

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年7月4日(04.07.2024)



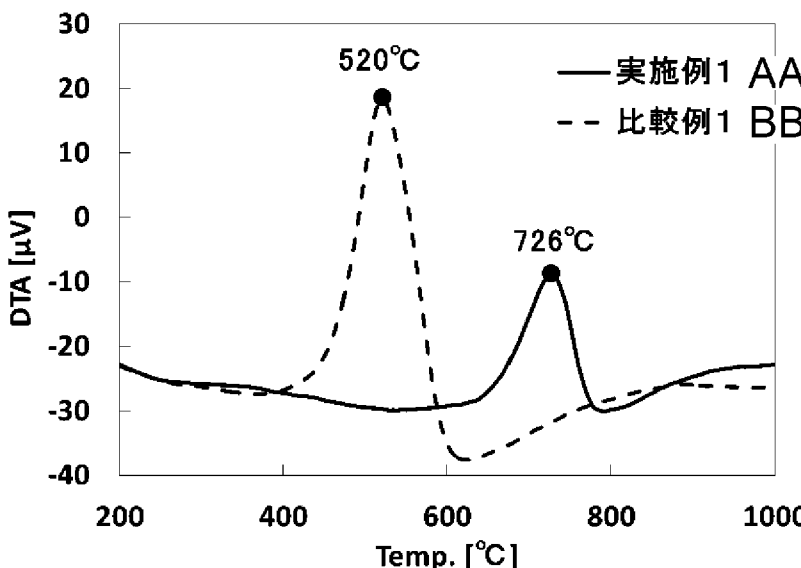
(10) 国際公開番号

WO 2024/142939 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 32/17 (2017.01) *H01M 4/139* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/044636
- (22) 国際出願日: 2023年12月13日(13.12.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-211319 2022年12月28日(28.12.2022) JP
- (71) 出願人: *artience* 株式会社(ARTIENCE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP). トーヨーカラー株式会社(TOYOCOLOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048381 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松下 悠貴 (MATSUSHITA Yuki); 〒1048381 東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーカラー株式会社内 Tokyo (JP). 枘岡 友明 (MASUOKA Tomoaki); 〒1048381 東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーカラー株式会社内 Tokyo (JP). 野々山 優真 (NONOYAMA Yuma); 〒1048381 東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーカラー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).

(54) **Title:** CARBON NANOTUBES AND METHOD FOR PURIFYING SAME, CARBON NANOTUBE DISPERSION, BINDER COMPOSITION, ELECTRODE COMPOSITION, AND SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブ及びその精製方法、カーボンナノチューブ分散液、バインダー組成物、電極用組成物、並びに二次電池



AA Embodiment

BB Comparative example

(57) **Abstract:** The present disclosure provides: carbon nanotubes capable of forming an electrode membrane having good electrical conductivity while further enhancing safety, and a method for purifying the carbon nanotubes; and a carbon nanotube dispersion, a binder composition, an electrode composition, and a secondary cell containing the carbon



(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

- 先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て(規則4.17(iii))

添付公開書類:

- 国際調査報告(条約第21条(3))
- 補正された請求の範囲(条約第19条(1))

nanotubes.

(57) 要約: 本開示において、より安全性を高めつつ、良好な導電性を有する電極膜を形成可能なカーボンナノチューブ及びその精製方法、当該カーボンナノチューブを含む、カーボンナノチューブ分散液、バインダー組成物、電極用組成物、並びに二次電池が提供される。

明 細 書

発明の名称：カーボンナノチューブ及びその精製方法、カーボンナノチューブ分散液、バインダー組成物、電極用組成物、並びに二次電池技術分野

[0001] 本発明の一実施形態は、カーボンナノチューブ及びその精製方法、カーボンナノチューブ分散液、バインダー組成物、電極用組成物、並びに二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 電気自動車の普及、携帯機器の小型軽量化及び高性能化に伴い、高いエネルギー密度を有する二次電池、さらに、その二次電池の高容量化が求められている。このような背景の下で、特に、リチウムイオン二次電池が多くの機器に使われるようになっている。

[0003] 二次電池には、導電助剤として、カーボンブラック、ケッチェンブラック、グラフェン、微細炭素材料等が使用されている。特に微細炭素繊維の一種であるカーボンナノチューブ（以下、「CNT」とも記す。）が多く使用されている。例えば、電極活物質にCNTを添加することにより、電極抵抗を低減したり、電池の負荷抵抗を改善したり、電極の材料強度を上げたり、電極の膨張収縮への耐性を上げたりすることで、二次電池のレート特性、およびサイクル寿命を向上させている。なかでも、外径5 nm～数10 nmの多層CNTは比較的安価であり、広く実用されつつある。

[0004] CNTは、一般的にアーク放電法、レーザー蒸発法、化学気相蒸着法などによって製造することができる。これらの内、化学気相蒸着法が生産性、経済性の観点から最も大量生産に向いており、広く実用されている。化学気相蒸着法では、鉄、コバルト、ニッケル等の金属を含む触媒粒子を用いて、炭素源となるガスを反応させ、CNTを生成させる。そのため、化学気相蒸着法で得られたCNTは鉄、コバルト、ニッケル等の金属を含む触媒粒子、または触媒粒子に由来する炭化物、もしくは酸化物等の粒子を含有する。金属を含む触媒粒子

等を含むCNTを二次電池に用いると、金属が溶解し、析出して電池を短絡させる等の不具合が起こることがある。電池が短絡すると、発火、または爆発といった重大な事故に繋がる可能性がある。そこで、より安全性を高めるためにCNTを精製して金属を含む触媒粒子等を除去する方法がいくつか提案されている。

[0005] 特許文献1には、少なくとも炭素と触媒金属とを含む原料を陽極として用い、アーク放電法によりCNTを含む炭素材料を作製する炭素材料作製工程と、上記炭素材料と、ハロゲン及び／又はハロゲン化合物を含むガスとを接触させるハロゲン処理工程と、を経てCNTを含む炭素材料を精製することにより、CNTに損傷又は切断が生じたり、CNTが塊状に固化したりすることを抑制しつつ、不純物である触媒金属を除去することが記載されている。

[0006] 特許文献2には、ラマン分光分析におけるGバンドとDバンドの強度比（G／D比）が50以上のCNTに対して、硝酸で液相酸化を行うと、より高品質で、触媒残渣がなく、耐熱性が高く、炭素副生物が少ないCNTが得られることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2008／126534号

特許文献2：国際公開第2018／043487号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、ハロゲン処理工程をCNTに施すと、触媒金属が除去されるが、CNTを高温で長時間焼成するためCNTの結晶性が高くなる。結晶性が高いCNTは硬くなるため、折れやすくなる。このため、CNTを二次電池等の電極膜に導電助剤として用いる場合には、CNTが折れてしまうことにより、CNT間の接触抵抗が増大し、結果として電極膜の導電性が低下し、CNTを含む二次電池の性能が低下してしまう可能性がある。

[0009] また、CNTに対して硝酸で液相酸化を行うことで、触媒残渣を低減できるが、硝酸の酸化力が強いため、CNTの表面が酸化してしまい、CNTを用いた電極膜の導電性が低下してしまう可能性がある。

[0010] 本発明の一実施形態は、上記のような事情に鑑みて成されたものであり、より安全性を高めつつ、良好な導電性を有する電極膜を形成可能なカーボンナノチューブ及びその精製方法、当該カーボンナノチューブを含む、カーボンナノチューブ分散液、バインダー組成物、電極用組成物、並びに二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決すべく、本発明者らが鋭意検討を進めた結果、下記条件を満たすカーボンナノチューブを見出し、本発明を完成させた。

[0012] すなわち、本発明のいくつかの側面は以下の通りである。

＜1＞下記（１）～（３）を満たすカーボンナノチューブ。

（１）200℃から1000℃まで10℃／分で昇温した際の示差熱分析において、600℃以上800℃以下に発熱ピークを有する。

（２）ラマンスペクトルにおいて1560～1600 cm^{-1} の範囲内での最大ピーク強度をG、1310～1350 cm^{-1} の範囲内での最大ピーク強度をDとした際にG／D比が、0.5以上3.0以下である。

（３）コバルト、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガン及びモリブデンの総含有量が5000ppm以下である。

＜2＞下記（４）を満たす＜1＞に記載のカーボンナノチューブ。

（４）表面酸素量が、2.5atm%以下である。

＜3＞前記カーボンナノチューブは、（i）コバルト及び鉄の総含有量が5000ppm以下をさらに満たす、＜1＞又は＜2＞に記載のカーボンナノチューブ。

＜4＞前記カーボンナノチューブは、（ii）コバルト及び鉄の総含有量が1000ppm以下をさらに満たす、＜3＞に記載のカーボンナノチューブ。

[0013] <5>上記<1>から<4>のいずれかに記載のカーボンナノチューブと、分散剤と、分散媒とを含むカーボンナノチューブ分散液。

<6>カーボンナノチューブ分散液と、バインダーとを含み、

前記カーボンナノチューブ分散液は、上記<1>から<4>のいずれかに記載のカーボンナノチューブと、分散剤と、分散媒とを含む、バインダー組成物。

<7>カーボンナノチューブ分散液と、電極活物質とを含み、

前記カーボンナノチューブ分散液は、上記<1>から<4>のいずれかに記載のカーボンナノチューブと、分散剤と、分散媒とを含む、電極用組成物。

<8>電極膜を含み、前記電極膜は、

上記<1>から<4>のいずれかに記載のカーボンナノチューブと、分散剤と、分散媒とを含むカーボンナノチューブ分散液、

前記カーボンナノチューブ分散液とバインダーとを含むバインダー組成物、又は

前記カーボンナノチューブ分散液と電極活物質とを含む電極用組成物を用いて得られる、二次電池。

[0014] <9>カーボンナノチューブを、不活性雰囲気下、1000℃以上2000℃以下で熱処理する第一の工程と、前記第一の工程で熱処理したカーボンナノチューブを、酸と接触させる第二の工程とを含み、

前記第一の工程及び前記第二の工程はそれぞれ一回又は二回以上行われる、

カーボンナノチューブの精製方法。

<10>前記第二の工程において、前記酸は、標準電極電位が0.8 V vs. SHE以下である、<9>に記載のカーボンナノチューブの精製方法。

発明の効果

[0015] 本発明の一実施形態によれば、より安全性を高めつつ、良好な導電性を有する電極膜を形成可能なカーボンナノチューブ及びその精製方法を提供できる。

また、当該カーボンナノチューブを含む、カーボンナノチューブ分散液、バインダー組成物、電極用組成物、並びに二次電池を提供できる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、実施例1及び比較例1で用意したCNTのDTA曲線を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の一実施形態の、カーボンナノチューブ、カーボンナノチューブ分散液、バインダー組成物、電極用組成物、及び二次電池について詳しく説明する。

以下、カーボンナノチューブをCNTとも記す。

[0018] <カーボンナノチューブ(CNT)>

本実施形態に係るCNTは、下記(1)～(3)を満たす。

(1) 200℃から1000℃まで10℃/分で昇温した際の示差熱分析において、600℃以上800℃以下に発熱ピークを有する。

(2) ラマンスペクトルにおいて1560～1600 cm^{-1} の範囲内での最大ピーク強度をG、1310～1350 cm^{-1} の範囲内での最大ピーク強度をDとした際にG/D比が、0.5以上3.0以下である。

