



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102055010 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 16

(21) 申请号 201010541810. X

(22) 申请日 2010. 11. 08

(30) 优先权数据

2009-254748 2009. 11. 06 JP

2009-258952 2009. 11. 12 JP

(73) 专利权人 夏普株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72) 发明人 西村直人 坂下和也

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 李亚 谷惠敏

(51) Int. Cl.

H01M 10/05 (2010. 01)

H01M 2/36 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6248138 B1, 2001. 06. 19,

US 6248138 B1, 2001. 06. 19,

CN 101552356 A, 2009. 10. 07,

CN 2315659 Y, 1999. 04. 21,

US 3684581, 1972. 08. 15,

US 3684581, 1972. 08. 15,

审查员 郭翠霞

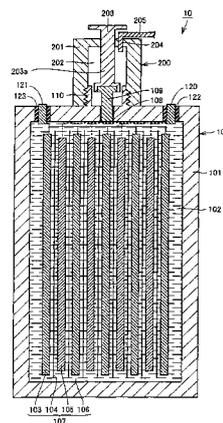
权利要求书2页 说明书17页 附图13页

(54) 发明名称

带注入功能的非水电解质二次电池、以及其使用的非水电解质二次电池和非水电解质注入装置

(57) 摘要

一种带注入功能的非水电解质二次电池、以及其使用的非水电解质二次电池和非水电解质注入装置。带注入功能的二次电池具有对应二次电池和注入装置。对应二次电池具有划分有用于收容发电部的收容室的收容体、形成于收容体的开口部、堵塞开口部的栓体、以及形成于开口部周围的连接部。注入装置具有：盖体，与连接部相连接，用于覆盖开口部及堵塞开口部的栓体，在开口部周围形成密闭空间；装卸部，用于在密闭空间从开口部装卸栓体；以及注入部，用于从打开的开口部向收容体内注入非水电解质。



1. 一种带注入功能的非水电解质二次电池,具有非水电解质二次电池和非水电解质注入装置,

所述非水电解质二次电池具有:收容体,划分有用于收容具有正极、负极、隔板及非水电解质的发电部的收容室;

开口部,形成于所述收容体;

栓体,堵塞所述开口部;以及

连接部,形成于所述收容体的外表面侧且所述开口部的周围,

所述非水电解质注入装置具有:盖体,通过与所述连接部连接,从所述收容体的外表面侧覆盖所述开口部及堵塞所述开口部的所述栓体,在所述开口部的周围形成密闭空间;

装卸部,通过使所述栓体在所述密闭空间中从所述开口部移动,将所述开口部打开,并且通过使所述栓体在所述密闭空间中向所述开口部移动,将所述开口部堵塞;以及

注入部,用于从打开的所述开口部向所述收容体内注入非水电解质,

所述装卸部能够从构成所述开口部的开口壁部卸下所述栓体,或者将所述栓体插入到所述开口壁部。

2. 根据权利要求1所述的带注入功能的非水电解质二次电池,其中,

所述装卸部具有可自由滑动地贯通所述盖体的支轴部,

所述支轴部的一端位于划分所述密闭空间的所述盖体的内表面侧,并具有能够与所述栓体连接的结构,

所述支轴部的另一端位于所述盖体的外表面侧。

3. 根据权利要求1所述的带注入功能的非水电解质二次电池,其中,所述注入部兼作能够切换所述密闭空间内的气体的排气部。

4. 根据权利要求1所述的带注入功能的非水电解质二次电池,其中,还具有能够切换所述密闭空间内的气体的排气部。

5. 根据权利要求1所述的带注入功能的非水电解质二次电池,其中,所述连接部与所述盖体旋合连接。

6. 根据权利要求1所述的带注入功能的非水电解质二次电池,其中,所述连接部与所述盖体一体形成。

7. 根据权利要求1所述的带注入功能的非水电解质二次电池,其中,所述收容体中划分所述开口部的部分与所述栓体旋合连接。

8. 一种非水电解质注入装置,用于非水电解质二次电池,该非水电解质二次电池具有:收容体,划分有用于收容具有正极、负极、隔板及非水电解质的发电部的收容室;开口部,形成于所述收容体;栓体,堵塞所述开口部;以及连接部,形成于所述收容体的外表面侧且所述开口部的周围,

所述非水电解质注入装置具有:

盖体,与所述连接部连接,以从所述收容体的外侧覆盖所述开口部及堵塞所述开口部的所述栓体,在所述开口部的周围形成密闭空间;

装卸部,通过使所述栓体在所述密闭空间中从所述开口部移动,将所述开口部打开,并且通过使所述栓体在所述密闭空间中向所述开口部移动,将所述开口部堵塞;以及

注入部,用于向所述密闭空间注入非水电解质,

所述装卸部能够从构成所述开口部的开口壁部卸下所述栓体,或者将所述栓体插入到所述开口壁部。

9. 根据权利要求 8 所述的非水电解质注入装置,其中,

所述装卸部具有可自由滑动地贯通所述盖体的支轴部,

所述支轴部的一端位于划分所述密闭空间的所述盖体的内表面侧,并具有能够与所述栓体连接的结构,所述支轴部的另一端位于所述盖体的外表面侧。

带注入功能的非水电解质二次电池、以及其使用的非水电解质二次电池和非水电解质注入装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种带注入功能的非水电解质二次电池（以下称为“带注入功能的二次电池”）、以及其使用的非水电解质二次电池（以下称为“对应二次电池”）和非水电解质注入装置（以下称为“注入装置”），尤其涉及能够在低湿度环境下补充非水电解质的带注入功能的二次电池、以及其使用的对应二次电池和注入装置。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池等非水电解质二次电池具有高电压、高能量密度，而且贮存性、耐泄露性等可靠性良好。因此，非水电解质二次电池已经作为手机和笔记本电脑等的小型电源得到实际应用，另外也在尝试在汽车用途和电力贮存用途等大中型用途方面的应用。

[0003] 关于锂离子二次电池的正极活性物质，可以列举以二硫化钛、五氧化钒和三氧化钼为代表的锂钴复合氧化物、锂镍复合氧化物及尖晶石型锂锰氧化物等、利用通式 Li_xMO_2 （其中，M 为一种以上的过渡金属）表示的各种化合物。

[0004] 关于锂离子二次电池的负极活性物质，可以列举以金属锂和含锂合金为代表的能够吸收并放出锂的碳材料等各种物质。尤其在使用碳材料作为负极活性物质时，具有能够获得循环寿命长的电池、而且安全性高的优点。

[0005] 锂离子二次电池的非水电解质通常采用在混合溶剂中溶解了 LiPF_6 、 LiBF_4 等支撑盐的电解液，所述混合溶剂是指碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯等高介电常数的溶剂、与碳酸二乙酯等低粘度的溶剂的混合溶剂。

[0006] 以前，锂离子二次电池是密闭式的，充电放电循环寿命也长，所以在使用预定次数后其放电容量明显下降的情况下，判定为电池的寿命已尽，对其进行废弃处理。并且，被废弃处理的锂离子二次电池被回收，提取能够利用的材料进行再次利用。

[0007] 但是，将构成电池的材料 100% 再次利用是很困难的事情，要求发明寿命已尽的电池的有效利用方法。并且，对于上述的大中型用途的锂离子二次电池，存在需要 10 ~ 20 年单位的寿命和数千 ~ 数万循环的充电放电循环寿命的情况，而利用现有的电池结构很难实现这种长寿命。

[0008] 与此对应，例如在日本特开 2001-210309 号公报中提出了一种锂离子二次电池，在电池容器上设置注入口栓，以便对由于充电放电循环的反复而使得放电容量下降的锂离子二次电池补充新的非水电解质，由此恢复放电容量。

[0009] 但是，非水电解质需要在低湿度环境下进行处理，例如在进行湿度管理的手套式操作箱等设备内进行处理。因此，通常在对锂离子二次电池补充非水电解质时，需要使锂离子二次电池移动到所述设备内，存在操作烦杂的问题。

[0010] 另外，在电力贮存用途和汽车用途中采用的锂离子二次电池是大型电池，存在手套式操作箱等设备内的作业困难的情况、或者向手套式操作箱内的搬入困难的情况。因此，存在非水电解质在低湿度环境下向大中型锂离子二次电池注入困难的问题。

[0011] 另外,与以前的便携式和个人电脑中使用的小型锂离子二次电池相比,以长寿命为目标的电力贮存用和汽车用等大中型锂离子二次电池中,由于液体枯竭而导致的容量保持率下降是重大问题,不可忽视。

发明内容

[0012] 本发明的目的在于,提供一种能够在低湿度环境下补充非水电解质的带注入功能的二次电池、以及其使用的对应二次电池和注入装置。

[0013] 本发明的一种带注入功能的二次电池,具有对应二次电池和注入装置,对应二次电池具有:收容体,划分有用于收容具有正极、负极、隔板及非水电解质的发电部的收容室;开口部,形成于收容体;栓体,堵塞开口部;以及连接部,形成于收容体的外表面侧且开口部周围,注入装置具有:盖体,通过与连接部连接,从收容体的外表面侧覆盖开口部及堵塞开口部的栓体,在开口部周围形成密闭空间;装卸部,通过使栓体在密闭空间中从开口部移动,将开口部打开,并且通过使栓体在密闭空间中向开口部移动,将开口部堵塞;以及注入部,用于从打开的开口部向收容体内注入非水电解质。

[0014] 在本发明的带注入功能的二次电池中,优选装卸部具有自由滑动地贯通盖体的支轴部,支轴部的一端位于划分密闭空间的盖体的内表面侧,并具有能够与栓体连接的结构,支轴部的另一端位于盖体的外表面侧。

[0015] 在本发明的带注入功能的二次电池中,也可以是注入部兼作能够切换密闭空间内的气体的排气部,还可以具有能够切换密闭空间内的气体的排气部。

[0016] 在本发明的带注入功能的二次电池中,优选连接部与盖体旋合连接,连接部与所述盖体也可以一体形成。

[0017] 在本发明的带注入功能的二次电池中,优选收容体中划分有开口部的部分与栓体旋合连接。

[0018] 另外,本发明的一种对应二次电池,具有:收容体,划分有用于收容具有正极、负极、隔板及非水电解质的发电部的收容室;开口部,形成于收容体;栓体,堵塞开口部;以及连接部,形成于收容体的外表面侧且开口部周围,通过与盖体连接而在开口部的周围形成密闭空间,盖体从收容体的外表面侧覆盖开口部及堵塞开口部的栓体。

[0019] 另外,本发明的一种注入装置,用于对应二次电池,该对应二次电池具有:收容体,划分有用于收容具有正极、负极、隔板及非水电解质的发电部的收容室;开口部,形成于收容体;栓体,堵塞开口部;以及连接部,形成于收容体的外表面侧且开口部周围,注入装置具有:盖体,与连接部连接,以从收容体的外侧覆盖开口部及堵塞开口部的栓体,在开口部周围形成密闭空间;装卸部,通过使栓体在密闭空间中从开口部移动,将开口部打开,并且通过使栓体在密闭空间中向开口部移动,将开口部堵塞;以及注入部,用于向密闭空间注入非水电解质。

[0020] 在本发明的注入装置中,优选装卸部具有自由滑动地贯通盖体的支轴部,支轴部的一端位于划分密闭空间的盖体的内表面侧,并具有能够与栓体连接的结构,支轴部的另一端位于盖体的外表面侧。

[0021] 另外,本发明的一种带注入功能的二次电池,具有:收容体,具有用于收容具有正极、负极、隔板及非水电解质的发电部的收容室、与收容室连通的开口部、以及通过开口部

与收容室连通并用于收容补充用的非水电解质的副收容室；和栓体，能够从收容体的外侧在开口部上自由地装卸。

[0022] 本发明的带注入功能的二次电池优选在收容体中划分有副收容室的部分形成有副开口部，用于使副收容室与收容体的外部连通，栓体的一部分能够自由装卸地与开口部嵌合，栓体的另一部分贯通副开口部而露出于收容体的外侧。

[0023] 在本发明的带注入功能的二次电池中，优选开口部与副开口部相对。

[0024] 在本发明的带注入功能的二次电池中，优选收容体中划分有开口部的部分与栓体旋合连接，还优选收容体中划分有副开口部的部分与栓体旋合连接。

[0025] 在本发明的带注入功能的二次电池中，优选在收容体中划分有副收容室的部分形成有补给部，用于从收容体的外侧向副收容室注入补充用的非水电解质。

[0026] 在本发明的带注入功能的二次电池中，优选补给部包括：补给口部，与副收容室连通而使副收容室与收容体的外侧连通；和补给口用的栓体，可自由装卸地与补给口部嵌合。

