

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-4663

(P2020-4663A)

(43) 公開日 令和2年1月9日(2020.1.9)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134	5 H 02 9
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38	Z 5 H 05 0
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48	
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-125358 (P2018-125358)	(71) 出願人	515178535 株式会社ワイアード 新潟県三条市北新保二丁目4-15
(22) 出願日	平成30年6月29日 (2018.6.29)	(74) 代理人	110002343 特許業務法人 東和なぎさ国際特許事務所
		(72) 発明者	仙 直彦 新潟県三条市一ツ屋敷新田1628 株式会社ワイアード内
		(72) 発明者	山野 晃裕 山形県米沢市城南4-3-16 国立大学法人山形大学 有機材料システム研究推進本部内

最終頁に続く

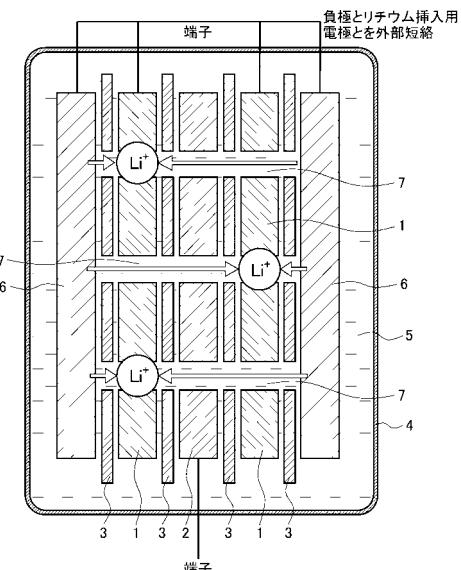
(54) 【発明の名称】リチウムイオン電池用負極およびその負極を用いたリチウムイオン電池、リチウムイオン電池の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】大容量であり、且つ初期の不可逆容量を小さくしたシリコン含有のリチウムイオン電池用負極を得る。

【解決手段】集電体の少なくとも一方の正面にシリコンを含む負極活性物質を配した負極活性物質層を形成した負極に厚さ方向に貫通する貫通孔を形成し、該負極に予めリチウムイオンをプレドーピングし、該負極の初期充放電に於ける初期充電容量に対する初期放電容量の割合は90%以上である。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

集電体の少なくとも一面にシリコンを含む負極活物質層が備えられるリチウムイオン電池用負極において、

上記負極を厚さ方向に貫通する貫通孔が設けられ、

上記負極活物質層にはリチウムがプレドープされ、

上記負極の初期充放電に於ける初期充電容量に対する初期放電容量の割合は 90 % 以上であることを特徴とするリチウムイオン電池用負極。

## 【請求項 2】

上記貫通孔の開口径は、1 μm 以上 50 μm 以下で、

上記貫通孔の開口率は、0.01 % 以上 5 % 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン電池用負極。

## 【請求項 3】

上記シリコンを含む負極活物質は、シリコン、シリコン酸化物の少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン電池用負極。

## 【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のリチウムイオン電池用負極を備えることを特徴とするリチウムイオン電池。

## 【請求項 5】

負極の初期充放電に於ける初期充電容量に対する初期放電容量の割合が 90 % 以上であるリチウムイオン電池の製造方法において、

集電体の少なくとも一面にシリコンを含む負極活物質組成物を塗布して負極活物質層を形成して負極板を形成する工程と、

該負極板の厚さ方向に貫通する貫通孔を形成する工程と、

上記負極板と正極板をセパレータを介して積層した積層体を形成する工程と、

上記積層体とリチウム挿入用電極とを積層し、且つ上記リチウム挿入用電極由来のリチウムを用いて上記負極板をプレドープする工程を備えることを特徴とするリチウムイオン電池の製造方法。

## 【請求項 6】

上記貫通孔を形成する工程では、

上記貫通孔の開口径は、1 μm 以上 50 μm 以下で、

上記貫通孔の開口率は、0.01 % 以上 5 % 以下である貫通孔を形成することを特徴とする請求項 4 に記載のリチウムイオン電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、厚さ方向に貫通する貫通孔を有するリチウムイオン電池用負極、該リチウムイオン電池用負極を備えるリチウムイオン電池に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウムイオン二次電池は、一般に、バインダーを用いて正極活物質等を正極集電体の両面に塗布した正極と、バインダーを用いて負極活物質等を負極集電体の両面に塗布した負極とが、電解質層を介して積層され、電池ケースに収納される構成を有している。

