

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-204151

(P2015-204151A)

(43) 公開日 平成27年11月16日(2015.11.16)

|                                 |                |             |
|---------------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                    | F I            | テーマコード (参考) |
| <b>H O 1 M 10/04 (2006.01)</b>  | H O 1 M 10/04  | 5 H O 2 8   |
| <b>H O 1 M 10/058 (2010.01)</b> | H O 1 M 10/058 | 5 H O 2 9   |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁)

|           |                            |          |                           |
|-----------|----------------------------|----------|---------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2014-81851 (P2014-81851) | (71) 出願人 | 000003207                 |
| (22) 出願日  | 平成26年4月11日 (2014.4.11)     |          | トヨタ自動車株式会社                |
|           |                            |          | 愛知県豊田市トヨタ町1番地             |
|           |                            | (74) 代理人 | 100117606                 |
|           |                            |          | 弁理士 安部 誠                  |
|           |                            | (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 | 上野 幸義                     |
|           |                            |          | 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 | 大平 純子                     |
|           |                            |          | 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

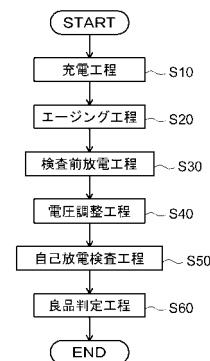
(54) 【発明の名称】 二次電池の検査方法および製造方法

(57) 【要約】

【課題】内部短絡の発生した二次電池を精度よく検出・排除し得、より短時間で二次電池を検査する方法を提供する。

【解決手段】かかる検査方法は、充電工程(S10)と、エージング工程(S20)と、検査前放電工程(S30)と、電圧調整工程(S40)と、自己放電検査工程(S50)と、良品判定工程(S60)とを包含する。そして、検査前放電工程(S30)の放電条件は、検査前放電工程(S30)の開始から終了までの所要時間(s)に亘って規定の電圧から出力電圧を差し引いた値を累積加算した電圧差積算値V<sub>s</sub>が所定の範囲を満たすよう決定する。好適な一態様では、さらに上記電圧差積算値V<sub>s</sub>を基に電圧調整工程(S40)で設定する電圧V<sub>p</sub>を決定する。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

二次電池の内部短絡を検査する方法であって、  
充電工程と、エージング工程と、検査前放電工程と、電圧調整工程と、自己放電検査工程と、良否判定工程と、を包含し、

前記検査前放電工程の放電条件は、前記検査前放電工程の開始から終了までの所要時間（s）に亘って規定の電圧から出力電圧を差し引いた値を累積加算した電圧差積算値  $V_s$  が所定の範囲を満たすよう決定する、検査方法。

## 【請求項 2】

前記電圧差積算値  $V_s$  の範囲は、前記自己放電検査工程の初期における電圧の最大変動率  $V_a$ （%）との関係式：

$$V_a = 0.589881 \ln(V_s) + 5.011706 \quad (I) ;$$

に基づいて決定する、請求項 1 に記載の検査方法。

## 【請求項 3】

前記検査前放電工程の放電条件は、前記電圧差積算値  $V_s$  が  $2980 \leq V_s \leq 3400$  を満たすよう決定する、請求項 1 または 2 に記載の検査方法。

## 【請求項 4】

前記電圧調整工程で設定する電圧  $V_p$  は前記電圧差積算値  $V_s$  を基に決定する、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の検査方法。

## 【請求項 5】

前記電圧調整工程では、前記設定電圧  $V_p$  まで定電流充電した後、該電圧で定電圧充電を行い、

前記設定電圧  $V_p$  は、前記定電圧放電のカット電流  $I$ （A）と、前記電圧差積算値  $V_s$  に基づいて算出される見かけ抵抗値  $R$ （ $\Omega$ ）と、前記自己放電検査工程の開始電圧  $V_b$ （V）とから、以下の式：

$$V_p = I \times R + V_b \quad (II) ;$$

に基づいて決定する、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の検査方法。

## 【請求項 6】

前記検査前放電工程において、定電流放電後に定電圧放電を行う、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の検査方法。

## 【請求項 7】

前記検査前放電工程において、放電終止電圧を  $1.8 \text{ V}$  以上  $2.3 \text{ V}$  以下に設定する、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の検査方法。

## 【請求項 8】

二次電池を製造する方法であって、

正極活物質層を有する正極と、負極活物質層を有する負極と、を備える電極体を準備すること、ここで、前記負極活物質層の表面積は前記正極活物質層の表面積よりも広く、前記負極活物質層は前記正極活物質層に対向する部位と前記正極活物質層に対向しない部位とを有している；

前記電極体と電解質とを用いて電池組立体を構築すること；および、

請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の検査方法で内部短絡の有無を検査し、良品を選択すること；

を包含する、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、二次電池の検査方法に関する。詳しくは、二次電池内部の微小な短絡の有無を検査する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

10

20

30

40

50

リチウムイオン二次電池等の二次電池は、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、車両搭載用高出力電源等として好ましく利用されている。

かかる電池の製造では、一般に、先ず正極と負極を用いて電極体を作製し、該電極体と電解質を用いて電池を構築する。そして、構築した電池に所定の初期充電とエージングを施した後、電池容量の確認や自己放電検査等の出荷前検査を行う。自己放電検査では、二次電池を所定の充電深度（State of Charge：SOC）に調整した後、一定期間放置して、かかる放置（自己放電）期間中の電圧変化を計測する。そして、得られた計測結果に基づいて二次電池内に微小な内部短絡が生じているか否かを判定する。これに関連する技術として、特許文献１には、第１のSOCまで二次電池を充電した後、所定の時間放置（エージング）し、次いで、第１のSOCより低い第２のSOCまで放電し、所定の温度より低い温度の下で二次電池内部の微小な短絡の有無を判定する検査方法が開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００３】

【特許文献１】特開２０１１－０６９７７５号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

しかしながら、本発明者らの検討によれば、エージング後の二次電池はSOC調整後もしばらく電圧が安定せず、電圧が上昇または下降を続けることがある（以下、このような期間を単に「電圧不安定期間」とも言う。）。このため、精度の高い自己放電検査（判定）を行うには、二次電池の電圧が十分に安定するのを待つ必要があり、概して検査に要する時間が長くなりがちであった。また、本発明者らの検討によれば、例えば電極のロットや上記エージングの条件等によっても、検査に要する時間がバラつくことがあった。したがって、生産性や作業効率、コストの観点から、自己放電検査に要する時間（例えば電圧不安定期間）を安定的に短くすることが求められている。

20

【０００５】

本発明はかかる状況を鑑みて創出されたものであり、その目的は、検査の精度を低下させることなく自己放電検査に要する期間を短くして、短時間で良品を判別することのできる検査方法を提供することにある。関連する他の目的は、自己放電検査に要する時間を短縮し、短時間で信頼性の高い二次電池を製造する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】

