

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-504303

(P2012-504303A)

(43) 公表日 平成24年2月16日 (2012. 2. 16)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 2/36 (2006.01)	H01M 2/36 101H	5H023
H01M 10/0566 (2010.01)	H01M 10/00 111	5H029
H01M 10/0525 (2010.01)	H01M 10/00 103	
	H01M 2/36 101A	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2011-528294 (P2011-528294)
 (86) (22) 出願日 平成21年9月17日 (2009. 9. 17)
 (85) 翻訳文提出日 平成23年4月18日 (2011. 4. 18)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2009/062074
 (87) 国際公開番号 W02010/037640
 (87) 国際公開日 平成22年4月8日 (2010. 4. 8)
 (31) 優先権主張番号 08/05380
 (32) 優先日 平成20年9月30日 (2008. 9. 30)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 510225292
 コミサリア ア レネルジー アトミック
 エ オ ゼネルジー アルテルナティブ
 COMMISSARIAT A L' EN
 ERGIE ATOMIQUE ET A
 UX ENERGIES ALTERNA
 TIVES
 フランス, パリ エフー75015, リュ
 ー ルブラン 25, パティマン ル ポ
 ナン デ
 Batiment Le Ponant
 D, 25 rue Leblanc, F-
 75015 Paris, FRANCE

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液体電解質蓄電池及びそれを充填する方法

(57) 【要約】

液体電解質蓄電池は電池ケースを備え、この電池ケースは、空間 (2) を区画する上面 (3) と底面 (4) と側壁 (5) とで構成されている。上面 (3) は電解質注入孔 (6) を備える。電池ケースは横孔 (7) も備え、この横孔は、側壁 (5) の下部に形成され、且つ、液体電解質溶液のためのタンク領域 (9) を定める。このタンク領域 (9) は、底面 (4) と、側壁 (5) と、底面 (4) と平行で且つ横孔 (7) の下側縁を通る面 (A) と、によって区画されている。

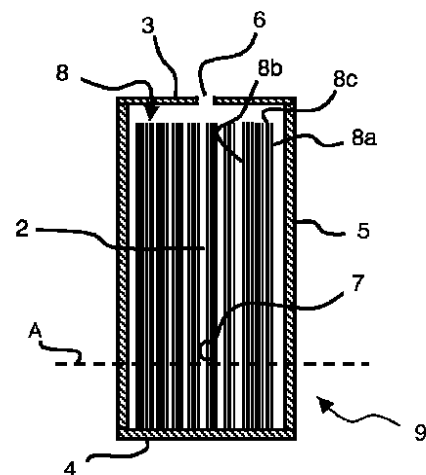


Figure 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電池ケース（１）を備え、
前記電池ケースは、上面（３）と底面（４）と側壁（５）とで構成され、前記上面と前記底面と前記側壁とは空間（２）を区画し、
前記上面（３）は、電解質注入孔（６）を備える、
液体電解質蓄電池であって、
横孔（７）は、前記側壁（５）の下部領域に形成され、
タンク領域（９）は、前記底面（４）と、前記側壁（５）と、前記底面（４）と平行で且つ前記横孔（７）の下側縁を通過する面（Ａ）と、によって区画されていることを特徴とする液体電解質蓄電池。

【請求項 2】

前記タンク領域（９）は、前記電池ケース（１）の全体の容積の５％から２５％を含むことができるようなディメンジョンであることを特徴とする請求項 1 に記載の液体電解質蓄電池。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の蓄電池を充填する充填方法であって、
－ 密閉キャップ（１８）を用いて前記電解質注入孔（６）を閉め、
－ 前記横孔（７）と接続された真空ポンプ（２３）を、前記空間（２）の内部の圧力が、大気圧よりも低い所定の値に達するまで動作させ、
－ 前記横孔（７）を閉め、
－ 前記密閉キャップ（１８）を通じて、第 1 の所定の量の液体電解質溶液を注入する第 1 の注入を行い、
－ 所定時間後、前記横孔（７）を大気圧に連通させ、
－ 前記密閉キャップ（１８）を通じて、第 2 の量の液体電解質溶液を注入する第 2 の注入を行い、前記横孔（７）よりも下に配置された前記電池ケース（１）の前記タンク領域（９）を少なくとも部分的に液体電解質で満たし、
－ 前記電解質注入孔（６）と前記横孔（７）とを密閉する、
ことを連続的に備えることを特徴とする充填方法。

【請求項 4】

前記液体電解質溶液は、 $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上の粘性を有することを特徴とする請求項 3 に記載の充填方法。

【請求項 5】

前記空間（２）は電極体（８）を内蔵し、前記液体電解質溶液（１０）は、前記電極体（８）に対して、 35° から 70° の間の接触角を示すことを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の充填方法。

