



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I450288 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 21 日

(21) 申請案號：100134829

(22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 27 日

(51) Int. Cl. : H01G13/04 (2006.01)

H01G11/28 (2013.01)

H01G11/22 (2013.01)

H01G9/035 (2006.01)

H01M4/1391 (2010.01)

(30) 優先權：2010/09/29 日本

2010-219630

(71) 申請人：愛斯佩克股份有限公司 (日本) ESPEC CORP. (JP)

日本

(72) 發明人：稻原順一 INAHARA, JUNICHI (JP)

(74) 代理人：賴安國；李政憲；王立成

(56) 參考文獻：

JP 2005-267997A

JP 2007-42370A

審查人員：許沐安

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：8 共 0 頁

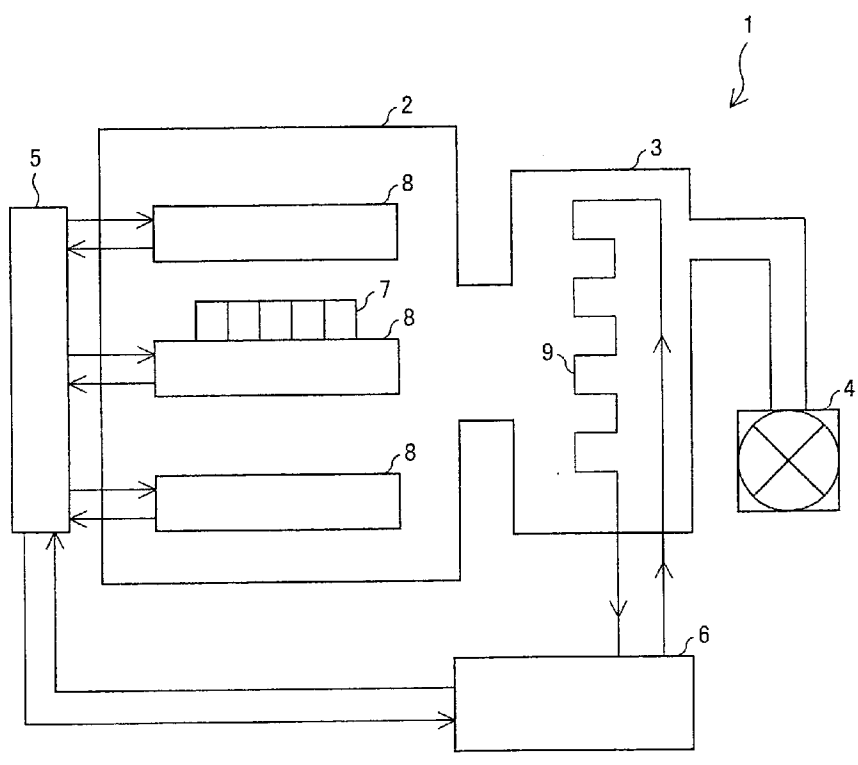
(54) 名稱

電極對之乾燥方法、鋰離子二次電池之製造方法、電氣雙層電容器之製造方法、及鋰離子電容器之製造方法

METHOD FOR DRYING PAIR OF ELECTRODES, METHOD FOR PRODUCING LITHIUM-ION RECHARGABLE BATTERY, METHOD FOR PRODUCING ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR, AND METHOD FOR PRODUCING LITHIUM-ION CAPACITOR

(57) 摘要

本發明之電極對之乾燥方法係包含於集電體塗布正極材料而製造正極的步驟，於集電體塗布負極材料而製造負極的步驟，間隔著隔離板積層 1 組或複數組上述正極及負極而作成電極對的步驟，將上述電極對收容於容器的步驟的同時，又包含使用冷凍乾燥法將上述正極及負極至少任一者乾燥的步驟，以及使用冷凍乾燥法將收容上述電極對的容器乾燥的步驟之至少 1 個之乾燥步驟。據此，可提供於隔離板不會發生皺摺等之缺點，且可縮短電極對乾燥時間的電極對之乾燥方法、鋰離子二次電池之製造方法、電氣雙層電容器之製造方法、及鋰離子電容器之製造方法。



- 1 . . . 冷凍乾燥裝置
- 2 . . . 真空容器
- 3 . . . 冷凝阱
- 4 . . . 真空泵
- 5 . . . 冷卻加熱裝置
- 6 . . . 冷卻裝置
- 7 . . . 電極對
- 8 . . . 冷卻加熱棚
- 9 . . . 冷卻管

第 1 圖



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100134829

H01G 13/54 (2006.01)

※申請日：100.9.27

※IPC 分類：

P/35 (2006.01)

(2013.01)

H01M 4/32

(2013.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01M 4/31 (2006.01)

電極對之乾燥方法、鋰離子二次電池之製造方法、電氣雙層電容器之製造方法、及鋰離子電容器之製造方法 / METHOD FOR DRYING PAIR OF ELECTRODES, METHOD FOR PRODUCING LITHIUM-ION RECHARGABLE BATTERY, METHOD FOR PRODUCING ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR, AND METHOD FOR PRODUCING LITHIUM-ION CAPACITOR

二、中文發明摘要：

本發明之電極對之乾燥方法係包含於集電體塗布正極材料而製造正極的步驟，於集電體塗布負極材料而製造負極的步驟，間隔著隔離板積層1組或複數組上述正極及負極而作成電極對的步驟，將上述電極對收容於容器的步驟的同時，又包含使用冷凍乾燥法將上述正極及負極至少任一者乾燥的步驟，以及使用冷凍乾燥法將收容上述電極對的容器乾燥的步驟之至少1個之乾燥步驟。據此，可提供於隔離板不會發生皺摺等之缺點，且可縮短電極對乾燥時間的電極對之乾燥方法、鋰離子二次電池之製造方法、電氣雙層電容器之製造方法、及鋰離子電容器之製造方法。

三、英文發明摘要：

無。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第 ( 1 ) 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1 冷凍乾燥裝置
- 2 真空容器
- 3 冷凝阱
- 4 真空泵
- 5 冷卻加熱裝置
- 6 冷卻裝置
- 7 電極對
- 8 冷卻加熱棚
- 9 冷卻管

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於電極對之乾燥方法、鋰離子二次電池之製造方法、電氣雙層電容器之製造方法、及鋰離子電容器之製造方法。

### 【先前技術】

由高能量密度且可充放電的觀點，近年來已廣泛使用鋰離子二次電池。鋰離子二次電池因記憶效果小而被使用於需頻繁充電的攜帶型機器等。又，記憶效果係指重複進行未充分放電仍繼續充飽電時，因未充分地放電而產生放電電壓顯著降低的現象，結果為可見容量減少的劣化現象。記憶效果之名稱係來自「記憶」開始充電的殘量。

鋰離子二次電池之製造步驟可大致區分為：1.於電極箔塗布正極活性物質而製造正極的步驟、及於電極箔塗布負極活性物質而製造負極的步驟；2.乾燥輓狀態之正極及負極的步驟；3.將隔離板（separator）包夾而層積正極及負極，而製造電極對的步驟；4.將電極對收容於容器並乾燥的步驟；5.於收容乾燥的電極對之容器中注入電解液而製造電池的步驟；以及6.封裝電池的步驟。

於上述2.步驟及4.步驟一般進行真空乾燥。乾燥以2個步驟進行的理由是因為正極及負極會附著多量的水分，為了去除水分僅進行一個步驟的乾燥有不充分的情形。於正極及負極有水分殘留時，電解液有混入水分而發生電解液

分解的缺陷、或可能產生正極活性物質變質等缺陷。因此，水分之去除是非常地重要的。

本文中，於短時間進行水分去除的技術已揭示於專利文獻1。專利文獻1係關於以絕緣性物質粒子集合體層構成隔離板的電池之製造方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本國公開專利公報「特開平10-241742號公報（1998年9月11日公開）」

## 【發明內容】

[發明概要]

[發明所欲解決的課題]

然而，上述向來之乾燥方法中具有必須長時間乾燥，又有所謂隔離板可能產生皺摺的問題點。

若具體地說明，上述2.步驟中的乾燥溫度為正極及負極之黏著劑的熔點溫度以下，大約為 $130^{\circ}\text{C}$ ~ $200^{\circ}\text{C}$ 。又，該乾燥步驟因為是對輥狀之正極及負極進行來進行，卷芯部分難以乾燥，必須進行乾燥5小時~20小時之乾燥時間。如此，因乾燥係於高溫進行長時間，而有所謂運轉成本高的問題。

另一方面，於上述4.步驟亦有所謂乾燥歷經長時間的問題。依乾燥對象物，上述4.步驟亦須要進行5小時~24小時的乾燥時間。此等為非常長的時間，成為全體步驟的瓶

頸。尤其，上述4.步驟由於通常於乾燥室進行，歷經長時間的乾燥時間時，於製造成本面亦成為大的負擔。

再者，上述4.步驟之乾燥溫度係隔離板之耐熱溫度以下，大約為 $70^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 以下。該乾燥步驟係於電極對注入電解液前之步驟，由於該步驟係去除水分的最終階段，故非常地重要。乾燥溫度儘管為隔離板之耐熱溫度以下，但對隔離板長時間施加溫度、或由於會產生隔離板中溫度部分的不平衡，而有所謂發生皺摺的問題。因此，最終製品之產率會降低。以上之問題係有關於鋰離子二次電池之製造，但於電氣雙層電容器及鋰離子電容器之製造亦同樣地重要。

又，專利文獻1中隔離板係以絕緣性物質粒子集合體層所構成， $100^{\circ}\text{C}$ 以上之乾燥為可能的。然而，乾燥時間為12小時，難謂為短時間。

本發明係鑑於上述向來之問題點，其目的係提供於隔離板不會產生皺摺等缺陷，且可縮短電極對之乾燥時間的電極對之乾燥方法、鋰離子二次電池之製造方法、電氣雙層電容器之製造方法、及鋰離子電容器之製造方法。

[用以解決課題之手段]

