

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3795894号
(P3795894)

(45) 発行日 平成18年7月12日(2006.7.12)

(24) 登録日 平成18年4月21日(2006.4.21)

(51) Int.C1.

F 1

HO 1 M 2/30 (2006.01)
HO 1 M 10/44 (2006.01)HO 1 M 2/30
HO 1 M 10/44D
Z

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2004-71450 (P2004-71450)
 (22) 出願日 平成16年3月12日 (2004.3.12)
 (65) 公開番号 特開2005-259601 (P2005-259601A)
 (43) 公開日 平成17年9月22日 (2005.9.22)
 審査請求日 平成17年3月25日 (2005.3.25)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000003067
 T D K 株式会社
 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100092657
 弁理士 寺崎 史朗
 (74) 代理人 100108213
 弁理士 阿部 豊隆
 (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、充電装置及び充電システム

(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気的に接続されたリボン状のリードと、を備え、

前記リードは、前記電極に接続されたリボン状の内側導電部、前記内側導電部の縁に接続されたリボン状の抵抗体、及び、前記抵抗体の縁に接続されたリボン状の外側導電部を有し、

前記抵抗体の抵抗値は、前記二次電池の直流内部抵抗値の1.5~2.5倍である電源。

【請求項 2】

前記二次電池を収容する外装体をさらに備え、

前記リードの一端が前記外装体内に配置され、前記リードの他端が前記外装体の外に突出し、

前記抵抗体は前記外装体内に収容されている請求項1に記載の電源。

【請求項 3】

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気的に接続されたリボン状のリードと、
 前記二次電池を収容する外装体とを備え、
 前記リードは、前記電極に接続されたリボン状の内側導電部、前記内側導電部の縁に接

続されたリボン状の抵抗体、及び、前記抵抗体の縁に接続されたリボン状の外側導電部を有し、

前記リードの一端が前記外装体内に配置され、前記リードの他端が前記外装体の外に突出し、

前記抵抗体は、前記外装体内に収容されている電源。

【請求項 4】

前記二次電池はリチウムイオン二次電池である請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の電源。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、電源、充電装置及び充電システムに関する。

【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】

20

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に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。

【0004】

30

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。

40

【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

50

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。

【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、充電装置及び充電システムを提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明に係る電源は、一対の電極を有する二次電池と、一対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、リードは、電極に接続されたりボン状の内側導電部、内側導電部の縁に接続されたリボン状の抵抗体、及び、抵抗体の縁に接続されたリボン状の外側導電部を有し、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倍である。

また、本発明にかかる他の電源は、一対の電極を有する二次電池と、一対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、二次電池を収容する外装体とを備え、リードは、電極に接続されたリボン状の内側導電部、内側導電部の縁に接続されたりボン状の抵抗体、及び、抵抗体の縁に接続されたりボン状の外側導電部を有し、リードの一端が外装体内に配置され、リードの他端が外装体の外に突出し、抵抗体は、外装体内に収容されている。

20

【0010】

本発明に係る充電システムは、一対の電極を有する二次電池と、二次電池の一極性側の電極に電気的に接続される第一端子と、二次電池の他極性側の電極に電気的に接続される第二端子と、一対の出力端子間に一定の電圧を発生する定電圧発生手段と、抵抗体と、を備え、定電圧発生手段の一方の出力端子は、第一端子と電気的に接続され、定電圧発生手段の他方の出力端子は、抵抗体を介して第二端子と電気的に接続され、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倍である。

30

【0011】

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つ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。

【0012】

40

ここで、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。

50

【0015】

また、この電源は、二次電池を収容する外装体を備え、リードの一端が外装体内に配置され、リードの他端が外装体の外に突出することが好ましい。

【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。

【0017】

ここで、抗体が、外装体内に収容されていると、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、抗体が、リード線において外装体の外に露出されていると、リード線の端部（外側部）を利用して抗体を介在させて二次電池を充電させることができると一方、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抗体を介さずに二次電池を放電させることができる。

【0019】

また、具体的には、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。

10

【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、充電装置及び充電システムが提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

