

(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
2022年9月1日(01.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/181151 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/133 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/1393 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/1397 (2010.01)

EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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/JP2022/002362

(22) 国際出願日: 2022年1月24日(24.01.2022)

(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 2021-028512 2021年2月25日(25.02.2021) JP

(71) 出願人: パナソニックIPマネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪府中央区城見2丁目1番61号 Osaka (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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者: 平野 暢宏 (HIRANO Nobuhiro). 福本 友祐 (FUKUMOTO Yusuke). 杉森 仁徳 (SUGIMORI Masanori). 横山 友嗣 (YOKOYAMA Yuji).

(74) 代理人: 特許業務法人 Y K I 国際特許事務所 (YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目34番12号 Tokyo (JP).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ,

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, METHOD FOR MANUFACTURING CNT-SI PASTE, METHOD FOR MANUFACTURING NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, AND METHOD FOR MANUFACTURING LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池、CNT-Siペーストの製造方法、リチウムイオン二次電池用負極の製造方法、リチウムイオン二次電池の製造方法

(57) Abstract: This negative electrode for a lithium ion secondary battery is characterized by comprising a negative electrode mixture layer containing a carbon-based negative electrode active material, a Si-based negative electrode active material, and carbon nanotubes, wherein when 100 is the ratio at which the carbon nanotubes coat the surface of the Si-based negative electrode active material, the ratio at which the carbon nanotubes coat the surface of the carbon-based negative electrode active material is at least 20 but no higher than 50.

(57) 要約: リチウムイオン二次電池用負極は、炭素系負極活物質と、Si系負極活物質と、カーボンナノチューブとを含む負極合材層を有し、前記Si系負極活物質の表面への前記カーボンナノチューブの被覆率を100としたとき、前記炭素系負極活物質の表面への前記カーボンナノチューブの被覆率が20以上、50以下であることを特徴とする。



WO 2022/181151 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池、CNT-Siペーストの製造方法、リチウムイオン二次電池用負極の製造方法、リチウムイオン二次電池の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、リチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池、CNT-Siペーストの製造方法、リチウムイオン二次電池用負極の製造方法、リチウムイオン二次電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池の電極に含まれる導電材としては、カーボンナノチューブが注目されている。カーボンナノチューブは、アセチレンブラック等の従来の導電材に比べて、少ない含有量で導電性を大きく向上できる。

[0003] また、リチウムイオン二次電池の負極活物質としては、Si系負極活物質が注目されている。Si系負極活物質は、炭素系負極活物質に比べて、電池の高容量化を図ることができる。

[0004] 例えば、特許文献1～3には、乾式法によりSi系負極活物質の表面にカーボンナノチューブを被覆して、Si系負極活物質の導電性を改善する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特表2016-533626号公報
特許文献2：特開2011-198614号公報
特許文献3：特開2004-356078号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ところで、S i系負極活物質を用いたリチウムイオン二次電池は、充放電サイクル特性が低下し易いという問題がある。そのため、S i系負極活物質と、充放電サイクル特性が良好な炭素系負極活物質とを混合した負極活物質を用いることが考えられる。しかし、当該混合物では、S i系負極活物質と炭素系負極活物質との導電性が低いため、多量のカーボンナノチューブを添加しないと、充放電サイクル特性が改善されない。

[0007] そこで、本開示の目的は、カーボンナノチューブの添加量を抑えて、充放電サイクル特性の低下を抑制することができるリチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池、CNT-S iペーストの製造方法、リチウムイオン二次電池用負極の製造方法、リチウムイオン二次電池の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示の一態様であるリチウムイオン二次電池用負極は、炭素系負極活物質と、S i系負極活物質と、カーボンナノチューブとを含む負極合材層を有し、前記S i系負極活物質の表面への前記カーボンナノチューブの被覆率を100としたとき、前記炭素系負極活物質の表面への前記カーボンナノチューブの被覆率が20以上、50以下であることを特徴とする。

[0009] 本開示の一態様であるリチウムイオン二次電池は、前記リチウムイオン二次電池用負極を備えることを特徴とする。

[0010] また、本開示の一態様であるCNT-S iペーストの製造方法は、カーボンナノチューブと、S i系負極活物質と、分散材と、分散媒とを含む混合液に分散処理を行い、前記S i系負極活物質に前記カーボンナノチューブを被覆する分散工程を、有することを特徴とする。

[0011] また、本開示の一態様であるリチウムイオン二次電池用負極の製造方法は、炭素系負極活物質と、前記CNT-S iペーストの製造方法により得られたCNT-S iペーストとを混練して、負極合材ペーストを調製する負極合材ペースト調製工程と、前記負極合材ペーストを負極集電体に塗工する塗工工程と、を有することを特徴とする。

[0012] また、本開示の一態様であるリチウムイオン二次電池の製造方法は、前記リチウムイオン二次電池用負極の製造方法により得られたリチウムイオン二次電池用負極を用いてリチウムイオン二次電池を製造することを特徴とする。

発明の効果

[0013] 本開示によれば、カーボンナノチューブの添加量を抑えて、充放電サイクル特性の低下を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施形態の一例であるリチウムイオン二次電池の断面図である。

[図2]実施形態に係る負極の断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] (リチウムイオン二次電池)

図1は、実施形態の一例であるリチウムイオン二次電池の断面図である。図1に示すリチウムイオン二次電池10は、正極11及び負極12がセパレータ13を介して巻回されてなる巻回型の電極体14と、電解質と、電極体14の上下にそれぞれ配置された絶縁板18、19と、上記部材を収容する電池ケース15と、を備える。電池ケース15は、有底円筒形状のケース本体16と、ケース本体16の開口部を塞ぐ封口体17とにより構成される。なお、巻回型の電極体14の代わりに、正極及び負極がセパレータを介して交互に積層されてなる積層型の電極体など、他の形態の電極体が適用されてもよい。また、電池ケース15としては、円筒形、角形、コイン形、ボタン形等の金属製ケース、樹脂シートをラミネートして形成された樹脂製ケース(ラミネート型電池)などが例示できる。

[0016] ケース本体16は、例えば有底円筒形状の金属製容器である。ケース本体16と封口体17との間にはガスケット28が設けられ、電池内部の密閉性が確保される。ケース本体16は、例えば側面部の一部が内側に張出した、封口体17を支持する張り出し部22を有する。張り出し部22は、ケース本体16の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面で封

口体 17 を支持する。

[0017] 封口体 17 は、電極体 14 側から順に、フィルタ 23、下弁体 24、絶縁部材 25、上弁体 26、及びキャップ 27 が積層された構造を有する。封口体 17 を構成する各部材は、例えば円板形状又はリング形状を有し、絶縁部材 25 を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。下弁体 24 と上弁体 26 は各々の中央部で互いに接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材 25 が介在している。内部短絡等による発熱で二次電池 10 の内圧が上昇すると、例えば下弁体 24 が上弁体 26 をキャップ 27 側に押し上げるように変形して破断し、下弁体 24 と上弁体 26 の間の電流経路が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体 26 が破断し、キャップ 27 の開口部からガスが排出される。

