

(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
2020年9月3日(03.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/175488 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/1395 (2010.01) *H01M 4/66* (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/80* (2006.01)
H01M 4/42 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/46 (2006.01) *H01M 10/054* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/007518

(22) 国際出願日: 2020年2月25日(25.02.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

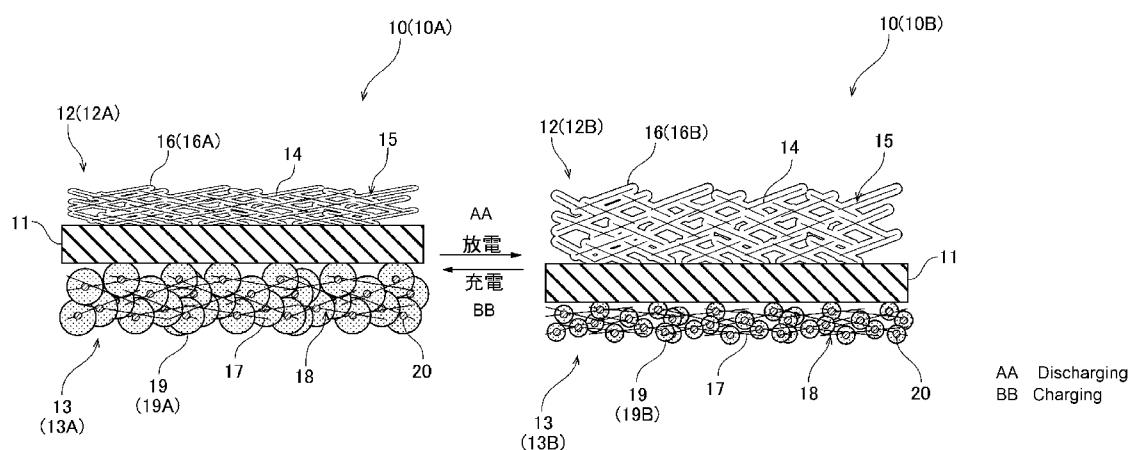
(30) 優先権データ:
特願 2019-033081 2019年2月26日(26.02.2019) JP

(71) 出願人: 学校法人早稲田大学 (**WASEDA UNIVERSITY**) [JP/JP]; 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 Tokyo (JP). 日本ゼオン株式会社 (**ZEON CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 野田 優 (**NODA Suguru**); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 堀 圭佑 (**HORI Keisuke**); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 前 智太郎 (**MAE Tomotaro**); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 橋爪 裕太 (**HASHIZUME**

(54) **Title:** SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE, SECONDARY BATTERY, AND MANUFACTURING METHOD OF SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE

(54) 発明の名称: 二次電池用負極、二次電池、および二次電池用負極の製造方法



(57) **Abstract:** A secondary battery negative electrode which suppresses the occurrence of dendrites and which has high mass capacity density and volume capacity density, a secondary battery, and a manufacturing method of the secondary battery negative electrode are provided. This secondary battery negative electrode 13 is characterized by being provided with: a second three-dimensional current collector 18 formed from a self-supporting sponge-like structure of second carbon nanotubes 17; a negative electrode active substance 19 as a metal active substance contained inside of the second three-dimensional current collector 18; and multiple seed particles 20 which are contained inside of the second three-dimensional current collector 18 and which are configured from a substance different from that of the negative electrode

Yuta); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1
0 4 番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人ドライト国際特許事
務所(DORAIT IP LAW FIRM); 〒1600023 東京
都新宿区西新宿六丁目 1 5 番 1 号 ラ・ト
ウール新宿 4 1 1 号 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, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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.

(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).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

active substance 19, wherein the negative electrode does not contain foil of the metal active substance. The secondary battery 10 is characterized by being provided with the secondary battery negative electrode 13, and a secondary battery positive electrode 12 in which the thickness reversibly changes with charging/discharging, with the thickness decreasing during charging and increasing during discharging.

(57) 要約: デンドライトの生成を抑制し、質量容量密度および体積容量密度が高い二次電池用負極、二次電池、および二次電池用負極の製造方法を提供する。二次電池用負極 13 は、第2のカーボンナノチューブ 17 の自立したスポンジ状構造体からなる第2の三次元集電体 18 と、第2の三次元集電体 18 の内部に包含された金属活物質としての負極活物質 19 と、第2の三次元集電体 18 の内部に包含され、負極活物質 19 とは異なる物質で構成された複数のシード粒子 20 とを備え、金属活物質の箔を含まないことを特徴とする。二次電池 10 は、二次電池用負極 13 と、充放電により厚みが可逆的に変化し、充電時に厚みが減少し放電時に厚みが増加する二次電池用正極 12 とを備えることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

二次電池用負極、二次電池、および二次電池用負極の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用負極、二次電池、および二次電池用負極の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 金属リチウム（Li）等の金属活物質を用いた金属負極は、高い理論容量を有し、かつ負極電位が低いため、高エネルギー密度の二次電池の負極として注目されている。しかしながら、金属負極を用いた二次電池は、充放電に伴う金属の溶解／析出により金属負極の表面に金属のデンドライトが成長し、成長したデンドライトがセパレータを貫通して正極と接触することにより、正極と負極とがショートするという問題がある。そこで、デンドライトの生成を抑制した金属負極が提案されている（例えば、非特許文献1）。

[0003] 非特許文献1には、金属Liの箔の表面に、LiをドーブしたMWCNT（multiwall carbon nanotubes）の層を形成した金属負極が記載されている。非特許文献1記載の金属負極は、MWCNTの層によりLiイオンの出入りが調整されるので、デンドライトの生成が抑制される。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Rodrigo V. Salvatierra et al., Advanced Materials, 30, 1803869 (2018)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 非特許文献1の金属負極では、厚さ130 μ m～230 μ mの金属Liの箔に厚さ25 μ mのMWCNTの層が設けられている。非特許文献1の金属負極は、金属Liの箔が集電体と活物質とを兼ねており、充放電に寄与する

金属Li量の数十倍もの過剰量の金属Liを含んでいる。したがって、非特許文献1の金属負極では、質量容量密度および体積容量密度が低くなり、高エネルギー密度の要請を十分に満たせない。

[0006] 本発明は、デンドライトの生成を抑制し、質量容量密度および体積容量密度が高い二次電池用負極、二次電池、および二次電池用負極の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明に係る二次電池用負極は、カーボンナノチューブの自立したスポンジ状構造体からなる三次元集電体と、前記三次元集電体の内部に包含された金属活物質と、前記三次元集電体の内部に包含され、前記金属活物質とは異なる物質で構成された複数のシード粒子とを備え、前記金属活物質の箔を含まないことを特徴とする。

[0008] 本発明に係る二次電池は、上記の二次電池用負極と、充放電により厚みが可逆的に変化し、充電時に厚みが減少し放電時に厚みが増加する二次電池用正極とを備えることを特徴とする。

[0009] 本発明に係る二次電池用負極の製造方法は、カーボンナノチューブと金属活物質とシード粒子とを複合化することを特徴とする。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、充電時のLiの析出核となるシード粒子を複数設けることにより、正極と負極とのショートを発生させるような大きいデンドライトの生成が抑制される。また、三次元集電体の内部に金属活物質が包含され、金属活物質の箔を含まないことにより、質量容量密度および体積容量密度を高めることができる。さらに、三次元集電体がスポンジ状構造体からなることにより、充放電時に厚みが可逆的に変化し、二次電池内の空間を有効に活用して体積容量密度を高めることができる。

[0011] カーボンナノチューブの自立したスポンジ状構造体からなる三次元集電体の内部に金属活物質と複数のシード粒子とが包含され、金属活物質の箔を含まないことにより、デンドライトの生成を抑制し、質量容量密度および体積

容量密度が高い二次電池用負極、二次電池、および二次電池用負極の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本実施形態に係る二次電池の充電時と放電時の構成を表す模式図である。

[図2]本実施形態に係る二次電池用負極の製造方法における複合膜形成工程の第1の例を説明するフローチャートである。

[図3]複合膜形成工程の第2の例を説明するフローチャートである。

[図4]複合膜形成工程の第3の例を説明するフローチャートである。

[図5]本実施形態に係る二次電池用負極の別の製造方法を説明するフローチャートである。

[図6]実施例11に係る積層体の模式図である。

[図7]実施例11に係る積層体の上面を撮影した写真である。

[図8]実施例11の試験セルにおいて電気化学的に第1の電極に金属活物質を保持させた後の積層体の模式図である。

[図9]実施例11の試験セルにおいて電気化学的に第1の電極に金属活物質を保持させた後の第1の電極の上面を撮影した写真である。

[図10]実施例11の試験セルにおいて電気化学的に第1の電極に金属活物質を保持させた後の第2の電極の下面を撮影した写真である。

[図11]実施例11の試験セルにおいて電気化学的に第1の電極に金属活物質を保持させた後の第2の電極の上面を撮影した写真である。

[図12]実施例12に係る積層体の上面を撮影した写真である。

[図13]実施例12の試験セルにおいて電気化学的に第1の電極に金属活物質を保持させた後の第1の電極の上面を撮影した写真である。

[図14]実施例12の試験セルにおいて電気化学的に第1の電極に金属活物質を保持させた後の第2の電極の下面を撮影した写真である。

[図15]実施例13の試験セルのサイクル試験の結果を示すグラフである。

[図16]比較例1の試験セルのサイクル試験の結果を示すグラフである。

[図17]比較例2の試験セルのサイクル試験の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、図面を参照して本実施形態について詳細に説明する。

[0014] 1. 全体構成

図1において、本実施形態に係る二次電池10(10A, 10B)は、セパレータ11と、二次電池用正極(以下、正極と称する)12(12A, 12B)と、二次電池用負極(以下、負極と称する)13(13A, 13B)と、電解液(図示なし)と、容器(図示なし)とを備える。

[0015] 充電時の二次電池10Aは、セパレータ11を介して設けられた収縮した正極12Aと膨張した負極13Aとを含む。放電時の二次電池10Bは、セパレータ11を介して設けられた膨張した正極12Bと収縮した負極13Bとを含む。本実施形態の二次電池10は、充放電によりリチウム(Li)イオンがセパレータ11を介して正極12と負極13との間を移動するリチウムイオン二次電池である。

[0016] 二次電池10は、セパレータ11の一表面に正極12が設けられ、セパレータ11の他表面に負極13が設けられている。二次電池10は、セパレータ11、正極12、負極13、および電解液を容器に収容して構成される。

[0017] 電解液は、特に限定されず、非水電解液、イオン液体、およびゲル電解液等の一般的に用いられている電解液を用いることができる。例えば非水電解液は、エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)との混合液に、1.0モル/リットルのLiPF₆を溶解して調製することができる。ECとDMCとの体積比は、一般的には1:2程度である。

[0018] 容器は、特に限定されず、電池缶として一般的に用いられている鉄、ステンレススチール、アルミニウム等の金属缶を用いることができる。質量当たりのエネルギー密度の観点から、金属箔と樹脂フィルムとを積層した金属樹脂複合材が好ましい。

