

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5348139号
(P5348139)

(45) 発行日 平成25年11月20日 (2013.11.20)

(24) 登録日 平成25年8月30日 (2013.8.30)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/058 (2010.01)

H O 1 M 10/058

H O 1 M 10/0566 (2010.01)

H O 1 M 10/0566

H O 1 M 2/10 (2006.01)

H O 1 M 2/10

Z

H O 1 M 10/04 (2006.01)

H O 1 M 10/04

Z

H O 1 M 10/50 (2006.01)

H O 1 M 10/50

請求項の数 10 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2010-535138 (P2010-535138)

(86) (22) 出願日 平成22年3月8日 (2010.3.8)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2010/053798

(87) 国際公開番号 W02011/111153

(87) 国際公開日 平成23年9月15日 (2011.9.15)

審査請求日 平成22年9月3日 (2010.9.3)

(73) 特許権者 000003207

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 110001210

特許業務法人 Y K I 国際特許事務所

(72) 発明者 北条 勝之

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 小森 利永子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池の処理装置および製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極板と負極板とがセパレータを介して配置された電極群を非水電解液とともに電池ケースに収めた非水電解液二次電池の前記電極群内部に混入した金属異物を溶解および拡散させる処理装置において、

電池ケースに圧力を加えることにより未充電状態の電極群に存在する隙間を減少させて、非水電解液二次電池を隙間減少状態にする隙間減少手段と、

隙間減少状態のもとで、非水電解液二次電池の充放電の際に用いられる充放電正極電位よりも低い電位にある金属異物の溶解電位に正極電位を所定の時間保持する保持手段と、を備えることを特徴とする非水電解液二次電池の処理装置。

10

【請求項2】

請求項1に記載の非水電解液二次電池の処理装置において、

隙間減少手段は、

正極板に金属異物を接触させるのに十分な予め定めた所定の面圧のもとで、電池ケースの外形を拘束する電池拘束手段であることを特徴とする非水電解液二次電池の処理装置。

【請求項3】

請求項2に記載の非水電解液二次電池の処理装置において、

電池拘束手段は、

0.1MPa以上5.0MPa以下の面圧を所定の面圧とすることを特徴とする非水電解液二次電池の処理装置。

20

【請求項 4】

請求項 2 に記載の非水電解液二次電池の処理装置において、
電池拘束手段は、

非水電解液二次電池を加熱する電池加熱手段をさらに備えることを特徴とする非水電解質二次電池の処理装置。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の非水電解液二次電池の処理装置において、
保持手段は、

金属異物を鉄として、非水電解液二次電池の開回路時の正極電位を保持することを特徴とする非水電解液二次電池の処理装置。

10

【請求項 6】

正極板と負極板とがセパレータを介して配置された電極群を非水電解液とともに電池ケースに収めた非水電解液二次電池の内部に混入した金属異物を溶解および拡散させる電池の製造方法であって、

電池ケースに圧力を加えることにより未充電状態の電極群に存在する隙間を減少させて、非水電解液二次電池を隙間減少状態にする隙間減少工程と、

隙間減少状態のもとで、非水電解液二次電池の充放電の際に用いられる充放電正極電位よりも低い電位にある金属異物の溶解電位に正極電位を所定の時間保持する保持工程と、を含むことを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

20

【請求項 7】

請求項 6 に記載の非水電解液二次電池の製造方法において、
隙間減少工程は、

正極板に金属異物を接触させるのに十分な予め定めた所定の面圧のもとで、電池ケースの外形を拘束する電池拘束工程であることを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項 8】

請求項 6 に記載の非水電解液二次電池の製造方法において、
隙間減少工程は、

電池ケース内の圧力を減圧する電池減圧工程であることを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

30

【請求項 9】

請求項 6 に記載の非水電解液二次電池の製造方法において、
隙間減少工程は、

電池拘束工程の後に電池を予め定めた所定の加熱条件で加熱し、その後、電池拘束を解除する電池加熱工程であることを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

【請求項 10】

請求項 6 に記載の非水電解液二次電池の製造方法において、
保持工程は、

金属異物を鉄として、非水電解液二次電池の開回路時の正極電位を保持することを特徴とする非水電解液二次電池の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は非水電解液二次電池の処理装置および製造方法、特にその初回充電前の処理装置および初回充電前の処理が行われる製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として、小型かつ軽量で、高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池への要望が高まっている。また、電子機器用途のみならず、電力貯蔵用や電気自動車といった長期に渡

50

る耐久性等が要求される非水電解液二次電池に対する技術展開も加速してきている。

【0003】

より長期に渡る耐久性等を備えるため、内部短絡および電圧低下不良等を発生しない非水電解液二次電池の実現が要望されている。これらの課題の要因として、非水電解液二次電池の製造工程中での金属異物の混入が指摘されており、混入した金属異物が電池内で溶解および析出することによって、セパレータを貫通し、微小短絡を起こす可能性が指摘されている。

【0004】

従来、内部短絡および電圧低下不良等を発生させないための対策として、金属異物の除去や、非水電解液二次電池の内部に金属異物の混入がある場合を想定して、電池の出荷前処理が実施されている。

10

【0005】

特許文献1には、短時間で確実に不良電池を選別可能な非水電解質二次電池であるリチウムイオン二次電池の検査方法として、リチウムイオン電池を45℃以上の環境温度下で10日以上、もしくは60℃ないし70℃の環境温度下で4日以上 of 放置後の電圧低下を求め、求めた電圧低下が予め設定させた電圧低下基準より大きいときに導電性異物がリチウムイオン電池中に存在すると判断し選別する方法が開示されている。

