



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104364669 B

(45)授权公告日 2017.02.22

(21)申请号 201380031468.0

(22)申请日 2013.03.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104364669 A

(43)申请公布日 2015.02.18

(30)优先权数据
10-2012-0063329 2012.06.13 KR
10-2013-0028297 2013.03.15 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.12.15

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2013/002141 2013.03.15

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/187581 KO 2013.12.19

(73)专利权人 株式会社LG 化学
地址 韩国首尔

(72)发明人 赵源泰 车善英

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 陈海涛 穆德骏

(51)Int.Cl.

G01R 31/36(2006.01)

H01M 10/48(2006.01)

(56)对比文件

- JP 2007166789 A, 2007.06.28,
- CN 1943060 A, 2007.04.04,
- JP 2007250299 A, 2007.09.27,
- CN 1387279 A, 2002.12.25,
- JP 2003329744 A, 2003.11.19,
- CN 101138125 A, 2008.03.05,
- CN 1340874 A, 2002.03.20,
- CN 101689677 A, 2010.03.31,
- DE 102009029347 A1, 2011.03.24,
- CN 102084261 A, 2011.06.01,
- CN 1235277 A, 1999.11.17,

审查员 宋婉甜

权利要求书7页 说明书22页 附图5页

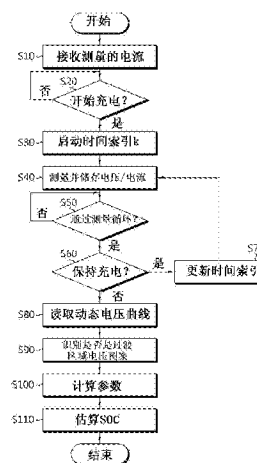
(54)发明名称

用于估算包含混合正极材料的二次电池的
充电状态的设备和方法

(57)摘要

本发明公开了一种用于对二次电池的充电状态(SOC)进行估算的设备,所述二次电池包含:
(i)正极,所述正极包含具有第一正极材料和第二正极材料的混合正极材料,其中所述第一正极材料和第二正极材料具有不同的运行电压范围;
(ii)包含负极材料的负极;和(iii)隔膜,所述隔膜用于将所述正极与所述负极隔开。所述设备包含:传感器,所述传感器被构造为在所述二次电池的充电期间对所述二次电池的动态电压进行测量;和控制单元,所述控制单元被构造为将所述二次电池的动态电压曲线识别为过渡区域电

压图案,计算所述过渡区域电压图案的参数,并
通过使用所述参数与SOC之间的预定关系根据计
算的参数对所述二次电池的SOC进行估算。



1. 一种用于估算二次电池的充电状态的设备,所述二次电池包含:(i)正极,所述正极包含具有第一正极材料和第二正极材料的混合正极材料,其中所述第一正极材料和第二正极材料具有不同的运行电压范围;(ii)包含负极材料的负极;和(iii)隔膜,所述隔膜用于将所述正极与所述负极隔开,所述设备包含:

传感器,所述传感器被构造为在所述二次电池的充电期间对所述二次电池的动态电压进行测量;和

控制单元,所述控制单元被构造为当所述二次电池的动态电压曲线具有拐点,所述动态电压曲线具有不同曲率,或所述动态电压曲线的一阶微分值具有最大值时,将所述动态电压曲线识别为过渡区域电压图案,计算所述过渡区域电压图案的参数,并通过使用所述参数与充电状态之间的预定关系,根据计算的参数对所述二次电池的充电状态进行估算。

2. 根据权利要求1的用于估算二次电池的充电状态的设备,

其中所述过渡区域电压图案具有至少一个拐点,以及

其中计算的参数包括选自如下参数中的至少一个参数:

初始充电电压 $V_{\text{初始}}$,在所述初始充电电压 $V_{\text{初始}}$ 处在识别的过渡区域电压图案中电压开始升高;

最终充电电压 $V_{\text{最终}}$,在所述最终充电电压 $V_{\text{最终}}$ 处在识别的过渡区域电压图案中电压停止升高;

时间 τ ,所述时间 τ 是在识别的过渡区域电压图案中从电压开始升高的时间点直至出现所述拐点所花费的时间;

在所述拐点处的 dV/dt ,其中 V =动态电压;

在所述拐点处的 $dV/dSOC$,其中 V =动态电压, SOC =充电状态;

时间 ΔT ,所述时间 ΔT 是所述二次电池的动态电压从初始充电电压变化到最终充电电压所花费的时间;

整个识别的过渡区域电压图案的积分值;以及

通过对在所述拐点之前或之后在预定时间范围内的所述过渡区域电压图案进行积分而得到的积分值。

3. 根据权利要求1的用于估算二次电池的充电状态的设备,其中所述预定关系是其中定义了所述参数与所述充电状态之间的关系的查找表。

4. 根据权利要求1的用于估算二次电池的充电状态的设备,其中所述预定关系是其中所述参数为输入变量且所述充电状态为输出变量的查找函数。

5. 根据权利要求3的用于估算二次电池的充电状态的设备,还包含其中存储所述查找表的存储单元。

6. 根据权利要求4的用于估算二次电池的充电状态的设备,还包含其中存储所述查找函数的存储单元。

7. 根据权利要求1的用于估算二次电池的充电状态的设备,其中在与测量动态电压的充电条件相同的充电条件下预先确定所述关系。

8. 根据权利要求1或7的用于估算二次电池的充电状态的设备,其中估算的充电状态为在充电开始之前的充电状态或在充电完成之后的充电状态。

9. 根据权利要求8的用于估算二次电池的充电状态的设备,

其中所述传感器测量充电期间所述二次电池的电流,以及

其中所述控制单元估算充电开始之前的充电状态,然后将测量的电流积分以计算充电状态的变化量,并将所述充电状态的变化量应用于估算的充电状态以估算充电完成之后的充电状态。

10. 根据权利要求1的用于估算二次电池的充电状态的设备,其中所述充电是在时间间隔下重复的脉冲充电。

11. 根据权利要求10的用于估算二次电池的充电状态的设备,其中每当重复所述脉冲充电时,所述控制单元对所述二次电池的充电状态进行估算。

12. 根据权利要求10的用于估算二次电池的充电状态的设备,其中在各次脉冲充电期间,当确立将所述动态电压曲线识别为所述过渡区域电压图案的条件时,所述控制单元对所述二次电池的充电状态进行估算。

13. 根据权利要求1的用于估算二次电池的充电状态的设备,还包含用于通过图形界面显示估算的充电状态的显示单元,

其中所述控制单元将估算的充电状态输出到所述显示单元。

14. 根据权利要求1的用于估算二次电池的充电状态的设备,还包含存储估算的充电状态的存储单元,

其中所述控制单元将估算的充电状态存储在所述存储单元中。

15. 根据权利要求1的用于估算二次电池的充电状态的设备,其中所述控制单元将估算的充电状态输出到外部。

16. 一种用于估算二次电池的充电状态的设备,所述二次电池包含:(i)正极,所述正极包含具有第一正极材料和第二正极材料的混合正极材料,其中所述第一正极材料和第二正极材料具有不同的运行电压范围;(ii)包含负极材料的负极;和(iii)隔膜,所述隔膜用于将所述正极与所述负极隔开,所述设备包含:

传感器,所述传感器被构造为在所述二次电池的充电期间对所述二次电池的动态电压进行测量;和

控制单元,所述控制单元被构造为计算所述动态电压关于时间的一阶微分值、所述动态电压关于所述二次电池的充电状态的一阶微分值或所述动态电压关于时间的二阶微分值作为拐点标识符,在所述拐点标识符满足如下条件时确定与过渡区域电压图案相对应的参数:

所述关于时间的一阶微分值变为最大值,

所述关于所述二次电池的充电状态的一阶微分值变为最大值,或

所述关于时间的二阶微分值变为零,

并通过使用所述参数与所述二次电池的充电状态之间的预定关系,根据计算的参数对所述二次电池的充电状态进行估算。

17. 根据权利要求16的用于估算二次电池的充电状态的设备,

其中预定的参数包括选自如下参数中的至少一个参数:

初始充电电压 $V_{\text{初始}}$;

最终充电电压 $V_{\text{最终}}$;

时间 τ ,所述时间 τ 是从初始充电点直至满足拐点出现条件所花费的时间;

在满足拐点出现条件时的 dV/dt ,其中 V =动态电压;

在满足拐点出现条件时的 $dV/dSOC$,其中 V =动态电压, SOC =充电状态;

时间 ΔT ,所述时间 ΔT 是所述二次电池的动态电压从所述初始充电电压变化到所述最终充电电压所花费的时间;

从所述初始充电电压到所述最终充电电压的积分值;以及

在满足拐点出现条件的时间点之前或之后在预定时间范围内所测量的动态电压的积分值。

18.根据权利要求16的用于估算二次电池的充电状态的设备,其中每当测量所述动态电压时,所述控制单元更新所述拐点标识符。

19.根据权利要求16的用于估算二次电池的充电状态的设备,其中所述预定关系是其中定义了所述参数与所述充电状态之间的关系的查找表。

20.根据权利要求16的用于估算二次电池的充电状态的设备,其中所述预定关系是其中所述参数为输入变量且所述充电状态为输出变量的查找函数。

21.一种用于估算二次电池的充电状态的设备,所述二次电池包含:(i)正极,所述正极包含具有第一正极材料和第二正极材料的混合正极材料,其中所述第一正极材料和第二正极材料具有不同的运行电压范围;(ii)包含负极材料的负极;和(iii)隔膜,所述隔膜用于将所述正极与所述负极隔开,且所述二次电池装载在支持混合电动车辆模式的电动车辆上,所述设备包含:

传感器,所述传感器被构造为在所述混合电动车辆模式中在所述二次电池的充电期间对所述二次电池的动态电压进行测量;和

控制单元,所述控制单元被构造为当所述二次电池的动态电压曲线具有拐点,所述动态电压曲线具有不同曲率,或所述动态电压曲线的一阶微分值具有最大值时,将所述动态电压曲线识别为过渡区域电压图案,计算所述过渡区域电压图案的参数,并通过使用所述参数与充电状态之间的预定关系,根据计算的参数对所述二次电池的充电状态进行估算。

22.根据权利要求21的用于估算二次电池的充电状态的设备,

其中所述过渡区域电压图案具有至少一个拐点,且

其中计算的参数包括选自如下参数中的至少一个参数:

初始充电电压 $V_{\text{初始}}$,在所述初始充电电压 $V_{\text{初始}}$ 处在识别的过渡区域电压图案中电压开始升高;

最终充电电压 $V_{\text{最终}}$,在所述最终充电电压 $V_{\text{最终}}$ 处在识别的过渡区域电压图案中电压停止升高;

时间 τ ,所述时间 τ 是在识别的过渡区域电压图案中从电压开始升高的时间点直至出现所述拐点所花费的时间;

在所述拐点处的 dV/dt ,其中 V =动态电压;

在所述拐点处的 $dV/dSOC$,其中 V =动态电压, SOC =充电状态;

时间 ΔT ,所述时间 ΔT 是所述二次电池的动态电压从所述初始充电电压变化到所述最终充电电压所花费的时间;

整个识别的过渡区域电压图案的积分值;以及

通过对在所述拐点之前或之后在预定时间范围内的所述过渡区域电压图案进行积分

而得到的积分值。

23. 根据权利要求21的用于估算二次电池的充电状态的设备,其中当在所述混合电动车辆模式中重复所述二次电池的充电和放电循环时,所述控制单元对在各次充电循环处的所述充电状态进行估算。

24. 根据权利要求21或23的用于估算二次电池的充电状态的设备,其中所述充电是在时间间隔下重复的脉冲充电。

25. 根据权利要求24的用于估算二次电池的充电状态的设备,其中每当重复所述脉冲充电时,所述控制单元对所述二次电池的充电状态进行估算。

26. 根据权利要求25的用于估算二次电池的充电状态的设备,其中在各次脉冲充电期间,当确立将所述动态电压曲线识别为所述过渡区域电压图案的条件时,所述控制单元对所述二次电池的充电状态进行估算。

27. 根据权利要求21的用于估算二次电池的充电状态的设备,其中所述预定关系是其中定义了所述参数与所述充电状态之间的关系的查找表。

28. 根据权利要求21的用于估算二次电池的充电状态的设备,其中所述预定关系是其中所述参数为输入变量且所述充电状态为输出变量的查找函数。

29. 一种用于估算二次电池的充电状态的设备,所述二次电池包含:(i)正极,所述正极包含具有第一正极材料和第二正极材料的混合正极材料,其中所述第一正极材料和第二正极材料具有不同的运行电压范围;(ii)包含负极材料的负极;和(iii)隔膜,所述隔膜用于将所述正极与所述负极隔开,且所述二次电池装载在支持混合电动车辆模式的电动车辆上,所述设备包含:

传感器,所述传感器被构造为在所述二次电池的充电期间对所述二次电池的动态电压进行测量;和

控制单元,所述控制单元被构造为根据测量的动态电压来计算拐点标识符,在所述拐点标识符满足拐点出现条件时确定与过渡区域电压图案相对应的参数,并通过使用所述参数与所述二次电池的充电状态之间的预定关系,根据计算的参数对所述二次电池的充电状态进行估算。

30. 一种电驱动设备,包含权利要求1~29中任一项的用于估算二次电池的充电状态的设备。

31. 一种用于估算二次电池的充电状态的方法,所述二次电池包含:(a)正极,所述正极包含具有第一正极材料和第二正极材料的混合正极材料,其中所述第一正极材料和第二正极材料具有不同的运行电压范围;(b)包含负极材料的负极;和(c)隔膜,所述隔膜用于将所述正极与所述负极隔开,所述方法包括:

(a)在所述二次电池的充电期间,对所述二次电池的动态电压进行测量;

(b)当所述二次电池的动态电压曲线具有拐点,所述动态电压曲线具有不同曲率,或所述动态电压曲线的一阶微分值具有最大值时,将所述动态电压曲线识别为过渡区域电压图案;

