(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119487654 A
(43)申请公布日 2025.02.18

(21)申请号 202380051653.X
(22)申请日 2023.09.26
(30)优先权数据
2022-153032 2022.09.26 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.01.02
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/035026 2023.09.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/071144 JA 2024.04.04
(71)申请人 爱天思株式会社
地址 日本东京中央区京桥二丁目2番1号
(72)发明人 中曾根大辅 诸石顺幸 冈部正晖 图司健人
(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205
专利代理师 马雯雯 黄健
(51)Int.Cl.
H01M 4/62(2006.01)
C09D 17/00(2006.01)
H01B 1/24(2006.01)
H01M 4/13(2006.01)
H01M 4/139(2006.01)

权利要求书1页 说明书27页 附图1页

(54)发明名称

碳纳米管分散液、及使用其的树脂组合物、导电膜、复合材浆料、电极、非水电解质二次电池

(57)摘要

在本公开中,提供一种碳纳米管分散液,其包含使用平均直径为3nm～30nm的碳纳米管的捆状碳纳米管以及溶媒,在以碳纳米管分散液中所含的外径10nm以上的碳纳米管的个数为基准的情况下,具有外径为50nm～5μm、纤维长度为1μm～100μm的形状的捆状碳纳米管的个数的比例为0.2%以上。

CN 119487654 A

1.一种碳纳米管分散液,包含使用平均直径为3nm～30nm的碳纳米管的捆状碳纳米管以及溶媒,所述碳纳米管分散液中,

在以碳纳米管分散液中所含的外径10nm以上的碳纳米管的个数为基准的情况下,具有外径为50nm～5μm、纤维长度为1μm～100μm的形状的捆状碳纳米管(X)的个数的比例为0.2%以上。

2.根据权利要求1所述的碳纳米管分散液,其中所述具有外径为50nm～5μm、纤维长度为1μm～100μm的形状的捆状碳纳米管(X)的平均纵横比为5～100。

3.根据权利要求1所述的碳纳米管分散液,其中所述具有外径为50nm～5μm、纤维长度为1μm～100μm的形状的捆状碳纳米管(X)的个数的比例为0.2%～20%。

4.根据权利要求1所述的碳纳米管分散液,其中在以所述碳纳米管分散液中所含的外径10nm以上且纤维长度为0.2μm以上的碳纳米管的个数为基准的情况下,具有外径为10nm以上且小于50nm、并且纤维长度为1μm～5μm的形状的捆状碳纳米管(Y)的个数的比例为10%～60%。

5.根据权利要求4所述的碳纳米管分散液,其中所述具有外径为10nm以上且小于50nm、并且纤维长度为1μm～5μm的形状的捆状碳纳米管(Y)的个数的比例为20%～35%。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的碳纳米管分散液,其中在以所述碳纳米管分散液中所含的外径10nm以上且纤维长度为0.2μm以上的碳纳米管的个数为基准的情况下,具有外径为10nm以上且小于50nm、并且纤维长度为0.2μm以上且小于1μm的形状的捆状碳纳米管(Z)的个数的比例为50%～80%。

7.根据权利要求6所述的碳纳米管分散液,其中所述捆状碳纳米管(Y)的个数的比例相对于所述捆状碳纳米管(Z)的个数的比例的比((Y)的个数的比例/(Z)的个数的比例)为0.3～0.6。

8.根据权利要求1至5中任一项所述的碳纳米管分散液,还包含分散剂。

9.一种导电膜,是如权利要求1至5中任一项所述的碳纳米管分散液的涂敷膜。

10.一种碳纳米管树脂组合物,包含如权利要求1至5中任一项所述的碳纳米管分散液以及粘合剂。

11.一种复合材浆料,包含如权利要求10所述的碳纳米管树脂组合物以及活性物质。

12.一种电极膜,是如权利要求11所述的复合材浆料的涂敷膜。

13.一种非水电解质二次电池,包括正极、负极、以及电解质,所述非水电解质二次电池中,正极及负极中的至少一者包含如权利要求12所述的电极膜。

碳纳米管分散液、及使用其的树脂组合物、导电膜、复合材浆料、电极、非水电解质二次电池

技术领域

[0001] 本公开涉及一种包含具有捆形状的碳纳米管的碳纳米管分散液。进而详细而言，涉及一种包含所述碳纳米管分散液以及树脂的树脂组合物、包含所述碳纳米管分散液、树脂以及活性物质的复合材浆料、将这些形成为膜状而成的导电膜及电极膜、包括电极膜以及电解质的非水电解质二次电池。

背景技术

[0002] 近年来，电子学(electronics)的发展非常显著，对于各种电子设备或电池中使用的导电性材料，要求制品的小型化、轻量化、低成本化、各种使用环境下的高寿命化。而且，迄今为止，研究了各种石墨或碳纳米管等体积电阻率低的导电性碳材料。

[0003] 另一方面，在各种电子设备或电池中使用导电性材料的情况下，大多使用将导电性材料分散在溶媒中而成的分散液，但存在因分散而导致导电性降低等特性降低这一大的课题。因此，非常重要的是制作可获得所期望的特性的分散液。

[0004] 若列举锂离子二次电池为例，则作为锂离子二次电池中使用的负极材料，使用了为接近锂的低电位且每单位质量的充放电容量大的石墨所代表的碳材料。然而，这些电极材料已被使用到每质量的充放电容量接近理论值之时，作为电池的每质量的能量密度接近极限。因此，为了提高作为电极的利用率，正在尝试减少无助于放电容量的导电助剂或粘合剂。

[0005] 作为导电助剂，使用碳黑、科琴黑(Ketjen Black)、石墨烯、微细碳材料等，特别是大多使用作为微细碳纤维的一种的碳纳米管。例如，在专利文献1～专利文献3中，公开了：通过在作为负极活性物质的石墨或硅中添加碳纳米管，而达成电极电阻值的降低、电池的内部电阻的改善、电极的强度提高、电极的膨胀收缩性提高，由此，提高锂离子二次电池的循环寿命。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本专利特开平4-155776号公报

[0009] 专利文献2:日本专利特开平4-237971号公报

[0010] 专利文献3:日本专利特开2004-178922号公报

[0011] 专利文献4:日本专利特表2018-534731号公报

[0012] 专利文献5:日本专利特表2018-534747号公报

[0013] 但是，难以稳定地获得专利文献4～专利文献5所示的那样的具有捆形状的碳纳米管，另外，特别是在使用硅作为负极活性物质的电池中，难以获得优异的循环特性。

发明内容

[0014] 发明所要解决的问题

[0015] 本公开的目的在于提供一种作为电池使用时具有优异的循环特性的碳纳米管分散液、以及使用所述分散液的树脂组合物、导电膜、复合材浆料、电极、非水电解质二次电池。

[0016] 解决问题的技术手段

[0017] 本发明的一实施例的碳纳米管分散液包含使用平均直径为3nm～30nm的碳纳米管的捆状碳纳米管以及溶媒,所述碳纳米管分散液的特征在于:在以碳纳米管分散液中所含的外径10nm以上的碳纳米管的个数为基准的情况下,具有外径为50nm～5μm、纤维长度为1μm～100μm的形状的捆状碳纳米管的个数的比例为0.2%以上。

[0018] 本发明的一实施例的碳纳米管分散液的特征在于:所述具有外径为50nm～5μm、纤维长度为1μm～100μm的形状的捆状碳纳米管的平均纵横比为5～100。

[0019] 本发明的一实施例的碳纳米管分散液的特征在于:还包含分散剂。

[0020] 本发明的一实施例的导电膜的特征在于:是所述碳纳米管分散液的涂敷膜。

[0021] 本发明的一实施例的碳纳米管树脂组合物的特征在于包含:所述碳纳米管分散液以及粘合剂。

[0022] 本发明的一实施例的复合材浆料的特征在于包含:所述碳纳米管树脂组合物以及活性物质。

[0023] 本发明的一实施例的电极膜的特征在于:是所述复合材浆料的涂敷膜。

[0024] 本发明的一实施例的非水电解质二次电池包括:正极、负极、以及电解质,所述非水电解质二次电池的特征在于:正极或负极中的至少一者包含所述电极膜。

[0025] 发明的效果

[0026] 通过本公开,可提供一种作为电池使用时具有优异的循环特性的碳纳米管分散液、以及使用所述分散液的树脂组合物、导电膜、复合材浆料、电极、非水电解质二次电池。

附图说明

[0027] [图1]图1是用图像分析软件(WINROOF2015:三谷商事股份有限公司制造)对利用扫描式电子显微镜以2万倍的倍率观察实施例1记载的碳纳米管分散液时的图像进行处理而得的图。

具体实施方式

[0028] ＜碳纳米管分散液＞

[0029] 本公开的碳纳米管分散液的特征在于:包含使用平均直径为3nm～30nm的碳纳米管的捆状碳纳米管以及溶媒,在以碳纳米管分散液中所含的外径10nm以上的碳纳米管的个数为基准的情况下,具有外径为50nm～5μm、纤维长度为1μm～100μm的形状的捆状碳纳米管(X)的个数的比例为0.2%以上。

[0030] 通过含有一定量的具有此种规定的形状的捆状碳纳米管(X),不仅复合材层的电阻率降低,而且对膨胀或收缩的追随性也提高。由此,电极膜强韧化,剥离强度提高。而且,在施加大的应力的充放电中,涂膜的稳定性增加,可维持膜厚。另外,可发挥优异的循环特性。

[0031] 以下,对本公开的碳纳米管分散液、树脂组合物、导电膜、复合材浆料、电极、及非

水电解质二次电池进行详细说明。在本说明书中,有时将碳纳米管(carbon nanotube)简称为CNT。

[0032] ＜捆状碳纳米管＞

[0033] 本公开的碳纳米管分散液中所含的捆状碳纳米管为使用平均直径为3nm～30nm的碳纳米管而成的具有捆形状的碳纳米管。所谓捆状碳纳米管,是指多个碳纳米管在一定方向上并排排列或排布而成的束(捆),所谓外径及纤维长度,是指束(捆)的外径(短径)及纤维长度(长径)。

[0034] 本公开的分散液含有规定量的具有规定的外径及纤维长度的捆状碳纳米管(X)。

[0035] 分散液中的捆状碳纳米管的外径及纤维长度可通过如下方式而求出:以各碳纳米管不重合且容易判别大小的方式利用扫描式电子显微镜(scanning electron microscope,SEM)观察对视需要稀释而成的分散液进行干燥而获得的样品,并进行图像分析。

[0036] 此外,在因碳纳米管分散液的稀释而碳纳米管凝聚的情况下,也可添加相对于碳纳米管的固体成分而为0.01质量%～2质量%的分散剂或水溶性溶剂等添加剂,使用超声波均匀地混合后,对混合液以成为1000倍的方式进行稀释。另外,关于对分散液进行干燥而获得的SEM观察用样品,具体而言,可将所述碳纳米管分散液的稀释液涂布在云母基板上,在烘箱中对溶媒进行干燥后,利用铂对涂布面侧的基板表面进行溅镀来制作。

[0037] 详细而言,为了使用扫描式电子显微镜更适当地观察碳纳米管,对于以1万倍或2万倍的倍率拍摄的碳纳米管的各粒子,使用图像分析软件(WINROOF2015:三谷商事股份有限公司制造),测量外径(短径)、纤维长度(长径)、面积。此外,捆状碳纳米管的形状为不定形,在本说明书中,由于在一个碳纳米管内外径的值具有范围,因此使用面积值除以纤维长度(长径)而得的值作为外径。

[0038] 继而,任意选择1000根以所述方式求出的外径为10nm以上的碳纳米管粒子,在所述1000根碳纳米管粒子中,确定外径为50nm～5μm、纤维长度为1μm～100μm的粒子,对个数A进行计数,使用以下式子算出捆状碳纳米管(X)的个数的比例(%)。

[0039] (式)捆状碳纳米管(X)的个数的比例(%)＝A/1000×100

[0040] 捆状碳纳米管(X)的个数的比例优选为0.5%以上。另外,优选为20%以下,更优选为10%以下,进而优选为5%以下。例如,所述比例可为0.5%～20%。

[0041] 特别是,就循环特性及膜厚变化率的观点而言,优选为0.5%～20%。

[0042] 在本说明书中,将对以所述方式确定的外径为50nm～5μm、纤维长度为1μm～100μm的粒子的外径及纤维长度加以平均而得的值称为平均外径及平均纤维长度。另外,将所述平均外径及平均纤维长度的比称为平均纵横比。

[0043] 本公开的分散液中的外径为50nm～5μm、纤维长度为1μm～100μm的捆状碳纳米管的平均外径优选为50nm～1μm、更优选为50nm～500nm。

[0044] 平均纤维长度优选为1μm～50μm,更优选为1μm～10μm。另外,平均纵横比优选为5～200,更优选为10～150。

[0045] 本公开的碳纳米管分散液可还含有具有外径为10nm以上且小于50nm、并且纤维长度为1μm～5μm的形状的捆状碳纳米管(Y)。此种捆状碳纳米管(Y)主要起到形成导电通路的网络的作用,提高循环特性。

