

(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2019-21699

(P2019-21699A)

(43) 公開日 平成31年2月7日(2019.2.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 G 11/50 (2013.01)	HO 1 G 11/50	5 E 0 7 8
HO 1 M 4/04 (2006.01)	HO 1 M 4/04 Z	5 H 0 2 4
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139	5 H 0 2 9
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058	5 H 0 5 0
HO 1 M 6/14 (2006.01)	HO 1 M 6/14 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 22 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-137149 (P2017-137149)
 (22) 出願日 平成29年7月13日 (2017.7.13)

(71) 出願人 000004178
 J S R株式会社
 東京都港区東新橋一丁目9番2号
 (74) 代理人 110000578
 名古屋国際特許業務法人
 (72) 発明者 直井 雅也
 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R
 株式会社内
 (72) 発明者 相田 一成
 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R
 株式会社内
 Fターム(参考) 5E078 AA15 AB06 BA26 BA71 BA73
 5H024 AA02 AA03 AA07 AA11 BB10
 BB11 CC20 EE05 FF14 FF19
 HH01 HH08 HH11
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極の製造方法、キャパシタの製造方法、電池の製造方法、電極の保護方法、及び処理液

(57) 【要約】

【課題】 電極の変質を抑制できる電極の製造方法、キャパシタの製造方法、電池の製造方法、電極の保護方法、及び処理液を提供すること。

【解決手段】 アルカリ金属を吸蔵した活物質を含む層を備えた電極の製造方法であって、前記アルカリ金属と塩を形成しうる化合物を含む処理液と、前記層とを接触させる電極の製造方法。前記処理液における前記化合物の濃度が0.01～10質量%であることが好ましい。前記化合物は、リン酸化合物、ケイ酸化合物、炭酸化合物、カルボン酸化合物及びホウ酸化合物から成る群から選択される1種以上であることが好ましい。

【選択図】 図1

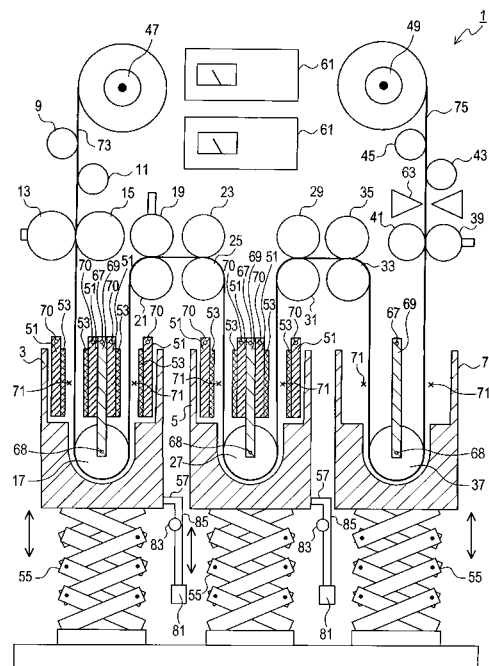


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ金属を吸蔵した活物質を含む層を備えた電極の製造方法であって、
前記アルカリ金属と塩を形成しうる化合物を含む処理液と、前記層とを接触させる電極の製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の電極の製造方法であって、
前記処理液における前記化合物の濃度が 0.01～10 質量%である電極の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の電極の製造方法であって、
前記化合物は、リン酸化合物、ケイ酸化合物、炭酸化合物、カルボン酸化合物及びホウ酸化合物から成る群から選択される 1 種以上である電極の製造方法。

10

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の電極の製造方法であって、
水に対する前記塩の 20℃における溶解度が 10g/100g・H₂O 以下である電極の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の電極の製造方法であって、
前記処理液はカーボネート系溶媒を含む電極の製造方法。

【請求項 6】

20

請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の電極の製造方法であって、
前記アルカリ金属はリチウム又はナトリウムである電極の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の電極の製造方法であって、
前記電極は、キャパシタ又は電池の負極である電極の製造方法。

【請求項 8】

正極、負極、及び電解質を備えるキャパシタの製造方法であって、
請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の電極の製造方法により前記正極及び前記負極を製造するキャパシタの製造方法。

【請求項 9】

30

正極、負極、及び電解質を備える電池の製造方法であって、
請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の電極の製造方法により前記正極及び前記負極を製造する電池の製造方法。

【請求項 10】

アルカリ金属を吸蔵した活物質を含む層を備えた電極の保護方法であって、
前記アルカリ金属と塩を形成しうる化合物を含む処理液と、前記層とを接触させる電極の保護方法。

【請求項 11】

アルカリ金属と塩を形成しうる化合物を含み、
アルカリ金属を吸蔵した活物質を含む層の処理を用途とする処理液。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、電極の製造方法、キャパシタの製造方法、電池の製造方法、電極の保護方法、及び処理液に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の小型化・軽量化は目覚ましく、それに伴い、当該電子機器の駆動用電源として用いられる電池に対しても小型化・軽量化の要求が一層高まっている。

このような小型化・軽量化の要求を満足するために、リチウムイオン二次電池に代表さ

50

れる非水電解質二次電池が開発されている。また、高エネルギー密度特性及び高出力特性を必要とする用途に対応する蓄電デバイスとして、リチウムイオンキャパシタが知られている。更に、リチウムより低コストで資源的に豊富なナトリウムを用いたナトリウムイオン型の電池やキャパシタも知られている。

【0003】

このような電池やキャパシタにおいては、様々な目的のために、予めアルカリ金属を電極にドーブするプロセス（一般にプレドーブと呼ばれている）が採用されている。アルカリ金属を電極にプレドーブする方法としては様々な方法が知られているが、例えば、特許文献1、2では、切り取られた電極板とアルカリ金属板とを、セパレータを介して電解液中に配置した状態でプレドーブを行う、所謂枚葉式の方法が開示されている。一方、特許文献3～6では、帯状の電極板を電解液中で移送させながらプレドーブを行う、所謂連続式の方法が開示されている。

10

【0004】

また、プレドーブ後の電極の処理については、特許文献7には、プレドーブ後の電極を洗浄することが記載されている。また、特許文献8、9ではプレドーブ後の電極を水やアルコールを用いて洗浄することが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平9-293499号公報

20

【特許文献2】特開2012-69894号公報

【特許文献3】特開平10-308212号公報

【特許文献4】特開2008-77963号公報

【特許文献5】特開2012-49543号公報

【特許文献6】特開2012-49544号公報

【特許文献7】特開2007-280926号公報

【特許文献8】特許4883391号公報

【特許文献9】特開平6-44958号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0006】

プレドーブ後、電極が大気中に晒されることがある。この場合、電極に含まれるアルカリ金属が酸化又は窒化し、電極が変質してしまうおそれがある。

本開示の一局面は、電極の変質を抑制できる電極の製造方法、キャパシタの製造方法、電池の製造方法、電極の保護方法、及び処理液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】

【0007】

本開示の一局面である電極の製造方法は、アルカリ金属を吸蔵した活物質を含む層を備えた電極の製造方法であって、前記アルカリ金属と塩を形成しうる化合物を含む処理液と、前記層とを接触させる電極の製造方法である。

40

【0008】

本開示の一局面である電極の製造方法によれば、プレドーブ後、電極が大気中に晒される場合でも、電極の変質を抑制できる。

本開示の別の局面は、正極、負極、及び電解質を備えるキャパシタの製造方法であって、本開示の一局面である電極の製造方法により前記正極及び前記負極を製造するキャパシタの製造方法である。

【0009】

本開示の別の局面であるキャパシタの製造方法によれば、プレドーブ後、正極及び負極が大気中に晒される場合でも、正極及び負極の変質を抑制できる。

本開示の別の局面は、正極、負極、及び電解質を備える電池の製造方法であって、本開

50

示の一局面である電極の製造方法により前記正極及び前記負極を製造する電池の製造方法である。

【0010】

本開示の別の局面である電池の製造方法によれば、プレドープ後、正極及び負極が大気中に晒される場合でも、正極及び負極の変質を抑制できる。

本開示の別の局面は、アルカリ金属を吸蔵した活物質を含む層を備えた電極の保護方法であって、前記アルカリ金属と塩を形成しうる化合物を含む処理液と、前記層とを接触させる電極の保護方法である。

【0011】

本開示の別の局面である電極の保護方法によれば、プレドープ後、電極が大気中に晒される場合でも、電極の変質を抑制できる。

本開示の別の局面は、アルカリ金属と塩を形成しうる化合物を含み、アルカリ金属を吸蔵した活物質を含む層の処理を用途とする処理液である。

【0012】

本開示の別の局面である処理液により、アルカリ金属を吸蔵した活物質を含む層を処理すれば、アルカリ金属を吸蔵した活物質を含む層が大気中に晒される場合でも、その層の変質を抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】ドーピングシステム1の構成を表す説明図である。