【0006】

また、特許文献2には、非水電解質二次電池であるリチウムイオン二次電池を初回充電時に、電池容量の0.01%ないし0.1%充電することで、負極の電位を Li/Li^+ 基準で1.5V以上、かつ正極電位を Li/Li^+ 基準で3.5V以上に設定し、1時間ないし48時間の放置時間を設けることにより、正極と負極との間の微小短絡を抑止する方法が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2005-158643号公報

【特許文献2】特開2005-243537号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0008】

しかしながら、特許文献1では、リチウムイオン二次電池を加熱環境下で10日、もしくは4日以上 of 放置が必要となり、製造コストが高いという課題を有していた。また、特許文献2では、電池容量の0.01%ないし0.1%充電するため、充電装置が必要となり製造コストが高いという課題を有していた。そこで、よりよい選別方法が求められる。

【0009】

本発明の目的は、非水電解液二次電池の内部に混入した金属異物を初回充電前に溶解および拡散させることが可能な非水電解液二次電池の処理装置および製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

40

【0010】

本発明に係る非水電解液二次電池の処理装置は、正極板と負極板とがセパレータを介して配置された電極群を非水電解液とともに電池ケースに収めた非水電解液二次電池の前記電極群内部に混入した金属異物を溶解および拡散させる処理装置において、電池ケースに圧力を加えることにより未充電状態の電極群に存在する隙間を減少させて、非水電解液二次電池を隙間減少状態にする隙間減少手段と、隙間減少状態のもとで、非水電解液二次電池の充放電の際に用いられる充放電正極電位よりも低い電位にある金属異物の溶解電位に正極電位を所定の時間保持する保持手段とを備えることを特徴とする。

【0011】

また、本発明に係る非水電解液二次電池の処理装置において、隙間減少手段は、正極板

50

に金属異物を接触させるのに十分な予め定めた所定の面圧のもとで、電池ケースの外形を拘束する電池拘束手段であることが好ましい。

【0012】

また、本発明に係る非水電解液二次電池の処理装置において、電池拘束手段は、0.1 MPa以上5.0 MPa以下の面圧を所定の面圧とすることが好ましい。

【0013】

また、本発明に係る非水電解液二次電池の処理装置において、電池拘束手段は、非水電解液二次電池を加熱する電池加熱手段をさらに備えることが好ましい。

【0014】

また、本発明に係る非水電解液二次電池の処理装置において、保持手段は、金属異物を鉄として、非水電解液二次電池の開回路時の正極電位を保持することが好ましい。

10

【0015】

本発明に係る非水電解液二次電池の製造方法は、正極板と負極板とがセパレータを介して配置された電極群を非水電解液とともに電池ケースに収めた非水電解液二次電池の内部に混入した金属異物を溶解および拡散させる電池の製造方法であって、電池ケースに圧力を加えることにより未充電状態の電極群に存在する隙間を減少させて、非水電解液二次電池を隙間減少状態にする隙間減少工程と、隙間減少状態のもとで、非水電解液二次電池の充放電の際に用いられる充放電正極電位よりも低い電位にある金属異物の溶解電位に正極電位を所定の時間保持する保持工程とを含むことを特徴とする。

【0016】

20

また、本発明に係る非水電解液二次電池の製造方法において、隙間減少工程は、正極板に金属異物を接触させるのに十分な予め定めた所定の面圧のもとで、電池ケースの外形を拘束する電池拘束工程であることが好ましい。

【0017】

また、本発明に係る非水電解液二次電池の製造方法において、隙間減少工程は、電池ケース内の圧力を減圧する電池減圧工程であることが好ましい。

【0018】

また、本発明に係る非水電解液二次電池の製造方法において、隙間減少工程は、電池拘束工程の後に電池を予め定めた所定の加熱条件で加熱し、その後、電池拘束を解除する電池加熱工程であることが好ましい。

30

【0019】

また、本発明に係る非水電解液二次電池の製造方法において、保持工程は、金属異物を鉄として、非水電解液二次電池の開回路時の正極電位を保持することが好ましい。

【発明の効果】

【0020】

上記構成の非水電解液二次電池の処理装置および製造方法によれば、初回充電前に金属異物が溶解する電位の正極板に金属異物を接触させて保持することで金属異物を溶解および拡散させるので、実使用時に、非水電解液二次電池の内部に混入した金属異物による内部短絡および電圧低下不良等の抑制が可能になる。

