

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4609352号
(P4609352)

(45) 発行日 平成23年1月12日(2011.1.12)

(24) 登録日 平成22年10月22日(2010.10.22)

| | |
|--------------------------|--------------------|
| (51) Int. Cl. | F I |
| HO 1 M 2/34 (2006.01) | HO 1 M 2/34 A |
| HO 1 M 2/30 (2006.01) | HO 1 M 2/30 D |
| HO 1 M 10/44 (2006.01) | HO 1 M 10/44 A |
| HO 1 M 10/0585 (2010.01) | HO 1 M 10/00 1 1 7 |

請求項の数 1 (全 15 頁)

| | | | |
|------------|-----------------------------------|-----------|---------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2006-76737 (P2006-76737) | (73) 特許権者 | 000003067 |
| (22) 出願日 | 平成18年3月20日(2006.3.20) | | T D K株式会社 |
| (62) 分割の表示 | 特願2004-71450 (P2004-71450) の分割 | | 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 |
| 原出願日 | 平成16年3月12日(2004.3.12) | (74) 代理人 | 100088155 弁理士 長谷川 芳樹 |
| (65) 公開番号 | 特開2006-210355 (P2006-210355A) | (74) 代理人 | 100092657 弁理士 寺崎 史朗 |
| (43) 公開日 | 平成18年8月10日(2006.8.10) | (74) 代理人 | 100129296 弁理士 青木 博昭 |
| 審査請求日 | 平成18年3月20日(2006.3.20) | (74) 代理人 | 100124062 弁理士 三上 敬史 |
| | | (72) 発明者 | 小川 和也 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 T D K株式会社内 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電源

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一対の電極を有する二次電池と、
前記一対の電極の少なくとも一極性側の電極に電氣的に接続されたりボン状のリードと、
を備え、
前記リードは、前記電極に接続されたりボン状の内側導電部、リボン状の抵抗体、及び、
リボン状の外側導電部を有し、
前記内側導電部の側面と前記抵抗体の一側面とが接合され、前記外側導電部の側面と前記抵抗体の他側面とが接合されており、
前記抵抗体は、チタン、ステンレス、ニッケル銅合金、ニッケルクロム合金、又は、銅マンガン合金製である電源。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電源に関する。

【背景技術】

【0002】

近年のさまざまな携帯型機器の普及及び発展に伴い、リチウムイオン二次電池等の二次電池を用いた電源のさらなる低コスト化および特性向上が望まれている。このような電源において向上が期待される特性の一つとして急速充電特性がある。二次電池の従来の充電

方法としては、主として、定電流充電法、定電流・定電圧充電法、及び定電圧充電法がある（特許文献1～4参照）。

【0003】

定電流充電法は、一定の充電電流となるように充電電圧を制御し充電電圧が予め定められた満充電電圧（例えば4.2V）となると二次電池への充電を停止する方法である。定電流充電法では、充電電圧が満充電電圧に近くなるとIRドロップや分極による影響で充電効率が悪くなるため、充電量が不足しやすい。特に、急速充電を行うとこの傾向が顕著である。また、このような定電流充電法を用いた場合に、充電量を補うべく、さらに、満充電電圧に達した後この満充電電圧よりも高い電圧まで定電流充電を行った場合、二次電池の正極や負極内で部分的に過充電状態となり、電解質の分解やガス発生を生じる問題がある。

10

【0004】

一方、リチウムイオン二次電池の充電に通常用いられている定電流・定電圧充電法は、充電電圧が満充電電圧になるまで定電流充電を行った後、この満充電電圧による定電圧充電に切り替え、充電電流が所定値以下になると充電を終了する。これによれば定電流充電に比べて充電量不足を解消しやすいものの、充電装置の回路が複雑となりコスト高の原因となる。

【0005】

一方、定電圧充電法は、一定の充電電圧を二次電池に供給する方法であり、充電電圧を適切に設定することにより二次電池を過充電状態にさせる心配がなく、さらに、適切な充電時間や充電停止電流値を設定することにより、十分な充電量を得ることができ、急速充電も可能である。また、定電流・定電圧充電に比べて充電装置の回路が単純となりコスト低下が期待できる。

20

【特許文献1】特開平5-111184号公報

【特許文献2】特開平7-296853号公報

【特許文献3】特開平8-45550号公報

【特許文献4】特開平5-21093号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、定電圧充電法を行うと、充電初期に非常に大きな充電電流が二次電池に流れる。発明者らが検討したところ、このような大きな充電電流が生じると、充電装置自体が大きく発熱して安全性の点で不都合が生じる場合がある。さらに、このような充電電流が二次電池に流れると、二次電池のカソードやアノード上において電気化学的反応の不均一性が増大し、部分的な過充電状態やこれに伴う電解質の分解等が生ずる。また、リチウムイオン二次電池においては、アノード上にリチウムイオン等のイオンが完全にインターカレートしなくなるという問題が発生する。例えば、リチウムイオンが完全にアノード上にインターカレートしない場合には、リチウムのデンドライト析出が生じ、充放電サイクルの経過に伴う大きな容量劣化及び内部短絡を引き起こす原因となる。

30

【0007】

本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、定電圧充電法を行った場合でも、充電初期において二次電池に流れる充電電流を抑制できる電源を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に係る電源は、一对の電極を有する二次電池と、一对の電極の少なくとも一極性側の電極に電気的に接続されたリボン状のリードと、を備える。リードは、電極に接続されたリボン状の内側導電部、リボン状の抵抗体、及び、リボン状の外側導電部を有し、内側導電部の側面と抵抗体の一側面とが接合され、外側導電部の側面と抵抗体の他側面とが接合されており、抵抗体は、チタン、ステンレス、ニッケル銅合金、ニッケルクロム合金、又は、銅マンガ合金製である。

50

【0009】

本発明によれば、定電圧発生手段からの定電圧の印加により二次電池を充電する際に、二次電池と定電圧発生手段との間に抵抗体が介在する。したがって、充電初期において二次電池へ流れる充電電流が比較的大きい場合には、抵抗体の抵抗による電圧降下によって、抵抗体が無い場合に比して二次電池に印加される電圧が低くなって充電電流が抑制される。一方、充電終期において二次電池への充電電流が少なくなると、抵抗体の抵抗による電圧降下は少なくなり、二次電池に定電圧発生手段からの電圧が十分に印加されて十分な充電が行われる。

