

(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
2024年3月7日(07.03.2024)



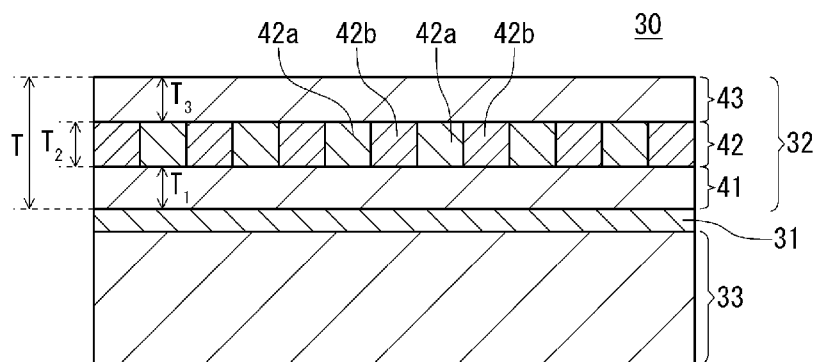
(10) 国際公開番号

WO 2024/048733 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/1393 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/031858
- (22) 国際出願日: 2023年8月31日(31.08.2023)
- (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 2022-138605 2022年8月31日(31.08.2022) JP
- (71) 出願人: パナソニックエナジー株式会社(PANASONIC ENERGY CO.,LTD.) [JP/JP];
〒5708511 大阪府守口市松下町1番
1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 加藤 晶大(KATO GI Akihiro). 田下 敬光(TASHITA Takamitsu). 金子 幸代(KANEKO Sachiyo). 玉川 諒(TAMAGAWA Ryo). 中土 洋輝(NAKADO Hiroki).
- (74) 代理人: 弁理士法人河崎特許事務所(KAWASAKI & PARTNERS); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号北浜山本ビル Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,

(54) Title: SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE, SECONDARY BATTERY, AND PRODUCTION METHOD FOR 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 according to the present invention comprises a negative electrode mixture layer that is supported by a negative electrode collector and has a thickness of T. A negative electrode active material of the negative electrode mixture layer includes graphite particles and an Si material, the graphite particles including graphite particles A that have an internal porosity of over 5% and graphite particles B that have an internal porosity of no more than 5%. The negative electrode mixture layer has, in order from the negative electrode collector side, a first layer, a second layer, and a third layer. The second layer includes a 2a layer and a 2b layer that are respectively disposed at a first region and a second region of the first layer. When M_{2a} and M_{2b} are the respective Si material fractions of the negative electrode active material of the 2a layer and the 2b layer, $M_{2b} < M_{2a}$. When MB_1 and MB_3 are the respective graphite particle B fractions of the graphite particles of the first layer and the third layer, $0 \leq MB_1 < 50 < MB_3 \leq 100$. The respective thicknesses of the second layer and the third layer are less than 0.5T.

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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(57) 要約: 二次電池用負極は、負極集電体に担持される厚み T の負極合剤層を備える。負極合剤層中の負極活物質は、黒鉛粒子および S_i 系材料を含み、黒鉛粒子は、内部空隙率が5%超である黒鉛粒子 A と、内部空隙率が5%以下である黒鉛粒子 B と、を含む。負極合剤層は、負極集電体の側より順に、第1層と第2層と第3層とを有する。第2層は、第1層の第1領域および第2領域にそれぞれ配置される第2a層および第2b層を含む。第2a層および第2b層の負極活物質に占める S_i 系材料の割合を、それぞれ M_{2a} および M_{2b} とするとき、 $M_{2b} < M_{2a}$ の関係を満たす。第1層および第3層の黒鉛粒子に占める黒鉛粒子 B の割合を、それぞれ MB_1 および MB_3 とするとき、 $0 \leq MB_1 < 50 < MB_3 \leq 100$ の関係を満たす。第2層および第3層の厚みは、それぞれ $0.5T$ よりも小さい。

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] 本開示は、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] 非水電解質を備える二次電池、特にリチウムイオン二次電池は、高電圧かつ高エネルギー密度を有し、携帯機器等の小型電子機器の電源等に広く用いられている。

[0003] 特許文献1では、集電体上に形成された非水電解質二次電池用の電極活物質層であって、前記集電体側から表面側に向けて厚み方向に、空隙率が段階的または連続的に大きくなるように変化しており、空隙率の厚み方向の傾斜度合が3.5～4.0%/10 μ mである、非水電解質二次電池用の電極活物質層が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2015-037008号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 二次電池について、急速充電特性およびサイクル特性の向上が求められている。

課題を解決するための手段

[0006] 以上に鑑み、本開示の一側面は、負極活物質を含む負極合剤層と、前記負極合剤層を担持する負極集電体と、を備え、前記負極活物質は、黒鉛粒子およびSi系材料を含み、前記黒鉛粒子は、内部空隙率が5%よりも大きい黒

鉛粒子Aと、内部空隙率が5%以下である黒鉛粒子Bと、を含み、前記負極合剤層は、前記負極集電体の側より順に、第1層と、第2層と、第3層と、を含み、前記第2層は、前記第1層の第1領域および第2領域にそれぞれ配置される第2a層および第2b層を含み、前記第2a層および前記第2b層における前記黒鉛粒子と前記Si系材料との合計に占める前記Si系材料の割合(質量%)を、それぞれ、 M_{2a} および M_{2b} とするとき、前記 M_{2a} と、前記 M_{2b} とは、 $M_{2b} < M_{2a}$ の関係を満たし、前記第1層および前記第3層における前記黒鉛粒子Aと前記黒鉛粒子Bとの合計に占める前記黒鉛粒子Bの割合(質量%)を、それぞれ、 MB_1 および MB_3 とするとき、前記 MB_1 と、前記 MB_3 とは、 $0 \leq MB_1 < 5$ $0 < MB_3 \leq 100$ の関係を満たし、前記負極合剤層の厚みをTとするとき、前記第2層の厚みは $0.5T$ よりも小さく、前記第3層の厚みは $0.5T$ よりも小さい、二次電池用負極に関する。

[0007] 本開示の別の側面は、正極と、負極と、非水電解質と、を備え、前記負極は、上記の二次電池用負極である、二次電池に関する。

[0008] 本開示の更に別の側面は、負極活物質として黒鉛粒子およびSi系材料を含む負極スラリーを調製する第1工程と、負極集電体の表面に前記負極スラリーを塗布し、乾燥し、負極合剤層を形成する第2工程と、前記負極合剤層および前記負極集電体の積層体を圧縮する第3工程と、を含み、前記第1工程では、前記負極スラリーとして、第1スラリー、第2スラリー、および第3スラリーを調製し、前記第2工程では、前記負極集電体の表面に、前記第1スラリー、前記第2スラリー、および前記第3スラリーの順に塗布し、前記負極集電体の側より順に第1層、第2層、および第3層で構成される前記負極合剤層を形成し、前記第2スラリーは、第2aスラリーおよび第2bスラリーを含み、前記第2層の形成工程は、前記第1スラリーの塗布領域の第1領域および第2領域に、それぞれ第2aスラリーおよび第2bスラリーを塗布し、前記第2層として第2a層および第2b層を形成する工程を含み、前記黒鉛粒子は、内部空隙率が5%よりも大きい黒鉛粒子Aと、内部空隙率が5%以下である黒鉛粒子Bと、を含み、前記第2aスラリーおよび前記第

2 b スラリーにおける前記黒鉛粒子と前記 S i 系材料との合計に占める前記 S i 系材料の割合（質量％）を、それぞれ、 M_{2a} および M_{2b} とするとき、前記 M_{2a} と、前記 M_{2b} とは、 $M_{2b} < M_{2a}$ の関係を満たし、前記第 1 スラリーおよび前記第 3 スラリーにおける前記黒鉛粒子 A と前記黒鉛粒子 B との合計に占める前記黒鉛粒子 B の割合（質量％）を、それぞれ、 MB_1 および MB_3 とするとき、前記 MB_1 と、前記 MB_3 とは、 $0 \leq MB_1 < 50 < MB_3 \leq 100$ の関係を満たし、前記負極合剤層の厚みを T とするとき、前記第 2 層の厚みは $0.5T$ よりも小さく、前記第 3 層の厚みは $0.5T$ よりも小さい、二次電池用負極の製造方法に関する。

発明の効果

[0009] 本開示によれば、二次電池の急速充電特性およびサイクル特性を向上させることができる。

[0010] 本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本開示の一実施形態に係る二次電池用負極の一例を模式的に示す断面図である。

[図2]第 2 a 層および第 2 b 層の配置パターンの一例を示す図である。

[図3A]第 2 a 層および第 2 b 層の配置パターンの変形例を示す図である。

[図3B]第 2 a 層および第 2 b 層の配置パターンの別の変形例を示す図である。

[図3C]第 2 a 層および第 2 b 層の配置パターンの更に別の変形例を示す図である。

[図4]負極活物質である黒鉛粒子を模式的に示す断面図である。

[図5]本開示の一実施形態に係る二次電池の一部を切欠いた概略斜視図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下では、本開示の実施形態について例を挙げて説明するが、本開示は以下で説明する例に限定されない。以下の説明では、具体的な数値や材料を例示する場合があるが、本開示の効果が得られる限り、他の数値や材料を適用してもよい。この明細書において、「数値A～数値B」という記載は、数値Aおよび数値Bを含み、「数値A以上で数値B以下」と読み替えることが可能である。以下の説明において、特定の物性や条件などの数値に関して下限と上限とを例示した場合、下限が上限以上とならない限り、例示した下限のいずれかと例示した上限のいずれかとを任意に組み合わせることができる。複数の材料が例示される場合、その中から1種を選択して単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0013] また、本開示は、添付の特許請求の範囲に記載の複数の請求項から任意に選択される2つ以上の請求項に記載の事項の組み合わせを包含する。つまり、技術的な矛盾が生じない限り、添付の特許請求の範囲に記載の複数の請求項から任意に選択される2つ以上の請求項に記載の事項を組み合わせることができる。

[0014] (二次電池用負極)

本開示の実施形態に係る二次電池用負極は、負極活物質を含む負極合剤層と、負極合剤層を担持する負極集電体と、を備える。負極活物質は黒鉛粒子を含み、黒鉛粒子は、内部空隙率が5%よりも大きい黒鉛粒子Aと、内部空隙率が5%以下である黒鉛粒子Bと、を含む。負極合剤層は、負極集電体の側より順に、第1層と、第2層と、第3層と、を含む。第2層は、第1層の第1領域および第2領域にそれぞれ配置される第2a層および第2b層を含む。第1領域および第2領域は互いに重複しない。

[0015] 第2a層および第2b層における黒鉛粒子とSi系材料との合計に占めるSi系材料の割合(質量%)を、それぞれ、 M_{2a} および M_{2b} とするとき、 M_{2a} と、 M_{2b} とは、 $M_{2b} < M_{2a}$ の関係を満たす。第1層および第3層における黒鉛粒子Aと黒鉛粒子Bとの合計に占める黒鉛粒子Bの割合(質量%)を、それぞれ、 MB_1 および MB_3 とするとき、 MB_1 と、 MB_3 とは、 $0 \leq MB_1 <$

