

(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2016-27562

(P2016-27562A)

(43) 公開日 平成28年2月18日 (2016. 2. 18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H01M 4/139 (2010.01)</b>	H01M 4/139	5H029
<b>H01M 4/04 (2006.01)</b>	H01M 4/04	5H050
<b>H01M 10/0585 (2010.01)</b>	H01M 10/0585	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2015-131165 (P2015-131165)	(71) 出願人	000153878
(22) 出願日	平成27年6月30日 (2015. 6. 30)		株式会社半導体エネルギー研究所
(31) 優先権主張番号	特願2014-138755 (P2014-138755)		神奈川県厚木市長谷398番地
(32) 優先日	平成26年7月4日 (2014. 7. 4)	(72) 発明者	門馬 洋平
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
			半導体エネルギー研究所内
		(72) 発明者	桃 純平
			神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
			半導体エネルギー研究所内
		(72) 発明者	高橋 実
			神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
			半導体エネルギー研究所内
		(72) 発明者	川上 貴洋
			神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社
			半導体エネルギー研究所内

最終頁に続く

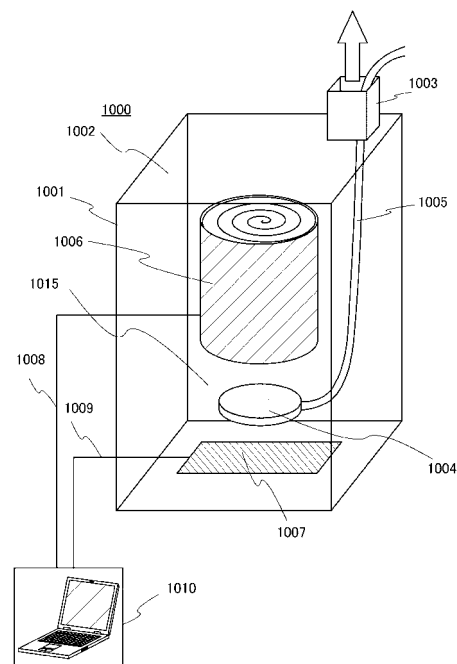
(54) 【発明の名称】 二次電池の作製方法及び製造装置

## (57) 【要約】

【課題】安定した充電特性、寿命特性を有するリチウムイオン二次電池の作製方法およびその製造装置を提供する。

【解決手段】最終的に二次電池として完成させる前に、多量の電解液中で正極に対して予め電気化学反応を行うことで安定な正極が得られ、その正極を用いて二次電池を完成させると、信頼性の高い二次電池を作製することができる。さらに、負極も同様に多量の電解液中で正極に対して予め電気化学反応を行うことで二次電池を完成させると、信頼性の高い二次電池を作製することができる。

【選択図】 図 1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

電解液を入れるための容器と、  
前記電解液と電気化学反応させるための第 1 の電極と、  
前記第 1 の電極と電氣的に接続する第 1 のコードと、  
活物質層を有する第 2 の電極と電氣的に接続するための第 2 のコードとを有し、  
前記第 1 のコードと前記第 2 のコードは還元条件または酸化条件の制御装置と電氣的に接続されていることを特徴とする製造装置。

**【請求項 2】**

請求項 1 において、前記第 2 の電極は、表面に正極活物質層、或いは負極活物質層を有する製造装置。

10

**【請求項 3】**

請求項 1 において、さらに前記容器内に入れる電解液を攪拌する手段を有する製造装置。

**【請求項 4】**

請求項 1 乃至 3 のいずれかーにおいて、前記攪拌する手段はアルゴンガスを電解液中に泡として発生させるポンプを有する製造装置。

**【請求項 5】**

請求項 1 乃至 4 のいずれかーにおいて、前記攪拌する手段はマグネットスターラーである製造装置。

**【請求項 6】**

請求項 1 乃至 5 のいずれかーにおいて、さらに前記容器内に入れる電解液を加熱する手段を有する製造装置。

20

**【請求項 7】**

請求項 1 乃至 6 のいずれかーにおいて、さらに前記容器内のガスを排気する排気手段を有する製造装置。

**【請求項 8】**

請求項 1 乃至 7 のいずれかーにおいて、さらに第 2 の電極と電氣的に接続するための第 2 のコードは複数であり、同時に複数の第 2 の電極を電解液中で還元または酸化する製造装置。

**【請求項 9】**

正極活物質層を有する第 1 の電極を形成し、  
負極活物質層を有する第 2 の電極を形成し、  
容器内の電解液中に前記第 1 の電極或いは前記第 2 の電極を入れて、その電極を一方の電極として電解液中に電流を流して電気化学的に還元または酸化させ、  
前記第 1 の電極または前記第 2 の電極を電気化学反応させた後に前記第 1 の電極、或いは前記第 2 の電極を容器内の電解液から取り出し、乾燥させた後、  
開口部を有する外装体で囲まれた領域に、前記第 1 の電極及び前記第 2 の電極を重ねた積層体を収納し、  
前記外装体で囲まれた領域に電解液を収納し、  
前記外装体の開口部を塞ぐ二次電池の作製方法。

30

40

**【請求項 10】**

請求項 9 において、前記電解液はリチウムを含み、前記電気化学反応を行う電極の一方は、リチウム箔である二次電池の作製方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、物、方法、または、製造方法に関する。または、本発明は、プロセス、マシン、マニュファクチャ、または、組成物（コンポジション・オブ・マター）に関する。または、本発明の一態様は、半導体装置、表示装置、発光装置、蓄電装置、それらの駆動方法、または、それらの製造方法に関する。特に、二次電池の製造装置に関する。

50

## 【 0 0 0 2 】

なお、本明細書中において電子機器とは、二次電池を有する装置全般を指し、二次電池を有する電気光学装置、二次電池を有する情報端末装置、二次電池を有する車両などは全て電子機器である。

## 【 背景技術 】

## 【 0 0 0 3 】

近年、スマートフォンで代表される携帯情報端末が活発に開発されている。使用者は電子機器の一種である携帯情報端末が軽量、小型であることを期待している。

## 【 0 0 0 4 】

場所を選ばず、なおかつ両手の自由が束縛されることなく、視覚を通して情報が得られるウェアラブルデバイスの一例として、特許文献 1 が開示されている。特許文献 1 には、通信が可能であり、CPU を含むゴーグル型表示装置が開示されている。特許文献 1 のデバイスも電子機器の一種に含む。

10

## 【 0 0 0 5 】

ウェアラブルデバイスや携帯情報端末は、繰り返し充電または放電が可能な二次電池を搭載することが多く、ウェアラブルデバイスや携帯情報端末は、その軽量、小型であるがゆえに搭載される電池の容量が制限されるため、ウェアラブルデバイスや携帯情報端末の操作時間が限られてしまう問題がある。ウェアラブルデバイスや携帯情報端末に搭載する二次電池としては、軽量、且つ、小型であり、長時間の使用が可能であることが求められている。

20

## 【 0 0 0 6 】

二次電池としては、ニッケル水素電池や、リチウムイオン二次電池などが挙げられる。中でも、リチウムイオン二次電池は、高容量、且つ、小型化が図れるため、開発が盛んに行われている。

## 【 0 0 0 7 】

リチウムイオン二次電池において、正極或いは負極として機能する電極としては、金属リチウム、炭素系材料、合金系材料等を用いる。リチウムイオン二次電池は、電解質の種類によってリチウム金属電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池に分けられる。また、電極や電解質を収納する外装材の種類によって薄型電池（ラミネート型電池とも呼ぶ）、円筒状電池、コイン形電池、角型電池などがある。

30

## 【 0 0 0 8 】

また、特許文献 2 には、シリコン等の合金系材料を負極活物質に用いた場合において、リチウムとの反応性を改善することで、サイクル特性を改善するリチウムイオン二次電池の製造方法が開示されている。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 5 - 1 5 7 3 1 7 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 3 - 6 9 4 1 8 号 公 報

## 【 発明の概要 】

40

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 1 0 】

電解液を用いるリチウムイオン二次電池を作製する場合、正極（例えばリチウムを含む酸化物材料）、負極（例えば炭素）、またはその他の部材を外装材で囲み、囲まれた領域に電解液を入れ、封止することでリチウムイオン二次電池を作製する。そして、リチウムイオン二次電池作製後に最初の充電を行う。或いは封止する前に最初の充電を行う。

## 【 0 0 1 1 】

最初の充電は、初期充電とも呼ばれ、電極または電解液の界面で化学反応が生じ、ガスが生じることがある。また、リチウムを含む酸化物材料から放出されたリチウムイオンが負極に移動して負極に挿入される。この時にリチウムは負極の炭素と反応する際に  $Li_2O$

50

などの薄膜が炭素表面に形成される。この薄膜はリチウムイオンなどの移動に影響を及ぼし、電池の特性変化を招く恐れがある。

【 0 0 1 2 】

安定した充電特性、寿命特性を有するリチウムイオン二次電池の作製方法およびその製造装置を提供する。

【 0 0 1 3 】

または、本発明の一態様は、新規な蓄電装置、新規な二次電池などを提供することを課題とする。なお、これらの課題の記載は、他の課題の存在を妨げるものではない。なお、本発明の一態様は、必ずしも、これらの課題の全てを解決する必要はない。なお、これら以外の課題は、明細書、図面、請求項などの記載から、自ずと明らかとなるものであり、明細書、図面、請求項などの記載から、これら以外の課題を抽出することが可能である。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 4 】

そこで、二次電池の作製途中において、多量の電解液中で正極を電気化学的に反応させて、予め十分に反応生成物の形成、代表的にはガスを発生させた後、その正極を用いた二次電池を作製する。

【 0 0 1 5 】

初期充電に限らず、二次電池内にガスが発生すると、封止されている領域が膨張して二次電池が膨らみ、電池の特性劣化を招く恐れがある。

【 0 0 1 6 】

20

最終的に二次電池として完成させる前に、多量の電解液中で正極に対して予め電気化学反応を行うことで安定な正極が得られ、その正極を用いて二次電池を完成させると、信頼性の高い二次電池を作製することができる。また、初期充電によって多量の電解液も一部変質するが、その生成物を含む多量の電解液を用いて二次電池を作製するのではなく、他に用意した少量の電解液を用いる。この少量の電解液を用いて二次電池を作製する。初期充電が行われた正極を用いれば、少量の電解液との反応生成物はほとんど生じない。

【 0 0 1 7 】

また、正極に限らず負極においても最終的に二次電池として作製する前に、電解液中で負極に対して予め電気化学反応を行うことで安定な負極が得られる。

【 0 0 1 8 】

30

本明細書で開示する二次電池の製造装置は、容器と、容器内に電解液と、電解液内に電気化学反応させるための第1の電極と、第1の電極と電氣的に接続する第1のコードと、活物質層を有する第2の電極と電氣的に接続するための第2のコードとを有し、第1のコードと第2のコードは還元条件または酸化条件の制御装置と電氣的に接続されていることを特徴とする製造装置である。

