

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7202526号

(P7202526)

(45)発行日 令和5年1月12日(2023.1.12)

(24)登録日 令和4年12月28日(2022.12.28)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 10/058(2010.01)

H 0 1 M 10/058

H 0 1 M 10/0566(2010.01)

H 0 1 M 10/0566

H 0 1 M 50/193(2021.01)

H 0 1 M 50/193

請求項の数 1 (全8頁)

(21)出願番号	特願2019-12882(P2019-12882)	(73)特許権者	000003207
(22)出願日	平成31年1月29日(2019.1.29)		トヨタ自動車株式会社
(65)公開番号	特開2020-123434(P2020-123434		愛知県豊田市トヨタ町1番地
	A)	(74)代理人	100117606
(43)公開日	令和2年8月13日(2020.8.13)		弁理士 安部 誠
審査請求日	令和3年5月26日(2021.5.26)	(74)代理人	100136423
			弁理士 大井 道子
		(74)代理人	100121186
			弁理士 山根 広昭
		(72)発明者	石井 勝
			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	原 哲男
			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】 非水電解液二次電池の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

密閉可能な電池ケースと、該電池ケース内に收容される電極体および非水電解液と、該電池ケースの少なくとも一部をシールするシール材とを備える非水電解液二次電池を製造する方法であって、

前記シール材は、エチレンプロピレンジエンゴム、ブタジエンゴム、または、スチレンブタジエンゴムで構成されており、

該製造方法は、

前記電極体および非水電解液を收容した電池組立体の前記電池ケースの内部に、二酸化炭素ガス、ヘリウムガス、または、二酸化炭素ガスとヘリウムガスとを組み合わせたガスである充填用ガスを封入した状態で該電池ケースを封止して、

前記電池ケースを封止した後の前記電池組立体にエージング処理を施し、該エージング処理中に前記充填用ガスを該電池ケース外に排出させて、該電池ケース内を負圧にすることを特徴とする、非水電解液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、密閉構造タイプの非水電解液二次電池を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解液二次電池は、既存の電池に比べて軽量かつエネルギー密度が高いことから、近年、パソコンや携帯端末等のいわゆるポータブル電源さらには車両駆動用電源として好ましく用いられている。非水電解液二次電池は、特に、電気自動車（EV）、ハイブリッド自動車（HV）、プラグインハイブリッド自動車（PHV）等の車両の駆動用高出力電源として、益々の普及が期待されている。

【0003】

ところで、この種の非水電解液二次電池の一形態として、密閉構造の電池ケースの内部に予めガス成分を吸収する材料を配置したものが挙げられる。例えば、特許文献1には、電池外装体内に酸素吸収剤を配置した構成の密閉構造タイプのリチウムイオン二次電池が開示されている。かかる構成のリチウムイオン二次電池によると、電池外装体の内部に外部から侵入した酸素ガスを上記酸素吸収材で吸収させることにより、当該侵入した酸素（ O_2 ）とリチウムイオン（ Li^+ ）とが電池内部で反応して Li^+ が消費されることを防止することができる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2015-106481号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

20

ところで、この種の密閉構造タイプの非水電解液二次電池を製造する際、例えば、構築した二次電池組立体に対して初期充電およびエージング処理等を施す充放電工程において、電池ケース内で水素ガス等のガスが発生することがある。かかる発生ガスが電極体の電極間（正極および負極間のことをいう。以下同じ。）に残存すると、ガス圧によって極間距離（正極および負極間の距離のことをいう。以下同じ。）が大きくなる。そうすると、電池反応においては、極間距離が大きくなった箇所において局部的に抵抗が大きくなり、結果、当該部分において負極上に電荷担体（例えば Li^+ ）由来の物質が析出し易くなるため好ましくない。なお、上記特許文献1に記載される酸素吸収材は、外部から電池ケース内に侵入した酸素ガスを吸収する効果はあるが、このような充放電工程の際に電池ケース内部に発生したガス成分を効果的に吸収するものではない。