$50 < MB_3 \leq 100$ の関係を満たす。負極合剤層の厚みを T とするとき、第2層の厚みは $0.5T$ よりも小さく、第3層の厚みは $0.5T$ よりも小さい。

[0016] 上記構成を満たす二次電池用負極を用いることにより、二次電池のサイクル特性および急速充電特性を高めることができる。

[0017] 第1層と第3層との間に第2層として第2a層および第2b層がそれぞれ形成されている。第2a層（第1層の第1領域）は複数に分割して配置されていてもよい。第2b層（第1層の第2領域）が複数に分割して配置されていてもよい。第2a層（第1層の第1領域）および第2b層（第1層の第2領域）が交互に繰り返されるパターンで配置されていてもよい。第2a層および第2b層（第1層の第1領域および第2領域）の一方は、他方の海に島状に分散して配置されていてもよい。第2層を負極集電体の主面の法線方向から見たとき、第2a層の総面積と第2b層の総面積との合計に占める第2b層の総面積の割合は、例えば、45%以上、55%以下であってもよく、50%程度であってもよい。

[0018] 第1層は負極合剤層の中で最も負極集電体側に配置される層である。第3層は負極合剤層の中で最も負極の表面側に配置される層である。第2層は、第1層と第3層との間に配置される層である。負極合剤層は、第1層～第3層による効果を損なわない範囲で第1層～第3層以外の別の層（第4層）を更に含んでもよい。第4層は、例えば、第1層と第2層との間に配置されていてもよい。このような第4層としては、例えば、第2層とは異なり1つの層で構成され、かつ、第1層とは異なり黒鉛粒子に占める黒鉛粒子Bの割合が50質量%超である層が挙げられる。負極合剤層の厚み T とは、第1層と第2層と第3層との合計厚みであり、負極合剤層が第4層を含む場合は第4層を除く負極合剤層の厚みを意味する。

[0019] MB_1 は0質量%以上、50質量%未満であり、第1層は、黒鉛粒子に占める黒鉛粒子Aの割合が大きい層である。 MB_3 は50質量%超、100質量%以下であり、第3層は、黒鉛粒子に占める黒鉛粒子Bの割合が大きい層であ

る。

[0020] 黒鉛粒子Aは負極の圧縮時に変形し易く、黒鉛粒子に占める黒鉛粒子Aの割合が大きい第1層では粒子間の空隙が小さくなっている。このような第1層を負極集電体側に配置することで、負極合剤層と負極集電体との密着性が向上し、二次電池のサイクル特性が向上する。

[0021] 黒鉛粒子Bは、硬質であり、負極の圧縮時に変形しにくく、黒鉛粒子に占める黒鉛粒子Bの割合が大きい第3層では粒子間の空隙が大きくなっており、電解質の拡散経路が形成され易い。このような第3層を負極（負極合剤層）の表面側に配置することで、負極の電解質浸透性が向上し、二次電池の急速充電特性が向上する。

[0022] Si系材料は、黒鉛粒子と比べて、高エネルギー密度化の面で有利であるが、充電時の膨張の度合いが大きい。第2層の一部を、Si系材料の割合が小さい（黒鉛粒子の割合が大きい）第2b層で構成することにより、充電時の負極合剤層におけるSi系材料の膨張による影響を分散して軽減することができ、当該膨張に伴い負極合剤層に生じる応力を緩和することができる。その結果、二次電池のサイクル特性を高めることができる。

[0023] 第2層の一部を、Si系材料の割合が大きい第2a層で構成することにより、第2b層でSi系材料の割合を小さくした分、第2a層でSi系材料の割合を大きくして、負極に必要なSi系材料の充填量を確保することができ、Si系材料による高エネルギー密度化を十分に実現できる。

[0024] 通常、変形しにくい硬質な黒鉛粒子Bと、充放電時の膨張および収縮の度合いが大きいSi系材料とを負極活物質として併用すると、充放電に伴いSi系材料と負極活物質との間の導電パスが寸断され、Si系材料が孤立化する傾向がある。これに対して、本開示では、負極合剤層の内部にSi系材料の割合が小さい第2b層を配置することにより、負極合剤層におけるSi系材料の膨張による影響が軽減され、それによりSi系材料の孤立化が抑制される。その結果、当該孤立化によるサイクル特性の低下が抑制される。第3層では黒鉛粒子Bの割合が大きい、第3層の近傍（負極合剤層の厚み方向

の集電体側)に第2b層が配置されるため、第2b層の配置による負極合剤層の厚み方向の膨張による影響の軽減効果が効率的に得られ、第3層でもSi系材料の孤立化が抑制される。

[0025] ただし、仮に第2層の厚みが0.5T以上である場合、第2a層と第2b層との間で、膨張に伴う厚み変化の差が大きくなり、それに起因して負極が損傷(座屈)して、サイクル特性が低下することがある。

仮に第3層の厚みが0.5T以上である場合、負極合剤層全体において黒鉛粒子Bの割合が大きくなり、第2b層によるSi系材料の孤立抑制の効果が小さくなり、サイクル特性が低下することがある。

[0026] (黒鉛粒子Aと黒鉛粒子Bとの合計に占める黒鉛粒子Bの割合)

サイクル特性の向上の観点から、 MB_1 は、0質量%以上、40質量%以下が好ましい。急速充電特性の向上の観点から、 MB_3 は、60質量%以上、100質量%以下が好ましい。 MB_1/MB_3 は、0以上、2/3以下であってもよい。 MB_1 は0質量%であってもよく、 MB_3 は、100質量%であってもよい。

[0027] 第2a層および第2b層における黒鉛粒子Aと黒鉛粒子Bとの合計に占める黒鉛粒子Bの割合(質量%)を、それぞれ、 MB_{2a} および MB_{2b} とすると、 MB_{2a} および MB_{2b} は、 MB_1 以上、 MB_3 以下であることが好ましい。 MB_{2a} は、 MB_{2b} とほぼ同じ値であってもよい。 MB_{2a}/MB_{2b} は、例えば、0.95/1.05以上、1.05/0.95以下であってもよい。 MB_{2a} (もしくは MB_{2b})は、例えば、45質量%以上、55質量%以下であってもよい。

[0028] 第2a層よりも第2b層の方で、負極活物質に占めるSi系材料の割合が小さく、Si系材料による影響が小さいという観点から、第2a層よりも第2b層の方で、黒鉛粒子に占める黒鉛粒子Bの割合を大きくしてもよい。 $MB_1 \leq MB_{2a} < 50 < MB_{2b} \leq MB_3$ の関係を満たしてもよい。この場合、黒鉛粒子Bの割合が大きい第2b層が形成され、負極合剤層の電解質浸透性がより向上する。Si系材料の割合が大きい第2a層で、変形し易い黒鉛粒子Aの

割合が大きくなっており、S i 系材料の膨張により負極合剤層に生じる応力が緩和され易い。 MB_{2a}/MB_{2b} は、 MB_1/MB_3 で例示する範囲であってもよい。

[0029] (黒鉛粒子とS i 系材料との合計に占めるS i 系材料の割合)

高容量化の観点から、 M_{2a} および M_{2b} の平均： $(M_{2a}+M_{2b})/2$ は、0.1質量%以上、10質量%以下が好ましく、1質量%以上、10質量%以下がより好ましい。サイクル特性の向上の観点から、 M_{2a}/M_{2b} は、1.2以上が好ましく、1.5以上がより好ましい。

[0030] 第1層および第3層における黒鉛粒子とS i 系材料との合計に占めるS i 系材料の割合を、それぞれ M_1 および M_3 とすると、負極合剤層に生じる応力緩和の観点から、 M_{2b} は、 M_1 および M_3 よりも小さいことが望ましい。 M_{2b}/M_1 および M_{2b}/M_3 は、それぞれ、0.85以下であってもよく、0.8以下であってもよい。 M_{2a} は、 M_1 および M_3 よりも大きいてもよい。 M_{2a}/M_1 および M_{2a}/M_3 は、それぞれ、1.15以上であってもよく、1.2以上であってもよい。 M_1 は M_3 とほぼ同じ値であってもよい。 M_1/M_3 は、0.95/1.05以上、1.05/0.95以下であってもよい。 M_1 （もしくは M_3 ）は、0.1質量%以上、10質量%以下が好ましく、1質量%以上、10質量%以下がより好ましく、3質量%以上、7質量%以下が更に好ましい。

[0031] 図1は、本開示の実施形態に係る二次電池用負極の一例を模式的に示す断面図である。図2は、第2a層および第2b層の配置パターンの一例を示す図である。図2は、第2層を負極集電体の主面の法線方向から見たときの図である。図2中の斜線部分が第2b層である。

[0032] 負極30は、シート状（箔状）の負極集電体31と、負極集電体31の一方の表面に担持された負極合剤層32と、負極集電体31の他方の表面に担持された負極合剤層33と、を備える。負極合剤層32および負極合剤層33は、互いに同じ構成である。以下、負極合剤層32について詳述する。

[0033] 負極合剤層32は、負極活物質として黒鉛粒子を含む。黒鉛粒子は、内部

空隙率が5%よりも大きい黒鉛粒子Aと、内部空隙率が5%以下である黒鉛粒子Bと、を含む。負極合剤層32は、負極集電体31の側から順に、第1層41と、第2層42と、第3層43と、を有する。第2層42は、第1層41の第1領域に配置される第2a層42aと、第1層41の第2領域に配置される第2b層42bと、を含む。

[0034] 第1層41中の黒鉛粒子Aと黒鉛粒子Bとの合計に占める黒鉛粒子Bの割合 MB_1 （質量%）と、第3層43中の黒鉛粒子Aと黒鉛粒子Bとの合計に占める黒鉛粒子Bの割合 MB_3 （質量%）とは、 $0 \leq MB_1 < 50 < MB_3 \leq 100$ の関係を満たす。

[0035] 第2a層42a中の黒鉛粒子とSi系材料の合計に占めるSi系材料の割合 M_{2a} （質量%）と、第2b層42b中の黒鉛粒子とSi系材料の合計に占めるSi系材料の割合 M_{2b} （質量%）とは、 $M_{2b} < M_{2a}$ の関係を満たす。

[0036] 負極合剤層32は、厚みTを有する。厚みTは、第1層41の厚み T_1 と、第2層42の厚み T_2 と、第3層43の厚み T_3 との合計厚みである。負極合剤層32の厚みTは、例えば、 $50 \mu m$ 以上、 $300 \mu m$ 以下である。第2層42の厚み T_2 は $0.5T$ よりも小さく、第3層43の厚み T_3 は $0.5T$ よりも小さい。第3層43に対する第2層42の厚み比： T_2/T_3 は、例えば、 $1/2$ 以上、2以下である。第2層42と第3層43との合計厚み： $(T_2 + T_3)$ は、例えば、 $0.3T$ 以上、 $0.5T$ 以下である。第1層～第3層をバランス良く配置し易い観点から、第2層42の厚み T_2 は、 $0.1T$ 以上、 $0.3T$ 以下であることが好ましい。同様に、第3層43の厚み T_3 は、 $0.1T$ 以上、 $0.3T$ 以下であることが好ましい。