[0019] セパレータ11は、微多孔性高分子フィルムで構成することができる。微多孔性高分子フィルムとしては、ポリオレフィン系、ポリエステル系、ポリ

アクリロニトリル系、ポリフェニレンサルファイド系、ポリイミド系またはフッ素樹脂系の微孔膜や不織布が挙げられる。セパレータ 11 は、絶縁性繊維の自立したスポンジ状構造体から構成されるものでもよい。スポンジ状構造体は、内部に複数の隙間を有する膜である。スポンジ状構造体としては、例えば不織布が挙げられる。絶縁性繊維は、窒化ホウ素ナノチューブ（BNNT）または有機系ナノファイバーである。有機系ナノファイバーとしては、セルロースナノファイバー（CNF）、キチンナノファイバー等が挙げられる。

[0020] 正極 12 には、一般的な二次電池に用いられる各種正極を用いることができる。特に、充放電により厚みが可逆的に変化し、充電時（12A）に厚みが減少し放電時（12B）に厚みが増加する正極を用いると、二次電池内の空間を有効活用できて好適である。正極 12 は、充放電により体積変化する際は、セパレータ 11 に接する面の面積が実質的に変化せず、厚みが変化することで収縮または膨張する。すなわち、正極 12 の体積は、厚みに応じて変化する。

[0021] 正極活物質 16（16A，16B）は、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、マンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 ）、リン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 ）、二種以上の遷移金属を複合化した NMC（ $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ）や NCA（ $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ）等のリチウム遷移金属複合酸化物、および硫黄等のリチウムと反応して化合物を形成し、体積が変化する活物質が用いられる。正極活物質 16 として、硫黄等のリチウムと反応して体積が変化する活物質を用いた場合には、充放電時の正極 12 の厚みの変化が大きくなり、充放電時の正極 12 と後述する金属活物質を用いた負極 13 とで膨張収縮が相殺され、二次電池 10 としての厚みの変化が抑制される。したがって、正極活物質 16 としては、硫黄等のリチウムと反応して体積が変化する活物質を用いることが望ましい。体積変化が大きい活物質ほど体積容量密度を高くすることができ、体積が、1.15 倍以上変化する活物質が好ましく、1.3 倍以上変化する活物質がより好ましく、1.6 倍以上変化する活物

質が特に好ましい。体積が1.15倍以上変化する活物質を用いる際には、体積変化を可逆的にするために、第1のカーボンナノチューブ（CNT）14の自立したスポンジ状構造体からなる第1の三次元集電体15の内部に正極活物質16を包含することが好ましい。

[0022] 以下、本実施形態に係る負極（二次電池用負極）13について説明する。負極13は、充放電により厚みが可逆的に変化し、充電時（13A）に厚みが増加し放電時（13B）に厚みが減少する。負極13は、充放電により体積変化する際は、セパレータ11に接する面の面積が実質的に変化せず、厚みが増加することで膨張または収縮する。すなわち、負極13の体積は、厚みに応じて変化する。

[0023] 負極13は、第2のカーボンナノチューブ（CNT）17の自立したスポンジ状構造体からなる第2の三次元集電体18と、第2の三次元集電体18の内部に包含された金属活物質としての負極活物質19（19A，19B）と、第2の三次元集電体18の内部に包含され、負極活物質19とは異なる物質で構成された複数のシード粒子20とを備える。なお、負極活物質19は、図1では放電時（19B）に残っているが、放電時に残らない場合もある。

[0024] 第2の三次元集電体18のスポンジ状構造体は、複数の第2のCNT17が互いに絡まり合うことにより形成される。第2のCNT17は、長さが1 μ m以上であることが好ましい。第2のCNT17の長さが1 μ m以上であることにより、複数の第2のCNT17が互いに絡まり合っ、スポンジ状構造体としての自立性が確保される。

[0025] 第2のCNT17の直径は、シード粒子20の直径より小さい。第2のCNT17の直径は、20nm以下であることが好ましく、15nm以下であることがより好ましく、10nm以下であることが最も好ましい。第2のCNT17の直径が小さいほど、スポンジ状構造体としての柔軟性が向上する。また、第2のCNT17の直径が小さいほど、第2のCNT17の比表面積が大きくなるので、後述するLiの析出核としてのシード粒子20の個数

が増える。

[0026] 第2のCNT17の比表面積は、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。第2のCNT17の比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることにより、Liの析出核としてのシード粒子20の個数が増えるので、デンドライトの生成がより抑制される。第2のCNT17の比表面積は、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが特に好ましい。また、第2のCNT17の比表面積が大きすぎると電解液の分解反応などの副反応を生じるおそれがあるため、第2のCNT17の比表面積は $1200\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが特に好ましい。

[0027] 第2のCNT17の平均層数は、1層以上10層以下のカーボンナノチューブである。第2のCNT17の平均層数が少ないほど、第2のCNT17の直径が小さくなり、複数の第2のCNT17が互いに絡まり合いやすくなるので、スポンジ状構造体としての自立性がより確実に確保される。また、第2のCNT17の平均層数が少ないほど、第2のCNT17の比表面積が大きくなるので、Liの析出核としてのシード粒子20の個数が増える。しかしながら、第2のCNT17の平均層数が小さすぎると第2のCNT17の比表面積が大きくなりすぎる。第2のCNT17の平均層数は、1層以上5層以下であることが好ましく、2層以上5層以下であることが特に好ましい。

[0028] 負極活物質19は、Li、Na、Mg、Ca、K、Al、Znからなる群より選択される少なくとも1種以上からなることが好ましい。負極活物質19の材料は、本実施形態ではLiである。負極活物質19は、本実施形態ではシード粒子20のまわりにLiが析出した粒子状の構造を有する。負極活物質19は、複数のシード粒子20のまわりに析出したLi同士が結合して第2の三次元集電体18のスポンジ状構造体の空隙を埋めるように構成されていてもよい。

[0029] 充電時の負極活物質19の質量を、第2の三次元集電体18のスポンジ状構造体を構成する複数の第2のCNT17の質量で除した値は、1以上であ

ることが好ましい。この値を1以上とすることにより、二次電池10の質量に対する第2の三次元集電体18の質量割合および体積割合を低減することができ、質量容量密度および体積容量密度を高めることが可能である。上記の値は、2以上であることがより好ましく、4以上であることが特に好ましい。

[0030] 充電時の負極活物質19の質量に負極活物質の質量基準容量を乗じた値は、二次電池10における正負極一对の設計容量に対して、5倍以下であることが好ましい。すなわち、充電時の負極活物質19の質量に負極活物質の質量基準容量を乗じた値を二次電池10における正負極一对の設計容量で除したこの値（ $[\text{充電時の負極活物質19の質量}] \times [\text{負極活物質の質量基準容量}] / [\text{二次電池10における正負極一对の設計容量}]$ ）を5倍以下とすることにより、第2の三次元集電体18中の負極活物質19（Li）が過剰にならず、質量容量密度および体積容量密度を高めることが可能である。上記の値は、3倍以下であることがより好ましく、2倍以下であることが特に好ましい。例えば二次電池の設計容量を正負極一对の電極面積当たり4 mAh/cm²とした場合、負極に電極面積当たり金属Liを2 mg/cm²用いると、電極面積当たりの金属Liの質量に金属Liの質量基準容量3861 mAh/gを乗じると7.72 mAh/cm²となるため、上記の値は1.93となる。

[0031] シード粒子20は、C、Mg、Al、Si、Sn、Zn、Cu、Ag、Au、Ptからなる群より選択される少なくとも1種以上からなることが好ましい。これらの材料は、Li（負極活物質19）と反応して合金を形成する材料、Liと化合物を形成する材料、または、Liの析出核となる材料である。例えば、上記の材料のうちのMg、Al、Si、Sn、Ag、Au、Ptは、Liと合金を形成する。Cは、Liと化合物を形成する。ZnとCuは、Liと合金を形成しないが、Liの析出核となる。シード粒子20は、本実施形態ではCuからなる。

[0032] シード粒子20は、電極面積当たりの個数が 1×10^8 個/cm²以上であ

ることが好ましい。シード粒子20のまわりにLiが析出するので、シード粒子20の電極面積当たりの個数が多いほど、個々のシード粒子20のまわりに析出したLiが大きく成長せず、デンドライトの生成が抑制される。正負極一对の電極面積当たり4 mAh/cm²を充電した場合、負極には電極面積当たり金属Liが質量1.04 mg/cm²、体積1.94×10⁻³ cm³/cm²析出するため、シード粒子1個当たりの金属Liの析出量を1.94×10⁻¹¹ cm³、すなわち19.4 μm³以下と小さくすることができる。シード粒子20は、電極面積当たりの個数が1×10¹⁰個/cm²以上であることがより好ましく、1×10¹²個/cm²以上であることがさらに好ましい。シード粒子1個当たりの金属Liの析出量を、0.194 μm³以下とより小さく、0.00194 μm³以下とさらに小さくすることができ、デンドライトの生成をさらに効果的に抑制できるとともに、金属Liの表面積を増やし過電圧を低減できるためである。

[0033] 充電時の負極活物質19の質量を、シード粒子20の質量で除した値は、3以上であることが好ましい。この値を3以上とすることにより、二次電池10の質量に対する負極13の質量割合および体積割合を低減することができ、質量容量密度および体積容量密度を高めることが可能である。上記の値は、10以上であることがより好ましく、30以上であることが特に好ましい。

[0034] 負極13は、充電時の厚みを放電時の厚みで除した値が、1.15以上であることが好ましく、1.5以上であることがより好ましく、2.0以上であることが特に好ましい。後述の実施例に示すように、充放電時の活物質の体積変化は電池の設計容量で決まるため、充電時の厚みを放電時の厚みで除した値が大きいほど負極の厚みが放電時および充電時ともに小さくなり、二次電池の体積を小さくできるためである。また、負極13は、充電時の質量を放電時の質量で除した値が、1.15以上であることが好ましく、1.5以上であることがより好ましく、2.0以上であることが特に好ましい。後述の実施例に示すように、充放電時の活物質の質量変化は電池の設計容量で

決まるため、充電時の質量を放電時の質量で除した値が大きいほど負極の質量が放電時および充電時ともに小さくなり、二次電池を軽量にできるためである。

[0035] 負極 13 は、電気伝導率の高い第 2 の三次元集電体 18 を備えるので、金属活物質の箔を含まない。金属活物質の箔を含むと負極の質量および体積が大きくなり、質量容量密度および体積容量密度の低下につながる。また、負極と全面で接する金属活物質の箔を含むと、箔が負極の体積変化を阻害し、また箔と負極との間で応力が発生し電池特性劣化の原因となる。負極 13 は、金属活物質とは異なる材料からなる別途の集電箔も含まないことが好ましい。また、正極 12 も集電箔を含まないことが好ましい。

[0036] 2. 製造方法

本実施形態に係る負極（二次電池用負極）13 の製造方法について説明する。負極 13 は、第 2 の CNT 17 と負極活物質 19 とシード粒子 20 とを複合化することにより得られる。以下、負極 13 の製造方法の一例を説明する。

[0037] 負極 13 の製造方法は、第 2 の CNT 17 の自立したスポンジ状構造体からなる第 2 の三次元集電体 18 にシード粒子 20 が包含された複合膜を形成する複合膜形成工程と、複合膜に金属活物質としての負極活物質 19 を保持させる金属活物質保持工程とを有する。

[0038] 複合膜形成工程の第 1 の例を説明する。図 2 に示すように、複合膜形成工程は、第 2 の CNT 17 とシード粒子 20 と分散媒 32 とを用いて分散液 34 を調製し、この分散液 34 を用いて第 2 の三次元集電体 18 にシード粒子 20 が包含された複合膜 36 を形成する。

