

(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  
2023年9月7日(07.09.2023)



(10) 国際公開番号

**WO 2023/167023 A1**

(51) 国際特許分類:

*H01M 4/62* (2006.01) *H01G 11/06* (2013.01)  
*C01B 32/174* (2017.01) *H01G 11/30* (2013.01)  
*C08K 3/04* (2006.01) *H01G 11/36* (2013.01)  
*C08L 29/14* (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)  
*H01B 1/24* (2006.01) *H01M 4/139* (2010.01)  
*H01B 13/00* (2006.01)

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/005790

(22) 国際出願日: 2023年2月17日(17.02.2023)

(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 2022-033331 2022年3月4日(04.03.2022) JP

(71) 出願人: 山陽色素株式会社(SANYO COLOR WORKS, LTD.) [JP/JP]; 〒6700966 兵庫県姫路市延末8-1 Hyogo (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者: 植村 由(UEMURA Yu); 〒6700966 兵庫県姫路市延末8-1 山陽色素株式会社内 Hyogo (JP). 田中 祐樹(TANAKA Yuki); 〒6700966 兵庫県姫路市延末8-1 山陽色素株式会社内 Hyogo (JP).

添付公開書類:  
一 国際調査報告(条約第21条(3))

(74) 代理人: 弁理士法人柳野国際特許事務所(YANAGINO IP, P.C.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原1-15-1 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) **Title:** CARBON NANOTUBE-CONTAINING POWDER FOR ELECTRODES, ELECTRODE MIXTURE PASTE, ELECTRODE FOR POWER STORAGE DEVICES, AND POWER STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 電極用カーボンナノチューブ含有粉末、電極合剤ペースト、蓄電デバイス用電極及び蓄電デバイス

(57) **Abstract:** The present invention relates to a carbon nanotube (CNT)-containing powder for electrodes, the CNT-containing powder being characterized by containing CNT and a modified polyvinyl alcohol resin which has an acetal structure and serves as a dispersant. With respect to this CNT-containing powder for electrodes, the dispersant may be adhered to the surfaces of the CNT. With respect to this CNT-containing powder for electrodes, the content weight ratio of the CNT to the dispersant (CNT : dispersant) may be 33 : 67 to 99 : 1.

(57) 要約: カーボンナノチューブ(CNT)と分散剤としてアセタール構造を有する変性ポリビニルアルコール樹脂とを含有することを特徴とする、電極用CNT含有粉末に関する。前記電極用CNT含有粉末において、前記CNTの表面に前記分散剤が付着されていてもよい。前記電極用CNT含有粉末において、前記CNTと前記分散剤との含有量の重量比率(CNT:分散剤)は33:67~99:1であってよい。



**WO 2023/167023 A1**

## 明 細 書

発明の名称：

電極用カーボンナノチューブ含有粉末、電極合剤ペースト、蓄電デバイス  
用電極及び蓄電デバイス

### 技術分野

[0001] 本発明は、電極用カーボンナノチューブ（CNT）含有粉末、その製造方法、当該電極用CNT含有粉末を含む電極合剤ペースト、当該電極合剤ペーストを用いて製造された電極合剤層を含む、蓄電デバイス用電極及び蓄電デバイスに関する。

### 背景技術

[0002] 従来、導電性、熱伝導性及び機械的特性等の諸特性に優れる物質として、カーボンナノチューブ（以下、「CNT」と称することがある。）等が知られている。そして、近年では、リチウムイオン二次電池の正極は、電極活物質、バインダー、導電助剤の3つが主材料として使用されており、このうち、正極合剤の90%以上を占める活物質は導電性に乏しいことから、この問題を解消する導電助剤として、カーボンブラック（アセチレンブラック）が用いられてきたが、近年ではカーボンブラックよりも導電性に優れるCNTが着目されている。

[0003] 導電助剤としてCNTが効果的に作用するには、電極活物質中においてCNTが十分に分散されている必要があるが、CNTは凝集し易く、分散させ難い性質を有していることから、その分散性を向上させるために、予めCNTと分散剤とを含有したCNT分散液を作製し、これを電極活物質等と混合する試みがされている。例えば、特許文献1には、CNT100重量部に対して30～200重量部の非イオン性分散剤を用いた、CNT濃度2～30%のCNT分散液が開示されている。一般的には、前記のように、CNTを分散液の状態（ペースト状態を含む）で使用することで、CNTの凝集を防ぐことができ、また、前記CNTの分散液を用いて作製される電極の表面抵

抗率を下げて、導電性を良好にしている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特許第5628503号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、本発明者らが、前記CNT分散液から電極用電極合剤ペーストを作製して電極活物質の表面の状態を電子顕微鏡で観察したところ、CNTが付着されていない部分があり、また、CNTが十分に分散されておらずに凝集物も見られたことから、従来技術で得られる電極合剤では、電極活物質の表面へのCNTの付着状態や電極合剤中でのCNTの分散状態に、まだまだ改善する余地があることを見出した。

[0006] したがって、本発明の課題は、電極活物質の表面における付着性が優れており、かつ電極合剤中において優れた分散性を発揮できる電極用カーボンナノチューブ（CNT）含有粉末及びその製造方法を提供することにある。

また、本発明の他の課題は、前記電極用CNT含有粉末を用いることで、表面抵抗率の低い電極を得ることができる電極用複合体及び電極合剤ペースト、並びに、前記電極合剤ペーストを用いた蓄電デバイス用電極及び蓄電デバイスを提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、カーボンナノチューブ（CNT）と分散剤としてアセタール構造を有する変性ポリビニルアルコール樹脂とを含有することを特徴とする、電極用CNT含有粉末に関する。

[0008] 本発明の実施形態では、前記CNTの表面に前記分散剤が付着されていてもよい。

[0009] 本発明の実施形態では、前記CNTと前記分散剤との含有量の重量比率（CNT：分散剤）が33：67～99：1であってもよい。

[0010] 本発明の他の実施形態では、前記電極用CNT含有粉末及び無機化合物を含有する電極用複合体であって、無機化合物が電極活物質及び／又は固体電解質であることを特徴とする電極用複合体に関する。

[0011] 本発明の他の実施形態では、前記の電極用CNT含有粉末、電極活物質、バインダー及び溶媒を含有する、電極合剤ペーストに関する。

[0012] 本発明の他の実施形態では、前記電極合剤ペーストを用いて形成された電極合剤層を含む、蓄電デバイス用電極に関する。

[0013] 本発明の他の実施形態では、前記電極合剤ペーストを用いて形成された電極合剤層を含む、蓄電デバイスに関する。

[0014] 本発明の他の実施形態では、前記電極用CNT含有粉末を製造する方法であって、

CNT、分散剤及び溶媒を混練してペースト状の混練物を作製し、次いで前記混練物を乾燥してCNT含有粉末を得ることを特徴とする方法に関する。

[0015] 前記他の実施形態では、前記溶媒がアルコール系溶媒、アミン系溶媒、エーテル系溶媒、グリコールエステル系溶媒、ケトン系溶媒及び水からなる群より選ばれる1種以上であってもよい。

## 発明の効果

[0016] 本発明の電極用CNT含有粉末は、電極において優れた分散性を有し、優れた導電性を得ることができることから、前記電極用CNT含有粉末を含む電極用複合体や電極合剤ペーストを用いて得られる蓄電デバイス用電極は、表面抵抗率が低くなり、導電性が優れたものとなる。したがって、本発明の電極用CNT含有粉末を用いて得られる蓄電デバイスは、放電容量を顕著に向上させることができる。

## 図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、試験例1で得られた電極合剤ペーストを用いて作製した電極中の電極活物質の表面の状態を示す電子顕微鏡像である。図1(a)は電極表側、図1(b)は電極裏側を示す。

[図2]図2は、試験例5で得られた電極合剤ペーストを用いて作製した電極中の電極活物質の表面の状態を示す電子顕微鏡像である。図2（a）は電極表側、図2（b）は電極裏側を示す。

### 発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の実施形態について説明する。

[0019] <電極用CNT含有粉末>

本発明の実施形態に係る電極用CNT含有粉末（以下、本発明のCNT粉末、電極用CNT粉末ともいう）は、カーボンナノチューブ（CNT）と分散剤としてアセタール構造を有する変性ポリビニルアルコール樹脂とを含有することを特徴とする。

[0020] 本発明で用いるCNTとしては、単層カーボンチューブ（SWCNT）、多層カーボンナノチューブ（MWCNT）等が挙げられる。

前記SWCNT、MWCNTは、蓄電デバイスの電極用に使用できるものであればよく、例えば、SWCNT又はMWCNTの直径、長さ及びアスペクト比については、特に限定はない。

