



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116718932 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 08

(21) 申请号 202310600794.4

(22) 申请日 2023.05.25

(71) 申请人 广东汇创新能源有限公司

地址 523000 广东省东莞市万江街道小享
祁屋洲二街3号

(72) 发明人 许晓雄 戈巧瑜 何杨林 刘静铜
陈基 王小飞

(74) 专利代理机构 宁波实钧知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 33466

专利代理师 王月玲

(51) Int. Cl.

G01R 31/385 (2019.01)

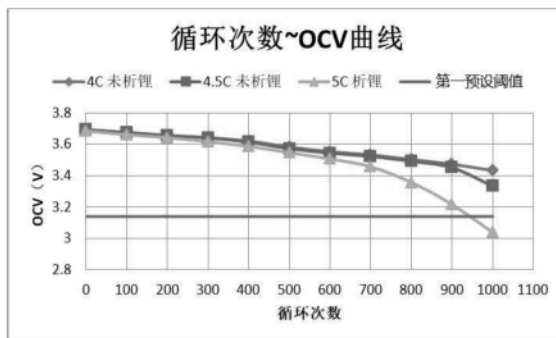
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种锂离子电池临界析锂电流的测试方法

(57) 摘要

本发明涉及锂离子电池技术领域,公开了一种锂离子电池临界析锂电流的测试方法,在预设SOC水平,固定的电压窗口内以预设电流进行连续充放电循环测试,将单次充放电过程中的微量析锂在时间上进行累积,通过开路电压、内阻、容量变化确定是否发生析锂,进而确定临界析锂电流。本发明提出的检测方法能够在不拆解电池的情况下将电池在单次充放电过程中的微量析锂在时间上的累积进行表征,对电池的析锂情况进行分析,实验周期短,对设备、操作环境要求低,样品可多次利用,实验成本低。



1. 一种锂离子电池临界析锂电流的测试方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、在试验温度下按照标准倍率进行3-5次容量标定,然后采用标准倍率充满电后放电至50%SOC,脉冲测试放电DCR,记录放电容量 Q_0 、放电DCR和开路电压OCV;

S2、以预设电流恒流充电至上限截止电压 V_{max} ,记录充电容量 Q_1 ,静置后,再次以预设电流恒流放电,放电容量为 $\Delta Q = (Q_0 + Q_1) / 2$ 时截止,放电截止电压记为 V_{min} ,然后静置一段时间;

S3、以预设电流恒流充电至上限截止电压 V_{max} ,然后以预设电流恒流放电,放电容量为 $\Delta Q = (Q_0 + Q_1) / 2$ 时停止,放电截止电压为 V_{min} ,循环N次,N为大于等于100的自然数;

S4、静置至少120min,记录开路电压OCV;

S5、标准倍率充满电,静置,然后标准倍率放空电,记录放电容量 Q_x ,然后静置一段时间,其中x为自然数;

S6、标准倍率充满电,静置,然后以放电容量 Q_x 计算,放电至50%SOC,脉冲测试放电DCR,记录放电DCR和开路电压OCV,然后再次静置一段时间;

S7、循环S3-S6步骤多次;

S8、根据以上步骤得到的数据,绘制循环次数~OCV曲线,循环次数~放电DCR曲线,比较OCV的下降幅度和放电DCR的增加幅度,如果下降幅度大于第一预设阈值,同时放电DCR增加幅度大于第二预设阈值,则相对应的SOC水平的锂离子电池在上述预设电流恒流充放电会析锂,否则不会析锂;

S9、如果析锂,降低预设电流值,否则增加预设电流值,重复以上步骤,直至找到不析锂时所对应的预设电流值 X_{max} ,即 X_{max} C作为该SOC水平的锂离子电池的临界析锂电流。

2. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池临界析锂电流的测试方法,其特征在于,所述预设电流为3.5C~4.5C。

