

浅析拟合曲线法改进锂离子电池循环老化测试

黄 慨, 龚耀龙, 张传朋

优动能科技(深圳)有限公司 广东深圳

【摘要】锂离子电池的应用领域很广阔,在锂离子电池的性能中的无记忆效应、高能量密度等都与其电容有着很大的关联,但是锂离子电池会因多次循环使用而出现老化现象,因此本文主要系统分析研究了锂离子电池循环老化而导致容量下降的机理以及影响,并研究了现行规范中对锂离子电池循环生命周期的测定方法。根据已有测试周期过长的情况,着重探讨了应用曲线拟合的循环寿命测试方法。结果经过试验证实,表明此测试方法大大缩短了测试周期。

【关键词】拟合曲线法; 锂离子电池; 循环老化; 测试

【收稿日期】2022 年 11 月 25 日 **【出刊日期】**2022 年 12 月 28 日 **【DOI】**10.12208/j.jccr.20220021

Improvement of lithium ion battery

Kai Huang, Yaolong Gong, Chuanpeng Zhang

Youkinetic Energy Technology (Shenzhen) Co., LTD., Shenzhen, Guangdong

【Abstract】The application field of lithium ion battery is very broad, in the performance of lithium ion battery no memory effect, high energy density has a great correlation with its capacitance, but the lithium ion battery will be due to multiple recycling aging phenomenon, so the main system analysis of the lithium ion battery cycle aging and capacity decline mechanism and influence, and studied the current specification of lithium ion battery cycle life cycle determination method. According to the existing test period is too long, the cycle life test method of applying curve fitting is emphasized. The test method greatly shortened the test period.

【Keywords】fitting curve method; lithium-ion battery; cycle aging; test

锂离子电池的应用领域很广阔,在锂离子电池的性能中的无记忆效应、高能量密度等都与其电容有着很大的关联。在进行过多次循环使用以后,锂离子电池的总容量就会下降,当电容下降到某个幅度时即视为动力电池的生命周期结束。也因此,在 GJB4477-2002《锂离子蓄电池组一般技术规范》中要求进行四百次周期充放电操作后,只要电池容量下降到额定电容(C5)的百分之七十以内时就视为动力电池生命周期结束。应该知道,锂离子电池的循环寿命是锂离子电池的一个十分关键的技术指标,是对锂离子电池产品质量考核中的重要内容。但是,由于目前的测试方法实施时间相对过长,比如按 GJB4477-2002 的四百多次周期,仅需七个月的时间。所以在实际的产品考核中,很难实现长期循环寿命考核,而我们正在试图研究一个完整的相对耗时更短的锂离子电池生命

周期测试。

1 锂电池老化测试的意义

镍氢电池的老化,一般就是指在电池装配注液完成后次充化成后的长期放置状态,可有常温老化也可有高温老化,作用上都是让初次充后产生的 SEI 膜特性与组成都可以保持稳定。

对锂电池来说,老化的主要原因和目的的一种是为了使电解质溶液充分的浸润,还有一种原因是由于正负二极活物质中的一些活泼元素经过了一定的化学反应而失活,从而导致其的性质表现得更为稳定。

高热变老后的动力电池功能更安全,目前大多数的锂离子动力电池厂家在生产流程中均取高热变老操作方法,一般高热为 45 度~50 度,先变老 1~3 日,后常温搁置。高温老化后动力电池中潜在的不良现象也将显示起来:包括电流的改变,以及厚度变形、内

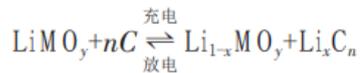
阻改变等是直接影响这批动力电池的安全性和电化性的重要指数^[1]。

高温老化法是用来压缩动力电池的整体生产时间, 刚化成的动力电池在高热下只能促进动力电池的生化反应速度, 对动力电池也不是太多的益处, 有可能损坏动力电池, 因此在常温下放置时间要三周以上, 使正负极、横隔膜、电解液等温度下都充分地进行生化反应速度以取得长期稳定, 这时的电池特性才最真实。

目前, 大多数动力电池公司都选择了劣质低端的国产隔膜作为量产, 而高温衰老则是作为对动力电池内在结构安全性能检测的手段潜规则, 高热衰老主要是用来减少动力电池的整体生产周期, 刚化成的动力电池在高温下只能促进动力电池的生化反应速度, 对动力电池来说并不是多的益处, 有可能会损坏动力电池, 而 zuì 好则是一般下的放置周期必须在三周之上, 使正负极、隔离层、电解质溶液等完全地完成生化反应速度以取得稳定, 这时的动力电池特性才比较实际。

