



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201431602 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：102141269

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 13 日

(51)Int. Cl.：

B01J13/00 (2006.01)

C01B31/02 (2006.01)

B01F17/48 (2006.01)

B82B1/00 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

H01B1/24 (2006.01)

H01M4/133 (2010.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2012/11/13 日本

2012-249781

(71)申請人：保土谷化學工業股份有限公司 (日本) HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：樽本直浩 TARUMOTO, NAOHIRO (JP)；海下一德 UMISHITA, KAZUNORI
(JP)；秋元貴志 AKIMOTO, TAKASHI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：10 共 27 頁

(54)名稱

多層碳奈米管之水分散液

AQUEOUS DISPERSION SOLUTION OF MULTILAYER CARBON NANOTUBES

(57)摘要

本發明的多層碳奈米管(CNT)水分散液之特徵在於：含有平均纖維外徑在 50~110nm 範圍的多層 CNT 與羧甲基纖維素鈉(CMCNa)，黏度(25℃)為 100mPa·s 以下，並且多層 CNT 的含量在 3~20 質量%的範圍，CMCNa 對多層 CNT 的質量比在 0.1~0.2 的範圍，該水分散液中殘存的凝聚粒子的體積基準的中位直徑(d_{50})在 0.3~0.6 μ m 及跨距值 $A[(d_{90}-d_{50})/d_{50}]$ 在 0.9~1.2 的範圍。該多層 CNT 水分散液適合使用於形成電極膜、尤其是 LIB 的電極膜，即使是有非常高凝聚力的多層 CNT，亦可高濃度且穩定地分散。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201431602 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：102141269

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 13 日

(51)Int. Cl.：

B01J13/00 (2006.01)

C01B31/02 (2006.01)

B01F17/48 (2006.01)

B82B1/00 (2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

H01B1/24 (2006.01)

H01M4/133 (2010.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2012/11/13 日本

2012-249781

(71)申請人：保土谷化學工業股份有限公司 (日本) HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：樽本直浩 TARUMOTO, NAOHIRO (JP)；海下一德 UMISHITA, KAZUNORI
(JP)；秋元貴志 AKIMOTO, TAKASHI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：10 共 27 頁

(54)名稱

多層碳奈米管之水分散液

AQUEOUS DISPERSION SOLUTION OF MULTILAYER CARBON NANOTUBES

(57)摘要

本發明的多層碳奈米管(CNT)水分散液之特徵在於：含有平均纖維外徑在 50~110nm 範圍的多層 CNT 與羧甲基纖維素鈉(CMCNa)，黏度(25℃)為 100mPa·s 以下，並且多層 CNT 的含量在 3~20 質量%的範圍，CMCNa 對多層 CNT 的質量比在 0.1~0.2 的範圍，該水分散液中殘存的凝聚粒子的體積基準的中位直徑(d_{50})在 0.3~0.6 μ m 及跨距值 $A[(d_{90}-d_{50})/d_{50}]$ 在 0.9~1.2 的範圍。該多層 CNT 水分散液適合使用於形成電極膜、尤其是 LIB 的電極膜，即使是有非常高凝聚力的多層 CNT，亦可高濃度且穩定地分散。

發明摘要

※ 申請案號：102141769

※ 申請日：102 11 13

※IPC 分類：

B01J13/00(2006.01)
 C01B31/02(2006.01)
 B01F17/48(2006.01)
 B82B1/00(2006.01)
 B82Y30/00(2011.01)
 H01B1/24(2006.01)
 H01M4/133(2010.01)
 H01M10/052(2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

多層碳奈米管之水分散液 / AQUEOUS DISPERSION SOLUTION OF
 MULTILAYER CARBON NANOTUBES

【中文】

本發明的多層碳奈米管(CNT)水分散液之特徵在於：含有平均纖維外徑在 50~110nm 範圍的多層 CNT 與羧甲基纖維素鈉(CMCNa)，黏度(25℃)為 100mPa·s 以下，並且多層 CNT 的含量在 3~20 質量%的範圍，CMCNa 對多層 CNT 的質量比在 0.1~0.2 的範圍，該水分散液中殘存的凝聚粒子的體積基準的中位直徑(d_{50})在 0.3~0.6 μ m 及跨距值 $A[(d_{90}-d_{50})/d_{50}]$ 在 0.9~1.2 的範圍。該多層 CNT 水分散液適合使用於形成電極膜、尤其是 LIB 的電極膜，即使是有非常高凝聚力的多層 CNT，亦可高濃度且穩定地分散。

【英文】

An aqueous dispersion solution of multilayer carbon nanotubes (CNTs) containing multilayer CNTs having an average fiber outer diameter in a range of 50 to 110 nm and a sodium carboxymethyl cellulose (CMCNa), and having a viscosity (25℃) of not more than 100 mPa·s, the multilayer CNTs being contained in an amount in a range of 3 to 20% by mass, the mass ratio of the CMCNa per the multilayer CNTs being in a range of 0.1 to 0.2, the median diameter (d_{50}) of the aggregated particles remaining in the aqueous dispersion solution being 0.3 to 0.6 μ m on the volume basis, and a span value $A [(d_{90} - d_{50})/d_{50}]$ in being a range of 0.9 to 1.2. The aqueous dispersion solution of multilayer CNTs can be preferably used for forming, specifically, an electrode film of LIB, and the multilayer CNTs being dispersed therein at a high concentration maintaining stability despite of their very high cohesive force.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

多層碳奈米管之水分散液 / AQUEOUS DISPERSION SOLUTION OF
MULTILAYER CARBON NANOTUBES

【技術領域】

【0001】

本發明關於多層碳奈米管(CNT)分散於水中而成之分散液、而且在該分散液中摻混物質而得之電極膜用糊、使用該糊而得之電極膜及鋰離子二次電池。

【先前技術】

【0002】

在約 20 年前確認存在的碳奈米管(CNT)為直徑 1 μ m 以下的管狀材料，理想者為利用碳原子的 6 員環網目構造的薄片而形成的管，相對於管軸呈平行的面。又，此種管有時會形成二層、三層、四層或更多層的多層構造。

此種多層 CNT 會因由碳原子構成之 6 員環網目構造的數、或管的粗細而有各種各樣的性質。因此，利用那樣的化學特性、電氣特性、機械特性、導熱特性、構造特性等性質，在抗靜電零件、二次電池電極材料、強化樹脂複合材料、電波吸收材料、電熱變換材料、平面顯示器用電場發射陰極材料、透明導電膜等的用途，開始適用多層 CNT，進而於熱電變換元件材料、電容器電極、儲氫材料、電氣配線、散熱材料、太陽能電池材料及觸媒載持材料的多層 CNT 的適用也受到期待。

【0003】

例如，已確認在鋰離子二次電池(LIB 電池)的負極膜，藉由使用負極膜用活物質(天然石墨、人造石墨)以及 150nm 的多層 CNT 進行成膜，利用多層碳奈米管的強化填料效果，可使得負極膜強化，提升 LIB 電池的循環特性。藉此，具備此種負極膜的 LIB 電池已經被採用於用於行動電話、個人