本發明中電極對之乾燥方法係為了解決上述課題，其特徵為包含下列步驟：於集電體塗布正極材料而製造正極的步驟；於集電體塗布負極材料而製造負極的步驟；間隔著隔離板積層1組或複數組上述正極及負極而作成電極對的步驟；將上述電極對收容於容器的步驟；同時進一步包

含使用冷凍乾燥法將上述正極及負極至少任一者乾燥的步驟，以及使用冷凍乾燥法將收容上述電極對的容器乾燥的步驟之至少一種的乾燥步驟。

依據上述發明，為了乾燥電極對等而使用冷凍乾燥法。此冷凍乾燥法係藉由將電極對等冷凍後作成高真空來進行自冰到水蒸氣的昇華，且此時應供給昇華熱並加熱電極對。此結果，與向來之真空乾燥相比，可縮短乾燥時間。因此，可壓抑電極對之製造成本。再者，依據該乾燥方法，乾燥溫度低，且因於電極對中之隔離板難以產生皺摺，可壓抑不良品的發生而提高產率。藉由此產率之提升與上述乾燥時間之縮短，製造成本實質的抑制係為可能。

又，本發明之鋰離子二次電池之製造方法係為了解決上述課題，其特徵為包含：於集電體塗布正極材料而製造正極的步驟；於集電體塗布負極材料而製造負極的步驟；間隔著隔離板積層1組或複數組上述正極及負極而作成電極對的步驟；將上述電極對收容於容器的步驟；於收容上述電極對的容器中注入電解液的步驟；密封注入上述電解液的容器的步驟；同時進一步包含使用冷凍乾燥法將上述正極及負極至少任一者乾燥的步驟，以及使用冷凍乾燥法將收容上述電極對的容器乾燥的步驟之至少1個之乾燥步驟。

依據上述發明，包含藉由冷凍乾燥法將電極對等冷凍及乾燥的步驟。因此，藉由縮短電極對之乾燥時間，可壓抑為最終製品的鋰離子二次電池之製造成本。再者，依據



經由上述冷凍乾燥法的冷凍及乾燥步驟，因於電極對中之隔離板難以產生皺摺，故可抑制不良品之發生而提高產率。合併產率之提升及上述乾燥時間之縮短，製造成本實質的抑制係為可能。

為了解決上述課題，本發明之電氣雙層電容器之製造方法的特徵為包含：於集電體塗布正極材料而製造正極的步驟；於集電體塗布負極材料而製造負極的步驟；間隔著隔離板積層1組或複數組上述正極及負極而作成電極對的步驟；將上述電極對收容於容器的步驟；於收容上述電極對的容器中注入電解液的步驟；密封注入上述電解液的容器的步驟；同時進一步包含使用冷凍乾燥法而將上述正極及負極之至少任一者乾燥的步驟、以及使用冷凍乾燥法將收容上述電極對的容器乾燥的步驟之至少1個之乾燥步驟。

依據上述發明，包含藉由冷凍乾燥法將電極對等冷凍及乾燥的步驟。因此，藉由縮短電極對之乾燥時間，可抑制為最終製品的電氣雙層電容器之製造成本。再者，依據藉由上述冷凍乾燥法之冷凍及乾燥步驟，因於電極對中之隔離板難以發生皺摺，故可壓抑不良品之發生而提高產率。因此，組合產率提升及乾燥時間縮短，製造成本實質的抑制係為可能。

為了解決上述課題，本發明之鋰離子電容器之製造方法的特徵為包含：於集電體塗布正極材料而製造正極的步驟；於集電體塗布負極材料而製造負極的步驟；製造對間隔著隔離板積層1組或複數組上述正極及負極的電極對附

加金屬鋰的步驟；將附加上述金屬鋰的電極對收容於容器的步驟；於收附加上述金屬鋰的電極對的容器中注入電解液的步驟；密封注入上述電解液的容器的步驟；同時進一步包含使用冷凍乾燥法將上述正極及負極之至少任一者乾燥的步驟、以及使用冷凍乾燥法將收容附加上述金屬鋰的電極對的容器乾燥的步驟之至少1個之乾燥步驟。

依據上述發明，包含藉由冷凍乾燥法將電極對等冷凍及乾燥的步驟。因此，經由縮短電極對之乾燥時間，可抑制為最終製品的鋰離子電容器之製造成本。再者，依據藉由上述冷凍乾燥法之冷凍及乾燥步驟，因於電極對中之隔離板難以產生皺摺，故可抑制不良品之發生而提高產率。因此，組合產率之提升及乾燥時間之縮短，製造成本實質的抑制係為可能。

#### [發明效果]

本發明之電極對之乾燥方法、鋰離子二次電池之製造方法、電氣雙層電容器之製造方法係包含如以上之間隔著隔離板積層1組或複數組正極及負極而作成電極對的步驟，及使用冷凍乾燥法將正極及負極至少任一者乾燥的步驟，以及使用冷凍乾燥法將收容上述電極對的容器乾燥的步驟之至少1個之乾燥步驟。

本發明之鋰離子電容器之製造方法係包含如以上之製造對間隔著隔離板積層1組或複數組上述正極及負極的電極對附加金屬鋰的步驟，及使用冷凍乾燥法將上述正極及負極至少任一者乾燥的步驟，以及使用冷凍乾燥法將收容

附加上述金屬鋰的電極對的容器乾燥的步驟之至少1個之乾燥步驟。

因此，獲得所謂提供以下製造方法之效果：於隔離板不會發生皺摺等之缺點，且可縮短電極對之乾燥時間的電極對之乾燥方法、鋰離子二次電池之製造方法、電氣雙層電容器之製造方法、及鋰離子電容器之製造方法。

### 【實施方式】

[用以實施發明之形態]

[實施形態1]

基於第1圖及第2圖說明本發明之一實施形態如下。

以下說明關於本實施形態中電極對之乾燥方法及鋰離子二次電池之製造方法。又，因電極對之乾燥方法亦為鋰離子二次電池之製造方法中的1步驟，故鋰離子二次電池之製造方法之說明係包含電極對之乾燥方法的說明。

又，於本說明書以鋰離子二次電池之製造方法為中心進行本實施形態之說明，但本發明亦包含電氣雙層電容器之製造方法。於實施電氣雙層電容器之製造方法時，可將鋰離子二次電池之製造方法中使用的正極材料、負極材料、隔離板及電解液替換為電氣雙層電容器之製造方法中使用的正極材料、負極材料、隔離板及電解液。由此，可實施電氣雙層電容器之製造方法。又，電極對之乾燥方法亦可使用於電氣雙層電容器之電極對的乾燥。以下，說明鋰離子二次電池之製造方法中的各步驟。

本實施形態之鋰離子二次電池之製造方法係包含下列步驟之製造方法：於集電體塗布正極活性物質而獲得正極的步驟；於集電體塗布負極活性物質而獲得負極的步驟；間隔著隔離板積層1組或複數組上述正極及負極而作成電極對的步驟；將上述電極對收容於容器的步驟；於收容上述電極對的容器中注入電解液的步驟；密封注入上述電解液的容器之步驟；同時進一步包含使用冷凍乾燥法將上述正極及負極至少任一者乾燥的步驟、以及使用冷凍乾燥法將收容上述電極對的容器乾燥步驟之至少1個之乾燥步驟。

以下，基於第2圖(a)(b)詳細說明各步驟。第2圖(a)為呈示鋰離子二次電池之製造方法中的詳細步驟流程圖，第2圖(b)為顯示輓真空乾燥的詳細流程圖。

#### [ 步驟(1)：製造正極之步驟 ]

本步驟係製造正極之步驟。正極係於集電體上由含正極活性物質的正極活性物質層所形成者，如第2圖(a)所示，於集電體上塗布正極材料，藉由進行壓延等而獲得(S1, S2)。又，以下所示的製造步驟係製造正極之一例，亦可以其他向來公知之方法製造正極。

就正極之集電體而言，可舉例鋁、不鏽鋼、鎳、鈦及其合金。依要求的強度等而異，正極集電體之厚度大約為 $5\mu\text{m}$ 以上、 $30\mu\text{m}$ 以下。又，塗布於正極之集電體的正極材料至少包含正極活性物質、導電輔助劑、黏著劑及分散劑。

就正極活性物質而言，並未特別限定，但可舉例錳酸

鋰、鈷酸鋰、鎳酸鋰，具體而言，可舉例 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等之Li-Mn系複合氧化物、 $\text{LiNiO}_2$  等之Li-Ni系複合氧化物。此等可單獨使用，亦可併用2種以上。

導電輔助劑係為了使正極中的導電性提升而被摻合。就導電輔助劑而言，可使用石墨等之碳粉末、碳纖維等之纖維狀碳。

黏著劑係將正極材料所含的各材料黏結者。由廣泛使用性等觀點，較佳可使用聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚四氟乙烯 (PTFE)。又，因應必要，可於正極材料中添加增黏劑。

藉由將此等之正極材料與分散劑混煉可獲得泥漿狀的正極材料 (S1)。就分散劑而言，於有機系黏著劑的情形，N-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP) 為適合的，於水系黏著劑的情形，水或溫水等為適合的。混合所使用的混合裝置可使用公知的裝置，例如可使用真空混合機等。之後，藉由塗布機將正極材料塗布於集電體 (S1)。正極材料藉由輥而被壓延，經乾燥成為正極活性物質層。據此，可獲得長條之正極 (S2)。正極活性物質層之厚度亦依正極材料之配合材料大約為 $5\mu\text{m}$ 以上、 $200\mu\text{m}$ 以下。又，藉由切剪機將此正極剪切成規定寬後 (S2)，藉由卷繞而獲得輥狀之正極 (S3)。輥狀正極之長度依製造條件而異，但通常為30m以上之長條。

