



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112038719 A

(43) 申请公布日 2020.12.04

(21) 申请号 202010736454.0

(22) 申请日 2020.07.28

(71) 申请人 天津力神电池股份有限公司
地址 300384 天津市西青区滨海高新技术产业
开发区(环外)海泰南道38号

(72) 发明人 李慧芳 陈荣 韩江浩 伍绍中
周江

(74) 专利代理机构 天津市三利专利商标代理有
限公司 12107

代理人 仝林叶

(51) Int. Cl.

H01M 10/44 (2006.01)

G01R 31/385 (2019.01)

G01R 31/388 (2019.01)

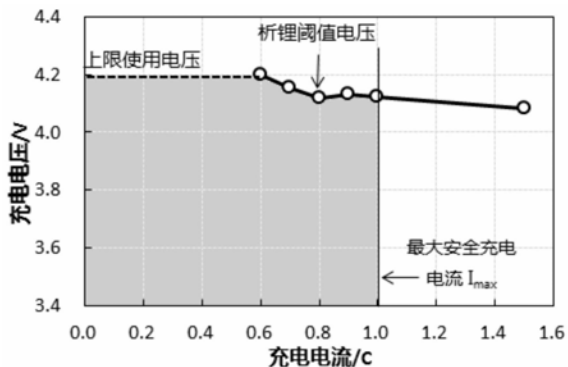
权利要求书2页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种锂离子电池快速充电策略的制定方法

(57) 摘要

本发明提供了一种锂离子电池快速充电策略的制定方法,该方法综合考虑了电池析锂及产热两个方面的影响因素。该方法首先以无损检测方式测得电池在不同充电电流下发生析锂的阈值电压。同时,通过在近似绝热环境下测得电池在不同充电电流下的产热速率,并结合电池应用场景的热管理设计中限定的电池允许的最大产热速率,获得对应的电池的最大安全充电电流。然后,以析锂阈值电压及上限使用电压与最大安全充电电流构建电池充电策略可选择的充电电流及对应的截止电压,并以尽量缩短电池充电时间为优选条件,合理设计快速充电策略。



1. 一种锂离子电池快速充电策略的制定方法,其特征在于,包括以下步骤:

第一步:测试电池在设定的工作温度下以不同电流充电时发生析锂的阈值电压,获得电池在充电电流为 I 时的析锂阈值电压 $V_{lim,i}$;其中下标: lim 为 $limit$ 缩写,用于代表阈值, i 代表充电电流为 I ;

所述以不同电流充电时,电池发生析锂的阈值电压的测试方法如下:

步骤A:在设定的工作环境下,以设定电流 I 对电池进行恒流充电,每间隔一定时间或电压值,

对于每间隔一定时间,该时间的长度 T 的计算公式如下:

时间长度 $T=Q/I*3600*A\%$,单位为秒;

其中, Q 为电池容量, I 为充电电流大小; $A\%$ 的取值范围为 $0.02\%-5\%$;

对于每间隔一定的电压值,设定的取值范围为 $1mV-100mV$;

停止充电,休眠 $0.01s-50s$,用于间歇式测定电池的直流电阻,直至电池充电至设定的截止电压;期间,采集电池充电过程中的时间、电压、电流、容量数据;

间歇式直流电阻的计算方法为:电池以设定电流 I 恒流充电一定时间或电压值时的电压记为 V_s ,休眠 $0.01s-50s$ 后的电池电压为 V_r ,则电池充电至 V_s 时的直流电阻为 $R_s=(V_s-V_r)/I$;

步骤B:以电池充电电压 $V_{s,n}$ 为横坐标,其中下标 n 的具体含义:电池在第 n 次间歇式阻抗测试时的电压,以测得的直流电阻 $R_{s,n}$ 为纵坐标,下标 n 的具体含义:电池在第 n 次间歇式阻抗测试时的直流电阻,绘制得到电池以电流 I 充电过程中的电阻-电压曲线;

步骤C:以小电流充电过程测得的电阻-电压曲线作为参比曲线,将以上以电流 I 充电过程测得的电阻-电压曲线与此参比曲线进行对比,当以电流 I 充电过程测得的电阻-电压曲线在随电压升高过程中出现与参比曲线趋势不同的第1个下降的拐点时,即表示电池开始发生析锂,读取此时对应的电池电压 $V_{s,L}$,其中下标 L 代表电池开始发生析锂的阈值/极限电压, $limit,V_{s,L}$ 为以电流 I 充电时电池开始发生析锂的阈值电压,也可称之为以电流 I 充电时电池不发生析锂的最大阈值电压;

