

(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
2020年1月2日(02.01.2020)



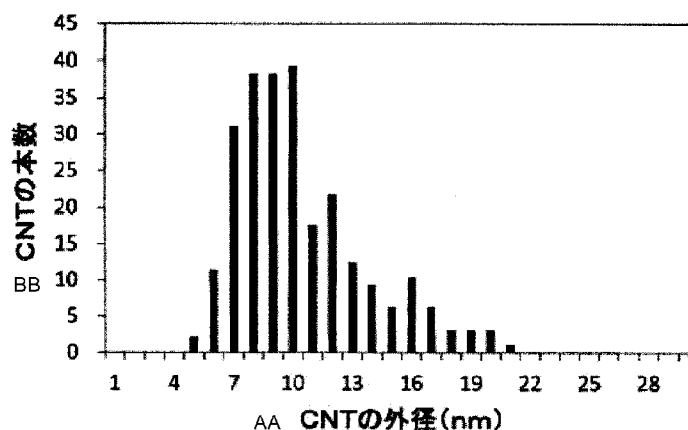
(10) 国際公開番号

WO 2020/004095 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 32/174 (2017.01) *H01M 4/62* (2006.01)
B01J 23/889 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/023816
- (22) 国際出願日: 2019年6月17日(17.06.2019)
- (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 2018-122748 2018年6月28日(28.06.2018) JP
- (71) 出願人: 東洋インキＳＣホールディングス株式会社 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP). トーヨー
- カラー株式会社 (TOYOCOLOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048381 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 森田 雄 (MORITA Yu); 〒1048381 東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーカラー株式会社内 Tokyo (JP). 枘岡 友明 (MASUOKA Tomoaki); 〒1048381 東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーカラー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).
- (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,

(54) Title: CARBON NANOTUBE DISPERSION AND USAGE THEREFOR

(54) 発明の名称: カーボンナノチューブ分散液及びその利用



AA Number of CNT
BB CNT outer diameter (nm)

(57) Abstract: A carbon nanotube dispersion including a carbon nanotube, a solvent, and a dispersant. A highly conductive electrode film can be produced as a result of the carbon nanotube using a carbon nanotube dispersion satisfying (1), (2), and (3). (1) The average outer diameter is more than 3 nm and less than 10 nm. (2) A peak is present in a powder X-ray refractive analysis at a refractive angle of $2\theta = 25^\circ \pm 2^\circ$ and the half-value width of the peak is $3-6^\circ$. (3) When the maximum peak intensity within the range $1,560-1,600 \text{ cm}^{-1}$ in a Raman spectrum is G

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4. 17に規定する申立て:

- 先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て(規則4. 17(iii))

添付公開書類:

- 国際調査報告(条約第21条(3))

and the maximum peak intensity within the range of 1,310–1,350 cm^{-1} is D, the G/D ratio is 0.5–4.5.

(57) 要約: カーボンナノチューブと、溶媒と、分散剤とを含むカーボンナノチューブ分散液であって、前記カーボンナノチューブが下記(1)、(2)及び(3)を満たすカーボンナノチューブ分散液を用いることで導電性の高い電極膜を作製することができる。(1) 平均外径が3 nmを超えて10 nm未満であること。(2) 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 $3^\circ \sim 6^\circ$ であること。(3) ラマンスペクトルにおいて1560～1600 cm^{-1} の範囲内での最大ピーク強度をG、1310～1350 cm^{-1} の範囲内での最大ピーク強度をDとした際にG/D比が0.5～4.5であること。

明 細 書

発明の名称：カーボンナノチューブ分散液及びその利用

技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブの分散液に関する。さらに詳しくは、カーボンナノチューブ分散液と樹脂とを含む樹脂組成物、カーボンナノチューブ分散液と樹脂と活物質とを含む合材スラリー、及びそれを塗布した電極膜に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話やノート型パーソナルコンピューターなどの普及に伴って、リチウムイオン電池が注目されている。リチウムイオン電池は、通常、炭素系材料からなる負極と、リチウムイオンを可逆的に出入りさせる活物質を含有する正極と、それらを浸漬する非水系電解質とを備えており、正極は、活物質、導電材及びバインダーからなる電極ペーストを、集電板に塗工することにより製造されている。

[0003] 正極では、導電材の配合により、活物質の導電性が高められるが、活物質に対する導電材の分散が不十分であると、導電性の改善も不十分となる。そのため、電極活物質、導電材、バインダー及び極性溶媒を含有し、導電材を分散した際の平均粒径が500nm以下である、リチウムイオン電池の電極形成用スラリーが提案されている（特許文献1参照）。

[0004] 導電材としては、カーボンブラック、ケッチェンブラック、フラーレン、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は、直径1 μ m以下の太さのチューブ状のカーボンであり、その特異な構造に基づく高い導電性などからリチウムイオン電池用の導電材としての使用が検討されている（特許文献2、3及び4参照）。中でも、外径10nm～数10nmの多層カーボンナノチューブは比較的安価であり、実用化が期待されている。

[0005] 平均外径が小さいカーボンナノチューブを用いると、少量で効率的に導電

ネットワークを形成することができ、リチウムイオン電池用の正極及び負極中に含まれる導電材量を低減することができる。しかしながら、平均外径が細いカーボンナノチューブは凝集力が強く分散が困難であるため、十分な分散性を有するカーボンナノチューブ分散液を得ることができなかった。

[0006] そこで、カーボンナノチューブの分散媒に対する分散性を改善するため、様々な試みがなされている。例えば、超音波をかけながらカーボンナノチューブをアセトン中に分散させる方法が提案されている（特許文献5参照）。しかし、超音波を照射している間は分散できて照射が終了するとカーボンナノチューブの凝集が始まり、カーボンナノチューブの濃度が高くなると凝集してしまう問題があった。

[0007] また、様々な分散剤を用いてカーボンナノチューブを分散安定化する方法が提案されている。例えば、水溶性高分子ポリビニルピロリドン（以下、PVP）等のポリマー系分散剤を用いた水及びN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMP）への分散が提案されている（特許文献2、3及び6参照）。しかしながら、引用文献2では、外径10～15nmのカーボンナノチューブを用いて作製した電極の評価を行っているが、電極抵抗が高い問題があった。また、引用文献3では、ジブチルフタレート（以下、DBP）吸油量の小さなカーボンナノチューブを用いた分散液が提案されているが、分散性は向上するものの、高い導電性を得ることが難しい問題があった。引用文献6では、外径の小さい単層CNTを用いた分散の検討が行われているが、溶媒中にカーボンナノチューブを高濃度分散することが困難であった。また、引用文献7では、粉末X線回折分析を行った時に $24^{\circ} \pm 2^{\circ}$ に2 θ ピークが存在し、そのピークの半価幅が 6.27° であるカーボンナノチューブが検討されているが、単層カーボンナノチューブと2層カーボンナノチューブの混合組成物であり、超音波ホモジナイザーを用いて、分散処理を行う必要があった。したがって、外径が小さいカーボンナノチューブを分散媒中に高濃度、かつ、均一分散したカーボンナノチューブ分散液を得ることは、用途拡大に向けた重要な課題であった。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2006-309958号公報
特許文献2：特開2011-70908号公報
特許文献3：特開2014-19619号公報
特許文献4：特開2008-285368号公報
特許文献5：特開2000-86219号公報
特許文献6：特開2005-162877号公報
特許文献7：特開2008-230947号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明が解決しようとする課題は、上記従来の問題を解決するためのものであり、平均外径が小さいカーボンナノチューブを用いたカーボンナノチューブ分散液を提供することである。
- [0010] また、本発明が解決しようとする課題は、導電性の高い電極膜を得るためのカーボンナノチューブ分散液及びカーボンナノチューブ樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明の発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した。発明者らは、平均外径が3 nmを超えて10 nm未満であり、粉末X線回折において、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 $3^\circ \sim 6^\circ$ のカーボンナノチューブを使用することにより、導電性に優れたカーボンナノチューブ分散液が作製できることを見出した。発明者らは、かかる発見を基に、本発明をするに至った。
- [0012] すなわち、本発明の一実施形態は、カーボンナノチューブと、溶媒と、分散剤とを含むカーボンナノチューブ分散液であって、前記カーボンナノチューブが下記（１）、（２）及び（３）を満たすカーボンナノチューブ分散液

に関する。

(1) 平均外径が3 nmを超えて10 nm未満であること。

(2) 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 $3^\circ \sim 6^\circ$ であること。

(3) 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0.5～4.5であること。

[0013] また、本発明の他の一実施形態は、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カーボンナノチューブ樹脂組成物に関する。

[0014] また、本発明の他の一実施形態は、前記カーボンナノチューブ樹脂組成物と活物質とを含むことを特徴とする合材スラリーに関する。

[0015] また、本発明の他の一実施形態は、前記合材スラリーを塗工した電極膜に関する。

発明の効果

[0016] 本発明の実施形態のカーボンナノチューブ分散液を使用することにより、導電性に優れた樹脂組成物、合材スラリー及び電極膜を作製できる。よって、高い導電性が求められる様々な用途分野において、本発明の実施形態のカーボンナノチューブ分散液を使用することが可能である。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、実施例1で使用したカーボンナノチューブについて、透過型電子顕微鏡を用いて、任意に300本のカーボンナノチューブを観察した際のカーボンナノチューブの外径と本数の関係を示すグラフである。

[図2]図2は、実施例2で使用したカーボンナノチューブについて、透過型電子顕微鏡を用いて、任意に300本のカーボンナノチューブを観察した際のカーボンナノチューブの外径と本数の関係を示すグラフである。

[図3]図3は、実施例3で使用したカーボンナノチューブについて、透過型電子顕微鏡を用いて、任意に300本のカーボンナノチューブを観察した際のカーボンナノチューブの外径と本数の関係を示すグラフである。

[図4]図4は、実施例4で使用したカーボンナノチューブについて、透過型電子顕微鏡を用いて、任意に300本のカーボンナノチューブを観察した際のカーボンナノチューブの外径と本数の関係を示すグラフである。

[図5]図5は、実施例5で使用したカーボンナノチューブについて、透過型電子顕微鏡を用いて、任意に300本のカーボンナノチューブを観察した際のカーボンナノチューブの外径と本数の関係を示すグラフである。

[図6]図6は、実施例6で使用したカーボンナノチューブについて、透過型電子顕微鏡を用いて、任意に300本のカーボンナノチューブを観察した際のカーボンナノチューブの外径と本数の関係を示すグラフである。

[図7]図7は、比較例1で使用したカーボンナノチューブについて、透過型電子顕微鏡を用いて、任意に300本のカーボンナノチューブを観察した際のカーボンナノチューブの外径と本数の関係を示すグラフである。

[図8]図8は、比較例2で使用したカーボンナノチューブについて、透過型電子顕微鏡を用いて、任意に300本のカーボンナノチューブを観察した際のカーボンナノチューブの外径と本数の関係を示すグラフである。

[図9]図9は、比較例3で使用したカーボンナノチューブについて、透過型電子顕微鏡を用いて、任意に300本のカーボンナノチューブを観察した際のカーボンナノチューブの外径と本数の関係を示すグラフである。

[図10]図10は、比較例4で使用したカーボンナノチューブについて、透過型電子顕微鏡を用いて、任意に300本のカーボンナノチューブを観察した際のカーボンナノチューブの外径と本数の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本実施形態のカーボンナノチューブ分散液、樹脂組成物、合材スラリー及びそれを塗工した電極膜について詳しく説明する。

[0019] 本発明の実施形態は、以下の通りである。

[1] カーボンナノチューブと、溶媒と、分散剤とを含むカーボンナノチューブ分散液であって、前記カーボンナノチューブが下記(1)、(2)及び(3)を満たすカーボンナノチューブ分散液である。

(1) 平均外径が3 nmを超えて10 nm未満であること。

(2) 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 $3^\circ \sim 6^\circ$ であること。

(3) 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0.5～4.5であること。

[2] 前記カーボンナノチューブの外径の標準偏差が0.7 nmを超えて3.5 nm以下である [1] 記載のカーボンナノチューブ分散液である。

[3] 前記カーボンナノチューブの体積抵抗率が $1.0 \times 10^{-2} \sim 2.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ である [1] 又は [2] 記載のカーボンナノチューブ分散液である。