本発明では、SWCNT及びMWCNTは、それぞれ単独で又は両者を組み合わせて使用してもよい。

[0021] 本発明で分散剤として用いるアセタール構造を有する変性ポリビニルアルコール樹脂（以下、変性ポリビニルアルコール樹脂）としては、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ポリビニルアセトアセタール樹脂等が挙げられる。

また、前記変性ポリビニルアルコール樹脂としては、アセタールに加えて、アセタール以外の変性基を有するポリビニルアルコール系樹脂でもよい。

例えば、側鎖にアルキル変性基を有する構成単位を含む変性ポリビニルアルコール樹脂、

ビニルエステル単位、ビニルアルコール単位、 $\alpha$ -オレフィン単位及びアセタール単位からなる変性ポリビニルアセタール樹脂、

不飽和（ジ）カルボン酸若しくは不飽和（ジ）カルボン酸誘導体とビニル

エステルとの共重合体、及びエチレンとビニルエステルとの共重合体の樹脂混合物を混合前又は混合後にケン化してなる変性ポリビニルアルコール樹脂とアルデヒドとのアセタール化反応により合成される変性ポリビニルアセタール樹脂、  
等が挙げられる。

具体的には、市販品、特許第4828347号公報、特許第5179308号公報、特許第5563188号公報、特許第3306112号公報、特許第4584666号公報、特許第4302589号公報、特許第5162124号公報、特許第5820200号公報、特許第5899379号公報、特許第6259952号公報、特開平06-122713号公報、特開平06-192326号公報、特開2021-080319号公報、特開2018-210827号公報、特開2020-088389号公報に記載されるものが挙げられるが、特に限定はない。

[0022] 前記変性ポリビニルアセタール樹脂の平均分子量としては、溶媒への溶解性と、CNTの分散性の観点から、 $1.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^4$ であることが好ましい。

また、前記変性ポリビニルアセタール樹脂の水酸基量としては、溶媒への溶解性と、CNTの分散性の観点から、20mol%以上であることが好ましい。

[0023] 本発明のCNT粉末では、前記CNTと前記分散剤との含有量の重量比率（CNT：分散剤）が33：67～99：1の範囲内に調整されていればよい。

[0024] 本発明のCNT粉末は、前記CNT、前記分散剤及び溶媒を混練してペースト状の混練物を作製し、次いで前記混練物を乾燥することで作製することができる。

[0025] また、本発明のCNT粉末は、前記CNTの表面に前記分散剤が付着されている構造を有する。このような構造を有することで、本発明のCNT粉末は、電極材料内で優れた分散性を有し、また、電極活物質、固体電解質等の

電極材料の表面に幅広く付着して、優れた導電性を発揮することができる。

なお、前記構造を有することは、例えば、本発明のCNT粉末をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）等の溶媒に分散させ、遊離する分散剤の重量を調べることによって確認することができる。

[0026] 本発明のCNT粉末は、以下のようなメリットがある。

1. CNTの凝集や沈殿によるレオロジー変化や、溶媒揮発による濃度変化等が起こらない等、安定性が良好である。
2. 製品寿命が長く、また、電池工場で回収再生した溶媒を、分散体工場で再利用しないために、電池工場の近くに分散体工場を作る必要がない。
3. CNT含有率が高いため、電極合剤を作製する際に、処方面での制限はほぼ無いと考えられる。
4. CNT含有率が高く、体積や重量（CNT単位重量あたり）が小さいため、輸送や保管のコストが低い。
5. 様々な組成の電極合剤を作製する際に使用しても優れた分散性を有するため、様々な電池系で適用可能である。例えば、液系リチウムイオン電池と硫化物系全固体電池で同じCNT粉末が使用可能である。

[0027] 一方、市販品・従来品（分散体）には、以下のようなデメリットがある。

1. 一般的に分散体は、本発明のCNT粉末と比べて、CNTの凝集や沈殿によるレオロジー変化や、溶媒揮発による濃度変化等が生じやすいため、安定性が悪く製品寿命が短いことが知られている。
2. 製品寿命が短いため、また、電池工場で回収再生した溶媒を分散体工場で再利用するためには、電池工場の近くに分散体工場を作る必要がある。
3. 市販品でのCNT含有率は一般的に6重量%以下のものが多いが、このようにCNT含有率が低いと電極合剤の処方面で制限が出てくる。
4. CNT含有率が低く、体積や重量（CNT単位重量あたり）が大きくなることから、輸送や保管のコストが高くなる。
5. 電池系に合わせた分散体設計が必要になる。例えば、液系リチウムイオン電池と硫化物系全固体電池では使用可能な溶媒が異なる。溶媒が変われば

CNT分散条件も変わる可能性が高い。

[0028] 前記溶媒としては、アルコール系溶媒、アミン系溶媒、エーテル系溶媒、グリコールエステル系溶媒、ケトン系溶媒及び水が挙げられる。

前記アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、ノルマルプロピルアルコール、イソプロピルアルコール（IPA）、ブチルアルコール、オクチルアルコール、シクロヘキサノール、アリルアルコール、ベンジルアルコール、クレゾール、フルフリルアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PM）、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ターシャリーブチルエーテル（ETB）、エチレングリコールモノブチルエーテル、3-メトキシ-3-メチルー1-ブタノール、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。

前記アミン系溶媒としては、N，N-ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミン等が挙げられる。

前記エーテル系溶媒としては、メチルフェニルエーテル（アニソール）、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

前記グリコールエステル系溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PMA）、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールジアセテート等が挙げられる。

前記ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等が挙げられる。

前記溶媒は、単独で又は2種類以上併用することもできる。

[0029] また、本発明では、分散剤の溶解性と、乾燥時のCNTの凝集抑制の観点から、前記溶媒が、下記の数式（1）で求められる水素結合項の寄与率が0

、20以上であり、20℃における蒸気圧が0.1kPaより大きい溶媒であることが好ましい。

水素結合項の寄与率＝（前記溶媒のHansen溶解度パラメータの水素結合項 $\delta_H$ ）／（前記溶媒のHansen溶解度パラメータのベクトルの長さ $\delta$ ）・・・数式（1）

また、前記寄与率は、0.90以下が好ましい。

[0030] 前記「Hansen溶解度パラメータ」（HSPともいう）は、蒸発のエネルギーを分散項（ $\delta_D$ ）、分極項（ $\delta_P$ ）及び水素結合項（ $\delta_H$ ）の3つに分割したパラメータをいう。

各種溶媒のHSPについては、蒸発潜熱、屈折率、双極子モーメント、誘電率等の実験値から決定され、公知となっている。

また、前記溶媒のHSPのベクトルの長さ $\delta$ とは、その溶媒の所定の分散項（ $\delta_D$ ）、分極項（ $\delta_P$ ）及び水素結合項（ $\delta_H$ ）を3次元ベクトルとして扱ったときに以下の数式（2）から算出される長さをいう。この値は、Hildebrandの溶解度パラメータに相当する。

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad \cdots \text{数式（2）}$$

似たベクトルの溶媒は似たベクトルの溶質を溶かしやすいという経験式が知られている。

[0031] 前記20℃における蒸気圧については、公知の手法で測定することができる。

[0032] 本発明のCNT粉末を作製する際に、前記数式（1）で示される水素結合項の寄与率及び蒸気圧がそれぞれ所定の範囲である溶媒を用いた場合、分散剤が溶解し易くなってCNTと分散剤とが均質に存在するペースト状の混練物が得やすくなり、また、この混練物を乾燥して得られるCNT粉末においてCNTの凝集の発生が抑制されるという効果が奏される。

[0033] 前記CNT及び前記分散剤に配合する溶媒の量については、ペースト状の混練物が得られるのであれば特に限定はない。

[0034] 前記混練に用いる混合機としては、遊星型攪拌機、ニーダー、押し出し式

混練機、薄膜旋回式高速攪拌機等が挙げられる。

前記遊星型攪拌機とは、自転と公転（遊星運動）をさせることで発生した遠心力による材料滞留と剪断応力で混合する機械であり、自転公転式ミキサーともいわれる。

前記遊星型攪拌機は、市販されている製造装置を用いればよく、特に限定はない。

[0035] 前記混練物を作製する際の条件については、特に限定はない。

[0036] 前記のようにして得られた混練物を乾燥する手段としては、特に限定はなく、前記溶媒が揮発する温度以上に調整できる装置、減圧により前記溶媒を除去できる装置、凍結乾燥装置等で行えばよい。例えば、効率よく乾燥を行う観点から、前記遊星型攪拌機での処理温度を上げて前記混練物を混練しながら前記溶媒を揮発させることが好ましい。

[0037] なお、前記溶媒を揮発させる程度としては、前記混練物が粉末状になっていけばよく、特に限定はない。また、前記混練物を乾燥させる装置から取り出したときに乾燥が不十分であったり、溶媒の臭気が感じられたりする場合は、追加で乾燥を実施してもよい。本発明のCNT粉末は、このような乾燥工程においても凝集しにくい性質を有する。