【請求項 6】

前記空間（２）の内部の前記圧力が 100 から 300 mbar であることを特徴とする請求項 3 から 5 のいずれか 1 つに記載の充填方法。

【請求項 7】

前記空間（２）の内部の前記圧力が 200 mbar と等しいこと特徴とする請求項 6 に記載の充填方法。

【請求項 8】

前記第 1 及び第 2 の注入は、変形可能な材料から形成される前記密閉キャップ（１８）を通じて、針（２７）を用いて行われることを特徴とする請求項 3 から 7 のいずれか 1 つに記載の充填方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液体電解質蓄電池（liquid electrode storage battery）に関し、この液体

電解質蓄電池は、空間 (cavity) を区画する (delineating) 上面 (top wall) と底面 (bottom wall) と側壁 (side wall) とにより形成された電池ケースを備え、上面は電解質を注入するための孔を備える。

【0002】

本発明の他の目的は、このような液体電解質蓄電池の1つを充填する (filling) 充填方法に関する。

【背景技術】

【0003】

蓄電池は、一般に、正電極と負電極と電解質溶液とにより形成される。これらのパフォーマンスを増進するために、電極は、通常、正電極及び負電極のスタックを構成する電極体の形状にアセンブルされ、各正電極と負電極との間にセパレータが配置されている。この電極体は、蓄電池の内部に配置され、且つ、電気化学反応に必要な電解質溶液により満たされている。この構成が十分充填されていない場合、例えば、電極及びセパレータの表面全体を覆うように充填が行われていない場合、又は一様でない場合、蓄電池のパフォーマンスの大きな悪化を引き起こし、その能力 (capacity) の50%の量になる。

【0004】

特許文献GB-A-200731及びUS-A-1823448は、蓄電池ケースについて記述しており、この蓄電池ケースは、電解質を排出する排出手段を備えており、電解質を入れ替えた際に、排出手段は、電池の中に堆積した堆積物 (sediments) を除去することができる。排出手段は、排出横孔 (lateral drainage hole) を備え、その孔の下側縁 (lower edge) は、電池の下部ベース (bottom base) を形成する底面と接している。

【0005】

リチウムイオン蓄電池の場合には、用いられる電解質溶液は、液状溶液 (liquid solution) であり、この液状溶液は、Liイオンを形成するリチウム塩 (Li) を有機溶媒混合物に溶解することにより得られる。しかしながら、有機溶媒は、高揮発性且つ可燃性であり、蓄電池の漏れというリスクを増加させる。火災及び爆発のリスクを減らすために、新しいイオン性液体系の電解質が最近になって開発された。しかし、このイオン性電解質溶液は高い粘度を示す。イオン性溶媒は濡れ性が低いため、正電極及び負電極に充填することは非常に難しい。

【0006】

従来においては、充填されることとなるリチウムイオン蓄電池は、減圧されたチャンバの中に配置される。この場合、蓄電池ケースのカバーの上に配置された孔を通じて液体電解質溶液を注入することにより充填される。

【0007】

他の充填する方法は、蓄電池のパフォーマンスを改善するために開発された。さらに詳細には、特許文献US-B-6387561に、非液体電解質溶液 (non-aqueous electrolyte solution) をリチウム2次電池構造に充填する方法が記載されている。電極体は、曲がりくねった (winding) 正電極及び負電極と、その間に挟まれたセパレータと、それに囲まれた中心核とにより形成されている。方法は、所定の量の有機電解質溶液を電極体が浸漬するように孔を介して中心核を通じてケースに注入することを備える。次いで、過剰な電解質溶液は抽出される。電解質溶液はノズルを用いて注入及び抽出される。大きなサイズの電池の場合、この方法は多くの量の電解質溶液を必要とする。さらに、濡れ性が低いイオン性電解質溶液の場合には、電解質溶液で形成された電極層とのコンタクト (contact) は十分に電極層を充填するものではない。

【0008】

同様に、特許文献US-A-5849431は、非液体電解質溶液によりリチウム2次電池を充填する方法を開示する。電池は、非液体電解質溶液を含む外部タンクと真空ポンプとに接続されている。方法は、ケース内部に真空を形成することを備え、タンクと電池ケースとの間の圧力差によりケースの中への溶液の移動が生じる。この操作はケースを充填させるように数回行われる。このような一連の操作は、溶液がタンクからケース内部へ

と移動する場合、及び、電池ケースの内部に真空を形成する場合、さらには、高揮発性且つ高可燃性である有機電解質溶液の場合、溶液の漏れというリスクを増加させる。また、このような充填方法は電解質溶液を過度に消費する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、従来技術の欠点を改善した液体電解質蓄電池と、このような蓄電池を液体電解質溶液により充填する方法とを提案することである。

【0010】

特に、本発明の目的は、液体電解質蓄電池と大きなディメンジョンを有する蓄電池とに適し、さらに、様々なタイプの液体電解質溶液、特にイオン性溶液に適した液体電解質蓄電池と、それを充填する方法とを提案することである。本発明のさらなる目的は、シンプルで実施が簡単で安価であり、漏れというリスクが低く、且つ、蓄電池のエネルギーパフォーマンスの容量 (volume) 及び大きさを改善するような方法を提供することである。