## 【0003】

従来、製造コストを低減し、自己放電不良がなく、且つ内部抵抗が低く、高容量であるリチウムイオン二次電池が提案されている。

特許文献 1 には集電体の少なくとも一方の主面に黒鉛からなる負極活物質を配した活物質層を形成し負極に貫通孔を形成している。

さらに、リチウム箔からなる金属リチウム挿入用電極を用いて電気化学的手法により黒

10

20

30

40

50

鉛にリチウムをプレドープし、その後、該金属リチウム挿入用電極を取り出して再度熱圧着し封止している。

#### 【0004】

このように充放電サイクルの寿命やコスト面で有利な炭素、特に黒鉛系材料が用いられてきた。一方、最近では、高容量の負極活物質として、リチウムと合金化しうる材料などが研究されている。例えば、 $Si$ 材料は、充放電において $1\text{ mol}$ あたり $4.4\text{ mol}$ のリチウムイオンを吸蔵放出し、 $Li_{2.2}Si_5$ においては $4200\text{ mAh/g}$ 程度もの理論容量を有する。このようにリチウムと合金化しうる材料は電極のエネルギー密度を増加させることができるために、車両用途における負極材料として期待されている。

#### 【0005】

しかしながら、このような大容量を有するリチウムと合金化する材料を負極活物質として用いたリチウムイオン二次電池の多くは、初期充放電時の不可逆容量が大きい。このため、充填された正極の容量利用率が低下し、電池のエネルギー密度が低下するという問題がある。

この初期不可逆容量の問題は、高容量が要求される車両用途への実用化において大きな開発課題となっており、初期不可逆容量を抑制する試みが盛んに行われている。

#### 【0006】

このような不可逆容量に相当するリチウムを補填する技術として、特許文献2に開示されているように、集電体と、前記集電体上に形成され、リチウムイオンが予めドープされた負極活物質を含む負極活物質層と、を有する負極と、正極と、前記正極と前記負極との間に介在する電解質層とを有するリチウムイオン二次電池がある。リチウムイオンが予めドープされた負極活物質を含む負極活物質層の製造方法は、シリコンを含む活物質を含む層の表面に、リチウムを主体とする金属膜を接触させて、リチウムとシリコンを含む活物質とを反応させる工程が開示されている。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0007】

【特許文献1】特開2012-138408号公報

【特許文献2】特開2011-054324号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

しかしながら、リチウムプレドープ層はプレドープ量に相当する容量分だけ負極活物質層の表面に形成されているので、リチウムが水分と反応し水酸化リチウムに変化してしまう。これを避けるためには、ドライな雰囲気下で負極、セパレータ、正極、セパレータを積層または巻回しなければならず、ワインダーをドライルームなどに設置しなければならないため、生産性に困難が伴う。

#### 【0009】

電解液を注液することによりシリコンを含む活物質にリチウムがドープされるが、電解液を注液するのみでは、必ずしもリチウムイオンが活物質に均一にドープされるわけではなく、シリコンの初期の不可逆容量を小さくすることが不十分であった。

#### 【0010】

本発明の目的は、大容量であり、且つ初期の不可逆容量を小さくしたシリコン含有の負極を得ることである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

本発明のリチウムイオン電池は、上記課題を解決するためになされたもので、集電体の少なくとも一方の主面にシリコンを含む負極活物質を配した負極活物質層を形成した負極に厚さ方向に貫通する貫通孔を形成し、該負極に予めリチウムイオンをプレドーピングしている。

10

20

30

40

50

そして、該負極の初期充放電に於ける初期充電容量に対する初期放電容量の割合は90%以上である

【0012】

また、本発明によれば、貫通孔の開口径は、1μm以上50μm以下で、貫通孔の開口率は、0.01%以上5%以下である

【0013】

また、本発明によれば、シリコンを含む負極活物質は、硅素、硅素酸化物の少なくとも一つを含む。

【0014】

また、本発明によれば、集電体の少なくとも一面にシリコンを含む負極活物質組成物を塗布して負極活物質層を形成して負極板を形成する工程と、該負極板の厚さ方向に貫通する貫通孔を形成する工程と、負極板と正極板とをセパレータを介して積層した積層体を形成する工程と、積層体とリチウム挿入用電極とを積層し、且つリチウム挿入用電極由来のリチウムを用いて負極板をブレドープする工程を備える。

