

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 933 555**

51 Int. Cl.:

**C01B 32/174** (2007.01)

**B01J 23/889** (2006.01)

**H01M 4/62** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2019 PCT/JP2019/023816**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.01.2020 WO20004095**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2019 E 19824975 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2022 EP 3816103**

54 Título: **Dispersión de nanotubos de carbono y uso asociado**

30 Prioridad:

**28.06.2018 JP 2018122748**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**10.02.2023**

73 Titular/es:

**TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD. (50.0%)  
2-1, Kyobashi 2-chome Chuo-ku  
Tokyo 104-8377, JP y  
TOYOCOLOR CO., LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MORITA YU y  
MASUOKA TOMOAKI**

74 Agente/Representante:

**MILTENYI, Peter**

ES 2 933 555 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Dispersión de nanotubos de carbono y uso asociado

**Campo técnico**

La presente invención se refiere a una dispersión de nanotubo de carbono. Más específicamente, la presente invención se refiere a una composición de resina que contiene la dispersión de nanotubo de carbono y una resina,  
5 una suspensión de material compuesto que contiene la dispersión de nanotubo de carbono, la resina, y un material activo, y una membrana de electrodo recubierta con la suspensión de material compuesto.

**Descripción de la técnica relacionada**

10 En los años recientes, las baterías de iones de litio han estado atrayendo la atención con la difusión de los teléfonos móviles y los ordenadores personales portátiles o similares. Una batería de iones de litio generalmente incluye un electrodo negativo hecho de un material a base de carbono, un electrodo positivo que contiene un material activo en el que se ocluyen y liberan de forma reversible iones de litio y un electrolito no acuoso en el que se sumergen, y el electrodo positivo se fabrica aplicando una pasta de electrodos que consiste en un material activo y un material  
15 conductor, y un aglutinante sobre una placa colectora de corriente.

En el electrodo positivo, la conductividad eléctrica del material activo se mejora mediante la incorporación de un material conductor, pero, cuando la dispersión del material conductor con respecto al material activo es insuficiente, la mejora de la conductividad eléctrica es insuficiente. Por consiguiente, se ha propuesto una suspensión para  
20 formar un electrodo de una batería de iones de litio, que contiene un material activo de electrodo, un material conductor, un aglutinante y un disolvente polar, y que tiene un tamaño promedio de partícula de 500 nm o menos cuando el material conductor está disperso (véase la literatura de patentes 1).

Como material conductor, se utiliza negro de carbono, negro Ketjen, fullerenos, grafeno, materiales finos de carbono y similares. En particular, los nanotubos de carbono, que son un tipo de fibras finas de carbono, son carbonos  
25 tubulares con un diámetro de 1  $\mu\text{m}$  o menos, y se ha estudiado su uso como materiales conductores para baterías de iones de litio debido a su alta conductividad eléctrica en función de su estructura única (véase la literatura de patentes 2, la literatura de patentes 3 y la literatura de patentes 4). Entre ellos, los nanotubos de carbono de pared múltiple que tienen un diámetro exterior de 10 nm a varias decenas de nm son relativamente económicos y, por lo tanto, se espera que se pongan en uso práctico.  
30

Cuando se utilizan nanotubos de carbono que tienen un diámetro exterior promedio pequeño, se puede formar una red conductora eficientemente con una pequeña cantidad de nanotubos de carbono y, por lo tanto, es posible reducir la cantidad de material conductor contenido en un electrodo positivo y un electrodo negativo para una batería de  
35 iones de litio. Sin embargo, dado que los nanotubos de carbono que tienen un diámetro exterior promedio pequeño tienen una fuerte cohesiva resistente, lo que dificulta su dispersión, todavía no ha sido posible obtener una dispersión de nanotubo de carbono que tenga suficiente dispersabilidad.

Por consiguiente, se han realizado varios intentos para mejorar la dispersabilidad de los nanotubos de carbono con respecto a un medio de dispersión. Por ejemplo, se ha propuesto un método para dispersar nanotubos de carbono en acetona mientras se irradian los nanotubos de carbono con ondas ultrasónicas (véase la literatura de patentes 5). Sin embargo, existe el problema de que, aunque los nanotubos de carbono se pueden dispersar mientras se irradian con ondas ultrasónicas, cuando se completa la irradiación, los nanotubos de carbono comienzan a agregarse, y los nanotubos de carbono se agregan aún más cuando aumenta la concentración de nanotubos de carbono.  
45

Además, se ha propuesto un método para dispersar y estabilizar nanotubos de carbono usando varios dispersantes. Por ejemplo, se ha propuesto la dispersión en agua y N-metil-2-pirrolidona (en adelante, NMP) utilizando un dispersante a base de polímeros como el polímero polivinilpirrolidona soluble en agua (en adelante, PVP) (véase la literatura de patentes 2, la literatura de patentes 3 y la literatura de patentes 6). Sin embargo, en la literatura 2 citada, cuando se evaluó un electrodo producido con nanotubos de carbono con un diámetro exterior de 10 a 15 nm, se observó un problema de alta resistencia del electrodo. Asimismo, en la literatura 3 citada, se ha propuesto una dispersión formada por nanotubos de carbono en la que se ha demostrado que una capacidad de absorción de aceite de ftalato de dibutilo (en adelante, DBP) es pequeña, pero existe un problema por el que es difícil obtener una alta conductividad eléctrica, aunque se ha mejorado la dispersabilidad. En la literatura 6 citada, se ha realizado un examen de la dispersión utilizando NTC de pared simple que tienen un diámetro exterior pequeño, pero era difícil dispersar los nanotubos de carbono en un disolvente a una alta concentración. Asimismo, en la literatura 7 citada, se han estudiado nanotubos de carbono en los que apareció un pico de  $2\theta$  a  $24^\circ \pm 2^\circ$  cuando se realizó un análisis de difracción de polvo de rayos X, y se estudió un valor promedio del ancho del pico de  $6,27^\circ$ , pero estos nanotubos de carbono son una composición mixta de un nanotubo de carbono de pared simple y un nanotubo de carbono de pared doble, por lo que fue necesario realizar un tratamiento de dispersión mediante un homogeneizador de ultrasonidos.  
60 Por consiguiente, la obtención de una dispersión de nanotubo de carbono en la que los nanotubos de carbono que tienen un diámetro exterior pequeño se han dispersado en un medio de dispersión a una alta concentración y de

manera uniforme ha sido un tema importante para ampliar las aplicaciones de uso.

**Lista de referencias**

5 Literatura de patentes

Literatura de patentes 1: Patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2006-309958

Literatura de patentes 2: Patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2011-70908

Literatura de patentes 3: Patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2014-19619

10 Literatura de patentes 4: Patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2008-285368

Literatura de patentes 5: Patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2000-86219

Literatura de patentes 6: Patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2005-162877

Literatura de patentes 7: Patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2008-230947

15 **Sumario**

**Problema técnico**

20 Un objeto a lograr por la presente invención es resolver los problemas convencionales mencionados anteriormente y proporcionar una dispersión de nanotubo de carbono formada por nanotubos de carbono que tienen un diámetro exterior promedio pequeño.

25 Otro objetivo a alcanzar por la presente invención es proporcionar una dispersión de nanotubo de carbono y una composición de resina de nanotubo de carbono, que se utiliza para obtener una membrana de electrodo que tiene una alta conductividad eléctrica.

**Solución al problema**

30 Los inventores de la presente invención han estudiado diligentemente para lograr los objetivos mencionados anteriormente. Los inventores de la presente invención han descubierto que es posible producir una dispersión de nanotubo de carbono que tiene una excelente conductividad eléctrica utilizando nanotubos de carbono en los que el diámetro exterior promedio es superior a 3 nm e inferior a 10 nm, aparece un pico en un ángulo de difracción  $2\theta = 25^\circ \pm 2^\circ$  en la difracción de polvo de rayos X, y la mitad del valor del ancho del pico es de  $3^\circ$  a  $6^\circ$ . Los inventores de la presente invención han completado la presente invención basándose en dicho descubrimiento.

35 Es decir, una realización de la presente invención se refiere a una dispersión de nanotubo de carbono que incluye: un nanotubo de carbono; un disolvente; y un dispersante, en el que el nanotubo de carbono cumple lo siguiente (1), (2) y (3):

40 (1) un diámetro exterior promedio es superior a 3 nm e inferior a 10 nm,

(2) aparece un pico en un ángulo de difracción  $2\theta = 25^\circ \pm 2^\circ$  en el análisis de difracción de polvo de rayos X y un ancho de medio valor del pico es de  $3^\circ$  a  $6^\circ$ , y

45 (3) una relación G/D es de 0,5 a 4,5, en donde G representa una intensidad pico máxima en un intervalo de 1560 a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , y D representa una intensidad pico máxima en un intervalo de 1310 a  $1350\text{ cm}^{-1}$  en un espectro Raman.

Además, otra realización de la presente invención se refiere a una composición de resina de nanotubos de carbono que incluye la dispersión de nanotubo de carbono y un aglutinante.

50 Además, otra realización más de la presente invención se refiere a una suspensión de material compuesto que incluye la composición de resina de nanotubos de carbono y un material activo.

Además, otra realización más de la presente invención se refiere a una membrana de electrodo que está recubierta con la suspensión de material compuesto.

55

**Efectos de la invención**

60 Mediante el uso de la dispersión de nanotubo de carbono de la realización de la presente invención, es posible producir una composición de resina, una suspensión de material compuesto y una membrana de electrodo que tiene una excelente conductividad eléctrica. Por consiguiente, es posible utilizar la dispersión de nanotubo de carbono de la realización de la presente invención en varios campos de aplicación de uso en los que se requiere una alta conductividad eléctrica.

**Breve descripción de los dibujos**

65

La Fig. 1 es un gráfico que muestra una relación entre un diámetro exterior y el número de nanotubos de carbono

usados en el Ejemplo 1 cuando se observaron 300 nanotubos de carbono arbitrarios usando un microscopio electrónico de transmisión.

5 La Fig. 2 es un gráfico que muestra una relación entre un diámetro exterior y el número de nanotubos de carbono usados en el Ejemplo 2 cuando se observaron 300 nanotubos de carbono arbitrarios usando un microscopio electrónico de transmisión.

10 La Fig. 3 es un gráfico que muestra una relación entre un diámetro exterior y el número de nanotubos de carbono usados en el Ejemplo 3 cuando se observaron 300 nanotubos de carbono arbitrarios usando un microscopio electrónico de transmisión.

15 La Fig. 4 es un gráfico que muestra una relación entre un diámetro exterior y el número de nanotubos de carbono usados en el Ejemplo 4 cuando se observaron 300 nanotubos de carbono arbitrarios usando un microscopio electrónico de transmisión.

La Fig. 5 es un gráfico que muestra una relación entre un diámetro exterior y el número de nanotubos de carbono usados en el Ejemplo 5 cuando se observaron 300 nanotubos de carbono arbitrarios usando un microscopio electrónico de transmisión.

20 La Fig. 6 es un gráfico que muestra una relación entre un diámetro exterior y el número de nanotubos de carbono usados en el Ejemplo 6 cuando se observaron 300 nanotubos de carbono arbitrarios usando un microscopio electrónico de transmisión.

25 La figura 7 es un gráfico que muestra una relación entre un diámetro exterior y el número de nanotubos de carbono usados en el ejemplo comparativo 1 cuando se observaron 300 nanotubos de carbono arbitrarios usando un microscopio electrónico de transmisión.

30 La figura 8 es un gráfico que muestra una relación entre un diámetro exterior y el número de nanotubos de carbono usados en el ejemplo comparativo 2 cuando se observaron 300 nanotubos de carbono arbitrarios usando un microscopio electrónico de transmisión.

35 La figura 9 es un gráfico que muestra una relación entre un diámetro exterior y el número de nanotubos de carbono usados en el ejemplo comparativo 3 cuando se observaron 300 nanotubos de carbono arbitrarios usando un microscopio electrónico de transmisión.

La figura 10 es un gráfico que muestra una relación entre un diámetro exterior y el número de nanotubos de carbono usados en el ejemplo comparativo 4 cuando se observaron 300 nanotubos de carbono arbitrarios usando un microscopio electrónico de transmisión.

#### 40 Descripción de las realizaciones

En lo sucesivo, se describirá en detalle una dispersión de nanotubo de carbono, una composición de resina, una suspensión de material compuesto y una membrana de electrodo recubierta con la suspensión de material compuesto de la presente realización.

45 Las realizaciones de la presente invención son las siguientes.

[1] Una dispersión de nanotubo de carbono que incluye: un nanotubo de carbono; un disolvente; y un dispersante, en el que el nanotubo de carbono cumple lo siguiente (1), (2) y (3):

50 (1) un diámetro exterior promedio es superior a 3 nm e inferior a 10 nm,  
 (2) aparece un pico en un ángulo de difracción  $2\theta = 25^\circ \pm 2^\circ$  en el análisis de difracción de polvo de rayos X y un ancho de medio valor del pico es de  $3^\circ$  a  $6^\circ$ , y  
 (3) una relación G/D es de 0,5 a 4,5, en donde G representa una intensidad pico máxima en un intervalo de 1560 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ , y D representa una intensidad pico máxima en un intervalo de 1310 a 1350  $\text{cm}^{-1}$  en un espectro Raman.

[2] La dispersión de nanotubo de carbono de acuerdo con [1], en la que una desviación estándar de un diámetro exterior del nanotubo de carbono es superior a 0,7 nm e igual o inferior a 3,5 nm.

[3] La dispersión de nanotubo de carbono de acuerdo con [1] o [2], en la que la resistividad de volumen del nanotubo de carbono es  $1,0 \times 10^{-2}$  a  $2,5 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ .

60 [4] La dispersión de nanotubo de carbono de acuerdo con cualquiera de [1] a [3], en la que la relación G/D es de 1,0 a 3,0.