電腦用的鋰離子電池。

【0004】

現在的問題點在於爲了以 150nm 的多層碳奈米管提升 LIB 電池的循環特性，必須在負極膜中添加 4~5 質量%的 150nm 的多層碳奈米管。

【0005】

又，油電混合車(hybrid car)及電動車中使用的二次電池被要求是高輸出、高容量者。因此，此種用途中使用的 LIB 電池正進行將正極活物質從鈷酸鋰改爲磷酸鐵鋰、錳酸鋰、三元型活物質 NCM(Li[NiMnCo]O₂)的研究，且已有一部份被開始採用。

可是，取代鈷酸鋰而使用的上述正極活物質與鈷酸鋰相比，活物質本身的導電性低，其單獨使用的話，電極膜的導電性會變低了。其結果，正進行添加以少量添加即能期待高導電補輔效果的多層 CNT 的研究。

【0006】

如此，多層 CNT 係作爲兼具電氣的、功能的、機械的及複合的效果的材料而被研究應用於各式各樣的用途，爲了最大極限地引導出添加的效果，多層 CNT 必須均勻地分散在水、有機溶劑、樹脂溶液、熱硬化性樹脂及熱塑化性樹脂等的分散介質。

【0007】

然而，多層 CNT 係直徑 1 μ m 以下的管狀纖維纏繞在一起形成凝聚體、或具有網狀構造。再者，爲了提高體積比重，通常會以集合彼等的狀態而市售。因此，要將此等一根一根地解纖且分散是非常困難的。又，一根一根地解纖的多層 CNT、或形成數 μ m~數十 μ m 尺寸之多層 CNT 的凝聚體，具有非常強的纖維間相互的凝聚力(凡得瓦爾力)。因此，難以使其分散於水等的分散介質中，即使暫時解纖、分散的多層 CNT 或著其凝聚體也容易再凝聚。因爲此等理由，所以現狀仍難以得到充分分散、且分散狀態穩定的多層 CNT 的集合體。

【0008】

如此，CNT 縱使是卓越的且具有有用的特性，但由於有分散性的問題，所以事實上難以應用於各種的用途。因此，正針對將 CNT 分散於各種分散介質時的分散液進行各式各樣的研究，例如，專利文獻 1~3 係針對將水作

為分散介質的 CNT 分散液進行研究。

【0009】

例如，專利文獻 1 顯示了一種將含有單層 CNT 與兩性界面活性劑(例如 3-(N,N-二甲基硬脂醯銨基)丙烷磺酸酯等)的糊分散於碘化鈉水溶液而成之水分散液。

又，專利文獻 2 揭露了一種使多層 CNT 分散於含有 2 種的陰離子性界面活性劑與非離子性界面活性劑的水溶液中而成之多層 CNT 水分散液。

再者，專利文獻 3 揭露了一種由 (a)多糖類、(b)CNT、(c) 具有全氟烷基的水溶性化合物構成之 CNT 水分散液。

【0010】

專利文獻 1 及 2 所記載的 CNT 水分散液為了得到良好的分散狀態而使用兩性界面活性劑、離子性界面活性劑、非離子性界面活性劑等的分散劑，但是此等分散劑在使用該分散液形成 LIB 電池用電極膜時，會有使得該電極膜的導電性降低之虞，結果恐會劣化 LIB 電池的性能。

【0011】

另一方面，專利文獻 3 所記載的 CNT 水分散液係將成分(a)的多糖類及成分(c)的水溶性化合物作為 CNT 的分散劑的功能者，多糖類可使用具有作為 LIB 電池用電極膜的構成要素(亦即，黏結劑成分)功能的羧甲基纖維素鈉(CMCNa)。例如，其實施例中，使用了相對於多層 CNT 而言為 300 質量%的 CMCNa，再者，使用成分(c)的分散劑(具有全氟烷基的水溶性化合物)，調製以 3 質量%以下的低濃度含有平均纖維徑為 50nm 以下的多層 CNT 之水分散液。因此，使用該分散液形成 LIB 電池用電極膜的情形，在電極膜的 formed 中，仍然會由於含有原本就不欲的高電阻的材料(成分(a)的多糖類及成分(c)的水溶性化合物)，而有使得電極膜的導電性下降，導致 LIB 電池的性能下降之虞，而有進一步改良的必要。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【0012】

【專利文獻 1】 日本特開 2007-39623

【專利文獻 2】 WO2010/041750

【專利文獻 3】日本特開 2012-56788

【發明內容】

【發明所欲解決之課題】

【0013】

本發明的目的在於提供適合使用於電極膜、尤其是 LIB 的電極膜的形
成，以極高的凝聚力凝聚的多層 CNT 能高濃度而且穩定分散的多層 CNT
水分散液、及使用該水分散液形成的電極膜用導電糊、以及由該導電糊所
得之電極膜。

【用以解決課題之手段】

【0014】

依照本發明，提供一種多層碳奈米管之水分散液，其係平均纖維外徑
在 50~110nm 範圍的多層碳奈米管之水分散液，

其特徵為：黏度(25℃)為 100mPa·s 以下，除該多層碳奈米管外還含有羧
甲基纖維素鈉，

前述多層碳奈米管的含量在 3~20 質量%的範圍，

前述羧甲基纖維素鈉對前述多層碳奈米管的質量比在 0.1~0.2 的範圍，

用雷射繞射/散射法進行測定，該水分散液中粒子的體積基準的中位直
徑(d_{50}) 在 0.3~0.6 μm 的範圍，而且下述式(1)所定義的跨距值(Span value)A
在 0.9~1.2 的範圍：

$$A=(d_{90}-d_{50})/d_{50} \quad (1)$$

式中，

d_{90} 係前述粒子的體積基準的 90%累積直徑，

d_{50} 係前述粒子的體積基準的 50%累積直徑(前述中位直徑)。

【0015】

又，依照本發明，可提供在上述的多層碳奈米管之水分散液中添加有
黏結劑樹脂及二次電池用的負極活物質或正極活物質的電極膜用導電糊。

【0016】

再者，依照本發明，可提供使用上述的導電性糊所得之電極膜及具有
該電極膜的鋰離子二次電池。

【0017】

本發明的上述電極膜中，通常厚度方向的體積電阻值為 $3000\Omega\cdot\text{cm}$ 以下。

【發明效果】**【0018】**

LIB 電池用電極膜的黏結劑雖然有可溶於 NMP 有機溶劑的 PVDF(聚偏二氟乙烯(2 氟化))類型與水分散性樹脂類型(SBR 等)，但是本發明的多層 CNT 水分散液由於分散介質為水，可輕易和分散於水的樹脂混合而調製電極膜用的糊。而且，由於沒有使用有機溶劑，所以在製作電極膜用的糊或使用該糊的電極膜時，也幾乎不會對環境造成影響。

