

(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
2014年5月22日(22.05.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/077252 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01) C08L 1/28 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)
C08K 7/06 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080584
- (22) 国際出願日: 2013年11月12日(12.11.2013)
- (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 2012-249781 2012年11月13日(13.11.2012) JP
- (71) 出願人: 保土谷化学工業株式会社(HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 樽本 直浩(TARUMOTO, Naohiro); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 海下 一徳(UMISHITA, Kazunori); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 秋元 貴志(AKIMOTO, Takashi); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目4番1号 保土谷化学工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小野 尚純, 外(ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋1丁目1番21号 日本酒造会館 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: AQUEOUS DISPERSION OF MULTILAYERED CARBON NANOTUBES

(54) 発明の名称: 多層カーボンナノチューブの水分散液

(57) Abstract: An aqueous dispersion of multilayered carbon nanotubes (CNTs), said aqueous dispersion containing multilayered CNTs having an average outer fiber diameter within a range of 50-110 nm and carboxymethylcellulose sodium (CMCNa), characterized by: having a viscosity (at 25°C) of 100 mPa·s or lower; the content of the multilayered CNTs being within a range of 3-20 mass%; the mass ratio of CMCNa to the multilayered CNTs being within a range of 0.1-0.2; the median diameter (d_{50}), on the volume basis, of aggregated particles that remain in the aqueous dispersion being within a range of 0.3-0.6 μ m; and the span value (A) [$(d_{90}-d_{50})/d_{50}$] thereof being within a range of 0.9-1.2. This aqueous dispersion of multilayered CNTs is appropriately usable in the formation of an electrode film, in particular, an LIB electrode film. In this aqueous dispersion, even multilayered CNTs having an extremely strong aggregation force are dispersed at a high concentration and in a stable state.

(57) 要約: 本発明の多層カーボンナノチューブ (CNT) 水分散液は、平均繊維外径が50~110 nmの範囲の多層CNTとカルボキシメチルセルロースナトリウム (CMCNa) とを含み、粘度 (25°C) が100 mPa·s以下であると共に、多層CNTの含有量が3~20質量%の範囲にあり、CMCNaの多層CNT当りの質量比が、0.1~0.2の範囲にあり、該水分散液中に残存している凝集粒子の体積基準でのメディアン径 (d_{50}) が0.3~0.6 μ m及びスパン値A [$(d_{90}-d_{50})/d_{50}$] が0.9~1.2の範囲にあることを特徴とする。この多層CNT水分散液は、電極膜、特にLIBの電極膜の形成に好適に使用され、極めて高い凝集力がある多層CNTでも高濃度且つ安定に分散されている。

WO 2014/077252 A1

明 細 書

発明の名称：多層カーボンナノチューブの水分散液

技術分野

[0001] 本発明は、多層カーボンナノチューブ（CNT）が水に分散されている分散液、該分散液に且つ物質を配合して得られる電極膜用ペースト、該ペーストを用いて得られる電極膜及びリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 約20年前に存在が確認されたカーボンナノチューブ（CNT）は、直径1 μm 以下のチューブ状材料であり、理想的なものでは、炭素原子の6員環網目構造のシートにより形成されている管が、チューブ軸に対して平行な面となっている。また、このような管が、二層、三層、四層或いはそれ以上の多層構造になっているものもある。

このような多層CNTは、炭素原子からなる6員環網目構造の数や、チューブの太さによってさまざまな性質を有する。そのため、そうした化学的特性、電気的特性、機械的特性、熱伝導特性、構造特性等の性質を利用して、静電気防止部品、二次電池電極材料、強化樹脂複合材料、電波吸収材料、電熱変換材料、フラットパネルディスプレイ用電界放出陰極材料、透明導電膜等の用途に、多層CNTが適用され始め、さらには、熱電変換素子材料、キャパシタ電極、水素貯蔵材、電気配線、放熱材料、太陽電池材料および触媒担持材料への多層CNTの適用も期待されている。

[0003] 例えば、リチウムイオン二次電池（LIB電池）の負極膜では、負極膜用活物質（天然黒鉛、人造黒鉛）と共に150nmの多層CNTを用いて成膜することにより、多層カーボンナノチューブの強化フィラー効果により、負極膜が強化され、LIB電池のサイクル特性が向上することが確認されている。これにより、このような負極膜を備えたLIB電池は、携帯電話、パソコン用に用いられるリチウムイオン電池に既に採用されている。

[0004] 現在の問題点は、150nmの多層カーボンナノチューブでLIB電池の

サイクル特性を向上させるために、負極膜中に150nmの多層カーボンナノチューブを4～5質量%添加しなければならない事である。

[0005] また、ハイブリッドカーおよび電気自動車に用いる二次電池では、高出力、高容量であることが要求される。このため、この種の用途に使用されるLIB電池では、正極活物質をコバルト酸リチウムからリン酸鉄リチウム、マンガン酸リチウム、三元型活物質NCM ($\text{Li}[\text{NiMnCo}]\text{O}_2$) に変更する検討が行われ、一部採用され始めている。

ところで、コバルト酸リチウムの代わりに使用される上記の正極活物質は、コバルト酸リチウムに比べ、活物質自体の導電性が低く、それ単独では、電極膜の導電性が低くなってしまう。この結果、少量添加で高い導電補助効果が期待できる多層CNTを添加する検討が行われている。

[0006] このように、多層CNTは、電氣的、機能的、機械的および複合的効果を併せ持つ材料として様々な用途に適用が検討されているが、添加効果を最大限に引き出すためには、多層CNTが、水、有機溶媒、樹脂溶液、熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂などの分散媒体に均一に分散していることが必須となる。

[0007] しかしながら、多層CNTは、直径1 μm 以下のチューブ状繊維が絡み合って凝集体を形成し、あるいはネットワーク構造を有している。更には、嵩比重を上げるために、通常、それらを集合させた状態で市販されている。そのため、これらを一本一本に解繊させて分散するのは非常に困難である。また、一本一本に解繊された多層CNT、あるいは数 μm ～数十 μm サイズとなった多層CNTの凝集体は、非常に強い繊維間相互の凝集力（ファンデルワールス力）を有する。そのため、水等の分散媒体中に分散させることが困難であり、いったん解繊・分散した多層CNT或いはその凝集体も、容易に再凝集する。これらの理由から、十分に分散し、かつ分散状態が安定した多層CNTの集合体を得にくいのが現状である。

[0008] このように、CNTは、特異で有用な特性を有するにもかかわらず、分散性の問題から、各種用途への応用が事実上困難となっている。このため、各

種の分散媒体にCNTを分散させたとき分散液について種々の検討がなされており、例えば、特許文献1～3には、水を分散媒としたCNT分散液について検討されている。

[0009] 例えば、特許文献1には、単層CNTと両性界面活性剤（例えば3-（N，N-ジメチルステアリルアンモニオ）プロパンスルホネートなど）を含むペーストをヨウ化ナトリウム水溶液に分散させた水分散液が示されている。

また、特許文献2には、2種のアニオン性界面活性剤とノニオン性界面活性剤を含む水溶液中に多層CNTが分散されている多層CNT水分散液が開示されている。

さらに、特許文献3には、（a）多糖類と、（b）CNTと、（c）パーフルオロアルキル基を有する水溶性化合物とからなるCNT水分散液が開示されている。

[0010] 特許文献1および2に記載のCNT水分散液は、良好な分散状態を得るため、両性界面活性剤、イオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤などの分散剤が使用されているが、これらの分散剤は、この分散液を用いてLIB電池用電極膜を形成したとき、該電極膜の電気伝導性を低下させるおそれがあり、結果的にLIB電池の性能を劣化する恐れがある。

