

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5071747号

(P5071747)

(45) 発行日 平成24年11月14日 (2012.11.14)

(24) 登録日 平成24年8月31日 (2012.8.31)

(51) Int. Cl.	F I
GO 1 R 31/36 (2006.01)	GO 1 R 31/36 A
HO 1 M 10/42 (2006.01)	HO 1 M 10/42 Z
HO 1 M 10/48 (2006.01)	HO 1 M 10/48 P

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2011-197065 (P2011-197065)	(73) 特許権者	000006507
(22) 出願日	平成23年9月9日 (2011.9.9)		横河電機株式会社
(65) 公開番号	特開2011-252930 (P2011-252930A)		東京都武蔵野市中町2丁目9番32号
(43) 公開日	平成23年12月15日 (2011.12.15)	(72) 発明者	阿久津 智美
審査請求日	平成23年10月31日 (2011.10.31)		東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横河電機株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2011-4989 (P2011-4989)	(72) 発明者	山崎 大輔
(32) 優先日	平成23年1月13日 (2011.1.13)		東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横河電機株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	友定 伸浩
			東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横河電機株式会社内
		(72) 発明者	木村 篤史
			東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横河電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池の検査装置、二次電池の検査方法、二次電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

インピーダンス特性に基づいてリチウムイオン二次電池の状態を検査する二次電池の検査装置において、

前記二次電池のインピーダンスを取得するインピーダンス取得手段と、

前記インピーダンス取得手段により取得された前記インピーダンスに基づいて、前記二次電池の S E I 膜の状態を判定する判定手段と、
を備え、

前記インピーダンス取得手段は、前記二次電池の電圧が前記二次電池の使用電圧範囲の下限近傍にある状態での前記二次電池のインピーダンスを取得することを特徴とする二次電池の検査装置。

【請求項 2】

前記判定手段は、前記インピーダンスのナイキストプロット上の反応円弧の形状に基づいて前記二次電池の S E I 膜の状態を判定することを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池の検査装置。

【請求項 3】

前記判定手段は、前記インピーダンスのナイキストプロット上の反応円弧頂点の実軸方向における位置に基づいて前記二次電池の S E I 膜の状態を判定することを特徴とする請求項 2 に記載の二次電池の検査装置。

【請求項 4】

10

20

前記判定手段は、前記インピーダンスのナイキストプロット上の反応円弧における特定の周波数での虚部値に基づいて前記二次電池のSEI膜の状態を判定することを特徴とする請求項2または3に記載の二次電池の検査装置。

【請求項5】

前記判定手段は、前記インピーダンス取得手段により取得された前記インピーダンスに基づいて、前記二次電池の自己放電の不良の有無を判定することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の二次電池の検査装置。

【請求項6】

インピーダンス特性に基づいてリチウムイオン二次電池の状態を検査する二次電池の検査方法において、

前記二次電池のインピーダンスを取得するステップと、

前記取得するステップにより取得された前記インピーダンスに基づいて、前記二次電池のSEI膜の状態を判定するステップと、
を備え、

前記取得するステップでは、前記二次電池の電圧が前記二次電池の使用電圧範囲の下限近傍にある状態での前記二次電池のインピーダンスを取得することを特徴とする二次電池の検査方法。

【請求項7】

インピーダンス特性に基づいてリチウムイオン二次電池の状態を検査する工程を備える二次電池の製造方法において、

前記二次電池の電圧を前記二次電池の使用電圧範囲の下限近傍の電圧に設定し、前記二次電池のインピーダンスを取得する工程と、

前記取得する工程により取得されたインピーダンスに基づいて、前記二次電池のSEI膜の状態を判定する工程と、
を備えることを特徴とする二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インピーダンス特性に基づいて二次電池の状態を検査する二次電池の検査装置等に関する。

【背景技術】

【0002】

二次電池が正常に製造できたか否かを判定するために、製造直後に自己放電試験（放置試験）を行っている。この試験では、被検査電池を所定の電位（V1）まで充電し、所定時間（t）放置後の電圧（V2）を測定する。さらに、求められた電圧低下率（ $(V1 - V2) / t$ ）から自己放電量を推測し、良否判定を行う。上記の電位（V1）は満充電の電位とされる場合が多いが、それぞれの電池の特性に応じて満充電から離れた電位に設定される場合もある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2003-100351号公報

