

(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
2025年1月9日(09.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/009595 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 32/174 (2017.01) *H01M 4/139* (2010.01)
H01B 1/24 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/024260
- (22) 国際出願日: 2024年7月4日(04.07.2024)
- (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 2023-111661 2023年7月6日(06.07.2023) JP
- (71) 出願人: 三菱鉛筆株式会社
(**MITSUBISHI PENCIL COMPANY, LIMITED**)
[JP/JP]; 〒1408537 東京都品川区東大井五丁目2番37号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中田 有亮 (**NAKATA Yusuke**);
〒1408537 東京都品川区東大井五丁目2番37号 三菱鉛筆株式会社内 Tokyo (JP).
門端 孝太(**KADOHASHI Kouta**); 〒1408537 東京都品川区東大井五丁目2番37号 三菱鉛筆株式会社内 Tokyo (JP).
田後 慶一郎(**TAGO Keiichiro**); 〒1408537 東京都品川区東大井五丁目2番37号 三菱鉛筆株式会社内 Tokyo (JP).
瀧本 恵莉子(**TAKIMOTO Eriko**); 〒1408537 東京都品川区東大井五丁目2番37号 三菱鉛筆株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 藤本 英介, 外 (**FUJIMOTO Eisuke et al.**); 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町一丁目1番1号 K A 1 1 1 ビル 5階 藤本特許法律事務所内 Tokyo (JP).
- (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, JP, 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).

(54) **Title:** CARBON NANOTUBE SLURRY AND SLURRY FOR ELECTRODE

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブスラリー及び電極用スラリー

(57) **Abstract:** Provided is a carbon nanotube dispersion liquid suitable for manufacturing an electrode for a high-performance lithium-ion secondary battery or the like. More specifically, provided is a carbon nanotube slurry containing at least carbon nanotubes, a dispersant, and a non-aqueous solvent. The carbon nanotubes have a BET specific surface area of $70 \text{ m}^2/\text{g}$ to $180 \text{ m}^2/\text{g}$, and the peak intensity ratio G/D of the slurry, in Raman spectroscopy is $1.0 - 2.5$. (In the Raman spectrum, the peak intensity ratio G/D represents a ratio where G is the maximum intensity of a G-band scattered light peak in the range of 1570 cm^{-1} to 1620 cm^{-1} , and D is the maximum intensity of a D-band scattered light peak in the range of 1320 cm^{-1} to 1370 cm^{-1}).

(57) 要約: 高性能のリチウムイオン二次電池などの電極の作製に好適なカーボンナノチューブ分散液を提供する。少なくとも、カーボンナノチューブ、分散剤、及び非水系溶媒を含有し、前記カーボンナノチューブが $70 \text{ m}^2/\text{g} \sim 180 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有し、且つ、ラマン分光法におけるピーク強度比G/Dが $1.0 \sim 2.5$ であるカーボンナノチューブスラリー。(但し、前記ピーク強度比G/Dは、ラマンスペクトルにおいて、 $1570 \text{ cm}^{-1} \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にあるGバンド散乱光ピークの最大強度をG、 $1320 \text{ cm}^{-1} \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にあるDバンド散乱光ピークの最大強度Dとすると、その比を表す)

[続葉有]

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：カーボンナノチューブスラリー及び電極用スラリー
技術分野

[0001] 本発明は、非水系のカーボンナノチューブの分散スラリー及び電極用スラリーに関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器、環境面に配慮したモビリティなどの普及に伴い、リチウムイオン電池市場が注目されている。リチウムイオン電池は、電極の抵抗を低減させるために、導電助剤が用いられているが、従来のカーボン材料に比較して少量で抵抗の低減が可能な「カーボンナノチューブ（以下、CNTと略すことがある）」が着目され、その分散液の開発が進められている。

[0003] 特許文献1には、電極活物質、導電助剤、バインダーおよび極性溶媒を含有してなるリチウムイオン電池の電極形成用スラリーであって、前記導電助剤を分散した際の平均粒径が500nm以下であることを特徴とするリチウムイオン電池の電極形成用スラリーが開示されている。

[0004] 特許文献2には、カーボンナノチューブ（A）と、溶媒（B）と、分散剤（C）とを含むカーボンナノチューブ分散液であって、カーボンナノチューブ（A）が粉末X線回折分析において、回折角 $2\theta = 25^\circ \pm 2^\circ$ にピークが存在し、そのピークの半価幅が $2^\circ \sim 6^\circ$ であり、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0.5～5.0であって、分散剤（C）がビニルアルコール骨格含有樹脂であることを特徴するカーボンナノチューブ分散液が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-309958号公報（特許請求の範囲、実施例等）

特許文献2：特開2020-11873号公報（特許請求の範囲、実施例等）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] カーボンナノチューブスラリーをリチウムイオン二次電池等の電極の形成に用いる際、アルミ箔等の集電体に塗工し、乾燥させることが一般に行われる。その際、スラリーに含有される溶媒の量を少なくすることが望まれるが、溶媒の量を減らすと、通常、カーボンナノチューブスラリーの粘度が高くなるため、均一に塗工することが困難になる。

また、カーボンナノチューブを分散する際には、粉体のカーボンナノチューブを溶媒中に混ぜ込み、均一にする予備混合（以下、「プレミキシング」という）を行い、その後、プレミキシングしたものを分散機で分散を行うことが一般的な操作である。その場合、使用するカーボンナノチューブによって、カーボンナノチューブスラリーが非常に高い粘度となってしまう為、プレミキシングが困難となることがあり、更には、分散機への送液が困難となり、分散初期において分散機に負荷がかかりすぎる為、分散機の運転が困難となる場合がある。

[0007] 本発明は、上記のカーボンナノチューブスラリーの欠点を解消しようとするものであり、低粘度で調製することが容易なスラリーを提供することを課題とする。また、高効率のリチウムイオン二次電池などの電極の製造に好適なカーボンナノチューブスラリーを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記従来の課題について鋭意検討した結果、特定の性状を有するカーボンナノチューブスラリーが課題の解決に好適であることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は、少なくとも、カーボンナノチューブ、分散剤、及び非水系溶媒を含有し、前記カーボンナノチューブが $70 \text{ m}^2/\text{g} \sim 180 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有し、且つ、ラマン分光法におけるピーク強度比G/Dが1.0～2.5であるカーボンナノチューブスラリーである。

(但し、前記ピーク強度比 G/D は、ラマンスペクトルにおいて、 $1570\text{ cm}^{-1} \sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲にある G バンド散乱光ピークの最大強度を G 、 $1320\text{ cm}^{-1} \sim 1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲にある D バンド散乱光ピークの最大強度 D とするとき、その比を表す。)

[0010] また、本発明は、好ましくは、さらに、前記カーボンナノチューブの含有量がカーボンナノチューブスラリーの全量に対し $0.1\text{ 質量}\% \sim 3.0\text{ 質量}\%$ であるカーボンナノチューブスラリーである。

発明の効果

[0011] 本発明のカーボンナノチューブスラリーは、カーボンナノチューブ材料を均一に分散し、かつ、比較的低粘度のスラリーである。そのため、プレミキシングが容易であり、分散機への送液及び分散機における分散操作を、負荷をかけることなく行うことができる。よって、本発明のカーボンナノチューブスラリーは、調製することが容易である。

