(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
2025年2月6日(06.02.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/028228 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/025268

(22) 国際出願日： 2024年7月12日(12.07.2024)

(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 2023-124828 2023年7月31日(31.07.2023) 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]; 〒5710057 大阪府門真市元町２２番６号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 小西 淳之 (**KONISHI Atsushi**). 鈴木拡哲(**SUZUKI Hirotetsu**).

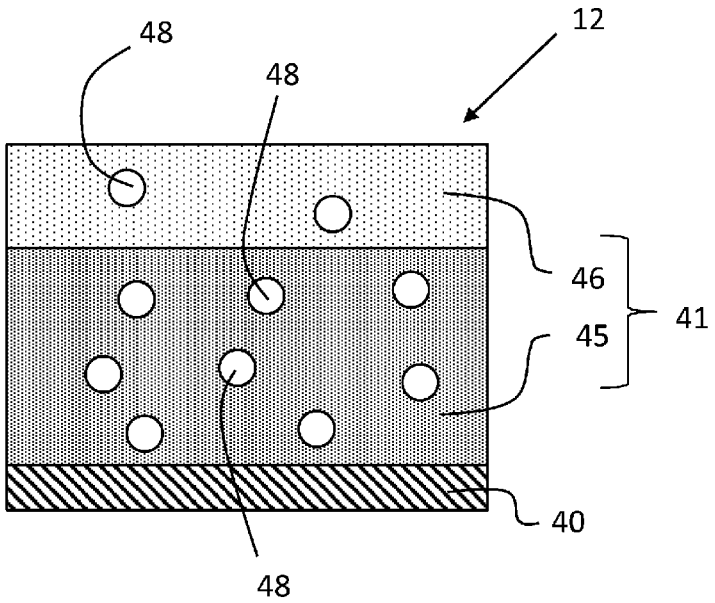
(74) 代理人: 弁理士法人ＹＫＩ国際特許事務所 (**YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS**); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目３４番１２号 Tokyo (JP).

(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, 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,

WO 2025/028228 A1

(54) **Title:** NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称： 非水電解質二次電池



(57) **Abstract:** This nonaqueous electrolyte secondary battery includes a negative electrode collector (40) and a negative electrode mixture layer (41) that is formed on the negative electrode collector (40). The negative electrode mixture layer (41) has a negative electrode active material that is capable of occluding and releasing lithium ions, and a silicate compound (48). The negative electrode mixture layer (41) has a first region (45) that is positioned on the negative electrode current collector (40) side with respect to the thickness direction, and a second region (46) that is positioned on the opposite side

［続葉有］

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))

from the negative electrode current collector (40) side. The content of the silicate compound (48) in the first region (45) is higher than the content of the silicate compound (48) in the second region (46).

(57) 要約:非水電解質二次電池は、負極集電体(４０)と、負極集電体(４０)上に形成された負極合材層(４１)と、を含む。負極合材層(４１)は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質と、ケイ酸塩化合物(４８)と、を有する。負極合材層(４１)は、厚み方向に対して、負極集電体(４０)側に配置された第１領域(４５)と、負極集電体(４０)側とは反対側に配置された第２領域(４６)と、を有する。第１領域(４５)におけるケイ酸塩化合物(４８)の含有量は、第２領域(４６)におけるケイ酸塩化合物(４８)の含有量よりも多い。

明　細　書

発明の名称 ： 非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池に用いられ、集電体上に形成された負極合材層を有する負極において、負極合材層の内部に浸透した電解液は、負極活物質粒子と反応することにより、負極合材層の内部で充放電反応が起こる可能性がある。負極活物質粒子の充放電時の膨張または収縮により負極合材層も膨張または収縮する。これにより、負極合材層の内部に浸透している電解液が負極合材層の外部に吐出されることにより、負極合材層中の電解液の分布が不均一となり、抵抗増加が生じる。特に、ハイレートの充放電では、負極活物質粒子の体積変化が大きくなると共に、ジュール熱で電解液が膨張するので、抵抗増加が顕著になる。

[0003] 特許文献１には、複合粒子およびバインダを含む負極合材層を備え、複合粒子が負極活物質粒子および被膜を有し、被膜が負極活物質粒子の表面の少なくとも一部を被覆している負極が記載されている。この負極では、バインダに含まれるナノファイバと被膜中のケイ酸塩鉱物とが、負極活物質粒子の膨張を抑制する複合体を形成する。これにより、ハイレートサイクル時の電池の抵抗増加が小さいとされている。

[0004] 特許文献２には、負極集電体上に負極合材層が形成された負極であって、負極合材層は、負極集電体上に形成された第１層と、第１層上に形成された第２層とを備える負極が記載されている。第１層は、第１炭素系活物質、Ｓｉ系活物質、ポリアクリル酸またはその塩、および繊維状炭素を含む。第２層は、タップ密度が第１炭素系活物質より大きな第２炭素系活物質を含む。これにより、第２層におけるリチウムイオンの移動がスムーズになるので、電池の入力特性が向上するとされている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０２０－５７５００号公報

特許文献2：国際公開第２０２０／０２７１７６３号

発明の概要

[0006] 特許文献１，２のいずれにおいても、ハイレートサイクル時の充放電特性を向上させる面から改良の余地がある。

[0007] 本開示の一態様である非水電解質二次電池は、負極集電体と、負極集電体上に形成された負極合材層と、を備え、負極合材層は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質と、ケイ酸塩化合物と、を含み、負極合材層は、厚み方向に対して、負極集電体側に配置された第１領域と、負極集電体側とは反対側に配置された第２領域と、を有し、第１領域におけるケイ酸塩化合物の含有量は、第２領域におけるケイ酸塩化合物の含有量よりも多い、非水電解質二次電池である。

[0008] 本開示に係る非水電解質二次電池によれば、負極におけるリチウムイオンの輸送を円滑にでき、かつ、負極合材層における厚み方向のリチウムイオンの濃度ムラを減少できる。これにより、二次電池におけるハイレートサイクル時の充放電特性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施形態の一例である非水電解質二次電池の縦方向断面図である。

[図2]図１の非水電解質二次電池が備える負極の厚み方向一方側を示す概略断面図である。

[図3]図２に示した負極に含まれるケイ酸塩化合物であるモンモリロナイトの模式図である。

発明を実施するための形態

[0010] 非水電解質二次電池においては、上述のように、ハイレートサイクル時の充放電特性を向上させる面から改良の余地がある。本発明者は、かかる課題

について鋭意検討した結果、負極合材層にケイ酸塩化合物を含ませ、かつ、負極合材層に、厚み方向に対して負極集電体側に配置された第１領域と負極集電体側とは反対側に配置された第２領域とを含ませ、ケイ酸塩化合物の含有量を第１領域で第２領域より多くすることで、かかる課題を解決できることを見出した。すなわち、ケイ酸塩化合物は、リチウムイオンの高吸着性及び高拡散性を有する。そして、ケイ酸塩化合物の含有量を負極集電体側の第１領域で、負極集電体側とは反対側の第２領域より多くすることで、負極におけるリチウムイオンの輸送が促進され、負極合材層における厚み方向のリチウムイオンの濃度ムラが減少する。この結果、二次電池におけるハイレートサイクル時の充放電特性を向上させることができる。

