

(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11月3日(03.11.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/230661 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/133* (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)  
*H01M 4/134* (2010.01) *H01M 4/587* (2010.01)  
*H01M 4/36* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/017625
- (22) 国際出願日: 2022年4月12日(12.04.2022)
- (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 2021-073909 2021年4月26日(26.04.2021) 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).
- (72) 発明者: 谷口 明宏(TANIGUCHI Akihiro). 坂田 基浩(SAKATA Motohiro). 井上 薫(INOUE Kaoru). 名倉 健祐(NAKURA Kensuke).
- (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).
- (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, IT, JM, 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))

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

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

(57) Abstract: A secondary battery negative electrode according to one aspect of the present disclosure is characterized by comprising a negative electrode current collector and a negative electrode mixture layer disposed on the negative electrode current collector, and is characterized in that: the negative electrode mixture layer contains a negative electrode active material including a carbon material and a Si-based material; a pore diameter distribution of the negative electrode mixture layer as measured by a mercury press-in method has two peak values R1 and R2; the peak value R1 is in the range of 0.5-1.5  $\mu\text{m}$ ; the peak value R2 is in the range of 2-10  $\mu\text{m}$ ; an average particle diameter of the Si-based material is 4  $\mu\text{m}$  or more; and the contained amount of the Si-based material with respect to the total amount of the negative electrode active material is 30 mass% or more.

(57) 要約: 本開示の一態様である二次電池用負極は、負極集電体と、前記負極集電体上に配置される負極合材層とを備え、前記負極合材層は、炭素材料と、Si系材料とを含む負極活物質を有し、水銀圧入法により測定された前記負極合材層の細孔径分布は、2つのピーク値R1及びR2を有し、前記ピーク値R1は、0.5  $\mu\text{m}$ 以上1.5  $\mu\text{m}$ 以下であり、前記ピーク値R2は、2  $\mu\text{m}$ 以上10  $\mu\text{m}$ 以下であり、前記Si系材料の平均粒径は、4  $\mu\text{m}$ 以上であり、前記Si系材料の含有量は、前記負極活物質の総量に対して、30質量%以上であることを特徴とする。

WO 2022/230661 A1

## 明 細 書

発明の名称：

二次電池用負極、二次電池、及び二次電池用負極の製造方法

### 技術分野

[0001] 本開示は、二次電池用負極、二次電池、及び二次電池用負極の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 電池の高容量化を図ることが可能な材料として、現在、Si系材料が注目されている。Si系材料は、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵および放出可能な材料であり、黒鉛等の炭素材料に比べて非常に大きな容量での充放電が可能である。

[0003] 例えば、特許文献1には、 $SiO_x$  ( $0 < x < 2$ ) で示されるSi系材料と、炭素材とを含むリチウムイオン二次電池用負極活物質であって、該リチウムイオン二次電池用負極活物質が内部に空隙を有することを特徴とする、リチウムイオン二次電池用負極活物質が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2013-219059号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、Si系材料は、二次電池の高容量化を図ることができる反面、負極の膨化、更には充放電サイクル特性の低下が問題となる。特許文献1の技術においても、充放電サイクル特性の低下を抑制することはできるが、更なる改善が望まれる。

[0006] そこで、本開示は、高容量化を図ると共に、負極の膨化を抑制し、更には充放電サイクル特性の低下を抑制することが可能な二次電池用負極、二次電池、及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] 本開示の一態様である二次電池用負極は、負極集電体と、前記負極集電体上に配置される負極合材層とを備え、前記負極合材層は、炭素材料と、Si系材料とを含む負極活物質を有し、水銀圧入法により測定された前記負極合材層の細孔径分布は、2つのピーク値R1及びR2を有し、前記ピーク値R1は、0.5 $\mu$ m以上1.5 $\mu$ m以下であり、前記ピーク値R2は、2 $\mu$ m以上10 $\mu$ m以下であり、前記Si系材料の平均粒径は、4 $\mu$ m以上であり、前記Si系材料の含有量は、前記負極活物質の総量に対して、30質量%以上であることを特徴とする。

[0008] 本開示の一態様である二次電池は、前記二次電池用負極を備えることを特徴とする。

[0009] 本開示の一態様である二次電池用負極の製造方法は、炭素材料と、Si系材料とを含む負極活物質と、造孔材と、を含む負極ペーストを、負極集電体に塗布して塗膜を作製した後、前記塗膜を圧延する第1工程と、前記第1工程後、前記塗膜を加熱処理することにより前記造孔材を分解・気化して、負極合材層を形成する第2工程と、を有し、水銀圧入法により測定された前記負極合材層の細孔径分布は、2つのピーク値R1及びR2を有し、前記ピーク値R1は、0.5 $\mu$ m以上1.5 $\mu$ m以下であり、前記ピーク値R2は、2 $\mu$ m以上10 $\mu$ m以下であり、前記Si系材料の平均粒径は、4 $\mu$ m以上であり、前記Si系材料の含有量は、前記負極活物質の総量に対して、30質量%以上であることを特徴とする。

## 発明の効果

[0010] 本開示によれば、高容量化を図ると共に、負極の膨化を抑制し、更には充放電サイクル特性の低下を抑制することが可能な二次電池用負極、二次電池、及び二次電池用負極の製造方法を提供することが可能となる。