【0011】

本発明によれば、この目的は、請求の範囲にかかる液体電解質蓄電池により達成される。

【0012】

さらに詳細には、この目的は、電池ケースの側壁の下部領域 (bottom area) に形成された横孔 (lateral hole) により、及び、底面と、側壁と、底面と平行であって且つ横孔の下側縁を通過する面 (A) と、により区画されているタンク領域により、達成される。

【0013】

蓄電池は、有利にはリチウムイオン蓄電池である。

【0014】

本発明は、このような液体電解質蓄電池を充填する充填方法にも関するものであり、この方法は以下を連続的に備える。

- － 密閉キャップを用いて電解質注入孔を閉め、
- － 横孔と接続された真空ポンプを、空間内部の圧力が、大気圧よりも低い所定の値に達するまで動作させ、
- － 横孔を閉め、
- － 密閉キャップを通じて、第1の所定の量の液体電解質溶液を注入する第1の注入を行い、
- － 所定時間後、横孔を大気圧に連通させ (connection)、
- － 密閉キャップを通じて、第2の量の液体電解質溶液を注入する第2の注入を行い、横孔の上に配置された電池ケースのタンク領域を少なくとも部分的に液体電解質溶液で満たし、
- － 電解質注入孔と横孔とを完全に密閉する。

この充填方法は、有利にはリチウムイオン蓄電池に用いられる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1は、液体電解質蓄電池の斜視図を示す。

【図2】図2は、液体電解質蓄電池の断面図を示す。

【図3】図3は、図1及び図2にかかる蓄電池と充填するための装置の特有の実施形態の上面図であって、本発明による充填方法の連続的ステップを示すものである。

【図4】図4は、図1及び図2にかかる蓄電池と充填するための装置の特有の実施形態の上面図であって、本発明による充填方法の連続的ステップを示すものである。

【図5】図5は、図1及び図2にかかる蓄電池と充填するための装置の特有の実施形態の上面図であって、本発明による充填方法の連続的ステップを示すものである。

【図6】図6は、充填方法の次のステップを示すものであり、BB線に沿った断面図である。

10

20

30

40

50

【図 7】図 7 は、充填方法の次のステップを示すものであり、B B 線に沿った断面図である。

【図 8】図 8 は、充填方法の次のステップを示すものであり、B B 線に沿った断面図である。

【図 9】図 9 は、充填方法の次のステップを示すものであり、B B 線に沿った断面図である。

【図 10】図 10 は、充填方法の次のステップを示すものであり、B B 線に沿った断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

10

他の利点及び特徴は、本発明の特定の実施形態についての下記の説明により、さらに明らかにされる。本発明の特定の実施形態は、単なる例示であって、本発明を限定するものではない。本発明の特定の実施形態は、添付の図面により示される。

【0017】

特有の実施形態によれば、液体電解質リチウムイオン蓄電池は、一例として図 1 及び図 2 に示され、空間 2 を区画する上面 3、底面 4 及び側壁 5 により構成された電池ケース 1 を備える。電池ケース 1 は、有利には、 100 cm^3 よりも大きな空間 2 を有する大きなサイズのケースである。電池ケース 1 は 2 つの孔を備え、この 2 つの孔は、上面 3 の電解質注入孔 6 (図 1 及び図 2 中の上にある) と、側壁 5 の下部領域に形成された横孔 7 (図 1 及び図 2 中の下にある) とである。下部領域の意味するところは、電池ケース 1 の上部の半分と電池ケース 1 の下部とを分ける中央線より下に位置する蓄電池の部分のことである。

20

【0018】

図 2 に示されるように、空間 2 は電極体 8 を内蔵し、電極体 8 は、例えば、それぞれ正電極 8 a 及び負電極 8 b を巻く (winding) ことにより構成されることができ、それらはセパレータ 8 c により互いに分離されている。電極体 8 は、側壁 5 の近傍に位置し、且つ、底面 4 の上にその底部が置かれている。正電極 8 a は、好ましくは、リチウム遷移金属酸化物系 (lithiated transition metal oxide-based) からなり、且つ、アルミニウム箔 (不図示) により支持されており、負電極 8 b は、炭素系材料 (carbonaceous material-based) からなり、且つ、銅箔 (不図示) により支持されている。用いられる正電極 8 a 及び負電極 8 b の対は、例えば、 $\text{LiNiCoAlO}_2 / \text{LiC}_6$ 、 $\text{LiFePO}_4 / \text{LiC}_6$ 、又は、 $\text{LiFePO}_4 / \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ から選択することができる。