[0018] 図 1 に示すリチウムイオン二次電池 10 では、正極 11 に取り付けられた正極リード 20 が絶縁板 18 の貫通孔を通して封口体 17 側に延び、負極 12 に取り付けられた負極リード 21 が絶縁板 19 の外側を通してケース本体 16 の底部側に延びている。正極リード 20 は封口体 17 の底板であるフィルタ 23 の下面に溶接等で接続され、フィルタ 23 と電氣的に接続された封口体 17 の天板であるキャップ 27 が正極端子となる。負極リード 21 はケース本体 16 の底部内面に溶接等で接続され、ケース本体 16 が負極端子となる。

[0019] 以下、正極 11、負極 12、セパレータ 13、電解質について詳述する。

[0020] 正極 11 は、例えば、正極集電体と、正極集電体上に配置される正極合材層とを有する。正極集電体としては、リチウムイオン二次電池の分野で常用されるものを使用でき、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、チタンなどを含有するシート、箔などが挙げられる。シートは多孔質体でもよい。多孔質体には、たとえば、発泡体、織布、不織布などが含まれる。シートおよび箔の厚さは、特に限定されないが、例えば、1~500 μm である。

[0021] 正極合材層は、従来から知られている正極活物質、導電材、バインダー等

を含有できる。

[0022] 正極活物質としては、例えば、 LiFePO_4 等のオリビン型リチウム塩、二硫化チタン、二硫化モリブデン等のカルコゲン化合物、二酸化マンガン、従来のリチウム含有複合金属酸化物などが挙げられる。従来のリチウム含有複合金属酸化物は、例えば、リチウムと遷移金属とを含む金属酸化物または該金属酸化物中の遷移金属の一部が異種元素によって置換された金属酸化物である。ここで、異種元素としては、たとえば、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、Bなどが挙げられ、Mn、Al、Co、Ni、Mgなどが好ましい。異種元素は1種でもよくまたは2種以上でもよい。

[0023] リチウム含有複合金属酸化物の具体例としては、例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 、 LiMP_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ （各式中、Mは、例えば、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、VおよびBよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示す。 $x=0\sim 1.2$ 、 $y=0\sim 0.9$ 、 $z=2.0\sim 2.3$ である。）等が挙げられる。

[0024] 導電材としては、例えば、カーボンブラック、黒鉛、炭素繊維、金属繊維等が挙げられる。カーボンブラックとしては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等が挙げられる。導電材は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

[0025] バインダーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素系結着材、ゴム粒子、アクリル系重合体、ビニル系重合体などを使用できる。フッ素系結着材としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などが挙げられる。結着材は1種を単独でまたは2種以上を組

み合わせて使用できる。

[0026] セパレータ13は、例えば、高分子材料からなる微多孔性フィルムが用いられる。高分子材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテル（ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド）、セルロース（カルボキシメチルセルロースやヒドロキシプロピルセルロース）、ポリ（メタ）アクリル酸、およびポリ（メタ）アクリル酸エステルなどが挙げられる。これらの高分子材料は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。また、これらの微多孔性フィルムを重ね合わせた多層フィルムも用いることができる。微多孔性フィルムの厚みは、例えば、 $15\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ である。

[0027] 電解質は、例えば、非水溶媒と、電解質塩とを含む。電解質は、液体電解質に限定されず、ゲル状ポリマー等を用いた固体電解質であってもよい。

[0028] 非水溶媒としては、例えば、環状カーボネート、鎖状カーボネート等が挙げられる。環状カーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等が挙げられる。また、鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等が挙げられる。

[0029] 電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、および $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等が挙げられる。これらの電解質塩は、一種類で使用しても良く、二種類以上を組み合わせて使用しても良い。

[0030] （負極）

図2は、実施形態に係る負極の断面図である。図2に示すように、負極12は、負極集電体12aと、負極集電体12a上に配置される負極合材層12bとを有する。負極合材層12bは、図2に示すように、負極集電体12aの両面に配置されていてもよいし、片面のみに配置されていてもよい。

- [0031] 負極集電体12aとしては、リチウムイオン二次電池の分野で常用されるものを使用でき、例えば、銅やニッケル、貴金属を含有するシート、箔などが挙げられる。シートは多孔質体でもよい。多孔質体には、例えば、発泡体、織布、不織布などが含まれる。シートおよび箔の厚さは、特に限定されないが、例えば、1~100 μ mである。
- [0032] 負極合材層12bは、炭素系負極活物質と、Si系負極活物質と、カーボンナノチューブとを有する。
- [0033] カーボンナノチューブは、炭素系負極活物質及びSi系負極活物質それぞれの表面に被覆されている。但し、カーボンナノチューブは、炭素系負極活物質よりSi系負極活物質に多く偏在している。炭素系負極活物質はSi系負極活物質より導電性が高い材料であるので、炭素系負極活物質に付着するカーボンナノチューブの量が少なくても、Si系負極活物質と炭素系負極活物質との間の導電性を確保することができるため、電池の充放電サイクル特性の低下を抑制できる。具体的には、Si系負極活物質の表面へのカーボンナノチューブの被覆率を100としたとき、炭素系負極活物質の表面への前記カーボンナノチューブの被覆率が20以上、50以下であることが好ましい。
- [0034] 被覆率は、SEM-EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry) により、担体表面 (炭素系負極活物質の表面又はSi系負極活物質の表面) の領域Aと、担体表面に被覆されているカーボンナノチューブの領域Bとに区別して、領域Aと領域Bの合計の面積に対する領域Bの面積の比率を算出することにより求められる。
- [0035] 炭素系負極活物質としては、リチウムイオン二次電池の分野で常用されるものを使用でき、例えば、塊状人造黒鉛 (MAG)、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ (MCMB) 等人造黒鉛、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボン、活性炭等が挙げられる。
- [0036] Si系負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できる

ものであれば特に限定されず、例えば、Si粒子、Siを含む合金粒子、及びSiを含む複合化合物粒子等が挙げられる。これらは、単独でもよく、2種類以上を組み合わせてもよい。Siを含む合金粒子は、例えば、Siと、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類金属、またはこれらの組合せから選択される金属と、を含む合金が挙げられる。Siを含む複合化合物粒子は、例えば、リチウムイオン導電相と、リチウムイオン導電相に分散しているSi粒子と、を含む。リチウムイオン導電相は、例えば、ケイ素酸化物相、シリケート相及び炭素相から選択される少なくとも1種である。