[0011] 以下では、図１～図３を参照しつつ、本開示に係る非水電解質二次電池であるリチウムイオン二次電池の実施形態の一例について詳細に説明する。以下では、巻回型の電極体が円筒形の電池ケースに収容された円筒形電池を例示するが、電極体は、巻回型に限定されず、複数の正極と複数の負極がセパレータを介して交互に１枚ずつ積層されてなる積層型であってもよい。また、電池ケースは円筒形に限定されず、例えば角形、コイン形等であってもよく、金属層及び樹脂層を含むラミネートシートで構成された電池ケースであってもよい。

[0012] 図１は、実施形態の一例であるリチウムイオン二次電池１０（以下、二次電池１０と記載する。）の縦方向断面図である。図１に示す二次電池１０は、電極体１４及び非水電解質（図示せず）が外装缶１６に収容されている。なお、以下では、説明の便宜上、封口体１７側を「上」、外装缶１６の底部側を「下」として説明する。

[0013] 電極体１４は、正極１１及び負極１２がセパレータ１３を介して巻回された巻回型の構造を有する。正極１１、負極１２、及びセパレータ１３は、いずれも帯状の長尺体であって、渦巻状に巻回されることで電極体１４の径方向に交互に積層される。セパレータ１３は、正極１１及び負極１２よりも一回り大きな寸法で形成され、正極１１を挟むように２枚配置される。

[0014] 封口体１７が、外装缶１６の上端の開口を封口することで、二次電池１０の内部は、密閉される。電極体１４の上下には、上部絶縁板１８及び下部絶縁板１９がそれぞれ設けられる。正極タブ２０は、上部絶縁板１８の貫通孔を通って上下に延びており、封口体１７の底板である端子板２３と、電極体１４に含まれる正極１１とを接続している。これにより、正極１１と封口体１７が接続され、二次電池１０では、端子板２３と電気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。正極タブ２０は、例えば、アルミニウムタブである。他方、負極タブ２１は、下部絶縁板１９の貫通孔を通って、外装缶１６の底部側に延び、外装缶１６の底部内面に溶接される。これにより、負極１２と外装缶１６が接続され、二次電池１０では、外装缶１６が負極端子となる。負極タブ２１は、例えば、ニッケルタブである。

[0015] 正極タブ２０は、正極１１の長手方向中央部であって、電極体１４の巻き始め側端および巻き終り側端から離れた位置に設けられている。

[0016] 負極タブ２１は、負極１２の巻き始め側に位置する負極１２の長手方向一端部に設けられている。負極１２は、巻き始め側端に設けられ負極集電体４０が露出した第１の負極露出部（図示せず）を有する。負極タブ２１は、第１の負極露出部に接合されている。

[0017] 電極体１４の最外周面には、負極１２が配置され、かつ負極集電体４０の表面が露出した第２の負極露出部４４が設けられている。そして、負極露出部４４は外装缶１６の内周面に当接している。負極露出部４４が負極端子である外装缶１６の内周面に当接することで、負極１２の長手方向の両端部と外装缶１６が電気的に接続され良好な集電性を確保できる。負極露出部４４は、電極体１４の最外周面の一部に設けられてもよいが、好ましくは最外周面の全域に設けられる。例えば、負極１２の巻き終わり端から電極体１４の１周分以上の長さで負極集電体４０の両面に負極露出部が設けられる。

[0018] 負極タブの配置位置は、図１に示す例に限定されるものではなく、負極１２の巻き終わり側端部近傍だけに負極タブを設けてもよいし、負極１２の巻

き始め側端部近傍及び巻き終わり側端部近傍の両方に負極タブを設けてもよい。

[0019] 外装缶１６は、軸方向一方側が開口した有底円筒形状の金属製容器である。外装缶１６と封口体１７の間にはガスケット２８が設けられ、二次電池１０の内部の密閉性が確保されている。外装缶１６は、例えば側面部を外側からプレスして形成された、封口体１７を支持する溝入部２２を有する。溝入部２２は、外装缶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。

[0020] 封口体１７は、電極体１４側から順に積層された、端子板２３、下弁体２４、絶縁部材２５、上弁体２６、及びキャップ２７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気的に接続されている。下弁体２４と上弁体２６と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。異常発熱で電池の内圧が上昇すると、例えば、下弁体２４が破断し、これにより上弁体２６がキャップ２７側に膨れて下弁体２４から離れることにより両者の電気的接続が遮断される。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。

[0021] 以下、二次電池１０を構成する正極１１、負極１２、セパレータ１３及び非水電解質について、特に、負極１２を構成する負極合材層４１について詳説する。

[0022] ［正極］

正極１１は、正極集電体３０と、正極集電体３０上、すなわち正極集電体３０の両面に形成された正極合材層３１とを備える。正極集電体３０には、アルミニウム、アルミニウム合金などの正極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３１は、例えば正極活物質、結着材、導電材を含む。正極合材層３１は、正極集電体３０の片面のみに形成することもできるが、正極集電体３０の両面に形成されることが好ましい。正極１１は、例えば正極活物質、結着材、導電

材等を含む正極合材層スラリーを正極集電体３０上に塗布し、塗膜を乾燥、圧延して、正極合材層３１を正極集電体３０の両面に形成することにより製造できる。

[0023] 正極合材層３１に含まれる正極活物質は、リチウム含有金属複合酸化物を主成分として構成される。リチウム含有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、Ｓｒ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｔａ、Ｗ、Ｃａ、Ｓｂ、Ｐｂ、Ｂｉ、Ｇｅ等が例示できる。好適なリチウム含有金属複合酸化物の一例は、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ａｌの少なくとも１種を含有する複合酸化物である。

[0024] 正極合材層３１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、ポリオレフィンなどが例示できる。これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）またはその塩、ポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）などが併用されてもよい。

[0025] ［負極］

負極１２は、負極集電体４０と、負極集電体４０上、すなわち負極集電体４０の両面に形成された負極合材層４１とを備える。負極集電体４０には、銅、銅合金などの負極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４１は、負極集電体４０の片面のみに形成することもできるが、負極集電体４０の両面に形成されることが好ましい。負極１２は、負極活物質、ケイ酸塩化合物、及び結着材を含む負極合材層スラリーを負極集電体上に塗布し、塗膜を乾燥、圧延して、例えば負極合材層４１を負極集電体４０の両面に形成することにより製造できる。

[0026] 負極合材層４１に含まれる負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できるものであればよく、以下のように黒鉛等の炭素系活物質を用いることができる。

[0027] 負極活物質として、Ｓｉ、Ｓｎ等のＬｉと合金化する金属、Ｓｉ、Ｓｎ等を含む金属化合物、リチウムチタン複合酸化物などを用いてもよい。例えば、以下のように、SiO_x（０．５≦ｘ≦１．５）で表されるＳｉ含有化合物、又は$Li_{2z}SiO_{(2+z)}$（０＜ｚ＜２）で表されるリチウムシリケート相中にＳｉの微粒子が分散したＳｉ含有化合物などが、黒鉛と併用されてもよい。