【0019】

又，在使用分散於水的樹脂形成電極膜的情形中，雖然為了電極膜形成用的糊的黏度調整使用羧甲基纖維素鈉(CMCNa)，但本發明的多層 CNT 水分散液係在形成電極膜(或著糊)時以不會增多 CMCNa 含有比例的量，而且不使用高電阻的其他分散劑，以高濃度(3~20 質量%)且穩定的分散狀態含有多層 CNT。亦即，本發明的多層 CNT 分散液係在粒子(亦即，殘存的多層 CNT 的集合體)的粒度分布中的中位直徑(d_{50})為 $0.3\sim 0.6\mu\text{m}$ ，而且跨距值 A 在一定的範圍(0.9~1.2)，多層 CNT 的分散狀態非常穩定。因此，使用該多層 CNT 水分散液所得之 LIB 電池用電極膜能最大限度地發揮多層碳奈米管本來的高導電性，並且盡可能地減少高電阻成分的量，能穩定地發揮 LIB 電池的性能。

【圖式簡單說明】**【0020】**

[圖 1]為實施號碼 1 所得之多層 CNT 水分散液的粒度分布表。

[圖 2]為實施號碼 2 所得之多層 CNT 水分散液的粒度分布表。

[圖 3]為比較號碼 1 所得之多層 CNT 水分散液的粒度分布表。

[圖 4]為比較號碼 2 所得之多層 CNT 水分散液的粒度分布表。

[圖 5]為表示實施號碼 3 所得之正極膜中的多層 CNT 的分散狀態的 SEM

照片。

[圖 6]為表示實施號碼 5 所得之正極膜中的多層CNT的分散狀態的 SEM 照片。

[圖 7]為表示比較號碼 3 所得之正極膜中的多層CNT的分散狀態的 SEM 照片。

[圖 8]為表示比較號碼 4 所得之正極膜中的多層CNT的分散狀態的 SEM 照片。

[圖 9]為表示實施號碼10所得之負極膜中的多層CNT的分散狀態的 SEM 照片。

[圖 10]為表示比較號碼5所得之負極膜中的多層CNT的分散狀態的 SEM 照片。

【實施方式】

【用以實施發明之形態】

【0021】

<多層 CNT 水分散液>

本發明的多層 CNT 水分散液為多層 CNT 分散於係分散介質之水中而成者，該水分散液含有羧甲基纖維素鈉(CMCNa)，藉此，多層 CNT 的分散狀態能穩定保持。

【0022】

1.多層 CNT；

本發明中，多層 CNT 係使用平均纖維外徑在 50~110nm 的範圍者。平均纖維外徑小於 50nm 者，容易再凝聚、難以穩定地分散於水中，無法使分散粒子的中位直徑(d_{50})或跨距值 A 保持在規定的範圍，而產生水分散液變為必要以上的高黏度等的缺點。

又，在使用平均纖維外徑超過 110nm 之多層 CNT 的情形中，會導致例如電極膜形成的障礙。例如，為了使電極膜的體積電阻值為 $3000\Omega\cdot\text{cm}$ 以下，電極膜中的多層 CNT 添加量會增多，其結果會使得電極膜中的電極活物質的比率下降，且鋰離子二次電池的最大容量下降。再者，分散變得不穩定，分散粒子的中位直徑(d_{50})或跨距值 A 變得比規定的範圍還大。

【0023】

又，本發明中使用的多層 CNT 係以具有由氣相沉積法的懸浮 CVD 法所得之三維構造者為合適。其原因為：以其他的氣相沉積法(例如觸媒載持法)所得之多層 CNT 由於纖維彎曲、纏繞較多，所以容易再凝聚，但是利用懸浮 CVD 法所得之多層 CNT，纖維的纏繞少、不易再凝聚。

利用此種懸浮 CVD 法所得到且具有上述的平均纖維外徑的多層 CNT，例如由保土谷化學工業股份有限公司，以多層碳奈米管 NT-7(平均纖維徑 65nm)及 CT-12(平均纖維徑 105nm)的商品名而市售。

【0024】

本發明的多層 CNT 水分散液中，上述的多層 CNT 的含量為 3~20 質量%、尤其是 5~10 質量%的範圍為佳。在水分散液中的多層 CNT 的含量比上述範圍還少的情形中，使用該水分散液所得之電極膜用糊的黏度過低，無法得到良好的電極膜。又，若該含量超過上述範圍，則使用該水分散液所得之電極膜用糊的黏度過高，無法製作平滑性高的電極膜。

【0025】

2.CMCNa；

本發明中使用的羧甲基纖維素的鈉鹽(CMCNa)具有作為分散劑的功能，也具有使用本發明的多層 CNT 水分散液在調製電極膜用糊之際作為增黏劑的功能，再者，亦具有作為使用該糊形成之電極膜中的黏結劑的功能。

【0026】

此種 CMCNa 已市售有具有各種的醚化度者，但不受限於此，醚化度為 0.45~1.45 者為佳，尤其是可適當使用以下所列舉者。

第一工業製藥製 Serogen 5A(醚化度 0.70~0.80)

第一工業製藥製 Serogen PL-15(醚化度 0.45~0.55)

第一工業製藥製 Serogen WS-C(醚化度 0.60~0.70)

第一工業製藥製 Serogen HE-1500F

(醚化度 1.15~1.45)

【0027】

本發明中，藉由使用如上所述的 CMCNa，可使得前述的多層 CNT 穩定地分散於水中。

多層 CNT 的分散劑係已知有各式各樣的多種存在，其構造與分散劑的功能有相關。例如，雜原子對於多層 CNT 的親和性高，又，氫氧基、環醚環基、胺基、醯胺基、硫醇基等的取代基也對於多層 CNT 的親和性高，其中尤以氫氧基或環醚環基顯示特別高高的親和性。從此種觀點來看，聚乙烯醇係使用作為多層碳奈米管分散於水之際的分散劑，聚乙烯丁醛係使用作為多層碳奈米管分散於有機溶劑之際的分散劑。

CMCNa 具有作為取代基之具有多數氫氧基的環醚環基多數連結的分子構造，如上所述，氫氧基及環醚環基顯示對於多層 CNT 特別高的親和性。因此，CMCNa 提高多層 CNT 對於水的分散性，使多層 CNT 單分散，進而附著在單分散的多層 CNT 的表面，利用其立體排斥的效果，防止多層 CNT 的再凝聚，所以可在穩定多層 CNT 的分散狀態下保持在係分散介質的水中。

【0028】

本發明的多層 CNT 水分散液中，此種 CMCNa 係相對於多層 CNT 以 0.1~0.2 的質量比(CMCNa/CNT)使用。

亦即，CMCNa 為高電阻物質，而且在形成電極膜時會形成黏結劑而殘存在膜中。因此，若以比上述範圍還要多量使用，會損害由多層 CNT 所引起的導電性賦予效果，而使得電極特性下降。

又，若 CMCNa 的使用量比上述範圍還少，當然會使得多層 CNT 穩定地分散於水中變得困難。再者，在將該多層 CNT 水分散液與後述之水分散性樹脂混合以調製電極膜用的導電糊的情形，由於該導電糊為水系，所以黏度低，直接這樣使用的話，成膜的處理性會變差。可是，本發明的多層 CNT 水分散液由於摻混了具有作為增黏劑功能的 CMCNa，所以可使得導電糊保持適度的黏度，提高了其處理性。然而，若 CMCNa 的使用量比上述範圍還少，無法發揮其增黏功能，作為導電性糊時的處理性會受到損害。

