

(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2008-192540

(P2008-192540A)

(43) 公開日 平成20年8月21日(2008.8.21)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
HO 1 M 10/40	(2006.01)	HO 1 M 10/40	Z		5HO 1 1
HO 1 M 2/02	(2006.01)	HO 1 M 2/02	A		5HO 2 9
HO 1 M 2/06	(2006.01)	HO 1 M 2/06	A		

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2007-27819 (P2007-27819)	(71) 出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成19年2月7日(2007.2.7)	(74) 代理人	110000291 特許業務法人コスモス特許事務所
		(72) 発明者	河合 秀保 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	小浜 恵一 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	辻子 曜 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

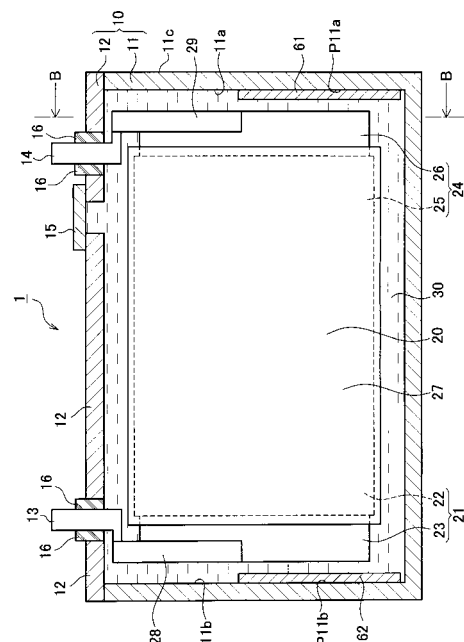
(54) 【発明の名称】 予備ドープ前リチウムイオン電池、およびリチウムイオン電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 金属リチウムを使用せずに、初充電時に生じる不可逆容量を低減できる、予備ドープ前リチウムイオン電池を提供する。また予備ドープ前リチウムイオン電池を用いてできる、不可逆容量を低減したリチウムイオン電池の製造方法を提供する。

【解決手段】 予備ドープ前リチウムイオン電池は、初充電前負極活物質を担持してなる初充電前負極部材と、正極部材と、電解質体と、電池ケースと、正電圧を印加した時に、リチウムイオンを放出可能なリチウム化合物からなるリチウムイオン供給体と、を備え、電池ケースは、内側露出面及び外側露出面を含む金属ケース部材を有し、リチウムイオン供給体は、内側露出面の少なくとも一部に接触して配置され、初充電前負極部材と金属ケース部材とは、互いに電氣的に絶縁してなり、リチウムイオン供給体と初充電前負極活物質とは、電解質体にそれぞれ接触してなる。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

初充電前負極活物質を担持してなる初充電前負極部材と、
正極活物質を担持してなる正極部材と、
電解液または固体電解質体からなる電解質体と、

上記初充電前負極部材、上記正極部材、および上記電解質体を内部に収容してなる電池ケースと、を備える

予備ドープ前リチウムイオン電池であって、

リチウムイオン供給体であって、上記初充電前負極活物質および上記リチウムイオン供給体をそれぞれ上記電解質体に接触させた状態で、上記初充電前負極部材に負電圧を、上記リチウムイオン供給体に正電圧を印加したとき、リチウムイオンを放出可能なリチウム化合物からなるリチウムイオン供給体を備え、

上記電池ケースは、上記電池ケース内に露出する内側露出面及び上記電池ケース外に露出する外側露出面を含み、金属からなる金属ケース部材を有し、

上記リチウムイオン供給体は、上記金属ケース部材の上記内側露出面の少なくとも一部に接触して配置され、

上記初充電前負極部材と上記金属ケース部材とは、互いに電氣的に絶縁してなり、

上記リチウムイオン供給体と上記初充電前負極活物質とは、上記電解質体にそれぞれ接触してなる

予備ドープ前リチウムイオン電池。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の予備ドープ前リチウムイオン電池であって、

前記リチウム化合物は、上記リチウム化合物の酸化電位のうち、リチウムイオン含有量を変化させたときにとりうる最も高い最高酸化電位が、前記金属ケース部材をなす前記金属の有する腐食電位より低電位である低酸化電位リチウム化合物である

予備ドープ前リチウムイオン電池。

【請求項 3】

初充電前負極活物質を担持してなる初充電前負極部材と、
正極活物質を担持してなる正極部材と、
電解液または固体電解質体からなる電解質体と、

上記初充電前負極部材、上記正極部材、および上記電解質体を内部に収容してなる電池ケースと、

リチウムイオン供給体であって、上記初充電前負極活物質および上記リチウムイオン供給体をそれぞれ上記電解質体に接触させた状態で、上記初充電前負極部材に負電圧を、上記リチウムイオン供給体に正電圧を印加したとき、リチウムイオンを放出可能なリチウム化合物からなるリチウムイオン供給体と、を備え、

上記電池ケースは、上記電池ケース内に露出する内側露出面及び上記電池ケース外に露出する外側露出面を含み、金属からなる金属ケース部材を有し、

上記リチウムイオン供給体は、上記金属ケース部材の上記内側露出面の少なくとも一部に接触して配置され、

上記初充電前負極部材と上記金属ケース部材とは、互いに電氣的に絶縁してなり、

上記リチウムイオン供給体と上記初充電前負極活物質とは、上記電解質体にそれぞれ接触してなる

予備ドープ前リチウムイオン電池について、

上記金属ケース部材の上記外側露出面に正電圧を、上記初充電前負極部材に負電圧をそれぞれ印加して、上記初充電前負極活物質と上記リチウムイオン供給体との間に所定電圧をかけ、上記リチウム化合物からリチウムイオンを放出させ、リチウムを上記初充電前負極活物質にドープする

リチウムドープ工程を備える

リチウムイオン電池の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 4】

請求項 3 に記載のリチウムイオン電池の製造方法であって、

前記リチウム化合物は、その酸化電位のうち、リチウムイオン含有量を変化させたときにとりうる最も高い最高酸化電位が、前記金属ケース部材をなす前記金属の有する腐食電位より低電位である低酸化電位リチウム化合物であり、

前記リチウムドーブ工程は、前記所定電圧を、上記低酸化電位リチウム化合物の有する上記最高酸化電位よりも高電圧で、上記金属が有する上記腐食電圧よりも低電圧とする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】

