

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 10 月 20 日(20.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/167116 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/058 (2010.01) H01M 10/04 (2006.01)
H01M 2/36 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/060143
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 29 日(29.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-084219 2015 年 4 月 16 日(16.04.2015) JP
- (71) 出願人: NEC エナジーデバイス株式会社(NEC ENERGY DEVICES, LTD.) [JP/JP]; 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2 0 番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 渡邊 謙次(WATANABE, Kenji); 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2 0 番地 NEC エナジーデバイス株式会社内 Kanagawa (JP). 佐々木 英明(SASAKI, Hideaki); 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2 0 番地 NEC エナジーデバイス株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1080014 東京都港区芝 5 丁目 2 6 番 2 4 号 田町スクエア 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

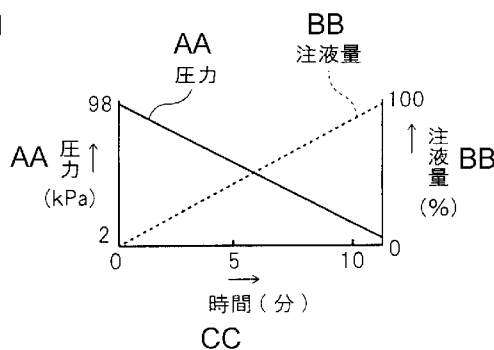
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR MANUFACTURING SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 二次電池の製造方法および製造装置

【図3a】



AA Pressure
BB Amount of liquid injected
CC Time (minutes)

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method and device for manufacturing a secondary cell with which it is possible to sufficiently impregnate the interior of a layered electrode article with an electrolyte while minimizing the operation time and the manufacturing cost through a simple operation. This method for manufacturing a secondary cell includes: a step for inserting, into an exterior container, a layered electrode article in which a positive electrode and a negative electrode are stacked with a separator interposed therebetween; a step for sealing the outer periphery part of the exterior container excluding a portion, prior to or after the layered electrode article has been inserted; and a step for injecting an electrolyte (5) into the external container into which the layered electrode article has been inserted, the unsealed portion being used as an injection port (6a) for injecting the electrolyte (5). In the step for injecting the electrolyte (5), the injection of the electrolyte (5) is started in atmospheric pressure, and subsequently the injection of the electrolyte (5) and a reduction in the atmosphere pressure are performed.

(57) 要約:

[続葉有]



本発明は、簡単な作業で作業時間および製造コストを抑えつつ、電解液を電極積層体内に十分に含浸させることができる二次電池の製造方法および製造装置を提供することを目的とする。本発明の、二次電池の製造方法は、正極と負極がセパレータを介して重ね合わされた電極積層体を外装容器内に挿入する工程と、電極積層体を挿入する前または後に、一部分を除いて外装容器の外周部を封止する工程と、電極積層体が挿入された外装容器内に、未封止の一部分を注入口（6a）として電解液（5）を注入する工程と、を含む。電解液（5）を注入する工程では、大気圧雰囲気において電解液（5）の注入を開始し、その後、電解液（5）の注入と雰囲気圧力の減圧とを行う。

明 細 書

発明の名称：二次電池の製造方法および製造装置

技術分野

[0001] 本発明は二次電池の製造方法および製造装置に関する。

背景技術

[0002] 二次電池は、携帯電話、デジタルカメラ、ラップトップコンピュータなどのポータブル機器の電源や、車両用電源や、家庭用電源として広く普及している。二次電池は、正極と負極がセパレータによって隔離されつつ巻回または積層された電池素子（電極積層体）が、電解液とともに外装容器内に封入された構成である。この二次電池では、外装容器内の電極積層体の空隙部分に十分な量の電解液が含浸される必要がある。電解液の含浸量が少ないと、電極表面の被膜が不均一になって電極表面に析出物が生成されることなどにより、サイクル特性などの電気化学特性が低下し、所望の電池特性が得られない。

[0003] 特許文献 1 には、大気圧雰囲気中で圧力を特に変動させずに電解液を外装容器内に注入し、電解液の注入後に外装容器内を大気圧より低く電解液の蒸気圧以上の圧力に減圧し、外装容器の注入口（開口部）を封止する方法が開示されている。

[0004] 特許文献 2 には、減圧してほぼ真空にされた雰囲気中で、電極積層体を収容した外装容器内に電解液を注入し、電解液の注入後に外装容器内を加圧して電解液を電極積層体に含浸させる方法が開示されている。

[0005] 特許文献 3 には、大気圧から減圧して 10 kPa（大気圧の約 1 / 10 の圧力）程度の負圧雰囲気中で外装容器内への電解液の注入を開始し、減圧を続行してほぼ真空状態になるまでに電解液の注入を完了する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第00／041263号明細書

特許文献2：特許第4291194号公報

特許文献3：特開2014－22336号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1～3に開示されている方法のいずれでも、特に粘度の高い電解液を用いる場合に、十分な電解液の含浸を行うことは困難である。電解液の注入を行った後に電極積層体を加圧して、毛細管現象を利用して電解液を電極積層体内の空隙に含浸させようとしても、依然として電極積層体内に電解液が含浸せずに残る未含浸部分が比較的大きく、所望の電池特性が実現しない可能性がある。このような電極積層体の加圧工程や、電解液を電極積層体内に浸透させるための減圧工程を複数回実施すると、電解液の含浸量が多少増大するが、それでも十分な含浸量には到達し得ない。その上、作業が繁雑になり作業時間および製造コストが著しく大きくなる。

[0008] そこで本発明の目的は、前述した課題を解決して、簡単な作業で作業時間および製造コストを抑えつつ、電解液を電極積層体内に十分に含浸させることができる二次電池の製造方法および製造装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の二次電池の製造方法は、正極と負極がセパレータを介して重ね合わされた電極積層体を外装容器内に挿入する工程と、電極積層体を挿入する前または後に、一部分を除いて外装容器の外周部を封止する工程と、電極積層体が挿入された外装容器内に、未封止の一部分を注入口として電解液を注入する工程と、を含む。電解液を注入する工程では、大気圧雰囲気において電解液の注入を開始し、その後に、電解液の注入と雰囲気圧力の減圧とを行う。

[0010] 本発明の二次電池の製造装置は、正極と負極がセパレータを介して重ね合わされた電極積層体が挿入され、一部分を除いて外周部が封止されている外装容器を収容するチャンバと、チャンバ内の外装容器内に電解液を注入する

電解液注入装置と、チャンバ内の雰囲気圧力を調節する圧力調節装置と、チャンバ内が大気圧雰囲気である状態で外装容器内に電解液の注入を開始し、外装容器内への電解液の注入と並行してチャンバ内の雰囲気圧力を減圧するように、電解液注入装置と圧力調節装置を制御する制御装置と、を有する。

発明の効果

[0011] 本発明によると、簡単な作業で作業時間および製造コストを抑えつつ、電解液を電極積層体内に十分に含浸させることが可能になる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1a]本発明によって製造される二次電池の一例を示す平面図である。