【特許文献2】特開2009-145137号公報

【特許文献3】特開2003-317810号公報

【特許文献4】特開2000-299137号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、室温での自己放電量は微量であるため電位変化も小さく、明らかな電圧降下を検出するために2週間程度の日数を要する。このため、自己放電試験は検査工程のボトル

10

20

30

40

50

ネックとなっている。電位変化が現れやすいSOC 0%近傍の極低電位で放置するとともに、高温で自己放電を加速することで試験を短期化する場合もあるが、低電位での放置は過放電状態を招くリスクがあるうえ、高温下では電池の劣化が加速され、良品にもダメージを与えるおそれがある。したがって、このような自己放電試験に代わる手法、とくに短時間で簡便に自己放電不良の有無などを判定できる手法の開発が望まれている。

【0005】

一方、二次電池の不良を検出する手法として、上記特許文献1-4に開示されたものがある。特許文献1には製造初期に充電する際の電位変化に基づいて金属イオンの析出を検出する技術が、特許文献2には基準電池との電位変化の差を検出する技術が、特許文献3には反応抵抗が小さい場合に異常と判定する技術が、特許文献4にはニッケル水素電池のインピーダンスに基づいて初期活性特性を判断する技術が、それぞれ開示されている。しかし、従来のいずれの手法についても、リチウムイオン二次電池の負極表面に形成されたSEI(固体電解質界面)膜の状態を適切に評価することができない。リチウムイオン二次電池ではSEI膜の状態に起因して自己放電不良等の異常が発生するため、従来の手法ではリチウムイオン二次電池の良否を適切に判定することができない。また、リチウムイオン二次電池では、充電率によってインピーダンスが大きく変化するという特性があり、SEI膜の状態を把握するための適切な充電率があるが、従来の技術ではその点についての開示もない。

10

【0006】

自己放電試験の工程において、二次電池のインピーダンスを測定すると、インピーダンスのばらつきが大きく、再現性も乏しいという見解が常識的であった。

20

【0007】

また、自己放電試験の工程において、二次電池が過放電となると、二次電池を傷めてしまうため、二次電池の電圧を例えば満充電に近い状態に保持することが常識的であった。

【0008】

本発明の目的は、二次電池とくにリチウムイオン二次電池のSEI膜の状態を把握することができる二次電池の検査装置等を提供することにある。

【0009】

また、本発明の目的は、短時間で二次電池の良品と不良品とを判別する二次電池の検査装置および二次電池の検査方法を提供することにある。さらに、本発明の目的は、二次電池の不良品の要因を判別する二次電池の検査装置および二次電池の検査方法を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の二次電池の検査装置は、インピーダンス特性に基づいてリチウムイオン二次電池の状態を検査する二次電池の検査装置において、前記二次電池のインピーダンスを取得するインピーダンス取得手段と、前記インピーダンス取得手段により取得された前記インピーダンスに基づいて、前記二次電池のSEI膜の状態を判定する判定手段と、を備え、前記インピーダンス取得手段は、前記二次電池の電圧が前記二次電池の使用電圧範囲の下限近傍にある状態での前記二次電池のインピーダンスを取得することを特徴とする。

40

この二次電池の検査装置によれば、インピーダンスに基づいて二次電池のSEI膜の状態を判定するので、SEI膜の状態を正確に把握できる。

【0011】

前記判定手段は、前記インピーダンスのナイキストプロット上の反応円弧の形状に基づいて前記二次電池のSEI膜の状態を判定してもよい。

【0012】

前記判定手段は、前記インピーダンスのナイキストプロット上の反応円弧頂点の実軸方向における位置に基づいて前記二次電池のSEI膜の状態を判定してもよい。

【0013】

前記判定手段は、前記インピーダンスのナイキストプロット上の反応円弧における特定

50

の周波数での虚部値に基づいて前記二次電池の S E I 膜の状態を判定してもよい。

【 0 0 1 4 】

前記判定手段は、前記インピーダンス取得手段により取得された前記インピーダンスに基づいて、前記二次電池の自己放電の不良の有無を判定してもよい。

【 0 0 1 5 】

本発明の二次電池の検査方法は、インピーダンス特性に基づいてリチウムイオン二次電池の状態を検査する二次電池の検査方法において、前記二次電池のインピーダンスを取得するステップと、前記取得するステップにより取得された前記インピーダンスに基づいて、前記二次電池の S E I 膜の状態を判定するステップと、を備え、前記取得するステップでは、前記二次電池の電圧が前記二次電池の使用電圧範囲の下限近傍にある状態での前記二次電池のインピーダンスを取得することを特徴とする。

