(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 107852019 A
(43)申请公布日 2018.03.27

(21)申请号 201680041089.3

(22)申请日 2016.05.24

(30)优先权数据
2015-144164 2015.07.21 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.01.11

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/002510 2016.05.24

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2017/013823 JA 2017.01.26

(71)申请人 株式会社村田制作所
地址 日本京都

(72)发明人 宫木幸夫 奥野盛朗 川原卓磨 本多一辉 高桥翔

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任公司 11240
代理人 余刚 吴孟秋

(51)Int.Cl.
H02J 7/10(2006.01)
H01M 2/10(2006.01)
H01M 4/505(2006.01)
H01M 4/525(2006.01)
H01M 10/052(2006.01)
H01M 10/0566(2006.01)
H01M 10/44(2006.01)
H01M 10/48(2006.01)
H02J 7/00(2006.01)
H02J 7/04(2006.01)

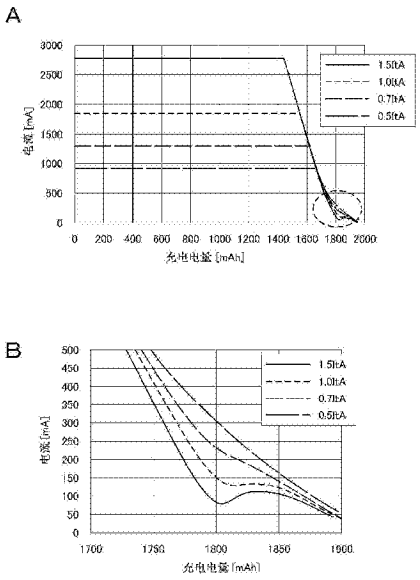
权利要求书2页 说明书27页 附图15页

(54)发明名称

充电方法、电池装置、充电装置、劣化诊断方法、电池组、电动车辆和蓄电装置

(57)摘要

一种充电方法，当用于给具有容纳于外装体中的正极、负极和电解质的锂离子二次电池充电时，包含在充电期间计算相对于充电电量或时间的由恒电压充电中充电电流的二阶微分的值；并且，如果在临近充电开始之前的环境温度为T1的充电期间，观察到由该二阶微分计算的值的符号从正变为负或从负变为正，如果在临近下次充电开始之前的环境温度等于或小于T2，则从该下次充电开始使恒电流充电电流部分的全部或一部分低于初始设定。



CN 107852019 A

1.一种充电方法,包括:

在对具有容纳在外装体中的正极、负极和电解质的锂离子二次电池进行充电的情况下,

在充电期间计算相对于充电电量或时间由恒电压充电中的充电电流的二阶微分获得的值;并且

在临近开始充电之前的环境温度为T1的充电期间,在观察到由二阶微分计算的值的符号从正变为负或从负变为正的情况下,如果临近开始下一次及后续的充电之前的环境温度为T2以下,则使恒电流充电电流部分中的全部或一部分电流低于初始设定。

2.根据权利要求1所述的充电方法,其中T1是T2以上的温度。

3.根据权利要求2所述的充电方法,其中

在观察到所述由二阶微分计算的值的符号从正变为负或从负变为正的情况下,如果临近开始下一次及后续的充电之前的环境温度为T2以下,

则使恒电流充电电流部分中的全部或一部分电流减小到所述初始设定的80%以下且40%以上的值。

4.根据权利要求1所述的充电方法,其中在恒电压充电中的充电电流值从恒电压充电开始时的100%减弱到10%的期间内,观察所述由二阶微分计算的值。

5.根据权利要求1所述的充电方法,其中

进行恒电流充电、脉冲充电或通过逐步改变恒电流的电流值进行充电的分步充电,直到电池电压达到设定电压值,并且

在所述电池电压达到所述设定电压值之后进行所述恒电压充电。

6.根据权利要求1所述的充电方法,其中

当所述电池的初始完全充电量是100%时,

仅在与恒电流充电部分中的所述初始完全充电量的30%之后的充电电量相对应的部分中,

减小所述恒电流充电电流。

7.根据权利要求1所述的充电方法,其中所述锂离子二次电池的正极材料包括至少含有Ni、Co和Mn的含Li复合氧化物或者至少含有Ni、Co和Al的含Li复合氧化物。

8.根据权利要求1所述的充电方法,其中所述电解质是电解液。

9.一种电池装置,包括具有容纳在外装体中的正极、负极和电解质的锂离子二次电池,其中

在充电期间计算相对于充电电量或时间由恒电压充电中的充电电流的二阶微分获得的值,并且

在临近开始充电之前的环境温度为T1的充电期间,在观察到由二阶微分计算的值的符号从正变为负或从负变为正的情况下,如果临近开始下一次及后续充电之前的环境温度为T2以下,则控制充电以使恒电流充电电流部分中的全部或一部分电流低于初始设定。

10.根据权利要求9所述的电池装置,其中T1是T2以上的温度。

11.根据权利要求10所述的电池装置,其中

在观察到所述由二阶微分计算的值的符号从正变为负或从负变为正的情况下,如果在临近开始下一次及后续充电之前的环境温度为T2以下,

则将恒电流充电电流部分中的全部或一部分电流减少到所述初始设定的80％以下且40％以上的值。

12.根据权利要求9所述的电池装置，其中在所述恒电压充电中的充电电流值从所述恒电压充电开始时的100％减弱到10％的期间内，观察所述由二阶微分计算的值。

13.根据权利要求9所述的电池装置，其中

进行恒电流充电、脉冲充电或通过逐步改变恒电流的电流值进行充电的分步充电，直到电池电压达到设定电压值，并且

在所述电池电压达到所述设定电压值之后进行所述恒电压充电。

14.根据权利要求9所述的电池装置，其中所述锂离子二次电池的电解质是电解液。

15.一种充电装置，用于

在充电期间计算相对于充电电量或时间由恒电压充电中的充电电流的二阶微分获得的值，并且

在临近开始充电之前的环境温度为T1的充电期间，在观察到由二阶微分计算的值的符号从正变为负或从负变为正的情况下，如果临近开始下一次及后续充电之前的环境温度为T2以下，则进行充电以使得恒电流充电电流部分中的全部或一部分电流低于初始设定。

16.一种劣化诊断方法，包括：在对具有容纳在外装体中的正极、负极和电解质的锂离子二次电池充电的情况下，在充电期间计算相对于充电电量或时间由恒电压充电中的充电电流的二阶微分获得的值；并且在临近开始充电之前的环境温度为T1的充电期间，在观察到由二阶微分计算的值的符号从正变为负或从负变为正的情况下，则判断出电池劣化。

17.一种电池组，包括根据权利要求9所述的电池装置以及封装所述电池的外装体。

18.一种电动车辆，包括：

根据权利要求9所述的电池装置；

用于将从所述电池供应的电力转换为车辆的驱动力的转换器；

以及

用于基于与所述电池相关的信息进行车辆控制的信息处理的控制装置。

19.一种蓄电装置，包括根据权利要求9所述的电池装置，其中所述蓄电装置向连接到所述电池装置的电子设备供应电力。

充电方法、电池装置、充电装置、劣化诊断方法、电池组、电动车辆和蓄电装置

技术领域

[0001] 本技术涉及具有作为外装体的层压膜的锂离子二次电池，并且涉及能够在不延长充电时间的情况下防止电池的劣化的充电方法、电池装置、充电装置、劣化诊断方法、电池组、电动车辆和蓄电装置。

背景技术

[0002] 近年来，出现了诸如移动电话、平板电脑或小型电动工具等许多便携式设备，并且希望减小尺寸、重量和充电时间。与此同时，对用作便携式设备的电源的电池的需求正在迅速增加，并且作为满足这种需求的电池，优选使用层压膜的锂离子二次电池。

[0003] 已知锂离子二次电池的容量由于其重复充电/放电而逐渐降低。已知，不仅该容量劣化在比室温更高的高温侧增加，并且在比室温低的低温侧劣化也会增加。已知充电电流越大劣化越大的现象。通过减小充电电流可以抑制这种劣化现象。然而，充电时间被不利地延长，所以期望能够同时实现长寿命和充电时间短的充电方法。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:特开2012-55092号公报

[0007] 专利文献2:特开2010-49916号公报

[0008] 专利文献3:特开2005-192383号公报

[0009] 专利文献4:特开2001-52760号公报

[0010] 专利文献5:特开平6-237539号公报

发明内容

[0011] 本发明要解决的问题

[0012] 专利文献1提出了由使用时间来计算劣化加速度系数，并且根据劣化加速度系数来减小充电电压或充电电流。如专利文献1的图9所示，仅考虑到退化随着温度升高而增大的现象(温度劣化加速度系数增大)，但忽视了在比室温低的温度侧劣化也增大的现象。延长寿命的效果不足。

[0013] 专利文献2已经提出了在不判断在低温区域中充电时电池的劣化状态情况下进行的高充电电流-低充电电压和低充电电流-高充电电压的两阶段充电，并且防止电池劣化。

[0014] 本技术人员的研究发现如下。即，有必要根据电池的劣化状态随时改变对抗低温侧劣化的充电方法的控制。基于从循环开始到结束的相同判断标准，即使在循环开始时一看就可以抑制劣化，在循环中期之后调整充电方法是不适合的，并且不能防止劣化。

[0015] 专利文献3公开了通过根据充电次数或总充电累计量降低恒电压充电的电压来延长电池的寿命。

[0016] 本技术人员的研究发现，电池的劣化在很大程度上不仅取决于充电次数和总充电

累计量，还取决于温度环境。如果不考虑这一点，则充电控制方法不足以延长寿命。

[0017] 在专利文献4中，描述了根据恒定电流恒电压充电开始时的温度来改变恒电压充电用的电池电压。

[0018] 根据本技术人员的研究，特别是在低温侧的环境下，充电电压的降低不利地降低了充电电量，并且恒电流充电中的充电电流不受控制，导致不能充分地延长寿命。

[0019] 专利文献5提出了根据温度改变终止恒电压充电的电流值。

[0020] 描述了对高温侧的劣化的影响。但是，根据本技术人员的研究，特别是在低温侧的环境下，不能确认效果。

[0021] 如前文的描述，为了延长电池的寿命，已经提出了各种充电方法，但是不能充分地同时实现长寿命和短充电时间。

[0022] 本技术提出了能够实现长寿命和短充电时间的两者的电池充电方法、电池装置、充电装置、劣化诊断方法、电池组、电动车辆和蓄电装置。

[0023] 问题解决方案

[0024] 为了解决上述问题，本技术提供了一种充电方法，包括：在对在外装体中容纳有正极、负极和电解质的锂离子二次电池充电的情况下，在充电期间计算相对于的充电电量或时间的由恒电压充电中的充电电流二阶微分获得的值；和在临近开始充电之前的环境温度为T1下的充电期间，在观察到由二阶微分计算的值的符号从正变为负或从负变为正的情况下，如果临近开始下一次及后续的充电之前的环境温度为T2或更低，则使恒电流充电电流部分中的电流的全部或一部分低于初始设定。

[0025] 本技术提供了一种电池装置，包括具有在外装体中容纳的正极、负极和电解质的锂离子二次电池，其中

[0026] 在充电期间计算相对于的充电电量或时间的由恒电压充电中的充电电流二阶微分获得的值，和在临近开始充电之前的环境温度为T1下充电期间，在观察到由二阶微分计算的值的符号从正变为负或从负变为正的情况下，如果临近开始下一次及后续的充电之前的环境温度为T2或更低，则控制充电以使恒电流充电电流部分中的电流的全部或一部分低于初始设定。本技术提供了一种充电装置，其用于在充电期间计算相对于的充电电量或时间的由恒电压充电中的充电电流二阶微分获得的值，和在临近开始充电之前的环境温度为T1下充电期间，在观察到由二阶微分计算的值的符号从正变为负或从负变为正的情况下，如果临近开始下一次及后续的充电之前的环境温度为T2或更低，则进行充电以使得恒电流充电电流部分中的电流的全部或一部分低于初始设定。本技术提供了一种劣化诊断方法，包括：在对具有容纳在外装体中的正极、负极和电解质的锂离子二次电池充电的情况下，在充电期间计算相对于的充电电量或时间的由恒电压充电中的充电电流二阶微分获得的值；和在临近开始充电之前的环境温度为T1的充电期间，在观察到由二阶微分计算的值的符号从正变为负或从负变为正的情况下，则判断出电池劣化。本发明提供一种电池组，其包括上述电池以及封装该电池的外装体。

[0027] 本技术提供了一种电动车辆，其包括前文描述的电池、用于将从电池供应的电力转换为车辆的驱动力的转换器、和用于基于与电池信息相关的信息进行车辆控制的信息处理的控制装置。本技术提供了一种蓄电装置，其包括前文描述的电池并且向连接到该电池的电子设备供应电力。

[0028] 本发明的效果

[0029] 根据本发明的至少一个实施方案，可以抑制低温侧的劣化，并且可以延长电池的寿命，同时保持短充电时间。应注意，本文描述的效果不应受到限制，并且可以是本技术中描述的任何效果。

附图说明

[0030] [图1]是示出可以应用本技术的层压膜型非水电解质电池的构造的实例的分解透视图。

[0031] [图2]是示出图1所示的卷绕电极体沿线I-I截取的截面结构的剖视图。

[0032] [图3]是示出可以应用本技术的层压膜型非水电解质电池的另一构造的实例的分解透视图。

[0033] [图4]是用于说明可以应用本技术的恒电流恒电压充电方法的曲线图。

[0034] [图5]是用于说明充电电流的拐点的曲线图。

[0035] [图6]是用于说明可以应用本技术的脉冲充电方法的曲线图。

[0036] [图7]是用于说明可以应用本技术的分步充电方法的曲线图。

[0037] [图8]是用于说明可以应用本技术的恒电压充电方法的曲线图。

[0038] [图9]是应用本技术的电池组的第一实例的框图。

[0039] [图10]是应用本技术的电池组的第二实例的框图。

[0040] [图11]是应用本技术的电池组的第三实例的框图。

[0041] [图12]是应用本技术的电池组的第四实例的框图。

[0042] [图13]是可以应用本技术的蓄电装置的实例的框图。

[0043] [图14]是蓄电装置的更详细的框图。

[0044] [图15]是示出本技术的应用实例的示意图。

[0045] [图16]是示出本技术的应用实例的示意图。

具体实施方式

[0046] 在下文中，将描述本技术的实施方案。应注意，下文描述的实施方案是本技术的优选具体实例，并且对其给出了各种技术上优选限制，但是本技术的范围不限于该实施方案，除非在下面的描述中具有特别限制本技术的描述。

[0047] <1.电池的实例>

[0048] (1-1)非水电解质电池的构造

[0049] 将描述可以应用本技术的层压膜型电池。

[0050] 图1示出了这种非水电解质电池1的构造。这种非水电解质电池1称为层压膜型，并且在膜状外装构件5的内部收容有卷绕电极体4，正极引线2和负极引线3附接至卷绕电极体4。

[0051] 正极引线2和负极引线3中的每一个从外装构件5的内部到其外部，并且例如，在同一个方向上引出。例如，正极引线2和负极引线3中的每一个均由诸如铝、铜、镍或不锈钢等金属材料形成，并且具有薄板形状或网格形状。

[0052] 例如，外装构件5由在金属层的两个表面上形成有树脂层的层压膜形成。在层压膜

中，外部树脂层形成在暴露于电池外侧的金属层的表面上，并且内部树脂层形成在面向发电元件(例如卷绕电极体4)的电池的内表面上。

[0053] 金属层起着防止水分、氧气和光线进入以及保护内容物的最重要作用，并且由于其轻质、伸长性、价格且易于加工优选由铝(Al)或不锈钢形成。外部树脂层具有漂亮的外观、韧性、柔韧性等，并且为此使用诸如尼龙或聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等树脂材料。内部树脂层通过热或超声波熔化并彼此熔合。因此，适合使用聚烯烃树脂，并且为此经常使用铸造聚丙烯(CPP)。可以根据需要在金属层与外侧树脂层和内侧树脂层的每个之间提供粘合剂层。

[0054] 外装构件5提供有用于容纳卷绕电极体4的凹陷部分，该凹陷部分例如通过在从内部树脂层侧向外部树脂层侧的方向上深拉而形成，并且内部树脂层设置成面向卷绕电极体4。外装构件5的面对的内部树脂层通过熔合等在凹陷部分的外边缘部分彼此紧密地粘合。用于提高外装构件5的内部树脂层与由金属材料形成的正极引线2和负极引线3的每个之间的粘合性的粘合膜6设置在外装构件5与正极引线2和负极引线3的每个之间。粘合膜6由对金属材料具有高粘合性的树脂材料形成，并且例如由诸如聚乙烯、聚丙烯、或通过改性这些材料而得到的改性聚乙烯或改性聚丙烯等聚烯烃系树脂形成。

[0055] 应注意，代替其中金属层由铝(Al)或不锈钢形成的金属层的层压膜，外装构件5可以由具有另一种结构的层压膜、诸如聚丙烯等聚合物膜、或金属膜形成。

[0056] 图2示出了沿图1中示出的卷绕电极体4的线I-I截取的剖面结构。卷绕电极体4是通过隔膜9和电解质层10将正极7和负极8层压并卷绕而成的，并且其最外周部分根据需要由保护带11保护。

[0057] [正极]

[0058] 正极7具有正极活性物质层7B提供在正极集电体7A的一个表面或两个表面上的结构。

[0059] 通过在正极集电体7A的两个表面上形成含有正极活性物质的正极活性物质层7B而形成正极7。正极集电体7A的实例包括诸如铝(Al)箔、镍(Ni)箔或不锈钢(SUS)箔的金属箔。

[0060] 正极活性物质层7B例如含有正极活性物质、导电剂和粘合剂。作为正极活性物质，可以使用能够吸留(吸收，occlude)和释放锂的任何一种或多种正极材料，并且正极活性物质根据需要可以含有另一种材料，例如粘合剂或导电剂等。

[0061] 能够吸留和释放锂的正极材料的优选实例包括含锂化合物。这是因为可以获得高能量密度。含锂化合物的实例包括含有锂和过渡金属元素的复合氧化物以及含有锂和过渡金属元素的磷酸盐化合物。在这些化合物中，含有选自由钴(Co)、镍(Ni)、锰(Mn)和铁(Fe)组成的组中的至少一种作为过渡金属元素的化合物是优选的。这是因为可以获得更高的电压。

[0062] 正极材料的实例包括由Li_xM1O_2或Li_yM2PO_4表示的含锂化合物。在该式中，M1和M2中的每一个表示一种或多种过渡金属元素。x和y的值取决于电池的充电/放电状态，并且通常满足$0.05 \leqslant x \leqslant 1.10$和$0.05 \leqslant y \leqslant 1.10$。含有锂和过渡金属元素的复合氧化物的实例包括锂钴复合氧化物(Li_xCoO_2)、锂镍复合氧化物(Li_xNiO_2)、锂镍钴复合氧化物($Li_xNi_{1-z}Co_zO_2$ ($0<z<1$)、锂镍钴锰复合氧化物($Li_xNi_{(1-v-w)}Co_vMn_wO_2$ ($0<V+w<1$，$V>0$，$w>0$))、具有尖晶石型结构

的锂锰复合氧化物($LiMn_2O_4$)和锂锰镍复合氧化物($LiMn_{2-t}Ni_tO_4$(0<t<2))。在这些化合物中,含钴的复合氧化物,含有钴、镍和锰的复合氧化物以及含有钴、镍和铝的复合氧化物是优选的。这是因为可以获得高容量并且还可以获得优异的循环特性。此外,含锂和过渡金属元素的磷酸盐化合物的实例包括磷酸铁锂化合物($LiFePO_4$)和磷酸铁锂锰化合物($LiFe_{1-u}Mn_uPO_4$(0<u<1))。

