6；0.2～0.5；0.2～0.4；0.2～0.3質量%；または0.3～1.0；0.3～0.9；0.3～0.8；0.3～0.7；0.3～0.6；0.3～0.5；0.3～0.4質量%；または0.4～1.0；0.4～0.9；0.4～0.8質量%または0.4～0.7；0.4～0.6；0.4～0.5質量%；または0.5～1.0；0.5～0.9；0.5～0.8；0.5～0.7；0.5～0.6質量%；または0.6～1.0；0.6～0.9；0.6～0.8；0.6～0.7質量%；または0.7～1.0；0.7～0.9；0.7～0.8質量%；または0.8～1.0；0.8～0.9質量%；または0.9～1.0質量%の範囲内

40

50

であることができる。これらの範囲内の範囲、またはこれらの範囲に重なる範囲もまた利用することができる。

#### 【0061】

通常「ヘグマン」または「磨砕」ゲージを使用して測定される、磨砕度は、個々の分散した固体粒子の実際のサイズ、粒子が分散している程度および／または凝集物または粗い粒子の存在についての情報を提供することができる。磨砕度の値は、 $\mu\text{m}$ 、ミル（0.001インチ）として、またはヘグマンスケールもしくはNational Standard（NS）スケール（0～8の範囲であり、数が増加するにつれて粒子サイズが低減する）に従い表現することができる。磨砕度を測定するための適用可能な技術は、Standard Test Method for Fineness of Dispersion of Pigment-Vehicle Systems by Hegman-Type Gage（ヘグマン型ゲージによる顔料系の分散度の標準試験法）という表題でASTMD1210-05（2014）に提示されている。

10

特定の実施形態では、分散液は、約 $20\mu\text{m}$ 以下、例えば、18、15、12、10、8、5以下、例えば、10以下の磨砕度を有する。一部の実装形態では、磨砕度は、6～20；6～18；6～16；6～14；6～12；6～10；6～8 $\mu\text{m}$ ；または8～20；8～18；8～16；8～14；8～12；8～10 $\mu\text{m}$ ；または10～20；10～18；10～16；10～14；10～12 $\mu\text{m}$ ；または12～20；12～18；12～16；12～14 $\mu\text{m}$ ；または14～20；14～18；14～16 $\mu\text{m}$ ；または16～20；16～18 $\mu\text{m}$ ；または18～20 $\mu\text{m}$ の範囲内にある。これらの範囲内の範囲、またはこれらの範囲に重なる範囲もまた可能である。

20

#### 【0062】

分散液の別の重要な特性はその粘度である。多くの場合、好適な分散液の粘度（単位：パスカル×秒または $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、 $10\text{ s}^{-1}$ のせん断速度で）は、5以下、多くの場合、4、3、2、1、または0.5 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下である。せん断速度 $10\text{ s}^{-1}$ における例示的な粘度は、5～0.5；5～1；5～2；5～3；5～4 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ；または4～0.5；4～1；4～2；4～3 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ；または3～0.5；3～1；3～2 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ；または2～0.5；2～1 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ；または1～0.5 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲内にあることができる。他の範囲、例えば、上述された範囲に重なる範囲、または上述された範囲内の範囲もまた利用することができる。粘度は、レオメーター（モデルAR 2000、TA instrument）および40mm鋸歯状スチールプレート形状で、せん断速度 $10\text{ s}^{-1}$ で測定した。

30

事前に作製され、流通、貯蔵および／または遠隔での使用、例えば、電池製造施設を目的とする分散液は、これらの安定性によりさらに特徴付けることができ、安定性という用語は、分散液の完全性を維持し、沈降、粒子凝集などを食い止めることを指す。例示的な例では、分散相粒子が懸濁されたままである期間は、少なくとも4週間、多くの場合8週より長く、3カ月または6カ月である。

#### 【0063】

分散剤特性は、好適なレオロジー、分散液安定性および磨砕度を有する分散液を調製することにおいて重要となり得るが、電気化学セル中のその存在は、分散剤は寄生反応をもたらし得ることから、多くの場合望ましくないと考えられている。電気化学的に活性のある分散剤は、電極においてレドックス反応が生じる可能性があり、これは、クーロン効率の低下、ガス発生および他の問題をもたらし得る。よって、電気化学的安定性は、電極および／または電池を作製する際に利用された分散液までさかのぼって関係し得る別の特性であり、サイクリックボルタンメトリーで評価することができる。好ましい分散剤および分散液は、アノードに対する動作電圧ウィンドウ（通常0～2.5V対 $\text{Li}^+/\text{Li}$ ）と一致する幅広い電気化学的ウィンドウ内で安定している。最も好ましくは、好ましい分散剤および分散液は、電気化学セルの化学反応により決定される電圧範囲と一致する電圧ウィンドウ内で安定している。

40

#### 【0064】

50

制約、例えば、LIBアノード、特に、グラファイト-Siまたはグラファイト-SiO<sub>2</sub>アノードの製造に関連する制約を満たすCNS含有分散液を調製することは、上記に記載されている特質の一部、大部分および好ましくはすべてを促進する分散剤を発見するように設計された手順を必要とし得る。よって、一部の実施形態では、本発明は、化合物、特にCCAが、例えば、フレーク、顆粒またはペレットの形態で供給されるCNS材料を含む、このCNS材料から本質的になる、またはこのCNS材料からなるCCA水性配合物を調製するのに好適な分散剤を調査するためのプロセスに関する。一部の実装形態では、CCAは、CNSおよびCBを含む、CNSおよびCBから本質的になる、またはCNSおよびCBからなる。分散剤は、特注の配合物または市販の配合物であってよい。特定の分散剤がアノード用途のためのCNS含有組成物に対する潜在的な候補となり得るかどうかが判定するための方法は様々な試験を含むことができる。段階的な順序で行われた場合、これらの試験はフィールドを狭める助けとなり、一部の可能性を排除し、その後の評価へと進める候補を絞ることができる。CNSを含有し、Si含有アノード用途に好適な配合物を同定および／または開発するために行うことができるいくつかのステップを例示する非限定的例が以下に記載されている。

#### 【0065】

基準、例えば、水性施用、特にCNT、他の公知のCCA材料などに関連する水性施用に関するその公知の特性などに基づき、調査する分散剤を最初を選択する。以下の参考文献を使用して、水性配合物中のカーボンナノ材料に対する様々な分散剤についてより多く学習することができる：(i) Dispersing carbon nanotubes using surfactants, by Wang, H. Current Opinion in Colloid&Interface Science 14 (2009) 364-371; (ii) Stabilization and dispersion of carbon nanomaterials in aqueous solutions: A review, by Yasir A.J. Al-Hamadani, Kyoung Hoon Chu, Ahjeong Son, Jiyong Heo, Namguk Her, Min Jang, Chang Min Park, Yeomin Yoon, Separation and Purification Technology 156 (2015) 861-874; および (iii) Aqueous dispersion stability of multi-carbon nanoparticles in anionic, cationic, neutral, bile salt and pulmonary surfactant solutions, by Kumar, P.; Bohidar, H.B., Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 361 (2010) 13-24。さらなる試験に対して特定の分散剤を選択する場合、経験、製造業者の推奨、パンフレット、業界刊行物などが考慮する他の要素を代表するものとなり得る。

#### 【0066】

1つの例示では、分散剤は、スチレン無水マレイン酸樹脂および／またはその誘導体であるクラスに属し、後者は、スチレン無水マレイン酸樹脂または予め加水分解したスチレン無水マレイン酸樹脂と、少なくとも1種の反応性末端基、例えば、アミンまたはエポキシド基を有する小有機分子または大有機分子との化学反応を介して作製されるポリマーである。一般的に、このクラスのポリマー性分散剤は、様々なポリマーブラシおよび／または小分子で修飾されたスチレン無水マレイン酸コポリマー骨格を有する。一部の例示的な市販の配合物は、BYK製の商標名DISPERBYK（登録商標）で見出すことができる。いくつかの名前を挙げると、一部のDISPERBYK（登録商標）規格はDISPERBYK（登録商標）-190およびDISPERBYK（登録商標）-2012を含む。

別の例示では、分散剤は、PVP（様々な分子量で）またはその誘導体を含み、後者はPVP骨格またはPVPを含むコポリマーのいずれかを有する分散剤について一般的に言及している。

#### 【0067】

さらなる例示では、分散剤はセルロースまたはセルロース誘導体を含み、後者は、少なくとも1種の反応性末端基を有する小有機分子または大有機分子で修飾されていてもよいセルロース骨格を有する。一具体例では、セルロースベースの分散剤は、CMC（例えば、様々な粘度で）であり、セルロースとクロロ酢酸との反応により通常調製される化合物である。別の例では、分散剤はヒドロキシエチルセルロースである。



他の可能な候補として、ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）、ナトリウム、ドデシルベンジルスルホネート、ポリアクリル酸の誘導体などが挙げられる。

1度選択したら、分散剤は、CNS材料と組み合わせ、後者は、約1質量%以下、例えば、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9または1.0質量%、一般的には、全分散液の約0.1～1質量%の範囲内の量で提供される。生成した混合物は通常水を含む（別々に加えることもできるし、または分散剤配合物の一部として加えることもできる）。ミル粉碎ステップ後（例えば、ジルコニアビーズを使用）、配合物を目視により分析する。試験が失敗に終わった場合、例えば、固体粒子が均一に分散しないで、むしろクラumpを形成した場合、この特定の分散剤に関してさらなる作業を行う必要はない。他方では、粘性であったとしても、流動性のある特性と共に均一な粘稠度を示す組成物はさらに調査することができる。発泡が生じた場合、少量の消泡剤を加えて、問題を緩和することができる。

10

次のシステムの試験はより大きな体積のCNS含有分散液を含み、分散液中の固体の磨砕度（ヘルマンゲージ技法）および／または分散液のレオロジー特性に関する評価を含むことができる。サイクル繰り返し実験を行って、候補分散液を使用して調製したSi含有グラファイトアノードのサイクル繰り返し特性を評価することができる。

#### 【0068】

行うことができる様々な他の試験は、電解質中の分散剤の溶解度および電気化学的安定性（サイクリックボルタンメトリーによる）に関する。LiB電解質（例えば $<1\text{ g/k g}$ ）中の分散剤の低い溶解度は所望されるが、必須ではない。サイクリックボルタンメトリー（CV）は、所与の電圧範囲における材料の電気化学的安定性を明らかにする標準的な方法の1種である。CV試験は、グラファイト電極を有し、目的の分散剤または増粘剤をさらに含むハーフコインセルを用いて実施される。セル作製およびCV試験に対する詳細なプロトコールは以下の実験セクションで提供される。

20

有望なサイクル繰り返し結果を有する分散液は、パウチセル評価へと進むことができる。満足できる磨砕度、レオロジー、サイクル繰り返し結果および／または他の特性を有する分散液は、フルスケールのLiB製造施設においてさらに評価することができる。

異なるレベルのCNSおよび異なる分散剤を含有する様々な配合物の最初のスクリーニングは、0.4質量%または0.6質量%のいずれかのCNSロード量において非泡状の流動性のある配合物を生成するようにみえた候補としてCMCおよびPVPを同定した。これらの分散剤をさらなる試験に供することができる。同じロード量で、DISPERBYK（登録商標）-190は、有望な結果を示したが、ミル粉碎プロセス中の泡状物質の形成を軽減するために消泡剤を必要とした。

30

#### 【0069】

類似のスクリーニング実験も、CNSおよびCBを含有する好適な水性分散液を同定および／または開発するために行うことができる。

本発明のさらなる態様は、いずれかの数のエネルギー蓄積デバイスの生産における、例えば、本明細書に記載されているような水性分散液中でのCNSの使用、またはCNSおよびCBの組合せの使用に関する。例えば、一部の実施形態は、リチウムイオン電池用のアノード組成物に関する。

40

多くの実装形態では、アノードの電気活性材料はグラファイトであるか、またはグラファイトを含有し、グラファイトは、例えば、天然グラファイト、人工グラファイトまたは両方のブレンドである。使用することができる市販されているタイプのグラファイトとして、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、メソフェーズピッチベースの炭素繊維（MCF）、蒸気成長炭素繊維（VGCF）、人工グラファイト、天然グラファイトおよびその他が挙げられる。他の実装形態では、使用される活性のあるアノード化合物は、ケイ素を含む、ケイ素から本質的になる、またはケイ素からなる。一実施形態では、活性のあるアノード材料はケイ素グラファイト複合体、ナノケイ素（Si）を含有するグラファイト、 $\text{SiO}_x$ 、炭素コーティングしたSiもしくは $\text{SiO}_x$ 粒子またはこれらの組合せである。

