



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104364668 B

(45)授权公告日 2017.02.22

(21)申请号 201380030600.6

(72)发明人 赵源泰 郑根昌

(22)申请日 2013.03.15

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104364668 A

代理人 张焕生 谢丽娜

(43)申请公布日 2015.02.18

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

G01R 31/36(2006.01)

10-2012-0063338 2012.06.13 KR

H01M 10/48(2006.01)

10-2013-0028148 2013.03.15 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.12.10

(56)对比文件

CN 1735985 A, 2006.02.15,

JP 2003036887 A, 2003.02.07,

US 2012130691 A1, 2012.05.24,

WO 2007114977 A2, 2007.10.11,

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2013/002151 2013.03.15

陈军等. 锂离子二次电池电极材料的研究进
展.《电源技术》.2007,(第12期),第946-950页.

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/187583 K0 2013.12.19

审查员 尤茜

(73)专利权人 株式会社LG化学
地址 韩国首尔

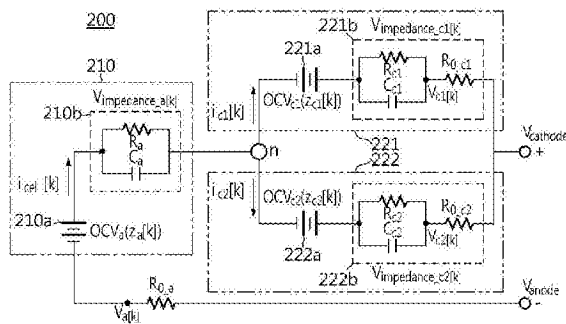
权利要求书7页 说明书30页 附图3页

(54)发明名称

估计包括混合正极材料的二次电池的电压
的设备和方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于估计包括混合正极材
料的二次电池的电压的设备和方法。该二次电池
包含正极,该正极包括具有不同操作电压范围的
第一和第二正极材料,作为用于估计二次电池的
电压的设备,该用于估计电压的设备包括:并联
的第一和第二正极材料电路单元,它们包括电路
元件,它们的电压分别根据第一和第二正极材料
的充电状态而改变;以及控制单元,其利用负极
材料电路单元估计在正极和负极之间形成的二
次电池的电压,该负极材料电路单元串联至第一
和第二正极材料电路单元并包括电路元件,其电
压根据负极材料的充电状态而变化。



1. 一种用于估计二次电池的电压的设备, 该二次电池包含正极、负极和隔膜, 该正极包括具有不同操作电压范围的第一正极材料和第二正极材料, 该负极包括负极材料, 该隔膜用于把所述正极与所述负极分开, 该设备包括:

控制单元, 该控制单元被构造为基于电路模型在二次电池的充电或放电期间估计该二次电池的电压,

其中, 所述电路模型包括:

第一正极材料电路, 该第一正极材料电路具有电压根据所述第一正极材料的充电状态(SOC)改变的电路元件, 所述第一正极材料的SOC随流经所述第一正极材料电路的电流而变化;

第二正极材料电路, 该第二正极材料电路并联连接至第一正极材料电路, 并具有电压根据所述第二正极材料的SOC改变的电路元件, 所述第二正极材料的SOC随流经所述第二正极材料电路的电流而变化; 以及

负极材料电路, 该负极材料电路串联连接至所述第一正极材料电路和所述第二正极材料电路, 并具有电压根据所述负极材料的SOC改变的电路元件, 所述负极材料的SOC随流经所述负极材料电路的电流而变化。

2. 根据权利要求1所述的用于估计二次电池的电压的设备,

其中所述第一正极材料电路、所述第二正极材料电路和所述负极材料电路分别包括开路电压部件以及可选地包括阻抗电压部件。

3. 根据权利要求2所述的用于估计二次电池的电压的设备,

其中所述开路电压部件和所述阻抗部件串联连接。

4. 根据权利要求2所述的用于估计二次电池的电压的设备,

其中所述控制单元根据所述第一正极材料的SOC、所述第二正极材料的SOC和所述负极材料的SOC改变分别由所述第一正极材料电路、所述第二正极材料电路和所述负极材料电路的开路电压部件形成的电压。

5. 根据权利要求4所述的用于估计二次电池的电压的设备,

其中, 所述控制单元通过合并分别流经所述第一正极材料电路、所述第二正极材料电路和所述负极材料电路的电流改变所述第一正极材料、所述第二正极材料和所述负极材料的SOC。

6. 根据权利要求2所述的用于估计二次电池的电压的设备,

其中, 所述控制单元通过利用对应的阻抗电压计算方程式根据流经各个电路的电流改变在各个电路的阻抗部件形成的电压, 所述阻抗电压计算方程式从构成各个电路的阻抗部件的电路元件的连接关系和电气特征值导出。

7. 根据权利要求2所述的用于估计二次电池的电压的设备,

其中, 各个电路的阻抗部件包括选自下述的至少一个电路元件: 一个或多个电阻元件, 一个或多个电容元件, 一个或多个电感元件, 以及上述的组合。

8. 根据权利要求2所述的用于估计二次电池的电压的设备,

其中各个电路的阻抗部件包括多个电路元件, 并且

其中所述多个电路元件被串联和/或并联连接。

9. 根据权利要求1所述的用于估计二次电池的电压的设备, 还包括传感器, 该传感器被

构造为当所述二次电池启动充电或放电时测量该二次电池的操作启动电压,在该二次电池的充电或放电期间按时间间隔测量该二次电池的电流,以及把该二次电池的被测操作启动电压和被测电流提供给所述控制单元。

10. 根据权利要求9所述的用于估计二次电池的电压的设备,

其中所述控制单元通过利用以下离散时间方程估计所述二次电池的电压:

$$V_{ce11}[k] = V_{cathode}[k] - V_{anode}[k];$$

$$V_{cathode}[k] = f(V_{c1}[k], V_{c2}[k], i_{ce11}[k], \dots);$$

$$V_{anode}[k] = g(V_a[k], i_{ce11}[k], \dots);$$

$$V_{c1}[k] = OCV_{c1}(z_{c1}[k]) + V_{impedance_c1}[k];$$

$$V_{c2}[k] = OCV_{c2}(z_{c2}[k]) + V_{impedance_c2}[k]; \text{ 和}$$

$$V_a[k] = OCV_a(z_a[k]) + V_{impedance_a}[k];$$

其中

$V_{ce11}[k]$ 、 $V_{cathode}[k]$ 和 $V_{anode}[k]$ 分别表示估计的所述二次电池的电压、估计的所述正极的电压和估计的所述负极的电压;

$z_{c1}[k]$ 、 $z_{c2}[k]$ 和 $z_a[k]$ 分别表示所述第一正极材料、所述第二正极材料和所述负极材料的SOC;

OCV_{c1} 、 OCV_{c2} 和 OCV_a 是用于分别根据所述第一正极材料、所述第二正极材料和所述负极材料的SOC计算由包括在所述第一正极材料电路、所述第二正极材料电路和所述负极材料电路中的开路电压部件形成的电压的算子;

$V_{impedance_c1}$ 、 $V_{impedance_c2}$ 和 $V_{impedance_a}$ 是用于计算分别由包括在所述第一正极材料电路、所述第二正极材料电路和所述负极材料电路中的阻抗部件形成的电压的算子;

$i_{ce11}[k]$ 表示用所述传感器测量到的所述二次电池的电流;

函数‘f’是从所述电路模型的电路方程式导出的正极电压估计方程式;

函数‘g’是从所述电路模型的电路方程式导出的负极电压估计方程式;以及

k表示每当经过时间 Δt 时增大的时间指数。

11. 根据权利要求10所述的用于估计二次电池的电压的设备,

其中,函数‘f’是从并联在所述负极材料电路与所述正极之间的所述第一正极材料电路和所述第二正极材料电路的电路分析导出的。

12. 根据权利要求10所述的用于估计二次电池的电压的设备,

其中,函数‘g’是从连接在所述第一和第二正极材料电路与所述负极之间的所述负极材料电路的电路分析导出的。

13. 根据权利要求10所述的用于估计二次电池的电压的设备,

其中,所述控制单元通过利用以下离散时间方程改变 $z_{c1}[k]$ 、 $z_{c2}[k]$ 和 $z_a[k]$:

$$z_{c1}[k+1] = z_{c1}[k] + i_{c1}[k] \Delta t / Q_{c1}$$

$$z_{c2}[k+1] = z_{c2}[k] + i_{c2}[k] \Delta t / Q_{c2}$$

$$z_a[k+1] = z_a[k] - i_a[k] \Delta t / Q_a = z_a[k] - i_{ce11}[k] \Delta t / Q_a$$

其中

$i_{c1}[k]$ 、 $i_{c2}[k]$ 和 $i_a[k]$ 分别表示在 Δt 的时间间隔中流经所述第一正极材料电路、所述第二正极材料电路和所述负极材料电路的电流,

$i_a[k]$ 等于作为所述二次电池的电流的 $i_{ce11}[k]$;并且

Q_{c1} 、 Q_{c2} 和 Q_a 分别是表示所述第一正极材料、所述第二正极材料和所述负极材料的容量的参数。

14. 根据权利要求13所述的用于估计二次电池的电压的设备,

其中,所述控制单元如下设置 $z_{c1}[k]$ 、 $z_{c2}[k]$ 和 $z_a[k]$ 的初始条件:

$$z_{c1}[0] = OCV^{-1}_{c1}(V_{ce11}[0] + OCV_a(O CV^{-1}_{ce11}(V_{ce11}[0])))$$

$$z_{c2}[0] = OCV^{-1}_{c2}(V_{ce11}[0] + OCV_a(O CV^{-1}_{ce11}(V_{ce11}[0])))$$

$$z_a[0] = z_{ce11}[0] = OCV^{-1}_{ce11}(V_{ce11}[0])$$

其中,

OCV^{-1}_{c1} 、 OCV^{-1}_{c2} 和 OCV^{-1}_{ce11} 分别是 OCV_{c1} 、 OCV_{c2} 和 OCV_{ce11} 的逆变换算子;

OCV_{ce11} 是用于把所述二次电池的SOC改变为开路电压的算子;以及

$V_{ce11}[0]$ 是当所述二次电池启动操作时通过传感器测量的操作启动电压。

15. 根据权利要求10所述的用于估计二次电池的电压的设备,

其中,各个电路的阻抗部件至少包括RC电路,并且

其中,所述控制单元通过利用以下表达为离散时间方程的方程式改变由所述RC电路形成的电压:

$$V_{RC_c1}[k+1] = V_{RC_c1}[k]e^{-\frac{\Delta t}{R_{c1}C_{c1}}} + R_{c1}\left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{R_{c1}C_{c1}}}\right)i_{c1}[k]$$

$$V_{RC_c2}[k+1] = V_{RC_c2}[k]e^{-\frac{\Delta t}{R_{c2}C_{c2}}} + R_{c2}\left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{R_{c2}C_{c2}}}\right)i_{c2}[k]$$

$$V_{RC_a}[k+1] = V_{RC_a}[k]e^{-\frac{\Delta t}{R_a C_a}} + R_a\left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{R_a C_a}}\right)i_{ce11}[k]$$

其中,

$V_{RC_c1}[k]$ 、 $V_{RC_c2}[k]$ 和 $V_{RC_a}[k]$ 分别表示通过包括在所述第一正极材料电路、所述第二正极材料电路和所述负极材料电路的阻抗部件中的RC电路形成的电压;

R_{c1} 和 C_{c1} 表示包括在所述第一正极材料电路中的RC电路的电阻元件和电容元件的电阻值和电容值;

R_{c2} 和 C_{c2} 表示包括在所述第二正极材料电路中的RC电路的电阻元件和电容元件的电阻值和电容值;

R_a 和 C_a 表示包括在所述负极材料电路中的RC电路的电阻元件和电容元件的电阻值和电容值;并且

$i_{c1}[k]$ 、 $i_{c2}[k]$ 和 $i_{ce11}[k]$ 分别表示流经所述第一正极材料电路的电流、流经所述第二正极材料电路的电流和所述二次电池的电流。

16. 根据权利要求15所述的用于估计二次电池的电压的设备,

其中,所述控制单元按如下设置由所述第一正极材料电路、所述第二正极材料电路和所述负极材料电路中包括的作为阻抗部件的RC电路形成的电压的初始值:

$$V_{RC_c1}[0] = V_{RC_c2}[0] = V_{RC_a}[k] = 0。$$

17. 根据权利要求15所述的用于估计二次电池的电压的设备,

其中所述第一正极材料电路、所述第二正极材料电路和所述负极材料电路还包括电阻器,该电阻器串联连接至RC电路作为阻抗部件。

18. 根据权利要求1所述的用于估计二次电池的电压的设备，其中，所述控制单元通过利用估计的该二次电池的电压控制该二次电池的充电或放电。

19. 根据权利要求1所述的用于估计二次电池的电压的设备，还包括被构造为存储估计的该二次电池的电压的存储单元。

20. 根据权利要求1所述的用于估计二次电池的电压的设备，其中，所述控制单元被构造为输出估计的该二次电池的电压。

21. 根据权利要求1所述的用于估计二次电池的电压的设备，还包括显示单元，其被构造为显示估计的该二次电池的电压。

22. 一种用于估计二次电池的电压的设备，该二次电池包含正极、负极和隔膜，该正极包括具有不同操作电压范围的第一正极材料和第二正极材料，该负极包括负极材料，该隔膜用于把所述正极与所述负极分开，该设备包括：

控制单元，该控制单元被构造为基于电路模型在二次电池充电或放电期间估计该二次电池的电压，

其中，所述电路模型包括：

第一正极材料电路，该第一正极材料电路的电压根据该第一正极材料的SOC和该第一正极材料的阻抗部件而改变；

第二正极材料电路，该第二正极材料电路并联连接至所述第一正极材料电路，并且该第二正极材料电路的电压根据该第二正极材料的SOC和该第二正极材料的阻抗部件而改变；以及

负极材料电路，该负极材料电路串联连接至所述第一正极材料电路和所述第二正极材料电路，并且该负极材料电路的电压根据该负极材料的SOC和该负极材料的阻抗部件而改变。

23. 根据权利要求22所述的用于估计二次电池的电压的设备，还包括传感器，该传感器被构造为当该二次电池启动充电或放电时测量该二次电池的操作启动电压，在该二次电池的充电或放电期间按时间间隔测量该二次电池的电流，以及把该二次电池的被测操作启动电压和被测电流提供给所述控制单元。

24. 根据权利要求23所述的用于估计二次电池的电压的设备，其中所述控制单元：

通过把根据所述第一正极材料的SOC改变的开路电压和由于所述第一正极材料的阻抗部件改变的阻抗电压相加来计算在所述第一正极材料电路形成的电压；

通过把根据所述第二正极材料的SOC改变的开路电压和由于所述第二正极材料的阻抗部件改变的阻抗电压相加来计算在所述第二正极材料电路形成的电压；以及

通过把根据所述负极材料的SOC改变的开路电压和由于所述负极材料的阻抗部件改变的阻抗电压相加来计算在所述负极材料电路形成的电压。

25. 根据权利要求22所述的用于估计二次电池的电压的设备，其中控制单元：

通过利用查找表或查找函数根据所述第一正极材料的SOC计算开路电压，根据所述第一正极材料的各SOC通过该查找表或查找函数预先定义该开路电压；

通过利用查找表或查找函数根据所述第二正极材料的SOC计算开路电压，根据所述第二正极材料的各SOC通过该查找表或查找函数预先定义该开路电压；以及

通过利用查找表或查找函数根据所述负极材料的SOC计算开路电压,根据所述负极材料的各SOC通过该查找表或查找函数预先定义该开路电压。

26. 根据权利要求22所述的用于估计二次电池的电压的设备,其中控制单元:

通过使用从构成所述第一正极材料的阻抗部件的电路元件的连接关系和电气特征值导出的阻抗电压计算方程式和流经所述第一正极材料电路的电流计算由所述第一正极材料的阻抗部件形成的阻抗电压;

通过使用从构成所述第二正极材料的阻抗部件的电路元件的连接关系和电气特征值导出的阻抗电压计算方程式和流经所述第二正极材料电路的电流计算在所述第二正极材料的阻抗部件形成的阻抗电压;以及

通过使用从所述负极材料的阻抗部件的电路元件的连接关系和电气特征值导出的阻抗电压计算方程式和流经所述负极材料电路的电流计算在所述负极材料的阻抗部件形成的阻抗电压。

27. 根据权利要求23所述的用于估计二次电池的电压的设备,

其中,所述控制单元利用所述操作启动电压设置所述第一正极材料、所述第二正极材料和所述负极材料的SOC的初始值。

28. 根据权利要求27所述的用于估计二次电池的电压的设备,

其中,所述控制单元利用以下方程式分别设置所述第一正极材料、所述第二正极材料和所述负极材料的SOC的初始值:

$$z_{c1}[0] = OCV^{-1}_{c1}(V_{ce11}[0] + OCV_a(OCV^{-1}_{ce11}(V_{ce11}[0])))$$

$$z_{c2}[0] = OCV^{-1}_{c2}(V_{ce11}[0] + OCV_a(OCV^{-1}_{ce11}(V_{ce11}[0])))$$

$$z_a[0] = z_{ce11}[0] = OCV^{-1}_{ce11}(V_{ce11}[0])$$

其中

$z_{c1}[0]$ 、 $z_{c2}[0]$ 和 $z_a[0]$ 分别表示所述第一正极材料、所述第二正极材料和所述负极材料的SOC的初始值;

OCV_a 表示把所述负极材料的SOC改变为开路电压的算子;

OCV^{-1}_{c1} 、 OCV^{-1}_{c2} 和 OCV^{-1}_{ce11} 分别是 OCV_{c1} 、 OCV_{c2} 和 OCV_{ce11} 的逆变换算子;以及

$V_{ce11}[0]$ 是操作启动电压。

29. 根据权利要求26所述的用于估计二次电池的电压的设备,

其中,所述控制单元把由所述第一正极材料、所述第二正极材料和所述负极材料的阻抗部件形成的阻抗电压的初始值设为0(零)。

30. 根据权利要求22所述的用于估计二次电池的电压的设备,

其中各个电路的阻抗部件包括选自下述的至少一个电路元件:一个或多个电阻元件,一个或多个电容元件,一个或多个电感元件,以及上述的组合。

31. 根据权利要求22所述的用于估计二次电池的电压的设备,

其中,各个电路的阻抗部件包括多个电路元件,并且

其中,所述多个电路元件被串联和/或并联连接。

32. 根据权利要求22所述的用于估计二次电池的电压的设备,

其中,所述控制单元通过利用估计的该二次电池的电压控制该二次电池的充电或放电。

33. 根据权利要求22所述的用于估计二次电池的电压的设备,还包括被构造为存储估计的该二次电池的电压的存储单元。

34. 根据权利要求22所述的用于估计二次电池的电压的设备,还包括被构造为显示估计的该二次电池的电压的显示单元。

35. 根据权利要求22所述的用于估计二次电池的电压的设备,
其中,所述控制单元输出估计的该二次电池的电压。

36. 一种用于估计二次电池的电压的设备,所述二次电池包含:(i)正极,该正极包括第一正极材料和第二正极材料,其中所述第一正极材料和所述第二正极材料根据电压的改变具有操作离子的不同的嵌入或脱嵌浓度,(ii)负极,包括操作离子嵌入其中或从中脱嵌的负极材料,以及(iii)隔膜,其用于把所述正极与所述负极分开,该设备包括:

控制单元,该控制单元被构造为基于电路模型在充电或放电期间估计二次电池的电压,

其中所述电路模型包括:

第一正极材料电路,该第一正极材料电路的电压根据嵌入所述第一正极材料中或从所述第一正极材料中脱嵌的操作离子的量改变;

第二正极材料电路,该第二正极材料电路并联连接至所述第一正极材料电路,并且该第二正极材料电路的电压根据嵌入所述第二正极材料中或从所述第二正极材料脱嵌的操作离子的量改变;以及

负极材料电路,该负极材料电路串联连接至所述第一正极材料电路和所述第二正极材料电路,并且该负极材料电路的电压根据嵌入所述负极材料中或从上述负极材料脱嵌的操作离子的量改变。

37. 一种电动设备,其包括根据权利要求1至36中的任一项所述的用于估计二次电池的电压的设备。

38. 一种估计二次电池的电压的方法,该二次电池包含正极、负极和隔膜,该正极包括具有不同操作电压范围的第一正极材料和第二正极材料,该负极包括负极材料,该隔膜用于把所述正极与所述负极分开,该方法包括:

提供电路模型,该电路模型包括第一正极材料电路、并联连接至所述第一正极材料电路的第二正极材料电路和串联连接至所述第一正极材料电路和所述第二正极材料电路的负极材料电路,各个电路分别对应于第一正极材料、第二正极材料和负极材料;

测量该二次电池的电流;

在该二次电池的电流流动的同时基于所述电路模型计算流经各个电路的电流;

通过基于流经所述第一正极材料电路的电流计算根据所述第一正极材料的SOC的开路电压和根据所述第一正极材料的阻抗部件的阻抗电压然后把该开路电压与该阻抗电压相加来计算在所述第一正极材料电路形成的电压;

通过基于流经所述第二正极材料电路的电流计算根据所述第二正极材料的SOC的开路电压和根据所述第二正极材料的阻抗部件的阻抗电压然后把该开路电压与该阻抗电压相加来计算在所述第二正极材料电路形成的电压;

通过基于流经所述负极材料电路的电流计算根据所述负极材料的SOC的开路电压和根据所述负极材料的阻抗部件的阻抗电压然后把该开路电压与该阻抗电压相加来计算在负

极材料电路形成的电压;以及

通过利用针对各个电路计算的电压估计在所述正极与所述负极之间形成的电压。

39. 根据权利要求38所述的方法,还包括:

在该二次电池启动充电或放电之后测量该二次电池的操作启动电压;以及

通过利用所述操作启动电压设置所述第一正极材料、所述第二正极材料和所述负极材料的SOC的初始值。

40. 根据权利要求38所述的方法,还包括:

把根据所述第一正极材料的阻抗部件的阻抗电压、根据所述第二正极材料的阻抗部件的阻抗电压和根据所述负极材料的阻抗部件的阻抗电压的初始值设为0(零)。

41. 根据权利要求38所述的方法,

其中,通过合并流经所述第一正极材料电路、所述第二正极材料电路和所述负极材料电路的电流来分别改变所述第一正极材料、所述第二正极材料和所述负极材料的SOC。

42. 根据权利要求38所述的方法,

其中,分别通过利用由构成对应的阻抗部件的电路元件的连接关系和电气特征值导出的阻抗电压计算方程式来分别计算根据所述第一正极材料的阻抗部件的阻抗电压、根据所述第二正极材料的阻抗部件的阻抗电压和根据所述负极材料的阻抗部件的阻抗电压。

43. 根据权利要求38所述的方法,

其中,各个电路的阻抗部件包括选自下述的至少一个电路元件:一个或多个电阻元件,一个或多个电容元件,一个或多个电感元件,以及上述的组合。

44. 根据权利要求38所述的方法,

其中各个电路的阻抗部件包括多个电路元件,并且

其中所述多个电路元件被串联和/或并联连接。

45. 根据权利要求38所述的方法,还包括:

存储估计的该二次电池的电压。

46. 根据权利要求38所述的方法,还包括:

输出估计的该二次电池的电压。

47. 根据权利要求38所述的方法,还包括:

显示估计的该二次电池的电压。

48. 根据权利要求38所述的方法,还包括:

通过利用估计的该二次电池的电压控制该二次电池的充电或放电。

估计包括混合正极材料的二次电池的电压的设备和方法

技术领域

[0001] 本公开涉及一种能够估计二次电池的电压的方法和设备。

[0002] 本申请要求于2012年6月13日提交的韩国专利申请No.10-2012-0063338和于2013年3月15日提交的韩国专利申请No.10-2013-0028148的优先权,所述申请的公开以引用方式并入本文中。

背景技术

[0003] 电池通过氧化还原反应产生电能,并且按照各种方式被广泛使用。例如,电池应用于诸如蜂窝电话、笔记本、数码相机、摄像机、平板计算机和电动工具的便携式装置;诸如电动自行车、摩托车、电动车、混合动力车、电动船和电动飞机的电动设备;用于将通过新再生能源或剩余能量产生的电力存储在电网中的电力储存装置;用于稳定地将电力供应至诸如用于通信的服务器计算机和基站的各种信息通信装置的不间断电源,等。

[0004] 电池包括三个基本部件:负极,其含有在放电过程中发射电子的同时被氧化的材料;正极,其含有在放电过程中接受电子的同时被还原的材料;以及电解质,允许负极与正极之间的操作离子迁移。

[0005] 电池可分为在放电之后不可再用的原电池和允许重复地充电和放电的二次电池(由于它们的电化学反应至少部分可逆)。

[0006] 如本领域公知的,二次电池包括铅酸电池、镍镉电池、镍锌电池、镍铁电池、氧化银电池、金属氢化物镍电池、氧化锌锰电池、溴化锌电池、金属空气电池、锂二次电池等。在这些电池中,锂二次电池由于它们与其它二次电池相比具有高能量密度、高电池电压和长生命周期而得到最多关注。

[0007] 在锂二次电池中,用作正极材料的材料极大地影响二次电池的性能。因此,对于提供具有低生产成本和大能量容量同时保持高温稳定性的正极材料,已进行了各种尝试。

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 设计本公开以解决现有技术的问题,因此,本公开涉及提供一种混合正极材料,在该混合正极材料中,至少混合两种正极材料以补充单独正极材料的不足,以及提供一种能够估计包括该混合正极材料的二次电池的电压的设备和方法。

[0010] 技术方案

[0011] 根据本公开的二次电池的电压估计设备估计二次电池的电压,该二次电池包括含有混合正极材料的正极、含有负极材料的负极和用于将正极与负极彼此分开的隔膜。

[0012] 这里,混合正极材料包括具有不同操作电压范围的至少第一正极材料和第二正极材料。例如,当二次电池处于放电模式时,与第二正极材料相比,在相对更高的电压范围激活第一正极材料,并且当二次电池处于充电模式时,与第一正极材料相比,在相对更低的电压范围激活第二正极材料。这里,第一正极材料或第二正极材料的激活是指对应的正极材

料与操作离子反应。因此,与第一正极材料反应的操作离子的浓度和与第二正极材料反应的操作离子的浓度根据二次电池的电压而变化。

[0013] 操作离子是指当具有混合正极材料的二次电池充电或放电时与第一正极材料和第二正极材料执行电化学反应的离子。操作离子可根据二次电池的种类而变化。例如,在锂二次电池的情况下,操作离子可为锂离子。下文中,二次电池的操作定义为指二次电池的充电或放电,除非另有说明。

[0014] 这种反应指包括伴随着二次电池的操作的第一正极材料和第二正极材料的氧化还原反应的电化学反应,并且可根据二次电池的操作机制而变化。在一个实施例中,电化学反应可指操作离子嵌入第一正极材料和/或第二正极材料中或从第一正极材料和/或第二正极材料脱嵌。在这种情况下,嵌入第一正极材料和第二正极材料中的操作离子的浓度或从第一正极材料和第二正极材料脱嵌的操作离子的浓度可根据二次电池的电压的改变而变化。例如,在其中二次电池放电的条件下,在特定电压范围,操作离子可优先地嵌入第一正极材料而非第二正极材料中,而在另一电压范围,可相反。作为另一示例,在其中二次电池充电的条件下,在特定电压范围,操作离子可优先地从第二正极材料而非第一正极材料脱嵌,而在另一电压范围,可相反。

[0015] 在一个实施例中,为了满足与第一正极材料和第二正极材料反应的操作离子的浓度彼此不同的条件,第一正极材料和第二正极材料可满足以下条件中的至少一个。

[0016] 例如,当测量第一正极材料和第二正极材料的 dQ/dV 分布时,在正极材料的 dQ/dV 分布中表现的主峰的位置和/或强度可彼此不同。

[0017] 这里, dQ/dV 分布意指正极材料根据操作离子的电压的容量特征。 dQ/dV 分布的主峰的位置可根据第一正极材料和第二正极材料的种类而变化。

[0018] 作为另一示例,当在包括第一正极材料和第二正极材料的二次电池的充电状态在0~100%之间改变的同时测量放电电阻时,放电电阻轮廓可具有凸图案(所谓的突出形状)。

[0019] 这里,充电状态意指存储在二次电池中的可用电能的量,并且在现有技术中,其作为参数‘SOC’而公知。充电状态可通过利用参数“SOC”和“z”在数量上表达其值。当将‘充电状态’表达为0%与100%之间的百分数值时使用SOC参数,并且当将‘充电状态’表达为0与1之间的数值时使用z参数。可通过安培计算等测量充电状态,但不限于此。

[0020] 作为另一示例,当关于包括第一正极材料和第二正极材料的二次电池测量各个SOC的放电电阻时,放电电阻轮廓可具有在凸图案的峰之前和之后的至少两个拐点。

[0021] 作为另一示例,当包括第一正极材料和第二正极材料的二次电池充电或放电时,充电或放电轮廓可具有至少一个电压坪。这里,电压坪是指一电压范围,在该电压范围存在拐点并且在拐点之前和之后电压改变很小。

[0022] 作为另一示例,第一正极材料和第二正极材料中的至少一个可具有带电压坪的电压轮廓。

[0023] 在一个实施例中,第一正极材料可为由化学通式 $A[A_xM_y]O_{2+z}$ 表达的碱金属化合物,其中A包括Li、Na和K中的至少一个;M包括选自以下元素的至少一个元素:Ni、Co、Mn、Ca、Mg、Ti、Si、Fe、Mo、V、Zr、Zn、Cu、Al、Mo、Sc、Zr、Ru和Cr; $x \geq 0$ 、 $1 \leq x+y \leq 2$ 、 $-0.1 \leq z \leq 2$;并且x、y、z和包括在M中的成分的化学计量系数被选为使得碱金属化合物保持电中性。

[0024] 作为另外一种选择,第一正极材料可为由 $x\text{LiM}^1\text{O}_2-(1-x)\text{Li}_2\text{M}^2\text{O}_3$ 表达的碱金属化合物,其中 M^1 包括平均氧化状态为+3的至少一个元素; M^2 包括平均氧化状态为+4的至少一个元素;并且 $0 \leq x \leq 1$,这在US 6,677,082、US 6,680,143等中公开。

[0025] 在另一实施例中,第二正极材料可为由化学通式 $\text{Li}_a\text{M}^1_x\text{Fe}_{1-x}\text{M}^2_y\text{P}_{1-y}\text{M}^3_z\text{O}_{4-z}$ 表达的锂金属磷酸盐,其中 M^1 包括选自以下元素的至少一个元素:Ti、Si、Mn、Co、Fe、V、Cr、Mo、Ni、Nd、Mg和Al; M^2 包括选自以下元素的至少一个元素:Ti、Si、Mn、Co、Fe、V、Cr、Mo、Ni、Nd、Mg、Al、As、Sb、Si、Ge、V和S; M^3 包括选自包含F的卤族的至少一个元素; $0 < a \leq 2, 0 \leq x \leq 1, 0 \leq y < 1, 0 \leq z < 1$;并且a、x、y、z和包括在 M^1_x 、 M^2_y 和 M^3_z 中的成分的化学计量系数被选为使得锂金属磷酸盐保持电中性,或者第二正极材料可为由化学通式 $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ 表达的锂金属磷酸盐,其中M包括选自以下元素的至少一个元素:Ti、Si、Mn、Fe、Co、V、Cr、Mo、Ni、Mg和Al。

[0026] 在另一实施例中,第一正极材料可为 $\text{Li}[\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d]\text{O}_{2+z}$ ($a \geq 0; a+b+c+d=1; b、c$ 和 d 中的至少一个非零; $-0.1 \leq z \leq 2$)。另外,第二正极材料可为选自: LiFePO_4 、 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_y\text{PO}_4$ ($0 < x+y \leq 1$)和 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 的至少一个。

[0027] 在另一实施例中,第一正极材料和/或第二正极材料可包括涂层。涂层可包括包含选自以下的至少一个的碳层,或者氧化层或氟化物层:Ti、Si、Mn、Co、Fe、V、Cr、Mo、Ni、Nd、Mg、Al、As、Sb、Si、Ge、V和S。

[0028] 在本公开中,可通过考虑将被制造的二次电池的用途根据电化学设计条件合适地调整第一正极材料和第二正极材料的混合比。

[0029] 另外,能够被包括在混合正极材料中的正极材料的数量不限于二。在一个实施例中,混合正极材料可包括彼此不同的三种正极材料,例如包括 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}[\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2]$ ($a \geq 0; a+x+y+z=1; x、y$ 和 z 中的至少一个非零)和 LiFePO_4 的混合正极材料。在另一实施例中,混合正极材料可具有彼此不同的四种正极材料,例如混合正极材料包括 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}[\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2]$ ($a \geq 0; a+x+y+z=1; x、y$ 和 z 中的至少一个非零)和 LiFePO_4 。另外,为了提高混合正极材料的特性,可在没有特别限制的情况下将诸如导电剂和粘合剂的其它添加剂添加至混合正极材料。

[0030] 在本公开中,混合正极材料可用作装载在通过电能驱动的各种电动设备上的二次电池的正极材料,并且并不特别限制电动设备的类型。

[0031] 在一个实施例中,电动设备可为诸如蜂窝电话、笔记本和平板计算机的移动计算机装置;或为诸如数码相机、摄像机和音频/视频再现装置的手持式多媒体装置。

[0032] 在另一实施例中,电动设备可为诸如电动车、混合动力车、电动自行车、摩托车、电动火车、电动船和电动飞机的电动力设备;或为诸如电钻和电磨机的电机安装式电动工具。

[0033] 在另一实施例中,电动设备可为安装在电网上以在电网中存储新再生能量或剩余能量的大电力储存装置,或为用于在诸如停电的紧急情况下为诸如服务器计算机和移动通信装置的各种信息通信装置供电的不间断电源装置。

[0034] 根据本公开,二次电池的电压估计设备可包括:控制单元,其利用电路模型估计形成在二次电池的正极和负极之间的二次电池的电压;以及传感器,其被构造为当二次电池开始操作时测量二次电池的操作启动电压,在二次电池的操作中以时间间隔测量二次电池的电流;并且将二次电池的测量到的操作启动电压和测量到的电流提供至控制单元。

[0035] 选择性地,传感器可在二次电池操作过程中以时间间隔测量二次电池的电压,并

且还将测量到的电压提供至控制单元。

[0036] 选择性地,二次电池的电压估计设备还可包括存储单元,其中存储有测量到的操作启动电压、测量到的二次电池的电压、测量到的二次电池的电流和估计的二次电池的电压。

[0037] 这里,二次电池的操作的开始意指充电或放电中断的二次电池开始充电或放电。

[0038] 在一个实施例中,电路模型包括:第一正极材料电路,其具有对应于第一正极材料的开路电压部件和阻抗部件;第二正极材料电路,其并联连接至第一正极材料电路,并具有对应于第二正极材料的开路电压部件和阻抗部件;以及负极材料电路,其串联连接至第一正极材料电路和第二正极材料电路,并具有对应于负极材料的开路电压部件和阻抗部件。这里,分别包括在第一正极材料电路、第二正极材料电路和负极材料电路中的开路电压部件和阻抗部件可串联连接。

[0039] 在一个实施例中,控制单元可通过基于电路模型在二次电池被充电或放电的同时计算流经各个电路的电流和在包括在各个电路中的开路电压部件和阻抗部件形成的电压来估计形成在正极与负极之间的二次电池的电压。

[0040] 在另一实施例中,控制单元可通过合并分别流经第一正极材料电路、第二正极材料电路和负极材料电路的电流改变第一正极材料、第二正极材料和负极材料的各个SOC。另外,控制单元可根据第一正极材料的SOC、第二正极材料的SOC和负极材料的SOC改变分别包括在第一正极材料电路、第二正极材料电路和负极材料电路中包括的开路电压部件形成的电压。

[0041] 在另一实施例中,控制单元可利用由构成包括在各个电路中的阻抗部件的电路元件的连接关系和电气特征值导出的阻抗电压计算方程式根据流经各个电路的电流改变在各个电路的阻抗部件形成的电压。这里,电气特征值是电阻值、电容值或电感值。

[0042] 作为非限制性示例,控制单元可通过利用以下离散时间方程估计二次电池的电压:

$$[0043] \quad V_{ce11}[k] = V_{cathode}[k] - V_{anode}[k];$$

$$[0044] \quad V_{cathode}[k] = f(V_{c1}[k], V_{c2}[k], i_{ce11}[k], \dots);$$

$$[0045] \quad V_{anode}[k] = g(V_a[k], i_{ce11}[k], \dots);$$

$$[0046] \quad V_{c1}[k] = OCV_{c1}(z_{c1}[k]) + V_{impedance_c1}[k];$$

$$[0047] \quad V_{c2}[k] = OCV_{c2}(z_{c2}[k]) + V_{impedance_c2}[k]; \text{ 和}$$

$$[0048] \quad V_a[k] = OCV_a(z_a[k]) + V_{impedance_a}[k];$$

[0049] 这里, $V_{ce11}[k]$ 、 $V_{cathode}[k]$ 和 $V_{anode}[k]$ 分别表示估计的二次电池的电压、估计的正极的电压和估计的负极的电压; $z_{c1}[k]$ 、 $z_{c2}[k]$ 和 $z_a[k]$ 分别表示第一正极材料、第二正极材料和负极材料的SOC; OCV_{c1} 、 OCV_{c2} 和 OCV_a 是用于分别根据第一正极材料、第二正极材料和负极材料的SOC计算由包括在第一正极材料电路、第二正极材料电路和负极材料电路中的开路电压部件形成的电压的算子; $V_{impedance_c1}$ 、 $V_{impedance_c2}$ 和 $V_{impedance_a}$ 是用于计算通过分别包括在第一正极材料电路、第二正极材料电路和负极材料电路中的阻抗部件形成的电压的算子; $i_{ce11}[k]$ 表示通过传感器测量到的二次电池的电流,并且当二次电池放电时具有正值而当二次电池充电时具有负值。函数 f 是由电路模型导出的正极电压估计方程式,并且可由第一正极材料电路和第二正极材料电路的电路分析推导出。函数 g 是由电路模型导出的负极

