(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2018-147669
(P2018-147669A)
(43)公開日　平成30年9月20日(2018.9.20)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 10/052	***(2010.01)***	H01M	10/052		5H017
H01M 4/13	***(2010.01)***	H01M	4/13		5H029
H01M 4/66	***(2006.01)***	H01M	4/66	A	5H050
H01M 10/058	***(2010.01)***	H01M	10/058		

審査請求 未請求　請求項の数 6　ＯＬ　（全 15 頁）

(21)出願番号　特願2017-40698(P2017-40698)
(22)出願日　平成29年3月3日(2017.3.3)

(71)出願人　000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町１番地
(74)代理人　110001195
特許業務法人深見特許事務所
(72)発明者　永谷　勝彦
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内
(72)発明者　岡山　忍
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内
(72)発明者　菊池　響子
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内

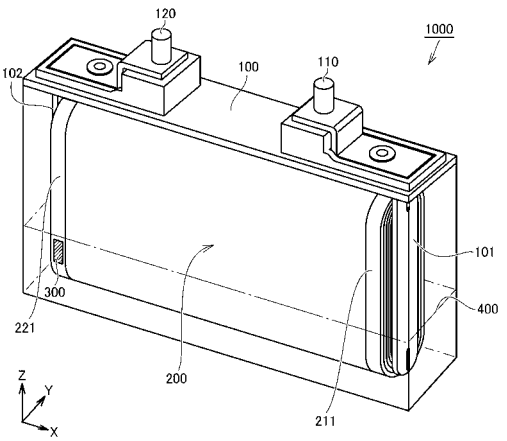
Ｆターム(参考)　5H017 AA03　EE01

最終頁に続く

(54)【発明の名称】リチウムイオン二次電池およびその製造方法

(57)【要約】
【課題】第３の電極に依らず、電池容量の回復が可能なリチウムイオン二次電池を提供すること。
【解決手段】筐体１００は、電極群２００を収納している。電解液は、筐体１００内に貯留されている。電極群２００は、電解液に浸されている。電極群２００は、正極と負極とを含む。負極は、負極集電体２２１と負極活物質層とを含む。負極活物質層は、負極集電体２２１の表面に配置されている。負極活物質層は、正極活物質層に対向する第１領域と、正極活物質層に対向しない第２領域と、を含む。金属片３００は、負極集電体２２１と電気的に接続されている。金属片３００は、電解液に浸る位置に配置されている。金属片３００の酸化還元電位は、過放電電圧域内にあり、かつ負極集電体２２１の酸化還元電位よりも低い。
【選択図】図４

図4



【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも筐体、電極群、金属片および電解液
を含み、
前記筐体は、前記電極群を収納しており、
前記電解液は、前記筐体内に貯留されており、
前記電解液は、リチウムイオンを含み、
前記電極群は、前記電解液に浸されており、
前記電極群は、正極と負極とを含み、
前記正極は、前記負極と電気的に絶縁されており、
前記正極は、正極活物質層を含み、
前記負極は、負極集電体と負極活物質層とを含み、
前記負極活物質層は、前記負極集電体の表面に配置されており、
前記負極活物質層は、前記正極活物質層に対向する第１領域と、前記正極活物質層に対向しない第２領域と、を含み、
前記金属片は、前記負極集電体と電気的に接続されており、
前記金属片は、前記電解液に浸る位置に配置されており、
前記金属片の酸化還元電位は、過放電電圧域内にあり、かつ前記負極集電体の酸化還元電位よりも低い、
リチウムイオン二次電池。
【請求項２】
前記負極集電体は、銅を含み、
前記金属片は、鉄、ニッケルおよびチタンからなる群より選択される少なくとも１種を含む、
請求項１に記載のリチウムイオン二次電池。
【請求項３】
前記第２領域に、前記金属片と同種の金属が析出している、
請求項１または請求項２に記載のリチウムイオン二次電池。
【請求項４】
請求項１～請求項３のいずれか１項に記載の前記リチウムイオン二次電池を製造すること、
前記リチウムイオン二次電池内において不活性リチウムを生成すること、
前記不活性リチウムが生成された前記リチウムイオン二次電池を過放電電圧域まで放電することにより、前記金属片から前記電解液中に金属イオンを溶出させると共に、前記電解液中の前記リチウムイオンを前記正極活物質層に供給すること、
前記リチウムイオン二次電池を放置することにより、前記金属イオンを金属に還元すること、および
放置後の前記リチウムイオン二次電池を充電することにより、新たなリチウムイオン二次電池を製造すること、
を含む、リチウムイオン二次電池の製造方法。
【請求項５】
前記負極の電位が、前記金属片の酸化還元電位以上、前記負極集電体の酸化還元電位未満になるように、前記リチウムイオン二次電池が放電される、
請求項４に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。
【請求項６】
前記第２領域に、前記リチウムイオンが拡散しており、
前記金属イオンは、前記第２領域において前記金属に還元される、
請求項４または請求項５に記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】