[0027] 在本发明的带注入功能的二次电池中，优选收容体中划分有补给口部的部分与补给口用的栓体旋合连接。

[0028] 根据本发明，能够容易地在低湿度环境下补充非水电解质。

[0029] 本发明的上述及其他目的、特征和优点，根据表示作为本发明示例的优选实施方式的附图及以下相关说明将更加明确。

附图说明

[0030] 图 1 是第 1 实施方式的带注入功能的二次电池的简要剖视图。

[0031] 图 2 是从上表面侧观察第 1 实施方式的对应二次电池时的简要图。

[0032] 图 3 是表示连接部及盖体的连接结构的一例的简要图。

[0033] 图 4 是表示在盖体上设置有排气部时的带注入功能的二次电池的结构图的简要图。

[0034] 图 5A 是用于说明第 1 实施方式的带注入功能的二次电池中的补充用非水电解质的注入动作的图。

[0035] 图 5B 是用于说明第 1 实施方式的带注入功能的二次电池中的补充用非水电解质的注入动作的图。

[0036] 图 5C 是用于说明第 1 实施方式的带注入功能的二次电池中的补充用非水电解质的注入动作的图。

[0037] 图 6A 是用于说明具有栓体的密封部件的形状的图。

[0038] 图 6B 是用于说明具有栓体的密封部件的形状的图。

[0039] 图 7 是第 2 实施方式的对应二次电池的简要剖视图。

[0040] 图 8A 是用于说明第 2 实施方式的对应二次电池中的补充用非水电解质的注入动作的图。

[0041] 图 8B 是用于说明第 2 实施方式的对应二次电池中的补充用非水电解质的注入动作的图。

[0042] 图 9 是第 3 实施方式的注入装置的简要剖视图。

[0043] 图 10 是表示对应二次电池中的端子的配置位置的一例的简要剖视图。

[0044] 图 11 是第 4 实施方式的带注入功能的二次电池的简要剖视图。

- [0045] 图 12A 是用于说明具有栓体的密封部件的形状的图。
- [0046] 图 12B 是用于说明具有栓体的密封部件的形状的图。
- [0047] 图 13A 是表示制造第 4 实施方式的带注入功能的二次电池的工序的简要图。
- [0048] 图 13B 是表示制造第 4 实施方式的带注入功能的二次电池的工序的简要图。
- [0049] 图 13C 是表示制造第 4 实施方式的带注入功能的二次电池的工序的简要图。
- [0050] 图 14 是用于说明第 4 实施方式的带注入功能的二次电池中的补充用非水电解质的注入动作的图。
- [0051] 图 15 是具有补给部的带注入功能的二次电池的简要剖视图。

具体实施方式

[0052] 下面,参照附图详细说明本发明的实施方式。另外,在下面示出的实施方式中,对相同或者对应的部分标注相同的标号,不进行重复说明。

[0053] < 第 1 实施方式 >

[0054] 第 1 实施方式涉及由对应二次电池和注入装置构成的带注入功能的二次电池。

[0055] 《带注入功能的二次电池的结构》

[0056] 使用图 1 说明本实施方式的带注入功能的二次电池。在本实施方式中采用层叠方型的带注入功能锂离子二次电池。图 1 是第 1 实施方式的带注入功能的二次电池的剖视图。

[0057] 在图 1 中,带非水电解质注入功能锂离子二次电池(以下称为“带注入功能的二次电池”)10 具有锂离子二次电池(以下称为“对应二次电池”)100 和非水电解质注入装置(以下称为“注入装置”)200。下面,详细说明对应二次电池 100 和注入装置 200 各自的结构。

[0058] 1. 对应二次电池

[0059] 对应二次电池 100 具有收容体 101,将多个正极 105、隔板 104 及负极 103 按照该顺序进行层叠,并收容在该收容体 101 内的收容室 102 中。并且,在收容室 102 内填充有非水电解质 106。由正极 105、隔板 104、负极 103 及非水电解质 106 构成发电部 107。

[0060] 并且,在收容体 101 设有贯通收容体 101 内外的正极端子 120 和负极端子 121,绝缘部件 122、123 被设置成为分别夹在正极端子 120 与收容体 101 之间、以及负极端子 121 与收容体 101 之间。各正极 105 通过图中虚线示出的正极集电导线与正极端子 120 连接,各负极 103 通过图中实线示出的负极集电导线与负极端子 121 连接。

[0061] 正极 105 具有在集电体表面形成有正极活性物质材料的结构。关于正极活性物质材料,可以采用通常在锂离子二次电池中使用的锂与过渡金属的复合氧化物。关于锂与过渡金属的复合氧化物的类型有尖晶石型、NASICON 型及橄榄石型等。其中,具有橄榄石型结构的利用 Li_xMPO_4 (其中, X 为正数, M 为一种以上的过渡金属) 表示的锂过渡金属氧化物,在进行锂离子二次电池的充电时的热稳定性比较高。

[0062] 因此,在采用需要特别高的稳定性的大容量的锂离子二次电池的情况下,正极 105 的材料优选具有橄榄石型结构的化合物。更具体地讲,优选采用非水电解质的分解比较少、稳定性比较高的磷酸铁锂。

[0063] 隔板 104 具有如下作用:将正极 105 和负极 103 隔离以防止内部短路,并保持电解液即非水电解质 106,保持正极负极之间的离子传导性。关于隔板 104 的材料,可以采用聚

乙烯、聚丙烯等聚烯烃类的微多孔膜。并且,也可以采用由玻璃纤维、芳香族聚酰胺纤维、纤维素纤维等构成的无纺布。这种无纺布的热稳定性高,能够提高电池的安全性。

[0064] 负极 103 具有在集电体表面形成有负极活性物质材料的结构。关于负极活性物质材料,可以采用通常在锂离子二次电池中使用的材料。尤其优选采用可逆性良好的石墨等碳类材料。

[0065] 非水电解质 106 是由锂离子导体即非水类有机溶剂和锂盐构成的电解液,可以采用在例如碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯等中溶解了 LiPF_6 的电解液。电解液也可以具有粘度。

[0066] 在收容上述的发电部 107 的收容体 101 形成有开口部 108,用于使收容室 102 与收容体 101 的外部相连通,开口部 108 被栓体 109 堵塞。

[0067] 在后面叙述的补充用非水电解质的注入动作中,需要将栓体 109 从收容体 101 中划开开口部 108 的部分(以下称为“开口壁部”)卸下,并将栓体 109 插入开口壁部中。因此,优选收容体 101 的形成有开口部 108 的面的面积为 8cm^2 以上。在收容体 101 的形成有开口部 108 的面的面积为 8cm^2 以上的情况下,不需要怎末减小开口部 108 及堵塞开口部 108 的栓体 109,从成本方面以及注入动作的作业性方面讲都是优选方式。在形成有开口部 108 的面的面积小于 8cm^2 的情况下,认为形成用于与后面叙述的盖体 201 相连接的连接部 110 的面积将不足,收容体 101 不能保持足够的强度。更优选形成有开口部 108 的面的面积为 10cm^2 以上。

[0068] 更具体地讲,在收容体 101 为方型的情况下,优选收容体 101 的形成有开口部 108 的面的两条边至少都在 1cm 以上。在收容体 101 为圆筒型的情况下,优选收容体 101 的形成有开口部 108 的面的直径至少在 1cm 以上。收容体 101 的形成有开口部 108 的位置没有特别限定,但优选形成于收容体 101 的平坦的部分。收容体 101 的材料没有特别限定,例如可以采用铁、对铁实施镀镍的镀镍铁、不锈钢、铝。

[0069] 构成开口部 108 的开口壁部的形状及栓体 109 的形状没有特别限定,只要是收容室 102 内部与外部隔绝的连接的结构即可。例如,如图 1 所示,优选在开口壁部及栓体 109 的相互连接的位置都形成有螺旋形状的槽。通过使开口壁部及栓体 109 都具有螺旋形状的槽,能够相互旋合连接,能够容易将收容室 102 与收容体 101 的外部隔绝。并且,开口壁部及栓体 109 也可以具有倾斜的槽来取代螺旋形状的槽,只要是能够相互装卸地嵌合的形状即可。

[0070] 在开口壁部与栓体 109 相互旋合连接的情况下,优选开口壁部的厚度为 1.5mm 以上。在开口壁部的厚度为 1.5mm 以上的情况下,能够将螺旋形状的栓体 109 牢靠地旋合连接在开口壁部上,能够容易保持收容室 102 的气密状态。

[0071] 并且,通常在锂离子二次电池中设有安全阀,以便当电池内压在过度充电时和高温状态下上升的情况下,将电池内压释放,以避免电池爆炸等危险。在对应二次电池 100 具有安全阀的情况下,需要使栓体 109 不能在安全阀动作之前从开口壁部脱出。因此,在设置安全阀的情况下,堵塞开口部 108 的栓体 109 构成为使其耐压达到安全阀的动作压力以上。另外,此处所说的耐压是指栓体 109 不能从开口壁部脱出的压力。

[0072] 并且,对应二次电池 100 还具有形成于收容体 101 的外表面侧的连接部 110。图 2 是从上面观察第 1 实施方式的对应二次电池时的简要图。

[0073] 在图 2 中,连接部 110 形成于收容体 101 的外表面侧,并且包围开口部 108(栓体

109) 的周围。连接部 110 通过与后面叙述的盖体 201 连接,能够在开口部 108 及堵塞开口部 108 的栓体 109 的周围形成与外部环境隔绝的密闭空间 202(参照图 1)。

[0074] 连接部 110 也可以不设于栓体 109 的全周,只要通过连接部 110 与后面叙述的盖体 201 连接,能够在栓体 109 的周围形成密闭空间 202 即可。另外,在图 2 中,在栓体 109 的顶部形成有一个槽,但栓体 109 的顶部没有特别限定,例如也可以是六边形状。

[0075] 2. 注入装置

[0076] 在图 1 中,带注入功能的二次电池 10 的注入装置 200 具有一端封闭的筒形状的盖体 201,形成盖体 201 的开口的另一端的缘部与对应二次电池 100 的连接部 110 连接。盖体 201 的形状不限于图 1 所示的筒形状,只要是如下结构即可,即通过与连接部 110 连接,能够在盖体 201 的内表面侧与对应二次电池 100 之间、且开口部 108 和封闭开口部 108 的栓体 109 周围形成密闭空间 202。

[0077] 盖体 201 及连接部 110 的连接结构没有特别限定,只要是连接部 110 和盖体 201 以紧密粘接的状态连接的结构即可。尤其优选在连接部 110 和盖体 201 的相互接触的位置都形成有螺旋形状的槽。通过使连接部 110 和盖体 201 分别形成螺旋形状的槽,连接部 110 和盖体 201 能够相互旋合连接,能够容易形成密闭空间 202。连接部 110 和盖体 201 也可以形成倾斜的槽形状来取代螺旋形状的槽。

[0078] 在图 1 中形成为连接部 110 的外周面与盖体 201 的内周面相连接的结构,但也可以构成为连接部 110 的内周面与盖体 201 的外周面相连接。并且,还可以如图 3 所示,盖体 201 与形成于收容体 101 的外表面侧的连接部 111 相连接。另外,连接部 110 和盖体 201 也可以一体形成。

[0079] 返回图 1,注入装置 200 还具有用于从开口壁部装卸栓体 109 的装卸部 203。装卸部 203 能够在通过盖体 201 与连接部 110 相连接而形成的密闭空间 202 中与栓体 109 连接。装卸部 203 使所连接的栓体 109 向图中上方移动,并从开口壁部将栓体 109 卸下,能够将开口部 108 打开。并且,装卸部 203 使所连接的栓体 109 从图中上方向下方移动,并将栓体 109 插入到开口壁部中,能够堵塞开口部 108。

[0080] 装卸部 203 的结构只要是能够与栓体 109 连接、并从开口壁部装卸栓体 109 的结构即可。例如,如图 1 所示,优选装卸部 203 的支轴 203a 沿图中的上下方向滑动自如地贯通盖体 201,并且位于盖体 201 的内表面侧的一端具有能够与栓体 109 连接的形状,另一端具有位于盖体 201 的外表面侧的形状。根据这种结构,能够使与装卸部 203 连接的栓体 109 容易沿图中上下方向移动,因而能够容易从开口壁部卸下栓体 109,或者容易将栓体 109 插入到开口壁部中,容易实现开口部 108 的打开、堵塞。

[0081] 装卸部 203 与栓体 109 的连接结构例如能够采用嵌入结构等。并且,也可以是如下结构,栓体 109 为磁性体,装卸部 203 借助磁力作用来抽拉或者排斥栓体 109,由此从开口部 108 卸下栓体 109,或者将栓体 109 插入到开口部 108 中。在这种情况下,能够简化装卸部 203 及栓体 109 彼此的连接部分的结构。

[0082] 并且,注入装置 200 还具有注入部 204。注入部 204 只要是能够将非水电解质从打开的开口部 108 注入到收容体 101 内的结构即可。例如,注入部 204 也可以是使形成于注入装置 200 的内表面侧的密闭空间 202 和非水电解质注入装置 200 的外部连通的诸如孔那样的结构。在这种情况下,例如将注入管 205 的一端插入注入部 204,并从另一端注入非水

电解质,由此能够向密闭空间 202 中注入非水电解质,结果,能够将非水电解质从打开的开口部 108 注入到收容体 101 内。

[0083] 在不需要使密闭空间 202 与外部连通时,可以使用栓等堵塞注入部 204。并且,注入部 204 也可以是带盖的孔,还可以是带盖的管。并且,也可以在注入部 204 连接排气装置、除湿装置等,进行密闭空间 202 内的除湿。在这种情况下,注入部 204 能够兼做排气部。

[0084] 并且,注入装置 200 还可以如图 4 所示具有排气部 206。排气部 206 可以构成为能够切换密闭空间 202 内的气体,例如可以是与注入部 204 相同地、使形成于注入装置 200 的内表面侧的密闭空间 202 和注入装置 200 的外部连通的诸如孔那样的结构。在这种情况下,在不需要使密闭空间 202 与外部连通时,可以使用栓等堵塞排气部 206。并且,排气部 206 也可以是带盖的孔,还可以是带盖的管。将排气管 207 的一端插入到排气部 206 中,将排气管 207 的另一端与具有除湿功能的除湿装置连接,由此能够进行密闭空间内的气体的除湿。