电压估计方程式,并且可由负极材料电路的电路分析推导出。 k 表示每当经过时间 Δt 时增大的时间指数。

[0050] 作为非限制性示例,控制单元可通过利用下面的离散时间方程根据时间改变 $z_{c1}[k]$ 、 $z_{c2}[k]$ 和 $z_a[k]$ 。

[0051] 基于安培计算方法导出下面的离散时间方程:

$$[0052] \quad z_{c1}[k+1] = z_{c1}[k] + i_{c1}[k] \Delta t / Q_{c1}$$

$$[0053] \quad z_{c2}[k+1] = z_{c2}[k] + i_{c2}[k] \Delta t / Q_{c2}$$

$$[0054] \quad z_a[k+1] = z_a[k] - i_a[k] \Delta t / Q_a = z_a[k] - i_{ce11}[k] \Delta t / Q_a$$

[0055] 这里, $i_{c1}[k]$ 、 $i_{c2}[k]$ 和 $i_a[k]$ 分别表示在 Δt 的时间间隔中流经第一正极材料电路、第二正极材料电路和负极材料电路的电流,并且 $i_a[k]$ 等于作为二次电池的电流的 $i_{ce11}[k]$ 。当二次电池放电时, $i_{c1}[k]$ 和 $i_{c2}[k]$ 具有负值,当二次电池充电时, $i_{c1}[k]$ 和 $i_{c2}[k]$ 具有正值。 Q_{c1} 和 Q_{c2} 分别是表示操作离子可嵌入或脱嵌的第一正极材料和第二正极材料的总容量(Ah)的参数, Q_a 是表示操作离子可嵌入或脱嵌的负极材料的总容量(Ah)的参数。

[0056] 作为非限制性示例,控制单元可像以下方程式那样设置 $z_{c1}[k]$ 、 $z_{c2}[k]$ 和 $z_a[k]$ 的初始条件:

$$[0057] \quad z_{c1}[0] = OCV_{c1}^{-1}(V_{ce11}[0] + OCV_a(O_{CV_{ce11}}^{-1}(V_{ce11}[0])))$$

$$[0058] \quad z_{c2}[0] = OCV_{c2}^{-1}(V_{ce11}[0] + OCV_a(O_{CV_{ce11}}^{-1}(V_{ce11}[0])))$$

$$[0059] \quad z_a[0] = z_{ce11}[0] = OCV_{ce11}^{-1}(V_{ce11}[0])$$

[0060] 这里, OCV_{c1}^{-1} 、 OCV_{c2}^{-1} 和 OCV_{ce11}^{-1} 分别是 OCV_{c1} 、 OCV_{c2} 和 OCV_{ce11} 的逆变换算子。另外, OCV_{c1} 、 OCV_{c2} 和 OCV_{ce11} 分别是用于将第一正极材料、第二正极材料和二次电池的SOC改变为开路电压的算子。 $V_{ce11}[0]$ 是当二次电池开始操作时通过传感器测量的操作启动电压。

[0061] 作为非限制性示例,第一正极材料电路、第二正极材料电路和负极材料电路可至少包括作为阻抗部件的RC电路。在这种情况下,控制单元可通过利用如下表达为离散时间方程的阻抗电压计算方程式根据时间改变通过RC电路形成的阻抗电压:

$$[0062] \quad V_{RC_c1}[k+1] = V_{RC_c1}[k] e^{-\frac{\Delta t}{R_{c1}C_{c1}}} + R_{c1} \left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{R_{c1}C_{c1}}}\right) i_{c1}[k]$$

$$[0063] \quad V_{RC_c2}[k+1] = V_{RC_c2}[k] e^{-\frac{\Delta t}{R_{c2}C_{c2}}} + R_{c2} \left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{R_{c2}C_{c2}}}\right) i_{c2}[k]$$

$$[0064] \quad V_{RC_a}[k+1] = V_{RC_a}[k] e^{-\frac{\Delta t}{R_a C_a}} + R_a \left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{R_a C_a}}\right) i_{ce11}[k]$$

[0065] 这里, $V_{RC_c1}[k]$ 、 $V_{RC_c2}[k]$ 和 $V_{RC_a}[k]$ 分别表示通过包括在第一正极材料电路、第二正极材料电路和负极材料电路的阻抗部件中的RC电路形成的电压。 R_{c1} 和 C_{c1} 分别表示包括在第一正极材料电路中的RC电路的电阻元件和电容元件的电阻值和电容值。 R_{c2} 和 C_{c2} 分别表示包括在第二正极材料电路中的RC电路的电阻元件和电容元件的电阻值和电容值。 R_a 和 C_a 分别表示包括在负极材料电路中的RC电路的电阻元件和电容元件的电阻值和电容值。 $i_{c1}[k]$ 、 $i_{c2}[k]$ 和 $i_{ce11}[k]$ 分别表示流经第一正极材料电路的电流、流经第二正极材料电路的电流和二次电池的电流。

[0066] 作为非限制性示例,控制单元可如下设置通过包括在第一正极材料电路、第二正极材料电路和负极材料电路的阻抗部件中的RC电路形成的电压的初始值:

[0067] $V_{RC_c1}[0]=V_{RC_c2}[0]=V_{RC_a}[k]=0$ 。

[0068] 选择性地,第一正极材料电路、第二正极材料电路和负极材料电路还可包括电阻器。该电阻器串联至RC电路作为阻抗部件。

[0069] 在一个实施例中,每当时间指数k增大时,控制单元可将 $z_{c1}[k]$ 、 $z_{c2}[k]$ 和 $z_a[k]$ 分别更新为 $z_{c1}[k+1]$ 、 $z_{c2}[k+1]$ 和 $z_a[k+1]$,利用阻抗电压计算方程式将 $V_{impedance_c1}[k]$ 、 $V_{impedance_c2}[k]$ 和 $V_{impedance_a}[k]$ 分别更新为 $V_{impedance_c1}[k+1]$ 、 $V_{impedance_c2}[k+1]$ 和 $V_{impedance_a}[k+1]$,并通过从更新的值计算 $V_{cathode}[k+1]$ 和 $V_{anode}[k+1]$ 来估计 $V_{ce11}[k+1]$ 。

[0070] 在本公开的另一实施例中,通过利用建模为使得在第一正极材料形成的电压根据第一正极材料的SOC和第一正极材料的阻抗部件变化的第一正极材料电路、并联至第一正极材料电路并建模为使得在第二正极材料形成的电压根据第二正极材料的SOC和第二正极材料的阻抗部件变化的第二正极材料电路以及串联至第一正极材料电路和第二正极材料电路并建模为使得在负极材料形成的电压根据负极材料的SOC和负极材料的阻抗部件变化的负极材料电路,控制单元可通过计算在二次电池充电或放电的同时流经各个电路的电流和在各个电路形成的电压来估计形成在正极与负极之间的二次电池的电压。

[0071] 作为非限制性示例,控制单元可通过将根据第一正极材料的SOC改变的开路电压和由于第一正极材料的阻抗部件改变的阻抗电压相加来计算在第一正极材料电路形成的电压;通过将根据第二正极材料的SOC改变的开路电压和由于第二正极材料的阻抗部件改变的阻抗电压相加来计算在第二正极材料电路形成的电压;以及通过将根据负极材料的SOC改变的开路电压和由于负极材料的阻抗部件改变的阻抗电压相加来计算在负极材料电路形成的电压。

[0072] 另外,作为非限制性示例,控制单元可通过利用根据第一正极材料的各个SOC预先定义开路电压的查找表或查找函数根据第一正极材料的SOC计算开路电压;通过利用根据第二正极材料的各个SOC预先定义开路电压的查找表或查找函数根据第二正极材料的SOC计算开路电压;以及通过利用根据负极材料的各个SOC预先定义开路电压的查找表或查找函数根据负极材料的SOC计算开路电压。

[0073] 此外,作为非限制性示例,控制单元可通过由构成第一正极材料的阻抗部件的电路元件的连接关系和电气特征值导出的阻抗电压计算方程式和流经第一正极材料电路的电流计算在第一正极材料的阻抗部件形成的阻抗电压;通过由构成第二正极材料的阻抗部件的电路元件的连接关系和电气特征值导出的阻抗电压计算方程式和流经第二正极材料电路的电流计算在第二正极材料的阻抗部件形成的阻抗电压;以及通过由负极材料的阻抗部件的电路元件的连接关系和电气特征值导出的阻抗电压计算方程式和流经负极材料电路的电流计算在负极材料的阻抗部件形成的阻抗电压。

[0074] 根据本公开的另一实施例,通过利用根据嵌入第一正极材料中或从第一正极材料脱嵌的操作离子的量建模在第一正极材料形成的电压的第一正极材料电路、并联至第一正极材料电路并根据嵌入第二正极材料中或从第二正极材料脱嵌的操作离子的量建模在第二正极材料形成的电压的第二正极材料电路以及串联至第一正极材料电路和第二正极材料电路并根据嵌入负极材料中或从负极材料脱嵌的操作离子的量建模电压在负极形成的材料的负极材料电路,控制单元可通过计算流经各个电路的电流和在各个电路形成的电压来估计形成在正极与负极之间的二次电池的电压。

[0075] 根据本公开,控制单元可通过利用估计的二次电池的电压控制二次电池的操作。另外,控制单元可输出估计的二次电池的电压。此外,控制单元可存储二次电池的估计的电压。

[0076] 控制单元可为电结合至二次电池的电池管理系统(BMS),或为包括在BMS中的控制元件。

[0077] BMS可认为意指本领域中通常的BMS系统,但就功能性而言,能够执行本说明书中公开的至少一种功能的任何系统可被包括在BMS的范围内。

[0078] BMS可包括作为可通过处理器执行的软件算法的电路模型。例如,电路模型可由存储在存储器装置中并通过处理器执行的程序代码构成。

[0079] 根据本公开的另一实施例,提供了一种估计二次电池的电压的方法,该二次电池包含正极、负极和隔膜,该正极包括具有不同操作电压范围的第一正极材料和第二正极材料,该负极包括负极材料,该隔膜用于将正极与负极彼此分开,该方法包括:测量二次电池的电流;在二次电池的电流流动的同时利用分别对应于第一正极材料、第二正极材料和负极材料的第一正极材料电路、第二正极材料电路和负极材料电路计算流经各个电路的电流;通过利用流经第一正极材料电路的电流计算根据第一正极材料的SOC的开路电压和根据第一正极材料的阻抗部件的阻抗电压以及将它们相加来计算在第一正极材料电路形成的电压;通过利用流经第二正极材料电路的电流计算根据第二正极材料的SOC的开路电压和根据第二正极材料的阻抗部件的阻抗电压以及将它们相加来计算在第二正极材料电路形成的电压;通过利用流经负极材料电路的电流计算根据负极材料的SOC的开路电压和根据负极材料的阻抗部件的阻抗电压以及将它们相加来计算在负极材料电路形成的电压;以及通过利用针对各个电路计算的电压估计在正极与负极之间形成的电压。

[0080] 另外,根据本公开的用于估计二次电池的电压的方法还可包括:在二次电池开始充电或放电之后测量二次电池的操作启动电压;以及通过利用操作启动电压设置第一正极材料、第二正极材料和负极材料的SOC的初始值。

[0081] 另外,根据本公开的用于估计二次电池的电压的方法还可包括:将根据第一正极材料的阻抗部件的阻抗电压、根据第二正极材料的阻抗部件的阻抗电压和根据负极材料的阻抗部件的阻抗电压的初始值设为0(零)。

[0082] 另外,在根据本公开的用于估计二次电池的电压的方法中,分别通过将流经第一正极材料电路、第二正极材料电路和负极材料电路的电流合并改变第一正极材料、第二正极材料和负极材料的SOC。

[0083] 另外,在根据本公开的用于估计二次电池的电压的方法中,分别通过利用由构成对应的阻抗部件的电路元件的连接关系和电气特征值导出的阻抗电压计算方程式来计算根据第一正极材料的阻抗部件的阻抗电压、根据第二正极材料的阻抗部件的阻抗电压和根据负极材料的阻抗部件的阻抗电压。

[0084] 另外,根据本公开的用于估计二次电池的电压的方法还可包括:存储估计的二次电池的电压,输出估计的二次电池的电压,或通过利用估计的二次电池的电压控制二次电池的充电或放电。

[0085] 同时,本公开的技术精神可以相似地应用于其中正极具有单种正极材料而负极具有两种或更多种负极材料的情况。

[0086] 例如,二次电池的负极可包括具有不同操作电压范围的第一负极材料和第二负极材料,并且与第二负极材料相比,可在更低的电压范围(或者,以更低的SOC)激活第一负极材料。换句话说,如果二次电池具有低电压,则操作离子可主要嵌入第一负极材料中,而如果二次电池具有高电压,操作离子可主要嵌入第二负极材料中。在这种情况下,如果充电模式的二次电池的SOC开始从0%增加,则操作离子主要嵌入第一负极材料中。另外,如果大部分使用操作离子可嵌入其中的第一负极材料的容量,则操作离子开始嵌入第二负极材料中。

[0087] 通过考虑混合的负极材料被包括在二次电池的负极中,而单种正极材料被包括在二次电池的正极中,上述电路模型可容易地被本领域技术人员改变。换句话说,用于导出电压估计模型的电路模型可由包括具有第一负极材料电路和第二负极材料电路的负极材料电路以及正极材料电路的电路模型替代,并且可根据二次电池的充电再解释流经各个电路的电流和在包括在各个电路中的电路元件形成的电压,本领域技术人员应该清楚这些。

[0088] 另外,本公开的技术精神也可相似地应用于其中混合正极材料和混合负极材料分别被包括在二次电池的正极和负极中的情况。在这种情况下,电路模型可由包括具有第一负极材料电路和第二负极材料电路的负极材料电路和具有第一正极材料电路和第二正极材料电路的正极材料电路的电路模型替代,并且可根据二次电池的充电或放电再解释流经各个电路的电流和在包括在各个电路中的电路元件形成的电压,本领域技术人员应该清楚这些。

[0089] 有益效果

[0090] 根据本公开的各方面,可在其中由于不同的电压行为不容易实现充电/放电控制的电压范围中在商业上使用混合正极材料。

[0091] 根据本公开的另一方面,可以在发生不同的电压行为的电压范围内可靠地估计二次电池的电压。因此,由于不同的电压行为不能混合的正极材料可按照各种组合混合。另外,通过选择各种可用正极材料中的两种或更多种正极材料并根据二次电池的用途将它们按照各种组合混合,可提供最适于针对二次电池的用途优化的混合正极材料。

[0092] 根据本公开的另一方面,不同的电压行为变为不允许混合正极材料的混合比的各种调整的因数。然而,有关于可以可靠地解释不同的电压行为,可根据二次电池的用途按照各种方式调整包括在混合正极材料中的正极材料的混合比。

[0093] 根据本公开的另一方面,由于各种正极材料可根据二次电池的用途按照各种组合以各种比率混合,因此可动态地处理正极材料的多样性或近来关注的电动车或电力储存装置的技术领域的需求。

附图说明

[0094] 附图示出了本公开的优选实施例,并且与先前公开一起用于提供对本公开的技术精神的进一步理解。然而,本公开不应被理解为限于该附图。其中

[0095] 图1是示出具有 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ (NMC)正极材料和 LiFePO_4 (LFP)的锂二次电池的 dQ/dV 分布的曲线图;

[0096] 图2是示出具有NMC正极材料和LFP正极材料的锂二次电池的放电电阻轮廓的曲线图;

[0097] 图3是示出具有NMC正极材料和LFP正极材料的锂二次电池的放电电压轮廓的曲线图；

[0098] 图4是示出根据制造为使得NMC正极材料和锂金属分别用作正极和负极的半电池和制造为使得LFP正极材料和锂金属分别用作正极和负极的半电池的SOC的电压轮廓的测量结果的曲线图；

[0099] 图5是示出根据本公开的实施例的用于估计电压的设备的框图；

[0100] 图6是示出根据本公开的实施例的电路模型的电路图；

[0101] 图7是示出根据本公开的实施例的用于估计二次电池的状态的方法的流程图；以及

[0102] 图8是示出根据本公开的实施例的锂二次电池的估计的电压以及锂二次电池的实际测量的电压的曲线图。

具体实施方式

[0103] 下文中,将参照附图详细描述本公开的优选实施例。在描述之前,应该理解,在说明书和权利要求中使用的术语不应理解为限于一般和词典的含义,而是在允许发明人针对最佳解释合适地定义术语的原则的基础上,基于对应于本公开的技术方面的含义和概念进行解释。因此,这里提出的描述仅是仅针对示出目的的优选示例,而不旨在限制本公开的范围,从而应该理解在不脱离本公开的精神和范围的情况下,可作出其它等同形式和修改形式。

[0104] 上述实施例基于本公开应用于锂二次电池的情况。这里,锂二次电池是其中在充电和放电过程中锂离子用作操作离子以导致正极和负极的电化学反应的二次电池的通称。操作离子意指在二次电池操作(充电或放电)的同时参与电化学氧化还原反应的离子,并且可为例如锂。因此,即使二次电池根据用于锂二次电池中的电解质或隔膜的种类、用于封装二次电池的封装件的种类或者锂二次电池的内部或外部结构而被不同地命名,如果锂离子用作操作离子,则也应该认为这种二次电池被包括在锂二次电池的范围之内。

[0105] 另外,本公开也可应用于除锂二次电池以外的多种二次电池。因此,即使二次电池的操作离子不是锂离子,如果可应用本公开的精神,则也应该认为将所有类型的二次电池被包括在本公开的范围之内。

[0106] 此外,二次电池不限于其部件的数量。因此,应该认为二次电池包括:单元电池胞,其具有作为基本单元的负极、电解质和正极;单元电池胞的组件;具有串联和/或并联的多个组件的模块;具有串联和/或并联的多个模块的电池组;具有串联和/或并联的多个电池组的电池系统,等。

[0107] 在本实施例中,其电压被估计的二次电池的正极包括混合正极材料。混合正极材料包括至少第一正极材料和第二正极材料,与第一正极材料反应的操作离子的浓度和与第二正极材料反应的操作离子的浓度根据二次电池的电压的变化而彼此不同。换句话说,第一正极材料和第二正极材料的操作电压范围彼此不同。操作离子意指当具有混合正极材料的二次电池被充电或放电时执行与第一正极材料和第二正极材料的电化学反应的离子。操作离子可根据二次电池的类型而变化。例如,在二次电池是锂二次电池的情况下,操作离子可为锂离子。

[0108] 反应意指包括伴随着二次电池的操作的第一正极材料和第二正极材料的氧化还原反应的电化学反应,并可根据二次电池的操作机制而变化。

[0109] 在一个实施例中,电化学反应可意指操作离子被嵌入第一正极材料和/或第二正极材料中或者从第一正极材料和/或第二正极材料脱嵌。在这种情况下,嵌入第一正极材料和第二正极材料中的操作离子的浓度或者从第一正极材料和第二正极材料脱嵌的操作离子的浓度可根据二次电池的电压的改变而变化。