【図面の簡単な説明】

40

【0021】

【図1】本発明に係る実施の形態において、非水電解液二次電池の処理装置を説明する図である。

【図2】本発明に係る実施の形態において、電池の構成を説明する図である。

【図3】本発明に係る実施の形態において、電極群の構成を説明する図である。

【図4】本発明に係る実施の形態において、処理装置に電池を収納し、拘束する様子を説明する図である。

【図5】本発明に係る実施の形態において、非水電解液二次電池の製造方法の手順を説明するフローチャートである。

【図6】本発明に係る実施の形態において、実施例における正極板と負極板とセパレータ

50

の観察結果を説明する図である。

【図 7】本発明に係る実施の形態において、隙間減少工程と保持工程を実施しなかった場合の非水電解液二次電池の製造方法の手順を説明するフローチャートである。

【図 8】本発明に係る実施の形態において、比較例における正極板と負極板とセパレータの観察結果を説明する図である。

【図 9】本発明に係る実施の形態において、隙間減少工程を電池加熱工程とする場合の非水電解液二次電池の製造方法の手順を説明するフローチャートである。

【図 10】本発明に係る実施の形態において、電池を処理装置に配置したものを高温炉に入れる様子を説明する図である。

【図 11】本発明に係る実施の形態において、加熱機能付処理装置の構成を説明する図である。 10

【図 12】本発明に係る実施の形態において、正極電位を調整、保持する場合の非水電解液二次電池の製造方法の手順を説明するフローチャートである。

【図 13】本発明に係る実施の形態において、電源装置と処理装置と電池との構成を説明する図である。

【図 14】本発明に係る実施の形態において、真空炉を用いて電池に面圧をかける際の構成を説明する図である。

【図 15】本発明に係る実施の形態において、高压炉を用いて電池に面圧をかける際の構成を説明する図である。

【発明を実施するための形態】 20

【0022】

以下に図面を用いて、本発明の実施の形態につき、詳細に説明する。以下において述べる材料、形状、寸法等は、説明のための一例であり、製品の仕様に合わせ、適当な他の材料、形状、寸法等を採用することができる。

【0023】

以下では、処理の対象として、正極材料にニッケル酸リチウムを、負極材料に黒鉛を用いたリチウムイオン二次電池の場合を説明するが、これ以外の適当な正極材料、負極材料を用いた非水電解液二次電池を用いてもよい。また、ここでは、リチウムイオン二次電池を単に電池と呼ぶことにする。

【0024】 30

以下では、セパレータとして、ポリエチレンを用いた場合を説明するが、この他にも絶縁性を有するポリオレフィン系の多孔質膜を用いてもよく、ポリプロピレン、ポリエチレンとポリプロピレンを積層させたもの等を適宜用いることができる。

【0025】

以下では、正極板と負極板とセパレータとを含んで構成される電極群は、捲回型の場合を説明するが、この他にも多板積層型等を用いることもできる。以下では、電極群の形状は、扁平状の場合を説明するが、この他にも円筒状等を用いることができる。

【0026】

以下では、非水電解液として非水溶媒であるエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比で 4 : 6 の割合で混合し、溶質である六フッ化リン酸リチウムを濃度 1.0 mol/L になるように溶解したものを用いる場合を説明するが、これ以外の適当な非水溶媒および溶質を用いることができる。 40

【0027】

以下では、全ての図面において同様の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。また、本文中の説明においては、必要に応じて以前に述べた符号を用いるものとする。

【0028】

〔実施形態 1〕

図 1 は、非水電解液二次電池の処理装置 10 を説明する図である。図 1 に X Y Z 軸を示すが、X 方向が処理装置 10 の幅方向、Y 方向が処理装置 10 の厚み方向、Z 方向が処理 50

装置 10 の高さ方向とする。処理装置 10 は、枠体 11 内に少なくとも 1 個ないし複数個の図 2 で詳述する電池 14 を入れ、好ましくは拘束部 12 を介し、押圧部 13 を用いて電池 14 に均一に面圧をかけ、電池 14 内の図 3 で詳述する正極板 20 と負極板 22 との間の隙間 d を減少させ、その後、所定の時間隙間 d を減少させた状態で保持する装置である。処理装置 10 は、少なくとも 1 個ないし複数個の電池 14 に同時に面圧をかけることができる。処理装置 10 は、枠体 11 と拘束部 12 と押圧部 13 とを備えるが、拘束部 12 は、場合によってはなくてもよい。

【0029】

枠体 11 は、処理装置 10 の外枠としての機能を有し、枠体 11 内に少なくとも拘束部 12 と押圧部 13 と電池 14 とを収納することができる。枠体 11 内には、少なくとも 1 個ないし複数個の電池 14 を収納することができ、収納される電池 14 と同じ個数の拘束部 12 が用いられる。ここでは、例えば、5 個の電池 14 を収納することとする。収納する際には、枠体 11 の短辺にある固定された側壁から、まず電池 14 を配置し、次に拘束部 12 を配置し、この順で 5 個の電池と 5 個の拘束部 12 を交互に配置する。次に、最後に配置した拘束部 12 の横に押圧部 13 を配置する。

10

【0030】

枠体 11 の材質には、例えば、アルミニウム合金を用いることができる。この他にもステンレス等の錆が発生しにくい材質を用いることができる。この場合、最表面には絶縁層を有していることが好ましい。また、その他の材質として、ポリテトラフルオロエチレン等を用いることができる。枠体 11 の寸法としては、収納される電池 14 の形状と寸法とに応じた寸法を採用することができる。例えば、収納される電池 14 の寸法を幅 100 mm、厚み 20 mm、高さ 150 mm とする場合、枠体 11 の寸法は、幅 120 mm、厚み 200 mm、高さ 170 mm とすることができる。

20

【0031】

拘束部 12 は、収納される電池 14 を拘束する機能を有し、例えば、収納される電池 14 と同じ幅と高さを有し、枠体 11 と同じ材質の平板を用いることができるが、難燃性断熱材を用いることが望ましい。また、拘束部 12 は電池 14 と接触するため、枠体 11 と同様に、最表面には絶縁層を有していることが好ましい。拘束部 12 の寸法としては、収納される電池 14 の形状と寸法とに応じた寸法を採用することができる。例えば、収納される電池 14 の寸法を幅 100 mm、厚み 20 mm、高さ 150 mm とする場合、拘束部 12 の寸法は、幅 100 mm、厚み 10 mm、高さ 150 mm とすることができる。