【０００６】

本発明者らが上記電圧不安定期間の生じる原因について検討したところ、電極体の構成が関係していることが判明した。

すなわち、二次電池の典型的な構成では、負極での電荷担体の受け入れ性を向上させる観点から、負極活物質層の表面積（活物質層の形成された面積）が正極活物質層の表面積よりも広く構成されている。換言すれば、負極活物質層は、正極活物質層に対向する部位（以下、単に「対向部」とも言う。）と正極活物質層に対向しない部位（以下、単に「非対向部」とも言う。）とを有している。このような構成の負極活物質層では、充電によって対向部に電荷担体が吸蔵されると、該対向部の電位が下がる。かかる電池をそのままの電位で保持（放置）すると、負極活物質層内で電荷担体の濃度緩和が生じ、電荷担体が相対的に電位の高い非対向部のより端部、より深部へと徐々に移動する。その後、電池を放電させると、対向部の電荷担体は放出されて該対向部の電位は上昇するが、その一方で非対向部に吸蔵された電荷担体は放出されずに当該部位に残存する。このため、対向部に対して非対向部の電位が相対的に低くなる。負極活物質層内にこのような電位ムラ（分極状態）が生じると、非対向部に残存する電荷担体が少しずつ対向部へ拡散するため、対向部と非対向部の電位差が解消されるまで電池電圧の変動（電圧不安定期間）が続くこととなる。

40

【０００７】

50

本発明者らは、上記電圧不安定期間を短縮するために様々な角度から鋭意検討を重ね、本発明を創出するに至った。

すなわち、ここで開示される二次電池の検査方法は、充電工程と、エージング工程と、検査前放電工程と、電圧調整工程と、自己放電検査工程と、良否判定工程と、を包含する。また、上記検査前放電工程の放電条件は、上記検査前放電工程の開始から終了までの所要時間（s）に亘って規定の電圧から出力電圧を差し引いた値を累積加算した電圧差積算値  $V_s$  が所定の範囲を満たすよう決定する。

#### 【0008】

本発明者らの検討により、自己放電検査の初期における電圧変動の最大値（以下、「上昇最大電圧」とも言う。）と、検査前放電工程の電圧差積算値  $V_s$  の間には相関があることがわかった。ここに開示される検査方法では、電圧差積算値  $V_s$  を所定の範囲におさめることによって、エージング工程までに生じた負極活物質層内の電位ムラ（分極状態）を緩和することができ、上述のような電極体の構成に由来する上昇最大電圧を抑制することができる。その結果、上記電圧不安定期間を短縮することができ、従来に比べて短時間で自己放電検査を行うことができる。さらに、自己放電検査時の測定誤差やバラつきをより小さく抑えることができ、精度よく検査を行うこともできる。

10

#### 【0009】

ここで開示される検査方法の好ましい一態様では、上記電圧差積算値  $V_s$  と上記自己放電検査工程の初期における電圧最大変動率  $V_a$ （％）との関係式： $V_a = 0.589881 \ln(V_s) + 5.011706$ （I）；に基づいて、電圧差積算値  $V_s$  の範囲を決定する。

20

例えば、電圧の最大変動率  $V_a$ （％）を  $-1.14\% \sim 0.293\%$  程度に抑えたい場合には、上記電圧差積算値  $V_s$  が  $2980 \leq V_s \leq 34000$  を満たすよう上記検査前放電工程の放電条件を決定するとよい。これにより、上述のような負極活物質層内の電位ムラ（分極状態）を一層緩和することができ、自己放電検査時の電圧不安定期間を的確に短縮することができる。したがって、本発明の効果を高いレベルで実現することができる。

#### 【0010】

ここで開示される検査方法の好ましい一態様では、上記電圧調整工程で設定する電圧  $V_p$  は上記電圧差積算値  $V_s$  を基に決定する。

具体的には、上記電圧調整工程において、上記設定電圧  $V_p$  まで定電流充電した後、該電圧で定電圧充電を行う場合、上記設定電圧  $V_p$  は、上記定電圧放電のカット電流  $I$ （A）と、上記電圧差積算値  $V_s$  に基づいて算出される見かけ抵抗値  $R$ （ $\Omega$ ）と、上記自己放電検査工程の開始電圧  $V_b$ （V）とから、以下の式： $V_p = I \times R + V_b$ （II）；に基づいて決定するとよい。

30

上記電圧差積算値  $V_s$  を基に設定電圧  $V_p$  を定めることで、負極活物質層内の電位ムラ（分極状態）をより一層好適に緩和することができる。これにより、自己放電検査工程の電圧をほぼ一定とすることができる。例えば、自己放電検査工程の開始電圧と検査電圧との乖離を小さくすることができる。その結果、電圧を安定させるために必要な待機時間を大幅に減らす（あるいは無くす）ことができ、自己放電検査に要する期間を従来に比べて大幅に短縮することができる。また、検査時の電圧を安定させることで、精度の高い良品判定を行うことができる。

40

#### 【0011】

ここで開示される検査方法の好ましい一態様では、上記検査前放電工程において、定電流放電後に定電圧放電を行う。

本発明者らの検討によれば、定電圧放電は短時間で電圧差積算値  $V_s$  を稼ぐことができる。このため、定電圧放電を行うことで、自己放電検査に要する時間を一層短縮することができる。

#### 【0012】

ここで開示される検査方法の好ましい一態様では、上記検査前放電工程において、放電終止電圧を  $1.8\text{ V}$  以上  $2.3\text{ V}$  以下に設定する。

50

放電終止電圧（到達電圧）を上記範囲とすることで、対向部と非対向部との電位差を大きくすることができ、非対向部に残存する電荷担体が該非対向部から抜けやすくなる効果がある。これにより、負極活物質層内の電位ムラをより好適に緩和することができ、電圧不安定期間を一層短縮することができる。さらに、検査時の電圧を安定させることができるため、不具合品（内部短絡の生じた電池）の検出をより高精度に行うことができる。

#### 【0013】

本発明の他の側面として、二次電池の製造方法が提供される。かかる製造方法は、以下の工程：正極活物質層を有する正極と、負極活物質層を有する負極と、を備える電極体を準備すること、ここで、上記負極活物質層の表面積は上記正極活物質層の表面積よりも広く、上記負極活物質層は上記正極活物質層に対向する部位と上記正極活物質層に対向しない部位とを有している；上記電極体と電解質とを用いて電池組立体を構築すること；上記検査方法で内部短絡の有無を検査し、良品を選択すること；を包含する。

上述の通り、ここで開示される検査方法によれば、従来に比べて短時間で、精度の高い良品判定を行うことができる。したがって、従来に比べて短時間で信頼性の高い電池を製造することができる。なお、本明細書において「電池組立体」とは、上記作製した電極体と電解質とを用いて検査工程に先立った段階にまで組み立てられているもの全般をいい、電池の種類や構成等は特に限定されない。例えば電池ケースは封口前であってもよいし封口後であってもよい。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0014】