[0011] 一方、特許文献3に記載のCNT水分散液は、成分（a）の多糖類及び成分（c）の水溶性化合物がCNTの分散剤として機能するものであり、多糖類としては、LIB電池用電極膜の構成要素（即ち、バインダー成分）としても機能するカルボキシメチルセルロースナトリウム（CMCNa）を使用することができる。例えば、その実施例には、多層CNTに対して300質量%のCMCNaが使用されており、さらに、成分（c）の分散剤（パーフルオロアルキル基を有する水溶性化合物）を用いて、平均繊維径が50nm以下の多層CNTを3質量%以下の低濃度で含む水分散液が調製されている。従って、この分散液を用いてLIB電池用電極膜を形成した場合、やはり、電極膜の形成には、本来望ましくない高抵抗の材料（成分（a）の多糖類及び成分（c）の水溶性化合物）が含まれているため、電極膜の電気伝導性

が低下し、L I B電池の性能低下がもたらされるおそれがあり、さらなる改良が必要である。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開2007-39623

特許文献2：WO2010/041750

特許文献3：特開2012-56788

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明の目的は、電極膜、特にL I Bの電極膜の形成に好適に使用され、極めて高い凝集力で凝集している多層CNTが高濃度且つ安定に分散された多層CNT水分散液、及びこの水分散液を用いて形成された電極膜用導電ペースト、さらには該導電ペーストから得られる電極膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明によれば、平均繊維外径が50～110nmの範囲の多層カーボンナノチューブの水分散液であって、粘度（25℃）が100mPa・s以下であり、該多層カーボンナノチューブに加えてカルボキシメチルセルロースナトリウムを含んでおり、

前記多層カーボンナノチューブの含有量が3～20質量%の範囲にあり、

前記カルボキシメチルセルロースナトリウムの前記多層カーボンナノチューブ当りの質量比が、0.1～0.2の範囲にあり、

レーザー回折・散乱法で測定して、該水分散液中粒子の体積基準でのメディアン径（ d_{50} ）が0.3～0.6 μ mの範囲にあり、且つ下記式（1）：

$$A = (d_{90} - d_{50}) / d_{50} \quad (1)$$

式中、

d_{90} は、前記粒子の体積基準での90%積算径であり、

d_{50} は、前記粒子の体積基準での50%積算径（前記メディアン径）である、

で定義されるスパン値Aが0.9～1.2の範囲にあることを特徴とする多層カーボンナノチューブの水分散液が提供される。

[0015] また、本発明によれば、上記の多層カーボンナノチューブの水分散液に、バインダー樹脂及び二次電池用の負極活物質または正極活物質が添加されている電極膜用導電ペーストが提供される。

[0016] さらに、本発明によれば、上記の導電性ペーストを用いて得られる電極膜及び該電極膜を有するリチウムイオン二次電池が提供される。

[0017] 本発明の上記電極膜においては、通常、厚み方向の体積抵抗値が3000 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。

発明の効果

[0018] LIB電池用電極膜のバインダーには、NMP有機溶剤に可溶なPVDF（ポリビニリデンフルオライド（2フッ化））タイプと水分散性樹脂タイプ（SBRなど）があるが、本発明の多層CNT水分散液は、分散媒が水であるため、水に分散されている樹脂と容易に混和して電極膜用のペーストを調製することができる。しかも、有機溶剤を使用していないため、電極膜用のペーストや該ペーストを用いての電極膜の作製に際して、環境に与える影響もほとんどない。

[0019] また、水に分散されている樹脂を用いて電極膜を形成する場合には、電極膜形成用のペーストの粘度調整のためにカルボキシメチルセルロースナトリウム（CMCNa）が使用されるが、本発明の多層CNT水分散液では、電極膜（或いはペースト）を形成したときのCMCNa含有割合を多くしないような量で、しかも、電気抵抗の高い他の分散剤を使用することなく、多層CNTを高濃度（3～20質量%）で且つ安定な分散状態で含んでいる。すなわち、本発明の多層CNT分散液は、粒子（即ち、残存する多層CNTの集合体）の粒度分布におけるメディアン径（ d_{50} ）が0.3～0.6 μm であり且つスパン値Aが一定の範囲（0.9～1.2）にあり、多層CNTの

分散状態が極めて安定である。従って、この多層CNT水分散液を用いて得られるLIB電池用電極膜は、多層カーボンナノチューブ本来の高い導電性を最大限に発揮され、さらには高抵抗成分の量が可及的に少なく、LIB電池の性能を安定に発揮させることができる。

図面の簡単な説明

- [0020] [図1]実施番号1で得た多層CNT水分散液の粒度分布のグラフ。
[図2]実施番号2で得た多層CNT水分散液の粒度分布のグラフ。
[図3]比較番号1で得た多層CNT水分散液の粒度分布のグラフ。
[図4]比較番号2で得た多層CNT水分散液の粒度分布のグラフ。
[図5]実施番号3で得た正極膜中の多層CNTの分散状態を示すSEM写真。
[図6]実施番号5で得た正極膜中の多層CNTの分散状態を示すSEM写真。
[図7]比較番号3で得た正極膜中の多層CNTの分散状態を示すSEM写真。
[図8]比較番号4で得た正極膜中の多層CNTの分散状態を示すSEM写真。
[図9]実施番号10で得た負極膜中の多層CNTの分散状態を示すSEM写真。
。
[図10]比較番号5で得た負極膜中の多層CNTの分散状態を示すSEM写真。
。

発明を実施するための形態

[0021] <多層CNT水分散液>

本発明の多層CNT水分散液は、分散媒である水に多層CNTが分散されたものであるが、この水分散液は、カルボキシメチルセルロースナトリウム(CMCNa)を含んでおり、これにより、多層CNTの分散状態は、安定に保持されている。

[0022] 1. 多層CNT；

本発明において、多層CNTとしては、平均繊維外径が50～110nmの範囲にあるものが使用される。平均繊維外径が50nm未満のものは、再凝集し易く、水に安定に分散させることが困難となり、分散粒子のメディアン径(d_{50})やスパン値Aを所定の範囲に保持することができず、水分散液

が必要以上に高粘度になるなどの不都合を生じてしまう。

また、平均繊維外径が110nmを超える多層CNTを使用した場合には、例えば電極膜の形成に支障を来すこととなる。例えば、電極膜の体積抵抗値を3000Ω・cm以下にするためには電極膜中の多層CNT添加量が多くなってしまい、この結果、電極膜中の電極活物質の比率が低下してしまい、リチウムイオン二次電池の最大容量が低下してしまう。さらに、分散が不安定となり、分散粒子のメディアン径(d_{50})やスパン値Aが所定の範囲よりも大きくなってしまう。

[0023] また、本発明において用いる多層CNTは、気相成長法の浮遊CVD法により得られた三次元構造を有するものが好適である。他の気相成長法（例えば触媒担持法）で得られる多層CNTは、繊維が屈曲しており、絡み合いが多いため、再凝集し易いが、浮遊CVD法により得られる多層CNTは、繊維の絡み合いが少なく、再凝集し難いからである。

このような浮遊CVD法により得られ且つ上述した平均繊維外径を有する多層CNTは、例えば、保土谷化学工業株式会社より、多層カーボンナノチューブNT-7（平均繊維径65nm）及びCT-12（平均繊維径105nm）の商品名で市販されている。

[0024] 本発明の多層CNT水分散液において、上述した多層CNTの含有量は、3～20質量%、特に5～10質量%の範囲である。水分散液中の多層CNTの含有量が上記範囲よりも少ない場合には、この水分散液を用いて得られる電極膜用ペーストの粘度が低すぎて、良好な電極膜が得られない。また、この含有量が上記範囲を超えると、この水分散液を用いて得られる電極膜用ペーストの粘度が高すぎて、平滑性の高い電極膜が作製できない。