10

この二次電池の検査方法によれば、インピーダンスに基づいて二次電池の S E I 膜の状態を判定するので、S E I 膜の状態を正確に把握できる。

また、本発明の二次電池の製造方法は、インピーダンス特性に基づいてリチウムイオン二次電池の状態を検査する工程を備える二次電池の製造方法において、前記二次電池の電圧を前記二次電池の使用電圧範囲の下限近傍の電圧に設定し、前記二次電池のインピーダンスを取得する工程と、前記取得する工程により取得されたインピーダンスに基づいて、前記二次電池の S E I 膜の状態を判定する工程と、を備えることを特徴とする。

20

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

本発明の二次電池の検査装置によれば、インピーダンスに基づいて二次電池の S E I 膜の状態を判定するので、S E I 膜の状態を正確に把握できる。

【 0 0 1 7 】

また、本発明の二次電池の検査方法によれば、インピーダンスに基づいて二次電池の S E I 膜の状態を判定するので、S E I 膜の状態を正確に把握できる。

【 0 0 1 8 】

さらに、本発明によれば、短時間で二次電池の良品と不良品とを判別する二次電池の検査装置および二次電池の検査方法を提供できる。さらにまた、本発明によれば、二次電池の不良品の要因を判別する二次電池の検査装置および二次電池の検査方法を提供できる。

30

【 0 0 1 9 】

さらにまた、本発明によれば、ばらつきが小さく、再現性の良い二次電池の検査装置および二次電池の検査方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 0 】

【図 1】一実施形態の検査装置の構成を示すブロック図。

【図 2】検査装置の動作を示すフローチャート。

【図 3】被検査電池のインピーダンスを示すナイキストプロットを例示する図。

【発明を実施するための形態】

40

【 0 0 2 1 】

以下、本発明による二次電池の検査装置の一実施形態について説明する。

【 0 0 2 2 】

図 1 は、本実施形態の検査装置の構成を示すブロック図である。

【 0 0 2 3 】

図 1 に示すように、本実施形態の検査装置 1 は、リチウムイオン二次電池である被検査電池 2 に対する充放電を行うことによりその電位を設定する電位設定部 11 と、被検査電池 2 のインピーダンスを測定するインピーダンス測定部 12 と、インピーダンス測定部 12 における測定結果に基づいて被検査電池 2 の評価を行うための演算を実行する演算部 13 と、電位設定部 11、インピーダンス測定部 12 を制御する制御部 14 と、を備える。

50

【 0 0 2 4 】

検査装置 1 は、被検査電池 2 の正極と、被検査電池 2 の負極とに接続される。電位設定部 1 1 は被検査電池 2 の正極と被検査電池 2 の負極とに接続され、インピーダンス測定部 1 2 も被検査電池 2 の正極と被検査電池 2 の負極とに接続される。

【 0 0 2 5 】

演算部 1 3 には、インピーダンス測定部 1 2 の測定値が入力される。制御部 1 4 の出力は、電位設定部 1 1 とインピーダンス測定部 1 2 とに入力される。

【 0 0 2 6 】

また、検査装置 1 は、インピーダンス測定値を格納する記憶部 1 5 を備える。この記憶部 1 5 は、演算部 1 3 に接続される。また、この記憶部 1 5 には、製造されたりチウムイオン二次電池が良品である場合（図示せず）に得られる既定のインピーダンス値が格納される。インピーダンス値のナイキストプロットにおける反応円弧頂点の位置が格納される。

10

【 0 0 2 7 】

さらに、この記憶部 1 5 には、合格 / 不合格の閾値を格納する。さらにまた、この記憶部 1 5 には、円弧のピークのずれ有り / 無しの閾値を格納する。

【 0 0 2 8 】

図 2 は、検査装置の動作を示すフローチャートである。

【 0 0 2 9 】

詳しくは、図 2 のフローチャートは、図 1 の実施例の検査装置 1 の動作を示すものである。

20

【 0 0 3 0 】

図 2 のステップ S 1 では、電位設定部 1 1 により、製造後の被検査電池 2 に対して所定の電位まで充電、あるいは放電を行う。

【 0 0 3 1 】

電池電圧は、使用電圧範囲の下限近傍であって、試験中に過放電とならない程度の充電状態が好ましい。このような充電状態では、負極表面の状態が電池全体のインピーダンスを強く支配するため、S E I 膜の状態を正確に把握することが可能となる。

