



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0030519
(43) 공개일자 2025년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) C01D 17/00 (2006.01)
H01B 1/24 (2006.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/62 (2013.01)
C01D 17/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7004377
(22) 출원일자(국제) 2023년09월26일
심사청구일자 2025년02월11일
(85) 번역문제출일자 2025년02월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/035026
(87) 국제공개번호 WO 2024/071144
국제공개일자 2024년04월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-153032 2022년09월26일 일본(JP)

(71) 출원인
아티엔스 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 츄오쿠 교바시 2초메 2반 1고
(72) 발명자
나카소네, 다이스케
일본국, 도쿄도 1048377, 츄오-쿠, 교바시 2-
초메, 2반 1고, 아티엔스 가부시키키가이샤내
모로이시, 야스유키
일본국, 도쿄도 1048377, 츄오-쿠, 교바시 2-
초메, 2반 1고, 아티엔스 가부시키키가이샤내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스(유)

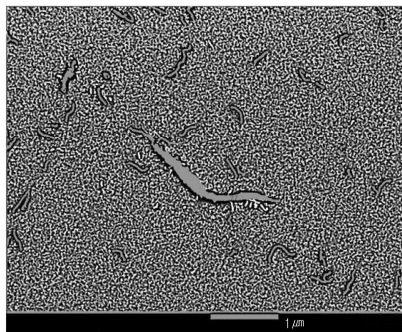
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 카본나노튜브 분산액, 및 그것을 이용한 수지 조성물, 도전막, 합재 슬러리, 전극, 비수전해
질 이차전지

(57) 요약

본 개시에 있어서, 평균직경이 3nm~30nm인 카본나노튜브를 이용한 번들형상 카본나노튜브와 용매를 포함하고, 카
본나노튜브 분산액 중에 포함되는 외경 10nm 이상인 카본나노튜브의 개수를 기준으로 한 경우에, 외경이 50nm~5
μm이며 섬유길이가 1μm~100μm인 형상을 갖는 번들형상 카본나노튜브의 개수의 비율이 0.2% 이상인, 카본나노
튜브 분산액이 제공된다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01B 1/24 (2013.01)

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

오카베, 마사키

일본국, 도쿄도 1048377, 츄오-쿠, 교바시 2-쵸메,
2반 1고, 아티엔스 가부시카이가이샤내

즈시, 켄토

일본국, 도쿄도 1048377, 츄오-쿠, 교바시 2-쵸메,
2반 1고, 아티엔스 가부시카이가이샤내

명세서

청구범위

청구항 1

평균직경이 3nm~30nm인 카본나노튜브를 이용한 번들형상 카본나노튜브와 용매를 포함하는 카본나노튜브 분산액으로서,

카본나노튜브 분산액 중에 포함되는 외경 10nm 이상인 카본나노튜브의 개수를 기준으로 한 경우에, 외경이 50nm~5 μ m이며 섬유길이가 1 μ m~100 μ m인 형상을 갖는 번들형상 카본나노튜브(X)의 개수의 비율이 0.2% 이상인 카본나노튜브 분산액.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 외경이 50nm~5 μ m이며 섬유길이가 1 μ m~100 μ m인 형상을 갖는 번들형상 카본나노튜브(X)의 평균에스펙트비가 5~100인, 카본나노튜브 분산액.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 외경이 50nm~5 μ m이며 섬유길이가 1 μ m~100 μ m인 형상을 갖는 번들형상 카본나노튜브(X)의 개수의 비율이 0.2%~20%인, 카본나노튜브 분산액.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 카본나노튜브 분산액 중에 포함되는 외경 10nm 이상, 또한, 섬유길이가 0.2 μ m 이상인 카본나노튜브의 개수를 기준으로 한 경우에, 외경이 10nm 이상, 50nm 미만이며 섬유길이가 1 μ m~5 μ m인 형상을 갖는 번들형상 카본나노튜브(Y)의 개수의 비율이 10%~60%인 카본나노튜브 분산액.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 외경이 10nm 이상, 50nm 미만이며 섬유길이가 1 μ m~5 μ m인 형상을 갖는 번들형상 카본나노튜브(Y)의 개수의 비율이 20%~35%인 카본나노튜브 분산액.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 카본나노튜브 분산액 중에 포함되는 외경 10nm 이상, 또한, 섬유길이가 0.2 μ m 이상인 카본나노튜브의 개수를 기준으로 한 경우에, 외경이 10nm 이상, 50nm 미만이며 섬유길이가 0.2 μ m 이상, 1 μ m 미만인 형상을 갖는 번들형상 카본나노튜브(Z)의 개수의 비율이 50%~80%인 카본나노튜브 분산액.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 번들형상 카본나노튜브(Z)의 개수의 비율에 대한, 상기 번들형상 카본나노튜브(Y)의 개수의 비율의 비((Y)의 개수의 비율/(Z)의 개수의 비율)가, 0.3~0.6인 카본나노튜브 분산액.

청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

분산제를 추가로 포함하는 카본나노튜브 분산액.

청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 카본나노튜브 분산액의 도공막인 도전막.

청구항 10

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 카본나노튜브 분산액과 바인더를 포함하는 카본나노튜브 수지 조성물.

청구항 11

제10항에 기재된 카본나노튜브 수지 조성물과 활물질을 포함하는 합재 슬러리.

청구항 12

제11항에 기재된 합재 슬러리의 도공막인 전극막.

청구항 13

양극과, 음극과, 전해질을 구비하여 이루어지는 비수전해질 이차전지로서, 양극 및 음극 중 적어도 일방이, 제12항에 기재된 전극막을 포함하는 비수전해질 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 번들형상을 갖는 카본나노튜브를 포함하는 카본나노튜브 분산액에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 상기 카본나노튜브 분산액과 수지를 포함하는 수지 조성물, 상기 카본나노튜브 분산액과 수지와 활물질을 포함하는 합재 슬러리, 그들을 막형상으로 형성하여 이루어지는 도전막 및 전극막, 전극막과 전해질을 구비하여 이루어지는 비수전해질 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 일렉트로닉스의 발달은 눈부신 것이 있으며, 각종 전자기기나 전지에서 사용되는 도전성 재료에 대하여, 제품의 소형·경량화, 저비용화, 다양한 사용환경하에서의 고수명화가 요구되도록 되고 있다. 그리고 오늘날까지, 다양한 그래파이트나 카본나노튜브 등의 체적저항률이 낮은 도전성 탄소재료가 검토되어 왔다.

[0003] 한편, 도전성 재료가 각종 전자기기나 전지에서 사용되는 경우, 도전성 재료를 용매 중에 분산한 분산액을 사용하는 경우가 많은데, 분산에 의해 도전성이 저하되는 등의 특성저하를 초래한다는 큰 문제가 있다. 그 때문에, 원하는 특성이 얻어지는 분산액을 제작하는 것이 매우 중요하다.

[0004] 리튬이온 이차전지를 예로 들면, 리튬이온 이차전지에 이용되는 음극재료로는, 리튬에 가까운 비(卑)의 전위에서 단위질량당 충방전용량이 큰 흑연으로 대표되는 탄소재료가 이용되고 있다. 그러나, 이들 전극재료는 질량당 충방전용량이 이론값에 가까운 지점까지 사용되고 있고, 전지로서의 질량당 에너지밀도는 한계에 가까워지고 있다. 따라서, 전극으로서의 이용률을 높이기 위해, 방전용량에는 기여하지 않는 도전조제나 바인더를 줄이는 시도가 행해지고 있다.

[0005] 도전조제로는, 카본블랙, 케천블랙, 그래핀, 미세탄소재료 등이 사용되고 있고, 특히 미세탄소섬유의 1종인 카본나노튜브가 많이 사용되고 있다. 예를 들어, 특허문헌 1~3에는, 음극활물질인 흑연이나 실리콘에 카본나노튜브를 첨가함으로써, 전극저항값의 저감, 전지의 내부저항의 개선, 전극의 강도 향상, 전극의 팽창수축성 향상을 달성하고, 그로 인해, 리튬이온 이차전지의 사이클수명을 향상시키는 것이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본특허공개 H4-155776호 공보

(특허문헌 0002) 일본특허공개 H4-237971호 공보

(특허문헌 0003) 일본특허공개 2004-178922호 공보

(특허문헌 0004) 일본특허공표 2018-534731호 공보

(특허문헌 0005) 일본특허공표 2018-534747호 공보

(특허문헌 0006) 그러나, 특허문헌 4~5에 나타내는 바와 같은 번들형상을 갖는 카본나노튜브를 안정적으로 얻는 것은 어렵고, 또한, 특히 음극활물질로서 실리콘을 이용한 전지에 있어서 우수한 사이클특성을 얻는 것은 곤란하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 개시의 목적은, 전지로서 이용했을 때에 우수한 사이클특성을 갖는 카본나노튜브 분산액, 및, 이 분산액을 이용한 수지 조성물, 도전막, 합제 슬러리, 전극, 비수전해질 이차전지를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일태양에 따른 카본나노튜브 분산액은, 평균직경이 3nm~30nm인 카본나노튜브를 이용한 번들형상 카본나노튜브와 용매를 포함하는 카본나노튜브 분산액으로서, 카본나노튜브 분산액 중에 포함되는 외경 10nm 이상인 카본나노튜브의 개수를 기준으로 한 경우에, 외경이 50nm~5 μ m이며 섬유길이가 1 μ m~100 μ m인 형상을 갖는 번들형상 카본나노튜브의 개수의 비율이 0.2% 이상인 것을 특징으로 한다.

[0009] 본 발명의 일태양에 따른 카본나노튜브 분산액은, 상기 외경이 50nm~5 μ m이며 섬유길이가 1 μ m~100 μ m인 형상을 갖는 번들형상 카본나노튜브의 평균에스펙트비가 5~100인 것을 특징으로 한다.

[0010] 본 발명의 일태양에 따른 카본나노튜브 분산액은, 추가로 분산제를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 본 발명의 일태양에 따른 도전막은, 상기 카본나노튜브 분산액의 도공막인 것을 특징으로 한다.

[0012] 본 발명의 일태양에 따른 카본나노튜브 수지 조성물은, 상기 카본나노튜브 분산액과 바인더를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 본 발명의 일태양에 따른 합제 슬러리는, 상기 카본나노튜브 수지 조성물과 활물질을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 본 발명의 일태양에 따른 전극막은, 상기 합제 슬러리의 도공막인 것을 특징으로 한다.

[0015] 본 발명의 일태양에 따른 비수전해질 이차전지는, 양극과, 음극과, 전해질을 구비하여 이루어지는 비수전해질 이차전지로서, 양극 또는 음극 중 적어도 일방이, 상기 전극막을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0016] 본 개시에 의해, 전지로서 이용했을 때에 우수한 사이클특성을 갖는 카본나노튜브 분산액, 및, 이 분산액을 이용한 수지 조성물, 도전막, 합제 슬러리, 전극, 비수전해질 이차전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] [도 1] 도 1은, 실시예 1에 기재된 카본나노튜브 분산액을 주사형 전자현미경으로 2만배의 배율로 관찰했을 때의 화상을, 화상해석소프트(WINROOF2015: 미타니쇼지주식회사제)로 처리를 행한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] <카본나노튜브 분산액>

[0019] 본 개시의 카본나노튜브 분산액은, 평균직경이 3nm~30nm인 카본나노튜브를 이용한 번들형상 카본나노튜브와 용매를 포함하고, 카본나노튜브 분산액 중에 포함되는 외경 10nm 이상인 카본나노튜브의 개수를 기준으로 한 경우

에, 외경이 50nm~5 μ m이며 섬유길이 1 μ m~100 μ m인 형상을 갖는 변들형상 카본나노튜브(X)의 개수의 비율이 0.2% 이상인 것을 특징으로 한다.

- [0020] 이러한 소정의 형상을 갖는 변들형상 카본나노튜브(X)를 일정량 함유함으로써, 합제층의 저항률이 저하될 뿐만 아니라, 팽창이나 수축에 대한 추종성이 향상된다. 이에 따라, 전극막이 강인화하여, 박리강도가 향상된다. 그리고, 큰 응력이 가해지는 충방전에 있어서 도막의 안정성이 증가하여, 막두께를 유지할 수 있다. 또한, 우수한 사이클특성을 발휘할 수 있다.
- [0021] 이하, 본 개시의 카본나노튜브 분산액, 수지 조성물, 도전막, 합제 슬러리, 전극, 및 비수전해질 이차전지에 대하여 상세히 설명한다. 본 명세서에 있어서, 카본나노튜브를 CNT라고 약기하는 경우가 있다.
- [0022] <변들형상 카본나노튜브>
- [0023] 본 개시의 카본나노튜브 분산액에 포함되는 변들형상 카본나노튜브는, 평균직경이 3nm~30nm인 카본나노튜브를 이용하여 이루어지는, 변들형상을 갖는 카본나노튜브이다. 변들형상 카본나노튜브란, 복수의 카본나노튜브가 일정한 방향으로 나열하여 배열 또는 정렬된 다발(번들)이며, 외경 및 섬유길이란, 다발(번들)의 외경(단경) 및 섬유길이(장경)를 의미한다.
- [0024] 본 개시의 분산액은, 소정의 외경 및 섬유길이를 갖는 변들형상 카본나노튜브(X)를 소정량 함유하는 것이다.
- [0025] 분산액 중의 변들형상 카본나노튜브의 외경 및 섬유길이는, 각각의 카본나노튜브가 서로 겹치지 않고, 크기가 판별하기 쉽도록, 필요에 따라 희석한 분산액을 건조하여 얻어지는 샘플을, 주사형 전자현미경(SEM)에 의해 관찰하고, 화상해석함으로써 구할 수 있다.
- [0026] 한편, 카본나노튜브 분산액의 희석에 의해, 카본나노튜브가 응집하는 경우는, 카본나노튜브의 고형분에 대하여 0.01~2질량%의 분산제나 수용성 용제 등의 첨가제를 첨가하고, 초음파를 이용하여 균일하게 혼합한 후, 혼합액을 1000배가 되도록 희석을 행할 수도 있다. 또한, 분산액을 건조하여 얻어지는 SEM관찰용 샘플은, 구체적으로는, 상기 서술한 카본나노튜브 분산액의 희석액을 마이카기판 상에 도포하고, 오븐 중에서 용매를 건조한 후, 도포면측의 기판 표면을 백금으로 스퍼터링하여 제작할 수 있다.
- [0027] 상세하게는, 주사형 전자현미경을 이용하여, 보다 적절히 카본나노튜브를 관찰하기 위해, 1만배 또는 2만배의 배율로 촬영된 카본나노튜브의 각 입자에 대하여, 화상해석소프트(WINROOF2015: 미타니쇼지주식회사제)를 이용하여, 외경(단경), 섬유길이(장경), 면적을 측정한다. 한편, 변들형상 카본나노튜브의 형상은 부정형이며, 본 명세서에서는, 1개의 카본나노튜브 내에 있어서 외경의 값은 폭을 가지므로, 면적값을 섬유길이(장경)로 나눈 값을 외경으로서 이용한다.
- [0028] 이어서, 상기와 같이 하여 구한 외경이 10nm 이상인 카본나노튜브입자를 임의로 1000개 선택하여, 해당 1000개의 카본나노튜브입자에 있어서, 외경이 50nm~5 μ m이며, 섬유길이 1 μ m~100 μ m인 입자를 특정하고, 개수A를 카운트하고, 이하 식을 이용하여 변들형상 카본나노튜브(X)의 개수의 비율(%)을 산출한다.
- [0029] (식)변들형상 카본나노튜브(X)의 개수의 비율(%)=A/1000 $\times$ 100
- [0030] 변들형상 카본나노튜브(X)의 개수의 비율은, 바람직하게는 0.5% 이상이다. 또한, 바람직하게는 20% 이하, 보다 바람직하게는 10% 이하, 더욱 바람직하게는 5% 이하이다. 예를 들어, 이 비율은, 0.5%~20%일 수 있다.
- [0031] 특히 사이클특성 및 막두께변화율의 관점에 있어서, 바람직하게는, 0.5%~20%이다.
- [0032] 본 명세서에 있어서, 상기와 같이 하여 특정된 외경이 50nm~5 μ m이며, 섬유길이 1 μ m~100 μ m인 입자에 있어서의 외경 및 섬유길이를 평균한 값을, 평균외경 및 평균섬유길이라고 한다. 또한, 이 평균외경 및 평균섬유길이의 비를 평균에스펙트비라고 한다.
- [0033] 본 개시의 분산액에 있어서의, 외경이 50nm~5 μ m이며, 섬유길이 1 μ m~100 μ m인 변들형상 카본나노튜브의 평균외경은, 바람직하게는 50nm~1 μ m, 보다 바람직하게는 50nm~500nm이다.
- [0034] 평균섬유길이는, 바람직하게는 1 μ m~50 μ m이며, 보다 바람직하게는 1 μ m~10 μ m이다. 또한 평균에스펙트비는, 바람직하게는 5~200이며, 보다 바람직하게는 10~150이다.
- [0035] 본 개시의 카본나노튜브 분산액은, 추가로, 외경이 10nm 이상, 50nm 미만이며 섬유길이 1 μ m~5 μ m인 형상을 갖는 변들형상 카본나노튜브(Y)를 함유할 수도 있다. 이러한 변들형상 카본나노튜브(Y)는, 주로 도전패스의 네트워크를 형성하는 역할을 담당하고, 사이클특성을 향상시킨다.