[0063] 这种锂复合氧化物的具体实例包括钴酸锂($LiCoO_2$)、镍酸锂($LiNiO_2$)和锰酸锂($LiMn_2O_4$)。此外,也可以通过将过渡金属元素的一部分替换成可以使用的另一种元素以获得的固溶体。其实例包括镍钴复合锂氧化物($LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$、$LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$等)。这些锂复合氧化物可以产生高电压并且具有优异的能量密度。

[0064] 此外,从获得更高的电极填充性能和循环特性的角度,可以使用通过用由任何其它含锂化合物形成的细颗粒涂覆由任何一种上述含锂化合物形成的颗粒的表面而获得的复合颗粒。

[0065] 能够吸留和释放锂的正极材料的其它实例包括:氧化物,如氧化钒(V_2O_5)、二氧化钛(TiO_2)或二氧化锰(MnO_2);二硫化物,如二硫化铁(FeS_2)、二硫化钛(TiS_2)或二硫化钼(MoS_2);不含锂的硫属化物(特别是层状化合物或尖晶石型化合物),如二硒化铌($NbSe_2$)等;含锂的含锂化合物;硫;和导电聚合物,如聚苯胺、聚噻吩、聚乙炔或聚吡咯。当然,能够吸留和释放锂的正极材料可以是除前文描述的材料之外的材料。另外,可以以任意组合混合两种或更多种的前文描述的系列的正极材料。

[0066] 导电剂的实例包括诸如炭黑或石墨之类的碳材料。作为粘合剂,例如使用选自诸如聚偏二氟乙烯(P VdF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚丙烯腈(PAN)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)和羧甲基纤维素(CMC)、主要含有这些树脂材料的共聚物等的树脂材料中的至少一种。

[0067] 正极7包括通过点焊或超声波焊接连接到正极集电体7A的一端的正极引线2。正极引线2理想地由金属箔形成或具有网状形状。然而,即使正极引线2不是金属,只要正极引线2是电化学和化学稳定的并且可以是导电的,就不成问题。正极引线2的材料的实例包括铝(Al)和镍(Ni)。

[0068] [负极]

[0069] 负极8具有其中负极活性物质层8B提供在负极集电体8A的一个表面或两个表面上的结构,并且经配置以使负极活性物质层8B面向正极活性物质层7B。

[0070] 应注意,尽管没有示出,但负极活性物质层8B可以仅提供在负极集电体8A的仅一个表面上。例如,负极集电体8A由诸如铜箔等金属箔形成。

[0071] 负极活性物质层8B包含能够吸留和释放锂的一种或多种负极材料作为负极活性物质,并且可以根据需要包括与正极活性物质层7B中类似的另一种材料,例如粘合剂、导电剂等。

[0072] 应注意,在非水电解质电池1中,能够吸留和释放锂的负极材料的电化学当量大于正极7的电化学当量,并且理论上,在充电过程中负极8上不析出锂金属。

[0073] 此外,非水电解质电池1被设计成使得完全充电状态下的开路电压(即,电池电压)处于例如2.80V以上且6.00V以下的范围内。特别地,在使用相对于Li/Li^+在0V附近成为锂合金的材料作为负极活性物质的情况下,非水电解质电池1被设计成使得完全充电状态下的开路电压在例如4.20V以上且6.00V以下的范围内。在这种情况下,完全充电状态下的开

路电压优选为4.25V以上且6.00V以下。在完全充电状态下的开路电压为4.25V以上的情况下，与4.20V的电池相比，即使使用相同的正极活性物质，每单位质量的锂的释放量也增加。因此，正极活性物质和负极活性物质的量根据其进行调整。因此，可以获得高能量密度。

[0074] 能够吸留和释放锂的负极材料的实例包括碳材料，诸如难石墨化碳、易石墨化碳、石墨、热解碳、焦炭、玻璃碳、有机聚合物化合物烧成体、碳纤维或活性碳。在这些材料中，焦炭的实例包括沥青焦炭、针状焦炭和石油焦炭。有机聚合物化合物烧成体通过在适当的温度下焙烧和碳化诸如酚醛树脂或呋喃树脂等聚合物材料而获得。一些有机聚合物化合物烧成体分为难石墨化碳或易石墨化碳。这些碳材料是优选的，因为在充电/放电期间发生的晶体结构的变化非常小，可以获得高的充电/放电容量，并且可以获得优异的循环特性。特别地，石墨是优选的，因为由于其大的电化学当量而可以获得高能量密度。另外，难石墨化碳是优选的，因为可以获得优异的特性。此外，具有低充电/放电电位的材料，特别是具有接近锂金属的充电/放电电位的材料是优选的，因为可以容易地实现电池的高能量密度。

[0075] 能够吸留和释放锂并且获得高容量的其他负极材料的实例包括能够吸留和释放锂并且包含金属元素和类金属元素中的至少一种作为构成元素的材料。这是因为通过使用这种材料可以获得高能量密度。特别地，与碳材料一起使用这种材料是更优选的，因为可以同时获得高能量密度和优异的循环特性。这种负极材料可以是金属元素或类金属元素的单质、它们的合金或它们的化合物，并且可以具有至少部分的一种或多种它们的相。应注意，在本技术中，除了由两种或更多种金属元素形成的合金之外，合金还包括由一种或多种金属元素和一种或多种类金属元素形成的合金。另外，可以包括非金属元素。其结构包括固溶体、共晶(共晶混合物)、金属间化合物以及其两种或更多种的共存。

[0076] 构成负极材料的金属元素或类金属元素的实例包括能够与锂形成合金的金属元素或类金属元素。它们的具体实例包括镁(Mg)、硼(B)、铝(Al)、钛(Ti)、镓(Ga)、铟(In)、硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)、铅(Pb)、铋(Bi)、镉(Cd)、银(Ag)、锌(Zn)、铪(Hf)、锆(Zr)、钇(Y)、钯(Pd)和铂(Pt)。这些元素可以是结晶的或无定形的。

[0077] 负极材料的实例包括钛酸锂($Li_4Ti_5O_{12}$)。另外，作为负极材料，优选含有短周期元素周期表第4B族的金属元素或类金属元素作为构成元素的材料，更优选含有硅(Si)和锡(Sn)中的至少一种作为构成元素的材料，并且特别优选至少含有硅的材料。这是因为硅(Si)和锡(Sn)具有高的吸留和释放锂(Li)的能力，并且可以获得高的能量密度。包含硅和锡中的至少一种的负极材料的实例包括硅的单质、其合金或其化合物，锡的单质、其合金或其化合物，以及至少部分具有其一种或多种相的材料。

[0078] 硅合金的实例包括含有由锡(Sn)、镍(Ni)、铜(Cu)、铁(Fe)、钴(Co)、锰(Mn)、锌(Zn)、铟(In)、银(Ag)、钛(Ti)、锗(Ge)、铋(Bi)、锑(Sb)和铬(Cr)组成的组中的至少一种作为除了硅之外的第二构成元素的合金。锡合金的实例包括含有由硅(Si)、镍(Ni)、铜(Cu)、铁(Fe)、钴(Co)、锰(Mn)、锌(Zn)、铟(In)、银(Ag)、钛(Ti)、锗(Ge)、铋(Bi)、锑(Sb)和铬(Cr)组成的组中的至少一种作为除了锡(Sn)之外的第二构成元素的合金。

[0079] 锡(Sn)的化合物或硅(Si)的化合物的实例包括含有氧(O)或碳(C)的化合物。锡(Sn)的化合物或硅(Si)的化合物除锡(Sn)或硅(Si)以外还可以含有上述第二构成元素。

[0080] 在这些材料中，作为负极材料，优选含有钴(Co)、锡(Sn)和碳(C)作为构成元素的含SnCoC的材料，其中碳的含量为9.9质量%以上且29.7质量%以下，并且钴(Co)相对于锡

(Sn)和钴(Co)的总质量的含量为30质量%以上且70质量%以下。这是因为可以获得高能量密度,并且在这样的组成范围内可以获得优异的循环特性。

[0081] 该含有SnCoC的材料根据需要还可以含有另一种构成元素。其他构成元素的优选实例包括硅(Si)、铁(Fe)、镍(Ni)、铬(Cr)、铟(In)、铌(Ge)、钛(Ti)、钼(Mo)、铝(Al)、磷(P)、镓(Ga)、铋(Bi)和可以包含其两种或更多种。这是因为可以进一步提高容量或循环特性。

[0082] [隔膜]

[0083] 隔膜9是由具有高离子渗透性和预定机械强度的绝缘膜形成的多孔膜。在将隔膜9应用于非水电解质电池的情况下,将非水电解液保持在隔膜9的孔内。在具有规定的机械强度的同时,隔膜9需要对非水电解液的高耐性、低反应性并且难以膨胀。另外,在隔膜9用于具有卷绕结构的电极体的情况下,还需要柔性。

[0084] 构成这种隔膜9的树脂材料的优选实例包括聚烯烃树脂,如聚丙烯或聚乙烯、丙烯酸树脂、苯乙烯树脂、聚酯树脂和尼龙树脂。特别优选使用低密度聚乙烯、高密度聚乙烯或线性聚乙烯等聚乙烯,它们的低分子量蜡以及如聚丙烯的聚烯烃树脂,因为熔融温度适宜且容易得到。此外,可以使用通过层压这两种或更多种多孔膜而获得的结构或通过熔融捏合两种或更多种树脂材料而形成的多孔膜。含有由聚烯烃树脂形成的多孔膜的隔膜在正极7和负极8之间具有优异的可分离性,并且可以进一步减少内部短路。

[0085] 隔膜9的厚度可以任意设定,只要等于或大于能够保持所需强度的厚度。优选地,隔膜9具有使正极7与负极8绝缘的离子渗透性以防止短路等并通过隔膜9适当地进行电池反应,并且具有这样的厚度,使得在电池中有助于电池反应的活性物质层的体积效率可以尽可能地高。具体而言,隔膜9的厚度优选为5μm以上且20μm以下。

[0086] 为了获得前文描述的离子渗透性,隔膜9的孔隙率优选为25%以上且80%以下,更优选为25%以上且40%以下。小于前文描述的范围的孔隙率阻碍离子在参与充电/放电的非水电解液中的移动,尽管这还取决于电池实际使用时的电流值、隔膜9的多孔结构等的特性及其厚度。因此,劣化了负载特性,并且在大电流放电时难以提取足够的容量。另外,比上述范围大的孔隙率会降低隔膜的强度。

[0087] [电解质层]

[0088] 电解质层10可以是含有非水电解液和用作保持该非水电解液的保持体的树脂材料的凝胶电解质层。在这种情况下,电解质层10是其中聚合物材料由于非水电解液而处于凝胶状态的离子导体。

[0089] 电解质层10形成在正极7与负极8之间。更具体地说,例如,电解质层10形成在正极7和负极8之间。可替换地,在包括隔膜9的情况下,电解质层10形成在正极7与隔膜9之间和/或在负极8与隔膜9之间。应注意,在图2所示的实例中,电解质层10同时形成在正极7与隔膜9之间以及负极8与隔膜9之间。电解质层10可以含有固体颗粒如无机颗粒或有机颗粒。

[0090] 在电解质层10仅设置在负极8和隔膜9之间的情况下,可以在隔膜9面对正极的侧表面上提供具有优异的耐热性和抗氧化性的扁平层,其位于正极7与隔膜9之间。在将电池的完全充电电压设定为比现有技术高的4.25V以上等的情况下,在完全充电时正极的附近可以处于氧化气氛中。因此,面向正极的侧表面可能被氧化并劣化。为了抑制氧化和劣化,可以形成含有具有特别优异的耐热性和耐氧化性的树脂材料的层。

[0091] 同时,在电解质层10提供在正极7与隔膜9之间的情况下,甚至在隔膜9熔化的情况

下，颗粒保持正极7和负极8之间的绝缘，并且通过吸收负极8中产生的热量而能够连续地抑制向正极7的热传递。因此，可以在负极8和隔膜9之间界面处的非水电解质溶液蒸发和放电反应停止之前产生时间裕度(时间余量，time margin)。

[0092] 另外，将电解质层10提供在负极8和隔膜9之间以及正极7和隔膜9之间的情况是特别优选的，因为电解质层10可以同时具有提供在负极8与隔膜9之间的情况下以及提供在正极7与隔膜9之间的情况下的两种功能。电解质层可以仅由非水电解液形成，而不包含树脂材料。

[0093] 在下文中，将描述构成电解质层10的非水电解液和树脂材料。

[0094] [非水电解液]

[0095] 非水电解液含有电解质盐和溶解该电解质盐的非水溶剂。

[0096] [电解质盐]

[0097] 例如，电解质盐含有一种或多种轻金属化合物，如锂盐。这种锂盐的实例包括六氟磷酸锂($LiPF_6$)、四氟硼酸锂($LiBF_4$)、高氯酸锂($LiClO_4$)、六氟砷酸锂($LiAsF_6$)、四苯基硼酸锂($LiB(C_6H_4)_4$)、甲磺酸锂($LiCH_3SO_3$)、三氟甲磺酸锂($LiCF_3SO_3$)、四氯铝酸锂($LiAlCl_4$)、六氟硅酸二锂(Li_2SiF_6)、氯化锂(LiCl)和溴化锂(LiBr)。这些锂盐中，优选由六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂组成的组中的至少一种，并且更优选六氟磷酸锂。

[0098] [非水溶剂]

[0099] 非水溶剂的实例包括：内酯类溶剂，诸如γ-丁内酯、γ-戊内酯、δ-戊内酯或ε-己内酯；碳酸酯类溶剂，诸如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯或碳酸二乙酯；醚类溶剂，诸如1,2-二甲氧基乙烷、1-乙氧基-2-甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氢呋喃或2-甲基四氢呋喃；腈类溶剂，诸如乙腈；环丁砜类溶剂；磷酸；磷酸酯溶剂；和吡咯烷酮。这些溶剂可以单独使用，也可以两种或更多种混合使用。

[0100] 此外，作为非水溶剂，优选混合使用环状碳酸酯和链状碳酸酯。非水溶剂更优选含有环状碳酸酯或链状碳酸酯中的氢原子的一部分或全部被氟化的化合物。含氟化合物的优选实例包括氟代碳酸亚乙酯(4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮：FEC)和二氟碳酸亚乙酯(4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮：DFEC)。这是因为即使在使用含有诸如硅(Si)、锡(Sn)或锗(Ge)等化合物作为负极活性物质的负极8的情况下，也可以改善充电/放电循环特性。在这些化合物中，优选使用二氟碳酸亚乙酯作为非水溶剂。这是因为改善循环特性的效果优异。

[0101] [树脂材料]

[0102] 作为树脂材料，可以使用与溶剂等相容的基质聚合物化合物。这种树脂材料的实例包括：含氟树脂，诸如聚偏二氟乙烯或聚四氟乙烯；含氟橡胶，诸如偏二氟乙烯-四氟乙烯共聚物或乙烯-四氟乙烯共聚物；橡胶，诸如苯乙烯-丁二烯共聚物及其氢化物、丙烯腈-丁二烯共聚物及其氢化物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物及其氢化物、甲基丙烯酸酯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-丙烯酸酯共聚物、乙烯丙烯橡胶、聚乙烯醇或聚乙酸乙烯酯；纤维素衍生物，诸如乙基纤维素、甲基纤维素、羟乙基纤维素或羧甲基纤维素；和具有180℃或更高的熔点和玻璃化转变温度中的至少一个的树脂，诸如聚苯醚、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、聚酰胺(特别是芳香族聚酰胺)、聚酰胺酰亚胺、聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚醚、丙烯酸树脂或聚酯。

[0103] [固体颗粒]

[0104] 电解质层10可以含有无机或有机固体颗粒。

[0105] 其具体实例包括由电绝缘无机颗粒形成的金属氧化物、金属氧化物水合物、金属氢氧化物、金属氮化物、金属碳化物和金属硫化物。金属氧化物或金属氧化物水合物的优选实例包括氧化铝(氧化铝,Al_2O_3)、勃姆石($Al_2O_3H_2O$或AlOOH)、氧化镁(氧化镁,MgO)、氧化钛(二氧化钛,TiO_2)、氧化锆(氧化锆,ZrO_2)、氧化硅(二氧化硅,SiO_2)、氧化钇(三氧化二钇,Y_2O_3)和所化锌(ZnO)。金属氮化物的优选实例包括氮化硅(Si_3N_4)、氮化铝(AlN)、氮化硼(BN)和氮化钛(TiN)。金属碳化物的优选实例包括碳化硅(SiC)和碳化硼(B_4C)。金属硫化物的优选实例包括硫酸钡($BaSO_4$)等硫酸盐化合物。金属氢氧化物的优选实例包括氢氧化铝($Al(OH)_3$)。可以使用矿物,如硅酸盐、钛酸钡($BaTiO_3$)或钛酸锶($SrTiO_3$)。

[0106] 此外,可以使用锂化合物例如Li_2O_4、Li_3PO_4或LiF。可以使用诸如石墨、碳纳米管或金刚石等碳材料。在这些化合物中,优选使用氧化铝、勃姆石、滑石、二氧化钛(特别是具有金红石型结构的二氧化钛)、二氧化硅、氧化镁或硅酸盐矿物,并且最优选使用氧化铝、勃姆石或硅酸盐矿物。

[0107] 这些无机颗粒可以单独使用,也可以将两种或更多种混合使用。无机颗粒也具有抗氧化性。在正极7和隔膜9之间设置电解质层10的情况下,电解质层10对充电时正极附近的氧化环境也具有较强的抵抗力。各无机颗粒的形状没有特别限制,可以使用球状、纤维状、针状、鳞片状、板状、无规则形状等中的任一种。

[0108] 构成有机颗粒的材料的实例包括:含氟树脂,诸如聚偏二氟乙烯或聚四氟乙烯;含氟橡胶,诸如偏氟乙烯-四氟乙烯共聚物或乙烯-四氟乙烯共聚物;橡胶,诸如苯乙烯-丁二烯共聚物或其氢化物、丙烯腈-丁二烯共聚物或其氢化物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物或其氢化物、甲基丙烯酸酯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、丙烯腈-丙烯酸酯共聚物、乙烯丙烯橡胶、聚乙烯醇或聚乙酸乙烯酯;纤维素衍生物,诸如乙基纤维素、甲基纤维素、羟乙基纤维素或羧甲基纤维素;和具有180℃或更高的熔点和玻璃化转变温度中的至少一个的树脂,诸如聚苯醚、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、聚酰胺(芳香族聚酰胺)如全芳香聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚醚、丙烯酸树脂或聚酯。这些材料可以单独使用,也可以两种或更多种混合使用。各有机颗粒的形状没有特别限定,可以使用球状、纤维状、针状、鳞片状、板状、无规形状等中的任一种。

[0109] 在这些颗粒中,初级粒子的平均粒径优选为1.0μm以下,更优选为0.3μm以上且0.8μm以下。另外,具有1.0μm以上且10μm以下的平均粒径的初级粒子、其中未分散初级粒子的粒子群、具有0.01μm以上且0.10μm以下的平均粒径的初级粒子等可以与具有0.3μm以上且0.8μm以下的平均粒径的初级粒子组合。

[0110] (1-2)用于制造非水电解质电池的方法

[0111] 非水电解质电池1例如可以按照以下第一实例和第二实例来制造。

[0112] (用于制造非水电解质电池的方法的第一实例)

[0113] [制造正极的方法]

[0114] 将正极活性物质、导电剂和粘结剂混合以制备正极混合物,并且将该正极混合物分散在诸如N-甲基-2-吡咯烷酮等溶剂中,以制造糊状的正极合混合物浆料。随后,将该正极混合物浆料涂覆在正极集电体7A上,使溶剂干燥,用辊压机等进行压缩成型,形成正极活性物质层7B。由此制造了正极7。