[0012] さらに、本発明のカーボンナノチューブスラリーを含む電極用スラリーから作製される電極は、非常に良好な導電性を有する。よって、本発明のカーボンナノチューブスラリーは、リチウム二次電池用電極を作製するための電極用スラリーの製造に好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0013] 〈カーボンナノチューブ〉

本発明で使用されるカーボンナノチューブは、炭素のみで構成されている直径がナノメートルサイズの円筒状の物質である。単層のカーボンナノチューブの他、直径の異なる二本以上のカーボンナノチューブが層状に重なった多層のカーボンナノチューブが含まれる。

[0014] 本発明で使用されるカーボンナノチューブの BET 比表面積は、 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $180\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であり、好ましくは、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ を超え $170\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であり、より好ましくは、 $110\text{ m}^2/\text{g}$ を超え $160\text{ m}^2/\text{g}$ 未満である。カーボンナノチューブの BET 比表面積は、比表面積測定装置を用いて測定することができる。

- [0015] B E T比表面積が前記範囲内にあるカーボンナノチューブを使用すると、プレミキシングの際、溶媒がカーボンナノチューブに抱えこまれる量が少なく、カーボンナノチューブの膨潤が抑制される。その為、カーボンナノチューブに溶媒を加えてプレミキシングすることが容易であり、更に、プレミキシング後のスラリーは、カーボンナノチューブの繊維長の影響を受けにくく粘度が低いため、分散機への送液も良好となり、分散初期において分散機への負荷も小さく、分散機の運転が困難となることがない。
- [0016] 一方、B E T比表面積が前記範囲を越えるカーボンナノチューブは、プレミキシングを行う際に、溶媒がカーボンナノチューブに抱え込まれる為か、カーボンナノチューブスラリーが非常に高い粘度となってしまう為、プレミキシングが困難となることがあり、更には、分散機への送液が困難となり、分散初期において分散機に負荷がかかりすぎて分散機の運転が困難となる場合がある。
- [0017] 本発明に使用するカーボンナノチューブは、B E T比表面積が比較的小さい点の一つの特徴である。本発明に使用するカーボンナノチューブが本発明の効果を発揮する機構は、下記のように推測される。すなわち、カーボンナノチューブは、一般に、粉体の状態ではバンドルと呼ばれるチューブが束になった状態となっている。このバンドルに隙間があり、または、不均一で疎な状態の場合は、B E T比表面積が大きくなる。本発明に使用するB E T比表面積が小さいカーボンナノチューブは、バンドルに隙間が非常に少なく、また、均一で密な状態の為、溶媒が入り込むことによる膨潤が抑えられて、スラリーの粘度上昇が抑制される。
- [0018] 本発明で使用されるカーボンナノチューブは、ラマン分光法におけるピーク強度比 G/D が $1.0 \sim 2.5$ のカーボンナノチューブである。ここで、前記ピーク強度比 G/D は、ラマンスペクトルにおいて、 $1570\text{ cm}^{-1} \sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲内にあるGバンド散乱光ピークの最大強度をG、 $1320\text{ cm}^{-1} \sim 1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲内にあるDバンド散乱光ピークの最大強度をDとするとき、その比を表す。ラマンスペクトルは、ラマン分光装置を

用いてラマン散乱光を検出することにより測定することができる。

[0019] 前記ピーク強度比 G/D は、炭素質材料の結晶性に関係する。炭素質材料の結晶性が高すぎると、グラファイト構造の発達により炭素エッジが減少し、電解質の配位サイトが少なくなつて、低温での特性が低下したり、抵抗が高くなるなどの問題が生じる。また、炭素質材料の結晶性が低すぎると、非晶質が多くなり、電気抵抗が高くなって、電解質と電極材界面の電気二重層の利用効率が低下する。 G/D の値が前記範囲内にあるカーボンナノチューブを使用すると、電極を作製した際、欠陥が少なく、高電圧駆動に対する耐性も高く、長期に亘って導電性が高い電極が得られるという利点がある。

[0020] 本発明で使用されるカーボンナノチューブは、好ましくは、平均値で繊維長が $30\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 、繊維幅が $3\text{nm}\sim 20\text{nm}$ の形状を有する。カーボンナノチューブの繊維長及び繊維幅は、電子顕微鏡を用いて測定することができる。

繊維長及び繊維幅が前記範囲内にあるカーボンナノチューブを使用すると、カーボンナノチューブが細く長い繊維状態であることから、活物質への絡み合いが良好になって、低抵抗の電極が得られるという利点がある。

[0021] 一方、繊維長の長さがより短いカーボンナノチューブを使用すると、電極を作製した際、導電パスが切れやすくなる。繊維長の長さが前記範囲を越えるカーボンナノチューブを使用すると、カーボンナノチューブスラリーのプレミキシングを行う際に、繊維同士が絡みあう為か、カーボンナノチューブスラリーが非常に高い粘度となってしまう為、プレミキシングが困難となることがあり、更には、分散機への送液が困難となり、分散初期において分散機に負荷がかかりすぎて分散機の運転が困難となる場合がある。又は、非常に高い粘度となって同様の不具合が発生する場合がある。

[0022] また、本発明で使用されるカーボンナノチューブは、好ましくは、粉末X線回折法における回折角 $2\theta = 25^\circ \pm 2^\circ$ にピークが存在し、そのピーク半値幅が $1.3^\circ \sim 2.9^\circ$ である。粉末X線回折法は、X線回折装置を用いて実施することができる。

粉末X線回折分析により検出される 2θ ピークの半値幅は、カーボンナノチューブの層構成の指標である。ピークの半値幅が小さいほど多層カーボンナノチューブの層数が多く、逆に、ピークの半値幅が大きいほど、カーボンナノチューブの層数が少ないと考えられる。ピーク半値幅が前記範囲内にあるカーボンナノチューブを使用すると、導電性と分散性の両立が図れるという利点がある。

[0023] 本発明で使用されるカーボンナノチューブは、例えば、粉状の触媒を投入した高温のチャンバー内に原料ガスを導入し、流動状態にて触媒表面に成長させる流動法により製造される。又は、触媒を付けた基板を静置した高温のチャンバー内に原料ガスを導入し、基板上に化学的に成長させる基板法により製造される。本発明に規定する性状を有するカーボンナノチューブであれば、上記の方法又はその他の方法で製造されたカーボンナノチューブが使用できる。

[0024] 本発明で使用されるカーボンナノチューブは、粉碎操作、分級操作及び脱金属操作の処理操作のうち、その一種又は複数種を組み合わせた処理を経たものが好ましい。これらの操作により、カーボンナノチューブの種々の特性を調整することができる。

[0025] 粉碎操作は、カーボンナノチューブを適当な大きさに粉碎する操作である。適用することができる粉碎操作としては、ピンミル、パルペライザー、ハンマーミル、ジェットミル、ボールミル、ヘンシェルミキサー、又はアトライターなどによる乾式粉碎、超音波分散機、ディスパー、ホモミキサー、自転公転ミキサー、プラネタリーミキサー、高圧ホモジナイザー、ペイントコンディショナー、コロイドミル類、ビーズミル、コーンミル、湿式ジェットミル、又は薄膜旋回型高速ミキサーなどによる湿式粉碎が挙げられる。