【０００１】
本開示は、リチウムイオン二次電池およびその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
特開２０１６－０７６３５８号公報（特許文献１）は、正極および負極に加えて、第３の電極を備えるリチウムイオン二次電池（以下「電池」と略記される場合がある）を開示している。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】特開２０１６－０７６３５８号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
特許文献１では、電池容量が低下した際、第３の電極から正極または負極にリチウム（Ｌｉ）イオンを供給することにより、電池容量を回復させる方法が提案されている。
【０００５】
特許文献１の構成では、電池内に、正極および負極の他に、別途、第３の電極を設ける必要がある。そのため電池構造が複雑になる可能性がある。さらに電池容量を回復させる際、端子の切り替えが必要である。そのため操作が煩雑になる可能性もある。
【０００６】
本開示の目的は、第３の電極に依らず、電池容量の回復が可能なリチウムイオン二次電池を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
以下、本開示の技術的構成および作用効果が説明される。ただし本開示の作用メカニズムは推定を含んでいる。作用メカニズムの正否により、特許請求の範囲が限定されるべきではない。
【０００８】
［１］リチウムイオン二次電池は、少なくとも筐体、電極群、金属片および電解液を含む。筐体は、電極群を収納している。電解液は、筐体内に貯留されている。電解液は、リチウムイオンを含む。電極群は、電解液に浸されている。電極群は、正極と負極とを含む。
正極は、負極と電気的に絶縁されている。正極は、正極活物質層を含む。
負極は、負極集電体と負極活物質層とを含む。負極活物質層は、負極集電体の表面に配置されている。負極活物質層は、正極活物質層に対向する第１領域と、正極活物質層に対向しない第２領域と、を含む。
金属片は、負極集電体と電気的に接続されている。金属片は、電解液に浸る位置に配置されている。金属片の酸化還元電位は、過放電電圧域内にあり、かつ負極集電体の酸化還元電位よりも低い。
【０００９】
上記［１］の構成では、電池内に第３の電極ではなく、金属片が配置されている。金属片により、電池容量の回復が可能な構成となり得る。すなわち上記［１］の構成によれば、第３の電極に依らず、電池容量の回復が可能な電池が提供され得る。上記［１］の構成では、第３の電極を設ける場合に比し、電池構造が簡素になることが期待される。
【００１０】
電池の使用（たとえば高温保存、充放電等）により、電池内において、充放電に寄与しない不活性Ｌｉが生成される場合がある。不活性Ｌｉとしては、たとえば、ＳＥＩ（ｓｏｌｉｄ　ｅｌｅｃｔｒｏｌｙｔｅ　ｉｎｔｅｒｆａｃｅ）に取り込まれたＬｉイオン、負極活物質層の非対向領域（第２領域）に拡散したＬｉイオン等が挙げられる。不活性Ｌｉは、正極活物質層に戻ることができないと考えられる。これにより電池容量が低下すると

考えられる。上記［１］の構成によれば、以下のように、端子の切り替えを要せず、電池容量の回復が可能であると考えられる。

【００１１】

まず、電池が過放電電圧域まで放電される。「過放電電圧域」とは、通常運転電圧域の下限電圧よりも低い電圧域を示す。たとえば、電池の通常運転電圧域が３．０～４．１Ｖに設定されている場合、３．０Ｖ未満が過放電電圧域となる。金属片の酸化還元電位は、過放電電圧域内にある。よって電池が過放電電圧域まで放電されない限り、金属片は溶出し難いと考えられる。

【００１２】

図１は、回復処理を説明するための第１概念図である。

負極の電位が金属片３００の酸化還元電位以上になるように、電池が放電されることにより、金属片３００から金属イオン（A^+）が溶出すると考えられる。さらに金属片３００の酸化還元電位は、負極集電体２２１の酸化還元電位よりも低い。よって負極集電体２２１が腐食せず、かつ金属片３００から金属イオンが溶出するように、電池を放電させることも可能であると考えられる。

【００１３】

金属イオンの溶出によって発生した電子（e^-）は、正極活物質層２１２に供給されると考えられる。これにより電解液中のＬｉイオン（Li^+）も正極活物質層２１２に供給されると考えられる。すなわち、電池内で以下の酸化還元反応が進行すると考えられる。

【００１４】

金属片（負極側）：$A \rightarrow A^+ + e^-$

正極：$Li_{x-1}MO + Li^+ + e^- \rightarrow Li_xMO$

【００１５】

上記反応式中、「Ａ」は金属片３００を示し、「A^+」は金属イオンを示す。「$Li_{x-1}MO$」は電池内に不活性Ｌｉが生成されたときの正極活物質を示し、「Li_xMO」はＬｉイオンの供給を受けた正極活物質を示す。上記反応式に示されるように、負極活物質の反応を伴わずに、正極活物質にＬｉイオンが補充され得る。これにより電池容量が回復することが期待される。

【００１６】

図２は、回復処理を説明するための第２概念図である。

負極活物質層２２２は、正極活物質層２１２と対向する対向領域（第１領域１）と、正極活物質層２１２と対向しない（第２領域２）とを含む。電池の使用により、第１領域１から第２領域２へＬｉイオンが拡散する場合ある。第２領域２に拡散したＬｉイオンは不活性Ｌｉになると考えられる。

【００１７】

過放電電圧域では、第１領域１のＬｉイオンが非常に少ない状態であると考えられる。他方、第２領域２は正極活物質層２１２と対向していないため、第２領域２に拡散したＬｉイオン（Li^+）は、過放電電圧域でも第２領域２に残存していると考えられる。したがって過放電電圧域では、第２領域２が、第１領域１よりも低い電位を有することが期待される。そのため、電池が過放電電圧域で放置されることにより、金属片３００から溶出した金属イオン（A^+）が、電位の低い第２領域２で還元され、金属に戻ることが期待される。ここで「放置」とは、電池の外部からの充電、および電池の外部への放電がされない休止状態が維持されることを示す。

【００１８】

第２領域２は、正極活物質層２１２と対向していない。そのため第２領域２に析出した金属は、その後、通常運転電圧域内での性能に悪影響を与えないことが期待される。

【００１９】

図３は、回復処理を説明するための第３概念図である。

放置後、電池が充電されることにより、電圧が通常運転電圧域内（たとえば３．６Ｖ程度）に戻される。すなわち正極活物質層２１２から、負極活物質層２２２の第１領域１に

Ｌｉイオンが供給される。これにより回復処理が完了する。

【００２０】

［２］負極集電体は、銅（Ｃｕ）を含んでもよい。金属片は、鉄（Ｆｅ）、ニッケル（Ｎｉ）およびチタン（Ｔｉ）からなる群より選択される少なくとも１種を含んでもよい。Ｆｅ、ＮｉおよびＴｉの酸化還元電位は、過放電電圧域内にあると考えられる。かつＦｅ、ＮｉおよびＴｉの酸化還元電位は、Ｃｕの酸化還元電位よりも低いと考えられる。

