

(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2月3日(03.02.2022)



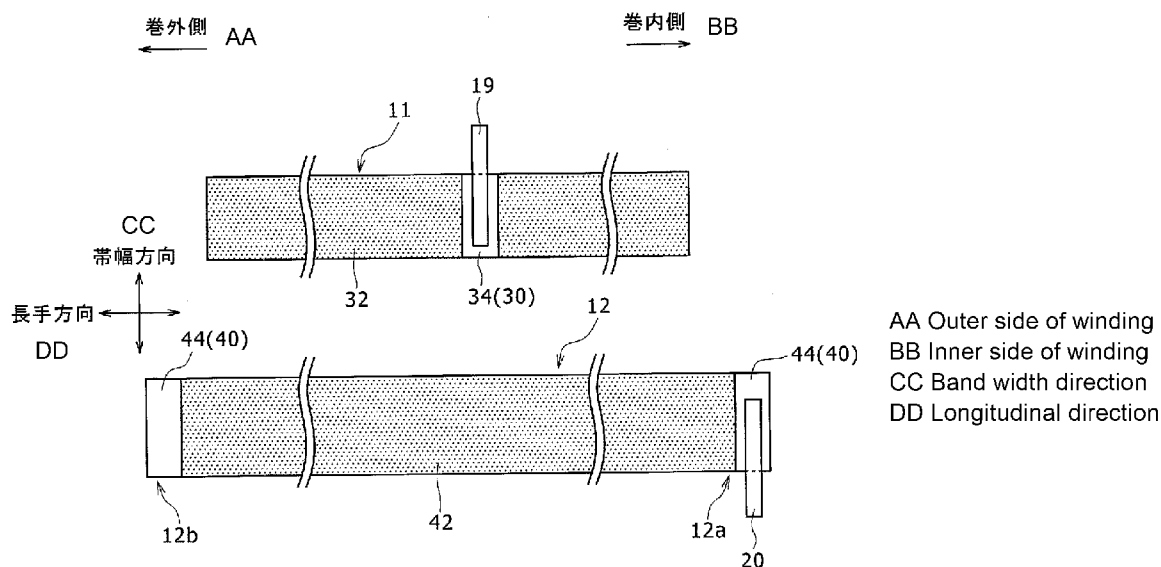
(10) 国際公開番号

WO 2022/024712 A1

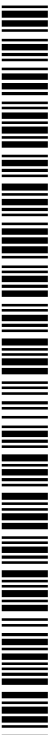
- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)  
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)  
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0587 (2010.01)  
H01M 4/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/025880
- (22) 国際出願日: 2021年7月9日(09.07.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2020-129866 2020年7月31日(31.07.2020) JP
- (71) 出願人: 三洋電機株式会社(SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5748534 大阪府大東市三洋町1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 青谷 正嗣(AOTANI Masashi).
- (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, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: The purpose of the present disclosure is to provide a nonaqueous electrolyte secondary battery configured to suppress the occurrence of internal short-circuiting in the vicinity of the inner side end of winding. This nonaqueous electrolyte secondary battery according to one embodiment includes: an electrode body in which a positive electrode and a negative electrode are wound with a separator therebetween; a nonaqueous electrolyte; and an exterior body for housing the electrode body and the nonaqueous electrolyte. A negative electrode (12) includes a first negative electrode active material, and a second negative electrode active material, the second negative electrode active material exhibiting a greater expansion rate than the first negative electrode active material during charging. When the proportion of mass of the second negative electrode active material with respect to the total mass of the first negative electrode active material and the



WO 2022/024712 A1

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))

---

second negative electrode material is defined as the second negative electrode active material ratio, the second negative electrode active material ratio on the side of the inner winding end (12a) is smaller than the second negative electrode active material ratio on the side of the outer winding end (12b).

(57) 要約 : 本開示は、巻内端部近傍における内部短絡の発生を抑制した非水電解質二次電池を提供することを目的とする。本開示の一態様に係る非水電解質二次電池は、正極及び負極がセパレータを介して巻回された電極体と、非水電解質と、電極体と非水電解質を収容する外装体とを有し、負極(12)は、第1負極活物質と、第1負極活物質よりも充電時の膨張率が大きい第2負極活物質とを含み、第1負極活物質と第2負極活物質との合計質量に対する第2負極活物質の質量の割合を第2負極活物質比率とした場合に、巻内端部(12a)側の第2負極活物質比率は、巻外側端部(12b)側の第2負極活物質比率より小さい。

## 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] 従来から、帯状の正極及び負極をセパレータを介して巻回した巻回型の電極体を金属製のケースに収容した非水電解質二次電池が広く利用されている。近年、電池の高容量化の観点から、負極合剤層に含まれる負極活物質として、黒鉛等の炭素系材料と比べて単位質量当りに多くのリチウムイオンを吸蔵できるケイ素（Si）を含むSi系材料を用いることが検討されている。特許文献1には、Si系材料を所定の割合で合剤層に含有する負極が開示されている。また、特許文献2には、負極合剤層において、厚み方向を表面側に向かってSi系材料の含有率が高くなる負極が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2010-212228号公報

