



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102057553 B

(45) 授权公告日 2013.11.06

(21) 申请号 200980120674.2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009.04.08

H02J 7/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

61/044,160 2008.04.11 US

H01M 10/44 (2006.01)

61/089,246 2008.08.15 US

12/242,641 2008.09.30 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.12.06

(56) 对比文件

US 5625291 A, 1997.04.29, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/039950 2009.04.08

US 6040685 A, 2000.03.21, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

W02009/126734 EN 2009.10.15

EP 1191622 A1, 2002.03.27, 全文.

(73) 专利权人 苹果公司

US 2006/0022676 A1, 2006.02.02, 全文.

地址 美国加利福尼亚

US 2003/0003363 A1, 2003.01.02, 全文.

(72) 发明人 T·C·格林尼格 P·J·昂加尔

US 6137265 A, 2000.10.24, 全文.

W·C·阿塞思

US 2002/0001745 A1, 2002.01.03, 全文.

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

US 2008/0054848 A1, 2008.03.06, 全文.

利商标事务所 11038

US 2008/0030169 A1, 2008.02.07, 全文.

代理人 邹姗姗

审查员 王晓曦

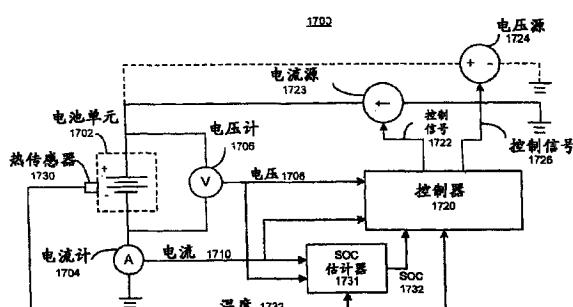
权利要求书2页 说明书19页 附图15页

(54) 发明名称

扩散限制的适应性电池充电

(57) 摘要

本发明的有些实施例提供了一种适应性地给电池充电的系统，其中电池是锂离子电池，该电池包括由扩散控制的迁移限制电极、电解质分隔体和非迁移限制电极。在操作中，该系统基于迁移限制电极中锂的扩散时间，确定迁移限制电极和电解质分隔体之间的界面处的锂表面浓度。接着，该系统基于所确定的锂表面浓度，计算电池的充电电流或充电电压。最后，该系统向电池施加所述充电电流或充电电压。



1. 一种用于适应性地给电池充电的方法,其中电池是锂离子电池,该电池包括由扩散控制的迁移限制电极、电解质分隔体以及非迁移限制电极,其中,在迁移限制电极中的锂的迁移低于在非迁移限制电极中的锂的迁移,该方法包括:

基于迁移限制电极中锂的扩散时间,确定迁移限制电极和电解质分隔体之间的界面处的锂表面浓度,其中,确定所述锂表面浓度包括测量迁移限制电极中锂的扩散时间 τ ,以及基于扩散时间 τ 、电池的电池容量 Q_{\max} 以及电池的测得的充电电流 I ,估计 τ 测量之间的锂表面浓度;

基于所确定的锂表面浓度,计算电池的充电电流或充电电压;以及向电池施加所述充电电流或充电电压。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述充电电流或充电电压被计算为将锂表面浓度保持在所设置的限度内。

3. 如权利要求 2 所述的方法,其中计算充电电流或充电电压包括在将锂表面浓度保持在所设置的限度内时使充电电流或充电电压最大。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中测量扩散时间 τ 包括定期执行如下操作:

以固定电流对电池充电达固定时间段;

进入充电电流被设置为零的零电流状态;

在零电流状态期间,在电池的开路电压朝向稳态弛豫时,在两个时间测量开路电压;以及

基于所测得的开路电压,计算扩散时间 τ 。

5. 如权利要求 1 所述的方法,

其中迁移限制电极是负电极;及

其中非迁移限制电极是正电极。

6. 如权利要求 5 所述的方法,

其中负电极由石墨和 / 或 TiS_2 组成;

其中电解质分隔体是由 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 和 / 或 $LiClO_4$ 与有机溶剂组成的液态电解质;及其中正电极由 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiFePO_4$ 和 / 或 Li_2FePO_4F 组成。

7. 一种具有适应性充電机制的电池,其中所述电池为锂离子电池,所述电池包括:

由扩散控制的迁移限制电极;

电解质分隔体;

非迁移限制电极,其中,在迁移限制电极中的锂的迁移低于在非迁移限制电极中的锂的迁移;

电流传感器,配置成测量电池的充电电流;

电压传感器,配置成测量电池两端的电压;

充电源,配置成向电池施加充电电流或充电电压;

控制器,配置成从电流传感器和电压传感器接收输入,并配置成向充电源发送控制信号;

其中控制器配置成:

基于从电流传感器和电压传感器获得的测量结果来确定迁移限制电极中锂的扩散时间,从而确定电池中迁移限制电极和电解质分隔体之间的界面处的表面浓度,其中确定表

面浓度包括测量迁移限制电极中锂的扩散时间 τ ，以及基于扩散时间 τ 、电池的电池容量 Q_{\max} 以及电池的测得的充电电流 I ，估计 τ 测量之间的表面浓度；

基于锂表面浓度，计算电池的充电电流或充电电压；以及

向充电源发送控制信号，以向电池施加所计算的充电电流或充电电压。

8. 如权利要求 7 所述的电池，其中在计算充电电流或充电电压时，控制器配置成将锂表面浓度保持在所设置的限度内。

9. 如权利要求 7 所述的电池，其中在计算充电电流或充电电压时，控制器配置成在将锂表面浓度保持在所设置的限度内时使充电电流或充电电压最大。

10. 如权利要求 7 所述的电池，其中在测量扩散时间 τ 时，控制器配置成定期执行如下操作：

以固定电流对电池充电达固定时间段；

进入充电电流被设置为零的零电流状态；

在零电流状态期间，在电池的开路电压朝向稳态弛豫时，在两个时间测量开路电压；以及

基于所测得的开路电压，计算扩散时间 τ 。

11. 如权利要求 7 所述的电池，

其中迁移限制电极是负电极；及

其中非迁移限制电极是正电极。

12. 如权利要求 11 所述的电池，

其中电池是锂离子电池；

其中负电极由石墨和 / 或 TiS_2 组成；

其中电解质分隔体是由 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 和 / 或 $LiClO_4$ 与有机溶剂组成的液态电解质；及

其中正电极由 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiFePO_4$ 和 / 或 Li_2FePO_4F 组成。

扩散限制的适应性电池充电

技术领域

[0001] 本发明总体上涉及用于给电池充电的技术。更具体而言，本发明涉及用于给锂离子电池充电的方法和装置，其中该方法和装置适应性地控制锂表面浓度以维持在所设置的限度内。

背景技术

[0002] 如今，可再充电的锂离子电池用于在广泛多种系统中提供电力，包括膝上型计算机、无绳电动工具和电动车辆。图 1 例示了典型的锂离子电池单元，它包括多孔石墨电极、浸有电解质的聚合物分隔体和多孔二氧化钴电极。锂和锂离子进出电极颗粒并通过它们之间材料的迁移的细节是复杂的，但净效应是由用于以锂填充一个电极同时从另一个电极除去锂的慢扩散过程支配的。

[0003] 应当指出，图 1 提供了用于典型锂离子电池单元布局的物理模型，其中还例示了在充电过程中出现的氧化和还原过程。该物理模型示出了：集电器，该集电器继而又连接到电池端子；聚合物分隔体；及正多孔电极和负多孔电极。应当指出，电解质渗透了多孔电极和分隔体。

[0004] 负电极包括利用导电粘合剂（在实践当中，还可以有非导电的粘合剂）保持在一起的石墨颗粒。围绕每个石墨粒子的是称为固体电解质界面膜 (SEI) 的薄钝化层，其中 SEI 是在新电池单元第一次充电时从石墨中直接与电解质发生反应的锂原子形成的。这是由于在电池单元充满电时锂原子在石墨中保持相对弱的趋势而发生的，但是在形成 SEI 之后，SEI 就充当阻止与电解质进一步反应的屏障。无论如何，尽管有某种程度的额外阻力，但 SEI 仍然允许锂离子的迁移。

[0005] 与负电极类似，正电极包括利用粘合剂保持在一起的锂化二氧化钴颗粒。围绕这些粒子的任何类 SEI 的层都有可能比在负电极中的重要性小得多，因为锂原子强烈趋于留在这些粒子中，而不是离开并直接与电解质发生反应。

[0006] 负石墨电极（也称为“迁移限制电极”）中锂的迁移比正二氧化钴电极（也称为“非迁移限制电极”）中的要慢，而且因此限制了充电的最大速度。在充电过程中，慢扩散造成锂在石墨表面上的瞬时集结，其与充电电流和特征扩散时间成正比地变化。

[0007] 扩散时间一般是小时量级的，并且对温度和其它变量有很强的依赖性。例如，处于 15°C 的电池单元可以具有比处于 35°C 的电池单元慢 10 倍的扩散时间。由于制造的变化性，即使是在相同的环境条件下，扩散时间也可以在电池单元之间有显著变化。

[0008] 如果表面的锂浓度达到石墨中锂的饱和浓度，则更多的锂被阻止进入石墨电极，直到浓度减小。传统电池充电技术的一个主要目的是避免锂表面饱和，同时保持充电时间最小化。例如，一种传统技术以恒定的电流充电，直到达到固定的电压上限（例如，4.2V），然后通过保持电压恒定在这个上限地进行充电，直到电流逐渐缩小到某个下限。应当指出，关于电池容量来表示所有电流是一种普通的实践。例如，对于容量为 $Q_{\max} = 2500 \text{mA} \cdot \text{hr}$ 的电池单元来说，“1C”电流就是 2500mA。在这些单元中，恒定电流充电通常以小于 1C（例如，

0.3C) 进行,而且恒定电压阶段在电流逐渐缩小到小于 0.05C 的某个值时终止。

[0009] 图 2 例示了代表性的传统充电曲线。传统充电策略的问题是其很大程度上盲目地操作;所使用的信息只有电池电压,而电池电压不直接与锂表面浓度相关联。因此,传统的充电既丧失了在可能的时候使用更多电流的机会,又在锂迁移比期望的慢时进入饱和区域。

[0010] 因此,需要一种不受这些现有技术缺陷困扰的用于给锂离子电池充电的方法和装置。

发明内容

[0011] 本发明的一些实施例提供了适应性地给电池充电的系统,其中电池是锂离子电池,该锂离子电池包括迁移限制电极、电解质分隔体和非迁移限制电极。为了给电池充电,系统首先确定迁移限制电极和电解质分隔体之间的界面处的锂表面浓度。接下来,系统使用所确定的锂表面浓度来控制电池的充电过程,使得充电过程将锂表面浓度维持在设置的限度内。

[0012] 在有些实施例中,确定锂表面浓度包括确定迁移限制电极关于已知基准的电势,其中该电势与锂表面浓度相关联。在这些实施例中,使用所确定的锂表面浓度来控制充电过程包括在控制循环中使用所确定的迁移限制电极的电势,来调整充电电压或者充电电流,以便将迁移限制电极的电势维持在使锂表面浓度保持在所设置的限度内的水平处。

[0013] 在有些实施例中,维持迁移限制电极的电势包括维持最小电势或者最大电势,该最小电势或者最大电势使锂表面浓度维持在设置的限度内。例如,对于负电极,锂表面浓度可以维持在饱和水平以下,而对于正电极,锂表面浓度可以维持在耗尽值以上。(应当指出,在本说明书和所附权利要求中所使用的“所设置的限度”是指一个或多个所设置的限度)。

[0014] 在有些实施例中,确定迁移限制电极的电势包括直接测量迁移限制电极的电势。

[0015] 在有些实施例中,确定迁移限制电极的电势包括:确定电池的充电状态;以及根据所确定的充电状态和与电池相关的其它参数来确定迁移限制电极的电势。

[0016] 在有些实施例中,确定迁移限制电极的电势包括:监视电池的温度;监视通过电池的电流;监视电池的总电池电压;以及基于所监视的温度、电流和总电池电压来确定迁移限制电极的电势。

[0017] 在有些实施例中,迁移限制电极是负电极,而非迁移限制电极是正电极。

[0018] 在有些实施例中,负电极由石墨和 / 或 TiS₂ 组成;电解质分隔体是由 LiPF₆、LiBF₄ 和 / 或 LiClO₄ 和有机溶剂组成的液态电解质;而正电极由 LiCoO₂、LiMnO₂、LiFePO₄ 和 / 或 Li₂FePO₄F 组成。

[0019] 在有些实施例中,确定锂表面浓度包括:测量迁移限制电极中锂的扩散时间 τ ;以及基于扩散时间 τ 、电池的电池容量 Q_{max} 和电池的测得的充电电流 I 来估计 τ 测量结果之间的锂表面浓度。

[0020] 在有些实施例中,测量扩散时间 τ 包括定期执行一序列操作,包括:(1)以固定电流给电池充电达固定时间段;(2)进入充电电流被设置为零的零电流状态;(3)在零电流状态期间,在开路电压朝向稳态弛豫时,在两个时间测量开路电压;及(4)基于所测得的开路电压计算扩散时间 τ 。

[0021] 本发明的有些实施例提供了一种适应性地给电池充电的系统，其中电池是锂离子电池，其包括迁移限制电极、电解质分隔体和非迁移限制电极。为了给电池充电，该系统监视通过电池的电流、电池的电压和电池的温度。然后，该系统使用所监视的电流、电压和温度来控制电池的充电过程，使得充电过程将迁移限制电极和电解质分隔体之间的界面处的锂表面浓度维持在所设置的限度内。

[0022] 本发明的一个实施例提供了一种具有适应性充电机制的电池。该电池包括迁移限制电极、电解质分隔体和非迁移限制电极。它还包括用以测量电池的充电电流的电流传感器和用以测量电池两端的电压的电压传感器。该电池另外还包括配置成向电池施加充电电流或充电电压的充电源。这种充电源在控制器的控制下操作，其中控制器从电流传感器和电压传感器接收输入并将控制信号发送到充电源。在充电过程期间，控制器控制充电源，以将迁移限制电极和电解质分隔体之间的界面处的锂表面浓度维持在所设置的限度内。