[0037] 第1層41の上において、第2a層42aおよび第2b層42bは、交互に繰り返されるパターンで配置されている。第2a層42aおよび第2b層42bは、負極集電体の幅方向（Y方向）にストライプ状に配置されており、第2a層42aおよび第2b層42bは、互いにほぼ同じ幅を有している。複数の第2a層42aおよび第2b層42bは、それぞれ、ほぼ同じ幅を有し、一定の間隔で配置されている。第2層では、図2および後述の図3A

～図3Cに示すように、規則的に繰り返されるパターンが形成されていることが好ましい。この場合、第2a層および第2b層による効果が負極全体において安定して得られる。

[0038] 第2a層および第2b層の配置パターンは、図2に示す配置パターンに限定されない。第2a層および第2b層は、負極集電体の長さ方向（X方向）にストライプ状に配置されていてもよく、互いに異なる幅を有していてもよい。

[0039] 第2a層および第2b層の配置パターンは、図3Aに示す市松状の配置パターンであってもよい。図3Aでは、四角形の第2a層42aおよび第2b層42b（図3A中の斜線部分）が、負極集電体の長さ方向（X方向）および幅方向（Y方向）に交互に繰り返されるパターンで配置されている。

[0040] 第2a層および第2b層の配置パターンは、図3Bに示すハニカム状の配置パターンであってもよい。図3Bでは、六角形の第2a層42aが負極集電体の幅方向（Y方向）に一系列に並ぶ部分と、六角形の第2b層42bが負極集電体の幅方向（Y方向）に一系列に並ぶ部分（図3B中の斜線部分）とが、交互に繰り返されるパターンで配置されている。

[0041] また、第2a層（もしくは第2b層）の海に第2b層（もしくは第2a層）が島状に分散して配置されていてもよい。島の形状は特に限定されず、円形状でもよく、四角形等の多角形状でもよい。複数の島が、互いにほぼ同じ形状およびサイズを有し、一定の間隔で規則的に配置されていることが好ましい。この場合、第2a層および第2b層による効果が負極全体において安定して得られる。

[0042] 例えば、図3Cに示すように、第2a層42aの海部分に第2b層42bの円形状の島部分（図3C中の斜線部分）が分散して配置されていてもよい。複数の第2b層42bの島部分は、ほぼ同じサイズであり、一定の間隔で規則的に配置されている。海部分および島部分が、それぞれ第2b層および第2a層であってもよい。

[0043] （黒鉛粒子）

負極合剤層は、負極活物質として黒鉛粒子を含む。黒鉛粒子は、内部空隙率が5%よりも大きい黒鉛粒子Aと、内部空隙率が5%以下である黒鉛粒子Bと、を含む。黒鉛粒子Aの内部空隙率は、8%以上、20%以下が好ましく、12%以上、18%以下がより好ましい。黒鉛粒子Bの内部空隙率は、1%以上、5%以下が好ましく、2%以上、5%以下がより好ましい。後述の作製法により黒鉛粒子Aおよび黒鉛粒子Bの内部空隙率は上記範囲内に制御可能である。黒鉛粒子Aおよび黒鉛粒子Bの内部空隙率が上記範囲内である場合、サイクル特性および急速充電特性が向上し易く、高容量化にも有利である。

[0044] ここで、図4は、黒鉛粒子の断面を模式的に示す図である。

黒鉛粒子20は、黒鉛粒子20の内部に閉じられた内部空隙21と、黒鉛粒子20の外部の空間と繋がっている外部空隙22と、を有する。外部空隙22は、負極合剤層内において負極活物質粒子間の空隙に含まれる。黒鉛粒子Aは、黒鉛粒子Bよりも内部空隙21および外部空隙22が多い。

[0045] ここで、黒鉛粒子20の内部空隙率とは、黒鉛粒子20の断面における、黒鉛粒子20の面積 S_1 に対する内部空隙21の面積 S_2 の比率を意味し、 $(S_2 / S_1) \times 100$ により求められる。黒鉛粒子20の面積 S_1 とは、黒鉛粒子20の外周で囲まれる領域の面積であり、図2の斜線部分と内部空隙21とを合わせた面積を意味する。内部空隙21が複数存在する場合、内部空隙21の面積 S_2 とは、複数の内部空隙21を合計した面積を意味する。

[0046] 黒鉛粒子の内部空隙率は、以下の方法により求めることができる。

初期の電池（未使用の電池または充放電を数回行った電池）を分解し、負極を取り出し、負極の一部をサンプリングし、イオンミリング装置等を用いて負極合剤層の試料断面を得る。イオンミリング装置には、例えば、日立ハイテク社製の装置名「IM4000PLUS」を用いることができる。二次電池用負極の作製で用いる負極スラリーに含ませる黒鉛粒子を試料として得てもよい。黒鉛粒子の試料をエポキシ樹脂等に埋め込み、研磨して複数の黒

鉛粒子の断面を得、これを試料断面としてもよい。走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて試料断面の反射電子像（倍率：3千倍～5千倍）を撮影し、試料の断面画像を得る。上記で得られた試料の断面画像をコンピュータに取り込み、二値化処理を行う。断面画像の二値化処理には、例えば、アメリカ国立衛生研究所製の画像解析ソフトウェア「ImageJ」を用いることができる。二値化処理では、断面画像において、負極活物質粒子（粒子内部の空隙を含む。）を黒色で表し、粒子間の空隙を白色で表す。

[0047] 二値化処理した断面画像を用いて最大径が $5\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以下の黒鉛粒子を任意に選び出す。黒鉛粒子の面積 S_1 および黒鉛粒子の内部空隙の面積 S_2 を算出する。なお、最大径が $3\mu\text{m}$ 以下の微小な空隙は、画像解析上、内部空隙または外部空隙のいずれかを判別しにくい場合がある。このため、最大径が $3\mu\text{m}$ 以下の空隙は内部空隙とみなす。また、負極活物質粒子が黒鉛粒子およびSi系材料の粒子を含む場合、上記で得られる試料断面のSEM画像（反射電子像）を用いて黒鉛粒子とSi系材料の粒子を判別することができる。試料断面のSEM画像では、黒鉛粒子は黒色を呈しており、Si系材料の粒子（ SiO_x 粒子等）は灰色を呈している。

[0048] 上記で得られた黒鉛粒子の面積 S_1 および内部空隙の面積 S_2 を用いて、下記式より黒鉛粒子の内部空隙率（%）を算出する。

$$\text{黒鉛粒子の内部空隙率} = (S_2 / S_1) \times 100$$

内部空隙率が5%よりも大きい黒鉛粒子を黒鉛粒子Aとし、内部空隙率が5%以下である黒鉛粒子を黒鉛粒子Bとする。10個の黒鉛粒子Aの内部空隙率の平均値を求める。10個の黒鉛粒子Bの内部空隙率の平均値を求める。

[0049] 黒鉛粒子Aは、例えば、以下の方法により作製することができる。

主原料であるコークス（前駆体）を粉砕し、粉砕物に結着剤を添加し、粉砕物を凝集させる。得られた凝集物を加圧成形し、ブロック状の成形体を得、焼成し、黒鉛化させる。焼成温度は、例えば 2600°C 以上であり、 2600°C 以上、 3000°C 以下であってもよい。成形体の密度は、例えば、1

、 6 g/cm^3 以上、 1.9 g/cm^3 以下である。得られたブロック状の黒鉛化物を粉砕し、篩い分けし、所望のサイズの黒鉛粒子Aを得る。

[0050] コークスの粉砕物の平均粒径（D50）は、例えば、 $12\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。なお、本明細書中、平均粒径（D50）とは、レーザー回折散乱法で測定される粒度分布において、体積積算値が50%となる粒径（体積平均粒径）を意味する。測定装置には、例えば、堀場製作所社製の「LA-750」を用いることができる。

[0051] 黒鉛粒子Aの内部空隙率は、コークスの粉砕物や凝集物の粒径等により制御してもよい。焼成時にブロック状の成形体に揮発成分を添加する場合、黒鉛粒子Aの内部空隙率は、ブロック状の成形体への揮発成分の添加量により制御してもよい。コークスの粉砕物に添加する結着剤の一部が焼成時に揮発する場合、結着剤は成形体に添加する揮発成分を兼ねてもよい。この場合、結着剤の添加量により内部空隙率を制御してもよい。そのような結着剤としてピッチが例示される。例えば、黒鉛粒子Bを作製する過程で粉砕物に添加するピッチ量よりも黒鉛粒子Aを作製する過程で粉砕物に添加するピッチ量を多くすることにより、黒鉛粒子Bよりも内部空隙率が高い黒鉛粒子Aを作製してもよい。

[0052] 黒鉛粒子Bは、例えば、以下の方法により作製することができる。

主原料であるコークス（前駆体）を粉砕し、粉砕物に結着剤を添加し、粉砕物を凝集させる。コークスの粉砕物の平均粒径（D50）は、例えば、 $12\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。得られた凝集物を焼成し、黒鉛化させ、篩い分けし、所望のサイズの黒鉛粒子Bを得る。焼成温度は、例えば 2600°C 以上であり、 2600°C 以上、 3000°C 以下であってもよい。

[0053] 黒鉛粒子Bの内部空隙率は、例えば、コークスの粉砕物や凝集物の粒径等により制御することができる。例えば、内部空隙率を小さくする場合、コークスの粉砕物や凝集物の粒径を大きくすればよい。また、凝集物に含まれる結着剤の一部が焼成時に揮発する場合、内部空隙率は、結着剤の添加量により制御してもよい。そのような結着剤としてピッチが例示される。

[0054] (二次電池用負極の製造方法)

本開示の実施形態に係る二次電池用負極の製造方法は、第1工程～第3工程を含む。第1工程では、負極活物質として黒鉛粒子およびS i系材料を含む負極スラリーを調製する。第2工程では、負極集電体の表面に負極スラリーを塗布し、乾燥し、負極合剤層を形成する。負極合剤層は、負極集電体の一方の表面に形成してもよく、負極集電体の両方の表面に形成してもよい。第3工程では、負極合剤層および負極集電体の積層体を圧縮する。

[0055] 第1工程では、例えば、負極合剤を分散媒に分散させて負極スラリーを調製する。負極合剤は、必須成分として負極活物質である黒鉛粒子およびS i系材料を含み、任意成分として、結着剤、導電剤、増粘剤等を含んでもよい。結着剤等には、後述で例示するものを用いることができる。第2工程では、シート（箔）状の負極集電体の一方の表面に負極スラリーを塗布してもよく、当該負極集電体の両方の表面に負極スラリーを形成してもよい。第3工程では、例えば、長尺の積層体をロールプレスする。

[0056] 第1工程では、負極スラリーとして、第1スラリー、第2スラリー、および第3スラリーを調製する。第2工程では、負極集電体の表面に、第1スラリー、第2スラリー、および第3スラリーの順に塗布し、負極集電体の側より順に第1層、第2層、および第3層で構成される負極合剤層を形成する。第2工程の乾燥は、第1スラリー～第3スラリーを塗布する毎に行ってもよく、第1スラリー～第3スラリーを順に塗布してから行ってもよい。

[0057] 第2スラリーは、第2 aスラリーおよび第2 bスラリーを含む。第2層の形成工程は、第1スラリーの塗布領域の第1領域および第2領域に、それぞれ第2 aスラリーおよび第2 bスラリーを塗布し、第2層として第2 a層および第2 b層を形成する工程を含む。