30

【0019】

セパレータ 8 c は、マイクロポラスのポリエチレン又はポリプロピレン膜である。リチウムイオン蓄電池の作動中、電池の充電及び放電に対応する電気化学反応が、液体電解質溶液の存在下の電極の表面のみにおいて起きる。液体電解質溶液は、イオン交換シートであり、且つ、セパレータ 8 c を通じてこれらイオンを運ぶ。従って、蓄電池のパフォーマンスは、さらに詳細には、エネルギー密度の大きさ及び容量は、電極体 8 の充填の量に部分的に依存することとなる。実際、部分的な充填は、リチウムイオン蓄電池のパワーパフォーマンスを限定する結果となる。液体電解質溶液は、リチウムイオンを形成する電解質を溶解することにより得ることができ、通常、有機溶媒又はイオン性液体のいずれかの中のリチウム塩である。有機溶媒と比較して、それが有機塩である場合、イオン性液体は、非可燃性、非揮発性であり、さらに非常に安定性に優れるという利点を示す。用いられるイオン性溶質は、例えば、ヘキサフルオロリン酸リチウム (lithium hexafluorophosphate) (LiPF_6) 又はリチウムビストリフルオロメタンスルホンイミド (lithium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide) (LiTFSI) といったフッ化リチウム錯塩 (lithium fluoride complex) であり、イミダゾニウム (imidazonium)、ピペリジニウム (piperidinium) 又はピロリジニウム (pyrrolidinium) のカチオンから構成されたイオン性液体の溶液である。以下のものが一例として用いることができる。

40

— イミダゾニウムカチオンとして、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフル

50

オロボラート(1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate)、又は、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミジド(1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imidide)、
ー ピペリジニウムカチオンとして、N,N-プロピル-メチル ピペリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミジド(N,N-propyl-methyl piperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imidide) (P P₁₃ T F S I)、及び、
ー ピロリジニウムカチオンとして、N,N-プロピル-メチル ピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミジド(N,N-propyl-methyl pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imidide)。

【0020】

10

電池ケース1は、電池ケースの下部にタンク領域9(図1及び図2中の下にある)を備え、タンク領域9は、所定の量の液体電解質溶液を受けるように設計されている。このタンク領域9は、底面4と、側壁5と、底面4と平行な面Aとで区画されており、面Aは横孔7の下側縁を通過する。このタンク領域9は、電池ケース1の全体の容量の5%から25%の間であることが可能なようなディメンジョンであり、好ましくは10%である。横孔7は、電池ケース1の外部ディメンジョンに応じて、タンク領域9のサイズを調節するように配置される。

【0021】

この液体電解質蓄電池は、好ましくは上記の充填方法に従って液体電解質溶液で満たされており、有利には図3から10に示される装置を用いて満たされている。特有の実施形態によれば、装置は、固定部分11と可動部分12とを備え、可動部分は、開放位置(図3)から閉鎖位置(図4)まで2つのスライドレール13に沿ってスライドする。開放位置においては、図3に示されるように、電池ケース1は第1のハウジング14の中に配置されており、第1のハウジングは電池ケース1の少なくとも部分と相補的な形状を有する。可動部分12は、2つのガイドバス15によって2つのスライドレール13と接合しており閉鎖位置(図4)までスライドする。第2のハウジング16は可動部分12の上に配置され、電池ケース1の少なくとも部分と相補的な形状を有し、一度、可動部分12が、固定部分11により形成されたストップにまで到達すると電池ケース1は定位置に(in place)固定することができる。

20

【0022】

30

電池ケース1の上部(図6の上)は、2つの接続された固定部分11と可動部分12とを超えて延びる。図6に示されるように、この上部と相補的な形状を有するカバー17は、電池ケース1の上部の上に配置することができ、上面3を覆う。固定部分11と可動部分12とカバー17とは、閉鎖位置においては、電池ケース1と相補的な形状のハウジングを形成し、電池ケース1をしっかりと固定する。カバー17は、密閉キャップ18によって閉塞された中央孔を備える。

【0023】

図示しない他の実施形態においては、固定部分11と可動部分12とは、カバー17とともに、1つのブロックのアセンブリを形成し、そのアセンブリは電池ケース1にフィットする。

40

【0024】

図5及び図6に示されるように、電解質注入孔6は、装置の上部に位置し(図6の上)、密閉キャップ18と対向する。密閉キャップ18は、気密性であり、好ましくは、例えばシリコンといった変形することのない材料から形成される。第1の密閉ガスケット19は、カバー17と上面3との間にフィットされている。密閉キャップ18は、第1の密閉ガスケット19とともに、電解質注入孔6をしっかりと塞ぐことを可能にする。しかしながら、針27は、密閉キャップ18と電解質注入孔6とを通じて、電池ケース1の空間2へ貫通することができる(図7)。

【0025】

横孔7は、可動部12の貫通孔20の軸に配置され、第2ハウジング16の一方の側、

50

及び、装置の外部上の他方の側に開いている（図４）。

【００２６】

電解質注入孔６及び横孔７は、様々な充填のオペレーションを実施した際の漏れというリスクを減少させるために、小さなディメンジョンを有し、有利には、円形であり、２ｍｍ以下の直径を有し、さらに充填後すぐに密閉する。