[0110] 例如,在其中二次电池放电的条件下,在特定电压范围,操作离子可优先地嵌入第一正极材料中而非第二正极材料中,而在另一电压范围,情况可相反。

[0111] 作为另一示例,在其中二次电池充电的条件下,在特定电压范围,操作离子可优先地从第二正极材料而非从第一正极材料脱嵌,而在另一电压范围,情况可相反。

[0112] 在一个实施例中,为了满足与第一正极材料和第二正极材料反应的操作离子的浓度彼此不同的条件,第一正极材料和第二正极材料可满足以下条件中的至少一个。

[0113] 例如,当测量第一正极材料和第二正极材料的 dQ/dV 分布时,正极材料的 dQ/dV 分布中展现的主峰的位置和/或强度可彼此不同。

[0114] 这里, dQ/dV 分布意指正极材料根据电压的容量特征。 dQ/dV 分布的主峰的位置可根据第一正极材料和第二正极材料的种类而变化。

[0115] 图1是示出通过将1c倍率放电条件施加至具有混合正极材料的锂二次电池获得的 dQ/dV 分布的测量结果的曲线图,在所述混合正极材料中, $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ (下文中,NMC正极材料)和 LiFePO_4 (下文中,LFP正极材料)以7:3的比率(重量比)混合。

[0116] 参照图1,左峰对应于LFP正极材料的主峰,右峰对应于NMC正极材料的主峰。可以看出,LFP正极材料的主峰和NMC正极材料的主峰具有彼此不同的位置和/或不同的强度。另外,随着锂离子与LFP正极材料反应,产生LFP正极材料的主峰周围的轮廓,并且随着锂离子与NMC正极材料反应产生NMC正极材料的主峰周围的轮廓。因此,在低电压范围中,LFP正极材料主要与锂离子反应,而在高电压范围中,NMC正极材料主要与锂离子反应。由于与NMC正极材料和LFP正极材料反应的操作离子的浓度根据电压的改变而变化,因此这种 dQ/dV 测量结果清楚地支持NMC正极材料和LFP正极材料具有不同的操作电压范围。

[0117] 在另一实施例中,当测量在各种SOC含有混合正极材料的二次电池的放电电阻时,如果与第一正极材料和第二正极材料反应的操作离子的浓度根据二次电池的电压而变化,则放电电阻轮廓具有凸图案(所谓的突出形状),或者放电电阻轮廓可在凸图案的峰之前和之后具有两个拐点。

[0118] 图2是示出根据SOC相对于锂二次电池的改变的放电电阻的测量结果的放电电阻轮廓,所述锂二次电池包括在正极中的NMC正极材料和LFP正极材料以7:3的比率(重量比)混合的混合正极材料和在负极中的基于碳的材料。

[0119] 参照图2,应该可以理解,当SOC为约20-40%时,包括混合正极材料的锂二次电池的放电电阻轮廓具有凸图案。另外,还可以理解,在放电电阻轮廓中,当SOC分别在20-30%的范围内和在30-40%的范围内时,发生两个拐点(由虚线圆标记)。已经参照图2描述了与NMC正极材料和LFP正极材料反应的操作离子的浓度根据电压的改变而变化。因此,当锂二次电池的放电电阻轮廓具有凸图案时,或者当放电电阻轮廓在凸图案的峰之前和之后具有两个拐点时,与第一正极材料和第二正极材料反应的操作离子的浓度根据电压的改变而变

化,这使得第一正极材料和第二正极材料具有不同的操作电压范围。

[0120] 作为另一实施例,如果与第一正极材料和第二正极材料反应的操作离子的浓度根据二次电池的电压而变化,则当含有混合正极材料的二次电池被充电或放电时,充电或放电电压轮廓可具有至少一个电压坪。这里,电压坪意指其中存在拐点并且电压轮廓的曲率在拐点之前和之后改变的电压范围。在该电压轮廓中,在其中曲率改变的SOC范围中,电压改变相对小。

[0121] 图3是示出在锂二次电池放电的同时获得的开路电压在各个SOC的测量结果的放电轮廓,所述锂二次电池包括在正极中的NMC正极材料和LFP正极材料以7:3的比率(重量比)混合的混合正极材料和在负极中的基于碳的材料。

[0122] 参照图3,应该可以理解,当开路电压为约3.2V时,包括混合正极材料的锂二次电池的放电电压轮廓具有电压坪。另外,当在为包括其中NMC正极材料和LFP正极材料以7:3的比率(重量比)混合的混合正极材料的锂二次电池充电的同时在各个SOC测量开路电压时也可识别该电压坪。如以上参照图2所描述的,与NMC正极材料和LFP正极材料反应的操作离子的浓度根据电压改变而变化。因此,明显的是,当包含第一正极材料和第二正极材料的锂二次电池的充电或放电电压轮廓具有至少一个电压坪时,与第一正极材料和第二正极材料反应的操作离子的浓度根据锂二次电池的电压改变而变化,因此第一正极材料和第二正极材料的操作电压范围彼此不同。

[0123] 同时,由于主要与操作离子反应的正极材料的种类根据锂二次电池的电压范围或SOC范围而变化,因此在图3所示的电压轮廓中产生具有拐点的电压坪。例如,如果混合正极材料包含NMC正极材料和LFP正极材料,则在电压范围(低于约3.2V)中,LFP正极材料主要与操作离子反应,而在高电压范围(高于约3.2V)中,NMC正极材料主要与操作离子反应。然而,由于NMC正极材料和LFP正极材料相对于操作离子具有不同的反应动力,因此,如果主要与操作离子反应的正极材料的种类改变,则主导反应动力也改变。因此,如果在包含混合正极材料的二次电池的充电或放电过程中分析电压改变图案,则在如图3所示的电压轮廓上观察到拐点。在其中存在拐点的范围内,即使二次电池的SOC发生小的改变,电压也极大地变化。因此,在其中混合正极材料的主导反应动力改变(接近3.2V)的电压范围中,难以精确地测量二次电池的电压。然而,如果使用本公开中所述的电路模型,则即使二次电池具有带拐点的电压改变图案,也可精确地估计电压。

[0124] 在另一实施例中,当第一正极材料和第二正极材料中的至少一个具有包括电压坪的电压轮廓时,与第一正极材料和第二正极材料反应的操作离子的浓度可根据二次电池的电压而变化。

[0125] 图4是示出相对于制造为使得NMC正极材料和锂金属分别用作正极和负极的半电池和制造为使得LFP正极材料和锂金属分别用作正极和负极的半电池,在各个SOC的电压轮廓的测量结果的曲线图。

[0126] 在图4中,曲线①描绘了包括NMC正极材料的半电池的电压轮廓,曲线②描绘了包括LFP正极材料的半电池的电压轮廓。

[0127] 参照图4,在包括LFP正极材料的电压轮廓中观察到电压坪。这些测量结果支持当第一正极材料和第二正极材料中的至少一个具有包括电压坪的电压轮廓时与第一正极材料和第二正极材料反应的操作离子的浓度根据二次电池的电压而变化。

[0128] 在本公开中,第一正极材料和第二正极材料可使用任何材料而没有限制。因此,本领域技术人员应该清楚,除NMC正极材料和LFP正极材料以外,满足以上条件中的至少一个的任何组合的正极材料可被看作第一正极材料和第二正极材料。

[0129] 在一个实施例中,第一正极材料可为由化学通式 $A[A_xM_y]O_{2+z}$ 表示的碱金属化合物,其中A包括Li、Na和K中的至少一个;M包括选自以下元素的至少一个元素:Ni、Co、Mn、Ca、Mg、Ti、Si、Fe、Mo、V、Zr、Zn、Cu、Al、Mo、Sc、Zr、Ru和Cr; $x \geq 0$ 、 $1 \leq x+y \leq 2$ 、 $-0.1 \leq z \leq 2$;并且将 x 、 y 、 z 和包括在M中的组分的化学计量系数选择为使得碱金属化合物保持电中性。

[0130] 作为另外一种选择,第一正极材料可为由 $xLiM^1O_2-(1-x)Li_2M^2O_3$ 表达的碱金属化合物,其中 M^1 包括平均氧化状态为+3的至少一个元素; M^2 包括平均氧化状态为+4的至少一个元素;并且 $0 \leq x \leq 1$,并且选择性地涂覆有碳层、氧化层和氟化物层,这在US 6,677,082、US 6,680,143等中公开。

[0131] 在另一实施例中,第二正极材料可为由化学通式 $Li_aM^1_xFe_{1-x}M^2_yP_{1-y}M^3_zO_{4-z}$ 表达的锂金属磷酸盐,其中 M^1 包括选自以下元素的至少一个元素:Ti、Si、Mn、Co、Fe、V、Cr、Mo、Ni、Nd、Mg和Al; M^2 包括选自以下元素的至少一个元素:Ti、Si、Mn、Co、Fe、V、Cr、Mo、Ni、Nd、Mg、Al、As、Sb、Si、Ge、V和S; M^3 包括选自包含F的卤族的至少一个元素; $0 < a \leq 2$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq z < 1$;并且将包括在 M^1_x 、 M^2_y 和 M^3_z 中的组分的化学计量系数的 a 、 x 、 y 、 z 和 s 选择为使得锂金属磷酸盐保持电中性,或者第二正极材料可为由化学通式 $Li_3M_2(PO_4)_3$ 表达的锂金属磷酸盐,其中M包括选自以下元素的至少一个元素:Ti、Si、Mn、Fe、Co、V、Cr、Mo、Ni、Mg和Al。

[0132] 在另一实施例中,第一正极材料可为由 $Li[Li_aNi_bCo_cMn_d]O_{2+z}$ ($a \geq 0$; $a+b+c+d=1$; b 、 c 和 d 中的至少一个非零; $-0.1 \leq z \leq 2$)表达的碱金属化合物。另外,第二正极材料可为选自 $LiFePO_4$ 、 $LiMn_xFe_yPO_4$ ($0 < x+y \leq 1$)和 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 中的至少一个。

[0133] 在另一实施例中,第一正极材料和/或第二正极材料可包括涂层。涂层可包括碳层,或包含选自以下中的至少一个的氧化层或氟化物层:Ti、Si、Mn、Co、Fe、V、Cr、Mo、Ni、Nd、Al、Mg、As、Sb、Si、Ge、V和S。

[0134] 在本公开中,可考虑到将被制造的二次电池的用途根据电化学设计条件合适地调整第一正极材料与第二正极材料的混合比。

[0135] 在一个实施例中,如果需要具有良好放电功率的二次电池,则可选择具有与操作离子的良好反应性的正极材料作为第一正极材料和第二正极材料之一,并且对应的正极材料的混合比可设为尽可能高。例如,可分别选择 $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ 和 $LiFePO_4$ 作为第一正极材料和第二正极材料,并且第一正极材料与第二正极材料的混合比可设为9:1。

[0136] 在另一实施例中,如果需要具有优秀的高温稳定性的二次电池,则可选择具有优秀的高温稳定性的正极材料作为第一正极材料和第二正极材料之一,并且对应的正极材料的混合比可设为尽可能高。例如,可分别选择 $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ 和 $LiFePO_4$ 作为第一正极材料和第二正极材料,并且第一正极材料与第二正极材料的混合比可设为2:8。

[0137] 在另一实施例中,如果需要具有低生产成本的二次电池,则可选择具有低价格的正极材料作为第一正极材料和第二正极材料之一,并且对应的正极材料的混合比可设为尽可能高。例如,可分别选择 $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ 和 $LiFePO_4$ 作为第一正极材料和第二正极材料,并且第一正极材料与第二正极材料的混合比可设为1:9。

[0138] 在另一实施例中,如果需要具有良好放电功率和优秀的高温稳定性的二次电池,

则可分别选择具有与操作离子的良好反应性的正极材料和具有优秀的高温稳定性的正极材料作为第一正极材料和第二正极材料,并且可以放电功率与高温稳定性的平衡为考虑设置正极材料的混合比。例如,可分别选择 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ 和 LiFePO_4 作为第一正极材料和第二正极材料,并且第一正极材料与第二正极材料的混合比可设为4:6。

[0139] 在另一实施例中,如果需要具有每重量大容量的二次电池,则可选择具有每重量大容量的正极材料作为第一正极材料和第二正极材料之一,并且对应的正极材料的混合比可设为尽可能高。例如,可分别选择 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ 和 LiFePO_4 作为第一正极材料和第二正极材料,并且第一正极材料与第二正极材料的混合比可设为9:1。

[0140] 上述第一正极材料和第二正极材料的选择和它们的混合比的调整仅是示例。因此,本领域技术人员应该清楚,根据二次电池的设计条件,可合适地选择第一正极材料和第二正极材料,并且可合适地设置正极材料的混合比。

[0141] 另外,包括在混合正极材料中的正极材料的种类的数量不限于两种。另外,为了提高混合正极材料的特性,可将诸如导电剂、粘合剂等的其它添加剂加至混合正极材料,而不特别限制。

[0142] 在一个实施例中,混合正极材料可包括彼此不同的三种正极材料,例如混合正极材料包括 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}[\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2]$ [$a \geq 0$; $a+x+y+z=1$; x 、 y 和 z 中的至少一个非零]和 LiFePO_4 。

[0143] 在另一实施例中,混合正极材料可具有彼此不同的四种正极材料,例如混合正极材料包括 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}[\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2]$ [$a \geq 0$; $a+x+y+z=1$; x 、 y 和 z 中的至少一个非零]和 LiFePO_4 。

[0144] 包含混合正极材料的二次电池可装载在利用电能操作的各种电动设备上,并且不特别限制电动设备的种类。

[0145] 在一个实施例中,电动设备可为诸如蜂窝电话、笔记本和平板计算机的移动计算机装置;或诸如数码相机、摄像机和音频/视频再现装置的手持式多媒体装置。

[0146] 在另一实施例中,电动设备可为诸如电动车、混合动力车、电动自行车、摩托车、电动火车、电动船和电动飞机的电动力设备;或为诸如电钻和电磨机的电机安装式电动工具。

[0147] 在另一实施例中,电动设备可为安装在电网上以在电网中存储新再生能量或剩余能量的大电力储存装置,或为用于在诸如停电的紧急情况下向诸如服务器计算机和移动通信装置的各种信息通信装置供电的不间断电源装置。

[0148] 图5是示意性地示出用于估计包含混合正极材料的二次电池的电压的设备100的框图。

[0149] 如图5所示,电压估计设备100包括传感器120和控制单元130,并且连接至包含混合正极材料的二次电池110以估计二次电池110的电压。

[0150] 电压估计设备100电连接至负载140。负载140可被包括在各种电动设备中,并意指包括在通过当二次电池110放电时供应的电能操作的电动设备中的耗能装置。负载可为诸如电机的旋转驱动装置、诸如变换器等功率转换装置,但本公开不限于特定种类的负载。

[0151] 电压估计设备100还可选择性地包括存储单元160。在存储单元160可用作能够记录和擦除信息的存储介质的情况下,不特别限制存储单元160。例如,存储单元160可为RAM、ROM、寄存器、硬盘、光学记录介质或磁记录介质。存储单元160可连接至控制单元130,以通

过例如数据总线被控制单元130等访问。存储单元160存储和/或更新和/或擦除和/或发送通过控制单元130执行的具有各种控制逻辑的程序和/或当执行控制逻辑时产生的数据。存储单元160可分为两个或更多个逻辑单元并且也可被包括在控制单元130中,而没有任何限制。

[0152] 电压估计设备100还可选择性地包括显示单元150。在显示单元150可将通过控制单元130产生的信息显示为图形界面的情况下,并不特别限制显示单元150。例如,显示单元150可为液晶显示器、LED显示器、OLED显示器、E-INK显示器、柔性显示等。显示单元150可直接或间接地连接至控制单元130。当采用间接连接时,显示单元150可位于与控制单元130所在的区域在物理上分离的区域中。另外,第三控制单元(未示出)可介于显示单元150与控制单元130之间,以通过第三控制单元从控制单元130接收将被显示在显示单元150上的信息,并将该信息显示在显示单元150上。为此,第三控制单元和控制单元130可通过通信线路连接。

[0153] 在二次电池110开始操作(充电或放电)之后,传感器120测量二次电池110的操作启动电压,在二次电池110操作的同时以时间间隔重复地测量二次电池110的电流,并且将二次电池110的测量到的操作启动电压和测量到的电流提供至控制单元130。

[0154] 在必要时,传感器120在二次电池110操作的同时以时间间隔重复地测量二次电池110的电压,并将测量到的二次电池110的电压提供至控制单元130。

[0155] 控制单元130是能够执行估计二次电池的电压110所需的至少一个控制逻辑的部件,并且可通过利用预定义为软件算法的电路模型估计二次电池的电压110,但不限于此。

[0156] 电路模型是用于在二次电池操作的同时估计二次电池的电压的数学模型,并且可被表达为如以下方程式(1)所示的广义函数:

$$[0157] \quad V_{ce11}[k] = V_{cathode}[k] - V_{anode}[k] \quad (1)$$

[0158] 在方程式(1)中, $V_{ce11}[k]$ 表示通过利用电路模型估计的二次电池110的电压, $V_{cathode}[k]$ 表示估计的在二次电池110的正极形成的电压,并且 $V_{anode}[k]$ 表示估计的在二次电池110的负极形成的电压。另外, k 表示对应于当估计二次电池110的电压时的时间的指数。下文中,除非另外说明,否则带有方括号中的 k 的项表示在第 k 时间估计或计算的项。

[0159] 在一个实施例中, $V_{cathode}[k]$ 和 $V_{anode}[k]$ 可表达为如下面的方程式(2)和方程式(3)所示的广义函数。

$$[0160] \quad V_{cathode}[k] = f(V_{c1}[k], V_{c2}[k], i_{ce11}[k], \dots) \quad (2)$$

$$[0161] \quad V_{anode}[k] = g(V_a[k], i_{ce11}[k], \dots) \quad (3)$$

[0162] 这里,可如方程式(4)、方程式(5)和方程式(6)中所示地概括 $V_{c1}[k]$ 、 $V_{c2}[k]$ 和 $V_a[k]$,但不限于此。

$$[0163] \quad V_{c1}[k] = OCV_{c1}(z_{c1}[k]) + V_{impedance_c1}[k] \quad (4)$$

$$[0164] \quad V_{c2}[k] = OCV_{c2}(z_{c2}[k]) + V_{impedance_c2}[k] \quad (5)$$

$$[0165] \quad V_a[k] = OCV_a(z_a[k]) + V_{impedance_a}[k] \quad (6)$$

[0166] 在方程式(2)中,函数‘ f ’表示用于计算在二次电池110的正极形成的电压的函数,而在方程式(3)中,函数‘ g ’表示用于计算在二次电池110的负极形成的电压的函数。这些函数‘ f ’和‘ g ’可通过利用电路模型作为实施例推导出,如稍后的详细描述。