[0039] 第 2 の CNT 17 は、CVD 法により合成することができる。例えば、特許第 5447367 号公報、特許第 5862559 号公報、D.Y. Kim, H. Sugime, K. Hasegawa, T. Osawa, and S. Noda, Carbon 49(6), 1972-1979 (2011).、Z. Chen, D.Y. Kim, K. Hasegawa, T. Osawa, and S. Noda, Carbon 80, 339-350 (2014). などに記載されている流動層 CVD 法が挙げられる。第

2のCNT17は、浮遊触媒CVD法、基板担持触媒CVD法により合成してもよい。これにより、長尺（直径20nm以下、長さ1 μ m以上）の第2のCNT17が得られる。

[0040] シード粒子20としては、例えば銅粒子が用いられる。銅粒子は、コロイド化学的に湿式法で合成したものでも、ガス中蒸発法などの乾式法で合成したものでも良い。分散媒32としては、水や有機溶媒等が用いられる。有機溶媒は、エタノール、イソプロパノール等である。分散液34は、第2のCNT17とシード粒子20とを分散媒32に共分散させることにより調製する。複合膜36は、分散液34から分散媒32を除去することにより形成する。分散媒32は、例えばフィルタを用いて分散液34をろ過することにより、分散液34から除去される。分散液34から分散媒32を除去する過程で、第2のCNT17は、シード粒子20を取り込みながらファンデルワールス力によりネットワークを構成し、フィルタの表面で集積される。こうして、シード粒子20が、第2のCNT17の自立したスポンジ状構造体からなる第2の三次元集電体18（図1参照）の隙間に取り込まれ、第2の三次元集電体18にシード粒子20が包含された複合膜36が形成される。複合膜36は、フィルタから分離して自立膜として回収する。また、複合膜36は、必要に応じて、フィルタからの分離前または分離後に乾燥機を用いて乾燥させる。複合膜36は、乾燥後にアニール処理する。なお、分散液34をフィルタでろ過して乾燥させることに代えて、分散液34を塗布して乾燥させてもよい。

[0041] 複合膜形成工程の第2の例を説明する。シード粒子20を用いる場合に限られない。図3に示すように、複合膜形成工程では、シード粒子材38を用いて第2のCNT17上にシード粒子20を析出させた後、シード粒子20が析出した第2のCNT17を用いて複合膜36を形成してもよい。具体的には、複合膜形成工程では、まず、第2のCNT17とシード粒子材38とを溶媒40に入れ、第2のCNT17を溶媒40に分散させ、シード粒子材38を溶媒40に溶解させる。シード粒子材38としては、例えば硫酸銅、

水酸化銅、酢酸銅が用いられる。その後、第2のCNT 17とシード粒子材38とを含む溶媒40に還元剤（例えばヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム、ポリビニルピロリドン）を加えて、化学還元法または光還元法により、第2のCNT 17上にシード粒子20を析出させる。そして、第2のCNT 17とシード粒子材38とを含む溶媒40を例えばフィルタでろ過することにより、複合膜36を形成する。

[0042] 複合膜形成工程の第3の例を説明する。図4に示すように、複合膜形成工程では、第2の三次元集電体18を形成した後、この第2の三次元集電体18の第2のCNT 17上にシード粒子20を析出させてもよい。具体的には、複合膜形成工程では、まず、第2のCNT 17を分散媒32に分散させた分散液42を調製し、この分散液42を用いて第2の三次元集電体18を形成する。第2の三次元集電体18は、分散液42から分散媒32を除去することにより形成する。分散媒32は、例えばフィルタを用いて分散液42をろ過することにより、分散液42から除去される。分散媒32の除去により、第2のCNT 17がフィルタの表面で集積され、第2のCNT 17の自立したスポンジ状構造体からなる第2の三次元集電体18が得られる。第2の三次元集電体18は、フィルタから分離して自立膜として回収する。また、複合膜形成工程では、シード粒子材38を溶媒40に溶解させた溶液44を調製する。溶液44としては、例えば硫酸銅水溶液や硝酸銅エタノール溶液を用いることができる。溶液44に第2の三次元集電体18を浸漬し、溶液44から第2の三次元集電体18を取り出した後、乾燥させると第2の三次元集電体18にシード粒子材38（例えば硫酸銅や硝酸銅）を保持することができる。シード粒子材38を保持した第2の三次元集電体18を還元性雰囲気（例えば水素・アルゴン混合ガス）中でアニール処理（例えば800℃、5分）し、第2の三次元集電体18の第2のCNT 17上にシード粒子20を析出させることにより、複合膜36を形成する。また、溶液44中に第2の三次元集電体18を浸漬し、第2の三次元集電体18を電極として電解メッキにより第2の三次元集電体18の第2のCNT 17上にシード粒子20

0を析出させてもよい。そして、溶液44からシード粒子20が析出した第2の三次元集電体18を取り出して乾燥させることにより、複合膜36を形成する。

[0043] 金属活物質保持工程の第1の例を説明する。金属活物質保持工程では、まず、複合膜36に、負極活物質19（Li）を構成する金属の箔を積層した負極前駆体（図示なし）を作製する。次に、電解液（図示なし）を準備し、この電解液中に、負極前駆体と、負極前駆体の対極となる電極（図示なし）とを設置する。そして、負極前駆体と電極とを用いて充放電を行う。充放電により、負極前駆体では、負極活物質19が複合膜36のシード粒子20のまわりに析出する。すなわち、複合膜36に金属活物質としての負極活物質19が保持される。この結果、第2のCNT17、負極活物質19、およびシード粒子20が複合化した負極13が得られる。

[0044] 金属活物質保持工程の第2の例を説明する。この例では、負極前駆体（図示なし）を用いた充放電を行う代わりに、負極前駆体を加熱し、負極活物質19（Li）を構成する金属の箔を溶融させる。加熱温度は、例えば200℃である。溶融した金属は、負極前駆体の第2の三次元集電体18の空隙に入り込み、負極活物質19となる。この結果、第2のCNT17、負極活物質19、およびシード粒子20が複合化した負極13が得られる。

[0045] 金属活物質保持工程の第3の例を説明する。この例では、負極活物質19を構成する金属の箔を用いる代わりに、負極活物質19を構成する金属イオンを含む正極活物質を備えた正極（図示なし）を用いる。金属活物質保持工程では、まず、電解液（図示なし）を準備し、この電解液中に、複合膜36と正極とを設置する。そして、複合膜36と正極とを用いて充電することにより、負極活物質19が複合膜36のシード粒子20のまわりに析出する。この結果、第2のCNT17、負極活物質19、およびシード粒子20が複合化した負極13が得られる。負極活物質19を構成する金属イオンを含む正極活物質を備えた正極として、金属活物質保持工程の第1の例に記載した、複合膜36に負極活物質19（Li）を構成する金属の箔を積層した負極

前駆体を用いてもよい。

[0046] 負極 1 3 の別の製造方法を説明する。この例では、複合膜形成工程と金属活物質保持工程とを実施せずに、図 5 に示すように、第 2 の CNT 1 7 と負極活物質 1 9 の粒子とシード粒子 2 0 と分散媒 3 2 とを用いて分散液 4 6 を調製し、この分散液 4 6 から分散媒 3 2 を除去することで負極 1 3 を形成する。分散液 4 6 は、第 2 の CNT 1 7 と負極活物質 1 9 の粒子とシード粒子 2 0 とを分散媒 3 2 に共分散させることにより調製する。分散媒 3 2 は、例えばフィルタを用いて分散液 4 6 をろ過することにより、分散液 4 6 から除去される。分散液 4 6 から分散媒 3 2 を除去する過程で、第 2 の CNT 1 7 は、負極活物質 1 9 の粒子とシード粒子 2 0 を取り込みながらファンデルワールス力によりネットワークを構成し、フィルタの表面で集積される。負極活物質 1 9 の粒子とシード粒子 2 0 とが、第 2 の CNT 1 7 の自立したスポンジ状構造体からなる第 2 の三次元集電体 1 8 (図 1 参照) の隙間に取り込まれ、第 2 の三次元集電体 1 8 の内部に負極活物質 1 9 の粒子とシード粒子 2 0 とが包含された負極 1 3 が形成される。負極 1 3 は、フィルタから分離して自立膜として回収する。

[0047] 負極 1 3 の別の製造方法を説明する。この例では、図示しないが、シード粒子 2 0 が析出した第 2 の CNT 1 7 を準備し、シード粒子 2 0 が析出した第 2 の CNT 1 7 と負極活物質 1 9 の粒子と分散媒とを用いて分散液を調製し、この分散液から分散媒を除去することで負極 1 3 を形成する。第 2 の CNT 1 7 上にシード粒子 2 0 を析出させる方法については説明を省略する。分散媒を除去する際は、例えばフィルタを用いて分散液をろ過する。これにより、フィルタの表面に、第 2 の三次元集電体 1 8 の内部に負極活物質 1 9 の粒子とシード粒子 2 0 とが包含された負極 1 3 が形成される。負極 1 3 は、フィルタから分離して自立膜として回収する。

[0048] 3. 作用および効果

本実施形態に係る負極 1 3 は、充電時の Li の析出核となるシード粒子 2 0 を複数備えることにより、正極と負極とのショートを発生させるような大

きいデンドライトの生成が抑制される。また、負極 13 は、第 2 の三次元集電体 18 の内部に金属活物質としての負極活物質 19 が包含され、金属活物質の箔を含まないことにより、質量容量密度および体積容量密度を高めることができる。さらに、負極 13 は、第 2 の三次元集電体 18 がスポンジ状構造体からなることにより、充放電時に厚みが可逆的に変化し、二次電池 10 内の空間を有効に活用して体積容量密度を高めることができる。

- [0049] 負極 13 は、複数のシード粒子 20 が第 2 の三次元集電体 18 の内部に包含されていることにより、二次電池 10 の過電圧を低減することができる。充電時に、複数のシード粒子 20 が析出核となり Li が析出するので、 Li^+ イオンの還元電位付近で Li が負極 13 に導入され、過電圧が低減される。また、複数のシード粒子 20 のまわりに Li が析出するので Li の表面積が大きくなるため、 Li の表面積当たりの Li^+ の還元速度を小さくすることができ、反応過電圧が低減される。過電圧を低く抑えることで、シード粒子以外からの Li の析出を抑制でき、デンドライトの発生を防ぐことができる。
- [0050] 負極 13 は、第 2 の CNT 17 の直径がシード粒子 20 の直径より小さいので、スポンジ状構造体としての柔軟性に優れ、充放電の際に厚みが可逆的に変化する。負極 13 は、金属活物質の箔を含まないことにより、充放電の際の厚みの変化（体積の変化）が制限されることがない。
- [0051] 負極 13 は、第 2 の CNT 17 の直径が 20 nm 以下であり、比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることにより、スポンジ状構造体としての柔軟性により優れるとともに、 Li の析出核としてのシード粒子 20 の個数が多くなるのでデンドライトの生成が確実に抑制される。
- [0052] 負極 13 は、第 2 の CNT 17 の平均層数が 1 層以上 10 層以下であることにより、複数の第 2 の CNT 17 が互いに絡まり合いやすくなるので、スポンジ状構造体としての自立性が確実に確保される。
- [0053] 負極 13 は、電極面積当たりの個数が $1 \times 10^8\text{ 個}/\text{cm}^2$ 以上であることにより、個々のシード粒子 20 のまわりに析出した Li が大きく成長しないので、デンドライトの生成がより確実に抑制される。

