

团 体 标 准

T/CSAE XXXX—202X

锂离子电池单体循环寿命预测 电极活性 材料损失测量法

Cycle life prediction of lithium-ion cell Electrode active material loss measurement
method

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中国汽车工程学会 发 布

目 次

前 言 II

1 范围 3

2 规范性引用文件 3

3 术语和定义 3

4 符号 3

5 循环寿命预测原理 3

6 试验条件 4

 6.1 一般条件 4

 6.2 测量仪器、仪表 4

 6.3 测量过程误差 4

 6.4 数据记录与记录间隔 4

7 测试方法与数据处理 4

 7.1 半电池测试 4

 7.2 电池单体测试 6

8 循环寿命预测 6

 8.1 电极活性物质质量与容量损失量的计算 6

 8.2 循环寿命的预测 7

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国汽车工程学会标准化工作委员会提出并归口。

本文件起草单位：合肥国轩高科动力能源有限公司、合肥大学、上汽通用五菱汽车股份有限公司、深蓝汽车科技有限公司、广州巨湾技研有限公司、山东理工大学。

本文件主要起草人：吴欢欢、朱振东、王萍、宋林霏、李丽娟、杨续来、李彬、邓柯军、相升林、余新玲、覃中正、黎昶、毛敏、徐海平、杨泽文。

锂离子电池单体循环寿命预测 电极活性材料损失测量法

1 范围

本文件描述了基于电极活性材料损失测量法预测锂离子电池单体（以下简称“电池单体”）循环寿命的试验条件、测试方法与数据处理等内容。

本文件适用于液态锂离子电池单体循环寿命预测。

本文件不适用于预锂化或循环跳水的液态锂离子电池单体的循环寿命预测。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 19596 电动汽车术语

GB/T 31486 电动汽车用动力蓄电池电性能要求及试验方法

SJ/T 11793—2022 锂离子电池电极材料电化学性能测试方法

3 术语和定义

GB/T 19596、GB/T 31486界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

比容量 specific capacity

电池内部活性物质所能释放出的电容量与活性物质的质量之比。

3.2

半电池 positive half cells

由锂金属片作为负极，并包含正极、隔膜、电解液、外壳等组成的试验电池。

4 符号

下列符号适用于本文件。

I_1 : 1 h率放电电流（A），其数值等于额定容量值。

5 循环寿命预测原理

在电池循环过程中，其容量的损失主要是由于电极活性材料（活性物质质量与活性锂）的损失导致的。测试正极/负极半电池电压-比容量曲线与电池单体的电压-容量曲线，通过最小二乘法将由半电池电压-比容量曲线计算的电池电压-容量曲线与电池单体测试的电压-容量曲线进行非线性拟合，计算出正极、负极活性物质质量与电极容量损失量，建立电池单体容量与正极活性物质质量、电极容量损失量与循环次数之间的公式，预测锂离子电池后续的循环寿命。

注：基于锂离子电池设计的特点，在锂离子电池设计中其负极的容量大于正极的容量，电池充放电过程中电池的容量通常受限于正极材料的活性物质，因此该模型是基于电池循环过程中正极材料的活性物质损失与因正极材料中活性锂损失而造成的电极容量损失量搭建的。

6 试验条件

6.1 一般条件

除另有规定，试验环境温度为 (25 ± 2) ℃、相对湿度为10%~90%、大气压力为86 kPa~106 kPa。

6.2 测量仪器、仪表

测量仪器、仪表准确度应不低于以下要求：

- a) 电压测量装置： $\pm 0.05\%$ FS；
- b) 电流测量装置： $\pm 0.05\%$ FS；
- c) 时间测量装置： ± 0.1 s；
- d) 质量测量装置： $\pm 0.1\%$ FS。

