

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年5月19日(19.05.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/076393 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/081853
- (22) 国際出願日: 2015年11月12日(12.11.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-232247 2014年11月14日(14.11.2014) JP
- (71) 出願人: 戸田工業株式会社(TODA KOGYO CORP.)
[JP/JP]; 〒7320828 広島県広島市南区京橋町1番
23号 Hiroshima (JP).
- (72) 発明者: 小田 互(ODA, Wataru); 〒7390652 広島県
大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹
創造センター内 Hiroshima (JP). 河合 一誠
(KAWAI, Kazushige); 〒7390652 広島県大竹市明治
新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造セン
ター内 Hiroshima (JP). 本田 知広(HONDA, Tomo-
hiro); 〒7390652 広島県大竹市明治新開1番4
戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima
(JP). 岡崎 精二(OKAZAKI, Seiji); 〒7390652 広島
県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大

竹創造センター内 Hiroshima (JP). 永井 規道(NA-
GAI, Norimichi); 〒7390652 広島県大竹市明治新開
1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内
Hiroshima (JP). 戸田 哲郎(TODA, Tetsuro); 〒
7390652 広島県大竹市明治新開1番4 戸田工
業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP).

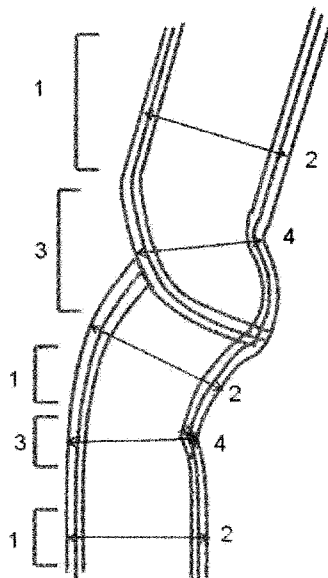
- (74) 代理人: 岡田 数彦(OKADA, Kazuhiko); 〒1020073
東京都千代田区九段北一丁目10番1号 九段
勤業ビル6階 岡田国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) Title: CARBON NANOTUBE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY USING CARBON NANOTUBE

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブとその製造方法、及びカーボンナノチューブを用いたリチウムイオン二次電池

[図1]



(57) Abstract: The present invention relates to a carbon nanotube having excellent dispersibility and a method for manufacturing the same. Provided is a carbon nanotube, the wall of which has parallel sections, and constricted sections where the tube outer diameter thereof is not greater than 90% of the tube outer diameter of the parallel sections, wherein the abundance of easily-breakable sites makes dispersion easy.

(57) 要約: 本発明は、分散性に優れたカーボンナノチューブとその製造方法に関する。カーボンナノチューブのウォールに平行部分と平行部分のチューブ外径に対して90%以下のチューブ外径であるくびれ部分とを有するカーボンナノチューブであって、易破断箇所が存在割合が高いため、分散が容易であるカーボンナノチューブ。

WO 2016/076393 A1

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, — 國際調查報告 (條約第 21 條(3))
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：

カーボンナノチューブとその製造方法、及びカーボンナノチューブを用いたリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブとその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、AV機器やパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する蓄電デバイスへの要求が高くなっている。このような状況下において、高い電気伝導性を示す繊維状の炭素材料が注目されている。

[0003] 従来、このような用途においては、カーボンナノファイバーが用いられていた（特許文献1）。しかしながら、カーボンナノファイバーは、繊維径が太いために、粉での分散が良好であるものの、近年の小型、高容量化が求められる蓄電デバイスにおいては、十分な特性を示すとは言えない。そこで、高い電気伝導性を示す炭素材料であって、より繊維径の細いカーボンナノチューブが注目されている。カーボンナノチューブは、高強度、高電気伝導性、高熱伝導性、耐熱性、電磁波吸収性等、非常に優れた性能を有している為、複合材料、半導体素子、電気伝導材料等の実用化に向けた研究が進められている。

[0004] しかし、カーボンナノチューブの特性を最大限に利用するためには、非常に絡み合った凝集物をほぐす必要があり、分散液として用いられることが検討されているが、カーボンナノチューブは一般的に液体への分散が困難であることが知られている。現在まで、さまざまな方法でカーボンナノチューブの分散やインキ化を試みた文献がある。特許文献2及び特許文献3では、カーボンナノチューブを分散させるための分散剤を添加したカーボンナノチューブの分散液の検討がなされている。また、特許文献4では、カーボンナノ

チューブ自体を化学修飾して易分散化することが検討されている。しかしながら、未だ十分な分散性、分散安定性に優れたカーボンナノチューブは得られていない。

[0005] また、カーボンナノチューブの形状の制御によって分散性を改善する検討もなされている。カーボンナノチューブの分散が困難である原因のひとつはチューブの長さが長いことである。よって、カーボンナノチューブの切断により、カーボンナノチューブの短小化が起こることで、カーボンナノチューブの凝集塊が解砕され、分散を進行させることができる。

[0006] そこで、カーボンナノチューブの中途に結晶不連続部を設け、その接合部で切断しやすいカーボンナノチューブが開発されている。従来、カーボンナノチューブの形状としては、円筒チューブ状、魚骨状（フィッシュボーン、カップ積層型）、トランプ状（プレートレット）等が開発されている。魚骨状やトランプ状のカーボンナノチューブは結晶不連続部を多く持つが、グラファイト網面のC軸が繊維軸方向に対し、傾斜あるいは直交して積層した構造であるため、単独の繊維における繊維軸長軸方向の電気伝導性は低下する。また、円筒チューブ形状において、所謂釣鐘状構造単位を形成し、それら単位が数十個積み重なった炭素繊維が開発されているが（特許文献5）、グラファイト網面が閉じた頭頂部と下部が開いた胴部とを有する釣鐘状構造単位が、中心軸を共有して層状に積み重なった集合体であり、連結部では頭頂部が別の構造単位の開放端にはまり込んでいる状態となっており、易切断性に欠け、分散性はまだ満足されるものではない。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開昭58-180615号公報
特許文献2：特開2003-238126号公報
特許文献3：特開2004-276232号公報
特許文献4：特表2008-517863号公報
特許文献5：特開2011-58101号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は上記背景技術に鑑みてなされたものであり、その課題は、分散液としたときの分散性や分散安定性が良好なカーボンナノチューブであって、その分散液が塗布された塗膜の電気伝導性が大幅に改善されるなどのカーボンナノチューブの持つ高強度、高電気伝導性、高熱伝導性、耐熱性、電磁波吸収性等の特徴を十分に生かせるカーボンナノチューブ粉末を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

[0010] すなわち、本発明は、カーボンナノチューブのウォールに平行部分と平行部分のチューブ外径に対して90%以下のチューブ外径であるくびれ部分とを有するカーボンナノチューブであって、該カーボンナノチューブの0.1%分散液を作製し、その分散液を試料台にのせて乾燥させ、透過型電子顕微鏡で2万倍にて撮影した画像を100nm四方の区画に区切り、100nm四方の区画にカーボンナノチューブの占める面積が10%~80%である区画を300区画選択した際に、1区画中にくびれ部分が少なくとも1箇所存在する区画が300区画中に60%以上存在することを特徴とするカーボンナノチューブである（本発明1）。

[0011] また、本発明は、前記カーボンナノチューブのチューブ外径（ D ）の幾何平均径（ M_D ）が、5nm~30nmである本発明1に記載のカーボンナノチューブ（本発明2）。

[0012] また、本発明は、前記カーボンナノチューブのチューブ外径の分布の幾何標準偏差（ σ_D ）が1.25~1.70である本発明1又は2に記載のカーボンナノチューブ（本発明3）。

[0013] また、本発明は、示差熱分析の発熱ピーク温度（ T_{DTA} ）とX線回折でのカーボンナノチューブ（002）面の結晶子サイズ（ $L_c(002)$ ）との比とチューブ外径の分布の幾何標準偏差（ σ_D ）の積（ $(T_{DTA}/L_c(002)$

)) $\times \sigma_D$) が 22 以下である本発明 1 ~ 3 のいずれかに記載のカーボンナノチューブ (本発明 4)。

[0014] また、本発明は、水蒸気吸着量が 0.6 mg/g 以上である本発明 1 ~ 4 のいずれかに記載のカーボンナノチューブ (本発明 5)。

[0015] また、本発明は、前記カーボンナノチューブに含まれる Al 及び Mg の含有量の和が 0.5 wt% ~ 2.0 wt% であり、Al の含有量と Mg の含有量との比が、Al/Mg = 0.1 ~ 15.0 である本発明 1 ~ 5 のいずれかに記載のカーボンナノチューブ (本発明 6)。

[0016] また、本発明は、原料ガスとして炭化水素ガスを用いた化学気相成長反応によりカーボンナノチューブを生成するものであって、Fe、Co、Ni 及び Mn のうち 1 種以上と Al と Mg とを含む触媒を用いて、カーボンナノチューブの生成速度を触媒 1 g あたり 0.30 g/min 以下としてカーボンナノチューブを生成させる本発明 1 ~ 6 のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法 (本発明 7)。

[0017] また、本発明は、本発明 1 ~ 6 のいずれかに記載のカーボンナノチューブを用いたリチウムイオン二次電池 (本発明 8)。

発明の効果

[0018] 本発明に係るカーボンナノチューブは、小さいエネルギーで容易に切断可能な結晶不連続部を多く有しているために、分散液としたときに分散し易く、その分散液を塗膜にした時の膜抵抗も低く抑えることができる。

[0019] 本発明に係るカーボンナノチューブをリチウムイオン二次電池等の蓄電デバイスの電極活物質の導電材として添加した場合、容易に分散するために、多くの導電パスを形成でき、電池のサイクル特性を飛躍的に向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]カーボンナノチューブの平行部とくびれ

[図2]実施例 1 で得られたカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡の写真

[図3]実施例 4 で得られたカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡の写真

[図4]比較例3で得られたカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡の写真

[図5]比較例4で得られたカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡の写真

[図6]カーボンナノチューブの生成速度と易破断箇所存在割合の関係

[図7]カーボンナノチューブの生成速度と塗膜抵抗の関係

[図8]示差熱分析の発熱ピークと易破断箇所の存在割合の関係

[図9]水蒸気吸着量と分散性との関係

[図10] (A) 実施例1及び (B) 比較例3で得られたカーボンナノチューブの塗膜の光学顕微鏡写真

[図11] (A) 実施例4及び (B) 比較例3で得られたカーボンナノチューブの分散液の透過型電子顕微鏡写真

[図12]実施例1で得られたカーボンナノチューブをリチウム二次電池の負極用の活物質に適用した場合のサイクル特性

発明を実施するための形態

[0021] 本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

[0022] 本発明に係るカーボンナノチューブは、カーボンナノチューブのウォールに平行部分と平行部分のチューブ外径に対して90%以下のチューブ外径であるくびれ部分とを有するものである。ここで規定するくびれ部分はカーボンナノチューブの成長方向が変更される事によって作り出されるため、結晶不連続部が発生しており、小さな機械的エネルギーで容易に切断できる易破断箇所となる。

[0023] カーボンナノチューブのウォールの形状とチューブ外径は、透過型電子顕微鏡等で観察することができる。カーボンナノチューブのウォールの平行部分とは、透過型電子顕微鏡で観察した際にウォールが2本の平行な直線又は2本の平行な曲線と認識できる部分であり、図1に示す平行部分1の部分である。平行線の法線方向のウォールの外壁の距離が平行部分のチューブ外径2である。カーボンナノチューブのウォールのくびれ部分とは、両端が平行部分1に隣接し、平行部分1に比べてウォールの距離が近づいており、平行部分のチューブ外径に対して90%以下のチューブ外径を持つ部分であって