[0058] 第2 aスラリーおよび第2 bスラリーにおける黒鉛粒子とS i系材料との合計に占めるS i系材料の割合（質量％）を、それぞれ、 M_{2a} および M_{2b} とすると、 M_{2a} と、 M_{2b} とは、 $M_{2b} < M_{2a}$ の関係を満たす。 M_{2a} および M_{2b} は、例えば、 $(M_{2a} + M_{2b}) / 2$ および M_{2a} / M_{2b} が二次電池用負極で例

示する範囲内となるように調整すればよい。 M_{2a} と後述の M_1 および M_3 は、例えば、 M_{2a}/M_1 および M_{2a}/M_3 が二次電池用負極で例示する範囲内となるように調整すればよい。 M_{2b} と後述の M_1 および M_3 は、例えば、 M_{2b}/M_1 および M_{2b}/M_3 が二次電池用負極で例示する範囲内となるように調整すればよい。

[0059] 第1スラリーおよび第3スラリーにおける黒鉛粒子とSi系材料との合計に占めるSi系材料の割合（質量％）を、それぞれ、 M_1 および M_3 とする。このとき、 M_1 および M_3 は、例えば、二次電池用負極で例示する範囲内に調整すればよい。また、例えば、 M_1/M_3 が二次電池用負極で例示する範囲内となるように M_1 および M_3 を調整すればよい。

[0060] 第1スラリーおよび第3スラリーにおける黒鉛粒子Aと黒鉛粒子Bとの合計に占める黒鉛粒子Bの割合（質量％）を、それぞれ、 MB_1 および MB_3 とすると、 MB_1 と、 MB_3 とは、 $0 \leq MB_1 < 50 < MB_3 \leq 100$ の関係を満たす。 MB_1 および MB_3 は、例えば、二次電池用負極で例示する範囲内に調整すればよい。また、例えば、 MB_1/MB_3 が二次電池用負極で例示する範囲内となるように MB_1 および MB_3 を調整すればよい。黒鉛粒子に占める黒鉛粒子Bの割合は、黒鉛粒子Aおよび黒鉛粒子Bをそれぞれ作製し、所定の質量比で混合することにより調整すればよい。

[0061] 第2aスラリーおよび第2bスラリーにおける黒鉛粒子Aと黒鉛粒子Bとの合計に占める黒鉛粒子Bの割合（質量％）を、それぞれ、 MB_{2a} および MB_{2b} とする。このとき、 MB_{2a} および MB_{2b} は、例えば、二次電池用負極で例示する範囲内に調整すればよい。また、例えば、 MB_{2a}/MB_{2b} が二次電池用負極で例示する範囲内となるように MB_{2a} および MB_{2b} を調整すればよい。

[0062] 負極合剤層の厚みを T とすると、第2層の厚みは $0.5T$ よりも小さく、第3層の厚みは $0.5T$ よりも小さい。各層の厚みは、各スラリーの塗布量により調整すればよい。各層の厚み $T_1 \sim T_3$ は、例えば、二次電池用負極で例示する範囲内の厚みとすればよい。

[0063] 第2工程の塗布方法としては、例えば、ダイコート法、インクジェット印刷法、リバースコート（転写法）等を用いることができる。第2 aスラリーおよび第2 bスラリーの一方を塗布してから、第2 aスラリーおよび第2 bスラリーの他方を塗布してもよい。第2 aスラリーおよび第2 bスラリーの塗布を同時に行ってもよい。第2 a層および第2 b層が二次電池用負極で例示する配置パターン（図2、図3 A～図3 Cに示す配置パターン）となるように第2 aスラリーおよび第2 bスラリーをパターン塗布してもよい。

[0064] 負極スラリーとして、第4スラリーを更に調製し、第2工程では、更に、第4スラリーを用いて第4層を形成してもよい。

[0065] （二次電池）

本開示の実施形態に係る二次電池は、正極と、負極と、非水電解質と、を備える。この負極は、上記の二次電池用負極である。以下、二次電池について詳述する。

[0066] [負極]

負極は、負極集電体と、負極集電体の表面に担持された負極合剤層と、を具備する。負極合剤層は、必須成分として負極活物質を含み、任意成分として、結着剤、導電剤、増粘剤等を含んでもよい。

[0067] 負極活物質は、黒鉛粒子およびS i系材料を含む。黒鉛粒子としては、天然黒鉛、人造黒鉛等の粒子を用いることができる。内部空隙率を制御し易い観点から、人造黒鉛の粒子が好ましい。天然黒鉛の粒子は黒鉛粒子Aとして用い得る。黒鉛粒子は、部分的に、非晶質炭素、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）を含んでもよい。黒鉛粒子の平均粒径（D 5 0）は、例えば、1 μ m以上、3 0 μ m以下である。

[0068] 黒鉛とは、黒鉛型結晶構造が発達した炭素材料である。X線回折法により測定される黒鉛粒子の（0 0 2）面の面間隔d 0 0 2は、例えば、0. 3 4 0 n m以下であってもよく、0. 3 3 5 4 n m以上、0. 3 4 0 n m以下であってもよい。また、X線回折法により測定される黒鉛粒子の結晶子サイズL c（0 0 2）は、例えば、5 n m以上であってもよく、5 n m以上、3 0

0 nm以下であってもよく、10 nm以上、200 nm以下であってもよい。結晶子サイズ $L_c(002)$ は、例えばシェラー (Scherrer) 法により測定される。黒鉛粒子の(002)面の面間隔 d_{002} および結晶子サイズ $L_c(002)$ が上記範囲内である場合、高容量が得られ易い。

[0069] Si系材料としては、ケイ素単体、ケイ素を含む合金、ケイ素を含む複合材料等が挙げられる。ケイ素を含む合金は、例えば、ケイ素 (Si) と、スズ (Sn)、ニッケル (Ni)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、チタン (Ti)、マンガン (Mn) およびアルミニウム (Al) からなる群より選択される少なくとも1種の元素と、を含む。Si系材料の粒子の平均粒径 (D_{50}) は、例えば、1 μm 以上、25 μm 以下である。

[0070] 複合材料は、イオン伝導相 (マトリックス) と、イオン伝導相内に分散しているシリコン相 (粒子状のSi相) と、を含む。イオン伝導相は、酸化シリコン相、シリケート相、および炭素相からなる群より選択される少なくとも1種を含んでもよい。

[0071] 酸化シリコン相は、例えば、二酸化ケイ素を95質量%以上含む SiO_2 相である。 SiO_2 相内にシリコン相が分散した複合材料は SiO_x で表され、 x は、例えば $0.8 \leq x \leq 1.6$ である。リチウムシリケート相は、例えば、式： $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{2+z}$ ($0 < z < 2$) で表される組成を有し得る。 z は1/2であってもよく、1であってもよい。シリケート相内にシリコン粒子が分散した複合粒子は、例えば、シリケートと原料シリコンの混合物をボールミル等で攪拌しながら粉碎し、微粒子化した後、混合物を不活性雰囲気中で熱処理して得ることができる。炭素相は、例えば、結晶性の低い無定形炭素 (アモルファス炭素) を含む。

[0072] 導電性向上の観点から、複合材料の粒子の表面の少なくとも一部は、導電層で被覆されていてもよい。導電層は、導電性炭素等の導電性材料を含む。導電層の被覆量は、例えば、複合材料の粒子と導電層の合計100質量部あたり1質量部以上、10質量部以下である。導電層の厚さは、実質上、複合材料の粒子の平均粒径に影響しない程度に薄いことが好ましい。表面に導電

層を有する複合材料の粒子は、例えば、石炭ピッチ等を複合材料の粒子と混合し、不活性雰囲気中で熱処理することにより得られる。

[0073] S i 系材料は、黒鉛粒子と比べて容量密度が大きい。黒鉛粒子は、S i 系材料と比べて充放電時の膨張収縮の度合いが小さい。負極合剤層に含まれる負極活物質（黒鉛粒子とS i 系材料の合計）に占めるS i 系材料の割合は、0.1質量%以上、10質量%以下が好ましく、1質量%以上、10質量%以下がより好ましく、3質量%以上、7質量%以下が更に好ましい。この場合、サイクル特性の向上および高容量化を同時に実現し易い。上記のS i 系材料は複合材料であることが好ましい。

[0074] 結着剤としては、樹脂材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）等のフッ素樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂；アラミド樹脂等のポリアミド樹脂；ポリイミド、ポリアミドイミド等のポリイミド樹脂；ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチル、エチレンーアクリル酸共重合体等のアクリル樹脂；ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル等のビニル樹脂；ポリビニルピロリドン；ポリエーテルサルフォン；スチレンーブタジエン共重合ゴム（S B R）等のゴム状材料等が例示できる。結着剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0075] 導電剤としては、例えば、アセチレンブラック等のカーボン類；炭素繊維や金属繊維等の導電性繊維類；アルミニウム等の金属粉末類等が例示できる。導電剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0076] 増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース（C M C）およびその変性体（N a 塩等の塩も含む）、メチルセルロース等のセルロース誘導体（セルロースエーテル等）；ポリビニルアルコール等の酢酸ビニルユニットを有するポリマーのケン化物等が挙げられる。増粘剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0077] 分散媒としては、特に制限されないが、例えば、水、エタノール等のアル

コール、テトラヒドロフラン等のエーテル、ジメチルホルムアミド等のアミド、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、またはこれらの混合溶媒等が用いられる。

[0078] 負極集電体としては、無孔の導電性基板（金属箔等）、多孔性の導電性基板（メッシュ体、ネット体、パンチングシート等）が使用される。負極集電体の材質としては、ステンレス鋼、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金等が例示できる。負極集電体の厚さは、特に限定されないが、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ がより望ましい。

[0079] [正極]

正極は、例えば、正極集電体と、正極集電体の表面に担持された正極合剤層と、を具備する。正極合剤層は、正極合剤を分散媒に分散させた正極スラリーを、正極集電体の表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。乾燥後の塗膜を、必要により圧延してもよい。正極合剤層は、シート状の正極集電体の一方の表面に形成してもよく、両方の表面に形成してもよい。正極合剤は、必須成分として正極活物質を含み、任意成分として、結着剤、導電剤等を含んでもよい。正極スラリーの分散媒としては、NMP等が用いられる。

[0080] 正極活物質としては、例えば、リチウムと、Ni、Co、Mn等の遷移金属と、を含む複合酸化物を用いることができる。例えば、 Li_aCoO_2 、 Li_aNiO_2 、 Li_aMnO_2 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Ni}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Me}_{1-b}\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b}\text{Me}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{Me}_b\text{O}_4$ 、 LiMePO_4 、 $\text{Li}_2\text{MePO}_4\text{F}$ （Meは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、およびBからなる群より選択される少なくとも1種である。）が挙げられる。ここで、 $0 < a \leq 1.2$ 、 $0 < b \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq c \leq 2.3$ である。なお、リチウムのモル比を示すa値は、充放電により増減する。

[0081] 中でも、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}_{1-b}\text{O}_2$ （Mは、Mn、CoおよびAlからなる群より選択される少なくとも1種であり、 $0 < a \leq 1.2$ であり、 $0.3 \leq b \leq$

