退役磷酸铁锂电芯性能研究

李 程[1] 马霖睿[2] 陈郭力[1] 杨建新[3] 王 博[4]
（1. 国网汉中供电公司，陕西 汉中 723000；2. 上海电力大学，上海 200090；
3. 国网陕西省电力公司，西安 710048；4. 国网陕西省电力公司电力科学研究院，西安 710054）

摘要 一致性分选是退役电池梯次利用的关键技术之一。本文以 15A·h 退役磷酸铁锂单体电池为研究对象，通过外部特征分析、容量测试、脉冲充放电测试来研究电池的内部及外部性质。研究结果表明，退役锂离子电池分选的第一步可通过外观检查进行初步快速筛选。对于退役电池实际容量的标定，按标称容量的 80%来定义充放电电流 I_3，得到的退役电池实际容量更准确。脉冲放电电压是判断电池一致性的一个重要指标，可作为锂电池快速分选的特征指标。最后选出了电池健康度（SOH）在 80%以上、脉冲放电电压在 2.7V 以上的电池作为工况良好的电池。

关键词：磷酸铁锂；退役电池；容量测试；脉冲放电

Study on the performance of retired lithium iron phosphate batteries

LI Cheng[1] *MA Linrui*[2] *CHEN Guoli*[1] *YANG Jianxin*[3] *WANG Bo*[4]
(1. State Grid Hanzhong Electric Power Supply Company, Hanzhong, Shaanxi 723000;
2. Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090;
3. State Grid Shaanxi Electric Power Company, Xi'an 710048;
4. Electric Power Research Institute, State Grid Shaanxi Electric Power Company, Xi'an 710054)

Abstract One of the key technologies for the hierarchical utilization of retired batteries is consistency sorting. This paper takes 15A·h decommissioned lithium iron phosphate single battery as the research object to study the internal and external nature. The research results show that the first step in the sorting of decommissioned lithium-ion batteries can be preliminary and rapid screening through visual inspection. For the calibration of the actual capacity of the decommissioned battery, the charge and discharge current I_3 is defined as 80% of the nominal capacity, and the actual capacity of the decommissioned battery is more accurate. Pulse discharge voltage is an important indicator for judging battery consistency and can be used as a characteristic indicator for rapid sorting of lithium batteries. The battery with the state of health (SOH) value above 80% and the pulse discharge voltage above 2.7V is selected as the battery with good working condition.

Keywords：lithium iron phosphate; retired batteries; capacity test; pulse discharge

0 引言

近年来，电池技术的发展和环保意识的增强推动了电动车市场的不断扩大，我国电动汽车的保有量快速增加[1]。2018 年和 2019 年，我国的电动车净增长量分别为 107 万辆和 120 万辆，2019 年年底保有量达 381 万辆，相比 18 年增幅达 47%，其中纯电动汽车占 81.2 %。电池是电动汽车的关键部件，也是相关技术中最难的部分，电动汽车电池的价格通常会到达整车价格的一半左右。随着电动汽车使用时间的增加，电池反复充放电，其性能不断下降[2]。电池容量的下降直接影响电动车的续航能力，导致充电更加频繁[3]。当电动汽车行驶一定的里程数并多次充电后，电池容量、电压将会显著降低[4-5]。一般情况下，为保证车辆使用时的安全性和续航能力，当电池的容量下降至标称容量的 70%～80%时，认为其不适合再继续作为电动汽车电池使用，但仍有较大的利用价值，可以应用于其他方面。现有的电

池回收处理方式一般分为以下几类：将已经产生物理损坏如鼓包或漏液的电池归入报废电池类；未有外观明显损坏的电池转送给专门进行电池循环生产的厂家，经过容量标定，电池剩余容量在 80%以上的归入梯次利用第一类，可用于可携带移动电源、电池更换、智能电网和电力储能，剩余容量在 40%～80%之间的归入第二类梯次利用，可用于要求不是很高的场景，如生活照明、做备用电池等[6]。随着早期电动车逐渐退役，我国退役电池回收梯次利用的关注度和市场都在逐渐扩大，预计到 2025 年，退役电池的总容量将达到 93GW·h，市场规模将达到 300 亿[7]，全球二次利用电池容量将达到 26GW·h[8]。

