(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
2011 年 3 月 31 日(31.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/036705 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/04 (2006.01) *H01M 10/05* (2010.01)
G01R 31/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/004819

(22) 国際出願日: 2009 年 9 月 24 日(24.09.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町１番地 Aichi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 橘内真一郎 (KITSUNAI, Shinichiro) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町１番地トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 生田和雄(IKUTA, Kazuo) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町１丁目１番地株式会社デンソー内 Aichi (JP). 地久里紀博(JIKURI, Norihiro) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町１番地トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 矢野寿一郎(YANO, Juichiro); 〒5406134 大阪府大阪市中央区城見二丁目１番６１号ツイン２１ ＭＩＤタワー３４階 矢野内外国特許事務所 Osaka (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, 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, PE, 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.

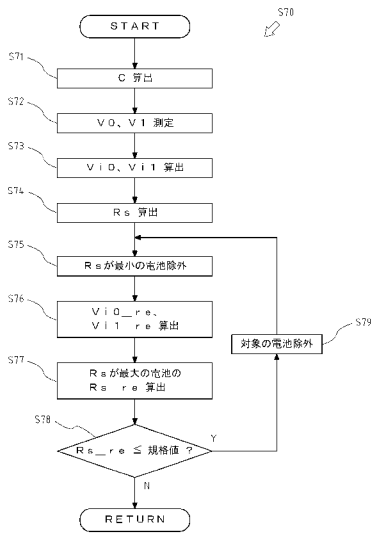
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

[続葉有]

(54) **Title**: PROCESS FOR PRODUCING SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : 二次電池の製造方法

[図7]



S71 CALCULATE C
S72 MEASURE V0 AND V1
S73 CALCULATE Vi0 AND Vi1
S74 CALCULATE Rs
S75 OMIT BATTERY HAVING LOWEST Rs VALUE
S76 CALCULATE Vi0_re AND Vi1_re
S77 CALCULATE Rs_re OF BATTERY HAVING HIGHEST Rs VALUE
S78 Rs_re ≤ STANDARD VALUE ?
S79 OMIT BATTERY OF INTEREST

(57) **Abstract**: Disclosed is process for producing a secondary battery, which enables the selection of a secondary battery having a defect caused by a micro-short circuit with high accuracy. Specifically disclosed is a process (S1) for producing a secondary battery, which includes an inspection step (S70) of selecting a secondary battery (1) having a defect caused by a micro-short circuit among multiple secondary batteries (1). The inspection step (S70) includes a self-discharge inspection in which the multiple secondary batteries (1) are allowed to stand at ambient temperature for a predetermined period. In the self-discharge inspection, the short circuit resistance (Rs) of the selected secondary battery (1) is calculated based on the capacitances (C) of the multiple secondary batteries (1) measured before the self-discharge inspection, the time (t) required for the self-discharge inspection, the first reference voltage (Vi0) and the second reference voltage (Vi1) both calculated from open circuit voltages respectively measured before and after the self-discharge inspection in the multiple secondary batteries (1), and the first voltage (Vs0) and the second voltage (Vs1) which are open circuit voltages of one secondary battery selected from the multiple secondary batteries (1) respectively measured before and after the self-discharge inspection. When the short circuit resistance (Rs) is equal to or lower than a predetermined standard value, the defect is determined as being caused by a micro-short circuit.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/036705 A1

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

本発明は、微小短絡に起因する不良を有する二次電池を良好な精度で選別可能な二次電池の製造方法を提供する。二次電池の製造方法（Ｓ１）は、複数の二次電池（１）の中から微小短絡に起因する不良を有する二次電池（１）を選別する検査工程（Ｓ７０）を具備する。検査工程（Ｓ７０）は、複数の二次電池（１）を常温で所定の時間放置する自己放電検査を含み、複数の二次電池（１）の自己放電検査前の静電容量（Ｃ）と、前記自己放電検査に要する時間（ｔ）と、複数の二次電池（１）における自己放電検査前後の開回路電圧から算出される第一基準電圧（Ｖｉ０）、及び第二基準電圧（Ｖｉ１）と、複数の二次電池（１）のうちから選択される一つの自己放電検査前後の開回路電圧である第一電圧（Ｖｓ０）、及び第二電圧（Ｖｓ１）と、から前記選択された二次電池（１）の短絡抵抗（Ｒｓ）を算出し、当該短絡抵抗（Ｒｓ）が所定の規定値以下の場合に、微小短絡に起因する不良と判定する。

明　細　書

発明の名称 ： 二次電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池の製造方法に関し、特に微小短絡に起因する不良を有する二次電池を選別する技術に関する。

背景技術

[0002] 従来、リチウムイオン二次電池やニッケル・水素蓄電池等の二次電池は、シート状に形成された正極及び負極をセパレータを介して積層し、捲回してなる電極群を容器内に収納して電解液を含浸させた後、初期充電、及びエージング等の所定の工程を経て製造されている。

[0003] 上記のような二次電池の製造工程においては、微小短絡を起こしている可能性のある二次電池（不良品）を選別するための検査が行われている（例えば、特許文献１参照）。

具体的には、図９に示すように、複数の二次電池を検査対象として、不良品を選別するための工程である検査工程Ｓ１００が行われる。

[0004] 検査工程Ｓ１００においては、まず、エージング前の端子電圧Ｖ０、及びエージング後の端子電圧Ｖ１を測定し（ステップＳ１０１）、これらの電圧差ΔＶを二次電池ごとに算出する（ステップＳ１０２）。

次に、二次電池ごとに算出したエージング前の端子電圧Ｖ０とエージング後の端子電圧Ｖ１との電圧差ΔＶの平均値ΔＶＡを算出する（ステップＳ１０３）。更に、不良品を想定した基準値ΔＶＢを設定する（ステップＳ１０４）。

最後に、平均値ΔＶＡから基準値ΔＶＢを減じた値と、電圧差ΔＶとを二次電池ごとに比較し（ステップＳ１０５）、電圧差ΔＶが当該値よりも小さい場合は、対象の二次電池が不良品と判定され（ステップＳ１０６）、そうでない場合は、良品と判定される（ステップＳ１０７）。

[0005] しかしながら、特許文献１に記載の技術では、二次電池における微小短絡

を物理的、つまり等価回路的解釈で判定しておらず、微小短絡を自己放電による電圧の降下量として捉えて不良品を選別しているため、検査の精度が低く、誤判定を招く恐れがあった。

特許文献1：特開２００４－１３２７７６号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、微小短絡に起因する不良を有する二次電池を良好な精度で選別可能な二次電池の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の二次電池の製造方法は、複数の二次電池の中から微小短絡に起因する不良を有する二次電池を選別する検査工程を具備する。前記検査工程は、前記複数の二次電池を常温で所定の時間放置する自己放電検査を含み、前記複数の二次電池の短絡抵抗を自己放電検査前後の状態に基づいて算出し、前記算出された短絡抵抗に基づいて、各二次電池の微小短絡に起因する不良を判定する。

[0008] 本発明の二次電池の製造方法において、前記短絡抵抗は、前記複数の二次電池の自己放電検査前の静電容量と、前記自己放電検査に要する時間と、前記複数の二次電池における自己放電検査前の開回路電圧から算出される第一基準電圧と、前記複数の二次電池における自己放電検査後の開回路電圧から算出される第二基準電圧と、前記複数の二次電池のうちから選択される一つの自己放電検査前の開回路電圧である第一電圧と、前記選択された二次電池の自己放電検査後の開回路電圧である第二電圧と、を用いて、下記の数４から算出し、前記短絡抵抗が所定の規定値以下の場合に、微小短絡に起因する不良と判定することが好ましい。

