

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6278385号
(P6278385)

(45) 発行日 平成30年2月14日(2018.2.14)

(24) 登録日 平成30年1月26日(2018.1.26)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 10/058 (2010.01)

H O 1 M 10/058

H O 1 M 4/139 (2010.01)

H O 1 M 4/139

H O 1 M 4/66 (2006.01)

H O 1 M 4/66

A

H O 1 M 4/62 (2006.01)

H O 1 M 4/62

Z

H O 1 M 4/134 (2010.01)

H O 1 M 4/134

請求項の数 9 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-228850 (P2013-228850)
 (22) 出願日 平成25年11月2日(2013.11.2)
 (65) 公開番号 特開2015-88437 (P2015-88437A)
 (43) 公開日 平成27年5月7日(2015.5.7)
 審査請求日 平成28年10月19日(2016.10.19)

(73) 特許権者 301021533
 国立研究開発法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (74) 代理人 100151046
 弁理士 鹿島 宗
 (72) 発明者 坂本 太地
 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立
 行政法人産業技術総合研究所関西センター
 内
 (72) 発明者 向井 孝志
 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立
 行政法人産業技術総合研究所関西センター
 内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池のブリドープ方法及びブリドープ方法により得られる電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と負極を有する非水系二次電池のブリドープ方法であって、
 前記正極及び前記負極とに接触していないよう配置されたアルカリ金属イオン源を有する補填用電極を、アルカリ金属イオンが溶出し温度範囲が80～300であるブリドープ用液に浸漬して配置して、
 前記正極または前記負極のいずれか一方の電池電極と前記補填用電極の間に直流電源を接続して、

前記補填用電極が前記電池電極の電極面に対して垂直方向に配置され、前記電池電極の電極面に沿って前記直流電源による電界が作用する非水系二次電池のブリドープ方法。

10

【請求項2】

前記補填用電極の電極容量が前記電池電極の電極容量よりも大きく、前記補填用電極の表面積が前記電池電極の断面積よりも大きい請求項1に記載の非水系二次電池のブリドープ方法。

【請求項3】

請求項1または2のいずれか一項に記載のブリドープの後、前記正極と前記負極との間で充放電を行う工程を有する非水系二次電池のブリドープ方法。

【請求項4】

前記ブリドープ用液が、アルカリ金属塩を含むイオン性液体である請求項1～3のいずれか一項に記載の非水系二次電池のブリドープ方法。

20

【請求項 5】

前記負極が、 Si または Sn の元素を含む金属、合金あるいは化合物を用いた負極である請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の非水系二次電池のプリドープ方法。

【請求項 6】

前記電池電極の集電基材がステンレス鋼を用いた材料で構成されている請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の非水系二次電池のプリドープ方法。

【請求項 7】

前記正極または前記負極が、耐熱性を有する熱硬化性樹脂をバインダに用いた電極であって、前記正極または前記負極に含有される活物質、バインダ、導電助剤の合計を 100 質量%とした場合、前記バインダが 1 ~ 20 質量%含有されている請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の非水系二次電池のプリドープ方法。

10

【請求項 8】

前記補填用電極が、 A を Li 、 Na および K のいずれかとしたときに AV_2O_5 、 AVO_2 、 A_4Si 、 A_4Sn のいずれかを 1 以上含んでいる請求項 4 に記載の非水系二次電池のプリドープ方法。

【請求項 9】

正極と、負極とを備えた非水系二次電池において、アルカリ金属イオン源を有する補填用電極をさらに備え、前記正極および前記負極と前記補填用電極が 80 ~ 300 のプリドープ用液中に浸漬されていて、前記補填用電極が前記正極および前記負極の電極面に対して垂直方向に配置して、前記正極または前記負極と前記補填用電極とに電圧を印加するプリドープ手段を備えた非水系二次電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は非水系二次電池のプリドープ方法及びこのプリドープ方法により得られた電池並びにこれを用いた電気機器に関し、より詳しくは、電池充放電時におけるガス発生を抑制し、アルカリ金属イオンを十分に有しない正極或いは負極にアルカリ金属イオンを補填して電池をプリドープする方法、及びこのプリドープ方法により得られた非水系二次電池並びにこれを用いた電気機器に関する。

30

【背景技術】

【0002】

従来、二次電池としては、円筒型電池、角型電池など種々の形状の電池が開発され広く使用されている。そして、比較的小容量の電池には、耐圧性や封口の容易さの点から円筒型が採用され、比較的大容量の電池には、取扱いの容易性から角型が採用されている。

【0003】

また二次電池の電極構造に着目すれば、大別して、積層タイプと捲回タイプの 2 つのタイプが広く使用されている。すなわち、積層タイプの電池は、正極と負極がセパレータを介して交互に積層されてなる電極群が電池ケースに収納されてなる。積層タイプの電池の多くは角型の電池ケースを有している。一方、捲回タイプは、正極と負極がセパレータを挟みつつ渦巻状に巻き取られた状態で電池ケースに収納されてなる。捲回タイプの電池ケースは円筒型のものもあるし、角型のものもある。

40

【0004】

非水系二次電池、例えば、リチウム二次電池は、高電圧で高エネルギー密度が得られるため、移動体通信機器、ポータブルゲーム機、及び携帯電子機器などのモバイル機器の主電源として利用されている。更に、近年の環境問題から、車載用電池、又はバックアップ電源用電池として利用が拡大されている。

【0005】

例えば、現行のリチウム二次電池は、一般に正極には、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) 等

50

のリチウム含有遷移金属複合酸化物が用いられ、負極には、リチウムの吸蔵および放出が可能なグラファイト、ハードカーボン等が用いられる。また、リチウムイオン電池に使用される電解液は、主として、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）等の環状カーボネートと、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート（MEC）等の鎖状カーボネートとの混合有機溶媒に四フッ化ホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）、六フッ化砒酸リチウム（ LiAsF_6 ）、過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）、リチウムビストリフルオロメタンスルホンリアミド（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ）、三フッ化メタンスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_3 ）等の電解質塩を溶解させたものが使用されている。

10

しかし、グラファイトを用いた負極は、理論容量は 372mAh/g に過ぎないため、より一層の高容量化が望まれている。

【0006】

そこで、珪素（Si）、錫（Sn）などの元素や、これらの窒化物、酸化物、硫化物等は、グラファイトよりも高容量であることが知られていることから、これらの物質を含む各種の合金負極が提案されている。しかし、Si、Snなどの合金系負極は高容量であるが、充放電に伴う体積膨張・収縮が激しいため、十分なサイクル寿命特性が得られなかった。

【0007】

一方、Siの薄膜化（非特許文献1）、高強度バインダ（非特許文献2）、高強度集電体（非特許文献3）を用いることにより、サイクル寿命特性を改善できるとの報告がある。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2009-16285号公報

【特許文献2】特開2003-7355号公報

【特許文献3】特開2001-143769号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】J.Electrochem. Soc., 153 (2006) A472.