3. 根据权利要求2所述的一种锂离子电池临界析锂电流的测试方法,其特征在于,所述步骤S8中的第一预设阈值为15%~30%。

4. 根据权利要求2所述的一种锂离子电池临界析锂电流的测试方法,其特征在于,所述步骤S8中的第二预设阈值为50%~100%。

5. 根据权利要求2所述的一种锂离子电池临界析锂电流的测试方法,其特征在于,所述步骤S2中每次的静置时间至少为10min。

6. 根据权利要求2所述的一种锂离子电池临界析锂电流的测试方法,其特征在于,所述步骤S1和步骤S6中,脉冲测试放电DCR的条件为采用2C电流放电10s。

7. 根据权利要求2所述的一种锂离子电池临界析锂电流的测试方法,其特征在于,所述步骤S5和步骤S6中每次的静置时间至少为30min。

8. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池临界析锂电流的测试方法,其特征在于,所述步骤S7中的循环次数至少为10次。

9. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池临界析锂电流的测试方法,其特征在于,所述步骤S1中的实验温度为25℃。

一种锂离子电池临界析锂电流的测试方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,尤其是涉及一种锂离子电池临界析锂电流的测试方法。

背景技术

[0002] 当锂离子电池经历过充、低温充电、快速充电等工况时,锂离子可能会达到析锂电位从而在负极表面发生析锂,影响锂离子电池的循环性能,严重情况下甚至可能产生严重的安全隐患。

[0003] 为了避免负极析锂现象的出现,负极析锂检测就变的尤为重要,但是锂离子电池的密封结构让负极析锂的检测工作并不容易。

[0004] 目前,最常用的外特性方法是利用电池使用过程中的充放电等数据,通过数据处理与分析来判断其内部是否发生析锂,包括循环伏安法、充放电曲线的微分处理方法等。但是,现有的外特性方法大多基于特定工况下的单次循环,析锂检测的敏感度较低,通常只能检测出恶劣工况下大量析出的锂金属;在某种较为温和的工况下,单次充放电负极表面析出的锂金属较少时,现有的外特性方法很难检测出是否发生了析锂。

[0005] 因此有必要提出新的用于检测电池内部析锂的外特性方法。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种锂离子电池临界析锂电流的测试方法,在预设SOC水平,固定的电压窗口内以预设电流进行连续充放电循环测试,将单次充放电过程中的微量析锂在时间上进行累积,通过开路电压、内阻、容量变化确定是否发生析锂,进而确定临界析锂电流。

[0007] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案为:

[0008] 一种锂离子电池临界析锂电流的测试方法,包括以下步骤:

[0009] S1、在试验温度下按照标准倍率进行3-5次容量标定,然后采用标准倍率充满电后放电至50% SOC,脉冲测试放电DCR,记录放电容量 Q_0 、放电DCR和开路电压OCV;

[0010] S2、以预设电流恒流充电至上限截止电压 V_{max} ,记录充电容量 Q_1 ,静置后,再次以预设电流恒流放电,放电容量为 $\Delta Q = (Q_0 + Q_1) / 2$ 时截止,放电截止电压记为 V_{min} ,然后静置一段时间;

[0011] S3、以预设电流恒流充电至上限截止电压 V_{max} ,然后以预设电流恒流放电,放电容量为 $\Delta Q = (Q_0 + Q_1) / 2$ 时停止,放电截止电压为 V_{min} ,循环N次,N为大于等于100的自然数;

[0012] S4、静置至少120min,记录开路电压OCV;

[0013] S5、标准倍率充满电,静置,然后标准倍率放空电,记录放电容量 Q_x ,然后静置一段时间,其中x为自然数;

[0014] S6、标准倍率充满电,静置,然后以放电容量 Q_x 计算,放电至50% SOC,脉冲测试放电DCR,记录放电DCR和开路电压OCV,然后再次静置一段时间;