[数4]

$$Rs = t / C \cdot \ln\{Vs1 \cdot Vi0 / (Vs0 \cdot Vi1)\}$$

R_s ：短絡抵抗
t ：検査時間
C ：静電容量
V_{i0} ：第一基準電圧
V_{i1} ：第二基準電圧
V_{s0} ：第一電圧
V_{s1} ：第二電圧

[0009] 本発明の二次電池の製造方法において、前記第一基準電圧は、前記複数の二次電池における自己放電検査前の開回路電圧の平均値、及び中央値のうちの小さい方の値とし、前記第二基準電圧は、前記複数の二次電池における自己放電検査後の開回路電圧の平均値、及び中央値のうちの大きい方の値とすることが好ましい。

[0010] 本発明の二次電池の製造方法において、前記第一基準電圧、及び前記第二基準電圧は、前記複数の二次電池における、自己放電検査前の開回路電圧を自己放電検査後の開回路電圧で除算した値の平均値、及び中央値のうちの小さい方の値を構成するものとすることが好ましい。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、微小短絡に起因する不良を有する二次電池を良好な精度で選別することが可能となる。したがって、微小短絡に起因する不良を有する二次電池の製造を防止することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]二次電池を示す斜視図である。

[図2]二次電池の製造方法を示すフローチャートである。

[図3]電極体の容器への収納を示す図である。

[図4]二次電池の仮封止を示す図である。

[図5]二次電池の拘束を示す図である。

[図6]二次電池の本封止を示す図である。

[図7]検査工程を示すフローチャートである。

[図8]微小短絡を生じた二次電池を模擬した回路図である。

[図9]従来の不良品を選別する検査を示すフローチャートである。

符号の説明

[0013] １　二次電池

１０　電極体

１１　正極

１２　負極

１３　セパレータ

２０　容器

３０　拘束装置

発明を実施するための最良の形態

[0014] 以下では、図１を参照して、二次電池１について説明する。

[0015] 図１に示すように、二次電池１は、電極体１０、及び電極体１０を内部に収納する容器２０を具備し、容器２０に電解液を充填して、この電解液を電極体１０に含浸させることで充放電可能に構成されるリチウムイオン二次電池やニッケル・水素蓄電池等の二次電池である。

[0016] 電極体１０は、正極１１と負極１２とをセパレータ１３を介して積層し、扁平状に捲回してなる捲回体であり、電解液を含浸させることで発電要素となる。

正極１１は、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼等の金属箔からなる正極集電体の表面に、正極活物質を含むペースト状の正極合剤を塗布し、乾燥させた後、ロールプレス等の所定の処理を経て作成された電極である。

負極１２は、銅、ニッケル、ステンレス鋼等の金属箔からなる負極集電体の表面に、負極活物質を含むペースト状の負極合剤を塗布し、乾燥させた後、ロールプレス等の所定の処理を経て作成された電極である。

セパレータ１３は、ポリエチレン、ポリプロピレンといったポリオレフィン樹脂等からなる絶縁体であり、正極１１と負極１２との間に介装されてい

る。

[0017] 電極体１０における正極１１及び負極１２には、二次電池１の外部との電気的なエネルギー交換のための接続経路である正極端子１４及び負極端子１５がそれぞれ電気的に接続されている。電極体１０は、正極端子１４及び負極端子１５が容器２０から外側上方（図１における上方向）へ向けて突出された状態で容器２０に収納されている。

[0018] 容器２０は、アルミニウムや、ステンレス鋼等からなる角型の金属缶であって、内部に電極体１０と電解液とを収納し二次電池１の外装となる容器である。容器２０は、上面（図１における上側に位置する一面）が開口された収納部２１と、収納部２１の開口面を塞ぐ蓋部２２とからなる。

収納部２１は、略直方体形状を有する箱状部材であり、上面が開口面として形成されて、収納部２１の開口面側から内部に電極体１０が収納される。

蓋部２２は、収納部２１の開口面に応じた形状を有する平板状部材である。蓋部２２には、正極端子１４及び負極端子１５が貫通可能な開口部が形成されており、係る開口部に正極端子１４及び負極端子１５を貫装し、固定することによって、正極端子１４及び負極端子１５が容器２０の外部に突出するように貫通した状態で固定される。

[0019] 以上のように、二次電池１は、正極１１と負極１２とをセパレータ１３を介して積層・捲回されてなる電極体１０が電解液に浸漬された状態で密閉された容器２０に収納され、電極体１０における正極１１及び負極１２にそれぞれ接続された正極端子１４及び負極端子１５が容器２０の蓋部２２から外部に突出するように配置された二次電池である。

[0020] 以下では、図２～図８を参照して、二次電池１を製造する製造工程Ｓ１について説明する。

[0021] 図２に示すように、製造工程Ｓ１は、収納工程Ｓ１０、注液工程Ｓ２０、拘束工程Ｓ３０、初期充電工程Ｓ４０、本封止工程Ｓ５０、高温エージング工程Ｓ６０、及び検査工程Ｓ７０を具備する。

[0022] 収納工程Ｓ１０は、電極体１０を容器２０の内部に収納する工程である。

図３に示すように、収納工程Ｓ１０においては、正極端子１４及び負極端子１５の一端を電極体１０における正極１１及び負極１２とそれぞれ接続し、正極端子１４及び負極端子１５の他端を蓋部２２に貫通させて固定する。そして、それらを一体化した状態で、電極体１０を収納部２１の開口面から収納部２１の内部に収納する。電極体１０を収納部２１の内部に収納した後は、収納部２１の開口面を蓋部２２で覆った状態で溶接することにより、収納部２１と蓋部２２とを接合する。

なお、本実施形態では、収納工程Ｓ１０の前に、電極体１０が作成されているものとし、電極体１０は一般的な二次電池に用いられる公知のものであるため、その作成の方法についての詳細な説明は省略する。

[0023] 注液工程Ｓ２０は、収納工程Ｓ１０で電極体１０が収納された容器２０の内部に電解液を注液する工程である。

図４に示すように、注液工程Ｓ２０においては、容器２０の蓋部２２の中央部に蓋部２２の厚み方向（図４における上下方向）に開口するように形成された注液口２３から容器２０の内部に電解液を注液する。その後、蓋部２２の注液口２３をゴム栓２４にて仮封止する。注液工程Ｓ２０は露点－３０℃の環境下にて行われる。

なお、ゴム栓２４としては、エチレンープロピレン共重合体（ＥＰＤＭ）、クロロプレンゴム、ブチルゴム、シリコンゴム、フッ素系ゴム等、耐電解液性・耐ガス性で蓋部２２に密着する性質を有するものを使用することができる。

また、前記電解液としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ビニレンカーボネート（ＶＣ）等の環状カーボネート類と、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）等の鎖状カーボネート類との混合有機溶媒中に、ＬｉＰＦ６、ＬｉＣｌＯ４、ＬｉＢＦ４等の支持電解質を溶解させた溶液を使用することができる。

[0024] 拘束工程Ｓ３０は、注液工程Ｓ２０で前記電解液を注液した二次電池１を

所定の圧力で拘束する工程である。

図５に示すように、拘束工程Ｓ３０においては、二次電池１の容器２０の幅広面を両面側から拘束する拘束装置３０を用いて、拘束圧０．８ＭＰａで二次電池１を拘束する。この場合、拘束装置３０は、容器２０を挟持するように押圧することで、二次電池１を拘束する。