## 図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施形態の一例である二次電池の断面図である。

## 発明を実施するための形態

[0012] 本開示の一態様である二次電池用負極は、負極集電体と、前記負極集電体上に配置される負極合材層とを備え、前記負極合材層は、炭素材料と、S i系材料とを含む負極活物質を有し、水銀圧入法により測定された前記負極合材層の細孔径分布は、2つのピーク値R 1及びR 2を有し、前記ピーク値R 1は、0.5  $\mu$ m以上1.5  $\mu$ m以下であり、前記ピーク値R 2は、2  $\mu$ m以上10  $\mu$ m以下であり、前記S i系材料の平均粒径は、4  $\mu$ m以上であり、前記S i系材料の含有量は、前記負極活物質の総量に対して、30質量%以上である。本開示のように、細孔径分布における2つのピーク値（R 1、R 2）が上記範囲を満たす負極合材層は、電解液の浸透性が向上したり、充放電に伴うS i系材料の膨張収縮を吸収したりすることに最適な空隙が形成されているため、電池の高容量化や負極の膨化抑制が可能となると推察される。但し、R 1、R 2が適切な範囲に設定されていても、S i系材料の平均粒径が小さすぎると、S i系材料と電解液との副反応により、充放電サイクル特性の低下抑制の効果が十分に得られない。また、R 1、R 2が適切な範囲に設定されていても、S i系材料の含有量が少なすぎると、電池の高容量化を図ることができない。したがって、水銀圧入法により測定された負極合材層の細孔径分布における2つのピーク値R 1、R 2、S i系材料の平均粒径及び含有量の全てのパラメータを上記適切な範囲とすることにより初めて、高容量化を図ると共に、負極の膨化を抑制し、更には充放電サイクル特性の低下を抑制する効果を奏することが可能となる。

[0013] 以下、図面を参照しながら、本開示に係る二次電池用負極活物質および二次電池の実施形態について詳説する。

[0014] 以下に、本開示の一態様である二次電池の一例について説明する。

[0015] 図1は、実施形態の一例である二次電池の断面図である。図1に示す二次電池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、電解液と、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（所謂ラミネート型）などが例示できる。

[0016] 電解液は、水系電解液であってもよいが、好ましくは非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む非水電解液である。非水溶媒には、例えばエステル類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、及びこれらの 2 種以上の混合溶媒等が用いられる。非水溶媒は、これら溶媒の水素の少なくとも一部をフッ素等のハロゲン原子で置換したハロゲン置換体を含有していてもよい。電解質塩には、例えば  $LiPF_6$  等のリチウム塩が使用される。

[0017] 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。

[0018] 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。

[0019] 図1に示す二次電池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。

[0020] 以下に、正極11、負極12、セパレータ13について詳述する。

[0021] [正極]

正極11は、正極集電体と、正極集電体上に配置された正極合材層とを有する。正極集電体には、アルミニウムなどの正極11の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。正極合材層は、例えば、正極活物質、結着材、導電材等を含んで構成される。正極11は、例えば正極集電体の表面に正極活物質、結着材、及び導電材等を含む正極ペーストを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延して正極合材層を正極集電体の両面に形成することにより作製できる。

[0022] 正極合材層に含まれる導電材としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛、カーボンナノチューブ等の炭素材料が例示できる。正極合材層に含まれる結着材としては、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）等のフッ素樹脂、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリオレフィン、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）又はその塩等のセルロース誘導体、ポリエチレンオキシド（PEO）等が挙げられる。

[0023] 正極活物質としては、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物等が用いられる。リチウム遷移金属複合酸化物に含有される金属元素としては、Ni、Co、Mn、Al、B、Mg、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、S

r、Zr、Nb、In、Sn、Ta、W等が挙げられる。中でも、Ni、Co、Mnの少なくとも1種を含有することが好ましい。好適なリチウム遷移金属複合酸化物の一例としては、一般式 $LiMO_2$ （MはNi及びXであり、XはNi以外の金属元素であり、Niの割合は、Liを除く金属元素の総モル数に対して50モル%以上95モル%以下である）で表される複合酸化物が挙げられる。上記式中のXは、例えば、Co、Mn、Al、B、Mg、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Sr、Zr、Nb、In、Sn、Ta、W等が挙げられる。

[0024] [負極]

負極12は、負極集電体と、負極集電体上に配置された負極合材層とを有する。負極集電体には、銅などの負極12の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。負極合材層は、負極活物質を含み、結着材、導電材等を含んでもよい。負極活物質は、炭素材料と、Si系材料とを含む。なお、負極活物質は、炭素材料やSi系材料の他に、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出することができる物質を含んでもよい。結着材及び導電材は、正極11の場合と同様のものが挙げられる。

[0025] 水銀圧入法により測定された負極合材層の細孔径分布は、2つのピーク値R1及びR2を有する。ピーク値R1は、 $0.5\mu m$ 以上 $1.5\mu m$ 以下であり、ピーク値R2は、 $2\mu m$ 以上 $10\mu m$ 以下である。

[0026] 水銀圧入法では、水銀を加圧することによって固体試料の細孔に水銀を浸入させ、水銀に加える圧力及び細孔に圧入された水銀量から、細孔の直径と体積（容積）とを算出する。圧力Pが加えられた水銀が、直径Dの細孔に浸入しうるとき、下式に従って、圧力Pと、水銀の接触角 $\theta$ と、水銀の表面張力 $\sigma$ とから、細孔の直径Dが求められる。また、細孔に圧入された水銀量から、細孔体積が算出される。なお、本開示において、細孔径とは細孔の直径である。