【非特許文献2】第52回電池討論会講演要旨集、2C23 (2011)

【非特許文献3】第51回電池討論会講演要旨集、1D05 (2010)

【非特許文献4】「リチウム二次電池部材の測定・分析データ集」、技術情報協会、p.200-205、(2012)。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、これらの先行技術は、高容量で長寿命な電極を得ることはできても、そのまま電池に使用した場合は、Si、Snなどの合金系負極に不可逆容量が存在するため、正極の可逆容量と相殺し、電池容量が激減する問題があった。

40

また、正極材料に着目しても、 V_2O_5 や硫黄系などは、Liを保有しないため、そのまま正極として用いても電池として機能しない。

【0011】

そこで、電池を組上げる前に、合金系負極やLiを保有しない正極材料などの不可逆容量の存在する電極に対し、アルカリ金属イオンをプリドープする必要がある。

【0012】

プリドープには、(1)アルカリ金属薄膜貼り付けプリドープ、(2)電気化学的プリドープ、(3)メカニカルプリドープなどの手法を用いて電極のプリドープを行っていた（非特許文献4）。

50

【0013】

(1)の手法は、補填したい容量分に相当するアルカリ金属薄膜を電極に貼り付けて、電解液中で保持することでアルカリ金属イオンが、電極内に拡散し、補填の対象となる電極がプリドープされる。

(2)の手法は、アルカリ金属を対極として用いて、半電池を組み、短絡又は電圧を印加することで、電気化学的に補填対象の電極をプリドープさせる。

【0014】

(3)の手法は、補填したい容量分に相当するアルカリ金属チップと補填対象電極に用いられる活物質とをメカニカルミリング等を用いて機械的エネルギーを与えることにより、補填対象電極の活物質をプリドープさせる。

10

【0015】

しかし、(1)の手法では、容量の小さな単電池であれば可能であるが、積層タイプや捲回タイプの電池の場合、アルカリ金属薄膜を電極に貼り付けした際に、大きな発熱を起こす可能性がある。また、用いるアルカリ金属薄膜が取り扱いにくく、補填された電極の均一性に欠ける。(2)の手法では、実験室レベルでは最も容易であり、且つ高精度なプリドープ処理を行うことが可能であるが、プリドープ後に電池を分解してアルカリ金属を取り出し、再度、電池を組み直す必要があり、大型電池の作製や小型であっても量産性に欠ける。(3)の手法は、予め、活物質をプリドープしているため、(1)や(2)の手法のように電極作製後のプリドープ工程を含まないが、(3)の手法で得られる活物質は、禁水性であり取り扱いが難しい。(1)や(2)の手法のように電極作製後のプリドープ工程を含まないが、(3)の手法で得られる活物質は、禁水性であり、取り扱いが難しい。

20

【0016】

本発明は、上記従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、リチウム金属の貼り付けや、半電池の作製をせず、容易に電極の取り扱いが可能な、非水系二次電池のプリドープ処理方法及びこの方法を用いた非水系二次電池並びにこれを用いた電気機器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明に係る非水系二次電池のプリドープ方法は、正極と負極を有する非水系二次電池のプリドープ方法であって、前記正極及び前記負極とに接触していないよう配置されたアルカリ金属イオン源を有する補填用電極を、アルカリ金属イオンが溶出したプリドープ用液に浸漬するように配置して、前記正極または前記負極のいずれか一方の電池電極と前記補填用電極の間に直流電源を接続して、前記直流電源による電界の方向が前記電池電極の電極面の方向と同じである。

30

【0018】

前記直流電源によるプリドープ用液における電界の方向が前記電池電極の電極面の方向と同じであるので、リチウムイオンは効率よく正極または負極の電極面にプリドープされることが可能となる。電極面の方向とは、平板状に形成された電極の電極面の延伸方向と直流電源によって生ずる電界の方向が同じである。電極面に沿って電界が作用する。

40

【0019】

本発明に係る非水系二次電池のプリドープ方法は、前記正極及び前記負極とに接触していないよう配置されたアルカリ金属イオン源を有する補填用電極とを備えており、補填用電極が前記正極面と前記負極面の電極面に沿ってアルカリ金属イオンが拡散するように配置されていて、前記正極、前記負極、補填用電極がアルカリ金属イオンの移動することのできるプリドープ用液中に浸漬し、前記正極または前記負極と前記補填用電極とに電圧を印加する事で、電気化学的に前記正極または前記負極にアルカリ金属イオンを補填する。

【0020】

本発明に係る非水系二次電池のプリドープ方法は、前記補填用電極の電極容量が前記電極の電極容量よりも大きく、前記補填用電極の表面積が前記電極の断面積よりも大きい。

50

本発明に係る非水系二次電池のプリドーブ方法は、前記プリドーブ用液が、45～300である。

本発明に係る非水系二次電池のプリドーブ方法は、プリドーブの後、前記正極と前記負極との間で充放電を行う工程を有する。

本発明に係る非水系二次電池のプリドーブ方法は、前記プリドーブ用液が、アルカリ金属塩を含むイオン性液体である。

【0021】

本発明に係る非水系二次電池のプリドーブ方法は、前記負極が、SiまたはSnの元素を含む金属、合金あるいは化合物を用いた負極である。

本発明に係る非水系二次電池のプリドーブ方法は、集電基材が鋼またはステンレス鋼を用いた材料で構成される。

10

本発明に係る非水系二次電池のプリドーブ方法は、前記正極または前記負極が、耐熱性を有する熱硬化性樹脂をバインダに用いた電極であって、前記正極または前記負極に含有される活物質、バインダ、導電助剤の合計を100質量%とした場合、前記バインダが1～20質量%含有されている。

【0022】

本発明に係る非水系二次電池は、前述の非水系二次電池のプリドーブ方法により得られた電池である。

正極と負極とがセパレータを介してなる積層タイプまたは捲回タイプの非水系二次電池にアルカリ金属イオンを補填する方法であって、正極及び負極とに接触していないよう配置されたアルカリ金属イオン源を有する補填用電極とを備え、補填用電極が正極面と負極面に対して垂直方向に配置されていて、正極、負極、補填用電極がアルカリ金属イオンの移動することのできるプリドーブ用液中に浸漬し、正極または負極とに補填用電極とに電圧を印加する事で、電気化学的に前記正極または負極の電極にアルカリ金属イオンを補填する非水系二次電池のプリドーブ方法である。但し、補填用電極は、補填対象となる電極容量よりも大きく、積層体や捲回体の断面積よりも補填用電極の表面積が大きい。

20

【発明の効果】

【0023】

本発明に係る非水系二次電池のプリドーブ方法は、予め半電池を作製し、プリドーブの際に生じる大きな発熱や、電極の取り扱いが難しかった従来のプリドーブ方法とは異なり、容易で且つ均一性に優れたプリドーブ処理を行うことができる。具体的には、積層タイプや捲回タイプの電池を組んだ状態で、電池のプリドーブ処理を行うことができる。そのため、本発明に係る非水系二次電池のプリドーブ方法は、従来のプリドーブ方法と比べて生産性が大幅に向上し、電池の高容量化と安全性を両立させることが可能となり、利用用途を拡大することが可能となる。

30

【0024】

本発明のプリドーブ処理を行った非水系二次電池は、高容量で長寿命であることから、様々な電気機器（電気を使用する乗り物を含む）の電源として利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0025】

40

【図1】捲回電池の一例を示す図面である。

【図2】積層電池の一例を示す図面である。

【図3】実施例1で行ったプリドーブの各電極配置図である。

【図4】比較例2で行ったプリドーブの各電極配置図である。

【図5】実施例11で行ったプリドーブの各電極配置図である。

【図6】比較例4で行ったプリドーブの各電極配置図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明にかかる実施形態について説明するが、本発明はこの実施形態に限定されるものではない。

50

【 0 0 2 7 】

< 電池要素の製造 >

本発明に係る方法の発明の説明に先立ち、本発明が適用される電池個々の要素について説明し、その後実施形態について説明する。そして、最後に試験結果について説明する。

【 0 0 2 8 】

(正 極)

本発明において、正極は、非水系二次電池で用いられる正極であれば特に限定されない。

【 0 0 2 9 】

正極活物質には、非水系二次電池で用いられる正極活物質であれば特に限定されない。アルカリ金属遷移金属酸化物系、バナジウム系、硫黄系、カーボン系、有機物系、等を含む公知の電極が用いられる。アルカリ金属遷移金属酸化物系には、 ACoO_2 、 ANiO_2 、 $\text{ANi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 AMnO_2 、 AMn_2O_4 、 AFePO_4 、 $\text{AFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 、 AMnPO_4 、 ANb_2O_5 、 ANbO_2 、 AFeO_2 、 AMgO_2 、 ACaO_2 、 ATiO_2 、 ATiS_2 、 ACrO_2 、 ARuO_2 、 ACuO_2 、 AZnO_2 、 AMoO_2 、 AMoS_2 、 ATaO_2 、 AWO_2 、等が挙げられる。ここで、Aは周期表第一族元素でありアルカリ金属元素を示し、具体的には、Li、Na、Kである。

