

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-507496

(P2014-507496A)

(43) 公表日 平成26年3月27日 (2014.3.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08J 3/12 (2006.01)	C08J 3/12 CERA	4F070
H01M 8/02 (2006.01)	C08J 3/12 CEZ	4K011
H01M 4/62 (2006.01)	H01M 8/02 Z	5H026
C25B 11/06 (2006.01)	H01M 4/62 Z	5H050
	C25B 11/06 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)		

(21) 出願番号 特願2013-545242 (P2013-545242)
 (86) (22) 出願日 平成23年12月19日 (2011.12.19)
 (85) 翻訳文提出日 平成25年8月19日 (2013.8.19)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2011/073166
 (87) 国際公開番号 W02012/084764
 (87) 国際公開日 平成24年6月28日 (2012.6.28)
 (31) 優先権主張番号 10196148.0
 (32) 優先日 平成22年12月21日 (2010.12.21)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 512137348
 バイエル・インテレクチュアル・プロパティ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング
 Bayer Intellectual Property GmbH
 ドイツ40789モンハイム、アルフレートーノーペルシュトラッセ10番
 (74) 代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄
 (74) 代理人 100101454
 弁理士 山田 卓二
 (74) 代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粉末形態のポリマー／カーボンナノチューブ混合物の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、カーボンナノチューブおよびポリマー粒子を含む混合物を粉砕する工程を含んでなる、粉末形態のポリマー／カーボンナノチューブ混合物の製造方法および／または加工方法に関する。粉砕を、混合物の全重量について表された ≥ 0 重量%～ ≤ 15 重量%のポリマー粒子を溶解しない液相の存在下で、およびポリマー粒子の融点より低い温度にて行う。粉砕中のエネルギー入力、好ましくは低い。PVDFは、好ましいポリマーである。さらに、本発明は、本発明による方法により得られるポリマー／カーボンナノチューブ混合物、およびこのようなポリマー／カーボンナノチューブ混合物の電極を製造するための使用に関する。



FIG. 3

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

凝集形態および／または非凝集形態でのカーボンナノチューブおよび $\geq 0.001\text{ mm}$ ～ $\leq 10\text{ mm}$ の平均粒径を有するポリマー粒子を含む混合物を粉碎する工程を含む、粉末形態でのポリマー／カーボンナノチューブ混合物を製造および／または処理するための方法であって、
粉碎を、混合物の全重量について表された ≥ 0 重量％～ ≤ 15 重量％のポリマー粒子を溶解しない液相の存在下で、およびポリマー粒子の融点より低い温度にて行うことを特徴とする、方法。

【請求項 2】

カーボンナノチューブは、 $\geq 0.001\text{ mm}$ ～ $\leq 10\text{ mm}$ の平均塊寸法を有するカーボンナノチューブ塊の形態で供給する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

粉碎は、 $\geq -196^\circ\text{C}$ ～ $\leq 180^\circ\text{C}$ の温度にて行う、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

粉碎は、粉碎後のカーボンナノチューブ塊の平均塊寸法が $\geq 0.01\text{ }\mu\text{m}$ ～ $\leq 20\text{ }\mu\text{m}$ となるように行う、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

粉碎は、粉碎後のカーボンナノチューブの BET 表面が $\geq 25\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $\leq 50\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $\geq 50\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $\leq 150\text{ m}^2/\text{g}$ または $\geq 150\text{ m}^2/\text{g}$ ～ $\leq 400\text{ m}^2/\text{g}$ となるように行う、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

カーボンナノチューブおよびポリマー粒子は、 $\geq 0.05:1$ ～ $\leq 20:1$ の重量比で供給する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

カーボンナノチューブは、 $\geq 3\text{ nm}$ ～ $\leq 100\text{ nm}$ の平均外径および ≥ 5 の直径に対する長さの比を有する多壁カーボンナノチューブである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

ポリマー粒子は、ポリ（酢酸ビニル）、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、アルキル化ポリエチレンオキサイド、架橋ポリエチレンオキサイド、ポリビニルエーテル、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンおよびポリフッ化ビニリデンのコポリマー、ポリ（エチルアクリレート）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピリジン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレンーブタジエンコポリマーおよび／またはポリスチレンおよび／またはそのコポリマーを含む群から選択されるポリマーを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

請求項 1～8 の 1 以上に記載の方法により得られる、粉末形態でのポリマー／カーボンナノチューブ混合物または 15 重量％までの液相を含むポリマー／カーボンナノチューブ混合物。

【請求項 10】

粉碎後に得られた粉末形態でのポリマー／カーボンナノチューブ混合物、または粉碎後に得られた 15 重量％までの液相を含むポリマー／カーボンナノチューブ混合物を、溶媒に分散する工程を更に含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

溶媒は、ラクタム、ケトン、ニトリル、アルコール、環状エーテルおよび／または水を含む群から選択される、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

溶媒は、N-メチルピロリドンである、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

請求項 10～12 の 1 以上に記載の方法により得られる分散体。

【請求項 14】

請求項 9 に記載の粉末形態でのポリマー／カーボンナノチューブ混合物または 15 重量 % までの液相を含むポリマー／カーボンナノチューブ混合物の電極の製造のための使用。

