



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201230440 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100124974

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 14 日

(51)Int. Cl.：

H01M10/052 (2010.01)

H01M10/42 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/16 日本

2010-161605

2010/09/21 日本

2010-210944

2011/06/29 日本

2011-144531

2011/06/29 日本

2011-144541

(71)申請人：日產自動車股份有限公司 (日本) NISSAN MOTOR CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：齋藤崇實 SAITO, TAKAMITSU (JP)；坂口真一郎 SAKAGUCHI, SHINICHIRO

(JP)；岩崎靖和 IWASAKI, YASUKAZU (JP)；坂本和幸 SAKAMOTO, KAZUYUKI

(JP)

(74)代理人：林志剛

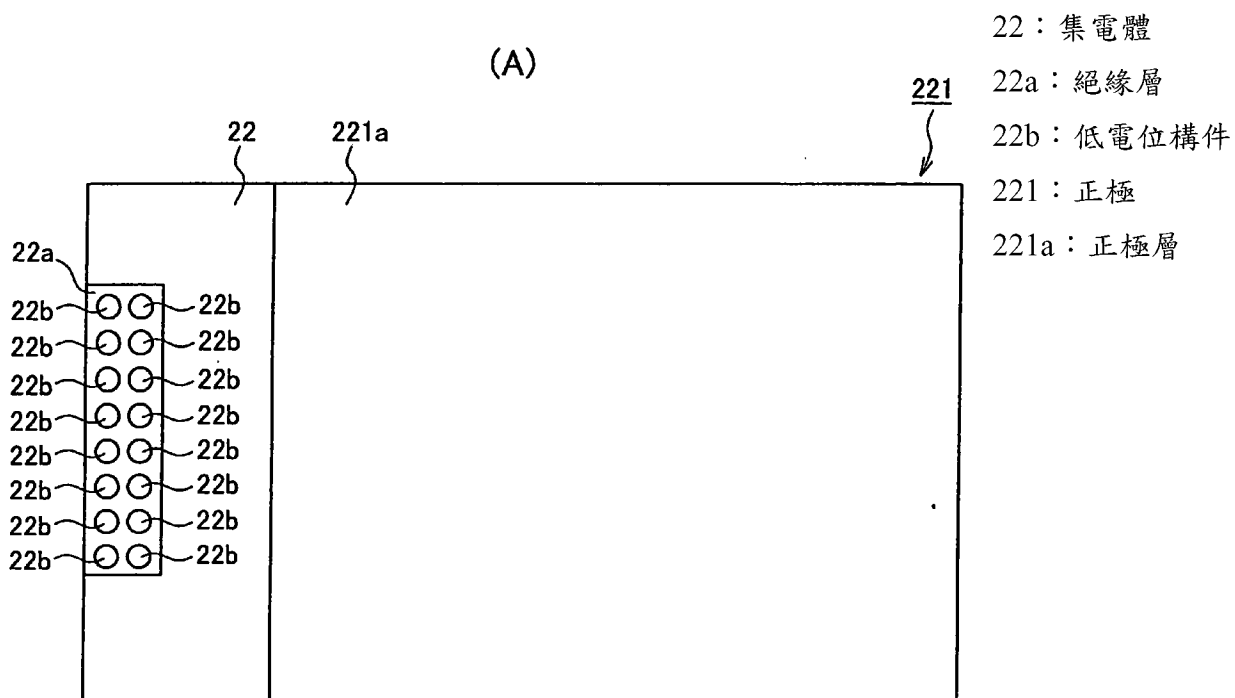
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：8 共 39 頁

(54)名稱

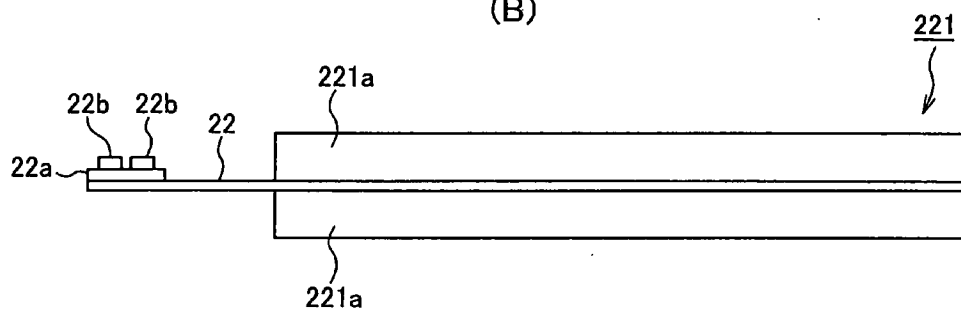
鋰離子二次電池及電池容量回復裝置以及電池容量回復方法

(57)摘要

一種鋰離子二次電池，包含：被填充電解質之外裝材、被收容於外裝材，同時被形成包含活性物質的電極層而與該電極層導電連接的集電體、被設於集電體的絕緣層、以及被設於絕緣層，氧化還原電位比電極層的活性物質更低，且對該活性物質具有還原能力的低電位構件。



(B)





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201230440 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100124974

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 14 日

(51)Int. Cl.：

H01M10/052 (2010.01)

H01M10/42 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/16 日本

2010-161605

2010/09/21 日本

2010-210944

2011/06/29 日本

2011-144531

2011/06/29 日本

2011-144541

(71)申請人：日產自動車股份有限公司 (日本) NISSAN MOTOR CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：齋藤崇實 SAITO, TAKAMITSU (JP)；坂口真一郎 SAKAGUCHI, SHINICHIRO

(JP)；岩崎靖和 IWASAKI, YASUKAZU (JP)；坂本和幸 SAKAMOTO, KAZUYUKI

(JP)

(74)代理人：林志剛

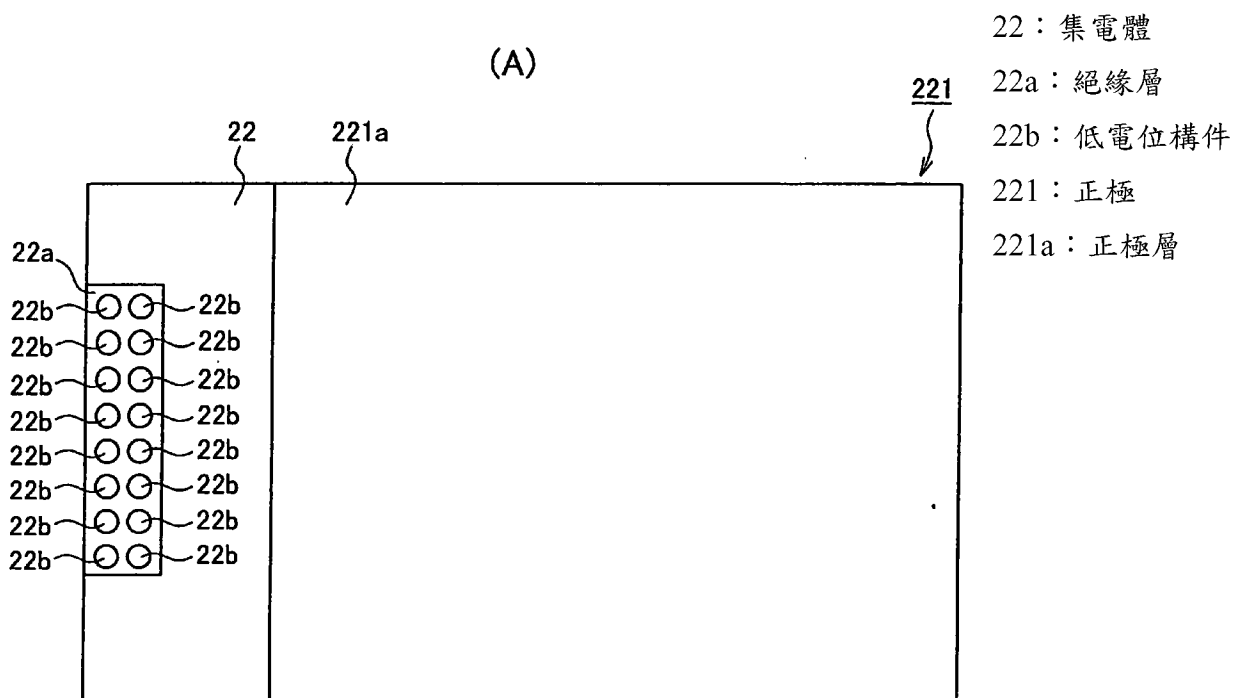
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：8 共 39 頁

(54)名稱

鋰離子二次電池及電池容量回復裝置以及電池容量回復方法

(57)摘要

一種鋰離子二次電池，包含：被填充電解質之外裝材、被收容於外裝材，同時被形成包含活性物質的電極層而與該電極層導電連接的集電體、被設於集電體的絕緣層、以及被設於絕緣層，氧化還原電位比電極層的活性物質更低，且對該活性物質具有還原能力的低電位構件。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於鋰離子二次電池及電池容量回復裝置以及電池容量回復方法。