バナジウム系には、 AV_2O_5 、 AVO_2 等が挙げられる。

硫黄系には、硫黄、硫化カーボン、ポリ硫化カーボン、硫化ポリアクリルニトリル、硫化ゴム等が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

カーボン系には、グラファイト、ソフトカーボン、ハードカーボン、グラッシーカーボンなどが挙げられる。有機系には、ルベアン酸、ベンゾキノン類等が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

上記した正極活物質のうち、エネルギー密度の観点から、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、固溶体、バナジウム系、硫黄系が好ましい。

【 0 0 3 2 】

導電助剤は、電子伝導性を有していれば、特に制限はなく、金属、炭素材料、導電性高分子、導電性ガラス等が挙げられるが、高い電子導電性と耐酸化性の観点から、炭素材料が好ましい。具体的にはアセチレンブラック (AB)、ケッチェンブラック (KB)、気相成長炭素繊維粉末 (VGCf)、カーボンナノチューブ (CNT)、グラファイト、グラフェン、グラッシーカーボンなどが挙げられ、これらの一種又は二種以上を用いてもよい。

【 0 0 3 3 】

前記正極に含有される活物質、バインダ、導電助剤の合計を100質量%とした場合、導電助剤が0～20質量%含有されていることが好ましい。つまり、導電助剤は必要に応じて含有される。20質量%を超える場合は、電池としての活物質の割合が少ないため、電極容量密度が低くなりやすい。

【 0 0 3 4 】

バインダは、通常用いられているもの、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリイミド (PI)、ポリアミド、ポリアミドイミド、アラミド、ポリアクリル、スチレンブタジエンゴム (SBR)、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA)、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体 (SEBS)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリビニルブチラール (PVB)、エチレンビニルアルコール、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリアクリル酸、アルギン酸等の材料を1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0035】

このうち、バインダは、耐熱性を有する熱硬化樹脂であることが好ましい。例えば、ポリイミド（PI）、ポリアミド、ポリアミドイミド、アラミド、ポリアクリル酸等の材料が挙げられる。これらの熱硬化樹脂であれば、電解液中でバインダの膨潤を抑制し、電池のサイクル寿命特性が向上することができる。

正極に含有される活物質、バインダ、導電助剤の合計を100質量%とした場合、バインダが1～20質量%含有されていることが好ましい。

【0036】

バインダが1質量%未満であると電極の機械強度が低いため、活物質が脱落しやすく、電池のサイクル寿命特性が悪くなる。一方、20質量%を超える場合は、アルカリ金属イオン導電性が低く、また電気抵抗が高くなり、プリドープ処理に時間がかかり、また、電池としての活物質の割合が少ないため、電極容量密度が低くなりやすい。

10

【0037】

正極に用いられる集電体は、電子伝導性を有し、保持した正極活物質に通電し得る材料であれば特に限定されない。例えば、C、Ti、Cr、Ni、Cu、Mo、Ru、Rh、Ta、W、Os、Ir、Pt、Au、Al等の導電性物質、これら導電性物質の二種類以上を含有する合金（例えば、ステンレス鋼）を使用し得る。上記の導電性物質以外のものを用いる場合、例えば、鉄にAlを被覆したような異種金属の多層構造体であってもよい。電気伝導性が高く、電解液中の安定性がよい観点から、集電体としてはC、Ti、Cr、Au、Al、ステンレス鋼等が好ましく、さらに耐酸化性と材料コストの観点からC、Al、ステンレス鋼等が好ましい。より好ましくは、炭素被覆されたステンレス鋼が好ましい。

20

【0038】

集電体の形状には、線状、棒状、板状、箔状、多孔状があり、このうち充填密度を高めることができることと、プリドープ処理の際、アルカリ金属イオンの透過性が良好なことから多孔状が好ましい。多孔状には、メッシュ、織布、不織布、エンボス体、エキスパンド、又は発泡体などが挙げられ、このうち、集電基材の形状は、出力特性が良好なことからエンボス体が好ましい。

【0039】

（負極）

30

本発明において、負極は、非水系二次電池で用いられる負極であれば特に限定されない。

【0040】

負極活物質には、リチウムを可逆的に吸蔵・放出することが可能な材料であれば特に限定されない。例えば、Li、Na、K、C、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、W、Pb及びBiよりなる群から選ばれた少なくとも一種以上の元素、これらの元素を用いた合金、酸化物、カルコゲン化物又はハロゲン化物であればよい。

【0041】

40

これらのなかでも、放電プラトーの領域が0～1V（対リチウム電位）の範囲内に観測できる観点から、Li、Na、K、C、Mg、Al、Si、Ti、Zn、Ge、Ag、Cu、In、Sn及びPbよりなる群から選ばれた少なくとも一種以上の元素、これらの元素を用いた合金又は酸化物が好ましい。さらにエネルギー密度の観点から、元素としては、Al、Si、Zn、Ge、Ag、Sn等が好ましく、合金としては、Si-Al、Al-Zn、Si-Mg、Si-La、Al-Ge、Si-Ge、Si-Ag、Si-Sn、Si-Ti、Zn-Sn、Ge-Ag、Ge-Sn、Ge-Sb、Ag-Sn、Ag-Ge、Sn-Sb等の各組み合わせ等が好ましく、酸化物としては、CuO、NiO、Li₄Ti₅O₁₂等が好ましい。

なお、これらのリチウムを可逆的に吸蔵・放出することが可能な材料は、2種以上使用

50

してもよい。

【0042】

リチウムを可逆的に吸蔵・放出することが可能な材料は、初期の充電の過程で、リチウムイオンを吸蔵・放出することができる物質と固体電解質に分解する化合物がより好ましい。

【0043】

固体電解質は、イオン導電性を有する物質であれば特に限定されないが、 $Li-X-Y$ で示される固体電解質であることが好ましい。ここに式中、 $0 < X < 4$ 、 $0 < Y < 5$ である。固体電解質は、リチウムを可逆的に吸蔵・放出することが可能な材料のバッファ材にもなる。

10

【0044】

但し、 X は、 Si 、 Ti 、 Mg 、 Ca 、 Al 、 V 、 Ge 、 Zr 、 Mo 、 Ni のいずれか一種以上であり、 Y は、 O 、 S 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 P 、 B_2O_3 、 C_2O_4 、 CO_3 、 PO_4 、 S 、 CF_3SO_3 、 SO_3 のいずれか一種以上である。

【0045】

より具体的には、 LiF 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 LiI 、 $Li_2C_2O_4$ 、 Li_2CO_3 、 $LiAlCl_4$ 、 Li_2O 、 Li_2S 、 $LiSO_4$ 、 Li_2SO_4 、 Li_3PO_4 、 Li_3VO_4 、 Li_4GeO_4 、 $Li_2Si_2O_5$ 、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 、 Li_4ZrO_4 、 $LiMoO_4$ 、 $LiAlF_4$ 、 Li_3Ni_2 、 $LiCF_3SO_3$ 等が挙げられ、これらの一種又は二種以上を使用することができる。

20

【0046】

アルカリ金属イオンを吸蔵・放出することができる物質と固体電解質に分解する化合物としては、例えば、 SiO 、 GeO 、 GeS 、 GeS_2 、 SnO 、 SnO_2 、 SnC_2O_4 、 $SnO-P_2O_5$ 、 $SnO-B_2O_3$ 、 SnS 、 SnS_2 、 Sb_2S_3 、 SnF_2 、 $SnCl_2$ 、 SnI_2 、 SnI_4 等が挙げられ、これらを2種以上使用してもよい。