[0025] 2. CMCNa；

本発明において用いるカルボキシメチルセルロースのナトリウム塩（CMCNa）は、分散剤として機能するものであるが、本発明の多層CNT水分散液を用いて電極膜用ペーストを調製する際の増粘剤としての機能も有しており、さらに、該ペーストを用いて形成される電極膜中のバインダーとして

の機能も有している。

[0026] このようなCMCNaには、種々のエーテル化度を有するものが市販されており、これに限定されるものではないが、エーテル化度は0.45～1.45のものは好ましい、特に以下に挙げるものを好適に使用することができる。

第一工業製薬製セロゲン5A（エーテル化度0.70～0.80）

第一工業製薬製セロゲンPL-15（エーテル化度0.45～0.55）

第一工業製薬製セロゲンWS-C（エーテル化度0.60～0.70）

第一工業製薬製セロゲンHE-1500F

（エーテル化度1.15～1.45）

[0027] 本発明においては、上記のようなCMCNaを使用することにより、前述した多層CNTを、安定に水に分散させることが可能となる。

多層CNTの分散剤としては、種々のものが知られている多種存在するが、その構造と分散剤としての機能には、相関がある。例えば、ヘテロ原子は多層CNTに対して親和性が高く、また、水酸基、シクロエーテル環基、アミノ基、アミド基、チオール基等の置換基も多層CNTに対する親和性が高く、この中でも、水酸基やシクロエーテル環基は、特に高い親和性を示す。このような観点から、ポリビニルアルコールは多層カーボンナノチューブを水に分散する際の分散剤として、ポリビニルブチラールは、多層カーボンナノチューブを有機溶媒に分散する際の分散剤として使用されている。

ところで、CMCNaは、置換基として多数の水酸基を有するシクロエーテル環基が多数連結した分子構造を有しており、上記に述べた通り、水酸基及びシクロエーテル環基は、多層CNTに対して特に高い親和性を示す。従って、CMCNaは、多層CNTの水に対する分散性を高め、多層CNTを単分散せしめ、さらに単分散された多層CNTの表面に付着し、その立体反発効果により、多層CNTの再凝集を防止し、多層CNTを安定した分散状態で分散媒である水中に保持できるのである。

[0028] 本発明の多層CNT水分散液において、このようなCMCNaは、多層CNTに対して0.1～0.2の質量比（CMCNa／CNT）で使用される。

即ち、CMCNaは、高電気抵抗物質であり、しかも電極膜を形成したとき、バインダーとして膜中に残る。このため、これを上記範囲よりも多量に使用すると、多層CNTによる導電性付与効果が損なわれてしまい、電極特性を低下させてしまうこととなる。

また、CMCNaの使用量が上記範囲よりも少ないと、当然、多層CNTを水に安定に分散させることが困難となってしまう。さらに、この多層CNT水分散液を後述する水分散性樹脂と混合して電極膜用の導電ペーストを調製する場合、この導電ペーストは水系であるため、粘度が低く、このままでは、成膜のハンドリング性が悪い。しかるに、本発明の多層CNT水分散液には、増粘剤として機能するCMCNaが配合されているため、導電ペーストを適度な粘度に保持し、そのハンドリング性が高められる。しかるに、CMCNaの使用量が上記範囲よりも少ないと、その増粘機能が十分に発揮されず、導電性ペーストとしたときのハンドリング性が損なわれてしまうこととなる。

[0029] 3. 多層CNT分散液の調製；

上述したCMCNaを含む本発明の多層CNT水分散液は、予め調製されたCMCNa水溶液に、前述した条件を満足する量で所定の多層CNTを添加して分散させることにより調製される。

このような分散のために使用される分散機としては、一般的なものを使用することができる。その具体例は、以下のとおりである。

（株）シンマルエンタープライズ製ダイノームル（ビーズミル分散機）

；

特殊機化工業（株）の各種分散機、例えば、TKラボディスペー、TKフィルミックス、TKパイプラインミクサー、TKホモミックラインミル、TKホモジェッター、TKユニミキサー、TKホモミックラインフロー

、TKアジホモディスパー；

(株) セントラル科学貿易製ポリトロン (ホモジナイザー) ；

(株) 日音医理科機器製作所製ヒストロン (ホモジナイザー) ；

(株) 日本精機製作所製バイオミキサー；

(株) 小平製作所製ターボ型攪拌機；

浅田鉄鋼 (株) 製ウルトラディスパー；

荏原製作所 (株) 製エバラマイルザー；

アズワン (株) 製超音波装置または超音波洗浄機；

上述した分散機を用いて分散処理を行なう際の該機器等の条件設定は、所望する多層カーボンナノチューブの分散状態に応じて、適宜設定すればよい。

[0030] 本発明の多層CNT水分散液は、多層CNTとCMCNaのみを含んでいことが最適であるが、上記のようにして本発明の多層CNT水分散液を調製するに際しては、それ自体公知の各種配合剤を添加することもできる。ただし、このような配合剤の添加量は、本発明の多層CNT水分散液の特性（例えば多層CNTによる導電性付与機能やその分散性）を損なわない程度の微量とすべきであり、例えば、多層CNTに対して20質量%以下の量とすべきである。

[0031] 4. 多層CNTの分散状態；

上記のようにして得られる本発明の多層CNT水分散液は、少量のCMCNaの配合により、多層CNTが安定に分散しているため、その粘度（25℃）は、100mPa・s以下、特に1～80mPa・sの範囲にあり、且つ、レーザー回折・散乱粒度分布計で測定して、多層CNT水分散液中粒子の体積基準でのメディアン径（ d_{50} ）が、0.3～0.6μm、特に0.4～0.6μmの範囲にある。かかる粒度分布において、下記式（1）；

$$A = (d_{90} - d_{50}) / d_{50} \quad (1)$$

式中、

d_{90} は、多層CNT水分散液中粒子の体積基準での90%積算径で

あり、

d_{50} は、多層CNT水分散液中粒子の体積基準での50%積算径で

ある、

で定義されるスパン値Aが0.9～1.2、特に0.95～1.05の範囲にある。

[0032] さらに、上記の粒度分布においては、メディアン径 (d_{50}) は、0.9～1.2 μm 、特に0.95～1.2 μm の範囲にあることが好ましく、さらには、下記式(2)；

$$B = (d_{90} - d_{10}) / d_{50} \quad (2)$$

式中、

d_{90} 及び d_{50} は、前記(1)式で説明したとおりであり、

d_{10} は、多層CNT水分散液中粒子の体積基準での10%積算径である、

で定義されるスパン値Bが0.5～2.0、特に0.75～1.5の範囲にあることが望ましい。

[0033] スパン値は粒度分布の広がり度合いを評価する値であり、小さい程粒度分布はシャープになり、粒の大きさが揃っていることを示す。

本発明において、上記のような粒度分布において、特に D_{50} 、 D_{90} 、スパン値AやBが上記範囲内にあることは、この分散状態において、残った凝集粒子が小さく、且つ著しくシャープなピークを有していることを示している(例えば図1～図3参照)。

即ち、このような粒度分布を示す本発明の多層CNT水分散液では、この多層CNTが、再凝集することなく、水に安定に分散している。

[0034] <電極膜用導電ペースト>

上述した本発明の多層CNT水分散液は、多層CNTが再凝集することなく安定に水に分散されていることから、その導電性を活かし、この水分散液を用いて電極膜形成用ペーストを形成し、このペーストを用いて電極膜、例えばリチウムイオン二次電池(LIB)の電極膜が形成される。