50

## 【0070】

本明細書に記載されている原理はまた他の活性のあるアノード材料と共に使用することもできる。本明細書で使用される場合、「活性のあるアノード材料」とは、可逆的、ファラデー性および／または容量性の電気化学的応答を受けることが可能な材料である。一実施形態では、活性のあるアノード材料は、充填プロセス中にリチウムイオンを挿入するまたはリチウムイオンと合金することが可能な材料である。例として、これらに限定されないが：(a) インターカレーション／デインターカレーション材料（例えば、炭素ベース材料、多孔質炭素、カーボンナノチューブ、グラフェン、 $TiO_2$ 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ など）；(b) 合金／脱成分腐材料（例えば、 $Si$ 、 $SiO_x$ 、ドーピングした $Si$ 、 $Ge$ 、 $Sn$ 、 $Al$ 、 $Bi$ 、 $SnO_2$ 、など）；および(c) 変換材料（例えば、遷移金属酸化物( $Mn_xO_y$ 、 $NiO$ 、 $Fe_xO_y$ 、 $CuO$ 、 $Cu_2O$ 、 $MoO_2$ 、など)、金属硫化物、金属リン化合物および式 $M_xX_y$ 、(式中、 $X=S$ 、 $P$ 、 $N$ である)で表される金属窒化物)が挙げられる。

10

活性のあるアノード材料、例えば、グラファイト、ケイ素、チタン酸リチウム( $Li_4Ti_5O_{12}$ は、多くの場合「LTO」とも呼ばれる)、 $SiO_x$ 、ケイ素グラファイト複合体、ケイ素炭素複合体などの濃度は、エネルギー蓄積デバイスの特定のタイプに応じて変動し得る。例示的な例では、電気活性アノード構成成分は、電極組成物中に、(ドライ)電極組成物の総質量に対して、少なくとも80質量%、例えば、少なくとも85、90または95質量%の量で、例えば、電極組成物の総質量に対して80質量%～99質量%の範囲、例えば、約80～約85質量%、約85～約88質量%、約88～約90質量%、約90～約92質量%、約92～約95質量%、約95～約97質量%、または約97～約99質量%の範囲の量で存在する。

20

## 【0071】

一部の実施形態では、電極組成物は、例えば、形成された電極の機械的特性を増強するために使用される1種または複数の結合剤を含有する。例示的な結合剤材料として、これらに限定されないが、フッ化ポリマー、例えば、ポリ(ビニルジフルオロエチレン)(PVDF)、ポリ(ビニルジフルオロエチレン-co-ヘキサフルオロプロピレン)(PVDF-HFP)、ポリ(テトラフルオロエチレン)(PTFE)、ポリイミド、および水溶性結合剤、例えば、ポリ(エチレン)オキシド、ポリビニルアルコール(PVA)、セルロース、カルボキシメチルセルロース(CMC)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、デンブレン、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン(PVP)、およびコポリマーおよびこれらの混合物が挙げられる。他の可能な結合剤として、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、ならびにフルオログムおよびコポリマー、ならびにこれらの混合物が挙げられる。例示的な例では、活性のあるアノード材料は、グラファイトまたはグラファイトの $SiO_x$ とのブレンドであり、結合剤はSBRを有するPVDFまたはCMCのいずれかである。

30

## 【0072】

結合剤は、アノード組成物中に約1～約15質量%、例えば、約1～14；1～12；1～10；1～8；1～6；1～4；1～2質量%；または2～15；2～14；2～12；2～10；2～8；2～6；2～4質量%；または4～15；4～14；4～12；4～10；4～8；4～6質量%；または6～15；6～14；6～12；6～10；6～8；または8～15；8～14；8～12；8～10質量%；または10～15；10～14；10～12質量%；または12～15；12～14質量%；または14～15質量%の量で存在することができる。これらの範囲内の範囲、またはこれらの範囲に重なる範囲もまた可能である。

40

## 【0073】

一部の実施形態では、CCA構成成分はCNSとCBの両方を含む。例えば、LIB用のグラファイト含有陰極およびケイ素含有陰極に使用されているドライ電極組成物に関して、例えば、CCAロード量は、約10質量%以下、および多くの場合、約5質量%以下、

50

および多くの場合約2質量%以下、例えば、1.9、1.8、1.7または1.6質量%未満であることができる。他の実施形態では、例えば、LIB用のグラファイトアノードに使用されているドライ電極組成物に対して、CCAロード量は、例えば、1.5質量%以下、例えば、少なくとも1.4、1.3、1.2、1.2、1.0、0.95、0.90、0.85、0.80、0.75、0.70、0.65、0.60、0.55、0.50、0.45、0.40、0.35、0.30、0.25、0.20、0.15または0.10質量%以下である。特定の実装形態では、CCAロード量（例えば、リチウム電池用のケイ素含有グラファイトアノードに使用されているドライ電極組成物に対して）は、0.5質量%以下、例えば、約0.1～約0.5質量%の範囲である。CCAロード量は、約0.1～0.2；0.1～0.4；0.1～0.6；0.1～0.8；0.1～1.0；0.1～1.2；0.1～1.4；0.1～1.6；約0.1～約1.8；0.1～2.0質量%；または0.2～0.4；0.2～0.6；0.2～0.8；0.2～1.0；0.2～1.2；0.2～1.4；0.2～1.6；0.2～1.8；0.2～2.0質量%；または0.4～0.6；0.4～0.8；0.4～1.0；0.4～1.2；0.4～1.4；0.4～1.6；0.4～1.8；0.4～2.0質量%；または0.6～0.8；0.6～1.0；0.6～1.2；0.6～1.4；0.6～1.6；0.6～1.8；0.6～2.0；または0.8～1.0；0.8～1.2；0.8～1.4；0.8～1.6；0.8～1.8；0.8～2.0質量%；または1.0～1.2；1.0～1.4；1.0～1.6；1.0～1.8もしくは1.0～2.0質量%；または1.4～1.6；1.4～1.8；1.4～2.0質量%；または1.6～1.8；1.6～2.0質量%；または1.8～2.0質量%の付近の範囲内にあることができる。上述された範囲内の範囲、または上述された範囲に重なる範囲もまた選択することができる。

10

20

#### 【0074】

多くのLIBに対して、CNSとCBの両方を含有するCCAのロード量は、例えば、他のCCA、CBのみを使用する場合、必要とされる量より低い。多くの場合、CCAとして電極に通常使用することができるCB粒子は、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 未満のブルナウアーエメットーテラー（BET）表面積、および $150\text{ mL}/100\text{ g}$ より大きい油吸着数（OAN）を有する。当業者により公知のおよび認識されているこれらおよび／または他の特性により特徴付けられるCB規格は、表1の規格I～IVに示されている。

30

CNSとCBとの両方を含むCCAのロード量はまた、別の種類のCCA、すなわちCNT材料で必要とされる量より低くすることができる。アノード組成物で使用することができるCNT材料の例示的規格は表2において規格Vとして示されている。

電極組成物は、様々な構成物質を組み合わせる（例えば、均一に混合する）ことにより調製することができ、これらの構成物質は、混合物、特に均質な混合物を得るように設計された任意の順序で加えることができる。好適な混合技法として、機械的扇動、攪拌、混合、混練などが挙げられる。

#### 【0075】

CNSとCBの両方を含むCCAは、乾式直接的混練、高せん断ミル粉碎、事前作製された分散液、例えば、本明細書に記載されているような水性分散液、または別の好適な技術を使用して、アノード電気活性成分、例えば、グラファイト含有材料と混合することができる。

40

1つの例では、電極（例えば、アノード）組成物は、CCA構成成分（例えば、CNSおよびCBで作製されたもの）を、電気活性アノード構成成分、例えば、グラファイトと均一に散在させる（例えば、均一に混合することにより）ことにより作製される。別の例では、結合剤は、CCA構成成分（CNSおよびCBを含有）およびグラファイトと共に、または別の好適な電気活性アノード構成成分、例えばケイ素含有構成成分と共に均一に散在している。一部の形態、例えば、顆粒、ペレット、またはフレーク形態で提供される場合、CNS材料は、CB微粒子構成成分と一緒に、活性のある電極材料（例えば、グラファイト、ケイ素、 $\text{SiO}_x$ など）を含有するスラリーに直接組み込むことができる。

50

## 【0076】

他の実施形態では、ペレット、顆粒、フレークまたは他の形態のCNSを最初に液体媒体、例えば、CMCの水性配合物中に分散して、CNS断片（部分的に断片化されたCNSを含む）および／または破碎したCNTを生成する。分散液は、出発材料、例えば、コーティングされていない、PUコーティングまたはPEGコーティングされたCNS、または任意の他のポリマー性結合剤コーティングを有するCNSから調製することができる。1つの実装形態では、ポリマー性結合剤コーティングは分散剤である。1つの実装形態では、電気活性材料、グラファイトは、例えば、液体結合剤、例えば、CMCおよび／もしくはSBRの水性結合剤配合物、またはPVDFを含むNMPベースの配合物の存在下で、CNS顆粒、ペレットまたはフレークと混合する。

10

分散液中に存在する例示的CNS断片サイズは、約0.5～約20 $\mu\text{m}$ の範囲内、例えば、約0.5～約1 $\mu\text{m}$ ；約1～約5 $\mu\text{m}$ ；約5～約10 $\mu\text{m}$ ；約10～約15 $\mu\text{m}$ ；または約15～約20 $\mu\text{m}$ の範囲内にあることができる。一部の場、断片サイズを過多に、例えば、0.5 $\mu\text{m}$ 未満まで減少させることは、利用するCNSに関連する電気的特性を落とす可能性がある。分散液中のCB粒子は、約0.1 $\mu\text{m}$ ～約10 $\mu\text{m}$ の範囲内にあることができる。

## 【0077】

特定の実施形態では、CNSは、本明細書に記載されているような水性分散液中に提供される。任意で、水性分散液はまたCBを含む。

1つの手法では、水性分散液は最初にグラファイトおよび第1の結合剤、例えば、CMCと合わせる。生成したブレンドを、追加量の水（必要とされる場合）およびSi含有構成成分、例えば、市販のSiO/C粉末またはSi/C粉末と混合または混練し、合わせる。追加の混合または混練の後、第2の結合剤、例えば、SBRを混合し、これに続いて水を添加することができる。

20

生成した電極組成物は、ペーストまたはスラリーの形態を取ることができ、これを少なくとも1種のアノード電気活性材料、CCA材料、例えば、CBとCNSの組合せ、分散剤（存在する場合）、非導電性添加物（存在する場合）、溶媒、および結合剤（存在する場合）と合わせる。他の実施形態では、電極組成物は、ペーストまたはスラリーから溶媒を除去することにより固体形態である。

電池電極は、電極組成物、例えば、上記に記載されているアノード組成物を、例えば、スラリーの形態で、導電性基材（例えば、銅集電体）に施用し、これに続いて溶媒を除去することにより形成することができる。ペーストは、例えば、ドクターブレードコーティング、リバーコンマバーコーティング、ロールツーロールコーティングまたは押出しなどの技法により施用することができる。

30

## 【0078】

溶媒は、乾燥技法、例えば、風乾で、例えば、周辺温度で、好適なオープンの中で加熱することなどにより除去する。使用される温度は、例えば、20℃～130℃の範囲であることができる。

堆積した電極／集電体は、所望の寸法に切断し、任意でこれに続いてカレンダー加工することができる。

40

準備プロセスのための1つの例示的手法は、以下のステップの一部またはすべてを含み得る：水中でCNSを好適な分散剤と共に湿潤化およびホモジナイズするステップ；粉碎ゲージの所望のレベルが達成されるまで、CNS分散液を湿式ミル粉碎するステップ；任意でCBを添加し、高エネルギー分散法または媒体ミル粉碎法のいずれかを使用して、磨砕度に対して必要とされるレベルを達成するステップ。

## 【0079】

一実施形態では、アノードは、本明細書に記載されているような水性分散液を介してCNS材料を送達することにより生成される。利用されるCNSは、例えば、CMC、PVP、ポリエチレングリコール、ポリウレタンからなる群から選択されるコーティングをして、カプセル封入することができる。1つの実装形態では、コーティング材料は、カプセル

50

封入されたCNS粉末または顆粒を溶媒中に分散させるプロセスにおいて分散剤としての役目を果たす。1つの実装形態では、分散液は、分散剤、例えば、CMC、PVP、DISPERBYK（登録商標）-190、および水を、例えば、約0.1～約1質量%の範囲の量で含む。分散液は、CB、例えば、 $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のBETおよび少なくとも $200\text{ mL}/100\text{ g}$ のOANを有するCBをさらに含有することができる。