【００２１】

［３］第２領域に、金属片と同種の金属が析出していてもよい。前述のように、上記［１］の構成において、電池容量が回復された場合、第２領域に金属が析出していると考えられる。電池容量が回復されることにより、電池寿命が実質的に延びることが期待される。

【００２２】

［４］リチウムイオン二次電池の製造方法は、以下の（α）～（ε）を含む。

（α）上記［１］～［３］のリチウムイオン二次電池を製造する。

（β）リチウムイオン二次電池内において、不活性リチウムを生成する。

（γ）不活性リチウムが生成したリチウムイオン二次電池を過放電電圧域まで放電することにより、金属片から電解液中に金属イオンを溶出させると共に、電解液中のリチウムイオンを正極活物質層に供給する。

（δ）リチウムイオン二次電池を放置することにより、金属イオンを金属に還元する。

（ε）放置後のリチウムイオン二次電池を充電することにより、新たなリチウムイオン二次電池を製造する。

【００２３】

上記（γ）～（ε）は回復処理を構成する。（γ）～（ε）が順次実行されることにより、電池容量が回復され得る。これにより電池容量が回復した電池（新たな電池）が製造され得る。

【００２４】

［５］上記［４］の製造方法において、負極の電位が、金属片の酸化還元電位以上、負極集電体の酸化還元電位未満になるように、リチウムイオン二次電池が放電されてもよい。これにより、負極集電体の腐食が抑制されることが期待される。

【００２５】

［６］上記［４］または［５］の製造方法において、第２領域に、リチウムイオンが拡散しており、金属イオンは、第２領域において金属に還元されてもよい。第２領域にＬｉイオンが拡散していることにより、金属イオンが第２領域で還元されることが期待される。これにより対向領域（第１領域）において、金属の析出が抑制されることが期待される。通常運転電圧域内で充放電に寄与する第１領域へ金属が析出し難いことにより、電池容量の回復に伴う性能低下が抑制されることが期待される。

【図面の簡単な説明】

【００２６】

【図１】図１は、回復処理を説明するための第１概念図である。

【図２】図２は、回復処理を説明するための第２概念図である。

【図３】図３は、回復処理を説明するための第３概念図である。

【図４】図４は、本開示の実施形態に係るリチウムイオン二次電池の構成の一例を示す概略図である。

【図５】図５は、電極群の構成の一例を示す概略図である。

【図６】図６は、本開示の実施形態に係るリチウムイオン二次電池の製造方法の概略を示すフローチャートである。

【図７】図７は、高温保存試験における容量維持率の推移を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００２７】

以下、本開示の実施形態（以下「本実施形態」とも記される）が説明される。ただし、以下の説明は、特許請求の範囲を限定するものではない。なお本開示の図面では、説明の

便宜上、各構成の寸法関係が適宜変更されている。本開示の図面に示される寸法関係は、実際の寸法関係を示すものではない。

【００２８】

＜リチウムイオン二次電池＞

図４は、本開示の実施形態に係るリチウムイオン二次電池の構成の一例を示す概略図である。電池１０００の通常運転電圧域は、たとえば、３．０～４．１Ｖであり得る。この場合、３．０Ｖ未満が過放電電圧域となる。ただし通常運転電圧域および過放電電圧域は、正極活物質および負極活物質の種類、電池の容量設計等により、適宜変更され得る。電池１０００は、たとえば、３～３０Ａｈの電池容量を有してもよい。

【００２９】

電池１０００は、過放電（過放電電圧域まで放電すること）により、使用により低下した電池容量の少なくとも一部が回復されるように構成されている。電池１０００は、少なくとも筐体１００、電極群２００、金属片３００および電解液を含む。

【００３０】

《筐体》

筐体１００は密閉されている。筐体１００は、たとえば、蓋と容器とから構成されていてもよい。筐体１００は、電極群２００を収納している。電解液は、筐体１００内に貯留されている。筐体１００には、注液孔、電流遮断機構（ＣＩＤ）、ガス排出弁等が設けられていてもよい。筐体１００の形状は特に限定されるべきではない。筐体１００は、図４に示される角形（扁平直方体）であってもよいし、円筒形であってもよい。筐体１００は、たとえば、純アルミニウム（Ａｌ）、Ａｌ合金等により構成され得る。筐体１００は、たとえばアルミラミネートフィルム製の袋等であってもよい。

【００３１】

《電極群》

電極群２００は、電解液に浸されている。すなわち、電極群２００の少なくとも一部は、液面４００よりも鉛直下方にある。電極群２００は、その少なくとも一部が電解液に浸されていればよい。すなわち電極群２００の一部が電解液に浸されていてもよいし、電極群２００の全部が電解液に浸されていてもよい。ただし電極群２００において電解液に浸されていない部分にも、電解液が含浸されていることが望ましい。

【００３２】

電極群２００は、正極集電板１０１および負極集電板１０２に電気的に接続されている。正極集電板１０１は、正極端子１１０に電気的に接続されている。負極集電板１０２は、負極端子１２０に電気的に接続されている。すなわち電極群２００は、正極端子１１０および負極端子１２０に電気的に接続されている。負極集電板１０２が電解液に浸っている場合、負極集電板１０２は、過放電電圧域で溶出し難い材料により構成されていることが望ましい。

【００３３】

図５は、電極群の構成の一例を示す概略図である。電極群２００は、正極２１０と負極２２０とを含む。電極群２００は、セパレータ２３０をさらに含む。セパレータ２３０は、正極２１０と負極２２０との間に配置されている。セパレータ２３０は、電気絶縁性の多孔質膜である。すなわち正極２１０は、負極２２０と電気的に絶縁されている。セパレータ２３０は、たとえば、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）等により構成され得る。

【００３４】

図４および図５の電極群２００は、巻回型の電極群である。すなわち電極群２００は、セパレータ２３０を間に挟んで、正極２１０と負極２２０とが積層され、さらに正極２１０と負極２２０とが渦巻状に巻回されることにより構成されている。電極群２００において、最外周に配置される電極は、負極２２０であってもよい。電極群２００は、扁平状に成形されていてもよい。