拘束装置３０は、所望の拘束圧で二次電池１を拘束できると共に、実際の拘束圧を測定可能に構成された装置である。

なお、拘束装置３０による拘束圧が低すぎる場合、電極体１０に十分に拘束力が行き渡らず、電極体１０で電圧のばらつきが生じる。そのため、拘束装置３０による拘束圧は０．２ＭＰａ以上であることが好ましい。また、拘束装置３０による拘束圧が高すぎる場合、容器２０における収納部２１と蓋部２２との接合部分に不具合が生じ得る。更に、イオン透過性と電子伝導の絶縁性を有するセパレータ１３の強度を超えて拘束した場合、開回路状態の電圧保持性が失われる恐れがある。そのため、拘束装置３０による拘束圧の上限として、容器２０における収納部２１と蓋部２２との接合強度、及びセパレータ１３の強度等を考慮して設定することが好ましい。

[0025] 初期充電工程Ｓ４０は、拘束工程Ｓ３０で拘束された状態の二次電池１に初期充電を施す工程である。

初期充電工程Ｓ４０においては、拘束装置３０で拘束した状態の二次電池１の正極端子１４及び負極端子１５に適宜の電源回路を接続して、二次電池１の初期充電を行う。この時、負極１２にリチウムイオンのような電荷担体となるイオンが挿入されるにつれて、電極体１０が膨張し拘束圧が上昇すると共に、二次電池１の電圧が上昇するため、拘束圧を基準として二次電池１の初期充電の終了条件が決定される。具体的には、拘束圧が０．５ＭＰａ以上（例えば、１．１ＭＰａ）となる電圧で二次電池１の初期充電を終了することが好ましい。なお、電圧を基準として二次電池１の初期充電の終了条件を決定してもよい。具体的には、前記電解液が分解する電圧以内であり、正極１１と負極１２との間の最終の化学反応ピークとなる電圧付近（例えば、

４．１０±０．０２Ｖ）で終了することが好ましい。

[0026] 本封止工程Ｓ５０は、初期充電工程Ｓ４０で初期充電した際に二次電池１の内部に発生したガスを抜き、注液口２３を本封止する工程である。

図６に示すように、本封止工程Ｓ５０においては、ゴム栓２４によって仮封止した注液口２３からゴム栓２４を抜き取って注液口２３を開封することにより、初期充電の際に二次電池１の内部に発生したガスを放出する。そして、金属製の封止材２５を注液口２３（図４参照）に覆うように被せて注液口２３を完全に塞ぎ、封止材２５と蓋部２２とを溶接することにより、蓋部２２の注液口２３を本封止する。本封止工程Ｓ５０は露点－３０℃の環境下にて行われる。

封止材２５による注液口２３の本封止後、二次電池１の拘束装置３０による拘束を一旦解除して、二次電池１の漏れ検査を行い、再度拘束装置３０により二次電池１を拘束した状態で次の工程に移行する。

[0027] 高温エージング工程Ｓ６０は、本封止工程Ｓ５０で本封止された二次電池１を高温下でエージングする工程である。

高温エージング工程Ｓ６０においては、二次電池１を高温（例えば、５０℃）の環境下で所定の時間（例えば、１５時間）エージングを行う。

[0028] 検査工程Ｓ７０は、高温エージング工程Ｓ６０にて高温エージングが施された複数の二次電池１に対して、不良品の選別を行う工程である。

検査工程Ｓ７０においては、収納工程Ｓ１０～高温エージング工程Ｓ６０を経た検査対象としての複数の二次電池１を常温（例えば、２５℃）で所定の時間（例えば、１０日間）放置する自己放電検査を行い、その前後の状態に基づいて微小短絡を起こしている可能性のある二次電池１（不良品）と、正常な二次電池１（良品）とに選別する。

[0029] 図７に示すように、まず、すべての二次電池１の静電容量Ｃを算出する（ステップＳ７１）。

静電容量Ｃは、初期充電時の充電曲線から自己放電時における電圧の範囲を通過するために要した時間、及び電流の結果を元に、以下の数１から算出

する。

[0030] [数1]

$$C = I / (dV / dt)$$

C：静電容量
I：定電流充電時の電流
V：電圧
t：時間

[0031] 静電容量Ｃを算出した後は、すべての二次電池１に対して、自己放電検査前の開回路電圧である放電前電圧Ｖ０を測定し、自己放電検査を行った後、当該検査後の開回路電圧である放電後電圧Ｖ１を測定する（ステップＳ７２）。

この時、放電前電圧Ｖ０、及び放電後電圧Ｖ１をそれぞれ所定の下限値と比較し、放電前電圧Ｖ０、及び放電後電圧Ｖ１がそれぞれ所定の下限値よりも小さい場合は、当該二次電池１を不良品とみなして検査対象から除外してもよい。なお、所定の下限値とは、検査対象となる二次電池１が不良品であると判断される程度の電圧値として予め設定された値である。

[0032] 放電前電圧Ｖ０、及び放電後電圧Ｖ１を測定した後は、すべての二次電池１における放電前電圧Ｖ０、及び放電後電圧Ｖ１に基づいて、第一基準電圧Ｖｉ０、及び第二基準電圧Ｖｉ１を算出する（ステップＳ７３）。

第一基準電圧Ｖｉ０は、すべての二次電池１における放電前電圧Ｖ０の平均値、及び中央値のうちの小さい方の値とし、第二基準電圧Ｖｉ１は、すべての二次電池１における放電後電圧Ｖ１の平均値、及び中央値のうちの大きい方の値とする。

[0033] 第一基準電圧Ｖｉ０、及び第二基準電圧Ｖｉ１は、以下のように算出してもよい。

放電前電圧Ｖ０／放電後電圧Ｖ１の中央値と平均値とを求め、これらのうちの小さい方の値を構成する放電前電圧Ｖ０、及び放電後電圧Ｖ１を、それぞれ第一基準電圧Ｖｉ０、及び第二基準電圧Ｖｉ１とする。

[0034] 第一基準電圧Ｖｉ０、及び第二基準電圧Ｖｉ１を算出した後は、すべての二次電池１の短絡抵抗Ｒｓを算出する（ステップＳ７４）。

ここで、短絡抵抗Ｒｓは、二次電池１に微小短絡が生じている場合に、当該短絡分を抵抗とみなしたものである。

[0035] 図８に示すように、二次電池１に生じる微小短絡を等価回路、つまり抵抗でコンデンサ成分を定抵抗放電することを模擬すると、以下の数２及び数３が成立する。

なお、図８における数値はあくまで一例である。

[0036] [数2]

$$V_i = V0 \cdot \exp\{-t / (C \cdot R_i)\}$$

t ：検査時間
C ：静電容量
R_i ：絶縁抵抗

[数3]

$$V_{i+s} = V0 \cdot \exp\{-t / (C \cdot R_{i+s})\}$$

t ：検査時間
C ：静電容量
R_{i+s} ：短絡と絶縁の合成抵抗

[0037] 数２及び数３から、以下のように、短絡抵抗Ｒｓを算出するための式である数４が求められる。

[0038]

[数4]

$$Rs = t / C \cdot \ln\{Vs1 \cdot Vi0 / (Vs0 \cdot Vi1)\}$$

R_s ：短絡抵抗
t ：検査時間
C ：静電容量
V_{i0} ：第一基準電圧
V_{i1} ：第二基準電圧
V_{s0} ：第一電圧
V_{s1} ：第二電圧

[0039] 数４を用いて、短絡抵抗Ｒｓを算出する際には、短絡抵抗Ｒｓを算出する対象とする二次電池１の放電前電圧Ｖ０、及び放電後電圧Ｖ１をそれぞれ第一電圧Ｖｓ０、及び第二電圧Ｖｓ１とし、上記の自己放電検査に要した時間を検査時間ｔとする。