所述的小电流为所评测条件下电池不发生析锂的充电电流,即常温下 $0.01C-0.5C$,以此小电流进行间歇式直流电阻测试,并将所绘制的电阻-电压曲线形状作为参比曲线;

第二步:在绝热环境下,测试电池以不同倍率充电时电池的产热速率,获得电池在充电电流为 I 时的产热速率为 $r_{\Delta T,i}$;下标 ΔT 代表电池产热; i 代表充电电流为 I ;

所述的绝热环境为采用在商用绝热加速量热仪中进行测试,或者采用在电池外面包裹保温层的方式进行测试,电池产生的热量被自己吸收,因而使电池温度升高,因此电池的产热速率即等于电池的温升速率;

第三步:结合电池应用场景的热管理设计,限定电池允许的最大产热速率为 $r_{lim,p}$,下标 lim 代表极限值,即最大值, p 代表电池模组结合使用场景的设计需求,根据第二步所测得的不同充电电流下的电池产热速率,获得电池最大产热速率为 $r_{lim,p}$ 时对应的最大安全充电电流 I_{max} ;

第四步:以析锂阈值电压及上限使用电压对充电电流作图,电压曲线及最大安全充电电流与横、纵坐标所构成的区域即为电池充电策略可选择的充电电流及对应的截止电压;

第五步:在析锂阈值电压及最大安全充电电流允许的区域内选择充电电流及电压,并

以缩短电池充电时间为优选条件,设计合理的快速充电策略,具体步骤如下:

具体地,在充电开始时,采用大电流 I_1 充电, $I_1 \leq I_{\max}$,截止电压 V_1 设定为析锂阈值电压 $V_{\text{lim},1}$ -安全缓冲电压 ΔV ;然后,将充电电流降低为 I_2 继续充电,截止电压 V_2 设定为析锂阈值电压 $V_{\text{lim},2}$ -缓冲电压 ΔV ;继续采用充电电流 I_3 、 I_4 、 \dots 、 I_n 进行充电,截止电压分别按照每个充电电流下的析锂阈值电压 $V_{\text{lim},i}$ -安全缓冲电压 ΔV 进行设定,直至降低电流至不发生析锂区域,并充电至上限使用电压;

缓冲电压 ΔV 在每个充电电流下设定为相同值或为不同值, ΔV 的取值范围为0.01V-0.1V。

一种锂离子电池快速充电策略的制定方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池快速充电策略的制定方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池由于具有能量密度高、循环寿命长等显著优势,目前已被广泛应用于手机、笔记本、储能元器件以及电动汽车领域。近年来随着锂电技术的发展及用户端不断提升的性能要求,人们对锂离子电池快充能力给予厚望,并提出各种层次的快充要求。特别是在电动汽车领域,人们希望电动车充电像加油一样迅速,能够在几分钟内完成。因此,如何实现锂离子电池的快速充电已经成为当前电动汽车领域整车系统及电池研发的重要方向。

[0003] 在实现锂离子电池快速充电的研究中,如何制定合理的快速充电制式,一方面确保电池性能的有效发挥,同时避免由于大电流充电导致的电池析锂等副反应对电池寿命及安全性的不良影响,已是业界共识。

[0004] 众所周知,电池在充电过程中会产热,热量主要来自于三个方面:反应热、极化热和电池内阻产生的焦耳热。当电池充电电流增大时产热量随之增大,这会造成电池温度升高,由此引发电池内部副反应加剧,电解液消耗量增大,甚至会导致SEI膜的破坏及重整反应,因此造成电池阻抗增大而使其性能特别是快速充电能力劣化。

[0005] 因此,为了更好的发挥电池性能,在制定电池快速充电策略时,必须同时避免电池析锂及过度产热。

发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明提出了一种锂离子电池快速充电策略的制定方法,该方法综合考虑了电池析锂及产热两个方面的影响因素。

[0007] 一种锂离子电池快速充电策略的制定方法,包括以下步骤:

[0008] 第一步:测试电池在设定的工作温度下以不同电流充电时发生析锂的阈值电压,获得电池在充电电流为 I 时的析锂阈值电压 $V_{lim,i}$;

[0009] 具体地,以不同电流充电时,电池发生析锂的阈值电压的测试方法如下:

[0010] 第1步:在设定的工作环境下,以设定电流 I 对电池进行恒流充电,每间隔一定时间或电压值,停止充电,休眠 $0.01s-50s$,用于间歇式测定电池的直流电阻,直至电池充电至设定的截止电压。期间,采集电池充电过程中的时间、电压、电流、容量数据;

[0011] 间歇式直流电阻的计算方法为:电池以设定电流 I 恒流充电一定时间或电压值时的电压记为 V_s ,休眠 $0.01s-50s$ 后的电池电压为 V_r ,则电池充电至 V_s 时的直流电阻为 $R_s = (V_s - V_r) / I$;

[0012] 第2步:以电池充电电压 $V_{s,i}$ 为横坐标,以测得的直流电阻 $R_{s,i}$ 为纵坐标,绘制得到电池以电流 I 充电过程中的电阻-电压曲线;

[0013] 第3步:以小电流充电过程测得的电阻-电压曲线作为参比曲线,将以上以电流 I 充电过程测得的电阻-电压曲线与此参比曲线进行对比,当以电流 I 充电过程测得的电阻-电

压曲线在随电压升高过程中出现与参比曲线趋势不同的第1个下降的拐点时,即表示电池开始发生析锂,读取此时对应的电池电压 $V_{s,L}$,即为以电流 I 充电时电池开始发生析锂的阈值电压,也可称之为以电流 I 充电时电池不发生析锂的最大阈值电压;

[0014] 所述的小电流为所评测条件下电池不发生析锂的充电电流,如常温下 $0.01C-0.5C$,以此小电流进行间歇式直流电阻测试,并将所绘制的电阻-电压曲线形状作为参比曲线。

[0015] 第二步:在近似绝热环境下,测试电池以不同倍率充电时电池的产热速率,获得电池在充电电流为 I 时的产热速率为 $r_{\Delta T,i}$;

[0016] 具体地,可以采用在商用绝热加速量热仪中进行测试,或者采用在电池外面包裹保温层的方式进行测试。在近似绝热环境下,电池产生的热量被自己吸收,因而使电池温度升高,因此电池的产热速率即等于电池的温升速率;

[0017] 第三步:结合电池应用场景的热管理设计,限定电池允许的最大产热速率为 $r_{lim,p}$,则根据第二步所测得的不同充电电流下的电池产热速率,获得电池最大产热速率为 $r_{lim,p}$ 时对应的最大安全充电电流 I_{max} ;

[0018] 第四步:以析锂阈值电压及上限使用电压对充电电流作图,电压曲线及最大安全充电电流与横、纵坐标所构成的区域即为电池充电策略可选择的充电电流及对应的截止电压;

[0019] 第五步:在析锂阈值电压及最大安全充电电流允许的区域选择充电电流及电压,并以尽量缩短电池充电时间为优选条件,设计合理的快速充电策略;

[0020] 具体地,在充电开始时,可采用大电流 I_1 充电, $I_1 \leq I_{max}$,截止电压 V_1 设定为析锂阈值电压 $V_{lim,1}$ -安全缓冲电压 ΔV ;然后,将充电电流降低为 I_2 继续充电,截止电压 V_2 设定为析锂阈值电压 $V_{lim,2}$ -缓冲电压 ΔV ;继续采用充电电流 $I_3、I_4、\dots、I_i$ 进行充电,截止电压分别按照其析锂阈值电压 $V_{lim,i}$ -安全缓冲电压 ΔV 进行设定,直至降低电流至不发生析锂区域,并充电至上限使用电压。

[0021] 缓冲电压 ΔV 在每个充电电流下可以设定为相同值,也可以为不同值, ΔV 的取值范围一般为 $0.01V-0.1V$,优选地 $0.02-0.05V$ 。

