(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4085489号
(P4085489)

(45)発行日　平成20年5月14日(2008.5.14)　(24)登録日　平成20年2月29日(2008.2.29)

(51)Int.Cl.		F I		
H01M 10/44	(2006.01)	H01M	10/44	A
H02J 7/04	(2006.01)	H02J	7/04	F
H02J 7/10	(2006.01)	H02J	7/10	B

請求項の数 5　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平10-304873
(22)出願日　平成10年10月27日(1998.10.27)
(65)公開番号　特開2000-133320(P2000-133320A)
(43)公開日　平成12年5月12日(2000.5.12)
審査請求日　平成17年9月15日(2005.9.15)

(73)特許権者　000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真１００６番地
(74)代理人　100097445
弁理士　岩橋　文雄
(74)代理人　100109667
弁理士　内藤　浩樹
(74)代理人　100109151
弁理士　永野　大介
(72)発明者　井上　薫
大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内
(72)発明者　西野　肇
大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】リチウムイオン二次電池の充電方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

リチウムイオン二次電池を充電する方法において、周期的に充電電流を加える充電方法であり、その充電時の周波数が、前記二次電池の交流インピーダンスの位相θが－５～０ｄｅｇ．の範囲となる任意の周波数であることを特徴とするリチウムイオン二次電池の充電方法。

【請求項２】

リチウムイオン二次電池を充電する方法において、充電時に電池電圧が設定した充電電圧に達するまでは定電流で充電を行い、設定電圧に到達後に、周期的に充電電流を加える充電方法であり、その充電時の周波数が、前記二次電池の交流インピーダンスの位相θが－５～０ｄｅｇ．の範囲となる任意の周波数であることを特徴とするリチウムイオン二次電池の充電方法。

【請求項３】

充電されるリチウムイオン二次電池の開回路電圧が、設定値に達した時点で充電を終了することを特徴とする請求項１または２記載のリチウムイオン二次電池の充電方法。

【請求項４】

充電されるリチウムイオン二次電池の閉回路電圧が、設定値に達した時点で充電を終了することを特徴とする請求項１または２記載のリチウムイオン二次電池の充電方法。

【請求項５】

充電されるリチウムイオン二次電池の開回路電圧もしくは閉回路電圧の少なくともどち

らか一方が、それぞれの設定電圧に達した時点で充電を終了することを特徴とする請求項１または２記載のリチウムイオン二次電池の充電方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムイオン二次電池の充電方法、特に充電時に周期的に充電電流を加えるパルス充電方法に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

近年、高出力、高エネルギー密度の電源として非水電解液二次電池が注目され、数多くの研究が行われている。

【０００３】

従来、非水電解液二次電池としてリチウム二次電池が注目され、検討されてきた。リチウム二次電池は、正極活物質に$LiCoO_2$、$LiNiO_2$等のリチウム含有遷移金属酸化物やMoS_2等のカルコゲン化合物が用いられ、これらは層状構造を有し、リチウムイオンを可逆的に挿入、脱離することができる。一方、負極活物質には金属リチウムが用いられてきた。しかし、負極活物質に金属リチウムを用いると、充放電を繰り返すことによりリチウムが溶解、析出反応を繰り返し、リチウム表面上に樹枝状のリチウムが形成される。この樹枝状リチウムの形成は充放電効率を低下させたり、あるいは正極と接触して内部短絡を生じるという問題を有していた。

【０００４】

このような問題を解決するために、リチウム金属負極の合金化や充電方式を制御することにより樹枝状リチウムの形成を抑制する試みがされてきた。例えば特開平５－１１４４２２号公報や特開平７－２６３０３１号公報に開示されるようにパルス電流を用いて充電することが提案されている。

【０００５】

さらに、電極材料の面からは、リチウムを可逆的に吸蔵、放出することのできる黒鉛質または炭素質の炭素材料が負極材料として提案されている。このタイプの電池は、リチウムイオン二次電池と称され、現在、実用化されている。

【０００６】

このような、リチウムイオン二次電池の充電方法としては、特開平５－１１１１８４号公報に開示されるように定電流制御と定電圧制御を組み合わせて充電を行うことが提案されている。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のリチウムイオン二次電池を定電流制御と定電圧制御とを組み合わせて充電した場合、充放電サイクル寿命特性が不十分であり、充電方法を改良することで充放電サイクル寿命特性が向上することを見いだして本発明に至った。