目前，国内外在退役电池再利用方面的研究有助于搞清楚如何从退役电池中获益，如电池容量衰减如何影响电池内阻的变化，电池的再利用是否需要对电池进行拆解或者形成电池组，在不同的应用场景下使用效果如何，什么样的应用模式才能最大限度地发挥电池的经济效益，来降低电动汽车电池的使用成本，并实现资源最大程度的循环利用[9]。通过动力电池的梯次利用，可以减少环境污染，同时避免浪费，兼具经济、环保等综合效益。国内已经有电池厂商开始进入电池梯次利用行业，建立了一些退役电池储电站，并开展相应的研究。

将退役电池直接回收利用是非常不合理的。每个退役电池的一致性很差，即使同一个电池组退役下来的电池，实际情况也有很大差距。如果不进行合理筛选，情况最差的电芯会影响整个电池组的工作效率，也会减少其二次使用的寿命，同时如果将工况很差的电池用在需要大电流充放电的情形下，会造成严重的安全隐患。考虑到经济性和安全性等方面，对退役电池进行容量筛选是非常有必要的。

目前针对退役电池的研究主要在于其容量衰退理论机理，研究人员发现电池组装后产生的不平衡电流[10-11]是导致电池容量迅速衰减的主要因素。而对于退役电池快速筛选标准的研究相对较少，有研究人员针对退役电池的荷电状态（state of charge, SOC）进行估算，主要方法有开路电压法、DV 曲线法、容量增量（IC）曲线法等[12-13]。对于退役电池的筛选，效率是关键因素，Y. Jiang[14]等提出了容量增量（IC）峰值，对退役电池进行筛选，可以快速筛选出容量相近的退役电池。本文以电动汽车退役锂离子电池为研究对象，使用外观检查、容量标定、充放电测试等方法对退役电池进行综合检测，能在一系列退役电池中快速地筛选出符合要求、可以进行梯次利用的电池。

1 实验

本文的研究对象是从某电动汽车上退役的磷酸铁锂单体电池，额定容量为 15A·h。退役电池是否可以进行梯次利用，需要通过外观、电池特性参数等多个指标来衡量。本文按以下步骤来评估退役锂电池的状况，并根据一致性要求进行分选。

1）外部特征分析

对退役动力锂电池进行外部形貌分析，存在以下三类情形的退役电池不能进行梯次利用，需要送入电池拆解厂进行拆解回收：①电池发生肉眼可见的形变；②电池损坏或漏液；③电池严重腐蚀。

2）容量测试

采用美国 Bitrode MCV 2—200—5 单电池测试系统，对经外部特征分析筛选出的电池进行容量测试，先用 I_3（1/3C 速率电流）的电流恒流充电，直到电池电压达到 3.65V，接着改为恒压充电，当充电电流降低至 $0.1I_3$ 时，停止充电，静置 1h，使用 I_3 进行放电，放电至电压为 2.70V 时结束，根据 I_3（A）的电流值和放电时间计算电池容量（以 A·h 计）。

3）脉冲特性曲线

研究退役动力锂电池大电流脉冲充放电特性曲线，是一种直观、确切的评价分析电池一致性的方法。利用电池对高倍率电流的反馈，经过一系列的充放电和静置步骤，实际测出的充放电曲线能真实反映电池在实际运行工作中的电压变化情形。测试步骤如下：选择两个锂电池，以 1/3C 恒定电流充电至 3.65V，然后以恒定电压充电 2h，再分别以 1C、3C、5C 的放电倍率依次放电 10s，每次放电完成后静置 40s，放电结束后以 1C 倍率充电 10s，静置 40s；最后，用初始条件将电池电压恢复至 3.65V，完成脉冲充放电。