$$-4\sigma\cos\theta=PD$$

- [0027] 水銀圧入法により測定される細孔径分布は、 $L \circ g$  微分細孔体積 ( $cm^3/g$ ) を、各測定箇所の間隔の平均細孔径 ( $\mu m$ ) に対してプロットしたグラフであり、横軸が細孔径 ( $\mu m$ ) で、縦軸が  $L \circ g$  微分細孔体積 ( $cm^3/g$ ) である。ここで、本開示において、細孔径分布におけるピーク値とは、細孔径分布において、ピークの頂点の細孔径を意味する。
- [0028] ピーク値  $R_1$  は、 $0.5 \mu m$  以上  $1.5 \mu m$  以下であればよいが、例えば、 $0.8 \mu m$  以上  $1.2 \mu m$  以下であることが好ましい。ピーク値  $R_1$  が  $0.5 \mu m$  未満であると、負極合材層内の粒子間に小さい空隙が多く存在するため、電解液の浸透性が低下し、二次電池の高容量化を図ることができない。また、ピーク値  $R_1$  が  $1.5 \mu m$  超 ( $2 \mu m$  未満) であると、負極活物質の密度が低下し、二次電池の高容量化を図ることができない。また、ピーク値  $R_2$  は、 $2 \mu m$  以上  $10 \mu m$  以下であればよいが、例えば、 $4 \mu m$  以上  $8 \mu m$  以下であることが好ましい。ピーク値  $R_2$  が  $2 \mu m$  未満であると、充放電に伴う  $Si$  系材料の膨張収縮を吸収できる空隙が負極合材層内に少ないため、負極の膨化を抑制できない。また、ピーク値  $R_2$  が  $10 \mu m$  以上であると、負極合材層内に大きな空隙が多く存在するため、負極活物質の密度が低下し、二次電池の高容量化を図ることができない。
- [0029] 水銀圧入法による細孔径分布の測定は、初期充電する前の負極合材層について行う。例えば、二次電池用負極を、初期充電する前に所定形状に打ち抜いて得られる測定用試料を用いて、当該測定用試料が有する負極合材層について、水銀圧入法による細孔径分布の測定を行うことができる。なお、測定用試料は、少なくとも負極合材層を表面に有していればよく、負極集電体等のその他の構成を有するものであってもよい。
- [0030] 水銀圧入法による細孔径分布の測定は、例えば、マイクロメルティックス社製のオートポア  $IV9500$  シリーズ等の装置を用いて行うことができる。測定の際には、不活性雰囲気下にて、測定用試料を試料容器に封入して、当該試料容器内に水銀を注入し、水銀に圧力を加える。ここで、水銀に加える圧力は、測定用試料が有し得る細孔径の大きさに応じて適宜調整され、特

に限定はされないが、例えば、 $0.5 \text{ psi}$  ( $3.4 \text{ kPa}$ ) から  $60000 \text{ psi}$  ( $413400 \text{ kPa}$ ) まで圧力を変化させて測定することが、細孔径を広範囲に測定できる点から好ましい。

[0031] 前述したように、二次電池の高容量化を図り、また、負極の膨化を抑制し、更には充放電サイクル特性の低下を抑制するには、ピーク値  $R_1$  が  $0.5 \mu\text{m}$  以上  $1.5 \mu\text{m}$  以下であり、ピーク値  $R_2$  が  $2 \mu\text{m}$  以上  $10 \mu\text{m}$  以下であることに加え、 $\text{Si}$  系材料の含有量や平均粒径も適正な範囲することが必要である。以下、負極活物質に含まれる  $\text{Si}$  系材料及び炭素材料について説明する。

[0032] 負極活物質に含まれる  $\text{Si}$  系材料としては、リチウムイオン等の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、 $\text{Si}$  粒子、 $\text{Si}$  を含む合金粒子、及び  $\text{Si}$  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。

[0033]  $\text{Si}$  粒子は、気相法やシリコン切粉を微粉砕することなどで得ることが出来るが、どのような方法で製造されたものでも用いることが出来る。 $\text{Si}$  を含む合金粒子は、例えば、 $\text{Si}$  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。 $\text{Si}$  化合物粒子は、例えば、シリケート相と当該シリケート相中に分散している  $\text{Si}$  粒子とを有する  $\text{Si}$  化合物粒子、ケイ素酸化物相と当該ケイ素酸化物相中に分散している  $\text{Si}$  粒子とを有する  $\text{Si}$  化合物粒子、炭素相と当該炭素相中に分散している  $\text{Si}$  粒子とを有する  $\text{Si}$  化合物粒子等が挙げられる。これらの中では、二次電池の高容量化又は充放電サイクル特性の低下抑制等の点で、シリケート相と当該シリケート相中に分散している  $\text{Si}$  粒子とを有する  $\text{Si}$  化合物粒子や炭素相と当該炭素相中に分散している  $\text{Si}$  粒子とを有する  $\text{Si}$  化合物粒子が好ましい。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] ケイ素酸化物相中にSi粒子が分散したSi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Si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。

[0037] Si系材料の粒子表面には、導電性の高い材料で構成される導電被膜が形成されていることが好ましい。導電被膜としては、炭素被膜、金属被膜、及び金属化合物被膜等が挙げられるが、電気化学的安定性等の点から、炭素被膜が好ましい。炭素被膜は、例えばアセチレン、メタン等を用いたCVD法、石炭ピッチ、石油ピッチ、フェノール樹脂等をシリコン系活物質と混合し、熱処理を行う方法などで形成できる。また、カーボンブラック等の導電フィラーを結着材を用いて、Si系材料の粒子表面に固着させることで導電被膜を形成してもよい。

[0038] Si系材料の含有量としては、二次電池の高容量化等の点で、負極活物質の総量に対して、30質量%以上であればよい。また、二次電池の高容量化を図り、負極の膨化をより抑制する点で、Si系材料の含有量としては、負極活物質の総量に対して、30質量%以上60質量%以下であることが好ましく、35質量%以上55質量%以下であることがより好ましい。

[0039] Si系材料の平均粒径は、例えば、電解液との副反応による充放電サイクル特性の低下を抑制する等の点で、4  $\mu$ m以上であればよい。また、充放電

サイクル特性の低下を抑制し、負極の膨化をより抑制する点で、S i系材料の平均粒径は、例えば、 $4\ \mu\text{m}$ 以上 $12\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $6\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0040] 負極活物質に含まれる炭素材料は、例えば、二次電池の負極活物質として使用される従来公知の炭素材料が挙げられるが、充放電サイクル特性の低下をより抑制する等の点で、例えば、鱗片状黒鉛、塊状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、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)等の人造黒鉛などの黒鉛が好ましい。