[5] La dispersión de nanotubo de carbono de acuerdo con cualquiera de [1] a [4], en la que el disolvente es un disolvente orgánico a base de amida o agua.

65 [6] La dispersión de nanotubo de carbono de acuerdo con cualquiera de [1] a [5], en la que se cumple  $5,0 \text{ nm} \leq X \pm \sigma \leq 14,0 \text{ nm}$ , en donde X representa el diámetro exterior promedio del nanotubo de carbono y  $\sigma$  representa la desviación estándar del diámetro exterior del nanotubo de carbono.

[7] Una composición de resina de nanotubos de carbono que incluye: la dispersión de nanotubo de carbono de acuerdo con cualquiera de [1] a [6]; y un aglutinante.

[8] Una suspensión de material compuesto que incluye la composición de resina de nanotubos de carbono de acuerdo con [7] y un material activo.

5 [9] Una membrana de electrodo que está recubierta con la suspensión de material compuesto de acuerdo con [8].

(1) Nanotubo de carbono (A)

10 Un nanotubo de carbono (A) de la presente realización tiene una forma en la que el grafito plano está enrollado en forma cilíndrica. El nanotubo de carbono (A) puede ser un nanotubo de carbono en el que se incorpora un nanotubo de carbono de pared simple. Los nanotubos de carbono de pared simple tienen una estructura en la que se enrolla una capa de grafito. Un nanotubo de carbono de paredes múltiples tiene una estructura en la que se enrollan dos o tres o más capas de grafito. Asimismo, una pared lateral del nanotubo de carbono (A) puede no tener una estructura de grafito. Por ejemplo, un nanotubo de carbono que tiene una pared lateral que tiene una estructura amorfa puede usarse como el nanotubo de carbono (A).

20 La forma del nanotubo de carbono (A) de la presente realización no está limitada. Los ejemplos de dichas formas incluyen varias formas, incluida una forma de aguja, una forma de tubo cilíndrico, una forma de espina de pescado (espina de pescado o tipo copa laminada), una forma de naipe (plaqueta) y una forma de bobina. Entre ellos, una forma del nanotubo de carbono (A) es preferentemente una forma de aguja o una forma de tubo cilíndrico en la presente realización. El nanotubo de carbono (A) puede tener una sola forma o una combinación de dos o más tipos de formas.

25 Los ejemplos de formas del nanotubo de carbono (A) de la presente realización incluyen, pero sin limitación, bigotes de grafito, carbono filamentosos, fibras de grafito, tubos de carbono ultrafinos, tubos de carbono, fibrillas de carbono, microtubos de carbono y nanofibras de carbono. El nanotubo de carbono (A) puede tener una sola forma del mismo o una combinación de dos o más tipos de los mismos.

30 Un diámetro exterior promedio del nanotubo de carbono (A) de la presente realización es más de 3 nm y menos de 10 nm, es preferentemente más de 4 nm y menos de 10 nm, y es más preferentemente más de 4 nm y menos de 8 nm.

35 Una desviación estándar de un diámetro exterior del nanotubo de carbono (A) de la presente realización es preferentemente superior a 0,7 nm e igual o inferior a 3,5 nm, es más preferentemente superior a 1,4 nm e igual o inferior a 3,5 nm, y es aún más preferentemente superior a 1,4 nm e igual o inferior a 3 nm.

40 En el nanotubo de carbono (A) de la presente realización, es preferible que se cumpla  $5,0 \text{ nm} \leq X \pm \sigma \leq 14,0 \text{ nm}$ , y es más preferible que se cumpla  $5,0 \text{ nm} \leq X \pm \sigma \leq 10,0 \text{ nm}$ , en donde el diámetro exterior promedio del nanotubo de carbono es  $X$  [nm], y la desviación estándar del diámetro exterior del nanotubo de carbono es  $\sigma$  [nm]. Asimismo, es preferible que se cumpla  $2,0 \text{ nm} \leq X \pm 2\sigma \leq 17,0 \text{ nm}$ , es más preferible que se cumpla  $3,0 \text{ nm} \leq X \pm 2\sigma \leq 13,5 \text{ nm}$ , y es aún más preferible que se cumpla  $3,0 \text{ nm} \leq X \pm 2\sigma \leq 12,0 \text{ nm}$ .

45 Un diámetro exterior y un diámetro exterior promedio del nanotubo de carbono (A) de la presente realización se obtienen de la siguiente manera. En primer lugar, el nanotubo de carbono (A) se observa y se visualiza con un microscopio electrónico de transmisión. A continuación, se seleccionan arbitrariamente 300 nanotubos de carbono (A) en una fotografía de observación, y se mide el diámetro exterior de cada uno de los nanotubos de carbono. A continuación, un diámetro exterior promedio (nm) de los nanotubos de carbono (A) se calcula como un diámetro exterior promedio numérico.

50 La longitud de fibra del nanotubo de carbono (A) de la presente realización es preferentemente de 0,1 a 150  $\mu\text{m}$  y, más preferentemente, de 1 a 10  $\mu\text{m}$ .

55 La pureza del carbono del nanotubo de carbono (A) de la presente realización está representada por el contenido (% en masa) de átomos de carbono en el nanotubo de carbono (A). Una pureza de carbono es preferentemente 90 % en masa o más, más preferentemente 95 % en masa o más, incluso más preferentemente 99 % en masa o más, y particularmente preferentemente 99,5 % en masa o más, con respecto al 100 % en masa del nanotubo de carbono (A).

60 La cantidad de metales contenidos en el nanotubo de carbono (A) de la presente realización es preferentemente inferior al 10 % en masa, más preferentemente menos del 5 % en masa, incluso más preferentemente menos del 1 % en masa, y aún más preferentemente menos del 0,5 % en masa, con respecto al 100 % en masa del nanotubo de carbono (A). Los ejemplos de metales contenidos en el nanotubo de carbono (A) incluyen un metal u óxido de metal usado como catalizador en la síntesis del nanotubo de carbono (A). Los ejemplos específicos de los mismos incluyen metales como el cobalto, el níquel, el aluminio, el magnesio, la sílice, el manganeso y el molibdeno; óxidos de metales; u óxidos compuestos de los mismos.

- Los nanotubos de carbono (A) de la presente realización generalmente existen como partículas secundarias. Una forma de las partículas secundarias puede ser, por ejemplo, un estado en el que el nanotubo de carbono (A), que es una partícula primaria general, está intrincadamente entrelazado. Los nanotubos de carbono (A) pueden ser un agregado de nanotubos de carbono rectos. Una partícula secundaria, que es un agregado de los nanotubos de carbono rectos (A), se deshace más fácilmente que las que se entrelazan. Asimismo, el nanotubo de carbono recto tiene una mejor dispersabilidad que el nanotubo de carbono entrelazado y, por lo tanto, puede usarse adecuadamente como nanotubo de carbono (A).
- El nanotubo de carbono (A) de la presente realización puede ser un nanotubo de carbono que haya sido sometido a un tratamiento superficial. Asimismo, el nanotubo de carbono (A) puede ser un derivado de nanotubo de carbono al que se ha impartido un grupo funcional representado por un grupo carboxilo. Asimismo, también es posible utilizar el nanotubo de carbono (A) en el que se introduce una sustancia representada por un compuesto orgánico, se incorpora un átomo de metal, o fullerenos.
- Una estructura de capas del nanotubo de carbono (A) puede analizarse mediante análisis de difracción de polvo de rayos X de acuerdo con el siguiente método.
- En primer lugar, el nanotubo de carbono (A) se empaqueta en un soporte de muestra predeterminado de modo que una superficie sea plana y se coloque en un analizador de difracción de polvo de rayos X, y la medición se realiza mientras se cambia el ángulo de irradiación de una fuente de rayos X de  $15^\circ$  a  $35^\circ$ .
- Como fuente de rayos X, por ejemplo, se pueden utilizar rayos CuK $\alpha$ . El nanotubo de carbono (A) se puede evaluar leyendo un ángulo de difracción  $2\theta$  en el que aparece el pico en ese momento. En un caso de grafito, se sabe que un pico de  $2\theta$  suele detectarse cerca de  $26^\circ$ , y este es un pico según la difracción entre capas. Debido a que el nanotubo de carbono (A) también tiene una estructura de grafito, se detecta un pico de acuerdo con la difracción de la capa intermedia de grafito cerca de  $26^\circ$ . Sin embargo, dado que los nanotubos de carbono tienen una estructura cilíndrica, sus valores son diferentes de los que tienen una estructura de grafito. Se puede determinar que una composición que tiene una estructura multicapa en lugar de una sola capa está contenida cuando aparece un pico en una posición en la que el valor  $2\theta$  es  $25^\circ \pm 2^\circ$ . Dado que un pico que aparece en esta posición es un pico según la difracción entre capas de una estructura multicapa, es posible determinar el número de capas del nanotubo de carbono (A). Un nanotubo de carbono de pared simple tiene solo una capa y, cuando solo hay nanotubos de carbono de pared simple, no aparece un pico en una posición de  $25^\circ \pm 2^\circ$ . Sin embargo, cuando se mezclan nanotubos de carbono de pared múltiple o similares con nanotubos de carbono de pared simple, un pico puede aparecer en una posición en la que  $2\theta$  es  $25^\circ \pm 2^\circ$ .
- En el nanotubo de carbono (A) de la presente realización, aparece un pico en una posición en la que  $2\theta$  es  $25^\circ \pm 2^\circ$ . Además, también se puede analizar una estructura de capa a partir de la mitad del ancho del valor del pico a  $25^\circ \pm 2^\circ$  detectado por análisis de difracción de polvo de rayos X. Es decir, se cree que a medida que la mitad del ancho del valor de este pico se vuelve más pequeño, el número de capas del nanotubo de carbono de paredes múltiples (A) aumenta. De lo contrario, se cree que a medida que la mitad del ancho del valor de este pico se vuelve más grande, el número de capas del nanotubo de carbono se vuelve más pequeño.
- El nanotubo de carbono (A) de la presente realización tiene un pico en un ángulo de difracción de  $2\theta = 25^\circ \pm 2^\circ$  cuando se realiza un análisis de difracción de polvo de rayos X, y una mitad de valor del ancho del pico es de  $3^\circ$  a  $6^\circ$ , es preferentemente de  $4^\circ$  a  $6^\circ$ , y es más preferentemente de  $5^\circ$  a  $6^\circ$ .
- La relación G/D del nanotubo de carbono (A) de la presente realización se determina mediante espectroscopia Raman. En el nanotubo de carbono (A) de la presente realización, una relación G/D es de 0,5 a 4,5, es preferentemente de 0,7 a 3,0, y es más preferentemente de 1,0 a 3,0 cuando G representa una intensidad de pico máxima en un intervalo de 1560 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ , y D representa una intensidad de pico máxima en un intervalo de 1310 a 1350  $\text{cm}^{-1}$  en un espectro Raman.
- Hay varias longitudes de onda láser utilizadas en la espectroscopia Raman, pero, en la presente memoria descriptiva, se utilizan 532 nm y 632 nm. Un cambio Raman observado cerca de 1590  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro Raman se denomina banda G derivada del grafito, y un desplazamiento Raman observado cerca de 1350  $\text{cm}^{-1}$  se denomina banda D derivada de un defecto de carbono amorfo o grafito. A medida que aumenta la relación G/D del nanotubo de carbono, un grado de grafitización se hace mayor.
- Debido a que el número de onda de la espectroscopia Raman puede fluctuar según las condiciones de medición, el número de onda definido aquí se definirá por el número de onda  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ .
- La resistividad de volumen del nanotubo de carbono (A) de la presente realización es preferentemente de  $1,0 \times 10^{-2}$  a  $2,5 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ , es más preferentemente  $1,0 \times 10^{-2}$  a  $2,0 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ , y es incluso más preferentemente  $1,2 \times 10^{-2}$  a  $1,8 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ . Se puede medir la resistividad de volumen del nanotubo de carbono (A) usando un dispositivo de medición de resistividad de polvo (sistema de medición de resistividad de polvo Loresta GP MCP-PD-51 fabricado

por Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd.).

Un área superficial específica de Brunauer-Emmett-Teller (BET) del nanotubo de carbono (A) de la presente realización es preferentemente de 200 a 1000 m<sup>2</sup>/gramo, más preferentemente de 300 a 900 m<sup>2</sup>/g, y aún más preferentemente de 400 a 800 m<sup>2</sup>/gramo.

El nanotubo de carbono (A) de la presente realización no está particularmente limitado, y se puede usar un nanotubo de carbono fabricado por cualquier método siempre que el diámetro exterior promedio sea superior a 3 nm e inferior a 10 nm, aparezca un pico en un ángulo de difracción de  $2\theta = 25^\circ \pm 2^\circ$  en el análisis de difracción de polvo de rayos X, un ancho de valor medio del pico sea de  $3^\circ$  a  $6^\circ$ , y una relación G/D sea de 0,5 a 3,0 cuando G representa una intensidad de pico máxima en un intervalo de 1560 a 1600 cm<sup>-1</sup>, y D represente una intensidad pico máxima en un intervalo de 1310 a 1350 cm<sup>-1</sup> en un espectro Raman. Por ejemplo, el nanotubo de carbono (A) se puede producir mediante un método de ablación láser, un método de descarga de arco, un método de deposición de vapor químico térmico (Chemical Vapor Deposition, CVD), un método de plasma CVD y un método de combustión.

## (2) Disolvente (B)

Un disolvente (B) de la presente realización no está particularmente limitado siempre que el nanotubo de carbono (A) se pueda dispersar en él, pero es preferentemente un disolvente mixto compuesto por agua y uno o dos o más tipos de disolvente orgánico soluble en agua.