6.3 测量过程误差

控制值(实际值)与目标值之间的误差要求如下：

- a) 电压： $\pm 1\%$ ；
- b) 电流： $\pm 1\%$ 。

6.4 数据记录与记录间隔

除在某些具体测试项目中另有说明，否则不高于 $0.1I_1(A)$ 的充放电测试数据（如时间、电压、电流等）的记录间隔应不大于1 s； $1I_1(A)$ 充放电测试及静置数据（如时间、电压、电流等）的记录间隔应不大于30 s。

7 测试方法与数据处理

7.1 半电池测试

7.1.1 试验半电池的制作

按照SJ/T 11793—2022中规定的方法制作试验半电池，其中试验半电池极片制备可选取下列方法之一：

- a) 方法1：锂金属片作为负极极片，取待测电池单体的正、负极片分别作为试验半电池的正极极片；
- b) 方法2：锂金属片作为负极极片，与待测电池单体中的正、负极体系一致的材料分别作为试验半电池的正极极片。

7.1.2 试验半电池测试

7.1.2.1 按以下步骤进行正极试验半电池充放电测试：

- a) 静置 30 min 或制造商规定的静置时间；
- b) 以不高于 $0.1I_1(A)$ 充电至充电终止条件或制造商规定的充电终止条件；
- c) 静置 30 min 或制造商规定的静置时间；
- d) 以不高于 $0.1I_1(A)$ 放电至放电终止条件或制造商规定的放电终止条件；

- e) 静置 30 min 或制造商规定的静置时间;
- f) 按照 b) ~e) 步骤连续循环 2 次;
- g) 取第 2 次循环 b) 步骤中的充电容量计算正极试验半电池比容量 q_c (以 Ah/kg 计), 计算并绘制电压-比容量曲线, 示意图见图 1。

注: 若制造商未规定充电或放电终止条件, 参考以下电压范围作为充放电终止条件:

- 磷酸铁锂正极半电池 2 V~4 V;
- 三元正极半电池 3 V~4.4 V;
- 磷酸锰铁锂正极半电池 3 V~4.5 V。

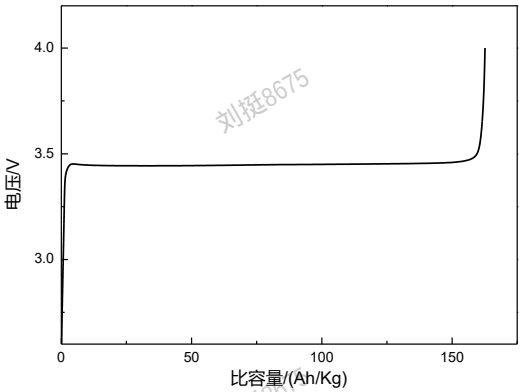


图1 正极试验半电池充电的电压-比容量曲线示意图

7.1.2.2 按照以下步骤测试负极试验半电池充放电测试:

- a) 静置 30 min 或制造商规定的静置时间;
- b) 以不高于 $0.1I_1(A)$ 放电至 5 mV;
- c) 静置 30 min 或制造商规定的静置时间;
- d) 以不高于 $0.1I_1(A)$ 充电至 2 V;
- e) 静置 30 min 或制造商规定的静置时间;
- f) 按照 b) ~e) 步骤连续循环 2 次;
- g) 取第 2 次循环中 b) 步骤的放电容量计算负极试验半电池比容量 q_a (以 Ah/kg 计), 计算并绘制电压-比容量曲线, 示意图见图 2。