【 0 0 1 9 】

上記製造装置は、さらに容器内の電解液を攪拌する手段を有する。攪拌することにより、電気化学反応（酸化または還元）を促進させて処理時間を短縮することができる。例えば、容器内の電解液を攪拌する手段はアルゴンガスを容器内の電解液中に泡として発生させるポンプを有する製造装置とする。また、容器内の電解液を攪拌する手段はマグネットスターラーとし、容器の底部にマグネットスターラーを回転させる機構を備えてもよい。

40

【 0 0 2 0 】

また、電気化学反応（酸化または還元）を促進させて処理時間を短縮するために、容器内の電解液を加熱する手段（例えばヒータ）を備えてもよい。

【 0 0 2 1 】

また、上記製造装置は、さらに容器内のガスを排気する排気手段を有する。排気手段としては、装置周辺を密閉空間とし、ファンを用いて密閉空間のガスを排気することが好ましい。例えば、密閉空間を0.5気圧程度に保てばよい。

【 0 0 2 2 】

また、複数の電極を処理するためバッチ式の装置とすることもできる。その場合は、さら

50

に第2の電極と電氣的に接続するための第2のコードは複数であり、同時に複数の第2の電極を電解液中で還元または酸化する製造装置とすればよい。

【0023】

また、上記製造装置を用いた電極を一方または両方の電極に用いる二次電池の作製方法も発明の一つであり、その構成は、正極活物質層を有する第1の電極を形成し、負極活物質層を有する第2の電極を形成し、容器内の電解液中に第1の電極或いは第2の電極を入れて、その電極を一方の電極として電解液中に電流を流して電気化学的に還元または酸化させ、第1の電極または第2の電極を電気化学反応させた後に第1の電極或いは第2の電極を容器内の電解液から取り出し、乾燥させた後、開口部を有する外装体で囲まれた領域に、第1の電極及び第2の電極を重ねた積層体を収納し、外装体で囲まれた領域に電解液を

10

【0024】

上記作製方法において、電解液はリチウムを含み、電気化学反応を行う電極の一方は、リチウム箔であることを特徴の一つとしている。

【0025】

上記製造装置は、不可逆容量が大きい材料を正極或いは負極に用いる場合に有効である。従って、上記製造装置を用いることで、電極活物質材料の無駄を抑制して使用する二次電池を実現できる。

【0026】

以下に可逆容量と不可逆容量について説明する。

20

【0027】

リチウムの標準電極電位（平衡電位）は、 $-3.045\text{ V (vs. SHE)}$ と非常に小さく、たとえば負極において多くの有機溶媒が還元されて分解してしまう電位である。しかし、一部の有機溶媒においては、還元分解に伴って、分解物が表面に留まり被膜となってそれ以上の有機溶媒の分解を抑制するため、被膜が形成されるに従って、不可逆容量である電解液分解反応が、可逆反応であるリチウムイオンの反応に比べて生じにくくなる。つまり、主に初回の充放電においては不可逆反応が生じ、可逆反応と不可逆反応を併せた電荷量が移動する。

【0028】

初回の充電においては、正極からのリチウムイオンの放出に伴う可逆反応に加えて、不可逆反応の分、移動する電荷量が大きくなる。不可逆反応に伴う電荷の移動量を不可逆容量と呼び、それに対して可逆的の反応に伴う電荷の移動量を可逆容量と呼び、併せて初回の充電容量となる。

30

【0029】

一方、初回の放電においては正極とリチウムイオンとの可逆的な化学反応により、可逆容量分の電荷の移動が発生するが、不可逆反応分の電荷の移動は生じない。すなわち可逆容量が放電容量となる。ここで、放電容量の充電容量に対する割合を充放電効率と呼ぶ。不可逆容量が大きいと充放電効率が低いということになる。

【0030】

正極活物質の材料は正極の不可逆容量を決定する要素の一つであり、不可逆容量の少ない正極活物質材料が好ましく、充放電効率の高い正極活物質材料であることが好ましい。

40

【0031】

しかし、サイクル特性が良好で高容量の正極活物質材料であるほど、不可逆容量が比較的大きく、充放電効率は比較的低いものとなる場合が多い。正極活物質材料に充放電効率の比較的低い材料を用いた場合、初回の充電において、可逆容量に加え不可逆容量に相当する電荷の移動が発生する。ここで、電池反応においては、正極反応の電荷量と負極反応の電荷量が一致する。そのため、負極においては可逆容量に加えて不可逆容量に相当する電荷のために、その分多く負極活物質材料を必要とする。すると負極の質量と体積が増加し、単位質量及び体積あたりの電池の容量の低下を招く結果となる。しかも、2回目以降の充放電においては、多くなった負極活物質材料は電池反応に寄与することなく、無駄であ

50

る。

【 0 0 3 2 】

一方、負極においても同様の事情がある。すなわち高容量の負極活物質材料は、不可逆容量が相対的に大きく、充放電効率が低いものとなる場合が多い。そのため、高容量の負極活物質材料を二次電池の負極に用いた場合、負極反応の電荷量と正極反応の電荷量とは一致するため、不可逆容量に対応するために、余分に正極活物質材料を準備しなければならない。すると正極の質量と体積が増加し、単位質量及び体積あたりの電池の容量の低下を招く結果となる。また、多くなった正極活物質材料は電池反応に寄与することなく、無駄である。

【 発明の効果 】

10

【 0 0 3 3 】

本発明の一態様によれば、大きな電極容量と高速充放電特性、及び改善されたサイクル特性を持つ二次電池を提供することができる。

【 0 0 3 4 】

本発明の一態様によれば、初回容量劣化の少ない二次電池の製造装置及び作製方法を提供することができる。また、その製造装置を用いて作製すると、リチウムイオン電池のサイクル特性が向上する。

【 0 0 3 5 】

本発明の一態様によれば、新規な電極、新規な二次電池、または新規な蓄電装置を提供する事が出来る。なお、本発明の一態様はこれらの効果に限定されるものではない。

20

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 6 】

【 図 1 】 本発明の一態様を示す製造装置の模式断面図の一例である。

【 図 2 】 本発明の一態様を示す製造装置の模式断面図の一例である。

【 図 3 】 本発明の一態様を示す薄型二次電池の作製工程を示す図である。

【 図 4 】 コイン形の二次電池及び円筒型の二次電池を説明する図。

【 図 5 】 本発明の一態様を示す製造装置の模式断面図の一例である。

【 図 6 】 本発明の一態様を示す製造装置の写真図である。

【 図 7 】 ( A ) は、本発明の一態様を示す二次電池の充放電特性を示す図であり、( B ) は比較例の充放電特性を示す図である。

30

【 図 8 】 充放電試験を説明する図である。

【 図 9 】 充放電試験を説明する図である。

【 図 1 0 】 充放電試験を説明する図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 7 】

以下では、本発明の実施の形態について図面を用いて詳細に説明する。ただし、本発明は以下の説明に限定されず、その形態および詳細を様々に変更し得ることは、当業者であれば容易に理解される。また、本発明は以下に示す実施の形態の記載内容に限定して解釈されるものではない。

【 0 0 3 8 】

40

「電氣的に接続」には、「何らかの電氣的作用を有するもの」を介して接続されている場合が含まれる。ここで、「何らかの電氣的作用を有するもの」は、接続対象間での電気信号の授受を可能とするものであれば、特に制限はない。

【 0 0 3 9 】

図面等において示す各構成の、位置、大きさ、範囲などは、理解を容易にするため、実際の位置、大きさ、範囲などを表していない場合がある。このため、開示する発明は、必ずしも、図面等を開示された位置、大きさ、範囲などに限定されない。

【 0 0 4 0 】

「第 1」、「第 2」、「第 3」などの序数詞は、構成要素の混同を避けるために付すものである。

50

## 【 0 0 4 1 】

## ( 実施の形態 1 )

本実施の形態では、図 1 及び図 3 を用いて、本発明の一態様に係る二次電池用電極の製造方法及び製造装置について説明する。

## 【 0 0 4 2 】

図 3 ( A ) は外装体 1 1 の斜視図を示している。外装体 1 1 として、可撓性基材からなるシートを用意する。シートは、積層体を用い、金属フィルム的一方の面または両方の面に接着層 ( ヒートシール層とも呼ぶ ) を有するものを用いる。接着層は、ポリプロピレンやポリエチレンなどを含む熱融着性樹脂フィルムを用いる。本実施の形態では、シートとして、アルミニウム箔の表面にナイロン樹脂を有し、アルミニウム箔の裏面に耐酸性ポリプロピレン膜と、ポリプロピレン膜の積層が設けられている金属シートを用いる。このシートをカットし図 3 ( A ) に示すフィルム状の外装体 1 1 を用意する。外装体 1 1 を中央で折り曲げて 2 つの端部を重ね、3 辺を接着層で封止する構造とする。

10

## 【 0 0 4 3 】

外装体 1 1 を中央部分で 2 つに折り、図 3 ( A ) に示す状態とする。

## 【 0 0 4 4 】

図 3 ( B ) は正極とセパレータ 1 3 と負極を積層させた斜視図である。正極は正極集電体 1 2 と正極活物質層 1 8 とを少なくとも有する。また、負極は負極集電体 1 4 と負極活物質層 1 9 を少なくとも有する。図 3 ( B ) では、蓄電池用電極 ( 正極または負極 ) を矩形のシート形状で示しているが、蓄電池用電極の形状はこれに限らず、任意の形状を適宜選択することができる。活物質層は集電体の一方の面にのみ形成されているが、活物質層は集電体の両面に形成してもよい。また、活物質層は集電体の表面全域に形成する必要はなく、電極タブと接続するための領域等の非塗布領域を適宜設ける。

20

## 【 0 0 4 5 】

正極や負極に用いる集電体は、二次電池内で顕著な化学変化を引き起こさずに高い導電性を示す限り、特別な制限はない。例えば、金、白金、鉄、ニッケル、銅、アルミニウム、チタン、タンタル、マンガン等の金属、及びこれらの合金 ( ステンレスなど ) を用いることができる。また、炭素、ニッケル、チタン等で被覆してもよい。また、シリコン、ネオジム、スカンジウム、モリブデンなどを添加して耐熱性を向上させてもよい。また、集電体は、箔状、シート状、板状、網状、円柱状、コイル状、パンチングメタル状、エキスパンドメタル状、多孔質状及び不織布を包括する様々な形態等の形状を適宜用いることができる。さらに、活物質との密着性を上げるために集電体は表面に細かい凹凸を有していてもよい。また、集電体は、厚みが  $5 \mu\text{m}$  以上  $30 \mu\text{m}$  以下のものを用いるとよい。