【００２７】

タンク２１は、第１のダクト２２ａを介して貫通孔２０にしっかりと接続され、且つ、第２のダクト２２ｂを介して真空ポンプ２３に接続される。第１及び第２のダクト２２ａ及び２２ｂは、それぞれ、二方弁（two-way valve）２４と三方弁（three-way valve）２５とを備え、真空を形成し、又は破ることができる。弁２４は、タンク２１へ液体電解質溶液の通過を開閉動作することを目的として働く。タンク２１は液体電解質溶液を、例えば冷却といった公知の方法により閉じ込めることができる。空間２に排出する（drain）ための弁２５は、例えば窒素又はアルゴンといった不活性ガスの入口と接続される。第２の密閉ガスケット２６は、電池ケース１の側壁５と第２のハウジング１６の内壁との間の横孔７まわりにフィットする（図６）。

【００２８】

従って、図７に示されるように、第１のダクト２２ａの弁２４が閉められた際、横孔７はしっかりと密閉される。第１及び第２の密閉ガスケット１９及び２６は、有利には耐液体電解質溶液のガスケットであることが好ましく、例えば、“バイトン（Viton）”ゴムのガスケットからなる。

【００２９】

他の実施形態によれば、固定部１１及び可動部１２と、カバー１７とは、自動制御手段により自動的に制御することができ、それは図示されてはいないが、ロジックシステムにより制御される。弁２４及び弁２５は、プログラミングされたロジックコントローラーにより作動された電気機械的弁（electromechanical valve）である。

【００３０】

図６に示されるように、電池ケース１は、固定部１１及び可動部１２と、カバー１７とによってそのハウジングの中に固定される。電解質注入孔６は、次いで密閉キャップ１８により閉められる。その一方、真空ポンプ２３は作動し、弁２４が開き、弁２５は第１の開放位置にセットされ、タンク２１は真空ポンプ２３に接続される。それによって、真空圧力は電池ケース１の空間２中に形成される。圧力が大気圧よりも低い所定の値に達すると、真空ポンプ２３は停止する。この圧力は、有利には１００から３００ｍｂｅｒの間であり、好ましくは、２００ｍｂｅｒと等しい。この圧力は電解質溶液の蒸気圧に従って定義される。

【００３１】

図７に示されるように、次いで弁２４と弁２５とは閉められる。次いで、横孔７はしっかりと閉められる。第１の所定の量の液体電解質溶液は、電解質注入孔６を介して、密閉キャップ１８を通じて注入され、好ましくは針２７を用いて注入される。注入される液体の量を正確に処理することを容易にするため、針２７を用いることは有利である。針２７は、密閉キャップ１８を突き刺し、同時に、空間２の中の圧力を大気圧よりも低く維持する。真空圧力の効果の下では、液体電解質溶液は揮発し、且つ、効果的に電極体８に浸透する。揮発は、イオン性液体電解質が電極８ａ及び８ｂの気孔（pore）と、セパレータ８ｃの気孔とに浸透すること（penetration）を促進する。浸透（impregnation）が一様に外部電極層に起きるが、電極体８の内部層にも起きる。液体電解質の蒸発は、空間２の中に大気圧を再度確立する。注入する液体電解質溶液の量は、電池ケース１の大きさに依存する。注入される液体のほとんど全部は、有利には蒸発する。真空圧力は、溶媒ベース（solvent-based）の液体電解質の蒸発またはイオン性液体電解質の拡散を改善することによって浸透を促進する。

【００３２】

例えば、２分から３０分の間であるような、電極層８ａ及び８ｂと、セパレータ８ｃと

の浸透のために必要な所定の時間の後、弁 2 5 の位置を切り替えることにより、タンク 2 1 の圧力は、大気圧にまで増加する。次いで、タンク 2 1 は、弁 2 4 を開けることによって、空間 2 との接続を形成する（図 8）。次いで、横孔 7 は大気圧と連通させ、その結果、空間 2 は大気圧となる。

【0033】

第 2 の量の液体電解質溶液は、第 1 の注入と同じ方法で、電解質注入孔 6 を介して密閉キャップ 1 8 を通じて注入される。次いで、液体電解質溶液は、横孔 7 の下に位置するタンク領域 9 に流れ、徐々に充満する。タンク領域 9 により区画されている容量は、電極体 8 に浸透させるために必要な最大量に対応する。電極体 8 の下部は、液体電解質溶液 1 0 に浸漬される（図 9 の下）。次いで、毛細管現象（capillarity）及び浸透を続けること
10
によって、電解質溶液 1 0 は電極体 8 に移動する。蒸発した電解質溶液の第 1 の浸透は、液体電解質溶液 1 0 と電極 8 a 及び 8 b とセパレータ 8 c との壁との間の作用（interaction）を減少させることを促進する。次いで、電解質溶液 1 0 の移動は電極体 8 の内側で非常に簡単に起きる。この効果は、粘性があり、且つ、低い濡れ性を有するイオン性液体電解質溶液を、特に特徴付ける。

【0034】

この方法は、特に有利には、100 センチポアズ（cP）（centipoise）以上の、すなわち $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上の粘性を有する液体電解質溶液、又は、電極体 8 と 35° から 70° の間の接触角を示す液体電解質溶液が特に有利である。