特許文献2：特開2013-178913号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] ところで、巻回型の電極体では、電池の充電によって極板が膨張した際に、巻内端部近傍に巻外端部近傍に比べて高い圧力がかかり、セパレータの一部が破断して、微小短絡が発生する可能性がある。特に、Si系材料は炭素系材料に比べてリチウムイオンの吸蔵による体積変化が大きいので、Si系材料を含む負極においては微小短絡が発生するリスクが大きくなる。特許文献1及び2では、電極体の巻内端部近傍における内部短絡の発生の抑制については検討しておらず、未だ検討の余地がある。

[0005] そこで、本開示の目的は、巻内端部近傍における内部短絡の発生を抑制し

た負極を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本開示の一態様に係る非水電解質二次電池は、正極及び負極がセパレータを介して巻回された電極体と、非水電解質と、電極体及び非水電解質を収容する外装体を備え、負極は、第1負極活物質と、第1負極活物質よりも充電時の膨張率が高い第2負極活物質とを含み、第1負極活物質と第2負極活物質との合計質量に対する第2負極活物質の質量の割合を第2負極活物質比率とした場合に、巻内端部側の第2負極活物質比率は、巻外端部側の第2負極活物質比率より小さいことを特徴とする。

### 発明の効果

[0007] 本開示に係る非水電解質二次電池によれば、電極体の巻内端部近傍における内部短絡の発生を抑制し、電池の信頼性を向上させることができる。

### 図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、実施形態の一例である円筒形の二次電池の軸方向断面図である。  
。  
[図2]図2は、図1に示した二次電池が備える巻回型の電極体の斜視図である。  
。  
[図3]図3は、実施形態の一例である電極体を構成する正極及び負極を展開状態で示した正面図である。

### 発明を実施するための形態

[0009] 以下では、図面を参照しながら、本開示に係る円筒形の二次電池の実施形態の一例について詳細に説明する。以下の説明において、具体的な形状、材料、数値、方向等は、本発明の理解を容易にするための例示であって、円筒形の二次電池の仕様に合わせて適宜変更することができる。また、以下の説明において、複数の実施形態、変形例が含まれる場合、それらの特徴部分を適宜に組み合わせて用いることは当初から想定されている。

[0010] 図1は、実施形態の一例である円筒形の二次電池10の軸方向断面図であ

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）が外装体15に收容されている。電極体14は、正極11及び負極12がセパレータ13を介して巻回されてなる巻回型の構造を有する。非水電解質の非水溶媒（有機溶媒）としては、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、ケトン類、エステル類等を用いることができ、これらの溶媒は2種以上を混合して用いることができる。2種以上の溶媒を混合して用いる場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む混合溶媒を用いることが好ましい。例えば、環状カーボネートとしてエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）等を用いることができ、鎖状カーボネートとしてジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、及びジエチルカーボネート（DEC）等を用いることができる。非水電解質の電解質塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 等及びこれらの混合物を用いることができる。非水溶媒に対する電解質塩の溶解量は、例えば $0.5\sim 2.0\text{ mol/L}$ とすることができる。なお、以下では、説明の便宜上、封口体16側を「上」、外装体15の底部側を「下」として説明する。

[0011] 外装体15の開口端部が封口体16で塞がれることで、二次電池10の内部は、密閉される。電極体14の上下には、絶縁板17、18がそれぞれ設けられる。正極リード19は絶縁板17の貫通孔を通過して上方に延び、封口体16の底板であるフィルタ22の下面に溶接される。二次電池10では、フィルタ22と電氣的に接続された封口体16の天板であるキャップ26が正極端子となる。他方、負極リード20は絶縁板18の貫通孔を通過して、外装体15の底部側に延び、外装体15の底部内面に溶接される。二次電池10では、外装体15が負極端子となる。また、電極体14の最外周面には負極12が位置し、負極12は外装体15に接触している。

[0012] 外装体15は、例えば有底円筒形状の金属製外装缶である。外装体15と封口体16の間にはガスケット27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。外装体15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 16 を支持する溝入部 21 を有する。溝入部 21 は、外装体 15 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 16 を支持する。

[0013] 封口体 16 は、電極体 14 側から順に積層された、フィルタ 22、下弁体 23、絶縁部材 24、上弁体 25、及びキャップ 26 を有する。封口体 16 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 24 を除く各部材は互いに電氣的に接続されている。下弁体 23 と上弁体 25 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 24 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 23 が破断し、これにより上弁体 25 がキャップ 26 側に膨れて下弁体 23 から離れることにより両者の電氣的接続が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体 25 が破断し、キャップ 26 の開口部 26a からガスが排出される。

