

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4987944号
(P4987944)

(45) 発行日 平成24年8月1日(2012.8.1)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 2/36 (2006.01)	HO 1 M 2/36 1 O 6 H
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 5
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 1
HO 1 M 2/02 (2006.01)	HO 1 M 2/02 A
	HO 1 M 2/36 1 O 1 C

請求項の数 8 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2009-258952 (P2009-258952)
 (22) 出願日 平成21年11月12日(2009.11.12)
 (65) 公開番号 特開2011-108368 (P2011-108368A)
 (43) 公開日 平成23年6月2日(2011.6.2)
 審査請求日 平成22年10月1日(2010.10.1)

(73) 特許権者 000005049
 シャープ株式会社
 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号
 (74) 代理人 100064746
 弁理士 深見 久郎
 (74) 代理人 100085132
 弁理士 森田 俊雄
 (74) 代理人 100083703
 弁理士 仲村 義平
 (74) 代理人 100096781
 弁理士 堀井 豊
 (74) 代理人 100109162
 弁理士 酒井 将行
 (74) 代理人 100111246
 弁理士 荒川 伸夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極、負極、セパレータ、および非水電解質を有する発電部を收容する收容室、前記收容室と連通する開口部、および前記開口部を介して前記收容室と連通し、補充用の非水電解質を收容するための副收容室を有する收容体と、

前記收容体の外側から前記開口部への着脱が自在となるように構成されている栓体と、を備える非水電解質二次電池。

【請求項2】

前記副收容室を区画する前記收容体の部分に、前記副收容室と前記收容体の外部とを連通させる副開口部が形成されており、

前記栓体の一部が前記開口部に着脱自在に嵌合され、前記栓体の他の一部が前記副開口部を貫通して前記收容体の外側に露出している、請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】

前記開口部と前記副開口部が対向する、請求項1または2に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】

前記開口部を区画する前記收容体の部分と前記栓体とが螺着している、請求項1から3のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】

前記副開口部を区画する前記收容体の部分と前記栓体とが螺着している、請求項2から

4のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】

前記副収容室を区画する前記収容体の部分に、前記収容体の外側から前記副収容室に補充用の非水電解質を注入するための補給部が形成されている、請求項1から5のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項7】

前記補給部は、前記副収容室と連通して前記副収容室と前記収容体の外側とを連通させる補給口部と、前記補給口部に着脱自在に嵌合する補給口用栓体とを有する請求項6に記載の非水電解質二次電池。

【請求項8】

前記補給口部を区画する前記収容体の部分と前記補給用栓体とが螺着している、請求項7に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池に関し、特に、非水電解質を補充することができる非水電解質二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池は、高電圧、高エネルギー密度を有し、且つ貯蔵性、耐漏洩性などの信頼性に優れている。このため、非水電解質二次電池は、携帯電話やノートパソコン等の小型の電源として既に実用化されており、さらに自動車用途や電力貯蔵用途などの中・大型用途においても、適用が試みられている。

【0003】

リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、二硫化チタン、五酸化バナジウムおよび三酸化モリブデンをはじめとしてリチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物およびスピネル型リチウムマンガン酸化物等の一般式 Li_xMO_2 (ただし、Mは一種以上の遷移金属) で表される種々の化合物が挙げられる。

【0004】

リチウムイオン二次電池の負極活物質としては、金属リチウムやリチウムを含む合金をはじめとしてリチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料等の種々のものが挙げられる。特に、炭素材料を使用すると、サイクル寿命の長い電池が得られ、かつ安全性が高いという利点がある。

【0005】

リチウムイオン二次電池の非水電解質には、一般にエチレンカーボネートやプロピレンカーボネートなどの高誘電率の溶媒とジエチルカーボネートなどの低粘度溶媒との混合系溶媒に、 $LiPF_6$ や $LiBF_4$ 等の支持塩を溶解させた電解液が使用されている。

【0006】

これまでリチウムイオン二次電池は、密閉式であって充放電サイクル寿命も長い為、所定の回数使用し、その放電容量が著しく低下した場合には、電池の寿命が尽きたと判断し、これを廃棄処分している。そして、廃棄処分にされたリチウムイオン二次電池は、リサイクルするために回収され、利用可能な材料は抽出されて再利用されている。

【0007】

しかしながら、電池を構成する材料の100%を再利用するのは難しく、寿命の尽きた電池の有効な利用方法の創出が求められている。また、上述のような中・大型用途のリチウムイオン二次電池の場合、10~20年単位の寿命と数千~数万サイクルの充放電サイクル寿命が必要とされる場合があるが、このような長寿命を従来の電池構成で可能にするのは困難である。