【０００８】

すなわち、本発明はリチウムイオン二次電池の充放電サイクル寿命を向上させる充電方法を提供することを目的とするものである。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するために本発明は、リチウムイオン二次電池を充電する方法において、周期的に充電電流を加える充電方法であり、その充電時の周波数を、前記二次電池の交流インピーダンスの位相θが－５～０ｄｅｇ．の範囲となる任意の周波数とすることを特徴とする。さらには、リチウムイオン二次電池を充電する方法において、充電時に電池電圧が設定した充電電圧に達するまでは定電流で充電を行い、設定電圧に到達後に、周期的に充電電流を加えるパルス充電方法であり、その充電時の周波数が、前記二次電池の交流インピーダンスの位相θが－５～０ｄｅｇ．の範囲となる任意の周波数であることを特徴

とする。
【００１０】
また、上記の充電方法における充電終了条件としては、充電されるリチウムイオン二次電池の開回路電圧が、設定値に達した時点で充電を終了することを特徴とする。さらには、充電されるリチウムイオン二次電池の閉回路電圧が、設定値に達した時点で充電を終了することを特徴とする。さらには、充電されるリチウムイオン二次電池の開回路電圧もしくは閉回路電圧の少なくともどちらか一方が、それぞれの設定電圧に達した時点で充電を終了することを特徴とする。
【００１１】
【発明の実施の形態】
本発明は各請求項に特定した構成を実施の形態とすることができるものである。すなわち、請求項１記載のように、リチウムイオン二次電池を充電する方法において、周期的に充電電流を加える充電方法であり、その充電時の周波数を、前記二次電池の交流インピーダンスの位相θが－５～０ｄｅｇ．の範囲となる任意の周波数とするものである。さらには、請求項２記載のように、リチウムイオン二次電池を充電する方法において、充電時に電池電圧が設定した充電電圧に達するまでは定電流で充電を行い、設定電圧に到達後に、周期的に充電電流を加える充電方法であり、その充電時の周波数を、前記二次電池の交流インピーダンスの位相θが－５～０ｄｅｇ．の範囲となる任意の周波数とするものである。
【００１２】
また、上記の充電方法における充電終了条件としては、請求項３記載のように、充電されるリチウムイオン二次電池の開回路電圧が、設定値に達した時点で充電を終了するものとする。さらには、請求項４記載のように、充電されるリチウムイオン二次電池の閉回路電圧が、設定値に達した時点で充電を終了するものとする。より好ましくは、請求項５記載のように、充電されるリチウムイオン二次電池の開回路電圧もしくは閉回路電圧の少なくともどちらか一方が、それぞれの設定電圧に達した時点で充電を終了するものとする。
【００１３】
また、本発明の充電方法で充電することができる電池としては、負極材料にリチウムを吸蔵、放出することのできる材料、例えば、黒鉛質材料や炭素質材料もしくは遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、遷移金属窒化物もしくはリチウム合金などを用いたリチウムイオン二次電池が適している。この場合、正極材料としてはリチウムイオンを可逆的にインターカレートおよびデインターカレートすることのできる遷移金属酸化物や遷移金属硫化物などを用いることができる。
【００１４】
【実施例】
以下、本発明の実施例について、図面を参照しながら説明する。
【００１５】
（実施例１）
図１に本発明に用いた円筒形電池の縦断面図を示す。図において１は正極を示し、活物質である$LiCoO_2$と導電材としてのアセチレンブラックと、さらに結着剤としてのポリ四フッ化エチレンを重量比で１００：３：７の割合で混合し、増粘剤を用いてペースト状にしたものをアルミニウム箔の両面に塗着、乾燥、圧延した後、所定の寸法（３７ｍｍ×３９０ｍｍ）に切断したものである。さらにこの正極１には２のアルミニウム製リード板を溶接している。
【００１６】
３は負極で、炭素材料として鱗片状の人造黒鉛と結着剤としてスチレンブタジエン共重合体とを重量比で１００：４の割合で混合し、増粘剤を用いてペースト状にしたものを銅箔の両面に塗着、乾燥、圧延した後、所定の寸法（３９ｍｍ×４６５ｍｍ）に切断したものである。この負極３にも４のニッケル製のリード板を溶接している。
【００１７】
５はポリエチレン製の微孔性フィルムからなるセパレータで、正極１と負極３との間に介

