

(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
2016年6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/104315 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/1393 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/085337
- (22) 国際出願日: 2015年12月17日(17.12.2015)
- (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 2014-261266 2014年12月24日(24.12.2014) JP
- (71) 出願人: NECエナジーデバイス株式会社(NEC ENERGY DEVICES, LTD.) [JP/JP]; 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 石口 航(ISHIGUCHI Kou); 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2 0 番地 NECエナジーデバイス株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 速水 進治(HAYAMI Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田 7 丁目 9 番 2 号 五反田 T Gビル 9 階 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, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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: METHOD FOR PRODUCING PASTE FOR PRODUCTION OF NEGATIVE ELECTRODES, METHOD FOR PRODUCING NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 負極製造用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用負極およびリチウムイオン二次電池

(57) Abstract: This method for producing a paste for the production of negative electrodes is a method for producing a paste for the production of negative electrodes of lithium ion secondary batteries, said paste containing a negative electrode active material, a thickening agent and an aqueous binder. This method for producing a paste for the production of negative electrodes comprises: a step (A) for preparing a mixture containing the negative electrode active material and the thickening agent by dry mixing the negative electrode active material and the thickening agent in a powder state under a reduced pressure; a step (B) for preparing a paste precursor by adding and wet mixing one or more liquid components, which are selected from among aqueous emulsion solutions containing an aqueous medium and the aqueous binder, into the mixture; and a step (C) for preparing the paste for the production of negative electrodes by additionally adding and wet mixing one or more liquid components, which are selected from among the aqueous emulsion solutions containing the aqueous medium and the aqueous binder, into the paste precursor.

(57) 要約: 本発明の負極製造用ペーストの製造方法は、負極活物質と、増粘剤と、水系バインダーとを含む、リチウムイオン二次電池の負極製造用ペーストの製造方法であり、減圧条件下で、上記負極活物質および上記増粘剤を粉体状態で乾式混合することにより、上記負極活物質および上記増粘剤を含む混合物を調製する工程 (A) と、上記混合物中に、水系媒体および上記水系バインダーを含むエマルジョン水溶液から選択される一種または二種以上の液体成分を添加して湿式混合することにより、ペースト前駆体を調製する工程 (B) と、上記ペースト前駆体中に、上記水系媒体および上記水系バインダーを含むエマルジョン水溶液から選択される一種または二種以上の液体成分をさらに添加して湿式混合することにより、上記負極製造用ペーストを調製する工程 (C) と、を含む。

WO 2016/104315 A1

明 細 書

発明の名称：

負極製造用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用負極およびリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、負極製造用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用負極およびリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池に用いられる負極は、一般的に、負極活物質層と集電体から主に構成されている。負極活物質層は、銅箔等の集電体表面に、負極活物質、増粘剤および水系バインダー等を含む負極製造用ペーストを塗布して乾燥することにより得られる。

[0003] リチウムイオン二次電池用負極の製造方法としては、例えば、特許文献１に記載の方法が挙げられる。

[0004] 特許文献１（特開２０１３－９３２４０号公報）には、（１）増粘剤粉末と電極活物質粉末とを混合する粉体混合工程、（２）上記粉体混合工程で得られた粉体混合物と水とを混練する混練工程、（３）上記混練工程で得られた混練物と増粘剤水溶液とを混ぜることで電極活物質層形成用ペーストを得る増粘剤水溶液混合工程、（４）上記電極活物質層形成用ペーストを電極集電体に付与して該集電体上に電極活物質層を形成する工程を含む電極製造方法が記載されている。

特許文献１には、上記（１）～（４）の工程を含む電極製造方法により、電池抵抗がより低く、かつ電極活物質層が剥がれ難い、耐久性に優れた二次電池を提供できると記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2013-93240号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者らの検討によれば、特許文献1に記載されているような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には、ピンホールが発生してしまう場合があることが明らかになった。ピンホールが発生すると集電体が露出するため、金属リチウムが集電体に析出して電池の寿命が低下してしまう恐れがある。そのため、負極にピンホールが発生することは望ましくない。

[0007] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、ピンホールの発生が抑制されたリチウムイオン二次電池用負極を安定的に得ることが可能な負極製造用ペーストを提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記課題を達成すべく鋭意検討を重ねた。その結果、減圧条件下で、上記負極活物質および上記増粘剤を紛体状態で乾式混合してからペーストを作製することにより、ピンホールの発生が抑制されたリチウムイオン二次電池用負極を安定的に得ることができることを見出して本発明を完成するに至った。

[0009] 本発明によれば、

負極活物質と、増粘剤と、水系バインダーとを含む、リチウムイオン二次電池の負極製造用ペーストの製造方法であって、

減圧条件下で、上記負極活物質および上記増粘剤を紛体状態で乾式混合することにより、上記負極活物質および上記増粘剤を含む混合物を調製する工程（A）と、

上記混合物中に、水系媒体および上記水系バインダーを含むエマルジョン水溶液から選択される一種または二種以上の液体成分を添加して湿式混合することにより、ペースト前駆体を調製する工程（B）と、

上記ペースト前駆体中に、上記水系媒体および上記水系バインダーを含む

エマルジョン水溶液から選択される一種または二種以上の液体成分をさらに添加して湿式混合することにより、上記負極製造用ペーストを調製する工程（C）と、

を含む、負極製造用ペーストの製造方法が提供される。

[0010] また、本発明によれば、

負極活物質と、増粘剤と、水系バインダーとを含む、リチウムイオン二次電池用負極の製造方法であって、

上記負極製造用ペーストの製造方法により負極製造用ペーストを作製する工程と、

得られた上記負極製造用ペーストを用いて負極を形成する工程と、を含む、リチウムイオン二次電池用負極の製造方法が提供される。

[0011] また、本発明によれば、

上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が提供される。

[0012] また、本発明によれば、

上記リチウムイオン二次電池用負極と、電解質と、正極とを少なくとも備えた、リチウムイオン二次電池が提供される。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、ピンホールの発生が抑制されたリチウムイオン二次電池用負極を安定的に得ることが可能な負極製造用ペーストを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

[0015] [図1]本発明に係る実施形態のリチウムイオン二次電池用負極の構造の一例を示す断面図である。

[図2]本発明に係る実施形態のリチウムイオン二次電池の構造の一例を示す断

面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下に、本発明の実施形態について、図面を用いて説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。また、図において各構成要素は本発明が理解できる程度の形状、大きさおよび配置関係を概略的に示したものであり、実寸とは異なっている。

なお、本実施形態では特に断りがなければ、負極活物質を含む層を負極活物質層と呼び、集電体上に負極活物質層を形成させたものを負極と呼ぶ。また、数値範囲の「～」は特に断りがなければ、以上から以下を表す。