、例えば図1に示すくびれ部分3の部分である。くびれ部分のうち外壁を構成するウォールのなかで、距離が最も近い箇所の距離がくびれ部分のチューブ外径4である。くびれ部分の多くには図1に示すような結晶が不連続である箇所が存在する。

[0024] 本発明に係るカーボンナノチューブは、カーボンナノチューブの0.1%分散液を作製し、その分散液を試料台にのせて乾燥させ、透過型電子顕微鏡で2万倍にて撮影した画像を100nm四方の区画に区切り、100nm四方の区画にカーボンナノチューブの占める面積が10%~80%である区画を300区画選択した際に、1区画中にくびれ部分が少なくとも1箇所存在する区画が300区画中に占める割合によって易破断箇所の全体に占める割合（易破断箇所の存在割合）を判断する。区画のカーボンナノチューブの占める面積が10%以下の場合には、CNTの存在量が少なすぎるため、測定が困難である。また、区画のカーボンナノチューブの占める面積が80%以上の場合には、区画に占めるカーボンナノチューブが多くなるためカーボンナノチューブが重なりあってしまい、平行部分とくびれ部分を区別するのが困難であり正確な測定が困難となる。本発明においては、易破断箇所の存在割合は60%以上である。易破断箇所の存在割合が、60%よりも少ない場合には、カーボンナノチューブが分散しにくく、分散させるために過度の機械的エネルギーを加えたときには、グラファイト網面の結晶構造破壊につながり、カーボンナノチューブの特徴である電気伝導性などの特性が低下する。より高い分散性を得るためには、易破断箇所の存在割合は、70%以上であることが好ましい。

[0025] 本発明に係るカーボンナノチューブはチューブ外径の幾何平均径(M_D)が、5~30nmであることが好ましい。チューブ外径の平均径が30nmを超えるときには、導電材として使用する場合、単位重量当たりの繊維本数が少なくなり、十分な導電性を得ることができない。また、チューブ外径の平均径が5nmを下回るときには、カーボンナノチューブの十分な分散が困難となり、結果として特性が悪化する。分散性と特性のバランスから、チューブ

ブ外径の幾何平均径はより好ましくは10～25 nmである。

[0026] 本発明に係るカーボンナノチューブのチューブ外径の分布における幾何標準偏差 (σ_D) は、1.25～1.70であることが好ましい。幾何標準偏差が1.25未満で繊維径の分布がシャープな場合、繊維同士が密に絡み合い分散し難い状況となる。また、幾何標準偏差が1.70を超え、繊維径の分布がブロードな時、太い繊維径の存在割合が大きくなりすぎ、十分な電気伝導性を得ることができない。分散性と電気伝導性の観点から、カーボンナノチューブのチューブ外径の分布における幾何標準偏差 (σ_D) は、より好ましくは1.4～1.6である。

[0027] 本発明に係るカーボンナノチューブは示差熱分析の第一発熱ピークの変曲点の温度 (T_{DTA}) とX線回折でのカーボンナノチューブ (002) 面の結晶子サイズ ($L_c(002)$) との比とチューブ外径の分布の幾何標準偏差 (σ_D) の積 ($(T_{DTA}/L_c(002)) \times \sigma_D$) が22以下であることが好ましい。本発明において、鋭意検討の結果、これらの値が、カーボンナノチューブの破断しやすさに影響を与えることが判明した。カーボンナノチューブの示差熱分析において、第一発熱ピークを示す温度では、カーボンナノチューブの分解が起こる。従って、示差熱分析の第一発熱ピーク温度が低いカーボンナノチューブほど分解しやすいカーボンナノチューブであると考えられる。これは、本発明のカーボンナノチューブがくびれ部分を有し、その部分に結晶不連続部を多く持つために分解しやすくなったと考えている。カーボンナノチューブの分解しやすさは、カーボンナノチューブの結晶性や繊維径にも影響を受けるため、示差熱分析の発熱ピーク温度とX線回折によるカーボンナノチューブ (002) 面の結晶子サイズとの比とチューブ外径分布の幾何標準偏差の積をカーボンナノチューブの破断しやすさの指標とした。示差熱分析の発熱ピーク温度とX線回折でのカーボンナノチューブ (002) 面の結晶子サイズとの比とチューブ外径分布の幾何標準偏差の積が、22よりも大きい場合には、カーボンナノチューブ内の結晶不連続部が少なく、切断されにくいため、分散しにくいカーボンナノチューブとなる。より高い分

散性を得るためには、示差熱分析の発熱ピーク温度とX線回折でのカーボンナノチューブ（002）面の結晶子サイズとの比とチューブ外径分布の幾何標準偏差の積は、より好ましくは20以下である。

[0028] 本発明に係るカーボンナノチューブの水蒸気吸着量は、0.6 mg/g以上4.5 mg/g以下であることが好ましい。水蒸気吸着量が0.6 mg/g未満の場合、水系溶媒とのなじみが悪くなるとともに、カーボンナノチューブの表面官能基量が少なく、分散剤あるいは、活物質との活性点が少なくなり、分散不良につながる。水蒸気吸着量が4.5 mg/gを超える場合には、カーボンナノチューブに含まれるAlおよびMgの総量も増えており、カーボンナノチューブとしての純度が下がり、カーボンナノチューブの優れた特性を阻害することとなる。分散性と特性のバランスから、カーボンナノチューブの水蒸気吸着量は、より好ましくは1 mg/g以上4 mg/g以下である。

[0029] 本発明に係るカーボンナノチューブに含まれるAl及びMgの含有量の和は0.5 wt%以上、2.0 wt%以下であることが好ましい。Al及びMgの含有量の和が0.5 wt%未満ではカーボンナノチューブの水蒸気吸着量が低くなり、水への分散性が低下する。逆に、Al及びMgの含有量の和が、2.0 wt%を超える場合、カーボンナノチューブとしての純度が下がることになり、カーボンナノチューブの優れた性能を阻害することになる。分散性と特性のバランスから、カーボンナノチューブに含まれるAl及びMgの含有量の和は、より好ましくは0.8 wt%以上1.5 wt%以下である。

[0030] また、本発明に係るカーボンナノチューブに含まれるAlの含有量とMgの含有量との比（Al/Mg）は、0.1～15であることが好ましい。Alの含有量とMgの含有量との比が0.1未満、又は15.0以上の場合、カーボンナノチューブの水蒸気吸着量が小さくなり、水への分散が困難になる。より高い分散性を得るためには、カーボンナノチューブに含まれるAlの含有量とMgの含有量との比（Al/Mg）は、0.5～10であること

が好ましい。

[0031] カーボンナノチューブに含まれる Al と Mg の含有量の和について、Al と Mg の含有量の和が大きくなるほど、水蒸気吸着量は大きくなるが、Al と Mg の含有量の和を上げることは、カーボンナノチューブの純度を下げ、カーボンナノチューブの特徴を阻害する要因となる。本発明においては Al / Mg の比率を適切に制御したならば、Al と Mg の含有量の和が同じでもカーボンナノチューブの水蒸気吸着量をより大きくすることができる。本発明はカーボンナノチューブの水蒸気吸着量を上げることで、カーボンナノチューブの特性を大きく阻害することなく、水への分散性を上げることができる。

[0032] 次に、本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法について説明する。

[0033] 本発明におけるカーボンナノチューブを生成するための原料ガスは、プロパンガス、LPG、LNG、都市ガス、純メタンなどの炭化水素ガス、CO ガスなどが用いられるが、触媒を介して、化学気相成長 (CVD) 反応によりカーボンナノチューブを生成するものであれば特に限定されるものではない。また、原料ガスに水素や不活性ガスを混ぜ、触媒の失活を防ぐなどの方法も取られるが、特に限定されるものではない。

[0034] 本発明におけるカーボンナノチューブを生成するための触媒は、Fe、Co、Ni 及び Mn のうち 1 種以上と Al と Mg とを含むものを用いることができ、これらの金属元素の酸化物等の金属化合物、金属担持物や金属化合物の担持物、又はそれらの物理混合物である。Al や Mg の化合物はカーボンナノチューブの生成中に助触媒的に働く。触媒中の Al と Mg の含有量の和については、1 wt % 以上であれば良いが、望ましくは 3 wt % ~ 40 wt % である。40 wt % よりも多い場合には、助触媒の量が多くなりすぎてしまいカーボンナノチューブの生成効率が悪くなってしまふ。

[0035] Al の含有量と Mg の含有量との比が、 $Al / Mg = 0.1 \sim 15.0$ である触媒を用いることが、本発明のカーボンナノチューブを生成するために好ましい。触媒中に存在する Al 及び Mg が、生成したカーボンナノチューブ

ブにも残存するため、所定の比率でAlとMgとを含有するカーボンナノチューブを得るためには、触媒においてAlの含有量とMgの含有量との比があらかじめ調整されていることが好ましい。

[0036] カーボンナノチューブを生成させる装置としては、流動床、固定床、落下式の反応器、二軸スクリー方式、ロータリーキルンなどが用いられるが、原料ガスを導入することで、触媒を介して、カーボンナノチューブが生成されるものであれば、特に装置の構造及び原理に限定されず選択することができる。また、選択する装置により、バッチ式、連続式、バッチ連続などの方式も取りうるが、これらも特に限定されるものではない。

[0037] カーボンナノチューブを生成させる温度も特に限定されるものではないが、通常は、400℃～800℃の温度でカーボンナノチューブが生成される。使用する原料ガスにより分解性および反応性が異なるため、カーボンナノチューブを生成させる温度は原料ガスの種類に応じた最適温度が存在している。例えば、プロパンガスはメタンガスに比べて反応性が高いため、低い温度でカーボンナノチューブを生成させることができる。カーボンナノチューブを生成させる温度は、メタンガスの場合は550～800℃、より好ましくは、600～750℃である。また、プロパンガスの場合は400～700℃、より好ましくは450～650℃である。カーボンナノチューブを生成させる温度が低温であればカーボンナノチューブの生成速度は遅くなるが、温度が低すぎるとカーボンナノチューブの結晶性が低下し、温度が高すぎるとカーボンナノチューブの生成速度が上がり、さらに触媒の失活が起こる。

[0038] カーボンナノチューブを生成させる触媒供給量は、例えば直径250mmの連続式ロータリーキルンの場合、0.05g/min～10g/minにて連続的に触媒を供給することでカーボンナノチューブが生成される。

[0039] カーボンナノチューブを生成させるガス供給量は、例えば直径250mmの連続式ロータリーキルンの場合、5L/min～40L/minとすればよい。ガスの投入方法については多段で投入してもかまわない。

[0040] 本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法は、カーボンナノチューブの生成速度を触媒 1 g あたり 0.30 g/min 以下で反応させる方法である。カーボンナノチューブの生成速度は、反応温度、原料ガス流量および原料ガスの不活性ガスやその他のガスでの希釈など種々の条件によって制御することができる。同ガス流量条件にて反応温度を低くすると、カーボンナノチューブの生成速度は下がり、反応温度を高くすることにより、カーボンナノチューブの生成速度は速くなる。また、同反応温度条件において原料ガス流量を下げると、カーボンナノチューブの生成速度は遅くなる。