【図2】ドーピング槽3、5を下方に移動させた状態を表す説明図である。

【図3】対極ユニット51及び多孔質絶縁部材53の構成を表す側断面図である。

【図4】搬送ローラ15、21、25、29、対極ユニット51、及び直流電源61の電気的な接続を表す説明図である。

【図5】電極前駆体73の構成を表す平面図である。

【図6】図5におけるVI-VI断面での断面図である。

【図7】搬送ローラ13が電極前駆体73を搬送ローラ15の方向に押圧する態様を表す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本開示の実施形態を図面に基づき説明する。

<第1実施形態>

1. 電極製造装置1の構成

電極製造装置1の構成を、図1～図4に基づき説明する。電極製造装置1は、図1に示すように、電解液槽3、5と、処理槽7と、搬送ローラ9、11、13、15、17、19、21、23、25、27、29、31、33、35、37、39、41、43、45（以下ではこれらをまとめて搬送ローラ群と呼ぶこともある）と、供給ロール47と、巻取ロール49と、対極ユニット51と、多孔質絶縁部材53と、支持台55と、循環濾過ユニット57と、2つの直流電源61と、ブロー63と、を備える。

【0015】

電解液槽3は、図1及び図2に示すように、上方が開口した角型の槽である。電解液槽3の底面は、略U字型の断面形状を有する。電解液槽3内には、仕切り板69と、4個の対極ユニット51と、4個の多孔質絶縁部材53と、搬送ローラ17とが存在する。

【0016】

仕切り板69は、その上端を貫く支持棒67により支持されている。支持棒67は図示しない壁等に固定されている。仕切り板69のうち、上端を除く部分は、電解液槽3内にある。仕切り板69は上下方向に延び、電解液槽3の内部を2つの空間に分割している。仕切り板69の下端に、搬送ローラ17が取り付けられている。仕切り板69と搬送ローラ17とは、それらを貫く支持棒68により固定されている。なお、仕切り板69の下端付近は、搬送ローラ17と接触しないように切り欠かれている。搬送ローラ17と、電解

10

20

30

40

50

液槽 3 の底面との間には空間が存在する。

4 個の対極ユニット 5 1 は、それぞれ、それらの上端を貫く支持棒 7 0 により支持され、上下方向に延びている。支持棒 7 0 は図示しない壁等に固定されている。対極ユニット 5 1 のうち、上端を除く部分は、電解液槽 3 内にある。4 個の対極ユニット 5 1 のうち、2 個は、仕切り板 6 9 を両側から挟むように配置されている。残りの 2 個の対極ユニット 5 1 は、電解液槽 3 の内側面に沿って配置されている。

【0017】

仕切り板 6 9 側に配置された対極ユニット 5 1 と、電解液槽 3 の内側面に沿って配置された対極ユニット 5 1 との間には空間 7 1 が存在する。対極ユニット 5 1 は、直流電源 6 1 のプラス極に接続される。対極ユニット 5 1 の詳しい構成は後述する。

10

【0018】

それぞれの対極ユニット 5 1 における空間 7 1 側の表面に、多孔質絶縁部材 5 3 が取り付けられている。多孔質絶縁部材 5 3 の詳しい構成は後述する。

処理槽 7 は、基本的には電解液槽 3 と同様の構成を有する。ただし、処理槽 7 の内部には、対極ユニット 5 1 及び多孔質絶縁部材 5 3 は存在しない。

【0019】

電解液槽 5 は、基本的には電解液槽 3 と同様の構成を有する。ただし、電解液槽 5 内には、搬送ローラ 1 7 でなく、搬送ローラ 2 7 が存在する。

搬送ローラ群は、後述する電極前駆体 7 3 を一定の経路に沿って搬送する。その経路は、供給ロール 4 7 から、電解液槽 3 の中、電解液槽 5 の中、処理槽 7 の中を順次通り、巻取ロール 4 9 に至る経路である。

20

【0020】

その経路のうち、電解液槽 3 の中を通る部分は、まず、電解液槽 3 の内側面に沿って取り付けられた多孔質絶縁部材 5 3 と、それに対向する仕切り板 6 9 側の多孔質絶縁部材 5 3 との間の空間 7 1 を下方に移動し、次に、搬送ローラ 1 7 により移動方向を上向きに変えられ、最後に、電解液槽 3 の内側面に沿って取り付けられた多孔質絶縁部材 5 3 と、それに対向する仕切り板 6 9 側の多孔質絶縁部材 5 3 との間の空間 7 1 を上方に移動するという経路である。

【0021】

また、上記の経路のうち、電解液槽 5 の中を通る部分は、まず、電解液槽 5 の内側面に沿って取り付けられた多孔質絶縁部材 5 3 と、それに対向する仕切り板 6 9 側の多孔質絶縁部材 5 3 との間の空間 7 1 を下方に移動し、次に、搬送ローラ 2 7 により移動方向を上向きに変えられ、最後に、電解液槽 5 の内側面に沿って取り付けられた多孔質絶縁部材 5 3 と、それに対向する仕切り板 6 9 側の多孔質絶縁部材 5 3 との間の空間 7 1 を上方に移動するという経路である。

30

【0022】

また、上記の経路のうち、処理槽 7 の中を通る部分は、まず、処理槽 7 の内側面と、仕切り板 6 9 との間を下方に移動し、次に、搬送ローラ 3 7 により移動方向を上向きに変えられ、最後に、処理槽 7 の内側面と、仕切り板 6 9 との間を上方に移動するという経路である。

40

【0023】

搬送ローラ群のうち、搬送ローラ 1 5、2 1、2 5、2 9 は導電性の材料から成る。また、搬送ローラ 1 5、2 1、2 5、2 9 は、直流電源 6 1 のマイナス極に接続される。搬送ローラ 1 3 は、電極前駆体 7 3 を搬送ローラ 1 5 の方向に押圧する。搬送ローラ 1 9 は、電極前駆体 7 3 を搬送ローラ 2 1 の方向に押圧する。搬送ローラ 2 3 は、電極前駆体 7 3 を搬送ローラ 2 5 の方向に押圧する。搬送ローラ 3 1 は、電極前駆体 7 3 を搬送ローラ 2 9 の方向に押圧する。

【0024】

搬送ローラ 1 3、1 9、2 3、3 1 は、軸受部分を除き、エラストマーから成る。すなわち、搬送ローラ 1 3、1 9、2 3、3 1 は、それらの表面も含めて、エラストマーから

50

成る。エラストマーは弾性体の一例である。よって、搬送ローラ 13、19、23、31 は弾性変形可能である。

【0025】

エラストマーは、天然ゴムであってもよいし、合成ゴムであってもよい。エラストマーとしては、例えば、EPDM、EPR、SBR、NBR、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、アクリルゴム、クロロプレンゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、フッ素ゴム等が挙げられる。

【0026】

供給ロール 47 は、その外周に電極前駆体 73 を巻き回している。すなわち、供給ロール 47 は、巻き取られた状態の電極前駆体 73 を保持している。搬送ローラ群は、供給ロール 47 に保持された電極前駆体 73 を引き出し、搬送する。供給ロール 47 は保持ユニットに対応する。

10

【0027】

巻取ロール 49 は、搬送ローラ群により搬送されてきたドーブ電極 75 を巻き取り、保管する。なお、ドーブ電極 75 は、電極前駆体 73 に対し、電解液槽 3、5 においてアルカリ金属のドーブを行うことで製造されたものである。

【0028】

なお、アルカリ金属のドーブの態様としては、アルカリ金属をイオンの状態で活物質にインターカレーションさせる態様であってもよいし、アルカリ金属の合金が形成される態様であってもよいし、アルカリ金属イオンが SEI (Solid Electrolyte Interface) 被膜となって消費される態様であってもよい。

20

【0029】

対極ユニット 51 は、上記のように、電解液槽 3、5 内に收容されている。対極ユニット 51 は、板状の形状を有する。図 3 に示すように、対極ユニット 51 は、導電性基材 77 と、アルカリ金属含有板 79 とを積層した構成を有する。導電性基材 77 の材質としては、例えば、銅、ステンレス、ニッケル等が挙げられる。アルカリ金属含有板 79 の形態は特に限定されず、例えば、アルカリ金属板、アルカリ金属の合金板等が挙げられる。アルカリ金属含有板 79 の厚さは、例えば、0.03~3mm とすることができる。