[0017] 本実施形態に係る負極製造用ペーストの製造方法は、負極活物質（a）と、増粘剤（b）と、水系バインダー（c）とを含む、リチウムイオン二次電池の負極製造用ペーストの製造方法であり、以下の工程（A）、工程（B）および工程（C）を少なくとも含む。

工程（A）：減圧条件下で、負極活物質（a）および増粘剤（b）を粉体状態で乾式混合することにより、負極活物質（a）および増粘剤（b）を含む混合物を調製する工程

工程（B）：上記混合物中に、水系媒体および水系バインダー（c）を含むエマルジョン水溶液から選択される一種または二種以上の液体成分を添加して湿式混合することにより、ペースト前駆体を調製する工程

工程（C）：上記ペースト前駆体中に、水系媒体および水系バインダー（c）を含むエマルジョン水溶液から選択される一種または二種以上の液体成分をさらに添加して湿式混合することにより、上記負極製造用ペーストを調製する工程

[0018] ＜負極製造用ペーストの構成材料＞

はじめに、本実施形態に係る負極製造用ペーストの製造方法で用いる各構成材料について説明する。

[0019] （負極活物質（a））

負極活物質（a）としては、リチウムイオン二次電池の負極に使用可能な

通常の負極活物質であれば特に限定されない。例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、樹脂炭、炭素繊維、活性炭、ハードカーボン、ソフトカーボン等の炭素材料；リチウム金属、リチウム合金等のリチウム系金属；シリコン、スズ等の金属；ポリアセン、ポリアセチレン、ポリピロール等の導電性ポリマー等が挙げられる。これらの中でも炭素材料が好ましく、とくに天然黒鉛や人造黒鉛等の黒鉛質材料が好ましい。

[0020] 黒鉛質材料としては、リチウムイオン二次電池の負極に使用可能な通常の黒鉛質材料であれば特に限定されない。例えば、天然黒鉛、石油系および石炭系コークスを熱処理することで製造される人造黒鉛等が挙げられる。

ここで、天然黒鉛とは、鉱石として天然に産出する黒鉛のことをいう。本実施形態の核材として用いる天然黒鉛は、産地や性状、種類は特に限定されない。

また、人造黒鉛とは、人工的な手法で作られた黒鉛および黒鉛の完全結晶に近い黒鉛をいう。このような人造黒鉛は、例えば、石炭の乾留、原油の蒸留による残渣等から得られるタールやコークスを原料にして、焼成工程、黒鉛化工程を経ることにより得られる。

[0021] また、黒鉛質材料は、黒鉛粉末を核材とし、上記黒鉛粉末の表面の少なくとも一部が上記黒鉛粉末よりも結晶性の低い炭素材料により被覆されているもの（以下、表面被覆黒鉛とも呼ぶ。）が好ましい。特に黒鉛粉末のエッジ部が上記炭素材料により被覆されていることが好ましい。黒鉛粉末のエッジ部が被覆されることにより、エッジ部と電解液との不可逆的な反応を抑制することができ、その結果、不可逆容量の増大による初期の充放電効率の低下を抑制することができる。

また、表面被覆黒鉛を用いると、黒鉛単独のときよりもバインダーとの結着性を向上させることができるため、結着剤の量を減らすことができる。その結果、得られるリチウムイオン二次電池の電池特性を向上させることができる。

ここで、上記黒鉛粉末よりも結晶性の低い炭素材料とは、例えば、ソフト

カーボン、ハードカーボン等のアモルファスカーボンである。

[0022] 核材として用いる黒鉛粉末としては、例えば、天然黒鉛、石油系および石炭系コークスを熱処理することで製造される人造黒鉛等が挙げられる。本実施形態においては、これらの黒鉛粉末を一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、コストの点から、天然黒鉛が好ましい。

[0023] 本実施形態に係る表面被覆黒鉛は、焼成工程により炭素化されて上記黒鉛粉末よりも結晶性の低い炭素材料となる有機化合物と、上記黒鉛粉末とを混合した後に、上記有機化合物を焼成炭素化することによって作製することができる。

[0024] 上記黒鉛粉末と混合する有機化合物は、焼成することによって炭素化して、上記黒鉛粉末よりも結晶性の低い炭素材料が得られるものであれば特に限定されないが、例えば、石油系タール、石炭系タール等のタール；石油系ピッチ、石炭系ピッチ等のピッチ；ポリ塩化ビニル、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラル、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル等の熱可塑性樹脂；フェノール樹脂、フルフリルアルコール樹脂等の熱硬化性樹脂；セルロース等の天然樹脂；ナフタレン、アルキルナフタレン、アントラセン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。

本実施形態においては、これらの有機化合物は一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらの有機化合物は、必要に応じて、溶媒により溶解または分散させて用いてもよい。

上記有機化合物の中でも、価格の点からタールおよびピッチが好ましい。

[0025] 本実施形態に係る表面被覆黒鉛における有機化合物由来の炭素材料の割合（以下「被覆量」と呼ぶ。）は、負極活物質を100質量%としたとき、好ましくは0.7質量%以上8.0質量%以下である。

炭素材料の被覆量を上記上限値以下とすることにより、リチウムイオンを吸蔵・放出する面積が大きくなり、得られるリチウムイオン二次電池のレート特性を向上させることができる。

炭素材料の被覆量を上記下限値以上とすることにより、不可逆容量の増大による初期の充放電効率の低下を抑制することができる。また、炭素材料の被覆量を上記下限値以上とすることにより、得られる負極製造用ペーストの安定性を向上させることができる。

ここで、上記被覆量は、熱重量分析により算出することができる。より具体的には、熱重量分析計（例えば、パーキンエルマ社製 TGA 7 アナライザ）を用いて、酸素雰囲気下、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて負極活物質を 900°C まで昇温したとき、質量減少が始まった温度から、質量減少割合が緩やかになり、その後質量減少が加速する温度までの減少質量を被覆量とすることができる。

[0026] 負極活物質（a）の窒素吸着 B E T 法による比表面積は、好ましくは $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $6.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、より好ましくは $2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

比表面積を上記上限値以下とすることにより、不可逆容量の増大による初期の充放電効率の低下を抑制することができる。また、比表面積を上記上限値以下とすることにより、得られる負極製造用ペーストの安定性を向上させることができる。

比表面積を上記下限値以上とすることにより、リチウムイオンを吸蔵・放出する面積が大きくなり、得られるリチウムイオン二次電池のレート特性を向上させることができる。

また、比表面積を上記範囲内とすることにより、水系バインダー（c）の結着性を向上させることができる。

[0027] 負極活物質（a）のレーザー回折散乱式粒度分布測定法による体積基準粒度分布における平均粒子径 d_{50} は特に限定されないが、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。平均粒子径 d_{50} が上記範囲内であると、結着性および活物質の分散性のバランスがより一層優れる。