依據向來技術，一般對於用以去除水分的輥狀正極進行真空乾燥。向來，於此階段必須乾燥5小時~20小時燥。

然而，於本實施形態，因於後述的冷凍乾燥法充分去除水分係為可能，由縮短乾燥步驟數目的觀點，此階段不進行乾燥。

又，於本發明，未必限於此方式，僅正極於後述的冷凍乾燥法進行乾燥亦為可能的（S20）。據此，藉由併用後述電極對之冷凍乾燥，可充分地乾燥電極對。又，與向來之僅正極之真空乾燥相較，亦可更快速乾燥。

本文中，僅正極冷凍乾燥的情形，如第2圖（b）所示，對輓狀之正極剪切成一定寬幅（S21），冷凍乾燥將其延展為片狀而剪切者（S22）為較佳。詳細言之，將橫寬數米之輓剪切成橫寬數10厘米之輓。其次，延展輓成為片狀而加以剪切。冷凍乾燥作成此狀態者。

#### 〔步驟（2）：製造負極的步驟〕

負極係於集電體形成含負極活性物質的負極活性物質層者，如第2圖（a）所示，於集電體上塗布負極材料，藉由進行壓延等而獲得（S1，S2）。又，以下所示製造步驟係製造負極之一例，亦可以其他向來公知之方法來製造負極。

就負極之集電體而言，可舉例銅及其合金。又，於負極之集電體所塗布的負極材料係至少含有負極活性物質及黏著劑。就負極活性物質而言，並未特別限定。作為一例，可舉例天然石墨、人造石墨、膨張石墨等之石墨系碳材料、碳黑、活性碳、碳纖維、焦煤（coke）、軟碳（soft carbon）、硬碳（hard carbon）等之碳材料。更佳可舉例為天然石

墨、人造石墨、膨張石墨等之石墨。此等可單獨使用，亦可併用2種以上。

黏著劑係將負極材料所含的各材料加以黏結者。由廣泛使用性等觀點，較佳可使用聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚四氟乙烯 (PTFE)。又，因應必要，亦可於負極材料中添加所需之添加物質等。添加物質係因應各示各樣的目的而被添加，例如，為了賦與難燃性而添加磷系物質。就其添加物質而言，可舉例鋰系物質、銅系物質、鈷系物質。

藉由將此等之負極材料與分散劑混鍊，可獲得泥漿狀之負極材料 (S1)。就分散劑而言，於有機系黏著劑之情形，N-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP) 為適合的，水系黏著劑之情形，水或溫水等為適合的。混合所使用的混合裝置可使用公知之裝置，可使用真空混合機等。之後，藉由塗布機將負極材料塗布於集電體 (S1)。負極材料藉由輥而被壓延，經乾燥成為負極活性物質層。據此，可獲得長條之負極 (S2)。藉由切剪機將此負極剪切成規定寬後 (S2)，藉由卷繞而獲得輥狀之負極 (S3)。負極活性物質層之厚度亦依負極材料之配合材料大約為 $5\mu\text{m}$ 以上、 $200\mu\text{m}$ 以下。又，負極之長度依製造條件而異，但通常為30m以上之長條者。

所獲得的輥狀負極於此階段並未乾燥係與正極的情形相同。惟，於本發明，未必限於此方式，僅負極於後述的冷凍乾燥法進行乾燥亦為可能者 (S20) 係與正極的情形相同。

[ 步驟 (3) : 製造電極對的步驟 ]

本步驟係將步驟（1）·（2）所獲得的正極及負極與隔離板積層而製造電極對。電極對可以間隔著隔離板而正極及負極以1組積層者，或可間隔著隔離板而正極及負極以複數組積層者。又，複數組積層的情形，各組之間亦可間隔隔離板。

步驟（3）及之後的步驟於低露點（dew point）之乾燥室進行者為較佳。為鋰離子二次電池之製造步驟的後半步驟，故極力避免水分混入正極及負極。

如第2圖（a）所示，首先，輓狀正極及負極沿著寬度方向裁斷（S4），獲得規定大小的正極及負極。之後，積層正極、隔離板及負極（S5），於正極溶著正極極耳（cathode tab），於負極溶著負極極耳（anode tab）。就隔離板而言，可使用向來公知之隔離板。具體而言，可舉例聚丙烯、聚乙烯等之低密度聚烯烴薄膜、氟樹脂等之多孔性薄膜。

又，正極極耳及負極極耳之材質並未特別限定，可使用銅、鎳、鋁及此等之合金等。因應必要積層而使極耳部分露出。據此，製造積層正極、隔離板及負極的電極對（S6）。

[ 步驟（4）：藉由冷凍乾燥法而冷凍及乾燥電極對的步驟 ]

本步驟如第2圖（a）所示，係將積層正極、隔離板及負極的電極對收容於容器後（S7），藉由冷凍乾燥法進行冷凍及乾燥（S8）。藉由冷凍乾燥法，於隔離板幾乎不會發生皺摺，且可短時間去除殘留於電極對的水分。冷凍乾燥法



係使冰自冷凍物（於本實施形態為電極對）昇華，而進行乾燥的手法。就冷凍乾燥法而言，可使用公知之手法，但具體例如以下所示。

本實施形態之冷凍乾燥法可使用公知之冷凍乾燥裝置。關於本實施形態之冷凍乾燥裝置1之構成，基於第1圖加以說明。第1圖係顯示本實施形態中的冷凍乾燥裝置之構成的方塊圖。

如第1圖所示，冷凍乾燥裝置1具備真空容器2、冷凝阱（cold trap）3、真空泵4、冷卻加熱裝置5及冷卻裝置6。真空容器2及冷凝阱3係能夠承受減壓環境的構造。

真空容器2中設置載置電極對7的冷卻加熱棚8。冷卻加熱棚8與冷卻加熱裝置5連結而可供給熱於電極對7。又，真空容器2之內部可藉由冷卻加熱裝置5而冷卻。藉由冷卻加熱裝置5之電極對的冷卻方法有使用冷媒的機械式冷凍系統、藉由冷卻管的方法及將液化氣體供給於真空容器2內部的等方法。其中，由縮短冷凍時間的觀點，藉由液化氣體進行電極對7之冷凍方法為較佳。

冷凝阱3之內部配置冷卻管9，與冷卻裝置6連通。經由冷卻加熱裝置5而被冷凍的電極對7之自冰昇華的水蒸氣經由冷卻管9而被凝固。水蒸氣被去除的被壓縮氣體係自真空泵4被排出至冷凍乾燥裝置1之外部。

電極對7之冷凍溫度於 $-196^{\circ}\text{C}$ 以上、 $0^{\circ}\text{C}$ 以下為宜，由容易調整冷凍溫度的觀點， $-60^{\circ}\text{C}$ 以上、 $-20^{\circ}\text{C}$ 以下為較佳。只要為此等之溫度範圍，可藉由公知的冷卻加熱裝置而充

分實現。經由真空泵4所調節的壓力為0.1Pa以上、610Pa以下為宜，由於冷凍乾燥法中縮短乾燥時間的觀點，1Pa以上、100Pa以下為較佳。此等範圍之壓力可藉由公知的真空泵而充分地實現。

附著電極對7的冰昇華時，電極對7之溫度會降低，乾燥變的難以進行。因此，冷卻加熱棚8為藉由冷卻加熱裝置5而被加熱的構造。藉由冷卻加熱棚8中電極對7之乾燥溫度只要為0°C以上、50°C以下即可足以進行冷凍乾燥法。又，較佳的乾燥溫度為5°C以上、30°C以下。因為5°C以上比較不會導致乾燥時間之長時間化。另一方面，若為30°C以下，於對隔離板抑制熱量，難以發生皺摺的觀點為較佳。

冷凍乾燥法中的乾燥時間係依電極對7之大小、種類等而異，但於為完成品的鋰離子二次電池之不產生動作不良的範圍內決定，可大約為1~5小時，較佳可為1~2小時。向來至少為10小時，長時間的情形有必要為44小時左右時的總乾燥時間，依本實施形態可縮短為10分之1以下，該效果係應該驚嘆的。因電極對之乾燥通常於高成本的乾燥室中進行，藉由此乾燥時間之縮短，當然可抑制電極對、為最終製品的鋰離子二次電池之製造成本。

再者，依據該乾燥方法，因於電極對中之隔離板難以產生皺摺，可抑制不良品之發生而提高產率。藉由此產率之提升與乾燥時間之縮短，可大大地抑制製造成本。又，創作本實施形態中的電極對之乾燥方法之際，發明者擔心於低溫環境時電極及隔離板會有物理性損傷。冷凍乾燥法

雖於蔬菜等之冷凍乾燥所使用，於食品的情形，微細的損傷雖不太成為問題，但因對電極及隔離板之損傷會對鋰離子二次電池之性能有極大不良影響。然而，於實際上嘗試對含隔離板的電極對冷凍乾燥法後，與上述擔心的情形相反，於電極及隔離板不發生損傷係成為明確的。

又，本實施形態係對電解液注入前之電極對進行冷凍乾燥法。若考慮作業效率，亦認為正極及負極於輓狀之階段下進行冷凍乾燥法者為有利，但經由將電解液注入前之電極對乾燥，有儘可能減少於電解液注入時殘留水分量的有利點。

設定乾燥時間的情形，殘留水分量係依構成電極對7的材料種類而異，故無法僅單一地決定一種乾燥時間。例如，親水性之電極對於乾燥前之水分殘留量多，難以藉由冷凍乾燥法去除水分。另一方面，疏水性之電極對於乾燥前之水分殘留量少，有容易經由冷凍乾燥法去除水分的傾向。如此，親水性之電極對容易殘留水分，但若為同等量之水分，對鋰離子二次電池的影響較疏水性之電極對為小。此推測係因親水性之電極對與水分之親和性高，難以將水分自親水性之電極對分離，與電解液等難以作用等。又，殘留水分量依電池必要耐用年數等而被各自決定者係為現狀。

因有像這樣的實際情況，顯示正極及負極之殘留水分量中的具體數值者有困難，但若敢一般性地表示時，正極及負極之殘留水分量之指標係為500ppm以下，較佳為

300ppm以下，更佳為150ppm以下。電極對7之殘留水分量可藉由卡爾費雪（Karl Fischer）電量滴定法加以測量。該方法於高精度、短時間之測量為可能者的點為優異的。