[0046] 在以碳纳米管分散液中所含的外径为10nm以上且纤维长度为0.2μm以上的碳纳米管的个数为基准的情况下,就提高循环特性的观点而言,所述捆状碳纳米管(Y)的个数的比例优选为10%～60%。

[0047] 对所述个数比例的算出方法进行说明。使用扫描电子显微镜,对于结合碳纳米管的纤维长度以5千倍的倍率拍摄的碳纳米管的各粒子,使用图像分析软件(WINROOF2015:三谷商事股份有限公司制造),测量外径(短径)、纤维长度(长径)、面积。此外,捆状碳纳米管的形状为不定形,在本说明书中,由于在一个碳纳米管内外径的值具有范围,因此使用面积值除以纤维长度(长径)而得的值作为外径。

[0048] 继而,任意选择1000根以所述方式求出的外径为10nm以上且纤维长度为0.2μm以上的碳纳米管粒子,在所述1000根碳纳米管粒子中,确定外径为10nm以上且小于50nm、并且纤维长度为1μm～5μm的粒子,对个数B进行计数,使用以下式子算出捆状碳纳米管(Y)的个数的比例(%)。

[0049] (式)捆状碳纳米管(Y)的个数的比例(%)＝B/1000×100

[0050] 就循环特性的观点而言,捆状碳纳米管(Y)的个数的比例优选为10%以上,更优选为20%以上。另外,优选为60%以下,更优选为35%以下。

[0051] 本公开的碳纳米管分散液可还含有具有外径为10nm以上且小于50nm、并且纤维长度为0.2μm以上且小于1μm的形状的捆状碳纳米管(Z)。推测,此种捆状碳纳米管(Z)进入到后述的活性物质等的表面附近、或导电网络的间隙中,由此不仅使体积电阻率下降,而且也有助于提高循环特性。

[0052] 在以碳纳米管分散液中所含的外径为10nm以上且纤维长度为0.2μm以上的碳纳米管的个数为基准的情况下,就提高循环特性的观点而言,所述捆状碳纳米管(Z)的个数的比例优选为50%～80%。

[0053] 对所述个数比例的算出方法进行说明。使用扫描电子显微镜,对于结合碳纳米管的纤维长度以5千倍的倍率拍摄的碳纳米管的各粒子,使用图像分析软件(WINROOF2015:三谷商事股份有限公司制造),测量外径(短径)、纤维长度(长径)、面积。此外,捆状碳纳米管的形状为不定形,在本说明书中,由于在一个碳纳米管内外径的值具有范围,因此使用面积值除以纤维长度(长径)而得的值作为外径。

[0054] 继而,观察以所述方式求出的外径为10nm以上且纤维长度为0.2μm以上的碳纳米管粒子,任意选择1000根,在所述1000根碳纳米管粒子中,确定外径为10nm以上且小于50nm、并且纤维长度为0.2μm以上且小于1μm的粒子,对个数C进行计数,使用以下式子算出捆状碳纳米管(Z)的个数的比例(%)。

[0055] (式)捆状碳纳米管(Z)的个数的比例(%)＝C/1000×100

[0056] 就体积电阻率的观点而言,捆状碳纳米管(Z)的个数的比例优选为30%以上,更优选为50%以上。另外,优选为90%以下,更优选为70%以下。

[0057] 通过本公开的分散液以最适合的平衡包含外径及纤维长度不同的捆状碳纳米管(X)、捆状碳纳米管(Y)、及捆状碳纳米管(Z),而循环特性及膜厚维持性提高。就循环特性及膜厚维持性的观点而言,所述捆状碳纳米管(Y)的个数的比例相对于捆状碳纳米管(Z)的个数的比例的比((Y)的个数的比例/(Z)的个数的比例)优选为0.1以上,更优选为0.3以上。另外,优选为1.3以下,更优选为1.0以下,进而优选为0.6以下。例如,所述比例可为0.3～0.6。

[0058] 包含此种捆状碳纳米管的分散液例如可通过促进碳纳米管间的相互作用、之后分散在溶媒(也称为分散溶媒)中而获得。为了促进碳纳米管间的相互作用,优选为对碳纳米管施加剪切(力)或冲击(力)、以及进行使用溶媒(也称为处理溶媒)的湿式混合,但并不限定于这些。

[0059] 作为此种例子,可列举:以引起平均直径为3nm～30nm的碳纳米管间的选择性的凝聚的方式,在最适合的处理溶媒的存在下使用最适合的装置以施加剪切(力)或冲击(力)的方式进行湿式混合,之后加以煅烧,对如此而获得的处理碳纳米管在分散溶媒的存在下进行分散。通过对以所述方式获得的处理碳纳米管进行分散,可获得本公开中规定的包含规定量的具有规定的形状的捆状碳纳米管(X)的分散液。

[0060] [原料碳纳米管]

[0061] 捆状碳纳米管的形成中使用的原料碳纳米管是指作为构成捆状碳纳米管(束)的构成单元的碳纳米管,原料碳纳米管重要的是其平均直径为3nm～30nm。此种平均直径的碳纳米管不仅廉价且容易获取,而且通过使用此种平均直径的碳纳米管,而成为长条且柔软性优异的捆状碳纳米管,可发挥优异的循环特性。

[0062] 原料碳纳米管的直径可使用穿透式电子显微镜(transmission electron microscope,TEM)例如通过500万倍的倍率进行测定。原料碳纳米管的平均直径为测量碳纳米管纤维中任意10处的直径并加以平均而得的值。原料碳纳米管的平均直径优选为5nm～20nm。

[0063] 碳纳米管具有将平面的石墨卷绕成圆筒状的形状,多层碳纳米管具有卷绕有两层或三层以上的石墨的结构。另外,碳纳米管的侧壁也可并非为石墨结构。例如,也可将包括具有非晶结构的侧壁的碳纳米管用作碳纳米管。另外,这些碳纳米管也可为具有多个层的碳纳米管混合存在的碳纳米管。

[0064] 本公开中使用的原料碳纳米管只要平均直径为3nm～30nm,则并无特别限定,其层数优选为2层以上,更优选为3层以上。另外,优选为30层以下,更优选为20层以下,进而优选为10层以下。

[0065] 原料碳纳米管的形状并无限定,可使用包含针状、圆筒管状、鱼骨状(鱼骨(fishbone)或杯层叠型)、及线圈状在内的各种形状。另外,也可为对圆筒管状的碳纳米管进行干式处理而获得的板状或薄片(platelet)状的二次凝聚体。本公开中使用的原料碳纳米管的形状优选为针状、或圆筒管状。碳纳米管可为单独的形状、或两种以上的形状的组合。

[0066] 原料碳纳米管的形态例如可列举石墨晶须、丝状碳、石墨纤维、极细碳管、碳管、碳原纤维、碳微管及碳纳米纤维,但并不限定于这些。碳纳米管也可具有这些单独的形态或将两种以上组合而成的形态。

[0067] 原料碳纳米管的布厄特(Brunauer-Emmett-Teller,BET)比表面积优选为10m^2/g～1500m^2/g,更优选为150m^2/g～800m^2/g,进而优选为200m^2/g～700m^2/g。

[0068] 原料碳纳米管的体积电阻率优选为$1.0\times10^{-2}\Omega\cdot cm$以下,更优选为$5.0\times10^{-3}\Omega\cdot cm$以下,进而优选为$3.0\times10^{-3}\Omega\cdot cm$以下。碳纳米管的体积电阻率可使用粉体电阻率测定装置(日东精工分析科技(Nittoseiko Analytech)公司制造:洛雷斯塔(Loresta)GP-粉体电阻率测定系统MCP-PD-51)进行测定。

[0069] 原料碳纳米管的碳纯度由碳纳米管中的碳原子的含有率(%)表示。相对于碳纳米管100质量%,碳纯度优选为90质量%以上,更优选为95质量%以上,进而优选为98质量%以上。

[0070] 相对于碳纳米管100质量%,原料碳纳米管中所含的金属量优选为10质量%以下,更优选为5质量%以下,进而优选为2质量%以下。作为碳纳米管中所含的金属,可列举合成碳纳米管时作为催化剂而使用的金属或金属氧化物。具体而言,可列举:钴、镍、铝、镁、二氧化硅、锰或钼等金属、金属氧化物或这些的复合氧化物。

[0071] 原料碳纳米管通常作为二次粒子而存在。关于所述二次粒子的形状,例如可为作为一般的一次粒子的碳纳米管复杂地缠绕的状态。也可为使碳纳米管呈直线状而成的二次粒子的集合体。作为直线状的碳纳米管的集合体的二次粒子与缠绕的碳纳米管相比,容易解开。另外,直线状的碳纳米管与缠绕的碳纳米管相比,分散性良好,因此可优选地用作碳纳米管。

[0072] 原料碳纳米管可为经表面处理的碳纳米管。另外,原料碳纳米管也可为赋予有羧基所代表的官能基的碳纳米管衍生物。另外,也可使用内包有机化合物、金属原子、或富勒烯所代表的物质的碳纳米管。

[0073] 原料碳纳米管也可为利用任何方法制造的碳纳米管。碳纳米管一般可通过激光烧蚀法、电弧放电法、热化学气相沉积(chemical vapor deposition,CVD)法、等离子体CVD法及燃烧法来制造,但并不限定于这些。例如,在氧浓度为1体积%以下的环境中,在500℃~1000℃下,使碳源与催化剂进行接触反应,由此可制造碳纳米管。碳源可为烃及醇中的至少任一者。

[0074] 成为原料碳纳米管的碳源的原料气体可使用以前已知的任意的原料气体。例如,作为包含碳的原料气体,可使用甲烷、乙烯、丙烷、丁烷及乙炔所代表的烃、一氧化碳、以及醇,但并不限定于这些。特别是就使用容易度的观点而言,理想的是使用烃及醇中的至少任一者作为原料气体。

[0075] [处理溶媒]

[0076] 作为对平均直径为3nm~30nm的碳纳米管进行湿式混合的处理溶媒,优选为极性高的醇系溶媒、水。通过使用极性高的醇系溶媒或水进行处理,而与疏水性的碳纳米管的表面的极性差变大,碳纳米管彼此凝聚,在推进捆形成的方面有利,因此优选。

[0077] 所谓极性高,是指25℃下的汉森溶解度参数(Hansen solubility parameters)(SP值)的值为10以上。25℃下的汉森溶解度参数(SP值)可通过汉森溶解度参数应用软件(实践中的汉森溶解度参数(Hansen Solubility Parameters in Practice)(HSPiP)版本(Ver.)5.1.05,开发者:汉森博士(Dr.Hansen)、阿博特教授(Prof.Abbott)、山本博士(Dr.Yamamoto))来算出。

[0078] 作为所述极性高的醇系溶媒,例如可列举乙醇、丙醇、丁醇,但并不限定于所例示的溶媒,只要与碳纳米管的混合状态最适合即可。以下示出一价脂肪族醇的SP值。甲醇(SP值:14.4,以下相同)、乙醇(13.0)、2-丙醇(异丙醇(isopropyl alcohol),IPA)(11.5)、1-丁醇(11.3)、2-丁醇(10.8)、2-甲基-1-丙醇(11.1)、2-甲基-2-丙醇(10.6)、1-戊醇(10.7)、2-戊醇(10.5)、异戊醇(10.4)、叔戊醇(10.3)。

[0079] [湿式混合]

[0080] 作为湿式混合中使用的装置,例如可列举:分散器、均质混合机、或行星式混合机等混合机类、爱慕科技(M-technique)公司制造的“可丽密克斯(clearmix)”、或谱莱密克斯(PRIMIX)公司制造的“菲鲁密克斯(filmix)”等均质机类、红魔鬼(Red Devil)公司制造的涂料调节器、球磨机、新丸企业(SHINMARU ENTERPRISES)公司制造的“戴诺磨机(Dyno-mill)”等砂磨机类、磨碎机、或共球磨机等介质型分散机、吉纳苏(Jenius)公司制造的“吉纳苏(Jenius)PY”、速技能机械(SUGINO Machine)公司制造的“斯塔帕斯特(Starburst)”、纳诺米泽(Nanomizer)公司制造的“纳诺米泽(nanomizer)”等湿式喷射磨机类、爱慕科技(M-technique)公司制造的“库莱尔(clear)SS-5”、或奈良机械制作所公司制造的“麦克洛斯(MICROS)”等无介质分散机类、或其他辊磨机、捏合机,但并不限定于这些。

[0081] 另外,作为湿式混合装置,有时优选为使用实施了防止从装置混入金属的处理的装置。例如,在使用介质型分散机的情况下,优选为:使用搅拌器(agitator)及容器(vessel)为陶瓷制或树脂制的分散机的方法;或使用对金属制搅拌器及容器的表面进行碳化钨热喷涂或树脂涂布等处理后的分散机。作为介质,优选为使用玻璃珠、或氧化锆珠、或氧化铝珠等陶瓷珠。另外,关于使用辊磨机的情况,也优选为使用陶瓷制辊。分散装置可仅使用一种,也可组合使用多种装置。

[0082] [硼源]