10

【発明の効果】

【0015】

本発明のリチウムイオン電池によれば、シリコンを含む負極活物質層を配する負極が厚さ方向に貫通する貫通孔が設けられているので、リチウムイオンがその貫通孔を経由して負極の内部まで浸透する。従って、リチウムイオンが負極の中を拡散する距離が短くなり、ドープされたリチウムイオンの負極内の分布が均一になり、初期の不可逆容量が小さくなる。

20

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明に係るリチウムイオン電池の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明のリチウムイオン電池は、図1に示すように、負極1、正極2、負極と正極との間に介在し、電気的に絶縁するとともにリチウムイオンを伝導するセパレータ3からなる電極積層体と、電極積層体を包装する外装体4と、外装体の内側に充填される電解液5とからなる。

30

また、負極にリチウムをブレドープするために使用するリチウム挿入用電極6が最外層の負極の外側に配置されている。

【0018】

本発明の負極は、集電体の両面にシリコンを含む負極活物質層が配される。負極活物質層は、シリコンを含む負極活物質と、導電助材と、結着材とを含む。シリコンを含む負極活物質は、シリコン金属、シリコン合金、シリコン酸化物またはそれらと炭素材料との混合物からなる。シリコン金属は、充放電において1モル当たり4.4モルのリチウムイオンを吸収放出し、4200mAh/g程度の理論容量を有することができる。

【0019】

また、シリコン合金は、シリコンの体積膨張収縮を緩和できるようにリチウムと合金化しない金属との合金の組成を有する。

40

また、シリコン酸化物は、SiO<sub>x</sub>と表され、不均化処理することにより微細化シリコンが二酸化シリコンの中に析出したものである。

また、シリコンと炭素材料の混合物としては、シリコン粉末と炭素質粉末を混合したり、炭素質マトリックスの中にシリコン粉末またはシリコン合金粉末を包含したりすることによって得られる。

【0020】

導電助材は、リチウムイオン電池に使用できるものであれば、特に制限されない。例えば、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維などの炭素材料が挙げられる。

【0021】

50

接着材は、以下に制限されることはないが、ポリアミド、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどが挙げられる。

【0022】

負極には、厚さ方向に貫通する貫通孔7が設けられている。貫通孔は、孔径が1μm以上50μm以下である。孔径が1μm未満になるように穿孔することは難しい。レーザビーム径をサブミクロンに絞ってもレーザビームの周りの負極活物質が一部集電体から剥離することが発生するために孔径が1μm未満を実現することが難しい。一方、50μmを越えた孔径で負極の強度を所定の値に維持しようとすると貫通孔の数が少なくなりすぎる。特に孔径が1μm以上7μm以下が望ましい。リチウムイオンが負極活物質の面方向に移動する距離が短くなり、面内でのリチウムイオンのドープがより均一になる。

10

【0023】

貫通孔の開口率は、0.01%以上5%以下である。開口率が0.01%未満であると、リチウムイオンのドープを均一にする効果が発揮されなくなる。一方、開口率が5%を超えると活物質の量が大幅に減り、容量が小さくなる。

【0024】

負極は、予めリチウムがドープされている。リチウムのドープ量は負極活物質の初期不可逆容量に相当する量である。

【0025】

負極の製造方法は、下記(1)から(3)の工程を含む。

20

(1)集電体上に負極活物質を含む負極活物質層を形成する。

(2)集電体上に形成された負極活物質層に集電体を含めて厚さ方向に貫通孔を形成する。

(3)集電体の活物質層が塗布されていない未塗布部に負極タブを接合する。

この工程(1)ではリチウムイオン電池の電極の形成に用いられている製造方法であれば特に制限はない。

次に、工程(2)では、用いるレーザ加工装置を限定するものではないが、細孔径の貫通孔を高速で穿孔できることから特願2017-168581号に開示したレーザ加工装置が特に適しており、そのレーザ加工装置を用いて貫通孔を形成する。