[0037] シリケート相は、例えば、リチウムイオン伝導性が高い等の点から、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウムから選択される少なくとも1種の元素を含むことが好ましい。中でも、シリケート相は、リチウムイオン伝導性が高い等の点から、リチウムを含むシリケート相（以下、リチウムシリケート相と称する場合がある）が好ましい。

[0038] リチウムシリケート相は、例えば、式： $Li_{2z}SiO_{2+z}$ ($0 < z < 2$) で表される。安定性、作製容易性、リチウムイオン伝導性等の観点から、 z は、 $0 < z < 1$ の関係を満たすことが好ましく、 $z = 1/2$ がより好ましい。

[0039] ケイ素酸化物相中にSi粒子が分散した複合化合物粒子は、例えば、一般式 SiO_x ($0 < x < 2$ の範囲が好ましく、 $0.5 \leq x \leq 1.6$ の範囲がより好ましい) で表される。炭素相中にSi粒子が分散した複合化合物粒子は、例えば、一般式 Si_xC_1y ($0 < x \leq 1$ 及び $0 < y \leq 1$ の範囲が好ましく、 $0.3 \leq x \leq 0.45$ 及び $0.7 \leq y \leq 0.55$ の範囲がより好ましい) で表される。

[0040] カーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブ、2層カーボンナノチューブ、多層カーボンナノチューブが挙げられる。これらの中では、例えば、電池の充放電サイクル特性の低下をより抑制できる点で、単層カーボンナノチューブが好ましい。なお、単層カーボンナノチューブ (SWCNT)

は、グラフェンシートが1層で1本の円筒形状を構成する炭素ナノ構造体であり、2層カーボンナノチューブは、グラフェンシートが2層、同心円状に積層して1本の円筒形状を構成する炭素ナノ構造体であり、多層カーボンナノチューブは、グラフェンシートが3層以上、同心円状に積層して1本の円筒形状を構成する炭素ナノ構造体である。また、グラフェンシートとは、グラファイト（黒鉛）の結晶を構成する sp^2 混成軌道の炭素原子が正六角形の頂点に位置する層のことを指す。カーボンナノチューブの形状は限定されない。かかる形状としては、針状、円筒チューブ状、魚骨状（フィッシュボーン又はカップ積層型）、プレートレット及びコイル状を含む様々な形態が挙げられる。

[0041] カーボンナノチューブの平均長さは、例えば、導電性等の点で、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以上、 $10\ \mu\text{m}$ 以下でよい。また、カーボンナノチューブの平均バンドル径は、例えば、導電性等の点で、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、 $1\ \mu\text{m}$ 以下でよい。ここで、カーボンナノチューブの平均長さは、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて10本のカーボンナノチューブの長さを測定し、それらの平均値から算出される。カーボンナノチューブの平均バンドル径は、SEMあるいは透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて10本のカーボンナノチューブのバンドル径を測定し、それらの平均値から算出される。

[0042] カーボンナノチューブの含有量は、例えば、充放電サイクル特性の低下を抑制する等の点で、負極合材層12bの総量に対して、 0.004 質量%以上、 0.008 質量%以下でよい。

[0043] 負極合材層12bは、分散材、バインダー等の各種添加材を含んでいてもよい。

[0044] 分散材は、後述するペーストに含まれるカーボンナノチューブ等の固形分の分散性を調整するものであり、例えば、カルボキシメチルセルロース又はその塩（以下、CMC又はCMC塩と称する場合がある）、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド等の従来公知の増粘材、アニオン性、カチオン性、ノニオン性又は両性タイプの界面活性剤等が挙げられる。分散材と

しては、例えば、バインダーとしての機能を有する点で、CMC又はCMC塩が好ましい。CMC塩はアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等が挙げられる。

[0045] バインダーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、フッ素系結着材、ゴム粒子、アクリル系重合体、ビニル系重合体などを使用できる。フッ素系結着材としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などが挙げられる。ゴム粒子としては、アクリルゴム粒子、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）粒子、アクリロニトリルゴム粒子などが挙げられる。

[0046] 負極合材層12bは、導電材として、カーボンブラック（CB）、アセチレンブラック（AB）、ケッチェンブラック等の炭素材料を含んでもよい。

[0047] [CNT-Siペーストの製造方法]

CNT-Siペーストの製造方法は、カーボンナノチューブと、Si系負極活物質と、分散材と、分散媒とを含む混合液に分散処理を行い、Si系負極活物質にカーボンナノチューブを被覆する分散工程を有する。CNT-Siペーストの製造方法は、分散工程の前に、カーボンナノチューブと、分散材と、分散媒とを混合して、CNT含有液を得る予備工程を有することが望ましい。

[0048] (予備工程)

分散工程前に、カーボンナノチューブと、分散材と、分散媒とを混合して、分散媒中にカーボンナノチューブを分散させたCNT含有液のペーストを得る。後段の分散工程では、予め調製したCNT含有液とSi系負極活物質とを含む混合液に分散処理を行う。このように、予め調製したCNT含有液を用いて分散処理を行う方が、分散媒中にカーボンナノチューブとSi系負極活物質とを添加して分散処理を行う場合より、Si系負極活物質の表面に効率的にカーボンナノチューブを被覆させることができる。

[0049] 分散媒としては、乾燥時の回収のし易さや環境適合性の観点等から、水が望ましいが、有機溶媒等でもよい。水は、超純水、純水、工業用水等、特に限定されないが、処理コストや使用量に規制されないグレードを選択すると日本工業規格 A 1 クラスを使用するのが一般的である。カーボンナノチューブ及び分散材は前述した通りである。

[0050] 予備工程においては、例えば、インラインミキサー等を用いて、カーボンナノチューブ、分散材、分散媒を混合することが好ましい。インラインミキサーは、例えば、I K A 社製 m a g i c L A B を用いることができる。

[0051] (分散工程)

予備工程で得た CNT 含有液に Si 系負極活物質を添加した混合液に分散処理を行い、前記 Si 系負極活物質に前記カーボンナノチューブを被覆する。なお、予備工程がない場合には、分散媒に、カーボンナノチューブ、分散材、Si 系負極活物質を添加した混合液に分散処理を行う。

[0052] 分散工程における分散処理は、剪断攪拌による分散処理、ビーズミルによる分散処理、超音波による分散処理のうちの少なくともいずれか1つから選択されることが好ましい。これらの処理の中では、複数本のカーボンナノチューブが絡み合っているバンドルをほぐして、カーボンナノチューブを高分散させることができる点で、剪断攪拌による分散処理が好ましい。これにより、Si 系負極活物質の表面に効率的にカーボンナノチューブを被覆できる。カーボンナノチューブのバンドルを効率的にほぐすことができる点で、ペーストの流速とクリアランスから計算されるせん断力 ($1/s$) が 100000 ($1/s$) 以上の剪断力で混合液を剪断攪拌することが好ましい。剪断攪拌は高圧ホモジナイザーを用いることが望ましい。すなわち、混合液を高圧ホモジナイザーに通液させて、混合液を剪断攪拌することが好ましい。高圧ホモジナイザーにおいては、混合液の通液回数により、カーボンナノチューブの平均バンドル径を調整でき、ひいてはカーボンナノチューブの分散性や Si 系負極活物質へのカーボンナノチューブの被覆率を調整できる。カーボンナノチューブの分散性を高める点、Si 系負極活物質へのカーボンナノ