【請求項 15】

請求項 9 に記載の粉末形態でのポリマー／カーボンナノチューブ混合物または 15 重量 % までの液相を含むポリマー／カーボンナノチューブ混合物から、または請求項 13 に記載の分散体から得られる電極。

【請求項 16】

電極は、光起電力電池、アキュムレーター、燃料電池、電解電解槽、熱電気化学電池および／またはバッテリーのための電極である、請求項 14 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カーボンナノチューブおよびポリマー粒子を含む混合物を粉砕する工程を含んでなる、粉末形態のポリマー／カーボンナノチューブ混合物の製造方法および／または加工方法に関する。

【0002】

本発明は更に、本発明の方法によって得られる粉末形態のポリマー／カーボンナノチューブ混合物、このような粉末形態のポリマー／カーボンナノチューブ混合物の電極の製造のための使用に関する。

【背景技術】

【0003】

カーボンナノチューブ (CNT) は、その非常に優れた特性について知られている。例えばその強度は、鋼の約 100 倍であり、熱伝導性は、おおよそダイヤモンドの熱伝導性と同じくらい高く、熱安定性は、真空中で 2800℃ の高さにも達し、および電気伝導性は、銅の電気伝導性の数倍であり得る。しかしながら、これらの構造関連特性は、分子レベルにて、カーボンナノチューブを均質に分散することができ、該チューブと媒体との間に最大の接触を確立することができる場合、すなわちカーボンナノチューブが媒体と相溶性であり、従って安定に分散することができる場合にのみ利用可能となることが多い。

【0004】

電気伝導性については、これらは理想的な場合に末端においてのみ触れるか、または十分に近くなるチューブのネットワークを形成することが必要となる。この場合、カーボンナノチューブは、できる限り個別化された、すなわち、凝集物不含であるべきであり、整列せず、およびカーボンナノチューブの濃度に応じて電気伝導性の急激な増加に反映される、上記ネットワークを形成することができる濃度で存在するべきである (パーコレーションリミット)。

【0005】

例えばエポキシドのような反応性樹脂において観測されるような複合材料の向上した機械的特性を達成するために、優れたカーボンナノチューブの分散体および個別化は、かなり大きい凝集体が、サイトを碎き (Zhou, EXPRESS Polym. Lett. 2008 年、2、1、第 40 頁～第 48 頁)、次いでそのような複合材料の機械特性の分解が代わりに観察されるので必要である。

【0006】

カーボンナノチューブのリチウムイオンバッテリーの使用は既知である。従って、例えば WO95/07551A1 は、アノードが 0.1～10 マイクロメートルの平均粒径を有する繊維凝集体または非凝集繊維塊を含む炭素繊維材料から形成されることを特徴とするリチウムイオンバッテリーを記載する。この場合、3.5～70 nm の直径を有する微細な紐状炭素繊維がより合わされ、繊維がリチウムに挿入される。同様に、カソードは炭素繊維を含む。

10

20

30

40

50

【0007】

別の例において、EP2081244A1は、その上に集電装置および活性物質層を有する電極を開示する。活性物質層は、構造ネットワークおよび活性物質組成物を含む。構造ネットワークは、カーボンナノチューブのネットワークおよびバインダーを含む。活性物質組成物は、活性物質と極性媒体を含む。

【0008】

流動床法によるカーボンナノチューブの製造中に、巨視的な凝集体／塊が、時折ミリメートル範囲における寸法で上記方法により形成される。更に、塊 (agglomerates) と凝集体 (aggregates) は区別されない。カーボンナノチューブをリチウムイオン電池に使用する場合、カーボンナノチューブの均質な均一分布を達成することは有利である。このために、機械的破碎が、例えばボールミル、粉碎ミル、回転機構またはジェット分散機において用いられる。

10

【0009】

US6528211によれば、電池電極用複合材料は、ミクロポアおよびミクロポアの内部の活性電極材料を有する繊維塊を含んでなる。塊は、接触点を繊維間に有する絡み合った気相成長炭素繊維によって形成される。少なくとも接触点のうちの幾つかは、化学的結合接触点である。繊維塊は、蒸気相から成長した分枝状炭素繊維が圧縮して碎かれることにより製造される。

【0010】

WO2009/105863は、炭素被覆複合酸化物、炭素繊維およびバインダーを有する複合電極用材料を開示する。この物質は、混合物の粘度を下げるために、活性電極材料および繊維状炭素を共粉碎することにより、およびバインダーを共粉碎混合物へ添加することにより製造される。繊維状炭素は、好ましくは気相成長炭素繊維である。更に、バインダーが共粉碎後に適当な溶媒中に溶液の形態で添加されることが記載される。

20

【0011】

これらの機械的粉碎法では、作業の安全衛生について不適当な微細に分配された粉塵が生じるという観察がなされた。粉碎容器および粉碎体の表面にカーボンナノチューブ物質が著しく堆積し、したがって、粉碎加工後に労力を伴って除去される必要があることが観察された。更に、巨視的な寸法範囲中の黒鉛酸血小板をも含むまさに不均質粉末が製造される場合が多い。最後に、粉碎後に得られたかなり小さなカーボンナノチューブ凝集体が数日の間に再凝集し易いことが分かった。