(c)计算识别的过渡区域电压图案的参数;以及

(d)通过使用所述参数与充电状态之间的预定关系,根据计算的参数对所述二次电池的充电状态进行估算。

32. 根据权利要求31的用于估算二次电池的充电状态的方法，

其中在所述步骤(c)中，计算的参数包括选自如下参数中的至少一个参数：

初始充电电压 $V_{\text{初始}}$ ，在所述初始充电电压 $V_{\text{初始}}$ 处在识别的过渡区域电压图案中电压开始升高；

最终充电电压 $V_{\text{最终}}$ ，在所述最终充电电压 $V_{\text{最终}}$ 处在识别的过渡区域电压图案中电压停止升高；

时间 τ ，所述时间 τ 是在识别的过渡区域电压图案中从电压开始升高的时间点直至出现所述拐点所花费的时间；

在所述拐点处的 dV/dt ，其中 V =动态电压；

在所述拐点处的 $dV/dSOC$ ，其中 V =动态电压， SOC =充电状态；

时间 ΔT ，所述时间 ΔT 是所述二次电池的动态电压从所述初始充电电压变化到所述最终充电电压所花费的时间；

整个识别的过渡区域电压图案的积分值；以及

通过对在所述拐点之前或之后在预定时间范围内的所述过渡区域电压图案进行积分而得到的积分值。

33. 根据权利要求31的用于估算二次电池的充电状态的方法，其中在所述步骤(d)中，通过使用其中定义了参数与充电状态之间的关系的查找表来估算所述二次电池的充电状态。

34. 根据权利要求31的用于估算二次电池的充电状态的方法，其中通过使用其中所述参数为输入变量且所述充电状态为输出变量的查找函数来估算所述二次电池的充电状态。

35. 根据权利要求31的用于估算二次电池的充电状态的方法，其中在与测量所述动态电压的充电条件相同的充电条件下预先确定所述关系。

36. 根据权利要求31或35的用于估算二次电池的充电状态的方法，其中估算的所述二次电池的充电状态为在充电开始之前的充电状态或在充电完成之后的充电状态。

37. 根据权利要求36的用于估算二次电池的充电状态的方法，还包括：

测量在充电期间所述二次电池的电流，

其中在所述步骤(d)中，对充电开始之前的充电状态进行估算，然后将测量的电流积分以计算充电状态的变化量，并将所述充电状态的变化量应用于估算的充电状态以计算充电完成之后的充电状态。

38. 根据权利要求31的用于估算二次电池的充电状态的方法，其中所述充电是在时间间隔下重复的脉冲充电。

39. 根据权利要求38的用于估算二次电池的充电状态的方法，其中在所述步骤(b)~(d)中，每当重复所述脉冲充电时，对所述二次电池的充电状态进行估算。

40. 根据权利要求38的用于估算二次电池的充电状态的方法，其中在各次脉冲充电期间，当确立将所述动态电压曲线识别为所述过渡区域电压图案的条件时，对所述二次电池的充电状态进行估算。

41. 根据权利要求31的用于估算二次电池的充电状态的方法，还包括：

通过图形界面显示估算的充电状态。

42. 根据权利要求31的用于估算二次电池的充电状态的方法，还包括：

存储估算的充电状态。

43. 根据权利要求31的用于估算二次电池的充电状态的方法,还包括:
输出估算的充电状态。

44. 根据权利要求31的用于估算二次电池的充电状态的方法,
其中所述二次电池装载在支持混合电动车辆模式的电动车辆上,以及
所述方法还包括如下步骤:

在步骤(a)前在所述混合电动车辆模式中对所述二次电池开始充电。

45. 根据权利要求44的用于估算二次电池的充电状态的方法,还包括:
在所述混合电动车辆模式中重复所述二次电池的充电和放电循环,以及
在各次充电循环中重复所述步骤(a)~(d)。

46. 根据权利要求44或45的用于估算二次电池的充电状态的方法,其中所述充电是在
时间间隔下重复的脉冲充电。

47. 根据权利要求46的用于估算二次电池的充电状态的方法,其中每当重复所述脉冲
充电时,重复所述步骤(a)~(d)。

48. 根据权利要求46的用于估算二次电池的充电状态的方法,其中在各次脉冲充电期
间,当确立将所述动态电压曲线识别为所述过渡区域电压图案的条件时,重复所述步骤(a)
~(d)。

49. 根据权利要求44的用于估算二次电池的充电状态的方法,其中所述预定关系是其
中定义了所述参数与所述充电状态之间的关系的查找表。

50. 根据权利要求44的用于估算二次电池的充电状态的方法,其中所述预定关系是其
中所述参数为输入变量且所述充电状态为输出变量的查找函数。

51. 一种用于估算二次电池的充电状态的方法,所述二次电池包含:(i)正极,所述正极
包含具有第一正极材料和第二正极材料的混合正极材料,其中所述第一正极材料和第二正
极材料具有不同的运行电压范围;(ii)包含负极材料的负极;和(iii)隔膜,所述隔膜用于
将所述正极与所述负极隔开,所述方法包括:

(a)在所述二次电池的充电期间对所述二次电池的动态电压进行测量;

(b)计算所述动态电压关于时间的一阶微分值或所述动态电压关于时间的二阶微分值
作为拐点标识符;

(c)在所述拐点标识符满足如下条件时确定与过渡区域电压图案相对应的参数:

所述关于时间的一阶微分值变为最大值,或所述关于时间的二阶微分值变为零;以及

(d)通过使用所述参数与所述二次电池的充电状态之间的预定关系,根据计算的参数
对所述二次电池的充电状态进行估算。

52. 一种用于估算二次电池的充电状态的方法,所述二次电池包含:(i)正极,所述正极
包含具有第一正极材料和第二正极材料的混合正极材料,其中所述第一正极材料和第二正
极材料具有不同的运行电压范围;(ii)包含负极材料的负极;和(iii)隔膜,所述隔膜用于
将所述正极与所述负极隔开,且所述二次电池装载在支持混合电动车辆模式的电动车辆
上,所述方法包括:

(a)在所述混合电动车辆模式中对所述二次电池开始充电;

(b)在所述充电期间测量所述二次电池的动态电压;

(c)计算所述动态电压关于时间的一阶微分值或所述动态电压关于时间的二阶微分值作为拐点标识符;

(d)在所述拐点标识符满足如下条件时确定与过渡区域电压图案相对应的参数:

所述关于时间的一阶微分值变为最大值,或所述关于时间的二阶微分值变为零;以及

(e)通过使用所述参数与充电状态之间的预定关系,根据计算的参数对所述二次电池的充电状态进行估算。

用于估算包含混合正极材料的二次电池的充电状态的设备和 方法

技术领域

[0001] 本发明涉及对二次电池的充电状态(SOC)进行估算的方法和设备。

[0002] 本发明主张2012年6月13日在韩国提交的韩国专利申请10-2012-0063329号和2013年3月15日在韩国提交的韩国专利申请10-2013-0028297号的优先权,通过参考将其内容并入本文中。

背景技术

[0003] 电池通过氧化和还原反应产生电能并以多种方式被广泛应用。例如,电池应用于:便携式装置如移动电话、膝上型电脑、数字照相机、摄像机、台式计算机和电动工具;电动设备如电动自行车、摩托车、电动车辆、混合动力车辆、电动轮船和电动飞机;动力存储装置,所述动力存储装置用于存储由新再生能源产生的电力或发电站的剩余能量;用于向各种信息通信装置如服务器计算机和通信用基站稳定供应电力的不间断电源等。

[0004] 电池包括三种基本部件:负极,所述负极包含在放电期间发射电子同时被氧化的材料;正极,正极包含在放电期间接受电子同时被还原的材料;和电解质,所述电解质使得运行离子在负极与正极之间迁移。

[0005] 电池可以分为:原电池,所述原电池在放电之后不能再使用;和二次电池,所述二次电池允许重复充电和放电,因为其电化学反应至少部分可逆。

[0006] 如同本领域所熟知的,二次电池包含铅酸电池、镍-镉电池、镍-锌电池、镍-铁电池、氧化银电池、镍金属氢化物电池、锌-锰氧化物电池、锌-溴化物电池、金属-空气电池、锂二次电池等。其中,锂二次电池由于其比其他二次电池具有更高的能量密度、更高的电池电压和更长的寿命循环而引起了极大关注。

[0007] 在锂二次电池中,用作正极材料的材料大大影响二次电池的性能。因此,为了提供具有高温稳定性、大能量容量、长寿命和低制造成本的正极材料,已经进行了各种尝试。

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 本发明涉及提供:混合正极材料,所述混合正极材料可以通过混合至少两种正极材料弥补个体正极材料的不足;和用于对包含所述混合正极材料的二次电池的SOC进行估算的设备和方法。

[0010] 技术方案

[0011] 在本发明的一个方面中,提供一种用于对二次电池的充电状态(SOC)进行估算的设备,所述二次电池包含:(i)正极,所述正极包含具有第一正极材料和第二正极材料的混合正极材料,其中所述第一正极材料和第二正极材料具有不同的运行电压范围;(ii)包含负极材料的负极;和(iii)隔膜,所述隔膜用于将所述正极与所述负极隔开,所述设备包含:传感器,所述传感器被构造为在二次电池充电期间对所述二次电池的动态电压进行测量;

和控制单元,所述控制单元被构造为将所述二次电池的动态电压曲线识别为过渡区域电压图案、计算所述过渡区域电压图案的参数并通过使用所述参数与所述SOC之间的预定关系根据计算的参数对所述二次电池的SOC进行估算。

[0012] 此处,SOC表示存储在二次电池中的电能的量并认为是充电状态的参数。SOC可以使用参数SOC和 z 来定量表达。当SOC以百分比表达时,使用SOC参数,且当SOC表达为不大于1的值时,使用 z 参数。利用安培计可以测量SOC,且不限于于此。

[0013] 另外,过渡区域电压图案指的是具有拐点且形状随拐点而发生曲率变化的电压曲线。例如,曲率从凹入形状变为凸起形状。在其中当二次电池充电的时反应动力学发生变化的SOC区域中产生过渡区域电压图案。在其他情况中,在其中主要与运行离子反应的正极材料的类型变化的SOC区域中产生过渡区域电压图案。下文中,为了方便,将其中产生过渡区域电压图案的SOC区域定义为过渡区域。

[0014] 另外,动态电压指的是在对二次电池进行充电或放电的同时测量的电压。因此,即使二次电池的SOC相同,动态电压仍与在二次电池处于无负载状态时测量的开路电压不同。这种不同是由在二次电池充电或放电时所发生的IR效应、极化效应等造成的。然而,动态电压具有与随SOC变化而变化的开路电压类似的变化图案。例如,如果开路电压的曲线在特定SOC区域内具有曲率变化,则动态电压曲线也在相同SOC区域中具有曲率变化。

[0015] 运行离子指的是在二次电池充电或放电时与第一正极材料和第二正极材料电化学反应的离子。运行离子可以随二次电池的类型变化。例如,在锂二次电池的情况中,运行离子可以为锂离子。

[0016] 所述反应表示二次电池的充电或放电过程所伴随的包括第一正极材料和第二正极材料的氧化和还原反应的电化学反应,且可以随二次电池的运行机理而变化。例如,电化学反应指的是,运行离子嵌入第一正极材料和/或第二正极材料或从其脱嵌。在此情况中,嵌入第一和/或第二正极材料或从其脱嵌的运行离子的浓度可以随二次电池电压的变化而变化。例如,在特定电压范围内,与第二正极材料相比,运行离子可以优先嵌入第一正极材料中,在另一个电压范围内,与第一正极材料相比,运行离子可以优先嵌入第二正极材料中。另外,在特定电压范围内,与第一正极材料相比,运行离子可以优先从第二正极材料脱嵌,在另一个电压范围内,与第二正极材料相比,运行离子可以优先从第一正极材料脱嵌。换言之,当二次电池处于充电或放电模式下时,第一正极材料和第二正极材料可以具有不同的运行电压范围,所述运行电压范围是其被活化的电压范围。此处,第一正极材料和第二正极材料的活化指的是,相应正极材料与运行离子发生电化学反应。

[0017] 在实施方案中,为了满足与第一正极材料和第二正极材料反应的运行离子的浓度随电压而变化的条件,第一正极材料和第二正极材料可以满足如下条件中的至少一个条件。

[0018] 例如,当对各种正极材料的 dQ/dV 分布进行测量时,第一正极材料和第二正极材料可以在呈现在 dQ/dV 分布中的主峰的位置和/或强度方面存在不同。

[0019] 此处, dQ/dV 分布表示正极材料在各个电压下相对于运行离子的容量特性。所述主峰的位置和/或强度的不同可以随第一正极材料和第二正极材料的类型而变化。

[0020] 在另一个实施方案中,当在各个SOC处对包含第一正极材料和第二正极材料的锂二次电池的放电电阻进行测量时,放电电阻曲线会呈凸起的图案。

[0021] 在另一个实例中,当关于各个SOC对包含第一正极材料和第二正极材料的二次电池的放电电阻进行测量时,放电电阻曲线可以在凸起的图案之前和之后具有至少两个拐点。

[0022] 在另一个实例中,包含第一正极材料和第二正极材料的二次电池的开路电压曲线可以具有至少一个电压平台。

[0023] 此处,电压平台指的是其中存在拐点且在所述拐点之前或之后曲线的曲率发生变化的区域。

[0024] 在另一个实例中,第一正极材料和第二正极材料中至少一者可以具有带有电压平台的电压曲线。

[0025] 在实施方案中,第一正极材料可以为由化学通式 $A[A_xM_y]O_{2+z}$ (A包括选自Li、Na和K中的至少一种;M包括选自如下元素中的至少一种元素: Ni、Co、Mn、Ca、Mg、Al、Ti、Si、Fe、Mo、V、Zr、Zn、Cu、Mo、Sc、Zr、Ru和Cr; $x \geq 0, 1 \leq x+y \leq 2, -0.1 \leq z \leq 2$; 且x、y、z和包括在M中的组分的化学计量系数以化合物保持电中性的方式选择)表示的碱金属化合物。

[0026] 任选地,第一正极材料可以为由 $xLiM^1O_2-(1-x)Li_2M^2O_3$ 表示的碱金属化合物,其中 M^1 包括具有+3平均氧化态的至少一种元素; M^2 包括具有+4平均氧化态的至少一种元素;且 $0 \leq x \leq 1$,其公开在US 6,677,082、US 6,680,143等中。