30

【0032】

押圧部 13 は、例えば 4 本の押圧ピンが一方側に設けられる平板で、他方側に外力が加えられることで、押圧ピンを介して拘束部 12 に押圧を加えることができる。押圧ピンは、4 本用いることによって、拘束部 12 にほぼ均一に押圧をかけることができ、拘束部 12 にかかる押圧によって、電池 14 の面積が大きい面にほぼ均一に面圧をかける機能を有する。

【0033】

また、外力としては、枠体 11 に対して、押圧部 13 を移動させるネジ機構等を用いることができる。例えば、ネジ機構は、固定板とナットとボルトを含んで構成され、枠体 11 に固定されたネジ穴を有する固定板に、ナットとボルトと、場合によってはスプリングやゴムなどの弾性部材等とを挟み込んで取り付け、ボルトを回すことでボルト先端部が押圧部 13 を押し、押圧部 13 に外力を加えることができる。

40

【0034】

ここでは、押圧部 13 にロードセルを設けて、面圧を計測することができる。また、これ以外にも面圧計測シートを電池 14 と拘束部 12 との間に配置させる等の方法を用いることもできる。

【0035】

ここで、ネジ機構のネジを回して所定の面圧にする機能が処理装置 10 の隙間減少状態に相当する。そして、所定の面圧になったときに、ナットでボルトが動かないように固定

50

して、その状態を保持させる機能が処理装置 10 の保持機能に相当する。

【0036】

図 2 は、電池 14 の構成を説明する図である。例えば、車両に搭載される車両用電池は、複数の単電池を組み合わせて、組電池として用いられる。この組電池を構成する単電池は、例えば、ニッケル酸リチウムを活性物質とする正極と、黒鉛を活性物質とする負極との電極間電位差の平均である平均電圧が約 3.5 V のリチウムイオン二次電池を用いることができ、ここでは、リチウムイオン二次電池の単電池を電池 14 とする。電池 14 は、処理装置 10 に収納された状態で、初回充電前の処理が施される。電池 14 は、封止弁 17 と正極端子 21 と負極端子 23 を備えた電池ケース 16 の中に、電極群 18 と図示されない電解液とを含んで構成される。

10

【0037】

電池ケース 16 は、アルミニウム、またはアルミニウムと樹脂とを積層させたラミネートシート等が用いられる。また、電池ケース 16 の上部には、封止弁 17 が設けられる。封止弁 17 は、電解液を注液するときには開いた状態であり、注液後に閉じられる。正極端子 21 は、正極板 20 に電氣的に接続可能な端子であり、負極端子 23 は、負極板 22 に電氣的に接続可能な端子である。

【0038】

図 3 は、電極群 18 の構成を説明する図である。電極群 18 は、正極板 20 と、負極板 22 と、セパレータ 24 とを含んで構成される。電極群 18 は、正極板 20 と負極板 22 との間にセパレータ 24 を介して捲回される。また、充電をすることによって、正極板 20 においてはリチウムイオンが放出され、負極板 22 においてはリチウムイオンが吸蔵されるため、電極群 18 は膨張する。通常、その膨張を考慮した電極群 18 厚みと電極群 18 厚みの変化を考慮した寸法を有する電池ケース 16 とを電池 14 は備えている。未充電の電池 14 は、未膨張の状態であり、電極群 18 の正極板 20 と負極板 22 との間にわずかな隙間 d を有する。

20

【0039】

図 4 は、処理装置 10 に電池 14 を収納し、拘束する様子を説明する図である。図 1 で説明したように、処理装置 10 の枠体 11 内に電池 14 を収納し、電池 14 の押圧部 13 が配置されている側に拘束部 12 を配置する。その後、押圧部 13 によって、電池 14 に所定の面圧がかけられる。

30

【0040】

上記構成の作用について、図 5 に示すフローチャートを用いて詳細に説明する。図 5 は、非水電解液二次電池の製造方法の手順を説明するフローチャートである。ここでは、電池ケース 16 に電極群 18 を入れた状態の電池 14 を準備し、電解液を注液し、電極群 18 に電解液を浸透させた後、電池 14 に面圧をかけ、隙間 d を減少させた隙間減少状態で所定の時間保持した後、初回充電前処理を終了する処理手順が示される。

【0041】

まず、電池 14 を準備する (S10)。準備としては、電池ケース 16 に、正極板 20 と負極板 22 との間にセパレータ 24 を介して捲回した電極群 18 を入れる。

【0042】

次に、電極群 18 を入れた電池ケース 16 の中に電解液を注液する (S12)。注液は、電池ケース 16 に設けられた封止弁 17 を開けて行われ、注液後は封止弁 17 を閉じる。注液後、電解液を浸透させる (S14)。浸透は、電池 14 を放置しておくことで行われてもよい。

40

【0043】

次に、電池 14 の正極端子 21 と負極端子 23 とを開回路の状態すなわち開放状態とし、図 4 で示したように注液後の 5 個の電池 14 を処理装置 10 に配置し、少なくとも 0.1 MPa 以上 5.0 MPa 以下の面圧をかけて電池 14 を拘束する (S16)。この工程は、正極板 20 と負極板 22 との間の隙間 d を減少させる隙間減少工程に相当する。面圧については、金属異物 26、例えば、鉄系異物が正極板 20 近傍に存在するときに、隙間