- [0015] S7、循环S3-S6步骤多次；
- [0016] S8、根据以上步骤得到的数据，绘制循环次数~OCV曲线，循环次数~放电DCR曲线，比较OCV的下降幅度和放电DCR的增加幅度，如果下降幅度大于第一预设阈值，同时放电DCR增加幅度大于第二预设阈值，则相对应的SOC水平的锂离子电池在上述预设电流恒流充放电会析锂，否则不会析锂；
- [0017] S9、如果析锂，降低预设电流值，否则增加预设电流值，重复以上步骤，直至找到不析锂时所对应的预设电流值 X_{\max} ，即 $X_{\max} C$ 作为该SOC水平的锂离子电池的临界析锂电流。
- [0018] 作为优选，所述预设电流为3.5C~4.5C。
- [0019] 作为优选，所述步骤S8中的第一预设阈值为15%~30%。
- [0020] 作为优选，所述步骤S8中的第二预设阈值为50%~100%。
- [0021] 作为优选，所述步骤S2中每次的静置时间至少为10min。
- [0022] 作为优选，所述步骤S1和步骤S6中，脉冲测试放电DCR的条件为采用2C电流放电10s。
- [0023] 作为优选，所述步骤S5和步骤S6中每次的静置时间至少为30min。
- [0024] 作为优选，所述步骤S7中的循环次数至少为10次。
- [0025] 作为优选，所述步骤S1中的实验温度为25℃。
- [0026] 与现有技术相比，本发明的优点在于：
- [0027] 1、通过步骤S2和步骤S3中的充放电循环，将电池在单次充放电过程中的微量析锂在时间上的累积快速表征出来，放电容量设定为 $\Delta Q = (Q_0 + Q_1) / 2$ ，是取充电、放电容量的平均值，与只采用充电或者放电容量相比，数据更准确。
- [0028] 2、步骤S4中静置时间至少120min，这是因为静置时间不足，OCV尚不稳定，测试的数据不可靠。本发明中没有在步骤S2、S3循环后直接进行脉冲测试放电DCR，这是因为步骤S2和步骤S3循环后电芯状态发生变化，需进行一次容量测试，以恢复电芯状态，然后再进行DCR测试，此时测试的DCR更可靠。
- [0029] 3、本发明提出的检测方法能够在不拆解电池的情况下将电池在单次充放电过程中的微量析锂在时间上的累积进行表征，对电池的析锂情况进行分析，实验周期短，对设备、操作环境要求低，样品可多次利用，实验成本低。

附图说明

- [0030] 图1为本发明中锂离子电池OCV随循环次数的变化曲线；
- [0031] 图2为本发明中锂离子电池放电DCR随循环次数的变化曲线。

具体实施方式

- [0032] 下面将结合附图对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。
- [0033] 基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。此外，术语“第一”、“第二”、“第三”仅用于描述目的，而不能理解为指示或暗示相对重要性。
- [0034] 实施例一：

[0035] 一种锂离子电池临界析锂电流的测试方法,包括以下步骤:

[0036] S1、在25℃试验温度下按照标准倍率进行3-5次容量标定,然后采用标准倍率充满电后放电至50% SOC,脉冲测试放电DCR,记录放电容量 Q_0 、放电DCR和开路电压OCV;

[0037] S2、以预设电流恒流充电至上限截止电压 V_{max} ,记录充电容量 Q_1 ,静置后,再次以预设电流恒流放电,放电容量为 $\Delta Q = (Q_0 + Q_1) / 2$ 时截止,放电截止电压记为 V_{min} ,然后静置一段时间;

[0038] S3、以预设电流恒流充电至上限截止电压 V_{max} ,然后以预设电流恒流放电,放电容量为 $\Delta Q = (Q_0 + Q_1) / 2$ 时停止,放电截止电压为 V_{min} ,循环N次,N为大于等于100的自然数;

[0039] S4、静置至少120min,记录开路电压OCV;

[0040] S5、标准倍率充满电,静置,然后标准倍率放空电,记录放电容量 Q_x ,然后静置一段时间;