[0027] 在另一个实施方案中,第二正极材料可以为由化学通式 $Li_aM^1_xFe_{1-x}M^2_yP_{1-y}M^3_zO_{4-z}$ (M^1 是选自如下元素中的至少一种元素: Ti、Si、Mn、Co、Fe、V、Cr、Mo、Ni、Nd、Mg和Al; M^2 是选自如下元素中的至少一种元素: Ti、Si、Mn、Co、V、Cr、Mo、Fe、Ni、Nd、Mg、Al、As、Sb、Si、Ge、V和S; M^3 是选择性地包含F的卤族中的至少一种元素; $0 < a \leq 2, 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y < 1, 0 \leq z < 1$; 且a、x、y、z和包括在 M^1 、 M^2 、和 M^3 中的组分的化学计量系数以化合物保持电中性的方式选择)或 $Li_3M_2(PO_4)_3$ [M是选自如下元素中的至少一种元素: Ti、Si、Mn、Fe、Co、V、Cr、Mo、Ni、Mg和Al]表示的锂金属磷酸盐。

[0028] 在另一个实施方案中,第一正极材料可以为由 $Li[Li_aNi_bCo_cMn_d]O_{2+z}$ ($a \geq 0; a+b+c+d=1; b、c$ 和 d 中至少一者不为零; $-0.1 \leq z \leq 2$)表示的碱金属化合物。另外,第二正极材料可以为选自 $LiFePO_4$ 、 $LiMn_xFe_yPO_4$ ($0 < x+y \leq 1$)和 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 中的至少一种。

[0029] 在另一个实施方案中,第一正极材料和/或第二正极材料可以包括涂层。所述涂层包括碳层或包含选自如下元素中的至少一种元素的氧化物层或氟化物层: Ti、Si、Mn、Co、V、Cr、Mo、Fe、Ni、Nd、Mg、Al、As、Sb、Si、Ge、V和S。

[0030] 在本发明中,第一正极材料和第二正极材料的混合比可以考虑所制造二次电池的用途根据电化学设计条件来适当调节。

[0031] 另外,能够包含在混合正极材料中的正极材料的种数不限制为两种。在实施方案中,混合正极材料可以包括相互不同的三种正极材料,例如包括 $LiMn_2O_4$ 、 $Li[Li_aNi_xCo_yMn_zO_2]$ [$a \geq 0; a+x+y+z=1; x、y$ 和 z 中至少一者不为零]和 $LiFePO_4$ 混合正极材料。在另一个实施方案中,混合正极材料可以具有相互不同的四种正极材料,例如包含 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li[Li_aNi_xCo_yMn_zO_2]$ [$a \geq 0; a+x+y+z=1; x、y$ 和 z 中至少一者不为零]和 $LiFePO_4$ 的混合正极材料。另外,为了提高混合正极材料的性能,可以将其他添加剂如导电剂和粘合剂添加到混合正极材料而无具体限制。

[0032] 在实施方案中,当动态电压曲线具有拐点、动态电压曲线具有不同曲率或动态电

压曲线的一阶微分值具有最大值时,控制单元可以将动态电压曲线识别为过渡区域电压图案。

[0033] 在实施方案中,计算的参数可以包括选自如下参数中的至少一个参数:初始充电电压($V_{\text{初始}}$),在所述初始充电电压($V_{\text{初始}}$)处在识别的过渡区域电压图案中电压开始升高;最终充电电压($V_{\text{最终}}$),在所述最终充电电压($V_{\text{最终}}$)处在识别的过渡区域电压图案中电压停止升高;时间(τ),所述时间(τ)是从在识别的过渡区域电压图案中电压开始升高的时间点直至出现拐点所花费的时间;在拐点处的 dV/dt ;在拐点处的 $dV/dSOC$ ($dSOC$ 是利用安培计对每单位时间的容量变化进行计算而得到的);时间(ΔT),所述时间(ΔT)是二次电池的动态电压从初始充电电压变化到最终充电电压所花费的时间;整个识别的过渡区域电压图案的积分值;以及通过对在拐点之前或之后在预定时间范围内的过渡区域电压图案进行积分而得到的积分值。

[0034] 在实施方案中,预定关系可以是查找(look-up)表,在所述表中预先确定了参数与SOC之间的关系。

[0035] 在另一个实施方案中,预定关系可以是查找函数,所述函数使用所述参数作为输入参数并使用SOC作为输出参数。

[0036] 此处,所述关系可以在与测量动态电压的充电条件相同的充电体积下预先确定。

[0037] 根据本发明的SOC估算设备可以还包括存储单元,其中存储查找表和/或查找函数。

[0038] 在实施方案中,估算的SOC可以为在充电开始之前的SOC或在充电完成之后的SOC。

[0039] 在另一个实施方案中,传感器可以测量在充电期间二次电池的电流,且控制单元可以估算充电开始之前的SOC,然后将测量的电流积分以计算SOC的变化量,并将SOC的变化量应用于估算的SOC以估算充电完成之后的SOC。

[0040] 在本发明中,充电可以是在时间间隔下重复的脉冲充电。在此情况中,每当重复脉冲充电时,控制单元可以对二次电池的SOC进行估算。任选地,在各次脉冲充电期间,每当将动态电压曲线识别为过渡区域电压图案时,控制单元都可以对二次电池的SOC进行估算。

[0041] 根据本发明的SOC估算设备可以还包括将估算的SOC显示为图形界面的显示单元,且控制单元可以将估算的SOC输出到显示单元。

[0042] 根据本发明的SOC估算设备可以还包括存储估算的SOC的存储单元,且所述控制单元可以将估算的SOC存储在存储单元中。

[0043] 在本发明中,控制单元可以将估算的SOC输出到外部。

[0044] 在本发明的另一个方面中,控制单元可以根据测量的动态电压计算拐点标识符,在拐点标识符满足拐点出现条件(或拐点出现条件)时确定与过渡区域电压图案相对应的参数,并通过使用所述参数与二次电池的SOC之间的预定关系根据计算的参数估算二次电池的SOC。

[0045] 优选地,拐点标识符可以在通过传感器测量动态电压的任何时候更新。

[0046] 在本发明中,拐点标识符用于确定由传感器测量的动态电压是否随时间流逝形成拐点。

[0047] 例如,拐点标识符可以是动态电压关于动态电压测量时间的一阶微分值(dV/dt)。在此情况中,拐点出现条件是一阶微分值具有最大值的条件。

[0048] 作为另一个实例,拐点标识符可以是动态电压关于动态电压测量时间的二阶微分值(d^2V/d^2t)。在此情况中,拐点出现条件是二阶微分值变为0的条件。

[0049] 作为另一个实例,拐点标识符可以是动态电压关于二次电池的SOC的一阶微分值($dV/dSOC$)。在此情况中,拐点出现条件是一阶微分值具有最大值的条件。

[0050] 如上所述,在利用拐点标识符的实施方案中,作为与过渡区域电压图案相对应的参数,控制单元可以确定选自如下参数中的至少一个参数:初始充电电压($V_{\text{初始}}$);最终充电电压($V_{\text{最终}}$);时间(τ),所述时间(τ)是从初始充电点直至满足拐点出现的条件所花费的时间;当满足拐点出现条件时的 dV/dt (V =动态电压);当满足拐点出现条件时的 $dV/dSOC$ (V =动态电压, $SOC=SOC$);时间(ΔT),所述时间(ΔT)是二次电池的动态电压从初始充电电压变化到最终充电电压所花费的时间;从初始充电电压到最终充电电压的电压积分值;以及满足出现拐点的时点之前或之后在预定时间范围内测量的动态电压的积分值。

[0051] 另外,在利用拐点标识符的实施方案中,控制单元可以通过使用其中定义参数与SOC之间关系的查找表根据确定的参数来估算二次电池的SOC。

[0052] 另外,在利用拐点标识符的实施方案中,控制单元可以通过使用其中所述参数为输入变量且所述SOC是输出变量的查找函数根据确定的参数来估算二次电池的SOC。

[0053] 在本发明的另一个方面中,还提供一种用于对二次电池的SOC进行估算的设备,所述二次电池包含:(i)正极,所述正极包含具有第一正极材料和第二正极材料的混合正极材料,其中所述第一正极材料和第二正极材料具有不同的运行电压范围;(ii)包含负极材料的负极;和(iii)隔膜,所述隔膜用于将所述正极与所述负极隔开,且所述二次电池装载在支持混合电动车辆(HEV)模式的电动车辆上,所述设备包含:传感器,所述传感器被构造为在HEV模式中在二次电池充电期间对所述二次电池的动态电压进行测量;和控制单元,所述控制单元被构造为将所述二次电池的动态电压曲线识别为过渡区域电压图案、计算所述过渡区域电压图案的参数并通过使用所述参数与所述SOC之间的预定关系根据计算的参数对所述二次电池的SOC进行估算。

[0054] 在这种改进实施方案中,作为替代,控制单元可以根据测量的动态电压计算拐点标识符,在拐点标识符满足拐点出现条件时确定与过渡区域电压图案相对应的参数,并通过使用所述参数与二次电池的SOC之间的预定关系根据计算的参数估算二次电池的SOC。

[0055] 在实施方案中,控制单元可以对在HEV模式中重复二次电池的充电和放电循环时在每次充电循环时的SOC进行估算。

[0056] 在另一个实施方案中,充电可以是在时间间隔下重复的脉冲充电。在此情况中,每当重复脉冲充电时,控制单元可以对二次电池的SOC进行估算。任选地,在每次脉冲充电期间,每当将动态电压曲线识别为过渡区域电压图案时,控制单元都可以对二次电池的SOC进行估算。

[0057] 在本发明的另一个方面中,还提供一种用于对二次电池的SOC进行估算的设备,所述二次电池包含:(i)正极,所述正极包含具有第一正极材料和第二正极材料的混合正极材料,其中所述第一正极材料和第二正极材料具有不同的运行电压范围;(ii)包含负极材料的负极;和(iii)隔膜,所述隔膜用于将所述正极与所述负极隔开,且所述二次电池装载在支持电动车辆(EV)模式的电动车辆上,所述设备包含:传感器,所述传感器被构造为在EV模式中在二次电池充电期间对所述二次电池的动态电压进行测量;和控制单元,所述控制单

元被构造为将所述二次电池的动态电压曲线识别为过渡区域电压图案、计算所述过渡区域电压图案的参数并通过使用所述参数与所述SOC之间的预定关系根据计算的参数对所述二次电池的SOC进行估算。

[0058] 在这种改进实施方案中,作为替代,控制单元可以根据测量的动态电压计算拐点标识符,在拐点标识符满足拐点出现条件时确定与过渡区域电压图案相对应的参数,并通过使用所述参数与二次电池的SOC之间的预定关系根据计算的参数估算二次电池的SOC。

[0059] 在本发明的另一个方面中,还提供一种用于对二次电池的SOC进行估算的方法,所述二次电池包含:(a)正极,所述正极包含具有第一正极材料和第二正极材料的混合正极材料,其中所述第一正极材料和第二正极材料具有不同的运行电压范围;(b)包含负极材料的负极;和(c)隔膜,所述隔膜用于将所述正极与所述负极隔开,所述方法包括:(a)在二次电池充电期间对所述二次电池的动态电压进行测量;(b)将所述二次电池的动态电压曲线识别为过渡区域电压图案;(c)计算识别的过渡区域电压图案的参数;以及(d)通过使用所述参数与所述SOC之间的预定关系根据计算的参数对所述二次电池的SOC进行估算。

[0060] 在该改进实施方案中,步骤(b)~(d)可以用如下步骤代替:根据测量的动态电压计算拐点标识符的步骤;在拐点标识符满足拐点出现条件时确定与过渡区域电压图案相对应的参数的步骤;以及通过使用参数与SOC之间的预定关系根据计算的参数对二次电池的SOC进行估算的步骤。

[0061] 在本发明的另一个方面中,还提供一种用于对二次电池的SOC进行估算的方法,所述二次电池包含:(i)正极,所述正极包含具有第一正极材料和第二正极材料的混合正极材料,其中所述第一正极材料和第二正极材料具有不同的运行电压范围;(ii)包含负极材料的负极;和(iii)隔膜,所述隔膜用于将所述正极与所述负极隔开,且所述二次电池装载在支持混合动力车辆(HEV)模式的机动车辆上,所述方法包括:(a)在HEV模式中对二次电池开始充电;(b)在充电期间对所述二次电池的动态电压进行测量;(c)将所述二次电池的动态电压曲线识别为过渡区域电压图案;(d)计算所述过渡区域电压图案的参数;以及(e)通过使用所述参数与所述SOC之间的预定关系根据计算的参数对所述二次电池的SOC进行估算。

[0062] 在该改进实施方案中,步骤(c)~(e)可以用如下步骤代替:根据测量的动态电压计算拐点标识符的步骤;在拐点标识符满足拐点出现条件时确定与过渡区域电压图案相对应的参数的步骤;以及通过使用参数与SOC之间的预定关系根据计算的参数对二次电池的SOC进行估算的步骤。

[0063] 根据本发明的用于估算SOC的方法可以还包括在HEV模式中对二次电池重复充电和放电循环的步骤,且在各次充电循环中可以重复步骤(b)~(e)。

[0064] 在根据本发明的用于估算SOC的方法中,充电可以是在时间间隔下重复的脉冲充电。在此情况中,每当重复脉冲充电时,可以重复步骤(b)~(e)。任选地,在各次脉冲充电期间,在将动态电压曲线识别为过渡区域电压图案的条件确立时,可以重复步骤(b)~(e)。

[0065] 根据本发明的用于估算二次电池的SOC的方法可以包括将估算的SOC显示为图形界面、和/或对估算的SOC进行存储和/或将估算的SOC输出到外部。

[0066] 根据本发明的对二次电池的SOC进行估算的设备和方法可以用于估算装载在由电能驱动的各种电驱动设备上的二次电池的SOC。

[0067] 在实施方案中,所述电驱动设备可以为:移动计算机装置如移动电话、膝上型电脑

和台式计算机;或手持式多媒体装置如数字照相机、摄像机和音频/视频再生装置。

[0068] 在另一个实施方案中,电驱动设备可以为:电动力的设备如电动车辆、混合动力车辆、电动自行车、摩托车、电动火车、电动轮船和电动飞机;或安装电动机的电力工具如电钻和电动砂轮机。

[0069] 在另一个实施方案中,电驱动设备可以为:安装在电网以存储新的再生能源或发电站剩余能量的大型电力存储装置;或在紧急情况如断电时将电力供应到各种信息通信装置如服务器计算机和移动通信装置的不间断电源。

[0070] 有益效果

[0071] 根据本发明的方面,包含混合正极材料的二次电池,即使在其中二次电池具有反常电压行为的SOC区域中,仍可可靠地估算二次电池的SOC。因此,即使在其上装载二次电池的电动车辆以HEV模式运行的同时二次电池重复充电和放电,仍可解决SOC的估算误差连续增长的问题。