Como disolvente orgánico soluble en agua, es posible utilizar un disolvente orgánico soluble en agua que incluya alcoholes (metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, butanol secundario, butanol terciario, alcohol bencílico, y similares), alcoholes polihídricos (etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, butilenglicol, hexanodiol, pentanodiol, glicerina, hexanotriol, tiodiglicol y similares), éteres de alcohol polihídrico (éter monometílico de etilenglicol, éter monoetílico del etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monometílico del dietilenglicol, éter monoetílico del dietilenglicol, éter monobutílico del dietilenglicol, propilenglicol monometil éter, éter monoetílico del propilenglicol, propilenglicol monobutil éter, acetato de éter monometílico de etilenglicol, éter monometílico del trietilenglicol, éter monoetílico del trietilenglicol, éter monobutílico de trietilenglicol, éter monofenílico del etilenglicol, éter monofenílico de propilenglicol y similares), aminas (etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metildietanolamina, N-etildietanolamina, morfolina, N-etilmorfolina, etilendiamina, dietilendiamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, polietilenimina, pentametildietilentiamina, tetrametilpropilendiamina y similares), amidas (N-metil-2-pirrolidona (NMP), N-etil-2-pirrolidona (NEP), N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N,N-dietilacetamida, N-metilcaprolactama y similares), anillos heterocíclicos (ciclohexirrolidona, 2-oxazolidona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona,  $\gamma$ -butirolactona, y similares), sulfóxidos (sulfóxido de dimetilo y similares), sulfonas (hexametilfosforotriamidas, sulfolanos, y similares), cetonas inferiores (acetona, metiletilcetona, y similares), tetrahidrofurano, urea, acetonitrilo y similares. Entre ellos, es más preferible agua o un disolvente orgánico a base de amida, y N-metil-2-pirrolidona y N-etil-2-pirrolidona son particularmente preferibles entre los disolventes a base de amida.

Cuando solo se utiliza un disolvente orgánico a base de amida como disolvente (B) de la presente realización, un contenido de agua en el disolvente (B) es preferentemente de 500 ppm o menos, más preferentemente 300 ppm o menos, e incluso más preferentemente 100 ppm o menos.

## (3) Dispersante (C)

Un dispersante (C) de la presente realización no está particularmente limitado, siempre que el nanotubo de carbono (A) pueda dispersarse y estabilizarse, y sea posible usar un tensioactivo o un dispersante de tipo resina. Los surfactantes se clasifican principalmente en aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros. Se pueden usar tipos de dispersantes apropiados en cantidades de formulación apropiadas de acuerdo con las características requeridas para la dispersión del nanotubo de carbono (A).

Al seleccionar un tensioactivo aniónico, el tipo de los mismos no está particularmente limitado. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen, pero sin limitación, sales de ácidos grasos, polisulfonatos, policarboxilatos, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilarilo, sulfonatos de alquilnaftaleno, sulfonatos de dialquilo, sulfosuccinatos de dialquilo, fosfatos de alquilo, sulfatos de polioxietileno alquil éter, sulfatos de polioxietileno alquil aril éter, condensado de formalina del ácido naftalenosulfónico, sulfonatos de polioxietileno alquil fosfato, ésteres de ácidos grasos de borato de glicerol y ésteres de ácidos grasos de polioxietilenglicerol. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen, además, pero sin limitación, dodecibencenosulfonato de sodio, lauril sulfato de sodio, sulfato de polioxietileno lauril éter de sodio, sulfato de éter nonilfenílico de polioxietileno, y sales de sodio de un condensado de formalina de ácido  $\beta$ -naftalenosulfónico.

Asimismo, como tensioactivo catiónico, hay sales de alquilamina y sales de amonio cuaternario. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen, pero sin limitación, acetato de estearilamina, cloruro de trimetilamonio de palma, trimetil cloruro de amonio de sebo de res, cloruro de dimetildioleil amonio, cloruro de metiloleil dietanol, cloruro de tetrametilamonio, cloruro de laurilpiridinio, bromuro de laurilpiridinio, disulfato de lauril piridinio, bromuro de

cetilpiridinio, 4-alquil mercaptopiridina, bromuro de poli(vinilpiridina)-dodecilo y cloruro de dodecibenciltrietilamonio. Asimismo, los ejemplos de tensioactivos anfóteros incluyen, pero sin limitación, sales de ácidos aminocarboxílicos.

5 Asimismo, los ejemplos de tensioactivos no iónicos incluyen, pero sin limitación, éteres de polioxietileno alquílicos, derivados de polioxialquileno, éteres de polioxietilfenilo, ésteres de ácidos grasos de sorbitán, ésteres de ácidos grasos de polioxietilensorbitán y éteres de alquilalilo. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen, pero sin limitación, polioxietileno lauril éter, éster de ácido graso de sorbitán y polioxietileno octilfenil éter.

10 Un tensioactivo seleccionado no se limita a un único tensioactivo. Por lo tanto, es posible usar dos o más tipos de tensioactivos en combinación. Por ejemplo, se puede usar una combinación de un tensioactivo aniónico y un tensioactivo no iónico, o una combinación de un tensioactivo catiónico y un tensioactivo no iónico. En este caso, una cantidad de formulación es preferentemente una cantidad de formulación adecuada para cada componente tensioactivo. Como combinación, es preferible una combinación de un tensioactivo aniónico y un tensioactivo no iónico. El tensioactivo aniónico es preferentemente una sal de ácido policarboxílico. El tensioactivo no iónico es preferentemente polioxietileno fenil éter.

15 Además, ejemplos específicos de dispersantes de tipo resina incluyen derivados de celulosa (acetato de celulosa, butirato de acetato de celulosa, butirato de celulosa, cianoetilcelulosa, etil hidroxietil celulosa, nitrocelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, y similares), alcohol de polivinilo, butiral de polivinilo y polivinilpirrolidona. metilcelulosa, etilcelulosa, alcohol de polivinilo, son particularmente preferibles el polivinilbutiral y la polivinilpirrolidona.

#### (4) Dispersión de nanotubos de carbono

25 La dispersión de nanotubo de carbono de la presente realización contiene el nanotubo de carbono (A), el disolvente (B) y el dispersante (C).

30 Para producir la dispersión de nanotubo de carbono de la presente realización, es preferible realizar un tratamiento de dispersión del nanotubo de carbono (A) en el disolvente (B). Un aparato de dispersión usado para realizar dicho tratamiento no está particularmente limitado.

35 Como el aparato de dispersión, se puede usar un dispersor usado normalmente para la dispersión de pigmentos o similar. Los ejemplos de los mismos incluyen, pero sin limitación, mezcladores tales como mezcladores de dispersión, homomezcladores y mezcladores planetarios; homogeneizadores (Advanced Digital Sonifer (marca registrada) fabricados por BRANSON, MODELO 450DA, "Clearmix" fabricado por M Technique, "Filmix" fabricado por PRIMIX y "Abramix" fabricado por Silverson); acondicionadores de pintura (fabricados por Red Devil); molinos coloidales ("PUC colloid mill" fabricado por PUC y "Colloid mill MK" fabricado por IKA); molinos de cono ("Cone mill MKO" fabricado por IKA, y similares); molinos de bolas; molinos de arena ("Dyno mill" fabricado por Shinmaru Enterprises, y similares); atritores; molinos de perlas ("DCP mill" fabricado por Eirich y similares); dispersores de tipo medio tales como un molino de cobalto; molinos de chorro de tipo húmedo ("Genus PY" fabricados por Genus, "Starburst" fabricado por Sugino Machine, "Nanomizer" fabricado por Nanomizer y similares); dispersores sin medio como "Clear SS-5" fabricado por M-Technique y "MICROS" fabricado por Nara Machinery Co., Ltd; otros molinos de rodillo; y similares.

45 Una cantidad de contenido sólido de la dispersión de nanotubo de carbono de la presente realización es preferentemente del 0,1 al 30 % en masa, más preferentemente 0,5 a 25 % en masa, incluso más preferentemente del 1 al 10 % en masa, y particularmente preferentemente del 1 al 5 % en masa con respecto al 100 % en masa de la dispersión de nanotubo de carbono.

50 Una cantidad del dispersante (C) a utilizar en la dispersión de nanotubo de carbono de la presente realización es preferentemente del 3 al 300 % en masa con respecto al 100 % en masa del nanotubo de carbono (A). Asimismo, desde el punto de vista de la conductividad eléctrica, es preferible usar 5 a 100 % en masa, es más preferible usar del 5 al 50 % en masa, y es aún más preferible usar del 5 al 25 % en masa.

55 La longitud de fibra del nanotubo de carbono (A) en la dispersión de nanotubo de carbono de la presente realización es preferentemente de 0,1 a 10  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 0,2 a 5  $\mu\text{m}$ , e incluso más preferentemente de 0,3 a 2  $\mu\text{m}$ .

#### (5) Aglutinante (D)

60 Un aglutinante (D) es una resina que une sustancias entre sí.

65 Los ejemplos del aglutinante (D) de la presente realización incluyen polímeros o copolímeros que contienen, como unidad constituyente, etileno, propileno, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, alcohol vinílico, ácido maleico, ácido acrílico, éster de ácido acrílico, ácido metacrílico, éster de ácido metacrílico, acrilonitrilo, estireno, butirato de vinilo, acetato de vinilo, vinilpirrolidona y similares; resina de poliuretano, resina de poliéster, resina de fenol, resina

epoxica, resina fenoxi, resina de urea, resina de melamina, resina alquídica, resina acrílica, resina de formaldehído, resina de silicona, fluororesina; resinas de celulosa tales como carboximetilcelulosa; cauchos tales como caucho de estireno-butadieno y caucho fluorado; resinas conductoras tales como polianilina y poliácetileno; y similares. Asimismo, se pueden usar productos modificados, mezclas y copolímeros de estas resinas. En particular, desde el punto de vista de la resistencia, es preferible utilizar un compuesto polimérico que tenga un átomo de flúor en una molécula, como el fluoruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo y tetrafluoroetileno.

El peso molecular promedio en peso de estas resinas como aglutinante (D) de la presente realización es preferentemente de 10 000 a 2 000 000, más preferentemente de 100 000 a 1 000 000, e incluso más preferentemente de 200 000 a 1 000 000. Cuando un peso molecular es pequeño, la resistencia y la adhesividad del aglutinante pueden disminuir. Cuando un peso molecular es grande, se mejoran la resistencia y la adhesividad del aglutinante, pero la viscosidad del propio aglutinante aumenta, y esto reduce la trabajabilidad. De este modo, el aglutinante actúa como un floculante y las partículas dispersas pueden agregarse notablemente.

De la aplicabilidad industrial que supone la realización de la presente invención, el aglutinante (D) contiene preferentemente un compuesto polimérico que tiene un átomo de flúor, y el aglutinante es más preferentemente un compuesto polimérico que tiene un átomo de flúor, es incluso más preferentemente un copolímero basado en fluoruro de vinilideno, y es particularmente preferible fluoruro de polivinilideno.

#### (6) Composición de resina de nanotubos de carbono

La composición de resina de nanotubos de carbono de la presente realización contiene el nanotubo de carbono (A), el disolvente (B), el dispersante (C) y el aglutinante (D).

Para producir la composición de resina de nanotubos de carbono de la presente realización, es preferible mezclar y homogeneizar la dispersión de nanotubo de carbono (C) y el aglutinante (D). Como método de mezcla, pueden usarse varios métodos conocidos convencionalmente. La composición de resina de nanotubos de carbono se puede producir utilizando los aparatos de dispersión descritos para la dispersión de nanotubo de carbono.

#### (7) Material activo (E)

Un material activo es un material que es la base de una reacción de la batería. Los materiales activos se dividen en un material activo de electrodo positivo y un material activo de electrodo negativo de acuerdo con una fuerza electromotriz.

Un material activo de electrodo positivo no está particularmente limitado, pero es posible utilizar un óxido metálico capaz de dopar o intercalar iones de litio, un compuesto de metal como un sulfuro de metal, un polímero conductor, y similares. Los ejemplos de los mismos incluyen óxidos de metales de transición tales como Fe, Co, Ni y Mn, óxidos compuestos con litio, compuestos inorgánicos tales como sulfuros de metales de transición y similares. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen polvos de óxido de metal de transición como MnO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> y TiO<sub>2</sub>; polvos de óxidos compuestos de metales de transición y litio tales como óxido de litio-níquel estructurado en capas, óxido de cobalto y litio y manganato de litio o manganato de litio estructurado en espinela; un material de fosfato de hierro y litio, que es un compuesto de ácido fosfórico con estructura de olivino; polvos de sulfuro de metal de transición como TiS<sub>2</sub> y FeS; y similares. Asimismo, también se pueden usar polímeros conductores como la polianilina, poliácetileno, polipirrol y politiofeno. Asimismo, los compuestos inorgánicos y compuestos orgánicos mencionados anteriormente pueden mezclarse y usarse.

Un material activo de electrodo negativo no está particularmente limitado siempre que pueda dopar o intercalar iones de litio. Los ejemplos de los mismos incluyen materiales activos de electrodos negativos hechos de Li, aleaciones tales como aleaciones de estaño que son aleaciones de Li, aleaciones de silicio y aleaciones de plomo; óxidos metálicos como Li<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>x</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Li<sub>x</sub>WO<sub>2</sub> (0 < x < 1 respectivamente), titanato de litio, litio vanadio y siliconato de litio y silicio; polímeros conductores tales como poliácetileno y poli-p-fenileno; materiales carbonosos amorfos tales como carbono blando y carbono duro; materiales a base de carbono, como grafito artificial, como material de carbono altamente grafitado, y polvos carbonosos, como grafito natural, negro de carbono, mesofase negro de carbono, materiales de carbono de resina, fibras de carbono cultivadas con vapor y fibras de carbono. Estos materiales activos de electrodos negativos pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

El material activo del electrodo positivo es preferentemente un óxido compuesto con litio que contiene un metal de transición como Al, Fe, Co, Ni y Mn, es más preferentemente un óxido compuesto con litio que contiene cualquiera de Al, Co, Ni y Mn, y es aún más preferentemente un óxido compuesto con litio que contiene Ni y/o Mn. Cuando se utilizan estos materiales activos, se pueden obtener efectos particularmente favorables.