チューブの被覆率を高める点等で、混合液を高圧ホモジナイザーに通液する回数（pass回数）は、1以上、50以下であることが好ましい。

[0053] このようにして、分散媒中に、分散材、及びカーボンナノチューブが被覆されたSi系負極活物質が分散したCNT-Si分散ペーストが得られる。本実施形態のカーボンナノチューブが被覆されたSi系負極活物質は、従来の乾式法の場合と比べて、Si系負極活物質とカーボンナノチューブとの付着力が低い。そのため、後述するリチウムイオン二次電池用負極の製造方法において行われる混練処理により、Si系負極活物質の表面に付着しているカーボンナノチューブの一部が剥がれて、炭素系負極活物質の表面に付着させることができる。

[0054] [リチウムイオン二次電池用負極の製造方法]

リチウムイオン二次電池用負極の製造方法は、炭素系負極活物質と、CNT-Siペーストの製造方法により得られたCNT-Siペーストとを混練して、負極合材ペーストを調製する負極合材ペースト調製工程と、負極合材ペーストを負極集電体に塗工する塗工工程とを有する。また、リチウムイオン二次電池用負極の製造方法は、負極合材ペースト調製工程の前に、炭素系負極活物質、バインダー及び分散媒を混練して炭素系負極活物質ペーストを調製する予備混練工程を有することが好ましい。

[0055] (予備混練工程)

負極合材ペースト調製工程前に、炭素系負極活物質、バインダー及び分散媒を混練して炭素系負極活物質ペーストを調製する。後段の負極合材ペースト調製工程では、予め調製した炭素系負極活物質ペーストとCNT-Siペーストとを混練する。このように、予め調製した炭素系負極活物質ペーストを用いた方が、炭素系負極活物質の粉末をCNT-Siペーストに添加して混練するより、炭素系負極活物質やSi系負極活物質の分散性を高めることができる。

[0056] 分散媒としては、前述した通り水が好ましい。分散媒は予備混練工程中に複数回に分けて添加してもよい。バインダーは前述した通りである。

[0057] 予備混練工程及び後述する負極合材ペースト調製工程における混練は、公知の混練機を用いればよい。例えば、容器内の2本のローター羽根が回転するバンバリーミキサーや加圧ニーダー、あるいは2枚のブレードが公転運動と自転運動を同時に行う2軸遊星方式混合・混練機などのバッチ式混練機を使用することができる。また、単軸混練押出機、あるいは2軸混練押出機などの連続式スクリュウ混練機、ピンを有するローターを用いた混練機などのスパイラルミキサー、遠心力で高速旋回薄膜にスラリーを閉じ込めて混練するフィルミックス等でもよい。

[0058] (負極合材ペースト調製工程)

予備混練工程で得た炭素系負極活物質ペーストと、CNT-Siペーストの製造方法で得たCNT-Siペーストとを混練機で混練し、負極合材ペーストを調製する。好ましくは、予備混練工程で得た炭素系負極活物質ペーストと、CNT-Siペーストの製造方法で得たCNT-Siペーストと、エマルジョンバインダーとを混練し、負極合材ペーストを調製する。なお、予備混練工程がない場合には、炭素系負極合材、CNT-Siペースト、任意のバインダー及び任意の分散媒を混練機で混練し、負極合材ペーストを調製する。

[0059] 混練により、Si系負極活物質の表面に付着しているカーボンナノチューブの一部が剥がれて、炭素系負極活物質の表面に付着する。ペーストの混練には、大きな剪断力が掛からないので、Si系負極活物質から炭素系負極活物質へ移行するカーボンナノチューブ量は限定的である。混練時間、混練温度等の混練条件にもよるが、Si系負極活物質の表面へのカーボンナノチューブの被覆率を100としたとき、炭素系負極活物質の表面への前記カーボンナノチューブの被覆率が20以上、50以下となるように混練することが好ましい。

[0060] このような負極合材ペーストを用いて負極を作製することにより、カーボンナノチューブの添加量が低くても、Si系負極活物質と炭素系負極活物質との間の導電性を確保できるため、カーボンナノチューブの添加量を抑えな

がら、充放電サイクル特性の低下を抑制できる。なお、従来の乾式法により得られるカーボンナノチューブが被覆されたS i系負極活物質の場合、混練時に、炭素系負極活物質に移行するカーボンナノチューブはほとんどないため、混練時等においてカーボンナノチューブを追加しなければ、S i系負極活物質と炭素系負極活物質との間の導電性を確保できない。また、カーボンナノチューブ（又はカーボンナノチューブ含有ペースト）、S i系負極活物質、炭素系負極活物質を混練した場合には、S i系負極活物質及び炭素系負極活物質の両方に均一にカーボンナノチューブが被覆されるため、S i系負極活物質と炭素系負極活物質との間の導電性を確保するには、多量のカーボンナノチューブを添加する必要がある。

[0061] エマルジョンバインダーとしては、例えば、SBRの他に、例えばポリアクリル酸、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコールなどを用いることができる。

[0062] (塗工工程)

負極合材ペースト調製工程により得られた負極合材ペーストを負極集電体に塗工する。負極合材ペーストは、例えば、スリットダイコーター、リバースロールコーター、リップコーター、ブレードコーター、ナイフコーター、グラビアコーター、およびディップコーターなどを用いて、負極集電体の表面に塗工できる。負極集電体に塗工された負極合材ペーストは、自然乾燥に近い乾燥を行ってもよいが、生産性を考慮すると、100℃～200℃の温度で10分間～1時間乾燥させるのが望ましい。負極合材ペーストを乾燥して得られた塗膜を圧延してもよい。圧延は、例えば、ロールプレス機によって所定の厚みになるまで、所定の線圧で数回行う。

[0063] このような一連の工程により、負極集電体上に負極合材層が形成されたりチウムイオン二次電池用負極が得られる。得られたリチウムイオン二次電池用負極は、電池サイズに合わせて、所定のサイズに裁断、加工されてもよい。そして、リチウムイオン二次電池用負極を用いて、既述のリチウムイオン二次電池を製造することができる。

実施例

[0064] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0065] <実施例1>

[CNT-Siペーストの作製]