[0041] 炭素材料の平均粒径は、例えば、負極の膨化をより抑制する等の点で、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $25\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $12\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0042] 各材料の平均粒径は、レーザー回折散乱法によって得られる粒度分布において、体積積算値が50%となる体積平均粒径D50である。

[0043] 炭素材料の含有量としては、例えば、負極活物質の総量に対して、40質量%以上70質量%以下であることが好ましく、45質量%以上65質量%以下であることがより好ましい。

[0044] 負極12の製造方法の一例を説明する。負極12は、炭素材料とS i系材料とを含む負極活物質と、造孔材と、必要に応じて添加される結着材等を含む負極ペーストを、負極集電体に塗布して塗膜を作製した後、前記塗膜を圧延する第1工程と、前記第1工程後、前記塗膜を加熱処理することにより前記造孔材を分解・気化して、負極合材層を形成する第2工程と、を有する。S i系材料及び炭素材料の平均粒径や含有量は前述の通りであるので省略する。

[0045] 塗膜を加熱処理することにより造孔材を分解・気化(例えば、昇華)して、塗膜内から造孔材を離脱させることにより、負極合材層内の粒子間に小さな空隙だけでなく、比較的大きな空隙が形成される。このように、造孔材を添加した負極ペーストを加熱処理することにより、負極合材層の細孔分布は、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下のピーク値R1と、 $2\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以

下のピーク値R2を有する。一方、造孔材を含まない負極ペーストを用いると、得られる負極合材層内の粒子間には小さな空隙しか形成されない。したがって、造孔材を添加していない負極ペーストを用いた場合には、負極合材層の細孔分布は、通常、0.5  $\mu\text{m}$ 以上1.5  $\mu\text{m}$ 以下のピーク値R1のみを有する。

[0046] 加熱処理温度は、造孔材が分解・気化する温度であれば特に制限されるものではない。加熱処理時間は、塗膜内の造孔材が分解・気化するのに十分な時間が確保できればよく、例えば、5時間以上でよい。

[0047] 造孔材としては、公知のものが使用できる。造孔材としては、例えば、金属シュウ酸塩、樟脳、ナフタレンなどが挙げられる。また、造孔材としては、例えば、フマル酸、マロン酸、リンゴ酸等のジカルボン酸などを用いてもよい。造孔材の平均粒径は、例えば、2  $\mu\text{m}$ 以上10  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。造孔材の平均粒径を上記範囲とすることで、負極合材層の細孔径分布におけるピーク値R2を2  $\mu\text{m}$ 以上10  $\mu\text{m}$ 以下の範囲に制御することが容易となる。なお、平均粒径が上記範囲外の造孔材を用いる場合には、負極活物質に用いられる各材料の平均粒径、溶媒添加等による負極ペーストの粘度調整、加熱処理時間や温度の調整、塗膜圧延時の線圧の調整等によって、負極合材層の細孔径分布におけるピーク値R2及びR1を制御すればよい。

[0048] 負極ペーストを得る際の負極活物質、造孔材、結着材等の原料の混合は、例えば、カッターミル、ピンミル、ビーズミル、微粒子複合化装置（タンク内部で高速回転する特殊形状を有するローターと衝突板の間でせん断力が生み出される装置）、造粒機、二軸押出混練機やプラネタリミキサーといった混練機などが挙げられる。

[0049] 負極ペーストの塗布は、例えば、スリットダイコーター、リバーシロールコーター、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が用いられる。

[0050] 負極ペーストを負極集電体に塗布して塗膜を得る際には、塗膜を加熱乾燥

することが好ましい。加熱乾燥の温度は、造孔材が分解・気化しない温度が望ましいが、加熱乾燥により、造孔材の一部が分解・気化してもよい。

[0051] 塗膜の圧延は、例えば、ロールプレス機によって、塗膜が所定の厚みになるまで、所定の線圧で数回行えばよい。

[0052] [セパレータ]

セパレータ13には、例えば、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シートが用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータ13の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、セルロースなどが好適である。セパレータ13は、単層構造、積層構造のいずれであってもよい。セパレータの表面には、耐熱層などが形成されていてもよい。

## 実施例

[0053] 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。

[0054] <実施例1>

[負極の作製]

平均粒径 $1.7\ \mu\text{m}$ の黒鉛粒子と、炭素相内にSi粒子が分散した平均粒径 $8\ \mu\text{m}$ のSi系材料とを、質量比で、50:50となるように混合した。この混合物を負極活物質とした。そして、負極活物質:カルボキシメチルセルロース(CMC):スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR):多層カーボンナノチューブ:フマル酸(平均粒径 $6\ \mu\text{m}$ )の質量比が、100:1:1:1:12.5となるようにこれらを混合して、任意の水と混ぜて負極ペーストを調製した。この負極ペーストを銅箔からなる負極集電体の両面に塗布し、塗膜を乾燥した後、圧延ローラにより塗膜を圧延した。その後、塗膜を $200^\circ\text{C}$ で5時間、加熱処理することにより、負極集電体の両面に負極合材層が形成された負極を作製した。

[0055] 得られた負極において、水銀圧入法により、負極合材層の細孔径分布を測定した結果、2つのピーク値R1及びR2を示し、ピーク値R1は $1\ \mu\text{m}$ で

あり、ピーク値R 2は6  $\mu\text{m}$ であった。

[0056] [正極の作製]

$\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物：アセチレンブラック：ポリフッ化ビニリデンの質量比が、98：1：1となるようにこれらを混合した後、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を添加して、正極ペーストを調製した。この負極ペーストをアルミニウム箔の両面に塗布し、塗膜を乾燥した後、圧延ローラにより塗膜を圧延することにより、正極集電体の両面に正極合材層が形成された正極を作製した。

[0057] [非水電解液の調製]

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）とを、1：3の質量比で混合した混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1 mol/Lの濃度で溶解して、非水電解液を調製した。