- [0036] 카본나노튜브 분산액 중에 포함되는, 외경이 10nm 이상, 또한, 섬유길이가 0.2 μm 이상인 카본나노튜브의 개수를 기준으로 한 경우에, 상기 번들형상 카본나노튜브(Y)의 개수의 비율은, 사이클특성을 향상하는 관점에서, 10%~60%인 것이 바람직하다.
- [0037] 상기 개수비율의 산출방법에 대하여 설명한다. 주사 전자현미경을 이용하여, 카본나노튜브의 섬유길이에 맞추어 5천배의 배율로 촬상된 카본나노튜브의 각 입자에 대하여, 화상해석소프트(WINROOF2015: 미타니쇼지주식회사제)를 이용하여, 외경(단경), 섬유길이(장경), 면적을 계측한다. 한편, 번들형상 카본나노튜브의 형상은 부정형이며, 본 명세서에서는, 1개의 카본나노튜브 내에 있어서 외경의 값은 폭을 가지므로, 면적값을 섬유길이(장경)로 나눈 값을 외경으로서 이용한다.
- [0038] 이어서, 상기와 같이 하여 구한, 외경이 10nm 이상, 또한, 섬유길이가 0.2 μm 이상인 카본나노튜브입자를 임의로 1000개 선택하여, 해당 1000개의 카본나노튜브입자에 있어서, 외경이 10nm 이상, 50nm 미만이며, 섬유길이가 1 μm ~5 μm 인 입자를 특정하고, 개수B를 카운트하고, 이하 식을 이용하여 번들형상 카본나노튜브(Y)의 개수의 비율(%)을 산출한다.
- [0039] (식)번들형상 카본나노튜브(Y)의 개수의 비율(%)=B/1000 $\times$ 100
- [0040] 번들형상 카본나노튜브(Y)의 개수의 비율은, 사이클특성의 관점에서, 바람직하게는 10% 이상, 보다 바람직하게는 20% 이상이다. 또한, 바람직하게는 60% 이하, 보다 바람직하게는 35% 이하이다.
- [0041] 본 개시의 카본나노튜브 분산액은, 추가로, 외경이 10nm 이상, 50nm 미만이며 섬유길이가 0.2 μm 이상, 1 μm 미만인 형상을 갖는 번들형상 카본나노튜브(Z)를 함유할 수도 있다. 이러한 번들형상 카본나노튜브(Z)는, 후술하는 활물질 등의 표면 근방, 또는, 도전네트워크의 극간에 혼입함으로써, 체적저항률을 낮출 뿐만 아니라, 사이클특성 향상에도 기여하고 있다고 추찰하고 있다.
- [0042] 카본나노튜브 분산액 중에 포함되는, 외경이 10nm 이상, 또한, 섬유길이가 0.2 μm 이상인 카본나노튜브의 개수를 기준으로 한 경우에, 상기 번들형상 카본나노튜브(Z)의 개수의 비율은, 사이클특성을 향상하는 관점에서, 50%~80%인 것이 바람직하다.
- [0043] 상기 개수비율의 산출방법에 대하여 설명한다. 주사 전자현미경을 이용하여, 카본나노튜브의 섬유길이에 맞추어 5천배의 배율로 촬상된 카본나노튜브의 각 입자에 대하여, 화상해석소프트(WINROOF2015: 미타니쇼지주식회사제)를 이용하여, 외경(단경), 섬유길이(장경), 면적을 계측한다. 한편, 번들형상 카본나노튜브의 형상은 부정형이며, 본 명세서에서는, 1개의 카본나노튜브 내에 있어서 외경의 값은 폭을 가지므로, 면적값을 섬유길이(장경)로 나눈 값을 외경으로서 이용한다.
- [0044] 이어서, 상기와 같이 하여 구한, 외경이 10nm 이상, 또한, 섬유길이가 0.2 μm 이상인 카본나노튜브입자를 관찰하고, 임의로 1000개 선택하여, 해당 1000개의 카본나노튜브입자에 있어서, 외경이 10nm 이상, 50nm 미만이며, 섬유길이가 0.2 μm 이상, 1 μm 미만인 입자를 특정하고, 개수C를 카운트하고, 이하 식을 이용하여 번들형상 카본나노튜브(Z)의 개수의 비율(%)을 산출한다.
- [0045] (식)번들형상 카본나노튜브(Z)의 개수의 비율(%)=C/1000 $\times$ 100
- [0046] 번들형상 카본나노튜브(Z)의 개수의 비율은, 체적저항률의 관점에서, 바람직하게는 30% 이상, 보다 바람직하게는 50% 이상이다. 또한, 바람직하게는 90% 이하, 보다 바람직하게는 70% 이하이다.
- [0047] 본 개시의 분산액은, 외경 및 섬유길이가 상이한 번들형상 카본나노튜브(X), (Y), 및 (Z)를 최적의 밸런스로 포함함으로써, 사이클특성 및 막두께유지성이 향상된다. 사이클특성 및 막두께유지성의 관점에서, 번들형상 카본나노튜브(Z)의 개수의 비율에 대한, 상기 번들형상 카본나노튜브(Y)의 개수의 비율의 비((Y)의 개수의 비율/(Z)의 개수의 비율)는, 바람직하게는 0.1 이상, 보다 바람직하게는 0.3 이상이다. 또한 바람직하게는 1.3 이하, 보다 바람직하게는 1.0 이하, 더욱 바람직하게는 0.6 이하이다. 예를 들어, 이 비율은, 0.3~0.6일 수 있다.
- [0048] 이러한 번들형상 카본나노튜브를 포함하는 분산액은, 예를 들어, 카본나노튜브 간의 상호작용을 촉진시킨 후, 용매(분산용매라고도 한다) 중에 분산시킴으로써 얻을 수 있다. 카본나노튜브 간의 상호작용을 촉진시키기 위해서는, 카본나노튜브에 전단(력)이나 충격(력)을 가하는 것, 및, 용매(처리용매라고도 한다)를 이용한 습식 혼합을 행하는 것이 바람직하나, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0049] 이러한 예로는, 평균직경이 3nm~30nm인 카본나노튜브 간의 선택적인 응집이 일어나도록, 최적의 처리용매의 존

재하에서, 최적의 장치를 이용하여 전단(력)이나 충격(력)이 가해지도록, 습식 혼합한 후에 소성하여 얻어지는 처리카본나노튜브를, 분산용매의 존재하에서 분산하는 것을 들 수 있다. 상기와 같이 하여 얻어진 처리카본나노튜브를 분산함으로써, 본 개시에서 규정하고 있는, 소정의 형상을 갖는 변형형상 카본나노튜브(X)를 소정량 포함하는 분산액을 얻을 수 있다.

[0050] [원료카본나노튜브]

[0051] 변형형상 카본나노튜브의 형상에 이용하는 원료카본나노튜브는, 변형형상 카본나노튜브(다발)를 구성하는 구성단위인 카본나노튜브를 가리키고, 원료카본나노튜브는, 그의 평균직경이 3nm~30nm인 것이 중요하다. 이러한 평균직경의 카본나노튜브는 저렴하여 입수용이할 뿐만 아니라, 이러한 평균직경의 카본나노튜브를 이용함으로써, 장척(長尺)이고 또한 유연성이 우수한 변형형상 카본나노튜브가 되어, 우수한 사이클특성을 발휘할 수 있다.

[0052] 원료카본나노튜브의 직경은, 투과형 전자현미경(TEM)을 이용하여, 예를 들어, 500만배의 배율에 의해 측정할 수 있다. 원료카본나노튜브의 평균직경은, 카본나노튜브섬유 중, 임의의 10개소의 직경을 측정하여 평균값이다. 원료카본나노튜브의 평균직경은, 바람직하게는 5nm~20nm이다.

[0053] 카본나노튜브는, 평면적인 그래파이트를 원통형상으로 감은 형상을 갖고 있고, 다층 카본나노튜브는, 2 또는 3 이상의 층의 그래파이트가 감긴 구조를 갖는다. 또한, 카본나노튜브의 측벽은 그래파이트구조가 아니어도 된다. 예를 들어, 아몰퍼스구조를 갖는 측벽을 구비하는 카본나노튜브를 카본나노튜브로서 이용할 수도 있다. 또한, 이들 카본나노튜브는 복수의 층수를 갖는 카본나노튜브가 혼재하는 것일 수도 있다.

[0054] 본 개시에 있어서 이용하는 원료카본나노튜브는, 평균직경이 3nm~30nm이면 특별히 한정되지 않으나, 그 층수는, 바람직하게는 2층 이상, 보다 바람직하게는 3층 이상이다. 또한 바람직하게는 30층 이하, 보다 바람직하게는 20층 이하, 더욱 바람직하게는 10층 이하이다.

[0055] 원료카본나노튜브의 형상은 한정되지 않고, 침형상, 원통튜브형상, 어골형상(피쉬본 또는 컵적층형), 및 코일형상을 포함하는 다양한 형상을 이용할 수 있다. 또한, 원통튜브형상의 카본나노튜브에 건식 처리를 행하여 얻어진, 관형상 또는 플레이트레트형상의 2차 응집체일 수도 있다. 본 개시에 이용하는 원료카본나노튜브의 형상은, 침형상, 또는, 원통튜브형상인 것이 바람직하다. 카본나노튜브는, 단독의 형상, 또는 2종 이상의 형상의 조합일 수도 있다.

[0056] 원료카본나노튜브의 형태는, 예를 들어, 그래파이트위스커, 필라멘터스카본, 그래파이트화이버, 극세 탄소튜브, 카본튜브, 카본피브릴, 카본마이크로튜브 및 카본나노화이버를 들 수 있는데, 이들로 한정되지 않는다. 카본나노튜브는, 이들의 단독의 형태 또는 2종 이상이 조합된 형태를 갖고 있을 수도 있다.

[0057] 원료카본나노튜브의 BET비표면적은 10~1500m²/g인 것이 바람직하고, 150~800m²/g인 것이 보다 바람직하고, 200~700m²/g인 것이 더욱 바람직하다.

[0058] 원료카본나노튜브의 체적저항률은, 1.0×10⁻²Ω·cm 이하인 것이 바람직하고, 5.0×10⁻³Ω·cm 이하인 것이 보다 바람직하고, 3.0×10⁻³Ω·cm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 카본나노튜브의 체적저항률은 분체저항률 측정장치(닛토세이코애널리테크사제: 로레스타 GP-분체저항률 측정시스템 MCP-PD-51)를 이용하여 측정할 수 있다.

[0059] 원료카본나노튜브의 탄소순도는, 카본나노튜브 중의 탄소원자의 함유율(%)로 표시된다. 탄소순도는 카본나노튜브 100질량%에 대하여, 90질량% 이상이 바람직하고, 95질량% 이상이 보다 바람직하고, 98질량% 이상이 더욱 바람직하다.

[0060] 원료카본나노튜브 중에 포함되는 금속량은, 카본나노튜브 100질량%에 대하여, 10질량% 이하가 바람직하고, 5질량% 이하가 보다 바람직하고, 2질량% 이하가 더욱 바람직하다. 카본나노튜브에 포함되는 금속으로는, 카본나노튜브를 합성할 때에 촉매로서 사용되는 금속이나 금속산화물을 들 수 있다. 구체적으로는, 코발트, 니켈, 알루미늄, 마그네슘, 실리카, 망간이나 몰리브덴 등의 금속, 금속산화물이나 이들의 복합산화물을 들 수 있다.

[0061] 원료카본나노튜브는, 통상 2차입자로서 존재하고 있다. 이 2차입자의 형상은, 예를 들어 일반적인 1차입자인 카본나노튜브가 복잡하게 얽혀 있는 상태여도 된다. 카본나노튜브를 직선형상으로 한 것의 집합체일 수도 있다. 직선형상의 카본나노튜브의 집합체인 2차입자는, 얽혀 있는 것과 비교하면 풀리기 쉽다. 또한 직선형상인 것은, 얽혀 있는 것과 비교하면 분산성이 좋으므로 카본나노튜브로서 효과적으로 이용할 수 있다.

[0062] 원료카본나노튜브는, 표면처리된 카본나노튜브여도 된다. 또한 원료카본나노튜브는, 카르복시기로 대표되는 관

능기를 부여시킨 카본나노튜브 유도체일 수도 있다. 또한, 유기 화합물, 금속원자, 또는 폴리렌으로 대표되는 물질을 내포시킨 카본나노튜브도 이용할 수 있다.

[0063] 원료카본나노튜브는 어떠한 방법으로 제조한 카본나노튜브여도 상관없다. 카본나노튜브는 일반적으로 레이저어블레이션법, 아크방전법, 열CVD법, 플라즈마CVD법 및 연소법으로 제조할 수 있는데, 이들로 한정되지 않는다. 예를 들어, 산소농도가 1체적% 이하인 분위기 중, 500~1000℃에서, 탄소원을 촉매와 접촉반응시킴으로써 카본나노튜브를 제조할 수 있다. 탄소원은 탄화수소 및 알코올 중 적어도 어느 일방이어도 된다.

[0064] 원료카본나노튜브의 탄소원이 되는 원료가스는, 종래 공지의 임의의 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 탄소를 포함하는 원료가스로서 메탄, 에틸렌, 프로판, 부탄 및 아세틸렌으로 대표되는 탄화수소, 일산화탄소, 그리고 알코올을 이용할 수 있는데, 이들로 한정되지 않는다. 특히 사용의 용이함의 관점에서, 탄화수소 및 알코올 중 적어도 어느 일방을 원료가스로서 이용하는 것이 바람직하다.