【0030】

多孔質絶縁部材 53 は、板状の形状を有する。多孔質絶縁部材 53 は、図 3 に示すように、アルカリ金属含有板 79 の上に積層され、対極ユニット 51 の表面に取り付けられている。多孔質絶縁部材 53 が有する板状の形状とは、多孔質絶縁部材 53 が対極ユニット 51 の表面に取り付けられている際の形状である。多孔質絶縁部材 53 は、それ自体で一定の形状を保つ部材であってもよいし、例えばネット等のように、容易に変形可能な部材であってもよい。

30

【0031】

図 1、図 3 に示すように、多孔質絶縁部材 53 と、搬送ローラ群により搬送される電極前駆体 73 とは非接触である。多孔質絶縁部材 53 の表面から、電極前駆体 73 までの最短距離 d は、0.5~100mm の範囲内であることが好ましく、1~10mm の範囲内であることが特に好ましい。最短距離 d とは、多孔質絶縁部材 53 の表面のうち、電極前駆体 73 に最も近い点と、電極前駆体 73 との距離である。

40

【0032】

多孔質絶縁部材 53 は多孔質である。そのため、後述するドーブ溶液は、多孔質絶縁部材 53 を通過することができる。そのことにより、対極ユニット 51 は、ドーブ溶液に接触することができる。

【0033】

多孔質絶縁部材 53 としては、例えば、樹脂製のメッシュ等が挙げられる。樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリテトラフルオロエチレン等が挙げられる。メッシュの目開きは適宜設定でき、例えば、0.1 μ m~10mm とすることができるが、0.1~5mm の範囲内にあることが好

50

ましい。メッシュの厚みは適宜設定でき、例えば、 $1\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ とすることができるが、 $30\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ の範囲内にあることが好ましい。メッシュの目開き率は適宜設定でき、例えば、 $5\sim 95\%$ とすることができるが、 $50\sim 95\%$ の範囲内にあることが好ましい。

【0034】

多孔質絶縁部材53は、その全体が絶縁性の材料から成っていてもよいし、その一部に絶縁性の層を備えていてもよい。

支持台55は、電解液槽3、5及び処理槽7を下方から支持する。支持台55は、その高さを変えることができる。仕切り板69、対極ユニット51、及び多孔質絶縁部材53の上下方向における位置を維持したまま、支持台55を低くすると、図2に示すように、仕切り板69、対極ユニット51、及び多孔質絶縁部材53に対し、電解液槽3、5を相対的に下方に移動させることができる。また、支持台55高くすると、仕切り板69、対極ユニット51、及び多孔質絶縁部材53に対し、電解液槽3、5を相対的に上方に移動させることができる。

【0035】

循環濾過ユニット57は、電解液槽3、5にそれぞれ設けられている。循環濾過ユニット57は、フィルタ81と、ポンプ83と、配管85と、を備える。

電解液槽3に設けられた循環濾過ユニット57において、配管85は、電解液槽3から出て、ポンプ83、及びフィルタ81を順次通り、電解液槽3に戻る循環配管である。電解液槽3内のドーブ溶液は、ポンプ83の駆動力により、配管85、及びフィルタ81内を循環し、再び電解液槽3に戻る。このとき、ドーブ溶液中の異物等は、フィルタ81により濾過される。異物としては、ドーブ溶液から析出した異物や、電極前駆体73から発生する異物等が挙げられる。

【0036】

なお、図1、図2において、ドーブ溶液の記載は便宜上省略している。

電解液槽5に設けられた循環濾過ユニット57において、配管85は、電解液槽5から出て、ポンプ83、及びフィルタ81を順次通り、電解液槽5に戻る循環配管である。電解液槽5内のドーブ溶液は、ポンプ83の駆動力により、配管85、及びフィルタ81内を循環し、再び電解液槽5に戻る。電解液槽5に設けられた循環濾過ユニット57も、電解液槽3に設けられた循環濾過ユニット57と同様の作用効果を有する。

【0037】

フィルタ81の材質は、例えば、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン等の樹脂とすることができる。フィルタ81の孔径は適宜設定でき、例えば、 $30\sim 50\mu\text{m}$ とすることができる。

【0038】

2つの直流電源61のうち的一方（以下では、一方の直流電源61とする）におけるマイナス端子は、図4に示すように、ケーブル87を介して、搬送ローラ15、21とそれぞれ接続する。また、一方の直流電源61のプラス端子は、ケーブル89を介して、合計4個の対極ユニット51にそれぞれ接続する。この4個の対極ユニット51は電解液槽3内にある対極ユニット51である。電極前駆体73は、導電性の搬送ローラ15、21と接触し、また、電極前駆体73と、電解液槽3内にある対極ユニット51とは電解液であるドーブ溶液中にあるから、電極前駆体73と、電解液槽3内にある対極ユニット51とは電氣的に接続する。

【0039】

2つの直流電源61のうちの他方（以下では、他方の直流電源61とする）におけるマイナス端子は、図4に示すように、ケーブル87を介して、搬送ローラ25、29とそれぞれ接続する。また、他方の直流電源61のプラス端子は、ケーブル89を介して、合計4個の対極ユニット51にそれぞれ接続する。この4個の対極ユニット51は電解液槽5内にある対極ユニット51である。電極前駆体73は、導電性の搬送ローラ25、29と接触し、また、電極前駆体73と、電解液槽5内にある対極ユニット51とは電解液であ

るドーブ溶液中にあるから、電極前駆体 7 3 と、電解液槽 5 内にある対極ユニット 5 1 とは電氣的に接続する。2 つの直流電源 6 1、ケーブル 8 7、8 9、及び搬送ローラ 1 5、2 1、2 5、2 9 は接続ユニットに対応する。

【0040】

ブロー 6 3 は、処理槽 7 から出てきたドーブ電極 7 5 にガスを吹きつけて処理液に含まれる溶媒を気化させ、ドーブ電極 7 5 を乾燥させる。使用するガスは、アルカリ金属がドーブされた活物質に対して不活性なガスであることが好ましい。そのようなガスとして、例えば、ヘリウムガス、ネオンガス、アルゴンガス、水分が除去された除湿空気等が挙げられる。

【0041】

2. 電極前駆体 7 3 の構成

電極前駆体 7 3 の構成を図 5 及び図 6 に基づき説明する。電極前駆体 7 3 は、図 5 に示すように、帯状の形状を有する。電極前駆体 7 3 は、図 6 に示すように、帯状の集電体 9 3 と、その両側に形成された活物質層 9 5 とを備える。

【0042】

電極前駆体 7 3 の幅方向における両端には、集電体 9 3 上に活物質層 9 5 が形成されず、集電体 9 3 が露出している部分（以下では、未形成部 9 4 とする）が存在する。図 5 に示すように、未形成部 9 4 は電極前駆体 7 3 の長手方向に沿って、一定の幅で連続して存在する。未形成部 9 4 は電極前駆体 7 3 の両面に存在する。電極前駆体 7 3 のうち、活物質層 9 5 が形成されている部分を、中央部 9 6 とする。中央部 9 6 は、電極前駆体 7 3 の幅方向における中央に位置する。また、中央部 9 6 は、電極前駆体 7 3 の長手方向に沿って、一定の幅で連続して存在する。なお、電極前駆体 7 3 は未形成部 9 4 をその幅方向における片端にのみ有する形態であってもよい。

【0043】

集電体 9 3 としては、例えば、銅、ニッケル、ステンレス等の金属箔が好ましい。また、集電体 9 3 は、上記金属箔上に炭素材料を主成分とする導電層が形成されたものであってもよい。集電体 9 3 の厚みは、例えば、5 ～ 50 μm とすることができる。

【0044】

活物質層 9 5 は、例えば、アルカリ金属をドーブする前の活物質及びバインダー等を含有するスラリーを調製し、このスラリーを集電体 9 3 上に塗布し、乾燥させることにより作製できる。

【0045】

上記バインダーとしては、例えば、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、NBR 等のゴム系バインダー；ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂；ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、特開 2009-246137 号公報に開示されているようなフッ素変性（メタ）アクリル系バインダー等が挙げられる。

【0046】

上記スラリーは、活物質及びバインダーに加えて、その他の成分を含んでもよい。その他の成分としては、例えば、カーボンブラック、黒鉛、気相成長炭素繊維、金属粉末等の導電剤；カルボキシメチルセルロース、その Na 塩又はアンモニウム塩、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等の増粘剤が挙げられる。

【0047】

活物質層 9 5 の厚さは、特に限定されるものではないが、例えば、5 ～ 500 μm 、好ましくは 10 ～ 200 μm 、特に好ましくは 10 ～ 100 μm である。