[0083] 在使用处理溶媒对碳纳米管进行湿式混合时,可包含硼源。推测,通过在硼源及处理溶媒的存在下进行湿式处理,而硼源与碳纳米管均匀地混合,通过经过煅烧工序,而促进连结有多个碳纳米管般的束状结构体的形成。而且,如此获得的处理碳纳米管在分散后也维持捆形状,可获得显现出优异的循环特性的碳纳米管分散液。

[0084] 在使用硼源的情况下,优选为将硼源溶解到处理溶媒中,之后对原料碳纳米管进行处理。通过以此种顺序进行处理,硼源与碳纳米管更均匀地混合,显现出优异的循环特性。

[0085] 硼源并无特别限定,例如可列举:碳化硼、氧化硼、氮化硼、金属硼化物、硼含氧酸、硼烷、含硼的有机化合物。具体而言,碳化硼可列举B_4C($B_{12}C_3$)、$B_{12}C_2$(B_6C)等,氧化硼可列举BC_2O、BCO_2、B_2O_2、B_2O_3、B_4O_3、B_4O_5等,氮化硼可列举BN等,金属硼化物可列举AlB_2、CoB、FeB、MgB_2、NiB、TiB_2等,硼含氧酸可列举原硼酸、偏硼酸、四硼酸等,硼烷可列举单硼烷、二硼烷、十硼烷等,含硼的有机化合物可列举硼酸三甲酯、硼酸三乙酯等硼酸酯类、三乙基硼烷、三苯基硼烷等取代硼烷类、苯基硼酸、苯基硼酸酯等硼酸类等。

[0086] 就形成捆形状的观点而言,硼源优选为在处理溶媒中的溶解性高,更优选为使用硼酸。对原料碳纳米管在处理溶媒、或处理溶媒及硼源的存在下进行湿式处理,之后进行加热处理(煅烧),由此可获得处理碳纳米管。

[0087] 在使用硼源的情况下,原料碳纳米管与硼源的质量比并无特别限定,相对于原料碳纳米管100质量份而言的硼源的比例优选为0.01质量份~300质量份,更优选为0.05质量份~100质量份,进而优选为0.1质量份~50质量份。

[0088] 另外,在原料未均匀地溶解、或分散的情况下,为了提高各原料在溶媒中的润湿性、分散性,可视需要添加分散剂,进行分散、混合。

[0089] 对所述原料碳纳米管与硼源的混合物进行加热处理的温度条件根据原料碳纳米管或硼源的种类或量而不同,并无特别限定,优选为1000℃~3000℃,更优选为1100℃~

2500℃,进而优选为1200℃～2000℃。另外,加热时间并无特别限定,优选为10分钟～72小时,更优选为30分钟～10小时。

[0090] 为了防止原料的氧化等副反应,加热处理工序中的环境优选为氮、氩等惰性气体、或真空下的环境。

[0091] 另外,加热处理工序不仅可为按照一定的环境、温度及时间以一个阶段进行的处理工序,而且也可为按照环境、温度、时间以多个阶段进行的处理工序。

[0092] ＜溶媒＞

[0093] 接下来,对本公开的碳纳米管分散液中使用的溶媒进行说明。溶媒只要为能够分散碳纳米管的溶媒,则并无特别限定,优选为水、或有机溶媒中的任一种、或者包含两种以上的溶媒的混合溶媒,进而优选为水、或包含水溶性有机溶媒中的任一种的溶媒、或者包含水溶性有机溶媒中的任意两种以上的混合溶媒。另外,在使用后述的分散剂的情况下,优选为可部分或完全溶解所述分散剂的溶媒,溶媒并无特别限定,优选为包含水、或水溶性有机溶媒。

[0094] 作为有机溶媒的例子,可使用醇系(甲醇等)、多元醇系(乙二醇等)、多元醇醚系(乙二醇单甲醚等)、胺系(乙醇胺等)、酰胺系(N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone,NMP)等)、杂环系(γ-丁内酯等)、亚砜系(二甲基亚砜等)、砜系(环丁砜等)、芳香族系(甲苯、二甲苯等)、烃系(已烷等)、低级酮系(丙酮等)、酯系(乙酸乙酯等)等。

[0095] 作为优选的水溶性有机溶媒,可使用酰胺系(N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、N-乙基-2-吡咯烷酮(N-ethyl-2-pyrrolidone,NEP)、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、N-甲基己内酰胺等)、杂环系(环己基吡咯烷酮、2-恶唑烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、γ-丁内酯等)、亚砜系(二甲基亚砜等)、砜系(六甲基磷酰三胺(hexamethylphosphorotriamide)、环丁砜等)、醇系(甲醇、乙醇等)、多元醇系(乙二醇、二乙二醇等)、低级酮系(丙酮、甲基乙基酮等)、以及此外的四氢呋喃、脲、乙腈等。

[0096] ＜分散剂＞

[0097] 本公开的碳纳米管分散液可还含有分散剂。分散剂起到解除碳纳米管的凝聚、提高作为分散体的稳定性的作用。分散剂在可使碳纳米管分散稳定化的范围内并无特别限定,例如可使用表面活性剂、树脂型分散剂。表面活性剂主要分类为阴离子性、阳离子性、非离子性及两性。可根据碳纳米管的分散所要求的特性,适宜地以优选的调配量使用优选的种类的分散剂。

[0098] 作为阴离子性表面活性剂,例如可列举:脂肪酸盐、聚磺酸盐、聚羧酸盐、烷基硫酸酯盐、烷基芳基磺酸盐、烷基萘磺酸盐、二烷基磺酸盐、二烷基磺基琥珀酸盐、烷基磷酸盐、聚氧乙烯烷基醚硫酸盐、聚氧乙烯烷基芳基醚硫酸盐、萘磺酸福尔马林缩合物、聚氧乙烯烷基磷酸磺酸盐、甘油硼酸酯脂肪酸酯及聚氧乙烯甘油脂肪酸酯,但并不限定于这些。进而,具体而言可列举:十二烷基苯磺酸钠、月桂酸硫酸钠、聚氧乙烯月桂基醚硫酸钠、聚氧乙烯壬基苯基醚硫酸酯盐及β-萘磺酸福尔马林缩合物的钠盐。

[0099] 作为阳离子性表面活性剂,例如有烷基胺盐类及四级铵盐类。具体而言,可列举:硬脂胺乙酸酯、三甲基椰油基氯化铵、三甲基牛脂基氯化铵、二甲基二油烯基氯化铵、甲基油烯基二乙醇氯化物、四甲基氯化铵、月桂基氯化吡啶鎓、月桂基溴化吡啶鎓、月桂基吡啶鎓二硫酸盐(lauryl pyridinium disulfate)、鲸蜡基溴化吡啶鎓、4-烷基巯基吡啶、聚(乙

烯基吡啶)-十二烷基溴及十二烷基苄基三乙基氯化铵。

[0100] 作为非离子性表面活性剂,例如可列举:聚氧乙烯烷基醚、聚氧亚烷基衍生物、聚氧乙烯苯基醚、脱水山梨糖醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸酯及烷基烯丙基醚,但并不限定于这些。具体而言,可列举:聚氧乙烯月桂基醚、脱水山梨糖醇脂肪酸酯及聚氧乙烯辛基苯基醚。

[0101] 作为两性表面活性剂,例如可列举氨基羧酸盐。

[0102] 表面活性剂可单独使用或组合使用两种以上的表面活性剂。例如,可利用阴离子性表面活性剂及非离子性表面活性剂的组合、或阳离子性表面活性剂及非离子性表面活性剂的组合。此时的调配量优选为设为相对于各表面活性剂成分而言优选的调配量。作为组合,优选为阴离子性表面活性剂及非离子性表面活性剂的组合。阴离子性表面活性剂优选为聚羧酸盐。非离子性表面活性剂优选为聚氧乙烯苯基醚。

[0103] 作为树脂型分散剂,例如可列举:纤维素衍生物(纤维素乙酸酯、纤维素乙酸丁酸酯、纤维素丁酸酯、氰基乙基纤维素、乙基羟基乙基纤维素、硝基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、羟基乙基纤维素、羟基丙基纤维素、羟基丙基甲基纤维素、羧甲基纤维素等)、聚乙烯基醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯腈系聚合物、聚丙烯酸、各种橡胶。

[0104] 特别优选为甲基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素、聚乙烯基醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯腈系聚合物、聚丙烯酸、各种橡胶(例如部分氢化腈橡胶)。

[0105] 关于树脂型分散剂,特别是通过使用含有选自含腈基的结构单元、含羧基的结构单元、含羟基的结构单元、含杂环的结构单元的群组中的一种以上作为结构单元的聚合物,而提高对含硼的碳纳米管的吸附性与对媒质的亲和性,从而更优选。聚合物优选为在主链中包含亚烷基结构,通过具有具备强极化的腈基、羧基、羟基、杂环中的任一结构,可提高对碳纳米管的吸附性与对媒质的亲和性,使碳纳米管稳定地存在于媒质中。另外,聚合物若含有选自含腈基的结构单元、含羧基的结构单元、含羟基的结构单元、含杂环的结构单元的群组中的两种以上,则进一步提高对碳纳米管的吸附性与对媒质的亲和性,从而更优选。

[0106] 含腈基的结构单元为包含腈基的结构单元,优选为包含含有经包含腈基的取代基取代的亚烷基结构的结构单元。亚烷基结构优选为直链状或分支状的亚烷基结构。含腈基的结构单元中所含的腈基的数量优选为一个或两个,更优选为一个。向聚合物导入含腈基的结构单元的方法并无特别限定,例如可优选地使用通过包含腈基的单体的聚合反应来制备聚合物的方法。

[0107] 作为包含腈基的单体,例如可列举丙烯腈、甲基丙烯腈、富马腈(fumaronitrile)等,可单独使用一种,或者组合使用两种以上。特别是,就提高聚合物彼此和/或聚合物与被分散物(被吸附物)的分子间力的观点、原料的获取容易度、反应性而言,包含腈基的单体优选为丙烯腈。含腈基的结构单元的含量以聚合物的质量为基准(即,在将聚合物的质量设为100质量%的情况下),优选为15质量%以上,更优选为20质量%以上,进而优选为30质量%以上。另外,优选为100质量%以下,更优选为90质量%以下,进而优选为85质量%以下。认为通过将含腈基的结构单元的含量设为所述范围,可控制对被分散物的吸附性及对分散介质的亲和性,可使被分散物稳定地存在于分散介质中。另外,认为也可控制聚合物对电解液的亲和性,可防止在电池内聚合物溶解在电解液中而使电解液的电阻增大等不良情况。

[0108] 含羧基的结构单元为包含羧基的结构单元,优选为包含含有经包含羧基的取代基

取代的亚烷基结构的结构单元。亚烷基结构优选为直链状或分支状的亚烷基结构。含羧基的结构单元中所含的羧基的数量优选为一个或两个,更优选为一个。向聚合物导入含羧基的结构单元的方法并无特别限定,例如可列举:通过包含羧基的单体的聚合反应来制备聚合物的方法、或者通过包含羧基以外的官能基的单体的聚合反应来制备聚合物并使其改性为羧基的方法。

[0109] 作为包含羧基的单体,例如可列举:(甲基)丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸、富马酸、柠康酸等不饱和脂肪酸,2-(甲基)丙烯酰基氧基乙基邻苯二甲酸酯、2-(甲基)丙烯酰基氧基丙基邻苯二甲酸酯等。另外,也可对通过(甲基)丙烯酰胺等含有氨基甲酰基的单体的聚合反应而获得的聚合物的氨基甲酰基进行水解,由此获得含羧基的单体。含羧基的单体优选为不饱和脂肪酸,更优选为(甲基)丙烯酸,进而优选为丙烯酸。

[0110] 就与溶媒具有适度的亲和性的观点而言,含羧基的结构单元的含量以聚合物的质量为基准(即,在将聚合物的质量设为100质量%的情况下),优选为60质量%以上,更优选为80质量%以上,且优选为98质量%以下,也可为100质量%。另外,若还含有选自含腈基的结构单元、含羟基的结构单元、含杂环的结构单元的群组中的一种以上,则碳纳米管与媒质的亲和性变高,从而更优选。在还含有选自含腈基的结构单元、含羟基的结构单元、含杂环的结构单元的群组中的一种以上的情况下,含羧基的结构单元的含量以聚合物的质量为基准(即,在将聚合物的质量设为100质量%的情况下),优选为3质量%以上,更优选为10质量%以上,进而优选为15质量%以上。另外,就电解液耐性的观点而言,优选为50质量%以下,更优选为35质量%以下,进而优选为30质量%以下。

[0111] 含羟基的结构单元为包含羟基的结构单元,优选为包含含有经包含羟基的取代基取代的亚烷基结构的结构单元。亚烷基结构优选为直链状或分支状的亚烷基结构。含羟基的结构单元中所含的羟基的数量优选为一个或两个,更优选为一个。向聚合物导入含羟基的结构单元的方法并无特别限定,例如可列举:通过包含羟基的单体的聚合反应来制备聚合物的方法、或者通过包含羟基以外的官能基的单体的聚合反应来制备聚合物并使其改性为羟基的方法。