[ 步驟 (5)：於容器中注入電解液的步驟 ]

步驟 (5) 係如第2圖 (a) 所示，於收容乾燥的電極對的容器中注入電解液的步驟 (S9)。經由電解液之注入而電池被製造。電解液之注入因浸漬而花費時間進行亦可。又，容器例如罐之外，包含鋁積層 (alum laminate) 薄膜等。

就本步驟所使用的電解液而言並未特別限定。就電解液之具體例而言，例如，可舉例碳酸伸丙酯、碳酸伸乙酯、碳酸伸丁酯、碳酸伸乙烯酯等之環狀碳酸酯類；碳酸二甲基酯、碳酸二乙基酯、碳酸乙基甲基酯、碳酸二丙基酯等之鏈狀碳酸酯類；甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸乙酯等之脂肪族羧酸酯類； $\gamma$ -丁內酯等之 $\gamma$ -內酯類；1,2-乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷等之鏈狀醚類；四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃等之環狀醚類。此等可單獨使用，亦可考慮相溶性而混合2種類以上來使用。

就上述電解液所溶解的鋰鹽之具體例而言，例如，可舉例 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ 等。

上述鋰鹽之電解液中的濃度一旦過低，電解液中的離子傳導度會變低，相反地一旦濃度變高，由於電解液之黏

度上升而電池性能會降低。因此，鋰鹽之電解液中之濃度大約為0.1mol/L以上、3.0mol/L以下，較佳為0.5mol/L以上、2.0mol/L以下。又，亦可使用聚合物電解質來替代此等之有機溶媒及來自鋰鹽的非水系電解液。

[ 步驟 (6)：封入電池的步驟 ]

本步驟如第2圖 (a) 所示，將步驟 (5) 所獲得的電池封入 (S10)，而製造鋰離子二次電池 (S11)。就封入電池的容器形狀而言，並未特別限定，例如，可採用積層型、錢幣 (coin) 型、鈕扣 (button) 型、薄片 (sheet) 型、圓筒型的形狀。選擇哪一個係因應鋰離子二次電池之用途而適宜決定為宜。

本實施形態之鋰離子二次電池之製造方法係包含藉由冷凍乾燥法將電極對加以冷凍及乾燥的步驟。因此，藉由縮短電極對之乾燥時間，可抑制最終製品的鋰離子二次電池之製造成本。

再者，依據藉由上述冷凍乾燥法的冷凍及乾燥步驟，因於電極對中之隔離板難以產生皺摺，可抑制不良品之發生而提高產率。合併產率之提升與上述乾燥時間之縮短，而可能大大地抑制製造成本。

如以上所述，本實施形態之電極對之乾燥方法包含：於集電體塗布正極材料而製造正極的步驟；於集電體塗布負極材料而製造負極的步驟；間隔著隔離板積層1組或複數組上述正極及負極而作成電極對的步驟；將上述電極對收容於容器的步驟的同時，又包含使用冷凍乾燥法將上述正

極及負極至少任一者乾燥的步驟、以及使用冷凍乾燥法將收容上述電極對的容器乾燥的步驟之至少1個之乾燥步驟。

依據上述方法，為了乾燥電極對等，使用冷凍乾燥法。以此冷凍乾燥法，藉由使電極對等冷凍後作成高真空，進行由冰至水蒸氣的昇華，且此時，可供給昇華熱而加熱電極對。此結果，與向來之真空乾燥相比，可縮短乾燥時間。因此，可抑制電極對之製造成本。再者，依據該乾燥方法，因乾燥溫度低、且於電極對中之隔離板難以產生皺摺，可抑制不良品之發生而提高產率。藉由此產率之提升及上述乾燥時間之縮短，有可能大大的抑制製造成本。

又，本發明之電極對之乾燥方法於上述冷凍乾燥法中的乾燥溫度為 $5^{\circ}\text{C}$ 以上、 $30^{\circ}\text{C}$ 以下者為較佳。

即，經由乾燥溫度為 $5^{\circ}\text{C}$ 以上，比較不會導致乾燥時間之長時間化。另一方面，若為 $30^{\circ}\text{C}$ 以下，可抑制對隔離板的熱量，使皺摺難以發生。

又，本實施形態之鋰離子二次電池之製造方法係包含於集電體塗布正極材料而製造正極的步驟、於集電體塗布負極材料而製造負極的步驟、間隔著隔離板積層1組或複數組上述正極及負極而作成電極對的步驟、將上述電極對收容於容器的步驟、於收容上述電極對的容器中注入電解液的步驟、密封注入上述電解液的容器的步驟的同時，又包含使用冷凍乾燥法將上述正極及負極至少任一者乾燥的步驟、以及使用冷凍乾燥法將收容上述電極對的容器乾燥的步驟之至少1個之乾燥步驟。

依據上述之製造方法，包含藉由冷凍乾燥法將電極對等加以冷凍及乾燥的步驟。因此，經由縮短電極對之乾燥時間，可抑制為最終製品的鋰離子二次電池之製造成本。再者，若依據藉由上述冷凍乾燥法加以冷凍及乾燥的步驟，因於電極對中之隔離板難以產生皺摺，故可抑制不良品之發生而提高產率。合併產率之提升及上述乾燥時間之縮短，有可能大大的抑制製造成本。

本實施形態之電氣雙層電容器之製造方法包含於集電體塗布正極材料而製造正極的步驟；於集電體塗布負極材料而製造負極的步驟；間隔著隔離板積層1組或複數組上述正極及負極而作成電極對的步驟；將上述電極對收容於容器的步驟；於收容上述電極對的容器中注入電解液的步驟；密封注入上述電解液的容器的步驟，同時進一步包含使用冷凍乾燥法將上述正極及負極至少任一者乾燥的步驟；以及使用冷凍乾燥法將收容上述電極對的容器乾燥的步驟之至少1個之乾燥步驟。

依據上述之製造方法，包含藉由冷凍乾燥法冷凍及乾燥電極對等的步驟。因此，經由縮短電極對之乾燥時間，可抑制為最終製品的電氣雙層電容器之製造成本。再者，依據以上述冷凍乾燥法冷凍及乾燥的步驟，因於電極對中之隔離板難以產生皺摺，可抑制不良品之發生並提高產率。因此，合併產率之提升及乾燥時間之縮短，有可能大大地抑制製造成本。

[實施形態2]

關於本發明之其他實施形態，基於第3圖~第6圖說明如下。又，除了於本實施形態所說明者之外的構成與前述實施形態1相同。又，為了方便說明，與前述實施形態1之圖面所示構件具有相同機能的構件則賦予相同符號，而省略其說明。又，第3圖~第6圖係顯示一般的鋰離子二次電池、電氣雙層電容器、及鋰離子電容器之構成，為了說明用而引用習知之圖。

以本實施形態說明鋰離子電容器之製造方法。其中，於以實施形態1說明的鋰離子二次電池、及電氣雙層電容器，對於鋰離子二次電池及電氣雙層電容器中的正極、隔離板、負極而成的電極對，由鋰離子電容器係於負極側進一步附加金屬鋰的觀點係與鋰離子二次電池及電氣雙層電容器不同。

即，前述實施形態1中說明的鋰離子二次電池（LIB）係如第3圖（a）所示，係電解質中之鋰離子負擔電傳導的二次電池。目前，正極係例如使用鈷酸鋰（ $\text{LiCO}_2$ ）等之鋰金屬氧化物，負極係使用例如石墨等之碳材者成為主流。使用鈷酸鋰（ $\text{LiCO}_2$ ）等之鋰金屬氧化物的鋰離子二次電池係具有4V等級的高電位，因此有獲得高容量的優點。

另一方面，前述實施形態1所說明的電氣雙層電容器（Electric double-layer capacitor：EDLC）係藉由利用所謂電氣雙層的物理現象，而蓄電效率被顯著提高的電容器（condenser）。電氣雙層電容器如第3圖（b）所示，係正極及負極一起成為例如作為活性碳的電極對。因此，與二次電



池不同，不會藉由電極之化學反應來蓄積電能，而離子分子蓄積電荷。此結果，電氣雙層電容器係因充放電所致的劣化為少，耐電壓附近之電極之劣化或電解質之離子分子之劣化長期而言僅些許存在，而被認為可充放電10萬~100萬次左右的循環。惟，因耐電壓低、且可充電的電壓即使最高亦為3V左右，高電壓成為必要的情形則直列連接係成為必要的。因係電容器（condenser），由於自己放電，隨著時間的經過，電荷會流失，與以化學反應蓄積電氣的二次電池相比，可蓄電的時間為短。

又，電氣雙層電容器因化學反應並非必要，充電與放電之反應早，內部電阻亦少，可以大電流進行充放電。因並非化學反應，充放電之電壓並非一定的於0V~2.5V的範圍中作直線變化。相對於為高性能電池的鋰離子二次電池之能量密度為100~500Wh/L，電氣雙層電容器為2~10Wh/L左右。

上述電氣雙層電容器係由正極及負極之兩極各別由電氣雙層而形成電容器，故其內部成為與2個電容器為直列連接者等價。由外部施加電壓時，電解質中之陽離子與陰離子會於2個電極之表面之分子1層分的厚度之狹窄領域中構成電氣雙層而電荷被蓄積、電流被流通。可左右蓄電能力的蓄積的電荷量係由外部之電流量與電解質中之離子量藉由吸附離子而蓄積電荷的電極之表面積來決定。

相對於此，鋰離子電容器（LIC）係如第3圖（c）所示，於正極使用例如活性碳等之碳材的同時，於負極使用例

如於石墨等之碳材中預摻混 (predoped) 鋰離子者。即，鋰離子電容器係一邊使用一般的電氣雙層電容器之原理，一邊使用可摻混鋰離子的碳系材料作為負極材料，於其中添加鋰離子，因此，為使能量密度提升的電容器。此鋰離子電容器係正極與負極之充放電原理不同，具有組合鋰離子二次電池之負極與電氣雙層之正極的構造。此結果，擷取鋰離子二次電池之技術的鋰離子電容器，係能量密度成為10~30Wh/L左右。因此，於性能面有替代既存電氣雙層電容器之市場的可能性，而被賦予期待。