レーザー回折法 (MicrotracMT3000) による粒度分布の径 (D50) が $700\mu\text{m}$ であるカーボンナノチューブと、分散材としてのカルボキシメチルセルロース (CMC) と、分散媒としての水とを 99 : 0.6 : 0.4 の質量比で、インラインミキサー (IKA magicLAB) を用いて、5分間混合することにより、CNT含有液を調製した。得られたCNT含有液中のカーボンナノチューブにおけるレーザー回折法 (MicrotracMT3000) による粒度分布の径 (D50) は $145\mu\text{m}$ であった。

[0066] 次に、 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{2+z}$ ($0 < z < 2$) で表されるリチウムシリケート相中にSiの微粒子が分散したSi系負極活物質を用意した。そして、CNT含有溶液と、上記Si系負極活物質とを1 : 40の質量比で、固形分濃度が50質量%となるように水と共に混合した混合液を、バルブ式高圧ホモジナイザー (三丸機械工業 エコナイザーラボ02) を用いて、流量 14L/h 、圧力 30Pa で2回通液して (pass回数 : 2)、分散処理を行い、CNT-Siペーストを調製した。

[0067] [負極の作製]

混練機 (プライミクス社製、ハイビスミックス2P-1型) を用いて、黒鉛と、分散媒としての水と、バインダーとしてのCMCとを100 : 100 : 0.98の質量比で、120分間混練して黒鉛ペーストを調製した後、当該黒鉛ペースト100に対して、上記CNT-Siペースト及びエマルジョンバインダーとしてのSBRが、質量比で10 : 1.3となるように添加した後、5分間混練して、負極スラリーを調製した。

[0068] 負極スラリーを銅箔からなる負極芯材の両面に塗工し、塗膜を乾燥させた

後、圧延ローラにより圧延し、所定の電極サイズに切断して、負極を作製した。カーボンナノチューブの含有量は、負極合材層の総量に対して、0.004質量%である。また、Si系負極活物質のカーボンナノチューブの被覆率を100としたとき、黒鉛のカーボンナノチューブの被覆率は、20であった。また、カーボンナノチューブの平均バンドル径は、0.9 μ mであった。

[0069] [正極の作製]

88質量%のNiを含有するNCA (Ni-Al-Co) 系のリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた。正極活物質：カーボンナノチューブ：ポリフッ化ビニリデン (PVdF) の質量比が、100:0.4:0.8となるようにこれらを混合した後、適量のNMPを添加して、正極合材ペーストを調製した。次に、当該正極合材ペーストをアルミニウム箔からなる正極芯材の両面に塗工し、塗膜を乾燥させた後、圧延ローラにより圧延し、所定の電極サイズに切断して、正極を作製した。

[0070] [非水電解質の調製]

エチレンカーボネート (EC) と、エチルメチルカーボネート (EMC) と、ジメチルカーボネート (DMC) とを、3:3:4の体積比で混合した。当該混合溶媒に対して、六フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) を1.2モル/リットルの濃度となるように溶解させて、非水電解質を調製した。

[0071] [試験セルの作製]

ポリオレフィン製のセパレータを介して正極と負極を渦巻き状に巻回した後、径方向にプレス成形して扁平状の巻回型電極体を作製した。この電極体をアルミラミネートシートで構成される外装体内に収容し、上記非水電解質を注入した後、外装体の開口部を封止して試験セルを得た。

[0072] [サイクル試験]

試験セルを、25 $^{\circ}$ Cの温度環境下、0.5Cの定電流で電池電圧が4.2Vになるまで定電流充電を行い、4.2Vで電流値が0.05Cになるまで定電圧充電を行った後、0.7Cの定電流で電池電圧が2.5Vになるまで

定電流放電を行い、これを1サイクルとした。1サイクル終わる毎に10分間の休止を挟みつつ、200サイクル繰り返した。サイクル試験の1サイクル目の放電容量と、200サイクル目の放電容量を求め、下記式により容量維持率を算出した。

$$\text{容量維持率 (\%)} = (\text{200サイクル目放電容量} \div \text{1サイクル目放電容量}) \times 100$$

[0073] <実施例2>

分散処理におけるpass回数を20としたこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、上記サイクル試験を行った。なお、Si系負極活物質のカーボンナノチューブの被覆率を100としたとき、黒鉛のカーボンナノチューブの被覆率は、20であった。また、カーボンナノチューブの平均バンドル径は、0.6 μmであった。

[0074] <実施例3>

分散処理におけるpass回数を50としたこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、上記サイクル試験を行った。なお、Si系負極活物質のカーボンナノチューブの被覆率を100としたとき、黒鉛のカーボンナノチューブの被覆率は、20であった。また、カーボンナノチューブの平均バンドル径は、0.1 μmであった。

[0075] <実施例4>

CNT含有液の調製において、インラインミキサーによる混合時間を20分としたこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、上記サイクル試験を行った。CNT含有液中のカーボンナノチューブにおけるレーザー回折法による粒度分布の平均径は100 μmであった。Si系負極活物質のカーボンナノチューブの被覆率を100としたとき、黒鉛のカーボンナノチューブの被覆率は、20であった。また、カーボンナノチューブの平均バンドル径は、0.7 μmであった。

[0076] <実施例5>

CNT含有液の調製において、インラインミキサーによる混合時間を60

分としたこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、上記サイクル試験を行った。CNT含有液中のカーボンナノチューブにおけるレーザー回折法による粒度分布の平均径は70 μ mであった。また、Si系負極活物質のカーボンナノチューブの被覆率を100としたとき、黒鉛のカーボンナノチューブの被覆率は、20であった。カーボンナノチューブ平均バンドル径は、0.4 μ mであった。

[0077] <実施例6>

黒鉛ペーストを調製する際の混練時間を30分としたこと、カーボンナノチューブの含有量が、負極合材層の総量に対して、0.008質量%となるように、カーボンナノチューブの添加量を変更したこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、上記サイクル試験を行った。また、Si系負極活物質のカーボンナノチューブの被覆率を100としたとき、黒鉛のカーボンナノチューブの被覆率は、40であった。カーボンナノチューブ平均バンドル径は、0.9 μ mであった。

[0078] <実施例7>

黒鉛ペーストを調製する際の混練時間を60分としたこと、カーボンナノチューブの含有量が、負極合材層の総量に対して、0.01質量%となるように、カーボンナノチューブの添加量を変更したこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、上記サイクル試験を行った。また、Si系負極活物質のカーボンナノチューブの被覆率を100としたとき、黒鉛のカーボンナノチューブの被覆率は、50であった。カーボンナノチューブ平均バンドル径は、0.9 μ mであった。

[0079] <比較例1>

[CNTペーストの作製]

レーザー回折法による粒度分布の径が700 μ mであるカーボンナノチューブと、分散材としてのカルボキシメチルセルロース(CMC)と、分散媒としての水とを99:0.6:0.4の質量比で、インラインミキサー(IKA magicLAB)を用いて、5分間混合することにより、CNT含