[0112] 作为包含羟基的单体,例如可列举:(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、甘油单(甲基)丙烯酸酯、4-羟基乙烯基苯、丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯或这些单体的己内酯加成物(加成摩尔数为1~5)等。包含羟基的单体优选为(甲基)丙烯酸羟基烷基酯、更优选为(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯,进而优选为丙烯酸2-羟基乙酯。

[0113] 作为通过包含羟基以外的官能基的单体的聚合反应来制备聚合物并使其改性为羟基的方法,例如可列举:将乙酸乙烯基酯聚合,并对所获得的聚乙酸乙烯基酯的乙酰基利用氢氧化钠等碱进行皂化,而制成羟基的方法(皂化反应)。通过改变氢氧化钠的浓度与处理时间,可任意地控制皂化的反应率(皂化度)。

[0114] 另外,出于提高碳纳米管与媒质的亲和性等目的,可使聚合物中的羟基与醛化合物反应,使其改性为缩醛基而使用(缩醛化)。缩醛化反应中使用的醛化合物例如可使用碳数1~15的直链状、分支状、环状饱和、不饱和、或芳香族的醛化合物等,但并不限定于这些。具体而言,可列举:甲醛、乙醛、丙酰基醛、正丁醛、异丁醛、叔丁醛、苯甲醛等。这些醛化合物可单独使用,也可并用两种以上。就通用性的观点而言,优选为碳数1~10的直链状、分支

状、环状饱和、不饱和、或芳香族的醛化合物,更优选为碳数1～4的直链状的醛化合物。通过改变醛化合物与处理时间,可任意地控制缩醛化的反应率(缩醛化度)。

[0115] 含羟基的结构单元的含量以聚合物的质量为基准(即,在将聚合物的质量设为100质量%的情况下),优选为80质量%以上,更优选为85质量%以上,且优选为99.8质量%以下。其中,在还含有选自含腈基的结构单元、含羟基的结构单元、含杂环的结构单元的群组中的一种以上的情况下,优选为5质量%以上,且优选为95质量%以下,更优选为85质量%以下。通过设为所述范围,可增强极化,提高对碳纳米管及媒质的亲和性。另外,就电解液耐性的观点而言也优选。就与所述含羟基的结构单元的含量相同的理由而言,缩醛基的含量优选为设为所述含羟基的结构单元的含量的优选范围内。

[0116] 含杂环的结构单元为包含杂环的结构单元,更优选为含有经包含杂环的取代基取代的亚烷基结构的结构单元。亚烷基结构优选为直链状或分支状的亚烷基结构。含杂环的结构单元中所含的杂环可为单环结构,也可为缩合环结构,优选为单环结构。另外,含杂环的结构单元中所含的杂环的数量优选为一个或两个,更优选为一个。杂环在构成环的原子中包含碳以外的原子,例如包含一个或两个以上的氮原子、氧原子、硫原子等。作为构成环的碳以外的原子,优选为氮、或氧,更优选为氮。若在构成环的原子中包含碳以外的原子,则在杂环内产生极化,可强烈地作用于碳纳米管。另外,向聚合物导入杂环的方法并无特别限定,例如可使用通过包含杂环的单体的聚合反应来制备聚合物的方法。

[0117] 作为包含杂环的单体,优选为N-乙烯基环状酰胺结构单元,例如可列举:N-乙烯基-2-吡咯烷酮、N-乙烯基-ε-己内酰胺、N-乙烯基-2-哌啶酮、N-乙烯基-3-吗啉酮、N-乙烯基-1,3-恶嗪-2-酮、N-乙烯基-3,5-吗啉二酮等。特别是,就提高电池特性的观点而言,优选为N-乙烯基-2-吡咯烷酮。此外,这些可单独使用,或者组合使用两种以上。

[0118] 就提高对所述碳纳米管的作用的观点而言,含杂环的结构单元的含量以聚合物的质量为基准(即,在将聚合物的质量设为100质量%的情况下),优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上,进而优选为90质量%以上,特别优选为95质量%以上,也可为100质量%。

[0119] 聚合物可还包含选自由含活性氢基的结构单元(将羧基及羟基除外)、含碱性基的结构单元、及含酯基的结构单元所组成的群组中的一种以上的结构单元作为其他结构单元。通过结合应用本公开的导电材分散体的基材或进行混合的材料的亲水性、疏水性、酸性、碱性等特性选择并含有所述结构单元,可应用在各种用途中。

[0120] 含活性氢基的结构单元为具有例如一级氨基、二级氨基、巯基等作为活性氢基的结构单元。此处,所谓“一级氨基”,是指-NH2(氨基),所谓“二级氨基”,是指一级氨基上的一个氢原子经烷基等有机残基取代而成的基。其中,在本说明书中,酸酰胺中的一级氨基及二级氨基不包含在活性氢基中。

[0121] 含碱性基的结构单元为具有碱性基的结构单元。作为碱性基,例如可列举三级氨基、酰胺基等。此外,具有一级氨基的结构单元、及具有二级氨基的结构单元也可包含在含碱性基的结构单元中,但在本公开中处理为所述含活性氢基的结构单元,不包含在含碱性基的结构单元中。

[0122] 含酯基的结构单元为具有$(R1)_2C=CH-CO-O-R2$所表示的结构(其中,R1为氢原子或甲基且至少一者为氢原子,R2为可具有取代基的烷基)的结构单元。

[0123] 此外,包含所述活性氢基或所述碱性基作为烷基的取代基的结构单元被处理为所述含活性氢基的结构单元或所述含碱性基的结构单元,不包含在含酯基的结构单元中。

[0124] 在碳纳米管分散液中使用聚合物作为分散剂的情况下,聚合物的含量优选为根据碳纳米管的比表面积与润湿容易度来决定,在将处理碳纳米管的质量设为100质量%的情况下,优选为2质量%以上,更优选为20质量%以上,进而优选为30质量%以上,另外,优选为250质量%以下,更优选为150质量%以下,进而优选为100质量%以下。

[0125] 分散剂优选为至少含有聚合物。分散剂可还包含任意的聚合物、任意的共聚物等。分散剂中的聚合物的含量优选为50质量%以上,更优选为80质量%以上,更优选为90质量%以上。分散剂中的聚合物的含量可为100质量%,在所述情况下,分散剂仅由聚合物构成。

[0126] 本公开的碳纳米管分散液的pH值通常可在4~12的范围内使用。优选为4~6的范围。认为通过将pH值调整为所述范围内,可提高碳纳米管的润湿性,进而可提高聚合物的作为分散剂的作用。若pH值为所述范围外,则有时碳纳米管的分散性降低、或者导致粘合剂的凝胶化。另外,在用于电池用途的情况下,有可能容易产生电池内的各种原料及外包装材等的腐蚀等问题。

[0127] 在包含水作为溶媒的情况下,碳纳米管分散液的pH值可使用一般的pH值计来测定。另一方面,在实质上不含水作为溶媒的情况、例如仅选择NMP作为溶媒的情况下,是指通过向碳纳米管分散液中添加水,而在将添加水之前的固体成分浓度设为100%时将添加水之后的固体成分浓度调整为50%,并使用一般的pH值计测定而得的值,例如,可通过以下方法进行测定。

[0128] 一边利用分散器等搅拌固体成分浓度为5%的碳纳米管分散液,一边添加水,使碳纳米管分散液的固体成分浓度成为2.5%。搅拌均匀后,通过在25℃下使用台式pH值计(赛文康博特(SevenCompact)S220Expert Pro,梅特勒-托利多(Mettler-Toledo)制造),可测定碳纳米管分散液的pH值。

[0129] 此外,在本公开中,所谓实质上不含水,是指不有意地添加水。以溶媒的质量为基准,水的含量优选为5质量%以下,更优选为1质量%以下,进而优选为0.5质量%以下。

[0130] 碳纳米管分散液的pH值并无特别限定,可通过(1)碳纳米管中所含的金属氢氧化物量、(2)碳纳米管表面的官能基种类或量、(3)添加的碱种类或量来调整。通过综合所述(1)~(3)等因素来调整pH值,不仅可提高碳纳米管的润湿性,而且还可获得不仅分散性优异而且稳定性也优异的碳纳米管分散液。

[0131] 如上所述,关于碳纳米管,在其制造工序中,作为催化剂而使用的金属或金属氧化物、金属氢氧化物残存在体系中。通过适当地调整碳纳米管中残存的金属量中的特别是所述(1)的金属氢氧化物的含量,可调整pH值。碳纳米管可通过现有已知的纯化处理方法调整残存金属量、碳纯度、以及包含其的碳纳米管分散液的pH值。

[0132] 所述(2)的碳纳米管表面的官能基并无特别限定,可列举:羧基或磺基、羟基。向碳纳米管导入官能基的方法并无特别限定。例如,为了向碳纳米管导入羧基,只要与具有氧化作用的酸一起加热即可。所述操作比较容易,而且可加成富有反应性的羧基,因此优选。作为具有氧化作用的酸,可列举浓硝酸、过氧化氢水、硫酸与硝酸的混合液、王水(aqua regia)等。特别是在使用浓硝酸的情况下,作为其浓度,优选为5质量%以上,更优选为60质

量%以上。加热只要通过常规方法进行即可,作为其温度,优选为使用的酸的沸点以下。例如,若为浓硝酸,则优选为50℃～130℃的范围。另外,作为加热的时间,优选为30分钟～20小时的范围,更优选为1小时～8小时的范围。碳纳米管优选为不具有羧基或磺基等酸性官能基。若包含大量酸性官能基,则碳纳米管分散液在贮藏中有可能会发生凝胶化。

[0133] 作为所述(3)的为了调整pH值而添加的碱,并无特别限定,具体而言,可使用选自由无机碱、无机金属盐、有机氢氧化物、其他有机碱所组成的群组中的至少一种碱。

[0134] 作为无机碱及无机金属盐,例如可列举:碱金属或碱土金属的氯化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、磷酸盐、钨酸盐、钒酸盐、钼酸盐、铌酸盐、或硼酸盐;以及氢氧化铵等。这些中,就可容易地供给阳离子的观点而言,优选为碱金属、碱土金属的氯化物、氢氧化物、碳酸盐、醇盐。作为碱金属的氢氧化物,例如可列举:氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等。作为碱土金属的氢氧化物,例如可列举氢氧化钙、氢氧化镁等。碱金属的碳酸盐例如可列举:碳酸锂、碳酸氢锂、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾、碳酸氢钾等。碱金属的醇盐例如可列举:甲醇锂、乙醇锂、正丁醇锂、叔丁醇锂、甲醇钾、乙醇钾、正丁醇钾、叔丁醇钾、甲醇钠、乙醇钠、正丁醇钠、叔丁醇钠等。醇盐的碳数可为5以上。碱土金属的醇盐例如可列举:甲醇镁、乙醇镁、正丁醇镁、叔丁醇镁等。醇盐的碳数可为5以上。

[0135] 这些中,更优选为氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸锂、碳酸钠、叔丁醇锂、叔丁醇钾、叔丁醇钠。此外,本公开的无机碱及所具有的金属也可为过渡金属。

[0136] 有机氢氧化物为包含有机阳离子与氢氧化物离子的盐。作为有机氢氧化物,例如可列举:三甲基-2-羟基乙基氢氧化铵、四甲基氢氧化铵、鲸蜡基三甲基氢氧化铵、十六烷基三甲基氢氧化铵、三甲基苯基氢氧化铵、3-三氟甲基-苯基三甲基氢氧化铵、苄基三甲基氢氧化铵等。这些中,特别优选为三甲基-2-羟基乙基氢氧化铵、四甲基氢氧化铵。

[0137] 作为其他有机碱,可列举:甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、己胺、辛胺、二辛胺、三辛胺、氨基乙醇、氨基丙醇、氨基丁醇、2-甲氧基乙胺等。这些有机碱在电解液中的溶解度高,因此若使用量过多,则有可能使电池性能降低。另外,这些化合物容易分解,因此分解物有可能残留在涂膜中,若存在于电池中,则初始容量有可能降低。

[0138] 碱的使用量以聚合物的质量为基准,优选为1质量%以上,更优选为2质量%以上,进而优选为3质量%以上。碱的使用量以聚合物的质量为基准,优选为20质量%以下,更优选为15质量%以下,进而优选为10质量%以下。若使用量过多,则所获得的碳纳米管分散液的稳定性有可能变得不良。进而,可能成为分散装置和/或电池内部的腐蚀的原因。

[0139] 通过将pH值调整为规定的值而分散性提高的理由虽不确定,但可考虑以下的主要原因等。此外,分散性提高的理由并不限定于下述(1)～(3)中列举的主要原因。

[0140] (1)提高聚合物的分散性。

[0141] 通过将pH值调整为规定的值,可提高含有选自含腈基的结构单元、含羧基的结构单元、含羟基的结构单元、含杂环的结构单元的群组中的一种以上的聚合物对被分散物的吸附力。另外,由于结构单元所具有的官能基可形成氢键,因此认为可向聚合物的分子内导入基于氢键的交联结构并三维地吸附在被分散物,可获得不仅分散性优异而且稳定性也优异的分散液。