30

## 【 0 0 4 6 】

正極や負極に用いる活物質は、リチウムイオン等のキャリアイオンの挿入及び脱離が可能な材料であればよい。適当な手段により粉砕、造粒及び分級する事で、活物質の平均粒径や粒径分布を制御する事が出来る。

## 【 0 0 4 7 】

正極活物質層 1 8 に用いる正極活物質としては、オリビン型の結晶構造、層状岩塩型の結晶構造、またはスピネル型の結晶構造を有する複合酸化物等がある。正極活物質として、例えば  $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$  等の化合物を用いる。

40

## 【 0 0 4 8 】

または、複合材料 ( 一般式  $\text{LiMPO}_4$  ( M は、 $\text{Fe (II)}$ 、 $\text{Mn (II)}$ 、 $\text{Co (I)}$ 、 $\text{Ni (I)}$  の一以上 ) ) を用いることができる。一般式  $\text{LiMPO}_4$  の代表例としては、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Ni}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{PO}_4$  (  $a + b$  は 1 以下、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$  )、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Co}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiFe}_c\text{Ni}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$ 、 $\text{LiNi}_c\text{Co}_d\text{Mn}_e\text{PO}_4$  (  $c + d + e$  は 1 以下、 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 < e < 1$  )、 $\text{LiFe}_f\text{Ni}_g\text{C}$

50

$\text{o}_h \text{Mn}_i \text{PO}_4$  ( $f + g + h + i$  は 1 以下、 $0 < f < 1$ 、 $0 < g < 1$ 、 $0 < h < 1$ 、 $0 < i < 1$ ) 等のリチウム化合物を材料として用いることができる。

#### 【0049】

または、一般式  $\text{Li}_{(2-j)} \text{MSiO}_4$  ( $M$  は、 $\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 、 $\text{Ni}(\text{II})$  の一以上、 $0 < j < 2$ ) 等の複合材料を用いることができる。一般式  $\text{Li}_{(2-j)} \text{MSiO}_4$  の代表例としては、 $\text{Li}_{(2-j)} \text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)} \text{NiSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)} \text{CoSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)} \text{MnSiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)} \text{Fe}_k \text{Ni}_l \text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)} \text{Fe}_k \text{Co}_l \text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)} \text{Fe}_k \text{Mn}_l \text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)} \text{Ni}_k \text{Co}_l \text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)} \text{Ni}_k \text{Mn}_l \text{SiO}_4$  ( $k + l$  は 1 以下、 $0 < k < 1$ 、 $0 < l < 1$ )、 $\text{Li}_{(2-j)} \text{Fe}_m \text{Ni}_n \text{Co}_q \text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)} \text{Fe}_m \text{Ni}_n \text{Mn}_q \text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_{(2-j)} \text{Ni}_m \text{Co}_n \text{Mn}_q \text{SiO}_4$  ( $m + n + q$  は 1 以下、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $0 < q < 1$ )、 $\text{Li}_{(2-j)} \text{Fe}_r \text{Ni}_s \text{Co}_t \text{Mn}_u \text{SiO}_4$  ( $r + s + t + u$  は 1 以下、 $0 < r < 1$ 、 $0 < s < 1$ 、 $0 < t < 1$ 、 $0 < u < 1$ ) 等のリチウム化合物を材料として用いることができる。

10

#### 【0050】

また、正極活物質として、 $\text{A}_x \text{M}_2 (\text{XO}_4)_3$  ( $A = \text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $M = \text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Al}$ 、 $X = \text{S}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Si}$ ) の一般式で表されるナシコン型化合物を用いることができる。ナシコン型化合物としては、 $\text{Fe}_2 (\text{MnO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2 (\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3 \text{Fe}_2 (\text{PO}_4)_3$  等がある。また、正極活物質として、 $\text{Li}_2 \text{MPO}_4 \text{F}$ 、 $\text{Li}_2 \text{MP}_2 \text{O}_7$ 、 $\text{Li}_5 \text{MO}_4$  ( $M = \text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ ) の一般式で表される化合物、 $\text{NaFeF}_3$ 、 $\text{FeF}_3$  等のペロブスカイト型フッ化物、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$  等の金属カルコゲナイド (硫化物、セレン化物、テルル化物)、 $\text{LiMVO}_4$  等の逆スピネル型の結晶構造を有する酸化物、バナジウム酸化物系 ( $\text{V}_2 \text{O}_5$ 、 $\text{V}_6 \text{O}_{13}$ 、 $\text{LiV}_3 \text{O}_8$  等)、マンガン酸化物、有機硫黄化合物等の材料を用いることができる。

20

#### 【0051】

なお、キャリアイオンが、リチウムイオン以外のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンの場合、正極活物質として、リチウムの代わりに、アルカリ金属 (例えば、ナトリウムやカリウム等)、アルカリ土類金属 (例えば、カルシウム、ストロンチウム、バリウムベリリウム、マグネシウム等) を用いてもよい。

30

#### 【0052】

セパレータ 13 としては、セルローズ (紙)、または空孔が設けられたポリプロピレン、ポリエチレン等の絶縁体を用いることができる。

#### 【0053】

電解液は、電解質として、キャリアイオンが移動可能であり、且つキャリアイオンであるリチウムイオンを有する材料を用いる。電解質の代表例としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3 \text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3 \text{SO}_2)_2 \text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2 \text{F}_5 \text{SO}_2)_2 \text{N}$  等のリチウム塩がある。これらの電解質は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で用いてもよい。

#### 【0054】

また、電解液の溶媒としては、キャリアイオンが移動が可能な材料を用いる。電解液の溶媒としては、非プロトン性有機溶媒が好ましい。非プロトン性有機溶媒の代表例としては、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート (DEC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等があり、これらの一つまたは複数を用いることができる。また、電解液の溶媒としてゲル化される高分子材料を用いることで、漏液性等に対する安全性が高まる。また、蓄電池の薄型化及び軽量化が可能である。ゲル化される高分子材料の代表例としては、シリコーンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリエチレンオキサイド系ゲル、ポリプロピレンオキサイド系ゲル、フッ素系ポリマーのゲル等がある。また、電解液の溶媒として、難燃性及び難揮発性であるイオン液体 (常温溶融塩) を一つ

40

50



または複数用いることで、蓄電池の内部短絡や、過充電等によって内部温度が上昇しても、蓄電池の破裂や発火などを防ぐことができる。なお、イオン液体は、流動状態にある塩であり、イオン移動度（伝導度）が高い。また、イオン液体は、カチオンとアニオンとを含む。イオン液体としては、エチルメチルイミダゾリウム（EMI）カチオンを含むイオン液体、またはN - メチル - N - プロピルピペリジニウム（PP<sub>13</sub>）カチオンを含むイオン液体などがある。

#### 【0055】

また、電解液の代わりに、硫化物系や酸化物系等の無機物材料を有する固体電解質や、PEO（ポリエチレンオキシド）系等の高分子材料を有する固体電解質を用いることができる。固体電解質を用いる場合には、セパレータやスペーサの設置が不要となる。また、電池全体を固体化できるため、漏液のおそれがなくなり安全性が飛躍的に向上する。

10

#### 【0056】

また、負極活物質層19の負極活物質としては、リチウムの溶解・析出、又はリチウムイオンの挿入・脱離が可能な材料を用いることができ、リチウム、炭素系材料、合金系材料等を用いることができる。

#### 【0057】

リチウムは、酸化還元電位が低く（標準水素電極に対して - 3.045 V）、重量及び体積当たりの比容量が大きい（それぞれ3860 mAh/g、2062 mAh/cm<sup>3</sup>）ため、好ましい。

#### 【0058】

炭素系材料としては、黒鉛、易黒鉛化性炭素（ソフトカーボン）、難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）、カーボンナノチューブ、グラフェン、カーボンブラック等がある。

20

#### 【0059】

黒鉛としては、メソカーボンマイクロピーズ（MCMB）、コークス系人造黒鉛、ピッチ系人造黒鉛等の人造黒鉛や、球状化天然黒鉛等の天然黒鉛がある。

#### 【0060】

黒鉛はリチウムイオンが黒鉛に挿入されたとき（リチウム - 黒鉛層間化合物の生成時）にリチウムと同程度に卑な電位を示す（0.1 ~ 0.3 V vs. Li/Li<sup>+</sup>）。これにより、リチウムイオン二次電池は高い作動電圧を示すことができる。さらに、黒鉛は、単位体積当たりの容量が比較的高い、体積膨張が小さい、安価である、リチウムに比べて安全性が高い等の利点を有するため、好ましい。

30

#### 【0061】

負極活物質として、リチウムとの合金化・脱合金化反応により充放電反応を行うことが可能な合金系材料または酸化物も用いることができる。キャリアイオンがリチウムイオンである場合、合金系材料としては、例えば、Al、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Ag、Au、Zn、Cd、In、Ga等のうち少なくとも一つを含む材料がある。このような元素は炭素に対して容量が大きく、特にシリコンは理論容量が4200 mAh/gと飛躍的に高い。このため、負極活物質にシリコンを用いることが好ましい。このような元素を用いた合金系材料としては、例えば、Mg<sub>2</sub>Si、Mg<sub>2</sub>Ge、Mg<sub>2</sub>Sn、SnS<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>、FeSn<sub>2</sub>、CoSn<sub>2</sub>、Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>、Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>、Ag<sub>3</sub>Sn、Ag<sub>3</sub>Sb、Ni<sub>2</sub>MnSb、CeSb<sub>3</sub>、LaSn<sub>3</sub>、La<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Sn<sub>7</sub>、CoSb<sub>3</sub>、InSb、SbSn等がある。

40

#### 【0062】

また、負極活物質として、SiO、SnO、SnO<sub>2</sub>、二酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）、リチウムチタン酸化物（Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>）、リチウム - 黒鉛層間化合物（Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub>）、五酸化ニオブ（Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>）、酸化タングステン（WO<sub>2</sub>）、酸化モリブデン（MoO<sub>2</sub>）等の酸化物を用いることができる。なお、SiOとは、ケイ素リッチの部分を含むケイ素酸化物の粉末を指しており、SiO<sub>y</sub>（2 > y > 0）とも表記できる。例えばSiOは、Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Si<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、またはSi<sub>2</sub>Oから選ばれた単数または複数を含む材料や、Siの粉末と二酸化ケイ素SiO<sub>2</sub>の混合物も含む。また、SiOは他の元素（炭素、窒

50

素、鉄、アルミニウム、銅、チタン、カルシウム、マンガンなど)を含む場合もある。即ち、単結晶  $\text{Si}$ 、アモルファス  $\text{Si}$ 、多結晶  $\text{Si}$ 、 $\text{Si}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$  から選ばれる複数を含む材料を指しており、 $\text{SiO}$  は有色材料である。 $\text{SiO}$  ではない  $\text{SiO}_x$  ( $x$  は 2 以上) であれば無色透明、或いは白色であり、区別することができる。ただし、二次電池の材料として  $\text{SiO}$  を用いて二次電池を作製した後、充放電を繰り返すなどによって、 $\text{SiO}$  が酸化した場合には、 $\text{SiO}_2$  に変質する場合もある。