【0008】

これらに対応して、例えば、特許文献1では、充放電サイクルの繰り返しにより放電容

10

20

30

40

50

量が低下したりリチウムイオン二次電池に新しい非水電解質を補充することによって放電容量を回復させるべく、電池容器に注入口栓を設けたリチウムイオン二次電池が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2001-210309号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、非水電解質は低湿度環境下で取り扱う必要があり、たとえば、湿度管理されたグローブボックス等の設備内で再注液する必要がある。このため、一般的に、リチウムイオン二次電池に非水電解質を補充するにあたって、上記設備内にリチウムイオン二次電池を移動させる必要があり、操作が煩雑になるという問題がある。

【0011】

これまでの携帯やパーソナルコンピュータに用いられる小型のリチウムイオン二次電池に比べ、中・大型で長寿命化を目指す電力貯蔵用や自動車用などのリチウムイオン二次電池においては、液枯れによる容量保持率の低下は大きな問題であり、無視できない。

【0012】

また、電力貯蔵用途や自動車用途に用いられるリチウムイオン二次電池は大型であるため、グローブボックス等の設備内での作業が困難な場合、あるいは、グローブボックス内への搬入が困難な場合がある。このため、低湿度環境下での中・大型リチウムイオン二次電池への非水電解質の注液が困難になるという問題がある。

【0013】

そこで、本発明の目的は、簡便に、非水電解質を低湿度環境下で補充することができる非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、正極、負極、セパレータ、および非水電解質を有する発電部を収容する収容室、収容室と連通する開口部、および開口部を介して収容室と連通し、補充用の非水電解質を収容するための副収容室を有する収容体と、収容体の外側から開口部への着脱が自在となるように構成されている栓体と、を備える非水電解質二次電池である。

【0015】

上記非水電解質二次電池は、副収容室を区画する収容体の部分に、副収容室と収容体の外部とを連通させる副開口部が形成されており、栓体の一部が開口部に着脱自在に嵌合され、栓体の他の一部が副開口部を貫通して収容体の外側に露出していることが好ましい。

【0016】

また、本発明の非水電解質二次電池において、開口部と副開口部が対向することが好ましい。

【0017】

また、本発明の非水電解質二次電池において、開口部を区画する収容体の部分と栓体とが螺着していることが好ましく、さらに、副開口部を区画する収容体の部分と栓体とが螺着していることが好ましい。

【0018】

また、本発明の非水電解質二次電池において、副収容室を区画する収容体の部分に、収容体の外側から副収容室に補充用の非水電解質を注入するための補給部が形成されていることが好ましい。

【0019】

また、本発明の非水電解質二次電池において、補給部は、副収容室と連通して副収容室と収容体の外側とを連通させる補給口部と、補給口部に着脱自在に嵌合する補給口用栓体

10

20

30

40

50

とを有することが好ましい。

【0020】

また、本発明の非水電解質二次電池において、補給口部を区画する収容体の部分と補給用栓体とが螺着していることが好ましい。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、簡便に、非水電解質二次電池に対して、非水電解質を低湿度環境下で補充することができる。

【0022】

したがって、たとえば、非水電解質二次電池を使用する電気自動車（HEV、EVなど）の車検時に、簡便に非水電解質を低湿度環境下で補充できるため、車検工場での電池の再生利用が可能となる。また、たとえば、太陽光発電や風力発電における蓄電システムで使用される非水電解質二次電池について、該非水電解質二次電池を工場内に回収することなく、現地での再生利用が可能となる。さらには、非水電解質を補充するにあたって、グローブボックスやドライルームといった特殊な設備や装置を使用する必要がなく、車検工場、太陽光発電場および風力発電場において、施工業者などが通常使用する治具、工具などで作業を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】実施の形態に係る非水電解質二次電池の断面図である。

【図2】栓体が備えるシール部材の形状を説明するための図である。

【図3】図1の非水電解質二次電池を製造する工程を示す図である。

【図4】実施の形態に係る非水電解質二次電池における補充用非水電解質の注入動作を説明するための図である。

【図5】補給部を備える非水電解質二次電池の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明の実施の形態について、図を参照して詳細に説明する。なお、以下に示す実施の形態においては、同一または対応する部分について同一の符号を付し、その説明は繰り返さないことにする。本実施の形態では、積層角型のリチウムイオン二次電池を用いる。

【0025】

<非水電解質二次電池の構成>

図1は、本実施の形態に係る非水電解質二次電池の断面図である。

【0026】

図1において、非水電解質二次電池であるリチウムイオン二次電池100は、筐体としての収容体101を備える。収容体101内には、収容室102、該収容室102と連通する開口部108、該開口部108を介して収容室102と連通する副収容室109が区画されている。収容室102と副収容室109とを連通させる開口部108は栓体110によって閉塞されており、収容室102から隔絶された副収容室109には、補充用の非水電解質111が収容されている。

【0027】

上述の収容室102には、正極103、セパレータ104および負極105がこの順に複数積層されて収容され、非水電解質106が充填されている。なお、正極103、セパレータ104、負極105および非水電解質106は発電部107を形成する。