[0041] 本発明者らは、カーボンナノチューブの生成速度を遅くすることで、カーボンナノチューブの成長方向の変更がカーボンナノチューブの繊維軸方向に対して頻繁に起こるようになり、結晶が連続していない易破断箇所であるくびれ部分が多く存在するカーボンナノチューブを得ることができたと考えている。

[0042] 本発明においては、Al と Mg とを含有する触媒を用いたことで、触媒中の Al や Mg の化合物が助触媒的に働き、原料ガスの分解に対するバッファ効果となりカーボンナノチューブの生成速度が遅くなっていることや、触媒中に Al や Mg 等の金属が存在することでカーボンナノチューブの成長に対して直進性が阻害されるため、カーボンナノチューブの成長方向の変更がカーボンナノチューブの繊維軸方向に対して頻繁に起こるようになり、結晶が連続していない易破断箇所であるくびれ部分がより多く存在するカーボンナノチューブを得ることができたと考えている。

[0043] また、本発明においては、カーボンナノチューブの生成速度を遅くしてカーボンナノチューブに易破断箇所を導入することや、カーボンナノチューブが Al や Mg など含有することによって、カーボンナノチューブの水蒸気吸着量が多くなり、水系溶媒とのなじみが良くなって分散が容易になる。さらには、カーボンナノチューブを空気酸化する方法や酸又はアルカリ溶液にてカーボンナノチューブ表面に官能基を与えるなどの方式によって水蒸気吸着量を多くすることも可能である。

- [0044] 本発明のカーボンナノチューブは前記の製造方法によって易破断箇所が多いカーボンナノチューブが得られるため、得られたカーボンナノチューブの触媒を取り除く純化处理をされたAlとMgをほとんど含有しないカーボンナノチューブであっても分散が容易である。純化处理の方法については、2000℃を超える不活性ガス中での高温熱処理、酸溶解、ハロゲンガス熱処理法などの方式を取りうるが、特に限定されるものではない。また、純化处理を行ったカーボンナノチューブについても、カーボンナノチューブを空気酸化する方法や酸又はアルカリ溶液にてカーボンナノチューブ表面に官能基を与えるなどの方式によって水蒸気吸着量を多くすることが可能である。
- [0045] 本発明に係るカーボンナノチューブは、例えば液に添加して絡み合った凝集体をほぐす際に、カーボンナノチューブに存在する易破断箇所がチューブが切れることで、凝集体構造が崩れやすくなり、さらに、分散剤等の液中に共存する物質が崩れた凝集体に接することで分散を促進するため、分散のために過度の機械的エネルギーを与えることなく、容易に分散させることができる。
- [0046] すなわち、本発明に係るカーボンナノチューブは、結晶に大きな歪を与えてカーボンナノチューブが本来持っている特性を低下させるような過度の機械的エネルギーを与えることなく、容易に分散されるため、リチウムイオン二次電池の電気伝導材としても好適である。
- [0047] 本発明に係るカーボンナノチューブは、その特徴を大きく損なうことなく分散できるために、複合材料、半導体素子など様々な分野での適用やキャパシタなどの蓄電デバイスの材料としても好適である。
- [0048] 本発明に係るカーボンナノチューブの水への分散性は、後述する実施例に記載された方法により測定した分散液の動的光散乱粒子径の(d_{50})の比率(超音波分散動的光散乱粒子径(d_{50})/スターラーでの動的光散乱粒子径(d_{50}))が0.50~1、好ましくは0.70~1である。
- [0049] 本発明に係るカーボンナノチューブの分散液を塗膜にした時の膜抵抗は、後述する実施例に記載された方法に従って測定し、 $5.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以

下、好ましくは $4.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。

実施例

[0050] カーボンナノチューブの易破断箇所の存在割合は、カーボンナノチューブを水に添加して周波数38kHz、出力120Wの超音波分散機で1時間分散させてカーボンナノチューブの0.1%分散液を作製し、その分散液を試料台にのせて乾燥させ、透過型顕微鏡（日本電子（株）社製 JEM-1200EXII型）により、2万倍にて撮影した画像の目視観察により算出した。前記画像を100nm四方の区画に区切り、100nm四方の区画にカーボンナノチューブの占める面積が10～80%である区画を300区画選択して、1区画中にくびれ部分が少なくとも1箇所存在する区画が300区画中に存在する割合をカーボンナノチューブの易破断箇所の存在割合とした。

[0051] カーボンナノチューブのチューブ外径の幾何平均径及びチューブ外径の分布の幾何標準偏差は、カーボンナノチューブを水に添加して周波数38kHz、出力120Wの超音波分散機で1時間分散させてカーボンナノチューブの0.1%分散液を作製し、その分散液を試料台にのせて乾燥させ、透過型顕微鏡（日本電子（株）社製 JEM-1200EXII型）により、2万倍で撮影した画像をA像くん（旭化成エンジニアリング（株）社製）で500点の繊維径（チューブ外径（D））を解析し、幾何平均径（ M_D ）と幾何標準偏差（ σ_D ）は、以下の式により求めた。

[0052] [数1]

$$\log M_D = \frac{\sum \log D}{\text{解析数}}$$

[0053] [数2]

$$\log \sigma_D = \sqrt{\frac{\sum (\log D)^2 - \text{解析数}(\log M_D)^2}{\text{解析数} - 1}}$$

- [0054] 示差熱分析には示差熱・熱重量分析装置（セイコーインスツル（株）社製TG/DTA6300）を用いて評価した。試料をアルミナパンに入れ、Air雰囲気にて10°C/minにて温度を変化させ、その時の発熱、吸熱曲線を求めた。もっとも低温で検出した発熱温度を、カーボンナノチューブが分解を始める温度とし、発熱ピーク温度（ T_{DTA} ）と規定した。
- [0055] カーボンナノチューブの結晶性については、X線回折装置（ブルカー・エイエックスエス（株）社製NEW D8 ADVANCE）を用い、カーボンナノチューブの（002）面の結晶子サイズ（ $L_c(002)$ ）を測定した。
- [0056] また、カーボンナノチューブが分解を始める温度は、結晶性が大きく影響するために、示差熱分析による発熱ピーク温度を、X線回折により求めたカーボンナノチューブ（002）面の結晶子サイズで除することで、カーボンナノチューブの結晶性を鑑みたカーボンナノチューブの分解を始める温度の評価基準と規定した。
- [0057] 水蒸気吸着量は、ベルソープ（日本ベル（株）社製BERSORP-aqua3）により水蒸気の単分子層吸着量を測定した。相対圧 $P/P_0=0.3$ のときカーボンナノチューブへの単分子層吸着が完全に終了していると規定し、カーボンナノチューブの水蒸気吸着量とした。
- [0058] カーボンナノチューブ中に含まれるAl及びMgの測定は、走査型蛍光X線分析装置（（株）リガク社製ZSX Primus II）で測定した。
- [0059] カーボンナノチューブの水への分散性は、100ccのポリプロピレンねじ蓋付き瓶に、直径2mmのジルコニアビーズを150g入れ、試料であるカーボンナノチューブを2.5g入れ、溶媒として水を47.5g入れた後、（株）東洋精機社製の試験用分散機（ペイントシェーカー）で、1時間振盪させた後、1mmのメッシュを通してビーズを取り除いた分散液の動的光散乱粒子径の（ d_{50} ）を、動的光散乱式粒度分布測定装置（大塚電子（株）製FPAR1000）を用いて測定し、評価した。測定するための試料を水にて、20倍に希釈し、スターラーで希釈したものと、その希釈分散液

を超音波分散液で10秒間分散させたものの2水準を測定した。それらの比率（超音波分散動的光散乱粒子径（ d_{50} ）／スターラーでの動的光散乱粒子径（ d_{50} ））を水へのなじみやすさと規定した。この数字が、小さいほどスターラーでの希釈が十分でなく、十分な分散がなされていない、且つ水へのなじみが悪い分散液となる。一方、この数値が、1に近いものほど、超音波をかけなくとも、十分水へ馴染んでおり、十分分散した状態を表す。

[0060] 100ccのポリプロピレンねじ蓋付き瓶に、直径2mmのジルコニアビーズを150g入れ、試料であるカーボンナノチューブを2.5g入れ、溶媒として水を47.5g入れた後、（株）東洋精機社製の試験用分散機（ペイントシェーカー）で、1時間振盪させた後、1mmのメッシュを通してビーズを取り除いた分散液の分散度合いの確認には、光学顕微鏡（オリンパス（株）社製BX51MおよびDP73）を用いた。この光学顕微鏡を用い、塗膜シート化されたカーボンナノチューブのシートの表面を観察した。この観察では、分散し難いカーボンナノチューブはダマ状の挙動を示し、その挙動単位が大きな構成なる。一方、良く分散されたカーボンナノチューブは、極めて挙動単位が小さく、濃淡のむらが少ない視野が確認される。

[0061] さらに、100ccのポリプロピレンねじ蓋付き瓶に、直径2mmのジルコニアビーズを150g入れ、試料であるカーボンナノチューブを2.5g入れ、溶媒として水を47.5g入れた後、（株）東洋精機社製の試験用分散機（ペイントシェーカー）で、1時間振盪させた後、1mmのメッシュを通してビーズを取り除いた分散液の分散度合いの確認に、透過型顕微鏡による観察を行った。カーボンナノチューブを透過型顕微鏡で観察することで、微視的なカーボンナノチューブの分散度合いを確認することができる。

[0062] 塗膜抵抗は、以下の方法により測定した。100ccのポリプロピレンねじ蓋付き瓶に、直径2mmのジルコニアビーズを150g入れ、試料であるカーボンナノチューブを2.5g入れ、溶媒として水を47.5g入れた後、（株）東洋精機社製の試験用分散機（ペイントシェーカー）で、1時間振盪させた後、1mmのメッシュを通してビーズを取り除き、東洋紡績（株）

社製のコロナ処理を施した東洋紡エステルフィルムの表面に、テストコーター（RK Print Coat Instruments社製Kプリンティングプルーファ）にてバーコーターNo. 4を用いて塗布し、乾燥させることで、カーボンナノチューブ塗布シートを得た。このシートの表面抵抗を4端子4探針法の塗膜抵抗測定機（三菱化学アナリテック（株）社製MC P-PD51型）で測定した。膜厚測定にはAnritsu Electric Co., Ltd製のELECTRONIC MICROMETERを用いた。これらの表面抵抗と膜厚の積により塗膜抵抗を算出した。

- [0063] 本発明に係るカーボンナノチューブを負極材の導電材として、リチウムイオン二次電池を作成した。
- [0064] 正極活物質として平均粒子径 $15\mu\text{m}$ のニッケルコバルトマンガン酸リチウム（戸田工業（株）社製 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ ）89質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（（株）クレハ社製KF#1320）6質量部と、アセチレンブラック（電気化学工業（株）社製のデンカブラック）5質量部とを混合して正極合剤としたのち、N-メチル-2-ピロリジノンを加えて混練することにより、ペースト状の正極合剤スラリーとした。厚さ $30\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面に正極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥及び圧延操作を行い、塗布部のサイズが、幅 30mm 、長さ 50mm となるように切断されたシート電極とした。このとき単位面積当たりの塗布量は、ニッケル酸リチウムの質量として、 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように設定した。このシート電極の一部は、シートの長手方向に対して垂直に正極合剤が掻き取られ、その露出したアルミニウム箔が塗布部の正極集電体（アルミニウム箔）と一体化して繋がっており、正極リード板としての役割を担っている。
- [0065] 負極活物質として人造黒鉛材94重量部、バインダーとしてスチレンブタジエンゴムを2重量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロースを2重量部、導電材2重量部を混合してペースト状の負極合剤スラリーとした。導電材としては、本発明品、VGCF-H（昭和電工（株）社製）のうちの1種