【 0 0 3 2 】

なお、電位設定部 1 1 によって被検査電池 2 の電圧（電池電圧）を使用電圧範囲の下限近傍に設定することは、本願発明者がはじめて発見したことである。

30

【 0 0 3 3 】

図 2 のフローチャートのステップ S 1 において、被検査電池 2 の電圧が使用電圧範囲の下限近傍になるまで、電位設定部 1 1 により充電あるいは放電を行う。そして、被検査電池 2 の電圧が使用電圧範囲の下限近傍になるとステップ 1 からステップ 2 へ移行する。

【 0 0 3 4 】

次に、ステップ S 2 では、インピーダンス測定部 1 2 により、所定の電位まで充放電された被検査電池 2 のインピーダンス測定を行う。

【 0 0 3 5 】

図 2 のフローチャートのステップ S 2 において、検査装置 1 と被検査電池 2 とが所定の環境条件を満足すると、インピーダンス測定の値は安定となり再現性が良好になる。被検査電池 2 のインピーダンス測定は、低い周波数から高い周波数までの複数点において交流で測定する。

40

【 0 0 3 6 】

ステップ S 2 において、被検査電池 2 のインピーダンス値のナイキストプロットにおける反応円弧頂点の位置を算出する。

【 0 0 3 7 】

インピーダンス測定部 1 2 の測定が終了するとステップ 2 からステップ 3 へ移行する。

【 0 0 3 8 】

次に、ステップ S 3 では、演算部 1 3 において、インピーダンス測定部 1 2 によるイン

50

ピーダンス測定結果と、製造されたりチウムイオン二次電池が良品である場合に得られる既定のインピーダンス特性（代表特性）とを比較する。

【 0 0 3 9 】

図 2 のフローチャートのステップ S 3 において、演算部 1 3 は、インピーダンス測定部 1 2 における測定値と、記憶部 1 5 に格納されたインピーダンス値とを比較する。演算部 1 3 での比較が終了するとステップ 3 からステップ 4 へ移行する。

【 0 0 4 0 】

次に、ステップ S 4 では、演算部 1 3 において、ステップ S 3 における比較結果に基づいて被検査電池 2 が合格か否か判断し、判断が肯定されれば処理を終了する。この場合には、被検査電池 2 は良品であるため出荷工程へと移行する。一方、ステップ S 4 の判断が

10

【 0 0 4 1 】

図 2 のフローチャートのステップ S 4 において、例えば、インピーダンス測定部 1 2 の測定値と記憶部 1 5 に格納されたインピーダンス値との差が所定の値（記憶部 1 5 に格納された合格 / 不合格の閾値）よりも小さいときに合格とし、インピーダンス測定部 1 2 の測定値と記憶部 1 5 に格納されたインピーダンス値との差が所定の値よりも大きいときに否（不合格）とする。

【 0 0 4 2 】

もしくは、図 2 のフローチャートのステップ S 4 において、例えば、インピーダンス測定部 1 2 の測定値と記憶部 1 5 に格納されたインピーダンス値との比が所定の値（記憶部 1 5 に格納された合格 / 不合格の閾値）よりも小さいときに合格とし、インピーダンス測定部 1 2 の測定値と記憶部 1 5 に格納されたインピーダンス値との比が所定の値よりも大きいときに否（不合格）とする。

20

【 0 0 4 3 】

演算部 1 3 が合格と判断すればステップ S 4 から終了へ移行する。演算部 1 3 が否（不合格）を判断すればステップ S 4 からステップ S 5 へ移行する。

【 0 0 4 4 】

ステップ S 5 では、演算部 1 3 において、インピーダンス測定部 1 2 によるインピーダンス測定で得られたインピーダンス特性と、既定のインピーダンス特性（代表特性）とを比較し、反応円弧頂点の位置にずれがあるか否か判断する。この判断が肯定されればステップ S 6 へ進み、この判断が否定されればステップ S 7 へ進む。ここでの判断の詳細については後述する。

30

【 0 0 4 5 】

図 2 のフローチャートのステップ S 5 において、演算部 1 3 が、被検査電池 2 のインピーダンス特性の反応円弧頂点の位置（実部値）と、記憶部 1 5 に格納されたインピーダンス特性の反応円弧頂点の位置（実部値）とを比較する。