【0028】

各正極103および各負極105は、それぞれ、収容室102内の不図示の正極集電リードおよび負極集電リードに接続されている。正極集電リードおよび負極集電リードのそれぞれの一部は収容体101の外側に突出するように形成されており、この突出する部分がそれぞれリチウムイオン二次電池の正極端子および負極端子となる。

10

20

30

40

50

【0029】

正極103は、正極活物質材料が集電体表面に形成された構成を有する。正極活物質材料としては、リチウムイオン二次電池で一般的に用いられる、リチウムと遷移金属との複合酸化物を使用することができる。リチウムと遷移金属との複合酸化物の型として、スピネル型、NASICON型及びオリビン型等がある。なかでも、オリビン型構造を有する Li_xMPO_4 （ただし、Xは正の数、Mは1種以上の遷移金属である。）で表されるリチウム遷移金属酸化物は、リチウムイオン二次電池の充電時の熱安定性が高い。このため、本実施の形態において、安全性を特に高くする必要のある大容量のリチウムイオン二次電池を用いる場合には、正極103の材料として、オリビン型構造を有する化合物を用いることが好ましい。さらに具体的には、非水電解質の分解が少なく、安定性の高いリン酸鉄リチウムを用いることが好ましい。

10

【0030】

セパレータ104は、正極103と負極105とを隔離して内部短絡を防止するとともに、電解液である非電解質を保持して正負極間のイオン伝導性を保つ役割をもつ。セパレータ104の材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系の微多孔膜を用いることができる。

【0031】

負極105は、負極活物質材料が集電体表面に形成された構成を有する。負極活物質材料としては、リチウムイオン二次電池で一般的に用いられる材料を用いることができる。とくに、可逆性に優れたグラファイトなどの炭素系材料を用いることが好ましい。

20

【0032】

非水電解質106, 111は、リチウムイオン導電体である非水系の有機溶媒とリチウム塩からなる電解液であり、たとえば、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネートなどに $LiPF_6$ を溶解させたものを用いることができる。なお、電解液は粘度を有していてもよい。

【0033】

上述の開口部108を閉塞する栓体110は、収容体101の外側から開口部108への着脱が自在となるような構成であれば良い。たとえば、図1に示すように、栓体110の一部である軸部110aが開口部108を閉塞し、栓体110の他の一部である頭部110bが収容体101の外側に露出するように構成することができる。この場合、栓体110の頭部110bを図中上方に移動させることによって栓体110を開口部108から容易に取り外すことができ、取り外した栓体110を図中下方に移動させることにより開口部108に容易に挿入することができる。

30

【0034】

また、図1のように頭部110bを収容体101の外側に露出する場合、収容体101の副収容室109を区画する部分に、副開口部112を形成する必要があるが、副開口部112と開口部108とが対向していることが好ましい。たとえば、副開口部112が副収容室109を区画する収容体101の側面にあって副開口部112と開口部108とが対向しない場合には栓体110の形状が複雑になり、好ましくない。

【0035】

開口部108を区画する収容体101の部分（以下、「開口壁部」という。）の形状および開口壁部と連結する栓体110の部分の形状は特に制限されず、収容室102を副収容室109から隔絶できるように連結する形状であればよい。たとえば、図1に示すように、開口壁部および栓体110のそれぞれの互いに接する位置に、螺旋形状の溝が形成されていることが好ましい。開口壁部および栓体110がそれぞれ螺旋形状の溝を有していることにより、互いに螺着することができ、収容室102を副収容室109から容易に隔絶することができる。また、開口壁部および栓体110は、螺旋形状の溝のかわりに斜めの溝を有していても良く、互いに着脱可能に密接に嵌合する形状であればよい。

40

【0036】

また、栓体110の一部が副開口部112を貫通して収容体101の外側に露出する場

50

合にも、副開口部 112 を区画する収容体 101 の部分（以下、「副開口壁部」という。）の形状および副開口壁部と連結する栓体 110 の部分の形状は特に制限されず、副収容室 109 を外部から隔絶できるように連結する形状であればよい。たとえば、図 1 に示すように、副開口壁部および栓体 110 のそれぞれの互いに接する位置に、螺旋形状の溝が形成されていることにより、互いに螺着することができ、副収容室 109 を外部から容易に隔絶することができる。また、副開口壁部は、螺旋形状の溝のかわりに斜めの溝を有していても良く、互いに密接に着脱可能に嵌合する形状であればよい。