次に、工程(3)では、リチウムイオン電池の電極の形成に用いられている製造方法であれば特に制限はない。

30

このようにして製造した負極を所定の形状に加工して、後述するリチウムイオン電池の組み立てに用いる。

【0026】

本発明のリチウムイオン電池の正極は、集電体の両面に正極活物質層が配される。正極活物質層は、リチウム複合酸化物を含む正極活物質と、導電助材と、接着材とを含む。リチウム複合酸化物を含む正極活物質は、リチウムを挿入脱離することができるものであれば制限されない。例えば、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムニッケルマンガン複合酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物、リチウムニッケルアルミニウム複合酸化物、リチウムマンガン酸化物、リン酸鉄リチウムが挙げられる。

40

【0027】

導電助材は、リチウムイオン電池に使用できるものであれば、特に制限されない。例えば、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維などの炭素材料が挙げられる。

【0028】

接着材は、以下に制限されることはないが、ポリアミド、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどが挙げられる。

【0029】

正極には、厚さ方向に貫通する貫通孔が設けられている。貫通孔は、孔径が1μm以上50μm以下である。孔径が1μm未満になるように穿孔することは難しい。一方、50μmを越えた孔径で正極の強度を所定の値に維持しようとすると貫通孔の数が少なくなり

50

すぎる。

【0030】

貫通孔の開口率は、0.01%以上5%以下である。開口率が0.01%未満であると、リチウムイオンのドープを均一にする効果が発揮されなくなる。一方、開口率が5%を超えると活物質の量が大幅に減り、容量が小さくなる。

【0031】

正極の製造方法は、下記(1)から(3)の工程を含む。

(1) 集電体上に正極活物質を含む正極活物質層を形成する。

(2) 集電体上に形成された正極活物質層に集電体を含めて厚さ方向に貫通孔を形成する。

10

(3) 集電体の活物質層が塗布されていない未塗布部に正極タブを接合する。

この工程(1)ではリチウムイオン電池の電極の形成に用いられている製造方法であれば特に制限はない。

次に、工程(2)では、特願2017-168581号に開示したレーザ加工装置を用いて貫通孔を形成する。

次に、工程(3)では、リチウムイオン電池の電極の形成に用いられている製造方法であれば特に制限はない。

このようにして製造した正極を所定の形状に加工して、後述するリチウムイオン電池の組み立てに用いる。

【0032】

セパレータは、リチウムイオン電池に用いることができるものであれば特に制限はない。

電解液は、リチウムイオン電池に用いることができるものであれば特に制限はない。例えば、非水系電解液として、有機溶媒にリチウム塩を少なくとも一部溶解することにより得られるものであってもよい。また、固体電解質であってもよい。

20

【0033】

外装体は、リチウムイオン電池に用いることができるものであれば特に制限はない。例えば、金属ケース、パウチ容器などで良い。

【0034】

負極にリチウムをプレドープするためのリチウム源としてリチウム挿入用電極を用意する。リチウム供給電極は、リチウム箔単体または集電体の表面にリチウム箔またはリチウム粉末を固着したものである。このリチウム挿入用電極は、銅などからなるリチウムタブが接合されている。リチウム挿入用電極のリチウム量は負極活物質に含まれるシリコンの初期の不可逆容量に相当する量である。

30

【0035】

本発明のリチウムイオン電池はリチウムイオン電池を組み立てた後で負極にリチウムをプレドープする。

リチウムイオン電池の組み立て方法は以下の工程(1)から工程(4)を備える。

工程(1)では電極組立体を組み立てる。上述した負極と正極とセパレータとを所定の大きさの形状に加工する。次に、負極、セパレータ、正極、セパレータを一組として所定の組を積層する。その際は負極、セパレータ、正極、セパレータの順に積層される。次に、最外層に積層されたセパレータの外側に負極を積層し、両側の最外層の負極の外側にセパレータをそれぞれ積層する。次に、両側の最外層のセパレータの外側にリチウムが接するようにリチウム挿入用電極をそれぞれ積層して電極組立体を組み立てる。