#### 【0063】

また、負極活物質として、リチウムと遷移金属の複窒化物である、 $\text{Li}_3\text{N}$  型構造をもつ  $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$  ( $\text{M} = \text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Cu}$ ) を用いることができる。例えば、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}_3$  は大きな充放電容量 ( $900\text{mAh/g}$ 、 $1890\text{mAh/cm}^3$ ) を示し好ましい。

10

#### 【0064】

リチウムと遷移金属の複窒化物を用いると、負極活物質中にリチウムイオンを含むため、正極活物質としてリチウムイオンを含まない  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_3\text{O}_8$  等の材料と組み合わせることができ好ましい。なお、正極活物質にリチウムイオンを含む材料を用いる場合でも、あらかじめ正極活物質に含まれるリチウムイオンを脱離させておくことで負極活物質としてリチウムと遷移金属の複窒化物を用いることができる。

#### 【0065】

また、コンバージョン反応が生じる材料を負極活物質として用いることもできる。例えば、酸化コバルト ( $\text{CoO}$ )、酸化ニッケル ( $\text{NiO}$ )、酸化鉄 ( $\text{FeO}$ ) 等の、リチウムと合金化反応を行わない遷移金属酸化物を負極活物質に用いてもよい。コンバージョン反応が生じる材料としては、さらに、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等の酸化物、 $\text{CoS}_{0.89}$ 、 $\text{NiS}$ 、 $\text{CuS}$  等の硫化物、 $\text{Zn}_3\text{N}_2$ 、 $\text{Cu}_3\text{N}$ 、 $\text{Ge}_3\text{N}_4$  等の窒化物、 $\text{NiP}_2$ 、 $\text{FeP}_2$ 、 $\text{CoP}_3$  等のリン化物、 $\text{FeF}_3$ 、 $\text{BiF}_3$  等のフッ化物でも起こる。なお、上記フッ化物の電位は高いため、正極活物質として用いてもよい。

20

#### 【0066】

また、負極活物質層 19 には、上述した負極活物質の他、活物質の密着性を高めるための結着剤 (バインダ)、負極活物質層 19 の導電性を高めるための導電助剤等を有してもよい。

30

#### 【0067】

二次電池の構成は、例えば、セパレータ 13 の厚さは約  $25\mu\text{m}$ 、正極集電体 12 は約  $20\mu\text{m}$  以上約  $40\mu\text{m}$  以下、正極活物質層 18 は約  $100\mu\text{m}$ 、負極活物質層 19 は約  $100\mu\text{m}$ 、負極集電体 14 は約  $18\mu\text{m}$  以上約  $40\mu\text{m}$  以下である。

#### 【0068】

図 1 は製造装置 1000 の模式斜視図を示しており、製造装置 1000 は、容器 1001、蓋 1002、排気口 1003、攪拌手段 1004、導入管 1005、被処理電極 1006、電極 1007、第 1 のコード 1008、第 2 のコード 1009、制御装置 1010 を有している。

#### 【0069】

まず、図 1 に示す製造装置の容器内に電解液を入れておく。容器内に入れておく電解液としては揮発性が低い材料が好ましい。二次電池に用いる電解液は、容器内に入れておく電解液とは異ならせることが好ましく、二次電池に用いる電解液は、負極での被膜の安定性の高い材料を用いる。なお、容器内の電解液は、のちに組み立てる二次電池に使用するものとほぼ同一のものを有することもできる。そして、片面または両面に活物質層を形成した集電体 (シート状の電極) を用意し、蓋 1002 を開けて、そのシート状の電極を丸めて製造装置内の容器 1001 の電解液中に入れる。

40

#### 【0070】

入れた集電体 (被処理電極 1006) は保持手段 (導電性を有する留め具 (配線用クリップ等) など) によって電氣的に負荷と接続される。その保持手段は第 1 のコード 1008

50

で制御装置 1010 に電氣的に接続される。

【0071】

制御装置 1010 には、少なくとも 2 本のコード配線があり、1 本目のコード配線（第 1 のコード 1008）は保持手段を介して集電体と電氣的に接続され、2 本目のコード配線（第 2 のコード 1009）は金属箔または金属板と電氣的に接続する。本実施の形態で電極 1007 としてリチウム箔を用い、2 本目のコード配線に電氣的に接続されたりチウム箔も容器内の電解液中に入れる。また、電極 1007 としてリチウム箔に代えて白金電極を用いてもよい。また、電極 1007 として用いることのできる他の材料としては、例えば、 $\text{FePO}_4$ 、 $\text{LiTO}$  などの高電位負極に  $\text{Li}$  プリドープしたものが挙げられる。

【0072】

制御装置 1010 の 2 本のコード配線との間には電解液が配置され、コード配線 2 本のに配置されている電解液などに流す電流量や電圧を調節する。電流量や電圧を調節することで電解液中に配置された活物質層を酸化または還元する。

【0073】

また、図 1 では、電気化学反応（酸化または還元）を促進させて処理時間を短縮するために、攪拌手段 1004 を設けている。攪拌手段 1004 としては導入管 1005 を通じてアルゴンガスをポンプで電解液中に送り込み、形成された泡を利用して攪拌を行う。アルゴンガスを用いる場合、攪拌だけでなく、巻いた電極間の隙間にアルゴンガスを泡として流す構成とすることができる。アルゴンガスを用いる場合、巻いた電極間の距離を確保し、電極近傍の電解液分解物として発生する水素ガスや一酸化炭素ガス、二酸化炭素ガス等や電極から発生する酸素ガスなどのガス成分（電極表面に付着したガスや電解液中の泡）を電解液から放出することを助長する。

【0074】

電解液を攪拌しながら電気化学反応（酸化または還元）を行う。電気化学反応を行った後、容器内の電解液中から被処理電極 1006 を取り出す。そして、乾燥させた後、被処理電極 1006 を所望の形状に加工して正極集電体、或いは負極集電体を形成する。

【0075】

そして図 3（C）に示す封止層 15 を有するリード電極 16a およびリード電極 16b を用意する。リード電極 16a およびリード電極 16b はリード端子とも呼ばれ、二次電池の正極または負極を外装体 11 の外側へ引き出すために設けられる。リード電極 16a は正極に電氣的に接続される。リード電極 16a の材料としてはアルミニウム等の正極集電体に用いることができる材料を用いることができる。またリード電極 16b は負極に電氣的に接続される。リード電極 16b の材料としては銅等の負極集電体に用いることができる材料を用いることができる。

【0076】

そして、リード電極 16a と、正極集電体 12 の突出部を超音波溶接などにより、電氣的に接続する。そしてリード電極 16b と、負極集電体 14 の突出部を超音波溶接などにより、電氣的に接続する。

【0077】

そして、電解液を入れるための一辺を残すため、外装体 11 の 2 辺に対して熱圧着を行って封止する。熱圧着の際、リード電極に設けられた封止層 15 も溶けてリード電極と外装体 11 との間を固定する。そして、減圧雰囲気下、或いは不活性雰囲気下で所望の量の電解液を外装体 11 が袋状となった内側に滴下する。

【0078】

開口部を有する外装体 11 で囲まれた領域に、正極、セパレータ 13、負極を重ねた積層体を収納し、外装体 11 で囲まれた領域に電解液 20 を収納し、外装体の開口部を塞ぐ。外装体の開口部を塞ぐため、最後に、熱圧着をせずに残っていたフィルムの周縁に対して熱圧着を行って封止する。

【0079】

こうして図 3（D）に示す二次電池 40 を作製することができる。図 3（D）の鎖線 AB

10

20

30

40

50

で切断した断面が図 3 ( E ) である。また、図 3 ( D ) 中の端の領域は熱圧着領域 1 7 である。

【 0 0 8 0 】

また、図 3 ( E ) に示すように二次電池 4 0 は、端部において接着層 3 0 で封止されており、その他の空間には電解液 2 0 を有している。接着層 3 0 は、熱圧着の際に外装体 1 1 の一部が溶かされた後、冷却されて固体となったものである。

【 0 0 8 1 】

ここで図 3 ( F ) を用いて二次電池の充電時の電流の流れを説明する。リチウムを用いた二次電池を一つの閉回路とみなした時、リチウムイオンの動きと電流の流れは同じ向きになる。なお、リチウムを用いた二次電池では、充電と放電でアノード（陽極）とカソード（陰極）が入れ替わり、酸化反応と還元反応とが入れ替わることになるため、反応電位が高い電極を正極と呼び、反応電位が低い電極を負極と呼ぶ。したがって、本明細書においては、充電中であっても、放電中であっても、逆パルス電流を流す場合であっても、充電電流を流す場合であっても、正極は「正極」または「+ 極（プラス極）」と呼び、負極は「負極」または「- 極（マイナス極）」と呼ぶこととする。酸化反応や還元反応に関連したアノード（陽極）やカソード（陰極）という用語を用いると、充電時と放電時とでは、逆になってしまい、混乱を招く可能性がある。したがって、アノード（陽極）やカソード（陰極）という用語は、本明細書においては用いないこととする。仮にアノード（陽極）やカソード（陰極）という用語を用いる場合には、充電時か放電時かを明記し、正極（プラス極）と負極（マイナス極）のどちらに対応するものかも併記することとする。

10

20

【 0 0 8 2 】

図 3 ( F ) に示す 2 つの端子には充電器が接続され、二次電池 4 0 が充電される。二次電池 4 0 の充電が進めば、電極間の電位差は大きくなる。図 3 ( F ) では、二次電池 4 0 の外部の端子から、正極集電体 1 2 の方へ流れ、二次電池 4 0 の中において、正極集電体 1 2 から負極集電体 1 4 の方へ流れ、負極から二次電池 4 0 の外部の端子の方へ流れる電流の向き、つまり、充電電流の流れる向きを電流の向きとしている。

【 0 0 8 3 】

本実施の形態では、携帯情報端末などに用いる小型の電池の例を示したが、特に限定されず、車両などに搭載する大型の電池にも適用することができる。

【 0 0 8 4 】

（実施の形態 2）本実施の形態では、実施の形態 1 と異なる製造装置の例を示す。実施の形態 1 とは攪拌手段 1 0 0 4 と、電極 1 0 0 7 と、被処理電極 1 0 0 6 との位置関係などが異なる例である。なお、図 2 において、実施の形態 1 に示した図 1 と同じ個所には同じ符号を用いて説明することとする。