【先前技術】

二次電池，反覆進行充放電的話，會劣化而電池容量減少。在此，於 JP-H08-190934-A 專利公報，揭示出把含有鋰之第 3 電極配置於電池內之技術。接著對此第 3 電極由外部電路供給電力。如此一來，由第 3 電極放出鋰離子，可以彌補充放電所導致之可動鋰離子的減少。

【發明內容】

然而，前述之先前技術，必須於電池內配置第 3 電極。亦即電池的構造會變得複雜。

本發明係著眼於這樣的先前技術之問題點而完成之發明，目的在於提供不使電池構造變得複雜，而可以彌補充放電所導致之可動鋰離子的減少之鋰離子二次電池及電池容量回復裝置以及電池容量回復方法。

根據本發明之某個態樣，提供包含被填充電解質之外裝材、被收容於前述外裝材，同時被形成包含活性物質的電極層而與該電極層導電連接的集電體。接著進而包含被設於前述集電體的絕緣層、以及被設於前述絕緣層，氧化還原電位比前述電極層的活性物質更低，且對該活性物質

具有還原能力的低電位構件之鋰離子二次電池。

以下，與附圖一起詳細說明本發明的實施型態、本發明之優點。

【實施方式】

（根據本發明之鋰離子二次電池之一實施型態）

圖 1 係顯示根據本發明之鋰離子二次電池之一實施型態，圖 1（A）係鋰離子二次電池之立體圖，圖 1（B）係圖 1（A）之 B-B 剖面圖。

鋰離子二次電池 1，包含被層積特定數目而導電地並聯連接之單電池 20，與外裝材 30。於外裝材 30，被填充電解質（電解液）40。

電解質（電解液）40，例如係在聚合物骨架中保持數個重量百分比（重量%）～99 重量%程度的電解液之凝膠（gel）電解質。特別是以高分子凝膠電解質為佳。高分子凝膠電解質，例如係在具有離子傳導性的固體高分子電解質，包含通常在鋰離子電池使用的電解液者。此外，亦可為在不具鋰離子傳導性的高分子之骨架中，保持著在通常的鋰離子電池使用的電解液者。

高分子凝膠電解質，係排除以 100% 高分子電解質構成者，只要是在聚合物骨架包含電解液者即可。特別是電解液與聚合物之比率（質量比）以 20：80～98：2 程度為佳。如果是這樣的比率，兼具有根據電解質之流動性，與作為電解質之性能。

聚合物骨架，可以是熱固性聚合物以及熱塑性聚合物之任一。具體而言，例如，可以是在主鏈或側鏈具有聚氧乙烯（polyethylene oxide）的高分子（PEO），聚丙烯腈（PAN）、聚甲基丙烯酸酯、聚偏氟乙烯（PVDF）、聚偏氟乙烯與六氟丙烯（hexafluoropropylene）之共聚合物（PVDF-HFP）、聚甲基丙烯酸甲酯（Polymethylmethacrylate；PMMA）等。但，並不以此為限。

包含於高分子凝膠電解質的電解液（電解質鹽及可塑劑），係在通常的鋰離子電池所使用者。例如，包含 LiPF_6 ， LiBF_4 ， LiClO_4 ， LiAsF_6 ， LiTaF_6 ， LiAlCl_4 ， $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等之無機酸陰離子鹽、 LiCF_3SO_3 ， $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ， $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等之有機酸陰離子鹽之中所選擇的，至少 1 種類之鋰鹽（電解質鹽），為碳酸丙二酯、碳酸乙烯酯（ethylene carbonate）等之環狀碳酸酯類。碳酸二甲酯、碳酸甲基乙基酯、碳酸二乙酯等之鏈狀碳酸酯類亦可。四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷等醚類亦可。 γ -丁內酯（butyrolactone）等內酯類亦可。乙腈（acetonitrile）等腈類亦可。丙酸甲酯等酯類亦可。二甲基甲醯胺（dimethylformamide）等醯胺類亦可。使用混合由醋酸甲酯（methyl acetate）及蟻酸甲酯之中選擇的至少 1 種以上之非質子性溶媒等之有機溶媒（可塑劑）亦可。但，並不以此為限。

單電池 20，包含分隔件 210、正極 221、負極 222。

分隔件 210，係保持有流動性的電解質（電解液）40之電解質層。分隔件 210，為聚醯胺製不織布、聚乙烯不織布、聚丙烯不織布、聚醯亞胺不織布、聚酯不織布、芳香族聚酸胺不織布等之不織布。此外，分隔件 210，亦可為薄膜被延伸而被形成細孔之微多孔膜薄膜。這樣的薄膜，作為既有的鋰離子電池用分隔件被使用。此外，亦可為聚乙烯、聚丙烯、聚醯亞胺膜或者層積這些者。分隔件 210 的厚度沒有特別限定。然而，較薄者電池變得密實。在此，分隔件 210 以在可以確保性能的範圍下，儘可能薄者為佳。一般而言分隔件 210 的厚度為 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度。但是，非一定的厚度亦可。

正極 221，具有薄板之集電體 22，與被形成於其兩面之正極層 221a。又，被配置於最外層的正極 221，僅於集電體 22 的單面被形成正極層 221a。正極的集電體 22，被集合為一而被導電地並聯連接。在圖 1（B），各集電體 22，在左側集合為一。此集合部分為正極集電部。

集電體 22，係由導電性材料所構成的。集電體的大小，因應於電池的使用用途而決定。例如，使用於被要求高的能量密度的大型電池的話，使用面積大的集電體。對於集電體的厚度也沒特別限制。集電體的厚度，通常為 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度。對於集電體的形狀也沒特別限制。在圖 1（B）所示的層積型的電池 1，除集電箔以外，可以使用網目形狀（展開格網，expand grid 等）等。又，把負極

活性物質藉由濺鍍法等將薄膜合金直接形成於負極集電體上的場合，以使用集電箔為較佳。

構成集電體的材料沒有特別限定。例如，可以採用金屬、或在導電性高分子材料或非導電性高分子材料添加導電性填充物之樹脂。具體而言，作為金屬可以舉出鋁、鎳、鐵、不銹鋼、鈦、銅等。這些以外，較佳者為使用鎳與鋁之覆層（clad）材、銅與鋁之覆層材、或者這些金屬的組合之電鍍材等。此外，於金屬表面覆蓋鋁而成的箔亦可。其中，由電子傳導性或電池工作電位、往集電體之濺鍍導致的復及活性物質的密接性等觀點來看，以鋁、不銹鋼、銅、鎳為較佳。

此外，作為導電性高分子材料，例如可以舉出聚苯胺、聚吡咯（polypyrrole）、聚噻吩、聚乙炔、聚對苯撐、聚苯撐乙烯撐（Polyphenylene vinylene）、聚丙烯腈、及聚噁二唑（polyoxadiazole）等。這樣的導電性高分子材料，不添加導電性填充物亦具有充分的導電性，所以在製造步驟的容易化或集電體的輕量化的觀點來看是有利的。

作為非導電性高分子材料，例如可以舉出聚乙烯（PE；高密度聚乙烯（HDPE）、低密度（LDPE）等）、聚丙烯（PP）、聚對苯二甲酸乙二酯（PET）、聚醚醯亞胺（PEN）、聚醯亞胺（PI）、聚醯胺醯亞胺（PAI）、聚醯胺（PA）聚四氟乙烯（PTFE）、苯乙烯-丁二烯橡膠（SBR）、聚丙烯腈（PAN）、聚丙烯酸甲酯（polymethyl acrylate）（PMA）、聚甲基丙烯酸甲酯（polymethyl

methacrylate) (PMMA)、聚氯乙烯 (PVC)、聚偏氟乙烯 (PVDF)，或聚苯乙烯 (PS) 等。這樣的非導電性高分子材料，具有優異的耐電位性或耐溶媒性。

於前述之導電性高分子材料或非導電性高分子材料，因該因應需要而添加導電性填充物。特別是成為集電體的基材之樹脂僅由非導電性高分子構成的場合，為了對樹脂賦予導電性必然地必須要導電性填充物。導電性填充物只要是具有導電性的物質即可，沒有特別的限制。例如，作為導電性、耐電位性、或者鋰離子遮斷性優異的材料，可以舉出金屬及導電性碳等。作為金屬，沒有特別限制，最好含有由 Ni、Ti、Al、Cu、Pt、Fe、Cr、Sn、Zn、In、Sb、及 K 所構成的群選擇之置少 1 種金屬或者包含這些的金屬之合金或者包含金屬氧化物。此外，作為導電性碳，沒有特別限制。較佳者為包含由乙炔黑 (acetylene black)、巴爾幹黑、黑珍珠、碳奈米纖維、科琴導電碳黑 (Ketjen Black)、奈米碳管、碳奈米鬚 (carbon nanohorn)、碳奈米氣球、及富勒烯構成的群所選擇之至少 1 種。導電性填充物的添加量，只要是對集電體可以賦予充分的導電性之量即可，沒有特別限制，一般而言為 5 ~ 35 質量 % 程度。

