



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105048012 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 11

(21) 申请号 201510292800. X

H01M 4/525(2010. 01)

(22) 申请日 2011. 02. 03

H01M 10/0525(2010. 01)

(30) 优先权数据

2010-023572 2010. 02. 04 JP

(62) 分案原申请数据

201180008269. 9 2011. 02. 03

(71) 申请人 株式会社杰士汤浅国际

地址 日本国京都府

(72) 发明人 中本武志 西山浩一

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 雒运朴

(51) Int. Cl.

H01M 10/44(2006. 01)

H01M 4/58(2010. 01)

H01M 4/485(2010. 01)

H01M 4/505(2010. 01)

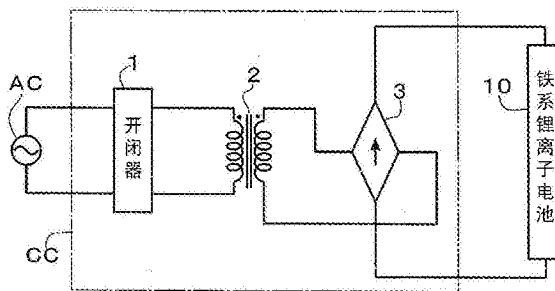
权利要求书1页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

充电方法

(57) 摘要

本发明提供一种能够防止充电对象的锂离子电池的劣化且能够以低成本迅速充电的充电方法。采用准恒定电压充电法对将含有铁成分的锂化合物作为正极活性物质而使用的锂离子电池(10)进行充电。该锂离子电池(10)将充电特性的电压平坦部的电压为比所述含有铁成分的锂化合物作为正极活性物质时高的电压的锂化合物作为正极活性物质混入锂离子电池(10)的正极材料,且锂离子电池(10)可以由多个单电池串联连接而构成的电池组。



1. 一种充电方法,其为对锂离子电池进行充电的充电方法,其中,
采用准恒定电压充电法对将含有铁成分的锂化合物作为正极活性物质而用作正极材料的锂离子电池进行充电。

2. 一种充电方法,其为对锂离子电池进行充电的充电方法,其中,
所述锂离子电池将正极活性物质用作正极材料,并且采用准恒定电压充电法对作为多个单电池串联连接而构成的电池组的所述锂离子电池进行充电,所述正极活性物质具有:含有铁成分的锂化合物;充电特性的电压平坦部的电压为比以所述含有铁成分的锂化合物作为正极活性物质时更高的电压的特定的锂化合物。

3. 一种充电方法,采用具有开闭器、变压器、二极管电桥且带有充电电流增大时使施加电压降低的下垂特性的充电电路,对通过将正极活性物质用作正极材料的多个锂离子电池串联连接且具有平衡电路而构成的电池组进行充电,所述正极活性物质具有:含有铁成分的锂化合物;充电特性的电压平坦部的电压为比以所述含有铁成分的锂化合物作为正极活性物质时更高的电压的特定的锂化合物。

4. 一种充电方法,采用准恒定电压充电法对通过将正极活性物质用作正极材料的四个锂离子电池串联连接而构成的电池组进行充电,所述正极活性物质具有:含有铁成分的锂化合物;充电特性的电压平坦部的电压为比以所述含有铁成分的锂化合物作为正极活性物质时更高的电压的特定的锂化合物。

5. 如权利要求 4 所述的充电方法,其特征在于,
采用 DC12V 用的充电器对所述电池组进行充电。

6. 如权利要求 1 至 4 中任一项所述的充电方法,其特征在于,
所述锂离子电池的负极材料采用石墨。

7. 如权利要求 1 至 4 中任一项所述的充电方法,其特征在于,
所述含有铁成分的锂化合物为 LiFePO_4 。

8. 如权利要求 2 至 4 中任一项所述的充电方法,其特征在于,
所述特定的锂化合物为 LiCoO_2 、镍系的 LiNiO_2 、锰系的 LiMn_2O_4 或者 Li-Co-Ni-Mn 系氧化物。

9. 如权利要求 2 至 4 中任一项所述的充电方法,其特征在于,
所述特定的锂化合物相对于所述含有铁成分的锂化合物的比例为 5 质量%以下。

10. 如权利要求 2 至 4 中任一项所述的充电方法,其特征在于,
所述特定的锂化合物为 LiCoO_2 、镍系的 LiNiO_2 、锰系的 LiMn_2O_4 或者 Li-Co-Ni-Mn 系氧化物,且所述特定的锂化合物相对于所述含有铁成分的锂化合物的比例为 5 质量%以下。

充电方法

[0001] 本申请是国际申请号 PCT/JP2011/052229, 国家阶段申请号 201180008269.9、申请日 2011 年 2 月 3 日、发明名称为“充电方法”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种对锂离子电池进行充电的充电方法, 尤其涉及一种适合将含有铁成分的锂化合物作为正极活性物质而用作正极材料的锂离子电池的充电方法。

背景技术

[0003] 当前, 一般而言, 锂离子电池的正极活性物质使用锰酸锂或钴酸锂等锂化合物(更严格而言, 所谓“锂化合物”称之为“锂金属氧化物”)。

[0004] 相对于此, 如专利文献 1 所记载那样, 近年以来, 作为正极活性物质, 对含有铁成分的锂化合物的研究得以推进。其主要着眼点在于, 含有铁成分的锂化合物的热稳定性高, 与以往的将钴系等锂化合物作为正极活性物质使用的电池相比, 能够使动作的稳定性进一步得到提高。