50

dがあることによって、鉄系異物が正極板20に接触していない場合が考えられる。隙間dがなくなり、鉄系異物が正極板20に接触するように、処理装置10を用いて面圧をかける。そこで面圧は、少なくとも0.1MPa以上5.0MPaとなるようにする。より好ましくは、少なくとも0.1MPa以上2.0MPaとなるようにする。この理由としては、0.1MPa以下では、面圧を均一に保つことができず、電極群18にかかる面圧にムラが生じるためである。また、セパレータに多孔質膜を用いているので、過度に面圧をかけることによってセパレータの孔がつぶれる。そこで、面圧の上限は、セパレータの空孔率が下がるに過ぎない程度とする。

【0044】

次に、隙間減少状態で、少なくとも1時間以上35時間以内保持する(S18)。保持時間は、初回充電までに除去可能な金属異物26の種類、寸法等にもよるが、金属異物26の溶解速度から判断して、少なくとも1時間以上が必要となる。また、保持時間が長いほど、金属異物26を確実に溶解することが可能となるが、電極群18の構成要素である負極集電体の銅等も電位によっては溶解するため、電池機能に支障の出ない範囲、例えば35時間以内とすることが必要となる。

【0045】

保持工程における所定の保持時間が経過すると、初回充電前処理工程を終了する(S20)。保持工程(S18)の後に、初回充電を行うのは、実験の過程において、未充電であって電池14の開回路状態のときは、金属異物26の溶解電位が充放電正極電位より低いことが確認でき、正極板20と接触状態にある導電性の金属異物26が、正極板20に未接触では溶解しないが、接触していると未充電の状態においても徐々に溶解および拡散する、いわゆるガルバニック腐食が発生していることが確認されたためである。

【0046】

鉄系異物を金属異物26として例にとると、正極電位が鉄系異物の溶解電位である初回充電前に、導電性の鉄系異物を正極板20に確実に接触させることで、鉄系異物を溶解させ、電解液と溶媒和した鉄系異物の鉄イオンを電池14内で拡散させた後、初回充電を行うことで、電池14の内部短絡や電圧低下不良等を抑制することが可能となる。

【0047】

以下、実施例と比較例を用いて本発明を具体的に説明する。なお、実施例は、本発明を限定するものではない。

【0048】

〔実施例〕

実施例は、図5の手順に沿って行われた。まず、電池14を準備した(S10)。準備としては、電池ケース16に、正極板20と負極板22とがセパレータ24を介して捲回された電極群18を入れた。電極群18を入れた電池ケース16の封止弁17を開き、中に電解液を注液した(S12)。注液後、封止弁17を閉じ、電解液を浸透させた(S14)。

【0049】

次に、図4で示すように、注液後の5個の電池14を拘束部12にセットし、2.0MPaの面圧で電池14を拘束した(S16)。電池拘束状態で、15時間保持し(S18)、保持後、初回充電前処理を終了した(S20)。初回充電前処理終了後に、初回充電を行った。

【0050】

図6は、実施例における正極板20と負極板22とセパレータ24の観察結果を説明する図である。実施例の効果を確認するため、予め正極板20近傍に直径100μm、厚み20μmの円盤状の鉄系異物を置き、実施例に示すように図5の手順に沿って実験を行った。初回充電後、実施例の効果を確認するために、電池14を分解して、構成要素である正極板20と負極板22とセパレータ24を取り出し、金属顕微鏡を用いて正極板20と負極板22とセパレータ24の観察を行った。

【0051】

図6の(a)は、正極板20を観察した結果であり、円盤状の鉄系異物を置いた跡が確認できた。図6の(b)は、正極板20に鉄系異物を置いた位置に対向する位置のセパレータ24の正極板20側を観察した結果であり、鉄系異物は広範囲に拡散してシミ状になっているのが確認できた。図6の(c)は、正極板20に鉄系異物を置いた位置に対向する位置のセパレータ24の負極板22側を観察した結果であり、鉄系異物は広範囲に拡散してシミ状になっているのが確認できた。図6の(d)は、正極板20に鉄系異物を置いた位置に対向する位置の負極板22を観察した結果であり、鉄系異物は広範囲に拡散してシミ状になっているのが確認できた。

【0052】

実施例での結果から、実施例では、電池14内の鉄系異物は溶解および拡散したことが確認でき、負極板22から正極板20に至る鉄系異物の析出は確認されなかった。

10

【0053】

(比較例)

図7は、隙間減少工程に相当する電池拘束工程(S16)と保持工程(S18)を実施しなかった場合の非水電解液二次電池の製造方法の手順を説明するフローチャートである。比較例は、図7の手順に沿って行われた。まず、図5と同様の手順で準備(S10)から電解液浸透(14)までを行った。その後、隙間減少工程に相当する電池拘束工程(S16)と、保持工程(S18)とを行わずに、初回充電前処理終了した(S20)。

【0054】

図8は、比較例における正極板20と負極板22とセパレータ24の観察結果を説明する図である。比較例の効果を確認するため、実施例と同様に予め正極板20近傍に直径100 μ m、厚み20 μ mの円盤状の鉄系異物を置き、図7の手順に沿って実験を行った。初回充電後、比較例の効果を確認するために、電池14を分解して、構成要素である正極板20と負極板22とセパレータ24を取り出し、金属顕微鏡を用いて正極板20と負極板22とセパレータ24の観察を行った。

20

【0055】

図8の(a)は、正極板20を観察した結果であり、円盤状の鉄系異物を置いた跡が確認できた。図8の(b)は、正極板20に鉄系異物を置いた位置に対向する位置のセパレータ24の正極板20側を観察した結果であり、鉄系異物は局所的に析出し、内部短絡に至っているのが確認できた。図8の(c)は、正極板20に鉄系異物を置いた位置に対向する位置のセパレータ24の負極板22側を観察した結果であり、鉄系異物が局所的に析出しているのが確認できた。図8の(d)は、正極板20に鉄系異物を置いた位置に対向する位置の負極板22を観察した結果であり、鉄系異物が局所的に析出しているのが確認できた。