可能なプロトコールに従い、分散液は、グラファイト、結合剤（例えば、CMC）を含有し、CBを含有してもよい混合物に加え、これと合わせる。混合後、ケイ素構成成分（例えば、SiO/C粉末）を加える。生成したブレンドを混合し、第2の結合剤、例えば、SBRと合わせる。水を加えて、所望の粘度標的を有するスラリーを形成することができる、スラリーを銅ホイル上にコーティングして、乾燥させることができる。電極シートまたは穿孔ディスクは標的密度にカレンダー加工することができる。

10

#### 【0080】

1つの実装形態では、本明細書に記載されているような水性分散液を介してSi含有グラファイトアノードを調製するために使用されるCNS材料の量は、約1質量%未満（アノード組成物の乾量基準で）、例えば、0.75質量%未満、例えば、約0.1質量%～約0.5質量%の範囲内にある。別の実装形態では、CNS材料と併せて利用されるCB材料の量は、約1質量%未満、（アノード組成物の乾量基準で）、例えば、0.5質量%未満、例えば、約0.05質量%～約0.5質量%の範囲内にある。また別の実装形態では、アノードを生成するために利用される、合わせたCNS材料およびCBの量は、約1質量%未満（アノード組成物の乾量基準で）、例えば、0.4質量%未満、例えば、約0.05質量%～約0.25質量%の範囲内にある。

20

電極の形成をもたらす様々な作業は、使用される最初のCNSの一部の完全性を保存することができる、これは無処理のまま残る。しかし、一部のステップおよび／または条件は、利用される最初のCNSの少なくとも一部を変化させる可能性がある。上に記載されているように、このような作業および／または条件を含む1つの例は、例えば、CNS出発材料から分散液を調製する際に遭遇するようなせん断力の施用である。

#### 【0081】

一部の状況では、最初のCNSは、より小さなCNS単位または断片へと破壊される。これらのサイズの減少を除いて、これらの断片は無処理のCNの特性を一般的に共有し、上に記載されているような電子顕微鏡法および他の技法により同定することができる。

30

CNSの最初のナノ構造形態が変化する可能性もある。例えば、施用されたせん断は、CNS内のCNT間の架橋を破壊して、電極組成物中に個々のCNTとして通常分散しているCNTを形成することができる。分岐および壁の共有という構造的特徴は、架橋が除去された後でもこれらのCNTの多くに対して保持されることが判明している。CNSから誘導され（調製した）、CNTの分岐および壁の共有という構造的特徴を保持するCNTは、本明細書で「破碎した」CNTと呼ばれる。これらの種は、改善された相互接続性（CNT単位間の）を付与することが可能であり、より低い濃度でより良い導電率をもたらす。

よって、普通の、個別化したCNTを利用する、例えば、純粋な形態の電極または電極組成物と比較して、本明細書に記載されている電極および電極組成物は、多くの場合、破碎したCNTを含む。これらの破碎したCNTは、例えば、標準的カーボンナノチューブ分析技術、例えば、SEMを介して普通のカーボンナノチューブから容易に分化することができる。遭遇するすべてのCNTが、分岐し、共通の壁を共有する必要があるわけではなく、むしろこれらの特徴を全体として保有するのは複数の破碎したCNTであることがさらに指摘される。

40

#### 【0082】

形成された電極は、当技術分野で公知の方法、例えば、“Lithium Ion Batteries Fundamentals and Applications”, by Yuping Wu, CRC press, (2015)に記載されているような方法に従いリチウムイオン電池に組み込むことができる。一部の実施形態では、電池は、コインタイプ、例えば、2032コインセル、18650円柱状セル、パウチセル、およ

50

びその他である。例えば、上に記載されているようなCNS材料を含有するアノードに加えて、電池は、他の構成成分、例えば、単一の電子を移動させる化学反応を通常含むインターカレーション化学に基づくカソード材料で作製されたカソードなどを含む。他のタイプのカソード材料（例えば、リチウムイオンが $\text{FeF}_3$ に挿入されたもの）は、変換反応と呼ばれるより複雑な反応機序を介して多数の電子を移動させることができる。

好適なカソード電気活性材料の例として、これらに限定されないが、当技術分野で公知のまたは将来開発される、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{NCM}$ 、 $\text{NCA}$ 、 $\text{LCP}$ 、 $\text{LFP}$ 、 $\text{LFSF}$ 、 $\text{LTS}$ およびその他が挙げられる。一部の実施形態では、上記に記載されているCNS含有アノード組成物は、 $\text{NCM}$ または $\text{NCA}$ カソード組成物と併せて使用される。 $\text{NCM}$ （「 $\text{NMC}$ 」とも呼ばれる）および $\text{NCA}$ は電池の当技術分野の当業者には一般的に公知である。

10

#### 【0083】

より詳細には、 $\text{NCM}$ は、式 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y-z}\text{Mn}_z)_{1-x}\text{O}_2$ （式中、 $x$ は $0 \sim 1$ の範囲であり、 $y$ は $0 \sim 1$ （例えば、 $0.3 \sim 0.8$ ）の範囲であり、 $z$ は $0 \sim 1$ （例えば、 $0.1 \sim 0.3$ ）の範囲である）で表すことができる。 $\text{NCM}$ の例として、 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3})_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4})_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.5})_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.4})_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})_{1-x}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{O}_2$ 、および $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{1-x}\text{O}_2$ が挙げられる。

20

$\text{NCA}$ は、式 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y-z}\text{Al}_z)_{1-x}\text{O}_2$ （式中、 $x$ は $0 \sim 1$ の範囲であり、 $y$ は $0 \sim 1$ の範囲であり、 $z$ は $0 \sim 1$ の範囲である）で表すことができる。 $\text{NCA}$ の例は $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})_{1-x}\text{O}_2$ である。

電極組成物中の $\text{NCM}$ または $\text{NCA}$ の濃度は、エネルギー蓄積デバイスの特定のタイプに応じて変動することができる。一部の場合、 $\text{NCM}$ または $\text{NCA}$ は、電極組成物中に、電極組成物の総質量に対して、少なくとも90質量%の量で、例えば、95質量%より大きい量で、例えば、電極組成物の総質量に対して、90質量%～99質量%の範囲の量で存在する。

#### 【0084】

カソード電気活性材料に加えて、カソード組成物は、多くの場合、結合剤、例えば、ポリ（ビニルジフルオロエチレン）（ $\text{PVDF}$ ）を含む。他の結合剤、例えば、上記に記載されているものなどもカソード組成物を調製するために利用することができる。

30

一部の実施形態では、カソード組成物はまた導電性添加物、例えば、 $\text{CCA}$ を含有する。例として、 $\text{CB}$ 、 $\text{CNT}$ 、グラファイト、グラフェンなどが挙げられる。

一部のカソード組成物は、 $\text{CNS}$ 、 $\text{CNS}$ 断片および／または破碎した $\text{CNT}$ を含むことができる。このようなカソード組成物、これらの調製物および使用は、2019年3月22日、代理人案件番号2018609Pで出願した、米国仮特許出願第62/822,097号、表題「Cathode Electrode Compositions for Battery Applications」および本出願と同時に代理人案件番号2018609で出願した、米国非仮出願、表題「Cathode Electrode Compositions for Battery Applications」に記載されている。両方の出願の全内容はこの参照により本明細書に組み込まれる。

40

#### 【0085】

多くの場合、カソード組成物を調製するために利用される $\text{CNS}$ はコーティングされており、例えば、 $\text{PU}$ コーティングまたは $\text{PEG}$ コーティングされている。乾燥した場合、例示的カソード組成物は、カーボンナノ構造、カーボンナノ構造断片および／または破碎したナノチューブを約1質量%以下の量で含有する。よって、本発明の特定の実施形態では、アノードとカソードの両方が $\text{CNS}$ 、 $\text{CNS}$ の断片および／または破碎した $\text{CNT}$ を含有する。

2個の電極に加えて、 $\text{Li}$ イオン電池は好適な電解質を含み、この電解質は非水性である

50

ことができる。可能な電解質の例として、例えば、エ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 (EC-DMC-EMC)、ビニレンカーボネート (VC)、LiPF<sub>6</sub>; エチレンカーボネートジエチルカーボネート (diethyl carbonate) (EC-DEC、LiPF<sub>6</sub>; または (EC-DMC)、LiPF<sub>6</sub> が挙げられる。さらに、電解質組成物は、アノードを含むSiO<sub>x</sub>またはケイ素、例えば、フッ化カーボネート、例えば、フルオロエチレンカーボネートおよびその他の性能を増強することが公知の特別な添加物を含有してもよい。好適なガラス繊維マイクロフィルター (例えば、Whatman GF/A) またはポリプロピレン/ポリエチレン膜 (例えば、Celgard (登録商標) 2300) は、Liイオンの拡散を許容しながら、電解質を吸収し、電極間の電氣的接触を阻止する分離体として使用される。

10

#### 【0086】

他の実施形態では、本明細書に記載されている組成物は、他のエネルギー蓄積デバイス、例えば、1次アルカリ電池、1次リチウム電池、ニッケル金属水素化物電池、ナトリウム電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池、およびスーパーコンデンサーの電極に使用される (例えば、組み込まれる)。このようなデバイスを作製する方法は当技術分野で公知であり、例えば、“Battery Reference Book”, TR Crompton, Newness (2000)に記載されている。1つの例では、本明細書に記載されている組成物および/または技法は、固体電解質を含む電池を調製するために使用される。

本明細書に記載されている電極組成物、電極および電池を特徴付け、および/またはCNS、CNS断片もしくは破砕したCNTの存在を同定するために、様々な技法を利用することができる。例として、これらに限定されないが、電子顕微鏡法、例えば、TEM、SEM、ラマン分光分析、または他の好適な定性的または定量的分析法が挙げられる。

20

電極性能および/または特性は、当技術分野で公知の手順、または適応もしくは開発された技法により評価することができる。好適な技法として、例えば、面内および面を介した電極導電率、電気化学的インピーダンス分光法 (EIS)、定電流充放電、ハイブリッドパルスパワー能力 (HPPC)、サイクル繰り返しが挙げられる。一部の例は以下に記載されている。

#### 【0087】

本発明において開示された水性CNS分散液は、ユーザーが、全体にわたり低いCNSロード量で均一に分散したCNSを有するケイ素含有アノード組成物を調製し、LiBアノード用の従来の製造プロセスを利用することを可能にする。比較的に低濃度でも、CNSおよび/またはCNS由来の構成成分、例えば、CNS断片および/または破砕したCNTは、ケイ素含有粒子および他のアノード活性のある粒子と共に導電性ネットワークを確立し、これを大規模に保持することが可能にように見え、これにより少なくとも7~10質量% SiまたはSiO<sub>x</sub>アノードを有するセルにおいてサイクル繰り返し性能の強化の結果として生じる。

30

CBを添加することは、SiまたはSiO<sub>x</sub>構成成分を含むアノードの性能、具体的にはそのサイクル繰り返しおよび低温性能をさらに増強することができる。可能な性能利益に加えて、CBを有する水性CNS分散液は、様々な炭素添加物が組み合わせられて、スループットが改善した場合、ユーザーがこれらの製造プロセスを大きく単純化し、アノードスラリーまたはコーティングにおいて起こり得る凝集問題を回避することを可能にする。

40

#### 【0088】

MWCNTは、多くの場合、市販のLiイオン電池の電極組成物に使用されている。CNS (またはCNSとCBの組合せ) に基づく導電性添加物を使用するアノードと比較した場合、MWCNTとSuper (登録商標) P-Liの組合せを含んだアノードの容量保持の有効性がより低いことが判明した。さらに、所望の性能に対して必要とされるカプセル封入されたCNS (またはカプセル封入されたCNSおよびCB) の量は、MWCNTおよびSuper (登録商標) P-Liから調製したアノードで使用されている全炭素添加物より少なかった。MWCNTおよびSuper (登録商標) P-Liを使用するアノードと比べて、CNSまたはCNSおよびCBの組合せを使用して作製したアノードは、

50

同等の性能に対して必要とされるC C A量がより少なかった。

本発明は以下の非限定的実施例によりさらに例示される。

【実施例】

【0089】

(実施例1)

CNSを含有する水性分散液の調製

CNS分散液を作製するために好適な分散剤または増粘剤を同定することを目標にした研究において、脱イオン(DI)水中に0.1質量%~1質量%の範囲の濃度の分散剤を有する一連の水溶液を調製した。

所定量の、通常0.2~1質量%の範囲のPEGカプセル封入されたCNS粉末およびサイズ0.5mmのジルコニアビーズ粉碎媒体100gと共に、100gの各溶液をペイント缶内に入れた。LAU分散機(モデルDAS200、LAU GmbH製)を利用することにより、分散液の構成成分を密閉缶内で4時間ビーズミル粉碎した。