[0005] 但是, 如专利文献 2 所记载那样, 在以往技术中, 作为通常的锂离子电池的充电方法, 采用的是如下方法, 即, 在充电初期以恒定电流进行充电, 且当电池电压上升至设定电压时, 维持为该电压而继续充电的所谓“恒定电流恒定电压充电方法”。

[0006] 先行技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献 1: 日本特开 2003-034534 号公报

[0009] 专利文献 2: 日本特开平 5-111184 号公报

[0010] 发明概要

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 但是, 本发明的发明者经过研究得到的结论是, 当将以往的恒定电流恒定电压充电法对使用了正极活性物质中含有铁成分的锂化合物的锂离子电池进行应用时, 会产生不良状况。

[0013] 关于其理由, 通过对正极活性物质使用锰酸锂 (LiMn_2O_4) 的通常的锂离子电池与将含有铁成分的锂化合物即磷酸铁锂 (LiFePO_4) 用作正极活性物质的锂离子电池进行对比来具体说明。

[0014] 在锂离子电池的负极, 两者都采用通常的石墨系材料。需要说明的是, 为了便于说明, 以下, 将正极活性物质使用了锰酸锂 (LiMn_2O_4) 的锂离子电池简称为“锰系电池”, 将作为正极活性物质而使用了磷酸铁锂 (LiFePO_4) 的锂离子电池简称为“铁系电池”。

[0015] 图 4 中示出了锰系电池及铁系电池的充电特性。在图 4 中, 横轴表示充电状态 (SOC; 以下, 也存在仅记为“SOC”的情况。需要说明的是, SOC 是 State of Charge (充电状态) 的略记), 纵轴表示单电池的电池电压 (释放电压)。此处, 充电状态 (SOC) 是指, 各时刻的二次电池的剩余容量与充满电时的二次电池的剩余容量 (所谓的“电池容量”) 的

比率。另外,锰系电池的充电特性被记载为“ $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Gr}$ ”,铁系电池的充电特性被记载为“ $\text{LiFePO}_4/\text{Gr}$ ”。

[0016] 如图 4 所示,对于铁系电池及锰系电池而言,存在如下通用的基本的充电特性的图案,即,在充电初期电压上升之后,电压上升平缓的电压平坦部(也称之为“电压坪(Plateau)”)在宽广的范围内存在,在充电末期电压再次大幅上升。但是,对于铁系电池而言,可发现如下的特征差异,即,在电压上升平缓的电压平坦部的电压值很低,另外在电压平坦部的电压的上升率(线的斜率)也较低。

[0017] 进一步而言,两者在充电末期电压的上升率都增大,但铁系电池的上升率极端地增大,曲线急剧上升,这一点与锰系电池不同。

[0018] 图 5 示出了在对具有上述的充电特性的电池进行“恒定电流恒定电压充电”时的充电特性。在图 5 中,纵轴表示电池电压及充电电流,横轴表示充电状态(SOC),其示出了相对于双方的电池以 1CA 充电时的充电状态的电压及电流的变化。

[0019] 另外,在图 5 中,锰系电池的特性被记载为“ $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Gr}$ ”,铁系电池的特性被记载为“ $\text{LiFePO}_4/\text{Gr}$ ”。其中,恒定电压充电的锰系电池的电压为约 4.1V,铁系电池的电压为约 3.6V。

[0020] 在比较图 5 所表示的特性时可判断出的是,对于锰系电池而言,在 SOC 为 70% 左右时从恒定电流充电转向恒定电压充电,充电电流逐渐降低,与其相对,对于铁系电池而言,直到充电末期之前仍旧以恒定电流充电的方式来进行充电。

[0021] 这是因为,铁系电池的充电特性为相对于充电进展而言电压的上升率非常小的这一特性。

[0022] 虽然电压的上升率小,但电压处于上升中,因此可以想到的是,只要能够适当地以良好的精度设定从恒定电流充电转向恒定电压充电的电压,就能够实现与锰系电池同样的向恒定电压充电的转换。

[0023] 但是,作为现实问题,以高精度设定向恒定电压充电的转换电压并不容易,只要对恒定电压充电的电压稍有富余,则在到达该恒定电压之前就已成为充电末期。

[0024] 如此,在铁系电池中,在充电末期流动有大电流这一方面成为问题所在。关于其理由,根据图 6 所示的正极的电极电位的曲线图及图 7 所示的负极的电极电位的曲线图进行说明。

[0025] 在图 6 中,横轴与前述同样地表示充电状态(SOC),纵轴表示以 Li/Li^+ 的标准电极电位作为基准的正极的电位。在图 6 中,将以 LiMn_2O_4 作为正极活性物质时的电极电位的特性记为“ LiMn_2O_4 ”,将以 LiFePO_4 作为正极活性物质时的电极电位的特性记为“ LiFePO_4 ”。

[0026] 图 7 同样也是横轴表示充电状态(SOC),纵轴表示以 Li/Li^+ 的标准电极电位为基准的负极的电位。对于铁系电池和锰系电池这两者而言,都是以采用通用的石墨系的负极的情况为例进行说明,故图 7 所示的特性为两者所通用。