[0026] 分級操作は、カーボンナノチューブの大きさを調節する操作である。適用することができる分級操作としては、重力、慣性力、もしくは遠心力を利用した装置、又は、フィルターを利用した装置を、乾式法もしくは湿式法において実施することができる。

[0027] カーボンナノチューブは、その製造工程に由来する、Fe、Co、Ni等のVⅢ族、VⅣ族、VⅤ族等の重金属を含有する場合がある。脱金属操作は、カーボンナノチューブに含有される重金属量を除去して、その含有量を調節する操作である。適用することができる脱金属操作としては、酸処理、塩基処理、又は不活性雰囲気における焼成処理、等の一種類又は二種類以上を組み合わせ実施することができる。カーボンナノチューブに含有される重金属量は、カーボンナノチューブを焼成後、酸性水溶液で抽出し、ICP発光分光分析装置を用いて測定することができる。

[0028] 脱金属操作後のカーボンナノチューブに含有される重金属の含有量の合計は、5000ppm未満が好ましく、3000ppm未満がより好ましく、1000ppm未満がさらに好ましい。

カーボンナノチューブに含有される重金属の含有量の合計が5000ppm以上である場合は、作製した二次電池において、電極から重金属が電解液中に溶解して充放電のサイクル特性を低下させ、電池の長寿命化を実現することができないので、好ましくない。

[0029] 〈カーボンナノチューブスラリー〉

本発明のカーボンナノチューブスラリーは、少なくとも、前記の性状を有するカーボンナノチューブ、分散剤、及び非水系溶媒を混合し、均一化することに調製される。

[0030] カーボンナノチューブスラリーにおいて、カーボンナノチューブの含有量は、カーボンナノチューブスラリー全量に対して好ましくは0.1質量%～3.0質量%、より好ましくは0.2質量%～1.5質量%、さらに好ましくは0.5質量%～1.0質量%である。カーボンナノチューブの含有量がこの範囲内であると、スラリーを集電体に均一に塗工することができ、かつ、スラリーから作製される二次電池用電極の性能を確保することができる。

[0031] 本発明のカーボンナノチューブスラリーにおいては、LD粘度(X)とカーボンナノチューブのd90粒度分布(Y)が特定の関係にあることが好ましい。

ここで、LD粘度(X)は、E型粘度計を用い、剪断速度 38.3 s^{-1} 、試料温度 25°C にて測定される濃度0.4質量%のカーボンナノチューブ非水溶媒系スラリー粘度値である。分散したカーボンナノチューブスラリーのカーボンナノチューブ濃度が0.4質量%より高い場合は、スラリーを分散時と同一の溶媒(分散剤等を含有する)で希釈し、カーボンナノチューブ濃度を0.4質量%にして粘度を測定した値である。カーボンナノチューブスラリー中のカーボンナノチューブの濃度が0.4質量%より低い場合は、スラリーから溶媒を揮発させて0.4質量%濃度にして粘度を測定した粘度である。

[0032] また、カーボンナノチューブスラリーにおいて、カーボンナノチューブの粒度分布d90(Y)は、レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置を用いて測定されるカーボンナノチューブの粒子径の90%累積分布パーセンテージに対応する粒子径値(μm)である。

本発明のカーボンナノチューブスラリーにおいては、前記XとYの積の値が好ましくは30万[($\text{mPa}\cdot\text{s}$) $\cdot\mu\text{m}$]以下、より好ましくは15万[($\text{mPa}\cdot\text{s}$) $\cdot\mu\text{m}$]以下であることを一つの特徴とする。

[0033] 本発明者らは、前記の粘度Xと90%粒子径Yの積の値が30万以下であるカーボンナノチューブを使用するとき、当該カーボンナノチューブを含む電極用スラリーを用いて作製される電極の表面抵抗がより小さくなる現象を見出した。これは、表面抵抗の小さな電極を作製する上で有用な知見である。前記した性状を有するカーボンナノチューブを含む電極用スラリーを使用することにより、作製される電極において、カーボンナノチューブ相互の接触及び絡み合いの度合いが最適化され、このことによって、電極における電気伝導性が高くなるものと推定される。

[0034] 本発明のカーボンナノチューブスラリーには、実質的に水を含有しない非水系溶媒が使用される。非水系溶媒に許容される水の含有量は、好ましくは5000mg/L未満、より好ましくは3000mg/L未満であり、更に好ましくは、1000mg/L以下である。水の含有量がこの範囲内である

と、カーボンナノチューブスラリーの流動性が確保される。カーボンナノチューブスラリーに含有される水分量は、カールフィッシャー水分計（電量滴定法）で測定することができる。

本発明のカーボンナノチューブスラリーに配合される非水系溶媒の量は、当該スラリー全量中、88.0～99.9質量%、好ましくは、95.0～99.8質量%である。

[0035] 用いることができる非水系溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチル-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルモノグリシジルエーテル、エチルモノグリシジルエーテル、ブチルモノグリシジルエーテル、フェニルモノグリシジルエーテル、メチルジグリシジルエーテル、エチルジグリシジルエーテル、ブチルジグリシジルエーテル、フェニルジグリシジルエーテル、メチルフェノールモノグリシジルエーテル、エチルフェノールモノグリシジルエーテル、ブチルフェノールモノグリシジルエーテル、ブチルフェニルエーテル、ジオキサン、ジオキソラン、アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、

[0036] エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、1,4-ブタンジオールジアセテート、1,3-ブチレングリコールジアセテート、1,6-ヘキサジオールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、

- [0037] 酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸ブチル、酪酸ヘキシル、乳酸メチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン、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-メチル-2-ピロリドン、4-ビニルピリジン、
- [0038] メチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソペンチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘプタノン、シクロヘキサノン、
- [0039] ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン、スチレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ペンチルベンゼン、ミネラルスピリット、パーフルオロカーボン、ハイドロフルオロエーテル、ハイドロクロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、パーフルオロポリエーテル、各種シリコンオイル、各種ナフテン系溶媒、各種パラフィン系溶媒、各種イソパラフィン系溶媒が挙げられる。以上の非水系溶媒の群から選ばれる一種類の溶媒、または二種以上の溶媒からなる混合溶媒を使用することができる。
- [0040] これらの非水系溶媒の中で、ジオキソラン、酪酸ブチル、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソパラフィン系溶媒が好ましく、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）が特に好ましい。
- [0041] 分散剤は、カーボンナノチューブを溶媒中に良好に分散させて、安定なス

ラリーをもたらす効果を発揮するもので、ポリマーが好ましい。

本発明において、好ましい分散剤としては、ポリビニルピロリドン、ポリビニルブチラール、アクリレートポリマー、スチレンアクリレートコポリマー、ポリフッ化ビニリデン、水素添加NBRが挙げられる。