【図1】図1は、一実施形態に係る検査方法のフローチャートである。

【図2】図2は、一実施形態に係る二次電池の電圧変化を示すグラフである。

【図3】図3は、電圧差積算値  $V_s$  と自己放電検査工程における電圧最大変動率  $V_a$  との関係を示すグラフである。

【図4】図4は、電圧差積算値  $V_s$  と見かけ抵抗値  $R$  との関係を示すグラフである。

【図5】図5は、一実施形態に係る二次電池の構成を模式的に示す断面図である。

【図6】図6は、一実施形態に係る捲回電極体の構成を模式的に示す図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0015】

以下、適宜図面を参照しつつ本発明の好適な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。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

#### 【0016】

##### 二次電池の検査方法

ここで開示される検査方法は、構築した二次電池の内部短絡の有無を調べるものである。かかる検査方法は、図1のフローチャートに示すように、大まかに言って以下の6つの工程：（S10）充電工程；（S20）エージング工程；（S30）検査前放電工程；（S40）電圧調整工程；（S50）自己放電検査工程；（S60）良品判定工程；を包含する。また、図2には、一実施形態に係る二次電池の電圧変化を示している。

以下、これらの図面を参照しつつ、各工程について順に説明する。

#### 【0017】

##### （S10）充電工程

充電工程では、典型的には常温域（例えば20～25）で、二次電池を少なくとも1回充電（初期充電）する。一般には、該電池の正極（正極端子）と負極（負極端子）の間に外部電源を接続し、所定の電圧まで充電（典型的には定電流充電）する。初期充電における正負極端子間の到達電圧（典型的には最高到達電圧）は、活物質材料や非水溶媒の種類等によるため特に限定されないが、例えば二次電池のSOCが65%～110%（典型的には80%～110%、例えば80%～105%）の範囲にあるときに示し得る電圧範囲にするとよい。例えば4.2Vで満充電となる電池では、正負極間の電圧を凡そ3.

8 V ~ 4 . 3 V の範囲に設定するとよい。図 2 に示す態様では、充電工程終了後（充電後）の電池電圧（終止電圧）を、凡そ 3 . 9 5 V に設定している。

【 0 0 1 8 】

充電方式は特に限定されず、例えば、上記電圧に到達するまで定電流で充電（C C 充電）してもよく、上記電圧に到達するまで C C 充電した後、定電圧で充電（C C C V 充電）してもよい。充電時の充電レートは特に限定されないが、あまりに低すぎると処理効率（作業効率）が低下しがちである。一方、あまりに高すぎると局所的に正極の電位が上昇しすぎて、正極活物質が劣化することがあり得る。このため、凡そ 0 . 1 C ~ 5 C（例えば 0 . 5 C ~ 2 C）とするとよい。なお、充電は 1 回でもよく、例えば放電を挟んで 2 回以上繰り返し行うこともできる。また、電池特性に悪影響を与えない範囲で、その他の操作（例えば、圧力の負荷や超音波の照射）を適宜併用することもできる。

10

【 0 0 1 9 】

（ S 2 0 ） エージング工程

エージング工程では、初期充電後の（典型的には S O C が 6 5 % 以上の、例えば S O C が 8 0 % 以上の）電池を所定の温度に調整し、該温度域で所定の期間保持（放置）する。好適な一態様では、エージング工程全体に亘って上記充電工程で調整した端子間電圧またはこれとほぼ同等の電圧（例えば  $\pm 0 . 5$  V 程度）を維持する。例えば 4 . 2 V で満充電となる電池では、正負極間の電圧が本工程全体に亘って凡そ 3 . 7 V ~ 4 . 3 V（図 2 に示す態様では凡そ 3 . 9 5 V）の状態を保つことが好ましい。かかる目的のために、定電圧充電（C V 充電）等の電圧維持手法を採用することもできる。

20

【 0 0 2 0 】

二次電池を保持する温度は、例えば 3 5 以上（典型的には 4 0 以上、例えば 6 0 以上）の比較的高い温度に設定するとよい。高温環境下で二次電池を保持すると、例えば該電池内に金属異物等が含まれる場合に、後の自己放電検査工程において違いが顕著に表れ易い。このため、精度の高い検査を行うことができる。温度の上限値は、高温劣化を予防する観点や生産コストを考慮して、例えば 8 0 以下（典型的には 7 5 以下、好ましくは 7 0 以下、より好ましくは 6 5 以下）とするとよい。電池の温度を上昇させ保持する方法としては、例えば、温度制御恒温槽や赤外線ヒーター等の加熱手段を用いることができる。

【 0 0 2 1 】

30

また、二次電池を保持する期間（時間）は、例えば設定温度等依るため特に限定されないが、典型的には昇温開始からの合計時間を 5 時間以上（例えば 5 時間 ~ 4 8 時間、好ましくは 1 0 時間 ~ 2 4 時間）とするとよい。5 時間以上とすることで、自己放電検査時の測定誤差やバラつきをより小さく抑えることができ、精度の高い検査を行うことができる。さらに、保持期間を必要最小限に抑えることで、電荷担体が負極活物質層の非対向部に移動しすぎることを抑制することができる。このため、自己放電検査工程における電圧不安定期間を一層短縮することができ、該検査を効率よく行うことができる。図 2 に示す態様では、保持温度を 6 0 とし保持時間を 2 0 時間に設定している。

【 0 0 2 2 】

40

エージング工程を高温環境下で行う場合には、エージング終了後に二次電池を速やかに冷却して、該二次電池を例えば 3 5 ~ 5 5 程度の温度域まで降温させるとよい。これにより、電池温度を安定させるために必要な待機時間を減らすことができ、生産効率をより高めることができる。

【 0 0 2 3 】

（ S 3 0 ） 検査前放電工程

検査前放電では、二次電池を少なくとも 1 回放電する。一般には、該電池の正極（正極端子）と負極（負極端子）の間に外部電源を接続し、所定の電圧まで放電（典型的には定電流放電）させる。

ここで開示される検査方法では、上記検査前放電工程の開始から終了までの所要時間（s）に亘って規定の電圧から出力電圧を差し引いた値を累積加算した電圧差積算値  $V_s$  が

50

所定の範囲となるように検査前放電工程の放電条件を決定する。

【0024】

このことについて、図2および図3を参照しつつ詳しく説明する。図3は、本発明者らが4.2Vで満充電となるリチウムイオン二次電池（電池容量：28Ah）を構築し、本工程における電圧差積算値 $V_s$ （ $V \cdot s$ ）と自己放電検査工程の初期における電圧最大変動率 $V_a$ （%）との関係を調べた結果である。なお、電圧差積算値 $V_s$ は、図2の斜線部分、すなわち本工程の開始から終了までの所要時間（ $s$ ）全体に亘って規定の電圧（ここでは3.5V）から出力電圧を差し引いた値を累積加算することにより算出している。また、図3のY軸にあたる上昇最大電圧（%）、すなわち電圧最大変動率 $V_a$ は、ここでは3.29Vを「0」とした場合の電圧の最大変動率を百分率（%）で示している。かかる図から明らかなように、本発明者らの検討により、電圧差積算値 $V_s$ と自己放電検査工程の初期における電圧最大変動率 $V_a$ （%）には相関があることが判明した。このため、電圧差積算値 $V_s$ を所定の範囲にすることで、自己放電検査工程の初期における電圧の変動（典型的には上昇）をより小さく抑えることができることがわかった。