[0065] [처리용매]

[0066] 평균직경이 3nm~30nm인 카본나노튜브를 습식 혼합하는 처리용매로는, 극성이 높은 알코올계 용매, 물이 바람직하다. 극성이 높은 알코올계 용매나 물을 이용하여 처리함으로써, 소수성인 카본나노튜브의 표면과의 극성의 차가 커지고, 카본나노튜브끼리가 응집하고, 번들형성을 진행함에 있어서 유리해지므로 바람직하다.

[0067] 극성이 높다면, 25℃에 있어서의 한센의 용해도 파라미터(SP값)의 값이 10 이상인 것을 가리킨다. 25℃에 있어서의 한센의 용해도 파라미터(SP값)는, 한센 용해도 파라미터 어플리케이션(Hansen Solubility Parameters in Practice(HSPiP) Ver.5.1.05, 개발자: Dr. Hansen, Prof. Abbott, Dr. Yamamoto)에 의해 산출할 수 있다.

[0068] 상기 극성이 높은 알코올계 용매로는, 예를 들어, 에탄올, 프로필알코올, 부틸알코올을 들 수 있는데, 예시되는 것으로 한정되지 않고, 카본나노튜브와의 혼합상태가 최적인 것이면 된다. 이하에 1가의 지방족 알코올의 SP 값을 나타낸다. 메탄올(SP값: 14.4, 이하 동일함.), 에탄올(13.0), 2-프로판올(이소프로필알코올, IPA)(11.5), 1-부탄올(11.3), 2-부탄올(10.8), 2-메틸-1-프로판올(11.1), 2-메틸-2-프로판올(10.6), 1-펜탄올(10.7), 2-펜탄올(10.5), 이소펜탄올(10.4), t-펜탄올(10.3).

[0069] [습식 혼합]

[0070] 습식 혼합에 이용하는 장치로는, 예를 들어, 디스퍼, 호모믹서, 혹은 플라네타리믹서 등의 믹서류, 엠·테크닉사제 「크레아믹스」, 혹은 PRIMIX사제 「필믹스」 등의 호모지나이저류, 레드테빌사제 페인트 컨디셔너, 볼밀, 신마루엔터프라이제스사제 「다이너미」 등의 샌드밀류, 아트라이터, 혹은 코볼밀 등의 미디어형 분산기, 지나스사제 「지나스 PY」, 스킨노머신사제 「스타버스트」, 나노마이저사제 「나노마이저」 등의 습식 체트밀류, 엠·테크닉사제 「크레아 SS-5」, 혹은 나라기계제작소사제 「마이크로스」 등의 미디어리스 분산기류, 또는, 기타 롤밀, 니더를 들 수 있는데, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0071] 또한, 습식 혼합장치로는, 장치로부터의 금속혼입 방지처리를 실시한 것을 이용하는 것이 바람직한 경우가 있다. 예를 들어, 미디어형 분산기를 사용하는 경우는, 애지테이터 및 베셀이 세라믹제 또는 수지제인 분산기를 사용하는 방법이나, 금속제 애지테이터 및 베셀의 표면을 텅스텐카바이드 용사나 수지코팅 등의 처리를 한 분산기를 이용하는 것이 바람직하다. 미디어로는, 유리비드, 또는, 지르코니아비드, 혹은 알루미늄비드 등의 세라믹비드를 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 롤밀을 사용하는 경우에 대해서도, 세라믹제 롤을 이용하는 것이 바람직하다. 분산장치는, 1종만을 사용할 수도 있고, 복수종의 장치를 조합하여 사용할 수도 있다.

[0072] [붕소원]

[0073] 처리용매를 이용하여 카본나노튜브를 습식 혼합할 때에는, 붕소원을 포함할 수도 있다. 붕소원 및 처리용매의 존재하에 습식 처리함으로써, 붕소원과 카본나노튜브가 균일하게 혼합되고, 소성공정을 거침으로써, 복수의 카본나노튜브가 연결한 것과 같은 다발형상의 구조체의 형성이 촉진되고 있다고 추찰된다. 그리고, 이와 같이 하여 얻어진 처리카본나노튜브는, 분산 후에도 번들형상이 유지되고, 우수한 사이클특성을 발현하는 카본나노튜브 분산액을 얻을 수 있다.

[0074] 붕소원을 이용하는 경우, 붕소원을 처리용매에 용해한 후, 원료카본나노튜브에 대하여 처리하는 것이 바람직하다. 이러한 수순으로 처리함으로써, 붕소원과 카본나노튜브가 보다 균일하게 혼합되고, 우수한 사이클특성을 발현한다.

[0075] 붕소원은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어, 탄화붕소, 산화붕소, 질화붕소, 금속붕화물, 붕소옥소산,

보란, 붕소함유 유기 화합물을 들 수 있다. 구체적으로는, 탄화붕소로는, $B_4C(B_{12}C_3)$, $B_{12}C_2(B_6C)$ 등, 산화붕소로는, BC_2O , BCO_2 , B_2O_2 , B_2O_3 , B_4O_3 , B_4O_5 등, 질화붕소로는, BN 등, 금속붕화물로는, AlB_2 , CoB , FeB , MgB_2 , NiB , TiB_2 등, 붕소옥소산으로는, 오르토붕산, 메타붕산, 사붕산 등, 보란으로는, 모노보란, 디보란, 테카보란 등, 붕소함유 유기 화합물로는, 붕산트리메틸, 붕산트리에틸 등의 붕산에스테르류, 트리에틸보란, 트리페닐보란 등의 치환보란류, 페닐보론산, 페닐보론산에스테르 등의 보론산류 등을 들 수 있다.

[0076] 변들형상을 형성한다는 관점에서는, 붕소원은 처리용매에의 용해성이 높은 것이 바람직하고, 붕산을 이용하는 것이 보다 바람직하다. 원료카본나노튜브를, 처리용매, 또는, 처리용매 및 붕소원의 존재하에 습식 처리한 후, 가열처리(소성)함으로써, 처리카본나노튜브를 얻을 수 있다.

[0077] 붕소원을 이용하는 경우, 원료카본나노튜브와 붕소원의 질량비는, 특별히 한정되지 않으나, 원료카본나노튜브 100질량부에 대한 붕소원의 비율은, 바람직하게는 0.01~300질량부이며, 보다 바람직하게는 0.05~100질량부이며, 더욱 바람직하게는 0.1~50질량부이다.

[0078] 또한, 원료가 균일하게 용해, 또는 분산하지 않는 경우, 각 원료의 용매에의 습윤성, 분산성을 향상시키기 위해, 필요에 따라 분산제를 첨가하여, 분산, 혼합할 수도 있다.

[0079] 상기 원료카본나노튜브와 붕소원의 혼합물을 가열처리하는 온도조건은, 원료카본나노튜브나 붕소원의 종류나 양에 따라 상이하고, 특별히 한정되는 것은 아니나, 바람직하게는 1000~3000℃이며, 보다 바람직하게는 1100~2500℃, 더욱 바람직하게는 1200~2000℃이다. 또한, 가열시간은 특별히 한정되는 것은 아닌데, 바람직하게는 10분~72시간이며, 보다 바람직하게는 30분~10시간이다.

[0080] 가열처리공정에 있어서의 분위기는, 원료의 산화 등의 부반응을 방지하기 위해, 질소, 아르곤 등의 불활성 가스나, 진공에서의 분위기가 바람직하다.

[0081] 또한, 가열처리공정은, 일정의 분위기, 온도 및 시간에 대하여 1단계로 행하는 처리공정뿐만 아니라, 분위기, 온도, 온도를 다단계로 행하는 처리공정이어도 된다.

[0082] <용매>

[0083] 다음에, 본 개시의 카본나노튜브 분산액에 이용되는 용매에 대하여 설명한다. 용매는, 카본나노튜브가 분산가능한 용매이면 특별히 한정되지 않으나, 물, 또는, 유기용매 중 어느 1종, 혹은 2종 이상으로 이루어지는 혼합용매인 것이 바람직하고, 물, 또는, 수용성 유기용매 중 어느 1종으로 이루어지는 용매, 혹은 수용성 유기용매 중 어느 2종 이상으로 이루어지는 혼합용매인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 후술하는 분산제를 사용하는 경우, 그 분산제가 일부, 혹은 완전히 용해할 수 있는 용매인 것이 바람직하고, 용매는 특별히 한정되지 않으나, 물, 또는, 수용성 유기용매를 포함하는 것이 바람직하다.

[0084] 유기용매의 예로는, 알코올계(메탄올 등), 다가 알코올계(에틸렌글리콜 등), 다가 알코올에테르계(에틸렌글리콜 모노메틸에테르 등), 아민계(에탄올아민 등), 아마이드계(N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등), 복소환계(γ -부티로락톤 등), 설폭사이드계(디메틸설폭사이드 등), 설포계(설포란 등), 방향족계(톨루엔, 자일렌 등), 탄화수소계(헥산 등), 저급 케톤계(아세톤 등), 에스테르계(아세트산에틸 등) 등을 사용할 수 있다.

[0085] 바람직한 수용성 유기용매로는, 아마이드계(N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N-에틸-2-피롤리돈(NEP), N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N-메틸카프로락탐 등), 복소환계(시클로헥실피롤리돈, 2-옥사졸리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리돈, γ -부티로락톤 등), 설폭사이드계(디메틸설폭사이드 등), 설포계(헥사메틸포스포트리아미드, 설포란 등), 알코올계(메탄올, 에탄올 등), 다가 알코올계(에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜 등), 저급 케톤계(아세톤, 메틸에틸케톤 등), 기타, 테트라하이드로푸란, 요소, 아세토니트릴 등을 사용할 수 있다.

[0086] <분산제>

[0087] 본 개시의 카본나노튜브 분산액은, 추가로 분산제를 함유할 수도 있다. 분산제는 카본나노튜브의 응집을 풀고, 분산체로서의 안정성을 향상시키는 역할을 담당한다. 분산제는, 카본나노튜브를 분산안정화할 수 있는 범위에서 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 계면활성제, 수지형 분산제를 사용할 수 있다. 계면활성제는 주로 음이온성, 양이온성, 비이온성 및 양성으로 분류된다. 카본나노튜브의 분산에 요구되는 특성에 따라 적당히 호적한 종류의 분산제를, 호적한 배합량으로 사용할 수 있다.

[0088] 음이온성 계면활성제로는, 예를 들어, 지방산염, 폴리설포산염, 폴리카르본산염, 알킬황산에스테르염, 알킬아릴

설폰산염, 알킬나프탈렌설폰산염, 디알킬설폰산염, 디알킬설폰석신산염, 알킬인산염, 폴리옥시에틸렌알킬에테르 황산염, 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르황산염, 나프탈렌설폰산포르말린축합물, 폴리옥시에틸렌알킬인산설폰산염, 글리세롤보레이트지방산에스테르 및 폴리옥시에틸렌글리세롤지방산에스테르를 들 수 있는데, 이들로 한정되지 않는다. 나아가, 구체적으로는 도데실벤젠설폰산나트륨, 라우릴산황산나트륨, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르황산 나트륨, 폴리옥시에틸렌도데실페닐에테르황산에스테르염 및 β -나프탈렌설폰산포르말린 축합물의 나트륨염을 들 수 있다.

[0089] 양이온성 계면활성제로는, 예를 들어, 알킬아민염류 및 제4급 암모늄염류가 있다. 구체적으로는 스테아릴아민 아세테이트, 트리메틸야자암모늄클로라이드, 트리메틸우지암모늄클로라이드, 디메틸디올레일암모늄클로라이드, 메틸올레일디에탄올클로라이드, 테트라메틸암모늄클로라이드, 라우릴피리디늄클로라이드, 라우릴피리디늄브로마이드, 라우릴피리디늄디설페이트, 세틸피리디늄브로마이드, 4-알킬메르캅토피리딘, 폴리(비닐피리딘)-도데실브로마이드 및 도데실벤질트리에틸암모늄클로라이드를 들 수 있다.

[0090] 비이온성 계면활성제로는, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시알킬렌 유도체, 폴리옥시에틸렌페닐 에테르, 솔비탄지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌솔비탄지방산에스테르 및 알킬알릴에테르를 들 수 있는데, 이들로 한정되지 않는다. 구체적으로는 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 솔비탄지방산에스테르 및 폴리옥시에틸렌옥틸 페닐에테르를 들 수 있다.

[0091] 양성 계면활성제로는, 예를 들어, 아미노카르본산염을 들 수 있다.

[0092] 계면활성제는 단독 또는 2종 이상의 계면활성제를 조합하여 사용할 수 있다. 예를 들어 음이온성 계면활성제 및 비이온성 계면활성제의 조합, 또는 양이온성 계면활성제 및 비이온성 계면활성제의 조합을 이용할 수 있다. 그때의 배합량은, 각각의 계면활성제성분에 대하여 호적한 배합량으로 하는 것이 바람직하다. 조합으로는 음이온성 계면활성제 및 비이온성 계면활성제의 조합이 바람직하다. 음이온성 계면활성제는 폴리카르본산염인 것이 바람직하다. 비이온성 계면활성제는 폴리옥시에틸렌페닐에테르인 것이 바람직하다.

[0093] 수지형 분산제로는, 예를 들어, 셀룰로오스 유도체(셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스아세테이트부티레이트, 셀룰로오스부티레이트, 시아노에틸셀룰로오스, 에틸하이드록시에틸셀룰로오스, 니트로셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스 등), 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴로 니트릴계 중합체, 폴리아크릴산, 각종 고무를 들 수 있다.

[0094] 특히 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴로니트릴계 중합체, 폴리아크릴산, 각종 고무(예를 들어 부분수소화 니트릴고무)가 바람직하다.

[0095] 수지형 분산제는, 특히, 구조단위로서, 니트릴기함유 구조단위, 카르복시기함유 구조단위, 하이드록시기함유 구조단위, 복소환함유 구조단위의 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함유하는 중합체를 사용함으로써, 봉소함유 카본나노튜브에의 흡착성과 매체에의 친화성이 높아져, 보다 바람직하다. 중합체는, 주쇄에 알킬렌구조를 포함하는 것이 바람직하고, 강한 분극을 갖는 니트릴기, 카르복시기, 하이드록시기, 복소환 중 어느 하나의 구조를 가짐으로써, 카본나노튜브에의 흡착성과 매체에의 친화성을 높여, 카본나노튜브를 매체 중에 안정되게 존재시킬 수 있다. 또한, 중합체는, 니트릴기함유 구조단위, 카르복시기함유 구조단위, 하이드록시기함유 구조단위, 복소환함유 구조단위의 군으로부터 선택되는 2종 이상을 함유하면, 추가로 카본나노튜브에의 흡착성과 매체에의 친화성이 높아져, 보다 바람직하다.

[0096] 니트릴기함유 구조단위는, 니트릴기를 포함하는 구조단위이며, 바람직하게는 니트릴기를 포함하는 치환기에 의해 치환된 알킬렌구조를 함유하는 구조단위를 포함한다. 알킬렌구조는, 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌구조인 것이 바람직하다. 니트릴기함유 구조단위에 포함되는 니트릴기의 수는, 1개 또는 2개인 것이 바람직하고, 1개인 것이 보다 바람직하다. 중합체에서의 니트릴기함유 구조단위의 도입방법은, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, 니트릴기를 포함하는 모노머의 중합반응에 의해 중합체를 조제하는 방법을 바람직하게 이용할 수 있다.