2 循环老化及其影响

理想化的锂离子电池充、放电反应也是一个可逆反应, 见下式:



但是, 由于在锂离子及动力电池的应用过程中的充放电过程中(氧化还原反应), 也存在着大量的不良反应, 包括电解液分解、活性材料水解、金属锂的沉淀等, 而且其中不良反应也大多是不可逆反应。这就说明了由于燃料电池的持续工作, 副反应的产生电极和电解质等的有效产物已经越来越少。而这种微观改变体现在宏观上, 一般体现为总容积的减少。

另外, 不良反应中也可能会形成气体, 而充放电会造成电池工作温度上升, 这也会加快电池的衰老, 从而减少了电池的寿命。

对于单节锂离子电池, 循环老化的结果只是体积减小; 对于更多的电池连接, 问题将更加明显。电池组中每个电芯的老化率不会相同。图 1 显示了两个具有相同原始体积的电池(1 和 2)。在经过一百五十个周期老化之后的体积变化情况。由于体积变化不相同, 将会造成因每个电芯间分压不均进而导致的安全性问题。为提高稳定性, 目前多使用了一致性的检测电路, 当检测到分压不相同时的检测电路将会断开电

池组的充放电系统, 因此电池组将不能再继续使用, 也即表示着电池组生命周期的结束^[2]。

对于并联电芯多的电池, 尤其是大容量锂离子电池供电, 人脑的老化循环也成为一大限制, 不具备很多并联锂离子电池组的所有特性。

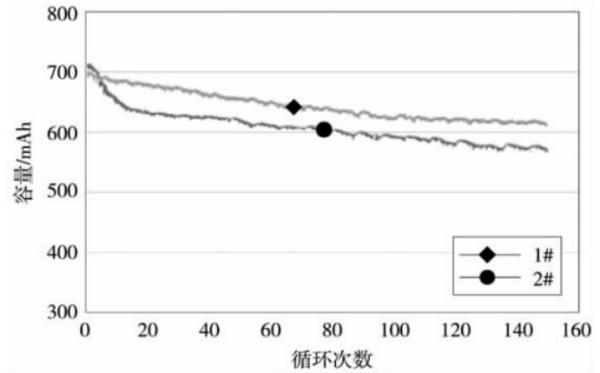


图 1 不同锂离子电池 150 次循环后的容量变化

3 传统测试方法分析

3.1 传统测试方法

目前的中国国内锂分离及动力电池标准中的循环寿命测试基本上相对统一, 一般都是指通过特定方式实现充放电循环, 从而检测每一次充放电循环后的电容变化。以 GJB4477-2002《锂离子蓄电池组一般标准》为例, 充电方式为在零点二 C 五 A 恒流态充至四点二 V, 之后为恒压充电直到充电电流降低至 0.05C 五 A 之后才停止充电; 放电方式一般是按零点二 C 五 A 进行, 放电时间直到规定的终止电流; 然后反复上述充放电过程, 直到每二次电容小于百分之七十(循环次数应大于 400 次)。以总共进行了四百次的为例, 测试时间也要长七个月。这样长的周期时间, 又提高了试验时间, 使得在实际的性能评价中很难真正实现全部的周期。目前实际操作中普遍采用妥协方法, 即只进行一百个充放电周期即可完成试验, 但一百个周期只需五十天, 并无法体现动力电池的实际周期寿命指标^[3]。

3.2 传统测试方法的弊端

上述测试中, 对试验电流的影响也十分重要。在使用较小输出电压进行寿命试验时, 其试验周期也会相当延长, 比如使用零点二 C 五 A 完成的五百次寿命测试, 所需时间大约为九个月。这无疑会拉长消费电子产品的研制周期, 从而提高了研制成本, 并不符合目前电子产品型号更替较快的状况。

但是, 尤其是大容量电池, 如果使用大电流进行寿命测试, 测试结果并不能反映产品的实际寿命。例如, 9Ah 公司电池, 在 1C5A 电压下进行充电恢复循环时, 其寿命仅为 150 次, 容量曲线如图 2 所示, 但在试验后电池严重变形或坏。在通过零点二 C 五 A 电流的充放电过程之后, 电池基本没有变化, 且寿命大于三零零年, 也就是通过很大的电压充放电会使得电池产生很大的温升, 而很大的升温会使副反应产生了功能, 进而形成更大的气体, 加剧电池的磨损。因此, 对某类型的锂离子脱嵌电池来说, 充放电过程中也会产生其工作温度的上升现象。在分别通过 0.2C5A、1C5A 和二 C 五 A 电流进行充放电之后, 根据最高升和试验电流密度的相对情况, 即可知道即使较大电流下也会形成较大的工作温度上升。