[0054] 負極 13 は、充放電により厚みが可逆的に変化し、充電時に厚みが増加し放電時に厚みが減少し、充電時の厚みを放電時の厚みで除した値が 1.15 以上であることにより、二次電池 10 内の空間を有効に活用して体積容量密度を高めることができる。

[0055] 4. 変形例

本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨の範囲内で適宜変更することが可能である。

[0056] 例えば、負極 13 は、有機系電解液の代わりに水系高濃度電解液を用いた二次電池、電解液の代わりに固体電解質を用いる全固体電池や、正極活物質として空気中の酸素を用いる空気－金属二次電池に適用できる。特に、負極 13 を全固体電池に適用した場合、負極 13 は Li の析出核となるシード粒子 20 を複数備えるため、固体電解質との界面を増やすことができ、負極 13 に Li が導入され易く、かつデンドライトの生成が確実に抑制される。

[0057] 5. 実施例

5-1. 質量基準容量密度および体積基準容量密度の計算

下記表 1 および表 2 に、実施例の負極の構成をまとめる。表中の数値は、後述するように条件を設定して所定の計算式により求めた。

[0058]

[表1]

実施例	1	2	3	4	5	6	3	7	8	9	3	10
(a) Li金属質量/CNT質量	1	2	4	8	4	4	4	4	4	4	4	4
(b) 負極容量/負極設計容量	2	2	2	2	5	3	2	1	2	2	2	2
(c) Li金属質量/Cuシード質量	10	10	10	10	10	10	10	10	1	3	10	30
(d) 充電時Li金属質量 (mg/cm ²)	2.072	2.072	2.072	2.072	5.180	3.108	2.072	1.036	2.072	2.072	2.072	2.072
(e) 放電時Li金属質量 (mg/cm ²)	1.036	1.036	1.036	1.036	4.144	2.072	1.036	0	1.036	1.036	1.036	1.036
(f) CNT質量 (mg/cm ²)	2.072	1.036	0.518	0.259	1.295	0.777	0.518	0.259	0.518	0.518	0.518	0.518
(g) Cuシード質量 (mg/cm ²)	0.207	0.207	0.207	0.207	0.518	0.311	0.207	0.104	2.072	0.691	0.207	0.069
(h) 充電時合計質量 (mg/cm ²) (d+f+g)	4.351	3.315	2.797	2.538	6.992	4.195	2.797	1.398	4.662	3.28	2.797	2.659
(i) 放電時合計質量 (mg/cm ²) (e+f+g)	3.315	2.279	1.761	1.502	5.957	3.16	1.761	0.363	3.626	2.245	1.761	1.623
(j) 充電時/放電時質量比 (h/i)	1.31	1.45	1.59	1.69	1.17	1.33	1.59	3.85	1.29	1.46	1.59	1.64
(k) 質量基準容量密度 (mAh/g) (4/h×1000)	919	1207	1430	1576	572	953	1430	2860	858	1219	1430	1504

[0059] [表2]

実施例	1	2	3	4	5	6	3	7	8	9	3	10
(a) Li金属質量/CNT質量	1	2	4	8	4	4	4	4	4	4	4	4
(b) 負極容量/負極設計容量	2	2	2	2	5	3	2	1	2	2	2	2
(c) Li金属質量/Cuシード質量	10	10	10	10	10	10	10	10	1	3	10	30
(d') 充電時Li金属体積 (cm ³ /cm ²)	3.88E-03	3.88E-03	3.88E-03	3.88E-03	9.70E-03	5.82E-03	3.88E-03	1.94E-03	3.88E-03	3.88E-03	3.88E-03	3.88E-03
(e') 放電時Li金属体積 (cm ³ /cm ²)	1.94E-03	1.94E-03	1.94E-03	1.94E-03	7.76E-03	3.88E-03	1.94E-03	0.00E+00	1.94E-03	1.94E-03	1.94E-03	1.94E-03
(f') CNT体積 (cm ³ /cm ²)	1.38E-03	6.91E-04	3.45E-04	1.73E-04	8.63E-04	5.18E-04	3.45E-04	1.73E-04	3.45E-04	3.45E-04	3.45E-04	3.45E-04
(g') Cuシード体積 (cm ³ /cm ²)	2.31E-05	2.31E-05	2.31E-05	2.31E-05	5.78E-05	3.47E-05	2.31E-05	1.16E-05	2.31E-04	7.71E-05	2.31E-05	7.71E-06
(l) 空隙率	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(m) 充電時合計体積 (cm ³ /cm ²) ([d' + f' + g']/[1-l])	7.55E-03	6.56E-03	6.07E-03	5.82E-03	1.52E-02	9.10E-03	6.07E-03	3.03E-03	6.37E-03	6.15E-03	6.07E-03	6.05E-03
(n) 放電時合計体積 (cm ³ /cm ²) ([e' + f' + g']/[1-l])	4.78E-03	3.79E-03	3.30E-03	3.05E-03	1.24E-02	6.33E-03	3.30E-03	2.64E-04	3.59E-03	3.37E-03	3.30E-03	3.28E-03
(o) 充電時/放電時厚み比 (m/n)	1.58	1.73	1.84	1.91	1.22	1.44	1.84	11.51	1.77	1.82	1.84	1.85
(p) 体積基準容量密度 (mAh/cm ³) (4/d' × 1000)	530	610	659	687	264	439	659	1318	628	651	659	661

[0060] 実施例1～10の負極は、負極活物質19の材料をLiとし、シード粒子20の材料をCuとした。実施例1～10の負極は、電極面積当たりの負極設計容量を 4 mAh/cm^2 とすることを前提にした。この設計容量をn倍にする場合は、用いる材料や電極の質量および厚みをn倍にすればよい。実施例1～4は、Li金属質量とCNT質量との比（Li金属質量／CNT質量）を変化させた負極である。実施例5、6、3、7は、負極設計容量に対する負極容量の比率（負極容量／負極設計容量）を変化させた負極である。実施例8、9、3、10は、Li金属質量とCuシード粒子質量との比（Li金属質量／Cuシード質量）を変化させた負極である。

[0061] 表1に、実施例1～10の負極の、充電時／放電時質量比（j）と、質量基準容量密度（k）とを算出した結果を示す。

[0062] 表1中の、Li金属質量／CNT質量（a）は、充電時のLi金属質量を、三次元集電体を構成するCNTの質量で除した値であり、実施例1～4では1～8まで変化させ、実施例5～10では4に設定した。負極容量／負極設計容量（b）は、充電時の負極容量を、前提とした負極設計容量（ 4 mAh/cm^2 ）で除した値であり、実施例5、6、3、7では5～1まで変化させ、実施例1～4、8～10では2に設定した。Li金属質量／Cuシード質量（c）は、充電時のLi金属質量をCuシード粒子質量で除した値であり、実施例8、9、3、10では1～30まで変化させ、実施例1、2、4～7では10に設定した。

[0063] 充電時／放電時質量比（j）と質量基準容量密度（k）の計算の方法を以下に説明する。

[0064] 充電時Li金属質量（d）は、電極面積当たりの負極設計容量（ 4 mAh/cm^2 ）から求めた電荷量と、Liの原子量とを用いて算出したLi金属の質量である。放電時Li金属質量（e）は、充電時Li金属質量（d）のうち、（負極容量／負極設計容量（b）－1）／（負極容量／負極設計容量（b））の比率分が、放電時も負極に残ると仮定して計算したものである。CNT質量（f）は、充電時Li金属質量（d）をLi金属質量／CNT質量

(a) で除して算出した。Cuシード質量 (g) は、充電時Li金属質量 (d) をLi金属質量/Cuシード質量 (c) で除して算出した。充電時合計質量 (h) は、充電時Li金属質量 (d) とCNT質量 (f) とCuシード質量 (g) を合計した値である。放電時合計質量 (i) は、放電時Li金属質量 (e) とCNT質量 (f) とCuシード質量 (g) を合計した値である。

[0065] 充電時/放電時質量比 (j) は、充電時合計質量 (h) を放電時合計質量 (i) で除して算出した。質量基準容量密度 (k) は、電極面積当たりの負極設計容量 (4 mAh/cm^2) を充電時合計質量 (h) で除して算出した。

[0066] 表1より、充電時/放電時質量比 (j) と質量基準容量密度 (k) は、Li金属質量/CNT質量 (a) を1~8まで変化させた実施例1~4を比べると、Li金属質量/CNT質量 (a) が大きいほど、大きくなることがわかる。また、充電時/放電時質量比 (j) と質量基準容量密度 (k) は、負極容量/負極設計容量 (b) を5~1まで変化させた実施例5、6、3、7を比べると、負極容量/負極設計容量 (b) が小さいほど、大きくなることがわかる。また、充電時/放電時質量比 (j) と質量基準容量密度 (k) は、Li金属質量/Cuシード質量 (c) を1~30まで変化させた実施例8、9、3、10を比べると、Li金属質量/Cuシード質量 (c) が大きいほど、大きくなることがわかる。さらに、充電時/放電時質量比 (j) が大きいほど、負極の質量は充電時および放電時とも小さくなり、質量基準容量密度が向上することが分かる。充電時/放電時質量比 (j) は、1.15以上であることが好ましく、1.5以上であることがより好ましく、2.0以上であることが特に好ましい。

[0067] 表2に、実施例1~10の負極の、充電時/放電時厚み比 (o) と、体積基準容量密度 (p) とを算出した結果を示す。

[0068] 充電時/放電時厚み比 (o) と体積基準容量密度 (p) の計算の方法を以下に説明する。

[0069] 表2中の、充電時Li金属体積 (d') は、充電時Li金属質量 (d) を

$L i$ の密度で換算したものである。放電時 $L i$ 金属体積 (e') は、充電時 $L i$ 金属体積 (d') のうち、 $(\text{負極容量} / \text{負極設計容量} (b) - 1) / (\text{負極容量} / \text{負極設計容量} (b))$ の比率分が、放電時も負極に残ると仮定して計算したものである。CNT 体積 (f') は、CNT 質量 (f) を CNT の密度で換算したものである。Cu シード体積 (g') は、Cu シード質量 (g) を Cu の密度で換算したものである。空隙率 (l) は、負極の空隙率であり、実施例 1 ~ 10 の負極で 0.3 に設定した。充電時合計体積 (m) は、充電時 $L i$ 金属体積 (d') と CNT 体積 (f') と Cu シード体積 (g') を合計した値を、 $(1 - \text{空隙率} (l))$ で除して算出した。放電時合計体積 (n) は、放電時 $L i$ 金属体積 (e') と CNT 体積 (f') と Cu シード体積 (g') を合計した値を、 $(1 - \text{空隙率} (l))$ で除して算出した。

[0070] 充電時／放電時厚み比 (o) は、充電時合計体積 (m) を放電時合計体積 (n) で除して算出した。体積基準容量密度 (p) は、電極面積当たりの負極設計容量 ($4 \text{ mA h} / \text{cm}^2$) を充電時 $L i$ 金属体積 (d') で除して算出した。