【0010】

ここで、抵抗体の一側面と抵抗体の他側面とが対向していることが好ましい。

10

リードの幅は、内側導電部、抵抗体及び外側導電部に亘って一定であることも好ましい。

【0012】

また、二次電池は、複数の二次電池要素が並列に接続されたものであることが好ましい。この場合には、容量の大きな電源を容易に得られる。

【0013】

また、抵抗体の抵抗値は、二次電池の直流内部抵抗値の1.5～2.5倍の抵抗値であることが好ましい。

【0014】

この条件を満たすと、充電の際の二次電池への電流値を概ね50～5Cに抑制することができる。ここで、二次電池の直流内部抵抗値は、1C～10Cにて二次電池に直流電流を10秒間通電し、その電圧降下を測定し、電流値と電圧降下との関係から算出した値である。

20

【0015】

また、この電源は、二次電池を収容する外装体と、一端が外装体内に配置されて二次電池の一極性側の電極と電気的に接続され、他端が外装体の外に突出する第一リード線と、一端が外装体内に配置されて二次電池の他極性側の電極と電気的に接続され他端が外装体の外に突出する第二リード線と、を備え、抵抗体は、第一リード線及び第二リード線の内の少なくとも一方のリード線の途中に接続されていることが好ましい。

【0016】

このような電源は、製造容易であり、また、取り扱いが容易である。

30

【0017】

ここで、抵抗体が、リード線において外装体内に収容された部分の途中に接続されていると、リード線において外部に露出する部分は従来の電源と同様となるので、リード線と外部負荷や充電装置との接続が容易である。

【0018】

一方、抵抗体が、リード線において外装体の外に露出された部分の途中に接続されていると、リード線の端部（外側部）を利用して抵抗体を介在させて二次電池を充電させることができる一方、抵抗体を挟んで端部と反対側のリード線の内側部を利用して抵抗体を介さずに二次電池を放電させることができる。

40

【0019】

また、具体的には、抵抗体はニッケル銅や銅マンガン等の合金系や、導電性ポリマー等の材料から形成されることができる。

【0020】

また、二次電池としては、リチウムイオン二次電池が好適である。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、定電圧充電法を行った場合でも、充電初期に二次電池要素に流れる電流を抑制できる電源が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【 0 0 2 2 】

以下、図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、以下の説明では、同一又は相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

【 0 0 2 3 】

(第一実施形態)

まず、本発明のリチウムイオン二次電池を備える電源の実施形態について詳細に説明する。

【 0 0 2 4 】

図 1 は本発明の第一実施形態に係る電源 1 0 0 を示す部分破断斜視図である。また、図 2 は図 1 の Y Z 面断面図である。図 3 は、図 1 のリチウムイオン二次電池 8 5、リード線 1 2 及びリード線 2 2 の Z X 断面矢視図である。

10

【 0 0 2 5 】

本実施形態に係る電源 1 0 0 は、図 1 ~ 図 3 に示すように、主として、リチウムイオン二次電池 8 5 と、リチウムイオン二次電池 8 5 を密閉した状態で収容するケース (外装体) 5 0 と、リチウムイオン二次電池 8 5 とケース 5 0 の外部とを接続するためのリード線 1 2 及びリード線 2 2 とから構成されている。リチウムイオン二次電池 8 5 は、上から順に、集電体 1 5、リチウムイオン二次電池要素 (二次電池要素) 6 1、集電体 1 6、リチウムイオン二次電池要素 (二次電池要素) 6 2、集電体 1 5、リチウムイオン二次電池要素 (二次電池要素) 6 3、集電体 1 6、リチウムイオン二次電池要素 (二次電池要素) 6 4、及び、集電体 1 5 を有しており、各二次電池要素 6 1 ~ 6 4 が並列に接続されて一つの二次電池を構成している。

20

【 0 0 2 6 】

(リチウムイオン二次電池要素)

リチウムイオン二次電池要素 6 1, 6 2, 6 3, 6 4 は、図 2 に示すように、それぞれ、互いに対向する板状のカソード (電極) 1 0 及び板状のアノード (電極) 2 0 と、カソード 1 0 とアノード 2 0 との間に隣接して配置される板状の電気絶縁性のセパレータ 4 0 と、電解質を含みカソード 1 0、アノード 2 0、及び、セパレータ 4 0 中に含有された電解質溶液 (図示せず) と、から各々構成されている。

【 0 0 2 7 】

そして、集電体 1 6 にはアノード 2 0 が接触し、集電体 1 5 にはカソード 1 0 が接触するようにして、リチウムイオン二次電池要素 6 1 ~ 6 4 は積層されている。ここでアノード及びカソードは説明の便宜上、リチウムイオン二次電池 8 5 の放電時の極性を基準に決定したものである。リチウムイオン二次電池 8 5 の充電時においては電荷の流れる方向が放電時の逆になるため、アノード及びカソードが互いに入れ替わる。

30

【 0 0 2 8 】

(アノード)

アノード 2 0 は、アノード活物質、導電助剤、結着剤等を含む層である。以下アノード 2 0 について説明する。

【 0 0 2 9 】

アノード活物質は、リチウムイオンの吸蔵及び放出、リチウムイオンの脱離及び挿入、又は、リチウムイオンと、そのリチウムイオンのカウンターアニオン (例えば、 ClO_4^-) とのドーブ及び脱ドーブを可逆的に進行させることができれば特に限定されず、公知のリチウムイオン二次電池要素に用いられているものと同様の材料を使用することができる。例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、メソカーボンファイバー、コークス類、ガラス状炭素、有機化合物焼成体等の炭素材料、Al、Si、Sn 等のリチウムと化合することのできる金属、 SiO_2 、 SnO_2 等の酸化物を主体とする非晶質の化合物、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) が挙げられる。