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。

【0023】

(第一実施形態)

30

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。

【0024】

図1は本発明の第一実施形態に係る電源100を示す部分破断斜視図である。また、図2は図1のYZ面断面図である。図3は、図1のリチウムイオン二次電池85、リード線12及びリード線22のZX断面矢視図である。

【0025】

本実施形態に係る電源100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85と、リチウムイオン二次電池85を密閉した状態で収容するケース（外装体）50と、リチウムイオン二次電池85とケース50の外部とを接続するためのリード線12及びリード線22とから構成されている。リチウムイオン二次電池85は、上から順に、集電体15、リチウムイオン二次電池要素（二次電池要素）61、集電体16、リチウムイオン二次電池要素（二次電池要素）62、集電体15、リチウムイオン二次電池要素（二次電池要素）63、集電体16、リチウムイオン二次電池要素（二次電池要素）64、及び、集電体15を有しており、各二次電池要素61～64が並列に接続されて一つの二次電池を構成している。

40

【0026】

(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61、62、63、64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）10及び板状のアノード（電極）20と、カソ

50

ード 10 とアノード 20 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 40 と、電解質を含みカソード 10、アノード 20、及び、セパレータ 40 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。

【0027】

そして、集電体 16 にはアノード 20 が接触し、集電体 15 にはカソード 10 が接触するようにして、リチウムイオン二次電池要素 61～64 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 85 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 85 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。

【0028】

（アノード）

アノード 20 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 20 について説明する。

【0029】

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^- ）とのドープ及び脱ドープ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。

【0030】

中でも、炭素材料が好ましく、炭素材料の層間距離 d_{002} が 0.335～0.338 nm であり、かつ、炭素材料の結晶子の大きさ L_{c002} が 30～120 nm であるものがより好ましい。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 に電気的に接続されている。

【0034】

（カソード）

10

20

30

40

50

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収及び放出、リチウムイオンの脱離及び挿入（インターラーション）、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^- ）とのドープ及び脱ドープ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： $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ （ $x + y + z = 1$ ）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（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）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に電気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】

（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纖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いる。アノード20の端面はカソード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できるとなる。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に取り込まれなかつ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ので、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

10

20

30

40

50

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、LiPF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃、CF₂SO₃、LiC(CF₃SO₂)₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃CF₂SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)、LiN(CF₃CF₂CO)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。

10

【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。

【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】

20

（リード線、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を通って外部に突出している。そして、リード線12の途中には、抗体13が接続されている。

【0045】

具体的には、リード線12は、抗体13よりもケース50側の内側部12aと、抗体13を挟んでケース50とは反対側にある外側部12bとを有しており、内側部12aと外側部12bとの間に抗体13が接続されている。

【0046】

内側部12aは、ケース50の内側からケース50のシール部50bを通ってケース50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12aにおけるリチウムイオン二次電池85に近い部分の端部は、図3に示すように、各集電体15, 15, 15の各舌状部15a, 15a, 15aと抵抗溶接等によって接合されており、この内側部12aは各集電体15を介して各カソード10と電気的に接続されている。また、内側部12aにおいてケース50のシール部50b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14によって被覆されている。内側部12a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。

30

【0047】

抗体13は、内側部12aにおけるケース50の外側に露出している部分の先端に接続されている。抗体13としては、公知の抗体材料、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、抗体13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85への電流値を概ね50~5Cに抑制する観点から、リチウムイオン二次電池85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、1C~10Cにて直流電流を10秒間リチウムイオン二次電池85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。

40

【0048】

従って、抗体13におけるリード線突出方向の長さや、抗体13におけるリード線突出方向に直交する方向の断面積は、抗体13の比抵抗に応じて、抗体13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。

50

【0049】

外側部12bは、抵抗体13の先に接続され、抵抗体13から先にさらに延びている。外側部12bの材料は内側部12aと同様のものを利用できる。

【0050】

一方、リード線22のケース50内の端部は、集電体16, 16の舌状部16a、16aと溶接されており、各集電体16を介して各アノード20に電気的に接続されている。リード線22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。

