(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7495475号
(P7495475)

(45)発行日　令和6年6月4日(2024.6.4)

(24)登録日　令和6年5月27日(2024.5.27)

(51)国際特許分類		FI		
C01B 32/17 (2017.01)		C01B	32/17	
H01M 4/62 (2006.01)		H01M	4/62	Z
H01M 4/139(2010.01)		H01M	4/139	

請求項の数　12　（全27頁）

(21)出願番号　特願2022-211319(P2022-211319)
(22)出願日　令和4年12月28日(2022.12.28)
審査請求日　令和5年8月29日(2023.8.29)
早期審査対象出願

(73)特許権者　000222118
ａｒｔｉｅｎｃｅ株式会社
東京都中央区京橋二丁目２番１号
(74)代理人　100083806
弁理士　三好 秀和
(74)代理人　100101247
弁理士　高橋 俊一
(74)代理人　100095500
弁理士　伊藤 正和
(72)発明者　松下 悠貴
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
(72)発明者　枡岡 友明
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

最終頁に続く

(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

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

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℃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１５６０～１６００ｃｍ$^{-1}$の範囲内での最大ピーク強度をＧ、１３１０～１３５０ｃｍ$^{-1}$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。

【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、２．５ａｔｍ％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５０００ｐｐｍ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１０００ｐｐｍ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８３０ｐｐｍ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１５６０～１６００ｃｍ$^{-1}$の範囲内での最大ピーク強度をＧ、１３１０～１３５０ｃｍ$^{-1}$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の精製方法であって、
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℃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、
前記酸は標準電極電位が０．８　Ｖ　ｖｓ．ＳＨＥ以下であり、
前記精製方法により精製した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５０００ｐｐｍ以下である、
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０．２　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。
【発明の詳細な説明】
【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５ｎｍ～数１０ｎｍ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有する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ことがある。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】

【文献】国際公開第２００８／１２６５３４号

【文献】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１５６０～１６００ｃｍ$^{-1}$の範囲内での最大ピーク強度をＧ、１３１０～１３５０ｃｍ$^{-1}$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１５６０～１６００ｃｍ$^{-1}$の範囲内での最大ピーク強度をＧ、１３１０～１３５０ｃｍ$^{-1}$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。ＤＴＡ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、ＪＩＳ　Ｋ　０１２９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ＤＴＡ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、ＣＮＴの燃焼に伴って生じる。ＣＮＴ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。ＣＮＴの燃焼開始温度の変化の要因には、触媒金属の含有量、ＣＮＴ表面の酸化度合、及びＣＮＴの結晶性が含まれる。ＣＮＴ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、ＣＮＴ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、ＣＮＴ製造工程においてＣＮＴ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、ＣＮＴ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）ＣＮＴは燃焼しにくくなり、ＣＮＴ表面の酸化度合が小さいほどＣＮＴを燃焼させるための温度が高くなる。さらに、ＣＮＴの結晶性が高いほどＣＮＴの燃焼開始温度が高くなる。ＣＮＴの結晶性は後述のＧ／Ｄ比により表すことができる。
【００２２】
ＣＮＴの燃焼開始温度が適切な温度範囲であるとＣＮＴに含まれる不純物が少なくなる

ため、より安全性の高いＣＮＴを得ることができる。本実施形態のＣＮＴは、発熱ピークの温度が６００℃以上であることが好ましく、６５０℃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８００℃以下であることが好ましく、７４０℃以下であることがより好ましい。発熱ピークの温度が６００℃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８００℃以下であると、ＣＮＴの結晶性が高すぎず、ＣＮＴ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。