30

【0012】

別の重要な点は、所要の破碎結果を得るためにこれらの破碎法が比較的大きなエネルギー量を必要とするということである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】国際公開第95/07551A1号パンフレット

【特許文献2】欧州特許第2081244A1号明細書

【特許文献3】米国特許第6528211号明細書

【特許文献4】国際公開第2009/105863号パンフレット

【非特許文献】

【0014】

【非特許文献1】Zhou、「eXPRESS Polym. Lett.」、2008年、2、1、第40頁～第48頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

したがって、本発明の目的は、先行技術の欠点を少なくとも部分的に克服することであった。特に、本発明の目的は、市販のカーボンナノチューブ凝集体を、小さなエネルギー

50

消費で寸法において低減することができる方法を提供することであり、および得られた生成物は、より安全に取り扱うことができ、および既存の方法を変更せずに、リチウムイオン二次電池セルの製造あるいは他の電気化学の適用に用いることができる。

【0016】

適当な溶媒中の吸収後に安定性分散体を与えるカーボンナノチューブ組成物が、更に提供されることとなる。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明の目的は、カーボンナノチューブおよび $\geq 0.001\text{ mm} \sim \leq 10\text{ mm}$ の平均粒径を有するポリマー粒子を含む混合物を粉砕する工程を含む、粉末形態でのポリマー／カーボンナノチューブ混合物を製造および／または処理するための方法による本発明によって達成される。

【0018】

本発明の方法は、粉砕を、混合物の全重量について表された $\geq 0\text{ 重量}\% \sim \leq 15\text{ 重量}\%$ のポリマー粒子を溶解しない液相の存在下で、およびポリマー粒子の融点より低い温度にて行う点で区別される。

【0019】

驚くべきことに、簡単な低エネルギー粉砕法を、粉砕結果を損なうことなく本発明による方法に使用することができる。得られた粉末形態のポリマー／カーボンナノチューブ混合物は、著しく低減した粉塵感性を示し、注入性でありおよび粉砕容器の壁あるいは粉砕機構の他の部分に付着しない。

【0020】

最後に、本発明による方法によって得られる粉末形態でのポリマー／カーボンナノチューブ混合物は、適切な溶媒中に分散後、沈降が起こらないかまたは技術的に軽微な沈降しか起こらない安定性分散体を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】図1は、本発明による方法における粉砕時間についてのBET表面の依存性を示す。

【図2-4】図2～4は、本発明による方法において得られた混合物の走査電子顕微鏡画像を示す。

【図5】図5は、本発明による方法に於いて得られた電極の放電容量を示す。

【発明を実施するための形態】

【0022】

低エネルギー粉砕と粉末の混合との間の移行は明確ではない。従って、本発明によれば、存在し得る任意のカーボンナノチューブ凝集体の破碎が起こる限り、混合物の個々の粉末の混合も、用語「粉砕」に含まれる。粉砕はまた粉砕結果を引き起こすミキサーで行ってもよい。

【0023】

本発明による方法では、粉砕は、混合物の全重量について表された $\geq 0\text{ 重量}\% \sim \leq 15\text{ 重量}\%$ のポリマー粒子を溶解しない液相の存在下で行う。もちろん、ポリマー粒子を溶解する他の液相は存在しない。

【0024】

従って、ポリマーの溶液は得られないが、その代わり固体ポリマー粒子および固体カーボンナノチューブおよび／またはCNT凝集体は共に、この液相に分散する。比較的少量の液相は、可能性のある粉塵生成を、粉砕工程前に、例えばカーボンナノチューブをこの液相に供給することにより防止することを確保することができる。非溶解液相の一例は、P V D Fから作られたポリマー粒子の場合のエタノールである。しかしながら、液相を完全に省き、乾式粉砕を行うことも可能である。

【0025】

更に、粉碎を、ポリマー粒子の融点より下の温度にて行うことが考えられる。これはまた、固体カーボンナノチューブおよび／またはカーボンナノチューブ凝集体および固体ポリマー粒子を、粉碎中に互いに機械式接点へ入れることを確保する。ポリマー粒子が、融点の代わりに溶融温度範囲を有する場合、粉碎は、溶融温度範囲の最低温度未満の温度にて行うべきである。

【0026】

原則として、ポリマーが溶融しない限り、室温で、室温未満または高温で操作することが可能である。したがって、例えば、冷却は、ポリマーを脆くするために有用であり得、およびそれによって、粉碎加工中にその挙動に影響を与える。ポリマー粒子へのカーボンナノチューブおよび／またはカーボンナノチューブ凝集体のより強い接着が要求される場合、より高い温度が優位性を有する。

10

【0027】

同様に、物質を粉碎させる温度を、粉碎中に変えることもできる。例えば、まず第1温度、次いで第2温度にて粉碎することは可能であり、第1温度は、第2温度より低い。粉碎処理中の温度勾配も考慮し得る。