を用いた。厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔の片面に負極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥及び圧延操作を行い、塗布部のサイズが、幅 32mm 、長さ 52mm となるように切断されたシート電極とした。このとき単位面積当たりの塗布量は、黒鉛材料の質量として、 $6\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように設定した。このシート電極の一部はシートの長手方向に対して垂直に負極合剤が掻き取られ、その露出した銅箔が塗布部の負極集電体（銅箔）と一体化して繋がっており、負極リード板としての役割を担っている。

[0066] 作製した正極及び負極を、正極の塗布部と負極の塗布部とが、ポリプロピレン製のマイクロポラスフィルム（セルガード社製#2400）を介して対向させる状態で積層し、ポリイミドテープで固定した。得られた単層電極体を、アルミラミネートフィルムで包埋させ、電解液を注入し、前述の正・負極リード板がはみ出した状態で、ラミネートフィルムを熱融着することにより、密閉型の単層ラミネート電池を作製した。電解液には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートが体積比で3：7に混合された溶媒にヘキサフルオロリン酸リチウム（ LiPF_6 ）が $1\text{mol}/\text{L}$ の濃度となるように溶解されたものを用いた。

[0067] 充電は 0.25mV で 10mV まで定電流充電（CC充電）を行い、 0.025mA まで電流が減衰したところで充電完了とした。放電は 0.25mA で定電流放電（CC放電）を行い、 1.5V でカットオフした。この充放電を300サイクル繰り返した。

[0068] カーボンナノチューブの生成は、所定の反応装置に触媒と原料ガスを供給して化学気相成長（CVD）反応を行うことによる。

[0069] 触媒中の元素の含有量は、走査型蛍光X線分析装置（（株）リガク社製ZSX Primus II）で測定した。

[0070] カーボンナノチューブ生成速度は、原料ガスを導入し、反応が進行するにつれて発生する水素ガスの発生量をガスサンプリングノズルの反応装置内に入れ、ガスクロマトグラフィーにより、インラインでカーボンナノチューブの純度が85%になるまでの水素ガス発生量を連続的に測定し、触媒投入量

で除した値を平均化した。カーボンナノチューブの純度についてはガスクロマトグラフィーにより、水素ガス発生量とガス流量、触媒投入量から算出した。バッチ方式での反応では、カーボンナノチューブの純度が85%になる反応時間までの水素ガス発生量を測定し、連続方式では反応管の長軸方向へサンプリングノズルを移動させカーボンナノチューブの純度が85%になる位置での水素ガス発生量を測定した。ガス分析に用いたガスクロマトグラフィーはジーエルサイエンス（株）社製のAgilent 490マイクロGCを用いた。

[0071] 実施例1：

容積10Lのバッチロータリーキルンにて、AlとMgをAl/Mgが0.5、含有量の和で25wt%含み、酸化鉄を主成分とする金属酸化物粉末を触媒に用い、総量で5g投入し、原料ガスを純メタンとして、ガス流量2l/min、温度700℃で3hr、CVD反応を行う事で、カーボンナノチューブを得た。

[0072] 実施例2：

容積10Lのバッチロータリーキルンにて、AlとMgをAl/Mgが0.8、含有量の和で15wt%含み、酸化鉄を主成分とする金属酸化物粉末を触媒に用い、総量で5g投入し、原料ガスを純メタンとして、ガス流量2l/min、温度700℃で3hr、CVD反応を行う事で、カーボンナノチューブを得た。

[0073] 実施例3：

容積10Lのバッチロータリーキルンにて、AlとMgをAl/Mgが0.5、含有量の和で25wt%含み、酸化鉄を主成分とする金属酸化物粉末を触媒に用い、総量で5g投入し、原料ガスを純メタンとして、ガス流量0.8l/min、700℃で3hr、CVD反応を行う事で、カーボンナノチューブを得た。

[0074] 実施例4：

容積10Lのバッチロータリーキルンにて、AlとMgをAl/Mgが1

0.7、含有量の和で15wt%含み、酸化鉄を主成分とする金属酸化物粉末を触媒に用い、総量で5g投入し、原料ガスを純メタンとして、ガス流量2l/min、700℃で3hr、CVD反応を行う事で、カーボンナノチューブを得た。

[0075] 実施例5：

直径250mmの連続式ロータリーキルンにて、AlとMgをAl/Mgが0.5、含有量の和で25wt%含み、酸化鉄を主成分とする金属酸化物粉末を触媒に用い、0.2g/minにて連続投入を行い、原料ガスを純メタンとして、ガス流量14l/min、温度700℃で滞留時間3hr、CVD反応を行う事で、カーボンナノチューブを得た。

[0076] 実施例6：

スクリー直径74mmの二軸スクリー型移動床反応機にて、AlとMgをAl/Mgが0.5、含有量の和で25wt%含み、酸化鉄を主成分とする金属酸化物粉末を触媒に用い、0.4g/minで連続投入を行い、原料ガスを13Aとして、ガス流量13l/min、温度700℃で滞留時間3hr、CVD反応を行う事で、カーボンナノチューブを得た。

[0077] 実施例7：

容積10Lのバッチロータリーキルンにて、AlとMgをAl/Mgが0.5、含有量の和で25wt%含み、酸化鉄を主成分とする金属酸化物粉末を触媒に用い、総量で5g投入し、原料ガスをLPGとして、ガス流量、2l/min、温度625℃で3hr、CVD反応を行う事で、カーボンナノチューブを得た。

[0078] 実施例8：

直径250mmの連続式ロータリーキルンにて、AlとMgをAl/Mgが20.0、含有量の和で25wt%含み、酸化鉄を主成分とする金属酸化物粉末を触媒に用い、0.2g/minにて連続投入を行い、原料ガスを純メタンとして、ガス流量13l/min、温度700℃で滞留時間3hr、CVD反応を行う事で、カーボンナノチューブを得た。そのカーボンナノチ

ューブをハロゲンガスにて1000℃熱処理し、純度の高いカーボンナノチューブを得た。

[0079] 実施例9：

直径250mmの連続式ロータリーキルンにて、AlとMgをAl/Mgが20.0、含有量の和で25wt%含み、酸化鉄を主成分とする金属酸化物粉末を触媒に用い、0.2g/minにて連続投入を行い、原料ガスを純メタンとして、ガス流量13l/min、温度700℃で滞留時間3hr、CVD反応を行う事で、カーボンナノチューブを得た。そのカーボンナノチューブをハロゲンガスにて1000℃で熱処理し、その後大気中400℃で酸化処理を行った。

[0080] 実施例10：

容積10Lのバッチロータリーキルンにて、AlとMgをAl/Mgが8.0、含有量の和で5wt%含み、酸化鉄を主成分とする金属酸化物粉末を触媒に用い、総量で3g投入し、原料ガスを純メタンとして、ガス流量2l/min、温度700℃で3hr、CVD反応を行う事で、カーボンナノチューブを得た。

[0081] 比較例1：

容積10Lのバッチロータリーキルンにて、AlとMgをAl/Mgが0.5、含有量の和で25wt%含み、酸化鉄を主成分とする金属酸化物粉末を触媒に用い、総量で5g投入し、原料ガスをLPGとして、ガス流量2l/min、温度700℃で3hr、CVD反応を行う事で、カーボンナノチューブを得た。

[0082] 比較例2：

容積10Lのバッチロータリーキルンにて、AlとMgをAl/Mgが0.5、含有量の和で25wt%含み、酸化鉄を主成分とする金属酸化物粉末を触媒に用い、総量で5g投入し、原料ガスをLPGとして、ガス流量2l/min、温度650℃で3hr、CVD反応を行う事で、カーボンナノチューブを得た。

[0083] 比較例 3 :

宇部興産（株）製のカーボンナノチューブ「AMC」。

[0084] 比較例 4 :

Nanocyl s. a. 製のカーボンナノチューブ「NC7000」

。

[0085] 比較例 5 :

CNano Technology Limited製のカーボンナノチューブ「FloTube9000」。

[0086] 実施例 1～10及び比較例 1～5のカーボンナノチューブ及びカーボンナノチューブの特性を表 1 に示す。

[0087]

[表1]

	反応温度 °C	生成速度 g/min	易破断箇所 存在割合 %	チューブ外径 個数基準 平均径 nm	チューブ外径 幾何標準偏差 (σ_b)	結晶子径 002面 (Lc002) Å	水蒸気 吸着量 mg/g	超音波分散 動的乱散粒子径 (d50) /スターラーでの 動的乱散粒子径 (d50)	CNTに含まれる		示差熱分析 第一発熱 ピーク温度 (T_{DSC}) °C	$(T_{DSC}/Lc(002))$ $\times \sigma_b$	水分散体 塗膜抵抗 $\times 10^{-2} \Omega \cdot cm$
									wt%	Al/Mg 含有量の和			
実施例1	700	0.19	92	16.3	1.47	47	3.69	0.89	1.66	0.5	570	17.9	2.8
実施例2	700	0.19	76	15.9	1.51	42	2.30	0.92	0.59	0.8	585	21.1	3.1
実施例3	700	0.10	94	17.9	1.62	53	3.50	0.81	1.66	0.5	600	18.2	2.2
実施例4	700	0.07	96	13.0	1.28	35	1.17	0.66	0.80	10.7	575	20.8	2.2
実施例5	700	0.14	83	15.4	1.45	45	3.50	0.85	1.66	0.5	580	18.0	3.0
実施例6	700	0.25	64	16.2	1.47	44	3.88	0.87	1.66	0.5	600	20.2	2.4
実施例7	625	0.28	74	10.0	1.30	37	3.20	0.70	1.66	0.5	600	21.4	3.3
実施例8	700	0.14	86	17.1	1.37	46	0.13	0.65	0.002	20.0	730	21.8	3.6
実施例9	700	0.14	84	17.8	1.37	45	0.75	0.86	0.002	20.0	725	21.9	2.3
実施例10	700	0.20	78	16.4	1.36	46	0.50	0.80	0.40	8.0	545	16.1	4.4
比較例1	700	0.42	51	15.8	1.50	40	2.40	0.88	1.66	0.5	615	22.8	7.6
比較例2	650	0.34	54	11.4	1.38	38	2.50	0.75	1.66	0.5	615	22.6	6.1
比較例3	-	-	51	10.5	1.23	26	0.47	0.41	0.28	0.01	525	24.6	2.9
比較例4	-	-	23	11.4	1.29	28	4.73	0.69	4.12	1373.3	570	26.7	-
比較例5	-	-	19	12.5	1.35	32	0.87	0.70	0.79	16.4	635	27.1	-