30

【 0 0 8 5 】

図 2 は製造装置 1 0 2 0 の模式断面図を示しており、製造装置 1 0 2 0 は、容器 1 0 0 1、攪拌手段 1 0 0 4、被処理電極 1 0 0 6、電極 1 0 0 7、全体を入れるプラスチック容器 1 0 1 2、第 1 のコード 1 0 0 8、第 2 のコード 1 0 0 9、制御装置 1 0 1 0 を有している。

【 0 0 8 6 】

図 2 において、攪拌手段 1 0 0 4 としてはマグネチックスターラーを用い、台 1 0 1 4 に内蔵されている装置で容器 1 0 0 1 内のマグネチックスターラーを回転させている。また、容器内の電解液 1 0 1 5 を加熱するためにヒーター 1 0 1 1 を有している。

40

【 0 0 8 7 】

また、製造装置 1 0 2 0 は、窒素雰囲気やアルゴン雰囲気で電気化学反応（酸化または還元）を行う構成となっている。

【 0 0 8 8 】

複数の被処理電極 1 0 0 6 を電解液 1 0 1 5 に入れて電気化学反応させるバッチ式とする場合には、容器を大型のものとし、制御装置 1 0 1 0、電極 1 0 0 7、第 1 のコード 1 0 0 8、第 2 のコード 1 0 0 9 をそれぞれ用意すればよい。この場合、電解液と、容器と、

50

ヒーターと攪拌手段は共通のものを用いることができる。

【0089】

本実施の形態は、実施の形態1と自由に組み合わせることができる。例えば、図2に示す装置の容器内にマグネチックスターラーを入れて回転させつつ、アルゴンガスを電解液1015中に入れて泡を発生させてもよい。こうすることで電気化学反応を促進することができ、短時間での酸化及び還元処理が可能となる。

【0090】

(実施の形態3)図4(A)は、コイン型(単層偏平型)の蓄電池の外観図であり、図4(B)は、その断面図である。

【0091】

コイン型の蓄電池300は、正極端子を兼ねた正極缶301と負極端子を兼ねた負極缶302とが、ポリプロピレン等で形成されたガスケット303で絶縁シールされている。正極304は、正極集電体305と、これと接するように設けられた正極活物質層306により形成される。正極活物質層306は、正極活物質の他、正極活物質の密着性を高めるための結着剤(バインダ)、正極活物質層の導電性を高めるための導電助剤等を有してもよい。導電助剤としては、導電助剤としては比表面積が大きい材料が望ましく、アセチレンブラック(AB)等を用いることができる。また、カーボンナノチューブ、グラフェン、フラーレンといった炭素材料を用いることもできる。

【0092】

また、負極307は、負極集電体308と、これに接するように設けられた負極活物質層309により形成される。負極活物質層309は、負極活物質の他、負極活物質の密着性を高めるための結着剤(バインダ)、負極活物質層の導電性を高めるための導電助剤等を有してもよい。正極活物質層306と負極活物質層309との間には、セパレータ310と、電解質(図示せず)とを有する。

【0093】

負極活物質層309に用いる負極活物質としては、実施の形態1で示した材料を用いる。電池を組み立てる前に実施の形態1または実施の形態2に示した装置を用い、負極307に対して電解液中で酸化及び還元処理を行う。

【0094】

また、正極集電体305や負極集電体308などの集電体としては、実施の形態1で示した材料を用いる。

【0095】

正極活物質層306には、リチウムイオンの挿入及び脱離が可能な材料を用いることができ、例えば、実施の形態1で示した材料を用いる。また、電池を組み立てる前に実施の形態1または実施の形態2に示した装置を用い、正極304に対して電解液中で酸化及び還元処理を行う。

【0096】

セパレータ310は、セルロース(紙)、または空孔が設けられたポリプロピレン、ポリエチレン等の絶縁体を用いることができる。

【0097】

電解液は、電解質として、キャリアイオンを有する材料を用いる。電解質の代表例としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウム塩がある。これらの電解質は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を任意の組み合わせ及び比率で用いてもよい。

【0098】

なお、キャリアイオンが、リチウムイオン以外のアルカリ金属イオンや、アルカリ土類金属イオンの場合、電解質として、上記リチウム塩において、リチウムの代わりに、アルカリ金属(例えば、ナトリウムやカリウム等)、アルカリ土類金属(例えば、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ベリリウム、マグネシウム等)、を用いてもよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 9 】

また、電解液の溶媒としては、キャリアイオンの移動が可能な材料を用いる。電解液の溶媒としては、非プロトン性有機溶媒が好ましい。非プロトン性有機溶媒の代表例としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート（DEC）、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン等があり、これらの一つまたは複数を用いることができる。また、電解液の溶媒としてゲル化される高分子材料を用いることで、漏液性等に対する安全性が高まる。また、蓄電池の薄型化及び軽量化が可能である。ゲル化される高分子材料の代表例としては、シリコーンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリエチレンオキサイド系ゲル、ポリプロピレンオキサイド系ゲル、フッ素系ポリマーのゲル等がある。また、電解液の溶媒として、難燃性及び難揮発性であるイオン液体（常温溶融塩）を一つまたは複数用いることで、蓄電池の内部短絡や、過充電等によって内部温度が上昇しても、蓄電池の破裂や発火などを防ぐことができる。

10

## 【 0 1 0 0 】

正極缶 3 0 1、負極缶 3 0 2 には、電解液に対して耐腐食性のあるニッケル、アルミニウム、チタン等の金属、又はこれらの合金やこれらと他の金属との合金（例えば、ステンレス鋼等）を用いることができる。また、電解液による腐食を防ぐため、ニッケルやアルミニウム等を被覆することが好ましい。正極缶 3 0 1 は正極 3 0 4 と、負極缶 3 0 2 は負極 3 0 7 とそれぞれ電氣的に接続する。

20

## 【 0 1 0 1 】

これら負極 3 0 7、正極 3 0 4 及びセパレータ 3 1 0 を電解質に含浸させ、図 4（B）に示すように、正極缶 3 0 1 を下にして正極 3 0 4、セパレータ 3 1 0、負極 3 0 7、負極缶 3 0 2 をこの順で積層し、正極缶 3 0 1 と負極缶 3 0 2 とをガスケット 3 0 3 を介して圧着してコイン形の蓄電池 3 0 0 を製造する。

## 【 0 1 0 2 】

また、図 4（C）に円筒型の蓄電池の一例を示す。図 4（C）は、円筒型の蓄電池の断面を模式的に示した図である。

## 【 0 1 0 3 】

円筒型の蓄電池 6 0 0 は正極キャップ（電池蓋）6 0 1 と電池缶（外装缶）6 0 2 を有している。これら正極キャップと電池缶（外装缶）6 0 2 とは、ガスケット（絶縁パッキン）6 1 0 によって絶縁されている。

30

## 【 0 1 0 4 】

図 4（C）は、円筒型の蓄電池の断面を模式的に示した図である。中空円柱状の電池缶 6 0 2 の内側には、帯状の正極 6 0 4 と負極 6 0 6 とがセパレータ 6 0 5 を間に挟んで捲回された電池素子が設けられている。図示しないが、電池素子はセンターピンを中心に捲回されている。電池缶 6 0 2 は、一端が閉じられ、他端が開いている。電池缶 6 0 2 には、電解液に対して耐腐食性のあるニッケル、アルミニウム、チタン等の金属、又はこれらの合金やこれらと他の金属との合金（例えば、ステンレス鋼等）を用いることができる。また、電解液による腐食を防ぐため、ニッケルやアルミニウム等を被覆することが好ましい。電池缶 6 0 2 の内側において、正極、負極及びセパレータが捲回された電池素子は、対向する一对の絶縁板 6 0 8、6 0 9 により挟まれている。また、電池素子が設けられた電池缶 6 0 2 の内部は、非水電解液（図示せず）が注入されている。非水電解液は、コイン形やラミネート型の蓄電池と同様のものを用いることができる。

40

## 【 0 1 0 5 】

正極 6 0 4 及び負極 6 0 6 は、上述したコイン形の蓄電池の正極及び負極と同様に製造すればよいが、円筒型の蓄電池に用いる正極及び負極は捲回するため、集電体の両面に活物質を形成する点において異なる。正極 6 0 4 には正極端子（正極集電リード）6 0 3 が接続され、負極 6 0 6 には負極端子（負極集電リード）6 0 7 が接続される。正極端子 6 0 3 及び負極端子 6 0 7 は、ともにアルミニウムなどの金属材料を用いることができる。正極端子 6 0 3 は安全弁機構 6 1 2 に、負極端子 6 0 7 は電池缶 6 0 2 の底にそれぞれ抵抗

50

溶接される。安全弁機構 612 は、PTC 素子 (Positive Temperature Coefficient) 611 を介して正極キャップ 601 と電氣的に接続されている。安全弁機構 612 は電池の内圧の上昇が所定の閾値を超えた場合に、正極キャップ 601 と正極 604 との電氣的な接続を切断するものである。また、PTC 素子 611 は温度が上昇した場合に抵抗が増大する熱感抵抗素子であり、抵抗の増大により電流量を制限して異常発熱を防止するものである。PTC 素子には、チタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) 系半導体セラミックス等を用いることができる。

#### 【0106】

なお、本実施の形態では、蓄電池として、コイン形、及び円筒型の蓄電池を示したが、その他の封止型蓄電池、角型蓄電池等様々な形状の蓄電池を用いることができる。また、正極、負極、及びセパレータが複数積層された構造、正極、負極、及びセパレータが捲回された構造であってもよい。

#### 【0107】

本実施の形態は実施の形態 1 または実施の形態 2 と組み合わせることができる。

#### 【実施例 1】

#### 【0108】

本実施例では、図 5 に示す装置設計概念図を基に図 6 に示す処理装置を作製し、図 6 に示す処理装置を用いて電極の改質を行った結果を以下に示す。

#### 【0109】

図 5 は処理装置の概念図であり、容器 202 の内側に電解液 215 を入れ、さらにリチウム 207 と、該リチウム 207 を囲むセパレータ 206 と、セパレータ 206 と容器 202 の間に集電体となる金属フィルム 208 を配置する。なお、金属フィルム 208 には正極活物質層、或いは負極活物質層を設けておく。

#### 【0110】

図 5 に示すように、リチウム 207 と金属フィルム 208 との間に電位差を生じさせ、負荷をかけることで正極活物質層、或いは負極活物質層の改質または脱ガスを行う。

#### 【0111】

図 6 は実際に処理装置の一例を作製したものの写真図である。図 6 は、容器の口の上から見た写真図である。図 6 において、図 5 と共通の部分には同じ符号を用いている。なお、図 6 においてリチウムは金属箔のものを用い、配線用クリップ 230 で接続している。また、金属箔を包むようにセパレータ 206 を設けている。また、金属フィルム 208 は、容器 202 の外側にて配線用クリップ 231 で接続している。