[0027] 如上所述,负极的结构在铁系电池和锰系电池中通用,因此,图 4 所示的两电池的相对的充电特性的差异作为图 6 中被正规化后的充电特性而示出。如图 6 所示,在以 LiFePO_4 为正极活性物质的电池中,电压平坦部成为非常平坦的充电特性。

[0028] 如图 7 所示,负极的电位在充电初期急速下降之后,进而伴随充电的进展而逐渐下降,并变得接近记为“Li 析出电位”的 0.0V 的电压值。

[0029] 如记为“Li 析出电位”那样,当负极的电位从 0.0V 向负侧降低时,在负极有锂 (Li) 析出。若负极有锂 (Li) 析出,则会使电池劣化,这已是众所周知的情况。

[0030] 在图 7 那样的特性下,直到充电末期若有大电流流动,则充电过度进行,成为负极的电位朝向“Li 析出电位”降低的倾向,从而存在由于正极活性物质的涂布量与负极材料(石墨)的涂布量的不平衡等的制造偏差、或者充电电路的动作精度等引起负极电位超过“Li 析出电位”而降低的情况。

[0031] 为了避免这样的事态的发生,可以想到的是,使负极材料(石墨)的涂布重量增大而将充满电时的负极电位设定得更高,以及使用高精度的充电电路从而还能应对铁系电池的电压平坦部的非常平缓的电压上升,而且还可以考虑使充电电流降低。

[0032] 但是,当负极材料的涂布重量增大时,与正极侧的不平衡变大,会使电池的能量密度降低。

[0033] 另外,为了与图 4 所示那样的铁系电池的充电特性对应地使充电电路的切换精度提高,需要将切换电压的设定误差抑制在 $\pm 10\text{mV}$ 以下,然而在需要大电流充电的充电电路获得那样的精度显然是不现实的。

[0034] 进一步而言,对于仅使充电电流降低这样的情况而言,存在使充电接收性高且适合急速充电这样的锂离子电池的优点受损的不良状况。

发明内容

[0035] 本发明就是鉴于这样的实际情况而做出的,其目的在于,提供一种能够防止充电对象的锂离子电池劣化且能够以低成本迅速充电的充电方法。

[0036] 为了实现上述的目的,本发明的充电方法的第一特征构成为,在对锂离子电池进行充电的充电方法中,采用准恒定电压充电法对将含有铁成分的锂化合物作为正极活性物质而用作正极材料的锂离子电池进行充电。

[0037] 本申请发明者经过反复认真研究,结果发现如下新的见解,即,通过对将含有铁成分的锂化合物作为正极活性物质使用的锂离子电池使用以往技术中被判断为不合适的准恒定电压充电法,获得了不会导致电池劣化且能够良好地进行充电。

[0038] 准恒定电压充电法作为根据电池的充电状态而使施加电压具有下垂特性的充电方式而为公众所知,且作为铅蓄电池的充电方式而得到良好地利用。不过,准恒定电压充电装置虽然具有能够以简单的电路结构来实现且能够抑制充电成本这样的优点,但还存在伴随着电源电压的变动而向电池的施加电压发生变动这样的缺点。为此,正是由于存在该施加电压的变动这样的缺点,而迄今为止准恒定电压充电法未被用作锂离子电池的充电方式,且从未意识到能够作为锂离子电池的充电方式。

[0039] 也就是说,锂离子电池通常具有若电池电压成为超过 4.2V 那样的高电压则电池急速劣化这样的性质,因此,在钴系或锰系等以往通常所使用的锂离子电池中,大多设定成例如约 4.1V 的电池电压。为此,当采用本身存在随着电源电压的变动而向电池的施加电压发生变动这样的问题的准恒定电压充电法时,所设定的电池电压和上述的劣化开始的电压之间的差距量 (margin) 小,从而由于施加电压的变动导致电池劣化的可能性高。

[0040] 另外,由于为充电而设定的电池电压与充电特性的电压平坦部处的电压接近,因此,因施加电压的变动而导致充电不足的可能性也高。

[0041] 由于这样的理由,一般不会考虑将准恒定电压充电作为锂离子电池的充电方式。

[0042] 但是,如图 4 中所说明,对于将含有铁成分的锂化合物作为正极活性物质来使用的锂离子电池而言,其具有电压平坦部的电池电压低且该电压平坦部的电压上升率小这样的特质。

[0043] 由此,在图 4 所示的“ LiFePO_4 ”的充电特性中,当例如将电池电压设定为 3.6V 时,相对于上述的电池开始出现劣化的电池电压(例如,4.2V)而言具有充分的差距量,并且,电压平坦部的电压更是足够高,从而不会陷入充电不足的情况中。

[0044] 图 2 示出了采用准恒定电压充电法对以含有铁成分的锂化合物作为正极活性物质而使用的锂离子电池进行充电时的充电电流和充电电压的测定例。参考图 2 可判断为,由于准恒定电压充电装置中所显现出的下垂特性,随着接近充电末期而充电电流减小,能够避免采用恒定电流恒定电压充电法进行充电时那样的锂(Li)析出的问题。另外,图 2 所示的特性为以最大电流 2.5CA 来急速充电时的特性。