- [0088] 代表例として、実施例1、4と比較例3、4のカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡の写真を図2～5に示す。図6及び7には、カーボンナノチューブの生成速度と易破断箇所の割合及び塗膜抵抗の関係を示す。
- [0089] 実施例のカーボンナノチューブは、比較例のものとは比べて、カーボンナノチューブのウォールの部分で、結晶が不連続になっており、カーボンナノチューブの生成速度が遅くなるほどその結晶不連続部分の割合が大きくなり、それと相関して、塗膜抵抗が良好な結果になっている。
- [0090] 比較例1及び比較例2では、反応性の高いプロパンを主成分とするLPGを原料ガスとしてカーボンナノチューブを生成させたために、カーボンナノチューブの生成速度が速くなった。そのため、カーボンナノチューブの易破断箇所の存在割合が低くなって分散液の分散性が悪化し、塗膜抵抗が高くなった。反応性の高いガスを用いる場合であっても、実施例7のように反応温度を低温にすること、ガス流量を少なくすることや、ガスの希釈によって、カーボンナノチューブの生成速度を遅くすることで、カーボンナノチューブの易破断箇所の存在割合を高めることは可能である。
- [0091] 図8に、カーボンナノチューブの易破断箇所の存在割合と示差熱分析の発熱ピーク温度とX線回折でのカーボンナノチューブ(002)面の結晶子サイズとの比と繊維径分布の幾何標準偏差の積との関係を示す。これらは、良い相関を示し、示差熱分析の発熱ピーク温度とX線回折でのカーボンナノチューブ(002)面の結晶子サイズとの比と繊維径分布の幾何標準偏差の積が小さいほどカーボンナノチューブとしては、分散し易く、分散液を塗膜にした時の塗膜抵抗も低くなる。
- [0092] 図9に、チューブ外径が10～13nmのカーボンナノチューブの水蒸気吸着量と超音波分散動的光散乱粒子径(d50)/スターラーでの動的光散乱粒子径(d50)の関係を示す。カーボンナノチューブの水蒸気吸着量が小さい時、超音波分散動的光散乱粒子径(d50)/スターラーでの動的光散乱粒子径(d50)が小さくなる、すなわち、相対的に、溶媒である水への分散が十分でなく、水へのなじみも悪い結果となる。比較例2については

、水へのなじみは良いが、易破断面の存在割合が少ないため分散性は悪い。

[0093] 図10に実施例1と比較例3のカーボンナノチューブ塗布膜の光学顕微鏡写真を示す。比較例3の写真は、構成単位が大きく、分散むらがあることが確認できる。表1からは、比較例3の抵抗が低い事が確認出来るが、これは、カーボンナノチューブの繊維径が細いためであり、実際に塗膜を見ると、分散は十分でない。

[0094] 図11に実施例4と比較例3の透過型顕微鏡の写真を示す。ともにカーボンナノチューブの繊維径が細いものであるが、実施例4の方が、カーボンナノチューブの繊維長が短く、より分散している。これは、カーボンナノチューブの易破断個所の割合に大きく起因する。カーボンナノチューブの繊維径が同等で、易破断個所の存在割合が小さな比較例4と比較例5では、塗膜にすることも出来なかった。

[0095] 図12に実施例1のカーボンナノチューブの水系分散液をリチウムイオン二次電池の負極側に導電材として使用した場合のサイクル特性を示す。比較用に導電材がない場合及びカーボンナノファイバー（昭和電工（株）社製、VGC F-H、繊維径130nm）を導電材として用いた場合の結果を示す。本発明のカーボンナノチューブのサイクル特性は極めて良い値を示す。これは、カーボンナノチューブが分散のために過度なエネルギーを与える必要がないために結晶に歪を与えることなく、十分に分散された結果である。また、カーボンナノファイバーに対して、繊維径が十分に小さい事もサイクル特性の向上につながっており、本発明のカーボンナノチューブはリチウムイオン二次電池の導電材としても好適である。

産業上の利用可能性

[0096] 本発明に係るカーボンナノチューブは、カーボンナノチューブのウォールにくびれ部分を有するために切断が容易であり、径が細いカーボンナノチューブでありながら過度の機械的エネルギーを与えることなく容易に分散できるため、複合材料、半導体素子など様々な分野での適用や蓄電デバイスの材料としても好適である。

符号の説明

- [0097] 1 : 平行部分
2 : 平行部分のチューブ外径
3 : くびれ部分
4 : くびれ部分のチューブ外径

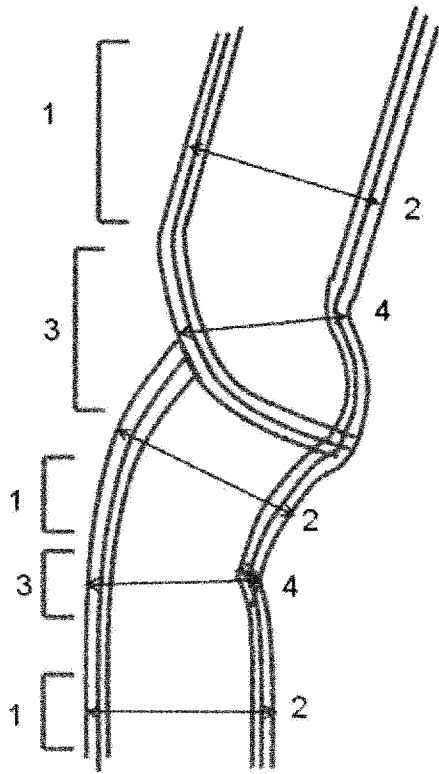
請求の範囲

- [請求項1] カーボンナノチューブのウォールに平行部分と平行部分のチューブ外径に対して90%以下のチューブ外径であるくびれ部分とを有するカーボンナノチューブであって、該カーボンナノチューブの0.1%分散液を作製し、その分散液を試料台にのせて乾燥させ、透過型電子顕微鏡で2万倍にて撮影した画像を100nm四方の区画に区切り、100nm四方の区画にカーボンナノチューブの占める面積が10%~80%である区画を300区画選択した際に、1区画中にくびれ部分が少なくとも1箇所存在する区画が300区画中に60%以上存在することを特徴とするカーボンナノチューブ。
- [請求項2] 前記カーボンナノチューブのチューブ外径(D)の幾何平均径(M_D)が、5nm~30nmである請求項1に記載のカーボンナノチューブ。
- [請求項3] 前記カーボンナノチューブのチューブ外径の分布の幾何標準偏差(σ_D)が1.25~1.70である請求項1又は2に記載のカーボンナノチューブ。
- [請求項4] 示差熱分析の発熱ピーク温度(T_{DTA})とX線回折でのカーボンナノチューブ(002)面の結晶子サイズ($L_c(002)$)との比とチューブ外径の分布の幾何標準偏差(σ_D)の積($(T_{DTA}/L_c(002)) \times \sigma_D$)が22以下である請求項1~3のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ。
- [請求項5] 水蒸気吸着量が0.6mg/g以上である請求項1~4のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ。
- [請求項6] 前記カーボンナノチューブに含まれるAl及びMgの含有量の和が0.5wt%~2.0wt%であり、Alの含有量とMgの含有量との比が、 $Al/Mg=0.1\sim15.0$ である請求項1~5のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブ。
- [請求項7] 原料ガスとして炭化水素ガスを用いた化学気相成長反応によりカー

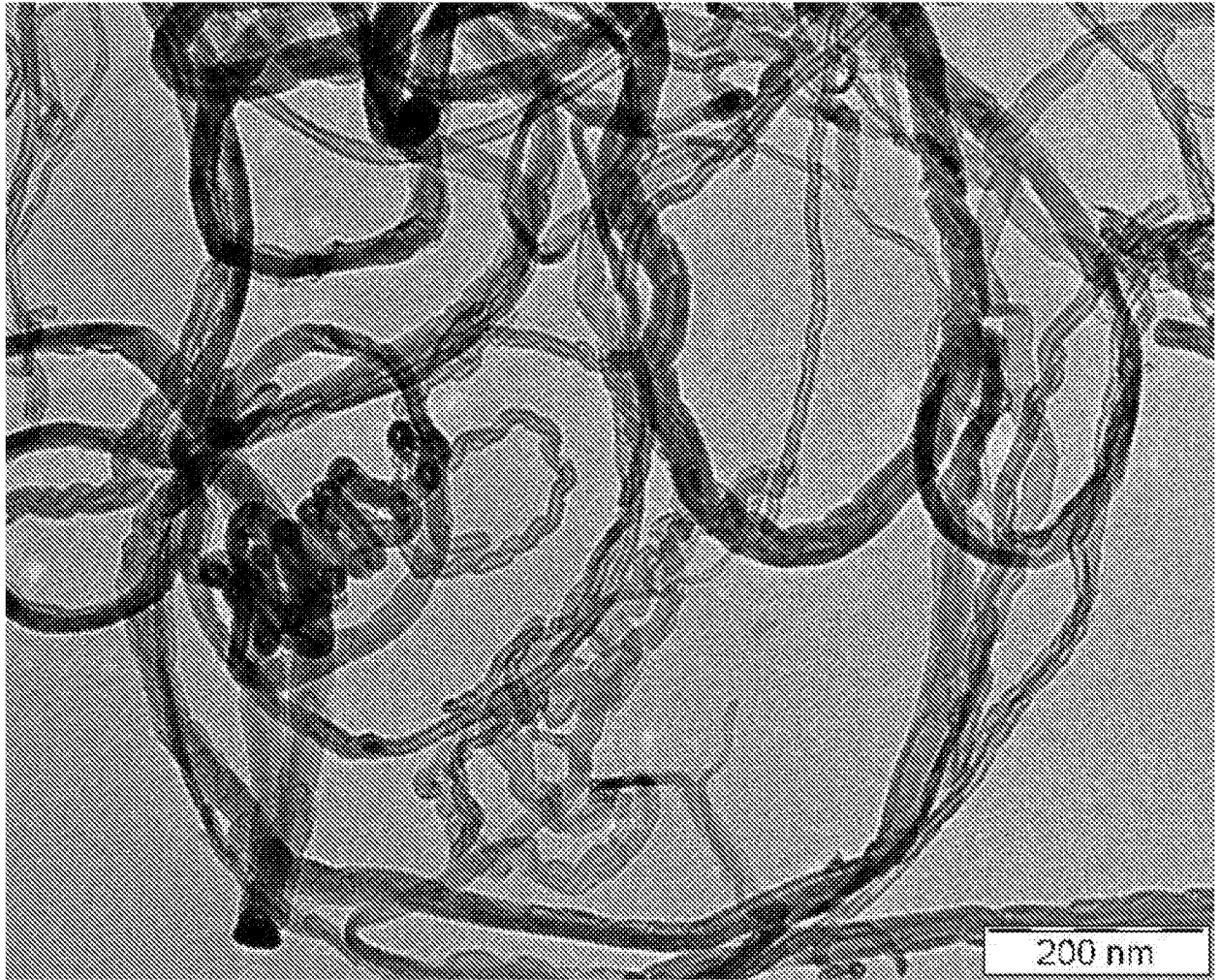
ボンナノチューブを生成するものであって、Fe、Co、Ni及びMnのうち1種以上とAlとMgとを含む触媒を用いて、カーボンナノチューブの生成速度を触媒1gあたり0.30g/min以下としてカーボンナノチューブを生成させる請求項1～6のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

[請求項8] 請求項1～6のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブを用いたリチウムイオン二次電池。