【0037】

また、この場合、リチウムイオン二次電池 100 において、副収容室 109 の気密性を高めるために、栓体 110 と副開口部 112 との隙間を埋めるためのシール部材を備えることが好ましい。たとえば、図 2 (a) および (b) に示すように、栓体 110 の頭部 110b と軸部 110a とが連結する部分に、O-リング形状または矩形状のシール部材 200 を備えることができる。また、収容体 101 の外面側の表面であって副開口部 112 の近傍にシール部材を備えてもよい。なお、リチウムイオン二次電池 100 において、栓体 110 と開口部 108 との隙間を埋めるためのシール部材 200 を備えても良い。

10

【0038】

シール部材 200 としては、有機電解液に耐える材料、例えばポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE)、PP と PE の共重合体、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンジエンモノマー、ブチルゴム、シリコンゴム、フッ素樹脂含有ゴム、ポリテトラフルオロエチレン製テフロン (登録商標) シールテープ等が好ましい。

20

【0039】

ここで、収容体 101 は、開口部 108 および / または副開口部 112 が形成される各面の面積を 8 cm^2 以上とすることが好ましい。収容体 101 の開口部 108 および / または副開口部 112 が形成される各面の面積が 8 cm^2 未満の場合、開口部 108、副開口部 112 および栓体 110 を非常に小さくしなければならず、コストの面でも、注入動作の作業性の面からも好ましくない。また、開口部 108 および / または副開口部 112 が形成される面の面積が 8 cm^2 未満の場合、収容体 101 が十分な強度を保てないことも考えられる。開口部 108 および / または副開口部 112 が形成される面の面積を 10 cm^2 以上とすることがさらに好ましい。

【0040】

30

より具体的には、本実施の形態のように、収容体 101 が角型の場合、収容体 101 の開口部 108 および / または副開口部 112 が形成される面のそれぞれの両辺が、少なくとも 1 cm 以上であることが好ましい。また、収容体 101 が円筒型の場合、収容体 101 の開口部 108 および / または副開口部 112 が形成される面のそれぞれの直径が、少なくとも 1 cm 以上であることが好ましい。また、収容体 101 の材料は特に限定されず、たとえば、鉄、鉄にニッケルメッキを施したもの、ステンレススチール、アルミニウムを用いることができる。

【0041】

開口部 108 および / または副開口部 112 と栓体 110 が互いに螺着する場合、開口部 108 および / または副開口部 112 を形成する部分の収容体 101 の部材の厚さ、すなわち、開口壁部および / または副開口壁部の厚さは 1.5 mm 以上であることが好ましい。開口壁部および / または副開口壁部の厚みが 1.5 mm 未満の場合、開口部 108 および / または副開口部 112 に対して螺子形状の栓体 110 が確実に螺着されることができず、収容室 102 の気密状態、副収容室 109 の気密状態を保つことができないおそれがある。

40

【0042】

ここで、通常、リチウムイオン二次電池においては、過充電時や高温状態において、電池内圧が上昇した場合、電池の爆発等の危険を避けるために、電池内圧を開放するための安全弁が設けられている。このため、リチウムイオン二次電池 100 が安全弁を備えている場合に、安全弁が作動するまでに栓体 110 が開口部 108 から外れないようにする必

50

要がある。したがって、安全弁を設けた場合には、開口部 108 を閉塞する栓体 110 の耐圧が安全弁の動作圧以上となるように構成する。なお、ここでの耐圧とは、栓体 110 が開口部 108 からはずれない圧力を言う。

【0043】

< 非水電解質二次電池の作製 >

次に、上述のリチウムイオン二次電池 100 の作製方法の一例について説明する。

【0044】

図 3 (a) ~ (c) は、図 1 の非水電解質二次電池を製造する工程の一例を示す図である。

【0045】

まず、図 3 (a) に示すように、収容室 102 に発電部 107 を収容した収容体 101 が準備される。このときの収容体 101 には、開口部 108 および副開口部 112 のほかに、副収容室 109 に補充用非水電解質を注入するための注入部 300 が形成されている。

【0046】

収容室 102 への発電部 107 の収容方法は、一般的な積層型リチウムイオン二次電池の製造方法に従うことができる。具体的には、まず、正極 103、セパレータ 104、および負極 105 がこの順で積層された積層体が、底面が開放された収容室 102 に収容される。ここでの底面とは、収容室 102 を区画する収容体 101 の部分であって、図 1 のリチウムイオン二次電池 100 の最下面のことをいう。そして、収容室 102 に収容された各正極 103 および各負極 105 は、それぞれ不図示の正極集電リードおよび負極集電リードを介して正極端子および負極端子に接続される。この正極端子および負極端子は、収容室 102 の底面を構成する部材に、該部材を貫通するように設けられており、該部材と底面が開放された収容体 101 とがレーザー溶接されることによって収容室 102 が形成される。

【0047】

この収容方法により、底面に正極端子および負極端子を有する収容室 102 を区画する収容体 101 が形成される。その後、非水電解質 106 が、副開口部 112 および開口部 108 を介して収容室 102 内に注入されることにより、図 3 (a) に示されるような、発電部 107 を収容した収容室 102 と空の副収容室 109 とを有する収容体 101 が作製される。