[0028] 負極活物質（a）は、以下の手順（1）および（2）により測定される硬

さ（R）が 0.70 t/cm^2 以上であることが好ましく、 0.90 t/cm^2 以上であることがより好ましい。

（１）負極活物質（a）の粉体を直径 3 cm ×高さ 15 cm のシリンダーに 30 g 充填する

（２）充填した負極活物質（a）の粉体に圧力を加え、負極活物質（a）の充填密度が 1.50 g/cm^3 になったときの圧力を負極活物質（a）の硬さ（R）とする

[0029] 本発明者らの検討によれば、増粘剤（b）由来のゲル成分を解砕するために、上記工程（B）の攪拌速度を速めてペーストに対するせん断力を強めたり、混合時間を長くしたりすると、負極活物質（a）に割れや欠けが生じてしまう場合があることが明らかになった。負極活物質（a）に割れや欠けが生じると、その割れや欠けの部位において電解液の分解が起き、得られるリチウムイオン二次電池の寿命が低下したり、電池内にガスが発生したりしてしまう懸念がある。

そこで、本発明者らは上記事情に鑑みて鋭意検討したところ、硬さ（R）が上記下限値以上である負極活物質（a）を用いることにより、上記工程（B）の攪拌速度を速めてペーストに対するせん断力を強めたり、混合時間を長くしたりしても、負極活物質（a）の割れや欠けの発生を抑制できることを新たに知見した。

すなわち、硬さ（R）が上記下限値以上である負極活物質（a）を用いることにより、ピンホールの発生が抑制されるとともに、負極活物質（a）の割れや欠けの発生も抑制されたりリチウムイオン二次電池用負極を安定的に得ることが可能な負極製造用ペーストを得ることができる。

[0030] 負極活物質（a）の使用量としては、本実施形態に係る負極製造用ペーストの固形分の全量を 100 質量部としたとき、 94 質量部以上 98.9 質量部以下であることが好ましく、 95 質量部以上 97.9 質量部以下であることがより好ましい。

[0031] （増粘剤（b））

増粘剤（b）は、負極製造用ペーストの塗工性を向上させるものであれば特に限定されない。増粘剤（b）としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース系ポリマーおよびこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩；ポリカルボン酸；ポリエチレンオキシド；ポリビニルピロリドン；ポリアクリル酸ナトリウム等のポリアクリル酸塩；ポリビニルアルコール；等の水溶性ポリマーが挙げられる。

これらの中でもセルロース系ポリマー、セルロース系ポリマーのアンモニウム塩、セルロース系ポリマーのアルカリ金属塩からなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのアンモニウム塩、カルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩がより好ましい。

[0032] 上記で挙げた増粘剤（b）は1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて使用してもよい。増粘剤（b）の使用量としては、負極製造用ペーストの固形分の全量を100質量部としたとき、0.5質量部以上2.0質量部以下であることが好ましく、0.7質量部以上1.7質量部以下であることがより好ましく、0.7質量部以上1.5質量部以下であることがさらに好ましい。増粘剤（b）の使用量が上記範囲内であると、負極製造用ペーストの塗工性およびバインダーの結着性のバランスがより一層優れる。

[0033] （水系バインダー（c））

水系バインダー（c）は、電極成形が可能であり、十分な電気化学的安定性を有していれば特に限定されないが、例えば、ポリアクリル酸、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、スチレンブタジエンゴム、ポリイミド等が挙げられる。これらの水系バインダー（c）は一種単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中でも、スチレンブタジエンゴムが好ましい。

なお、本実施形態において、水系バインダー（c）とは、水系媒体に分散し、エマルジョン水溶液を形成できるものをいう。

[0034] 水系バインダー（c）の使用量としては、負極製造用ペーストの固形分の全量を100質量部としたとき、0.5質量部以上3.0質量部以下であることが好ましく、1.0質量部以上2.5質量部以下であることがより好ましい。

[0035] 水系バインダー（c）は、粉末状のものを水系媒体に分散させてエマルジョン水溶液として用いる。これにより、負極活物質（a）間や導電助剤（d）間、負極活物質（a）と導電助剤（d）との間との接触を阻害せず、水系バインダー（c）の分散性を向上させることができる。

水系バインダー（c）を分散させる水系媒体については、水系バインダー（c）を分散できるものであれば特に限定されないが、蒸留水、イオン交換水、市水、工業用水等を使用できる。これらの中でも、蒸留水やイオン交換水が好ましい。また、水には、アルコール等の水と親水性の高い溶媒を混合させてもよい。

[0036] （導電助剤（d））

本実施形態に係る負極製造用ペーストには導電助剤（d）をさらに添加してもよい。

導電助剤（d）は、電子伝導性を有しており、電極の導電性を向上させるものであれば特に限定されない。本実施形態に係る導電助剤（d）として、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック、カーボンナノファイバー、活物質として使用される黒鉛よりも粒子径の小さい黒鉛等の炭素材料が挙げられる。これらの導電助剤（d）は1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0037] 導電助剤（d）の使用量としては、負極製造用ペーストの固形分の全量を100質量部としたとき、0.1質量部以上2.0質量部以下であることが好ましく、0.3質量部以上1.2質量部以下であることがより好ましい。

導電助剤の使用量が上記範囲内であると、負極製造用ペーストの塗工性およびバインダーの結着性のバランスがより一層優れる。

[0038] （水系媒体）

上記水系媒体については特に限定されず、例えば、蒸留水、イオン交換水、市水、工業用水等を使用できる。これらの中でも、蒸留水やイオン交換水が好ましい。また、水には、アルコール等の水と親水性の高い溶媒を混合させてもよい。

[0039] <負極製造用ペーストの製造方法>

つぎに、本実施形態に係る負極製造用ペーストの製造方法について説明する。

本実施形態に係る負極製造用ペーストの製造方法は、負極活物質（a）と、増粘剤（b）と、水系バインダー（c）とを含む、リチウムイオン二次電池の負極製造用ペーストの製造方法であり、以下の工程（A）、工程（B）および工程（C）を少なくとも含む。

工程（A）：減圧条件下で、負極活物質（a）および増粘剤（b）を粉体状態で乾式混合することにより、負極活物質（a）および増粘剤（b）を含む混合物を調製する工程

工程（B）：上記混合物中に、水系媒体および水系バインダー（c）を含むエマルジョン水溶液から選択される一種または二種以上の液体成分を添加して湿式混合することにより、ペースト前駆体を調製する工程

工程（C）：上記ペースト前駆体中に、水系媒体および水系バインダー（c）を含むエマルジョン水溶液から選択される一種または二種以上の液体成分をさらに添加して湿式混合することにより、上記負極製造用ペーストを調製する工程

以下、各工程について説明する。

[0040] [（A）混合物を調製する工程]