【0047】

但し、アルカリ金属イオンを吸蔵・放出することができる物質と固体電解質に分解する化合物は、電池を組む前に、予めプリドープ処理を行わないと電池容量が極端に低下するためプリドープ処理する必要がある。

負極用導電助剤は、電子伝導性を有していれば、特に制限はなく、上述した金属、炭素材料、導電性高分子、導電性ガラス等を用いることができる。

30

【0048】

負極に含有される活物質、バインダ、導電助剤の合計を100質量%とした場合、導電助剤が0～20質量%含有されていることが好ましい。つまり、導電助剤は必要に応じて含有される。20質量%を超える場合は、電池としての活物質の割合が少ないため、電極容量密度が低くなりやすい。

【0049】

負極用バインダは、上述した通常用いられているものであればよいが、合金系の負極活物質を用いる場合、充放電に伴う活物質の体積変化を抑制し、電池のサイクル寿命特性を向上させる観点から、PIが好ましい。

40

【0050】

負極に含有される活物質、バインダ、導電助剤の合計を100質量%とした場合、バインダが2～30質量%含有されていることが好ましく、10～20質量%がより好ましい。

【0051】

バインダが2質量%未満であると電極の機械強度が低い場合、活物質が脱落しやすく、電池のサイクル寿命特性が悪くなる。一方、30質量%を超える場合は、アルカリ金属イオン導電性が低く、また電気抵抗率が高すぎて、プリドープ処理に時間がかかり、また、電池としての活物質の割合が少ないため、電極容量密度が低くなりやすい。

【0052】

50

負極に用いられる集電体は、電子伝導性を有し、保持した負極活物質に通電し得る材料であれば特に限定されない。例えば、C、Ti、Cr、Ni、Cu、Mo、Ru、Rh、Ta、W、Os、Ir、Pt、Al、Au等の導電性物質、これら導電性物質の二種類以上を含有する合金（例えば、ステンレス鋼）を使用し得る。上記の導電性物質以外のものを用いる場合、例えば、鉄にCuやNiを被覆したような異種金属の多層構造体であってもよい。

【0053】

電気伝導性が高く、電解液中の安定性がよい観点から、集電体としてはC、Ti、Cr、Au、Fe、Cu、Ni、ステンレス鋼等が好ましく、さらに耐還元性と材料コストの観点からC、Cu、Ni、ステンレス鋼等が好ましい。より好ましくは、ステンレス鋼が好ましい。また、合金系負極は充放電に伴う不極材料の体積変化が大きいため、集電基材はステンレス鋼または鉄が好ましい。なお、集電基材に鉄を用いる場合は、集電基材表面の酸化を防ぐため、NiやCuで被覆されたものであることが好ましい。

10

【0054】

集電体の形状には、線状、棒状、板状、箔状、網状、織布、不織布、エンボス体、エキスパンド、多孔体又は発泡体があり、このうち充填密度を高めることができることと、プリドープ処理の際、アルカリ金属イオンの透過性が良好なことからエンボス体、エキスパンド、多孔体又は発泡体が好ましい。より好ましくは、出力特性も良好なことからエンボス体が好ましい。

【0055】

20

（電極の製造）

電極の製造方法は、活物質と、バインダと、必要に応じて添加される導電助剤とを混合し、スラリー化したものを、集電体に塗布し、仮乾燥させた後、熱処理を行って電極を得る方法を挙げることができる。補填用電極の製造方法としては、補填材料と、バインダと、必要に応じて添加される導電助剤とを混合し、スラリー化したものを、集電体に塗布し、仮乾燥させた後、熱処理を行って電極を得る方法を挙げることができる。

【0056】

仮乾燥は、スラリー内の溶媒が揮発除去できる方法であれば特に限定されないが、例えば、大気中50～200の温度雰囲気下で熱処理を行う方法を挙げることができる。

上記の熱処理は、減圧下で、50～400に0.5～50時間保持することによって行うことができる。

30

【0057】

（セパレータ）

セパレータとしては、非水系二次電池に一般に用いられるものが使用できる。

セパレータの形状は、微多孔膜、織布、不織布、圧粉体が挙げられ、このうち、アルカリ金属イオンの透過性、および電池の出力特性と製造コストの観点から不織布が好ましい。

セパレータの材質としては、特に限定されないが、短絡時の局所的な発熱で、メルトダウンしない耐熱性樹脂を含んでいることが好ましい。

【0058】

40

耐熱性樹脂としては、セラミックスとしては、SiO₂、ZrO、Al₂O₃、B₂O₃、MgO、CaO、BN、SiCなどが挙げられる。また、既存のセパレータにセラミックスを被覆し、耐熱性を向上させたセパレータであってもよい。

【0059】

セパレータの空隙率は、50%以上であるものであれば特に限定されないが、アルカリ金属イオン導電性の観点から、70%以上95%以下であることが好ましい。ガーレー試験法によって得られる透気度が300秒/100cc以下であることが好ましい。

ここで、空隙率はセパレータの見掛け密度と構成材料の固形分の真密度から、次式により算出した値である。

$$\text{空隙率}(\%) = 100 - (\text{セパレータの見掛け密度} / \text{材料固形分の真密度}) \times 100$$

50

また、ガーレー透気度とは、JIS P 8117に規定されたガーレー試験機法による透気抵抗度である。

【0060】

<プリドープの説明>

(補填用電極)

補填用電極とは、正極又は負極をプリドープするための電極であり、補填材料としてアルカリ金属イオンを有する電極である。具体的には、 A 、 $ACoO_2$ 、 $ANiO_2$ 、 $ANi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$ 、 $AMnO_2$ 、 AMn_2O_4 、 $AFePO_4$ 、 $AFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$ 、 $AMnPO_4$ 、 ANb_2O_5 、 $ANbO_2$ 、 $AFeO_2$ 、 $AMgO_2$ 、 $ACaO_2$ 、 $ATiO_2$ 、 $ATiS_2$ 、 $ACrO_2$ 、 $ARuO_2$ 、 $ACuO_2$ 、 $AZnO_2$ 、 $AMoO_2$ 、 $AMoS_2$ 、 $ATaO_2$ 、 AWO_2 、 AV_2O_5 、 AVO_2 、 $AC_{0.6}A_{0.3}Al$ 、 A_4Si 、 A_4Ge 、 A_3Ag 、 $ACuO$ 、 $ANiO$ 、 A_3In 、 A_4Sn 及び APb 等を含む電極である。ここで、 A は周期表第一族元素でありアルカリ金属元素を示し、具体的には、 Li 、 Na 、 K である。

【0061】

このうち、 A を用いた補填用電極であれば、アルカリ金属イオンを有するため最も容易にプリドープ処理を行うことができる。しかし、45 以上の高温では、酸化劣化しやすいため、高温のプリドープ液中でも安定な $AFePO_4$ 、 $AFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$ 、 $AMnPO_4$ 、 AV_2O_5 、 AVO_2 、 A_4Si 、 A_4Sn 、 A_4Ge 、 $ACuO$ 、 $ANiO$ が好ましい。特にアルカリ金属イオンを比較的多量に有している、 AV_2O_5 、 AVO_2 、 A_4Si 、 A_4Sn がより好ましい。

【0062】

但し、 A 成分を有さない補填材料を用いる場合、上記記載の(1)アルカリ金属薄膜貼り付けドーピング、(2)電気化学的ドーピング、(3)メカニカルドーピングなどの手法を用いて A を補填してもよい。