1である。)で表されるリチウムニッケル複合酸化物が好ましい。高容量化の観点から、 $0.85 \leq b \leq 1$ を満たすことがより好ましい。結晶構造の安定性の観点からは、MとしてCoおよびAlを含む $Li_a Ni_b Co_c Al_d O_2$ ($0 < a \leq 1.2$ 、 $0.85 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 0.15$ 、 $0 < d \leq 0.1$ 、 $b + c + d = 1$)が更に好ましい。

[0082] 結着剤および導電剤としては、負極について例示したものと同様のものが使用できる。導電剤としては、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛を用いてもよい。

[0083] 正極集電体の形状および厚みは、負極集電体に準じた形状および範囲からそれぞれ選択できる。正極集電体の材質としては、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン等が例示できる。

[0084] [非水電解質]

非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解したリチウム塩と、を含む。非水電解質中のリチウム塩の濃度は、例えば、 0.5 mol/L 以上、 2 mol/L 以下である。

[0085] 非水溶媒としては、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステル、鎖状カルボン酸エステル等が用いられる。環状炭酸エステルとしては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等が挙げられる。ビニレンカーボネート等の不飽和結合を有する環状炭酸エステル、フルオロエチレンカーボネート等のフッ素原子を有する環状炭酸エステル等を、非水電解質に少量含ませてもよい。鎖状炭酸エステルとしては、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート等が挙げられる。環状カルボン酸エステルとしては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等が挙げられる。鎖状カルボン酸エステルとしては、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル等が挙げられる。非水溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0086] リチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、ホウ酸塩類、イミド塩類等が挙げられる。ホウ酸塩類としては、ビス（１，２－ベンゼンジオレート（２－）－ O ， O' ）ホウ酸リチウム、ビス（２，３－ナフタレンジオレート（２－）－ O ， O' ）ホウ酸リチウム、ビス（２，２’－ビフェニルジオレート（２－）－ O ， O' ）ホウ酸リチウム、ビス（５－フルオロ－２－オレート－１－ベンゼンスルホン酸－ O ， O' ）ホウ酸リチウム等が挙げられる。イミド塩類としては、ビスフルオロスルホニルイミドリチウム（ $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ ）、ビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ）、トリフルオロメタンスルホン酸ノナフルオロブタンスルホン酸イミドリチウム（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ ）、ビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリチウム（ $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ）等が挙げられる。リチウム塩は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0087] [セパレータ]

通常、正極と負極との間には、セパレータを介在させることが望ましい。セパレータは、イオン透過度が高く、適度な機械的強度および絶縁性を備えている。セパレータとしては、微多孔薄膜、織布、不織布等を用いることができる。セパレータの材質としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンが好ましい。

[0088] 二次電池は、例えば、正極および負極を、セパレータを介して巻回して構成される巻回型の電極群を備えてもよく、正極および負極を、セパレータを介して積層して構成される積層型の電極群を備えてもよい。二次電池は、例えば円筒型、角型、コイン型、ボタン型、ラミネート型等、いずれの形態であってもよい。

[0089] 以下、本開示に係る二次電池の一例として角形の二次電池の構造を、図５を参照しながら説明する。図５は、本開示の一実施形態に係る二次電池の一

部を切欠いた概略斜視図である。

[0090] 電池は、有底角形の電池ケース4と、電池ケース4内に収容された電極群1および非水電解質（図示せず）とを備えている。電極群1は、長尺帯状の負極と、長尺帯状の正極と、これらの間に介在し、かつ直接接触を防ぐセパレータとを有する。電極群1は、負極、正極、およびセパレータを、平板状の巻芯を中心にして巻回し、巻芯を抜き取ることにより形成される。

[0091] 負極集電体には、負極リード3の一端が溶接等により取り付けられている。負極リード3の他端は、樹脂製の絶縁板（図示せず）を介して、封口板5に設けられた負極端子6に電氣的に接続されている。負極端子6は、樹脂製のガスケット7により、封口板5から絶縁されている。正極集電体には、正極リード2の一端が溶接等により取り付けられている。正極リード2の他端は、絶縁板を介して、封口板5の裏面に接続されている。すなわち、正極リード2は、正極端子を兼ねる電池ケース4に電氣的に接続されている。絶縁板は、電極群1と封口板5とを隔離するとともに負極リード3と電池ケース4とを隔離している。封口板5の周縁は、電池ケース4の開口端部に嵌合しており、嵌合部はレーザー溶接されている。このようにして、電池ケース4の開口部は、封口板5で封口される。封口板5に設けられている非水電解質の注入孔は、封栓8により塞がれている。

[0092] 《付記》

以上の実施形態の記載により、以下の技術が開示される。

（技術1）

負極活物質を含む負極合剤層と、前記負極合剤層を担持する負極集電体と、を備え、

前記負極活物質は、黒鉛粒子およびSi系材料を含み、

前記黒鉛粒子は、内部空隙率が5%よりも大きい黒鉛粒子Aと、内部空隙率が5%以下である黒鉛粒子Bと、を含み、

前記負極合剤層は、前記負極集電体の側より順に、第1層と、第2層と、第3層と、を含み、

前記第2層は、前記第1層の第1領域および第2領域にそれぞれ配置される第2a層および第2b層を含み、

前記第2a層および前記第2b層における前記黒鉛粒子と前記Si系材料との合計に占める前記Si系材料の割合（質量％）を、それぞれ、 M_{2a} および M_{2b} とすると、

前記 M_{2a} と、前記 M_{2b} とは、 $M_{2b} < M_{2a}$ の関係を満たし、

前記第1層および前記第3層における前記黒鉛粒子Aと前記黒鉛粒子Bとの合計に占める前記黒鉛粒子Bの割合（質量％）を、それぞれ、 MB_1 および MB_3 とすると、

前記 MB_1 と、前記 MB_3 とは、 $0 \leq MB_1 < 50 < MB_3 \leq 100$ の関係を満たし、

前記負極合剤層の厚みをTとすると、

前記第2層の厚みは $0.5T$ よりも小さく、

前記第3層の厚みは $0.5T$ よりも小さい、二次電池用負極。

（技術2）

前記Si系材料は、複合材料を含み、

前記複合材料は、イオン伝導相と、前記イオン伝導相内に分散しているシリコン相と、を含み、

前記イオン伝導相は、酸化シリコン相、シリケート相、および炭素相からなる群より選択される少なくとも1種を含む、技術1に記載の二次電池用負極。

（技術3）

前記負極合剤層に含まれる前記黒鉛粒子および前記複合材料の合計に占める前記複合材料の割合は、 0.1 質量％以上、 10 質量％以下である、技術1または2に記載の二次電池用負極。

（技術4）

前記黒鉛粒子Aの内部空隙率が、 8% 以上、 20% 以下である、技術1～3のいずれか1つに記載の二次電池用負極。

(技術 5)

前記第 2 層の厚みは、0.1 T 以上、0.3 T 以下であり、

前記第 3 層の厚みは、0.1 T 以上、0.3 T 以下である、技術 1～4 のいずれか 1 つに記載の二次電池用負極。

(技術 6)

前記 M_{2b} に対する前記 M_{2a} の比： (M_{2a}/M_{2b}) は、1.2 以上である、技術 1～5 のいずれか 1 つに記載の二次電池用負極。

(技術 7)

前記 MB_1 は、0 質量%以上、40 質量%以下であり、

前記 MB_3 は、60 質量%以上、100 質量%以下である、技術 1～6 のいずれか 1 つに記載の二次電池用負極。

(技術 8)

前記第 1 層の上において、前記第 2 a 層および前記第 2 b 層は、交互に繰り返されるパターンで配置されている、技術 1～7 のいずれか 1 つに記載の二次電池用負極。

(技術 9)

前記第 1 層の上において、前記第 2 a 層および前記第 2 b 層は、ストライプ状、市松状、またはハニカム状に配置されている、技術 8 に記載の二次電池用負極。

(技術 10)

前記第 1 層の上において、前記第 2 a 層および前記第 2 b 層の一方は、他方の海に島状に分散して配置されている、技術 1～9 のいずれか 1 つに記載の二次電池用負極。

(技術 11)

正極と、負極と、非水電解質と、を備え、

前記負極は、技術 1～10 のいずれか 1 つに記載の二次電池用負極である、二次電池。

(技術 12)

負極活物質として黒鉛粒子およびS i系材料を含む負極スラリーを調製する第1工程と、

負極集電体の表面に前記負極スラリーを塗布し、乾燥し、負極合剤層を形成する第2工程と、

前記負極合剤層および前記負極集電体の積層体を圧縮する第3工程と、を含み、

前記第1工程では、前記負極スラリーとして、第1スラリー、第2スラリー、および第3スラリーを調製し、

前記第2工程では、前記負極集電体の表面に、前記第1スラリー、前記第2スラリー、および前記第3スラリーの順に塗布し、前記負極集電体の側より順に第1層、第2層、および第3層で構成される前記負極合剤層を形成し、

前記第2スラリーは、第2aスラリーおよび第2bスラリーを含み、

前記第2層の形成工程は、前記第1スラリーの塗布領域の第1領域および第2領域に、それぞれ第2aスラリーおよび第2bスラリーを塗布し、前記第2層として第2a層および第2b層を形成する工程を含み、

前記黒鉛粒子は、内部空隙率が5%よりも大きい黒鉛粒子Aと、内部空隙率が5%以下である黒鉛粒子Bと、を含み、

前記第2aスラリーおよび前記第2bスラリーにおける前記黒鉛粒子と前記S i系材料との合計に占める前記S i系材料の割合（質量%）を、それぞれ、 M_{2a} および M_{2b} とすると、前記 M_{2a} と、前記 M_{2b} とは、 $M_{2b} < M_{2a}$ の関係を満たし、

前記第1スラリーおよび前記第3スラリーにおける前記黒鉛粒子Aと前記黒鉛粒子Bとの合計に占める前記黒鉛粒子Bの割合（質量%）を、それぞれ、 MB_1 および MB_3 とすると、前記 MB_1 と、前記 MB_3 とは、 $0 \leq MB_1 < 50 < MB_3 \leq 100$ の関係を満たし、

前記負極合剤層の厚みをTとすると、

前記第2層の厚みは $0.5T$ よりも小さく、

前記第3層の厚みは0.5 Tよりも小さい、二次電池用負極の製造方法。

(技術13)

前記Si系材料は、複合材料を含み、

前記複合材料は、イオン伝導相と、前記イオン伝導相内に分散しているシリコン相と、を含み、

前記イオン伝導相は、酸化シリコン相、シリケート相、および炭素相からなる群より選択される少なくとも1種を含み、

前記負極合剤層に含まれる前記黒鉛粒子および前記複合材料の合計に占める前記複合材料の割合は、0.1質量%以上、10質量%以下である、技術12に記載の二次電池用負極の製造方法。

(技術14)

前記黒鉛粒子Aの内部空隙率が、8%以上、20%以下である、技術12または13に記載の二次電池用負極の製造方法。

(技術15)