【0090】

ミル粉碎後、分散液の外観を目視により分析し、缶内で(および媒体を分離するのに必要な0.1mmメッシュフィルターを介して)明白な流動性のある挙動と共に均一な粘稠度を示した分散液のみを次のステップに進めた。この手法により、様々な分散剤および増粘剤を予めスクリーニングし、CNSと分散剤構成成分の両方に対して好適な濃度範囲を決定することが可能となった。表3は、評価することが可能な最も高いCNSロード量と共に、試験した分散剤および粘度増粘剤に対する概要を表す。表3の分散剤ロード量の欄は、「合格」の配合物に対する許容される分散粘稠度を達成するのに必要とされた分散剤/増粘剤のそれぞれの濃度を記録している。目視により「不合格」とされた配合物の場合、報告された値は、試験したCNSおよび分散剤の最も高いロード量であった。

【0091】

【表3】

表3

分散剤	CNS, 質量%	分散剤ロード量, 質量%	目視	粘度@10s <sup>-1</sup> , Pa.秒	ヘグマンゲージ	E/C安定性
CMC	0.4	0.5	合格	2.2	合格	合格
PAANa	0.6	0.6	不合格	不適用	不適用	不適用
PMMA	0.6	0.6	不合格	不適用	不適用	不適用
PVP	0.6	0.4	合格	4	合格	合格
PVP	0.6	0.6	合格	1.8	合格	合格
BYK(登録商標)-2012	0.3	0.75	不合格	不適用	不適用	不適用
BYK(登録商標)-190	0.6	0.6	合格			
TEGO(登録商標) 761W	0.6	0.6	不合格	不適用	不適用	不適用

【0092】

Liイオン電池性能試験におけるレオロジーおよび性能のその後の評価のため、「合格」の分散液に対する組成を使用して、より大きな体積のCNS水性分散液を調製した。

具体的には、実験室用分散機(CafraMo、モデルBDC3030、1000rpmで5時間)を使用することにより、所定量の分散剤およびカプセル封入されたCNS粉末を含有する500gの水性混合物をプレミックスした。次いで、プレミックスした組成物を0.4mmジルコニア(YSZ)粉碎媒体を備えたMiniCer媒体ミル(Netzsch MiniCer Media Mill、993-04型)に供給した。再循環



モードを使用して、分散液を90分間ミル粉碎した。

レオメーター（モデルAR2000、TA Instrument）および40mm鋸歯状のスチールプレート形状を使用して最終分散液の粘度を試験した。表3に報告されている粘度データは剪断速度10秒<sup>-1</sup>で得た。磨砕度を標準的ヘグマンゲージ（Gardco（登録商標））で評価した。「合格」の基準は、20μmより大きな小粒を示さない分散液に割り当てた。表3に見られるように、CMC、PVPおよびBYK-190を有する分散液または増粘剤は最初の基準を合格した。

#### 【0093】

好適なレオロジー、安定性および磨砕度を有する分散液を作製する場合、分散剤は重要となり得るが、電気化学セル中のその存在は、分散剤が寄生反応をもたらすことから、一般的に望ましくないと考えられている。したがって、分散剤または増粘剤の選択に対する別の重要な考察はその電気化学的安定性であり、これはサイクリックボルタンメトリー（CV）により評価することができる。

グラファイト電極、Liホイル電極および以下の組成を有する電解質を含むハーフコインセル（2032）を用いてCV試験を実施した：10質量%のモノフルオロエチレンカーボネート（FEC、Solvay Fluorides）を有する、エチレンカーボネートジメチルカーボネート（質量でEC：DMC=1：1）中の1M LiPF<sub>6</sub>（SIGMA Aldrich）。乾量基準で93質量%のグラファイト：4質量%の分散剤または増粘剤：2質量%のCMC：1質量%のSBRを含有する水性スラリーをコーティングすることによりグラファイト電極を調製した。アノードスラリー中の固体%は50質量%であった。コーティングおよび乾燥後、MTI Precision Disc Cutter（モデルMSKT-06）を使用することにより、いくつかの15mm直径のディスクを穿孔し、マニュアルローリングプレス（MR-100、MTI Corp）を使用して、1.2g/ccにカレンダー加工した。

#### 【0094】

グラファイト電極ディスクおよび直径16mmのLiホイルディスクをアルゴン充填グローブボックス（M-Braun）内で合わせて2032コインセルを組み立てた。直径17mmのガラス繊維マイクロフィルター（Whatman GF/A）を分離体として使用した。対照として、97%のグラファイト：2質量%のCMC：1質量%のSBRのみを含み、追加の分散剤または増粘剤を含まないグラファイト電極を有するコインセルをサイクリックボルタンメトリー（V-I）プロットの比較のために調製した。0～3V対Li<sup>+</sup>/Liの電圧ウィンドウをスキャン速度0.5mV/秒で使用した。対照と共に各配合物に対して6回のサイクルを実施した。「合格」は、電気化学的活性（例えば、付与された電圧における電流値対対照配合物における有意な偏差）を示さなかった分散剤または増粘剤に割り当てた。結果は、表3の「E/C」安定性の欄で要約されている。

表4は、ケイ素アノード用途における電気化学的評価のための、実施例1に従い作製されたCNS水性分散液のいくつかの例を表している。表4に見られるように、Disp Cはカーボンブラックも含み、以下の実施例2に記載の通り調製された。

#### 【0095】

10

20

30

40

50

【表 4】

表4

ID	CNSロード量	CBロード量	分散剤または増粘剤	分散剤の補助によるロード	粘度(10s <sup>-1</sup> )	ヘグマンゲージ
Disp A	0.6	0	CMC	0.6	4.5	合格
Disp B	0.6	0	PVP	0.6	1.8	合格
Disp C	0.6	1	PVP	0.6	2.3	合格

10

## 【0096】

## (実施例2)

CNSおよび導電性カーボンブラック添加物を含む水性分散液の調製

この実施例では、CNSの水性分散液はまた導電性カーボンブラックを含み、Disp Cと標識された。

Disp Bから開始して、Disp C分散液を調製した（実施例1に記載されている通り）。OAN=250ml/100gおよびBET=100m<sup>2</sup>/g（Cabot Corporationから入手可能）を有するLITX（登録商標）HP導電性カーボンブラック粉末3gを300gのDisp Bにゆっくりと加えた。実施例1に開示された条件と同じ条件を使用し、MiniCerミルを使用して、この混合物を15分間さらにミル粉碎した。上記表3に見られる通り、Disp Cは、許容される粘度、優れたヘグマンゲージ結果を有し、貯蔵で安定していた（1カ月の期間にわたりいかなる沈殿も示さなかった）。

20

## 【0097】

## (実施例3)

CNS水性分散液を使用するアノードスラリーの調製

20gの水性CNS含有Disp B（実施例1による）および21.82gの2質量%の水性カルボキシメチルセルロース、ナトリウム塩（CMC）をThinkyミキサー（モデルARE-310）のカップ内で合わせ、10分間混合した。次いで、この混合物を18.94gのグラファイト（BTR-918、BTR、Chinaから入手可能）と合わせ、手動で5分間混合し、Thinkyミキサーで追加の5分間混合した。2.1gのSiO<sub>2</sub>/C粉末（KSC-1265、信越化学工業株式会社）を加え、Thinkyミキサーを使用して3分間混合した。これに続いて、0.485gのスチレンブタジエン（butadiene）ゴム（SBR）（TD105A、JSR）をこの混合物と合わせ、同じミキサーを使用して1分間混合した。最後に、1.61gのDI水をスラリーに加え、Thinkyミキサーを使用して、スラリーを追加の24分間混合した。スラリーの組成は、乾量基準で、96.45質量%のグラファイト/SiO<sub>2</sub>（グラファイト対SiO<sub>2</sub>比=90:10）；0.55質量%のCNS（Disp B）；2質量%のCMC；および1質量%のSBRであった。

30

40

## 【0098】

## (実施例4)

CNS水性分散液およびCB導電性炭素添加物を使用したアノードスラリーの調製

0.25gのLITX（登録商標）HP導電性カーボンブラック（OAN=250ml/100gおよびBET=100m<sup>2</sup>/g、Cabot Corporationから入手可能）および25gの2質量%の水性カルボキシメチルセルロース、ナトリウム塩（CMC）をThinkyミキサー（モデルARE-310）のカップ内で合わせ、10分間混合した。22.92gの水性CNS Disp Bをこの混合物ともう1分間合わせた。生

50

成した組成物を21.48gのグラファイト(BTR-918、BTR、Chinaから入手可能)と合わせ、5分間手動で混合し、次いでThinkyミキサーで追加の5分間混合した。2.386gのSiO/C粉末(KSC-1265、信越化学工業株式会社から入手可能)をこの混合物に加え、追加の3分間混合した。その後、0.556gのスチレンブタジエンゴム(TD105A、JSR)をこの混合物と合わせ、1分間混合した。最後に、DI水(1.84g)をスラリーに加え、バイアルを24分間混合した。スラリーの組成は、乾量基準で、95.45質量%のグラファイト/SiO(グラファイト対SiO比は90:10);0.55質量%のCNS(Disp B);1質量%のCB;2質量%のCMC;および1質量%のSBRであった。

【0099】

10

(実施例5)

CNSおよび導電性カーボンブラックを有するCNSを含有するスラリーからのSiO-グラファイトアノードの調製

7.4mg/cm<sup>2</sup>面積ロード量を標的とする自動化ドクターブレード塗工機(モデルMSK-AFA-III、MTI Corp.製)を使用して、実施例3~5に記載の通り調製したアノードスラリーを銅ホイル上にコーティングした。アノードをオープン内で、110℃で120分間予備乾燥させた。さらに、電極を110℃で、真空下で終夜乾燥させた。MTI Precision Disc Cutter(モデルMSKT-06)を使用して、直径16ミリメートルディスクを穿孔し、マニュアルローリングプレス(MR-100、MTI Corp)を使用して、1.2g/ccにカレンダー加工した。

20

【0100】

(比較例6)

追加の導電性添加物を含まないSiO-グラファイトアノードの調製

比較目的のため、導電性添加物を含有しない組成物を以下の通り調製した。

25gの2質量%の水性カルボキシメチルセルロース、ナトリウム塩(CMC)を21.48gのグラファイト(BTR-918、BTR、Chinaから入手可能)と合わせ、手動で5分間混合し、次いでThinkyミキサーで5分間混合した。生成した組成物を、2.386gのSiO/C粉末(KSC-1265、信越化学工業株式会社から入手可能)と合わせ、追加の3分間混合した。その後、0.556gのスチレンブタジエンゴム(TD105A、JSR)をこの混合物と合わせ、1分間混合した。最後に、DI水(1.84g)をスラリーに加え、バイアルを24分間混合した。生成したアノードは以下の組成を有した:乾量基準で、97質量%のグラファイト/SiO(グラファイト対SiO比=90:10);2質量%のCMC;および1質量%のSBR。電極は、7.4mg/cm<sup>2</sup>面積ロード量を有し、1.2g/ccにカレンダー加工した。

30

【0101】

(比較例7)

導電性カーボンブラック添加物を有するSiO-グラファイトアノードの調製

比較目的のために使用される別の配合物は、グラファイト/SiOアノードに対する唯一の導電性添加物として、高導電率のカーボンブラック添加物を含有した。これは、一次粒子サイズ18nm、窒素BET表面積約100m<sup>2</sup>/gおよびOAN(構造)値約250ml/100gで特徴付けられる、Cabot Corporationから入手可能なLITX(登録商標)HP導電性カーボンブラックを使用して調製した。

40

0.625gのLITX(登録商標)HPおよび25gの2質量%の水性カルボキシメチルセルロース、ナトリウム塩(CMC)をThinkyミキサーのカップ内で合わせ、10分間混合した。生成した組成物を21.48gのグラファイト(BTR-918)と合わせ、5分間手動で混合し、次いでThinkyミキサーで追加の5分間混合した。2.386gのSiO/C粉末(KSC-1265)をこの混合物に加え、追加の3分間混合した。その後、0.556gのスチレンブタジエンゴム(TD105A)をこの混合物と合わせ、1分間混合した。最後に、DI水(2g)をスラリーに加え、バイアルを24分間混合した。

50

アノードは乾量基準で以下の組成を有した：94.5質量%のグラファイト／SiO<sub>2</sub>（グラファイト対SiO<sub>2</sub>比、90：10）；2.5質量%の導電性カーボンブラック；2質量%のCMC；および1質量%のSBR。電極は、7.3mg/cm<sup>2</sup>面積ロード量を有し、1.2g/ccにカレンダー加工した。