[0085] 《补充用非水电解质的注入动作》

[0086] 下面,使用图 5A ~ 5C 说明使用了上述的带注入功能的二次电池 10 的补充用非水电解质的注入动作。

[0087] 图 5A ~ 5C 是用于说明第 1 实施方式的带注入功能的二次电池中的补充用非水电解质的注入动作的图。

[0088] 首先,从图 5A 所示的状态下,使装卸部 203 沿图中箭头方向移动。装卸部 203 沿图中箭头方向移动,装卸部 203 的与栓体 109 连接的部分到达栓体 109,如图 5B 所示,装卸部 203 与栓体 109 相连接。

[0089] 然后,从图 5B 所示的状态下,在装卸部 203 与栓体 109 相连接的状态下,使装卸部 203 沿图中箭头方向旋转并移动。由此,按照图 5C 所示的状态所示,栓体 109 被从开口壁部卸下,开口部 108 打开,收容室 102 与密闭空间 202 连通。

[0090] 然后,从注入管 205 的未图示的另一端注入补充用非水电解质,由此能够将非水电解质注入到密闭空间 202 内。并且,该非水电解质经过开口部 108 被注入到收容室 102 内,并补充给发电部 107。

[0091] 在非水电解质的注入完成后,从图 5C 所示的状态下,使装卸部 203 旋转并沿图中箭头方向移动,将栓体 109 插入到开口壁部中,由此将开口部 108 堵塞,将密闭空间 202 和收容室 102 隔绝。通过以上动作,不会使非水电解质暴露在外部环境下,即能够在低湿度环境下将非水电解质补充给带注入功能的二次电池 10。

[0092] 在普通的非水电解质二次电池中,不存在从外部补充新的非水电解质的概念,在由于非水电解质减少即所谓液体枯竭而使得放电容量下降时,不能从外部补充非水电解质。并且,电池制造需要在露点 (Dew point) 温度 -40°C 以下、水分量 0.013% 以下的环境下进行,在补充非水电解质时也需要低湿度环境,而普通的非水电解质二次电池当然也是如此,即使是日本特开 2001-210309 号公报公开的锂离子二次电池的结构,也不能满足这种要求。

[0093] 而根据第 1 实施方式,能够将开口部 108 的周围设为与外部环境隔绝的状态,开口部 108 能够使收容室 102 内外连通。因此,不会将补充用非水电解质暴露在高湿度(外部环境)下,因而能够容易在低湿度环境下补充非水电解质。

[0094] 并且,即使带注入功能的二次电池 10 在注入装置 200 被卸下的状态下使用,通过在补充用非水电解质的注入动作时安装注入装置 200 并使其动作,也能够容易在低湿度环境下补充非水电解质。因为通过在安装注入装置 200 后进行上述的注入动作,能够避免在注入补充用非水电解质的动作过程中补充用非水电解质被暴露在高湿度下的状态。

[0095] 并且,在第 1 实施方式中,当进行补充动作时成为图 5A 所示的状态之后,通过在一端被插入到注入部 204 中的注入管 205 的另一端连接除湿装置,能够进行密闭空间 202 内的气体的除湿。另外,该动作可以在图 5A 所示的状态时进行,也可以在图 5B 所示的状态时进行。

[0096] 并且,在第 1 实施方式中,优选对应二次电池 100 具有用于填埋栓体 109 与开口壁部的间隙的密封部件,以便提高收容室 102 的气密性。例如,如图 6A 及 6B 所示,能够在栓体 109 的顶部 109a 与轴部 109b 相连接的部分设置 O 环形状或者矩形状的密封部件 112。并且,也可以在收容体 101 的外表面侧的表面且开口部 108 的附近设置密封部件 112。

[0097] 关于密封部件 112 优选能够承受有机电解液即非水电解质的材料,例如聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、PP 与 PE 的共聚物、丁苯橡胶、三元乙丙单体、丁基橡胶、硅酮橡胶、含氟树脂橡胶、聚四氟乙烯制特氟龙(注册商标)密封带等。

[0098] < 第 2 实施方式 >

[0099] 第 2 实施方式涉及能够安装注入装置的对应二次电池。

[0100] 《对应二次电池的结构》

[0101] 图 7 是第 2 实施方式的对应二次电池的简要剖视图。另外,在图 7 中没有图示各绝缘部件、各端子及各集电导线。图 7 所示的对应二次电池 20 的结构与图 1 所示的带注入功能的二次电池 10 的对应二次电池 100 相同,所以不再重复说明。

[0102] 《补充用非水电解质的注入动作》

[0103] 下面,使用图 8A 和 8B 以及图 5A ~ 5C 说明使用了上述的对应二次电池 20 的补充用非水电解质的注入动作。

[0104] 图 8A 和 8B 是用于说明第 2 实施方式的对应二次电池中的补充用非水电解质的注入动作的图。

[0105] 首先,如图 8A 所示,在对应二次电池 20 上安装注入装置 30,以使对应二次电池 20 的连接部 110 与后面叙述的注入装置 30 的盖体 201 连接。在图 8A 中,通过使盖体 201 旋转并沿图中箭头方向移动,盖体 201 的螺旋形状的槽与连接部 110 的螺旋形状的槽旋合连接,但盖体 201 与连接部 110 的连接结构不限于此。

[0106] 然后,如图 8B 所示,盖体 201 与连接部 110 完全旋合连接,由此注入装置 30 被安装在对应二次电池 20 上,并在盖体 201 的内侧形成密闭空间 202。并且,注入管 205 被插入到注入部 204 中,然后进行与图 5A ~ 5C 相同的动作,由此能够将补充用的非水电解质注入到对应二次电池 20 中。

[0107] 根据第 2 实施方式,在从开口壁部去除栓体 109 之前,能够在盖体 201 的内表面侧且开口部 108 及栓体 109 的周围形成密闭空间 202。由此,能够在密闭空间 202 内从开口壁部卸下栓体 109,能够将补充用的非水电解质注入到收容室 102 内,而且不会暴露在外部环境下。因此,能够避免在注入补充用非水电解质的动作过程中补充用非水电解质被暴露在高湿度下的状态,因而能够在低湿度环境下补充非水电解质。

[0108] < 第 3 实施方式 >

[0109] 第 3 实施方式涉及能够被安装在对应二次电池上的注入装置。

[0110] 《注入装置的结构》

[0111] 图 9 是第 3 实施方式的注入装置的简要剖视图。图 9 所示的注入装置 30 的结构与图 1 所示的注入装置 200 相同,所以不再重复说明。注入装置 30 是用于向对应二次电池 20 注入补充用的非水电解质的注入装置。

[0112] 《向对应二次电池注入补充用非水电解质的动作》

[0113] 通过注入装置 30 向对应二次电池注入补充用非水电解质的动作,与在上述第 2 实施方式中说明的注入动作相同,所以不再重复说明。

[0114] 根据第 3 实施方式,能够在盖体 201 的内表面侧且对应二次电池 20 的开口部 108 及栓体 109 的周围形成密闭空间 202。由此,能够在密闭空间 202 内从开口壁部卸下栓体 109,能够将补充用的非水电解质注入到对应二次电池 20 中,而且不会暴露在外部环境下。因此,能够在注入补充用非水电解质的动作过程中始终避免补充用非水电解质被暴露在高湿度下的状态,因而能够在低湿度环境下补充非水电解质。

[0115] 并且,也可以在向注入部 204 连接注入管 205 之前,向注入部 204 连接除湿装置。由此,能够进行密闭空间 202 内的空气的除湿,能够在低湿度环境下补充非水电解质。并且,盖体 201 也可以具有用于连接除湿装置的排气部。

[0116] 在以上的第 1 ~ 第 3 实施方式中使用方型的锂离子二次电池进行了说明,但在本发明中采用的带注入功能的二次电池及对应二次电池不限于上述方型的二次电池。例如,在第 1 ~ 第 3 实施方式中,说明了用于注入补充用非水电解质的开口部 108 与由正极 105、负极 103 及隔板 104 构成的层叠体的边缘方向相对的情况,但层叠体的边缘方向也可以朝向图 1 中的横方向。并且,正极 105、负极 103 及隔板 104 可以卷绕,也可以使用圆筒型的带注入功能的二次电池及对应二次电池。

[0117] 但是,如图 1 所示,开口部 108 与层叠体及卷绕体的边缘部分相对时,从开口部 108 注入的补充用非水电解质容易渗透,所以从这一点讲是优选方式。并且,从具有更多适合于形成开口部 108 的平坦部分的角度考虑,相比圆筒型的带注入功能的二次电池及对应二次电池,更优选方型的带注入功能的二次电池及对应二次电池。

[0118] 并且,在第 1 及第 2 实施方式中,采用了正极端子和负极端子被设置在收容体 101 中形成有开口部 108 的面对应二次电池 100、20,但正极端子和负极端子也可以被设置在收容体 101 的其他面上。例如,如图 10 所示,各端子及集电导线也可以设置在收容体 101 的与形成有开口部 108 的面相对的面。在这种情况下,不会由于端子的存在而限制开口部 108、连接部 110、注入装置 30 等的结构。并且,关于注入动作也能够获得比较高的自由度。

[0119] < 第 4 实施方式 >

[0120] 第 4 实施方式涉及一体型的带注入功能的二次电池。

[0121] 《非水电解质二次电池的结构》

[0122] 使用图 11 来说明本实施方式的带注入功能的二次电池。在本实施方式中采用层叠方型锂离子二次电池。图 11 是本实施方式的带注入功能的二次电池的简要剖视图。

[0123] 在图 11 中,带注入功能的二次电池 300 具有作为框体的收容体 301。在收容体 301

内划分有收容室 302、与该收容室 302 连通的开口部 308、通过该开口部 308 与收容室 302 连通的副收容室 309。用于使收容室 302 和副收容室 309 连通的开口部 308 被栓体 310 堵塞,在与收容室 302 隔绝的副收容室 309 中收容有补充用非水电解质 311。

[0124] 将多个正极 303、隔板 304 及负极 305 按照该顺序进行层叠,并收容在收容室 302 中。并且,在收容室 302 内填充了非水电解质 306。由正极 303、隔板 304、负极 305 及非水电解质 306 构成发电部 307。

[0125] 各正极 303 和各负极 305 分别与收容室 302 内的未图示的正极集电导线及负极集电导线连接。各正极集电导线及负极集电导线的一部分形成为向收容体 301 的外侧突出,该突出的部分分别成为带注入功能的二次电池 300 的正极端子和负极端子。

[0126] 正极 303 具有在集电体表面形成有正极活性物质材料的结构。正极活性物质材料可以采用在锂离子二次电池中通常采用的锂与过渡金属的复合氧化物。在本实施方式中,在采用尤其需要提高稳定性的大容量的锂离子二次电池的情况下,关于正极 303 的材料,优选采用具有橄榄石型结构的化合物。更具体地讲,优选采用非水电解质的分解比较少、稳定性高的磷酸铁锂。

[0127] 隔板 304 具有如下作用,将正极 303 和负极 305 隔离以防止内部短路,并保持电解液即非电解质,保持正极负极之间的离子传导性。关于隔板 304 的材料,可以采用聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃类的微多孔膜。并且,也可以采用由玻璃纤维、芳香族聚酰胺纤维、纤维素纤维等构成的无纺布。这种无纺布的热稳定性高,能够提高电池的安全性。

[0128] 负极 305 具有在集电体表面形成有负极活性物质材料的结构。关于负极活性物质材料,可以采用通常在锂离子二次电池中使用的材料。尤其优选采用可逆性良好的石墨等碳类材料。

[0129] 非水电解质 306、311 是由锂离子导体即非水类有机溶剂和锂盐构成的电解液,可以采用在例如碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯等中溶解了 LiPF_6 的电解液。电解液也可以具有粘度。

[0130] 堵塞开口部 308 的栓体 310 只要是能够从收容体 301 的外侧向开口部 308 装卸自如的结构即可。例如,如图 11 所示,可以构成为栓体 310 的一部分即轴部 310a 堵塞开口部 308,栓体 310 的另一部分即顶部 310b 露出于收容体 301 的外侧。在这种情况下,通过使栓体 310 的顶部 310b 向图中上方移动,能够容易从开口部 308 卸下栓体 310,通过使所卸下的栓体 310 向图中下方移动,能够容易将栓体 310 插入到开口部 308 中。

[0131] 并且,如图 11 所示,在使顶部 310b 露出于收容体 301 的外部的情况下,在收容体 301 的划分副收容室 309 的部分形成副开口部 312,但优选副开口部 312 与开口部 308 相对。例如,在副开口部 312 位于划分副收容室 309 的收容体 301 的侧面,即副开口部 312 与开口部 308 不相对的情况下,栓体 310 的形状变复杂。

[0132] 收容体 301 的划分开口部 308 的部分(以下称为“开口壁部”)的形状、以及栓体 310 的与开口壁部连接的部分的形状没有特别限制,只要是能够将收容室 302 与副收容室 309 隔绝地连接的形状即可。例如,如图 11 所示,优选在开口壁部及栓体 310 的相互连接的位置都形成有螺旋形状的槽。通过使开口壁部及栓体 310 都具有螺旋形状的槽,能够将开口壁部及栓体 310 旋合连接,能够容易将收容室 302 与副收容室 309 隔绝。并且,开口壁部及栓体 310 也可以具有倾斜的槽来取代螺旋形状的槽,只要是能够相互装卸并紧密连接嵌

合的形状即可。

[0133] 并且,在栓体 310 的一部分贯通副开口部 312 并露出于收容体 301 的外侧的情况下,收容体 301 的划分副开口部 312 的部分(以下称为“副开口壁部”)的形状、以及栓体 310 的与副开口壁部连接的部分的形状没有特别限制,只要是能够将副收容室 309 与外部隔绝地连接的形状即可。例如,如图 11 所示,优选在副开口壁部及栓体 310 的相互连接的位置都形成有螺旋形状的槽,由此能够将副开口壁部及栓体 310 旋合连接,能够容易将副收容室 309 与外部隔绝。并且,副开口壁部也可以具有倾斜的槽来取代螺旋形状的槽,只要是能够相互装卸并紧密连接嵌合的形状即可。