[4] 前記G/D比が1.0～3.0である [1] ～ [3] いずれか記載のカーボンナノチューブ分散液である。

[5] 前記溶媒がアミド系有機溶媒又は水である [1] ～ [4] いずれか記載のカーボンナノチューブ分散液である。

[6] 前記カーボンナノチューブの平均外径をX、前記カーボンナノチューブの外径の標準偏差を σ とした際に、 $5.0 \text{ nm} \leq X \pm \sigma \leq 14.0 \text{ nm}$ を満たす [1] ～ [5] いずれか記載のカーボンナノチューブ分散液である。

[7] [1] ～ [6] いずれか記載のカーボンナノチューブ分散液とバインダーとを含むカーボンナノチューブ樹脂組成物である。

[8] [7] 記載のカーボンナノチューブ樹脂組成物と活物質とを含む合材スラリーである。

[9] [8] 記載の合材スラリーを塗工した電極膜である。

[0020] (1) カーボンナノチューブ (A)

本実施形態のカーボンナノチューブ (A) 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。カーボンナノチューブ (A) は単層カーボンナノチューブが混在するものであってもよい。単層カーボンナノチューブ

は一層のグラファイトが巻かれた構造を有する。多層カーボンナノチューブは、二又は三以上の層のグラファイトが巻かれた構造を有する。また、カーボンナノチューブ（A）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カーボンナノチューブをカーボンナノチューブ（A）として用いることもできる。

[0021] 本実施形態のカーボンナノチューブ（A）の形状は限定されない。かかる形状としては、例えば、針状、円筒チューブ状、魚骨状（フィッシュボーン又はカップ積層型）、トランプ状（プレートレット）及びコイル状を含む様々な形状が挙げられる。本実施形態においてカーボンナノチューブ（A）の形状は、中でも、針状、又は、円筒チューブ状であることが好ましい。カーボンナノチューブ（A）は、単独の形状、又は2種以上の形状の組合せであってもよい。

[0022] 本実施形態のカーボンナノチューブ（A）の形態は、例えば、グラファイトウィスカー、フィラメンタスカーボン、グラファイトファイバー、極細炭素チューブ、カーボンチューブ、カーボンフィブリル、カーボンマイクロチューブ及びカーボンナノファイバーを挙げることができるが、これらに限定されない。カーボンナノチューブ（A）は、これらの単独の形態又は二種以上を組み合わせられた形態を有していてもよい。

[0023] 本実施形態のカーボンナノチューブ（A）の平均外径は3 nmを超えて10 nm未満であり、4 nmを超えて10 nm未満であることが好ましく、4 nmを超えて8 nm未満であることがより好ましい。

[0024] 本実施形態のカーボンナノチューブ（A）の外径の標準偏差は0.7 nmを超えて3.5 nm以下であることが好ましく、1.4 nmを超えて3.5 nm以下であることがより好ましく、1.4 nmを超えて3 nm以下であることがさらに好ましい。

[0025] 本実施形態のカーボンナノチューブ（A）は、カーボンナノチューブの平均外径を X [nm]、カーボンナノチューブの外径の標準偏差を σ [nm]とした時に、 $5.0 \text{ nm} \leq X \pm \sigma \leq 14.0 \text{ nm}$ を満たすことが好ましく、

5. $0 \text{ nm} \leq X \pm \sigma \leq 10.0 \text{ nm}$ を満たすことがよりに好ましい。また、
2. $0 \text{ nm} \leq X \pm 2\sigma \leq 17.0 \text{ nm}$ を満たすことが好ましく、3. $0 \text{ nm} \leq X \pm 2\sigma \leq 13.5 \text{ nm}$ を満たすことがより好ましく、3. $0 \text{ nm} \leq X \pm 2\sigma \leq 12.0 \text{ nm}$ を満たすことがさらに好ましい。

[0026] 本実施形態のカーボンナノチューブ（A）の外径及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、カーボンナノチューブ（A）を観測するとともに撮像する。次に観測写真において、任意の300本のカーボンナノチューブ（A）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カーボンナノチューブ（A）の平均外径（nm）を算出する。

[0027] 本実施形態のカーボンナノチューブ（A）の繊維長は、 $0.1 \sim 150 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0028] 本実施形態のカーボンナノチューブ（A）の炭素純度はカーボンナノチューブ（A）中の炭素原子の含有率（質量％）で表される。炭素純度はカーボンナノチューブ（A）100質量％に対して、90質量％以上が好ましく、95質量％以上がより好ましく、99質量％以上がさらに好ましく、99.5質量％以上が特に好ましい。

[0029] 本実施形態のカーボンナノチューブ（A）中に含まれる金属量はカーボンナノチューブ（A）100質量％に対して、10質量％未満が好ましく、5質量％未満がより好ましく、1質量％未満がさらに好ましく、0.5質量％未満がより好ましい。カーボンナノチューブ（A）に含まれる金属としては、カーボンナノチューブ（A）を合成する際に触媒として使用される金属又は金属酸化物が挙げられる。具体的には、コバルト、ニッケル、アルミニウム、マグネシウム、シリカ、マンガン、及びモリブデン等の金属、又は金属酸化物、もしくはこれらの複合酸化物が挙げられる。

[0030] 本実施形態のカーボンナノチューブ（A）は、通常二次粒子として存在している。この二次粒子の形状は、例えば一般的な一次粒子であるカーボンナノチューブ（A）が複雑に絡み合っている状態でもよい。カーボンナノチュ

ーブ（A）を直線状にしたものの集合体であってもよい。直線状のカーボンナノチューブ（A）の集合体である二次粒子は、絡み合っているものと比べるとほぐれ易い。また直線状のものは、絡み合っているものに比べると分散性が良いのでカーボンナノチューブ（A）として好適に利用できる。

[0031] 本実施形態のカーボンナノチューブ（A）は、表面処理を行ったカーボンナノチューブでもよい。またカーボンナノチューブ（A）は、カルボキシル基に代表される官能基を付与させたカーボンナノチューブ誘導体であってもよい。また、有機化合物、金属原子、又はフラーレンに代表される物質を内包させたカーボンナノチューブ（A）も用いることができる。

[0032] カーボンナノチューブ（A）の層構成は下記方法で粉末X線回折分析することにより解析することができる。

[0033] まず、カーボンナノチューブ（A）を所定のサンプルホルダーに表面が平らになるように詰め、粉末X線回折分析装置にセットし、 15° から 35° までX線源の照射角度を変化させ測定する。X線源としては、例えば、Cu $K\alpha$ 線を用いることができる。その時にピークが現れる回折角 2θ を読み取ることでカーボンナノチューブ（A）の評価が可能である。グラファイトでは通常 2θ が 26° 付近にピークが検出され、これが層間回折によるピークであることが知られている。カーボンナノチューブ（A）もグラファイト構造を有するため、この付近にグラファイト層間回折によるピークが検出される。ただし、カーボンナノチューブは円筒構造であるために、その値はグラファイトとは異なってくる。その値 2θ が $25^{\circ} \pm 2^{\circ}$ の位置にピークが出現することで単層ではなく、多層構造を有している組成物を含んでいることが判断できる。この位置に出現するピークは多層構造の層間回折によるピークであるため、カーボンナノチューブ（A）の層数を判断することが可能となる。単層カーボンナノチューブは層数が1層しかないので、単層カーボンナノチューブのみでは $25^{\circ} \pm 2^{\circ}$ の位置にピークは出現しない。しかしながら、単層カーボンナノチューブに多層カーボンナノチューブ等が混入している場合は 2θ が $25^{\circ} \pm 2^{\circ}$ の位置にピークが出現する場合がある。

- [0034] 本実施形態のカーボンナノチューブ（A）は 2θ が $25^\circ \pm 2^\circ$ の位置にピークが出現する。また粉末X線回折分析により検出される $25^\circ \pm 2^\circ$ のピークの半価幅からも層構成を解析することができる。すなわち、このピークの半価幅が小さいほど多層カーボンナノチューブ（A）の層数が大きいと考えられる。逆にこのピークの半価幅が大きいほど、カーボンナノチューブの層数が小さいと考えられる。
- [0035] 本実施形態のカーボンナノチューブ（A）は、粉末X線回折分析を行った時に回折角 $2\theta = 25^\circ \pm 2^\circ$ にピークが存在し、そのピークの半価幅が $3^\circ \sim 6^\circ$ であり、 $4^\circ \sim 6^\circ$ であることが好ましく、 $5^\circ \sim 6^\circ$ であることがより好ましい。
- [0036] 本実施形態のカーボンナノチューブ（A）のG/D比はラマン分光分析法により求められる。本実施形態のカーボンナノチューブ（A）は、ラマンスペクトルにおいて $1560 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内での最大ピーク強度をG、 $1310 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内での最大ピーク強度をDとした際に、G/D比が、 $0.5 \sim 4.5$ であり、 $0.7 \sim 3.0$ であることが好ましく、 $1.0 \sim 3.0$ であることがより好ましい。
- [0037] 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、ここでは 532 nm 及び 632 nm を利用する。ラマンスペクトルにおいて 1590 cm^{-1} 付近に観測さ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、 1350 cm^{-1} 付近に観測されるラマンシフトはアモルファスカーボン又はグラファイトの欠陥に由来のDバンドと呼ばれる。このG/D比が高いカーボンナノチューブほど、グラファイト化度が高い。
- [0038] 測定条件によってラマン分光分析の波数は変動することがあるため、ここで規定する波数は波数 $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ で規定するものとする。
- [0039] 本実施形態のカーボンナノチューブ（A）の体積抵抗率は $1.0 \times 10^{-2} \sim 2.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{-2} \sim 2.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であることがより好ましく、 $1.2 \times 10^{-2} \sim 1.8 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ であることがさらに好ましい。カーボンナノチューブ（A）の

体積抵抗率は粉体抵抗率測定装置（（株）三菱化学アナリテック社製：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] 本実施形態のカーボンナノチューブ（A）のBET比表面積は200～1000 m²/gであることが好ましく、300～900 m²/gであることがより好ましく、400～800 m²/gであることがさらに好ましい。

[0041] 本実施形態のカーボンナノチューブ（A）は、平均外径が3 nmを超えて10 nm未満であり、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 $3^\circ \sim 6^\circ$ であり、ラマンスペクトルにおいて1560～1600 cm⁻¹の範囲内での最大ピーク強度をG、1310～1350 cm⁻¹の範囲内での最大ピーク強度をDとした際にG/D比が0.5～3.0であれば特に限定されず、どのような方法で製造したカーボンナノチューブでもよい。例えば、レーザーアブレーション法、アーキ放電法、熱CVD法、プラズマCVD法及び燃焼法により、カーボンナノチューブ（A）を作製することができる。

[0042] （2）溶媒（B）

本実施形態の溶媒（B）は、カーボンナノチューブ（A）が分散可能な範囲であれば特に限定されないが、水、及び水溶性有機溶媒のいずれか一種、若しくは二種以上からなる混合溶媒であることが好ましい。

[0043] 水溶性有機溶媒としては、アルコール系（メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ベンジルアルコールなど）、多価アルコール系（エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリ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、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコールなど）、多価アルコールエーテル系（エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモ

ノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテルなど）、アミン系（エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリエチレンイミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルプロピレンジアミンなど）、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（シクロヘキシルピロリドン、2-オキサゾリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、γ-ブチロラクトンなど）、スルホキシド系（ジメチルスルホキシドなど）、スルホン系（ヘキサメチルホスホロトリアミド、スルホランなど）、低級ケトン系（アセトン、メチルエチルケトンなど）、その他、テトラヒドロフラン、尿素、アセトニトリルなどを使用することができる。この中でも、水又はアミド系有機溶媒であることがより好ましく、アミド系溶媒の中でもN-メチル-2-ピロリドン、及びN-エチル-2-ピロリドンが特に好ましい。

[0044] 本実施形態の溶媒（B）として、アミド系有機溶媒のみを使用する場合、溶媒（B）中の水分量が500ppm以下であることが好ましく、300ppm以下であることがより好ましく、100ppm以下であることがさらに好ましい。

[0045] (3) 分散剤 (C)