[0038] <電極用複合体>

本発明の電極用複合体は、前記電極用CNT粉末及び無機化合物を含有し、前記無機化合物が電極活物質及び／又は固体電解質であることを特徴とするものである。

[0039] 前記電極用複合体とは、電極を作製する材料として利用できるものである。

例えば、電極活物質を含む前記電極用複合体を、カーボンブラック、バインダー及び溶媒と混合して混練することで、電極合剤ペーストを作製することができる。

[0040] 前記無機化合物としては、電極活物質及び固体電解質が挙げられる。

[0041] 前記電極活物質としては、正極又は負極のいずれかの電極に使用する活物

質が含まれる。

正極活物質としては、例えば、リチウムイオン電池の正極に使用される、層状酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$ 等)、スピネル型酸化物 ( $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4$ 等)、オリビン型酸化物 ( $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 等)、逆スピネル型酸化物 ( $\text{LiCoVO}_4$ 、 $\text{LiNiVO}_4$ 等)等が挙げられる。

負極活物質としては、例えば、リチウムイオン電池の負極に使用される、炭素系 (黒鉛、難黒鉛化性炭素、アモルファス炭素、高分子化合物焼成体 (例えばフェノール樹脂及びフラン樹脂等を焼成し炭素化したもの等)、コークス類 (例えばピッチコークス、ニードルコークス及び石油コークス等)、炭素繊維等)、酸化物系 ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 、 $\text{TiNb}_x\text{O}$ 等)、シリコン系 ( $\text{Si}$ 、 $\text{SiO}$ )等が挙げられる。

前記正極活物質又は前記負極活物質は、それぞれ一種を単独で又は二種以上を組み合わせて使用できる。

[0042] 前記固体電解質とは、イオンのみが伝導できる固体であり、後述する蓄電デバイスの種類に応じて、その蓄電デバイスに使用可能なものであればよい。

例えば、リチウムイオン伝導性の固体電解質として、以下のものが挙げられる。

・酸化物系固体電解質：結晶質 ( $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{2.94}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 等)、非晶質 ( $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ 等)

・硫化物系固体電解質：結晶質 ( $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 等)、ガラスセラミック ( $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 等)、非晶質 ( $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 等)

・その他 ( $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{OCli}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ 等)

[0043] 前記電極用複合体中における本発明のCNT含有粉末の含有量は、特に限定は無く、無機化合物の種類、CNTの種類、適用する電極の種類及び適用

する蓄電デバイスの種類に応じて適宜調整すればよい。例えば、二次電池の負極に用いる複合体の場合、CNT含有粉末の含有量は0.01～10重量％であればよい。

[0044] 前記電極用CNT含有粉末と、前記無機化合物を混合させることで前記電極用複合体を製造することができる。

[0045] 前記混合については、特に限定は無く、湿式、乾式のいずれの方法で行ってもよい。また、前記混合に用いる混合機としては、遊星型攪拌機、ニーダー、押し出し式混練機、薄膜旋回式高速攪拌機等が挙げられる。

[0046] 例えば、無機化合物として電極活物質を含む電極用複合体は、以下のような工程で作製することができる。

均一化工程：電極活物質、電極用CNT粉末及び溶媒を混合した混合物を調製する。

解繊工程：前記混合機を用いて、前記混合物を混練する。

仕上げ工程：必要に応じて、乾燥等により溶媒を除去する。

[0047] 前記溶媒としては、特に限定はなく、メタノール、エタノール、ノルマルプロピルアルコール、IPA、ブチルアルコール、オクチルアルコール、シクロヘキサノール、アリルアルコール、ベンジルアルコール、クレゾール、フルフリルアルコール等のアルコール系溶媒、

PM、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、ETB、エチレングリコールモノブチルエーテル、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコールエーテル系溶媒、

N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミン等のアミン系溶媒、

メチルフェニルエーテル（アニソール）、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒、

PMA、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールジアセテート等のグリコールエステル系溶媒、

アセトン、MEK、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、

ベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族炭化水素系溶媒、

NMP、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒、

ペンタン、ノルマルヘキサン、オクタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒、

フルフラル等のアルデヒド系溶媒、

酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸メチル、ブチルプロピオネート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールジアセテート、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、酪酸ブチル等のエステル系溶媒、

グリセロール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のポリオール系溶媒、

及び水等が挙げられる。

中でも、NMP又は水を用いた場合には、CNTの良好な解繊性を発揮することができる。

[0048] 前記解繊工程では、必要に応じて溶媒を添加しながら、電極活物質の濃度を、前記電極活物質のタップ密度 ( $D_{Tap}$ ) (単位:  $g/cm^3$ ) から下記数式 (3) に基づいて算出される電極活物質の濃度 ( $C$ 、単位: 重量%) に調整することで、溶媒と混練した際のCNTの解繊性を良好にして、CNTの均一分散性を向上させることができる。

[0049]  $C = 7.0 \times D_{Tap} + \alpha \quad \cdots \text{数式 (3)}$

(式中、 $60 \leq \alpha \leq 70$ を示す。)

[0050] 前記電極活物質のタップ密度は、J I S K 5 1 0 1 - 1 2 - 2 に準ずる処方により測定が可能である。また、市販の電極活物質については、カタログに記載されている数値を用いればよい。

[0051] <電極合剤ペースト>

本発明の電極合剤ペーストは、前記電極用C N T粉末、電極活物質、バインダー及び溶媒を含有するものである。

[0052] 本発明の電極合剤ペーストにおける前記電極用C N T粉末の含有量は、導電性向上及び蓄電デバイスの容量の観点から、適用する蓄電デバイスの種類に応じて適宜調整すればよい。

[0053] 前記電極活物質としては、前記電極用複合体に用いることができるものであればよく、特に限定はない。

[0054] 本発明の電極合剤ペーストにおける前記電極活物質の含有量は、導電性向上及び蓄電デバイスの容量の観点から、適用する蓄電デバイスの種類に応じて適宜調整すればよい。

[0055] 前記バインダーとしては、蓄電デバイス用の電極に使用できるバインダーであればよく、例えば、ポリフッ化ビニリデン(P V D F)、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、アクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドン(P V P)、スチレンブタジエンゴム(S B R)、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。これらは各種官能基で変性していてもよく、該官能基としては酸性基や塩基性基等の極性官能基を好適に用いることができる。前記バインダーは、単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

[0056] 前記バインダーの重量平均分子量は、特に限定はないが、例えば、1 1 0 , 0 0 0 ~ 5 , 0 0 0 , 0 0 0 の範囲内のものであれば好適に使用できる。

[0057] 本発明の電極合剤ペーストにおけるバインダーの含有量は、導電性向上及び蓄電デバイスの容量の観点から、適用する蓄電デバイスの種類に応じて適宜調整すればよい。

[0058] 本発明の電極合剤ペーストに含有される溶媒は、使用する活物質やバインダーの種類に応じて適宜選択すればよい。前記溶媒としては、特に限定はなく、NMP、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の非プロトン性極性溶媒、

ペンタン、ノルマルヘキサン、オクタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒、

ベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族炭化水素系溶媒、

フルフラル等のアルデヒド系溶媒、

アセトン、MEK、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、

PMA、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールジアセテート等のグリコールエステル系溶媒、

酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸メチル、ブチルプロピオネート、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、酪酸ブチル等のエステル系溶媒、

テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、メチルフェニルエーテル（アニソール）等のエーテル系溶媒、

メタノール、エタノール、ノルマルプロピルアルコール、IPA、ブチルアルコール、オクチルアルコール、シクロヘキサノール、アリルアルコール、ベンジルアルコール、クレゾール、フルフリルアルコール等のアルコール系溶媒、

グリセロール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のポリオール系溶媒、

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、PM、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のアルコールエーテル系溶媒、及び水等が挙げ

られる。

また、それらの溶媒を2種類以上併用することもできる。

[0059] 本発明の電極合剤ペーストは、前記電極用CNT粉末、電極活物質、バインダー及び溶媒を混練することで得られる。混練方法は特に限定されないが、混練に用いられる混合機としては、例えば、遊星型攪拌機、ニーダー、押し出し式混練機、薄膜巡回式高速攪拌機等を挙げることができる。

[0060] 混合順序においては、各成分を同時に混合してもよいし、溶媒に、前記電極用CNT粉末、電極活物質及びバインダーを順番に混合してもよい。この順番は特に限定されないし、前記電極用CNT粉末及び電極活物質の混合物（電極用複合体）を、徐々に加える等してもよい。また、溶媒とバインダーをあらかじめ混合、溶解させておいてもよい。