在し、全体が渦巻状に捲回されて極板群を構成している。この極板群の上下の端には、それぞれポリプロピレン製の絶縁板６，７を配して鉄にニッケルメッキしたケース８に挿入する。そして正極リード２を安全弁を設けた封口板１０に、負極リード４をケース８の底部にそれぞれ溶接した。

【００１８】

さらにエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比１：３の混合溶媒に電解質として六フッ化リン酸リチウムを濃度が１．５ｍｏｌ／ｌとなるように溶かして得た電解液を加え、ガスケット９を介して封口板１０で封口し、本発明における実施例の電池を作製した。なお１１は電池の正極端子で、負極端子はケース８がこれを兼ねている。電池の寸法は直径１７ｍｍ、高さ５０ｍｍである。

【００１９】

この電池を用いて本発明による充電を行った。以下、本発明の充電方法について詳しく述べる。図２に本発明の実施例の充電波形を示す。図２の矩形波を用い、充電電流を９００ｍＡとした。充電の周期は３ｋＨｚ、１ｋＨｚ、８００Ｈｚ、１００Ｈｚ、１０Ｈｚ、１Ｈｚ、０．１Ｈｚ、および、０．０２Ｈｚとした。

【００２０】

充電は、電池の開回路電圧が４．１５Ｖもしくは閉回路電圧が４．４Ｖのどちらか一方に達するまで行った。放電は９００ｍＡの定電流で行い、終止電圧を３Ｖとした。充放電試験は２０℃の環境下で行った。

【００２１】

電池の交流インピーダンス測定は、電池が公称容量の１００％の充電状態で行った。

【００２２】

（実施例２）

充電時の電池電圧が４．２Ｖに達するまで９００ｍＡの定電流で充電した後、図２の矩形波を用いて充電を行った。充電電流を９００ｍＡとし、充電の周期を３ｋＨｚ、１ｋＨｚ、８００Ｈｚ、１００Ｈｚ、１０Ｈｚ、１Ｈｚ、０．１Ｈｚ、および、０．０２Ｈｚとした。充電は、電池の開回路電圧が４．１５Ｖもしくは閉回路電圧が４．４Ｖのどちらか一方に達するまで行った。それ以外は実施例１と同様にして試験を行った。

【００２３】

（比較例）

充電電流９００ｍＡ、充電電圧４．２Ｖ、充電時間２時間の定電流定電圧充電を行った以外は実施例１と同様にして試験を行った。

【００２４】

（表１）に、本発明の実施例と比較例についての充放電サイクル特性を示す。

【００２５】

【表１】

	充電周期 周波数／Hz	電池の交流インピーダンス 位相θ／deg.	充放電サイクル寿命特性 50%容量維持サイクル数
実施例1	3k	5	490
	1k	0	640
	800	−5	610
	100	−10	520
	10	−8	535
	1	−5	690
	0.1	0	700
	0.02	−8	500
実施例2	3k	5	480
	1k	0	630
	800	−5	600
	100	−10	520
	10	−8	530
	1	−5	660
	0.1	0	680
	0.02	−8	480
比較例	—	—	500

【００２６】
（表１）から明らかなように、電池の交流インピーダンスの位相θが－５～０ｄｅｇ．の範囲である１ｋＨｚ、８００Ｈｚ、１Ｈｚおよび０．１Ｈｚの周波数を用いた本発明の充電方法により充放電サイクル寿命特性は向上した。このことは、電池の交流インピーダンスと充電受け入れ性には相関関係があり、電池の交流インピーダンスによって最適な充電条件があることを示唆しているものと考えられる。

【００２７】
従って、本発明のように、充電を周期的に充電電流を加える充電方法とし、その充電周期を電池の交流インピーダンスの位相θが－５～０ｄｅｇ．となる任意の周波数とすることで充放電サイクル特性を向上させることができたものと考えられる。

【００２８】
また、本発明の実施例２のように、充電深度が浅く、電池の充電受け入れ性が充分な領域を定電流充電とすること、すなわち、所定の設定電圧まで定電流で充電した後に、周期的に充電電流を加えて充電することにより、充放電サイクル寿命特性の向上と、さらには、充電時間の短縮をすることができる。