40

【0036】

工程(2)では電極組立体を外装体に挿入し、電解液を注液して電池前駆体を製造する。

工程(3)ではリチウムプレドープ処理を施す。図1に示すように、負極タブとリチウムタブとを短絡し、所定の時間そのまま放置することにより、リチウム挿入用電極からイオン化したリチウムがシリコンと合金化してシリコンにリチウムがプレドープされる。

50

工程(4)ではリチウムタブを負極タブから剥がす。

工程(5)では負極タブ及び正極タブを外装体の外側まで延在するようにして、外装体を封止してリチウムイオン電池を完成する。

#### 【0037】

##### 実施例1

負極は、負極集電体と、上記負極集電体の両面に設けられたシリコンを含む負極活物質層とからなる。負極活物質層の厚さは6μmであり、負極の厚さは22μmである。

負極は、さらに厚さ方向に貫通する直径5μmの貫通孔が設けられている。

貫通孔の開口率が負極表面に対して1.0%になるように、各貫通孔が離間して設けられている。

10

#### 【0038】

負極集電体は、厚さ10μmで幅が40mmのニッケルメッキ鋼板からなる。

負極活物質層は、平均粒径5μmのシリコン粒子と、ポリイミド系接着材と、導電助剤としてのアセチレンブラックとが、重量比で80:15:5で構成されている。

負極活物質層は、単位面積あたり3mA hの容量を得るように目付した。

負極活物質層の製造方法は特に限られるわけではないが、ポリイミド系接着材の前駆体としてのポリアミック酸を固形分濃度15質量%含むN-メチル-2-ピロリドンにシリコン粒子とアセチレンブラックを加え、均一に分散し、負極活物質スラリーAを作成した。

次に、負極集電体の一方の幅方向の縁部に幅10mmの未塗工部となるように負極活物質スラリーをニッケルメッキ鋼板の両面にそれぞれ塗膜厚さが6μmで塗布し、130で乾燥した。次に、350で1時間熱処理を行い、ポリアミック酸を熱硬化させてイミド化した。これらを熱プレスして貫通孔加工前の負極板を作成した。

20

#### 【0039】

次に、円周面に開口部を有する中空の円筒体の円周面に外側から加工対象の貫通孔加工前の負極板を斜めに巻回させながら移送し、円筒体の中心軸に直交するように反射されたレーザパルス光を負極板に照射して貫通孔を形成した。

この負極板から幅40mm、奥行き35mmの負極Aを打ち抜いた。そして、未塗工部にニッケルタブを溶接した。

30

#### 【0040】

正極は、正極集電体と、上記正極集電体の両面に設けられたニッケル系層状複合酸化物を含む正極活物質層とからなる。正極活物質層の厚さは80μmであり、正極の厚さは170μmである。

正極は、さらに厚さ方向に貫通する直径15μmの貫通孔が設けられている。

貫通孔の開口率が正極表面に対して1.0%になるように、各貫通孔が離間して設けられている。

#### 【0041】

正極集電体は、厚さ10μmで幅が40mmのステンレス箔からなる。

正極活物質層は、正極活物質としての平均粒径10μmのLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>のニッケル系複合酸化物と、PVDF系接着材と導電助剤としてのアセチレンブラックとが、重量比で95:2:3で構成されている。

40

LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>は単位重量当たり200mA h/gである。正極活物質層は、単位面積あたり3mA hの容量を得るように目付した。

正極活物質層の製造方法は特に限られるわけではないが、PVDF系接着材を固形分濃度15質量%含むN-メチル-2-ピロリドンにニッケル系複合酸化物とアセチレンブラックを加え、均一に分散し、正極活物質スラリーを作成した。

次に、片側の塗膜の厚さが80μmとなるように正極活物質スラリーをSUS箔の両面に塗布し、120で乾燥した。これらを熱プレスして貫通孔加工前に正極板を作成した。

#### 【0042】

50

次に、円周面に開口部を有する中空の円筒体の円周面に外側から加工対象の正極板を斜めに巻回させながら移送し、円筒体の中心軸に直交するように反射されたレーザパルス光を正極板に照射して貫通孔を形成して正極板を作成した。