[0045] 该第二特征构成为,在对锂离子电池进行充电的充电方法中,所述锂离子电池将正极活性物质用作正极材料,并且采用准恒定电压充电法对作为多个单电池串联连接而构成的电池组的所述锂离子电池进行充电,所述正极活性物质具有:含有铁成分的锂化合物;充电特性的电压平坦部的电压为比以所述含有铁成分的锂化合物作为正极活性物质时更高的电压的特定的锂化合物。

[0046] 在充电对象为单电池(所谓的“电池单元”)串联连接而成的电池组的情况下,在构成该电池组的单电池之间充电的进展程度出现偏差的情况不少。例如,在四个单电池串联连接而构成电池组,且每个单电池的电压设为 3.6V,并对作为电池组的锂离子电池施加 14.4V 的电压时,存在一个单电池的充电过于进展而导致电池电压上升至 3.9V 而剩余的单电池的电池电压为 3.5V 那样的偏差。

[0047] 为了抑制这样的单电池之间的电压偏差,各个单电池均具有使该单电池的电流向电阻释放的平衡电路,从而可通过平衡电路良好地使电池电压与其他单电池相比过于上升的单电池的电池电压下降。

[0048] 在将含有铁成分的锂化合物作为正极活性物质来使用的锂离子电池中,如上所述,电压平坦部的电压上升非常平缓,即便在单电池之间存在充电进展程度的差异,电池电压也大致不会变化。

[0049] 由此,在将含有铁成分的锂化合物作为正极活性物质来使用的锂离子电池中,在充电末期附近单电池之间的电池电压差增大时使平衡电路动作。例如,在将每个单电池的充电电压预先设定为 3.6V,从而成为当单电池的电池电压上升至 3.7V 时使平衡电路动作而使电池电压下降这样的控制动作。

[0050] 这样,在充电末期附近的电压上升急剧的区域内,当使平衡电路动作时,存在平衡动作追赶不及而超过 4.2V 的情况,可以成为电池劣化的主要原因。

[0051] 在这一方面,在锂离子电池的正极材料中作为正极活性物质而混入充电特性下的电压平坦部的电压为比以所述含有铁成分的锂化合物作为正极活性物质时更高的电压的特定的锂化合物(以下,存在简称为“混入用的锂化合物”的情况)的锂离子电池中,采用上述那样的准恒定电压充电法来进行充电尤为适用。

[0052] 当在正极活性物质中混合有含有铁成分的锂化合物和所述特定的锂化合物(“混

入用的锂化合物”)时,在充电特性方面并存两者的性质。

[0053] 图3示出了少量添加所述特定的锂化合物而构成正极活性物质时的充电特性。在由符号A表示的宽广的区域内显现的是含有铁成分的锂化合物侧的特性,在由符号B表示的圆所围成的区域内显现的是所述特定的锂化合物侧的特性,电压平坦部以构成台阶状的方式存在。

[0054] 在单电池具有图3所例示那样的充电特性的情况下,即便充电过于进展的任一个的单电池的电池电压上升超过3.6V,在构成所述特定的锂化合物的特性的由符号B表示的区域的4.1V的电压平坦部分,电压的上升也会暂时钝化。即便电压上升钝化的时间为几小时左右,在这期间之内其他单电池的电池电压也会追赶上升。

[0055] 因而,当要求所述特定的化合物的特性由图6所示的以Li/Li⁺的标准电极电位为基准的正极的电极电位来表现时,电压平坦部的电压存在于3.5V以上且4.2V以下的范围内,从而通过对各要素的参数、例如所述特定的锂化合物相对于所述含有铁成分的锂化合物的比例等进行适当地设定,也可以不需要上述那样的平衡电路。

[0056] 该第三特征构成为,采用具有开闭器、变压器、二极管电桥且带有充电电流增大时使施加电压降低的下垂特性的充电电路,对通过将正极活性物质用作正极材料的多个锂离子电池串联连接且具有平衡电路而构成的电池组进行充电,所述正极活性物质具有:含有铁成分的锂化合物;充电特性的电压平坦部的电压为比以所述含有铁成分的锂化合物作为正极活性物质时更高的电压的特定的锂化合物。

[0057] 在对于通过将具有含有铁成分的锂化合物和所述特定的锂化合物的正极活性物质用作正极材料的多个锂离子电池串联连接且具有平衡电路而构成的电池组进行充电的情况下,若通过具有开闭器、变压器、二极管电桥且带有当充电电流增大时使施加电压降低的下垂特性的充电电路进行充电,则能够以准恒定电压充电的方式来充电,因此,即便是各锂离子电池的充电的进展状态不一致,但最终均能够大致均匀地进行充电。需要说明的是,所谓“平衡电路”是指,在充电时为了对构成电池组的各锂离子电池的单元平衡进行补偿,而根据各锂离子电池的端子电压来实现对充电路径进行切换等动作的公知电路。

[0058] 该第四特征构成为,采用准恒定电压充电法对通过将正极活性物质用作正极材料的四个锂离子电池串联连接而构成的电池组进行充电,所述正极活性物质具有:含有铁成分的锂化合物;充电特性的电压平坦部的电压为比以所述含有铁成分的锂化合物作为正极活性物质时更高的电压的特定的锂化合物。