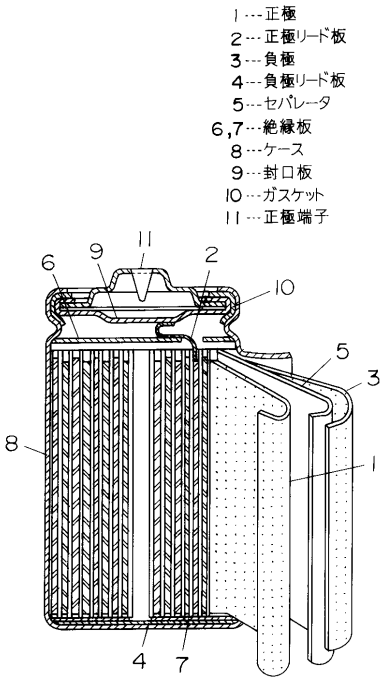
【００２９】
なお、本発明の実施例では、充電電流を９００ｍＡとしたが、電池の種類、容量、および、充電時間によって調節ができることは明確である。

【００３０】
また、本発明の実施例では４．２Ｖ充電仕様の電池について、本発明の充電方法の充電終了条件を任意に設定したが、電池の仕様（例えば、４．１Ｖ充電仕様など）によって任意に設定できることは明確である。

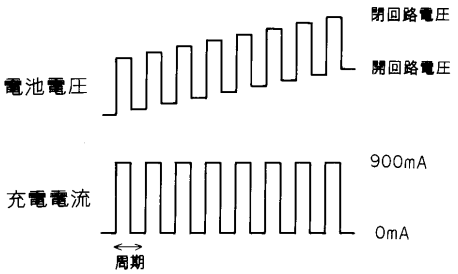
【００３１】
さらには、充電時の電池の閉回路電圧を充電終了条件として設定し、この設定値を調節することで充電受け入れ性の低下した劣化電池を無理に充電することがなく安全性についても優れた充電方法であるといえる。

【００３２】
また、本発明の実施例では負極炭素材として鱗片状黒鉛を用いたが、特に限定されることなく、黒鉛質材料や炭素質材料もしくは遷移金属酸化物、遷移金属硫化物、遷移金属窒化物もしくはリチウム合金などについても同様の効果が得られることは明確である。
【００３３】
また、本発明では正極活物質として$LiCoO_2$を用いたが、他の正極活物質、例えば$LiNiO_2$や$LiMn_2O_4$でも同様の効果が得られることは明確である。
【００３４】
【発明の効果】
以上のように本発明は、リチウムイオン二次電池の充放電サイクル寿命特性を向上させることのできる充電方法を提供することができる。また、充電の周期を任意の値に固定することにより充電回路の簡略化ができる。
【００３５】
さらには、充電時の電池の閉回路電圧を充電終了条件として設定し、この設定値を調節することで充電受け入れ性の低下した劣化電池を無理に充電することがなく安全性についても優た充電方法である。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明の実施例における非水電解液二次電池の縦断面図
【図２】本発明の実施例における充電方法を示す模式図
【符号の説明】
１　正極
２　正極リード板
３　負極
４　負極リード板
５　セパレータ
６　上部絶縁板
７　下部絶縁板
８　ケース
９　ガスケット
１０　封口板
１１　正極端子

【図１】


1---正極
2---正極リード板
3---負極
4---負極リード板
5---セパレータ
6,7---絶縁板
8---ケース
9---封口板
10---ガスケット
11---正極端子
11
9
6
2
10
5
3
8
1
4
7

【図２】


閉回路電圧
電池電圧
開回路電圧
900mA
充電電流
0mA
周期

フロントページの続き

(72)発明者　芳澤　浩司
大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内
(72)発明者　木宮　宏和
大阪府門真市大字門真１００６番地　松下電器産業株式会社内

審査官　高木　正博

(56)参考文献　特開平９－１１７０７５（ＪＰ，Ａ）
特開平７－２１１３５４（ＪＰ，Ａ）
特開平６－９８４７３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01M 10/42 - 10/48
H02J 7/00 - 7/12
H02J 7/34 - 7/36