[0072] 根据本发明的另一个方面,由于在具有截然不同电压行为的SOC区域中可以可靠地测量SOC,所以因截然不同的电压行为而不能混合的正极材料可以以各种组合的方式混合。因此,通过在各种可获得的正极材料中选择两种以上正极材料并根据二次电池的用途将其混合成各种组合,可以提供用于二次电池用途的最恰当优化的混合正极材料。

附图说明

[0073] 附图显示了本发明的优选实施方案,并与上述发明内容一起,用于进一步理解本发明的技术主旨。然而,不能将本发明解释为限于所述附图。

[0074] 图1是显示具有 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ (NMC正极材料)和 LiFePO_4 (LFP正极材料)的锂二次电池的 dQ/dV 分布的图;

[0075] 图2是显示具有NMC正极材料和LFP正极材料的锂二次电池的放电电阻曲线的图;

[0076] 图3是显示具有NMC正极材料和LFP正极材料的锂二次电池的开路电压曲线的图;

[0077] 图4是显示如下半电池随SOCs变化的电压曲线的测量结果的图:以将NMC正极材料和锂金属分别用作正极和负极的方式制造的半电池;和以将LFP正极材料和锂金属分别用作正极和负极的方式制造的半电池;

[0078] 图5是示例性显示如何将HEV模式应用于支持HEV模式的电动车辆中的图。

[0079] 图6是显示在图5的EV模式中二次电池的SOC变化的图。

[0080] 图7是显示在图5的HEV模式中二次电池的SOC变化的图。

[0081] 图8是显示在正极中包含混合正极材料并随SOCs具有不同充/放电循环(即不同程度老化)的四种锂二次电池的开路电压曲线的图,由此将其中应用EV模式和HEV模式的SOC区域表示在横轴上,在所述混合正极材料中以7:3的比例(重量比)混合NMC正极材料和LFP正极材料。

[0082] 图9是显示在过渡区域中将脉冲充电施用于锂二次电池时电池的动态电压和SOC的变化的图,所述锂二次电池在正极中包含混合正极材料,在所述混合正极材料中以7:3的比例(重量比)混合NMC正极材料和LFP正极材料。

[0083] 图10是示意性显示根据本发明实施方案的具有混合正极材料的二次电池的SOC估算设备的方块图;且

[0084] 图11是显示根据本发明实施方案的对具有混合正极材料的二次电池的SOC进行估算的方法的流程图。

具体实施方式

[0085] 下文中,将参考附图对本发明的优选实施方案进行详细说明。在说明之前,应理解,不能认为说明书和附属权利要求书中使用的术语限制为普通的和词典的意思,而是应在本发明人对术语进行适当定义以进行最好说明的原则的基础上,根据与本发明的技术方面相对应的意思和概念对所述术语进行解释。因此,本文中提出的说明只是仅用于说明目的优选实例,不用于限制本发明的范围,从而应理解,在不背离本发明的主旨和范围的条件下可以对其完成其他等价物和变体。

[0086] 下述实施方案是以将本发明应用于锂二次电池的情况为基础的。此处,锂二次电池是其中在充电和放电期间锂离子充当运行离子以在正极和负极造成电化学反应的二次电池的通用名。运行离子指的是在二次电池充电或放电的同时参与电氧化和还原反应的离子,且可以为例如锂。因此,即使根据用于锂二次电池中的电解质或隔膜的类型、用于包装二次电池的包装的类型或锂二次电池的内部或外部结构以不同方式称呼二次电池,如果使用锂离子作为运行离子,则仍应将这种二次电池解释为包括在锂二次电池的范围内。

[0087] 另外,除了锂二次电池之外,本发明可还应用于各种二次电池。因此,应将所有类型的二次电池都解释为包括在本发明的范围内,条件是即使其运行离子不是锂离子,但仍应用本发明的主旨。

[0088] 而且,用于二次电池中的其部件的数目没有具体限制。因此,应将二次电池解释为包括:具有负极、电解质和正极作为基本单元的单元电池;单元电池的组件;具有串联和/或并联连接的多个组件的模块;具有串联和/或并联连接的多个模块的组;具有串联和/或并联连接的多个组的电池系统等。

[0089] 在该实施方案中,对其SOC进行估算的二次电池的正极包含混合正极材料。混合正极材料包含至少第一正极材料和第二正极材料,且第一正极材料和第二正极材料具有不同的运行电压范围。换言之,与第一正极材料反应的运行离子的浓度和与第二正极材料反应的运行离子的浓度可以相对于在二次电池充电或放电时二次电池的动态电压不同。此处,动态电压指的是在对二次电池进行充电或放电时测量的电压。运行离子指的是在二次电池充电或放电时与第一正极材料和第二正极材料电化学反应的离子。如果二次电池是锂二次电池,则锂离子对应运行离子。

[0090] 所述反应表示二次电池的充电或放电过程所伴随的包括第一正极材料和第二正极材料的氧化和还原反应的电化学反应,且可以随二次 电池的运行机理而变化。

[0091] 例如,电化学反应指的是,运行离子嵌入第一正极材料和/或第二正极材料或从其脱嵌。在此情况中,嵌入第一和/或第二正极材料或从其脱嵌的运行离子的浓度可以随二次电池的动态电压的变化而变化。

[0092] 例如,在对二次电池进行放电的条件下,与第二正极材料相比,运行离子可以优先嵌入第一正极材料中,在另一个电压范围内,与第一正极材料相比,运行离子可以优先嵌入第二正极材料中。

[0093] 作为另一个实例,在对二次电池进行充电的条件下,与第一正极材料相比,运行离

子可以优先从第二正极材料脱嵌,在另一个电压范围内,与第二正极材料相比,运行离子可以优先从第一正极材料脱嵌。

[0094] 在实施方案中,为了满足与第一正极材料和第二正极材料反应的运行离子的浓度随动态电压而变化的条件,第一正极材料和第二正极材料可以满足如下条件中的至少一个条件。

[0095] 例如,当对第一正极材料和第二正极材料的 dQ/dV 分布进行测量时,呈现在 dQ/dV 分布中的所述正极材料的主峰的位置和/或主峰的强度可以相互不同。

[0096] 此处,如同本领域内已知的, dQ/dV 分布表示正极材料在各个运行电压下的容量特性。所述主峰的位置和/或强度的不同可以随第一正极材料和第二正极材料的类型而变化。

[0097] 图1是显示通过将1c倍率放电条件施用到具有混合正极材料的锂二次电池而得到的 dQ/dV 分布的测量结果的图,在所述混合正极材料中以7:3的比例(重量比)混合 $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ (下文中,NMC正极材料)和 $LiFePO_4$ (下文中,LFP正极材料)。

[0098] 参考图1可发现,左侧的峰对应LFP正极材料的主峰且右侧的峰对应NMC正极材料的主峰,且LFP正极材料和NMC正极材料的主峰位置和/或主峰强度相互不同。另外,随着锂离子与LFP正极材料反应,在LFP正极材料的主峰周围产生曲线,且随着锂离子与NMC正极材料反应,在NMC正极材料的主峰周围产生曲线。因此,在低电压范围内,LFP正极材料主要与锂离子反应,在高电压范围内,NMC正极材料主要与锂离子反应。这种 dQ/dV 测量结果清楚地证实,NMC正极材料和LFP正极材料具有不同的运行电压范围,因为与NMC正极材料和LFP正极材料反应的运行离子的浓度随二次电池的动态电压的变化而变化。

[0099] 作为另一个实例,如果与第一正极材料和第二正极材料反应的运行离子的浓度随二次电池的动态电压而变化,则当在各种SOCs下对包含混合正极材料的锂二次电池的放电电阻进行测量时,放电电阻曲线具有凸起图案或放电电阻曲线在凸起图案的峰之前和之后具有两个拐点。

[0100] 图2是显示关于在正极中包含混合正极材料和在负极中包含碳材料的二次电池的放电电阻随SOC变化的测量结果的放电电阻曲线,其中在所述混合正极材料中以7:3的比例(重量比)混合NMC正极材料和LFP正极材料。

[0101] 参考图2,可以理解,当SOC为约20~40%时,包含混合正极材料的锂二次电池的放电电阻曲线具有凸起的图案。另外,还可理解,当在放电电阻曲线中SOC分别为20~30%和30~40%时,产生两个拐点(用虚线圆标记)。与NMC正极材料和LFP正极材料反应的运行离子的浓度随二次电池的动态电压的变化而变化,如同上面参考图1所述。因此明显的是,当包含第一正极材料和第二正极材料的二次电池的放电电阻曲线具有凸起图案或当放电电阻曲线在凸起图案的峰之前和之后具有两个拐点时,与第一正极材料和第二正极材料反应的运行离子的浓度随二次电池的动态电压的变化而变化。

[0102] 作为另一个实例,如果与第一正极材料和第二正极材料反应的运行离子的浓度随二次电池的动态电压而变化,则在包含混合正极材料的二次电池的开路电压曲线中会出现至少一个电压平台。此处,电压平台指的是其中存在拐点且在所述拐点之前和之后电压曲线的曲率发生变化的区域。

[0103] 图3是显示在各种SOCs处开路电压的测量结果的路电压曲线,所述曲线是在对在正极中包含混合正极材料和在负极中包含碳材料的二次电池进行放电而得到的,在所述

混合正极材料中以7:3的比例(重量比)混合NMC正极材料和LFP正极材料。

[0104] 此处,开路电压表示在二次电池在预定时间内保持无负载状态并由此二次电池的电压稳定的状态下测量的电压,且所述开路电压与在对二次电池充电和放电时测量的动态电压在电化学上不同。

[0105] 参考图3可以发现,当开路电压为约3.2V时,在开路电压曲线中产生电压平台。参考图1已经描述,与NMC正极材料和LFP正极材料反应的运行离子的浓度随二次电池的动态电压的变化而变化。因此也明显的是,当包含第一正极材料和第二正极材料的锂二次电池的开路电压曲线具有至少一个电压平台时,与第一正极材料和第二正极材料反应的运行离子的浓度随二次电池的动态电压的变化而变化,由此第一正极材料和第二正极材料的运行电压范围也会变化。

[0106] 同时,在图3中描绘的开路电压曲线中,由于在与电压曲线对应的SOC区域中主要与运行离子反应的正极材料的类型改变而产生电压平台。例如,如果混合正极材料包括NMC正极材料和LFP正极材料,则在低电压范围(低于约3.2V)内,LFP正极材料主要与运行离子反应,且在高电压范围(超过约3.2V)内,NMC正极材料主要与运行离子反应。如果主要与运行离子反应的正极材料的类型改变,则支配反应动力学也因NMC正极材料和LFP正极材料与运行离子具有不同的反应动力学而发生改变。因此,如果对包含混合正极材料的二次电池的开路电压曲线进行分析,则如图3中所示观察到包含拐点的电压平台。同时,如果在开路电压曲线中产生电压平台,则在动态电压曲线中也产生电压平台。动态电压因由IR效应或极化效应造成的电压分量而与开路电压不同,但动态电压的变化图案与开路电压的变化图案类似。然而,在动态电压曲线的电压平台中,由于曲率发生变化,所以即使二次电池的动态电压只变化很少,SOC仍急剧变化。因此,在其中混合正极材料的支配反应动力学发生变化的电压范围(接近3.2V)处,通过使用二次电池的动态电压难以精确测量二次电池的SOC。

[0107] 作为另一个实例,当第一正极材料和第二正极材料中至少一者包括具有电压平台的电压曲线时,与第一正极材料和第二正极材料反应的运行离子的浓度会随二次电池的动态电压而变化。

[0108] 图4是显示关于如下半电池在0~1的SOC范围内电压曲线的测量结果的图:以将NMC正极材料和锂金属分别用作正极和负极的方式制造的半电池;和以将LFP正极材料和锂金属分别用作正极和负极的方式制造的半电池;

[0109] 在图4中,曲线①描绘了包含NMC正极材料的半电池的电压曲线且曲线②描绘了包含LFP正极材料的半电池的电压曲线。

[0110] 参考图4,在包含LFP正极材料的半电池的电压曲线中观察到了电压平台。该测量结果证实,当第一正极材料和第二正极材料中至少一者表示具有电压平台的电压曲线时,与第一正极材料和第二正极材料反应的运行离子的浓度会随二次电池的动态电压而变化。

[0111] 在本发明中,第一正极材料和第二正极材料可以使用任意材料而无限制。因此,本领域技术人员显而易见的是,除了NMC正极材料和LFP正极材料之外,满足至少一种上述条件的正极材料的任意组合都可以作为第一正极材料和第二正极材料。

[0112] 在实施方案中,第一正极材料可以为由化学通式 $A[A_xM_y]O_{2+z}$ (A包括选自Li、Na和K中的至少一种;M包括选自如下元素中的至少一种元素: Ni、Co、Mn、Ca、Mg、Al、Ti、Si、Fe、Mo、V、Zr、Zn、Cu、Mo、Sc、Zr、Ru和Cr; $x \geq 0$, $1 \leq x+y \leq 2$, $-0.1 \leq z \leq 2$; 且x、y、z和包括在M中的组分

的化学计量系数以化合物保持电中性的方式选择)表示的碱金属化合物。

[0113] 任选地,第一正极材料可以为由 $x\text{LiM}^1\text{O}_2-(1-x)\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 表示的并选择性地涂布有碳层、氧化物层和氟化物层的碱金属化合物,其中 M^1 包括具有+3平均氧化态的至少一种元素; M^2 包括具有+4平均氧化态的至少一种元素;且 $0 \leq x \leq 1$,其公开在US 6,677,082、US 6,680,143等中。

[0114] 在另一个实施方案中,第二正极材料可以为由化学通式 $\text{Li}_a\text{M}^1_x\text{Fe}_{1-x}\text{M}^2_y\text{P}_{1-y}\text{M}^3_z\text{O}_{4-z}$ (其中 M^1 是选自如下元素中的至少一种元素:Ti、Si、Mn、Co、V、Cr、Mo、Fe、Ni、Nd、Mg和Al; M^2 是选自如下元素中的至少一种元素:Ti、Si、Mn、Co、V、Cr、Mo、Fe、Ni、Nd、Mg、Al、As、Sb、Si、Ge、V和S; M^3 是选择性地包含F的卤族中的至少一种元素: $0 < a \leq 2, 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y < 1, 0 \leq z < 1$;且 a 、 x 、 y 、 z 和包括在 M^1 、 M^2 ,和 M^3 中的组分的化学计量系数以化合物保持电中性的方式选择)或 $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ (其中M是选自如下元素中的至少一种元素:Ti、Si、Mn、Fe、Co、V、Cr、Mo、Ni、Mg和Al)表示的锂金属磷酸盐。