附图说明

- [0023] 图 1 例示了根据本发明实施例的锂离子电池。
- [0024] 图 2 例示了用于锂离子电池的传统充电曲线。
- [0025] 图 3 例示了锂离子电池单元的集总表示。
- [0026] 图 4 例示了针对锂离子电池单元的弛豫开路电压对充电状态的图。
- [0027] 图 5 提供了用于典型锂离子电池单元的 Cole-Cole 阻抗图的示意性表示。
- [0028] 图 6 例示了捕捉图 5 的阻抗图中大部分特征的等效电路。
- [0029] 图 7 例示了锂浓度分布。
- [0030] 图 8 例示了响应于恒定电流而通过石墨的锂浓度。
- [0031] 图 9 例示了根据本发明实施例的针对锂离子电池单元的弛豫开路电压对充电状态的图。
- [0032] 图 10 例示了根据本发明实施例的作为充电状态函数的温度校正因子。
- [0033] 图 11 例示了根据本发明实施例的用于电池电压的样本数据对脉冲放电的时间的图。
- [0034] 图 12 例示了根据本发明实施例的在当前放电脉冲之后的弛豫。
- [0035] 图 13 例示了根据本发明实施例的从放电之后的弛豫导出的扩散时间。
- [0036] 图 14 例示了根据本发明实施例的具有恒定扩散时间的理想充电。
- [0037] 图 15 例示了根据本发明实施例的具有变化的扩散时间的理想充电。
- [0038] 图 16 例示了根据本发明实施例的用于利用扩散受限适应性充电给电池单元充电的模拟结果。
- [0039] 图 17 例示了根据本发明实施例的支持适应性充电的可再充电电池。
- [0040] 图 18 给出了用于例示根据本发明实施例的充电过程的流程图。
- [0041] 图 19 给出了用于例示根据本发明实施例的充电过程的另一流程图。
- [0042] 图 20 给出了用于例示根据本发明实施例的确定跨迁移限制电极的电压的处理的流程图。
- [0043] 图 21 给出了用于例示根据本发明实施例的基于测量扩散时间 τ 的充电过程的流程图。

[0044] 图 22 给出了用于例示根据本发明实施例的测量扩散时间 τ 的处理的流程图。

具体实施方式

[0045] 给出以下描述是为了使本领域任何技术人员都能制造并使用本发明，而且以下描述是在特定应用及其需求的环境下提供的。对所公开实施例的各种修改对本领域技术人员都是很显然的，而且，在不背离本发明主旨和范围的情况下，在此所定义的一般原理可以应用到其它实施例和应用。因此，本发明不限于在此所示出的实施例，而是要符合与在此所公开的原理和特征一致的最广范围。

[0046] 该具体实施方式中所描述的数据结构和代码通常存储在计算机可读存储介质上，其中计算机可读存储介质可以是能够存储由计算机系统所使用的代码和 / 或数据的任何设备或者介质。计算机可读存储介质包括但不限于易失性存储器、非易失性存储器、磁的和光学的存储设备（例如，盘驱动器、磁带、CD（紧凑盘）、DVD（数字多功能盘或者数字视频盘）），或者目前已知或者以后开发的能够存储计算机可读媒体的其它介质。

[0047] 该具体实施方式部分中所描述的方法和处理可以体现为代码和 / 或数据，这些代码和 / 或数据可以存储在如上所述的计算机可读存储介质中。当计算机系统读取并执行存储在计算机可读存储介质上的代码和 / 或数据时，计算机系统执行体现为数据结构和代码并且存储在计算机可读存储介质中的方法和处理。此外，以下所述的方法和处理还可以包括在硬件模块中。例如，硬件模块可以包括但不限于专用集成电路（ASIC）芯片、现场可编程门阵列（FPGA）及其它目前已知或者以后开发的可编程逻辑器件。当硬件模块被激活时，该硬件模块执行包括在该硬件模块中的方法和处理。

适应性表面浓度充电

[0049] 图 3 示出了与之前在图 1 中所示的物理模型相对应的电池单元的集总元素模型。该模型具有用于渗透分隔体的电解质的离散元素和用于渗透两个多孔电极的电解质的不同元素。电解质迁移属性在这三个区域中是不同的，而且通常来说期望离子的迁移在通过分隔体时快而在多孔介质中慢。石墨和二氧化钴锂“插入”材料也是由进入其各自电极达各种深度的离散元素集合来表示的。它们通过连续增大的串联电阻电连接到集电器，以便通过粘合剂和插入材料本身导电。

[0050] 尽管还可以有由于化学当量相（如 LiC_{12} ）增长而导致的附加速率效应，但石墨和二氧化钴粒子中的锂迁移是通过扩散而进行的。集总模型还示出了用于与每个石墨元素串联的 SEI 层的元素，因为它显著地阻碍了锂离子的流动，但仍然允许电荷迁移反应发生。最后， k_{in}/\pm 元素说明了在电极 - 电解质界面处发生的氧化还原反应的反应速率（kinetics）。如果这些反应是利用接近或者超过其自然速率的电流驱动的，则可以发展抵抗流动的显著过电势。

[0051] 跨电池单元的弛豫开路电压（弛豫 OCV）只依赖于在两个电极处发生的稳态电化学反应。因为没有净电流流动，所以跨图 3 中的电解质、SEI、动力性或者电阻性元素中的任何一个都没有非零电势差。此外，每种电极插入材料中锂的浓度都是一致的，而且 Li^+ 离子的浓度贯穿电解质都是一致的。给电池单元充电或者放电分别导致锂从正电极中二氧化钴到负电极中石墨的净可逆迁移或者反过来。因此，电池单元的弛豫 OCV 只依赖于其充电状态，而且在很小程度上依赖于温度。

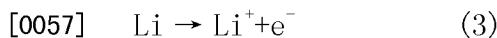
[0052] 负电极和正电极处的电化学过程可以关于各自的半电池反应来描述：



[0054] 和



[0056] 弛豫 OCV 是全电池的电化学电势, 即, $\epsilon = \epsilon_+ - \epsilon_-$, 其中 ϵ_+ 和 ϵ_- 是用于两个半电池反应的电化学电势。在相同的电解质中使用金属锂电极作为零电势是方便的; 即, 使用以下过程作为工作电极电势的基准是方便的:



[0058] 在该领域中, 这通常是通过以“对 Li/Li^+ ”的电势为基准来指定的。

[0059] 在实践当中, 这种基准被结合到专门为测试而构建的电池单元中。基准必须与工作电极之间的电解质接触, 但不与工作电极直接接触, 如在图 3 底部由三角形元素示意性示出的。

[0060] 图 4 示出了作为电池单元充电状态的函数的典型的单个电极电势对 Li/Li^+ 的图, 其中电池单元充电状态是利用所结合的金属锂基准电极来测量的。差值给出了全电池弛豫 OCV 曲线, 这也在图中示出。用于负电极的电势是特别重要的, 因为它在大部分范围中都是相当低的值, 并在充电的顶部开始有朝向零的急剧下降。对 Li/Li^+ 的 0V 负电极电势意味着石墨中的锂与电解质中的金属锂平衡; 即, 石墨中的锂饱和了。

[0061] 图 4 中曲线的粗略外推显示这个电池单元将有可能在 4.24V 附近的弛豫 OCV 使石墨饱和, 对于将电池单元充电至 4.20V, 这是个安全的适中裕量。对于给定的电池单元规格 (formulation), 这个裕量主要是受总电极容量中的平衡影响。例如, 利用较厚的石墨层将会相对于正电极电势曲线延伸负电极电势曲线。因此, 在充电的顶部 (4.20V 的 OCV), 用于两个电极的电势都将更大。这对于负电极是期望的; 正电极上增加的电势也是可以接受的。

[0062] 到目前为止, 我们仅仅考虑了电池单元的静态属性, 但是充电 (和放电) 还涉及净电流流动, 因此, 由图 3 中的模型所捕捉的有些迁移动态开始起作用。就象通常对于这种类型电池单元的情况, 如果电化学反应的反应速率快并且内部阻抗的其他源小, 则对电池电压起主要作用的仍然是两个电极的电化学电势之差。然而, 代替将它们参照电池单元的整体充电状态, 必须使用每个电极的与最靠近电池单元分隔体的电极固相中的锂表面浓度相对应的有效充电状态。参考图 3, 这是 A 和 B 之间的电势差, 其中我们假定跨电阻性元素、kin/土 元素、SEI 和电解质 / 分隔体元素的压降小。在这里还有一些微妙之处值得进一步讨论。

[0063] 首先, 固体中锂表面浓度相关的原因是因为氧化还原反应全部都发生在靠近固体电解质界面的窄区域中。例如, 对于负电极, 对电势的局部电化学贡献来自等式 1 中的过程, 其中存在导致锂作为局部电解质中的锂离子离开靠近表面的固体的电荷迁移。用于这个过程的电势在图 4 中间的图中示出, 其中, 原理上讲基准现在被认为是处于局部浓度的电解质中的锂金属。这同样可以应用到对来自用于正电极的等式 2 中过程的电势的局部贡献。固体中的锂表面浓度是否与大部分 (bulk) 中的值差别很多依赖于界面处的电流密度, 并且还依赖于颗粒中锂的固态扩散速率, 但这不会对电池电压有附加贡献。

[0064] 其次, 最靠近分隔体的电极区域是特别重要的, 因为这是发生偏离平衡状态锂浓度最大的地方和来自电解质迁移效应的对电池电压的贡献最小的地方。期望电解质 / 土 元

素的阻抗显著大于分隔体中电解质的阻抗,因为离子必须穿行通过由孔隙空间形成的曲折路径。因此,这些将导致显著的压降,这继而意味着在增加距分隔体的距离的情况下局部电流密度和电化学电势与平衡状态的偏离减小。从另一个角度来说,关于图 3 中所示的锂基准,贯穿任一个合成的多孔电极的净电势是恒定的并且等于其最靠近分隔体的值,但是其增加的份额归功于孔隙中的电解质。

[0065] 当给电池单元充电时,锂将趋于靠近石墨颗粒的表面堆积并且靠近二氧化钴颗粒的表面耗尽。两个电极看起来都处于比平衡时高的充电状态。然而,它们不必看起来处于相同较高的充电状态;具有较慢迁移的电极,在这里即负电极,将呈现出较大的差异。

[0066] 有效适应性充电技术的一个主要目的是以如下速率进行充电,即其中锂表面浓度并由此电极电势被保持在期望的限度内,但是在可靠管理的情况下靠近该限度。例如,对于负电极作为限制因素的情况,保持其电势远离对 Li/Li^+ 的 0V 使充电不必要得慢,但是太靠近又会引起石墨中的锂饱和。原理上讲,满足这个目的对于具有基准电极的电池单元是非常简单的,因为可以简单地调整充电器,以将负电极电势赋予某个给出误差裕量(例如,对 Li/Li^+ 的 50mV)的正值。这是新适应性表面浓度充电(ASCC)方法的本质。

[0067] 实际上,将有比 50mV 更大的裕量,因为即使使用基准电极,我们也可以从图 3 看到,存在多个将减小所测得的负电极电势的其它压降,而且这些压降中的一些对于其到饱和的趋势毫无作用。(这将在下一部分中更具体地讨论。)

[0068] 没有集成的基准电极,如果我们可以足够准确地跟踪电池单元的充电状态,那么我们还可以间接地实施 ASCC。让我们假定电池单元的充电状态是 q 而且我们希望以负电极电压 v_{target} 作为目标。参考图 4 并根据已经给出的理由,我们看到负电极上对 Li/Li^+ 的电压将满足:

$$[0069] v_{C6} \geq \varepsilon_+(q) - v_{cell} \quad (4)$$

[0070] 如果正电极迁移限制和电阻性下降被消除了,则这个下限将变得相等并精确地与利用基准电极所测量的相同。如果

$$[0071] \varepsilon_+(q) - v_{cell} \geq v_{target} \quad (5)$$

[0072] 或者等效地

$$[0073] v_{cell} \leq \varepsilon_+(q) - v_{target}$$

[0074] 我们将安全地接近目标。

[0075] 会引起的一个问题是估计会太保守。特别地,任何串联电阻都将增加所测量的 v_{cell} ,并且不必要的降低用于等式 4 中负电极电压的下限。解决这些下降是下一部分的主题。

[0076] 电阻性电势校正

[0077] 再次参考图 3,如果我们沿着通过电阻性元素、分隔体和靠近分隔体的电极元素的路径,则我们可以将跨处于充电状态 q 的电池单元的电压表示为

$$[0078] v_{cell} = \varepsilon_+(q + \Delta q_+) - \varepsilon_-(q + \Delta q_-) + v_{kin/+} + v_{kin/-} + v_{SEI} + v_{separator} + v_r \quad (6)$$

[0079] 用于正电极和负电极的锂表面浓度已经通过相应的偏差 $\Delta q \pm$ 关于基础充电状态给出了表示。 v_r 下降是通过电阻性元素的路径的总下降,而其他项与图中用于 SEI 和反应速率的单独元素相对应。在充电时要进行管理的与石墨相关的电压是

$$[0080] v_{C6} \geq \varepsilon_-(q + \Delta q_-) - v_{kin/-} - v_{SEI} \quad (7)$$

[0081] 因为如果这达到零,石墨将在表面处饱和而且可能发生 SEI 增长。如果对于正电极没有限制,则所有其它阻抗效应都可以安全地除去以估计这个电压。等式 6 和 7 给出了

$$[0082] v_{c6} = \varepsilon_+ (q + \Delta q_+) + v_{kin/+} + v_{separator} + v_r - v_{cell} \quad (8)$$

[0083] 假定通过正电极的迁移快,则我们可以忽略 Δq_+ 和 $v_{kin/+}$,并且用于负电极电压的改进的下限是

$$[0084] v_{c6} \geq \varepsilon_+ (q) - (v_{cell} - v_{separator} - v_r) \quad (9)$$

[0085] 如果我们可以估计这里对分隔体有贡献的电势降和通过固体的电传导,则我们可以在实施 ASCC 中考虑它们,以便进一步减少给电池单元充电的时间。对电池单元电特性的检查刚好提供了这种估计,现在我们就来讨论。

[0086] 电化学阻抗谱 (EIS) 是对电池单元的小信号、差分阻抗作为频率函数的测量。从概念上说,并且在一种普通的测量配置中,使进行测试的电池单元处于一种已知的充电状态,而且固定频率的小正弦电压与弛豫 OCV 重叠施加。在任何瞬时行为都已经衰退之后,测量所得的电流,并且在幅值和相位方面与所施加的电压进行比较,以便给出用于这个频率的复数阻抗。当频率从低到高扫过时阻抗的实数和虚数部分的图可以显示出更多关于贯穿整个电池单元的迁移和电极界面过程的情况。