40

【 0 0 3 0 】

中でも、炭素材料が好ましく、炭素材料の層間距離 d_{002} が $0.335 \sim 0.338 \text{ nm}$ であり、かつ、炭素材料の結晶子の大きさ L_{c002} が $30 \sim 120 \text{ nm}$ であるものがよ

50

り好ましい。このような条件を満たす炭素材料としては、人造黒鉛、MCF（メソカーボンファイバー）等が挙げられる。なお、上記層間距離 d_{002} 及び結晶子の大きさ L_{c002} は、X線回折法により求めることができる。

【0031】

導電助剤は、アノード20の導電性を良好にするものであれば特に限定されず、公知の導電助剤を使用できる。例えば、カーボンブラック類、炭素材料、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属微粉、炭素材料及び金属微粉の混合物、ITO等の導電性酸化物が挙げられる。

【0032】

結着剤は、上記のアノード活物質の粒子と導電助剤の粒子とを集電体16に結着することができれば特に限定されず、公知の結着剤を使用できる。例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PEA）、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、ポリフッ化ビニル（PVF）等のフッ素樹脂及びスチレン-ブタジエンゴム（SBR）等が挙げられる。

【0033】

アノード20と結着する集電体16の材料はリチウムイオン二次電池要素のアノード用集電体として通常使用される金属材料であれば特に限定されず、例えば、銅やニッケル等が挙げられる。集電体16の端には、図1及び図3に示すように、各集電体がそれぞれ外側に向かって延びてなる舌状部16aが形成されている。各舌状部16aは一つに束ねられて後述するリード線22に電氣的に接続されている。

【0034】

（カソード）

カソード10は、カソード活物質、導電助剤、結着剤等を含む層である。以下カソード10について説明する。

【0035】

カソード活物質は、リチウムイオンの吸蔵及び放出、リチウムイオンの脱離及び挿入（インターカレーション）、又は、リチウムイオンと、そのリチウムイオンのカウンターアニオン（例えば、 ClO_4^- ）とのドーブ及び脱ドーブを可逆的に進行させることが可能であれば特に限定されず、公知の電極活物質を使用できる。例えば、コバルト酸リチウム（ $LiCoO_2$ ）、ニッケル酸リチウム（ $LiNiO_2$ ）、リチウムマンガンスピネル（ $LiMn_2O_4$ ）、及び、一般式： $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ （ $x+y+z=1$ ）で表される複合金属酸化物、リチウムバナジウム化合物（ LiV_2O_5 ）、オリビン型 $LiMPO_4$ （ただし、Mは、Co、Ni、Mn又はFeを示す）、チタン酸リチウム（ $Li_4Ti_5O_{12}$ ）等の複合金属酸化物が挙げられる。

【0036】

カソード10に含まれるカソード活物質以外の各構成要素は、アノード20を構成するものと同様の物質を使用することができる。また、カソード10においても、アノード20と同様の電子伝導性の粒子を含有させることが好ましい。

【0037】

カソード10と結着する集電体15はリチウムイオン二次電池要素のカソード用集電体として通常用いられる金属材料であれば特に限定されず、例えばアルミニウム等が挙げられる。集電体15の端には、図1及び図3に示すように、各集電体がそれぞれ外側に向かって延びてなる舌状部15aが形成されている。各舌状部15aは一つに束ねられて後述するリード線12の内側部12aに電氣的に接続されている。したがって、リチウムイオン二次電池85は、リチウムイオン二次電池要素61、62、63、64が並列に接続された二次電池となる。

【0038】

10

20

30

40

50

(セパレータ)

アノード20とカソード10との間に配置されるセパレータ40は、電気絶縁性の多孔体から形成されていれば特に限定されず、公知のリチウムイオン二次電池要素に用いられているセパレータを使用することができる。例えば、電気絶縁性の多孔体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリオレフィンからなるフィルムの積層体や上記樹脂の混合物の延伸膜、或いは、セルロース、ポリエステル及びポリプロピレンからなる群より選択される少なくとも1種の構成材料からなる繊維不織布が挙げられる。

【0039】

ここで、図3に示すように、各二次電池要素要素61~64について、セパレータ40、アノード20、カソード10の順に面積が小さくなっており、アノード20の端面はカ
10
ソード10の端面よりも外側に突出し、セパレータ40の端面はアノード20及びカソード10の端面よりも外側に突出するようになっている。

【0040】

これによって、製造時の誤差等によって、各層が積層方向と交差する方向に多少位置ずれを起こした場合でも、各リチウムイオン二次電池要素61~64において、カソード10の全面をアノード20に対向させることが容易となる。従って、カソード10から放出されたリチウムイオンがセパレータ40を介してアノード20に十分に取り込まれる。リチウムイオンがアノード20に十分に取り込まれない場合には、アノード20に取り込まれなかったリチウムイオンが析出して電気エネルギーのキャリアが減少するため、電池のエネルギー容量が劣化する場合がある。さらに、セパレータ40がカソード10やアノ
20
ード20より大きく、カソード10やアノード20の端面から突出しているため、カソード10とアノード20とが接触することによる短絡も低減されている。

【0041】

(電解質溶液)

電解質溶液は、アノード20及びカソード10、及びセパレータ40の孔の内部に含有されている。電解質溶液は、特に限定されず、公知のリチウムイオン二次電池要素に用いられている電解質溶液(電解質水溶液、有機溶媒を使用する電解質溶液)を使用することができる。ただし、電解質水溶液は電気化学的に分解電圧が低いことにより、充電時の耐用電圧が低く制限されるので、有機溶媒を使用する電解質溶液(非水電解質溶液)であることが好ましい。リチウムイオン二次電池要素の電解質溶液としては、リチウム塩を非水
30
溶媒(有機溶媒)に溶解したものが好適に使用される。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3 、 CF_2SO_3 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO})_2$ 等の塩が使用される。なお、これらの塩は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0042】

また、有機溶媒としては、公知のリチウムイオン二次電池要素に使用されている溶媒を使用することができる。例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、及び、ジエチルカーボネート等が好ましく挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を任意の割合で混合して使用してもよい。
40

【0043】

なお、本実施形態において、電解質溶液は液状以外にゲル化剤を添加することにより得られるゲル状電解質であってもよい。また、電解質溶液に代えて、固体電解質(固体高分子電解質又はイオン伝導性無機材料からなる電解質)が含有されていてもよい。