【0028】

本発明による方法では、全ての粉碎装置を使用することが原則としては可能である。1つの利点は、簡単な装置でさえ、得られた粉末混合物はなお注入性であるので用いることができることである。

【0029】

注入性とは、自由な可動性の程度あるいはバルク材料の流動挙動のことである。特に、粉碎後に得られた粉末形態での混合物は、良好な注入性を示す。これらの混合物のフローインデックスは、 $>10\text{ ml/秒}$ 、より適切には $>15\text{ ml/秒}$ 、好ましくは $>20\text{ ml/秒}$ 、特に好ましくは $>25\text{ ml/秒}$ （会社Karg-Industrietechnik（Code No 1012.000）からの注入性試験機モデルPMおよび15mmのノズル標準ISO 6186により決定可能）であり得る。注入性混合物は、導入および処理することについて著しい優位性をもたらす。

20

【0030】

ポリマー粒子は、原則として、添加例えば存在させてよい充填剤等を含む任意の所要のポリマーから構成され得る。ポリマー物質が、カーボンナノチューブの所望の更なる処理において役割を果たすことが好ましい。例えば、ポリマーは、バインダーであってよい。

30

【0031】

本発明によれば、ポリマー粒子は、平均粒子サイズを持っていることは意図される、から $\geq 0.001\text{ mm}$ ～ $\leq 10\text{ mm}$ の平均粒径を有することが考慮される。この値は、一般にレーザー回折分光分析（装置の一例は、会社MalvernからのヒドロS分散装置を有するMastersizer MS 2000である；水中で）によって決定することができる。好ましい寸法範囲は、 $\geq 0.02\text{ mm}$ ～ $\leq 6\text{ mm}$ である。より好ましくは、平均粒径は、 $\geq 0.05\text{ mm}$ ～ $\leq 2\text{ mm}$ 、特に好ましくは $\geq 0.1\text{ mm}$ ～ $\leq 1\text{ mm}$ である。

【0032】

本発明による方法のカーボンナノチューブは、凝集形態でおよび／または非凝集形態でおよび／または塊になった形態でおよび／または塊になっていない形態で存在してよい。

40

【0033】

本発明の意味におけるカーボンナノチューブは、すべて円筒型の単一壁または多壁カーボンナノチューブ（例えばIijima US5747161の特許；Tennant WO86/03455において）、スクロール型、マルチスクロール型、または片側が閉じたまたは両側が開いた円錐型カップからなるカップスタック型の多層カーボンナノチューブ（例えば特許、Geus EP198558およびEndo US7018601において）、またはオニオン型構造を有するものである。円筒型、スクロール型、マルチスクロール型およびカップスタック型の多壁カーボンナノチューブまたはこれらの混合物を好ましく用いる。カーボンナノチューブが、 ≥ 5 、好ましくは ≥ 100 の外径に対する長

50

さの比を有することは好ましい。

【0034】

上記の既知のたった1つの連続的または中断されたグラフェン層を有するスクロール型のカーボンナノチューブとは対照的に、複数のグラフェン層から成るカーボンナノチューブ構造が存在し、これは組み合わせさせてスタックを形成し、丸くなる。これはマルチスクロール型と呼ばれる。これらのカーボンナノチューブは、DE102007044031A1に記載されている（この全体を参照する）。この構造は、単一スクロール型のカーボンナノチューブについて、円筒型多壁カーボンナノチューブ（円筒型MWN T）の構造が、円筒型単壁カーボンナノチューブ（円筒型SWNT）の構造について挙動するのと同程度に挙動する。

10

【0035】

オニオン型構造の場合とは異なり、断面から見た場合、これらのカーボンナノチューブにおいて個々のグラフェン層または黒鉛層は、カーボンナノチューブの中心から中断することなく外縁に連続的に明らかに延びる。これは、例えば、単一スクロール構造を有するカーボンナノチューブ（Carbon 1996、第34巻、第1301頁～第1303頁）またはオニオン型構造を有するカーボンナノチューブ（Science 1994、第263巻、第1744頁～第1747頁）と比較して、より開放した端が挿入のための入口帯として利用可能であるので、他の物質の管状骨格中への向上した、より速い挿入を可能とすることができる。

20

【0036】

本発明の方法の実施態様を以下に説明するが、この実施態様は、明確に反対を意味しない限り、任意の所望の方法で互いに組み合わせ得る。

【0037】

本発明の方法の一実施態様では、本発明によれば、カーボンナノチューブは、 $\geq 0.001\text{ mm}$ ～ $\leq 10\text{ mm}$ の平均凝集体／塊寸法を有するカーボンナノチューブ凝集体／塊の形態で存在する。

【0038】

この塊になった形態は、市販のカーボンナノチューブの形態である。幾つかの塊の構造型の間で区別することができる（例えばMoy US6294144参照）：鳥巢（BN）構造、コマ糸（CY）構造およびオープンネット（ON）構造。更なる塊構造は既知であり、例えばカーボンナノチューブは、バルク糸の形態で配置される塊構造である（Hocke WO PCT/EP2010/004845）。さらに好ましいのは、カーペットあるいは森林、いわゆる森林構造（例えば特許Dai US6232706およびLemaire US7744793における）の形態で表面上に並行に配置されるナノチューブが記載される。ここで、隣接チューブは、主に相互に並行して配列される。上記塊形態もまた、任意の所要の方法で互いに混合されてもよく、あるいは混合ハイブリッドとして、すなわち、1つの塊内の異なった構造として使用されてもよい。