有液を調製した。CNT含有液中のカーボンナノチューブにおけるレーザー回折法による粒度分布の径は145 μm であった。

[0080] 次に、CNT含有溶液を、バルブ式高圧ホモジナイザー（三丸機械工業エコナイザーラボ02）を用いて、流量14L/h、圧力80Paで20回通液して（pass回数：20）、分散処理を行い、CNTペーストを調製した。

[0081] [負極の作製]

混練機（プライミクス社製、ハイビスミックス2P-1型）を用いて、CNTペーストと、黒鉛と、Si系負極活物質と、分散媒としての水と、バインダーとしてのCMCとを10：100：10：100：0.97の質量比で、90分間混練してペーストを調製した後、当該ペースト100に対して、エマルジョンバインダーとしてのSBRが、質量比で2.5となるように添加した後、10分間混練して、負極スラリーを調製した。

[0082] 負極スラリーを銅箔からなる負極芯材の両面に塗工し、塗膜を乾燥させた後、圧延ローラにより圧延し、所定の電極サイズに切断して、負極を作製した。カーボンナノチューブの含有量は、負極合材層の総量に対して、0.02質量%である。また、Si系負極活物質のカーボンナノチューブの被覆率を100としたとき、黒鉛のカーボンナノチューブの被覆率は、100であった。カーボンナノチューブ平均バンドル径は、0.05 μm であった。

[0083] そして、上記負極を用いたこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、上記サイクル試験を行った。

[0084] <比較例2>

水にカーボンナノチューブ及びSi系負極活物質を、質量比で0.2：100となるように添加した液に、メディアボールを入れて、混合した後、乾燥した。得られた粉末を粉砕して、Si系負極活物質の表面にカーボンナノチューブが被覆されたSi-CNT粉末を得た。

[0085] 混練機（プライミクス社製、ハイビスミックス2P-1型）を用いて、Si-CNT粉末と、黒鉛と、分散媒としての水と、バインダーとしてのCM

Cとを10:100:100:0.97の質量比で、120分間混練してペーストを調製した後、当該ペースト100に対して、エマルジョンバインダーとしてのSBRが、質量比で1.3となるように添加した後、10分間混練して、負極スラリーを調製した。

[0086] 負極スラリーを銅箔からなる負極芯材の両面に塗工し、塗膜を乾燥させた後、圧延ローラにより圧延し、所定の電極サイズに切断して、負極を作製した。カーボンナノチューブの含有量は、負極合材層の総量に対して、0.1質量%である。また、Si系負極活物質のカーボンナノチューブの被覆率を100としたとき、黒鉛のカーボンナノチューブの被覆率は、0であった。カーボンナノチューブ平均バンドル径は、0.02 μmであった。

[0087] そして、上記負極を用いたこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、上記サイクル試験を行った。

[0088] <比較例3>

ハイブリタリゼーション乾式混合機を用いて、カーボンナノチューブと、Si系負極活物質と、0.2:100の質量比で、120分間混合して、Si系負極活物質の表面にカーボンナノチューブが被覆されたSi-CNT粉末を得た。

[0089] 混練機（プライミクス社製、ハイビスミックス2P-1型）を用いて、Si-CNT粉末と、黒鉛と、分散媒としての水と、バインダーとしてのCMCとを10:100:100:0.97の質量比で、120分間混練してペーストを調製した後、当該ペースト100に対して、エマルジョンバインダーとしてのSBRが、質量比で1.3となるように添加した後、10分間混練して、負極スラリーを調製した。

[0090] 負極スラリーを銅箔からなる負極芯材の両面に塗工し、塗膜を乾燥させた後、圧延ローラにより圧延し、所定の電極サイズに切断して、負極を作製した。カーボンナノチューブの含有量は、負極合材層の総量に対して、0.1質量%である。また、Si系負極活物質のカーボンナノチューブの被覆率を100としたとき、黒鉛のカーボンナノチューブの被覆率は、0であった。

カーボンナノチューブ平均バンドル径は、0.02であった。

[0091] そして、上記負極を用いたこと以外は、実施例1と同様にして試験セルを作製し、上記サイクル試験を行った。

[0092] <比較例4>

カーボンナノチューブの含有量を、負極合材層の総量に対して、0.004質量%としたこと以外は、比較例1と同様にして試験セルを作製し、上記サイクル試験を行った。

[0093] 表1に、実施例及び比較例における容量維持率の評価結果を記載する。実施例2～7及び比較例1～4の容量維持率は、実施例1の容量維持率を100としたときの相対値で示す。

[0094]

[表1]

	インラインミキサーによる混合時間	pas回数	ペースト混練時間	CNT含有量	CNTバンドル径	黒鉛のCNT被覆率(相対値)	容量維持率(相対値)
実施例1	5分	10	10分	0.004質量%	0.9	20	100
実施例2	5分	20	10分	0.004質量%	0.6	20	100.5
実施例3	5分	50	10分	0.004質量%	0.1	20	99.2
実施例4	20分	10	10分	0.004質量%	0.7	20	100.2
実施例5	60分	10	10分	0.004質量%	0.4	20	99.5
実施例6	5分	10	30分	0.008質量%	0.9	40	98.5
実施例7	5分	10	60分	0.01質量%	0.9	50	98
比較例1	5分	20	90分	0.02質量%	0.05	100	100
比較例2	—	—	120分	0.1質量%	0.02	0	94
比較例3	—	—	120分	0.1質量%	0.02	0	96
比較例4	5分	20	90分	0.004質量%	0.9	100	95

[0095] 実施例1～7の製法により作製された試験セルはいずれも、比較例2～3

の従来法により作製された試験セルと比較して、カーボンナノチューブの添加量が低く、電池の充放電サイクル特性の低下も抑制できた。比較例1と比較例4は同じ製法であるが、比較例1のようにカーボンナノチューブの添加量を高くすれば、実施例1と同様の充放電サイクル特性の結果を示すが、比較例4のように、実施例1と同じカーボンナノチューブの添加量とすると、充放電サイクル特性の低下を抑制する効果は実施例より劣る結果となった。