【００３５】

電極群は、積層型の電極群（図示されず）であってもよい。積層型の電極群は、セパレータを間に挟みながら、正極と負極とが交互に積層されることにより構成され得る。積層型の電極群において、最外層に配置される電極は、負極であってもよい。

【００３６】

（正極）

正極２１０は、正極集電体２１１を含む。正極集電体２１１は、たとえば、Ａｌ箔、Ａｌ合金箔等であってもよい。正極集電体２１１は、たとえば、１０～３０μｍの厚さを有してもよい。正極２１０は、正極活物質層２１２を含む。正極活物質層２１２は、正極集電体２１１の表面に配置されている。正極活物質層２１２は、正極集電体２１１の表裏両面に配置されていてもよい。正極集電体２１１の一部は、正極活物質層２１２から露出している。露出した部分は、正極集電板１０１と電気的に接続され得る。

【００３７】

正極活物質層２１２は、その全領域が負極活物質層２２２と対向していることが望ましい。正極活物質層２１２は、たとえば、１０～１００μｍの厚さを有してもよい。正極活物質層２１２は、正極活物質を含む。正極活物質層２１２は、導電材、結着材等をさらに含んでもよい。正極活物質層２１２は、たとえば、８０～９８質量％の正極活物質と、１～１０質量％の導電材と、１～１０質量％の結着材とを含んでもよい。

【００３８】

正極活物質は、特に限定されるべきではない。正極活物質は、たとえば、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMnO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、$LiFePO_4$等であってもよい。導電材も特に限定されるべきではない。導電材は、たとえば、アセチレンブラック、サーマルブラック、ファーネスブラック、気相成長炭素繊維（ＶＧＣＦ）等であってもよい。結着材も特に限定されるべきではない。結着材は、たとえば、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）、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）等であってもよい。正極活物質、導電材および結着材は、それぞれ、１種単独で使用されてもよいし、２種以上が組み合わされて使用されてもよい。

【００３９】

（負極）

負極２２０は、負極集電体２２１と負極活物質層２２２とを含む。負極集電体２２１は、たとえば、Ｃｕ箔等であってもよい。すなわち負極集電体２２１は、Ｃｕを含んでもよい。Ｃｕ箔は、純Ｃｕ箔であってもよいし、Ｃｕ合金箔であってもよい。負極集電体２２１は、たとえば、５～３０μｍの厚さを有してもよい。負極集電体２２１の一部は、負極活物質層２２２から露出している。露出した部分は、負極集電板１０２と電気的に接続され得る。

【００４０】

負極活物質層２２２は、負極集電体２２１の表面に配置されている。負極活物質層２２２は、負極集電体２２１の表裏両面に配置されていてもよい。負極活物質層２２２は、正極活物質層２１２よりも大きい面積を有する。負極活物質層２２２は、正極活物質層２１２と対向する第１領域１と、正極活物質層２１２に対向しない第２領域２とを含む。通常運転電圧域内では、第１領域１において充放電反応が起こると考えられる。他方、第２領域２では充放電反応が起こらないと考えられる。しかし、たとえば高温保存時等に、第１領域１から第２領域２にＬｉイオンが拡散する可能性がある。第２領域２に拡散したＬｉイオンは、不活性Ｌｉになると考えられる。なお電極群２００の最外周に配置される活物質層が、負極活物質層２２２である場合、この負極活物質層２２２も第２領域２（非対向領域）となる。

【００４１】

電池１０００が電池容量を回復された履歴を有する場合、第２領域２に後述の金属片３００と同種の金属が析出していてもよい。正極活物質層２１２と対向しない第２領域２に金属が析出することにより、正極活物質層２１２と対向する第１領域１において、金属の析出が抑制されることが期待される。これにより回復処理に伴う性能低下が抑制されるこ

とが期待される。

【００４２】

負極活物質層２２２は、たとえば、１０～１００μｍの厚さを有してもよい。負極活物質層２２２は、負極活物質を含む。負極活物質層２２２は、導電材、結着材等をさらに含んでもよい。負極活物質層２２２は、たとえば、８０～９９．９質量％の負極活物質と、０～１５質量％の導電材と、０．１～５質量％の結着材とを含んでもよい。

【００４３】

負極活物質は、特に限定されるべきではない。負極活物質は、たとえば、黒鉛、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素、珪素、酸化珪素、錫、酸化錫等であってもよい。導電材も特に限定されるべきではない。導電材は、たとえば、アセチレンブラック等であってもよい。たとえば、黒鉛等のように電子伝導性が高い負極活物質が使用されている場合は、導電材が使用されない場合もあり得る。結着材も特に限定されるべきではない。結着材は、たとえば、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ＰＡＡ等であってもよい。負極活物質、導電材および結着材は、それぞれ１種単独で使用されてもよいし、２種以上が組み合わされて使用されてもよい。

【００４４】

《金属片》

金属片３００は、負極集電体２２１と電気的に接続されている。たとえば、抵抗溶接等により、金属片３００が負極集電体２２１に溶接されていてもよい。金属片３００は、たとえば、負極集電体２２１の表面に配置されていてもよい。電池１０００は、１つの金属片３００を単独で含んでもよいし、２つ以上の金属片３００を含んでもよい。

【００４５】

図４に示されるように、金属片３００は、電解液に浸る位置（液面４００よりも鉛直下方の位置）に配置されている。金属片３００は、その少なくとも一部が電解液に浸されていればよい。すなわち金属片３００の一部が電解液に浸されていてもよいし、金属片３００の全部が電解液に浸されていてもよい。金属片３００の全部が電解液に浸されていることにより、たとえば、回復処理の効率が向上することが期待される。