[0014] 次に、図 2 を参照しながら、電極体 14 について説明する。図 2 は、図 1 に示した二次電池 10 が備える巻回型の電極体 14 の斜視図である。電極体 14 は、帯状の正極 11 と、帯状の負極 12 と、帯状の 2 枚のセパレータ 13 と、正極 11 に接合された正極リード 19 と、負極 12 に接合された負極リード 20 とで構成される。正極 11、負極 12、及びセパレータ 13 は、巻回軸の周囲に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た状態となる。2 枚のセパレータ 13 は、正極 11 よりも一回り大きな寸法で形成され、正極 11 を挟むように配置される。電極体 14 の最外周には負極 12 が露出している。ここで、電極体 14 の径方向において、巻回軸側を内周側、その反対側を外周側という。電極体 14 において、正極 11 及び負極 12 の長手方向が巻き方向となり、正極 11 及び負極 12 の帯幅方向が軸方向となる。正極リード 19 は、電極体 14 の上端において、中心と最外周の間の半径方向の略中央から軸方向に延出している。また、負極リード 20 は、電極体 14 の下端において、巻回軸の近傍から軸方向に延出している。

[0015] セパレータ 13 には、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、不織布などが挙げられる。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オレフィン樹脂が好ましい。セパレータ13の厚みは、例えば10 $\mu\text{m}$ ~50 $\mu\text{m}$ である。セパレータ13は、電池の高容量化・高出力化に伴い薄膜化の傾向にある。セパレータ13は、例えば130 $^{\circ}\text{C}$ ~180 $^{\circ}\text{C}$ 程度の融点を有する。

[0016] 次に、図3を参照しながら、電極体14を構成する正極11及び負極12について説明する。図3は、正極11及び負極12を展開状態で示した正面図である。図3に示すように、電極体14では、負極12でのリチウムの析出を防止するため、負極12は正極11よりも大きく形成される。具体的には、負極12の帯幅方向（軸方向）の長さは、正極11の帯幅方向の長さよりも大きい。また、負極12の長手方向の長さは、正極11の長手方向の長さよりも大きい。これにより、電極体14として巻回された際に、少なくとも正極11の正極合剤層32が形成された部分が、セパレータ13を介して負極12の負極合剤層42が形成された部分に対向配置される。

[0017] 正極11は、帯状の正極集電体30と、正極集電体30の両面に形成された正極合剤層32とを有する。正極集電体30には、例えばアルミニウムなどの金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等が用いられる。正極集電体30の厚みは、例えば10 $\mu\text{m}$ ~30 $\mu\text{m}$ である。

[0018] 正極合剤層32は、正極集電体30の両面において、後述する正極集電体露出部34を除く全域に形成されることが好適である。正極合剤層32は、正極活物質、導電剤、及び結着剤を含むことが好ましい。正極合剤層32は、正極活物質、導電剤、結着剤、及びN-メチル-2-ピロリドン（NMP）等の溶剤を含む正極合剤スラリーを正極集電体30の両面に塗布した後、正極合剤層32を乾燥及び圧縮することにより作製される。

[0019] 図3に示す例では、正極11の長手方向の中央部に、帯幅方向の全長にわたって正極集電体露出部34が設けられている。これにより、集電性が向上する。正極集電体露出部34は、正極集電体30の表面が正極合剤層32に

覆われていない部分である。正極集電体露出部34は、例えば正極集電体30の一部に正極合剤スラリーを塗布しない間欠塗布により設けられる。

[0020] 正極集電体露出部34には、正極リード19の一端が、超音波溶接等によって接続されている。正極集電体露出部34は、正極リード19の接続作業の作業性の観点から、正極11の厚み方向に重なるように正極11の両面に設けられることが好適である。正極リード19の他端は、電極体14として巻回された際には、電極体14の半径方向中間位置で帯幅方向の端面から上方に延出している。なお、正極リード19の配置位置は、図3に示す例に特に限定されず、例えば、巻内端部又は巻外端部であってもよい。

[0021] 正極合剤層32に含まれる正極活物質としては、Co、Mn、Ni等の遷移金属元素を含有するリチウム含有遷移金属酸化物が例示できる。リチウム含有遷移金属酸化物は、特に限定されないが、一般式 $Li_{1+x}MO_2$ （式中、 $-0.2 < x \leq 0.2$ 、MはNi、Co、Mn、Alの少なくとも1種を含む）で表される複合酸化物であることが好ましい。

[0022] 正極合剤層32に含まれる導電剤としては、カーボンブラック（CB）、アセチレンブラック（AB）、ケッチェンブラック、黒鉛等の炭素材料が例示できる。

[0023] 正極合剤層32に含まれる結着剤としては、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）等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリイミド（PI）、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等が例示できる。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用いてもよい。また、これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース（CMC）又はその塩、ポリエチレンオキシド（PEO）等が併用されてもよい。