#### 【0112】

初回充放電効率が低い材料の一つである  $\text{SiO}$  を負極活物質として用い、比較例としてコイン形ハーフセルを作製し、初回充放電効率を測定した。その結果、71%であった。

#### 【0113】

なお、 $\text{SiO}$  とは、ケイ素リッチの部分を含むケイ素酸化物の粉末を指しており、 $\text{SiO}_y$  ( $2 > y > 0$ ) とも表記できる。例えば  $\text{SiO}$  は、 $\text{Si}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{O}_4$ 、または  $\text{Si}_2\text{O}$  から選ばれた単数または複数を含む材料や、 $\text{Si}$  の粉末と二酸化ケイ素  $\text{SiO}_2$  の混合物も含む。また、 $\text{SiO}$  は他の元素 (炭素、窒素、鉄、アルミニウム、銅、チタン、カルシウム、マンガンなど) を含む場合もある。即ち、単結晶  $\text{Si}$ 、アモルファス  $\text{Si}$ 、多結晶  $\text{Si}$ 、 $\text{Si}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$  から選ばれる複数を含む材料を指しており、 $\text{SiO}$  は有色材料である。 $\text{SiO}$  ではない  $\text{SiO}_x$  ( $x$  は 2 以上) であれば無色透明、或いは白色であり、区別することができる。ただし、二次電池の材料として  $\text{SiO}$  を用いて二次電池を作製した後、充放電を繰り返すなどによって、 $\text{SiO}$  が酸化した場合には、 $\text{SiO}_2$  に変質する場合もある。

#### 【0114】

ハーフセルの構成は、リチウム箔を一方の電極とし、電解液は、塩として  $\text{LiPF}_6$  を用い、非プロトン性有機溶媒である炭酸エチレンと炭酸ジエチルの混合溶媒 (割合 3 : 7) を用い、セパレータとしてはポリプロピレンとガラス繊維ろ紙を用いた。

## 【0115】

得られたハーフセルの室温（25℃）における充放電特性を測定する条件として、CCCV（定電流定電圧）放電（0.2C、0.01V、最小値0.01C）、CC（定電流）充電（0.2C、1.5V）とした。

## 【0116】

SiO<sub>2</sub>を負極活物質として用い、集電体となる金属フィルム上に負極活物質層を形成したサンプルを図6に示す処理装置を用いた処理を行い、負極活物質表面にLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>を含む被膜を形成させた。処理装置を用いた処理条件としてCCCV放電（0.05C、0.4V、最大値700mAh/g）とした。このサンプルのハーフセルでの初回充放電効率を測定した。その結果、90%であった。

10

## 【0117】

これらの結果から、予め図6に示す処理装置を用いた処理を行ったサンプルは初回充放電効率が90%と高く、図6に示す処理装置を用いた処理を行っていない比較サンプル（初回充放電効率71%）に比べて優れていた。

## 【0118】

ここで、初回充放電効率とは、初回の充放電における充電容量に対する放電容量の比であり、初回放電容量とは、初回の充放電における放電容量を指している。初回充放電効率（%）は、充電時の電気容量（Ah）に対する放電時の電気容量（Ah）の百分率を示す。ここでは、初回充放電効率は、一定電流量放電を0.01Vまで行い、0.01Vの電圧にて定電圧状態を電流値が0.01Cを下回るまで維持し、開回路状態で1時間放置したのち、放電させたときの充放電カーブから初期充放電効率を求めている。

20

## 【実施例2】

## 【0119】

本実施例では、実施例1で示した負極活物質を形成した集電体に代えて、正極活物質を形成した集電体に対して図6に示す装置を用いて処理を行い、正極活物質の改質を行った結果を以下に示す。

## 【0120】

正極活物質としては、組成式Li<sub>a</sub>Mn<sub>b</sub>M<sub>c</sub>O<sub>d</sub>で表すことができるリチウムマンガ複合酸化物を用いる。本実施例では、Li<sub>1.68</sub>Mn<sub>0.8062</sub>Ni<sub>0.318</sub>O<sub>3</sub>の組成式であらわされるリチウムマンガ複合酸化物とは、原料材料の量の割合（モル比）を、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>：MnCO<sub>3</sub>：NiO＝0.84：0.8062：0.318とすることにより形成したリチウムマンガ複合酸化物をいう。そのため該リチウムマンガ複合酸化物は、組成式Li<sub>1.68</sub>Mn<sub>0.8062</sub>Ni<sub>0.318</sub>O<sub>3</sub>で表されるが、この組成からずれることもある。このリチウムマンガ複合酸化物を炭素で被覆させ、その炭素を含む層の膜厚は、0.4nm以上40nm以下とすることが好ましい。

30

## 【0121】

また、リチウムマンガ複合酸化物は、例えば、一次粒子の平均粒子径が、5nm以上50μm以下であることが好ましく、100nm以上500nm以下であることがより好ましい。また比表面積が5m<sup>2</sup>/g以上15m<sup>2</sup>/g以下であることが好ましい。また、二次粒子の平均粒子径は、5μm以上50μm以下であることが好ましい。なお平均粒子径は、SEM（走査型電子顕微鏡）またはTEMによる観察、またはレーザ回折・散乱法を用いた粒度分布計等によって測定することができる。また比表面積は、ガス吸着法により測定することができる。

40

## 【0122】

正極活物質を形成した集電体に対して図6に示す装置を用いて処理を行い、脱ガス処理を行い、二次電池を作製した後に生じるガス発生を低減させる。処理装置を用いた処理条件としてCCCV充電（0.1C、4.8V、最小値0.01C）とし、CCCV放電（0.1C、2V、最小値0.01C）とした。

## 【0123】

ハーフセルの構成は、リチウム箔を一方の電極とし、電解液は、塩としてLiPF<sub>6</sub>を用

50



い、非プロトン性有機溶媒である炭酸エチレンと炭酸ジエチルの混合溶媒を用い、セパレータとしてはポリプロピレンを用いた。

【0124】

得られたハーフセルの室温（25）における充放電特性を測定する条件として、CC充電（0.1C、4.8V）とし、CC放電（0.1C、2.0V）とした。

【0125】

図7（A）に充放電特性を示す。実線が初回充放電、破線が2回目充放電を示しており、初回充放電時に不可逆容量が存在することがわかる。横軸は容量（mAh/g）を示す。

【0126】

また、充放電効率を測定した結果が表1である。

10

【0127】

【表1】

サイクル	充電容量[mAh/g]	放電容量[mAh/g]	充放電効率[%]
1	277.7	262.9	94.7
2	265.0	262.9	99.2

【0128】

上記表1に示すように、初回充放電効率は94.7%であった。

【0129】

20

また、比較例として、図6に示す装置を用いて処理を行わなかったサンプルを作製し、充放電特性を測定した結果を図7（B）に示す。

【0130】

また、比較例の充放電効率を測定した結果が表2である。

【表2】

サイクル	充電容量[mAh/g]	放電容量[mAh/g]	充放電効率[%]
1	287.3	261.7	91.1
2	281.4	278.1	98.8

30

【0131】

上記表2に示すように、比較例は、初回充放電効率は91.1%であった。

【0132】

これらの結果から、図6に示す装置を用いることによって初回充放電効率を改善でき、容量のロスが少ない。また、2、3サイクル以降の充放電効率も高くすることに繋がる。

【実施例3】

【0133】

本実施例では、実施例1及び実施例2で作製した二次電池の充放電特性を評価した結果について説明する。

【0134】

40

まず、CC（定電流）充電、CCC（定電流定電圧）充電およびCC放電について説明する。

【0135】

<CC充電>

CC充電について説明する。CC充電は、充電期間のすべてで一定の電流を二次電池に流し、所定の電圧になったときに充電を停止する充電方法である。二次電池を、図8（A）に示すように内部抵抗Rと二次電池容量Cの等価回路と仮定する。この場合、二次電池電圧 $V_B$ は、内部抵抗Rにかかる電圧 $V_R$ と二次電池容量Cにかかる電圧 $V_C$ の和である。

【0136】

CC充電を行っている間は、図8（A）に示すように、スイッチがオンになり、一定の電

50

流  $I$  が二次電池に流れる。この間、電流  $I$  が一定であるため、 $V_R = R \times I$  のオームの法則により、内部抵抗  $R$  にかかる電圧  $V_R$  も一定である。一方、二次電池容量  $C$  にかかる電圧  $V_C$  は、時間の経過とともに上昇する。そのため、二次電池電圧  $V_B$  は、時間の経過とともに上昇する。

【0137】

そして二次電池電圧  $V_B$  が所定の電圧、例えば  $4.1\text{ V}$  になったときに、充電を停止する。CC充電を停止すると、図8(B)に示すように、スイッチがオフになり、電流  $I = 0$  となる。そのため、内部抵抗  $R$  にかかる電圧  $V_R$  が  $0\text{ V}$  となる。そのため、内部抵抗  $R$  での電圧降下がなくなった分、二次電池電圧  $V_B$  が下降する。

【0138】

CC充電を行っている間と、CC充電を停止してからの、二次電池電圧  $V_B$  と充電電流の例を図8(C)に示す。CC充電を行っている間は上昇していた二次電池電圧  $V_B$  が、CC充電を停止してから若干低下する様子が示されている。

【0139】

<CCCV充電>

次に、CCCV充電について説明する。CCCV充電は、まずCC充電にて所定の電圧まで充電を行い、その後CV(定電圧)充電にて流れる電流が少なくなるまで、具体的には終止電流値になるまで充電を行う充電方法である。

【0140】

CC充電を行っている間は、図9(A)に示すように、定電流電源のスイッチがオン、定電圧電源のスイッチがオフになり、一定の電流  $I$  が二次電池に流れる。この間、電流  $I$  が一定であるため、 $V_R = R \times I$  のオームの法則により、内部抵抗  $R$  にかかる電圧  $V_R$  も一定である。一方、二次電池容量  $C$  にかかる電圧  $V_C$  は、時間の経過とともに上昇する。そのため、二次電池電圧  $V_B$  は、時間の経過とともに上昇する。

【0141】

そして二次電池電圧  $V_B$  が所定の電圧、例えば  $4.1\text{ V}$  になったときに、CC充電からCV充電に切り替える。CV充電を行っている間は、図9(B)に示すように、定電圧電源のスイッチがオン、定電流電源のスイッチがオフになり、二次電池電圧  $V_B$  が一定となる。一方、二次電池容量  $C$  にかかる電圧  $V_C$  は、時間の経過とともに上昇する。 $V_B = V_R + V_C$  であるため、内部抵抗  $R$  にかかる電圧  $V_R$  は、時間の経過とともに小さくなる。内部抵抗  $R$  にかかる電圧  $V_R$  が小さくなるに従い、 $V_R = R \times I$  のオームの法則により、二次電池に流れる電流  $I$  も小さくなる。