（A）混合物を調製する工程では、減圧条件下で、負極活物質（a）および増粘剤（b）を粉体状態で乾式混合することにより、粉体の混合物を調製する。このとき、導電助剤（d）を合わせて粉体混合してもよい。

[0041] 本実施形態において、減圧条件下で、工程（A）をおこなうことにより、負極活物質（a）および増粘剤（b）の分散性を高めることができ、工程（

B)において、増粘剤(b)由来のゲル成分の生成を抑制できる。これにより、得られる負極製造用ペースト中の増粘剤(b)由来のゲル成分の発生を抑制することができる。

[0042] 本発明者の検討により、負極活物質(a)および増粘剤(b)を粉体状態で乾式混合する工程を含む製造方法で得られた負極製造用ペーストは、得られるリチウムイオン二次電池用負極中にピンホールが発生する場合があります、ピンホールが発生した負極の製造に用いたペースト中には、増粘剤(b)由来のゲル成分が存在していることが明らかになった。

そこで、本発明者は、さらに鋭意検討した。その結果、減圧条件下で、工程(A)をおこなうことにより、負極活物質(a)および増粘剤(b)の分散性を高めることができ、その結果、工程(B)において増粘剤(b)由来のゲル成分の生成を抑制でき、増粘剤(b)由来のゲル成分が少ない負極製造用ペーストを安定的に得られることを見出した。そして、このようにして得られた負極製造用ペーストを用いると、ピンホールの発生が抑制されたりリチウムイオン二次電池用負極を安定的に得ることができることを見出し、本発明に到達した。

[0043] 乾式混合をおこなう混合機としては、遊星運動型ミキサーを用いるのが好ましく、遊星運動型プラネタリーミキサーを用いることがより好ましい。このような混合機を用いることにより、負極活物質(a)および増粘剤(b)の飛散を抑制しながら、負極活物質(a)および増粘剤(b)を十分に混合することができる。なお、遊星運動型ミキサーは、攪拌機構として自転と公転機能を有しているミキサーのことをいう。遊星運動型プラネタリーミキサーとは、攪拌機構として自転と公転機能を有するブレードをもつミキサーをいう。

[0044] 工程(A)における混合機内の圧力は、 -0.01 MPa 以下であることが好ましく、 -0.07 MPa 以下であることがより好ましい。これにより、負極活物質(a)および増粘剤(b)の分散性をより一層高めることができ、工程(B)において、増粘剤(b)由来のゲル成分の生成をより一層抑

制できる。これにより、得られる負極製造用ペースト中の増粘剤（b）由来のゲル成分の発生を一層抑制することができる。

工程（A）における混合機内の圧力の下限は特に限定されないが、例えば、 -0.10 MPa 以上である。

[0045] 工程（A）における上記乾式混合の自転速度は、 0.10 m/sec 以上 0.30 m/sec 以下の範囲内であることが好ましく、 0.17 m/sec 以上 0.26 m/sec 以下の範囲内であることがより好ましい。

工程（A）における上記乾式混合の自転速度が、上記範囲内であると、負極活物質（a）、および増粘剤（b）の飛散を抑制しながら、負極活物質（a）および増粘剤（b）を十分に混合することができる。

[0046] また、工程（A）における上記乾式混合の公転速度は、 0.03 m/sec 以上 0.10 m/sec 以下の範囲内であることが好ましく、 0.05 m/sec 以上 0.09 m/sec 以下の範囲内であることがより好ましい。

工程（A）における上記乾式混合の公転速度が、上記範囲内であると、負極活物質（a）および増粘剤（b）の飛散を抑制しながら、負極活物質（a）および増粘剤（b）を十分に混合することができる。

[0047] 工程（A）における上記乾式混合の混合時間は、特に限定されないが、例えば、30分以上120分以下、好ましくは45分以上90分以下である。

[0048] [（B）ペースト前駆体を調製する工程]

（B）ペースト前駆体を調製する工程では、工程（A）により得られた上記混合物中に、水系媒体および水系バインダー（c）を含むエマルジョン水溶液から選択される一種または二種以上の液体成分を添加して湿式混合することにより、ペースト前駆体を調製する。

[0049] 工程（B）は、なじませ工程（B1）と、固練り工程（B2）とを含むことが好ましい。なじませ工程（B1）は、紛体混合物に水系媒体および水系バインダー（c）を含むエマルジョン水溶液から選択される一種または二種以上の液体成分をなじませる工程である。このなじませ工程（B1）を含むことにより、紛体混合物が湿式混合時に混合機のふちにせり上がってくるこ

とや、紛体混合物の濡れが偏ってしまうこと、紛体混合物が混練時に飛び散ること等を抑制できる。

また、固練り工程（B 2）は、なじませ工程（B 1）よりも湿式混合の自転速度を高く設定し、上記紛体混合物と上記液体成分とを混練し、ペースト前駆体を得る工程である。

[0050] 工程（B）における湿式混合をおこなう混合機としては、遊星運動型ミキサーを用いるのが好ましく、遊星運動型プラネタリーミキサーを用いることがより好ましい。このような混合機を用いることにより、負極製造用ペーストを構成する各材料の飛散を抑制しながら、各材料の分散性を高めることができる。

[0051] なじませ工程（B 1）における上記湿式混合の自転速度は、 0.10 m/sec 以上 0.50 m/sec 以下の範囲内であることが好ましく、 0.15 m/sec 以上 0.20 m/sec 以下の範囲内であることがより好ましい。

なじませ工程（B 1）における上記湿式混合の自転速度が上記範囲内であると、紛体混合物が湿式混合時に混合機のふちにせり上がってくることや、紛体混合物の濡れが偏ってしまうこと、紛体混合物が混練時に飛び散ること等をより効果的に抑制しながら、紛体混合物に液体成分を十分になじませることができる。

[0052] また、なじませ工程（B 1）における上記湿式混合の公転速度は、 0.03 m/sec 以上 0.06 m/sec 以下の範囲内であることが好ましく、 0.04 m/sec 以上 0.06 m/sec 以下の範囲内であることがより好ましい。

なじませ工程（B 1）における上記湿式混合の公転速度が上記範囲内であると、紛体混合物が湿式混合時に混合機のふちにせり上がってくることや、紛体混合物の濡れが偏ってしまうこと、紛体混合物が混練時に飛び散ること等をより効果的に抑制しながら、紛体混合物に液体成分を十分になじませることができる。

[0053] なじませ工程（B 1）における上記湿式混合の混合時間は、特に限定されないが、例えば、0.5分以上10分以下であることが好ましく、2分以上5分以下であることがより好ましい。

[0054] 固練り工程（B 2）における上記湿式混合の自転速度は、3.00 m/sec以上5.00 m/sec以下の範囲内であることが好ましく、4.20 m/sec以上4.50 m/sec以下の範囲内であることがより好ましい。