(3) コバルト、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガン及びモリブデンの総含有量が5000ppm以下である。

また、本実施形態に係るCNTは、下記(4)を満たしてもよい。

(4) 表面酸素量が、2.5atm%以下である。

[0019] 本実施形態に係るCNTは、少なくとも上記(1)～(3)を満たすものであるが、上記(1)～(4)の全てを満たすものであることが好ましい。以下、各条件について説明する。

[0020] <(1) 発熱ピーク>

本実施形態のCNTは、200℃から1000℃まで10℃/分で昇温した際の示差熱分析(DTA)において、600℃以上800℃以下に発熱ピークを有する。発熱ピークは、CNTを大気雰囲気下にて示差熱分析することで

測定することができる。D T Aは、試料及び基準物質の温度を一定条件によって変化させながら、その試料と基準物質との温度差を温度の関数として測定する方法であり、J I S K 0 1 2 9に準拠している。試料と基準物質との温度差の変化を基に作成されるD T A曲線において、最も大きなピークを発熱ピークとする。

[0021] 発熱は、C N Tの燃焼に伴って生じる。C N Tの燃焼開始温度が高くなるにつれて発熱ピーク温度も高くなる。C N Tの燃焼開始温度の変化の要因には、触媒金属の含有量、C N T表面の酸化度合、及びC N Tの結晶性が含まれる。C N Tに含まれる触媒金属の蓄熱性が高い場合、触媒金属の含有量が少ないと、全ての触媒金属における総蓄熱量が小さくなる。触媒金属における総蓄熱量が小さいため、触媒金属の含有量が多い場合と比較して、C N Tを燃焼させるための温度が高くなる場合がある。触媒金属以外にも、C N T製造工程においてC N Tに金属不純物が混入する可能性があり、このような金属不純物も総蓄熱量に影響し得る。

また、C N T表面において含酸素官能基を有する部位は、官能基を有しない部位と比較して燃焼しやすいため、含酸素官能基量が少ないほど（すなわち、表面酸素量が少ないほど）C N Tは燃焼しにくくなり、C N T表面の酸化度合が小さいほどC N Tを燃焼させるための温度が高くなる。さらに、C N Tの結晶性が高いほどC N Tの燃焼開始温度が高くなる。C N Tの結晶性は後述のG/D比により表すことができる。

[0022] C N Tの燃焼開始温度が適切な温度範囲であるとC N Tに含まれる不純物が少なくなるため、より安全性の高いC N Tを得ることができる。本実施形態のC N Tは、発熱ピークの温度が6 0 0℃以上であることが好ましく、6 5 0℃以上であることがより好ましい。また、発熱ピークの温度が8 0 0℃以下であることが好ましく、7 4 0℃以下であることがより好ましい。発熱ピークの温度が6 0 0℃以上であると、金属含有量が低く、電池の安全性を向上させることができる。または、表面酸素量が少なく、優れた導電性を有する。発熱ピークの温度が8 0 0℃以下であると、C N Tの結晶性が高すぎず、C N Tの折

れを抑制でき、二次電池の性能の低下を抑制することができる。例えば、600℃以上かつ800℃以下、630℃以上かつ750℃以下、又は650℃以上かつ740℃以下であることが好ましい。

[0023] CNTが分散前の粉体である場合、発熱ピークは、そのまま測定することができる。また、CNTがCNT分散液中に存在する場合、加熱乾燥により分散媒を除去してから測定し、発熱ピークの形状から特定することができる。加熱乾燥の温度はCNTが酸化しない程度の温度（例えば140℃以下）で行うのが好ましい。CNT分散液にCNTと分散媒以外の成分（添加剤等）を含む場合、あらかじめ添加剤の発熱ピークを測定し、添加剤由来の発熱ピークを特定することで、残りの発熱ピークをCNT由来と判断して発熱ピークを特定してもよい。

[0024] <（2）G／D比>

本実施形態のCNTのG／D比（G－bandとD－bandのピーク比）は、ラマン分光分析法により求められる。ラマン分光分析法で使用するレーザー波長は種々あるが、本実施形態では532nmおよび632nmを利用する。ラマンスペクトルにおいて1,590 cm^{-1} 付近に見られるラマンシフトは、グラファイト由来のGバンドと呼ばれ、1,350 cm^{-1} 付近に見られるラマンシフトはアモルファスカーボン及びグラファイトの欠陥に由来のDバンドと呼ばれる。測定条件によってラマン分光分析の波数は変動することがあるため、ここで規定する波数は波数 $\pm 10\text{cm}^{-1}$ で規定するものとする。このG／D比が高いカーボンナノチューブほど、結晶性が高い。また、カーボンナノチューブを高温で焼成すると、G／D比が高くなる傾向にあり、焼成時間が長いほどG／D比が高くなる傾向にある。

[0025] CNTは、ラマンスペクトルにおいて1560～1600 cm^{-1} の範囲内の最大ピーク強度をG、1310～1350 cm^{-1} の範囲内の最大ピーク強度をDとした際に、G／D比が、0.5以上3.0以下であり、0.5以上2.5以下であることがより好ましく、0.5以上2.0以下であることがさらに好ましく、0.5以上1.5以下であることが特に好ましく、0.5以上

1. 3以下が一層好ましい。CNTのG/D比が上記範囲を上回ると、CNTが硬くなるため、分散させる際にCNTが損傷しやすくなり、接触抵抗が増加することがある。一方、CNTのG/D比が上記範囲を下回ると、CNT自体の導電性が低くなりやすい。これらによって、CNTのG/D比が上記範囲であると、CNT分散液を用いた電極膜を使用した二次電池においてレート特性およびサイクル特性が向上する。

[0026] 従来のように、原料であるCNTにハロゲン処理工程を施してCNTを精製すると、CNTを高温で長時間焼成するためCNTの結晶性が高くなる傾向がある。この状態は、G/D比が高くなることから確認することができる。一方、本実施形態では、CNTの精製工程において、CNTの熱処理が、不活性雰囲気下において上限温度を低く抑えて短時間で行われることで、CNTの高結晶化を抑制することができる。つまり、CNTのG/D比が高くなることを抑制することができる。低結晶性のCNTを用いる場合、電極膜を製造する工程において、分散処理等でCNTの折れを抑制でき、得られる電極膜においてCNT間の接触抵抗の増大を抑制することができる。結果として、低結晶性のCNTは、電極膜として良好な導電性を得ることができ、CNTを含む二次電池は、良好な性能を発揮することができる。

[0027] <（3）金属総含有量>

本実施形態のCNTは、コバルト、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガン及びモリブデンの総含有量が5000ppm以下であることが好ましく、3000ppm以下であることがより好ましく、2500ppm以下であることがさらに好ましく、1000ppm以下が一層好ましく、830ppm以下であることがなお一層好ましい。これらの金属の総含有量が上記の範囲であると、二次電池の安全性が向上する。以下の説明において、コバルト、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガン及びモリブデンを単に金属と総称することがある。

[0028] ここで、CNTに含まれる金属の含有量は、金属単体に換算した場合の質量である。CNTには、金属単体、金属酸化物、金属複合酸化物等として金属が含まれ得るが、これらを金属単体に換算して金属の含有量を求める。

CNTにおいて、コバルト、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガ及びモリブデンはそれぞれ、金属単体、金属酸化物、及びこれらの複合酸化物等として含まれ得る。これらの金属は、短絡の原因になるため、その総含有量を低減することが望ましい。

[0029] より好ましくは、より厳しい安全性の観点から、CNTにおいて、特にコバルト及び鉄の総含有量が5000ppm以下であることが好ましく、3000ppm以下であることがより好ましく、2500ppm以下であることがさらに好ましく、1000ppm以下であることが一層好ましい。

[0030] さらに好ましくは、CNTにおいて、コバルトの総含有量が5000ppm以下であることが好ましく、3000ppm以下であることがより好ましく、2500ppm以下であることがさらに好ましく、1000ppm以下であることが一層好ましい。

また、CNTにおいて、鉄の総含有量が5000ppm以下であることが好ましく、3000ppm以下であることがより好ましく、2500ppm以下であることがさらに好ましく、1000ppm以下であることが一層好ましい。

[0031] CNTにおいて、コバルト、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガ及びモリブデンは触媒金属に由来して含まれ得る。触媒金属として使用される金属及び金属酸化物のほかに、合成装置、充填装置、または配管等で用いられるステンレス等の金属が摩耗等によってCNTに混入する場合がある。このため、CNTにおいて、コバルト、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガ及びモリブデンは、触媒金属に由来しない金属でもあり得る。

[0032] 本実施形態では、後述するCNTの精製方法のようにCNTを焼成して露出させた金属を酸により溶解させることによりCNTに含まれる金属の総含有量を低減することができる。CNTに含まれるコバルト、鉄、銅、亜鉛、ニッケ

ル、クロム、マンガン及びモリブデンの総含有量を低減させることにより、発熱ピークの温度を高くすることができ、より安全性を高めたCNTを得ることができる。このようなCNTを含む二次電池は、良好な性能を発揮することができる。

[0033] CNTに含まれる金属の含有量は、例えば、CNTを酸分解し、CNTに含まれる金属を抽出して、抽出物を高周波誘導結合プラズマ（Inductively Coupled Plasma、ICP）を用いて分析することにより算出することができる。CNTに含まれるコバルト、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガン及びモリブデンの総含有量は、金属抽出前のCNTの質量に対し、抽出されたコバルト、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガン及びモリブデンの総含有量の質量割合（ppm）で表す。ここで、コバルト、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガン及びモリブデンの総含有量は、それぞれの金属について金属単体に換算した場合の質量を求め、その合計量とする。

[0034] <（４）表面酸素量>

本実施形態のCNTの表面酸素量は、CNTの導電性の観点から2.5atm%以下であることが好ましく、1.9atm%以下であることがより好ましく、1.4atm%以下であることがさらに好ましく、1.2atm%以下であることが特に好ましい。表面酸素量が2.5atm%以下であると、CNTは、電極膜として優れた導電性を有する。本明細書において、「表面酸素量」とは、X線光電子分光分析によって決定したCNTの表面における炭素原子に対する酸素原子の割合（atm%）により表される値である。

[0035] 原料であるCNTの精製のために硝酸を用いると、硝酸の酸化力が強いいため、CNTの表面が酸化してしまう。一方、本実施形態では、後述するCNTの精製方法のように原料であるCNTを熱処理して露出させた金属を、強酸性度かつ低酸化力の酸により溶解させることにより、CNT表面の酸化を抑制してCNTの表面酸素量を低減することができる。このため、CNTの燃焼開始