【0102】

（比較例8）

MWCNTおよび導電性カーボンブラックを含む導電性添加物を有するSiO<sub>2</sub>-グラファイトアノードの調製

多層炭素ナノチューブ（Jiangsu Cnano Technology Co. Limitedから入手可能なMWCNT LB217分散液）およびSuper P（登録商標）Li導電性カーボンブラック粉末（Imerys S. A. から入手可能）を含むアノード電極を、実施例4および5に記載されている方式と同じ方式で調製した。生成したアノード組成物は、乾量基準で以下を含有した：94.5質量%のグラファイト／SiO<sub>2</sub>（グラファイト対SiO<sub>2</sub>比、90：10）；1.5質量%のMWCNT；1質量%の導電性カーボンブラック；2質量%のCMC；および1質量%のSBR。電極は7.4mg/cm<sup>2</sup>面積ロード量を有し、1.2g/ccにカレンダー加工した。

この例の導電性カーボンブラックは、窒素BET面積62m<sup>2</sup>/gおよびOAN（構造）値約200ml/100gを有した。

【0103】

（実施例9）

カソードおよびセル集合体の調製

上記に特定されたすべてのアノードの評価に対して同じカソードが使用され、以下の組成を有した：NCM622活性物質；LITX（登録商標）HP炭素導電性添加物（Cabot Corporationから入手可能）；およびHSV 900 PVDF結合剤、これらの乾量基準の質量%比、97：1.5：1.5。

具体的には、適量の10質量%のKynar（登録商標）HSV 900 PVDF（Arkema）をNMP（Sigma Aldrich>99%HPLC等級）中で混合することによりカソードスラリーを調製し、炭素導電性添加物（LITX（登録商標）HP）を、NCM622（Shan Shan, Chinaから入手可能）と共にNMP中全固体75質量%で加えた。スラリーをThinkyミキサー（モデルARE-310）で30分間混合した。20mg/cm<sup>2</sup>面積ロード量を標的とする自動化ドクターブレード塗工機（Model MSK-AFA-III、MTI Corp. 製）を使用して、電極スラリーをアルミ箔上にコーティングした。80℃に設定された対流式オーブン内でNMPを20分間蒸発させた。コインセルの調製のため、直径15ミリメートルのディスクを穿孔し、真空中、110℃で最低4時間乾燥させた。MTI Manual Rolling Press（Model MR-100）を用いて、ディスクを3.5g/ccの密度にカレンダー加工した。

【0104】

（実施例10）

コインセル集合体

アルゴン充填グローブボックス（M-Braun）内で、上記に記載されているカソードおよびアノードディスクを合わせて、アノード／カソード容量比1.25の2032コインセルを組み立てた。直径17mmのガラス繊維マイクロフィルター（Whatman GF/A）を分離体として使用した。電解質組成物はエチレンカーボネートジメチルカーボネート（質量でEC：DMC、1：1）であり、1M LiPF<sub>6</sub>（Sigma Aldrich）を有する10質量%のモノフルオロエチレンカーボネート（FEC、Solvay Fluorides）を含んだ。4種のコインセルを試験する各配合物に対して組み立てた。2.8～4.2Vウィンドウの2×C/10充放電形成サイクルを使用するMaccorシリーズ4600A電池サイクラーを使用して、コインセルを形成した。c率容量評価後、室温でCC-CV（1C～4.2V、C/20）／1D充電／放電率

10

20

30

40

50

を使用して、コインセルのサイクル繰り返しを行った。

【0105】

(実施例11)

サイクル繰り返し評価

サイクル繰り返し評価に対して使用した様々なセルに対するアノード組成の概略が表5に要約されている。

【0106】

【表5】

表5

ID 図4	SiO <sub>x</sub> /グラファイト 質量% : 質量%	CB	CB (質量%)	非CB CCA*	非CB CCAの供給源*	非CB CCA* 質量%	CMC 質量%	SBR 質量%
a	10:90	なし	なし	なし	なし	なし	2	1
b	10:90	LITX(登録商標) HP	2.5	なし	なし	なし	2	1
c	10:90	Super P(登録商標) Li	1	MWCNT	分散液	1.5	2	1
d	10:90	なし	なし	CNS	Disp A	0.55	2	1
e	10:90	LITX(登録商標) HP	1	CNS	Disp A	0.55	2	1
f	10:90	なし	なし	CNS	Disp B	0.55	2	1
g	10:90	LITX(登録商標) HP	1	CNS	Disp B	0.55	2	1

\*非CB CCAとは、カーボンブラック(CB)以外の導電性炭素添加物を指す。

【0107】

CC-CV充電ステップ(1C-4.2V、C/20)および1C放電ステップを使用して、コインセルに室温でサイクル繰り返しを行った。セル容量保持をサイクル回数に対してプロットした。結果は、各配合物に対する4個のセルの平均として報告する。図4に示されているのは、以下を含むSiO<sub>x</sub>-グラファイトアノードを有するセルに対する容量保持データである：(a) 追加の導電性添加物なし；(b) 2.5質量%のCB；(c) 1.5%のMWCNTおよび1%のSuper P(登録商標) Li；(d) Dis A由来の0.55%のCNS；(e) 0.55%のCNS Dis Aおよび1%のCB；(f) 0.55%のCNS Dis B；(g) 0.55%のCNS Dis Bおよび1%のCB。

【0108】

図4に見られるように、アノードに追加の導電性添加物を有さないセルは、サイクル繰り返しと共に急速な容量の減衰を示した。アノード配合物中に高い導電性のカーボンブラック添加物を2.5質量%で有すること(試料(b))は、サイクル性能をほぼ3倍(80%容量保持値に基づく)延ばすのを助けた。しかし、市販のMWCNTと導電性カーボンブラックの組合せが利用された場合(c)、この結果はやはり有意に乏しいものであった。MWCNTと導電性カーボンブラック添加物の組合せを、同じ全炭素ロード量2.5%(1.5%のMWCNTおよび1%のSuper P(登録商標) Li)で有することは、SiO<sub>x</sub>/グラファイト(10:90比)アノードのサイクル繰り返し性能を延ばすのに有効であった。さらにより注目すべきなのは、CNSまたはCNSと導電性カーボンブラック添加物との組合せを有するアノードを有するセルは、全炭素ロード量の約1/3で類似の性能を示したこと(例えば、試料(d))、またはより低い全導電性炭素ロード量(

10

20

30

40

50

約1／3～約1／2)において、ずっとより良好なサイクル繰り返し結果を示したことである。

#### 【0109】

この実施例は2つの重要な結果を明らかにしている。第1に、CNS形態の独特な特徴は、SiO<sub>x</sub>-グラファイトアノードベースのセルに対してより良いサイクル繰り返し性能を促進する。第2に、CNS水性分散液（導電性カーボンブラック添加物を含むものまたは含まないもの）の使用に対する実用的手法は、既存のアノード製造プロセスを有意に破壊することなく、リチウムイオン電池の商業用工場におけるCNSの使用を促進する。

今までのところ行われた実験的研究は、ケイ素ベースのアノードに改善された性能を依然として送達するCNSの最低濃度を未だ決定していない。しかし、CNSに対する使用可能な範囲はここに提示された範囲よりも低くすることができ、すなわち、電池製造者に対する配合物の柔軟性をさらに延ばすことができ、より良い性能測定基準（例えば、より高い容量、より低い配合物コストなど）に到達することを可能にする特徴が予想される。

#### 【0110】

##### （実施例12）

高温サイクル繰り返し

高温サイクル繰り返しは、Siを含有するセルに対する最も侵襲性の性能試験の1つと考えられる。この実施例では、表6に示されているアノード組成物を有するセルを実施例3、8および9に記載されている方法に従い調製した。実施例10に従いセルを組み立てたが、サイクル繰り返しは1C／1C率を使用して45℃で実施した。

#### 【表6】

表6

ID 図5	SiO/グラファイト 質量%：質量%	CB	非CB C CA*	非CB CCA の供給源*	非CB C CA* 質量%	CMC 質量%	SBR 質量%
h	10:90	なし	CNS	Disp A	0.37	2	1
i	10:90	なし	CNS	Disp A	0.15	2	1
g	10:90	なし	MWCNT	市販の分散液	1.5	2	1

\*非CB CCAとは、CB以外の導電性炭素添加物を指す。

#### 【0111】

(h)、(g)および(i)アノードを有するセルに対する容量保持がサイクル数と共に図5に示されている。4つのセルの平均値がすべてのアノード配合物に対して提示されている。サイクル繰り返し試験は未だ完全に完了していないが、初期の結果は、CNSを含むアノードを有するセルが、従来のMWCNTを含有するものより優れていたことを示している。驚くことに、1.5質量%のMWCNTと比較した場合、0.15質量%のCNSでも有望な最初のサイクル繰り返し結果を示した。CNSのロード量の大きな差異（10倍率にもなる）は、恐らくこれらの構造の独特な分岐および架橋された性質によるものである。他の重要な誘因は、水性分散液中のCNSの状態およびアノードスラリー中のCNSの分散挙動であってよい。

よって、室温と高温のサイクル繰り返しの両方の結果は、MWCNTロード量のほんの一部のロード量で、CNSがSi含有アノードセルの性能を改善するのに有効であることを示した。

#### 【0112】

##### （実施例14）

SEM分析

CNSの独特な形態がどのようにSiO<sub>2</sub>-グラファイトアノードの性能の改善を助けることができるのか、電界放射型走査電子顕微鏡（SEM、ZEISS Ultra Plus）でさらに調査を行った。図6Aおよび6Bには、それぞれ表5のアノード（c）および（e）の高倍率SEM画像が提示されている。同じ（c）および（e）アノードのより低い倍率のSEM画像がそれぞれ図7Aおよび7Bに提示されている。高いおよびより低い解像度で得た画像から分かるよう、MWCNTを超えるCNSの1つの明白な利点は、アノード活性のある粒子を接続する長い（高いアスペクト比）および架橋した炭素ナノチューブのネットワークの形成である。

SEM分析により実証されたように、電極（e）は、両方の型の導電性添加物（すなわち、CNSおよびLITX（登録商標）HP）に対して良好な分散液レベルを示す。重要なことに、一部の多層ナノチューブに対して、数 $\mu\text{m}$ 辺りの長さを有するCNSおよびその断片の分岐状ナノ構造（例えば、高いアスペクト比）を同定することができる。これは、特に図7Bなどの低倍率SEM画像から明らかである。

#### 【0113】

対照的に、商業用MWCNT（アノード（c））は、アノード全体にわたり、長さが短く、ずっとより多く凝集する傾向にある。これは、特により低い倍率の画像において明らかであり、ずっと高い炭素ロード量で使用された場合でも、MWCNTを有するアノード粒子のカバレッジにおける明白な不均一性を実証している。

本明細書で使用される場合、「および／または」という用語は、関連する列挙された項目のうちの1種または複数の任意のおよびすべての組合せを含む。さらに、単数形および冠詞「a」、「an」および「the」は、他に明示的に述べられていない限り、複数の形態も含むことを意図する。含む（include）、含む（comprise）、含んでいる（including）および／または含んでいる（comprising）という用語は、この明細書で使用される場合、述べられているその特徴、整数、ステップ、作業、要素、および／または構成成分の存在を特定するが、1種または複数の他の特徴、整数、ステップ、作業、要素、構成成分、および／または群の存在または添加を妨げないことをさらに理解されたい。さらに、構成成分またはサブシステムを含む要素が、別の要素と連結もしくはカップリングされたと言及および／または示されている場合、他の要素と直接連結もしくはカップリングされていてもよいし、または介入する要素が存在してもよいことを理解されたい。

#### 【0114】

例えば「第1」および「第2」などの用語は、様々な要素について記載するために本明細書で使用されるが、これらの要素はこれらの用語に限定されてはならないことを理解されたい。これらの用語は1つの要素を別の要素から区別するために使用されているにすぎない。よって、以後に論じられる要素を第2の要素と呼ぶことができるが、同様に、第2の要素は、本発明の教示から逸脱することなく、第1の要素と呼ばれてもよい。

他に定義されない限り、本明細書で使用されているすべての用語（技術的および科学的用語を含む）は、本発明が属する技術分野の当業者により共通して理解されている意味と同じ意味を有する。用語、例えば、一般的に使用される辞書に定義されたものなどは、関連する技術との関連でこれらの意味と一致する意味を有すると解釈されるべきであり、本明細書で明示的にそのように定義されていない限り、理想的なまたはあまりにも正式な意味で解釈されないことをさらに理解されたい。

本発明はその好ましい実施形態を参照して特に示され、記載されているが、添付の特許請求の範囲に包含されている本発明の範囲から逸脱することなく、形態および詳細における様々な変化がその中に生じ得ることは当業者により理解されている。