2 结果与讨论

2.1 外部特征分析

有些电池的损坏可以通过观察得知，外部出现明显损坏的电池，如形变、鼓包、破损、漏液等特征，不适合进行梯次利用。

2.2 容量分析

退役电池实际容量与电池的标称容量相比总会有不同程度的衰减，因此有必要重新标定其容量。

由于退役电池容量衰减程度有不确定性，容量测定时设定的充放电电流 I_3 也无法设定。参照 DB31T 817—2014《智能电网用储能电池性能测试技术规范》的测试要求[15]，分别假设电池容量未衰减（15A·h）、衰减到 80%（12A·h）、衰减到 70%（10A·h）这三种情况来标定电池的实际容量，并查看同一种电池的实际容量在上述三种情况下的差异性。图 1 为按不同电池容量标定的 20 个退役电池的实际容量。图 2 为按不同电池容量校准后测得的退役电池实际容量。

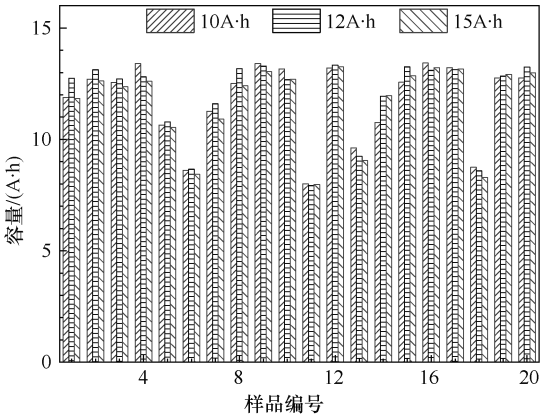


图 1　按不同电池容量标定的退役电池实际容量

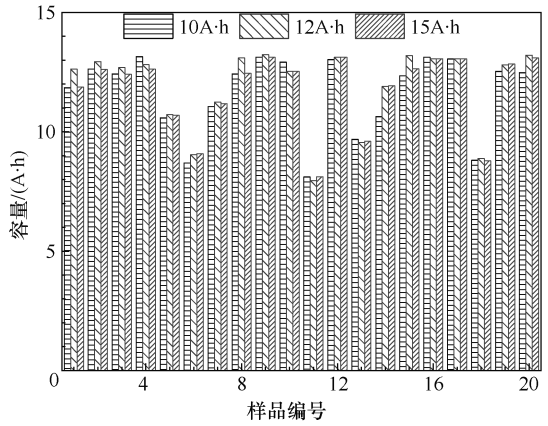


图 2　按不同电池容量校准后测得的退役电池实际容量

考虑在 10A·h、12A·h、15A·h 三种容量标定条件下的各电池容量平均相对误差率，其中平均误差率范围分别为–6.93%～3.61%、–1.30%～4.88%、–3.02%～3.55%，可以看出在三种容量标定条件下产生的误差都不大，其中 12A·h 的容量标定结果误差相对较小。在前三种情况下校准电池实际容量的基础上，重新使用校准结果再次测量电池容量。最终结果为：实际容量为 10A·h 标定误差范围在–7.40%～2.23%，实际容量为 12A·h 标定误差范围在–1.28%～4.18%，实际容量为 15A·h 标定误差范围在–2.01%～3.83%。从图 2 可以看出，电池实际容量的校准误差在 12A·h 时较小。尽管基于第一次标定结果重新校准的结果更加准确，但是从实际应用的角度考虑，它花费的时间很长，不利于大规模使用，并且工作效率低。从综合角度来看，电池的实际容量是通过 12A·h 校准的，即衰减到标称容量的 80%，这更加准确和有效，可以进行大规模的实际应用。