温度が高くなり、また、CNTは、電極膜として良好な導電性を得ることができ、CNTを含む二次電池は、良好な性能を発揮することができる。

[0036] < (5) その他 >

CNTは、平面的なグラファイトを円筒状に巻いた形状を有している。CNTは単層CNTと多層CNTが混在するものであってもよい。単層CNTは一層のグラファイトが円筒状に巻かれた構造を有する。多層CNTは、二層又は三層以上のグラファイトが円筒状に巻かれた構造を有する。本開示におけるCNTは、単層CNTが含まれないものであってもよく、多層CNTであることが好ましい。あるいは、CNTは単層CNTと多層CNTが混在するものであってもよいが、そのような場合であっても、多層CNTが90質量%以上を占めるCNTが好ましく、多層CNTが99質量%以上を占めるCNTがより好ましい。このようなCNTを用いることで、G/D比を好適な範囲、例えば0.5以上3.0以下とすることが容易になる。また、CNTの側壁はグラファイト構造でなくともよい。例えば、アモルファス構造を有する側壁を備えるCNTをCNTとして用いることもできる。

[0037] 本実施形態のCNTは、多層CNTであることが好ましく、CNTの層数が3層以上30層以下であることが好ましく、3層以上20層以下であることがさらに好ましく、3層以上10層以下であることがより好ましい。

[0038] CNTの純度は、CNTの質量から、灰分（質量%）を差し引いた値（質量%）で表される。CNTの灰分（質量%）は、例えば、JIS K 6218-2に準拠して測定することができる。CNTの灰分は、金属等を含有する不燃性の成分である。CNTの純度は、導電性の観点から、CNTの質量を基準として、90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましく、99質量%以上であることがさらに好ましい。また、CNTに含まれる不燃性の成分は、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、1質量%以下であることがさらに好ましい。

- [0039] 本実施形態のCNTの体積抵抗率は $1.0 \times 10^{-2} \sim 2.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{-2} \sim 2.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であることがより好ましく、 $1.0 \times 10^{-2} \sim 2.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であることがさらに好ましく、 $1.2 \times 10^{-2} \sim 1.8 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが特に好ましい。CNTの体積抵抗率が上記範囲内であると、電極膜の体積抵抗率が低減し、二次電池の性能が向上する。CNTの体積抵抗率は粉体抵抗率測定装置（日東精工アナリティック株式会社製：ロレスターGP粉体抵抗率測定システムMCP-PD-51）を用いて測定することができる。
- [0040] 本実施形態のCNTのBET比表面積は、 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。また、CNTのBET比表面積は $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがさらに好ましい。CNTのBET比表面積は窒素吸着測定によるBET法で算出することができる。CNTの比表面積とCNTの平均外径は相関性がある場合が多く、比表面積が小さいほどCNTの外径が大きくなり、質量あたりのCNTの本数が少なくなる。一方、CNTの比表面積が大きいほどCNTの外径が小さくなり、質量あたりのCNTの本数が多くなる。CNTの比表面積が $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、質量あたりのカーボンナノチューブの本数を確保でき、効率的に導電ネットワークを形成することができるため、電池の優れたレート特性およびサイクル特性を得ることができる。また、CNTの比表面積が $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、CNTの分散が良好であり、電極膜において良好な導電ネットワークを形成することができる。
- [0041] 本実施形態のCNTの平均外径は、 3 nm 以上であることが好ましく、 5 nm 以上であることがより好ましい。また、CNTの平均外径は、 15 nm 以下であることが好ましく、 13 nm 以下であることがより好ましく、 11 nm 以下であることがさらに好ましい。CNTの平均外径が 15 nm 以下であると、質量あたりのカーボンナノチューブの本数を確保でき、効率的に導電ネット

ワークを形成することができる。CNTの平均外径が3 nm以上であると、CNTの分散が良好であり、電極膜において良好な導電ネットワークを形成することができる。

[0042] CNTの平均外径の標準偏差は2 nm以上8 nm以下であることが好ましく、3 nm以上6 nm以下であることがより好ましい。CNTの平均外径の標準偏差が大きいと、効率的に導電ネットワークを形成するのが困難となる場合、CNT分散液又は合材スラリー中および／または電極膜中においてCNT同士が絡まることで凝集し、良好な導電ネットワークを形成できない場合がある。

[0043] CNTの外径および平均外径は次のように求められる。まず、透過型電子顕微鏡によって、CNTを観測するとともに撮像する。次に観測写真において、無作為に300本のCNTを選び、それぞれの外径を計測する。次に外径の数平均としてCNTの平均外径（nm）を算出する。

[0044] CNTは、通常集合体として存在している。この形状は、例えば一本のCNTが複雑に絡み合っている状態（絡み合い状）でもよい。CNTを直線状にしたものの集合体（束状）であってもよい。束状のCNT集合体は、絡み合い状のCNT集合体と比べるとほぐれ易い。また、束状のCNT集合体は、絡み合い状のCNT集合体に比べると分散性が良いのでCNTとして好適に利用できる。

[0045] 本実施形態によれば、上記（1）～（3）を少なくとも満たすことにより、より安全性を高めつつ、良好な導電性を有する電極膜を形成可能なCNTを得ることができ、かかるCNTを含む二次電池は、良好な性能を発揮することができる。

[0046] ＜カーボンナノチューブ（CNT）の製造方法＞

本実施形態のCNTは、例えば、レーザーアブレーション法、アーク放電法、熱CVD法、プラズマCVD法及び燃焼法で製造できるが、これらに限定されない。例えば、酸素濃度が1体積%以下の雰囲気中、500～1000℃

にて、炭素源を触媒金属と接触反応させることでCNTを製造することができる。炭素源は炭化水素及びアルコールの少なくともいずれか一方でもよい。

[0047] CNTの炭素源となる原料ガスは、従来公知の任意のものを使用できる。例えば、炭素を含む原料ガスとしてメタン、エチレン、プロパン、ブタン及びアセチレンに代表される炭化水素、一酸化炭素、並びにアルコールを用いることができるが、これらに限定されない。特に使いやすさの観点から、炭化水素及びアルコールの少なくともいずれか一方を原料ガスとして用いることが好ましい。

[0048] <カーボンナノチューブ（CNT）の精製方法>

以下、カーボンナノチューブ（CNT）の精製方法について説明する。なお、本実施形態のCNTは、以下に説明する精製方法を経て製造されたものに限定されないが、以下に説明する精製方法に従うことで本実施形態のCNTを得ることができる。

[0049] 本実施形態のCNTの精製方法は、原料である状態のカーボンナノチューブを、不活性雰囲気下、1000℃以上2000℃以下で熱処理する第一の工程と、第一の工程で熱処理したカーボンナノチューブを酸と接触させる第二の工程とを含むものである。第一の工程及び第二の工程はそれぞれ一回又は二回以上行われてよい。

[0050] （第一の工程）

まず、原料であるCNTを、不活性雰囲気下で熱処理する。これによって、当該CNTが焼成される。不活性雰囲気としては、例えば、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空雰囲気、これらを組み合わせた雰囲気などが挙げられる。

[0051] 熱処理温度及び熱処理時間等の熱処理条件は、CNTの種類、及びCNTに含まれる触媒金属等に由来する金属の種類により適宜決定すればよい。熱処理温度は、コバルト、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガン及びモリブデンの全ての金属が溶融を開始する温度であることが好ましい。また、CNTの製造に使用される触媒金属は、ナノレベルであり、ナノサイズ効果によりバル

ク金属よりも溶融する温度が低くなるため、バルク金属が溶融する温度よりも低い熱処理温度でもよい。このような観点から、熱処理温度は、 1000°C 以上 2000°C 以下が好ましい。CNTの高結晶化を抑制する観点から、 1800°C 以下、 1400°C 以下、又は 1200°C 以下であってよい。また、熱処理時間は、焼成装置及び焼成規模等に応じて適宜設定すればよいが、例えば1～3時間が好ましい。

[0052] 上述の熱処理によってCNTに含まれる金属を溶融させ、また、CNT表面上のアモルファスカーボンを除去することにより、CNTの表面に金属を露出させ、後述する第二の工程において、金属と酸との接触を促進することができる。また、通常、大気雰囲気下において、CNTは 500°C 以上で酸化・燃焼するが、第一の工程における熱処理では、不活性雰囲気下かつ比較的熱処理温度が低温であるため、CNT自体の燃焼を抑制することができる。さらに、不活性雰囲気下においてCNTを熱処理するため、CNTの表面の酸化を抑制することができる。また、熱処理時間を短時間とすることも可能であり、この場合、CNTの高結晶化をさらに抑制することができる。

[0053] (第二の工程)

次に、第一の工程で熱処理したCNTを、酸と接触させる。これによって、CNTに含まれる金属を溶解させることができる。CNTに含まれる金属を溶解させるために、強酸を用いることが好ましい。強酸としては、酸性度の観点から、水媒体において酸解離定数 (pK_a) が3以下のものがより好ましい。第一の工程にて、不活性雰囲気にて熱処理を行っており、CNTの表面酸素量を抑制しているが、さらに酸としては酸化力がある程度低い酸を用いることが好ましい。低酸化力の酸としては、水溶液中の標準電極電位 (E°) が 0.80V vs. SHE 以下のものがより好ましく、 0.50V vs. SHE 以下のものがより好ましく、 0.20V vs. SHE 以下のものがさらに好ましい。低酸化力の酸は、CNTの表面を酸化処理する能力が低いことから、低酸化力の酸によって処理された状態でCNTの表面酸素量をより抑制す

ることができる。本明細書において、標準電極電位 (E°) は、25℃での標準水素電極 (SHE) に対する電位を表す。

[0054] このような観点から、強酸性度及び低酸化力を備える酸として、塩酸 (酸解離定数 $pK_a = -3.7$ 、 $E^\circ = 0 \text{ V vs. SHE}$)、臭化水素酸 ($pK_a = -4.1$ 、 $E^\circ = 0 \text{ V vs. SHE}$)、希硫酸 ($pK_a = 2.0$ 、 $E^\circ = 0.16 \text{ V vs. SHE}$) 等を好ましく用いることができる (いずれも pK_a および E° は水媒体での数値である。)。工業的には塩酸が好ましい。また、塩酸は、CNTに含まれる金属を除去する能力も高い傾向がある。

[0055] 一方、強酸であるが高酸化力を備える酸としては、硝酸 ($pK_a = -1.3$ 、 $E^\circ = 0.84 \text{ V vs. SHE}$)、熱濃硫酸 (発煙硫酸)、過塩素酸 ($pK_a = -10$ 、 $E^\circ = 1.20 \text{ V vs. SHE}$)、塩素酸 ($pK_a = -1.0$ 、 $E^\circ = 1.18 \text{ V vs. SHE}$)、亜塩素酸 ($pK_a = -2.0$ 、 $E^\circ = 1.67 \text{ V vs. SHE}$) 等が挙げられる。これらは、CNT表面を酸化し、CNT表面に導入される酸性基を増大させることから、硝酸等によって処理されたCNTは表面酸素濃度が高くなる傾向がある。CNTの表面酸素量を抑制する観点からも、前述の強酸性度及び低酸化力を備える酸を用いることが好ましい。他の実施形態では、第一の工程において、SHEに対する標準電極電位 (E°) が硝酸よりも低い酸を用いることが好ましい。さらに他の実施形態では、第一の工程において、SHEに対する標準電極電位 (E°) が希硫酸と同一か、希硫酸よりも低い酸を用いることが好ましい。