この正極板から幅35mm、奥行き30mmの正極Aを打ち抜いた。そして、未塗工部にアルミニウムタブを溶接した。

#### 【0043】

次に、リチウムイオン二次電池を作成した。負極Aを3枚と正極Aを2枚との間にポリオレフィン系の微多孔膜を介在させて電極積層体を作成した。さらに電極積層体の積層方向の両側のポリオレフィン系の微多孔膜を介在させてリチウム箔を積層させた。リチウム箔には銅タブを溶接してある。この積層体を、各タブの一部が外側に現れるようにして、樹脂 金属封止体の中に挿入し、1M-LiPF6のEC-DMCの電解質を注液し、封止して実施例1のリチウムイオン二次電池Aを作成した。

10

#### 【0044】

この実施例1のリチウムイオン二次電池Aにリチウムプレドープ処理を施した。負極タブとリチウムタブとを所定の時間短絡しリチウムをシリコンにプレドープした。負極タブとリチウムタブとの間の開回路電圧は0.003Vであった。

次に、負極タブとリチウムタブとの間の電圧が1Vになるまで放電した。

次に、正極タブと負極タブとを用いて、電池電圧が3.7Vになるまで0.025Cで充電し、続いて、電池電圧が2.5Vになるまで0.025Cで放電した。充電容量は110mAhであり、放電容量は100mAhであった。初回の充放電での不可逆容量は9%であった。

20

#### 【0045】

##### 実施例2

負極は、負極集電体と、上記負極集電体の両面に設けられた酸化シリコン及び黒鉛を含む負極活物質層とからなる。負極活物質層の厚さは60μmであり、負極の厚さは130μmである。

負極は、さらに厚さ方向に貫通する直径5μmの貫通孔が設けられている。

貫通孔の開口率が負極表面に対して1.5%になるように、各貫通孔が離間して設けられている。

#### 【0046】

30

負極集電体は、厚さ10μmで幅が40mmのニッケルメッキ鋼板からなる。

負極活物質層は、平均粒径20μmの酸化シリコン粒子と、平均粒径15μmの黒鉛と、アクリル系接着材とが、重量比で10:85:5で構成されている。

負極活物質層は、単位面積あたり3mAhの容量を得るように目付した。

負極活物質層の製造方法は特に限られるわけではないが、アクリル系接着材を固形分濃度15質量%含む脱イオン化水に酸化シリコン粒子と黒鉛を加え、均一に分散し、負極活物質スラリーBを作成した。

次に、負極集電体の一方の幅方向の縁部に幅10mmの未塗工部ができるように負極活物質スラリーBをニッケルメッキ鋼板の両面にそれぞれ塗膜厚さ60μmで塗布し、130で乾燥した。これらを熱プレスして貫通孔加工前の負極板を作成した。

40

#### 【0047】

次に、円周面に開口部を有する中空の円筒体の円周面に外側から加工対象の貫通孔加工前の負極板を斜めに巻回させながら移送し、円筒体の中心軸に直交するように反射されたレーザパルス光を負極板に照射して貫通孔を形成した。

この負極板から幅40mm、奥行き35mmの負極Bを打ち抜いた。そして、未塗工部にニッケルタブを溶接した。

#### 【0048】

次に、リチウムイオン二次電池を作成した。負極Bを3枚と正極Aを2枚とを間にポリオレフィン系の微多孔膜を介在させて電極積層体を作成した。さらに電極積層体の積層方向の両側のポリオレフィン系の微多孔膜を介在させてリチウム箔を積層させた。リチウム

50

箔には銅タブを溶接してある。この積層体を、各タブの一部が外側に現れるようにして、樹脂 金属封止体の中に挿入し、1 M - LiPF<sub>6</sub> の EC - DMC の電解質を注液し、封止して実施例 2 のリチウムイオン二次電池 B を作成した。

#### 【0049】

この実施例 2 のリチウムイオン二次電池 B にリチウムプレドープ処理を施した。負極タブと銅タブとを所定の時間短絡しリチウムをシリコンにプレドープした。負極タブと銅タブとの間の開回路電圧は 0.003V であった。

次に、負極タブと銅タブとの間の電圧が 1V になるまで放電した。

次に、正極タブと負極タブとを用いて、電池電圧が 4.0V になるまで 0.025C で充電し、続いて、電池電圧が 2.7V になるまで 0.025C で放電した。充電容量は 110 mAh であり、放電容量は 100 mAh であった。初回の充放電での不可逆容量は 9% であった。