固練り工程（B 2）における上記湿式混合の自転速度が上記範囲内であると、ペースト前駆体に加わるせん断力をより適度なものとすることができるため、増粘剤（b）の分子鎖の切断を抑制しつつ、増粘剤（b）由来のゲル成分をより容易に解砕することができ、得られる負極製造用ペースト中の増粘剤（b）由来のゲル成分の発生をより一層抑制することができる。

[0055] また、固練り工程（B 2）における上記湿式混合の公転速度は、1.00 m/sec以上1.60 m/sec以下の範囲内であることが好ましく、1.30 m/sec以上1.50 m/sec以下の範囲内であることがより好ましい。

固練り工程（B 2）における上記湿式混合の公転速度が上記範囲内であると、ペースト前駆体に加わるせん断力をより適度なものとすることができるため、増粘剤（b）の分子鎖の切断を抑制しつつ、増粘剤（b）由来のゲル成分をより容易に解砕することができ、得られる負極製造用ペースト中の増粘剤（b）由来のゲル成分の発生をより一層抑制することができる。

[0056] 固練り工程（B 2）における上記湿式混合の混合時間は、特に限定されないが、例えば、20分以上120分である。

[0057] 工程（B）において、ペースト前駆体の固形分濃度を好ましくは55.0質量%以上65.0質量%以下、より好ましく61.0質量%以上63.0質量%以下に調整することが好ましい。これにより、ペースト前駆体に加わるせん断力をより適度なものとすることができるため、増粘剤（b）の分子鎖の切断を抑制しつつ、各材料の分散性を高めることができる。

ペースト前駆体の固形分濃度は、上記液体成分の濃度や添加量を調整することにより調整することができる。

[0058] [(C) 負極製造用ペーストを調製する工程]

(C) 負極製造用ペーストを調製する工程では、工程(B)により得られた上記ペースト前駆体中に、水系媒体および水系バインダー(c)を含むエマルジョン水溶液から選択される一種または二種以上の液体成分をさらに添加して湿式混合することにより、上記負極製造用ペーストを調製する。

[0059] 湿式混合をおこなう混合機としては、遊星運動型ミキサーを用いるのが好ましく、遊星運動型プラネタリーミキサーを用いることがより好ましい。このような混合機を用いることにより、低速で攪拌しながら、十分に混合することができる。そのため、攪拌混合による増粘剤(b)の分子鎖の切断を抑制し、かつ、水系バインダー(c)同士の凝集を抑制しながら、負極製造用ペーストを構成する各材料の分散性を高めることができる。そして、その結果として、保存安定性により一層優れた負極製造用ペーストを得ることができる。

また、得られる負極製造用ペーストは分散性がより一層優れるため、このような負極製造用ペーストを用いると、より一層均一な負極活物質層を得ることができる。その結果、より一層電池特性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

[0060] 工程(C)における上記湿式混合の自転速度は、 0.12 m/sec 以上 0.30 m/sec 以下の範囲内であることが好ましく、 0.13 m/sec 以上 0.26 m/sec 以下の範囲内であることがより好ましい。

工程(C)における上記湿式混合の自転速度が上記範囲内であると、攪拌混合による増粘剤(b)の分子鎖の切断および水系バインダー(c)同士の凝集をより一層抑制しながら、負極製造用ペーストを構成する各材料の分散性を高めることができる。

[0061] また、工程(C)における上記湿式混合の公転速度は、 0.04 m/sec 以上 0.10 m/sec 以下の範囲内であることが好ましく、 0.05 m/sec

／s e c 以上 0.09 m／s e c 以下の範囲内であることがより好ましい。

工程（C）における上記湿式混合の公転速度が上記範囲内であると、攪拌混合による増粘剤（b）の分子鎖の切断および水系バインダー（c）同士の凝集をより一層抑制しながら、負極製造用ペーストを構成する各材料の分散性を高めることができる。

[0062] また、本実施形態において、工程（C）における湿式混合の自転速度を、固練り工程（B2）における湿式混合の自転速度よりも低く設定することが好ましい。これにより、攪拌混合による水系バインダー（c）同士の凝集をより一層抑制しながら、負極製造用ペーストを構成する各材料の分散性を高めることができる。

[0063] また、本実施形態において、工程（C）における湿式混合の公転速度を、固練り工程（B2）における湿式混合の公転速度よりも低く設定することが好ましい。これにより、攪拌混合による水系バインダー（c）同士の凝集をより一層抑制しながら、負極製造用ペーストを構成する各材料の分散性を高めることができる。

[0064] 工程（C）における上記湿式混合の混合時間は、特に限定されないが、例えば、5分以上30分以下である。

[0065] なお、負極製造用ペーストの固形分濃度は、上記液体成分の濃度や添加量を調整することにより調整することができる。

[0066] [（D）真空脱泡する工程]

本実施形態に係る負極製造用ペーストの製造方法は、（D）真空脱泡する工程をさらにおこなってもよい。これにより、ペースト中に巻き込んだ気泡を取り除くことができ、ペーストの塗工性を向上させることができる。

真空脱泡は混合機の容器や軸部にシール処理を施して気泡を除去してもよいし、別の容器に移してから行ってもよい。

[0067] <リチウムイオン二次電池用負極の製造方法>

つぎに、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極100の製造方法について説明する。図1は、本発明に係る実施形態のリチウムイオン二次

電池用負極１００の構造の一例を示す断面図である。

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極１００の製造方法は、以下の（１）および（２）の２つの工程を少なくとも含む。

（１）上記負極製造用ペーストの製造方法により負極製造用ペーストを作製する工程

（２）得られた上記負極製造用ペーストを用いてリチウムイオン二次電池用負極１００を形成する工程

以下、各工程について説明する。

[0068] [（１）負極製造用ペーストを作製する工程]

本実施形態における（１）負極製造用ペーストを作製する工程は、前述した本実施形態に係る負極製造用ペーストの製造方法を用いて負極製造用ペーストを調製する。ここでは、説明は省略する。

[0069] [（２）得られた上記負極製造用ペーストを用いて負極を形成する工程]

（２）負極を形成する工程では、例えば、上記工程（１）により得られた負極製造用ペーストを集電体１０１上に塗布して乾燥し、負極活物質層１０３を形成することにより、集電体１０１に負極活物質層１０３が形成されたリチウムイオン二次電池用負極１００を得る。

[0070] 負極製造用ペーストを集電体１０１上に塗布する方法は、一般的に公知の方法を用いることができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ドクターブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法およびスクイーズ法等を挙げることができる。