【0048】

次に、図 3 (b) に示すように、栓体 110 を図中上方から下方に回転させながら移動させることにより、栓体 110 を副開口壁部に嵌合させるとともに開口壁部に嵌合させる。これにより、開口部 108 が閉塞されて収容室 102 は副収容室 109 から隔絶される。そして、注入部 300 から補充用の非水電解質 111 を副収容室 109 内に注入する。

【0049】

次に、図 3 (c) に示すように、注入部 300 をレーザー封止する。これにより、副収容室 109 が外部から隔絶され、図 1 のリチウムイオン二次電池 100 が製造される。

【0050】

< 非水電解質二次電池の補充用非水電解質の注入動作 >

次に、上述のリチウムイオン二次電池 100 を用いた補充用非水電解質の注入動作について説明する。

【0051】

まず、図 1 に示すリチウムイオン二次電池 100 において、栓体 110 を図中上方方向に回転させながら移動させて、図 4 に示すように、開口部 108 を開放する。開口部 108 が開放されることによって、副収容室 109 に収納されていた非水電解質 111 が収容室 102 へと移動することができる。このとき、図 1 に示すように、開口壁部と栓体 110 とが螺着している場合、徐々に開口部 108 を開放していくことができるため、非水電解質 111 の収容室 102 への移動が円滑になる。なお、図 4 には非水電解質を図示してい

10

20

30

40

50

ない。

【 0 0 5 2 】

そして、非水電解質 1 1 1 の発電部 1 0 7 への補充が完了したら、栓体 1 1 0 を図中下方方向に回転させながら移動させて、開口部 1 0 8 を閉塞する。以上の動作により、非水電解質 1 1 1 を外部環境にさらすことなく、発電部 1 0 7 に補充することができる。

【 0 0 5 3 】

以上説明したように、本実施の形態によれば、外部から隔絶された副収容室 1 0 9 に予め收容しておいた非水電解質 1 1 1 を、外部環境にさらすことなく、すなわち、低湿度環境下で、開口部 1 0 8 を経て収容室 1 0 2 へと注入することができる。なお、収容室 1 0 2 と副収容室 1 0 9 とを隔絶する構成、および副収容室 1 0 9 と外部とを隔絶する構成は簡素であり、コストの上昇、フットプリントの増加等の問題はない。

10

【 0 0 5 4 】

また、副収容室 1 0 9 に收容しておく非水電解質 1 1 1 の量は、一回の補充分量でも良く、数回の補充分量でも良い。数回の補充分量が收容される場合には、一回分の非水電解質が注入されるのに必要な時間等を予め測定しておき、補充時の開口部 1 0 8 の開放時間を測定する等の必要がある。

【 0 0 5 5 】

また、副収容室 1 0 9 は複数あっても良い。例えば、図 1 のリチウムイオン二次電池 1 0 0 において、収容体 1 0 1 が、副開口部 1 1 2 を介して副収容室 1 0 9 と連通するもう一つの副収容室を有していても良い。この場合、栓体 1 1 0 は、開口部 1 0 8 および副開口部 1 1 2 を貫通し、さらにもう一つの副収容室を区画する収容体の部分を貫通して収容体 1 0 1 の外側に露出するように構成することができる。この構成により、開口部 1 0 8 を開放することによって副収容室 1 0 9 内の非水電解質を収容室 1 0 2 へ注入し終了後であっても、副開口部 1 1 2 を開放することによって、もう一つの副収容室に收容されていた非水電解質を、副開口部 1 1 2、副収容室 1 0 9 および開口部 1 0 8 をこの順に介して収容室 1 0 2 へ注入することができる。

20

【 0 0 5 6 】

また、本実施の形態に係るリチウムイオン二次電池 1 0 0 は、副収容室 1 0 9 に補充用の非水電解質を注入するための補給部を備えても良い。以下に、図 5 を用いてその一例を示す。

30

【 0 0 5 7 】

図 5 は、補給部を備える非水電解質二次電池の断面図である。

図 5 に示すように、補給部 4 0 0 は、副収容室 1 0 9 と収容体 1 0 1 の外側とを連通するように、副収容室 1 0 9 を区画する収容体 1 0 1 の部分に形成された補給口部 4 0 1 と、該補給口部 4 0 1 を着脱自在に閉塞する補給口用栓体 4 0 2 とを有することができる。この構成により、副収容室 1 0 9 内に、補充用の非水電解質を注入することができるため、リチウムイオン二次電池 1 0 0 の寿命を延ばすことができる。ただし、補給部 4 0 0 は図 5 の構成に限られず、副収容室 1 0 9 への非水電解質の補給を可能とする構成であればよい。