#### 【0050】

##### 実施例 3

負極は、負極集電体と、上記負極集電体の両面に設けられた酸化シリコンを含む負極活物質層とからなる。負極活物質層の厚さは 60 μm であり、負極の厚さは 130 μm である。

負極は、さらに厚さ方向に貫通する直径 5 μm の貫通孔が設けられている。

貫通孔の開口率が負極表面に対して 2.0% になるように、各貫通孔が離間して設けられている。

#### 【0051】

負極集電体は、厚さ 10 μm で幅が 40 mm の SUS 箔からなる。

負極活物質層は、平均粒径 20 μm の酸化シリコン粒子と、ポリイミド系接着材と、導電助剤としてのアセチレンブラックとが、重量比で 82 : 15 : 3 で構成されている。

負極活物質層は、単位面積あたり 3 mAh の容量を得るように目付した。

負極活物質層の製造方法は特に限られるわけではないが、ポリイミド系接着材の前駆体としてのポリアミック酸を固形分濃度 15 質量 % 含む N - メチル - 2 - ピロリドンに酸化シリコン粒子とアセチレンブラックを加え、均一に分散し、負極活物質スラリー C を作成した。

次に、負極集電体の一方の幅方向の縁部に幅 10 mm の未塗工部ができるように負極活物質スラリーを SUS 箔の両面にそれぞれ塗膜厚さ 60 μm で塗布し、130 で乾燥した。次に、350 で 1 時間熱処理を行い、ポリアミック酸を熱硬化させてイミド化した。これらを熱プレスして貫通孔加工前の負極板を作成した。

#### 【0052】

次に、円周面に開口部を有する中空の円筒体の円周面に外側から加工対象の貫通孔加工前の負極板を斜めに巻回させながら移送し、円筒体の中心軸に直交するように反射されたレーザパルス光を負極板に照射して貫通孔を形成した。

この負極板から幅 40 mm、奥行き 35 mm の負極 C を打ち抜いた。そして、未塗工部にニッケルタブを溶接した。

#### 【0053】

次に、実施例 3 のリチウムイオン二次電池 C を作成した。負極 B を 3 枚と正極 A を 2 枚とを間にポリオレフィン系の微多孔膜を介在させて電極積層体を作成した。さらに電極積層体の積層方向の両側のポリオレフィン系の微多孔膜を介在させてリチウム箔を積層させた。リチウム箔には銅タブを溶接してある。この積層体を、各タブの一部が外側に現れるようにして、樹脂 金属封止体の中に挿入し、1 M - LiPF<sub>6</sub> の EC - DMC の電解質を注液し、封止して実施例 3 のリチウムイオン二次電池 C を作成した。

#### 【0054】

この実施例 3 のリチウムイオン二次電池 C にリチウムプレドープ処理を施した。負極タブと銅タブとを所定の時間短絡しリチウムをシリコンにプレドープした。負極タブと銅タブとの間の開回路電圧は 0.003V であった。

10

20

30

40

50

次に、負極タブと銅タブとの間の電圧が1Vになるまで放電した。

次に、正極タブと負極タブとを用いて、電池電圧が4.0Vになるまで0.025Cで充電し、続いて、電池電圧が2.7Vになるまで0.025Cで放電した。充電容量は110mA hであり、放電容量は100mA hであった。初回の充放電での不可逆容量は9%であった。

#### 【0055】

##### 比較例1

比較例1の負極Dは負極板に貫通孔を穿孔していない点を除き、実施例1と同様である。

また、比較例1の正極Bは正極板に貫通孔を穿孔していない点を除き、実施例1と同様である。

10

#### 【0056】

次に、比較例1のリチウムイオン二次電池Dを作成した。負極Dを3枚と正極Bを2枚とを間にポリオレフィン系の微多孔膜を介在させて電極積層体を作成した。さらに電極積層体の積層方向の両側のポリオレフィン系の微多孔膜を介在させてリチウム箔を積層させた。リチウム箔には銅タブを溶接してある。この積層体を各タブの一部が外側に現れるようにして、樹脂金属封止体の中に挿入し、1M-LiPF<sub>6</sub>のEC-DMCの電解質を注液し、封止して比較例1のリチウムイオン二次電池Dを作成した。