[0115] [制造负极的方法]

[0116] 将负极活性物质和粘合剂混合以制备负极混合物，并将该负极混合物分散在诸如N-甲基-2-吡咯烷酮等溶剂中以制备糊状负极混合物浆料。随后，将该负极混合物浆料涂覆到负极集电体8A上，干燥溶剂，并用辊压机等进行压缩成型，形成负极活性物质层8B。由此制造了负极8。

[0117] [非水电解液的制备]

[0118] 通过将电解质盐溶解在非水溶剂中制备非水电解液。

[0119] [非水电解质电池的组装]

[0120] 将包含非水电解液、树脂材料、无机颗粒和混合溶剂的前体溶液涂覆到正极7和负极8的每个的两个表面上，并且挥发混合溶剂以形成电解质层10。此后，将正极引线2通过焊接连接到正极集电体7A的一端，且将负极引线3通过焊接连接到负极集电体8A的一端。

[0121] 随后，通过隔膜9层压形成有电解质层10的正极7和负极8，得到层压件。之后，将该层压件沿其纵向卷绕，并将保护带11粘合到其最外周部分，以形成卷绕电极体4。

[0122] 应注意，可以如下形成卷绕电极体4。将前体溶液施加到隔膜9的至少一个表面上，然后挥发混合溶剂。由此在隔膜9的至少一个表面上形成电解质层10。应注意，预先将正极引线2通过焊接连接在正极集电体7A的一端上，并且将负极引线3通过焊接连接在负极集电体8A的一端上。通过在两个表面上形成有电解质层10的隔膜9层压正极7和负极8以形成层压件，然后将该层压件沿其纵向卷绕以获得卷绕电极体4。

[0123] 最后，例如，将卷绕电极体4插入到外装构件5中，并且使外装构件5的外周部分通过用于密封的热熔合等彼此紧密接触以进行密封。此时，将粘合膜6插入在外装构件5与正极引线2和负极引线3中的每一个之间。由此完成图1和图2所示的非水电解质电池1。

[0124] (用于制造非水电解质电池的方法的第二实例)

[0125] 另外，非水电解质电池1可以通过依次进行以下的树脂层形成步骤、卷绕步骤、电池组装步骤来制造。

[0126] [树脂层形成步骤]

[0127] 首先，在隔膜9的一个表面或两个表面上形成树脂层。例如，树脂层可以通过以下第一实例和第二实例形成。

[0128] [第一实例:通过相分离的制造方法]

[0129] 将构成树脂层的树脂材料和颗粒以规定的质量比混合，并且添加到分散溶剂例如N-甲基-2-吡咯烷酮中。将树脂材料溶解在其中以获得树脂溶液。随后，将树脂溶液涂覆或转移到隔膜9的至少一个表面上。涂覆方法的实例包括使用模涂机的涂覆方法。

[0130] 随后，将其上涂覆有树脂溶液的隔膜9浸入水浴中，并且将树脂溶液进行相分离以形成树脂层。将涂覆到隔膜表面上的树脂溶液与水等接触，水相对于溶解在树脂溶液中的树脂材料是不良溶剂并且对于用来溶解树脂材料的分散溶剂是良溶剂，最后用热风干燥。由此，能够得到隔膜9，其中在隔膜的表面上形成有由具有三维网状结构的树脂材料形成的粒子载持树脂层。

[0131] 以这种方式制造的树脂层，通过使用由不良溶剂引起的伴随亚稳相分解的快速不良溶剂诱导相分离现象，形成了独特的多孔结构。

[0132] 调整树脂溶液相分离时的条件

[0133] 当将已涂覆有树脂溶液的隔膜浸入水浴中以使树脂溶液相分离时，优选向浴施加超声波。此时，由于超声波具有较大的能量，完成后的树脂层可以更加稀疏，并且在后续步骤中通过非水电解液浸渍树脂层形成的电解质层10可以更稀疏。应注意，在树脂溶液相分离时向浴中施加超声波可以使颗粒或形成为二次颗粒的颗粒群彼此独立地分散，因此更加优选。此外，通过调整相分离的速度，也可以控制树脂层的状态，并且可以控制在后面的步骤中通过用非水电解液浸渍树脂层而形成的电解质层10的状态。相分离的速度可以通过例如将少量的分散溶剂如N-甲基-2-吡咯烷酮加入到相分离时使用的溶剂如水中，水对于解散溶剂是良溶剂。例如，随着与水混合的N-甲基-2-吡咯烷酮的混合量变大，相分离速度变低。在仅使用水进行相分离的情况下，相分离发生得最快。由于相分离率较低，完成后的树脂层可能更为稀疏，并且通过在后续步骤中用非水电解液浸渍树脂层而形成的电解质层10可以更稀疏。

[0134] [第二实例:通过在高温下干燥的制造方法]

[0135] 以预定的质量比混合构成树脂层的树脂材料和颗粒，添加到分散溶剂如2-丁酮(甲基乙基酮;MEK)或N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中，并且溶解于其中以获得树脂溶液。随后，将这种树脂溶液涂覆到隔膜9的至少一个表面上。

[0136] 随后，干燥其上涂覆有树脂溶液的隔膜9，例如通过使隔膜9通过干燥炉，使分散溶剂挥发而形成树脂层。此时，优选将干燥时的温度设定为对于分散溶剂为足够高的值，以使分散溶剂挥发并且在树脂溶液中产生气泡。

[0137] [卷绕步骤]

[0138] 随后，通过具有在一个主表面或两个主表面上形成有树脂层的隔膜9层压且卷绕正极7和负极8，并且由此制造具有卷绕结构的卷绕电极体4。

[0139] [电池组装步骤]

[0140] 随后，通过深拉由层压膜形成的外装构件5来形成凹部，将卷绕电极体4插入凹陷部分中，将外装构件5的未处理部分折回到凹陷部分的上部，除了凹陷部分外周的一部分(例如一侧)之外，进行热熔接。此时，将粘合膜6插入在外装构件5与正极引线2以及与负极引线3之间。

[0141] 随后，制备非水电解液，并从外装构件5的未焊接部分将其注入到外装构件5的内部，然后通过热熔合等密封外装构件5的未焊接部分。此时，通过真空密封，用非水电解液浸渍树脂层，并且树脂材料的至少一部分被溶胀以形成电解质层10。由此完成了图1和2中所示的非水电解质电池1。

[0142] (1-3)层压膜型非水电解质电池的另一个实例

[0143] 在上面的实例中，已经描述了其中卷绕电极体4插入在外装构件5上的非水电解质电池1。然而，如图3A至3C所示，可以使用层压电极体20来代替卷绕电极体4。图3A是容纳层压电极体20的非水电解质电池1的外观图。图3B是说明如何将层压电极体20容纳在外装构件5中的分解透视图。

[0144] 作为层压电极体20，使用通过隔膜25层压矩形正极23和负极24并用固定构件26固定所得层压件得到的层压电极体20。从层压电极体20引出连接到正极23的正极引线21和连接到负极24的负极引线22，并且在外装构件5与正极引线21以及与负极引线22之间设置粘合膜6。

[0145] 应注意，用于形成电解质层10的方法、用于注入非水电解液的方法以及用于热熔合外装构件5的方法与(1-2)中描述的使用卷绕电极体4的情况相同。

[0146] <2.一个实施方案>

[0147] 如前文的描述，作为用于给包括正极、负极、电解液或含有电解液及用于保持该电解液的树脂材料的凝胶状电解质、和容纳这些物质的层压膜外装体的锂离子二次电池充电的方法，已知恒电流充电和恒电压充电的组合(恒电流恒电压法)。

[0148] 将参照图4来描述(恒电流恒电压法)。横轴表示充电时间，纵轴表示电池电压和充电电流。区域(a-b)是恒电流充电的范围，区域(b-c)是恒电压充电的范围。图4中的箭头I指示充电电流，并且箭头V指示电池电压。用于充电的电源单元在区域(a-b)中进行用于恒电流控制的操作，并且在区域(b-c)中进行恒电压控制的操作。如图4所示，首先以预定电流值进行恒电流充电，并且电池电压上升。当充电进行并且电池电压达到预定的电压值时，充电从恒电流充电切换到恒电压充电。在恒电压充电期间，充电电流逐渐减小，并且电池电压朝着供电单元的输出电压升高。然后，当充电电流变得小于预定值时，充电完成。

[0149] 图5A是在恒电压恒电流充电的恒电压充电部分中通过相对于充电电量绘制的充电电流曲线图。图5A示出了多个电流值(1.5ItA、1.0ItA、0.7ItA和0.5ItA)的每个的变化。图5B是图5A中充电电流值小的区域的放大图。如图5B的放大图所示，在充电电流的曲线中，除了电流值是0.5ItA的情况之外，出现了拐点。应注意，满足ItA＝额定容量(Ah)/1(h)。

[0150] 充电电流的拐点是充电电流的曲线的切线的斜率(通过一阶微分获得的值)的变化率(由二阶微分计算的值)的符号变化的点。换言之，拐点是曲线从向上伸出状态变为向上凹入状态的点，或者曲线从向上凹入状态变为向上伸出状态的点。在图5B的实例中，存在充电电流的曲线从向上凹入状态变为向上伸出状态的点(拐点)。拐点可以通过充电电流相对于充电电量的曲线的二阶微分来检测。可以通过充电电流相对于时间的变化曲线的二阶微分来检测拐点。

[0151] 作为本申请发明人研究的结果，已经发现，在锂离子二次电池的恒电压恒电流充电的恒电压充电部分中，在通过相对于充电电量绘制充电电流曲线获得的曲线图(图5)中，在电流值指示拐点的情况下，劣化最大。造成这个拐点的原因并不完全清楚。然而，已经发现，在其中观察到此种拐点的充电过程的一些情况下，在负极上会沉积少量的锂。此外，本申请的发明人已经发现，该拐点的存在或不存在会根据充电电流或环境温度而变化并且劣化程度也会变化。即，锂的沉淀随着充电期间温度的降低而劣化，并且随着充电电流的增加而劣化。

[0152] 锂的沉淀对锂离子二次电池的寿命有不利的影响，并且充电时的环境温度越低且充电电流越大，锂越容易沉淀。因此，当检测到充电电流异常(拐点)时，需要根据温度调整下一次充电和随后的充电的条件。

[0153] 在本技术中，在充电期间，计算相对于充电电量的由恒电压充电部分中充电电流二阶微分获得的值，并且在观察到计算值的符号从正到负或从负到正的变化的情况下(即，在检测到拐点的情况下)，仅在临近下一次或随后的充电开始之前的环境温度为T以下的情况下，将恒电流充电电流部分中的电流的全部或一部分减小到初始设定的80％以下且40％以上。

[0154] 此外，根据本技术，短语“临近开始充电之前”意味着在温度测量的时间点和开始

给充电电流通电的时间点之间不需要充电。在给充电电流通电之前0.1秒以上且1小时以下的范围是优选的，并且更优选0.1秒以上且1分钟以下的范围。超出此范围的情况可能使环境温度波动，并可能损害本技术的效果。

[0155] 在根据本技术的恒电压充电过程中，在充电电流值从恒电压充电开始时的100％减弱到10％的期间内，确定由二阶微分算出的值。在恒电流恒电压充电中，首先充电开始于恒流。当电池电压达到设定电压时，充电切换为恒电压充电，并且同时，电流从恒电流充电中的电流值下降。100％是指恒电流充电电流值为100％时的电流比，并且电流比可由(恒电压充电电流/恒电流充电电流×100)来确定。在该值低于10％的阶段，由于各种环境因素等，可能发生通电电流的变化和波动。为了防止充电电流相对于充电电量的二阶微分获得的值在很大程度上变化，并且防止在本技术中以微分值判断的不稳定，优选从要被判断的区域中排除这个阶段。

[0156] 在本技术中，恒电流充电中的电流值下降的比例为80％至40％。如果该比率超过80％，则不利地损失了延长寿命的效果。如果该比例小于40％，则充电时间太长，不利。另外，该比率优选为80％以下且60％以上。

[0157] 应注意，用于进行根据本技术所述的恒电流充电和恒电压充电方法的电路和装置没有特别地限制，并且通常广泛使用的恒电流/恒电压充电装置可以照原样使用。此外，根据本技术用于测量电池的环境温度、充电电量和充电电压的方法和装置没有特别限制，通常广泛使用的装置和测量方法可以照原样使用。

[0158] 另外，在本技术中，通过将本技术应用于恒电流恒电压法以外的充电方法可以获得类似的效果。例如，如图6所示，本技术也可应用于间歇充电电流的脉冲充电方法。此外，如图7所示，本技术也可以应用于分步充电方法，用于在恒电流充电部分中将充电电流从I1切换到I2(<I1)。另外，在本技术中，如图8所示，本技术也可以应用于从初始充电阶段施加恒定电压的恒电压充电方法。

[0159] [实施例]

[0160] 在下文中，将基于实施例来详细描述本技术的实施方案。应注意，本技术不限于以下实施例的构造。

[0161] <实施例A>

[0162] <电池的制备>

[0163] [正极的制造]

[0164] 混合97质量％作为正极活性物质的钴酸锂($LiCoO_2$)、1质量％作为导电剂的炭墨和2质量％作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVdF)以制备正极混合物，并且将这一正极混合物分散在作为分散介质的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中，以获得正极混合物浆料。将该正极混合物浆料涂覆在由具有12μm厚度的条状铝箔形成的正极集电体的两个表面上，使得暴露该正极集电体的一部分。此后，蒸发并干燥所涂覆的正极混合物浆料的分散介质，并且用辊压机进行压缩成型以形成正极活性物质层。最后，将正极端子连接到正极集电体的暴露部分以形成正极。

[0165] [负极的制造]

[0166] 将96质量％作为负极活性物质的平均粒径为20μm的粒状石墨粉末和4质量％作为粘合剂的PVdF用作负极混合物。进一步加入适量的水，并且搅拌所得混合物以制备负极混

合物浆料。将该负极混合物浆料涂覆在由具有10μm厚度的带状铜箔形成的负极集电体的两面，使得暴露出负极集电体的一部分。此后，蒸发并且干燥所涂覆的负极混合物浆料的分散介质，并且用辊压机进行压缩成型以形成负极活性物质层。最后，将负极端子连接到负极集电体的暴露部分以形成负极。

[0167] [形成电解质层]

[0168] 以1mol/dm^3的浓度将作为电解质盐的六氟磷酸锂($LiPF_6$)分散在通过以50:49:0.5:0.5的质量比混合碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、琥珀腈和碳酸亚乙烯酯(VC)制备的非水溶剂中，以制备非水电解液。

[0169] 随后，使用作为聚合物化合物(树脂材料)的聚偏二氟乙烯(PVdF)以用于保持非水电解液，混合非水电解液、聚偏二氟乙烯、碳酸二甲酯(DMC)和勃姆石颗粒以制备溶胶状的前体溶液。

[0170] 随后，将前体溶液涂覆到正极和负极的两个表面上，并且干燥以除去塑化剂。由此在正极和负极的表面上形成凝胶电解质层。

[0171] [组装层压膜型电池]

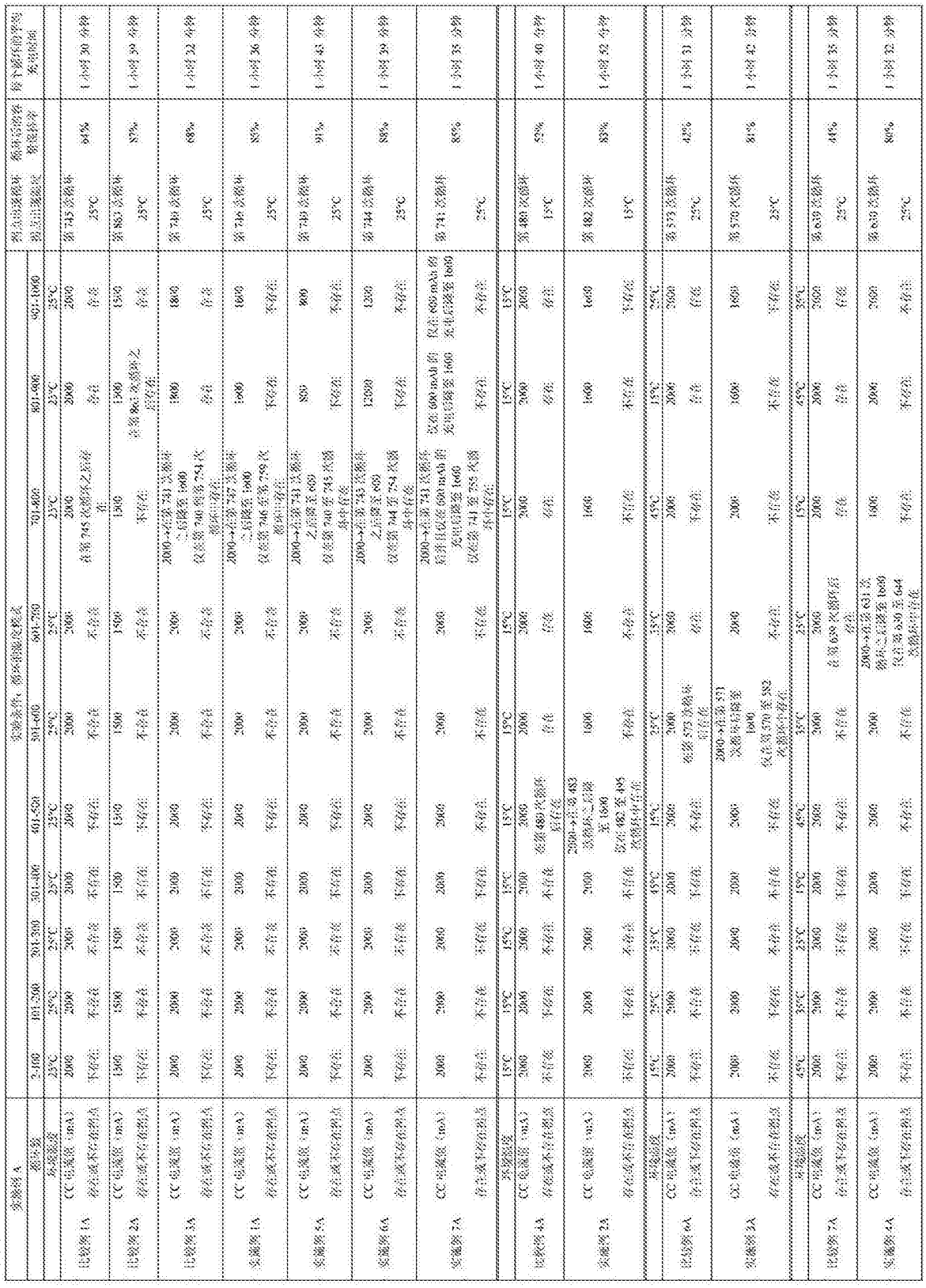
[0172] 以正极、隔膜、负极和隔膜的顺序，将各自在两个表面上形成有电解质层的正极和负极以及隔膜层压，并沿纵向多次卷绕成扁平形状。此后，卷绕端部用胶带固定以形成卷绕电极体。

[0173] 之后，将卷绕电极体插入具有软铝层的层压膜中。将卷绕电极体周围的正极端子和负极端子的引出端在减压下热熔接到另外两侧以密封和闭合。使用这种布置，制造了电池形状为37mm厚、49mm宽、81mm高(374981尺寸)且电池容量为2000mAh的层压膜型电池。

[0174] 在以下的比较例和实施例中进行充放电试验，并且进行了评价。表1示出了其结果。

[0175]