[0035] 本発明の多層CNT水分散液を用いての電極膜形成用ペーストの調製は、この水分散液に、バインダー樹脂や電極用活物質を混合することにより容易に行うことができる。

[0036] バインダー樹脂としては、特に制限されないが、水分散液中に均一に混合し且つ化学的に安定で強固な膜を形成し得るという観点から、スチレンブタジエン共重合体（SBR）のラテックスやポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の水分散液などが好適に使用される。SBRのラテックスは、JSR株式会社、日本ゼオン株式会社、ダイセル株式会社などにより市販されている。かかるバインダー樹脂の量は、通常、電極膜形成用ペーストの全質量当り1.0～5.0質量%である。

[0037] また、電極用活物質は、当然のことながら、負極膜形成用導電ペーストでは、負極用活物質が使用され、正極膜形成用導電ペーストでは、正極用活物質が使用される。

[0038] 負極用活物質としては、これに限定されるものではないが、カーボン系、チタン酸リチウム系、シリコン系のものが代表的である。

カーボン系の負極用活物質の具体例としては、人造黒鉛（例えばJFEケミカル株式会社製人造黒鉛）を挙げることができる。

チタン酸リチウム系の負極用活物質の具体例としては、 LiTiO_2 、 LiTi_2O_4 、 Li_4TiO_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 等を挙げることができる。このようなチタン酸リチウム系の負極用活物質は、例えば東邦チタニウム株式会社より市販されている。

シリコン系の負極用活物質としては、Si等に代表されるシリコン、SiO等に代表されるシリコン酸化物、 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 、 SiSn 等のシリコン系合金が代表的であり、例えば古河電工株式会社、東レダウコーニング社、信越化学工業株式会社より市販されている。

[0039] 正極用活物質としては、これに限定されるものではないが、コバルト酸リチウム（LCO）、リン酸鉄リチウム（LFP）、ニッケル酸リチウム（LNO）、クロム酸リチウム、マンガン酸リチウム（LMO）、チタン酸リチ

ウム（L T O）、スカンジウム酸リチウム、イットリウム酸リチウム、コバルトマンガン酸リチウム、鉄マンガン酸リチウム、銅マンガン酸リチウム、クロムマンガン酸リチウム、ニッケルマンガン酸リチウム、ニッケルバナジウム酸リチウム、コバルトバナジウム酸リチウム、リン酸コバルトリチウム、リン酸鉄リチウム、シリコン材料等が挙げられる。

[0040] これらの電極活物質の量は、その種類によっても異なるが、一般に、電極膜形成用導電ペーストの全質量当り 90～98 質量%である。

[0041] 本発明の多層 CNT 水分散液に、上述したバインダー樹脂や電極活物質を混合することにより得られる電極用導電ペーストにおいては、多層 CNT 水分散液中に含まれる成分（分散媒である水以外の成分）が、基本的に多層 CNT と CMCNa のみであり、格別の分散剤などの高電気抵抗成分が含まれておらず、しかも CMCNa の量も少量に制限されているため、高電気抵抗成分の配合による導電性の低下を有効に回避することができる。

例えば、この電極用導電ペーストは、塗布性、成膜性などを考慮して、通常、粘度（25℃）が 0.5～50.0 Pa・s の範囲に調整されるが、粘度調整のために使用される CMCNa が多層 CNT 水分散液に配合されているため、その使用量を可及的に少なくして粘度調整を行うことができる。また、バインダー樹脂を均一に分散させるために、該バインダー樹脂はラテックス等の水分散液の形態で使用されるが、このラテックス調製のために使用される界面活性剤の影響も小さくすることができる。

[0042] また、上述した電極用導電ペーストには、必要に応じて、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、スーパー P 等の導電補助材を添加することもできる。

[0043] 上記のようにして調製される電極用導電ペーストは、導電性基体、例えばアルミニウム箔や銅箔などに塗布し、乾燥することにより、リチウムイオン二次電池等の電極膜として使用に供される。

電極用導電ペーストの塗布は、特に制限されるものではないが、一般的には、グラインドゲージ、ワイヤーバー、それらを用いた自動塗工装置、スピ

ンコーター等により容易に行うことができる。塗布量は、硬化塗膜の厚みが $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、特に $5 \sim 250 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ となるような量である。また、塗布に際しては、膜の密度を上げるため、一般的な方法によりプレスされることが好ましい。

さらに、乾燥温度は、一般に、分散媒である水を速やかに除去し、且つ形成される膜の変形、黄変及び膜物性の低下等を回避するため、通常、 $50 \sim 300^\circ\text{C}$ 、特に $75 \sim 250^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $80 \sim 150^\circ\text{C}$ である。

[0044] 上記のようにして形成される電極膜においては、所定量の多層CNTが均一に且つ再凝集することなく有効に分散しているため、高い導電性を示し、例えば、その厚み方向の体積抵抗値は、 $3000 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。

実施例

[0045] 以下の実験例により本発明を具体的に説明する。

[0046] <実施番号1>

[多層カーボンナノチューブ水分散液の調製法]

多層カーボンナノチューブ (CNT) として、保土谷化学工業 (株) 製 NT-7 (平均繊維径 65 nm 、R 値 0.10 、純度 99.5%) を用意した。

イオン交換水 942.5 g に、CMCNa (第一工業製薬株式会社製カルボキシメチルセルロースナトリウム WS-C) 7.5 g を混合し、均一に溶解させた後、 50 g の NT-7 を添加し、ビーズミル分散機 (株式会社シンマルエンタープライズ製、MULTILAB 型ダイノミル) を用いて分散処理を行い、多層CNTを5質量%含有する水分散液を得た。

[0047] [多層CNT水分散液の粘度測定]

得られた多層CNT水分散液の粘度は、SV型 (音叉型振動式) 粘度計 (エアンドディーカンパニー株式会社製 SV-10) を用いて 25°C で粘度測定を行い、その結果を表1に示した。

[0048] [多層CNT水分散液の粒度分布測定]

また、得られた多層CNT水分散液中の多層CNTの分散状態を、レーザ

一回折／散乱式粒子径分布測定装置（株式会社堀場製作所製 LA-950V2）を用いて、累積分布（メディアン径 d_{50} 、 d_{90} 及び d_{10} ）の測定を行い、これらの値を用いてスパン値 A $[(d_{90} - d_{50}) / d_{50}]$ 及びスパン値 B $[(d_{90} - d_{10}) / d_{50}]$ を求め、それらの結果を表 1 に示した。粒度分布のグラフは図 1 に示した。

[0049] [多層 CNT 水分散液の分散状態の顕微鏡観察]

さらに、得られた多層 CNT 水分散液の分散状態を、光学顕微鏡を用いて観察し（対物レンズ 50 倍、デジタルカメラ変倍率 0.7）、凝集粒子がなければ、○と記入し、凝集粒子があれば、×と記入した（表 1 に参照）。

[0050] <実施番号 2>

多層 CNT として、保土谷化学工業（株）製 CT-12（平均繊維径 105 nm、R 値 0.10、純度 99.5%）を使用した以外は、実施番号 1 と同様にして、5 質量%多層 CNT を含有する水分散液を得た。粘度、粒度分布及び分散状態の光学顕微鏡評価の結果は表 1 に示し、粒度分布のグラフは図 2 に示した。