そして、これらと共に、前述のように算出された静電容量Ｃ、第一基準電圧Ｖｉ０、及び第二基準電圧Ｖｉ１を数４に代入することで短絡抵抗Ｒｓを二次電池１ごとに算出する。

なお、静電容量Ｃについては、各二次電池１における静電容量Ｃのばらつきを考慮して、各自の静電容量Ｃを使用してもよいし、各二次電池１における静電容量Ｃのばらつきを無視して、すべての二次電池１に対して一定の値（例えば、すべての二次電池１の静電容量Ｃの平均値等）を使用してもよい。

[0040] すべての二次電池１の短絡抵抗Ｒｓを算出した後は、これらの二次電池１のうち、短絡抵抗Ｒｓが最小の二次電池１を検査対象から除外する（ステップＳ７５）。

短絡抵抗Ｒｓが比較的小さいことは、短絡が比較的大きいこととみなされるので、短絡抵抗Ｒｓが最小の二次電池１を不良品とみなし、以後の検査対象から除外する。

[0041] 不良品とみなされた二次電池１を除外した後は、残りのすべての二次電池１における放電前電圧Ｖ０、及び放電後電圧Ｖ１に基づいて、第一基準電圧

Ｖｉ０、及び第二基準電圧Ｖｉ１を再算出し、再算出した第一基準電圧Ｖｉ０、及び第二基準電圧Ｖｉ１をそれぞれ第一基準電圧Ｖｉ０＿ｒｅ、及び第二基準電圧Ｖｉ１＿ｒｅとする（ステップＳ７６）。

第一基準電圧Ｖｉ０、及び第二基準電圧Ｖｉ１を再算出する方法は、前述の方法と同様であるため、その詳細については省略する。

[0042] 第一基準電圧Ｖｉ０＿ｒｅ、及び第二基準電圧Ｖｉ１＿ｒｅを算出した後は、これらの値を適用して、短絡抵抗Ｒｓが最大の二次電池１の短絡抵抗Ｒｓを再算出し、再算出した短絡抵抗Ｒｓを短絡抵抗Ｒｓ＿ｒｅとする（ステップＳ７７）。

短絡抵抗Ｒｓの再算出にあたっては、数４が用いられる。

[0043] 短絡抵抗Ｒｓ＿ｒｅを算出した後は、短絡抵抗Ｒｓ＿ｒｅと所定の規格値とを比較する（ステップＳ７８）。

ここで、所定の規格値とは、二次電池１に微小短絡が生じていると判断される程度の抵抗値として予め設定された値である。

[0044] 短絡抵抗Ｒｓ＿ｒｅが所定の規格値以下の場合は、短絡抵抗Ｒｓ＿ｒｅの二次電池１を不良品とみなして、以後の検査対象から除外し（ステップＳ７９）、ステップＳ７５に戻り同様の処理を繰り返す。

短絡抵抗Ｒｓ＿ｒｅが所定の規格値よりも大きい場合は、短絡抵抗Ｒｓ＿ｒｅの二次電池１を含めた残りの二次電池１を良品とみなして検査工程Ｓ７０を終了する。

[0045] 以上のように、収納工程Ｓ１０、注液工程Ｓ２０、拘束工程Ｓ３０、初期充電工程Ｓ４０、本封止工程Ｓ５０、高温エージング工程Ｓ６０、及び検査工程Ｓ７０を順番に行う製造工程Ｓ１を経て、二次電池１が製造される。

なお、検査工程Ｓ７０においては、数４を用いて検査対象の二次電池１の短絡抵抗Ｒｓを算出し、当該短絡抵抗Ｒｓと所定の規格値とを比較することによって不良品を選別するのであれば、本実施形態に限定しない。

[0046] 以下では、本発明に係る実施例１～３、並びに比較例１に基づいて、製造工程Ｓ１により二次電池１を製造することによる効果について説明する。

[0047] ［実施例１］

収納工程Ｓ１０～高温エージング工程Ｓ６０を経た同一の二次電池を６０セル用意した。そのうちの１０セルには、微小短絡抵抗として４３０（ｋΩ）の抵抗を接続し、模擬的に不良品を再現した。つまり、５０セルの良品と、１０セルの不良模擬品とを作成した。

[0048] まず、６０セルの二次電池を２５℃で１０日間放置して、自己放電検査を行った。

そして、自己放電検査前の開回路電圧である放電前電圧Ｖ０、及び自己放電検査後の開回路電圧である放電後電圧Ｖ１をそれぞれ二次電池ごとに測定した。

[0049] 次に、以下に示すように、静電容量Ｃを算出した。

自己放電検査を行った電圧は、４．０７０～４．０６０（Ｖ）の範囲であり、初期充電時の充電曲線から当該範囲を通過するために要した時間、及び電流の結果を元に、５０セルの良品それぞれの静電容量Ｃを前記の数１から算出した。なお、静電容量Ｃは、５０セルともほとんどばらつきがなかったため、１５８７０（Ｆ）とした。

[0050] 更に、５０セルの良品から、（放電前電圧Ｖ０／放電後電圧Ｖ１）の中央値と平均値とを求め、これらのうちの小さい方の値を構成する放電前電圧Ｖ０、及び放電後電圧Ｖ１を、それぞれ第一基準電圧Ｖｉ０、及び第二基準電圧Ｖｉ１とした。

[0051] 最後に、１０セルの不良模擬品それぞれの短絡抵抗Ｒｓを前記の数４から算出した。なお、短絡抵抗Ｒｓを算出する対象の不良模擬品の放電前電圧Ｖ０を第一電圧Ｖｓ０、及び放電後電圧Ｖ１を第二電圧Ｖｓ１とした。

[0052] 以上のように、不良模擬品の短絡抵抗Ｒｓを算出し、当該短絡抵抗Ｒｓと不良模擬品に接続した抵抗の抵抗値である４３０（ｋΩ）との誤差（%）を求めた。

[0053] ［実施例２］

本実施例においては、第一基準電圧Ｖｉ０、及び第二基準電圧Ｖｉ１を算

出する際に、５０セルの良品における放電前電圧Ｖ０の平均値、及び中央値のうちの小さい値を第一基準電圧Ｖｉ０とし、５０セルの良品における放電後電圧Ｖ１の平均値、及び中央値のうちの大きい値を第二基準電圧Ｖｉ１とした以外は、実施例１と同様に不良模擬品の短絡抵抗Ｒｓを算出し、当該短絡抵抗Ｒｓと不良模擬品に接続した抵抗の抵抗値である４３０（ｋΩ）との誤差（％）を求めた。

[0054] ［実施例３］

本実施例においては、静電容量Ｃを算出する際に、１０セルの不良模擬品それぞれの静電容量Ｃを求め、不良模擬品の短絡抵抗Ｒｓを算出する際に、各自の静電容量Ｃを用いた以外は、実施例１と同様に、不良模擬品の短絡抵抗Ｒｓと不良模擬品に接続した抵抗の抵抗値である４３０（ｋΩ）との誤差（％）を求めた。

[0055] ［比較例１］

本比較例においては、図９に示す従来の技術を本発明で再現し、不良模擬品の短絡抵抗Ｒｓと不良模擬品に接続した抵抗の抵抗値である４３０（ｋΩ）との誤差（％）を求めた。

詳細には、図９に示すΔＶＡ－ΔＶＢに対応する値として、（Ｖｉ１－Ｖｉ０）－（Ｖｓ１－Ｖｓ０）を適用した。ここで、図９に示す従来の技術においては、自己放電（エージング）前の電圧から自己放電（エージング）後の電圧を減じた値が不良品の選別に用いられている。そこで、従来の技術のような自己放電（エージング）前後の電圧の減算による不良品の選別を本発明で再現するために、前記の数４に示すＶｉ０、及びＶｓ０を無いものとみなして、不良模擬品の短絡抵抗Ｒｓを算出した。