30

【0039】

塊は、好ましくは、 $\geq 0.02\text{ mm}$ の平均塊寸法を有する。この値は、一般にレーザー回折分光分析（装置の一例は、会社MalvernからのヒドロS分散装置を有するMasstersizer MS 2000である；水中で）によって決定することができる。塊寸法の上限は、好ましくは $\geq 10\text{ mm}$ 、特に好ましくは $\geq 6\text{ mm}$ である。より好ましくは、平均塊寸法は、 $\geq 0.05\text{ mm}$ ～ $\leq 2\text{ mm}$ 、特に好ましくは $\geq 0.1\text{ mm}$ ～ $\leq 1\text{ mm}$ である。

40

【0040】

本発明による方法の別の実施態様では、粉碎は、混合物の全重量について表された ≥ 0 重量％～ ≤ 1 重量％の液相の存在下で行う。液相の割合は、好ましくは ≥ 0 重量％～ ≤ 0.1 重量％、より好ましくは ≥ 0 重量％～ ≤ 0.01 重量％である。この場合、全体的に、乾式粉碎法が参照されるが、技術的に避けられない水分痕跡量もまた含まれる。

【0041】

50

本発明によれば、粉碎中に導入されたエネルギーは非常に低くすべきであり、カーボンナノチューブの望ましくない短縮は、特にカーボンナノチューブ凝集体において、起こらないか、または重要ではない程度にのみ起こる。エネルギー入力は、粉碎装置に用いるモーターの電力消費により決定することができる。特定の実施態様では、これは、カーボンナノチューブ凝集体およびポリマー粒子を含む混合物について表された $< 0.1 \text{ kWh/kg}$ 、他の実施態様では $\leq 0.05 \text{ kWh/kg}$ または $\leq 0.01 \text{ kWh/kg}$ の粉碎エネルギー入力であってよい。

【0042】

本発明の方法の他の実施態様では、粉碎は、 $\geq -196^\circ\text{C} \sim \leq 180^\circ\text{C}$ の温度にて行う。この場合、当然のことながら、ポリマー粒子の融点を超えるべきではない。好ましい温度は、 $\geq -40^\circ\text{C} \sim \leq 100^\circ\text{C}$ の範囲である。このように、例えばポリマー、好ましく用いるフッ化ポリビニリデンのガラス転移温度（正確な物質に応じて、 $-40^\circ\text{C} \sim -30^\circ\text{C}$ ）を超えておおよそその温度未満で操作することが可能である。

【0043】

本発明の方法の他の実施態様では（カーボンナノチューブがカーボンナノチューブ塊の形態で存在する場合）、粉碎は、粉碎後のカーボンナノチューブ塊の平均塊寸法が $\geq 0.01 \mu\text{m} \sim \leq 20 \mu\text{m}$ であるように行う。既に上に説明した通り、凝集体の寸法は、レーザー回折分光法により決定することができる。好ましく粉碎後凝集体寸法は、特に電極材料を目的として、 $\geq 0.1 \mu\text{m} \sim \leq 10 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $\geq 1 \mu\text{m} \sim \leq 7 \mu\text{m}$ である。

【0044】

本発明の方法の他の実施態様では（カーボンナノチューブをCNT塊の形態で供給する場合）、粉碎は、粉碎後のカーボンナノチューブ塊のBET表面が $\geq 25 \text{ m}^2/\text{g} \sim \leq 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $\geq 50 \text{ m}^2/\text{g} \sim \leq 150 \text{ m}^2/\text{g}$ または $\geq 150 \text{ m}^2/\text{g} \sim \leq 400 \text{ m}^2/\text{g}$ であるように行う。このようなBET表面値は、電極材料のための適用に望ましくないCNT繊維の短縮が、起こらないかまたは僅かにしか起こらないことの良い指標である。BET表面は、好ましくは、 $\geq 80 \text{ m}^2/\text{g} \sim \leq 120 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $\geq 90 \text{ m}^2/\text{g} \sim \leq 110 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であり、同様に好ましくは、 $\geq 120 \text{ m}^2/\text{g} \sim \leq 400 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である。BET表面は、 -196°C にて多点BET法による窒素吸着により決定し得る（DIN ISO 9277と同様）。

【0045】

本発明の方法の他の実施態様では、カーボンナノチューブおよびポリマー粒子は、 $\geq 0.05:1 \sim \leq 20:1$ の重量比で存在する。この比は、好ましくは $\geq 0.75 \sim \leq 1.5:1$ 、特に好ましくは $\geq 0.9:1 \sim \leq 1.1:1$ である。これらの重量比では、得られたカーボンナノチューブ/ポリマー混合物は、電極材料の製造において変性することなく用いることが可能であり、該ポリマーは、用いるバインダーの機能を満たす。