[0022] 本发明所提供的锂离子电池快速充电策略的制定方法,综合考虑了电池析锂及产热两个方面的影响因素,一方面通过无损检测方法获得电池在不同充电电流下发生析锂的阈值电压;一方面通过在近似绝热环境下测得电池在不同充电电流下的产热速率,并结合电池应用场景的热管理设计中限定的电池允许的最大产热速率,获得对应的电池的最大安全充电电流。从而,以析锂阈值电压及上限使用电压与最大安全充电电流构建电池充电策略可选择的充电电流及对应的截止电压,并以尽量缩短电池充电时间为优选条件,合理设计快速充电策略。

[0023] 该方法不仅适用于新鲜电池的测试,同时可对循环及使用过程中的电池进行析锂阈值电压及产热速率的测试,从而根据获得的阈值参数及时调整充电制式,以最大限度的延长电池寿命及确保安全性。因此,该方法适用于电池全生命周期内各阶段的检测及充电制式的调整,具有很广泛的应用前景。

附图说明

- [0024] 图1是间歇式直流电阻计算示意图；
[0025] 图2是0.2C充电时的电阻-电压曲线；
[0026] 图3是1.0C充电时的电阻-电压曲线
[0027] 图4是实施例1中电池充电策略可选择的充电电流及对应的截止电压；
[0028] 图5是实施例1中根据边界条件制定的电池充电策略示意图。

具体实施方式

[0029] 下面以商业化圆柱型锂离子电池的测试为例，结合附图详细说明本发明，以进一步阐述本发明实质性特点和显著的进步。

[0030] 实施例1

[0031] 在本实施例中，测试样本为21700圆柱型锂离子实验电池，1C容量为4.7Ah。

[0032] 电池测试设备为常规的充放电仪，本实施例中采用设备为Arbin BT2000充放电测试系统。

[0033] 第一步：测试电池在常温 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 环境下以0.2C、0.3C、0.4C、0.5C、0.6C、0.7C、0.8C、0.9C、1.0C、1.5C电流充电时发生析锂的阈值电压。

[0034] 具体测试方法为：

[0035] 具体地，以不同电流充电时，电池发生析锂的阈值电压的测试方法如下。

[0036] 第1步：在常温 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 环境下，先以设定电流0.2C对电池进行恒流充电，每间隔180秒，停止充电，休眠3s，用于间歇式测定电池的直流电阻，直至电池充电至设定的截止电压4.2V。期间，采集电池充电过程中的时间、电压、电流、容量数据。

[0037] 间歇式直流电阻的计算方法参考图1进行计算，电池以设定的0.2C电流，即 $I = 4.7\text{A} \times 0.2 = 0.94\text{A}$ 恒流充电180秒时的电压记为 $V_s = 3.119\text{V}$ ，休眠3秒后的电池电压为 $V_r = 3.091\text{V}$ ，则电池充电至 $V_s = 3.119\text{V}$ 时的直流电阻为 $R_s = (V_s - V_r) / I = (3.119 - 3.091) / 0.94 = 0.0298 \Omega = 29.8\text{m}\Omega$ 。

[0038] 第2步：以电池充电电压 $V_{s,n}$ 为横坐标，以测得的直流电阻 $R_{s,n}$ 为纵坐标，绘制得到电池在以电流 $I = 0.2\text{C}$ 充电过程中的电阻-电压曲线，如附图2所示，并将此电流下的电阻-电压曲线形状作为参比曲线。

[0039] 第3步：重复第1步和第2步的测试，分别对电池在0.3C、0.4C、0.5C、0.6C、0.7C、0.8C、0.9C、1.0C及1.5C电流下充电时进行间歇式直流电阻测试，获得对应的电阻-电压曲线，并以第2步获得的电阻-电压参比曲线进行对比，获得每个电流下充电时电池发生析锂的阈值电压，如表1所示。

[0040] 这里以充电电流为1.0C为例说明电池析锂的阈值电压的获得方法及过程。

[0041] 以设定电流 $1.0\text{C} = 4.7\text{A}$ 对电池进行恒流充电，每间隔36秒，停止充电，休眠3s，用于间歇式测定电池的直流电阻，直至电池充电至设定的截止电压4.2V。期间，采集电池充电过程中的时间、电压、电流、容量数据。