[0134] 并且,优选具有用于填埋栓体 310 与副开口壁部 312 的间隙的密封部件,以便提高副收容室 309 的气密性。例如,如图 12A 及 12B 所示,能够在栓体 310 的顶部 310b 与轴部 310a 相连接的部分设置 O 环形状或者矩形状的密封部件 400。并且,也可以在收容体 301 的外表面侧的表面且副开口部 312 的附近设置密封部件 400。另外,也可以具有用于填埋栓体 310 与开口部 308 的间隙的密封部件 400。

[0135] 关于密封部件 400 优选能够承受有机电解液的材料,例如聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、PP 与 PE 的共聚物、丁苯橡胶、三元乙丙单体、丁基橡胶、硅酮橡胶、含氟树脂橡胶、聚四氟乙烯制特氟龙(注册商标)密封带等。

[0136] 优选将收容体 301 的形成有开口部 308 及 / 或副开口部 312 的各面的面积设为 8cm^2 以上。在收容体 301 的形成有开口部 308 及 / 或副开口部 312 的各面的面积为 8cm^2 以上的情况下,不需要怎么减小开口部 308、副开口部 312 及栓体 310,从成本方面及注入动作的作业性方面讲都是优选方式。在形成有开口部 308 及 / 或副开口部 312 的面的面积小于 8cm^2 的情况下,认为收容体 301 不能保持足够的强度。更优选形成有开口部 308 及 / 或副开口部 312 的面的面积为 10cm^2 以上。

[0137] 更具体地讲,在收容体 301 为方型的情况下,优选收容体 301 的形成有开口部 308 及 / 或副开口部 312 的面的两条边至少都在 1cm 以上。在收容体 31 为圆筒型的情况下,优选收容体 301 的形成有开口部 308 及 / 或副开口部 312 的面的直径至少都在 1cm 以上。收容体 301 的材料没有特别限定,例如可以采用铁、对铁实施镀镍的镀镍铁、不锈钢、铝。

[0138] 在开口部 308 及 / 或副开口部 312 与栓体 310 相互旋合连接的情况下,优选收容体 301 的形成开口部 308 及 / 或副开口部 312 的部分的部件厚度、即开口壁部及 / 或副开口壁部的厚度为 1.5mm 以上。在开口壁部及 / 或副开口壁部的厚度为 1.5mm 以上的情况下,能够将螺旋形状的栓体 310 牢靠地旋合连接在开口部 308 及 / 或副开口部 312 上,能够容易保持收容室 302 的气密状态、副收容室 309 的气密状态。

[0139] 并且,在带注入功能的二次电池 300 具有安全阀的情况下,需要使栓体 310 不能在安全阀动作之前从开口部 308 脱出。因此,在设置安全阀的情况下,堵塞开口部 308 的栓体 310 构成为使其耐压达到安全阀的动作压力以上。另外,此处所说的耐压是指栓体 310 不能从开口部 308 脱出的压力。

[0140] 《制作带注入功能的二次电池》

[0141] 下面,说明上述的带注入功能的二次电池 300 的制作方法的一例。

[0142] 图 13A ~ 13C 是表示制造第 4 实施方式的带注入功能的二次电池的工序的一例的简要图。

[0143] 首先,准备如图 13A 所示的在收容室 302 收容了发电部 307 的收容体 301。在此时的收容体 301 中,除了开口部 308 及副开口部 312 之外,还形成有用于向副收容室 309 注入补充用非水电解质的注入部 500。

[0144] 关于将发电部 307 收容在收容室 302 中的方法,可以按照通常的层叠型锂离子二次电池的制造方法。例如,首先把将正极 303、隔板 304 及负极 305 按照该顺序进行层叠得到的层叠体,收容在底面敞开的收容室 302 中。此处的底面是指收容体 301 的划分收容室 302 的部分,即图 11 中的带注入功能的二次电池 300 的最下面。

[0145] 并且,被收容在收容室 302 中的各正极 303 和各负极 305,分别通过未图示的正极集电导线及负极集电导线与正极端子及负极端子连接。该正极端子及负极端子被设置成为贯通构成收容室 302 的底面的部件。并且,对该部件和底面敞开的收容体 301 实施激光焊接,由此形成收容室 302。

[0146] 采用这种收容方法,形成划分在底面具有正极端子及负极端子的收容室 302 的收容体 301。然后,非水电解质 306 通过副开口部 312 及开口部 308 被注入到收容室 302 内,由此制作如图 13A 所示的具有收容了发电部 307 的收容室 302 和空的副收容室 309 的收容体 301。

[0147] 然后,如图 13B 所示,使栓体 310 从图中上方向下方旋转并移动,由此将栓体 310 嵌合在副开口壁部上并且嵌合在开口壁部上。由此,开口部 308 被堵塞,收容室 302 与副收容室 309 隔绝。然后,从注入部 500 向副收容室 309 内注入补充用的非水电解质 311。

[0148] 然后,如图 13C 所示,对注入部 500 实施激光密封。由此,制作副收容室 309 与外部隔绝的图 11 所示的带注入功能的二次电池 300。

[0149] 《带注入功能的二次电池的补充用非水电解质的注入动作》

[0150] 下面,说明使用了上述的带注入功能的二次电池 300 的补充用非水电解质的注入动作。

[0151] 首先,在图 11 所示的带注入功能的二次电池 300 中,使栓体 310 向图中上方旋转并移动,如图 14 所示,将开口部 308 打开。通过开口部 308 被打开,在副收容室 309 中收容的非水电解质 311 被注入到收容室 302 中。此时,如图 11 所示,在开口壁部与栓体 310 旋合连接的情况下,能够将开口部 308 逐渐打开,所以非水电解质 311 向收容室 302 中的移动能够顺利进行。另外,在图 14 中没有图示非水电解质。

[0152] 并且,在完成非水电解质 311 向收容室 302 内的补充后,使栓体 310 向图中下方旋转并移动,将开口部 308 堵塞。通过以上动作,能够将非水电解质 311 补充到收容室 302 内,而且不会暴露在外部环境下。

[0153] 如以上说明的那样,根据本实施方式,能够将在与外部隔绝的副收容室 309 中预先收容的非水电解质 311 不暴露在外部环境下,即在低湿度环境下经过开口部 308 注入到收容室 302 中。另外,将收容室 302 与副收容室 309 隔绝的结构、以及将副收容室 309 与外部隔绝的结构比较简单,不存在成本上升、所占区域 (Footprint) 增加等问题。

[0154] 并且,在副收容室 309 中预先收容的非水电解质 311 的量可以是一次的补充量,也可以是多次的补充量。在收容多次的补充量的情况下,预先测定注入一次非水电解质时所需要的时间等,并需要测定补充时的开口部 308 的打开时间等。

[0155] 并且,副收容室 309 也可以是多个。例如,在图 11 所示的带注入功能的二次电池

300 中,收容体 301 可以具有通过副开口部 312 与副收容室 309 连通的另一个副收容室。在这种情况下,栓体 310 能够构成为贯通开口部 308 及副开口部 312,再贯通划分另一个副收容室的收容体的部分,并露出于收容体 301 的外侧。根据这种结构,通过将开口部 308 打开,在完成将副收容室 309 内的非水电解质向收容室 302 的注入后,通过将副开口部 312 打开,能够将在另一个副收容室中收容的非水电解质依次通过副开口部 312、副收容室 309 及开口部 308 注入到收容室 302 中。

[0156] 并且,本实施方式的带注入功能的二次电池 300 也可以具有用于向副收容室 309 注入补充用的非水电解质的补给部。下面,使用图 15 来表示其一个示例。

[0157] 图 15 是具有补给部的非水电解质二次电池的简要剖视图。如图 15 所示,补给部 600 具有:补给口部 601,其形成于收容体 301 的划分副收容室 309 的部分,用于使副收容室 309 与收容体 301 的外侧连通;和补给口用栓体 602,其装卸自如地堵塞该补给口部 601。根据这种结构,能够在副收容室 309 内注入补充用的非水电解质,所以能够延长带注入功能的二次电池 300 的寿命。补给部 600 不限于图 15 的结构,只要是能够向副收容室 309 补给非水电解质的结构即可。

[0158] 在不具有副收容室的普通的非水电解质二次电池中,不存在从外部补充新的非水电解质的概念,在由于非水电解质减少即所谓液体枯竭而使得放电容量下降时,不能从外部补充非水电解质。并且,电池制造需要在露点温度 -40°C 以下、水分量 0.013% 以下的环境下进行,在补充非水电解质时也需要低湿度环境,而普通的非水电解质二次电池当然也是如此,即使是日本特开 2001-210309 号公报公开的锂离子二次电池的结构也不能满足这种要求。

[0159] 而根据图 15 所示的带注入功能的二次电池,由于能够预先在副收容室 309 内收容非水电解质,所以在从外部向副收容室 309 注入非水电解质时,能够在保持电池内部的环境下进行注入作业,而不受外部环境的影响。因此,例如不仅在制造带注入功能的二次电池 300 时将收容在副收容室 309 中的非水电解质注入到收容室 302 中的作业中,而且在从第 2 次以后的向副收容室 309 注入非水电解质的作业中,都能够在低湿度环境下进行补充。

[0160] 在第 4 实施方式中使用方型的锂离子二次电池进行了说明,但在本发明中采用的带注入功能的二次电池不限于上述方型的二次电池。例如,在第 4 实施方式中,说明了用于注入补充用非水电解质的开口部 308 与由正极 303、负极 305 及隔板 304 构成的层叠体的边缘方向相对的情况,但层叠体的边缘方向也可以朝向图 11 中的横方向。并且,正极 303、负极 305 及隔板 304 可以卷绕,也可以使用圆筒型的带注入功能的二次电池。

[0161] 但是,如图 11 所示,开口部 308 与层叠体及卷绕体的边缘部分相对时,从开口部 308 注入的补充用非水电解质容易渗透,所以从这一点讲是优选方式。并且,从具有更多适合于形成开口部 308 的平坦部分的角度考虑,相比圆筒型的带注入功能的二次电池,更优选方型的带注入功能电池。

[0162] 根据以上使用第 1~第 4 实施方式说明的本发明,例如,在使用非水电解质二次电池的电动汽车(HEV、EV 等)进行车检时,能够容易在低湿度环境下补充非水电解质,所以在车检现场能够实现电池的再生利用。并且,例如对于在太阳能发电和风力发电的蓄电系统中使用的非水电解质二次电池,不需在工厂内回收该非水电解质二次电池,能够在现场实

现该非水电解质二次电池的再生利用。另外,在补充非水电解质时,不需要诸如手套式操作箱(Glove box)和干燥室这种特殊的设备和装置,能够在车检现场、太阳能发电厂和风力发电厂利用施工方等通常使用的夹具、工具等进行作业。

[0163] 示例

[0164] (实施例 1)

[0165] 使用图 1 所示的带注入功能的二次电池 10 进行了研究。

[0166] <制作对应二次电池>

[0167] 1. 制作正极

[0168] 将 90 重量份的作为活性物质的 LiFePO_4 、5 重量份的作为导电部件的乙炔黑、以及 5 重量份的作为粘接剂的聚偏氟乙烯进行混合,并添加适当的 N-甲基-2-吡咯烷酮作为溶剂,将各材料进行分散,调制了料浆。把该料浆均匀地涂敷在 $20\ \mu\text{m}$ 厚的铝集电体的两面上并干燥。并且,利用辊式冲压机对干燥后的铝集电体进行压缩,切断成为长 $140\text{mm}\times$ 宽 250mm ,制作了 32 个板状正极 105。正极 105 的厚度是 $230\ \mu\text{m}$ 。并且,在各正极 105 焊接铝集电导线。

[0169] 2. 制作负极

[0170] 将 90 重量份的作为活性物质的天然石墨和 10 重量份的作为粘接剂的聚偏氟乙烯进行混合,并添加适当的 N-甲基-2-吡咯烷酮作为溶剂,将各材料进行分散,调制了料浆。把该料浆均匀地涂敷在 $16\ \mu\text{m}$ 厚的铜集电体的两面上并干燥。并且,利用辊式冲压机对干燥后的铜集电体进行压缩,切断成为长 $142\text{mm}\times$ 宽 250mm ,制作了 33 个板状负极 103。负极 103 的厚度是 $146\ \mu\text{m}$ 。并且,在各负极 103 焊接镍集电导线。

[0171] 3. 制作隔板

[0172] 将 $25\ \mu\text{m}$ 厚的微多孔性聚乙烯薄膜切断成为长 $145\text{mm}\times$ 宽 255mm ,制作了 64 个隔板 104。

[0173] 4. 制作非水电解质

[0174] 按照容积比 30 : 70 将碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯进行混合,在该混合溶液中溶解 LiPF_6 并使 LiPF_6 的浓度达到 1mol/L ,由此调制了 250ml 的非水电解质 106。

[0175] 5. 制作对应二次电池 20

[0176] 把将各正极 105、隔板 104、负极 103 全部按照该顺序进行层叠得到的层叠体收容在上表面开口的收容体中,再注入 200ml 的非水电解质 106。并且,将具有开口部 108、连接部 110 及栓体 109 的上表面部件配置在收容体的上表面上,对收容体和上表面部件进行激光密封,由此制作了如图 1 所示的、具有在收容室 102 中收容了发电部 107 的收容体 101 的对应二次电池 20。另外,对应二次电池 20 的制造方法是按照普通的层叠方型锂离子二次电池的制造方法的方法。