[0028] 負極合材層４１に含まれる結着剤としては、例えば、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ニトリル－ブタジエンゴム（ＮＢＲ）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）又はその塩、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）又はその塩（ＰＡＡ－Ｎａ、ＰＡＡ－Ｋ等、また部分中和型の塩であってもよい）、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）等が挙げられる。これらは、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0029] 図２は、負極１２の厚み方向一方側を示す概略断面図である。負極合材層４１は、厚み方向に対して、負極集電体４０側に配置された第１領域４５と、負極集電体４０側とは反対側に配置された第２領域４６とで構成される二層構造を有する。第１領域４５及び第２領域４６のうち、第１領域４５のみ、または第１領域４５及び第２領域４６のそれぞれにはケイ酸塩化合物４８が含まれる。さらに、第１領域４５におけるケイ酸塩化合物４８の含有量は、第２領域４６におけるケイ酸塩化合物４８の含有量よりも多い。なお、図１では、負極１２の厚み方向一方側の負極合材層４１のみが示されているが、負極１２の厚み方向他方側の負極合材層も、負極１２の厚み方向一方側の負極合材層４１に対し負極集電体４０に関して対称に形成される。なお、負極１２の厚み方向一方側のみに負極合材層４１が形成されてもよい。

[0030] 第１領域４５および第２領域４６は、例えば、炭素系活物質、Ｓｉ系活物質、ポリアクリル酸またはその塩、および繊維状炭素を含む層であり、第１

領域４５は下層、第２領域４６は上層である。密度が高い炭素系活物質(炭素系活物質Ａ)を用いると容量が確保でき、空隙率が高い炭素系活物質（炭素系活物質Ｂ）を用いると液回りを良化させることができる。この炭素系活物質Ａ、Ｂの存在比率を、第１領域４５および第２領域４６で変化させることで、入出力特性とエネルギー密度の両立が実現できる。なお、第１領域４５の炭素系活物質は容量を確保するため、密度が高い炭素系活物質(炭素系活物質Ａ)を用いることが好ましく、第２領域４６の炭素系活物質は液回りを良化させるために、空隙率が高い炭素系活物質（炭素系活物質Ｂ）を用いることが好ましい。

[0031] 第１領域４５の質量は、負極合材層４１の質量に対して５０質量％以上９０質量％未満であり、好ましくは６０質量％以上８０質量％以下である。また、第２領域４６の質量は、負極合材層４１の質量に対して１０質量％以上５０質量％以下であり、好ましくは２０質量％以上４０質量％以下である。つまり、第１領域４５と第２領域４６の質量比（第２領域４６／第１領域４５）は、０．１以上１以下であり、好ましくは０．３以上０．７以下である。

[0032] 負極合材層４１の質量に対する第１領域４５の質量が９０質量％以上、負極合材層４１の質量に対する第２領域４６の質量が１０質量％以下であると、例えば入力特性の向上に寄与する第２領域４６の割合が少なくなり、電池の入力特性が低下する。また、負極合材層４１の質量に対する第１領域４５の質量が５０質量％未満、負極合材層４１の質量に対する第２領域４６の質量が５０質量％超であると、第１領域４５の割合が少なくなり、電池の高容量化を図ることが困難となる。

[0033] 負極合材層４１の充填密度は、電池容量の向上等の点で、１．６５ｇ／ｃｍ^{3}以上が好ましい。負極合材層４１の充填密度は、例えば、１．６５ｇ／ｃｍ^{3}以上１．７５ｇ／ｃｍ^{3}以下である。第１領域４５と第２領域４６の充填密度は、互いに同じであってもよく、異なっていてもよい。第２領域４６の充填密度は、例えば第１領域４５の充填密度より低い。第２領域４６の充填

密度の一例は、１．４０ｇ／ｃｍ^{3}以上１．５５ｇ／ｃｍ^{3}以下である。第１領域４５の充填密度の一例は、１．７０ｇ／ｃｍ^{3}以上１．９５ｇ／ｃｍ^{3}以下である。

[0034] 負極合材層４１の厚みは、負極集電体４０の片側で、例えば３０μｍ以上１００μｍ以下である。第１領域４５と第２領域４６の厚みは、上記質量比を満たせば、互いに同じであってもよく、異なっていてもよい。第１領域４５の厚みは、第２領域４６の厚みより大きくてもよく、或いは小さくてもよい。例えば、負極合材層４１の厚みに対する第１領域４５の厚みの割合は、５０％以上、８０％以下であり、負極合材層４１の厚みに対する第２領域４６の厚みの割合は、２０％以上、５０％以下とすることができる。なお、本開示の目的を損なわない範囲で、負極合材層４１には第１領域４５、第２領域４６以外の層が含まれていてもよい。

[0035] 炭素系活物質には、例えば黒鉛、非晶質炭素等が用いられ、その中でも、黒鉛が好ましい。黒鉛としては、鱗片状黒鉛等の天然黒鉛、塊状人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボンマイクロビーズ等の人造黒鉛等が挙げられ、天然黒鉛と人造黒鉛を併用しても良い。また、黒鉛の粒子表面に、非晶質炭素等の導電性被覆層が形成されていてもよい。

[0036] 第１領域４５には、上述のように、炭素系活物質の他に、Ｓｉ系活物質、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）またはその塩、および繊維状炭素が含まれる。ＰＡＡまたはその塩は、負極活物質（Ｓｉ系活物質および炭素系活物質）の粒子同士を強く結着させるため、充放電に伴いＳｉ系活物質の体積が大きく変化しても、第１領域４５中の導電パスから孤立する負極活物質粒子の増加を抑制する。このため、第１領域４５にＰＡＡまたはその塩を添加することで、サイクル特性の低下が抑制される。また、繊維状炭素は、ＰＡＡまたはその塩と同様に、第１領域４５中に良好な導電パスを形成する。

[0037] Ｓｉ系活物質は、ＳｉおよびＳｉ含有化合物の少なくとも一方であるが、好ましくは充放電時の体積変化がＳｉよりも小さなＳｉ含有化合物である。Ｓｉ含有化合物は、Ｓｉを含有する化合物であれば特に限定されないが、好

ましくは上記のようにＳｉＯｘ（０．５≦ｘ≦１．５）で表される化合物である。Ｓｉ含有化合物は、１種単独で用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。Ｓｉ含有化合物の粒子表面には、当該化合物よりも導電性の高い材料から構成される導電被膜が形成されていることが好ましい。Ｓｉ含有化合物の平均粒径（Ｄｖ５０）は、例えば１μｍ以上１５μｍ以下である。

[0038] ＳｉＯｘは、例えば非晶質のSiO_2マトリックス中にＳｉが分散した構造を有する。また、ＳｉＯｘは、粒子内にリチウムシリケート（例えば、$Li_2{}_zSiO_{(2+z)}$（０＜ｚ＜２）で表されるリチウムシリケート）を含んでいてもよく、リチウムシリケート相中にＳｉが分散した構造を有していてもよい。