[0058] [試験セルの作製]

正極と、負極とを、ポリオレフィン製のセパレータを介して互いに対向するように積層し、これを巻回して、電極体を作製した。次いで、電極体を有底円筒形状の電池ケース本体に収容し、上記非水電解液を注入した後、ガスケット及び封口体により電池ケース本体の開口部を封口して、試験セルを作製した。

[0059] <実施例2>

平均粒径2  $\mu\text{m}$ のフマル酸を用いたこと以外は、実施例1と同様にして負極を作製し、また、当該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た。実施例2の負極において、水銀圧入法により、負極合材層の細孔径分布を測定した結果、2つのピーク値R 1及びR 2を示し、ピーク値R 1は1  $\mu\text{m}$ であり、ピーク値R 2は2  $\mu\text{m}$ であった。

[0060] <実施例3>

平均粒径10  $\mu\text{m}$ のフマル酸を用いたこと以外は、実施例1と同様にして負極を作製し、また、当該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た。実施例3の負極において、水銀圧入法により、負極合

材層の細孔径分布を測定した結果、2つのピーク値R1及びR2を示し、ピーク値R1は1  $\mu\text{m}$ であり、ピーク値R2は10  $\mu\text{m}$ であった。

[0061] <実施例4>

平均粒径17  $\mu\text{m}$ の黒鉛粒子と、炭素相内にSi粒子が分散した平均粒径8  $\mu\text{m}$ のSi系材料とを、質量比で、70:30となるように混合したこと以外は、実施例1と同様にして負極を作製し、また、当該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た。実施例4の負極において、水銀圧入法により、負極合材層の細孔径分布を測定した結果、2つのピーク値R1及びR2を示し、ピーク値R1は1  $\mu\text{m}$ であり、ピーク値R2は6  $\mu\text{m}$ であった。

[0062] <実施例5>

平均粒径17  $\mu\text{m}$ の黒鉛粒子と、炭素相内にSi粒子が分散した平均粒径8  $\mu\text{m}$ のSi系材料とを、質量比で、40:60となるように混合したこと以外は、実施例1と同様にして負極を作製し、また、当該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た。実施例5の負極において、水銀圧入法により、負極合材層の細孔径分布を測定した結果、2つのピーク値R1及びR2を示し、ピーク値R1は1  $\mu\text{m}$ であり、ピーク値R2は6  $\mu\text{m}$ であった。

[0063] <実施例6>

炭素相内にSi粒子が分散した平均粒径4  $\mu\text{m}$ のSi系材料を用いたこと以外は、実施例1と同様にして負極を作製し、また、当該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た。実施例6の負極において、水銀圧入法により、負極合材層の細孔径分布を測定した結果、2つのピーク値R1及びR2を示し、ピーク値R1は1  $\mu\text{m}$ であり、ピーク値R2は6  $\mu\text{m}$ であった。

[0064] <実施例7>

炭素相内にSi粒子が分散した平均粒径12  $\mu\text{m}$ のSi系材料を用いたこと以外は、実施例1と同様にして負極を作製し、また、当該負極を用いたこ

と以外は、実施例 1 と同様にして試験セルを作製した。実施例 7 の負極において、水銀圧入法により、負極合材層の細孔径分布を測定した結果、2つのピーク値 R 1 及び R 2 を示し、ピーク値 R 1 は 1  $\mu\text{m}$  であり、ピーク値 R 2 は 6  $\mu\text{m}$  であった。

[0065] <実施例 8>

平均粒径 10  $\mu\text{m}$  の黒鉛粒子を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして負極を作製し、また、当該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た。実施例 8 の負極において、水銀圧入法により、負極合材層の細孔径分布を測定した結果、2つのピーク値 R 1 及び R 2 を示し、ピーク値 R 1 は 1  $\mu\text{m}$  であり、ピーク値 R 2 は 6  $\mu\text{m}$  であった。

[0066] <実施例 9>

平均粒径 25  $\mu\text{m}$  の黒鉛粒子を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして負極を作製し、また、当該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た。実施例 8 の負極において、水銀圧入法により、負極合材層の細孔径分布を測定した結果、2つのピーク値 R 1 及び R 2 を示し、ピーク値 R 1 は 1  $\mu\text{m}$  であり、ピーク値 R 2 は 6  $\mu\text{m}$  であった。

[0067] <実施例 10>

平均粒径 17  $\mu\text{m}$  の黒鉛粒子と、炭素相内に S i 粒子が分散した平均粒径 8  $\mu\text{m}$  の S i 系材料とを、質量比で、30 : 70 となるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして負極を作製し、また、当該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た。実施例 10 の負極において、水銀圧入法により、負極合材層の細孔径分布を測定した結果、2つのピーク値 R 1 及び R 2 を示し、ピーク値 R 1 は 1  $\mu\text{m}$  であり、ピーク値 R 2 は 6  $\mu\text{m}$  であった。

[0068] <実施例 11>

炭素相内に S i 粒子が分散した平均粒径 14  $\mu\text{m}$  の S i 系材料を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして負極を作製し、また、当該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た。実施例 11 の負極に

において、水銀圧入法により、負極合材層の細孔径分布を測定した結果、2つのピーク値R1及びR2を示し、ピーク値R1は1 $\mu$ mであり、ピーク値R2は6 $\mu$ mであった。

[0069] <実施例12>

平均粒径8 $\mu$ mの黒鉛粒子を用いたこと以外は、実施例1と同様にして負極を作製し、また、当該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た。実施例12の負極において、水銀圧入法により、負極合材層の細孔径分布を測定した結果、2つのピーク値R1及びR2を示し、ピーク値R1は1 $\mu$ mであり、ピーク値R2は6 $\mu$ mであった。