其中，本實施形態之鋰離子電容器10係如第4圖 (a) (b) 所示，由間隔著隔離板11使正極12及負極13 (例如積層3組，於一端之負極13側再積層金屬鋰14的電極對而成。此鋰離子電容器10係對於負極13由金屬鋰14於垂直方向摻混。因此，如此情形，各自於中間包夾作為集電體之多孔質集電體15。

又，摻混鋰離子的情形，如第5圖所示，對於負極13自金屬鋰14水平地摻混亦為可能。此情形，金屬鋰14並非被積層於負極13，而是成為間隔著隔離板11而積層的水平之正極12及負極13之寬垂直地對峙而被設置者。

又，於上述第4圖 (a) 及第5圖，間隔隔離板11而正極12及負極13成為例如由3組積層而成者。然而，本發明未必限於此，可為間隔隔離板11而正極12及負極13由例如經1組積層而成者，亦可由其他複數組而成。

上述的鋰離子電容器10中充放電時之電極電位如第6

圖所示。即，如第6圖所示，鋰離子電容器10中，由於鋰之預摻混，使負極電位降低至接近 $\text{Li}/\text{Li}^+$ 電位，即使抑制正極電位為4V以下，電池電壓設為3.8V，與向來之電氣雙層電容器（EDLC）作比較，設定為高約1.5倍的值為可能。

其次，說明上述鋰離子電容器10之製造方法。

其中，上述鋰離子電容器10之製造方法係與前述實施形態1中說明的鋰離子二次電池（LIB）及電氣雙層電容器（Electric double-layer capacitor：EDLC）大約相同，故省略說明細節。即，鋰離子電容器10可藉由歷經下列步驟來製造：〔步驟（1）：製造正極的步驟〕、〔步驟（2）：製造負極的步驟〕、〔步驟（3）：製造電極對的步驟〕、〔步驟（4）：藉由冷凍乾燥法來冷凍及乾燥電極對的步驟〕、〔步驟（5）：於容器注入電解液的步驟〕、及〔步驟（6）：封入電池的步驟〕。惟，此情形，於〔步驟（3）：製造電極對的步驟〕中，於負極13側積層金屬鋰14、或於間隔積層的隔離板11而積層的正極12及負極13使金屬鋰14對峙的步驟成為必要。

又，鋰離子（ $\text{Li}^+$ ）之預摻混係於電極乾燥→電解液注入、電池封入後之初回充放電時之前來進行。

如此，本實施形態之鋰離子電容器10之製造方法包含於多孔質集電體15塗布正極材料而製造正極12的步驟；於多孔質集電體15塗布負極材料而製造負極13的步驟；間隔隔離板11而作成正極12及負極13為於1組或複數組積層的電極對附加金屬鋰14者的步驟；將附加金屬鋰14的電極對收容於容器的步驟；於收附加上述金屬鋰的電極對的容器

中注入電解液的步驟；將注入電解液的容器封入步驟的同時，再包含使用冷凍乾燥法將正極12及負極13至少任一者加以乾燥的步驟，以及使用冷凍乾燥法將收容附加金屬鋰14電極對的容器加以乾燥的步驟之至少1個之乾燥步驟。

依據上述方法，包含藉由冷凍乾燥法將電極對等加以冷凍及乾燥的步驟。因此，藉由電極對之乾燥時間縮短，可抑制為最終製品的鋰離子電容器10之製造成本。再者，依據藉由上述冷凍乾燥法加以冷凍及乾燥的步驟，因於電極對中之隔離板11難以產生皺摺，可抑制不良品之發生而提高產率。因此，合併產率之提升與乾燥時間之縮短，可能大大地抑制製造成本。

又，本發明並未限定於上述各實施形態，可於申請專利範圍所示的範圍內作各式各樣的變更，可適宜組合於不同實施形態各別揭示的技術手段的實施形態亦包含於本發明之技術範圍。

#### [實施例]

基於實施例及比較例具體地說明本發明。惟，本發明並未限定於此等例。本項技術領域者於不脫離本發明範圍下，可進行各種變更、修正、及改變。又，以下之實施例及比較例中的電極對之水分量如下述加以評價。

#### [殘留水分量]

藉由卡爾費雪電量滴定法測量電極對之冷凍乾燥前之殘留水分量及冷凍乾燥後之殘留水分量。測量之對象係(1)於冷凍乾燥前之殘留水分量測量的情形，自乾燥前之電

極對所分離的正極及負極，(2) 於冷凍乾燥後之殘留水分量測量的情形，自乾燥後之電極對所分離的正極及負極。

使用爾費雪電量滴定法作為殘留水分量之測量法，對各別正極或負極測量殘留水分量。就測量裝置而言，使用微量水分測量裝置（商品名「CA-100」；三菱化學股份有限公司製），於露點溫度 $-60^{\circ}\text{C}$ 、溫度 $23^{\circ}\text{C}$ 之乾燥室，進行階段加熱至 $40^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，並測量殘留水分量。

#### [ 實施例1 ]

##### < 正極1之製造 >

使用為正極活性物質的鈷酸鋰、為導電輔助劑的乙炔黑（acetylene black）、為黏著劑的聚偏二氟乙烯（PVDF）、為分散劑的N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）作為正極材料，使用真空混合機將此等加以混合而獲得泥漿狀之正極材料。

其次，對為集電體的鋁箔，以塗布機塗布正極材料。再者，藉由輥壓延（calendering）正極材料，並使乾燥，而獲得輥狀之正極。之後，將正極於正極之流動方向切開。

切開後，於乾燥室（溫度 $23^{\circ}\text{C}$ 、露點 $-60^{\circ}\text{C}$ ）經由將正極於寬度方向亦切斷，作成 $40\text{mm}\times 60\text{mm}$ 的正極片。

##### < 負極1之製造 >

使用為負極活性物質的天然石墨、為黏著劑的PVDF、為導電輔助劑的乙炔黑、為分散劑的N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）作為負極材料，使用真空混合機將此等加以混合而獲得泥漿狀之負極材料。

其次，對為集電體的銅箔，以塗布機塗布負極材料。再者，藉由輥壓延負極材料，並使乾燥，獲得輥狀之負極。之後，將負極於負極之流動方向切開。

切開後，於乾燥室（溫度 $23^{\circ}\text{C}$ 、露點 $-60^{\circ}\text{C}$ ）經由將負極於寬度方向亦切斷，作成與正極1相同大小的負極片。

#### < 負極2之製造 >

除了將負極1之製造中的負極活性物質變更為人造石墨之外，以與負極1同樣之製造方法製造負極2。

#### < 電極對之製造 >

使用商品名「Cell guard # 2400」（Cell guard公司製）作為隔離板，將正極1、隔離板及負極1加以積層，於正極溶著正極極耳，於負極溶著負極極耳。再者，層積極耳部分，而製造電極對1。又，以負極2替代負極1，同樣地製造電極對2。

#### < 電極對之冷凍乾燥 >

使用具有與第1圖所示冷凍乾燥裝置1同樣之構造之冷凍乾燥裝置，進行電極對1、2之冷凍乾燥。

首先，於冷凍乾燥裝置內之冷卻加熱棚設置電極對1、2。其次，藉由加熱冷卻裝置將真空容器內冷卻至 $-40^{\circ}\text{C}$ ，以真空泵將真空容器內減壓至 $10\text{Pa}$ 。又，以冷卻裝置維持冷卻管之溫度。於此環境下，設定冷卻加熱棚之溫度為 $30^{\circ}\text{C}$ ，實施冷凍乾燥法。進行1小時後之正極1、負極1及負極2之殘留水分量之測量。結果示於表1。

[表 1]

電極	活性物質	乾燥前之 殘留水分量	乾燥後之 殘留水分量	乾燥時間
正極1	鈷系	1990ppm	306ppm	1小時
負極1	天然石墨	1440ppm	293ppm	1小時
負極2	人造石墨	400ppm	13ppm	1小時

表1之各電極乾燥後之殘留水分量係與將正極及負極用於鋰離子二次電池的情形下正常作用的水準。將負極1、2作比較，使用人造石墨的負極2者，乾燥前及乾燥後之殘留水分量成為低值。此差異被認為係因與天然石墨及人造石墨之結晶性的差異所致。

又，該冷凍乾燥法中與正極1及負極1有關的乾燥時間與殘留水分量之關係示於第7圖。於第7圖，虛線表示實施例1之正極1，實線表示實施例1之負極1。如表1所示的具體數值，於乾燥時間為1小時的階段，各電極之殘留水分量成為足以耐受為完成品的鋰離子二次電池之實用的水準。之後，殘留水分量於正極1為5小時、負極1為1小時停止變動，於10小時幾乎成為一定值。結果獲得於1小時可獲得充分的乾燥結果。

#### [ 比較例1 ]

對以與實施例1相同的方法製造的電極對1，於150℃、10Pa之條件下，進行真空乾燥。此結果，於乾燥時間為10小時之階段，正極1及負極1之殘留水分量成為與表1所示的實施例1的情形之值為同等值。據此可知，與比較例1相比

，實施例1中乾燥時間可大幅地縮短。

[比較例2]

除了將比較例1之真空乾燥之條件變更為80°C、10Pa之條件下之外，以與比較例1同樣之條件進行真空乾燥。80°C係隔離板之耐熱溫度以下的值。

第8圖(a)(b)係各自顯示實施例1之電極對1及電極對2中的乾燥後之隔離板的平面圖，第8圖(c)(d)係顯示比較例2之2的電極對1中的乾燥後之隔離板的平面圖。如第8圖(a)(b)所示，實施例1中於隔離板完全未見皺摺，為平坦的情況。依據本實施形態之乾燥方法，幾乎不會導致由於隔離板皺摺所致的產率降低，可實現高產率。