[図1b]図1aのA-A線断面図である。

[図2]本発明の第1の実施形態の二次電池の製造装置を模式的に示すブロック図である。

[図3a]本発明の第1の実施形態の二次電池の製造方法における雰囲気圧力と電解液の注入量との関係を示すグラフである。

[図3b]本発明の第1の実施形態の二次電池の製造方法における電解液の注入完了時点での含浸状態を示す模式図である。

[図3c]本発明の第1の実施形態の二次電池の製造方法における加圧放置工程後の含浸状態を示す模式図である。

[図4a]比較例1における雰囲気圧力と電解液の注入量との関係を示すグラフである。

[図4b]比較例1における電解液の注入完了時点での含浸状態を示す模式図である。

[図4c]比較例1における加圧放置工程後の含浸状態を示す模式図である。

[図5a]比較例2における雰囲気圧力と電解液の注入量との関係を示すグラフである。

[図5b]比較例2における電解液の注入完了時点での含浸状態を示す模式図である。

[図5c]比較例2における加圧放置工程後の含浸状態を示す模式図である。

[図6a]比較例 3 における雰囲気圧力と電解液の注入量との関係を示すグラフである。

[図6b]比較例 3 における電解液の注入完了時点での含浸状態を示す模式図である。

[図6c]比較例 3 における加圧放置工程後の含浸状態を示す模式図である。

[図7a]比較例 3 における電極積層体内部の圧力と電極積層体外部の圧力の変化を示すグラフである。

[図7b]比較例 3 における電解液と空気の状態を順番に模式的に示す説明図である。

[図7c]比較例 3 における電解液と空気の状態を順番に模式的に示す説明図である。

[図7d]比較例 3 における電解液と空気の状態を順番に模式的に示す説明図である。

[図7e]比較例 3 における電解液と空気の状態を順番に模式的に示す説明図である。

[図8a]本発明の第 1 の実施形態における電極積層体内部の圧力と電極積層体外部の圧力の変化を示すグラフである。

[図8b]本発明の第 1 の実施形態における電解液と空気の状態を順番に模式的に示す説明図である。

[図8c]本発明の第 1 の実施形態における電解液と空気の状態を順番に模式的に示す説明図である。

[図8d]本発明の第 1 の実施形態における電解液と空気の状態を順番に模式的に示す説明図である。

[図8e]本発明の第 1 の実施形態における電解液と空気の状態を順番に模式的に示す説明図である。

[図9a]本発明の第 1 の実施形態の変形例における雰囲気圧力と電解液の注入量との関係を示すグラフである。

[図9b]本発明の第 1 の実施形態の変形例における電解液の注入完了時点での

含浸状態を示す模式図である。

[図9c]本発明の第1の実施形態の変形例における加圧放置工程後の含浸状態を示す模式図である。

[図10]本発明の第2の実施形態の二次電池の製造方法における雰囲気圧力と電解液の注入量との関係を示すグラフである。

[図11]本発明の第2の実施形態の二次電池の製造方法の他の例における雰囲気圧力と電解液の注入量との関係を示すグラフである。

[図12]本発明の第2の実施形態の二次電池の製造方法のさらに他の例における雰囲気圧力と電解液の注入量との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施形態について図面を用いて説明する。

[二次電池の基本構造]

図1 a～1 bに、本発明によって製造される積層型の二次電池の一例を示している。本発明の二次電池100は、正極（正極シート）1と負極（負極シート）2とがセパレータ3を介して交互に複数層積層された電池素子（電極積層体）4を備えている。この電極積層体4は電解液5とともに、可撓性フィルムからなる外装容器6内に収容されている。電極積層体4の正極1には正極端子7の一端が、負極2には負極端子8の一端がそれぞれ接続されている。正極端子7の他端側および負極端子8の他端側は、それぞれ外装容器6の外部に引き出されている。図1 bでは、電極積層体4を構成する各層の一部（厚さ方向の中間部に位置する層）を図示省略して、電解液5を示している。

[0014] 正極1は、正極集電体1aと、その正極集電体1aの両面に形成された正極活物質層1bとからなる。負極2は、負極集電体2aと、その負極集電体2aの両面に形成された負極活物質層2bとからなる。正極端子7および負極端子8のそれぞれの一端部は、正極集電体1aと負極集電体2aの、活物質層1b、2bが形成されていない未塗布部に接続されている。

[0015] この二次電池100において、正極活物質層1bを構成する材料としては

、例えば LiMn_2O_4 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{(2-x)}\text{M}_x\text{O}_4$ （ここで、Mは遷移金属であり、例としてNi、Co、Fe、Crなどが挙げられる）などのスピネル系材料、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_x(\text{CoAl})_{(1-x)}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{--LiMO}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ などの層状酸化物系材料、 LiMPO_4 などのオリビン系材料、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4\text{F}$ などのフッ化オリビン系材料、 V_2O_5 などの酸化バナジウム系材料などが使用可能である。

[0016] 負極活物質層2bを構成する材料としては、黒鉛、非晶質炭素、ダイヤモンド状炭素、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーンなどの炭素材料や、リチウム金属材料、シリコンやスズなどの合金系材料、 Nb_2O_5 や TiO_2 などの酸化物系材料、あるいはこれらの複合物を用いることができる。

[0017] そして、正極活物質層1bおよび負極活物質層2bは、前述した材料に結着剤や導電助剤等を適宜加えた合剤によって形成されてもよい。導電助剤としては、カーボンプラック、炭素繊維、または黒鉛などのうちの1種、または2種以上の組み合わせを用いることができる。また、結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン、カルボキシメチルセルロース、変性アクリロニトリルゴム粒子などを用いることができる。

[0018] 正極集電体1aとしては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金等を用いることができ、特にアルミニウムが好ましい。負極集電体2aとしては、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金等を用いることができる。

[0019] 電解液5としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類や、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）等の鎖状カーボネート類や、脂肪族カルボン酸エステル類や、 γ -ブチロラクトン

等のγ-ラクトン類や、鎖状エーテル類、環状エーテル類、などの有機溶媒のうちの1種、または2種以上の混合物を使用することができる。これらの有機溶媒にリチウム塩を溶解させることができる。

[0020] セパレータ3は主に樹脂製の多孔膜、織布、不織布等からなり、その樹脂成分として、例えばポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、またはナイロン樹脂等を用いることができる。特にポリオレフィン系の微多孔膜は、イオン透過性と、正極1と負極2とを物理的に隔離する性能に優れているため好ましい。また、必要に応じて、セパレータ3に無機物粒子を含む層を形成してもよい。無機物粒子としては、絶縁性の酸化物、窒化物、硫化物、炭化物などを挙げることができる、なかでも TiO_2 や Al_2O_3 を含むことが好ましい。

[0021] 外装容器6は可撓性フィルムからなり、可撓性フィルムには、基材となる金属層の表面と裏面に樹脂層が設けられたものを用いることができる。金属層には、電解液5の漏出や外部からの水分の浸入を防止する等のバリア性を有するものを選択することができ、アルミニウムやステンレス鋼などを用いることができる。金属層の少なくとも一方の面には、変性ポリオレフィンなどの熱融着性樹脂層が設けられる。可撓性フィルムの熱融着性樹脂層同士を対向させ、電極積層体4を収容する部分の周囲を熱融着することで外装容器6が形成される。熱融着性の樹脂層が形成された面と反対側の面となる外装容器表面にはナイロンフィルムやポリエステルフィルムなどの樹脂層を設けることができる。

[0022] 正極端子7はアルミニウムやアルミニウム合金から構成することができる。負極端子8は、銅や銅合金あるいはそれらにニッケルメッキを施したものなどから構成することができる。

[0023] [二次電池の製造装置]

図2には、図1a～1bに示すような二次電池100を製造するための製造装置の基本構成を示している。この二次電池の製造装置は、二次電池100を収容可能であり密閉可能なチャンバ9と、チャンバ9内の二次電池100

0の外装容器6内に電解液5を注入する電解液注入装置10と、チャンバ9内の雰囲気圧力を調節する圧力調節装置11と、電解液注入装置10と圧力調節装置11とを制御する制御装置12と、を有している。従って、チャンバ9内に二次電池100が収容された状態で、圧力調節装置11によって雰囲気圧力を上昇させたり低下させたりすることができる。また、チャンバ9内の二次電池100の外装容器6内に電解液5を注入することができる。そして、制御装置12が圧力調節装置11と電解液注入装置10を制御して、電解液注入と減圧のタイミングを決めている。

[0024] [二次電池の製造方法]

図2に示す製造装置を用いて、図1a～1bに示す二次電池100を製造する方法について説明する。

まず、正極集電体1aの両面に正極活物質層1bが形成された複数の正極1と、負極集電体2aの両面に負極活物質層2bが形成された複数の負極2とを、セパレータ3を挟んで交互に積層して電極積層体4を形成する。そして、この電極積層体4を外装容器6内に挿入する。外装容器6は、可撓性フィルムからなる袋状であり、電極積層体4を挿入する前または後に、電極積層体4の外周部の外側にあたる位置で重なり合う可撓性フィルム同士が、一部分を除いて互いに接合されることにより封止されている。この時に封止されない部分は、電解液5を注入する際の注入口6aとなる。また、厳密に言うと、正極端子7および負極端子8が挿通する部分では、重なり合う可撓性フィルム同士が直接接合されてはいないが、正極端子7および負極端子8の外縁部に密着する位置まで可撓性フィルム同士が接合されて、隙間が生じないように封止されている。