[0061] 前記電極合剤ペーストにおける電極成分の割合、すなわち、電極合剤ペースト中の電極用CNT粉末、電極活物質及びバインダーの割合は、得られる電極の厚み、塗布性の観点から、適用する蓄電デバイスの種類に応じて適宜調整すればよい。

[0062] 電極合剤ペーストは、例えば、以下のような工程で作製することができる。

均一化工程：電極活物質、電極用CNT粉末、溶媒を混合した混合物を調製する。

解繊工程：前記混合機を用いて、前記混合物を混練する。

仕上げ工程：バインダー、及び、必要に応じて溶媒を添加する。

[0063] 前記解繊工程では、必要に応じて溶媒を添加しながら、電極活物質の濃度を、前記電極活物質のタップ密度（ $D_{Tap}$ ）（単位： $g/cm^3$ ）から前記数式（3）に基づいて算出される電極活物質の濃度（ $C$ 、単位：重量％）に調整することで、溶媒と混練した際のCNTの解繊性を良好にして、CNTの均一分散性を向上させることができる。

[0064] 前記溶媒としては、特に限定はなく、メタノール、エタノール、ノルマルプロピルアルコール、IPA、ブチルアルコール、オクチルアルコール、シ

クロヘキサノール、アリルアルコール、ベンジルアルコール、クレゾール、フルフリルアルコール等のアルコール系溶媒、

P M、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、E T B、エチレングリコールモノブチルエーテル、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコールエーテル系溶媒、

N, N-ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミン等のアミン系溶媒、

メチルフェニルエーテル（アニソール）、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒、

P M A、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールジアセテート等のグリコールエステル系溶媒、

アセトン、M E K、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、

ベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、メシチレン等の芳香族炭化水素系溶媒、

N M P、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒、

ペンタン、ノルマルヘキサン、オクタン、シクロペンタン、シクロヘキサノン等の脂肪族炭化水素系溶媒、

フルフラル等のアルデヒド系溶媒、

酢酸ブチル、酢酸エチル、酢酸メチル、ブチルプロピオネート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールジアセテート、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、酪酸ブチル等のエステル系溶媒

、

グリセロール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のポリオール系溶媒、

及び水等が挙げられる。

中でも、NMP又は水を用いた場合には、CNTの良好な解繊性を発揮することができる。

[0065] 前記電極活物質のタップ密度は、JIS K 5101-12-2に準ずる処方により測定が可能である。また、市販の電極活物質については、カタログに記載されている数値を用いればよい。

[0066] <蓄電デバイス用電極>

本発明の蓄電デバイス用電極（以下、本発明の電極ともいう）は、本発明の電極合剤ペーストを用いて形成された電極合剤層を含むものであり、具体的には、本発明の電極合剤ペーストを集電体に塗布し、得られたものを乾燥したものである。前記乾燥により、本発明の電極合剤ペーストにおける溶媒は除去され、集電体には、電極合剤層が形成され、電極が得られる。

[0067] 本発明の電極において、前記集電体としては、Al、Ni、Cu、ステンレス等を挙げることができる。

前記集電体の形状としては、例えば、箔状、平板状、メッシュ状、ネット状、ラス状、パンチングメタル状及びエンボス状であるもの、ならびに、これらを組み合わせたもの（例えば、メッシュ状平板等）等が挙げられる。また、前記集電体の表面にエッチング処理による凹凸を形成させてもよい。

[0068] 本発明の電極合剤ペーストを、前記集電体へ塗布する方法としては特に限定はない。

例えば、スリットダイ塗工法、スクリーン塗工法、カーテン塗工法、ナイフ塗工法、グラビア塗工法、静電スプレー法等の方法が挙げられる。また、塗布後に行う乾燥としては、熱処理によって行ってもよいし、送風乾燥、真空乾燥等により行ってもよい。熱処理により乾燥を行う場合には、その温度は、通常50～150℃程度である。また、乾燥後にプレスを行ってもよい。

。プレス方法は、金型プレスやロールプレス等の方法を挙げることができる。  
以上に挙げた方法により、本発明の電極を製造することができる。

また、電極の厚みは、通常5～500 $\mu$ m程度である。

#### [0069] <蓄電デバイス>

本発明の蓄電デバイスは、本発明の電極合剤ペーストを用いて形成された電極合剤層を含むものである。具体的には、本発明の電極合剤ペーストからなる電極合剤層が形成された本発明の電極を含む、液体型又は固体型の蓄電デバイスが挙げられる。

例えば、カチオンレドックス二次電池（リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池、多価金属イオン電池、リチウム硫黄電池、硫化物電池、コンバージョン電池、レドックスフロー電池等）、アニオンレドックス電池（フッ化物電池、塩素化物電池、亜鉛負極電池等）、各種全固体電池（硫化物系、酸化物系、窒化物系、ポリマー系等）、各種空気電池（リチウム空気電池、亜鉛空気電池、ナトリウム空気電池等）、各種キャパシタ（リチウムイオンキャパシタ、電気二重層キャパシタ等）、各種燃料電池（固体高分子形、アルカリ形等）等の各種の蓄電デバイスが挙げられる。

[0070] 本発明の蓄電デバイスは、本発明の電極を用いること以外は公知の蓄電デバイスの製造方法により製造できる。また、前記蓄電デバイスに含まれる本発明の電極の構造は、前記のように、蓄電デバイスの種類に応じて、適当な構造とすればよい。

### 実施例

[0071] 実施例で使用した材料は以下のとおり。

#### <CNT>

・「LUCAN BT 1003M」（LG Chem製、MWCNT）

#### <分散剤>

・「BL-S」 積水化学工業株式会社製ポリビニルアセタール樹脂「エスレック（登録商標）BL-S」、計算分子量：2.3 $\times 10^4$ 、水酸基量：23

mol %

・「BL-1」 積水化学工業株式会社製ポリビニルアセタール樹脂「エスレック(登録商標)BL-1」、計算分子量： $1.9 \times 10^4$ 、水酸基量：36

mol %

・PVP(ポリビニルピロリドン)：株式会社日本触媒製ポリビニルピロリドン「ポリビニルピロリドンK-30」

#### <バインダー>

・PVDF(ポリフッ化ビニリデン)：株式会社クレハ・バッテリー・マテリアルズ・ジャパン「KFポリマーL#1120」

#### <電極活物質>

・NCM523 ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ )      タップ密度：2.13 g/cm<sup>3</sup>

・NCM111 ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ )      タップ密度：2.31 g/cm<sup>3</sup>

・LFP ( $\text{LiFePO}_4$ )      タップ密度：0.97 g/cm<sup>3</sup>

#### <溶媒>

表1に示す溶媒を用いた。

また、表1には、溶媒について、Hansen溶解度パラメータの水素結合項 $\delta_H$ 、Hansen溶解度パラメータのベクトルの長さ $\delta$ 、下記の数式(1)で求められる水素結合項の寄与率、及び20℃における蒸気圧を示す。

水素結合項の寄与率 = (前記溶媒のHansen溶解度パラメータの水素結合項 $\delta_H$ ) / (前記溶媒のHansen溶解度パラメータのベクトルの長さ $\delta$ ) …… 数式(1)

[表1]

| 溶媒名   | $\delta_H$<br>[(MPa) <sup>0.5</sup> ] | $\delta$<br>[(MPa) <sup>0.5</sup> ] | $\delta_H / \delta$ | 蒸気圧<br>(20°C)<br>[kPa] |
|-------|---------------------------------------|-------------------------------------|---------------------|------------------------|
| NMP   | 7.2                                   | 23.0                                | 0.31                | 0.03                   |
| 酪酸ブチル | 5.6                                   | 16.8                                | 0.33                | 0.1                    |
| アニソール | 6.9                                   | 19.6                                | 0.35                | 0.4                    |
| PMA   | 9.8                                   | 19.3                                | 0.51                | 0.5                    |
| PM    | 11.6                                  | 20.4                                | 0.57                | 1.2                    |
| トルエン  | 2.0                                   | 18.2                                | 0.11                | 2.9                    |
| IPA   | 16.4                                  | 23.6                                | 0.69                | 4.4                    |
| MEK   | 5.1                                   | 19.1                                | 0.27                | 10.5                   |

 $\delta_H$  : HSPの水素結合項 $\delta$  : HSPのベクトルの長さ $\delta_H / \delta$  : 水素結合項の寄与率

## [0073] (作製例1～10: CNT含有粉末1～10の製造)

CNTと表2に示す各種分散剤との重量比(CNT:分散剤)が80:20となるように調整し、これを表2に示す各種溶媒中に固形分含有量が50～10重量%となるように添加し、混練(温度30℃)してペースト状の混練物を作製した。次いで前記混練物を乾燥して、CNT含有粉末1～10を得た。