另一方面，如第8圖(c)(d)所示，於比較例2，確認隔離板有皺摺。如此，即使將乾燥溫度設定於低值，以真空乾燥於隔離板可發生皺摺。隔離板之皺摺成為導致電極對及為最終製品的鋰離子二次電池之產率降低者。由此兩結果之比較，可謂明確地顯示本實施形態之電極對之乾燥方法之優位性。

[產業上之利用可能性]

依據本發明之電極對之乾燥方法，因可以短時間乾燥電極對，可利用於製造電極對的領域。例如，可適用鋰離子二次電池之製造方法、電氣雙層電容器之製造方法、及鋰離子電容器之製造方法。

【圖式簡單說明】



第1圖為顯示本發明之電極對之乾燥方法中的實施一形態，為顯示於上述電極對之乾燥方法所使用的冷凍乾燥裝置之構成的方塊圖。

第2圖 (a) 為顯示鋰離子二次電池之製造方法中的詳細步驟的流程圖，(b) 為顯示輓真空乾燥之詳細的流程圖。

第3圖 (a) 為顯示適用上述電極對之乾燥方法的鋰離子二次電池之構成的模式圖，(b) 為顯示適用上述電極對之乾燥方法的電氣雙層電容器之構成的模式圖，(c) 為顯示適用上述電極對之乾燥方法的鋰離子電容器之構成的模式圖。

第4圖 (a) 為顯示上述鋰離子電容器之構成的斜視圖，(b) 為顯示上述鋰離子電容器之鋰離子之摻混方向的剖面圖。

第5圖為顯示水平摻混型之鋰離子電容器之構成的斜視圖。

第6圖為顯示上述鋰離子電容器中的充放電時之電極電位之關係圖。

第7圖為顯示本發明之冷凍乾燥法中的實施例，為顯示與正極及負極有關的乾燥時間與殘留水分量之關係圖。

第8圖 (a)(b) 為顯示由實施例1乾燥後之隔離板的平面圖，(c)(d) 為顯示由比較例2乾燥後之隔離板的平面圖。

## 【元件符號說明】

- 1 冷凍乾燥裝置
- 2 真空容器
- 3 冷凝阱
- 4 真空泵
- 5 冷卻加熱裝置
- 6 冷卻裝置
- 7 電極對
- 8 冷卻加熱棚
- 9 冷卻管
- 10 鋰離子電容器
- 11 隔離板
- 12 正極
- 13 負極
- 14 金屬鋰
- 15 多孔質集電體 (集電體)