[0097] 니트릴기를 포함하는 모노머로는, 예를 들어, 아크릴로니트릴, 메타아크릴로니트릴, 푸마로니트릴 등을 들 수 있고, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 특히, 중합체끼리 및/또는 중합체와 피분산물(피흡착물)과의 분자간력을 높이는 관점, 원료의 입수의 용이함, 반응성으로부터, 니트릴기를 포함하는 모노머는 아크릴로니트릴인 것이 바람직하다. 니트릴기함유 구조단위의 함유량은, 중합체의 질량을 기준으로 하여 (즉, 중합체의 질량을 100질량%로 한 경우에), 15질량% 이상인 것이 바람직하고, 20질량% 이상인 것이 보다 바

람직하고, 30질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 100질량% 이하인 것이 바람직하고, 90질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 85질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 니트릴기함유 구조단위의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 피분산물체의 흡착성 및 분산매에의 친화성을 컨트롤할 수 있고, 피분산물을 분산매 중에 안정되게 존재시킬 수 있는 것으로 생각된다. 또한, 중합체의 전해액에의 친화성도 컨트롤할 수 있고, 전지 내에서 중합체가 전해액에 용해하여 전해액의 저항을 증대시키는 등의 문제를 방지할 수 있는 것으로 생각된다.

[0098] 카르복시기함유 구조단위는, 카르복시기를 포함하는 구조단위이며, 바람직하게는 카르복시기를 포함하는 치환기에 의해 치환된 알킬렌구조를 함유하는 구조단위를 포함한다. 알킬렌구조는, 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌구조인 것이 바람직하다. 카르복시기함유 구조단위에 포함되는 카르복시기의 수는, 1개 또는 2개인 것이 바람직하고, 1개인 것이 보다 바람직하다. 중합체에의 카르복시기함유 구조단위의 도입방법은, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, 카르복시기를 포함하는 모노머의 중합반응에 의해 중합체를 조제하는 방법, 또는, 카르복시기 이외의 관능기를 포함하는 모노머의 중합반응에 의해 중합체를 조제하고, 카르복시기로 변성시키는 방법들을 들 수 있다.

[0099] 카르복시기를 포함하는 모노머로는, 예를 들어, (메트)아크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산, 시트라콘산 등의 불포화지방산, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸프탈레이트, 2-(메트)아크릴로일옥시프로필프탈레이트, 등을 들 수 있다. 또한, (메트)아크릴아미드 등의 카르바모일기를 함유하는 모노머의 중합반응에 의해 얻어진 중합체의, 카르바모일기를 가수분해함으로써, 카르복시기함유 모노머를 얻어도 된다. 카르복시기함유 모노머는, 불포화지방산이 바람직하고, (메트)아크릴산이 보다 바람직하고, 아크릴산이 더욱 바람직하다.

[0100] 카르복시기함유 구조단위의 함유량은, 용매와 적당한 친화성을 갖게 하는 관점에서, 중합체의 질량을 기준으로 하여(즉, 중합체의 질량을 100질량%로 한 경우에), 60질량% 이상인 것이 바람직하고, 80질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 98질량% 이하가 바람직하고, 100질량%일 수도 있다. 또한, 니트릴기함유 구조단위, 하이드록시기함유 구조단위, 복소환함유 구조단위의 군으로부터 선택되는 1종 이상을 추가로 함유하면, 카본나노튜브와 매체의 친화성이 높아지고, 보다 바람직하다. 니트릴기함유 구조단위, 하이드록시기함유 구조단위, 복소환함유 구조단위의 군으로부터 선택되는 1종 이상을 추가로 함유하는 경우, 카르복시기함유 구조단위의 함유량은, 중합체의 질량을 기준으로 하여(즉, 중합체의 질량을 100질량%로 한 경우에), 3질량% 이상인 것이 바람직하고, 10질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 15질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 전해액 내성의 관점에서, 50질량% 이하인 것이 바람직하고, 35질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 30질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0101] 하이드록시기함유 구조단위는, 하이드록시기를 포함하는 구조단위이며, 바람직하게는, 하이드록시기를 포함하는 치환기에 의해 치환된 알킬렌구조를 함유하는 구조단위를 포함한다. 알킬렌구조는, 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌구조인 것이 바람직하다. 하이드록시기함유 구조단위에 포함되는 하이드록시기의 수는, 1개 또는 2개인 것이 바람직하고, 1개인 것이 보다 바람직하다. 중합체에의 하이드록시기함유 구조단위의 도입방법은, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, 하이드록시기를 포함하는 모노머의 중합반응에 의해 중합체를 조제하는 방법, 또는, 하이드록시기 이외의 관능기를 포함하는 모노머의 중합반응에 의해 중합체를 조제하고, 하이드록시기로 변성시키는 방법들을 들 수 있다.

[0102] 하이드록시기를 포함하는 모노머로는, 예를 들어, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메트)아크릴레이트, 글리세롤모노(메트)아크릴레이트, 4-하이드록시비닐벤젠, 2-하이드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트 또는 이들 모노머의 카프로락톤 부가물(부가물수는 1~5) 등을 들 수 있다. 하이드록시기를 포함하는 모노머는, 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트가 바람직하고, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트가 보다 바람직하고, 2-하이드록시에틸아크릴레이트가 더욱 바람직하다.

[0103] 하이드록시기 이외의 관능기를 포함하는 모노머의 중합반응에 의해 중합체를 조제하고, 하이드록시기로 변성시키는 방법으로는, 예를 들어, 아세트산비닐을 중합하여 얻어진 폴리아세트산비닐의 아세틸기를, 수산화나트륨 등의 알칼리에 의해 비누화하고, 하이드록시기로 하는 방법을 들 수 있다(비누화반응). 수산화나트륨의 농도와 처리시간을 바꿈으로써, 비누화의 반응물(비누화도)을 임의로 컨트롤할 수 있다.

[0104] 또한, 카본나노튜브와 매체와의 친화성을 높이는 등의 목적으로, 중합체 중의 하이드록시기를 알데히드 화합물과 반응시키고, 아세탈기로 변성시켜 이용해도 된다(아세탈화). 아세탈화반응에 이용하는 알데히드 화합물은, 예를 들어, 탄소수 1~15의 직쇄상, 분지상, 환상 포화, 불포화, 또는 방향족의 알데히드 화합물 등을 이용할 수 있는데, 이들로 한정되지 않는다. 구체적으로는, 포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피오닐알데히드, n-부틸알데히드, 이소부틸알데히드, tert-부틸알데히드, 벤즈알데히드 등을 들 수 있다. 이들 알데히드 화합물은 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 범용성의 관점에서, 탄소수 1~10의 직쇄상, 분지상, 환상

포화, 불포화, 또는 방향족의 알데히드 화합물이 바람직하고, 탄소수 1~4의 직쇄상의 알데히드 화합물이 보다 바람직하다. 알데히드 화합물과 처리시간을 바꿈으로써, 아세탈화의 반응물(아세탈화도)을 임의로 컨트롤할 수 있다.

[0105] 하이드록시기함유 구조단위의 함유량은, 중합체의 질량을 기준으로 하여(즉, 중합체의 질량을 100질량%로 한 경우에), 80질량% 이상인 것이 바람직하고, 85질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 99.8질량% 이하인 것이 바람직하다. 단, 니트릴기함유 구조단위, 하이드록시기함유 구조단위, 복소환함유 구조단위의 군으로부터 선택되는 1종 이상을 추가로 함유하는 경우에는, 5질량% 이상인 것이 바람직하고, 95질량% 이하인 것이 바람직하고, 85질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 범위로 함으로써, 분극을 강하게 하고, 카본나노튜브 및 매체에의 친화성을 높일 수 있다. 또한, 전해액 내성의 관점에서도 바람직하다. 아세탈기의 함유량은, 상기 하이드록시기함유 구조단위의 함유량과 동일한 이유로부터, 상기 하이드록시기함유 구조단위의 함유량의 바람직한 범위 내로 하는 것이 바람직하다.

[0106] 복소환함유 구조단위는, 복소환을 포함하는 구조단위이며, 복소환을 포함하는 치환기에 의해 치환된 알킬렌구조를 함유하는 구조단위가 보다 바람직하다. 알킬렌구조는, 직쇄상 또는 분지상의 알킬렌구조인 것이 바람직하다. 복소환함유 구조단위에 포함되는 복소환은, 단환구조여도 축합환구조여도 되는데, 단환구조인 것이 바람직하다. 또한, 복소환함유 구조단위에 포함되는 복소환의 수는, 1개 또는 2개인 것이 바람직하고, 1개인 것이 보다 바람직하다. 복소환은 환을 구성하는 원자에 탄소 이외의 원자를 포함하고 있고, 예를 들어, 1개 또는 2개 이상의 질소, 산소, 황원자 등을 포함한다. 환을 구성하는 탄소 이외의 원자로는, 질소, 또는 산소가 바람직하고, 질소가 보다 바람직하다. 환을 구성하는 원자에 탄소 이외의 원자를 포함하면, 복소환 내에서 분극이 발생하고, 카본나노튜브에 강하게 작용할 수 있게 된다. 또한, 중합체에서의 복소환의 도입방법은, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, 복소환을 포함하는 모노머의 중합반응에 의해 중합체를 조제하는 방법을 이용할 수 있다.

[0107] 복소환을 포함하는 모노머로는, N-비닐환상 아미드구조단위가 바람직하고, 예를 들어, N-비닐-2-피롤리돈, N-비닐-ε-카프로락탐, N-비닐-2-피페리돈, N-비닐-3-모르폴리논, N-비닐-1,3-옥사진-2-온, N-비닐-3,5-모르폴린디온, 등을 들 수 있다. 특히, 전기특성 향상의 관점에서 N-비닐-2-피롤리돈이 바람직하다. 한편, 이들은, 단독으로, 또는, 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0108] 복소환함유 구조단위의 함유량은, 중합체의 질량을 기준으로 하여(즉, 중합체의 질량을 100질량%로 한 경우에), 상기 카본나노튜브에의 작용을 높이는 관점에서, 70질량% 이상인 것이 바람직하고, 80질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 95질량% 이상인 것이 특히 바람직하고, 100질량%일 수도 있다.

[0109] 중합체는, 추가로, 기타 구조단위로서, 활성 수소기함유 구조단위(카르복시기 및 하이드록시기를 제외한다), 염기성기함유 구조단위, 및 에스테르기함유 구조단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 구조단위를 포함할 수도 있다. 본 개시의 도전재 분산체를 적용하는 기재나 혼합하는 재료의 친수성, 소수성, 산성, 염기성 등의 특성에 맞추어 상기 구조단위를 선택하고, 함유시킴으로써, 다양한 용도에 적용할 수 있다.

[0110] 활성 수소기함유 구조단위는, 활성 수소기로서, 예를 들어, 1급 아미노기, 2급 아미노기, 메르캅토기 등을 갖는 구조단위이다. 여기서, 「1급 아미노기」란, -NH₂(아미노기)를 의미하고, 「2급 아미노기」란, 1급 아미노기상의 1개의 수소원자가 알킬기 등의 유기 잔기로 치환된 기를 의미한다. 단, 산아미드 중의 1급 아미노기 및 2급 아미노기는, 본 명세서에서는, 활성 수소기에는 포함하지 않는다.

[0111] 염기성기함유 구조단위는, 염기성기를 갖는 구조단위이다. 염기성기로는, 예를 들어, 3급 아미노기, 아미드기 등을 들 수 있다. 한편, 1급 아미노기를 갖는 구조단위, 및 2급 아미노기를 갖는 구조단위는, 염기성기함유 구조단위에도 포함될 수 있는데, 본 개시에 있어서는 상기 활성 수소기함유 구조단위로서 취급하고, 염기성기함유 구조단위에는 포함하지 않는다.

[0112] 에스테르기함유 구조단위는, (R1)₂C=CH-CO-O-R2로 표시되는 구조(단, R1은 수소원자 또는 메틸기로서 적어도 일방이 수소원자이며, R2는 치환기를 갖고 있을 수도 있는 알킬기이다)를 갖는 구조단위이다.

[0113] 한편, 알킬기의 치환기로서 상기 활성 수소기 또는 상기 염기성기를 포함하는 것은, 상기 활성 수소기함유 구조단위 또는 상기 염기성기함유 구조단위로서 취급하고, 에스테르기함유 구조단위에는 포함하지 않는다.

[0114] 카본나노튜브 분산액에 있어서 분산제로서 중합체를 이용하는 경우, 중합체의 함유량은, 카본나노튜브의 비표면

적과 습윤 용이함에 따라 결정하는 것이 바람직하고, 처리카본나노튜브의 질량을 100질량%로 한 경우에, 2질량% 이상인 것이 바람직하고, 20질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 30질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 또한, 250질량% 이하인 것이 바람직하고, 150질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 100질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0115] 분산제는, 적어도 중합체를 함유하는 것이 바람직하다. 분산제는, 임의의 중합체, 임의의 공중합체 등을 추가로 포함할 수도 있다. 분산제에 있어서의 중합체의 함유량은, 50질량% 이상인 것이 바람직하고, 80질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 분산제에 있어서의 중합체의 함유량은 100질량%일 수도 있고, 이 경우, 분산제는 중합체만으로 이루어진다.

[0116] 본 개시의 카본나노튜브 분산액의 pH는, 통상, 4~12의 범위에서 이용할 수 있다. 바람직하게는 4~6의 범위이다. pH를 상기 범위 내로 조정함으로써, 카본나노튜브의 습윤성을 향상시키고, 추가로, 중합체의 분산제로서의 작용을 높일 수 있는 것으로 생각된다. pH가 상기 범위 외이면, 카본나노튜브의 분산성이 저하되거나, 바인더의 겔화를 초래하는 경우가 있다. 또한, 전지용도로 사용한 경우는, 전지 내에서의 각종 원료 및 외장재 등의 부식과 같은 문제가 발생하기 쉬워질 우려가 있다.

[0117] 카본나노튜브 분산액의 pH는, 용매로서 물을 포함하는 경우, 일반적인 pH미터를 이용하여 측정할 수 있다. 한편, 용매로서 실질적으로 물을 포함하고 있지 않은 경우, 예를 들어 용매로서 NMP만을 선택한 경우는, 카본나노튜브 분산액에 물을 첨가함으로써, 물을 첨가하기 전의 고형분농도를 100%로 했을 때, 물을 첨가한 후의 고형분농도가 50%가 되도록 조제하고, 일반적인 pH미터를 이용하여 측정한 값을 가리키고, 예를 들어, 이하의 방법으로 측정할 수 있다.

[0118] 고형분농도 5%의 카본나노튜브 분산액을, 디스퍼 등으로 교반하면서, 카본나노튜브 분산액의 고형분농도가 2.5%가 되도록 물을 첨가한다. 균일하게 교반한 후, 25℃에서, 탁상형 pH미터(세븐컴팩트 S220Expert Pro, 메틀러·톨레도제)를 이용함으로써, 카본나노튜브 분산액의 pH를 측정할 수 있다.

[0119] 한편, 본 개시에 있어서, 실질적으로 물을 포함하지 않는다는 의도해서 물을 첨가하지 않는 것을 의미한다. 용매의 질량을 기준으로 하여, 5질량% 이하인 것이 바람직하고, 1질량% 이하가 보다 바람직하고, 0.5질량% 이하가 더욱 바람직하다.