10

【0025】

好適な一態様では、上記電圧差積算値 $V_s$ と上記自己放電検査工程の初期における電圧最大変動率 $V_a$ （%）との関係式： $V_a = 0.589881 \ln(V_s) + 5.011706$ （I）；に基づいて、電圧差積算値 $V_s$ の範囲を決定する。本発明者らの検討によれば、上記（I）式から電圧差積算値 $V_s$ が所定の範囲となるように検査前放電工程の放電条件を決定し、かつ、後述する（II）式から電圧調整工程の設定電圧 $V_p$ を決定することにより、図2に示す自己放電検査の開始電圧 $V_b$ と検査電圧 $V_m$ との乖離を小さく抑えることができ、電圧不安定期間を大幅に短縮することができる。

20

具体的には、例えば上昇最大電圧を3.29Vとする場合、上記（I）式から電圧差積算値 $V_s$ を4894と求め、これを満たすよう本工程の放電条件を決定する。本発明者らの知見に基づけば、例えば上昇最大電圧を3.25V～3.3V（すなわち、電圧の最大変動率 $V_a$ （%）を-1.14%～0.293%）の範囲に抑えたい場合は、上記電圧差積算値 $V_s$ が2980～ $V_s$  34000を満たすよう調整するとよい。 $V_s$ を2980以上（好ましくは7500以上、より好ましくは9000以上）とすることで、上昇最大電圧を、狙いの検査電圧 $V_m$ に対して例えば0.8V以下（好ましくは0.6V以下、より好ましくは0.2V以下）に抑えることができる。また、 $V_s$ を34000以下（例えば10000以下）とすることで、上昇最大電圧を、狙いの検査電圧 $V_m$ に対して-0.6V以下（例えば-0.4V以下）に抑えることができる。

30

なお、かかる電圧差積算値 $V_s$ は、例えば放電時の到達電圧（終止電圧）や、放電方式、放電電流値、放電時間、放電回数等によって調整することができる。

【0026】

正負極端子間の到達電圧（終止電圧）は、例えば4.2Vで満充電となる電池の場合、正負極間の電圧を凡そ1.8V～2.3V（典型的には1.8V～2.2V、例えば1.9V～2.1V）の範囲に設定するとよい。図2に示す態様では、本工程終了後の電池電圧（終止電圧）を凡そ2.0Vに設定している。終止電圧を上記範囲に設定することで、検査の精度を向上し、かつ自己放電検査工程を一層短縮することができる。すなわち、終止電圧を1.8V以上（例えば1.9V以上）に設定することで、局所的に負極の電位が高くなりすぎて負極活物質が劣化したり、電解質が還元分解したりすることを防止することができる。また、終止電圧を2.3V以下（好ましくは2.2V以下、より好ましくは2.1V以下）と低く設定することで、負極活物質層内の対向部と非対向部との電位差を大きくすることができる。これによって、非対向部に残存する電荷担体が抜けやすくなり、負極活物質層内の電位ムラを好適に緩和することができる。その結果、自己放電検査工程における電圧不安定期間を一層短縮することができる。なお、本発明者らの検討によれば、終止電圧を2.5V以上に設定する場合は検査前放電後の電圧の跳ねあがりが大きくなることがあり、好ましくない。

40

【0027】

50

放電方式は、電圧差積算値  $V_s$  等を考慮して決定すればよく、特に限定されない。例えば、所定の電圧に到達するまで定電流で放電（ $CC$ 放電）してもよく、所定の電圧に到達するまで定電流で放電した後に定電圧で放電（ $CCCV$ 放電）してもよい。本発明者らの検討によれば、短時間で電圧差積算値  $V_s$  を稼ぐ観点からは、 $CCCV$ 放電が好ましい。これにより、短時間で電圧差積算値  $V_s$  を所定の範囲に調整することができ、自己放電検査に要する時間を一層短縮することができる。

#### 【0028】

放電時の放電レートは特に限定されないが、あまりに低すぎると処理効率（作業効率）が低下しがちである。一方、あまりに高すぎると局所的に電解質が電気化学的に分解されたりすることがあり得る。このため、凡そ  $0.01C \sim 5C$ （例えば  $0.05C \sim 3C$ ）とするとよい。例えば、理論容量が  $20Ah \sim 30Ah$  程度の電池では、凡そ  $0.5A \sim 7.5A$  の電流値に設定するとよい。

10

また、放電は1回のみでもよく、例えば時間をおいて、2回以上繰り返し行うこともできる。その場合、放電レートは全て同じであってもよいし、各回で異なってもよい。好適な一態様では、1回目の放電時の放電レートが最も大きく、2回目、3回目と徐々に小さな放電レートで、複数回の定電流放電（多段放電）を行う。かかる態様によれば、電池の電圧をより短時間で安定させることができる。また、複数回の放電を行う場合の時間間隔は、放電レートに依っても異なるが、例えば数十秒～数十分（典型的には数分）程度とすることができる。例えば、図2に示す態様では、 $60A$ （ $2.1C$ ）で  $2.0V$  まで定電流放電（容量確認）を行った後、5分の間隔をあけて、 $20A$ （ $0.71C$ ）で  $2.0V$  まで定電流放電を行い、該電圧で電流が  $0.5A$  となるまで（ $0.5A$  カットの条件で）定電圧放電を行っている。

20

#### 【0029】

好適な他の一態様では、本工程の間、電池の温度を  $20$  以上  $55$  以下に保持する。なお、当該温度域であれば、本工程に亘って温度が一定であってもよく、一定でなくてもよい。電池を  $20$  以上の温度域で保持しつつ放電させることで、電荷担体が負極活物質層内でスムーズに移動できるようになる。その結果、負極活物質層の電位ムラをより好適に緩和することができ、電圧不安定期間を一層短縮することができる。また、電池の温度を  $55$  以下とすることで、高温劣化を抑制することができる。さらに、後の工程において電池の温度を安定させるために必要な待機時間を無くす（あるいは減らす）ことができる。

30

#### 【0030】

##### （S40）電圧調整工程

電圧調整工程では、典型的には常温域（例えば  $20 \sim 25$ ）で、上記検査前放電後の電池を所定の設定電圧  $V_p$  に調整する。

一般に、プラグインハイブリッド自動車（PHV）等の車両に搭載される電池では、幅広いSOC領域において高出力密度や耐久性が要求され得る。しかしながら、一般に二次電池の出力密度はSOCが低くなるほど（電池容量が少なくなるほど）低下する傾向にある。このため、車載用（特にPHV用）の電池では、とりわけ低SOC領域（例えばSOCが30%以下の領域）における性能が問題になり易い。このように低SOC領域（例えばSOCが30%以下の領域）において高出力が要求される二次電池を検査対象とする場合は、SOCを20%以下（好ましくは10%以下、例えば1%～5%）に調整するとよい。これにより、低SOC領域における電池性能を的確に評価することができる。さらに、本発明者らの検討によれば、低SOC状態に調整することにより、従来に比べて自己放電検査の感度を向上させることもできる。