## 七、申請專利範圍：

### 1. 一種電極對之乾燥方法，其係包含：

於集電體塗布正極材料而製造正極的步驟；

於集電體塗布負極材料而製造負極的步驟；

間隔著隔離板積層1組或複數組上述正極及負極而作成電極對的步驟；

將上述電極對收容於容器的步驟；同時又包含：

使用冷凍乾燥法將收容上述電極對的容器乾燥的步驟。

### 2. 一種電極對之乾燥方法，其係包含：

於集電體塗布正極材料而製造正極的步驟；

於集電體塗布負極材料而製造負極的步驟；

間隔著隔離板積層1組或複數組上述正極及負極而作成電極對的步驟；

將上述電極對收容於容器的步驟；同時又包含：

使用冷凍乾燥法將上述正極及負極至少任一者乾燥的步

驟；以及使用冷凍乾燥法將收容上述電極對的容器乾燥的步驟之至少1個之乾燥步驟，

上述冷凍乾燥法中的乾燥溫度為5°C以上50°C以下。

### 3. 一種鋰離子二次電池之製造方法，其係包含：

於集電體塗布正極材料而製造正極的步驟；

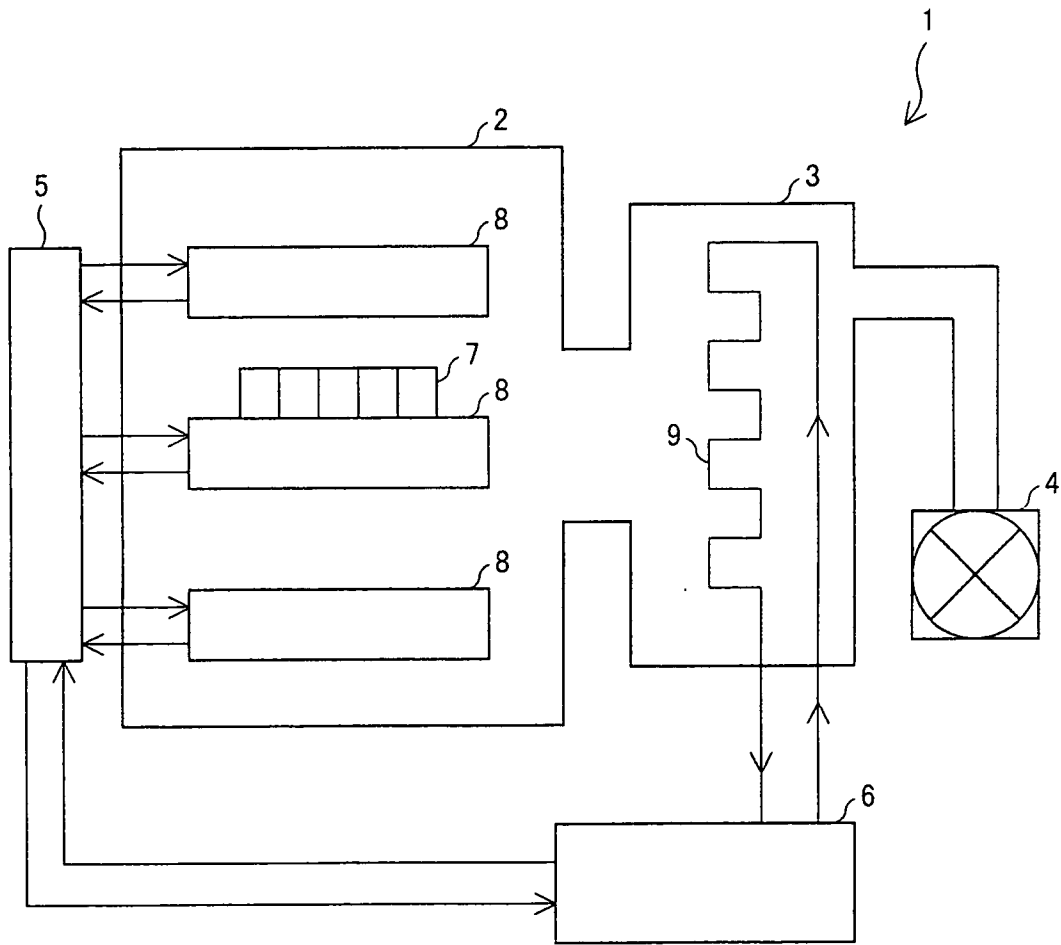
於集電體塗布負極材料而製造負極的步驟；

間隔著隔離板積層1組或複數組上述正極及負極而作成電極對的步驟；

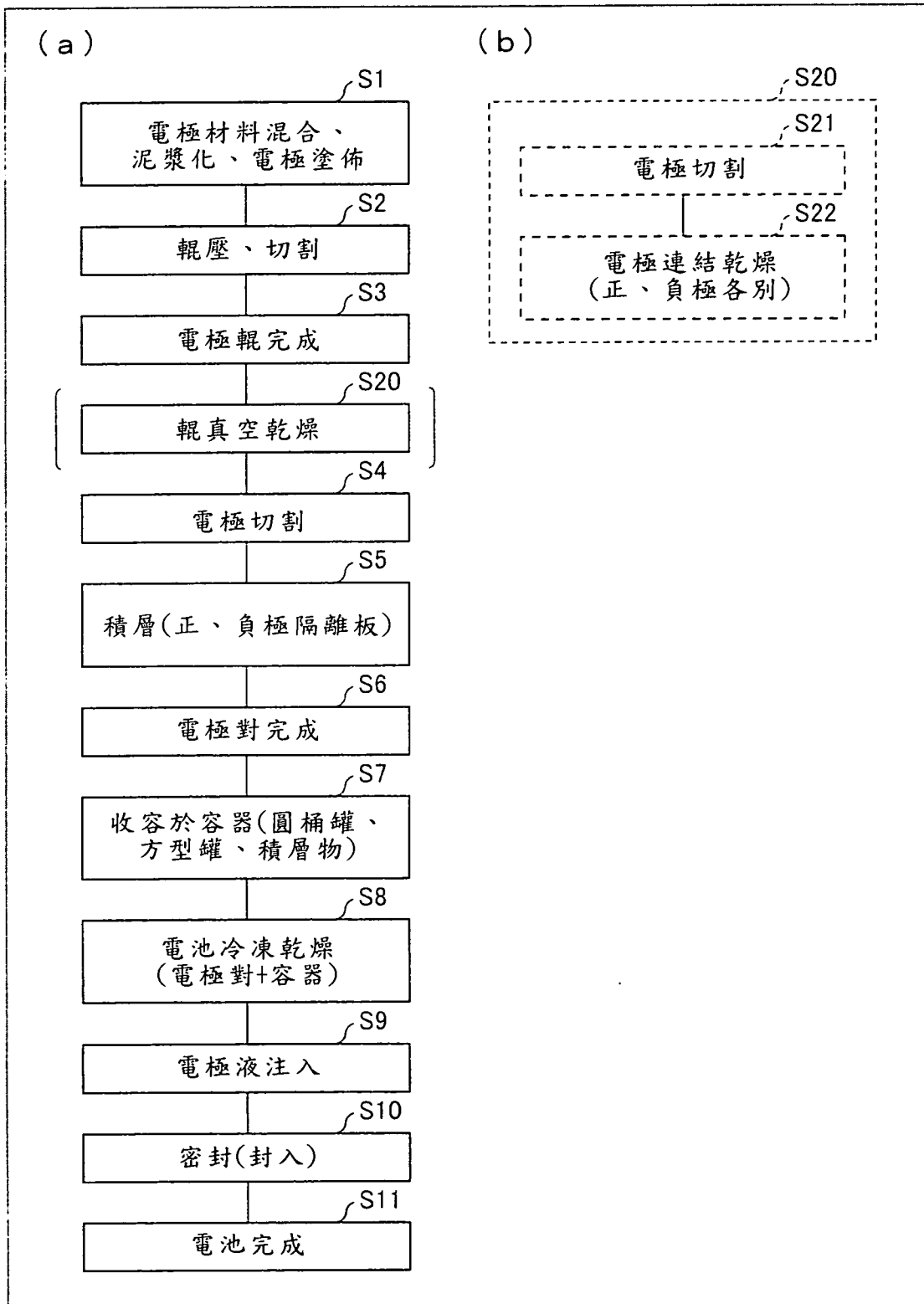
將上述電極對收容於容器的步驟；

- 於收容上述電極對的容器中注入電解液的步驟；
- 密封注入上述電解液的容器的步驟；同時又包含：
- 使用冷凍乾燥法將收容上述電極對的容器乾燥的步驟。
4. 一種電氣雙層電容器之製造方法，其係包含：
- 於集電體塗布正極材料而製造正極的步驟；
- 於集電體塗布負極材料而製造負極的步驟；
- 間隔著隔離板積層1組或複數組上述正極及負極而作成電極對的步驟；
- 將上述電極對收容於容器的步驟；
- 於收容上述電極對的容器中注入電解液的步驟；
- 密封注入上述電解液的容器的步驟；同時又包含：
- 使用冷凍乾燥法將收容上述電極對的容器乾燥的步驟。
5. 一種鋰離子電容器之製造方法，其係包含：
- 於集電體塗布正極材料而製造正極的步驟；
- 於集電體塗布負極材料而製造負極的步驟；
- 製造對間隔著隔離板積層1組或複數組上述正極及負極的電極對附加金屬鋰的步驟；
- 將附加上述金屬鋰的電極對收容於容器的步驟；
- 於收附加上述金屬鋰的電極對的容器中注入電解液的步驟；
- 密封注入上述電解液的容器的步驟；同時又包含：
- 使用冷凍乾燥法將收容附加了上述金屬鋰的電極對的容器加以乾燥的步驟。