平均相对误差率计算公式为

$$\delta = \frac{\Delta}{\overline{X}} \times 100\% \qquad (1)$$

式中：$\overline{X}$ 为三种条件下标定容量的平均值；Δ 为平均值与各电池容量值之差的绝对值。图 3 为 20 个外观合格的退役锂电池的平均实际容量分布。将这些电池按实际容量大小进行排列，容量在 12A·h 以上的电池有 13 个，容量在 10～12A·h 的电池有 3 个，容量在 8～10A·h 的电池有 4 个，便于后续的性能评估和分类。同时，以 20 只退役动力锂电池为整体，研究其容量分布特征。通过 SPSS 软件计算得出：电池容量的平均值为 12.06A·h，标准差为 1.71。假设样本量服从正态分布，对 20 个样本量的数据进行非参数检验。当显著性系数 sig＞0.05 时，意味着数据遵循指定的分布，即正态分布[16]。由于样本量 N ＜2 000，采用 S-W 检验对 20 个样本数据进行非参数检验，结果为：显著性系数 sig=1.151＞0.05，表明 20 个样本分布符合正态分布，即电池容量一般呈钟形分布，中间多两边越来越少，有一定的规律。

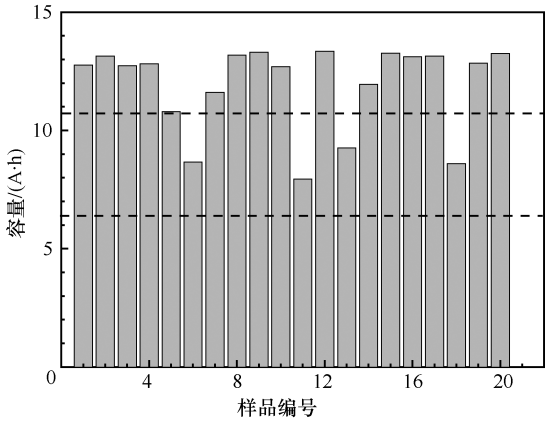


图 3　外观合格的退役锂电池的平均实际容量分布

2.3　脉冲特性曲线分析

对经不同倍率脉冲电流充放电后的电压曲线进

行分析，从 12～14A·h 电池组中任意选取 5 只电池进行电压变化对比，研究不同速率电流脉冲充放电过程中的电压反馈，如图 4 所示。可以发现，图 4 中 12～14A·h 电池中 1 号电池在低充放电率下的电压与其他 4 只电池基本相同，但当放电倍率扩大为 3C、5C 时电池电压的不一致性开始出现，且放电倍率为 5C 时产生的电压不一致性强于 3C 时。退役动力锂电池脉冲测试电压变化见表 1。

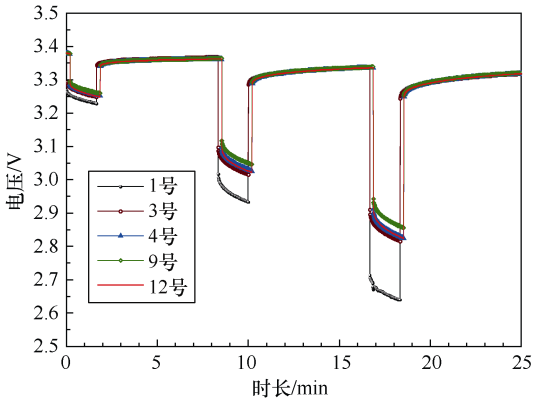


图 4　容量在 12～14A·h 之间电池的脉冲充放电的电压变化曲线

表 1　退役动力锂电池脉冲测试电压变化

（单位: V）

电池编号	放电倍率为 5C	电池编号	放电倍率为 5C
1	2.865	11	2.824
2	2.847	12	2.837
3	2.865	13	2.770
4	2.659	14	2.802
5	2.812	15	2.606
6	2.657	16	2.878
7	2.705	17	2.596
8	2.839	18	2.758
9	2.847	19	2.898
10	2.525	20	2.393