[0120] 카본나노튜브 분산액의 pH는, 특별히 한정되지 않으나, (1)카본나노튜브 중에 포함되는 금속수산화물량, (2)카본나노튜브 표면의 관능기종이나 양, (3)첨가하는 염기종이나 양에 따라 조정할 수 있다. 상기 (1)~(3) 등의 인자를 총합하여 pH를 조정함으로써, 카본나노튜브의 습윤성을 향상할 뿐만 아니라, 분산성뿐만 아니라 안정성도 우수한 카본나노튜브 분산액을 얻을 수 있다.

[0121] 상기 서술한 바와 같이, 카본나노튜브에는, 그 제조공정에 있어서, 촉매로서 사용되는 금속이나 금속산화물, 금속수산화물이 계 중에 잔존하고 있다. 카본나노튜브 중에 잔존하는 금속량 중, 특히 상기 (1)의, 금속수산화물의 함유량을 적절히 조정함으로써 pH를 조정할 수 있다. 카본나노튜브는 종래 공지의 순화처리방법으로, 잔존 금속량, 탄소순도, 그리고, 그것을 포함하는 카본나노튜브 분산액의 pH를 조정할 수 있다.

[0122] 상기 (2)의, 카본나노튜브 표면의 관능기는 특별히 한정되지 않으나, 카르복시기나 설폰기, 수산기를 들 수 있다. 카본나노튜브에의 관능기의 도입방법에 대해서는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 카본나노튜브에 카르복시기를 도입하려면, 산화작용을 갖는 산과 함께 가열하면 된다. 이 조작은 비교적 용이하며, 게다가 반응성이 풍부한 카르복시기를 부가할 수 있으므로, 바람직하다. 산화작용을 갖는 산으로는, 농질산, 과산화수소수, 황산과 질산의 혼합액, 왕수 등을 들 수 있다. 특히 농질산을 이용하는 경우에는, 그 농도로는, 5질량% 이상이 바람직하고, 60질량% 이상이 보다 바람직하다. 가열은, 상법으로 행하면 되는데, 그 온도로는, 사용하는 산의 비점 이하가 바람직하다. 예를 들어, 농질산으로는 50~130℃의 범위가 바람직하다. 또한, 가열의 시간으로는, 30분~20시간의 범위가 바람직하고, 1시간~8시간의 범위가 보다 바람직하다. 카본나노튜브는 카르복시기나 설폰기 등의 산성 관능기를 갖지 않는 것이 바람직하다. 산성 관능기를 많이 포함하면, 카본나노튜브 분산액이 저장 중에 겔화할 우려가 있다.

[0123] 상기 (3)의, pH조정을 위해 첨가하는 염기로는, 특별히 한정되지 않고, 구체적으로는, 무기염기, 무기금속염, 유기수산화물, 기타 유기염기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 염기를 이용할 수 있다.

[0124] 무기염기 및 무기금속염으로는, 예를 들어, 알칼리금속 또는 알칼리토류금속의, 염화물, 수산화물, 탄산염, 질산염, 황산염, 인산염, 텅스텐산염, 바나듐산염, 몰리브덴산염, 니오브산염, 또는 붕산염; 및 수산화암모늄 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 용이하게 양이온을 공급할 수 있는 관점에서, 알칼리금속, 알칼리토류금속의 염

화물, 수산화물, 탄산염, 알콕사이드가 바람직하다. 알칼리금속의 수산화물로는, 예를 들어, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등을 들 수 있다. 알칼리토류금속의 수산화물로는, 예를 들어, 수산화칼슘, 수산화마그네슘 등을 들 수 있다. 알칼리금속의 탄산염은, 예를 들어, 탄산리튬, 탄산수소리튬, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨 등을 들 수 있다. 알칼리금속의 알콕사이드는, 예를 들어, 리튬메톡사이드, 리튬에톡사이드, 리튬-n-부톡사이드, 리튬-t-부톡사이드, 칼륨메톡사이드, 칼륨에톡사이드, 칼륨-n-부톡사이드, 칼륨-t-부톡사이드, 나트륨메톡사이드, 나트륨에톡사이드, 나트륨-n-부톡사이드, 나트륨-t-부톡사이드 등을 들 수 있다. 알콕사이드의 탄소수는 5 이상일 수도 있다. 알칼리토류금속의 알콕사이드는, 예를 들어, 마그네슘메톡사이드, 마그네슘에톡사이드, 마그네슘-n-부톡사이드, 마그네슘-t-부톡사이드 등을 들 수 있다. 알콕사이드의 탄소수는 5 이상일 수도 있다.

[0125] 이들 중에서도, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산리튬, 탄산나트륨, 리튬-t-부톡사이드, 칼륨-t-부톡사이드, 나트륨-t-부톡사이드가 보다 바람직하다. 한편, 본 개시의 무기염기 및 가 갖는 금속은, 전이금속일 수도 있다.

[0126] 유기수산화물은, 유기양이온과 수산화물이온을 포함하는 염이다. 유기수산화물로는, 예를 들어, 트리메틸-2-하이드록시에틸암모늄하이드록사이드, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 세틸트리메틸암모늄하이드록사이드, 헥사데실트리메틸암모늄하이드록사이드, 트리메틸페닐암모늄하이드록사이드, 3-트리플루오로메틸-페닐트리메틸암모늄하이드록사이드, 벤질트리메틸암모늄하이드록사이드 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 트리메틸-2-하이드록시에틸암모늄하이드록사이드, 테트라메틸암모늄하이드록사이드가 특히 바람직하다.

[0127] 기타 유기염기로는, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 헥실아민, 옥틸아민, 디옥틸아민, 트리옥틸아민, 아미노에탄올, 아미노프로판올, 아미노부탄올, 2-메톡시에틸아민 등을 들 수 있다. 이들 유기염기는 전해액에의 용해도가 높으므로, 사용량이 지나치게 많으면 전지성능을 저하시킬 우려가 있다. 또한, 이들 화합물은 분해하기 쉬운 점에서, 분해물이 도막 중에 잔류할 가능성이 있고, 전지 중에 존재하면 초기용량이 저하될 우려가 있다.

[0128] 염기의 사용량은, 중합체의 질량을 기준으로 하여 1질량% 이상인 것이 바람직하고, 2질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 3질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 염기의 사용량은, 중합체의 질량을 기준으로 하여 20질량% 이하인 것이 바람직하고, 15질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 10질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 사용량이 지나치게 많으면, 얻어지는 카본나노튜브 분산액의 안정성이 불량해질 우려가 있다. 나아가, 분산장치 및/또는 전지 내부의 부식의 원인이 될 수 있다.

[0129] pH를 소정의 값으로 조정함으로써 분산성이 향상되는 이유는 정확하지는 않으나, 이하의 요인 등이 고려된다. 한편, 분산성이 향상되는 이유는, 하기 (1)~(3)에 예로 든 요인으로 한정되지 않는다.

[0130] (1)중합체의 분산성을 높인다.

[0131] pH를 소정의 값으로 조정함으로써, 니트릴기함유 구조단위, 카르복시기함유 구조단위, 하이드록시기함유 구조단위, 복소환함유 구조단위의 군으로부터 선택되는 1종 이상을 함유하는 중합체의, 피분산물에의 흡착력을 높일 수 있다. 또한, 구조단위가 갖는 관능기는 수소결합을 형성할 수 있는 점에서, 중합체의 분자 내에 수소결합에 의한 가교구조가 도입되고, 피분산물에 3차원적으로 흡착할 수 있고, 분산성뿐만 아니라 안정성도 우수한 분산액을 얻을 수 있는 것으로 생각된다.

[0132] (2)중합체의 용액점도를 저하시킨다.

[0133] 중합체를 용매에 용해시켜 사용할 때에, 중합체용액의 점도가 낮으면, 응집력이 강한 카본나노튜브의 내부에 분산제가 혼입되기 쉬워지고, 균일한 분산액을 얻을 수 있는 것으로 생각된다.

[0134] (3)카본나노튜브의 습윤성을 향상한다.

[0135] 카본나노튜브를 분산하는 경우, 카본나노튜브를 용매로 젖게 함으로써 카본나노튜브끼리의 응집력을 저하시키고, 그 후 해체하고, 그것을 안정화시킴으로써 분산액으로서 존재할 수 있다. 카본나노튜브는, 다른 도전재와 비교해서 습윤성이 현저히 낮으므로, 카본나노튜브를 화학처리, 혹은 기계적으로 파쇄하는 등의 전처리에 의한 습윤성 개선의 소작(所作)이 필요해지는데, 이들 처리에 의해 도전성이 저하될 우려가 있다. pH를 소정의 값으로 조정함으로써 카본나노튜브가 갖는 도전성을 손상시키는 일 없이, 습윤성을 비약적으로 향상시킬 수 있는 것으로 생각된다.

[0136] 또한, 본 개시의 카본나노튜브 분산액에서는, 분산제에 더하여, 소포제를 포함해도 된다. 소포제는, 시판의 소

포제, 습윤제, 친수성 유기용제, 수용성 유기용제 등, 소포효과를 갖는 것이면 임의로 이용할 수 있고, 1종류여도, 복수를 조합하여 이용해도 된다.

[0137] 예를 들어, 알코올계; 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 옥틸알코올, 헥사데실알코올, 아세틸렌알코올, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 메틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 아세틸렌글리콜, 폴리옥시알킬렌글리콜, 프로필렌글리콜, 기타 글리콜류 등, 지방산에스테르계; 디에틸렌글리콜라우레이트, 글리세린모노리시놀레이트, 알케닐석신산 유도체, 솔비톨모노라우레이트, 솔비톨트리올리에이트, 폴리옥시에틸렌모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌솔비톨모노라우레이트, 천연왁스 등, 아미드계; 폴리옥시알킬렌아미드, 아크릴레이트폴리아민 등, 인산에스테르계; 인산트리부틸, 나트륨옥틸포스페이트 등, 금속비누계; 알루미늄스테아레이트, 칼슘올리에이트 등, 유지계; 동식물유, 참깨유, 피마자유 등, 광유계; 등유, 파라핀 등, 실리콘계; 디메틸실리콘유, 실리콘페이스트, 실리콘에멀션, 유기변성 폴리실록산, 플루오로실리콘유 등을 들 수 있다.

[0138] <기타 도전재>

[0139] 본 개시의 카본나노튜브 분산액에서는, 카본나노튜브 이외에도 임의로 기타 도전재를 포함해도 된다. 기타 도전재로는, 예를 들어 금, 은, 구리, 은도금구리가루, 은-구리복합가루, 은-구리합금, 아몰퍼스구리, 니켈, 크롬, 팔라듐, 로듐, 루테튬, 인듐, 규소, 알루미늄, 텅스텐, 몰부텐, 백금 등의 금속가루, 이들 금속으로 피복한 무기물분체, 산화은, 산화인듐, 산화주석, 산화아연, 산화루테튬 등의 금속산화물의 분말, 이들 금속산화물로 피복한 무기물분말, 및 카본블랙, 그래파이트 등의 탄소재료를 들 수 있다. 기타 도전재는, 1종 또는 2종 이상 조합하여 이용해도 된다. 기타 도전재를 이용하는 경우, 분산제의 흡착성능의 관점에서, 카본블랙이 바람직하다. 기타 도전재는, 후술하는 전극활물질과는 상이한 물질(재료)이다.

[0140] 카본블랙은, 예를 들어, 아세틸렌블랙, 펄니스블랙, 중공카본블랙, 채널블랙, 서멀블랙, 케천블랙 등을 들 수 있다. 또한, 카본블랙은, 중성, 산성, 염기성 중 어느 것이어도 되고, 산화처리된 카본블랙이나, 흑연화처리된 카본블랙을 사용해도 된다.

[0141] <카본나노튜브 분산액의 제조>

[0142] 본 개시의 카본나노튜브 분산액은, 번들형상 카본나노튜브 및 용매를 포함하는 것이며, 바람직하게는 분산제를 추가로 포함하는 것이다. 본 개시의 카본나노튜브 분산액을 얻으려면, 상기 서술에 기재한 처리카본나노튜브를 용매 중에 분산시키는 처리를 행하는 것이 바람직하다. 이러한 처리를 행하기 위해 사용되는 분산장치는 특별히 한정되지 않는다.

[0143] 분산장치로는, 안료분산 등에 통상 이용되고 있는 분산기를 사용할 수 있다. 예를 들어, 디스퍼, 호모믹서, 플라네터리믹서 등의 믹서류, 호모지나이저(BRANSON사제 Advanced Digital Sonifer(등록상표), MODEL450DA, 엠·테크닉사제 「크레아믹스」, PRIMIX사 「필믹스」 등, 실버손사제 「아부라믹스」 등)류, 페인트 컨디셔너(레드 테일사제), 콜로이드밀(PUC사제 「PUC콜로이드밀」, IKA사제 「콜로이드밀MK」)류, 콘밀(IKA사제 「콘밀MKO」 등), 볼밀, 샌드밀(신마루엔터프라이제스사제 「다이노밀」 등), 아트라이터, 펄밀(아이리히사제 「DCP밀」 등), 코볼밀 등의 미디어형 분산기, 습식 제트밀(지나스사제 「지나스 PY」, 스키노머신사제 「스타버스트」, 나노마이저사제 「나노마이저」 등), 엠·테크닉사제 「크레아 SS-5」, 나라기계사제 「MICROS」 등의 미디어리스 분산기, 기타 롤밀 등을 들 수 있는데, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0144] 본 개시의 카본나노튜브 분산액의 카본나노튜브의 양은, 카본나노튜브 분산액 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.2~20질량부, 보다 바람직하게는 0.5~10질량부, 더욱 바람직하게는 0.5~3.0질량부이다.

[0145] 본 실시형태의 카본나노튜브 분산액의 점도는, B형 점도계를 이용하여 60rpm으로 측정한 점도가, 바람직하게는 10mPa·s 이상 10000mPa·s 이하, 보다 바람직하게는 10mPa·s 이상 5000mPa·s 이하, 더욱 바람직하게는 10mPa·s 이상 2000mPa·s 이하이다.

[0146] 본 개시의 카본나노튜브 분산액은, 우수한 분산성과 도전성을 양립할 뿐만 아니라, 충격 등의 외력에 대한 내구성이나 도막강도의 개선도 개선하므로, 도전배선 형성용이나 투명도전막 형성용의 분산액, 이차전지, 커패시터나 센서 등의 전기화학 디바이스 형성용의 분산액 등에 효과적으로 사용하는 것이 가능하다.

[0147] <카본나노튜브 수지 조성물>

[0148] 본 개시의 카본나노튜브 수지 조성물은, 카본나노튜브 분산액과 바인더를 포함하는 것이며, 카본나노튜브 분산액과 바인더를 혼합하고, 균일화함으로써 얻을 수 있다. 혼합방법으로는, 종래 공지의 방법을 이용할 수 있고,

상기 카본나노튜브 분산액에서 설명한 분산장치를 사용할 수 있다.

[0149] <바인더>

[0150] 본 개시에 있어서의 바인더란, 카본나노튜브 등의 물질간을 결합하기 위한 수지이다.