【0063】

例えば、 A 成分を有さない補填材料に Si を用いる場合、(1)アルカリ金属薄膜貼り付けドーピングでは、 Si 電極の表面にアルカリ金属薄膜を貼り付けることで補填用電極が得られる。(2)電気化学的ドーピングでは、 Si 電極とその対極にアルカリ金属を用いた半電池を作製し、電圧を印加することで補填用電極が得られる。(3)メカニカルドーピングなどの手法では、 Si 粉末と A とを遊星ボールミルなどを用いて、メカニカルミリングすることで A を補填した Si 粉末が得られ、これを用いて電極を作製することで、補填用電極が得られる。

【0064】

非水系二次電池が、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー電池、固体リチウム電池などである場合は、 A が Li であることが好ましい。ナトリウムイオン二次電池、ポリマーナトリウム電池、固体ナトリウム電池、ナトリウム-硫黄電池等である場合は、 A が Na であることが好ましい。

【0065】

補填用電極は、必要に応じて導電助剤を含有してもよい。導電助剤は、電子伝導性を有していれば、特に制限はなく、上述した金属、炭素材料、導電性高分子、導電性ガラス等を用いることができる。

【0066】

補填用電極に含有される補填材料、バインダ、導電助剤の合計を100質量%とした場合、導電助剤が0~30質量%含有されていることが好ましい。つまり、導電助剤は必要に応じて含有される。30質量%を超える場合は、プリドープ用液に導電助剤が脱落し、プリドープ処理の効果が十分に得られにくくなる。

【0067】

補填用電極用バインダは、上述した通常用いられているものであればよいが、高温のプリドープ用液中で膨潤しにくいという観点から、 PI が好ましい。

補填用電極に含有される活物質、バインダ、導電助剤の合計を100質量%とした場合、バインダが2～40質量%含有されていることが好ましい。

【0068】

バインダが2質量%未満であると電極の機械強度が低いため、ブリドープ用液中に補填材料や導電助剤が脱落しやすく、ブリドープ処理の効果が十分に得られにくくなる。一方、40質量%を超える場合は、アルカリ金属イオン導電性が低く、また電気抵抗率が高すぎて、ブリドープ処理に時間がかかる。

【0069】

補填用電極に用いられる集電体は、電子伝導性を有し、保持した補填材料に通電し得る材料であれば特に限定されない。例えば、C、Ti、Cr、Ni、Cu、Mo、Ru、Rh、Ta、W、Os、Ir、Pt、Al、Au等の導電性物質、これら導電性物質の二種類以上を含有する合金、例えばステンレス鋼を使用することができる。

集電基材の形状には、線状、棒状、板状、箔状、多孔状があり、このうち充填密度を高めることができることから上述した多孔状が好ましい。

【0070】

(ブリドープ用液)

ブリドープ用液は、補填用電極から補填対象電極(正極又は負極)にアルカリ金属イオンを移動させることのできる液体であればよい。後述する電池に用いられる電解液と同じ成分の液体であってもよい。通常、電池に用いられる電解液は、電解質が溶媒に溶けた状態で使用される。

【0071】

電解質としては、アルカリ金属イオンを含有する必要があることから、その電解質塩としては、非水系二次電池で用いられるものであれば特に限定されないが、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩が好適である。このアルカリ金属塩としては、ヘキサフルオロリン酸リチウム、過塩素酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、テトラフルオロホウ酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム及びトリフルオロメタンスルホン酸イミドナトリウム、ヘキサフルオロリン酸カリウム、過塩素酸カリウム、テトラフルオロホウ酸カリウム、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム及びトリフルオロメタンスルホン酸イミドカリウムなどからなる群より選択される少なくとも1種以上を用いることができる。

【0072】

電解質の溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトンよりなる群から選択される少なくとも1種を用いることができ、特に、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物、又は γ -ブチロラクトンが好適である。

【0073】

また、上記電解質の溶媒としては、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、 γ -ブチロラクトン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、ニトロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドよりなる群から選択される少なくとも1種を用いることができ、特に、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物、又は γ -ブチロラクトンが好適である。なお、上記エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物の混合比は、エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートともに10～90体積%の範囲で任意に調整することができる。

また、イオン性液体、溶融塩等であっても構わない。

【0074】

プリドープ用液は、常温でも用いることが可能であるが、 $45 \sim 300$ の温度範囲で使用するが好ましい。 $50 \sim 250$ がより好ましく、 $60 \sim 180$ で使用することがさらに好ましい。上記の温度範囲にすることで、プリドープ用液のイオン導電性と正極又は負極のイオン拡散性を飛躍的に向上させ、効果的に電池のプリドープ処理を行うことができる。また、充放電に伴うガスの発生を予めプリドープ処理の工程で行うことで、電池内のガス発生を抑制できる。

【0075】

そのため、プリドープ用液は、蒸発しにくく、耐熱性を有する液体であることが好ましい。このため、電解質として、テトラフルオロホウ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム、テトラフルオロホウ酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム及びトリフルオロメタンスルホン酸イミドナトリウム、テトラフルオロホウ酸カリウム、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム及びトリフルオロメタンスルホン酸イミドカリウムなどが好ましい。

【0076】

電解質の溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトンよりなる群から選択される少なくとも1種を用いることができ、特に、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートと γ -ブチロラクトンとの混合物が好適であるが、 80 以上の温度で蒸発しやすいことから、イオン性液体又は熔融塩を用いることが好ましく、常温でも用いることができるイオン性液体がより好ましい。イオン性液体や熔融塩であれば、プリドープ処理の際に、蒸気の引火の危険性をなくし、蒸気圧を有さないため長期に渡って使用することができる。

【0077】

イオン性液体や熔融塩は、カチオン（陽イオン）の種類でピリジン系、脂環族アミン系、脂肪族アミン系などに類別される。これに組み合わせるアニオン（陰イオン）の種類を選択することで、多様なイオン性液体又は熔融塩を合成できる。用いられるカチオンには、イミダゾリウム塩類・ピリジニウム塩類などのアンモニウム系、ホスホニウム系イオン、無機系イオンなど、アニオンの採用例としては、臭化物イオンやトリフラートなどのハロゲン系、テトラフェニルボレートなどのホウ素系、ヘキサフルオロホスフェートなどのリン系などがある。

【0078】

イオン性液体や熔融塩は、例えば、イミダゾリニウム等のカチオンと、 Br^- 、 Cl^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等のアニオンと組み合わせるような公知の合成方法で得ることができる。

【0079】

イオン性液体や熔融塩であれば、電解質を加えなくても電流を流すことができ、また電位窓も広い。イオン性液体の種類にもよるが、 $-30 \sim 300$ の温度域でも液体状を維持し、物性変化も少なく、耐熱性が高い。また、蒸気圧が極めて低く、不揮発性であり、化学反応後の分離・再利用が容易であるため経済的でもある。

【0080】

また、イオン性液体や熔融塩の種類にもよるが、これらは、水とも有機溶媒とも溶け合わないため、例えばこれらと混合しても相分離を起こすため、水分による電極材料の失活を抑制する効果もある。また、熱伝導性も優れていることから、プリドープ中に発生する反応熱を拡散する効果にも優れる。

【0081】

しかし、イオン性液体や熔融塩は、通常の電池に用いられる電解液とは異なり、液の粘度が高いため、電池のプリドープが十分に行われない場合があるため、液の粘度の低下とイオン導電性を高める観点から、液の温度は $45 \sim 300$ にすることが好ましい。 $50 \sim 250$ がより好ましく、 $60 \sim 180$ で使用することがさらに好ましい。

【0082】

（プリドープ方法）

上述した正極、負極およびセパレータを用いて、電池を作製し、正極及び負極とに接触していないよう配置されたアルカリイオン源となる補填用電極とを備え、補填用電極が前記正極面と前記負極面に対して垂直方向に配置された状態でプリドープ液中に浸漬し、正極または負極とに補填用電極とに電圧を印加する事で、電気化学的に正極または負極の電極にアルカリ金属イオンを補填することができる。