[0042] 上記の分散剤として、ポリビニルピロリドンとしては、PVP K-12（アシュランド社製）、PVP K-30、85、90（（株）日本触媒製）などが用いられる。ポリビニルブチラールとしては、BL-1、BL-S、BL-5Z、（積水化学（株）製）などが用いられる。

[0043] 本発明のカーボンナノチューブスラリーにおける分散剤の含有量は、カーボンナノチューブ材料100質量部に対して、3～300質量部とすることが好ましく、5～200質量部とすることがより好ましく、8～150質量部とすることが更に好ましく、10～100質量部とすることが特に好ましい。分散剤の配合量がこの範囲内であると、スラリーにおけるカーボンナノチューブの分散性を発揮しつつ、スラリーから作製される二次電池用電極の性能を確保することができる。

[0044] 本発明のカーボンナノチューブスラリーには、上記カーボンナノチューブ、分散剤、及び、非水系溶媒の他、更にカーボンナノチューブ以外の導電性材料を配合することができる。導電性材料を配合することにより、スラリーから作製される二次電池用電極の導電性を高めることができる。

[0045] 配合される導電性材料の含有量は、カーボンナノチューブスラリー全量に対して、0.5～10質量%とすることが好ましく、0.5～7質量%とすることがさらに好ましく、0.5～5質量%とすることが特に好ましい。

[0046] 用いることができる導電性材料には、黒鉛型の炭素質からなる導電性炭素粒子及び導電性炭素繊維が含まれる。

用いることができる導電性炭素粒子としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック粒子が挙げられる。導電性炭素繊維としては、カーボンナノチューブ以外のカーボンナノファイバーが挙げられる。

- [0047] 導電性炭素粒子は、前記カーボンナノチューブ材料との比重差が $\pm 0.2 \text{ g/cm}^3$ 以内の範囲内にあるものが、カーボンナノチューブスラリー又は電極用スラリーとして保管しておいた際に比重差による分離が起こりにくいので、好ましい。さらに導電性材料粒子の1次粒子径は、 $1 \sim 70 \text{ nm}$ 、好ましくは $1 \sim 50 \text{ nm}$ 、さらに好ましくは $1 \sim 40 \text{ nm}$ であることが、導電性、安定性の点からより好ましい。導電性炭素粒子の1次粒子径は、電子顕微鏡の画像を用いて測定した十分なn数の外径の算術平均値をいう。
- [0048] 導電性炭素繊維の繊維幅は、導電性、安定性の点から、 $1 \sim 500 \text{ nm}$ が好ましく、 $1 \sim 400 \text{ nm}$ がより好ましく、 $1 \sim 200 \text{ nm}$ がさらに好ましい。特に好ましくは、 1 nm 以上 90 nm 以下、 3 nm 以上 30 nm 以下、さらには 3 nm 以上 15 nm 以下である。導電性炭素繊維の繊維幅とは、電子顕微鏡の画像を用いて測定した十分なn数の繊維幅の算術平均値をいう。
- [0049] 本発明のカーボンナノチューブスラリーは、少なくとも、上記のカーボンナノチューブ、分散剤、及び非水系溶媒を混合機に投入し、攪拌・混合する分散工程を経て製造することができる。導電性材料等のその他の成分は、前記の分散工程において添加してスラリーを調製しても良いし、前記の分散工程とは別途にスラリーに添加しても良い。
- [0050] カーボンナノチューブスラリーの製造における分散工程は、例えば、超音波分散機や、ディスパー、ホモミキサー、自転公転ミキサー、ヘンシェルミキサー、プラネタリーミキサー等のミキサー類、ペイントコンディショナー、コロイドミル類、ビーズミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、パールミル、コボールミル等のメディア型分散機、（高圧）ホモジナイザー、湿式ジェットミル、湿式キャビテーションミル、薄膜旋回型高速ミキサー、コーンミル等のメディアレス分散機、その他ロールミル等の分散装置を用いて分散処理することによって実施できる。
- 分散作用の安定性や分散効率の点から、好ましい分散装置は、（高圧）ホモジナイザー、湿式キャビテーションミル、及びビーズミルである。
- [0051] 本発明のカーボンナノチューブスラリーは、流動性に優れたスラリーであ

る。具体的には、せん断速度 38.3 s^{-1} における 25°C の粘度値を、好ましくは $5 \sim 500,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、より好ましくは $10 \sim 10,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、さらに好ましくは $20 \sim 1,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、さらに好ましくは $30 \sim 700 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ とすることができる。カーボンナノチューブスラリーの粘度値は、E型回転粘度計（東機産業（株）製、TV-22型）を用いて測定することができる。

[0052] 〈電極用スラリー〉

本発明のカーボンナノチューブスラリーは、活物質を加えることにより、リチウムイオン電池などの二次電池の電極を作製するための電極用スラリーとして好適に利用することができる。

すなわち、本発明のカーボンナノチューブスラリーの利用形態の一つは、前記カーボンナノチューブ、分散剤、非水系溶媒及び活物質を含む電極用スラリーである。

本発明の電極用スラリーは、特に、正極用電極を作製する上で好適である。

すなわち、本発明の一つは、前記の性状を有するカーボンナノチューブスラリー及び少なくとも正極用活物質を含む正極作製用スラリーである。

[0053] 本発明の正極用スラリーは、上記構成のカーボンナノチューブスラリーに少なくとも正極用活物質を配合して調製される。正極用活物質には、リチウムイオン二次電池の正極にリチウムイオンが可逆的に出入りすることを助ける物質を用いることができる。

[0054] 正極用活物質としては、例えば、リチウム－ニッケル複合酸化物、リチウム－コバルト複合酸化物、リチウム－マンガン複合酸化物、リチウム－ニッケル－マンガン複合酸化物、リチウム－ニッケル－コバルト複合酸化物、リチウム－ニッケル－アルミニウム複合酸化物、リチウム－ニッケル－コバルト－アルミニウム複合酸化物、リチウム－ニッケル－マンガン－コバルト複合酸化物、リチウム－ニッケル－マンガン－アルミニウム複合酸化物、リチウム－ニッケル－コバルト－マンガン－アルミニウム複合酸化物等のリチウ

ムと遷移金属との複合酸化物、 TiS_2 、 FeS 、 MoS_2 等の遷移金属硫化物、 MnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 等の遷移金属酸化物、オリビン型リチウムリン酸化物が挙げられる。

[0055] オリビン型リチウムリン酸化物は、 Mn 、 Cr 、 Co 、 Cu 、 Ni 、 V 、 Mo 、 Ti 、 Zn 、 Al 、 Ga 、 Mg 、 B 、 Nb 、および Fe よりなる群のうちの少なくとも一種の元素、リチウム、リン、及び酸素を含む化合物である。オリビン型リチウムリン酸化物は、その特性を向上させるために前記の元素を一部他の元素に置換した化合物であってもよい。

[0056] 好ましい正極用活物質は、リチウム－ニッケル複合酸化物であり、更に好ましくは、式： $LiNi_xM1_yM2_zO_2$ ($M1$ および $M2$ は、 Al 、 B 、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属の元素のうち少なくとも一種以上の金属元素； $0.8 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$) で表されるリチウム－ニッケル複合酸化物、または、リン酸リチウムである。