[0025] このように一部分（注入口6a）を除いて封止された外装容器6の内部に電極積層体4が挿入された状態で、電解液5の注入を行う。本実施形態では、チャンバ9内に外装容器6を配置し、制御装置12が圧力調節装置11を作動させてチャンバ9内を大気圧（例えば98kPa）から徐々に減圧していくと同時に、電解液注入装置10を作動させて注入口6aから外装容器6

の内部に電解液 5 を注入する。すなわち、図 3 a に示すように、大気圧雰囲気中で電解液 5 の注入を開始し、チャンバ 9 内の圧力（雰囲気圧力）を徐々に減圧すると同時に電解液 5 を外装容器 6 内に浸入させ、最終的には電解液 5 の蒸気圧近くまで減圧された雰囲気中で所定量の電解液 5 の注入を完了する。本実施形態では、減圧停止圧力を 2 k P a に設定している。その後、注入口 6 a として用いられた未封止の部分を封止する。このような電解液 5 の注入方法によると、電極積層体 4 の内部への電界液 5 の含浸が非常に良好である。その後、圧力調節装置 1 1 による減圧を解除して、チャンバ 9 内を大気圧に戻す。それから、必要に応じて、外装容器 6 を物理的に加圧して電解液の含浸を促進してもよい。

[0026] [評価]

この電界液 5 の注入方法について、実際に実験した結果に基づいて評価する。前述した実施形態により電解液 5 を注入した状態を図 3 b に示している。図面中の薄い灰色は電解液 5 であって、黒く見えるのは空気 1 3 である。図 3 b に示す状態では、電極積層体 4 全体のうちのおよそ 6 2. 4 % に電解液 5 が含浸されていた（浸み込み率が 6 2. 4 % であった）。さらに、電極積層体 4 を物理的に加圧した状態で 1 8 時間程度放置し、毛細管現象を利用して電解液 5 の浸透を促進すると、図 3 c に示すように、電極積層体 4 全体のうちのおよそ 9 9. 9 % に電解液 5 が含浸された。すなわち、ほぼ完全な電解液 5 の含浸が実現した。なお、同様な実験を複数回繰り返したところ、加圧放置工程後の浸み込み率は、9 9. 9 %, 9 9. 0 %, 9 7. 7 %, 9 8. 4 % という結果であった。浸み込み率とは、電解液 5 が含浸した部分の面積を電極積層体全体の面積で割り、1 0 0 倍して百分率表示で示した値である。

[0027] 本実施形態の効果を理解するために、他の方法の浸み込み率と比較する。比較例 1 として、図 4 a に示すように大気圧雰囲気から圧力を変動させずに電解液 5 を注入したところ、図 4 b に示す含浸状態になった。この時、電極積層体 4 全体のうちのおよそ 3 9. 3 % のみに電解液 5 が含浸された。そし

て、電極積層体4を物理的に加圧して電解液5の浸透を促進すると、図4cに示すように、電極積層体4全体のうちのおよそ98.0%に電解液5が含浸された。ただし、そのために、第1の実施形態の加圧放置工程の2倍である36時間程度の加圧放置時間を要した。

[0028] 比較例2として、図5aに示すように真空雰囲気中で圧力を変動させずに電解液5を注入すると、図5bに示すように、電極積層体4全体のうちのおよそ54.6%に電解液5が含浸された。それから電極積層体4を物理的に加圧して電解液5の浸透を促進すると、図5cに示すように、電極積層体4全体のうちのおよそ93.4%に電解液5が含浸された。同様な実験を複数回繰り返したところ、加圧放置工程後の浸み込み率は、93.4%、91.0%、92.0%、91.6%という結果であった。

[0029] 比較例3として、図6aに示すように真空雰囲気中で電解液5の注入を開始し、徐々に昇圧すると同時に電解液5を注入していくと、図6bに示すように、電極積層体4全体のうちのおよそ39.1%のみに電解液5が含浸された。それから電極積層体4を物理的に加圧して電解液5の浸透を促進すると、図6cに示すように、電極積層体4全体のうちのおよそ87.4%に電解液5が含浸された。同様な実験を複数回繰り返したところ、加圧放置工程後の浸み込み率は、87.4%、87.5%、88.5%、91.9%という結果であった。

[0030] このように、比較例1～3に比べて、本実施形態によると、電解液5の注入が完了した時点においても、電極積層体4を物理的に加圧して放置した後も、電極積層体4内への電解液5の含浸が良好である。従って、電極積層体4内に十分な量の電解液5を含浸させて、所望の電池特性を実現することができる。その理由について考察すると、比較例3のように、真空雰囲気中で電解液注入装置10から電解液5の注入を開始し、徐々に昇圧すると同時に電解液5を注入する場合、図7b～7eに模式的に示すように、圧力の上昇によって電極積層体4の内部に電解液5が浸入すると同時に、空気13も電極積層体4の内部に浸入する。すなわち、電極積層体4の内部に、電解液

5と空気13が同時に入り込む。従って、図7aに示すように電極積層体4の内部と外部に圧力差はほとんど生じず、電極積層体4の内部に浸入した空気13の分だけ、電極積層体4の内部において電解液5が浸入しきれない部分が生じる。そして、電解液5の注入を続けても、空気13の一部は排出されずに残るため、電解液5の浸み込み率はあまり高くない。

[0031] これに対し、本発明では、図8aに示すように、電解液5の注入開始時点では、電極積層体4の内部と外部の圧力はほぼ同じである。そして、徐々に減圧していくと、電極積層体4の外部では圧力が低下していくが、電極積層体4の内部では、比較的複雑な内部構造（積層構造）のために急激な圧力低下は生じにくい。すなわち、電極積層体4の外部では時間に比例して圧力が低下するのに対して、電極積層体4の内部では圧力低下が緩やかである。このことは、電極積層体4の内部と外部に圧力差が生じることを意味する。すると、図8b～8dに示すように、電極積層体4の内部に溜まっていた空気13が、相対的に圧力の高い電極積層体4の内部から相対的に圧力の低い電極積層体4の外部に向かって流出しようとする。一方、電解液5は、注入口6aから電極積層体4の内部に向かって注入され続ける。従って、電極積層体4の内部と外部で気体（空気13）と液体（電解液5）の置換が行われ、電極積層体4の内部では電解液5の浸入と空気13の流出とが行われ、効率よく電解液5が電極積層体4内に含浸されていく。このような理由から、本実施形態によると、図8eに示すように、非常に効率よく十分な量の電解液の注入が行える。

[0032] [変形例]

図9a～9cに本実施形態の変形例を示している。この変形例では、電解液5を注入する工程のみが前述した例と異なる。電解液5を注入する工程以外の各工程や装置の構成は、前述した例と同様であるため説明を省略する。この変形例の電解液5を注入する工程では、図9aに示すように、電解液5の注入に比べて減圧の速度が速いため、電解液5の注入の途中でチャンバ9内の圧力（雰囲気圧力）が減圧停止圧力（2kPa）に到達する。その後、

チャンバ9内の圧力は徐々に大気圧に戻され、それと並行して電解液5の注入は続行する。最終的に、チャンバ9内の圧力がほぼ大気圧に戻った時に、所定量の電解液5の注入が完了する。この変形例でも、図9bに示すように電極積層体4の内部への電解液5の良好な含浸が行われ、図9cに示すように加圧放置工程後には浸み込み率がさらに向上する。

[0033] [第2の実施形態]

本発明の第2の実施形態は、電解液5を注入する工程のみが第1の実施形態と異なる。電解液5を注入する工程以外の各工程や装置の構成は、第1の実施形態と同様であるため説明を省略する。本実施形態の電解液5を注入する工程では、図10～12に示すように、チャンバ内の圧力を段階的に減圧するとともに、電解液5の注入を間欠的に行い、減圧と電解液5の注入とを交互に行う。本実施形態によると、減圧と電解液5の注入とを同時に行わないので、液面が乱れることなく円滑に電解液5の注入量を増やしていくことができる。ただし、減圧と電解液5の注入をあまり小刻みに中断すると、作業時間が長くなり効率が悪いので、1回の減圧段階では -10 kPa 以上の圧力低下となるように、かつ1回の注液段階では、最終的な注液総量の6%以上の注液を行うように設定することが好ましい。減圧および電解液5の注入は、それぞれ7段階以下程度に分割して行うことが好ましい。