[0042] 以电池充电电压 $V_{s,n}$ 为横坐标，以测得的直流电阻 $R_{s,n}$ 为纵坐标，绘制得到电池在以电流 $I = 1.0\text{C}$ 充电过程中的电阻-电压曲线，如附图3所示。将此图与小电流0.2C下获得的电阻-电压参比曲线进行对比。可以发现，1.0C充电过程测得的电阻-电压曲线在4.122V左

右出现了一个下降的拐点,说明此时电池开始发生析锂,即以1.0C电流充电时电池开始发生析锂的阈值电压为4.122V。

[0043] 表1是25℃±2℃常温下电池在不同电流充电时发生析锂的阈值电压

充电电流/C	析锂阈值电压/V
0.2	无析锂,作为参比
0.3	4.2V内无析锂
0.4	4.2V内无析锂
0.5	4.2V内无析锂
0.6	4.2V内无析锂
0.7	4.155
0.8	4.118
0.9	4.133
1.0	4.122
1.5	4.084

[0045] 第二步:在近似绝热环境下,测试电池以不同倍率充电时电池的产热速率,获得电池在充电电流为I时的平均产热速率为 $r_{\Delta T,i}$ 。

[0046] 本例中采用在商用绝热加速量热仪中进行测试,在近似绝热环境下,电池产生的热量被自己吸收,因而使电池温度升高,因此电池的产热速率即等于电池的温升速率,测得数据如表2。

[0047] 表2是电池在不同电流充电时的平均产热速率

充电电流/C	平均产热速率(°C/min)
0.2	0.145
0.3	0.253
0.4	0.390
0.5	0.510
0.6	0.672
0.7	0.828
0.8	0.947
0.9	1.084
1.0	1.220
1.1	1.357

[0049] 第三步:结合电池应用场景的热管理设计,限定电池允许的最大产热速率为 $r_{lim,p}=1.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$,则根据第二步所测得的不同充电电流下的电池产热速率,如表2,获得电池最大产热速率为 $r_{lim,p}=1.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时对应的最大安全充电电流 I_{max} 为1.0C。

[0050] 第四步:以析锂阈值电压及上限使用电压对充电电流作图,电压曲线及最大安全充电电流与横、纵坐标所构成的区域即为电池充电策略可选择的充电电流及对应的截止电压,如图4所示。

[0051] 第五步:在析锂阈值电压及最大安全充电电流允许的区域内选择充电电流及电压,并以尽量缩短电池充电时间为优选条件,设计合理的快速充电策略。

[0052] 在充电开始时,采用大电流 I_1 充电, $I_1 \leq I_{\max}$,本实施例中开始电流选择 $I_1 = I_{\max} = 1.0C$,截止电压 V_1 设定为析锂阈值电压 $V_{\text{lim},1}$ -安全缓冲电压 ΔV ,即 $V_1 = 4.122V - 0.05V = 4.072V$;然后,将充电电流降低为 $I_2 = 0.9C$ 继续充电,截止电压 V_2 设定为析锂阈值电压 $V_{\text{lim},2}$ -缓冲电压 ΔV ,即 $V_2 = 4.133V - 0.04V = 4.093V$;继续采用充电电流 $I_3 = 0.7C$, $V_3 = 4.155V - 0.03V = 4.125V$; $I_4 = 0.6C$, $V_4 = 4.2V - 0.03V = 4.17V$;最后将电流降低至限定电压内不发生析锂的 $0.4C$,并充电至上限使用电压 $4.2V$,如图5所示。