【0051】

また、リード線22も、ケース50のシール部50bにおいて、シール性を高めるべく、絶縁体14によって各々被覆されている。絶縁体14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12とリード線22とはリチウムイオン二次電池85の積層方向と直交する方向に離間している。

10

【0052】

ケース50は、リチウムイオン二次電池85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50は図1に示すように、矩形状の可撓性のシート51C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85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51Cの端部のうち、折り返し部分50aを除く3辺のシール部50b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85が内部に密封されている。また、ケース50は、シール部50bにおいて絶縁体14と接着することによりリード線12, 22をシールしている。

20

【0053】

（製造方法）

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。

30

【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。

40

【0056】

50

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より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

10

20

30

40

50

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 及び一対の端子 206a, 206b を有する。

【0068】

定電圧電源 205 は、一対の出力端子 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 に電気的に接続され、負極である出力端子 205b が端子 206b に電気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 の露出部に電気的に接続される一方、端子 206b がリード線 12 の外側部 12b に電気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つ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 の容量が高くなつ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。

【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。

【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

10

20

30

40

50

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の途中に抵抗体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。

【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。

【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の途中に設けられているが、これに代えて抵抗体13がリード線22の途中に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206aとの間に接続されているてもよい。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るてもよい。

【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LiMn_{0.33}Ni_{0.33}Co_{0.34}O₂（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20μm）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5.5mg/cm²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

10

20

30

40

50

プレスし、これをカソード面が $17 \times 32 \text{ mm}$ 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 : $15 \mu\text{m}$) 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 $17 \times 32 \text{ mm}$ 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 $25 \mu\text{m}$ 、ガーレ通気時間 100 s) を $18 \text{ mm} \times 33 \text{ mm}$ 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、これを両端面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)、エチレンカーボネート (EC)、ジエチルカーボネート (DEC) 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、LiPF₆ 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-プロパンスルトンを 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、減圧状態のままで、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 50 mAh の積層型リチウムイオン二次電池を有する電源を得た。

【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 0.8Ω の抵抗体を接続し、室温において 4.2 V 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 0.05 C に絞られた時点で終了とし、放電は 10 C (500 mA) で行い、端子電圧が 2.5 V 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 0.170Ω であった。

【0094】

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

【0095】

(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 6 A 、100 サイクル後の容量維持率は 57.7% であ

10

20

30

40

50

った。

【図面の簡単な説明】

〔 0 0 9 7 〕

【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。

【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X-Z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。 10

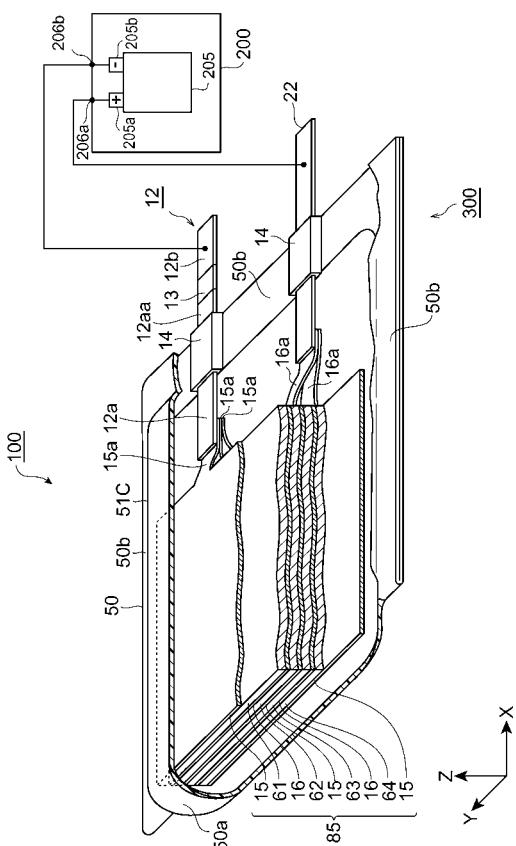
【図7】図7は、第三実施形態に係る電源、充電装置及び充電システムを示す模式図である。