これらの正極用の活物質は、一種のみを単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0057] 本発明の正極用スラリーにおいて、上記正極用活物質の含有量は、正極用スラリー全量に対して $50 \sim 70$ 質量%が好ましく、 $50 \sim 63$ 質量%が更に好ましい。正極用スラリーにおける正極用活物質の含有量がこの範囲内であると、作製される電極の性能を確保しつつ、スラリーの流動性を維持することができる。

また、正極用スラリーにおけるカーボンナノチューブ材料の含有量は、正極用活物質 100 質量部に対して、 $0.05 \sim 5$ 質量部が好ましく、 $0.05 \sim 3$ 質量部がより好ましく、 $0.05 \sim 1$ 質量部が更に好ましい。

[0058] 本発明の正極用スラリーは、上記構成のカーボンナノチューブスラリー及び正極用活物質を含むと共に、必要に応じて、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、ドライポリマー電解質、ゲルポリマー電解質、疑似固体電解質等の固体電解質を含有することができる。

[0059] 〈結着材〉

上記の電極用スラリーには、カーボンナノチューブスラリー及び活物質の他、更に結着材（バインダー）を含むことが好ましい。

用いることができる結着材としては、ポリイミド系樹脂、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、四フッ化エチレン・パーフルオロビニルエーテル系共重合体などのフッ素樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、スチレンブタジエンゴム（SBR）、アクリル系樹脂を挙げることができる。二種類以上の結着材を組み合わせ用いてもよい。

[0060] 使用される結着材の添加量は、二次電池用の各電極用スラリー中の活物質100質量部に対して、0.05～5質量部が好ましく、0.1～4.5質量部がより好ましく、0.5～4.5質量部が更に好ましい。結着材の添加量がこの範囲内であると、電池容量や充放電特性に悪影響を与えず、集電体に対する密着性の高い電極が得られる。

[0061] 電極用スラリーに含有される溶媒の量は、電極用スラリーを集電体に塗工する際に適当な粘性が必要である点から、電極用スラリー全量に対して、好ましくは0.5～80質量%、より好ましくは1～70質量%である。

[0062] 電極用スラリーには、カーボンナノチューブスラリー及び活物質に加えて、上記成分の他、更に、レベリング剤、固体電解質、防腐剤などを適宜配合することができる。

[0063] 電極用スラリーは、カーボンナノチューブスラリーと、二次電池の正極用又は負極用の活物質と、必要により結着材（バインダー）、非水系溶媒及びその他の成分を適宜加えて、混合することにより、調製することができる。混合操作には、例えば、二軸型混練機を用いることができる。

[0064] 本発明の電極用スラリーをリチウムイオン二次電池等の二次電池の導電性部材である集電体上に塗布して乾燥することにより、正極又は負極となる電極が作製される。得られた正極又は負極は、二次電池用の電極として高出力

且つ長期間の繰り返し充放電に耐えうる電池性能を実現する。

[0065] すなわち、本発明の電極用スラリーを使用して、高出力且つ長期間の繰り返し充放電に耐えうるという電池性能を有する二次電池用電極が得られる。

本発明のカーボンナノチューブスラリーは、カーボンナノチューブ等を均一に分散させ、かつ、低粘度のスラリーであるので、集電体上にカーボンナノチューブ等を高濃度で均一に塗工することができる。

[0066] 本発明の電極用スラリーから、以下のようにして電極を作製することができる。

まず、電極用スラリーを集電体上に塗工する。集電体は、リチウムイオン二次電池等の二次電池の電極基板となる導電性部材である。上記電極の基板として使用する集電体の材質や形状は特に限定されず、適用する二次電池に合ったものを適宜選択することができる。集電体の材質としては、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、又はステンレス等の金属や合金が挙げられる。また、集電体の形状としては、一般的には平面状の金属箔が用いられるが、表面を粗面化した箔や、穴あき状の箔、及びメッシュ状の箔も使用できる。

[0067] 電極用スラリーを集電体上に塗工する方法としては、ダイコーティング法、ディップコーティング法、ロールコーティング法、ドクターコーティング法、ナイフコーティング法、スプレーコーティング法、グラビアコーティング法、スクリーン印刷法または静電塗装法を挙げる事ができる。また、塗工後に平版プレスやカレンダーロール等による表面平滑化処理を行っても良い。

[0068] 次に、上記電極用スラリーを塗工した集電体を乾燥する。これにより、集電体上に電極膜が形成された電極が作製される。

塗工後の電極用スラリーを乾燥する方法としては、自然乾燥、送風乾燥機、温風乾燥機、赤外線加熱機、遠赤外線加熱機などが使用できる。

作製される電極の厚さは、集電体の厚さを含めて一般的には $1\ \mu\text{m}$ 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。

[0069] 本発明のカーボンナノチューブスラリーを用いた電極用スラリーから作製

された電極は、電気抵抗値が低く、リチウムイオン二次電池等の電極として好適に使用される。

[0070] 〈リチウムイオン二次電池〉

以下、本発明の電極用スラリーから作製された電極を用いて構成されるリチウムイオン二次電池について説明する。

二次電池は、通常、正極と、負極と、電解質と、非水系の溶媒と、必要に応じて設けられるセパレーターとから構成され、円筒形、角柱形、ガム形、コイン形、ボタン形、ピン形、ペーパー形等、使用する目的に応じた種々の形状とすることができる。リチウムイオン二次電池の正極又は負極には、上記電極用スラリーを塗工して作製される電極を用いることができる。

[0071] 電解質には、イオンが移動可能なLi塩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 、及び、 LiBPh_4 （ただし、Phはフェニル基を表す）が挙げられる。

[0072] 非水系の溶媒としては、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、及びジエチルカーボネート等のカーボネート類； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、及び γ -オクタノイックラクトン等のラクトン類；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、1,2-メトキシエタン、1,2-エトキシエタン、及び1,2-ジブトキシエタン等のエーテル類；メチルフォルメート、メチルアセテート、及びメチルプロピオネート等のエステル類；ジメチルスルホキシド、及びスルホラン等のスルホキシド類；並びに、アセトニトリル等のニトリル類等の非プロトン型極性溶媒が挙げられる。これらの溶媒は、一種単独で使用しても良いが、二種以上を混合して使用しても良い。

[0073] セパレーターとしては、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、及びこれらに親水性処理を施したものが挙げられる。

実施例

[0074] 本発明の実施形態の例を実施例で説明する。なお、下記の実施例及び比較例のカーボンナノチューブスラリーの調製において使用したカーボンナノチューブ（CNT）の性状は、それぞれ以下の手法により測定した。カーボンナノチューブの性状の測定結果は、表1の通りである。

[0075] （カーボンナノチューブの性状）

〔BET比表面積〕

カーボンナノチューブを採取し、電子天秤を用いて精秤し、110℃で30分間、脱気しながら乾燥させた後、全自動比表面積測定装置（（株）マウンテック製、Mac sorb model HM-1208）を用いて、BET一点法にてBET比表面積を測定した。