[0059] 例如,在对构成电池组的上述的各锂离子电池充电为DC3.5V左右的情况下,特定的一个锂离子电池会到达3.5V以上,而其他的锂离子电池成为比3.5V低的值,并且在充电电路的电源公差在正极侧大时,有可能造成对特定的一个锂离子电池施加了容许电压以上的电压。便宜的电源电路的输出电压的公差有到达百分之几的情况。即便是这样的情况,若将构成电池组的上述的各锂离子电池的个数限制为4个,则即便不设置对该各锂离子电池的电压进行监控而严格地限制充电电压那样复杂的平衡电路,也不会达到使特定的一个锂离子电池发生破损那样的电压。

[0060] 该第五特征结构为,采用DC12V用的充电器对所述电池组进行充电,为了采用准恒定电压充电法来进行充电,可适宜利用在车辆用的铅蓄电池中所通用的DC12V用的充电器。

[0061] 进而,优选所述锂离子电池的负极材料采用石墨,优选所述含有铁成分的锂化合物为 LiFePO_4 。

[0062] 再而,优选的是,所述特定的锂化合物为 LiCoO_2 、镍系的 LiNiO_2 、锰系的 LiMn_2O_4 或者 Li-Co-Ni-Mn 系氧化物,优选的是,所述特定的锂化合物相对于所述含有铁成分的锂化合物的比例为 5 质量%以下。

[0063] 发明效果

[0064] 如以上所说明的那样,通过采用准恒定电压充电法对将含有铁成分的锂化合物作为正极活性物质的锂离子电池进行充电,能够防止充电对象的锂离子电池的劣化,并能够以低成本进行迅速充电。

[0065] 另外,当在所述含有铁成分的锂化合物中将所述特定的锂化合物作为正极活性物质而混入正极材料,并且采用准恒定电压充电法对多个单电池串联连接而构成的电池组的所述锂离子电池进行充电时,既能够可靠地抑制作为电池组构成的多个锂离子电池的单电池之间的充电偏差,还能够以便宜的电路进行安全地充电。

附图说明

[0066] 图 1 是本发明的实施方式所涉及的充电电路的概略结构图。

[0067] 图 2 是表示适用了本发明时的充电经过的特性图。

[0068] 图 3 是表示本发明的第二实施方式所涉及的单电池的充电经过的特性图。

[0069] 图 4 是表示基于正极活性物质的差异产生的充电特性的差异的特性图。

[0070] 图 5 是表示恒定电流恒定电压充电时的电压及电流的变化的特性图。

[0071] 图 6 是表示相对于充电状态的正极电位的变化的特性图。

[0072] 图 7 是表示相对于充电状态的负极电位的变化的特性图。

具体实施方式

[0073] 以下,根据附图对本发明的锂离子电池的充电方法的实施方式进行说明。

[0074] < 第一实施方式 >

[0075] 在图 1 中例示出为了实施本发明而使用的充电电路 CC。

[0076] 充电电路 CC 中包括:对来自通常商用电源所使用的交流电源 AC 的通电进行接通断开的开闭器 1、将交流电源 AC 的电压变压为所期望的电压的变压器 2、由二极管电桥等构成的整流电路 3。

[0077] 虽图示省略,但在充电电路 CC 中还具有控制装置,该控制装置为了对从整流电路 3 向充电对象的锂离子电池 10 施加的施加电压进行监控且将施加电压调整为所期望的电压,对开闭器 1 进行开闭控制。另外,在变压器 2 中使用如下磁漏变压器,该磁漏变压器构成为,当向二次侧流动电流时,二次电压大幅度降低,其未流动较大的二次电流。

[0078] 在磁漏变压器的作用下,通过带有相对于充电电流的增大而使施加电压降低的下垂特性,从而构成为用于进行准恒定电压充电的充电电路 CC。

[0079] 在第一实施方式中,作为充电对象的锂离子电池是将含有铁成分的锂化合物(更严格而言,锂化合物是指“锂金属氧化物”)作为正极活性物质而使用的锂离子电池,更具体而言,是将 LiFePO_4 作为正极活性物质而使用的锂离子电池。

[0080] 由此,在图 1 中,将锂离子电池 10 记为“铁系锂离子电池”。需要说明的是,也可以是将 LiFePO_4 的 Fe 的一部分由 Co、Al 或 Mg 等异种金属元素置换而作为正极活性物质。需要说明的是,负极为通常的石墨系的结构即可。

[0081] 对使用了该正极活性物质的锂离子电池 10 的正极板的制造过程进行简单地说明。

[0082] 首先,将由上述的正极活性物质、粘合剂及溶剂、若需要则使用的导电辅助材料混合成的膏剂(浆料)涂布在由铝箔构成的集电体后,使其干燥而形成正极板。如果需要使能量密度进一步提高,则也可以对干燥后的正极板进行冲压。

[0083] 对于上述的粘合剂而言,通常,作为溶剂系为 PVdF,作为水系则为 SBR,但也可同时使用溶剂系及水系。另外,作为导电辅助材料,可以使用乙炔黑、碳纤维或纳米管等。

[0084] 当通过装入上述的正极板而制成的锂离子电池 10 在单电池的状态下充电时,显示图 2 所示那样的充电经过。此处,充电电路 CC 的输出电压设定为 3.6V。