【0029】

3.多層 CNT 分散液的調製；

含有上述的 CMCNa 之本發明的多層 CNT 水分散液，是藉由在事先調製的 CMCNa 水溶液中，以符合前述條件的量添加且分散規定的多層 CNT 而調製。

為了此種分散所使用的分散機，可使用一般者。其具體例係如下所示。

Shinmaru Enterprises(股)製 DYNO-MILL(珠磨機分散機)；

特殊機化工業(股)的各種分散機，例如 TK LABODISPER、TK FILMIX、TK PIPELINEMIXER、TK HOMOMIC LINE MILL、TK HOMO JETTER、TK UNIMIXER、TK HOMOMIC LINE FLOW、TK AGI HOMO DISPER；

中央科學貿易(股)製 Polytron(勻化機)；

日音醫理科機器製作所(股)製 Phycotron(勻化機)；

日本精機製作所(股)製 BIOMIXER；

小平製作所(股)製渦輪型攪拌機；

淺田鐵鋼(股)製 ULTRADISPER；

荏原製作所(股)製 Ebara Milder；

AS ONE(股)製超音波裝置或超音波洗淨機；

使用上述的分散機進行分散處理之際的該機器等的條件設定，係依照所希望的多層碳奈米管的分散狀態，作適宜設定即可。

【0030】

本發明的多層 CNT 水分散液係以僅含有多層 CNT 與 CMCNa 為最合適，但是在如上所述般調製本發明的多層 CNT 水分散液時，亦可添加其本身公知的各種配合劑。但，此種配合劑的添加量，應該為不會損害本發明的多層 CNT 水分散液的特性(例如由多層 CNT 所獲致的導電性賦予功能或其分散性)的程度的微量，例如，相對於多層 CNT 應該為 20 質量%以下的量。

【0031】

4.多層 CNT 的分散狀態；

如上述般所得之本發明的多層 CNT 水分散液由於藉由摻混少量的 CMCNa，多層 CNT 穩定地分散，所以其黏度(25℃)在 100mPa·s 以下、尤其是在 1~80mPa·s 的範圍，而且以雷射繞射·散射粒度分布計進行測定，多層 CNT 水分散液中粒子的體積基準的中位直徑(d_{50})在 0.3~0.6 μm 、尤其是在 0.4~0.6 μm 的範圍為佳。該粒度分布中，下述式(1)所定義的跨距值 A 在 0.9~1.2、尤其是在 0.95~1.05 的範圍為佳；

$$A=(d_{90}-d_{50})/d_{50} \quad (1)$$

式中，

d_{90} 為多層 CNT 水分散液中粒子的體積基準的 90% 累積直徑，

d_{50} 為多層 CNT 水分散液中粒子的體積基準的 50% 累積直徑。

【0032】

再者，上述的粒度分布中，中位直徑(d_{50})在 $0.9\sim 1.2\mu\text{m}$ 、尤其是在 $0.95\sim 1.2\mu\text{m}$ 的範圍為佳，此外，下述式(2)所定義的跨距值 B 在 $0.5\sim 2.0$ 、尤其是最好在 $0.75\sim 1.5$ 的範圍；

$$B=(d_{90}-d_{10})/d_{50}(2)$$

式中，

d_{90} 及 d_{50} 係如前述(1)式所說明者，

d_{10} 為多層 CNT 水分散液中粒子的體積基準的 10% 累積直徑。

【0033】

跨距值為評價粒度分布的擴散程度的值，較小程度的粒徑分布變得陡峭，粒的大小顯示一致。

本發明中，在如上所述的粒度分布中，尤其是 D_{50} 、 D_{90} 、跨距值 A 或 B 在上述範圍內，其分散狀態中，殘留的凝聚粒子較小，而且顯示具有顯著陡峭的峰值(例如參照圖 1~圖 3)。

亦即，顯示此種粒度分布之本發明的多層 CNT 水分散液，使該多層 CNT 不會再凝聚，穩定分散於水中。

【0034】

<電極膜用導電糊>

上述的本發明的多層 CNT 水分散液由於使多層 CNT 不會再凝聚並穩定地分散於水中，所以其導電性活潑，使用該水分散液形成電極膜形成用糊，使用該糊可形成電極膜，例如鋰離子二次電池(LIB)的電極膜。

【0035】

使用本發明的多層 CNT 水分散液的電極膜形成用糊的調製，可藉由在該水分散液中混合黏結劑樹脂或電極用活物質而輕易地進行。

【0036】

黏結劑樹脂並未特別加以限制，從在水分散液中均勻地混合且形成化學上穩定且堅固的膜之觀點來看，適宜使用苯乙烯丁二烯共聚物(SBR)的乳

膠或聚四氟乙烯(PTFE)的水分散液等。SBR 的乳膠係由 JSR 股份有限公司、日本 ZEON 股份有限公司、DAICEL 股份有限公司等所市售。該黏結劑樹脂的量，通常係平均電極膜形成用糊的全質量的 1.0~5.0 質量%。

【0037】

又，電極用活物質當然負極膜形成用導電糊使用負極用活物質，正極膜形成用導電糊使用正極用活物質。

【0038】

負極用活物質並未特別加以限定，以碳系、鈦酸鋰系、矽系者為代表。

碳系的負極用活物質的具體例，可列舉人造石墨(例如 JFE 化學股份有限公司製人造石墨)。

鈦酸鋰系的負極用活物質的具體例，可列舉 LiTiO_2 、 LiTi_2O_4 、 Li_4TiO_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 等。此種鈦酸鋰系的負極用活物質係由例如東邦鈦股份有限公司所市售。

矽系的負極用活物質，Si 等代表矽、 SiO 等代表的矽氧化物、 Li_{44}Si 、 SiSn 等的矽系合金為代表，係由例如古河電工股份有限公司、東麗道康寧公司、信越化學工業股份有限公司所市售。

【0039】

正極用活物質並未特別加以限定，可列舉鈷酸鋰(LCO)、磷酸鐵鋰(LFP)、鎳酸鋰(LNO)、鉻酸鋰、錳酸鋰(LMO)、鈦酸鋰(LTO)、釩酸鋰、鉍酸鋰、鈷錳酸鋰、鐵錳酸鋰、銅錳酸鋰、鉻錳酸鋰、鎳錳酸鋰、鎳釩酸鋰、鈷釩酸鋰、磷酸鈷鋰、磷酸鐵鋰、矽材料等。

【0040】

此等電極活物質的量視其種類而有所不同，一般係平均電極膜形成用導電糊的全質量的 90~98 質量%。

【0041】

藉由在本發明的多層 CNT 水分散液中混合上述的黏結劑樹脂或電極活物質而得之電極用導電糊中，多層 CNT 水分散液中所含有的成分(分散介質之水以外的成分)基本上僅有多層 CNT 與 CMCNa，不含有特別的分散劑等的高電阻成分，而且由於也限制 CMCNa 的量為少量，所以可有效地避免因摻混高電阻成分所引起的導電性下降。