[0071] 負極製造用ペーストは、集電体１０１の片面のみに塗布しても両面に塗布してもよい。集電体１０１の両面に塗布する場合は、片面ずつ逐次でも、両面同時に塗布してもよい。また、集電体１０１の表面に連続で、あるいは、間欠で塗布してもよい。塗布層の厚さ、長さや幅は、電池の大きさに応じて、適宜決定することができる。

[0072] 塗布した負極製造用ペーストの乾燥方法は、一般的に公知の方法を用いる

ことができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線および低温風を単独あるいは組み合わせて用いることが好ましい。乾燥温度は通常は30℃以上350℃以下の範囲である。

[0073] 本実施形態に係る負極の製造に用いられる集電体101としては、リチウムイオン二次電池に使用可能な通常集電体であれば特に限定されないが、価格や入手容易性、電気化学的安定性等の観点から、銅が好ましい。また、集電体101の形状についても特に限定されないが、例えば、厚さが0.001～0.5mmの範囲で箔状のものをを用いることができる。

[0074] 本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極100は、必要に応じてプレスしてもよい。プレスの方法としては、一般的に公知の方法を用いることができる。例えば、金型プレス法やカレンダープレス法等が挙げられる。プレス圧は特に限定されないが、例えば、0.2～3t/cm²の範囲である。

[0075] 本実施形態に係る負極活物質層103の厚みや密度は、電池の使用用途等に応じて適宜決定されるため特に限定されず、一般的に公知の情報に準じて設定することができる。

[0076] <リチウムイオン二次電池用負極>

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池用負極100は、上述したリチウムイオン二次電池用負極100の製造方法により得ることができる。

[0077] <リチウムイオン二次電池>

つづいて、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池150について説明する。図2は、本発明に係る実施形態のリチウムイオン二次電池150の構造の一例を示す断面図である。本実施形態に係るリチウムイオン二次電池150は、上述した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100と、電解質110と、正極130とを少なくとも備えている。

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池150は公知の方法に準じて作製することができる。

電極は、例えば、積層体や捲回体が使用できる。外装体としては、金属外装体やアルミラミネート外装体が適宜使用できる。電池の形状は、コイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角型、扁平型等いずれの形状であってもよい。

[0078] (正極)

本実施形態に係るリチウムイオン二次電池に使用する正極活物質は用途に応じて適宜選択されるが、リチウムイオンを可逆に放出・吸蔵でき、電子輸送が容易におこなえるように電子伝導度が高い材料が好ましい。例えば、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムマンガンニッケル複合酸化物等のリチウムと遷移金属との複合酸化物； TiS_2 、 FeS 、 MoS_2 等の遷移金属硫化物； MnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 等の遷移金属酸化物、オリビン型リチウムリン酸化物等が挙げられる。

オリビン型リチウムリン酸化物は、例えば、 Mn 、 Cr 、 Co 、 Cu 、 Ni 、 V 、 Mo 、 Ti 、 Zn 、 Al 、 Ga 、 Mg 、 B 、 Nb 、および Fe よりなる群のうちの少なくとも1種の元素と、リチウムと、リンと、酸素とを含んでいる。これらの化合物はその特性を向上させるために一部の元素を部分的に他の元素に置換したものであってもよい。

[0079] これらの中でも、オリビン型リチウム鉄リン酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムマンガンニッケル複合酸化物が好ましい。これらの正極活物質は作用電位が高いことに加えて容量も大きく、大きなエネルギー密度を有する。

[0080] 正極集電体としては、例えばアルミニウム箔を用いることができる。

[0081] また、本実施形態における正極130は、公知の製造方法により製造することができる。

[0082] (電解質)

電池の電解液中の電解質としては、公知のリチウム塩がいずれも使用でき

、活物質の種類に応じて選択すればよい。例えば、 LiClO_4 、 LiBF_6 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、低級脂肪酸カルボン酸リチウム等が挙げられる。

[0083] 電解質を溶解する溶媒としては、電解質を溶解させる液体成分として通常用いられるものであれば特に限定されるものではなく、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ビニレンカーボネート（VC）等のカーボネート類； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等のラクトン類；トリメトキシメタン、1, 2-ジメトキシエタン、ジエチルエーテル、2-エトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン等のオキソラン類；アセトニトリル、ニトロメタン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド等の含窒素類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の有機酸エステル類；リン酸トリエステルやジグリム類；トリグリム類；スルホラン、メチルスルホラン等のスルホラン類；3-メチル-2-オキサゾリジノン等のオキサゾリジノン類；1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、ナフタスルトン等のスルトン類等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0084] （セパレーター）

セパレーターとしては、例えば、多孔性セパレーターが挙げられる。セパレーターの形態は、膜、フィルム、不織布等が挙げられる。

多孔性セパレーターとしては、例えば、ポリプロピレン系、ポリエチレン系等のポリオレフィン系多孔性セパレーター；ポリビニリデンフルオリド、

ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオリドヘキサフルオロプロピレン共重合体等により形成された多孔性セパレーターが挙げられる。

[0085] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

また、本発明は前述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれるものである。

実施例

[0086] 以下、本発明を実施例および比較例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0087] (実施例 1)

＜負極製造用ペーストの作製＞

(1) 工程 (A)

以下、平均粒子径 d_{50} は Microtrac 社製、MT3000 装置により測定し、比表面積は、Quantachrome Corporation 社製、Quanta Sorb を用いて、窒素吸着 BET 法にて求めた。また、硬度 R は前述した方法により測定した。

遊星運動型プラネタリーミキサーに、表面が非晶質の炭素で被覆された黒鉛（平均粒子径 d_{50} : $16 \mu\text{m}$ 、窒素吸着 BET 法による比表面積 : $3.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、硬度 R : $0.93 \text{ t}/\text{cm}^2$ ） 960 g と、粉末状のカルボキシメチルセルロース (CMC) 10 g と、導電助剤として約 30 nm の 1 次粒子が連鎖状に凝集したカーボンブラック（窒素吸着 BET 法による比表面積 : $60 \text{ m}^2/\text{g}$ ） 10 g とを投入した。

次いで、自転速度 : $0.20 \text{ m}/\text{sec}$ 、公転速度 : $0.063 \text{ m}/\text{sec}$ 、温度 : 20°C 、 -0.10 MPa の条件下で 60 分間乾式混合をおこない、粉体混合物を得た。

[0088] ここで、表面が非晶質の炭素で被覆された黒鉛は以下のように作製した。

平均粒子径 d_{50} が $16 \mu\text{m}$ 、比表面積が $3.4 \text{ m}^2/\text{g}$ の天然黒鉛を核材と

して使用した。

この天然黒鉛粉末 99.0 質量部と、石炭系ピッチ粉末 1.0 質量部とを、V ブレンダーを用いた単純混合により固相で混合した。得られた混合粉末を黒鉛るつぼに入れ、窒素気流下 1300℃ で 1 時間熱処理して、表面が非晶質の炭素で被覆された黒鉛を得た。