随着放电电流的增大，电池内部会产生化学反应，形成不同形式、不同强度的极化，导致电池极化内阻变化，电池极化的不一致导致极化内阻的不同变化。在表 1 中，1 号电池在 5C 倍率放电时与其他电池的最大电压差为 230mV；在 5C 放电的情况下最大电压差可以达到 505mV（19 号与 20 号）。这说明在电池实际工作时，即使欧姆内阻相同，电池内部发生的复杂物理化学变化也会导致各个极化内阻发生不同程度的变化，从而影响电池电压的一致性。

通过脉冲充放电试验，得到表 1 中在 5C 放电电流下的各个电池的电压。经过脉冲充放电试验，在 5C 放电电流情况下大部分电池的电压比较稳定；电压下降过快的电池有 4、6、10、15、17、20 号（电压降低至 2.7V 以下）。

因此，为保证退役电池性能一致性，在对电池进行容量和内阻筛选之后，仍需用脉冲曲线进行进一步的筛选，检测电池对于大倍率电流充电和放电的能力，避免再利用的情况下使用大电流，提高梯次利用电池的可靠性和效率。

经过对退役锂电池外部特性分析筛选之后，表 2 为容量、脉冲电压测试评估结果汇总，可以看出退役锂电池性能需从多方面进行测试，综合电池容量、脉冲放电电压的一致性分析，将这 20 个退役锂电池分为三组，其中电池容量大于 12A·h 且脉冲放电电压大于 2.7V 的电池归为第 1 组；容量介于 10～12A·h，脉冲放电电压大于 2.5V 的电池，为第 2 组；剩下的电池归为第 3 组，存在电池容量较低、或脉冲放电电压较小的情况，图 5 为脉冲电压与电池容量的对应关系，当电池容量和脉冲电压同时出现在图中两条虚直线上方时，样品衰减不大，可以用于梯次利用。

表 2　容量、脉冲电压测试结果汇总

容量	脉冲电压变化
1、2、3、4、8、9、10、12、15、16、17、19、20（12A·h～14A·h 之间）	1、2、3、5、7、8、9、11、12、13、14、16、18、19（电压在 2.7V 以上）
5、7、14（10～12A·h 之间）	4、6、10、15、17、20（电压低于 2.7V）
6、11、13、18（8～10A·h 之间）	

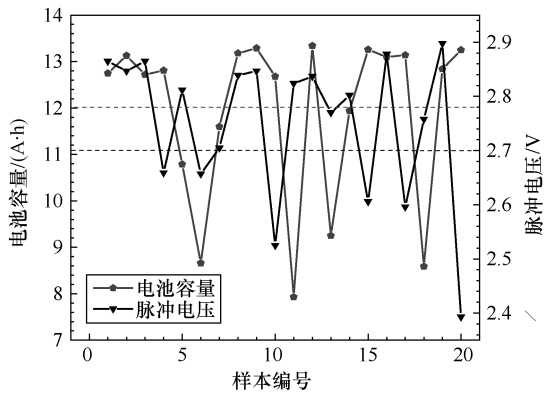


图 5　电池容量与脉冲电压的对应关系

3　结论

本文通过对退役磷酸铁锂电芯的性能进行研究，得到以下结论：

1）外观检验和容量标定是退役锂离子电池分选的基本手段。外观良好的电池按电池健康度（state of health, SOH）值的大小，分为大于 80%、60%～80%、小于 60%三组。

2）脉冲放电测试是退役锂离子电池分选的快速检测方法。通过脉冲放电测试，以 5C 的放电倍率进行测试将退役电池分为三组，分别为放电电压大于 2.7V，介于 2.5～2.7V 及小于 2.5V。