【0083】

補填用電極が正極面と負極面に対して垂直方向に配置することで、積層体または捲回体の電極の電極面に沿ってアルカリ金属イオンが拡散するので、プリドープが均一に処理することができる。例えば、補填用電極が前記正極面と前記負極面に対して並行方向に配置した場合、積層体または捲回体と対面する補填用電極の近傍の電極層のみがプリドープされるため、不均一となりやすい。

10

【0084】

補填用電極は、少なくとも補填対象となる電極容量よりも大きく、積層体や捲回体の断面積よりも補填用電極の表面積が大きいことが好ましい。これにより、均一性に優れたプリドープ処理が可能となる。

【0085】

プリドープ液中に浸漬後、正極と補填用電極あるいは、負極と補填用電極に電圧印加しなくても短絡すれば、補填用電極からアルカリ金属イオンが移動し正極または負極のプリドープが行われる。ただ、この方法は、プリドープの均一性にかけのため、電圧印加することが好ましい。印加する電圧は、補填用電極に用いる補填材料の種類によって異なるが、アルカリ金属イオンが移動する電圧であればよい。

20

【0086】

この際の電流密度は、補填対象電極の容量を1分～100時間で放電または充電できる電流密度であることが好ましい。より好ましくは、1時間～50時間であり、2時間～20時間であることがさらに好ましい。

【0087】

さらに、上記の電流密度で、補填処理後の電極から補填用電極にアルカリ金属イオンを挿入および脱離することが好ましい。これにより、均一性にすぐれたプリドープ処理を行うことができ、電池の充放電の際に発生するガスを予め放出し、電池内におけるガスの発生を抑制することができる。

30

【0088】

<非水系二次電池とプリドープ>

このようにして得た電極（正極又は負極）は、セパレータを介して対極（負極又は正極）と接合され、電解液内に浸漬した状態で密閉化され、二次電池となる。上述のプリドープ処理を施した非水系二次電池によれば、高容量で長寿命を両立し、電池のガス発生の少ない非水系二次電池として機能することができる。

非水系二次電池の構造としては、特に限定されないが、積層式電池、捲回式電池などの既存の電池形態・構造に適用することができる。

図1に示す捲回電池31は、電池ケース32内に配置された正極33、負極34、セパレータ35および電解液を主に備えている。そして電池ケース32は、上部に開口部32aを有する概ね円筒状の容器であり、その底面部が負極端子に設定されている。帯状の正極33と負極34とはセパレータ35を挟みつつ渦巻き状に巻き取られた状態で電池ケース32内に配置されている。また、電池ケースの開口部32aは、電池ケース32内に電解液が注入された状態で、封口板37により液密に封鎖されている。なお、封口板37の上面に設けたキャップ36が正極端子となる。正極端子は図示しないリード線により正極33に接続されている。

40

【0089】

図2に示す積層電池41は、正極もしくは負極のいずれか一方の電極であって円筒状の外装体42の内面42aに接触して電氣的に接続されている第1電極43と、他方の電極であって外装体42の内面42aに接触していない第2電極44とを備えていて、棒状の

50

導電性の集電棒 4 7 が、正極と負極とセパレータ 4 5 とを外装体 4 2 の軸方向に貫通して、第 2 電極 4 4 は集電棒 4 7 に当接して電氣的に接続されていて、第 1 電極 4 3 は集電棒 4 7 と接触していない。

【 0 0 9 0 】

電極と補填用電極は互いに接触していないようを配置し、かつ補填用電極が電極面に対して垂直方向に配置された状態でプリドープ液中に浸漬し、電極と補填用電極の間に電圧を印加することで、電気化学的に電極にアルカリ金属イオンを補填する。

【 0 0 9 1 】

本発明に関わる非水系二次電池は、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー電池、固体リチウム電池、ナトリウムイオン二次電池、ポリマーナトリウム電池、固体ナトリウム電池、ナトリウム - 硫黄電池等であってもよい。このうち、単電池における電圧と容量の観点から、リチウムイオン二次電池であることが好ましい。

【 0 0 9 2 】

< 試験結果 1 >

第一の実施形態（捲回タイプ）の試験結果について説明する。

（実施例 1）

負極活物質として S i O を用い、負極活物質 8 0 質量 %、A B 2 質量 %、P I バインダ 1 8 質量 % を混合してスラリー状の合剤を調製し、厚さ 2 0 μ m のステンレス鋼箔両面に塗布・乾燥後、ロールプレス機により、ステンレス鋼箔（集電基材）と塗膜（負極活物質層）とを密着接合させ、次いで、加熱処理（減圧中、3 5 0 、1 時間以上）して負極（片面の電極容量 2 . 9 m A h / $c m^2$ ）を得た。

正極は、正極活物質として L i F e P O ₄ を用い、正極活物質 9 2 質量 %、A B 3 質量 %、P I バインダ 5 質量 % を混合してスラリー状の合剤を調製し、厚さ 1 0 μ m のアルミニウム箔両面に塗布・乾燥後、ロールプレス機により、アルミニウム箔（集電基材）と塗膜（正極活物質層）とを密着接合させ、次いで、加熱処理（減圧中、2 4 5 、1 時間以上）して正極（片面の電極容量 1 . 4 m A h / $c m^2$ ）を得た。

【 0 0 9 3 】

補填用電極は、補填材料として S i を用い、補填材料 7 5 質量 %、A B 4 質量 %、V G C F 1 質量 %、P I バインダ 2 0 質量 % を混合してスラリー状の合剤を調製し、厚さ 5 0 0 μ m の発泡クロム - ニッケル合金に充填・乾燥後、ロールプレス機により、発泡クロム - ニッケル合金（集電基材）と塗膜（補填材層）とを密着接合させ、次いで、加熱処理（減圧中、3 5 0 、1 時間以上）し、厚さ 3 0 0 μ m の金属リチウム箔を圧着し、補填用電極（電極容量 5 0 m A h / $c m^2$ ）を得た。なお、補填用電極は、捲回体の断面積よりも 5 倍以上の表面積を有する。

【 0 0 9 4 】

上記で得られた負極と正極を用い、セパレータとして厚さ 2 0 μ m のポリプロピレン不織布、公称容量約 1 A h の捲回体を作製した。得られた捲回体の正極及び負極とに接触していないように補填用電極を正極面と負極面に沿ってアルカリ金属イオンが拡散するように配置（垂直方向）に配置し、温度 8 0 のプリドープ液中に浸漬した。図 3（a）に、実施例 1 におけるプリドープの各電極配置を示す。負極 2 と正極 1 とその間に介在させたセパレータ 3 からなる電極体をプリドープ用液 5 が満たされたプリドープ槽 9 に沈め、対極として補填用電極 4 をプリドープ槽 9 内に配置する。そして補填用電極 4 と負極 2 に設けた負極タブ 7 の間に直流電源 8 を接続して、補填用電極 4 から負極 2 に向けて電流が流れるように配線する。プリドープ用液 5 のリチウムイオン L i ⁺ は負極 2 に供給され、負極 2 はプリドープされる。一方、補填用電極 4 のリチウムはプリドープ用液 5 に溶出してリチウムイオンをプリドープ用液 5 に供給する。次に図 3（b）に示すように、配線 1 0 を負極タブ 7 から正極 1 に設けた正極タブ 6 に変更して、直流電源 8 を正極 1 に接続することにより、正極 1 がプリドープされる。図 3 において、プリドープ用液 5 を流れる電流の方向は、電極面に沿った方向となっている。つまり、直流電源 8 の極性が電極面に沿った方向となっているので、電極にリチウムイオンが均一にプリドープされることになる。