10

【0001】

本発明は、初充電前の負極活物質に予めリチウムをドーブする前の、予備ドーブ前リチウムイオン電池、および、予備ドーブ前リチウムイオン電池を用いたリチウムイオン電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一般的にリチウムイオン電池は、正極活物質と負極活物質の間でリチウムイオンを授受させることにより電気エネルギーを得る。このリチウムイオンは、充電時には正極活物質から負極活物質に電解液を通じて移動し、放電時にはその逆に、負極活物質から正極活物質に電解液を通じて移動する。そして、負極活物質にまで移動したリチウムイオンは、負極部材を経由した電子を負極活物質から受け取り、リチウムとして負極活物質にドーブされる。

20

【0003】

リチウムが予めドーブされていない負極活物質を用いてリチウムイオン電池を製造した場合、当初は負極活物質中にリチウムが存在しないため、十分な放電ができず電池の機能を果たすことができない。そこでこの電池に初充電を行い、負極活物質にリチウムをドーブする必要がある。この初充電は、正極活物質と負極活物質との間に所定電圧を印加して実施する。しかし、その際、電極表面にリチウムイオンの授受を阻害する固体電解質界面（SEI）が形成されたり、リチウムの一部が偶発的に充放電反応に寄与できない負極活物質内の領域にドーブされる場合がある（SEI とは、電池反応の副反応によって生成される皮膜であり、負極活物質の材質や電解液の組成によって生成状態が異なる）。これらの現象は、不可逆な反応であるため、初充電後の放電時には、放電容量が初充電容量よりも小さくなってしまう。この不可逆反応による、初充電における充電容量とその次の放電における放電容量の容量差（不可逆容量）を低減するには、負極活物質にドーブされたりリチウムのうちの、放電時に放出できない分のリチウムあるいはリチウムイオンを電池内に過剰に確保しておけば良い。

30

その手法としては、正極部材にリチウムを含む正極活物質を過剰量担持させておくことが考えられる。しかしこの場合、正極部材に備える正極活物質の絶対的な質量の増加や、リチウムが放出された正極活物質の層の厚みが厚くなることにより、正極部材における抵抗の増加（電池の内部抵抗の増加）が生じる問題がある。

40

【0004】

そこで特許文献では、リチウムイオン電池の電池ケース本体の内側に、負極活物質と通電部材を通じて電氣的に接続する金属リチウムを配置することを提案している。この金属リチウムは、正極活物質にあるリチウムイオンとは別に、過剰なりチウムイオンを負極活物質に供給する。

この技術によれば、金属リチウムを配置したこの電池ケースに電解液を注入すると、金属リチウムは、負極活物質との電位差によりリチウムイオンとなって電解液に溶出し、負極活物質にドーブされる。これによりその後に行う初充電における初充電容量とその次の放電容量の容量差（不可逆容量）がほとんどなくなり、正極活物質と負極活物質の調整重量を適切に配分でき、エネルギー密度を高めることができる（特許文献 1 参照）。

50

【0005】

【特許文献1】特開平8-102333公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら金属リチウムは、反応性に富んだ物質であり、その取り扱いが面倒である。また、金属リチウムは空気中で容易に酸化されたり、水分を分解して酸化物を生成する。従って、特許文献で開示されたように、電池ケース内に金属リチウムを配置すると、その一部が酸化物となり、リチウムイオン溶出量が相対的に減少し、負極活物質へのリチウムのドーブ量が減少する虞がある。しかも酸化物の量の変動するとドーブ量も変動する不具合もある。

10

【0007】

本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであって、取り扱いが困難な金属リチウムを使用せずに、初充電時に生じる不可逆容量を低減できる、予備ドーブ前リチウムイオン電池を提供することを目的とする。また予備ドーブ前リチウムイオン電池を用いてできる、不可逆容量を低減したリチウムイオン電池の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

そして、その解決手段は、初充電前負極活物質を担持してなる初充電前負極部材と、正極活物質を担持してなる正極部材と、電解液または固体電解質体からなる電解質体と、上記初充電前負極部材、上記正極部材、および上記電解質体を内部に収容してなる電池ケースと、を備える予備ドーブ前リチウムイオン電池であって、リチウムイオン供給体であって、上記初充電前負極活物質および上記リチウムイオン供給体をそれぞれ上記電解質体に接触させた状態で、上記初充電前負極部材に負電圧を、上記リチウムイオン供給体に正電圧を印加したとき、リチウムイオンを放出可能なリチウム化合物からなるリチウムイオン供給体を備え、上記電池ケースは、上記電池ケース内に露出する内側露出面及び上記電池ケース外に露出する外側露出面を含み、金属からなる金属ケース部材を有し、上記リチウムイオン供給体は、上記金属ケース部材の上記内側露出面の少なくとも一部に接触して配置され、上記初充電前負極部材と上記金属ケース部材とは、互いに電氣的に絶縁してなり、上記リチウムイオン供給体と上記初充電前負極活物質とは、上記電解質体にそれぞれ接

20

30

【0009】

本発明の予備ドーブ前リチウムイオン電池では、初充電前負極部材に負電圧を印加する一方、金属ケース部材の外側露出面に端子等を接触させて、金属ケース部材を介して、リチウムイオン供給体に正電圧を印加する。これにより、リチウムイオン供給体からリチウムイオンを放出させて、初充電前負極活物質にリチウムを予めドーブすることができる。このため、このドーブ処理後に、正極部材と初充電前負極部材とを用いて初充電を行えば、正極部材の正極活物質から負極活物質に供給されたリチウムイオン（リチウム）は、その後の放電で再びその正極活物質に戻ることができる。つまり、初充電における充電容量とその後の放電における放電容量との容量差（不可逆容量）を低減することができる。

40

【0010】

また、本発明の予備ドーブ前リチウムイオン電池では、リチウムイオン供給体にリチウム化合物を用いているため、金属リチウムと比較して反応性が低く、取り扱いが容易である。また、金属リチウムを用いた場合と異なり、酸化物の生成によって初充電前負極活物質にドーブできるリチウムの量が減少したり、変動したりすることを抑制できる。