【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１，５９０ｃｍ$^{-1}$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、１，３５０ｃｍ$^{-1}$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±１０ｃｍ$^{-1}$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１５６０～１６００ｃｍ$^{-1}$の範囲内での最大ピーク強度をＧ、１３１０～１３５０ｃｍ$^{-1}$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も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、マンガン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、マンガン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、マンガン及びモリブデンは、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に好ましく、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。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１．０×１０$^{-2}$～２．５×１０$^{-2}$Ω・ｃｍであることが好ましく、１．０×１０$^{-2}$～２．２×１０$^{-2}$Ω・ｃｍであることがより好ましく、１．０×１０$^{-2}$～２．０×１０$^{-2}$Ω・ｃｍであることがさらに好ましく、１．２×１０$^{-2}$～１．８×１０$^{-2}$Ω・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、１５０ｍ^{2}／ｇ以上であることが好ましく、１８０ｍ^{2}／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８００ｍ^{2}／ｇ以下であることが好ましく、６００ｍ^{2}／ｇ以下であることがより好ましく、４００ｍ^{2}／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１５０ｍ^{2}／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８００ｍ^2／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、３ｎｍ以上であることが好ましく、５ｎｍ以上であることがより好ましい。また、ＣＮＴの平均外径は、１５ｎｍ以下であることが好ましく、１３ｎｍ以下であることがより好ましく、１１ｎｍ以下であることがさらに好ましい。ＣＮＴの平均外径が１５ｎｍ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３ｎｍ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２ｎｍ以上８ｎｍ以下であることが好ましく、３ｎｍ以上６ｎｍ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の製造方法は、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、これらを組み合わせた雰囲気、真空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℃以上２０００℃以下が好ましい。ＣＮＴの高結晶化を抑制する観点から、１８００℃以下、１４００℃以下、又は１２００℃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℃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（ｐＫａ）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ｐＫａ＝－３．７、Ｅ°＝０　Ｖ　ｖｓ．ＳＨＥ）、臭化水素酸（ｐＫａ＝－４．１、Ｅ°＝０Ｖ　ｖｓ．ＳＨＥ）、希硫酸（ｐＫａ＝２．０、Ｅ°＝０．１６　Ｖ　ｖｓ．ＳＨＥ）等を好ましく用いることができる（いずれもｐＫａ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（ｐＫａ＝－１．３、Ｅ°＝０．８４　Ｖ　ｖｓ．ＳＨＥ）、熱濃硫酸（発煙硫酸）、過塩素酸（ｐＫａ＝－１０、Ｅ°＝１．２０　Ｖ　ｖｓ．ＳＨＥ）、塩素酸（ｐＫａ＝－１．０、Ｅ°＝１．１８　Ｖ　ｖｓ．ＳＨＥ）、亜塩素酸（ｐＫａ＝－２．０、Ｅ°＝１．６７　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、室温（２５℃）程度であってもよい。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、ＣＮＴ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砕する観点から、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。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もよい。
【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ガウス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ガウス以上、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ガウス以上、最も好ましくは１２，０００ガウス以上である。
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－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、１，０００，０００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、V_2O_5、V_6O_{13}、TiO_2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；$Li_xFe_2O_3$、$Li_xFe_3O_4$、Li_xWO_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０．１～１０m^2／ｇのものが好ましく、０．２～５m^2／ｇのものがより好ましく、０．３～３m^2／ｇのものがさらに好ましい。

電極活物質の平均粒子径は０．０５～１００μｍであることが好ましく、さらに好ましくは、０．１～５０μｍ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、（ｉｉ）バインダー組成物、又は（ｉｉｉ）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１μｍ以上、５００μｍ以下であり、好ましくは１０μｍ以上、３００μｍ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、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiCF_3SO_3$、$Li(CF_3SO_2)_2N$、$LiC_4F_9SO_3$、$Li(CF_3SO_2)_3C$、ＬｉＩ、ＬｉＢｒ、ＬｉＣｌ、ＬｉＡｌＣｌ、$LiHF_2$、ＬｉＳＣＮ、又はＬｉＢＰｈ４（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、７２０－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１００μｍ、測定波長は１００～３０００ｃｍ$^{-1}$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１５６０～１６００ｃｍ$^{-1}$の範囲内での最大ピーク強度をＧ、１３１０～１３５０ｃｍ$^{-1}$の範囲内で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［Ω・ｃｍ］を測定した。１ｇ／ｃｍ^{3}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　ＡｌＫα　１５ｋＶ×１０ｍＡ
分析サイズ：４００μｍ（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：２００ｅＶ
Ｎａｒｒｏｗ　ｓｃａｎ：５０ｅＶ
【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１５０ｃｍ^{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、ｓｏｌｅｆ５１３０、ｓｏｌｖａｙ製、不揮発分１００％）と、正極活物質としてＮＭＣ（Ｓ８００、$LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$、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、２，０００ｒｐｍ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、２，０００ｒｐｍで３００秒間