【0035】

例えば、グラファイト／リン酸塩（phosphate）の電気化学対と、ともに $\text{PP}_{13}\text{TFSI}$ イオン性液体電解質溶液とを含むリチウム－イオン蓄電池であって、 $\text{PP}_{13}\text{TFSI}$ イオン性液体電解質溶液は、 1.6 mol/l の濃度の LiTFSI と、ともに 5 % のビニルエチレンカーボネイト（vinyl ethylene carbonate）とを備え、 100 cm^3 の電池ケースである場合の、リチウム－イオン蓄電池を充填するためには： 30 cm^3 の第 1 の量のイオン性液体電解質溶液を注入する。15 分後、 10 cm^3 の第 2 の量のイオン性液体電解質溶液を、大気圧の下で注入する。この充填方法によれば、蓄電池ケース 1 は、約 15 分で充填される。
20

【0036】

有利には、液体電解質溶液の第 1 の量は、注入される液体電解質溶液 1 0 の全体量の 45 % から 95 % の間の量と対応し、好ましくは 75 % である。
30

【0037】

他の実施形態によれば（図 10）、液体電解質溶液の第 1 及び第 2 の注入は、部分的にタンク領域 9 を充填する。

【0038】

他の実施形態によれば、第 1 の注入を行った際、注入された液体電解質溶液の量は部分的に蒸発する。次いで、蒸発していない液体はタンク領域 9 の中に集められ、タンク領域 9 を部分的に充填する。次いで、電解質溶液の第 2 の注入はタンク領域 9 を仕上げる（complete）。
40

【0039】

液体電解質溶液の第 2 の量の大きさが、タンク領域 9 の大きさよりも大きい場合には、注入された過剰な液体電解質溶液は、横孔 7 を介してタンク 2 1 へ排出される（evacuate）（図 9 の右側）。
40

【0040】

電極体 8 中に溶液を移動するために必要な所定の時間の後、過剰な電解質溶液は、有利には、弁 2 4 及び 2 5 の位置を切り替えることにより、真空に空間 2 を再度おくことによって除去されることができる（図 10）。

【0041】

浸透のクオリティは、電極スタック 8 a 及び 8 b の内部層中であってもイオン交換を促進し、蓄電池のパフォーマンスの安定を確保する効果を有する。
50

【0042】

電解質注入孔6と横孔7とは、公知の方法を用いてしっかりと完全に密閉される。

【0043】

他の実施例として、充填方法は、液体電解質溶液の2回以上の連続的な注入を備えることができる。

【0044】

さらに他の実施形態によれば、イオン性液体電解質溶液の場合であって、高い粘性を有する場合、電池ケース1の中の真空圧力の形成と、液体電解質溶液の第1の注入とは同時に行うことができる。次いで、真空圧力により、液体電解質溶液の移動は促進される。

【0045】

上記の充填方法は、蓄電池を、好ましくは大きなサイズの蓄電池を、シンプルで、安価で、且つ、簡単な方法を用いて充填することを可能にする。この方法を実施するために、実際にディプレッションチャンバーを備える装置を用いる必要はなく、蓄電池の空間2を真空に置くだけである。注入される液体電解質溶液の量は、必要な容量にのみ限定するような所望のものとすることができる。電解質溶液の容量と、蓄電池ケースを充填するために必要な不活性ガスの容量とは、その結果、従来の方法と比べてずいぶん少なくなる。従って、充填するためのコストと時間とが減る。

【0046】

本発明にかかる液体電解質蓄電池及び方法は、非揮発性及び非可燃性の液体イオン性電解質溶液を用いるリチウムイオン蓄電池に、特に適している。これらは、同時に高いパフォーマンスを維持しつつ、漏れというリスクを小さくし、且つ、信頼性のある、安定化された蓄電池を得ることを可能にする。