表1



实施例A	实施条件、循环特性及评价										到达出货状态的循环数	每个循环的平均放电电压
循环数	1-100	101-200	201-300	301-400	401-500	501-600	601-700	701-800	801-900	901-1000	到达出货状态的放电容量	
充放电温度	25℃	25℃	25℃	25℃	25℃	25℃	25℃	25℃	25℃	25℃		
CC 电流值（mA）	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	第745次循环	
比较例1A 存在或不存在保护点	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	在第745次循环之后存在	存在	存在	存在	25℃	64%
												1小时30分钟
CC 电流值（mA）	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	第863次循环	
比较例2A 存在或不存在保护点	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	在第861次循环之后存在	存在	存在	25℃	87%
												1小时39分钟
CC 电流值（mA）	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000→在第733次循环之后降至1600	1600	1600	1600	第740次循环	
比较例3A 存在或不存在保护点	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	仅在第740至第754次循环之间存在	存在	存在	存在	25℃	68%
												1小时32分钟
CC 电流值（mA）	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000→在第747次循环之后降至1600	1600	1600	1600	第746次循环	
实施例1A 存在或不存在保护点	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	仅在第746至第759次循环之间存在	不存在	不存在	不存在	25℃	85%
												1小时36分钟
CC 电流值（mA）	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000→在第733次循环之后降至859	859	859	859	第749次循环	
实施例5A 存在或不存在保护点	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	仅在第740至745次循环之中存在	不存在	不存在	不存在	25℃	91%
												1小时43分钟
CC 电流值（mA）	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000→在第743次循环之后降至859	1200	1200	1200	第744次循环	
实施例6A 存在或不存在保护点	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	仅在第744至754次循环之中存在	不存在	不存在	不存在	25℃	88%
												1小时39分钟
CC 电流值（mA）	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000→在第743次循环之后降至600 mAh 的充电后降至1600	仅在 600 mAh 的充电后降至 1600	仅在 600 mAh 的充电后降至 1600	仅在 600 mAh 的充电后降至 1600	第741次循环	
实施例7A 存在或不存在保护点	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	仅在第741至755次循环之中存在	不存在	不存在	不存在	25℃	85%
												1小时35分钟
充放电温度	15℃	15℃	15℃	15℃	15℃	15℃	15℃	15℃	15℃	15℃		
CC 电流值（mA）	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	第480次循环	
比较例4A 存在或不存在保护点	不存在	不存在	不存在	在第480次循环后存在	存在	存在	存在	存在	存在	存在	15℃	52%
												1小时40分钟
CC 电流值（mA）	2000	2000	2000	2000	2000→在第483至1600	1600	1600	1600	1600	1600	第482次循环	
实施例2A 存在或不存在保护点	不存在	不存在	不存在	不存在	仅在483至495次循环之中存在	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	15℃	83%
												1小时32分钟
充放电温度	15℃	25℃	35℃	45℃	15℃	25℃	35℃	45℃	15℃	25℃		
CC 电流值（mA）	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	第573次循环	
比较例6A 存在或不存在保护点	不存在	不存在	不存在	不存在	在第573次循环后存在	存在	存在	不存在	存在	存在	25℃	42%
												1小时31分钟
CC 电流值（mA）	2000	2000	2000	2000	2000→在第533至1000	2000	2000	2000	1600	1600	第570次循环	
实施例3A 存在或不存在保护点	不存在	不存在	不存在	不存在	仅在第570至582次循环之中存在	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	25℃	81%
												1小时42分钟
充放电温度	45℃	35℃	25℃	15℃	45℃	35℃	25℃	15℃	45℃	35℃		
CC 电流值（mA）	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	第639次循环	
比较例7A 存在或不存在保护点	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	在第639次循环后存在	存在	存在	存在	25℃	44%
												1小时35分钟
CC 电流值（mA）	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000→在第631至640之后降至1600	1600	2000	2000	第630次循环	
实施例4A 存在或不存在保护点	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	仅在第630至644次循环之中存在	不存在	不存在	不存在	25℃	86%
												1小时32分钟

[0176] <比较例1A>

[0177] 在表1中所示的条件下，在临近充电开始之前，在23℃的恒温室中测量上述电池的环境温度。之后，在(2000mA-4.35V)下使上述电池经受恒电流恒电压充电，并在充电电流降至100mA的阶段终止充电。暂停30分钟后，在2000mA下进行恒电流放电，在3V的电池电压下

终止放电，并确定初始容量。

[0178] 随后，在暂停30分钟之后，在表1中的温度条件(环境温度25℃)下在与上述相同的条件下，重复充电和放电100次。在恒电流恒电压充电期间，每10秒测量一次电流量和累计充电电量，并且获得相对于累计充电电量的由电流值二阶微分所获得的值。为了避免噪声，在该值的正/负号改变并且对于10个测量点连续保持正号/负号的切换的情况下，定义为观察到了电流的拐点，并且将首次观察到电流拐点的循环数记录为[拐点出现循环]。

[0179] 在表1所示的温度和充电电流条件下，在相同的恒温室中进一步类似地重复充电和放电100次，并且在总循环数为1000时终止。在第1001次循环中，在与上述相同的条件下在23℃下进行充电/放电，并且将得到的容量除以初始容量，作为循环后的容量保持率。另外，记录每个循环的平均充电时间。

[0180] <比较例2A>

[0181] 对比较例1A进行充电，并且将充电电流恒定在75％(1500mA)。

[0182] <比较例3A>

[0183] 对于比较例1A，在检测到拐点之后，将充电电流从100％(2000mA)切换到90％(1800mA)。

[0184] <比较例4A>

[0185] 将比较例1A的温度条件设定到(环境温度15℃)。充电电流恒定在2000mA。

[0186] <实施例1A>

[0187] 以与上述比较例1A类似的方式，用表1所示的恒温室温度和充电电流进行循环测试。但是，关于观察到电流拐点之后的充电，在比较例3A中，将恒电流充电的电流值限制为90％(1800mA)。同时，在实施例1A中，将电流值限制为80％(1600mA)。

[0188] <实施例2A>

[0189] 以与比较例4A类似的方式，将环境温度设定为15℃。对于比较例4A，在检测到拐点之后，将充电电流从100％(2000mA)切换至40％(800mA)。

[0190] <实施例5A>

[0191] 以与上述比较例1A类似的方式，使用表1所示的恒温室的温度和充电电流进行循环测试。但是，关于观察到电流拐点后的充电，在实施例5A中将充电电流从100％(2000mA)切换到40％(800mA)。

[0192] <实施例6A>

[0193] 以与上述比较例1A类似的方式，使用表1中所示的恒温室的温度和充电电流进行循环测试。但是，关于观察到电流拐点后的充电，在实施例6A中，将充电电流从100％(2000mA)切换到60％(1200mA)。

[0194] <实施例7A>

[0195] 按照与实施例1A类似的方式进行充电。但是，关于观察到电流拐点后的充电，在实施例1A中，恒电流充电在整个区域的电流值限制为80％(1600mA)。同时，在实施例7A中，在2000mAh进行充电直至对应于2000mAh初始容量的30％的600mAh充电被进行，并且在充电电量超过600mAh的恒电流充电量下以1600mA进行充电。

[0196] 在实施例7中，当电池的初始完全充电量是100％，仅在与恒电流充电部分中的初始完全充电量的30％之后的充电电量相对应的部分中，减小恒电流充电电流。

[0197] <比较例6A>

[0198] 改变比较例1A的温度条件。即，每重复100次充电/放电循环，以(15℃-25℃-35℃-45℃)的顺序提高环境温度。将充电电流恒定在2000mA。

[0199] 在本技术中，当临近开始充电之前的环境温度是T时，关于观察到电流拐点后的充电，仅在临近下一次充电及随后的充电开始之前的环境温度为T以下的情况下，将恒电流充电电流部分中的电流的全部或一部分减小到初始设定值的80％以下且40％以上的值。因此，在环境温度升高的情况下，不会促使充电电流降低。

[0200] <实施例3A>

[0201] 以与比较例6A类似的方式改变温度条件。关于观察到电流拐点后的充电，仅在环境温度下降的情况下，将充电电流从2000mA切换到相应于其80％的1600mA。例如，在充电电流切换到1600mA之后，在环境温度从25℃升高到35℃的情况下，将充电电流返回到2000mA。

[0202] <比较例7A>

[0203] 改变比较例1A的温度条件。即，每重复100个循环的充电/放电，以(45℃-35℃-25℃-15℃)的顺序降低环境温度。充电电流恒定在2000mA。

[0204] <实施例4A>

[0205] 以与比较例7A类似的方式改变温度条件。关于观察到电流拐点后的充电，仅在环境温度下降的情况下，将充电电流从2000mA切换到相应于其80％的1600mA。例如，在环境温度为25℃的情况下，在将充电电流切换到1600mA之后，甚至当环境温度变为15℃时，将充电电流保持在1600mA。然后，在环境温度从15℃升高到45℃的情况下，将充电电流返回到2000mA。

[0206] 如表1所示，在本技术中，平均充电时间不会变得太长，并且循环之后的容量保持率的值可以良好。即，与比较例1A和3A相比，实施例1A、5A、6A和7A可以有很好的容量保持率。比较例2A具有良好的容量保持率，但是不利地具有长的充电时间，因为充电电流恒定在75％(1500mA)。

[0207] <实施例B>

[0208] <电池的制备>

[0209] [正极的制造]

[0210] 混合97质量％作为正极活性物质的锂钴镍锰酸盐($LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$)、1质量％作为导电剂的炭黑和2质量％作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVdF)以制备正极混合物，并且将这一正极混合物分散在作为分散介质的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中，以获得正极混合物浆料。将这种正极混合物浆料涂覆到由具有12μm厚度的条形铝箔形成的正极集电体的两个表面上，使得暴露出正极集电体的一部分。此后，蒸发涂覆的正极混合物的分散介质并且干燥，用辊压机进行压缩成型以形成正极活性物质层。最后，将正极端子连接到正极集电体的暴露部分以形成正极。

[0211] [负极的制造]

[0212] 混合95质量％作为负极活性物质的平均粒径为20μm的粒状石墨粉末、1.5质量％作为粘合剂的苯乙烯-丁二烯共聚物的丙烯酸改性产物、2质量％平均粒径为0.3μm的聚偏二氟乙烯(PVdF)细颗粒和1.5质量％作为增稠剂的羧甲基纤维素，以制备负极混合物。进一步加入适量的水，搅拌所得混合物以制备负极混合物浆料。将这种负极混合物浆料涂覆到

由具有15μm厚度的条形铜箔形成的负极集电体的两个表面上，使得暴露出负极集电体的一部分。之后，蒸发并干燥所涂覆的负极混合物浆料的分散介质，并且用辊压机进行压缩成型以形成负极活性物质层。最后，将负极端子连接到负极集电体的暴露部分以形成负极。

[0213] [电解质层的形成]

[0214] 将作为电解质盐的六氟磷酸锂($LiPF_6$)以的$1mol/dm^3$浓度溶解于通过以30:69:0.5:0.5的质量比混合碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(MEC)和碳酸亚乙烯酯(VC)制备的非水溶剂中，以制备非水电解液。

[0215] [隔膜的形成]

[0216] 将PVdF的N-甲基吡咯烷酮溶液涂覆到含有聚乙烯和聚丙烯且具有12微米厚度的隔膜上。此后，将所得产物浸入水浴中以使PVdF溶液相分离，并进一步用热空气干燥。

[0217] [层压电池的形成]

[0218] 随后，通过以正极、隔膜、负极(在两个表面上形成有PVdF层的负极)和隔膜的顺序层压矩形正极和负极以及隔膜以形成层压电极体。

[0219] 随后，将层压电极体套入到具有软铝层的层压膜中。将层压电极体周围正极端子和负极端子的引出端与另外三个侧面热熔接以密封和封闭。随后，通过按压使电池形状成形。

[0220] 使用这种布置，制造了电池形状为37mm厚、49mm宽、84mm高(374984尺寸)且电池容量为2100mAh的层压膜开型电池。

[0221] 在以下的比较例和实施例中进行充电/放电试验，并且进行了评价。表2示出了其结果。

[0222]

表 2

实施例 B	实施条件：循环的温度模式										恒定电流循环	循环后的容量保持率	每个循环的平均充电时间
循环数	1-100	101-200	201-300	301-400	401-500	501-600	601-700	701-800	801-900	901-1000	恒定电流循环		
环境温度	25℃	25℃	25℃	25℃	25℃	25℃	25℃	25℃	25℃	25℃			
比较例 1B CC 电流值（mA）	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100	第 633 次循环	42%	1 小时 21 分钟
存在或不存在的总	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	第 633 次循环后存在	存在	存在	存在	存在	25℃		
比较例 2B CC 电流值（mA）	1570	1570	1570	1570	1570	1570	1570	1570	1570	1570	第 792 次循环	90%	1 小时 35 分钟
存在或不存在的总	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	第 792 次循环后存在	存在	存在	存在	25℃		
比较例 3B CC 电流值（mA）	2100	2100	2100	2100	2100	2100→在第 640 次循环后降至 1890	1890	1890	1890	1890	第 629 次循环	48%	1 小时 23 分钟
存在或不存在的总	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	第 629 次循环后存在	存在	存在	存在	存在	25℃		
实施例 1B CC 电流值（mA）	2100	2100	2100	2100	2100	2100→第 636 次循环后降至 1680	1680	1680	1680	1680	第 635 次循环	89%	1 小时 24 分钟
存在或不存在的总	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	仅在第 635 至 649 次循环中存在	不存在	不存在	不存在	不存在	25℃		
实施例 5B CC 电流值（mA）	2100	2100	2100	2100	2100	2100→第 635 次循环后降至 840	840	840	840	840	第 634 次循环	92%	1 小时 35 分钟
存在或不存在的总	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	仅在第 634 至 648 次循环中存在	不存在	不存在	不存在	不存在	25℃		
实施例 6B CC 电流值（mA）	2100	2100	2100	2100	2100	2100→第 637 次循环后降至 840	1260	1260	1260	1260	第 636 次循环	91%	1 小时 29 分钟
存在或不存在的总	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	仅在第 636 至 646 次循环中存在	不存在	不存在	不存在	不存在	25℃		
实施例 7B CC 电流值（mA）	2100	2100	2100	2100	2100	2100→第 634 次循环后且仅在 630 mAh 充电后降至 840	1680，仅在 630 mAh 充电后	1680，仅在 630 mAh 充电后	1680，仅在 630 mAh 充电后	1680，仅在 630 mAh 充电后	第 633 次循环	88%	1 小时 22 分钟
存在或不存在的总	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	仅在第 633 至 647 次循环中存在	不存在	不存在	不存在	不存在	25℃		
环境温度	15℃	25℃	35℃	45℃	15℃	25℃	35℃	45℃	15℃	25℃			
比较例 4B CC 电流值（mA）	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100	第 515 次循环	42%	1 小时 22 分钟
存在或不存在的总	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	第 515 次循环后存在	存在	不存在	存在	存在	15℃		
实施例 3B CC 电流值（mA）	2100	2100	2100	2100	2100	2100→在第 516 次循环后降至 1680	2100	2100	1680	1680	第 515 次循环	85%	1 小时 23 分钟
存在或不存在的总	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	仅在第 515 至 527 次循环中存在	不存在	不存在	不存在	不存在	25℃		
环境温度	45℃	35℃	25℃	15℃	45℃	35℃	25℃	15℃	45℃	35℃			
比较例 5B CC 电流值（mA）	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100	第 661 次循环	40%	1 小时 22 分钟
存在或不存在的总	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	第 661 次循环后存在	存在	不存在	存在	25℃		
实施例 4B CC 电流值（mA）	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100→第 661 次循环后降至 1680	1680	2100	2100	第 666 次循环	83%	1 小时 21 分钟
存在或不存在的总	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	不存在	仅在第 660 至 676 次循环中存在	不存在	不存在	不存在	25℃		

[0223] <比较例1B>

[0224] 在表2所示的条件下用23℃的恒温室，在临近开始充电之前测量上述电池的环境

温度。此后，使上述电池经受在(2100mA-4.2V)的恒电流恒电压充电，并在充电电流降至100mA的阶段终止充电。暂停30分钟后，在6300mA下进行恒电流放电，在3V的电池电压下终止放电，并确定初始容量。

[0225] 随后，暂停30分钟后，在表2中的温度条件(环境温度25℃)下在上述的相同条件下重复进行充电和放电。在恒电流恒电压充电期间，每10秒测量一次电流量和累计充电电量，并且获得由电流值相对于累计充电电量的二阶微分获得的值。为了避免噪声，在该值的正/负号改变并且对于10个测量点连续保持正号/负号的切换的情况下，定义为观察到了电流的拐点，并且将首次观察到电流拐点的循环数记录为[拐点出现循环]。

[0226] 在表2所示的温度和充电电流条件下，在相同的恒温室中进一步类似地重复充电和放电，并且在总循环数为1000时终止。在第1001次循环中，在与上述相同的条件下在23℃下进行充电/放电，并且将得到的容量除以初始容量，作为循环后的容量保持率。另外，记录每个循环的平均充电时间。

[0227] <比较例2B>

[0228] 在将充电电流恒定在75％(1570mA)的同时，对比较例1B进行充电。

[0229] <比较例3B>

[0230] 对于比较例1B，在检测到拐点之后，将充电电流从100％(2100mA)切换到90％(1890mA)。

[0231] <实施例1B>

[0232] 以与前文描述的比较例3B类似的方式，使用表2所示的恒温室的温度和充电电流进行循环测试。然而，关于观察到电流拐点之后的充电，在比较例3B中，将恒电流充电的电流值限制为90％(1890mA)。同时，在实施例1B中，将电流值限制为80％(1680mA)。

[0233] <实施例5B>

[0234] 以类似于前文描述的比较例1B的方式，使用表2所示的恒温室的温度和充电电流进行循环测试。然而，关于观察到电流拐点之后的充电，将充电电流从100％(2100mA)切换到40％(840mA)。

[0235] <实施例6B>

[0236] 以类似于前文描述的比较例1B的方式，使用表2所示恒温室的温度和充电电流进行循环测试。然而，关于观察到电流拐点之后的充电，以类似于实施例5B的方式，将充电电流从100％(2100mA)切换到60％(800mA)。另外，将充电电流设定为60％(1260mA)。

[0237] <比较例4B>

[0238] 改变比较例1B的温度条件。即，每重复100次充电/放电循环，以(15℃-25℃-35℃-45℃)顺序升高环境温度。将充电电流恒定在2100mA。

[0239] <实施例3B>

[0240] 以类似于比较例4B的方式改变温度条件。关于观察到电流拐点后的充电，仅在环境温度下降的情况下，将充电电流从2100mA切换到相应于其80％的1680mA。例如，充电电流切换到1680mA后，在环境温度从25℃升高到35℃的情况下，使充电电流返回到2100mA。

[0241] 在本技术中，当临近开始充电之前的环境温度是T时，关于观察到电流拐点之后的充电，仅在临近下一次充电和后续充电开始之前的环境温度为T以下的情况下，将恒电流充电电流部分中的电流的全部或一部分减小到初始设定的80％以下且40％以上。因此，在环

境温度升高的情况下，不会促使充电电流降低。

[0242] <比较例5B>

[0243] 改变比较例1B的温度条件。即，每重复100次充电/放电循环以(45℃-35℃-25℃-15℃)的顺序降低环境温度。使充电电流恒定在2100mA。

[0244] <实施例4B>

[0245] 以类似于比较例5B的方式改变温度条件。关于观察到电流拐点后的充电，仅在环境温度下降的情况下，将充电电流从2100mA切换到相应于其80％的1680mA。例如，在环境温度为25℃的情况下，在充电电流切换到1600mA之后，甚至当环境温度变为15℃时，将充电电流维持在1680mA。然后，在环境温度从15℃升高到45℃的情况下，使充电电流反流到2100mA。