於集電體 22 的端緣，設有絕緣層 22a 及低電位構件 22b。關於這些於稍後詳述。

正極層 221a 包含正極活性物質。正極活性物質，特別以鋰－過渡金屬複合氧化物為佳。具體而言，例如，尖

晶石 (spinel) LiMn_2O_4 等之 $\text{Li} \cdot \text{Mn}$ 系複合氧化物、 LiCoO_2 等之 $\text{Li} \cdot \text{Co}$ 系複合氧化物、 LiNiO_2 等之 $\text{Li} \cdot \text{Ni}$ 系複合氧化物、 LiFeO_2 等之 $\text{Li} \cdot \text{Fe}$ 系複合氧化物等。此外， LiFePO_4 等之過渡金屬與鋰之磷酸化合物或硫酸化合物亦可。進而， V_2O_5 ， MnO_2 ， TiS_2 ， MoS_2 ， MoO_3 等之過渡金屬氧化物或硫化物亦可。此外， PbO_2 ， AgO ， NiOOH 等亦可。這樣的正極活性物質，可以構成電池容量、輸出特性優異的電池。

正極活性物質的粒徑，只要是可以使正極材料糊化而可以藉由噴霧塗布等來製膜的度即可，越小越可減低電極電阻。具體而言，正極活性物質的平均粒徑可以為 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

正極活性物質，除此以外爲了提高離子傳導性，包含電解質、鋰鹽、導電助劑等亦可。導電助劑，舉例而言，如乙炔黑 (acetylene black)、碳黑、石墨等。

正極活性物質、電解質（較佳者爲固體高分子電解質）、鋰鹽、導電助劑之配合量，考慮電池的使用目的（重視輸出，或重視能量等）、離子傳導性而被設定。例如，電解質，特別是固體高分子電解質的配合量過少的話，活性物質層內的粒子傳導阻力或離子擴散阻力會變大，導致電池性能降低。另一方面，電解質，特別是固體高分子電解質的配合量過多的話，電池的能量密度會降低。亦即，考慮這些，而設定具體的配合量。

正極層 221a 的厚度沒有特別限定。考慮電池的使用

目的（重視輸出，或重視能量等）、離子傳導性等而設定。一般而言正極的厚度為 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度。

負極 222，具有薄板之集電體 22，與被形成於其兩面之負極層 222a。又，被配置於最外層的負極 222，僅於集電體 22 的單面被形成負極層 222a。負極的集電體 22，被集合為一而被導電地並聯連接。在圖 1（B），各集電體 22，在右側集合為一。此集合部分為負極集電部。又，集電體 22，可使用與正極所用者相同者，亦可使用其他物。

負極層 222a，包含負極活性物質。負極層 222a，具體而言，為金屬氧化物、鋰－金屬複合氧化物金屬、碳、鈦氧化物、鋰-鈦複合氧化物等。特別是碳、過渡金屬氧化物、鋰-過渡金屬複合氧化物為佳。其中以碳或鋰-過渡金屬複合氧化物，可以使電池高容量化、高輸出化。這些單獨使用 1 種亦可，併用 2 種以上亦可。

外裝材 30，收容被層積的單電池 20。外裝材 30，係以把鋁等金屬以聚丙烯膜等絕緣體覆蓋之高分子-金屬複合層疊膜之薄片材料所形成。外裝材 30，在收容被層積的單電池 20 的狀態，周圍被熱融接。外裝材 30，具備使單電池 20 的電力取出至外部之用的正極接觸片 31 及負極接觸片 32。

正極接觸片 31，一端在外裝材 30 的內部被連接於正極集電部，另一端出至外裝材 30 之外。

負極接觸片 32，一端在外裝材 30 的內部被連接於負

極集電部，另一端出至外裝材 30 之外。

圖 2 係顯示使用於本實施型態的鋰離子二次電池的電極之一例，圖 2 (A) 為平面圖，圖 2 (B) 為側面圖。

又，此處，作為電極以正極 221 來進行說明，對於負極 222 也是相同的。

正極 221，包含集電體 22、正極層 221a、絕緣層 22a、低電位構件 22b。

絕緣層 22a，被設於集電體 22 的端緣。絕緣層 22a，如後所述，軟到在低電位構件 22b 被擠壓時會擠潰破裂的程度。

低電位構件 22b，被設於絕緣層 22a。低電位構件 22b，與絕緣層 22a 相較屬於小型。低電位構件 22b，係這樣的小型之物被排列複數個。在本實施型態，與絕緣層 22a 相比為小型且為圓形的 16 個低電位構件 22b，被設於絕緣層 22a。低電位構件 22b，氧化還原電位比電極層（正極層 221a）之活性物質更低，而且對該活性物質具有還原能力。此外，低電位構件 22b，氧化還原電位比集電體 22 更低，且對集電體 22 具有還原能力。換句話說，集電體 22，氧化還原電位比低電位構件 22b 還要高。低電位構件 22b，例如為鋰金屬或含有鋰的化合物。

（根據本發明之鋰離子二次電池之電池容量回復方法）

圖 3 為說明回復根據本發明的鋰離子二次電池之電池容量的方法之圖，圖 3 (A) 顯示供回復之用的具體方法

，圖 3（B）顯示回復的機制。

鋰離子二次電池，於初期，低電位構件 22b，中介著絕緣層 22a 設有集電體 22（初期步驟 #101）。

接著，判定電池的電池容量是否減少而成爲有必要使其回復的狀態（判定步驟 #102）。又，電池容量的減少程度，只要根據電池的使用時間或使用履歷、電流值或電壓值等來推定即可。此外，供判定是否有必要使其回復之用的判定基準值，透過預先實驗等而被設定。

鋰離子二次電池的電池容量變小，成爲有必要使電池容量回復的狀態時，如圖 3（A）所示，以擠壓裝置 200 擠壓低電位構件 22b。如此一來，如圖 3（B）所示，低電位構件 22b，陷入絕緣層 22a。接著，絕緣層 22b 破裂，低電位構件 22b 短路於集電體 22（短路步驟 #103）。

此時低電位構件 22b，氧化還原電位比電極層（正極層 221a）之活性物質更低，且對該活性物質具有還原能力，所以來自低電位構件的陽離子（在圖 3（B）爲鋰離子 Li^+ ）被放出至電解質中，同時電子 e^- 流至集電體 22。接著於被形成在集電體 22 的正極層 221a，被取入原本存在於電解質中的附近之陽離子（在圖 3（B）爲鋰離子 Li^+ ）。如此藉由陽離子移動，可以彌補充放電所導致的可動離子的減少。又，低電位構件 22b，氧化還原電位比集電體 22 更低，且對集電體 22 具有還原能力。亦即，集電體 22，氧化還原電位比低電位構件 22b 更高，所以不會產生非低電位構件 22b 而是集電體 22 溶解的現象。

理論上，低電位構件 22b 的氧化還原電位，比電極層的活性物質之氧化還原電位更低，而且低電位構件 22b 對於活性物質有還原能力的話，就可以在低電位構件 22b 短路於集電體 22 時使陽離子放出至電解質中，而彌補可動離子。然而，隨著陽離子不同，亦有對電極造成某些不良影響的可能性。此處在本實施型態，作為低電位構件 22b，特別使用鋰金屬或含有鋰的化合物。如此一來，低電位構件 22b 短路於集電體 22 時，作為陽離子是鋰離子 Li^+ 放出至電解質中。可以藉由鋰離子 Li^+ ，而彌補充放電所導致的可動離子的減少。鋰離子 Li^+ 原本就存在於電解質中，所以不會造成不良影響。由於這樣的理由，低電位構件 22b，以鋰金屬或含有鋰的化合物為較佳。進而考慮到能量密度的話，特別以鋰金屬為佳。

此外在本實施型態，低電位構件 22b，與絕緣層 22a 相較為小型且被排列複數個。因此，可以因應於電池容量的減少程度，亦即因應於可動鋰離子的減少程度而僅擠壓必要個數之低電位構件 22b。亦即，可以防止沒有用的過剩地增加可動鋰離子。