[0142] (2)降低聚合物的溶液粘度。

[0143] 在将聚合物溶解在溶媒中来使用时,若聚合物溶液的粘度低,则认为分散剂容易

进入到凝聚力强的碳纳米管的内部,可获得均匀的分散液。

[0144] (3)提高碳纳米管的润湿性。

[0145] 在将碳纳米管分散的情况下,通过利用溶媒将碳纳米管润湿,而降低碳纳米管彼此的凝聚力,其后粉碎,使其稳定化,由此可以分散液的形式存在。碳纳米管与其他导电材相比,润湿性显著低,因此需要通过对碳纳米管进行化学处理或机械性破碎等前处理来改善润湿性的操作,但这些处理有可能导致导电性降低。认为通过将pH值调整为规定的值,可在不损害碳纳米管所具有的导电性的情况下飞跃性地提高润湿性。

[0146] 另外,在本公开的碳纳米管分散液中,除了包含分散剂之外,还可包含消泡剂。消泡剂只要为市售的消泡剂、湿润剂、亲水性有机溶剂、水溶性有机溶剂等具有消泡效果的物质,则可任意地使用,可使用一种,也可组合使用多种。

[0147] 例如可列举:醇系:乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、辛基醇、十六烷基醇、乙炔醇、乙二醇单丁醚、甲基溶纤剂、丁基溶纤剂、丙二醇单甲醚、乙炔乙二醇、聚氧烷二醇、丙二醇、其他二醇类等,脂肪酸酯系:二乙二醇月桂酸酯、甘油单蓖麻油酸酯、烯基琥珀酸衍生物、山梨糖醇单月桂酸酯、山梨糖醇三油酸酯、聚氧乙烯单月桂酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇单月桂酸酯、天然蜡等,酰胺系:聚氧亚烷基酰胺、丙烯酸酯多胺等,磷酸酯系:磷酸三丁酯、磷酸辛基钠等,金属皂系:硬脂酸铝、油酸钙等,油脂系:动植物油、芝麻油、蓖麻油等,矿物油系:煤油、石蜡等,硅酮系:二甲基硅酮油、硅酮膏、硅酮乳液、有机改性聚硅氧烷、氟硅酮油等。

[0148] <其他导电材>

[0149] 在本公开的碳纳米管分散液中,除了包含碳纳米管之外,还可任意地包含其他导电材。作为其他导电材,例如可列举:金、银、铜、镀银铜粉、银-铜复合粉、银-铜合金、非晶铜、镍、铬、钯、铑、钌、铟、硅、铝、钨、钼、铂等的金属粉、由这些金属被覆的无机物粉体、氧化银、氧化铟、氧化锡、氧化锌、氧化钌等金属氧化物的粉末、由这些金属氧化物被覆的无机物粉末、及碳黑、石墨等碳材料。其他导电材可使用一种或者也可组合使用两种以上。在使用其他导电材的情况下,就分散剂的吸附性能的观点而言,优选为碳黑。其他导电材为与后述的电极活性物质不同的物质(材料)。

[0150] 碳黑例如可列举:乙炔黑、炉黑、中空碳黑、槽法碳黑、热碳黑、科琴黑等。另外,碳黑可为中性、酸性、碱性中的任一种,也可使用经氧化处理的碳黑、或经石墨化处理的碳黑。

[0151] <碳纳米管分散液的制造>

[0152] 本公开的碳纳米管分散液包含捆状碳纳米管及溶媒,优选为还包含分散剂。为了获得本公开的碳纳米管分散液,优选为进行使所述记载的处理碳纳米管分散在溶媒中的处理。用于进行所述处理的分散装置并无特别限定。

[0153] 作为分散装置,可使用颜料分散等中通常使用的分散机。例如可列举:分散器、均质混合机、行星式混合机等混合机类,均质机(必能信(BRANSON)公司制造的高级数字索尼菲(Advanced Digital Sonifer)(注册商标)、型号(MODEL)450DA、爱慕科技(M-technique)公司制造的“可丽密克斯(clearmix)”、谱莱密克斯(PRIMIX)公司的“菲鲁密克斯(filmix)”等、西尔巴森(Silverson)公司制造的“阿布拉密克斯(abramix)”等)类、涂料调节器(红魔鬼(Red Devil)公司制造)、胶体磨机(colloid mill)(PUC公司制造的“PUC胶体磨机”、IKA公司制造的“胶体磨机MK”)类、锥形磨机(cone mill)(IKA公司制造的“锥形磨机MKO”等)、球磨机、砂磨机(新丸企业(SHINMARU ENTERPRISES)公司制造的“戴诺磨机(Dyno-mill)”

等)、磨碎机、珍珠磨机(pearl mill)(爱立许(Eirich)公司制造的“DCP磨机(DCP mill)”等)、共球磨机等介质型分散机,湿式喷射磨机(吉纳苏(Jenius)公司制造的“吉纳苏(Jenius)PY”、速技能机械(SUGINO Machine)公司制造的“斯塔帕斯特(Starburst)”、纳诺米泽(Nanomizer)公司制造的“纳诺米泽(nanomizer)”等)、爱慕科技(M-technique)公司制造的“库莱尔(clear)SS-5”、奈良机械公司制造的“麦克洛斯(MICROS)”等无介质分散机,其他辊磨机等,但并不限定于这些。

[0154] 相对于碳纳米管分散液100质量份,本公开的碳纳米管分散液的碳纳米管的量优选为0.2质量份～20质量份,更优选为0.5质量份～10质量份,进而优选为0.5质量份～3.0质量份。

[0155] 关于本实施方式的碳纳米管分散液的粘度,使用B型粘度计以60rpm测定的粘度优选为10mPa·s以上且10000mPa·s以下,更优选为10mPa·s以上且5000mPa·s以下,进而优选为10mPa·s以上且2000mPa·s以下。

[0156] 本公开的碳纳米管分散液不仅兼顾优异的分散性与导电性,而且还改善了对冲击等外力的耐久性或涂膜强度,因此能够优选地用于导电布线形成用或透明导电膜形成用的分散液、二次电池、电容器或传感器等电化学器件形成用的分散液等中。

[0157] ＜碳纳米管树脂组合物＞

[0158] 本公开的碳纳米管树脂组合物包含碳纳米管分散液以及粘合剂,可通过将碳纳米管分散液与粘合剂混合、并进行均匀化而获得。作为混合方法,可使用现有已知的方法,可使用所述碳纳米管分散液中说明的分散装置。

[0159] ＜粘合剂＞

[0160] 所谓本公开中的粘合剂,是用于将碳纳米管等物质间粘结的树脂。

[0161] 粘合剂树脂可结合目标物性来适宜选择,例如可使用:包含乙烯、丙烯、氯乙烯、乙酸乙烯基酯、乙烯基醇、马来酸、丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯、丙烯腈、苯乙烯、乙烯醇缩丁醛、乙烯基缩醛、乙烯基吡咯烷酮等作为结构单元的聚合物或共聚物;聚氨基甲酸酯树脂、聚酯树脂、酚树脂、环氧树脂、苯氧基树脂、脲树脂、三聚氰胺树脂、醇酸树脂、丙烯酸树脂、甲醛树脂、硅树脂、氟树脂;如羧甲基纤维素那样的纤维素树脂;如苯乙烯丁二烯橡胶、氟橡胶那样的橡胶类;如聚苯胺、聚乙炔那样的导电性树脂。另外,也可为这些树脂的改性物或混合物、及共聚物。

[0162] 这些中,在作为正极膜的粘合剂树脂来使用的情况下,就耐性方面而言,优选为聚偏二氟乙烯、聚氟乙烯、四氟乙烯等在分子内具有氟原子的聚合物或共聚物。另外,在作为负极膜的粘合剂树脂来使用的情况下,优选为密接性良好的羧甲基纤维素、苯乙烯丁二烯橡胶、聚丙烯酸等。

[0163] 羧甲基纤维素优选为高粘度,例如,制成1质量%水溶液时的粘度优选为500mPa·s～6000mPa·s,更优选为1000mPa·s～3000mPa·s。所述粘度可使用B型粘度计在25℃的条件下以转子旋转速度60rpm进行测定。

[0164] 羧甲基纤维素优选为醚化度高。例如,醚化度优选为0.6～1.5,进而优选为0.8～1.2。

[0165] 粘合剂的种类或量比可结合碳纳米管、活性物质等共存的物质的性状来适宜选择。例如,在使用羧甲基纤维素的情况下,在将活性物质的质量设为100质量%时,羧甲基纤

维素的比例优选为0.5质量％～3.0质量％,更优选为1.0质量％～2.0质量％。

[0166] 苯乙烯丁二烯橡胶只要为水包油滴乳液,则可使用一般用作电极的粘结材的物质。在使用苯乙烯丁二烯橡胶的情况下,在将活性物质的质量设为100质量％时,苯乙烯丁二烯橡胶的比例优选为0.5质量％～3.0质量％,更优选为1.0质量％～2.0质量％。

[0167] 在使用聚丙烯酸的情况下,在将活性物质的质量设为100质量％时,聚丙烯酸的比例优选为1质量％～25质量％,更优选为5质量％～20质量％。

[0168] 这些粘合剂树脂的重量平均分子量优选为10,000～2,000,000,更优选为100,000～1,000,000,进而优选为200,000～1,000,000。

[0169] ＜复合材浆料＞

[0170] 本公开的复合材浆料包含所述碳纳米管树脂组合物以及活性物质。

[0171] [活性物质]

[0172] 所谓本公开中的活性物质,为成为电池反应的基础的材料。就电动势而言,活性物质分为正极活性物质与负极活性物质。

[0173] 作为正极活性物质,并无特别限定,可使用能够掺杂或嵌入锂离子的金属氧化物、金属硫化物等金属化合物、及导电性高分子等。例如可列举:Fe、Co、Ni、Mn等过渡金属的氧化物、与锂的复合氧化物、过渡金属硫化物等无机化合物等。具体而言,可列举:MnO、V_2O_5、V_6O_{13}、TiO_2等过渡金属氧化物粉末、层状结构的镍酸锂、钴酸锂、锰酸锂、尖晶石结构的锰酸锂等的锂与过渡金属的复合氧化物粉末、作为橄榄石结构的磷酸化合物的磷酸铁锂系材料、TiS_2、FeS等的过渡金属硫化物粉末等。另外,也可使用聚苯胺、聚乙炔、聚吡咯、聚噻吩等导电性高分子。另外,也可将所述无机化合物或有机化合物混合而使用。

[0174] 作为负极活性物质,只要能够掺杂或嵌入锂离子,则并无特别限定。例如,可列举:金属Li、作为其合金的锡合金、硅合金、铅合金等合金系、$Li_xFe_2O_3$、$Li_xFe_3O_4$、Li_xWO_2(x是0＜x＜1的数)、钛酸锂、钒酸锂、硅酸锂等金属氧化物系、聚乙炔、聚对苯等导电性高分子系、软碳或硬碳等非晶系碳质材料、或高石墨化碳材料等人造石墨、或者天然石墨等碳质粉末、碳黑、中间相碳黑(mesophase carbon black)、树脂煅烧碳材料、气层生长碳纤维、碳纤维等碳系材料。这些负极活性物质也可使用一种或组合使用多种。

[0175] 作为本公开的负极活性物质,优选为硅合金或硅酸锂等包含硅的负极活性物质即硅系负极活性物质。

[0176] 作为硅系负极活性物质,例如可列举:利用碳还原二氧化硅而制作的所谓冶金级硅;或将冶金级硅通过酸处理或单向凝固等减少了杂质的工业级硅;以及由使硅反应而获得的硅烷制作的高纯度的单晶、多晶、非晶等结晶状态不同的高纯度硅;或通过溅镀法或电子束蒸镀(EB(electron beam)蒸镀)法等使工业级硅成为高纯度的同时,调整了结晶状态或析出状态的硅等。

[0177] 另外,也可列举作为硅与氧的化合物的氧化硅、或硅以及各种合金及通过骤冷法等调整这些的结晶状态的硅化合物。其中,优选为外侧被碳皮膜被覆的、具有硅纳米粒子分散在氧化硅中的结构的硅系负极活性物质。

[0178] 本公开的负极活性物质除了使用硅系负极活性物质之外,优选为使用软碳或硬碳等非晶系碳质材料、或高石墨化碳材料等人造石墨、或者天然石墨等碳质粉末。其中,优选为使用人造石墨或天然石墨等碳质粉末。

[0179] 在将人造石墨、或天然石墨等碳质粉末设为100质量%的情况下,硅系负极活性物质的量优选为3质量%～50质量%,更优选为5质量%～25质量%。

[0180] 本公开的活性物质的BET比表面积优选为0.1m^2/g～10m^2/g,更优选为0.2m^2/g～5m^2/g,进而优选为0.3m^2/g～3m^2/g。

[0181] 本公开的活性物质的平均粒径优选为0.5μm～50μm的范围内,更优选为2μm～20μm。所谓本说明书中提及的活性物质的平均粒径是利用电子显微镜对活性物质进行测定而得的粒径的平均值。

[0182] [复合材浆料的制造方法]

[0183] 本公开的复合材浆料可通过现有已知的各种方法来制作。例如可列举:向碳纳米管树脂组合物中添加活性物质来制作的方法、或向碳纳米管分散液中添加活性物质后添加粘合剂来制作的方法。