[0024] 負極12は、帯状の負極集電体40と、負極集電体40の両面に形成された負極合剤層42とを有する。負極集電体40には、例えば銅などの金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等が用いられる。負極集電体40の厚みは、例えば $5\mu m \sim 30\mu m$ である。

- [0025] 負極合剤層42は、負極集電体40の両面において、後述する負極集電体露出部44を除く全域に形成されることが好適である。負極合剤層42は、負極活物質及び結着剤を含むことが好ましい。負極合剤層42は、負極活物質、結着剤、及び水等の溶剤を含む負極合剤スラリーを負極集電体40の両面に塗布した後、負極合剤層42を乾燥及び圧縮することにより作製される。
- [0026] 図3に示す例では、負極12の長手方向の巻内端部12a及び巻外端部12bに、集電体の帯幅方向の全長にわたって負極集電体露出部44が設けられている。負極集電体露出部44は、負極集電体40の表面が負極合剤層42に覆われていない部分である。負極集電体露出部44は、例えば負極集電体40の一部に負極合剤スラリーを塗布しない間欠塗布により設けられる。
- [0027] 巻内端部12aの負極集電体露出部44には、負極リード20の一端が、超音波溶接等によって接続されている。負極集電体露出部44は、負極リード20の接続作業の作業性の観点から、負極12の厚み方向に重なるように負極12の両面に設けられることが好適である。負極リード20の他端は、電極体14として巻回された際には、電極体14の巻軸中心近傍で帯幅方向の端面から下方に延出している。なお、負極リード20の配置位置は図3に示す例に特に限定されず、負極リード20の配置位置に合わせて負極集電体露出部44を設けることができる。例えば、負極12の巻外端部12bに負極リード20を設けてもよい。
- [0028] 巻外端部12bの負極集電体露出部44は、電極体14の最外周面に位置し、外装体15に接触している。これにより、負極リード20以外にも負極端子への電流経路が確保されるので、電池の出力特性が向上する。電極体14の最外周面の全面において、負極集電体40が露出していることがより好ましい。これにより、負極集電体露出部44と外装体15との接触面積が増えるので、電池の出力特性がより向上する。電極体14の最外周面の全面に負極集電体40を露出させる場合、負極集電体露出部44の長手方向の長さが、電極体14の最外周の長さよりも大きくてもよい。

- [0029] 負極合剤層42は、第1負極活物質と、第1負極活物質よりも充電時の膨張率が大きい第2負極活物質とを含む。第1負極活物質は、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛等の炭素系材料であってもよい。第2負極活物質は、例えば、Si、Sn等のリチウムと合金化する金属、又はこれらを含む合金、酸化物等であってもよい。第2負極活物質は、Si系材料であることが好ましい。Si系材料としては、Si、Siを含む合金、 $SiO_x$  ( $x$ は0.8~1.6)で表されるケイ素酸化物等が例示できる。第2負極活物質は、第1負極活物質に比べてより多くのリチウムイオンを吸蔵できることから、第2負極活物質を負極活物質に用いることで電池の高容量化を図ることができる。
- [0030] 第1負極活物質と第2負極活物質との合計質量に対する第2負極活物質の質量の割合を第2負極活物質比率とした場合に、電極体14において、巻内端部12a側の第2負極活物質比率が、巻外端部12b側の第2負極活物質比率より小さい。これにより、充電時の巻内端部近傍に過度の圧力がかからないので、内部短絡の発生を抑制することができる。第2負極活物質比率は、巻外端部12b側から巻内端部12a側にかけて一定の割合で減少していてもよいし、巻外端部12b側から巻内端部12a側の間で減少の割合が変化してもよい。後述するように多層ダイコーターを用いて負極合剤層を形成する場合には、製造の簡便さから、第2負極活物質比率は、巻外端部12b側から巻内端部12a側にかけて一定の割合で減少していることが好ましい。
- [0031] 負極合剤層42全体における第1負極活物質と第2負極活物質との合計質量に対する第2負極活物質の質量の割合は、2質量%~20質量%が好ましく、5質量%~15質量%がより好ましい。この範囲内であれば、電池の高容量化を図りつつ、電池の信頼性をより向上させることができる。
- [0032] 負極合剤層42に含まれる結着剤としては、正極11の場合と同様に、PTFE、PVdF等のフッ素系樹脂、PAN、PI、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等を用いてもよいが、好ましくはスチレン-ブタジエンゴム(SBR)が用いられる。また、負極合剤層42には、増粘剤として、C

MC又はその塩、ポリアクリル酸（PAA）又はその塩、ポリビニルアルコール（PVA）等が含まれていてもよい。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用いてもよい。負極合剤層42における結着剤の含有率は、例えば、0.5質量%~10質量%であってもよい。