活物質層 9 5 に含まれる活物質は、アルカリ金属イオンの挿入／脱離を利用する電池又はキャパシタに適用可能な電極活物質であれば特に限定されるものではなく、負極活物質であってもよいし、正極活物質であってもよい。

【0048】

負極活物質は、特に限定されるものではないが、例えば、黒鉛、易黒鉛化炭素、難黒鉛化炭素、黒鉛粒子をピッチや樹脂の炭化物で被覆した複合炭素材料等の炭素材料；リチウムと合金化が可能な Si、Sn 等の金属若しくは半金属又はこれらの酸化物を含む材料等が挙げられる。炭素材料の具体例としては、特開 2013-258392 号公報に記載の炭素材料が挙げられる。リチウムと合金化が可能な金属若しくは半金属又はこれらの酸化物を含む材料の具体例としては、特開 2005-123175 号公報、特開 2006-107795 号公報に記載の材料が挙げられる。

【0049】

正極活物質としては、例えば、コバルト酸化物、ニッケル酸化物、マンガン酸化物、バナジウム酸化物等の遷移金属酸化物；硫黄単体、金属硫化物等の硫黄系活物質が挙げられる。

10

【0050】

正極活物質、及び負極活物質のいずれにおいても、単一の物質から成るものであってもよいし、2 種以上の物質を混合して成るものであってもよい。本開示の電極製造装置 1 は、負極活物質にアルカリ金属をドーブする場合に適しており、特に、負極活物質が炭素材料又は Si 若しくはその酸化物を含む材料であることが好ましい。

【0051】

活物質にドーブするアルカリ金属としては、リチウム又はナトリウムが好ましく、特にリチウムが好ましい。

電極前駆体 73 を、リチウムイオン二次電池の電極の製造に用いる場合、活物質層 95 の密度は、好ましくは $1.50 \sim 2.00 \text{ g/cc}$ であり、特に好ましくは $1.60 \sim 1.90 \text{ g/cc}$ である。

20

【0052】

3. ドーブ溶液の組成

電極製造装置 1 を使用するとき、電解液槽 3、5 に、アルカリ金属イオンを含む溶液（以下ではドーブ溶液とする）を収容する。

【0053】

ドーブ溶液は、アルカリ金属イオンと、溶媒とを含む。溶媒として、例えば、有機溶媒が挙げられる。有機溶媒としては、非プロトン性の有機溶媒が好ましい。非プロトン性の有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブ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、メチルエチルカーボネート、1-フルオロエチレンカーボネート、 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、ジオキソラン、塩化メチレン、スルホラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグリム）、トリエチレングリコールブチルメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（テトラグリム）等が挙げられる。

30

【0054】

また、上記有機溶媒として、第 4 級イミダゾリウム塩、第 4 級ピリジニウム塩、第 4 級ピロリジニウム塩、第 4 級ピペリジニウム塩等のイオン液体を使用することもできる。上記有機溶媒は、単一の成分から成るものであってもよいし、2 種以上の成分の混合溶媒であってよい。

40

【0055】

有機溶媒は、単一の成分から成るものであってもよいし、2 種以上の成分の混合溶媒であってよい。

上記ドーブ溶液に含まれるアルカリ金属イオンは、アルカリ金属塩を構成するイオンである。アルカリ金属塩は、好ましくはリチウム塩又はナトリウム塩である。アルカリ金属塩を構成するアニオン部としては、例えば、 PF_6^- 、 $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$ 、 $\text{PF}_3(\text{CF}_3)_3^-$ 、等のフルオロ基を有するリンアニオン； BF_4^- 、 $\text{BF}_2(\text{CF})_2^-$ 、 $\text{BF}_3(\text{CF}_3)^-$ 、 $\text{B}(\text{CN})_4^-$ 等のフルオロ基又はシアノ基を有するホウ素ア

50

ニオン； $\text{N}(\text{F}\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ 等のフルオロ基を有するスルホニルイミドアニオン； CF_3SO_3^- 等のフルオロ基を有する有機スルホン酸アニオンが挙げられる。

【0056】

上記ドーブ溶液におけるアルカリ金属塩の濃度は、好ましくは0.1モル/L以上であり、より好ましくは0.5～1.5モル/Lの範囲内である。この範囲内である場合、アルカリ金属のドーブが効率良く進行する。

【0057】

上記ドーブ溶液は、更に、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、1-フルオロエチレンカーボネート、1-(トリフルオロメチル)エチレンカーボネート、無水コハク酸、無水マレイン酸、プロパンスルトン、ジエチルスルホン等の添加剤を含有することができる。

【0058】

4. 処理液の組成

電極製造装置1を使用するとき、処理槽7に処理液を収容する。処理液は、アルカリ金属を吸蔵した活物質を含む層の処理を用途とする。処理液は化合物を含む。その化合物とアルカリ金属とは、塩を形成しうる。アルカリ金属として、例えば、リチウム、ナトリウム等が挙げられる。化合物として、例えば、リン酸化合物、ケイ酸化合物、炭酸化合物、カルボン酸化合物及びホウ酸化合物から成る群から選択される1種以上が挙げられる。リン酸化合物として、例えば、 H_3PO_4 等が挙げられる。

【0059】

処理液における化合物の濃度は、0.001質量%～20質量%の範囲内であることが好ましく、0.01～10質量%の範囲内であることがより好ましく、0.05質量%～5質量%の範囲内であることがさらに好ましい。この範囲内である場合、処理液で処理した電極の変質を一層抑制できる。化合物とアルカリ金属とにより形成される塩として、例えば、アルカリ金属リン酸塩、アルカリ金属ケイ酸塩、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属カルボン酸塩、アルカリ金属ホウ酸塩等が挙げられる。アルカリ金属リン酸塩として、例えば、 Li_3PO_4 等が挙げられる。

【0060】

水に対する塩の20℃における溶解度は、0g/100g・ H_2O 以上、10g/100g・ H_2O 以下であることが好ましく、0g/100g・ H_2O 以上、5g/100g・ H_2O 以下であることがより好ましく、0g/100g・ H_2O 以上、1g/100g・ H_2O 以下であることがさらに好ましい。この場合、処理液で処理した電極の変質を一層抑制できる。

【0061】

水に対する20℃における溶解度が10g/100g・ H_2O 以下である塩として、例えば、シュウ酸リチウム(8g/100g)、炭酸水素リチウム(5.7g/100g)、炭酸リチウム(1.3g/100g)、バナジウム酸リチウム(4.8g/100g)、フッ化リチウム(0.2g/100g)、リン酸リチウム(0.04g/100g)等が挙げられる。なお、上記の各塩の後に記載された数値は、水に対する20℃における溶解度を意味する。

【0062】

アルカリ金属と前記化合物との反応成分である塩の層が、アルカリ金属を吸蔵した活物質の表面に形成される。水に対する塩の溶解度が大きい場合、大気中に含まれる水分の影響によって塩の層が溶解し、水分、酸素、窒素と活物質に吸蔵されたアルカリ金属とが反応し、アルカリ金属が失活する場合がある。

【0063】

処理液に含まれる溶媒として、例えば、カーボネート系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、ニトリル系溶媒、含硫黄系溶媒及びアミド系溶媒等が挙げられる。処理液がカーボネート系溶媒を含む場合、処理液で処理した電極の

変質を一層抑制できる。

【0064】

カーボネート系溶媒として、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等が挙げられる。

【0065】

エステル系溶媒として、酢酸ブチル、酢酸アミル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、蟻酸ブチル、蟻酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、 γ -ブチロラクトン、バレロラクトン、メバロノラクトン、カプロラクトン等が挙げられる。

【0066】

エーテル系溶媒として、エチルエーテル、i-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。

【0067】

炭化水素系溶媒として、n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、i-ヘプタン、2,2,4-トリメチルペンタン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、i-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-i-プロピルベンゼン、n-アミルナフタレン、トリメチルベンゼン等が挙げられる。

【0068】

ケトン系溶媒としては、1-オクタノン、2-オクタノン、1-ノナノン、2-ノナノン、4-ヘプタノン、2-ヘキサノン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、フェニルアセトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。

【0069】

ニトリル系溶媒として、アセトニトリル、プロピオニトリル等が挙げられる。含硫黄系溶媒として、スルホラン、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。アミド系溶媒として、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

【0070】

処理液に含まれる溶媒の沸点は、30℃以上200℃以下であることが好ましく、40℃以上150℃以下であることが好ましく、50℃以上120℃以下であることがさらに好ましい。沸点が30℃以上であることにより、処理槽7中の処理液が過度に気化してしまうことを抑制できる。沸点が200℃以下であることにより、処理後のドーブ電極75から処理液を除去することが容易になる。