本実施形態の分散剤 (C) は、カーボンナノチューブ (A) を分散安定化できる範囲であれば特に限定されず、界面活性剤、又は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。カーボンナノチューブ (A) 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事ができる。

[0046] アニオン性界面活性剤を選択する場合、その種類は特に限定されない。具体的には脂肪酸塩、ポリスルホン酸塩、ポリカルボン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸スルホン酸塩、グリセロールボレイト脂肪酸エステル及びポリオキシエチレングリセロール脂肪酸エステルが挙げられるが、これらに限定されない。さらに、具体的にはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステル塩及び β -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩が挙げられるが、これらに限定されない。

[0047] また、カチオン性界面活性剤としては、アルキルアミン塩類及び第四級アンモニウム塩類がある。具体的にはステアリルアミンアセテート、トリメチルヤシアンモニウムクロリド、トリメチル牛脂アンモニウムクロリド、ジメチルジオレイルアンモニウムクロリド、メチルオレイルジエタノールクロリド、テトラメチルアンモニウムクロリド、ラウリルピリジニウムクロリド、ラウリルピリジニウムブロマイド、ラウリルピリジニウムジサルフェート、セチルピリジニウムブロマイド、4-アルキルメルカプトピリジン、ポリ(ビニルピリジン)-ドデシルブロマイド及びドデシルベンジルトリエチルア

ンモニウムクロリドが挙げられるが、これらに限定されない。また両性界面活性剤としては、アミノカルボン酸塩が挙げられるが、これらに限定されない。

[0048] また、ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレン誘導体、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル及びアルキルアリルエーテルが挙げられるが、これらに限定されない。具体的にはポリオキシエチレンラウリルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル及びポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルが挙げられるが、これらに限定されない。

[0049] 選択される界面活性剤は単独の界面活性剤に限定されない。このため二種以上の界面活性剤を組み合わせることも可能である。例えば、アニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤の組み合わせ、又はカチオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤の組み合わせが利用できる。その際の配合量は、それぞれの界面活性剤成分に対して好適な配合量とすることが好ましい。組み合わせとしてはアニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤の組み合わせが好ましい。アニオン性界面活性剤はポリカルボン酸塩であることが好ましい。ノニオン性界面活性剤はポリオキシエチレンフェニルエーテルであることが好ましい。

[0050] また、樹脂型分散剤として具体的には、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など）、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、及びポリビニルピロリドンが挙げられる。特にメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、及びポリビニルピロリドンが好ましい。

[0051] (4) カーボンナノチューブ分散液

本実施形態のカーボンナノチューブ分散液は、カーボンナノチューブ（A）、溶媒（B）、及び分散剤（C）を含む。

[0052] 本実施形態のカーボンナノチューブ分散液を作製するには、カーボンナノチューブ（A）を溶媒（B）中に分散させる処理を行うことが好ましい。かか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ない。

[0053] 分散装置としては、顔料分散等に通常用いられている分散機を使用することができる。例えば、ディスパー、ホモキサー、プラネタリーミキサー等のミキサー類、ホモジナイザー（BRANSON社製Advanced Digital Sonifer（登録商標）、MODEL 450DA、エム・テクニク社製「クレアミックス」、PRIMIX社「フィルミックス」等、シルバーソン社製「アブラミックス」等）類、ペイントコンディショナー（レッドデビル社製）、コロイドミル（PUC社製「PUCコロイドミル」、IKA社製「コロイドミルMK」）類、コーンミル（IKA社製「コーンミルMKO」等）、ボールミル、サンドミル（シンマルエンタープライゼス社製「ダイノミル」等）、アトライター、パールミル（アイリッヒ社製「DCPミル」等）、コボールミル等のメディア型分散機、湿式ジェットミル（ジーナス社製「ジーナスPY」、スギノマシン社製「スターバースト」、ナノマイザー社製「ナノマイザー」等）、エム・テクニク社製「クレアSS-5」、奈良機械社製「MICROS」等のメディアレス分散機、その他ロールミル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0054] 本実施形態のカーボンナノチューブ分散液の固形分の量は、カーボンナノチューブ分散液100質量%に対して、0.1～30質量%が好ましく、0.5～25質量%がより好ましく、1～10質量%がさらに好ましく、1～5質量%が特に好ましい。

[0055] 本実施形態のカーボンナノチューブ分散液中の分散剤（C）の量は、カーボンナノチューブ（A）100質量%に対して、3～300質量%使用することが好ましい。また、導電性の観点から5～100質量%使用することが

好ましく、5～50質量%使用することがさらに好ましく、5～25質量%使用することがより好ましい。

[0056] 本実施形態のカーボンナノチューブ分散液中のカーボンナノチューブ（A）の繊維長は、0.1～10 μ mが好ましく、0.2～5 μ mがより好ましく、0.3～2 μ mがさらに好ましい。

[0057] （5）バインダー（D）

バインダー（D）とは、物質間を結合する樹脂である。

[0058] 本実施形態のバインダー（D）としては、例えば、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、スチレン、ビニルブチラル、ビニルアセタール、ビニルピロリドン等を構成単位として含む重合体又は共重合体；ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂；カルボキシメチルセルロースのようなセルロース樹脂；スチレンーブタジエンゴム、フッ素ゴムのようなゴム類；ポリアニリン、ポリアセチレンのような導電性樹脂等が挙げられる。また、これらの樹脂の変性体、混合物、及び共重合体でもよい。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、例えば、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。

[0059] 本実施形態のバインダー（D）としてのこれらの樹脂類の重量平均分子量は、10,000～2,000,000が好ましく、100,000～1,000,000がより好ましく、200,000～1,000,000がさらに好ましい。分子量が小さいとバインダーの耐性及び密着性が低下することがある。分子量が大きくなるとバインダーの耐性及び密着性は向上するものの、バインダー自体の粘度が高くなり作業性が低下するとともに、凝集剤として働き、分散された粒子が著しく凝集してしまうことがある。

[0060] 本発明の実施形態の想定する産業上の利用可能性から、バインダー（D）

は、フッ素原子を有する高分子化合物を含むことが好ましく、フッ素原子を有する高分子化合物であることがより好ましく、フッ化ビニリデン系共重合体であることがさらに好ましく、ポリフッ化ビニリデンであることが特に好ましい。

[0061] (6) カーボンナノチューブ樹脂組成物

本実施形態のカーボンナノチューブ樹脂組成物は、カーボンナノチューブ (A)、溶媒 (B)、分散剤 (C)、及びバインダー (D) を含む。

[0062] 本実施形態のカーボンナノチューブ樹脂組成物を作製するには、カーボンナノチューブ分散液 (C) とバインダー (D) を混合し、均一化することが好ましい。混合方法としては、従来公知の様々な方法を行うことができる。カーボンナノチューブ樹脂組成物は前記カーボンナノチューブ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。

[0063] (7) 活物質 (E)

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。

[0064] 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又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、及び導電性高分子等を使用することができる。例えば、Fe、Co、Ni、Mn等の遷移金属の酸化物、リチウムとの複合酸化物、遷移金属硫化物等の無機化合物等が挙げられる。具体的には、MnO、V₂O₅、V₆O₁₃、及びTiO₂等の遷移金属酸化物粉末、層状構造のニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム、及びマンガン酸リチウム、又は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、並びにTiS₂、及びFeSなどの遷移金属硫化物粉末等が挙げられる。また、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロール、及びポリチオフェン等の導電性高分子を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。

[0065] 負極活物質としては、リチウムイオンをドーピング又はインターカレーシ

オン可能なものであれば特に限定されない。例えば、 Li 、その合金であるスズ合金、シリコン合金、及び鉛合金等の合金系、 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 Li_xWO_2 （それぞれ、 $0 < x < 1$ である。）、チタン酸リチウム、バナジウム酸リチウム、及びケイ素酸リチウム等の金属酸化物系、ポリアセチレン、及びポリ- p -フェニレン等の導電性高分子系、ソフトカーボン及びハードカーボンといった、アモルファス系炭素質材料、並びに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、カーボンブラック、メソフェーズカーボンブラック、樹脂焼成炭素材料、気層成長炭素繊維、及び炭素繊維などの炭素系材料が挙げられる。これら負極活物質は、1種又は複数種を組み合わせ使用することもできる。

[0066] 正極活物質は、 Al 、 Fe 、 Co 、 Ni 、及び Mn 等の遷移金属を含むリチウムとの複合酸化物であることが好ましく、 Al 、 Co 、 Ni 、及び Mn のうちいずれかを含むリチウムとの複合酸化物であることがより好ましく、 Ni 、及び／又は、 Mn を含むリチウムとの複合酸化物であることがさらに好ましい。これらの活物質を用いたとき、特に良好な効果を得ることができる。

[0067] 活物質のBET比表面積は $0.1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $0.2 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましく、 $0.3 \sim 3 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがさらに好ましい。

[0068] 活物質の平均粒子径は $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。本明細書等という活物質の平均粒子径とは、活物質を電子顕微鏡で測定した粒子径の平均値である。

[0069] (8) 合材スラリー

本実施形態の合材スラリーは、カーボンナノチューブ(A)、溶媒(B)、分散剤(C)、バインダー(D)、及び活物質(E)を含む。

[0070] 本実施形態の合材スラリーを作製するには、カーボンナノチューブ樹脂組成物に活物質を加えた後、分散させる処理を行うことが好ましい。かかる処

理を行うために使用される分散装置は特に限定されない。合材スラリーは前記カーボンナノチューブ分散液で説明した分散装置を用いて、合材スラリーを作製することができる。

[0071] 合材スラリー中の活物質（E）の量は合材スラリー１００質量％に対して、２０～８５質量％であることが好ましく、４０～８５質量％であることがより好ましい。

[0072] 合材スラリー中のカーボンナノチューブ（A）の量は活物質１００質量％に対して、０．０５～１０質量％であることが好ましく、０．１～５質量％であることがより好ましく、０．１～３質量％であることがさらに好ましい。

[0073] 合材スラリー中のバインダー（D）の量は活物質１００質量％に対して、０．５～２０質量％であることが好ましく、１～１０質量％であることがより好ましく、１～５質量％であることがさらに好ましい。

[0074] 合材スラリーの固形分の量は、合材スラリー１００質量％に対して、３０～９０質量％であることが好ましく、４０～８５質量％であることがより好ましい。

[0075] 合材スラリー中の水分量は５００ppm以下であることが好ましく、３００ppm以下であることがより好ましく、１００ppm以下であることがさらに好ましい。

[0076] （９）電極膜

本実施形態の電極膜は、集電体上に合材スラリーを塗工乾燥することで、電極合材層を形成した塗膜である。

[0077] 本実施形態の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、各種二次電池にあっ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、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、一般的には平板上の箔が用いられるが、表面を粗面化したもの、穴あき箔状のもの、及びメッシュ状のものも使用できる。

- [0078] 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。具体的には、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、スクリーン印刷法又は静電塗装法等が挙げることができ、乾燥方法としては放置乾燥、送風乾燥機、温風乾燥機、赤外線加熱機、又は遠赤外線加熱機などが使用できるが、特にこれらに限定されるものではない。
- [0079] また、塗布後に平版プレス及びカレンダーロール等による圧延処理を行ってもよい。電極合材層の厚みは、一般的には $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。
- [0080] 以上のようなカーボンナノチューブ分散液を用いた合材スラリーは導電性が良好であることがわかった。
- [0081] 導電性が良好である理由は、平均外径が 3 nm を超えて 10 nm 未満であり、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 $3^\circ \sim 6^\circ$ のカーボンナノチューブは、一般的なカーボンナノチューブと比較し、外径が小さく、層の厚みが小さいため、導電パスを形成しやすいためである。
- [0082] 本発明は2018年6月28日出願の日本特許出願番号2018-122748の主題に関連し、その全開示内容を参照により本明細書に取り込む。

実施例

- [0083] 以下に実施例を挙げて、本発明の実施形態をさらに具体的に説明する。本発明の実施形態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。実施例中、「カーボンナノチューブ」を「CNT」を略記することがある。
- [0084] <物性の測定方法>
- 後述の各実施例及び比較例において使用されたCNTの物性は以下の方法により測定した。
- [0085] <CNTの体積抵抗率>