[0184] 为了获得本公开的复合材浆料,优选为进行向碳纳米管树脂组合物中加入活性物质后使其分散的处理。用于进行所述处理的分散装置并无特别限定。关于复合材浆料,可使用在所述碳纳米管分散液中说明的分散装置来获得复合材浆料。

[0185] 相对于复合材浆料100质量份,本公开的复合材浆料中的活性物质的量优选为20质量份～85质量份,更优选为30质量份～75质量份,进而优选为40质量份～70质量份。

[0186] 相对于活性物质100质量份,本公开的复合材浆料中的碳纳米管的量优选为0.01质量份～10质量份,优选为0.02质量份～5质量份,优选为0.03质量份～1质量份。

[0187] 相对于活性物质100质量%,本公开的复合材浆料中的粘合剂的量优选为0.5质量%～30质量%,进而优选为1质量%～25质量%,特别优选为2质量%～20质量%。

[0188] 相对于复合材浆料100质量%,本公开的复合材浆料的固体成分的量优选为30质量%～90质量%,更优选为30质量%～80质量%,优选为40质量%～75质量%。

[0189] ＜导电膜及电极膜＞

[0190] 本公开的导电膜为将碳纳米管分散液形成为膜状而成。例如,为通过在片状基材上涂敷碳纳米管分散液并使其干燥而形成的涂敷膜。作为片状基材,并无特别限定,可使用导电性或非导电性的基材,作为导电性基材,可使用下述集电体等。

[0191] 另外,本公开的电极膜为将复合材浆料形成为膜状而成。例如,为通过在集电体上涂敷复合材浆料并进行干燥而形成电极复合材层的涂敷膜。

[0192] 电极膜中使用的集电体的材质或形状并无特别限定,可适宜选择适合各种二次电池的材质及形状。例如,作为集电体的材质,可列举:铝、铜、镍、钛、或不锈钢等金属、或合金。另外,作为形状,一般可使用平板状的箔,但也可使用将表面粗糙面化后的集电体、或开孔箔状的集电体、及网眼形状的集电体。

[0193] 作为在集电体上涂敷复合材浆料的方法,并无特别限制,可使用已知的方法。具体而言,可列举:模压涂布法、浸渍涂布法、辊涂法、刮涂法、刀片涂布法、喷雾涂布法、凹版涂布法、网版印刷法或静电涂装法等,作为干燥方法,可使用放置干燥、送风干燥机、暖风干燥机、红外线加热机、远红外线加热机等,但并不特别限定于这些。

[0194] 另外,也可在涂布后进行利用平版压制机或压光辊等的轧制处理。电极复合材层的厚度一般为1μm以上且500μm以下,优选为10μm以上且300μm以下。

[0195] ＜非水电解质二次电池＞

[0196] 本公开的非水电解质二次电池包括正极、负极以及电解质,正极或负极中的至少一者包含所述电极膜。在正极包含本公开的电极膜的情况下,可在集电体上涂敷包含正极活性物质的复合材浆料并进行干燥来制作电极膜。在负极包含本公开的电极膜的情况下,可在集电体上涂敷包含负极活性物质的复合材浆料并进行干燥来制作电极膜。

[0197] 作为电解质,可使用离子能够移动的以往已知的各种电解质。例如可列举$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiCF_3SO_3$、$Li(CF_3SO_2)_2N$、$LiC_4F_9SO_3$、$Li(CF_3SO_2)_3C$、LiI、LiBr、LiCl、LiAlCl、$LiHF_2$、LiSCN、或$LiBPh_4$(其中,Ph为苯基)等包含锂盐的电解质,但并不限定于这些,也可使用包含钠盐或钙盐的电解质。电解质优选为溶解在非水系的溶媒中后用作电解液。

[0198] 作为非水系的溶媒,并无特别限定,例如可列举:碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸乙基甲酯、及碳酸二乙酯等碳酸酯类;γ-丁内酯、γ-戊内酯、及γ-辛内酯等内酯类;四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧杂环戊烷、4-甲基-1,3-二氧杂环戊烷、1,2-甲氧基乙烷、1,2-乙氧基乙烷、及1,2-二丁氧基乙烷等乙二醇二甲醚(glyme)类;甲酸甲酯(methyl formate)、乙酸甲酯、及丙酸甲酯等酯类;二甲基亚砜、及环丁砜等亚砜类;以及乙腈等腈类等。这些溶媒可分别单独使用,也可将两种以上混合而使用。

[0199] 本公开的非水电解质二次电池中优选为包含隔膜。作为隔膜,例如可列举:聚乙烯无纺布、聚丙烯无纺布、聚酰胺无纺布及对这些实施了亲水性处理的无纺布,但并不特别限定于这些。

[0200] 本公开的非水电解质二次电池的结构并无特别限定,通常包括正极及负极、以及视需要设置的隔膜,可制成纸型、圆筒型、纽扣型、层叠型等与使用目的相应的各种形状。

[0201] 实施例

[0202] 以下,通过实施例更详细地说明本发明。本发明只要不超出其主旨,则并不限定于以下的实施例。此外,只要并无特别说明,则“份”及“%”表示“质量份”及“质量%”。

[0203] ＜分散液中的捆状CNT的测定＞

[0204] 实施例的碳纳米管分散液中的捆状CNT的个数%、平均外径、平均纤维长度、平均纵横比的值是依照所述＜捆状碳纳米管＞一项中记载的方法,通过SEM图像分析来求出。

[0205] ＜原料CNT的平均直径的测定＞

[0206] 作为原料而使用的碳纳米管的平均直径是依照所述[原料碳纳米管]一项记载的方法,通过TEM图像分析来求出。

[0207] ＜捆形状CNT的制造＞

[0208] [原料CNT(A)的制造例]

[0209] 通过日本专利特开2018-150218的段落[0117]记载的方法,制作CNT合成用催化剂。其后,在能够进行加压且能够利用外部加热器进行加热的内容积为10L的卧式反应管的中央部,设置散布有1.5g的所述CNT合成用催化剂的石英玻璃制耐热盘。一边注入氮气气体一边进行排气,利用氮气气体置换反应管内的空气,将卧式反应管中的环境设为氧浓度1体积%以下。继而,利用外部加热器进行加热,加热至卧式反应管内的中心温度成为680℃为止。在达到680℃后,将丙烷气体以每分钟2L的流速导入至反应管内来作为碳源,进行2小时接触反应。反应结束后,利用氮气气体置换反应管内的气体,将反应管的温度冷却至100℃以下并取出,由此获得CNT(A)。CNT(A)的平均直径为9.1nm。

[0210] [制造例(1)]

[0211] 将作为碳源的8S(杰奥特(JEIO)公司的碳纳米管,平均直径6.8nm)100份、与作为处理溶媒的乙醇9900份混合,进行利用菲鲁密克斯(filmix)(谱莱密克斯(PRIMIX)公司制造)的湿式混合后,在65℃下进行加热干燥,去除溶媒,制作前体(1)。接下来,在石墨坩埚中填充前体(1),利用煅烧炉在氩气环境下、以升温速度10℃/分钟进行加热以使炉内温度成为1700℃,之后在1700℃下进行2小时热处理,获得CNT(1)。

[0212] [制造例(2)～制造例(6)]

[0213] 除了变更为表1所示的原料碳纳米管、处理溶媒、添加剂、煅烧条件之外,通过与制造例(1)相同的方法,获得CNT(2)～CNT(6)。

[0214] [制造例(7)]

[0215] 将作为碳源的8S(杰奥特(JEIO)公司的碳纳米管,平均直径6.8nm)100份、与作为处理溶媒的混合溶媒(以质量比1:1计混合有甲苯与正丙醇的溶媒)9900份混合,进行利用超声波的湿式混合后,在65℃下进行加热干燥,去除溶媒,制作前体(7)。接下来,在石墨坩埚中填充前体(7),利用煅烧炉在氩气环境下、以升温速度10℃/分钟进行加热以使炉内温度成为1700℃,之后在1700℃下进行2小时热处理,获得CNT(7)。

[0216] [表1]

[0217] 表1

[0218]

制造例	原料CNT	平均直径	质量份	处理溶媒	添加剂	质量份	质量份	煅烧条件	处理CNT
(1)	8S	6.8nm	100	EA	-	-	9900	1700℃-2小时	CNT(1)
(2)	8S	6.8nm	95	EA	硼酸	8	9900	1700℃-2小时	CNT(2)
(3)	8S	6.8nm	95	NPA	-	-	9900	1700℃-2小时	CNT(3)
(4)	8S	6.8nm	95	W	硼酸	8	9900	1700℃-2小时	CNT(4)
(5)	CNT(A)	9.1nm	95	EA	硼酸	-	9900	1700℃-2小时	CNT(5)
(6)	100P	13.7nm	95	EA	硼酸	5	9900	1700℃-1小时	CNT(6)
(7)	8S	6.8nm	95	TOL/NPA	硼酸	8	9900	1700℃-2小时	CNT(7)

[0219] 8S:杰奥特(JEIO)公司的碳纳米管(耶诺管(JENOTUBE))

[0220] EA:乙醇

[0221] NPA:正丙醇

[0222] W:水

[0223] 100P:锦湖石油化学(KUMHO PETROCHEMICAL)公司的碳纳米管

[0224] TOL/NPA:甲苯与正丙醇的以质量比计为1比1的混合溶液

[0225] ＜CNT分散液的制造＞

[0226] [实施例1]CNT分散液(W1)

[0227] 在不锈钢容器中加入离子交换水97.7份、分散剂(1)(聚乙烯基吡咯烷酮(日本催化剂公司制造,K-30))0.45份、消泡剂(A)(圣诺普科(San-nopco)股份有限公司制造SN戴佛玛(SN-Defoamer)1312)0.05份,利用分散器进行搅拌直至变得均匀为止。其后,一边利用分散器进行搅拌,一边加入处理CNT(1)1.8份,进而利用分散器进行搅拌直至变得均匀为止。再然后,利用高压均质机(速技能机械(SUGINO Machine)公司制造,斯塔帕斯特(Starburst)10)进行分散处理。分散处理是使用单喷嘴腔室,以喷嘴径0.17mm、压力100MPa进行6次通过处理,从而获得CNT分散液(W1)。

[0228] [实施例3、实施例6、实施例7、实施例9、实施例10]CNT分散液(W3、W6、W7、W9、W10)

[0229] 除了变更为表2所示的处理CNT种类、CNT添加量、离子交换水添加量、分散剂种类、分散剂添加量、消泡剂添加量、通过次数以外,通过与实施例1相同的方法,获得CNT分散液(W3)、CNT分散液(W6)、CNT分散液(W7)、CNT分散液(W9)、CNT分散液(W10)。

[0230] [实施例4]CNT分散液(W4)

[0231] 在不锈钢容器中加入离子交换水92.27份、分散剂(4)(聚丙烯酸(东亚合成公司制造,朱莉玛(Jurymer)AC-10LP))3.2份、碳酸钠(Na_2CO_3)0.48份、消泡剂(A)(圣诺普科(San-nopco)股份有限公司制造SN戴佛玛(SN-Defoamer)1312)0.05份,利用分散器进行搅拌直至变得均匀为止。其后,一边利用分散器进行搅拌,一边加入处理CNT(2)4份,进而利用分散器进行搅拌直至变得均匀为止。再然后,利用高压均质机(速技能机械(SUGINO Machine)公司制造,斯塔帕斯特(Starburst)10)进行分散处理。分散处理是使用单喷嘴腔室,以喷嘴径0.17mm、压力100MPa进行4次通过处理,从而获得CNT分散液(W4)。

[0232] [实施例2]CNT分散液(W2)

[0233] 在玻璃瓶中装入处理CNT(1)2份、分散剂(7)0.5份、消泡剂(A)(圣诺普科(San-nopco)股份有限公司制造SN戴佛玛(SN-Defoamer)1312)0.05份、离子交换水97.45份及氧化锆珠(珠粒径0.3mmφ)140份,使用红魔鬼(Red Devil)公司制造的涂料调节器进行4小时分散处理,之后分离氧化锆珠,获得CNT分散液(W2)。

[0234] [实施例5、实施例8、实施例16]CNT分散液(W5)、CNT分散液(W8)、CNT分散液(W19)

[0235] 除了变更为表2中记载的处理CNT种类、CNT添加量、离子交换水添加量、分散剂种类、分散剂添加量、消泡剂添加量、分散时间以外,通过与实施例2相同的方法,获得CNT分散液(W5)、CNT分散液(W8)、CNT分散液(W19)。

[0236] [实施例11]CNT分散液(W14)

[0237] 在不锈钢容器中加入离子交换水96.44份、分散剂(4)(聚丙烯酸(东亚合成公司制造,朱莉玛(Jurymer)AC-10LP))2.1份、碳酸钠0.21份、消泡剂(A)(圣诺普科(San-nopco)股份有限公司制造SN戴佛玛(SN-Defoamer)1312)0.05份,利用分散器进行搅拌直至变得均匀为止。其后,一边利用分散器进行搅拌,一边加入处理CNT(1)1.2份,进而利用分散器进行搅拌直至变得均匀为止。再然后,利用高压均质机(速技能机械(SUGINO Machine)公司制造,斯塔帕斯特(Starburst)10)进行分散处理。分散处理是使用单喷嘴腔室,以喷嘴径0.17mm、压力100MPa进行5次通过处理,对所获得的分散液利用离心分离装置去除沉淀物,进而,在玻璃瓶中装入所述搅拌液80份、氧化锆珠(珠粒径1mmφ)120份,使用红魔鬼(Red Devil)公司制造的涂料调节器进行5小时分散处理,之后分离氧化锆珠,由此获得CNT分散液(W14)。

