



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104103851 B

(45)授权公告日 2018.10.09

(21)申请号 201410256135.4

(22)申请日 2008.09.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104103851 A

(43)申请公布日 2014.10.15

(30)优先权数据
60/993,802 2007.09.14 US
60/994,089 2007.09.17 US

(62)分案原申请数据
200880115322.3 2008.09.15

(73)专利权人 A123系统有限责任公司
地址 美国特拉华州

(72)发明人 R·富洛朴 Y-M.蒋
K·E·托马斯-阿利亚
W·H·加德纳

(74)专利代理机构 北京博思佳知识产权代理有限公司 11415

代理人 林祥

(51)Int.Cl.
H01M 10/0525(2010.01)
H01M 2/30(2006.01)
H01M 10/44(2006.01)
H01M 10/48(2006.01)
H02J 7/00(2006.01)

(56)对比文件
CN 1815798 A,2006.08.09,说明书第1页倒数第3行至第3页第15行.

US 5304433 A,1994.04.19,全文.

CN 1599117 A,2005.03.23,全文.

JP 特开2007-193986 A,2007.08.02,说明书第0006,0010-0019,0045-0049,0056-0060段,附图1,2,10-12.

审查员 杜凯

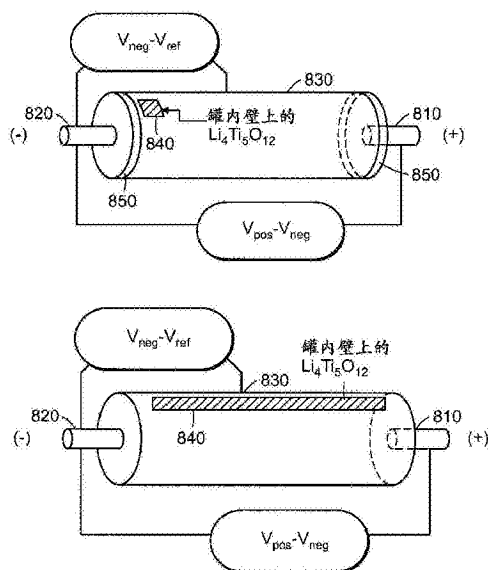
权利要求书3页 说明书17页 附图11页

(54)发明名称

具有用于健康状态监视的参考电极的锂可再充电电池

(57)摘要

电池管理系统包括电连接的一个或多个锂离子电池,每个所述电池包括:第一和第二工作电极以及一个或多个参考电极,每个参考电极与工作电极电绝缘,以及具有离开电池的单独的翼片或集电器以及提供用于电测量的额外端子;以及电池管理系统包括电池充电状态监视器,所述监视器可操作用于接收与工作电极的电势差和一个或多个工作电极相对于参考电极的电势有关的信息。



1. 一种利用电池进行供电的方法,包括:

监视第一工作电极与第二工作电极的电势差、以及所述第一工作电极和所述第二工作电极相对于一个或多个参考电极的电势;

在重复电压测量的过程中,通过补偿在电压测量期间通过的电流,来保持所述一个或多个参考电极在其恒定电势的两相状态内,

其中,所述电池包括:

所述第一工作电极和所述第二工作电极,被至少一个隔离物分离,所述第一工作电极与第一端子电连接,以及所述第二工作电极与第二端子电连接;

所述一个或多个参考电极,其与一个或多个参考端子电连接;以及

具有导电性能的罐,容纳所述第一工作电极和所述第二工作电极以及所述一个或多个参考电极,其中所述罐与所述第一端子和所述第二端子电隔离,以及所述一个或多个参考端子集成到所述罐,使得所述罐电连接至所述一个或多个参考电极以将罐的外壁提供给用于所述一个或多个参考电极的端子,所述罐的暴露的金属表面涂覆有无孔的电绝缘涂层。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述电池是锂离子电池,以及所述工作电极包括能够吸收和释放锂的电活性材料,所述第一工作电极是正电极,所述第二工作电极是负电极。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述电池包括卷绕结构的圆柱形电池。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述电池包括卷绕或堆叠结构的棱柱形电池。

5. 根据权利要求2所述的方法,其中所述一个或多个参考电极由电活性材料构成,所述电活性材料能够多相存在以提供相对于Li/Li⁺的在1V和4V之间的基本恒定的电压。

6. 根据权利要求2所述的方法,其中所述一个或多个参考电极能够与电池管理系统接口,用于为所述电池充电和监视充电状态。

7. 根据权利要求2所述的方法,其中所述一个或多个参考电极具有小至0.001%和高达20%的工作电极的库仑容量。

8. 根据权利要求2所述的方法,其中所述一个或多个参考电极选自如下的组,所述组包括锂钛氧化物、锂过渡金属磷酸盐、锂锰尖晶石、具有或不具有替代成分,以及锂与锡、铝或铈的合金。

9. 根据权利要求2所述的方法,其中所述一个或多个参考电极包括锂钛氧化物。

10. 根据权利要求2所述的方法,其中所述一个或多个参考电极包括锂铁磷酸盐。

11. 根据权利要求2所述的方法,其中所述电池是构成电池组的多个电池之一。

12. 根据权利要求2所述的方法,其中所述一个或多个参考电极布置在靠近所述负电极的翼片的位置处。

13. 根据权利要求2所述的方法,其中所述一个或多个参考电极位于所述工作电极之间。

14. 根据权利要求2所述的方法,其中所述一个或多个参考电极基本上邻近负电极的边缘,以及通过多孔的电绝缘层防止与所述负电极接触。

15. 根据权利要求2所述的方法,其中用于所述一个或多个参考电极的所述活性材料涂覆到所述罐的壁的至少一部分上。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中所述罐由选自包括铝、铜、不锈钢以及钛的组的金属构成,以及所述罐提供所述参考电极和所述参考电极端子两者。

17. 根据权利要求2所述的方法,其中所述第一端子和所述第二端子分别位于上盖板和下盖板中。

18. 根据权利要求17所述的方法,其中所述第一端子和所述第二端子通过衬垫与所述罐电隔离。

19. 根据权利要求2所述的方法,其中所述一个或多个参考电极被包在电化学惰性的多孔电绝缘材料中。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中所述多孔电绝缘材料被电池电解液润湿。

21. 根据权利要求2所述的方法,其中所述正电极和/或所述负电极由具有大于1mV的固有迟滞的材料构成。

22. 根据权利要求21所述的方法,进一步包括:

将所述一个或多个参考电极与电池管理系统接口;

为所述电池充电;以及

监视充电状态。

23. 根据权利要求2所述的方法,其中通过交替在所述参考电极至负电极和正电极至参考电极之间的测量来进行所述补偿。

24. 根据权利要求1所述的方法,其中通过周期地切换在所述一个或多个参考电极和所述第一工作电极及所述第二工作电极之间的电压引线的连接来进行所述补偿。

25. 根据权利要求2所述的方法,其中通过周期地在所述一个或多个参考电极和所述正电极或负电极之间通过电流来进行所述补偿,通过在电压测量期间通过的电流量确定电流的方向和数量。

26. 一种锂离子电池系统,包括:

(a) 一个或多个电连接的锂离子电池,所述一个或多个锂离子电池包括电池对,每个所述电池包括:

被隔离膜分离的第一和第二工作电极,所述工作电极能够吸收和释放锂离子,所述第一工作电极包括第一集电器上的第一电活性层,以及所述第二工作电极包括第二集电器上的第二电活性层;以及

一个或多个参考电极,其与一个或多个参考端子电连接,每个所述参考电极与所述工作电极电隔离,以及具有引出所述电池的单独的翼片或集电器,并且,所述一个或多个参考端子集成到容纳第一和第二工作电极以及所述一个或多个参考电极并具有导电性能的罐,使得所述罐电连接至所述一个或多个参考电极以将罐的外壁提供给所述一个或多个参考端子;

(b) 电池管理系统,包括:

电池充电状态监视器,所述监视器操作地用于接收与所述工作电极的电势差相关以及与所述工作电极中的一个或多个相对于所述一个或多个参考电极的电势相关的信息,并且所述监视器在重复电压测量的过程中,通过补偿在电压测量期间通过的电流来保持所述一个或多个参考电极在其恒定电势的两相状态内;以及

平衡模块,用于评估相邻电池对的相对的电压电平以及在相邻电池之间重新分配电荷以减小所述电池对的电池电压的差。

27. 根据权利要求26所述的电池系统,其中所述一个或多个参考电极由电活性材料构

成,所述电活性材料能够多相存在以提供关于Li/Li⁺的在1V和4V之间的基本恒定的电压。

28. 根据权利要求26所述的电池系统,其中所述一个或多个参考电极选自如下的组,所述组包括锂钛氧化物、锂过渡金属磷酸盐、锂锰尖晶石、以及锂与锡、铝或锑的合金。

29. 根据权利要求26所述的电池系统,其中所述第一工作电极是正电极,所述第二工作电极是负电极,以及所述一个或多个参考电极布置在所述电池中靠近所述负电极的翼片的位置处。

30. 根据权利要求26所述的电池系统,其中所述一个或多个参考电极位于所述工作电极之间。

31. 根据权利要求26所述的电池系统,其中所述一个或多个参考电极紧邻所述第二工作电极的边缘,以及通过多孔的电绝缘层防止与所述第二工作电极接触,其中,所述第一工作电极是正电极,所述第二工作电极是负电极。

32. 根据权利要求26所述的电池系统,其中所述一个或多个参考电极被多孔聚烯烃隔离物封装。

33. 根据权利要求26所述的电池系统,其中所述一个或多个参考电极被由陶瓷微粒和粘合剂的混合物构成的多孔绝缘涂层涂覆,所述陶瓷微粒包括SiO₂、Al₂O₃、MgO、或TiO₂,以及所述粘合剂包括聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚环氧乙烷、聚甲基丙烯酸甲酯、胶乳橡胶、或羧甲基纤维素。

34. 根据权利要求26所述的电池系统,其中除了被所述活性参考电极材料直接覆盖的金属之外,连接到所述一个或多个参考电极的所有金属都利用无孔电绝缘涂层绝缘。

35. 根据权利要求31所述的电池系统,其中所述多孔绝缘层具有5微米和100微米之间的厚度。

36. 根据权利要求31所述的电池系统,其中所述一个或多个参考电极周围的所述绝缘层的表面与分离所述第一工作电极和所述第二工作电极的所述隔离膜接触,其中,所述第一工作电极是正电极,所述第二工作电极是负电极。

37. 根据权利要求26所述的电池系统,其中所述电池是圆柱形、棱柱形或袋状电池。

38. 根据权利要求26所述的电池系统,进一步包括用于监视温度和/或电流的传感器。

39. 根据权利要求26所述的电池系统,其中所述充电状态监视器能够监视选自如下组的一个或多个参数,所述组包括过充电、过放电、过度充电电流和过度放电电流。

40. 根据权利要求26所述的电池系统,进一步包括控制器。

41. 根据权利要求40所述的电池系统,其中所述控制器能够提高和/或降低一个或多个电池的充电速率。

42. 根据权利要求26所述的电池系统,其中所述一个或多个参考电极能够允许基本上即时反馈每个单独电池的所述充电状态至所述电池管理系统。

43. 根据权利要求42所述的电池系统,其中所述电池管理系统能够基本上实时地调节至少一个电池的充电方案。

44. 根据权利要求26所述的电池系统,其中所述系统能够评估所述充电状态。

45. 根据权利要求44所述的电池系统,其中所述系统能够将所评估的充电状态与目标充电状态进行比较,以及其中所述电池管理系统能够向上或向下调节至少一个所述电池的充电速率。

具有用于健康状态监视的参考电极的锂可再充电电池

[0001] 本申请是于2008年9月15日提交的、题为“具有用于健康状态监视的参考电极的锂可再充电电池”的国际申请号为PCT/US2008/076427、国家申请号为200880115322.3的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本申请涉及监视充电状态和/或电池的健康状态。更具体地,本申请涉及电池、电池监视系统,以及通过监视充电状态和/或电池健康状态来提高电池性能的方法。

[0003] 相关申请的交叉参考

[0004] 本申请要求于2007年9月14日提交的美国专利申请第60/993,802号以及于2007年9月17日提交的美国专利申请第60/994,089号的申请日的利益,其全部内容通过引用结合于此。

背景技术

[0005] 在许多电池应用中充电状态(SOC)监视是期望或是必要的,电池应用包括例如无线通信装置和膝上型计算机的便携式电子产品、电动工具、电动汽车(包括混合、插电式混合以及全电动汽车)、后备电源系统、例如太阳能或风能收集器或燃料电池或传统燃烧燃料电源的发电装置的能量存储等。电池或形成电池组的电池串可以在SOC的受限制的范围内或包括电池可用的整个容量的宽范围内使用。

[0006] 准确了解电池的充电状态(SOC)和健康状态(SOH)对于很多应用都是重要的,特别是对于诸如混合式电动汽车(HEV)、插电式混合电力汽车(PHEV)以及电动汽车(EV)的长寿命、高充电或高放电率的应用更是如此。在混合式电动汽车中,因为运行通常不使用SOC的整个范围,而是通常使用以大约50%SOC为中心的SOC范围,例如,大约10-90%或40-60%的SOC,因此尤其希望监视电池的充电状态。如果电池电压随着SOC改变相对很小,或者如果电压在恒定SOC处随时间变化,或者如果发生电压的迟滞现象导致电池电压与充电/放电历史相关,则难以监视SOC和SOH。