進而，如圖 4 所示，於各被層積的電極 221，擠壓絕緣層 22a 及低電位構件 22b 的位置的話，可以於各個電極 221 回復電池容量。

（根據本發明之電池容量回復裝置之第 1 實施型態）

首先，為了使根據本發明之電池容量回復裝置容易理

解，說明使用電池容量回復裝置的鋰離子二次電池的構造。又，此二次電池，係從前即廣為人知的一般的電池，此外，與前述之電池重複的構成很多。在此，對於與前述電池發揮同樣功能的部分賦予相同符號而適當地省略重複的說明。

（使用根據本發明的電池容量回復裝置之鋰離子二次電池之構造）

圖 5 係顯示使用根據本發明電池容量回復裝置之鋰離子二次電池之一例，圖 5（A）係鋰離子二次電池之立體圖，圖 5（B）係圖 5（A）之 B-B 剖面圖。

鋰離子二次電池 1，包含被層積特定數目而導電地並聯連接之單電池 20，與外裝材 30。於外裝材 30，被填充電解質（電解液）40。

單電池 20，包含分隔件 210、正極 221、負極 222。這些構成，與前述之電池相同。此處，止於簡單的說明，省略其詳細的說明。

分隔件 210，係保持有流動性的電解質（電解液）40 之電解質層。

正極 221，具有薄板之集電體 22，與被形成於其兩面之正極層 221a。又，被配置於最外層的正極 221，僅於集電體 22 的單面被形成正極層 221a。

正極層 221a 包含正極活性物質。

集電體 22，係於主成分之金屬粉末，加熱混合了黏

結劑（樹脂）及溶劑之金屬糊料而被成形。

負極 222，具有薄板之集電體 22，與被形成於其兩面之負極層 222a。又，被配置於最外層的負極 222，僅於集電體 22 的單面被形成負極層 222a。

負極層 222a，包含負極活性物質。

外裝材 30，收容被層積的單電池 20。外裝材 30，具備使單電池 20 的電力取出至外部之用的正極接觸片 31 及負極接觸片 32。

電解質（電解液）40，也與前述之電池相同。

圖 6 係顯示根據本發明的電池容量回復裝置之第 1 實施型態。

電池容量回復裝置 100，係由注入器 10 所構成。注入器（10），包含缸筒 11、柱塞 12、嘴 13。

柱塞 12，被插入缸筒 11。缸筒 11 與柱塞 12 所形成的空間為缸筒室 11a。於此缸筒室 11a，被容納著低電位構件 22b。低電位構件 22b 的詳細內容於稍後詳述。此外於缸筒室 11a，被填充著電解質 40。

嘴 13，被連接於缸筒 11 之埠 11b。嘴 13，為針狀。嘴 13，為導電性。

低電位構件 22b，與嘴 13 接觸，被導電連接。低電位構件 22b，氧化還原電位比鋰離子二次電池 1 之正極 221 或負極 222 之活性物質更低，而且對該活性物質具有還原能力。此外，低電位構件 22b，氧化還原電位比集電體 22 更低，且對集電體 22 具有還原能力。換句話說，集

電體 22，氧化還原電位比低電位構件 22b 還要高。低電位構件 22b，例如為鋰金屬或含有鋰的化合物等。

（鋰離子二次電池之電池容量回復方法）

圖 7 為說明回復根據本發明的鋰離子二次電池之電池容量的方法之圖，圖 7（A）顯示供回復之用的具體方法，圖 7（B）顯示回復的機制。

初期，注入器 10，並未被刺至鋰離子二次電池（初期步驟 #101）。

接著，判定電池的電池容量是否減少而成為有必要使其回復的狀態（判定步驟 #102）。又，電池容量的減少程度，只要根據電池的使用時間或使用履歷、電流值或電壓值等來推定即可。此外，供判定是否有必要使其回復之用的判定基準值，透過預先實驗等而被設定。

鋰離子二次電池的電池容量變小，成為必須要回復電池容量的狀態時，如圖 7（A）所示，使注入器 10 之嘴 13 刺至鋰離子二次電池 1 的外裝材 30 而使貫通，使注入器 10 之嘴 13 接觸於集電體 22。藉此低電位構件 22b 被導電連接（短路）於集電體 22（短路步驟 #103）。

接著按壓柱塞 12。如此一來，如圖 7（B）所示，由嘴 13 先端射出電解質 40（電解質射出步驟 #104）。此電解質，成為與被填充於外裝材 30 的電解質混合。又，被填充於缸筒室 11a 的電解質 40 為凝膠狀的話，電解質 40 一口氣到達正極之集電體 22。

此時低電位構件 22b，若為鋰金屬的話，低電位構件（鋰金屬）22b，氧化還原電位比電極層（正極層 221a）之活性物質更低，且對電極層（活性層 221a）之活性物質具有還原能力，所以來自低電位構件的陽離子（在圖 7（B）為鋰離子 Li^+ ）被放出至電解質中，同時電子 e^- 流至集電體 22。接著於被形成在集電體 22 的正極層 221a，被取入原本存在於電解質中的附近之陽離子（在圖 7（B）為鋰離子 Li^+ ）。如此藉由陽離子移動，可以彌補充放電所導致的可動離子的減少。又，低電位構件 22b，氧化還原電位比集電體 22 更低，且對集電體 22 具有還原能力。亦即，集電體 22，氧化還原電位比低電位構件 22b 更高，所以不會產生非低電位構件 22b 而是集電體 22 溶解的現象。

理論上，低電位構件 22b 的氧化還原電位，比電極層的活性物質之氧化還原電位更低，而且低電位構件 22b 對於活性物質有還原能力的話，就可以在低電位構件 22b 短路於集電體 22，注入器 10 之缸筒室 11a 之電解質（電解液）40 與被填充於外裝材 30 的電解質（電解液）40 連接的話，陽離子被放出至電解質中，所以可彌補可動離子。然而，隨著陽離子不同，亦有對電極造成某些不良影響的可能性。此處在本實施型態，作為低電位構件 22b，特別使用鋰金屬。如此一來，低電位構件 22b 短路於集電體 22，注入器 10 之缸筒室 11a 之電解質（電解液）40 與被填充於外裝材 30 的電解質（電解液）40 連接時，作為陽

離子鋰離子 Li^+ 被放出至電解質中。可以藉由鋰離子 Li^+ ，而彌補充放電所導致的可動離子的減少。鋰離子 Li^+ 原本就存在於電解質中，所以不會造成不良影響。此外若為鋰金屬的話，能量密度方面也優異所以較佳。

（根據本發明之電池容量回復裝置之第 2 實施型態）

圖 8 係顯示根據本發明的電池容量回復裝置之第 2 實施型態。

又，在以下，對於與前述發揮同樣功能的部分賦予相同符號而適當地省略重複的說明。

本實施型態之電池容量回復裝置 100，使用可對電池的正極或負極之活性物質供給鋰之可供給鋰材 22b。接著，進而具有導電連接該可供給鋰材 22b 與負極的集電體 22 之電位差調整器。又，負極之集電體 22，如前所述被連接於負極接觸片 32，所以電位差調整器，只要被連接於可供給鋰材 22b 與負極接觸片 32 即可。接著，因應於電池容量的減少程度，亦即因應於可動鋰離子的減少程度，而調整可供給鋰材 22b 與負極接觸片 32 之電位差（調整步驟 #105）。如此一來，可以精緻而且適切地調整可動鋰離子。又，電池容量的減少程度，只要根據電池的使用時間或使用履歷、電流值或電壓值等來推定即可。

此外，在電池容量回復裝置之第 1 實施型態，低電位構件 22b，有必要對電極層的活性物質具有還原能力，而且低電位構件 22b 之氧化還原電位比電極層的活性物質之

氧化還原電位更低。然而，在本實施型態，藉由電位差調整器，調整可供給鋰材 22b 及電極層的活性物質之氧化還原電位之差，所以可以將種種材料當成可供給鋰材 22b 來使用。例如，使用正極活性物質亦可。

不限於以上說明之實施型態，於該技術思想的範圍內可以進行種種變形或變更，這些變形或變更也包含於本發明之技術範圍是顯而易見的。

例如，在圖 1 所示的，根據本發明之鋰離子二次電池，電極，係以在集電體的雙面被形成正極層之正極，在集電體的雙面被形成負極層的負極為例來說明。然而，不以此為限，於集電體的單面被形成正極層而於相反面被形成負極層者亦可。在此場合，被形成正極層的面上設置絕緣層 22a 及低電位構件 22b 時，低電位構件 22b 的氧化還原電位比正極層的活性物質更低。此外，於被形成負極層的面上，設置絕緣層 22a 及低電位構件 22b 時，低電位構件 22b 的氧化還原電位比負極層的活性物質更低。藉由如此，陽離子變得容易往電解質中放出。