さらに、電池ケース内に露出する内側露出面及び電池ケース外に露出する外側露出面を有する金属ケース部材を用い、リチウムイオン供給体を内側露出面に接触させている。このため、電池ケース内に正極部材および負極部材以外の新たな電極部材を設ける必要がなく、金属ケース部材を介して、容易にリチウムイオン供給体に正電圧を印加することができる。

50

【0011】

なお、初充電前負極活物質としては、電気化学的に自由にリチウムの授受が可能な導電性物質であればよく、例えば、リチウムを内部にドーブ可能な導電性炭素材が挙げられる。また、初充電前負極部材としては、担持する初充電前負極活物質、電解質体、電池形態等を考慮して、その材質および形状を適宜選択できるが、体積固有抵抗が小さいものが好ましい。具体的には、銅箔が挙げられる。

また、電解液としては、例えば、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの有機溶媒、あるいはこれらの混合有機溶媒に、例えば、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等の電解質を溶解させた非水電解液が挙げられる。電解質体に電解液を用いた場合には、例えば高分子繊維からなるセパレータに保持させて、リチウムイオン供給体および初充電前負極活物質に接触させると良い。また、固体電解質体としては、導電性を有し、リチウムイオンをその内部で移動させることができる固体物質であれば良く、例えば、安定化ジルコニア等が挙げられる。電解質体として固体電解質体を用いる場合には、リチウムイオン供給体および初充電前負極活物質にそれぞれ直接接触させて配置すると良い。

10

【0012】

さらに、正極活物質としては、電気化学的に自由にリチウムイオンの授受が可能な固体リチウム化合物であればよく、例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_2 、 Li_5FeO_4 、 Li_2MnO_3 、 LiFePO_4 、 LiV_2O_4 、これらの混合物等が挙げられる。また、正極部材としては、担持する正極活物質、電解質体、電池形態等を考慮して、その材質および形状を適宜選択できるが、体積固有抵抗が小さいものが好ましい。例えば、アルミニウム箔が挙げられる。

20

【0013】

また、電池ケースの金属ケース部材としては、この電池ケースの大半を占め、一部が開口し、正極部材、初充電前負極部材、電解質体を収容できる箱状の電池ケース本体としたものが挙げられる。これとは逆に、金属ケース部材が電池ケースのうちの、底部のみ、側部の一面のみなど、規模の小さな一部分を占める形態としても良い。

さらに、金属ケース部材の外部を、樹脂等の絶縁部材で覆っても良い。但しこの場合には、絶縁部材の一部に貫通穴を設け外部露出面を露出させると良い。

【0014】

リチウムイオン供給体を構成するリチウム化合物としては、初充電前負極部材およびリチウムイオン供給体をそれぞれ電解質体に接触させた状態で、初充電前負極部材に負電圧を、リチウムイオン供給体に正電圧を印加したとき、リチウムイオンを放出可能なものであれば良い。例えば、 LiFeO_2 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_5FeO_4 、 Li_2MnO_3 、 LiFePO_4 、 LiV_2O_4 、および $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ が挙げられるが、安価な LiFePO_4 が好ましい。

30

【0015】

さらに上述の予備ドーブ前リチウムイオン電池であって、前記リチウム化合物は、上記リチウム化合物の酸化電位のうち、リチウムイオン含有量を変化させたときにとりうる最も高い最高酸化電位が、前記金属ケース部材をなす前記金属の有する腐食電位より低電位である低酸化電位リチウム化合物である予備ドーブ前リチウムイオン電池とすると良い。

40

【0016】

本発明の予備ドーブ前リチウムイオン電池では、リチウムイオン供給体は、金属ケース部材の内側露出面に接触して配置されている。従って、リチウムイオン供給体と金属ケース部材との間には、直接的な接触を介して成立する第1導電系と、電解質体を介して成立する第2導電系が存在しうる。

【0017】

ところで、金属ケース部材をなす金属は腐食電位を、リチウムイオン供給体であるリチウム化合物は酸化電位を有する。なお、リチウム化合物には、自身のリチウムイオン含有量に依存して酸化電位が変化するものもある。

50

ここでもし、リチウム化合物の持つその酸化電位のうち最高値（最高酸化電位）が、接触する金属ケース部材をなす金属の腐食電位より高い場合には、第1導電系と第2導電系で構成された電池回路によって、接触する金属ケース部材に腐食が進行する虞がある。

【0018】

これに対し本発明の予備ドープ前リチウムイオン電池では、リチウム化合物の有する最高酸化電位を、金属ケース部材をなす金属の腐食電位よりも低電位としているので、上述の電池回路によって、接触する金属ケース部材が腐食するのを抑制することができる。

【0019】

金属ケース部材をなす金属材質として、例えば、ステンレス鋼を用いた場合には、ステンレス鋼の腐食電位が $4.0\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ 程度であるので、低酸化電位リチウム化合物としては、例えば、 Li_2MnO_3 ($3.5\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$)、 LiFePO_4 ($3.5\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$)、 LiV_2O_4 ($3.0\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$)、および $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ ($1.4\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$) が挙げられる。

また、金属ケース部材の金属材質として、アルミニウムを用いた場合には、アルミニウムの腐食電位が $4.3\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ であるので、低酸化電位リチウム化合物としては、例えば、 Li_5FeO_4 ($4.0\text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$)、 Li_2MnO_3 、 LiFePO_4 、 LiV_2O_4 、および $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ が挙げられる。ただし、リチウム化合物の後に記す括弧内の数値は、それぞれのリチウム化合物の最高酸化電位である。

【0020】

また、リチウム化合物の酸化電位の測定手法としては、例えば、電池の電極材料の評価手法の1つである、三極式セルを用いたサイクリックボルタンメトリー評価が挙げられる。ここで三極とは、対極、参照極、および作用極であり、対極および参照極には金属リチウムを、作用極には評価するリチウム化合物を担持した担持箔を用いて評価を行う。