[0074] [表2]

|       | CNT<br>含有粉末 | 溶媒    | 分散剤  |
|-------|-------------|-------|------|
| 作製例1  | 粉末1         | NMP   | BL-S |
| 作製例2  | 粉末2         | 酪酸ブチル | BL-S |
| 作製例3  | 粉末3         | アニソール | BL-S |
| 作製例4  | 粉末4         | PMA   | BL-S |
| 作製例5  | 粉末5         | PM    | BL-S |
| 作製例6  | 粉末6         | トルエン  | BL-S |
| 作製例7  | 粉末7         | IPA   | BL-S |
| 作製例8  | 粉末8         | MEK   | BL-S |
| 作製例9  | 粉末9         | PM    | BL-1 |
| 作製例10 | 粉末10        | PM    | PVP  |

[0075] また、粉末7を用いて、以下の手順によりCNTに付着している分散剤量(付着率)を調べた。

&lt;手順&gt;

1 CNT含有粉末1g及びNMP9gを秤量し、遊星型攪拌機(株式会社シンキー製「あわとり練太郎ARE-310」)を用いて2000rpm×3min混合した。

- 2 NMP 10 g を追加し、2000 rpm×3 min 混合した。
- 3 NMP 20 g を追加し、一晩静置した。（室温（20℃前後）、約18時間）。
- 4 固形分測定をした（固形分測定1）
- 5 桐山漏斗及び濾紙（No. 5 B）を用いて固液分離したところ、濾液は透明であること（濾液にCNTが含まれていないこと）を目視で確認した。
- 6 濾液を乾燥し固形分測定をした（固形分測定2）；乾燥は130℃で1時間

測定結果を表3に示す。

[0076] [表3]

| 測定 | 固形分<br>[wt%] | CNT分<br>[wt%] | 分散剤分<br>[wt%] |
|----|--------------|---------------|---------------|
| 1  | 2.56         | 2.04          | 0.51          |
| 2  | 0.15         | 0             | 0.15          |

[0077] 表3に示す結果より、固形分測定1と2の結果から算出される、分散剤の遊離率は29.3重量%であることから、CNTに付着している分散剤の割合は、70.7重量%であることがわかった。

[0078] （比較作製例1：CNT含有NMPペーストの製造）

作製例1において、乾燥をせず、ペースト状の混練物を最終品とした（以下、NMPペーストという）。

[0079] （試験例1～9：電極合剤ペーストの製造）

作製例1～8で得られたCNT含有粉末1～8又は比較作製例1で得られたNMPペーストを、NCM523、PVDFとともに、NMP中で遊星型攪拌機を用いて混練して、電極合剤ペースト（固形分の含有量：約75重量%、固形分重量組成 NCM523：CNT：BL-S：PVDF=97.0：1.0：0.25：1.75）を作製した。なお、前記重量組成中のBL-Sは、CNT含有粉末又はNMPペーストを由来とするものである。

[0080] ＜表面抵抗率＞

得られた電極合剤ペーストを用いて作製した電極の表面抵抗率について、

以下のようにして評価した。

・電極表側の表面抵抗率

電極合剤ペーストをPET製シート材に厚みが0.05mmとなるように塗布して形成された電極合剤層の表面抵抗率を日東精工アナリテック株式会社製「ロレスタ-GX MCP-T700」を用いて測定した。

・電極裏側の表面抵抗率

電極合剤ペーストをアルミ箔の表面に厚みが0.05mmとなるよう塗布し、次いで、両面テープに転写した合剤電極層の表面抵抗率を日東精工アナリテック株式会社製「ロレスタ-GX MCP-T700」を用いて測定した。

[0081] (評価1：電極表側の表面抵抗率の評価)

550Ω/sq以下は「○」(2点)、550Ω/sqを超えて600Ω/sq以下は「△」(1点)、600Ω/sqを超える場合は「×」(0点)

表面抵抗率の数値が低いほど導電性が高いことを示す。

[0082] (評価2：表／裏の表面抵抗率の比の評価)

0.85より大きい場合は「○」(2点)、0.80を超えて0.85以下は「△」(1点)、0.80以下は「×」(0点)

表／裏の比が1.00より離れるほどCNTが偏在している(分散性が悪いあるいは電極活物質をCNTで被覆できていない)ことを示す。

[0083] 総合評価：評価1、2の合計点が3点以上は「○」、2点以下は「×」

総合評価が高いほど評価1及び評価2の性能を両立できていることを示しており、これは電極としての性能が高いことを意味する。得られた結果を表4に示す。

[0084]

[表4]

|      | CNT成分   | 電極表側の<br>表面抵抗率<br>[ $\Omega/\text{sq}$ ] | 電極裏側の<br>表面抵抗率<br>[ $\Omega/\text{sq}$ ] | 表/裏の<br>比 | 電極の<br>評価1 | 電極の<br>評価2 | 電極の総合評価 |          |     |
|------|---------|------------------------------------------|------------------------------------------|-----------|------------|------------|---------|----------|-----|
| 試験例1 | 粉末1     | 5.9E+02                                  | 7.2E+02                                  | 0.82      | $\Delta$   | $\Delta$   | 2       | $\times$ | 参考例 |
| 試験例2 | 粉末2     | 5.6E+02                                  | 7.7E+02                                  | 0.73      | $\Delta$   | $\times$   | 1       | $\times$ | 参考例 |
| 試験例3 | 粉末3     | 5.9E+02                                  | 5.9E+02                                  | 1.00      | $\Delta$   | $\circ$    | 3       | $\circ$  | 本発明 |
| 試験例4 | 粉末4     | 4.8E+02                                  | 5.9E+02                                  | 0.81      | $\circ$    | $\Delta$   | 3       | $\circ$  | 本発明 |
| 試験例5 | 粉末5     | 5.4E+02                                  | 6.3E+02                                  | 0.86      | $\circ$    | $\circ$    | 4       | $\circ$  | 本発明 |
| 試験例6 | 粉末6     | 5.1E+02                                  | 7.8E+02                                  | 0.65      | $\circ$    | $\times$   | 2       | $\times$ | 参考例 |
| 試験例7 | 粉末7     | 5.5E+02                                  | 5.8E+02                                  | 0.95      | $\circ$    | $\circ$    | 4       | $\circ$  | 本発明 |
| 試験例8 | 粉末8     | 5.6E+02                                  | 5.6E+02                                  | 1.00      | $\Delta$   | $\circ$    | 3       | $\circ$  | 本発明 |
| 試験例9 | NMPペースト | 5.1E+02                                  | 6.4E+02                                  | 0.80      | $\circ$    | $\times$   | 2       | $\times$ | 従来品 |

電極表側の表面抵抗率: PETに塗布した合剤電極の表面抵抗率

電極裏側の表面抵抗率: アルミ箔から両面テープに転写した合剤電極の表面抵抗率

[0085] 表4に示す結果より、試験例3～5、7、8で得られた電極合剤ペーストは、いずれも電極の総合評価が優れたものであった。

[0086] また、試験例1で得られた電極合剤ペーストを用いて作製した電極表側（a）及び電極裏側（b）の電子顕微鏡像を図1、試験例5で得られた電極合剤ペーストを用いて作製した電極表側（a）及び電極裏側（b）の電子顕微鏡像を図2に示す。図中では、CNTの凝集部分及び正極活物質の露出部分を線で囲む。

図1（a）、図1（b）から、試験例1で得られた電極合剤ペーストを用いて作製した電極表側にCNTが凝集された部分が確認され、電極裏側には正極活物質の露出した部分が確認された。

一方、図2（a）、図2（b）から、試験例5で得られた電極合剤ペーストを用いて作製した電極表側にはCNTの凝集部分が見られず、裏側で正極活物質の露出部分が見られたが、試験例1で得られた電極合剤ペーストで作製したものに比べて、有意に小さいものであった。

[0087] （試験例10、11、12：電極合剤ペーストの製造）

表5に示すように、作製例5、9、10で作製したCNT含有粉末5、9、10を、NCM523、PVDFとともに、NMP中で、遊星型攪拌機を用いて混練して、電極合剤ペースト（固形分の含有量：約75重量%、固形分重量組成 NCM523：CNT：分散剤：PVDF=97.0：1.0：0.25：1.75）を作製した。なお、前記重量組成中の分散剤は、CN