[0056] 好ましくは、第一の工程で不活性雰囲気下で熱処理したCNTを、第二の工程で低酸化力の酸と接触させることで、得られるCNTにおいて表面の酸化が抑制され、表面の酸性基が低減されることから、得られるCNTの表面酸素量をより抑制することができる。このように、CNTの抵抗を増大させる因子の一つである酸素の量を抑制することで、導電性の高いCNTを得ることができる。

[0057] 第二の工程において、熱処理したCNTと酸を接触させる方法としては、気体状の酸及び液体状の酸のいずれを用いてもよいが、金属の溶解性の観点から液体状の酸を用いることが好ましい。例えば、酸の水溶液とCNTを接触させる方法がある。酸処理条件は、酸の種類、CNTの種類、CNTに含まれる金属の種類及び量等により、適宜決定すればよい。酸処理は、加温して行ってもよい。一方で、酸処理温度は、80℃以下が好ましく、50℃以下がより好ましい。酸処理温度が80℃以下であると、より高い金属の溶解能力を得ることができる。塩酸を用いる場合では、塩酸の蒸気は、腐食性があり、安全性、設備汚染及び環境汚染等の観点から、酸処理温度は50℃以下がより好ましく、10℃～40℃であってよく、室温（25℃）程度であってよい。酸処理時間は、酸処理方法、酸処理規模、酸処理温度等に応じて適宜設定すればよいが、例えば、1～3時間であってよい。

[0058] 室温においてCNTを熱処理して露出させた金属を強酸性度かつ低酸化力の酸により溶解させることにより、CNTに含まれる金属を低減しつつ、CNT表面の酸化を抑制してCNTの表面酸素量の増加を抑制することができる。

[0059] CNTに含まれる金属をより低減する観点から、第一の工程及び第二の工程をそれぞれ2回以上行ってもよい。また、第一の工程により施されたCNTの結晶性及び表面の酸化度合を維持できる範囲において、第一の工程と第二の工程との間に他の処理工程をCNTに施してもよい。

[0060] 第一の工程及び第二の工程により、CNTの燃焼開始温度が高くなり、結果として良好な導電性を有する電極膜を形成可能なCNTを得ることができ、CNTを含む二次電池は、良好な性能を発揮することができる。

[0061] <カーボンナノチューブ（CNT）の乾式粉砕>

本実施形態のCNTは、粒子を破砕し、分散性を上げる観点から乾式粉砕を行ったCNTでもよい。乾式粉砕とは、液状物質を介在させないでCNTを粉砕する処理のことをいう。乾式粉砕としては、メディア粉砕であってもよく、メディアを用いない粉砕であってもよく、2つ以上の乾式粉砕を組み合わせてもよい。例えば、メディア粉砕では、ビーズ、スチールボール等の粉砕メ

ディアを内蔵した粉砕機を使用することで、粉砕メディア同士の衝突による粉砕力や破壊力を利用して粒子が粉砕される。乾式粉砕装置としては、乾式のアトライター、ボールミル、振動ミル、ビーズミルなどの公知の方法を用いることができ、粉砕時間はその装置によってまたは粒子の粉砕の状態に応じて任意に設定できる。

[0062] [カーボンナノチューブ（CNT）分散液]

本実施形態に係るCNT分散液は、上述のCNTと、分散剤と、分散媒とを含む。本明細書におけるCNT分散液は、電極活物質を含有しない。また、本実施形態によれば、上述のCNTと分散剤と分散媒とを含むCNT分散液の製造方法を提供することができる。

[0063] <分散剤>

分散剤は、CNTを分散安定化できる範囲で特に限定されず、例えば、界面活性剤、樹脂型分散剤を使用することができる。界面活性剤は主にアニオン性、カチオン性、ノニオン性及び両性に分類される。CNTの分散に要求される特性に応じて適宜好適な種類の分散剤を、好適な配合量で使用することができる。

[0064] 樹脂型分散剤としては、例えば、セルロース誘導体（セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースブチレート、シアノエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ニトロセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなど）、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、水素化ニトリルブタジエンゴム、ポリアクリロニトリル系重合体等が挙げられる。特にメチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、水素化ニトリルブタジエンゴム、ポリアクリロニトリル系重合体が好ましい。樹脂型分散剤の分子量は1万～30万であることが好ましく、1万～15万であることがより好ましい。

[0065] また、分散剤に加えて、アミン化合物又は無機塩基を加えることが好ましい。アミン化合物としては、第1アミン（1級アミン）、第2アミン（2級アミン）、第3アミン（3級アミン）が用いられ、アンモニア及び第4級アンモニウム化合物は含まない。アミン系化合物は、モノアミン以外にも、分子内に複数のアミノ基を有するジアミン、トリアミン、テトラミンといったアミン系化合物を用いることができる。具体的には、例えば、メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、オクチルアミンなどの脂肪族1級アミン；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミンなどの脂肪族2級アミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルオクチルアミンなどの脂肪族3級アミン；アラニン、メチオニン、プロリン、セリン、アスパラギン、グルタミン、リシン、アルギニン、ヒスチジン、アスパラギン酸、グルタミン酸、システインなどのアミノ酸；ジメチルアミノエタノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、メチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン、ヘキサメチレンテトラミン、モルホリン、ピペリジンなどの脂環式含窒素複素環化合物等が挙げられるが、これらに限定されない。無機塩基としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ土類金属の炭酸塩、アルカリ金属のリン酸塩、アルカリ土類金属のリン酸塩等が挙げられる。

[0066] <分散媒>

分散媒は、C N Tが分散可能なものであれば特に限定されないが、水および水溶性有機溶媒の内、いずれか1種、もしくは2種以上からなるものであることが好ましい。

[0067] 水溶性有機溶媒としては、例えば、アルコール系、多価アルコール系、多価アルコールエーテル系、アミン系、アミド系（N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N-エチル-2-ピロリドン（NEP）、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド、N-メチルカプロラクタムなど）；複素環系、スルホキシド系、スルホン系、低級ケトン系、その他、テトラヒドロフラン、尿素、アセトニトリルなどが挙

げられる。この中でも水またはアミド系有機溶媒であることがより好ましく、アミド系有機溶媒の中でもN-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドンが特に好ましい。

[0068] 分散媒として、アミド系有機溶媒のみを使用する場合、分散媒中の水分量が500ppm以下であることが好ましく、300ppm以下であることがさらに好ましく、100ppm以下であることが特に好ましい。

[0069] CNT分散液は、例えば、CNTを分散媒中に分散する処理を行うことにより製造することができる。分散する処理の、任意のタイミングで、1回、または複数回に分けて使用する原料を添加してもよい。かかる処理を行うための分散方法は特に限定されない。

[0070] 分散方法としては、例えば、ディスパー（分散機）、ホモジナイザー、ハイシアミキサー、ニーダー、2本ロールミル、3本ロールミル、ボールミル、横型サンドミル、縦型サンドミル、アニュラー型ビーズミル、ペイントコンディショナー、アトライター、プラネタリーミキサー、または高圧ホモジナイザー等の各種の分散機を用いる方法が挙げられる。分散機は特に制限はないが、例えば、CNT分散液中のCNTの繊維長が好ましい範囲になるように調製する観点から、高圧ホモジナイザーを使用することが好ましく、CNTの濡れを促進し、粗い粒子および凝集を解す観点から、ハイシアミキサーを用いるのが好ましく、凝集し固まった粒子を破碎する観点から、ビーズミル等のメディア型分散機を用いるのが好ましい。また、上記分散機を複数選択し組み合わせて分散することがより好ましく、分散機の順序は任意に変更することができる。高圧ホモジナイザーを使用する際の圧力は特に限定されず、例えば、60～150MPaであることが好ましく、60～120MPaであることがより好ましい。

[0071] 分散装置を用いた分散方式には、バッチ式分散、パス式分散、循環式分散等があるが、いずれの方式でもよく、2つ以上の方式を組み合わせてもよい。バッチ式分散とは、配管などを用いずに、分散装置本体のみで分散を行う方法である。取扱いが簡易であるため、少量製造する場合に好ましい。パス式分散

とは、分散装置本体に、配管を介して被分散液を供給するタンクと、被分散液を受けるタンクとを備え、分散装置本体を通過させる分散方式である。また、循環式分散とは、分散装置本体を通過した被分散液を、被分散液を供給するタンクに戻して、循環させながら分散を行う方式である。いずれも処理時間を長くするほど分散が進むため、目的の分散状態になるまでパス、あるいは循環を繰り返せばよく、タンクの大きさや処理時間を変更すれば処理量を増やすことができる。パス式分散は循環式分散と比較して分散状態を均一化させやすい点で好ましい。循環式分散はパス式分散と比較して作業や製造設備が簡易である点で好ましい。分散工程は、凝集粒子の解砕、導電材の解れ、濡れ、安定化等が順次、あるいは同時に進行し、進行の仕方によって仕上がりの分散状態が異なることから、各分散工程における分散状態を各種評価方法を用いることにより管理することが好ましい。例えば、実施例に記載の方法で管理することができる。

[0072] CNT分散液の固形分は、CNT分散液100質量%に対して、0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましく、1質量%以上であることがさらに好ましく、2質量%以上であることが特に好ましい。また、CNT分散液の固形分は、CNT分散液100質量%に対して、30質量%以下であることが好ましく、25質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることがさらに好ましく、8質量%以下であることが特に好ましい。

[0073] CNT分散液中の分散剤の含有量は、CNTの仕込み性、分散性、および分散安定性の観点から、CNT100質量%に対して、3質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることがさらに好ましい。また、CNT分散液中の分散剤の含有量は、導電性の観点から、CNT100質量%に対して、300質量%以下であることが好ましく、100質量%以下であることがより好ましく、50質量%以下であることがさらに好ましい。

[0074] CNT分散液は、金属として、粒子状の金属異物、および溶解した金属イオンを含み得る。金属異物は、CNT分散液中に粒子状で存在している金属であり、具体的には、上述したCNTに含まれる金属等が挙げられる。CNT、分散剤、その他の材料には、それぞれの製造工程に由来する金属異物が含まれている場合があり、CNT分散液の製造工程においても、金属異物が混入する場合がある。金属異物が電池の内部に存在すると、電池が短絡しやすくなるため、金属異物を除去することは安全性の観点から非常に重要である。

CNT分散液を製造する工程の内、任意のタイミングで金属異物等のコンタミを除く工程（金属異物除去工程）を含むことが好ましい。金属異物除去工程は、効率の観点から、CNT分散液の分散工程の途中、および／または分散工程の最後に行うことが好ましい。金属異物除去工程は複数回行ってよい。

[0075] 金属異物除去工程における、CNT分散液から金属異物を除去する方法は特に限定されず、例えば、フィルターを用いた濾過により除去する方法、振動ふるいにより除去する方法、遠心分離により除去する方法、磁力により除去する方法等が挙げられる。中でも、鉄およびクロム等の金属異物は磁性を有するため、磁力により除去する方法が好ましく、磁力により除去する工程とフィルターを用いた濾過により除去する工程を組み合わせる方法がより好ましい。