【0046】

本発明の方法の他の実施態様では、カーボンナノチューブは、 $\geq 3 \text{ nm} \sim \leq 100 \text{ nm}$ 、好ましくは $\geq 5 \text{ nm} \sim \leq 25 \text{ nm}$ の平均外径および ≥ 5 、好ましくは ≥ 100 の直径に対する長さの比を有する多壁カーボンナノチューブである。

【0047】

本発明の方法の他の実施態様では、ポリマー粒子は、ポリ（酢酸ビニル）、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、アルキル化ポリエチレンオキシド、架橋ポリエチレンオキシド、ポリビニルエーテル、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンおよびポリフッ化ビニリデンのコポリマー、ポリ（エチルアクリレート）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルピリジン、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエンコポリマーおよび/またはポリスチレンおよび/またはそのコポリマーを含む群から選択されるポリマーを含む。ポリフッ化ビニリデン（PVDF）が好ましい。

【0048】

本発明による方法の別の実施態様において、更なる工程において、粉碎後に得られた粉末形態でのポリマー／カーボンナノチューブ混合物または15重量%までの液相を含むポリマー／カーボンナノチューブ混合物を、溶媒に分散する。その後、得られた混合物または得られた分散体を、バインダー含有処方物として電極材料の製造に直接使用することができる。ポリマーは、好ましくは溶媒に溶解する。

【0049】

溶媒は、ラクタム、ケトン、ニトリル、アルコール、環状エーテルおよび／または水を含む群から好ましく選択される。溶媒が、P V D Fのための適当な溶媒であるN-メチルピロリドンであることはさらに好ましい。こうして、寸法低減カーボンナノチューブおよび／またはカーボンナノチューブ凝集体のP V D Fにおける安定性分散体は、電極材料の製造に直接的に更に処理することができる。ポリマー無しで粉碎し、ポリマーバインダーを溶解し、およびカーボンナノチューブ凝集体を分散する従来法による経路と比べて、省エネルギーを、本発明による方法において達成することができることを見出された。

【0050】

本発明は、本発明の方法による方法によって得られる粉末形態でのポリマー／カーボンナノチューブ混合物または15重量%までの液相を含むポリマー／カーボンナノチューブ混合物を更に提供する。混合物が乾燥混合物であることがかなり好ましく、これは、混合物の全重量について表された ≥ 0 重量% $\sim \leq 1$ 重量%の液相の割合を有する混合物を意味すると理解される。

【0051】

詳細および好ましい実施形態については、反復を避けるために上記を参照する。

【0052】

本発明は、本発明の方法による方法によって得られる粉末形態でのポリマー／カーボンナノチューブ混合物または15重量%までの液相を含むポリマー／カーボンナノチューブ混合物の電極の製造のための使用を更に提供する。この場合、既に説明した通り、ポリマー用の溶媒を、予め得られた、好ましくは乾燥した混合物へ、例えば必要に応じて他の電気化学活性化化合物と共に導電性ペーストを製造するために添加し得る。

【0053】

混合物の好ましい使用では、電極は、光起電力電池、好ましくは光電気化学太陽電池、燃料電池、電解電解槽、熱電気化学電池、アキュムレーターおよび／またはバッテリーのための電極である。リチウムイオン二次電池セルがこの場合好ましい。

【0054】

本発明は同様に、このように生産された、本発明による粉末の形態でのポリマー／カーボンナノチューブ混合物または本発明による15重量%までの液相を含んでなるポリマー／カーボンナノチューブ混合物を用いることにより得られる電極に関する。

【0055】

本発明を、以下の実施例および図面によってより詳細に説明するが、これに限定されない。

【0056】

図1は、本発明による方法における粉碎時間についてのBET表面の依存性を示す。
図2～4は、本発明による方法において得られた混合物の走査電子顕微鏡画像を示す。
図5は、本発明による方法に於いて得られた電極の放電容量を示す。

【実施例】

【0057】

P V D Fでのカーボンナノチューブの粉碎の適用例：

定義：

カーボンナノチューブ：会社Bayer Material ScienceからのBay tubes（登録商標）C150HP。これらは、13nm～16nmの平均外径および1 μ mを超える長さを有する多層カーボンナノチューブである。これらは更に、0.1m

10

20

30

40

50

m～1 mmの平均粒径を有する塊／凝集体の形態で存在する。

【0058】

PVDF：会社 Solvay Solexes からのポリフッ化ビニリデン。物質は、155～172℃の溶融温度範囲（ASTM D 3418）および＜180 μmの平均粒径を有する。

【0059】

いずれの場合にも、2 gのカーボンナノチューブおよび2 gのPVDFは、型A10 Janke and Kunkel（IKA）の分析ミルへ導入した。回転子は、55 mmの直径を有する2つのブレードを有するパドルから構成される。回転子の回転速度は、58 m／秒の最大周速での20000／分であった。粉碎中に、ミルを水循環により冷却し、温度は、使用されるポリマーの融点を超えて上昇しなかった。

10

【0060】

個々の新しいテストについては、粉碎時間は、粉碎される材料についての粉碎時間の影響を系統的に検討するために変化させた。粉碎される材料用の重要なパラメーターは、光学インプレッション（均質性、注入挙動）、CNT凝集体の粒度分布、BET表面および微視的外観である。