【００４６】

金属片３００は、第１領域１（対向領域）から離れた位置で、かつ第２領域２（非対向領域）に近い位置に配置されていてもよい。これにより、金属が第２領域２に析出しやすくなり、かつ金属が第１領域１に析出し難くなることが期待される。図４に示されるように、電極群が巻回型である場合、金属片３００は、電極群２００の最外周に配置されてもよい。電極群が積層型である場合、金属片は、電極群の最外層に配置されてもよい。

【００４７】

金属片３００の形状、大きさは特に限定されるべきではない。金属片３００の形状、大きさは、想定される回復容量、回復処理の回数、配置位置等に応じて適宜変更され得る。金属片３００は、たとえば、３０～５０μｍの厚さを有してもよい。金属片３００は、たとえば、２５～１００mm^2の面積を有してもよい。

【００４８】

金属片３００の酸化還元電位は、電池１０００の過放電電圧域内にある。かつ金属片３００の酸化還元電位は、負極集電体２２１の酸化還元電位よりも低い。酸化還元電位は、一般的な酸化還元電位計（ＯＲＰ計）により測定され得る。理論値、文献値が測定値に代用されてもよい。回復処理に伴う負極集電体２２１の腐食を抑制するとの観点から、負極集電体２２１の酸化還元電位と、金属片３００の酸化還元電位との差は、たとえば、０．６Ｖ以上２Ｖ以下であってもよいし、０．８Ｖ以上２Ｖ以下であってもよい。

【００４９】

金属片３００は、純金属であってもよいし、合金であってもよい。金属片３００が純金属であることにより、たとえば、回復処理の効率が向上することが期待される。

【００５０】

前述のように負極集電体２２１は、たとえばＣｕを含んでもよい。このとき金属片３０

０は、たとえば、Ｆｅ、ＮｉおよびＴｉからなる群より選択される少なくとも１種を含んでもよい。Ｆｅ、ＮｉおよびＴｉの酸化還元電位は、過放電電圧域内にあると考えられる。かつＦｅ、ＮｉおよびＴｉの酸化還元電位は、Ｃｕの酸化還元電位よりも低いと考えられる。金属片３００は、たとえば、純Ｆｅ、純Ｎｉまたは純Ｔｉであってもよい。以下に各金属の酸化還元電位が列記される。「Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）」は、Ｌｉの酸化還元電位を基準とする電位を示す。

【００５１】

Ｆｅ：２．６Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）程度
Ｎｉ：２．８Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）程度
Ｔｉ：１．４Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）程度
Ｃｕ：３．４Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）程度

【００５２】

通常運転電圧域における金属片３００の溶出を抑制するとの観点から、金属片３００の酸化還元電位は、たとえば１．４Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）以上であってもよいし、２．６Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）以上であってもよい。金属片３００の酸化還元電位は、たとえば、３．４Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）未満であってもよいし、２．８Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）以下であってもよい。

【００５３】

《電解液》

電解液は液体電解質である。電解液は、Ｌｉ塩と溶媒とを含む。Ｌｉ塩は溶媒に溶解している。すなわち電解液は、Ｌｉイオンを含む。電解液は、たとえば０．５～２ｍｏｌ／ｌ程度のＬｉ塩を含んでもよい。Ｌｉ塩は、特に限定されるべきではない。Ｌｉ塩は、たとえば、$LiPF_6$、$LiBF_4$、Ｌｉ［Ｎ（FSO_2）$_2$］等であってもよい。溶媒は、たとえば、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合溶媒であってもよい。環状カーボネートと鎖状カーボネートとの混合比は、たとえば体積比で「環状カーボネート：鎖状カーボネート＝１：９～５：５」程度でよい。

【００５４】

環状カーボネートとしては、たとえば、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）、フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）等が挙げられる。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）等が挙げられる。環状カーボネートおよび鎖状カーボネートは、それぞれ、１種単独で使用されてもよいし、２種以上が組み合わされて使用されてもよい。

【００５５】

溶媒は、たとえば、ラクトン、環状エーテル、鎖状エーテル、カルボン酸エステル等を含んでもよい。ラクトンとしては、たとえば、γ－ブチロラクトン（ＧＢＬ）、δ－バレロラクトン等が挙げられる。環状エーテルとしては、たとえば、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、１，３－ジオキソラン、１，４－ジオキサン等が挙げられる。鎖状エーテルとしては、１，２－ジメトキシエタン（ＤＭＥ）等が挙げられる。カルボン酸エステルとしては、たとえば、メチルホルメート（ＭＦ）、メチルアセテート（ＭＡ）、メチルプロピオネート（ＭＰ）等が挙げられる。

【００５６】

電解液は、Ｌｉ塩および溶媒に加えて、各種の機能性添加剤を含み得る。電解液は、たとえば、１～５質量％の機能性添加剤を含んでもよい。機能性添加剤としては、たとえば、ガス発生剤（過充電添加剤）、被膜形成剤等が挙げられる。ガス発生剤としては、たとえば、シクロヘキシルベンゼン（ＣＨＢ）、ビフェニル（ＢＰ）等が挙げられる。被膜形成剤としては、たとえば、ビニレンカーボネート（ＶＣ）、ビニルエチレンカーボネート（ＶＥＣ）、Ｌｉ［Ｂ（C_2O_4）$_2$］、$LiPO_2F_2$、プロパンサルトン（ＰＳ）、エチレンサルファイト（ＥＳ）等が挙げられる。