撹拌し、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、アプリケーターを用いて、電極の単位当たりの目付量が２０ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように厚さ１００μｍのＰＥＴ箔上に塗工した後、電気オーブン中で１２０℃±５℃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－ＧＰ、ＭＣＰ－Ｔ６１０を用いて合材層の表面抵抗率（Ω／□）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（Ω・ｃｍ）とした。合材層の厚みは、膜厚計（ＮＩＫＯＮ製、ＤＩＧＩＭＩＣＲＯ　ＭＨ－１５Ｍ）を用いて、電極中の３点を測定した平均値から、ＰＥＴ箔の膜厚を減算したものを用いた。

【０１１２】

後述の実施例および比較例では、以下のＣＮＴを用いた。

・１０Ｂ：多層カーボンナノチューブ（ＪＥＩＯ社製、ＪＥＮＯＴＵＢＥ１０Ｂ）

・ＢＴ１００１Ｍ：多層カーボンナノチューブ（ＬＧ　Ｃｈｅｍ社製、ＢＴ１００１Ｍ）

・６Ａ：多層カーボンナノチューブ（ＪＥＩＯ社製、ＪＥＮＯＴＵＢＥ６Ａ）

【０１１３】

（実施例１）

電子天秤（Ｓａｒｔｏｒｉｕｓ社製、ＭＳＡ２２５Ｓ１００ＤＩ）を用いて、１０Ｂをるつぼに５０ｇ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５０００）に入れた。窒素流量１．５Ｌ／ｍｉｎの窒素雰囲気（N_2）下、昇温速度２０℃／ｍｉｎで１２００℃まで昇温し、１２００℃で３時間焼成したあと、５０℃以下になるまで自然放冷することで、焼成した１０Ｂを得た。

【０１１４】

焼成した１０Ｂを１Ｌのガラス製容器に１０ｇ計量し、１０％塩酸（富士フイルム和光純薬株式会社製）を５００ｇ投入した後、スターラーを用いて十分に撹拌した。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（ＰＴＦＥ）製のバットにＣＮＴを移した。オーブンを用いて、１４０℃で乾燥し、処理した１０Ｂを得た。

【０１１５】

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（Ｚｅｔｐｏｌｅ２０００Ｌ、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、処理した１０Ｂを３．０質量部とり、ディスパーで撹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２５０μｍ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１８０μｍ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（Ｚｅｔｐｏｌｅ２０００Ｌ、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、ディスパーで撹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２５０μｍ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１８０μｍ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（Ｚｅｔｐｏｌｅ２０００Ｌ、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、ディスパーで撹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２５０μｍ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１８０μｍ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。
【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ＣＮＴ１０部、直径２ｍｍのジルコニアビーズ　２００部を粉砕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分間乾式粉砕し、乾式粉砕した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（Ｚｅｔｐｏｌｅ２０００Ｌ、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、ディスパーで撹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２５０μｍ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１８０μｍ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、ＭＳＡ２２５Ｓ１００ＤＩ）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社製、ＦＯ５１０）に入れた。大気雰囲気（Ａｉｒ）下、昇温速度６０℃／ｍｉｎで３３０℃まで昇温し、３３０℃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℃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℃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】