10

20

【図1】

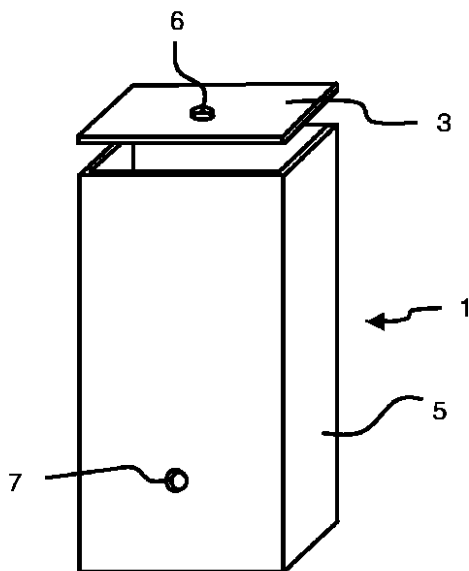


Figure 1

【図2】

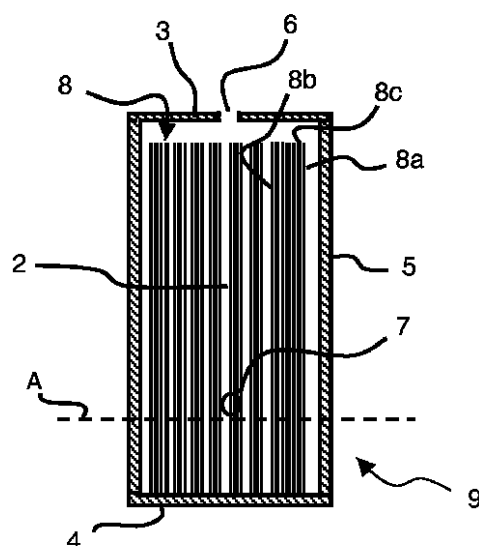


Figure 2

【図 3】

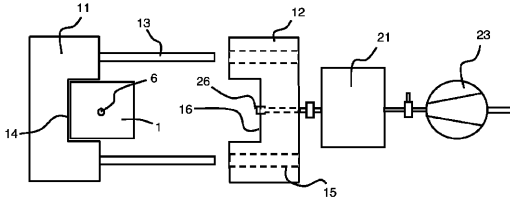


Figure 3

【図 4】

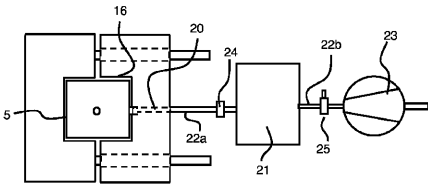


Figure 4

【図 5】

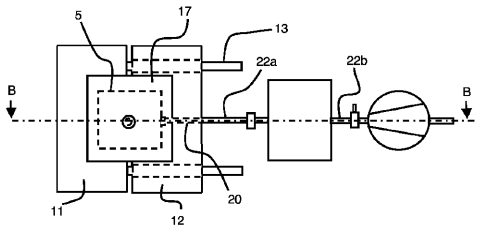


Figure 5

【図 8】

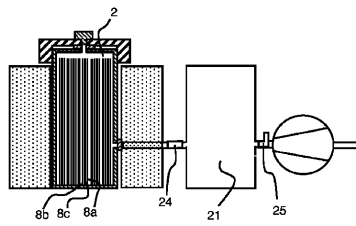


Figure 8

【図 9】

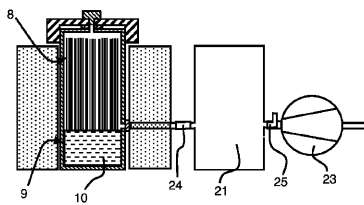


Figure 9

【図 10】

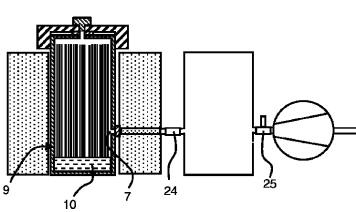


Figure 10

【図 6】

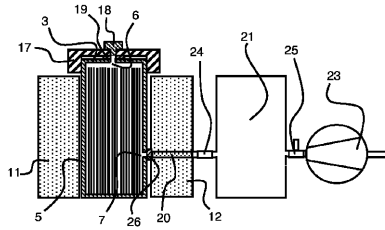


Figure 6

【図 7】

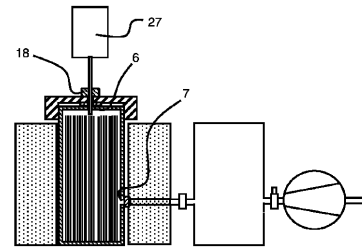


Figure 7

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/062074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M2/02 H01M2/04 H01M2/36 H01M10/40		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED. Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 1 823 448 A (HEBBELER GEORGE W) 15 September 1931 (1931-09-15) the whole document	1-2
A	GB 200 731 A (GEORGE ALBERT PENROSE) 19 July 1923 (1923-07-19) the whole document	1
A	EP 0 994 519 A (NGK INSULATORS LTD [JP]) 19 April 2000 (2000-04-19) cited in the application paragraphs [0001], [0058] - [0063], [0068] - [0073] figure 1	3-8
-/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 4 November 2009		Date of mailing of the international search report 11/11/2009
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Langouët, Sylvain

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/062074

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 588 460 B1 (WIPPERFURTH WALTER [DE] ET AL) 8 July 2003 (2003-07-08) column 1, lines 6-16 column 2, lines 31-38 column 3, lines 40-61 column 4, lines 5-13, 27-68 figure 2	1
A	US 4 695 519 A (RAO T V [US] ET AL) 22 September 1987 (1987-09-22) column 1, lines 10-17 column 3, lines 7-41 column 4, lines 12-52 figures 2-4	3-8
A	JP 60 246557 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 6 December 1985 (1985-12-06) abstract	1-8
A	US 4 061 163 A (DECKER JOHN J ET AL) 6 December 1977 (1977-12-06) column 2, line 42 - column 3, line 43 figure 3	1-8
A	GB 295 516 A (OLDHAM & SON LTD; WILLIAM DUNKERLEY WILDE) 16 August 1928 (1928-08-16) the whole document	1-2
A	US 1 376 923 A (HERBERT DEAN) 3 May 1921 (1921-05-03) the whole document	1-2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/062074