[0151] 바인더 수지는, 목적으로 하는 물성에 맞추어 적당히 선택할 수 있고, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 염화비닐, 아세트산비닐, 비닐알코올, 말레산, 아크릴산, 아크릴산에스테르, 메타크릴산, 메타크릴산에스테르, 아크릴로니트릴, 스티렌, 비닐부티랄, 비닐아세탈, 비닐피롤리돈 등을 구조단위로서 포함하는 중합체 또는 공중합체; 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 페녹시 수지, 요소 수지, 멜라민 수지, 알키드 수지, 아크릴 수지, 포름알데히드 수지, 실리콘 수지, 불소 수지; 카르복시메틸셀룰로오스와 같은 셀룰로오스 수지; 스티렌부타디엔고무, 불소고무와 같은 고무류; 폴리아닐린, 폴리아세틸렌과 같은 도전성 수지를 이용할 수 있다. 또한, 이들 수지의 변성체나 혼합물, 및 공중합체여도 된다.

[0152] 이들 중에서도, 양극막의 바인더 수지로서 사용하는 경우는, 내성면에서, 폴리불화비닐리덴, 폴리불화비닐, 테트라플루오로에틸렌 등의 분자 내에 불소원자를 갖는 중합체 또는 공중합체가 바람직하다. 또한, 음극막의 바인더 수지로서 사용하는 경우는, 밀착성이 양호한 카르복시메틸셀룰로오스, 스티렌부타디엔고무, 폴리아크릴산 등이 바람직하다.

[0153] 카르복시메틸셀룰로오스는 고점도인 것이 바람직하고, 예를 들어, 1질량% 수용액으로 했을 때의 점도가, 바람직하게는 500~6000mPa·s, 보다 바람직하게는 1000~3000mPa·s이다. 상기 점도는, B형 점도계를 이용하여 25℃의 조건하, 로터회전속도 60rpm으로 측정할 수 있다.

[0154] 카르복시메틸셀룰로오스는, 에테르화도가 높은 것이 바람직하다. 예를 들어, 에테르화도가 0.6~1.5인 것이 바람직하고, 0.8~1.2인 것이 더욱 바람직하다.

[0155] 바인더의 종류나 양비는, 카본나노튜브, 활물질 등 공존하는 물질의 성상에 맞추어, 적당히 선택된다. 예를 들어, 카르복시메틸셀룰로오스를 사용하는 경우, 카르복시메틸셀룰로오스의 비율은, 활물질의 질량을 100질량%로 하여, 바람직하게는 0.5~3.0질량%, 보다 바람직하게는 1.0~2.0질량%이다.

[0156] 스티렌부타디엔고무는, 수중유적 에멀션이면, 일반적으로 전극의 결합재로서 이용되고 있는 것을 사용할 수 있다. 스티렌부타디엔고무를 사용하는 경우, 스티렌부타디엔고무의 비율은, 활물질의 질량을 100질량%로 하여, 바람직하게는 0.5~3.0질량%, 보다 바람직하게는 1.0~2.0질량%이다.

[0157] 폴리아크릴산을 사용하는 경우, 폴리아크릴산의 비율은, 활물질의 질량을 100질량%로 하여, 바람직하게는 1~25질량%, 보다 바람직하게는 5~20질량%이다.

[0158] 이들 바인더 수지의 중량평균분자량은, 바람직하게는 10,000~2,000,000, 보다 바람직하게는 100,000~1,000,000, 더욱 바람직하게는 200,000~1,000,000이다.

[0159] <합재 슬러리>

[0160] 본 개시의 합재 슬러리는, 상기 서술하는 카본나노튜브 수지 조성물과 활물질을 포함하는 것이다.

[0161] [활물질]

[0162] 본 개시에 있어서의 활물질이란, 전지반응의 기초가 되는 재료이다. 활물질은 기전력으로부터 양극활물질과 음극활물질로 구분된다.

[0163] 양극활물질로는, 특별히 한정되지는 않으나, 리튬이온을 도핑 또는 인터칼레이션 가능한 금속산화물, 금속황화물 등의 금속 화합물, 및 도전성 고분자 등을 사용할 수 있다. 예를 들어, Fe, Co, Ni, Mn 등의 전이금속의 산화물, 리튬과의 복합산화물, 전이금속황화물 등의 무기 화합물 등을 들 수 있다. 구체적으로는, MnO, V₂O₅, V₆O₁₃, TiO₂ 등의 전이금속산화물분말, 층상 구조의 니켈산리튬, 코발트산리튬, 망간산리튬, 스피넬구조의 망간산리튬 등의 리튬과 전이금속의 복합산화물분말, 올리빈구조의 인산 화합물인 인산철리튬계 재료, TiS₂, FeS 등의 전이금속황화물분말 등을 들 수 있다. 또한, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리티오펜 등의 도전성 고분자를 사용할 수도 있다. 또한, 상기의 무기 화합물이나 유기 화합물을 혼합하여 이용해도 된다.

[0164] 음극활물질로는, 리튬이온을 도핑 또는 인터칼레이션 가능한 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 금속 Li, 그의 합금인 주석합금, 실리콘합금, 납합금 등의 합금계, Li_xFe₂O₃, Li_xFe₃O₄, Li_xWO₂(x는 0<x<1의 수이다.),

티타늄산리튬(チタン酸リチウム), 바나듐산리튬, 규산산리튬 등의 금속산화물계, 폴리아세틸렌, 폴리-p-페닐렌 등의 도전성 고분자계, 소프트카본이나 하드카본과 같은, 아몰퍼스계 탄소질재료나, 고흑연화 탄소재료 등의 인조흑연, 혹은 천연흑연 등의 탄소질분말, 카본블랙, 메소페이즈카본블랙, 수지소성 탄소재료, 기층성장 탄소섬유, 탄소섬유 등의 탄소계 재료를 들 수 있다. 이들 음극활물질은, 1종 또는 복수를 조합하여 사용할 수도 있다.

[0165] 본 개시의 음극활물질로는, 실리콘합금이나 규산산리튬 등의 실리콘을 포함하는 음극활물질인 실리콘계 음극활물질이 바람직하다.

[0166] 실리콘계 음극활물질로는, 예를 들어, 이산화규소를 탄소로 환원하여 제작되는 소위 야금그레이드 실리콘이나, 야금그레이드 실리콘을 산처리나 한 방향 응고 등으로 불순물을 저감한 공업그레이드 실리콘, 그리고 실리콘을 반응시켜 얻어진 실란으로부터 제작되는 고순도의 단결정, 다결정, 아몰퍼스 등 결정상태가 상이한 고순도 실리콘이나, 공업그레이드 실리콘을 스퍼터법이나 EB증착(전자빔증착)법 등으로 고순도로 함과 동시에, 결정상태나 석출상태를 조정한 실리콘 등을 들 수 있다.

[0167] 또한, 실리콘과 산소의 화합물인 산화규소나, 실리콘과 각종 합금 및 그들의 결정상태를 급랭법 등으로 조정한 실리콘 화합물도 들 수 있다. 그 중에서도, 외측이 카본피막으로 피복된, 규소나노입자가 산화규소 중에 분산한 구조를 갖는 실리콘계 음극활물질이 바람직하다.

[0168] 본 개시의 음극활물질은, 실리콘계 음극활물질에 더하여, 소프트카본이나 하드카본과 같은, 아몰퍼스계 탄소질재료나, 고흑연화 탄소재료 등의 인조흑연, 혹은 천연흑연 등의 탄소질분말을 사용하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 인조흑연이나 천연흑연 등의 탄소질분말을 사용하는 것이 바람직하다.

[0169] 실리콘계 음극활물질의 양은, 인조흑연, 혹은 천연흑연 등의 탄소질분말 100질량%로 한 경우, 3~50질량%인 것이 바람직하고, 5~25질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0170] 본 개시의 활물질의 BET비표면적은 $0.1\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이 바람직하고, $0.2\sim 5\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이 보다 바람직하고, $0.3\sim 3\text{m}^2/\text{g}$ 인 것이 더욱 바람직하다.

[0171] 본 개시의 활물질의 평균입자경은 $0.5\sim 50\mu\text{m}$ 의 범위 내인 것이 바람직하고, $2\sim 20\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다. 본 명세서에서 말하는 활물질의 평균입자경이란, 활물질을 전자현미경으로 측정한 입자경의 평균값이다.

[0172] [합재 슬러리의 제조방법]

[0173] 본 개시의 합재 슬러리는 종래 공지의 다양한 방법으로 제작할 수 있다. 예를 들어, 카본나노튜브 수지 조성물에 활물질을 첨가하여 제작하는 방법이나, 카본나노튜브 분산액에 활물질을 첨가한 후, 바인더를 첨가하여 제작하는 방법을 들 수 있다.

[0174] 본 개시의 합재 슬러리를 얻으려면, 카본나노튜브 수지 조성물에 활물질을 첨가한 후, 분산시키는 처리를 행하는 것이 바람직하다. 이러한 처리를 행하기 위해 사용되는 분산장치는 특별히 한정되지 않는다. 합재 슬러리는 상기 카본나노튜브 분산액에서 설명한 분산장치를 이용하여, 합재 슬러리를 얻을 수 있다.

[0175] 본 개시의 합재 슬러리 중의 활물질의 양은 합재 슬러리 100질량부에 대하여, 20~85질량부인 것이 바람직하고, 30~75질량부인 것이 보다 바람직하고, 40~70질량부인 것이 더욱 바람직하다.

[0176] 본 개시의 합재 슬러리 중의 카본나노튜브의 양은 활물질 100질량부에 대하여, 0.01~10질량부인 것이 바람직하고, 0.02~5질량부인 것이 바람직하고 0.03~1질량부인 것이 바람직하다.

[0177] 본 개시의 합재 슬러리 중의 바인더의 양은 활물질 100질량%에 대하여, 0.5~30질량%인 것이 바람직하고, 1~25질량%인 것이 더욱 바람직하고, 2~20질량%인 것이 특히 바람직하다.

[0178] 본 개시의 합재 슬러리의 고형분의 양은, 합재 슬러리 100질량%에 대하여, 30~90질량%인 것이 바람직하고, 30~80질량%인 것이 보다 바람직하고, 40~75질량%인 것이 바람직하다.

[0179] <도전막 및 전극막>

[0180] 본 개시의 도전막은, 카본나노튜브 분산액을 막형상으로 형성하여 이루어지는 것이다. 예를 들어, 시트형상 기재 상에 카본나노튜브 분산액을 도공건조함으로써 형성한 도공막이다. 시트형상 기재로는 특별히 한정되지 않고, 도전성 또는 비도전성의 기재를 사용할 수 있고, 도전성 기재로는 하기의 집전체 등을 사용할 수 있다.

- [0181] 또한, 본 개시의 전극막은, 합재 슬러리를 막형상으로 형성하여 이루어지는 것이다. 예를 들어, 집전체 상에 합재 슬러리를 도공건조함으로써, 전극합재층을 형성한 도공막이다.
- [0182] 전극막에 사용하는 집전체의 재질이나 형상은 특별히 한정되지 않고, 각종 이차전지에 있었던 것을 적당히 선택할 수 있다. 예를 들어, 집전체의 재질로는, 알루미늄, 구리, 니켈, 티타늄, 또는 스테인리스 등의 금속이나 합금을 들 수 있다. 또한, 형상으로는, 일반적으로는 평판 상의 박이 이용되는데, 표면을 조면화한 것이나, 구멍이 뚫린 박형상인 것, 및 메쉬형상인 집전체도 사용할 수 있다.
- [0183] 집전체 상에 합재 슬러리를 도공하는 방법으로는, 특별히 제한은 없고 공지의 방법을 이용할 수 있다. 구체적으로는, 다이코팅법, 딥코팅법, 롤코팅법, 닥터코팅법, 나이프코팅법, 스프레이코팅법, 그라비아코팅법, 스크린 인쇄법 또는 정전도장법 등을 들 수 있고, 건조방법으로는 방치건조, 송풍건조기, 온풍건조기, 적외선가열기, 원적외선가열기 등을 사용할 수 있는데, 특별히 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0184] 또한, 도포 후에 평판프레스나 카렌더를 등에 의한 압연처리를 행해도 된다. 전극합재층의 두께는, 일반적으로는 1 μm 이상, 500 μm 이하이며, 바람직하게는 10 μm 이상, 300 μm 이하이다.
- [0185] <비수전해질 이차전지>
- [0186] 본 개시의 비수전해질 이차전지는, 양극과 음극과 전해질을 구비하는 것이며, 양극 또는 음극 중 적어도 일방이, 상기 서술한 전극막을 포함하는 것이다. 양극이 본 개시의 전극막을 포함하는 경우, 집전체 상에 양극 활물질을 포함하는 합재 슬러리를 도공건조하여 전극막을 제작할 수 있다. 음극이 본 개시의 전극막을 포함하는 경우, 집전체 상에 음극활물질을 포함하는 합재 슬러리를 도공건조하여 전극막을 제작할 수 있다.
- [0187] 전해질로는, 이온이 이동가능한 종래 공지의 다양한 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 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 , 또는 LiBPh_4 (단, Ph는 페닐기이다) 등 리튬염을 포함하는 것을 들 수 있는데, 이들로 한정되지 않고, 나트륨염이나 칼슘염을 포함하는 것도 사용할 수 있다. 전해질은 비수계의 용매에 용해하여, 전해액으로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0188] 비수계의 용매로는, 특별히 한정되지는 않으나, 예를 들어, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 및 디에틸카보네이트 등의 카보네이트류; γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, 및 γ -옥타노익락톤 등의 락톤류; 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란, 1,2-메톡시에탄, 1,2-에톡시에탄, 및 1,2-디부톡시에탄 등의 글라이머; 메틸포메이트, 메틸아세테이트, 및 메틸프로피오네이트 등의 에스테르류; 디메틸설폭사이드, 및 설포란 등의 설폭사이드류; 그리고, 아세토니트릴 등의 니트릴류 등을 들 수 있다. 이들 용매는, 각각 단독으로 사용할 수도 있는데, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [0189] 본 개시의 비수전해질 이차전지에는, 세퍼레이터를 포함하는 것이 바람직하다. 세퍼레이터로는, 예를 들어, 폴리에틸렌부직포, 폴리프로필렌부직포, 폴리아미드부직포 및 이들에 친수성 처리를 실시한 것을 들 수 있는데, 특별히 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0190] 본 개시의 비수전해질 이차전지의 구조는 특별히 한정되지 않으나, 통상, 양극 및 음극과, 필요에 따라 마련되는 세퍼레이터로 구성되고, 페이지형, 원통형, 버튼형, 적층형 등, 사용하는 목적에 따른 다양한 형상으로 할 수 있다.
- [0191] 실시예
- [0192] 이하, 실시예에 의해, 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 본 발명은 그 요지를 넘지 않는 한, 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니다. 한편, 특별히 언급하지 않는 한, 「부」 및 「%」는, 「질량부」 및 「질량%」를 나타낸다.
- [0193] <분산액 중의 번들형상 CNT의 측정>
- [0194] 실시예의 카본나노튜브 분산액에 있어서의, 번들형상 CNT의 개수%, 평균외경, 평균섬유길이, 평균엑스펙트비의 값은, 상기 서술한 <번들형상 카본나노튜브>의 항에 기재된 방법에 따라, SEM화상해석에 의해 구하였다.
- [0195] <원료CNT의 평균직경의 측정>
- [0196] 원료로서 이용한 카본나노튜브의 평균직경은, 상기 서술한 [원료카본나노튜브]의 항에 기재된 방법에 따라, TEM

화상해석에 의해 구하였다.