[0033] 負極合剤層42は、例えば、多層ダイコーターを用いることで形成することができる。多層ダイコーターを用いることにより、第2負極活物質比率が異なる複数の負極合剤スラリーをそれらの塗布量比を調整しつつ負極集電体40に同時に塗布することができる。負極合剤スラリーを負極集電体40に塗布する場合、負極集電体40が多層ダイコーターに対して相対移動する。そのため、第2負極活物質比率が異なる複数の負極合剤スラリーを、所定のタイミングでそれらの塗布量比を変化させつつ負極集電体40に塗布することにより、巻内端部12a側から巻外端部12b側にかけて第2負極活物質比率が変化する領域を負極合剤層42の任意の位置に形成することができる。

[0034] 例えば、第1の負極合剤スラリーと、第1の負極合剤スラリーより第2負極活物質比率が小さい第2の負極合剤スラリーを準備する。次に、多層ダイコーターを用いて、第2の負極合剤スラリーに対する第1の負極合剤スラリーの塗布量比を増加させながら第1及び第2の負極合剤スラリーを巻内端部12a側から巻外端部12b側にかけて塗布することにより、第2負極活物質比率が巻外端部12b側から巻内端部12a側にかけて一定の割合で減少した負極合剤層42が得られる。

[0035] 第1及び第2の負極合剤スラリーの塗布量は、負極12の長手方向で負極合剤層42の単位面積当たりの充電容量が一定となるように調整してもよい。例えば、上記の例では、巻外端部12b側に比べて巻内端部12a側は第2負極活物質比率が小さいので、巻外端部12b側に比べて巻内端部12a側の塗布量を多くすることで、負極12の長手方向で負極合剤層42の単位面積当たりの充電容量を一定にすることができる。

## 実施例

[0036] 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。

[0037] <実施例1>

[正極の作製]

100質量部の $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ と、1質量部のアセチレンブラック（AB）と、0.9質量部のポリフッ化ビニリデン（PVdF）とを混合し、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を適量加えて、正極合剤スラリーを調製した。次に、当該正極合剤スラリーを厚み $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる帯状の正極集電体の両面に塗布し、塗膜を乾燥させた後に、ロールプレス機を用いて乾燥した塗膜を圧縮して、全体の厚みを $0.144\text{mm}$ とした。さらに、幅 $62.6\text{mm}$ 、長さ $861\text{mm}$ に切断し、長手方向の略中央部に正極集電体露出部を有しつつ、正極集電体の両面に正極合剤層が形成された正極を作製した。その後、正極集電体露出部にアルミニウム製の正極リードの一端を溶接した。

[0038] [負極の作製]

負極活物質として、89質量部の黒鉛と、11質量部の $\text{SiO}$ との混合物Aを用いた。100質量部の混合物Aと、1質量部のカルボキシメチルセルロース（CMC）と、1質量部のスチレンブタジエンゴム（SBR）とを混合し、水を適量加えて、第1の負極合剤スラリーを調製した。また、負極活物質として、93質量部の黒鉛と、7質量部の $\text{SiO}$ との混合物Bを用いた。100質量部の混合物Bと、1質量部のCMCと、1質量部のSBRとを混合し、水を適量加えて、第2の負極合剤スラリーを調製した。次に、第1の負極合剤スラリー及び第2の負極合剤スラリーを多層ダイコーターにセットして、厚み $8\mu\text{m}$ の銅箔からなる帯状の負極集電体の両面に、巻内端部側から巻外端部側にかけて、第1の負極合剤スラリーと第2の負極合剤スラリーの塗布量比を $0:1$ から $1:0$ まで連続的に変化させつつ、長手方向で単位面積当たりの充電容量が一定となるように塗布し、その後に塗膜を乾燥させた。ロールプレス機を用いて乾燥した塗膜を圧縮して全体の厚みを $0.1$

60 mmとした後、幅64.2 mm、長さ959 mmに切断し、長手方向の巻内端部及び巻外端部に負極集電体露出部を有しつつ、負極集電体の両面に負極合剤層が形成された負極を作製した。その後、巻内端部の負極集電体露出部にニッケル／銅製の負極リードの一端を溶接した。

[0039] [電極体の作製]

ポリエチレン製のセパレータを介して上記の正極及び負極を巻回して電極体を作製した。電極体の最外周面は、負極集電体露出部で覆われていた。電極体の最外周面の上端部と下端部の各々に、幅12 mm、厚み30  $\mu$ 、長さ50 mmのポリプロピレン製のテープを貼着した。

[0040] [電解液の調製]

エチレンカーボネート（EC）と、ジメチルメチルカーボネート（DMC）とからなる混合溶媒（体積比でEC：DMC＝1：3）の100質量部に、ビニレンカーボネート（VC）を5質量部添加した。当該混合溶媒に1.5モル／Lの濃度になるようにLiPF<sub>6</sub>を溶解させて、電解液を調製した。

[0041] [円筒形二次電池の作製]