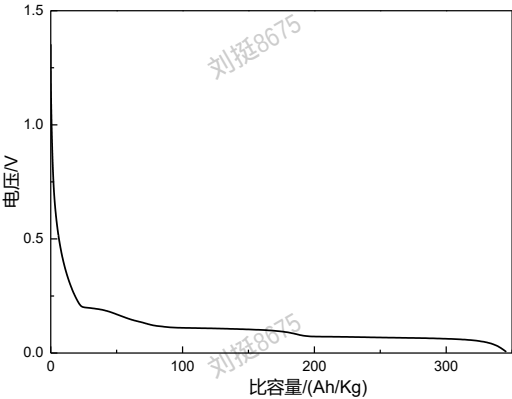


图 2 负极试验半电池放电的电压-比容量曲线示意图

7.2 电池单体测试

7.2.1 标准放电容量测试

按照GB/T 31486中规定进行电池单体标准放电容量测试。

7.2.2 常温循环寿命测试

按照以下步骤进行测试：

- a) 以 $1I_1(A)$ 放电至放电终止条件或制造商规定的放电终止条件；
- b) 静置 30 min 或制造商规定的静置时间；
- c) 以不高于 $0.1I_1(A)$ 电流恒流充电至充电终止条件或制造商规定的充电终止条件；
- d) 静置 30 min 或制造商规定的静置时间；
- e) 以不高于 $0.1I_1(A)$ 放电至放电终止条件或制造商规定的放电终止条件；
- f) 按照 b) ~ e) 步骤连续循环 2 次；
- g) 静置 30 min 或制造商规定的静置时间；
- h) 以 $1I_1(A)$ 电流恒流充电至充电终止电压时转恒压充电，至充电终止电流降至 $0.05I_1(A)$ 时停止充电或制造商提供的充电方法进行充电。
- i) 静置 30 min 或制造商规定的静置时间；
- j) 以 $1I_1(A)$ 放电至放电终止条件或制造商提供的放电方法进行放电；
- k) 按照 g) ~ j) 步骤连续循环 100 次；
- l) 按照 b) ~ k) 步骤连续循环 $n/100$ 次, n 取值为 ≥ 600 的整百数，如 600、700、800……；若 $n=500$ 时，电池容量保持率低于 90%，则终止试验，不再进行循环寿命预测。
- m) 记录上述 j) 步骤的放电容量 $C_{j,n}$ ，计算并绘制放电容量-循环次数曲线。
- n) 记录 n 、 $n-100$ 次循环中第 2 次 c) 步骤的充电容量 $C_{e,n}$ 、 $C_{e,n-100}$ 计算电压-充电容量曲线，示意图见图 3。

注：能量型电池与功率型电池均用 $1I_1$ 进行循环测试。

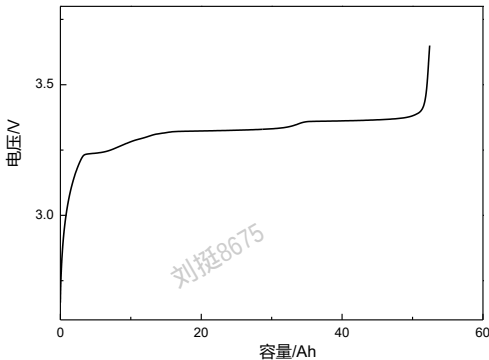


图 3 电池单体第 n 次循环的电压-充电容量（充电电流为 $0.1I_1$ ）曲线示意图

8 循环寿命预测

8.1 电极活性物质质量与容量损失量的计算

按照以下步骤进行理论计算，得到电极活性物质质量与电极容量的偏移量的损失：

a) 根据公式（1）、公式（2）和公式（3），将7.1.2.1与7.1.2.2测得的两条半电池电压-比容量曲线进行计算并绘制为电池电压-容量曲线。

b) 将8.1 a)计算得到的电池电压-容量曲线分别与7.2.2 n)得到的第n次、第n-100次循环的电压-容量曲线按照最小二乘法进行非线性拟合计算，得到 $m_{c,n}$ 、 $\delta_{c,n}$ 与 $m_{c,n-100}$ 、 $\delta_{c,n-100}$ 。为提高拟合精度，可参照公式（4）先微分后再按照最小二乘法进行拟合计算。