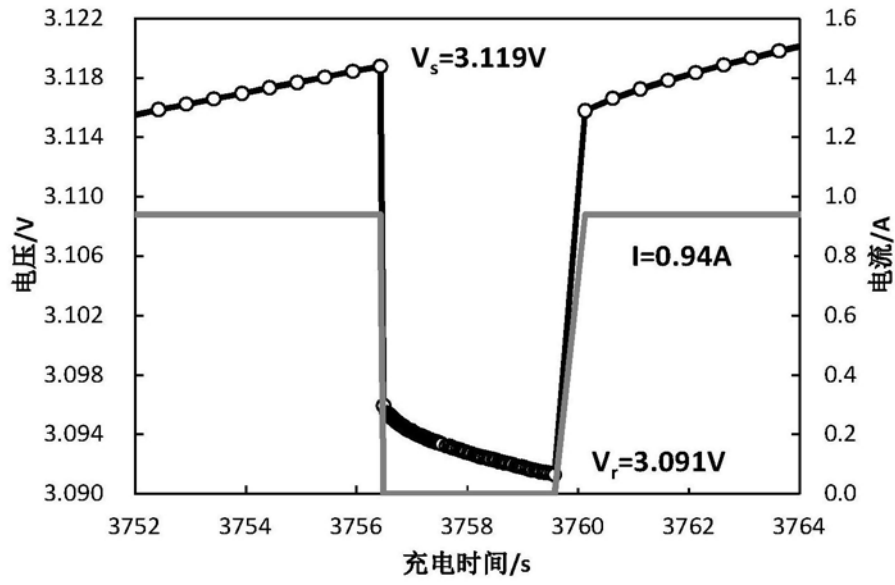


图1

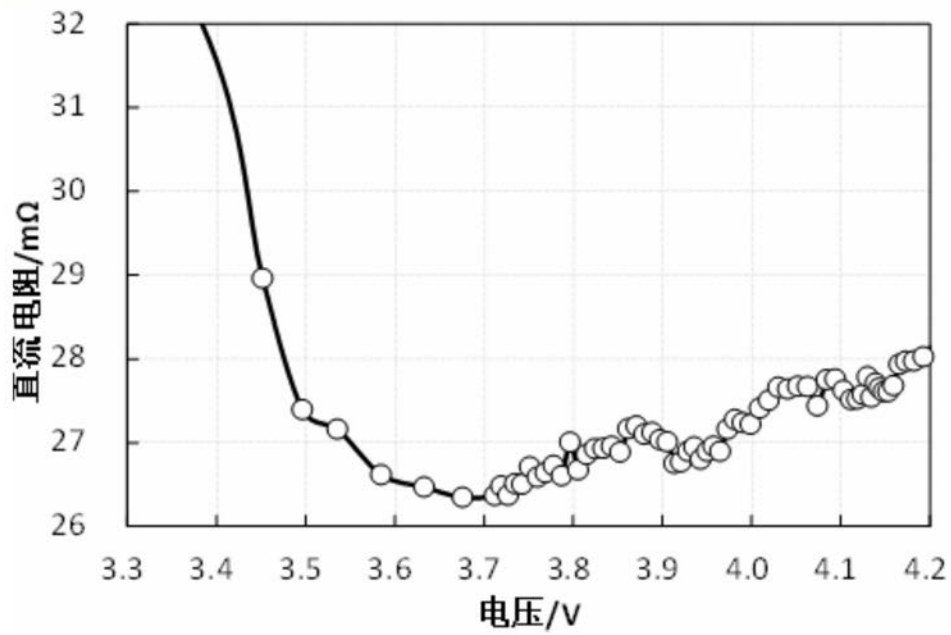


图2

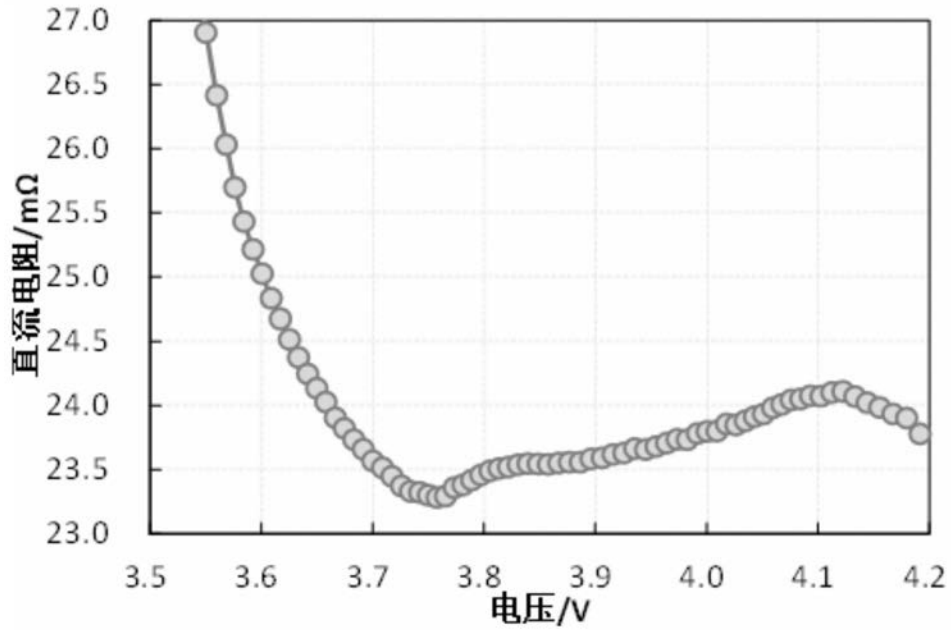