【0142】

そして二次電池に流れる電流  $I$  が所定の電流、例えば  $0.01\text{ C}$  相当の電流となったとき、充電を停止する。CCCV充電を停止すると、図9(C)に示すように、全てのスイッチがオフになり、電流  $I = 0$  となる。そのため、内部抵抗  $R$  にかかる電圧  $V_R$  が  $0\text{ V}$  となる。しかし、CV充電により内部抵抗  $R$  にかかる電圧  $V_R$  が十分に小さくなっているため、内部抵抗  $R$  での電圧降下がなくなっても、二次電池電圧  $V_B$  はほとんど低下しない。

【0143】

CCCV充電を行っている間と、CCCV充電を停止してからの、二次電池電圧  $V_B$  と充電電流の例を図9(D)に示す。CCCV充電を停止しても、二次電池電圧  $V_B$  がほとんど低下しない様子が示されている。

【0144】

<CC放電>

次に、CC放電について説明する。CC放電は、放電期間のすべてで一定の電流を二次電池から流し、二次電池電圧  $V_B$  が所定の電圧、例えば  $2.5\text{ V}$  になったときに放電を停止する放電方法である。

【0145】

CC放電を行っている間の二次電池電圧  $V_B$  と充電電流の例を図10に示す。放電が進むに従い、二次電池電圧  $V_B$  が降下していく様子が示されている。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 4 6 】

次に、放電レート及び充電レートについて説明する。放電レートとは、電池容量に対する放電時の電流の相対的な比率であり、単位Cで表される。定格容量X(Ah)の電池において、1C相当の電流は、X(A)である。2X(A)の電流で放電させた場合は、2Cで放電させたといい、X/5(A)の電流で放電させた場合は、0.2Cで放電させたという。また、充電レートも同様であり、充電レートが1Cとは、電池をCC充電してちょうど1時間で充電終了となる電流値のことである。

## 【 符号の説明 】

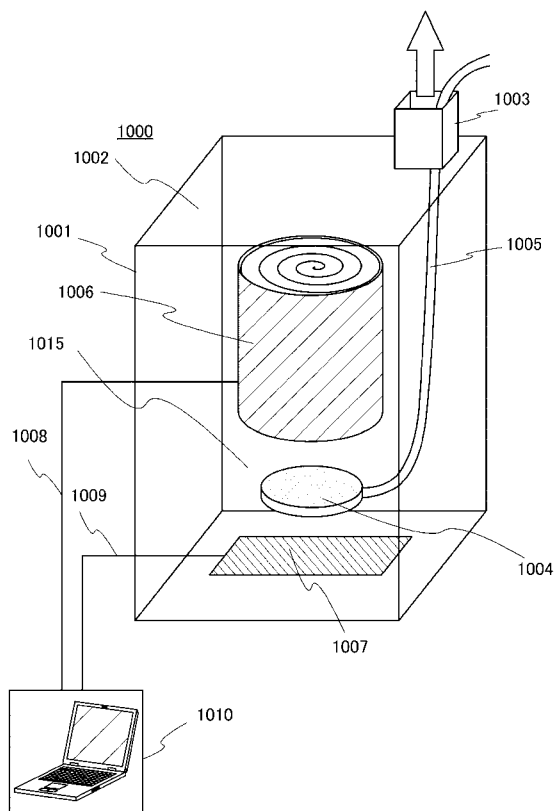
## 【 0 1 4 7 】

1 1	外装体	10
1 2	正極集電体	
1 3	セパレータ	
1 4	負極集電体	
1 5	封止層	
1 6 a	リード電極	
1 6 b	リード電極	
1 7	熱圧着領域	
1 8	正極活物質層	
1 9	負極活物質層	
2 0	電解液	20
4 0	二次電池	
2 0 2	容器	
2 0 6	セパレータ	
2 0 7	リチウム	
2 0 8	金属フィルム	
2 1 5	電解液	
2 3 0	配線用クリップ	
2 3 1	配線用クリップ	
3 0 0	蓄電池	
3 0 1	正極缶	30
3 0 2	負極缶	
3 0 3	ガスケット	
3 0 4	正極	
3 0 5	正極集電体	
3 0 6	正極活物質層	
3 0 7	負極	
3 0 8	負極集電体	
3 0 9	負極活物質層	
3 1 0	セパレータ	
6 0 0	蓄電池	40
6 0 1	正極キャップ	
6 0 2	電池缶	
6 0 3	正極端子	
6 0 4	正極	
6 0 5	セパレータ	
6 0 6	負極	
6 0 7	負極端子	
6 0 8	絶縁板	
6 0 9	絶縁板	
6 1 1	P T C 素子	50

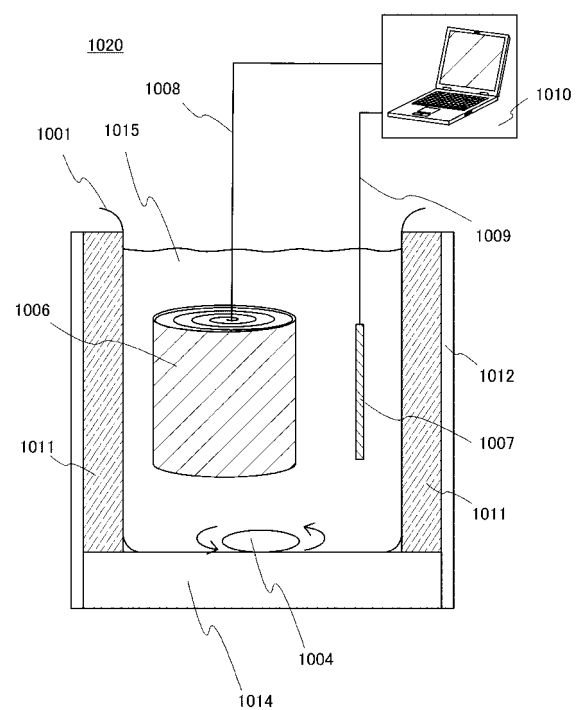
- 6 1 2      安全弁機構  
 1 0 0 0 : 製造装置  
 1 0 0 1 : 容器  
 1 0 0 2 : 蓋  
 1 0 0 3 : 排出口  
 1 0 0 4 : 攪拌手段  
 1 0 0 5 : 導入管  
 1 0 0 6 : 被処理電極  
 1 0 0 7 : 電極  
 1 0 0 8 : コード  
 1 0 0 9 : コード  
 1 0 1 0 : 制御装置  
 1 0 1 0      制御装置  
 1 0 1 1      ヒーター  
 1 0 1 4      台  
 1 0 1 5      電解液  
 1 0 2 0      製造装置