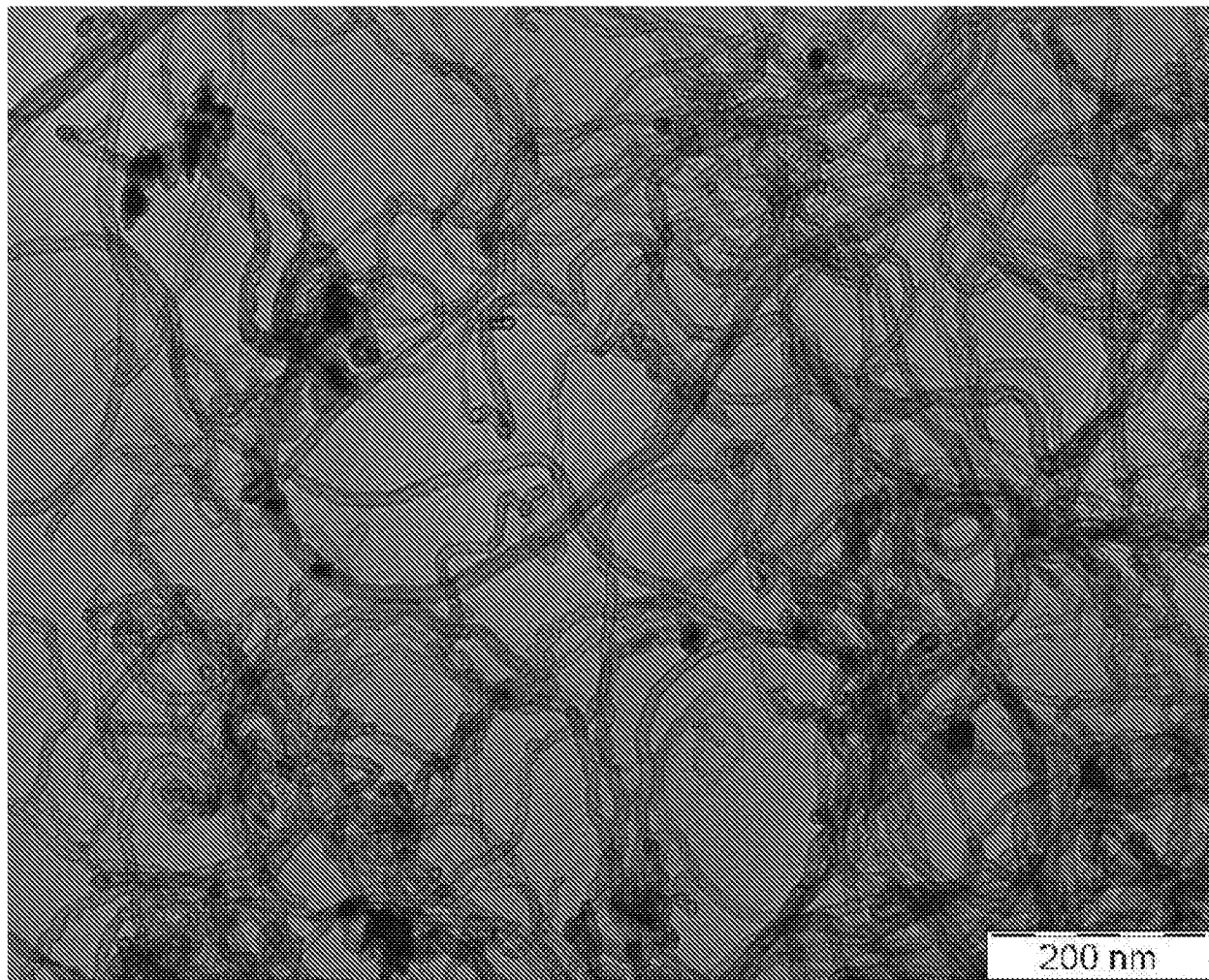
[図1]



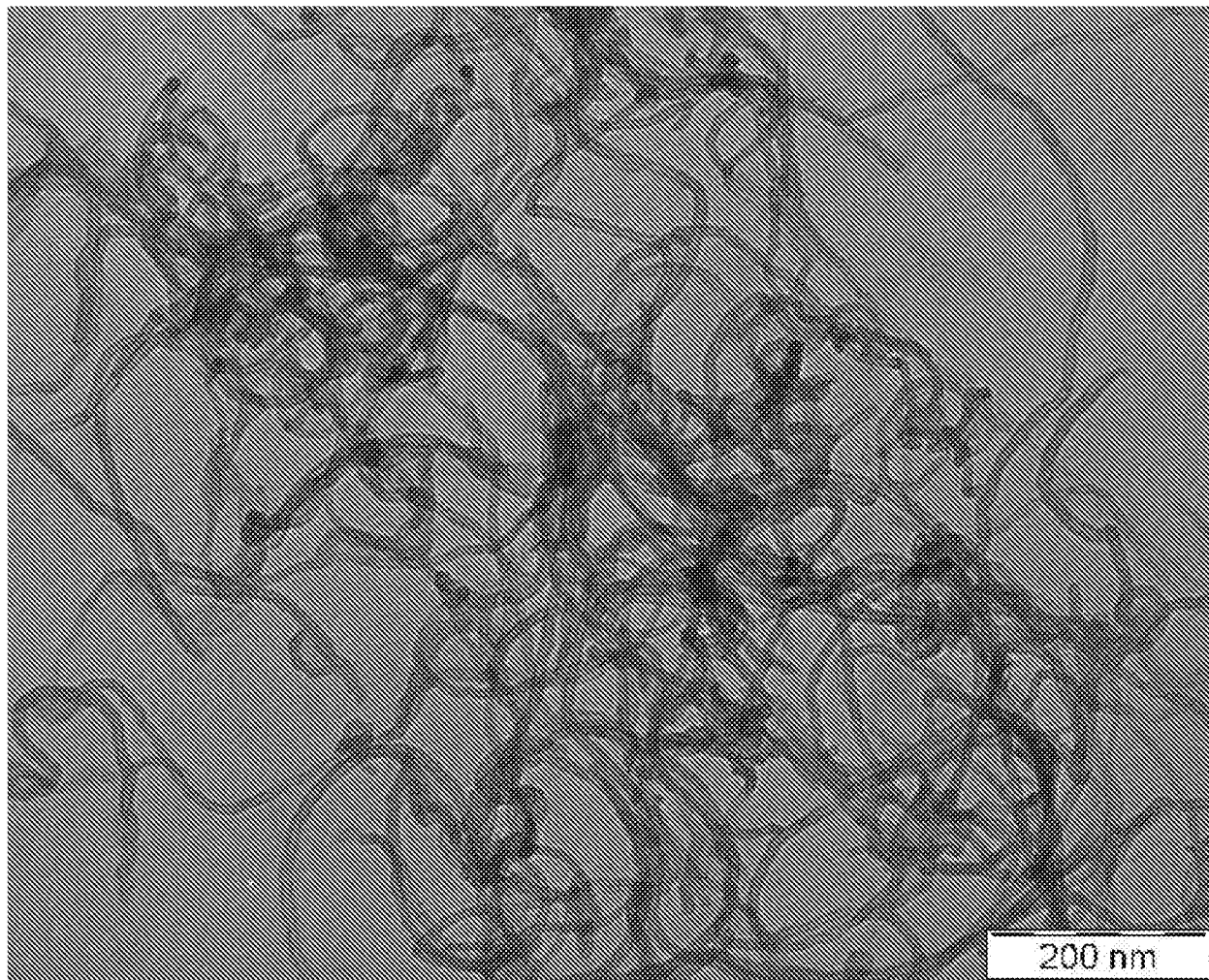
[図2]



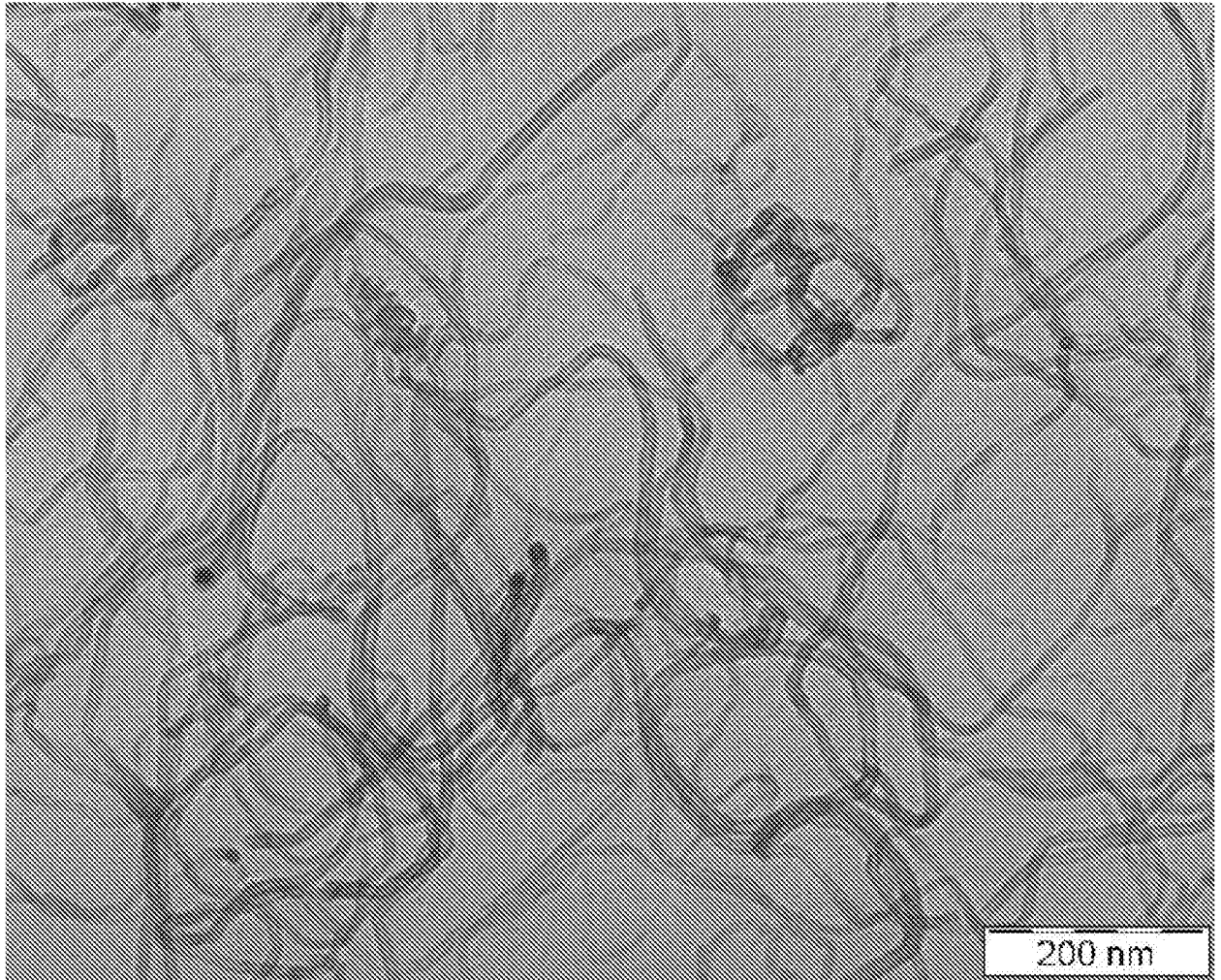
[図3]