【0044】

(リード線、抵抗体)

リード線12(第一リード線)及びリード線(第二リード線)22は、図1に示すように、リボン状の外形を呈してケース50内からシール部50bを通過して外部に突出している。そして、リード線12の途中には、抵抗体13が接続されている。

【0045】

10

20

30

40

50

具体的には、リード線 1 2 は、抵抗体 1 3 よりもケース 5 0 側の内側部 1 2 a と、抵抗体 1 3 を挟んでケース 5 0 とは反対側にある外側部 1 2 b とを有しており、内側部 1 2 a と外側部 1 2 b との間に抵抗体 1 3 が接続されている。

【 0 0 4 6 】

内側部 1 2 a は、ケース 5 0 の内側からケース 5 0 のシール部 5 0 b を通ってケース 5 0 の外側まで延びており、金属等の導体材料より形成されている。内側部 1 2 a におけるリチウムイオン二次電池 8 5 に近い部分の端部は、図 3 に示すように、各集電体 1 5 , 1 5 , 1 5 の各舌状部 1 5 a、1 5 a、1 5 a と抵抗溶接等によって接合されており、この内側部 1 2 a は各集電体 1 5 を介して各カソード 1 0 と電氣的に接続されている。また、内側部 1 2 a においてケース 5 0 のシール部 5 0 b に挟まれる部分は、図 1 及び図 3 に示すように、シール性を高めるべく、樹脂等の絶縁体 1 4 によって被覆されている。内側部 1 2 a としては、公知の導体材料、例えば、アルミニウム等を採用することができる。

10

【 0 0 4 7 】

抵抗体 1 3 は、内側部 1 2 a におけるケース 5 0 の外側に露出している部分の先端に接続されている。抵抗体 1 3 としては、公知の抵抗体材料、例えば、チタン、ステンレス、ニッケル銅合金、ニッケルクロム合金、銅マンガン合金等を利用できる。また、抵抗体 1 3 の抵抗値は、特に限定されないが、充電の際のリチウムイオン二次電池 8 5 への電流値を概ね 5 0 ~ 5 C に抑制する観点から、リチウムイオン二次電池 8 5 の直流内部抵抗値の 1 . 5 ~ 2 . 5 倍であることが好ましい。ここで、直流内部抵抗値は、1 C ~ 1 0 C にて直流電流を 1 0 秒間リチウムイオン二次電池 8 5 に通電した際の電圧降下を測定し、電流値と電圧降下との関係から算出した値である。

20

【 0 0 4 8 】

従って、抵抗体 1 3 におけるリード線突出方向の長さや、抵抗体 1 3 におけるリード線突出方向に直交する方向の断面積は、抵抗体 1 3 の比抵抗に応じて、抵抗体 1 3 の抵抗値が上述の条件を満足するように定める事ができる。

【 0 0 4 9 】

外側部 1 2 b は、抵抗体 1 3 の先に接続され、抵抗体 1 3 から先にさらに延びている。外側部 1 2 b の材料は内側部 1 2 a と同様のものを利用できる。

【 0 0 5 0 】

一方、リード線 2 2 のケース 5 0 内の端部は、集電体 1 6 , 1 6 の舌状部 1 6 a、1 6 a と溶接されており、各集電体 1 6 を介して各アノード 2 0 に電氣的に接続されている。リード線 2 2 としては、例えば、銅やニッケル等の導電材料を利用できる。

30

【 0 0 5 1 】

また、リード線 2 2 も、ケース 5 0 のシール部 5 0 b において、シール性を高めるべく、絶縁体 1 4 によって各々被覆されている。絶縁体 1 4 の材質は特に限定されないが、例えば、それぞれ合成樹脂から形成されていることが好ましい。リード線 1 2 とリード線 2 2 とはリチウムイオン二次電池 8 5 の積層方向と直交する方向に離間している。

【 0 0 5 2 】

ケース 5 0 は、リチウムイオン二次電池 8 5 を密封し、ケース内部へ空気や水分が進入するのを防止できるものであれば特に限定されず、公知のリチウムイオン二次電池に用いられているケースを使用することができる。例えば、エポキシ樹脂等の合成樹脂や、アルミニウム等の金属シートを樹脂ラミネートしたものを使用することができる。ケース 5 0 は図 1 に示すように、矩形状の可撓性のシート 5 1 C を長手方向の略中央部で 2 つ折りにして形成したものであり、リチウムイオン二次電池 8 5 を積層方向（上下方向）の両側から挟み込んでいる。2 つ折りにされたシート 5 1 C の端部のうち、折り返し部分 5 0 a を除く 3 辺のシール部 5 0 b がヒートシール又は接着剤により接着されており、リチウムイオン二次電池 8 5 が内部に密封されている。また、ケース 5 0 は、シール部 5 0 b において絶縁体 1 4 と接着することによりリード線 1 2 , 2 2 をシールしている。

40

【 0 0 5 3 】

(製造方法)

50

次に、上述した電源 100 の作製方法の一例について説明する。

【0054】

まず、アノード 20 及びカソード 10 となる電極層を形成するための構成材料を含む塗布液（スラリー）を各々調整する。アノード用塗布液は、前述のアノード活物質、導電助剤、結着剤等を有する溶剤であり、カソード用塗布液は、前述のカソード活物質、導電助剤、結着剤等を有する溶剤である。塗布液に用いる溶媒としては、結着剤を溶解可能とし、活物質及び導電助剤を分散可能とするものであれば特に限定されるものではない。例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等を用いることができる。

