(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105830267 A
(43)申请公布日 2016.08.03

(21)申请号 201480069565.3

(22)申请日 2014.09.03

(30)优先权数据
2013-263675 2013.12.20 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.06.20

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/073193 2014.09.03

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/093103 JA 2015.06.25

(71)申请人 三菱电机株式会社
地址 日本东京

(72)发明人 吉濑万希子 马殿进路 吉冈省二

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 李今子

(51)Int.Cl.
H01M 10/04(2006.01)
H01M 10/058(2006.01)
H01M 10/48(2006.01)

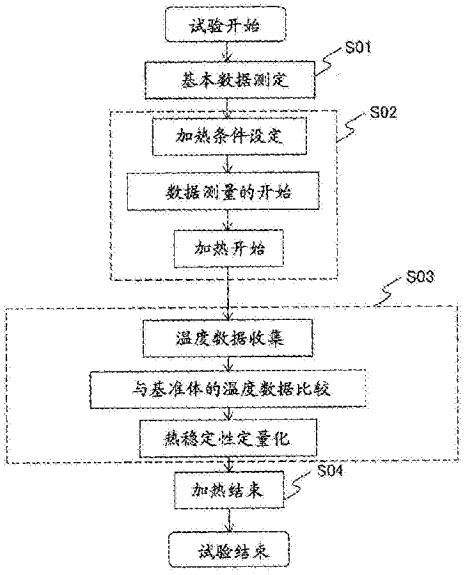
权利要求书1页 说明书10页 附图10页

(54)发明名称

蓄电器件的稳定性评价试验装置以及稳定性评价试验方法

(57)摘要

得到能够定量地评价蓄电器件的稳定性的蓄电器件的稳定性评价试验装置以及稳定性评价试验方法。具备:运转/试验控制部,将作为试验对象的被试验体蓄电器件的SOC设定为预先决定的值,并且将作为比较对象的基准体蓄电器件的SOC设定为比被试验体蓄电器件的SOC低的值;试验数据收集部,测定被试验体蓄电器件的温度以及基准体蓄电器件的温度;以及评价解析部,根据由试验数据收集部测定出的蓄电器件的温度,分别计算被试验体蓄电器件以及基准体蓄电器件的自身发热量,并且根据被试验体蓄电器件以及基准体蓄电器件的自身发热量的比,评价被试验体蓄电器件的稳定性。



CN 105830267 A

1.一种蓄电器件的稳定性评价试验装置，进行针对蓄电器件的稳定性的评价试验，所述稳定性评价试验装置的特征在于，具备：

运转/试验控制部，将作为试验对象的被试验体蓄电器件的SOC设定为预先决定的值，并且将作为比较对象的基准体蓄电器件的SOC设定为比所述被试验体蓄电器件的SOC低的值；

试验数据收集部，测定所述被试验体蓄电器件的温度以及所述基准体蓄电器件的温度；以及

评价解析部，根据由所述试验数据收集部测定出的蓄电器件的温度，分别计算所述被试验体蓄电器件以及所述基准体蓄电器件的自身发热量，并且根据所述被试验体蓄电器件以及所述基准体蓄电器件的自身发热量的比，评价所述被试验体蓄电器件的稳定性。

2.根据权利要求1所述的蓄电器件的稳定性评价试验装置，其特征在于，

所述运转/试验控制部通过对所述被试验体蓄电器件以及所述基准体蓄电器件进行加热，从而使所述被试验体蓄电器件以及所述基准体蓄电器件以一定速度升温。

3.根据权利要求2所述的蓄电器件的稳定性评价试验装置，其特征在于，

所述运转/试验控制部在使所述被试验体蓄电器件以及所述基准体蓄电器件以一定速度升温时，对具有与所述被试验体蓄电器件以及所述基准体蓄电器件同等的质量且热容量已知的参考体进行加热，以向蓄电器件以及该参考体的热输入量成为同等，

所述评价解析部通过将蓄电器件的温度特性与该参考体比较，从而评价所述被试验体蓄电器件的稳定性。

4.根据权利要求1所述的蓄电器件的稳定性评价试验装置，其特征在于，

还具备基本数据收集部，在试验开始之前，所述基本数据收集部针对所述基准体蓄电器件以及所述被试验体蓄电器件，进行对于稳定性的定量化所需的测定，收集数据，

所述评价解析部根据由所述基本数据收集部收集到的数据，评价所述被试验体蓄电器件的稳定性。

5.一种蓄电器件的稳定性评价试验方法，利用进行针对蓄电器件的稳定性的评价试验的蓄电器件的稳定性评价试验装置来执行，所述稳定性评价试验方法的特征在于，具有：

将作为试验对象的被试验体蓄电器件的SOC设定为预先决定的值的步骤；

将作为比较对象的基准体蓄电器件的SOC设定为比所述被试验体蓄电器件的SOC低的值的步骤；

测定所述被试验体蓄电器件的温度以及所述基准体蓄电器件的温度的步骤；

根据由所述试验数据收集部测定出的蓄电器件的温度，分别计算所述被试验体蓄电器件以及所述基准体蓄电器件的自身发热量的步骤；以及

根据所述被试验体蓄电器件以及所述基准体蓄电器件的自身发热量的比来评价所述蓄电器件的稳定性的步骤。

蓄电器件的稳定性评价试验装置以及稳定性评价试验方法

技术领域

[0001] 本发明涉及进行针对由锂离子电池等构成的蓄电器件的稳定性的评价试验的蓄电器件的稳定性评价试验装置以及稳定性评价试验方法。

背景技术

[0002] 近年来，以低碳社会为背景，进行着镍氢电池、锂离子电池等二次电池、双电层电容器、燃料电池等蓄电器件的开发。其中，关于锂离子电池，不仅是以往的便携用设备，作为EV、HEV、以及智能电网等的系统联系用的大型设备电源的应用扩大也正在进行着。

[0003] 被用作这些大型设备电源的锂离子电池相比于以往的便携设备用电源，进行着大型化、大容量化，在选定这样的大容量电池时，不仅鉴定电池特性、寿命是必要不可缺少的，鉴定热稳定性、电稳定性等稳定性、可靠性也是必要不可缺少的。另外，在一定数量的蓄电器件中，锂离子电池的能量密度高，在发生了产品的误使用、制造上的问题等所致的内部短路的情况下，存在达到热失控的可能性。

[0004] 因此，关于锂离子电池，在国内外制定有各种各样的与安全性相关的标准(例如，参照非专利文献1)。另外，在这些标准中，针对锂离子电池，提示了进行各种稳定性评价试验时的试验方法、试验条件。

[0005] 但是，在非专利文献1中，是如下评价方法：使用决定的试验方法，在一定的试验条件下实施稳定性评价试验，按照有无引燃、破裂来判断的○×式，所以存在无法定量地评价稳定性这样的问题。

[0006] 因此，针对这样的问题，提出了实施稳定性评价试验，将所发生的事件内容排序为多个等级，根据其等级对稳定性进行级别划分的方法(例如，参照非专利文献2)。

[0007] 但是，在非专利文献2中，针对完全相同的规格的电池，即使在多个同样的条件下实施评价试验，也未必全部都成为相同的事件内容，存在根据发生的事件内容对该电池的稳定性进行定量化是极其困难的这样的问题。

[0008] 因此，针对这样的问题，提出了如下方法：通过对使能够进行锂离子的吸藏放出的正极与负极隔着隔膜对置并包含表示锂离子传导性的非水电解液的锂二次电池构造体进行热分析，从而评价锂离子电池以及其结构材料的热稳定性(例如，参照专利文献1)。

[0009] 在该专利文献1中，使用作为包括构成被试验体的材料和至少1个以上不同的材料的基准试验体的锂离子电池构造体，通过该基准试验体与被试验体的发热量的比较，定量地评价材料的热稳定性。

[0010] 专利文献1：日本特开2010－97835号公报

[0011] 非专利文献1：“産業用リチウム二次電池の単電池及び電池システム－第2部：安全性要求事項”，JIS C 8715－2，日本工業規格(“产业用锂离子二次电池的单电池以及电池系统-第2部：安全性要求事项”，JIS C 8715－2，日本工业标准)

[0012] 非专利文献2：Daniel H.Doughty等著，“FreedomCAR Electrical Energy Storage System Abuse Test Manual for Electric and Hybrid Electric Vehicle

Applications”,SAND2005－3123,August 2006

发明内容

[0013] 但是,在以往技术中,存在以下那样的课题。

[0014] 在专利文献1所记载的方法中,作为电极、隔膜以及电解液等构成部件和它们的组合即电池构造体的发热量即使能够定量化,在实际电池中,其热稳定性也根据基于电池外装的材质的吸热和发热、基于形状的散热性、电池构造体内的部件的比例而变化。

[0015] 因此,存在无法评价实际电池中的热稳定性这样的问题。另外,还存在对于发热量的测定需要热量计等分析装置这样的问题。进而,还存在大部分实际电池过大而无法设置于分析装置这样的问题。

[0016] 本发明是为了解决如上所述的课题而完成的,其目的在于得到能够在实施稳定性评价试验时,针对被试验体蓄电器件,收集对于评价稳定性所需且合适的数据,根据其结果评价解析详细内容,定量地评价蓄电器件的稳定性的蓄电器件的稳定性评价试验装置以及稳定性评价试验方法。

[0017] 本发明涉及蓄电器件的稳定性评价试验装置,进行针对蓄电器件的稳定性的评价试验,其中,所述稳定性评价试验装置具备:运转/试验控制部,将作为试验对象的被试验体蓄电器件的SOC设定为预先决定的值,并且将作为比较对象的基准体蓄电器件的SOC设定为比被试验体蓄电器件的SOC低的值;试验数据收集部,测定被试验体蓄电器件的温度以及基准体蓄电器件的温度;以及评价解析部,根据由试验数据收集部测定出的蓄电器件的温度,分别计算被试验体蓄电器件以及基准体蓄电器件的自身发热量,并且根据被试验体蓄电器件以及基准体蓄电器件的自身发热量的比,评价被试验体蓄电器件的稳定性。

[0018] 另外,本发明的蓄电器件的稳定性评价试验方法利用进行针对蓄电器件的稳定性的评价试验的蓄电器件的稳定性评价试验装置来执行,具有:将作为试验对象的被试验体蓄电器件的SOC设定为预先决定的值的步骤;将作为比较对象的基准体蓄电器件的SOC设定为比被试验体蓄电器件的SOC低的值的步骤;测定被试验体蓄电器件的温度以及基准体蓄电器件的温度的步骤;根据由试验数据收集部测定出的蓄电器件的温度,分别计算被试验体蓄电器件以及基准体蓄电器件的自身发热量的步骤;以及根据被试验体蓄电器件以及基准体蓄电器件的自身发热量的比来评价蓄电器件的稳定性的步骤。

[0019] 根据本发明的蓄电器件的稳定性评价试验装置以及稳定性评价试验方法,将作为试验对象的被试验体蓄电器件的SOC设定为预先决定的值,并且将作为比较对象的基准体蓄电器件的SOC设定为比被试验体蓄电器件的SOC低的值,根据测定出的被试验体蓄电器件的温度以及基准体蓄电器件的温度,分别计算被试验体蓄电器件以及基准体蓄电器件的自身发热量,并且根据被试验体蓄电器件以及基准体蓄电器件的自身发热量的比,评价被试验体蓄电器件的稳定性。

[0020] 因此,能够得到能够定量地评价蓄电器件的稳定性的蓄电器件的稳定性评价试验装置以及稳定性评价试验方法。

附图说明

[0021] 图1是示出本发明的实施方式1的蓄电器件的稳定性评价试验装置的概略结构的

框图。

[0022] 图2是示出本发明的实施方式1的蓄电器件的稳定性评价试验装置的结构的立体图。

[0023] 图3是示出本发明的实施方式1的蓄电器件的稳定性评价试验装置的试验工序的流程图。

[0024] 图4是示出本发明的实施方式1的小型圆筒形锂离子电池的剖面示意图。

[0025] 图5是示出本发明的实施例1的加热试验时的参考体电池温度以及基准体电池温度的时间推移的说明图。

[0026] 图6是示出本发明的实施例1的加热试验时的温度的时间推移的图5的扩大图。

[0027] 图7是示出本发明的实施例1的加热试验时的参考体电池温度以及被试验体电池温度的时间推移的说明图。

[0028] 图8是示出本发明的实施例1的加热试验时的温度的时间推移的图7的扩大图。

[0029] 图9是示出本发明的实施例1的加热试验时的A值的说明图。

[0030] 图10是示出本发明的实施例3的加热试验时的各SOC的被试验体电池与参考体的温度差的时间推移的说明图。

[0031] 图11是示出本发明的实施例3的加热试验的试验结果的说明图。

[0032] 图12是示出本发明的实施例5的加热试验的试验结果的说明图。

具体实施方式

[0033] 以下，使用附图，说明本发明的蓄电器件的稳定性评价试验装置以及稳定性评价试验方法的优选的实施方式，但在各图中，关于相同或者相当的部分，附加相同的符号进行说明。

[0034] 实施方式1.

[0035] 图1是示出本发明的实施方式1的蓄电器件的稳定性评价试验装置的概略结构的框图。在图1中，该稳定性评价试验装置是实施作为试验对象的蓄电器件1(主体)的稳定性评价试验的装置，运转/试验控制部11具备基本数据收集部12、试验数据收集部13、评价解析部14以及显示部15。

[0036] 运转/试验控制部11从外部对蓄电器件1施加加热、充电、短接、钉刺等操作。基本数据收集部12收集蓄电器件1的试验前的基本的特性数据。另外，根据试验的种类，在运转/试验控制部11中，决定试验所需的基本特性，来自基本数据收集部12的数据被反馈到运转/试验控制部11，反映到试验控制。另外，在基本数据收集部12中，收集试验电池的容量、阻抗、电压、温度等数据。

[0037] 试验数据收集部13根据来自运转/试验控制部11的指令，收集实际试验中的测量数据。评价解析部14对收集到的数据进行评价解析。显示部15显示解析结果。另外，由基本数据收集部12收集到的数据作为评价解析部14的基本数据被蓄积。

[0038] 图2是示出本发明的实施方式1的蓄电器件的稳定性评价试验装置的结构的立体图。此处，关于稳定性评价试验的种类为加热试验的情况下的热稳定性评价试验装置，示出用于作为蓄电器件的一个例子的小型锂离子电池的加热试验装置的结构。

[0039] 在图2中，烤箱21具备加热机构，是循环式热风炉、恒温槽、送风烤箱等，只要能够

对电池进行加热则不限于此。另外，加热温度范围优选能够进行室温～200℃以上加热，加热速度优选能够在0.01～10℃/min的范围任意地调节。

[0040] 在烤箱21中，有门以及观察用的窗22(透明的窗)，能够从烤箱21的外侧监视试验时的蓄电器件(以下，还称为“电池”)的状态。另外，在烤箱21的顶部，连接有用于对在试验时产生的气体进行排气的排气管23。

[0041] 另外，在观察窗22的外面，设置有监视电池的状态的视频摄像机24。视频摄像机24是CCD摄像机等，只要能够隔着烤箱21的观察窗22监视试验时的状态并进行记录即可。另外，电池的状态的监视不仅可以是电池的摄影，而且还可以监视气体放出时的压力、放出气体量。

[0042] 在烤箱21的内部，设置有两台夹具25，分别夹持、固定参考体电池26a以及被试验体电池26b。在参考体电池26a以及被试验体电池26b的表面，贴附有温度测量用的热电偶27a、27b，与设置于烤箱21的外部的数据记录器28连接，收集数据。另外，利用聚酰亚胺带(kapton tape)等耐热带将热电偶的前端贴附于电池表面，但优选将贴附部利用绝热材料等进行包覆等，使得不受外部气体的影响。

[0043] 另外，与热电偶27a、27b分开地设置有测量离开了不受来自电池的发热的影响的程度的距离的场所的环境温度的热电偶27c，同样地与数据记录器28连接，输入数据，对烤箱21的温度调节功能实施反馈，进行温度调节。由数据记录器28收集到的数据被输入到PC29，通过PC29内的评价解析部14被解析。

[0044] 此处，温度测量不限于热电偶，还可以是热敏电阻、测温电阻体等，只要能够测定0～1000℃程度的温度并能够输出其结果则可以是任意的。另外，温度测量不仅是试验对象的电池表面，而且还可以进行电池内部、电池端子部、气体放出阀附近的环境温度的测量。

[0045] 另外，测量部位不仅可以是1个部位，还可以是多个部位。另外，在该实施方式1中，将热电偶27a、27b贴附于电池表面的中部，但在容量大的电池等中，也可以为了更准确地测量电池内部的温度，将热电偶贴附在端子部、端子部附近。

[0046] 另外，在监视参考体电池26a以及被试验体电池26b的电压、阻抗的情况下，将Ni接线片等焊接于电池的正、负极，利用附带有引线的夹子等夹着该接线片，利用数据记录器28等进行监视。在该情况下，电压测量用的电缆与Ni端子连接，电缆通过烤箱21壁面的凸缘等的贯通孔(未图示)连接于数据记录器28。

[0047] 图3是示出本发明的实施方式1的蓄电器件的稳定性评价试验装置的试验工序的流程图。此处，关于稳定性评价试验的种类为加热试验的情况下的热稳定性评价试验装置，示出试验工序。

[0048] 首先，当试验开始时，测定试验电池的基本数据(步骤S01)。在该工序中，当根据运转/试验控制部11的指令而试验开始时，测定进行试验的蓄电器件1的充放电容量。而且，有时不仅测定充放电容量，还测定蓄电器件的阻抗、直流内部电阻以及蓄电器件的外形尺寸等。

[0049] 另外，在测定蓄电器件1的充放电容量的工序中，设置与图1所示的蓄电器件1以及运转/试验控制部11连接的充放电容量测定部(未图示)并进行测定，但容量测定以及其它测定也可以在热稳定性评价试验之前在其它场所进行，另外，还有在试验之后也进行测定的情况。另外，在这些测定值已知的情况下，能够进行省略。

[0050] 接着，执行加热试验开始的工序(步骤S02)。具体而言，设定加热条件，开始温度、电压等数据的测量，开始加热。此时，升温条件也可以是以一定速度稳定地进行加热的方法或控制成以一定速度升温至某个设定温度并在达到设定温度之后保持该温度的条件。

[0051] 另外，加热方法适于热风加热、加热器加热、电磁感应加热、介电加热、红外线加热等，但不限于此。只要具有对蓄电器件1连续地提供热量而进行加热，控制该热量的机构，则不限于此。

[0052] 接下来，执行热稳定性评价的工序(步骤S03)。具体而言，收集测量数据，实施基准体电池的数据与被试验体电池的数据的比较解析，对热稳定性进行定量化。

[0053] 此处，用于比较的评价特性主要是电池温度的时间变化，但电池电压、阻抗、电池的内压等根据情况也可能成为定量化的指标。另外，在蓄电器件1的稳定性评价试验的种类是例如外部短接试验的情况下，用于比较的评价特性不仅是温度、电池电压，还有是电流等的情况。

[0054] 接着，在由评价解析部14进行的热稳定性的定量化完成之后，加热结束(步骤S04)，在降温至预定的电池温度之后，试验结束。

[0055] 另外，详细内容后述，但基准体电池的SOC(State Of Charge:充电状态)设定得比被试验体电池的SOC低。优选的是50％以下。此处，通过降低基准体电池的SOC，从而不热失控而能够测定基准体电池的发热量，所以能够进行与SOC高的被试验体电池的发热量的比较。另外，一般情况下，蓄电器件的存储SOC通常是0～40％左右，所以也可以设定为其电池的存储推荐SOC。另外，还推荐作为放电状态的0％。另外，被试验体电池的SOC通常优选设为100％，但在评价稳定性的SOC依赖性等时，优选制作几个不同的SOC的电池来进行评价。

[0056] 此处，详细地说明上述热稳定性评价的工序(步骤S03)。首先，为了获取基准体电池的温度数据，实施作为比较对象的基准体电池的加热试验。在该方法中，在被试验体电池之前实施基准体电池的加热试验。另外，在进行基准体电池、被试验体电池的加热时，同时加热具有与各个电池同等的热容量的参考体，从而能够准确地计算各个电池的自身发热量。

[0057] 在该情况下，优选烤箱21内的温度分布是均匀的，试验体电池与基准体电池的设置距离至少离开100mm以上。这是因为如果由于来自被试验体电池的自身发热而存在向参考体的热输入，则存在对热稳定性的导出精度造成影响的担忧。另外，不仅是烤箱加热，在利用加热器等直接进行加热的情况下，需要使提供到各个电池以及参考体的热量相同。

[0058] 另外，作为参考体，优选是与基准体电池以及被试验件体电池相同的电池，是注液之后的电位操作未进行的状态的电池。另外，优选纯铝、氧化铝等、其热容量是已知的且具有与试验电池同等的热容量的参考体。

[0059] 图4是示出本发明的实施方式1的小型圆筒形锂离子电池的剖面示意图。在图4中，该锂离子电池通过将外装罐31、封口盖32、密封垫33都铆接，从而成为密闭构造。另外，封口盖32一般是正极端子。

[0060] 另外，将层叠正极34、负极35以及隔膜36的各个而成的物体进行卷绕，构成电池体。另外，在该电池体的中心部，插入有芯棒37。另外，负极端子是将负极接线片38与外装罐31焊接而形成的。另外，正极接线片39被焊接于安全阀40，根据电池内部的压力上升进行动作。

[0061] 上部绝缘板41以及下部绝缘板42分别发挥防止电池体与罐壁以及安全阀40接触的作用。另外，根据情况，还有时插入PTC(Positive Temperature Coefficient:正温度系数)等热电阻体43。

[0062] 以下，说明该实施方式1中的实施例1～4和用于与实施例1～4比较的比较例1。另外，本发明不限定于所记载的实施例。

[0063] 实施例1.

[0064] 在实施例1中，将作为正极活性物质的96wt％的钴酸锂($LiCoO_2$)、作为导电助剂的1.5wt％的乙炔黑、作为粘合剂(粘接剂)的PVDF(PolyVinylidene DiFluoride:聚偏氟乙烯)的NMP(N－MethylPyrrolidone:N－甲基吡咯烷酮)溶液以PVDF成为整体的2.5wt％的方式混合，使4wt％分散到作为分散介质的NMP，由此进行调整，得到正极活性物质膏。

[0065] 接下来，将该正极活性物质膏涂敷于作为正极集电体的厚度18μm的铝箔的两面，在115℃下干燥之后，通过压力机进行轧制，调整正极的孔隙率，得到正极。

[0066] 另外，将作为负极活性物质的97wt％的球状人造石墨、作为粘合剂的苯乙烯－丁二烯橡胶(SBR:Styrene Butadiene Rubber)、作为增粘剂的羧甲基纤维素(CMC:CarboxyMethylCellulose)溶液以及水混合，制作负极活性物质膏。

[0067] 接下来，将该负极活性物质膏涂敷于作为负极集电体的厚度14μm的铜箔的两面，在110℃下干燥之后，通过压力机进行轧制，调整负极的孔隙率，得到负极。

[0068] 另外，将铝制的正极接线片39安装于正极34的集电体，将镍制的负极接线片38安装于负极35的集电体。之后，在正极34与负极35之间，卷绕由聚乙烯制的微多孔膜构成的隔膜36，构成电池体。

[0069] 将该电池体收纳于对铁实施镀镍而成的外装罐31，将芯棒37插入电池体的中心部，将下部绝缘板42配置于电池体的下部，将负极端子焊接于外装罐31的内侧。在焊接之后，配置上部绝缘板41。

[0070] 之后，将正极引线焊接于内压动作式的安全阀40，减压注入使六氟磷酸锂按照1mol/l的比例溶解到作为电解液的碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯的混合溶剂而成的溶液。接着，经由密封垫33而利用封口盖32对作为电池容器的外装罐31的开口端部进行封口，从而制作圆筒形锂离子电池。将该注液之后的电池作为参考体电池。

[0071] 另外，针对同样地制作出的电池，以低电流预备充电2小时之后，以0.2It(1It是将蓄电器件的全部蓄电容量按照1hr放电的电流值)充电3小时至4.2V，设为SOC100％之后，以0.2It放电至2.5V，设为SOC0％，求出电池的放电容量，是2200mAh。

[0072] 此处，将该电池作为基准体电池，将参考体电池以及基准体电池在30℃的循环式烤箱内用夹具夹着而设置，对各个贴附热电偶，放置2小时之后，以4℃/min的升温速度升温至150℃，接着在150℃下保持3小时之后进行降温。图5示出相对此时的时间经过的环境温度、参考体电池温度以及基准体电池温度。

[0073] 在图5中，环境温度是从基准体电池离开约50mm的空间的温度，是烤箱的温度调节用的热电偶的输出。另外，参考体电池以及基准体电池的温度比环境温度慢地上升，在以与环境温度大致相同的速度升温之后，比环境温度慢约500秒达到150℃。之后，是大致恒定值。

[0074] 图6是示出本发明的实施例1的加热试验时的温度的时间推移的图5的扩大图。在

图6中，相比于参考体电池的温度分布，基准体电池的温度分布向高温侧推移。此时，如果热容量相同，则基准体电池与参考体电池的温度差(图中的斜线部)表示发热速度之差，斜线部面积作为相对的自身发热量而通过下式(1)表示。

[0075] $Q1=C\times\int_{t0\rightarrow t1}(Ti-T0)dt$ • • •(1)

[0076] 在上述式(1)中，C表示参考体以及基准体电池的热容量，t0表示加热开始时的时间，t1表示电池温度达到设定温度之后经过3小时之后的时间，Ti表示基准体电池温度，T0表示参考体电池温度。另外，将相对此时的时间的基准体电池温度数据预先输入到稳定性评价试验装置的评价解析部14(参照图1)。

[0077] 接下来，针对与参考体电池同样地制作出的电池，以恒定电流预备充电2小时之后，以0.2It充电3小时至4.2V，以0.2It放电至2.5V，测定放电容量。另外，针对该电池，以0.2It充电3小时至4.2V，设为SOC100％，作为被试验体电池。

[0078] 此处，将参考体电池以及被试验体电池在30℃的循环式烤箱内用夹具夹着而设置，对各个贴附热电偶，放置2小时之后，以4℃/min的升温速度升温至150℃，接着在150℃下保持3小时之后进行降温。图7示出相对此时的时间经过的环境温度、参考体电池温度以及被试验体电池温度。另外，图8示出图7的扩大图。

[0079] 在图7、8中，被试验体电池的温度分布在急剧地上升至150℃之后临时急剧下降，再次急剧上升。这是因为由于电池内部的压力上升，正极铆接部打开而内压被释放出。将此时的被试验体电池的自身发热量作为与参考体电池的差分(图中的斜线部)而通过下式(2)计算。另外，针对温度比参考体电池低的部分，计算为负的值。

[0080] $Q2=C\times\int_{t0\rightarrow t2}(Ti-T0)dt$ • • •(2)

[0081] 在上述式(2)中，C表示参考体以及被试验体电池的热容量，t0表示加热开始时的时间，t2表示电池温度达到设定温度之后经过3小时之后的时间，Ti表示被试验体电池温度，T0表示参考体电池温度。

[0082] 此处，将基准体电池的自身发热量与被试验体电池的自身发热量的比例设为A＝Q2/Q1，能够通过A值的大小进行热稳定性的定量化。

[0083] 即，能够通过根据结合了周围环境、蓄电器件主体的状态的蓄电器件的自身发热量的大小对热稳定性进行定量化而判断加热试验中的蓄电器件的热稳定性。此处所说的周围环境意味着加热试验时的来自蓄电器件的放热。

[0084] 另外，蓄电器件主体的状态表示蓄电器件的构造上的安全功能(安全阀、隔膜的断开功能、PTC等)、外装罐的强度、蓄电器件内部的构造等、被认为对蓄电器件有热影响的主要原因。使用蓄电器件的温度数据而计算出的自身发热量Q1以及Q2结合了周围环境、蓄电器件主体的状态。

[0085] 因此，通过对基准体电池的自身发热量与被试验体电池的自身发热量的比例A＝Q2/Q1进行数字化，从而不是表示单纯的蓄电器件的热稳定性，还表示蓄电器件的安全性。即，将自身发热量相对作为某个基准的SOC中的自身发热量是几倍这样的情况作为安全性的评价指标。

[0086] 按照上述要领针对SOC75％、SOC50％的被试验体电池也实施同样的加热试验，求出A值。图9示出将SOC0％的A值设为1的情况下的SOC50％、SOC75％、SOC100％各自的A值。在图9中，该试验电池的热稳定性按照SOC0％、50％、75％、100％的顺序下降，特别在SOC100％

的情况下，可知热稳定性急剧地下降。

[0087] 实施例2.

[0088] 在实施例2中，制作正极以及负极与实施例1不同的锂离子电池，作为基准体电池以及被试验体电池。该锂离子电池除了使用与实施例1同样的钴酸锂来作为正极，将每单位面积的涂敷量设为实施例1的1.5倍而将正极活性物质膏涂敷到厚度16μm的铝集电箔上以外，与实施例1同样地制作。

[0089] 另外，关于负极，除了将负极活性物质膏的涂敷量以实施例1的1.5倍量涂敷到厚度8μm的铜集电箔上以外，也与实施例1同样地制作。接下来，使用该正极、负极以及隔膜，与实施例1同样地制作小型圆筒形锂离子电池。

[0090] 接着，针对该锂离子电池，将基准体电池的SOC设为0％，将被试验体电池的SOC设为100％，实施与实施例1同样的加热试验的结果，当将基准体电池的A值设为1时，被试验体电池的A值为135.2，相比于实施例1的SOC100％的被试验体电池，是2倍以上的数值。

[0091] 因此，该实施例2的锂离子电池的A值比实施例1的锂离子电池高，所以可知为热稳定性低。如上所述，通过比较基准体电池自身发热量与被试验体电池的自身发热量的比(A值)，从而在种类不同的电池中也能够进行热稳定性的定量比较。

[0092] 实施例3.

[0093] 在实施例3中，说明通过不使用电池而使用热容量已知的物质来作为参考体，从而对试验电池的热稳定性进行定量化。此处，除了作为参考体而使用了与在实施例1中制作出的锂离子电池相同的质量的铝制圆柱体以外，还与实施例1同样地制作各SOC的锂离子电池，将SOC0％的电池作为基准体电池，将SOC50、75、100％的电池作为被试验体电池而实施同样的试验。

[0094] 图10是示出本发明的实施例3的加热试验时的各SOC的被试验体电池与参考体的温度差的时间推移的说明图。在图10中，将各SOC的被试验体电池与参考体的温度差相对经过时间而进行绘制。这样，通过绘制与参考体的温度差，从而能够评价使被试验体电池升温时的吸热和发热。

[0095] 在图10中，SOC50％、75％的电池在升温之后相对参考体，温度为负，表示吸热，所以将相对参考体表示正的值的部分当作发热，计算各个面积，将SOC50％作为基准体电池，取相对于此的面积比，由此作为发热量比。

[0096] 图11是示出本发明的实施例3的加热试验的试验结果的说明图。在图11中，示出了各SOC的被试验体电池的发热量比。在图11中，可知相对SOC50％，SOC75％、100％的发热量比大。通过使用上述发热量比，从而在种类不同的电池中也能够进行热稳定性的定量比较。

[0097] 比较例1.

[0098] 在比较例1中，将额定容量10Ah、名义电压3.7V的锂离子电池X以0.2It充电3小时至4.2V，设为SOC100％。接着，将该电池设置于烤箱内，以3℃/min升温至150℃，保持3小时。之后，与实施例1同样地，设置具有与该电池同等的热容量的铝制的参考体，同时地进行加热。此时，根据与参考体的面积差而计算出的上述式(1)中的$\int t1 \rightarrow t2(Ti - T0)dt$的值为9300℃·sec。

[0099] 接下来，将额定容量1.2Ah、名义电压3.7V的锂离子电池Y以0.2It充电3小时至4.2V，设为SOC100％。接着，将该电池与电池X同样地与相同的热容量的铝参考体一起设置

于烤箱内，以3℃/min升温至150℃，保持3小时。此时，∫t1→t2(Ti－T0)dt的值为7520℃·sec。

[0100] 此处，预想如果比较两者的∫t1→t2(Ti－T0)dt的值，则电池X的一方大，自身发热量大，但将各个电池的加热上限温度设为155℃而进行了同样的试验的结果，电池Y引燃。这样，可知如果只是比较自身发热量，则无法掌握蓄电器件的准确的热稳定性。

[0101] 实施例4.

[0102] 在实施例4中，针对上述比较例1的各个锂离子电池，以0.2It充电3小时至4.2V，设为SOC100％之后，以0.2It放电至2.5V，设为SOC0％，得到基准体电池X以及Y。

[0103] 之后，针对基准体电池X，与比较例1同样地设置具有与该电池同等的热容量的铝制的参考体，以3℃/min升温至150℃之后，在150℃下保持。此时，上述式(1)中的∫t1→t2(Ti－T0)dt的值为2640℃·sec。

[0104] 接下来，针对基准体电池Y，与比较例1同样地，设置具有与该电池同等的热容量的铝制的参考体，以3℃/min升温至150℃之后，在150℃下保持。此时，∫t1→t2(Ti－T0)dt的值为870℃·sec。

[0105] 接着，针对锂离子电池X以及Y，分别通过与基准体电池的Q的比较而求出A值，可知电池X为3.52，电池Y为8.64，电池Y的一方大，热稳定性低。

[0106] 实施例5.

[0107] 在实施例5中，针对额定容量1.8Ah、名义电压3.6V的贩售圆筒形锂离子电池，以2It充电3小时至4.2V，设为SOC100％。之后，以0.2It放电至2.75V，设为SOC0％，求出电池的放电容量，是1.81Ah。将该电池作为基准体电池。

[0108] 另外，将与该电池相同的电池以0.2It充电3小时至4.2V，作为设为SOC100％的被试验体电池C。该被试验体电池C的SOC0％的25℃、0.1Hz下的阻抗为90mΩ。另外，在25℃的环境下，将与该电池相同的电池以0.5It从2.5V至4.2V反复200个循环而实施了充放电之后的放电容量为1.31Ah(将其作为被试验体电池D)。该电池的循环之后的0.1Hz下的阻抗为136mΩ。

[0109] 接下来，针对同样的电池，在5℃的环境下，以1It从2.5V至4.2V反复100个循环而实施了充放电之后的放电容量为1.30Ah(将其作为被试验体电池E)。该电池的循环之后的0.1Hz下的阻抗为91mΩ。

[0110] 此处，将具有与这些电池相同的热容量的铝制圆柱体用作参考体，将基准体电池在30℃的循环式烤箱内用夹具夹着而设置，对各个贴附热电偶，放置2小时之后，以4℃/min的升温速度升温至150℃，接着在150℃下保持3小时。另外，针对被试验体电池C、D、E也实施同样的试验，针对这些试验结果，与实施例1同样地求出各个A值。图12示出将基准体电池的A值设为1时的被试验体电池C、D、E的A值。

[0111] 根据以上的结果，可知被试验体电池D、E虽然放电容量同等，但在其热稳定性中存在大的差，被试验体电池E的安全性级别低。另外，根据SOC0％的各个电池的阻抗，可知被试验体电池E的阻抗低，发生了安全性级别下降的劣化。如上所述，在区分使用过程中或者使用结束时劣化的蓄电器件的再利用的能/不能时，也能够应用本评价试验装置。

[0112] 如以上那样，根据实施方式1、实施例1～5，将作为试验对象的被试验体蓄电器件的SOC设定为预先决定的值，并且将作为比较对象的基准体蓄电器件的SOC设定为比被试验

体蓄电器件的SOC低的值，根据测定出的被试验体蓄电器件的温度以及基准体蓄电器件的温度，分别计算被试验体蓄电器件以及基准体蓄电器件的自身发热量，并且根据被试验体蓄电器件以及基准体蓄电器件的自身发热量的比，评价被试验体蓄电器件的稳定性。

[0113] 另外，被试验体蓄电器件以及基准体蓄电器件被加热，以一定速度升温。

[0114] 另外，在使被试验体蓄电器件以及基准体蓄电器件以一定速度升温时，具有与被试验体蓄电器件以及基准体蓄电器件同等的质量且热容量已知的参考体以向蓄电器件以及该参考体的热输入量成为同等的方式被加热，通过将蓄电器件的温度特性与该参考体比较，从而评价被试验体蓄电器件的稳定性。

[0115] 因此，能够针对种类、容量、使用历史、大小不同的蓄电器件，定量地评价蓄电器件的稳定性。

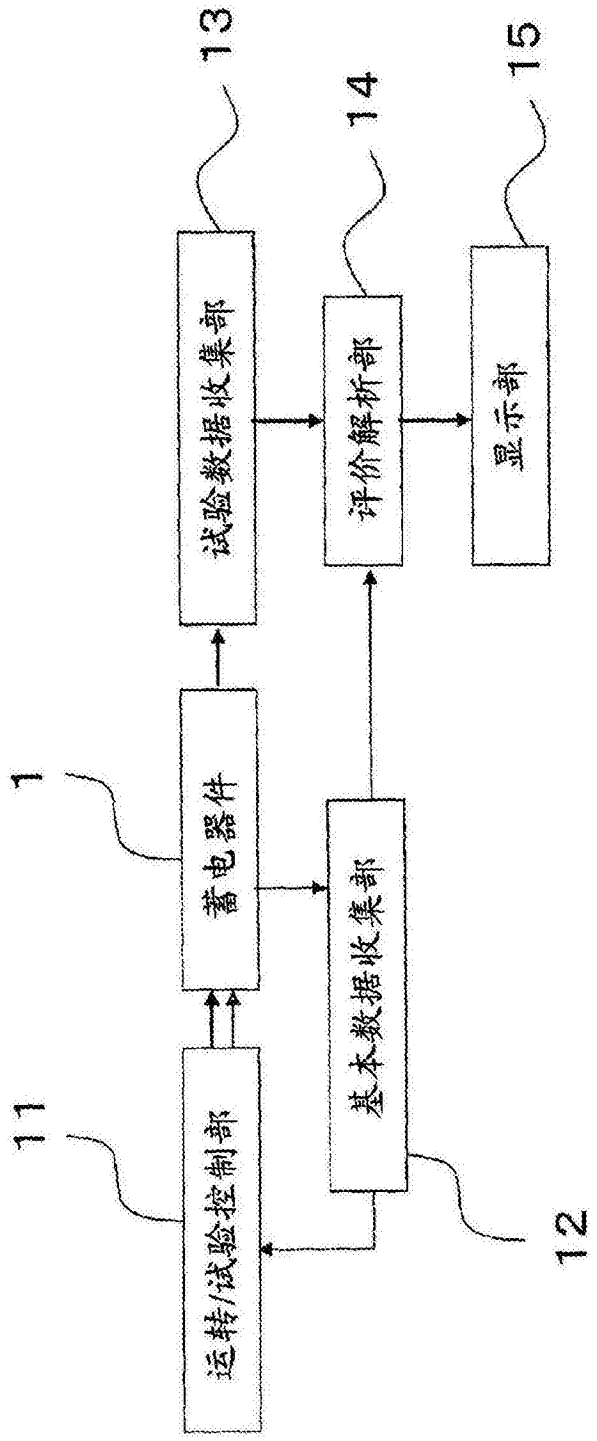


图1

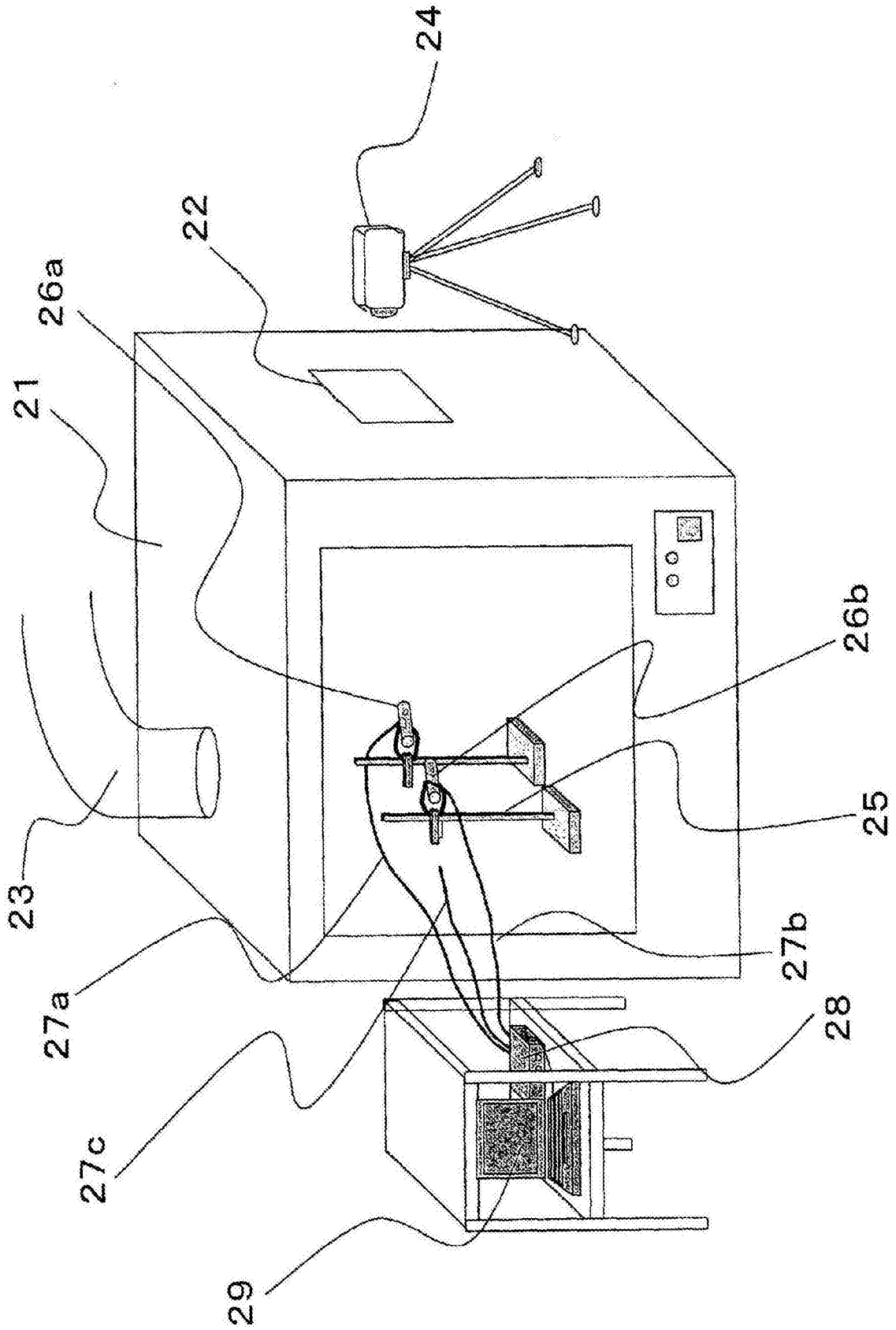


图2

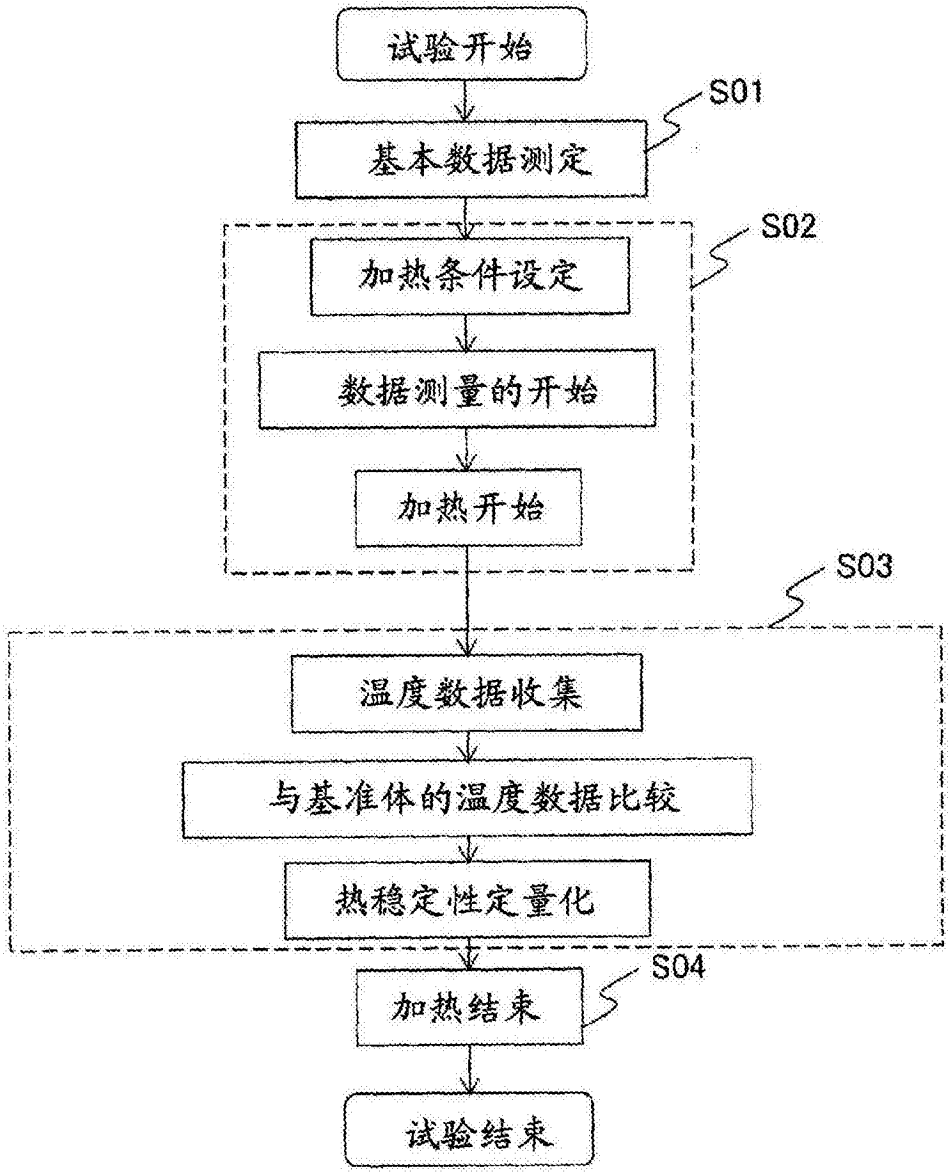

试验开始
S01
基本数据测定
S02
加热条件设定
数据测量的开始
加热开始
S03
温度数据收集
与基准体的温度数据比较
热稳定性定量化
S04
加热结束
试验结束

图3

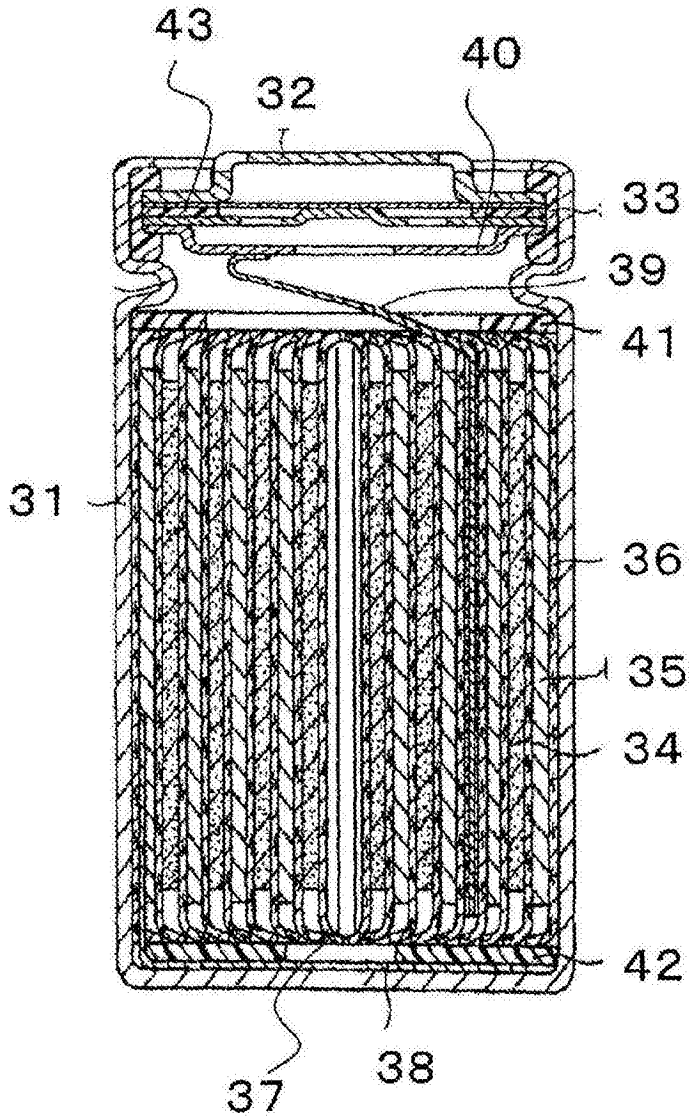


图4

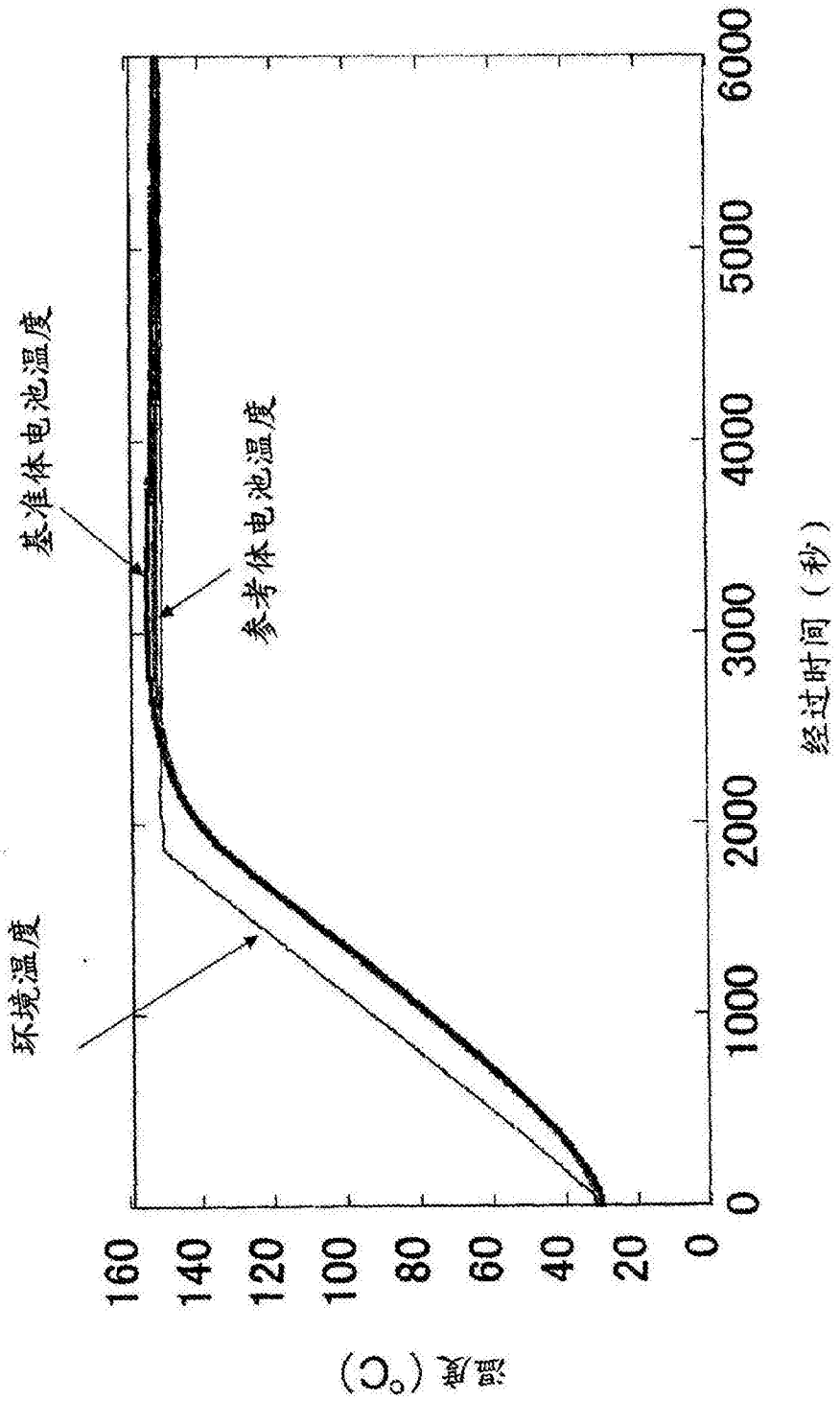

基准体电池温度
参考体电池温度
环境温度
经过时间（秒）
温度（°C）
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
0
20
40
60
80
100
120
140
160

图5

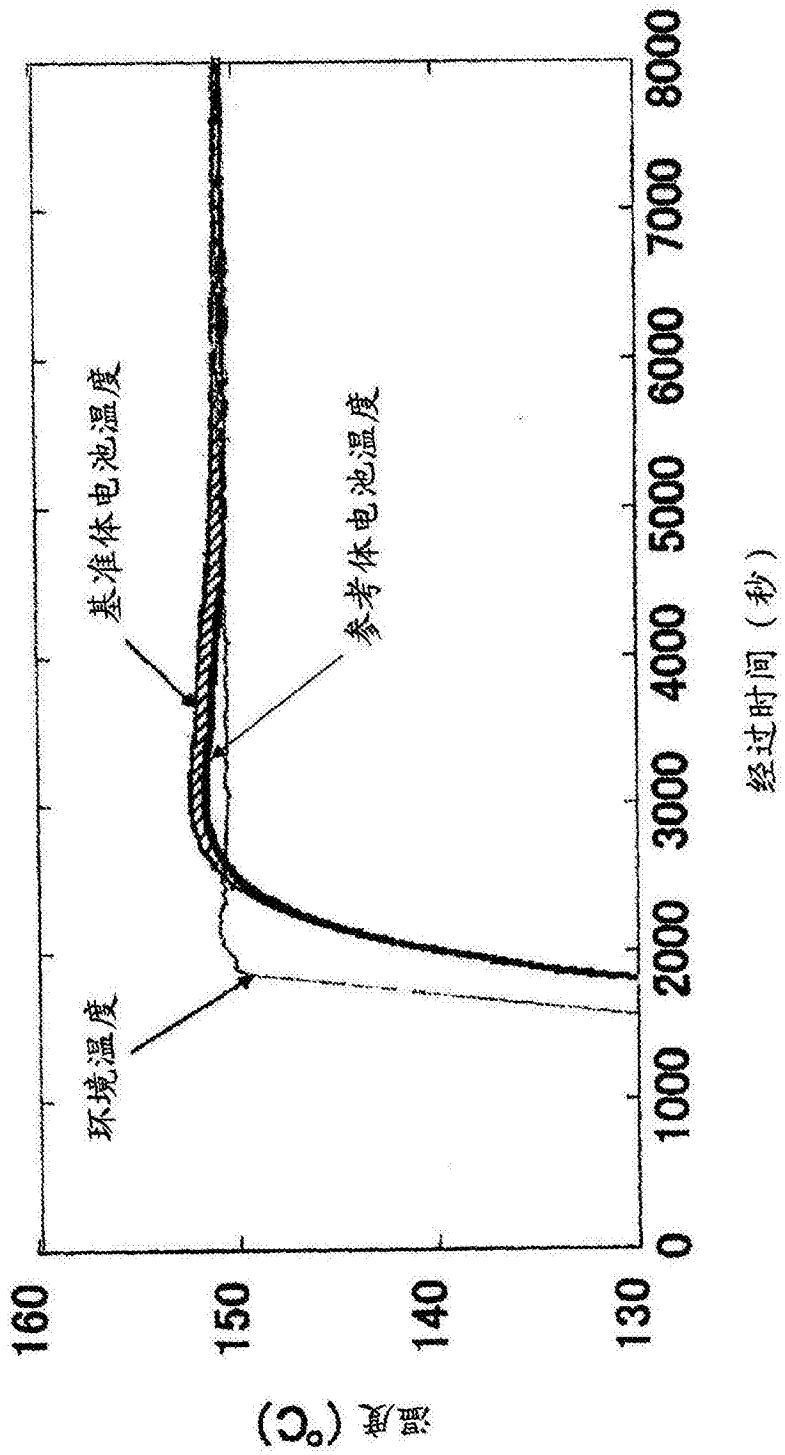

基准体电池温度
参考体电池温度
环境温度
温度（℃）
160
150
140
130
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000
经过时间（秒）

图6

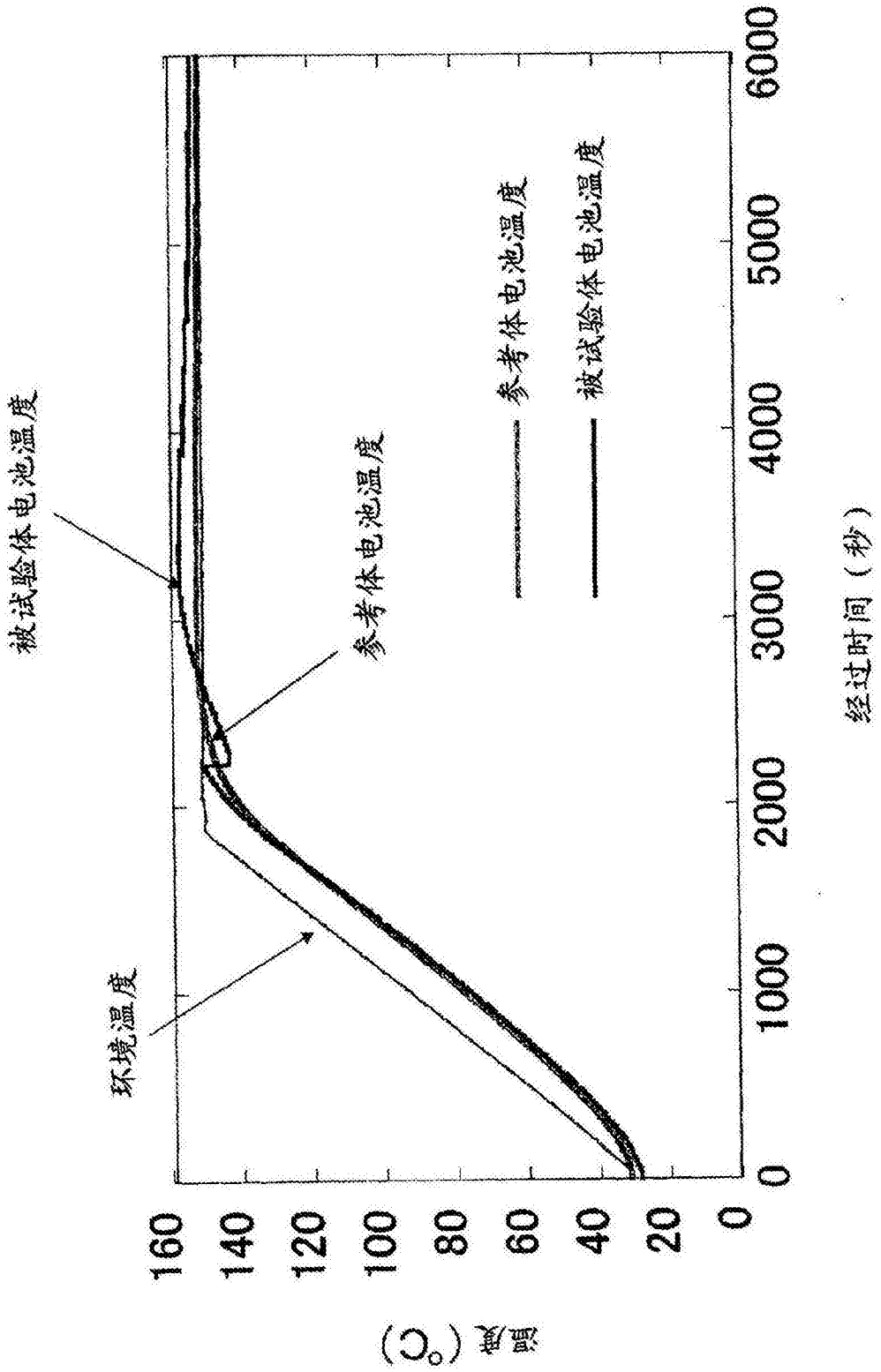

被试验体电池温度
参考体电池温度
环境温度
参考体电池温度
被试验体电池温度
温度（°C）
经过时间（秒）
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000

图7

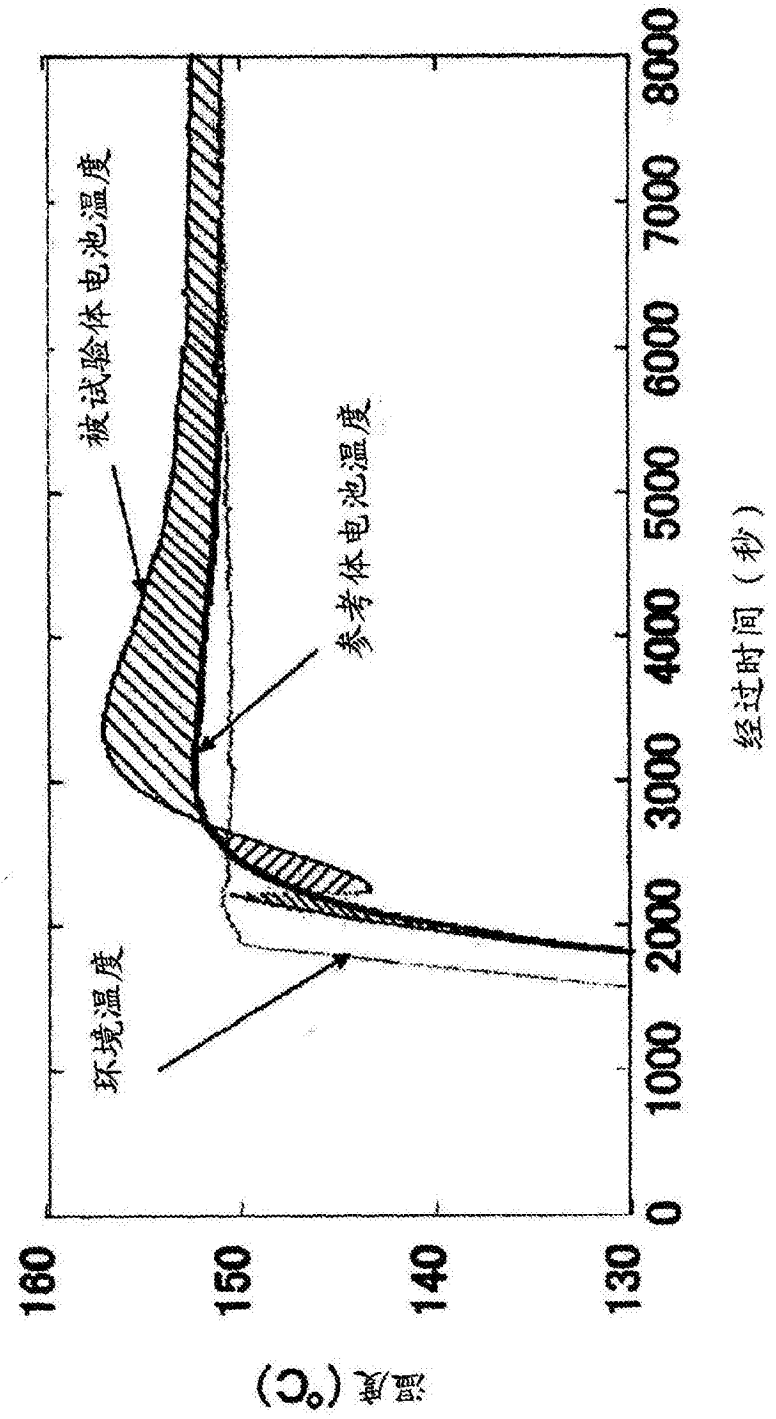

被试验体电池温度
参考体电池温度
环境温度
温度（℃）
160
150
140
130
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000
经过时间（秒）

图8

SOC	SOC0%	SOC50%	SOC75%	SOC100%
A值	1	6.51	15.42	61.33

图9

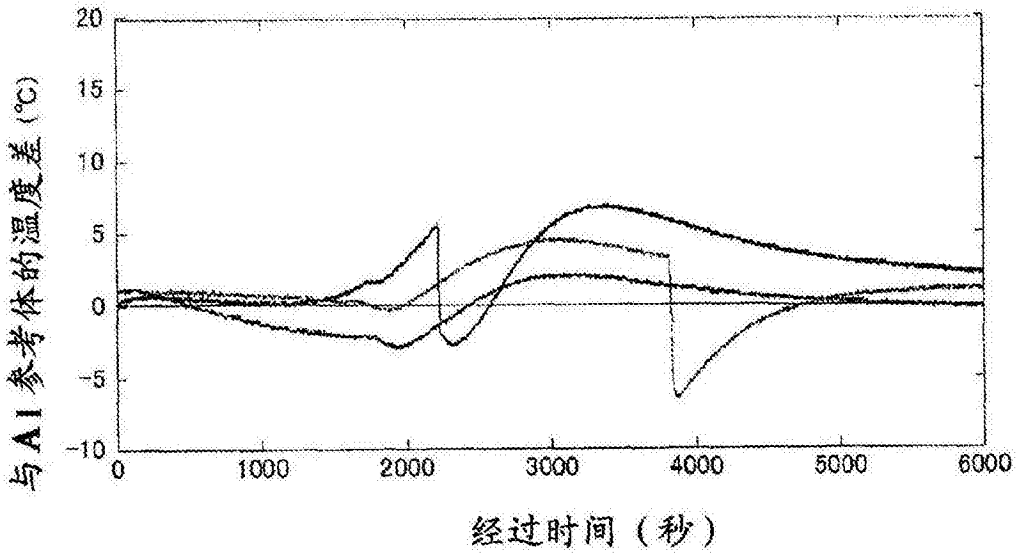


图10

SOC	SOC50%	SOC75%	SOC100%
发热量比	1	17.0	32.4

图11

	基准体电池	被试验体电池C	被试验体电池D	被试验体电池E
A值	1	57.21	44.98	95.81

图12