Un área de superficie específica BET del material activo es preferentemente de 0,1 a 10 m<sup>2</sup>/gramo, más preferentemente de 0,2 a 5 m<sup>2</sup>/g, y aún más preferentemente de 0,3 a 3 m<sup>2</sup>/gramo.

El tamaño de partícula promedio del material activo está preferentemente en un intervalo de 0,05 a 100  $\mu\text{m}$ , y más preferentemente en un intervalo de 0,1 a 50  $\mu\text{m}$ . Un tamaño medio de partícula del material activo tal como se usa en la presente memoria descriptiva y similares es una mitad de valor de los tamaños de partícula del material activo que se miden con un microscopio electrónico.

5 (8) Suspensión de material compuesto

La suspensión de material compuesto de la presente realización contiene el nanotubo de carbono (A), el disolvente (B), el dispersante (C), el aglutinante (D) y el material activo (E).

10 Para producir la suspensión de material compuesto de la presente realización, es preferible añadir un material activo a la composición de resina de nanotubos de carbono y luego realizar un tratamiento de dispersión del mismo. Un aparato de dispersión usado para realizar dicho tratamiento no está particularmente limitado. Como la suspensión de material compuesto, la suspensión de material compuesto se puede producir utilizando el aparato de dispersión descrito en la dispersión de nanotubo de carbono.

15 Una cantidad del material activo (E) en la suspensión de material compuesto es preferentemente del 20 al 85 % en masa, y más preferentemente del 40 al 85 % en masa, con respecto al 100 % en masa de la suspensión de material compuesto.

20 La cantidad de nanotubos de carbono (A) en la suspensión de material compuesto es preferentemente del 0,05 al 10 % en masa, más preferentemente del 0,1 al 5 % en masa, e incluso más preferentemente del 0,1 al 3 % en masa con respecto al 100 % en masa del material activo.

25 La cantidad del aglutinante (D) en la suspensión de material compuesto es preferentemente del 0,5 al 20 % en masa, más preferentemente del 1 al 10 % en masa, e incluso más preferentemente del 1 al 5 % en masa con respecto al 100 % en masa del material activo.

30 La cantidad de contenido sólido de la suspensión de material compuesto es preferentemente del 30 al 90 % en masa y más preferentemente del 40 al 85 % en masa con respecto al 100 % en masa de la suspensión de material compuesto.

35 El contenido de agua en la suspensión de material compuesto es preferentemente de 500 ppm o menos, más preferentemente 300 ppm o menos, e incluso más preferentemente 100 ppm o menos.

(9) Membrana de electrodo

40 La membrana de electrodo de la presente realización es una película revestida en la que se forma una capa de material compuesto de electrodo aplicando y secando la suspensión de material compuesto en un colector de corriente.

45 El material y la forma del colector de corriente utilizado para la membrana del electrodo de la presente realización no están particularmente limitados, y se pueden seleccionar apropiadamente aquellos adecuados para varias baterías secundarias. Por ejemplo, los ejemplos de materiales del colector actual incluyen metales como el aluminio, el cobre, el níquel, el titanio, el acero inoxidable y sus aleaciones. Asimismo, como la forma del colector actual, generalmente se usa una lámina en una placa plana, pero también se puede utilizar una lámina con una superficie rugosa, una lámina con agujeros y una lámina con forma de malla.

50 Un método para aplicar la suspensión de material compuesto en el colector de corriente no está particularmente limitado y se puede usar un método conocido. Los ejemplos específicos de métodos de aplicación incluyen un método de recubrimiento por matriz, un método de recubrimiento por inmersión, un método de recubrimiento por rodillo, un método de recubrimiento médico, un método de recubrimiento de cuchillo, un método de recubrimiento por pulverización, un método de recubrimiento por huecograbado, un método de serigrafía, un método de recubrimiento electrostático, y similares. Como método de secado, se puede usar un secado descuidado, un secador de pelo, un secador de aire caliente, un calentador de infrarrojos, un calentador infrarrojo lejano y similares, pero el método de secado no se limita particularmente a ello.

60 Asimismo, después de la aplicación, un tratamiento de laminación puede ser realizado por una prensa litográfica, un rollo de calandria, o similar. El grosor de la capa de material compuesto del electrodo es generalmente de 1  $\mu\text{m}$  o más y de 500  $\mu\text{m}$  o menos, y es preferentemente de 10  $\mu\text{m}$  o más y de 300  $\mu\text{m}$  o menos.

Se ha descubierto que la suspensión de material compuesto formada por la dispersión de nanotubo de carbono como se ha descrito anteriormente tiene una conductividad eléctrica favorable.

65 La razón por la cual la conductividad eléctrica es favorable es porque, en nanotubos de carbono en los que el diámetro exterior promedio es superior a 3 nm e inferior a 10 nm, un pico aparece en un ángulo de difracción  $2\theta =$

25° ± 2° en el análisis de difracción de polvo de rayos X, y una mitad de valor del ancho del pico es de 3° a 6°, un diámetro exterior es más pequeño y el grosor de una capa es más delgado que los de los nanotubos de carbono en general, lo que facilita la formación de un camino conductor.

- 5 La presente invención se relaciona con el tema de la solicitud de patente japonesa N.º 2018-122748, presentada el 28 de junio de 2018, cuya divulgación completa se incorpora aquí como referencia.

### Ejemplos

- 10 En lo sucesivo, las realizaciones de la presente invención se describirán con más detalle con referencia a los ejemplos. En los ejemplos, "nanotubos de carbono" puede abreviarse como "NTC".

<Método de medición de propiedades físicas>

- 15 Las propiedades físicas de los NTC utilizados en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos que se describirán más adelante se midieron mediante el siguiente método.

<Resistividad de volumen de NTC>

- 20 Se usó dispositivo de medición de resistividad de polvo (sistema de medición de resistividad de polvo Loresta GP MCP-PD-51 fabricado por Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd.) para preparar 1,2 g de una masa de muestra, y se midió la resistividad de volumen [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ] de un polvo conductor bajo varias presurizaciones con un limitador de voltaje aplicado de 90 V usando una unidad de sonda de polvo (cuatro sondas y anillo electrodos, espacio entre electrodos: 5,0 mm, radio del electrodo: 1,0 mm, radio de muestra: 12.5 mm). Se evaluó un valor de la resistividad de volumen del NTC a una densidad de 1 g/cm<sup>3</sup>.

<Espectroscopía Raman de NTC>

- 30 El NTC se instaló en un microscopio Raman (XploRA, fabricado por HORIBA, Ltd.), y la medición se realizó utilizando una longitud de onda láser de 532 nm. Las condiciones de medición fueron las siguientes: un tiempo de captura: 60 segundos, una frecuencia de integración: 2 veces, un filtro de atenuación: 10 %, un aumento de la lente del objetivo: 20 veces, un agujero de confocal: 500, un ancho de ranura: 100  $\mu\text{m}$  y una longitud de onda de medición: 100 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Los NTC para la medición se separaron en un portaobjetos y se aplanaron con una espátula. Entre los picos obtenidos, una intensidad pico máxima se definió como G en el intervalo de 1560 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ , y una intensidad pico máxima se definió como D en el intervalo de 1310 a 1350  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro, y se utilizó una relación G/D para G/D de NTC.

<Análisis de difracción de polvo de rayos X de NTC>

- 40 Se colocó un NTC en una parte central rebajada de una placa de muestra de aluminio (diámetro exterior  $\phi 46$  mm, grosor 3 mm, porción de muestra  $\phi 26,5$  mm, grosor 2 mm) y aplanada con un portaobjetos. Después de eso, se colocó un papel para envolver medicamentos sobre una superficie sobre la que se colocó la muestra, y se aplicó una carga de 1 tonelada sobre una superficie sobre la cual se colocó el empaque de láminas de aluminio para aplanar la superficie. Después de eso, se quitaron el papel de envoltorio del medicamento y el empaque de láminas de aluminio para producir una muestra para el análisis de difracción de polvo de rayos X de NTC. Después de eso, la muestra para el análisis de difracción de polvo de rayos X de NTC se colocó en un difractómetro de rayos X (Ultima 2100, fabricado por Rigaku Corporation) y el difractómetro de rayos X se operó de 15 ° a 35 ° para realizar el análisis. El muestreo se realizó cada 0,02° y la velocidad de exploración se fijó en 2°/min. Una tensión era de 40 kV, una corriente era de 40 mA y una fuente de rayos X eran rayos  $\text{CuK}\alpha$ . 11 puntos de cada uno de los gráficos que aparecen en un ángulo de difracción  $2\theta = 25^\circ \pm 2^\circ$  obtenido en este momento simplemente se movieron y se promediaron, y la mitad del ancho del valor de este pico se definió como la mitad del ancho del valor del NTC. Una línea base era una línea que conectaba parcelas de  $2\theta = 16^\circ$  y  $2\theta = 34^\circ$ .

<Medición de la pureza de NTC>

- 55 El NTC se descompuso con ácido utilizando un dispositivo de pretratamiento de muestras por microondas (ETHOS 1 fabricado por Milestone General K.K.) para extraer un metal contenido en el NTC. Después de eso, el análisis se realizó utilizando un analizador espectroscópico de emisión ICP multitiipo (720-ES, fabricado por Agilent) y se calculó la cantidad de metal contenido en el extracto. La pureza de NTC se calculó como sigue.

60

$$\text{Pureza de NTC (\%)} = ((\text{masa de NTC} - \text{masa de metal en NTC}) / \text{masa de NTC}) \times 100$$

<Resistividad de volumen de la membrana del electrodo>

- 65 La suspensión de material compuesto se aplicó sobre una lámina de aluminio usando un aplicador de manera que el grosor fuera de  $70 \pm 10 \mu\text{m}$ , y luego la película recubierta se secó a  $120 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 25 minutos en un horno

eléctrico. Después de eso, se midió la resistividad superficial ( $\Omega/\square$ ) de la película recubierta después del secado utilizando Loresta GP MCP-T610 fabricado por Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd. Después de la medición, se multiplicó el grosor de la capa de material compuesto del electrodo formada sobre la lámina de aluminio para obtener una resistividad de volumen ( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) de la membrana del electrodo. Se obtuvo un grosor de la capa de material compuesto del electrodo restando el grosor de la lámina de aluminio de un valor promedio medido en tres puntos de la membrana del electrodo utilizando un medidor de grosor de película (DIKIMICRO MH-15M fabricado por NIKON), y se utilizó para una resistividad de volumen ( $\Omega\cdot\text{cm}$ ) de la membrana del electrodo.

<Resistencia al pelado de la membrana del electrodo>

La suspensión de material compuesto se aplicó sobre una lámina de aluminio usando un aplicador de manera que el grosor fuera de  $70 \pm 10 \mu\text{m}$ , y luego la película recubierta se secó a  $120 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 25 minutos en un horno eléctrico. Después de eso, se cortaron dos piezas en un rectángulo de 90 mm x 20 mm en una dirección de revestimiento como eje principal. Un probador de tracción de escritorio (STROGRAPH E3, fabricado por Toyo Seiki Seisaku-sho, Ltd.) para medir la resistencia al pelado, y la resistencia al pelado se evaluó mediante un método de prueba de pelado de 180 grados. Específicamente, una cinta de doble cara con un tamaño de 100 mm x 30 mm (N.º 5000NS, fabricada por Nitoms, Inc.) se unió a una placa de acero inoxidable, y la capa de material compuesto del electrodo de la batería producida se puso en estrecho contacto con la otra superficie de la cinta de doble cara. El pelado se realizó mientras se tiraba de la cinta desde abajo hacia arriba a una velocidad constante (50 mm/min), y se usó una mitad de valor de tensión en este momento para la resistencia al pelado.

<Catalizador para síntesis de NTC y ejemplo de fabricación de NTC>

Los NTC usados en cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos que se describirán más adelante se produjeron mediante el siguiente método.

Catalizador (A) para la síntesis de NTC

60 partes en masa de hidróxido de cobalto, se pesaron 138 partes en masa de acetato de magnesio tetrahidratado y 16,2 partes en masa de acetato de manganeso respectivamente en recipientes resistentes al calor y se secó durante 1 hora a una temperatura de  $170 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  utilizando un horno eléctrico para evaporar la humedad. Después de eso, utilizando una máquina trituradora (Wonder Crusher WC-3 fabricada por Osaka Chemical Co., Ltd.), se ajustó un dial de VELOCIDAD a 3 y se realizó la molienda durante 1 minuto. Después de eso, utilizando la máquina trituradora (Wonder Crusher WC-3 fabricada por Osaka Chemical Co., Ltd.), se ajustó un dial de VELOCIDAD a 2, cada uno de los polvos molidos se mezcló durante 30 segundos y, de ese modo, se produjo un precursor del catalizador (A) para la síntesis de NTC. A continuación, el precursor del catalizador (A) para la síntesis de NTC se transfirió a un recipiente resistente al calor y se calcinó durante 30 minutos en una atmósfera de aire a  $450 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  usando un horno de mufla (FO510 fabricado por Yamato Scientific Co., Ltd.). Después de eso, la molienda se realizó en un mortero y, de ese modo, se produjo un catalizador (A) para la síntesis de NTC.