[0197] <번들형상CNT의 제조>

[0198] [원료CNT(A)의 제조예]

[0199] 일본특허공개 2018-150218의 단락[0117]에 기재된 방법에 의해, CNT합성용 촉매를 제작하였다. 그 후, 가압가능하고, 외부 히터로 가열가능한, 내용적이 10L인 횡형 반응관의 중앙부에, 상기 CNT합성용 촉매 1.5g을 산포한 석영유리제 내열접시를 설치하였다. 질소가스를 주입하면서 배기를 행하고, 반응관 내의 공기를 질소가스로 치환하여, 횡형 반응관 중의 분위기를 산소농도 1체적% 이하로 하였다. 이어서, 외부 히터로 가열하여, 횡형 반응관 내의 중심온도가 680℃가 될 때까지 가열하였다. 680℃에 도달한 후, 탄소원으로서 프로판가스를 매분 2L의 유속으로 반응관 내에 도입하고, 2시간 접촉반응시켰다. 반응 종료 후, 반응관 내의 가스를 질소가스로 치환하고, 반응관의 온도를 100℃ 이하가 될 때까지 냉각하고 취출함으로써, CNT(A)를 얻었다. CNT(A)의 평균직경은 9.1nm이다.

[0200] [제조예(1)]

[0201] 탄소원인 8S(JEIO사 카본나노튜브, 평균직경 6.8nm) 100부와, 처리용매인 에틸알코올 9900부를 혼합하고, 필믹스(PRIMIX사제)에 의한 습식 혼합을 행한 후, 65℃에서 가열건조하여 용매를 제거해서, 전구체(1)를 제작하였다. 다음에, 흑연도가니에 전구체(1)를 충전하고, 소성로에서 아르곤분위기하, 승온속도 10℃/분으로 노 내 온도가 1700℃가 되도록 가열한 후, 1700℃에서 2시간 열처리를 행하여, CNT(1)를 얻었다.

[0202] [제조예(2)~(6)]

[0203] 표 1에 나타내는 원료카본나노튜브, 처리용매, 첨가제, 소성조건으로 변경한 것 이외는 제조예(1)과 동일한 방법에 의해, CNT(2)~(6)를 얻었다.

[0204] [제조예(7)]

[0205] 탄소원인 8S(JEIO사 카본나노튜브, 평균직경 6.8nm) 100부와, 처리용매인 혼합용매(톨루엔과 노말프로필알코올을 질량비 1:1로 혼합한 용매) 9900부를 혼합하고, 초음파에 의한 습식 혼합을 행한 후, 65℃에서 가열건조하여 용매를 제거해서, 전구체(7)를 제작하였다. 다음에, 흑연도가니에 전구체(7)를 충전하고, 소성로에서 아르곤분위기하, 승온속도 10℃/분으로 노 내 온도가 1700℃가 되도록 가열한 후, 1700℃에서 2시간 열처리를 행하여, CNT(7)를 얻었다.

[0206] [표 1]

표 1

제조예	원료CNT	평균직경	질량부	처리용매	첨가제	질량부	질량부	소성조건	처리CNT
(1)	8S	6.8nm	100	EA	—	—	9900	1700℃-2시간	CNT(1)
(2)	8S	6.8nm	95	EA	붕산	8	9900	1700℃-2시간	CNT(2)
(3)	8S	6.8nm	95	NPA	—	—	9900	1700℃-2시간	CNT(3)
(4)	8S	6.8nm	95	W	붕산	8	9900	1700℃-2시간	CNT(4)
(5)	CNT(A)	9.1nm	95	EA	붕산	—	9900	1700℃-2시간	CNT(5)
(6)	100P	13.7nm	95	EA	붕산	5	9900	1700℃-1시간	CNT(6)
(7)	8S	6.8nm	95	TOL/NPA	붕산	8	9900	1700℃-2시간	CNT(7)

8S: JEIO사 카본나노튜브(JENOTUBE)

EA: 에틸알코올

NPA: 노말프로필알코올

W: 물

100P: KUMHO PETROCHEMICAL사 카본나노튜브

TOL/NPA: 톨루엔과 노말프로필알코올의 총량비로 1대1인 혼합용액

[0207]

[0208] <CNT분산액의 제조>

[0209] [실시예 1] CNT분산액(W1)

[0210] 스테인리스 용기에 이온교환수 97.7부, 분산제(1)(폴리비닐피롤리돈(일본촉매사제, K-30)) 0.45부, 소포제(A)(산노프코주식회사제 SN디포머 1312) 0.05부를 첨가하고, 디스퍼로 균일해질 때까지 교반하였다. 그 후, 디스퍼로 교반하면서, 처리CNT(1) 1.8부를 첨가하고 추가로 디스퍼로 균일해질 때까지 교반하였다. 나아가 그 후, 고압 호모지나이저(스기노머신사제, 스타버스트10)에 의해 분산처리를 행하였다. 분산처리는 싱글노즐챔버를 사용하고, 노즐직경 0.17mm, 압력 100MPa로, 6패스처리를 행하여, CNT분산액(W1)을 얻었다.

[0211] [실시예 3, 6, 7, 9, 10] CNT분산액(W3, 6, 7, 9, 10)

[0212] 표 2에 나타내는 처리CNT 종류, CNT 첨가량, 이온교환수 첨가량, 분산제 종류, 분산제 첨가량, 소포제 첨가량, 패스횟수로 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방법에 의해, CNT분산액(W3), (W6), (W7), (W9), (W10)을 얻었

다.

- [0213] [실시예 4] CNT분산액(W4)
- [0214] 스테인리스 용기에 이온교환수 92.27부, 분산제(4)(폴리아크릴산(동아합성사제, 주리마 AC-10LP)) 3.2부, 탄산나트륨(Na_2CO_3) 0.48부, 소포제(A)(산노프코주식회사제 SN디포머 1312) 0.05부를 첨가하고, 디스퍼로 균일해질 때까지 교반하였다. 그 후, 디스퍼로 교반하면서, 처리CNT(2) 4부를 첨가하고 추가로 디스퍼로 균일해질 때까지 교반하였다. 나아가 그 후, 고압 호모지나이저(스기노머신사제, 스타버스트10)에 의해 분산처리를 행하였다. 분산처리는 싱글노즐챔버를 사용하고, 노즐직경 0.17mm, 압력 100MPa로, 4패스처리를 행하여, CNT분산액(W4)을 얻었다.
- [0215] [실시예 2] CNT분산액(W2)
- [0216] 유리병에, 처리CNT(1)를 2부, 분산제(7) 0.5부, 소포제(A)(산노프코주식회사제 SN디포머 1312) 0.05부, 이온교환수를 97.45부 및 지르코니아비드(비드직경 0.3mm Φ) 140부를 투입하고, 레드테빌사제 페인트 컨디셔너를 이용하여 4시간 분산처리를 행한 후, 지르코니아비드를 분리하여, CNT분산액(W2)을 얻었다.
- [0217] [실시예 5, 8, 16] CNT분산액(W5), (W8), (W19)
- [0218] 표 2에 기재한, 처리CNT 종류, CNT 첨가량, 이온교환수 첨가량, 분산제중, 분산제 첨가량, 소포제 첨가량, 분산시간으로 변경한 것 이외는 실시예 2와 동일한 방법에 의해, CNT분산액(W5), (W8), (W19)을 얻었다.
- [0219] [실시예 11] CNT분산액(W14)
- [0220] 스테인리스 용기에 이온교환수 96.44부, 분산제(4)(폴리아크릴산(동아합성사제, 주리마 AC-10LP)) 2.1부, 탄산나트륨 0.21부, 소포제(A)(산노프코주식회사제 SN디포머 1312) 0.05부를 첨가하고, 디스퍼로 균일해질 때까지 교반하였다. 그 후, 디스퍼로 교반하면서, 처리CNT(1) 1.2부를 첨가하고 추가로 디스퍼로 균일해질 때까지 교반하였다. 나아가 그 후, 고압 호모지나이저(스기노머신사제, 스타버스트10)에 의해 분산처리를 행하였다. 분산처리는 싱글노즐챔버를 사용하고, 노즐직경 0.17mm, 압력 100MPa로, 5패스처리를 행하여, 얻어진 분산액을, 원심분리장치로 침전물을 제거하고, 추가로, 유리병에 상기 교반액 80부, 지르코니아비드(비드직경 1mm Φ) 120부를 투입하고, 레드테빌사제 페인트 컨디셔너를 이용하여 5시간 분산처리를 행한 후, 지르코니아비드를 분리함으로써, CNT분산액(W14)을 얻었다.
- [0221] [실시예 12] CNT분산액(W15)
- [0222] 표 2에 기재한, 처리CNT 종류, CNT 첨가량, 이온교환수 첨가량, 분산제중, 분산제 첨가량, 염기성 화합물중, 염기성 화합부 첨가량, 소포제 첨가량, 분산시간으로 변경한 것 이외는 실시예 11과 동일한 방법에 의해, CNT분산액(W15)을 얻었다.
- [0223] [실시예 13] CNT분산액(W16)
- [0224] 표 2에 기재한, 처리CNT 종류, CNT 첨가량, 이온교환수 첨가량, 분산제중, 분산제 첨가량, 소포제 첨가량, 분산시간으로 변경하고, 염기성 화합물을 사용하지 않은 것 이외는 실시예 11과 동일한 방법에 의해, CNT분산액(W16)을 얻었다.
- [0225] [실시예 14] CNT분산액(W17)
- [0226] 스테인리스 용기에 이온교환수 97.95부, 분산제(2)(카르복시메틸셀룰로오스나트륨염(일본제지사제, APP-084)) 0.5부, 소포제(A)(산노프코주식회사제 SN디포머 1312) 0.05부를 첨가하고, 디스퍼로 균일해질 때까지 교반하였다. 그 후, 디스퍼로 교반하면서, CNT(1)를 1.2부, 및, CNT(8)(하마마츠카보닉스사제, NFT005)를 0.3부 첨가하고, 추가로 디스퍼로 균일해질 때까지 교반하였다. 추가로 그 후, 고압 호모지나이저(스기노머신사제, 스타버스트10)에 의해 분산처리를 행하였다. 분산처리는 싱글노즐챔버를 사용하고, 노즐직경 0.17mm, 압력 100MPa로, 20패스처리를 행하여, 얻어진 분산액을, 원심분리장치로 침전물을 제거하고, 추가로, 유리병에 상기 교반액 80부, 지르코니아비드(비드직경 1mm Φ) 120부를 투입하고, 레드테빌사제 페인트 컨디셔너를 이용하여 10시간 분산처리를 행한 후, 지르코니아비드를 분리함으로써, CNT분산액(W17)을 얻었다.
- [0227] [실시예 15] CNT분산액(W18)
- [0228] 스테인리스 용기에 이온교환수 97.95부, 분산제(2)(카르복시메틸셀룰로오스나트륨염(일본제지사제, APP-084)) 0.5부, 소포제(A)(산노프코주식회사제 SN디포머 1312) 0.05부를 첨가하고, 디스퍼로 균일해질 때까지 교반하였

다. 그 후, 디스퍼로 교반하면서, CNT(1)를 1.35부, 및, CNT(8)(하마마츠카보닉스사제 NFT005)를 0.15부 첨가하고, 추가로 디스퍼로 균일해질 때까지 교반하였다. 나아가 그 후, 고압 호모지나이저(스기노머신사제, 스타버스트10)에 의해 분산처리를 행하였다. 분산처리는 싱글노즐챔버를 사용하고, 노즐직경 0.17mm, 압력 100MPa로, 10패스처리를 행하여, 얻어진 분산액을, 원심분리장치로 침전물을 제거하여 CNT분산액(W18)을 얻었다.

[비교예 1]

표 2에 나타내는 조성에 따라, 유리병에, 처리CNT, 이온교환수, 분산제, 소포제 및 지르코니아비드(비드직경 0.3mm Φ) 140부를 투입하고, 레드데빌사제 페인트 컨디셔너를 이용하여 20시간 분산처리를 행한 후, 지르코니아비드를 분리하여, CNT분산액(W11)을 얻었다.

[비교예 2]

표 2에 나타내는 조성에 따라, 유리병에, 처리CNT, 이온교환수, 분산제, 소포제 및 지르코니아비드(비드직경 0.3mm Φ) 140부를 투입하고, 레드데빌사제 페인트 컨디셔너를 이용하여 0.5시간 분산처리를 행한 후, 지르코니아비드를 분리하여, CNT분산액(W13)을 얻었다.

표 2에, 배합조성의 일람을 나타낸다. 한편 표 중의 처리CNT, 분산제, 소포제의 배합량은, 모두 고품분 환산한 값이다.

<CNT분산액의 평가>

얻어진 CNT분산액을 이용하여 이하의 평가를 행하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

(점도)

CNT분산액을 25℃의 항온조에 1시간 이상 정치한 후, CNT분산액을 충분히 교반하고 나서, B형 점도계 로터를 이용하여, 회전속도 60rpm으로 즉시 측정을 행하였다. 측정에 사용한 로터는, 점도값이 100mPa·s 미만인 경우는 No.1을, 100 이상 500mPa·s 미만인 경우는 No.2를, 500 이상 2000mPa·s 미만인 경우는 No.3을, 2000 이상 10000mPa·s 미만인 경우는 No.4를 각각 이용하였다.

[판정기준]

◎: 2000mPa·s 미만(우량)

○: 2000mPa·s 이상 5,000mPa·s 미만(양)

△: 5,000mPa·s 이상 10,000mPa·s 미만(가)

×: 10,000mPa·s 이상, 침강 또는 분리(불량)

(저장안정성)

CNT분산액을 50℃에서 7일간 정치하여 보존하기 전후의, 액성상의 변화(주격으로 교반했을 때의 교반 용이함)를 확인하고, 이하의 기준으로 평가하였다.

[판정기준]

○: 점도는 상승하고 있지 않음. 문제없음(양호)

△: 점도는 상승하고 있으나 겔화는 되어 있지 않음(가)

×: 겔화되어 있음(매우 불량)

(체적저항률)

CNT분산액을, 어플리케이터를 이용하여, PET기재 상에 도공한 후, 오븐 중에서 120℃ 30분간 건조시켜 CNT도막(막두께 3 μ m)을 얻었다. 그 후, (닛토세이코애닐리테크사제: 로레스타-GP, MCP-T610을 이용하여 건조 후의 도막의 표면저항률($\Omega/\square$)을 측정하였다. 측정 후, PET기재 상에 형성한 CNT도막의 두께를 곱하여, 도막의 체적저항률($\Omega \cdot \text{cm}$)로 하였다. 도막의 두께는, 막두께계를 이용하여, 막 중의 5점을 측정한 평균값으로부터, PET기재의 막두께를 뺄셈하여, 도막의 체적저항률($\Omega \cdot \text{cm}$)을 산출하였다. 이하에 판정기준을 나타낸다.