[0070] <実施例13>

平均粒径40 $\mu$ mの黒鉛粒子を用いたこと以外は、実施例1と同様にして負極を作製し、また、当該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た。実施例12の負極において、水銀圧入法により、負極合材層の細孔径分布を測定した結果、2つのピーク値R1及びR2を示し、ピーク値R1は1 $\mu$ mであり、ピーク値R2は6 $\mu$ mであった。

[0071] <比較例1>

平均粒径12 $\mu$ mのフマル酸を用いたこと以外は、実施例1と同様にして負極を作製し、また、当該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た。比較例1の負極において、水銀圧入法により、負極合材層の細孔径分布を測定した結果、2つのピーク値R1及びR2を示し、ピーク値R1は1 $\mu$ mであり、ピーク値R2は12 $\mu$ mであった。

[0072] <比較例2>

平均粒径1 $\mu$ mのフマル酸を用いたこと以外は、実施例1と同様にして負極を作製し、また、当該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た。比較例2の負極において、水銀圧入法により、負極合材層の細孔径分布を測定した結果、1つのピーク値R1を示し、ピーク値R1は1 $\mu$ mであった。

[0073] <比較例3>

フマル酸を用いなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして負極を作製し、また、当該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た。比較例 3 の負極において、水銀圧入法により、負極合材層の細孔径分布を測定した結果、1 つのピーク値 R 1 を示し、ピーク値 R 1 は 1  $\mu\text{m}$  であった。

[0074] <比較例 4 >

平均粒径 17  $\mu\text{m}$  の黒鉛粒子と、炭素相内に S i 粒子が分散した平均粒径 8  $\mu\text{m}$  の S i 系材料とを、質量比で、80 : 20 となるように混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして負極を作製し、また、当該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た。比較例 4 の負極において、水銀圧入法により、負極合材層の細孔径分布を測定した結果、2 つのピーク値 R 1 及び R 2 を示し、ピーク値 R 1 は 1  $\mu\text{m}$  であり、ピーク値 R 2 は 6  $\mu\text{m}$  であった。

[0075] <比較例 5 >

炭素相内に S i 粒子が分散した平均粒径 3  $\mu\text{m}$  の S i 系材料を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして負極を作製し、また、当該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た。比較例 5 の負極において、水銀圧入法により、負極合材層の細孔径分布を測定した結果、2 つのピーク値 R 1 及び R 2 を示し、ピーク値 R 1 は 1  $\mu\text{m}$  であり、ピーク値 R 2 は 6  $\mu\text{m}$  であった。

[0076] <比較例 6 >

塗膜の圧延の圧縮力を強くしたこと以外は、実施例 1 と同様にして負極を作製し、また、当該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た。比較例 6 の負極において、水銀圧入法により、負極合材層の細孔径分布を測定した結果、2 つのピーク値 R 1 及び R 2 を示し、ピーク値 R 1 は 0.3  $\mu\text{m}$  であり、ピーク値 R 2 は 6  $\mu\text{m}$  であった。

[0077] <比較例 7 >

塗膜の圧延の圧縮力を弱くしたこと以外は、実施例 1 と同様にして負極を

作製し、また、当該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た。比較例7の負極において、水銀圧入法により、負極合材層の細孔径分布を測定した結果、2つのピーク値R1及びR2を示し、ピーク値R1は1.7  $\mu\text{m}$ であり、ピーク値R2は6  $\mu\text{m}$ であった。

[0078] [電池容量の評価]

各実施例及び各比較例の試験セルを、25℃の温度環境で、0.5Cの定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電した後、4.2Vの定電圧で電流値が0.05Cになるまで充電した。その後、0.2Cの定電流で電池電圧が2.5Vになるまで放電した。この時の放電容量を電池容量として、その結果を表1にまとめた。

[0079] [充放電サイクル試験]

各実施例及び各比較例の試験セルを、25℃の温度環境で、0.5Cの定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電した後、4.2Vの定電圧で電流値が0.05Cになるまで充電した。その後、0.5Cの定電流で電池電圧が2.5Vになるまで放電した。この充放電を50サイクル行い、下記式にて充放電サイクルにおける容量維持率を求め、その結果を表1にまとめた。

容量維持率 (%) = (50サイクル目の放電容量 / 1サイクル目放電容量) × 100

[0080] [負極膨化率の評価]

各実施例及び各比較例の試験セルを、25℃の温度環境で、1/3Cの定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電した後、4.2Vの定電圧で電流値が0.05Cになるまで充電した。充電後の試験セルを分解して、負極を取り出し、充電後の負極厚みをマイクロゲージで測定した。そして、下記式にて負極膨化率を算出し、その結果を表1にまとめた。

負極膨化率 (%) = (充電後の負極厚み / 負極作製時の負極厚み) × 100

[0081]

[表1]

	R1	R2	フマル酸粒径	Si系材料 の含有量	Si系材料 の粒径	黒鉛の 粒径	負極膨化率	電池容量	容量維持率
単位	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	重量%	$\mu\text{m}$	$\mu\text{m}$	%	mAh	%
実施例 1	1	6	6	50	8	17	125	550	>95
実施例 2	1	2	2	50	8	17	128	551	>95
実施例 3	1	10	10	50	8	17	119	523	>95
実施例 4	1	6	6	30	8	17	121	502	>95
実施例 5	1	6	6	60	8	17	128	572	>95
実施例 6	1	6	6	50	4	17	117	550	>95
実施例 7	1	6	6	50	12	17	129	551	>95
実施例 8	1	6	6	50	8	10	129	552	>95
実施例 9	1	6	6	50	8	25	122	550	>95
実施例 10	1	6	6	70	8	17	135	588	>95
実施例 11	1	6	6	50	14	17	137	550	>95
実施例 12	1	6	6	50	8	8	136	548	>95
実施例 13	1	6	6	50	8	40	135	552	>95
比較例 1	1	12	12	50	8	17	116	492	>95
比較例 2	1	-	1	50	8	17	146	550	>95
比較例 3	1	-	-	50	8	17	150	548	>95
比較例 4	1	6	6	20	8	17	119	471	>95
比較例 5	1	6	6	50	3	17	115	548	88
比較例 6	0.3	6	6	50	8	17	125	558	88
比較例 7	1.7	6	6	50	8	17	125	474	>95