【0095】

プリドープ液としては、イオン性液体（エチルメチルイミダゾリウムノビス(フルオロ
スルホニル)イミドアニオンに 1 mol/kg の LiTFSI を溶解した液）を用いた。

負極と補填用電極とに、電圧カットオフ $0 \sim 1 \text{ V}$ ($\text{vs. } \text{Li}^+/\text{Li}$)、電流 100 mA （負極容量に対して 0.05C 率）の条件で 5 サイクルし、負極が 1 V ($\text{vs. } \text{Li}^+/\text{Li}$) の状態となるようプリドープ処理を行った。

その後、捲回体をアルミニウムラミネートセルに入れ、電解液として、 1 mol/L の $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}$ ($1:1 \text{ vol}\%$) を加えて、真空中にて加熱圧着封止し、公称容量約 1 Ah の捲回式ラミネートセルを得た。

【0096】

10

(実施例 2)

実施例 2 は、セパレータが厚さ $20 \mu\text{m}$ のポリプロピレン微多孔膜を使用した他、実施例 1 と同様である。

(実施例 3)

実施例 3 は、セパレータが厚さ $20 \mu\text{m}$ のアラミド不織布を使用した他、実施例 1 と同様である。

(実施例 4)

実施例 4 は、プリドープ液の温度が 20 に変更した他、実施例 3 と同様である。

(実施例 5)

実施例 5 は、プリドープ液の温度が 150 に変更した他、実施例 3 と同様である。

20

(実施例 6)

実施例 6 は、補填用電極の補填材料に金属リチウムを用いた他、実施例 3 と同様である。

(実施例 7)

実施例 7 は、補填用電極の補填材料にグラファイトを用いた他、実施例 3 と同様である。

(実施例 8)

実施例 8 は、補填用電極の補填材料に SnO を用いた他、実施例 3 と同様である。

(実施例 9)

実施例 9 は、正極集電基材に、エンボス加工を施したアルミニウム箔を用いた他、実施例 3 と同様である。

30

(実施例 10)

実施例 10 は、負極集電基材に、エンボス加工を施したステンレス箔を用いた他、実施例 9 と同様である。

【0097】

(比較例 1)

比較例 1 は、プリドープ処理を行わなかった他、実施例 3 と同様である。

(比較例 2)

比較例 2 は、補填用電極の位置を、捲回体の正極面及び負極面に対して平行に配置した点を除いて、実施例 3 と同様である。図 4 に、比較例 2 で行ったプリドープの各電極配置を示す。図 3 と異なるところは、プリドープ用液 5 を流れる電流の方向は、電極面に対して直角の方向となっていることである。つまり、直流電源 8 の極性が電極面に対して垂直方向となっている点である。

40

【0098】

(充放電試験)

実施例 1 ~ 10 及び比較例 1、2 の捲回電池を 30 雰囲気下で、 0.5 C 率充放電、 $4 \sim 2 \text{ V}$ カットオフの充放電条件で電池サイクル試験を行った。表 1 に電池のサイクル特性を示す。

表 1 から明らかなように、プリドープ処理を行った電池は、プリドープ処理をしなかった電池（比較例 1）と比べて、初期の放電容量が大きいことがわかる。また、補填用電極

50

の位置を、捲回体の正極面及び負極面に対して垂直に配置し、プリドープを行った電池は、平行に配置した電池（比較例 2）と比べて、初期の放電容量が大きい。

実施例 1～3 の結果から、セパレータの構造は、微多孔膜より、不織布であることで、初期放電容量を向上させる効果があることが判明した。

【0099】

実施例 3～5 の結果から、プリドープ用液の温度は、80℃以上で行うことで、初期放電容量とサイクル寿命特性を向上させる効果があることが判明した。

実施例 3、6～8 の結果から、補填用電極は、グラファイトでは動作しにくく、また、金属リチウムでも、Si や SnO を用いた補填用電極と比べると初期放電容量とサイクル寿命特性が十分でない。これは、グラファイトや金属リチウムが、80℃のプリドープ用液で劣化するためと推察される。

実施例 3、9、10 の結果から、正極および負極に用いられる集電基材は、箔状のものよりもエンボス加工を施した集電基材であることで、初期放電容量とサイクル寿命特性を向上させる効果があることが判明した。これは、エンボス加工することで、電極のイオン透過性が向上し、均一にプリドープ処理が行われたためと推察される。

【表 1】

	放電容量 (mAh)		
	1 サイクル	50 サイクル	100 サイクル
実施例 1	973	963	956
実施例 2	349	322	289
実施例 3	988	979	972
実施例 4	281	258	244
実施例 5	1003	997	994
実施例 6	682	664	645
実施例 7	103	83	62
実施例 8	872	812	808
実施例 9	997	990	986
実施例 10	1010	1001	1000
比較例 1	8	6	4
比較例 2	85	80	66

【0100】

< 試験結果 2 >

第二の実施形態（積層タイプ）の試験結果について説明する。

（実施例 11）

負極活物質として SiO を用い、負極活物質 80 質量%、AB2 質量%、PI バインダ 18 質量%を混合してスラリー状の合剤を調製し、厚さ 20 μm のステンレス鋼箔両面上に塗布・乾燥後、ロールプレス機により、ステンレス鋼箔（集電基材）と塗膜（負極活物質層）とを密着接合させ、次いで、加熱処理（減圧中、350℃、1 時間以上）して負極

(片面の電極容量 2.9 mAh/cm^2) を得た。

正極は、正極活物質として LiFePO_4 を用い、正極活物質 92 質量%、AB3 質量%、PI バインダ 5 質量% を混合してスラリー状の合剤を調製し、厚さ $10 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔両面に塗布・乾燥後、ロールプレス機により、アルミニウム箔(集電基材)と塗膜(正極活物質層)とを密着接合させ、次いで、加熱処理(減圧中、 245°C 、1 時間以上)して正極(片面の電極容量 1.4 mAh/cm^2) を得た。

補填用電極は、補填材料として Si を用い、補填材料 75 質量%、AB4 質量%、VGC F 1 質量%、PI バインダ 20 質量% を混合してスラリー状の合剤を調製し、厚さ $500 \mu\text{m}$ の発泡クロム - ニッケル合金に充填・乾燥後、ロールプレス機により、発泡クロム - ニッケル合金(集電基材)と塗膜(補填材層)とを密着接合させ、次いで、加熱処理(減圧中、 350°C 、1 時間以上)し、厚さ $300 \mu\text{m}$ の金属リチウム箔を圧着し、補填用電極(電極容量 50 mAh/cm^2) を得た。なお、補填用電極は、積層体の断面積よりも 5 倍以上の表面積を有する。

上記で得られた負極と正極を用い、セパレータとして厚さ $20 \mu\text{m}$ のポリイミド不織布、公称容量約 1 Ah の捲回体を作製した。

【0101】

得られた積層体の正極及び負極とに接触していないように補填用電極を正極面と負極面に沿ってアルカリ金属イオンが拡散するように配置(垂直方向)に配置し、温度 65°C のプリドープ液中に浸漬した。図 5 に、実施例 11 で行ったプリドープの各電極配置を示す。動作については図 3 と同じであるので省略する。図 3 と同様、プリドープ用液 5 を流れる電流の方向は、電極面に沿った方向となっている。つまり、直流電源 8 の極性が電極面に沿った方向となっている。

プリドープ液としては、有機電解液($\text{PC}:\text{EC}:\text{DEC}(=50:25:25 \text{ vol.}\%)$)に 1 mol/L の LiPF_6 を溶解した液)を用いた。

正極と補填用電極とに、電圧カットオフ $0 \sim 1 \text{ V}$ ($\text{vs. Li}^+/\text{Li}$)、電流 100 mA (負極容量に対して 0.05 C 率)の条件で 5 サイクルし、負極が 1 V ($\text{vs. Li}^+/\text{Li}$) の状態となるようプリドープ処理を行った。