此外，於圖 7 所示之電池容量回復裝置 100，追加圖 8 所示的電位差調整器亦可。

此外，被填充於注入器 10 的電解質，不是凝膠狀，而是液狀的電解質（亦即電解液），亦可得同樣的效果。

此外在前述實施型態，可以適當地予以組合。

本發明係根據 2010 年 7 月 16 日對日本特許廳提出申請的特願 2010-161605 號、2010 年 9 月 21 日對日本特許

廳提出申請的特願 2010-210944 號、2011 年 6 月 29 日對日本特許廳提出申請的特願 2011-144531 號、2011 年 6 月 29 日對日本特許廳提出申請的特願 2011-144541 號而主張優先權，這些申請案之所有內容藉由參照而被組入本專利說明書。

【圖式簡單說明】

圖 1 係顯示根據本發明的鋰離子二次電池之一實施型態之圖。

圖 2 係顯示使用於本實施型態的鋰離子二次電池的電極之一例。

圖 3 係說明回復根據本發明的鋰離子二次電池之電池容量的方法。

圖 4 係顯示使用於根據本發明的鋰離子二次電池的電極之其他例。

圖 5 係顯示使用根據本發明的電池容量回復裝置的鋰離子二次電池之一例。

圖 6 係顯示根據本發明的電池容量回復裝置之第 1 實施型態。

圖 7 係說明回復根據本發明的鋰離子二次電池之電池容量的方法。

圖 8 係顯示根據本發明的電池容量回復裝置之第 2 實施型態。

【主要元件符號說明】

1：鋰離子二次電池

20：單電池

30：外裝材

40：電解質（電解液）

22：集電體

22a：絕緣層

22b：低電位構件

200：擠壓裝置

210：分隔件

221：正極

221a：正極層

222：負極

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100124974

※申請日：100 年 07 月 14 日

※IPC 分類：

H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/42 (2010.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

鋰離子二次電池及電池容量回復裝置以及電池容量回復方法

二、中文發明摘要：

一種鋰離子二次電池，包含：被填充電解質之外裝材、被收容於外裝材，同時被形成包含活性物質的電極層而與該電極層導電連接的集電體、被設於集電體的絕緣層、以及被設於絕緣層，氧化還原電位比電極層的活性物質更低，且對該活性物質具有還原能力的低電位構件。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種鋰離子二次電池，其特徵為包含：

被填充電解質（40）之外裝材（30）、

被收容於前述外裝材（30），同時被形成包含活性物質的電極層（221a、222a）而與該電極層導電連接的集電體（22）、

被設於前述集電體（22）的絕緣層（22a）、以及

被設於前述絕緣層（22a），氧化還原電位比前述電極層（221a、222a）的活性物質更低，且對該活性物質具有還原能力的低電位構件（22b）。

2. 如申請專利範圍第1項記載之鋰離子二次電池，其中

前述低電位構件（22b），係鋰金屬或包含鋰的化合物。

3. 如申請專利範圍第1或2項記載之鋰離子二次電池，其中

前述低電位構件（22b），為複數排列設於前述絕緣層（22a）。

4. 一種電池容量回復裝置，其特徵為包含：

氧化還原電位比電池的正極（221）或負極（222）的活性物質更低，且對該活性物質具有還原能力的低電位構件（22b），以及

注入器（10），其係具備：收容前述低電位構件（22b），同時可以保持被填充的電解質之缸筒室（11a）、

以及連接於該缸筒室（11a）而形成的，同時與前述低電位構件（22b）導電連接且為導電性的注入嘴（13）。

5. 如申請專利範圍第4項記載之電池容量回復裝置，其中

進而包含被連接於前述低電位構件（22b），及前述電池的正極（221）或負極（222），調整二者的電位差之電位差調整器。

6. 一種電池容量回復裝置，其特徵為包含：

可對電池的正極（221）或負極（222）的活性物質供給鋰的可供給鋰材（22b），

注入器（10），其係具備：收容前述可供給鋰材（22b），同時可以保持被填充的電解質之缸筒室（11a）、以及連接於該缸筒室（11a）而形成的，同時與前述可供給鋰材（22b）導電連接，且為導電性的注入嘴（13）；以及

被連接於前述可供給鋰材（22b）、與前述電池的正極（221）或負極（222），調整二者的電位差之電位差調整器。

7. 如申請專利範圍第4至6項之任一項記載之電池容量回復裝置，其中

前述注入器（10）之注入嘴（13），可以貫通電池的外裝材（30），短路於電池的集電體（22）而使缸筒室（11a）的電解質注入至外裝材（30）的內部。

8. 如申請專利範圍第4至7項之任一項記載之電池

容量回復裝置，其中

前述低電位構件（22b）或前述可供給鋰材（22b），係鋰金屬或包含鋰的化合物。

9. 一種電池容量回復方法，其特徵為包含：

使被收容於填充電解質之外裝材（30），同時被形成包含活性物質的電極層（221a、222a）而與該電極層（221a、222a）導電連接的集電體（22），與氧化還原電位比電極層（221a、222a）的活性物質更低，且對該活性物質具有還原能力的低電位構件（22b）成為電氣絕緣之初期步驟（#101）、

判定是否有使電池的電池容量回復的必要之判定步驟（#102）、以及

在有使電池容量回復的必要時，使前述低電位構件（22b）短路於前述集電體（22）之短路步驟（#103）。

10. 如申請專利範圍第9項記載之電池容量回復方法，其中

前述短路步驟（#103），係擠壓設在被形成於前述集電體（22）的絕緣層（22a）的低電位構件（22b）而短路於前述集電體（22）的步驟。

11. 如申請專利範圍第9或10項記載之電池容量回復方法，其中

前述短路步驟（#103），係把設在被形成於前述集電體（22）的絕緣層（22a）的複數之低電位構件（22b），擠壓因應於電池容量的減少程度的個數而短路於前述集電

體（22）的步驟。

12. 如申請專利範圍第9項記載之電池容量回復方法，其中

前述短路步驟（#103），係將與前述低電位構件（22b）導電連接的導電性之注入器（10）之注入嘴（13），貫通於電池的外裝材（30），使短路於前述集電體（22）的步驟；