【００５７】

＜リチウムイオン二次電池の製造方法＞
以下、本実施形態のリチウムイオン二次電池の容量を回復させる方法、すなわち容量が回復した電池の製造方法が説明される。図６は、本開示の実施形態に係るリチウムイオン二次電池の製造方法の概略を示すフローチャートである。本実施形態の製造方法は、「（α）製造」、「（β）使用」、「（γ）過放電」、「（δ）放置」および「（ε）充電」を含む。「（γ）過放電」、「（δ）放置」および「（ε）充電」が回復処理を構成する。以下、本実施形態の製造方法が順を追って説明される。
【００５８】
《（α）製造》
本実施形態の製造方法は、前述の電池１０００を製造することを含む。金属片３００が前述の位置に配置されることを除いて、電池１０００は従来公知の方法により製造され得る。
【００５９】
《（β）使用》
本実施形態の製造方法は、電池１０００内において不活性Ｌｉを生成することを含む。電池の使用により、電池１０００内に不活性Ｌｉが生成され得る。これにより電池容量が低下すると考えられる。
【００６０】
《（γ）過放電》
本実施形態の製造方法は、不活性Ｌｉが生成された電池１０００を過放電電圧域まで放電することにより、金属片３００から電解液中に金属イオンを溶出させると共に、電解液中のＬｉイオンを正極活物質層２１２に供給することを含む。
【００６１】
放電は、たとえば、定電流－定電圧方式放電（ＣＣＣＶ放電）であってもよい。定電流放電（ＣＣ放電）時の電流レートは特に限定されるべきではない。電流レートは、たとえば、０．１～２Ｃ程度でよい。「Ｃ」は電流レートの単位である。「１Ｃ」は、電池の満充電容量を１時間で放電する電流レートを示す。
【００６２】
放電は、金属片３００から電解液中に金属イオン（A^+）が溶出するように実施される。たとえば、負極２２０の電位が、金属片３００の酸化還元電位以上、負極集電体２２１の酸化還元電位未満になるように、電池１０００が放電されてもよい。これにより金属イオンを溶出させつつ、負極集電体２２１の腐食が抑制されることが期待される。
【００６３】
放電の到達電圧は、正極活物質、金属片の種類等に応じて適宜変更される。ＣＣＣＶ放電の場合、到達電圧は定電圧（ＣＶ）放電時の電圧を示す。本実施形態において、充放電時の電流、電圧は、充放電装置において測定され得る。放電は、たとえば、室温環境で実施されてもよい。
【００６４】
Ｆｅの酸化還元電位は、２．６Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）程度である。金属片３００がＦｅを含む場合、電池１０００は、たとえば０．４～０．６Ｖまで放電されてもよい。このとき負極２２０の電位は、たとえば２．６～２．８Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）程度になると考えられる。
【００６５】
Ｎｉの酸化還元電位は、２．８Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）程度である。金属片３００がＮｉを含む場合、電池１０００は、たとえば０．２～０．４Ｖまで放電されてもよい。このとき負極２２０の電位は、たとえば２．８～３．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）程度になると考えられる。
【００６６】
Ｔｉの酸化還元電位は、１．４Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）程度である。金属片３００がＴｉを含む場合、電池１０００は、たとえば１．６～１．８Ｖまで放電されてもよい。こ

のとき負極２２０の電位は、たとえば１．４～１．６Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）程度になると考えられる。

【００６７】

図１に示されるように、電池１０００が過放電電圧域まで放電されることにより、負極活物質層２２２の第１領域１（対向領域）に含まれていたＬｉイオン（Ｌｉ$^{+}$）は、正極活物質層２１２に移動すると考えられる。他方、第２領域２に拡散していたＬｉイオンは、移動せずに第２領域２に残存すると考えられる。第２領域２が正極活物質層２１２と対向していないためと考えられる。第２領域２にＬｉイオンが残存することにより、第２領域２の電位が第１領域１の電位よりも低くなると考えられる。

【００６８】

金属イオンの溶出により電子（ｅ$^{-}$）が放出される。放出された電子は、正極活物質層２１２に供給されると考えられる。これにより電解液中のＬｉイオンも正極活物質層２１２に供給されると考えられる。

【００６９】

《（δ）放置》

本実施形態の製造方法は、電池１０００を放置することにより、金属イオンを金属に還元することを含む。外部からの充電および外部への放電がされない限り、放置は、たとえば、室温環境で実施されてもよいし、室温より高い温度環境で実施されてもよいし、室温より低い温度環境で実施されてもよい。放置は、たとえば、０～６０℃環境で実施されてもよいし、１０～５０℃環境で実施されてもよいし、２０～４０℃環境で実施されてもよい。

【００７０】

金属イオンが金属に還元され得る限り、放置期間は短い程よい。過放電による不都合（たとえば電解液の分解等）を抑制するためである。放置期間は、たとえば、０．５～５時間程度でもよいし、０．５～２時間程度でもよいし、０．５～１．５時間程度でもよい。

【００７１】

図２に示されるように、第２領域２にＬｉイオン（Ｌｉ$^{+}$）が拡散している場合、第２領域２は、第１領域１よりも低い電位を有することが期待される。これにより金属イオン（Ａ$^{+}$）の還元が、第２領域２において優先的に起こることが期待される。すなわち、金属イオンは、第２領域において金属に還元され得る。これにより第１領域１において金属の析出が抑制されることが期待される。

【００７２】

《（ε）充電》

本実施形態の製造方法は、放置後の電池１０００を充電することにより、新たなリチウムイオン二次電池を製造することを含む。充電により、電池１０００の電圧が通常運転電圧域内に戻される。すなわち図３に示されるように、正極活物質層２１２から負極活物質層２２２の第１領域１にＬｉイオンが供給される。以上より回復処理が完了する。

【００７３】

回復処理後の電池は、回復処理前の電池よりも電池容量が大きい。よって回復処理後の電池は、回復処理前の電池と同一性を欠く新たな電池であると考えられる。

【００７４】

充電は、たとえば、ＣＣＣＶ充電でよい。電流レートは特に限定されるべきではない。電流レートは、たとえば、０．１～２Ｃ程度であってもよい。到達電圧は、特に限定されるべきではない。到達電圧は、たとえば、３．５～３．８Ｖ程度でよい。ＣＣＣＶ充電の場合、到達電圧はＣＶ充電時の電圧を示す。充電は、たとえば、室温環境で実施されてもよい。

【００７５】

以上に説明された「（β）使用」、「（γ）過放電」、「（δ）放置」および「（ε）充電」のサイクルが繰り返されることにより（すなわち電池の使用と新たな電池の製造とが繰り返されることにより）、電池寿命が実質的に延びることが期待される。