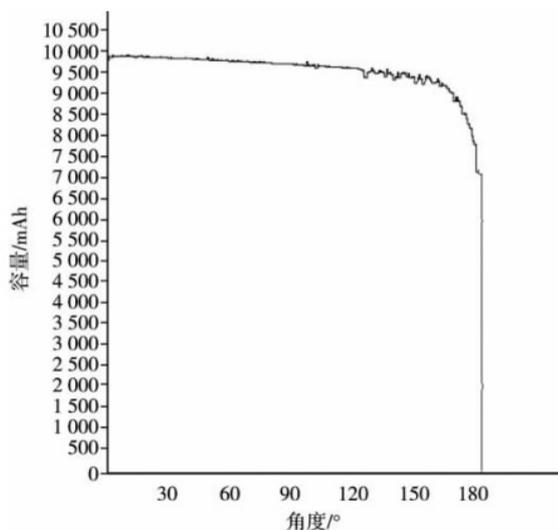


图 2 大电流循环的容量变化

4 拟合曲线法

通过以上的研究我们发现, 通过小的测试电流可以拉长测试时间, 但是增大测试电流可能会因为温升的因素增加更多的副反应, 因此加剧了电池的衰老甚至损伤, 所以无法单纯的通过增大电流的方法完成寿命测试。

对各类电池的循环老化测试表明, 锂离子电池的容量和循环次数之间可以满足几何曲线。

因此, 对于标称容量为 800mAh 的某型号锂离子电池, 当对 C5A 进行 100 次以上循环老化测试时, 电池容量与循环次数的对应关系如图 3 所示图 3 虚拟网络是其拟合曲线 $y=-0.5x+720$, 其中 x 为充电循环次数, y 为电池容量。通过拟合曲线, 可以计算出当

$x=150$ 时, $y=645\text{mAh}$, 与实际测量结果 (648mAh) 一致。反之, 可以使用标称容量的 60%, 如 $y=480\text{mAh}$, 循环次数 $x=480$, 即续航 480 次左右。

针对上述样品, 如果使用传统的老化寿命测试, 480 次的检测周期大约为 60 天; 但若使用拟合曲线法, 则只需完成约一百个循环即可测算出循环寿命, 因此测量期限约为十二天, 测量周期也减少至原来的约 1/5。

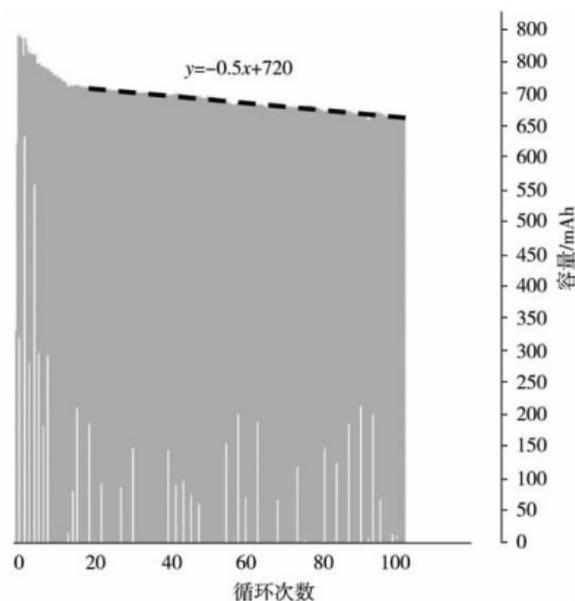


图 3 某型号电池前 100 次循环老化曲线

5 拟合曲线法测量锂离子电池寿命的注意事项

(1) 按制造商规定的程序进行充放电时, 必须在充放电过程中监测温度。(例如, 最高温度可以控制为 10inK);

(2) 在做曲线拟合之前, 做足够的循环老化 (例如 100 次), 以发现曲线拟合模型的基本规律。

6 电池循环寿命衰退特性

锂分子在正常循环工作流程中, 动力电池内除锂离子动力电池的植入与脱出化学反应之外, 还会产生不良反应, 引起电解质溶液经济损失、正负极活性材料经济损失、锂离子电池损失等。当锂分子的脱嵌与电解质溶液中产生副反应, 所产生的不易溶物质会包覆于正负极材料表层, 构成了一个质密的固态电解质膜 (solidelectrolyteinterface, SEI), 而 SEI 膜的产生也会引起锂离子电池损失, 引起锂离子动力电池容积范围的减少。严重时, 与负极分离的锂金属也会产生枝晶, 锂枝晶会刺穿金属材料隔离层, 造成动力电池内部结构短路问题, 威胁动力电池安全。因此, 使