符号の説明

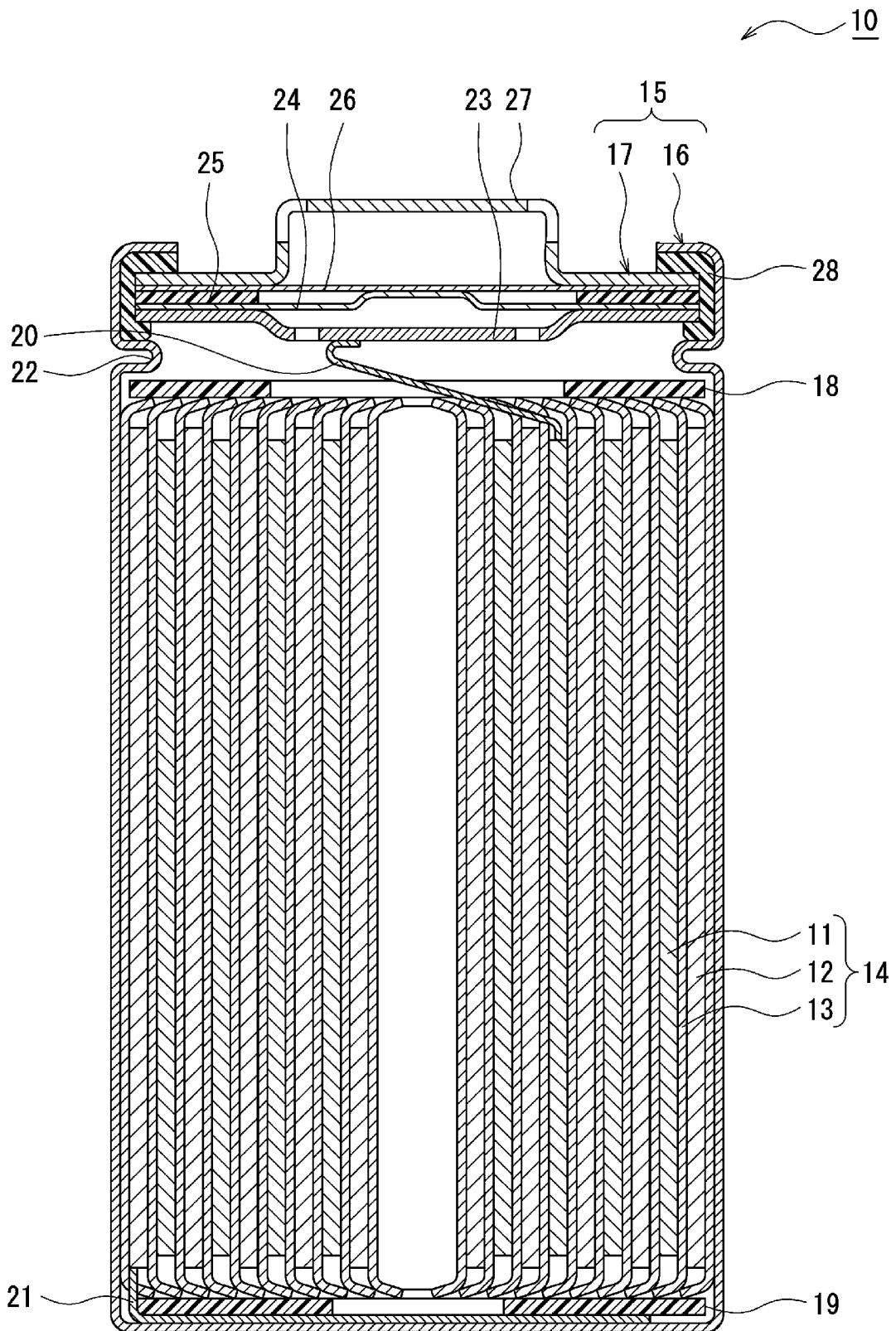
[0096] 10 リチウムイオン二次電池、11 正極、12 負極、12a 負極集電体、12b 負極合材層、13 セパレータ、14 電極体、15 電池ケース、16 ケース本体、17 封口体、18, 19 絶縁板、20 正極リード、21 負極リード、22 張り出し部、23 フィルタ、24 下弁体、25 絶縁部材、26 上弁体、27 キャップ、28 ガスケット。

請求の範囲

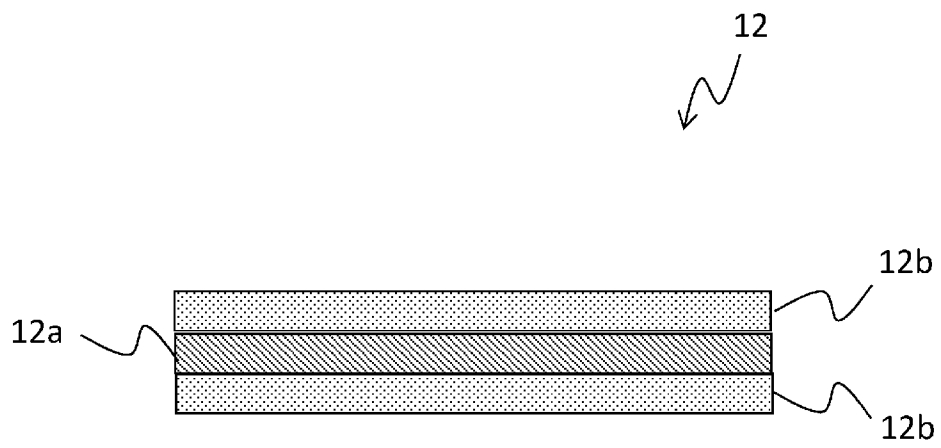
- [請求項1] 炭素系負極活物質と、S i系負極活物質と、カーボンナノチューブとを含む負極合材層を有し、
前記S i系負極活物質の表面への前記カーボンナノチューブの被覆率を100としたとき、前記炭素系負極活物質の表面への前記カーボンナノチューブの被覆率が20以上、50以下である、リチウムイオン二次電池用負極。
- [請求項2] 前記カーボンナノチューブの平均長さは、5 μm 以上、10 μm 以下であり、前記カーボンナノチューブの平均バンドル径は、0.1 μm 以上、1 μm 以下である、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極。
- [請求項3] 前記カーボンナノチューブの含有量は、前記負極合材層の総量に対して、0.004質量%以上、0.01質量%以下である、請求項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池用負極。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極を備える、リチウムイオン二次電池。
- [請求項5] カーボンナノチューブと、S i系負極活物質と、分散材と、分散媒とを含む混合液に分散処理を行い、前記S i系負極活物質に前記カーボンナノチューブを被覆する分散工程を、有する、CNT-S iペーストの製造方法。
- [請求項6] 前記分散工程の前に、前記カーボンナノチューブと、前記分散材と、前記分散媒とを混合して、CNT含有液を得る予備工程を有し、
前記分散工程では、前記CNT含有液と前記S i系負極活物質を含む前記混合液に分散処理を行う、請求項5に記載のCNT-S iペーストの製造方法。
- [請求項7] 前記分散処理は、剪断攪拌による分散処理、ビーズミルによる分散処理、超音波処理による分散処理のうちの少なくともいずれか1つを含む、請求項5又は6に記載のCNT-S iペーストの製造方法。