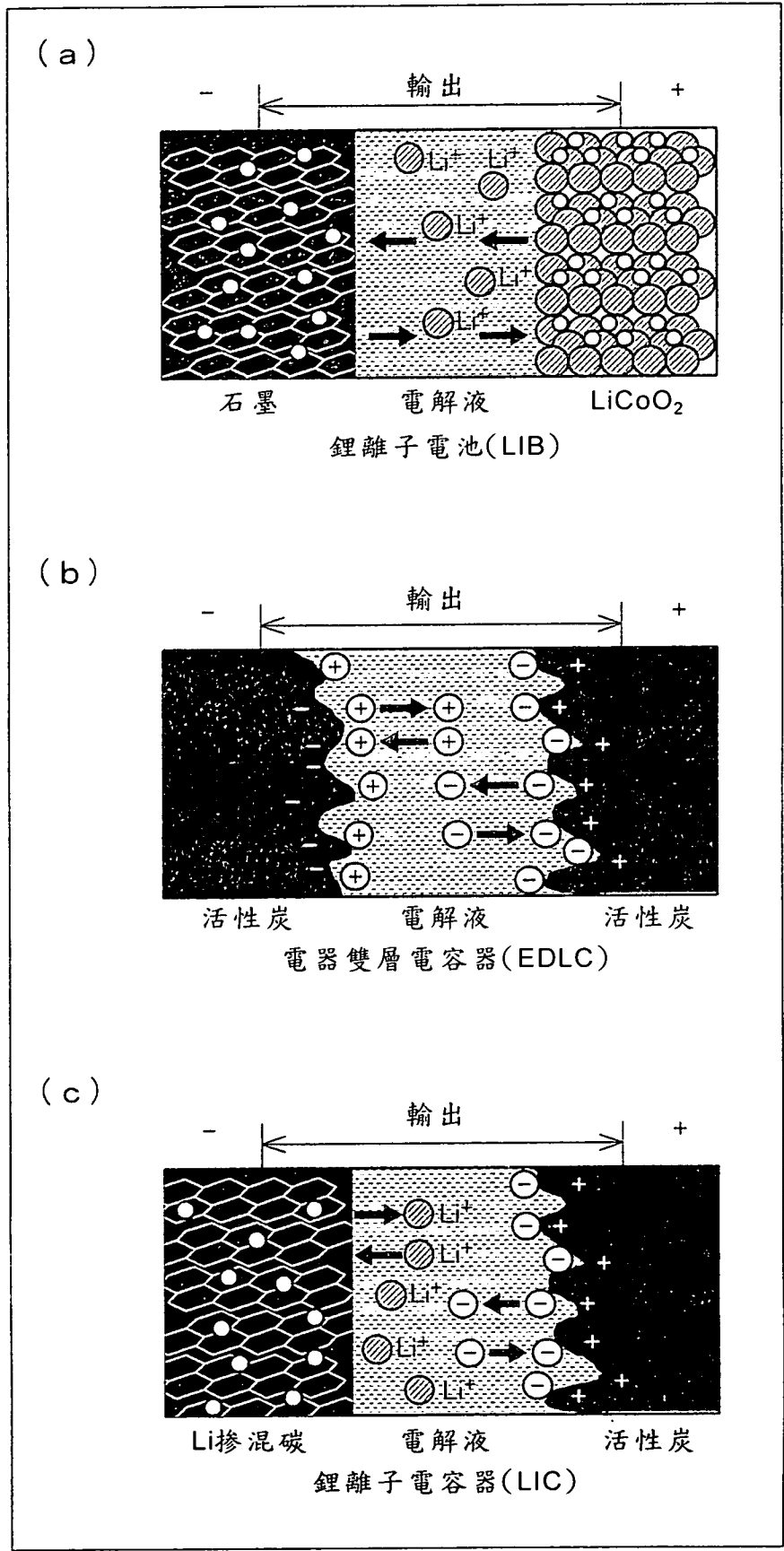
八、圖式：



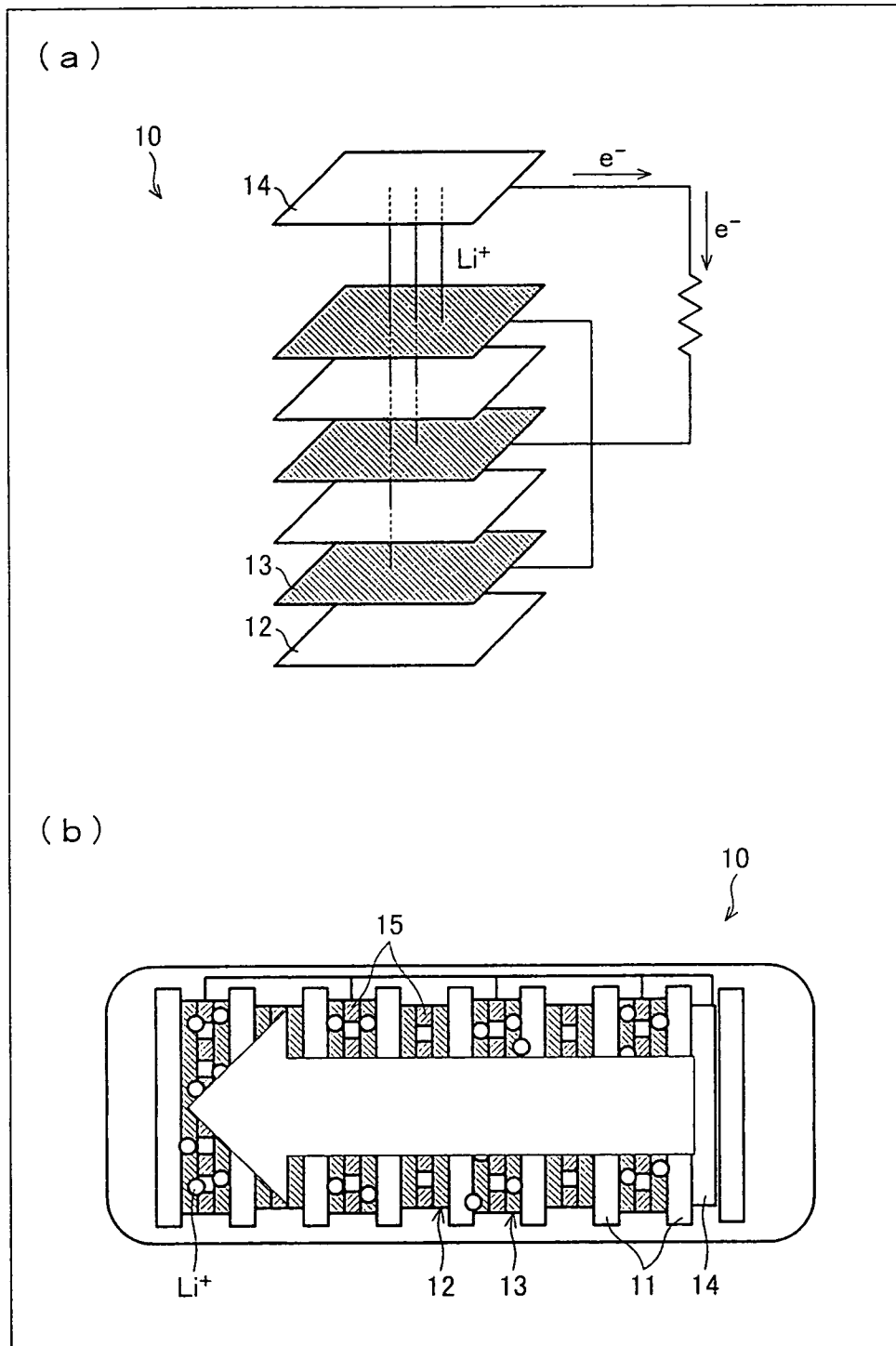
第 1 圖



第 2 圖

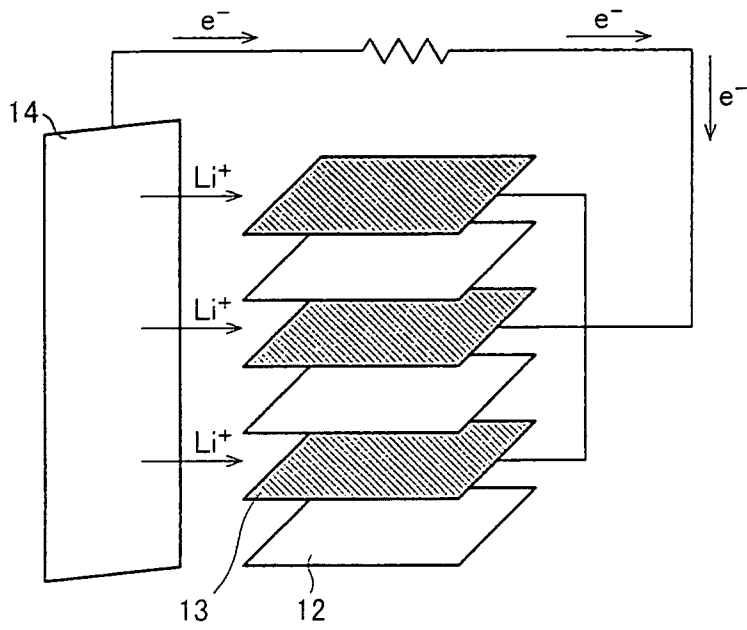


第 3 圖

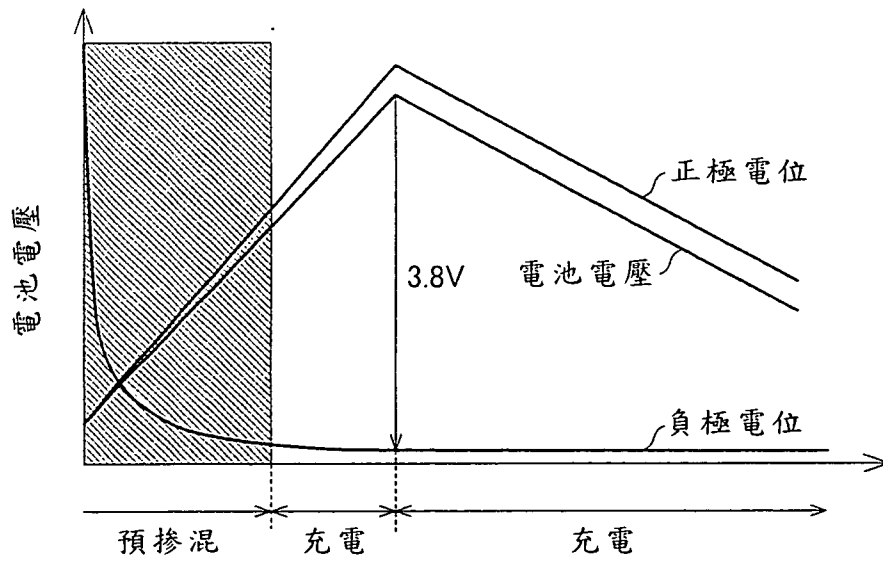


第 4 圖

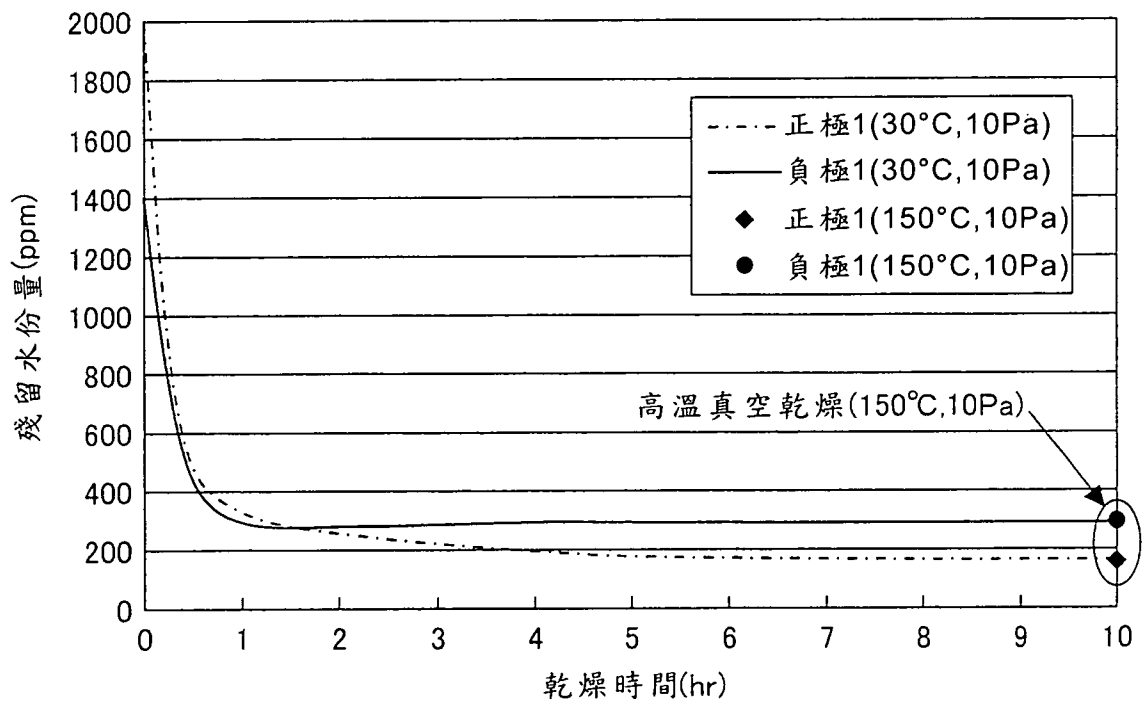




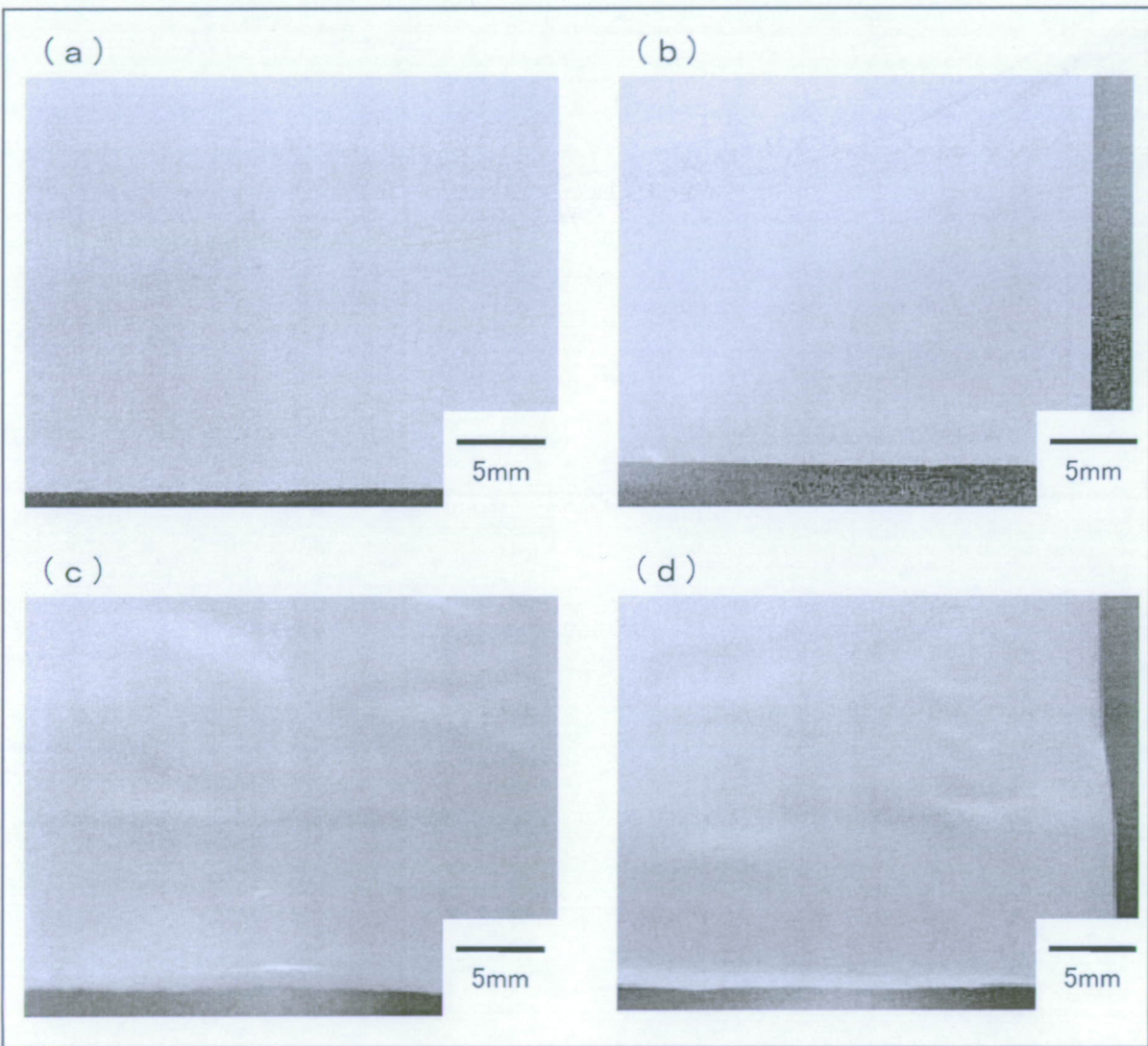
第 5 圖



第 6 圖



第 7 圖



第 8 圖