[0039] 上記導電被膜は、炭素被膜であることが好ましい。炭素被膜は、例えばＳｉＯｘ粒子の質量に対して０．５質量％以上１０質量％以下の量で形成される。炭素被膜の形成方法としては、コールタール等をＳｉ含有化合物粒子と混合して熱処理する方法、炭化水素ガス等を用いた化学蒸着法（ＣＶＤ法）などが例示できる。また、カーボンブラック、ケッチェンブラック等を結着材を用いて、Ｓｉ含有化合物粒子の表面に固着させることで炭素被膜を形成してもよい。

[0040] 第１領域４５に含まれる炭素系活物質とＳｉ系活物質の質量比は、例えば、９７：３以上５０：５０以下であり、好ましくは９５：５以上８０：２０以下である。質量比が当該範囲内であれば、電池の高容量化を図りつつ、炭素系活物質によりＳｉ系活物質の体積変化を緩和でき、サイクル特性の低下を抑制することが容易になる。第１領域４５において、負極活物質に占めるＳｉ系活物質の割合は、５質量％以上２０質量％以下が好ましく、５質量％以上１５質量％以下がより好ましい。

[0041] 第１領域４５および第２領域４６に含まれるＰＡＡまたはその塩は、結着材として機能する。ＰＡＡの塩は、例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩である。第１領域４５および第２領域４６は、ＰＡＡおよびその塩に加えて、第２の結着材を含むことが好ましい。第２の結着

材としては、ＣＭＣまたはその塩、スチレン－ブタジエン共重合体（ＳＢＲ）、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ＰＥＯ等が挙げられる。中でも、ＣＭＣまたはその塩、ＳＢＲが好ましい。

[0042] 第１領域４５に含まれる結着材の含有量は、例えば、第１領域４５の質量に対して０．５質量％以上１０質量％以下が好ましく、１質量％以上５質量％以下がより好ましい。

[0043] 第１領域４５および第２領域４６に含まれる繊維状炭素は、導電助剤であり、第１領域４５および第２領域４６中に良好な導電パスを形成する。繊維状炭素は、例えば、アスペクト比が６０倍以上の炭素材料であって、第１領域４５および第２領域４６に添加可能な大きさを有する。第２領域４６は、繊維状炭素の含有率が第１領域４５より高い層である。第２領域４６は、活物質の密度が低いため、繊維状炭素を比較的多く含むことで導電パスを確保する。

[0044] 繊維状炭素としては、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、カーボンナノファイバー等が例示できる。特に、ＣＮＴが好ましく、負極活物質粒子の充放電時の膨張または収縮により負極合材層にひび割れが生じる可能性があり、導電性が失われて充放電に寄与できる活物質が減少する恐れがあるが、繊維状炭素としてＣＮＴを含むことで、ひび割れが生じた場合でも導電性を確保することができ、充放電サイクル特性の低下を抑制できる。ＣＮＴは、単層ＣＮＴだけでなく、２層ＣＮＴ、複層ＣＮＴ、およびこれらの混合物であってもよい。また、ＣＮＴは、ＶＧＣＦ（登録商標）と呼ばれる気相成長炭素繊維であってもよい。繊維状炭素は、例えば直径２ｎｍ以上２０μｍ以下、全長０．０３μｍ以上５００μｍ以下である。繊維状炭素の含有量は、例えば、第１領域４５および第２領域４６の質量に対して０．０１質量％以上５質量％以下が好ましく、０．５質量％以上３質量％以下がより好ましい。

[0045] ケイ酸塩化合物４８は、親リチウム性及び高リチウム拡散性を有する。ケイ酸塩化合物４８は、例えば層状ケイ酸塩鉱物等の層状のケイ酸塩化合物４８を含んでいる。層状ケイ酸塩鉱物は、複数のケイ酸塩層が積層された構造

を含む。層状ケイ酸塩鉱物は、例えば粒子状であってもよい。層状ケイ酸塩鉱物は、例えば板状粒子、球状粒子、塊状粒子、棒状粒子等でもよい。層状ケイ酸塩鉱物は、例えば、モンモリロナイト（ＭＭＴ）である。モンモリロナイト等の層状ケイ酸塩鉱物は、水膨潤性と、陽イオン吸着能と陽イオン拡散能とを持っている。

[0046] 図３は、負極に含まれるケイ酸塩化合物４８であるモンモリロナイトの模式図である。モンモリロナイトは、（Ｎａ、Ｃａ）$_{0.33}$（Ａｌ，Ｍｇ）ｘ（Ｓｉ$_4$Ｏ$_{10}$）（ＯＨ）$_2$・ｎＨ$_2$Ｏで示される組成を有する。

[0047] 具体的には、モンモリロナイトは、ＳｉとＯの四面体が２次元的に結合したシート状の四面体層５１と、ＡｌとＯＨの八面体が２次元的に結合したシート状の八面体層５２とが一部のＯイオンを共有し、２つの四面体層５１で１つの八面体層５２を対称的に挟んだ層状構造の基本層５０を構成している。モンモリロナイトは、２つの基本層５０の間に水分子が入り込むことにより層間が広がる。また、２つの基本層５０の間には、Na^+、Ca^{2+}、K^+等の交換性陽イオンの層が形成される。これにより、モンモリロナイトを含むケイ酸塩化合物４８は、陽イオンであるリチウムイオンの高吸着性を有する。また、ケイ酸塩化合物４８では、結晶内部でのリチウムイオンの拡散のエネルギー消費が下がることが分かっている。これにより、ケイ酸塩化合物４８はリチウムイオンの高拡散性を持つことが考えられる。

[0048] 層状ケイ酸塩化合物は、少なくとも１種のスメクタイトであることが好ましい。好適なスメクタイトとしては、上記のモンモリロナイト以外に、ハロイサイト、ヘクトライト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ソーコナイト等が挙げられる。層状ケイ酸塩化合物の中でも、スメクタイトは、リチウムイオンとの親和性が高く、負極合材層４１のリチウムイオンの拡散性をより効果的に改善する。負極合材層４１には、例えば、モンモリロナイト、ハロイサイト、ヘクトライト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ソーコナイトからなる群より選択される少なくとも１種のスメクタイトが含まれる。中でも、モンモリロナイトが好ましい。

[0049] 本実施形態では、上記のように、第１領域４５におけるケイ酸塩化合物４８の含有量が、第２領域４６におけるケイ酸塩化合物４８の含有量よりも多い。また、ケイ酸塩化合物４８は、リチウムイオンの高吸着性及び高拡散性を有する。このため、負極１２におけるリチウムイオンの輸送が促進され、負極合材層４１における厚み方向のリチウムイオンの濃度ムラが減少する。この結果、二次電池１０におけるハイレートサイクル時の充放電特性を向上させることができる。

[0050] また、第１領域４５における負極合材層４１に対するケイ酸塩化合物４８の含有量は、０．１質量％以上、３質量％以下であることが好ましい。また、第２領域４６における負極合材層４１に対するケイ酸塩化合物４８の含有量は、０質量％以上、１質量％以下であることが好ましい。また、第１領域４５における負極合材層４１に対するケイ酸塩化合物４８の含有量は、０．１質量％以上、３質量％以下であり、第２領域４６には、ケイ酸塩化合物４８が含まれない構成としてもよい。