本発明のまた別の態様は、以下のとおりであってもよい。

#### 〔1〕分散剤または増粘剤

水、ならびに

カーボンナノ構造体、カーボンナノ構造体の断片および／または破碎した多層カーボンナノチューブ

10

20

30

40

50

を含む、水性分散液であって、  
カーボンナノ構造体またはカーボンナノ構造体の断片が、分岐している、互いに入り込む、絡んでいるおよび／または共通の壁を共有することによって、ポリマー構造において架橋されている、複数の多層カーボンナノチューブを含み、  
破砕した多層カーボンナノチューブが、カーボンナノ構造体から誘導され、分岐しており、互いに共通の壁を共有しており、  
カーボンナノ構造体、カーボンナノ構造体の断片および／または破砕した多層カーボンナノチューブの含有量が少なくとも0.25質量%である、水性分散液。

〔2〕10 s<sup>-1</sup>のせん断速度において5 Pa・秒未満の粘度を有する、前記〔1〕に記載の水性分散液。 10

〔3〕多層カーボンナノチューブの少なくとも1つが、SEMにより決定される場合、2 μm以上の長さを有しており、  
多層カーボンナノチューブの少なくとも1つが、200～1000の範囲内の長さ対直径のアスペクト比を有しており、  
SEMにより決定される場合、多層カーボンナノチューブの少なくとも1つの2マイクロメートルの長さに沿って、少なくとも2つの分岐が存在し、  
少なくとも1つの多層カーボンナノチューブが、分岐点の前の領域に比べて、分岐点の後の領域において観察される壁の数が非対称であることを示し、かつ／または  
TEMにより決定される場合、触媒粒子が分岐点またはその近傍に存在しない、前記〔1〕～〔2〕のいずれかに記載の水性分散液。 20

〔4〕多層ナノチューブが、壁の数を計数するのに十分な倍率においてTEMにより決定される場合、2～30個の共軸ナノチューブを含む、前記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の水性分散液。

〔5〕水性分散液が、ASTM D1210-05 (2014)により決定される場合、20 μm未満の磨砕度を有する、前記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の水性分散液。

〔6〕カーボンブラック、および／またはカーボンナノ構造体から誘導されない個別化された元の状態の多層カーボンナノチューブをさらに含む、前記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の水性分散液。

〔7〕BET面積が200 m<sup>2</sup>/g以下、およびOANが少なくとも130 mL/100 gを有するカーボンブラックをさらに含む、前記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の水性分散液。 30

〔8〕カーボンブラックを5質量%以下の量でさらに含む、前記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の水性分散液。

〔9〕少なくとも4週間、沈降に対して安定である、前記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の水性分散液。

〔10〕分散剤または増粘剤が、カルボキシメチルセルロースおよびその誘導体、ポリビニルピロリドンおよびその誘導体、ならびにスチレン無水マレイン酸樹脂およびその誘導体からなる群から選択される、前記〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の水性分散液。

〔11〕カーボンナノ構造体がコーティングされている、前記〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の水性分散液。 40

〔12〕分散剤または増粘剤が、カーボンナノ構造体をコーティングする材料と同じである、前記〔1〕～〔11〕のいずれかに記載の水性分散液。

〔13〕カーボンナノチューブの少なくとも1%が、SEMにより決定される場合、2 μm以上の長さを有しており、  
長さ対直径のアスペクト比が、200～1000の範囲内にある、かつ／または分岐点の前の領域に比べて、分岐点より後の領域に観察される壁の数が非対称であることを示す、前記〔1〕～〔12〕のいずれかに記載の水性分散液。

〔14〕前記〔1〕～〔13〕のいずれかに記載の分散剤、および活性アノード材料を含む、電極組成物。

〔15〕カーボンナノ構造体、カーボンナノ構造体の断片、および／または破砕した多層 50



カーボンナノチューブを含む水性分散液を形成するステップ、および水性分散液とアノード活性材料とを一緒にして、アノード組成物を形成するステップを含む、アノード組成物を調製する方法であって、

カーボンナノ構造体またはカーボンナノ構造体の断片が、分岐している、互いに入り込む、絡んでいるおよび／または共通の壁を共有することによって、ポリマー構造において架橋されている、複数の多層カーボンナノチューブを含み、  
破碎した多層カーボンナノチューブが、カーボンナノ構造体から誘導され、分岐しており、互いに共通の壁を共有している、方法。

〔16〕多層カーボンナノチューブの少なくとも1つが、SEMにより決定される場合、2  $\mu\text{m}$ 以上の長さを有しており、

多層カーボンナノチューブの少なくとも1つが、200～1000の範囲内の長さ対直径のアスペクト比を有しており、

SEMにより決定される場合、多層カーボンナノチューブの少なくとも1つの2マイクロメートルの長さに沿って、少なくとも2つの分岐が存在し、

少なくとも1つの多層カーボンナノチューブが、分岐点の前の領域に比べて、分岐点の後の領域において観察される壁の数が非対称であることを示し、かつ／または

TEMにより決定される場合、触媒粒子が分岐点またはその近傍に存在しない、前記〔15〕に記載の方法。

〔17〕多層ナノチューブが、壁の数を計数するのに十分な倍率においてTEMにより決定される場合、2～30個の共軸ナノチューブを含む、前記〔15〕または〔16〕に記載の方法。

〔18〕カーボンナノ構造体、カーボンナノ構造体の断片および／または破碎したナノチューブが、分散液中に少なくとも0.25質量%の量で存在する、前記〔15〕～〔17〕のいずれかに記載の方法。

〔19〕水性分散液が、カーボンナノ構造体、分散剤または増粘剤と水とを一緒にすることにより形成される、前記〔15〕～〔18〕のいずれかに記載の方法。

〔20〕活性アノード材料が、グラファイト、ケイ素、 $\text{SiO}_2$ 、ケイ素-グラファイトコンポジットまたはチタン酸リチウムを含む、前記〔15〕～〔19〕のいずれかに記載の方法。

〔21〕分散液が、カーボンブラック、および／またはカーボンナノ構造体から誘導されない個別化された元の状態のカーボンナノチューブをさらに含む、前記〔15〕～〔20〕のいずれかに記載の方法。

〔22〕BET面積が200  $\text{m}^2/\text{g}$ 以下、およびOANが少なくとも130  $\text{mL}/100\text{g}$ を有するカーボンブラックをさらに含む、前記〔15〕～〔21〕のいずれかに記載の方法。

〔23〕カーボンブラックを5質量%以下の量でさらに含む、前記〔15〕～〔22〕のいずれかに記載の方法。

〔24〕分散液が、カルボキシメチルセルロースおよびその誘導体、ポリビニルピロリドンおよびその誘導体、ならびにスチレン無水マレイン酸樹脂およびその誘導体からなる群から選択される分散剤または増粘剤を含む、前記〔15〕～〔23〕のいずれかに記載の方法。

〔25〕水性分散液が、10  $\text{s}^{-1}$ のせん断速度において5  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 未満の粘度を有する、前記〔15〕～〔24〕のいずれかに記載の方法。

〔26〕分散液が、ASTM D1210-05 (2014)により決定される場合、20  $\mu\text{m}$ 以下の磨砕度を有する、前記〔15〕～〔25〕のいずれかに記載の方法。

〔27〕分散液が、少なくとも4週間、沈降に対して安定である、前記〔15〕～〔26〕のいずれかに記載の方法。

〔28〕カーボンナノ構造体がコーティングされている、前記〔15〕～〔27〕のいずれかに記載の方法。

〔29〕分散液が、カーボンナノ構造体をコーティングする材料と同じである分散剤また

10

20

30

40

50

は増粘剤を含む、前記〔15〕～〔28〕のいずれかに記載の方法。

〔30〕カーボンナノチューブの少なくとも1%が、SEMにより決定される場合、 $2\mu\text{m}$ 以上の長さを有しており、長さ対直径のアスペクト比が、 $200\sim1000$ の範囲内にある、かつ／または分岐点の前の領域に比べて、分岐点より後の領域に観察される壁の数が非対称であることを示す、前記〔15〕～〔29〕のいずれかに記載の方法。

〔31〕水の存在下で、分散剤または増粘剤と、少なくとも0.25質量%の量のカーボンナノ構造体と一緒にするステップを含む、

分散液を調製する方法であって、

カーボンナノ構造体が、分岐している、互いに入り込む、絡んでいるおよび／または共通の壁を共有することによって、ポリマー構造において架橋されている、複数の多層カーボンナノチューブを含む、方法。

10

〔32〕前記〔31〕に記載の方法であって、分岐している、互いに入り込む、絡んでいるおよび／または共通の壁を共有することによって、ポリマー構造において架橋されている、複数の多層カーボンナノチューブを含むカーボンナノ構造体の断片、および／またはカーボンナノ構造体から誘導され、分岐しており、互いに共通の壁を共有している破砕された多層カーボンナノチューブを生成する、方法。

〔33〕多層カーボンナノチューブの少なくとも1つが、SEMにより決定される場合、 $2\mu\text{m}$ 以上の長さを有しており、

多層カーボンナノチューブの少なくとも1つが、 $200\sim1000$ の範囲内の長さ対直径のアスペクト比を有しており、

20

SEMにより決定される場合、多層カーボンナノチューブの少なくとも1つの2マイクロメートルの長さに沿って、少なくとも2つの分岐が存在し、

少なくとも1つの多層カーボンナノチューブが、分岐点の前の領域に比べて、分岐点の後の領域において観察される壁の数が非対称であることを示し、かつ／または

TEMにより決定される場合、触媒粒子が分岐点またはその近傍に存在しない、前記〔31〕または〔32〕に記載の方法。

〔34〕多層ナノチューブが、壁の数を計数するのに十分な倍率においてTEMにより決定される場合、 $2\sim30$ 個の共軸ナノチューブを含む、前記〔31〕～〔33〕のいずれかに記載の方法。

〔35〕水性分散液が、ASTM D1210-05 (2014)により決定される場合、 $20\mu\text{m}$ 未満の磨砕度を有する、前記〔31〕～〔34〕のいずれかに記載の方法。

30

〔36〕分散剤または増粘剤が、ミル粉碎によってカーボンナノ構造体と一緒にされる、前記〔31〕～〔35〕のいずれかに記載の方法。

〔37〕カーボンブラック、および／またはカーボンナノ構造体から誘導されない、個別化された元の状態の多層カーボンナノチューブをさらに含む、前記〔31〕～〔36〕のいずれかに記載の方法。

〔38〕BET面積が $200\text{m}^2/\text{g}$ 以下、およびOANが少なくとも $130\text{mL}/100\text{g}$ を有するカーボンブラックをさらに含む、前記〔31〕～〔37〕のいずれかに記載の方法。

〔39〕カーボンブラックを5質量%以下の量でさらに含む、前記〔31〕～〔38〕のいずれかに記載の方法。

40

〔40〕分散液が、少なくとも4週間、沈降に対して安定である、前記〔31〕～〔39〕のいずれかに記載の方法。

〔41〕分散剤または増粘剤が、カルボキシメチルセルロースおよびその誘導体、ポリビニルピロリドンおよびその誘導体、ならびにスチレン無水マレイン酸樹脂およびその誘導体からなる群から選択される、前記〔31〕～〔40〕のいずれかに記載の方法。

〔42〕カーボンナノ構造体がコーティングされている、前記〔31〕～〔41〕のいずれかに記載の方法。

〔43〕分散剤または増粘剤が、カーボンナノ構造体をコーティングする材料と同じである、前記〔31〕～〔41〕のいずれかに記載の方法。

50

〔４４〕カーボンナノチューブの少なくとも１％が、ＳＥＭにより決定される場合、 $2\mu\text{m}$ 以上の長さを有しており、長さ対直径のアスペクト比が、 $200\sim1000$ の範囲内にある、かつ／または分岐点の前の領域に比べて、分岐点より後の領域に観察される壁の数が非対称であることを示す、前記〔３１〕～〔４３〕のいずれかに記載の方法。

〔４５〕前記〔３１〕～〔４４〕のいずれかに記載されている通りに調製された分散液を含む、電極組成物。

〔４６〕活性アノード材料をさらに含む、前記〔４５〕に記載の電極組成物。

〔４７〕活性アノード材料が、グラファイト、ケイ素、 $\text{SiO}_x$ 、ケイ素－グラファイトコンポジットまたはチタン酸リチウムである、前記〔４６〕に記載の電極組成物。