[0085] < 第二实施方式 >

[0086] 在第二实施方式中,充电对象的锂离子电池 10 的正极板的结构与第一实施方式,锂离子电池 10 不是单电池,而是构成为由多个单电池串联连接的电池组。

[0087] 对于充电电路 CC 的结构而言,虽然随着锂离子电池 10 为电池组的转变而输出电压不同,但其基本结构与上述第一实施方式完全通用。例如,如果每个单电池的输出电压设定为 3.6V,若将四个该单电池串联连接成电池组,则充电电路 CC 的输出电压的设定为 14.4V。在这种情况下,能够使用在铅蓄电池充电中所使用的那样的已有的 DC12V 用的充电器来对电池组进行充电,因此能够将充电电路的成本抑制得极为廉价。

[0088] 第二实施方式的锂离子电池 10 的正极板除了在第一实施方式中所说明的正极活性物质以外,可以将充电特性的电压平坦部的电压比以含有所述铁成分的锂化合物作为正极活性物质时(即,第一实施方式的情况)更高的电压的特定的锂化合物作为正极活性物质混入。

[0089] 作为所述特定的锂化合物(以下,也称之为“混入用的锂化合物”),具体而言,使用如下的锂化合物,即,钴系的 LiCoO_2 、镍系的 LiNiO_2 、锰系的 LiMn_2O_4 、或者是 Li-Co-Ni-Mn 系氧化物(所谓“三元系”)、进而将这些锂化合物的金属元素的一部分由异种金属置换而成的锂化合物。

[0090] 当将这些锂化合物作为正极活性物质使用的情况由图 6 所示那样的将 Li/Li^+ 的标准电极电位作为基准的正极的电极电位来表现时,电压平坦部的电压存在于 3.5V 以上且 4.2V 以下的范围内。

[0091] 在第一实施方式中所说明的制造过程中,通过向由正极活性物质、粘合剂及溶剂、若需要则使用的导电辅助材料混合成的膏剂中添加由上述材料构成的所述混入用的锂化合物,从而能够生成含有所述铁成分的锂化合物与所述混入用的锂化合物的混合物。

[0092] 需要说明的是,优选的是,所述特定的锂化合物相对于含有所述铁成分的锂化合物的比例为 5 质量%以下。这是因为,若混合比过高,则相应地导致能量密度降低。该膏剂制成后的制造过程与上述第一实施方式完全相同,负极的结构也与上述第一实施方式相同。