【0061】

短い粉碎時間の後でさえ、粉碎容器から容易に取り除くことができた、非常に注入性光学的均質粉末が得られたことを確立することが可能であった。PVDFを添加しない比較試験では、強い機械力によってのみ削除することができた血小板類似グラファイトは、容器壁に形成されたことが観察された。PVDFでの粉碎中の粉塵形成は、PVDFを用いずにCNTを粉碎する場合よりはるかに少なかったことが観察された。

20

【0062】

N-メチルピロリドン（NMP）中の粒度分布の決定は、5分の粉碎時間の後でさえ、5～6 μmの最小平均粒径（レーザー回折による決定；体積の累積部分 [%]）が得られ、より長い粉碎時間ではあまり減少しなかったことを示すことができた。この値は、NMP中へ粉末を、更なる処理、例えば超音波等を伴わずに、攪拌投入することにより決定された。

【0063】

光学検査は、これらの試料中でCNT集合体の目視可能な沈降がないことを明らかにした。

30

【0064】

CNTの特性については、個々のカーボンナノチューブが粉碎工程によりそれらの適用特性に関して低下しないことは都合がよい。損傷していない（欠陥のない）最大長カーボンナノチューブは、際立った電気的および機械的特性を有する。これを調査および確保するために、試料のBET表面は、異なった粉碎時間後に決定した。

【0065】

BET表面の著しい増加は、この場合、CNTへの損傷の明瞭な表示である。これは、BET表面の増加は、CNT断片により生じ、および形態が変化する（欠陥）という仮定に基づく。

40

【0066】

試験の個別の比較可能な系列では、BET表面が、PVDFのない遊星ミル中の高エネルギーの機械的処理によって短時間後に2倍を超える $186 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 427 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることを示すことが可能であった。

【0067】

図1は、粉碎時間の関数として本発明による粉碎後にPVDFとの混合物中のCNT集合体のBET表面のプロファイルを表わす。0分における測定値は、更なる機械的処理によらない簡単な手動混合により調製されたCNT／PVDF試料についての決定によって決定した。決定は、-196℃における多点BET法（DIN ISO 9277と類似）による窒素吸着によって行った。

50

【0068】

図1に見ることができるよう、値は、ほとんど粉碎時間と無関係に約 $106\text{ m}^2/\text{g}$ の値のまわりで広がり、30分後のより高い値への傾向を伴う。しかしながら、これは、試験の比較可能な系列において観察された上昇とはかなり対照的である。

【0069】

CNT凝集体の粉碎中のポリマーの正の効果の重要な表示は、図2～図4において走査電子顕微鏡画像によって提供される。上記実施例に記載の全ての試料は、対応する方法において特徴づけられた。

【0070】

例として、試料は、7分の粉碎時間後に異なった倍率における2つの像に於いて最初に表わされる。図2では、100:1の倍率で、 $50\text{ }\mu\text{m}$ および $100\text{ }\mu\text{m}$ の間の範囲の直径を有する比較的大きなポリマー粒子は、はるかに小さなCNT集合体に加えて識別することができる。これは、同様に995:1の倍率での図3においてはっきり見ることができる。

10

【0071】

4973:1の倍率での図4によれば、粒子は、CNT凝集体であると明白に確認することができる。個々のCNT繊維は、既に表面上で見ることができる。

【0072】

理論に制限されずに、CNT凝集体の接着は、本発明による方法において得られた低減した粉塵形成、PVDfでのCNT凝集体の粉碎中の再凝集および粉末試料の改善された注入挙動の説明を示すと考えられる。

20

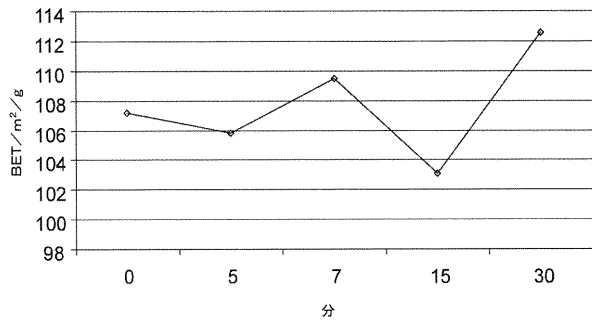
【0073】

バッテリー用の電極の製造の適用例：

6gの本発明により予備調製した粉末形態のポリマー／カーボンナノチューブ混合物を、溶解ディスク（40mmの直径）を用いて、溶媒N-メチルピロリドンで分散した。高出力攪拌機の回転速度は、1.5時間の間2000rpmであった。最終工程において、会社Toda Kogyoからの45gの活性物質NM3100（ $\text{LiNiO}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ ）を分散体へ添加し、分散を、700rpmにてさらに1.5時間行った。分散を、2倍に囲まれた温度制御容器に於いて行ない、その結果、温度を23℃に設定することができた。その後、製造されたペーストは、アルミニウム箔上へ $250\text{ }\mu\text{m}$ の湿潤フィルム厚みで塗布した。このフィルムを、循環空気調節棚中へ60℃にて終夜乾燥した。バッテリー製造用カソードは、スタンピングによって乾燥フィルムから製造した。このように製造した電極の放電特性を、複数個の帯電または放電サイクルを用いて、アノードとしてLi箔を有する半電池測定において測定し、例として図5において表わした。