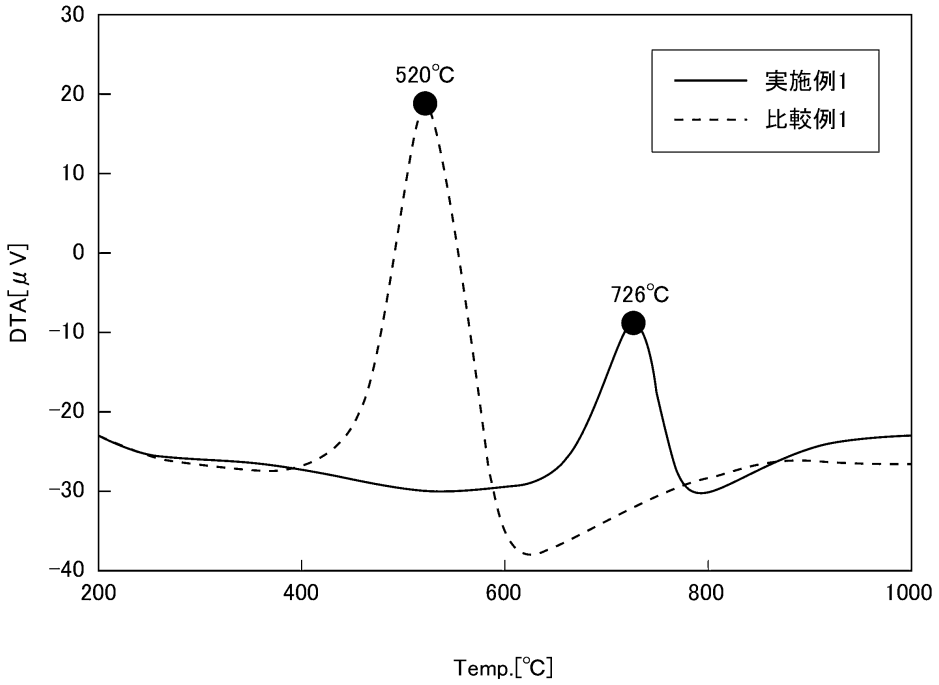
No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
CNT種	10B	BT1001M	6A	6A	6A	10B	10B	10B	6A
処理方法	N_2下 1200℃ 3 Hr 10%塩酸 25℃ 2 Hr	N_2下 1000℃ 3 Hr 10%塩酸 25℃ 2 Hr	N_2下 1700℃ 1 Hr 10%塩酸 25℃ 2 Hr	N_2下 2000℃ 1 Hr 10%塩酸 25℃ 2 Hr	N_2下 2000℃ 1 Hr 10%塩酸 25℃ 2 Hr	N_2下 1200℃ 3 Hr 10%塩酸 25℃ 2 Hr	未処理	Air下 330℃ 90 Hr 10%硝酸 90℃	ハロゲン 純化
	–	–	–	–	–	乾式粉砕 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	13000	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	2.67	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}	1.8×10^{-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】

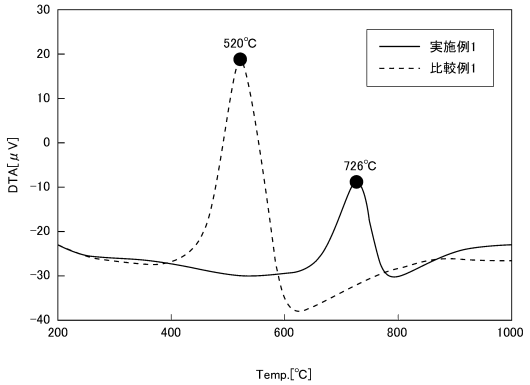
各実施例のＣＮＴは、少なくともＧ／Ｄ比、金属の総含有量、及び発熱ピークの温度が制御されており、比較例と比べて体積抵抗率が低いことから、ＣＮＴ粉末の導電性が高いことがわかる。このＣＮＴ粉末を用いて電極膜を作製することで、電極の体積抵抗率が低く、導電性が改善された二次電池を提供可能なことがわかる。

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。

【要約】
【課題】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。
【解決手段】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１５６０～１６００ｃｍ$^{-1}$の範囲内での最大ピーク強度をＧ、１３１０～１３５０ｃｍ$^{-1}$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。
【選択図】図１


30
20
10
0
−10
−20
−30
−40
DTA[μV]
520℃
726℃
実施例1
比較例1
200
400
600
800
1000
Temp.[℃]

【図面】
【図１】


520℃
726℃
実施例1
比較例1
DTA[μV]
Temp.[℃]
30
20
10
0
−10
−20
−30
−40
200
400
600
800
1000

フロントページの続き

(72)発明者　野々山 優真
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
審査官　若土 雅之
(56)参考文献　中国特許出願公開第１０１８９１１８４（ＣＮ，Ａ）
特表２０２２－５２９９８７（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０１Ｂ　３２／００－３２／９９１
Ｈ０１Ｍ　４／００－４／６２