[0087] 图 5 是用于典型锂离子电池单元的阻抗频谱 (也称为 Cole-Cole 阻抗图) 的示意性表示。图中的不同特征对应于电池单元中的不同过程。例如,低频处的 45° 直边段是扩散过程的特性,例如针对多孔电极中离子通过电解质的迁移,或者锂进入固体的迁移,而最低频率处出现 $-Z_{imag}$ 轴对应于电池单元的充电和放电。较高频率处近似半圆的隆起更有趣,因为它有可能对应于负电极中跨 SEI 膜的电荷迁移过程。这个特征可以粗略地由具有电阻 R_{ct} 的并联 RC 电路来描述,如图上所示出的。

[0088] 在更高的频率处,我们看到使半圆变形的另一特征的迹象,而且最终阻抗沿 $-Z_{imag}$ 轴急转直下,这是电感行为。存在一个显著的残余电阻性分量 R_{ohmic} ,而且我们可以用它来提供由等式 9 建议的改进的负电极电压估计。捕捉大部分阻抗图特征的一种可能的等效电路在图 6 中示出。通过 SEI 的电荷迁移由 R_{ct} 和用于界面充电的双层电容 C_{dl} 表示。D 元素表示多孔电极中的扩散迁移。 R_{ohmic} 与电极串联而且可以被认为是溶液电阻加上对通过固体传导的任何其它电阻。因此,用于充电电流 I 的等式 9 中的电势降是

$$[0089] v_{separator} + v_R = IR_{ohmic} \quad (10)$$

[0090] 而且,用于负电极电压的下限变成

$$[0091] v_{c6} = \varepsilon_+ (q) - (v_{cell} - IR_{ohmic}) \quad (11)$$

[0092] 这个估计是 ASCC 实际实践的基础,这个我们将在下一部分中讨论。 R_{ohmic} 本身可以通过测量在高到足以经过与之并联的 C_{dl} +D “短路” R_{ct} 的频率处的阻抗的实部来测量,而不需要进行全 EIS 扫描。

0093] 修正 (Servo) 控制

[0094] 在有些实施例中,通过调整电池充电器,适应性表面浓度充电使用比例 - 积分 - 微分 (PID) 控制器来将所估计的锂表面浓度修正到低于饱和的水平。当电流下降到低于给定阈值而且电池电压接近目标电池电压时,充电终止。

[0095] 代替修正表面浓度,从等式 11 估计的跨石墨电极的电压 v_{c6} 被修正到目标电压 v_{target} 。理想地,目标电压在饱和边缘将是 0V,在那里石墨中的锂与纯金属锂平衡。然而,保

守起见,目标电压一般设置成稍高,例如 50mV,以确保修正中的轻微过冲、充电器的不精确或者其他误差不会造成饱和。修正输入误差 $\epsilon(t)$ 由下式给出

[0096] $\epsilon(t) = v_{target} - v_{c6}(t)$ (12)

[0097] 其中误差频繁地更新,例如每秒钟一次。

[0098] 在电池单元被串联放置的多电池单元系统中,所估计的石墨电极电势需要针对每组串联的电池单元单独计算。并联的电池单元形成单个组,这实际上是单个电池单元,并且不能被单独对待。为了保守充电,所有电池单元组的大部分负误差 $\epsilon(t)$ 被修正到零。

[0099] $\epsilon_{min} = \min(\epsilon_A, \epsilon_B, \dots)$ (13)

[0100] 尽管充电电流可以被类似地控制,但这种情况下用于 PID 控制器的修正输出是充电器电压。

[0101] $V_{charger}(t) = K_p \cdot \epsilon_{min}(t) + K_I \int \epsilon_{min}(t) dt + K_D (d \epsilon_{min}(t) / dt)$ (14)

[0102] 其中 K_p 是比例增益, K_I 是积分增益,而 K_D 是微分增益。

[0103] 当使用非零的积分增益 K_I 时,对于积分项初始化和防止输出受限时的积分饱卷(wind-up)需要特殊考虑。逻辑初始积分项值将是所测量的电池组开路电压 V_{pack} ,使得充电器在具有零初始充电电流的状态开始。如果充电器有电流限制,则对于修正来说可以设置不能实现的电压。为了防止积分饱卷,如果电流受充电器限制,则积分项应当挂起。对于难以精确地知道已经到达充电器限度的系统,如果修正输入误差曾经为负,则积分项可以恢复。

[0104] 为了防止锂饱和,所估计的石墨电极电压 v_{c6} 应当总是大于 0V;因此,将 PID 控制器增益调到防止过冲是关键的。由于 v_{c6} 变化慢而且应当避免控制器过冲,因此不需要包括微分项 ($K_D = 0$)。因此,控制器被简化成比例 - 积分 (PI) 控制器。

[0105] 当所测量的电池组电压 V_{pack} 在期望的充电电压 V_{charge} 的阈值 V_{thresh} 之内而且电流下降至低于最小充电电流电平 I_{min} 达至少 $t_{termination}$ 的时间时,充电终止。

基于扩散时间的电池充电

[0107] 本发明实施例使用所测量的扩散时间来适应性地控制锂表面浓度,以使这个浓度保持为低于饱和。控制表面浓度的动态的一个重要属性是扩散时间 τ 。许多电池单元特性(例如,石墨粒度、温度和平均锂浓度)都会影响 τ 。为了遵循这些变化,所公开的充电技术对 τ 进行定期测量。相反,传统的充电曲线采取以不变应万变(one-size-fits-all)的方法来固定充电速率,不修改,而且必须假定最坏情况的变化性。

[0108] 应当指出,对 τ 和电池电流的测量是单个电池单元的所有区域之上的有效聚集值。最好是能在假定每个电池单元只有两个电极的情况下(见图 1)进行测量。因为我们没有可以利用的局部信息,只有整个电池单元的行为,所以导致电流密度热点的局部变化或者锂的局部慢迁移不能直接解决。电池单元中空间上一致的属性很容易被这种技术处理。电池单元中从一个区域到另一个区域变化的属性是聚集测量的。因此,在电极处测量的既不是区域性的最佳 τ ,也不是最坏的 τ ,而是平均值。类似地,所测量的电流代表跨电池单元的平均电流密度。该技术包括考虑最坏情况下区域性或者空间性变化的参数,这个参数是从采样电池单元的代表性群体来导出的。这种新的充电技术相对于过去策略的主要改进在于只有电池单元中最坏情况下的空间变化必须被表征,而不是试图表征跨电池单元整个群体的最坏情况的电池单元。

[0109] 扩散等式控制锂到石墨中的迁移。(这还出现在热传导、粒子流和其它现象的模型中。) 更具体而言, 到石墨电极中的锂迁移的示意性表示在图 7 中示出, 图 7 例示了通过石墨电极的锂浓度曲线 $u(X, t)$ 。应当指出, SEI 在 $X = 0$ 处, 而铜集电器是在某个有效距离 $X = L$ 处。锂离子通过电解质扩散到 SEI 层, 而且当通过这个层到达石墨时, 它们变成金属锂, 在石墨处它们扩散到石墨电极中并且插入。

[0110] 对于具有一致边界条件的均匀平板来说, 用于锂浓度 u 的扩散等式缩减成一个空间维度。根据无量纲的距离 $x = X/L$ 来表示, 它变成

$$[0111] \quad \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{1}{\tau} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0 \quad (15)$$

[0112] 特征扩散时间是 $\tau = L^2/D$, 其中 D 是石墨中锂的扩散率。在靠近铜集电器的地方, 没有锂离开石墨, 因此, 对于锂通量密度, $x = 1$ 处的正确边界条件是接近零。另一方面, 在 $x = 0$ 处的石墨 -SEI 边界的通量密度与充电电流成比例。每个电子减少一个 Li^+ 离子, 其随后扩散到石墨中并插入, 因此利用对浓度单位的合适选择, 边界条件变成

$$[0113] \quad -[\partial u / \partial x]_{x=0} = \frac{I\tau}{Q_{\max}} \quad (16)$$

$$[0114] \quad [\partial u / \partial x]_{x=1} = 0$$

[0115] 在这里, I 是充电电流, 而 Q_{\max} 是以电荷为单位的电池容量。这种归一化给出了针对满充电电池单元贯穿石墨的 $u = 1$ 。由于 Q_{\max} 依赖于与空和满相对应的开路电压及电池单元设计, 因此选择是任意而且方便的。任何初始条件都可以被处理, 我们可以下式开始, 而不损失通用性

$$[0116] \quad [u]_{t=0} = 0 \quad (17)$$

[0117] 对于用于在 $t = 0$ 开始的恒定电流的这种系统, 解是

$$[0118] \quad u(x, t) = \frac{I\tau}{Q_{\max}} \left[\frac{t}{\tau} - \frac{1}{6} + \frac{1}{2}(1-x)^2 - \frac{2}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} e^{-k^2 \pi^2 t / \tau} \cos(k\pi x) \right] \quad (18)$$

[0119] 图 8 示出了浓度从早期到后期是如何演化的。最终, 暂时项衰减并留下一致上升的抛物线浓度曲线。还可以利用零电流边界条件来处理石墨 -SEI 界面处的非零电流, 但增加了一个刚好将锂注射到该区域中的源项。在这种情况下, 扩散等式变成

$$[0120] \quad \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{1}{\tau} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{I(t)}{Q_{\max}} \delta(x) \quad (19)$$

[0121] 源项中的 $\delta(x)$ 是以 $x = 0$ 为中心的 Dirac delta 函数。这个项以集中到这里的 $I(t)/Q_{\max}$ 的归一化率来注射锂。解的形式为

$$[0122] \quad u(x, t) = B_0(t) + 2 \sum_{k=1}^{\infty} B_k(t) \cos(k\pi x) \quad (20)$$

[0123] 其中用于系数的运动等式是

$$[0124] \quad B_k Y' + \frac{k^2 \pi^2}{\tau} B_k = \frac{I(t)}{Q_{\max}}, \quad k = 0, 1, 2, K \quad (21)$$

[0125] 即使 τ 随时间变化, 该运动等式也是有效的, 这可以是当扩散系数随温度或者随整体充电状态变化时的情况。等式 21 中针对恒定 τ 和处于 $t = 0$ 的电流步进的积分给出了等效于等式 18 的解, 但没有明确的限制性抛物线曲线

$$[0126] \quad u(x,t) = \frac{I}{Q_{\max}} t + \frac{I\tau}{Q_{\max}} \frac{2}{\pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} [1 - e^{-k^2 \pi^2 t/\tau}] \cos(k\pi x) \quad (22)$$

[0127] 来自无限半空间中扩散的短时行为

[0128] 靠近一个边界的浓度随时间 $\Delta t << \tau$ 的响应独立于相对边界的影响,这是因为靠近那里的浓度没有时间扩散到局部区域中。本质上,只有长度 $l = \sqrt{D\Delta t}$ 之内的锂浓度才将具有显著的影响。因此,靠近一个边界的浓度的短时响应可以通过考虑石墨电极没有相对边界的层中的扩散来获得。

[0129] 等式 19 仍然控制扩散,但现在只有一个显式的边界条件,即用于单个边界上的零电流。这种情况下解具有如下形式

$$[0130] \quad u(x,t) = 2 \int_0^{\infty} B(k,t) \cos(kx) \frac{dk}{2\pi} \quad (23)$$

[0131] 这是等式 20 的连续模拟。代入到等式 19 中并以相同的基础表示源项给出了用于系数的运动等式

$$[0132] \quad \frac{\partial B(k,t)}{\partial t} + \frac{k^2}{\tau} B(k,t) = \frac{I(t)}{Q_{\max}} \quad (24)$$

[0133] 对于零浓度初始条件和在 $t = 0$ 开始的恒定电流,解是

$$[0134] \quad B(k,t) = \frac{I\tau}{Q_{\max}} \frac{1 - e^{-k^2 t/\tau}}{k^2} \quad (25)$$

$$[0135] \quad \Rightarrow u(x,t) = \frac{I\tau}{Q_{\max}} \left[\left(\operatorname{erf}\left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\tau}{t}} x\right) - 1 \right) x + 2 \sqrt{\frac{t}{\pi\tau}} e^{-\frac{1}{2} \frac{x^2}{2t/\tau}} \right]$$

[0136] 在这里, $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy$ 是所谓的误差函数,对于大 x ,该误差函数趋于 1。该步骤之后靠近界面的浓度是

$$[0137] \quad u(x,t) = 2 \frac{1}{Q_{\max}} \sqrt{\frac{\tau}{\pi}} \sqrt{t} - \frac{I\tau}{Q_{\max}} x + O(x^2) \quad (26)$$

[0138] 在这里, $O(x^2)$ 意味着阶次为 x^2 和更高的附加项。如所期望的,浓度梯度精确地对应于源电流。如果电流中断,则浓度将弛豫,且等式 24 的以该一阶曲线作为初始条件的解给出中断后靠近界面的浓度是

$$[0139] \quad u(x,t) = u_0 - 2 \frac{I}{Q_{\max}} \sqrt{\frac{\tau}{\pi}} \sqrt{t} + O(x^2) \quad (27)$$

[0140] 在这里, u_0 是刚好在电流中断之前的表面浓度。

[0141] 测试电池单元扩散时间

[0142] 等式 26 和 27 是用于根据本领域中已知的电流步进或者脉冲弛豫测量扩散时间 τ 的一类方法的基础,这类方法统称为“恒电流间歇滴定技术”(GITT)。这一部分开发并解释一种实践方法。

[0143] 通过知道所测得的电流 I 、电池容量 Q_{\max} 和 τ ,石墨中的锂浓度 $u(x, t)$ 可以利用等式 20 和等式 21 来估计。根据等式 27,扩散时间 τ 可以通过计算电流中断后短时间内锂表面浓度的弛豫来估计。但是,对于有用的等式 27,所需要的是表面浓度的弛豫与所测得的电池电压之间的关系。

[0144] 由于电荷必须在外部电路中流动,以做功而将锂原子从正电极迁移到负电极,因此这个功可观察为电动势(EMF)。在弛豫、零电流情况下,跨电池单元测量的电压等于电池单元的EMF。

[0145] 在恒定温度和压力的情况下对可逆过程所做的功是通过Gibb自由能量中的变化给出的:

$$[0146] dG = -\sum_i \mu_i dN_i \quad (28)$$

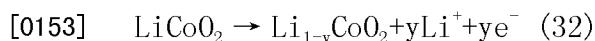
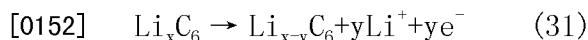
[0147] 在这里,所做的功是关于系统中的化学势 μ_i 和种类*i*的个数 N_i 写的。(概念上说,绝对化学势是从系统中除去一个种类的一个单元并将其放到无限远所需的功。)对于锂离子电池来说,迁移一个锂原子所做的功是

$$[0148] \Delta G = -(\mu_{Li,C_6} - \mu_{Li,CoO_2}) \quad (29)$$

[0149] 其中 μ_{Li,C_6} 和 μ_{Li,CoO_2} 分别是石墨和二氧化钴中锂的化学势。电荷的一个电子在这个过程中移动通过外部电路,因此EMF由下式给出

$$[0150] E = \frac{\Delta G}{q_e} = \frac{\mu_{Li,CoO_2} - \mu_{Li,C_6}}{q_e} \quad (30)$$