粉体抵抗率測定装置（（株）三菱化学アナリテック社製：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、種々加圧下の導電性粉体の体積抵抗率 $[\Omega \cdot \text{cm}]$ を測定した。1g/cm³の密度におけるCNTの体積抵抗率の値について評価した。

[0086] <CNTのラマン分光分析>

ラマン顕微鏡（XploRA、株式会社堀場製作所社製）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10%、対物レンズの倍率20倍、コンフォーカスホール500、スリット幅100 μm 、測定波長は100～3000 cm^{-1} とした。測定用のCNTはスライドガラス上に分取し、スパチュラを用いて平坦化した。得られたピークの内、スペクトルで1560～1600 cm^{-1} の範囲内で最大ピーク強度をG、1310～1350 cm^{-1} の範囲内で最大ピーク強度をDとし、G/Dの比をCNTのG/D比とした。

[0087] <CNTの粉末X線回折分析>

アルミ試料板（外径 ϕ 46mm、厚さ3mm、試料部 ϕ 26.5mm、厚さ2mm）の中央凹部にCNTをのせ、スライドガラスを用いて、平坦化した。その後、試料を載せた面に薬包紙をのせ、さらにアルミハイシートパッキンをのせた面に対して、1トンの荷重をかけて平坦化した。その後、薬包紙とアルミハイシートパッキンを除去して、CNTの粉末X線回折分析用サンプルを作製した。その後、X線回折装置（Ultima 2100、株式会社リガク社製）にCNTの粉末X線回折分析用サンプルを設置し、15°から35°まで操作し、分析を行った。サンプリングは0.02°毎に行い、スキャンスピードは2°/min.とした。電圧は40kV、電流は40mA、X線源はCuK α 線とした。この時得られる回折角 $2\theta = 25^\circ \pm 2^\circ$ に出現するプロットのそれぞれ11点を単純移動平均し、そのピークの半価

幅をCNTの半価幅とした。ベースラインは $2\theta = 16^\circ$ 及び $2\theta = 34^\circ$ のプロットを結んだ線とした。

[0088] <CNT純度の測定>

CNTをマイクロ波試料前処理装置（マイルストーンゼネラル社製、ETHOS1）を使用し、酸分解し、CNTに含まれる金属を抽出した。その後、マルチ型ICP発光分光分析装置（Agilent社製、720-ES）を用いて分析を行い、抽出液に含まれる金属量を算出した。CNTの純度は次のようにして計算した。

$$\text{CNT純度 (\%)} = ((\text{CNT質量} - \text{CNT中の金属質量}) \div \text{CNT質量}) \times 100$$

[0089] <電極膜の体積抵抗率>

合材スラリーを、アプリケーターを用いて、 $70 \pm 10 \mu\text{m}$ となるようにアルミ箔上に塗工した後、電気オープン中で $120^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ で25分間、塗膜を乾燥させた。その後、（株）三菱化学アナリテック社製：ロレスターGP、MCP-T610を用いて乾燥後の塗膜の表面抵抗率（ $\Omega/\square$ ）を測定した。測定後、アルミ箔上に形成した電極合材層の厚みを掛けて、電極膜の体積抵抗率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）とした。電極合材層の厚みは、膜厚計（NIKON社製、DIGIMICROMH-15M）を用いて、電極膜中の3点を測定した平均値から、アルミ箔の膜厚を引き算し、電極膜の体積抵抗率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）とした。

[0090] <電極膜の剥離強度>

合材スラリーを、アプリケーターを用いて、 $70 \pm 10 \mu\text{m}$ となるようにアルミ箔上に塗工した後、電気オープン中で $120^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ で25分間、塗膜を乾燥させた。その後、塗工方向を長軸として $90\text{mm} \times 20\text{mm}$ の長方形に2本カットした。剥離強度の測定には卓上型引張試験機（東洋精機製作所社製、ストログラフE3）を用い、 180° 度剥離試験法により評価した。具体的には、 $100\text{mm} \times 30\text{mm}$ サイズの両面テープ（No. 5000NS、ニトムズ（株）製）をステンレス板上に貼り付け、作製した電池電極合

材層を両面テープのもう一方の面に密着させ、一定速度（50 mm／分）で下方から上方に引っ張りながら剥がし、このときの応力の平均値を剥離強度とした。

[0091] <CNT合成用触媒及びCNTの製造例>

後述の各実施例及び比較例において使用されたCNTは以下の方法により作製した。

[0092] CNT合成用触媒（A）

水酸化コバルト60質量部、酢酸マグネシウム・四水和物138質量部、酢酸マンガン16.2質量部をそれぞれ耐熱性容器に秤取り、電気オーブンをういて、 $170 \pm 5^{\circ}\text{C}$ の温度で1時間乾燥させて水分を蒸発させた後、粉砕機（ワンダークラッシャーWC-3、大阪ケミカル株式会社製）を用いて、SPEEDのダイヤルを3に調整し、1分間粉砕した。その後、粉砕したそれぞれの粉末を粉砕機（ワンダークラッシャーWC-3、大阪ケミカル株式会社製）を用いて、SPEEDのダイヤルを2に調整し、30秒間混合してCNT合成用触媒前駆体（A）を作製した。そして、CNT合成用触媒前駆体（A）を耐熱性容器に移し替え、マッフル炉（FO510、ヤマト科学株式会社製）を使用し、空気雰囲気、 $450 \pm 5^{\circ}\text{C}$ の条件で30分間焼成した後、乳鉢で粉砕してCNT合成用触媒（A）を作製した。

[0093] CNT合成用触媒（B）

水酸化コバルト60質量部、酢酸マグネシウム・四水和物138質量部、炭酸マンガン16.2質量部、アエロジル（AEOSIL（登録商標）200、日本アエロジル株式会社製）4.0質量部をそれぞれ耐熱性容器に秤取り、電気オーブンをういて、 $170 \pm 5^{\circ}\text{C}$ の温度で1時間乾燥させて水分を蒸発させた後、粉砕機（ワンダークラッシャーWC-3、大阪ケミカル株式会社製）を用いてSPEEDのダイヤルを3に調整し、1分間粉砕した。その後、粉砕したそれぞれの粉末を粉砕機（ワンダークラッシャーWC-3、大阪ケミカル株式会社製）を用いて、SPEEDのダイヤルを2に調整し、30秒間混合してCNT合成用触媒前駆体（B）を作製した。そして、CN

T合成用触媒前駆体（B）を耐熱性容器に移し替え、マッフル炉（F O 5 1 0、ヤマト科学株式会社製）を使用し、空気雰囲気、 $450 \pm 5^{\circ}\text{C}$ の条件で30分間焼成した後、乳鉢で粉砕してCNT合成用触媒（B）を作製した。

[0094] CNT合成用触媒（C）

酢酸マグネシウム4水和物1000質量部を耐熱性容器に秤取り、電気オーブンをを用いて、 $170 \pm 5^{\circ}\text{C}$ の雰囲気温度で6時間乾燥させた後、粉砕機（サンプルミルK I I W - I 型、株式会社ダルトン社製）を用いて、1mmのスクリーンを装着し、粉砕し、酢酸マグネシウム乾燥粉砕品を作製した。酢酸マグネシウム乾燥粉砕品45.8部、炭酸マンガン8.1部、酸化珪素（ SiO_2 、日本アエロジル社製：A E R O S I L（登録商標）200）1.0部、スチールビーズ（ビーズ径2.0mm ϕ ）200部をSMサンプル瓶（株式会社三商製）に仕込み、レッドデビル社製ペイントコンディショナーを用いて、30分間粉砕混合処理を行った。その後、ステンレスふるいを使用し、粉砕混合した粉末とスチールビーズ（ビーズ径2.0mm ϕ ）を分離し、CNT合成用触媒担持体を作製した。その後、水酸化コバルト（I I）30質量部を耐熱性容器に秤取り、 $170 \pm 5^{\circ}\text{C}$ の雰囲気温度で2時間乾燥させ、 CoHO_2 を含むコバルト組成物を作製した。さらにその後、CNT合成用触媒担持体54.9質量部とコバルト組成物29質量部を粉砕機（ワンダークラッシャーWC-3、大阪ケミカル株式会社製）に仕込み、標準フタを装着し、S P E E Dダイヤルを2に調節し、30秒間粉砕混合し、CNT合成用触媒前駆体を作製した。CNT合成用触媒前駆体を耐熱性容器に移し替え、マッフル炉（F O 5 1 0、ヤマト科学株式会社製）を使用し、空気雰囲気、 $450 \pm 5^{\circ}\text{C}$ の条件で30分間焼成した後、乳鉢で粉砕してCNT合成用触媒（C）を作製した。

[0095] CNT合成用触媒（D）

特開2015-123410の実施例1と同様の方法により、CNT合成用触媒（D）を作製した。

[0096] <CNT（A）の合成>

加圧可能で、外部ヒーターで加熱可能な、内容積が10Lの横型反応管の中央部に、前記CNT合成用触媒（A）2gを散布した石英ガラス製耐熱皿を設置した。窒素ガスを注入しながら排気を行い、反応管内の空気を窒素ガスで置換し、横型反応管中の雰囲気気を酸素濃度1体積%以下とした。次いで、外部ヒーターにて加熱し、横型反応管内の中心温度が680℃になるまで加熱した。680℃に到達した後、炭素源としてプロパンガスを毎分2Lの流速で反応管内に導入し、1時間接触反応させた。反応終了後、反応管内のガスを窒素ガスで置換し、反応管内のガスを窒素ガスで置換し、反応管の温度を100℃以下になるまで冷却し取り出すことで、CNT（A）を作製した。

[0097] <CNT（B）の合成>

CNT合成用触媒（A）をCNT合成用触媒（B）に変更した以外はCNT（A）の合成と同様の方法により、CNT（B）を作製した。

[0098] <CNT（C）の合成>

加圧可能で、外部ヒーターで加熱可能な、内容積が10Lの横型反応管の中央部に、前記CNT合成用触媒（C）1gを散布した石英ガラス製耐熱皿を設置した。窒素ガスを注入しながら排気を行い、反応管内の空気を窒素ガスで置換し、横型反応管中の雰囲気気温度が710℃になるまで加熱した。710℃に到達した後、炭化水素としてエチレンガスを毎分2Lの流速で反応管内に導入し、7分間接触反応させた。反応終了後、反応管内のガスを窒素ガスで置換し、反応管の温度を100℃以下になるまで冷却し取り出すことでCNT（C）を作製した。

[0099] <CNT（D）の合成>

接触反応時間を7分間から15分間に変更した以外はCNT（C）の合成と同様の方法により、CNT（D）を作製した。

[0100] <CNT（E）>

多層カーボンナノチューブ（J E I O社製、J E N O T U B E 8 S）をCNT（E）とした。

[0101] <CNT (F) の合成>

CNT (E) を 1000 g 計量し、カーボン製の耐熱性容器に入れた。その後、CNTが入ったカーボン製の耐熱性容器を炉内に設置した。その後、炉内を 1 Torr (133 Pa) 以下に真空排気し、更にカーボン製ヒーターに通電を行い、炉の内部を 1000℃まで昇温させた。次に、アルゴンガスを炉内に導入して、炉内の圧力が 70 Torr (9.33 kPa) となるように調整し、その後毎分 1 L のアルゴンガスを炉内に導入した。その後、アルゴンガスに加えて、塩素ガスを導入し、炉内の圧力が 90 Torr (11.99 kPa) となるように調整し、当該圧力となった後は毎分 0.3 L の塩素ガスを炉内に導入した。そのままの状態、1 時間保持した後に通電を停止し、さらにアルゴンガスと塩素ガスとの導入を停止して、真空冷却した。最後に、1 Torr (133 Pa) 以下の圧力で真空冷却を 12 時間行った後、炉内が室温まで冷却されていることを確認したうえで大気圧になるまで窒素ガスを炉内に導入し、耐熱性容器を取り出し、純化 CNT (F) を作製した。

[0102] <CNT (G) の合成>

CNT (E) を 10 kg 計量し、120 L の耐熱性容器に入れた。その後、CNT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% 以下になった後、30 時間かけて、1600℃まで加熱した。炉内温度を 1600℃に保持しながら、塩素ガスを 50 L / 分の速度で 50 時間導入した。その後、窒素ガスを 50 L / 分で導入して陽圧を維持したまま冷却し、CNT (G) を作製した。