30

【0056】

比較例での結果から、比較例では、電池14内の鉄系異物は、溶解および負極板22から正極板20に至る析出が確認できた。

【0057】

実施例と比較例とを比較した場合、実施例では、鉄系異物の溶解および拡散が確認でき、析出は確認されなかった。比較例では、鉄系異物の溶解および析出が確認された。以上の結果から、比較例は、内部短絡や電圧低下不良等が起こることが示唆された一方で、実施例は、内部短絡や電圧低下不良等の抑制に効果的であることがわかった。

40

【0058】

〔実施形態2〕

上記では、電池14を拘束し、その状態で所定の時間保持している。ここで、電池14を拘束した状態で加熱し、その後拘束を解除して拘束解除の状態で所定の時間保持することもできる。この場合は、電池加熱工程が隙間減少工程に相当する。

【0059】

図9は、隙間減少工程を電池加熱工程(S17a)とする場合の非水電解液二次電池の製造方法の手順を説明するフローチャートである。手順としては、まず、図5と同様の手

50

順で電池拘束工程（S 1 6）までを行う。次に、電池拘束状態のまま、電池 1 4 内の温度が 2 5℃以上 6 0℃以下になるよう、図 1 0 または図 1 1 に示される構成で電池 1 4 を加熱する（S 1 7 a）。加熱後、電池拘束を解除する（S 1 7 b）。その後は、図 5 と同様の手順で保持工程（S 1 8）から初回充電前処理終了（S 2 0）までを行う。

【0 0 6 0】

図 1 0 と図 1 1 は、電池 1 4 に熱をかけることができる機能を有する装置を説明する図である。これらは、電池拘束状態で熱をかけることによって、電極群 1 8 が密着状態となり、その後拘束を解除しても電極群 1 8 は再び広がらず、密着した状態を維持する。これにより、電池を拘束する装置を用いる時間が少なく、金属異物 2 6 を正極板 2 0 に確実に接触させることが可能になり、コスト低減を実施できる。

10

【0 0 6 1】

図 1 0 は、電池 1 4 を処理装置 1 0 に配置したものを高温炉 3 8 に入れる様子を説明する図である。電池 1 4 を処理装置 1 0 に配置したものを高温炉 3 8 に入れて、電池 1 4 内部の温度が 2 5℃以上 6 0℃以下になるように、高温炉 3 8 を運転し、加熱する。上限温度を 6 0℃とするのは、用いられる電解液が約 7 0℃以上で分解を起こすことが知られており、その分解を抑制するためである。これにより、電極群 1 8 が密着状態となり、その後拘束を解除しても電極群 1 8 は再び広がらず、密着した状態を保つことができる。

【0 0 6 2】

図 1 1 は、加熱機能付処理装置 4 0 の構成を説明する図である。加熱機能付処理装置 4 0 は、加熱機能付拘束部 4 2 と加熱制御装置 4 4 とを含んで構成される。先に述べた処理装置 1 0 の拘束部 1 2 を加熱機能付拘束部 4 2 に置き換え、加熱機能付拘束部 4 2 を制御するための加熱制御装置 4 4 をさらに備えたものである。加熱機能付拘束部 4 2 は電池 1 4 に 0. 1 M P a 以上 5. 0 M P a 以下の面圧をかけつつ、電池 1 4 を先に述べた温度である 2 5℃以上 6 0℃以下に加熱する機能を有する。加熱制御装置 4 4 は、加熱機能付拘束部 4 2 の加熱温度を制御する機能を有する。

20

【0 0 6 3】

〔実施形態 3〕

鉄系異物の場合は、鉄の溶解電位が初回充電前の正極電位にあったため、上記のように電池 1 4 を未充電であって開回路の状態処理を施すことができた。ただし、鉄の他にも電池製造ラインにおいては、S U S 3 0 4 に代表されるようなステンレス材料がステンレス異物として混入することが考えられる。そこで、電解液を注液してから初回充電までの間に、所定の面圧を電池 1 4 に与えて、ステンレス異物を正極板 2 0 に接触させた上で、正極電位が意図的にステンレス異物の溶解電位となるように、充放電正極電位より低い正極電位を保持し、ステンレス異物を溶解させることが必要となる。

30

【0 0 6 4】

例えば、ステンレス異物は、鉄に比べて低い電位にて不動態を形成することが知られており、ステンレス異物を C r が 1 8 質量%を含有しているものとして想定する場合には、標準水素電極基準で - 0. 2 5 V ないし + 0. 2 5 V（L i / L i + 基準で 2. 8 V ないし 3. 2 V）に正極電位を調整し、保持するものとする。

【0 0 6 5】

40

図 1 2 は、正極電位を調整、保持する場合の非水電解液二次電池の製造方法の手順を説明するフローチャートである。手順としては、まず図 5 と同様の手順で電池拘束工程（S 1 6）までを行う。次に、図 1 3 に示す構成にて電源装置 3 6 を用いて、正極電位を調整し、保持する（S 1 9）。ここでは保持の状態が、面圧を所定の値に保持するものとし、正極電位を充放電正極電位より低い金属異物 2 6 が溶解する電位に保持している状態である。保持後は、再び図 5 と同様に初回充電前処理終了（S 2 0）を行う。