進而包含使與前述低電位構件（22b）一起被保持於注入器（10）的缸筒室（11a）的電解質，注入至電池的外裝材（30）的內部之電解質射出步驟（#104）。

13. 如申請專利範圍第12項記載之電池容量回復方法，其中

進而包含使被連接於前述低電位構件（22b），及前述電池的正極（221）或負極（222）的電位差調整器，因應於電池的容量減少程度而進行調整的調整步驟（#105）。

14. 如申請專利範圍第12項記載之電池容量回復方法，其中

前述低電位構件（22b），係可對活性物質供給鋰的可供給鋰材（22b），

進而包含：與前述可供給鋰材（22b）一起被保持於注入器（10）的缸筒室（11a）的電解質，注入至電池的外裝材（30）的內部之電解質射出步驟（#104），及

使被連接於前述可供給鋰材（22b），及前述電池的

正極（221）或負極（222）的電位差調整器，因應於電池的容量減少程度而進行調整的調整步驟（#105）。

圖 1

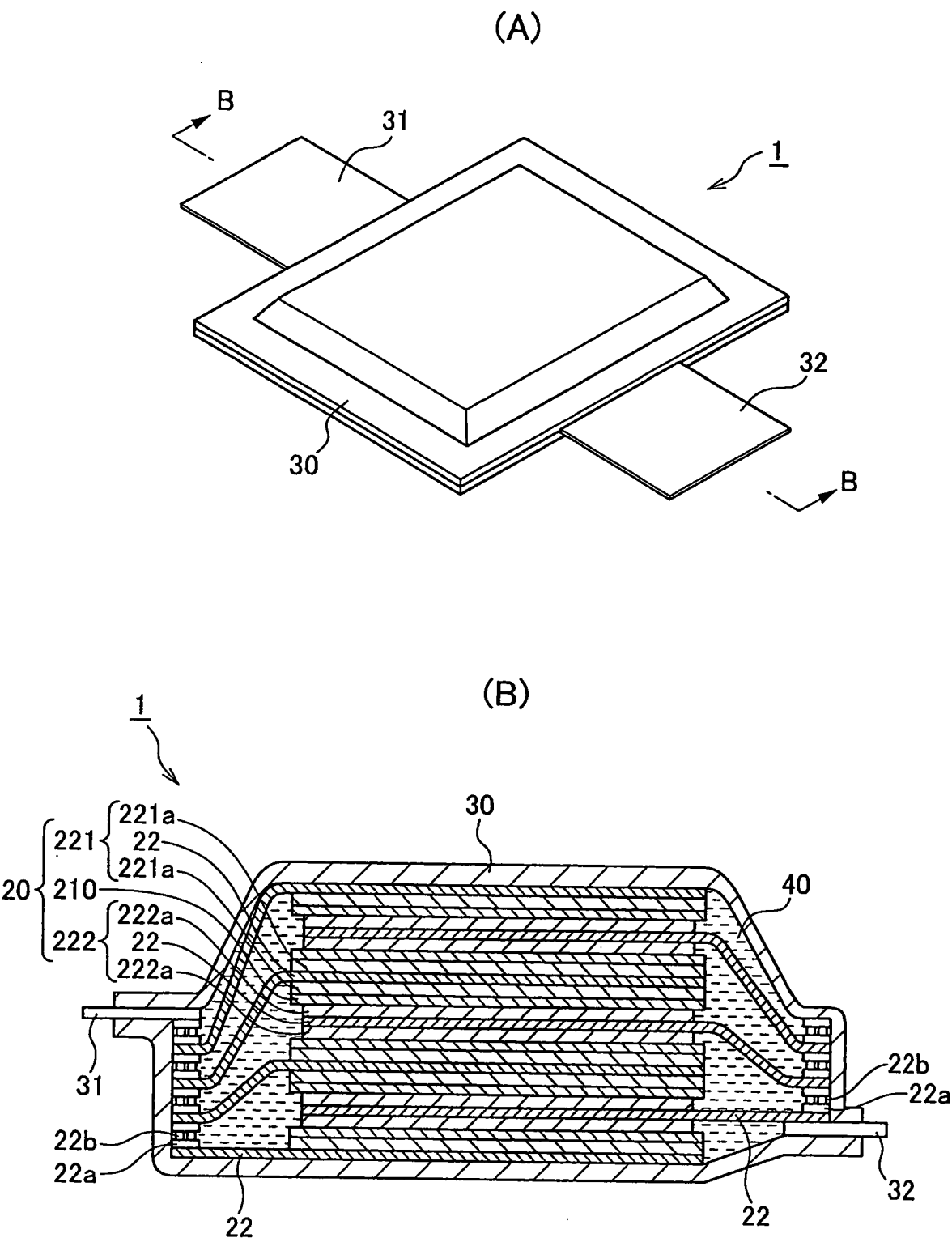


圖2

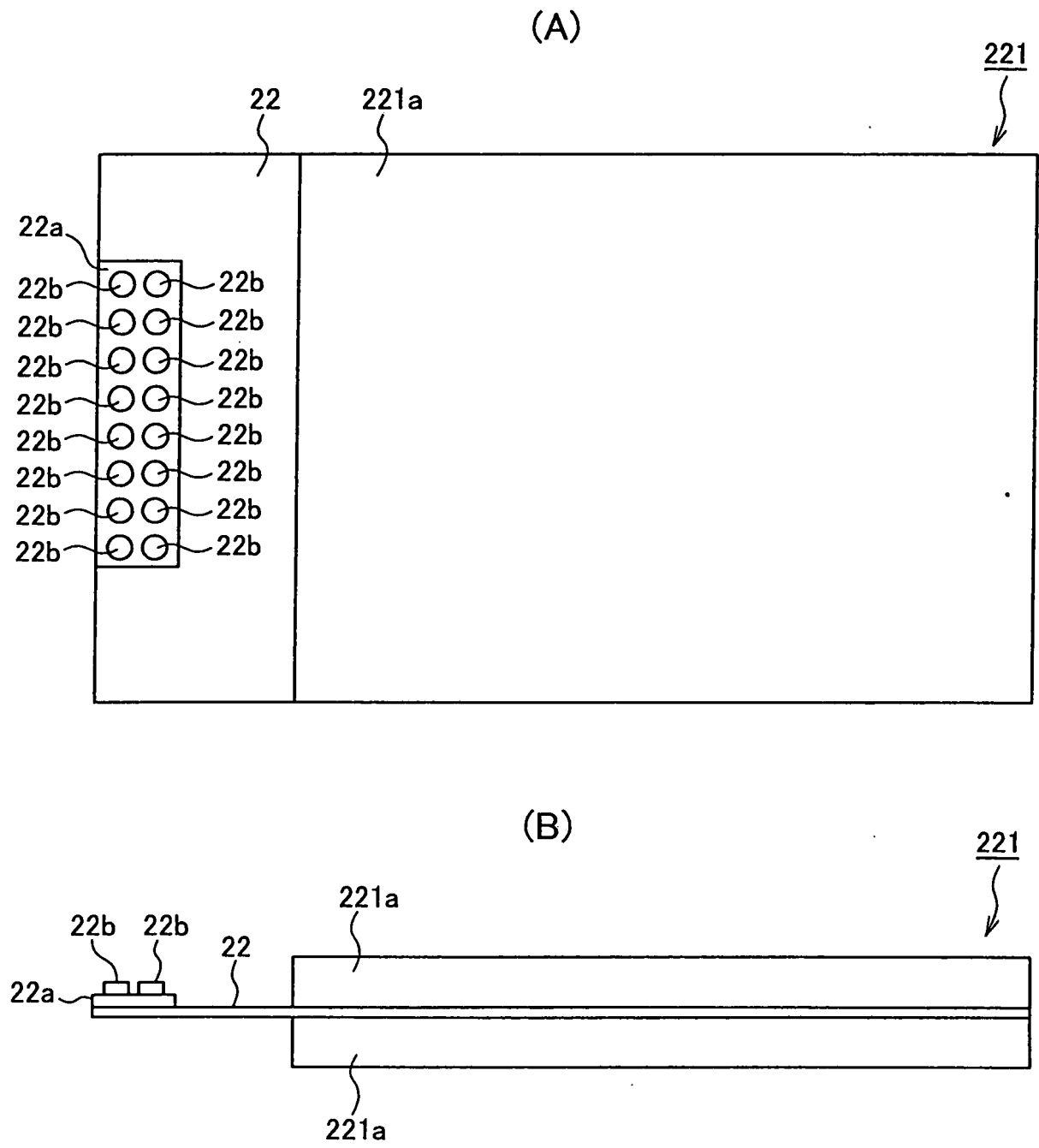
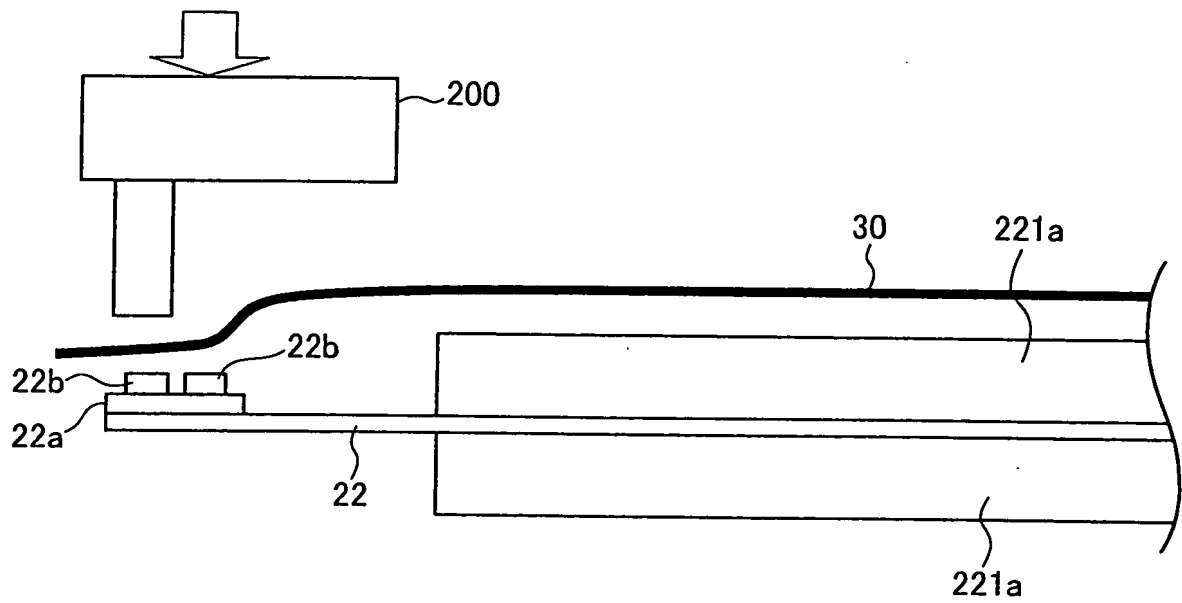


圖3

(A)



(B)