[0076] 〔ラマンスペクトル〕

カーボンナノチューブを採取し、Nメチルピロリドンに分散後、アプリケーションで試験片上に塗布し、80℃で乾燥させた後、ラマン分光装置（サーモフィッシャーサイエンティフィック社製、DXR2xi）を用いて、100μm四方の区画でマッピングし、ラマンスペクトルを測定した。ラマンスペクトルの1560～1600cm⁻¹の範囲内でのピークトップ位置の吸光度G、及び、1310～1350cm⁻¹の範囲内でのピークトップ位置の吸光度Dを測定し、G/D比を算出した。

[0077] 〔繊維長・繊維幅〕

カーボンナノチューブを採取し、走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテク製、S-3400N；SEM）を用いて観測し、1000倍の倍率の画像を用いて測定した10本のカーボンナノチューブの繊維長の算術平均値を求めた。また、カーボンナノチューブを透過型電子顕微鏡（（株）日立ハイテク製、H-7650；TEM）を用いて観測し、5万倍の倍率の画像を用いて測定した10本のカーボンナノチューブの繊維幅の算術平均値を求めた。

[0078] 〔ピーク半値幅〕

カーボンナノチューブを採取し、粉末X線回折分析装置（（株）リガク製、mini flex 600）を用いて観測し、10個のカーボンナノチューブの2θピーク半値幅の平均値を求めた。

[0079] [表1]

	BET比表面積 (m ² /g)	ラマンスペクトル G/D	繊維長 (μm)	繊維幅 (nm)	ピーク半値幅 (°)
カーボンナノチューブ A	160	1.4	350	8	2.38
カーボンナノチューブ B	154	1.5	250	8	2.53
カーボンナノチューブ C	159	1.5	50	8	2.36
カーボンナノチューブ D	255	0.8	5	10	3.01
カーボンナノチューブ E	64	1.3	130	250	1.09
カーボンナノチューブ F	969	54.3	200	2	3.72
カーボンナノチューブ G	12	0.3	15	150	0.82
カーボンナノチューブ H	320	0.8	2000	9	3.17

[0080] （実施例1）

＜カーボンナノチューブスラリーの調製＞

ガラス瓶（柏洋硝子（株）製、M-140）に、市販のカーボンナノチューブA0.4質量部、分散剤としてポリビニルピロリドン（日本触媒（株）製、K-30）0.1質量部、溶媒としてNメチルピロリドン99.5質量部を仕込み、ディスパーを用いて泡を巻き込まない程度の攪拌速度（300rpm）にて攪拌（プレミキシング）を1時間行い、プレミキシング液を得た。

プレミキシング後のカーボンナノチューブスラリーの流動性を、目視で以下のように評価した。

A：スラリーが良好に流動する

B：スラリーが流動しにくい

C：スラリーが流動しない

[0081] 次に、ジルコニア製のビーズ（ビーズ径Φ0.5mm）を300質量部仕込み、ガラス瓶のキャップを締め、手で強く振ることでプレミキシング液とビーズを馴染ませた。その際、ビーズの動きを確認し、スラリーの流動性を評価した。続いて、上記の状態のスラリー液をペイントシェーカー（セイワ技研（株）製）を用いて2時間の機械分散処理を行った後、取り出した。ビーズの動きを確認し、再度、前記の機械分散処理を行い、ビーズを分離する操作を2回行い、機械分散処理回数が計3回のカーボンナノチューブスラリー（CNT分散液）を得た。

機械分散処理後のカーボンナノチューブスラリーの流動性を、スラリー中のビーズの動き易さを指標として目視で以下のように評価した。

A：ビーズがよく動く

B：ビーズが動きにくい

C：ビーズが非常に動きにくい

D：ビーズが動かない

[0082] [カーボンナノチューブのLD粘度：X]

カーボンナノチューブスラリーを、E型粘度計（東機産業（株）製、TV

ー 22 型) を用い、 $1^{\circ} 34'$ のコーンを剪断速度 38.3 s^{-1} で回転させ、試料温度 25°C にて測定した。カーボンナノチューブスラリーのカーボンナノチューブ濃度が 0.4 質量% より高い場合は、スラリー調製時に使用した分散剤を同一濃度で含有する非水溶媒を用いてスラリーを希釈してカーボンナノチューブ濃度を 0.4 質量% にし、前記のようにして粘度を測定した。

測定された粘度値を $L D$ 粘度 (X) として表示した。

[0083] [カーボンナノチューブの粒度分布 d_{90} : Y]

機械分散処理して得られたカーボンナノチューブスラリーを採取し、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置 $LA-960S$ を用いてカーボンナノチューブの粒度分布を測定した。体積基準での粒度分布における 90% 累積分布パーセンテージに対応する粒子径の値 (μm) を求め、粒度分布 d_{90} (Y) とした。

前記 $L D$ 粘度 (X) と粒度分布 d_{90} (Y) の積 $X \cdot Y [(\text{mPa} \cdot \text{s}) \cdot \mu\text{m}]$ を算出した。

[0084] [カーボンナノチューブスラリーの経時安定性]

機械分散処理して得られたカーボンナノチューブスラリーを採取し、キャップ蓋付きガラス瓶 (柏洋硝子 (株) 製、 $M-140$) に 100 質量部入れたのち、温度 50°C の恒温槽に 3 か月間保存した。目視にて経時保存後のガラス瓶内のスラリーの状態を確認した。以下の基準により、スラリーの経時安定性を評価した。

A : スラリーが均一で、分離が見られない

B : スラリーがやや不均一で、若干のカーボンナノチューブの分離がみられる

C : スラリーが不均一で、カーボンナノチューブの顕著な分離が見られる

[0085] <電極用スラリーの調製>

上記のようにして調製したカーボンナノチューブスラリーに、結着材としてポリフッ化ビニリデン ($PVdF$) (キシダ化学 (株) 製、 $GE51308$ 、 8% NMP 溶液) 及び正極用活物質 (北京当升材料科技股份有限公司製

、 5×10^{-2} D) を、スラリーに含有されるカーボンナノチューブ 0.3 質量部に対して、ポリフッ化ビニリデンが 0.6 質量部になる量及び正極用活物質が 100 質量部になる量の量比でそれぞれ配合し、ミキサー（シンキー（株）製、あわとり練太郎 ARE-310）を用いて、均一になるまで混練し、電極（正極）用スラリーを得た。

[0086] <電極の作製>

調製した電極用スラリーを、アプリケーターを用い、膜厚を $50 \mu\text{m}$ に設定して、ソーダガラス片上に塗工した。次いで、塗工したガラス片を 90°C ホットプレートで 10 分間乾燥して、リチウム電池用の疑似的な電極（正極）を作製した。

〔電極の表面抵抗率〕

得られた電極につき、抵抗率計（（株）三菱化学アナリテック製、ロレスター GP、MCP-T610、四探針プローブ、ASP ピン間 5 mm）を用いて、表面抵抗率 ($\Omega/\square$) を測定した。

[0087] （実施例 2～10、比較例 1～10）

カーボンナノチューブ A を、A のまま又は表 1 に掲載した他のグレードのカーボンナノチューブに変更し、機械分散処理の回数を場合により増減し、又は、分散剤もしくは溶媒を変更した以外は、実施例 1 と同様の方法により、カーボンナノチューブスラリーを調製した。得られたカーボンナノチューブスラリーの流動性等を、実施例 1 と同様の方法により評価した。