[0034] 本実施形態では、図10に示すように、注液工程の前半の各段階では注液量を少なめにし、後半の各段階で注液量を多めにしてもよい。また、図11に示すように、注液工程の前半の各段階では注液量を多めにし、後半の各段階で注液量を少なめにしてもよい。そして、図12に示すように、注液量の多い注液段階と、注液量の少ない注液段階とを交互に実施してもよい。

[0035] 以上説明した各実施形態では、チャンバ9内の圧力（雰囲気圧力）を大気圧から減圧開始すると同時に、外装容器6内への電解液5の注入を開始している。ただし、多少のタイムラグが生じる可能性はあるため、例えばチャンバ9内の圧力が大気圧から僅かに低下した状態で電解液5の注入が実際に開始される場合であっても、本発明に含まれる。その場合であっても、雰囲気

圧力が実質的に大気圧と同程度の圧力である時点で電解液5の注入を開始することが好ましい。第1の実施形態の場合には、チャンバ内の圧力が大気圧－10kPaくらいまでの間に電解液5の注入を開始することが好ましい。第2の実施形態の場合には、遅くとも、1回の減圧段階における圧力低下よりも大きな圧力低下が生じる前に電解液5の注入を開始することが好ましい。

[0036] 以上、実施形態を参照して本発明を説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。本発明の構成や詳細には、本発明の要旨を逸脱しない範囲で当業者が理解し得る様々な変更や修正を施すことができる。

[0037] この出願は、2015年4月16日に提出された日本出願特願2015-084219を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

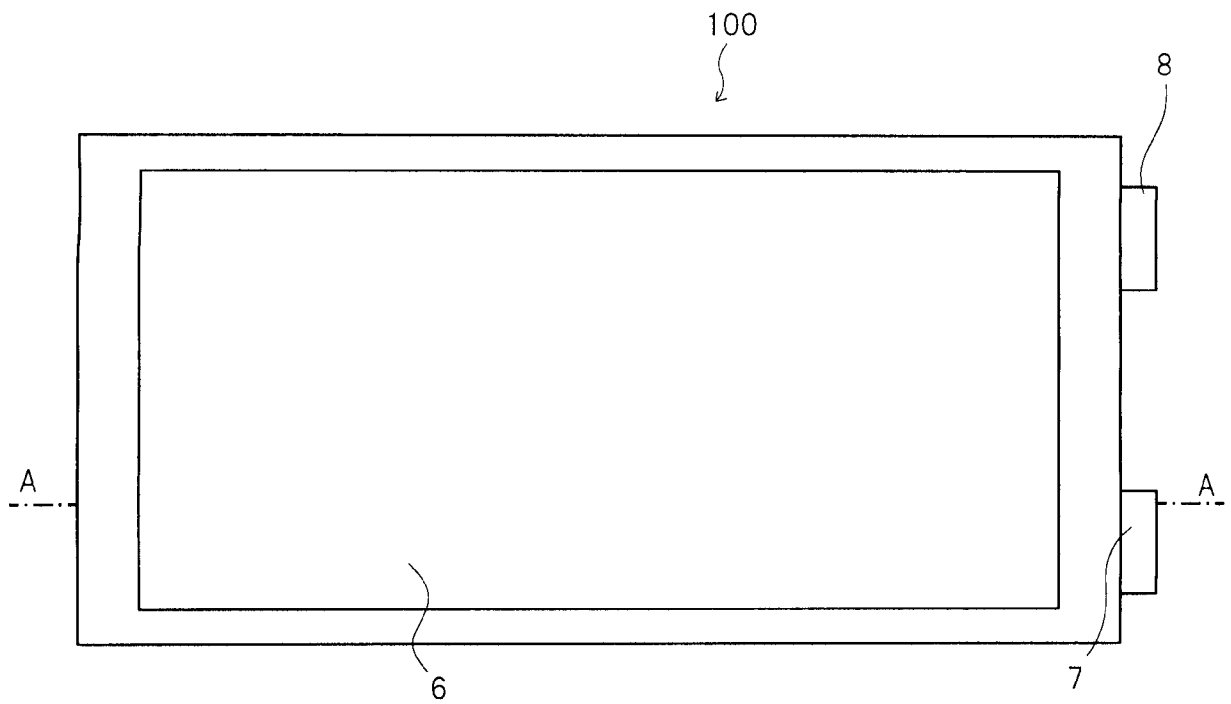
- [0038]
- | | |
|-----|-------------|
| 1 | 正極 |
| 2 | 負極 |
| 3 | セパレータ |
| 4 | 電極積層体（電池素子） |
| 5 | 電解液 |
| 6 | 外装容器 |
| 7 | 正極端子 |
| 8 | 負極端子 |
| 9 | チャンバ |
| 10 | 電解液注入装置 |
| 11 | 圧力調節装置 |
| 12 | 制御装置 |
| 100 | 二次電池 |

請求の範囲

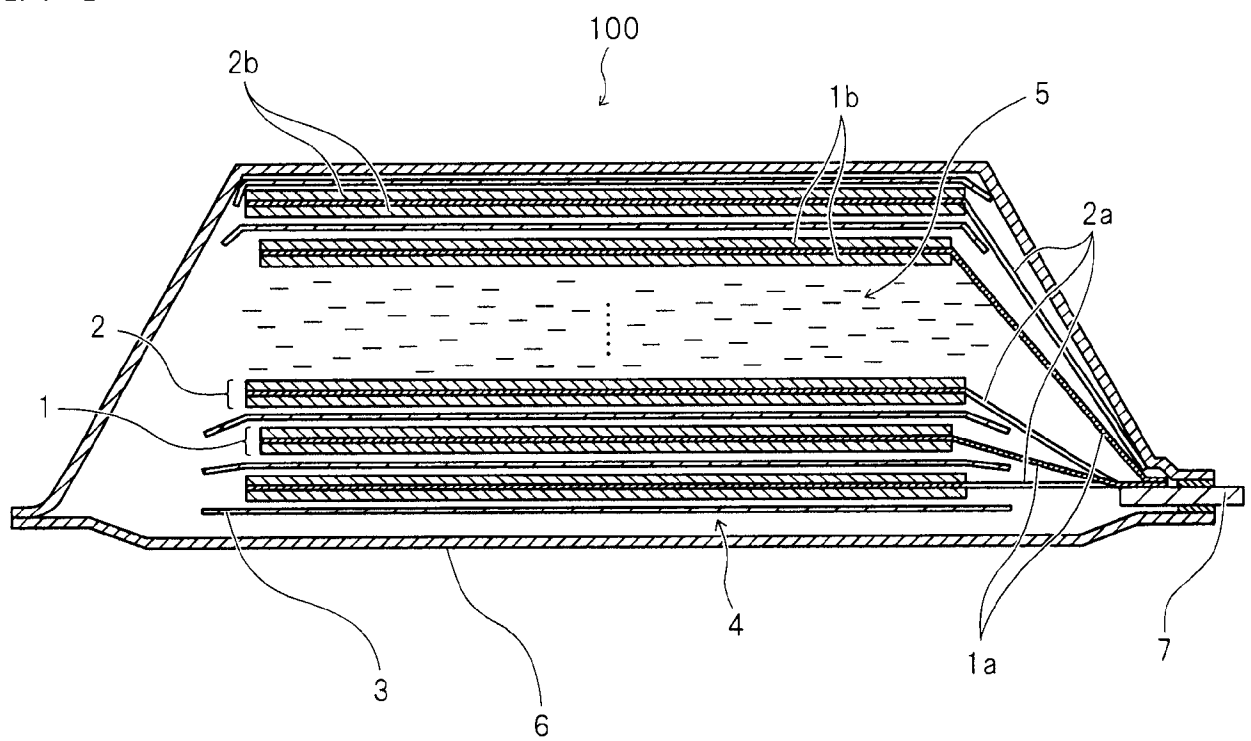
- [請求項1] 正極と負極がセパレータを介して重ね合わされた電極積層体を外装容器内に挿入する工程と、前記電極積層体を挿入する前または後に、一部分を除いて前記外装容器の外周部を封止する工程と、前記電極積層体が挿入された前記外装容器内に、未封止の前記一部分を注入口として電解液を注入する工程と、を含み、前記電解液を注入する工程では、大気圧雰囲気において前記電解液の注入を開始し、その後に、前記電解液の注入と雰囲気圧力の減圧とを行う、二次電池の製造方法。
- [請求項2] 前記電解液の注入と雰囲気圧力の減圧とを同時に並行して行う、請求項1に記載の二次電池の製造方法。
- [請求項3] 前記電解液の注入と雰囲気圧力の減圧は間欠的に行い、前記電解液の注入と雰囲気圧力の減圧とを交互に行う、請求項1に記載の二次電池の製造方法。
- [請求項4] 雰囲気圧力は、前記電解液の蒸気圧よりも高い減圧停止圧力まで減圧する、請求項1から3のいずれか1項に記載の二次電池の製造方法。
- [請求項5] 雰囲気圧力を前記減圧停止圧力まで減圧した後に大気圧に戻す、請求項4に記載の二次電池の製造方法。
- [請求項6] 雰囲気圧力を前記減圧停止圧力まで減圧した後に大気圧に戻す段階においても、前記電解液の注入を続行する、請求項5に記載の二次電池の製造方法。
- [請求項7] 正極と負極がセパレータを介して重ね合わされた電極積層体が挿入され、一部分を除いて外周部が封止されている外装容器を収容するチャンバと、
前記チャンバ内の前記外装容器内に電解液を注入する電解液注入装置と、
前記チャンバ内の雰囲気圧力を調節する圧力調節装置と、
前記チャンバ内が大気圧雰囲気である状態で前記外装容器内に電解