[0246] 如表2所示，在本技术中，平均充电时间不会变得过长，并且循环后的容量保持率的值可以良好。即，与比较例1B和3B相比，实施例1B、5B、6B和7B可以具有良好的容量保持率。虽然比较例2B具有良好的容量保持率，但是由于充电电流恒定在75％(1570mA)，所以不利地具有较长的充电时间。

[0247] <3.充电控制的其它实施例>

[0248] 在前文描述的实施方案中，在降低充电电流的情况下，充电电流被设定为预设值。然而，当临近前一次充电开始之前的环境温度是Ta并且本次充电临近开始之前的环境温度是Tb时，如表3所示，可以根据(Ta-Tb＝ΔT)的值来改变充电电流的降低量(△I)。在下表中，存在关系(ΔT1＜ΔT2＜ΔT3＜ΔT4)并且存在关系(△I1＜ΔI2＜ΔI3＜ΔI4)。

[0249] [表3]

[0250]

ΔT1	ΔI1
ΔT2	ΔI2
ΔT3	ΔI3
ΔT4	ΔI4

[0251] <4.应用例>

[0252] “电池组”

[0253] 图9是示出在将本技术的非水电解质电池应用于电池组的情况下的电路配置的框图。在电池组中，二次电池的电池单元(battery cell)31和与控制单元32相关的元件被容纳在相同的壳体中。电池单元31是例如锂离子二次电池。例如，电池单元31的规定的充电电压被设定为4.35V。

[0254] 电池组提供有用于与外部连接的连接器33a、33b、33c和33d。连接器33a连接到电池单元31的正极，并且连接器33b连接到电池单元31的负极。连接器33c和33d是用于控制单元32和外部之间的通信的端子。

[0255] 例如，用于控制电池组的控制单元32是微型计算机，其包括中央处理器(CPU)、随机存取存储器(RAM)、只读存储器(ROM)、输入/输出(I/O)和模拟前端(AFE)。AFE是配置在模拟信号单元与控制单元32的CPU之间的模拟电路。应注意，可以在电池组中提供用于打开/关闭充电电流的切换元件和用于打开/关闭放电电流的切换元件，并且控制单元32可以控制这些切换元件。

[0256] 电池单元31的电压被供给到控制单元32。此外，通过温度检测元件(例如热敏电阻34)测量电池组内部的温度，并且将所测量的温度信息提供给控制单元32。另外，通过电流检测电阻器35检测通过电池单元31的电流路径流过的电流，并且将检测到的电流值供应到控制单元32。

[0257] 控制单元32控制对电池单元31的充电操作。由控制单元32进行的控制根据预先存储在ROM中的程序来进行。在充电期间，将充电装置的正输出端子和负输出端子连接电池组的连接器33a和33b，并且将充电装置的通信端子连接到连接器33c和33d。作为一个实例，充电装置从商用电源产生预定值的充电电压和充电电流，并且通过与电池组的控制单元32通信来设定充电电压和充电电流。通信方法的实例包括串行通信。

[0258] 控制单元32进行恒电流恒电压充电。如前文的描述，控制单元32检测恒电压充电段中充电电流的拐点。另外，控制单元32存储在临近前一次充电开始充电之前的温度，并且将这一温度与本次充电临近开始之间的温度进行比较。在检测到拐点并且温度等于或低于先前温度的情况下，向充电装置传送指令以将充电电流降低到初始设定的80％以下且40％以上的值。使用这种控制，如上所述，平均充电时间不会变得太长，并且循环后容量保持率的值可以良好。

[0259] 如图10所示，电子设备可以控制充电。电池组41提供有电池单元31和热敏电阻34。电子设备42包括控制单元43和电流检测电阻器44。将由AC/DC变换器45形成的DC电源用作充电电源。电子设备42的控制单元43进行与上述控制单元32相同的控制。通过这种配置可以获得类似的效果。

[0260] 如图11所示，用于给电池组41充电的充电装置51可以进行控制。充电装置51包括控制单元53和电流检测电阻器54，并且充电装置51的控制单元53进行与上述实施方案的控制单元32类似的控制。通过此种配置可以获得类似的效果。

[0261] 如图12所示，本技术还可以类似地应用于包括电池的电池组，其中串联连接有多个例如4个电池单元31a、31b、31c和31d，并且可以获得类似的效果。

[0262] “蓄电装置”

[0263] 本技术也可应用于能够使用大量电池单元而产生高电压的蓄电模块。在使用大量蓄电元件(例如电池单元)以产生大输出的情况下，采用其中连接多个蓄电模块并且为该多个蓄电模块共同提供控制装置的构造。这样的结构被称为蓄电装置。此外，连接有多个蓄电装置的蓄电系统也是可能的。作为蓄电元件，除了电池之外，还可以使用电容器等。

[0264] 蓄电模块是通过将蓄电单元组合而成的单元，其包括多个电池单元(例如锂离子二次电池)的串联连接或多个电池单元的并联连接(子模块)的串联连接、以及为每个模块提供的模块控制器。每个模块控制器的子微控制器单元通过数据传输路径(总线)连接到作为整个控制装置的主控制器的主微控制器单元，并且主微控制器单元连接到主微控制器单元，以进行充电管理、放电管理和用于抑制劣化的管理等。

[0265] 作为总线，使用串行接口。串行接口的具体实例包括内部集成电路(I2C)方法、系统管理总线(SM总线)、控制器局域网(CAN)和串行外围接口(SPI)。

[0266] 作为一个实例，使用I2C方法的通信。这种方法与直接连接在相对较短距离的设备进行串行通信。一个主设备使用两条线连接到一个或两个以上的从设备。在通过一条线传输的串扰的基础上，数据信号在另一条线上传输。每个从设备都有一个地址，并且地址包含

在数据中。当从接收方为每个字节发回确认的同时传送数据，以彼此进行确认。在蓄电装置的情况下，主微控制器单元充当主设备，并且子微控制器单元充当从设备。

[0267] 数据从每个模块控制器的子微控制器单元传输到主微控制器单元。例如，关于每个蓄电模块的内部状态的信息(即电池信息，诸如每个电池单元的电压)、关于整个模块的电压的信息、关于电流的信息或关于温度的信息，从子微控制器单元传输到主微控制器单元。管理每个蓄电模块的充电处理和放电处理。

[0268] 图13示出了蓄电装置的具体连接构造的实施例。例如，四个蓄电模块MOD1至MOD4串联连接。在这种情况下，例如，将蓄电装置的整个输出电压例如约200V取出到正极端子61(VB+)和负极端子62(VB-)。蓄电模块MOD1至MOD4中的每一个均包括模块控制器CNT1至CNT4以及蓄电单元BB1至BB4，其中连接了多个并联连接的多个电池单元或多个子模块。蓄电单元BB1至BB4通过电源线连接。

[0269] 如随后描述的，每个模块控制器包括监控电路、子控制单元等。主控制器ICNT通过公共串行通信总线63连接到模块控制器CNT1到CNT4。电池信息，例如来自每个模块控制器的每个模块的电压，被传送到主控制器ICNT。主控制器ICNT还包括通信终端64，以使能够与外部例如电子控制单元通信。

[0270] 例如，两个蓄电模块MOD1和MOD2中的每一个以及主控制器ICNT均具有盒状的壳体，并且这些被堆叠使用。可以任选使用不间断电源(UPS)。主控制器ICNT通过总线63连接到每个蓄电模块的模块控制器CNT。

[0271] 此外，为了控制多个蓄电模块，每个蓄电模块的子控制单元被连接到主微控制器单元。此外，多个主微控制器单元被连接到最高的电子控制单元。电子控制单元通常具有用于控制模拟设备的单元的通用术语。

[0272] 将参照图14描述模块控制器CNT和主控制器ICNT的每一个的构造的实施例。蓄电单元BB由n个电池单元串联而成，例如16个电池单元(以下适当地简称为单元)C1至C16。蓄电单元BB可以具有其中多个单元的并联连接(子模块)的串联连接的构造。每个单元的电压被提供给单元电压多路复用器71，并且单元C1至C16中的每一个的电压被顺序地选择，并被提供给A/D变换器和比较器72。此外，还设置了用于通过单元平衡控制来给单元C1至C16中的每一个放电的单元平衡放电电路83。

[0273] 16个单元的电压由单元电压多路复用器(多路转接器，multiplexer)71时分复用，由A/D变换器和比较器72转换成数字信号，并进一步与电压阈值进行比较。A/D变换器和比较器72输出每个单元的14到18比特(位，bit)的数字电压数据以及每个单元的电压与电压阈值之间的比较结果(例如，1比特的信号)。A/D变换器和比较器72的输出信号被提供给监控电路73。

[0274] 此外，提供了用于测量每个单元温度的温度测量单元74和用于测量IC内部温度的温度测量单元75。来自温度测量单元74和75的温度信息被提供给温度复用器76。由温度复用器76复用的温度数据被提供给A/D变换器和比较器72。A/D变换器和比较器72产生数字温度数据，并输出数字温度数据和温度阈值之间的比较结果(例如，1比特的信号)。如前文的描述，A/D变换器和比较器72还输出单元电压数据的比较结果。可以为温度单独提供A/D变换器和比较器。

[0275] 用于检测流经蓄电单元(单元C1至C16)的电流的电阻器77串联连接至蓄电单元

BB。电阻器77两端的电压通过放大器78提供给A/D变换器和比较器79。A/D变换器和比较器79输出数字电流数据以及电流值与电流阈值之间的比较结果(例如1比特的信号)。A/D变换器和比较器79的输出信号被提供给监控电路73。

[0276] 从A/D变换器和比较器72输出的1比特的信号是指示每个单元的电压的正常/异常的检测信号。在充电期间,将每个单元的电压与预定值进行比较,并且生成指示电压是否为过电压OV的检测信号。在放电期间,将每个单元的电压与预定值进行比较,并且生成指示电压是否为欠电压UV的检测信号。此外,从A/D变换器和比较器72输出的1比特的另一个信号是指示温度的过热温度OT的检测信号。从A/D变换器和比较器79输出的1比特的信号是指示过电流OC的检测信号。

[0277] 前文描述的检测信号、电压值数据、电流值数据和温度数据从监控电路73提供给子微控制器单元80。例如,监控电路73通过串行通信连接到子微控制器单元80。子微控制器单元80使用所接收到的检测信号根据需要进行模块控制器CNT的诊断处理。从子微控制器单元80输出的检测信号和指示诊断处理结果的数据被提供给通信单元81。

[0278] 通信单元81是用于进行串行通信的接口,例如,通过主控制器ICNT的主微控制器单元和总线63的I2C通信。应注意,可以将有线或无线通信路径用作通信方法。另一个蓄电模块的模块控制器的子微控制器单元被连接到总线63。

[0279] 蓄电模块MOD的正极端子82a和负极端子82b分别通过电源线与主控制器ICNT的正极端子92a和负极端子92b连接。

[0280] 主控制器ICNT的通信单元91连接到总线63。主微控制器单元90连接到通信单元91,并且通过通信单元91进行的通信受到主微控制器单元90的控制。此外,主微控制器单元90通过通信路径连接到上部电子控制单元ECU。

[0281] 由调节器93产生的电源电压被提供给主微控制器单元90。主控制器ICNT包括正极端子61和负极端子62。切换单元94和95串联插入到电源的输出路径中。这些切换单元94和95由主微控制器单元90控制。切换单元94和95中的每一个均包括切换元件(场效应晶体管(FET)和绝缘栅双极晶体管(IGBT))等和并联二极管。

[0282] 当禁止充电时,切换单元94断开。当禁止放电时,切换单元95断开。而且,在不进行充电或放电的情况下,各切换单元94和95的切换元件断开。主微控制器单元90将从蓄电模块MOD接收的数据传输到上部电子控制单元ECU。另外,主微控制器单元90从电子控制单元ECU接收关于充电/放电的控制信号。

[0283] 充电电路连接到正极端子61和负极端子62以对单元C1到C16充电。如前文的描述,在充电期间,检测恒电压充电部分中的充电电流的拐点。另外,存储在临近前一次充电时开始充电之前的温度,并且将该温度与临近本次充电开始之前的温度进行比较。在检测到拐点并且温度等于或低于先前温度的情况下,促使充电装置将充电电流减小到初始设定的80%以下且40%以上的值。使用这种控制,如前文的描述,平均充电时间不会变得太长,并且循环之后的容量保持率的值可以良好。

[0284] “住宅内的蓄电系统”

[0285] 将参照图15描述将使用本技术电池的蓄电装置应用于居民蓄电系统的实施例。例如,在用于住宅401的蓄电系统400中,从集中式电力系统402(例如火力发电402a、核能发电402b或水力发电402c)通过电力网络409、信息网络412、智能电表407、电力集线器408等向

蓄电装置403供给电力。同时，从独立的电源例如家庭发电装置404向蓄电装置403供给电力。供应给蓄电装置403的电力被存储。住宅401中使用的电力使用蓄电装置403来供给。不仅住宅401而且建筑物也可以使用类似的蓄电系统。

[0286] 住宅401设置有发电装置404、电力消耗装置405、蓄电装置403、用于控制装置的控制装置410、智能电表407和用于获取信息的各种传感器411。所述装置通过电力网络409和信息网络412彼此连接。作为发电装置404，使用太阳能电池、燃料电池等，并且产生的电力被供给到电力消耗装置405和/或蓄电装置403。电力消耗装置405是冰箱405a、作为空调装置的空调405b、作为电视接收机的电视机405c、浴室405d等。此外，电力消耗装置405还包括电动车辆406。电动车辆406是电动汽车406a、混合动力汽车406b或电动摩托车406c。

[0287] 本技术的电池被应用于蓄电装置403。例如，本技术的电池可以由前文描述的锂离子二次电池构成。智能电表407测量商用电力的使用量，并将测量使用量发送给电力公司。电力网络409可以是DC电源、AC电源和非接触电源中的任何一个，或者是其中的两个或更多个的组合。

[0288] 各种传感器411的实例包括人体传感器、照度传感器、物体检测传感器、消耗电力传感器、振动传感器、接触传感器、温度传感器和红外传感器。由各种传感器411获取的信息被发送到控制装置410。由于来自传感器411的信息，可以理解天气状况、人体状况等，并且通过电力消耗装置405的自动控制可以使能量消耗最小化。此外，控制装置410可以通过互联网将关于住宅401的信息传输到外部电力公司等。

[0289] 集线器408进行诸如电力线分支或DC-AC转换的处理。连接到控制装置410的信息网络412的通信方法包括，使用诸如通用异步收发器(UART)之类的通信接口的方法以及使用通过无线通信标准的传感器网络的方法，诸如蓝牙(Bluetooth)、ZigBee或Wi-Fi。蓝牙方法被应用于多媒体通信，并且可以进行一对多的连接通信。ZigBee使用电气和电子工程师协会(IEEE)802.15.4的物理层。IEEE 802.15.4是称为个人区域网络(PAN)或无线(W)PAN的短距离无线网络标准的名称。

[0290] 控制装置410连接到外部服务器413。该服务器413可以由住宅401、电力公司和服务提供商中的任一者来管理。例如，由服务器413发送或接收的信息是消费电力信息、生活模式信息、电费、天气信息、自然灾害信息或关于电力交易的信息。家用电力消费装置(例如电视接收机)可以发送或接收所述信息，但是户外装置(例如，移动电话)也可以发送或接收所述信息。具有显示功能的设备(例如，电视接收机、移动电话或个人数字助理(PDA))可以显示所述信息。

[0291] 用于控制每个单元的控制装置410由中央处理器(CPU)、随机存取存储器(RAM)、只读存储器(ROM)等构成，并且在本实施例中被容纳在蓄电装置403中。控制装置410经由信息网络412与蓄电装置403、家用发电装置404、电力消耗装置405、各种传感器411以及服务器413连接，并且例如调整商用电力的使用量和发电量。应注意，控制装置410可以具有诸如在电力市场中进行电力交易的功能等。

[0292] 如上所述，蓄电装置403不仅能够存储来自集中电力系统402(例如火力发电402a、核能发电402b或水力发电402c)的电力，还能够存储由家用发电装置404(太阳能发电或风力发电)产生的电力。因此，即使当家用发电装置404产生的电力发生波动时，也可以控制保持向外部发送的电力量的恒定或进行必要量的放电。例如，以下的使用方法是可能的。也就

是说，通过太阳能发电获得的电力被存储在蓄电装置403中，夜间收费低的深夜电力被存储在蓄电装置403中，并且在电费高的白天放电使用存储在蓄电装置403中的电力是。

[0293] 应注意，在该实施例中，例证了容纳在蓄电装置403中的控制装置410，但是控制装置410可以容纳在智能仪表407中，或者可以单独形成。另外，蓄电系统400可以用于集体住宅中的多个家庭或多个独立式住宅。

[0294] “车辆中的蓄电系统”

[0295] 将参照图16描述将本技术应用于车辆的蓄电系统的实施例。图16示意性地示出了采用应用本技术的串联混合动力系统的混合动力车辆的构造的实施例。串联式混合动力系统是一种用电力驱动力变换器行驶的汽车，其使用由发动机驱动的发电机产生的电力或通过将产生的电力暂时存储在电池中而获得的电力。

[0296] 发动机501、发电机502、电力驱动力变换器503、驱动轮504a、驱动轮504b、车轮505a、车轮505b、电池508、车辆控制装置509、各种传感器510和充电端口511安装在混合动力车辆500中。前文描述的本技术的电池被应用于电池508。

[0297] 混合动力车辆500使用电力驱动力变换器503作为动力源行驶。电力驱动力变换器503的实例是电动机。电力驱动力变换器503通过电池508的电力进行动作，并且电力驱动力变换器503的旋转力被传递到驱动轮504a和504b。应注意，电力驱动力变换器503能够通过在必要的部分处使用DC-AC或反向转换(AC-DC转换)应用于AC电动机和DC电动机两者。各种传感器510通过车辆控制装置509控制发动机转速，或者控制节气门(未示出)的开度(节气门开度)。各种传感器510包括速度传感器、加速度传感器、发动机速度传感器等。

[0298] 发动机501的旋转力被传递到发电机502，通过旋转力而由发电机502产生的电力可以被储存在电池508中。

[0299] 当混合动力车辆500通过制动机构(未示出)减速时，减速期间的阻力作为旋转力而被添加到电力驱动力变换器503，并且由于该旋转力而由电力驱动力变换器503产生的再生电力被存储在电池508中。

[0300] 通过连接到混合动力车辆500的外部电源，电池508通过使用充电端口511作为输入端口从外部电源接收电力，并且可以储存所接收到的电力。

[0301] 尽管未示出，但是可以包括用于基于二次电池的信息进行车辆控制的信息处理的信息处理装置。此种信息处理装置的实例包括用于基于电池剩余量的信息来显示电池剩余量的信息处理装置。

[0302] 应注意，通过例示以电动机驱动的串联式混合动力车进行了上述说明，所述电动机使用由发动机驱动的发电机产生的电力或通过将产生的电力暂时存储在电池中而获得的电力。然而，本发明还可以有效地应用于同时使用发动机和电动机作为驱动源的并联混合动力车，并且其适当地切换要被使用的仅由发动机驱动、仅由电动机驱动以及由发动机和电动机两者驱动的三个系统。此外，本技术还可以有效地应用于通过仅使用驱动电动机驱动而不使用发动机而行驶的所谓的电动车辆。