5. 電極製造装置1を用いたドーブ電極75の製造方法

まず、ドーブ電極75を製造するための準備として、以下のことを行う。電極前駆体73を供給ロール47に巻き回す。電解液槽3、5にドーブ溶液を収容する。ドーブ溶液は、上記「3. ドーブ溶液の組成」で述べたものである。処理槽7に処理液を収容する。処理液は、上記「4. 処理液の組成」で述べたものである。

【0071】

10

20

30

40

50

電解液槽 3 に収容するドーブ溶液の組成と、電解液槽 5 に収容するドーブ溶液の組成とは異なることが好ましい。この場合、一層高品質のドーブ電極 7 5 を効率的に製造することができる。

【0072】

電解液槽 3、5 におけるドーブ溶液の組成が異なる態様としては、例えば、電解液槽 3 に収容されるドーブ溶液における S E I 被膜形成成分の濃度が、電解液槽 5 に収容されるドーブ溶液における S E I 被膜形成成分の濃度に比べて、高いこと等が挙げられる。電解液槽 3 に収容するドーブ溶液の組成と、電解液槽 5 に収容するドーブ溶液の組成とが異なることは、第 1 ドーブ工程と第 2 ドーブ工程とで、アルカリ金属を活物質にドーブする条件が異なることに対応する。

10

次に、搬送ローラ群により、電極前駆体 7 3 を供給ロール 4 7 から引き出し、上述した経路に沿って搬送する。電極前駆体 7 3 が電解液槽 3、5 内を通過するとき、活物質層 9 5 に含まれる活物質にアルカリ金属がドーブされる。

【0073】

電解液槽 3 で行われる第 1 ドーブ工程における電流密度と、電解液槽 5 で行われる第 2 ドーブ工程における電流密度とは異なることが好ましい。この場合、一層高品質のドーブ電極 7 5 を効率良く製造することができる。

【0074】

第 1 ドーブ工程と第 2 ドーブ工程とで電流密度が異なる態様としては、例えば、第 1 ドーブ工程における電流密度の方が、第 2 ドーブ工程における電流密度に比べて、高い、あるいは、低いこと等が挙げられる。

20

【0075】

また、電解液槽 3、5 内に収容される対極ユニット 5 1 が導電性基材、及び前記導電性基材上に配置されたアルカリ金属含有板を備える場合、電解液槽 3 内に収容されるアルカリ金属含有板に含有されるアルカリ金属の重量と、電解液槽 5 内に収容されるアルカリ金属含有板に含有されるアルカリ金属の重量とが異なってもよい。

【0076】

電解液槽 3、5 内に収容されるアルカリ金属含有板に含有されるアルカリ金属の重量が異なる態様としては、例えば、電解液槽 3 内に収容されるアルカリ金属含有板に含有されるアルカリ金属の重量の方が、電解液槽 5 内に収容されるアルカリ金属含有板に含有されるアルカリ金属の重量に比べて、多い、あるいは、少ないことが挙げられる。電解液槽 3 内に収容されるアルカリ金属含有板に含有されるアルカリ金属の重量と、電解液槽 5 内に収容されるアルカリ金属含有板に含有されるアルカリ金属の重量とが異なることは、第 1 ドーブ工程と第 2 ドーブ工程とで、アルカリ金属を活物質にドーブする条件が異なることに対応する。

30

活物質にアルカリ金属がドーブされることにより、電極前駆体 7 3 がドーブ電極 7 5 となる。ドーブ電極 7 5 は、アルカリ金属を吸蔵した活物質を含む活物質層 9 5 を備える。ドーブ電極 7 5 は搬送ローラ群により搬送されながら、処理槽 7 で処理液と接触する。最後に、ドーブ電極 7 5 は、巻取ロール 4 9 に巻き取られる。

【0077】

40

搬送ローラ群が電極前駆体 7 3 を搬送するとき、搬送ローラ 1 3 は、電極前駆体 7 3 を搬送ローラ 1 5 の方向に押圧する。このとき、図 7 に示すように、電極前駆体 7 3 の中央部 9 6 は、搬送ローラ 1 3 の幅方向における中央付近に対向し、未形成部 9 4 は、搬送ローラ 1 3 幅方向における両端付近に対向する。中央部 9 6 は、未形成部 9 4 に比べて、活物質層 9 5 を備える分だけ、膜厚が大きい。

【0078】

搬送ローラ 1 3 は弾性体であるエラストマーから成るため、電極前駆体 7 3 の形状に応じて弾性変形する。すなわち、搬送ローラ 1 3 は、その幅方向における中央付近を、両端付近に比べて、大きく凹ませるように弾性変形する。その結果、搬送ローラ 1 3 によって、中央部 9 6 だけでなく、未形成部 9 4 も、搬送ローラ 1 5 に押し当てられる。そのこと

50

により、未形成部 94 で露出している集電体 93 と搬送ローラ 15 とが確実に接触する。

【0079】

搬送ローラ 19 も、搬送ローラ 13 の場合と同様に、電極前駆体 73 を搬送ローラ 21 の方向に押圧する。そのことにより、未形成部 94 で露出している集電体 93 と搬送ローラ 21 とが確実に接触する。

【0080】

搬送ローラ 23 も、搬送ローラ 13 の場合と同様に、電極前駆体 73 を搬送ローラ 25 の方向に押圧する。そのことにより、未形成部 94 で露出している集電体 93 と搬送ローラ 25 とが確実に接触する。

【0081】

搬送ローラ 31 も、搬送ローラ 13 の場合と同様に、電極前駆体 73 を搬送ローラ 29 の方向に押圧する。そのことにより、未形成部 94 で露出している集電体 93 と搬送ローラ 29 とが確実に接触する。

【0082】

電極製造装置 1 を用いて製造するドーブ電極 75 は、正極であってもよいし、負極であってもよい。正極を製造する場合、電極製造装置 1 は、正極活物質にアルカリ金属をドーブし、負極を製造する場合、電極製造装置 1 は、負極活物質にアルカリ金属をドーブする。

【0083】

電極製造装置 1 は、アルカリイオン型のキャパシタ又は電池が備える負極の製造に適しており、アルカリイオン型のキャパシタ又は二次電池が備える負極の製造により適しており、リチウムイオンキャパシタ又はリチウムイオン二次電池が備える負極の製造に特に適している。

【0084】

ドーブ電極 75 において、活物質 1 g に対するアルカリ金属のドーブ量の下限は、10 mg 以上であることが好ましく、30 mg 以上であることがより好ましく、50 mg 以上であることがさらに好ましい。また、活物質 1 g に対するアルカリ金属のドーブ量の上限は、500 mg 以下であることが好ましく、300 mg 以下であることがより好ましく、100 mg 以下であることがさらに好ましい。ドーブ量がこの範囲内である場合、リチウムイオンキャパシタとして用いた場合に、高電圧であり、さらには長寿命という効果が得られる。

【0085】

アルカリ金属のドーブ量は、リチウムイオンキャパシタの負極活物質にリチウムを吸蔵させる場合、負極活物質の理論容量に対して好ましくは 70～95% であり、リチウムイオン二次電池の負極活物質にリチウムを吸蔵させる場合、負極活物質の理論容量に対して好ましくは 10～30% である。

【0086】

6. キャパシタの製造方法

本開示のキャパシタの製造方法は、正極、負極及び電解質を備えるキャパシタの製造方法であって、上記「5. 電極製造装置 1 を用いたドーブ電極 75 の製造方法」により正極及び負極を製造する工程を含む。

【0087】

キャパシタとしては、アルカリ金属イオンの挿入／脱離を利用するキャパシタであれば特に限定されるものではないが、例えば、リチウムイオンキャパシタ、ナトリウムイオンキャパシタ等が挙げられる。その中でもリチウムイオンキャパシタが好ましい。

【0088】

キャパシタを構成する正極の基本的な構成は、一般的な構成とすることができる。正極活物質としては活性炭を使用することが好ましい。

キャパシタを構成する電解質の形態は、通常、液状の電解液である。電解液の基本的な構成は、上述したドーブ溶液の構成と同様である。また、電解質におけるアルカリ金属イ

10

20

30

40

50

オン（アルカリ金属塩）の濃度は、好ましくは0.1モル/L以上であり、より好ましくは0.5～1.5モル/Lの範囲内である。電解質は、漏液を防止する目的で、ゲル状又は固体状の形態を有していてもよい。

【0089】

キャパシタは、正極と負極との間に、それらの物理的な接触を抑制するためのセパレータを備えることができる。セパレータとしては、例えば、セルロースレーヨン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリイミド等を原料とする不織布又は多孔質フィルムを挙げることができる。