[0071] 表 2 より、充電時／放電時厚み比 (o) と体積基準容量密度 (p) は、 $L i$ 金属質量／CNT 質量 (a) を 1 ~ 8 まで変化させた実施例 1 ~ 4 を比べると、 $L i$ 金属質量／CNT 質量 (a) が大きいほど、大きくなることがわかる。また、充電時／放電時厚み比 (o) と体積基準容量密度 (p) は、負極容量／負極設計容量 (b) を 5 ~ 1 まで変化させた実施例 5、6、3、7 を比べると、負極容量／負極設計容量 (b) が小さいほど、大きくなることがわかる。また、充電時／放電時厚み比 (o) と体積基準容量密度 (p) は、 $L i$ 金属質量／Cu シード質量 (c) を 1 ~ 30 まで変化させた実施例 8、9、3、10 を比べると、 $L i$ 金属質量／Cu シード質量 (c) が大きいほど、大きくなることがわかる。さらに、充電時／放電時厚み比 (o) が大きいほど、負極の体積は充電時および放電時とも小さくなり、体積基準容量密度が向上することがわかる。充電時／放電時厚み比 (o) は、1.15 以

上であることが好ましく、1.5以上であることがより好ましく、2.0以上であることが特に好ましい。

[0072] 5-2. 負極が金属活物質の箔を含まないことを確認する実験

金属活物質保持工程の第1の例、金属活物質保持工程の第3の例で説明した、複合膜36に負極活物質19 (Li) を構成する金属の箔を積層した負極前駆体を用いて負極13を製造した場合に、金属の箔を含まない負極が得られることを確認した。本実験を行うために2種の試験セルを作製し、各試験セルを実施例11, 12とした。

[0073] 以下、実施例11について説明する。まず、複合膜形成工程の第1の例で説明した方法により複合膜を形成した。第2のCNT17は、直径20nm以下、長さ1 μ m以上、平均層数が1層以上5層以下のCNTである。シート粒子20は、直径が約25nmの銅粒子である。分散媒32は、イソプロパノールを用いた。複合膜は、393Kの真空乾燥機で2時間乾燥させて形成した。複合膜は、直径が12mm、単位面積当たりのCuの質量密度が約0.12mg/cm²、単位面積当たりのCNTの質量密度が約0.78mg/cm²であった。本実験では、複合膜を2つ作製し、後述する積層体の電極に用いる。

[0074] 次に、図6に示す積層体50を準備した。積層体50は、第1の電極51と、セパレータ11と、第2の電極52とを順に積層して作製した。第1の電極51は、複合膜53から構成される。第2の電極52は、複合膜54と、この複合膜54に積層された、負極活物質19 (Li) を構成する金属の箔55 (金属活物質の箔) とから構成される。第1の電極51および第2の電極52は、図6では省略しているが、第2のCNT17の自立したスポンジ状構造体からなる第2の三次元集電体18と、第2の三次元集電体18の内部に包含された複数のシート粒子20とを備えるものである。金属の箔55は、厚さ50 μ m、直径12mmの箔である。セパレータ11は、ポリプロピレン製である。積層体50の上面 (金属の箔55) を撮影した写真を図7に示す。図7より、金属の箔55の金属光沢が確認できた。積層体50と

電解液とを容器に收容して、実施例 11 の試験セルを作製した。

[0075] 次に、実施例 11 の試験セルにおいて、第 1 の電極に Li を析出 (Plating) させることで金属活物質の保持を行った。Li の析出は、電流密度 0.4 mA/cm^2 の定電流で行い、カットオフ電圧を 0.1 V とした。なお、以下の説明では、第 1 の電極に Li を析出させ Li を導入することを充電と呼び、第 1 の電極の Li を溶出 (Stripping) させ第 1 の電極から Li を放出することを放電と呼ぶ。充電により第 2 の電極 52 に含まれる金属の箔 55 の Li が溶解し、第 1 の電極 51 へ Li イオンが移動し、複合膜 53 の内部に包含されたシード粒子 20 のまわりに Li が析出した。本実施例では、第 1 の電極には 8.86 mAh/cm^2 の容量に相当する Li が導入された。充電後の積層体 50 には、図 8 に示すように、金属の箔 55 が残存していない。図 8 において、符号 50A は充電後の積層体を示し、符号 51A は充電後の第 1 の電極を示し、符号 52A は充電後の第 2 の電極を示す。

[0076] 実際に試験セルを解体し、金属の箔 55 が残っていないことを目視で確認した。充電後の第 1 の電極 51A の上面 (セパレータ 11 に接していた面) を撮影した写真を図 9 に示す。充電後の第 2 の電極 52A の下面 (セパレータ 11 に接していた面) を撮影した写真を図 10 に示す。充電後の第 2 の電極 52A の上面 (金属の箔 55 に接していた面) を撮影した写真を図 11 に示す。図 9 より、充電前は黒色であった複合膜 53 が、金属光沢の無い白色になっていることが確認できた。負極活物質 19 である Li が、複合膜 53 の内部に包含されたシード粒子 20 のまわりに析出することにより、第 1 の電極 51A が金属光沢の無い白色に観察されている。図 10 より、第 2 の電極 52A の下面はほとんど黒色であり、Li はほぼ存在していないことが確認された。図 11 より、第 2 の電極 52A の上面はほとんど黒色であり、Li の箔が残存しておらず、Li もほぼ存在していないことが確認された。以上のように、第 1 の電極 51A と第 2 の電極 52A とのいずれにも、金属活物質の箔や金属光沢を有する膜等が存在しないことが確認できた。したがって、金属活物質の箔を含まない電極を得ることができた。

[0077] 以下、実施例 1 2 について説明する。まず、実施例 1 1 と同様の方法、すなわち複合膜形成工程の第 1 の例で説明した方法により実施例 1 2 に係る複合膜を形成した。実施例 1 2 に係る複合膜は、単位面積当たりの CNT の質量密度が約 0.28 mg/cm^2 であることが、実施例 1 1 に係る複合膜と異なる。次に、実施例 1 1 と同様の方法により実施例 1 2 に係る積層体を作製した。実施例 1 2 に係る積層体の上面（金属の箔）を撮影した写真を図 1 2 に示す。図 1 2 より、金属の箔の金属光沢が確認できた。積層体と電解液とを容器に収容して、実施例 1 2 の試験セルを作製した。

[0078] 次に、実施例 1 2 の試験セルにおいて、第 1 の電極に Li を析出（Plating）させることで金属活物質の保持を行った。Li の析出は、実施例 1 1 と同様に、電流密度 0.4 mA/cm^2 の定電流で行い、カットオフ電圧を 0.1 V とした。充電により第 2 の電極に含まれる金属の箔の Li が溶解し、第 1 の電極へ Li イオンが移動し、複合膜の内部に包含されたシード粒子のまわりに Li が析出した。本実施例では、第 1 の電極には 9.13 mAh/cm^2 の容量に相当する Li が導入された。

[0079] 実際に実施例 1 2 の試験セルを解体し、金属の箔が残っていないことを目視で確認した。充電後の第 1 の電極の上面（セパレータに接していた面）を撮影した写真を図 1 3 に示す。充電後の第 2 の電極の下面（セパレータに接していた面）を撮影した写真を図 1 4 に示す。図 1 3 より、充電前は黒色であった複合膜が、金属光沢の無い白色になっていることが確認できた。負極活物質である Li が、複合膜の内部に包含されたシード粒子のまわりに析出することにより、第 1 の電極が金属光沢の無い白色に観察されている。図 1 4 より、第 2 の電極の下面はほとんど黒色であり、Li はほぼ存在していないことが確認された。充電後の第 2 の電極の上面（金属の箔に接していた面）にも Li はほぼ存在していなかった。以上のように、第 1 の電極と第 2 の電極とのいずれにも、金属活物質の箔や金属光沢を有する膜等が存在しないことが確認できた。したがって、金属活物質の箔を含まない電極を得ることができた。

[0080] 5-3. サイクル試験

実施例12と同様の方法で試験セルを作製し、作製した試験セルを実施例13とした。実施例13の試験セルは、実施例12の試験セルと同じ構成である。1サイクル目の充電は、実施例11、12と同様に、電流密度 0.4 mA/cm^2 の定電流で行い、カットオフ電圧を 0.1 V とした。厚さ $50 \mu\text{m}$ 、直径 12 mm の金属Liは、約 10 mAh/cm^2 の容量に相当する。初回充電時のSEI (solid electrolyte interface) 被膜の形成等に一部のLiが消費されるため、第1の電極には約 8.8 mAh/cm^2 の容量に相当するLiが導入された。1サイクル目の放電も電流密度 0.4 mA/cm^2 の定電流で行った。当該1サイクル目の放電は、約 2.4 mAh/cm^2 の容量に相当するLiを第1の電極に残した状態で中止した。これにより、第2の電極には約 6.4 mAh/cm^2 の容量に相当するLiが導入された。2サイクル目以降の充放電は、第1の電極と第2の電極との間で移動するLiの量が約 4 mAh/cm^2 の容量に相当するように、2~4サイクルは電流密度 0.4 mA/cm^2 、カットオフ電圧を 0.1 V 、5サイクル目以降は 1.0 mA/cm^2 、カットオフ電圧を 0.3 V の定電流条件で繰り返し行った。

[0081] 第1のCu箔（第1の電極に対応）、セパレータ、金属の箔、第2のCu箔を順に積層した積層体を有する試験セルを作製し、作製した試験セルを比較例1とした。比較例1の試験セルに用いた第1のCu箔及び第2のCu箔は、厚さ $20 \mu\text{m}$ 、直径 12 mm の箔である。比較例1の試験セルに用いた金属の箔は、実施例13の試験セルに用いた金属の箔と同じ構成を有する。CNTの自立したスポンジ状構造体から構成される第1の電極、セパレータ、CNTの自立したスポンジ状構造体と金属の箔とから構成される第2の電極を順に積層した積層体を有する試験セルを作製し、作製した試験セルを比較例2とした。比較例2の試験セルは、第1の電極および第2の電極にシート粒子が含まれていないことが、実施例13の試験セルと異なる。複合膜から構成される第1の電極、セパレータ、複合膜と厚さ $500 \mu\text{m}$ の金属の箔とから構成される第2の電極を順に積層した積層体を有する試験セルを作製

し、作製した試験セルを比較例3とした。比較例3の試験セルは、金属の箔の厚みが、実施例13の試験セルと異なる。比較例1, 2の各試験セルについて、サイクル試験を行った。比較例1の試験セルのサイクル試験は、実施例13の試験セルと一部異なる条件で行い、比較例2の試験セルのサイクル試験は、実施例13の試験セルと同じ条件で行った。比較例1の試験セルのサイクル試験について以下に説明する。1サイクル目の充電は、電流密度 0.4 mA/cm^2 の定電流で行い、カットオフ電圧を 0.15 V とした。充電により、第1のCu箔上に、約 8.6 mAh/cm^2 の容量に相当するLiが析出した。1サイクル目の放電も電流密度 0.4 mA/cm^2 の定電流で行った。放電は、約 2.3 mAh/cm^2 の容量に相当するLiを第1のCu箔上に残した状態で中止した。これにより、第2のCu箔上に、約 6.3 mAh/cm^2 の容量に相当するLiが析出した。2サイクル目以降の充放電は、第1のCu箔と第2のCu箔との間で移動するLiの量が約 4 mAh/cm^2 の容量に相当するように、2~4サイクルは電流密度 0.4 mA/cm^2 、カットオフ電圧を 0.15 V 、5サイクル目以降は 1.0 mA/cm^2 、カットオフ電圧を 0.3 V の定電流条件で繰り返し行った。