【0055】

次に、アルミニウム等の集電体 15、及び、銅やニッケル等の集電体 16 を用意する。そして、図 4 に示すように、集電体 15 の片面にカソード用塗布液を塗布し乾燥させてカソード 10 を形成すると共に、舌状部 15a を有する矩形形状に切り抜いて図 4 に示す両端用の 2 層積層体 120 を 2 つ得る。同様に、集電体 15 の両面にカソード用塗布液を塗布し乾燥させて両面にカソード 10 を形成すると共に、舌状部 15a を有する矩形形状に切り抜いて、カソード用の 3 層積層体 130 を 1 つ得る。また、集電体 16 の両面にアノード用塗布液を塗布し乾燥させて両面にアノード 20 を形成すると共に、舌状部 16a を有する矩形形状に切り抜いて、アノード用の 3 層積層体 140 を 2 つ得る。ここで、集電体に塗布液を塗布する際の手法は特に限定されるものではなく、集電体用金属板の材質や形状等に応じて適宜決定すればよい。例えば、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等が挙げられる。塗布後、必要に応じて、平版プレス、カレンダーロール等により圧延処理を行う。また、舌状部 15a、16a の両面には、カソード 10 やアノード 20 を形成しない。

【0056】

ここで、図 3 及び図 4 に示すように、これらの 2 層積層体 120 及び 3 層積層体 130 のカソード 10 の矩形の大きさは、3 層積層体 140 におけるアノード 20 の矩形の大きさよりも小さくされている。

【0057】

続いて、セパレータ 40 を用意する。セパレータ 40 は、絶縁性の多孔質材料を 3 層積層体 141 のアノード 20 の矩形よりも大きな矩形に切り抜いて作成する。

【0058】

続いて、2 層積層体 120、3 層積層体 130、3 層積層体 140 を、セパレータ 40 を各間に挟むようにして図 4 の順番、すなわち、2 層積層体 120 / セパレータ 40 / 3 層積層体 140 / セパレータ 40 / 3 層積層体 130 / セパレータ 40 / 3 層積層体 140 / セパレータ 40 / 2 層積層体 120 のように積層し、積層方向の両側の面内中央部分を挟んで加熱することにより図 3 のような積層構造を有する積層体構造体 85a を得る。

【0059】

このとき、各セパレータ 40 の一方の面にカソード 10 が接触し、他方の面にアノード 20 が接触するように積層構造体の各層を配置する。さらに、この積層構造体において、アノード用 3 層積層体 140 の端面が 2 層積層体 120 及び 3 層積層体 130 の端面よりも外側に突出し、セパレータ 40 の端面が 3 層積層体 140 の端面よりも外側に突出するように、2 層積層体 120、3 層積層体 140、3 層積層体 130、セパレータ 40 を配置させる。

【0060】

続いて、図 1 及び図 3 に示すようなリード線 22、及び抵抗体 13 を途中に有するリード線 12 を作成する。リード線 22 は、公知の方法、例えば、金属板を短冊状に切ることににより容易に作成できる。また、抵抗体 13 を途中に有するリード線 12 は、例えば、抵抗体である細長板のニッケル銅合金板の両側面を、一対のニッケル板の側面間に挟んで各側面同士を抵抗溶接等により接合し、接合した板を接合面に直交する方向に短冊状

10

20

30

40

50

に切ることにより容易に形成できる。

【0061】

そして、図3に示すように、リード線12の内側部12aにおける抵抗体13に近い部分及び、リード線22の一部を、樹脂等の絶縁体14で被覆する。

【0062】

続いて、図3に示すように、積層構造体85aの各舌状部15aとリード線12の内側部12aとを溶接し、各舌状部16aとリード線22の端部とを溶接する。

【0063】

これにより、リード線12及びリード線22が接続された図3の如き積層構造体85aが完成する。

【0064】

次に、ケース50の作製方法の一例について説明する。まず、図5(a)に示すように、アルミニウムを熱接着性樹脂層でラミネートした矩形形状のシート51Bを用意する。

【0065】

次に、シート51Bの中央の点線で折り曲げて重ね合わせ、図5(b)に示すように、2辺のシール部50b、50bのみを、例えばシール機等を用いて所定の加熱条件で所望のシール幅だけヒートシールする。これによって、積層構造体を導入するための開口部50cが形成された袋状のケース50fが得られる。

【0066】

そして、開口部50cを有した状態のケース50fの内部に、リード線12及びリード線22が接続された積層構造体85aを挿入する。続いて、真空容器内でケース50f内に電解質溶液を注入して積層構造体85aを電解質溶液に浸漬させ、積層構造体85aをリチウムイオン二次電池85とする。その後、リード線12、リード線22の一部がそれぞれケース50f内から外部に突出し、かつ、リード線12の抵抗体13が全て外部に露出する状態(図1参照)で、シール機82を用いて、ケース50fの開口部50cをシールする。このとき、リード線12、22の絶縁体14に覆われた部分を開口部50cで挟み込んでシールする。これにより、電源100の作製が完了する。

【0067】

(充電方法)

続いて、このような電源100のリチウムイオン二次電池85の充電方法及び本実施形態に係る充電システム300について説明する。このような電源100のリチウムイオン二次電池85の充電に用いる充電装置200は、定電圧電源205及び一对の端子206a、206bを有する。

【0068】

定電圧電源205は、一对の出力端子205a、205b間に所定の、例えば、4.2Vの直流定電圧を発生する。そして、正極である出力端子205aが端子206aに電氣的に接続され、負極である出力端子205bが端子206bに電氣的に接続されている。

【0069】

そして、このような充電装置200の端子206aがリード線22の露出部に電氣的に接続される一方、端子206bがリード線12の外側部12bに電氣的に接続されている。

【0070】

ここで、電源100及び充電装置200が充電システム300を構成する。

【0071】

そして定電圧電源205のから所定の定電圧例えば4.2Vを印加すると、電源100のリチウムイオン二次電池85の各リチウムイオン二次電池要素61、62、63、64の充電が開始される。

【0072】

ここで、充電初期において、各リチウムイオン二次電池要素の充電容量が低く、リチウムイオン二次電池要素へ流れる充電電流が比較的大きい場合には、抵抗体13の抵抗によ

10

20

30

40

50

る電圧降下によって、抵抗体 13 が無い場合に比してリチウムイオン二次電池 85 の各リチウムイオン二次電池要素 61 ~ 64 に印加される電圧が定電圧電源 205 の電圧よりも低くなって充電電流が抑制される。一方、充電終期において、リチウムイオン二次電池 85 の容量が高くなって各リチウムイオン二次電池要素 61 ~ 64 に流れる充電電流が少なくなると、抵抗体 13 の抵抗による電圧降下は少なくなり、リチウムイオン二次電池要素 61 ~ 64 に定電圧電源 205 からの電圧が十分に印加されて十分な充電が行われる。