[0041] S6、标准倍率充满电,静置,然后以放电容量 Q_x 计算,放电至50% SOC,脉冲测试放电DCR,记录放电DCR和开路电压OCV,然后再次静置一段时间;

[0042] S7、循环S3-S6步骤多次;

[0043] S8、根据以上步骤得到的数据,绘制循环次数~OCV曲线,循环次数~放电DCR曲线,比较OCV的下降幅度和放电DCR的增加幅度,如果下降幅度大于第一预设阈值,或者放电DCR增加幅度大于第二预设阈值,则相对应的SOC水平的锂离子电池在上述预设电流恒流充放电会析锂,否则不会析锂;

[0044] S9、如果析锂,降低预设电流值,否则增加预设电流值,重复以上步骤,直至找到不析锂时所对应的预设电流值 X_{max} ,即 $X_{max} C$ 作为该SOC水平的锂离子电池的临界析锂电流。

[0045] 上述预设电流为3.5C~4.5C,步骤S2中每次的静置时间至少为10min,步骤S5和步骤S6中每次的静置时间至少为30min。步骤S1和步骤S6中,脉冲测试放电DCR的条件为采用2C电流放电10s。步骤S8中的第一预设阈值为15%~30%,该百分数是相对于步骤S1中测试的初始OCV而言,步骤S8中的第二预设阈值为50%~100%,该百分数是相对于步骤S1中测试的初始DCR而言。

[0046] 实施例二:

[0047] 一种锂离子电池临界析锂电流的测试方法,包括以下步骤:

[0048] S1、在25℃的试验温度下进行标准倍率进行3次容量标定,然后采用标准倍率充满电后放电至50% SOC,2C放电10s脉冲测试放电DCR(电池内阻),记录放电容量 Q_0 、放电DCR和开路电压OCV(电池开路状态下的端电压);

[0049] S2、以4C预设电流恒流充电至上限截止电压 V_{max} ,记录充电容量 Q_1 ,静置10min后,再次以4C预设电流恒流放电,放电容量为 $\Delta Q = (Q_0 + Q_1) / 2$ 时截止,放电截止电压设为 V_{min} ,然后静置10min;

[0050] S3、以4C预设电流恒流充电至上限截止电压 V_{max} ,然后以4C预设电流恒流放电,放电容量为 $\Delta Q = (Q_0 + Q_1) / 2$ 时停止,放电截止电压为 V_{min} ,循环100次;

[0051] S4、静置至少120min,记录开路电压OCV;

[0052] S5、标准倍率充满电,静置30min,然后标准倍率放空电,记录放电容量 Q_x ,静置30min;

[0053] S6、标准倍率充满电,静置30min,然后以放电容量 Q_x 计算,放电至50% SOC,脉冲

测试放电DCR,记录放电DCR和开路电压OCV,然后再次静置30min;

[0054] S7、循环S3-S6步骤10次;

[0055] S8、根据以上步骤得到的数据,绘制循环次数~OCV曲线,循环次数~放电DCR曲线,OCV的下降幅度小于第一预设阈值15%,且放电DCR的增加幅度小于第二预设阈值50%,即50%SOC水平对应4C电流不析锂。

[0056] 实施例三:

[0057] 一种锂离子电池临界析锂电流的测试方法,包括以下步骤:

[0058] S1、在25℃的试验温度下进行标准倍率进行3次容量标定,然后采用标准倍率充满电后放电至50% SOC,2C放电10s脉冲测试放电DCR(电池内阻),记录放电容量 Q_0 、放电DCR和开路电压OCV(电池开路状态下的端电压);

[0059] S2、以4.5C预设电流恒流充电至上限截止电压 V_{max} ,记录充电容量 Q_1 ,静置10min后,再次以4.5C预设电流恒流放电,放电容量为 $\Delta Q = (Q_0 + Q_1) / 2$ 时截止,放电截止电压设为 V_{min} ,然后静置10min;