【 0 0 5 8 】

副収容室を有していない一般的な非水電解質二次電池においては、新たに非水電解質を外部から補充するという概念がなく、非水電解質が減少する所謂液枯れによって放電容量が低下したときに、非水電解質を外部から補充することができなかった。また、電池製造は、露点温度 - 4 0 以下、水分量 0 . 0 1 3 % 以下という環境下で行う必要があり、非水電解質を補充する際にも、低湿度環境が必要となるが、一般的な非水電解質二次電池はもちろん、特許文献 1 に開示されるリチウムイオン二次電池の構成であっても、これを満足させることができなかった。

40

【 0 0 5 9 】

これに対して、図 5 に示すようなリチウムイオン二次電池であれば、副収容室 1 0 9 内に予め非水電解質を收容しておくことができるため、副収容室 1 0 9 への外部からの非水

50

電解質の注入の際に、外部環境に影響されずに、電池の内部の環境を維持しながら注入作業を行うことができる。したがって、たとえば、リチウムイオン二次電池100の製造時に副収容室109に収納しておいた非水電解質の収容室102への注入作業のみならず、副収容室109への2度目以降の非水電解質の注入作業においても、低湿度環境下での補充が可能となる。

【0060】

以上の本実施の形態において、角型のリチウムイオン二次電池を用いて説明したが、本発明に用いられる非水電解質二次電池は、上述した角型に限られない。例えば、本実施の形態においては、補充用非水電解質を注入するための開口部108が、正極103、負極105およびセパレータ104からなる積層体のエッジ方向に対向している場合を説明したが、積層体のエッジ方向が図1中の横方向に向いていても良い。また、正極103、負極105およびセパレータ104は、巻回されていても良く、円筒型の非水電解質二次電池を用いても良い。

10

【0061】

ただし、図1に示すように、開口部108が、積層体および巻回体のエッジ部分と対向しているほうが、開口部108から注液される補充用非水電解質の浸透しやすくなるという点で好ましい。また、開口部108を形成するのに適した平らな部分を多く有するという点で、円筒型の非水電解質二次電池よりも、角型の非水電解質二次電池のほうが好ましい。

【実施例】

20

【0062】

<非水電解質二次電池の作製>

1. 正極の作製

活物質である LiFePO_4 90重量部、導電材であるアセチレンブラック5重量部および結着剤であるポリフッ化ビニリデン5重量部を混合し、溶媒としてのN-メチル-2-ピロリドンに適宜加えて各材料を分散させてスラリーを調製した。このスラリーを、厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム集電体の両面に均一に塗布して乾燥させた。そして、乾燥させたアルミニウム集電体をロールプレスで圧縮し、縦 $140\ \text{mm}$ ×横 $250\ \text{mm}$ に切断することにより板状の正極103を32枚作製した。正極103の厚さは $230\ \mu\text{m}$ であった。そして、それぞれの正極103にアルミニウム集電リードを溶接した。

30

【0063】

2. 負極の作製

活物質である天然黒鉛90重量部および結着剤であるポリフッ化ビニリデン10重量部を混合し、溶媒としてのN-メチル-2-ピロリドンに適宜加えて各材料を分散させてスラリーを調製した。このスラリーを、厚さ $16\ \mu\text{m}$ の銅集電体に均一に塗布して乾燥させた。そして、乾燥させた銅集電体をロールプレスで圧縮し、縦 $142\ \text{mm}$ ×横 $255\ \text{mm}$ に切断することにより板状の負極105を33枚作製した。負極105の厚さは $146\ \mu\text{m}$ であった。そして、それぞれの負極105にニッケル集電リードを溶接した。

【0064】

3. セパレータの作製

厚さ25ミクロンの微多孔性ポリエチレンフィルムを、縦 $145\ \text{mm}$ ×横 $255\ \text{mm}$ に切断してセパレータ104を64枚作製した。

40

【0065】

4. 非水電解質の作製

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを、容積比30:70となるように混合し、この混合液に LiPF_6 の濃度が $1\ \text{mol/L}$ となるように LiPF_6 を溶解させた非水電解質106を $250\ \text{ml}$ 調製した。

【0066】

5. リチウムイオン二次電池100の作製

作製した正極103、セパレータ104、負極105のそれぞれ全てをこの順に、かつ

50

最外層が負極 105 となるように積層された積層体を、底面が開放された収容室 102 に収容させた。そして、上述の従来の収容方法に従って、収容室 102 の底面を構成する部材と収容体 101 とをレーザ溶接させることによって、底面に正極端子および負極端子を有する収容室 102 を区画する収容体 101 を形成した。その後、200 ml の非水電解質 106 を、副開口部 112 および開口部 108 を介して収容室 102 内に注入して、図 3 (a) に示されるような、発電部 107 を収容した収容室 102 と空の副収容室 109 とを有する収容体 101 を作製した。