[0051] 負極１２は、例えば、以下の方法で製造される。炭素系活物質、Ｓｉ系活物質、結着材、繊維状炭素、ケイ酸塩化合物４８等を含む第１領域４５用の第１負極合材層スラリーを調製する。また、炭素系活物質、Ｓｉ系活物質、結着材、繊維状炭素等を含む第２領域４６用の第２負極合材層スラリーを調製する。第２負極合材層スラリーにはケイ酸塩化合物４８が含まれてもよい。そして、負極集電体４０上に第１負極合材層スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させて、負極集電体４０上に第１領域４５を形成する。次いで、第１領域４５上に第２負極合材層スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させて、第１領域４５上に第２領域４６を形成した後、第１領域４５および第２領域４６を圧縮する。このようにして、負極集電体４０上に、第１領域４５および第２領域４６を含む負極合材層４１が形成された負極１２が得られる。

[0052] ［セパレータ］

セパレータ１３は、イオン透過性およ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、エチレンおよびプロピレンの少なくとも一方を含む共重合体等のオレフィン系樹脂、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１３の表面には、耐熱層などが形成されていてもよい。

[0053] ［非水電解質］

非水電解質は、イオン伝導性（例えば、リチウムイオン伝導性）を有する。非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。非水電解質は、液体電解質（非水電解液）に限定されず、ゲル状ポリマー等を用いた固体電解質であってもよい。電解質塩には、例えば、ＬｉＢＦ４、ＬｉＰＦ６等のリチウム塩が用いられる。非水溶媒には、例えば、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、プロピオン酸メチル（ＭＰ）等のエステル類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、およびこれらの２種以上の混合溶媒などが用いられる。非水溶媒は、上記これらの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。

[0054] ハロゲン置換体としては、例えば、フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）等のフッ素化環状炭酸エステル、フッ素化鎖状炭酸エステル、フルオロプロピオン酸メチル（ＦＭＰ）等のフッ素化鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられる。非水電解質二次電池の充放電サイクル特性の低下抑制、或いは入力特性の向上等の点で、非水電解質は、当該非水電解質の質量に対して５質量％以上のＦＥＣを含むことが好ましく、５質量％以上１５質量％以下のＦＥＣを含むことがより好ましい。

[0055] 固体電解質としては、例えば、固体状またはゲル状のポリマー電解質、無機固体電解質等が使用される。ポリマー電解質は、例えば、リチウム塩とマトリックスポリマー、あるいは、非水溶媒とリチウム塩とマトリックスポリマーとを含む。マトリックスポリマーとしては、例えば、非水溶媒を吸収し

てゲル化するポリマー材料が使用される。ポリマー材料としては、例えば、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテル樹脂等が使用される。無機固体電解質としては、例えば、全固体リチウムイオン二次電池等で公知の材料（例えば、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質、ハロゲン化物系固体電解質等）が使用される。

実施例

[0056] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0057] ＜実施例１＞

［正極］

正極活物質として、ＬｉＮｉＣｏＡｌO_2で表されるリチウム遷移金属酸化物を用いた。正極活物質を９９．０質量部と、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）を０．４質量部と、ポリフッ化ビニリデン(ＰＶＤＦ)を０．６質量部とを混合し、さらにＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を適量加えて、正極合材層スラリーを調整した。次に、アルミニウム箔からなる正極集電体の正極タブが接続される部分を残して、正極合材層スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた。ローラーを用いて塗膜を圧延した後、所定の電極サイズに切断し、正極集電体の両面に正極合材層が形成された正極１１を作製した。

[0058] ［負極］

負極合剤層のうち、負極集電体側の第１領域４５を構成するために、黒鉛と、Ｓｉ含有化合物と、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）のリチウム塩と、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）のナトリウム塩と、スチレン－ブタジエン共重合体（ＳＢＲ）のディスパージョンと、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）と、モンモリロナイトとを、８９．７５：７．３２：０．２２：０．８１：１．４４：０．０１：０．４５の固形分質量比で混合し、水を適量加えて、第１領域４５用の第１負極合材層スラリーを調整した。

[0059] 負極合剤層のうち、負極集電体側の第２領域４６を構成するために、黒鉛と、Ｓｉ含有化合物と、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）のリチウム塩と、カルボ

キシメチルセルロース（ＣＭＣ）のナトリウム塩と、スチレン－ブタジエン共重合体（ＳＢＲ）のディスパージョンと、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）とを、８９．８１：７．３３：０．５８：１．０８：１．１７：０．０３の固形分質量比で混合し、水を適量加えて、第２領域４６用の第２負極合材層スラリーを調製した。

[0060] 次に、銅箔からなる負極集電体４０の両面に負極タブが接続される部分を残して、第１負極合材層スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させて負極集電体４０の両面に第１領域４５を形成した。次いで、負極集電体４０の両面に形成した第１領域４５上に第２負極合材層スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させて第２領域４６を形成した。そして、ローラーを用いて塗膜を圧延した後、所定の電極サイズに切断し、負極集電体の両面に第１領域４５および第２領域４６を含む負極合材層４１が形成された負極１２を作製した。このため、第１領域４５におけるモンモリロナイトの含有量である０．４５質量％は、第２領域４６におけるモンモリロナイトの含有量である０％よりも多い。なお、負極合材層４１の第１領域４５および第２領域４６の質量を測定した結果、第２領域４６／第１領域４５の質量比は、０．３３であった。

[0061] ［非水電解質］

エチレンカーボネート（ＥＣ）と、フッ化エチレンカーボネート（ＦＥＣ）と、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）と、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）とを、１０：１０：５：７５の体積比で混合した混合溶媒にビニレンカーボネート（ＶＣ）を４質量％添加し、ＬｉＰＦ６を１．３５モル／Ｌの割合で溶解させて非水電解質を調製した。

[0062] ［試験セル］

上記負極１２および上記正極１１に負極タブおよび正極タブをそれぞれ取り付け、セパレータ１３を介して各負極１２および正極１１を１枚ずつ交互に積層し巻回した電極体を作製した。セパレータ１３には、単層のポリプロピレン製セパレータを用いた。作製した電極体をアルミニウムラミネートシートで構成される外装体に挿入して、外装体の開口部を封止して試験セル（

ラミネートセル）を作製した。試験セルの設計容量は４４０ｍＡｈである。

[0063] ＜実施例２＞

第１領域４５用の第１負極合材層スラリーの調製において、黒鉛と、Ｓｉ含有化合物と、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）のリチウム塩と、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）のナトリウム塩と、スチレン－ブタジエン共重合体（ＳＢＲ）のディスパージョンと、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）と、モンモリロナイトとを、８９．７５：７．３２：０．２２：０．８１：１．４４：０．０１：０．４５の固形分質量比で混合した。また、第２領域４６用の第２負極合材層スラリーの調整において、黒鉛と、Ｓｉ含有化合物と、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）のリチウム塩と、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）のナトリウム塩と、スチレン－ブタジエン共重合体（ＳＢＲ）と、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）と、モンモリロナイトとを、８９．５７：７．３１：０．５８：１．０７：１．１６：０．０３：０．２７の固形分質量比で混合した。実施例２のその他の条件は、実施例１と同様にして、試験セルを作製した。このため、実施例２では、第１領域４５におけるモンモリロナイトの含有量である０．４５質量％は、第２領域４６におけるモンモリロナイトの含有量である０．２７質量％よりも多い。