Catalizador (B) para la síntesis de NTC

60 partes en masa de hidróxido de cobalto, 138 partes en masa de acetato de magnesio tetrahidratado, 16,2 partes en masa de carbonato de manganeso y 4,0 partes en masa de un Aerosil (AEOSIL (marca registrada) 200 fabricado por Nippon Aerosil Co., Ltd.) se pesaron respectivamente en recipientes resistentes al calor y se secaron durante 1 hora a una temperatura de  $170 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  utilizando un horno eléctrico para evaporar la humedad. Después de eso, utilizando una máquina trituradora (Wonder Crusher WC-3 fabricada por Osaka Chemical Co., Ltd.), se ajustó un dial de VELOCIDAD a 3 y se realizó la molienda durante 1 minuto. Después de eso, utilizando la máquina trituradora (Wonder Crusher WC-3 fabricada por Osaka Chemical Co., Ltd.), se ajustó un dial de VELOCIDAD a 2, cada uno de los polvos molidos se mezcló durante 30 segundos y, de este modo, se produjo un precursor del catalizador (B) para la síntesis de NTC. A continuación, el precursor del catalizador (B) para la síntesis de NTC se transfirió a un recipiente resistente al calor y se calcinó durante 30 minutos en una atmósfera de aire a  $450 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  usando un horno de mufla (FO510 fabricado por Yamato Scientific Co., Ltd.). Después de eso, la molienda se realizó en un mortero y, de ese modo, se produjo un catalizador (B) para la síntesis de NTC.

Catalizador (C) para la síntesis de NTC

Se pesaron 1000 partes en masa de acetato de magnesio tetrahidratado en un recipiente resistente al calor y se secó durante 6 horas a una temperatura ambiente de  $170 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  utilizando un horno eléctrico. Después de eso, usando una máquina trituradora (Molino de muestra tipo K II W-I, fabricado por DALTON Corporation), se colocó un tamiz de 1 mm y se realizó la molienda. De este modo, se produjo un producto seco y molido de acetato de magnesio. 45,8 partes del producto seco y molido de acetato de magnesio, 8,1 partes de carbonato de manganeso, 1,0 parte de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ , fabricado por Nippon Aerosil Co., Ltd.: AEROSIL (marca registrada) 200) y 200 partes de perlas de acero (diámetro de perlas de  $2,0 \text{ mm}\phi$ ) se colocaron en una botella de muestra SM (fabricada por Sansyo Co., Ltd.), y se realizó un tratamiento de trituración y mezclado durante 30 minutos utilizando un acondicionador de pintura fabricado por Red Devil, Inc. A partir de entonces, el polvo molido y mezclado y las perlas

de acero (diámetro de la perla 2,0 mm $\phi$ ) se separaron utilizando un tamiz de acero inoxidable para producir un portador de catalizador para la síntesis de NTC. Después de eso, se pesaron 30 partes en masa de hidróxido de cobalto (II) en un recipiente resistente al calor y se secaron a una temperatura atmosférica de  $170 \pm 5$  °C durante 2 horas para producir una composición de cobalto que contenía CoHO<sub>2</sub>. Después de eso, se colocaron 54,9 partes en masa del portador del catalizador para la síntesis de NTC y 29 partes en masa de la composición de cobalto en la máquina trituradora (Wonder Crusher WC-3 fabricada por Osaka Chemical Co., Ltd.), se colocó una tapa estándar, se ajustó un dial de VELOCIDAD a 2, la molienda y la mezcla se realizaron durante 30 segundos y, de ese modo, se produjo un precursor del catalizador para la síntesis de NTC. El precursor del catalizador para la síntesis de NTC se transfirió a un recipiente resistente al calor y se calcinó durante 30 minutos en una atmósfera de aire a  $450 \pm 5$  °C utilizando un horno de mufla (FO510 fabricado por Yamato Scientific Co., Ltd.). Después de eso, la molienda se realizó en un mortero y, por lo tanto, se produjo un catalizador (C) para la síntesis de NTC.

Catalizador (D) para la síntesis de NTC

15 Se produjo un catalizador (D) para la síntesis de NTC mediante el mismo método que en el ejemplo 1 de la patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2015-123410.

<Síntesis de NTC (A)>

20 Un plato resistente al calor de vidrio de cuarzo sobre el que se habían rociado 2 g del catalizador (A) para la síntesis de NTC se colocó en la parte central de un tubo de reacción horizontal que tenía un volumen interno de 10 L y se podía presurizar y calentar mediante un calentador externo. El agotamiento del mismo se realizó mientras se inyectaba nitrógeno gaseoso, el aire en el tubo de reacción se reemplazó con gas nitrógeno y la atmósfera en el tubo de reacción horizontal se ajustó para tener una concentración de oxígeno del 1 % en volumen o menos. A continuación, el calentamiento se realizó con un calentador externo hasta que la temperatura central en el tubo de reacción horizontal alcanzó los 680 °C. Después de alcanzar los 680 °C, se introdujo gas propano como fuente de carbono en el tubo de reacción a un caudal de 2 l/min y se llevó a cabo una reacción de contacto durante 1 hora. Después de completar la reacción, el gas en el tubo de reacción se reemplazó con gas nitrógeno, el gas en el tubo de reacción se reemplazó con gas nitrógeno y la temperatura del tubo de reacción se enfrió a 100 °C o menos y luego se extrajo para producir un NTC (A).

<Síntesis de NTC (B)>

35 Se produjo un NTC (B) por el mismo método que en la síntesis del NTC (A), excepto que el catalizador (A) para la síntesis de NTC se cambió al catalizador (B) para la síntesis de NTC.

<Síntesis de NTC (C)>

40 En la parte central de un tubo de reacción horizontal que tenía un volumen interno de 10 l y se podía presurizar y calentar, se colocó una placa de vidrio de cuarzo resistente al calor sobre la que se había rociado 1 g del catalizador (C) para la síntesis de NTC mediante un calentador externo. El agotamiento del mismo se realizó mientras se inyectaba nitrógeno gaseoso, el aire en el tubo de reacción se reemplazó con gas nitrógeno y se calentó hasta que la temperatura atmosférica en el tubo de reacción horizontal alcanzó los 710 °C. Después de alcanzar los 710 °C, se introdujo gas etileno como hidrocarburo en el tubo de reacción a un caudal de 2 l/min y se llevó a cabo una reacción de contacto durante 7 minutos. Después de completar la reacción, el gas en el tubo de reacción se reemplazó con gas nitrógeno, y la temperatura del tubo de reacción se enfrió a 100 °C o menos y luego se extrajo para producir un NTC (C).

<Síntesis de NTC (D)>

50 Se produjo un NTC (D) por el mismo método que en la síntesis del NTC (C) excepto que se cambió el tiempo para la reacción de contacto de 7 minutos a 15 minutos.

<NTC (E)>

55 Se utilizaron nanotubos de carbono de pared múltiple (JENO TUBE 8S fabricados por JEIO Co., Ltd.) para un NTC (E).

<Síntesis de NTC (F)>

60 Se pesaron 1000 g de NTC (E) y se colocaron en un recipiente de carbono resistente al calor. Después de eso, el recipiente de carbón resistente al calor que contenía el NTC se instaló en un horno. Después de eso, el interior del horno se evacuó a 1 Torr (133 Pa) o menos, y el calentador de carbón se encendió aún más para elevar la temperatura dentro del horno a 1000 °C. Seguidamente, se introdujo gas argón en el horno para ajustar la presión en el horno a 70 Torr (9,33 kPa), y luego se introdujo en el horno 1 l de gas argón por minuto. Después de eso, se introdujo cloro gaseoso además del gas argón para ajustar la presión en el horno a 90 Torr (11,99 kPa), y una vez

que la presión alcanzó los 90 Torr, se introdujeron 0,3 l de cloro gaseoso por minuto en el horno. Después de mantener este estado durante 1 hora, se detuvo la energización, también se detuvo la introducción de gas argón y gas cloro, y se realizó un enfriamiento por vacío. Por último, después de enfriar al vacío a una presión de 1 Torr (133 Pa) o menos durante 12 horas, se confirmó que el interior del horno se había enfriado a temperatura ambiente.

- 5 Después de eso, se introdujo gas nitrógeno en el horno hasta que la presión alcanzó la presión atmosférica, se sacó el recipiente resistente al calor y, por lo tanto, se produjo un NTC (F) purificado.

<Síntesis de NTC (G)>

- 10 Se pesaron 10 kg de NTC (E) y se colocaron en un recipiente resistente al calor de 120 l. Después de eso, el recipiente resistente al calor que contenía el NTC se instaló en un horno. Después de eso, se introdujo gas nitrógeno en el horno para descargar el aire del horno mientras se mantenía una presión positiva. Después de que la concentración de oxígeno en el horno llegó a 0,1 % o menos, el horno se calentó a 1600 °C durante 30 horas. Se introdujo cloro gaseoso a razón de 50 l/min durante 50 horas manteniendo la temperatura dentro del horno a 1600 °C. Después de eso, se introdujo gas nitrógeno a 50 l/min y se enfrió mientras se mantenía una presión positiva y, de este modo, se produjo un NTC (G).

<Síntesis de NTC (H)>

- 20 Se produjo un NTC (H) mediante el mismo método que en el ejemplo 9 de la patente japonesa abierta a inspección pública n.º 2015-123410 excepto que se utilizó el catalizador (D) para la síntesis de NTC.

(Ejemplo 1)

- 25 3,9 partes de la NTC (A), 1,95 partes de un dispersante (polivinilpirrolidona K-30 fabricado por NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.), se colocaron 124 partes de NMP y 200 partes de perlas de zirconia (diámetro de la perla 1,25 mmφ) en una botella de vidrio (M-225, fabricado por Hakuyo Glass Co., Ltd.). Después de realizar un tratamiento de dispersión durante 10 horas con un acondicionador de pintura fabricado por Red Devil, las perlas de zirconio se separaron para producir una dispersión de NTC (A).

30

(Ejemplos 2 a 4) y (Ejemplos comparativos 1 a 5)

Las dispersiones de NTC (B) a (D) y (H) a (K) se produjeron con el mismo método, excepto que los NTC se cambiaron a NTC que se muestran en la Tabla 1.

35

(Ejemplo 5)

1,95 partes de la NTC (E), 0,98 partes de un dispersante (polivinilpirrolidona K-30 fabricado por NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.), se colocaron 127 partes de NMP y 200 partes de perlas de zirconia (diámetro de la perla 1,25 mmφ) en una botella de vidrio (M-225, fabricado por Hakuyo Glass Co., Ltd.). Después de realizar un tratamiento de dispersión durante 10 horas con un acondicionador de pintura fabricado por Red Devil, las perlas de zirconio se separaron para obtener una dispersión de NTC (E).

40

(Ejemplos 6 y 7)

45

Las dispersiones de NTC (F) y (G) se produjeron con el mismo método, excepto que los NTC se cambiaron por los NTC que se muestran en la Tabla 1. Se calculó un diámetro exterior promedio de los NTC y una desviación estándar del diámetro exterior de los NTC basándose en los gráficos que se muestran en las figuras 1 a 10.

Tabla 1]

	NTC	Diámetro exterior de NTC (nm)	Desviación estándar del diámetro exterior ( $\sigma$ )	Ancho del valor medio ( $^{\circ}$ )	Relación C/D	Pureza NTC (%)	Resistividad de volumen de NTC ( $\times 10^{-2}\Omega \text{ cm}$ )	Dispersión de NTC	Concentración de NTC en dispersión de NTC (%)
Ejemplo 1	A	9,9	3,36	3,04	0,85	96,5	1,85	A	3
Ejemplo 2	B	8,6	2,96	4,26	0,71	95	1,91	B	3
Ejemplo 3	C	7,5	1,60	5,28	0,71	96	1,81	C	3
Ejemplo 4	D	6,7	1,70	5,22	0,68	95	1,75	D	3
Ejemplo 5	E (JENO TUBE 8S fabricado por JEIO Co., Ltd.)	6,8	1,68	4,46	0,83	96	1,51	E	1,5
Ejemplo 6	F	6,7	1,49	5,84	1,28	99,9	1,48	F	1,5
Ejemplo 7	G	8,2	2,61	4,3	2,85	99,9	1,85	G	1,5
Ejemplo comparativo 1	FloTube 9000 fabricado por Cnano Technology Ltd.	11,8	3,72	2,4	0,87	97,5	2,01	H	3
Ejemplo comparativo 2	FloTube 7010 fabricado por Cnano Technology Ltd.	8,3	2,65	2,84	1,46	99,9	2,51	I	3
Ejemplo comparativo 3	NC 7000 fabricado por Nanocyl S.A.	11,8	3,87	2,68	0,91	90	1,72	J	3
Ejemplo comparativo 4	Fabricado por Kumho Petrochemical Co., Ltd.	13,7	4,23	2,58	0,96	97	1,63	K	3

(Ejemplo 8)

5 Se pesaron 4,7 partes en masa de NMP en las que se disolvió el 8 % en masa de PVDF (Solef #5130 fabricado por Solvay) y se colocaron en un recipiente de plástico con una capacidad de 150 cm<sup>3</sup>. Después de eso, se añadieron 0,5 partes en masa de la dispersión de NTC (A), y la mezcla se agitó a 2000 rpm durante 30 segundos utilizando un mezclador de rotación-revolución (THINKY MIXER fabricado por Thinky Corporation, ARE-310). Asimismo, se añadieron 5,7 partes en masa de la dispersión de NTC (A), la mezcla se volvió a agitar a 2000 rpm durante 30 segundos utilizando el mezclador de rotación-revolución (THINKY MIXER, ARE-310), y de ese modo se produjo una composición de resina de nanotubos de carbono (A). Después de eso, se añadieron 36,9 partes en masa de un material activo de electrodo positivo (HED (marca registrada) NCM-111 1100 fabricado por BASF TODA Battery Materials LLC) y la mezcla se agitó a 2000 rpm durante 2,5 minutos utilizando el mezclador de rotación-revolución (THINKY MEZCLADOR, ARE-310). Por último, se añadieron 2,2 partes en masa de NMP, la mezcla se agitó a 2000 rpm durante 2,5 minutos utilizando el mezclador de rotación-revolución (THINKY MIXER, ARE-310) y, de ese modo, se produjo una suspensión de material compuesto (A).