30

本発明は、かかる問題点に鑑みて創出されたものであり、初期充電およびエージング処理等の充放電工程において電池内部でガスが発生した場合であっても、このガスが、電池ケース封止後においても電極間に残存することを効果的に抑制し得る非水電解液二次電池を製造する方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、特許文献1に記載されるような、何らかのガス吸収材を電池ケース内部に配置する手段とは全く異なる視点から上記問題点を解決する手段を検討した。そして、非水電解液二次電池（具体的には初期充電処理前の電池組立体）を構築する際に、電池ケースに所定のガス分子種を主体とする充填用ガスを供給するとともに、該電池ケースを封止するシール材として、該ガス分子種を透過し易い材質のシール材を採用することを創出した。これにより、構築された非水電解液二次電池の内部を負圧化させることができ、充放電工程において電極体内部で発生したガスを速やかに該電極体の電極間から除去することが実現し、結果、負極における電荷担体（例えば Li^+ ）由来の物質の析出を効果的に抑制し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【0007】

即ち、ここに開示される非水電解液二次電池の製造方法は、

密閉可能な電池ケースと、該電池ケース内に収容される電極体および非水電解液と、該電池ケースの少なくとも一部をシールするシール材とを備える非水電解液二次電池の製造方法であって、

50

上記電極体および非水電解液を収容した上記電池ケースの内部に、上記シール材に対して高い透過性を有するガス分子種を主体とする充填用ガスを封入した状態で該電池ケースを封止することを特徴とする。

【 0 0 0 8 】

かかる構成の製造方法によると、充放電工程で電極体中からガスが発生した場合であっても、電池ケース内部が負圧化していることによって当該発生ガスを電極体中の電極間から速やかに除去することができる。これにより、電極間（典型的には負極表面）において、電荷担体（例えば Li^+ ）由来の物質が析出することを効果的に抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 9 】

【図 1】一実施形態に係る非水電解液二次電池の製造方法を説明するための製造フロー図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

以下、適宜図面を参照しながら、本発明による一実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。

【 0 0 1 1 】

本明細書において「非水電解液二次電池」とは、電解液を構成する溶媒が非水系溶媒（即ち有機溶媒）を主として構成された二次電池をいう。ここで「二次電池」は、充放電可能で所定の電気エネルギーを繰り返し取り出し得る蓄電装置をいう。例えば、非水電解液中のアルカリ金属イオンが電荷の移動を担うリチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池等は、ここでいう非水電解液二次電池に包含される典型例である。

「電極体」とは、正極、負極、および正負極間にセパレータとして機能し得る多孔質絶縁層を含む電池の主体を成す構造体をいう。「正極活物質」または「負極活物質」は、電荷担体となる化学種（例えば、リチウムイオン二次電池においてはリチウムイオン、ナトリウムイオン二次電池においてはナトリウムイオン）を可逆的に吸蔵および放出可能な化合物（正極活物質または負極活物質）をいう。

【 0 0 1 2 】

ここに開示される非水電解液二次電池の製造方法は、大まかにいって、図 1 に示されるように、電極体を収容した電池ケース内に非水電解液を注入する注入工程 S 1 0 と、後述するシール材に対して高いガス透過性を示すガス分子種を主体とする充填用ガスを電池ケース内に充填するガス封入工程 S 2 0 と、電池ケースを封止する封止工程 S 3 0 とを包含する。以下、各工程について説明する。

【 0 0 1 3 】

電解液注入工程 S 1 0 では、具体的には、所定の形状の密閉可能な電池ケースに目的とする非水二次電池を構成するための正負極を備えるように予め構築された電極体を収容する。次いで、該電池ケース内部の気体を真空ポンプ等の適当な吸引装置を用いて引き去り、電池ケース内部を減圧する。

次に、減圧した電池ケース内に、後述する注入孔から適当な非水電解液を注入する。例えば、適当な電解液注入装置を注入孔に接続することにより、電解液を電池ケース内に注入することができる。

【 0 0 1 4 】

電池ケースは、詳細な図示は省略するが、典型的には直方体形状であり、その一面が開放された形状の電池ケース本体と、その開口部を塞ぐ矩形板状の蓋体とを備える。蓋体には、電極体と電氣的に接続する外部接続用の電極端子を挿通する電極端子用開口部、および、電池ケースの内部に非水電解液を注入するための注入孔が設けられている。

【 0 0 1 5 】

電極端子用開口部には、シール材が配置されている。

シール材としては、非水電解液に対して耐食性を有し、上記充填用ガスの主体たるガス

10

20

30

40

50

分子種に対して高いガス透過性を有する材質からなるものを好ましく用いることができる。

例えば、上記ガス分子種が二酸化炭素 (CO_2) やヘリウム (He) である場合には、エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM)、ブタジエンゴム (BR)、スチレンブタジエンゴム (SBR) 等がシール材の好適な材質として挙げられる。上記ガス分子種として二酸化炭素 (CO_2) やヘリウム (He) を採用した場合においてシール材がこれらのゴム製部材からなることにより、電池内部に封入された充填用ガスが容易に当該シール材を介して電池ケース外部に放出され、結果、電池ケース内部を負圧化することができる。