[0082] 実施例13の試験セルのサイクル試験の結果を図15に示す。比較例1の試験セルのサイクル試験の結果を図16に示す。比較例2の試験セルのサイクル試験の結果を図17に示す。図15~17は、縦軸が電圧、横軸が時間を示す。

[0083] 実施例13の試験セルでは、図15より、94サイクルの動作が可能であることが確認できた。厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ のLiの箔1枚の質量(2.67 mg/cm^2)と、第1の電極と第2の電極とを構成する2枚の複合膜の質量(複合膜1枚当たり、Cuの質量が 0.12 mg/cm^2 、CNTの質量が 0.28 mg/cm^2)との合計質量が 3.47 mg/cm^2 であり、設計容量が 4 mAh/cm^2 の電極を2枚有するため、電極1枚あたりの質量基準容量密度は 2305 mAh/g となる。比較例1の試験セルは、図16に示されるように、24サイクルで電圧の絶対値が急激に増大する現象が確認された。Cu

箔上のLiの核発生密度が低くLi核の体積が大きく変化するため、充放電によるSEIの破壊と再形成が繰り返し起きる際にLiが消費され、また大きく成長したデンドライトが溶解時にCu箔から電氣的に孤立して充放電に寄与できなくなり、活性なLiが枯渇したためと考えられる。比較例2の試験セルは、図17に示されるように、22サイクルで電圧の絶対値が急激に増大する現象が確認された。電極にスポンジ状構造体を用いているものの、シード粒子が無い場合、大きいデンドライトの生成が十分に抑制されず、実施例13よりもサイクル特性が劣る結果になったと考えられる。比較例3の試験セルでは、厚さ500 μm のLiの箔1枚の質量(26.7 mg/cm^2)と、第1の電極と第2の電極とを構成する2枚の複合膜の質量(複合膜1枚当たり、Cuの質量が0.12 mg/cm^2 、CNTの質量が0.28 mg/cm^2)との合計質量が31.1 mg/cm^2 であり、設計容量が4 mAh/cm^2 の電極を2枚有するため、質量基準容量密度は257 mAh/g となる。比較例3の試験セルは、充放電に寄与しないLiが厚さ450 μm 程度の箔の状態に残存しているため、実施例13の試験セルよりも質量容量密度および体積容量密度が低い。以上より、実施例13の試験セルでは、充電時のLiの析出核となるシード粒子を複数備えることにより、大きいデンドライトの生成が抑制され、Liの消費が抑えられ、優れたサイクル特性が得られることが確認できた。

符号の説明

- [0084] 10, 10A, 10B 二次電池
11 セパレータ
12, 12A, 12B 二次電池用正極
13, 13A, 13B 二次電池用負極
14 第1のカーボンナノチューブ
15 第1の三次元集電体
16, 16A, 16B 正極活物質
17 第2のカーボンナノチューブ

18 第2の三次元集電体

19, 19A, 19B 負極活物質

20 シード粒子

請求の範囲

- [請求項1] カーボンナノチューブの自立したスポンジ状構造体からなる三次元集電体と、
 前記三次元集電体の内部に包含された金属活物質と、
 前記三次元集電体の内部に包含され、前記金属活物質とは異なる物質で構成された複数のシード粒子とを備え、
 前記金属活物質の箔を含まないことを特徴とする二次電池用負極。
- [請求項2] 前記カーボンナノチューブの直径は前記シード粒子の直径より小さいことを特徴とする請求項1記載の二次電池用負極。
- [請求項3] 前記金属活物質は、L i、N a、M g、C a、K、A l、Z nからなる群より選択される少なくとも1種以上からなることを特徴とする請求項1または2記載の二次電池用負極。
- [請求項4] 前記カーボンナノチューブは、直径が20nm以下であり、比表面積が200m²/g以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載の二次電池用負極。
- [請求項5] 前記カーボンナノチューブは、平均層数が1層以上5層以下のカーボンナノチューブであることを特徴とする請求項4記載の二次電池用負極。
- [請求項6] 前記シード粒子は、C、M g、A l、S i、S n、Z n、C u、A g、A u、P tからなる群より選択される少なくとも1種以上からなり、電極面積当たりの個数が1×10⁸個/cm²以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載の二次電池用負極。
- [請求項7] 充放電により厚みが可逆的に変化し、充電時に厚みが増加し放電時に厚みが減少し、充電時の厚みを放電時の厚みで除した値が1.15以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項記載の二次電池用負極。
- [請求項8] 請求項7記載の二次電池用負極と、
 充放電により厚みが可逆的に変化し、充電時に厚みが減少し放電時

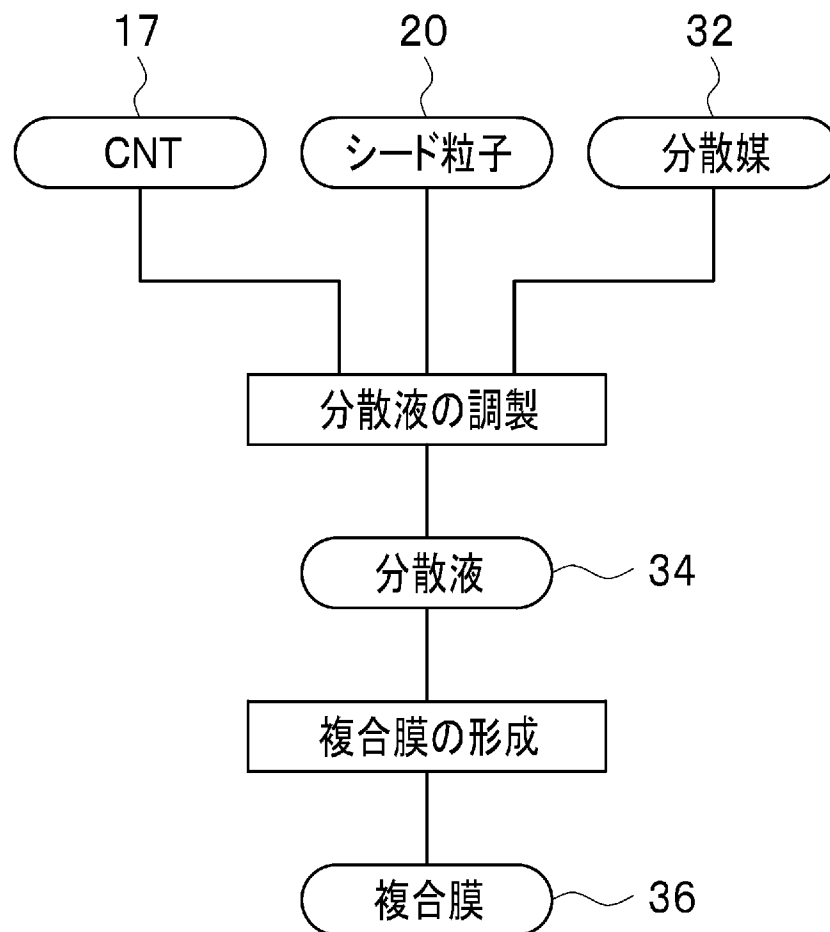
に厚みが増加する二次電池用正極とを備えることを特徴とする二次電池。

[請求項9] カーボンナノチューブと金属活物質とシード粒子とを複合化することを特徴とする二次電池用負極の製造方法。

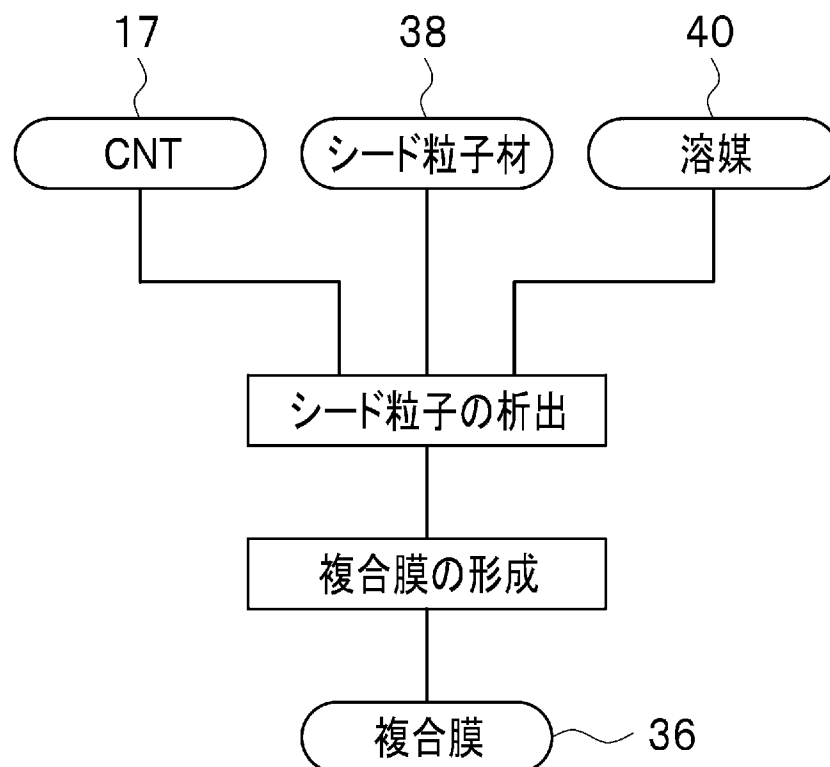
[請求項10] 前記カーボンナノチューブの自立したスポンジ状構造体からなる三次元集電体に前記シード粒子が包含された複合膜を形成する複合膜形成工程と、

前記複合膜に前記金属活物質を保持させる金属活物質保持工程とを有することを特徴とする請求項9記載の二次電池用負極の製造方法。

[図2]

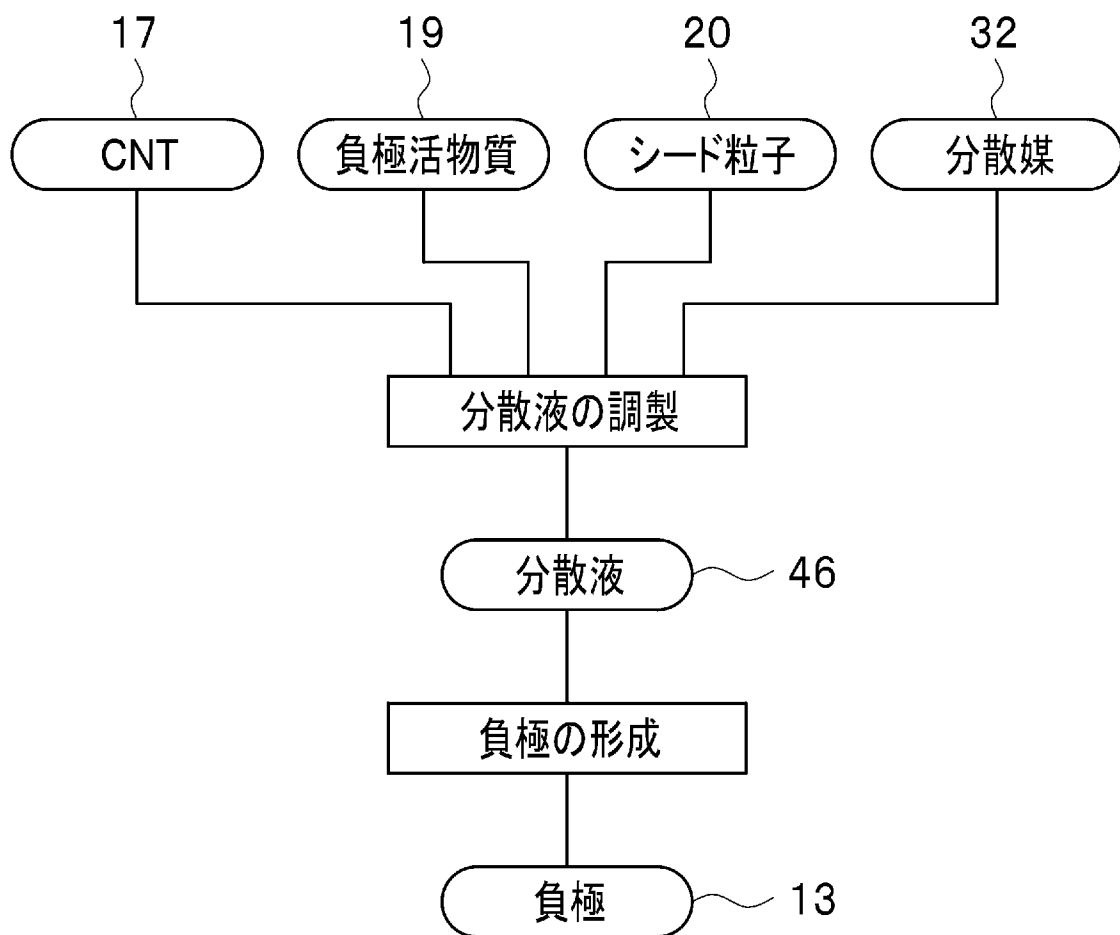


[図3]