【 0 0 4 6 】

被検査電池 2 のインピーダンス特性の反応円弧頂点の実部値と、記憶部 1 5 に格納されたインピーダンス特性の反応円弧頂点の実部値との差（比）が所定の値（円弧のピークのずれ有り / 無しの閾値）よりも小さいときにステップ S 6 に移行する。

40

【 0 0 4 7 】

被検査電池 2 のインピーダンス特性の反応円弧頂点の実部値と、記憶部 1 5 に格納されたインピーダンス特性の反応円弧頂点の実部値との差（比）が所定の値（円弧のピークのずれ有り / 無しの閾値）よりも大きいときにステップ S 7 に移行する。

【 0 0 4 8 】

ステップ S 6 では、演算部 1 3 において、被検査電池 2 の S E I 膜にマイクロショート起因の異常があると判定して処理を終了する。一方、ステップ S 7 では、演算部 1 3 において、被検査電池 2 の S E I 膜にフッ酸起因の異常があると判定して処理を終了する。

【 0 0 4 9 】

一般に、自己放電は充電によって負極に挿入されたりチウムイオンが意図せず脱離して

50

しまう現象であり、外部的には電池電圧の低下として見える。リチウムイオン二次電池の負極表面には、S E I（固体電解質界面）膜と呼ばれる、リチウムイオンは透過するが電子は透過しない膜が存在しており、その特性が自己放電に大きく影響すると考えられる。ある不良要因が生じてS E I膜の電子絶縁性が低下すると、その欠陥部分を経て負極から電子が離脱し、それに伴い同数のリチウムイオンも脱離し、これが自己放電となる。

【 0 0 5 0 】

自己放電不良の第一の要因としては、製造時に不純物として混入した水がリチウム塩と反応してフッ酸が発生し、このフッ酸がS E I膜の有機成分を破壊して電子絶縁性の低下した欠陥部分が生ずることを挙げることができる。この場合、欠陥部分から電子とリチウムイオンが脱離し、それらが溶媒やS E I膜の有機成分と副反応を起こして、再度S E I膜の絶縁性を回復しようとする。

10

【 0 0 5 1 】

自己放電不良の第二の要因としてはマイクロショートが挙げられる。一般に、金属異物によるマイクロショートが自己放電の要因とされることが多いが、電子伝導性の高い物質によるマイクロショートでは、リチウムイオンが電極に挿入されてすぐに脱離するため、容量も低下して見えてしまう。多くの電池工場の製造・検査工程では、自己放電試験は最後に行われ、その前に容量試験が実施される。このため、金属異物などによるマイクロショートが発生した電池は、容量試験の段階で不良と判定され、自己放電試験は行われない。したがって、本実施形態において自己放電試験で不良となる電池は、容量試験に合格しているものという条件が付く。結果として、本実施形態では、電子導電性の低い物質でマイクロショートが起きていることにより、充電後長時間かけて徐々に電子やリチウムイオンが脱離する状態の電池が、自己放電不良と判定される。電池内に混入し得る電子伝導性の低い物質としては、正極からの欠落物などが挙げられる。

20

【 0 0 5 2 】

こうして、図 1 及び図 2 の実施例は、二次電池の不良品の要因を判別する。また、ばらつきが小さく、再現性の良い二次電池の検査装置および二次電池の検査方法を提供する。

【 0 0 5 3 】

図 3 は、インピーダンス測定部 1 2 により測定される被検査電池 2 のインピーダンスを示すナイキストプロットを例示する図である。このようなインピーダンス特性は、インピーダンス測定部 1 2 による測定結果として得ることができる。

30

【 0 0 5 4 】

図 3 は、インピーダンス測定部 1 2 により測定された被検査電池 2 のインピーダンス値をナイキストプロット（コール・コールプロットともいう）で示した特性図である。

【 0 0 5 5 】

図 3 の特性図において、縦軸は被検査電池 2 の（複素）インピーダンスの虚部値 Z'' を示し、横軸は被検査電池 2 の（複素）インピーダンスの（複素）インピーダンスの実部値 Z' を示したものである。

【 0 0 5 6 】

図 3 において、曲線 3 1 は被検査電池 2 が正常な場合（例えば、上記の代表特性）を例示しており、低い周波数から高い周波数にかけて、矢印で示す方向にインピーダンスが変化する。