【0021】

さらに、他の解決手段は、初充電前負極活物質を担持してなる初充電前負極部材と、正極活物質を担持してなる正極部材と、電解液または固体電解質体からなる電解質体と、上記初充電前負極部材、上記正極部材、および上記電解質体を内部に収容してなる電池ケースと、リチウムイオン供給体であって、上記初充電前負極活物質および上記リチウムイオン供給体をそれぞれ上記電解質体に接触させた状態で、上記初充電前負極部材に負電圧を、上記リチウムイオン供給体に正電圧を印加したとき、リチウムイオンを放出可能なリチウム化合物からなるリチウムイオン供給体と、を備え、上記電池ケースは、上記電池ケース内に露出する内側露出面及び上記電池ケース外に露出する外側露出面を含み、金属からなる金属ケース部材を有し、上記リチウムイオン供給体は、上記金属ケース部材の上記内側露出面の少なくとも一部に接触して配置され、上記初充電前負極部材と上記金属ケース部材とは、互いに電氣的に絶縁してなり、上記リチウムイオン供給体と上記初充電前負極活物質とは、上記電解質体にそれぞれ接触してなる予備ドープ前リチウムイオン電池について、上記金属ケース部材の上記外側露出面に正電圧を、上記初充電前負極部材に負電圧をそれぞれ印加して、上記初充電前負極活物質と上記リチウムイオン供給体との間に所定電圧をかけ、上記リチウム化合物からリチウムイオンを放出させ、リチウムを上記初充電前負極活物質にドープするリチウムドープ工程を備えるリチウムイオン電池の製造方法である。

【0022】

本発明のリチウムイオン電池の製造方法では、リチウムドープ工程において、予備ドープ前リチウムイオン電池のうち、金属ケース部材の外側露出面に正電圧を、初充電前負極部材に負電圧をそれぞれ印加する。すると、金属ケース部材に接触しているリチウムイオン供給体にも正電圧が印加されるので、リチウムイオン供給体をなすリチウム化合物からリチウムイオンが放出されて、それが電解質体を通じて初充電前負極活物質中に移動する。そして、リチウムイオンが電子を受け取ることでリチウムが初充電前負極活物質にドープされる。かくして、初充電前にリチウムが予め初充電前負極活物質にドープされたリチウムイオン電池ができる。

10

20

30

40

50

【0023】

このリチウムイオン電池は、その後、正極部材に正電圧を、負極部材に負電圧を印加して初充電を行えば、正極活物質から負極活物質に供給されたりリチウムは、その後の放電で再びその正極活物質に戻ることができる。つまり、初充電における充電容量とその後の放電における放電容量との差である不可逆容量を低減することができる。

【0024】

さらに上述のリチウムイオン電池の製造方法であって、前記リチウム化合物は、その酸化電位のうち、リチウムイオン含有量を変化させたときにとりうる最も高い最高酸化電位が、前記金属ケース部材をなす前記金属の有する腐食電位より低電位である低酸化電位リチウム化合物であり、前記リチウムドーブ工程は、前記所定電圧を、上記低酸化電位リチウム化合物の有する上記最高酸化電位よりも高電圧で、上記金属が有する上記腐食電圧よりも低電圧とするリチウムイオン電池の製造方法とすると良い。

【0025】

本発明のリチウムイオン電池の製造方法によれば、リチウムドーブ工程時にかかる所定電圧を、リチウム化合物の有する最高酸化電位よりも高電圧としたので、リチウム化合物中のリチウムイオン含有量が、どの値になっても確実にリチウム化合物からリチウムイオンを放出させることができる。さらに所定電圧を、金属ケース部材をなす金属の腐食電位より低電圧としているので、金属ケース部材の金属が溶出して腐食されることなくリチウムドーブ工程を行うことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

(実施形態)

次に、本発明の実施形態について、図面を参照しつつ説明する。まず、予備ドーブ前リチウムイオン電池1について説明する。図1に予備ドーブ前リチウムイオン電池1の斜視図を、図2に予備ドーブ前リチウムイオン電池1の断面図(図1のA-A断面)を、図3に予備ドーブ前リチウムイオン電池1の断面図(図2のB-B断面)を示す。

本実施形態にかかる予備ドーブ前リチウムイオン電池1は、電池ケース本体11および封口蓋12を備える電池ケース10、発電要素20、第1リチウムイオン供給体61、第2リチウムイオン供給体62、および電解液30を備える、捲回形の予備ドーブ前リチウムイオン二次電池である。

【0027】

電池ケース本体11はステンレス鋼製であり、その内部には、内側露出面である第1内側面11aおよび第2内側面11bを、その外部には4つの外側面および底面からなる外側露出面11cを有している。

また、封口蓋12もまたステンレス鋼製であり、電池ケース本体11の開口部を閉塞して配置されている。そして、正極端子部材13および負極端子部材14はそれぞれ封口蓋12の上面に貫通突出しており、封口蓋12との間には絶縁部材16がそれぞれ介在している。また、封口蓋12の上面には安全弁15も配置されている。

【0028】

また、発電要素20は、正極部材21および初充電前負極部材24が、ポリエチレンからなるセパレータ27を介して捲回されてなる(図3参照)。この正極部材21は、 LiMn_2O_4 からなる正極活物質22がアルミニウム箔23の表面に塗工されたものである。一方、初充電前負極部材24は、導電性炭素材からなる初充電前負極活物質25が、銅箔26の表面に塗工されたものである。また、図3に示すように、初充電前負極部材24の銅箔26は、セパレータ27の外部側で互いに重ねられ、捲回体の長円形状のおおよそ半分をつぶすように、負極集電部材29にかしめられ溶接されている。正極部材21のアルミニウム箔23も同様に、負極集電部材29とは反対側のセパレータ27の外部側で互いに重ねられ、金属製の正極集電部材28にかしめられ溶接されている。しかし、銅箔26(およびアルミニウム箔23)は、これらの溶接部位以外では、隣り合う部位同士の間隙間があるので、図3の奥行き側にある初充電前負極活物質25は、セパレータ27を介

して、容易に電解液 30 と接することができる。

また、電解液 30 は、EC（エチレンカーボネート）、EMC（エチルメチルカーボネート）、および DMC（ジメチルカーボネート）を調整した混合有機溶媒に、溶質として LiPF_6 を添加した有機電解液である。

【0029】

本実施形態にかかる予備ドープ前リチウムイオン電池 1 のうち、第 1 リチウムイオン供給体 61 および第 2 リチウムイオン供給体 62 は、共に LiFePO_4 からなる。そして、第 1 リチウムイオン供給体 61 は、電池ケース本体 11 の第 1 内側面 11a の第 1 担持部位 P11a（図 4 の点面）で、また、第 2 リチウムイオン供給体 62 は、第 2 内側面 11b の第 2 担持部位 P11b（図 4 の点面）でそれぞれ直接接触して担持されている。