[0151] 其中, q_e 是基本的电子电荷。这可以关于用于各自半电池反应的电化学势 ε_{Li,C_6} 和 ε_{Li,CoO_2}



[0154] 表达为

$$[0155] E = \varepsilon_{Li,CoO_2} - \varepsilon_{Li,C_6} \quad (33)$$

[0156] 电化学势依赖于相应电极中的锂浓度、电解质附近的锂离子浓度,等等。实际的电池单元规格可以将附加的物质结合到在某种程度上修改化学性质的电极材料中,但原理是相同的。将锂到石墨中的扩散看作是速率确定过程,所有其它浓度都可以均衡对待。例如,假定电解质中离子以及二氧化钴中锂的分布是均匀的。结果,正电极电化学势 ε_{Li,CoO_2} 依赖于二氧化钴中锂的平均浓度,其中二氧化钴中锂的平均浓度简单地与在电流中断过程中不变的充电状态 q 相关。充电状态 q 定义为剩余电池容量的比例,其从空($q = 0\%$)到满($q = 100\%$)。

[0157] 另一方面,对于石墨中的锂,电化学势 ε_{Li,C_6} 依赖于缓慢变化的锂表面浓度。如果给予电池单元足够的时间来休眠,即大约为扩散时间的一半或者 $\tau/2$,则石墨中锂的分布变得均匀,而且利用适合的归一化,锂表面浓度等于充电状态 q 。

[0158] 图9示出了作为充电状态函数的弛豫的电池电压(蓝色)。这个电压是关于锂金属基准电极(在本领域中常常称为“Li/Li⁺”电极)从用于正电极的电化学势 ε_{Li,CoO_2} (红色)和用于负电极的电化学势 ε_{Li,C_6} (绿色)计算的。弛豫后电池单元的开路电压 $V_{OC,relax}$ 简单地由正电化学势与负电化学势之间的差给出:

$$[0159] V_{OC,relax}(q) = \varepsilon_{Li,CoO_2}(q) - \varepsilon_{Li,C_6}(q) \quad (34)$$

[0160] 电化学势是电池单元的化学性质的基本属性;由此,图9中的曲线应用到由相同材料构成的所有电池单元。根据Nernst等式,电化学势 ε_{Li,CoO_2} 和 ε_{Li,C_6} 还依赖于绝对温度T:

$$[0161] \quad \varepsilon = \varepsilon^{\circ} - \frac{k_B T}{nq_e} \ln Q \quad (35)$$

[0162] 其中, ε° 是用于所有反应物和其基准状态中产物的标准电极电势, k_B 是 Boltzmann 常量, n 是在半反应中迁移的电子个数 (对于这个反应, $n = 1$), 而 Q 是反应商。(应当指出, Q 是产物和反应物的相对活性的乘积, 其中产物和反应物每个都提升到适于反应化学计算的放大倍数; 对于处于基准状态中的所有材料, 其为 1。)

[0163] 忽略 Q 中任何小的温度依赖性, Nernst 等式可以作为对只依赖于相关浓度 (例如, 用于正电极的充电状态 $q(t)$ 和用于负电极的锂表面浓度 $v(0, t)$) 的电压的线性温度校正来重作。温度校正因子 η 是从在 15°C、25°C、35°C 和 45°C 所取的电化学势的测量结果确定的。图 10 示出了以 $T_0 = 25^\circ\text{C}$ 作为基准点用于正电极电势和负电极电势的温度校正因子 η 。在任何其它温度下, 校正后的电势为:

$$[0164] \quad \varepsilon(q, T) = \varepsilon(q, T_0) + \eta(q) \cdot (T - T_0) \quad (36)$$

[0165] 当未完全弛豫时, 通过以下等式, 开路电压 V_{oc} 现在可以与锂浓度和温度相关:

$$[0166] \quad V_{oc}(t, T) = \varepsilon_{Li, CoO_2}(q, T) - \varepsilon_{Li, C_6}(v(t), T) \quad (37)$$

[0167] 指定 $v(t)$ 为石墨表面处的锂浓度, 如由电池电压所确定的。通过使用具有图 9 中参数化数据 (其表征 $\varepsilon_{Li, C_6}(q, T_0)$ 和 $\varepsilon_{Li, CoO_2}(q, T_0)$) 和图 10 中参数化数据 (其表征 η_{Li, C_6} 和 η_{Li, CoO_2}) 的等式 36 和 37, 电流中断后开路电压 $V_{oc}(t, T)$ 的弛豫的测量结果现在可以用于估计锂表面浓度 $v(t)$ 。从开路电压 $V_{oc}(t, T)$ 的弛豫所估计的锂表面浓度 $v(t)$ 可以与等式 27 的导数一起用于计算 τ :

$$[0168] \quad \frac{dv(t)}{d\sqrt{t}} = -2 \frac{I}{Q_{max}} \sqrt{\frac{\tau}{\pi}} \quad (38)$$

[0169] 其中 I 是被中断的恒定电流。

[0170] 在具有非零电流的电池单元中, 有几种不同的动态过程出现, 其中一个是这里考察的慢扩散。其它的则在更短的时间规模上 (少于 1 秒) 起作用, 而且它们对恒定电流的净效果是贡献象电阻一样的电势降 IR 。当恒定电流中断以便使用等式 38 来测量 τ 时, 这个电势降消失, 从而留下由等式 37 给出的开路电压 $V_{oc}(t, T)$ 的缓慢弛豫。

[0171] 图 11 示出了 7.5 分钟的电池电压对时间的图, 0.4C 放电 (对于这个电池单元是大约 1.0A) 之后跟着一个小时的弛豫。在放电停止后远小于 1 秒的时间内, 大约 70mV 的电阻性下降消失并且看到自改变的锂表面浓度的长弛豫。

[0172] 等式 38 指示, 对于短时间段, 锂表面浓度 $v(t)$ 应当关于时间的平方根成线性, 具有由扩散时间 τ 的平方根给出的斜率。图 12 示出了恒定电流中断后从开路电压的弛豫所获得的估计锂表面浓度 $v(t)$ 对从放电脉冲结束起所测量的时间的平方根的图。如所预测的那样, 短时间的行为是线性的, 而且从斜率所获得的扩散时间是 $\approx 2070\text{s}$ 。从时间行为的平方根的质的偏离可以在用于 $t \geq 0.02\tau$ 的表面浓度的完全分析解的图中看到, 因此, 基于图 12 所示的数据, 实际的扩散时间可能大于 3200s。

[0173] 我们在 15°C、25°C、35°C 和 45°C 下对 20 个电池单元测量了 τ 对充电状态的结果。结果在图 13 中给出。如所期望的, 扩散时间随温度变化, 即, 冷电池单元的扩散比热电池单元的扩散慢。在充电状态的中间范围中, 在扩散时间中还存在一个一致的峰值, 这暗示着这是锂表面浓度可能在充电时饱和的状态。

[0174] 理想充电

[0175] 理想充电技术将锂表面浓度带到 100% 并保持在那里, 直到贯穿所有石墨的锂浓度也是 100%, 这指示满充的电池单元。为了找到充电电流, 利用表面 ($x = 0$) 浓度为 100% 且铜集电器附近 ($x = 1$) 没有锂离开石墨的边界条件来求解扩散等式, 即等式 15。

[0176] $[u]_{x=0} = 1$

[0177] (39)

[0178] $[\partial u / \partial x]_{x=1} = 0$

[0179] 应用初始条件 $[u]_{t=0} = 0$, 对扩散等式的解由下式给出:

$$[0180] u(x, t) = 1 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} B_k(t) \sin\left[(k - \frac{1}{2})\pi x\right] \quad (40)$$

[0181] 其中

$$[0182] B_k(t) = \frac{-1}{\pi(k - \frac{1}{2})} e^{-(k - \frac{1}{2})^2 \pi^2 t / \tau} \quad (41)$$

[0183] 理想充电电流是通过将表面处浓度的斜率和电流之间的关系应用到该解来获得的,

$$[0184] -[\partial u / \partial x]_{x=0} = \frac{I\tau}{Q_{\max}} \quad (42)$$

[0185] 通过在 $x = 0$ 处关于 x 取等式 38 的导数并且代入等式 42 中, 对理想充电电流的解为

$$[0186] I_{ideal}(t) = 2 \frac{Q_{\max}}{\tau} \sum_{k=1}^{\infty} e^{-(k - \frac{1}{2})^2 \pi^2 t / \tau} \quad (43)$$

[0187] 对于短时间 $\Delta t \ll \tau$ 和短距离 $l = \sqrt{D\Delta t} \ll L$, 相对边界的存在可以再次被忽略, 从而允许在无限半空间中对扩散等式的求解。该解具有类似于等式 40 的形式, 但是是连续的, 就象所期望的那样

$$[0188] u(x, t) = 1 + 2 \int_0^{\infty} B(k, t) \sin(kx) \frac{dk}{2\pi} \quad (44)$$

[0189] 代入到扩散等式即等式 15 中, 并应用初始条件 $[u]_{t=0} = 0$, 得到:

[0190]

$$[0190] u(x, t) = 1 - erf\left[\frac{1}{2} \frac{x}{\sqrt{t/\tau}}\right] \quad (45)$$

[0191] 其中同样有 $erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy$ 。利用等式 42 中给出的关系, 理想的短时间充电电流是

$$[0192] I_{ideal}(t) = \frac{Q_{\max}}{\sqrt{\pi\tau}} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (46)$$

[0193] 这种形式电流的任何实践应用都将使用在某个时间间隔 Δt 上的平均所需电流

$$[0194] \langle I_{ideal} \rangle_{\Delta t} = 2 \frac{Q_{\max}}{\sqrt{\pi\tau}} \frac{1}{\sqrt{\Delta t}} \quad (47)$$

[0195] 应当指出, 理想充电电流的长时间行为是由等式 43 中 $k = 1$ 的项控制的, 其中电流以时间常数 $4\tau / \pi^2$ 或者大约 0.4τ 按指数地衰减。短时间行为由等式 46 给出, 其中电

流随时间的平方根衰减。

[0196] 图 14 示出了对具有恒定扩散时间 τ 的理想充电的模拟。顶部的两个图示出了充电电流对时间的图：最上面的一个图是对数 - 对数标度的，而第二个图是对数 - 线性标度的。最上面的图例示了，对小于大约 0.2τ 的时间，充电电流与时间平方根的关系曲线。第二个图示出了，对大于大约 0.4τ 的时间，充电电流的指数行为。应当指出，充电电流从平方根行为到指数行为的过渡是在 0.2τ 到 0.4τ 之间发生的。图 14 中的第三个图示出了充电状态对以扩散时间 τ 为单位的时间的图，其表示在理想状态下电池单元可以在大约 1.5τ 内充满电。最后一个图示出了对于在充电过程中的八个等间距时间作为从 SEI 跨石墨的距离的函数的锂浓度。注意，贯穿理想充电都维持表面处 100% 锂浓度的边界条件即等式 39。

[0197] 在实际的系统中， τ 不是恒定的，而是依赖于充电状态、温度及其它电池单元特性。图 15 示出了针对始终已知但变化的 τ 的理想充电曲线。更具体而言，图 15 示出了作为时间函数的充电电流、 τ 和充电状态。这个模拟中所使用的 τ 来自图 13 中针对 14°C 下比典型电池单元慢的扩散时间数据的参数化。注意，理想充电趋于与扩散时间相反地变化，在这个例子中，在 50% 到 70% 之间的充电状态下显著减慢，其中 τ 达到几乎 30000 秒。还要注意，在大约 1.2 小时处 70% 的充电状态之上，充电电流随 τ 的减小而增加。这个模拟指示利用扩散时间将锂表面浓度维持在 100% 或者低于 100% 的充电技术如何即使在最坏的情况下（处于 14°C 的慢电池单元）也可以非常快速（2.5 小时）地给电池单元充电。

扩散受限的适应性充电

[0199] 理想的适应性充电技术调整充电电流，以便将锂表面浓度维持在 100%，但假定在所有时间 τ 都是已知的。相对而言，扩散受限的适应性充电是一种实践的充电技术，它基于对 τ 的定期测量计算锂表面浓度，并计算将锂表面浓度维持在 100% 或者低于 100% 的充电电流，从而防止分隔体界面处的石墨饱和。将锂表面浓度维持在 100% 的最佳充电电流 I_{opt} 由等式 27 给出。我们针对迭代时间 $t_{n+1}-t_n$ （其显著地比 τ 快）应用无限半空间问题的结果：

$$[0200] \quad I_{opt}(t_{n+1}) = 2 \frac{Q_{max}}{\sqrt{\pi\tau}} \frac{(1-u_{I=0}(0, t_{n+1}))}{\sqrt{t_{n+1}-t_n}} \quad (48)$$

[0201] $u_{I=0}(0, t_{n+1})$ 是针对下一个迭代时间以电流切断 ($I = 0$) 从扩散模型计算出的锂表面浓度。等式 48 给出了补偿随零电流出现的弛豫所需的电流。

[0202] 零电流锂表面浓度 $u_{I=0}(0, t_{n+1})$ 是从等式 20 和 21 估计的。等式 20 根据扩散模型从一组演化的系数 $B_k(t)$ 给出了表面浓度：

$$[0203] \quad u(0, t_n) = B_0(t_n) + 2 \sum_{k=1}^{\infty} B_k(t_n) \quad (49)$$

[0204] 向前看一次具有零电流的迭代，这是与系数 $B_{k,I=0}(t)$ 相同的关系，其中 $B_{k,I=0}(t)$ 已经利用零电流演化了一步：

$$[0205] \quad u_{I=0}(0, t_{n+1}) = B_{0,I=0}(t_{n+1}) + 2 \sum_{k=1}^{\infty} B_{k,I=0}(t_{n+1}) \quad (50)$$

[0206] 通过利用前向差分（或者隐式差分）来近似 $B_k(t)$ 的导数，等式 21 中系数 $B_k(t)$ 的演化可以以迭代和稳定的方式计算：

[0207] $B_k Y'(t_n) = \frac{B_k(t_n) - B_k(t_{n-1})}{t_n - t_{n-1}}$ (51)

[0208] 利用前向差分计算, B_k 系数对于由下式给出的时间步进是精确的:

[0209] $(t_n - t_{n-1}) < \frac{\tau}{k^2 \pi^2}$ (52)