[0056] 以上のように、実施例１～３、並びに比較例１に示す如く算出された不良模擬品の短絡抵抗Ｒｓと、不良模擬品に接続した抵抗の抵抗値である４３０（ｋΩ）との誤差（％）を以下の表１に示す。

[0057]

[表1]

	不良模擬品の検査結果の%誤差
実施例１	３．１０％
実施例２	３．０４％
実施例３	３．０２％
比較例１	５．０９％

[0058] 表１に示すように、比較例１における誤差（%）は約５%なのに対して、実施例１～３における誤差（%）はすべて約３%である。つまり、本発明を適用することによって、従来の手法よりも誤差（%）を約２%改善させることができた。したがって、本発明によれば、微小短絡に起因する不良を有する二次電池を良好な精度で選別できることが明らかになった。

産業上の利用可能性

[0059] 本発明は、二次電池を製造する工程に利用でき、特に自己放電検査が含まれる二次電池の製造工程に利用できる。

請求の範囲

[請求項1] 複数の二次電池の中から微小短絡に起因する不良を有する二次電池を選別する検査工程を具備する二次電池の製造方法であって、

前記検査工程は、

前記複数の二次電池を常温で所定の時間放置する自己放電検査を含み、

前記複数の二次電池の短絡抵抗を自己放電検査前後の状態に基づいて算出し、

前記算出された短絡抵抗に基づいて、各二次電池の微小短絡に起因する不良を判定する二次電池の製造方法。

[請求項2] 前記短絡抵抗は、

前記複数の二次電池の自己放電検査前の静電容量と、

前記自己放電検査に要する時間と、

前記複数の二次電池における自己放電検査前の開回路電圧から算出される第一基準電圧と、

前記複数の二次電池における自己放電検査後の開回路電圧から算出される第二基準電圧と、

前記複数の二次電池のうちから選択される一つの自己放電検査前の開回路電圧である第一電圧と、

前記選択された二次電池の自己放電検査後の開回路電圧である第二電圧と、

を用いて、下記の数４から算出し、

前記短絡抵抗が所定の規定値以下の場合に、微小短絡に起因する不良と判定する請求項１に記載の二次電池の製造方法。

[数4]

$$Rs = t / C \cdot \ln\{Vs1 \cdot Vi0 / (Vs0 \cdot Vi1)\}$$

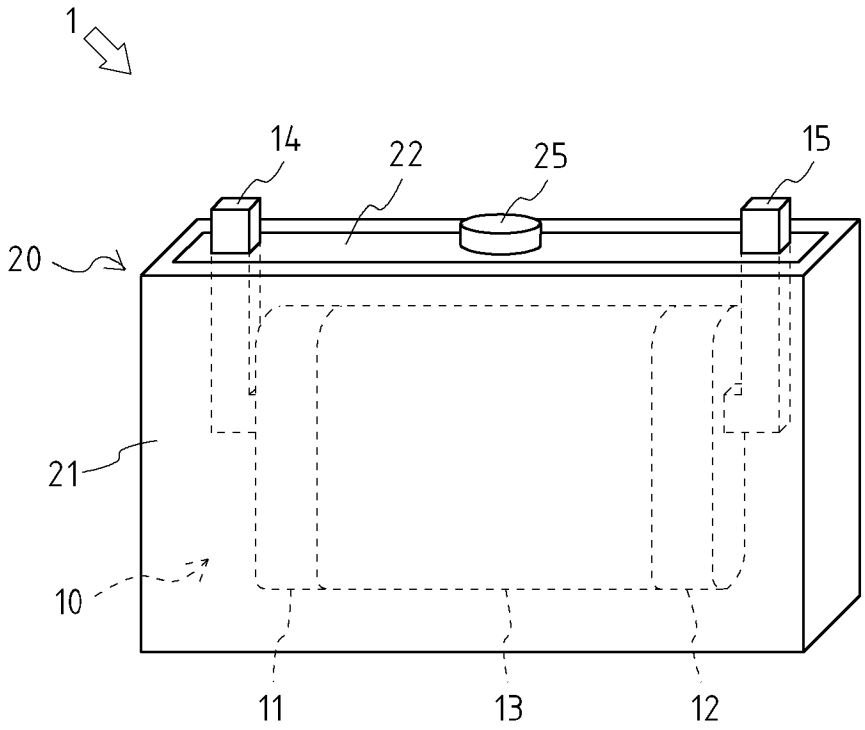
R_s ：短絡抵抗
t ：検査時間
C ：静電容量
V_{i0} ：第一基準電圧
V_{i1} ：第二基準電圧
V_{s0} ：第一電圧
V_{s1} ：第二電圧

[請求項3] 前記第一基準電圧は、前記複数の二次電池における自己放電検査前の開回路電圧の平均値、及び中央値のうちの小さい方の値とし、

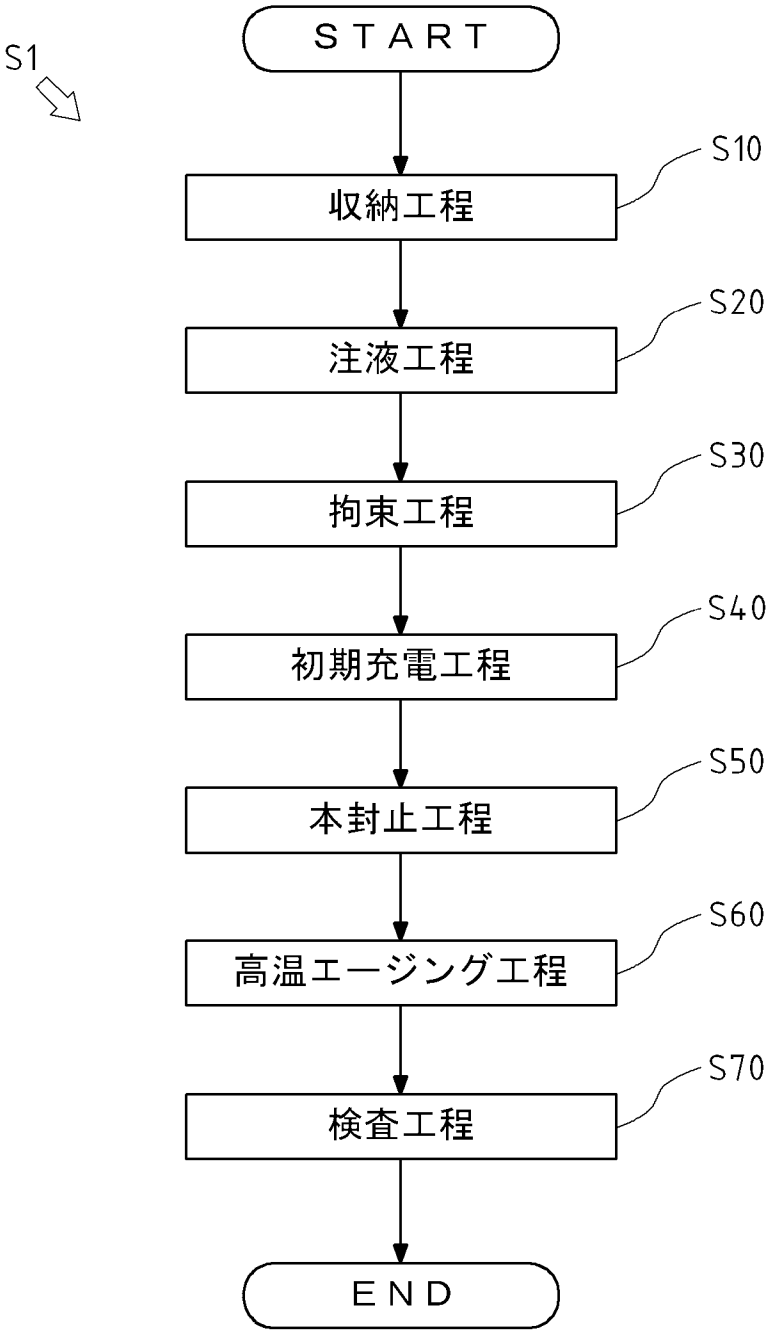
前記第二基準電圧は、前記複数の二次電池における自己放電検査後の開回路電圧の平均値、及び中央値のうちの大きい方の値とする請求項２に記載の二次電池の製造方法。