[0007] 存在其中期望相当准确地知道电化学电池中的每个电极的电势的多种情况。在电池中的任一电极处的电势在正常运行时可能承受一些偏移,其使得该电势接近可能导致损害或降低性能或寿命的电势。例如,在正电极处可能具有太高的电势,使得电解液劣化或过充电正活性材料。在锂离子电池的情况下,在负电极处的电势可能太低,导致锂金属电镀。

[0008] 作为另一在实际电池中需要具体知道电极电势的特定示例,考虑锂离子电池承受高速充电。过高的充电速率或电池的劣化可能导致负电极上的电势降低至低于锂金属的电势,并导致负电极上的锂电镀,这降低了寿命并且可能产生安全问题。然而,如果准确知道负电极上的电势,则电池管理系统能够被设计为在发生显著的锂电镀之前停止电池的充电。

[0009] 另一准确监视SOC的原因是提高电池的寿命或安全性。一些电池的化学组成在太高的充电电压时变得不安全,以及许多化学物质在非常高或非常低的SOC时劣化的更快。准

确的SOC评估因此对于优化系统的安全性或长寿命方面是有用的。

[0010] 因此,准确地知道每个电极处的电势可能是关键性的。然而,尽管可以容易地测量电池电压,但是电池电压给出的是电势差而不是绝对电势,且其包括各种极化因素,这些极化因素可能在幅度方面在正电极和负电极之间不同,从而使得确定电极电势很困难。诸如HEV的新的性能要求已经带来了更好的SOC/SOH监视的需求。由于不足的稳定性和寿命(例如参考电势的漂移)或不适合的参考电势,已有的诸如锂金属的参考电极可能不适于在上述要求的情况下使用的锂离子电池系统。

发明内容

[0011] 提供了使用集成在电池中的参考电极的材料、电池设计以及方法,以提供在电池的寿命期上的改进的充电状态(SOC)和健康状态(SOH)监视。提供了具有参考电极的简化电池设计,而不需要电池罐中的额外端口或用于参考电极端子的罩盖。

[0012] 参考电极通常被用于电化学研究,但是还没有被设计用于监视负电极电势以减少或防止在高速充电时的Li沉积,或者寿命期电池监视。根据一个或多个实施例的包括参考电极的电池和电池系统提供了有用的信息,在功率、充电/放电率、循环寿命和日历寿命方面,所述信息对于满足HEV、PHEV和EV系统具有的操作要求是有用的。

[0013] 在一个方面,披露了一种电池,包括第一工作电极和第二工作电极,被至少一个隔离物分开,其中所述第一工作电极与第一端子电连接,以及所述第二工作电极与第二端子电连接,一个或多个参考电极,以及罐,其容纳所述工作电极和所述一个或多个参考电极,其中所述罐与所述第一端子和所述第二端子电隔离,以及电连接至所述一个或多个参考电极以提供用于所述一个或多个参考电极的端子。

[0014] 在一个或多个实施例中,电池是锂离子电池以及工作电极包括能够吸收和释放锂的电活性材料。在一个或多个实施例中,电池包括具有卷绕结构的圆柱形电池。在一个或多个实施例中,电池包括具有卷绕或堆叠结构的棱柱形电池。

[0015] 在锂离子电池的一个或多个实施例中,一个或多个参考电极由电活性材料构成,所述电活性材料能够多相存在以提供相对于Li/Li⁺的在大约1V和大约4V之间的基本恒定的电压。在锂离子电池的其他实施例中,该一个或多个参考电极能够与电池管理系统接口用于为电池充电和监视充电状态。在锂离子电池的又一实施例中,该一个或多个参考电极具有小至大约0.001%和高达大约20%的工作电极的库仑容量。在另一实施例中,所述一个或多个参考电极选自如下的组,所述组包括锂钛氧化物、锂过渡金属磷酸盐、锂锰尖晶石、具有或不具有替代成分,以及锂与诸如锡、铝和铈的金属的合金。在其他实施例中,该一个或多个参考电极包括锂钛氧化物。在一些实施例中,该一个或多个参考电极包括锂铁磷酸盐。在其他实施例中,所述电池是构成电池组的多个电池之一。在其他实施例中,所述一个或多个参考电极布置在所述电池中在充电过程中最易受锂电镀影响的位置上。在其他实施例中,该一个或多个参考电极位于工作电极之间。在其他实施例中,该一个或多个参考电极基本上邻近负电极的边缘,以及通过多孔的电绝缘层防止与负电极接触。以及在一些实施例中,用于该一个或多个参考电极的活性材料涂覆在电池罐的至少一部分壁上。

[0016] 在一些实施例中,所述罐由选自包括铝、铜、不锈钢以及钛的组的金属构成,以及所述罐提供了所述参考电极和所述参考电极端子。在一些实施例中,使用无孔的电绝缘涂

层涂覆罐的暴露的金属表面。在其他实施例中，第一和第二端子分别位于上下盖板中。

[0017] 在一些实施例中，第一和第二端子通过衬垫与罐电隔离。在其他实施例中，一个或多个参考电极被包在电化学惰性的多孔电绝缘材料中。在这些实施例中的部分实施例中，多孔的电绝缘材料被电池电解质润湿。

[0018] 在锂离子电池的一些实施例中，该一个或多个参考电极在经过反复的电压测量的过程期间，通过补偿电压测量期间通过的电流来保持在其两相化学计量内。

[0019] 另一方面是提供功率的方法，该方法包括安装上述的锂离子电池。在一些实施例中，该方法还包括将一个或多个参考电极与电池管理系统接口，为电池充电，以及监视充电状态。

[0020] 在锂离子电池的一些实施例中，通过交替在参考电极至负电极和正电极至参考电极之间的测量来进行补偿。在其他实施例中，通过周期地切换一个或多个参考电极和一个或多个工作电极之间的电压引线的连接来进行补偿。在其他实施例中，通过周期地在所述一个或多个参考电极和所述正电极或负电极之间通过电流来进行所述补偿，通过在电压测量期间通过的电流量确定电流的方向和数量。

[0021] 在其他实施例中，供电的方法还包括在经过反复的电压测量的过程期间维持该一个或多个参考电极在其两相化学计量内，其中通过补偿电压测量期间通过的电流进行所述维持。在该方法的一些实施例中，通过交替在参考电极至负电极和正电极至参考电极之间的测量进行补偿。在本发明的其他实施例中，通过周期地切换一个或多个参考电极和一个或多个工作电极之间的电压引线的连接来进行补偿。在其他实施例中，通过周期地使电流在一个或多个参考电极和正电极或负电极之间通过来进行补偿，电流的方向和数量由在电压测量期间通过的电流量决定。

[0022] 在锂离子电池的一些实施例中，正和/或负电极由具有大于1mV固有迟滞的材料组成。

[0023] 另一方面披露了一种锂离子电池系统，包括 (a) 一个或多个电连接的锂离子电池，每个所述电池包括：被隔离膜分离的第一和第二工作电极，所述工作电极能够吸收和释放锂离子，所述第一工作电极包括第一集电器上的第一电活性层，以及所述第二工作电极包括第二集电器上的第二电活性层；以及一个或多个参考电极，每个所述参考电极与所述工作电极电隔离，以及具有引出所述电池的单独的翼片或集电器，以及提供用于电测量的额外端子；以及 (b) 电池管理系统，包括：电池充电状态监视器，所述监视器操作地用于接收与所述工作电极的电势差相关以及与所述一个或多个工作电极相对于所述一个或多个参考电极的电势相关的信息。

[0024] 在该系统的一些实施例中，所述一个或多个参考电极由电活性材料构成，所述电活性材料能够多相存在以提供关于Li/Li+的在大约1V和大约4V之间的基本恒定的电压。在该系统的其他实施例中，所述一个或多个参考电极选自如下的组，所述组包括锂钛氧化物、锂过渡金属磷酸盐、锂锰尖晶石、以及锂与诸如锡、铝和铈的金属的合金。在其他实施例中，所述一个或多个参考电极布置在所述电池中在充电过程中最易受锂电镀影响的位置上。在其他实施例中，该一个或多个参考电极位于工作电极之间。在其他实施例中，该一个或多个参考电极紧邻负电极的边缘，以及通过多孔的电绝缘层防止与负电极接触。在其他实施例中，该一个或多个参考电极被多孔的聚烯烃隔离物封装。

[0025] 在该系统的其他实施例中,所述一个或多个参考电极被由陶瓷微粒和粘合剂的混合物构成的多孔绝缘涂层涂覆,所述陶瓷微粒包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 TiO_2 或其他电绝缘陶瓷材料,以及所述粘合剂包括聚(偏二氟乙烯)、聚(四氟乙烯)、聚(乙烯)、聚(环氧乙烷)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、胶乳橡胶、羧甲基纤维素或其他聚合物。在一些实施例中,除了被所述活性参考电极材料直接覆盖的金属之外,连接到所述一个或多个参考电极的所有金属都利用无孔电绝缘涂层绝缘。在其他实施例中,多孔的绝缘层具有在5微米和100微米之间的厚度。

[0026] 在该系统的一个或多个实施例中,所述一个或多个参考电极紧邻所述工作电极布置,从而所述一个或多个参考电极周围的所述绝缘层的表面与分离所述正电极和所述负电极的所述隔离物接触。在其他实施例中,所述电池是圆柱形、棱柱形或袋状电池。其他实施例包括用于监视温度和/或电流的传感器。在一些实施例中,所述充电状态监视器能够监视选自如下组的一个或多个参数,所述组包括过充电、过放电、过度充电电流和过度放电电流。

[0027] 一个或多个实施例还包括平衡模块。在这些实施例中的一些实施例中,所述一个或多个锂离子电池包括电池对,以及其中所述平衡模块能够评估相邻电池对的相对的电压电平以及在相邻电池之间重新分配电荷以减小所述电池对的电池电压的差。

[0028] 该系统的一些实施例还包括控制器。在这些实施例中的一些实施例中,控制器可以提高和/或降低一个或多个电池的充电速率。

[0029] 在该系统的一个或多个实施例中,所述一个或多个参考电极能够允许基本上即时反馈每个单独电池的所述充电状态至所述电池管理系统。在这些实施例中的一些实施例中,所述电池管理系统能够基本上实时地调节至少一个电池的充电方案。

[0030] 在该系统的一些实施例中,该系统能够评估充电状态。在这些实施例的一些实施例中,所述系统能够将所评估的充电状态与目标充电状态进行比较,以及其中所述电池管理系统能够向上或向下调节至少一个所述电池的充电速率。

[0031] 另一方面是一种避免在锂离子电池中的锂电镀的方法,包括在锂离子电池充电期间,测量负电极相对于参考电极的电势;将所测量的电势与和锂金属的电镀相关的临界电势进行比较;以及调节所述锂离子电池的充电状态以减少在所述负电极上的锂电镀的风险或防止在所述负电极上的锂电镀。该方法的一些实施例包括通过终止充电或改变充电速率来调节充电。

[0032] 另一方面是一种通过最大化在充电事件过程中以任何特定SOC施加的充电电流来最小化锂离子电池的充电时间的方法,包括:在电池充电期间,测量所述负电极相对于参考电极的电势,所述充电具有一充电速率;确定所述电池的充电状态;将所测量的充电状态与充电状态曲线进行比较;以及向上或向下调节所述充电速率以将实际充电速率维持在如下的预定范围内以最小化充电时间,所述预定范围提供了优化的安全操作和优化的充电速率中的一个或多个。

[0033] 另一方面是一种检测在罐和电池的任一端子之间是否存在电连接的方法,包括在罐的内部应用一种材料,所述材料具有不同于任一端子的氧化还原电势,电势差大于0.2V,以及测量至少一个端子和罐之间的电压。

[0034] 另一方面是提供功率的方法,该方法包括实施选自包括前面披露的锂离子电池系

统的组的锂离子电池系统。在这些方法中的一些方法中,锂离子电池系统还监视选自包括过充电、过放电、过度充电电流以及过度放电电流的组的一个或多个参数。在一个或多个实施例中,该方面包括评估相邻电池对的相对电压电平,以及在相邻电池之间重新分配电荷以消除该对的电池电压中的差。在其他实施例中,该方法包括提高和/或降低一个或多个电池的充电速率。在其他实施例中,该方法包括基本实时调节至少一个电池的充电方案。在其他实施例中,该方法包括评估充电状态。

附图说明

[0035] 通过参考下面附图对本发明的描述,将更完整地理解本发明及其优点,附图仅为示例性的目的呈现,不旨在用于限制本发明。本领域的普通技术人员得到的其他实施例和修改都被包括在本发明中。

[0036] 图1是根据一个或多个实施例的包括参考电极的示例性电化学电池。

[0037] 图2是根据一个或多个实施例的示例性电池组。

[0038] 图3是示出了根据一个或多个实施例的用于监视电池或电池组的方法的流程图。

[0039] 图4是示出了根据一个或多个实施例的用于监视电池或电池组的方法的流程图。

[0040] 图5是根据本发明的一个或多个实施例的包括参考电极的示例性电化学电池。

[0041] 图6示出了在充电和放电期间包括参考电极的示例性电化学电池的电压曲线;该曲线示出了相对于参考电极测量的负电极的电势,以及电池电压(正电极对负电极)。该参考电极被用于确定何时终止充电,以防止锂电镀。