例如，考慮塗佈性、成膜性等，該電極用導電糊通常係調整至黏度(25℃)為 0.5~50.0Pa·s 的範圍，由於將為了黏度調整而使用的 CMCNa 摻混至多層 CNT 水分散液中，所以可儘可能減少其使用量而進行黏度調整。又，為了使黏結劑樹脂均勻地分散，該黏結劑樹脂係以乳膠等的水分散液的形態使用，也可減小為了調製該乳膠而使用的界面活性劑的影響。

【0042】

又，上述的電極用導電糊中，亦可按照需要添加碳黑、乙炔黑、科琴碳黑(Ketjen black)、SUPER P 等的導電輔助材料。

【0043】

如上述般所調製的電極用導電糊藉由塗佈於導電性基體、例如鋁箔或銅箔等並將其乾燥，可供作鋰離子二次電池等的電極膜使用。

電極用導電糊的塗佈並沒有特別加以限制，一般可利用研磨細度規、線棒、使用彼等之自動塗敷裝置、旋塗機等而輕易地進行。塗佈量係硬化塗膜的厚度為 1~500 μm 、特別是 5~250 μm 、特佳為 10~100 μm 的量。又，塗佈之際，為了提高膜的密度，藉由一般的方法將其壓擠為佳。

再者，乾燥溫度一般係快速地將分散介質之水去除，而且為了避免形成之膜的變形、黃變及膜物性的下降等，通常為 50~300℃、尤其是 75~250℃、更佳為 80~150℃。

【0044】

如上述般所形成的電極膜中，規定量的多層 CNT 由於均勻地且不會進行再凝聚而有效地分散，所以顯示高導電性，例如，其厚度方向的體積電阻值為 3000 $\Omega\cdot\text{cm}$ 以下。

【實施例】

【0045】

利用以下的實驗例具體說明本發明。

【0046】

<實施號碼 1>

[多層碳奈米管水分散液的調製法]

準備保土谷化學工業(股)製 NT-7(平均纖維徑 65nm、R 值 0.10、純度 99.5%)作為多層碳奈米管(CNT)。

在離子交換水 942.5g 中混合 CMCNa(第一工業製藥股份有限公司製羧甲基纖維素鈉 WS-C)7.5g，使其均勻地溶解後，添加 50g 的 NT-7，使用珠磨機分散機(Shinmaru Enterprises 股份有限公司製、MULTI LAB 型 DYNO-MILL)進行分散處理，以得到含有 5 質量%的多層 CNT 之水分散液。

【0047】

[多層 CNT 水分散液的黏度測定]

所得之多層 CNT 水分散液的黏度係使用 SV 型(音叉型振動式)黏度計(A & D Company 股份有限公司製 SV-10)，在 25℃ 進行黏度測定，將其結果示於表 1。

【0048】

[多層 CNT 水分散液的粒度分布測定]

又，使用雷射繞射/散射式粒徑分布測定裝置(股份有限公司堀場製作所製 LA-950V2)，對所得之多層 CNT 水分散液中的多層 CNT 的分散狀態進行累積分布(中位直徑 d_{50} 、 d_{90} 及 d_{10})的測定，使用此等之值求得跨距值 $A[(d_{90}-d_{50})/d_{50}]$ 及跨距值 $B[(d_{90}-d_{10})/d_{50}]$ ，將此等之結果示於表 1。粒度分布表示於圖 1。

【0049】

[多層 CNT 水分散液的分散狀態的顯微鏡觀察]

再者，使用光學顯微鏡觀察(對物透鏡 50 倍、數位相機變倍率 0.7)所得之多層 CNT 水分散液的分散狀態，若無凝聚粒子，記為○，若有凝聚粒子則記為×(參照表 1)。

【0050】

<實施號碼 2>

除了使用保土谷化學工業(股)製 CT-12(平均纖維徑 105nm、R 值 0.10、純度 99.5%)作為多層 CNT 以外，與實施號碼 1 同樣地，得到含有 5 質量%多層 CNT 的水分散液。黏度、粒度分布及分散狀態的光學顯微鏡評價的結果示於表 1，粒度分布表示於圖 2。

【0051】

<比較號碼 1>

與實施號碼 1 同樣地，準備保土谷化學工業(股)製 NT-7(平均纖維徑

65nm、R 值 0.10、純度 99.5%)作為多層 CNT。

在離子交換水 942.5g 中，混合 CMCNa(第一工業製藥股份有限公司製 WS-C)7.5g，將其均勻地溶解後，添加 50g 的 NT-7，用 Three-one motor 進行攪拌混合 24 小時。黏度、粒度分布及分散狀態的光學顯微鏡評價的結果示於表 1，粒度分布表示於圖 3。

【0052】

<比較例 2>

除了與實施號碼 2 同樣地使用平均纖維徑 105nm 之保土谷化學工業(股)製 CT-12)作為多層 CNT 以外，與比較號碼 1 同樣地調製含有 5 質量%多層 CNT 的水分散液，黏度、粒度分布及分散狀態的光學顯微鏡評價的結果示於表 1，粒度分布表示於圖 4。

【0053】

【表 1】

實施號碼	MWCNT	MW CNT wt%	CMC Na wt%	平均纖維徑	黏度 mPa·s	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀	SUPER 值 A (d ₉₀ -d ₅₀)/d ₅₀	SUPER 值 B (d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	分散狀態
				nm		μm	μm	μm			
1	NT-7	5	0.75	65	20	0.30	0.54	1.08	1.00	1.44	○
2	CT-12	5	0.75	105	20	0.31	0.58	1.14	0.97	1.43	○
比較號碼											
1	NT-7	5	0.75	65	31	23.00	56.01	113.80	1.03	1.62	×
2	CT-12	5	0.75	105	30	7.80	40.24	133.06	2.30	3.11	×

【0054】

<實施號碼 3~8>

[正極膜用糊的調製]

在實施號碼 1 或實施號碼 2 所得之 5wt%多層 CNT 水分散液中，混合正極用活物質之 LCO(鈷酸鋰、日本化學股份有限公司製 CELLSEED C-5H)、係導電輔助材料之 AB(乙炔黑、電氣化學工業股份有限公司製 DENKA BLOCK HS-100)、及 SBR 乳膠(JSR 股份有限公司製 TRD2001)，用 FILMIX 分散機(Primix 公司製)調製含有多層 CNT 的 LCO 正極膜用導電糊。

所得之含有多層 CNT 的正極用糊中各成分之固體含量比率示於表 2。

【0055】

[正極膜的製作]

使用塗抹器將上述所調製之含有多層 CNT 的 LCO 正極膜用導電糊塗佈至鋁箔上，用 120℃ 乾燥機進行乾燥，製作含有多層碳奈米管的 LCO 正極膜。

依照 JISK6911，對所得之正極膜測定厚度方向的體積電阻，將其值示於表 2。

【0056】

[正極膜中的多層 CNT 的分散狀態]

用掃描電子顯微鏡 SEM(JEOL JSM-6700F)觀察(5000 倍)上述所形成之正極膜中的多層 CNT 的分散狀態。觀察結果分別表示於圖 5(實施號碼 3)與圖 6(實施號碼 5)。