[0093] 对于如上所述制成的锂离子电池 10 而言,作为单电池具有图 3 所示那样的充电特

性,当对将该单电池串联连接后的电池组通过图 1 的充电电路 CC 进行充电时,即便不具备按照每个单电池设置的平衡电路,也能够抑制单电池之间的充电偏差。

[0094] 符号说明

[0095] 10 锂离子电池

[0096] CC 充电电路

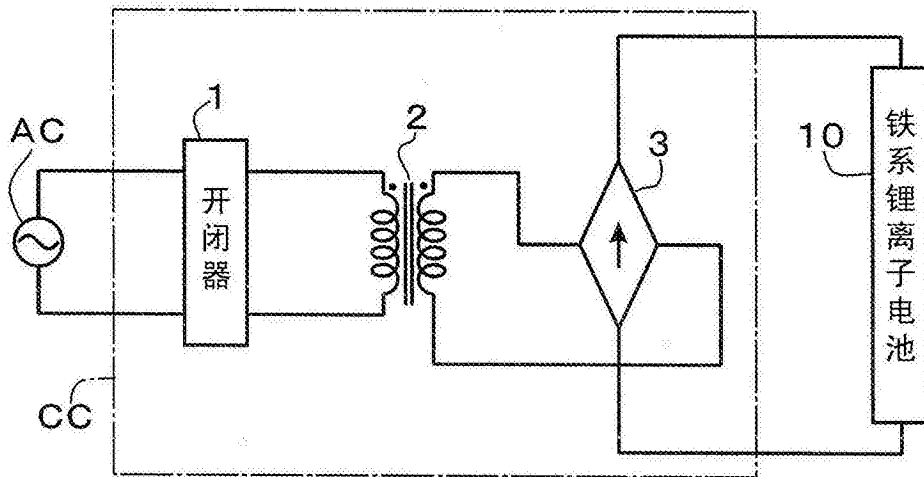


图 1

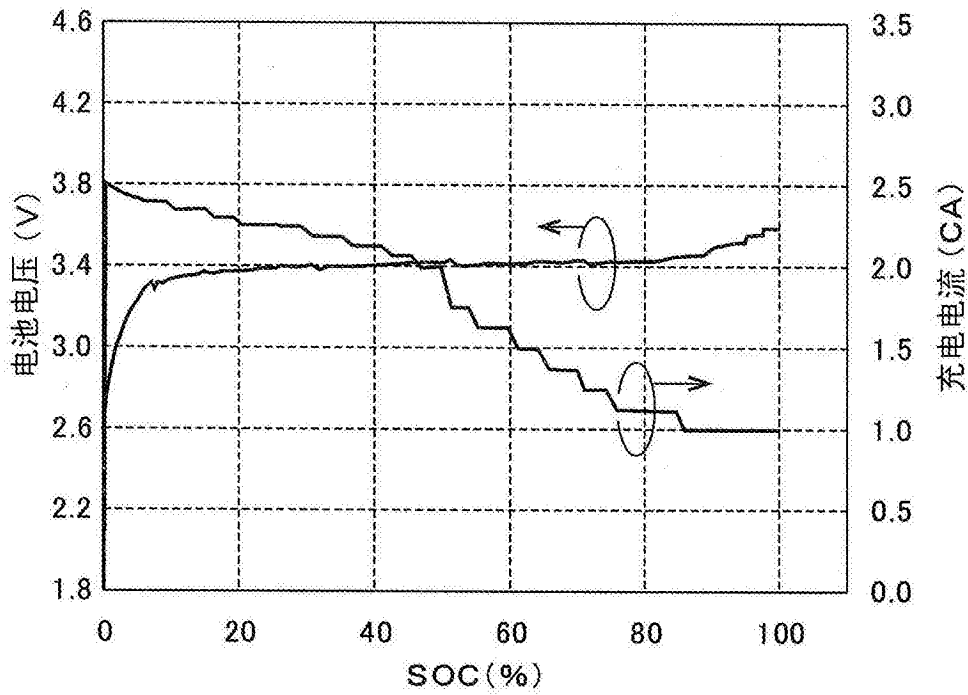