【実施例】
【００７６】
以下、本開示の実施例が説明される。ただし、以下の例は特許請求の範囲を限定するものではない。
【００７７】
＜実施例＞
１．（α）製造
図４に示される電池１０００が製造された。電池１０００の通常運転電圧域は、３．０～４．１Ｖとされた。電池１０００は、５Ａｈの電池容量を有するものとされた。正極活物質は$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$とされた。負極活物質は黒鉛とされた。電極群２００は、幅１１０ｍｍ、高さ８０ｍｍ、厚さ１０ｍｍの外形寸法を有するものとされた。金属片３００は、縦５ｍｍ、横５ｍｍ、厚さ３０μｍの純Ｆｅ片とされた。金属片３００は、負極集電体２２１に抵抗溶接された。金属片３００は、電解液に浸る位置に配置された。室温環境において電池１０００の初期の電池容量が測定された。
【００７８】
２．（β）使用
使用の模擬として、電池１０００の高温保存試験が実施された。電池１０００の電圧が３．７Ｖに調整された。６０℃に設定された恒温槽内に電池１０００が配置された。所定期間後、恒温槽から電池１０００が取り出された。室温環境において電池容量が測定された。保存後の電池容量が初期の電池容量で除されることにより、容量維持率が算出された。容量維持率の低下の少なくとも一部は、不活性Ｌｉの生成に因ると考えられる。不活性Ｌｉの少なくとも一部は、第２領域２に拡散したＬｉイオンを含むと考えられる。
【００７９】
３．（γ）過放電
容量維持率が測定された後、電池１０００が過放電電圧域（３．０Ｖ未満）まで放電された。放電はＣＣＣＶ放電とされた。ＣＣ放電時の電流レートは１Ｃとされた。ＣＶ放電時の電圧は０．５Ｖとされた。終止電流は、１／５０Ｃとされた。すなわち負極２２０の電位が２．７Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）程度になるまで、電池１０００が放電されたと考えられる。２．７Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）は、金属片３００（Ｆｅ）の酸化還元電位〔２．６（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）〕以上であり、負極集電体２２１（Ｃｕ）の酸化還元電位〔３．４Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）〕未満である。
【００８０】
電池１０００が過放電電圧域まで放電されることにより、金属片３００（Ｆｅ）から金属イオン（Ｆｅイオン）が溶出し、電解液中のＬｉイオンが正極活物質層２１２に供給されたと考えられる。
【００８１】
４．（δ）放置
放電後、電池１０００が１時間放置された。これにより金属イオン（Ｆｅイオン）が金属（Ｆｅ）に還元されたと考えられる。Ｆｅイオンの還元は、第２領域２で優先的に起こっていると考えられる。
【００８２】
５．（ε）充電
放置後、電池１０００が充電された。充電はＣＣＣＶ充電とされた。ＣＣ充電時の電流レートは、１Ｃとされた。ＣＶ充電時の電圧は、３．７Ｖとされた。以上より、電池１０００の電池容量が回復された。すなわち新たな電池が製造された。電池容量の回復後、再度、電池容量が測定された。
【００８３】
以降「２．（β）使用」～「４．（ε）充電」のサイクルが繰り返された。高温保存試験および電池容量の回復の度に電池容量が測定され、容量維持率が算出された。
【００８４】

＜比較例＞

金属片３００が配置されないことを除いては、実施例と同じ構成の電池が製造された。実施例と同様に、電池の高温保存試験が実施された。所定期間毎に電池容量が測定された。比較例では、回復処理が実施されなかった。

【００８５】

＜結果＞

図７は、高温保存試験における容量維持率の推移を示すグラフである。実施例のプロットにおいて、同一時間の２つの点は、回復処理の前後を示す。容量維持率が高い方の点が回復処理後である。実施例では、電池容量の回復が繰り返されることにより、比較例よりも高い容量維持率が維持されている。すなわち実施例は、電池寿命が実質的に延びていると考えられる。

【００８６】

上記の実施形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではない。特許請求の範囲によって定められる技術的範囲は、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更を含む。

【符号の説明】

【００８７】

１　第１領域、２　第２領域、１００　筐体、１０１　正極集電板、１０２　負極集電板、１１０　正極端子、１２０　負極端子、２００　電極群、２１０　正極、２１１　正極集電体、２１２　正極活物質層、２２０　負極、２２１　負極集電体、２２２　負極活物質層、２３０　セパレータ、３００　金属片、４００　液面、１０００　電池（リチウムイオン二次電池）。