[0103] <CNT (H) の合成>

CNT 合成用触媒 (D) を用いた以外は、特開 2015-123410 の実施例 9 と同様の方法により、CNT (H) を作製した。

[0104] (実施例 1)

ガラス瓶 (M-225、柏洋硝子株式会社製) に、CNT (A) を 3.9

部、分散剤（株式会社日本触媒社製、ポリビニルピロリドン K-30）を 1.95 部、NMP を 124 部及びジルコニアビーズ（ビーズ径 1.25 mm ϕ ）200 部を仕込み、レッドデビル社製ペイントコンディショナーを用いて 10 時間分散処理を行った後、ジルコニアビーズを分離して、CNT 分散液（A）を作製した。

[0105]（実施例 2～4）、（比較例 1～5）

表 1 に掲載した CNT に変更した以外は同様の方法により、CNT 分散液（B）～（D）、及び（H）～（K）を作製した。

[0106]（実施例 5）

ガラス瓶（M-225、柏洋硝子株式会社製）に、CNT（E）を 1.95 部、分散剤（株式会社日本触媒社製、ポリビニルピロリドン K-30）を 0.98 部、NMP を 127 部及びジルコニアビーズ（ビーズ径 1.25 mm ϕ ）200 部を仕込み、レッドデビル社製ペイントコンディショナーを用いて 10 時間分散処理を行った後、ジルコニアビーズを分離して、CNT 分散液（E）を得た。

（実施例 6、7）

表 1 に掲載した CNT に変更した以外は同様の方法により、CNT 分散液（F）～（G）を作製した。なお、CNT の平均外径及び CNT の外径の標準偏差は、図 1～10 に示すグラフを基に算出した。

[0107]

[表1]

表1

	CNT	CNTの外径 (nm)	外径の標準 偏差(σ)	半面幅 ($^{\circ}$)	G/D比	CNT 純度(%)	CNTの体積抵抗率 ($\times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$)	CNT分散液	CNT分散液中の CNT濃度(%)
実施例1	A	9.9	3.36	3.04	0.85	96.5	1.85	A	3
実施例2	B	8.6	2.96	4.26	0.71	95	1.91	B	3
実施例3	C	7.5	1.60	5.28	0.71	96	1.81	C	3
実施例4	D	6.7	1.70	5.22	0.68	95	1.75	D	3
実施例5	E (JEIO社製 JENOTUBE8S)	6.8	1.68	4.46	0.83	96	1.51	E	1.5
実施例6	F	6.7	1.49	5.84	1.28	99.9	1.48	F	1.5
実施例7	G	8.2	2.61	4.3	2.85	99.9	1.85	G	1.5
比較例1	Cnano社製 Flotube9000	11.8	3.72	2.4	0.87	97.5	2.01	H	3
比較例2	Cnano社製 Flotube7010	8.3	2.65	2.84	1.46	99.9	2.51	I	3
比較例3	Nanocyl社製 NC7000	11.8	3.87	2.68	0.91	90	1.72	J	3
比較例4	KUMHO PETROCHEMICAL社製	13.7	4.23	2.58	0.96	97	1.63	K	3

[0108] (実施例8)

PVDF (Solvay社製、Solef #5130) を8質量%溶解したNMPを4.7質量部計量し、容量150cm³のプラスチック容器に入れた。その後、CNT分散液(A) 0.5質量部を添加し、自転・公転ミキサー(シンキー社製あわとり練太郎、ARE-310)を用いて、2000rpmで30秒間攪拌した。さらに、CNT分散液(A) 5.7質量部を添加し、再度自転・公転ミキサー(あわとり練太郎、ARE-310)を用いて、2000rpmで30秒間攪拌して、カーボンナノチューブ樹脂組成物(A)を作製した。さらにその後、正極活物質(BASF戸田バッテリーマテリアルズ合同会社製、HED(登録商標)NCM-111 1100)を36.9質量部加えて、自転・公転ミキサー(あわとり練太郎、ARE-310)を用いて、2000rpmで2.5分間攪拌した。最後に、NMPを2.2質量部加えて、自転・公転ミキサー(あわとり練太郎、ARE-310)を用いて、2000rpmで2.5分間攪拌し、合材スラリー(A)を作製した。

[0109] (実施例9～11)、(比較例5～8)

表2に掲載したCNT分散液に変更した以外は実施例8と同様の方法により、カーボンナノチューブ樹脂組成物及び合材スラリーを作製した。

[0110]

[表2]

表2

	合材スラリー	CNT分散液	カーボンナノチューブ樹脂組成物	合材スラリー中の活物質、 CNTとPVDFの割合 (wt%)
実施例8	合材スラリー(A)	CNT分散液(A)	カーボンナノチューブ樹脂組成物(A)	活物質/CNT/PVDF = 98.5/0.5/1
実施例9	合材スラリー(B)	CNT分散液(B)	カーボンナノチューブ樹脂組成物(B)	活物質/CNT/PVDF = 98.5/0.5/1
実施例10	合材スラリー(C)	CNT分散液(C)	カーボンナノチューブ樹脂組成物(C)	活物質/CNT/PVDF = 98.5/0.5/1
実施例11	合材スラリー(D)	CNT分散液(D)	カーボンナノチューブ樹脂組成物(D)	活物質/CNT/PVDF = 98.5/0.5/1
比較例5	合材スラリー(H)	CNT分散液(H)	カーボンナノチューブ樹脂組成物(H)	活物質/CNT/PVDF = 98.5/0.5/1
比較例6	合材スラリー(I)	CNT分散液(I)	カーボンナノチューブ樹脂組成物(I)	活物質/CNT/PVDF = 98.5/0.5/1
比較例7	合材スラリー(J)	CNT分散液(J)	カーボンナノチューブ樹脂組成物(J)	活物質/CNT/PVDF = 98.5/0.5/1
比較例8	合材スラリー(K)	CNT分散液(K)	カーボンナノチューブ樹脂組成物(K)	活物質/CNT/PVDF = 98.5/0.5/1

[0111] (実施例 1 2)

PVDF (Solvay 社製、Solef # 5130) を 8 質量%溶解した NMP を 4.3 質量部計量し、容量 150 cm³ のプラスチック容器に入れた。その後、CNT 分散液 (E) 0.5 質量部を添加し、自転・公転ミキサー (あわとり練太郎、ARE-310) を用いて、2000 rpm で 30 秒間攪拌した。さらに、CNT 分散液 (E) 11.1 質量部を添加し、再度自転・公転ミキサー (あわとり練太郎、ARE-310) を用いて、2000 rpm で 30 秒間攪拌して、カーボンナノチューブ樹脂組成物 (E) を作製した。さらにその後、正極活物質 (BASF 戸田バッテリーマテリアルズ合同会社製、HED (登録商標) NCM-111 1100) を 34.1 質量部加えて、自転・公転ミキサー (あわとり練太郎、ARE-310) を用いて、2000 rpm で 2.5 分間攪拌した。最後に、自転・公転ミキサー (あわとり練太郎、ARE-310) を用いて、2000 rpm で 2.5 分間攪拌し、合材スラリー (E) を作製した。

[0112] (実施例 1 3、1 4)

CNT 分散液 (E) を CNT 分散液 (F) 及び (G) に変更した以外は実施例 1 2 と同様の方法により、カーボンナノチューブ樹脂組成物 (F) 及び (G)、並びに合材スラリー (F) 及び (G) を作製した。

[0113] (実施例 1 5)

PVDF (Solvay 社製、Solef # 5130) を 8 質量%溶解した NMP を 4.3 質量部計量し、容量 150 cm³ のプラスチック容器に入れた。その後、CNT 分散液 (E) 0.5 質量部を添加し、自転・公転ミキサー (あわとり練太郎、ARE-310) を用いて、2000 rpm で 30 秒間攪拌した。さらに、CNT 分散液 (E) 8.7 質量部を添加し、再度自転・公転ミキサー (あわとり練太郎、ARE-310) を用いて、2000 rpm で 30 秒間攪拌して、カーボンナノチューブ樹脂組成物 (L) を作製した。さらにその後、正極活物質 (BASF 戸田バッテリーマテリアルズ合同会社製、HED (登録商標) NCM-111 1100) を 34.2 質量部

加えて、自転・公転ミキサー（あわとり練太郎、ARE-310）を用いて、2000rpmで2.5分間攪拌した。最後に、NMPを2.3質量部加えて、自転・公転ミキサー（あわとり練太郎、ARE-310）を用いて、2000rpmで2.5分間攪拌し、合材スラリー（L）を作製した。

[0114]（実施例16、17）

CNT分散液（E）をCNT分散液（F）及び（G）に変更した以外は実施例15と同様の方法により、カーボンナノチューブ樹脂組成物（M）及び（N）、並びに合材スラリー（M）及び（N）を作製した。

[0115] 表3に実施例12～17で作製したカーボンナノチューブ樹脂組成物及び合材スラリーを示す。

[0116]

[表3]

表3

	合材スラリー	CNT分散液	カーボンナノチューブ樹脂組成物	合材スラリー中の活物質、 CNTとPVDFの割合 (wt.%)
実施例12	合材スラリー(E)	CNT分散液(E)	カーボンナノチューブ樹脂組成物(E)	活物質/CNT/PVDF = 98.5/0.5/1
実施例13	合材スラリー(F)	CNT分散液(F)	カーボンナノチューブ樹脂組成物(F)	活物質/CNT/PVDF = 98.5/0.5/1
実施例14	合材スラリー(G)	CNT分散液(G)	カーボンナノチューブ樹脂組成物(G)	活物質/CNT/PVDF = 98.5/0.5/1
実施例15	合材スラリー(L)	CNT分散液(E)	カーボンナノチューブ樹脂組成物(L)	活物質/CNT/PVDF = 98.6/0.4/1
実施例16	合材スラリー(M)	CNT分散液(F)	カーボンナノチューブ樹脂組成物(M)	活物質/CNT/PVDF = 98.6/0.4/1
実施例17	合材スラリー(N)	CNT分散液(G)	カーボンナノチューブ樹脂組成物(N)	活物質/CNT/PVDF = 98.6/0.4/1

[0117] (実施例 18)

合材スラリー (A) を、アプリーケーターを用いて、 $70 \pm 10 \mu\text{m}$ となるようにアルミ箔上に塗工した後、電気オーブン中で $120^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ で25分間、塗膜を乾燥させて、電極膜 (A) を作製した。

[0118] (実施例 19～27)、(比較例 9～12)

表 4 に掲載した合材スラリーに変更した以外は実施例 18 と同様の方法により、電極膜 (B) ～ (N) を作製した。

[0119]

[表4]

表4	合材スラリー	合材スラリー中の活物質、 CNTとPVDFの割合 (wt.%)	電極膜
実施例18	合材スラリー(A)	活物質/CNT/PVDF = 98.5/0.5/1	電極膜(A)
実施例19	合材スラリー(B)	活物質/CNT/PVDF = 98.5/0.5/1	電極膜(B)
実施例20	合材スラリー(C)	活物質/CNT/PVDF = 98.5/0.5/1	電極膜(C)
実施例21	合材スラリー(D)	活物質/CNT/PVDF = 98.5/0.5/1	電極膜(D)
実施例22	合材スラリー(E)	活物質/CNT/PVDF = 98.5/0.5/1	電極膜(E)
実施例23	合材スラリー(F)	活物質/CNT/PVDF = 98.5/0.5/1	電極膜(F)
実施例24	合材スラリー(G)	活物質/CNT/PVDF = 98.5/0.5/1	電極膜(G)
実施例25	合材スラリー(L)	活物質/CNT/PVDF = 98.6/0.4/1	電極膜(L)
実施例26	合材スラリー(M)	活物質/CNT/PVDF = 98.6/0.4/1	電極膜(M)
実施例27	合材スラリー(N)	活物質/CNT/PVDF = 98.6/0.4/1	電極膜(N)
比較例9	合材スラリー(H)	活物質/CNT/PVDF = 98.5/0.5/1	電極膜(H)
比較例10	合材スラリー(I)	活物質/CNT/PVDF = 98.5/0.5/1	電極膜(I)
比較例11	合材スラリー(J)	活物質/CNT/PVDF = 98.5/0.5/1	電極膜(J)
比較例12	合材スラリー(K)	活物質/CNT/PVDF = 98.5/0.5/1	電極膜(K)