【0090】

キャパシタの構造としては、例えば、正極及び負極と、それらを介するセパレータとから成る板状の構成単位が、3単位以上積層されて積層体を形成し、その積層体が外装フィルム内に封入された積層型セルが挙げられる。

10

【0091】

また、キャパシタの構造としては、例えば、正極及び負極と、それらを介するセパレータとから成る帯状の構成単位が捲回されて積層体を形成し、その積層体が角型又は円筒型の容器に収納された捲回型セル等が挙げられる。

【0092】

キャパシタは、例えば、少なくとも負極及び正極を含む基本構造を形成し、その基本構造に電解質を注入することにより製造できる。

リチウムイオンキャパシタの場合、その活物質層95の密度は、好ましくは0.50～1.50g/ccであり、特に好ましくは0.70～1.20g/ccである。

20

【0093】

7. 電池の製造方法

本開示の電池の製造方法は、正極、負極及び電解質を備える電池の製造方法であって、上記「5. 電極製造装置1を用いたドーブ電極75の製造方法」により正極及び負極を製造する工程を含む。

【0094】

電池としては、アルカリ金属イオンの挿入／脱離を利用する電池であれば特に限定されるものではなく、一次電池であっても二次電池であってもよい。電池としては、例えば、リチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池、空気電池等が挙げられる。その中でもリチウムイオン二次電池が好ましい。

30

【0095】

電池を構成する正極の基本的な構成は、一般的な構成とすることができる。正極活物質としては、既に例示したものの他、ニトロキシラジカル化合物等の有機活物質や酸素を使用することもできる。

【0096】

電池を構成する電解質の構成、電池自体の構成については、上記「6. キャパシタの製造方法」において説明したものと同様である。

電池は、例えば、少なくとも負極及び正極を含む基本構造を形成し、その基本構造に電解質を注入することにより製造できる。

40

【0097】

8. 電極製造装置1及び電極製造方法が奏する効果

(1A) 電極製造装置1は、処理槽7において、ドーブ電極75を処理液に浸漬する。このとき、ドーブ電極75が備える活物質層95と、処理液とが接触する。活物質層95はアルカリ金属を吸蔵した活物質を含む。処理液は化合物を含む。活物質に吸蔵されたアルカリ金属と、化合物とは反応して、活物質層95の表面に塩の膜を形成する。そのことにより、ドーブ電極75を大気中で晒した場合でも、活物質に吸蔵されたアルカリ金属の酸化又は窒化が抑制され、活物質層95の変質が抑制される。電極製造装置1は、上記のように、活物質層95の表面に塩の膜を形成することにより、ドーブ電極75を保護することができる。

50

【0098】

(1B) 処理液における化合物の濃度を、0.01～10質量%とすることができる。この場合、活物質層95の変質を一層抑制することができる。

(1C) 処理液に含まれる化合物を、リン酸化合物、ケイ酸化合物、炭酸化合物、カルボン酸化合物及びホウ酸化合物から成る群から選択される1種以上とすることができる。この場合、活物質層95の変質を一層抑制することができる。

【0099】

(1D) 活物質に吸蔵されたアルカリ金属の種類と、処理液に含まれる化合物の種類とを選択することにより、水に対する塩の20℃における溶解度を10g/100g・H₂O以下とすることができる。この場合、塩の膜が溶解しにくくなるため、活物質層95の変質を一層抑制することができる。

10

【0100】

(1E) 処理液が含む溶媒をカーボネート系溶媒とすることができる。その場合、活物質層95の変質を一層抑制することができる。

(1F) 活物質が吸蔵するアルカリ金属を、リチウム又はナトリウムとすることができる。その場合、活物質層95の変質を一層抑制することができる。

【0101】

(1G) ドープ電極75をキャパシタ又は電池の負極とすることができる。その場合、キャパシタ又は電池の負極における活物質層95の変質を一層抑制することができる。

(1H) ドープ電極75は帯状の形態を備える。そのため、処理槽7での処理後、巻取ロール49に巻き取ることが容易である。ドープ電極75を巻取ロール49に巻き取ると、ドープ電極75同士が接触するが、処理槽7においてドープ電極75を処理するため、ドープ電極75の表面部分が剥がれたり、ドープ電極75同士がくっついたりすることが生じにくい。

20

【0102】

(1I) 電極製造装置1は、複数の電解液槽3、5を備える。また、電解液槽3、5には、それぞれ、対極ユニット51が設けられており、対極ユニット51は、電極前駆体73と電気的に接続される。そのため、高品質のドープ電極75を効率良く製造することができる。

【0103】

(1J) 電極製造装置1を用いれば、電解液槽3において第1ドープ工程を行い、電解液槽5において第2ドープ工程を行うことができる。そして、第1ドープ工程と第2ドープ工程とで、活物質にアルカリ金属をドープする条件を異ならせることができる。そのことにより、高品質のドープ電極75を効率良く製造することができる。

30

【0104】

(1K) 電極製造装置1を用いれば、電解液槽3に収容するドープ溶液の組成と、電解液槽5に収容するドープ溶液の組成とを異ならせることができる。そのことにより、高品質のドープ電極75を効率良く製造することができる。

【0105】

(1L) 電極製造装置1を用いれば、第1ドープ工程における電流密度と、第2ドープ工程における電流密度とを異ならせることができる。そのことにより、高品質のドープ電極75を効率良く製造することができる。

40

【0106】

(1M) 電極製造装置1を用いれば、電解液槽3、5内に収容されている対極ユニット51が導電性基材、及び前記導電性基材上に配置されたアルカリ金属含有板を備える場合、電解液槽3内に収容されているアルカリ金属含有板に含有されるアルカリ金属の重量と、電解液槽5内に収容されているアルカリ金属含有板に含有されるアルカリ金属の重量とを異ならせることができる。そのことにより、高品質のドープ電極75を効率良く製造することができる。

【0107】

50

(1N) 電極製造装置 1 は、電極前駆体 7 3 を搬送ローラ 1 5、2 1、2 5、2 9 の方向に押圧する、弾性変形可能な搬送ローラ 1 3、1 9、2 3、3 1 を備える。搬送ローラ 1 3、1 9、2 3、3 1 は、電極前駆体 7 3 の形状に応じて弾性変形し、中央部 9 6 だけでなく、未形成部 9 4 も、搬送ローラ 1 5、2 1、2 5、2 9 に押し当てる。そのことにより、未形成部 9 4 で露出している集電体 9 3 と搬送ローラ 1 5、2 1、2 5、2 9 とが確実に接触する。活物質層 9 5 が形成されている中央部 9 6 より電気抵抗が小さい未形成部 9 4 と搬送ローラ 1 5、2 1、2 5、2 9 とをできるだけ広い面積において接触させることにより、電極前駆体 7 3 と対極ユニット 5 1 との電氣的な接続が安定化する。

【0108】

(1O) 搬送ローラ 1 3、1 9、2 3、3 1 は、その表面も含めてエラストマーから成るローラである。そのため、未形成部 9 4 で露出している集電体 9 3 と搬送ローラ 1 5、2 1、2 5、2 9 との電氣的な接続が一層安定する。

【0109】

(1P) 電極製造装置 1 は、多孔質絶縁部材 5 3 を備える。多孔質絶縁部材 5 3 は電極前駆体 7 3 と対極ユニット 5 1 との間に配置される。そのことにより、電極前駆体 7 3 が対極ユニット 5 1 に接触したり、過度に接近したりすることがない。その結果、活物質へのアルカリ金属のドーブ量をコントロールすることが容易になる。よって、高品質のドーブ電極 7 5 を製造することができる。

【0110】

(1Q) 多孔質絶縁部材 5 3 は電極前駆体 7 3 と非接触である。そのため、多孔質絶縁部材 5 3 と接触することで電極前駆体 7 3 が損傷してしまうことを抑制できる。その結果、高品質のドーブ電極 7 5 を製造することができる。

【0111】

(1R) 多孔質絶縁部材 5 3 の形状は板状である。そのため、多孔質絶縁部材 5 3 により対極ユニット 5 1 を覆うことが容易である。また、多孔質絶縁部材 5 3 の形状が板状であることにより、多孔質絶縁部材 5 3 と電極前駆体 7 3 とを非接触にすることが容易である。

【0112】

(1S) 多孔質絶縁部材 5 3 の表面から、電極前駆体 7 3 までの最短距離 d が $0.5 \sim 100 \text{ mm}$ の範囲内である。そのことにより、多孔質絶縁部材 5 3 と電極前駆体 7 3 との接触を一層抑制することができる。