【0073】

一方、このようにして充電されたリチウムイオン二次電池 85 を放電させる場合には、リード線 12 の外側部 12b を端子として用いる事ができる。また、リード線 12 の内側部 12a においてケース 50 の外側に露出している部分 12aa を端子として放電させると、抵抗体 13 の影響による電圧降下を起こすことなく、放電が可能となる。

10

【0074】

なお、本実施形態においては、リチウムイオン二次電池 85 は単セルとしてのリチウムイオン二次電池要素を 4 つ有するものであったが、リチウムイオン二次電池要素を 4 つより多く有していてもよく、又、3 つ以下、例えば、1 つでもよい。

【0075】

(第二実施形態)

次に、本発明の第二実施形態に係る電源及び充電システムについて図 6 を参照して説明する。本実施形態に係る電源 110 が第一実施形態の電源 100 と異なる点は、リード線 12 において、抵抗体 13 がケース 50 内に設けられている点である。この場合、リード線 12 の外側部 12b が、ケース 50 の中から外に伸びている。ここで、電源 110 及び充電装置 200 が充電システム 310 を構成する。

20

【0076】

このような電源 110 においても、第一実施形態と同様に充電を行うことにより第一実施形態と同様の作用効果を有する。また、リード線 12 のうちケース 50 の外に露出する部分は従来と同様の形態であるので、放電の際の外部付加との接続や、充電装置との接続が容易である。

【0077】

(第三実施形態)

続いて第三実施形態に係る電源の充電装置及び充電システムについて図 7 を参照して説明する。本実施形態の電源 120 が、第一実施形態と異なる点は、リード線 12 の途中で抵抗体 13 が接続されていない点である。また、第一実施形態の充電装置 210 が第一実施形態の充電装置 200 と異なる点は、出力端子 205b と、端子 206b との間に抵抗体 207 が接続されている点である。この抵抗体 207 の抵抗値や比抵抗等は、第一実施形態の抵抗体 13 と同様である。ここで、電源 120 及び充電装置 210 とが充電システム 320 を構成する。

30

【0078】

本実施形態の充電装置及び充電システムによれば、抵抗体 13 を備えない従来のリチウムイオン二次電池を有する電源 120 を定電圧充電する際にも、抵抗体 207 によって、第一実施形態と同様にして、充電初期における充電電流の抑制が行われる。

40

【0079】

なお、本実施形態は、上記実施形態に限定されずさまざまな変形態様を取ることが可能である。

【0080】

例えば、第一、第二実施形態では、抵抗体 13 がリード線 12 の途中で設けられているが、これに代えて抵抗体 13 がリード線 22 の途中で設けられていてもよく、抵抗体 13 がリード線 12 の途中及びリード線 22 の途中に分割して設けられていても良い。

【0081】

また、第三実施形態において、充電装置 210 において、抵抗体 207 は、負極の出力端子 205b と端子 206b との間に接続されているが、正極の出力端子 205b と端子

50

206aとの間に接続されていてもよい。また、抵抗体207が、負極の出力端子205bと端子206bとの間、及び、正極の出力端子205aと端子206aとの間に両方接続されていてもよい。

【0082】

また、上記実施形態では、二次電池要素としてリチウムイオン二次電池要素を採用しているが、これ以外の、例えば、ニッケル水素電池等への適用も可能である。

【実施例】

【0083】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明についてさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0084】

以下の手順により、リチウムイオン二次電池を有する電源を作製した。ここでは、リチウムイオン二次電池要素を12層有するリチウムイオン二次電池を用いた。

【0085】

(実施例1)

まず、カソード積層体を以下の手順により作製した。まず、カソード活物質として $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ （下付き数字は原子比）、導電助剤としてアセチレンブラック、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）を用意し、これらの重量比がカソード活物質：導電助剤：結着剤＝90：6：4となるようにプラネタリーミキサで混合分散した後、これに溶媒としてのNMPを適量混合して粘度調整し、スラリー状のカソード用塗布液（スラリー）を調整した。

【0086】

続いて、アルミニウム箔（厚さ20 μm ）を用意し、そのアルミニウム箔にカソード用塗布液をドクターブレード法により活物質担持量が5.5 mg/cm^2 塗布して乾燥させた。次に、塗布したカソード層の空孔率が28%となるようにカレンダーロールによってプレスし、これをカソード面が17×32mmの大きさとなりかつ所定の舌状端子を有する形状に打ち抜いてカソード積層体とした。ここで、片面のみにカソードが形成されたカソード積層体と、両面にカソードが形成されたカソード積層体を作成した。

【0087】

続いて、アノード積層体を以下の手順により作製した。まず、アノード活物質として、天然黒鉛（BTR製、MSG）、結着剤としてPVdFを用意し、これらの重量比がアノード活物質：結着剤＝95：5となるように配合してプラネタリーミキサで混合分散した後、これに溶媒としてNMPを適量投入して粘度調節することにより、スラリー状のアノード用塗布液を調整した。

【0088】

次に、集電体としての銅箔（厚さ：15 μm ）を用意し、アノード用塗布液をアノードの活物質担持量が3.0 mg/cm^2 となるようにドクターブレード法により銅箔の両面に塗布して乾燥させてアノード積層体を得た。その後、アノード層の空孔率が30%となるようにカレンダーロールを用いてプレスした。さらに、アノード面の大きさが17×32mmとなりかつ舌状端子を有する形状に打ち抜いてアノード積層体とした。

【0089】

次に、ポリオレフィン製の多孔膜（厚み25 μm 、ガーレ通気時間100s）を18mm×33mmの大きさに打ち抜いてセパレータとした。

【0090】

続いて、アノード積層体とカソード積層体とをこれらの間にセパレータを挟むように順次積層して、リチウムイオン二次電池要素を12層有する積層構造体を得、これを両端から熱圧着して固定した。ここでは、積層構造体の最外層に、片面にカソードが形成されたカソード積層体が配置されるように積層した。