【図１】

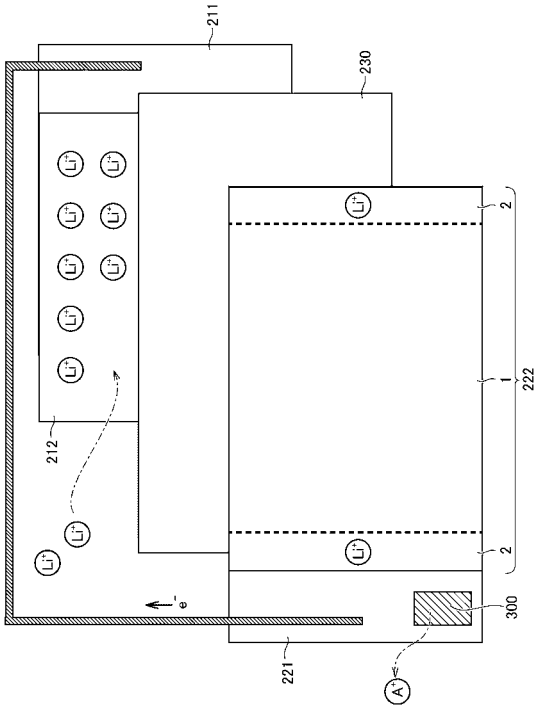


図1

【図２】

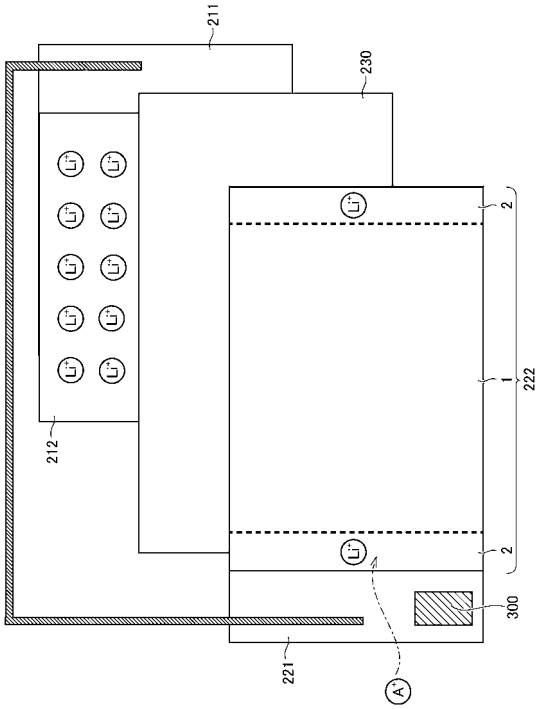


図2

【図３】

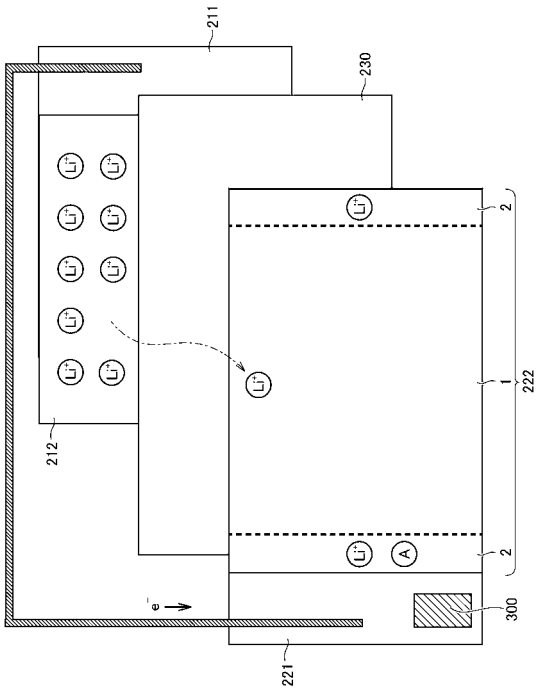
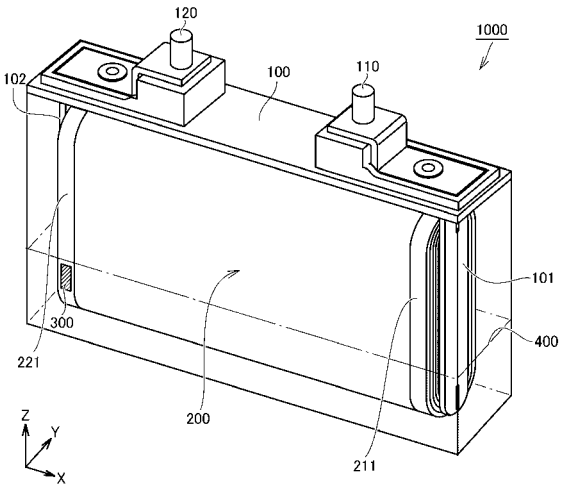


図3

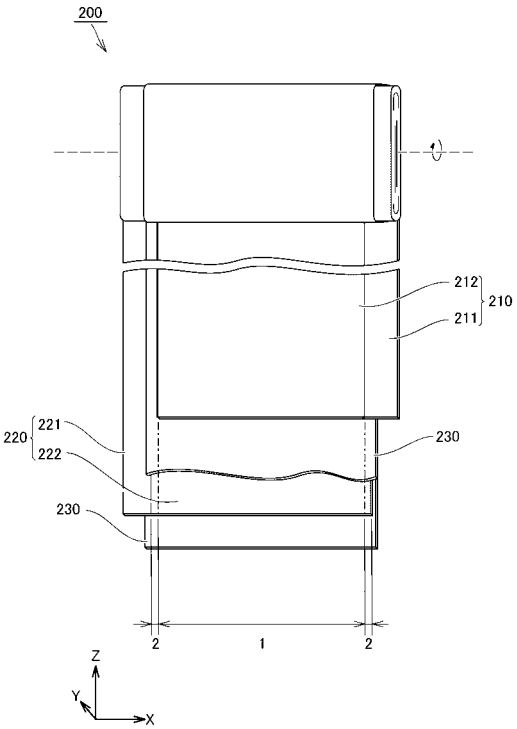
【図４】

図4



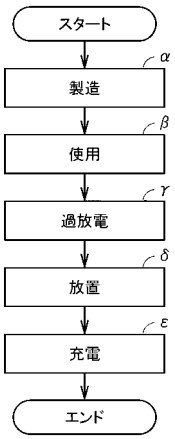
【図５】

図5



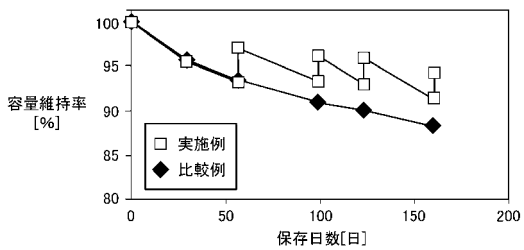
【図６】

図6



【図７】

図7



フロントページの続き

Ｆターム(参考) 5H029 AJ03 AK01 AK03 AL02 AL06 AL07 AL08 AM01 AM02 AM03
AM06 AM07 BJ02 BJ14 CJ16 HJ10
5H050 AA08 BA15 CA01 CA07 CA08 CA09 CB02 CB07 CB08 CB09
FA05 GA18