[0238] [实施例12]CNT分散液(W15)

[0239] 除了变更为表2中记载的处理CNT种类、CNT添加量、离子交换水添加量、分散剂种类、分散剂添加量、碱性化合物种类、碱性化合物添加量、消泡剂添加量、分散时间以外,通过与实施例11相同的方法,获得CNT分散液(W15)。

[0240] [实施例13]CNT分散液(W16)

[0241] 除了变更为表2中记载的处理CNT种类、CNT添加量、离子交换水添加量、分散剂种类、分散剂添加量、消泡剂添加量、分散时间、并且不使用碱性化合物以外,通过与实施例11相同的方法,获得CNT分散液(W16)。

[0242] [实施例14]CNT分散液(W17)

[0243] 在不锈钢容器中加入离子交换水97.95份、分散剂(2)(羧甲基纤维素钠盐(日本制纸公司制造,APP-084))0.5份、消泡剂(A)(圣诺普科(San-nopco)股份有限公司制造SN戴佛玛(SN-Defoamer)1312)0.05份,利用分散器进行搅拌直至变得均匀为止。其后,一边利用分散器进行搅拌,一边加入CNT(1)1.2份、及CNT(8)(滨松卡博尼库斯(Hamamatsu carbonics)公司制造,NFT005)0.3份,进而利用分散器进行搅拌直至变得均匀为止。再然后,利用高压均质机(速技能机械(SUGINO Machine)公司制造,斯塔帕斯特(Starburst)10)进行分散处理。分散处理是使用单喷嘴腔室,以喷嘴径0.17mm、压力100MPa进行20次通过处理,对所获得的分散液利用离心分离装置去除沉淀物,进而,在玻璃瓶中装入所述搅拌液80份、氧化锆珠(珠粒径1mmφ)120份,使用红魔鬼(Red Devil)公司制造的涂料调节器进行10小时分散处理,之后分离氧化锆珠,由此获得CNT分散液(W17)。

[0244] [实施例15]CNT分散液(W18)

[0245] 在不锈钢容器中加入离子交换水97.95份、分散剂(2)(羧甲基纤维素钠盐(日本制纸公司制造,APP-084))0.5份、消泡剂(A)(圣诺普科(San-nopco)股份有限公司制造SN戴佛玛(SN-Defoamer)1312)0.05份,利用分散器进行搅拌直至变得均匀为止。其后,一边利用分散器进行搅拌,一边加入CNT(1)1.35份、及CNT(8)(滨松卡博尼库斯(Hamamatsu carbonics)公司制造的NFT005)0.15份,进而利用分散器进行搅拌直至变得均匀为止。再然后,利用高压均质机(速技能机械(SUGINO Machine)公司制造,斯塔帕斯特(Starburst)10)进行分散处理。分散处理是使用单喷嘴腔室,以喷嘴径0.17mm、压力100MPa进行10次通过处理,对所获得的分散液利用离心分离装置去除沉淀物,获得CNT分散液(W18)。

[0246] [比较例1]

[0247] 依照表2所示的组成,在玻璃瓶中装入处理CNT、离子交换水、分散剂、消泡剂及氧化锆珠(珠粒径0.3mmφ)140份,使用红魔鬼(Red Devil)公司制造的涂料调节器进行20小时分散处理,之后分离氧化锆珠,获得CNT分散液(W11)。

[0248] [比较例2]

[0249] 依照表2所示的组成,在玻璃瓶中装入处理CNT、离子交换水、分散剂、消泡剂及氧化锆珠(珠粒径0.3mmφ)140份,使用红魔鬼(Red Devil)公司制造的涂料调节器进行0.5小时分散处理,之后分离氧化锆珠,获得CNT分散液(W13)。

[0250] 在表2中示出调配组成的一览。此外,表中的处理CNT、分散剂、消泡剂的调配量均为固体成分换算后的值。

[0251] ＜CNT分散液的评价＞

[0252] 使用所获得的CNT分散液进行以下评价。将结果示于表2中。

[0253] (粘度)

[0254] 将CNT分散液在25℃的恒温槽中静置1小时以上后,充分搅拌CNT分散液,之后使用B型粘度计转子以旋转速度60rpm立即进行测定。关于测定中使用的转子,在粘度值小于100mPa·s的情况下,使用No.1的转子,在粘度值为100mPa·s以上且小于500mPa·s的情况下,使用No.2的转子,在粘度值为500mPa·s以上且小于2000mPa·s的情况下,使用No.3的转子,在粘度值为2000mPa·s以上且小于10000mPa·s的情况下,使用No.4的转子。

[0255] 〔判定基准〕

[0256] ◎:小于2000mPa·s(优良)

[0257] ○:2000mPa·s以上且小于5,000mPa·s(良)

[0258] △:5,000mPa·s以上且小于10,000mPa·s(可)

[0259] ×:10,000mPa·s以上、沉降或分离(不良)

[0260] (贮藏稳定性)

[0261] 对将CNT分散液在50℃下静置7天并加以保存前后的液体性状的变化(利用刮刀进行搅拌时的搅拌容易度)进行确认,按照以下基准进行评价。

[0262] 〔判定基准〕

[0263] ○:粘度没有上升。没有问题(良好)

[0264] △:粘度上升,但没有发生凝胶化(可)

[0265] ×:发生凝胶化(极其不良)

[0266] (体积电阻率)

[0267] 使用敷料器,将CNT分散液涂敷在聚对苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate,PET)基材上后,在烘箱中以120℃干燥30分钟,获得CNT涂膜(膜厚3μm)。其后,使用(日东精工分析科技(Nittoseiko Analytech)公司制造:洛雷斯塔(Loresta)GP、MCP-T610测定干燥后的涂膜的表面电阻率(Ω/Y)。测定后,乘以形成在PET基材上的CNT涂膜的厚度,设为涂膜的体积电阻率(Ω·cm)。涂膜的厚度是从使用膜厚计对膜中的5点进行测定而得的平均值中减去PET基材的膜厚,算出涂膜的体积电阻率(Ω·cm)。以下示出判定基准。

[0268] 〔判定基准〕

[0269] ◎:CNT涂膜的体积电阻率(Ω·cm)小于7×10^{-3}(优良)

[0270] ○:CNT涂膜的体积电阻率(Ω·cm)为7×10^{-3}以上且小于1×10^{-2}(良)

[0271] △:CNT涂膜的体积电阻率(Ω·cm)为1×10^{-2}以上且小于2×10^{-2}(可)

[0272] ×:CNT涂膜的体积电阻率(Ω·cm)为2×10^{-2}以上(不良)

[0273] (负极用电极膜的体积电阻率)

[0274] 首先,调配所获得的CNT分散液、离子交换水、以及羧甲基纤维素(carboxymethyl cellulose,CMC)(大赛璐精细化学(Daicel Finechem)股份有限公司制造,#1190)2%水溶液12.5份,使用自转公转混合机,以2000rpm搅拌30秒,获得CNT树脂组合物。此时,调节CNT分散液的调配量以使复合材浆料100份中的CNT量成为0.27份。

[0275] 其后,添加一氧化硅(大阪钛科技(Osaka Titanium Technologies)公司制造,一氧化硅(SILICON MONOOXIDE),SiO 1.3C 5μm)2.4份,使用自转公转混合机,以2000rpm搅拌30秒。进而,添加人造石墨(日本石墨工业股份有限公司制造,CGB-20)21.9份,使用自转公转混合机,以2000rpm搅拌30秒。再然后,加入苯乙烯丁二烯乳液(JSR股份有限公司制造,TRD2001)0.78份,使用自转公转混合机,以2000rpm搅拌30秒,获得负极用复合材浆料。

[0276] 使用所获得的负极用复合材浆料,以电极的单位面积重量成为8mg/cm^2的方式涂敷在PET基材上,之后在电烘箱中以120℃干燥30分钟,获得负极。其后,使用(日东精工分析科技(Nittoseiko Analytech)公司制造:洛雷斯塔(Loresta)GP、MCP-T610测定干燥后的涂膜的表面电阻率(Ω/Y)。另一方面,从使用膜厚计对电极膜中的5点进行测定而得的平均值中减去PET基材的膜厚,算出负极复合材层的厚度。

[0277] 对如此获得的涂膜的表面电阻率乘以负极复合材层的厚度,算出负极复合材层的体积电阻率(Ω·cm),按照以下判定基准进行评价。

[0278] 〔判定基准〕

[0279] ◎:负极复合材层的体积电阻率(Ω·cm)小于0.12(优良)

[0280] ○:负极复合材层的体积电阻率(Ω·cm)为0.12以上且小于0.15(良)

[0281] △:负极复合材层的体积电阻率(Ω·cm)为0.15以上且小于0.25(可)

[0282] ×:负极复合材层的体积电阻率(Ω·cm)为0.25以上(不良)

[0283] (负极用电极膜的剥离强度)

[0284] 使用敷料器,以电极的单位面积重量成为8mg/cm^{2}的方式,将所获得的负极用复合材浆料涂敷在铜箔上,之后在烘箱中以120℃使涂膜干燥30分钟。其后,将涂敷方向作为长轴,以90mm×20mm的长方形切割成两条。在剥离强度的测定中使用拉伸试验机,利用180度剥离试验法进行评价。具体而言,将尺寸为100mm×30mm的双面胶带贴附在不锈钢板上,使所制作的电池电极复合材层密接到双面胶带的另一面上,以一定速度(50mm/分钟)一边自下方朝上方拉伸一边剥离,将此时的应力的平均值作为剥离强度。以下示出判定基准。

[0285] 〔判定基准〕

[0286] ◎:负极复合材层的剥离强度(N/cm)为0.5以上(优良)

[0287] ○:负极复合材层的剥离强度(N/cm)为0.4以上且小于0.5(良)

[0288] △:负极复合材层的剥离强度(N/cm)为0.3以上且小于0.4(可)

[0289] ×:负极复合材层的剥离强度(N/cm)小于0.3(不良)

[0290] (循环特性)

[0291] 首先,以如下方式制作标准正极(SC)。

[0292] 在容量150cm^{3}的塑料容器中加入正极活性物质(巴斯夫户田电池材料(BASF TODA Battery Materials)有限责任公司制造,HED(注册商标)NCM-111 1100)93质量份、乙炔黑(日本电化(DENKA)股份有限公司制造,丹卡黑(DENKA BLACK)(注册商标)HS100)4质量份、聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride,PVDF)(日本吴羽电池材料(Kureha Battery Materials Japan)股份有限公司制造,吴羽(Kureha)KF聚合物W#1300)3质量份,之后使用刮刀进行混合直至粉末变得均匀为止。其后,添加20.5质量份的NMP,使用自转/公转混合机,以2000rpm搅拌30秒。其后,使用刮刀对塑料容器内的混合物进行混合直至变得均匀为止,使用所述自转/公转混合机,以2000rpm搅拌30秒。再然后,添加14.6质量份的NMP,使用所述自转/公转混合机,以2000rpm搅拌30秒。最后,使用高速搅拌机,以3000rpm搅拌10分钟,从而获得标准正极用复合材浆料。其后,使用敷料器将标准正极用复合材浆料涂敷在作为集电体的厚度20μm的铝箔上,之后在电烘箱中以120℃干燥30分钟,调整为电极的每单位面积的单位面积重量为20mg/cm^2。进而进行利用辊压机的压延处理,制作复合材层的密度为3.1g/cm^{3}的标准正极(SC)。

[0293] 另行使用敷料器将所获得的负极用复合材浆料涂敷在作为集电体的厚度20μm的铜箔上,之后在烘箱中以80℃干燥30分钟,以电极的单位面积重量成为10mg/cm^{2}的方式进行制作,进而进行利用辊压机的压延处理,制作负极复合材层的密度为1.6g/cm^{3}的负极。

[0294] 将所获得的负极与所述获得的标准正极分别冲裁成50mm×45mm、45mm×40mm,将其与插入到其间的隔膜(多孔质聚丙烯膜)插入到铝制层压袋中,在电烘箱中以70℃干燥1

小时。继而,在充满氩气气体的手套箱内,注入2mL的电解液,将铝制层压袋封口,制作非水电解质二次电池。

[0295] 所述电解液是在以1:1:1(体积比)的比例混合有碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、及碳酸二乙酯的混合溶媒中,进而加入相对于电解液100份而为1份的作为添加剂的碳酸亚乙烯酯(vinylene carbonate,VC)后,以1M的浓度溶解$LiPF_6$而成的非水电解液。