【0091】

つぎに、非水電解質溶液を以下のようにして調整した。プロピレンカーボネート（PC

10

20

30

40

50

)、エチレンカーボネート(E C)、ジエチルカーボネート(D E C)を、体積比がこの順に、2 : 1 : 7となるように混合して溶媒とした。次に、 LiPF_6 を濃度が 1.5 mol/dm^3 となるように溶媒に溶かした。さらに、この溶液100重量部に対して1, 3 - プロパンスルホン₃を3重量部加えて非水電解質溶液とした。

【0092】

次に、アルミラミネートフィルムを袋状に形成したケースを用意し、積層構造体を挿入し、真空槽中で非水電解質溶液を注入して積層構造体を非水電解質溶液に含浸させた。その後、減圧状態のまま、舌状端子の一部が外装体から突き出るようにして外装体の入り口部をシールし、初期充放電を行うことにより容量50mAhの積層型リチウムイオン二次電池を有する電源を得た。

10

【0093】

そして、得られた電源のリチウムイオン二次電池のアノード側の端子と、定電圧充電装置の負極端子との間に0.8の抵抗体を接続し、室温において4.2Vの定電圧で充電を行い、サイクル試験を行った。なお、充電は、電流値が0.05Cに絞られた時点で終了とし、放電は10C(500mA)で行い、端子電圧が2.5Vとなると放電終了とした。なお、本リチウムイオン二次電池の直流内部抵抗値は0.170であった。

【0094】

その結果、充電時の最大電流は1.2A、100サイクル後の容量維持率は92.1%であった。

【0095】

20

(比較例1)

リチウムイオン二次電池と定電圧充電装置との間に抵抗体を接続しない以外は、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池の充電を行った。

【0096】

その結果、充電時の最大電流は6A、100サイクル後の容量維持率は57.7%であった。

【図面の簡単な説明】

【0097】

【図1】図1は、第一実施形態に係る電源、充電装置及び充電システムを示す模式図である。

30

【図2】図2は、図1の電源のYZ平面に沿った断面図である。

【図3】図3は、図1の電源のXZ平面に沿った矢視図である。

【図4】図4は、図1の電源の作成工程を示す断面図である。

【図5】図5(a)及び図5(b)は、電源の製造方法を示す斜視図である。

【図6】図6は、第二実施形態に係る電源、充電装置及び充電システムを示す模式図である。

【図7】図7は、第三実施形態に係る電源、充電装置及び充電システムを示す模式図である。

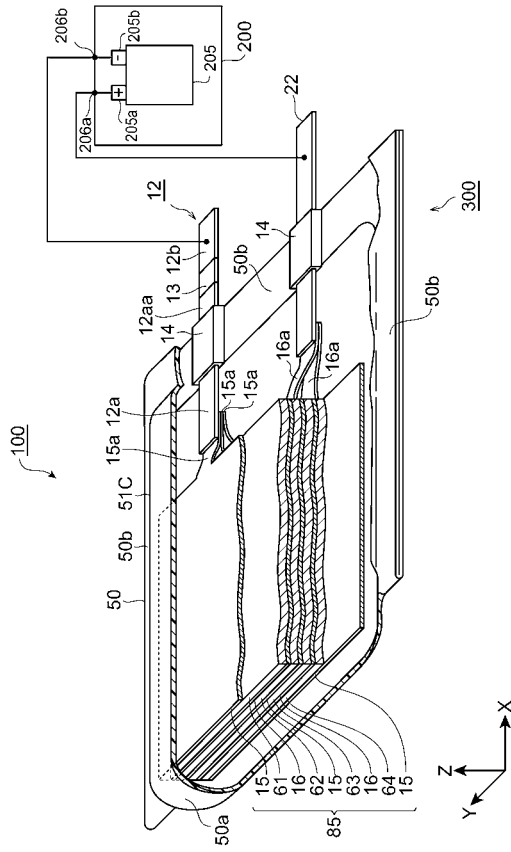
【符号の説明】

【0098】

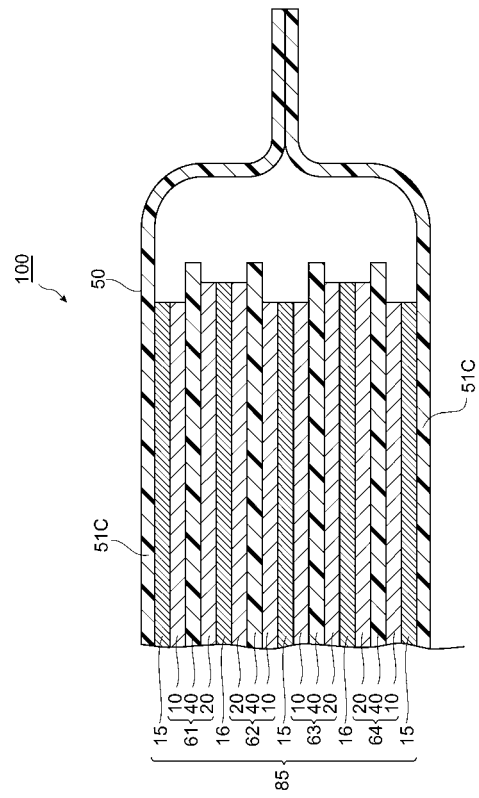
40

10...カソード(電極)、12...リード線(第一リード線)、13...抵抗体、207...抵抗体、22...リード線(第二リード線)、20...カソード(電極)、40...セパレータ、50...ケース(外装体)、61, 62, 63, 64...リチウムイオン二次電池要素(二次電池要素)、80...積層体、85...リチウムイオン二次電池、87...電解質溶液、90...イオン性液体、100, 110, 120...電源、200, 205...低電圧電源(定電圧発生手段)、205a...出力端子、205b...出力端子、210...充電装置、206a...第一端子、206b...第二端子、300, 310, 320...充電システム。