[0167] 在方程式(2)至方程式(6)所示的方程式中,下标‘ $c1$ ’和‘ $c2$ ’分别表示包括在混合

正极材料中的第一正极材料和第二正极材料,下标‘a’表示包括在负极的负极材料。另外,下标‘impedance_c1’和‘impedance_c2’分别表示分别源于第一正极材料和第二正极材料的包括电阻元件、电容元件、电感元件或它们的组合的阻抗部件,impedance_a表示源于负极材料的包括电阻元件、电容元件、电感元件或它们的组合的阻抗部件。

[0168] 参照方程式(2),用于计算在正极形成的电压 $V_{cathode}[k]$ 的函数‘f’包括作为输入参数的至少 $V_{c1}[k]$ 、 $V_{c2}[k]$ 和 $i_{ce11}[k]$ 。另外,用于计算在负极形成的电压 $V_{anode}[k]$ 的函数‘g’包括作为输入参数的至少 $V_a[k]$ 和 $i_{ce11}[k]$ 。包括在函数‘f’和函数‘g’中的符号‘…’示出了在必要时可作为输入参数加入的其它参数。

[0169] 在函数‘f’和函数‘g’中, $i_{ce11}[k]$ 是公共参数,并表示流经二次电池110的电流。可通过传感器120以时间间隔重复地测量 $i_{ce11}[k]$ 。当二次电池110放电时, $i_{ce11}[k]$ 对应于放电电流并具有正值。另外,如果二次电池110充电时, $i_{ce11}[k]$ 对应于充电电流并具有负值。

[0170] 函数‘f’和函数‘g’包括除 $i_{ce11}[k]$ 以外的各种参数。下文中,将考虑函数‘f’和函数‘g’的每一个的各种参数。

[0171] <函数‘f’的输入参数>

[0172] 在函数‘f’中, $V_{c1}[k]$ 是作为第一正极材料与操作离子的反应的结果在第一正极材料形成的电压,并且其被表达为至少 $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$ 与 $V_{impedance_c1}[k]$ 之和。

[0173] $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$ 是在第一正极材料形成的开路电压,并且其为根据表示第一正极材料的SOC的 $z_{c1}[k]$ 而变化的函数。由于 $z_{c1}[k]$ 随着操作离子与第一正极材料反应而从1减小为0, $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$ 往往随着 $z_{c1}[k]$ 减小而减,反之亦然。在SOC(即, $z_{c1}[k]$)从1改变为0之前,在半电池放电的同时,可通过用第一正极材料制造半电池并测量半电池的开路电压轮廓预先定义 $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$ 。

[0174] $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$ 可以是通过将对应于开路电压轮廓上的各个 $z_{c1}[k]$ 的开路电压存储为表式数据库而建立的查找表,或为通过数字地分析作为 $z_{c1}[k]$ 的函数的开路电压轮廓获得的查找函数,但不限于此。

[0175] $z_{c1}[k]$ 是与嵌入第一正极材料中的操作离子的容量与其中可嵌入操作离子的第一正极材料的整体容量 Q_{c1} 的比率成反比的参数。因此,如果开始嵌入操作离子,则在对应于整体容量 Q_{c1} 的所有操作离子被嵌入的情况下, $z_{c1}[k]$ 从1开始减小并变为0。换句话说, $z_{c1}[k]$ 是关于与第一正极材料反应的操作离子的量的参数,并且可对应于上述第一正极材料的半电池的SOC。因此, $z_{c1}[k]$ 可被看作是表示第一正极材料的SOC的参数。

[0176] $V_{impedance_c1}[k]$ 表示通过源于第一正极材料的电气特征的包括电阻元件、电容元件、电感元件或它们的组合的阻抗部件形成的电压。阻抗部件可根据第一正极材料的种类而改变,并且,如果就第一正极材料的电化学特征而言没有阻抗,则不排除 $V_{impedance_c1}[k]$ 变为0。另外,包括在阻抗部件中的至少两个电路元件可串联和/或并联。另外, $V_{impedance_c1}[k]$ 随当第一正极材料与操作离子反应时产生的电流的影响而改变。因此,可通过利用从构成阻抗部件的电路元件的连接关系和电气特征值推导出的阻抗电压计算方程式计算 $V_{impedance_c1}[k]$ 。

[0177] 另外,在函数‘f’中, $V_{c2}[k]$ 是作为第二正极材料与操作离子之间的反应的结果在第二正极材料形成的电压,并且被表达为至少 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$ 与 $V_{impedance_c2}[k]$ 之和。

[0178] $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$ 是在第二正极材料形成的开路电压部件,并且其为根据表示第二正

极材料的SOC的 $z_{c2}[k]$ 而变化的函数。由于 $z_{c2}[k]$ 随着操作离子与第二正极材料反应从1减小为0,因此 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$ 往往随着 $z_{c2}[k]$ 减小而减小,反之亦然。在SOC(即, $z_{c2}[k]$)从1改变为0之前,在半电池放电的同时,可通过用第二正极材料制造半电池并测量半电池的开路电压轮廓预先定义 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$ 。

[0179] $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$ 可以是通过对应于开路电压轮廓上的各个 $z_{c2}[k]$ 的开路电压存储为表式数据库而建立的查找表,或为通过数字地分析作为 $z_{c2}[k]$ 的函数的开路电压轮廓获得的查找函数,但不限于此。

[0180] $z_{c2}[k]$ 是与嵌入第二正极材料中的操作离子的容量与其中可嵌入操作离子的第二正极材料的整体容量 Q_{c2} 的比率成反比的参数。因此,如果开始将操作离子嵌入第二正极材料中,则在对应于整体容量 Q_{c2} 的所有操作离子被嵌入的情况下, $z_{c2}[k]$ 从1开始减小并变为0。换句话说, $z_{c2}[k]$ 是关于与第二正极材料反应的操作离子的量的参数,并且可对应于上述第二正极材料的半电池的SOC。因此, $z_{c1}[k]$ 可被看作是表示第二正极材料的SOC的参数。

[0181] $V_{\text{impedance_}c2}[k]$ 表示通过源于第二正极材料的电气特征的包括电阻元件、电容元件、电感元件或它们的组合的阻抗部件形成的电压。阻抗部件可根据第二正极材料的种类而改变,并且,如果就第二正极材料的电化学特征而言没有阻抗,则不排除 $V_{\text{impedance_}c2}[k]$ 变为0。另外,包括在阻抗部件中的至少两个电路元件可串联和/或并联。另外, $V_{\text{impedance_}c2}[k]$ 随当第二正极材料与操作离子反应时产生的电流的影响而改变。因此,可通过利用从构成阻抗部件的电路元件的连接关系和电气特征值推导出的阻抗电压计算方程式计算 $V_{\text{impedance_}c2}[k]$ 。

[0182] <函数‘g’的输入参数>

[0183] 在函数‘g’中, $V_a[k]$ 是作为负极材料与操作离子的反应的结果在负极材料形成的电压,并且被表达为至少 $OCV_a(z_a[k])$ 与 $V_{\text{impedance_}a}[k]$ 之和。

[0184] $OCV_a(z_a[k])$ 表示负极材料的开路电压,并且其为根据表示负极材料的SOC的 $z_a[k]$ 而变化的函数。 $z_a[k]$ 随着负极材料的SOC的减小(即操作离子从负极材料脱嵌)而减小。例如,就负极材料而言,SOC的减小意味着操作离子从负极材料脱嵌。因此, $OCV_a(z_a[k])$ 往往随着 $z_a[k]$ 减小而减小,反之亦然。在SOC(即, $z_a[k]$)从1改变为0之前,可通过利用用负极材料制造半电池以及测量通过执行放电实验获得的开路电压获得的开路电压轮廓定义 $OCV_a(z_a[k])$ 。

[0185] $OCV_a(z_a[k])$ 可以是通过对应于开路电压轮廓上的各个 $z_a[k]$ 的开路电压存储为表式数据库而建立的查找表,或为通过数字地分析作为 $z_a[k]$ 的函数的开路电压轮廓获得的查找函数,但不限于此。

[0186] 当操作离子可从中脱嵌的负极材料的整体容量为 Q_a 时,如果操作离子开始脱嵌,则 $z_a[k]$ 与脱嵌的操作离子的容量与 Q_a 的比率成反比地从1减小并变为0(对应于整体容量 Q_a 的所有操作离子脱嵌),反之亦然。因此, $z_a[k]$ 是关于从负极材料脱嵌的操作离子的量的参数,并且可对应于上述负极材料的半电池的SOC。另外,由于从负极材料脱嵌的操作离子的比率等于二次电池的SOC,因此 $z_a[k]$ 可对应于表示二次电池的SOC的 $z_{ce11}[k]$ 。

[0187] $V_{\text{impedance_}a}[k]$ 表示通过源于负极材料的电气特征的包括电阻元件、电容元件、电感元件或它们的组合的阻抗部件形成的电压。阻抗部件可根据负极材料的种类而改变,并且,如果就负极材料的电化学特征而言没有阻抗,则不排除 $V_{\text{impedance_}a}[k]$ 变为0。另外,包括在阻

抗部件中的至少两个电路元件可串联和/或并联。另外, $V_{\text{impedance_a}}[k]$ 随当负极材料与操作离子反应时产生的电流的影响而改变。因此, 可通过利用从构成阻抗部件的电路元件的连接关系和电气特征值推导出的阻抗电压计算方程式计算 $V_{\text{impedance_a}}[k]$ 。

[0188] 从以上方程式中, 可如下面的方程式(7)、方程式(8)、方程式(9)和方程式(10)所示地再次布置 $V_{\text{ce11}}[k]$ 、 $V_{\text{c1}}[k]$ 、 $V_{\text{c2}}[k]$ 和 $V_{\text{a}}[k]$ 。

$$[0189] \quad V_{\text{ce11}}[k] = f(V_{\text{c1}}[k], V_{\text{c2}}[k], i_{\text{ce11}}[k], \dots) - g(V_{\text{a}}[k], I_{\text{ce11}}[k], \dots) \quad (7)$$

$$[0190] \quad V_{\text{c1}}[k] = \text{OCV}_{\text{c1}}(z_{\text{c1}}[k]) + V_{\text{impedance_c1}}[k] \quad (8)$$

$$[0191] \quad V_{\text{c2}}[k] = \text{OCV}_{\text{c2}}(z_{\text{c2}}[k]) + V_{\text{impedance_c2}}[k] \quad (9)$$

$$[0192] \quad V_{\text{a}}[k] = \text{OCV}_{\text{a}}(z_{\text{a}}[k]) + V_{\text{impedance_a}}[k] \quad (10)$$

[0193] 下文中, 将详细描述根据本公开的实施例的电路模型。然而, 可根据包括在二次电池中的混合正极材料和负极材料的种类在必要时修改电路模型。因此, 即使根据混合正极材料的改变修改电路模型, 也应该认为修改的电路模型被包括在本公开中公开的电路模型的范围之内。

[0194] 图6是示例性地示出根据本公开的实施例的电路模型200的电路图。

[0195] 参照图6, 电路模型200包括并联的第一正极材料电路221和第二正极材料电路222, 以及串联地连接至第一正极材料电路221和第二正极材料电路222的负极材料电路210。

[0196] 负极电路210包括负极材料的开路电压部件210a和关于负极材料的电化学特征的阻抗部件210b。当二次电池充电或放电时, 在负极材料的开路电压部件210a和阻抗部件210b的两个端子产生分别对应于 $\text{OCV}_{\text{a}}(z_{\text{a}}[k])$ 和 $V_{\text{impedance_a}}[k]$ 的电压。因此, 可认为负极材料电路210被建模为使得在负极材料电路210形成的电压通过阻抗部件和表示负极材料的SOC的 $z_{\text{a}}[k]$ 而变化。这里, $z_{\text{a}}[k]$ 表示嵌入负极材料中或从负极材料脱嵌的操作离子的量。上面已经参照方程式(10)描述了 $\text{OCV}_{\text{a}}(z_{\text{a}}[k])$ 和 $V_{\text{impedance_a}}[k]$ 。

[0197] 在一个实施例中, 负极材料的阻抗部件210b包括具有并联的电阻元件 R_{a} 和电容元件 C_{a} 的RC电路以及串联至RC电路的电阻元件 R_{0_a} 。通过以至少负极材料的电化学特性和包括在负极中的金属集流器的电特性为考虑的实验确定包括在负极材料的阻抗部件210b中的电阻元件 R_{a} 和 R_{0_a} 以及电容元件 C_{a} 。另外, 可省略包括在负极材料的阻抗部件210b中的电阻元件和/或电容元件。另外, 负极材料的阻抗部件210b还可包括另一电阻元件、另一电容元件、另一电感元件或它们的组合。可从构成阻抗部件210b的电路元件的连接关系和电气特征值中计算表示在阻抗部件210b形成的电压的 $V_{\text{impedance_a}}[k]$ 。这里, 电气特征值可为电阻值、电容值和电感值中的任一个。

[0198] 第一正极材料电路221包括对应于第一正极材料的开路电压部件221a和第一正极材料的阻抗部件221b。当二次电池充电或放电时, 在第一正极材料的开路电压部件221a和阻抗部件221b的两个端子分别产生对应于 $\text{OCV}_{\text{c1}}(z_{\text{c1}}[k])$ 和 $V_{\text{impedance_c1}}[k]$ 的电压。因此, 可认为第一正极材料电路221被建模为使得在第一正极材料电路221形成的电压通过阻抗部件和表示第一正极材料的SOC的 $z_{\text{c1}}[k]$ 而变化。这里, $z_{\text{c1}}[k]$ 表示嵌入第一正极材料中或从第一正极材料脱嵌的操作离子的量。上面已经参照方程式(8)描述了 $\text{OCV}_{\text{c1}}(z_{\text{c1}}[k])$ 和 $V_{\text{impedance_c1}}[k]$ 。

[0199] 在一个实施例中, 第一正极材料的阻抗部件221b包括具有并联的电阻元件 R_{c1} 和电

容元件 C_{c1} 的RC电路以及串联至RC电路的电阻元件 R_{0_c1} 。通过以至少第一正极材料的电化学特性和包括在正极中的金属集流器的电特性为考虑的实验确定包括在第一正极材料的阻抗部件221b中的电阻元件 R_{c1} 和 R_{0_c1} 以及电容元件 C_{c1} 。另外,可省略包括在第一正极材料的阻抗部件221b中的电阻元件和/或电容元件。另外,第一正极材料的阻抗部件221b还可包括另一电阻元件、另一电容元件、另一电感元件或它们的组合。可从构成阻抗部件221b的电路元件的连接关系和电气特征值中计算表示在阻抗部件221b形成的电压的 $V_{impedance_c1}[k]$ 。这里,电气特征值可为电阻值、电容值和电感值中的任一个。

[0200] 第二正极材料电路222包括对应于第二正极材料的开路电压部件222a和阻抗部件222b。当二次电池充电或放电时,在第二正极材料的开路电压部件222a和阻抗部件222b的两个端子产生分别对应于 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$ 和 $V_{impedance_c2}[k]$ 的电压。因此,可认为第二正极材料电路222被建模为使得在第二正极材料电路222形成的电压通过阻抗部件和表示第二正极材料的SOC的 $z_{c2}[k]$ 而变化。这里, $z_{c2}[k]$ 表示嵌入第二正极材料中或从第二正极材料脱嵌的操作离子的量。上面已经参照方程式(9)描述了 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$ 和 $V_{impedance_c2}[k]$ 。

[0201] 在一个实施例中,第二正极材料的阻抗部件222b包括具有并联的电阻元件 R_{c2} 和电容元件 C_{c2} 的RC电路以及串联至RC电路的电阻元件 R_{0_c2} 。通过以至少第二正极材料的电化学特性和包括在正极中的金属集流器的电特性为考虑的实验确定包括在第二正极材料的阻抗部件222b中的电阻元件 R_{c2} 和 R_{0_c2} 以及电容元件 C_{c2} 。另外,可省略包括在第二正极材料的阻抗部件222b中的电阻元件和/或电容元件。另外,第二正极材料的阻抗部件222b还可包括另一电阻元件、另一电容元件、另一电感元件或它们的组合。可从构成阻抗部件222b的电路元件的连接关系和电气特征值中计算表示在阻抗部件222b形成的电压的 $V_{impedance_c2}[k]$ 。这里,电气特征值可为电阻值、电容值和电感值中的任一个。

[0202] 当二次电池充电或放电时,在二次电池中引起操作离子的运动,并且可通过电路模型200的电流 i_{ce11} 、 i_{c1} 、 i_{c2} 表达操作离子的运动。

[0203] 当二次电池放电时,操作离子从负极材料脱嵌并朝着混合正极材料运动。此时,从负极运动至正极的操作离子的一部分朝着第一正极材料运动,而另一部分朝着第二正极材料运动。如果将这种操作离子流应用于电路模型200,则可认为从负极流至正极的电流的一部分变为流向第一正极材料的电流 i_{c1} ,而其它电流变为流向第二正极材料的 i_{c2} 。在平行电路中示出这种电流分配。因此,在电路模型200中,第一正极材料电路221和第二正极材料电路222并联。然而,在本领域中明显的是,可根据混合正极材料的正极材料的种类和二次电池的操作机制按照各种方式修改第一正极材料电路与第二正极材料电路之间的电连接。

[0204] 同时,当二次电池充电时,操作离子从混合正极材料脱嵌并朝着负极材料运动。此时,从第一正极材料和第二正极材料脱嵌的操作离子合并在一起并朝着负极材料运动,并且电流 i_{c1} 、 i_{c2} 和 i_{ce11} 的方向如图所示地反向。与分离的电流相似,在平行电路示出这种合并的电流。因此,在二次电池充电的同时,其中第一正极材料电路221和第二正极材料电路222并联的电路模型200仍然有效。

[0205] 通过负极材料与混合正极材料之间的操作离子的运动产生的整体电流对应于表示当二次电池充电或放电时的电流的 $i_{ce11}[k]$ 。因此,可基于电路模型中示出的节点n推导出电流方程式,如以下方程式(11)。

[0206] $-i_{ce11}[k]=i_{c1}[k]+i_{c2}[k]$ (11)

[0207] 在方程式(11)中,当二次电池被充电时, $i_{cell}[k]$ 具有负值,而 $i_{c1}[k]$ 和 $i_{c2}[k]$ 具有正值。相反,当二次电池放电时, $i_{cell}[k]$ 具有正值,而 $i_{c1}[k]$ 和 $i_{c2}[k]$ 具有负值。