[0177] 在按照上面所述制作的对应二次电池 20 中,收容体 101 的箱型形状的部分的外形尺寸为长 $20\text{mm}\times$ 宽 $150\text{mm}\times$ 高 300mm 。收容体 101 的上表面即形成有开口部 108 的面的尺寸为长 $20\text{mm}\times$ 宽 150mm ,栓体 109 的轴部的直径为 3mm 。并且,收容体 101 的上表面的厚度为 0.5mm ,在上表面上层叠 1.0mm 厚的加强板,并进行调节使上表面部分的厚度达到 1.5mm 。

[0178] <初期的电池性能>

[0179] 测定所制作的对应二次电池 20 的初期电池性能,公称电压为 3.2V ,内部电阻为

3mΩ。并且,在氛围温度 25℃的条件下,以 10A/3.8V 的恒定电流 / 恒定电压进行充电 6 小时,再以 10A 进行放电到 2.25V,此时的放电容量是 50Ah。

[0180] < 充电放电循环试验 >

[0181] 使用所制作的对应二次电池 20,在氛围温度 25℃的条件下,按照与上述放电容量测定时的充电放电条件相同的条件进行了循环试验。在循环次数为 1500 次时,放电容量低于初期放电容量的 70%。

[0182] < 补充非水电解质 >

[0183] 在放电容量低于初期放电容量的 70%的对应二次电池 20 上为了安装注入装置 30,连接对应二次电池 20 的连接部 110 和注入装置 30 的盖体 201。另外,通过在对应二次电池 20 上安装注入装置 30,构成第 1 实施方式的带注入功能的二次电池 10。并且,在注入部 204 上连接旋转泵,对形成于盖体 201 内的密闭空间 202 进行抽真空以达到 0.1kPa,然后导入氮气以恢复到大气压。

[0184] 然后,使装卸部 203 按照图 5A ~ 5C 所示进行动作,将栓体 109 从开口部 108 卸下。并且,将取代旋转泵的注入管 205 插入到注入部 204 中,从注入管 205 朝向密闭空间 202 注入 20ml 补充用非水电解质。补充用非水电解质采用按照上面所述制作的非水电解质。

[0185] 然后,装卸部 203 使栓体 109 移动并插入到开口壁部中,然后将注入装置 30 从对应二次电池 20 卸下。另外,在本实施例中,连接部 110 与盖体 201、以及栓体 109 与开口壁部都通过旋合连接而连接。

[0186] < 补充后的电池性能 >

[0187] 将按照上面所述补充了非水电解质后的对应二次电池 20 在常温下放置 24 小时,然后在 25℃的氛围温度下,进行两次与上述放电容量测定时的充电放电条件相同的条件的循环试验。并且,利用上述的方法测定对应二次电池 20 的放电容量,得知补充后的放电容量是 47Ah,恢复到了第一次循环的 94%。

[0188] (实施例 2)

[0189] 把进行补充的补充用非水电解质的量设为 10ml,进行与实施例 1 相同的研究,得知相对于初期放电容量 50Ah,补充后的放电容量是 45Ah,恢复到了第一次循环的 90%。

[0190] (实施例 3)

[0191] 把进行补充的补充用非水电解质的量设为 50ml,进行与实施例 1 相同的研究,得知相对于初期放电容量 50Ah,补充后的放电容量是 48Ah,恢复到了第一次循环的 96%。

[0192] (实施例 4)

[0193] 并且,将尺寸较长的正极、负极和隔板一并卷绕制作了圆筒型的对应二次电池,并进行与实施例 1 相同的研究,得到了相同的效果。

[0194] (实施例 5)

[0195] 使用图 11 所示的带注入功能的二次电池 300 进行了研究。

[0196] < 制作带注入功能的二次电池 >

[0197] 1. 制作正极

[0198] 利用与正极 105 的制作方法相同的方法制作了 32 个正极 303。

[0199] 2. 制作负极

[0200] 利用与负极 103 的制作方法相同的方法制作了 33 个负极 305。

[0201] 3. 制作隔板

[0202] 利用与隔板 104 的制作方法相同的方法制作了 64 个隔板 304。

[0203] 4. 制作非水电解质

[0204] 利用与非水电解质 106 的制作方法相同的方法制作了 250ml 的非水电解质 306。

[0205] 5. 制作带注入功能的二次电池 300

[0206] 把所制作的各正极 303、隔板 304、负极 305 全部按照该顺序进行层叠,并使最外层为负极 305 而得到的层叠体,收容在底面敞开的收容室 302 中。并且,按照现有的收容方法,对构成收容室 302 的底面的部件和收容体 301 进行激光焊接,由此形成划分有底面具有正极端子和负极端子的收容室 302 的收容体 301。然后,将 200ml 的非水电解质 306 通过副开口部 312 和开口部 308 注入到收容室 302 内,制作了如图 13A 所示的、具有收容了发电部 307 的收容室 302 和空的副收容室 309 的收容体 301。

[0207] 然后,如图 13B 所示,将栓体 310 嵌合在副开口部 312 和开口部 308 中,将收容室 302 与副收容室 309 隔绝,然后通过注入部 500 向副收容室 309 注入 30ml 的所制作的非水电解质 306 作为非水电解质 311。然后,对注入部 500 进行激光密封,由此将副收容室 309 与收容体 311 的外侧隔绝。

[0208] 在按照上面所述制作的带注入功能的二次电池 300 中,箱形状的收容体 301 的外形尺寸为长 20mm×宽 150mm×高 320mm。收容体 301 的上表面即形成有副开口部 312 的面的尺寸为长 20mm×宽 150mm,栓体 310 的轴部的直径为 3mm。并且,收容体 301 的上表面的厚度为 0.5mm,在上表面上层叠加强板,并进行调节使上表面部分的厚度达到 1.0mm。并且,将收容室 302 和副收容室 309 隔绝的部分、即形成有开口部 308 的面的尺寸为长 20mm×宽 150mm,厚度为 1.5mm。

[0209] <初期的电池性能>

[0210] 测定所制作的带注入功能的二次电池 300 的初期电池性能,公称电压为 3.2V,内部电阻为 3mΩ。并且,在氛围温度 25℃的条件下,以 10A/3.8V 的恒定电流/恒定电压进行充电 6 小时,再以 10A 进行放电到 2.25V,此时的放电容量是 50Ah。

[0211] <充电放电循环试验>

[0212] 使用所制作的带注入功能的二次电池 300,在氛围温度 25℃的条件下,按照与上述放电容量测定时的充电放电条件相同的条件进行了循环试验。在循环次数为 1500 次时,放电容量低于初期放电容量的 70%。

[0213] <补充非水电解质>

[0214] 在放电容量低于初期放电容量的 70%的带注入功能的二次电池 300 中,使栓体 310 移动,由此将开口部 308 打开,将收容在副收容室 309 中的 30ml 的非水电解质 311 通过开口部 308 注入到收容室 302 内。由此,对发电部 307 补充了 30ml 的非水电解质 311。在完成补充后,将栓体 310 恢复到原来的位置,将开口部 308 堵塞。

[0215] <补充后的电池性能>

[0216] 将按照上面所述补充了非水电解质后的带注入功能的二次电池 300 在常温下放置 24 小时,然后在 25℃的氛围温度下,进行两次与上述放电容量测定时的充电放电条件相同的条件的循环试验。并且,利用上述的方法测定带注入功能的二次电池 300 的放电容量,得知补充后的放电容量是 47Ah,恢复到了第一次循环的 94%。

[0217] (实施例 6)

[0218] 把进行补充的补充用非水电解质的量设为 10ml, 进行与实施例 5 相同的研究, 得知相对于初期放电容量 50Ah, 补充后的放电容量是 44.9Ah, 恢复到了第一次循环的 89.8%。

[0219] (实施例 7)

[0220] 把进行补充的补充用非水电解质的量设为 50ml, 进行与实施例 5 相同的研究, 得知相对于初期放电容量 50Ah, 补充后的放电容量是 48.1Ah, 恢复到了第一次循环的 96.2%。

[0221] (实施例 8)

[0222] 并且, 将尺寸较长的正极、负极和隔板一并卷绕制作了圆筒型的带注入功能的二次电池, 并进行与实施例 5 相同的研究, 得到了相同的效果。

[0223] 根据以上结果得知, 通过对放电容量降低到初期放电容量的 70% 以下的锂离子二次电池, 补充初期非水电解质的量 (200ml) 的 5 ~ 25% 的量的非水电解质, 能够使放电容量恢复到 89.8% 以上, 结果, 能够延长锂离子二次电池的寿命。

[0224] 此次公开的实施方式及实施例从各方面讲都只是示例, 不能认为限定于这些实施方式及实施例。本发明的范围不是上述说明的范围, 而是通过权利要求书进行公开, 可以理解为包含与权利要求书同等意义及范围内的全部变更。