1つの電極体の上と下とに絶縁板をそれぞれ配置し、電極体を外装体に収容した。次いで、負極リードを外装体の底部に溶接するとともに、正極リードを封口体に溶接した。その後、外装体の内部に電解液を減圧方式により注入した後、外装体の開口端部を、ガスケットを介して封口体にかしめるように封口して、円筒形二次電池を作製した。作製した電池の容量は、4600 mAhであった。

[0042] <実施例2>

負極の作製において、混合物Aとして90質量部の黒鉛と10質量部のSiOの混合物を用い、混合物Bとして92質量部の黒鉛と8質量部のSiOの混合物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。

[0043] <実施例3>

負極の作製において、混合物Aとして88質量部の黒鉛と12質量部のSiOの混合物を用い、混合物Bとして92質量部の黒鉛と8質量部のSiO

の混合物を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして電池を作製した。

[0044] <比較例>

負極の作製において、混合物 A として 9 1 質量部の黒鉛と 9 質量部の SiO の混合物を用い、第 1 の負極合剤スラリーのみを負極集電体の両面に塗布したこと以外は、実施例 1 と同様にして電池を作製した。

[0045] [巻内端部近傍における負極の変形の評価]

実施例及び比較例の電池を、45℃の温度環境において、電池電圧が4.2Vになるまで0.3C (=1380mA) で定電流充電を行い、その後、電流値が0.02C (=92mA) になるまで4.2Vで定電圧充電を行った。次いで、電池電圧が2.5Vになるまで0.5C (=2300mA) で定電流放電を行い、これを1サイクルとした。この充放電サイクルを1000サイクル繰り返した後に、電池電圧が4.2Vになるまで0.3Cで定電流充電を行い、その後、電流値が0.02Cになるまで4.2Vで定電圧充電を行った。X線CT (Computed Tomography) 装置を用いて、当該電池の電極体の巻内端部近傍の断面観察を実施し、負極の変形の有無を確認した。

[0046] 実施例及び比較例の評価結果を表1に示す。また、表1には、第1、2の負極合剤スラリーにおけるSiOの割合も示す。

[0047] [表1]

	SiOの割合 (質量部)		評価結果
	第1負極合剤スラリー	第2負極合剤スラリー	負極の変形
実施例 1	11	7	無
実施例 2	10	8	無
実施例 3	12	8	無
比較例	9	-	有

[0048] 実施例 1 ~ 3 では、1000サイクル後の負極に変形は見られず、比較例に比べて巻内端部近傍における微小短絡の発生リスクが抑制されている。

**符号の説明**

[0049] 10 二次電池、11 正極、12 負極、12a 巻内端部、12b 巻外端部、13 セパレータ、14 電極体、15 外装体、16 封口体

、 17, 18 絶縁板、 19 正極リード、 20 負極リード、 21 溝入部、 22 フィルタ、 23 下弁体、 24 絶縁部材、 25 上弁体、 26 キャップ、 26a 開口部、 27 ガスケット、 28 巻回軸、 30 正極集電体、 32 正極合剤層、 34 正極集電体露出部、 40 負極集電体、 42 負極合剤層、 44 負極集電体露出部

## 請求の範囲

[請求項1] 正極及び負極がセパレータを介して巻回された電極体と、非水電解質と、前記電極体及び前記非水電解質を収容する外装体とを備える非水電解質二次電池であって、

前記負極は、第1負極活物質と、前記第1負極活物質よりも充電時の膨張率が高い第2負極活物質とを含み、

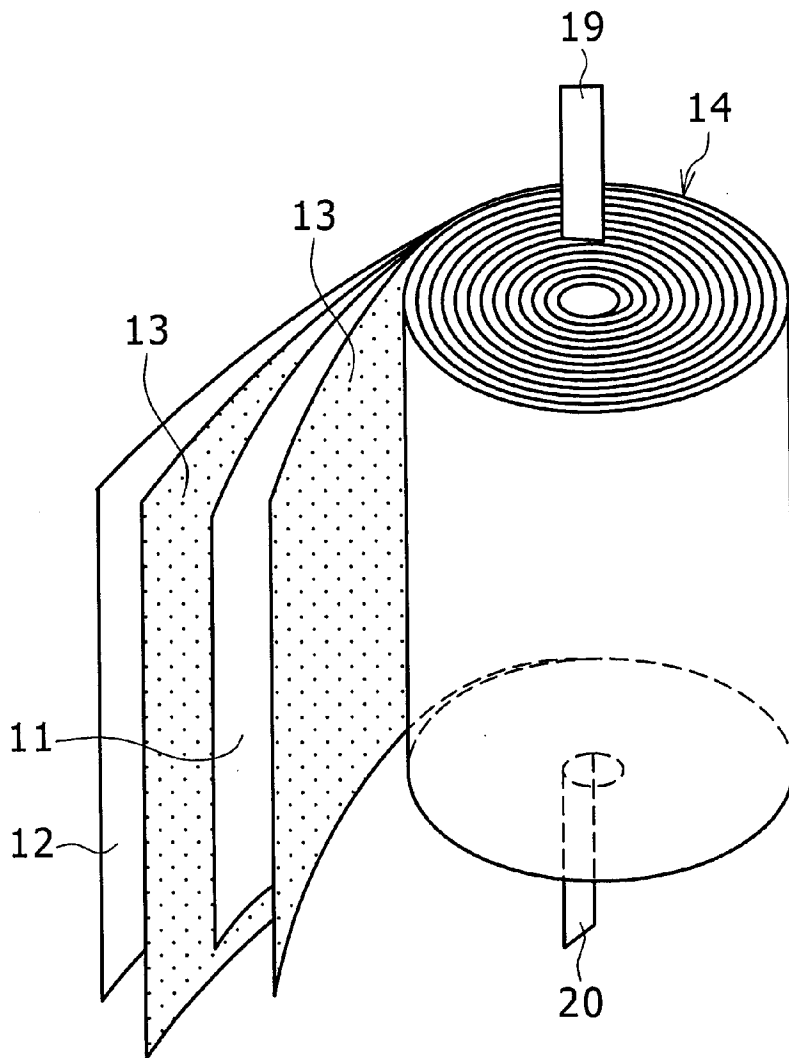
前記第1負極活物質と前記第2負極活物質との合計質量に対する前記第2負極活物質の質量の割合を第2負極活物質比率とした場合に、巻内端部側の第2負極活物質比率は、巻外端部側の第2負極活物質比率より小さい、非水電解質二次電池。