[0064] ＜比較例１＞

負極合材層スラリーの調製において、黒鉛と、Ｓｉ含有化合物と、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）のリチウム塩と、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）のナトリウム塩と、スチレン－ブタジエン共重合体（ＳＢＲ）のディスパージョンと、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）とを、９０．０７：７．３５：０．３２：０．８８：１．３７：０．０１の固形分質量比で混合したもののみを調整し、当該スラリーを負極集電体の両面に塗布したこと以外は、実施例１と同様に試験セルを作製した。このため、比較例１では、負極合剤層が第１領域及び第２領域に分けられておらず、負極合剤層におけるモンモリロナイトの含有量は、厚み方向の全体について０％で同じである。

[0065] ＜比較例２＞

第１領域用の第１負極合材層スラリーの調製において、黒鉛と、Ｓｉ含有化合物と、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）のリチウム塩と、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）のナトリウム塩と、スチレン－ブタジエン共重合体（ＳＢＲ）のディスパージョンと、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）とを、９０．１６：７．３６：０．２３：０．８１：１．４４：０．０１の固形分質量比で混合した。また、第２領域用の第２負極合材層スラリーの調整において、黒鉛、Ｓｉ含有化合物と、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）のリチウム塩と、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）のナトリウム塩と、スチレン－ブタジエン共重合体（ＳＢＲ）と、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）とを、８９．８１：７．３３：０．５８：１．０８：１．１７：０．０３の固形分質量比で混合した。比較例２のその他の条件は、実施例１と同様にして、試験セルを作製した。このため、比較例２では、第１領域におけるモンモリロナイトの含有量と、第２領域におけるモンモリロナイトの含有量とは、０％で同じである。

[0066] ＜比較例３＞

第１領域用の第１負極合材層スラリーの調製において、黒鉛と、Ｓｉ含有化合物と、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）のリチウム塩と、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）のナトリウム塩と、スチレン－ブタジエン共重合体（ＳＢＲ）のディスパージョンと、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）とを、９０．１６：７．３６：０．２３：０．８１：１．４４：０．０１の固形分質量比で混合した。また、第２領域用の第２負極合材層スラリーの調整において、黒鉛と、Ｓｉ含有化合物と、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）のリチウム塩と、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）のナトリウム塩と、スチレン－ブタジエン共重合体（ＳＢＲ）と、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）と、モンモリロナイトとを、８９．４１：７．３０：０．５８：１．０７：１．１６：０．０３：０．４５の固形分質量比で混合した。比較例３のその他の条件は、実施例１と同様にして、試験セルを作製した。このため、比較例３では、第１領域におけるモンモリロナイトの含有量である０％は、第２領域におけ

るモンモリロナイトの含有量である０．４５質量％よりも少ない。

[0067] ＜比較例４＞

負極合材層スラリーの調製において、黒鉛と、Ｓｉ含有化合物と、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）のリチウム塩と、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）のナトリウム塩と、スチレン－ブタジエン共重合体（ＳＢＲ）のディスパージョンと、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）と、モンモリロナイトとを、８９．６６：７．３２：０．３１：０．８７：１．３７：０．０１：０．４５の固形分質量比で混合したもののみを調整し、当該スラリーを負極集電体の両面に塗布したこと以外は、比較例１と同様に試験セルを作製した。このため、比較例４では、負極合剤層が第１領域及び第２領域に分けられておらず、負極合剤層におけるモンモリロナイトの含有量は、厚み方向の全体について０．４５質量％で同じである。

[0068] ＜比較例５＞

第１領域用の第１負極合材層スラリーの調製において、黒鉛と、Ｓｉ含有化合物と、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）のリチウム塩と、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）のナトリウム塩と、スチレン－ブタジエン共重合体（ＳＢＲ）のディスパージョンと、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）と、モンモリロナイトとを、８９．７５：７．３２：０．２２：０．８１：１．４４：０．０１：０．４５の固形分質量比で混合した。また、第２領域用の第２負極合材層スラリーの調整において、黒鉛と、Ｓｉ含有化合物と、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）のリチウム塩と、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）のナトリウム塩と、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）と、スチレン－ブタジエン共重合体（ＳＢＲ）と、モンモリロナイトとを、８９．４１：７．３０：０．５８：１．０７：１．１６：０．０３：０．４５の固形分質量比で混合した。比較例５のその他の条件は、実施例１と同様にして、試験セルを作製した。このため、比較例５では、第１領域におけるモンモリロナイトの含有量と、第２領域におけるモンモリロナイトの含有量とは、０．４５質量％で同じである。

[0069] 表１では、実施例１－２および比較例１－５の試験セルにおける負極合材層の構成と、第２領域および第１領域、又は単層におけるモンモリロナイト（ＭＭＴ）の添加量を質量％で示している。

[0070] [表1]

	負極合材層の構成	第２領域又は単層におけるMMTの添加量（質量％）	第１領域又は単層におけるMMTの添加量（質量％）	１００サイクル後の容量維持率（％）	１００サイクル後のセル抵抗増加率（％）
比較例１	単層	0		94.8	108.1
比較例２	二層	0	0	94.9	108.1
比較例３	二層	0.45	0	94.4	118.3
比較例４	単層	0.45		92.9	109.5
比較例５	二層	0.45	0.45	95.6	104.8
実施例１	二層	0	0.45	96.8	104.4
実施例２	二層	0.27	0.45	96.4	104.5

[0071] ［容量維持率の評価］

実施例１－２および比較例１－５の試験セルを、２５℃の温度環境下、１Ｉｔの定電流で電池電圧が４．２Ｖになるまで定電流で充電した後、４．２Ｖで電流値が０．０２Ｉｔになるまで定電圧で充電した。その後、１Ｉｔの定電流で電池電圧が２．５Ｖになるまで定電流放電を行った。また、この充放電を１００サイクル行い、下記の式に基づいて、充放電サイクルにおける容量維持率を求めた。

容量維持率＝（１００サイクル目の充電容量／１サイクル目の充電容量）×１００

[0072] ［入力特性の評価］

実施例１－２および比較例１－５の試験セルを、２５℃の温度環境下において、０．３Ｉｔの定電流で初期容量の半分まで充電した後、電流値が０．０５Ｉｔになるまで定電圧で充電し、充電を止めて２時間放置した。そして、０．５Ｉｔの電流値で３０秒間放電した後の電圧を測定した。３０秒間放電した際の電圧減少分と流した電流値から、下記のセル抵抗の計算式を用い

てセル抵抗を求めた。

セル抵抗＝（３０秒間放電した際の電圧減少幅／電流値（０．５Ｉｔ））

[0073] 上記容量維持率の評価を実施する際の初期と１００サイクル後で測定を行ってセル抵抗を算出し、下記のセル抵抗増加率の計算式を用いて、セル抵抗増加率を求めた。