[0051] <比較番号 1>

多層 CNT として、実施番号 1 と同様、保土谷化学工業（株）製 NT-7（平均繊維径 65 nm、R 値 0.10、純度 99.5%）を使用した。

イオン交換水 942.5 g に、CMCNa（第一工業製薬株式会社製 WSC）7.5 g を混合し、均一に溶解させた後、50 g の NT-7 を添加し、スリーワンモーターにて攪拌混合を 24 時間行った。粘度、粒度分布及び分散状態の光学顕微鏡評価の結果は表 1 に示し、粒度分布のグラフは図 3 に示した。

[0052] <比較例 2>

多層 CNT として、実施番号 2 と同様、平均繊維径 105 nm である保土谷化学工業（株）製 CT-12 を使用した以外は、比較番号 1 と同様にして多層 CNT を 5 質量%含有する水分散液を調製し、粘度、粒度分布及び分散状態の光学顕微鏡評価の結果は表 1 に示し、粒度分布のグラフは図 4 に示

した。

[0053] [表1]

実施番号	MWCNT	MWCNT wt%	CMCNa wt%	平均繊維径 nm	粘度 mPa・s	d ₁₀ μm	d ₅₀ μm	d ₉₀ μm	スパン値A (d ₉₀ -d ₅₀)/d ₅₀	スパン値B (d ₉₀ -d ₁₀)/d ₅₀	分散状態
1	NT-7	5	0.75	65	20	0.30	0.54	1.08	1.00	1.44	○
2	CT-12	5	0.75	105	20	0.31	0.58	1.14	0.97	1.43	○
比較番号											
1	NT-7	5	0.75	65	31	23.00	56.01	113.80	1.03	1.62	×
2	CT-12	5	0.75	105	30	7.80	40.24	133.06	2.30	3.11	×

[0054] <実施番号 3 ～ 8>

[正極膜用ペーストの調製]

実施番号 1 或いは実施番号 2 で得られた 5 w t % 多層 C N T 水分散液に、正極用活物質である L C O（コバルト酸リチウム、日本化学株式会社製セルシード C - 5 H）、導電補助材である A B（アセチレンブラック、電気化学工業株式会社製デンカブラック H S - 1 0 0）、及び S B R ラテックス（J S R 株式会社製 T R D 2 0 0 1）を混合し、フィルミックス分散機（プライミックス社製）にて多層 C N T 含有 L C O 正極膜用導電ペーストを調製した。

得られた多層 C N T 含有正極用ペースト中の各成分の固形分比率は表 2 に示す。

[0055] [正極膜の作製]

上記で調製した多層 C N T 含有 L C O 正極膜用導電ペーストをアルミニウム箔上にアプリケーターを用いて塗布し、120℃乾燥機にて乾燥し、多層カーボンナノチューブ含有 L C O 正極膜を作製した。

得られた正極膜について、J I S K 6 9 1 1 に準拠して、厚み方向の体積抵抗を測定し、その値を表 2 に示した。

[0056] [正極膜中の多層 C N T の分散状態]

上記で形成された正極膜中の多層 C N T の分散状態を、走査電子顕微鏡 S E M（J E O L J S M - 6 7 0 0 F）を用いて観察した（5000倍）。観察結果は、図 5（実施番号 3）と図 6（実施番号 5）にそれぞれ示した。

[0057] <比較番号 3、4>

比較番号 1 及び 2 で調製した多層 C N T 含有水分散溶液を使用した以外は、実施番号 3 ～ 8 と同様にして、正極膜用ペーストを調製し且つ正極膜を作成した。

得られた多層 C N T 含有正極用ペースト中の各成分の固形分比率及び正極膜の体積抵抗を、表 2 に示した。

また正極膜中の多層 C N T の分散状態を示す S E M 写真（倍率 5 0 0 0 倍）を、図 7（比較番号 3）及び図 8（比較番号 4）にそれぞれ示した。

[0058] [表2]

実施番号	MWCNTs	平均繊維径 nm	SBR %	LCO %	AB %	MWCNTs %	CMCNa %	体積抵抗値 $\Omega \cdot \text{cm}$	分散状態
3	NT-7	65	3.0	93.85	2.0	1.0	0.15	1.13E+03	○
4	NT-7	65	3.0	95.70	2.0	2.0	0.30	3.08E+02	○
5	NT-7	65	3.0	94.55	2.0	3.0	0.45	5.60E+01	○
6	CT-12	105	3.0	93.85	2.0	1.0	0.15	2.51E+03	○
7	CT-12	105	3.0	95.70	2.0	2.0	0.30	1.05E+03	○
8	CT-12	105	3.0	94.55	2.0	3.0	0.45	3.66E+02	○
比較番号									
3	NT-7	65	3.0	94.55	2.0	3.0	0.45	2.80E+05	×
4	CT-12	105	3.0	94.55	2.0	3.0	0.45	9.80E+04	×

[0059] <実施番号9～11>

[負極膜用ペーストの調製]

実施番号 1 で調製した 5 w t % 多層 C N T 水分散液に、負極用活物質である人造黒鉛（J F E ケミカル株式会社製）、及び S B R ラテックス（J S R 株式会社製 T R D 2 0 0 1）を混合し、フィルミックス分散機（プライミックス社製）を用いて、負極膜用導電ペーストを調製した。

得られた多層カーボンナノチューブ含有負極膜用ペースト中の各成分の固形分比率を表 3 に示す。

[0060] [負極膜の作製]

上記で調製した負極膜用導電ペーストを銅箔上にアプリケーションャーを用いて塗布し、120℃乾燥機にて乾燥し、負極膜を作製した。

正極膜の場合と同様にして、得られた負極膜の体積抵抗を測定し、その値を表 3 に示した。

[0061] [負極膜中の多層 C N T の分散状態]

得られた負極膜中の多層 C N T の分散状態を、走査電子顕微鏡（S E M）を用いて観察した（5000倍）。実施番号 10 で得られた負極膜中の多層 C N T の分散状態を示す S E M 写真を図 9 に示した。

[0062] <比較番号 5>

比較番号 1 で調製した 5 w t % 多層 C N T 含有水分散溶液を使用した以外は、実施番号 9 ～ 11 と同様にして負極膜用ペーストを調製し且つ負極膜を作成した。

調製された負極膜用ペースト中の各成分の固形分比率及び作成された負極膜の体積抵抗を表 3 に示した。また、負極膜用ペースト中の多層 C N T の分散状態を示す S E M 写真は、図 10 に示した。

[0063] [表3]

実施番号	MWCNTs	平均繊維径	SBR	人造黒鉛	MWCNTs	CMCNa	体積抵抗値	分散状態
		nm	%	%	%	%	$\Omega \cdot \text{cm}$	
9	NT-7	65	1.25	97	1	0.75	2.90E+01	○
10	NT-7	65	1.25	96	2	0.75	1.60E+01	○
11	NT-7	65	1.25	94	3	0.75	3.00E+01	○
比較番号								
5	NT-7	65	1.25	96	2	0.3	3.90E+01	×

[0064] [正極膜を用いた二次電池特性の評価]

<実施番号 12>

実施番号 5 で得られた正極膜、セパレーター、銅箔上に成形された負極を組み込み、これらを有機電解液に含浸させ、リチウムイオン電池を作製してサイクル特性評価を実施し、その結果を正極膜中の各成分の固形分比率と共に表 4 に示した。

測定機器は北斗電工株式会社製充放電装置（HJ-2010 型）を用いた。

サイクル特性の評価基準は、以下のとおりである。

電流レートが 0.1 C の時；

○（良好）：100 サイクル後の初期容量維持率が 95 % 以上である。

×（不可）：100 サイクル後の初期容量維持率が 95 % 未満である。

電流レートが 5 C の時；

○（良好）：100 サイクル後の初期容量維持率が 80 % 以上である。

×（不可）：100 サイクル後の初期容量維持率が 80 % 未満である。

[0065] <比較番号 6>

比較番号 3 で得られた正極膜を使用した以外は、実施番号 12 の手順に準じてリチウムイオン電池を作製してサイクル特性評価を実施し、その結果を表 4 に示した。

[0066]