[0303] <5.变形例>

[0304] 在上文中，已经具体描述了本技术的实施方案。然而，本技术不限于上述实施方案，而是可以基于本技术的技术思想进行各种修改。

[0305] 此外，只要不脱离本技术的主旨，上述实施方案中的构造、方法、步骤、形状、材料、

数值等可以彼此组合。

[0306] 例如，在上述实施方案和实例中描述的数值、结构、形状、材料、原材料、制造工艺等仅仅是实例，并且根据需要可以使用与这些不同的数值、结构、形状、材料、原材料、制造工艺等。

[0307] 另外，只要不脱离本技术的主旨，上述实施方案和实施例中的构造、方法、步骤、形状、材料、数值等可以彼此组合。

[0308] 例如，在实施方案和实施例中，作为实例已经描述了电池结构是层压膜型的情况和电极体具有卷绕结构或层压结构的情况，但是本技术不限于此。本技术的电解质层可以类似地应用于具有另一种电池结构的情形，例如圆柱形、硬币形、矩形或纽扣形。

[0309] 代替前文描述的电解质层，可以使用由以下电解质形成的另一电解质层。作为另一电解质层的第一实例，例如可以使用包含吸热颗粒的固体电解质层、离子导电性聚合物材料和电解质盐并且由因该离子导电性聚合物材料和电解质盐而具有离子导电性的固体电解质形成的固体电解质层。离子导电性聚合物材料的实例包括聚醚、聚酯、聚磷腈和聚硅氧烷。作为其它电解质层的第二实例，例如，可以使用含有吸热颗粒和离子导电性聚合物材料并且由因该聚合物材料而具有离子导电性的固体电解质形成的固体电解质层。作为其它电解质层的第三实例，可以使用含有吸热颗粒和离子导电性无机材料并且由因为该无机材料而具有离子导电性的固体电解质形成的固体电解质层。离子导电性无机材料的实例包括离子导电陶瓷、离子导电晶体和离子导电玻璃。

[0310] 参考标记列表

[0311] 1•••非水电解质电池

[0312] 5•••外部构件

[0313] 4•••卷绕电极体

[0314] 7•••正极

[0315] 7A•••正极集电体

[0316] 7B•••正极活性物质层

[0317] 8•••负极

[0318] 8A•••负极集电体

[0319] 8B•••负极活性物质层

[0320] 9•••隔膜

[0321] 2•••正极引线

[0322] 3•••负极引线

[0323] 31•••电池单元

[0324] 41•••电池组。

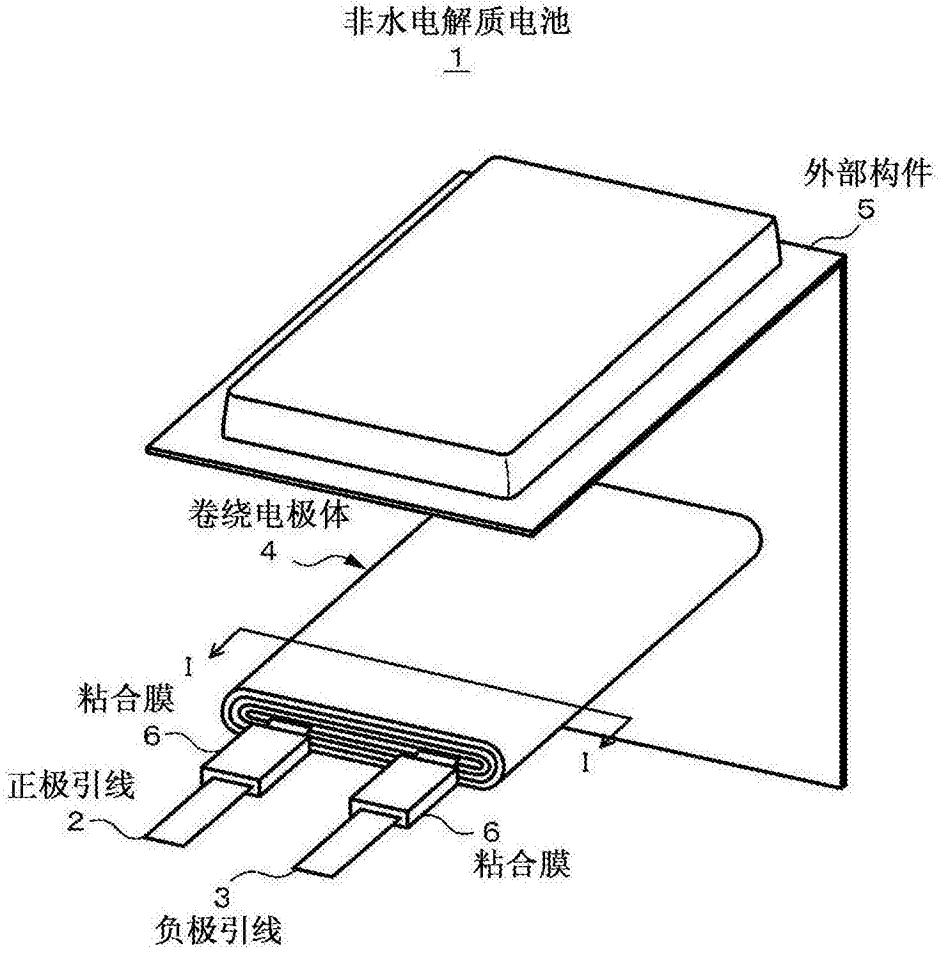


图1

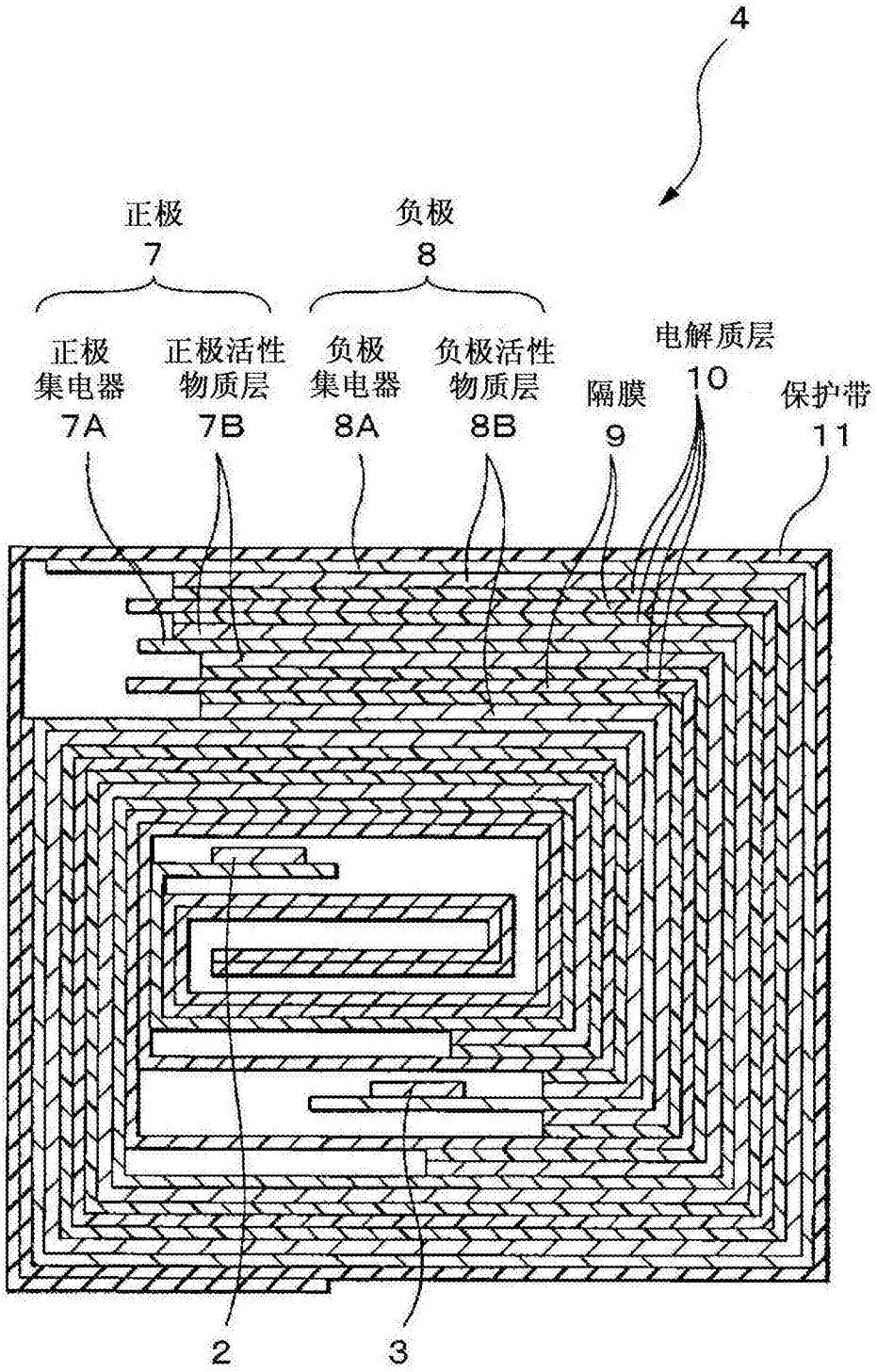

4
正极
7
负极
8
正极
集电器
7A
正极活性
物质层
7B
负极
集电器
8A
负极活性
物质层
8B
隔膜
9
电解质层
10
保护带
11
2
3

图2

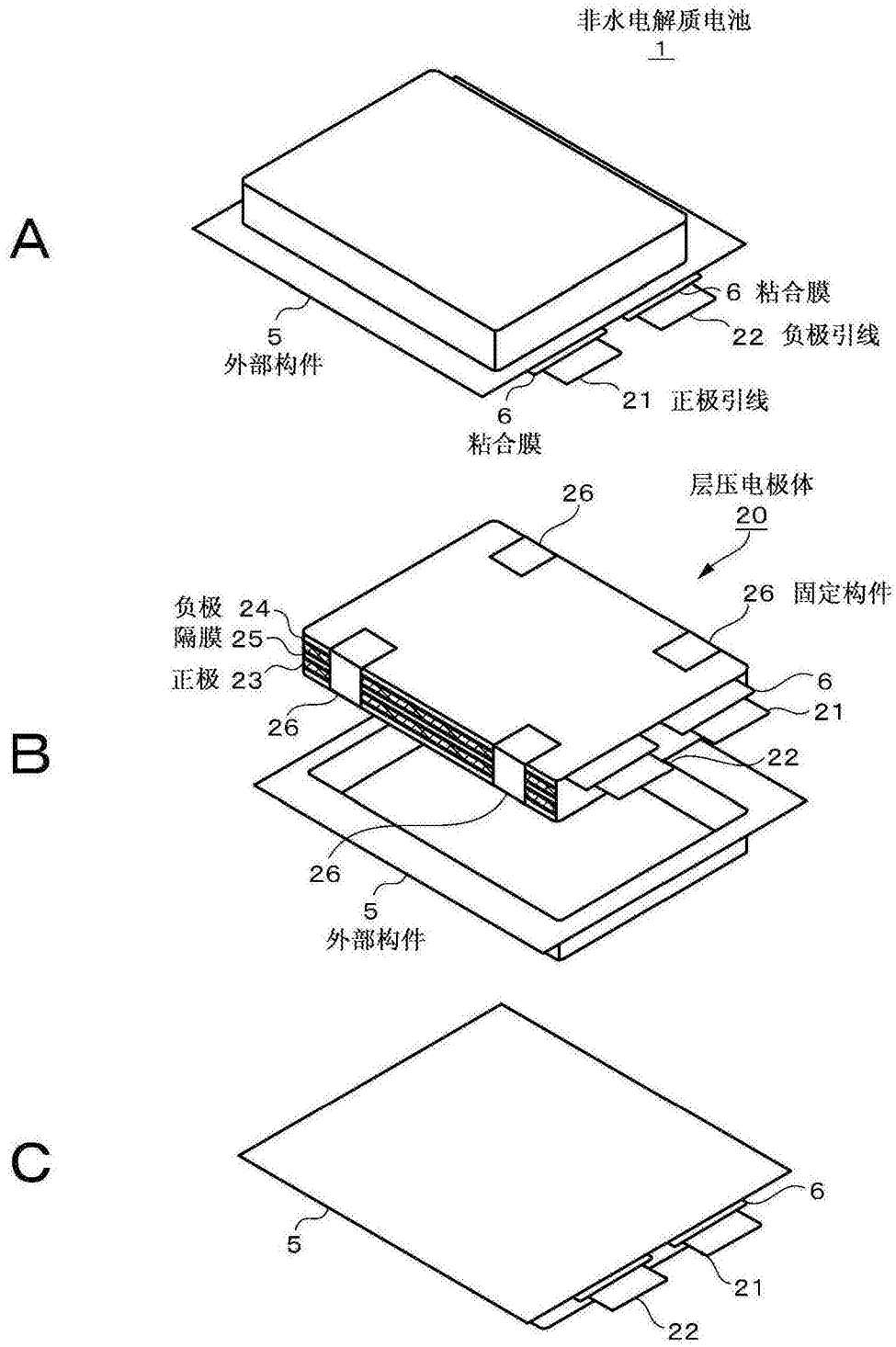

非水电解质电池
1
A
6 粘合膜
22 负极引线
5
外部构件
21 正极引线
6
粘合膜
层压电极体
20
26
26 固定构件
负极 24
隔膜 25
正极 23
6
21
22
26
26
5
外部构件
B
C
6
5
21
22

图3

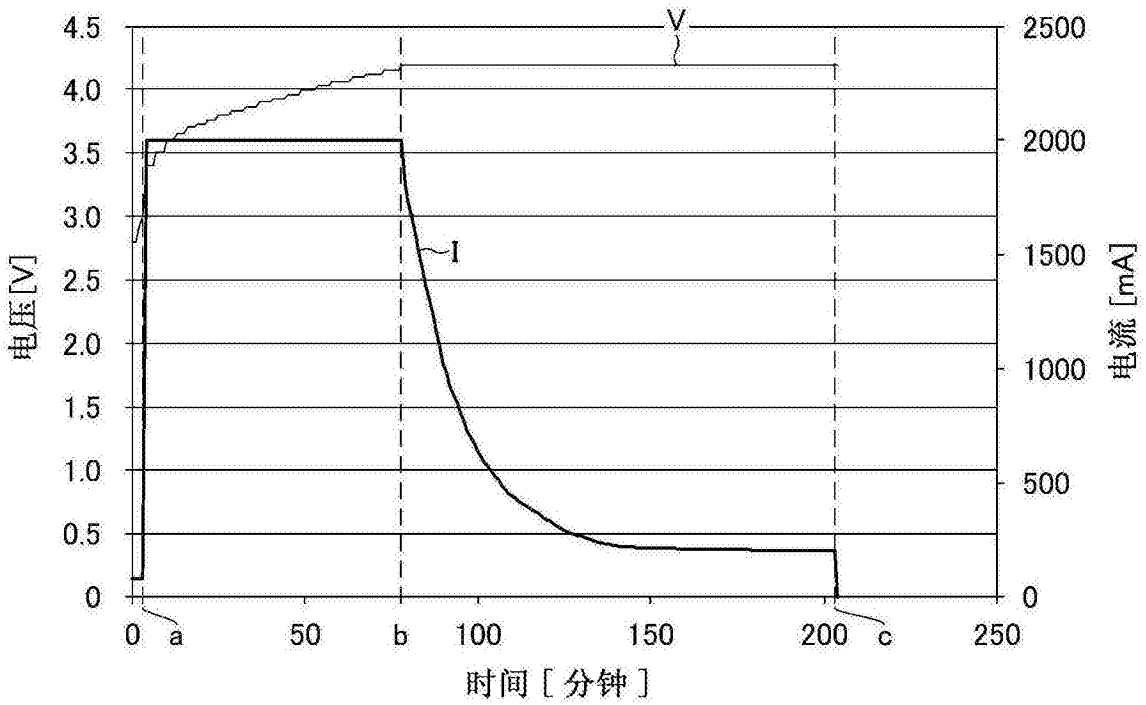
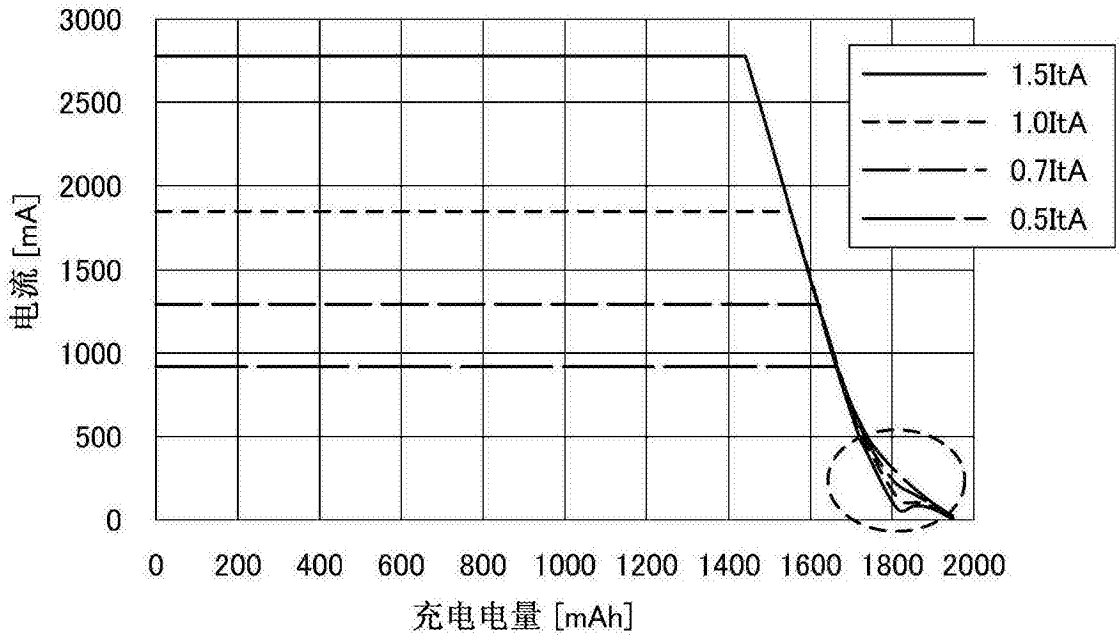

4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0
电压[V]
2500
2000
1500
1000
500
0
电流[mA]
V
I
0
a
50
b
100
150
200
c
250
时间[分钟]

图4

A


3000
2500
2000
1500
1000
500
0
电流 [mA]
0 200 400 600 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000
充电电量 [mAh]
1.5ItA
1.0ItA
0.7ItA
0.5ItA

B

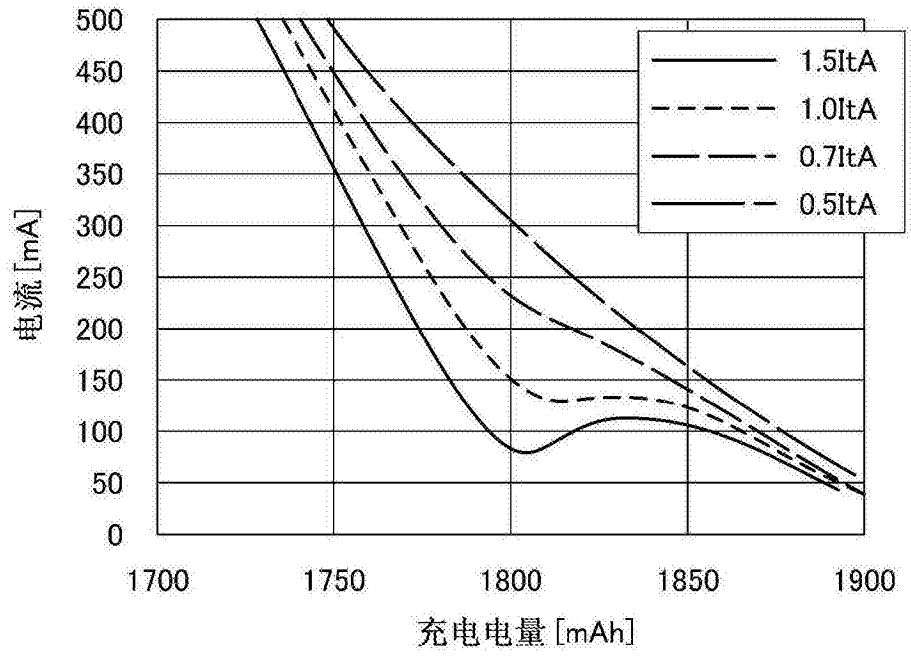

500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
电流 [mA]
1700 1750 1800 1850 1900
充电电量 [mAh]
1.5ItA
1.0ItA
0.7ItA
0.5ItA