$$V_b = V_c - V_a \dots\dots\dots (1)$$

$$C_n = q_c * m_{c,n} - \delta_{c,n} \dots\dots\dots (2)$$

$$C_n = q_a * m_{a,n} - \delta_{a,n} \dots\dots\dots (3)$$

$$dV_b/dC = dV_c/dC - dV_a/dC \dots\dots\dots (4)$$

式中：

- V_b ——全电池电压，单位为伏特（V）；
- V_c ——正极半电池电压，单位为伏特（V）；
- V_a ——负极半电池电压，单位为伏特（V）；
- C_n ——循环n次时电池单体容量，单位为安时（Ah）；
- q_c ——正极电极材料的比容量，单位为安时每千克（Ah/kg）；
- $m_{c,n}$ ——循环n次时计算的正极电极活性物质的质量，单位为千克（kg）；
- $\delta_{c,n}$ ——循环n次时计算的正极电极容量的损失量，单位为安时（Ah）。
- q_a ——负极电极材料的比容量，单位为安时每千克（Ah/kg）；
- $m_{a,n}$ ——循环n次时计算的负极电极活性物质的质量，单位为千克（kg）；
- $\delta_{a,n}$ ——循环n次时计算的负极电极容量的损失量，单位为安时（Ah）。

8.2 循环寿命的预测

根据电池循环 n 次（动力电池 $n \geq 600$ ，储能电池 $n \geq 1100$ ）的正极活性物质质量与容量的损失量代入电池循环容量预测模型，进行循环寿命预测，计算见公式(5)。

$$C_{j,x}' = C_{e,n} \left\{ 1 - \frac{[q_c(m_{c,n-100} - m_{c,n}) - (\delta_{c,n-100} - \delta_{c,n})]}{C_{e,n-100}} \right\}^{\frac{x-n}{100}} - (C_{e,n-100} - C_{j,n-100}) \dots\dots\dots (5)$$

式中：

- $C_{j,x}'$ ——预测循环x次时，采用 $1I_1(A)$ 电流循环的电池容量，单位为安时（Ah）。
- $C_{e,n}$ ——循环n次时不高于 $0.1I_1(A)$ 电流实际测试的电池容量，单位为安时（Ah）；
- q_c ——正极电极材料的比容量，单位为安时每千克（Ah/kg）；
- $m_{c,n-100}$ ——循环n-100次时计算的正极电极活性物质的质量，单位为千克（kg）；
- $m_{c,n}$ ——循环n次时计算的正极电极活性物质的质量，单位为千克（kg）；
- $\delta_{c,n-100}$ ——循环n-100次时计算的正极电极容量损失量，单位为安时（Ah）；
- $\delta_{c,n}$ ——循环n次时计算的正极电极容量损失量，单位为安时（Ah）；
- $C_{e,n-100}$ ——循环n-100次时不高于 $0.1I_1(A)$ 电流实际测试的电池容量，单位为安时（Ah）；
- $C_{j,n-100}$ ——循环n-100次时 $1I_1(A)$ 电流实际测试的电池容量，单位为安时（Ah）；

按制造商要求的容量衰减率，进行电池循环寿命预测；否则按初始容量的80%为循环寿命截止条件，进行电池循环寿命预测。电池循环寿命预测曲线图如图4所示。

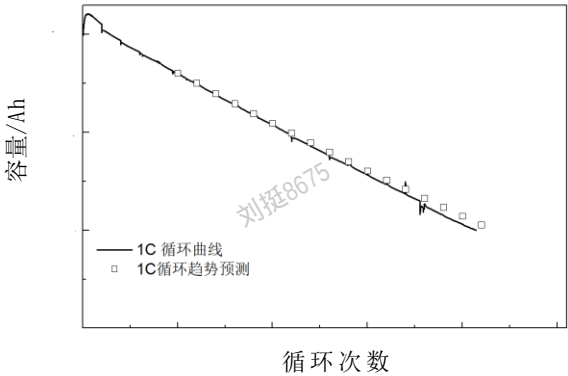


图4 锂离子电池循环寿命预测容量-循环次数曲线示意图