[판정기준]

- [0252] ◎: CNT도막의 체적저항률($\Omega \cdot \text{cm}$)이 7×10^{-3} 미만(우량)
- [0253] ○: CNT도막의 체적저항률($\Omega \cdot \text{cm}$)이 7×10^{-3} 이상 1×10^{-2} 미만(양)
- [0254] △: CNT도막의 체적저항률($\Omega \cdot \text{cm}$)이 1×10^{-2} 이상 2×10^{-2} 미만(가)
- [0255] ×: CNT도막의 체적저항률($\Omega \cdot \text{cm}$)이 2×10^{-2} 이상(불량)
- [0256] (음극용 전극막의 체적저항률)
- [0257] 우선, 얻어진 CNT분산액과, 이온교환수와, CMC(다이셀과인켄주식회사제, #1190) 2% 수용액 12.5부를 배합하고, 자전공전믹서를 이용하여, 2000rpm으로 30초간 교반하여, CNT수지 조성물을 얻었다. 이때, 합제 슬러리 100부 중의 CNT량이 0.27부가 되도록 CNT분산액의 배합량을 조절하였다.
- [0258] 그 후, 일산화규소(주식회사오사카타타늄테크놀로지사제, SILICON MONOOXIDE, SiO_2 1.3C 5 μm)를 2.4부 첨가하고, 자전공전믹서를 이용하여, 2000rpm으로 30초간 교반하였다. 나아가, 인조흑연(일본흑연공업주식회사제, CGB-20)을 21.9부 첨가하고, 자전공전믹서를 이용하여 2000rpm으로 30초간 교반하였다. 나아가 그 후, 스티렌부타디엔에멀션(JSR주식회사제, TRD2001) 0.78부를 첨가하고, 자전공전믹서를 이용하여 2000rpm으로 30초간 교반하여, 음극용 합제 슬러리를 얻었다.
- [0259] 얻어진 음극용 합제 슬러리를 이용하여, 전극의 목부량(전극의 단위당 중량)을 $8\text{mg}/\text{cm}^2$ 가 되도록 PET기재 상에 도공한 후, 전기오븐 중에서 120°C 30분간 건조시켜 음극을 얻었다. 그 후, (닛토세이코애닐리테크사제: 로레스타-GP, MCP-T610을 이용하여 건조 후의 도막의 표면저항률($\Omega/\square$)을 측정하였다. 한편, 막두께계를 이용하여, 전극막 중의 5점을 측정한 평균값으로부터, PET기재의 막두께를 뺄셈하여 음극합제층의 두께를 산출하였다.
- [0260] 이와 같이 하여 얻어진 도막의 표면저항률에, 음극합제층의 두께를 곱하여, 음극합제층의 체적저항률($\Omega \cdot \text{cm}$)을 산출하고, 이하의 판정기준으로 평가하였다.
- [0261] [판정기준]
- [0262] ◎: 음극합제층의 체적저항률($\Omega \cdot \text{cm}$)이 0.12 미만(우량)
- [0263] ○: 음극합제층의 체적저항률($\Omega \cdot \text{cm}$)이 0.12 이상 0.15 미만(양)
- [0264] △: 음극합제층의 체적저항률($\Omega \cdot \text{cm}$)이 0.15 이상 0.25 미만(가)
- [0265] ×: 음극합제층의 체적저항률($\Omega \cdot \text{cm}$)이 0.25 이상(불량)
- [0266] (음극용 전극막의 박리강도)
- [0267] 얻어진 음극용 합제 슬러리를, 어플리케이터를 이용하여, 전극의 목부량이 $8\text{mg}/\text{cm}^2$ 가 되도록 구리박 상에 도공한 후, 오븐 중에서 120°C 30분간, 도막을 건조시켰다. 그 후, 도공방향을 장축으로 하여 $90\text{mm} \times 20\text{mm}$ 의 장방향으로 2개 컷트하였다. 박리강도의 측정에는 인장시험기를 이용하여, 180도 박리시험법에 의해 평가하였다. 구체적으로는, $100\text{mm} \times 30\text{mm}$ 사이즈의 양면테이프를 스테인리스판 상에 첨부하고, 제작한 전지전극합제층을 양면테이프의 다른 일방의 면에 밀착시키고, 일정속도(50mm/분)로 하방으로부터 상방으로 잡아당기면서 벗기고, 이때의 응력의 평균값을 박리강도로 하였다. 이하에 판정기준을 나타낸다.
- [0268] [판정기준]
- [0269] ◎: 음극합제층의 박리강도(N/cm)가 0.5 이상(우량)
- [0270] ○: 음극합제층의 박리강도(N/cm)가 0.4 이상 0.5 미만(양)
- [0271] △: 음극합제층의 박리강도(N/cm)가 0.3 이상 0.4 미만(가)
- [0272] ×: 음극합제층의 박리강도(N/cm)가 0.3 미만(불량)
- [0273] (사이클특성)
- [0274] 우선, 이하와 같이 하여 표준양극(SC)을 제작하였다.

- [0275] 용량 150cm³의 플라스틱 용기에 양극활물질(BASF토다배터리머테리얼즈 합동회사제, HED(등록상표) NCM-111 1100) 93질량부, 아세틸렌블랙(덴카주식회사제, 덴카블랙(등록상표) HS100) 4질량부, PVDF(주식회사쿠레하·배터리·머테리얼즈·제팬사제, 쿠레하 KF폴리머 W#1300) 3질량부를 첨가한 후, 주걱을 이용하여 분말이 균일해질 때까지 혼합하였다. 그 후, NMP를 20.5질량부 첨가하고, 자전·공전믹서를 이용하여, 2000rpm으로 30초간 교반하였다. 그 후, 플라스틱 용기 내의 혼합물을, 주걱을 이용하여 균일해질 때까지 혼합하고, 상기 자전·공전믹서를 이용하여, 2000rpm으로 30초간 교반하였다. 나아가 그 후, NMP를 14.6질량부 첨가하고, 상기 자전·공전믹서를 이용하여, 2000rpm으로 30초간 교반하였다. 마지막으로, 고속교반기를 이용하여, 3000rpm으로 10분간 교반하여, 표준양극용 합제 슬러리를 얻었다. 그 후, 표준양극용 합제 슬러리를 집전체가 되는 두께 20 μm의 알루미늄박 상에 어플리케이션을 이용하여 도공한 후, 전기오븐 중에서 120℃에서 30분간 건조하여 전극의 단위 면적당 목부량이 20mg/cm²가 되도록 조정하였다. 나아가 롤프레스에 의한 압연처리를 행하여, 합제층의 밀도가 3.1g/cm³가 되는 표준양극(SC)을 제작하였다.
- [0276] 별도, 얻어진 음극용 합제 슬러리를 집전체가 되는 두께 20 μm의 구리박 상에 어플리케이션을 이용하여 도공한 후, 오븐으로 80℃ 30분간 건조시켜 전극의 목부량이 10mg/cm²가 되도록 제작하고, 나아가 롤프레스에 의한 압연처리를 행하여, 음극합제층의 밀도가 1.6g/cm³가 되는 음극을 제작하였다.
- [0277] 얻어진 음극과, 상기 서술에서 얻어진 표준양극을 각각 50mm×45mm, 45mm×40mm로 타발하고, 그 사이에 삽입되는 세퍼레이터(다공질 폴리프로펜필름)를 알루미늄제 라미네이트 봉지에 삽입하고, 전기오븐 중, 70℃에서 1시간 건조시켰다. 계속해서, 아르곤가스로 채워진 글로브박스 내에서, 전해액을 2mL 주입하고, 알루미늄제 라미네이트 봉지의 입구를 봉하여 비수전해질 이차전지를 제작하였다.
- [0278] 상기 전해액은, 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트와 디에틸카보네이트를 1:1:1(체적비)의 비율로 혼합한 혼합용매에, 추가로 첨가제로서, VC(비닐렌카보네이트)를 전해액 100부에 대하여 1부 첨가한 후, LiPF₆을 1M의 농도로 용해시킨 비수전해액이다.
- [0279] 얻어진 비수전해질 이차전지를 40℃의 항온실 내에 설치하고, 충방전장치(호쿠토텐코주식회사제, SM-8)를 이용하여 충방전측정을 행하였다. 충전전류 25mA(0.5C)에서 충전종지전압 4.3V로 정전류정전압충전(컷오프전류 2.5mA(0.05C))을 행한 후, 방전전류 25mA(0.5C)에서, 방전종지전압 3V로 정전류방전을 행하였다. 이 조작을 200회 반복하였다. 사이클특성은, 25℃에 있어서의 3회째의 0.5C방전용량과 200회째의 0.5C방전용량의 비로서, 이하의 식2로 표시할 수 있다.
- [0280] 이하에 판정기준을 나타낸다.
- [0281] (식2)
- [0282] 사이클특성=200회째의 0.5C방전용량/3회째의 0.5C방전용량×100(%)
- [0283] [판정기준]
- [0284] ◎◎: 사이클특성이 85% 이상(가장 우량)
- [0285] ◎: 사이클특성이 80% 이상 85% 미만(매우 우량)
- [0286] ○: 사이클특성이 70% 이상 80% 미만(우량)
- [0287] ○△: 사이클특성이 60% 이상 70% 미만(양)
- [0288] △: 사이클특성이 50% 이상 60% 미만(가)
- [0289] ×: 사이클특성이 50% 미만(불량)
- [0290] (사이클 전후의 막두께의 변화율)
- [0291] 사이클특성을 평가하기 전의 셀과, 평가한 후의 셀을 해체하고, SEM의 단면관찰로부터 합제층의 두께의 변화율을 산출하고, 이하의 기준으로 평가하였다.
- [0292] S: 음극합제층의 두께의 변화율(%)이 8% 미만
- [0293] A: 음극합제층의 두께의 변화율(%)이 8% 이상 10% 미만

[0294] B: 음극합재층의 두께의 변화율(%)이 10% 이상 12% 미만

[0295] C: 음극합재층의 두께의 변화율(%)이 12% 이상

[0296] [丑 2]

[illegible]

[0297]

[0298] 표 2 중의 약칭을 이하에 나타낸다.

[0299] 분산제(1): 폴리비닐피롤리돈(일본촉매사제, K-30)

[0300] 분산제(2): 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염(일본제지사제, APP-084)

[0301] 분산제(3): 카르복시메틸셀룰로오스암모늄염(신에쓰공업사제, 메톨로즈(등록상표) SM-4)

[0302] 분산제(4): 폴리아크릴산(동아합성사제, 주리마 AC-10LP)

[0303] 분산제(5): 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염(일본제지사제, 선로즈(등록상표) F01MC)

- [0304] 소포제(A): 산노프코주식회사제 SN디포머 1312
- [0305] 표 2에 따르면, 평균직경이 3nm~30nm인 카본나노튜브로 이루어지고, 또한, 소정의 외경 및 섬유길이를 갖는 번들형상 카본나노튜브를 포함하는 본 개시의 카본나노튜브 분산액을 이용한 전극은, 사이클특성이 우수하였다. 본 개시의 카본나노튜브 분산액은, 소정의 번들형상 카본나노튜브를 소정량 포함함으로써, 도막형상이 유지되고 열화가 억제됨으로써 양호한 사이클특성을 발현하였다고 추측된다.
- [0306] 한편, 비교예 1, 2에서는 분산액 중의 카본나노튜브의 분산성이나 도전성은 양호하나, 카본나노튜브 분산액 중에서의 번들이 유지되어 있지 않고, 도막형상의 유지가 어려운 점에서 사이클특성이 불량해진다고 생각된다. 또한, 붕소원을 이용하여 습식 처리를 행한 카본나노튜브를 이용한 카본나노튜브 분산액은, 보다 사이클특성이 우수하였다. 이는, 붕소원을 이용함으로써 번들형상 카본나노튜브의 번들로서의 강도가 높아지는 것, 분산성이 향상되어 번들형상이 유지되기 쉬운 것이 요인이라고 추찰된다.
- [0307] 본 개시는, 이하의 실시형태를 포함한다.
- [0308] (항1)평균직경이 3nm~30nm인 카본나노튜브를 이용한 번들형상 카본나노튜브와 용매를 포함하는 카본나노튜브 분산액으로서,
- [0309] 카본나노튜브 분산액 중에 포함되는 외경 10nm 이상의 카본나노튜브의 개수를 기준으로 한 경우에, 외경이 50nm~5 μ m이며 섬유길이가 1 μ m~100 μ m인 형상을 갖는 번들형상 카본나노튜브(X)의 개수의 비율이 0.2% 이상인 카본나노튜브 분산액.
- [0310] (항2)상기 외경이 50nm~5 μ m이며 섬유길이가 1 μ m~100 μ m인 형상을 갖는 번들형상 카본나노튜브(X)의 평균에스펙트비가 5~100인, 항1에 기재된 카본나노튜브 분산액.
- [0311] (항3)상기 외경이 50nm~5 μ m이며 섬유길이가 1 μ m~100 μ m인 형상을 갖는 번들형상 카본나노튜브(X)의 개수의 비율이 0.2%~20%인, 항1 또는 2에 기재된 카본나노튜브 분산액.
- [0312] (항4)상기 카본나노튜브 분산액 중에 포함되는 외경 10nm 이상, 또한, 섬유길이가 0.2 μ m 이상인 카본나노튜브의 개수를 기준으로 한 경우에, 외경이 10nm 이상, 50nm 미만이며 섬유길이가 1 μ m~5 μ m인 형상을 갖는 번들형상 카본나노튜브(Y)의 개수의 비율이 10%~60%인 항1~3 중 어느 하나에 기재된 카본나노튜브 분산액.
- [0313] (항5)상기 외경이 10nm 이상, 50nm 미만이며 섬유길이가 1 μ m~5 μ m인 형상을 갖는 번들형상 카본나노튜브(Y)의 개수의 비율이 20%~35%인 항4에 기재된 카본나노튜브 분산액.
- [0314] (항6)상기 카본나노튜브 분산액 중에 포함되는 외경 10nm 이상, 또한, 섬유길이가 0.2 μ m 이상인 카본나노튜브의 개수를 기준으로 한 경우에, 외경이 10nm 이상, 50nm 미만이며 섬유길이가 0.2 μ m 이상, 1 μ m 미만인 형상을 갖는 번들형상 카본나노튜브(Z)의 개수의 비율이 50%~80%인 항1~5 중 어느 하나에 기재된 카본나노튜브 분산액.
- [0315] (항7)상기 번들형상 카본나노튜브(Z)의 개수의 비율에 대한, 상기 번들형상 카본나노튜브(Y)의 개수의 비율의 비((Y)의 개수의 비율/(Z)의 개수의 비율)가, 0.3~0.6인 항6에 기재된 카본나노튜브 분산액.
- [0316] (항8)추가로 분산제를 포함하는 항1~7 중 어느 하나에 기재된 카본나노튜브 분산액.
- [0317] (항9)항1~8 중 어느 하나에 기재된 카본나노튜브 분산액의 도공막인 도전막.
- [0318] (항10)항1~8 중 어느 하나에 기재된 카본나노튜브 분산액과 바인더를 포함하는 카본나노튜브 수지 조성물.
- [0319] (항11)항10에 기재된 카본나노튜브 수지 조성물과 활물질을 포함하는 합제 슬러리.
- [0320] (항12)항11에 기재된 합제 슬러리의 도공막인 전극막.
- [0321] (항13)양극과, 음극과, 전해질을 구비하여 이루어지는 비수전해질 이차전지로서, 양극 또는 음극 중 적어도 일방이, 항12에 기재된 전극막을 포함하는 비수전해질 이차전지.
- [0322] 본원의 개시는, 2022년 9월 26일에 일본국에 있어서 출원된 일본특허출원 2022-153032호에 기재된 주제와 관련하고 있으며, 그 모든 개시내용은 인용에 의해 여기에 원용된다.

도면

도면1