前記第2層の厚みは、0.1 T、0.3 T以下であり、

前記第3層の厚みは、0.1 T以上、0.3 T以下である、技術12～14のいずれか1つに記載の二次電池用負極の製造方法。

(技術16)

前記 M_{2b} に対する前記 M_{2a} の比： (M_{2a}/M_{2b}) は、1.2以上である、技術12～15のいずれか1つに記載の二次電池用負極の製造方法。

(技術17)

前記 MB_1 は、0質量%以上、40質量%以下であり、

前記 MB_3 は、60質量%以上、100質量%以下である、技術12～16のいずれか1つに記載の二次電池用負極の製造方法。

[0093] 以下、本開示を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0094] 《実施例1～6および比較例2～5、8～9》

(黒鉛粒子Aの作製)

主原料となるコークス（前駆体）を粉砕し、平均粒径（D50）が $15\mu\text{m}$ の粉砕物を得た。粉砕物に結着剤としてピッチを添加して粉砕物を凝集させ、得られた凝集物を加圧成形し、密度が $1.6\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.9\text{g}/\text{cm}^3$ であるブロック状の成形体を得た。得られたブロック状の成形体を 2800°C の温度で焼成し、黒鉛化させた。得られたブロック状の黒鉛化物を粉砕し、篩い分けし、平均粒径（D50）が $23\mu\text{m}$ の黒鉛粒子Aを得た。

[0095]（黒鉛粒子Bの作製）

主原料となるコークス（前駆体）を粉砕し、平均粒径（D50）が $12\mu\text{m}$ の粉砕物を得た。粉砕物に結着剤としてピッチを添加して粉砕物を凝集させ、平均粒径（D50）が $18\mu\text{m}$ の凝集物を得た。凝集物を 2800°C の温度で焼成し、黒鉛化させた。得られた黒鉛化物を、篩い分けし、平均粒径（D50）が $23\mu\text{m}$ の黒鉛粒子Bを得た。

[0096] 既述の方法により求められる黒鉛粒子Aの内部空隙率は $8\%\sim 20\%$ の範囲内であり、内部空隙率の平均値は 15% であった。既述の方法により求められる黒鉛粒子Bの内部空隙率は $1\%\sim 5\%$ の範囲内であり、内部空隙率の平均値は 3% であった。

黒鉛粒子Aおよび黒鉛粒子Bの内部空隙率の調節は、黒鉛粒子Aおよび黒鉛粒子Bの作製過程で添加するピッチ量により行った。なお、ピッチ量が多いほど、内部空隙率は大きくなる。

[0097]（負極スラリーの調製）

負極合剤に水を適量加え、負極スラリーを得た。負極合剤には、負極活物質と、結着剤であるスチレンーブタジエン共重合体ゴム（SBR）と、増粘剤であるカルボキシメチルセルロース（CMC）との混合物を用いた。負極活物質には、黒鉛粒子とSi系材料の混合物を用いた。負極活物質とSBRとCMCとの質量比は、 $100:1:1$ とした。Si系材料には、ケイ素を含む複合材料として、表面が導電性炭素を含む導電層で被覆された SiO_x 粒子（ $0.8\leq x\leq 1.6$ 、平均粒径（D50） $5\mu\text{m}$ ）を用いた。導電層の被覆量は、 SiO_x 粒子と導電層の合計 100 質量部あたり 5 質量部とした。

[0098] 負極スラリーとして、第1スラリー、第2スラリー、および第3スラリーを調製した。第2スラリーとして、第2aスラリーおよび第2bスラリーを調製した。

各スラリーに含ませる黒鉛粒子について、黒鉛粒子Aと黒鉛粒子Bとの混合比を適宜調整し、各スラリー中の黒鉛粒子（黒鉛粒子Aと黒鉛粒子Bとの合計）に占める黒鉛粒子Bの割合（質量%）を、表1に示す値とした。

また、各スラリーに含ませる負極活物質について、黒鉛粒子とSi系材料の混合比を適宜調整し、各スラリー中の負極活物質（黒鉛粒子とSi系材料との合計）に占めるSi系材料の割合（質量%）を、表1に示す値とした。

[0099] （負極の作製）

負極集電体として銅箔（厚み $10\mu\text{m}$ ）を準備した。負極集電体の両面に、第1スラリー、第2スラリー、および第3スラリーの順に塗布し、乾燥し、負極集電体の側より順に第1層、第2層、および第3層を形成した。このようにして第1層～第3層で構成される負極合剤層を形成した。第2スラリーとして第2aスラリーおよび第2bスラリーを用いた。第2層の形成工程では、第1スラリーの塗布領域の第1領域および第2領域に、それぞれ第2aスラリーおよび第2bスラリーを塗布し、第2層として第2a層および第2b層を形成した。各スラリーの塗布は、ダイコート法により行った。第2a層および第2b層は、図2に示すパターンでストライプ状に配置した。第2a層および第2b層の幅は、互いにほぼ同じとした。各スラリーの塗布量を適宜調整し、第1層～第3層の厚み（ $T_1\sim T_3$ ）を、それぞれ表1に示す値とした。負極合剤層の片面当たりの厚み T は、 $80\mu\text{m}$ とした。

[0100] 負極集電体と当該負極集電体の両面に形成された負極合剤層との積層体を圧延した。このようにして、負極を得た。

[0101] （正極の作製）

正極合剤にN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を適量加え、正極スラリーを得た。

正極合剤には、正極活物質であるリチウム含有複合酸化物と、導電剤であ

る黒鉛と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン（P V D F）との混合物を用いた。リチウム含有複合酸化物には、 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ を用いた。正極合剤において、リチウム含有複合酸化物と黒鉛とP V D Fとの質量比は、100 : 1 : 0.9とした。

[0102] 正極集電体であるアルミニウム箔（厚さ15 μm ）の両面に正極スラリーを塗布し、塗膜を乾燥し、圧延して、正極合剤層を形成し、正極を得た。正極スラリーの塗布には、ドクターブレード法を用いた。

[0103] （非水電解質の調製）

エチレンカーボネート（E C）と、ジメチルカーボネート（D M C）とを、1 : 3の体積比で混合した非水溶媒に、ビニレンカーボネート（V C）を添加し、 LiPF_6 を溶解させて、非水電解質を調製した。非水電解質中のV Cの含有量は、非水電解質の全体に対して5質量%とした。非水電解質中の LiPF_6 の濃度は、1.5 mol/L とした。

[0104] （二次電池の作製）

正極の正極集電体の露出部にアルミニウム製の正極リードを取り付け、負極の負極集電体の露出部にニッケル製の負極リードを取り付けた。その後、正極と負極とを、セパレータを介して巻回し、巻回型の電極群を作製した。セパレータには、ポリエチレン製の微多孔膜を用いた。電池ケース内に電極群を収容した。このとき、電極群の上下には、それぞれ樹脂製の上部絶縁板および下部絶縁板を配置した。負極リードを電池ケースの内底面に溶接した。正極リードを、正極端子を兼ねる金属製の封口体に溶接した。その後、電池ケース内に非水電解質を注入し、封口体を用いて電池ケースの開口部を閉じた。このとき、電池ケースの開口端部と封口体との間に樹脂製のガスケットを介在させた。このようにして、円筒形の二次電池（公称容量4600 mAh ）を得た。

表1中、E1～E6は実施例1～6の電池であり、R2～R5、R8～R9は比較例2～5、8～9の電池である。

[0105] 《比較例1》

第1スラリーと第2スラリー（第2aスラリーおよび第2bスラリー）とを用い、負極合剤層を第1層と第2層（第2a層および第2b層）とで構成した。第1層の厚み T_1 および第2層の厚み T_2 は、表1に示す値とした。上記以外、実施例1の電池E1と同様にして、電池R1を作製した。

[0106] 《比較例6》

第1スラリーおよび第3スラリーを用い、負極合剤層を第1層および第3層で構成した。第1層の厚み T_1 および第3層の厚み T_3 は、表1に示す値とした。上記以外、実施例1の電池E1と同様にして、電池R6を作製した。

[0107] 《比較例7》

第2スラリー（第2aスラリーおよび第2bスラリー）および第3スラリーを用い、負極合剤層を第2層（第2a層および第2b層）および第3層で構成した。第2層の厚み T_2 および第3層の厚み T_3 は、表1に示す値とした。上記以外、実施例1の電池E1と同様にして、電池R7を作製した。

[0108] 上記で作製した各電池について、以下の評価を行った。

[0109] [評価1：サイクル容量維持率]

25℃の環境下、電圧が4.2Vになるまで0.3C（1380mA）の電流で定電流充電を行った後、電流が0.02Cになるまで4.2Vの電圧で定電圧充電を行った。10分間の休止後、電圧が2.5Vになるまで0.5Cの電流で定電流放電を行った。この充放電を1サイクルとして300サイクル行い、1サイクル目の放電容量に対する300サイクル目の放電容量の割合（百分率）を、300サイクル目の容量維持率として求めた。

[0110] [評価2：負極の電解質浸透性]

負極（負極合剤層）の一方の表面に溶媒としてプロピレンカーボネートを3 μ l滴下し、溶媒を滴下してから溶媒の全てが負極合剤層内に浸透するまでの時間を計測した。なお、表1中の電解質浸透性の数値は、上記で計測した時間（秒）を示しており、当該数値が小さい場合、急速充電特性が良好である。

[0111] 評価結果を表1に示す。

[0112] [表1]

二次電池	第1層 (第1スラリー)		第2層				第3層 (第3スラリー)		第1層の厚み T ₁	第2層の厚み T ₂	第3層の厚み T ₃	急速充電特性 の評価	サイクル特性 の評価
			第2a層 (第2aスラリー)		第2b層 (第2bスラリー)								
	黒鉛 粒子に 占める 割合 MB ₁ (質量%)	負極 活物質 に占める 割合 M ₁ (質量%)	黒鉛 粒子に 占める 割合 MB _{2a} (質量%)	黒鉛 粒子に 占める 割合 MB _{2b} (質量%)	黒鉛 粒子に 占める 割合 M _{2b} (質量%)	負極 活物質 に占める 割合 M ₃ (質量%)	黒鉛 粒子に 占める 割合 MB ₃ (質量%)	黒鉛 粒子に 占める 割合 M ₃ (質量%)				電解質 浸透性	容量 維持率 (%)
E1	0	5	50	6	50	4	70	5	0.6T	0.2T	0.2T	70	83
E2	0	5	50	6	50	4	70	5	0.7T	0.2T	0.1T	70	81
E3	0	5	50	6	50	4	70	5	0.5T	0.2T	0.3T	68	81
E4	0	5	50	6	50	4	60	5	0.6T	0.2T	0.2T	73	81
E5	0	5	50	6	50	4	70	5	0.7T	0.1T	0.2T	70	80
E6	0	5	50	6	50	4	70	5	0.5T	0.3T	0.2T	70	82
R1	0	5	50	6	50	4	—	—	0.8T	0.2T	—	90	74
R2	0	5	50	6	50	4	70	5	0.3T	0.2T	0.5T	70	68
R3	0	5	50	6	50	4	30	5	0.6T	0.2T	0.2T	86	70
R4	0	5	50	6	50	4	70	5	0.3T	0.5T	0.2T	70	72
R5	0	5	50	5	50	5	70	5	0.6T	0.2T	0.2T	70	75
R6	0	5	—	—	—	—	70	5	0.5T	—	0.5T	70	72
R7	—	—	50	6	50	4	70	5	—	0.5T	0.5T	70	65
R8	100	5	50	6	50	4	70	5	0.6T	0.2T	0.2T	70	55
R9	0	5	50	6	50	4	0	5	0.6T	0.2T	0.2T	120	73