【0113】

(1T) 電極製造装置 1 は、導電性の搬送ローラ 1 5、2 1、2 5、2 9 を用いて、電極前駆体 7 3 と対極ユニット 5 1 とを電氣的に接続する。そのことにより、電極前駆体 7 3 と対極ユニット 5 1 との電氣的な接続を一層容易且つ確実にを行うことができる。

【0114】

(1U) 対極ユニット 5 1 は、導電性基材 7 7、及びその上に配置されたアルカリ金属含有板 7 9 を備える。そのことにより、活物質へのアルカリ金属のドーブを一層容易且つ確実にを行うことができる。

【0115】

(1V) 電極製造装置 1 は、支持台 5 5 の高さを変化させることにより、電解液槽 3、5 を、対極ユニット 5 1 に対して相対的に下方及び上方に移動させることができる。そのことにより、対極ユニット 5 1 をドーブ溶液から引き上げ、交換やメンテナンスを行うことが容易である。

【0116】

(1W) 電極製造装置 1 は、循環濾過ユニット 5 7 を用いてドーブ溶液中の異物等を除去することができる。そのことにより、異物がドーブ電極 7 5 に付着することを抑制できる。その結果、高品質のドーブ電極 7 5 を製造することができる。

【0117】

(1X) 電極製造装置 1 は、供給ロール 4 7 において、巻き取られた状態の電極前駆体

10

20

30

40

50

73を保持しておき、そこから、搬送ローラ群を用いて電極前駆体73を引き出し、搬送することができる。そのことにより、ドーブ電極75の生産性が向上する。

【0118】

(1Y)電極製造装置1を用いれば、活物質へのアルカリ金属のドーブ量が安定し、損傷が少ない高品質のドーブ電極75を製造することができる。また、そのドーブ電極75を負極として用いれば、高品質のキャパシタや電池を製造することができる。

【0119】

9. 実施例

(9-1) 負極前駆体の製造

表面粗さRaが0.1 μ mである銅箔から成る集電体上に、厚さ40 μ mの前駆体層を形成した。前駆体層は、黒鉛、カルボキシメチルセルロース、アセチレンブラック及びバインダーを、質量比で88:4:5:3の比率で含む層である。黒鉛は負極活物質に対応する。黒鉛の50%体積累積径D50は5 μ mである。アセチレンブラックは導電剤である。

10

【0120】

前駆体層は、上記の各成分を含むスラリーを調製し、このスラリーを集電体上に塗布し、乾燥させることにより形成した。前駆体層に含まれる黒鉛は、アルカリ金属を吸蔵する前の状態である。集電体と、その上に形成された前駆体層とを併せて、以下では負極前駆体とする。

【0121】

20

(9-2) 実施例1の負極及びフラットセルの製造

上記(9-1)で得られた負極前駆体を直径16.2mmの円形にカットした。また、リチウム金属の板を直径16.0mmの円形にカットして対極を作成した。そして、対極と、セパレータと、負極前駆体をこの順番で積層した。さらに、負極前駆体の周囲に、負極前駆体に接触しないように1mm間隔をあけて、リチウム参照極を配置した。それらをセル容器に収容して、3極のフラットセルを作製した。セパレータはポリプロピレン製不織布から成る。

【0122】

次に、プレドーブ溶液をフラットセル内に注入した。プレドーブ溶液は、LiPF₆を1mol/L含むEC(エチレンカーボネート)と、EMC(エチルメチルカーボネート)とを、3:7の体積比率で含む電解液である。プレドーブ溶液は、アルカリ金属塩が有機溶媒に溶解した溶液に対応する。

30

【0123】

得られたフラットセルを充放電試験機に接続した。また、フラットセルを25℃の恒温槽に設置し、2時間静置した。その後、1Cの定電流で充電した。充電時間は、リチウムの吸蔵率が76%になる時間を設定した。リチウムの吸蔵率とは、黒鉛の理論容量(372mAh/g)に対する比率であって、使用した黒鉛活物質の重量で換算された値である。

【0124】

このとき、前駆体層に含まれる黒鉛はリチウムを吸蔵した。その結果、集電体上に、リチウムを吸蔵した負極活物質を含む層(以下では負極活物質層とする)が形成された。集電体と、負極活物質層とを併せて、以下では未処理負極とする。

40

【0125】

次に、フラットセルから未処理負極を取り出した。取り出した未処理負極を1mLの処理液で洗浄した。処理液は、無水H₃PO₄を0.1質量%の濃度で含むDMC溶液である。洗浄後の負極(以下では単に負極とする)を、露点-40℃のドライルーム内に8時間放置した。なお、無水H₃PO₄と水との反応により生成するLi₃PO₄の水に対する20℃における溶解度は0.04g/100g・H₂Oである。

【0126】

次に、放置後の負極を用いて上記の3極のフラットセルを再度作製した。このとき、フ

50

ラットセル内には、電解液を注液した。この電解液は、 LiPF_6 を 1mol/L 含むEC（エチレンカーボネート）と、EMC（エチルメチルカーボネート）とを、3：7の体積比率で含む電解液である。

【0127】

（9-3）比較例1の負極及びフラットセルの製造

上記（9-2）と同様の方法で、未処理負極を製造した。次に、フラットセルから未処理負極を取り出し、未処理負極をDMC 1mL で洗浄した。洗浄後の負極を、露点 -40°C のドライルーム内に8時間放置した。次に、放置後の負極を用いて上記の3極のフラットセルを再度作製した。このとき、フラットセル内には、電解液を注液した。この電解液は、 LiPF_6 を 1mol/L 含むEC（エチレンカーボネート）と、EMC（エチルメチルカーボネート）とを、3：7の体積比率で含む電解液である。

10

【0128】

（9-4）実施例1及び比較例1のフラットセルの評価

実施例1のフラットセルにおいて、 0.1C の定電流で 2.2V までの放電容量を確認した。その際の放電容量は 0.56mAh であった。また、比較例1のフラットセルにおいて、実施例1の場合と同様の方法で放電容量を確認した。その際の放電容量は 0.47mAh であった。

【0129】

（9-5）実施例2の負極及びフラットセルの製造

図5に示す帯状の電極前駆体73を作製した。この電極前駆体73は、図6に示すように、厚さ $40\mu\text{m}$ の活物質層95を両面に備える。それぞれの活物質層95は、前記（9-1）における前駆体層と同様に形成されたものである。活物質層95は、アルカリ金属を吸蔵した活物質を含む層に対応する。

20

【0130】

帯状の電極前駆体73をロール状に巻き取り、図1に示す電極製造装置1における供給ロール47とした。その後、電解液槽3および5に電解液を満たした。この電解液は、 LiPF_6 を 1mol/L 含むEC（エチレンカーボネート）と、EMC（エチルメチルカーボネート）とを、3：7の体積比率で含む電解液である。

【0131】

処理槽7には処理液を満たした。この処理液は、無水 H_3PO_4 を 0.1 質量%の濃度で含むDMC（ジメチルカーボネート）溶液である。それぞれの槽の温度は全て 25°C とした。この状態で電極前駆体73を搬送し、電解液槽3および5にて活物質層95にリチウムを吸蔵させ、処理槽7を通過させ、ブロー63にて乾燥し、巻取ロール49に巻き取り、ドープ電極75を得た。このドープ電極75は負極である。ドープ電極75は、処理槽7において処理液と接触する。

30

【0132】

このとき、活物質層95におけるリチウムの吸蔵率が76%になるように、電極前駆体73の搬送速度と印加する電流量とを調整した。リチウムの吸蔵率とは、黒鉛の理論容量（ 372mAh/g ）に対する比率であって、使用した黒鉛活物質の重量で換算された値である。なお、電解液槽3および5にて活物質層95にリチウムを吸蔵させた後、処理槽7に入る前のドープ電極75は未処理負極に対応する。

40

【0133】

全てのドープ電極75を巻取ロール49に巻き取った後、ドープ電極75のうち、搬送方向における後端から 2m 遡った部分から、 10cm 角の試料を切り出した。切り出した試料の片側にある活物質層95を、エチルアルコールを用いて拭き取った。その結果、片側のみに活物質層95を備える試料が得られた。この試料を、露点 -40°C のドライルーム内に8時間放置した。

【0134】

放置後の試料のうち、試料の中心を円心とする、直径 16.2mm の円形の部分を切り出した。切り出した部分を以下では電極試料とする。また、リチウム金属の板を直径 16

50

． 0 mm の円形にカットして対極を作成した。そして、対極と、セパレータと、電極試料とをこの順番で積層した。さらに、電極試料の周囲に、電極試料に接触しないように 1 mm 間隔をあけて、リチウム参照極を配置した。それらをセル容器に収容して、3 極のフラットセルを作製した。セパレータはポリプロピレン製不織布から成る。