【0057】

<比較號碼 3、4>

除了使用比較號碼 1 及 2 調製的多層 CNT 含有水分散溶液以外，與實施號碼 3~8 同樣地，調製正極膜用糊且作成正極膜。

將所得之含有多層 CNT 的正極用糊中各成分的固體含量比率及正極膜的體積電阻示於表 2。

又將表示正極膜中的多層 CNT 的分散狀態的 SEM 照片(倍率 5000 倍)，分別示於圖 7(比較號碼 3)及圖 8(比較號碼 4)。

【0058】

【表 2】

實施號碼	MWCNTs	平均纖維徑	SBR	LCO	AB	MWCNTs	CMCNa	體積電阻值	分散狀態
		nm	%	%	%	%	%	$\Omega \cdot \text{cm}$	
3	NT-7	65	3.0	93.85	2.0	1.0	0.15	1.13E+03	○
4	NT-7	65	3.0	95.70	2.0	2.0	0.30	3.08 E+02	○
5	NT-7	65	3.0	94.55	2.0	3.0	0.45	5.60 E+01	○
6	CT-12	105	3.0	93.85	2.0	1.0	0.15	2.51 E+03	○
7	CT-12	105	3.0	95.70	2.0	2.0	0.30	1.05 E+03	○
8	CT-12	105	3.0	94.55	2.0	3.0	0.45	3.66 E+02	○
比較號碼									
3	NT-7	65	3.0	94.55	2.0	3.0	0.45	2.80 E+05	×
4	CT-12	105	3.0	94.55	2.0	3.0	0.45	9.80 E+04	×

【0059】

<實施號碼 9~11>

[負極膜用糊的調製]

在實施號碼 1 調製的 5wt%多層 CNT 水分散液中，混合係負極用活物質之人造石墨(JFE 化學股份有限公司製)、及 SBR 乳膠(JSR 股份有限公司製 TRD2001)，使用 FILMIX 分散機(Primix 公司製)，調製負極膜用導電糊。

將所得之含有多層碳奈米管的負極膜用糊中各成分的固體含量比率示於表 3。

【0060】

[負極膜的製作]

使用塗抹器將上述調製的負極膜用導電糊塗佈至銅箔上，用 120°C 乾燥機進行乾燥，製作負極膜。

與正極膜的情形同樣地，測定所得之負極膜的體積電阻，將其值示於表 3。

【0061】

[負極膜中的多層 CNT 的分散狀態]

使用掃描電子顯微鏡(SEM)觀察(5000 倍)所得之負極膜中的多層 CNT 的分散狀態。將表示實施號碼 10 所得之負極膜中多層 CNT 的分散狀態的 SEM 照片示於圖 9。

【0062】

<比較號碼 5>

除了使用比較號碼 1 調製的 5wt%含多層 CNT 的水分散溶液以外，與實施號碼 9~11 同樣地調製負極膜用糊且做成負極膜。

將調製的負極膜用糊中各成分的固體含量比率及作成的負極膜的體積電阻示於表 3。又，將表示負極膜用糊中的多層 CNT 的分散狀態的 SEM 照片示於圖 10。

【0063】

【表 3】

實施 號碼	MWCNTs	平均 纖維徑	SBR	人造 石墨	MWCNTs	CMCNa	體積 電阻值	分散 狀態
		nm	%	%	%	%	$\Omega \cdot \text{cm}$	
9	NT-7	65	1.25	97	1	0.75	2.90E+01	○
10	NT-7	65	1.25	96	2	0.75	1.60E+01	○
11	NT-7	65	1.25	94	3	0.75	3.00E+01	○
比較 號碼								
5	NT-7	65	1.25	96	2	0.3	3.90E+01	×

【0064】

[使用正極膜的二次電池特性的評價]

<實施號碼 12>

組裝實施號碼 5 所得之正極膜、分隔片、形成在銅箔上之負極，將此等含浸於有機電解液中，製作鋰離子電池且實施循環特性評價，將其結果以及正極膜中各成分的固體含量比率一起示於表 4。

測定機器係使用北斗電工股份有限公司製充放電裝置(HJ-2010 型)。

循環特性的評價基準係如下所示。

電流比率為 0.1C 時；

○(良好)：100 次循環後的初始容量維持率為 95%以上。

×(不可)：100 次循環後的初始容量維持率小於 95%。

電流比率為 5C 時；

○(良好)：100 次循環後的初始容量維持率為 80%以上。

×(不可)：100 次循環後的初始容量維持率小於 80%。

【0065】

<比較號碼 6>

除了使用比較號碼 3 所得之正極膜以外，依照實施號碼 12 的流程，製作鋰離子電池且實施循環特性評價，將其結果示於表 4。

【0066】

【表 4】

實施 號碼	MWCNTs	平均 纖維徑	SBR	LCO	AB	MWCNTs	CMCNa	循環特性	
		nm	%	%	%	%	%	0.1C	5C
12	NT-7	65	3.0	95.70	2.0	2.0	0.30	○	○
比較 號碼									
6	NT-7	65	3.0	94.55	2.0	3.0	0.45	×	×

【0067】

[使用負極膜的二次電池特性的評價]

<實施號碼 13>

組裝實施號碼 10 所得之負極膜、分隔片、形成在鋁箔上的正極，將此等含浸於有機電解液中，製作鋰離子電池，與實施號碼 12 同樣地實施循環特性評價，將其結果示於表 5。

【0068】

<比較號碼 7>

除了使用比較號碼 5 所得之負極膜以外，與實施號碼 13 同樣地製作鋰離子電池，實施循環特性評價。將其結果示於表 5。

【0069】

【表 5】

實施 號碼	MWCNTs	平均 纖維徑	SBR	人造 石墨	MWCNTs	CMCNa	循環特性	
		nm	%	%	%	%	0.1C	5C
13	NT-7	65	1.25	96	2	0.75	○	○
比較 號碼								
7	NT-7	65	1.25	96	2	0.3	×	×

【0070】

從前述的實施號碼 1~13 及比較號碼 1~7 的結果，可清楚知道多層 CNT 水分散液的分散狀態明顯會對二次電池的電極膜(正或負極膜)的導電性能造成影響，對於最終所得之二次電池的性能、例如循環特性造成很大的影響。

亦即，含有 3~20 質量%的平均纖維外徑為 50~110nm 範圍之多層 CNT、

相對於該多層 CNT 含有質量比成爲 0.1~0.2 之量的 CMCNa 且具有規定的殘存凝聚粒子的粒度分布之本發明的水分散液，最適合於作成具有良好導電性能的二次電池用電極膜、及具有良好電池特性(例如循環特性)的二次電池。

【產業上的利用可能性】

【0071】

本發明的多層 CNT 含有水分散液係多層 CNT 爲高濃度且不會進行再凝聚而可穩定地分散，而且，高電阻成分的量少，因此，可有效地使用於電極膜的調製，尤其是適合使用於作成高壽命且高速充放電特性優異的鋰離子二次電池。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種多層碳奈米管之水分散液，其係平均纖維外徑在 50~110nm 範圍的多層碳奈米管之水分散液，黏度(25℃)為 100mPa·s 以下，除該多層碳奈米管外還含有羧甲基纖維素鈉，