[0210] 应当指出, 对于 1 秒的时间步进和 3200 秒的最小扩散时间, 只有前 18 个 B_k 项是精确的。相对而言, 对于 50000 秒的 τ , 前 71 个 B_k 项是精确的。利用前向差分的好处在于, 尽管估计可能是不精确的, 但更阶项总是趋向零, 由此产生稳定的净结果。而且, 更高阶次的项 (即使不精确) 常常是不重要的而且可以被忽略, 而不会对整个估计造成任何显著的错误。

[0211] 将等式 51 代入到等式 21 中, 可以根据对总容量 Q_{\max} 归一化的测量电流 I 、扩散时间 τ 和前一个值 $B_k(t_{n-1})$ 来求解 $B_k(t_n)$:

[0212] $B_k(t_n) = \frac{B_k(t_{n-1}) + (t_n - t_{n-1}) \frac{I(t_n)}{Q_{\max}}}{1 + (t_n - t_{n-1}) \frac{k^2 \pi^2}{\tau}}$ (53)

[0213] 为了计算预测的锂表面浓度, 假定针对下一次迭代为零电流, 假定未来的电流 $I(t_{n+1})$ 为零, 简单地计算下一次迭代 $B_{k, I=0}(t_{n+1})$:

[0214] $B_{k,i=0}(t_{n+1}) = \frac{B_k(t_n)}{1 + (t_{n+1} - t_n) \frac{k^2 \pi^2}{\tau}}$ (54)

[0215] 假定扩散时间 τ 是已知的, 等式 48 现在可以用于计算最佳充电电流 I_{opt} 。

[0216] 由于 τ 随温度、充电状态和其它电池单元变量而变化 (见图 13), 因此要始终精确地知道扩散时间是有问题的。在扩散受限的适应性充电中, 利用前面所述的电压弛豫技术频繁地 (例如, 每几分钟) 重新测量 τ , 因为在这这么短的时间段内电池单元温度或者充电状态不会显著改变。通过频繁地测量扩散时间, 基于温度或充电状态变化对扩散时间的校正是不必要的。

[0217] 为了测量电池单元的扩散时间, 充电电流定期被设置成零, 以便测量开路电压的弛豫。开路电压 V_{oc} 、充电状态 q 及测量的温度 T 可以用于利用等式 37 针对电流中断之后的两个时间 (t_1 和 t_2) 估计锂表面浓度 $v(t)$ 。锂表面浓度的这两个估计 $v(t_1)$ 和 $v(t_2)$ 利用等式 38 相组合, 以确定扩散时间:

[0218] $\tau = \pi \left[\frac{v(t_2) - v(t_1)}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \frac{Q_{\max}}{2I} \right]^2$ (55)

[0219] 等式 38 对于至少是弛豫时间那么长的恒定电流时段 t_{cc} 之后的弛豫时段 t_{rest} 是成立的。而且, 等式 38 只对比 τ 短得多的弛豫时间 t_{rest} 成立。具体而言, 对于固定的弛豫时间 t_{rest} , 所测量的 τ 只有当其大于弛豫时间除以大约 0.02 时才有效。在充电过程中保守起见, 扩散时间 τ_m 等于所测量的 τ 和用于固定弛豫时间的最小精确扩散时间中的最小值。

[0220] $\tau_m = \min \left(\tau, \frac{t_r}{0.02} \right)$ (56)

[0221] 例如,对于 64 秒的弛豫时间,弛豫之前的电流应当对于至少 64 秒是恒定的,而且小于大约 3200 秒的扩散时间不能精确地被测量。测量 τ 所需的电池电压 $V_{oc}(t_1)$ 和 $V_{oc}(t_2)$ 可以在 $t_1 = 4$ 秒和 $t_2 = t_{rest} = 64$ 秒处测量。通过减少弛豫时间,提高了测量更小弛豫时间的能力,但是,越小的弛豫时间对电池电压精度提出了更高的要求,因为对于越短的弛豫时段,电压弛豫越小。

[0222] 由于 τ 依赖于温度 T 和充电状态 q ,这两个值在充电过程中变化,因此扩散时间应当经常测量。扩散时间测量之间的时间段 t_p 是施加最佳充电电流的时间 t_{opt} 、弛豫时间 t_{rest} 和恒定电流时间 t_{cc} 的和:

$$[0223] \quad t_p = t_{opt} + t_{rest} + t_{cc} \quad (57)$$

[0224] 为了考虑定期测量之间改变 τ 或者在利用电池电压测量 τ 时的不精确度的可能,扩散时间可以任意增加一个保守因子 α 。这个保守因子 α 越大,电池单元充电越慢,因为这就象扩散时间比实际测量更长那样地充电。

[0225] 保守因子 α 还必须考虑电池单元中由于例如电流密度热点或者局部慢扩散时间引起的最坏情况的非一致性。例如,如果电池单元的一个局部点中的电流密度比平均电流密度高 50%,则保守因子 α 将需要是至少 2.25,因为 τ 随电流的平方变化,见等式 55。

[0226] 保守因子 α 需要大于 1,典型的值是 2,而且可以针对任何特定实施或者最坏情况的电流或者扩散时间非一致性进行优化。

$$[0227] \quad \tau_c = \alpha \cdot \tau_{min} \quad (58)$$

[0228] 在计算计划的零电流表面浓度 $u_{I=0}(0, t_{n+1})$ 和最佳充电电流 I_{opt} 的时候,保守的 τ_c 应当代替 τ 在等式 48、53 和 54 中使用。

[0229] 如果充电总是以处于零充电状态和已知扩散时间 τ_c 的休眠电池单元开始,则 B_k 项可以在充电的开始简单地初始化成零,并利用所测量的 τ_c 和电流 I 从初始状态演化。然而,石墨中锂的分布 $u(x, t)$ 和扩散时间 τ_c 在充电开始的时候常常是未知的。即使 τ_c 已知,由于积分具有白噪声分量的电流 $I(t)$ 的随机游动本质,也不能在长时间端上精确地计算 $u(x, t)$ 。对于确定充电状态 $q(t)$ 的库仑计数会出现相同的问题,其中不确定性随时间的平方根增长。

[0230] 为了在充电开始时初始化 B_k 参数,锂分布需要处于已知状态且必须测量 τ_c 。通过以低恒定电流 I_0 给电池单元充电足够长的时间段 t_{init} (例如,以 0.1C 充电 5 分钟),使得石墨中锂的分布可以由等式 18 中给出的抛物线分布来描述,扩散受限的适应性充电解决了这个问题。在恒定的初始化电流后,该电流被设置成零,且允许电池单元弛豫达 t_{rest} 秒,而且扩散时间的第一次测量结果 τ_{c0} 可以利用等式 58 来测量。

[0231] 利用等式 20 和 22,可以在表面 ($x = 0$) 处利用扩散时间 τ_{c0} 对于时间 t_0 对于恒定的充电电流 I_0 求解 B_k 项。

$$[0232] \quad B_0(t_0) = \frac{I_0 t_{init}}{Q_{max}} = q \quad (59)$$

$$[0233] \quad B_k(t_{init}) = \frac{I_0 \tau_{c0}}{Q_{max} k^2 \pi^2} \left[1 - e^{-k^2 \pi^2 t_{init} / \tau_{c0}} \right] \quad k \geq 1 \quad (60)$$

[0234] 应当指出, $B_0(t)$,即当 $k = 0$ 时,是归一化到 Q_{max} 的电流 I 的积分,其简单地等于充电状态 q 。

[0235] 等式 59 和等式 60 描述了在恒定电流 I_0 充电结束而不是初始弛豫时段结束时的 B_k 项。由于在 τ_{c0} 测量时段中电流为零, 因此 $B_0(t_{init})$ 等于 $B_0(t_{init}+t_{rest})$, 这是充电状态 q 。为了确定初始弛豫时段 $t_{init}+t_{rest}$ 结束时的其它 B_k 项, 等式 60 利用等式 54 迭代, 得到:

$$[0236] \quad B_k(t_{init}+t_{rest}) = \frac{I_0 \tau_{c0}}{Q_{max} k^2 \pi^2} \frac{\left[1 - e^{-k^2 \pi^2 t_{init} / \tau_{c0}} \right]}{\left[1 + (t_{n+1} - t_n) \frac{k^2 \pi^2}{\tau_{c0}} \right]^{\frac{t_{rest}}{(t_{n+1} - t_n)}}}, \quad k \geq 1 \quad (61)$$

[0237] 在利用等式 59 和等式 61 在初始校准充电结束时初始化 B_k 项之后, B_k 项可以随后利用等式 53 以测量的电流 I 和最近的扩散时间 τ_c 迭代地更新。

[0238] 在每次迭代期间, 计算最佳充电电流 $I_{opt}(t_{n+1})$, 但不是总使用。例如, 可以有由充电器强加的最大充电限制, 或者热限制, 或者充电器电流设置点的量化。而且, 为了定期测量扩散时间 τ_c , 要求电流针对时段 t_{cc} 是恒定, 并对弛豫时段 t_{rest} 为零, 如对等式 55 所讨论的。即使当来自等式 48 的最佳充电电流出于以上原因被忽略时, B_k 项也继续是精确的, 因为它们是利用所测量的充电电流 $I(t_n)$ 更新的, 而不考虑最佳充电电流 $I_{opt}(t_n)$ 。

[0239] 在图 16 中例示了利用扩散受限的适应性充电给电池充电的模拟。充电电流 $I(t)$ 、锂表面浓度 $u(0, t)$ 和充电状态 $q(t)$ 是通过利用来自图 13 所示数据的作为温度 T 和充电状态 q 函数的扩散时间 τ 的参数化来模拟的。为了考虑电池单元之间扩散时间的变化, 参数化的扩散时间 τ 调整 $\pm 20\%$, 以表征慢 (+20%)、典型 (+0%) 和快 (-20%) 电池单元。

[0240] 充电针对 $t_0 = 256$ 秒以 $0.1C$ 的初始电流 I_0/Q_{max} 开始, 然后, 在 $t_r = 64$ 秒的弛豫之后, 是第一次扩散时间测量 τ_m 。1.8 的保守因子 α 根据等式 58 来使用, 以获得保守的扩散时间 τ_c 。在初始化电流之后, 对于 k 从 0 到 10, B_k 项利用等式 59 和等式 61 来初始化, 而更高阶的 k 项被忽略。

[0241] 其后, 每 $t_n - t_{n-1} = 1$ 秒利用等式 53 迭代地更新 B_k 项, 而最佳充电电流利用等式 48 计算。归一化的最佳电流 I_{opt}/Q_{max} 限定到 $0.7C$ 以模拟最大充电限度 I_{max} , 并量化到 $128mA$ 以模拟充电器电流设置点的量化。对于弛豫时段后的前 192 秒, 充电器设置成最佳电流 $I_{opt}(t_{n+1})$ 。对于接下来的 64 秒, 在弛豫时段 t_r 之前电流保持恒定, 其中弛豫时段 t_r 也持续 64 秒。在每个弛豫时段结束时, 测量扩散时间 τ_c 。重复这个循环, 直到电池单元充满电。

[0242] 图 16 示出了在两个不同温度下给电池单元充电所得的模拟结果: 左边的是 $14^\circ C$, 右边的是 $25^\circ C$ 。该图中最上面的图示出了作为时间函数的充电电流 I/Q_{max} , 其中用于测量 τ_c 的定期休眠时段可以在电流浪涌之后看到。当锂表面浓度有时间弛豫时, 利用弥补休眠时段中锂表面浓度减小的技术, 自然出现休眠时段之后的电流浪涌。中间的图示出了真正的扩散时间 τ (蓝色) 及在每个弛豫时段结束时所测量的扩散时间 (绿色)。底部的图示出了充电状态 q (蓝色)、利用增加了保守因子 α 的采样的扩散率 τ 的锂表面浓度估计量 (红色) 及利用真正扩散率 τ 的真正锂表面浓度 (绿色)。该模拟显示在 $14^\circ C$ 时给电池单元充电的估计时间是大约 4 小时, 而在 $25^\circ C$ 时电池单元充电小于 3 小时。

[0243] 电池设计

[0244] 图 17 例示了支持根据本发明实施例的适应性充电的可重复充电的电池 1700。电池 1700 包括电池单元 1702, 这在图 1 中更具体地进行了例示。它还包括用于测量施加到电池单元 1702 的充电电流的电流计 (电流传感器) 1704 和用于测量跨电池单元 1702 的电压

的电压计（电压传感器）1706。电池 1700 还包括用于测量电池单元 1702 的温度的热传感器 1730。（应当指出，用于电流计、电压计和热传感器的许多种可能设计在本领域中是众所周知的。）

[0245] 可重复充电的电池 1700 还包括用于提供可控制的恒定充电电流（具有变化电压）的电流源 1723，或者可选地包括用于提供可控制的恒定充电电压（具有变化电流）的电压源 1724。

[0246] 充电过程由控制器 1720 控制，其中控制器 1720 接收：来自电压计 1706 的电压信号 1708、来自电流计 1704 的电流信号 1710、来自热传感器 1730 的温度信号 1732 和来自 SOC 估计器 1731 的充电状态 (SOC) 值 1732。这些输入用于生成用于电流源 1723 的控制信号 1722 或者可选地用于电压源 1724 的控制信号 1726。

[0247] 在操作过程中，SOC 1732 估计器接收来自电压计 1706 的电压 1708、来自电流计 1704 的电流和来自热传感器 1730 的温度，并输出充电状态值 1732。（SOC 估计器 1731 的操作在下面更具体地描述。）

[0248] 应当指出，控制器 1720 可以利用硬件和软件的组合或者纯硬件来实现。在一个实施例中，控制器 1720 是利用微控制器实现的，它包括执行控制充电过程的指令的微处理器。

[0249] 以下更具体地描述充电过程中控制器 1720 的操作。

[0250] 充电过程

[0251] 图 18 给出了例示根据本发明实施例的充电过程的流程图。从高层来说，系统首先确定迁移限制电极和电解质分隔体之间界面处的锂表面浓度（步骤 1802）。接下来，系统使用所确定的锂表面浓度来控制电池的充电过程，使得充电过程将锂表面浓度维持在所设置的限度内（1804）。

[0252] 在更具体的实施例中，参考图 19，系统首先确定迁移限制电极关于已知基准的电势，其中该电势与锂表面浓度相关联（步骤 1902）。接下来，系统在控制循环中使用所确定的迁移限制电极的电势，调整充电电压或者充电电流，以便将迁移限制电极的电势维持在使锂表面浓度保持在所设置的限度内的水平（步骤 1904）。