【0016】

非水電解液としては、従来から種々の非水電解液二次電池の構築に用いられるものを特に制限なく使用することができる。具体的には、非水溶媒 (有機溶媒) 中に支持塩 (即ち、電解質) を含有する非水電解液を用いることができる。

10

例えば、リチウムイオン二次電池を製造する場合の非水溶媒 (有機溶媒) としては、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、およびエチルメチルカーボネート (EMC) 等のうちの1種を単独で、あるいは2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。支持塩としては、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等のリチウム化合物 (リチウム塩) のうちの1種を単独で、あるいは2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。特に好ましくは、 LiPF_6 を約 1 mol/l の濃度で用いる。

【0017】

次に、ガス封入工程 S20 では、電池ケース内に、上記注入孔から所定の充填用ガスを封入する。例えば、電極体および非水電解液を収容した電池組立体を、当該充填用ガスによる雰囲気 (環境) とした密閉空間中に配置し、その電池ケース内に当該充填用ガスを導入することにより、電池ケース内部に充填用ガスを封入することができる。

20

充填用ガスは、使用するシール材に対して高い透過性を有するガス分子種が主体であればよく、その他のガス種 (例えば空気) を含んでいてもよい。電池ケースに封入される気体全体を $100\text{ mol}\%$ とすると、使用するシール材に対して高い透過性を有するガス分子種の分圧比即ちモル比が $50\text{ mol}\%$ 以上であることが好ましく、 $70\text{ mol}\%$ 以上または $80\text{ mol}\%$ 以上であることが、使用するシール材に対して高い透過性を有するガス分子種を主体とする充填用ガスとしてさらに好ましい。

【0018】

30

なお、充填用ガスを構成する上記ガス分子種としては、使用するシール材のガス透過特性に応じて決定すればよく、特に限定されない。例えば、上述した種類のゴム製のシール材が採用される場合は、 CO_2 および He が好適例として挙げられる。なお、 CO_2 および He を組み合わせたものを充填用ガスとする場合は、該ガス中の He および CO_2 のモル比は特に制限されない。

【0019】

典型的には上記充填用ガスを電池ケース内部に封入した状態で、電池ケースを封止する。例えば、封止工程 S30 では、電池ケースの注入孔を所定の材質のシール材で封止することが含まれる。そして、公知の方法に従い、所定の条件で初期充電処理、エージング処理を施すことによって、使用可能状態の二次電池が製造される。

40

【0020】

上述したように、ここで開示される製造方法では、電池ケース内に、使用されるシール材に対して高い透過性を有するガス分子種を主体とする充填用ガスを封入した後に電池ケースを封止する。このため、電池ケース封止後、充填用ガス中の上記ガス分子種がシール材を透過して電池ケース外部に排出されるため、該電池ケース内部が負圧になる。これにより、充放電工程で電極体から水素ガス等のガスが発生した場合であっても、該ガスは電極間から抜け出しやすくなる。電極間にガスが残存しなくなれば、当該電極間の距離は大きくなり、局所的な抵抗の増大を抑制することができる。そして、負極において電荷担体 (例えば Li^+) 由来の物質が析出することを抑制でき、優れた電池性能を有する非水電解液二次電池を提供することができる。

50

【 0 0 2 1 】

以下、本発明に関するいくつかの試験例を説明するが、本発明をかかる試験例に示すものに限定することを意図したものではない。

【 0 0 2 2 】

[サンプル電池の作製]

非水電解液二次電池としてリチウムイオン二次電池を選択し、以下に説明するプロセスにより、実施例 1、実施例 2、比較例 1、および、比較例 2 に係るサンプル電池を作製した。