[表4]

実施番号	MWCNTs	平均繊維径	SBR	LCO	AB	MWCNTs	CMCNa	サイクル特性	
								0.1C	5C
12	NT-7	65	3.0	95.70	2.0	2.0	0.30	○	○
比較番号									
6	NT-7	65	3.0	94.55	2.0	3.0	0.45	×	×

[0067] [負極膜を用いた二次電池特性の評価]

<実施番号13>

実施番号 10 で得られた負極膜、セパレーター、アルミ箔上に成形された正極を組み込み、これらを有機電解液に含浸させ、リチウムイオン電池を作製し、実施番号 12 と同様にしてサイクル特性評価を実施し、その結果を表 5 に示した。

[0068] <比較番号 7>

比較番号 5 で得られた負極膜を使用した以外は、実施番号 13 と同様にしてリチウムイオン電池を作製し、サイクル特性評価を実施した。その結果を表 5 に示した。

[0069] [表5]

実施番号	MWCNTs	平均繊維径	SBR	人造黒鉛	MWCNTs	CMCNa	サイクル特性	
		nm	%	%	%	%	0.1C	5C
13	NT-7	65	1.25	96	2	0.75	○	○
比較番号								
7	NT-7	65	1.25	96	2	0.3	×	×

[0070] 前述した実施番号 1 ～ 13 及び比較番号 1 ～ 7 の結果から、多層 CNT 水分散液の分散状態は、二次電池の電極膜（正又は負極膜）の導電性能に明らかに影響を与え、最終的に得られる二次電池の性能、例えばサイクル特性に大きく影響することは明白である。

即ち、平均繊維外径が 50 ～ 110 nm の範囲である多層 CNT を 3 ～ 20 質量%含有し、該多層 CNT に対する質量比が 0.1 ～ 0.2 となる量の CMCNa を含み且つ所定の残存凝集粒子の粒度分布を有する本発明の水分散液は、良好な導電性能を有する二次電池用電極膜、及び良好な電池特性（例えばサイクル特性）を有する二次電池の作成に最適である。

産業上の利用可能性

[0071] 本発明の多層 CNT 含有水分散液は、多層 CNT が高濃度で且つ再凝集することなく安定に分散されており、しかも、高電気抵抗成分の量が少なく、このため、電極膜の調製に効果的に使用され、特に高寿命で高速充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池の作成に好適に使用される。

請求の範囲

[請求項1] 平均繊維外径が50～110nmの範囲の多層カーボンナノチューブの水分散液であって、粘度（25℃）が100mPa・s以下であり、該多層カーボンナノチューブに加えてカルボキシメチルセルロースナトリウムを含んでおり、

前記多層カーボンナノチューブの含有量が3～20質量%の範囲にあり、

前記カルボキシメチルセルロースナトリウムの前記多層カーボンナノチューブ当りの質量比が、0.1～0.2の範囲にあり、

レーザー回折・散乱法で測定して、該水分散液中粒子の体積基準でのメディアン径（ d_{50} ）が0.3～0.6 μ mの範囲にあり、且つ下記式（1）：

$$A = (d_{90} - d_{50}) / d_{50} \quad (1)$$

式中、

d_{90} は、前記粒子の体積基準での90%積算径であり、

d_{50} は、前記粒子の体積基準での50%積算径（前記メディアン径）

である、

で定義されるスパン値Aが0.9～1.2の範囲にあることを特徴とする多層カーボンナノチューブの水分散液。

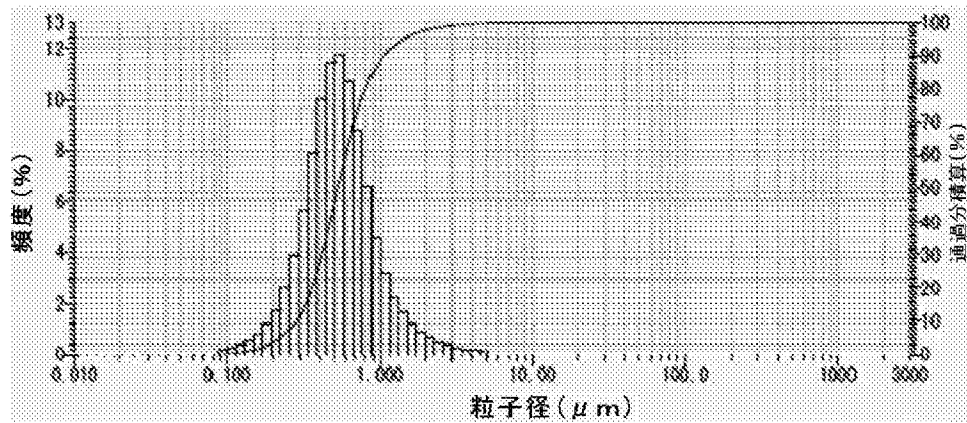
[請求項2] 請求項1に記載の多層カーボンナノチューブの水分散液に、バインダー樹脂及び二次電池用の負極活物質または正極活物質が添加されている電極膜用導電ペースト。

[請求項3] 請求項2に記載の導電性ペーストを用いて得られる電極膜。

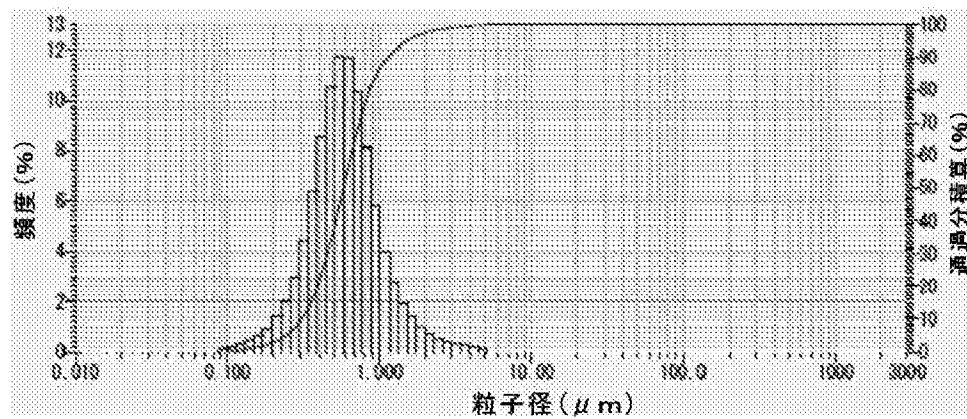
[請求項4] 厚み方向の体積抵抗値が3000 Ω ・cm以下である請求項3に記載の電極膜。

[請求項5] 請求項3に記載の電極膜を有しているリチウムイオン二次電池。

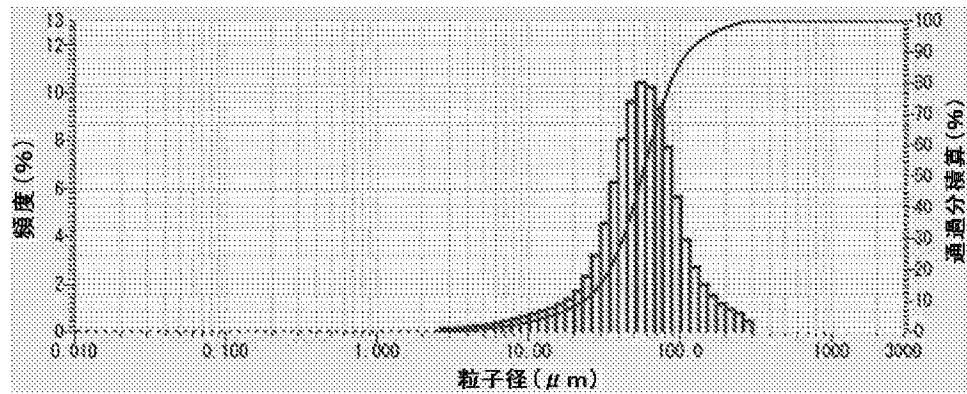
[図1]