〔４８〕水の存在下で、カーボンナノ構造体を分散剤と一緒にして混合物を形成するステップ、

レオロジー特性および磨砕度に関して、該混合物を試験するステップ、

分散剤の電気化学的安定性（ＣＶ）を試験して、分散剤が、以下：

$20\mu\text{m}$ 以下の磨砕度

$10\text{ s}^{-1}$ のせん断速度において $5\text{ Pa}\cdot\text{秒}$ 未満の粘度

を有するカーボンナノ構造体の分散液を生成するかどうかを判定するステップ

を含む、カーボンナノ構造体、カーボンナノ構造体の断片および／または破碎したカーボンナノチューブを含有する安定な水性分散液を調製するための分散剤を特定する方法であって、

カーボンナノ構造体またはカーボンナノ構造体の断片が、分岐している、互いに入り込む、絡んでいるおよび／または共通の壁を共有することによって、ポリマー構造において架橋されている、複数の多層カーボンナノチューブを含み

破碎した多層カーボンナノチューブが、カーボンナノ構造体から誘導され、分岐しており、互いに共通の壁を共有しており

多層カーボンナノチューブの少なくとも１つが、ＳＥＭにより決定される場合、 $2\mu\text{m}$ 以上の長さを有しており、

多層カーボンナノチューブの少なくとも１つが、 $200\sim1000$ の範囲内の長さ対直径のアスペクト比を有しており、

ＳＥＭにより決定される場合、多層カーボンナノチューブの少なくとも１つの２マイクロメートルの長さに沿って、少なくとも２つの分岐が存在し、

少なくとも１つの多層カーボンナノチューブが、分岐点の前の領域に比べて、分岐点の後の領域において観察される壁の数が非対称であることを示し、かつ／または

ＴＥＭにより決定される場合、触媒粒子が分岐点またはその近傍に存在しない、方法。

〔４９〕多層ナノチューブが、壁の数を計数するのに十分な倍率においてＴＥＭにより決定される場合、 $2\sim30$ 個の共軸ナノチューブを含む、前記〔４８〕に記載の方法。

【図１Ａ】

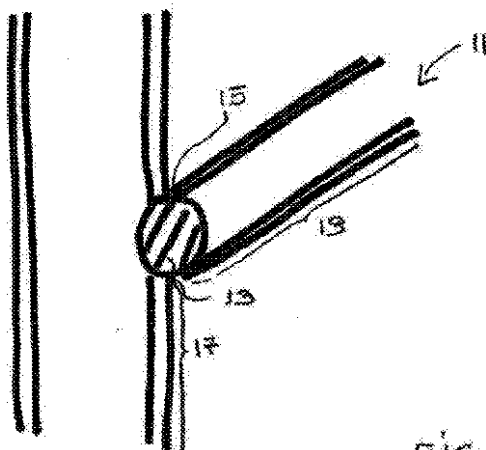


FIG. 1A

【図1B】

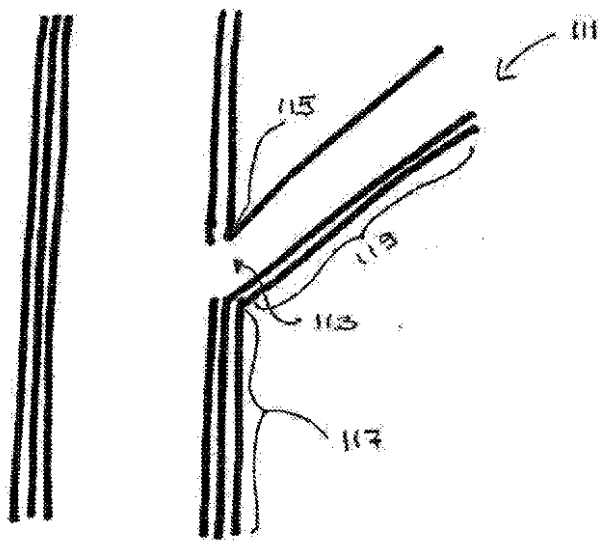


FIG. 1B

【図2A】

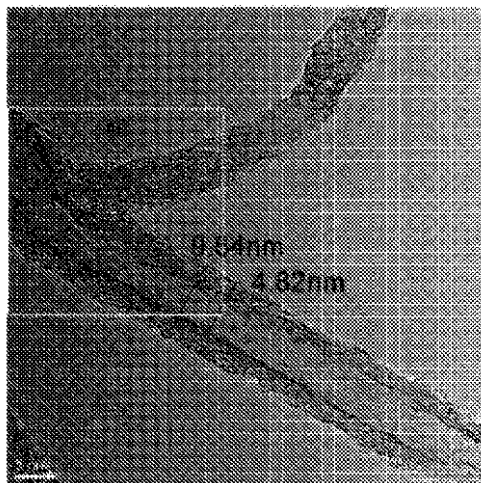
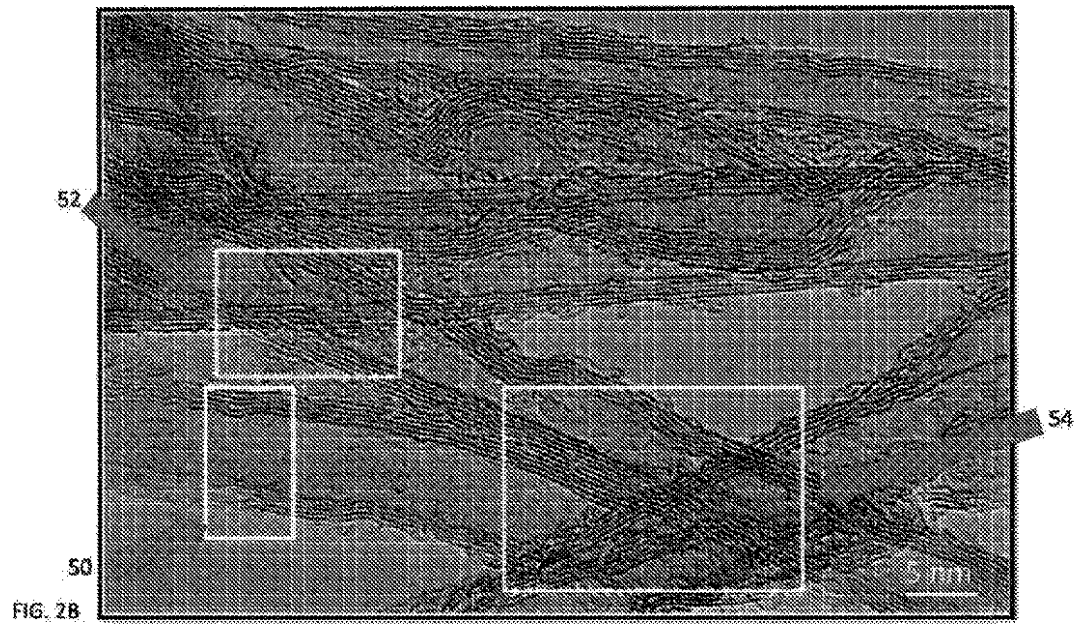
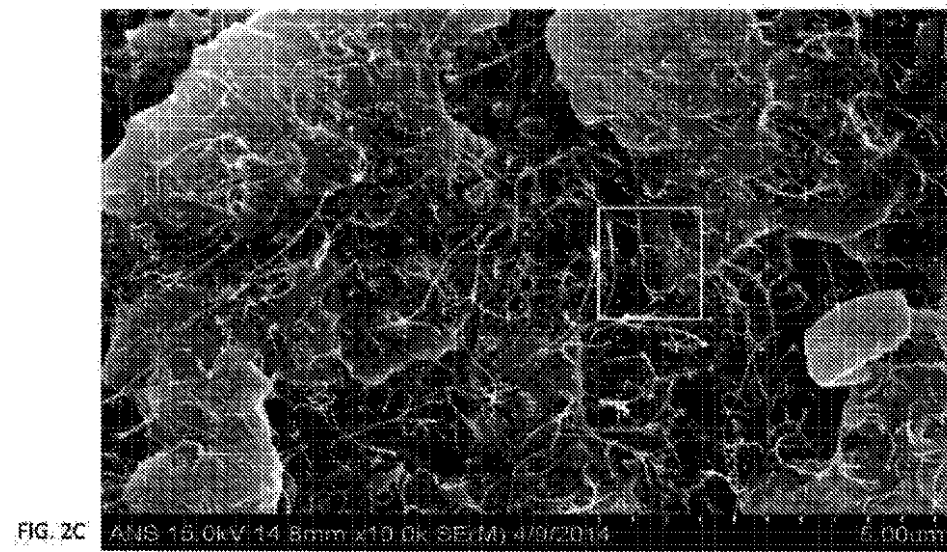