【0135】

このとき、フラットセル内には、電解液を注液した。この電解液は、 LiPF_6 を 1 mol/L 含む EC（エチレンカーボネート）と、EMC（エチルメチルカーボネート）とを、3：7 の体積比率で含む電解液である。

【0136】

（9-6）比較例 2 の負極及びフラットセルの製造

上記（9-5）と同様の手法により、電極前駆体 73 を作製した。また、電極製造装置 1 を用い、基本的には上記（9-5）と同様の手法により、ドーブ電極 75 を得た。ドーブ電極 75 は負極である。ただし、処理槽 7 には洗浄液のみを満たした。洗浄液は DMC のみから成る。

【0137】

次に、上記（9-5）と同様の手法により、ドーブ電極 75 から試料を切り出し、切り出した試料を露点 -40°C のドライルーム内に 8 時間放置し、放置後の試料を用いて 3 極のフラットセルを作製した。

【0138】

（9-7）実施例 2 及び比較例 2 のフラットセルの評価

実施例 2 のフラットセルにおいて、0.1 C の定電流で 2.2 V までの放電容量を確認した。その際の放電容量は 0.54 mAh であった。また、比較例 2 のフラットセルにおいて、実施例 2 の場合と同様の方法で放電容量を確認した。その際の放電容量は 0.42 mAh であった。

【0139】

上記（9-1）～（9-4）に示す実施例 1、比較例 1 のように、フラットセルを用いて処理を行う場合でも、上記（9-5）～（9-7）に示す実施例 2、比較例 2 のように、電極製造装置 1 を用いて処理を行う場合でも、無水 H_3PO_4 を含む処理液で未処理負極を処理した場合は、溶剤のみで未処理負極を洗浄した場合よりも、フラットセルの放電容量を高く維持できた。この理由は、無水 H_3PO_4 を含む処理液で処理することで、酸素、窒素を含むドライルーム内の大気中においてリチウムの失活を抑えられたためであると推察される。

【0140】

10. 他の実施形態

以上、本開示を実施するための形態について説明したが、本開示は上述の実施形態に限定されることなく、種々変形して実施することができる。

【0141】

（1）例えば、活物質層と処理液との接触の態様は、他の態様であってもよい。例えば、活物質層上に処理液を噴霧したり、滴下したり、塗布したりしてもよい。

（2）上記各実施形態における 1 つの構成要素が有する機能を複数の構成要素に分担させたり、複数の構成要素が有する機能を 1 つの構成要素に発揮させたりしてもよい。また、上記各実施形態の構成の一部を省略してもよい。また、上記各実施形態の構成の少なくとも一部を、他の上記実施形態の構成に対して付加、置換等してもよい。なお、特許請求の範囲に記載の文言から特定される技術思想に含まれるあらゆる態様が本開示の実施形態である。

【符号の説明】

【0142】

1…電極製造装置、3、5…電解液槽、7…処理槽、9、11、13、15、17、19、21、23、25、27、29、31、33、35、37、39、41、43、45…搬送ローラ、47…供給ロール、49…巻取ロール、51…対極ユニット、53…多孔質

絶縁部材、55…支持台、57…循環濾過ユニット、61…直流電源、63…ブロー、67、68…支持棒、69…仕切り板、70…支持棒、71…空間、73…電極前駆体、75…ドーブ電極、77…導電性基材、79…アルカリ金属含有板、81…フィルタ、83…ポンプ、85…配管、87、89…ケーブル、93…集電体、94…未形成部、95…活物質層、96…中央部

【図 1】

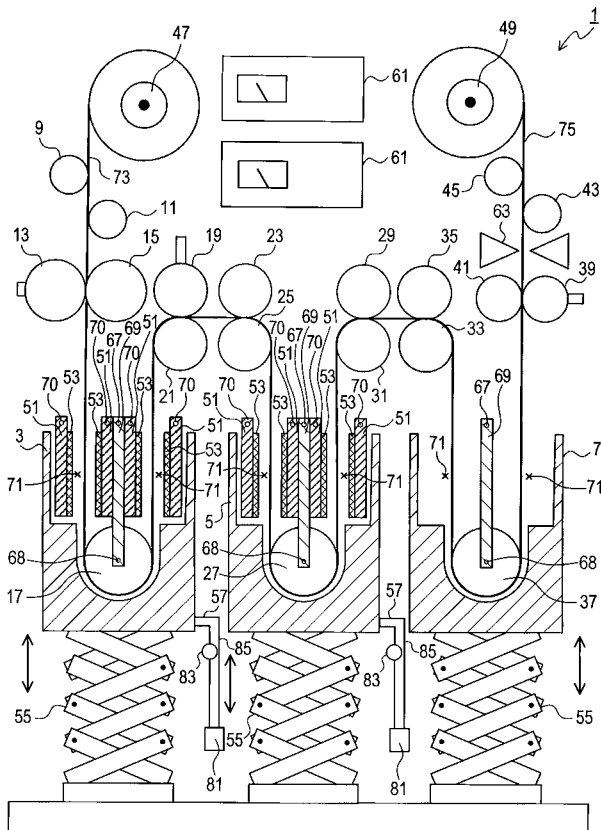


FIG. 1

【図 2】

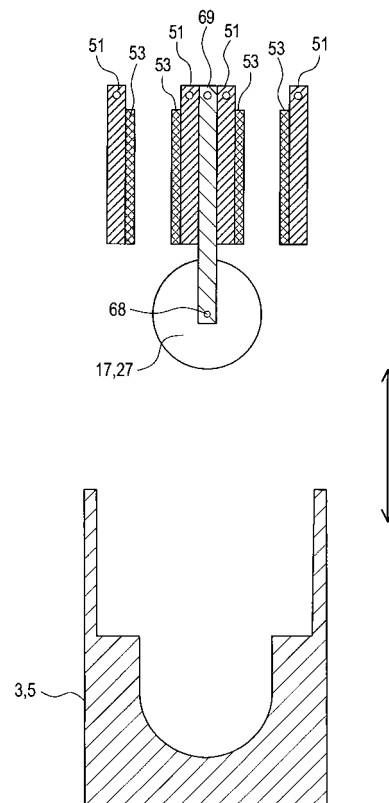


FIG. 2

【図 3】

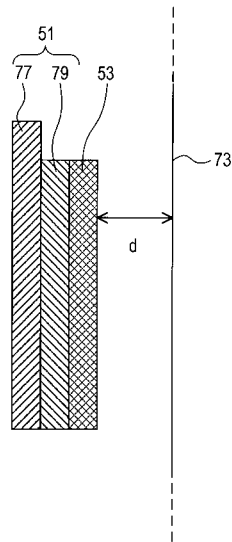


FIG. 3

【図 4】

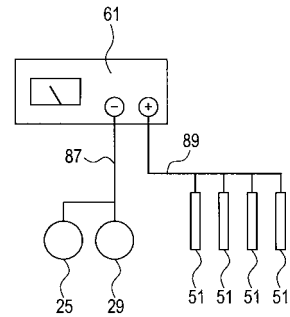
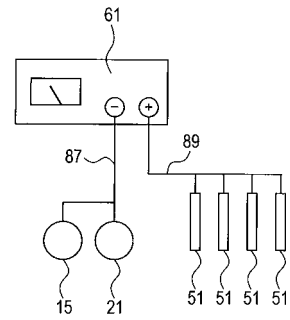


FIG. 4

【図 5】

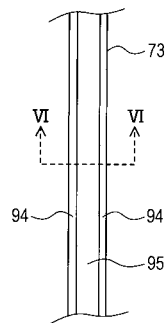


FIG. 5

【図 7】

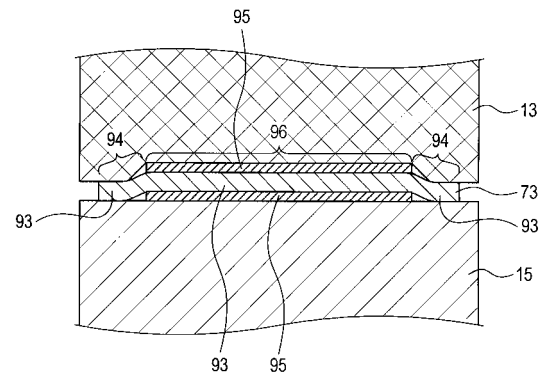


FIG. 7

【図 6】

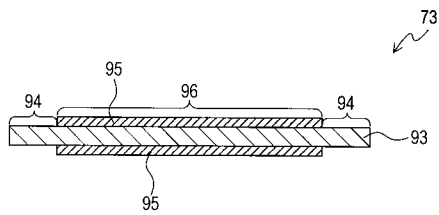


FIG. 6