30

【図 1】



【図 2】

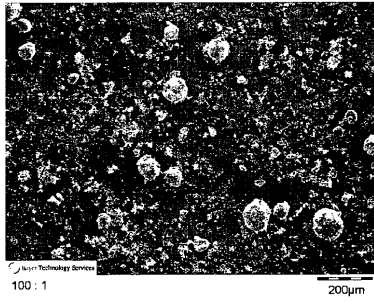


Fig. 2

【図 3】

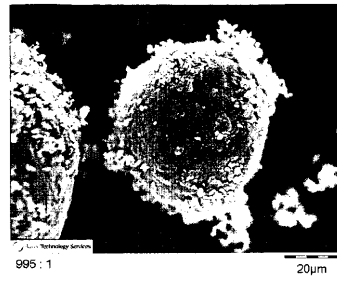


FIG. 3

【図 4】

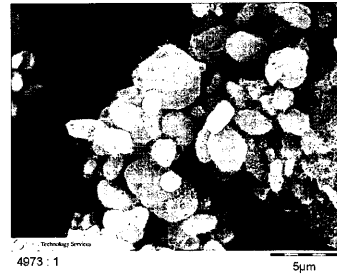
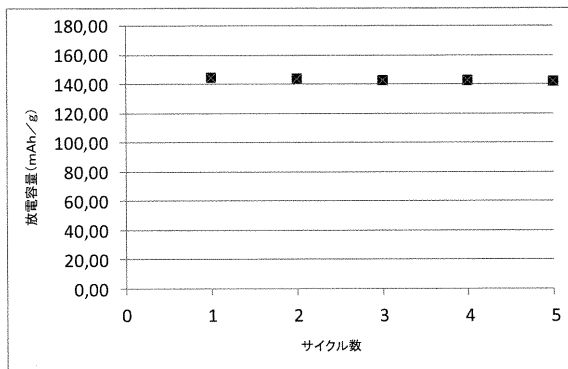


FIG. 4

【図 5】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/073166

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M4/04 H01M4/133 H01M4/1393 ADD.		
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) H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, INSPEC, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/105863 A1 (HYDRO QUEBEC [CA]; SHOWA DENKO KK [JP]; ZAGHIB KARIM [CA]; SOTOWA CHIA) 3 September 2009 (2009-09-03) cited in the application claims 1-17 -----	1-16
☐ 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 document 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		Date of mailing of the international search report
14 February 2012		23/02/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Kiliaan, Sven

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/073166

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009105863 A1	03-09-2009	CA 2623407 A1	28-08-2009
		CA 2716265 A1	03-09-2009
		CN 101990719 A	23-03-2011
		EP 2260525 A1	15-12-2010
		JP 2011513900 A	28-04-2011
		KR 20100128314 A	07-12-2010
		US 2011068294 A1	24-03-2011
		WO 2009105863 A1	03-09-2009

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/073166

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. H01M4/04 H01M4/133 H01M4/1393 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) H01M		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, INSPEC, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2009/105863 A1 (HYDRO QUEBEC [CA]; SHOWA DENKO KK [JP]; ZAGHIB KARIM [CA]; SOTOWA CHIA) 3. September 2009 (2009-09-03) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-17 -----	1-16
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipa oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebraucht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
14. Februar 2012		23/02/2012
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Kiliaan, Sven

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/073166

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2009105863 A1	03-09-2009	CA 2623407 A1	28-08-2009
		CA 2716265 A1	03-09-2009
		CN 101990719 A	23-03-2011
		EP 2260525 A1	15-12-2010
		JP 2011513900 A	28-04-2011
		KR 20100128314 A	07-12-2010
		US 2011068294 A1	24-03-2011
		WO 2009105863 A1	03-09-2009

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(74)代理人 100162710

弁理士 梶田 真理奈

(72)発明者 エクバルト・フィッゲマイアー

ドイツ 4 2 7 9 9 ライヒリンゲン、ラントラートトリムボルンシュトラッセ 5 8 番

(72)発明者 ベンノ・ウルフィク

ドイツ 5 1 3 7 9 レーフェルクゼン、アルトシュタットシュトラッセ 8 2 番

(72)発明者 ザブリナ・ホルン

ドイツ 5 3 6 0 4 パート・ホンネフ、ビュッケンシュトラッセ 1 番

Fターム(参考) 4F070 AA06 AA13 AA15 AA17 AA18 AA22 AA23 AA24 AA25 AA26

AA28 AA30 AA32 AA33 AA52 AA56 AC04 AC12 AC36 AC38

AC39 AC43 AC45 AD02 AE06 DA42 DB08 DC03 DC06 DC07

DC11

4K011 AA16 AA29

5H026 AA02

5H050 AA19 BA16 BA17 CA08 CB12 DA10 DA11 EA08 EA23 EA24

GA05 GA10 HA01 HA05 HA07 HA14