[請求項2] 前記第1負極活物質は、炭素系材料であり、

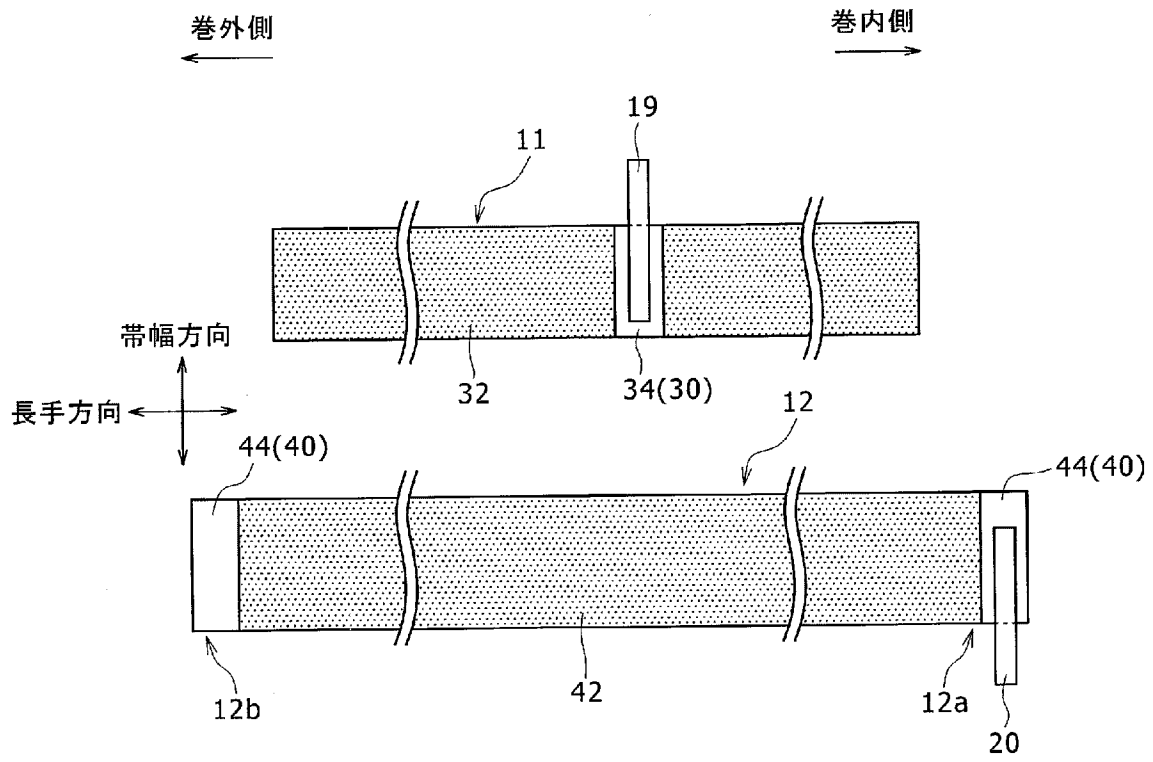
前記第2負極活物質は、ケイ素系材料である、請求項1に記載の非水電解質二次電池。



[図2]



[図3]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2021/025880

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M10/0587(2010.01)i

FI: H01M4/13, H01M4/133, H01M4/587, H01M4/38Z, H01M4/48, H01M4/36E, H01M10/0587

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)