< 実施例 1 >

従来公知の方法により、非水電解液を使用するリチウムイオン二次電池に一般的に用いられる電極体を作製して電池ケース内に収容した。次に、真空ポンプを用いて電池ケース内を減圧した。そして、減圧状態を保ったまま電解液注入装置を用い、該電池ケース蓋体に設けられた注入孔から電解液をケース内部に注入した。非水電解液の注入後、電池ケース内に、Heガスと、CO₂ガスとを含む充填用ガスを供給しながら電池ケース内の圧力を徐々に大気圧に開放した。ここで、充填用ガス中のCO₂およびHe成分と空気成分との分圧比（モル比）はそれぞれ80mol%、および20mol%であった。そして、電池ケースの注入孔をEPDM製のシール材で封止した。その後、初期充電およびエージング処理を施して、実施例 1 に係るサンプル電池を得た。

10

< 実施例 2 >

充填用ガス中のCO₂およびHe成分と空気成分とのガス比（モル比）をそれぞれ50mol%および50mol%に調整したこと以外は実施例 1 と同様の方法によって、実施例 2 に係るサンプル電池を作製した。

20

< 比較例 1 >

充填用ガス中のCO₂およびHe成分と空気成分とのガス比（モル比）をそれぞれ20mol%および80mol%に調整したこと以外は実施例 1 と同様の方法によって、比較例 1 に係るサンプル電池を作製した。

< 比較例 2 >

充填用ガスを100mol%空気としたこと以外は実施例 1 と同様の方法によって、比較例 2 に係るサンプル電池を作製した。

【 0 0 2 3 】

30

[電池内圧の測定]

エージング処理後の上記 4 つのサンプル電池の電池内圧を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 2 4 】

【 表 1 】

表1			
	分圧比 (mol%)		電池ケース 内ガス圧 [atm]
	空気	CO ₂ およびHe 成分	
実施例 1	20	80	-0.3
実施例 2	50	50	-0.1
比較例 1	80	20	1.2
比較例 2	100	0	1.3

40

【 0 0 2 5 】

[試験結果]

表 1 から明らかなように、実施例 1、実施例 2、比較例 1、および、比較例 2 に係るサンプル電池では、電池ケース内に封入する充填用ガス中のCO₂およびHe成分の分圧比が大きくなるほど、電池製造後の電池ケース内のガス圧が低下することが確認された。そして、充填用ガス中のCO₂およびHe成分の分圧比が50%以上である実施例 1 および実施例 2 に係るサンプル電池の電池ケース内のガス圧は、比較例 1 および比較例 2 に係る

50

サンプル電池の電池ケース内のガス圧と比べて顕著に低かった。即ち、実施例 1 および実施例 2 に係るサンプル電池の電池ケース内部では、減圧状態が維持されていた。このことは、充放電工程においてガスが発生したとしても、電極体の極板間から、ガスが抜け出しやすくなっていることを示している。

以上の結果から、非水電解液二次電池の製造において、シール材に対して高い透過性を有するガス分子種を主体とする充填用ガスにおける当該ガス分子種の比率は 50 mol % 以上であることが好ましいことが認められた。

【0026】

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、請求の範囲を限定するものではない。請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。例えば、上述した例では非水電解液二次電池としてリチウムイオン二次電池を作製したが、これに限られず、ナトリウムイオン二次電池およびマグネシウムイオン二次電池等を構成する非水電解液二次電池であってもよい。この場合においても、以上に例示した効果と同様の効果が発揮され得る。

【符号の説明】

【0027】

S10 電解液注入工程

S20 ガス封入工程

S30 封止工程

10

20

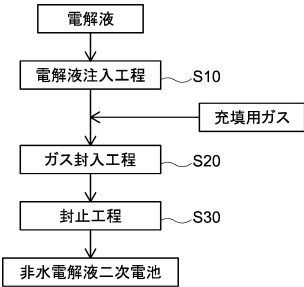
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 儀同 孝信

- (56)参考文献 特開 2 0 1 5 - 0 1 8 7 1 1 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 1 3 4 8 6 5 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 1 5 2 1 6 4 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 1 8 1 5 4 4 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 3 / 0 5 1 2 7 3 (W O , A 1)
特開 2 0 1 5 - 1 8 5 2 2 4 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 4 0 9 5 8 (J P , A)
特開平 0 8 - 0 6 4 2 4 6 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 4 8 8 6 2 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 3 0 7 7 7 1 (J P , A)
独国特許出願公開第 1 0 2 0 1 2 0 1 8 1 2 8 (D E , A 1)
中国実用新案第 2 0 2 4 2 3 4 8 1 (C N , U)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 1 0 / 0 5 8
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 6
H 0 1 M 5 0 / 1 9 3