[0113] 電池E1～E6では、電解質浸透性の数値が小さく、優れた急速充電特性

が得られた。また、電池 E 1 ～ E 6 では、容量維持率が高く、優れたサイクル特性が得られた。

[0114] 電池 R 1 では、第 3 層を形成しなかったため、電解質浸透性の数値が大幅に増加した。第 3 層の厚みが 0.5 T である電池 R 2 では、負極合剤層全体において黒鉛粒子 B の割合が大きくなり、第 2 b 層による S i 系材料の孤立抑制の効果が小さくなり、容量維持率が低下した。電池 R 3 では、MB₃ が 30 質量%と小さいため、電解質浸透性の数値が大きくなった。第 2 層の厚みが 0.5 T である電池 R 4 では、第 2 a 層と第 2 b 層との間で膨張に伴う厚み変化の差が大きくなり、それに起因して負極が損傷（座屈）し、容量維持率が低下した。

[0115] 電池 R 5 では、負極活物質に占める S i 系材料の割合が 5 質量%である 1 つの層で第 2 層を構成したため、容量維持率が低下した。電池 R 6 では、第 2 層を形成しなかったため、容量維持率が低下した。電池 R 7 では、第 1 層を形成しなかったため、容量維持率が低下した。電池 R 8 では、MB₁ が 100 質量%であり、第 1 層が黒鉛粒子 A を含まないため、負極合剤層と負極集電体との密着性が低下し、容量維持率が低下した。電池 R 9 では、MB₃ が 0 質量%であり、第 3 層が黒鉛粒子 B を含まないため、電解質浸透性の数値が大きくなった。

産業上の利用可能性

[0116] 本開示に係る二次電池用負極は、優れた急速充電特性およびサイクル特性が要求される二次電池に好適に用いられる。

[0117] 本発明を現時点での好ましい実施態様に関して説明したが、そのような開示を限定的に解釈してはならない。種々の変形および改変は、上記開示を読むことによって本発明に属する技術分野における当業者には間違いなく明らかになるであろう。したがって、添付の請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲から逸脱することなく、すべての変形および改変を包含する、と解釈されるべきものである。

符号の説明

[0118] 1 : 電極群、2 : 正極リード、3 : 負極リード、4 : 電池ケース、5 : 封
口板、6 : 負極端子、7 : ガスケット、8 : 封栓、20 : 黒鉛粒子、21 :
内部空隙、22 : 外部空隙、30 : 負極、31 : 負極集電体、32 : 負極合
剤層、41 : 第1層、42 : 第2層、42a : 第2a層、42b : 第2b層
、43 : 第3層

請求の範囲

- [請求項1] 負極活物質を含む負極合剤層と、前記負極合剤層を担持する負極集電体と、を備え、
- 前記負極活物質は、黒鉛粒子およびS i 系材料を含み、
- 前記黒鉛粒子は、内部空隙率が5 %よりも大きい黒鉛粒子Aと、内部空隙率が5 %以下である黒鉛粒子Bと、を含み、
- 前記負極合剤層は、前記負極集電体の側より順に、第1層と、第2層と、第3層と、を含み、
- 前記第2層は、前記第1層の第1領域および第2領域にそれぞれ配置される第2 a層および第2 b層を含み、
- 前記第2 a層および前記第2 b層における前記黒鉛粒子と前記S i 系材料との合計に占める前記S i 系材料の割合（質量%）を、それぞれ、 M_{2a} および M_{2b} とすると、
- 前記 M_{2a} と、前記 M_{2b} とは、 $M_{2b} < M_{2a}$ の関係を満たし、
- 前記第1層および前記第3層における前記黒鉛粒子Aと前記黒鉛粒子Bとの合計に占める前記黒鉛粒子Bの割合（質量%）を、それぞれ、 MB_1 および MB_3 とすると、
- 前記 MB_1 と、前記 MB_3 とは、 $0 \leq MB_1 < 5$ $0 < MB_3 \leq 100$ の関係を満たし、
- 前記負極合剤層の厚みをTとすると、
- 前記第2層の厚みは0.5 Tよりも小さく、
- 前記第3層の厚みは0.5 Tよりも小さい、二次電池用負極。
- [請求項2] 前記S i 系材料は、複合材料を含み、
- 前記複合材料は、イオン伝導相と、前記イオン伝導相内に分散しているシリコン相と、を含み、
- 前記イオン伝導相は、酸化シリコン相、シリケート相、および炭素相からなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項1に記載の二次電池用負極。

- [請求項3] 前記負極合剤層に含まれる前記黒鉛粒子および前記複合材料の合計に占める前記複合材料の割合は、0.1質量%以上、10質量%以下である、請求項2に記載の二次電池用負極。
- [請求項4] 前記黒鉛粒子Aの内部空隙率が、8%以上、20%以下である、請求項1に記載の二次電池用負極。
- [請求項5] 前記第2層の厚みは、0.1T以上、0.3T以下であり、
前記第3層の厚みは、0.1T以上、0.3T以下である、請求項1に記載の二次電池用負極。
- [請求項6] 前記 M_{2b} に対する前記 M_{2a} の比： (M_{2a}/M_{2b}) は、1.2以上である、請求項1に記載の二次電池用負極。
- [請求項7] 前記 MB_1 は、0質量%以上、40質量%以下であり、
前記 MB_3 は、60質量%以上、100質量%以下である、請求項1に記載の二次電池用負極。
- [請求項8] 前記第1層の上において、前記第2a層および前記第2b層は、交互に繰り返されるパターンで配置されている、請求項1に記載の二次電池用負極。
- [請求項9] 前記第1層の上において、前記第2a層および前記第2b層は、ストライプ状、市松状、またはハニカム状に配置されている、請求項8に記載の二次電池用負極。
- [請求項10] 前記第1層の上において、前記第2a層および前記第2b層の一方は、他方の海に島状に分散して配置されている、請求項1に記載の二次電池用負極。
- [請求項11] 正極と、負極と、非水電解質と、を備え、
前記負極は、請求項1に記載の二次電池用負極である、二次電池。
- [請求項12] 負極活物質として黒鉛粒子およびSi系材料を含む負極スラリーを調製する第1工程と、
負極集電体の表面に前記負極スラリーを塗布し、乾燥し、負極合剤層を形成する第2工程と、

前記負極合剤層および前記負極集電体の積層体を圧縮する第3工程と、

を含み、

前記第1工程では、前記負極スラリーとして、第1スラリー、第2スラリー、および第3スラリーを調製し、

前記第2工程では、前記負極集電体の表面に、前記第1スラリー、前記第2スラリー、および前記第3スラリーの順に塗布し、前記負極集電体の側より順に第1層、第2層、および第3層で構成される前記負極合剤層を形成し、

前記第2スラリーは、第2aスラリーおよび第2bスラリーを含み、

前記第2層の形成工程は、前記第1スラリーの塗布領域の第1領域および第2領域に、それぞれ第2aスラリーおよび第2bスラリーを塗布し、前記第2層として第2a層および第2b層を形成する工程を含み、

前記黒鉛粒子は、内部空隙率が5%よりも大きい黒鉛粒子Aと、内部空隙率が5%以下である黒鉛粒子Bと、を含み、

前記第2aスラリーおよび前記第2bスラリーにおける前記黒鉛粒子と前記Si系材料との合計に占める前記Si系材料の割合（質量%）を、それぞれ、 M_{2a} および M_{2b} とすると、前記 M_{2a} と、前記 M_{2b} とは、 $M_{2b} < M_{2a}$ の関係を満たし、

前記第1スラリーおよび前記第3スラリーにおける前記黒鉛粒子Aと前記黒鉛粒子Bとの合計に占める前記黒鉛粒子Bの割合（質量%）を、それぞれ、 MB_1 および MB_3 とすると、前記 MB_1 と、前記 MB_3 とは、 $0 \leq MB_1 < 50 < MB_3 \leq 100$ の関係を満たし、

前記負極合剤層の厚みをTとすると、

前記第2層の厚みは0.5Tよりも小さく、

前記第3層の厚みは0.5Tよりも小さい、二次電池用負極の製造

方法。

[請求項13]

前記S i系材料は、複合材料を含み、

前記複合材料は、イオン伝導相と、前記イオン伝導相内に分散しているシリコン相と、を含み、

前記イオン伝導相は、酸化シリコン相、シリケート相、および炭素相からなる群より選択される少なくとも1種を含み、

前記負極合剤層に含まれる前記黒鉛粒子および前記複合材料の合計に占める前記複合材料の割合は、0.1質量%以上、10質量%以下である、請求項12に記載の二次電池用負極の製造方法。

[請求項14]

前記黒鉛粒子Aの内部空隙率が、8%以上、20%以下である、請求項12に記載の二次電池用負極の製造方法。

[請求項15]

前記第2層の厚みは、0.1T、0.3T以下であり、

前記第3層の厚みは、0.1T以上、0.3T以下である、請求項12に記載の二次電池用負極の製造方法。

[請求項16]

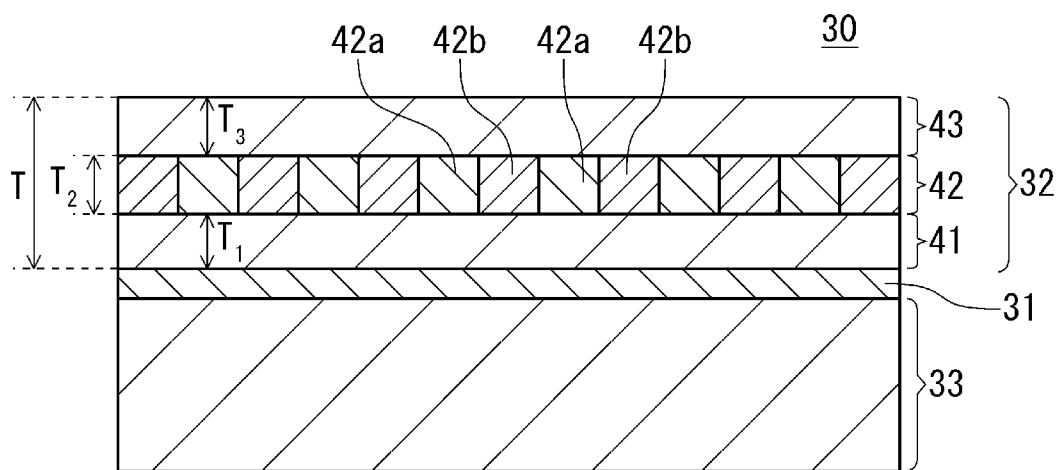
前記 M_{2b} に対する前記 M_{2a} の比： (M_{2a}/M_{2b}) は、1.2以上である、請求項12に記載の二次電池用負極の製造方法。

[請求項17]