【0 0 6 6】

図 1 3 は、電源装置 3 6 と処理装置 1 0 と電池 1 4 との構成を説明する図である。電源装置 3 6 は、電池 1 4 の正極端子 2 1 と負極端子 2 3 とに接続することができ、正極電位を調整し、保持する機能を有する。電源装置 3 6 は、ステンレス異物を溶解するために、

50

電池拘束状態で、正極電位を調整し、保持する機能を有する。調整には、正極電位を標準水素電極基準で -0.25 V ないし $+0.25\text{ V}$ になるよう調整することもできるが、予め求められる正極電位と電池電圧の関係性に基づいて電池電圧を調整してもよい。保持時間は、先述と同様の理由で、少なくとも1時間以上35時間以内とする。

【0067】

〔実施形態4〕

実施形態1では、隙間減少工程に相当するものとして、電池拘束工程を説明した。電池拘束工程(S16)は、電池14の外側から面圧を加えるものであるが、これに代えて、電池14の内部を減圧することで、電極群18内の隙間dをなくし、正極板20に金属異物26を接触させるものを説明する。

10

【0068】

この場合の手順は、図5に示すフローチャートの隙間減少工程に相当する電池拘束工程(S16)に代えて、電池減圧工程とすればよい。手順としては、まず、電解液浸透(S14)までを行う。次に、後述する図14または図15に示される構成で隙間減少工程に相当する電池拘束工程(S16)に代えて、電池14の減圧を行う。その後、保持工程(S18)から初回充電前処理終了(S20)までを行う。

【0069】

図14と図15は、電極群18に面圧をかける機能を有する装置と構成を説明する図である。非水電解液二次電池の製造方法においては、隙間減少工程(S16)は、電池14に少なくとも 0.1 MPa 以上 5.0 MPa 以下の面圧がかかればよいとされることがから、処理装置10に代わり、図14、図15に示される装置を用いることができる。

20

【0070】

図14は、真空炉30を用いて電池14に面圧をかける際の構成を説明する図である。ここでは、例えば5個の電池14を真空炉30に入れ 10 kPa 以上 100 kPa 以下に減圧し、外部から電池14に面圧をかける様子を示す。電池14は、封止弁17を開いた状態で真空炉30内に入れ、減圧を行い、減圧状態のまま封止弁17を閉じて真空炉30より取り出すことによって、図4に示される様子と同様の効果が得られる。

【0071】

図15は、高圧炉34を用いて電池14に面圧をかける際の構成を説明する図である。ここでは、高圧炉34は、準高圧に圧力を制御することができ、図14と同様に用いることによって、図4に示される様子と同様の効果が得られる。

30

【産業上の利用可能性】

【0072】

本発明に係る非水電解液二次電池の処理装置および製造方法は、非水電解液二次電池の内部に混入した金属異物を初回充電前に溶解および拡散させることが可能になるため、非水電解液二次電池の処理装置および製造方法として有用である。

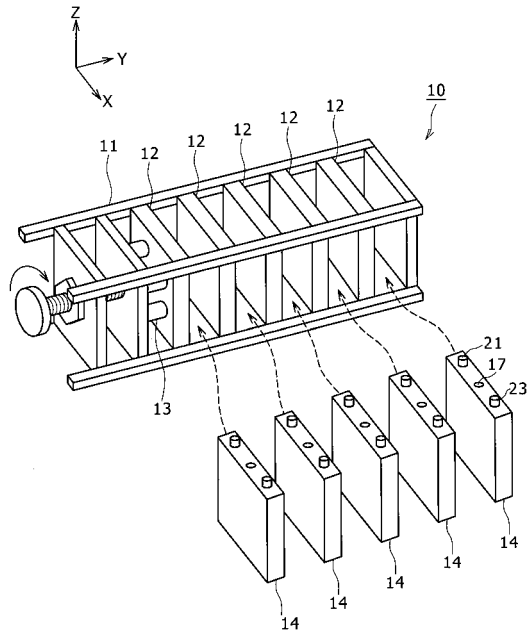
【符号の説明】

【0073】

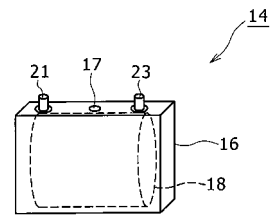
10 処理装置、11 枠体、12 拘束部、13 押圧部、14 電池、16 電池ケース、17 封止弁、18 電極群、20 正極板、21 正極端子、22 負極板、23 負極端子、24 セパレータ、26 金属異物、30 真空炉、34 高圧炉、36 電源装置、38 高温炉、40 加熱機能付処理装置、42 加熱機能付拘束部、44 加熱制御装置。