セル抵抗増加率＝（１００サイクル目のセル抵抗／１サイクル目のセル抵抗）×１００

[0074] 上記の表１中に、実施例１－２および比較例１－５の試験セルの容量維持率とセル抵抗増加率との試験結果を示している。

[0075] 表１に示す結果から、比較例１－５では、負極合剤層の第１領域４５におけるモンモリロナイトの含有量が、第２領域４６におけるモンモリロナイトの含有量以下であり、いずれも１００サイクル後の容量維持率が９５．６％以下と低くなった。また、比較例１－５では、いずれも１００サイクル後のセル抵抗増加率が１０４．８％以上と高くなった。一方、実施例１－２では、１００サイクル後の容量維持率を９６．８％以上と高くできた。また、実施例１－２では、１００サイクル後のセル抵抗増加率を１０４．４％以下と低くできた。これは、第１領域４５におけるモンモリロナイトの含有量が、第２領域４６におけるモンモリロナイトの含有量よりも多くなっていることにより、負極１２におけるリチウムイオンの輸送が促進され、負極合材層４１における厚み方向のリチウムイオンの濃度ムラが減少したことによると考えられる。

[0076] （付記）

本開示は、以下の実施形態によりさらに説明される。

構成１：

負極集電体と、前記負極集電体上に形成された負極合材層と、を備え、

前記負極合材層は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質と、ケイ酸塩化合物と、を含み、

前記負極合材層は、厚み方向に対して、前記負極集電体側に配置された第

１領域と、前記負極集電体側とは反対側に配置された第２領域と、を有し、

前記第１領域における前記ケイ酸塩化合物の含有量は、前記第２領域における前記ケイ酸塩化合物の含有量よりも多い、

非水電解質二次電池。

構成２：

前記第１領域における前記負極合材層に対する前記ケイ酸塩化合物の含有量は、０．１質量％以上、３質量％以下である、構成１に記載の非水電解質二次電池。

構成３：

前記第２領域における前記負極合材層に対する前記ケイ酸塩化合物の含有量は、０質量％以上、１質量％以下である、構成１または２に記載の非水電解質二次電池。

構成４：

前記第１領域における前記負極合材層に対する前記ケイ酸塩化合物の含有量は、０．１質量％以上、３質量％以下であり、

前記第２領域には、前記ケイ酸塩化合物が含まれない、構成１～３のいずれか１つに記載の非水電解質二次電池。

構成５：

前記ケイ酸塩化合物がモンモリロナイトを含む、構成１～４のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

構成６：

前記負極合材層は、導電助剤をさらに含み、

前記導電助剤が、カーボンナノチューブを含む、請求項１～５のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

符号の説明

[0077] １０　リチウムイオン二次電池（二次電池）、１１　正極、１２　負極、１３　セパレータ、１４　電極体、１６　外装缶、１７　封口体、１８　上部絶縁板、１９　下部絶縁板、２０　正極タブ、２１　負極タブ、２２　溝

入部、２３　端子板、２４　下弁体、２５　絶縁部材、２６　上弁体、２７　キャップ、２８　ガスケット、３０　正極集電体、３１　正極合材層、４０　負極集電体、４１　負極合材層、４４　第２の負極露出部、４５　第１領域、４６　第２領域、４８　ケイ酸塩化合物、５０　基本層、５１　四面体層、５２　八面体層。

請求の範囲

[請求項1] 負極集電体と、前記負極集電体上に形成された負極合材層と、を備え、

前記負極合材層は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質と、ケイ酸塩化合物と、を含み、

前記負極合材層は、厚み方向に対して、前記負極集電体側に配置された第１領域と、前記負極集電体側とは反対側に配置された第２領域と、を有し、

前記第１領域における前記ケイ酸塩化合物の含有量は、前記第２領域における前記ケイ酸塩化合物の含有量よりも多い、

非水電解質二次電池。

[請求項2] 前記第１領域における前記負極合材層に対する前記ケイ酸塩化合物の含有量は、０．１質量％以上、３質量％以下である、請求項１に記載の非水電解質二次電池。

[請求項3] 前記第２領域における前記負極合材層に対する前記ケイ酸塩化合物の含有量は、０質量％以上、１質量％以下である、請求項１に記載の非水電解質二次電池。

[請求項4] 前記第１領域における前記負極合材層に対する前記ケイ酸塩化合物の含有量は、０．１質量％以上、３質量％以下であり、

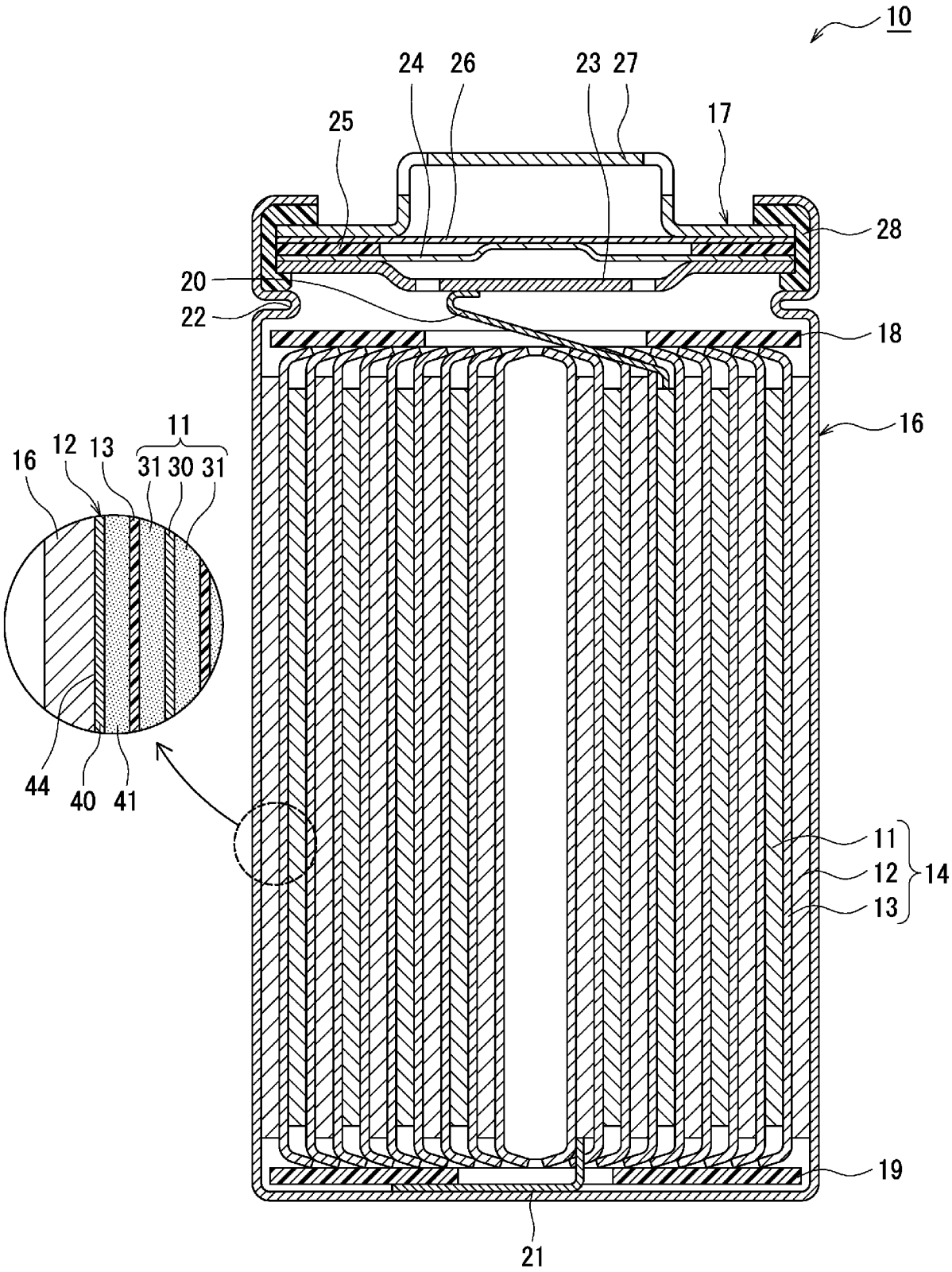
前記第２領域には、前記ケイ酸塩化合物が含まれない、請求項１に記載の非水電解質二次電池。