Int.Cl. H01M4/13, H01M4/133, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/48, H01M4/587, H01M10/0587

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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.
X	JP 2009-070658 A (NEC TOKIN CORPORATION) 02 April 2009 (2009-04-02), claims, paragraph [0016], fig. 1	1-2
A	JP 2007-149441 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 14 June 2007 (2007-06-14), entire text, all drawings	1-2
A	JP 2016-012541 A (TOYOTA INDUSTRIES CORPORATION) 21 January 2016 (2016-01-21), entire text, all drawings	1-2
A	WO 2019/230297 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 05 December 2019 (2019-12-05), entire text, all drawings	1-2
A	WO 2019/230298 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 05 December 2019 (2019-12-05), entire text, all drawings	1-2

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  
08 September 2021

Date of mailing of the international search report  
21 September 2021

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

Authorized officer  
  
Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2021/025880

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/044930 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 05 March 2020 (2020-03-05), entire text, all drawings	1-2

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

International application No.  
PCT/JP2021/025880

JP 2009-070658 A	02 April 2009	(Family: none)
JP 2007-149441 A	14 June 2007	(Family: none)
JP 2016-012541 A	21 January 2016	(Family: none)
WO 2019/230297 A1	05 December 2019	(Family: none)
WO 2019/230298 A1	05 December 2019	(Family: none)
WO 2020/044930 A1	05 March 2020	(Family: none)

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i;                  H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 10/0587(2010.01)i                  FI: H01M4/13; H01M4/133; H01M4/587; H01M4/38 Z; H01M4/48; H01M4/36 E; H01M10/0587</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））</p> <p>H01M4/13; H01M4/133; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/48; H01M4/587; H01M10/0587</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 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021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 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021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 - 2021年																																		
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年																																		
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021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>X</td> <td>JP 2009-070658 A (NECトーキン株式会社) 02.04.2009 (2009 - 04 - 02) 特許請求の範囲, 段落0016, 図1</td> <td>1-2</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2007-149441 A (トヨタ自動車株式会社) 14.06.2007 (2007 - 06 - 14) 全文全図</td> <td>1-2</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2016-012541 A (株式会社豊田自動織機) 21.01.2016 (2016 - 01 - 21) 全文全図</td> <td>1-2</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/230297 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 05.12.2019 (2019 - 12 - 05) 全文全図</td> <td>1-2</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/230298 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 05.12.2019 (2019 - 12 - 05) 全文全図</td> <td>1-2</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2020/044930 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 05.03.2020 (2020 - 03 - 05) 全文全図</td> <td>1-2</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <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、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&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*	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	X	JP 2009-070658 A (NECトーキン株式会社) 02.04.2009 (2009 - 04 - 02) 特許請求の範囲, 段落0016, 図1	1-2	A	JP 2007-149441 A (トヨタ自動車株式会社) 14.06.2007 (2007 - 06 - 14) 全文全図	1-2	A	JP 2016-012541 A (株式会社豊田自動織機) 21.01.2016 (2016 - 01 - 21) 全文全図	1-2	A	WO 2019/230297 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 05.12.2019 (2019 - 12 - 05) 全文全図	1-2	A	WO 2019/230298 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 05.12.2019 (2019 - 12 - 05) 全文全図	1-2	A	WO 2020/044930 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 05.03.2020 (2020 - 03 - 05) 全文全図	1-2	* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
引用文献の カテゴリー*	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																																	
X	JP 2009-070658 A (NECトーキン株式会社) 02.04.2009 (2009 - 04 - 02) 特許請求の範囲, 段落0016, 図1	1-2																																	
A	JP 2007-149441 A (トヨタ自動車株式会社) 14.06.2007 (2007 - 06 - 14) 全文全図	1-2																																	
A	JP 2016-012541 A (株式会社豊田自動織機) 21.01.2016 (2016 - 01 - 21) 全文全図	1-2																																	
A	WO 2019/230297 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 05.12.2019 (2019 - 12 - 05) 全文全図	1-2																																	
A	WO 2019/230298 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 05.12.2019 (2019 - 12 - 05) 全文全図	1-2																																	
A	WO 2020/044930 A1 (パナソニックIPマネジメント株式会社) 05.03.2020 (2020 - 03 - 05) 全文全図	1-2																																	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																																		
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの																																		
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの																																		
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献																																		
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																																			
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																																			
<p>国際調査を完了した日</p> <p>08.09.2021</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>21.09.2021</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>鈴木 雅雄 4X 3493</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/JP2021/025880

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2009-070658 A	02.04.2009	(ファミリーなし)	
JP 2007-149441 A	14.06.2007	(ファミリーなし)	
JP 2016-012541 A	21.01.2016	(ファミリーなし)	
WO 2019/230297 A1	05.12.2019	(ファミリーなし)	
WO 2019/230298 A1	05.12.2019	(ファミリーなし)	
WO 2020/044930 A1	05.03.2020	(ファミリーなし)	