[0076] 磁力により除去する方法としては、金属異物が除去できる方法であれば特に限定はされないが、生産性および除去効率の観点から、CNT分散液の製造ライン中に、磁気フィルターを配置して、CNT分散液を通過させることにより除去する方法が好ましい。

磁気フィルターによってCNT分散液中から金属異物を除去する工程は、1,000 Gauss以上の磁束密度以上の磁場を形成する磁気フィルターを通過させることにより行われることが好ましい。磁束密度が低いと金属異物の除去効率が低下するため、好ましくは5,000 Gauss以上、磁性の弱いステンレスを除去することを考慮するとさらに好ましくは10,000 Gauss以上、最も好ましくは12,000 Gauss以上である。

粗大な金属粒子は、濾過する流速によっては、磁気フィルターを通過してしまう恐れがあるため、製造ライン中に磁気フィルターを配置する際には、磁気フィルターの上流側に、カートリッジフィルターなどのフィルターにより粗大な異物、あるいは金属粒子を除く工程を含ませることが好ましい。また、磁気フィルターは、一回ろ過するのみでも効果はあるが、循環式であることがより好ましい。循環式とすることにより、金属粒子の除去効率が向上する。

CNT分散液の製造ライン中に、磁気フィルターを配置する場合は、磁気フィルターの配置場所は特に制限されないが、好ましくはカーボンナノチューブ分散液を容器に充填する直前、容器への充填前に濾過フィルターによる濾過工程が存在する場合には、濾過フィルターの前に配置することが好ましい。このように配置することにより、磁気フィルターから金属が脱離した場合に、製品への混入を防止することができる。

[0077] CNT分散液における金属の含有量は、CNT分散液を乾燥して溶媒を除去した後、

ICPを用いて分析することにより算出することができる。ICP分析によって検出される金属の含有量は、粒子状で存在している金属異物、および、溶解した金属イオンを含む。すなわち、金属異物除去工程を経たCNT分散液の金属の含有量は、除去しきれなかった金属異物、および、溶解した金属イオンを含む。

[0078] CNT分散液に含まれる鉄およびクロムの金属の含有量は、CNT分散液100質量%に対して、100ppm以下であることが好ましく、50ppm以下であることがより好ましく、10ppm以下であることがさらに好ましい。金属の含有量を上記範囲にすることで、電極膜内の副反応を起こりにくくし、より優れた導電性の二次電池を得ることができる。

[0079] 本実施形態のCNT分散液は含まれる金属を低減したCNTを含むため、CNT分散液における金属の含有量も低減することができる。

[0080] CNT分散液は、導電材として、さらにカーボンブラック、グラファイト等の炭素材料を1種または2種以上含んでもよい。これらの導電材の中でも、分散剤の吸着性能の観点からカーボンブラックが好ましい。

[0081] [バインダー組成物]

本実施形態に係るバインダー組成物は、上述のCNT分散液と、バインダーと、を含む。本明細書におけるバインダー組成物は、電極活物質を含有しない。また、本実施形態によれば、上述のCNTと分散剤と分散媒とバインダーとを含むバインダー組成物の製造方法を提供することができる。

[0082] [バインダー]

バインダーとは、電極膜において種々の物質同士を結着する樹脂である。

バインダーとしては、電池用として公知のバインダーが使用できる。例えばカルボキシメチルセルロースのようなセルロース樹脂；スチレンーブタジエンゴム、フッ素ゴムのようなゴム類等が挙げられる。また、これらの樹脂の変性体、混合物、および共重合体であってもよい。特に、耐性面から分子内にフッ素原子を有する高分子化合物であるポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、テトラフルオロエチレン等の使用が好ましい。

[0083] バインダーの重量平均分子量は、10,000以上であることが好ましく、100,000以上であることがより好ましく、200,000以上であることが特に好ましい。また、バインダーの重量平均分子量は、2,000,000以下であることが好ましく、1,500,000以下であることがより好ましく、1,000,000以下であることが特に好ましい。重量平均分子量が10,000以上であると、バインダーの耐性及び密着性の低下を抑制することができる。重量平均分子量が2,000,000以下であると、バインダーの耐性及び密着性を向上させつつ、バインダー自体の粘度が高くなることに伴う作業性の低下を抑制し、分散された粒子が著しく凝集してしまうことを抑制することができる。

[0084] バインダー組成物は、CNT分散液とバインダーを混合し、均一化して製造することが好ましく、バインダーを予め溶解して用いてもよい。また、バイ

ンダーは、CNT分散液を製造する工程の、任意のタイミングで添加してもよい。混合方法は、従来公知の様々な方法でよい。バインダー組成物は上記CNT分散液で説明した分散装置を用いて作製することができる。バインダー組成物中のバインダーは1種でもよく、2種以上を併用してもよい。さらにバインダー組成物の製造工程は、上述の金属異物除去工程を含んでもよい。

[0085] 〔電極用組成物〕

本実施形態に係る電極用組成物は、上述のCNT分散液と、電極活物質と、を含む。電極用組成物は、さらにバインダーと混合して合材スラリーを製造することができる。また、本実施形態によれば、上述のCNTと分散剤と分散媒と電極活物質とを含むバインダー組成物の製造方法、及び上述のCNTと分散剤と分散媒と電極活物質と合材スラリーとを含むバインダー組成物の製造方法を提供することができる。

[0086] 〔電極活物質〕

電極活物質とは、電池反応の基となる材料のことである。活物質は起電力から正極活物質と負極活物質に分けられる。

正極活物質としては、特に限定はされないが、リチウムイオンをドーピングまたはインターカレーション可能な金属酸化物、金属硫化物等の金属化合物、および導電性高分子等を使用することができる。例えば、Fe、Co、Ni、Mn等の遷移金属の酸化物、リチウムとの複合酸化物、遷移金属硫化物等の無機化合物等が挙げられる。具体的には、MnO、V₂O₅、V₆O₁₃、TiO₂等の遷移金属酸化物粉末；層状構造のニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、スピネル構造のマンガン酸リチウムなどのリチウムと遷移金属との複合酸化物粉末；オリビン構造のリン酸化合物であるリン酸鉄リチウム系材料等が挙げられる。これら正極活物質は、1種または複数を組み合わせて使用することもできる。また、上記の無機化合物及び有機化合物を混合して用いてもよい。

負極活物質としては、特に限定はされないが、リチウムイオンをドーピングまたはインターカレーション可能なものを用いることができる。例えば、金

属Li、その合金であるスズ合金、シリコン合金、鉛合金等の合金系； $Li_x Fe_2O_3$ 、 $Li_x Fe_3O_4$ 、 $Li_x WO_2$ （ x は $0 < x < 1$ の数である。）、チタン酸リチウム、バナジウム酸リチウム、ケイ素酸リチウム等の金属酸化物系；ソフトカーボン及びハードカーボンなどのアモルファス系炭素質材料又は高黒鉛化炭素材料等の人造黒鉛、あるいは天然黒鉛等の炭素質粉末が挙げられる。これら負極活物質は、1種または複数を組み合わせて使用することもできる。特に、高黒鉛化炭素材料とケイ素酸リチウムを組み合わせて使用すると、容量および寿命の観点から好ましい。

[0087] 電極活物質のBET比表面積は $0.1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ のものが好ましく、 $0.2 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ のものがより好ましく、 $0.3 \sim 3 \text{ m}^2/\text{g}$ のものがさらに好ましい。

電極活物質の平均粒子径は $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、さらに好ましくは、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ である。本明細書でいう電極活物質の平均粒子径とは、電極活物質を電子顕微鏡で測定した粒子径の平均値である。

[0088] 電極用組成物は、CNT分散液と電極活物質を混合し、均一化して製造することが好ましく、バインダーを予めCNT分散液に溶解して用いてもよい。また、電極活物質は、CNT分散液を製造する工程の任意のタイミングで添加してもよい。電極活物質を分散させる処理を行うために使用される分散装置は特に限定されず、CNT分散液の製造において例示した分散装置を用いることができる。

[0089] 電極用組成物を含む合材スラリーの場合、合材スラリーに含まれる電極活物質の含有量は、合材スラリー100質量%に対して、20質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましい。また、合材スラリーに含まれる電極活物質の含有量は、合材スラリー100質量%に対して、99質量%以下であることが好ましく、97質量%以下であることがより好ましい。上記範囲内であると、塗工性、または生産性の観点、および電極膜の均一性の観点から好適である。

合材スラリーに含まれるCNTの含有量は、電極活物質100質量%に対して、0.01質量%以上であることが好ましく、0.05質量%以上であることがより好ましい。また、合材スラリーに含まれるCNTの含有量は、電極活物質100質量%に対して、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、3質量%以下であることがさらに好ましい。

合材スラリーに含まれるバインダーの含有量は、電極活物質100質量%に対して、0.3質量%以上であることが好ましく、0.7質量%以上であることがより好ましい。また、合材スラリーに含まれるバインダーの含有量は、電極活物質100質量%に対して、20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることがさらに好ましい。

合材スラリーの固形分は、合材スラリー100質量%に対して、30質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましい。また、合材スラリーの固形分は、合材スラリー100質量%に対して、90質量%以下であることが好ましく、85質量%以下であることがさらに好ましい。

合材スラリーに含まれる水分量は、500ppm以下であることが好ましく、300ppm以下であることがさらに好ましく、100ppm以下であることが特に好ましい。

[0090] (電極膜)

本実施形態に係る電極膜は、(i)カーボンナノチューブと、分散剤と、分散媒とを含むカーボンナノチューブ分散液、(ii)当該カーボンナノチューブ分散液とバインダーとを含むバインダー組成物、又は(iii)当該カーボンナノチューブ分散液と電極活物質とを含む電極用組成物を用いて得られる電極膜である。カーボンナノチューブとして、上記した本実施形態のカーボンナノチューブを用いる。また、電極膜は、(iv)合材スラリーを用いて得られる電極膜であってもよい。(iv)合材スラリーは、前述の(i)カー

ボンナノチューブ分散液、(i i) バインダー組成物、又は(i i i) 電極用組成物を用いて得ることができる。

[0091] 例えば、電極膜は、集電体上に、上述の合材スラリーを塗工、および乾燥して成る塗膜である。電極膜に使用する集電体の材質及び形状は特に限定されず、各種二次電池に適したものを適宜選択することができる。例えば、集電体の材質としては、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、またはステンレス等の金属及び合金が挙げられる。

[0092] 集電体上に合材スラリーを塗工する方法としては、特に制限はなく公知の方法を用いることができる。

[0093] また、塗工及び乾燥後に平版プレス又はカレンダーロール等による圧延処理を行ってもよい。電極膜の厚みは、一般的には $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $500\ \mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以上、 $300\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0094] (二次電池)

本実施形態に係る二次電池は、上述の電極膜を含む。電極膜は、二次電池の電極として使用でき、特に有機電解液を用いる非水電解質二次電池の電極として用いるのが好ましい。非水電解質二次電池とは、正極と、負極と、有機電解液を含む電解質と、を備える電池である。電極膜は、正極、負極のいずれか、または両方に用いることができる。