[0120] 表5に実施例18～27、及び比較例9～12で作製した電極膜の評価結果を示す。評価基準は以下の通りとした。導電性評価は電極膜の体積抵抗率

($\Omega \cdot \text{cm}$) が 6 未満のものを + + + (優良)、6 以上 8 未満のものを + + (良)、8 以上 10 未満のものを (可)、10 を超えるものを - (不可) とした。密着性評価は剥離強度 (N / cm) が 0.4 以上のものを + + + (優良)、0.2 以上 0.4 未満のものを + + (良)、0.1 以上 0.2 未満のものを + (可)、0.1 未満のものを - (不可) とした。総合評価は、導電性評価と密着性評価の + の数の和が 4 個以上、かつ、- を含まないものを A (優良)、導電性評価と密着性評価の + の数の和が 2 個以上、かつ、- を含まないものを B (良)、導電性評価又は密着性評価に - を含むものを C (不可) とした。

[0121]

[表5]

表5

	合材スラリー	電極膜	電極膜の 体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	剥離強度 (N/cm)	導電性評価	密着性評価	総合評価
実施例18	合材スラリー(A)	電極膜(A)	8.2	0.37	+	++	B
実施例19	合材スラリー(B)	電極膜(B)	8.8	0.30	+	++	B
実施例20	合材スラリー(C)	電極膜(C)	7.5	0.26	++	++	A
実施例21	合材スラリー(D)	電極膜(D)	7.2	0.25	++	++	A
実施例22	合材スラリー(E)	電極膜(E)	5.9	0.10	+++	+	A
実施例23	合材スラリー(F)	電極膜(F)	4.2	0.20	+++	++	A
実施例24	合材スラリー(G)	電極膜(G)	5.5	0.24	+++	++	A
実施例25	合材スラリー(L)	電極膜(L)	8.6	0.10	+	+	B
実施例26	合材スラリー(M)	電極膜(M)	6.2	0.31	++	++	A
実施例27	合材スラリー(N)	電極膜(N)	7.9	0.37	++	++	A
比較例9	合材スラリー(H)	電極膜(G)	132.1	0.66	-	+++	C
比較例10	合材スラリー(I)	電極膜(H)	20.1	0.41	-	+++	C
比較例11	合材スラリー(J)	電極膜(I)	17.7	0.13	-	+	C
比較例12	合材スラリー(K)	電極膜(J)	11.1	0.39	-	++	C

[0122] (実施例 28)

ガラス瓶 (M-225、柏洋硝子株式会社製) に、CNT (E) を 1.95 部、分散剤 (株式会社日本触媒社製、ポリビニルピロリドン K-30) を 0.98 部、イオン交換水を 127 部及びジルコニアビーズ (ビーズ径 1.25 mm ϕ) 200 部を仕込み、レッドデビル社製ペイントコンディショナーを用いて 10 時間分散処理を行った後、ジルコニアビーズを分離して、CNT 分散液 (WA) を作製した。

[0123] 増粘剤としてのエーテル化度 0.45~0.55 のカルボキシメチルセルロース (第一工業製薬 (株) 製、セロゲン PL-15) 2 質量% 水溶液 7.4 質量部と、結着剤としての SBR エマルジョン 40 質量% 溶液 (日本ゼオン (株) 製、品名: BM-400B) 0.9 質量部を計量し、容量 150 cm^3 のプラスチック容器に入れた。その後、CNT 分散液 (WA) 0.5 質量部を添加し、自転・公転ミキサー (シンキー社製あわとり練太郎、ARE-310) を用いて、2000 rpm で 30 秒間攪拌した。さらに、CNT 分散液 (WA) 11.5 質量部を添加し、再度自転・公転ミキサー (あわとり練太郎、ARE-310) を用いて、2000 rpm で 30 秒間攪拌して、カーボンナノチューブ樹脂組成物 (WA) を作製した。さらにその後、正極活物質 (炭素被覆量 5 質量% の LiFePO_4) を 35.5 質量部加えて、自転・公転ミキサー (あわとり練太郎、ARE-310) を用いて、2000 rpm で 2.5 分間攪拌した。最後に、自転・公転ミキサー (あわとり練太郎、ARE-310) を用いて、2000 rpm で 2.5 分間攪拌し、合材スラリー (WA) を作製した。

[0124] 合材スラリー (WA) を、アプリケーションターを用いて、 $70 \pm 10 \mu\text{m}$ となるようにアルミ箔上に塗工した後、電気オーブン中で $120^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ で 25 分間、塗膜を乾燥させて、電極膜 (WA) を作製した。

[0125] 表 6 に実施例 28 で作製した電極膜の評価結果を示す。評価基準は以下の通りとした。導電性評価は電極膜の体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) が 6 未満のものを +++ (優良)、6 以上 8 未満のものを ++ (良)、8 以上 10 未満のもの

のを＋（可）、10を超えるものを－（不可）とした。密着性評価は剥離強度（N／cm）が0.4以上のものを＋＋＋（優良）、0.2以上0.4未満のものを＋＋（良）、0.1以上0.2未満のものを＋（可）、0.1未満のものを－（不可）とした。総合評価は、導電性評価と密着性評価の＋の数の和が4個以上、かつ、－を含まないものをA（優良）、導電性評価と密着性評価の＋の数の和が2個以上、かつ、－を含まないものをB（良）、導電性評価又は密着性評価に－を含むものをC（不可）とした。

[0126]

[表6]

表6		合材スラリー	電極膜	電極膜の 体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)	剥離強度 (N/cm)	導電性評価	密着性評価	総合評価
	実施例28	合材スラリー (WA)	電極膜 (WA)	9.5	0.35	+	++	B

[0127] 表7に実施例1～7、28及び比較例1～4で用いたCNTを使用して作

製した、C N T分散液、合材スラリー、及び電極膜の評価結果を示す。総合評価は、電極膜の総合評価と同様とした。

[0128]

[表7]

表7

	CNT	CNTの外径 (nm)	外径の標準 偏差 (σ)	半面幅 ($^{\circ}$)	G/D比	CNTの 体積抵抗率 ($\times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$)	CNT分散液	合材スラリー	電極膜	総合評価
実施例1	A	9.9	3.36	3.04	0.85	1.85	CNT分散液(A)	合材スラリー (A)	電極膜(A)	B
実施例2	B	8.6	2.96	4.26	0.71	1.91	CNT分散液(B)	合材スラリー (B)	電極膜(B)	B
実施例3	C	7.5	1.60	5.28	0.71	1.81	CNT分散液(C)	合材スラリー (C)	電極膜(C)	A
実施例4	D	6.7	1.70	5.22	0.68	1.75	CNT分散液(D)	合材スラリー (D)	電極膜(D)	A
実施例5	E (JEIO社製 JENOTUBE8S)	6.8	1.68	4.46	0.83	1.51	CNT分散液(E)	合材スラリー (E)	電極膜(E)	A
実施例6	F	6.7	1.49	5.84	1.28	1.48	CNT分散液(F)	合材スラリー (F)	電極膜(F)	A
実施例7	G	8.2	2.61	4.3	2.85	2.25	CNT分散液(G)	合材スラリー (G)	電極膜(G)	A
実施例28	A	9.9	3.36	3.04	0.85	1.85	CNT分散液(WA)	合材スラリー (WA)	電極膜(WA)	B
比較例1	Cnano社製 Flotube9000	11.8	3.72	2.4	0.87	2.01	CNT分散液(H)	合材スラリー (H)	電極膜(H)	C
比較例2	Cnano社製 Flotube7010	8.3	2.65	2.84	1.46	2.51	CNT分散液(I)	合材スラリー (I)	電極膜(I)	C
比較例3	Nanocyl社製 NC7000	11.8	3.87	2.68	0.91	1.72	CNT分散液(J)	合材スラリー (J)	電極膜(J)	C
比較例4	KUMHO PETROCHEMICAL社製 100P	13.7	4.23	2.58	0.96	1.63	CNT分散液(K)	合材スラリー (K)	電極膜(K)	C

[0129] 上記実施例では、平均外径が3 nmを超えて10 nm未満であり、半価幅が3～6°のCNTを用いた。比較例では、半価幅が3°未満のCNTを用いた。実施例の電極膜は、比較例の電極膜に比べて導電性の高いことがわかった。少ない添加量にて導電性の高い電極膜が作製できることから、本発明の実施形態は従来のCNT分散液では実現しがたい導電性を有する電極膜を提供できることが明らかとなった。

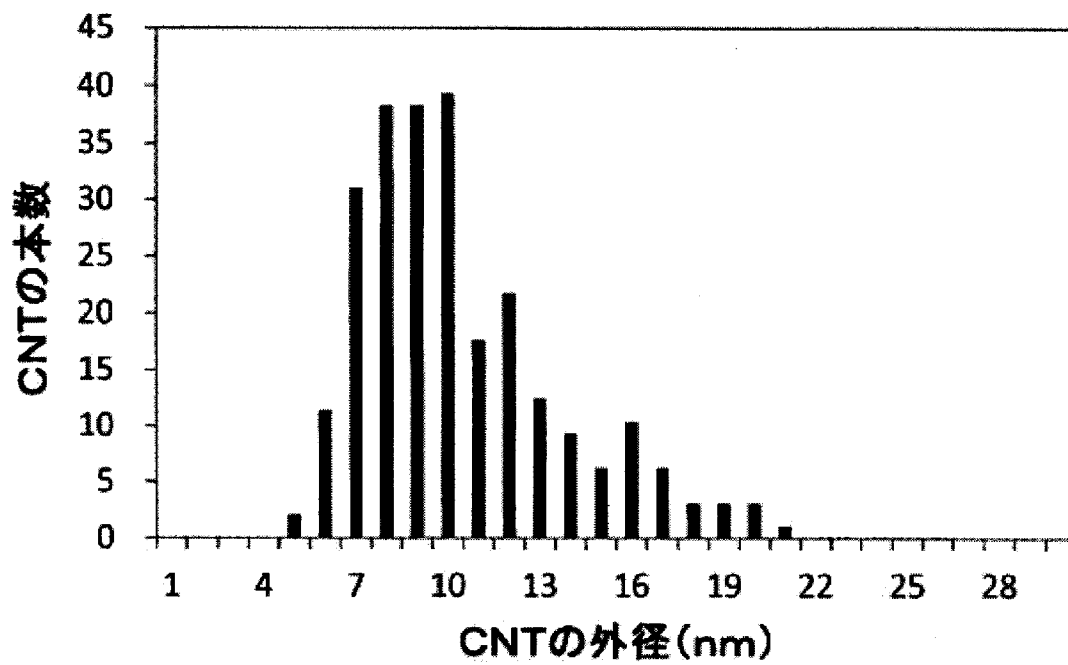
[0130] 以上、実施形態を参照して本願発明を説明したが、本願発明は上記によって限定されるものではない。本願発明の構成や詳細には、発明のScope内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