T含有粉末を由来とするものである。

得られた電極合剤ペーストを用いて作製した電極の表面抵抗率について、上記と同様に電極表側及び電極裏側を測定して、表／裏の比率を計算した。その結果を表5に示す。

[0088] [表5]

|       | 電極活物質  | CNT成分 | 分散剤  | 電極表側の<br>表面抵抗率<br>[ $\Omega$ /sq] | 電極裏側の<br>表面抵抗率<br>[ $\Omega$ /sq] | 表／裏の比 |     |
|-------|--------|-------|------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|-----|
| 試験例10 | NCM523 | 粉末5   | BL-S | 5.4E+02                           | 6.3E+02                           | 0.86  | 本発明 |
| 試験例11 |        | 粉末9   | BL-1 | 6.5E+02                           | 6.6E+02                           | 0.98  | 本発明 |
| 試験例12 |        | 粉末10  | PVP  | 7.3E+02                           | 7.4E+02                           | 0.99  | 参考例 |

[0089] 表5に示す結果より、試験例10と比べて、試験例11は、電極表側の表面抵抗率が高くなっているものの、電極裏側の表面抵抗率が同程度で、表／裏の比が大きいのので、良好な結果と言える。

一方、試験例12は、表／裏の比が大きいのものの、電極表側の表面抵抗率、電極裏側の表面抵抗率がどちらも高くなっているため、悪い結果と言える。

[0090] (試験例13、14、15：電極合剤ペーストの製造)

表6に示すように、比較作製例1で作製したNMPペースト又は作製例5、9で作製したCNT含有粉末5、9を、NCM111、PVDFとともに、NMP中で、遊星型攪拌機を用いて混練して、電極合剤ペースト（固形分の含有量：約75重量%、固形分重量組成 NCM111：CNT：分散剤：PVDF=97.0：1.0：0.25：1.75）を作製した。なお、前記重量組成中の分散剤は、NMPペースト又はCNT含有粉末を由来とするものである。

得られた電極合剤ペーストを用いて作製した電極の表面抵抗率について、上記と同様に電極表側及び電極裏側を測定して、表／裏の比率を計算した。その結果を表6に示す。

[0091]

[表6]

|       | 電極活物質  | CNT成分   | 分散剤  | 電極表側の<br>表面抵抗率<br>[ $\Omega$ /sq] | 電極裏側の<br>表面抵抗率<br>[ $\Omega$ /sq] | 表/裏の比 |     |
|-------|--------|---------|------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|-----|
| 試験例13 | NCM111 | NMPペースト | BL-S | 4.5E+02                           | 5.8E+02                           | 0.78  | 従来品 |
| 試験例14 |        | 粉末5     | BL-S | 9.9E+02                           | 1.2E+03                           | 0.83  | 本発明 |
| 試験例15 |        | 粉末9     | BL-1 | 5.6E+02                           | 7.0E+02                           | 0.80  | 本発明 |

[0092] 表6に示す結果より、試験例13の従来品と比べて、試験例14、15は、いずれも表／裏の比が大きいのので、良好な結果と言える。

[0093] (試験例16、17、18：電極合剤ペーストの製造)

表7に示すように、比較作製例1で作製したNMPペースト又は作製例5、9で作製したCNT含有粉末5、9を、LFP、PVDFとともに、NMP中で、遊星型攪拌機を用いて混練して、電極合剤ペースト（固形分の含有量：約75重量%、固形分重量組成 LFP：CNT：分散剤：PVDF=97.0：1.0：0.25：1.75）を作製した。なお、前記重量組成中の分散剤は、NMPペースト又はCNT含有粉末を由来とするものである。

得られた電極合剤ペーストを用いて作製した電極の表面抵抗率について、上記と同様に電極表側及び電極裏側を測定して、表／裏の比率を計算した。その結果を表7に示す。

[0094] [表7]

|       | 電極活物質 | CNT成分   | 分散剤  | 電極表側の<br>表面抵抗率<br>[ $\Omega$ /sq] | 電極裏側の<br>表面抵抗率<br>[ $\Omega$ /sq] | 表/裏の比 |     |
|-------|-------|---------|------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|-----|
| 試験例16 | LFP   | NMPペースト | BL-S | 5.8E+03                           | 7.1E+03                           | 0.82  | 従来品 |
| 試験例17 |       | 粉末5     | BL-S | 7.0E+03                           | 7.8E+03                           | 0.90  | 本発明 |
| 試験例18 |       | 粉末9     | BL-1 | 6.5E+03                           | 6.8E+03                           | 0.96  | 本発明 |

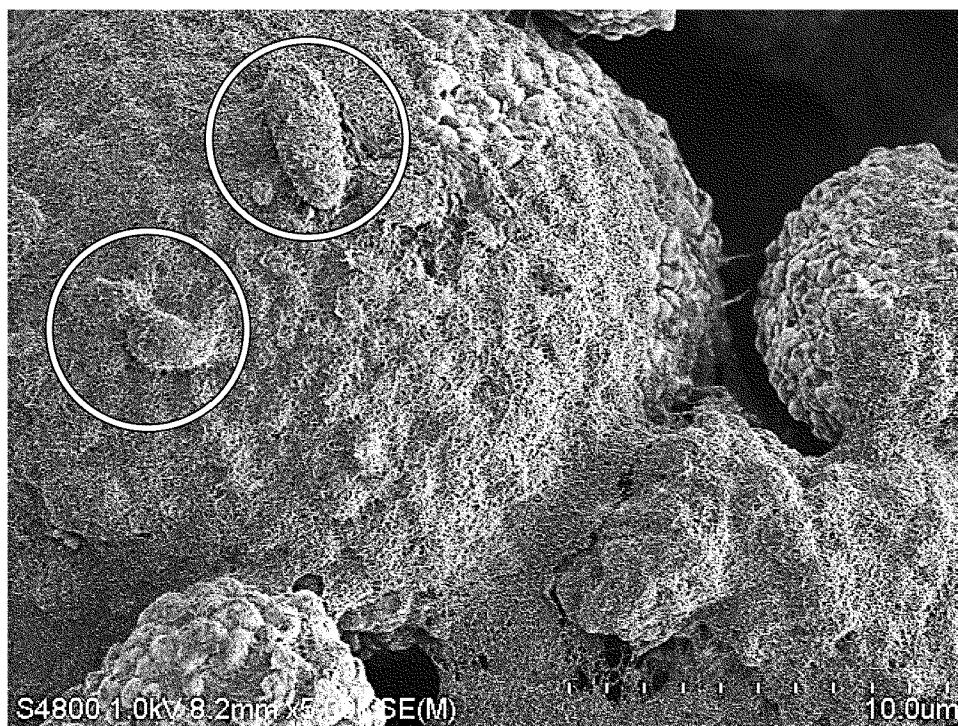
[0095] 表7に示す結果より、試験例16の従来品と比べて、試験例17、18は、いずれも表／裏の比が大きいのので、良好な結果と言える。

## 請求の範囲

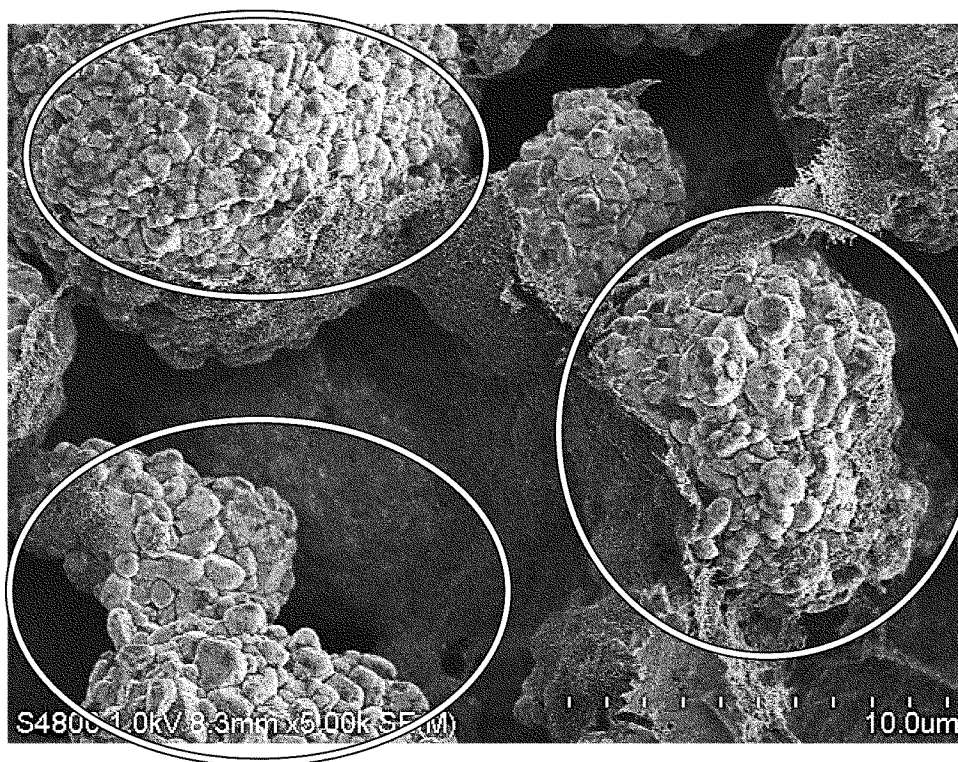
- [請求項1]           カーボンナノチューブ（CNT）と  
分散剤としてアセタール構造を有する変性ポリビニルアルコール樹脂と  
を含有することを特徴とする、電極用CNT含有粉末。
- [請求項2]           前記CNTの表面に前記分散剤が付着されている、請求項1に記載  
の電極用CNT含有粉末。
- [請求項3]           前記CNTと前記分散剤との含有量の重量比率（CNT：分散剤）  
が33：67～99：1である、請求項1又は2に記載の電極用CNT  
含有粉末。
- [請求項4]           請求項1～3のいずれかに記載の電極用CNT含有粉末及び無機化  
合物を含有する電極用複合体であって、無機化合物が電極活物質及び  
／又は固体電解質であることを特徴とする電極用複合体。
- [請求項5]           請求項1～3のいずれかに記載の電極用CNT含有粉末、電極活物  
質、バインダー及び溶媒を含有する、電極合剤ペースト。
- [請求項6]           請求項5に記載の電極合剤ペーストを用いて形成された電極合剤層  
を含む、蓄電デバイス用電極。
- [請求項7]           請求項5に記載の電極合剤ペーストを用いて形成された電極合剤層  
を含む、蓄電デバイス。
- [請求項8]           請求項1～3のいずれかに記載の電極用CNT含有粉末を製造する  
方法であって、  
CNT、分散剤及び溶媒を混練してペースト状の混練物を作製し、  
次いで前記混練物を乾燥してCNT含有粉末を得ることを特徴とする  
方法。
- [請求項9]           前記溶媒がアルコール系溶媒、アミン系溶媒、エーテル系溶媒、グ  
リコールエステル系溶媒、ケトン系溶媒及び水からなる群より選ばれ  
る1種以上である、請求項8に記載の方法。