[請求項5] 前記ケイ酸塩化合物がモンモリロナイトを含む、請求項１～４のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

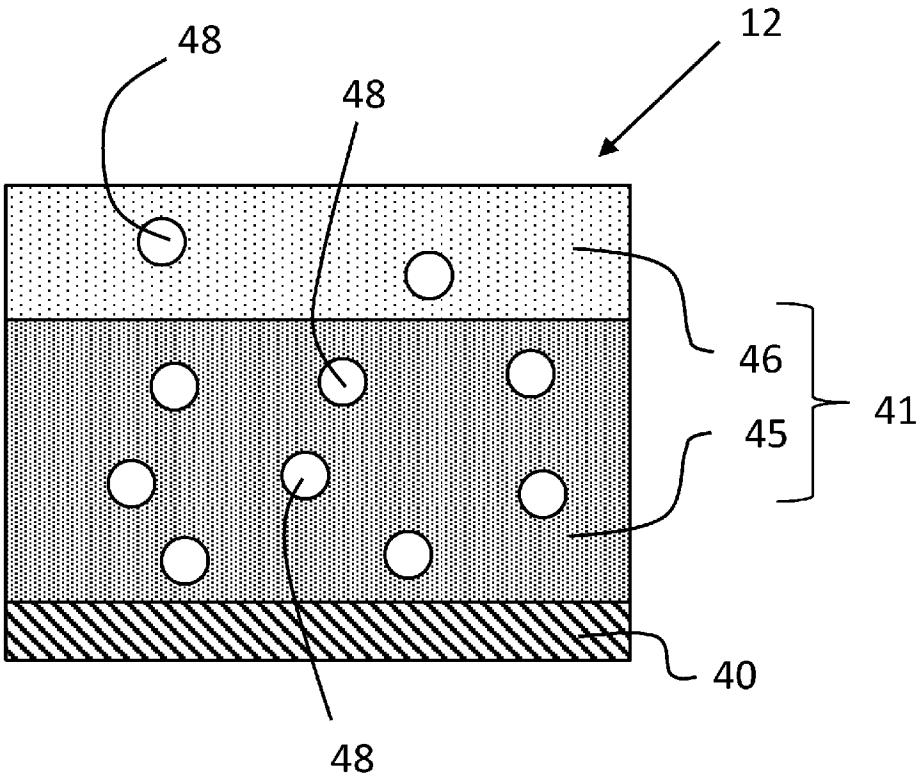
[請求項6] 前記負極合材層は、導電助剤をさらに含み、

前記導電助剤が、カーボンナノチューブを含む、請求項１～４のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池。

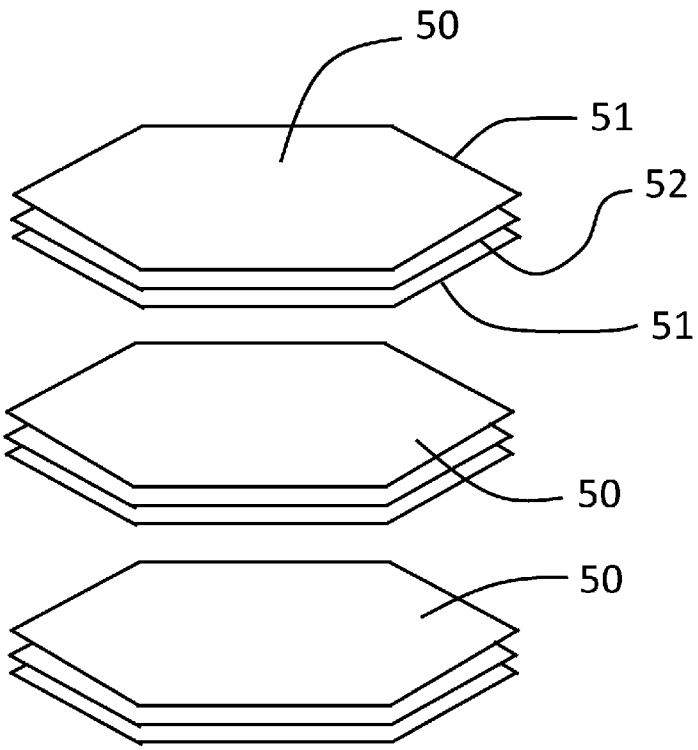
[図1]


10
24
26
23
27
25
17
28
20
22
18
16
11
16
12
13
31
30
31
44
40
41
11
12
13
14
19
21

[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/025268

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/13(2010.01)i; ***H01M 4/62***(2006.01)i
FI: H01M4/13; H01M4/62 Z

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)

H01M4/13; H01M4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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 2022/181266 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 01 September 2022 (2022-09-01) claims	1-6
A	JP 2008-071757 A (LG CHEM, LTD.) 27 March 2008 (2008-03-27) claims	1-6
A	JP 9-306494 A (TDK CORP.) 28 November 1997 (1997-11-28) entire text	1-6

☐ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
09 September 2024	**17 September 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/025268

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2022/181266 A1	01 September 2022	US 2024/0128448 A1	
		claims	
		EP 4300617 A1	
		CN 116848676 A	
JP 2008-071757 A	27 March 2008	US 2008/0063939 A1	
		claims	
		KR 10-2008-0023373 A	
		CN 101202345 A	
JP 9-306494 A	28 November 1997	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/025268

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i
FI: H01M4/13; H01M4/62 Z

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））

H01M4/13; H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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 2022/181266 A1 (パナソニックＩＰマネジメント株式会社) 01.09.2022 (2022-09-01) 請求の範囲	1-6
A	JP 2008-071757 A (エルジー・ケム・リミテッド) 27.03.2008 (2008-03-27) 特許請求の範囲	1-6
A	JP 9-306494 A (ティーディーケイ株式会社) 28.11.1997 (1997-11-28) 全文	1-6

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

*　引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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	国際調査報告の発送日
09.09.2024	17.09.2024

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）

冨士　美香 4M 9271

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/JP2024/025268

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/181266 A1	01.09.2022	US 2024/0128448 A1 請求の範囲 EP 4300617 A1 CN 116848676 A	
JP 2008-071757 A	27.03.2008	US 2008/0063939 A1 特許請求の範囲 KR 10-2008-0023373 A CN 101202345 A	
JP 9-306494 A	28.11.1997	（ファミリーなし）	