[0115] 在另一个实施方案中,第一正极材料可以为由 $\text{Li}[\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d]\text{O}_{2+z}$ ($a \geq 0; a+b+c+d=1; b, c$ 和 d 中至少一者不为零; $-0.1 \leq z \leq 2$)表示的碱金属化合物。另外,第二正极材料可以为选自 LiFePO_4 、 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 < x+y \leq 1$)和 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 中的至少一种。

[0116] 在另一个实施方案中,第一正极材料和/或第二正极材料可以包括涂层。所述涂层包括碳层或包含选自如下元素中的至少一种元素的氧化物层或氟化物层:Ti、Si、Mn、Co、V、Cr、Mo、Fe、Ni、Nd、Mg、Al、As、Sb、Si、Ge、V和S。

[0117] 在本发明中,第一正极材料和第二正极材料的混合比可以考虑所制造二次电池的用途根据电化学设计条件来适当调节。

[0118] 在实施方案中,如果期望具有良好放电功率的二次电池,则可以选择与锂离子具有良好反应性的正极材料作为第一正极材料和第二正极材料中的一种,且相应正极材料的混合比可以设定得尽可能高。例如,可以分别选择 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 和 LiFePO_4 作为第一正极材料和第二正极材料,且第一正极材料和第二正极材料的混合比可以设定为9:1。

[0119] 在另一个实施方案中,如果期望具有高温稳定性的二次电池,则可以选择具有优异高温稳定性的正极材料作为第一正极材料和第二正极材料中的一种,且相应正极材料的混合比可以设定得尽可能高。例如,可以分别选择 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 和 LiFePO_4 作为第一正极材料和第二正极材料,且第一正极材料和第二正极材料的混合比可以设定为2:8。

[0120] 在另一个实施方案中,如果期望二次电池的制造成本低,则可以选择制造成本低的正极材料作为第一正极材料和第二正极材料中的一种,且相应正极材料的混合比可以设定得尽可能高。例如,可以分别选择 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 和 LiFePO_4 作为第一正极材料和第二正极材料,且第一正极材料和第二正极材料的混合比可以设定为1:9。

[0121] 在另一个实施方案中,如果期望具有良好的放电功率和优异的高温稳定性的二次电池,则可以选择与运行离子具有良好反应性的正极材料和具有优异高温稳定性的正极材料分别作为第一正极材料和第二正极材料,且正极材料的混合比可以考虑放电功率和高温稳定性的平衡来设定。例如,可以分别选择 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 和 LiFePO_4 作为第一正极材料和第二正极材料,且第一正极材料和第二正极材料的混合比可以设定为4:6。

[0122] 在另一个实施方案中,如果期望具有单位重量的容量大的二次电池,则可以选择具有单位重量的容量大的正极材料作为第一正极材料和第二正极材料中的一种,且相应正

极材料的混合比可以设定得尽可能高。例如,可以分别选择 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]_2\text{O}_2$ 和 LiFePO_4 作为第一正极材料和第二正极材料,且第一正极材料和第二正极材料的混合比可以设定为9:1。

[0123] 上述第一正极材料和第二正极材料的选择和其混合比的调节只是实例。因此,对本领域技术人员显而易见的是,根据二次电池的设计条件来适当选择第一正极材料和第二正极材料并可以适当设置正极材料的混合比。

[0124] 另外,包含在混合正极材料中的正极材料的种数不限制为两种。另外,为了增强混合正极材料的性能,还可将其他添加剂如导电剂、粘合剂等添加到混合正极材料而无具体限制。

[0125] 在实施方案中,混合正极材料可以包含相互不同的三种正极材料,例如包含 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}[\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2]$ [$a \geq 0; a+x+y+z=1; x, y$ 和 z 中至少一者不为零]和 LiFePO_4 的混合正极材料。

[0126] 在另一个实施方案中,混合正极材料可以具有相互不同的四种正极材料,例如包含 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}[\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2]$ [$a \geq 0; a+x+y+z=1; x, y$ 和 z 中至少一者不为零]和 LiFePO_4 的混合正极材料。

[0127] 包含混合正极材料的二次电池可以装载在利用电能运行的各种电驱动设备上,且电驱动设备的类型没有具体限制。

[0128] 在实施方案中,所述电驱动设备可以为:移动计算机装置如移动电话、膝上型电脑和台式计算机;或手持式多媒体装置如数字照相机、摄像机和音频/视频再生装置。

[0129] 在另一个实施方案中,电驱动设备可以为:电动力的设备如电动车辆、混合动力车辆、电动自行车、摩托车、电动火车、电动轮船和电动飞机;或安装电动机的电力工具如电钻和电动砂轮机。

[0130] 在另一个实施方案中,电驱动设备可以为:安装在电网以存储新的再生能源或发电站剩余能量的大型电力存储装置;或在紧急情况如断电时将电力供应到各种信息通信装置如服务器计算机和移动通信装置的不间断电源。

[0131] 同时,如同上面参考图3所述,包含混合正极材料的二次电池的开路电压曲线具有拐点,并显示了基于该拐点的曲率变化。所述曲率因主要与运行离子反应的正极材料的类型变化而变化。因此,在接近拐点处,SOC对开路电压的变化比($\Delta\text{SOC}/\Delta\text{OCV}$)增大。下文中,将其中开路电压曲线基于拐点的曲率发生变化的SOC区域称作过渡区域。过渡区域可以随包含在混合正极材料中的正极材料的类型或混合比而变化,且在图3中所描绘的开路电压曲线中,与电压平台相对应的SOC区域(虚线框部分)可对应过渡区域。

[0132] 如本领域内所熟知的,通过开路电压可以将二次电池的SOC作为固有值进行估算。当二次电池在无负载状态下保持预定时间时,可以精确测量开路电压。然而,在二次电池充电或放电的同时,可以不测量开路电压,由此通过使用二次电池的动态电压来估算开路电压。然而,动态电压因IR效应和极化效应而与开路电压存在误差,且在接近拐点的过渡区域中,动态电压随SOC变化而急剧变化,这进一步增大了误差。作为参考,动态电压与开路电压存在误差,但具有与开路电压类似的变化图案。鉴于该原因,在过渡区域中动态电压对SOC的变化也增大。因此,如果通过在过渡区域中由动态电压估算开路电压来计算SOC,则可靠性不可避免地下降。同时,利用安培计可以估算SOC,但由于随着用于对二次电池的电流

进行积分的时间延长造成电流测量误差累积而导致安培计的精确度下降,由此安培计不是合适的替代方案。

[0133] 同时,随着由化石燃料的使用而造成的环境问题变得更严重,正在对由二次电池驱动的电动车辆或混合动力车辆(下文中统称作电动车辆)进行积极研究。

[0134] 由于电动车辆昂贵,所以制造商希望二次电池廉价、确保高容量和功率、具有长的寿命循环和优异的安全性。为了使得二次电池满足上述条件,正极材料的选择非常重要。然而,大部分商业化的正极材料不满足市场需要的条件,由此通过混合两种以上正极材料而得到的混合正极材料可以是合适的替代方案。

[0135] 然而,由于包含混合正极材料的二次电池在过渡区域(特别地,接近拐点)中显示了大的动态电压对SOC的变化率,所以在过渡区域中难以精确测量SOC。

[0136] 在电动车辆中,SOC是用来估计在将来可实现的英里数的因素。因此,如果SOC不能精确估算,则不能将精确的可实现英里数提供给驾驶者,这不能为车辆提供可靠性。

[0137] 在支持HEV模式的电动车辆中该问题变得更严重。在HEV模式中,使用发动机和二次电池一起驱动车辆,当二次电池的SOC低时、当车辆能够在经济速度下运行时、或当驾驶者选择该模式时,可以应用该模式。

[0138] 图5是示例性显示如何在低SOC区域中应用HEV模式的图,图6是显示在图5的EV模式中二次电池的SOC变化的图,且图7是显示在图5的HEV模式中二次电池的SOC变化的图。

[0139] 参考图5~7,支持HEV模式的电动车辆在其中二次电池的SOC高的区域($SOC_{min_EV} \sim SOC_{max_EV}$)中以EV模式运行。在EV模式中,使用二次电池的电能来驱动车辆,由此二次电池的SOC从 SOC_{max_EV} 缓慢降至 SOC_{min_EV} ,如图6中所示。如果SOC达到 SOC_{min_EV} ,则只用二次电池不能获得期望的电力,由此从该点应用HEV模式。

[0140] 如果启动HEV模式,则电动车辆由发动机运行。此时,利用连接到发动机的发电机对二次电池进行充电。因此,二次电池的SOC开始升高。另外,如果对二次电池连续充电而使得SOC达到 SOC_{max_HEV} ,则可以再次使用二次电池。因此,发动机停止,且二次电池开始放电。如此,二次电池的SOC再次开始下降,如果SOC降至 SOC_{min_HEV} ,则再次停止使用二次电池并使用发动机。在保持HEV模式的同时重复该过程,由此二次电池的SOC在 $SOC_{min_HEV} \sim SOC_{max_HEV}$ 的范围内周期性变化,如图7中所示。作为参考,在图5中用斜线描绘的SOC区域是不用于防止二次电池过充或过放的SOC区域。

[0141] 如上所述,在HEV模式中,对二次电池重复充电和放电。然而,如果用于电动车辆中的二次电池包含混合正极材料,则应用HEV模式的SOC区域不幸地属于混合正极材料的过渡区域。在过渡区域中,按上述可能不会精确估算二次电池的SOC。因此,如果在将HEV模式应用于过渡区域以使二次电池重复充电和放电的同时通过使用动态电压来估算SOC,则SOC的误差随时间而累积,由此逐渐降低估算的SOC的精确度。结果,作为HEV模式的最重要控制元素的将动力手段从发动机变化到二次电池的时间点或反之亦然,不能适当得到控制。

[0142] 图8是显示在正极中包含混合正极材料并随SOCs具有不同充/放电循环(即不同程度老化)的四种锂二次电池的开路电压曲线的图,在所述混合正极材料中以7:3的比例(重量比)混合NMC正极材料和LFP正极材料。在图5中,将其中应用EV模式和HEV模式的SOC区域显示在横轴上

[0143] 图8描绘了四种开路电压曲线(①~④),其中位于左侧的曲线表示具有更多充/放

电循环的锂二次电池的开路电压曲线,且位于最右侧位置的曲线(①)表示在寿命开始(BOL)状态下锂二次电池的开路电压曲线。

[0144] 如图8中所示,如果锂二次电池的充放电循环增多而使得老化程度增大,则开路电压曲线向左移动。因此,如果电池老化,则即使将电池用于相同的开路电压范围内电池的容量仍下降。

[0145] 另外,由于锂二次电池包含混合正极材料,所以各个开路电压曲线具有曲率随拐点变化的SOC区域(图3中的虚线矩形),且该SOC区域对应SOC不易估算的过渡区域。

[0146] 将应用HEV模式的两个SOC区域HEV1和HEV2标记在图8中描绘的图的横轴上。此处,HEV1区域是其中将HEV模式应用于bo1状态的锂二次电池的区域。另外,HEV2区域是将HEV模式应用于具有开路电压曲线④的锂二次电池的区域。由于二次电池的容量因老化效应而下降,所以HEV2区域向左移动。HEV2区域的移动程度与开路电压曲线④的移动程度成比例。此处,HEV1和HEV2两个区域都可以与SOC不易估算的过渡区域重叠。在此情况中,在将HEV模式应用于HEV1和HEV2区域中时,如果以普通方式来估算二次电池的SOC,则SOC的估算误差累积,由此基本不可能精确控制HEV模式。

[0147] 为了解决上述问题,HEV模式应应用于过渡区域之外的SOC区域,特别地,应用HEV模式的区域应向中间SOC区域移动。然而,在此情况中,能量效率降低,由此以HEV模式驱动电动车辆无意义。

[0148] 另外,由于近来使用在经济速度下运行电动车辆或根据驾驶人的选择在任何时间强制应用HEV模式的技术,所以不可能完全不考虑将应用HEV模式的SOC区域与过渡区域重叠的可能性。因此,为了将包含混合正极材料的锂二次电池应用于电动车辆,需要精确估算电池在HEV模式区域中的SOC。

[0149] 本申请的发明人已经证实,当包含混合正极材料的二次电池在二次电池的过渡区域中充电时,二次电池的动态电压展示具有拐点的电压变化图案,且电压变化图案随SOC变化。另外,本申请的发明人还证实,在能够识别电压变化图案的参数与SOC之间可以建立1:1的关系。

[0150] 图9是显示在过渡区域中将脉冲充电施用于锂二次电池时电池的动态电压和SOC的变化的图,所述锂二次电池在正极中包含混合正极材料,在所述混合正极材料中以7:3的比例(重量比)混合NMC正极材料和LFP正极材料。

[0151] 参考图9,在实施脉冲充电的同时,SOC线性增大。另外,动态电压曲线具有拐点,且曲率在拐点之前和之后从凹入形状变为凸起形状。因此, dV/dt 在拐点处具有最大值, dV/dt 倾向于在拐点之前逐渐增大至最大值,且 dV/dt 倾向于在拐点之后从最大值逐渐下降。下文中,将具有拐点并在拐点之前和之后还具有曲率变化的动态电压图案称作过渡区域电压图案。

[0152] 通过使用至少一个参数可以固有地明确过渡区域电压图案的形状。换言之,通过选自如下参数中的至少一个参数可以明确过渡区域电压图案:初始充电电压($V_{\text{初始}}$),在所述初始充电电压($V_{\text{初始}}$)处电压开始升高;最终充电电压($V_{\text{最终}}$),在所述最终充电电压($V_{\text{最终}}$)处电压停止升高;时间(τ),所述时间(τ)是从电压开始升高的时间点直至出现拐点所花费的时间;在拐点处的 dV/dt ;在拐点处的 $dV/dSOC$ ($dSOC$ 是利用安培计对二次电池每单位时间的容量变化进行计算而得到的);时间(ΔT),所述时间(ΔT)是二次电池的动态电压从初始充电