(Ejemplos 9 a 11) y (Ejemplos comparativos 5 a 8)

20 Se produjo una composición de resina de nanotubos de carbono y una suspensión de material compuesto mediante el mismo método que en el Ejemplo 8, excepto que la dispersión de NTC se cambió a una dispersión de NTC que se muestra en la Tabla 2.

[Tabla 2]

	Suspensión de material compuesto	Dispersión de NTC	Composición de resina de nanotubos de carbono	Proporciones de material activo, NTC y PVDF en suspensión de material compuesto (% en peso)
Ejemplo 8	Suspensión de material compuesto (A)	Dispersión de NTC (A)	Composición de resina de nanotubos de carbono (A)	Material activo/NTC/PVDF = 98,5/0,5/1
Ejemplo 9	Suspensión de material compuesto (B)	Dispersión de NTC (B)	Composición de resina de nanotubos de carbono (B)	Material activo/NTC/PVDF = 98,5/0,5/1
Ejemplo 10	Suspensión de material compuesto (C)	Dispersión de NTC (C)	Composición de resina de nanotubos de carbono (C)	Material activo/NTC/PVDF = 98,5/0,5/1
Ejemplo 11	Suspensión de material compuesto (D)	Dispersión de NTC (D)	Composición de resina de nanotubos de carbono (D)	Material activo/NTC/PVDF = 98,5/0,5/1
Ejemplo comparativo 5	Suspensión de material compuesto (H)	Dispersión de NTC (H)	Composición de resina de nanotubos de carbono (H)	Material activo/NTC/PVDF = 98,5/0,5/1
Ejemplo comparativo 6	Suspensión de material compuesto (I)	Dispersión de NTC (I)	Composición de resina de nanotubos de carbono (I)	Material activo/NTC/PVDF = 98,5/0,5/1
Ejemplo comparativo 7	Suspensión de material compuesto (J)	Dispersión de NTC (J)	Composición de resina de nanotubos de carbono (J)	Material activo/NTC/PVDF = 98,5/0,5/1
Ejemplo comparativo 8	Suspensión de material compuesto (K)	Dispersión de NTC (K)	Composición de resina de nanotubos de carbono (K)	Material activo/NTC/PVDF = 98,5/0,5/1

25 (Ejemplo 12)

30 Se pesaron 4,3 partes en masa de NMP en las que se disolvió el 8 % en masa de PVDF (Solef #5130 fabricado por Solvay) y se colocaron en un recipiente de plástico con una capacidad de 150 cm<sup>3</sup>. Después de eso, se añadieron 0,5 partes en masa de la dispersión de NTC (E) y se agitó la mezcla a 2000 rpm durante 30 segundos con un mezclador de rotación-revolución (THINKY MIXER, ARE-310). Asimismo, se añadieron 11,1 partes en masa de la dispersión de NTC (E), la mezcla se volvió a agitar a 2000 rpm durante 30 segundos utilizando el mezclador de rotación-revolución (THINKY MIXER, ARE-310) y, de ese modo, se produjo una composición de resina de nanotubos de carbono (E). Después de eso, se añadieron 34,1 partes en masa de un material activo de electrodo positivo (HED (marca registrada) NCM-111 1100 fabricado por BASF TODA Battery Materials LLC) y la mezcla se agitó a 2000 rpm durante 2,5 minutos utilizando el mezclador de rotación-revolución (THINKY MEZCLADOR, ARE-310). Por último, la mezcla se agitó a 2000 rpm durante 2,5 minutos utilizando el mezclador de rotación-revolución (THINKY MIXER, ARE-310) y, de ese modo, se produjo una suspensión de material compuesto (E).

(Ejemplos 13 y 14)

Las composiciones de resina de nanotubos de carbono (F) y (G) y las suspensiones de material compuesto (F) y (G) se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 12 excepto que la dispersión de NTC (E) se cambió a las dispersiones de NTC (F) y (G).

(Ejemplo 15)

Se pesaron 4,3 partes en masa de NMP en las que se disolvió el 8 % en masa de PVDF (Solef #5130 fabricado por) y se colocaron en un recipiente de plástico con una capacidad de 150 cm<sup>3</sup>. Después de eso, se añadieron 0,5 partes en masa de la dispersión de NTC (E) y se agitó la mezcla a 2000 rpm durante 30 segundos con un mezclador de rotación-revolución (THINKY MIXER, ARE-310). Asimismo, se añadieron 8,7 partes en masa de la dispersión de NTC (E), la mezcla se volvió a agitar a 2000 rpm durante 30 segundos utilizando el mezclador de rotación-revolución (THINKY MIXER, ARE-310) y, de ese modo, se produjo una composición de resina de nanotubos de carbono (L). Después de eso, se añadieron 34,2 partes en masa de un material activo de electrodo positivo (HED (marca registrada) NCM-111 1100 fabricado por BASF TODA Battery Materials LLC) y la mezcla se agitó a 2000 rpm durante 2,5 minutos utilizando el mezclador de rotación-revolución (THINKY MEZCLADOR, ARE-310). Por último, se añadieron 2,3 partes en masa de NMP, la mezcla se agitó a 2000 rpm durante 2,5 minutos utilizando el mezclador de rotación-revolución (THINKY MIXER, ARE-310) y, de ese modo, se produjo una suspensión de material compuesto (L).

(Ejemplos 16 y 17)

Se produjeron composiciones de resina de nanotubos de carbono (M) y (N) y suspensiones de material compuesto (M) y (N) de la misma manera que en el ejemplo 15 excepto que la dispersión de NTC (E) se cambió a las dispersiones de NTC (F) y (G).

La Tabla 3 muestra las composiciones de resina de nanotubos de carbono y las suspensiones de material compuesto producidas en los Ejemplos 12 a 17.

[Tabla 3]

	Suspensión de material compuesto	Dispersión de NTC	Composición de resina de nanotubos de carbono	Proporciones de material activo, NTC y PVDF en suspensión de material compuesto (% en peso)
Ejemplo 12	Suspensión de material compuesto (E)	Dispersión de NTC (E)	Composición de resina de nanotubos de carbono (E)	Material activo/NTC/PVDF = 98,5/0,5/1
Ejemplo 13	Suspensión de material compuesto (F)	Dispersión de NTC (F)	Composición de resina de nanotubos de carbono (F)	Material activo/NTC/PVDF = 98,5/0,5/1
Ejemplo 14	Suspensión de material compuesto (G)	Dispersión de NTC (G)	Composición de resina de nanotubos de carbono (G)	Material activo/NTC/PVDF = 98,5/0,5/1
Ejemplo 15	Suspensión de material compuesto (L)	Dispersión de NTC (E)	Composición de resina de nanotubos de carbono (L)	Material activo/NTC/PVDF = 98,6/0,4/1
Ejemplo 16	Suspensión de material compuesto (M)	Dispersión de NTC (F)	Composición de resina de nanotubos de carbono (M)	Material activo/NTC/PVDF = 98,6/0,4/1
Ejemplo 17	Suspensión de material compuesto (N)	Dispersión de NTC (G)	Composición de resina de nanotubos de carbono (N)	Material activo/NTC/PVDF = 98,6/0,4/1

(Ejemplo 18)

La suspensión de material compuesto (A) se aplicó sobre una lámina de aluminio usando un aplicador de tal manera que el grosor fuera de 70 ± 10 µm, y luego la película recubierta se secó a 120 °C ± 5 °C durante 25 minutos en un horno eléctrico. De este modo, se produjo una membrana de electrodo (A).

(Ejemplos 19 a 27) y (Ejemplos comparativos 9 a 12)

- 5 Las membranas de electrodo (B) a (N) se produjeron mediante el mismo método que en el Ejemplo 18, excepto que las suspensiones de material compuesto se cambiaron a suspensiones de material compuesto que se muestran en la Tabla 4.

[Tabla 4]

	Suspensión de material compuesto	Proporciones de material activo NTC y PVDF en suspensión de material compuesto (% en peso)	Membrana de electrodo
Ejemplo 18	Suspensión de material compuesto (A)	Material activo/NTC/PVDF = 98,5/0,5/1	Membrana de electrodo (A)
Ejemplo 19	Suspensión de material compuesto (B)	Material activo/NTC/PVDF = 98,5/0,5/1	Membrana de electrodo (B)
Ejemplo 20	Suspensión de material compuesto (C)	Material activo/NTC/PVDF = 98,5/0,5/1	Membrana de electrodo (C)
Ejemplo 21	Suspensión de material compuesto (D)	Material activo/NTC/PVDF = 98,5/0,5/1	Membrana de electrodo (D)
Ejemplo 22	Suspensión de material compuesto (E)	Material activo/NTC/PVDF = 98,5/0,5/1	Membrana de electrodo (E)
Ejemplo 23	Suspensión de material compuesto (F)	Material activo/NTC/PVDF = 98,5/0,5/1	Membrana de electrodo (F)
Ejemplo 24	Suspensión de material compuesto (G)	Material activo/NTC/PVDF = 98,5/0,5/1	Membrana de electrodo (G)
Ejemplo 25	Suspensión de material compuesto (L)	Material activo/NTC/PVDF = 98,6/0,4/1	Membrana de electrodo (L)
Ejemplo 26	Suspensión de material compuesto (M)	Material activo/NTC/PVDF = 98,6/0,4/1	Membrana de electrodo (M)
Ejemplo 27	Suspensión de material compuesto (N)	Material activo/NTC/PVDF = 98,6/0,4/1	Membrana de electrodo (N)
Ejemplo comparativo 9	Suspensión de material compuesto (H)	Material activo/NTC/PVDF = 98,5/0,5/1	Membrana de electrodo (H)
Ejemplo comparativo 10	Suspensión de material compuesto (I)	Material activo/NTC/PVDF = 98,5/0,5/1	Membrana de electrodo (I)
Ejemplo comparativo 11	Suspensión de material compuesto (J)	Material activo/NTC/PVDF = 98,5/0,5/1	Membrana de electrodo (J)
Ejemplo comparativo 12	Suspensión de material compuesto (K)	Material activo/NTC/PVDF = 98,5/0,5/1	Membrana de electrodo (K)

- 10 La Tabla 5 muestra los resultados de la evaluación de las membranas de electrodos producidas en los Ejemplos 18 a 27 y los Ejemplos comparativos 9 a 12. Los criterios de evaluación son los siguientes. La evaluación de la conductividad eléctrica fue la siguiente: +++ (excelente): una membrana de electrodo que tiene una resistividad de volumen ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) inferior a 6; ++ (favorable): una membrana de electrodo que tiene una resistividad de volumen ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) igual o superior a 6 e inferior a 8; + (utilizable): una membrana de electrodo que tiene una resistividad de volumen ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) igual o superior a 8 e inferior a 10; y - (inutilizable): una membrana de electrodo que tiene una resistividad de volumen ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) de más de 10. La evaluación de la adhesividad fue la siguiente: +++ (excelente): resistencia al pelado (N/cm) igual o superior a 0,4; ++ (favorable): resistencia al pelado (N/cm) igual o superior a 0,2 e inferior a 0,4; + (utilizable): resistencia al pelado (N/cm) igual o superior a 0,1 e inferior a 0,2; y - (inutilizable): resistencia al pelado (N/cm) inferior a 0,1. La evaluación integral fue la siguiente: A (excelente): un caso en el que la suma de los números de + en la evaluación de la conductividad eléctrica y la evaluación de la adhesividad fue igual o superior a 4, y - no se incluyó; B (favorable): caso en que la suma de los números de + en la evaluación de la conductividad eléctrica y la evaluación de la adhesividad fue igual o mayor a 2, y - no se incluyó; y C (inutilizable): un caso en el que - se incluyó en la evaluación de la conductividad eléctrica o en la evaluación de la adhesividad.
- 15
- 20

[Tabla 5]

	Suspensión de material compuesto	Membrana de electrodo	Resistividad de volumen de la membrana del electrodo ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Fuerza de pelado (N/cm)	Evaluación de conductividad eléctrica	Evaluación de adhesividad	Evaluación comprensiva
Ejemplo 18	Suspensión de material compuesto (A)	Membrana de electrodo (A)	8,2	0,37	+	++	B
Ejemplo 19	Suspensión de material compuesto (B)	Membrana de electrodo (B)	8,8	0,30	+	++	B
Ejemplo 20	Suspensión de material compuesto (C)	Membrana de electrodo (C)	7,5	0,26	++	++	A
Ejemplo 21	Suspensión de material compuesto (D)	Membrana de electrodo (D)	7,2	0,25	++	++	A
Ejemplo 22	Suspensión de material compuesto (E)	Membrana de electrodo (E)	5,9	0,10	+++	+	A
Ejemplo 23	Suspensión de material compuesto (F)	Membrana de electrodo (F)	4,2	0,20	+++	++	A
Ejemplo 24	Suspensión de material compuesto (G)	Membrana de electrodo (G)	5,5	0,24	+++	++	A
Ejemplo 25	Suspensión de material compuesto (L)	Membrana de electrodo (L)	8,6	0,10	+	+	B
Ejemplo 26	Suspensión de material compuesto (M)	Membrana de electrodo (M)	6,2	0,31	++	++	A
Ejemplo 27	Suspensión de material compuesto (N)	Membrana de electrodo (N)	7,9	0,37	++	++	A
Ejemplo comparativo 9	Suspensión de material compuesto (H)	Membrana de electrodo (H)	132,1	0,66	-	+++	C
Ejemplo comparativo 10	Suspensión de material compuesto (I)	Membrana de electrodo (I)	20,1	0,41	-	+++	C
Ejemplo comparativo 11	Suspensión de material compuesto (J)	Membrana de electrodo (J)	17,7	0,13	-	+	C
Ejemplo comparativo 12	Suspensión de material compuesto (K)	Membrana de electrodo (K)	11,1	0,39	-	++	C

(Ejemplo 28)

5 1,95 partes de la NTC (E), 0,98 partes de un dispersante (polivinilpirrolidona K-30 fabricado por NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.), 127 partes de agua de intercambio iónico y 200 partes de cuentas de zirconia (diámetro de la cuenta 1,25 mmφ) se pusieron en una botella de vidrio (M-225, fabricada por Hakuyo Glass Co., Ltd.). Después de realizar un tratamiento de dispersión durante 10 horas con un acondicionador de pintura fabricado por Red Devil, las perlas de zirconio se separaron para producir una dispersión NTC (WA).