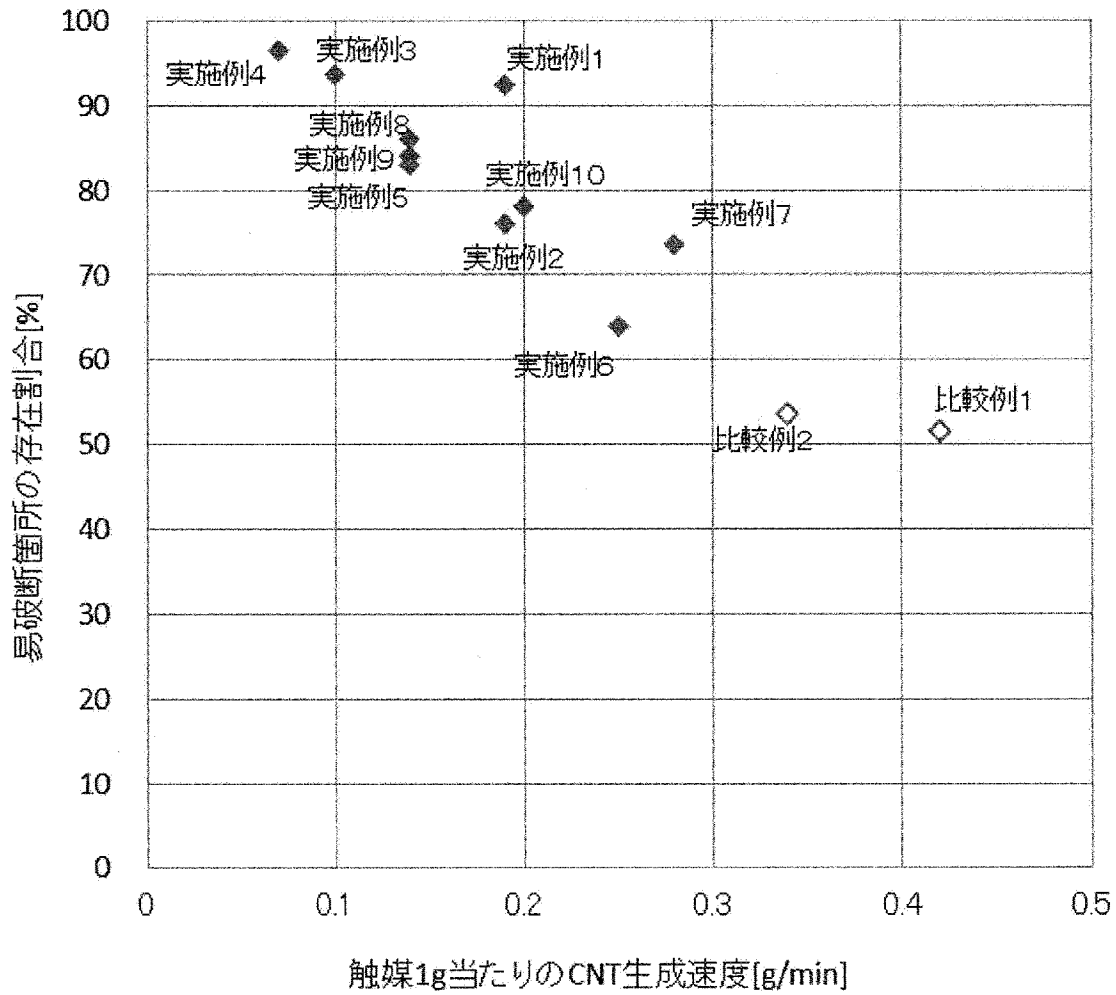
[図4]



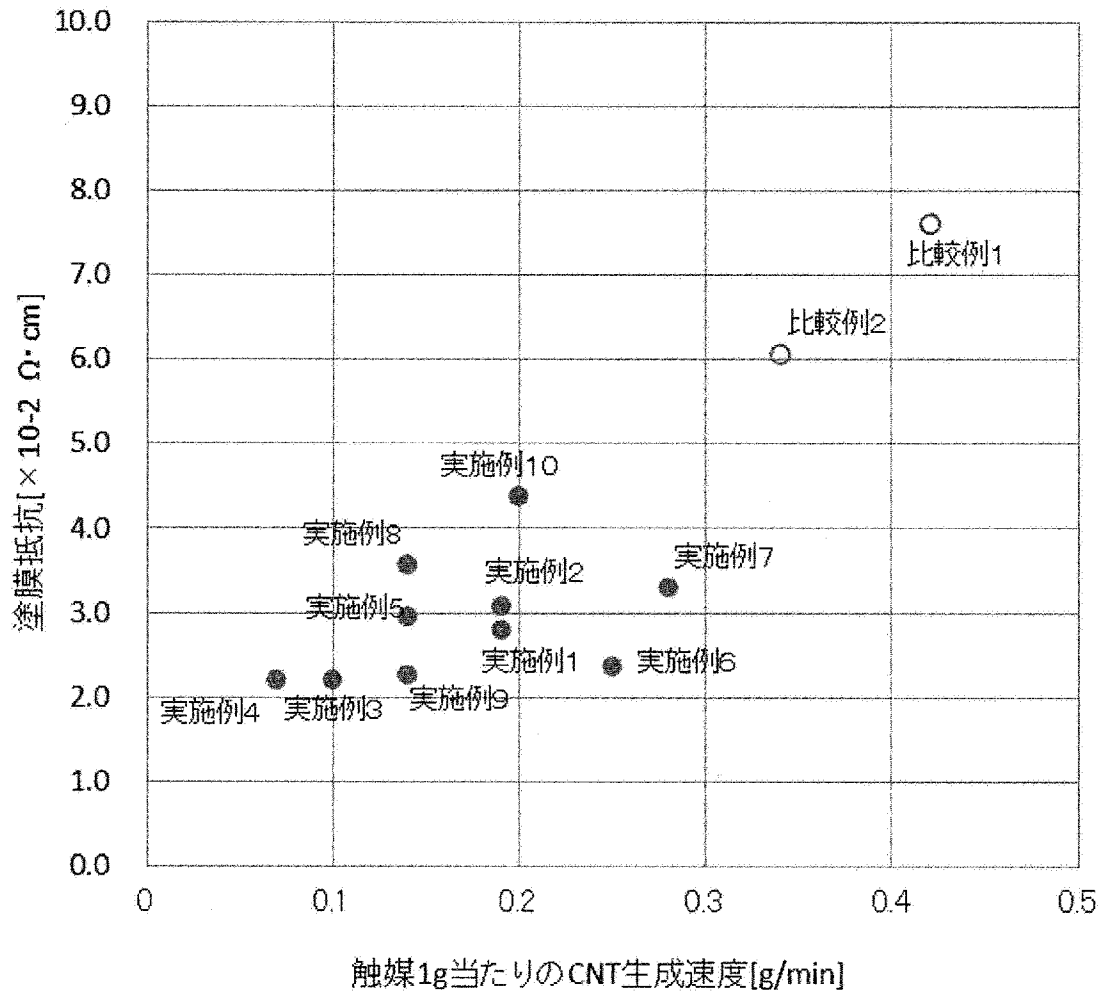
[図5]



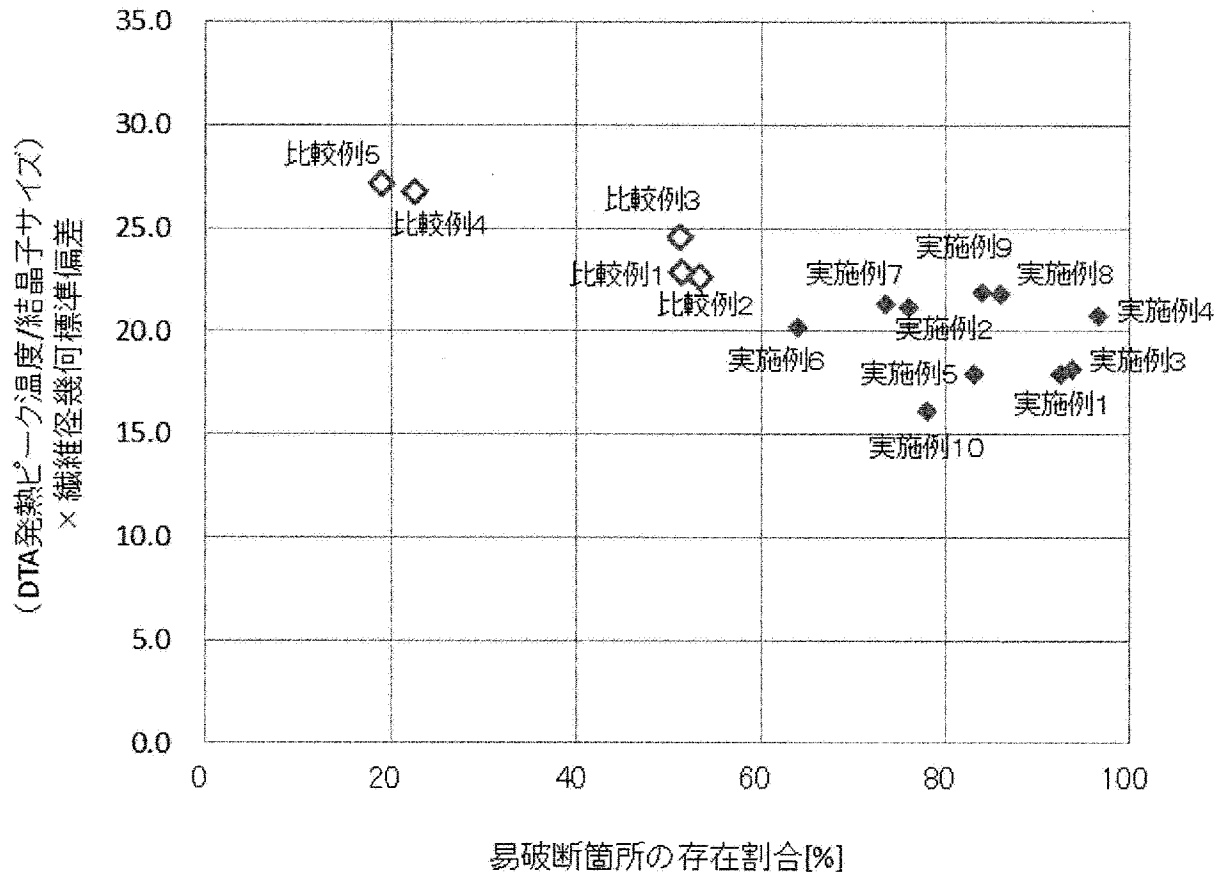
[図6]