电压变化到最终充电电压所花费的时间；整个确定的过渡区域电压图案的积分值(S1)；以及通过对在拐点之前或之后在预定时间范围内的过渡区域电压图案进行积分而得到的积分值(S2)。

[0153] 所述参数随二次电池的SOC变化。因此，如果在对二次电池进行脉冲充电的同时对过渡区域的电压图案进行检测，则通过计算与检测的过渡区域电压图案相关的所述参数可以估算二次电池的SOC。例如，通过计算时间(τ)和在拐点处的 dV/dt 可以估算SOC，所述时间(τ)是在过渡区域电压图案中从电压开始升高的时间点直至出现拐点所花费的时间。为了通过使用根据过渡区域电压图案计算的参数来估算二次电池的SOC，需要所述参数与SOC之间的预定关系。

[0154] 所述预定关系可以为查找表或查找函数，且不限于此。所述查找表或查找函数可以通过实验获得。换言之，准备精确测量二次电池的SOC并进行脉冲充电的实验条件。其后，在对二次电池进行脉冲充电的同时得到开路电压曲线，且在开路电压曲线中发现曲率变化的SOC区域以确认过渡区域。其后，从过渡区域下限到其上限将脉冲充电应用于二次电池以逐渐提高SOC。在与应用于HEV模式中的脉冲充电相同的条件下实施脉冲充电。换言之，将充电脉冲的电流强度和充电脉冲的施加时间设定为与应用于HEV模式中得相同。如果一旦完成 脉冲充电，立即给出预定中断。当施加各次脉冲充电时，测量过渡区域的电压图案，并精确测量在脉冲充电之前和之后的SOC。其后，对于每个过渡区域电压图案计算至少一个参数以收集用于产生查找表或查找函数所需要的数据。其后，通过使用收集的数据，以根据至少一个参数可以推断SOC(在脉冲充电之前的SOC或在脉冲充电之后的SOC)的数据结构的方式产生查找表。在其他情况中，通过使用收集的数据，利用数值分析推导出使用至少一个参数作为输入变量并还使用SOC(在脉冲充电之前的SOC或在脉冲充电之后的SOC)作为输出变量的查找函数。根据脉冲充电电流的强度也可以产生查找表或查找函数。这是因为，如果脉冲充电电流改变，则过渡区域的电压图案也改变。

[0155] 可以将如上得到的查找表或查找函数用于精确估算包含混合正极材料的二次电池在过渡区域中的SOC。因此，下文中，将对通过使用查找表或查找函数对包含混合正极材料的二次电池的SOC进行估算的设备和方法进行更详细地说明。

[0156] 图10是示意性显示根据本发明实施方案的对包含混合正极材料的二次电池进行SOC估算的设备的方块图。

[0157] 如图10中所示，SOC估算设备100包括传感器120和控制单元130并电连接到包含混合正极材料的二次电池110以估算二次电池110在过渡区域中的SOC。

[0158] SOC估算设备100电连接到负载140。负载140可以包括在各种电驱动设备中，且指的是包括在利用当二次电池110放电时提供的电能运行的电驱动设备中的耗能装置。负载可以为旋转驱动装置如电动机、功率转换装置如变流器等，但本发明未限制为具体类型的负载。

[0159] SOC估算设备100可以选择性地还包括存储单元160。存储单元160存储通过实验提前获得的查找表或查找函数。查找表和查找函数为 如上所述且此处不再详细说明。查找表和查找函数可以作为二进制数据或程序代码的一部分存储在存储单元160中。

[0160] 存储单元160没有具体限制，条件是其可以充当能够记录和消除信息的存储介质。例如，存储单元160可以为RAM、ROM、寄存器、硬盘、光学记录介质或磁记录介质。存储单元

160可以连接到控制单元130,从而通过例如数据总线等由控制单元130访问。存储单元160存储和/或更新和/或消除和/或传送具有由控制单元130执行的各种控制逻辑的程序和/或在执行控制逻辑时产生的数据。存储单元160可以分为两种以上的逻辑单元且可以还包括在控制单元130中而无任何约束。

[0161] SOC估算设备100可以选择性地还包括显示单元150。显示单元150没有具体限制,只要其可以将由控制单元130计算的二次电池110的SOC显示为图形界面即可。此处,图形界面指的是利用数字直接显示SOC的界面或通过使用图形元素如柱状图显示为相对水平的界面。例如,显示单元150可以是液晶显示器、LED显示器、OLED显示器、E-INK显示器、柔性显示器等。显示单元150可以直接或间接连接到控制单元130。当采用间接连接时,显示单元150可以位于与控制单元130所在区域物理隔开的区域内。另外,可以将第三控制单元(未示出)设置在显示单元150与控制单元130之间以从控制单元130接收信息并将信息显示在显示单元150上,所述信息将通过第三控制单元显示在显示单元150上。为此,第三控制单元和控制单元130可以通过通信线连接。

[0162] 在二次电池110充电预定时间时,传感器120重复测量在时间间隔下二次电池110的动态电压并将测量的动态电压提供至控制单元130。预定时间可以为例如几微秒或几十秒。当二次电池110为用于电动车辆的二次电池时,充电可以为脉冲充电。此处,脉冲充电指的是将恒定电流间歇地用作充电电流的充电。当将二次电池110用于支持 HEV模式的电动车辆时,所述充电可以是以HEV模式实施的充电。然而,本发明未限制充电的类型或应用二次电池110的装置的类型。在二次电池110充电时,传感器120可以任选地在时间间隔下重复测量二次电池110的电流并将二次电池110的测量的电流的电流信息提供至控制单元130,且控制单元130在实施充电的同时利用安培计计算SOC的变化。

[0163] 控制单元130执行用于估算二次电池110的SOC所需要的至少一种控制逻辑。

[0164] 控制逻辑可以至少包括用于将通过传感器120测量的二次电池110的动态电压存储在存储单元160中的逻辑。在二次电池110充电的同时,在时间间隔下重复测量动态电压。因此,存储在存储单元160中的多个电压数据可以构造动态电压曲线。

[0165] 控制逻辑可以至少包括用于将通过传感器120测量的二次电池110的电流存储在存储单元160中的逻辑。在二次电池110充电的同时,在时间间隔下重复测量电流。因此,存储在存储单元160中的多个电流数据可以构造电流曲线。

[0166] 控制逻辑可以包括用于将存储在存储单元160中的动态电压曲线识别为过渡区域电压图案的逻辑。通过确定拐点是否存在于动态电压曲线中、动态电压曲线是否具有曲率转换、或动态电压曲线的一阶微分值是否具有最大值来实施这种识别。

[0167] 控制逻辑还包括用于计算与识别的过渡区域电压图案相关的参数的逻辑。所述参数包括选自如下参数中的至少一个参数:初始充电电压($V_{\text{初始}}$),在所述初始充电电压($V_{\text{初始}}$)处电压开始升高;最终充电电压($V_{\text{最终}}$),在所述最终充电电压($V_{\text{最终}}$)处电压停止升高;时间(τ),所述时间(τ)是从电压开始升高的时间点直至出现拐点所花费的时间;在拐点处的 dV/dt ;在拐点处的 $dV/dSOC$ ($dSOC$ 是利用安培计对二次电池每单位时间的容量变化进行计算而得到的);时间(ΔT),所述时间(ΔT)是二次电池的动态电压从初始充电电压变化到最终充电电压所花费的时间;整个识别的过渡区域电压图案的积分值($S1$);以及通过对在拐点之前或之后在预定时间范围内的过渡区域电压图案进行积分而得到的积分值($S2$)。

[0168] 控制逻辑还包括使用存储在存储单元160中的查找表或查找函数对与由识别的过渡区域电压图案计算的参数相对应的二次电池的SOC进行估算的逻辑。

[0169] 当查找表或查找函数随充电电流强度变化时,控制逻辑可以还包括根据充电电流强度选择用于估算SOC的查找表或查找函数的逻辑。

[0170] 如果使用充电电流强度和参数两者绘制的SOC的数据结构包括在查找表中或充电电流的强度作为输入变量包括在查找函数中,则可以排除选择逻辑。

[0171] 控制逻辑可以包括通过由查找表将与计算的参数相对应的SOC绘制成图来估算SOC的逻辑。另外,控制逻辑可以包括通过将计算的参数作为查找函数的输入变量并将得到的SOC作为输出变量来估算SOC的逻辑。

[0172] 估算的SOC可以是在充电开始之前或在充电结束之后的SOC。如果估算的SOC是在充电开始之前的SOC,根据在二次电池110充电的同时存储在存储单元160中的电流曲线,控制逻辑可以包括通过利用安培计得到SOC的变化而估算充电结束之后的SOC的逻辑。

[0173] 控制逻辑可以还包括将估算的SOC存储在存储单元160中的逻辑和/或通过显示单元150将估算的SOC输出的逻辑和/或将估算的SOC 输出到另一个外部控制装置的逻辑。另一个控制装置可以为用于对装载在车辆上的部件进行电控制的中心计算装置,例如在将二次电池110用于电驱动车辆时可以为发动机。

[0174] 当二次电池110装载在支持HEV模式的电动车辆上时,如果电动车辆以HEV模式运行,则可以重复二次电池110的充电和放电循环。在此情况中,控制单元130可以使用控制逻辑对各次充电循环中二次电池110的SOC进行估算。另外,当在各次充电循环中重复脉冲充电时,控制单元130可以通过在重复脉冲充电的任何时候使用控制逻辑来估算二次电池的SOC。另外,在实施各次脉冲充电的同时,控制单元130仅在确立将动态电压曲线识别为过渡区域电压图案的条件时可以估算二次电池的SOC。

[0175] 控制单元130可以通过执行上述控制逻辑来估算二次电池的SOC而与电动车辆的驱动模式无关,条件是将在二次电池充电时测量的动态电压曲线认定为过渡区域电压图案。

[0176] 同时,在本发明的变体中,控制单元130可以根据传感器120测量的动态电压来计算拐点标识符,在拐点标识符满足拐点出现条件(或拐点出现条件)时确定与过渡区域电压图案相对应的参数,并通过使用所述参数与二次电池的SOC之间的预定关系根据计算的参数估算二次电池的SOC。

[0177] 优选地,拐点标识符可以在通过传感器120测量动态电压的时候更新。

[0178] 在本发明中,拐点标识符用于实时确定由传感器120测量的动态电压是否随时间流逝形成拐点。

[0179] 例如,拐点标识符可以是动态电压关于动态电压测量时间的一阶微分值(dV/dt)。在此情况中,拐点出现条件是动态电压的一阶微分值具有最大值的条件。

[0180] 作为另一个实例,拐点标识符可以是动态电压关于动态电压测量时间的二阶微分值(d^2V/d^2t)。在此情况中,拐点出现条件是动态电压的二阶微分值变为0的条件。

[0181] 作为另一个实例,拐点标识符可以是动态电压关于二次电池的SOC的一阶微分值($dV/dSOC$)。在此情况中,拐点出现条件是动态电压的一阶微分值具有最大值的条件。

[0182] 如上所述,在利用拐点标识符的实施方案中,作为与过渡区域电压图案相对应的

参数,控制单元130可以确定选自如下参数中的至少一个参数:初始充电电压($V_{\text{初始}}$);最终充电电压($V_{\text{最终}}$);时间(τ),所述时间(τ)是直至满足拐点出现条件所花费的时间;当满足拐点出现条件时的 dV/dt (V =动态电压);当满足拐点出现条件时的 $dV/dSOC$ (V =动态电压, $SOC = SOC$);时间(ΔT),所述时间(ΔT)是二次电池的动态电压从初始充电电压变化到最终充电电压所花费的时间;从初始充电电压到最终充电电压的电压积分值;以及在满足拐点出现条件时在预定时间范围内测量的动态电压的积分值。

[0183] 在利用拐点标识符的实施方案中,控制单元130可以通过使用其中定义参数与SOC之间关系的查找表根据确定的参数来估算二次电池的SOC。

[0184] 作为替代方案,控制单元130可以通过使用其中所述参数为输入变量且所述SOC是输出变量的查找函数根据确定的参数来估算二次电池的SOC。

[0185] 当控制单元130通过使用查找表或查找函数来估算二次电池的SOC时,上述说明同样适用。

[0186] 控制单元130可以选择性地包括本领域内熟知的处理器、ASIC(专用集成电路)、其他芯片集、逻辑电路、寄存器、通信调制解调器、数据处理装置等,从而执行下述各种控制逻辑。另外,当作为软件执行控制逻辑时,控制单元130可以作为程序模块的集合体来执行。此时,程序模块可以存储在存储器中并由处理器执行。存储器可以存在于处理器内部或外部并可以通过各种方式连接到处理器。另外,存储器可以包括在本发明的存储单元160中。而且,存储器是称呼存储信息的装置的通用名,与装置的类型无关,同时不限制为特定的存储器装置。

[0187] 另外,可以合并控制单元130的各种控制逻辑中的至少一种,且合并的控制逻辑可以由计算机可读取程序代码构成并记录在计算机可读取记录介质中。记录介质没有具体限制,条件是其可以由包括在计算机中的处理器访问。例如,记录介质可以包括选自ROM、RAM、寄存器、CD-ROM、磁带、硬盘、软盘和光数据存储器的至少一种。另外,可以将代码系统调制成载体信号并在特定时间包括在通信载体中并还分散到由网络连接的计算机、存储在其中和由其执行。另外,本领域的程序员可以容易地推断用于执行合并的控制逻辑的功能性程序、代码和代码片段。

[0188] 下文中,将对通过使用上述设备对包含混合正极材料的二次电池的SOC进行估算的方法进行详细说明。

[0189] 图11是显示根据本发明实施方案的对具有混合正极材料的二次电池的SOC进行估算的方法的流程图。

[0190] 参考图10及11,控制单元130通过使用传感器120在时间间隔下测量二次电池110的电流(S_{10})。

[0191] 随后,控制单元130参考二次电池110的电流强度和信号来确定是否开始充电(S_{20})。作为参考,如果对二次电池110充电,则电流具有负号,如果对二次电池110放电,则电流具有正号。

[0192] 如果确定开始充电,则控制单元130启动时间索引,从而重复测量二次电池110的动态电压和任选的电流(S_{30})。

[0193] 随后,控制单元130测量二次电池110的动态电压和任选的电流并存储在存储单元160中(S_{40})。

[0194] 然后,控制单元130确定是否已经通过测量循环(S50)。此处,测量循环指的是重复测量动态电压和任选的电流的时间周期。

[0195] 如果确定测量循环已经通过,控制单元130使用传感器120测量二次电池110的电流以确定是否仍保持充电。

[0196] 如果确定保持充电,控制单元130更新时间索引(S70)。其后,控制单元130继续步骤S40以重复使用传感器120测量二次电池110的动态电压和任选的电流并存储在存储单元160中的控制逻辑。因此,在保持充电的同时通过测量循环的任何时候,控制单元130重复测量二次电池110的动态电压和任选的电流并存储在存储单元160中的控制逻辑

[0197] 同时,如果在步骤S60中确定充电完成,控制单元130执行通过使用存储在存储单元160中的动态电压曲线来估算二次电池110的SOC的控制逻辑。

[0198] 首先,控制单元130读取存储在存储单元160中的动态电压曲线(S80)。其后,控制单元130识别动态电压曲线是否与过渡区域电压图案相对应(S90)。

[0199] 通过确定拐点是否存在于动态电压曲线中、动态电压曲线是否具有不同的曲率、或动态电压曲线的一阶微分值是否具有最大值来实施这种识别。

[0200] 如果动态电压曲线识别为过渡区域电压图案,则控制单元130计算与识别的过渡区域电压图案相关的参数(S100)。

[0201] 所述参数包括选自如下参数中的至少一个参数:初始充电电压($V_{\text{初始}}$),在所述初始充电电压($V_{\text{初始}}$)处电压开始升高;最终充电电压($V_{\text{最终}}$),在所述最终充电电压($V_{\text{最终}}$)处电压停止升高;时间(τ),所述时间(τ)是从电压开始升高的时间点直至出现拐点所花费的时间;在拐点处的 dV/dt ;在拐点处的 $dV/dSOC$ ($dSOC$ 是利用安培计对二次电池每单位时间的容量变化进行计算而得到的);时间(ΔT),所述时间(ΔT)是二次电池的动态电压从初始充电电压变化到最终充电电压所花费的时间;整个识别的过渡区域电压图案的积分值(S1);以及通过对在拐点之前或之后在预定时间范围内的过渡区域电压图案进行积分而得到的积分值(S2)。

[0202] 随后,控制单元130通过使用存储在存储单元160中的查找表或查找函数对与计算的参数相对应的二次电池的SOC进行估算(S110)。

[0203] 当查找表或查找函数随充电电流强度变化时,控制单元130可以还执行根据充电电流强度选择用于估算SOC的查找表或查找函数的逻辑。

[0204] 如果使用充电电流强度和参数两者绘制的SOC的数据结构包括在查找表中或充电电流的强度作为输入变量包括在查找函数中,则可以排除选择逻辑。

[0205] 当使用查找表时,控制单元130可以执行通过由查找表将与计算的参数相关的SOC绘制成图来估算SOC的逻辑。

[0206] 例如,控制单元130可以通过计算时间(τ)和在拐点处的 dV/dt ,并将与由查找表计算的两个值相对应的SOC绘制成图而估算二次电池110的SOC,所述时间(τ)是在识别的过渡区域电压图案中从电压开始升高的时间点直至出现拐点所花费的时间。

[0207] 当使用查找函数时,控制单元130可以通过将计算的参数作为查找函数的输入变量并得到SOC以作为输出变量来估算SOC。

[0208] 例如,控制单元130可以通过计算时间(τ)和在拐点处的 dV/dt ,并将两个计算的值作为查找函数的输入变量且将得到SOC作为输出变量而估算二次电池110的SOC,所述时间

(τ)是在识别的过渡区域电压图案中从电压开始升高的时间点直至出现拐点所花费的时间。

[0209] 估算的SOC是在充电开始之前或在充电结束之后的SOC。如果估算的SOC是在充电开始之前的SOC,通过对在二次电池110充电的同时存储在存储单元160中的电流曲线进行积分,控制单元130可以估算充电结束之后的SOC。

[0210] 尽管图中未示出,但控制单元130还可以执行将估算的SOC存储在存储单元160中的逻辑和/或通过显示单元150将估算的SOC输出为图形界面的逻辑和/或将估算的SOC输出到另一个外部控制器的逻辑。

[0211] 同时,如果将本发明的方法用于估算装载在支持HEV模式的电动车辆中的二次电池的SOC,则在启动HEV模式时控制单元130可以执行用于估算SOC的控制逻辑。控制单元130还可以执行上述控制逻辑而不考虑HEV模式。控制单元130可以从电动车辆的中心计算机接收HEV模式的启动消息。所述HEV模式在预先设置的SOC范围内自动执行、当电动车辆在具有良好发动机效率的经济速度下运行时自动执行、或由电动车辆的驾驶人强制执行。

[0212] 当在HEV模式中利用脉冲充电对二次电池充电时,期望应用本发明的SOC估算方法。换言之,在HEV模式启动之后,当对二次电池第一次进行脉冲充电时,控制单元130可以使用上述控制逻辑对第一次脉冲充电循环中二次电池的SOC进行估算。这种估算也可以在第一次脉冲充电循环之后实施。换言之,每当重复脉冲充电时,可以重复执行上述控制逻辑以估算SOC。控制单元130可以将二次电池最新估算的SOC更新为新估算的SOC。将二次电池的最新估算的SOC存储在存储单元160中。

[0213] 如果按上述更新SOC,则可以将更新SOC之前重复计算SOCs时所累积的误差完全消除。另外,在HEV模式中,在时间间隔下重复充电和放电。此处,如果在实施新的充电循环的任何时间处二次电池的SOC,即使在过渡区域中重复二次电池的充电和放电,仍可解决SOC误差的累积。

[0214] 同时,当对二次电池的SOC进行估算时,控制单元130可以应用如下改进的方法。

[0215] 换言之,控制单元130可以在利用传感器120测量动态电压的任何时候计算拐点标识符,在拐点标识符满足拐点出现条件时确定与过渡区域电压图案相对应的参数,并通过使用所述参数与二次电池的SOC之间的预定关系根据计算的参数估算二次电池的SOC。

[0216] 此处,与拐点标识符、拐点出现条件和过渡区域电压图案相对应的参数、以及所述参数与SOC之间的关系为如上所述,此处不再对其进行详细说明。

[0217] 在这种实施方案中,在对二次电池进行充电时,可以将其中形成过渡区域电压图案的SOC区域即过渡区域随着二次电池的容量下降程度向左移动。二次电池的容量下降可以定义为电流容量对BOL状态中二次电池的容量的相对比,且容量下降程度可以通过使用本领域内通常使用的方法确定。通过估计二次电池的内阻或定量估算二次电池的开路电压曲线基于在BOL状态中测量的开路电压曲线的向左移动程度,可以计算二次电池的容量下降程度,且不限于此。然而,本发明不限制为所述用于确定二次电池的容量下降的方法。

[0218] 在本发明中,二次电池可以包括包含混合正极材料的正极、包含负极材料的负极和隔膜。

[0219] 在实施方案中,正极可以包括由导电材料制成的薄板金属集电器、和包含混合正极材料并形成在所述金属集电器至少一个表面上的正极材料涂层。

[0220] 金属集电器由具有化学稳定性和高电导率的材料制成。例如,金属集电器可以由如下物质制成:铝、不锈钢、镍、钛、烧结碳等。作为另一个实例,金属集电器可以由在其表面上涂布有碳、镍、钛、银等的铝或不锈钢制成。

[0221] 除了混合正极材料之外,正极材料涂层可以还包含添加剂如导电剂和粘合剂。

[0222] 导电剂没有具体限制,条件是其可以提高混合正极材料的电导率,并可以使用各种导电碳质材料如石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、Super-P、碳纳米管等,且不限于此。

[0223] 粘合剂没有具体限制,条件是其使得混合正极材料的粒子之间紧密的物理接合且混合正极材料与金属集电器之间紧密的界面接合。可以将各种聚合物如聚(偏二氟乙烯-共-六氟丙烯聚合物)(PVDF-co-HFP)、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯等用作粘合剂,且不限于此。

[0224] 在实施方案中,负极可以包括由导电材料制成的薄板金属集电器、和包含负极材料并形成在所述金属集电器至少一个表面上的负极材料涂层。

[0225] 金属集电器由具有化学稳定性和高电导率的材料制成。例如,金属集电器可以由如下物质制成:铜、铝、不锈钢、镍、钛、烧结碳等。作为另一个实例,金属集电器可以由如下物质制成:在其表面上涂布有碳、镍、钛、银等的铜或不锈钢;或铝-铜合金。

[0226] 负极材料没有具体限制,条件是其与混合正极材料具有不同的氧化/还原电位(氧化还原电位)并使得在充电过程期间运行离子嵌入并在放电过程期间运行离子脱嵌。

[0227] 负极材料可以使用碳质材料、锂金属、硅、锡等,且不限于此,且可以还使用具有低于2V的电位的金属氧化物如 TiO_2 和 SnO_2 。优选地,负极材料可以使用碳质材料,且碳质材料可以使用低结晶碳和高结晶碳两者。低结晶碳代表性包括软碳和硬碳,且高结晶碳代表性包括高温烧结碳如天然石墨、漂浮石墨、热解碳、中间相沥青基碳纤维、中间碳微珠、中间相沥青、石油衍生的焦炭和焦油沥青衍生的焦炭。

[0228] 除了负极材料之外,负极材料涂层可以还包含添加剂如导电剂和粘合剂。导电剂和粘合剂可以使用作为包含在正极材料涂层中的导电剂和粘合剂可获得的材料。

[0229] 隔膜没有具体限制,条件是其具有将正极和负极电隔离并使得运行离子迁移的孔结构。

[0230] 在实施方案中,隔膜可以使用多孔聚合物膜,例如:由聚烯烃类聚合物如乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物和乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物制成的多孔聚合物膜,或其层压物。作为另一个实例,可以使用例如由高熔点的玻璃纤维或聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维制成的普通多孔无纺布。

[0231] 同时,隔膜的至少一个表面可以包括无机粒子的涂层。另外,隔膜可以由无机粒子的涂层制成。涂层的粒子可以具有与粘合剂耦合的结构以使得间隙体积存在于相邻的粒子之中。该结构公开在PCT国际公布WO 2006/025662中,通过参考将其并入本文中。所述无机粒子可以由具有5以上介电常数的无机粒子制成。所述无机粒子可以包括选自如下物质中的至少一种物质: $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT)、 $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ (PLZT)、 $PB(Mg_3Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ (PMN-PT)、 $BaTiO_3$ 、二氧化铪(HfO_2)、 $SrTiO_3$ 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 CaO 、 ZnO 和 Y_2O_3 ,且不限于此。

[0232] 二次电池可以还另外包括包含运行离子的电解质。电解质没有具体限制,条件是其包含运行离子并利用运行离子在正极和负极处造成电化学氧化或还原反应。

[0233] 电解质可以为具有 A^+B^- 结构的盐,且不限于此。此处, A^+ 包括碱金属阳离子如 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 或其组合。另外, B^- 包括选自如下阴离子中的至少一种阴离子: F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 AlO_4^- 、 $AlCl_4^-$ 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $BF_2C_2O_4^-$ 、 $BC_4O_8^-$ 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 和 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 。

[0234] 电解质还可以以溶于有机溶剂中的状态使用。有机溶剂可以使用碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二丙酯(DPC)、二甲亚砜、乙腈、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、四氢呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、碳酸甲乙酯(EMC)、 γ -丁内酯或其混合物。

[0235] 在实施方案中,二次电池可以还包括对正极、负极和隔膜进行密封的包装。在正极、负极和隔膜由所述包装密封的情况下,正极和负极可以分别接合到正极端子和负极端子,并将正极端子和负极端子从包装引出。有时,在包装充当电极端子的情况下,正极端子或负极端子中任一者可以用包装代替。例如,如果负极电连接到包装内部,则包装的外表面可以充当负极。包装没有具体限制,条件是其具有化学稳定性并可以由金属、聚合物、柔性袋膜等制成,且不限于此。柔性袋膜可以代表性地为其中层压热结合层、铝层和外部保护层的铝袋膜。

[0236] 二次电池的外观由包装的结构决定。包装可以采用本领域中使用的任意结构且其外观随电池的用途而没有具体限制。包装可以具有诸如圆柱形、矩形、袋形、硬币形或其弯曲形状的结构,且不限于此。

[0237] 二次电池包含其中组装单元电池的电极组件,所述单元电池各自具有至少正极/隔膜/负极的层压结构。单元电池可以具有本领域内已知的各种结构。例如,单元电池可以具有:双电池结构,其中最外部的电极具有相同的极性;或全电池结构,其中最外部的电极具有相反的极性。双电池可以具有例如正极/隔膜/负极/隔膜/正极的结构。全电池可以具有例如正极/隔膜/负极/隔膜/正极/隔膜/负极的结构。

[0238] 电极组件可以具有本领域内已知的各种结构,例如电极组件可以具有其中从底部到顶部重复层压单元电池和绝缘膜的简单堆叠结构。另外,电极组件可以具有通过将单元电池在固定间隔下设置在绝缘折叠膜上并然后在预定方向上将绝缘折叠膜与单元电池辊压在一起而形成的堆叠折叠结构。另外,电极组件可以具有通过将以在一个方向上延伸的片形方式制备的单元电池放置在绝缘辊压膜上并然后将单元电池和绝缘辊压膜辊压在一起而形成的卷状结构。

[0239] 在本发明的各种实施方案中,命名为“单元”的部件应理解为功能上可区分的元件且不是物理上可区分的元件。因此,各个部件可以与另一个部件选择性地集成,或各个部件可以因控制逻辑的有效执行而分为亚部件。然而,即使部件被集成或分开,如果认为这种集成的或分开的部件的功能实质上具有与本发明相同的特性,则仍将其解释为在本发明的范围内,这对本领域内技术人员是明显的。

[0240] 已经对本发明进行了详细说明。然而,应理解,表示本发明优选实施方案的详细说明和具体实例仅出于示例性目的而给出,因为根据该详细说明,将使得在本发明主旨和范围内的各种变化和变体对本领域技术人员而言变得显而易见。