[0060] S3、以4.5C预设电流恒流充电至上限截止电压 V_{max} ,然后以4.5C预设电流恒流放电,放电容量为 $\Delta Q = (Q_0 + Q_1) / 2$ 时停止,放电截止电压为 V_{min} ,循环100次;

[0061] S4、静置至少120min,记录开路电压OCV;

[0062] S5、标准倍率充满电,静置30min,然后标准倍率放空电,记录放电容量 Q_x ,静置30min;

[0063] S6、标准倍率充满电,静置30min,然后以放电容量 Q_x 计算,放电至50% SOC,脉冲测试放电DCR,记录放电DCR和开路电压OCV,然后再次静置30min;

[0064] S7、循环S3-S6步骤10次;

[0065] S8、根据以上步骤得到的数据,绘制循环次数~OCV曲线,循环次数~放电DCR曲线,OCV的下降幅度小于第一预设阈值15%,且放电DCR的增加幅度小于第二预设阈值50%,即50%SOC水平对应4.5C电流不析锂。

[0066] 实施例四:

[0067] 一种锂离子电池临界析锂电流的测试方法,包括以下步骤:

[0068] S1、在25℃的试验温度下进行标准倍率进行3次容量标定,然后采用标准倍率充满电后放电至50% SOC,2C放电10s脉冲测试放电DCR(电池内阻),记录放电容量 Q_0 、放电DCR和开路电压OCV(电池开路状态下的端电压);

[0069] S2、以5C预设电流恒流充电至上限截止电压 V_{max} ,记录充电容量 Q_1 ,静置10min后,再次以5C预设电流恒流放电,放电容量为 $\Delta Q = (Q_0 + Q_1) / 2$ 时截止,放电截止电压设为 V_{min} ,然后静置10min;

[0070] S3、以5C预设电流恒流充电至上限截止电压 V_{max} ,然后以5C预设电流恒流放电,放电容量为 $\Delta Q = (Q_0 + Q_1) / 2$ 时停止,放电截止电压为 V_{min} ,循环100次;

[0071] S4、静置至少120min,记录开路电压OCV;

[0072] S5、标准倍率充满电,静置30min,然后标准倍率放空电,记录放电容量 Q_x ,静置30min;

[0073] S6、标准倍率充满电,静置30min,然后以放电容量 Q_x 计算,放电至50% SOC,脉冲测试放电DCR,记录放电DCR和开路电压OCV,然后再次静置30min;

[0074] S7、循环S3-S6步骤10次；

[0075] S8、根据以上步骤得到的数据，绘制循环次数~OCV曲线，循环次数~放电DCR曲线，OCV的下降幅度大于第一预设阈值15%，且放电DCR的增加幅度大于第二预设阈值50%，即50%SOC水平对应5C电流析锂。