[0089] (2) なじませ工程 (B1)

次いで、上記工程 (A) が終了した遊星運動型プラネタリーミキサーに、得られるペースト前駆体の固形分濃度が 62.0 質量%になるように水を添加した。その後、自転速度：0.15 m/sec、公転速度：0.04 m/sec、温度：20℃、大気圧の条件下で 2 分間湿式混合をおこない、粉体混合物に水をなじませた。

(3) 固練り工程 (B2)

次いで、自転速度：4.50 m/sec、公転速度：1.50 m/sec、温度：20℃、大気圧の条件下で 40 分間湿式混合をおこない、ペースト前駆体を得た。

(4) 工程 (C)

次いで、スチレンブタジエンゴム (SBR) を水に分散した固形分濃度 40 質量%の SBR 水溶液を調製した。得られた SBR 水溶液 50 g を、固練り工程 (B2) が終了した遊星運動型プラネタリーミキサーに添加した。

その後、自転速度：0.25 m/sec、公転速度：0.08 m/sec、温度：20℃、大気圧の条件下で 10 分間湿式混合をおこなった。

(5) 工程 (D)

次いで、真空脱泡を行い、負極製造用ペーストを得た。

[0090] <負極の作製>

得られた負極製造用ペーストを集電体である銅箔の両面にダイコータを用いて塗布し、乾燥した。次いで、得られた電極をプレスして、負極を得た。

[0091] <評価>

(負極のピンホールの有無)

走査型電子顕微鏡により、得られた負極表面のピンホールの有無について観察した。得られた結果を表 1 に示す。

[0092] (負極活物質の割れ、欠けの有無)

走査型電子顕微鏡により、得られた負極の表面に存在する負極活物質の割れ、欠けの有無について観察した。得られた結果を表 1 に示す。

[0093] (実施例 2)

負極活物質として、表面被覆黒鉛（平均粒子径 d_{50} : $18 \mu\text{m}$ 、窒素吸着 BET 法による比表面積 : $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、硬度 R : $0.91 \text{ t}/\text{cm}^2$ ）を用いた以外は、実施例 1 と同様の条件で製造をおこない、各評価をおこなった。得られた結果を表 1 に示す。

[0094] (実施例 3)

負極活物質として、表面被覆黒鉛（平均粒子径 d_{50} : $21 \mu\text{m}$ 、窒素吸着 BET 法による比表面積 : $3.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、硬度 R : $0.93 \text{ t}/\text{cm}^2$ ）を用いた以外は、実施例 1 と同様の条件で製造をおこない、各評価をおこなった。得られた結果を表 1 に示す。

[0095] (実施例 4)

負極活物質として、表面被覆黒鉛（平均粒子径 d_{50} : $17 \mu\text{m}$ 、窒素吸着 BET 法による比表面積 : $2.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 、硬度 R : $0.61 \text{ t}/\text{cm}^2$ ）を用いた以外は、実施例 1 と同様の条件で製造をおこない、各評価をおこなった。得られた結果を表 1 に示す。

[0096] (比較例 1)

工程 (A) を大気圧下でおこなった以外は、実施例 1 と同様の条件で製造をおこない、各評価をおこなった。得られた結果を表 1 に示す。

[0097]

[表1]

表1

	ピンホール の有無	負極活物質の割 れ、欠けの有無
実施例1	無し	無し
実施例2	無し	無し
実施例3	無し	無し
実施例4	無し	有り
比較例1	有り	無し

[0098] この出願は、2014年12月24日に出願された日本出願特願2014-261266号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

- [請求項1] 負極活物質と、増粘剤と、水系バインダーとを含む、リチウムイオン二次電池の負極製造用ペーストの製造方法であって、
- 減圧条件下で、前記負極活物質および前記増粘剤を粉体状態で乾式混合することにより、前記負極活物質および前記増粘剤を含む混合物を調製する工程（A）と、
- 前記混合物中に、水系媒体および前記水系バインダーを含むエマルジョン水溶液から選択される一種または二種以上の液体成分を添加して湿式混合することにより、ペースト前駆体を調製する工程（B）と、
- 前記ペースト前駆体中に、前記水系媒体および前記水系バインダーを含むエマルジョン水溶液から選択される一種または二種以上の液体成分をさらに添加して湿式混合することにより、前記負極製造用ペーストを調製する工程（C）と、
- を含む、負極製造用ペーストの製造方法。
- [請求項2] 請求項1に記載の負極製造用ペーストの製造方法において、
- 以下の手順（1）および（2）により測定される、前記負極活物質の硬さ（R）が 0.70 t/cm^2 以上である、負極製造用ペーストの製造方法。
- （1）前記負極活物質の粉体を直径 3 cm ×高さ 15 cm のシリンダーに 30 g 充填する
- （2）充填した前記負極活物質の粉体に圧力を加え、前記負極活物質の充填密度が 1.50 g/cm^3 になったときの圧力を前記負極活物質の硬さ（R）とする
- [請求項3] 請求項1または2に記載の負極製造用ペーストの製造方法において、
- 0.01 MPa 以下の減圧条件下で、前記工程（A）における前記乾式混合をおこなう、負極製造用ペーストの製造方法。

[請求項4] 請求項1乃至3いずれか一項に記載の負極製造用ペーストの製造方法において、

前記工程（B）において、前記ペースト前駆体の固形分濃度を55.0質量%以上65.0質量%以下に調整する、負極製造用ペーストの製造方法。

[請求項5] 請求項1乃至4いずれか一項に記載の負極製造用ペーストの製造方法において、

前記工程（A）における前記乾式混合の自転速度を0.10m/sec以上0.30m/sec以下の範囲内に設定する、負極製造用ペーストの製造方法。

[請求項6] 請求項1乃至5いずれか一項に記載の負極製造用ペーストの製造方法において、

前記工程（B）は、なじませ工程（B1）と、固練り工程（B2）とを含み、

前記固練り工程（B2）における前記湿式混合の自転速度を、前記なじませ工程（B1）における前記湿式混合の自転速度よりも高く設定する、負極製造用ペーストの製造方法。

[請求項7] 請求項6に記載の負極製造用ペーストの製造方法において、

前記なじませ工程（B1）における前記湿式混合の前記自転速度を0.10m/sec以上0.50m/sec以下の範囲内に設定し、

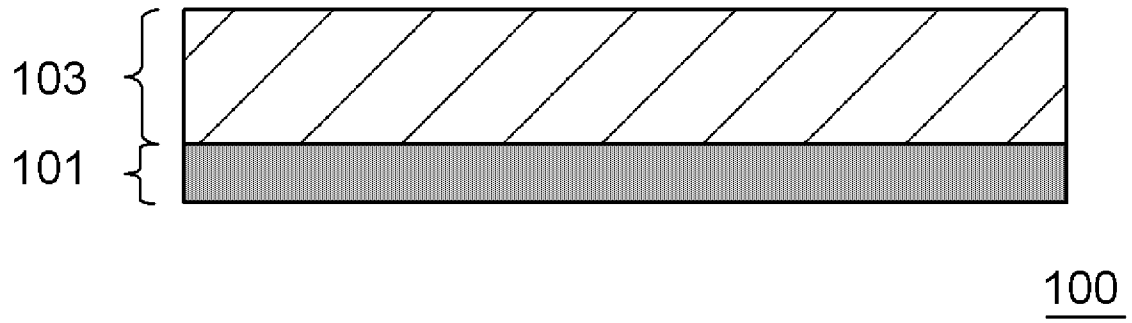
前記固練り工程（B2）における前記湿式混合の前記自転速度を3.00m/sec以上5.00m/sec以下の範囲内に設定する、負極製造用ペーストの製造方法。