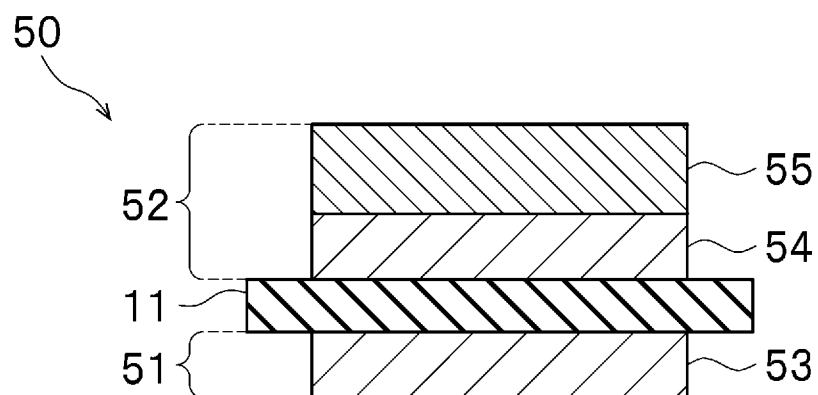


```
graph TD; 17(CNT) --- A[ ]; 32(分散媒) --- A; A --- B[分散液の調製]; B --- 42(分散液); 38(シード粒子材) --- C[ ]; 40(溶媒) --- C; C --- D[溶液の調製]; D --- 44(溶液); 42 --- E[ ]; 44 --- E; E --- F[シード粒子の析出]; F --- G[複合膜の形成]; G --- 36(複合膜);
```

[図5]



[図6]

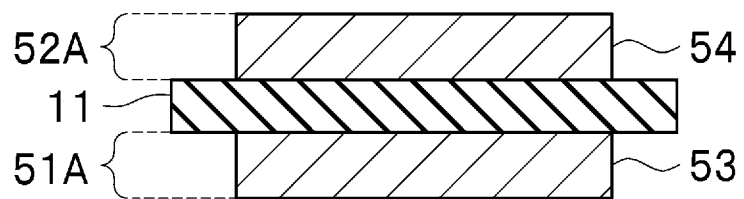


[図7]



[図8]

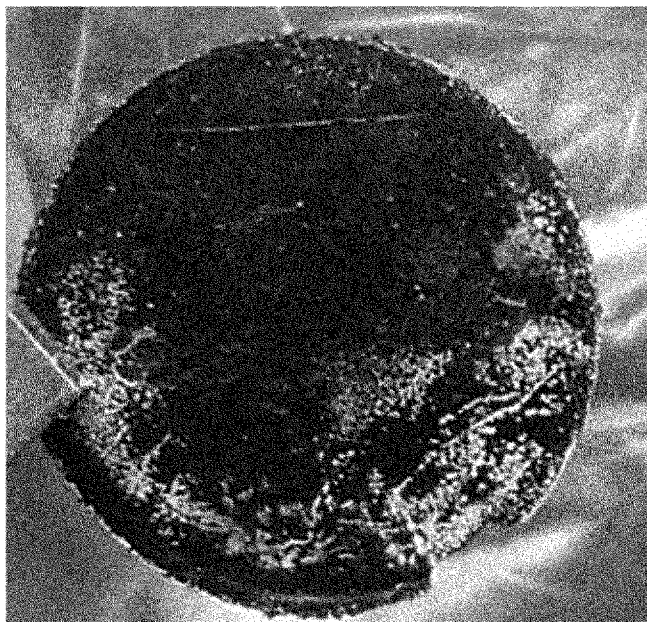
50A



[図9]



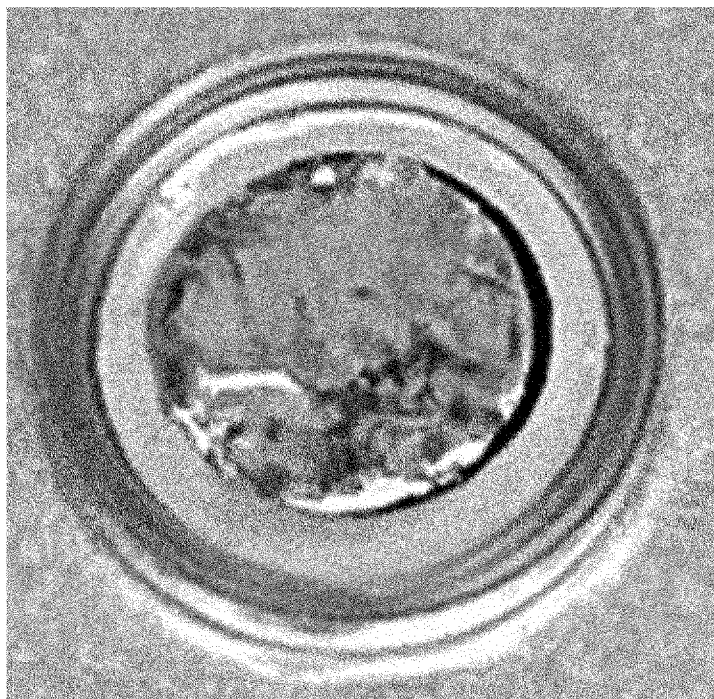
[図10]



[図11]



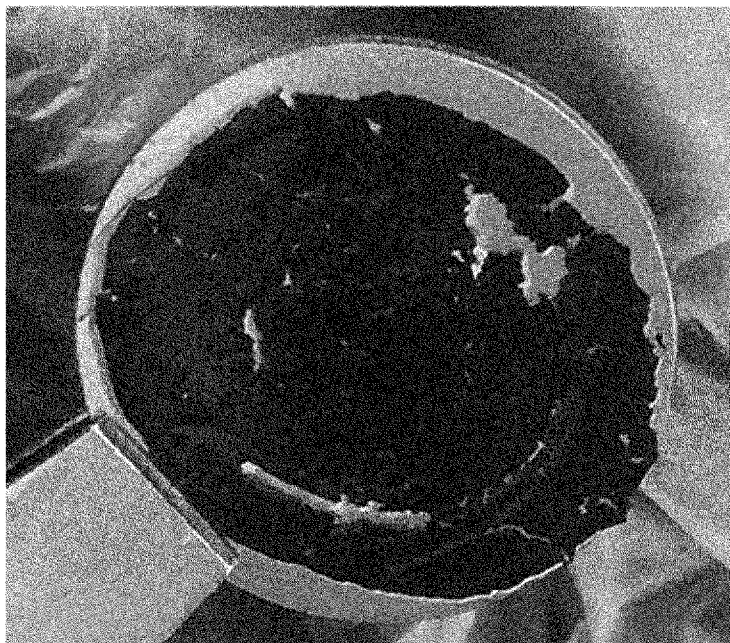
[図12]



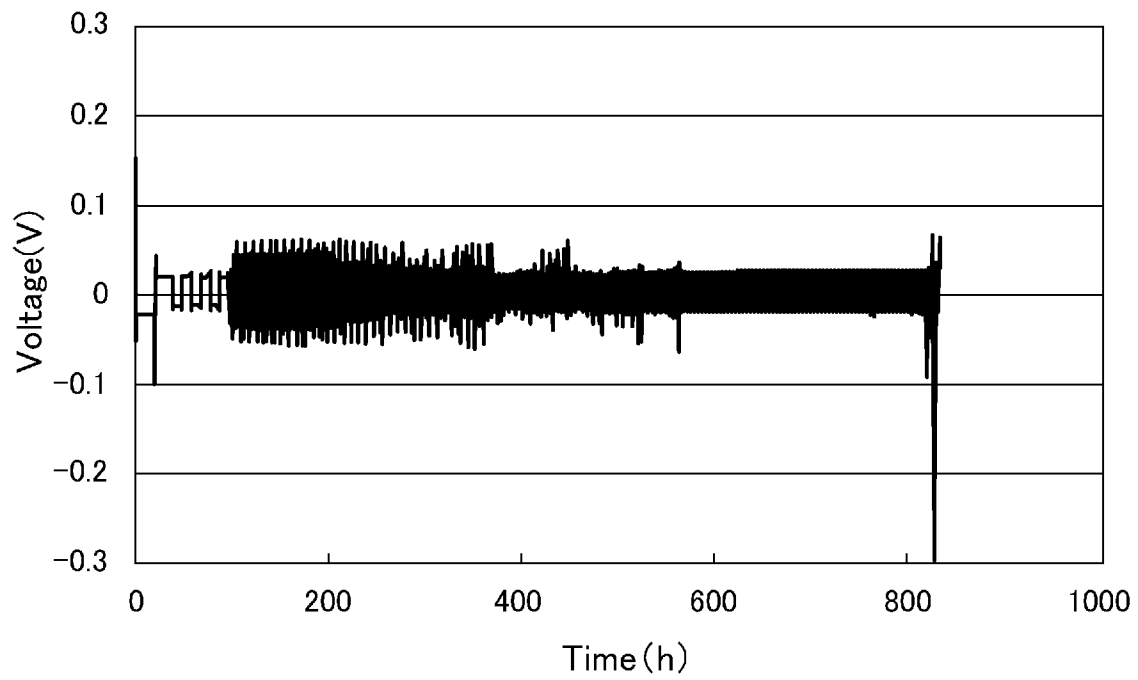
[図13]