图3

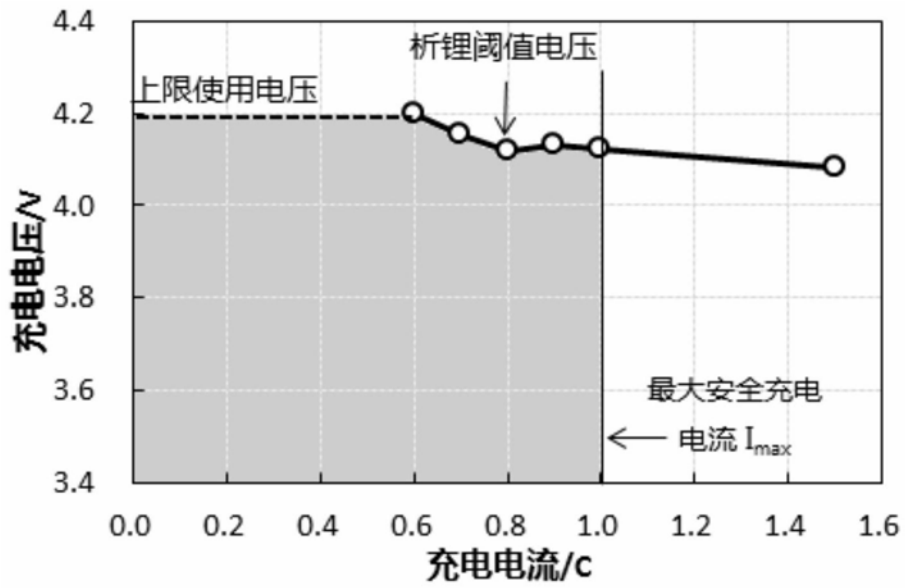


图4

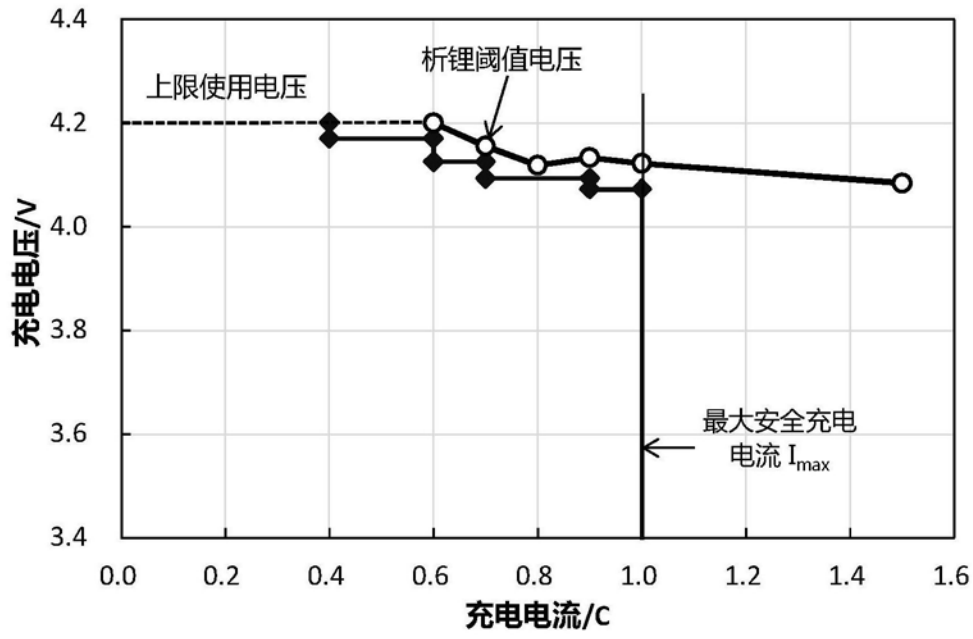


图5