一実施形態において、例えば、集電体に正極活物質を含む電極用組成物を塗工、および乾燥して得た電極膜を、正極として使用することができる。

また、一実施形態において、例えば、集電体に負極活物質を含む電極用組成物を塗工、および乾燥して電極膜を得た電極膜を、負極として使用することができる。

また、一実施形態において、集電体にCNT分散液、またはバインダー組成物を塗工、および乾燥して得た電極膜を、下地層付き集電体として使用することができる。

特に、安全性の観点から、正極として使用することが好ましい。

- [0095] 電解質としては、イオンが移動可能な従来公知の様々なものを使用することができる。例えば、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 LiI 、 LiBr 、 LiCl 、 LiAlCl_4 、 LiHF_2 、 LiSCN 、又は LiBPh_4 （ただし、Phはフェニル基である）等リチウム塩を含むものが挙げられるが、これらに限定されず、ナトリウム塩を含むものも使用できる。電解質は非水系の溶媒に溶解して、電解液として使用することが好ましい。全固体電解質、またはポリマー電解質を使用してもよい。
- [0096] 非水系の溶媒としては、特に限定はされないが、二次電池として好適な様々なものを使用することができ、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、およびジエチルカーボネート等のカーボネート類、ラクトン類、グライム類、エステル類スルホキシド類、並びに、ニトリル類等が挙げられる。これらの溶媒は、それぞれ単独で使用してもよいが、2種以上を混合して使用してもよい。
- [0097] 二次電池には、セパレーターを含むことが好ましい。セパレーターとしては、例えば、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリアミド不織布およびこれらに親水性処理を施したものが挙げられるが、特にこれらに限定されない。
- [0098] 二次電池の構造は特に限定されないが、通常、正極および負極と、必要に応じて設けられるセパレーターとから構成され、ペーパー型、円筒型、ボタン型、積層型等、使用する目的に応じた種々の形状とすることができる。
- [0099] 本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値と任意に組み合わせることができる。

実施例

[0100] 以下に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0101] <物性の測定方法>

カーボンナノチューブ（CNT）の物性は以下の方法により測定した。特に説明のない限り、CNTの物性は、CNTを精製した後の状態で測定した。

[0102] <CNTの金属の総含有量>

マイクロ波試料前処理装置（マイルストーンゼネラル株式会社製、ETHOS）を使用し、CNTを酸分解し、CNTに含まれる金属を抽出した。抽出した金属の分析をマルチ型ICP発光分光分析装置（Agilent社製、7200-ES）を用いて行い、CNTに含まれる金属の含有量を算出した。算出した金属の含有量の中から、コバルト、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガン及びモリブデンの総含有量を求めた。

CNTのコバルト、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガン及びモリブデンの総含有量は、金属抽出前のCNTの質量に対し、抽出された鉄、銅、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガン及びモリブデンの総含有質量の質量割合（ppm）で表す。

[0103] <CNTのG/D比>

ラマン顕微鏡（株式会社堀場製作所製、XploRA）にCNTを設置し、532nmのレーザー波長を用いて測定を行った。測定条件は取り込み時間60秒、積算回数2回、減光フィルター10%、対物レンズの倍率20倍、コンフォーカスホール500、スリット幅100 μ m、測定波長は100～3000 cm^{-1} とした。測定用のCNTはスライドガラス上に分取し、スパチュラを用いて平坦化した。得られたピークの内、スペクトルで1560～1600 cm^{-1} の範囲内の最大ピーク強度をG、1310～1350 cm^{-1} の範囲内の最大ピーク強度をDとし、G/Dの比を算出し、CNTのG/D比とした。

[0104] <CNTの発熱ピークの温度>

熱重量示差熱分析装置（株式会社リガク製、Tg-DTA 8122 Thermo plus EVO2）を用いて、試料質量1.0mgとし、アルミナパン容器に加え、大気雰囲気中、昇温速度10℃/分で25℃から1000℃まで昇温した。得られたDTA曲線について、200℃から1000℃までの温度範囲にてピーク頂点における温度を発熱ピークの温度とした。

[0105] <CNTの表面酸素量>

X線光電子分光装置（XPS、ThermoFisher Scientific社製、K-Alpha）を用いて、CNTの表面酸素量を測定した。CNTをペレット化した後、この試料を試料台に両面テープにより固定して測定を行った。XPSによって試料であるCNTの表面の炭素原子及び酸素原子を検出した。ここでは、炭素原子に対する酸素原子の割合（atm%）を表面酸素量として算出した。

[0106] <CNTの体積抵抗率>

粉体抵抗率測定装置（日東精工アナリテック株式会社製：ロレスターGP粉体抵抗率測定システムMCP-PD-51）を用い、試料質量1.2gとし、粉体用プローブユニット（四探針・リング電極、電極間隔5.0mm、電極半径1.0mm、試料半径12.5mm）により、印加電圧リミッタを90Vとして、種々加圧下のCNT粉体の体積抵抗率 $[\Omega \cdot \text{cm}]$ を測定した。1g/cm³の密度におけるCNTの体積抵抗率の値について評価した。

[0107] （測定条件）

励起源：単色化 AlK α 15kV×10mA

分析サイズ：400 μm （形状は楕円）

光電子取出角：0°（試料表面に対して垂直）

取込領域

・Survey scan：0～1,350eV

・Narrow scan：C1s、O1s、N1s、Cl2p

・Pass Energy

Survey scan : 200 eV

Narrow scan : 50 eV

[0108] <電極の体積抵抗率>

電極の体積抵抗率は、調製したCNT分散液と、正極用活物質を用いて、正極用合材組成物を作製し、正極用合材組成物をPET（ポリエチレンテレフタレート）箔上に塗布し、乾燥させ、合材塗膜を作製した後、合材層の表面抵抗率を測定し、体積抵抗率に換算することで評価した。CNT分散液には、後述する実施例及び比較例において調整したものを用いた。

[0109] （正極用合材組成物の調製）

容量 150 cm^3 のプラスチック容器にCNT分散液と、予めNMP（N-メチル-2-ピロリドン）に8%となるように溶解しておいたPVdF（ポリフッ化ビニリデン、solef 5130、solvay製、不揮発分100%）と、正極活物質としてNMC（S800、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、金和製）とを加えた後、自転・公転ミキサー（シンキー製 あわとり練太郎、ARE-310）を用いて、2,000 rpmで30秒間攪拌した。続いて、固まりをスパチュラで解した後、自転・公転ミキサー（シンキー製 あわとり練太郎、ARE-310）を用いて、2,000 rpmで300秒間攪拌し、正極用合材組成物を得た。正極用合材組成物の不揮発分は78%とした。正極用合材組成物の不揮発部の内、NMC : CNT : PVdFの不揮発分比率は98 : 0.5 : 1.5とした。

[0110] （合材塗膜の作製）

上記の正極用合材組成物を、アプリケーションナーを用いて、電極の単位当たりの目付量が 20 mg/cm^2 となるように厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ のPET箔上に塗工した後、電気オーブン中で $120^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ で30分間乾燥し、合材塗膜を作製した。

[0111] （電極の体積抵抗率の評価）

作製した合材塗膜を、三菱化学アナリテック製：ロレスターGP、MCPT610を用いて合材層の表面抵抗率（ $\Omega/\square$ ）を測定した。測定後、合材

層の厚みを乗算し、電極の体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) とした。合材層の厚みは、膜厚計 (N I K O N 製、D I G I M I C R O M H - 1 5 M) を用いて、電極中の 3 点を測定した平均値から、P E T 箔の膜厚を減算したものを用了。

[0112] 後述の実施例および比較例では、以下の C N T を用了。

・ 1 0 B : 多層カーボンナノチューブ (J E I O 社製、J E N O T U B E 1 0 B)

・ B T 1 0 0 1 M : 多層カーボンナノチューブ (L G C h e m 社製、B T 1 0 0 1 M)

・ 6 A : 多層カーボンナノチューブ (J E I O 社製、J E N O T U B E 6 A)

[0113] (実施例 1)

電子天秤 (S a r t o r i u s 社製、M S A 2 2 5 S 1 0 0 D I) を用いて、1 0 B をるつぽに 5 0 g 計量し、多目的高温炉 (富士電波工業株式会社製、ハイマルチ 5 0 0 0) に入れた。窒素流量 1 . 5 L / m i n の窒素雰囲気 (N_2) 下、昇温速度 2 0 $^{\circ}\text{C} / \text{min}$ で 1 2 0 0 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、1 2 0 0 $^{\circ}\text{C}$ で 3 時間焼成したあと、5 0 $^{\circ}\text{C}$ 以下になるまで自然放冷することで、焼成した 1 0 B を得た。

[0114] 焼成した 1 0 B を 1 L のガラス製容器に 1 0 g 計量し、1 0 % 塩酸 (富士フイルム和光純薬株式会社製) を 5 0 0 g 投入した後、スターラーを用いて十分に攪拌した。その後、イオン交換水を用いて十分に希釈し、メンブレンフィルターを用いて減圧濾過を行った。希釈と濾過の作業を繰り返し行った後、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E) 製のバットに C N T を移した。オーブンを用いて、1 4 0 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥し、処理した 1 0 B を得た。

[0115] C N T 分散液の調製は、ステンレス容器に濃度 7 % の水素化ニトリルブタジエンゴム (Z e t p o l e 2 0 0 0 L、日本ゼオン製) を含む NMP 溶液および NMP を、重合体が 0 . 6 質量部、NMP 合計量が 9 6 . 4 質量部となるように加えて、処理した 1 0 B を 3 . 0 質量部とり、ディスパーで攪拌しながら添加して、ハイシアミキサー (L 5 M - A、S I L V E R S O N 製) に角穴ハ

イシアスクリーンを装着し、8,600rpmの速度で全体が均一になり、グラインドゲージにて分散粒度が $250\mu\text{m}$ 以下になるまでバッチ式分散を行った。このとき、グラインドゲージにて確認した分散粒度は $180\mu\text{m}$ であった。続いて、ステンレス容器から、直径1.00mmのジルコニアビーズを充填したビーズミル（スターミルLMZ、アシザワファインテック製）に被分散液を移し、循環式分散処理行うことで、CNT分散液を得た。

[0116] （実施例2）

表1に記載したCNTの種類、焼成温度、及び焼成時間を変更した以外は、実施例1に記載の方法で処理を行い、処理したCNTを得た。

CNT分散液の調製は、実施例1に記載の方法で処理を行い、CNT分散液を得た。

[0117] （実施例3、実施例4）

表1に記載したCNTの種類、焼成温度、及び焼成時間を変更した以外は、実施例1に記載の方法で処理を行い、処理したCNTを得た。

[0118] CNT分散液の調製は、ステンレス容器に濃度7%の水素化ニトリルブタジエンゴム（Zetpol 2000L、日本ゼオン製）を含むNMP溶液およびNMPを、重合体が0.4質量部、NMP合計量が97.6質量部となるように加えて、処理した10Bを2.0質量部とり、ディスパーで攪拌しながら添加して、ハイシアミキサー（L5M-A、SILVERSON製）に角穴ハイシアスクリーンを装着し、8,600rpmの速度で全体が均一になり、グラインドゲージにて分散粒度が $250\mu\text{m}$ 以下になるまでバッチ式分散を行った。このとき、グラインドゲージにて確認した分散粒度は $180\mu\text{m}$ であった。続いて、ステンレス容器から、直径1.00mmのジルコニアビーズを充填したビーズミル（スターミルLMZ、アシザワファインテック製）に被分散液を移し、循環式分散処理行うことで、CNT分散液を得た。