請求の範囲

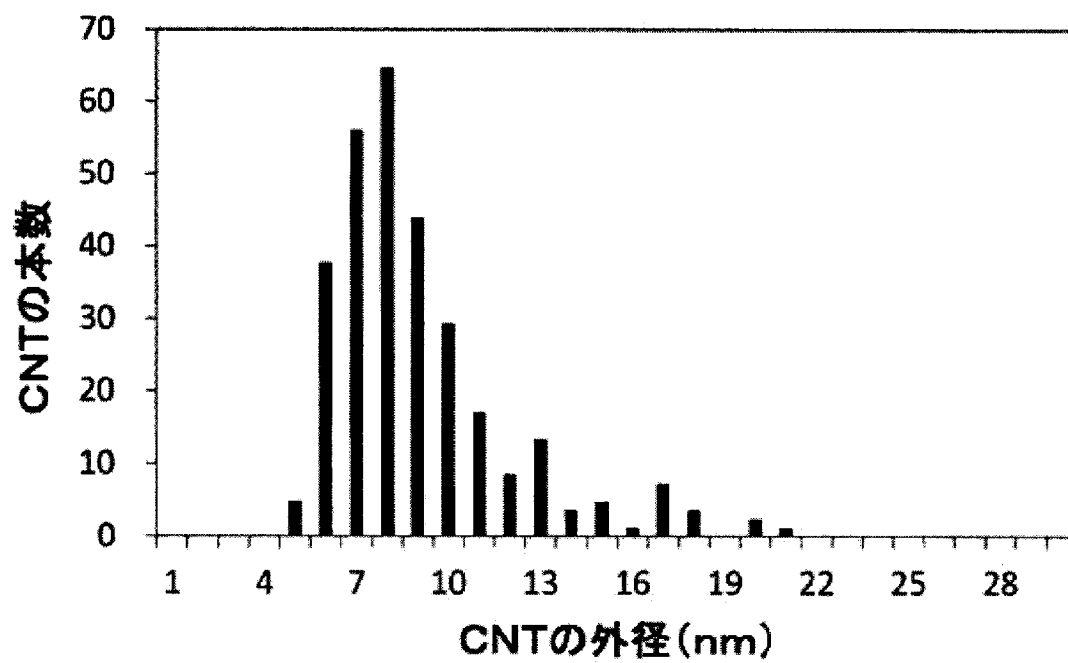
- [請求項1] カーボンナノチューブと、溶媒と、分散剤とを含むカーボンナノチューブ分散液であって、前記カーボンナノチューブが下記（１）、（２）及び（３）を満たすカーボンナノチューブ分散液。
- （１）平均外径が3 nmを超えて10 nm未満であること。
- （２）粉末X線回折分析において、回折角 $2\theta = 25^\circ \pm 2^\circ$ にピークが存在し、そのピークの半価幅が $3^\circ \sim 6^\circ$ であること。
- （３）ラマンスペクトルにおいて $1560 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内の最大ピーク強度をG、 $1310 \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内の最大ピーク強度をDとした際にG/D比が0.5～4.5であること。
- [請求項2] 前記カーボンナノチューブの外径の標準偏差が0.7 nmを超えて3.5 nm以下である請求項1記載のカーボンナノチューブ分散液。
- [請求項3] 前記カーボンナノチューブの体積抵抗率が $1.0 \times 10^{-2} \sim 2.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ である請求項1又は2記載のカーボンナノチューブ分散液。
- [請求項4] 前記G/D比が1.0～3.0である請求項1～3いずれか記載のカーボンナノチューブ分散液。
- [請求項5] 前記溶媒がアミド系有機溶媒又は水である請求項1～4いずれか記載のカーボンナノチューブ分散液。
- [請求項6] 前記カーボンナノチューブの平均外径をX、前記カーボンナノチューブの外径の標準偏差を σ とした際に、 $5.0 \text{ nm} \leq X \pm \sigma \leq 14.0 \text{ nm}$ を満たす請求項1～5いずれか記載のカーボンナノチューブ分散液。
- [請求項7] 請求項1～6いずれか記載のカーボンナノチューブ分散液とバインダーとを含むカーボンナノチューブ樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項7記載のカーボンナノチューブ樹脂組成物と活物質とを含む合材スラリー。

[請求項9] 請求項8記載の合材スラリーを塗工した電極膜。

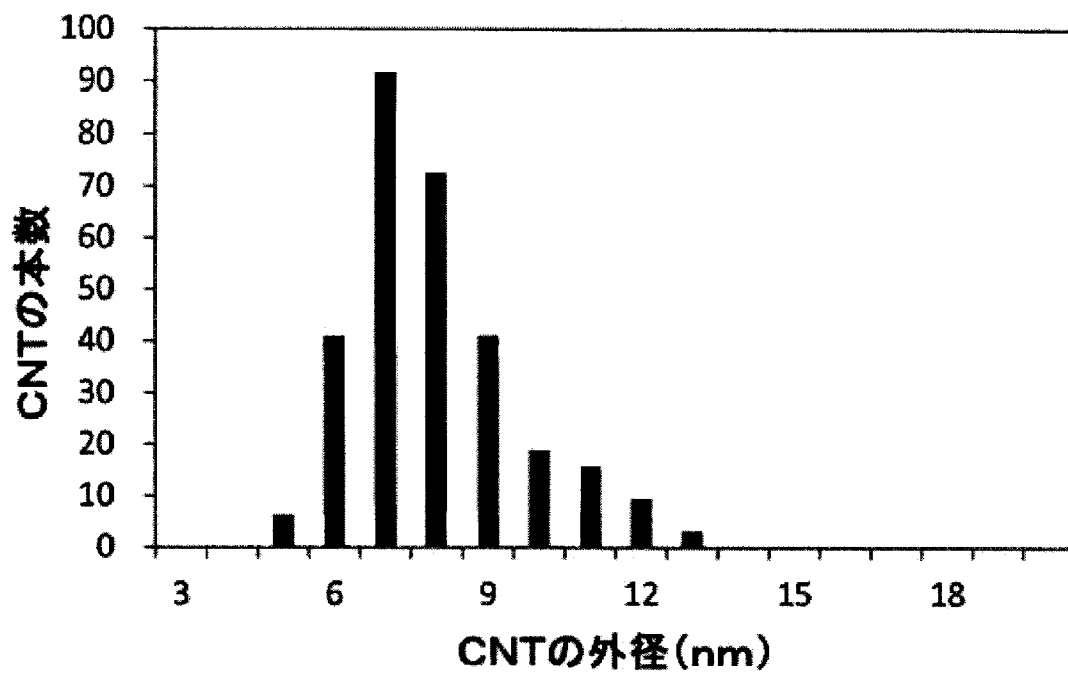
[図1]



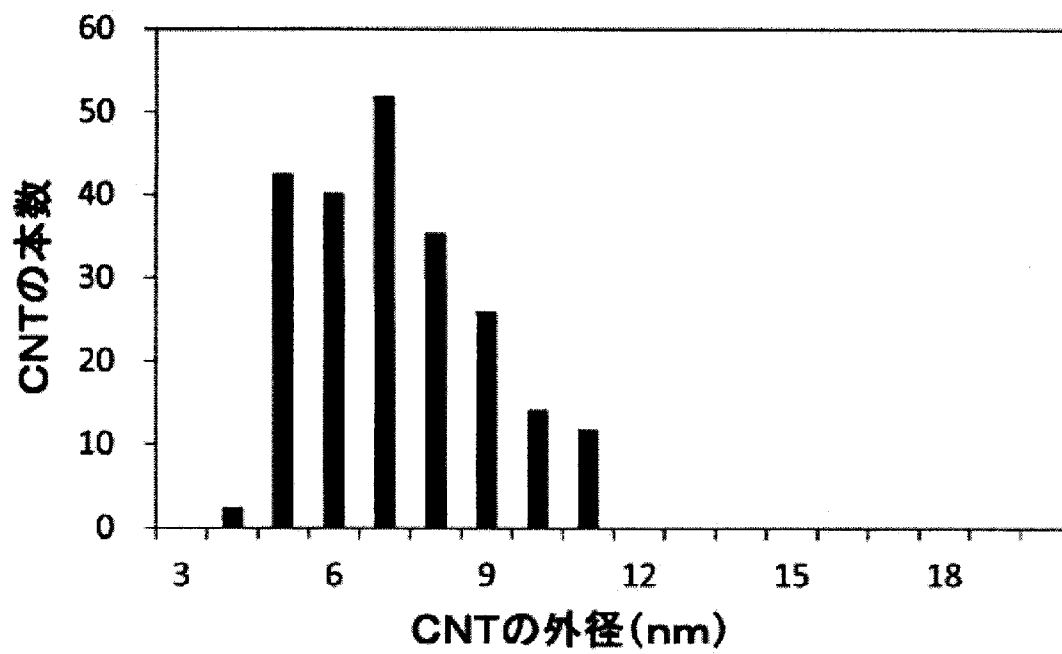
[図2]



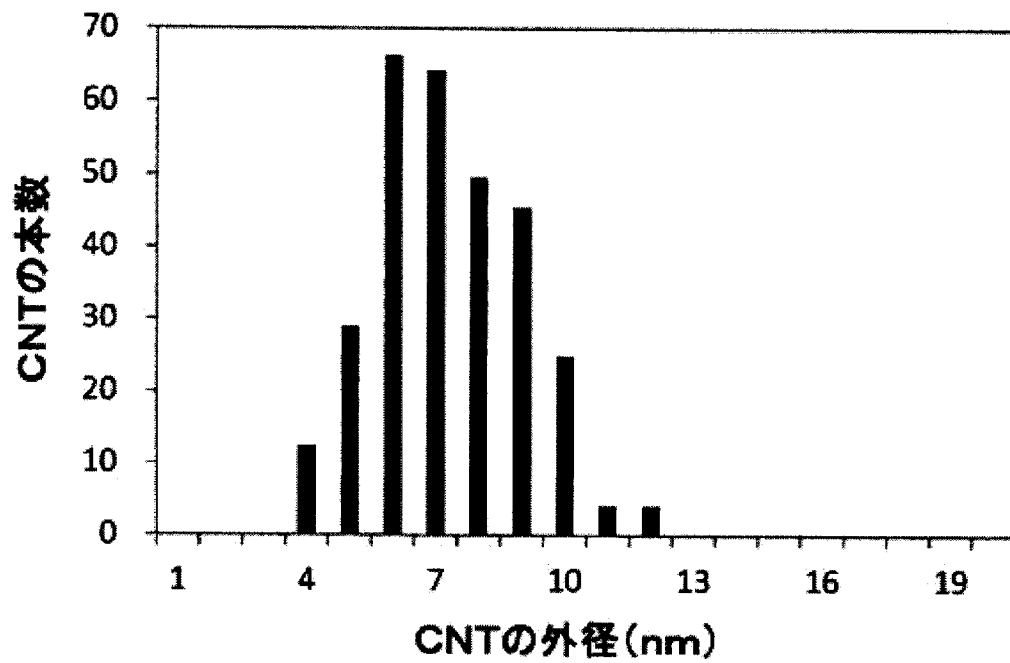
[図3]



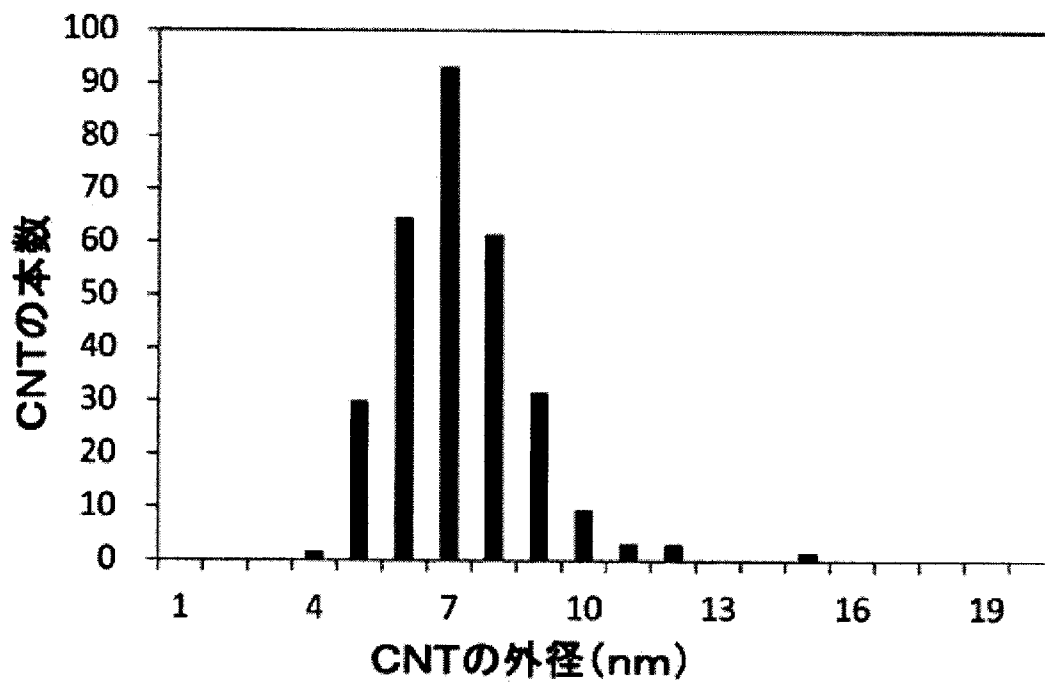
[図4]