[請求項8] 請求項6または7に記載の負極製造用ペーストの製造方法において、

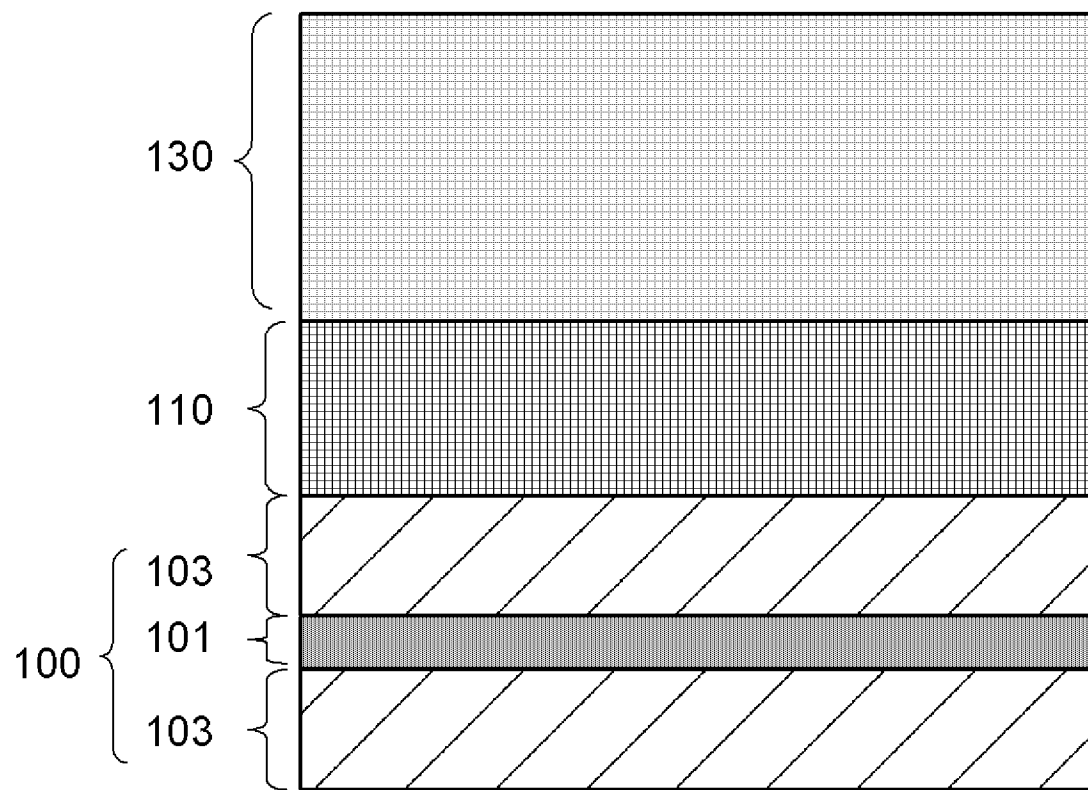
前記工程（C）における前記湿式混合の自転速度を、前記固練り工程（B2）における前記湿式混合の自転速度よりも低く設定する、負極製造用ペーストの製造方法。

- [請求項9] 請求項 1 乃至 8 いずれか一項に記載の負極製造用ペーストの製造方法において、
 前記負極活物質が黒鉛質材料を含む、負極製造用ペーストの製造方法。
- [請求項10] 請求項 1 乃至 9 いずれか一項に記載の負極製造用ペーストの製造方法において、
 前記水系バインダーがスチレンブタジエンゴムを含む、負極製造用ペーストの製造方法。
- [請求項11] 負極活物質と、増粘剤と、水系バインダーとを含む、リチウムイオン二次電池用負極の製造方法であって、
 請求項 1 乃至 10 いずれか一項に記載の負極製造用ペーストの製造方法により負極製造用ペーストを作製する工程と、
 得られた前記負極製造用ペーストを用いて負極を形成する工程と、
 を含む、リチウムイオン二次電池用負極の製造方法。
- [請求項12] 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により得られた、リチウムイオン二次電池用負極。
- [請求項13] 請求項 12 に記載のリチウムイオン二次電池用負極と、電解質と、正極とを少なくとも備えた、リチウムイオン二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085337

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/139(2010.01)i, H01M4/1393(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)

H01M4/139, H01M4/1393, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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	WO 2014/141552 A1 (NEC Energy Devices, Ltd.), 18 September 2014 (18.09.2014), & US 2016/0013473 A1 & CN 105027333 A	1-13
A	JP 2014-165131 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 08 September 2014 (08.09.2014), (Family: none)	1-13
A	JP 2013-93240 A (Toyota Motor Corp.), 16 May 2013 (16.05.2013), (Family: none)	1-13
A	JP 11-213990 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 06 August 1999 (06.08.1999), (Family: none)	1-13

☒ 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
25 February 2016 (25.02.16)

Date of mailing of the international search report
08 March 2016 (08.03.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085337

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-59488 A (Panasonic Corp.), 22 March 2012 (22.03.2012), (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/139(2010.01)i, H01M4/1393(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（IPC））

Int.Cl. H01M4/139, H01M4/1393, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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	WO 2014/141552 A1 (NECエナジーデバイス株式会社) 2014.09.18, & US 2016/0013473 A1 & CN 105027333 A	1-13
A	JP 2014-165131 A (日本ゼオン株式会社) 2014.09.08, (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2013-93240 A (トヨタ自動車株式会社) 2013.05.16, (ファミリーなし)	1-13

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

25.02.2016

国際調査報告の発送日

08.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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）

佐藤 知絵

4 X

4 4 9 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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 11-213990 A (松下電器産業株式会社) 1999. 08. 06, (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2012-59488 A (パナソニック株式会社) 2012. 03. 22, (ファミリーなし)	1-13