#### 【0057】

この比較例1のリチウムイオン二次電池Dをリチウムプレドープ処理を施した。負極タブと銅タブとを所定の時間短絡しリチウムをシリコンにプレドープした。負極タブと銅タブとの間の開回路電圧は0.010Vであった。

20

次に、負極タブと銅タブとの間の電圧が1Vになるまで放電した。

次に、正極タブと負極タブとを用いて、電池電圧が4.0Vになるまで0.025Cで充電し、続いて、電池電圧が2.7Vになるまで0.025Cで放電した。充電容量は110mA hであり、放電容量は90mA hであった。初回の充放電での不可逆容量は18%であった。

18

#### 【0058】

この発明の実施例1乃至3のリチウムイオン二次電池は、初期不可逆容量が10%以下と、比較例1の18%に比べて小さくなっている。その理由として以下のことが考えられる。活物質層を貫通する貫通孔があることにより、リチウム箔からイオン化したリチウムイオンが負極に均一に到達することができるために、比較例1のように負極の外縁から中心にイオン伝導する必要がなく、均一にプレドープすることができるものと考えられる。

30

#### 【0059】

この発明の実施例1と比較例1のリチウムイオン二次電池の負極に於けるリチウムのプレドープの濃度の分布を調べた。負極から幅方向に幅5mmで長さ40mmのリボン状に切り出し、そのリボンを8等分してリチウム濃度測定用サンプルを作成した。

リチウム濃度は、ICP-MS（誘導結合プラズマ質量分析計）を用いて測定した。

実施例1のリチウム濃度の標準偏差が15%であるのに対して比較例1のリチウム濃度の標準偏差は43%であった。

40

比較例1の電池ではリチウムイオンの拡散方向が電極面に並行方向であるのに対して、実施例1の電池ではリチウムイオンが垂直方向に拡散することが影響しているものと考えられる。

#### 【符号の説明】

#### 【0060】

1 負極

2 正極

3 セパレータ

4 外装体

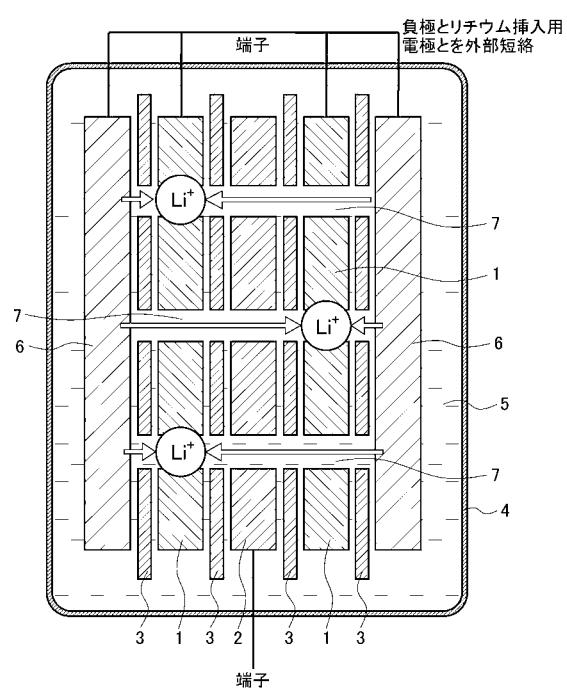
5 電解液

50

6 リチウム挿入用電極

7 貫通孔

【図1】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
H 01M 10/052 (2010.01) H 01M 10/052

(72) 発明者 森下 正典  
山形県米沢市城南4-3-16 国立大学法人山形大学 有機材料システム研究推進本部内

(72) 発明者 境 哲男  
山形県米沢市城南4-3-16 国立大学法人山形大学 有機材料システム研究推進本部内

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AK03 AL02 AL06 AL07 AL11 AL18 AM02 AM03 AM05  
AM07 BJ04 BJ12 CJ04 CJ06 CJ08 CJ15 CJ16 CJ22 DJ07  
DJ08 DJ14 EJ01 EJ04 EJ12 HJ06 HJ09 HJ19  
5H050 AA08 BA16 BA17 CA08 CB02 CB07 CB08 CB11 CB29 DA03  
EA10 EA23 FA02 FA10 GA04 GA08 GA10 GA16 GA18 GA22  
HA06 HA09 HA19