[0208] 同时,当电阻部件 R_{0_c1} 的两个端子的电压差定义为 $V_{R0_c1}[k]$ 并且电阻部件 R_{0_c2} 的两个端子的电压差定义为 $V_{R0_c2}[k]$ 时,由于欧姆定律,方程式(11)的 $i_{c1}[k]$ 和 $i_{c2}[k]$ 可如以下方程式(12)和方程式(13)所示地布置:

$$[0209] \quad i_{c1}[k] = \frac{V_{R0_c1}[k]}{R_{0_c1}} \quad (12)$$

$$[0210] \quad i_{c2}[k] = \frac{V_{R0_c2}[k]}{R_{0_c2}} \quad (13)$$

[0211] 另外,如果施加至电阻部件 R_{0_c1} 和 R_{0_c2} 的左端子的电压分别定义为 $V^*_{c1}[k]$ 和 $V^*_{c2}[k]$,并且正极的电压定义为 $V_{cathode}[k]$ 时,方程式(12)和方程式(13)的 $V_{R0_c1}[k]$ 和 $V_{R0_c2}[k]$ 可分别像以下方程式(14)和方程式(15)那样布置:

$$[0212] \quad V_{R0_c1}[k] = V_{cathode}[k] - V^*_{c1}[k] \quad (14)$$

$$[0213] \quad V_{R0_c2}[k] = V_{cathode}[k] - V^*_{c2}[k] \quad (15)$$

[0214] 如果将方程式(12)、方程式(13)、方程式(14)和方程式(15)应用于方程式(11),则方程式(11)可像以下方程式(16)那样布置。

$$\begin{aligned} -i_{cell}[k] &= i_{c1}[k] + i_{c2}[k] \\ &= \frac{V_{cathode}[k] - V^*_{c1}[k]}{R_{0_c1}} + \frac{V_{cathode}[k] - V^*_{c2}[k]}{R_{0_c2}} \end{aligned}$$

$$[0215] \quad \begin{aligned} V_{cathode} \left(\frac{1}{R_{0_c1}} + \frac{1}{R_{0_c2}} \right) &= \frac{V^*_{c1}[k]}{R_{0_c1}} + \frac{V^*_{c2}[k]}{R_{0_c2}} - i_{cell}[k] \\ V_{cathode} &= \left(\frac{R_{0_c1} R_{0_c2}}{R_{0_c1} + R_{0_c2}} \right) \left(\frac{V^*_{c1}[k]}{R_{0_c1}} + \frac{V^*_{c2}[k]}{R_{0_c2}} - i_{cell}[k] \right) \quad (16) \end{aligned}$$

[0216] 另外,如果将方程式(14)、方程式(15)和方程式(16)应用于方程式(12)和方程式(13),则方程式(12)和方程式(13)可像以下方程式(17)和方程式(18)那样布置。

$$[0217] \quad \begin{aligned} i_{c1}[k] &= \frac{V_{cathode}[k] - V^*_{c1}[k]}{R_{0_c1}} \\ i_{c1}[k] &= \frac{V^*_{c2}[k] - V^*_{c1}[k] - i_{cell}[k] R_{0_c2}}{R_{0_c1} + R_{0_c2}} \quad (17) \end{aligned}$$

$$[0218] \quad \begin{aligned} i_{c2}[k] &= \frac{V_{cathode}[k] - V^*_{c2}[k]}{R_{0_c2}} \\ i_{c2}[k] &= \frac{V^*_{c1}[k] - V^*_{c2}[k] - i_{cell}[k] R_{0_c1}}{R_{0_c1} + R_{0_c2}} \quad (18) \end{aligned}$$

[0219] 同时,如果将连接第一正极材料电路221和第二正极材料电路222的节点n看作参考电位,则可像以下方程式(19)和方程式(20)那样表达 $V^*_{c1}[k]$ 和 $V^*_{c2}[k]$ 。

$$[0220] \quad V^*_{c1}[k] = OCV_{c1}(z_{c1}[k]) + V_{RC_c1}[k] \quad (19)$$

$$[0221] \quad V^*_{c2}[k] = OCV_{c2}(z_{c2}[k]) + V_{RC_c2}[k] \quad (20)$$

[0222] 在方程式(19)中, $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$ 是通过第一正极材料的开路电压部件221a形成的电压, $V_{RC_c1}[k]$ 是通过包括在第一正极材料的阻抗部件221b中的RC电路形成的电压。类似地, 在方程式(20)中, $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$ 是通过第二正极材料的开路电压部件222a形成的电压, 而 $V_{RC_c2}[k]$ 是通过包括在第二正极材料的阻抗部件222b中的RC电路形成的电压。

[0223] 通过利用方程式(19)和方程式(20), 方程式(16)、方程式(17)和方程式(18)可像以下方程式(21)、方程式(22)和方程式(23)那样布置。

$$[0224] \quad V_{\text{cathode}}[k] = \left(\frac{R_{0,c1} R_{0,c2}}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} \right) \left(\frac{OCV_{c1}(z_{c1}[k]) + V_{RC,c1}[k]}{R_{0,c1}} + \frac{OCV_{c2}(z_{c2}[k]) + V_{RC,c2}[k]}{R_{0,c2}} \right) - i_{\text{cell}}[k] \quad (21)$$

$$[0225] \quad i_{c1}[k] = \frac{(OCV_{c2}(z_{c2}[k]) + V_{RC,c2}[k]) - (OCV_{c1}(z_{c1}[k]) + V_{RC,c1}[k]) - i_{\text{cell}}[k] R_{0,c2}}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} \quad (22)$$

$$[0226] \quad i_{c2}[k] = \frac{(OCV_{c1}(z_{c1}[k]) + V_{RC,c1}[k]) - (OCV_{c2}(z_{c2}[k]) + V_{RC,c2}[k]) - i_{\text{cell}}[k] R_{0,c1}}{R_{0,c1} + R_{0,c2}} \quad (23)$$

[0227] 在方程式(21)、方程式(22)和方程式(23)中, $V_{RC_c1}[k]$ 和 $V_{RC_c2}[k]$ 是分别通过第一正极材料电路221和第二正极材料电路222的RC电路形成的电压。通常, 随时间 t 改变, RC电路的电压和电流满足下面的微分方程(24)。因此, 如果方程式(24)改变为离散时间方程, 则可获得下面的方程式(25), 其中 Δt 表示电流和电压测量间隔。

$$[0228] \quad \dot{V}(t) = -\frac{1}{RC} V(t) + \frac{1}{C} i(t) \quad (24)$$

$$[0229] \quad V[k+1] = V[k] e^{-\frac{\Delta t}{RC}} + R \left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{RC}} \right) i[k] \quad (25)$$

[0230] 如果使用对应于RC电路方程式的方程式(25), 则可利用像下面的方程式(26)和方程式(27)的离散时间方程表达分别通过第一正极材料电路221和第二正极材料电路222的RC电路形成的电压 $V_{RC_c1}[k]$ 和 $V_{RC_c2}[k]$ 。

$$[0231] \quad V_{RC,c1}[k+1] = V_{RC,c1}[k] e^{-\frac{\Delta t}{R_{c1}C_{c1}}} + R_{c1} \left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{R_{c1}C_{c1}}} \right) i_{c1}[k] \quad (26)$$

$$[0232] \quad V_{RC,c2}[k+1] = V_{RC,c2}[k] e^{-\frac{\Delta t}{R_{c2}C_{c2}}} + R_{c2} \left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{R_{c2}C_{c2}}} \right) i_{c2}[k] \quad (27)$$

[0233] 方程式(26)是用于计算在包括在第一正极材料电路221中的阻抗部件中通过RC电路形成的电压的电压计算方程式。第一正极材料电路221的阻抗还包括电阻 $R_{0,c1}$ 。因此, 可通过将通过电阻 $R_{0,c1}$ 形成的电压 $R_{0,c1} \cdot i_{c1}[k]$ 加至方程式(26)推导出用于计算通过第一正极材料电路221的阻抗形成的电压的阻抗电压计算方程式。

[0234] 另外, 方程式(27)是用于计算在包括在第二正极材料电路222中的阻抗部件中通过RC电路形成的电压的电压计算方程式。第二正极材料电路222的阻抗还包括电阻 $R_{0,c2}$ 。因此, 可通过将通过电阻 $R_{0,c2}$ 形成的电压 $R_{0,c2} \cdot i_{c2}[k]$ 加至方程式(27)推导出用于计算通过第二正极材料电路222的阻抗形成的电压的阻抗电压计算方程式。

[0235] 同时,参照方程式(21),通过四个变量确定正极的电压 $V_{\text{cathode}}[k]$,所述四个变量即通过第一正极材料电路221和第二正极材料电路222的开路电压部件形成的电压 $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$ 和 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$ 以及通过RC电路形成的电压 $V_{RC_c1}[k]$ 和 $V_{RC_c2}[k]$ 。

[0236] 在四个电压中,可将对应于 $z_{c1}[k]$ 和 $z_{c2}[k]$ 的 $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$ 和 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$ 预先定义为上述查找表或查找函数。因此,如果已知 $z_{c1}[k]$ 和 $z_{c2}[k]$,则可立即计算出 $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$ 和 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$ 。

[0237] 根据作为在 Δt 中分别流至第一正极材料和第二正极材料的电流的 $i_{c1}[k]$ 和 $i_{c2}[k]$ 改变 $z_{c1}[k]$ 和 $z_{c2}[k]$ 。因此,可通过安培计算方法像以下方程式(28)和方程式(29)那样表达关于 $z_{c1}[k]$ 和 $z_{c2}[k]$ 的离散时间方程。

$$[0238] \quad z_{c1}[k+1] = z_{c1}[k] + i_{c1}[k] \Delta t / Q_{c1} \quad (28)$$

$$[0239] \quad z_{c2}[k+1] = z_{c2}[k] + i_{c2}[k] \Delta t / Q_{c2} \quad (29)$$

[0240] 在上文中,为了利用作为上面推导出的四个离散时间方程的方程式(26)、方程式(27)、方程式(28)和方程式(29)计算正极的电压 $V_{\text{cathode}}[k]$,当 k 为0(零)时,需要将 $V_{RC_c1}[0]$ 、 $V_{RC_c2}[0]$ 、 $z_{c1}[0]$ 、 $z_{c2}[0]$ 、 $i_{c1}[0]$ 、 $i_{c2}[0]$ 初始化为特定值。然而,参照方程式(22)和方程式(23),由于通过 $V_{RC_c1}[0]$ 、 $V_{RC_c2}[0]$ 、 $z_{c1}[0]$ 和 $z_{c2}[0]$ 最终确定 $i_{c1}[0]$ 和 $i_{c2}[0]$,因此将被初始化的值还原为 $V_{RC_c1}[0]$ 、 $V_{RC_c2}[0]$ 、 $z_{c1}[0]$ 和 $z_{c2}[0]$ 。

[0241] 在需要被初始化的值中, $V_{RC_c1}[0]$ 和 $V_{RC_c2}[0]$ 是通过包括在第一正极材料电路221和第二正极材料电路222中的RC电路形成的电压。然而,在RC电路中,即使电流流经RC电路,电压也缓慢地改变。另外,仅在二次电池开始充电或放电之后,通过RC电路形成的电压很小。因此,在一个实施例中,如以下方程式(30)和方程式(31)中所示, $V_{RC_c1}[0]$ 和 $V_{RC_c2}[0]$ 可设为具有初始条件值0(零)。当然, $V_{RC_c1}[0]$ 和 $V_{RC_c2}[0]$ 可根据包括在二次电池中的混合正极材料的种类设为具有大于0(零)的值。

$$[0242] \quad V_{RC_c1}[0] = 0 \quad (30)$$

$$[0243] \quad V_{RC_c2}[0] = 0 \quad (31)$$

[0244] 如上所述,如果 $V_{RC_c1}[0]$ 和 $V_{RC_c2}[0]$ 被初始化,则 $V_{\text{impedance_c1}}[k]$ 和 $V_{\text{impedance_c2}}[k]$ 可分别被初始化为 $R_{0_c1} * i_{c1}[0]$ 和 $R_{0_c2} * i_{c2}[0]$ 。

[0245] 另外,当开始估计二次电池的电压时, $z_{c1}[0]$ 和 $z_{c2}[0]$ 表示其中可嵌入操作离子的第一正极材料和第二正极材料的SOC。因此, $z_{c1}[0]$ 和 $z_{c2}[0]$ 可被初始化为值 $OCV_{c1}^{-1}(OCV_{c1}[0])$ 和 $OCV_{c2}^{-1}(OCV_{c2}[0])$ 。这里, OCV_{c1}^{-1} 和 OCV_{c2}^{-1} 是 OCV_{c1} 和 OCV_{c2} 的逆变换算子, OCV_{c1} 和 OCV_{c2} 对应于可预先定义为查找表或查找函数的 $OCV_{c1}(z_{c1}[k])$ 和 $OCV_{c2}(z_{c2}[k])$ 的逆变换的查找表或逆变换的查找函数。因此,可将 OCV_{c1}^{-1} 和 OCV_{c2}^{-1} 看作用于计算可分别对应于在第一正极材料电路和第二正极材料电路的开路电压部件形成的电压 $OCV_{c1}[0]$ 和 $OCV_{c2}[0]$ 的第一正极材料和第二正极材料的状态 $z_{c1}[0]$ 和 $z_{c2}[0]$ 的算子。

[0246] 同时, $OCV_{c1}[0]$ 和 $OCV_{c2}[0]$ 可为当开始估计二次电池的电压时通过第一正极材料和第二正极材料形成的对应的开路电压,并且可通过利用刚好在开始估计二次电池的电压之后测量的二次电池的操作启动电压 $V_{\text{cell}}[0]$ 大约像以下方程式(32)和方程式(33)那样进行设置。然而,在必要时可根据包括在二次电池中的混合正极材料的种类和二次电池的操作机制修改方程式(32)和方程式(33)。

$$[0247] \quad \text{假设 } V_{\text{cell}}[0] \cong OCV_{c1}(z_{c1}[0]) - OCV_a(z_a[0])$$

$$[0248] \quad \text{OCV}_{c1}(z_{c1}[0]) \cong V_{\text{cell}}[0], \quad z_a[0] = z_{\text{cell}}[0],$$

$$[0249] \quad \text{OCV}_{c1}[0] \cong V_{\text{cell}}[0] + \text{OCV}_a(z_{\text{cell}}[0]) \quad (32)$$

$$[0250] \quad \text{假设 } V_{\text{cell}}[0] \cong \text{OCV}_{c2}(z_{c2}[0]) - \text{OCV}_a(z_a[0])$$

$$[0251] \quad \text{OCV}_{c2}(z_{c2}[0]) \cong V_{\text{cell}}[0], \quad z_a[0] = z_{\text{cell}}[0],$$

$$[0252] \quad \text{OCV}_{c2}[0] \cong V_{\text{cell}}[0] + \text{OCV}_a(z_{\text{cell}}[0]) \quad (33)$$

[0253] 在方程式(32)和方程式(33)中,可利用对应于根据二次电池的SOC定义二次电池的开路电压的查找表或查找函数的 OCV_{cell} 的逆变换的 $\text{OCV}^{-1}_{\text{cell}}$ 计算 $z_{\text{cell}}[0]$ 。换句话说, $z_{\text{cell}}[0]$ 是 $\text{OCV}^{-1}_{\text{cell}}(V_{\text{cell}}[0])$ 。可针对包括混合正极材料的二次电池的各个SOC通过开路电压测量实验容易获得 OCV_{cell} 的查找表或查找函数。另外, OCV_a 是用于通过利用负极材料的SOC(即操作离子可从中脱嵌的负极材料的剩余容量)作为输入参数计算在负极材料电路210的开路电压部件形成的电压的查找表或查找函数。这些已经在上面参照方程式(10)进行了详细描述。

[0254] 如果使用方程式(32)和方程式(33),则可如以下方程式(34)和方程式(35)那样设置 z_{c1} 和 z_{c2} 的初始值。

$$[0255] \quad z_{c1}[0] = \text{OCV}^{-1}_{c1}(\text{OCV}_{c1}[0]) = \text{OCV}^{-1}_{c1}(V_{\text{cell}}[0] + \text{OCV}_a(\text{OCV}^{-1}_{\text{cell}}(V_{\text{cell}}[0]))) \quad (34)$$

$$[0256] \quad z_{c2}[0] = \text{OCV}^{-1}_{c2}(\text{OCV}_{c2}[0]) = \text{OCV}^{-1}_{c2}(V_{\text{cell}}[0] + \text{OCV}_a(\text{OCV}^{-1}_{\text{cell}}(V_{\text{cell}}[0]))) \quad (35)$$

[0257] 上述电路模型集中于估计在包括混合正极材料的二次电池的正极形成的电压。然而,当估计在二次电池的负极形成的电压时,可相似地应用以上电压估计模型。

[0258] 换句话说,在图6的负极材料电路210中,当采用节点n作为参考电位时,施加至电阻 R_{0_a} 的左端子的电压 $V^*_a[k]$ 可被表达为在负极材料电路210的开路电压部件和RC电路元件形成的电压之和,如以下方程式(36)所示。

$$[0259] \quad V^*_a[k] = \text{OCV}_a(z_a[k]) + V_{\text{RC}_a}[0] \quad (36)$$

[0260] 另外,由于负极的电压 $V_{\text{anode}}[k]$ 比 $V^*_a[k]$ 低 $i_{\text{cell}}[k] \cdot R_{0_a}$,因此可像以下方程式(37)那样表达 $V_{\text{anode}}[k]$ 。

$$[0261] \quad V_{\text{anode}}[k] = V^*_a[k] - i_{\text{cell}}[k] R_{0_a}$$

$$[0262] \quad = \text{OCV}_a(z_a[k]) + V_{\text{RC}_a}[k] - i_{\text{cell}}[k] R_{0_a} \quad (37)$$

[0263] 另外,与方程式(26)和方程式(28)相似,表示负极材料的SOC的 $z_a[k]$ 和在负极材料电路210的RC电路形成的电压可表达为像以下方程式(38)和方程式(39)的离散时间方程。

$$[0264] \quad z_a[k+1] = z_a[k] - i_a[k] \Delta t / Q_a = z_a[k] - i_{\text{cell}}[k] \Delta t / Q_a \quad (38)$$

$$[0265] \quad V_{\text{RC}_a}[k+1] = V_{\text{RC}_a}[k] e^{-\frac{\Delta t}{R_a C_a}} + R_a \left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{R_a C_a}} \right) i_a[k]$$

$$= V_{\text{RC}_a}[k] e^{-\frac{\Delta t}{R_a C_a}} + R_a \left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{R_a C_a}} \right) i_{\text{cell}}[k] \quad (39)$$

[0266] 方程式(39)是在包括在负极材料电路210中的阻抗部件中通过RC电路形成的电压计算方程式。负极材料电路210的阻抗还包括电阻 R_{0_a} 。因此,可通过将通过电阻 R_{0_a} 形成的电压 $R_{0_a} \cdot i_{\text{cell}}[k]$ 加至方程式(39)推导出用于计算通过负极材料电路210的阻抗部件形成的电压的阻抗电压计算方程式。

[0267] 另外,为了使用离散时间方程(38)和(39),在一个实施例中,初始条件 $V_{RC_a}[0]$ 和 $z_a[0]$ 可按照方程式(40)和方程式(41)设置。

$$[0268] \quad V_{RC_a}[0]=0 \quad (40)$$

$$[0269] \quad z_a[0]=z_{ce11}[0]=OCV^{-1}_{ce11}(V_{ce11}[0]) \quad (41)$$

[0270] 在方程式(40)和方程式(41)中,因为刚好在二次电池开始充电或放电之后RC电路的电压根据电流的改变而缓慢地改变,所以将 $V_{RC_a}[0]$ 的初始条件设为0(零)。

[0271] 另外, $z_a[0]$ 的初始条件设为与 $z_{ce11}[0]$ 相同,这是因为当二次电池开始充电或放电时负极材料的SOC基本等于二次电池的SOC。