用锂离子电池循环寿命和老化特性的分析方法显得尤为重要。

6.1 容量增量曲线

增容分析是分析电芯衰减的重要方法, 主要思想是电池能量的增长。如果以充电容量为例, 在电池充满电的第一阶段, 随着电池电压的快速增加, 存储容量也很小; 由于缓慢的电压上升, 在下一阶段的重复。此时, 电池将充电。当动力电池充电到更高容量时。在电池容量变化较慢的情况下, 可以通过电容推导法来观察动力电池内部响应的细微变化。根据三元锂离子 IC 曲线的特征表示, 横坐标系为电池总端电压, 纵坐标系为总体积与总体积之差得到的 dQ/dV 值。端电流后跟 dQ/dV 曲线的范围和横轴是动力电池的总体积。

三元锂离子动力电池的退化通常包括热力学特性衰退和动力学特征退化。二种退化模式都可以在 IC 曲线上表现。以最小输出电压 (如 0.05C) 充放电数据描绘的 IC 曲线更能够反应热力学特征的改变, 热力学损失又分成正负极材料损失和锂离子动力电池经济损失, 其 i 峰和 ii 峰的面积减小代表正负极相对地材质的经济损失, iii 峰面积减小代表锂离子电池材料的经济损失, 因此三元锂离子动力电池中水平方位材质的经济损失基本上无法在 IC 曲线上表现。动力学老化主要体现为锂离子电池阻抗的提高, 可以从大电量时 (如 1C) 根据充放电统计所描绘的 IC 曲线偏离方位来表现, 以充电方向为例, IC 曲线向右偏说明了锂离子电池阻抗的提高。

6.2 电池老化衰退特性

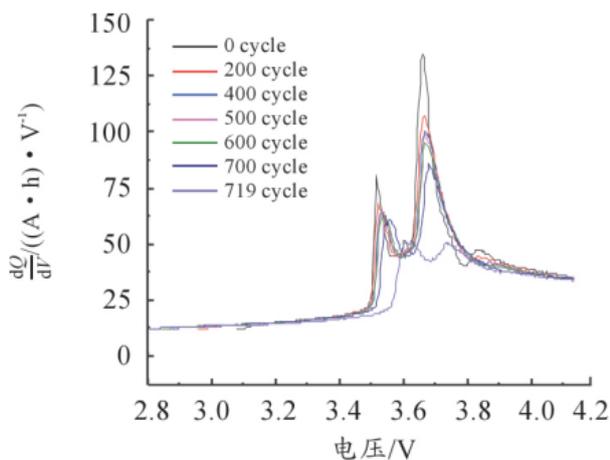


图 4.1 SOC1 使用区间 dQ/dV -V 曲线

在动力电池中经过规定数量的循环后进行了 0.05C 充放电试验和零点三 C 容量试验, 从而掌握动力电池技术参数及随年龄老化的趋势。

6.3 10.3C 充电 IC 曲线变化

不同循环频率下 0.3C 充电 IC 曲线, 如图四所显示。

从图四中可看到, 在循环后期时, 图 4.1 与图 4.2 的 iii 峰全部消失。III 峰的消失不利于计算峰体积, 即 0.3C 充电 IC 曲线并不适合于研究动力电池的热力学特征。在动力学层面, 由于循环时间的增长, 电流曲线强烈的向右移位, 表明了动力电池的欧姆内阻和极化内阻都大大增加, 动力学的衰减更加强烈。

6.4 20.05C 充电 IC 曲线变化

不同循环次数下的 0.05C 可充电 IC 曲线如图六所显示。首先, 仔细观察图 5 中各峰的定位变化规律, 除去在图 5.1 最后二次测试和各测量的 iii 峰、图 5.2 末尾一次测量外, i 峰和 ii 峰位移变化规律不明确, 重要原因是小电流充满步骤中动力电池极化效果较小, 动力电池阻抗改变较小, 而在图 5.1 的测量后期, 因为锂离子动力电池衰老较剧烈, 因此 i 峰也会有位移。

然后, 通过对于热流体力学的研究特性, 并根据图五点一观察结果得出: 在循环系统测定过程中, 尽管 SOC1 应用区域 i 峰发生了右移现状, 但是由于 i 峰和 ii 峰峰面积的降低速度较慢, 所以 iii 峰也在循环系统启动前就发生了显著的峰减少、峰面积降低和峰右移现状, 表明了 iii 峰比 i 峰和 ii 峰都先降低。