10

【0030】

本実施形態にかかる予備ドープ前リチウムイオン電池 1 は、負極端子部材 14、負極集電部材 29 を通じて、初充電前負極部材 24 に負電圧を印加する。また一方では、電池ケース本体 11 の外側露出面 11c に端子等を接触させて、電池ケース本体 11 の第 1 内側面 11a および第 2 内側面 11b を介して、リチウムイオン供給体 61、62 に正電圧を印加する。これにより、リチウムイオン供給体 61、62 からリチウムイオン 71 を放出させて、初充電前負極活物質 25 に予めリチウム 70 をドープすることができる。このリチウム 70 の一部は、初充電前負極活物質 25 に生成された SEI にその移動を阻害され、あるいは、充放電反応に寄与できない領域にもドープされる。このため、このドープ処理後に、正極部材 21（正極活物質 22）とこのドープ処理された初充電前負極活物質 25 とを用いて初充電を行えば、正極部材 21 の正極活物質 22 から、その負極活物質に供給されたりリチウムイオン 71（リチウム 70）は、その後の放電で再びその正極活物質 22 に戻ることができる。つまり、初充電における充電容量とその後の放電における放電容量との容量差（不可逆容量）を低減することができる。

20

【0031】

また、リチウムイオン供給体 61、62 に LiFePO_4 を用いているため、 LiFePO_4 は金属リチウムと比較して反応性が低く、取り扱いが容易である。また、金属リチウムを用いた場合と異なり、酸化物の生成によって初充電前負極活物質 25 にドープできる金属リチウムの量が減少したり、変動したりすることを抑制できる。

【0032】

さらに、電池ケース 10 内に露出する内側露出面 11a、11b 及び電池ケース 10 外に露出する外側露出面 11c を有する電池ケース本体 11 を用い、リチウムイオン供給体 61、62 を内側露出面 11a、11b に接触させている。このため、電池ケース 10 内に正極部材 21 および負極部材 24 以外の新たな電極部材を設ける必要がなく、電池ケース本体 11 を介して、容易にリチウムイオン供給体 61、62 に正電圧を印加することができる。

30

【0033】

ところで、第 1 担持部位 P11a および第 2 担持部位 P11b を含む電池ケース本体 11 は、ステンレス鋼の腐食電位（ $4.0\text{V vs. Li}^+/\text{Li}$ ）を有する。一方、第 1 リチウムイオン供給体 61 および第 2 リチウムイオン供給体 62 をなす LiFePO_4 の酸化電位は、そこに含有するリチウムイオンの量が減少すると上昇する性質を有しており、 $3.4\sim 3.5\text{V vs. Li}^+/\text{Li}$ の範囲で変化する。従って、最高酸化電位（ $3.5\text{V vs. Li}^+/\text{Li}$ ）を有する。

40

【0034】

このように、本実施形態にかかる予備ドープ前リチウムイオン電池 1 では、リチウムイオン供給体 61、62 をなす LiFePO_4 の最高酸化電位が、電池ケース本体 11 をなすステンレス鋼の腐食電位よりも低電位である。従って、電池ケース本体 11 のうち、担持部位 P11a、P11b およびその近傍での電池ケース本体 11 の腐食を抑制することができる。

【0035】

50

次に、本実施形態のリチウムイオン電池 2 の製造方法について、図 5 ～ 7 を参照して説明する。

本実施形態のリチウムイオン電池 2 は、予備ドープ前リチウムイオン電池 1 に、リチウムドープ工程を施して製造する。図 5 は、予備ドープ前リチウムイオン電池 1 と電源装置 80 を電氣的に接続した状態を示す説明図である。

電源装置 80 は、定電圧を連続的に印加可能なものであり、電源装置 80 の正極端子 81 と電池ケース本体 11 の外側露出面 11c とを、電源装置 80 の負極端子 82 と予備ドープ前リチウムイオン電池 1 の負極端子部材 14 とをそれぞれ結線する。

【0036】

図 6 の各図は、予備ドープ前リチウムイオン電池 1 に施す、リチウムドープ工程における予備ドープ前リチウムイオン電池 1 内部の様子を模式的に示す説明図である。

図 6 (a) は、電源装置 80 から予備ドープ前リチウムイオン電池 1 に所定電圧（本実施形態では 3.7V）をかける前の状態を示す。リチウム 70 を内部に有する第 1 リチウムイオン供給体 61 は電解液 30 に接触している。銅箔 26 に担持された初充電前負極活物質 25 もまた、電解液 30 に接触している（図 3 参照）。

【0037】

次に、電源装置 80 から予備ドープ前リチウムイオン電池 1 に所定電圧をかけると、図 6 (b) に示すように、第 1 リチウムイオン供給体 61 中のリチウム 70 は、正電圧が印加された電池ケース本体 11 を通じて電子を失い、リチウムイオン 71 となって第 1 リチウムイオン供給体 61 から放出されて電解液 30 内に入る。これにより、第 1 リチウムイオン供給体 61 は、その分だけリチウムイオン含有量の少ない第 1 リチウムイオン供給体 61R になる。

【0038】

さらに、図 6 (c) に示すように、電源装置 80 から予備ドープ前リチウムイオン電池 1 に所定電圧をかけ続けると、初充電前負極活物質 25 は、電解液 30 を通じてその内部に移動してきたリチウムイオン 71 に対し電子を与える。その結果、内部にリチウム 70 がドープされた負極活物質 25D になる。

【0039】

上述のリチウムドープ工程で生じる現象は、第 2 リチウムイオン供給体 62 においても同様である。即ち、電源装置 80 により電圧をかける前は、第 2 リチウムイオン供給体 62 内に、リチウム 70 が内部保持されている。そして、所定電圧をかけると、第 2 リチウムイオン供給体 62 中のリチウム 70 は、リチウムイオン 71 となって第 2 リチウムイオン供給体 62 から放出され、電解液 30 内に入る。これにより、第 2 リチウムイオン供給体 62 は、リチウムイオン含有量の少ない第 2 リチウムイオン供給体 62R になる。そして、第 2 リチウムイオン供給体 62 から放出されたリチウムイオン 71 も同様に、初充電前負極活物質 25 に移動し、リチウム 70 となって、負極活物質 25D にドープされる。