【符号の説明】

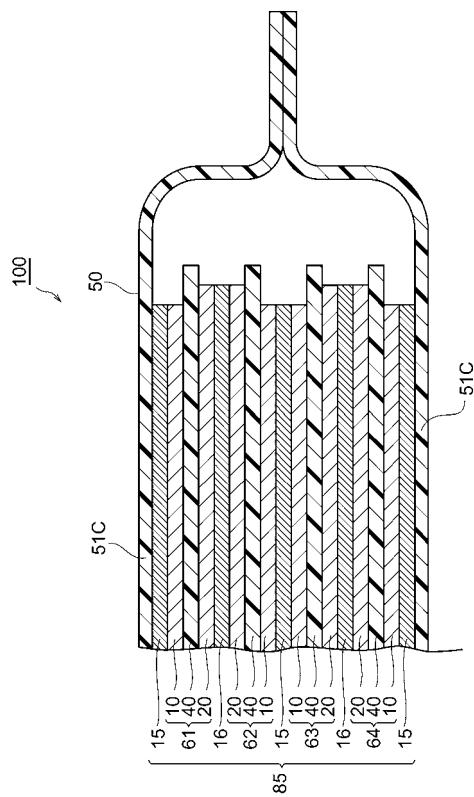
〔 0 0 9 8 〕

10...カソード(電極)、12...リード線(第一リード線)、13...抗体、207...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、第一端子...206a、第二端子...206b、300, 310, 320...充電システム。