[図1]

(a)

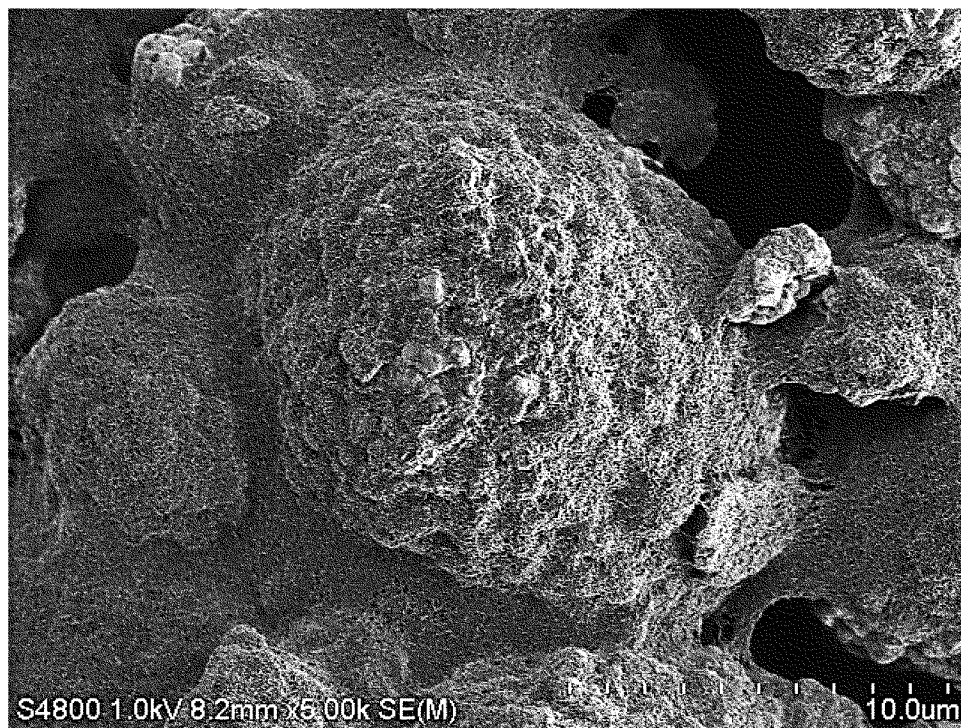


(b)

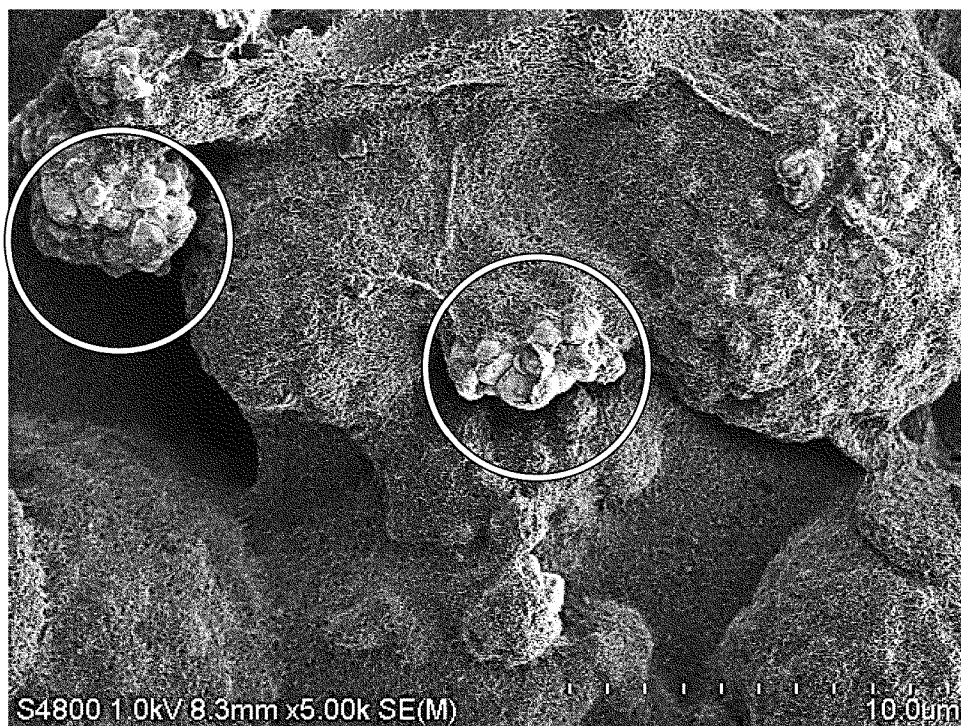


[図2]

(a)



(b)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/005790

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**H01M 4/62**(2006.01)i; **C01B 32/174**(2017.01)i; **C08K 3/04**(2006.01)i; **C08L 29/14**(2006.01)i; **H01B 1/24**(2006.01)i; **H01B 13/00**(2006.01)i; **H01G 11/06**(2013.01)i; **H01G 11/30**(2013.01)i; **H01G 11/36**(2013.01)i; **H01M 4/13**(2010.01)i; **H01M 4/139**(2010.01)i

FI: H01M4/62 Z; H01M4/13; H01M4/139; H01G11/06; H01G11/36; H01G11/30; H01B1/24 Z; H01B13/00 Z; C01B32/174; C08K3/04; C08L29/14

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)

H01M4/62; C01B32/174; C08K3/04; C08L29/14; H01B1/24; H01B13/00; H01G11/06; H01G11/30; H01G11/36; H01M4/13; H01M4/139

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 1971-2023  
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023  
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2018-535284 A (LG CHEM, LTD.) 29 November 2018 (2018-11-29)<br>paragraphs [0023], [0037]-[0041], [0057], [0072]-[0081]                                  | 1-7                   |
| Y         |                                                                                                                                                            | 8-9                   |
| Y         | JP 2009-062461 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD., NIKKISO CO., LTD.) 26 March 2009 (2009-03-26)<br>paragraphs [0001]-[0007], [0013]-[0037] | 8-9                   |
| A         | JP 2008-001898 A (RIN, Kankyo) 10 January 2008 (2008-01-10)                                                                                                | 1-9                   |
| A         | KR 10-2011-0130806 A (PUSAN NAT UNIV COOP FOUND) 06 December 2011 (2011-12-06)                                                                             | 1-9                   |
| A         | KR 10-2021-0153849 A (HYOSUNG CHEMICAL CORP.) 20 December 2021 (2021-12-20)                                                                                | 1-9                   |



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

**08 May 2023**

Date of mailing of the international search report

**16 May 2023**

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)**  
**3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915**  
**Japan**