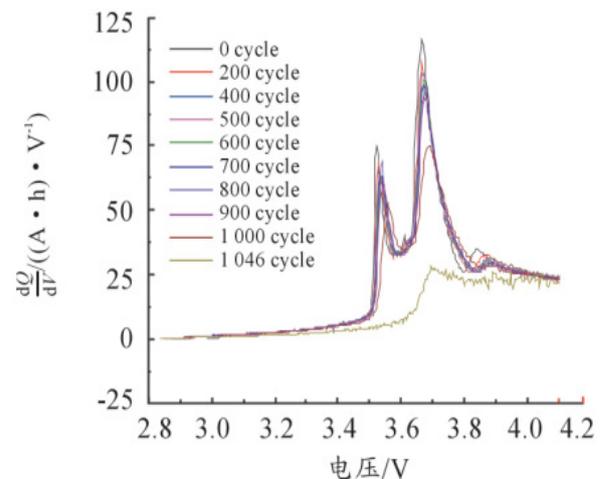


图 4.2 SOC2 使用区间 dQ/dV -V 曲线

图 4 三元锂离子电池 0.3C 充电 IC 曲线

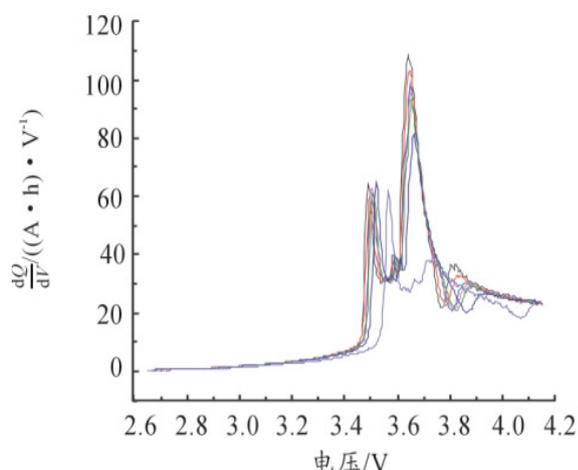


图 5.1 SOC1 使用区间 dQ/dV-V 曲线

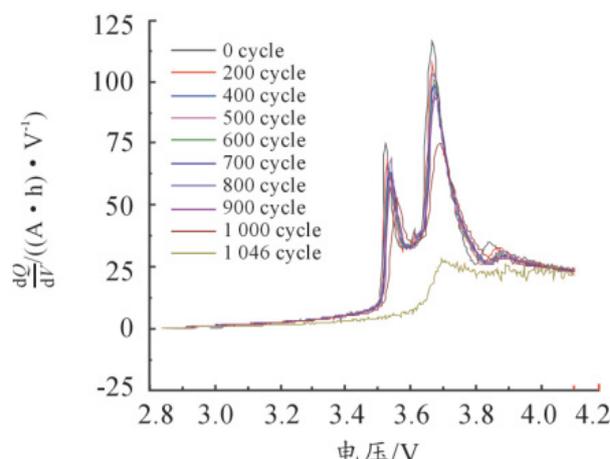


图 5.2 SOC2 使用区间 dQ/dV-V 曲线

图 5 三元锂离子电池 0.05C 充电 IC 曲线

所以, 在 SOC1 使用区间电池的热力学损失, 一般是由锂电离损失所引起。在图 5.2 中, 在循环试验初期, SOC2 工作时间中 i 峰与 ii 峰重叠率很高, 但峰值和峰面的减少速率缓慢, 一般是由于 iii 峰面减少和峰值降低, 表明了动力电池在衰老工作过程中的热力学损失, 一般是由锂离子电池损失所引起的; 电池衰退后期, 除了 i 峰与 ii 峰合并, 其余二个峰值的能量大幅度降低, 并且偏离很大, 产生了明显的离群状态, 表明在动力电池循环后期, 正负极相对地的材料与锂离子电池都将大量流失。

7 结束语

总而言之, 拟合曲线技术能够大大缩短锂离子或动力电池的循环与老化特性的时间。但是因为它是经过间接运算而得到的, 所以在运算时必须特别小心, 尤其是对非线性的模型拟合曲线, 则必须找出足够正

确的模型拟合曲线。

参考文献

- [1] 高洋. 三元材料锂离子电池老化诊断, 评估与建模方法[D]. 北京交通大学, 2019.
- [2] 陈琳, 潘海鸿, 陈孝杰. 基于埃尔米特插值法的锂离子电池开路电压曲线拟合方法. CN106093517A[P]. 2016.
- [3] 李田丰, 易映萍. 电动汽车用锂离子电池模型参数辨识研究[J]. 软件导刊, 2021, 020(010):117-123.

版权声明: ©2022 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS