

不同的测量方法对自放电性能数据的影响

刘爱芳¹, 吴晓东², 牛宇岚¹

¹太原工业学院化学与化工系, 山西 太原

²中科院苏州纳米技术和纳米仿生研究院, 江苏 苏州

收稿日期: 2022年2月1日; 录用日期: 2022年2月28日; 发布日期: 2022年3月8日

摘要

自放电是衡量蓄电池性能的一个重要指标, 工业上通常用蓄电池储存前后开路电压(OCV)的差值来表征自放电性能。测量方法对自放电数据结果的准确性有很大的影响。因此本文选择正规生产线上最常见的两种圆柱电池18650和26650型作为测试样品, 测量了不同贮存条件下的OCV数据的差值和不可逆容量损失率(ICL)对自放电性能进行表征, 测量条件的变化包括贮存天数、贮存温度和容量测量方法。结果表明, 不同的储存和测试方法条件下自放电引起的电压和容量的损耗在不同电池型号之间, 表现出整体较相似的规律性和趋势性, 说明这些自放电统计数据可靠性和准确性。26650电池比18650电池需要更长的储存时间获得较稳定的自放电数据。这些数据对于电动汽车的应用, 特别是对电池的荷电状态(SOC)的预测有着重要的意义。

关键词

自放电, 测量方法, 开路电压, 不可逆容量损失

Influence of Different Test Procedures on the Self-Discharge Performance Data

Aifang Liu¹, Xiaodong Wu², Yulan Niu¹

¹Chemistry and Chemical Engineering Department, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan Shanxi

²Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics (SINANO), Chinese Academy of Sciences, Suzhou Jiangsu

Received: Feb. 1st, 2022; accepted: Feb. 28th, 2022; published: Mar. 8th, 2022

Abstract

Self-discharge is an important index of battery performance, which is usually characterized by the difference of open circuit voltage (OCV) between before and after storage in industry. Otherwise,

文章引用: 刘爱芳, 吴晓东, 牛宇岚. 不同的测量方法对自放电性能数据的影响[J]. 化学工程与技术, 2022, 12(2): 68-73. DOI: 10.12677/hjct.2022.122010

the measurement method has a great impact on the accuracy of data results. So in this paper, the two most common types of cylindrical batteries 18650 and 26650 were chosen from formal production line as the test samples, then measured the Δ OCV data and the rate of irreversible capacity loss (ICL) under different storage conditions, including storage days, storage temperature and capacity measurement procedure. The results showed overall similar regularity and tendency of the data Δ OCV and capacity loss caused by self-discharge between batteries type, under different storage and test conditions. therefore, the type 26650 cell needs more storage time or higher storage temperature to obtain more stable self-discharge data than the type 18650 cell. The data would be make great contribution for application in electric vehicle, especially for predicting the state of charge (SOC).

Keywords

Self-Discharge, Test Method, Open Circuit Voltage, Irreversible Capacity Loss

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 背景

随着动力电池技术的不断升级,电动汽车的数量也在不断增加,准确评估电池的健康状况(SOH)是保证电动汽车安全运行的重要在线诊断技术。预测电池老化其中一个主要的方法是基于测量 OCV 的损失情况[1]。整个电池的电压损失主要是由于正负极活性物质的损失以及其他元件的老化造成的[2] [3] [4]。通过对大量软包电池参数和性能数据的研究,发现自放电是区分电性能的最重要参数,而其他过程数据和中间性能在数据统计中并不是特别有意义[5] [6] [7]。另外,考虑到 OCV 在充放电模式下的滞后特性[8] [9],以及离线状态下电池的荷电状态也是通过检测 OCV 来估计的,所以 OCV 的准确性对于正确估计剩余功率具有重要意义[10]。研究表明,测试电流、测试时间和测试条件对测试精度有很大的影响[11]。另外,增量式 OCV 测试方法比小电流 OCV 测试方法,对三元氧化物(NMC)和磷酸锂铁(LiFePO₄)锂离子电池的 SOC 估计更准确[12]。

虽然对自放电数据的研究已经很多,但仍有必要增加样本容量。数据统计最好来自于实际生产线上的批量电池,才有利于工程师准确估计剩余电量也就是实际意义的剩余续航里程。在前述研究的基础上,本文设置了蓄电池的贮存时间、贮存温度、蓄电池类型和容量测量方式等四个变量,统计了这四个变量对开路电压损失率和不可逆容量损失率的影响,为电动汽车工业在准确评估电池的健康状态方面积累一定的数据基础。

2. 实验部分

2.1. 测量设备

本文中所采用的圆柱测试电池来自于苏州某家外企生产的磷酸铁锂电池,容量和电压检测设备采用新威电子有限公司生产的型号为 BST-5V10A;温度储存的设备为贝尔东莞公司型号为 BE-TH-150M3。

2.2. 测试部分

标准容量测量程序。电池在储存之前,在 25℃温度条件下测量电池的开路电压和容量作为基准点。保持电池为满电状态,储存之后通常采用以下方法测定电池的剩余容量,为了估算电池的剩余容量,采

用 C/2 倍率将电池从现有电荷状态放电到 2.75 V。“C”倍率是基于电池的额定容量(比如 1.4 Ah, 1 C 倍率 = 1.4 A)。然后用 C/2 倍率将电池充电到 4.2 V。然后, 电池保持在 4.2 V (恒压充电模式)直到电流下降到 50 mA。在恒定电流(CC)和恒定电压(CV)步骤中总共获得的容量之和称为电池的充电容量。电池以 C/2 倍率放电至 2.75 V 获得的容量为放电容量。储存后的放电容量与初始容量的对比值然后除以储存天数, 表示为不可逆容量损失率(ICL)。

开路电压损失率($\Delta\text{OCV}/\text{Day}$)。按照上述标准充放电程序测量并记录了电池的初始容量和开路电压, 保持电池在满电状态, 然后将电池分别储存在 25°C 或 45°C 的温度条件下 28 天或 84 天。结束之后在室温下放置 4 小时后再次测量并记录 OCV。电压损失率等于储存前后的开路电压的差值比储存天数。

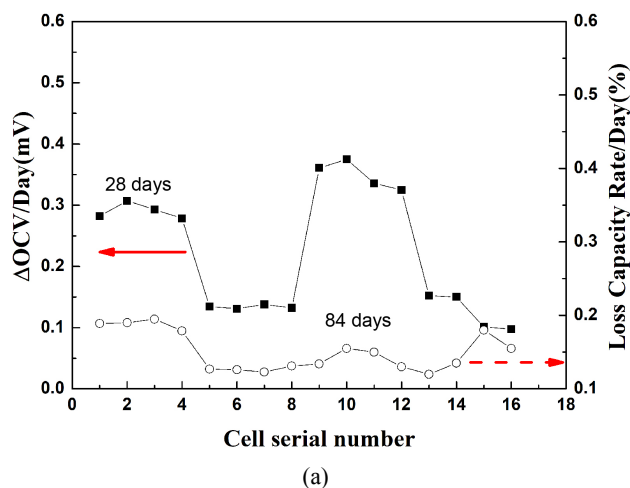
充电方式和放电方式计算不可逆容量。按照上面的程序, 储存结束之后对电池首先进行补电, 满电后开始放电, 用放电容量与初始容量的对比值除以储存天数, 指按照充电方式获得的不可逆容量损失率; 类似地储存结束后首先进行放电, 然后再充再放, 记录第二次放电容量与初始容量的对比值除以储存天数, 指本文中按照放电方式获得的不可逆容量损失率。

3. 结果与讨论

图 1 显示了 18650 电池在 23°C 条件下储存 28 天和 84 天后的 OCV 损失率和 ICL 率。不可逆容量的损失率是将储存后的电池先放电, 再充电再放电, 对比第二次放电容量与初始容量的差值计算得到的。自放电性能总的趋势是随着储存天数的增加, 电压损失和容量损失趋于减小, 储存 84 天后的开路电压和容量损失明显低于储存 28 天的。图 1(a)表明自放电造成总的容量损失每天在 0.1%~0.2% 的范围内相对较大, 图 1(b)所示其中不可逆容量损失率每天在 0%~0.12% 的范围内分布。实际上储存过程中总容量损失包括可逆容量和不可逆容量, 不可逆容量只占很小的一部分, 也就是大部分储存后发生的容量损失可以得到恢复。随着储存天数的增加, OCV 损耗和 ICL 均呈下降趋势, 说明电池损耗不会呈线性下降。

图 2 显示了 18650 型电池在 45°C 条件下分别储存 28 天和 84 天的 OCV 损耗率和 ICL 率。不可逆容量损失率是将储存后的电池先补满电, 然后再放电, 通过对比放电容量和初始容量的差值计算获得的, 两条曲线的变化率趋势相似, 即电压损失和容量损失随储存天数的增加而减小, 且波动幅度一致。每天不可逆容量损失率分布在 0.06%~0.15% 范围之间。与图 1 所示的室温储存数据相比, 损耗率变化不大, 表明电池性能的稳定, 45°C 的储存环境不会促进副反应的发生。

图 3(a)展示了 26650 型蓄电池在 23°C 条件下贮存 28 天的 OCV 损耗率和 ICL 率, 不可逆容量损耗呈现较差的规律性, 甚至出现了图 3(a)所示的负值, 也就是储存一段时间后, 容量发生增加, 这可能是未



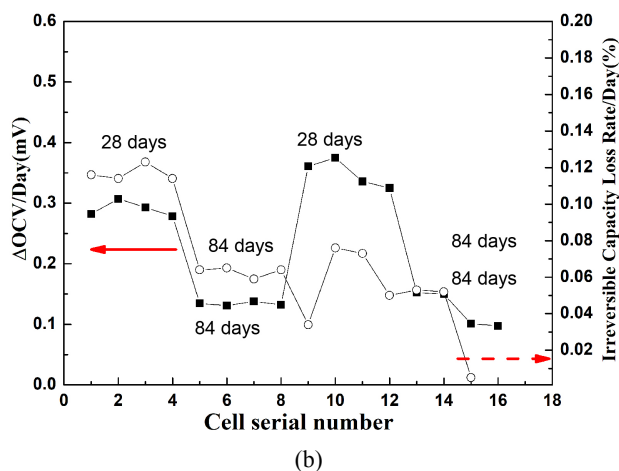


Figure 1. Δ OCV and capacity loss rate of 18650 battery after storage for 28 and 84 days at room temperature. (a) Total capacity loss rate; (b) Irreversible capacity loss rate (the way calculated by starting discharge after storage)

图 1. 18650 电池室温储存 28 天和 84 天后的开路电压损失和不可逆容量损失。(a) 总的容量损失率; (b) 不可逆容量损失率(储存后先放电的计算方式)

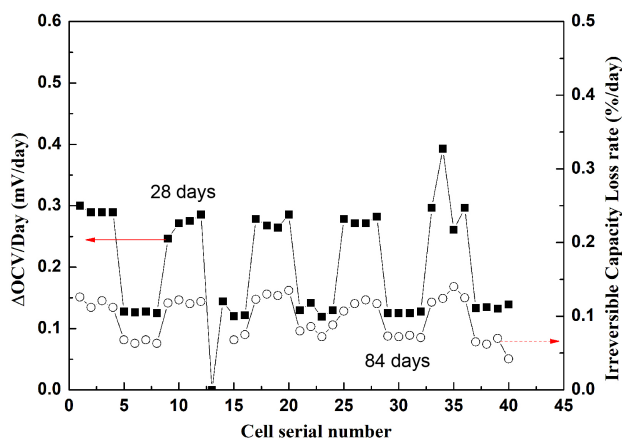
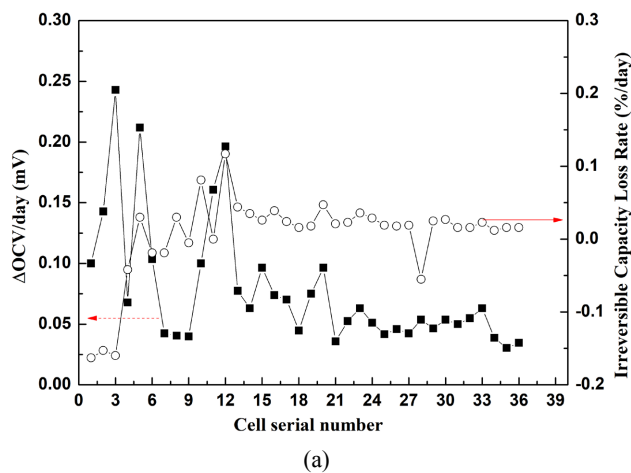


Figure 2. Δ OCV loss and capacity loss rate of 18650 battery after storage for 28 and 84 days at 45°C

图 2. 18650 电池在 45°C 环境储存 28 天和 84 天后的开路电压损失和不可逆容量损失



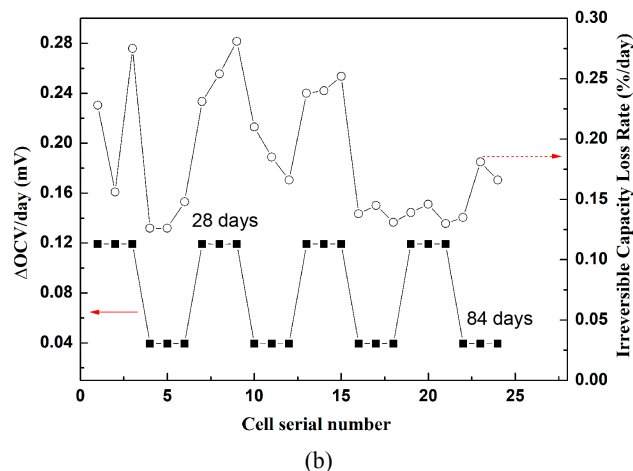


Figure 3. Δ OCV and capacity loss rate of 26650 battery. (a) 26650 batteries storage at 23°C for 28 days; (b) 26650 batteries storage at 45°C for 28 and 84 days

图 3. 26650 电池的开路电压损失和不可逆容量损失。(a) 26650 电池储存在 23°C 环境 28 天; (b) 26650 电池储存在 45°C 环境 28 天和 84 天

活化的材料部分在储存的过程中被激活,引起储存一段时间后容量没有降低反而增加的现象。在 23°C 的储存温度下,40 只样品 26650 电池其中有 10 只电池的电压和容量损失波动较大,其余的电池变化率趋于稳定,不可逆容量损失率每天大约在 0.125%~0.275% 范围内,说明 23°C 的储存温度和 28 天的储存天数,还不能使 26650 电池的自放电性能稳定。另外测试了 45°C 的储存温度和 28 天、84 天的储存天数的损失率如图 3(b) 所示结果表明,提高储存温度,开路电压的损失率比较稳定,不可逆容量的损失率不一致性还是比较大,所以 26650 型蓄电池的损耗率比 18650 型蓄电池的损耗率规律性差,这是因为 18650 电池的技术和工艺比较成熟,电池的一致性也比较好,用开路电压的损耗率筛选自放电的数据比较科学,但对于 26650 电池自放电数据的筛选,需要更长的储存时间,数据才具有可靠性和准确性。

4. 结论

本文以最常见的 18650 型和 26650 型电池为测试样品。结果表明,随着储存天数的增加,电压损失率和不可逆容量损失率呈下降趋势,说明自放电引起的电性能损失并不随着储存时间的增加发生线性损耗。18650 型和 26650 型电池存储后容量会发生损失,损失部分包括可逆和不可逆两部分,损耗的容量大部分可以恢复。对于 18650 型蓄电池,在室温和 45°C 下,不可逆容量损失率每天大约在 0%~0.15% 范围之间。其中充电方式与放电方式的容量测量方法对自放电造成的损耗无明显差异。对于 26650 电池,提高储存温度和增加储存时间有利于稳定由自放电引起的电压和容量损耗率,常规的储存条件 23°C、28 天获得的自放电数据稳定性较差。这些数据将为电源管理系统的设计提供一定的依据。两种型号的蓄电池在贮存过程中发生的容量损失大部分属于可恢复容量。相对而言,26650 型蓄电池的一致性较差,且受温度升高的影响较大,这是因为 18650 型蓄电池的技术和工艺比 26650 型蓄电池较成熟。

参考文献

- [1] Pan, B., Dong, D., Wang, J.G., et al. (2020) Aging Mechanism Diagnosis of Lithium Ion Battery by Open Circuit Voltage Analysis. *Electrochimica Acta*, **362**, Article ID: 137101. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137101>
- [2] Birkl, C.R., Roberts, M.R., Mcturk, E., Bruce, P.G. and Howey, D.A. (2017) Degradation Diagnostics for Lithium Ion Cells. *Journal of Power Sources*, **341**, 373-386. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.011>
- [3] Ma, Z.Y., Wang, Z.P., Xiong, R. and Jiang, J.C. (2018) A Mechanism Identification Model Based State-of-Health Di-

- agnosis of Lithium-Ion Batteries for Energy Storage Applications. *Journal of Cleaner Production*, **193**, 379-390. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.074>
- [4] Han, X.B., Ouyang, M.G., Lu, L.G., Li, J.Q., Zheng, Y.J. and Li, Z. (2014) A Comparative Study of Commercial Lithium Ion Battery Cycle Life in Electrical Vehicle: Aging Mechanism Identification. *Journal of Power Sources*, **251**, 38-54. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.029>
- [5] Hoffmann, L., Grathwol, J.-K., Haselrieder, W., *et al.* (2019) Capacity Distribution of Large Lithium Ion Battery Pouch in Context with Pilot Production Process. *Energy Technology*, **8**, Article ID: 1900196. <https://doi.org/10.1002/ente.201900196>
- [6] Nakagawa, Y., Wang, S., Matsumura, Y., *et al.* (1997) Study on Irreversible Capacity Loss in Lithium Ion Rechargeable Batteries. *Synthetic Metals*, **85**, 1343-1344. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(97\)80263-9](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(97)80263-9)
- [7] Ramasamy, R.P., White, P.E. and Popov, B.N. (2005) Calendar Life Performance of Pouch Lithium Ion Cells. *Journal of Power Sources*, **141**, 298-306. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.09.024>
- [8] Windarko, N.A. and Choi, J.-H. (2010) SOC Estimation Based on OCV for NiMH Batteries Using an Improved Takacs Model. *Journal of Power Electronics*, **10**, 181-186. <https://doi.org/10.6113/JPE.2010.10.2.181>
- [9] Farmann, A. and Sauer, D.U. (2017) A Study on the Dependency of the Open-Circuit Voltage on Temperature and Actual Aging State of Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **347**, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.098>
- [10] Zhong, Q., Huang, B., Ma, J., *et al.* (2014) Experimental Study on Relationship between SOC and OCV of Lithium-Ion Batteries. *International Journal of Smart Grid and Clean Energy*, **3**, 149-153. <https://doi.org/10.12720/sgce.3.2.149-153>
- [11] Ren, Z., Du, C., Wu, Z., *et al.* (2021) A Comparative Study of the Influence of Different Open Circuit Voltage Tests on Model-Based State of Charge Estimation for Lithium-Ion Batteries. *International Journal of Energy Research*, **45**, 13692-13711. <https://doi.org/10.1002/er.6700>
- [12] Lin, C., Yu, Q., Xiong, R., *et al.* (2017) A Study on the Impact of Open Circuit Voltage Tests on State of Charge Estimation for Lithium-Ion Batteries. *Applied Energy*, **205**, 892-902. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.124>