[0042] 图7是根据一个或多个实施例的典型螺旋电极的二次电池的透视图。

[0043] 图8是根据一个或多个实施例的包括参考电极的圆柱形电池的透视图。

[0044] 图9是根据一个或多个实施例的构造有通过电池端盖的参考电极端子的圆柱形电池的透视图。

[0045] 图10示出了圆柱形电池充电期间的电压曲线,其中端子与铝罐电绝缘,以及该罐被用作伪参考电极。

[0046] 图11示出了HPPC测试期间包括LTO参考电极的电池的电压曲线。通过在电流改变时将电池电压中的电压降与负电压相对于参考电压进行比较,可以将整个电池的阻抗与负电极的阻抗进行比较。

[0047] 图12示出了包括锂参考电极的电池的电压曲线,开始于完全充电,以5% SOC的增量放电到0% SOC,然后以5% SOC的增量充电到100% SOC,每个电流事件之间有两小时休息。

[0048] 图13A-C提供了用在负(阳极)端盖组件中的部件的分解图,包括用于将负电极端子和参考电极端子隔离的衬垫。

[0049] 图14A和14B是根据一个或多个实施例的包括参考电极的圆柱形电池的透视图。

具体实施方式

[0050] 三电极电池提供了一种监视电化学电池的状态以获取关于电池特性的信息的方法。该信息可以被用来确定电池的充电状态以及其他重要的电池特性。这样的信息日益需要被用于监视和优化涉及多个电池具有严格操作参数的复杂的电池系统,例如在PHEV中存

在的电池系统。

[0051] 尽管三电极电池在监视和优化电池性能中非常有用,但是这样的系统带来了某些挑战。例如,使用额外的电极增加了电池设计的复杂性。特别是,其需要重新设计电池结构以容纳第三电极及其端子,通常需要电池容器中的额外端口。见例如EP 1577914。因为端口是破裂和泄漏的额外的地点,因此额外的端口不必要地使电池设计复杂化并且提出了其他安全风险。

[0052] 在一方面,提供了一种三电极电池和电池系统,具有改进的性能和简单的设计,其不需要额外修改电池罐设计来容纳第三电极。

[0053] 还提供了用于操作、监视和优化电池性能的方法。

[0054] 电化学电池和电池

[0055] 参考图1描述包括一个或多个参考电极的电化学电池。电化学电池可以具有任何几何形状,例如卷绕结构的圆柱形电池,卷绕或堆叠结构的棱柱形电池等。电化学电池可以或小或大,体积在小于 1cm^3 至大于1升的范围内,以及具有在小于0.1Ah至大于100Ah范围内的充电容量。

[0056] 一个或多个电化学电池能够组成一个或多个电池。电池可能具有任何几何形状。例如,电池可以是棱柱形电池、圆柱形电池等。例如,锂离子电池通常包括在电池组中,其包括多个串联和/或并联电连接的电化学电池。根据电池组的期望应用,锂离子电池组采用所有形状、大小、能量容量和额定功率。电池组通常包括多个锂离子电池和电池管理系统。

[0057] 所有各种类型的电化学电池及其电池/电池组都在本发明的范围内。然而,在此为了简单起见,参考简单的袋状电化学电池进行描述。

[0058] 如图1所示,电化学电池可以包括被隔离物126电隔离的负电极122和正电极124。负电极和正电极(122,124)具有分离的翼片(130,132),用作与外部电路电接触的端子。电池还包括参考电极134,其与工作电极(122,124)电绝缘,并且具有单独的翼片136,伸出该电池并提供用于参考电极的电测量和控制的额外端子。如在此更全面描述的,在某些实施例中,用于参考电极的端子是容纳该电池的导电罐,从而避免在电池中需要具有额外的端口。在某些实施例中,参考电极可以被卷绕在多孔电绝缘材料(未示出)中,所述多孔电绝缘材料是电化学惰性的并且被电解液润湿,所述电解液例如是微孔聚乙烯、绝缘陶瓷微粒与诸如 TiO_2 或具有PVDF的 Al_2O_3 的粘合剂或其他聚合物粘合剂的混合物,或通常用于电池隔离物的其他材料。

[0059] 正电极

[0060] 工作电极可以是任何现有的正电极和负电极。例如,锂离子电池的正电极的适合材料包括 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 、 V_2O_5 或其他本领域技术人员已知的这样的阴极,包括 Li_xMO_2 ,其中M可以包括Ni、Co、Mn、Al、Mg、Cr或其他金属,其与粘合剂和可选地诸如碳的导电添加剂混合。

[0061] 锂金属磷酸盐化合物(例如锂-过渡金属-磷酸盐化合物)也可以被用作电活性材料,包括但不限于诸如橄榄石化合物和NASICON化合物的聚阴离子化合物。该锂金属磷酸盐化合物可以可选地掺杂有金属、非金属或卤素。

[0062] 特定的示例可以包括掺杂的纳米磷酸盐(nanophosphate)材料或橄榄石结构的化合物 LiMPO_4 ,其中M是V、Cr、Mn、Fe、Co和Ni中的一个或多个,其中该化合物可选地在Li、M或O

位置被掺杂。在Li位置的缺陷可以通过添加金属或非金属来补偿,以及O位置的缺陷可以通过增加添加来补偿。

[0063] 关于适当正电极材料的其他信息可以在题目为“CONDUCTIVE LITHIUM STORAGE ELECTRODE”的美国专利第7338734号、以及题目为“NANOSCALE ION STORAGE MATERIALS”的美国公开申请第2007/0031732号中可以找到,其全部内容通过引用结合于此。

[0064] 适于诸如铅酸或镍镉电池的具有水电解液的电池的正电极材料包括二氧化铅、氢氧化镍、以及二氧化锰。

[0065] 负电极

[0066] 适于锂离子电池的负电极的材料包括碳(包括游离碳或无定形碳或部分无序碳),合金或在Li和金属合金之间形成的化合物,金属合金包括Sn、Si、Sb、Al、Zn和Ag中的一个或多个,或者本领域技术人员已知的其他阳极材料。

[0067] 适于诸如铅酸或镍镉电池的具有水电解液的电池的负电极材料包括铅、氢氧化镉、金属氢化物合金、锌以及碳。

[0068] 参考电极

[0069] 参考电极的材料选择将随着各种二次电池而变化,所述二次电池例如是铅酸或Pb-A电池、碱性锰电池、镍镉或“NiCad”电池、镍金属氢化物或“NiMH”电池和锂离子或“Li-ion”电池。

[0070] 在某些实施例中,参考电极可以具有与工作电极相比较小的库仑容量,所述工作电极例如是提供电化学电池的库仑容量的阳极和阴极。库仑容量是能够在各电极之间交换的库仑量(电流乘以时间)。在一个或多个实施例中,参考电极具有小至大约0.001%和大至大约20%的工作电极的容量。在一些实施例中,参考电极可以占整个体积的一小部分以避免实质上减少电池的体积能量密度。

[0071] 参考电极材料可以是许多选择中的一种。在某些实施例中,参考电极可以包括在电池环境中提供随时间稳定的参考电势的材料。参考电极可以是在电池的电化学环境中热力学稳定的。

[0072] 例如,对于包含碳酸盐、酯、醚、内酯或类似溶剂的锂离子电池,稳定的参考电势可以是足够高的绝对电势,其使得由于电解液减少引起的表面反应(例如已知的“固体电解质表面”(SEI))不能发生。这可以通过使得参考电极具有相对于锂金属(Li/Li⁺)的大于约0.8V的电势、更优选地大于约1.0V的电势来实现。此外,电势与Li相比可以低于大约4V,以避免与电解液成分的氧化反应。在包括水电解液的电池中,参考电极可以被选择为与H₂/H⁺相比大于约0V和与H₂/H⁺相比小于约1.2V,即在水的稳定窗口内(其是pH的函数)。

[0073] 在另一示例中,参考电极可以包括如下材料,在其中即使参考电极在使用中被部分锂化或去锂化,然而电势是相对恒定的,例如在其中化学电势随着锂化的程度是恒定的参考电极。具有随锂化程度基本上恒定的化学电势的材料可以包括具有多于一个共存的锂活性阶段的材料,例如在插入或除去锂时经历两相反应的化合物。这样的化合物可以具有如由Gibbs相律确定的恒定的热力学确定的电势。对各种电势,这样的材料都是可用的,以及可以制成期望的参考电极。

[0074] 用于锂离子电池的示例性(以及非限制的)参考电极材料可以包括锂钛氧化物(LTO)、锂过渡金属磷酸盐、锂锰尖晶石(在组分LiMn₂O₄和LiMnO₂之间的~3V电压平台上),

以及锂与诸如锡、铝和锑的金属的合金。在其他实施例中,可以使用锂金属。包括 Li_xRuO_2 和 Li_xTiO_2 的金红石(Rutile)结构化合物,以及包括化合物 Li_xMPO_4 、 $\text{Li}_x\text{MP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_x\text{MPO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_x\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$ 以及 $\text{Li}_x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ 的纯的或掺杂的组分的碱性过渡金属聚阴离子化合物(其中M是Ti、V、Cr、Fe、Mn、Ni或Co中的一个或多个以及其他碱性金属可以部分地代替Li),所有这些都是适于参考电极的活性材料。参考电极的活性材料可以与在电池的工作电极之一中使用的相同或不同。对于锂可再充电电池,锂金属是一种有用的参考电极材料。

[0075] 在一个或多个实施例中,提供了稳定的恒定电势的多相锂活性材料可以被用作参考电极。锂钛氧化物(LTO)是示例性参考电极材料,包括但不限于组分 $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 以及具有尖晶石结构的化合物。一旦锂插入,该组分能够经历两相反应以及能够提供室温下相对于 Li/Li^+ 的恒定1.55V电势,其足够高至避免SEI形成。该化合物可以在氧化状态制备。可替换地,可以通过增加Li含量并在还原环境气氛中或在密闭系统中焙烧(其中Li、Ti和O的相对量被限制)来制备两相材料。当使用氧化形式时,当将参考电极集成到锂离子电池中,LTO可以不是具有恒定电势的两相材料。然而,在某些实施例中,可以通过插入锂来电化学地锂化参考电极,以在用作参考电极之前形成恒定电势的两相状态。

[0076] 其他示例性参考电极材料可以包括磷酸盐材料,例如掺杂的纳米磷酸盐材料或橄榄石型 LiMPO_4 ,其中M包括Fe、Mn、Co和Ni中的一个或多个。上述磷酸盐可以被锂化以形成恒定电势的两相材料。在这样的实施例中,参考电极可以被操作以避免参考电极的大循环,以便保持在其两相区域内参考电极的化学计量,以及以便避免由于某些相变材料的固有迟滞现象而引入的参考电极的电势变化。两相磷酸盐可以作为原材料制备,或者原始参考电极可以被电化学地锂化或去锂化以形成两相材料。作为非限制示例,可以通过从整体组分 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ 开始(其中x大于约0.05)以及进行热处理来产生共存的两相,从而制备具有相对于 Li/Li^+ 约3.45V电势的两相 LiFePO_4 - FePO_4 混合物。可替换地,参考电极可以是在合成以产生两相混合物后在原位被去锂化的 LiFeO_4 。在另一实施例中,参考电极可以是在合成为组分 Li_yFePO_4 后在原位被锂化的 FePO_4 ,其中y大于约0.05。

[0077] 因为电压测量涉及通过一些小量电流,在扩展的电压测量上,参考电极的化学计量可能被改变,甚至于达到参考电极的所有容量被消耗的程度,之后参考电极的电势将改变。对于长期操作的系统设计,将操作电压测量来避免损耗参考电极。避免本质上改变参考电极的化学计量的操作模式的示例包括减少测量电压期间的的时间量,交替电压测量期间通过的电流的方向(即,通过切换引线的极性),和/或周期地在参考电极和工作电极之一之间通过补偿电流。

[0078] 参考电极的活性材料可以直接沉积在金属集电器上。或者,活性材料的微粒可以与粘合剂混合,诸如碳的导电添加剂可以被添加至该混合物,并涂覆在金属箔上。该金属箔可以是铜、铝、镍、不锈钢、钛或在参考电极的操作电势窗口下既不会形成合金也不会腐蚀的其他金属。

[0079] 因为参考电极的功能是提供电池中特定位置中的电势的稳定测量,所以最小化能够影响该电势的因素非常重要。例如,将活性参考材料连接到参考端子的金属引线应与除了活性参考材料的紧邻区域之外的所有区域中的与电解液的离子接触绝缘。此外,参考电极应尽可能地靠近感兴趣的电势的位置布置,以及在感兴趣的位置和参考电极之间应该具有连续的离子通道。例如,如果目标是检测锂电镀,则参考电极应该尽可能靠近负电极翼片

布置,以及更具体地,尽可能地靠近邻近负电极翼片的隔离物-负电极活性材料的分界面。

[0080] 在一个或多个实施例中,参考电极具有其自身的端子,使用该端子连接到电压计。在一个或多个实施例中,将参考电极活性材料连接至参考电极端子的参考电极引线穿过如下的通路或端口,所述通路或端口穿过电池壁或电池罐的上盖或下盖之一。穿过电池的通路必须被密闭地密封。这样的密封可以通过衬垫、玻璃至金属密封、层压或其他已知技术而实现密封。

[0081] 在一个或多个实施例中,参考端子与电池壁或上盖或下盖之一构成整体,从而不需要额外的端口或通路。对于具有一个或多个参考电极端子的电池,将参考电极端子集成到电池壁或端盖能够相对于通过通路或端口容纳参考端子的电池提供了几个明显的优点。对于参考端子的通路的电池设计可能是复杂的、花费高的、以及不耐用。参考端子的通路所必须的密封增加了系统的潜在的泄漏路径。这样的密封的故障可能导致电池泄漏电解液以及导致整个电池故障。这样的参考端子通路所需的结构还占用了电池中的额外空间。此外,这样的参考端子通路对电池增加了额外重量。

[0082] 将参考电极端子结合到电池壁或端盖中使得额外的通路变得不必要。因此,不会产生新的潜在的泄漏路径,节省了容纳额外通路所需的空间,并且还节省了额外通路的重量。使用结合到电池壁或端盖中的参考电极端子的电池的一个结果是电池可以更轻、更小、以及由于缺少额外的潜在泄漏路径而更耐用。

[0083] 具有结合在电池壁或端盖中的参考端子的实施例的另一优点是对于测量电压所需结构的额外的灵活性。因为这些实施例的参考端子电连接到电池罐,以及因为该罐和端盖是导电的,所以实践中,罐或端盖上的任何点都可以被用来测量参考电极的电势。这个特征为电池设计提供了显著的灵活性,因为实践中,跨过参考电极的电势可以在罐或端盖的表面上的任何位置被测量。

[0084] 某些实施例具有结合到电池罐的一个或多个参考电极。在参考电极与该罐电连接的实施例中,整个罐都可以有效地成为参考端子。当罐有效地成为参考端子时,罐必须与端盖电隔离以将电极维持在不同的电势。因此衬垫提供了罐端盖和罐830之间的电隔离。关于适当衬垫的进一步的信息可以在共同未决的美国申请第11/515,597号,题为“BATTERY CELL DESIGN AND METHOD OF ITS CONSTRUCTION”中找到,其全部内容通过引用结合于此。

[0085] 图13是根据本发明的一个或多个实施例的端盖的示意图,所述端盖包括可以被用于将正和/或负端子与罐电绝缘的衬垫。图13A-13C示出了包括中间布置的填充孔(40)的负端盖(5)。该填充孔一旦被组装且至少部分地被组成功率端子的空心孔铆钉(45)限定之后,其被用来激活电池。中间位置的负端盖作为填充孔和功率端子的双重使用提供了高效使用的空间并且不干扰电池操作。填充孔(40)被居中地布置在端盖表面上。居中布置的填充孔提供了适合布置在该孔中以及连接至电池内部的通路入口。在激活时通过该通路引入电解液。

[0086] 如图13A的分解图所示,通过组装组成部件来构造负端盖。上衬垫(44)布置在端盖体(43)中,其可以包括用于容纳衬垫的凹陷。用作功率端子(45)的空心孔铆钉被组装至上衬垫(44)。铆钉(45)的芯柱(45a)延伸通过上衬垫(44)和端盖体(43)的中心开口。该组装被翻转,以及密封衬垫(47)被插入衬垫(44)上并被放置在体(43)上。组装下衬垫(42)、密封衬垫(47)以及铆钉背盘(46)并如图4A所示布置。延伸翼片(41)被插在铆钉(45)的芯柱上。如

此组装的部件在卷边之前如图13B中所示。

[0087] 为了良好的耐蚀性和焊接性,铆钉(45)可以是镀镍钢,其作为电池的功率端子。铆钉(45)的平头在端盖的外表面的一部分上延伸,以及空心芯柱(45a)延伸进入电池的内部。其还包括通过其中心的填充孔,具有设计用于帮助密封的凸缘、对称的形状以及居中的铆钉芯柱,用于共享电池端子和填充孔之间的空间和对称性。延伸翼片(41)使功率端子(45)与电池的内部活性阳极材料连接。下部的衬垫(42)防止延伸翼片(41)与处于不同的电压电势的端盖体(43)接触。体(43)通过许多方法被密封至电池管(未示出)或电池的主体,包括但不限于上述的卷边和焊接方法。上部衬垫(44)将功率端子(45)与端盖体(43)绝缘,它们处在不同的电压电势上。铆钉背盘(46)帮助在体(43)上产生鲁棒的挤压铆钉夹紧力。密封衬垫(47)帮助在挤压铆钉下面实现鲁棒的密封。

[0088] 通过挤压和使铆钉(45)的芯柱变形可以将整个组件卷曲,如图13C中所示,将所有的部件压在一起形成压铆钉(48)以及产生延伸翼片(41)和功率端子(45)之间的良好的电接触。

[0089] 可以应用相同的技术来产生电池的正端子。然而,在电池的正端子处,铆钉(45)、延伸翼片(41)以及铆钉背盘(46)优选地由铝、铝合金或在正电池电势抗腐蚀的材料组成。这样的材料可以包括不锈钢、钼、镍基合金或其他已知耐蚀合金。

[0090] 本领域的技术人员容易理解可以采用其他方法和衬垫。

[0091] 在将参考端子结合到罐中的一些实施例中,为了使工作端子和罐电绝缘而增加了衬垫密封的端盖,这并没有妨碍归因于结合的参考端子的节约。衬垫密封的端盖的重量、空间要求以及泄漏可能性都小于容纳参考电极端子的额外通路,因此在这些实施例中保留了所结合的参考端子的优点。

[0092] 将参考电极添加至电池时的另一顾虑是参考电极必须与工作电池绝缘。这通常要求在参考电极周围或在参考电极和工作电极之间布置绝缘材料以隔离电池中的所述部件。在通过将用于参考电极的活性材料涂覆在至少部分电池壁或端盖上从而将参考端子结合到罐或端盖的实施例中,绝缘参考电极的活性材料的处理被简化,因为仅涂覆的活性材料需要被绝缘物覆盖。

[0093] 在参考电极被结合到罐或端盖的实施例中的另一优点是保持了参考电极和电池电解液之间的接触。这是因为电解液与罐和端盖的内部液体接触,从而在某些实施例中同样也与参考电极接触。

[0094] 在其他实施例中,罐本身可以用作伪参考电极,进一步简化了电池的设计。在罐是诸如铝、铜、不锈钢或钛的金属的情况下,罐能够作为参考电极。罐的内壁表面可以涂覆有保护绝缘材料以提供罐与工作电极的电绝缘。可以被用来涂覆罐的内表面的示例性保护绝缘材料可以包括诸如聚异丁烯、聚烯烃和环氧化物的聚合物,或诸如氧化铝和氧化锆的陶瓷。沿着罐的外壁在任何点可以进行适当连接以建立能够测量参考电极相对于负电极的电势的电路。

[0095] 参考电极的优点

[0096] 结合特定参考电极提供了监视电化学电池的能力的范围。由参考电极获得的信息可以被提供至电池监视系统。准确测量电极电允许准确确定电池的充电状态,这是由于充电状态与任一工作电极和参考电极之间的电势差直接相关。此外,对于阻抗是SOC相关的系

统,准确测量电极电势还提供了关于电极阻抗的信息。电池监视系统可以使用该信息和其他信息,例如电池电压、电流和温度,来控制整个电池系统和各个电化学电池的各种功能。电池管理系统因此能够被开发为准确监视充电状态以及基于该信息执行电池健康状态的管理。在一个或多个实施例中,提供了一种电池监视系统,监视负电极电势以防止高速充电时Li沉积。在其他实施例中,提供电池监视系统以通过最大化在任何特定SOC施加的充电电流来最小化充电时间。

[0097] 1. 充电状态确定

[0098] 充电状态(SOC)被定义为在电池被平衡地完全放电时的电压下限和电池被平衡地完全充电平衡时的电压上限之间电池呈现的容量的百分比。因此0% SOC对应于完全放电状态以及100% SOC对应于完全充电状态。健康状态(SOH)是电池当前传送功率和能量的能力的度量,以及通常包括与电池阻抗和容量的变化有关的信息。

[0099] 通过在两个端子130、132之间建立电路150或电连接,在正电极和负电极两端施加电压。该电压是正电极和负电极的电势之间的差。尽管能够获得该差,然而无法测量单个电极的绝对值。通常,如果一个或两个电极都表现出关于SOC的电势改变,则电池电压适于确定电化学电池的SOC。事实上,常规地以该方式确定SOC。然而,存在电池电压是电池充电状态的不良指示的情况。例如,在两个电极都表现出与充电状态有关的电势改变、但是电池经受随着时间任一或两个电极的化学计量发生变化的劣化反应的情况下,电池电压不再是电极充电状态的可靠指示。在任一或两个工作电极中的固有迟滞也可能在电池电压和充电状态之间的关系中引入不确定性。最后,由电流流动引起的极化会改变电池电压;参考电极使得能够识别有多少极化被归因于一个电极或另一电极。

[0100] 在任一或两个工作电极中的固有迟滞可能会导致使用电压监视SOC的问题。这是因为在具有高迟滞的材料中,在给定电压处的SOC可能是充电和/或放电历史的函数。使用参考电极能够使得具有固有迟滞的系统通过单独监视正和/或负电极相对于参考电极的电势来更准确地监视SOC。这是因为相比于整个电池电压而言,在负电极相对于参考电极的电势或正电极相对于参考电极的电势中具有较小的迟滞,其中整个电池电压包括了对来自负电极和正电极的迟滞的贡献。

[0101] 因此在某些实施例中,可以使用参考电极来确定或控制正电极和/或负电极的电势。在某些实施例中,可以选择参考电极,以使得在参考电极处的作为其化学计量的函数的电势改变与在负电极或正电极处的电势改变相比稳定得多。在一些其他实施例中,在一个或两个工作电极处的作为SOC的函数的电势改变比在参考电极处的电势改变稳定得多。

[0102] 例如,可以在参考电极134和负电极122之间建立电路152,其中与负电极相比,参考电极对于作为其化学计量的函数的电势变化更稳定。因为为了稳定性而选择参考电极,所以电势的测量和改变可以指示负电极处的状态,以及SOC可以通过测量差来确定。

[0103] 作为另一非限制性示例,可以在参考电极134和正电极124之间建立电路,其中参考电极对于作为SOC的函数的电势改变比正电极稳定得多。因为参考电极是为其稳定性而选择的,所以电势的测量和改变可以指示正电极处的状态以及SOC可以通过测量差来确定。

[0104] 在某些实施例中,参考电极可以位于电池内的电势变化最大或不期望的电势偏移的后果最严重的位置处。例如,在大型电池中,电势和极化以及温度可能随位置发生改变,参考电极可以被布置在这样的改变最极端的位置处。例如,参考电极可以恰好被放置在负

电极的活性区域的外部,在那里,在快速充电时可能发生锂电镀。

[0105] 在一些其他实施例中,一个或多个参考电极可以分布在单个电池内的各种位置处以监视电解液中的电化学电势的空间差异。每个参考电极可以具有独立的端子。

[0106] 2. 电池管理系统

[0107] 如上所讨论的,电池组可以包括多个电化学电池和电池管理系统。该电池管理系统可以包括用于监视温度、电流和电压的传感器、电压转换器和调节电路,用于保持安全等级的电压和电流;电连接器,其使功率和信息流入和流出电池组,以及电池充电状态监视器,其评估电池的当前充电状态。电池监视器还可以收集与电池参数相关的数据,然后将其发送至主处理器。电池监视器可以包括混合信号集成电路,其将模拟和数字电路结合,例如一种或多种类型的数字存储器和特殊的寄存器用于保存电池数据。

[0108] 一些能够被电池管理系统监视的示例性参数包括过充电(过电压)、过放电(欠压)以及过度充电和放电电流(过电流、短路)、Li离子电池系统中特别重要的信息。在某些实施例中,电池监视器可以通过保护电池免于有害的过充电和过电流状态来承担一些保护电路的功能。

[0109] 图2是示出了由用于监视和平衡电池组的电池系统和方法提供的通用功能的示例性框图。电池组102可以包括一个或多个串联和/或并联电连接的能量传递装置104(例如,锂电池)。

[0110] 电压监视模块106能够接收与每个能量传递装置104相关的电压信息、判断以及隔离该电压信息,以及通过输出端口将该电压信息提供至系统控制器108。系统控制器108能够在充电和放电期间评估每个能量传递装置104,以确定是否任一单独的能量传递装置104处于潜在的损害状态。例如,在充电期间,即使整个电池组的电压仍低于安全等级,但单个电池可能达到或超过安全电压电平。类似地,在放电期间,即使整个电池组的电压仍在其最小安全阈值之上,但单个电池的电压可能下降低于最小安全阈值。在这样的情况下,在系统控制器108检测到单个电池电压处在不期望的值时,系统控制器108能够终止电池组102(或单个电池)的充电或放电。

[0111] 平衡模块110能够评估相邻电池对的相对电压电平以及重新分配相邻电池之间的电荷以减小该对电池电压中的差。如下面具体描述的,平衡模块110可以包括在电池对中的一个电池被去除或断开的情况下,用于防止另一个电池过度电池放电的功能。

[0112] 温度监视模块112能够接收对应于电池组102温度的信息。该温度信息可以是由位于电池组内的热电偶产生的电信号的形式,然而温度信息可以采用本领域中已知的其他形式。温度监视模块112可以将温度信息提供至系统控制器108。温度监视模块还可以从其他电池组(未示出)接收温度信息,并将来自多个电池组的温度信息提供至系统控制器108。提供该描述仅为了示例性目的,不旨在限制本发明。

[0113] 3. 电池充电监视

[0114] 图3示出了充电事件期间在监视电池(单个电池或电池组)中使用参考电极。在电池充电过程中,正电极可以被去锂化,以及负阳极可以被锂化以为电池提供期望的充电状态。如上所述,期望的充电状态根据电池应用可以是完全充电状态(100%)或一些中间值(HEV的40%-60%)。

[0115] 在特定实施例中,电池可以包括参考电极和一对工作电极,以及可以被配置为测

量负电极和参考电极的电势差,如步骤310所示。

[0116] 该信息可以被提供至控制器,以及该信息可以与预定电压进行比较。例如,如步骤320所示,电压传感器可以将负电极和参考电极两端的电势差提供至控制器,以及该值与在阳极上可能发生锂电镀的临界阈值电压进行比较。在某些实施例中,临界阈值被设置为相对于Li/Li⁺大于零的值,这是因为工作电极和参考电极之间的电阻可能会影响工作电极和参考电极之间的电势差的测量。该较高的阈值能够有助于保证与电解液接触的负电极表面上的电势不会变得低至允许锂金属电镀。例如,相对保守的标准可以是,在参考电极和负集电器之间的电压达到0.01伏减去参考电极相对于Li的平衡电势之前,终止充电。在其他情况下,可以试验性地确定不会发生锂电镀的参考电极和负集电器之间的电压下限。

[0117] 如果电势差高于临界阈值,则不采取任何动作,以及系统可以继续监视负电极上的电势(箭头325)。

[0118] 如果电势差等于或低于临界阈值,则控制器可以检查电池的充电状态(步骤330)以确定是否已经达到充电的目标状态(步骤340)。

[0119] 如果所评估的SOC等于目标SOC,则认为充电完成并且可以终止充电(步骤350)。

[0120] 然而,如果评估的SOC小于目标SOC,可以继续充电。

[0121] 在某些实施例中,可以降低充电速率(步骤360)以避免负电极电势的进一步降低,从而避免锂电镀。更高的充电速率可能导致电解液中的更大的电阻电压降,以及可能将电势降低至低于发生锂电镀的电势,如在美国专利第7,262,979号中更具体地描述的,其全部内容通过引用结合于此。

[0122] 因此,在充电的同时监视负电极和参考电极之间的电势能够使得充电过程在发生锂电镀之前被终止。

[0123] 4. 优化电池充电时间

[0124] 图4示出了使用参考电极来最小化充电时间的本发明的另一实施例。被施加用于为任何特定SOC处的电池进行充电的充电电流可以被实时优化以及充电曲线可以立即被实质性地调节。参考电极能够允许瞬时反馈每个单独电池的SOC至电池监视系统,以及允许实时调节充电方案。相反,传统充电方案不能通过测量电极电势来在充电事件过程中被实时地调节。

[0125] 如步骤410所示,电化学电池可以被配置为测量负电极和参考电极之间的电势差。所测量的电势差可以被提供至控制器,以及该信息可以与其他信息组合来评估电池的充电状态,如步骤420中所示。在步骤430中,所评估的充电状态可以与预存储的充电状态曲线进行比较。充电状态(SOC)曲线可以被存储在控制器(或任何其他适当的媒介)中,以及可以包括表示在给定的充电状态下可容许的最大充电速率的数据。可以从多个因素确定最大可容许充电速率,例如,在负电极上达到的电势、电池温度(以避免过热)以及其他安全因素。SOC曲线可以使用试验数据产生,例如利用SOC测量的或已知的负电极电势的变化,或者可以使用过程模型计算,例如负电极中的锂扩散。如果评估的SOC等于或大约为目标SOC(步骤440),则电池充电可以被终止(步骤450)。如果评估的SOC小于目标SOC,则充电速率可以被向上或向下调节以维持如下充电速率,所述充电速率提供一个或多个优化的安全操作和优化的充电速率以最小化充电时间(步骤460)。充电电流可以被断续地提高或降低(脉动)以确定以不同电流得到的电池电势。

[0126] 因此,本发明的某些实施例提供了充电步骤的实时调节以最小化电池充电时间。例如,可以通过向充电源连续反馈来最小化PHEV电池组的充电时间。因为最大允许充电速率(该最大值可以基于诸如安全性、极化等各种因素确定)被用于所有的SOC,所以可以实现最小的充电时间。通过监视电池组中的每个电池,该系统能够补偿电池的制造差别和随寿命的改变。在其他实施例中,可以实施脉冲充电和间歇电流反向,以避免在电解液或任一电极中建立可能导致电势接近不期望的幅度的浓度梯度。因此,参考电极允许更接近最大可允许充电速率的边缘进行操作。

[0127] 示例

[0128] 在下面示例中示出了本发明,其仅用于示例,而不旨在限制本发明。

[0129] 示例1. 使用Li参考电极的Li离子棱柱形电池

[0130] 如图5所示,棱柱形电池通过堆叠负电极522、隔离物526以及正电极524而制成。除了末端之外都被绝缘的铜线536与负电极522相邻布置(但不与其电接触),从而其被隔离物526覆盖,但是不位于阳极530和阴极532的活性区之间。锂金属534然后被卷在铜线的暴露端上。电池被填充有电解液(在碳酸盐溶剂混合物中的 LiPF_6)并被密封。电池在室温下经过一些调节循环,然后被放置在Tenney温度室内并使其达到 -20°C 。电池在Arbin电池循环(Arbin battery cycler)上循环。图6示出了这样的电池在从50%的充电状态以不同的充电速率(0.3C、0.5C、0.7C、1C以及1.5C)充电期间,然后以0.7C速率放电回50% SOC的电压曲线。该曲线示出了所测量的负电极相对于参考电极的电势(下曲线),以及电池电压(正电极对负电极;上曲线)。充电和放电操作期间的电流在中间示出。证明了参考电极控制电池充电的能力。当负电极相对于参考电极的电势降低于预定极限(在此为5mV)时,电池监视系统终止充电以防止锂电镀。如图6所示,初始充电具有3.9V的最大电势,然而,连续的放电/充电循环示出了逐渐变小的最大电势。这是因为参考电极相对于负电极在那一点之前达到5mV,以及充电被终止。

[0131] 图12示出了用于监视充电状态的参考电极的优点。电池被完全充电,然后被放电5%充电状态,每次放电后有2小时休息。在该电池被完全放电之后,颠倒该处理,电池以5%充电状态增量充电,之间有2小时休息。图12示出了电池电压和参考电压 v 。负电压与时间的关系(在图的左侧,该电池为100%充电状态,在时间=160000秒时为0%充电状态,以及在图的右侧再次为100%充电状态)。负电极的电势具有与充电状态的明确的关系。使用参考电极具有两个优点。首先,负电极上的极化比整个电池电压更快地被缓和,这是因为负电极中的更快的扩散时间常数。因此,负电极的电势更快地缓和回到其真正的开路电压,以及当试图将电势与充电状态相关时,存在较少的来自极化缓和的误差。第二个优点是,在相对于参考电极的负电极的电势中,与整个电池电压相比,存在更少的迟滞,在该特定情况中这包括了来自负电极材料和正电极材料的对迟滞的贡献。因此,当使用负电压 v 。参考电压确定充电状态时,来自迟滞的误差较低。

[0132] 示例2. 使用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) 参考电极的锂离子棱柱形电池

[0133] 示例A: 通过在一片铜箔的一个区域上涂覆 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) 浆料、粘合剂和导电添加剂、然后使浆料变干、确定涂覆的日期、以及将该箔切成窄条、在每个条的一端涂覆LTO,由此制备参考电极。铜条的未涂覆部分使用胶带绝缘以产生对电解液接触的屏障。棱柱形电池如在示例1中所述的组装,具有的额外步骤是将第四电极放置在覆盖LTO参考电极的隔

离物的顶部,所述第四电极由具有锂离子磷酸盐补丁(patch)的Al箔构成,大小与LTO参考电极匹配。在电池充有电解液并被密封后,电流流过辅助锂离子磷酸盐电极和LTO参考电极,以激活LTO参考电极至其两相稳定平台。为了激活 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 参考电极,在参考端子和外部端子之间形成闭合电路,以及允许足够的电流流过,从而参考电极关于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 被锂化至例如在5和150mAh/g之间的容量。

[0134] 电池在由USABC(T.Q./Duong,J.Power Sources vol.89#2,244(2000))开发的HPPC处理下进行测试。该处理测量在每个10%充电状态下的电池的放电和充电阻抗。电池电压和参考电极和负电极之间的电压(ref.v.neg)在图11中示出。该电池电压包括来自隔离物和正电极的阻抗,而ref.v.neg电压仅包括来自负电极的阻抗。图11示出了在该特定电池中,正电极和隔离物的阻抗远大于负电极的阻抗,这是因为在电池电压中的在电流变化时的电压的改变远大于在ref.v.neg电压中的电压的改变。

[0135] 如图14A中所示,圆柱形电池1410装配有参考电极1415,参考电极如示例2A中所述,通过将LTO 1420涂覆在金属箔1425上制备。金属箔1425的未涂覆部分使用胶带1430绝缘以产生对电解液接触的屏障。图14B示出了根据一些实施例的直接沉积在罐1410的内表面上的参考电极1440。

[0136] 示例B:如示例1中所述,通过堆叠负电极、隔离物和正电极的多个重复单元制成棱柱形电池。如示例2A中所述的,通过将LTO涂覆在诸如Ni、Cu或不锈钢箔的金属箔上,从而制备参考电极。通过使用不可透过电解液的材料(例如聚氨酯)涂覆未被LTO涂覆的箔来使其被绝缘。使用多孔的绝缘材料覆盖参考电极的被LTO涂覆的区域,所述多孔的绝缘材料带走电解液,所述绝缘材料例如是,微孔聚乙烯、诸如 Al_2O_3 与PVDF的绝缘陶瓷微粒与粘合剂的混合物、或其他电池隔离物通常使用的材料。参考电极然后与底部阳极层的边缘相邻布置。电池填充有电解液并被密封。为了激活 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 参考电极,闭合电路形成在参考电极端子和正电极端子之间,以及足够的电流被允许流过,从而参考电极关于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 被锂化至5和150mAh/g之间的容量。

[0137] 示例3.使用电池罐作为参考电极端子的圆柱形电池

[0138] 如图7所示,通过卷绕负电极、隔离物和正电极的多个重复单元来制造圆柱形电池。

[0139] 示例性锂离子电池包括具有阴极和阳极的电池元件,所述阴极和阳极被紧密卷绕在一起并布置在电池罐中的微孔隔离物分开。典型的螺旋形电极二次电池在图7中示出。二次电池715包括阳极片701,其包括涂覆在阳极集电器的两侧上的阳极材料;隔离物702;以及阴极片703,其包括涂覆在阴极集电器的两侧上的阴极材料,已经以上述顺序堆叠阳极片701、隔离物702和阴极片703并卷绕以形成螺旋形状709。阴极片703包括集电器引线705,以及阳极片701包括集电器引线707。电解液溶液被添加至罐中。

[0140] 如参考图7和8所述的来制造包括参考电极的圆柱形电池。螺旋卷绕的电池709被插入电池罐830。电池单元可以包括上下焊接的端盖。电池的主要封装(罐和端盖)可以由铝合金组成。焊接密封通常通过激光焊接或可选地通过其他的金属接合方法来实现,所述他的金属接合方法例如是超声波焊接、电阻焊接、MIG焊接、TIG焊接。双重(上下端)焊接的容器的端盖可以比电池壁厚;例如,端盖可以比电池壁厚约高达50%。阳极引线705连接到负端子820。圆柱形电池包括位于一端的正端子810、位于另一端的负端子820,以及处于浮置

电势(即,与两个电极都电绝缘)的钢或铝圆柱形罐830。阴极引线705提供与正端子810的电接触,以及阳极引线707提供与负端子820的电接触。

[0141] 为了提供不需要引出罐的第三端子的参考电极,参考电极材料840被应用于罐的内壁,以及罐的外壁被用作参考端子,并且不再处于浮置电势。在一种情况下,如在示例2中所述的, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 浆料以延伸罐的部分或全部长度或圆周的线的形状被应用于铝罐的内表面。在另一情况下,在靠近负端子的罐的内表面上应用一小块浆料“补丁”。参考电极与卷绕的电极通过电解液可渗透的聚合物或纤维隔离物电绝缘,在一种情况下,其可以在卷绕的电极上的电绝缘的外包装,以及在另一种情况下,其可以是应用在参考电极上的隔离膜。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 参考电极如在示例2b中所述的被激活。衬垫850使端子810和820与罐830电绝缘。

[0142] 如上所述,提供不需要引出电池的第三电极的参考电极具有多个优点。不需要用于参考电极的额外的密封通路。这样的额外的通路将为系统增加潜在的电解液泄漏路径、占用额外的空间以及增加电池的重量。当参考电极材料被应用于导电罐的内壁时,使用罐的外面作为参考电极能够简化电池设计。

[0143] 示例4. 使用电池罐作为参考电极/参考电极端子的圆柱形电池

[0144] 如在示例3中所述的制造圆柱形电池。正端子、负端子以及罐通过端子和罐之间的绝缘聚合物衬垫都彼此电绝缘。罐由铝制成。铝作为伪参考电极,其在只要没有净电荷通过伪参考电极时就保持恒定电势。在负端子和正端子之间测量电池电压。此外,监视罐和负端子之间的电压。还通过监视正端子和罐之间的电压或交替引线的连接(首先测量罐相对于负端子,然后测量负端子相对于罐),从而可以保持零净电荷。图10示出了在以0.2倍的额定电池容量的速度充电期间所测量的电压。罐作为伪参考能够检测到,充电结束时电池电压的增加是由正电极电势的增加引起的,而在该低速充电结束时负电极的电势是恒定的。

[0145] 示例5. 使用电池盖中的额外的第三端子用于参考电极的电池

[0146] 如图9中所示,圆柱形电池910制造有穿过电池端盖930的参考电极端子920。该端子920与端盖930电绝缘以及从该端子穿过端盖。在电池的内部,参考电极端子电连接至参考电极。在一种情况下,参考电极是 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,如在示例2和3中所述地制造和电绝缘,并且被紧邻于阳极翼片相邻的电池卷的活性区布置。

[0147] 示例6. 使用第三电极电池的电池监视系统

[0148] 电池组包括多个并联连接的模块,每个模块包括串联连接的圆柱形锂离子电池串,如示例3中所述,所述电池具有掺杂的纳米级锂离子磷酸盐阴极、碳阳极、以及钛酸锂参考电极。每个模块上的电子电路被用于执行单个电池的平衡、故障检测以及温度监视。用于该组的主监视系统执行模块故障信号聚集、直流总线电压和电流监视、组充电状态评估、模块使能以及外部故障和状态报告。监视每个电池处的钛酸锂参考电极和碳负电极之间的电压 V_1 以及电池电压。

[0149] 使用恒定电压、具有至每个模块的10A上限电流的限流DC电源为电池组充电。在每个模块中,使用电池的 V_1 输出来监视最大充电电流。

[0150] 在电池组充电过程中,只要模块监视系统指示在该模块中的所有电池的初始SOC低于85%,则使用10A电流为电池组中的每个模块进行初始充电。初始充电状态是根据查找表来确定的,所述查找表定义了电池开路状态下关于特定 V_1 值的特定充电状态。在开路状态下从电压 V_1 周期地确定电池的SOC。当模块中的任一电池的SOC达到85%时,至该模块

的充电电流降低至7.5A。在90%SOC时，至模块的电流降低至5A，以及在95%时，电流降低至1A。当串联连接的电池中的任一个中的 V_1 已经增加到1.55V（对于1.56V的锂阳性的LTO参考电极）以上时，模块充电电流被关闭。为了过充电保护，如果在模块中的任一电池中的 V_1 增加到1.55V以上10秒并且同时还在充电，则从该模块向主监视系统报告错误状态，主监视系统然后报告模块故障并记录该事故用于后续诊断。

[0151] 还使用输出 V_1 来实现电池平衡。在每个模块中的控制电路工作以使每个电池的 V_1 值彼此平衡。在圆柱形电池具有26650个形状因素的情况下，平衡电路被设计为在每个电池周围消耗大约250mA的过度充电电流。当电池具有相等的 V_1 时，平衡电流稳定为零。

[0152] 模块或主监视系统周期地监视每个电池中的阻抗增长并且记录数据。通过使用电流脉冲充电或放电串联连接电池中的每个模块，以及根据该电池的 V_1 和电池电压的测量来确定在正电极和负电极上的电势下降，从而监视单个电池的阻抗。电压下降除以充电或放电电流提供了每个电池中的两个电极的阻抗值。在电池组的寿命期间，该数据被周期地记录。

[0153] 为了电池组诊断，诊断读者可以提出疑问并从电池组接收下列信息：

[0154] ●基于 $V_1 > 1.55V$ 10秒的标准，当前故障模块的数量（如果存在）

[0155] ●其他报警或问题（电池阻抗、高温、高充电电流等）

[0156] ●温度历史

[0157] ●电池电压历史

[0158] ●运行小时

[0159] ●评估的阻抗(Ω)以及自从制造日期以来的增长(%)

[0160] 下面的命令然后可以被发送至电池组。

[0161] ●使能平衡

[0162] ●禁止平衡

[0163] ●重置模块故障状态

[0164] ●重置诊断数据（历史）

[0165] 其他实施例

[0166] 应该理解尽管已经结合具体实施方式描述了本发明，但是上面的描述旨在示出而不是限制本发明的范围，本发明的范围由所附权利要求限定。其他方面、优点以及修改都在下面权利要求的范围内。