該多層碳奈米管的含量在 3~20 質量%的範圍，

該羧甲基纖維素鈉對該多層碳奈米管的質量比在 0.1~0.2 的範圍，

用雷射繞射/散射法進行測定，該水分散液中粒子的體積基準的中位直徑(d_{50})在 0.3~0.6 μm 的範圍，而且下述式(1)所定義的跨距值 A 在 0.9~1.2 的範圍：

$$A=(d_{90}-d_{50})/d_{50} \quad (1)$$

式中，

d_{90} 係該粒子的體積基準的 90%累積直徑，

d_{50} 係該粒子的體積基準的 50%累積直徑(該中位直徑)。

2. 一種電極膜用導電糊，其係在如申請專利範圍第 1 項之多層碳奈米管的水分散液中，添加黏結劑樹脂及二次電池用的負極活物質或正極活物質而成。
3. 一種電極膜，其係使用如申請專利範圍第 2 項之電極膜用導電性糊而得。
4. 如申請專利範圍第 3 項之電極膜，其中厚度方向的體積電阻值為 3000 Ω ·cm 以下。
5. 一種鋰離子二次電池，其係具有如申請專利範圍第 3 項之電極膜。

圖式

圖 1

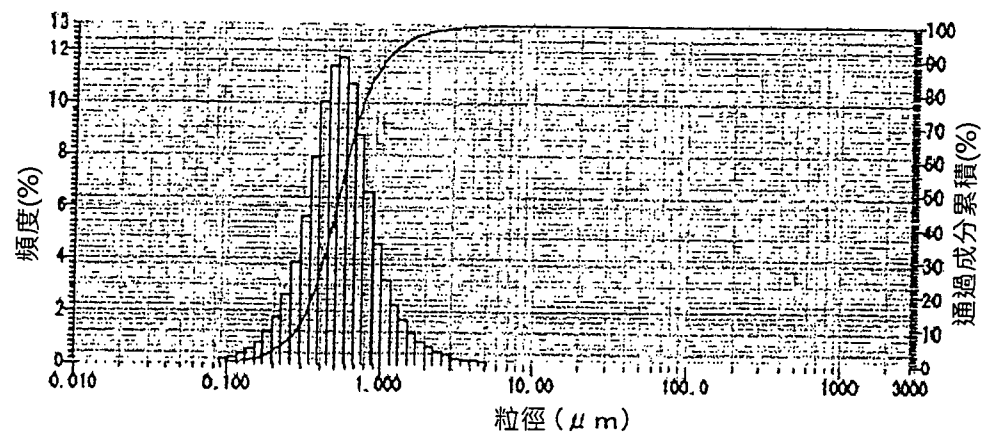


圖 2

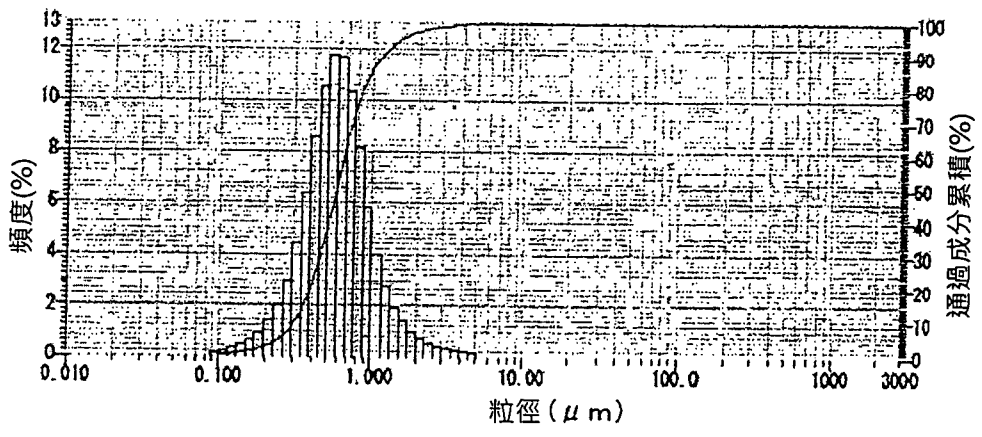


圖 3

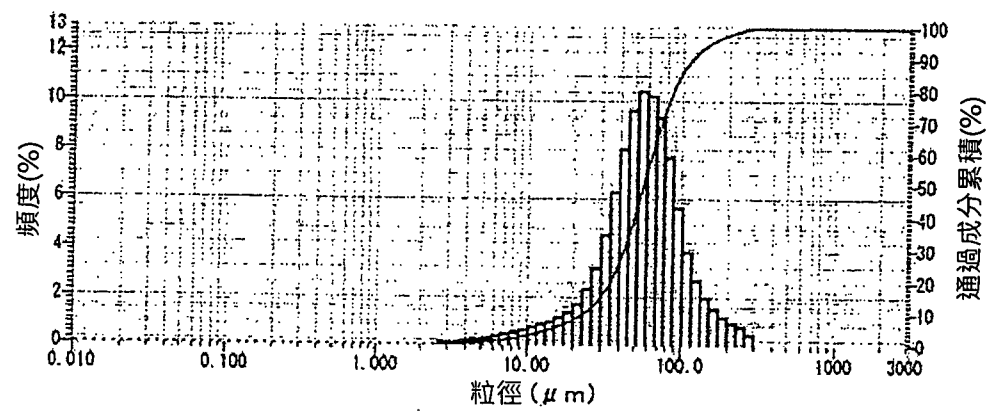


圖 4

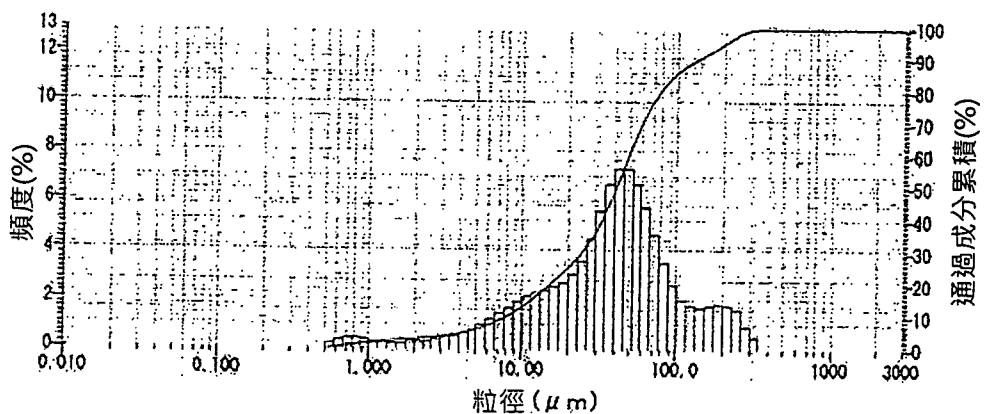


圖 5

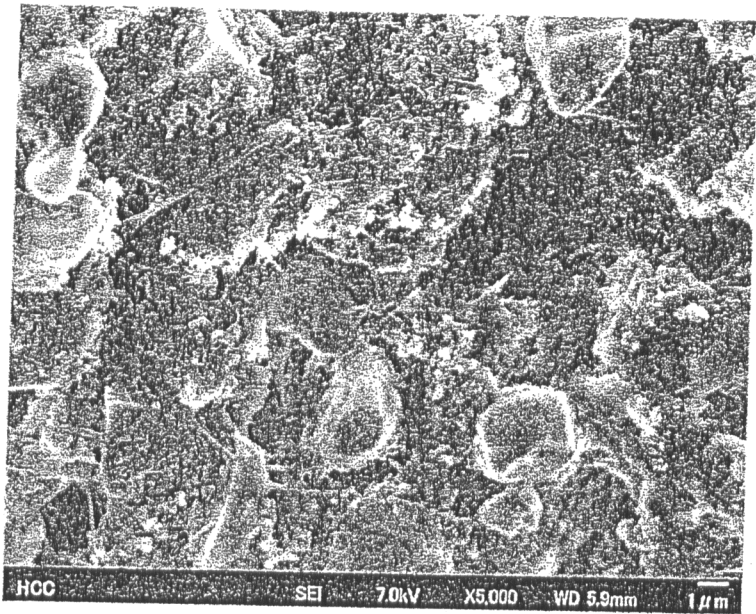


圖 6

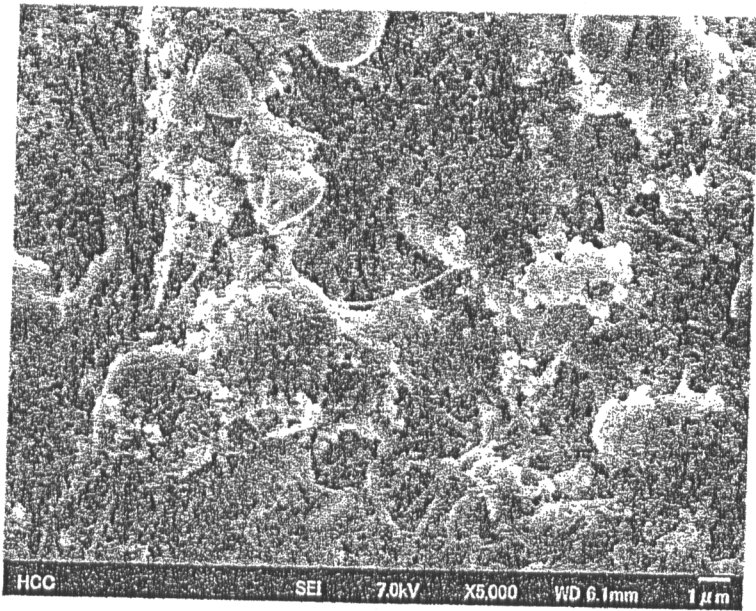


圖 7

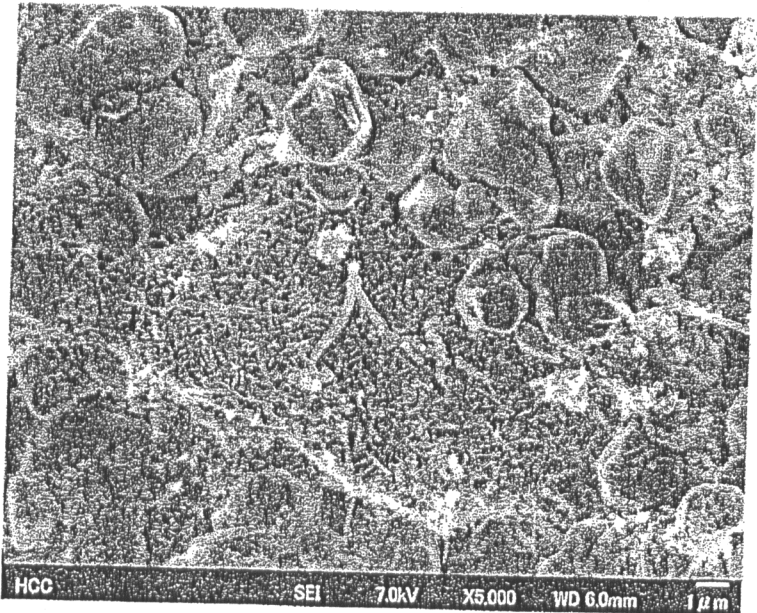


圖 8

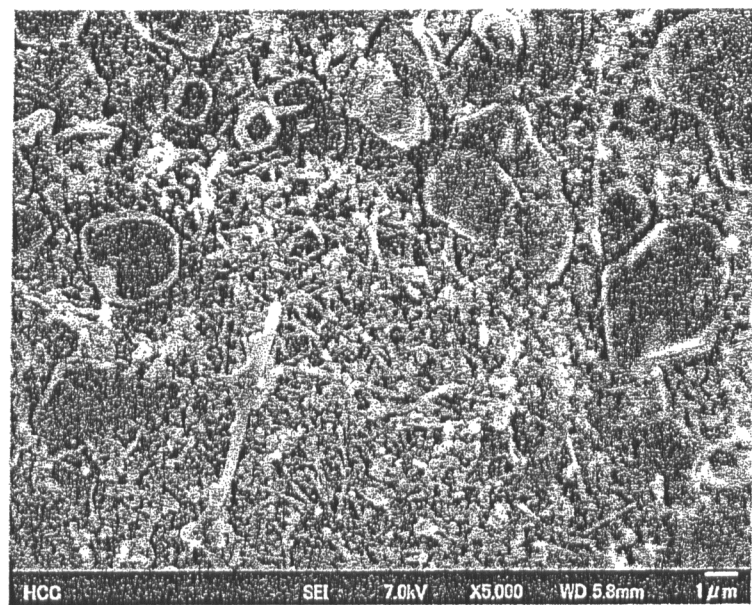


圖 9

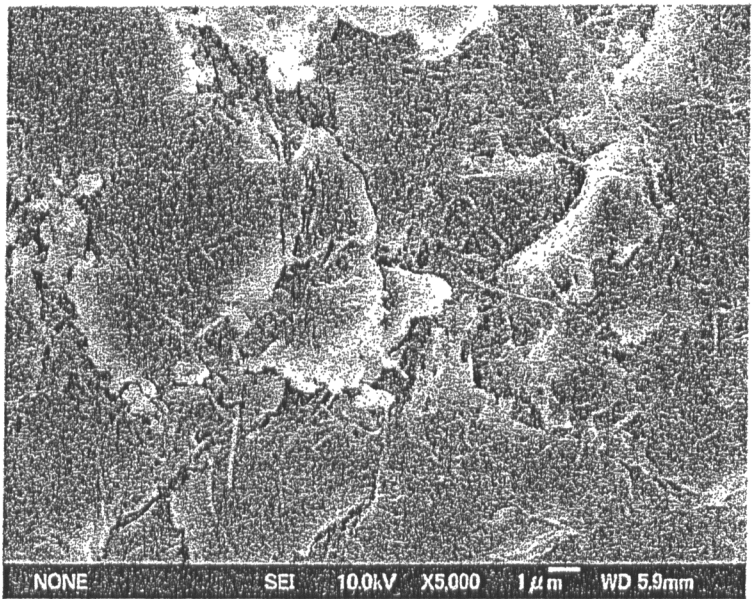


圖 10