3）使用容量标定法和脉冲放电测试对退役电池进行综合判定，分选后的电池一致性更好。外观良好时，当 SOH 值大于 80%，且脉冲放电电压大于 2.7V 时，将这种类型的电池归入第一组；当 SOH 值大于 60%，且脉冲放电电压介于 2.5～2.7V 时，将这种类型的电池归入第二组；其余电池归入第三组。

将分选后的退役电池重组为电池储能系统，可延长退役电池的使用寿命，实现资源循环利用。

参考文献

[1] 朱广燕, 刘三兵, 海滨, 等. 动力电池回收及梯次利用研究现状[J]. 电源技术, 2015, 39(7): 1564-1566.

[2] GU Weijun, SUN Zechang, WEI Xuezhe, et al. A capacity fading model of lithium-ion battery cycle life based on the kinetics of side reactions for electric vehicle applications[J]. Electrochimica Acta, 2014, 133: 107-116.

[3] AHMADI L, FOWLER M, YOUNG S B, et al. Energy efficiency of Li-ion battery packs re-used in stationary power applications[J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2014, 8: 9-17.

[4] CREADY E, LIPPERT J, PIHL J, et al. Final report technical and economic feasibility of applying used EV batteries in stationary applications a study for the DOE energy storage systems program[R]. SAND2002-4084, US: Sandia National Labs., 2003.

[5] SHOKRZADEH S, BIBEAU E. Sustainable integration of intermittent renewable energy and electrified light-duty transportation through repurposing batteries of plug-in electric vehicles[J]. Energy, 2016, 106: 701-711.

[6] 李建林, 修晓青, 刘道坦, 等. 计及政策激励的退役动力电池储能系统梯次应用研究[J]. 高电压技术, 2015, 41(8): 2562-2568.

[7] 招商证券. 动力电池回收及梯次利用行业深度报告[EB/OL].[2020-10-20]. http://chuneng.bjx.com.cn/news/20190801/996967.shtml.

[8] 中国铁塔. 中国铁塔动力电池回收“阳谋”[EB/OL].[2020-03-12].https://www.gg-lb.com/art-38795.html.

[9] SCHNEIDER E L, OLIVEIRA C T, BRITO R M, et al. Classification of discarded NiMH and Li-Ion batteries and reuse of the cells still in operational conditions in prototypes[J]. Journal of Power Sources, 2014, 262: 1-9.

[10] SHI Wei, HU Xiaosong, JIN Chao, et al. Effects of imbalanced currents on large-format $LiFePO_4$/graphite batteries systems connected in parallel[J]. Journal of Power Sources, 2016, 313: 198-204.

[11] YANG Naixing, ZHANG Xiongwen, SHANG Binbin, et al. Unbalanced discharging and aging due to temperature differences among the cells in a lithium-ion battery pack with parallel combination[J]. Journal of Power Sources, 2016, 306: 733-741.

[12] 杨若岑, 冬雷, 廖晓钟, 等. 电池剩余容量估算方法综述[J]. 电气技术, 2019, 20(10): 1-5, 57.

[13] 崔强, 王庆军, 童亦斌, 等. 基于半桥级联的电池柔性成组储能系统及控制策略[J]. 电工技术学报, 2019, 34(5): 954-962.

[14] JIANG Yan, JIANG Jiuchun, ZHANG Caiping, et al. Recognition of battery aging variations for $LiFePO_4$ batteries in 2nd use applications combining incremental capacity analysis and statistical approaches[J]. Journal of Power Sources, 2017, 360: 180-188.

[15] 智能电网用储能电池性能测试技术规范：DB31/T 817—2014[S]. 2014.

[16] 李香龙, 陈强, 关宇, 等. 梯次利用锂离子动力电池试验特性分析[J]. 电源技术, 2013, 37(11): 1940-1943.

收稿日期：2020-09-30

修回日期：2020-10-18

作者简介

李　程（1989—），男，硕士，工程师，主要从事电力规划与设计工作。