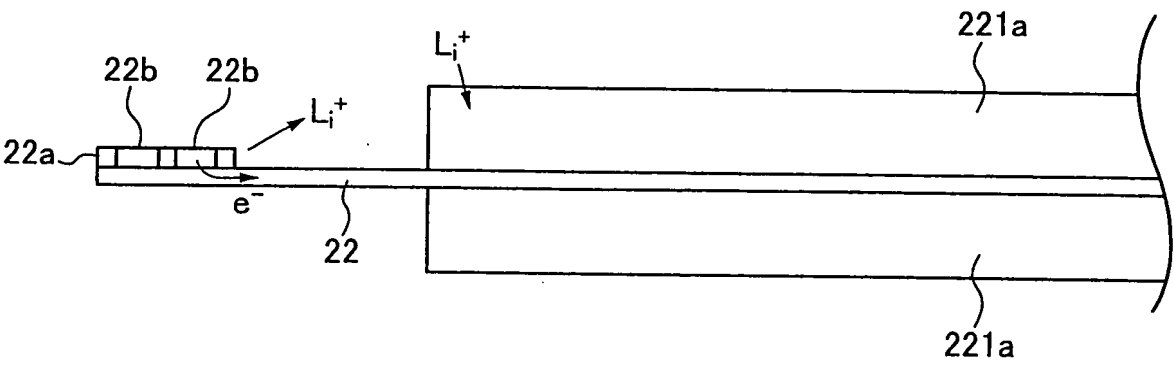


圖 4

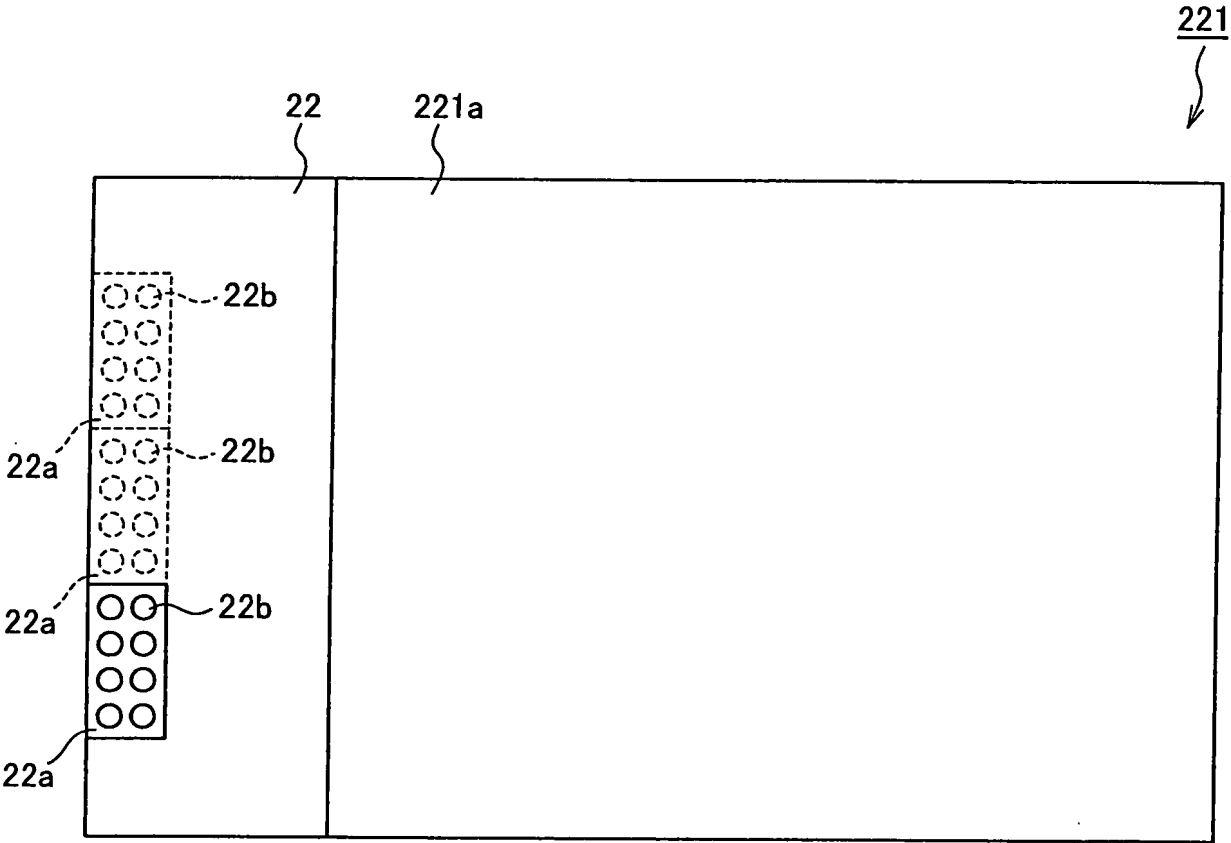


圖5

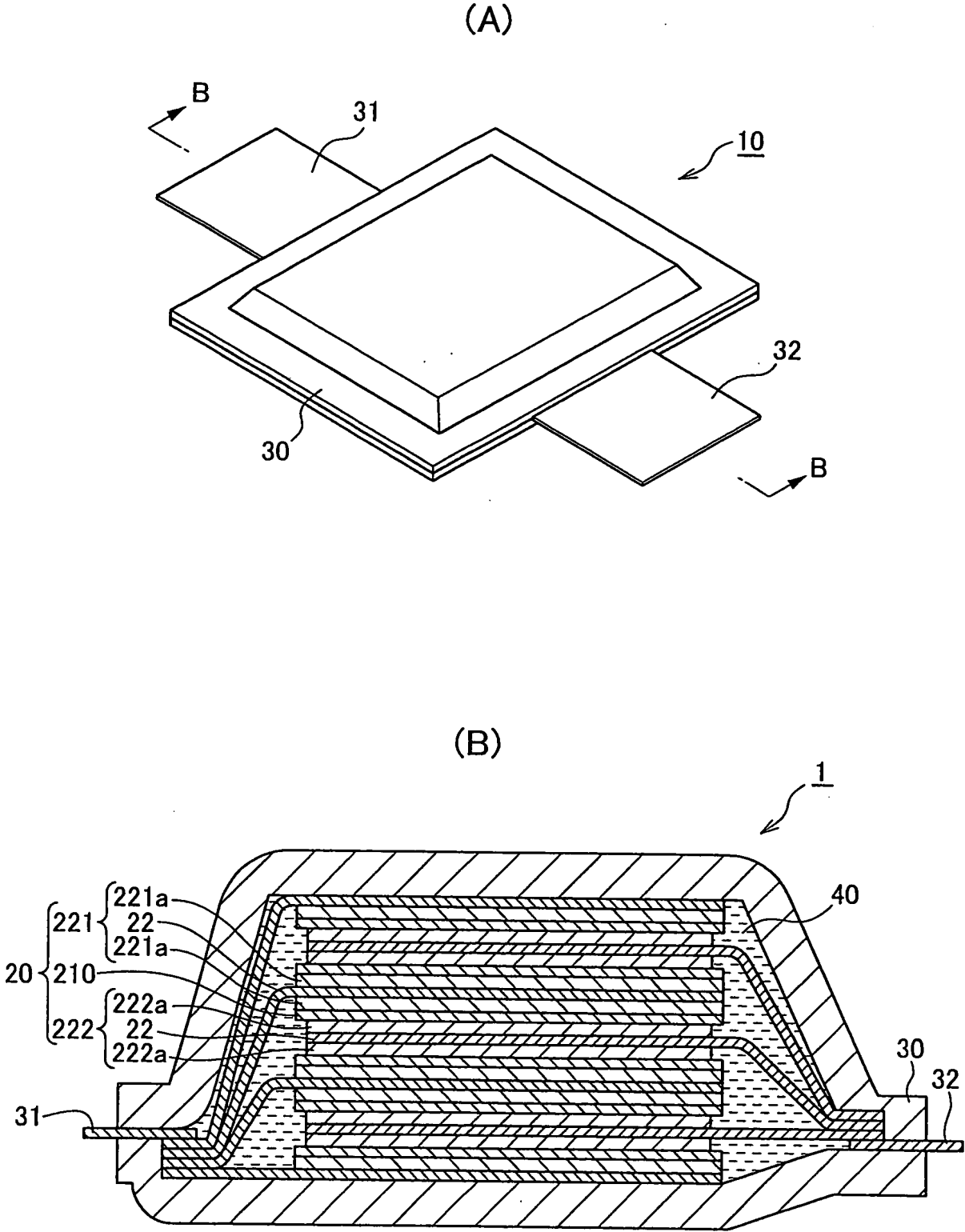


圖 6

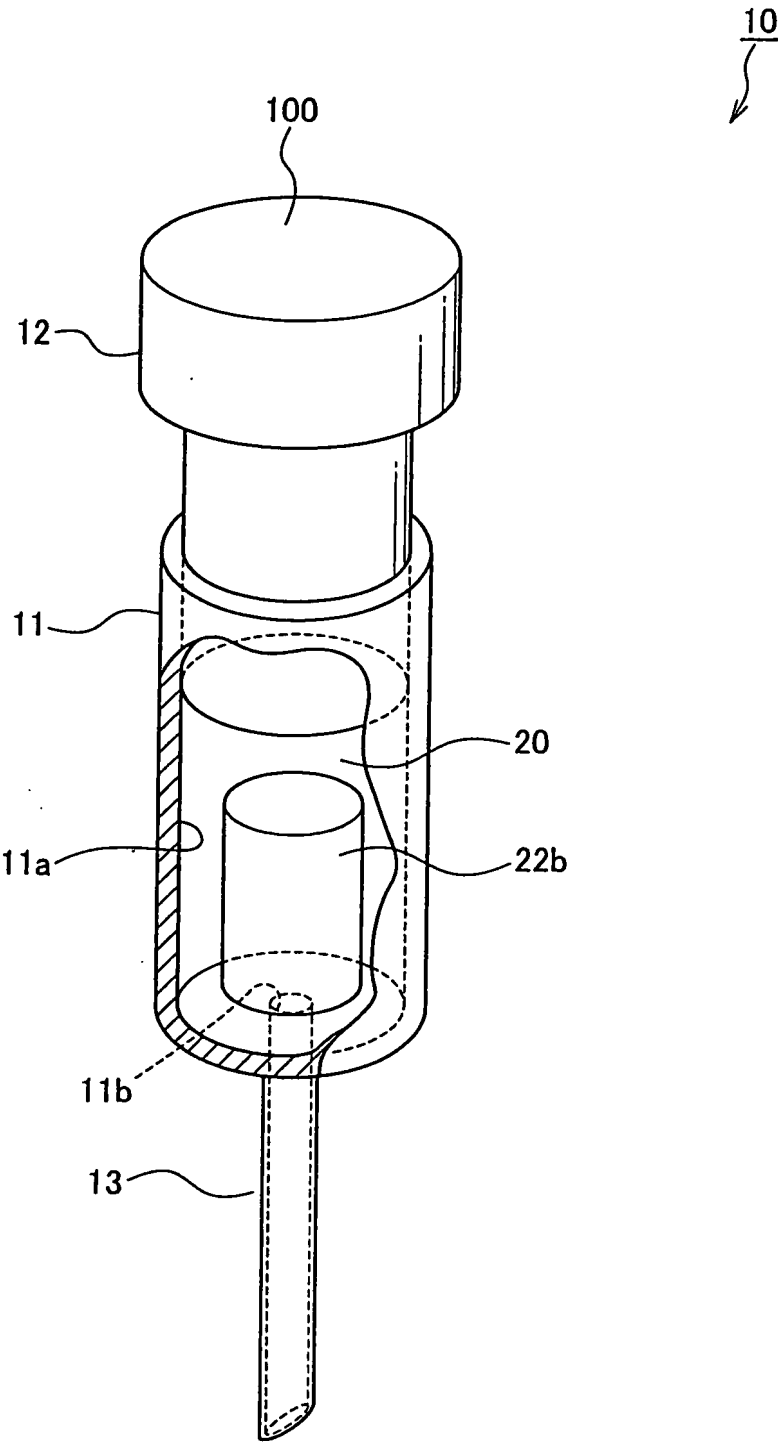
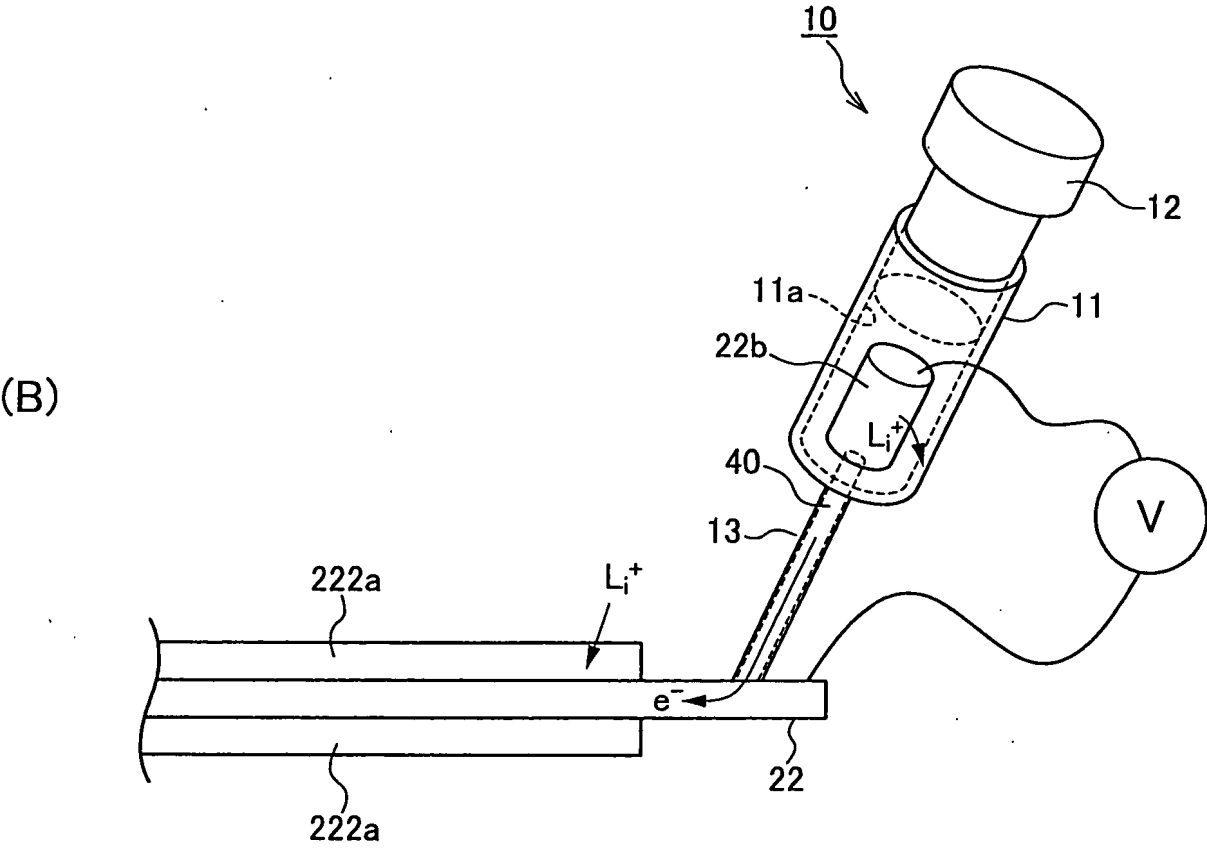
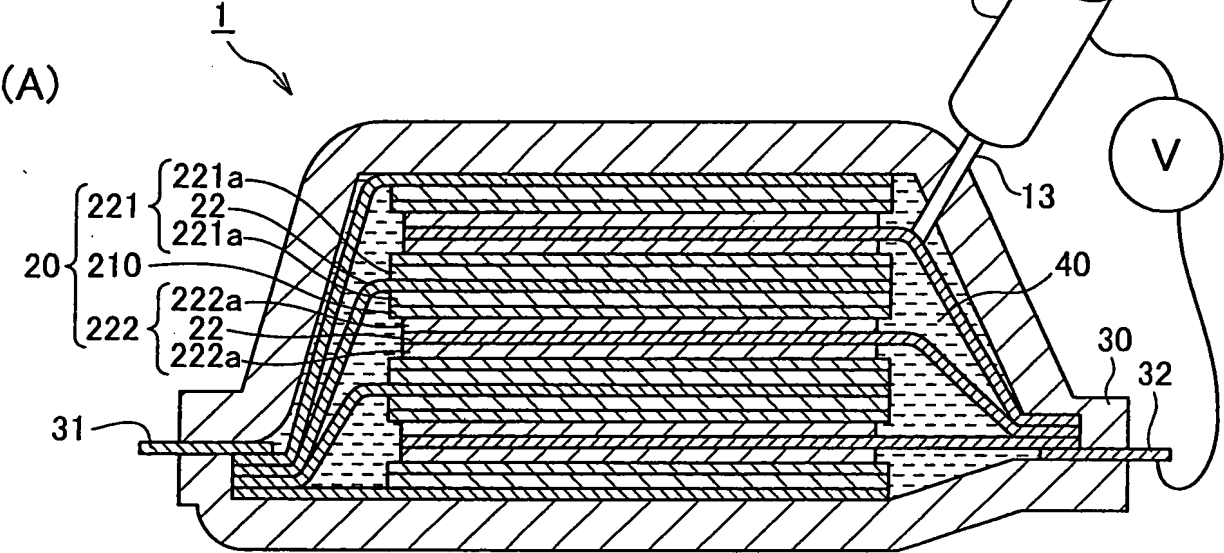




圖 8



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

22：集電體

22a：絕緣層

22b：低電位構件

221：正極

221a：正極層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無