10 7,4 partes en masa de una solución acuosa al 2 % en masa de carboximetilcelulosa con un grado de eterificación de 0,45 a 0,55 como espesante (CELLOGEN PL-15, fabricado por DKS Co., Ltd.) y 0,9 partes en masa de una solución al 40 % en masa de una emulsión SBR como aglutinante (fabricada por Zeon Corporation, nombre del producto: BM-400B) se pesaron y colocaron en un recipiente de plástico con una capacidad de 150 cm<sup>3</sup>. Después de eso, se añadieron 0,5 partes en masa de la dispersión de NTC (WA), y la mezcla se agitó a 2000 rpm durante 30 segundos utilizando un mezclador de rotación-revolución (THINKY MIXER fabricado por Thinky Corporation, ARE-310).  
 15 Asimismo, se añadieron 11,5 partes en masa de la dispersión de NTC (WA), la mezcla se volvió a agitar a 2000 rpm durante 30 segundos utilizando el mezclador de rotación-revolución (THINKY MIXER, ARE-310), y así se produjo una composición de resina de nanotubos de carbono (WA). Después de eso, 35,5 partes en masa de un material activo de electrodo positivo (LiFePO<sub>4</sub> con una cantidad de recubrimiento de carbono del 5 % en masa, y la mezcla se agitó a 2000 rpm durante 2,5 minutos usando el mezclador de rotación-revolución (THINKY MIXER, ARE-310).  
 20 Por último, la mezcla se agitó a 2000 rpm durante 2,5 minutos utilizando el mezclador de rotación-revolución (THINKY MIXER, ARE-310) y, de ese modo, se produjo una suspensión de material compuesto (WA).

25 La suspensión de material compuesto (WA) se aplicó sobre una lámina de aluminio con un aplicador de tal manera que el grosor fuera de 70 ± 10 μm, y luego la película recubierta se secó a 120 °C ± 5 °C durante 25 minutos en un horno eléctrico. De este modo, se produjo una membrana de electrodo (WA).

30 La Tabla 6 muestra los resultados de la evaluación de la membrana del electrodo producida en el Ejemplo 28. Los criterios de evaluación son los siguientes. La evaluación de la conductividad eléctrica fue la siguiente: +++ (excelente): una membrana de electrodo que tiene una resistividad de volumen (Ω·cm) inferior a 6; ++ (favorable): una membrana de electrodo que tiene una resistividad de volumen (Ω·cm) igual o superior a 6 e inferior a 8; + (utilizable): una membrana de electrodo que tiene una resistividad de volumen (Ω·cm) igual o superior a 8 e inferior a 10; y - (inutilizable): una membrana de electrodo que tiene una resistividad de volumen (Ω·cm) de más de 10. La evaluación de la adhesividad fue la siguiente: +++ (excelente): resistencia al pelado (N/cm) igual o superior a 0,4; ++ (favorable): resistencia al pelado (N/cm) igual o superior a 0,2 e inferior a 0,4; + (utilizable): resistencia al pelado (N/cm) igual o superior a 0,1 e inferior a 0,2; y - (inutilizable): resistencia al pelado (N/cm) inferior a 0,1. La evaluación integral fue la siguiente: A (excelente): un caso en el que la suma de los números de + en la evaluación de la conductividad eléctrica y la evaluación de la adhesividad fue igual o superior a 4, y - no se incluyó; B (favorable): caso en que la suma de los números de + en la evaluación de la conductividad eléctrica y la evaluación de la adhesividad fue igual o mayor a 2, y - no se incluyó; y C (inutilizable): un caso en el que - se incluyó en la  
 40 evaluación de la conductividad eléctrica o en la evaluación de la adhesividad.

[Tabla 6]

	Suspensión de material compuesto	Membrana de electrodo	Resistividad de volumen de la membrana del electrodo (Ω·cm),	Fuerza de pelado (N/cm)	Evaluación de la conductividad eléctrica	Evaluación de la adhesividad	Evaluación comprensiva
Ejemplo 28	Suspensión de material compuesto (WA)	Membrana de electrodo (WA)	9,5	1,35	+	++	B

45 La Tabla 7 muestra los resultados de la evaluación de las dispersiones de NTC, las suspensiones de material compuesto y las membranas de electrodos producidas usando los NTC usados en los Ejemplos 1 a 7 y 28 y los Ejemplos comparativos 1 a 4. La evaluación integral fue la misma que la evaluación integral de las membranas de los electrodos.

[Tabla 7]

	NTC	Diámetro exterior de NTC (nm)	Desviación estándar del diámetro exterior ( $\sigma$ )	Ancho del valor medio ( $^{\circ}$ )	Relación G/D	Resistividad de volumen de NTC ( $\times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ )	Dispersión de NTC	Suspensión de material compuesto	Membrana de electrodo	Evaluación comprensiva
Ejemplo 1	A	9,9	3,36	3,04	0,85	1,85	NTC (A)	Suspensión de material compuesto (A)	Membrana de electrodo (A)	B
Ejemplo 2	B	8,6	2,96	4,26	0,71	1,91	Dispersión de NTC (B)	Suspensión de material compuesto (B)	Membrana de electrodo (B)	B
Ejemplo 3	C	7,5	1,60	5,28	0,71	1,81	Dispersión de NTC (C)	Suspensión de material compuesto (C)	Membrana de electrodo (C)	A
Ejemplo 4	D	6,7	1,70	5,22	0,68	1,75	Dispersión de NTC (D)	Suspensión de material compuesto (D)	Membrana de electrodo (D)	A
Ejemplo 5	E (JENO TUBE 8S fabricado por JEIO Co., Ltd.)	6,8	1,68	4,46	0,83	1,51	Dispersión de NTC (E)	Suspensión de material compuesto (E)	Membrana de electrodo (E)	A
Ejemplo 6	F	6,7	1,49	5,84	1,28	1,48	Dispersión de NTC (F)	Suspensión de material compuesto (F)	Membrana de electrodo (F)	A
Ejemplo 7	G	8,2	2,61	4,3	2,85	2,25	Dispersión de NTC (G)	Suspensión de material compuesto (G)	Membrana de electrodo (G)	A
Ejemplo 28	A	9,9	3,36	3,04	0,85	1,85	Dispersión de NTC (WA)	Suspensión de material compuesto (WA)	Membrana de electrodo (WA)	B
Ejemplo comparativo 1	FloTube 9000 fabricado por <u>Cnano Technology Ltd.</u>	11,8	3,72	2,4	0,87	2,01	Dispersión de NTC (H)	Suspensión de material compuesto (H)	Membrana de electrodo (H)	C
Ejemplo comparativo 2	FloTube 7010 fabricado por <u>Cnano Technology Ltd.</u>	8,3	2,65	2,84	1,46	2,51	Dispersión de NTC. (I)	Suspensión de material compuesto (I)	Membrana de electrodo (I)	C
Ejemplo comparativo 3	NC 7000 fabricado por <u>Nanocyl S.A.</u>	11,8	3,87	2,68	0,91	1,72	Dispersión de NTC (J)	Suspensión de material compuesto (J)	Membrana de electrodo (J)	C
Ejemplo comparativo 4	100P fabricado por <u>Kumho Petrochemical Co., Ltd.</u>	13,7	4,23	2,58	0,96	1,63	Dispersión de NTC (K)	Suspensión de material compuesto (K)	Membrana de electrodo (K)	C

5 En los ejemplos anteriores, se usaron los NTC que tenían un diámetro exterior promedio de más de 3 nm y menos de 10 nm y un ancho de valor medio de 3° a 6°. En los ejemplos comparativos, se usaron los NTC que tenían un ancho de valor promedio de menos de 3°. Se encontró que las membranas de electrodos de los ejemplos tenían una conductividad eléctrica más alta que las membranas de electrodos de los ejemplos comparativos. Dado que las membranas de electrodos que tienen una alta conductividad eléctrica podrían producirse incluso con una pequeña cantidad de adición de la dispersión de NTC, quedó claro que la realización de la presente invención puede proporcionar una membrana de electrodo que tiene una conductividad eléctrica que no se puede lograr con las dispersiones NTC convencionales.

10 Aunque la invención de la presente solicitud se ha descrito anteriormente con referencia a las realizaciones, la invención de la presente solicitud no se limita a las descripciones anteriores. Dentro del alcance de las reivindicaciones se pueden realizar varios cambios que pueden ser entendidos por los expertos en la técnica.

## REIVINDICACIONES

1. Una dispersión de nanotubo de carbono, que comprende:  
un nanotubo de carbono;  
5 un disolvente; y  
un dispersante,  
en donde el nanotubo de carbono cumple lo siguiente (1), (2) y (3):  
(1) un diámetro exterior promedio medido de acuerdo con el método definido en la descripción es superior a 3 nm  
e inferior a 10 nm,  
10 (2) aparece un pico en un ángulo de difracción  $2\theta = 25^\circ \pm 2^\circ$  en el análisis de difracción de polvo de rayos X y un  
ancho de medio valor del pico es de  $3^\circ$  a  $6^\circ$ , y  
(3) una relación G/D es de 0,5 a 4,5, en donde G representa una intensidad pico máxima en un intervalo de 1560  
a  $1600 \text{ cm}^{-1}$  y D representa una intensidad pico máxima en un intervalo de 1310 a  $1350 \text{ cm}^{-1}$  en un espectro  
15 Raman, en donde la medición de difracción de rayos X y la espectroscopia Raman se realizan mediante los  
métodos respectivos definidos en la descripción.
2. La dispersión de nanotubo de carbono de acuerdo con la reivindicación 1, en donde una desviación estándar de  
un diámetro exterior del nanotubo de carbono medido de acuerdo con el método definido en la descripción es  
20 superior a 0,7 nm e igual o inferior a 3,5 nm.
3. La dispersión de nanotubo de carbono de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde una resistividad de  
volumen medida por el método definido en la descripción del nanotubo de carbono es  $1,0 \times 10^{-2}$  a  $2,5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ .
4. La dispersión de nanotubo de carbono de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la  
25 relación G/D es de 1,0 a 3,0.
5. La dispersión de nanotubo de carbono de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el  
disolvente es un disolvente orgánico a base de amida o agua.
- 30 6. La dispersión de nanotubo de carbono de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde se  
cumple  $5,0 \text{ nm} \leq X \pm \sigma \leq 14,0 \text{ nm}$ , en donde X representa el diámetro exterior promedio del nanotubo de carbono y  $\sigma$   
representa la desviación estándar del diámetro exterior del nanotubo de carbono.
7. Una composición de resina de nanotubo de carbono, que comprende:  
35 la dispersión de nanotubo de carbono de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6; y  
un aglutinante.
8. Una suspensión de material compuesto, que comprende:  
la composición de resina de nanotubo de carbono de acuerdo con la reivindicación 7; y  
40 un material activo.
9. Una membrana de electrodo que está recubierta con la suspensión de material compuesto de acuerdo con la  
reivindicación 8.