10

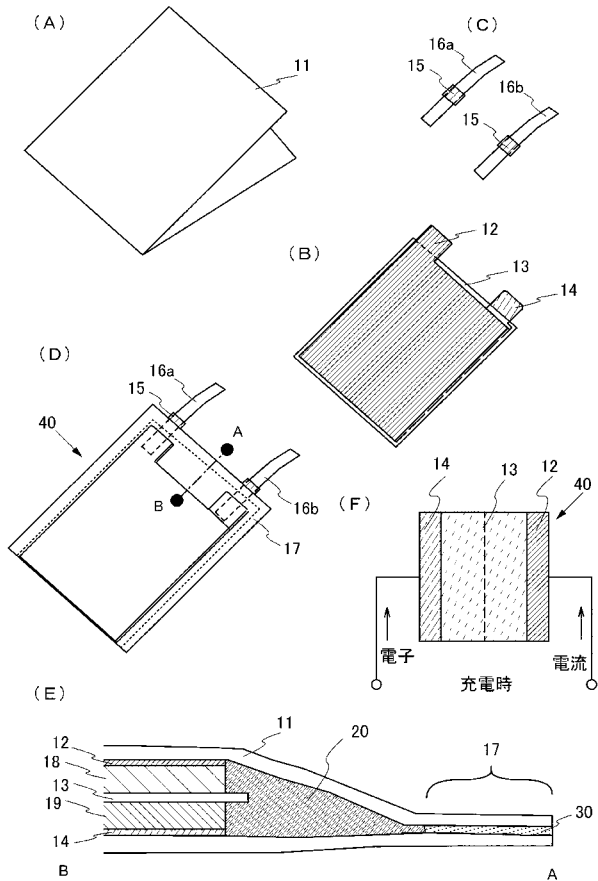
【図 1】



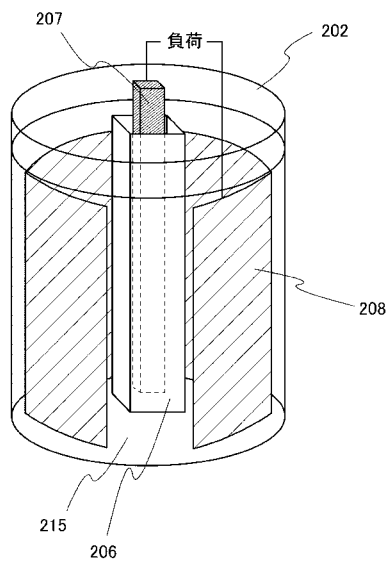
【図 2】



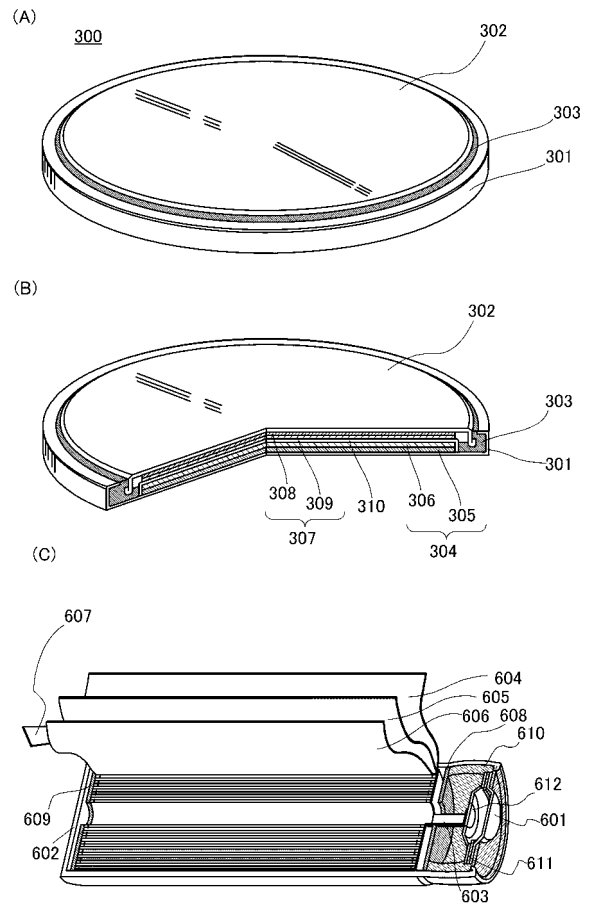
【図 3】



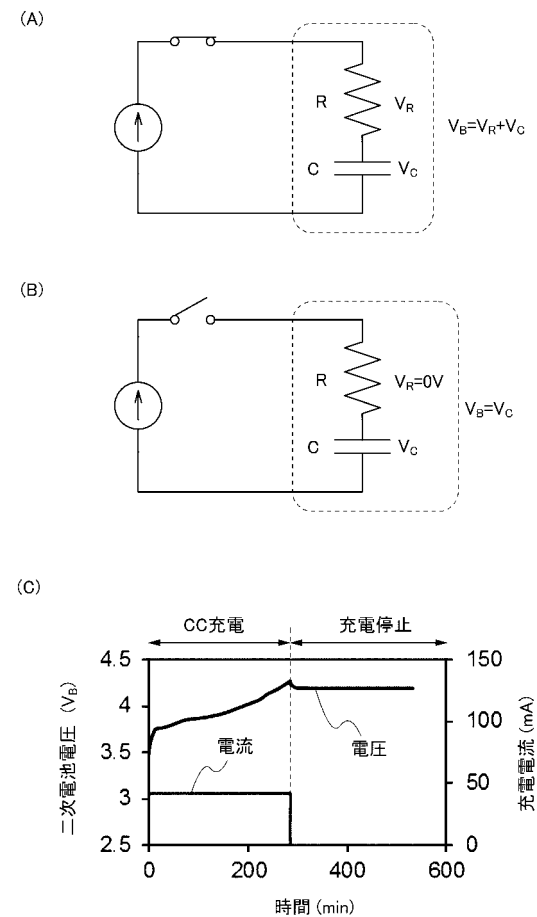
【図 5】



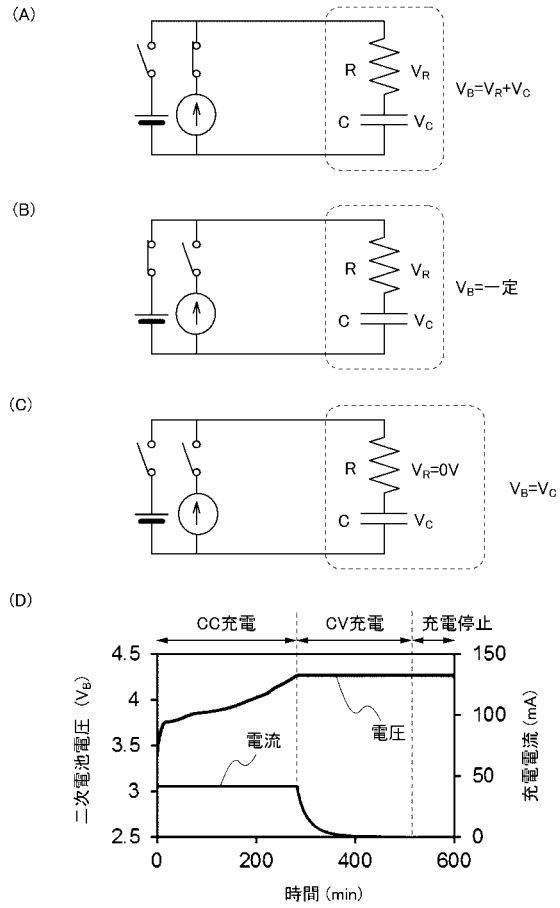
【図 4】



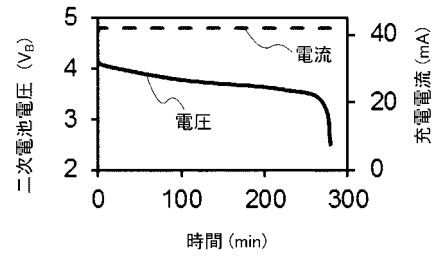
【図 8】



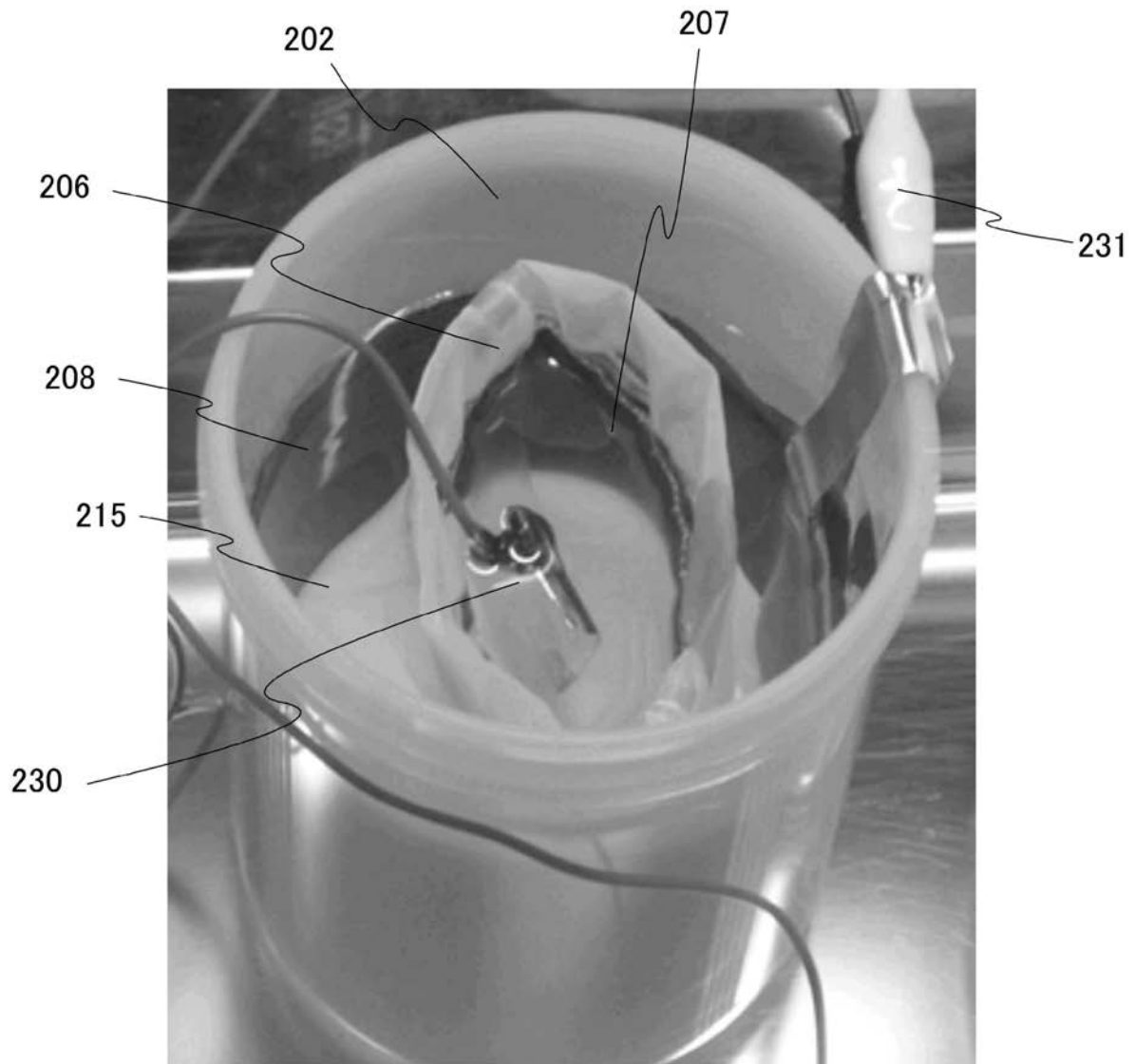
【図 9】



【図 10】

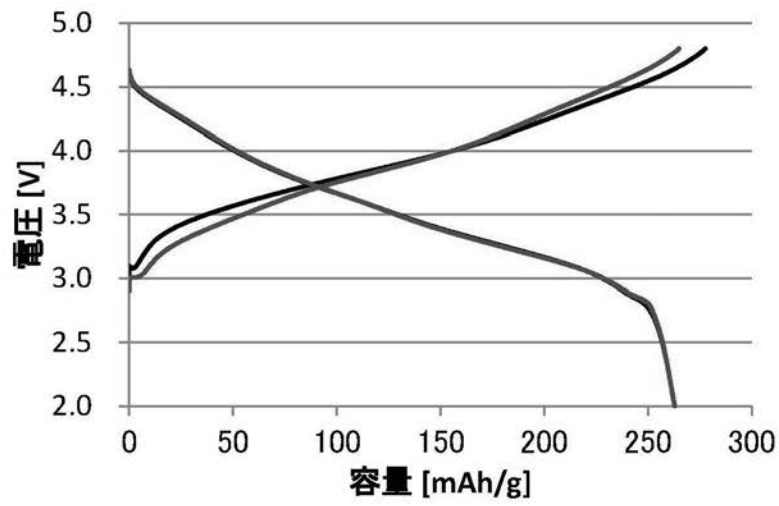


【 図 6 】

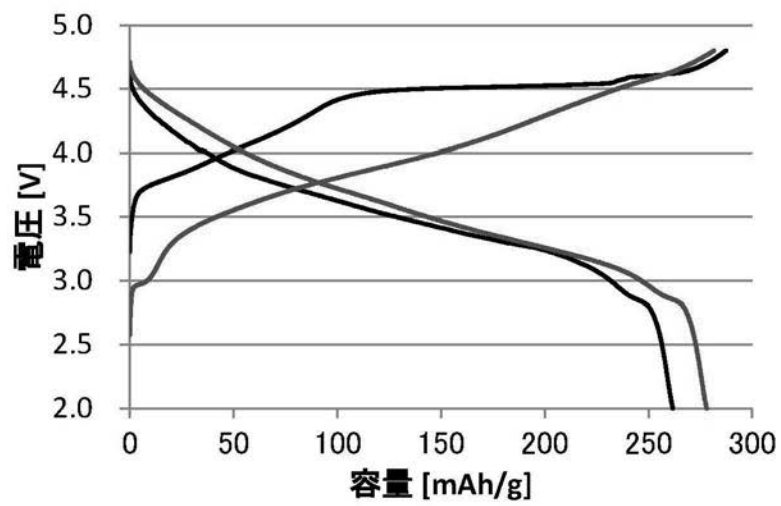


【図 7】

(A)



(B)





---

フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK01 AK02 AK03 AK04 AK05 AL02 AL03 AL04  
AL06 AL07 AL11 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 AM09 AM12  
AM16 CJ02 CJ08 CJ12 CJ14 CJ28 CJ30  
5H050 AA02 AA07 BA16 BA17 CA01 CA02 CA05 CA07 CA08 CA09  
CA10 CA11 CB02 CB03 CB04 CB05 CB07 CB08 CB11 GA02  
GA10 GA12 GA15 GA27 GA29