[0082] 表1に示すように、実施例1～13はいずれも、電池容量は500mAh以上を示し、50サイクル後の容量維持率は95%以上を示し、負極の膨化

率は140%未満を示した。一方、比較例1～7は、電池容量が500mAh未満であったり、50サイクル後の容量維持率が90%未満であったり、又は負極の膨化率が140%以上であったりした。すなわち、炭素材料とSi系材料とを含む負極活物質を有する負極合材層において、水銀圧入法により測定された細孔径分布が、2つのピーク値R1及びR2を有し、前記ピーク値R1は、0.5 $\mu$ m以上1.5 $\mu$ m以下であり、前記ピーク値R2は、2 $\mu$ m以上10 $\mu$ m以下であり、Si系材料の平均粒径は、4 $\mu$ m以上であり、Si系材料の含有量は、負極活物質の総量に対して、30質量%以上である負極を用いることで、電池の高容量化を図ると共に、負極の膨化を抑制し、また充放電サイクル特性の低下を抑制することが可能となる。

### 符号の説明

[0083] 10 二次電池、11 正極、12 負極、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 絶縁板、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] 負極集電体と、前記負極集電体上に配置される負極合材層とを備え、
- 前記負極合材層は、炭素材料と、S i系材料とを含む負極活物質を有し、
- 水銀圧入法により測定された前記負極合材層の細孔径分布は、2つのピーク値R 1及びR 2を有し、
- 前記ピーク値R 1は、0.5  $\mu$ m以上1.5  $\mu$ m以下であり、前記ピーク値R 2は、2  $\mu$ m以上10  $\mu$ m以下であり、
- 前記S i系材料の平均粒径は、4  $\mu$ m以上であり、前記S i系材料の含有量は、前記負極活物質の総量に対して、30質量%以上である、二次電池用負極。
- [請求項2] 前記S i系材料は、シリケート相と、前記シリケート相内に分散しているS i粒子とを有するS i化合物を含む、請求項1に記載の二次電池用負極。
- [請求項3] 前記S i系材料は、炭素相と、前記炭素相内に分散しているS i粒子とを有するS i化合物を含む、請求項1又は2に記載の二次電池用負極。
- [請求項4] 前記S i系材料の含有量は、前記負極活物質の総量に対して、30質量%以上60質量%以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の二次電池用負極。
- [請求項5] 前記S i系材料の平均粒径は、4  $\mu$ m以上12  $\mu$ m以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の二次電池用負極。
- [請求項6] 前記炭素材料は、黒鉛を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の二次電池用負極。
- [請求項7] 前記炭素材料の平均粒径は、10  $\mu$ m以上25  $\mu$ m以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載の二次電池用負極。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の二次電池用負極を備える、二

次電池。

[請求項9]

炭素材料と、S i 系材料とを含む負極活物質と、造孔材と、を含む負極ペーストを、負極集電体に塗布して塗膜を作製した後、前記塗膜を圧延する第1工程と、

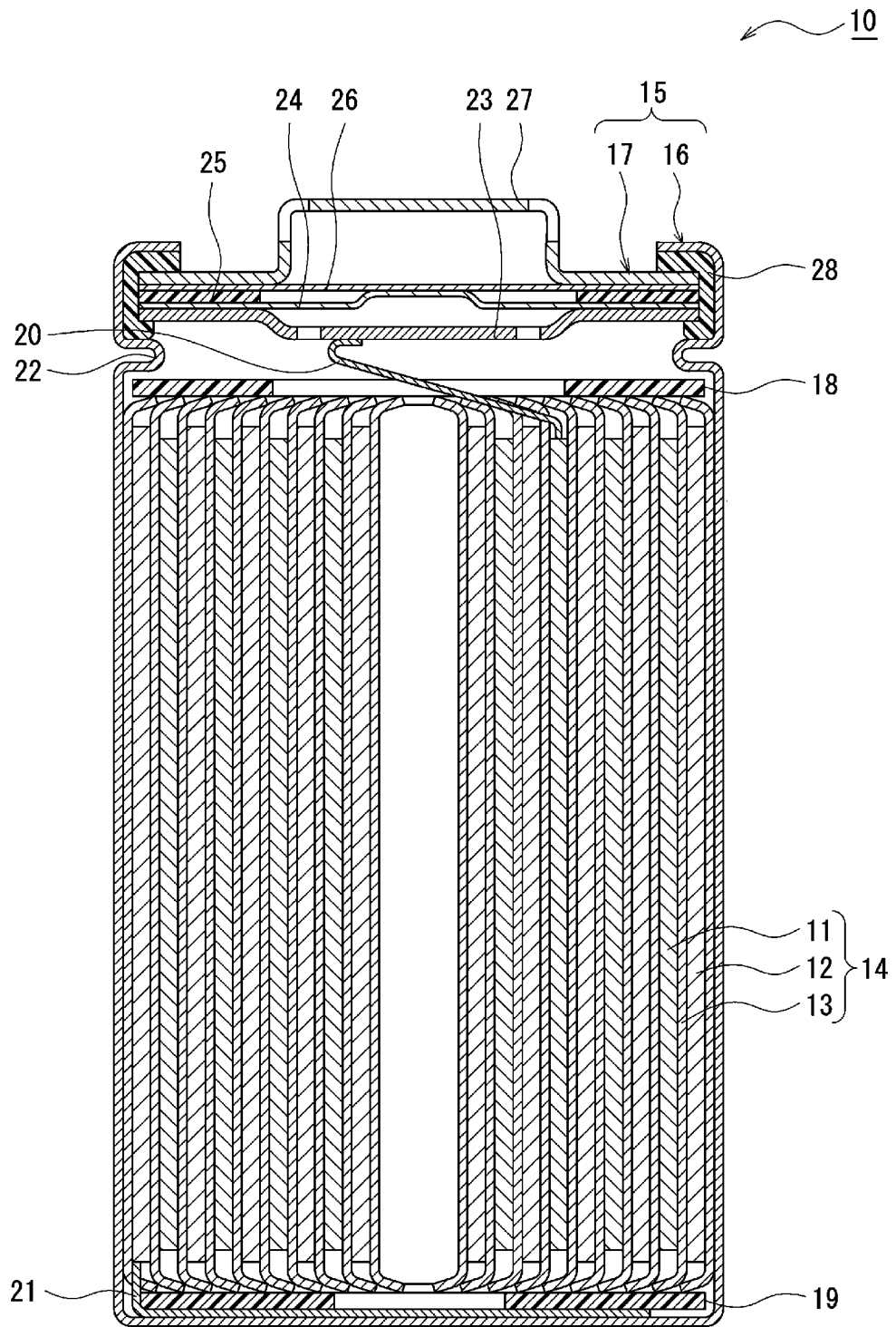
前記第1工程後、前記塗膜を加熱処理することにより前記造孔材を分解・気化して、負極合材層を形成する第2工程と、を有し、