液の注入を開始し、前記外装容器内への前記電解液の注入と並行して前記チャンバ内の雰囲気圧力を減圧するように、前記電解液注入装置と前記圧力調節装置を制御する制御装置と、
を有する、二次電池の製造装置。

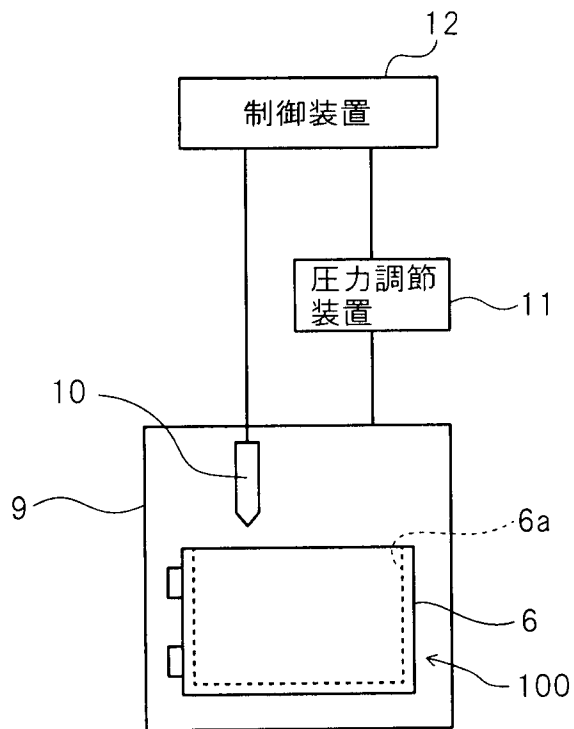
[図1a]



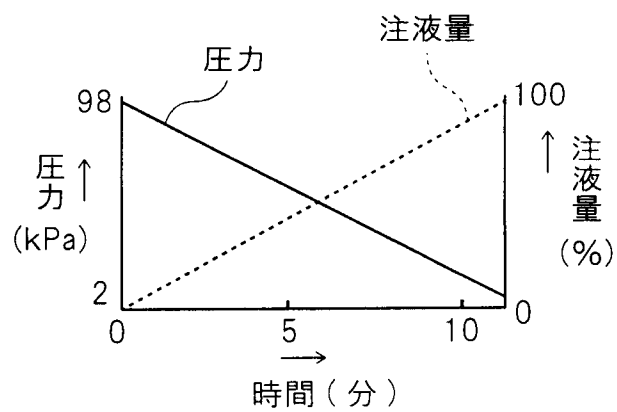
[図1b]



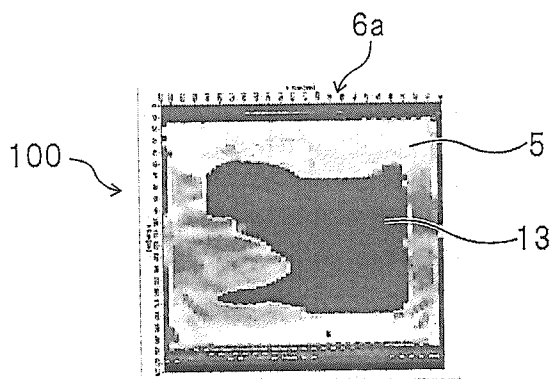
[図2]



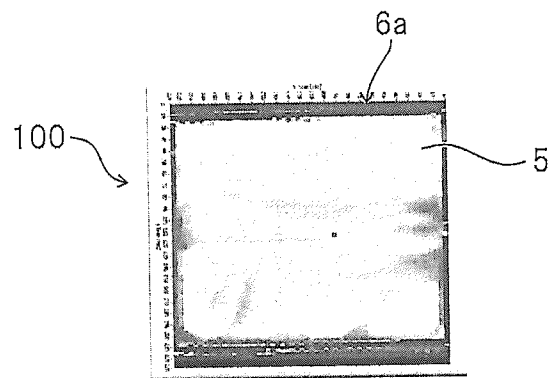
[図3a]



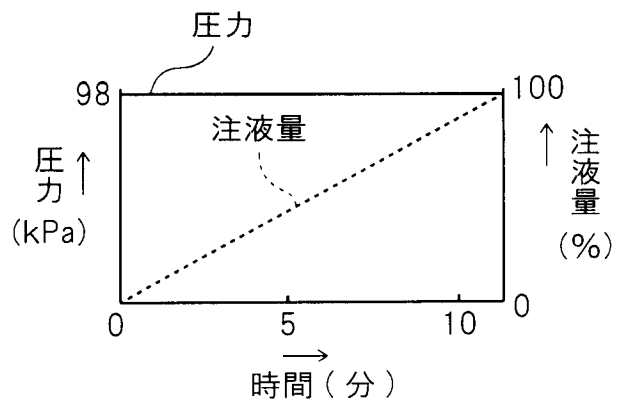
[図3b]



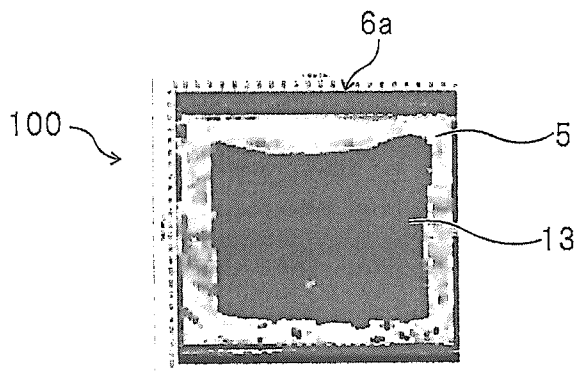
[図3c]



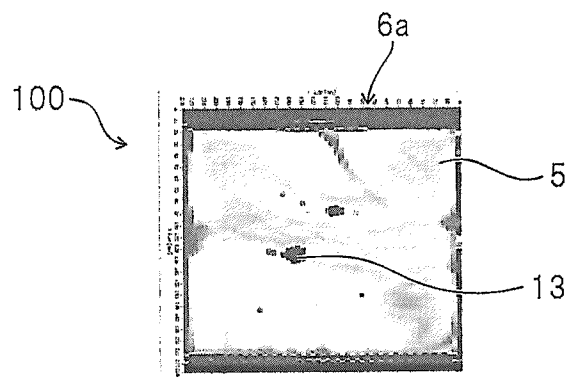
[図4a]