40

#### 【0031】

好適な一態様では、上記電圧差積算値  $V_s$  を基に設定電圧  $V_p$  を決定する。これにより、非対向部に残存する電荷担体の量を減らすことができ、自己放電検査工程における電圧の上昇量を小さく抑えることができる。例えば、図2に示す態様によれば、自己放電検査工程を従来に比べて2日間～3.5日間程度短縮することが可能となる。

50

## 【 0 0 3 2 】

電圧調整時の充電または放電パターンは、特に限定されない。例えば、設定電圧  $V_p$  に到達するまで定電流で充電または放電（ $CC$  充電または  $CC$  放電）してもよく、設定電圧  $V_p$  に到達するまで定電流で充電または放電した後に定電圧で充電または放電（ $CCCV$  充電または  $CCCV$  放電）してもよい。より精密に電圧を調整する観点からは、 $CCCV$  充電または  $CCCV$  放電が好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

例えば  $CCCV$  放電によって電圧調整を行う場合には、上記定電圧放電のカット電流  $I$ （ $A$ ）と、上記電圧差積算値  $V_s$  に基づいて算出される見かけ抵抗値  $R$ （ $\Omega$ ）と、上記自己放電検査工程の開始電圧  $V_b$ （ $V$ ）とから、以下の式： $V_p = I \times R + V_b$ （ $II$ ）；に基づいて、上記設定電圧  $V_p$  を決定するとよい。

すなわち、まず、（１）上昇最大電圧が狙いの検査電圧  $V_m$  となるように、電圧差積算値  $V_s$  を決定する。

次に、（２）上記電圧差積算値  $V_s$  から、オームの法則に基づいて「見かけ抵抗値  $R$ 」を求める。このことについて、図４を参照しつつ、より詳しく説明する。図４は、本発明者らが４．２Ｖで満充電となるリチウムイオン二次電池（電池容量：２８Ａｈ）を構築し、検査前放電工程における電圧差積算値  $V_s$ （ $V \cdot s$ ）と自己放電検査工程の初期の見かけ抵抗値  $R$ （ $\Omega$ ）との関係を調べた結果である。ここで、見かけ抵抗値  $R$  は、電圧調整工程の設定電圧  $V_p$  から自己放電検査工程の開始電圧  $V_b$  を差し引いて、定電圧放電時のカット電流  $I$ （ $A$ ）で除すこと（すなわち、 $R = (V_p - V_b) / I$ ）により算出することができる。図４に示すように、電圧差積算値  $V_s$  と見かけ抵抗値  $R$  とから、決定係数  $R^2 = 0.99$  以上の近似式が得られる。これに、上記決定した電圧差積算値  $V_s$  の値を代入することで、見かけ抵抗値  $R$  を算出することができる。

次に、（３）自己放電検査工程の開始電圧  $V_b$  を設定する。 $V_b$  は、本発明者らの経験則に基づいて、上昇最大電圧との差が５ｍＶ以内となるよう決定するとよい。電圧のバラつきは、非対向部からの電荷担体の拡散により大きくなるため、非対向部への電荷担体の拡散量を抑えることで電圧のバラつきをより小さくすることができる。

次に、（４）上記見かけ抵抗値  $R$  と開始電圧  $V_b$  を用いて、（ $II$ ）式から設定電圧  $V_p$  を算出する。例えば、定電圧放電のカット電流  $I$  を０．５Ａとする場合には、以下の式： $V_p = 0.5 \times R + V_b$ （ $III$ ）から設定電圧  $V_p$  を算出すればよい。そして、得られた設定電圧  $V_p$  になるよう電圧を調整するとよい。

## 【 0 0 3 4 】

## （Ｓ５０）自己放電検査工程

ここでは、まず電池内の状態を安定させることが好ましい。すなわち、上記電圧調整工程終了後、電池の電圧は図２に示すように、見かけ抵抗値  $R$  によって開始電圧  $V_b$  まで低下する。そして、上昇最大電圧に到達するまで少しずつ電圧上昇を続ける。このため、精度の高い自己放電検査を行うためには、電池の電圧が安定するのを待つ必要がある。ここで開示される検査方法によれば、自己放電検査初期の電圧上昇量を抑えることができるため、電圧安定化に要する時間を短縮することができる。また、例えばエージング工程で昇温を行った場合は、電池温度を常温域（例えば２０～２５）で安定させることが好ましい。これにより検査を精度よく行うことができる。

そして、状態の安定した電池を一定期間放置して（自己放電させて）、検査開始電圧からの電圧降下量を計測するとよい。ここで開示される検査方法によれば、電圧上昇のバラつきの影響を小さくすることが可能なため、内部短絡の有無を精度よく評価・把握することができる。

## 【 0 0 3 5 】

## （Ｓ６０）良品判定工程

ここでは、上記自己放電検査工程で得られた結果（電圧降下量）に基づいて、電池の良否（内部短絡の有無）を判定する。具体的には、まず上記電圧降下量の計測結果に基づいて、良品判定のための基準値を設定する。基準値の設定方法は特に限定されないが、例え

10

20

30

40

50

ば、複数の電池の電圧降下量の算術平均値、中央値（メジアン）等を採用することができる。次に、かかる基準値と各電池の電圧降下量との差分を算出し、この差分が所定の閾値以下の場合にその電池を「内部短絡なし」と判定し、この差分が所定の閾値を越える場合にその電池を「内部短絡有り」と判定する。閾値としては、対象とする電池の規格等にも依るため特に限定されないが、例えば  $2\sigma \sim 4\sigma$  程度（ $\sigma$  は標準偏差を意味する。）に相当する値を設定することができる。そして、かかる判定結果に基づいて「内部短絡有り」と判定された電池を取り除くことで、不具合品が後の工程に流れることを防止し得、信頼性の高い電池を提供することができる。

#### 【0036】

##### 二次電池の製造方法

ここで開示される製造方法は、上記二次電池の内部短絡検査方法を含むことを特徴とする。具体的には、以下の工程：（S1）電極体の準備工程；（S2）電池組立体の構築工程；（S3）検査工程；を包含する。上述の通り、ここで開示される検査方法によれば、例えば負極活物質層に非対向部を有する負極を備えた二次電池であっても、短時間で精度よく内部短絡の有無を検査し得、不具合品を取り除くことができる。したがって、従来に比べて短時間で信頼性の高い二次電池を製造することができる。なお、電池の検査工程（S3）については、上記（S10）～（S60）と同様であるため、詳細な説明を省略する。

#### 【0037】

##### （S1）電極体の準備工程

ここでは、正極活物質層を有する正極および負極活物質層を有する負極を備える電極体を準備する。かかる電極体は、正極および負極を、典型的にはセパレータを介して対向させ、積層して作製される。