FIG. 2A

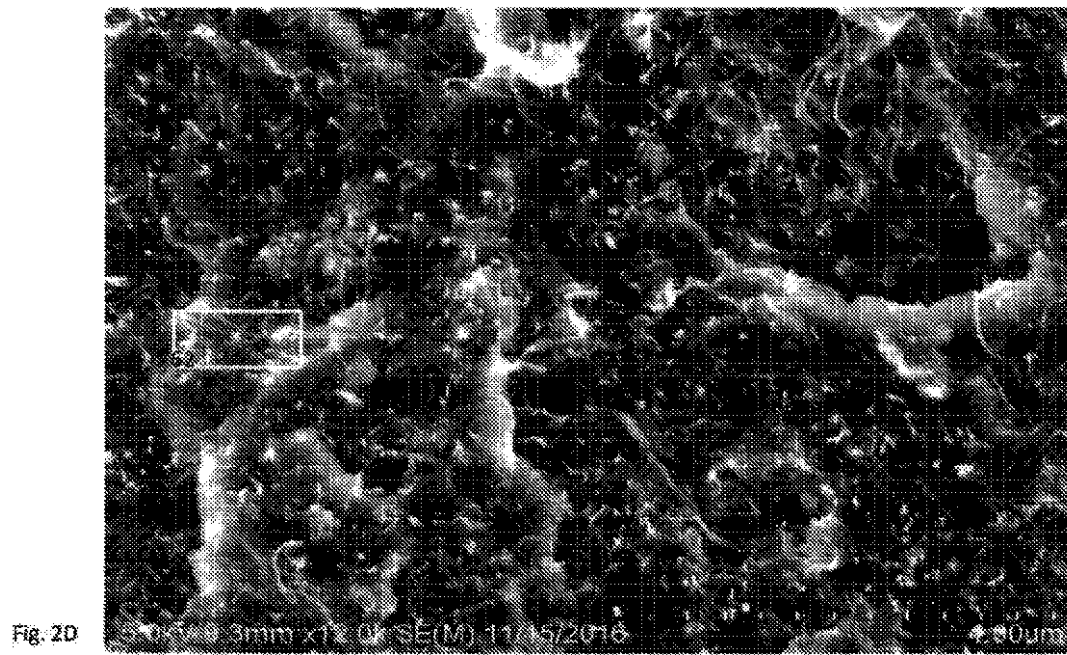
【図 2 B】



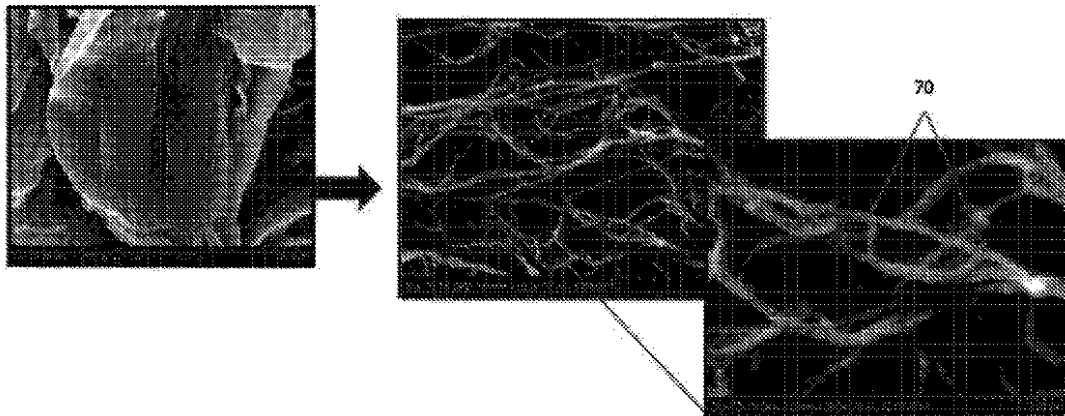
【図 2 C】



【図 2 D】



【図 2 E】



【図 3 A】

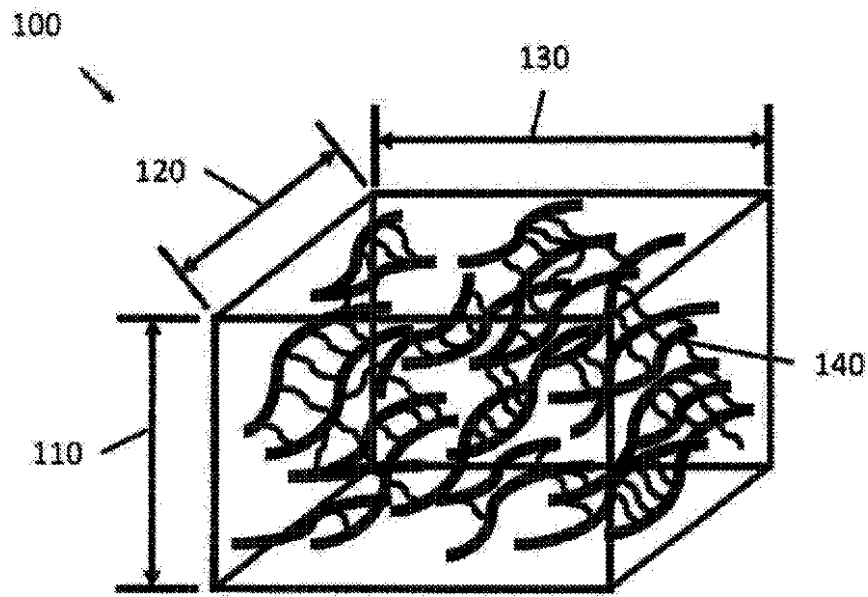


FIG. 3A

【図 3 B】

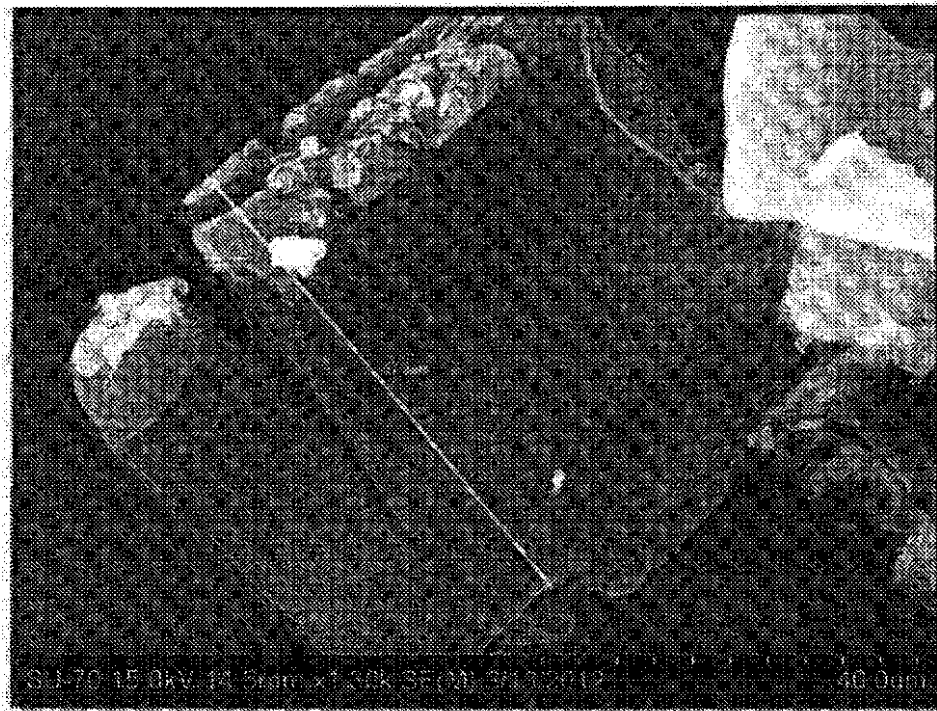


FIG. 3B

【図4】

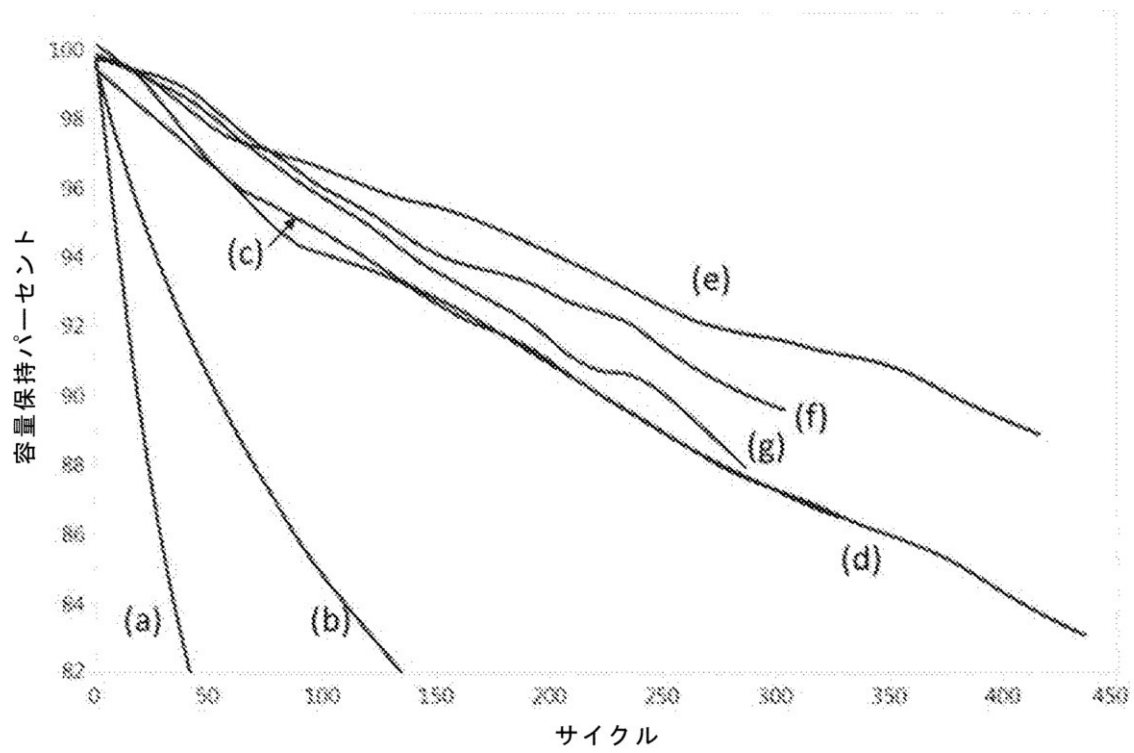


FIG. 4



【図 5】

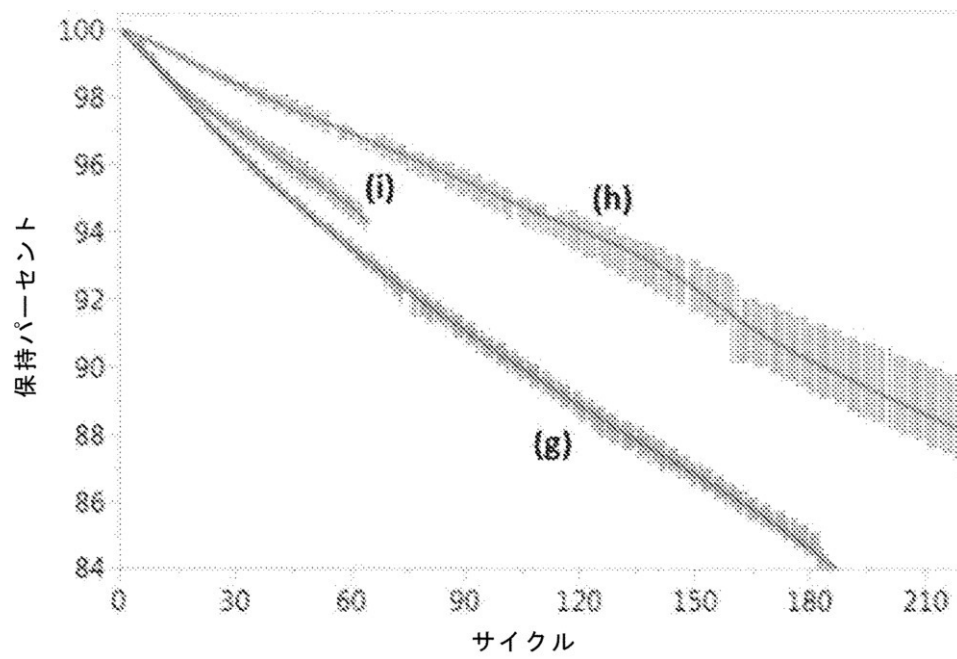


FIG. 5

【図 6 A】

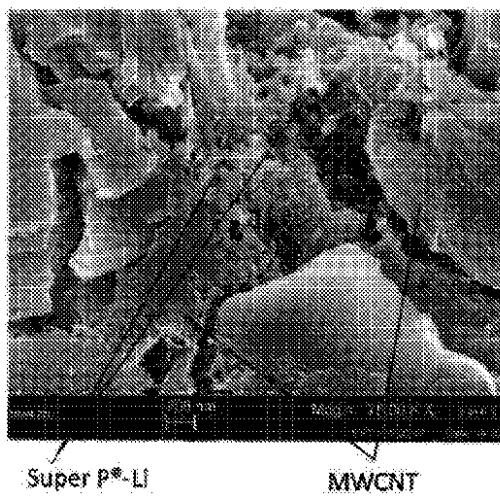


FIG. 6A

【図 6 B】

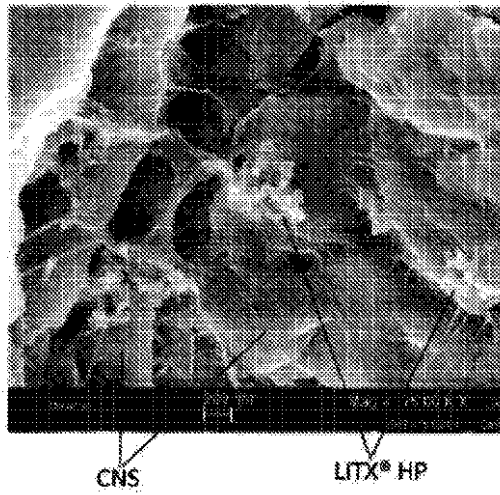


FIG. 6B

【図 7 A】

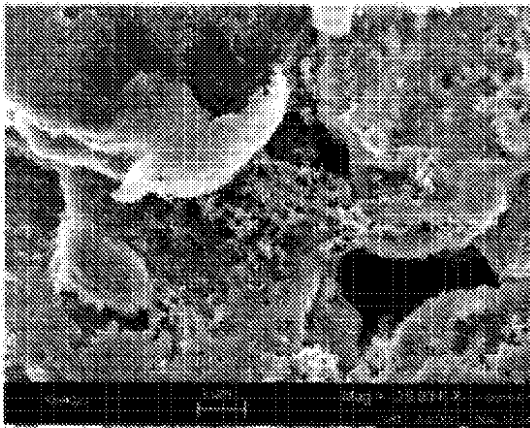


FIG. 7A

【図7B】

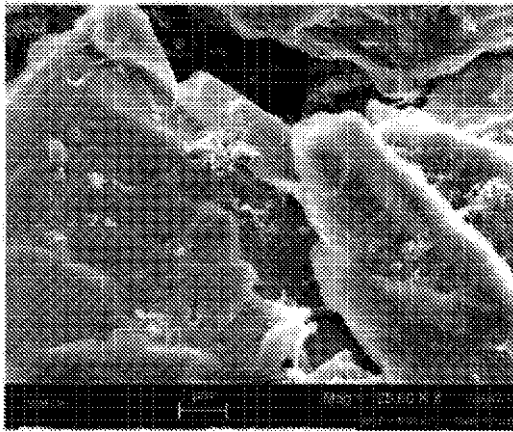


FIG. 7B

10

20

30

40

50

---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
<i>H 0 1 G 11/36 (2013.01)</i>		H 0 1 G 11/36
<i>H 0 1 G 11/30 (2013.01)</i>		H 0 1 G 11/30
<i>H 0 1 M 4/13 (2010.01)</i>		H 0 1 M 4/13

(74)代理人 100123777  
弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100111796  
弁理士 服部 博信

(74)代理人 100212509  
弁理士 太田 知子

(72)発明者 コルシェフ アンドリー  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01821 ビレリカ コンコード ロード 157 キ  
ャボット コーポレーション内

(72)発明者 タン イルン  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01821 ビレリカ コンコード ロード 157 キ  
ャボット コーポレーション内

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 特表2015-534538 (JP, A)  
特開2016-134217 (JP, A)  
特表2016-514080 (JP, A)  
国際公開第2019/031460 (WO, A1)  
特開2015-115106 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M	4/13
H 0 1 M	4/62
H 0 1 M	4/139
H 0 1 M	4/1393
H 0 1 M	4/1395
H 0 1 M	4/1391
H 0 1 G	11/36
H 0 1 G	11/30