図 7 は、リチウムドープ工程後のリチウムイオン電池 2 の断面図であるが、発電要素 20D は、リチウム 70 がドープされた負極活物質 25D を備える。

【0040】

このリチウムドープ工程後に、リチウムイオン電池 2 において、正極端子部材 13 を通して正極部材 21 に正電圧を、負極端子部材 14 を通じて負極活物質 25D に負電圧を印加して初充電を行えば、正極部材 21 の正極活物質 22 から負極活物質 25D に供給されたリチウムイオン 71（リチウム 70）は、その後の放電で再びその正極活物質 22 に戻ることができる。つまり、初充電における充電容量とその後の放電における放電容量との容量差（不可逆容量）を低減することができる。

【0041】

なお、電池ケース本体 11 のうち、第 1 内側面 11a は、第 1 担持部位 P11a で第 1 リチウムイオン供給体 61 と直接接触している。そして、電池ケース本体 11 をなすステンレス鋼の腐食電位は、4.0V vs. Li^+/Li である。一方、第 1 リチウムイオン供給体 61 をなす、 $LiFePO_4$ の最高酸化電位は、3.5V vs. Li^+/Li で

ある。なお LiFePO_4 とは、リチウムイオン含有量が少なくなるほど、酸化電位が上昇する性質を有している。

そこで、本実施形態では、電源装置 80 で初充電前負極活物質 25 と第 1 リチウムイオン供給体 61 および第 2 リチウム供給体 62 との間にかかる所定電圧を、上述の腐食電位や最高酸化電位の間の 3.7 V に設定している。

【0042】

このように、リチウムドープ工程時に印加する所定電圧を、 LiFePO_4 の最高酸化電位 (3.5 V) よりも高電圧とした。従って、第 1 リチウムイオン供給体 61 および第 2 リチウム供給体 62 における、 LiFePO_4 中のリチウムイオン含有量がどの値になっても、確実にこの第 1 リチウムイオン供給体 61 および第 2 リチウム供給体 62 (LiFePO_4) からリチウムイオン 71 を放出させることができる。しかも印加する所定電圧を、電池ケース本体 11 をなすステンレス鋼の腐食電位よりも低電圧としているので、この所定電圧の印加によって、電池ケース本体 11 のステンレス鋼が溶出して腐食されることなく、リチウムドープ工程を行うことができる。

【0043】

(変形形態)

次に、変形形態にかかる予備ドープ前リチウムイオン電池 101 について、図面を参照しつつ説明する。図 8 は予備ドープ前リチウムイオン電池 101 の断面図である。

本変形形態にかかる予備ドープ前リチウムイオン電池 101 は、実施形態における電池ケース本体と同様の金属ケース部材 11、実施形態と同様の封口蓋 12 のほか、電池保護材 17 を有する電池ケース 110、および、実施形態と同様の発電要素 20、第 1 リチウムイオン供給体 61、第 2 リチウムイオン供給体 62、および電解液 30 を備える、捲回形の予備ドープ前リチウムイオン二次電池である。

本変形形態にかかる予備ドープ前リチウムイオン電池 101 の電池ケース 110 は実施形態と異なり、金属ケース部材 11 と封口蓋 12 のうち、正極端子部材 13、負極端子部材 14、および安全弁 15 を除くすべての外部表面を覆う電池保護材 17 を有している。

なお、金属ケース部材 11 は、実施形態と同じく、その内部に第 1 内側面 11a および第 2 内側面 11b を有する。また、電池ケース保護材 17 に形成した貫通穴 17H を通じて外部に露出する外側露出面 11d を有する。

この電池保護材 17 は、絶縁性のポリアミド系樹脂からなる。

なお、発電要素 20、第 1 リチウムイオン供給体 61、第 2 リチウムイオン供給体 62、および電解液 30 については、実施形態と同様である。

【0044】

本変形形態にかかる予備ドープ前リチウムイオン電池 101 は、外側露出面 11d を通じて、リチウムイオン供給体 61、62 に正電圧を、また、初充電前負極活物質 25 に負電圧を印加することにより、実施形態の予備ドープ前リチウムイオン電池 1 と同様、初充電前負極活物質 25 にリチウム 70 をドープすることができる。さらに、絶縁樹脂からなる電池ケース保護材 17 で金属ケース部材 11 の外側を覆っているため、電池ケース 110 の保護や、感電の危険性を低減できる。

【0045】

本変形形態のリチウムイオン電池 102 の製造方法にあたっては、実施形態のリチウムイオン電池 2 と同様のリチウムドープ工程を備える。

但し、図 9 に示すように、電源装置 80 の正極端子 81 と導通するピン 83 を、電池ケース保護材 17 の貫通穴 17H を通じて金属ケース部材 11 の外側露出面 11d に接触させる点で、実施形態と異なる。

【0046】

なお、リチウムドープ工程後には、図 10 に示すように絶縁性の樹脂からなる充填材 SL を、電池ケース保護材 17 から金属ケース部材 11 の外部露出面 11d を被覆すると良い。

【0047】

本変形形態により製造方法されたりチウムイオン電池１０２も、実施形態により製造されたりチウムイオン電池２と同様、初充電において、不可逆容量を低減することができる。

【００４８】

以上において、本発明を実施形態および変形形態に即して説明したが、本発明は上記実施形態等に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で、適宜変更して適用できることは言うまでもない。

例えば、実施形態等では、金属ケース部材の２カ所の内側露出面にそれぞれリチウムイオン供給体を担持させたものとしたが、リチウムイオン供給体は、金属ケース部材が有する内側露出面の少なくとも一部に接触して配置されていればよい。従って１つのリチウムイオン供給体や、さらに多くのリチウムイオン供給体を備えることができる。

また、実施形態および変形形態では、捲回形の発電要素を持つリチウムイオン二次電池に適用した例を示したが、複数の正極部材および負極部材を積層する、積層形のリチウムイオン電池においても本発明を適用することができる。

さらに、実施形態では、電池ケース本体の全体が金属ケース部材としたが、電池ケースの一部であり、内側露出面および外側露出面を有する金属ケース部材であれば良い。

また、実施形態および変形形態では、電池ケースの内側全体に、金属が露出する例で示したが、一部に内側露出面を確保してあれば、他は樹脂等で覆われていても良い。さらに、金属ケース部材として、内側露出面および外側露出面が確保できれば、樹脂フィルムおよび金属箔をラミネートしたラミネートフィルムを、電池ケースに用いても良い。