[0088] さらに、調製したカーボンナノチューブスラリーをそれぞれ使用して、実施例 1 と同様の方法により、正極用電極を作製した。得られた電極につき、実施例 1 と同様の方法によりそれぞれの電極の表面抵抗率 ($\Omega/\square$) を測定した。

実施例 1～10 及び比較例 1～10 のカーボンナノチューブスラリー組成及び評価結果を表 2 に示す。

[0089]

[表2]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
カーボン ナノチューブ	A	0.4						0.05													
	B		0.4		0.4	0.4			0.4	0.4	0.4							0.4	0.4	0.4	0.4
	C			0.4			1														
	D												2	2							
	E																2				
	F													0.4							
	G											2									
	H														0.4	1					
分散剤	PVP (*1)	0.1	0.1	0.1	0.4	0.4	0.25	0.0125				0.5	0.5	0.6	0.1	0.25	0.5	0.1			
	H-NBR(*2)										0.4										0.4
溶媒	PVB (*3)																		0.4	0.4	
	NMP	99.5	99.5	99.5	99.2	99.2	98.75	99.9	0.4	0.4	99.6	97.5	97.5	97.0	99.5	98.8	97.5	99.5			99.6
スラリーの流動性	エタノール								99.6												
	炭酸ナトリウム																				
スラリーの流動性	分散剤	99.5	99.5	99.5	99.2	99.2	98.75	99.9	0.4	0.4	99.6	97.5	97.5	97.0	99.5	98.8	97.5	99.5			99.6
	分散剤	99.5	99.5	99.5	99.2	99.2	98.75	99.9	0.4	0.4	99.6	97.5	97.5	97.0	99.5	98.8	97.5	99.5			99.6
スラリーのLD粘度X (mPa・s)	分散剤	99.5	99.5	99.5	99.2	99.2	98.75	99.9	0.4	0.4	99.6	97.5	97.5	97.0	99.5	98.8	97.5	99.5			99.6
	分散剤	99.5	99.5	99.5	99.2	99.2	98.75	99.9	0.4	0.4	99.6	97.5	97.5	97.0	99.5	98.8	97.5	99.5			99.6
スラリー-中CNT粒子分散度90:Y(μm)	分散剤	99.5	99.5	99.5	99.2	99.2	98.75	99.9	0.4	0.4	99.6	97.5	97.5	97.0	99.5	98.8	97.5	99.5			99.6
	分散剤	99.5	99.5	99.5	99.2	99.2	98.75	99.9	0.4	0.4	99.6	97.5	97.5	97.0	99.5	98.8	97.5	99.5			99.6
スラリー-中CNT粒子分散度90:Y(μm)	分散剤	99.5	99.5	99.5	99.2	99.2	98.75	99.9	0.4	0.4	99.6	97.5	97.5	97.0	99.5	98.8	97.5	99.5			99.6
	分散剤	99.5	99.5	99.5	99.2	99.2	98.75	99.9	0.4	0.4	99.6	97.5	97.5	97.0	99.5	98.8	97.5	99.5			99.6
CNTスラリーの経時安定性	分散剤	99.5	99.5	99.5	99.2	99.2	98.75	99.9	0.4	0.4	99.6	97.5	97.5	97.0	99.5	98.8	97.5	99.5			99.6
	分散剤	99.5	99.5	99.5	99.2	99.2	98.75	99.9	0.4	0.4	99.6	97.5	97.5	97.0	99.5	98.8	97.5	99.5			99.6
電阻率(Ω/□)	分散剤	99.5	99.5	99.5	99.2	99.2	98.75	99.9	0.4	0.4	99.6	97.5	97.5	97.0	99.5	98.8	97.5	99.5			99.6
	分散剤	99.5	99.5	99.5	99.2	99.2	98.75	99.9	0.4	0.4	99.6	97.5	97.5	97.0	99.5	98.8	97.5	99.5			99.6
(*)ポリビニルピロリドン、日本触媒 (株) 製、K-30	分散剤	99.5	99.5	99.5	99.2	99.2	98.75	99.9	0.4	0.4	99.6	97.5	97.5	97.0	99.5	98.8	97.5	99.5			99.6
	分散剤	99.5	99.5	99.5	99.2	99.2	98.75	99.9	0.4	0.4	99.6	97.5	97.5	97.0	99.5	98.8	97.5	99.5			99.6
(**)水素添加ニトリルタジエンゴム、ARLANXEO社製、THERBAN AT3404	分散剤	99.5	99.5	99.5	99.2	99.2	98.75	99.9	0.4	0.4	99.6	97.5	97.5	97.0	99.5	98.8	97.5	99.5			99.6
	分散剤	99.5	99.5	99.5	99.2	99.2	98.75	99.9	0.4	0.4	99.6	97.5	97.5	97.0	99.5	98.8	97.5	99.5			99.6
(***)ポリビニルピロリドン、積水化学 (株) 製、BL-5Z	分散剤	99.5	99.5	99.5	99.2	99.2	98.75	99.9	0.4	0.4	99.6	97.5	97.5	97.0	99.5	98.8	97.5	99.5			99.6
	分散剤	99.5	99.5	99.5	99.2	99.2	98.75	99.9	0.4	0.4	99.6	97.5	97.5	97.0	99.5	98.8	97.5	99.5			99.6
(***)粘度が低すぎて、測定不可能。	分散剤	99.5	99.5	99.5	99.2	99.2	98.75	99.9	0.4	0.4	99.6	97.5	97.5	97.0	99.5	98.8	97.5	99.5			99.6
	分散剤	99.5	99.5	99.5	99.2	99.2	98.75	99.9	0.4	0.4	99.6	97.5	97.5	97.0	99.5	98.8	97.5	99.5			99.6
(***)粘度が高すぎて、測定不可能。	分散剤	99.5	99.5	99.5	99.2	99.2	98.75	99.9	0.4	0.4	99.6	97.5	97.5	97.0	99.5	98.8	97.5	99.5			99.6
	分散剤	99.5	99.5	99.5	99.2	99.2	98.75	99.9	0.4	0.4	99.6	97.5	97.5	97.0	99.5	98.8	97.5	99.5			99.6

[0090] 本発明の範囲内である実施例 1 ～ 10 のカーボンナノチューブスラリーは、表 2 から明らかなように、比較的低い粘度を示し、容易に調製することができた。

特に、本発明の範囲内である実施例 1 ～ 10 のカーボンナノチューブスラリーは、プレミキシングを行った後及びペイントシェーカーを用いた機械分散処理の後のビーズの動きも良好であり、操作性の良好なカーボンナノチューブスラリーが得られることが確認された。

[0091] 表 2 から明らかなように、本発明の範囲内である実施例 1 ～ 10 のカーボンナノチューブスラリーを用いて調製した電極用スラリーから電極を作製する際、塗工操作が容易であり、実施例 1 ～ 10 の電極用スラリーから作製された電極は、低い電気抵抗率を示した。