#### 【0038】

正極は、典型的には、正極集電体と該正極集電体上に形成された正極活物質層とを備える。正極集電体としては、導電性の良好な金属（例えばアルミニウム）からなる導電性部材が好適に用いられる。正極活物質層は少なくとも正極活物質を含み、必要に応じて他の任意成分を含み得る。正極活物質としては、層状系、スピネル系等のリチウム複合金属酸化物（例えば、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.38}\text{Co}_{0.32}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ）、オリビン系材料（ $\text{LiFePO}_4$ ）が好適に用いられる。なかでも、熱安定性やエネルギー密度の観点から、 $\text{Li}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$  および  $\text{Mn}$  を含む層状構造のリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物が好ましい。

正極活物質層に含まれ得る任意成分としては、バインダや導電材が挙げられる。バインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリエチレンオキサ이드（PEO）等が好適に用いられる。また、導電材としては、例えば、種々のカーボンブラック（例えば、アセチレンブラックやケッチェンブラック）、活性炭、黒鉛、炭素繊維等の炭素材料が好適に用いられる。

#### 【0039】

負極は、典型的には、負極集電体と該負極集電体上に形成された負極活物質層とを備える。負極集電体としては、導電性の良好な金属（例えば銅）からなる導電性部材が好適に用いられる。負極活物質層は少なくとも負極活物質を含み、必要に応じて他の任意成分を含み得る。負極活物質としては、黒鉛（グラファイト）、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）、カーボンナノチューブ等の炭素材料が好適に用いられる。なかでも、アモルファスコートグラファイト（黒鉛粒子の表面にアモルファスカーボンをコートした形態のもの）が好ましい。アモルファスコートグラファイトの好適な一態様では、BET比表面積が  $5\text{ m}^2/\text{g}$  以下（例えば  $2\text{ m}^2/\text{g} \sim 5\text{ m}^2/\text{g}$ ）である。また、好適な他の一態様では、アモルファスカーボンの被覆率（コート量）が5%未満（典型的には3%以下、例えば0.5%～3%）である。このような仕様とすることで、例えば低SOC領域（例えばSOCが30%以下の領域）において優れた電池特性（例え

10

20

30

40

50

ば入出力特性)を実現することができる。

負極活物質層に含まれ得る任意成分としては、バインダや増粘剤が挙げられる。バインダとしては、例えば、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等が好適に用いられる。増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース(CMC)やメチルセルロース(MC)等のセルロース類が好適に用いられる。

#### 【0040】

ここで開示される発明において、負極活物質層の表面積は正極活物質層の表面積よりも広い。換言すれば、上記負極活物質層は、上記正極活物質層に対向する部位(対向部)と、上記正極活物質層に対向しない部位(非対向部)とを有している。上述の通り、このよう

10

#### 【0041】

特に限定するものではないが、正負極の初期容量比、すなわち正極の初期充電容量( $C_p$ )に対する負極の初期充電容量( $C_n$ )の比として算出される容量比( $C_n / C_p$ )は、例えば1.0~2.1(典型的には、1.0~1.5)とするとよい。これにより、高いエネルギー密度や優れたサイクル特性を実現することができる。

#### 【0042】

セパレータとしては、一般的な二次電池と同様の多孔質シート、不織布等を用いることができる。好適例として、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリエステル等の樹脂から成る多孔質樹脂シートが挙げられる。また、セパレータは上記多孔質シートや不織布等からなる有機多孔質層と、この有機多孔質層の片面または両面(典型的には片面)に保持された多孔質耐熱層と、を備えた耐熱性セパレータとして構成されていてもよい。上記多孔質耐熱層は、例えば無機材料(例えば、アルミナ粒子等の無機フィラー類)とバインダとを含む層であり得る。あるいは、絶縁性を有する樹脂粒子(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等の粒子)を含む層であり得る。

20

なお、固体状の電解質もしくはゲル状の電解質を用いた二次電池(例えばリチウムポリマー電池)では、電解質自体がセパレータを兼ねる構成とし得る。

#### 【0043】

#### (S2)電池組立体の構築工程

30

ここでは、上記電極体と電解質とを電池ケース内に収容し、電池組立体を構築する。電池ケースとしては、例えばアルミニウムやスチール等の軽量な金属材料製のものを好適に採用し得る。

電解質としては、非水溶媒中に支持塩を含有するもの(非水電解液)が好適に用いられる。あるいは、これにポリマーが添加され固体状(典型的には、いわゆるゲル状)となったものでもよい。非水溶媒としては特に限定されず、一般的な二次電池の電解質に用いられる各種のカーボネート類、エーテル類、エステル類、ニトリル類、スルホン類、ラクトン類等の有機溶媒を用いることができる。なかでも、カーボネート類、例えばエチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)等が好適に

40

#### 【0044】

なお、ここで用いられる電解質は、本発明の効果を大きく損なわない限度で、上述した非水溶媒および支持塩以外の成分を必要に応じて含有し得る。かかる任意成分は、例えば、電池の保存性の向上(保存中における容量低下の抑制等)、サイクル特性の向上、初期

50

充放電効率の向上、入出力性能の向上、過充電時におけるガス発生量の増加等の１または２以上の目的で使用され得る。かかる任意成分の一例としては、ビニレンカーボネート（VC）、ビニルエチレンカーボネート（VEC）、リチウムビスオキサレートボレート（LiBOB）等の被膜形成剤；シクロヘキシルベンゼン（CHB）、ピフェニル（BP）等のガス発生剤；等が挙げられる。

#### 【００４５】

特に限定することを意図したものではないが、本発明の一実施形態に係る二次電池の概略構成として、扁平に捲回された電極体（捲回電極体）と電解質とを扁平な直方体形状（箱型）の容器（電池ケース）に収容した形態の二次電池（単電池）を例として、本発明を詳細に説明する。以下の図面において、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付し、重複する説明は省略または簡略化することがある。各図における寸法関係（長さ、幅、厚さ等）は、必ずしも実際の寸法関係を反映するものではない。

10

#### 【００４６】

図５は、二次電池１００の断面構造を模式的に示す縦断面図である。図５に示すように、二次電池１００は、長尺状の正極シート１０と長尺状の負極シート２０とが長尺状のセパレータシート４０を介して扁平に捲回された形態の電極体（捲回電極体）８０が、図示しない電解質とともに扁平な箱型形状の電池ケース５０内に収容された構成を有する。

#### 【００４７】

電池ケース５０は、上端が開放された扁平な直方体形状（箱型）の電池ケース本体５２と、その開口部を塞ぐ蓋体５４とを備えている。電池ケース５０の上面（すなわち蓋体５４）には、捲回電極体８０の正極と電氣的に接続する外部接続用の正極端子７０、および捲回電極体８０の負極と電氣的に接続する負極端子７２が設けられている。蓋体５４にはまた、従来の二次電池の電池ケースと同様に、電池ケース５０の内部で発生したガスをケース５０の外部に排出するための安全弁５５が備えられている。