图5

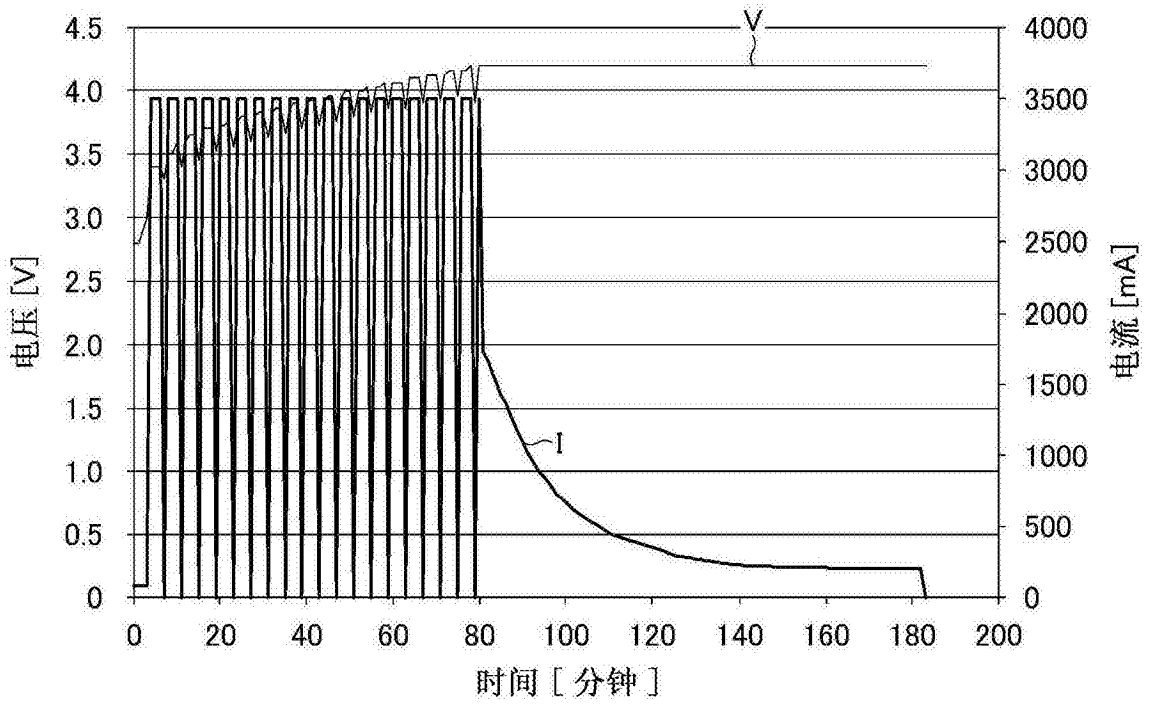

V
I
电压 [V]
电流 [mA]
时间 [分钟]
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200

图6

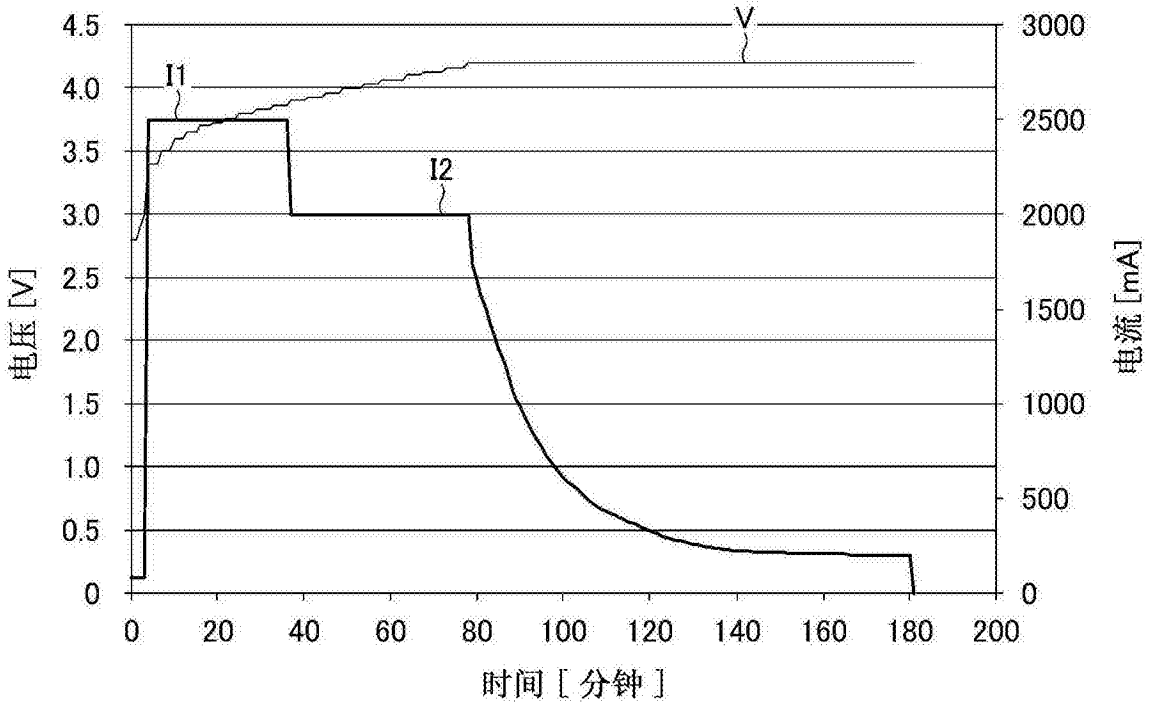

V
I1
I2
电压 [V]
电流 [mA]
时间 [分钟]
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200

图7

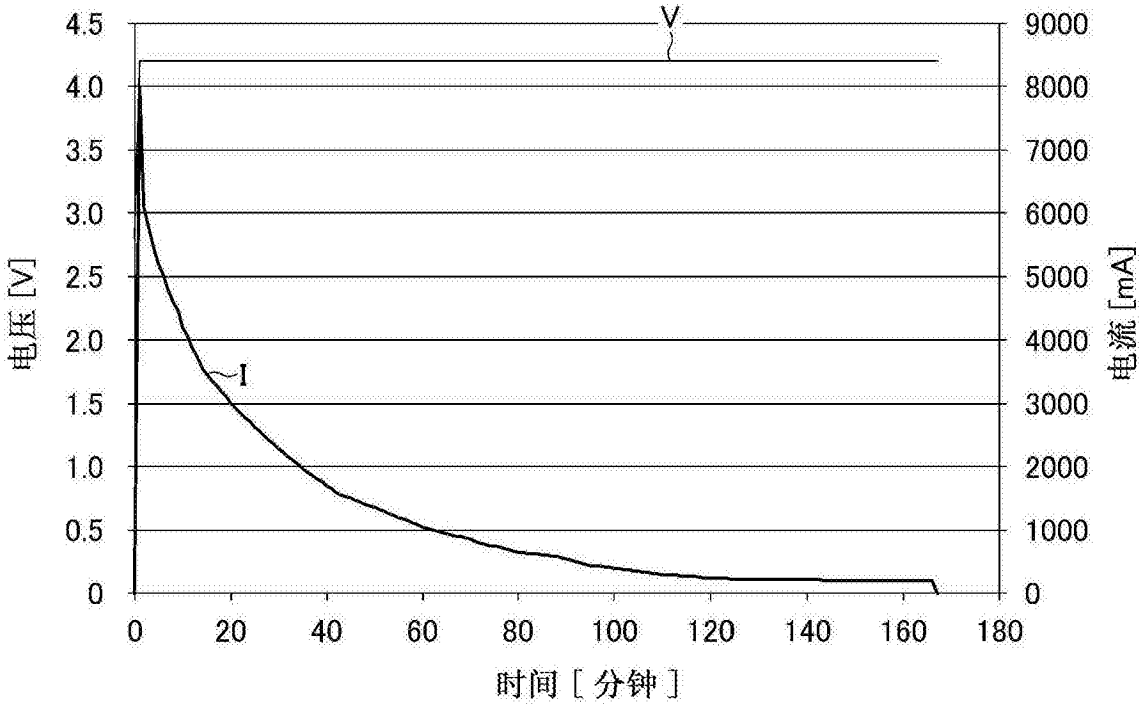

V
I
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
电压 [V]
电流 [mA]
时间 [分钟]