[請求項4] 前記第一基準電圧、及び前記第二基準電圧は、前記複数の二次電池における、自己放電検査前の開回路電圧を自己放電検査後の開回路電圧で除算した値の平均値、及び中央値のうちの小さい方の値を構成するものとする請求項２に記載の二次電池の製造方法。

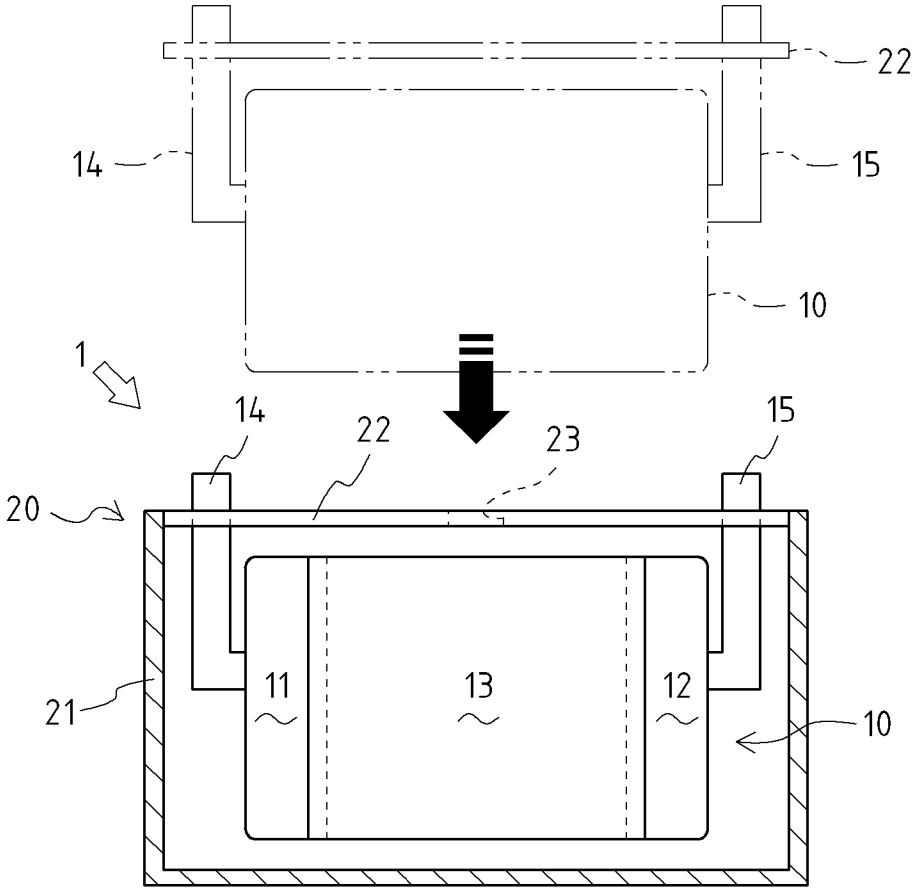
[図1]



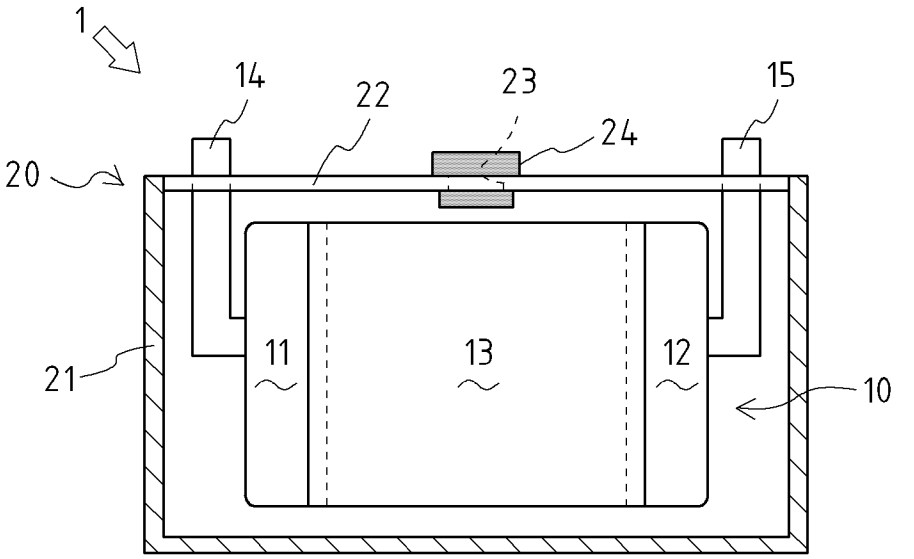
[図2]


S1
START
S10
収納工程
S20
注液工程
S30
拘束工程
S40
初期充電工程
S50
本封止工程
S60
高温エージング工程
S70
検査工程
END

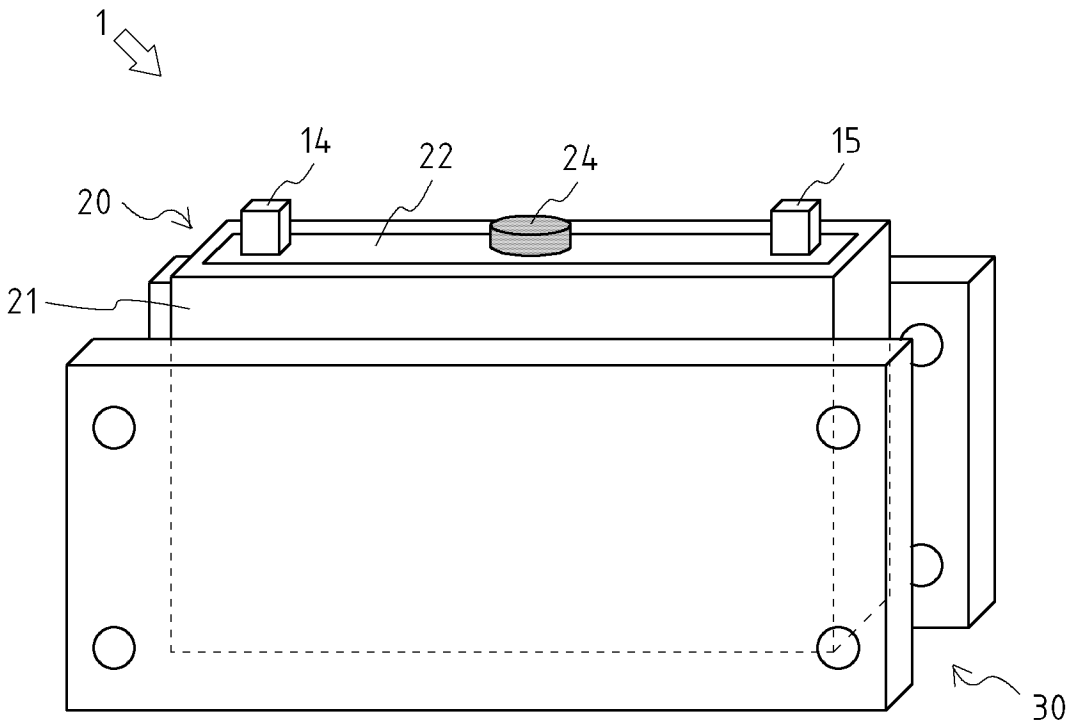
[図3]