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/005790**

| Patent document<br>cited in search report |                 |   | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s)                                                                                                                                           | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-----------------|---|--------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| JP                                        | 2018-535284     | A | 29 November 2018                     | US 2018/0269485 A1<br>paragraphs [0009], [0043],<br>[0044], [0060], [0075]-[0084]<br>WO 2017/052064 A1<br>EP 3355391 A1<br>KR 10-2017-0037458 A<br>CN 108028386 A |                                      |
| JP                                        | 2009-062461     | A | 26 March 2009                        | (Family: none)                                                                                                                                                    |                                      |
| JP                                        | 2008-001898     | A | 10 January 2008                      | US 2007/0067881 A1<br><br>EP 1878763 A2                                                                                                                           |                                      |
| KR                                        | 10-2011-0130806 | A | 06 December 2011                     | (Family: none)                                                                                                                                                    |                                      |
| KR                                        | 10-2021-0153849 | A | 20 December 2021                     | (Family: none)                                                                                                                                                    |                                      |

| <p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 4/62(2006.01)i; C01B 32/174(2017.01)i; C08K 3/04(2006.01)i; C08L 29/14(2006.01)i;<br/> H01B 1/24(2006.01)i; H01B 13/00(2006.01)i; H01G 11/06(2013.01)i; H01G 11/30(2013.01)i;<br/> H01G 11/36(2013.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i<br/> FI: H01M4/62 Z; H01M4/13; H01M4/139; H01G11/06; H01G11/36; H01G11/30; H01B1/24 Z; H01B13/00 Z;<br/> C01B32/174; C08K3/04; C08L29/14</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                              |                                                                             |                 |                                   |                |            |                                                                                              |            |             |            |     |   |                                                                                       |     |   |                                              |     |   |                                                                        |     |   |                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|----------------|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-------------|------------|-----|---|---------------------------------------------------------------------------------------|-----|---|----------------------------------------------|-----|---|------------------------------------------------------------------------|-----|---|--------------------------------------------------------------------|-----|
| <p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M4/62; C01B32/174; C08K3/04; C08L29/14; H01B1/24; H01B13/00; H01G11/06; H01G11/30; H01G11/36;<br/> H01M4/13; H01M4/139</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table> <p>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）</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                              |                                                                             | 日本国実用新案公報       | 1922-1996年                        | 日本国公開実用新案公報    | 1971-2023年 | 日本国実用新案登録公報                                                                                  | 1996-2023年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2023年 |     |   |                                                                                       |     |   |                                              |     |   |                                                                        |     |   |                                                                    |     |
| 日本国実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 1922-1996年                                                                                   |                                                                             |                 |                                   |                |            |                                                                                              |            |             |            |     |   |                                                                                       |     |   |                                              |     |   |                                                                        |     |   |                                                                    |     |
| 日本国公開実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 1971-2023年                                                                                   |                                                                             |                 |                                   |                |            |                                                                                              |            |             |            |     |   |                                                                                       |     |   |                                              |     |   |                                                                        |     |   |                                                                    |     |
| 日本国実用新案登録公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 1996-2023年                                                                                   |                                                                             |                 |                                   |                |            |                                                                                              |            |             |            |     |   |                                                                                       |     |   |                                              |     |   |                                                                        |     |   |                                                                    |     |
| 日本国登録実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 1994-2023年                                                                                   |                                                                             |                 |                                   |                |            |                                                                                              |            |             |            |     |   |                                                                                       |     |   |                                              |     |   |                                                                        |     |   |                                                                    |     |
| <p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の<br/>カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する<br/>請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2018-535284 A（エルジー・ケム・リミテッド） 29.11.2018（2018-11-29）<br/>段落0023, 0037-0041, 0057, 0072-0081</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>8-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2009-062461 A（大日精化工業株式会社 日機装株式会社） 26.03.2009（2009-03-26）<br/>段落0001-0007, 0013-0037</td> <td>8-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2008-001898 A（林寛鋸） 10.01.2008（2008-01-10）</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2011-0130806 A（PUSAN NAT UNIV COOP FOUND） 06.12.2011（2011-12-06）</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2021-0153849 A（HYOSUNG CHEMICAL CORP） 20.12.2021（2021-12-20）</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table> |                                                                                              |                                                                             | 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 | X          | JP 2018-535284 A（エルジー・ケム・リミテッド） 29.11.2018（2018-11-29）<br>段落0023, 0037-0041, 0057, 0072-0081 | 1-7        | Y           |            | 8-9 | Y | JP 2009-062461 A（大日精化工業株式会社 日機装株式会社） 26.03.2009（2009-03-26）<br>段落0001-0007, 0013-0037 | 8-9 | A | JP 2008-001898 A（林寛鋸） 10.01.2008（2008-01-10） | 1-9 | A | KR 10-2011-0130806 A（PUSAN NAT UNIV COOP FOUND） 06.12.2011（2011-12-06） | 1-9 | A | KR 10-2021-0153849 A（HYOSUNG CHEMICAL CORP） 20.12.2021（2021-12-20） | 1-9 |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                                                              |                 |                                   |                |            |                                                                                              |            |             |            |     |   |                                                                                       |     |   |                                              |     |   |                                                                        |     |   |                                                                    |     |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | JP 2018-535284 A（エルジー・ケム・リミテッド） 29.11.2018（2018-11-29）<br>段落0023, 0037-0041, 0057, 0072-0081 | 1-7                                                                         |                 |                                   |                |            |                                                                                              |            |             |            |     |   |                                                                                       |     |   |                                              |     |   |                                                                        |     |   |                                                                    |     |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                              | 8-9                                                                         |                 |                                   |                |            |                                                                                              |            |             |            |     |   |                                                                                       |     |   |                                              |     |   |                                                                        |     |   |                                                                    |     |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | JP 2009-062461 A（大日精化工業株式会社 日機装株式会社） 26.03.2009（2009-03-26）<br>段落0001-0007, 0013-0037        | 8-9                                                                         |                 |                                   |                |            |                                                                                              |            |             |            |     |   |                                                                                       |     |   |                                              |     |   |                                                                        |     |   |                                                                    |     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | JP 2008-001898 A（林寛鋸） 10.01.2008（2008-01-10）                                                 | 1-9                                                                         |                 |                                   |                |            |                                                                                              |            |             |            |     |   |                                                                                       |     |   |                                              |     |   |                                                                        |     |   |                                                                    |     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | KR 10-2011-0130806 A（PUSAN NAT UNIV COOP FOUND） 06.12.2011（2011-12-06）                       | 1-9                                                                         |                 |                                   |                |            |                                                                                              |            |             |            |     |   |                                                                                       |     |   |                                              |     |   |                                                                        |     |   |                                                                    |     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | KR 10-2021-0153849 A（HYOSUNG CHEMICAL CORP） 20.12.2021（2021-12-20）                           | 1-9                                                                         |                 |                                   |                |            |                                                                                              |            |             |            |     |   |                                                                                       |     |   |                                              |     |   |                                                                        |     |   |                                                                    |     |
| <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                              |                                                                             |                 |                                   |                |            |                                                                                              |            |             |            |     |   |                                                                                       |     |   |                                              |     |   |                                                                        |     |   |                                                                    |     |
| <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                              |                                                                             |                 |                                   |                |            |                                                                                              |            |             |            |     |   |                                                                                       |     |   |                                              |     |   |                                                                        |     |   |                                                                    |     |
| <p>国際調査を完了した日</p> <p>08.05.2023</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                              | <p>国際調査報告の発送日</p> <p>16.05.2023</p>                                         |                 |                                   |                |            |                                                                                              |            |             |            |     |   |                                                                                       |     |   |                                              |     |   |                                                                        |     |   |                                                                    |     |
| <p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP)<br/>〒100-8915<br/>日本国<br/>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                              | <p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>小川 進 4X 8414</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p> |                 |                                   |                |            |                                                                                              |            |             |            |     |   |                                                                                       |     |   |                                              |     |   |                                                                        |     |   |                                                                    |     |

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/005790

| 引用文献 |                 |   | 公表日        | パテントファミリー文献                                                                                                                                  | 公表日 |
|------|-----------------|---|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| JP   | 2018-535284     | A | 29.11.2018 | US 2018/0269485 A1<br>段落<br>0009, 0043-0044, 0060, 0075-0084<br>WO 2017/052064 A1<br>EP 3355391 A1<br>KR 10-2017-0037458 A<br>CN 108028386 A |     |
| JP   | 2009-062461     | A | 26.03.2009 | (ファミリーなし)                                                                                                                                    |     |
| JP   | 2008-001898     | A | 10.01.2008 | US 2007/0067881 A1<br>EP 1878763 A2                                                                                                          |     |
| KR   | 10-2011-0130806 | A | 06.12.2011 | (ファミリーなし)                                                                                                                                    |     |
| KR   | 10-2021-0153849 | A | 20.12.2021 | (ファミリーなし)                                                                                                                                    |     |