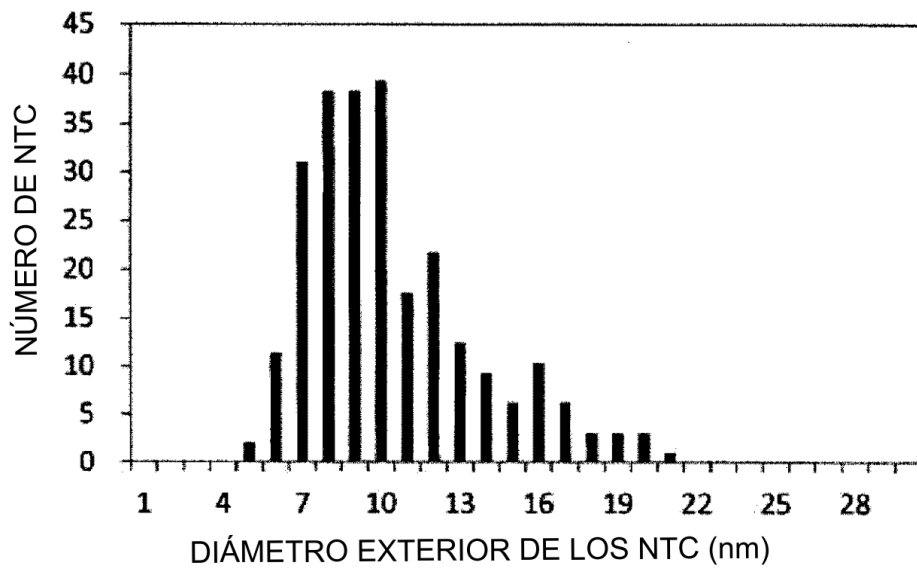


FIG. 1

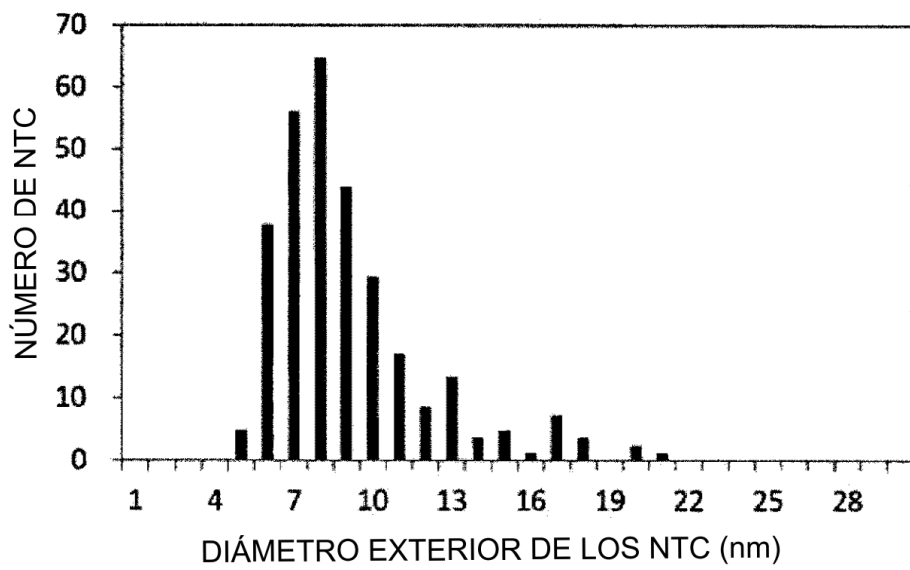


FIG. 2

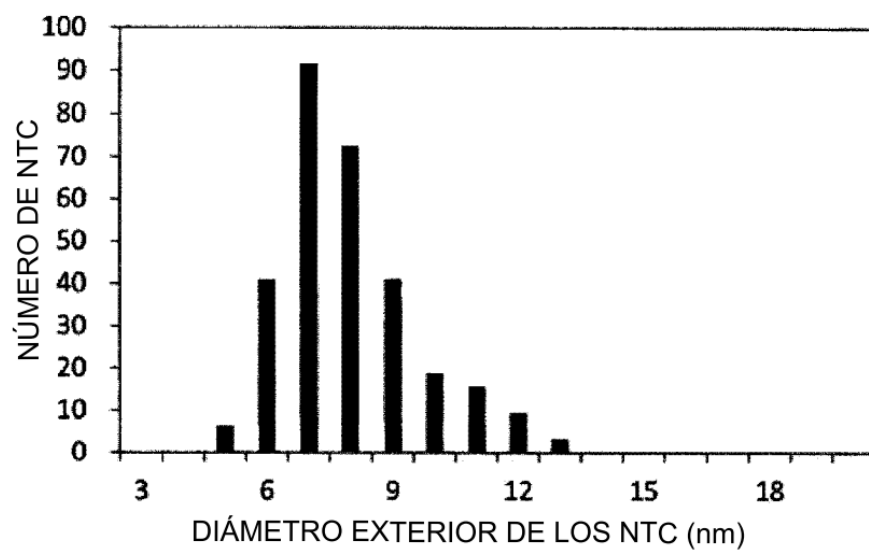


FIG. 3



FIG. 4

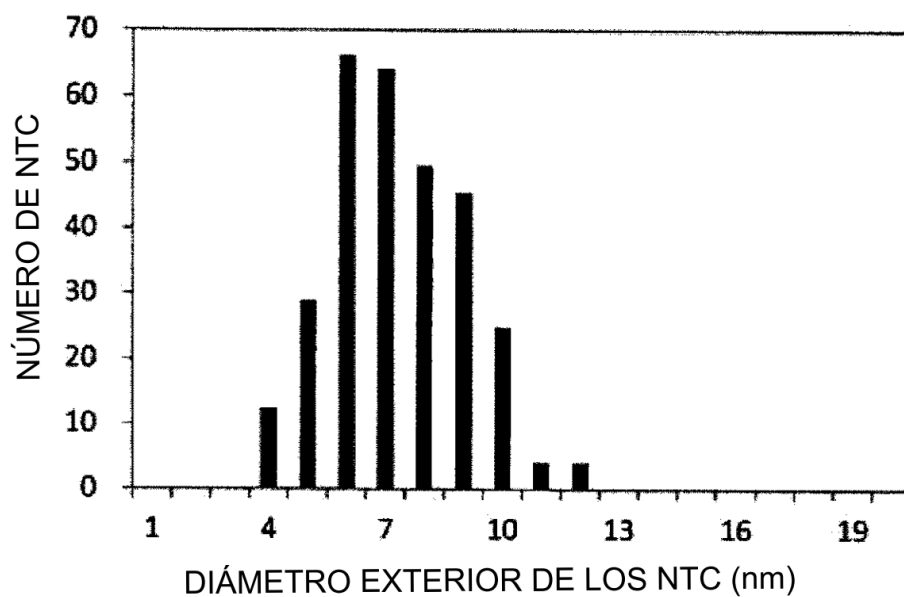


FIG. 5

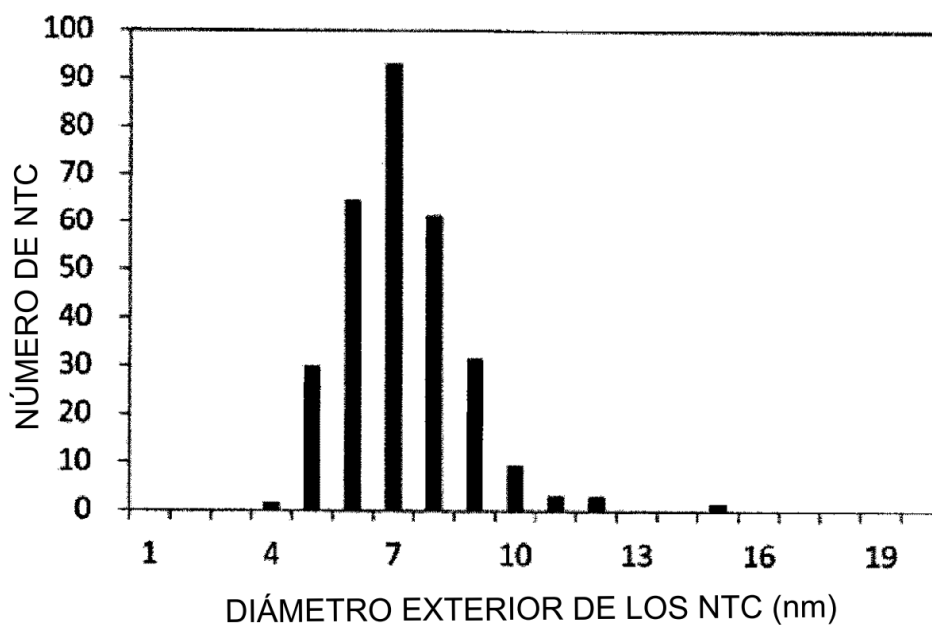


FIG. 6

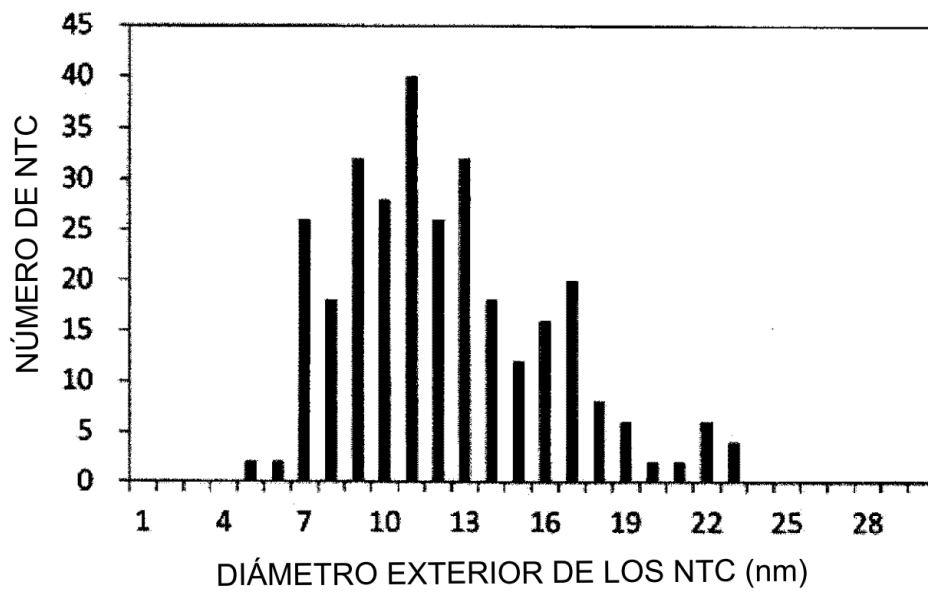


FIG. 7

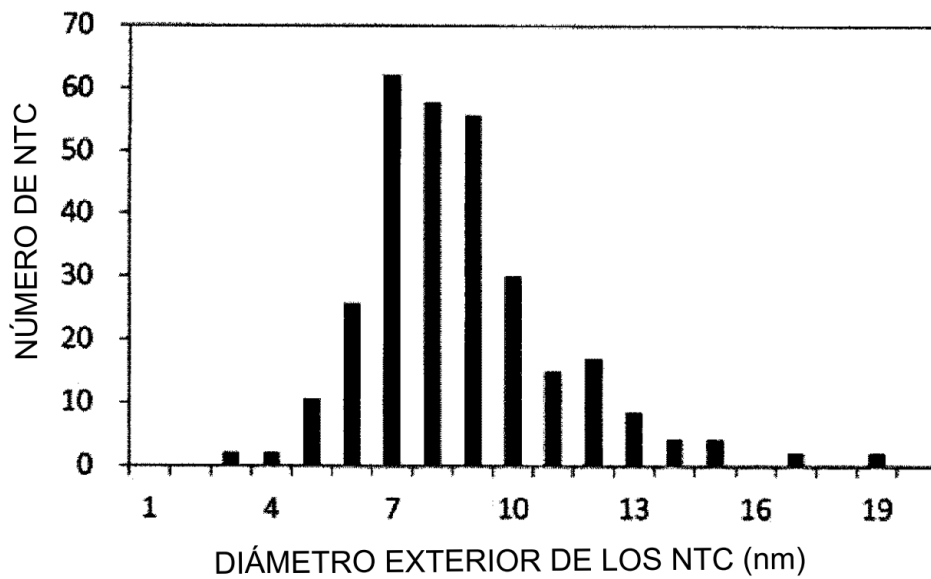


FIG. 8

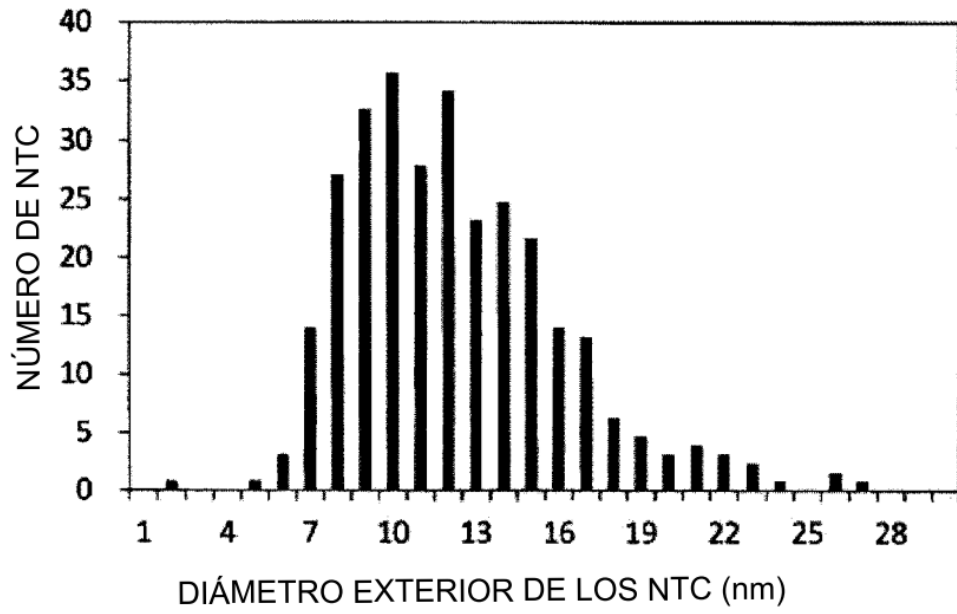


FIG. 9

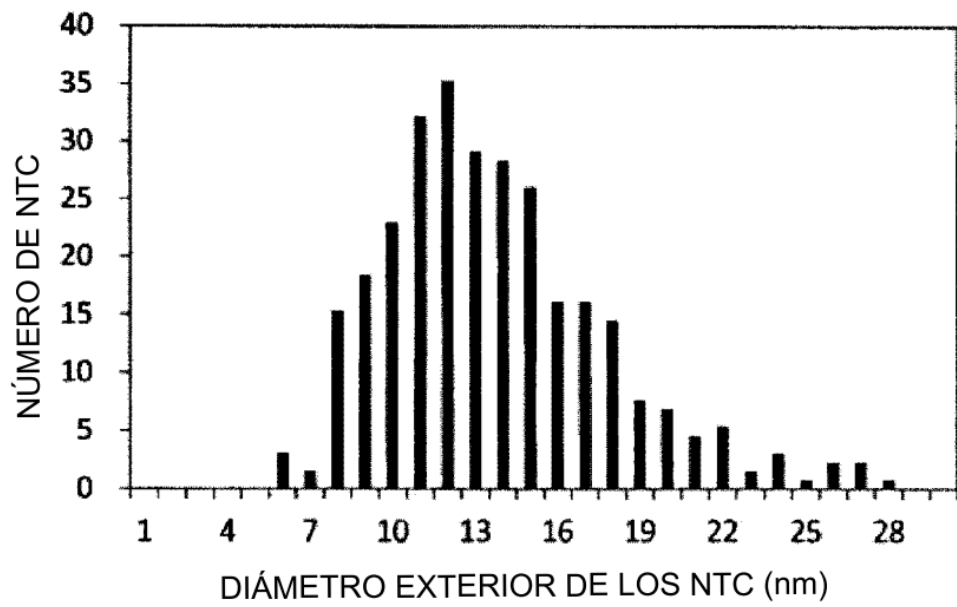


FIG. 10