40

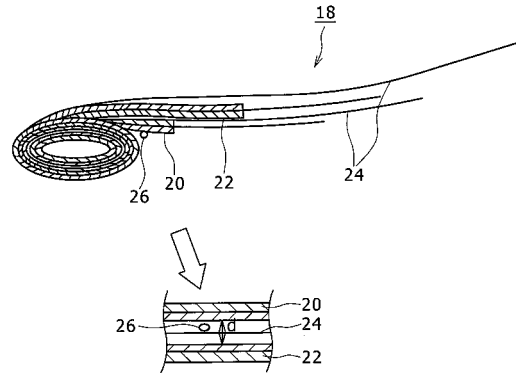
【図 1】



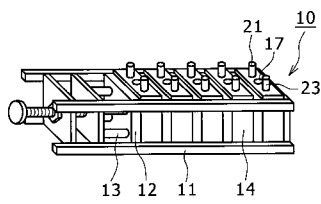
【図 2】



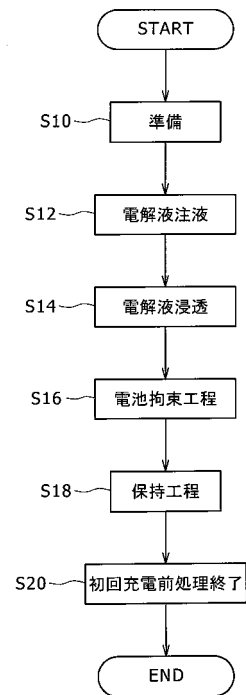
【図 3】



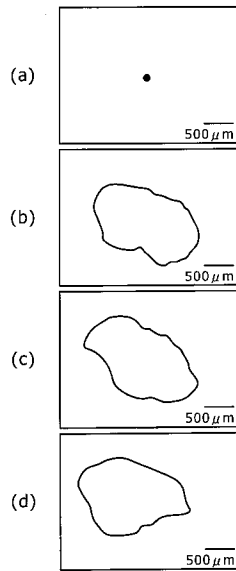
【図 4】



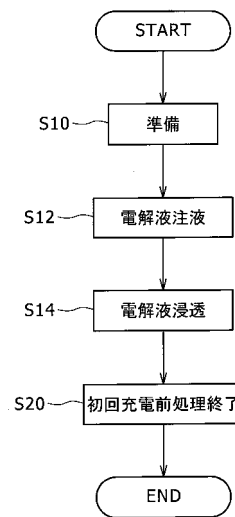
【図 5】



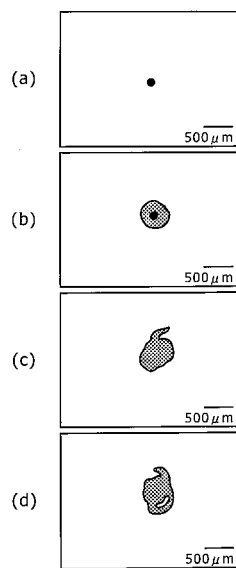
【図 6】



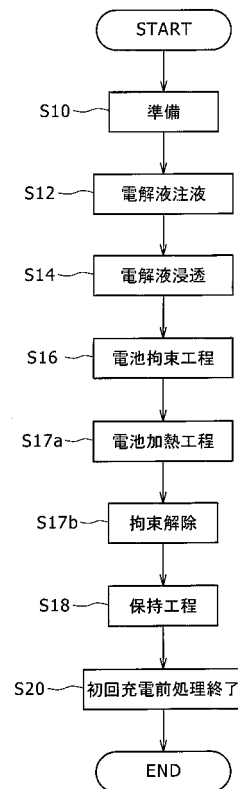
【図 7】



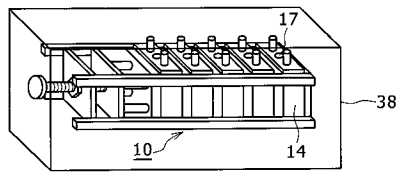
【図 8】



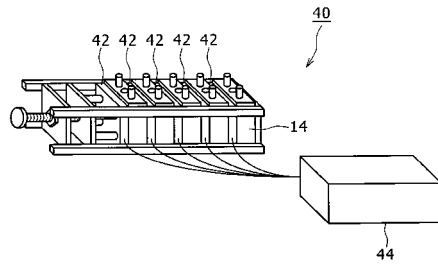
【図 9】



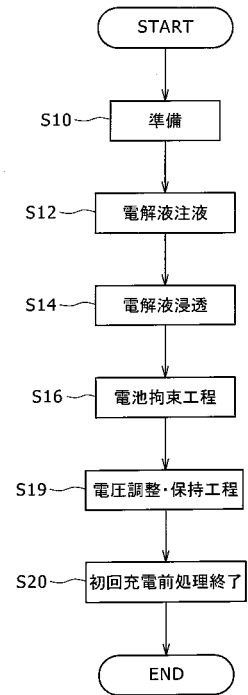
【図 10】



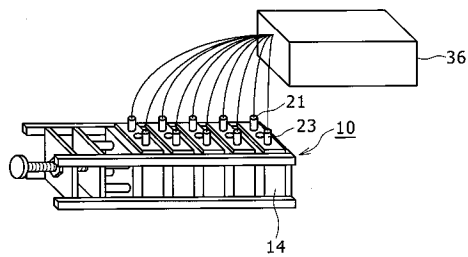
【図 11】



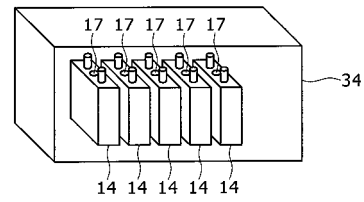
【図 12】



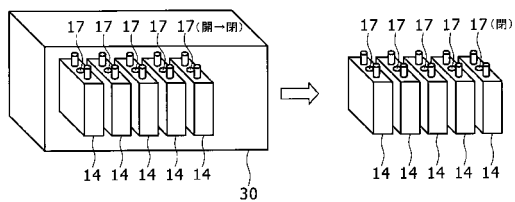
【図 13】



【図 15】



【図 14】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2008/132837 (WO, A1)

特開2005-243537 (JP, A)

特開2006-086060 (JP, A)

特開2008-192495 (JP, A)

特開2007-042486 (JP, A)

特開2007-026752 (JP, A)

特開2006-269245 (JP, A)

特開平10-326627 (JP, A)

特開2004-063352 (JP, A)

特開2008-108651 (JP, A)

特開2010-015751 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/05-0587