[0253] 确定迁移限制电极的电势

[0254] 图 20 给出了例示根据本发明实施例的确定迁移限制电极关于已知基准的电势的处理的流程图。在该实施例中，系统通过热传感器测量电池的温度（步骤 2002）。该系统还测量通过电池的电流（步骤 2004）和电池的总电池电压（电极之间）（步骤 2006）。

[0255] 该系统还确定电池的充电状态（步骤 2008）。在本发明的一个实施例中，这包括从“气压计集成电路”（例如，由位于美国得克萨斯州的达拉斯的 Texas Instruments 分销的零件编号 bq27000）读取充电状态。这些气压计电路通常是通过如下操作来工作的：除电池的所测量的电流、测量的温度和测量的总电池电压之外，还根据电池先前的充电状态确定电池的充电状态。

[0256] 接下来，系统根据所确定的充电状态和温度确定非迁移限制电极（通常是正电极）的电势（步骤 2010）。最后，通过以所测量的总电池电压开始并减去所确定的非迁移限制电极的电势，并且还减去由于所测量电流乘以电池电阻造成的电压降，系统确定迁移限制电极（通常是负电极）的电势（步骤 2012）。

[0257] 基于扩散时间的充电过程

[0258] 图 21 给出了例示根据本发明实施例的基于测量迁移限制电极的由扩散控制的扩散时间 τ 的充电过程的流程图。在该实施例中，系统首先测量负电极中锂的扩散时间 τ （步骤 2102）。（这可以包括利用以下参考图 22 更具体描述的处理。）接下来，该系统基于扩散时间 τ 、电池的电池容量 Q_{\max} 和所测量的电池的充电电流 I 来估计锂表面浓度（步骤 2104）。

[0259] 在一个实施例中，系统定期测量 τ ，而且 τ 的这个测量值用于建模基于充电电流 I 和电池容量 Q_{\max} 表面浓度如何在 τ 测量之间演化。例如，可以每几分钟测量 τ ，而且这个测量的 τ 值可以在用于表面浓度的模型中使用，该模型在 τ 测量之间每秒钟都更新。

[0260] 接下来，系统根据所估计的锂表面浓度来计算电池的充电电流或者充电电压（步骤 2106），这可以包括执行等式 48 中的计算。接下来，系统将所计算出的充电电流或者充电电压例如通过电流源 1723 或者电压源 1724 施加到电池（步骤 2108）。

[0261] 测量扩散时间的处理

[0262] 图 22 给出了例示根据本发明实施例的测量扩散时间 τ 的处理的流程图。在这个处理中，系统首先以固定电流给电池充电达固定时间段（步骤 2202）。接下来，系统进入零电流状态，在零电流状态中充电电流被设置成零（步骤 2204）。在这个零电流状态中，系统在开路电压朝稳态弛豫时在两个时间测量电池的开路电压（步骤 2206）。最后，例如利用等式 37 和 55，系统基于所测量的开路电压计算扩散时间 τ （步骤 2208）。

[0263] 给出以上对实施例的描述仅仅是为了说明和描述。以上描述并非旨在详尽或者将本说明书限定到所公开的形式。相应地，许多修改和变化对本领域技术人员来说都是很显然的。此外，以上公开内容并非旨在限制本说明书。本说明书的范围是由所附权利要求定义的。