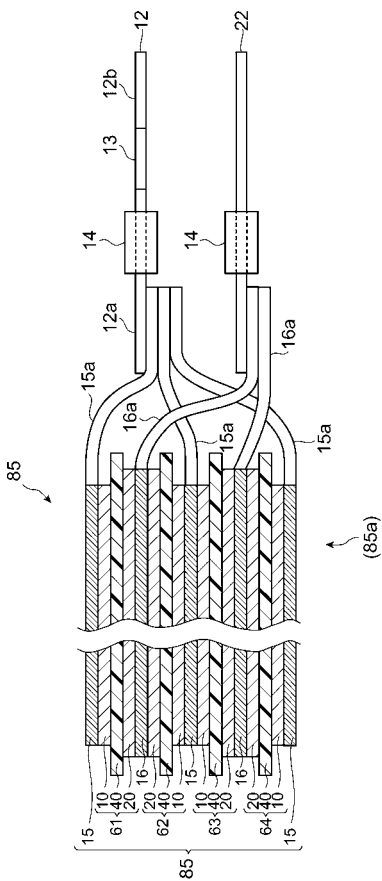
【 図 1 】



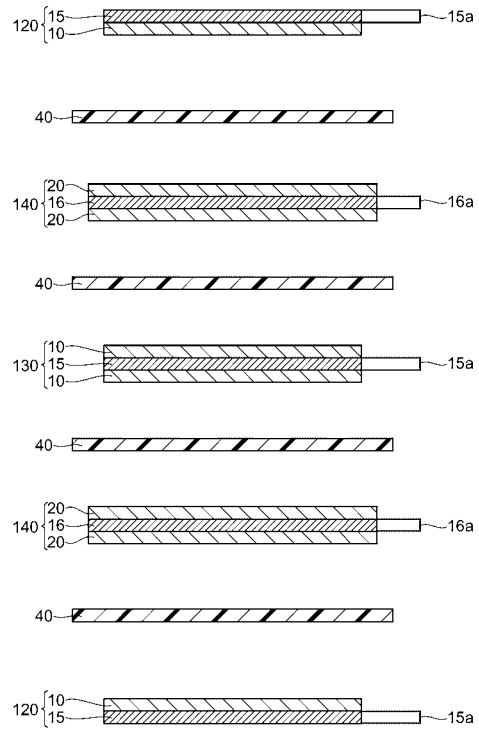
【 図 2 】



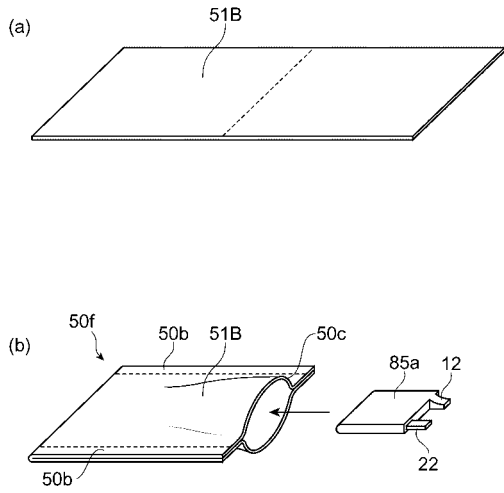
【 図 3 】



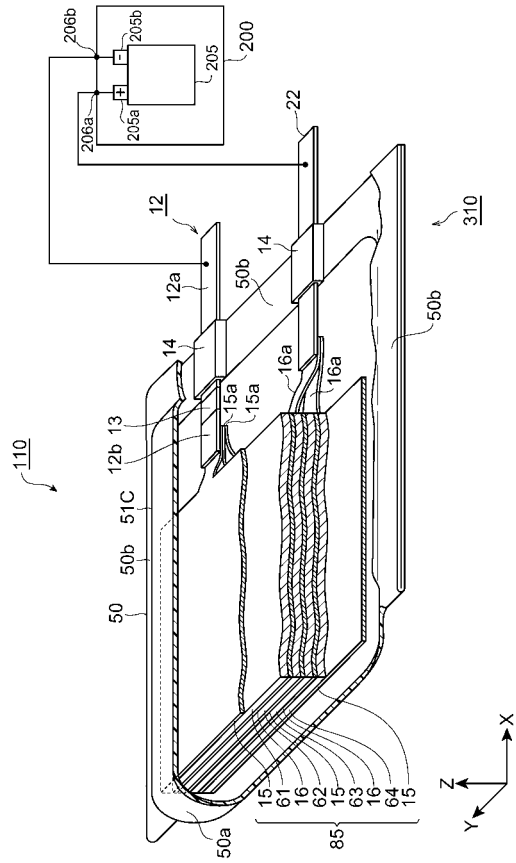
【 図 4 】



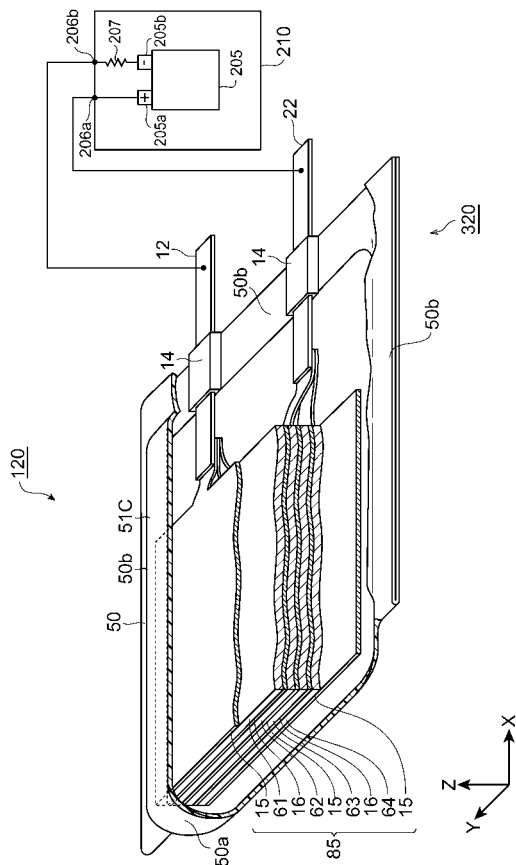
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

- (72)発明者 飯島 剛
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内
- (72)発明者 丸山 哲
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内

審査官 小川 進

- (56)参考文献 特開2002-110137(JP,A)
特開2001-325943(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|------|
| H01M | 2/34 |
| H01M | 2/30 |