水銀圧入法により測定された前記負極合材層の細孔径分布は、2つのピーク値R 1及びR 2を有し、

前記ピーク値R 1は、0.5  $\mu\text{m}$ 以上1.5  $\mu\text{m}$ 以下であり、前記ピーク値R 2は、2  $\mu\text{m}$ 以上10  $\mu\text{m}$ 以下であり、

前記S i 系材料の平均粒径は、4  $\mu\text{m}$ 以上であり、前記S i 系材料の含有量は、前記負極活物質の総量に対して、30質量%以上である、二次電池用負極の製造方法。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/017625

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 4/133</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/134</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/38</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/587</i> (2010.01)i FI: H01M4/134; H01M4/133; H01M4/38 Z; H01M4/36 A; H01M4/587; H01M4/36 E		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/133; H01M4/134; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/587		
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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019-087487 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 06 June 2019 (2019-06-06) claims, paragraphs [0004]-[0006], [0026], [0037]	1-9
A	JP 2013-219059 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 24 October 2013 (2013-10-24) claims, paragraphs [0006], [0023]	1-9
A	WO 2013/080379 A1 (TOYOTA MOTOR CORP.) 06 June 2013 (2013-06-06) entire text, all drawings	1-9
A	US 2012/0013051 A1 (MAH, Sang-Kook) 19 January 2012 (2012-01-19) entire text, all drawings	1-9
<input 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 <b>06 June 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>21 June 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

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

International application No.

**PCT/JP2022/017625**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-087487	A	06 June 2019	US 2019/0140308 A1 claims, paragraphs [0004]-[0006], [0033], [0042] CN 109768226 A	
JP	2013-219059	A	24 October 2013	(Family: none)	
WO	2013/080379	A1	06 June 2013	US 2015/0171414 A1 entire text, all drawings CN 103959520 A KR 10-2014-0105794 A	
US	2012/0013051	A1	19 January 2012	KR 10-0818263 B1	

<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 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i FI: H01M4/134; H01M4/133; H01M4/38 Z; H01M4/36 A; H01M4/587; H01M4/36 E</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）） H01M4/133; H01M4/134; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/587</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>A</td> <td>JP 2019-087487 A（トヨタ自動車株式会社）06.06.2019（2019-06-06） 特許請求の範囲, [0004]-[0006], [0026], [0037]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-219059 A（住友ベークライト株式会社）24.10.2013（2013-10-24） 特許請求の範囲, [0006], [0023]</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013/080379 A1（トヨタ自動車株式会社）06.06.2013（2013-06-06） 全文, 全図</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2012/0013051 A1（MAH SANG-KOOK）19.01.2012（2012-01-19） 全文, 全図</td> <td>1-9</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	A	JP 2019-087487 A（トヨタ自動車株式会社）06.06.2019（2019-06-06） 特許請求の範囲, [0004]-[0006], [0026], [0037]	1-9	A	JP 2013-219059 A（住友ベークライト株式会社）24.10.2013（2013-10-24） 特許請求の範囲, [0006], [0023]	1-9	A	WO 2013/080379 A1（トヨタ自動車株式会社）06.06.2013（2013-06-06） 全文, 全図	1-9	A	US 2012/0013051 A1（MAH SANG-KOOK）19.01.2012（2012-01-19） 全文, 全図	1-9
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 2019-087487 A（トヨタ自動車株式会社）06.06.2019（2019-06-06） 特許請求の範囲, [0004]-[0006], [0026], [0037]	1-9															
A	JP 2013-219059 A（住友ベークライト株式会社）24.10.2013（2013-10-24） 特許請求の範囲, [0006], [0023]	1-9															
A	WO 2013/080379 A1（トヨタ自動車株式会社）06.06.2013（2013-06-06） 全文, 全図	1-9															
A	US 2012/0013051 A1（MAH SANG-KOOK）19.01.2012（2012-01-19） 全文, 全図	1-9															
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																	
<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>“&amp;” 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																	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>06.06.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>21.06.2022</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>富士 美香 4X 9271</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>																

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2022/017625

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-087487 A	06.06.2019	US 2019/0140308 A1 特許請求の範囲, [0004]- [0006], [0033], [0042] CN 109768226 A	
JP 2013-219059 A	24.10.2013	(ファミリーなし)	
WO 2013/080379 A1	06.06.2013	US 2015/0171414 A1 全文, 全図 CN 103959520 A KR 10-2014-0105794 A	
US 2012/0013051 A1	19.01.2012	KR 10-0818263 B1	