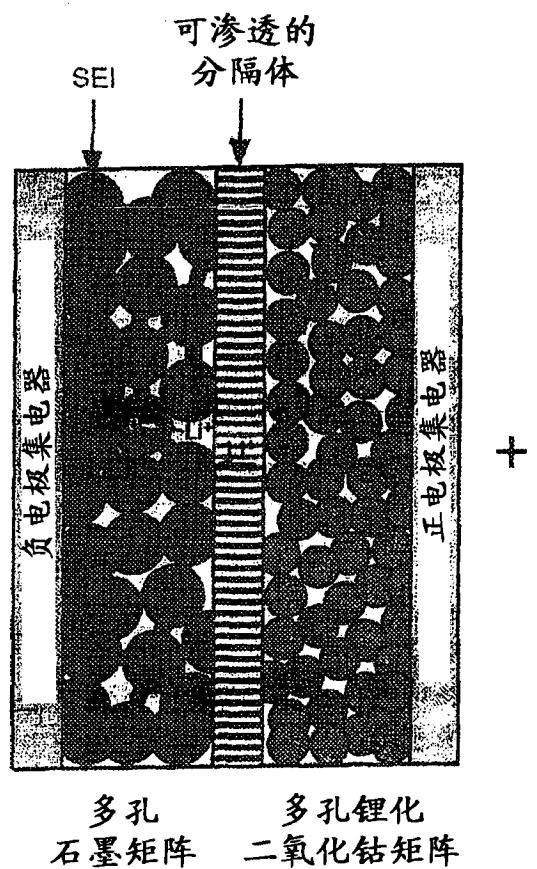


图 1

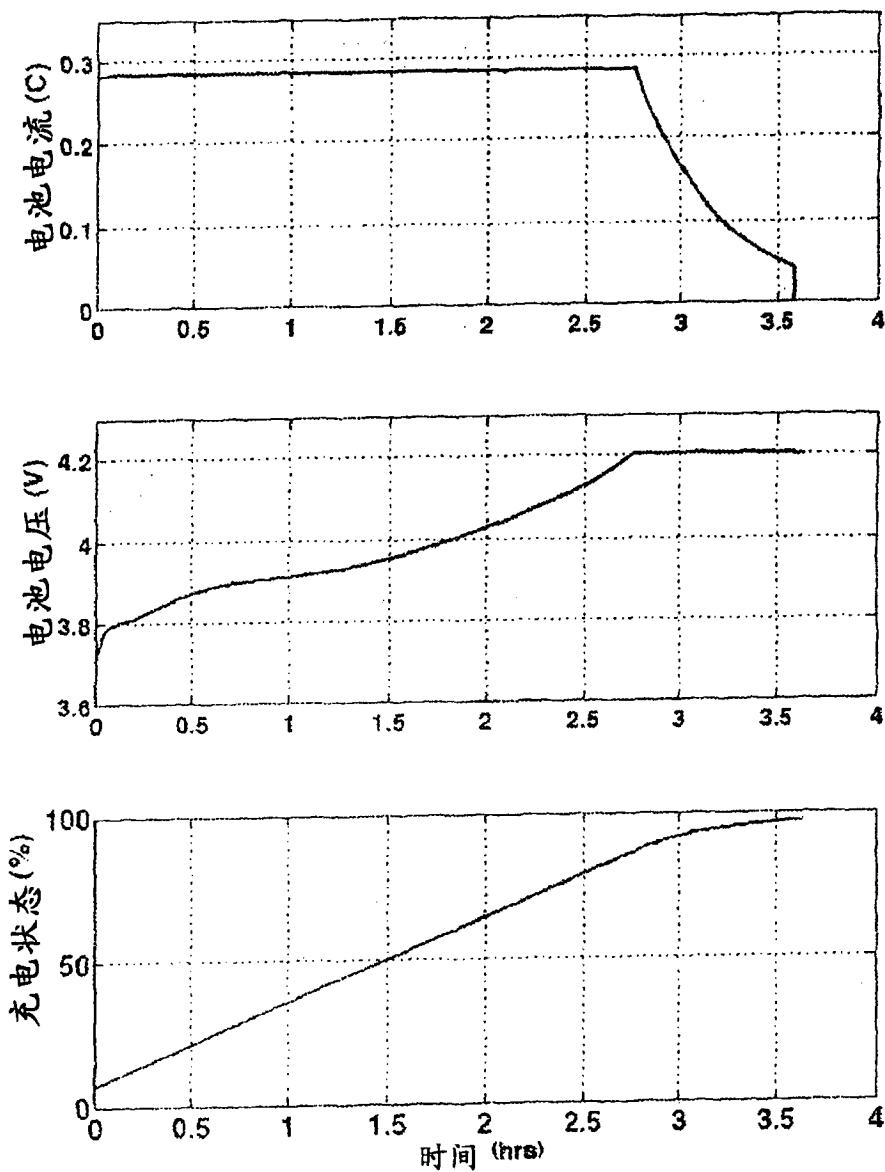


图 2

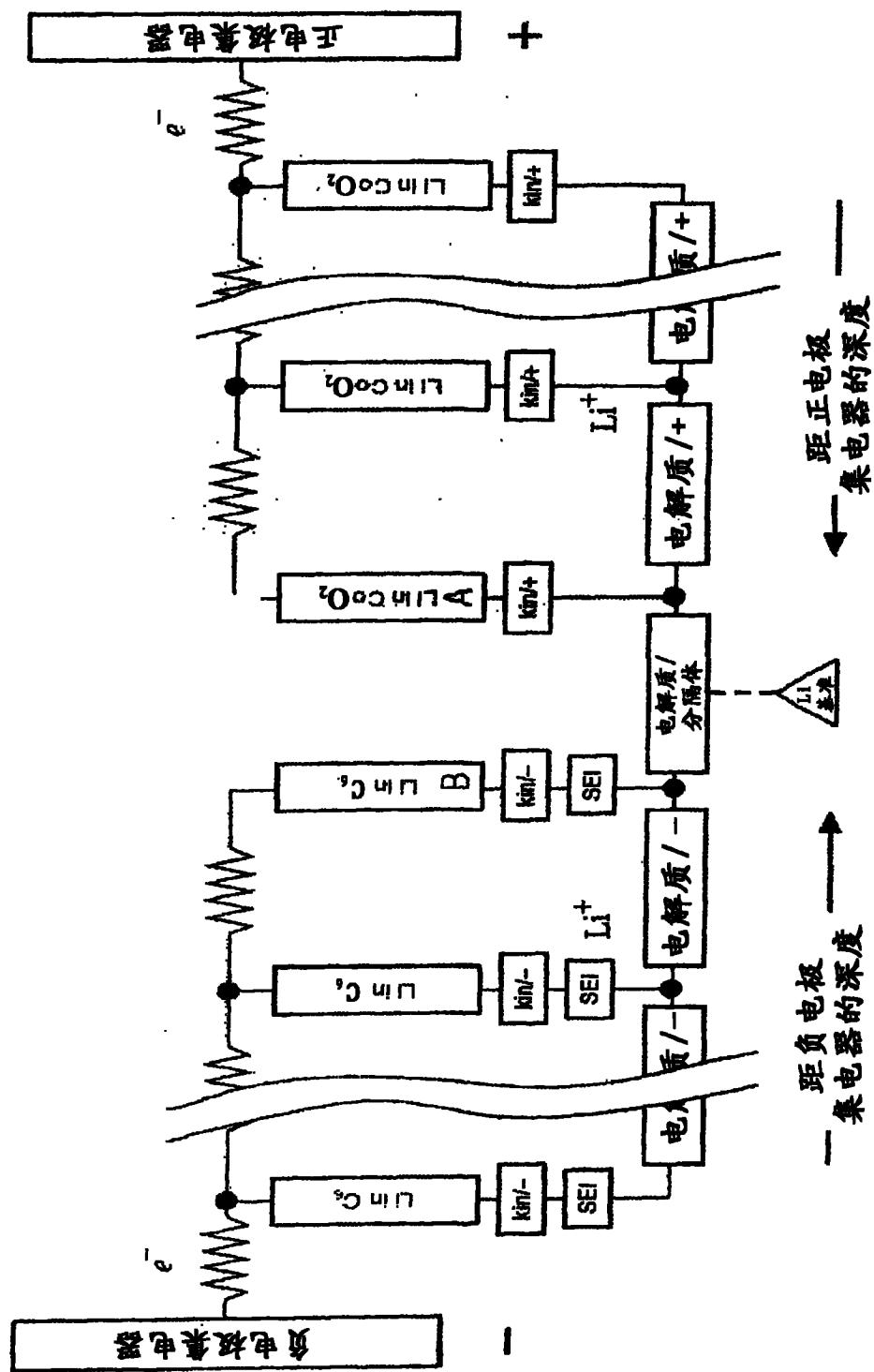


图 3

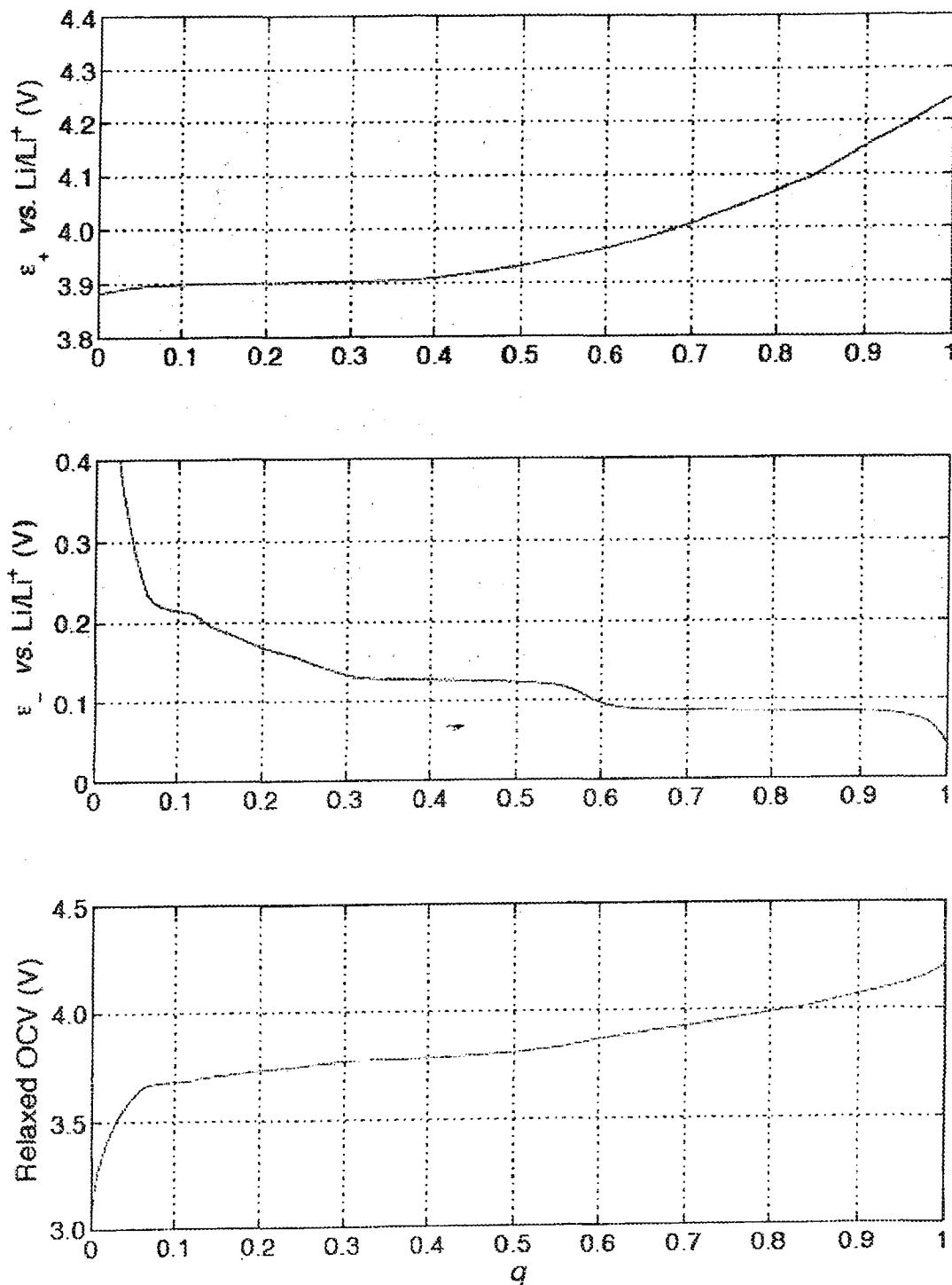


图 4

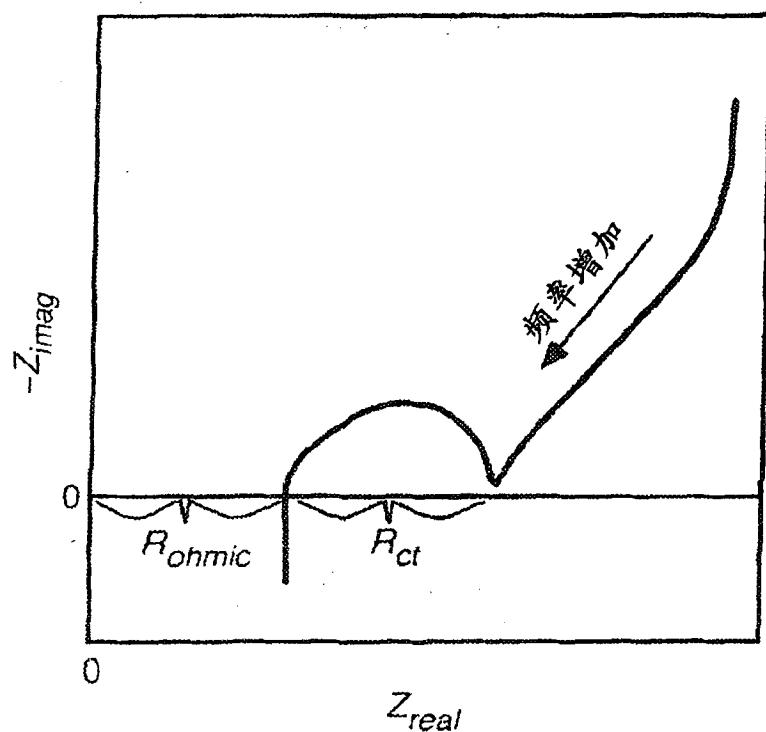


图 5

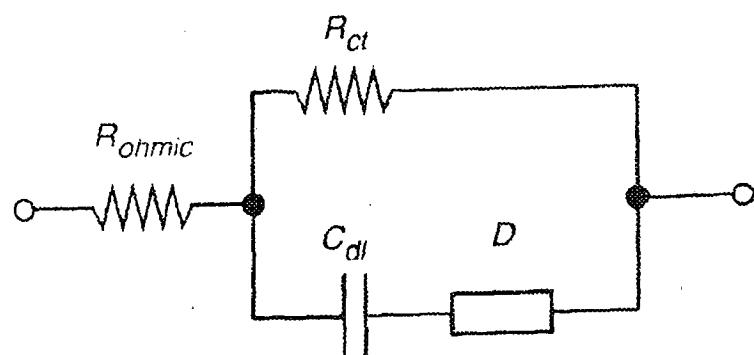


图 6

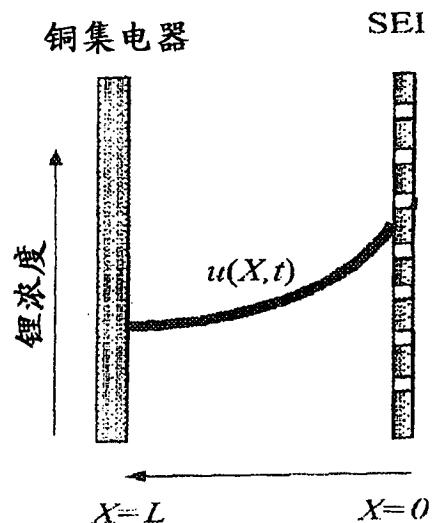


图 7

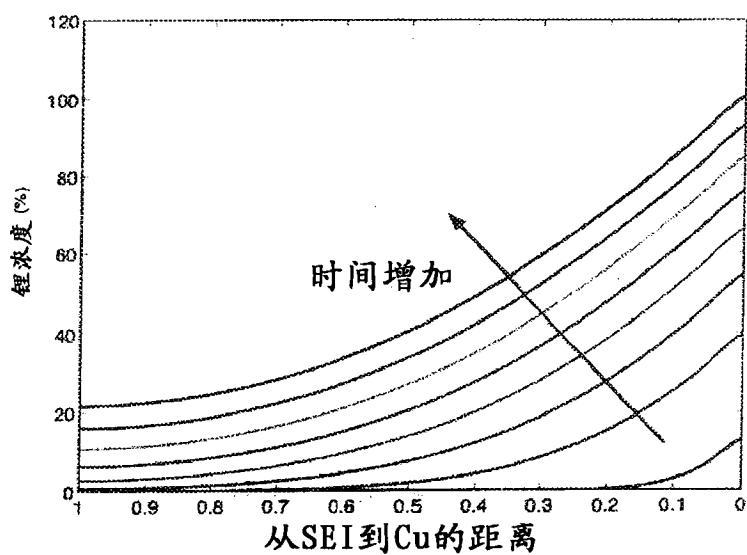


图 8

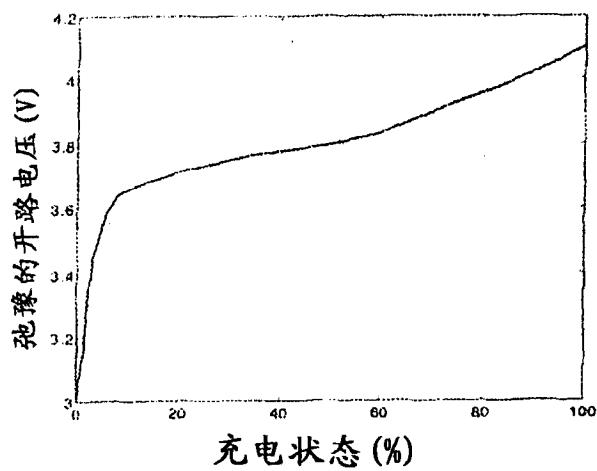


图 9

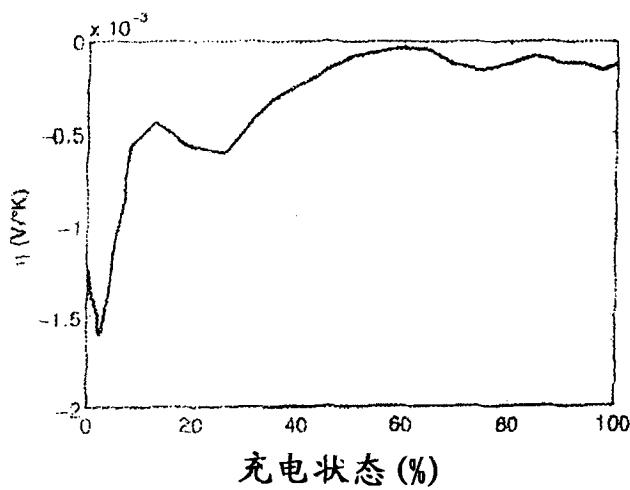


图 10