【図面の簡単な説明】

【００４９】

【図１】実施形態にかかる予備ドープ前リチウムイオン電池の斜視図である。

【図２】実施形態にかかる予備ドープ前リチウムイオン電池の断面図（図１のＡ－Ａ断面）である。

【図３】実施形態にかかる予備ドープ前リチウムイオン電池の断面図（図２のＢ－Ｂ断面）である。

【図４】実施形態にかかる電池ケース本体の部分フレーム斜視図である。

【図５】実施形態にかかる予備ドープ前リチウムイオン電池のリチウムドープ工程の説明図である。

【図６】実施形態にかかるリチウムドープ工程の説明図であり、（ａ）は電圧印加前の様子、（ｂ）はリチウムイオン放出の様子、（ｃ）はリチウムのドープの様子を示す。

【図７】実施形態にかかるリチウムイオン電池の断面図である。

【図８】変形形態にかかる予備ドープ前リチウムイオン電池の断面図である。

【図９】変形形態にかかる予備ドープ前リチウムイオン電池のリチウムドープ工程の説明図である。

【図１０】変形形態にかかるリチウムイオン電池の断面図である。

【符号の説明】

【００５０】

１，１０１ 予備ドープ前リチウムイオン電池

２，１０２ リチウムイオン電池

１０，１１０ 電池ケース

１１ 電池ケース本体（金属ケース部材）

１１ａ 第１内側面（内側露出面）

１１ｂ 第２内側面（内側露出面）

１１ｃ，１１ｄ 外側露出面