20

#### 【００４８】

図６は、図５に示す捲回電極体８０の構成を示す模式図である。図６に示すように、本実施形態に係る捲回電極体８０は、組み立てる前段階において長尺シート状の正極（正極シート）１０と、長尺シート状の負極（負極シート）２０とを備えている。正極シート１０は、長尺状の正極集電体１２と、その少なくとも一方の表面（典型的には両面）に長手方向に沿って形成された正極活物質層１４とを備えている。負極シート２０は、長尺状の負極集電体２２と、その少なくとも一方の表面（典型的には両面）に長手方向に沿って形成された負極活物質層２４とを備えている。また、正極活物質層１４と負極活物質層２４との間には、両者の直接接触を防ぐ絶縁層が配置されている。ここでは、上記絶縁層として２枚の長尺シート状のセパレータ４０を使用している。

30

このような捲回電極体８０は、例えば、正極シート１０、セパレータシート４０、負極シート２０、セパレータシート４０の順に重ね合わせた積層体を長手方向に捲回し、得られた捲回体を側面方向から押圧して拉げさせることによって扁平形状に成形することにより作製することができる。

#### 【００４９】

捲回電極体８０の捲回軸方向の一の端部から他の一の端部に向かう方向として規定される幅方向において、その中央部分には、正極集電体１２の表面に形成された正極活物質層１４と負極集電体２２の表面に形成された負極活物質層２４とが重なり合って密に積層された捲回コア部分が形成されている。また、捲回電極体８０の捲回軸方向の両端部では、正極シート１０の正極活物質層非形成部および負極シート２０の負極活物質層非形成部が、それぞれ捲回コア部分から外方にはみ出ている。そして、正極側はみ出し部分には正極集電板が、負極側はみ出し部分には負極集電板が、それぞれ付設され、正極端子７０（図５）および上記負極端子７２（図５）とそれぞれ電氣的に接続されている。

40

#### 【００５０】

ここで開示される発明において、負極活物質層２４の幅Ｌ<sub>a</sub>は正極活物質層１４の幅Ｌ<sub>c</sub>よりも広く構成（形成）されている。このため、正極シート１０と負極シート２０とを

50

重ねあわせたときに、負極活物質層 2 4 は正極活物質層 1 4 に対向する部位と正極活物質層 1 4 に対向しない非対向部位とを有する。かかる非対向部位に電荷担体が吸蔵されることにより、負極上における金属析出を効果的に抑制することができる。しかしながら、非対向部位があまりに広い場合は、不可逆容量が増大し、サイクル特性や保存特性が低下することがあり得る。このため、 $L_a$ と $L_c$ との差は 20 mm 以下（例えば 10 mm 以下）であることが好ましく、 $L_a$ の左右両端が $L_c$ からそれぞれ凡そ 1 mm ~ 5 mm（例えば 1 mm ~ 3 mm）突出していることが特に好ましい。換言すれば、正極活物質層 1 4 と負極活物質層 2 4 との位相差は 1 mm ~ 5 mm（例えば 1 mm ~ 3 mm）とすることが好ましい。

#### 【0051】

ここで開示される二次電池（典型的にはリチウムイオン二次電池）は各種用途に利用可能であるが、電池性能（例えばエネルギー密度）が高く、信頼性に優れることを特徴とする。例えば、初期容量が高く、低 SOC 領域においても優れた入出力密度を発揮し得るものであり得る。したがって、このような性質を活かして、例えば車両に搭載されるモーター用の動力源（駆動用電源）として好適に用いることができる。車両の種類は特に限定されないが、典型的には自動車、具体的には、例えばプラグインハイブリッド自動車（PHV）、ハイブリッド自動車（HV）、電気自動車（EV）等が挙げられる。したがって、本発明の他の側面として、ここで開示されるいずれかの二次電池（組電池の形態であり得る。）を備えた車両が提供される。

#### 【0052】

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

#### 【0053】

正極活物質粉末としての $Li_{1.00}Ni_{0.38}Co_{0.32}Mn_{0.30}O_2$ 粉末と、導電材としてのアセチレンブラック（AB）および黒鉛（TIMCAL Ltd. 製、商品名「KS4」）と、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）とを質量比率が 91 : 3 : 3 : 3 となるように N-メチルピロリドン（NMP）と混合し、スラリー状組成物を調製した。この組成物を、厚み凡そ 15  $\mu m$  の長尺状アルミニウム箔（正極集電体）に塗布して正極活物質層を形成した。得られた正極を乾燥およびプレスし、シート状の正極（正極シート）を作製した。

次に、負極活物質としてのアモルファスコートグラファイト粉末と、スチレンブタジエンゴム（SBR）と、カルボキシメチルセルロース（CMC）とを、質量比率が 98 . 3 : 1 . 0 : 0 . 7 となるようにイオン交換水と混合して、スラリー状組成物を調製した。この組成物を、厚み凡そ 10  $\mu m$  の長尺状銅箔（負極集電体）に塗布して負極活物質層を形成した。得られた負極を乾燥およびプレスし、シート状の負極（負極シート）を作製した。

#### 【0054】

次に、上記で作製した正極シートと負極シートとを、セパレータ（ここでは、ポリエチレン（PE）層の両面にポリプロピレン（PP）層が積層された三層構造のものを用いた。）を介して重ね合わせた。この積層体を捲回し、得られた捲回電極体を側面方向から押しつぶして拉げさせることによって扁平形状に成形した。そして、捲回電極体の正極集電体の端部に正極端子を、負極集電体の端部に負極端子を溶接によりそれぞれ接合した。

この電極体を電池ケースに収容し、非水電解液を注入した。なお、非水電解液としては、エチレンカーボネート（EC）とメチルエチルカーボネート（EMC）とジメチルカーボネート（DMC）とを 3 : 4 : 3 の体積比率で含む混合溶媒に、電解質としての  $LiPF_6$  を凡そ 1 mol / L の濃度で溶解し、さらに、非水電解液全体の 0 . 75 質量 % の割合でビニレンカーボネートを、4 質量 % の割合でシクロヘキシルベンゼンを、1 質量 % の割合でピフェニルを、それぞれ添加したのものを用いた。そして、電池ケースの開口部に蓋体を装着し、溶接して接合することによって電池組立体（容量比（ $C_N / C_P$ ）は 1 . 36、定格容量は 28 Ah。）を構築した。