[0225] 本发明适合应用于非水电解质的补充。尤其适合对难以移动到手套式操作箱中的大中型非水电解质二次电池补充非水电解质。

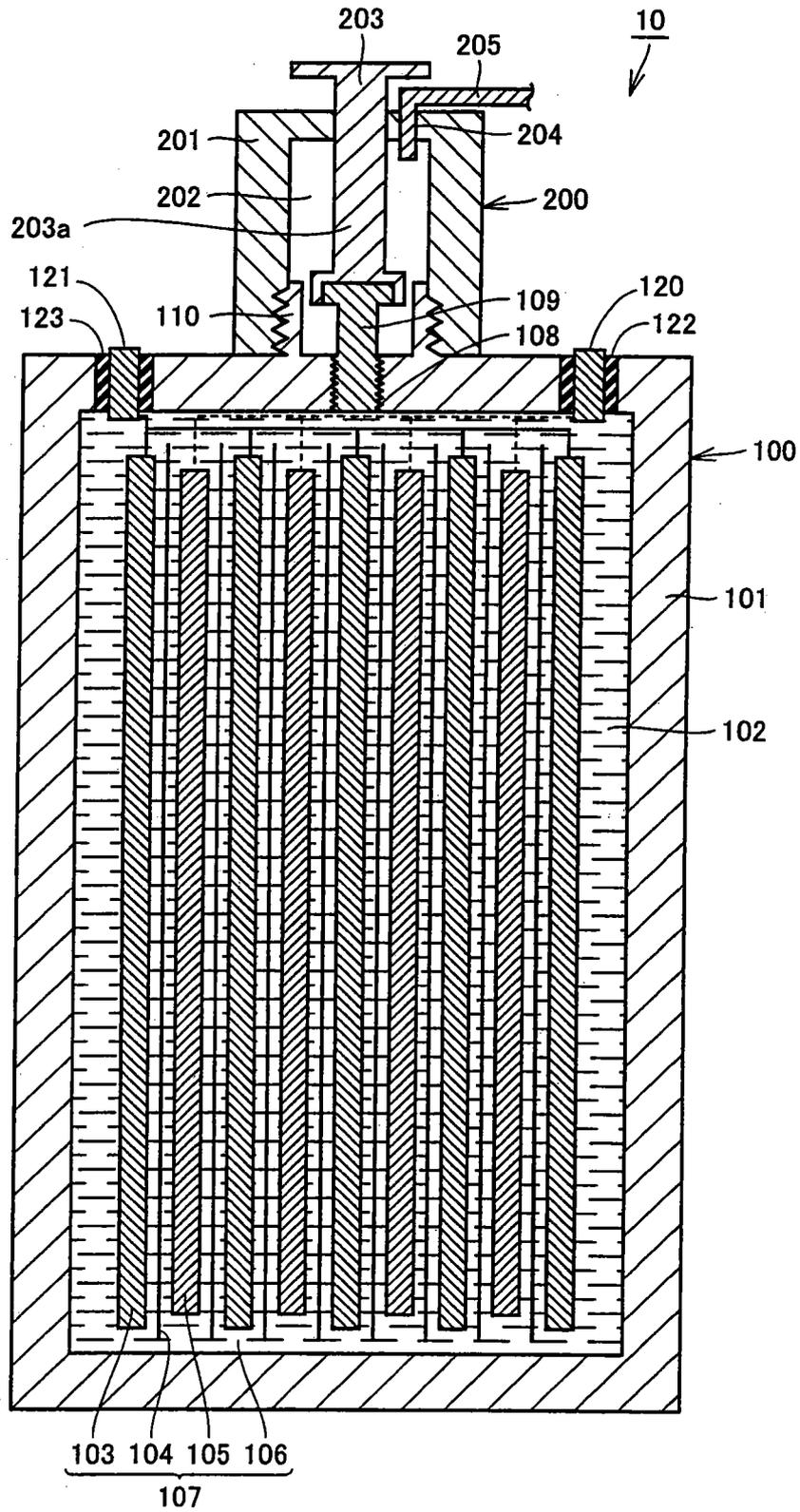


图 1

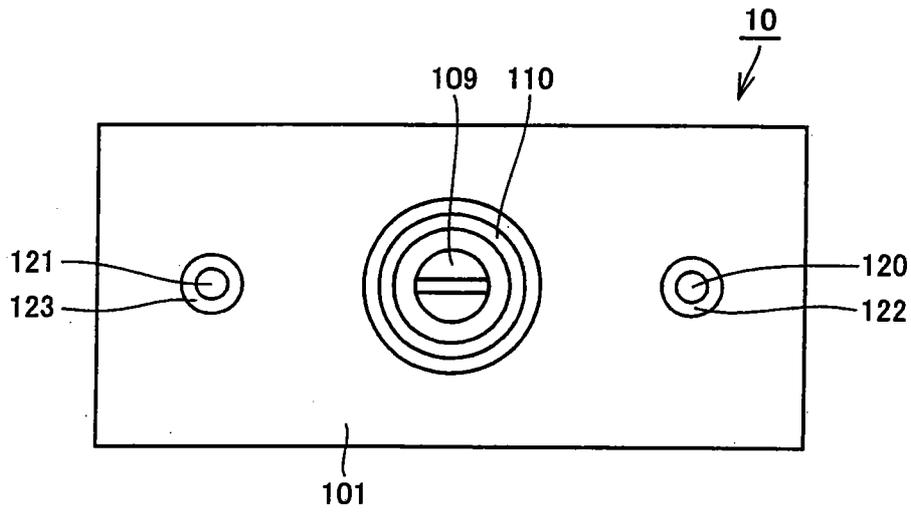


图 2

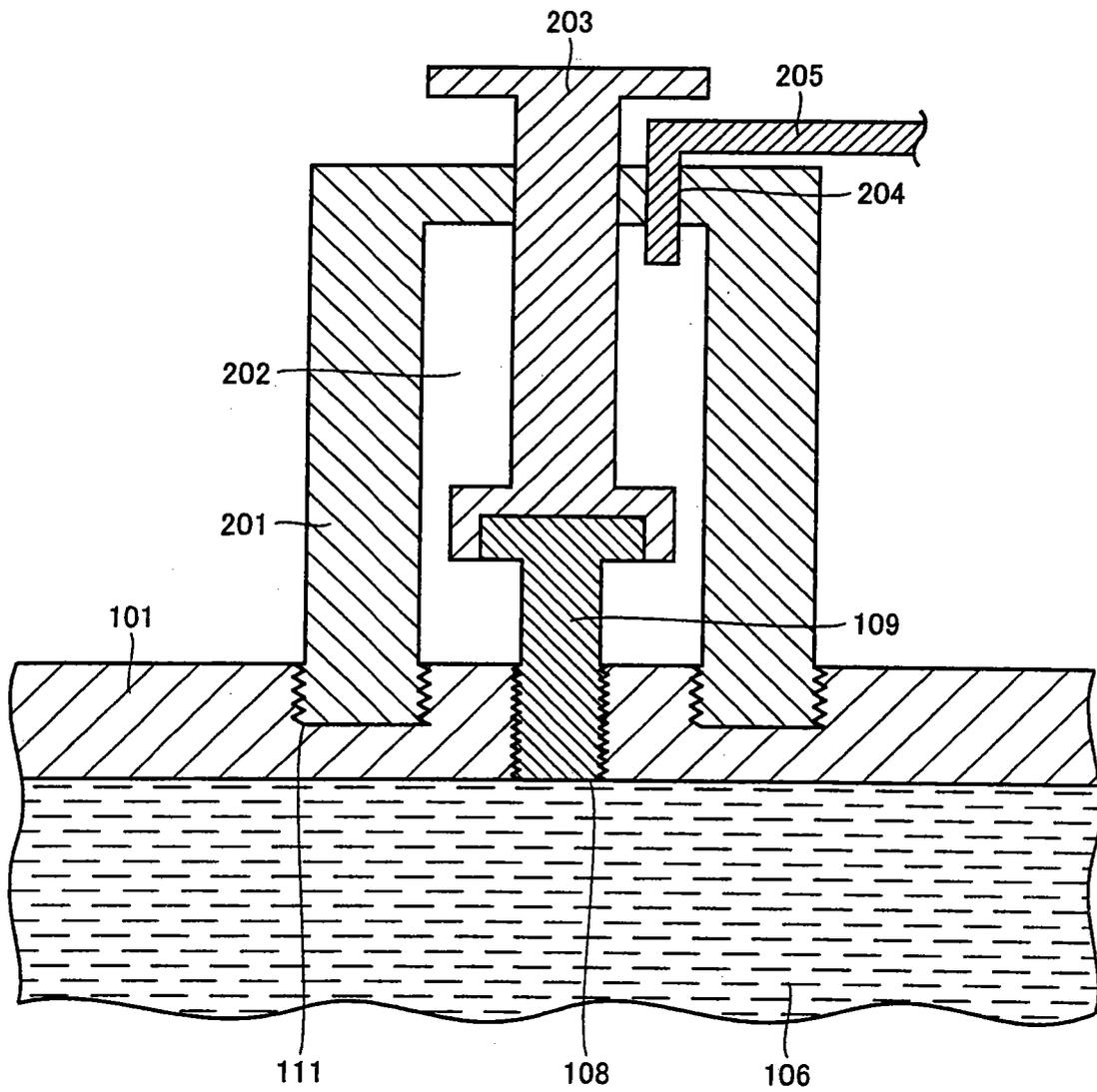


图 3

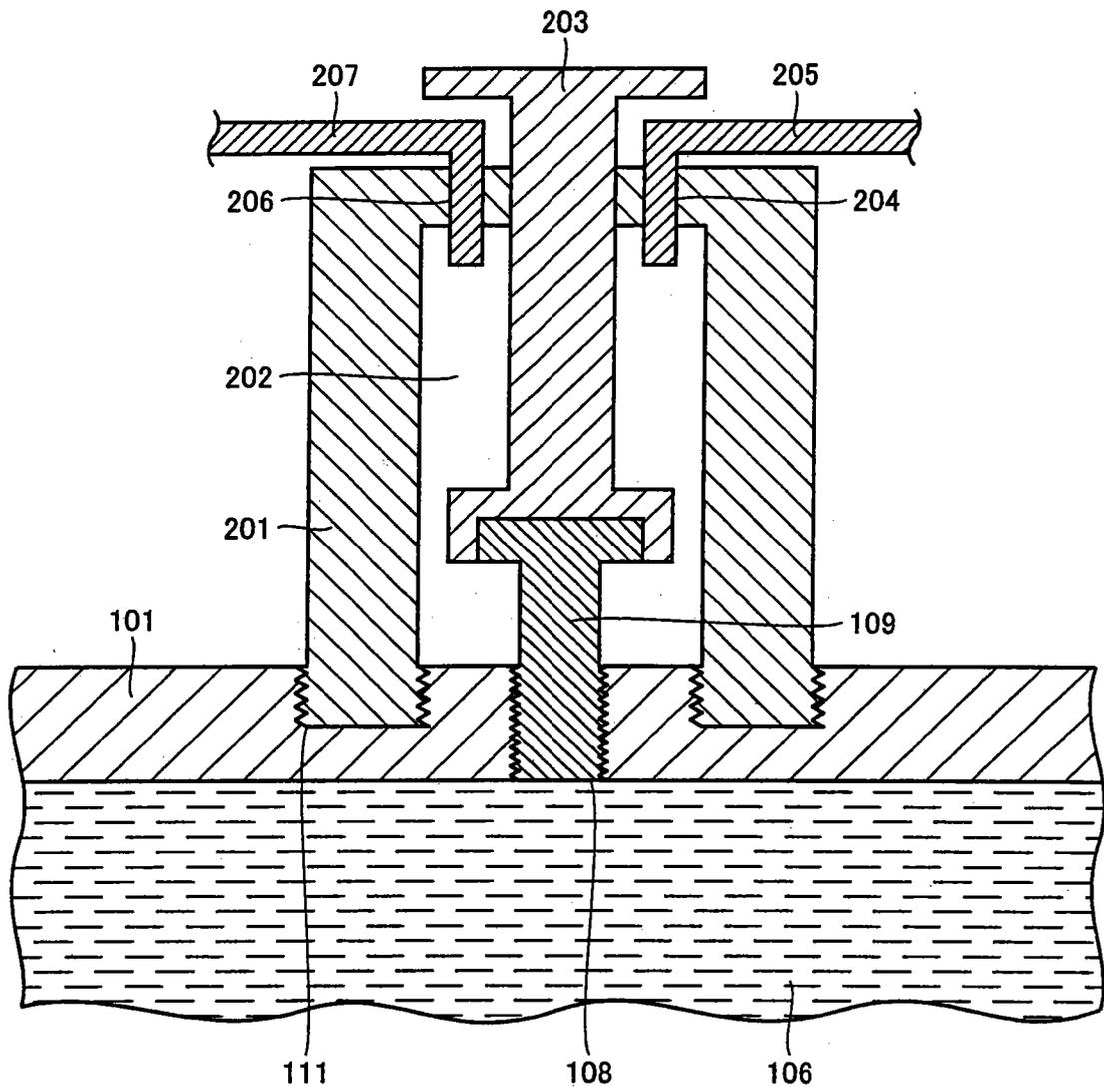


图 4

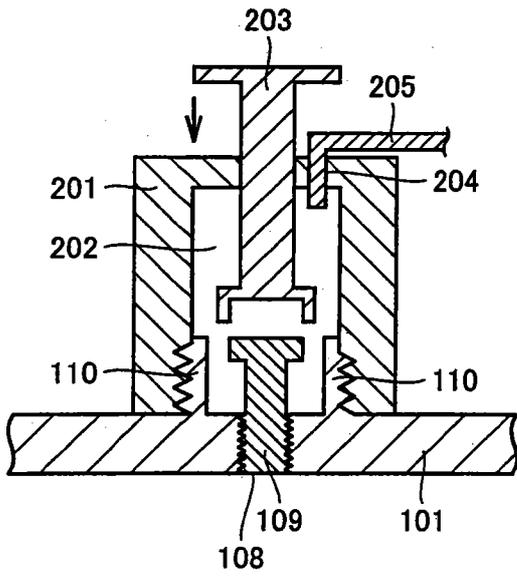


图 5A

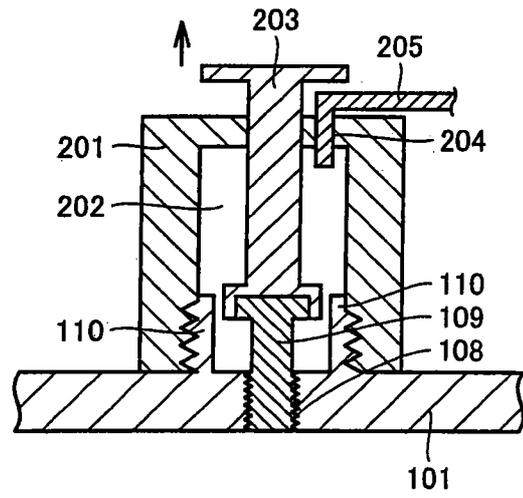


图 5B

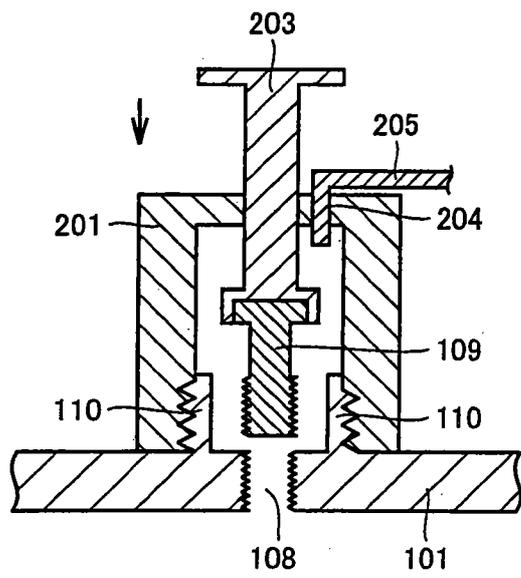