22
14
15
10
1
14
22
23
15
20
11
13
12
21
10

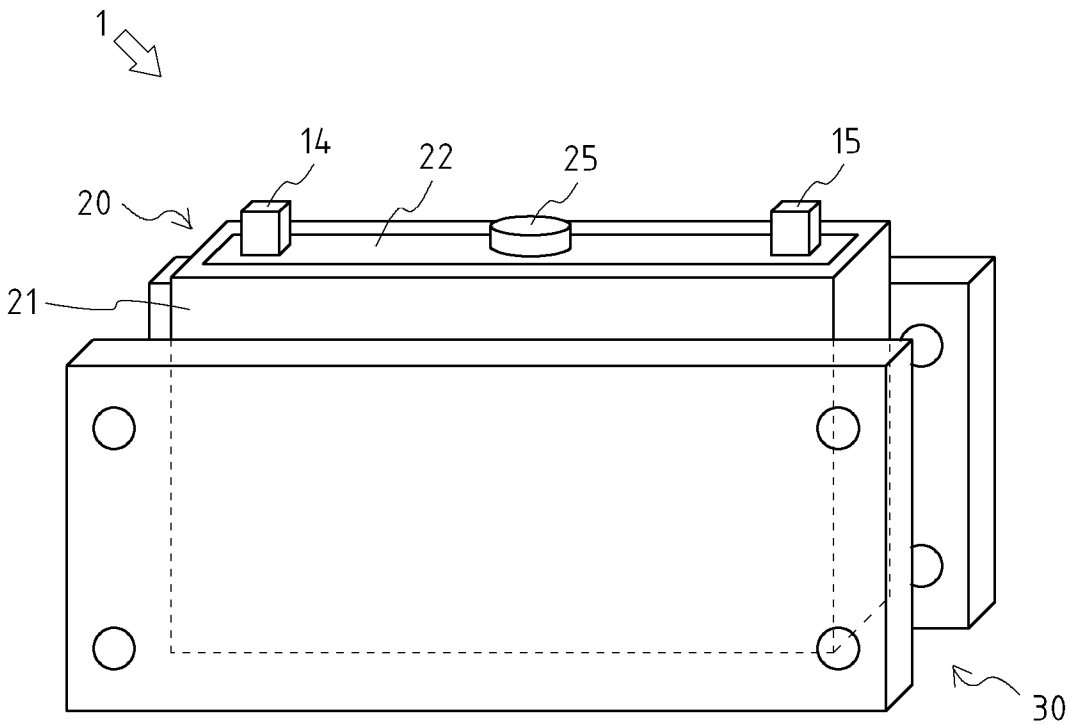
[図4]


1
14
22
23
24
15
20
11
13
12
21
10

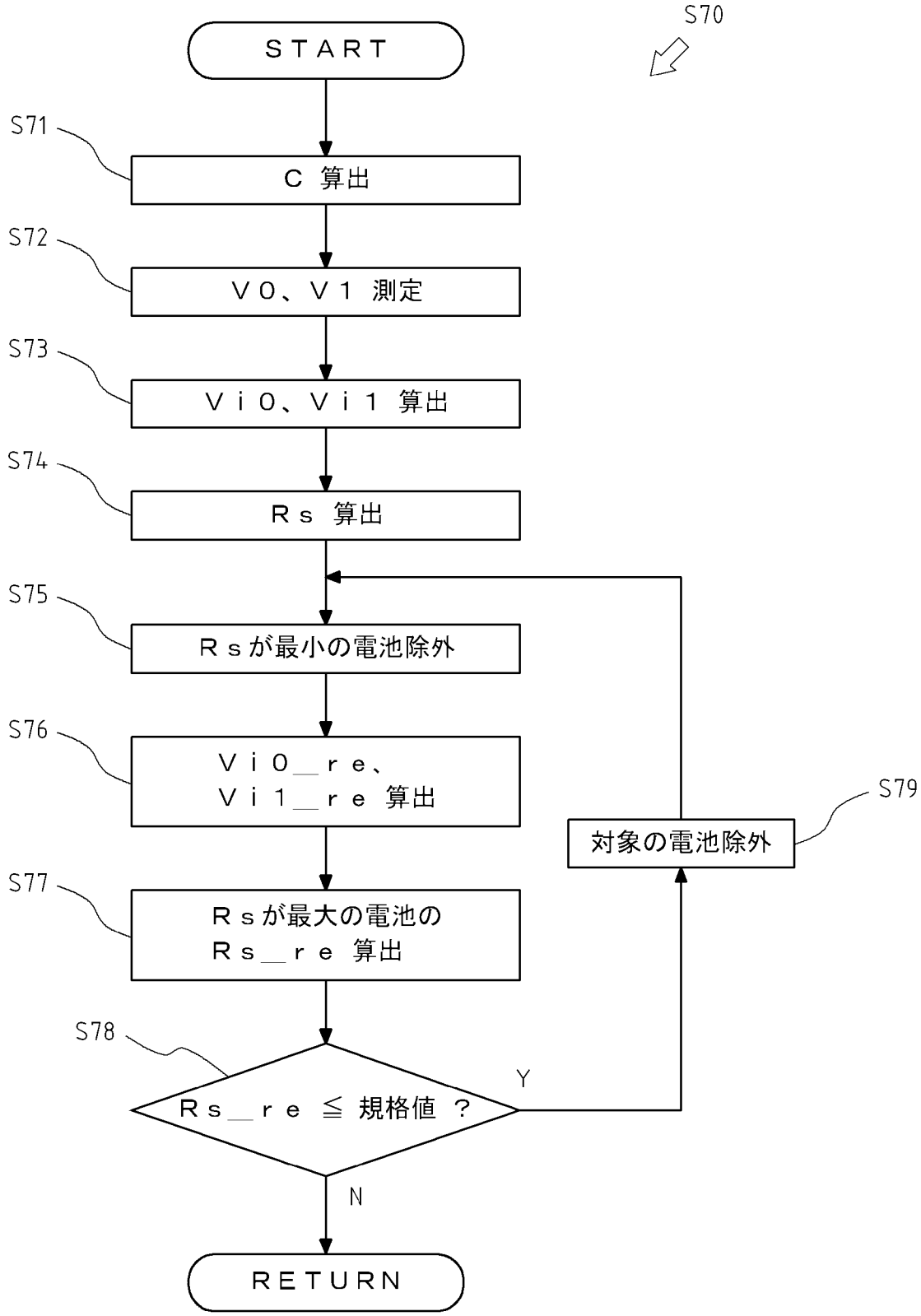
[図5]