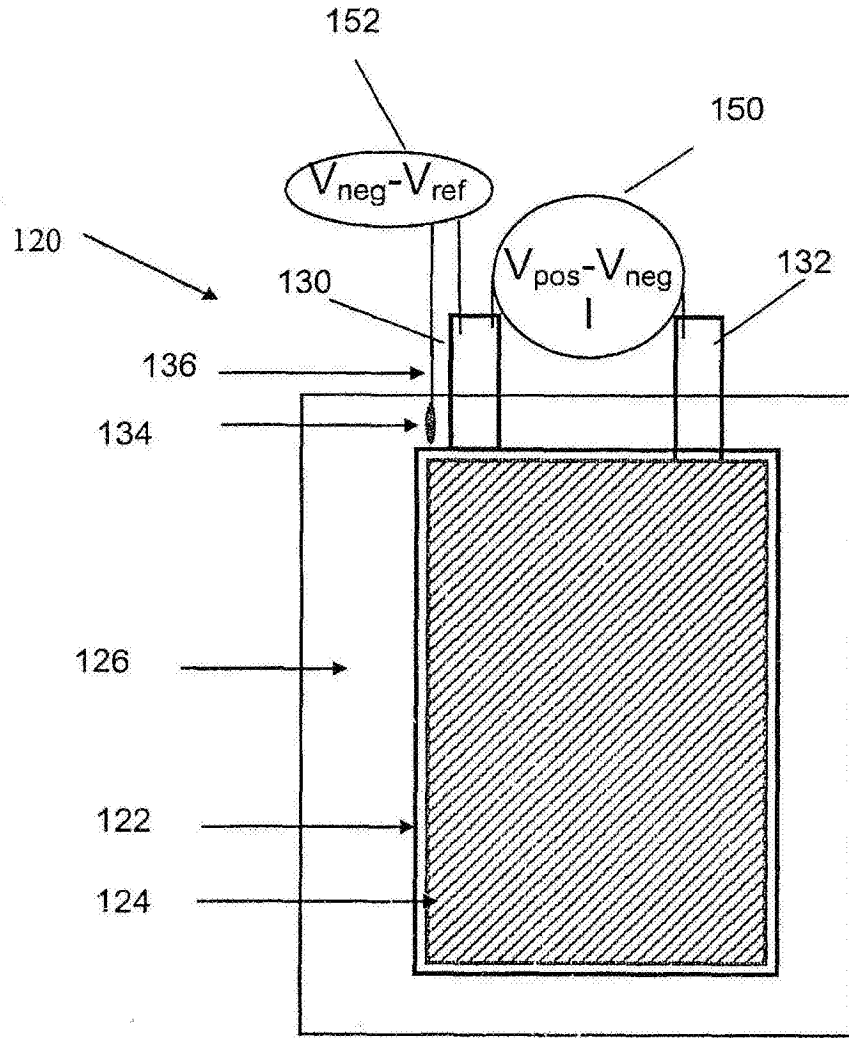


图1

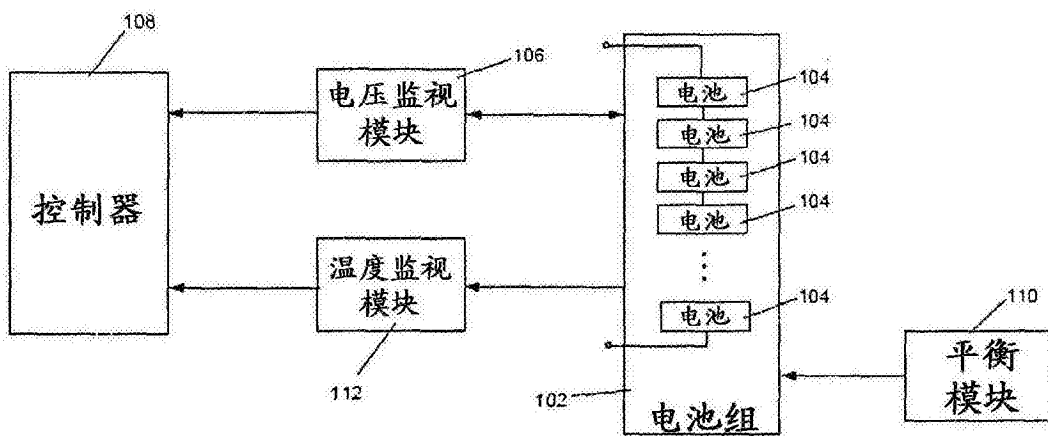


图2

充电期间监视以避免锂电镀

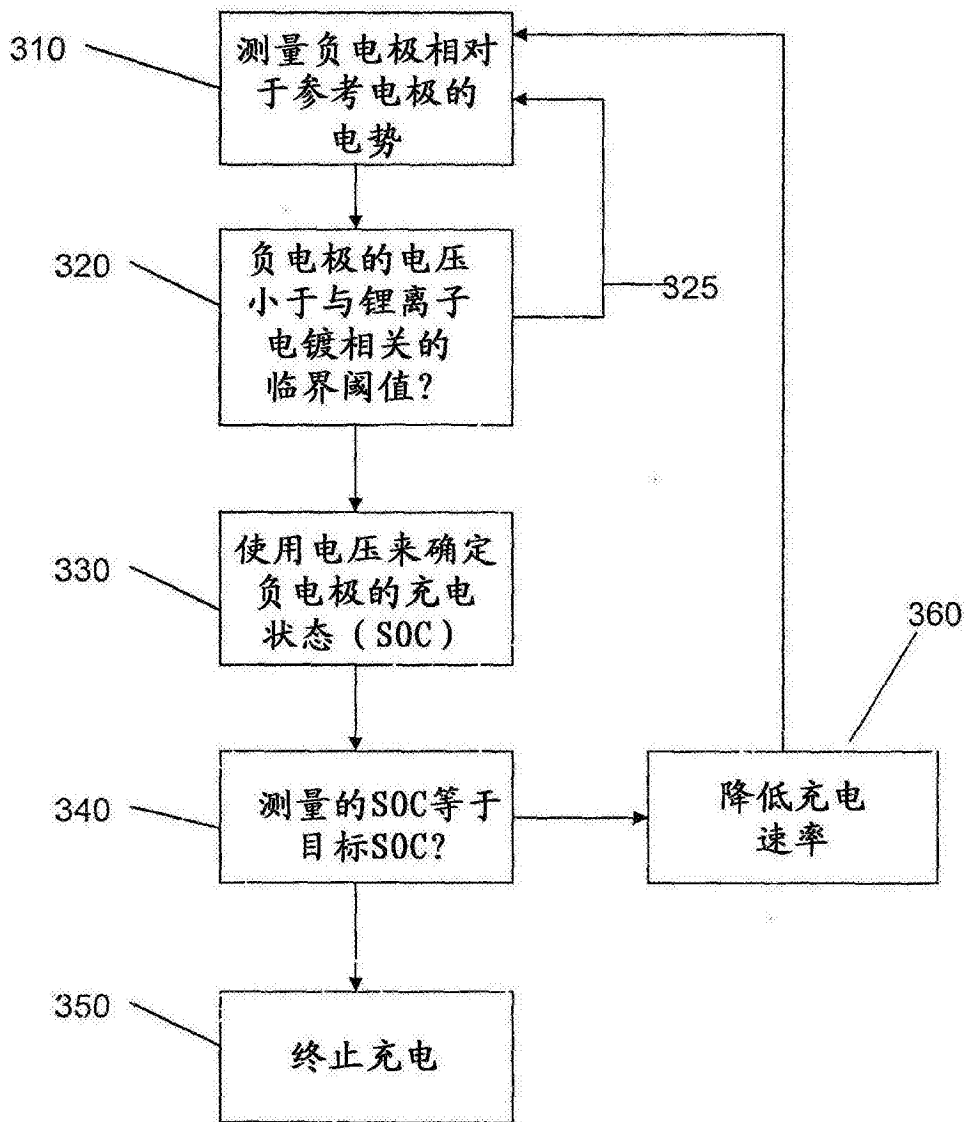


图3

充电期间监视以优化充电时间

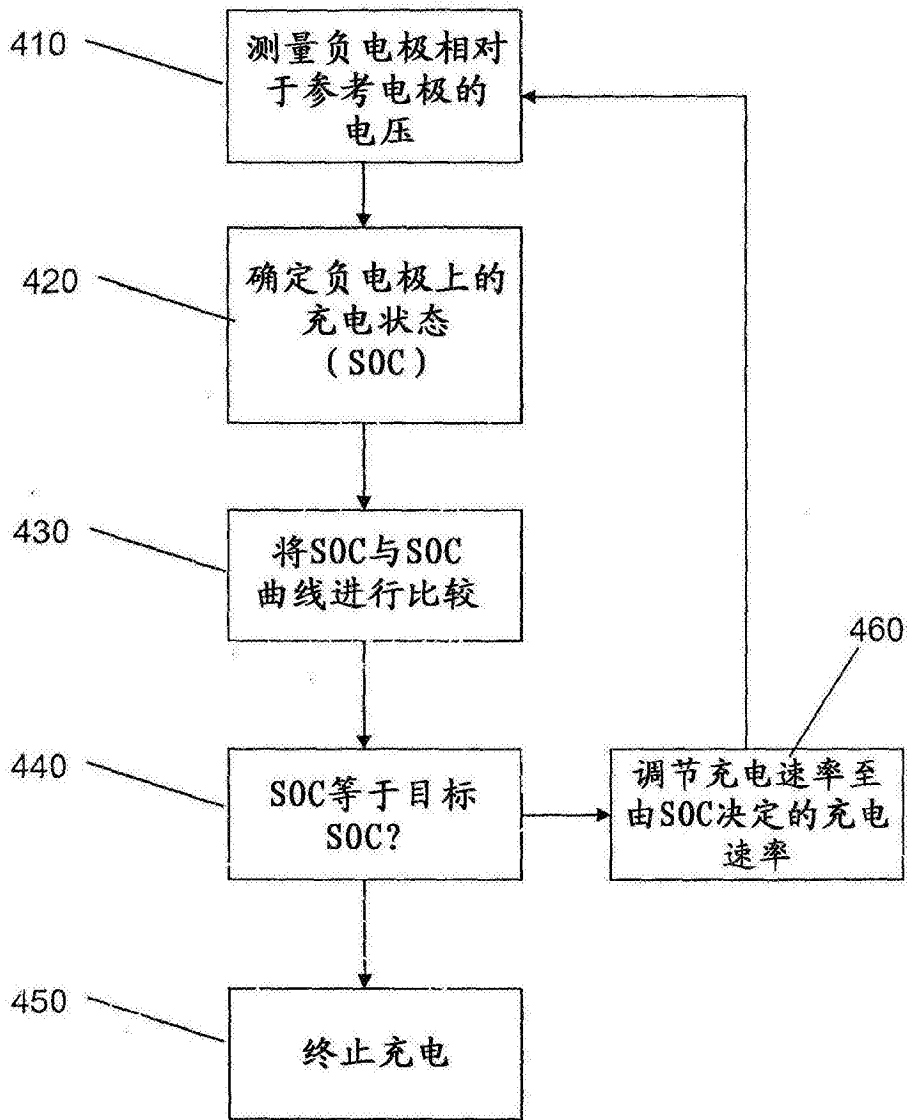


图4

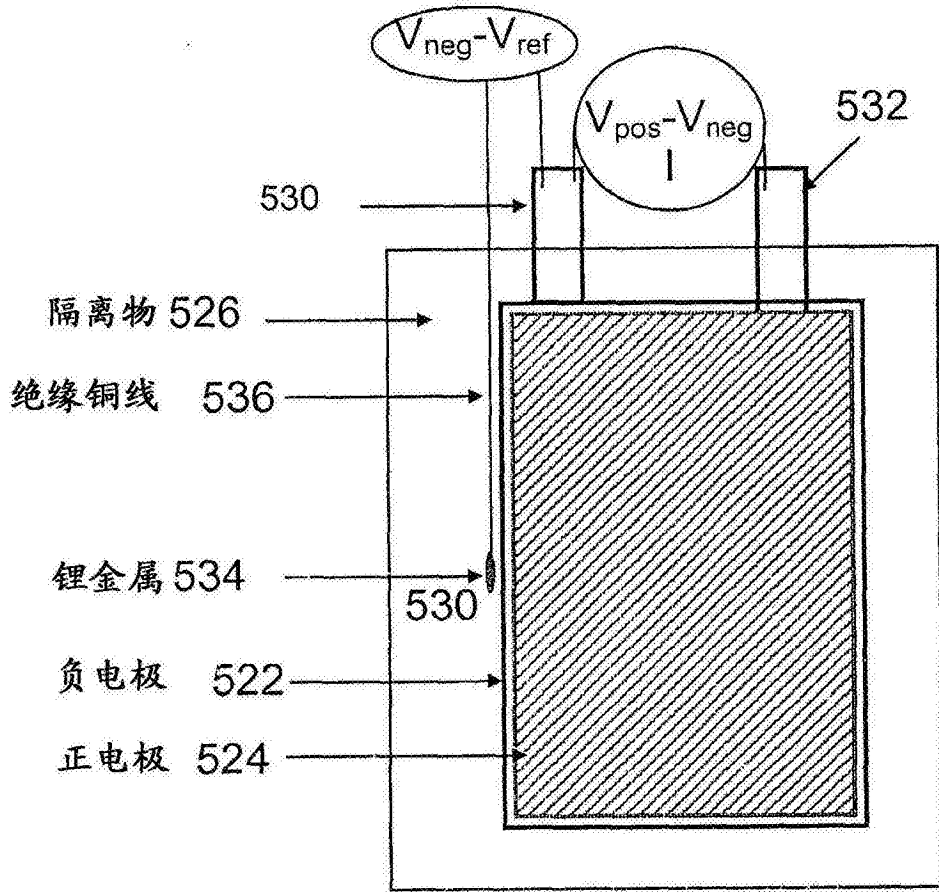


图5

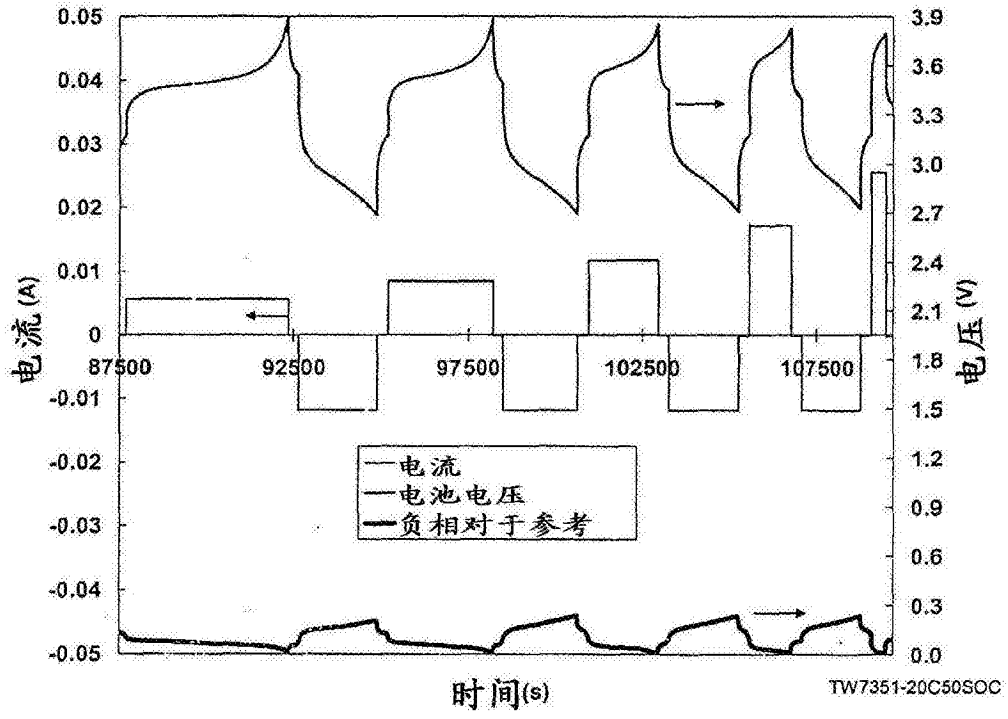


图6

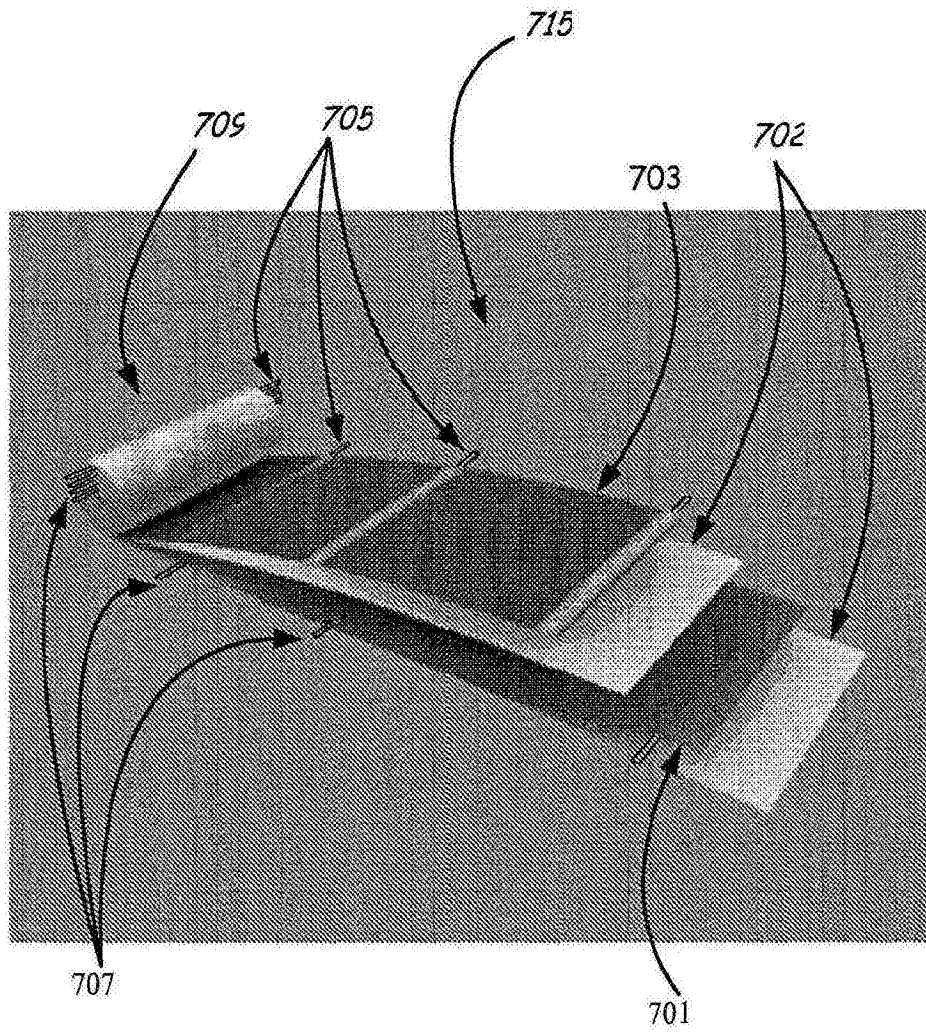


图7

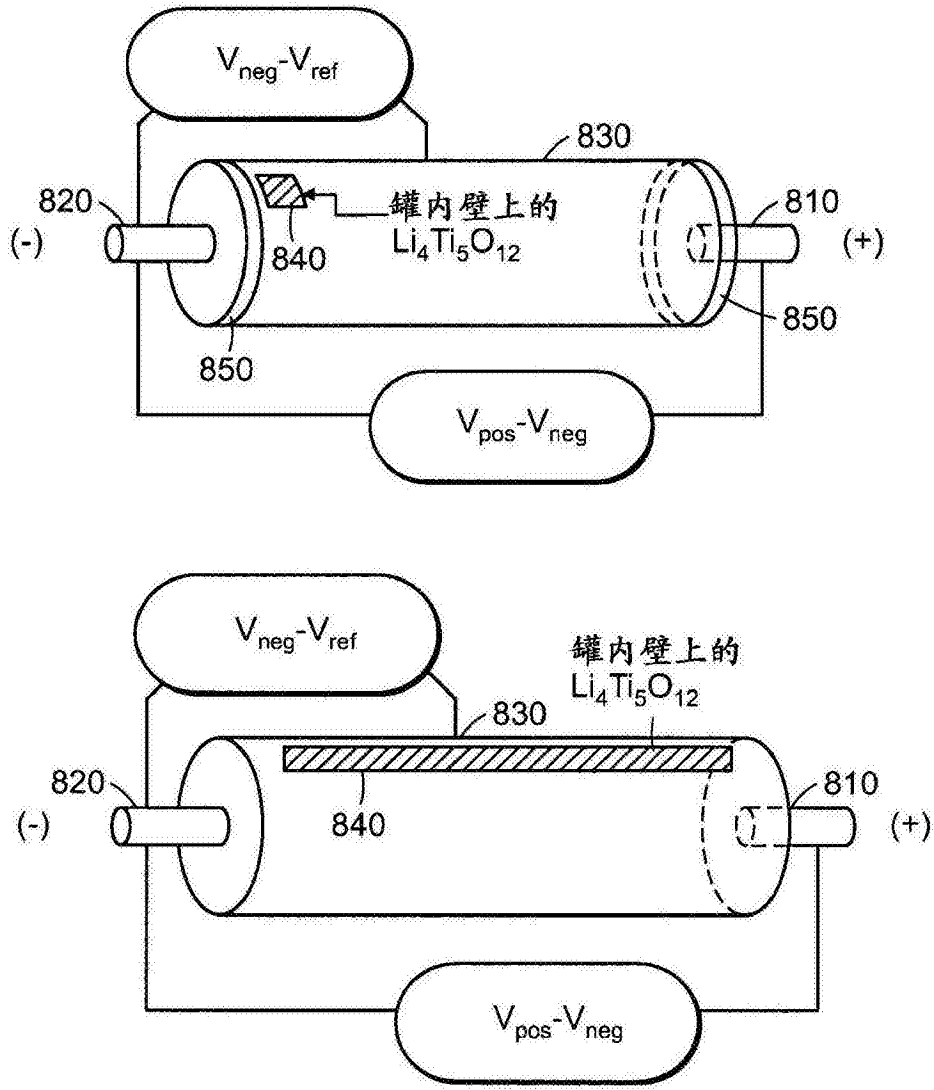


图8