## 【 0 0 5 5 】

次に、上記構築した電池組立体を治具で挟み込み、拘束圧が 4 0 0 k g f となるよう押圧、拘束した。次に、拘束した電池組立体に 2 0 A の定電流で正負極端子間電圧が 3 . 9 5 V に到達するまで定電流充電を行った後、さらに該電圧で電流が 0 . 1 A になるまで定電圧充電を行った（充電工程）。次に、上記初期充電後の電池組立体を温度制御恒温槽内に設置して 6 0 まで昇温し、昇温開始からの経過時間が 2 0 時間となるまで 6 0 の温度環境下でエージングを行った（エージング工程）。次に、6 0 A の定電流で正負極端子間電圧が 2 . 0 V に到達するまで定電流放電を行い、区間容量と I V 抵抗を測定した。次に、上記区間容量の測定からの電圧差積算値  $V_s$ （ここでは、区間容量の測定から検査前放電工程の所要時間（s）に亘って、3 . 5 V と出力電圧との電圧の差分を累積加算した。）が下表 1 の値になるよう、正負極端子間電圧が 2 . 0 V に到達するまで 2 0 A の定電流で定電流放電を行い、該電圧で電流が 0 . 5 A になるまで定電圧放電を行った（検査前放電工程）。次に、検査前放電工程のカット電流値（0 . 5 A）と、電圧差積算値  $V_s$  を基に算出した見かけ抵抗値  $R$  と、表 1 に示す開始電圧  $V_b$  とから設定電圧  $V_p$  を算出した。次に、上記電池組立体を下表 1 に示す設定電圧  $V_p$  に到達するまで定電流放電を行い、該電圧で電流が 0 . 5 A になるまで定電圧放電を行って、電圧を調整した（電圧調整工程）。次に、2 0 の環境下で 5 日間放置して自己放電させた。そして、自己放電前の電圧値から自己放電後の電圧値を差し引くことで電圧降下量を算出し（自己放電検査工程）、電池内部に微小な短絡が生じているか否かを確認した（良否判定工程）。

10

## 【 0 0 5 6 】

20

## 【表 1】

表1

|      | 電圧差積算値<br>$V_s(V \cdot s)$ | 検査前放電～電圧調整<br>の所要時間(分) | 開始電圧<br>$V_b(V)^{**}$ | 設定電圧<br>$V_p(V)$ |
|------|----------------------------|------------------------|-----------------------|------------------|
| 例1   | 7457.20                    | 68.71                  | 3.28                  | 3.300            |
| 例2   | 6703.19                    | 61.35                  | 3.282                 | 3.298            |
| 例3   | 6241.96                    | 56.85                  | 3.284                 | 3.298            |
| 例4   | 5797.85                    | 52.52                  | 3.286                 | 3.299            |
| 例5   | 5369.93                    | 48.34                  | 3.288                 | 3.300            |
| 例6   | 4957.32                    | 44.31                  | 3.29                  | 3.302            |
| 例7   | 4390.82                    | 38.78                  | 3.292                 | 3.303            |
| 例8   | 4070.67                    | 35.66                  | 3.294                 | 3.305            |
| 例9   | 3750.51                    | 32.54                  | 3.296                 | 3.307            |
| 例 10 | 3590.43                    | 30.97                  | 3.297                 | 3.309            |

30

※:開始電圧  $V_b$  = 検査電圧  $V_m$  (上昇電圧0) と仮定。

## 【 0 0 5 7 】

上記実施例に示す構成の電池では、表 1 の例 1 ~ 1 0 に示す C V 時間（検査前放電～電圧調整の所要時間）、開始電圧  $V_b$ 、設定電圧  $V_p$  の各条件を満足させれば、電圧上昇量を減らすことが出来、従来に比べて一層短時間で二次電池の検査を行うことが出来るとわかった。かかる結果は、本発明の技術的意義を示している。なお、例えば正極や負極の作動電位範囲が異なるような別の構成の電池では、電位差積算値は表 1 と概ね同等であり得るが、開始電圧  $V_b$  や設定電圧  $V_p$  の好適範囲は異なり得る。

40

## 【 0 0 5 8 】

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。

## 【符号の説明】

## 【 0 0 5 9 】

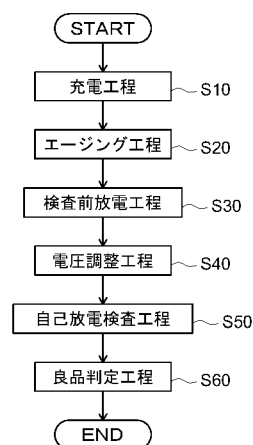
50

|       |                 |
|-------|-----------------|
| 1 0   | 正極シート（正極）       |
| 1 2   | 正極集電体           |
| 1 4   | 正極活物質層          |
| 2 0   | 負極シート（負極）       |
| 2 2   | 負極集電体           |
| 2 4   | 負極活物質層          |
| 4 0   | セパレータシート（セパレータ） |
| 5 0   | 電池ケース           |
| 5 2   | ケース本体           |
| 5 4   | 蓋体              |
| 5 5   | 安全弁             |
| 7 0   | 正極端子            |
| 7 2   | 負極端子            |
| 8 0   | 捲回電極体           |
| 1 0 0 | 二次電池            |
| S 1 0 | 充電工程            |
| S 2 0 | エージング工程         |
| S 3 0 | 検査前放電工程         |
| S 4 0 | 電圧調整工程          |
| S 5 0 | 自己放電検査工程        |
| S 6 0 | 良品判定工程          |

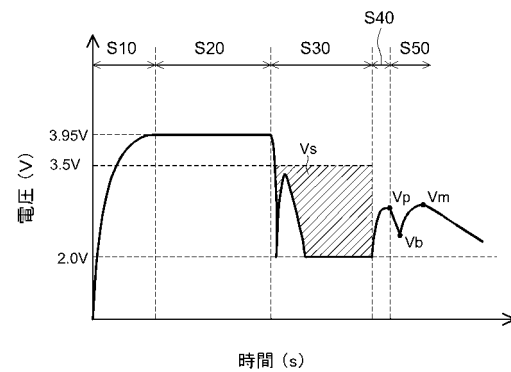
10

20

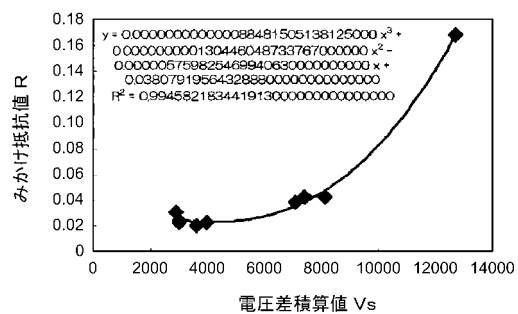
【図 1】



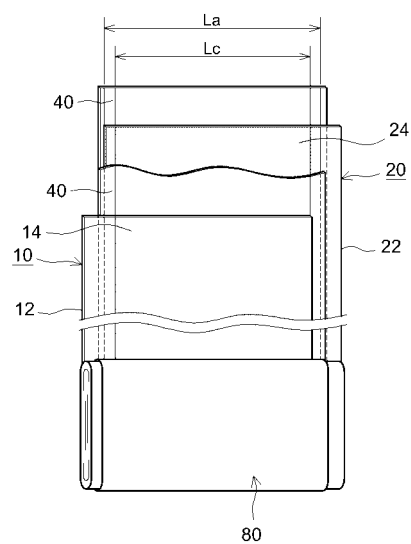
【図 2】



【 図 4 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

F ターム(参考) 5H028 BB12 HH10

5H029 AJ14 AK01 AK03 AL06 AL07 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07  
HJ18