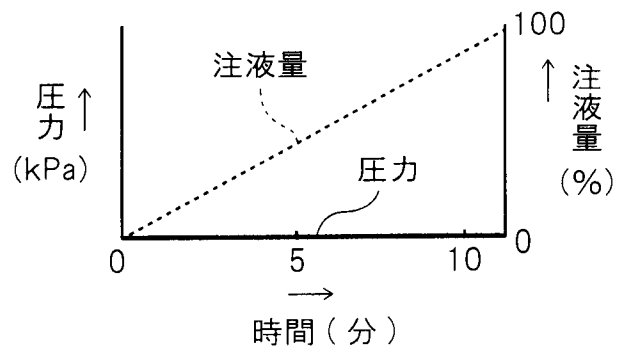
[図4b]



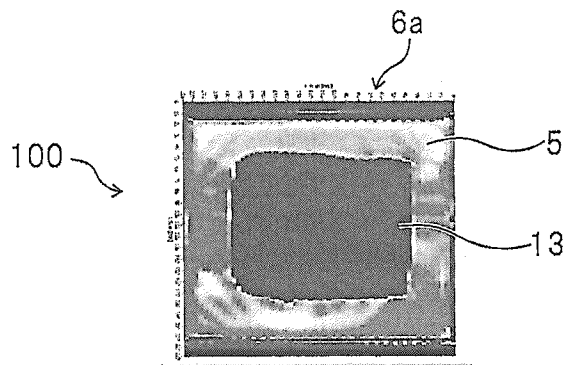
[図4c]



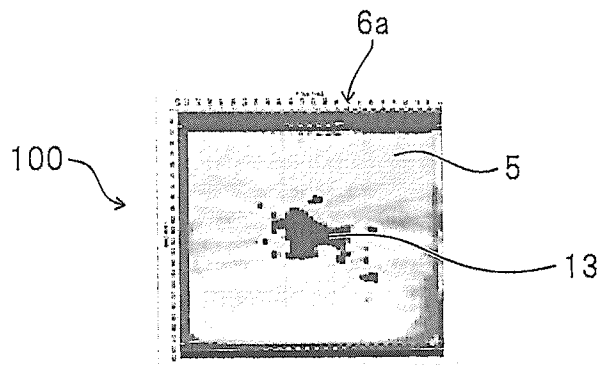
[図5a]



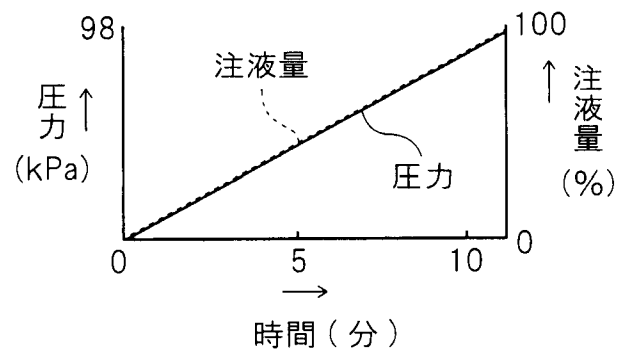
[図5b]



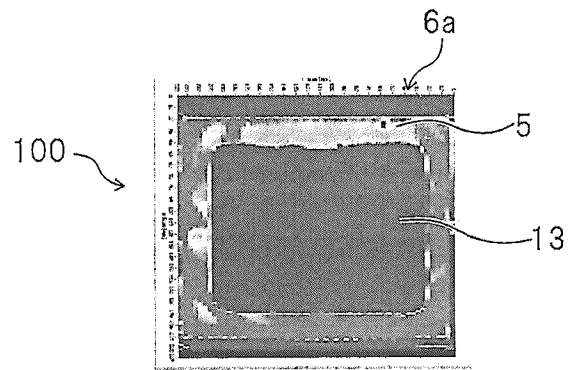
[図5c]



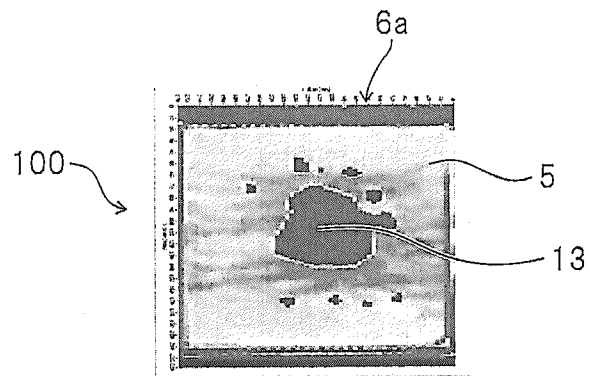
[図6a]



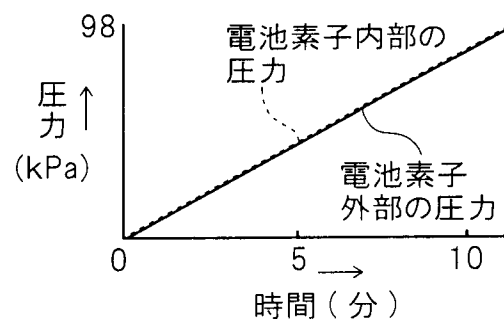
[図6b]



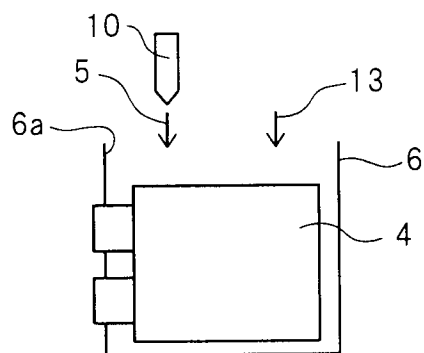
[図6c]



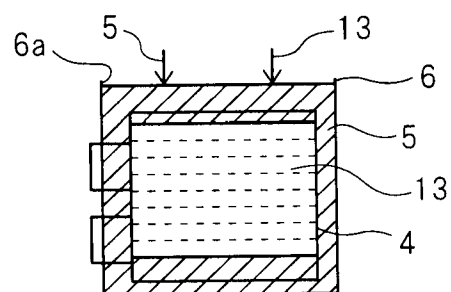
[図7a]



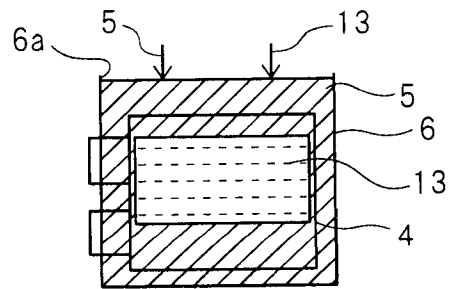
[図7b]



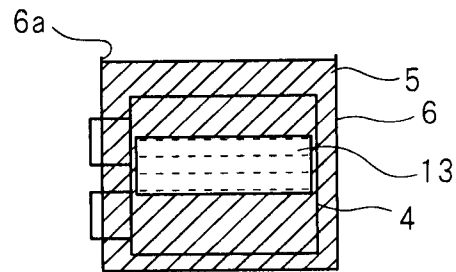
[図7c]



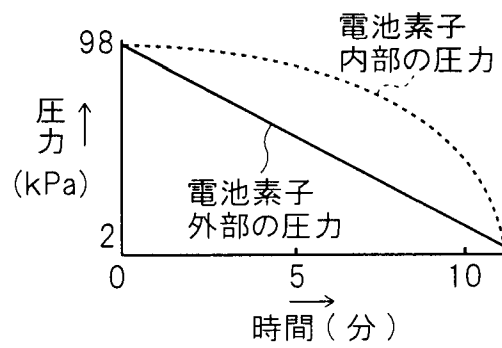
[図7d]



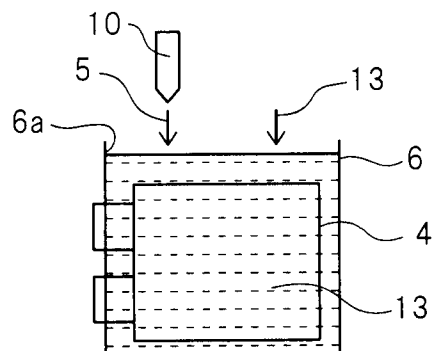
[図7e]