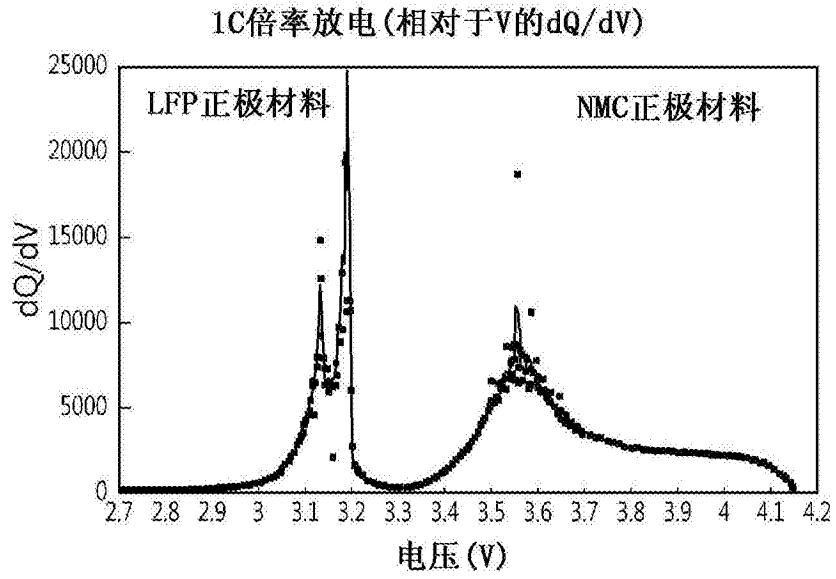


图1

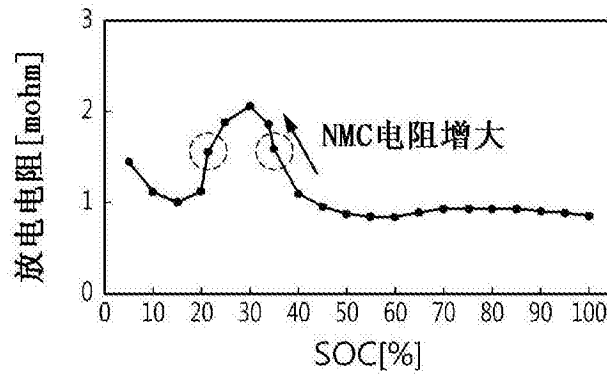


图2

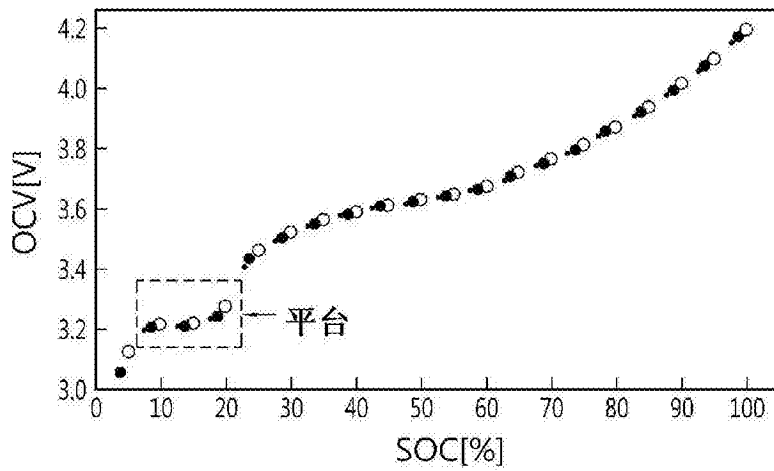


图3

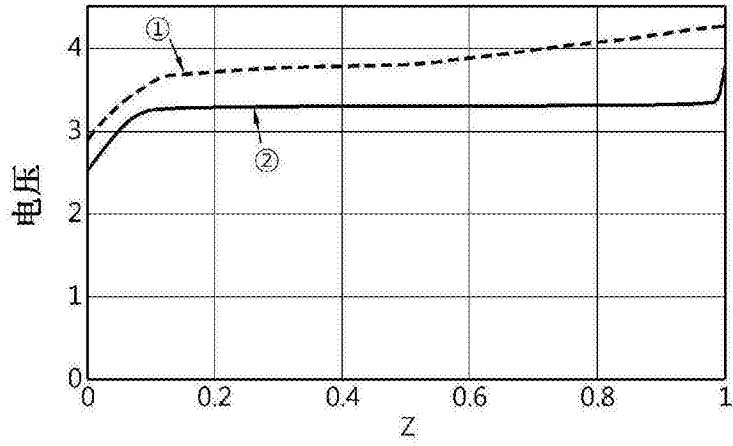


图4

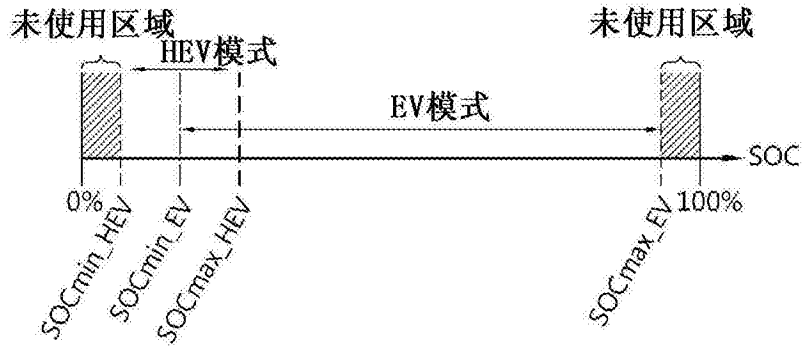


图5

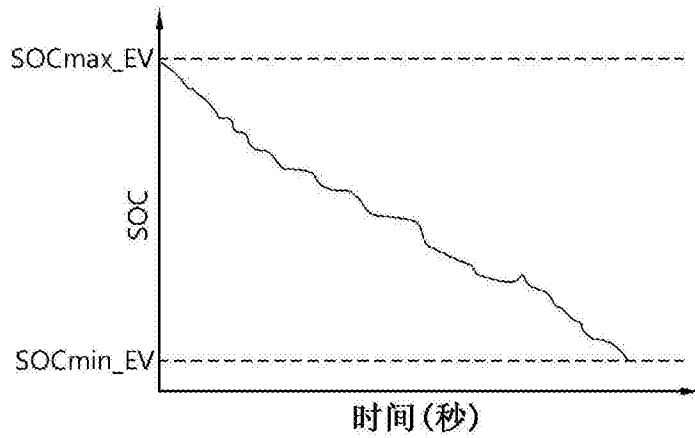


图6

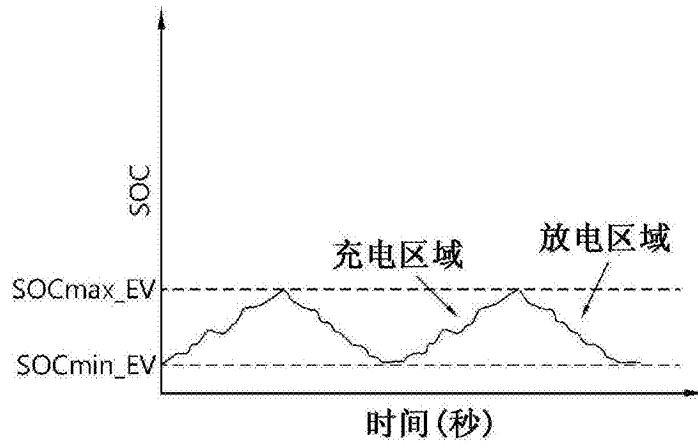


图7

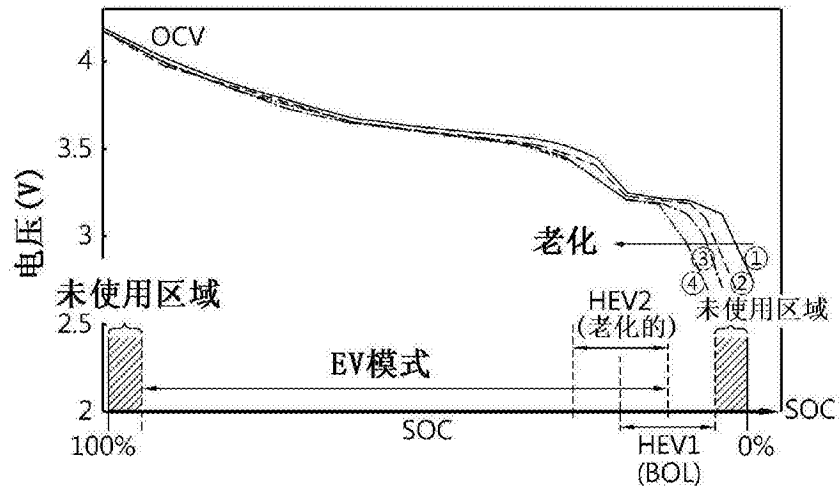


图8

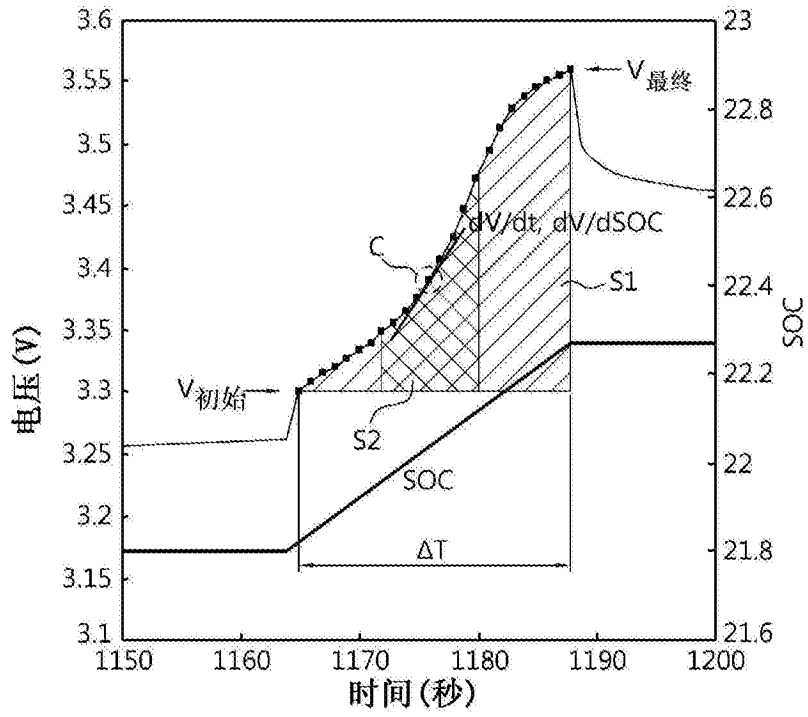


图9

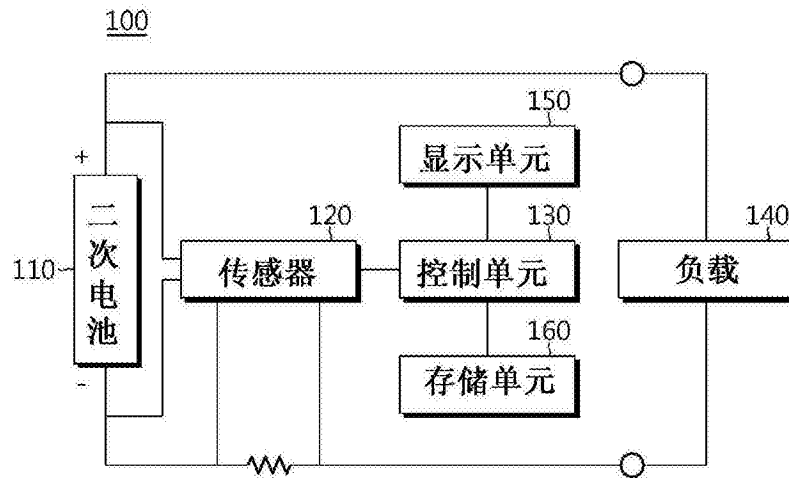


图10

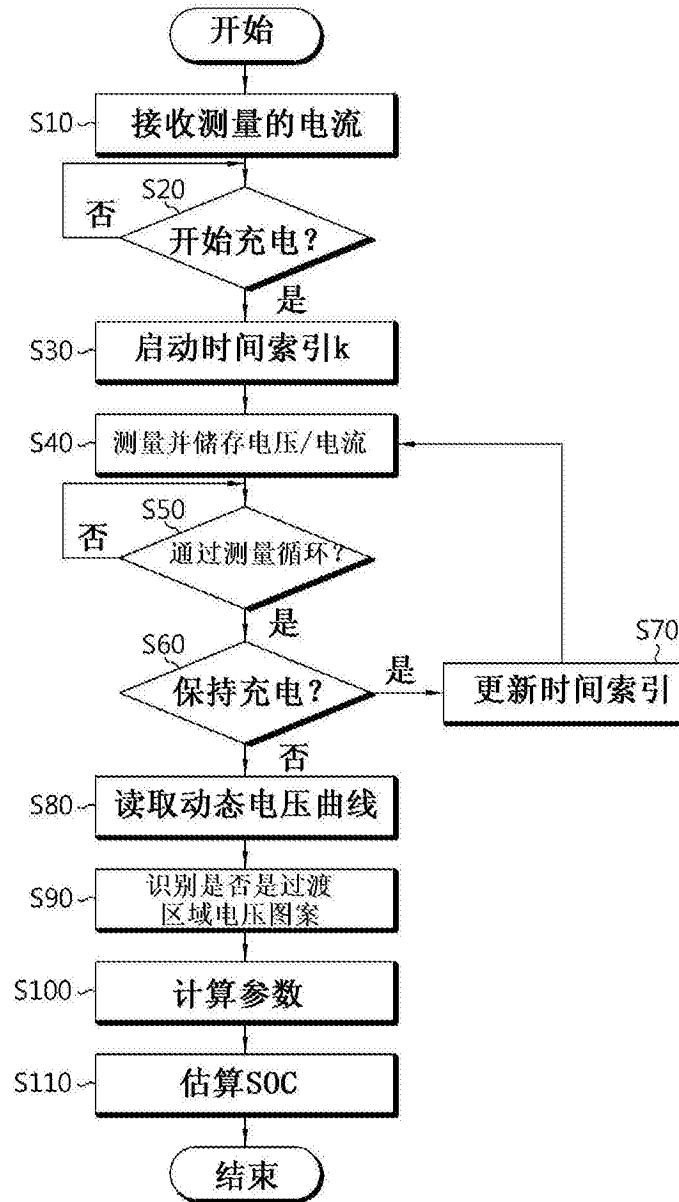


图11