[0076] 如图1-2的曲线可以明显看到，随着循环次数的增加，循环至1000次及以上时，能够清楚的反应出析锂情况。

[0077] 最后应说明的是：以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

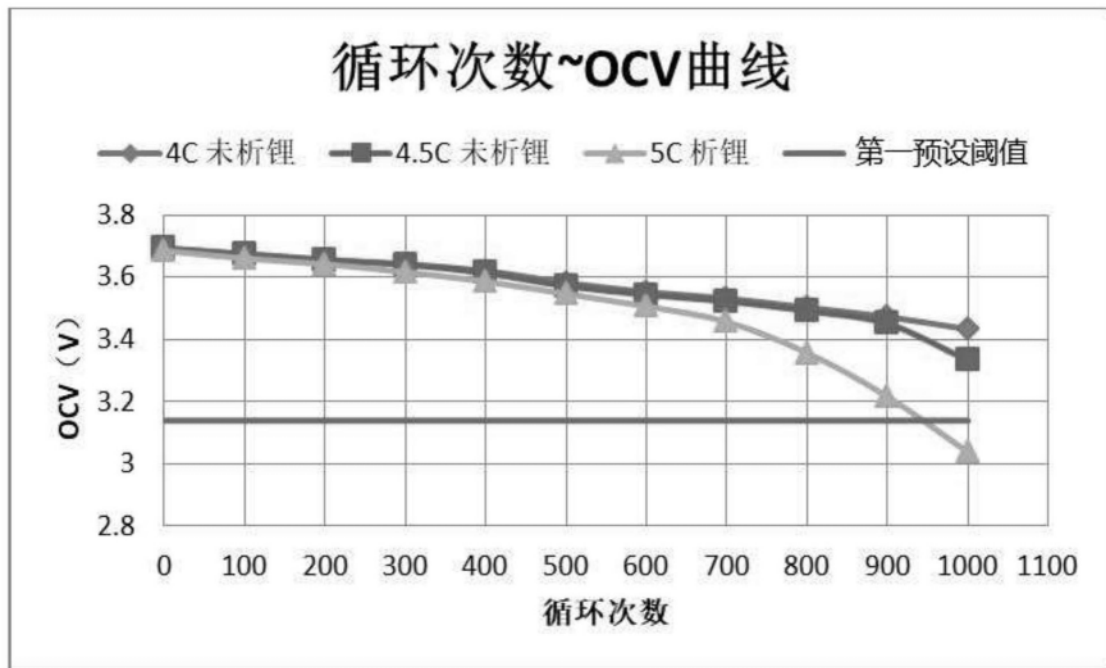


图1

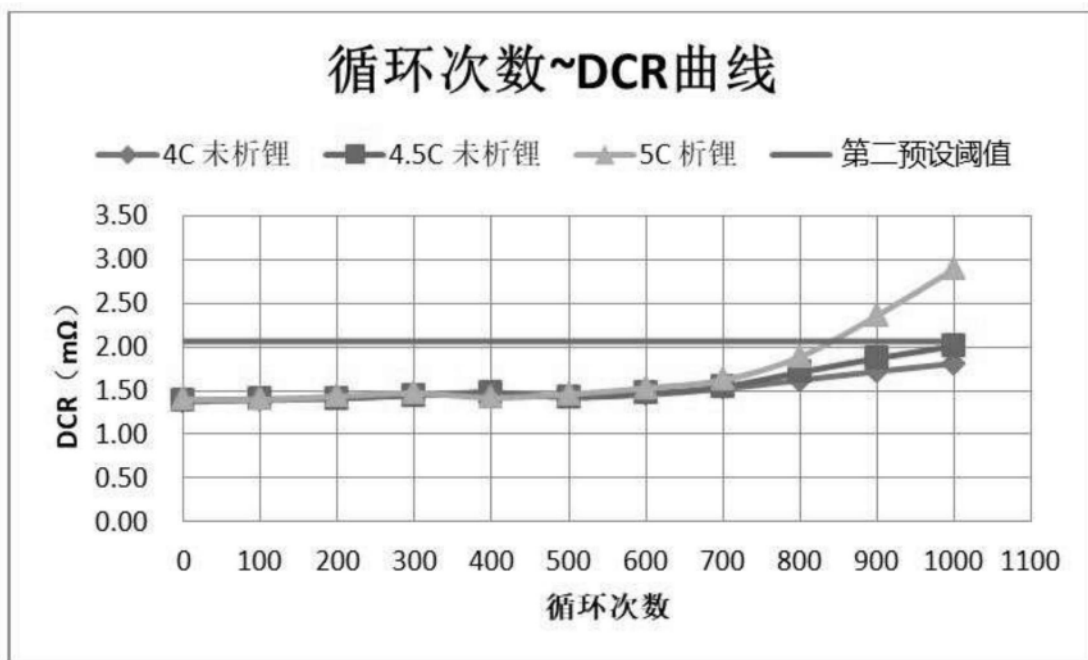


图2