【0067】

次いで、図 3 (b) に示すように、副開口部 112 および開口部 108 に栓体 110 を嵌合して収容室 102 を副収容室 109 から隔絶した後、注入部 300 を介して副収容室 109 に、上述のようにして作製した非水電解質 106 を非水電解質 111 として 30 ml 注入した。その後、注入部 300 をレーザ封止することによって副収容室 109 を収容体 101 の外側から隔絶した。

10

【0068】

上述のようにして作製したリチウムイオン二次電池 100 において、箱形状の収容体 101 の外形寸法は縦 20 mm × 横 150 mm × 高さ 320 mm であった。収容体 101 の上面、すなわち副開口部 112 が形成された面の寸法は、縦 20 mm × 横 150 mm であり、栓体 109 の軸部の直径は直径は 3 mm であった。また、収容体 101 の上面の厚さは 0.5 mm であり、上面に補強板を積層して上面部分の厚さが 1.0 mm となるように調節した。また、収容室 102 と副収容室 109 とを隔絶する部分、すなわち、開口部 108 が形成された面の寸法は、縦 20 mm × 横 150 mm であり、厚さが 1.5 mm であった。

20

【0069】

6. 初期の電池性能

作製したリチウムイオン二次電池 100 の初期電池性能を測定したところ、公称電圧は 3.2 V であり、内部抵抗は 3 mΩ であった。また、雰囲気温度 25℃ の条件下で、10 A / 3.8 V の定電流 / 定電圧で 6 時間充電し、10 A で 2.25 V まで放電した際の放電容量は 50 A h であった。

【0070】

< 充放電サイクル試験 >

作製したリチウムイオン二次電池 100 を用い、雰囲気温度 25℃ の条件下で、上記放電容量測定の際の充放電条件と同様の条件下にてサイクル試験をおこなった。サイクル数が 1500 回のときに、放電容量が初期放電容量の 70% を下回った。

30

【0071】

< 非水電解質の補充 >

1. 補充動作

放電容量が初期放電容量の 70% を下回ったリチウムイオン二次電池 100 において、栓体 110 を移動させることにより開口部 108 を開放し、副収容室 109 に収容されていた 30 ml の非水電解質 111 を開口部 108 を介して収容室 102 内へ注入した。これにより、発電部 107 に 30 ml の非水電解質 111 が補充された。補充完了後、栓体 110 を元の位置に戻して開口部 108 を閉塞した。

40

【0072】

2. 補充後の電池性能

上述のようにして非水電解質を補充したリチウムイオン二次電池 100 を常温で 24 時間放置した後、25℃ の雰囲気温度で、上記放電容量測定の際の充放電条件と同様の条件のサイクル試験を 2 回おこなった。そして、リチウムイオン二次電池 20 の放電容量を上記の方法で測定したところ、補充後の放電容量は 47 A h で、1 サイクル目の 94% にまで回復していることがわかった。

【0073】

また、補充する補充用非水電解質の量を 10 ml として上述と同様の検討を行ったとこ

50

る、初期放電容量50Ahに対して、補充後の放電容量は44.9Ahで、1サイクル目の89.8%にまで回復していることが分かった。

【0074】

また、補充する補充用非水電解質の量を50mlとして上述と同様の検討を行ったところ、初期放電容量50Ahに対して、補充後の放電容量は48.1Ahで、1サイクル目の96.2%にまで回復していることが分かった。

【0075】

また、長尺状の正負極とセパレータを合わせて巻回した円筒型電池でも同じ効果が得られた。

【0076】

以上の結果より、放電容量が初期放電容量の70%以下にまで低下したりチウムイオン二次電池に、初期の非水電解質量(200ml)の5~25%の量の非水電解質を補充することによって、放電容量を89.8%以上にまで回復させることができ、結果として、リチウムイオン二次電池の寿命を延ばすことができた。

【0077】

今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【産業上の利用可能性】

【0078】

本発明は、グローブボックス内への移動が困難な中・大型の非水電解質二次電池に対する非水電解質の補充に好適に利用することができる。

【符号の説明】

【0079】

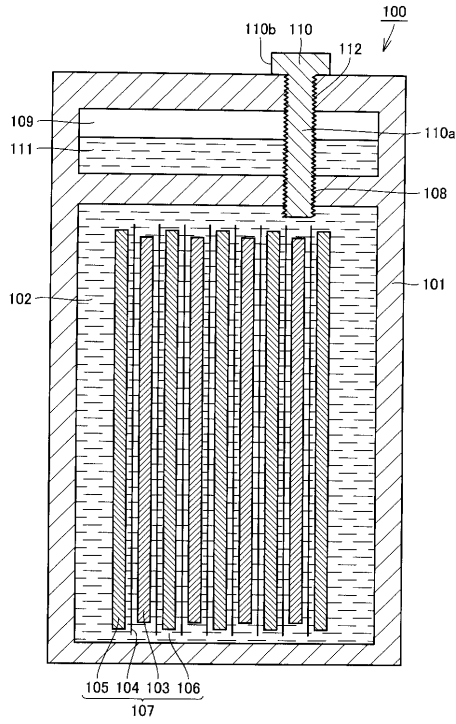
100 リチウムイオン二次電池、101 収容体、102 収容室、103 正極、104 セパレータ、105 負極、106 非水電解質、107 発電部、108 開口部、109 副収容室、110 栓体、110a 軸部、110b 頭部、111 補充用非水電解質、202 シール部材、300 注入部、400 補給部、401 補給口部、402 補給口用栓体。