[0119] （実施例5）

表1に記載したCNTの種類、焼成温度、及び焼成時間を変更した以外は、実施例1に記載の方法で処理を行い、処理したCNTを得た。

[0120] CNT分散液の調製は、ステンレス容器に濃度7%の水素化ニトリルブタジエンゴム（Zetpol 2000L、日本ゼオン製）を含むNMP溶液およびNMPを、重合体が0.4質量部、NMP合計量が97.6質量部となるように加えて、処理した10Bを2.0質量部とり、ディスパーで攪拌しながら添加して、ハイシアミキサー（L5M-A、SILVERSON製）に角穴ハイシアスクリーンを装着し、8,600rpmの速度で全体が均一になり、グラインドゲージにて分散粒度が250 μ m以下になるまでバッチ式分散を行った。このとき、グラインドゲージにて確認した分散粒度は180 μ mであった。続いて、ステンレス容器から、直径1.00mmのジルコニアビーズを充填したビーズミル（スターミルLMZ、アシザワファインテック製）に被分散液を移し、循環式分散処理を行った。上記ステンレス容器内の内容物の粘度が低下し、十分な流動性を有することを確認し、続いて、高圧ホモジナイザー（スターバストラボHJP-17007、スギノマシン製）に被分散液を供給し、循環式分散処理を行うことで、CNT分散液を得た。高圧ホモジナイザーの分散処理はシングルノズルチャンバーを使用し、ノズル径0.25mm、圧力100MPaにて行った。

[0121] （実施例6）

実施例1に記載の方法で処理を行い、処理したCNTを得た。続いて、処理したCNT 10部、直径2mmのジルコニアビーズ 200部を粉碎メディアとして仕込み、ペイントコンディショナー（レッドデビル製）にて、15分間乾式粉碎し、乾式粉碎したCNTを得た。

CNT分散液の調製は、実施例1に記載の方法で処理を行い、CNT分散液を得た。

[0122] （比較例1：未処理）

10Bに対して何も処理を施していないものを比較例1の試料とした。

CNT分散液の調製は、ステンレス容器に濃度7%の水素化ニトリルブタジエンゴム（Zetpol 2000L、日本ゼオン製）を含むNMP溶液およびNMPを、重合体が0.6質量部、NMP合計量が96.4質量部と

なるように加えて、未処理の10Bを3.0質量部とり、ディスパーで攪拌しながら添加して、ハイシアミキサー（L5M-A、SILVERSON製）に角穴ハイシアスクリーンを装着し、8,600rpmの速度で全体が均一になり、グラインドゲージにて分散粒度が250 μ m以下になるまでバッチ式分散を行った。このとき、グラインドゲージにて確認した分散粒度は180 μ mであった。続いて、ステンレス容器から、高圧ホモジナイザー（スターバーストラボHJP-17007、スギノマシン製）に被分散液を供給し、循環式分散処理を行うことで、CNT分散液を得た。高圧ホモジナイザーの分散処理はシングルノズルチャンバーを使用し、ノズル径0.25mm、圧力100MPaにて行った。

[0123] （比較例2：硝酸処理）

電子天秤（Sartorius社製、MSA225S100D1）を用いて、10BをアルミナるつぼSSA-HB4（ニッカトー社製）に10g計量し、マッフル炉（ヤマト科学株式会社製、FO510）に入れた。大気雰囲気（Air）下、昇温速度60 $^{\circ}$ C/minで330 $^{\circ}$ Cまで昇温し、330 $^{\circ}$ Cで18時間焼成して、酸化処理した10Bを得た。

酸化処理した10Bを1Lのガラス製容器に10g計量し、10%硝酸（富士フイルム和光純薬株式会社製）を500g投入したあと、湯煎により90 $^{\circ}$ Cにしながら、スターラーを用いて十分攪拌した。その後、イオン交換水を用いて、十分に希釈しメンブレンフィルターを用いて減圧濾過を行った。希釈と濾過の作業を繰り返し行った後、PTFE製のバットにCNTを移した。オーブンを用いて、140 $^{\circ}$ Cで乾燥した後、硝酸処理した10Bを得た。

CNT分散液の調製は、比較例1に記載の方法で処理を行い、CNT分散液を得た。

[0124] （比較例3：ハロゲン純化）

6Aを120Lの耐熱性容器に10kgを計量し、6Aが入った耐熱性容器を炉内に設置した。その後、炉内に窒素ガスを導入して、陽圧を保持しながら、炉内中の空気を排出した。炉内の酸素濃度が0.1体積%以下になった

後、30時間かけて、1500℃まで加熱した。炉内温度を1500℃に保持しながら、塩素ガスを50L／分の速度で100時間導入した。その後、窒素ガスを50L／分で導入して陽圧を維持したまま冷却し、ハロゲン純化した6Aを得た。

CNT分散液の調製は、実施例3に記載の方法で処理を行い、CNT分散液を得た。

[0125] 表1に各実施例及び比較例で用意したCNTの物性を示す。表中において「金属の総含有量」は、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガン及びモリブデンの総含有量である。

[0126] また、図1に実施例1及び比較例1で用意したCNTのDTA曲線を示す。このDTA曲線における縦軸は熱起電力[μV]を示し、横軸は温度[℃]を示す。この図より、実施例1における発熱ピークの温度は726℃であり、比較例1における発熱ピークの温度は520℃であった。不図示であるが、その他の実施例及び比較例も同様にして発熱ピークの温度を求めた。

[0127] [表1]

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CNT種	実施例1 10B	実施例2 BT1001M	実施例3 6A	実施例4 6A	実施例5 6A	実施例6 10B	比較例1 10B	比較例2 10B	比較例3 6A
処理方法	N ₂ 下 1200℃ 3 Hr	N ₂ 下 1000℃ 3 Hr	N ₂ 下 1700℃ 1 Hr	N ₂ 下 2000℃ 1 Hr	N ₂ 下 2000℃ 1 Hr	N ₂ 下 1200℃ 3 Hr	未処理	Air下 330℃ 30 Hr	ハロゲン 純化
	10%塩酸 25℃ 2 Hr	10%塩酸 25℃ 2 Hr	10%塩酸 25℃ 2 Hr	10%塩酸 25℃ 2 Hr	10%塩酸 25℃ 2 Hr	10%塩酸 25℃ 2 Hr		10%硝酸 80℃	
	-	-	-	-	-	乾式粉碎 有		-	
発熱ピークの温度[℃]	726	665	705	707	707	605	520	590	743
G/D比[-]	1.13	0.88	1.28	2.48	2.48	1.13	0.8	0.8	3.7
金属の総含有量[ppm]	644	830	2100	323	323	644	13140	1215	140
コバルトの含有量[ppm]	600	800	700	115	115	600	13800	1200	0
鉄の含有量[ppm]	0	0	1300	207	207	0	0	0	5
表面酸素量[atm%]	0.81	1.11	1.01	1.01	1.01	2.52	1.11	2.87	0.50
CNTの体積抵抗率[Ω・cm]	1.6×10^{-2}	1.6×10^{-2}	1.7×10^{-2}	2.2×10^{-2}	2.2×10^{-2}	1.6×10^{-2}	1.6×10^{-2}	1.9×10^{-2}	2.9×10^{-2}
電極の体積抵抗率[Ω・cm]	5	4	3	5	5	9	5	12	7

[0128] 各実施例のCNTは、少なくともG/D比、金属の総含有量、及び発熱ピークの温度が制御されており、比較例と比べて体積抵抗率が低いことから、CNT粉末の導電性が高いことがわかる。このCNT粉末を用いて電極膜を作製することで、電極の体積抵抗率が低く、導電性が改善された二次電池を提供可能なことがわかる。

また、各実施例のCNTは、金属の総含有量が少ないことから、このCNTを用いた電極膜及び二次電池において安全性を改善できることがわかる。

[0129] 本開示は以下の実施形態を含む。

(項1)

下記(1)～(3)を満たすカーボンナノチューブ。

(1) 200℃から1000℃まで10℃/分で昇温した際の示差熱分析において、600℃以上800℃以下に発熱ピークを有する。

(2) ラマンスペクトルにおいて1560～1600 cm^{-1} の範囲内での最大ピーク強度をG、1310～1350 cm^{-1} の範囲内での最大ピーク強度をDとした際にG/D比が、0.5以上3.0以下である。

(3) コバルト、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガン及びモリブデンの総含有量が5000ppm以下である。

(項2)

下記(4)を満たす項1に記載のカーボンナノチューブ。

(4) 表面酸素量が、2.5atm%以下である。

(項3)

前記カーボンナノチューブは、(i) コバルト及び鉄の総含有量が5000ppm以下をさらに満たす、項1または2に記載のカーボンナノチューブ。

(項4)

前記カーボンナノチューブは、(ii) コバルト及び鉄の総含有量が1000ppm以下をさらに満たす、項3に記載のカーボンナノチューブ。

(項5)

前記カーボンナノチューブは、コバルト、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガン及びモリブデンの総含有量が830ppm以下である、項1～4のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ。

(項6)

前記カーボンナノチューブは、ラマンスペクトルにおいて1560～1600 cm^{-1} の範囲内での最大ピーク強度をG、1310～1350 cm^{-1} の

範囲内での最大ピーク強度をDとした際にG/D比が、0.5以上2.5以下である、項1～5のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブ。

(項7)

項1から6のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブと、分散剤と、分散媒とを含むカーボンナノチューブ分散液。

(項8)

カーボンナノチューブ分散液と、バインダーとを含み、

前記カーボンナノチューブ分散液は、項1から6のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブと、分散剤と、分散媒とを含む、バインダー組成物。

(項9)

カーボンナノチューブ分散液と、電極活物質とを含み、

前記カーボンナノチューブ分散液は、項1から6のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブと、分散剤と、分散媒とを含む、電極用組成物。

(項10)

電極膜を含み、前記電極膜は、

項1から6のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブと、分散剤と、分散媒とを含むカーボンナノチューブ分散液、

前記カーボンナノチューブ分散液とバインダーとを含むバインダー組成物、又は

前記カーボンナノチューブ分散液と電極活物質とを含む電極用組成物を用いて得られる、二次電池。

(項11)

カーボンナノチューブを、不活性雰囲気下、1000℃以上2000℃以下で熱処理する第一の工程と、前記第一の工程で熱処理したカーボンナノチューブを、酸と接触させる第二の工程とを含み、

前記第一の工程及び前記第二の工程はそれぞれ一回又は二回以上行われる、

カーボンナノチューブの精製方法。

(項 1 2)

前記第二の工程において、前記酸は、標準電極電位が 0.8 V vs. SHE 以下である、項 1 1 に記載のカーボンナノチューブの精製方法。

[0130] 本願の開示は、2022年12月28日に出願された特願2022-211319号に記載の主題と関連しており、そのすべての開示内容は引用によりここに援用される。