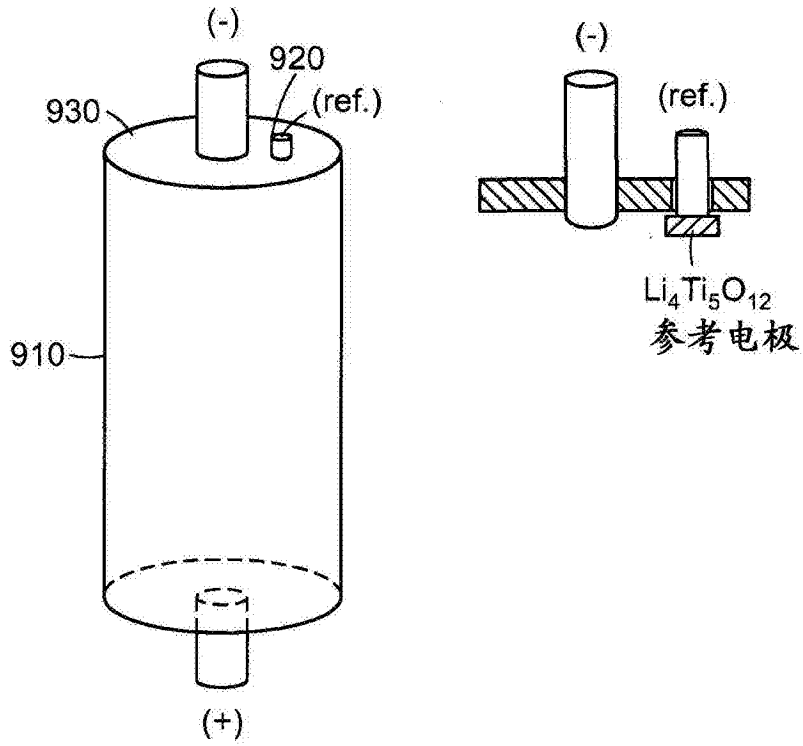


图9

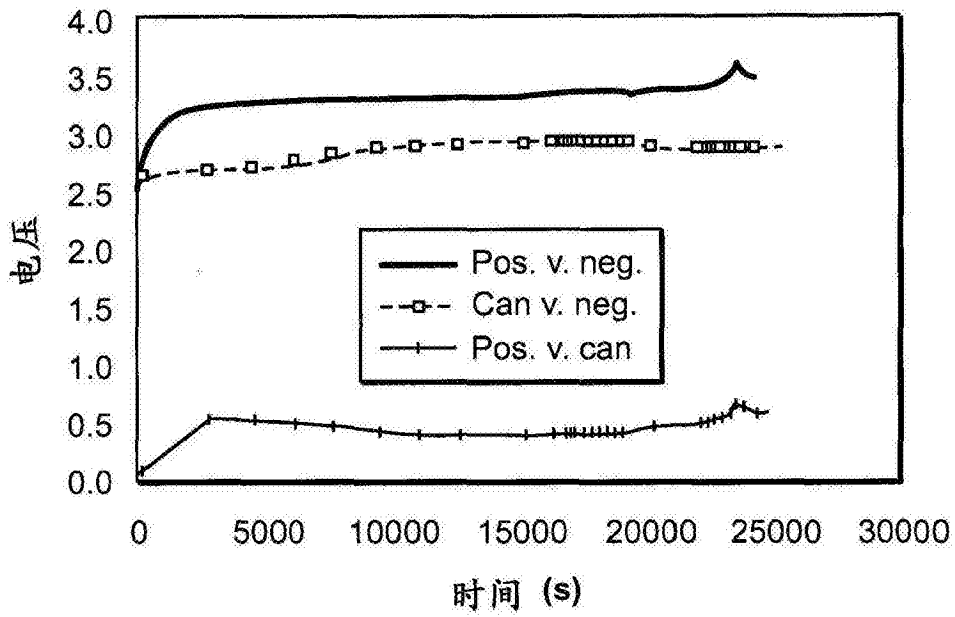


图10

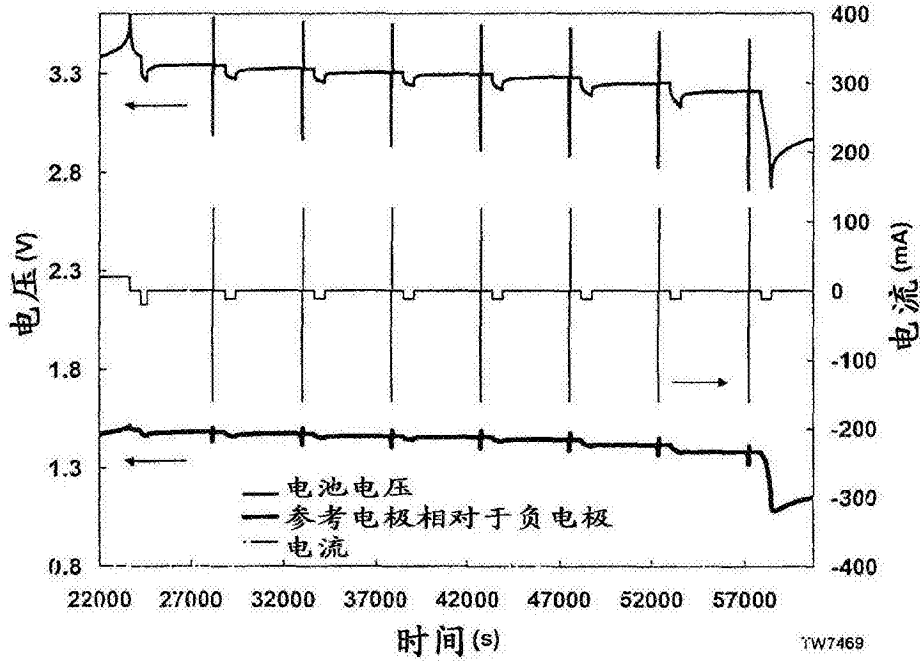


图11

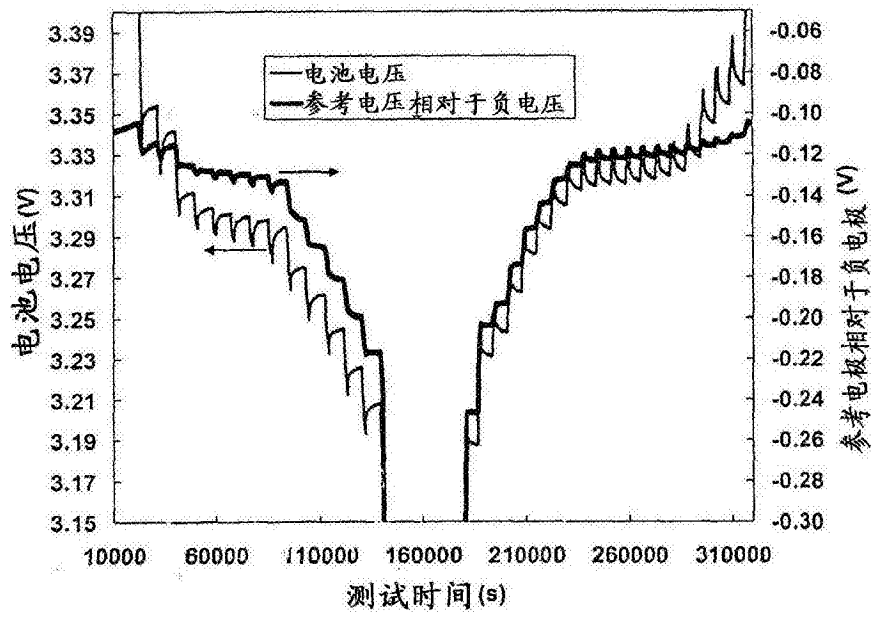


图12

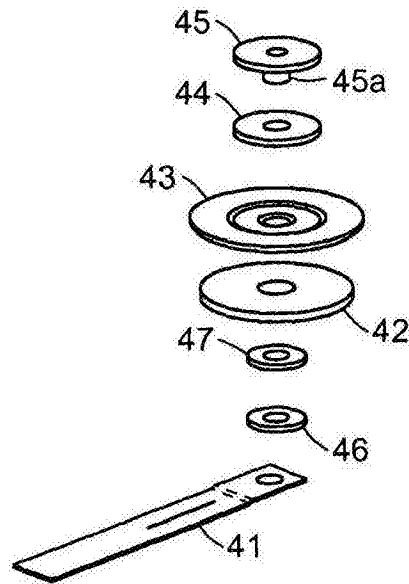


图13A

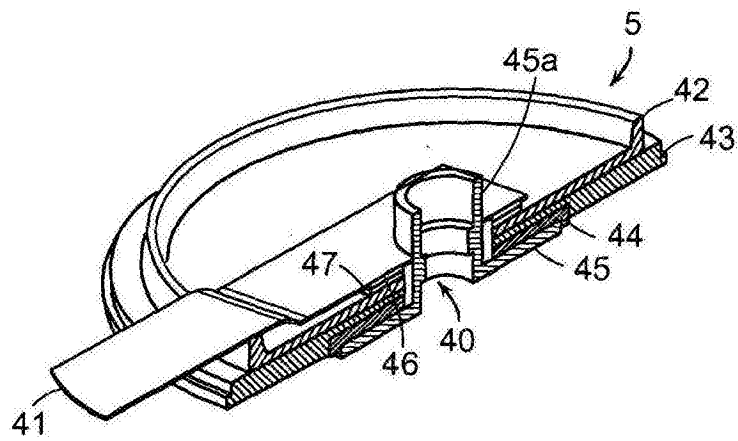


图13B

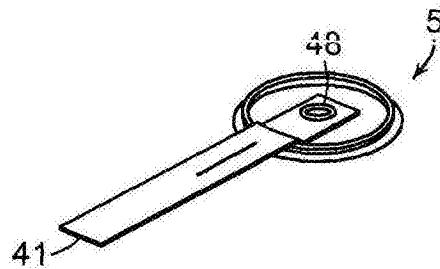


图13C

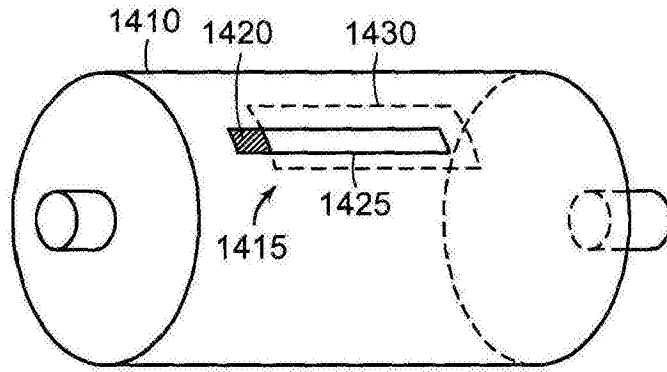


图14A

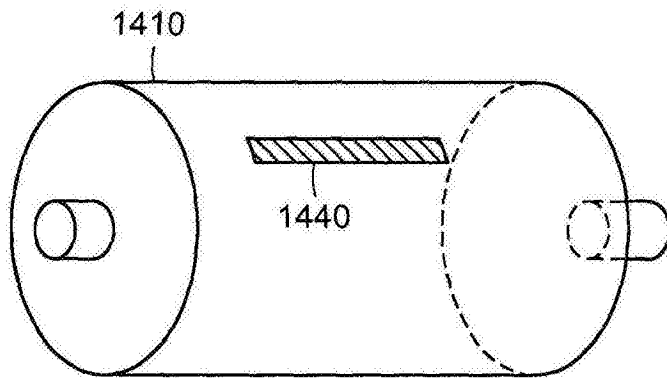


图14B