- [請求項8] 前記分散処理は、前記剪断攪拌による分散処理であり、前記剪断攪拌による分散処理は、 100000 ($1/s$) 以上の剪断力で前記混合液を剪断攪拌する、請求項7に記載のCNT-Siペーストの製造方法。
- [請求項9] 前記剪断攪拌による分散処理は、前記混合液を高圧ホモジナイザーに通液させることにより行う、請求項7又は8に記載のCNT-Siペーストの製造方法。
- [請求項10] 前記混合液を高圧ホモジナイザーに通液させる回数 (pass回数) は、1以上、50以下であること、請求項7～9のいずれか1項に記載のCNT-Siペーストの製造方法。
- [請求項11] 炭素系負極活物質と、請求項5～10のいずれか1項の記載の方法により得られたCNT-Siペーストとを混練して、負極合材ペーストを調製する負極合材ペースト調製工程と、
前記負極合材ペーストを負極集電体に塗工する塗工工程と、を有する、リチウムイオン二次電池用負極の製造方法。
- [請求項12] 負極合材ペースト調製工程の前に、前記炭素系負極活物質、バインダー及び分散媒を混練して、炭素系負極活物質ペーストを調製する予備混練工程を有し、
前記負極合材ペースト調製工程では、前記炭素系負極活物質ペーストと、前記CNT-Siペーストとを混練する、請求項11に記載のリチウムイオン二次電池用負極の製造方法。
- [請求項13] 負極合材ペースト調製工程では、前記炭素系負極活物質ペーストと、前記CNT-Siペーストと、エマルジョンバインダーとを混練する、請求項12に記載のリチウムイオン二次電池用負極の製造方法。
- [請求項14] 請求項11～13のいずれか1項に記載の方法により得られたリチウムイオン二次電池用負極を用いてリチウムイオン二次電池を製造する、リチウムイオン二次電池の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/002362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/133</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/134</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/136</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/1393</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/1397</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/58</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/587</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i FI: H01M4/58; H01M4/62 Z; H01M4/36 C; H01M4/587; H01M4/1397; H01M4/1393; H01M4/133; H01M4/136; H01M4/134		
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) H01M4/133; H01M4/134; H01M4/136; H01M4/1393; H01M4/1397; H01M4/36; H01M4/58; H01M4/587; H01M4/62		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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 2014-93192 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 19 May 2014 (2014-05-19) fig. 1, paragraphs [0005], [0016], [0021]-[0027]	5, 7-10
Y		1-4, 6-14
Y	JP 2004-220910 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP) 05 August 2004 (2004-08-05) fig. 1, paragraph [0030]	1-4, 6-14
A		5
Y	JP 2010-95797 A (KOREA INST OF SCIENCE & TECHNOLOGY) 30 April 2010 (2010-04-30) paragraph [0037]	1-4, 11-14
A		5-10
A	WO 2020/105731 A1 (UNIV SHINSHU) 28 May 2020 (2020-05-28) fig. 4, paragraphs [0042]-[0047]	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 24 March 2022		Date of mailing of the international search report 05 April 2022
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/JP2022/002362

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2014-93192 A	19 May 2014	(Family: none)	
JP 2004-220910 A	05 August 2004	(Family: none)	
JP 2010-95797 A	30 April 2010	US 2010/0092868 A1 paragraphs [0044]-[0045] KR 10-2010-0041567 A	
WO 2020/105731 A1	28 May 2020	CN 112889165 A	
JP 2017-76597 A	20 April 2017	US 2017/0110722 A1 paragraphs [0092]-[0096] KR 10-2017-0044360 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/136(2010.01)i; H01M 4/1393(2010.01)i; H01M 4/1397(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i FI: H01M4/58; H01M4/62 Z; H01M4/36 C; H01M4/587; H01M4/1397; H01M4/1393; H01M4/133; H01M4/136; H01M4/134</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>H01M4/133; H01M4/134; H01M4/136; H01M4/1393; H01M4/1397; H01M4/36; H01M4/58; H01M4/587; H01M4/62</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>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022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	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年																
日本国実用新案公報	1922-1996年																									
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																									
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																									
日本国登録実用新案公報	1994-2022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 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 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2014-93192 A (三菱マテリアル株式会社) 19.05.2014 (2014-05-19) 図1、段落0005、0016、0021-0027</td> <td>5,7-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>1-4,6-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2004-220910 A (三菱マテリアル株式会社) 05.08.2004 (2004-08-05) 図1、段落0030</td> <td>1-4,6-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2010-95797 A (コリア インスティテュート オブ サイエンス アンド テクノロ ジー) 30.04.2010 (2010-04-30) 段落0037</td> <td>1-4,11-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>5-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2020/105731 A1 (国立大学法人信州大学) 28.05.2020 (2020-05-28) 図4、段落0042-0047</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			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	X	JP 2014-93192 A (三菱マテリアル株式会社) 19.05.2014 (2014-05-19) 図1、段落0005、0016、0021-0027	5,7-10	Y		1-4,6-14	Y	JP 2004-220910 A (三菱マテリアル株式会社) 05.08.2004 (2004-08-05) 図1、段落0030	1-4,6-14	A		5	Y	JP 2010-95797 A (コリア インスティテュート オブ サイエンス アンド テクノロ ジー) 30.04.2010 (2010-04-30) 段落0037	1-4,11-14	A		5-10	A	WO 2020/105731 A1 (国立大学法人信州大学) 28.05.2020 (2020-05-28) 図4、段落0042-0047	1-14
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																								
X	JP 2014-93192 A (三菱マテリアル株式会社) 19.05.2014 (2014-05-19) 図1、段落0005、0016、0021-0027	5,7-10																								
Y		1-4,6-14																								
Y	JP 2004-220910 A (三菱マテリアル株式会社) 05.08.2004 (2004-08-05) 図1、段落0030	1-4,6-14																								
A		5																								
Y	JP 2010-95797 A (コリア インスティテュート オブ サイエンス アンド テクノロ ジー) 30.04.2010 (2010-04-30) 段落0037	1-4,11-14																								
A		5-10																								
A	WO 2020/105731 A1 (国立大学法人信州大学) 28.05.2020 (2020-05-28) 図4、段落0042-0047	1-14																								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <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>“&” 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>24.03.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>05.04.2022</p>																									
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 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>儀同 孝信 4X 3566</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</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/JP2022/002362

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2014-93192 A	19.05.2014	(ファミリーなし)	
JP 2004-220910 A	05.08.2004	(ファミリーなし)	
JP 2010-95797 A	30.04.2010	US 2010/0092868 A1 段落 0 0 4 4 - 0 0 4 5 KR 10-2010-0041567 A	
WO 2020/105731 A1	28.05.2020	CN 112889165 A	
JP 2017-76597 A	20.04.2017	US 2017/0110722 A1 段落 0 0 9 2 - 0 0 9 6 KR 10-2017-0044360 A	