40

【 0 0 5 7 】

図 3 の特性図の曲線 3 1 の値は、図 1 の検査装置 1 中の記憶部 1 5 に格納される。

【 0 0 5 8 】

インピーダンス測定の周波数が低い値から高い値へ変化すると、曲線 3 1 の特性は単調に減少した後、極小の値 $L M i n 1$ となり、さらに円弧を描き、極大の値 $L M a x 1$ （反応円弧頂点）をとる。極大の値 $L M a x 1$ の実部値 Z' は値 $x 1$ となる。

【 0 0 5 9 】

一般的に、リチウムイオン二次電池のインピーダンス測定を行うと、ナイキストプロットとしては歪んだ反応円弧が得られる。これは、正極表面および負極表面での反応に加え

50

、SEI膜やセパレータなど様々な部分での反応に起因する円弧が重なって見えるためである。その中でSEI膜起因のものは高周波側に、その他に起因するものが低周波側にそれぞれ現れる。

【0060】

リチウムイオン二次電池における自己放電は負極の特性に起因することから、この低周波側の反応円弧から、負極表面の反応円弧の情報を取り出す必要がある。そして、上記のステップS1において得られる充電状態では、負極表面での反応円弧が顕著に現れるため、低周波側の反応円弧をほぼ負極起因と看做することができる。

【0061】

図3における曲線32は、フッ酸によるSEI膜の破壊が生じている場合のインピーダンス特性を例示している。インピーダンスの反応円弧に歪みが生じ、低周波側の反応円弧の反応円弧が良品の場合(曲線31)と比較して大きくなりかつ歪んで見える。この歪みは、例えば、反応円弧頂点の実軸方向(図3において右方向)への移動として検出できる。図3において良品の場合(曲線31)の反応円弧頂点の位置を x_1 、フッ酸によるSEI膜の破壊が生じている場合(曲線32)の反応円弧頂点の位置を x_2 として示している。

10

【0062】

インピーダンス測定の周波数が低い値から高い値へ変化すると、曲線32の特性は単調に減少した後、極小の値 LM_{in2} となり、さらに円弧を描き、極大の値 LM_{ax2} (反応円弧頂点)をとる。極大の値 LM_{ax2} の実部値 Z' は値 x_2 となる。

20

【0063】

値 x_2 は、値 x_1 よりも大きい。値 LM_{in2} の実部値は値 LM_{in1} の実部値よりも大きく、値 LM_{in2} の虚部値は値 LM_{in1} の虚部値よりも大きい。値 LM_{ax2} の実部値は値 LM_{ax1} の実部値よりも大きく、値 LM_{ax2} の虚部値は値 LM_{ax1} の虚部値よりも大きい。

【0064】

図3における曲線33は、電子伝導度の低い物質によるマイクロショートが生じている場合のインピーダンス特性を例示している。反応円弧が良品の場合(曲線31)と比較して大きく見えるが、反応円弧の歪みは現れず、反応円弧頂点の実軸方向(図3において右方向)への移動もほとんど生じない。

30

【0065】

インピーダンス測定の周波数が低い値から高い値へ変化すると、曲線33の特性は単調に減少した後、極小の値 LM_{in3} となり、さらに円弧を描き、極大の値 LM_{ax3} (反応円弧頂点)をとる。極大の値 LM_{ax3} の実部値 Z' は、ほぼ値 x_1 となる。

【0066】

値 LM_{in3} の実部値は値 LM_{in1} の実部値よりも大きく、値 LM_{in3} の虚部値は値 LM_{in1} の虚部値よりも大きい。値 LM_{ax3} の実部値は値 LM_{ax1} の実部値とほぼ等しく、値 LM_{ax3} の虚部値は値 LM_{ax1} の虚部値よりも大きい。

【0067】

このように、自己放電不良の有無および要因に応じて反応円弧の形状が変化するため、ステップS3～S7では、自己放電不良の有無および要因を判定することが可能となる。すなわち、ステップS3では良品との間でのインピーダンスの相違の有無により、自己放電不良の有無が検出できる。また、ステップS5～S7では、反応円弧頂点が良品の場合に対して実軸方向にずれがあるか否かにより、フッ酸によるSEI膜の破壊が生じている場合と、電子伝導度の低い物質によるマイクロショートが生じている場合とを区別することができる。

40

【0068】

このように、本実施形態によれば、インピーダンスを介してSEI膜の異常の有無およびその異常の要因を個別に検出することができる。また、自己放電不良等の異常を短時間で簡便に検出することができる。