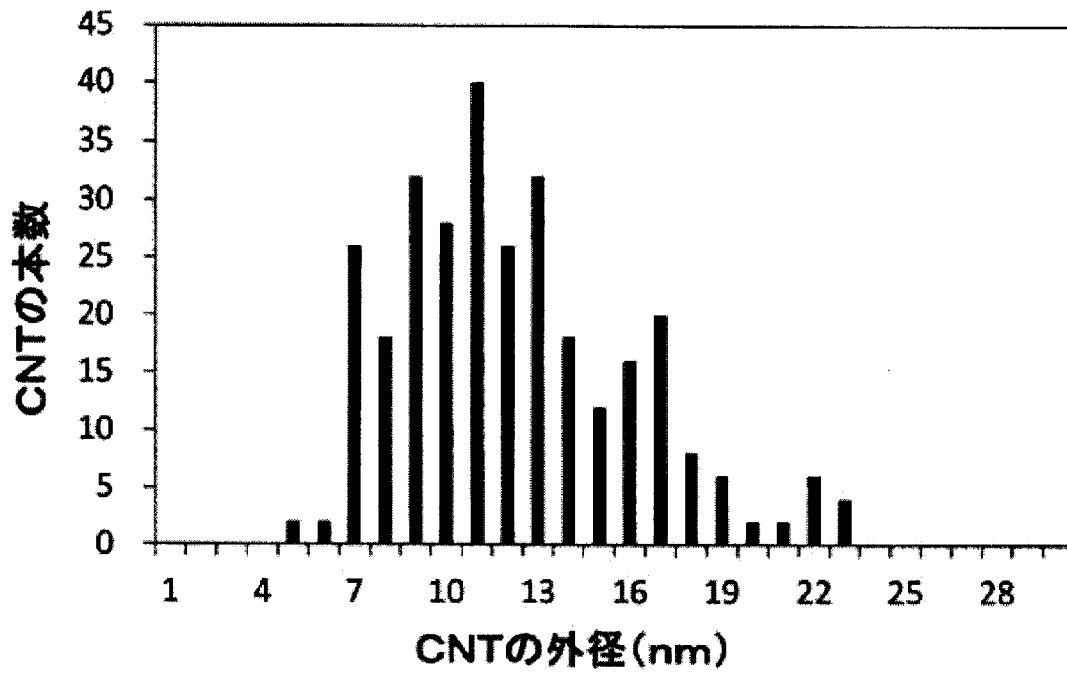
[図5]



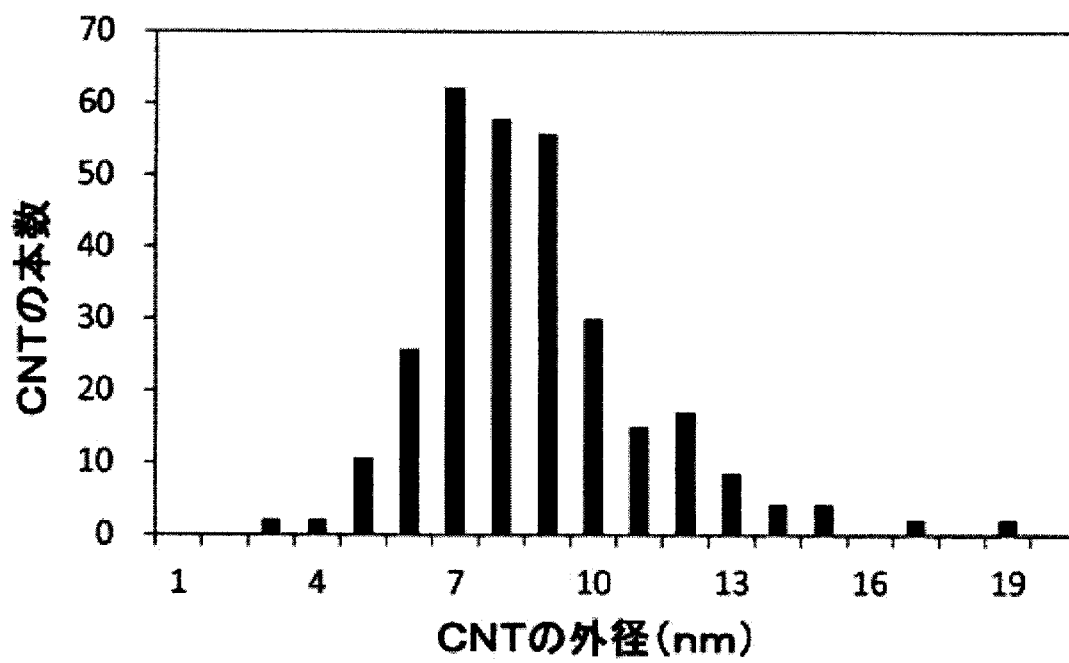
[図6]



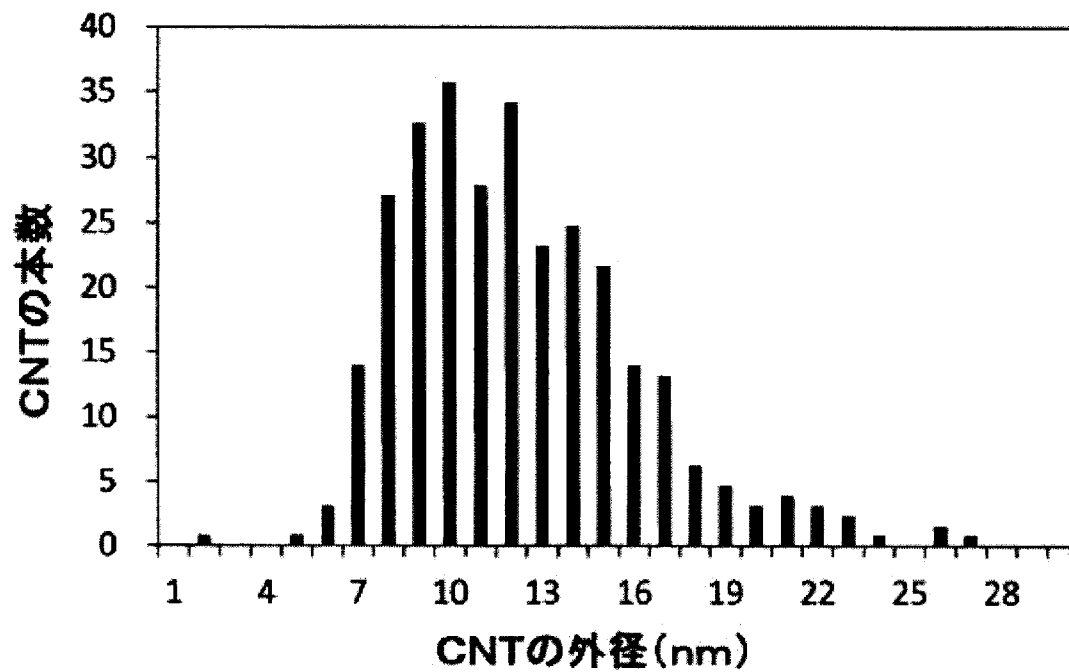
[図7]



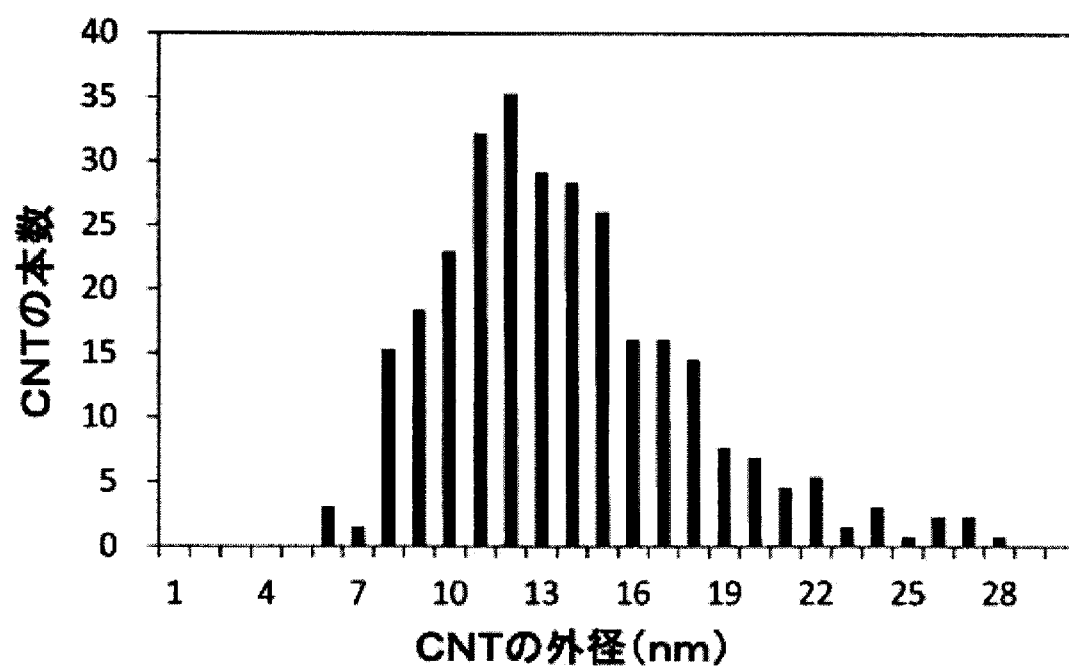
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/023816

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C01B32/174 (2017.01) i, B01J23/889 (2006.01) i, H01M4/62 (2006.01) i

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)

Int. Cl. C01B32/174, B01J23/889, 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 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-230947 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 02 October 2008, paragraphs [0019], [0025], [0135] (Family: none)	1-9
Y	JP 2016-147804 A (SOUTHWEST NANOTECHNOLOGIES, INC.) 18 August 2016, claims 39-41 & WO 2011/009071 A1, claims 39-41 & CA 2768474 A	1-9
Y	WO 2016/076393 A1 (TODA KOGYO CORP.) 19 May 2016, claims 2, 3 & US 2017/0313586 A1, claims 2, 3 & CN 107074546 A	2-9
Y	JP 2011-76948 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 14 April 2011, claim 3 (Family: none)	3-9



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

“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
22.07.2019

Date of mailing of the international search report
06.08.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/023816

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-230951 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 14 November 2013, paragraph [0029] (Family: none)	3-9
P, X	JP 2019-005721 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 17 January 2019, paragraphs [0059]-[0069] (Family: none)	1, 2, 4, 5, 6
P, X	WO 2018/168833 A1 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 20 September 2018, paragraphs [0013]-[0017], [0029] (Family: none)	1, 2, 4, 6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B32/174(2017.01)i, B01J23/889(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i

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))

Int.Cl. C01B32/174, B01J23/889, 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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

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	JP 2008-230947 A (東レ株式会社) 2008.10.02, 段落0019、0025、0135 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2016-147804 A (サウスウエスト ナノテクノロジーズ, インコーポレイテッド) 2016.08.18, 請求項39-41 & WO 2011/009071 A1, 請求項39-41 & CA 2768474 A	1-9
Y	WO 2016/076393 A1 (戸田工業株式会社) 2016.05.19, 請求項2、3 & US 2017/0313586 A1, 請求項2、3 & CN 107074546 A	2-9

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、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、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

22.07.2019

国際調査報告の発送日

06.08.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

神▲崎▼ 賢一

4G

6109

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 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	JP 2011-76948 A (東レ株式会社) 2011.04.14, 請求項3 (ファミリーなし)	3-9
Y	JP 2013-230951 A (東レ株式会社) 2013.11.14, 段落0029 (ファミリーなし)	3-9
P, X	JP 2019-005721 A (東洋インキSCホールディングス株式会社) 2019.01.17, 段落0059-0069 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 6
P, X	WO 2018/168833 A1 (東洋インキSCホールディングス株式会社) 2018.09.20, 段落0013-0017、0029 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 6