[0092] これに対し、比較例 1 ～ 6 は、BET 比表面積もしくはラマン分光法におけるピーク強度比 G/D の値が本発明に特定する範囲に入らないカーボンナノチューブを使用した例であり、カーボンナノチューブスラリーの粘度が高すぎて電極の作製が困難であるか、又は、作製された電極の表面抵抗率が高かった。また、比較例 7 ～ 10 は、LD 粘度 X と d_{90} 粒度分布 Y の積の値が本発明に特定する範囲に入らないカーボンナノチューブ D ～ H を配合したスラリーを使用した例であり、作製された電極の表面抵抗率が高かった。

産業上の利用可能性

[0093] 本発明のカーボンナノチューブスラリーは、リチウム二次電池用電極の製造に好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも、カーボンナノチューブ、分散剤、及び非水系溶媒を含有し、
前記カーボンナノチューブが $70\text{ m}^2/\text{g} \sim 180\text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有し、且つ、ラマン分光法におけるピーク強度比 G/D が $1.0 \sim 2.5$ であるカーボンナノチューブスラリー。
(但し、前記ピーク強度比 G/D は、ラマンスペクトルにおいて、 $1570\text{ cm}^{-1} \sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲にあるGバンド散乱光ピークの最大強度をG、 $1320\text{ cm}^{-1} \sim 1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲にあるDバンド散乱光ピークの最大強度Dとするとき、その比を表す)
- [請求項2] 前記カーボンナノチューブが、繊維長 $30\text{ }\mu\text{m} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ 、繊維幅 $3\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ である請求項1に記載のカーボンナノチューブスラリー。
- [請求項3] 前記カーボンナノチューブの含有量が $0.1\text{ 質量}\% \sim 3.0\text{ 量}\%$ である請求項1に記載のカーボンナノチューブスラリー。
- [請求項4] 前記カーボンナノチューブを $0.4\text{ 質量}\%$ で、かつ、前記分散剤を前記非水系溶媒に前記カーボンナノチューブスラリーと同一濃度で分散した分散液試料について測定された、 25°C 、剪断速度 38.3 s^{-1} における粘度を $X\text{ (mPa}\cdot\text{s)}$ とし、当該カーボンナノチューブスラリーに含有されるカーボンナノチューブの d_{90} 粒度分布を $Y\text{ (}\mu\text{m)}$ とするとき、 X と Y の積の値が $30\text{ 万}[(\text{mPa}\cdot\text{s})\cdot\mu\text{m}]$ 以下であることを特徴とする、請求項1に記載のカーボンナノチューブスラリー。
- [請求項5] 少なくとも、請求項1～4のいずれか一項に記載のカーボンナノチューブスラリー、及び、活物質を含む電極用スラリー。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/024260

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C01B 32/174**(2017.01)i; **H01B 1/24**(2006.01)i; **H01M 4/139**(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i

FI: C01B32/174; H01B1/24 A ZNM; H01M4/139; H01M4/62 Z

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)

C01B32/174; H01B1/24; H01M4/139; H01M4/62

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	JP 2020-011873 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 23 January 2020 (2020-01-23) claims, paragraphs [0005]-[0006], [0028]-[0031], [0045], [0048], [0051]-[0052], examples 13, 23, comparative example 2, tables 1-11	1-3, 5
Y		4
X	JP 2017-24964 A (DENKA CO., LTD.) 02 February 2017 (2017-02-02) claims, paragraphs [0011]-[0016], [0060], [0101], examples CNF-A1 to CNF-B2, tables 1- 2	1-3, 5
Y		4
X	JP 2017-206413 A (TODA KOGYO CORP.) 24 November 2017 (2017-11-24) claims, paragraphs [0027]-[0042], [0071], [0079], examples 6, 11-12, comparative examples 2-3, table 1	1-3, 5
Y		4
Y	JP 2018-534747 A (LG CHEM, LTD.) 22 November 2018 (2018-11-22) paragraphs [0093]-[0099]	4



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

26 August 2024

Date of mailing of the international search report

10 September 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

International application No.

PCT/JP2024/024260

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2020/129872 A1 (RESINO COLOR INDUSTRY COMPANY, LIMITED) 25 June 2020 (2020-06-25) paragraph [0044]	4
Y	WO 2023/008949 A1 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 02 February 2023 (2023-02-02) paragraph [0049]	4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/024260

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-011873	A	23 January 2020	(Family: none)	
JP	2017-24964	A	02 February 2017	(Family: none)	
JP	2017-206413	A	24 November 2017	(Family: none)	
JP	2018-534747	A	22 November 2018	US 2018/0198129 A1	
				paragraphs [0105]-[0110]	
				WO 2017/074124 A1	
				EP 3301745 A1	
				KR 10-2017-0049459 A	
				CN 107851801 A	
WO	2020/129872	A1	25 June 2020	TW 202033446 A	
WO	2023/008949	A1	02 February 2023	JP 2024-518915 A	
				paragraph [0029]	
				EP 4354551 A1	
				paragraph [0029]	
				KR 10-2023-0018213 A	
				CN 117652041 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C01B 32/174(2017.01)i; H01B 1/24(2006.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i

FI: C01B32/174; H01B1/24 A ZNM; H01M4/139; H01M4/62 Z

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））

C01B32/174; H01B1/24; H01M4/139; H01M4/62

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	JP 2020-011873 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）23.01.2020（2020 - 01 - 23） 特許請求の範囲，段落0005-0006, 0028-0031, 0045, 0048, 0051-0052, 実施例13, 23, 比較例2, 表1-11	1-3, 5
Y		4
X	JP 2017-24964 A（デンカ株式会社）02.02.2017（2017 - 02 - 02） 特許請求の範囲，段落0011-0016, 0060, 0101, 実施例 CNF-A1~CNF-B2, 表1-2	1-3, 5
Y		4
X	JP 2017-206413 A（戸田工業株式会社）24.11.2017（2017 - 11 - 24） 特許請求の範囲，段落0027-0042, 0071, 0079, 実施例6, 11-12, 比較例2-3, 表1	1-3, 5
Y		4
Y	JP 2018-534747 A（エルジー・ケム・リミテッド）22.11.2018（2018 - 11 - 22） 段落0093-0099	4

☒ 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

“I” 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

26.08.2024

国際調査報告の発送日

10.09.2024

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）

玉井 一輝 4G 2560

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

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
Y	WO 2020/129872 A1 (レジノカラー工業株式会社) 25.06.2020 (2020 - 06 - 25) 段落0044	4
Y	WO 2023/008949 A1 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 02.02.2023 (2023 - 02 - 02) 段落0049	4

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/JP2024/024260

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2020-011873	A	23.01.2020	(ファミリーなし)	
JP	2017-24964	A	02.02.2017	(ファミリーなし)	
JP	2017-206413	A	24.11.2017	(ファミリーなし)	
JP	2018-534747	A	22.11.2018	US 2018/0198129	A1
				段落0105-0110	
				WO 2017/074124	A1
				EP 3301745	A1
				KR 10-2017-0049459	A
				CN 107851801	A
WO	2020/129872	A1	25.06.2020	TW 202033446	A
WO	2023/008949	A1	02.02.2023	JP 2024-518915	A
				段落0029	
				EP 4354551	A1
				段落0029	
				KR 10-2023-0018213	A
				CN 117652041	A