[0272] 同时,如果如方程式(40)中那样将 $V_{RC_a}[0]$ 初始化,则通过包括在负极材料电路210中的阻抗部件形成的电压 $V_{impedance_a}[k]$ 可被初始化为 $R_{0_a} \cdot i_{ce11}[0]$ 。然而,刚好在二次电池开始充电或放电之后, $i_{ce11}[0]$ 为0或接近于0。因此,可将初始条件 $V_{impedance_a}[0]$ 看作为0或接近于0。

[0273] 下文中,将通过利用上述电路模型详细描述用于控制单元130刚好在二次电池开始充电或放电之后估计每当经过时间 Δt 时的二次电池的电压的方法。

[0274] 图7是示出用于估计根据本公开的实施例的二次电池的电压的方法的流程图。

[0275] 首先,控制单元130利用传感器120监控流经二次电池110的电流的方向和幅度,以确定二次电池是否开始操作(充电或放电)(S10)。

[0276] 如果确定二次电池110开始操作,则控制单元130将时间指数 k 初始化为0(S20)。然后,控制单元130通过传感器120测量对应于二次电池110的操作启动电压的 $V_{ce11}[0]$ 和对应于其操作启动电流的 $I_{ce11}[0]$,并将它们存储在存储单元160中(S30)。

[0277] 在测量和存储 $V_{ce11}[0]$ 和 $I_{ce11}[0]$ 之后,控制单元130如下初始化用于正极和负极的参数的初始条件(S40)。

$$[0278] \quad V_{RC_c1}[0]=V_{RC_c2}[0]=V_{RC_a}[0]=0$$

$$[0279] \quad z_{c1}[0]=OCV^{-1}_{c1}(V_{ce11}[0]+OCV_a(OCV^{-1}_{ce11}(V_{ce11}[0])))$$

$$[0280] \quad z_{c2}[0]=OCV^{-1}_{c2}(V_{ce11}[0]+OCV_a(OCV^{-1}_{ce11}(V_{ce11}[0])))$$

$$[0281] \quad z_a[0]=z_{ce11}[0]=OCV^{-1}_{ce11}(V_{ce11}[0])$$

[0282] 在设置参数的初始条件之后,控制单元130通过将初始条件和 $i_{ce11}[0]$ 的值应用于关于正极的方程式(22)和方程式(23)来计算 $i_{c1}[0]$ 和 $i_{c2}[0]$,并将其存储在存储单元160中(S50)。

$$[0283] \quad i_{c1}[0] = \frac{(OCV_{c2}(z_{c2}[0])+V_{RC_c2}[0]) - (OCV_{c1}(z_{c1}[0])+V_{RC_c1}[0]) - i_{ce11}[0]R_{0_c2}}{R_{S_c1} + R_{0_c2}}$$

$$[0284] \quad i_{c2}[0] = \frac{(OCV_{c1}(z_{c1}[0])+V_{RC_c1}[0]) - (OCV_{c2}(z_{c2}[0])+V_{RC_c2}[0]) - i_{ce11}[0]R_{0_c1}}{R_{S_c1} + R_{0_c2}}$$

[0285] 在计算和存储 $i_{c1}[0]$ 和 $i_{c2}[0]$ 之后,控制单元130确定时间是否经过 Δt (S60)。这里, Δt 对应于估计二次电池的电压的间隔。

[0286] 如果确定时间已过去了 Δt ,则控制单元130将时间指数 k 增大1(S70)。然后,控制单元130通过传感器120测量二次电池的电流 $i_{ce11}[1]$ 并将其存储在存储单元160中(S80)。

[0287] 如果完成测量和存储 $I_{ce11}[1]$,则控制单元130更新用于估计正极电压 $V_{cathode}[1]$ 和负极电压 $V_{anode}[1]$ 所需的参数,并将它们存储在存储单元160中(S90)。

[0288] 换句话说,关于正极,控制单元130通过将 $V_{RC_c1}[0]$ 、 $V_{RC_c2}[0]$ 、 $i_{c1}[0]$ 和 $i_{c2}[0]$ 应用至方程式(26)、方程式(27)、方程式(28)和方程式(29)来更新 $V_{RC_c1}[1]$ 、 $V_{RC_c2}[1]$ 、 $z_{c1}[1]$ 和 $z_{c2}[1]$,而关于负极,控制单元130通过将 $V_{RC_a}[0]$ 和 $i_{ce11}[0]$ 应用于方程式(39)和方程式(38)来更新 $V_{RC_a}[1]$ 和 $z_a[1]$ 。然后,控制单元130将更新后的值存储在存储单元160中。

$$[0289] \quad V_{RC_c1}[1] = V_{RC_c1}[0]e^{-\frac{\Delta t}{R_{c1}C_{c1}}} + R_{c1} \left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{R_{c1}C_{c1}}}\right) i_{c1}[0]$$

$$[0290] \quad V_{RC_c2}[1] = V_{RC_c2}[0]e^{-\frac{\Delta t}{R_{c2}C_{c2}}} + R_{c2} \left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{R_{c2}C_{c2}}}\right) i_{c2}[0]$$

$$[0291] \quad z_{c1}[1] = z_{c1}[0] + i_{c1}[0] \Delta t / Q_{c1}$$

$$[0292] \quad z_{c2}[1] = z_{c2}[0] + i_{c2}[0] \Delta t / Q_{c1}$$

$$[0293] \quad V_{RC_a}[1] = V_{RC_a}[0]e^{-\frac{\Delta t}{R_a C_a}} + R_a \left(1 - e^{-\frac{\Delta t}{R_a C_a}}\right) i_{ce11}[0]$$

$$[0294] \quad z_a[1] = z_a[0] - i_{ce11}[0] \Delta t / Q_a$$

[0295] 接着,控制单元130通过利用更新后的参数和通过传感器110测量的二次电池的电流 $i_{ce11}[1]$ 估计当经过时间 Δt 时的正极和负极的电压,并且从估计的正极和负极的电压估计二次电池的电压。

[0296] 换句话说,控制单元130通过将更新后的参数和 $i_{ce11}[1]$ 应用于涉及正极的方程式(21)、方程式(22)和方程式(23)来计算 $V_{cathode}[1]$ 、 $i_{c1}[1]$ 和 $i_{c2}[1]$,并将它们存储在存储单元160中。另外,控制单元130通过将更新后的参数和 $i_{ce11}[1]$ 应用于涉及负极的方程式(37)来计算 $V_{anode}[1]$,并将其存储在存储单元160中。然后,控制单元130通过从 $V_{cathode}[1]$ 中减去 $V_{anode}[1]$ 来估计当经过 Δt 一次(即, $k=1$)时的二次电池的电压 $V_{ce11}[1]$,并将估计的电压存储在存储单元160中。

$$[0297] \quad V_{cathode}[1] = \left(\frac{R_{c1} R_{c2}}{R_{c1} + R_{c2}}\right) \left(\frac{OCV_{c1}(z_{c1}[1]) + V_{RC_c1}[1]}{R_{c1}} + \frac{OCV_{c2}(z_{c2}[1]) + V_{RC_c2}[1]}{R_{c2}}\right) - i_{ce11}[1]$$

$$[0298] \quad i_{c1}[1] = \frac{(OCV_{c2}(z_{c2}[1]) + V_{RC_c2}[1]) - (OCV_{c1}(z_{c1}[1]) + V_{RC_c1}[1]) - i_{ce11}[1] R_{c2}}{R_{c1} + R_{c2}}$$

$$[0299] \quad i_{c2}[1] = \frac{(OCV_{c1}(z_{c1}[1]) + V_{RC_c1}[1]) - (OCV_{c2}(z_{c2}[1]) + V_{RC_c2}[1]) - i_{ce11}[1] R_{c1}}{R_{c1} + R_{c2}}$$

$$[0300] \quad V_{anode}[1] = OCV_a(z_a[1]) + V_{RC_a}[1] - i_{ce11}[1] R_{0_a}$$

$$[0301] \quad V_{ce11}[1] = V_{cathode}[1] - V_{anode}[1]$$

[0302] 如果估计二次电池的电压 $V_{ce11}[1]$,则控制单元130利用传感器120监控流经二次电池的电流的方向和幅度,以确定二次电池是否继续充电或放电(S110)。

[0303] 如果确定二次电池继续充电或放电,则控制单元130使处理返回至步骤S60,然后重复估计二次电池的电压的处理。

[0304] 因此,每当经过 Δt 时,控制单元130重复地通过关于正极更新 $V_{RC_c1}[k]$ 、 $V_{RC_c2}[k]$ 、 $z_{c1}[k]$ 和 $z_{c2}[k]$ 来估计 $V_{cathode}[k]$ 、通过关于负极更新 $V_{RC_a}[k]$ 和 $z_a[k]$ 来估计 $V_{anode}[k]$ 以及随后通过将 $V_{cathode}[k]$ 减去 $V_{anode}[k]$ 来估计二次电池的电压。

[0305] 虽然附图中未示出,但是控制单元130可通过利用通过以上处理估计的二次电池的电压控制二次电池的充电或放电。换句话说,如果估计的二次电池的电压超过预设临界

范围,则控制单元130可中断二次电池的充电或放电,以防止过量充电或过量放电。此外,控制单元130可通过利用估计的二次电池的电压在数量上计算二次电池的SOC或容量退化状态。另外,控制单元130可将估计的二次电池的电压输出至另一控制装置。例如,在二次电池被装载在电动车或混合动力车中的情况下,控制单元130可将估计的二次电池的电压输出至车辆的中央控制单元。此外,控制单元130可通过显示单元150输出估计的二次电池的电压。此时,显示单元可将估计的二次电池的电压作为诸如条形图或数码的图形界面输出。

[0306] 控制单元130可选择性地包括本领域公知的处理器、ASIC(专用集成电路)、其它芯片集、逻辑电路、寄存器、通信调制解调器、数据处理装置等,以执行下面描述的各种控制逻辑。另外,当以软件实现控制逻辑时,控制单元130可实现为程序模块的集合。此时,程序模块可被存储在存储器中,并通过处理器执行。存储器可设置在处理器内或外,并通过本领域已知的各种单元连接至处理器。另外,存储器可被包括在本公开的存储单元160中。此外,存储器是称呼存储信息的装置的通用名称,而不管装置的种类如何,并且不限于特定的存储器装置。

[0307] 另外,控制单元130的各种控制逻辑的任意组合可按照计算机可读程序代码构成,并且被记录在计算机可读记录介质中。在可通过包括在计算机中的处理器访问的情况下,不特别限制记录介质。例如,记录介质包括选自以下的至少一个:ROM、RAM、寄存器、CD-ROM、磁带、硬盘、软盘和光数据存储。可将计算机可读代码调制为载波信号,并且在特定时间将其包括在通信载波中,并且也可分布至通过网络连接的计算机、存储在所述计算机中以及通过计算机执行。用于实现组合的控制逻辑的程序代码可容易地被本领域的程序员推断。

[0308] 在本公开中,二次电池可包括包含混合正极材料的正极、包含负极材料的负极和隔膜。

[0309] 在一个实施例中,正极可包括由导电材料制成的薄板金属集流器和包含混合正极材料并形成在金属集流器的至少一个表面上的正极材料涂层。

[0310] 金属集流器由具有化学稳定性和高导电率的材料制成。例如,金属集流器可由铝、不锈钢、镍、钛、烧结的碳等制成。作为另一示例,金属集流器可由表面上涂有碳、镍、钛、银等的铝或不锈钢制成。

[0311] 除混合正极材料以外,正极材料涂层还可包括诸如导电剂和粘合剂的添加剂。

[0312] 在可提高混合正极材料的电导率的情况下不特别限制导电剂,并且可使用诸如石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、Super-P、碳纳米管等的各种导电碳质材料,但不限于此。

[0313] 在允许混合正极材料的颗粒之间的紧密物理连接和混合正极材料与金属集流器之间的紧密面间连接的情况下,不特别限制粘合剂。诸如聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-co-HFP)、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯等的各种聚合物可用作粘合剂,但不限于此。

[0314] 在一个实施例中,负极可包括由导电材料制成的薄板金属集流器和包含负极材料并形成在金属集流器的至少一个表面上的负极材料涂层。

[0315] 金属集流器由具有化学稳定性和高导电率的材料制成。例如,金属集流器可由铜、铝、不锈钢、镍、钛、烧结的碳等制成。作为另一示例,金属集流器可由在表面上涂有碳、镍、钛、银等的铜或不锈钢或铝镉合金制成。

[0316] 在负极材料具有与混合正极材料不同的氧化/还原电势(氧化还原电势)并在充电

处理中允许操作离子的嵌入和在放电处理中允许操作离子的脱嵌的情况下,不特别限制负极材料。

[0317] 负极材料可使用碳质材料、锂金属、硅、锡等,但不限于此,并且还可使用电势低于2V的诸如TiO₂和SnO₂的金属氧化物。优选地,负极材料可使用碳质材料,并且该碳质材料可使用低晶碳或高晶碳。代表性地,低晶碳包括软碳或硬碳,并且代表性地,高晶碳包括高温烧结碳,诸如天然石墨,漂浮石墨、热解碳、基于中间相沥青的碳纤维、中间相碳微球、中间相沥青、石油导出焦炭或焦油沥青导出的焦炭。

[0318] 除负极材料以外,负极材料涂层还可包括诸如导电剂和粘合剂的添加剂。导电剂和粘合剂可使用可用作被包括在正极材料涂层中的导电剂和粘合剂的材料。

[0319] 如果隔膜具有用于使正极与负极电分离并允许操作离子的迁移的孔结构,则不特别限制隔膜。

[0320] 在一个实施例中,隔膜可使用多孔聚合物膜,例如由诸如乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物或乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物或它们的层合物的基于聚烯烃的聚合物制成的多孔聚合物膜。作为其它示例,可使用由例如高熔点玻璃纤维或聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维制成的普通多孔无纺布。

[0321] 同时,隔膜的至少一个表面可包括无机颗粒的涂层。另外,隔膜可由无机颗粒的涂层制成。涂层的颗粒可具有与粘合剂耦合的结构,从而在相邻的颗粒之间存在间隙空间。在通过引用并入本文中的PCT国际公开WO 2006/025662中公开了该结构。无机颗粒可由介电常数为5或更大的无机材料制成。无机材料可包括选自以下中的至少一个:Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)、Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃(PLZT)、PB(Mg₃Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃(PMN-PT)、BaTiO₃、二氧化钨(HfO₂)、SrTiO₃、TiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、SnO₂、CeO₂、MgO、CaO、ZnO和Y₂O₃,但不限于此。

[0322] 二次电池还可还包括包含操作离子的电解质。在电解质可包括操作离子并通过操作离子导致在正极和负极的电化学氧化还原反应的情况下,不特别限制电解质。

[0323] 电解质可为具有结构A⁺B⁻的盐,但不限于此。这里,A⁺包括诸如Li⁺、Na⁺和K⁺或它们的组合的碱金属阳离子。另外,B⁻包括选自以下的至少一个阴离子:F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、NO₃⁻、N(CN)₂⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻、AlO₄⁻、AlCl₄⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、AsF₆⁻、BF₂C₂O₄⁻、BC₄O₈⁻、(CF₃)₂PF₄⁻、(CF₃)₃PF₃⁻、(CF₃)₄PF₂⁻、(CF₃)₅PF⁻、(CF₃)₆P⁻、CF₃SO₃⁻、C₄F₉SO₃⁻、CF₃CF₂SO₃⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(FSO₂)₂N⁻、CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻、(CF₃SO₂)₂CH⁻、(SF₅)₃C⁻、(CF₃SO₂)₃C⁻、CF₃(CF₂)₇SO₃⁻、CF₃CO₂⁻、CH₃CO₂⁻、SCN⁻和(CF₃CF₂SO₂)₂N⁻。

[0324] 电解质也可在被溶解在有机溶剂中的状态下被使用。有机溶剂可使用碳酸丙烯(PC)、碳酸乙烯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二丙酯(DPC)、二甲亚砜、乙腈、乙二醇二甲醚,二乙氧基乙烷、四氢呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),碳酸甲乙酯(EMC)、γ-丁内酯或它们的混合物。

[0325] 在一个实施例中,二次电池还可包括用于将正极、负极和隔膜密封的封装件。在正极、负极和隔膜通过封装件密封的情况下,正极和负极可分别连接至正极端子和负极端子,并且正极端子和负极端子可伸出封装件以外。有时,在封装件用作电极端子的情况下,正极端子或负极端子可被封装件替代。例如,如果负极电连接至封装件的内部,则封装件的外表面可用作负极。在封装件具有化学稳定性的情况下不特别限制封装件,并且其可由金属、聚合物、柔性塑封膜等制成,但不限于此。代表性地,柔性塑封膜可为其中层合有热粘合层、铝

层和外保护层的铝塑封膜。

[0326] 通过封装件的结构确定二次电池的外观。封装件可采用本领域内使用的任何结构,并且根据电池的用途不特别限制其外观。封装件可具有诸如圆柱形、矩形、袋形或硬币形状的结构,但不限于此。

[0327] 二次电池包括具有单元电池胞的电极组件,各具有至少正极/隔膜/负极的层合的结构。单元电池胞可具有本领域已知的各种结构。例如,单元电池胞可具有其中最外侧电极具有相同极性的双电池胞(bi-cell)结构或者其中最外侧电极具有相反极性的全电池胞(full-cell)结构。双电池胞可具有例如正极/隔膜/负极/隔膜/正极的结构。全电池胞可具有例如正极/隔膜/负极/隔膜/正极/隔膜/负极的结构。

[0328] 电极组件可具有本领域已知的各种结构,并且例如电极组件可具有其中单元电池胞和绝缘膜重复地从低向顶层合的简单的堆叠结构。另外,电极组件可具有通过将单元电池胞以规则间隔设置在绝缘折叠膜上并随后将绝缘折叠膜与单元电池胞一起沿着预定方向卷起形成的堆叠折叠结构。另外,电极组件可具有通过将按照沿着一个方向延伸的片材形状制备的单元电池胞布置在绝缘卷形膜上然后将单元电池胞和绝缘卷形膜一起卷起形成的蛋卷结构。

[0329] 实验性示例

[0330] 下文中,将描述执行以证实根据本公开的用于估计二次电池的电压的方法的效果的实验性示例。然而,实验性示例仅是帮助更好地理解本公开的示例,并且主题发明不限于此。

[0331] 在实验性示例中,利用主题发明的电压估计法估计锂二次电池的电压,并且检查锂二次电池的估计的电压锂二次电池的测量到的电压差别多大。

[0332] 其中NMC正极材料和LFP正极材料以7:3的比率(重量比)混合的材料用作混合正极材料,并且碳材料用作负极材料。利用普通制造方法按照袋式制造锂二次电池。