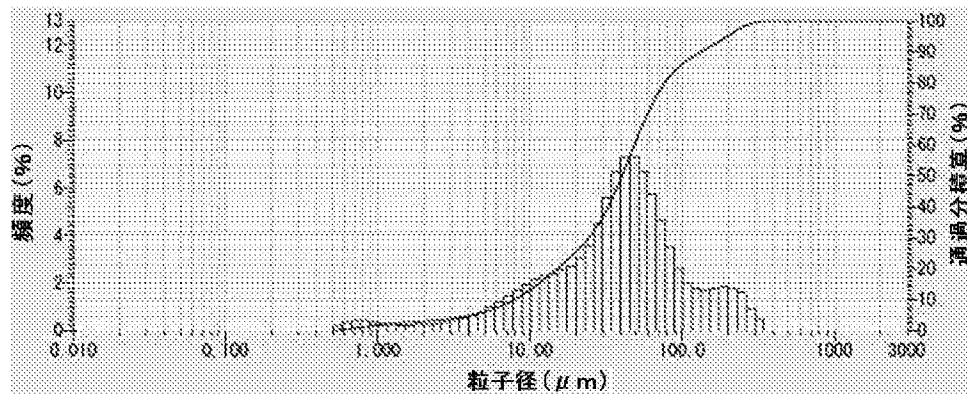
[図2]



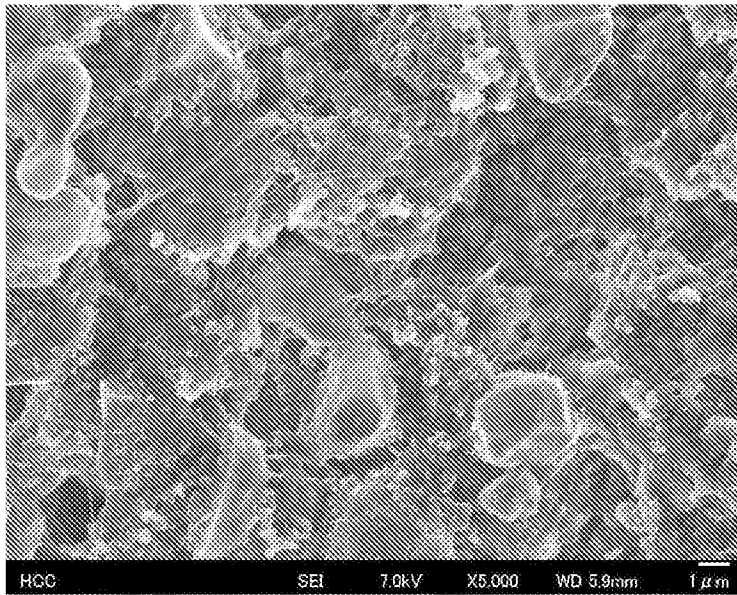
[図3]



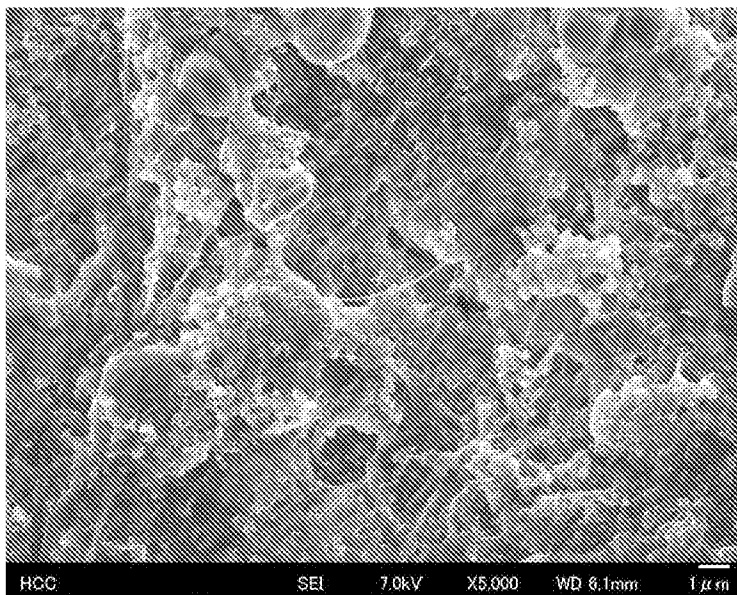
[図4]



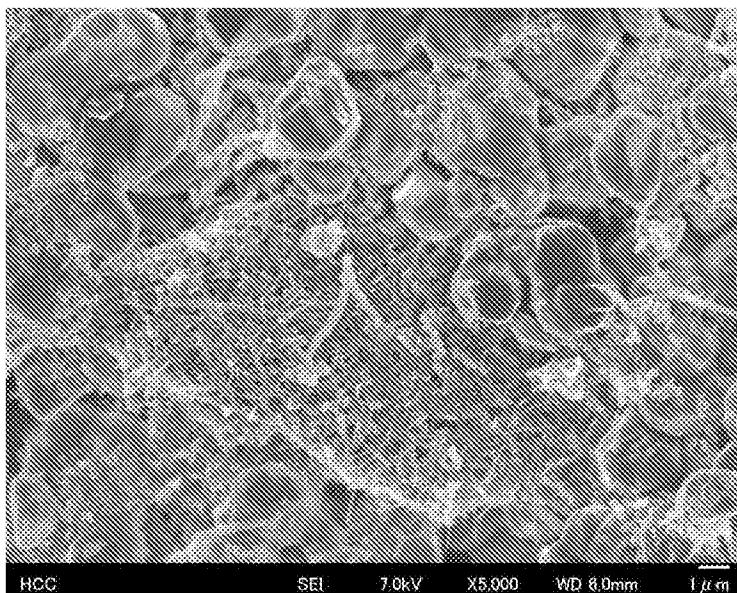
[図5]



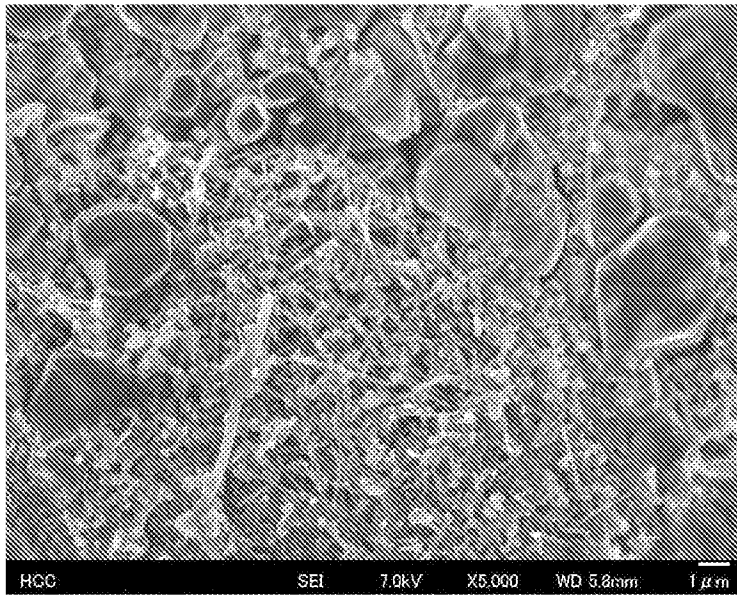
[図6]