その後、捲回体をアルミニウムラミネートセルに入れ、電解液として、 1 mol/L の $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}(1:1 \text{ vol.}\%)$ を加えて、真空中にて加熱圧着封止し、公称容量約 1 Ah の積層式ラミネートセルを得た。

【0102】

(比較例 3)

比較例 3 は、プリドープ処理を行わなかった他、実施例 11 と同様である。

(比較例 4)

比較例 4 は、補填用電極の位置を、積層体の正極面及び負極面に対して平行に配置した他実施例 11 と同様である。図 6 に、比較例 4 で行ったプリドープの各電極配置を示す。図 5 と異なるところは、プリドープ用液 5 を流れる電流の方向は、電極面に対して直角の方向となっていることである。つまり、直流電源 8 の極性が電極面に対して垂直方向となっている点である。

【0103】

(充放電試験)

実施例 11 積層電池を 30°C 雰囲気下で、 0.5 C 率充放電、 $4 \sim 2 \text{ V}$ カットオフの充放電条件で電池サイクル試験を行った。表 2 に電池のサイクル特性を示す。

表 2 から明らかなように、プリドープ処理を行った電池は、プリドープ処理をしなかった電池(比較例 3)と比べて、初期の放電容量が大きいことがわかる。また、補填用電極の位置を、積層体の正極面及び負極面に対して垂直に配置し、プリドープを行った電池は、平行に配置した電池(比較例 4)と比べて、初期の放電容量が大きい。

【表 2】

	放電容量 (mA h)		
	1 サイクル	50 サイクル	100 サイクル
実施例 1 1	1011	998	991
比較例 3	3	1	0
比較例 4	104	92	81

10

【産業上の利用可能性】

【0104】

本発明により得られる非水系二次電池は、例えば、移動体通信機器、携帯用電子機器、電動自転車、電動二輪車、電気自動車等の主電源等の用途に利用することが可能である。

【符号の説明】

【0105】

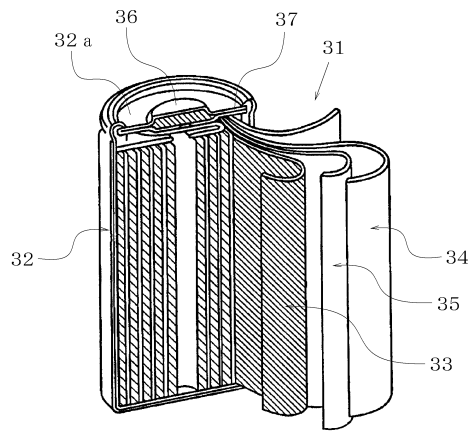
- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 補填用電極
- 5 プリドープ用液
- 6 正極タブ
- 7 負極タブ
- 8 直流電源
- 9 プリドープ槽
- 10 配線
- 31 捲回電池
- 32 電池ケース
- 33 正極
- 34 負極
- 35 セパレータ
- 36 キャップ
- 37 封口板
- 41 積層電池
- 42 外装体
- 43 第1電極
- 44 第2電極
- 45 セパレータ
- 47 集電棒

20

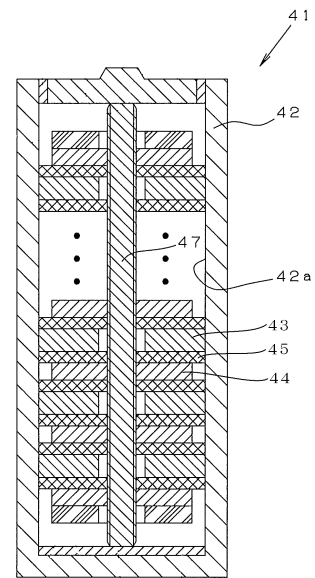
30

40

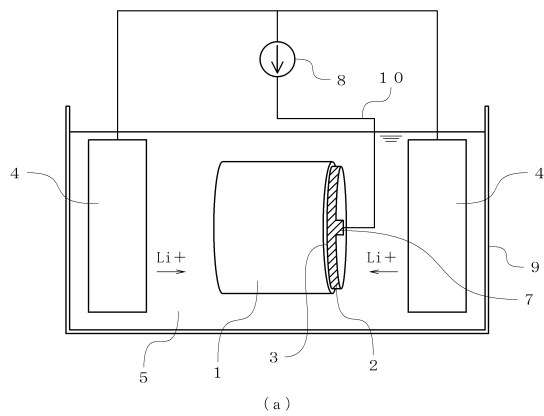
【図 1】



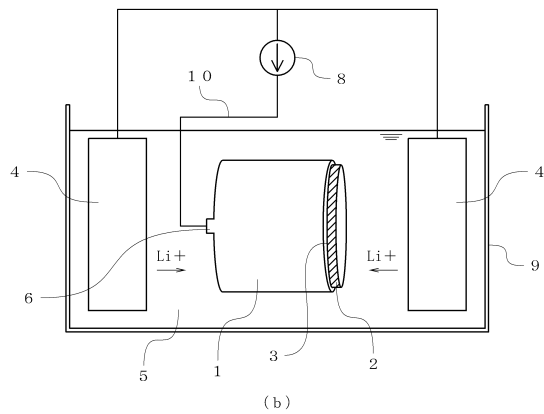
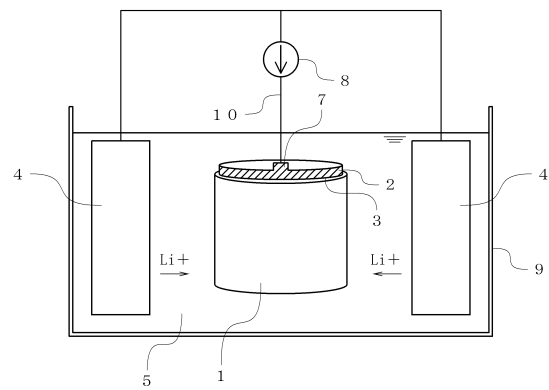
【図 2】



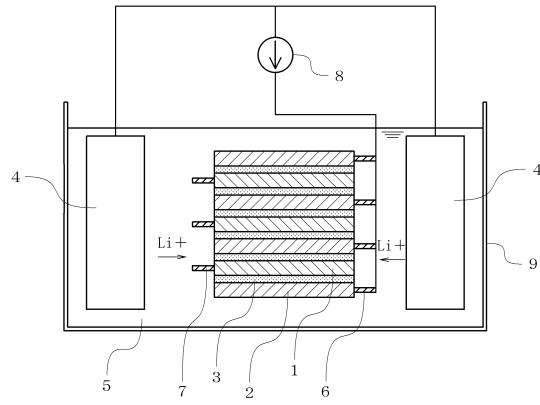
【図 3】



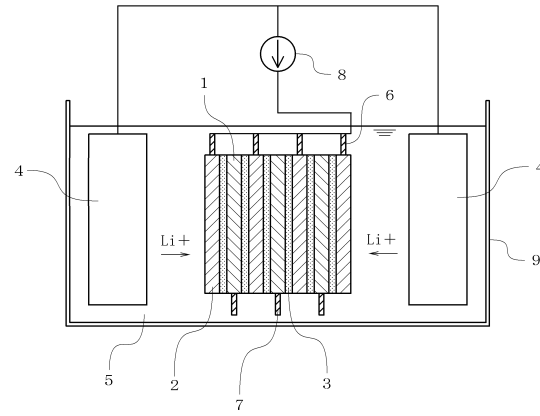
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/052 (2010.01) H 0 1 M 10/052

(72)発明者 境 哲男
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内

審査官 瀧 恭子

(56)参考文献 特開2008-192540(JP,A)
特開2009-200302(JP,A)
特開2012-212629(JP,A)
特開2007-299698(JP,A)
特開2011-077156(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 4/00-4/62、10/05-10/0587