[0333] 图5中所示的电路用作电路模型,并且根据负极材料、第一正极材料和第二正极材料的SOC如下设置包括在电路模型中的电路元件的电气特征值。

[0334] 负极材料(碳材料)电路

[0335] $z_a[k]=0.00$ 至 1.00

[0336] $R_{0_a}=0.0005$ 欧姆

[0337] $R_a=0.00029619$ 欧姆

[0338] RC电路的时间常数($R_a//C_a$)=1秒

[0339] $Q_a=Q_{cell}$

[0340] 通过制造负极材料的半电池以及随后利用100Hz的交流电将本领域公知的阻抗测量方法应用于该半电池来计算包括在负极材料电路中的电阻元件 R_{0_a} 和 R_a 的电阻和RC电路的时间常数。另外,负极材料的容量 Q_a 设为与锂二次电池的容量 Q_{cell} 相等。

[0341] 第二正极材料(LFP正极材料)电路

[0342] $z_{c2}[k]=0.00$ 至 1.00

[0343] $R_{0_c2}=0.00079494$ 欧姆

[0344] $R_{c2}=0.00128519$ 欧姆

[0345] RC电路的时间常数($R_{c2}//C_{c2}$)=28秒

[0346] $Q_{c2} = 0.2Q_{ce11}$

[0347] 计算包括在第二正极材料电路中的电阻元件 R_{0_c2} 和 R_{c2} 的电阻和RC电路的时间常数,以使得当二次电池的 $z_{ce11}[k]$ 为0.2或更小时根据主题发明估计的电压与测量到的电压之间的差异最小化。

[0348] 如果 $z_{ce11}[k]$ 降至0.2或更小,则NMC正极材料与锂离子之间的反应基本完成,并且锂离子主要与LFP正极材料反应。

[0349] 因此,当在 $z_{ce11}[k]$ 为0.2或更小的条件下优化电气特征值时,流经第一正极材料电路的电流 $i_{c1}[k]$ 设为0。

[0350] 第二正极材料的容量 Q_{c2} 设为锂二次电池的容量 Q_{ce11} 的20%。

[0351] 第一正极材料(NMC正极材料)电路

[0352] ① $z_{c1}[k] = 0.42$ 至1.00

[0353] $R_{0_c1} = 0.000662594$ 欧姆

[0354] $R_{c1} = 0.000366817$ 欧姆

[0355] RC电路的时间常数 $(R_{c1}/C_{c1}) = 20$ 秒

[0356] $Q_{c1} = 0.8Q_{ce11}$

[0357] ② $z_{c1}[k] = 0.00$ 至0.42

[0358] $R_{0_c1} = A(z_{c1}[k])^{-4.9414431} (A_{is}0.000662594/0.42^{-4.9414431})$

[0359] $R_{c1} = 0.000366817$ 欧姆

[0360] RC电路的时间常数 $(R_{c1}/C_{c1}) = 20$ 秒

[0361] $Q_{c1} = 0.8Q_{ce11}$

[0362] 在最后阶段设置包括在第一正极材料电路中的电路元件的电气特征值。另外,关于第一正极材料电路,通过分为两个SOC范围来设置电路元件的电气特征值。

[0363] 首先,在其中NMC正极材料的SOC为0.42或更大的范围内,电阻元件 R_{0_c1} 和 R_{c1} 的电阻以及RC电路的时间常数优化为固定值,以使得根据本公开估计的电压与测量到的电压之间的差最小化。此时,对于包括在负极材料电路和第二正极材料电路中的电路元件的电气特征值,使用以上设置的值而不改变。

[0364] 同时,在其中NMC正极材料的SOC小于0.42的范围内,电阻元件 R_{0_c1} 和 R_{c1} 的电阻以及RC电路的时间常数优化以使得根据本公开估计的电压与测量到的电压之间的差最小化,但是随着NMC正极材料的SOC减小,电阻元件 R_{0_c1} 的幅度指数地增加,同时保持 R_{c1} 的电阻和RC电路的时间常数不变。

[0365] 如图2所示,在包含其中NMC正极材料和LFP正极材料以7:3的比率(重量比)混合的混合正极材料的锂二次电池的情况下,如果SOC减小至接近40%,施加至电阻元件 R_{0_c1} 的电阻突然增大。

[0366] 如果随着NMC正极材料的SOC减小电阻元件 R_{0_c1} 的幅度指数地增大,则流经第一正极材料电路的电流 $i_{c1}[k]$ 快速减小,并且二次电池的多数电流流经第二正极材料电路。

[0367] 因此,如果在第一正极材料的特定SOC范围内,电阻元件 R_{0_c1} 的幅度指数地增大,则其中主要锂离子与反应的正极材料的种类在特定SOC范围内改变的电化学反应可精确地建模为电路。

[0368] 同时,可根据混合正极材料的种类合适地选择电阻元件 R_{0_c1} 的幅度在其开始作为

指数函数增大的SOC。例如,在通过实验获得用于包含混合正极材料的锂二次电池的放电电压轮廓之后,可选择对应于放电电压轮廓上的拐点的SOC或者靠近其的SOC。

[0369] 第一正极材料的容量 Q_{c1} 设为锂二次电池的容量 Q_{cell} 的80%。

[0370] 在该实验性示例中,在设置包括在电路模型中的电路元件的电气特征值之后,锂二次电池脉冲放电以使得锂二次电池的SOC从0.53减小至0.10。

[0371] 在锂二次电池的脉冲放电时,锂二次电池以1c倍率放电10秒,然后脉冲放电暂停30秒。在脉冲放电中,通过应用本公开的电压估计法以每0.1秒估计电压,并且以相同的时间间隔一起测量电压。

[0372] 图8是示出在该实验性示例中的估计的电压(灰色)以及实际测量的电压(黑色)的曲线图。

[0373] 参照图8,可以发现估计的电压轮廓与实际测量的电压轮廓紧密匹配。具体地说,应该可以理解,即使在在主要锂离子与反应的正极材料的种类改变的同时发生拐点的异常电压行为区(虚线矩形框),估计的电压轮廓也刚好与测量到的电压轮廓紧密匹配。为了参考,当锂二次电池的SOC为0.28时发生拐点。计算估计的电压轮廓与测量到的电压轮廓之间的RMS(均方根)误差和Max误差,以分别低于10mV和60mV。因此,应该可以理解,根据本公开的估计二次电池的电压的方法可以可靠地估计表现出包括拐点的电压改变行为的包含混合正极材料的锂二次电池的电压。

[0374] 同时,本公开的技术精神可以相似地应用于其中正极具有单种正极材料而负极具有两种或更多种负极材料的实施例。

[0375] 例如,二次电池的负极可包括具有不同操作电压范围的第一负极材料和第二负极材料,并且与第二负极材料相比,可在更低的电压范围(或者,以更低的SOC)激活第一负极材料。换句话说,如果二次电池具有低电压,则操作离子可主要嵌入第一负极材料中,而如果二次电池具有高电压,操作离子可主要嵌入第二负极材料中。在这种情况下,如果充电模式的二次电池的SOC开始从0%增加,则操作离子主要嵌入第一负极材料中。另外,如果大部分使用操作离子可嵌入其中的第一负极材料的容量,则操作离子开始嵌入第二负极材料中。

[0376] 通过考虑混合的负极材料被包括在二次电池的负极中,而单种正极材料被包括在二次电池的正极中,上述电路模型可容易地被本领域技术人员改变。换句话说,用于导出电压估计模型的电路模型可由包括具有第一负极材料电路和第二负极材料电路的负极材料电路以及正极材料电路的电路模型替代,并且可根据二次电池的充电再解释流经各个电路的电流和在包括在各个电路中的电路元件形成的电压,本领域技术人员应该清楚这些。

[0377] 另外,本公开的技术精神也可相似地应用于其中混合正极材料和混合负极材料分别被包括在二次电池的正极和负极中的实施例。在这种情况下,电路模型可由包括具有第一负极材料电路和第二负极材料电路的负极材料电路和具有第一正极材料电路和第二正极材料电路的正极材料电路的电路模型替代,并且可根据二次电池的充电或放电再解释流经各个电路的电流和在包括在各个电路中的电路元件形成的电压,本领域技术人员应该清楚这些。

[0378] 在本公开的各个实施例中,命名为‘单元’的部件不应理解为在物理上可区分的元件,而是看作在功能上可区分的元件。因此,各个部件可选择性地与另一部件一体化,或者

各个部件可分为用于有效地执行控制逻辑的子补充。然而,即使部件一体化或分离,这种一体化或分离的部件在认为它们的功能与本公开基本一致的情况下也应该被认为在本公开的范围内,本领域技术人员应该清楚这些。

[0379] 已经详细描述了本公开。然而,应该理解,具体实施方式和特定示例虽然示出了本公开的优选实施例,但是它们仅以说明的方式提供,这是因为从该具体实施方式中,本公开的精神和范围内的各种改变和修改将对于本领域技术人员变得清楚。

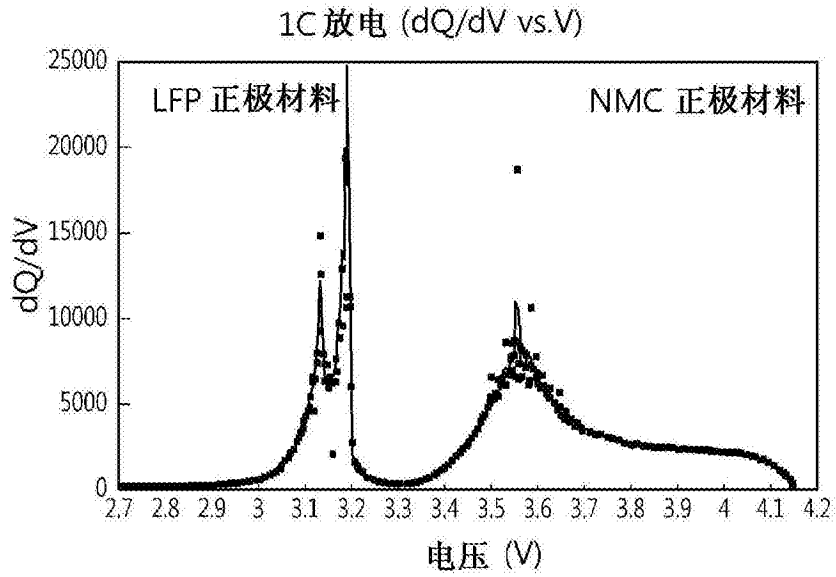


图1

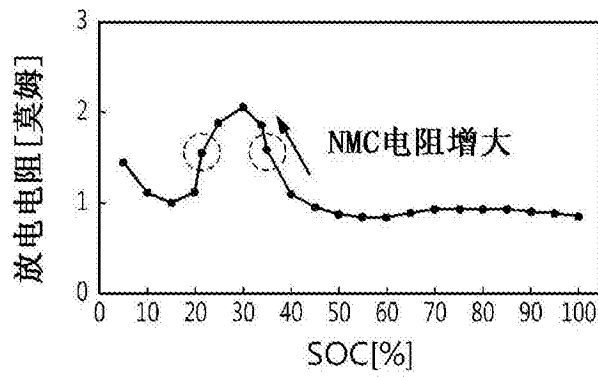


图2

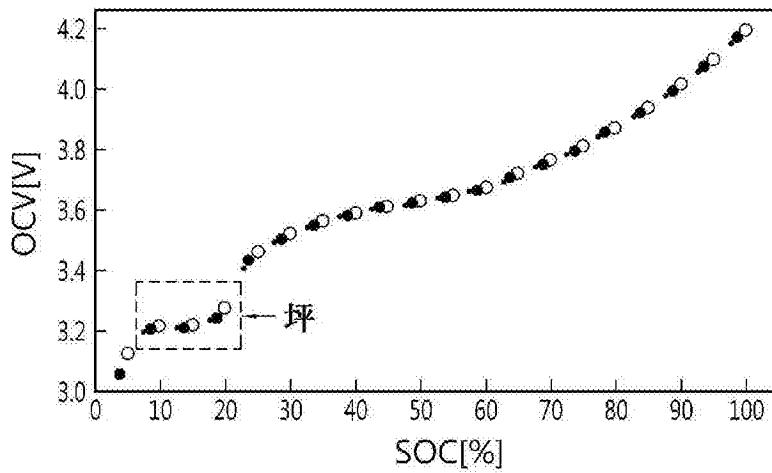


图3

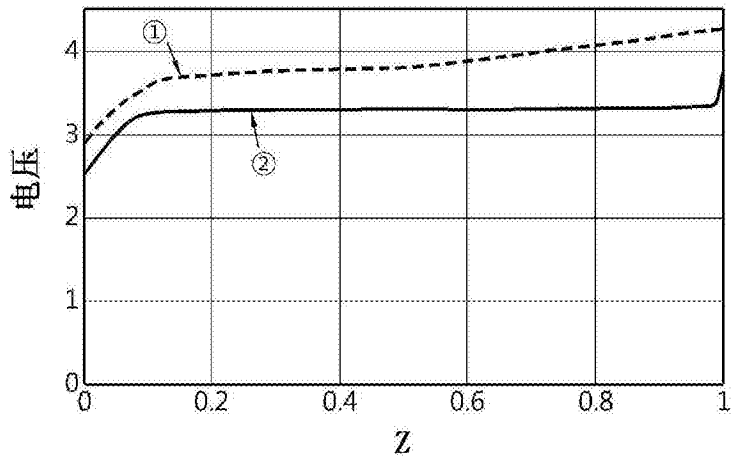


图4

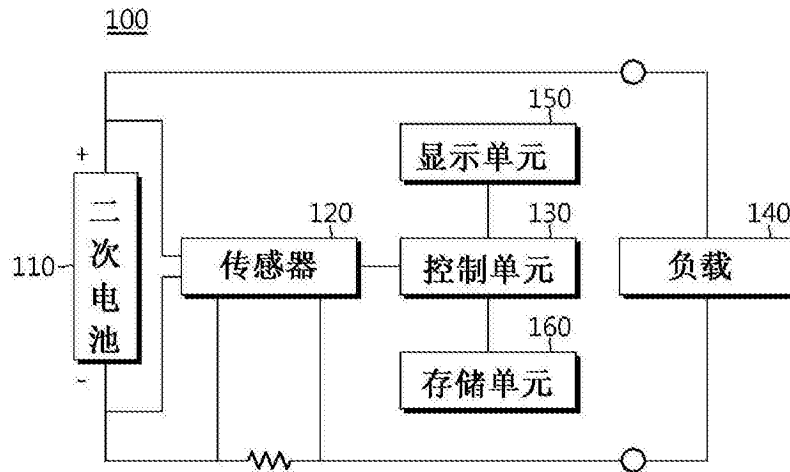


图5

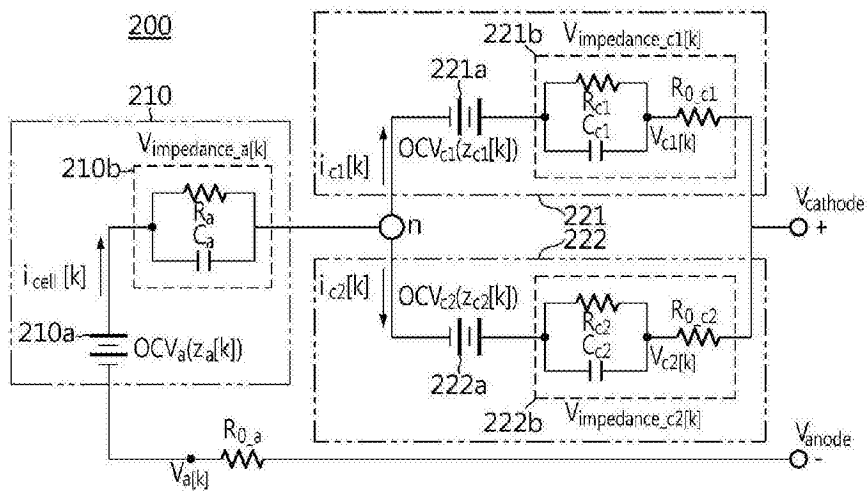


图6

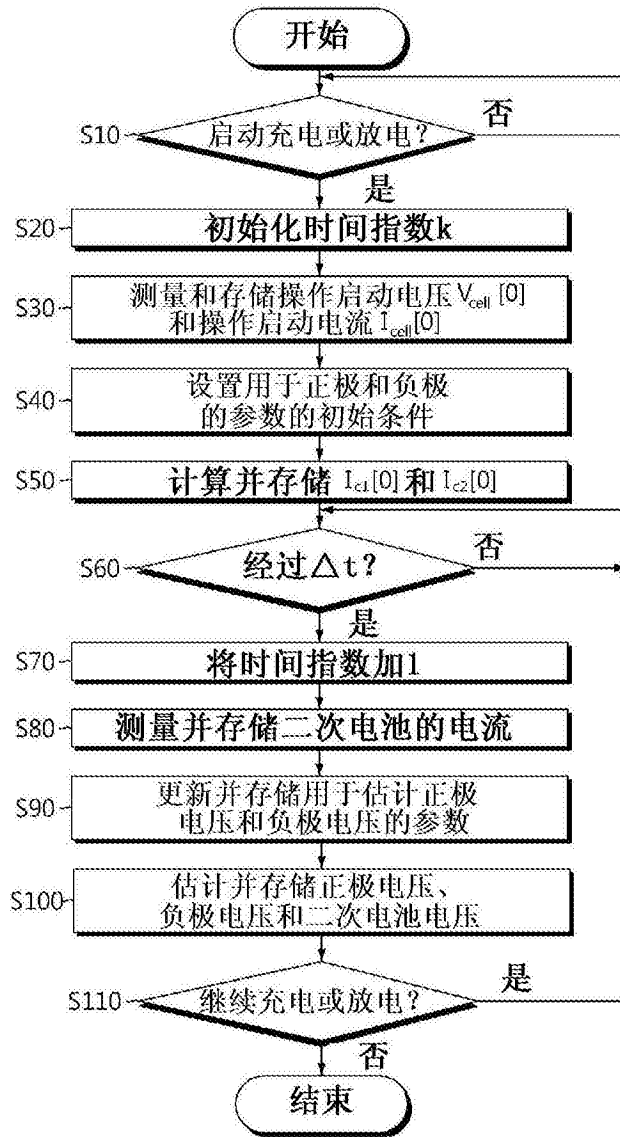


图7

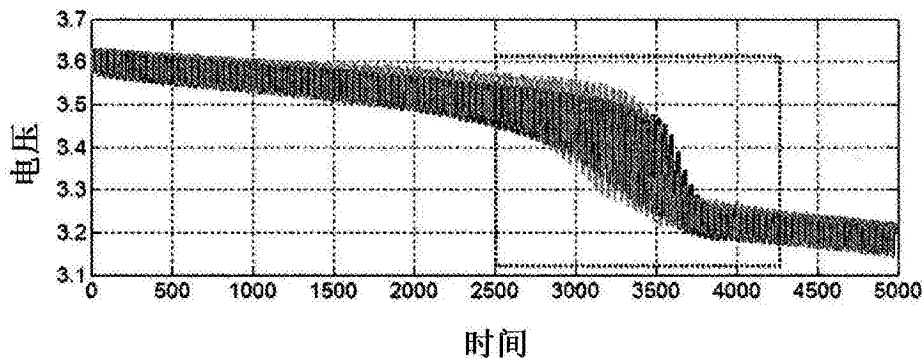


图8