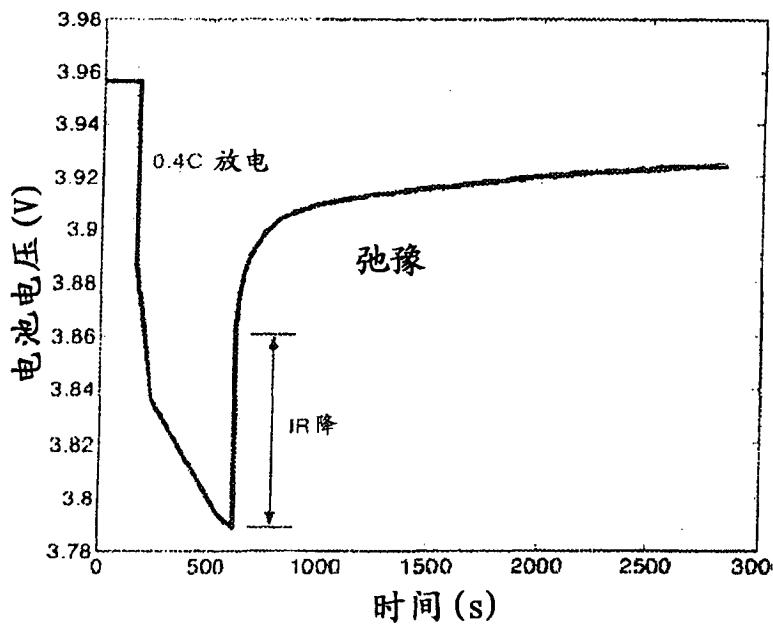


图 11

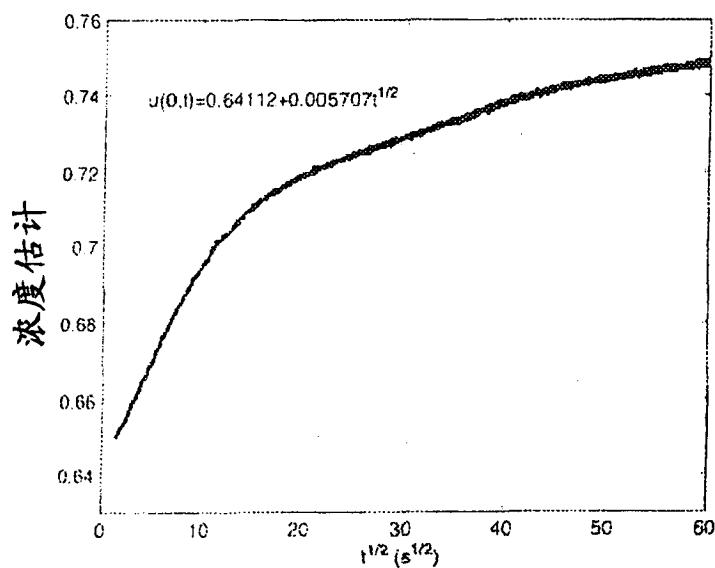


图 12

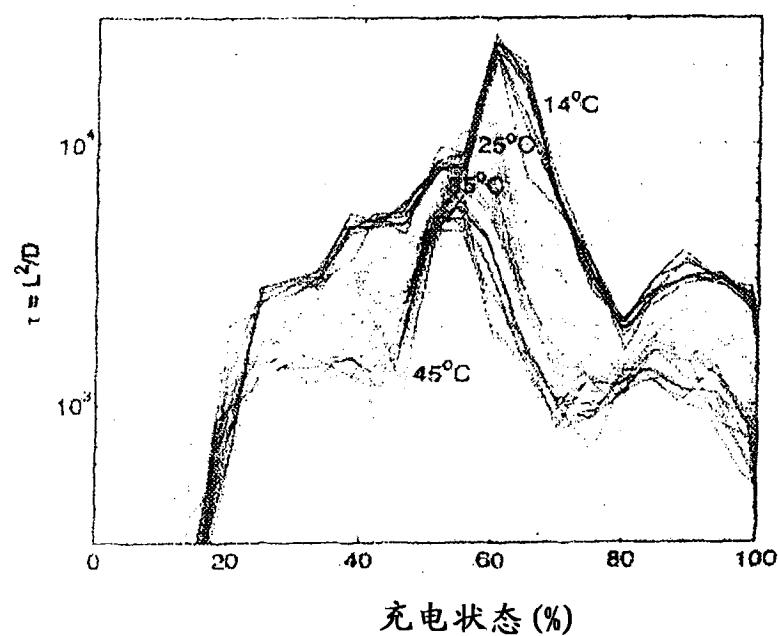


图 13

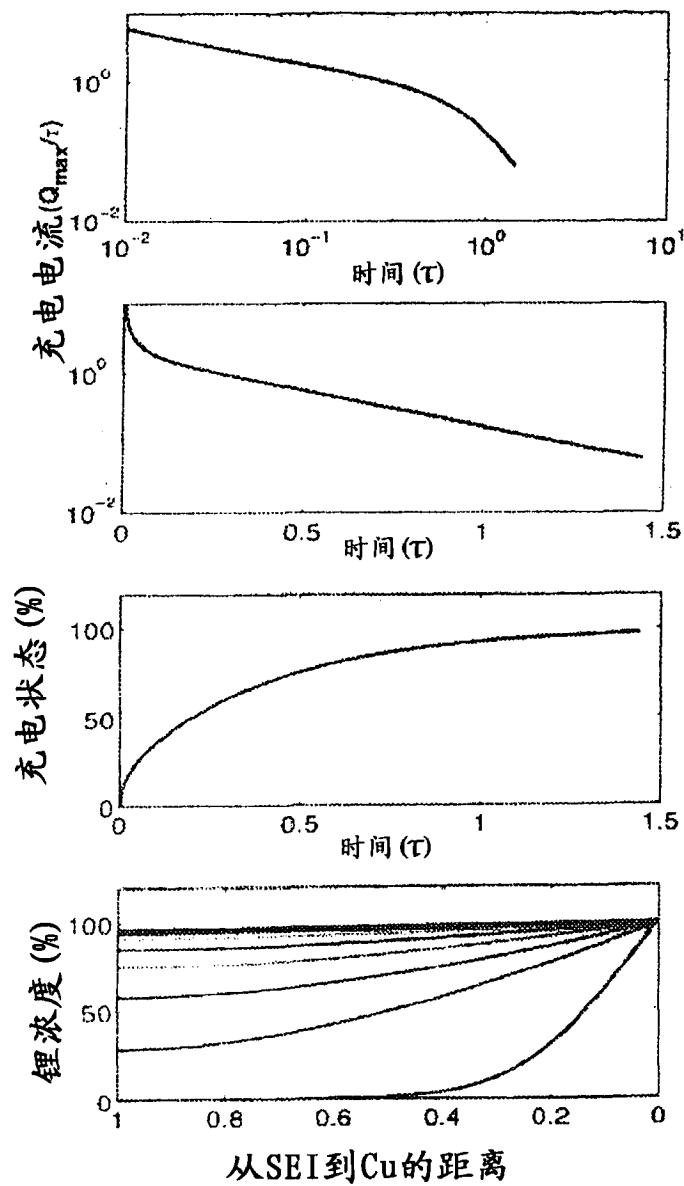


图 14

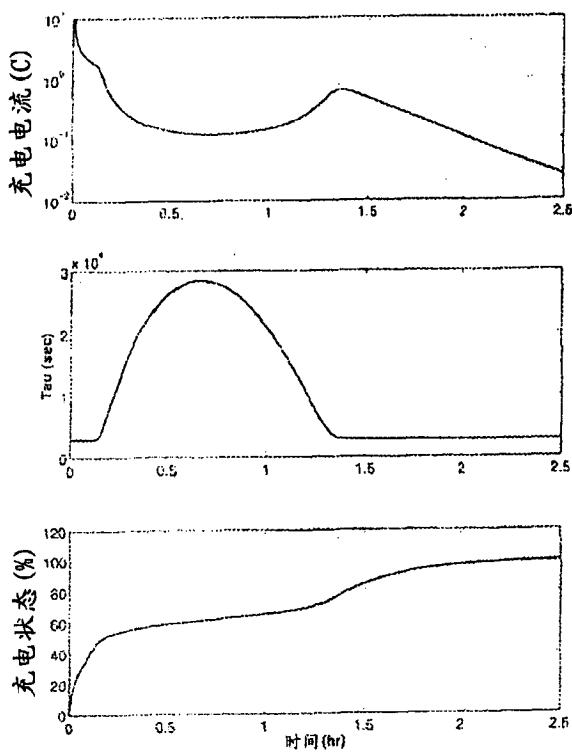


图 15

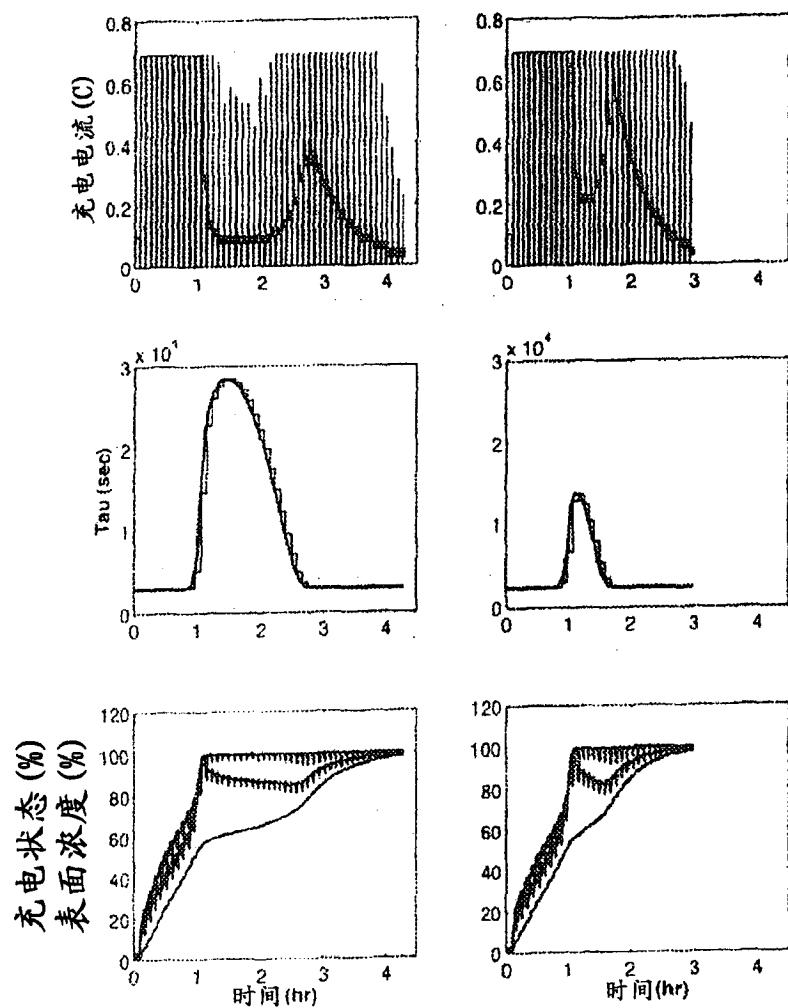
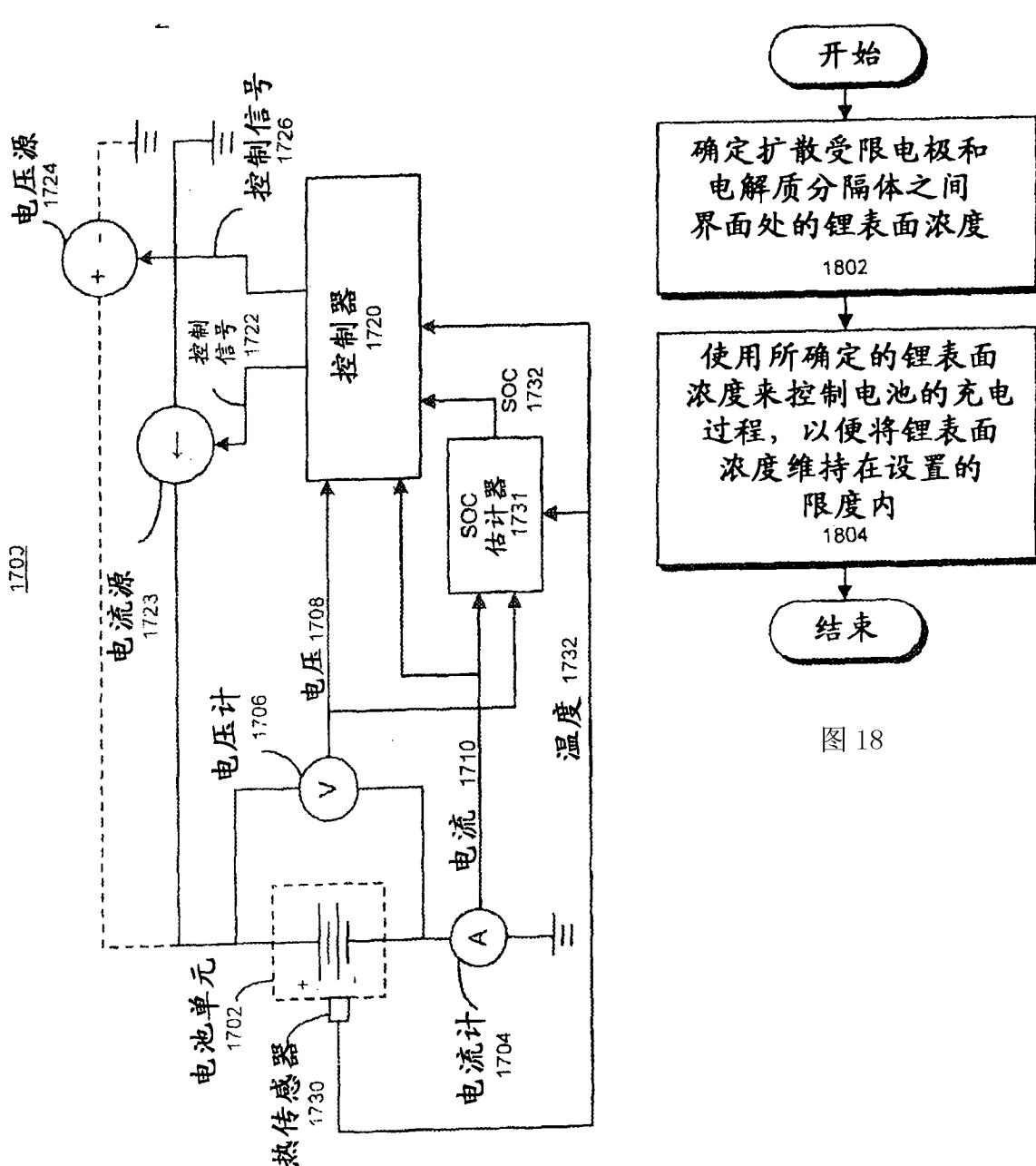
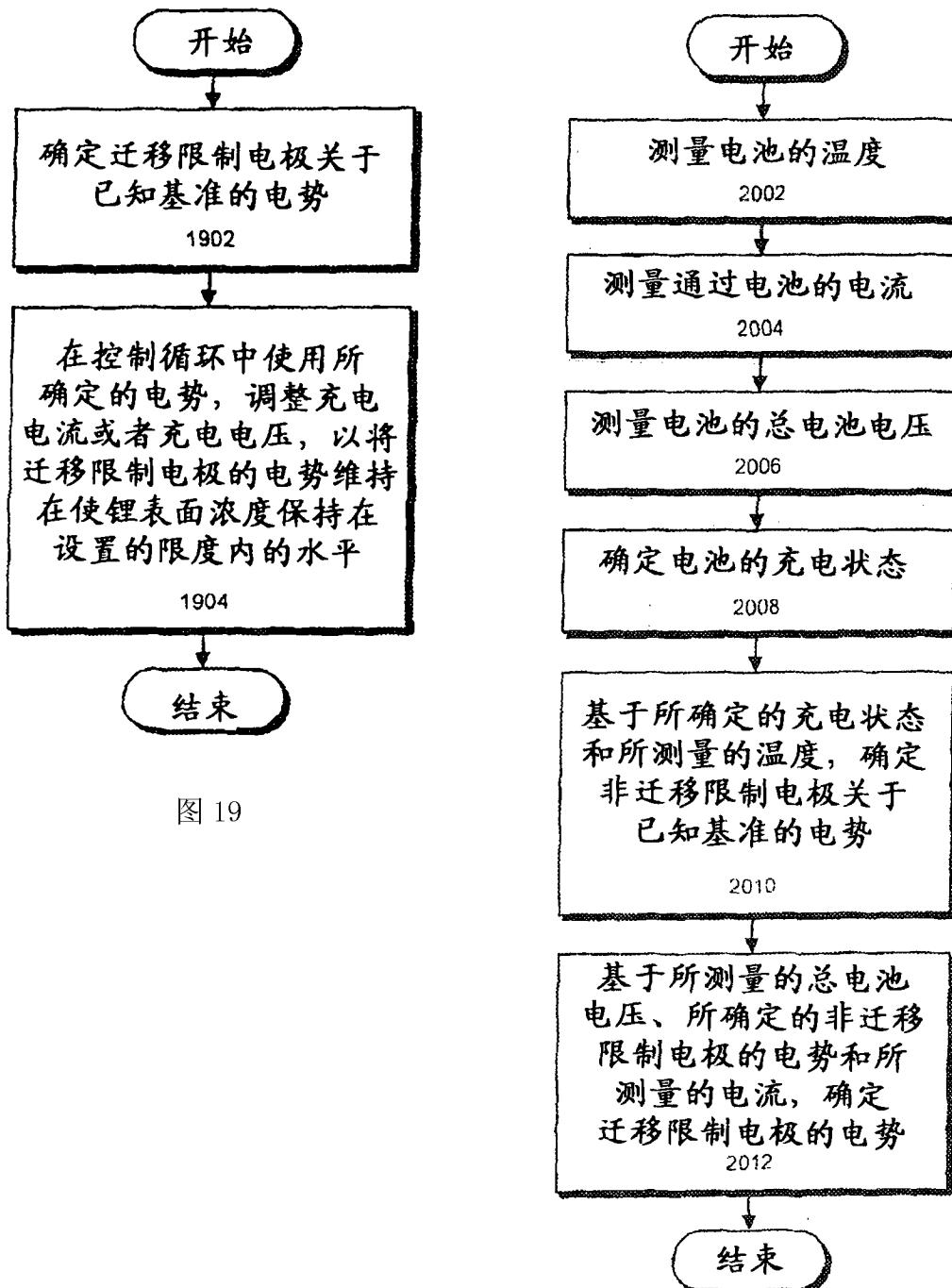


图 16





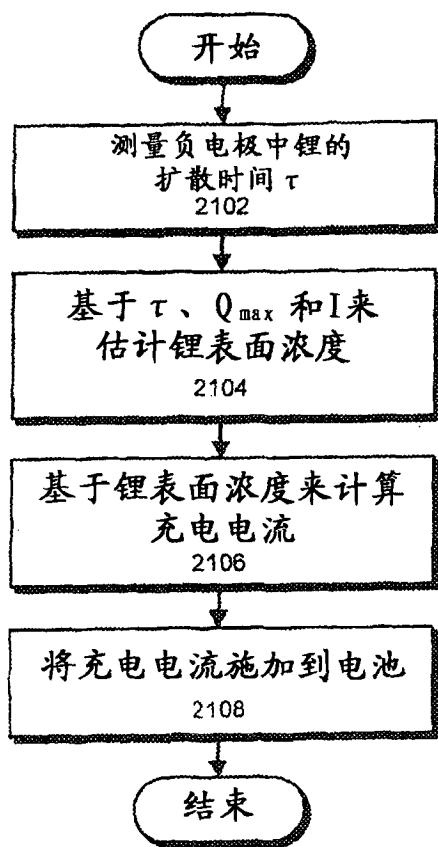


图 21

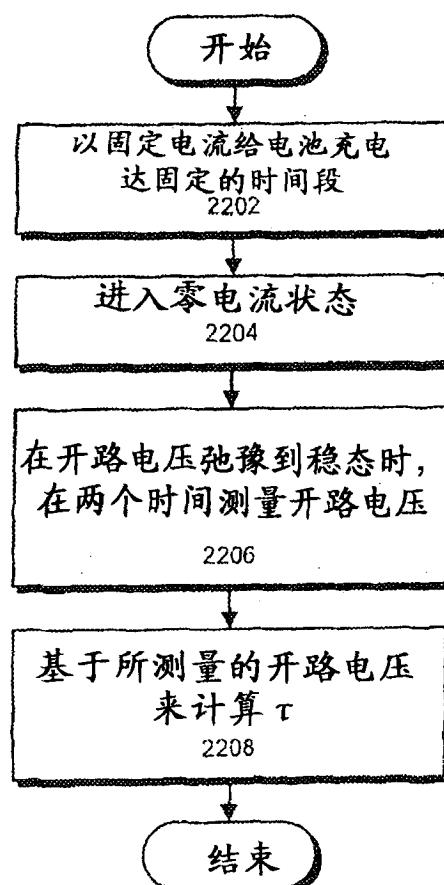


图 22