[0296] 将所获得的非水电解质二次电池设置于40℃的恒温室内,使用充放电装置(北斗电工股份有限公司制造,SM-8)进行充放电测定。在充电电流25mA(0.5C)下以充电终止电压4.3V进行恒电流恒电压充电(截止电流2.5mA(0.05C))后,在放电电流25mA(0.5C)下以放电终止电压3V进行恒电流放电。将所述操作重复进行200次。循环特性可作为25℃下的第3次的0.5C放电容量与第200次的0.5C放电容量的比而由以下的式2表示。

[0297] 以下示出判定基准。

[0298] (式2)

[0299] 循环特性=第200次的0.5C放电容量/第3次的0.5C放电容量×100(%)

[0300] 〔判定基准〕

[0301] ◎◎:循环特性为85%以上(最优良)

[0302] ◎:循环特性为80%以上且小于85%(极其优良)

[0303] ○:循环特性为70%以上且小于80%(优良)

[0304] ○△:循环特性为60%以上且小于70%(良)

[0305] △:循环特性为50%以上且小于60%(可)

[0306] ×:循环特性小于50%(不良)

[0307] (循环前后的膜厚的变化率)

[0308] 将评价循环特性前的电池(cell)、与评价后的电池(cell)解体,根据SEM的剖面观察算出复合材层的厚度的变化率,按照以下基准进行评价。

[0309] S:负极复合材层的厚度的变化率(%)小于8%

[0310] A:负极复合材层的厚度的变化率(%)为8%以上且小于10%

[0311] B:负极复合材层的厚度的变化率(%)为10%以上且小于12%

[0312] C:负极复合材层的厚度的变化率(%)为12%以上

[0313] [表2]

[0314]

表 2

	CNT分散液	调配组成								分散条件			分散液的性状、评价										
		处理CNT	质量份	分散溶媒	质量份	分散剂	质量份	碱性化合物	质量份	消泡剂	质量份	通过次数	分散时间	离心分离	捆（X）的比例（%）	捆（X）的平均外径（nm）	捆（X）的平均纤维长度（μm）	平均纵横比	捆（Y）的比例（%）	捆（Z）的比例（%）	（Y）/（Z）的比例	粘度	贮藏稳定性	体积电阻率	电极膜的体积电阻率	电极膜的剥离强度	循环特性	膜厚变化率
实施例 1	（W1）	CNT（1）	1.8	离子交换水	97.7	（1）	0.45	无	0	（A）	0.05	6	-	-	2.5	70	1.2	17.1	8.8	84.3	0.10	○	○	○	○	○	○	A
实施例 2	（W2）	CNT（1）	2	离子交换水	97.45	（2）	0.5	无	0	（A）	0.05	-	5	-	2.1	60	2.8	46.7	8.2	76.2	0.11	○	○	○	○	○	○	A
实施例 3	（W3）	CNT（2）	3	离子交换水	94.85	（3）	2.1	无	0	（A）	0.05	3	-	-	3.1	100	3.2	32.0	12	83.2	0.14	◎	○	◎	◎	◎	◎	S
实施例 4	（W4）	CNT（2）	4	离子交换水	92.27	（4）	3.2	Na_2CO_3	0.48	（A）	0.05	4	-	-	3.6	70	2.5	35.7	9.8	83.1	0.12	◎	○	◎	○	○	○	A
实施例 5	（W5）	CNT（3）	3	离子交换水	94.25	（5）	2.7	无	0	（A）	0.05	-	8	-	1.9	85	2.0	23.5	8.1	81.0	0.10	○	○	○	○	◎	○	A
实施例 6	（W6）	CNT（3）	2	离子交换水	97.25	（5）	0.7	无	0	（A）	0.05	4	-	-	1.3	90	1.8	20.0	7.7	85.5	0.09	○	○	○	○	○	○△	A
实施例 7	（W7）	CNT（4）	0.2	离子交换水	99.735	（3）	0.015	无	0	（A）	0.05	8	-	-	2.2	70	1.7	24.3	9.2	81.5	0.11	○	○	○	○	○	○	A
实施例 8	（W8）	CNT（4）	2	离子交换水	97.15	（3）	0.8	无	0	（A）	0.05	-	3	-	2.5	55	2.4	43.6	11	82.2	0.13	○	○	○	○	◎	◎	A
实施例 9	（W9）	CNT（5）	3	离子交换水	94.85	（3）	2.1	无	0	（A）	0.05	3	-	-	2.3	120	3.5	29.2	4.4	84.9	0.05	○	○	○	○	○	○△	A
实施例 10	（W10）	CNT（6）	3	离子交换水	94.85	（3）	2.1	无	0	（A）	0.05	3	-	-	2.1	140	5.5	39.3	9.2	83.4	0.11	○	○	○	○	○	○	A
实施例 11	（W14）	CNT（1）	1.2	离子交换水	96.44	（4）	2.1	Na_2CO_3	0.21	（A）	0.05	5	5	有	3.2	64	8.7	135.9	32.0	45.4	0.71	○	○	○	○	○	◎◎	S
实施例 12	（W15）	CNT（2）	1.5	离子交换水	95.97	（4）	2.1	Na_2CO_3	0.38	（A）	0.05	10	5	有	3	63	7.4	117.5	34.0	53.6	0.63	○	○	◎	◎	○	◎◎	S
实施例 13	（W16）	CNT（1）	2	离子交换水	91.95	（2）	6	无	0	（A）	0.05	10	-	有	1.1	56	3.2	57.1	21.0	64.7	0.32	○	○	◎	◎	○	◎◎	S
实施例 14	（W17）	CNT（1）+CNT（8）	1.5	离子交换水	97.95	（2）	0.5	无	0	（A）	0.05	20	10	有	1.0	70	8.6	122.9	28.0	56.8	0.49	○	○	◎	◎	◎	◎◎	S
实施例 15	（W18）	CNT（1）+CNT（8）	1.5	离子交换水	97.95	（2）	0.5	无	0	（A）	0.05	10	-	有	1.4	69	3.0	43.5	24.0	59.7	0.40	○	○	◎	◎	◎	◎◎	S
实施例 16	（W19）	CNT（3）	3	离子交换水	94.25	（5）	1	无	0	（A）	0.05	-	2	-	8	64	8.7	135.9	8.9	64.0	0.14	○	○	○	○	○	○△	A
比较例 1	（W11）	CNT（2）	3	离子交换水	94.85	（2）	2.1	无	0	（A）	0.05	-	20	-	0.1	30	3.5	116.7	2.9	87.3	0.03	×	△	×	×	×	×	D
比较例 2	（W13）	CNT（7）	3	离子交换水	94.85	（2）	2.1	无	0	（A）	0.05	-	0.5	-	0.1	19	0.9	47.4	1.6	83.6	0.02	○	△	○	○	○	×	D

[0315] 以下示出表2中的简称。

[0316] 分散剂(1):聚乙烯基吡咯烷酮(日本催化剂公司制造,K-30)

[0317] 分散剂(2):羧甲基纤维素钠盐(日本制纸公司制造,APP-084)

[0318] 分散剂(3):羧甲基纤维素铵盐(信越工业公司制造,迈特罗斯(Metolose)(注册商标)SM-4)

[0319] 分散剂(4):聚丙烯酸(东亚合成公司制造,朱莉玛(Jurymer)AC-10LP)

[0320] 分散剂(5):羧甲基纤维素钠盐(日本制纸公司制造,桑劳斯(Sunrose)(注册商标)F01MC)

[0321] 消泡剂(A):圣诺普科(San-nopco)股份有限公司制造SN戴佛玛(SN-Defoamer)1312

[0322] 根据表2,使用了本公开的碳纳米管分散液的电极的循环特性优异,所述本公开的碳纳米管分散液包括包含平均直径为3nm～30nm的碳纳米管且具有规定的外径及纤维长度的捆状碳纳米管。推测,本公开的碳纳米管分散液通过包含规定量的规定的捆状碳纳米管,而维持涂膜形状并抑制劣化,由此显现出良好的循环特性。

[0323] 另一方面,在比较例1、比较例2中,分散液中的碳纳米管的分散性或导电性良好,但碳纳米管分散液中的捆未被维持,难以维持涂膜形状,因此认为循环特性不良。另外,使用了利用硼源进行了湿式处理的碳纳米管的碳纳米管分散液中,循环特性更优异。推测其主要原因在于:通过使用硼源,提高了捆状碳纳米管的捆的强度,分散性提高,容易维持捆形状。

[0324] 本公开包含以下实施方式。

[0325] (项1)一种碳纳米管分散液,包含使用平均直径为3nm～30nm的碳纳米管的捆状碳纳米管以及溶媒,所述碳纳米管分散液中,

[0326] 在以碳纳米管分散液中所含的外径10nm以上的碳纳米管的个数为基准的情况下,具有外径为50nm～5μm、纤维长度为1μm～100μm的形状的捆状碳纳米管(X)的个数的比例为0.2%以上。

[0327] (项2)根据项1所述的碳纳米管分散液,其中所述具有外径为50nm～5μm、纤维长度为1μm～100μm的形状的捆状碳纳米管(X)的平均纵横比为5～100。

[0328] (项3)根据项1或2所述的碳纳米管分散液,其中所述具有外径为50nm～5μm、纤维长度为1μm～100μm的形状的捆状碳纳米管(X)的个数的比例为0.2%～20%。

[0329] (项4)根据项1至3中任一项所述的碳纳米管分散液,其中在以所述碳纳米管分散液中所含的外径10nm以上且纤维长度为0.2μm以上的碳纳米管的个数为基准的情况下,具有外径为10nm以上且小于50nm、并且纤维长度为1μm～5μm的形状的捆状碳纳米管(Y)的个数的比例为10%～60%。

[0330] (项5)根据项4所述的碳纳米管分散液,其中所述具有外径为10nm以上且小于50nm、并且纤维长度为1μm～5μm的形状的捆状碳纳米管(Y)的个数的比例为20%～35%。

[0331] (项6)根据项1至5中任一项所述的碳纳米管分散液,其中在以所述碳纳米管分散液中所含的外径10nm以上且纤维长度为0.2μm以上的碳纳米管的个数为基准的情况下,具有外径为10nm以上且小于50nm、并且纤维长度为0.2μm以上且小于1μm的形状的捆状碳纳米管(Z)的个数的比例为50%～80%。

[0332] (项7)根据项6所述的碳纳米管分散液,其中所述捆状碳纳米管(Y)的个数的比例相对于所述捆状碳纳米管(Z)的个数的比例的比((Y)的个数的比例/(Z)的个数的比例)为

0.3～0.6。

[0333] (项8)根据项1至7中任一项所述的碳纳米管分散液,还包含分散剂。

[0334] (项9)一种导电膜,是根据项1至8中任一项所述的碳纳米管分散液的涂敷膜。

[0335] (项10)一种碳纳米管树脂组合物,包含根据项1至8中任一项所述的碳纳米管分散液以及粘合剂。

[0336] (项11)一种复合材浆料,包含根据项10所述的碳纳米管树脂组合物以及活性物质。

[0337] (项12)一种电极膜,是根据项11所述的复合材浆料的涂敷膜。

[0338] (项13)一种非水电解质二次电池,包括正极、负极、以及电解质,所述非水电解质二次电池中,正极或负极中的至少一者包含根据项12所述的电极膜。

[0339] 本申请的公开与2022年9月26日在日本提出申请的日本专利特愿2022-153032号中记载的主题相关联,将其所有公开内容通过引用而援用到本申请中。

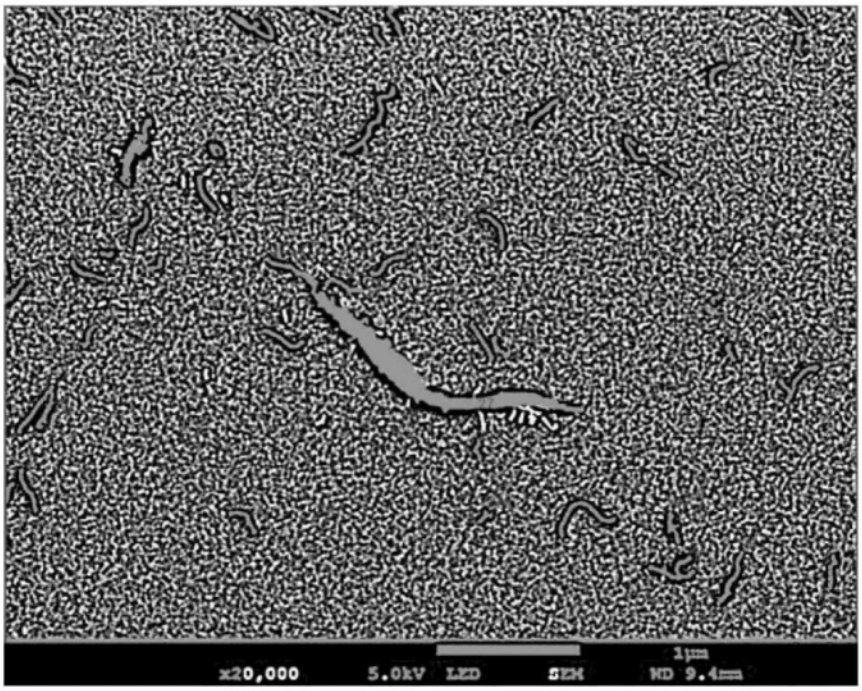


图1