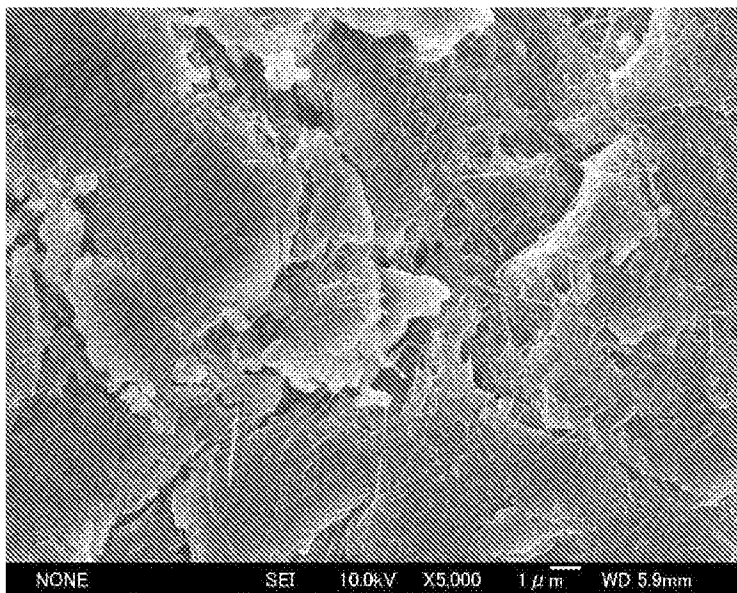
[図7]



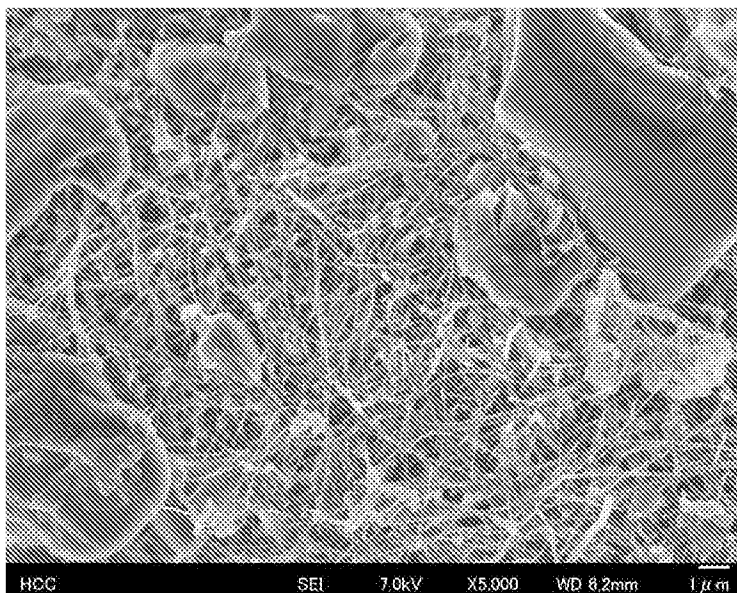
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080584

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K7/06(2006.01)i, C08L1/28(2006.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B31/02, C08K3/04, C08K7/06, C08L1/28, H01M4/139, H01M4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
A	JP 2010-513202 A (Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)), 30 April 2010 (30.04.2010), & US 2010/0092371 A1 & EP 2111292 A1 & WO 2008/096065 A1 & DE 602007009875 D & FR 2910458 A & AT 484336 T	1-5
A	JP 2012-056788 A (Toray Industries, Inc.), 22 March 2012 (22.03.2012), (Family: none)	1-5
A	JP 2012-056789 A (Toray Industries, Inc.), 22 March 2012 (22.03.2012), (Family: none)	1-5

☒ 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
06 December, 2013 (06.12.13)

Date of mailing of the international search report
04 February, 2014 (04.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080584

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/119563 A1 (Toray Industries, Inc.), 01 October 2009 (01.10.2009), & US 2011/0039124 A1 & EP 2259272 A1 & CN 101952906 A & KR 10-2010-0133991 A & TW 200949864 A	1-5
A	WO 2010/101205 A1 (Toray Industries, Inc.), 10 September 2010 (10.09.2010), & JP 2010-201351 A & JP 2010-254546 A & JP 2011-148674 A & US 2012/0058889 A1 & EP 2404873 A1 & CN 102341345 A & TW 201038472 A & KR 10-2011-0124764 A	1-5
A	WO 2012/057320 A1 (Toray Industries, Inc.), 03 May 2012 (03.05.2012), & US 2013/0214210 A1 & US 2013/0209791 A1 & EP 2634139 A1 & EP 2543634 A1 & WO 2012/057321 A1 & CN 103189311 A & TW 201223864 A & TW 201230077 A & CN 102822092 A	1-5
A	JP 2012-155989 A (Kyushu University), 16 August 2012 (16.08.2012), (Family: none)	1-5
A	JP 2008-189901 A (Honda Motor Co., Ltd.), 21 August 2008 (21.08.2008), & US 2010/0095911 A1	1-5
A	JP 2008-201834 A (Honda Motor Co., Ltd.), 04 September 2008 (04.09.2008), & US 2008/0197318 A1	1-5
A	JP 2010-168724 A (Toyobo Co., Ltd.), 05 August 2010 (05.08.2010), (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B31/02(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K7/06(2006.01)i, C08L1/28(2006.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C01B31/02, C08K3/04, C08K7/06, C08L1/28, H01M4/139, H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-513202 A (サントル ナショナル ト ッ ラ ル シェルシエサイエンティフィック(セエヌエルエス)) 2010.04.30, & US 2010/0092371 A1 & EP 2111292 A1 & WO 2008/096065 A1 & DE 602007009875 D & FR 2910458 A & AT 484336 T	1 - 5
A	JP 2012-056788 A (東レ株式会社) 2012.03.22, (ファミリーなし)	1 - 5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

安田 周史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 4 4 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-056789 A (東レ株式会社) 2012. 03. 22, (ファミリーなし)	1 - 5
A	WO 2009/119563 A1 (東レ株式会社) 2009. 10. 01, & US 2011/0039124 A1 & EP 2259272 A1 & CN 101952906 A & KR 10-2010-0133991 A & TW 200949864 A	1 - 5
A	WO 2010/101205 A1 (東レ株式会社) 2010. 09. 10, & JP 2010-201351 A & JP 2010-254546 A & JP 2011-148674 A & US 2012/0058889 A1 & EP 2404873 A1 & CN 102341345 A & TW 201038472 A & KR 10-2011-0124764 A	1 - 5
A	WO 2012/057320 A1 (東レ株式会社) 2012. 05. 03, & US 2013/0214210 A1 & US 2013/0209791 A1 & EP 2634139 A1 & EP 2543634 A1 & WO 2012/057321 A1 & CN 103189311 A & TW 201223864 A & TW 201230077 A & CN 102822092 A	1 - 5
A	JP 2012-155989 A (国立大学法人九州大学) 2012. 08. 16, (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2008-189901 A (本田技研工業株式会社) 2008. 08. 21, & US 2010/0095911 A1	1 - 5
A	JP 2008-201834 A (本田技研工業株式会社) 2008. 09. 04, & US 2008/0197318 A1	1 - 5
A	JP 2010-168724 A (東洋紡績株式会社) 2010. 08. 05, (ファミリーなし)	1 - 5