請求の範囲

[請求項1]

下記（１）～（３）を満たすカーボンナノチューブ。

（１） 200°C から 1000°C まで $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温した際の示差熱分析において、 600°C 以上 800°C 以下に発熱ピークを有する。

（２）ラマンスペクトルにおいて $1560\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の範囲内での最大ピーク強度を G 、 $1310\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ の範囲内での最大ピーク強度を D とした際に G/D 比が、 0.5 以上 3.0 以下である。

（３）コバルト、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガ及びモリブデンの総含有量が 5000 ppm 以下である。

[請求項2]

下記（４）を満たす請求項１に記載のカーボンナノチューブ。

（４）表面酸素量が、 $2.5\text{ at m}\%$ 以下である。

[請求項3]

前記カーボンナノチューブは、（ｉ）コバルト及び鉄の総含有量が 5000 ppm 以下をさらに満たす、請求項１に記載のカーボンナノチューブ。

[請求項4]

前記カーボンナノチューブは、（ｉｉ）コバルト及び鉄の総含有量が 1000 ppm 以下をさらに満たす、請求項３に記載のカーボンナノチューブ。

[請求項5]

前記カーボンナノチューブは、コバルト、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガ及びモリブデンの総含有量が 830 ppm 以下である、請求項１に記載のカーボンナノチューブ。

[請求項6]

前記カーボンナノチューブは、ラマンスペクトルにおいて $1560\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の範囲内での最大ピーク強度を G 、 $1310\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ の範囲内での最大ピーク強度を D とした際に G/D 比が、 0.5 以上 2.5 以下である、請求項１に記載のカーボンナノチューブ。

- [請求項7] 請求項1から6のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブと、分散剤と、分散媒とを含むカーボンナノチューブ分散液。
- [請求項8] カーボンナノチューブ分散液と、バインダーとを含み、
前記カーボンナノチューブ分散液は、請求項1から6のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブと、分散剤と、分散媒とを含む、バインダー組成物。
- [請求項9] カーボンナノチューブ分散液と、電極活物質とを含み、
前記カーボンナノチューブ分散液は、請求項1から6のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブと、分散剤と、分散媒とを含む、電極用組成物。
- [請求項10] 電極膜を含み、前記電極膜は、
請求項1から6のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブと、分散剤と、分散媒とを含むカーボンナノチューブ分散液、
前記カーボンナノチューブ分散液とバインダーとを含むバインダー組成物、又は
前記カーボンナノチューブ分散液と電極活物質とを含む電極用組成物を用いて得られる、二次電池。
- [請求項11] カーボンナノチューブを、不活性雰囲気下、1000℃以上2000℃以下で熱処理する第一の工程と、前記第一の工程で熱処理したカーボンナノチューブを、酸と接触させる第二の工程とを含み、
前記第一の工程及び前記第二の工程はそれぞれ一回又は二回以上行われる、
カーボンナノチューブの精製方法。
- [請求項12] 前記第二の工程において、前記酸は、標準電極電位が0.8 V vs. SHE以下である、請求項11に記載のカーボンナノチューブの精製方法。

補正された請求の範囲（条約第19条）**2024年4月3日（ 03.04.2024 ） 国際事務局受理**

[請求項1]

[補正後]

下記（１）～（３）を満たし、多層カーボンナノチューブを含むカーボンナノチューブ。

（１） 200°C から 1000°C まで $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温した際の示差熱分析において、 600°C 以上 800°C 以下に発熱ピークを有する。

（２）ラマンスペクトルにおいて $1560\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の範囲内での最大ピーク強度をG、 $1310\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ の範囲内での最大ピーク強度をDとした際にG/D比が、0.5以上3.0以下である。

（３）コバルト、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガン及びモリブデンの総含有量が 5000 ppm 以下である。

[請求項2]

下記（４）を満たす請求項１に記載のカーボンナノチューブ。

（４）表面酸素量が、 $2.5\text{ at m}\%$ 以下である。

[請求項3]

前記カーボンナノチューブは、（i）コバルト及び鉄の総含有量が 5000 ppm 以下をさらに満たす、請求項１に記載のカーボンナノチューブ。

[請求項4]

前記カーボンナノチューブは、（ii）コバルト及び鉄の総含有量が 1000 ppm 以下をさらに満たす、請求項３に記載のカーボンナノチューブ。

[請求項5]

前記カーボンナノチューブは、コバルト、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、クロム、マンガン及びモリブデンの総含有量が 830 ppm 以下である、請求項１に記載のカーボンナノチューブ。

[請求項6]

前記カーボンナノチューブは、ラマンスペクトルにおいて $1560\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の範囲内での最大ピーク強度をG、 $1310\sim$

1350 cm^{-1} の範囲内での最大ピーク強度をDとした際にG/D比が、0.5以上2.5以下である、請求項1に記載のカーボンナノチューブ。

[請求項7] 請求項1から6のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブと、分散剤と、分散媒とを含むカーボンナノチューブ分散液。

[請求項8] カーボンナノチューブ分散液と、バインダーとを含み、
前記カーボンナノチューブ分散液は、請求項1から6のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブと、分散剤と、分散媒とを含む、バインダー組成物。

[請求項9] カーボンナノチューブ分散液と、電極活物質とを含み、
前記カーボンナノチューブ分散液は、請求項1から6のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブと、分散剤と、分散媒とを含む、電極用組成物。

[請求項10] 電極膜を含み、前記電極膜は、
請求項1から6のいずれか1項に記載のカーボンナノチューブと、分散剤と、分散媒とを含むカーボンナノチューブ分散液、
前記カーボンナノチューブ分散液とバインダーとを含むバインダー組成物、又は
前記カーボンナノチューブ分散液と電極活物質とを含む電極用組成物を用いて得られる、二次電池。

[請求項11] [補正後]
多層カーボンナノチューブを含むカーボンナノチューブを、不活性雰囲気下、 1000°C 以上 2000°C 以下で熱処理する第一の工程と、前記第一の工程で熱処理したカーボンナノチューブを、酸と接触させる第二の工程とを含み、
前記第一の工程及び前記第二の工程はそれぞれ一回又は二回以上行われ、前記酸は標準電極電位が 0.8 V vs. SHE 以下である、

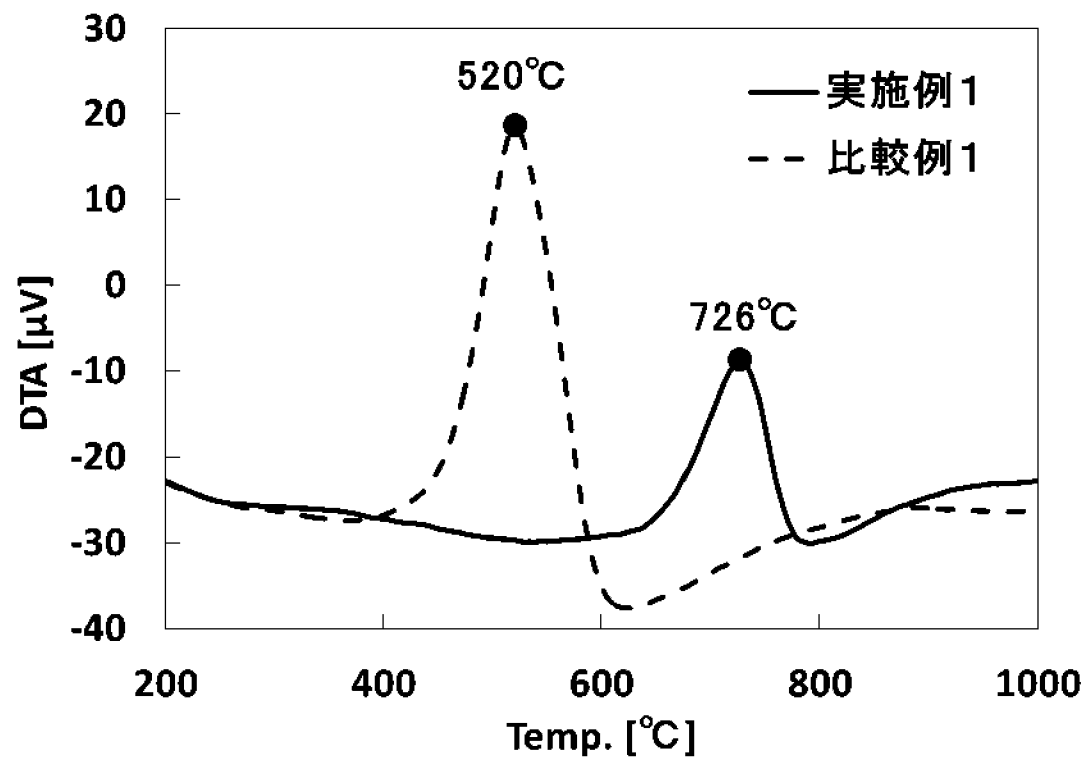
カーボンナノチューブの精製方法。

[請求項12]

[補正後]

前記第二の工程において、前記酸は、標準電極電位が0.2 V
vs. SHE 以下である、請求項11に記載のカーボンナノチュー
ブの精製方法。

[図 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/044636

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C01B 32/17*(2017.01)i; *H01M 4/62*(2006.01)i; *H01M 4/139*(2010.01)i

FI: C01B32/17; H01M4/62 Z; H01M4/139

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B32/17; H01M4/62; H01M4/139

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101891184 A (TONGJI UNIVERSITY) 24 November 2010 (2010-11-24) examples 1-5	1-6, 11-12
Y	examples 1-5	7-10
Y	JP 2022-529987 A (LG ENERGY SOLUTION LTD.) 27 June 2022 (2022-06-27) paragraphs [0074]-[0077], [0083]-[0086], [0096]-[0099]	7-10
A	paragraphs [0074]-[0077], [0083]-[0086], [0096]-[0099]	1-6, 11-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 January 2024

Date of mailing of the international search report

13 February 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/044636

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	101891184	A	24 November 2010	(Family: none)	
JP	2022-529987	A	27 June 2022	JP 2023-122593	A
				WO 2021/066554	A1
				KR 10-2021-0040801	A
				CN 113785422	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01B 32/17(2017.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/139(2010.01)i FI: C01B32/17; H01M4/62 Z; H01M4/139		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01B32/17; H01M4/62; H01M4/139		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	CN 101891184 A (TONGJI UNIVERSITY) 24.11.2010 (2010 - 11 - 24)	1-6, 11-12
Y	実施例1-5	7-10
Y	JP 2022-529987 A (エルジー エナジー ソリューション リミテッド) 27.06.2022 (2022 - 06 - 27)	7-10
A	[0074]-[0077], [0083]-[0086], [0096]-[0099] [0074]-[0077], [0083]-[0086], [0096]-[0099]	1-6, 11-12
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 19.01.2024	国際調査報告の発送日 13.02.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 若土 雅之 4G 2356 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/044636

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
CN	101891184	A	24.11.2010	(ファミリーなし)			
JP	2022-529987	A	27.06.2022	JP	2023-122593	A	
				WO	2021/066554	A1	
				KR	10-2021-0040801	A	
				CN	113785422	A	