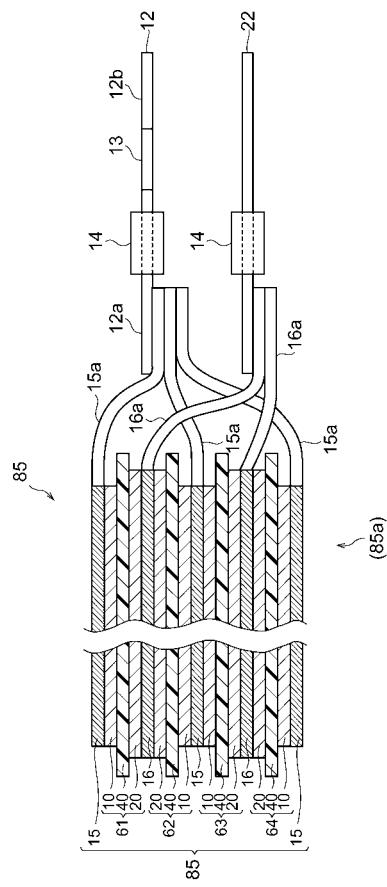
【 図 1 】



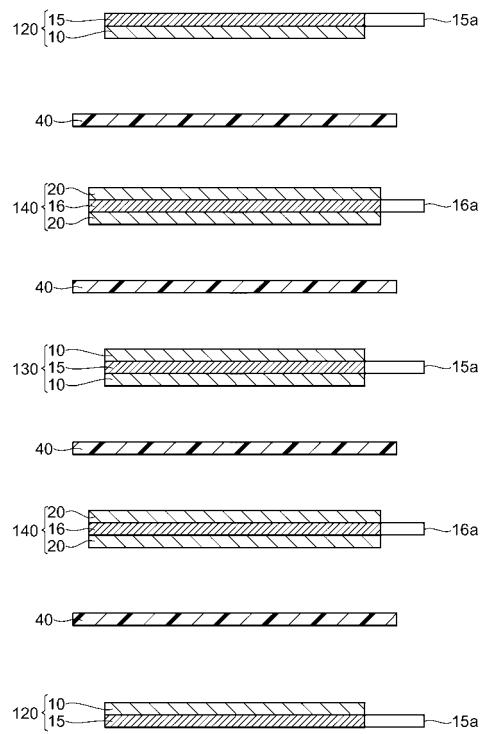
【 図 2 】



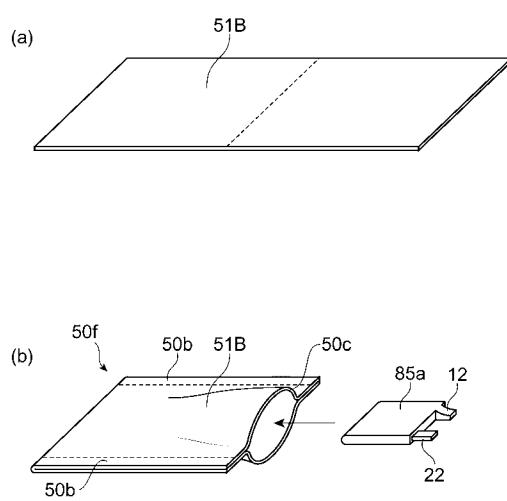
【図3】



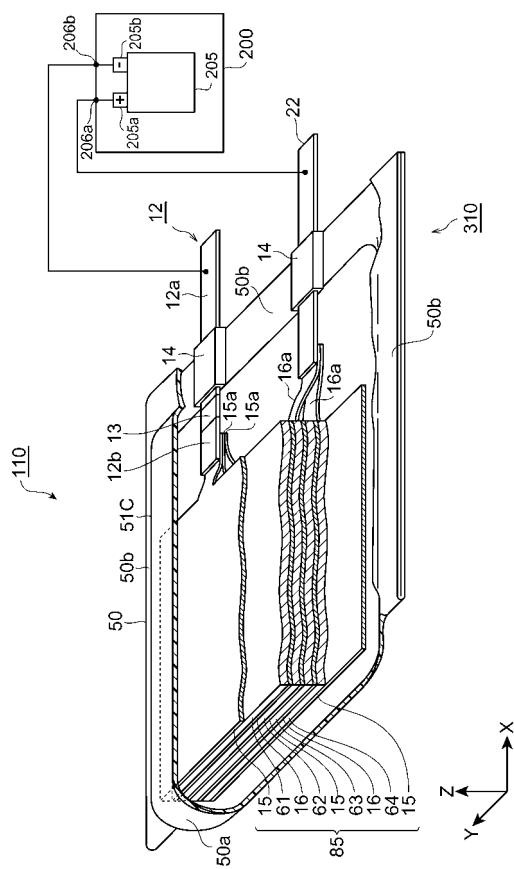
【図4】



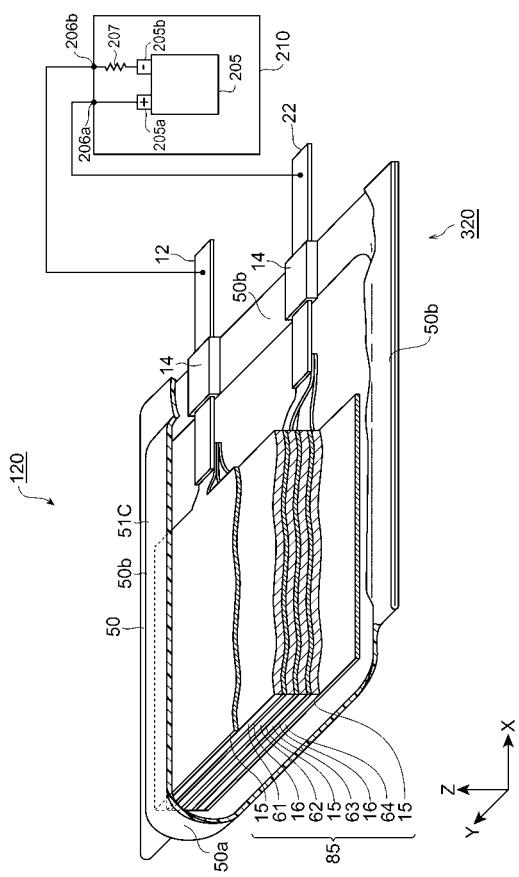
【図5】



【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 高木 正博

(56)参考文献 特開2001-325943 (JP, A)

特開2002-199604 (JP, A)

特開2002-298830 (JP, A)

特開2004-320838 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/20 - 2/34

H01M 10/42 - 10/48