图 5C

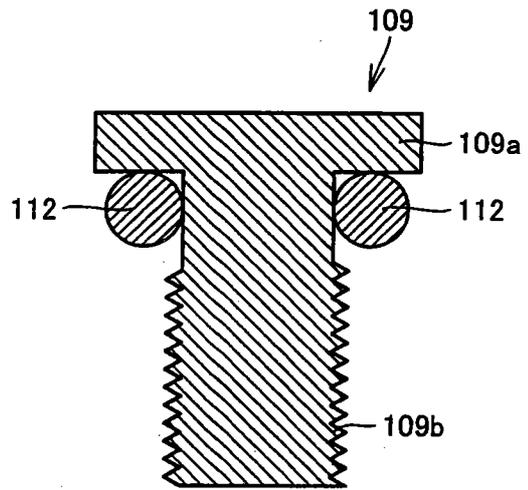


图 6A

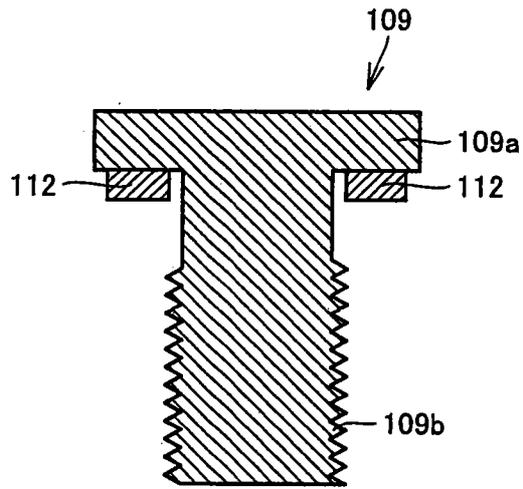


图 6B

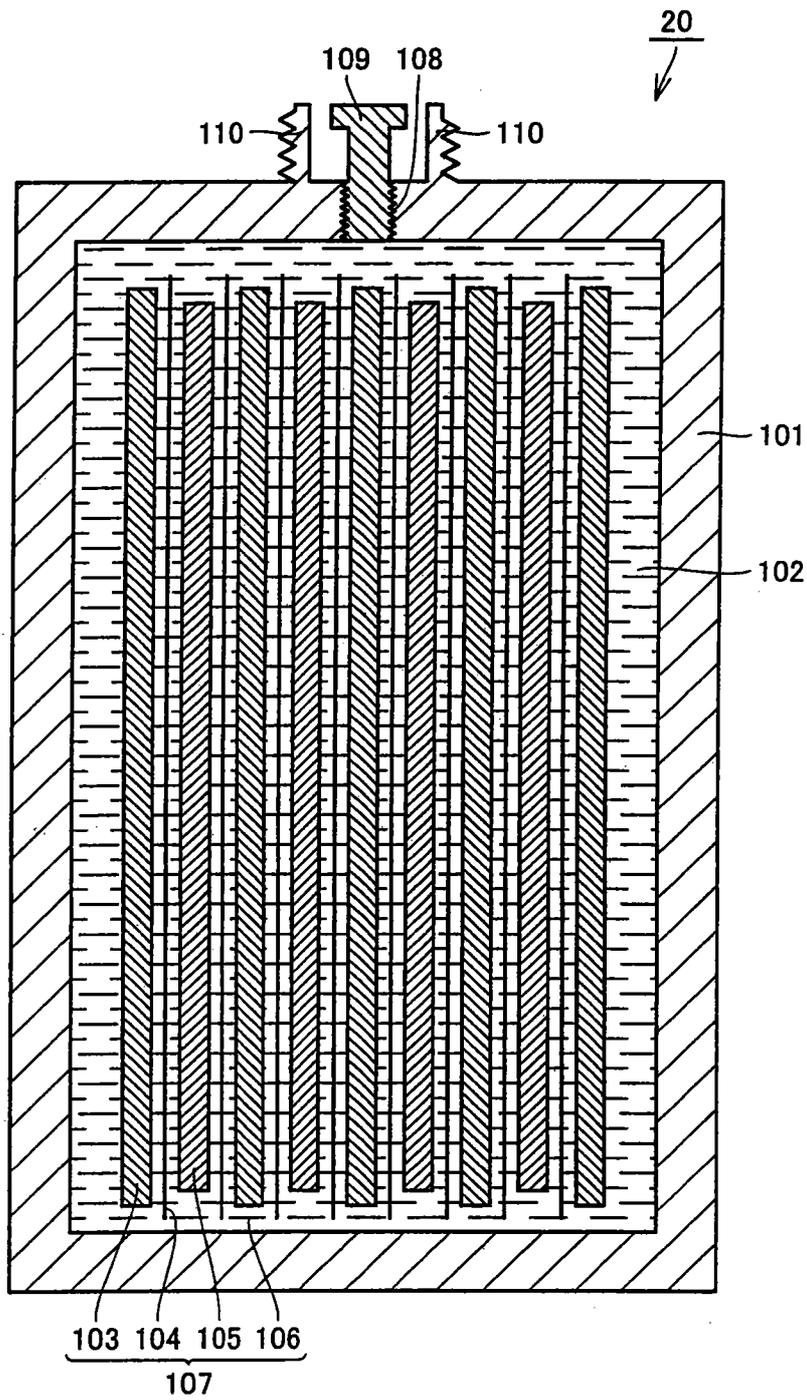


图 7

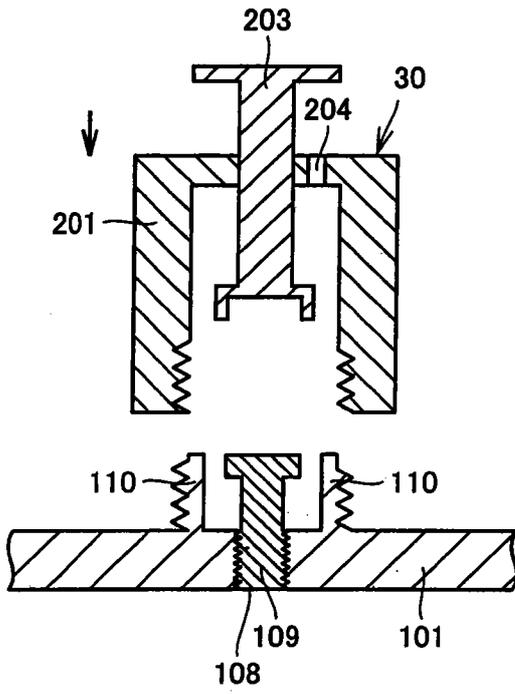


图 8A

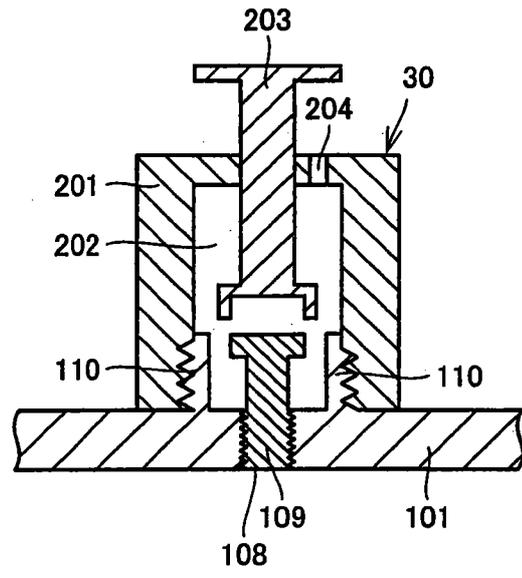


图 8B

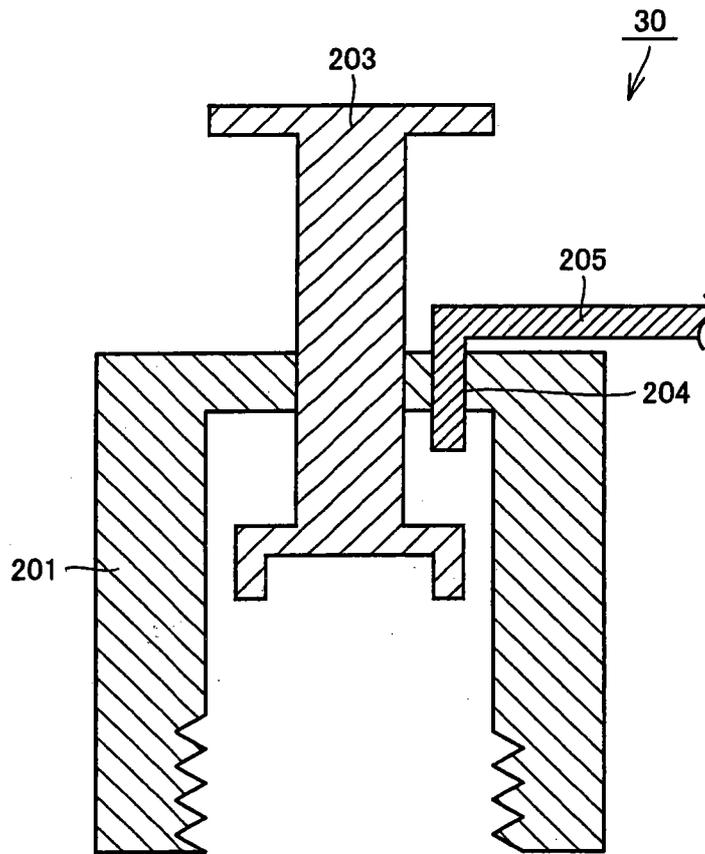


图 9

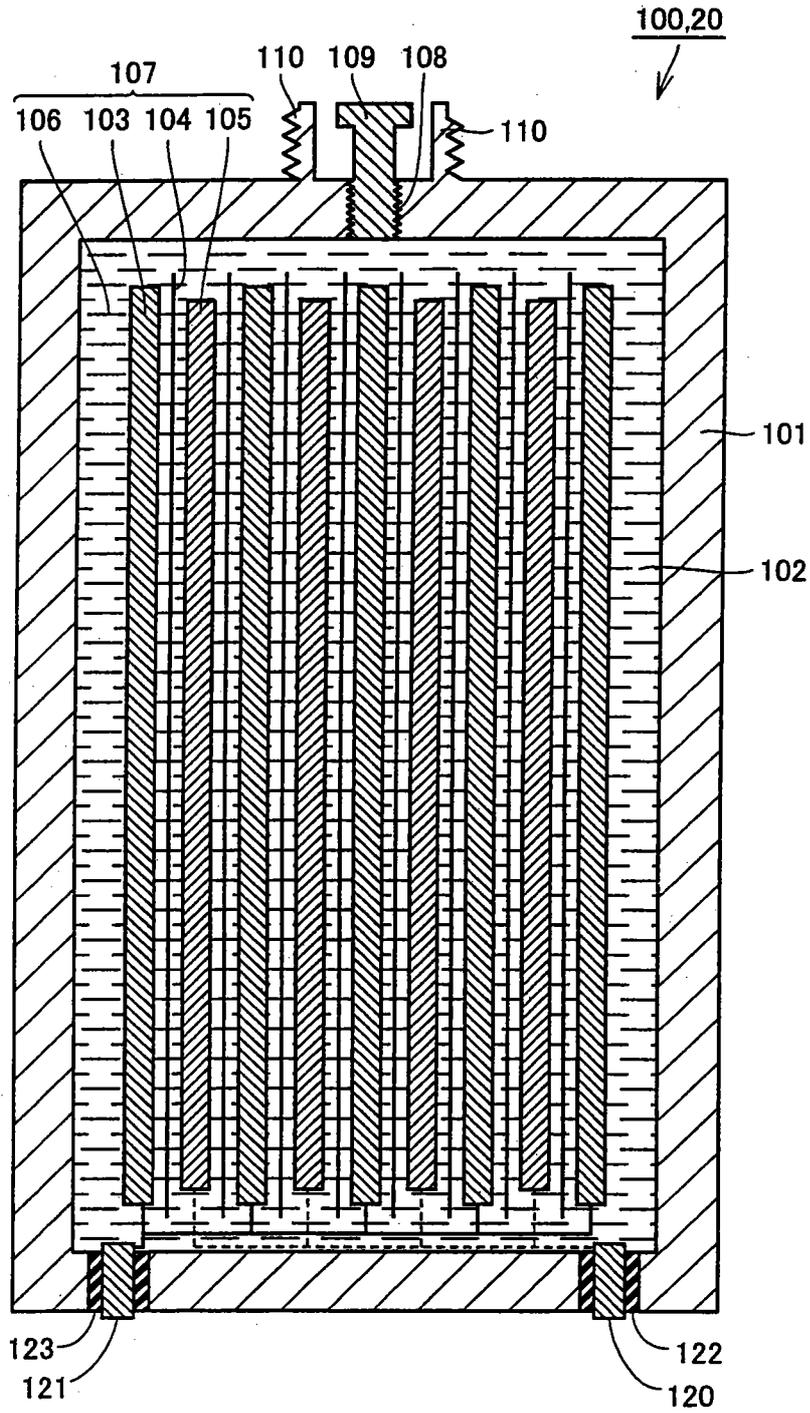


图 10