50

【 0 0 6 9 】

上記実施形態では、反応円弧頂点を検出する例を示しているが、インピーダンス測定を簡素化することで、検査をより短時間で行うことが可能である。この場合、特定の周波数、例えば2～3点、あるいはそれ以上の周波数におけるインピーダンスを測定することで、SEI膜の異常の有無およびその異常の要因を判定してもよい。例えば、図3に示す良品の場合（曲線31）の反応円弧頂点の位置×1、フッ酸によるSEI膜の破壊が生じている場合（曲線32）の反応円弧頂点の位置×2に対応する周波数や、より高い周波数、例えば図3に示す位置×3に対応する周波数などを測定周波数として選択することができる。

【 0 0 7 0 】

10

位置（実部値）×2に対応する周波数におけるインピーダンスの虚部値の測定により、合格／不合格を判別できる。詳しくは、実部値×2に対応する虚部値が小さいときは合格、実部値×2に対応する虚部値が大きいときは不合格とする（曲線32、曲線33など）。

【 0 0 7 1 】

位置（実部値）×3に対応する周波数におけるインピーダンスの虚部値の測定により、マイクロショート要因／フッ酸要因を判別できる。詳しくは、実部値×3に対応する虚部値が大きいときはマイクロショート要因（曲線33など）、実部値×2に対応する虚部値が小さいときはフッ酸要因とする（曲線32など）。

【 0 0 7 2 】

20

以上説明したように、本発明の二次電池の検査装置等によれば、インピーダンスに基づいて二次電池のSEI膜の状態を判定するので、SEI膜の状態を正確に把握できる。

【 0 0 7 3 】

本発明の適用範囲は上記実施形態に限定されることはない。本発明は、インピーダンス特性に基づいて二次電池の状態を検査する二次電池の検査装置等に対し、広く適用することができる。

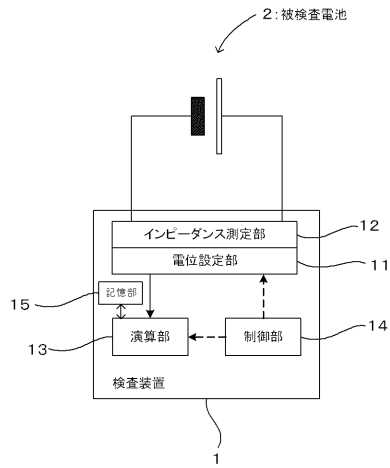
【符号の説明】

【 0 0 7 4 】

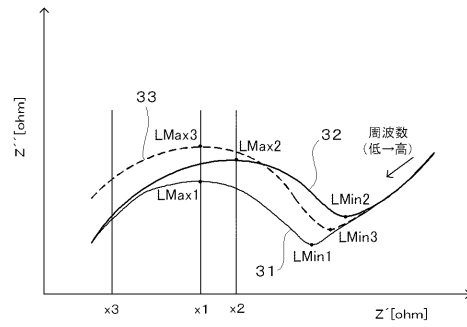
- 1 検査装置
- 2 被検査電池（二次電池）
- 1 1 電位設定部
- 1 2 インピーダンス測定部（インピーダンス取得手段）
- 1 3 演算部（判定手段）
- 1 4 制御部

30

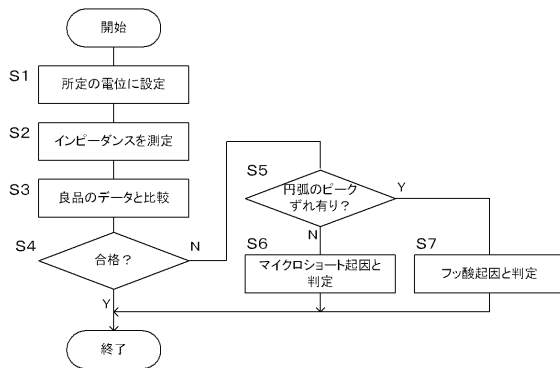
【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 川野 誠
東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横河電機株式会社内
- (72)発明者 虎井 総一郎
東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横河電機株式会社内
- (72)発明者 矢野 哲夫
東京都武蔵野市中町2丁目9番32号 横河電機株式会社内

審査官 武田 知晋

(56)参考文献 特開2008-130544(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 1 R	3 1 / 3 6
H 0 1 M	1 0 / 4 2
H 0 1 M	1 0 / 4 8