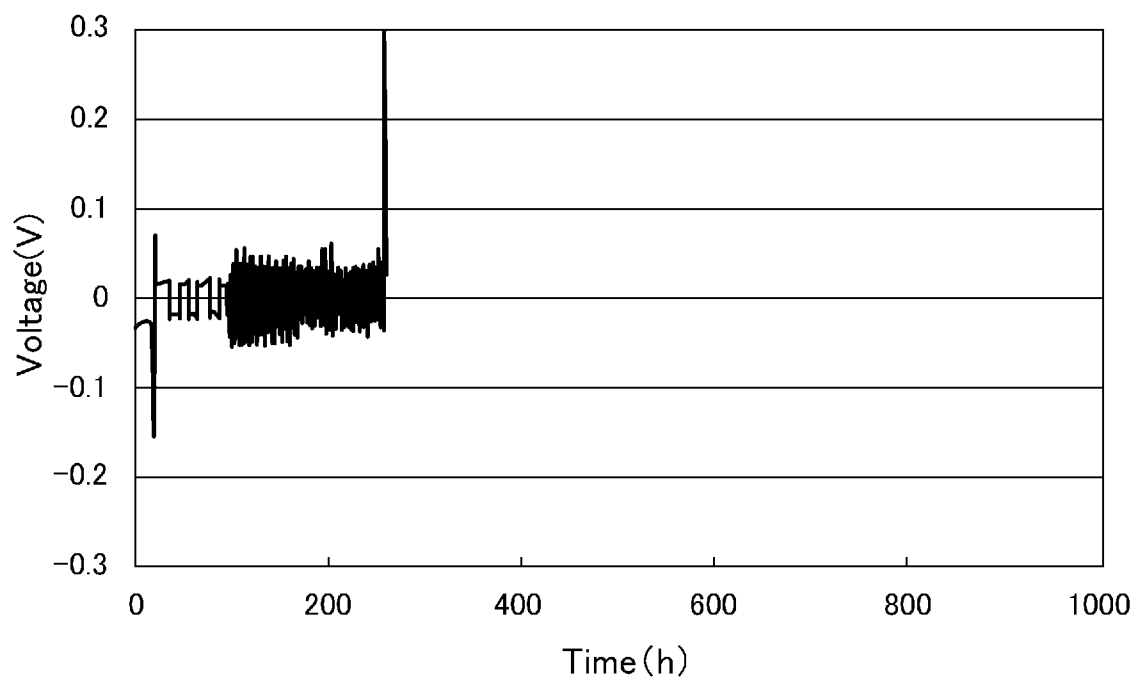
[図14]



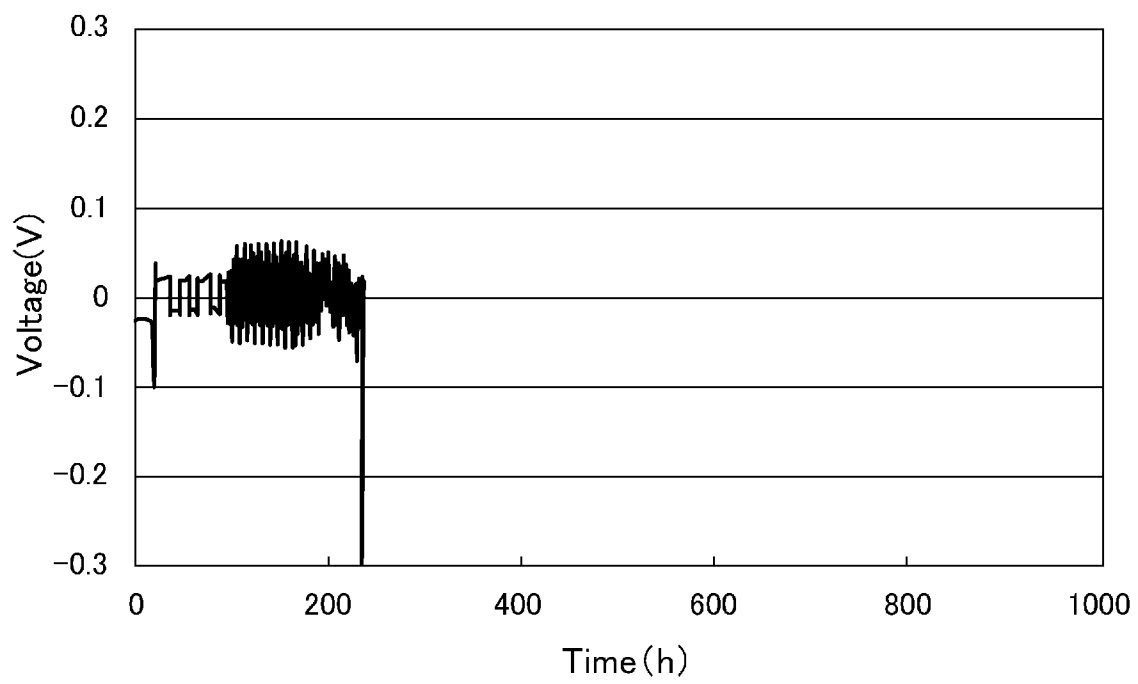
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/007518

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/134 (2010.01)i; H01M 4/1395 (2010.01)i; H01M 4/38 (2006.01)i; H01M 4/42 (2006.01)i; H01M 4/46 (2006.01)i; H01M 4/62 (2006.01)i; H01M 4/66 (2006.01)i; H01M 4/80 (2006.01)i; H01M 10/052 (2010.01)i; H01M 10/054 (2010.01)i

FI: H01M4/134; H01M4/1395; H01M4/66 A; H01M10/052; H01M4/80 C; H01M4/62 Z; H01M4/38 Z; H01M4/42; H01M4/46; H01M10/054

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)

H01M4/134; H01M4/1395; H01M4/38; H01M4/42; H01M4/46; H01M4/62; H01M4/66; H01M4/80; H01M10/052; H01M10/054

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
Y	JP 2018-113108 A (UNIV. WASEDA) 19.07.2018 (2018-07-19) paragraphs [0013]-[0016], [0022]-[0026], [0034]-[0038], [0047], table 1, fig. 4	1-10
Y	KR 10-2013-0008870 A (KAIST) 23.01.2013 (2013-01-23) paragraphs [0082]-[0086], fig. 2-3	1-10
Y	WO 2009/110591 A1 (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 11.09.2009 (2009-09-11) paragraphs [0063]-[0064]	5-8

☒ 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

"I" 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
02 April 2020 (02.04.2020)

Date of mailing of the international search report
14 April 2020 (14.04.2020)

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/JP2020/007518

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	シリコン-カーボンナノチューブ自立膜電極の LiB 負極特性 ("Electrochemical Performance of Silicon-Carbon Nanotube Self-Supporting Film"), 第 59 回電池討論会講演 要旨集 (THE 59TH BATTERY SYMPOSIUM IN JAPAN), p. 281, 26 November 2018, entire text, all drawings	1-10
A	US 2018/0287195 A1 (TSINGHUA UNIVERSITY) 04.10.2018 (2018-10-04)	1-10
A	US 2010/0159331 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 24.06.2010 (2010-06-24)	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/007518

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2018-113108 A	19 Jul. 2018	WO 2018/128099 A1 CN 110199427 A (Family: none)	
KR 10-2013-0008870 A	23 Jan. 2013	US 2011/0085961 A1	
WO 2009/110591 A1	11 Sep. 2009	paragraphs [0093]- [0094] EP 2269950 A1 CN 101959793 A KR 10-2010-0120298 A	
US 2018/0287195 A1	04 Oct. 2018	CN 108666568 A TW 201838230 A	
US 2010/0159331 A1	24 Jun. 2010	KR 10-2010-0073506 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/1395(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/42(2006.01)i; H01M 4/46(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; H01M 4/80(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/054(2010.01)i FI: H01M4/134; H01M4/1395; H01M4/66 A; H01M10/052; H01M4/80 C; H01M4/62 Z; H01M4/38 Z; H01M4/42; H01M4/46; H01M10/054																				
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）） H01M4/134; H01M4/1395; H01M4/38; H01M4/42; H01M4/46; H01M4/62; H01M4/66; H01M4/80; H01M10/052; H01M10/054 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 <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>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2020年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2020年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2020年																			
C. 関連すると認められる文献 <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>Y</td> <td>JP 2018-113108 A（学校法人早稲田大学）19.07.2018（2018-07-19） [0013]-[0016], [0022]-[0026], [0034]-[0038], [0047], 表1, 図4</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2013-0008870 A（KAIST）23.01.2013（2013-01-23） [0082]-[0086], 図2-3</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2009/110591 A1（日立化成工業株式会社）11.09.2009（2009-09-11） [0063]-[0064]</td> <td>5-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>シリコン-カーボンナノチューブ自立膜電極のLiB負極特性（Electrochemical Performance of Silicon-Carbon Nanotube Self-Supporting Film），第59 回電池討論会 講演要旨集（THE 59TH BATTERY SYMPOSIUM IN JAPAN），p.281, 2018.11.26 全文，全図</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2018/0287195 A1（TSINGHUA UNIVERSITY）04.10.2018（2018-10-04）</td> <td>1-10</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	Y	JP 2018-113108 A（学校法人早稲田大学）19.07.2018（2018-07-19） [0013]-[0016], [0022]-[0026], [0034]-[0038], [0047], 表1, 図4	1-10	Y	KR 10-2013-0008870 A（KAIST）23.01.2013（2013-01-23） [0082]-[0086], 図2-3	1-10	Y	WO 2009/110591 A1（日立化成工業株式会社）11.09.2009（2009-09-11） [0063]-[0064]	5-8	A	シリコン-カーボンナノチューブ自立膜電極のLiB負極特性（Electrochemical Performance of Silicon-Carbon Nanotube Self-Supporting Film），第59 回電池討論会 講演要旨集（THE 59TH BATTERY SYMPOSIUM IN JAPAN），p.281, 2018.11.26 全文，全図	1-10	A	US 2018/0287195 A1（TSINGHUA UNIVERSITY）04.10.2018（2018-10-04）	1-10
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																		
Y	JP 2018-113108 A（学校法人早稲田大学）19.07.2018（2018-07-19） [0013]-[0016], [0022]-[0026], [0034]-[0038], [0047], 表1, 図4	1-10																		
Y	KR 10-2013-0008870 A（KAIST）23.01.2013（2013-01-23） [0082]-[0086], 図2-3	1-10																		
Y	WO 2009/110591 A1（日立化成工業株式会社）11.09.2009（2009-09-11） [0063]-[0064]	5-8																		
A	シリコン-カーボンナノチューブ自立膜電極のLiB負極特性（Electrochemical Performance of Silicon-Carbon Nanotube Self-Supporting Film），第59 回電池討論会 講演要旨集（THE 59TH BATTERY SYMPOSIUM IN JAPAN），p.281, 2018.11.26 全文，全図	1-10																		
A	US 2018/0287195 A1（TSINGHUA UNIVERSITY）04.10.2018（2018-10-04）	1-10																		
☒ 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。																				
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"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	"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	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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							
* 引用文献のカテゴリー	"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																			
"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	"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																			
"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	"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																			
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献																			
"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																				
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日																			
02.04.2020	14.04.2020																			
名称及びあて先 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	権限のある職員（特許庁審査官） 小森 重樹 4X 4145 電話番号 03-3581-1101 内線 3477																			

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	US 2010/0159331 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 24.06.2010 (2010 - 06 - 24)	1-10

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/JP2020/007518

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2018-113108	A	19.07.2018	WO	2018/128099	A1	
				CN	110199427	A	
KR	10-2013-0008870	A	23.01.2013	(ファミリーなし)			
WO	2009/110591	A1	11.09.2009	US	2011/0085961	A1	
				[0093]-[0094]			
				EP	2269950	A1	
				CN	101959793	A	
				KR	10-2010-0120298	A	
US	2018/0287195	A1	04.10.2018	CN	108666568	A	
				TW	201838230	A	
US	2010/0159331	A1	24.06.2010	KR	10-2010-0073506	A	