10

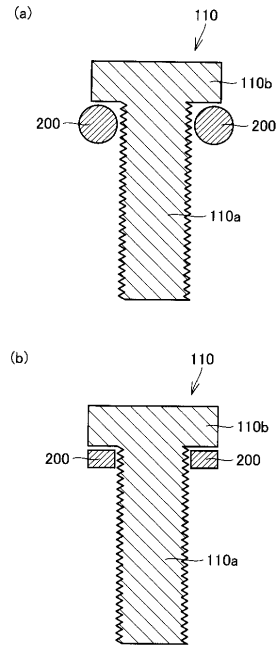
20

30

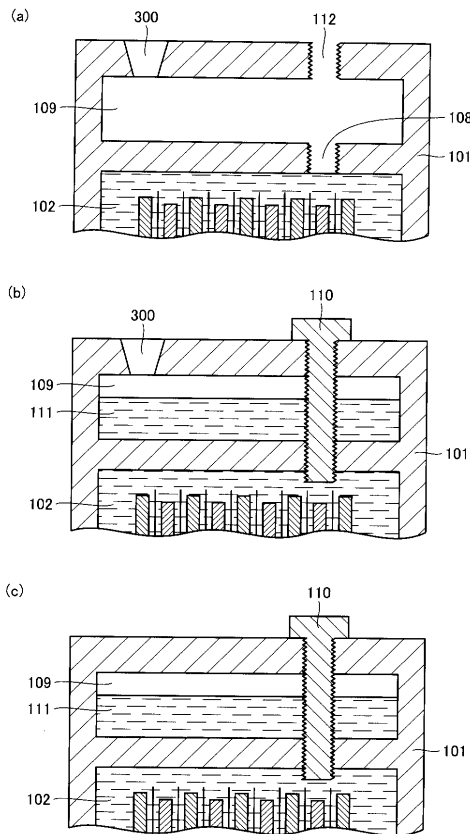
【図1】



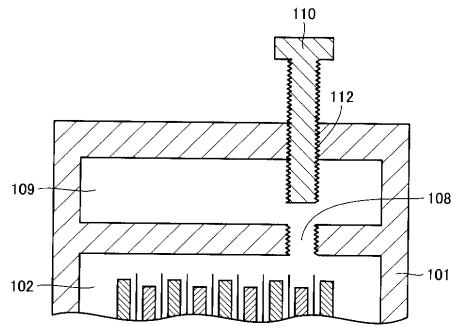
【図2】



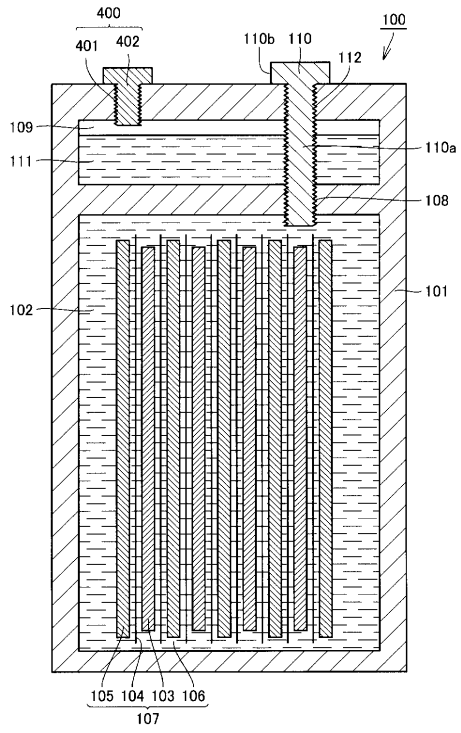
【図3】



【図4】



【 図 5 】



フロントページの続き

(74)代理人 100124523

弁理士 佐々木 真人

(72)発明者 坂下 和也

大阪府大阪市阿倍野区长池町2番2号 シャープ株式会社内

(72)発明者 西村 直人

大阪府大阪市阿倍野区长池町2番2号 シャープ株式会社内

審査官 渡部 朋也

(56)参考文献 特開平11-149937(JP,A)

特開平2-90455(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/36

H01M 2/02

H01M 10/0566

H01M 10/058