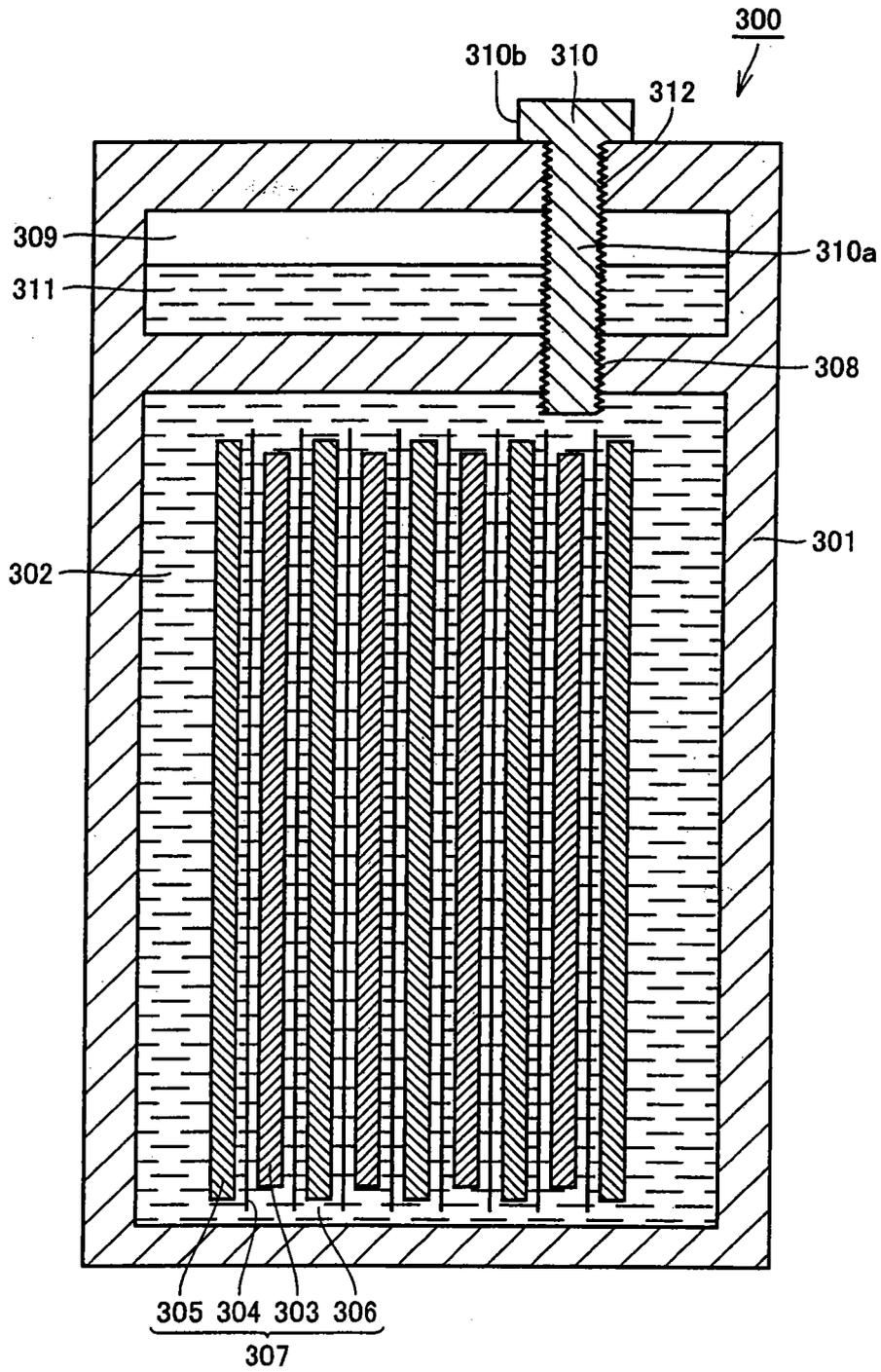


图 11

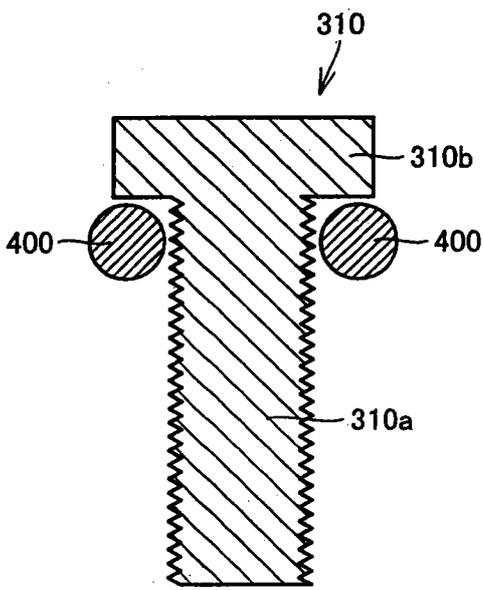


图 12A

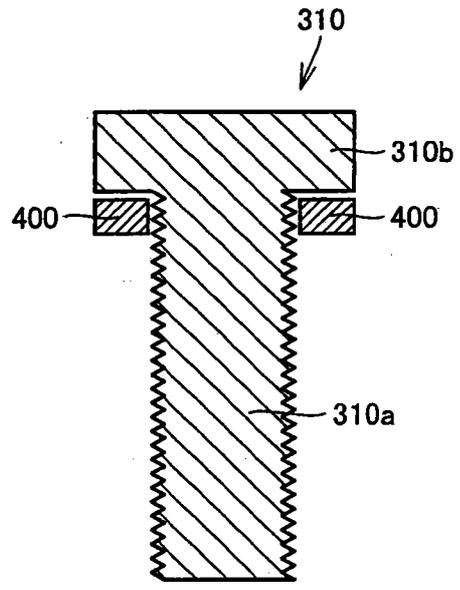


图 12B

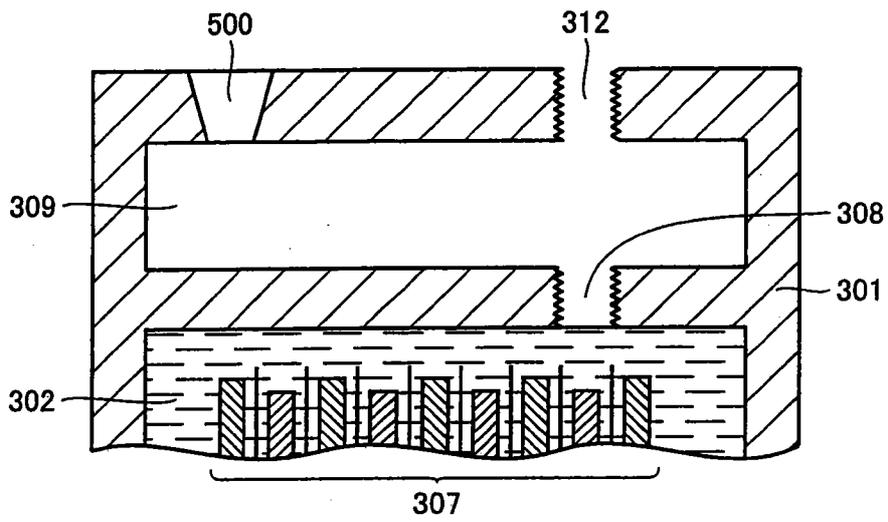


图 13A

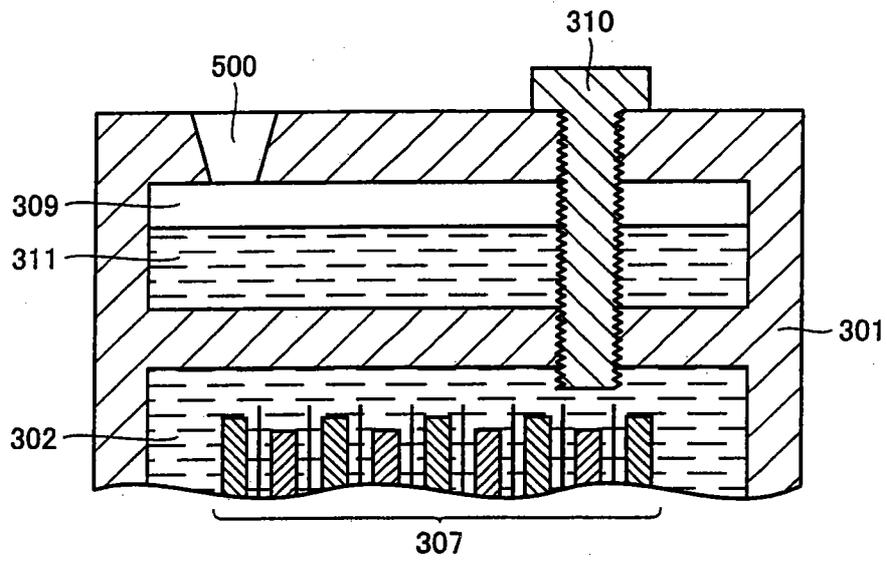


图 13B

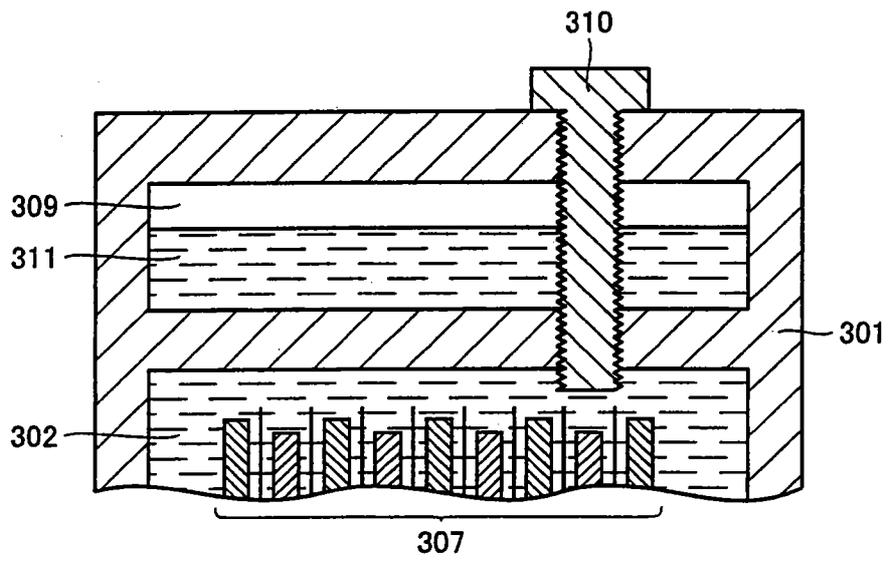


图 13C

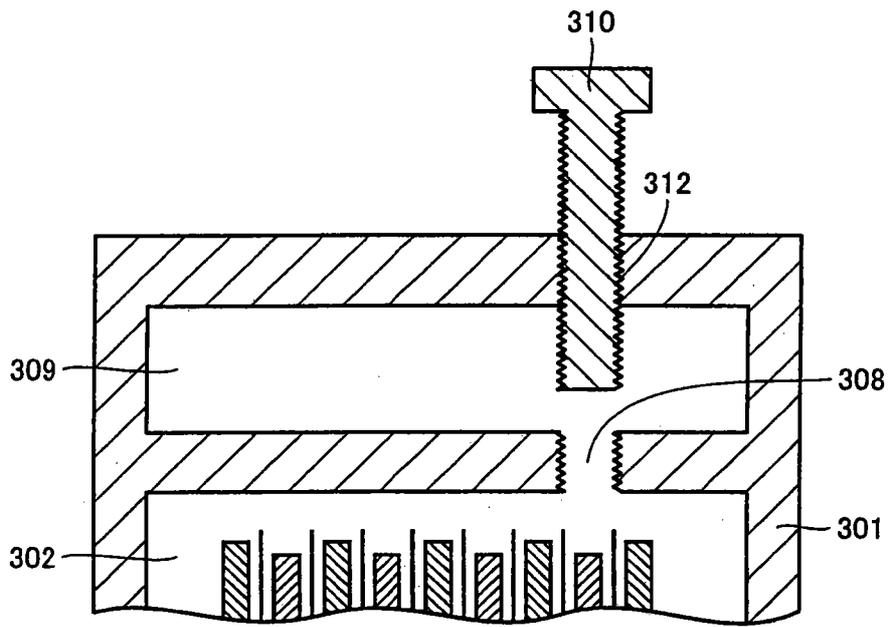


图 14

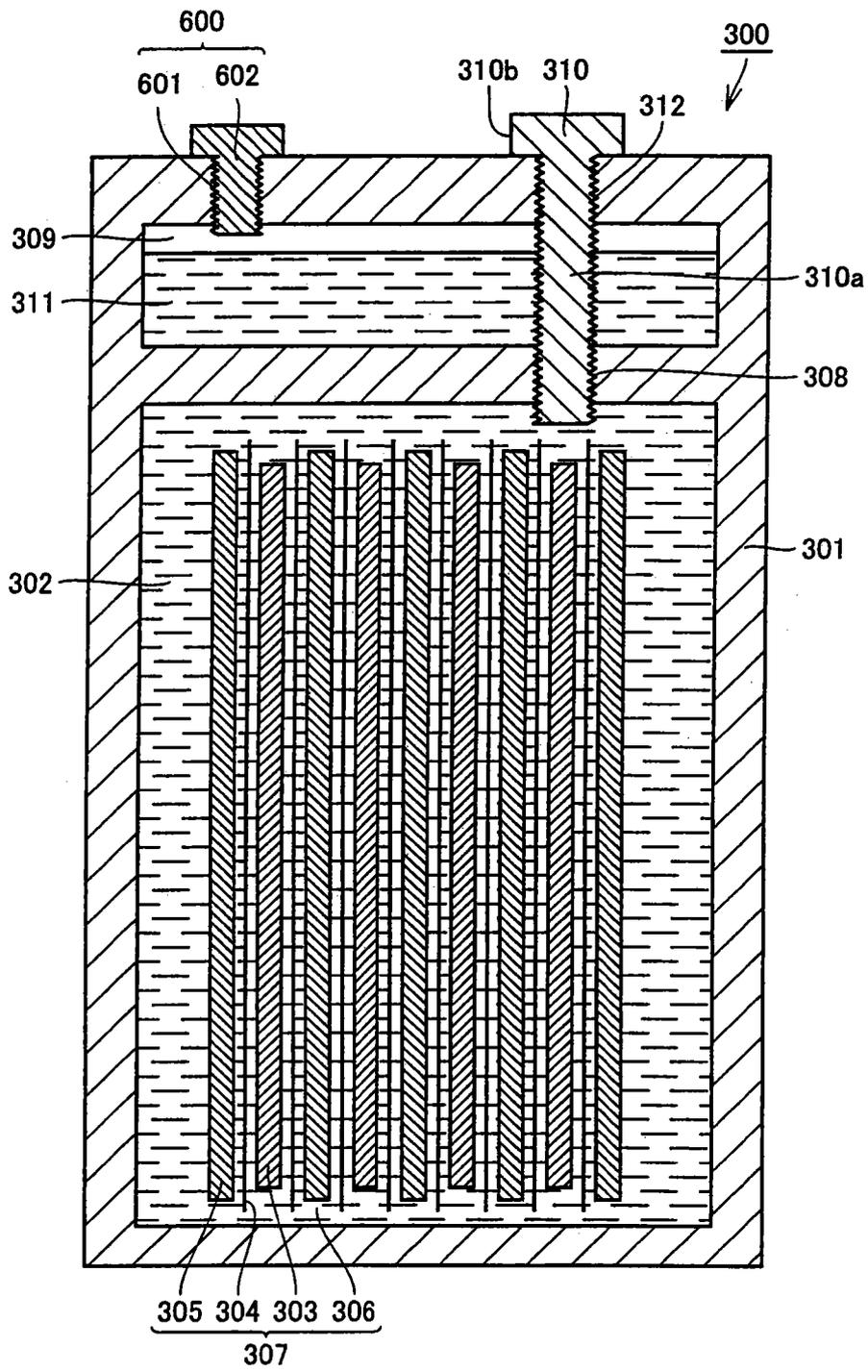


图 15