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 1823448	A	15-09-1931	NONE	
GB 200731	A	19-07-1923	NONE	
EP 0994519	A	19-04-2000	CA 2285764 A1 US 6387561 B1	13-04-2000 14-05-2002
US 6588460	B1	08-07-2003	AT 300789 T DE 29915950 U1 WO 0120694 A1 EP 1142042 A1 ES 2246887 T3 JP 2003509828 T	15-08-2005 30-12-1999 22-03-2001 10-10-2001 01-03-2006 11-03-2003
US 4695519	A	22-09-1987	NONE	
JP 60246557	A	06-12-1985	JP 1866661 C JP 5078139 B	26-08-1994 28-10-1993
US 4061163	A	06-12-1977	DE 2729034 A1 JP 53005735 A	12-01-1978 19-01-1978
GB 295516	A	16-08-1928	NONE	
US 1376923	A	03-05-1921	FR 491413 A GB 118062 A	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2009/062074

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE		
INV. H01M2/02	H01M2/04	H01M2/36 H01M10/40
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)		
H01M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 1 823 448 A (HEBBELER GEORGE W) 15 septembre 1931 (1931-09-15) le document en entier	1-2
A	GB 200 731 A (GEORGE ALBERT PENROSE) 19 juillet 1923 (1923-07-19) le document en entier	1
A	EP 0 994 519 A (NGK INSULATORS LTD [JP]) 19 avril 2000 (2000-04-19) cité dans la demande alinéas [0001], [0058] - [0063], [0068] - [0073] figure 1	3-8
-/-		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
4 novembre 2009		11/11/2009
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Langouët, Sylvain

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 Demande internationale n°
 PCT/EP2009/062074

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 6 588 460 B1 (WIPPERFURTH, WALTER [DE] ET AL) 8 juillet 2003 (2003-07-08) colonne 1, ligne 6-16 colonne 2, ligne 31-38 colonne 3, ligne 40-61 colonne 4, ligne 5-13, 27-68 figure 2	1
A	US 4 695 519 A (RAO T V [US] ET AL) 22 septembre 1987 (1987-09-22) colonne 1, ligne 10-17 colonne 3, ligne 7-41 colonne 4, ligne 12-52 figures 2-4	3-8
A	JP 60 246557 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 6 décembre 1985 (1985-12-06) abrégé	1-8
A	US 4 061 163 A (DECKER JOHN J ET AL) 6 décembre 1977 (1977-12-06) colonne 2, ligne 42 - colonne 3, ligne 43 figure 3	1-8
A	GB 295 516 A (OLDHAM & SON LTD; WILLIAM DUNKERLEY WILDE) 16 août 1928 (1928-08-16) le document en entier	1-2
A	US 1 376 923 A (HERBERT DEAN) 3 mai 1921 (1921-05-03) le document en entier	1-2

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2009/062074

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 1823448	A	15-09-1931	AUCUN	
GB 200731	A	19-07-1923	AUCUN	
EP 0994519	A	19-04-2000	CA 2285764 A1	13-04-2000
			US 6387561 B1	14-05-2002
US 6588460	B1	08-07-2003	AT 300789 T	15-08-2005
			DE 29915950 U1	30-12-1999
			WO 0120694 A1	22-03-2001
			EP 1142042 A1	10-10-2001
			ES 2246887 T3	01-03-2006
			JP 2003509828 T	11-03-2003
US 4695519	A	22-09-1987	AUCUN	
JP 60246557	A	06-12-1985	JP 1866661 C	26-08-1994
			JP 5078139 B	28-10-1993
US 4061163	A	06-12-1977	DE 2729034 A1	12-01-1978
			JP 53005735 A	19-01-1978
GB 295516	A	16-08-1928	AUCUN	
US 1376923	A	03-05-1921	FR 491413 A	
			GB 118062 A	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(71)出願人 594016872

サントル、ナショナル、ド、ラ、ルシエルシュ、シアンティフィク、(セーエヌエルエス)
フランス国パリ、リュ、ミケ、ランジュ、3

(74)代理人 100117787

弁理士 勝沼 宏仁

(74)代理人 100082991

弁理士 佐藤 泰和

(74)代理人 100103263

弁理士 川崎 康

(74)代理人 100107582

弁理士 関根 毅

(74)代理人 100118843

弁理士 赤岡 明

(74)代理人 100161517

弁理士 大浦 裕美

(72)発明者 ネリー、ジルー

フランス国グルノーブル、リュ、デュ、ジェネラル、マンジン、11、ベ

(72)発明者 ピエール、ジョス

フランス国ビジーユ、アブニュ、モーリス、トレーズ、パ、ア、584

(72)発明者 エレーヌ、ルオー

フランス国ル、ベルスー、リュ、サン-テグジュペリ、246

Fターム(参考) 5H023 AA03 AS10 CC09 CC11

5H029 AJ02 AK03 AL06 AM03 AM07 BJ02 BJ12 HJ04 HJ15