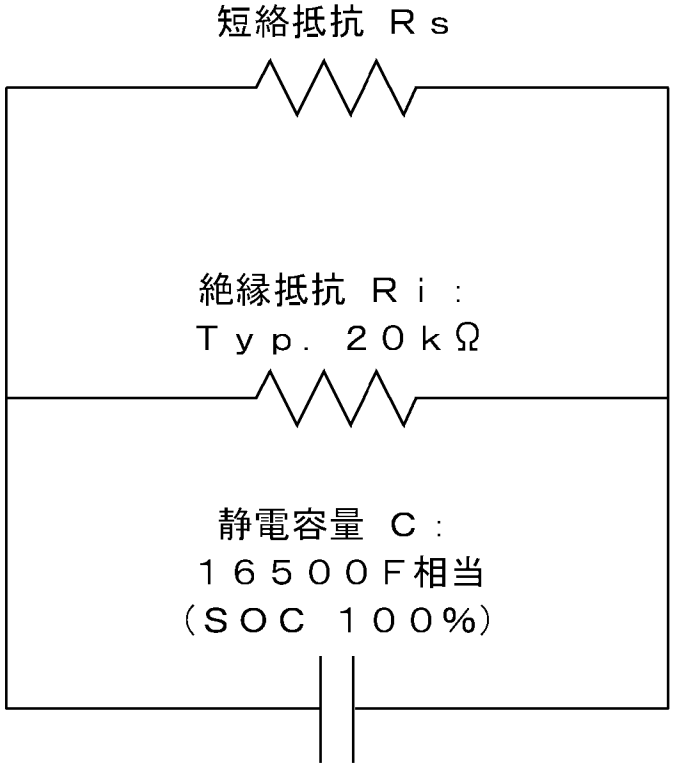
[図6]



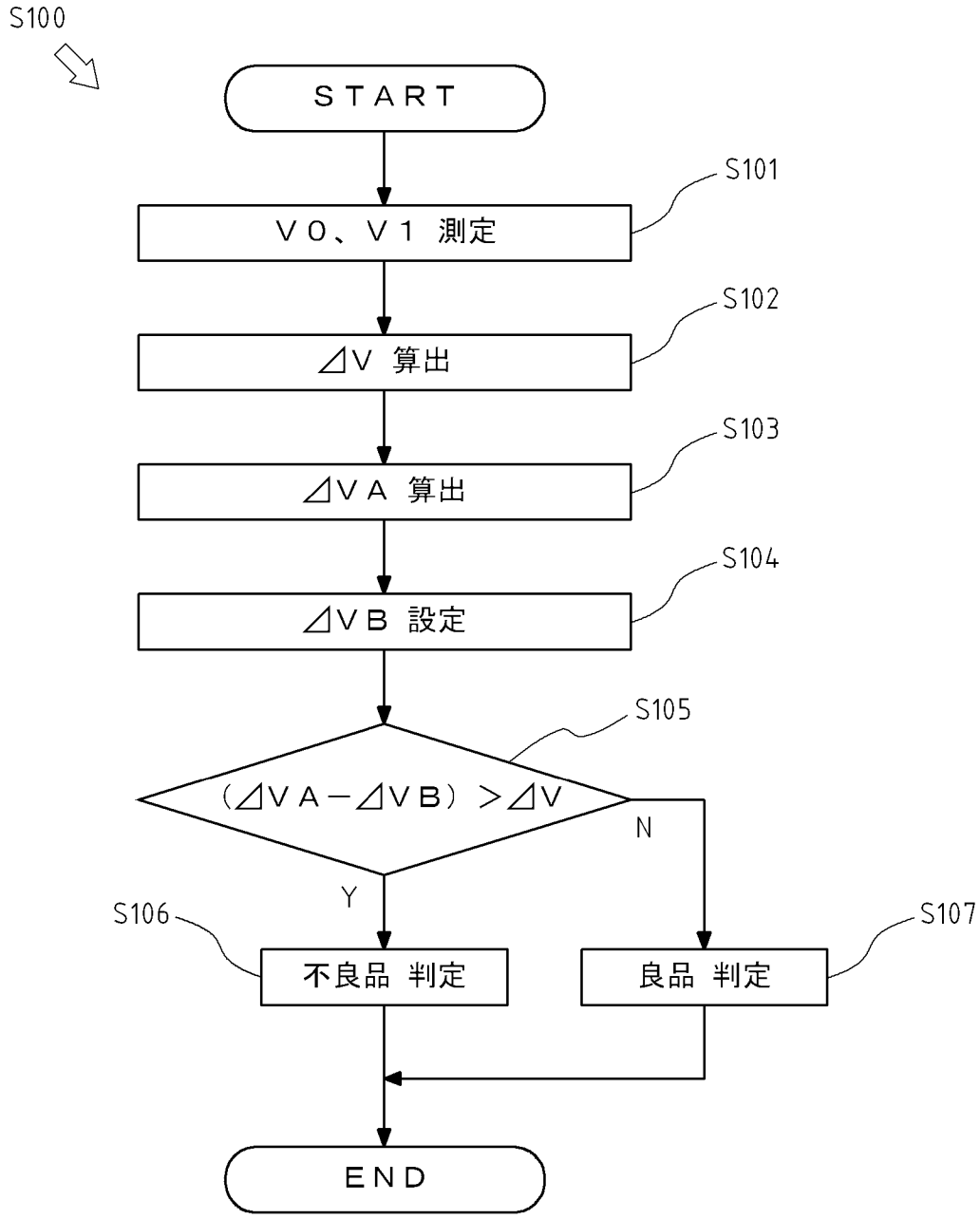
[図7]


S70
START
S71
C 算出
S72
V0、V1 測定
S73
Vi0、Vi1 算出
S74
Rs 算出
S75
Rsが最小の電池除外
S76
Vi0_re、
Vi1_re 算出
S77
Rsが最大の電池の
Rs_re 算出
S78
Rs_re ≦ 規格値 ？
Y
N
S79
対象の電池除外
RETURN

[図8]



[図9]


S100
START
S101
Ｖ０、Ｖ１ 測定
S102
⊿Ｖ 算出
S103
⊿ＶＡ 算出
S104
⊿ＶＢ 設定
S105
（⊿ＶＡ－⊿ＶＢ）＞⊿Ｖ
N
Y
S106
不良品 判定
S107
良品 判定
END

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/004819

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/04(2006.01)i, *G01R31/36*(2006.01)i, *H01M10/05*(2010.01)n

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)
H01M10/04, G01R31/36, H01M10/40

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
A	JP 2008-97857 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 April 2008 (24.04.2008), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2003-317810 A (Toyota Motor Corp.), 07 November 2003 (07.11.2003), entire text; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-4
A	JP 2002-352864 A (Denso Corp., Toyota Motor Corp.), 06 December 2002 (06.12.2002), entire text; fig. 1 (Family: none)	1-4

☒ 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	Date of mailing of the international search report
22 December, 2009 (22.12.09)	12 January, 2010 (12.01.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2007)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/004819

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-30747 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 28 January 2000 (28.01.2000), entire text; fig. 1 to 11 (Family: none)	1-4
A	JP 9-17458 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 17 January 1997 (17.01.1997), entire text; fig. 1 to 8 (Family: none)	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／００４８１９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/04(2006.01)i, G01R31/36(2006.01)i, H01M10/05(2010.01)n

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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/04, G01R31/36, H01M10/40

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９年

国際調査で使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
A	JP 2008-97857 A (松下電器産業株式会社) 2008.04.24, 全文（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2003-317810 A (トヨタ自動車株式会社) 2003.11.07, 全文【図1】～【図3】（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2002-352864 A (株式会社デンソー；トヨタ自動車株式会社) 2002.12.06, 全文,【図1】（ファミリーなし）	1-4

☑　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、国際出願日以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 ２２．１２．２００９	国際調査報告の発送日 １２．０１．２０１０
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　４Ｘ　８４１４ 小川　進 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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
A	JP 2000-30747 A（三菱化学株式会社）2000.01.28，全文，【図1】～【図11】（ファミリーなし）	1-4
A	JP 9-17458 A（松下電器産業株式会社）1997.01.17，全文，【図1】～【図8】（ファミリーなし）	1-4