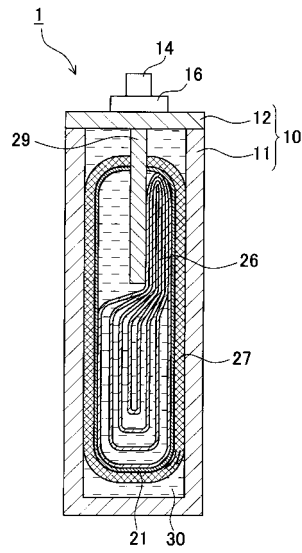
２１ 正極部材

２２ 正極活物質

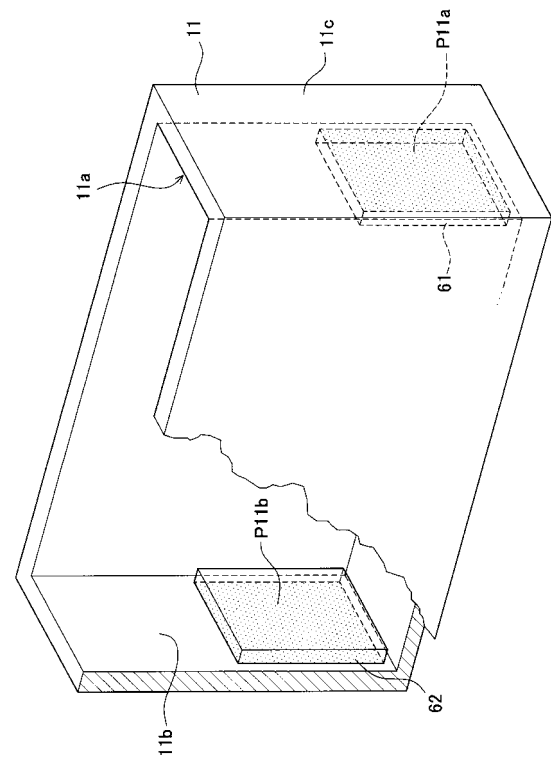
２４ 初充電前負極部材

２５ 初充電前負極活物質

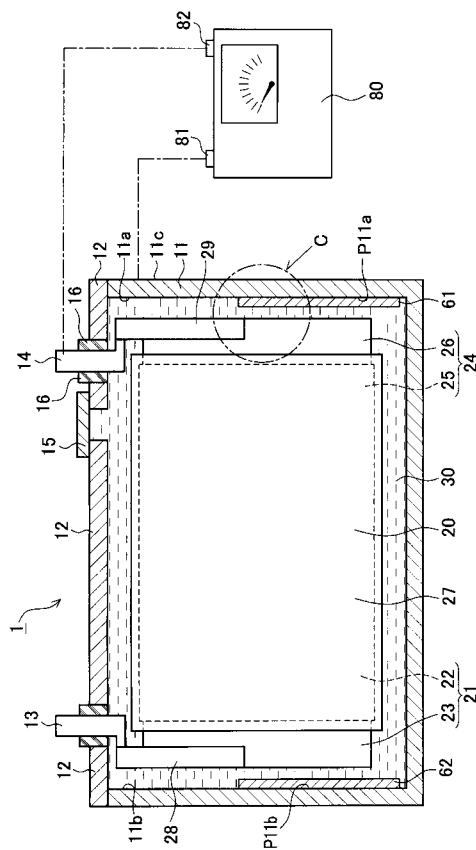
【図 3】



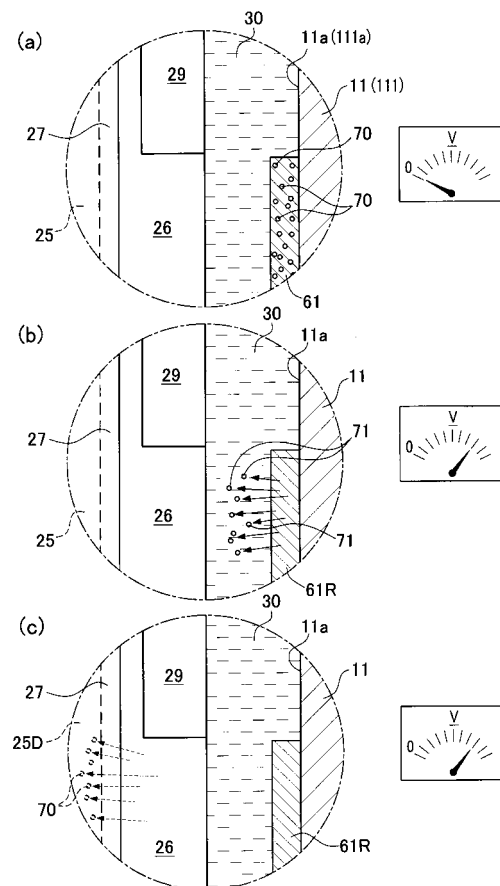
【図 4】



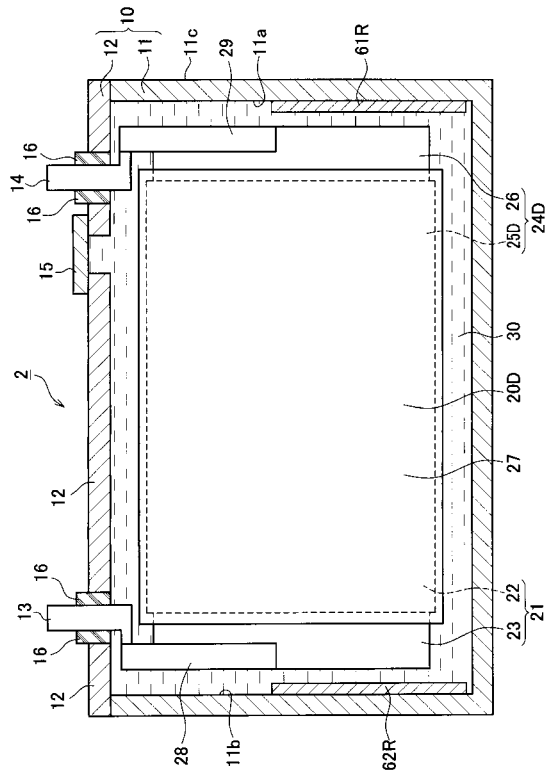
【図 5】



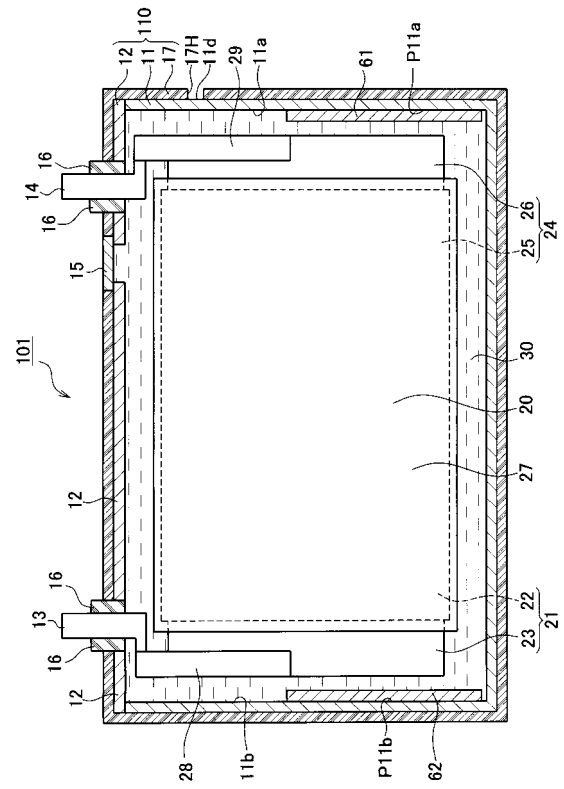
【図 6】



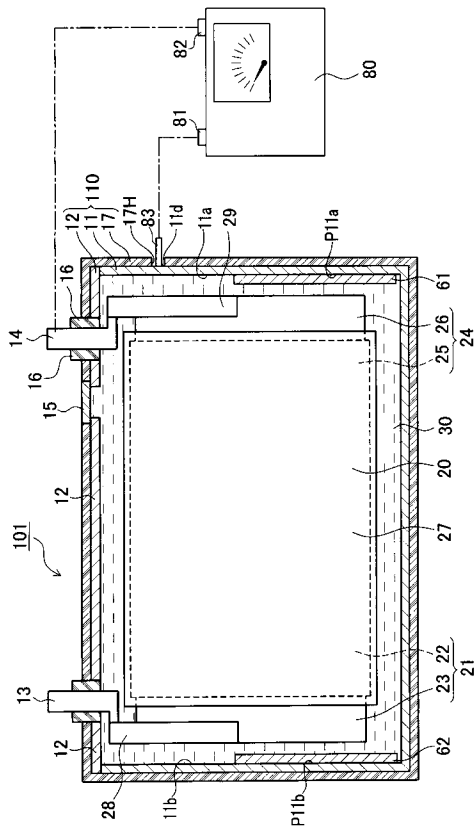
【図 7】



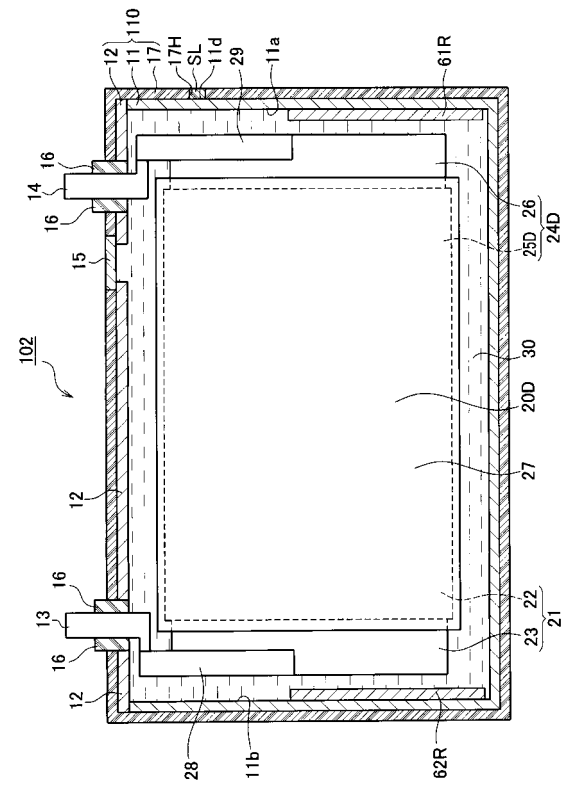
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H011 AA03 BB03 CC06 EE04 FF02 GG02
5H029 AJ02 AJ03 AK03 AL06 AM03 AM05 AM07 BJ02 BJ14 CJ15
CJ16 CJ23 DJ02 DJ09 HJ12 HJ18