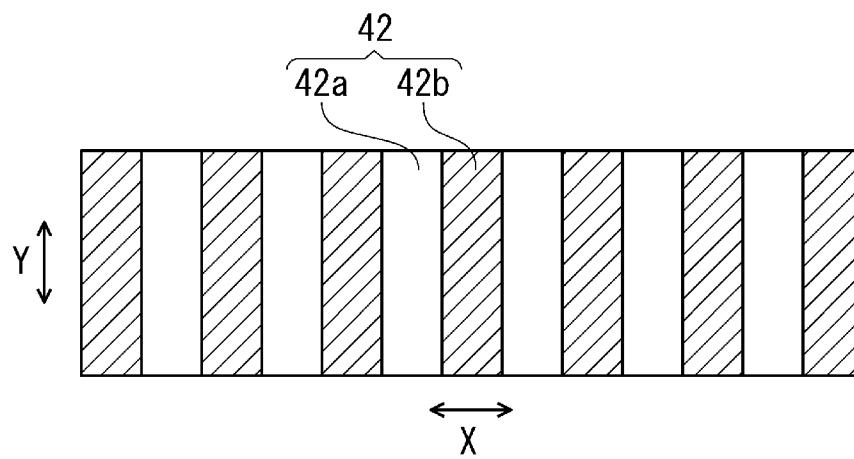
前記 MB_1 は、0質量%以上、40質量%以下であり、

前記 MB_3 は、60質量%以上、100質量%以下である、請求項12に記載の二次電池用負極の製造方法。

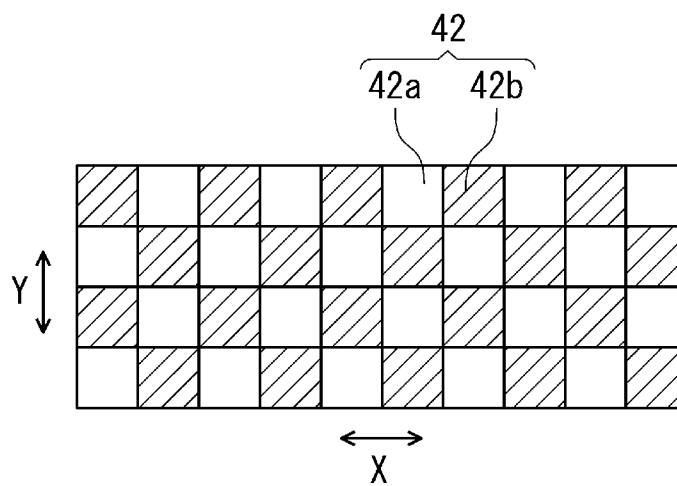
[図1]



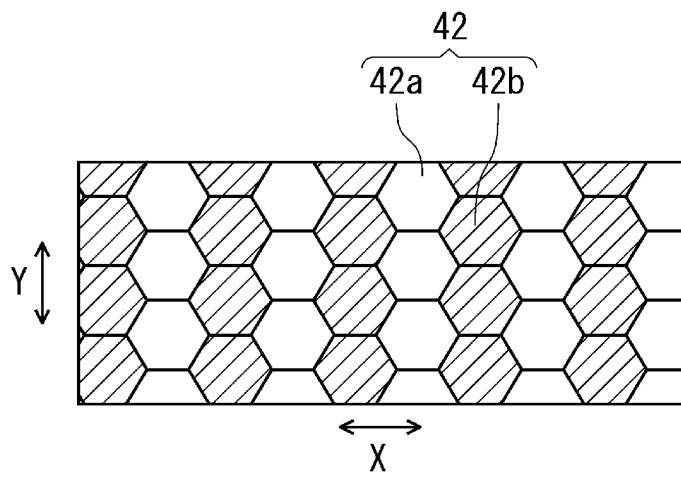
[図2]



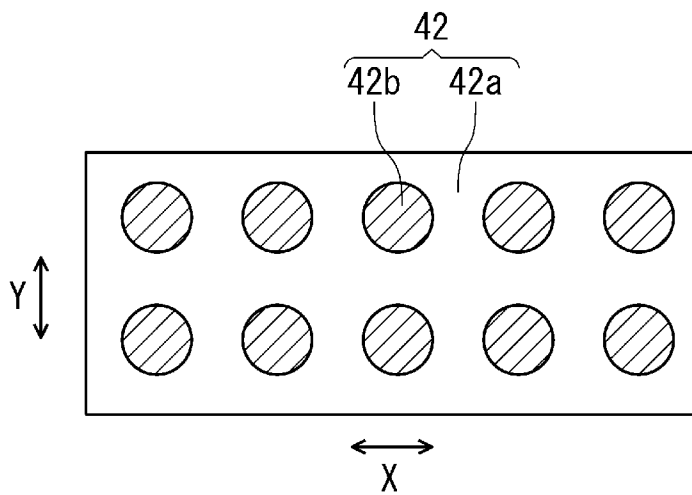
[図3A]



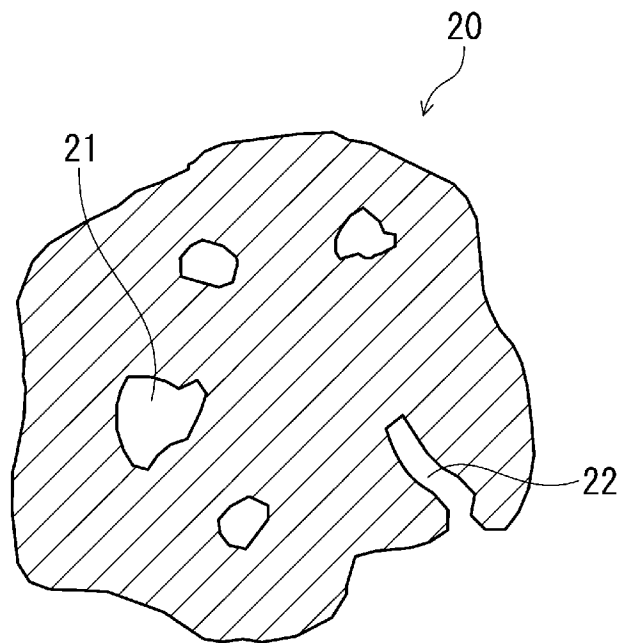
[図3B]



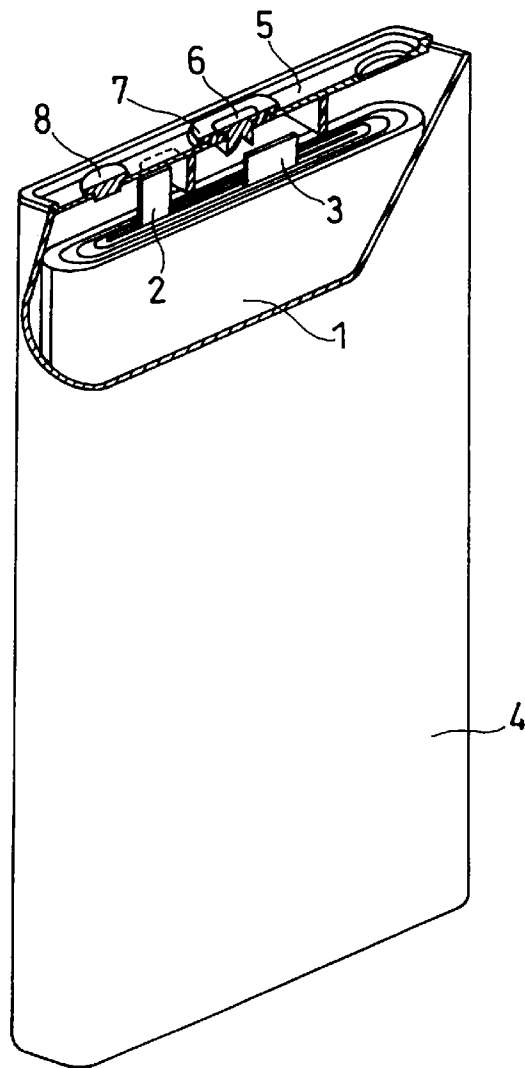
[図3C]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/031858

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/133(2010.01)i; **H01M 4/1393**(2010.01)i; **H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 4/587**(2010.01)i
FI: H01M4/133; H01M4/1393; H01M4/587; H01M4/36 E; H01M4/38 Z; H01M4/36 D; H01M4/36 A

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/133; H01M4/1393; 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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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 2019/239652 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 19 December 2019 (2019-12-19) entire text	1-17
A	WO 2021/059706 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 01 April 2021 (2021-04-01) entire text	1-17
A	WO 2015/045385 A1 (TOPPAN PRINTING CO LTD) 02 April 2015 (2015-04-02) entire text	1-17
A	JP 2011-029075 A (NISSAN MOTOR CO LTD) 10 February 2011 (2011-02-10) entire text	1-13
A	JP 2016-081931 A (ROBERT BOSCH GMBH) 16 May 2016 (2016-05-16) entire text	1-17

☐ 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

09 November 2023

Date of mailing of the international search report

21 November 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/031858

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2019/239652	A1	19 December 2019	US	2021/0159489	A1
				entire text		
				EP	3809492	A1
				CN	112292773	A
WO	2021/059706	A1	01 April 2021	US	2022/0376227	A1
				entire text		
				EP	4037014	A1
				CN	114430864	A
WO	2015/045385	A1	02 April 2015	US	2016/0204428	A1
				entire text		
				CN	105580164	A
				KR	10-2016-0062025	A
JP	2011-029075	A	10 February 2011	(Family: none)		
JP	2016-081931	A	16 May 2016	US	2016/0111225	A1
				entire text		
				CN	105552305	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/1393(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i FI: H01M4/133; H01M4/1393; H01M4/587; H01M4/36 E; H01M4/38 Z; H01M4/36 D; H01M4/36 A		
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）） H01M4/133; H01M4/1393; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/587		
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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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 2019/239652 A1（三洋電機株式会社）19.12.2019（2019 - 12 - 19） 全文	1-17
A	WO 2021/059706 A1（パナソニックIPマネジメント株式会社）01.04.2021（2021 - 04 - 01） 全文	1-17
A	WO 2015/045385 A1（凸版印刷株式会社）02.04.2015（2015 - 04 - 02） 全文	1-17
A	JP 2011-029075 A（日産自動車株式会社）10.02.2011（2011 - 02 - 10） 全文	1-13
A	JP 2016-081931 A（ローベルト ボッシュ ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング）16.05.2016（2016 - 05 - 16） 全文	1-17
☐ 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 “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 09.11.2023		国際調査報告の発送日 21.11.2023
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） 佐宗 千春 4X 5578 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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/JP2023/031858

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/239652	A1	19.12.2019	US	2021/0159489	A1	
				全文			
				EP	3809492	A1	
				CN	112292773	A	
WO	2021/059706	A1	01.04.2021	US	2022/0376227	A1	
				全文			
				EP	4037014	A1	
				CN	114430864	A	
WO	2015/045385	A1	02.04.2015	US	2016/0204428	A1	
				全文			
				CN	105580164	A	
				KR	10-2016-0062025	A	
JP	2011-029075	A	10.02.2011	(ファミリーなし)			
JP	2016-081931	A	16.05.2016	US	2016/0111225	A1	
				全文			
				CN	105552305	A	