图8

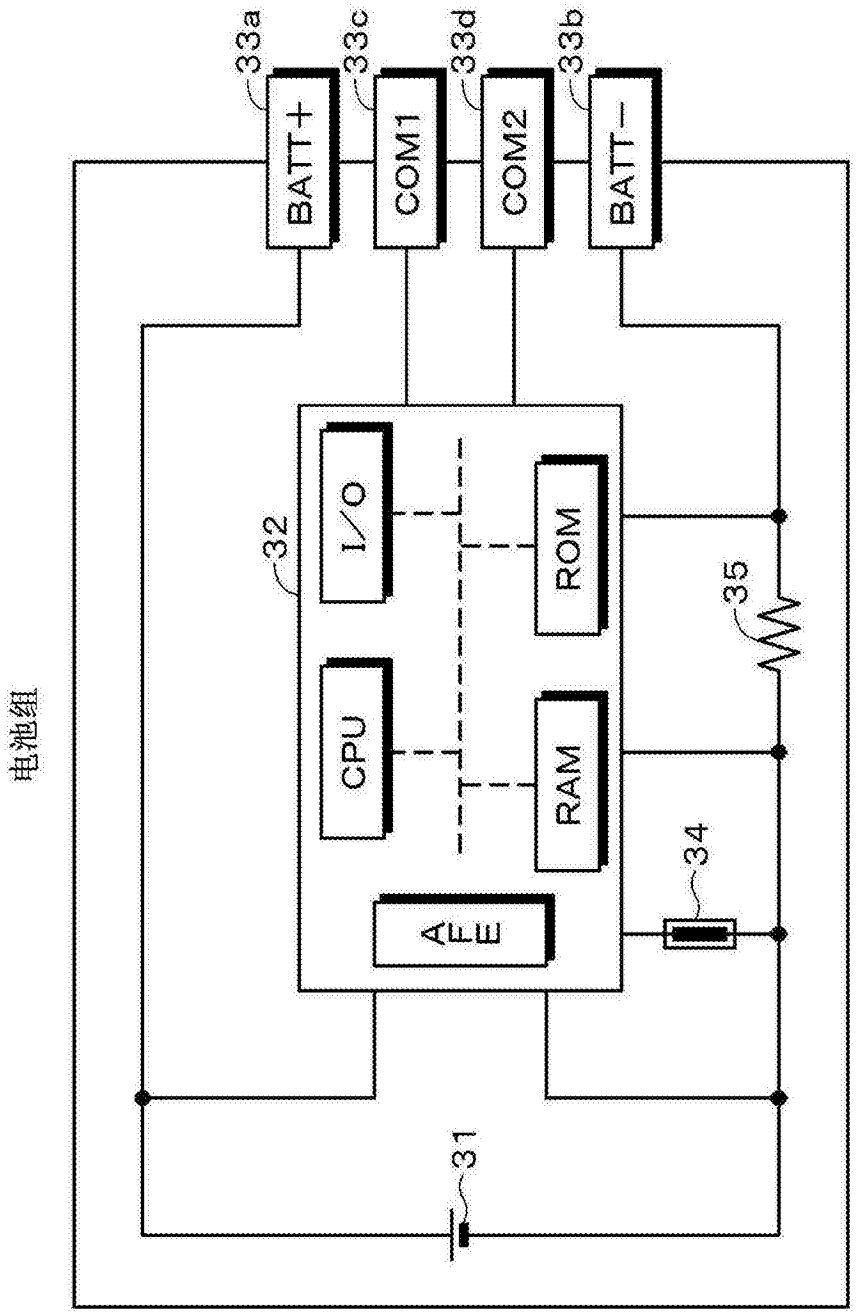

33a
33c
33d
33b
BATT+
COM1
COM2
BATT−
32
I/O
ROM
CPU
RAM
AFE
35
34
31
电池组

图9

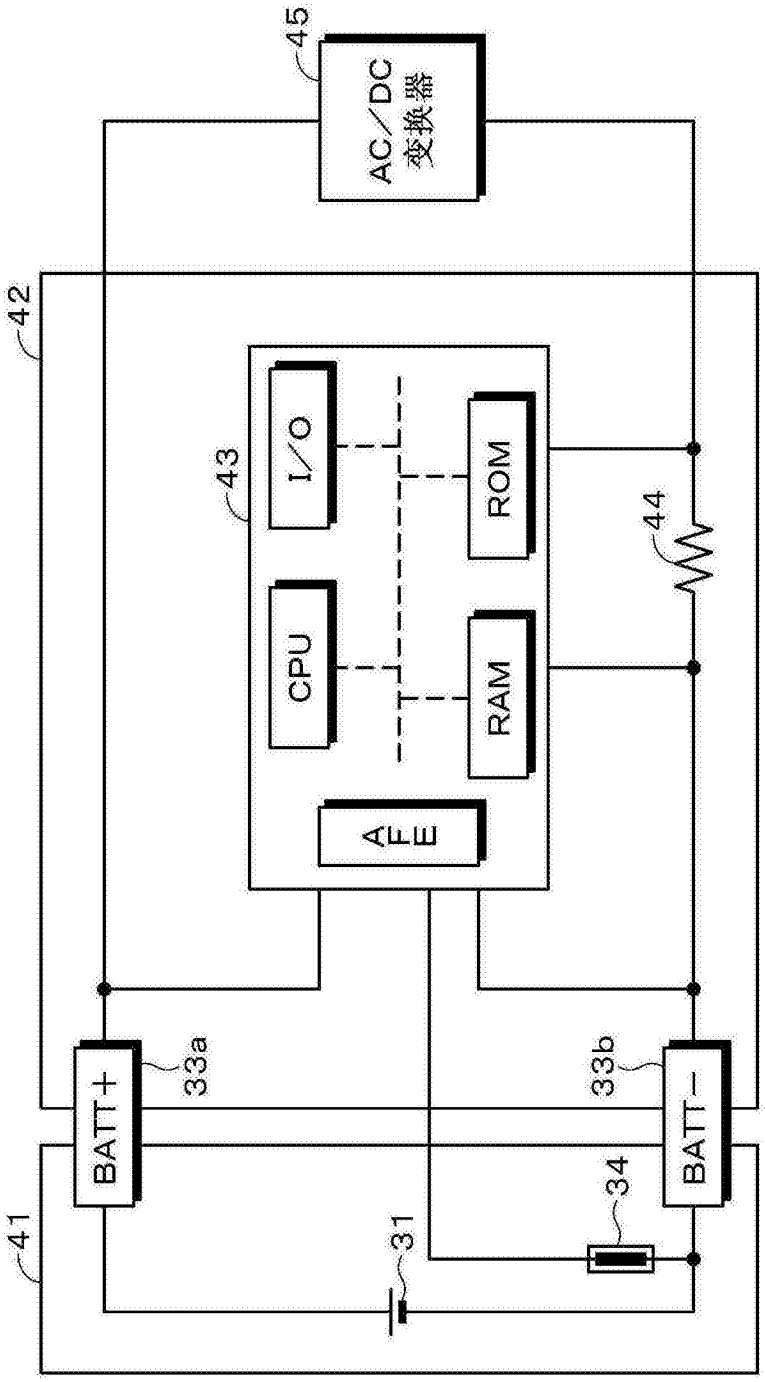


图10

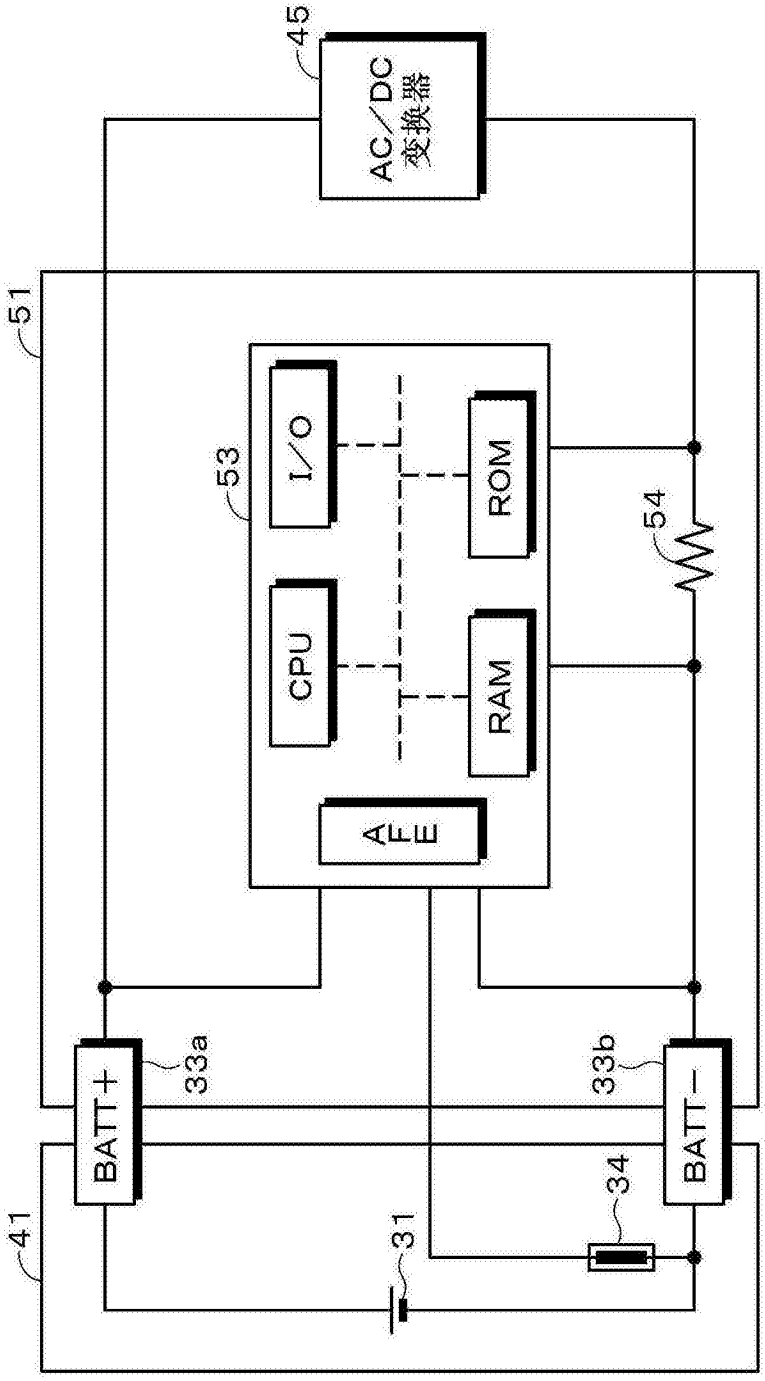


图11

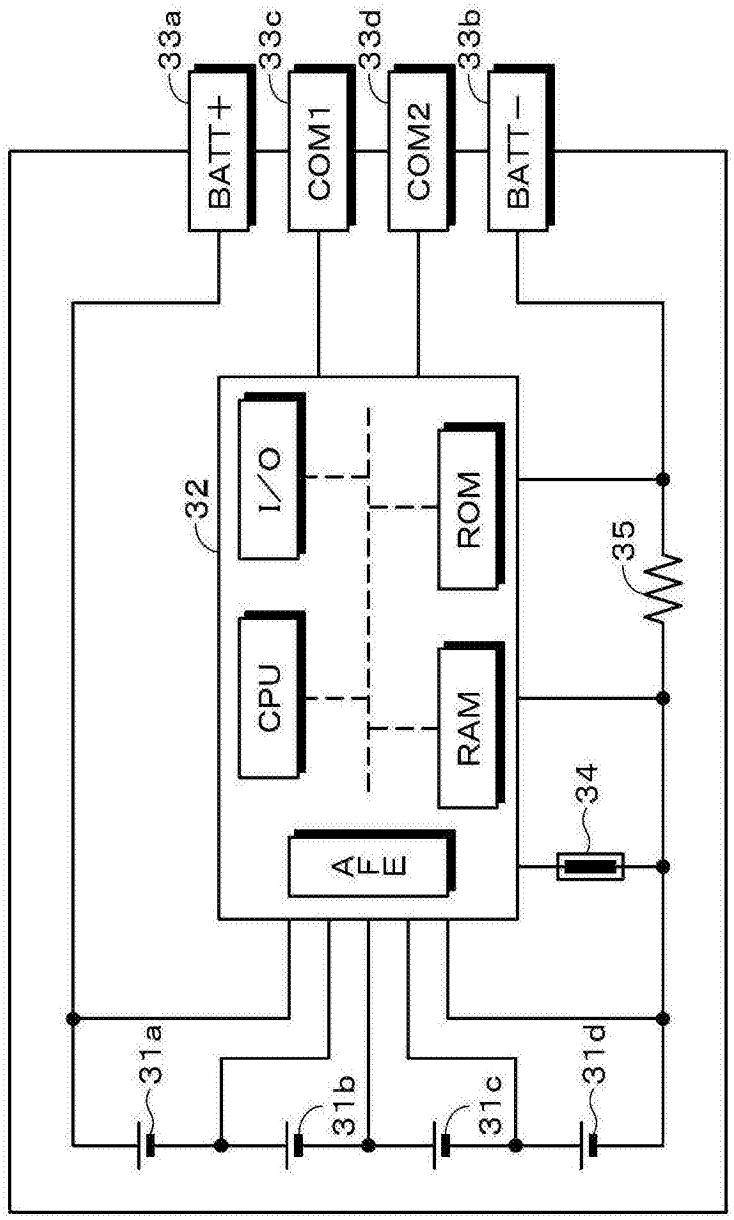

33a
33c
33d
33b
BATT+
COM1
COM2
BATT−
32
I/O
ROM
35
CPU
RAM
34
AFE
31a
31b
31c
31d

图12

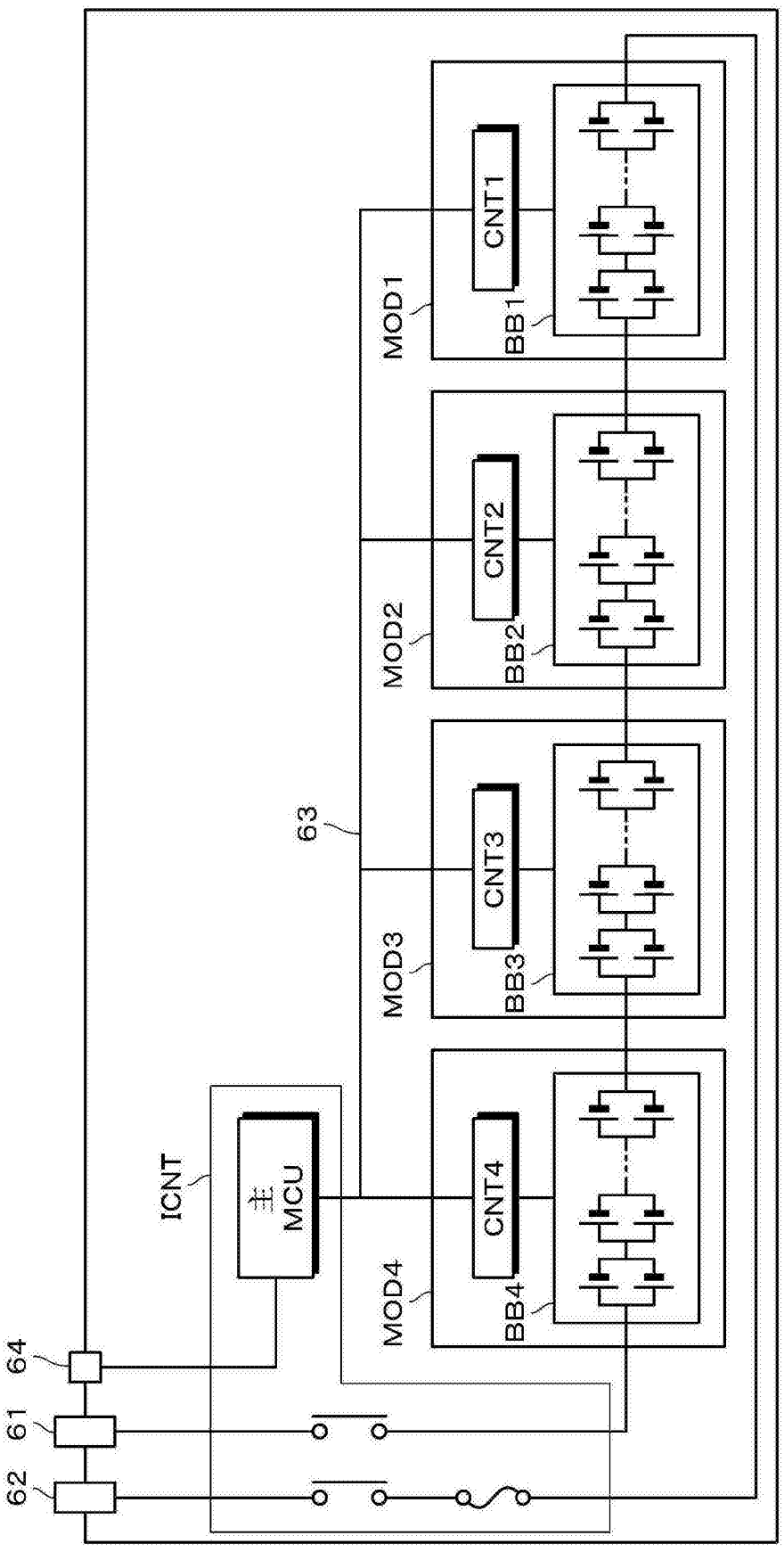

CNT1
CNT2
CNT3
CNT4
MOD1
MOD2
MOD3
MOD4
BB1
BB2
BB3
BB4
63
ICNT
主
MCU
64
61
62

图13

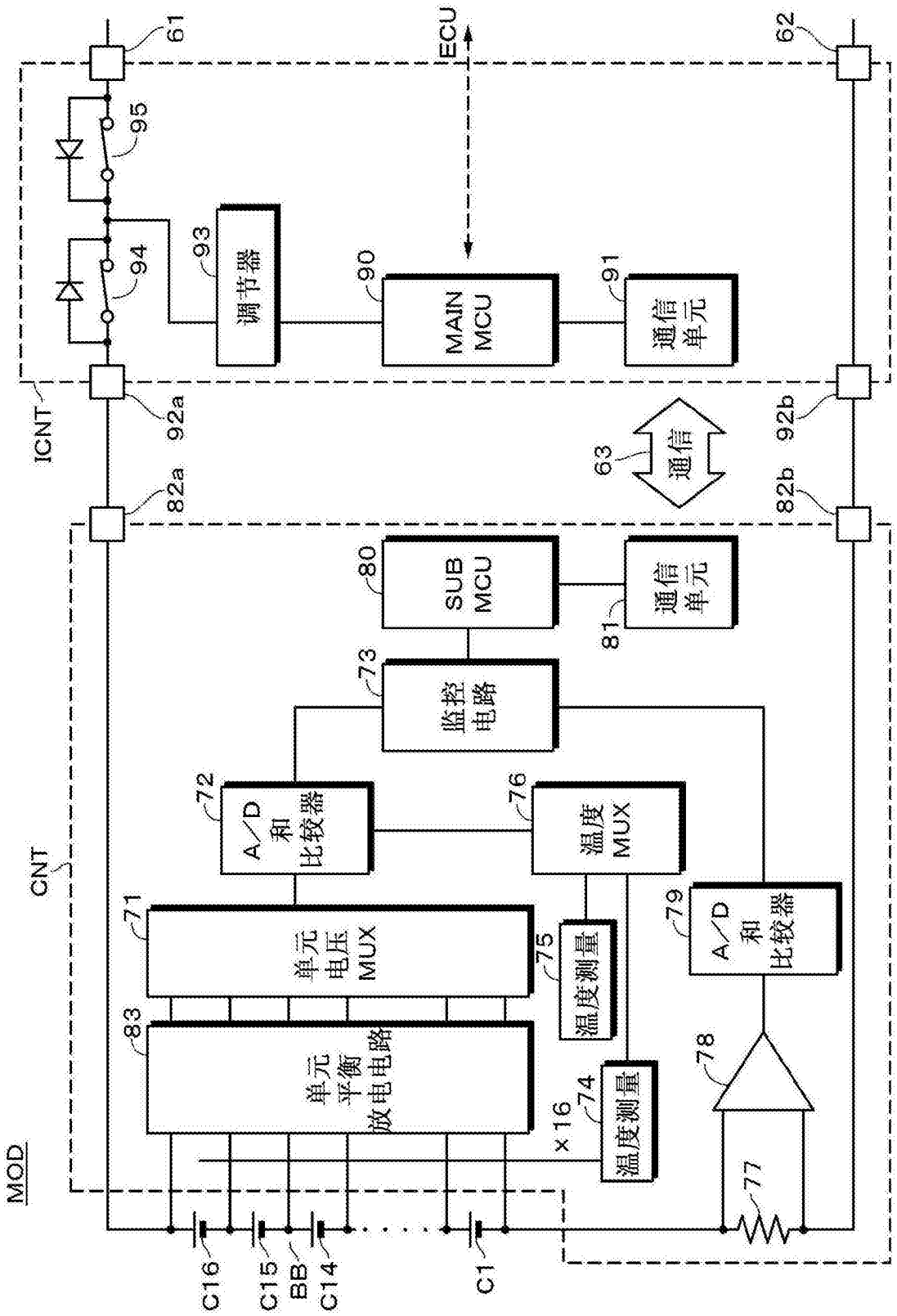

ECU
61
62
95
94
93
调节器
90
MAIN MCU
91
通信单元
ICNT
92a
92b
63
通信
82a
82b
80
SUB MCU
通信单元
81
73
监控电路
72
A/D 和比较器
76
温度 MUX
CNT
71
单元电压 MUX
75
温度测量
79
A/D 和比较器
83
单元平衡放电电路
78
×16
74
温度测量
77
MOD
C16
C15
BB
C14
C1

图14

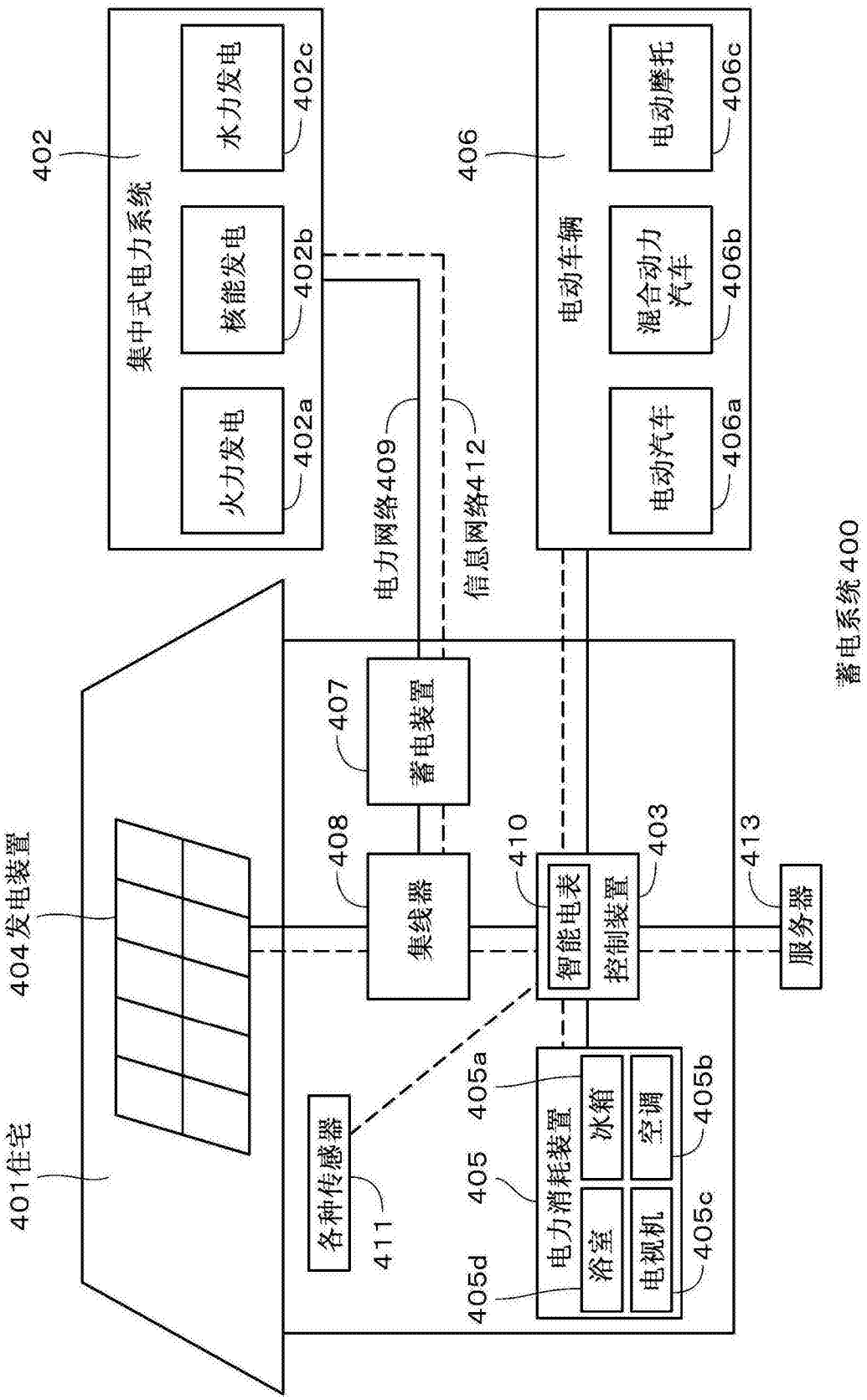

蓄电系统400
402
集中式电力系统
水力发电
402c
核能发电
402b
火力发电
402a
406
电动车辆
电动摩托
406c
混合动力汽车
406b
电动汽车
406a
电力网络409
信息网络412
404发电装置
407
蓄电装置
408
集线器
410
智能电表
控制装置
403
413
服务器
401住宅
各种传感器
411
405a
405
电力消耗装置
冰箱
空调
405b
浴室
电视机
405c
405d

图15

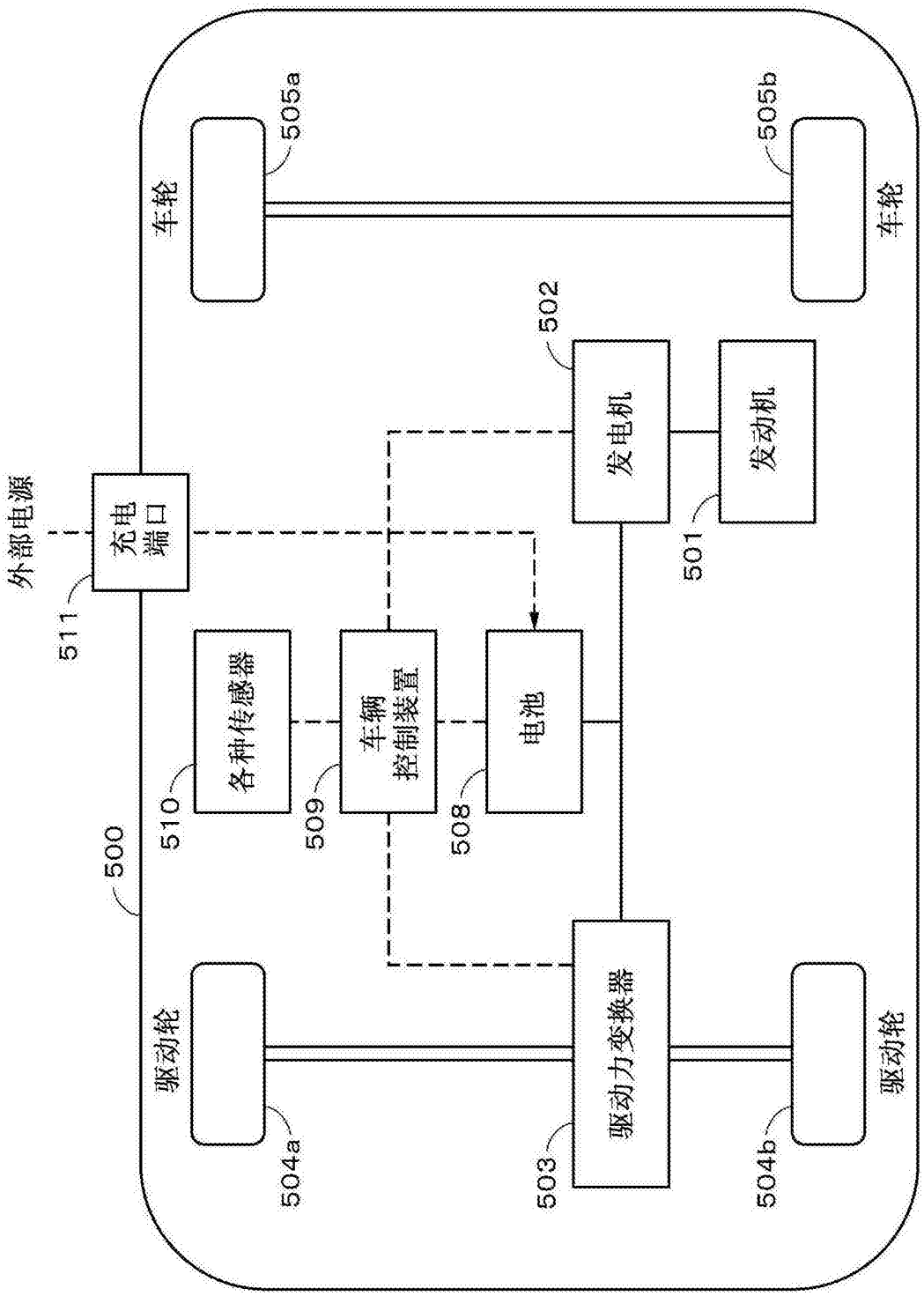

外部电源
充电端口
511
500
车轮
505a
505b
车轮
502
发电机
发动机
501
各种传感器
510
车辆控制装置
509
电池
508
驱动轮
504a
驱动力变换器
503
504b
驱动轮

图16