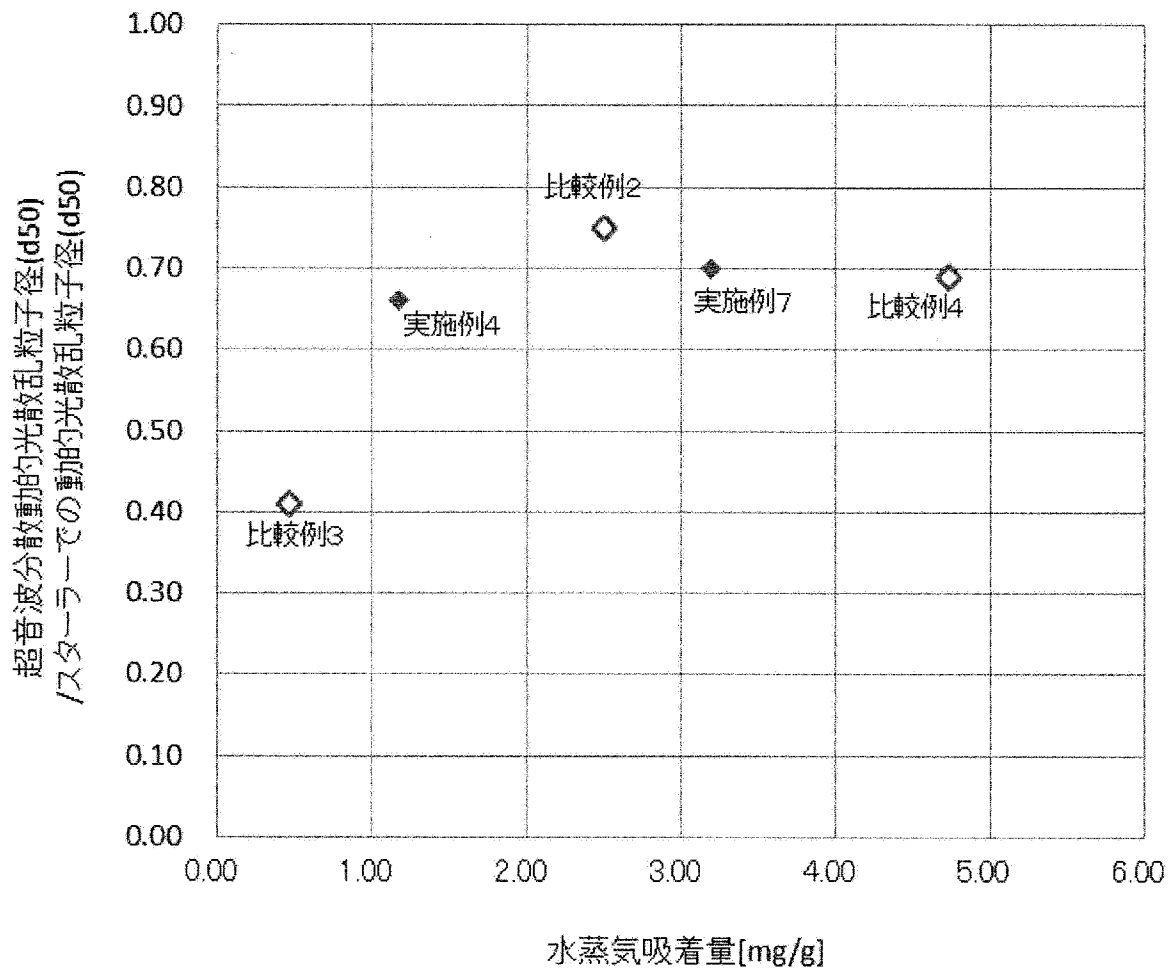
[図7]



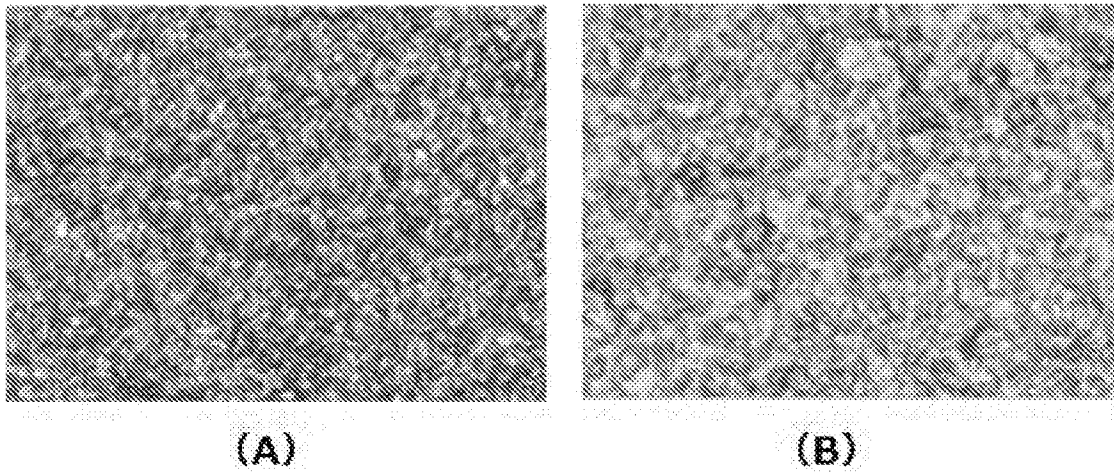
[図8]



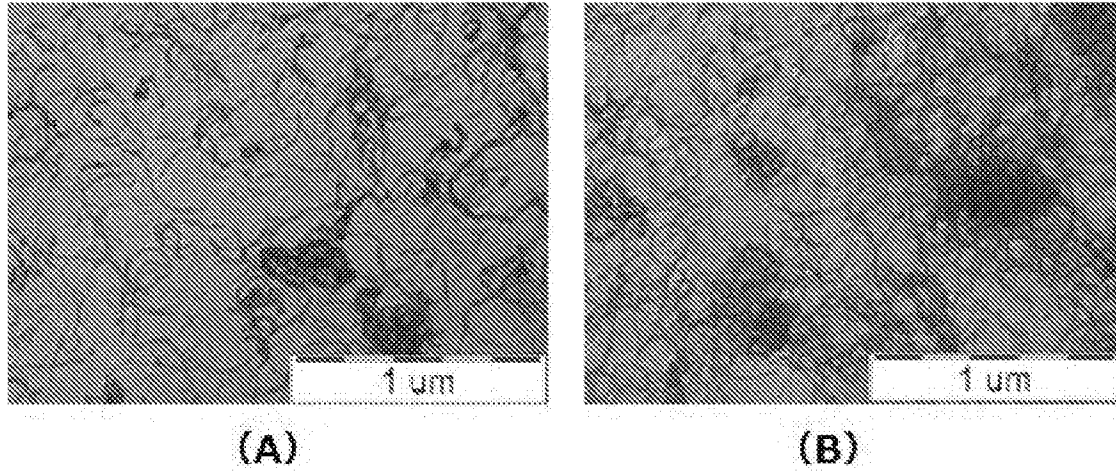
[図9]



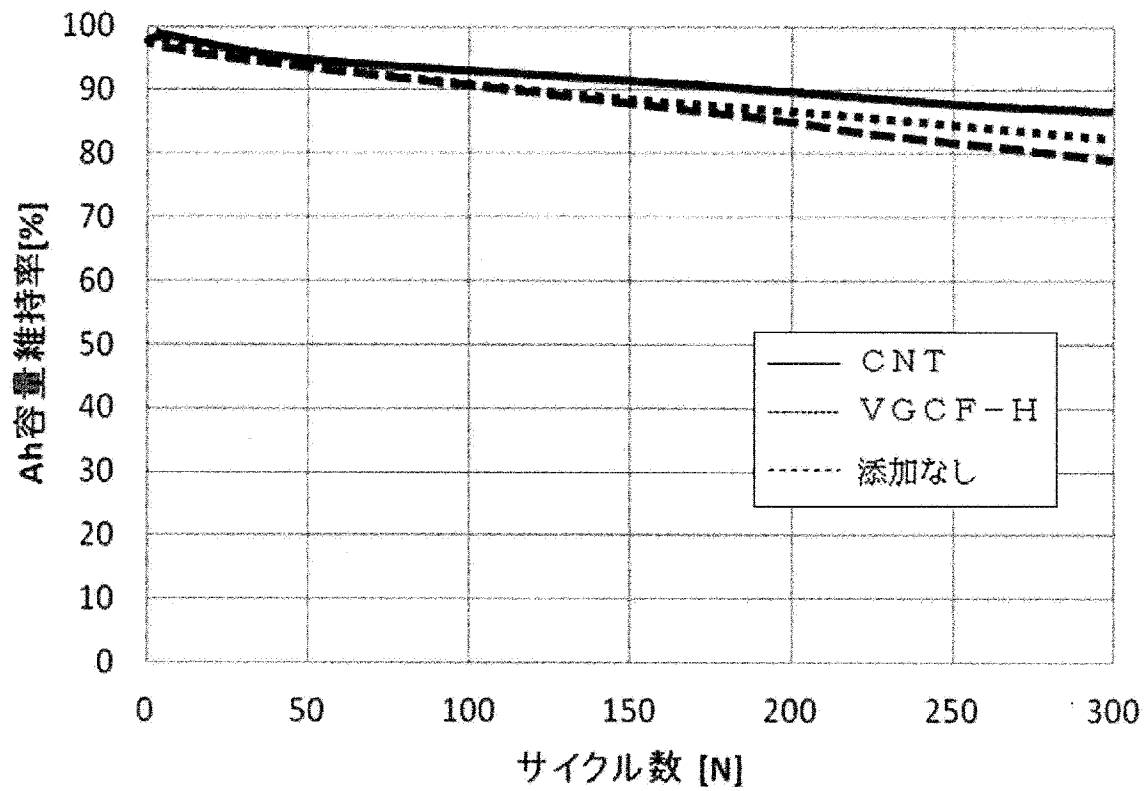
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/081853

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B31/02(2006.01)i, B01J23/745(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B31/02, B01J23/745, H01M4/62

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-188337 A (Kumho Petrochemical Co., Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), paragraphs [0050], [0056], [0058], [0063], [0075] & US 2010/0207053 A1 paragraphs [0055], [0061]; tables 1, 2, 4 & EP 2223743 A1	1-8 8

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 13 January 2016 (13.01.16)	Date of mailing of the international search report 26 January 2016 (26.01.16)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/081853

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-519515 A (Bayer Intellectual Property GmbH), 30 May 2013 (30.05.2013), paragraphs [0104], [0105], [0116], [0117], [0121], [0132] & US 2013/0039839 A1 paragraphs [0099], [0100], [0111] to [0114], [0128], [0129]; table 1 & WO 2011/101300 A2 & EP 2536502 A2	1-7 8
Y	JP 2014-203804 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 27 October 2014 (27.10.2014), claims 1, 9 (Family: none)	8
X Y	JP 2006-169072 A (Toyota Motor Corp.), 29 June 2006 (29.06.2006), claim 1; paragraph [0090]; fig. 1 & WO 2006/064970 A1	1-5 8
X Y	JP 2009-155127 A (Sonac Inc.), 16 July 2009 (16.07.2009), paragraphs [0010], [0011]; fig. 4 (Family: none)	1-5 8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C01B31/02(2006.01)i, B01J23/745(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C01B31/02, B01J23/745, H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）
 JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2010-188337 A (錦湖石油化学 株式會▲社▼) 2010.09.02, [0050], [0056], [0058], [0063], [0075] & US 2010/0207053 A1, [0055], [0061], TABLE 1, 2, 4 & EP 2223743 A1	1-8 8

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 13.01.2016	国際調査報告の発送日 26.01.2016
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 西山 義之 電話番号 03-3581-1101 内線 3416
	4G 3129

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2013-519515 A (バイエル・インテレクチュアル・プロパティ・ゲゼルシャ フト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツング) 2013.05.30, [0104], [010 5], [0116], [0117], [0121], [0132] & US 2013/0039839 A1, [0099], [0100], [0111]-[0114], [0128], [0129], TABLE 1 & WO 2011/101300 A2 & EP 2536502 A2	1-7 8
Y	JP 2014-203804 A (日本ゼオン株式会社) 2014.10.27, 請求項1, 9 (ファ ミリーなし)	8
X Y	JP 2006-169072 A (トヨタ自動車株式会社) 2006.06.29, 請求項1, [009 0], 図1 & WO 2006/064970 A1	1-5 8
X Y	JP 2009-155127 A (ソナック株式会社) 2009.07.16, [0010], [0011], 図4 (ファミリーなし)	1-5 8