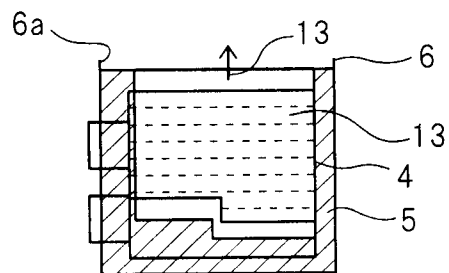
[図8a]



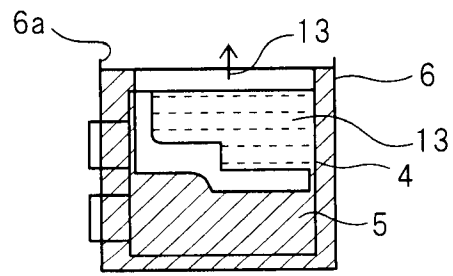
[図8b]



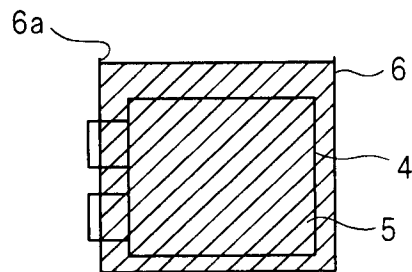
[図8c]



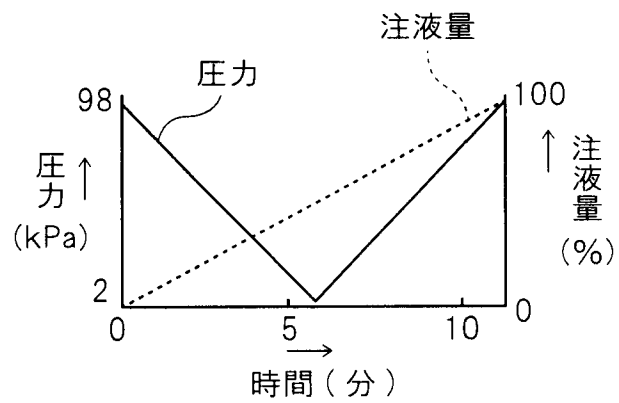
[図8d]



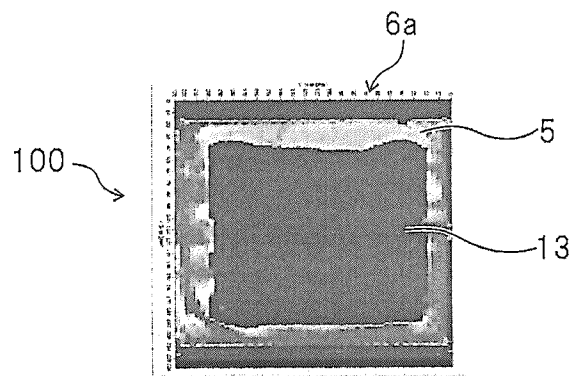
[図8e]



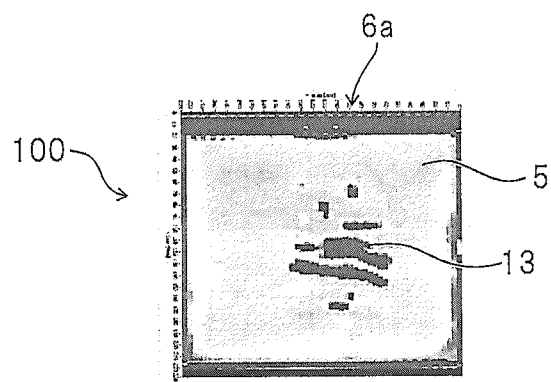
[図9a]



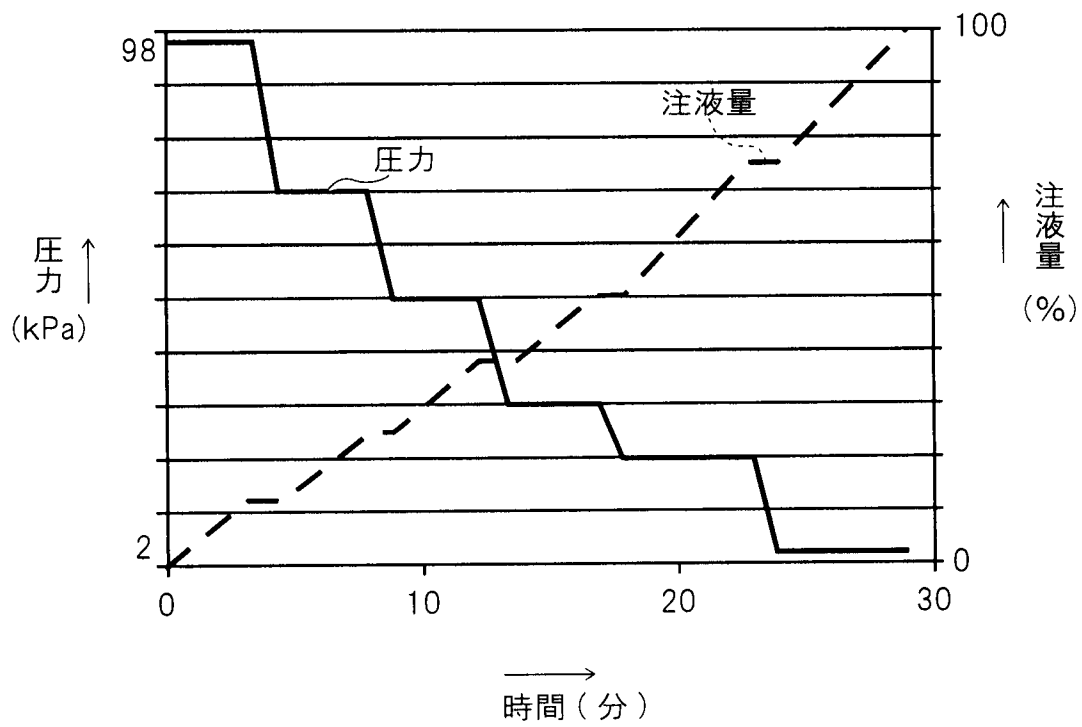
[図9b]



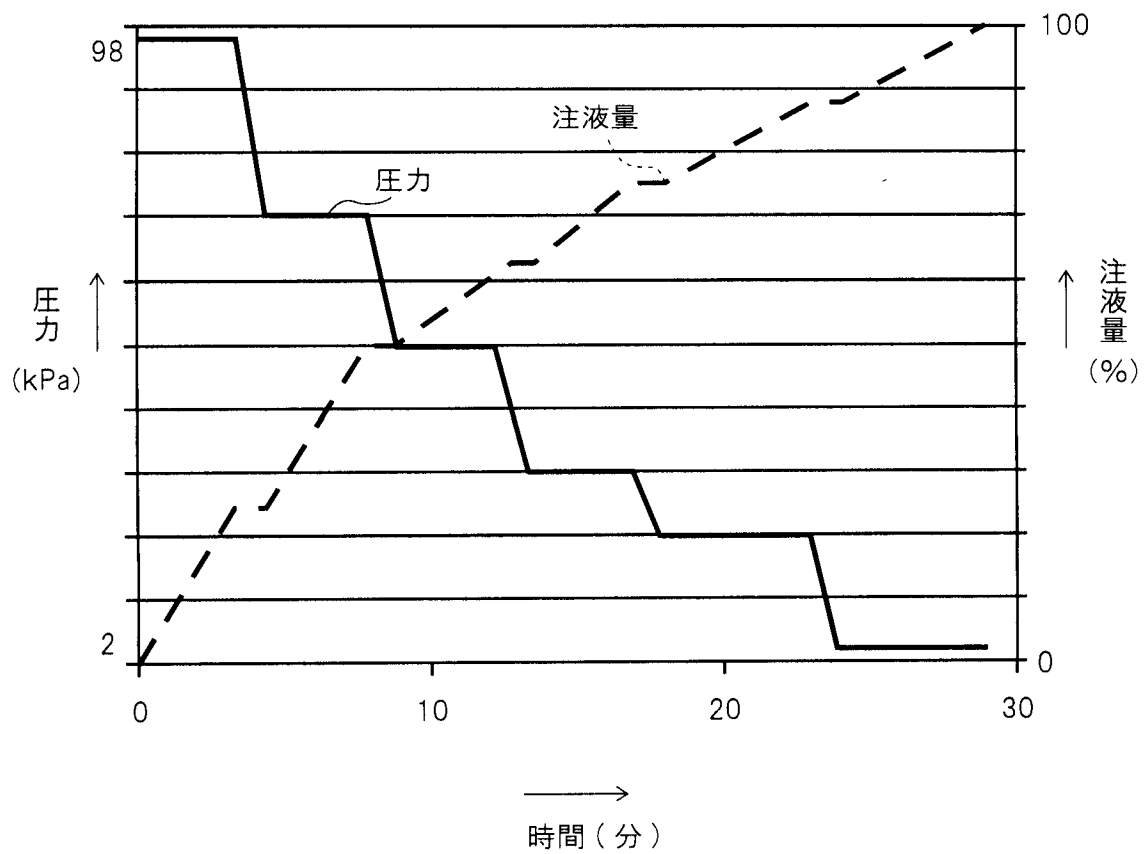
[図9c]