图 2

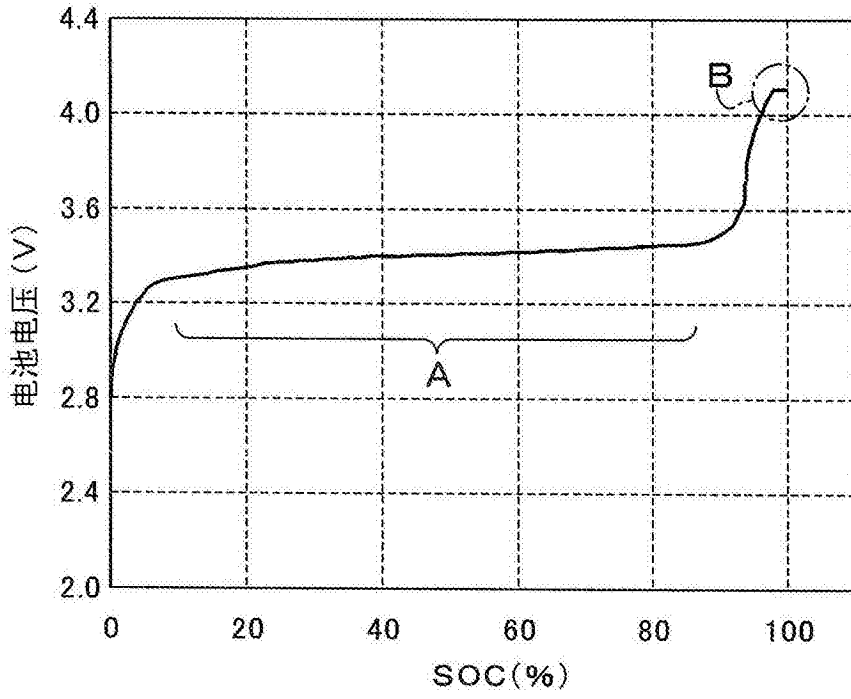


图 3

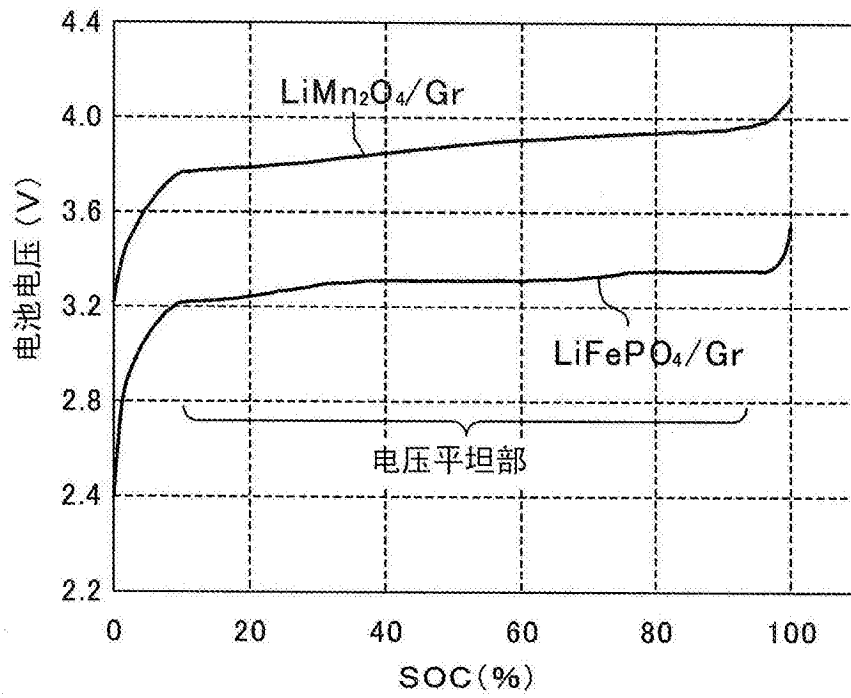


图 4

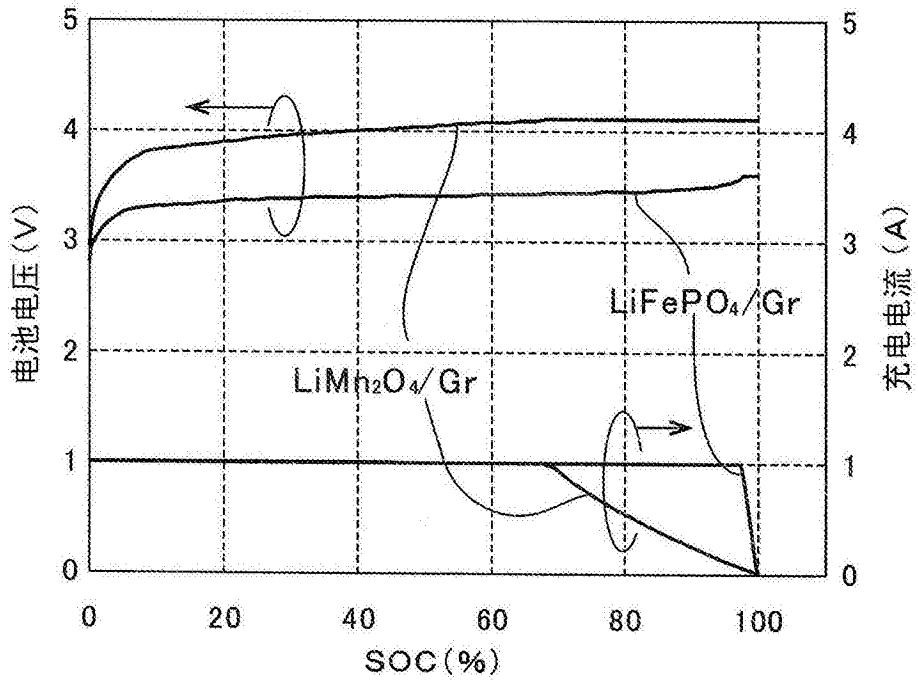


图 5

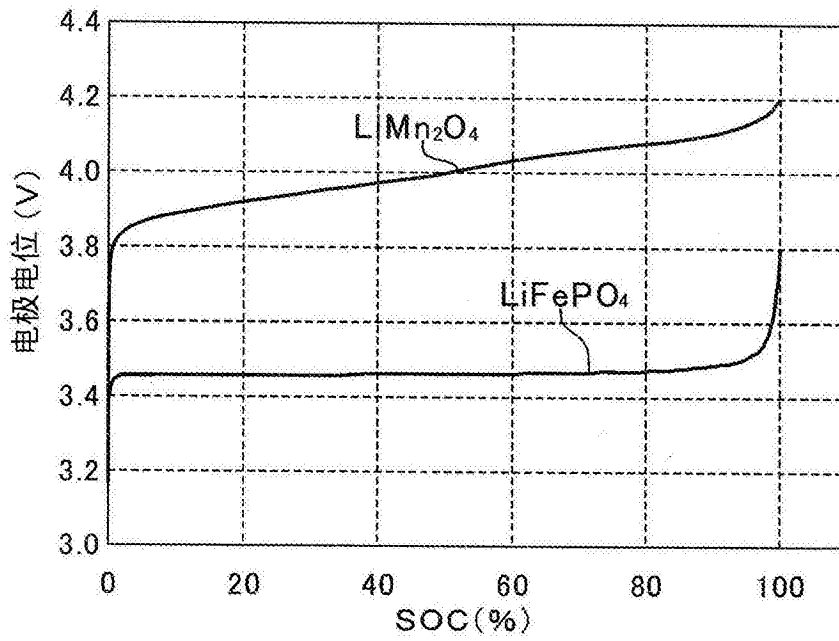


图 6

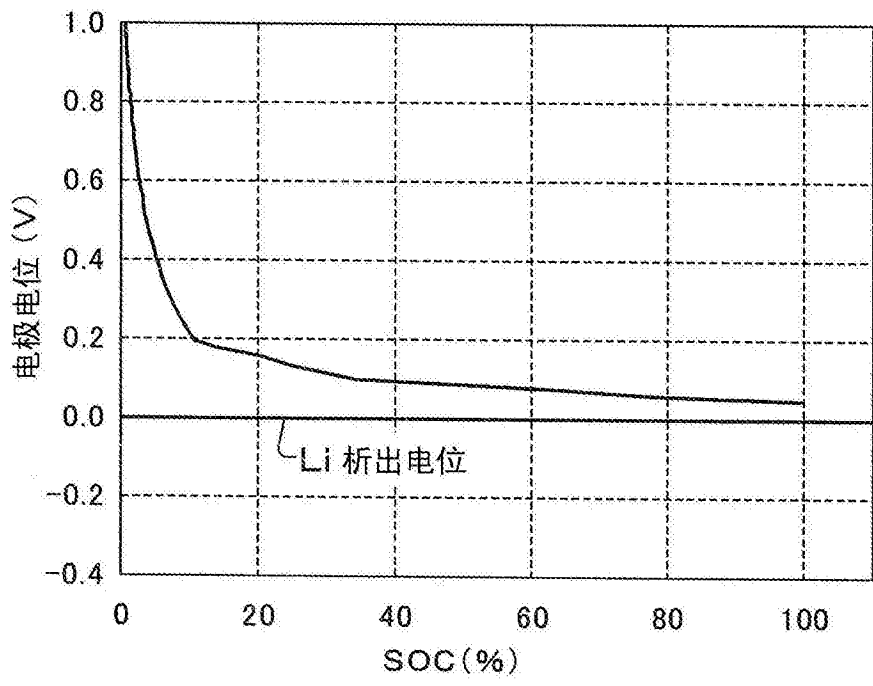


图 7