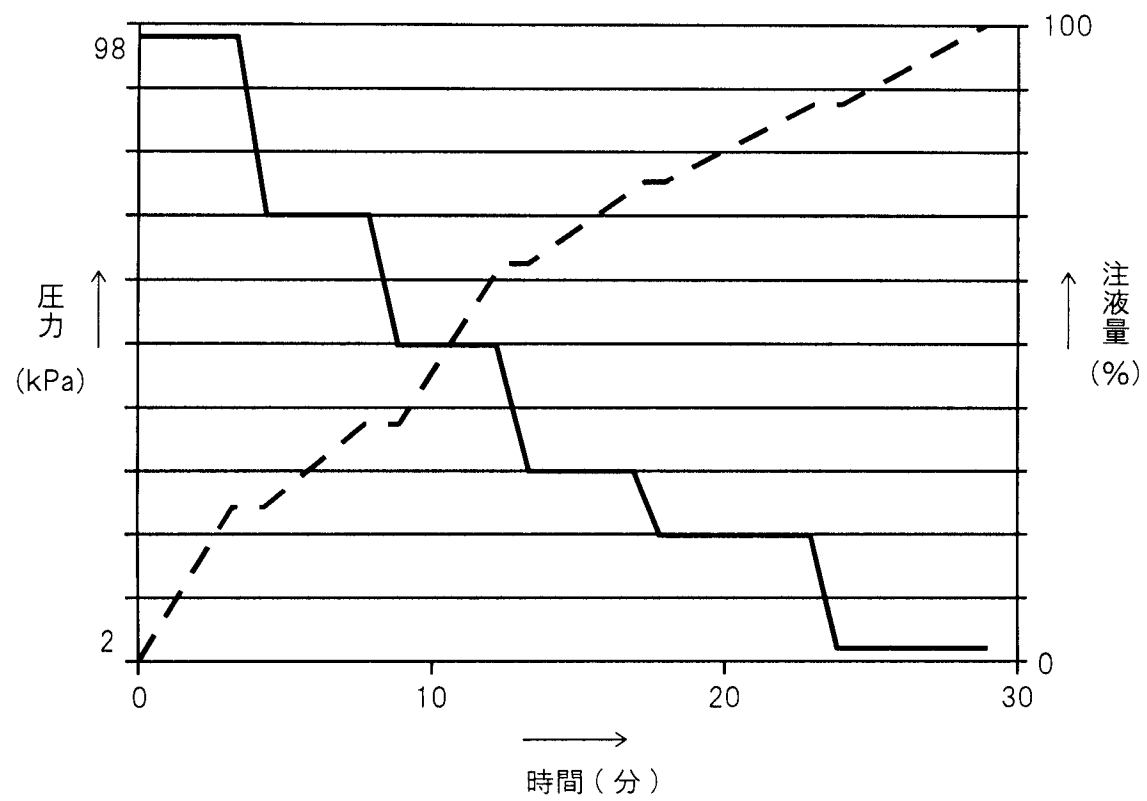
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060143

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/058(2010.01)i, H01M2/36(2006.01)i, H01M10/04(2006.01)i,
H01M10/0566(2010.01)i

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)

H01M10/058, H01M2/36, H01M10/04, H01M10/0566

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2005-285646 A (TDK Corp.), 13 October 2005 (13.10.2005), claim 1; paragraphs [0008], [0023], [0024], [0063], [0064]; fig. 5(a) (Family: none)	1, 2 4, 5, 7 6
X Y A	JP 2013-026172 A (GS Yuasa International Ltd.), 04 February 2013 (04.02.2013), paragraphs [0015] to [0021], [0027], [0054] (Family: none)	1, 2 4, 5, 7 6
X Y A	JP 2004-022208 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 22 January 2004 (22.01.2004), claim 1; paragraphs [0010], [0050]; fig. 1 (Family: none)	1, 2 4, 5, 7 6



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 application or patent 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

"T" 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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 May 2016 (26.05.16)

Date of mailing of the international search report
07 June 2016 (07.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060143

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2013-105564 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 30 May 2013 (30.05.2013), paragraphs [0002], [0012], [0046]; fig. 3 & KR 10-2013-0052524 A	1, 2 4, 5, 7 6
X Y A	JP 2010-055950 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 11 March 2010 (11.03.2010), paragraphs [0011], [0012], [0019], [0027], [0030] to [0040], [0051] to [0056]; fig. 1, 3 (Family: none)	1, 3 4, 5, 7 6
Y A	JP 2008-059973 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 13 March 2008 (13.03.2008), claim 1; paragraphs [0020], [0036] (Family: none)	4, 5 6
Y A	JP 2008-171579 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 24 July 2008 (24.07.2008), paragraphs [0059] to [0061] (Family: none)	4, 5 6
Y A	JP 2011-154859 A (Panasonic Corp.), 11 August 2011 (11.08.2011), claims 4 to 6; paragraphs [0012] to [0014], [0065], [0066], [0077] (Family: none)	4, 5 6
Y A	JP 2011-171159 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 01 September 2011 (01.09.2011), claims 1 to 4; paragraphs [0002], [0014], [0015], [0032], [0035] to [0042], [0076] (Family: none)	7 6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/058(2010.01)i, H01M2/36(2006.01)i, H01M10/04(2006.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/058, H01M2/36, H01M10/04, H01M10/0566

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2005-285646 A (T D K株式会社) 2005.10.13, 請求項 1, [0008], [0023], [0024], [0063], [0064], 図 5(a) (ファミリーなし)	1, 2 4, 5, 7 6
X Y A	JP 2013-026172 A (株式会社G Sユアサ) 2013.02.04, [0015]-[0021], [0027], [0054] (ファミリーなし)	1, 2 4, 5, 7 6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 6 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 6 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木 千歌子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

6 1 1 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2004-022208 A (日産自動車株式会社) 2004.01.22, 請求項 1, [0010], [0050], 図 1 (ファミリーなし)	1, 2 4, 5, 7 6
X Y A	JP 2013-105564 A (日産自動車株式会社) 2013.05.30, [0002], [0012], [0046], 図 3 & KR 10-2013-0052524 A	1, 2 4, 5, 7 6
X Y A	JP 2010-055950 A (日産自動車株式会社) 2010.03.11, [0011], [0012], [0019], [0027], [0030]-[0040], [0051]-[0056], 図 1, 3 (ファミリーなし)	1, 3 4, 5, 7 6
Y A	JP 2008-059973 A (松下電器産業株式会社) 2008.03.13, 請求項 1, [0020], [0036] (ファミリーなし)	4, 5 6
Y A	JP 2008-171579 A (日立マクセル株式会社) 2008.07.24, [0059]-[0061] (ファミリーなし)	4, 5 6
Y A	JP 2011-154859 A (パナソニック株式会社) 2011.08.11, 請求項 4-6, [0012]-[0014], [0065], [0066], [0077] (ファミリーなし)	4, 5 6
Y A	JP 2011-171159 A (三菱重工業株式会社) 2011.09.01, 請求項 1-4, [0002], [0014], [0015], [0032], [0035]-[0042], [0076] (ファミリーなし)	7 6