



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103785629 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 28

(21) 申请号 201410014028. 0

审查员 孙洁

(22) 申请日 2014. 01. 13

(73) 专利权人 国家电网公司

地址 100761 北京市西城区西长安街 86 号

专利权人 国网冀北电力有限公司唐山供电公司

(72) 发明人 张鸿 刘福义 张彩萍 张维戈
马尚 王玉坤 张西术 曲雷
钱玉春 姚玉永 李钢 马伟强
李燕宾

(74) 专利代理机构 唐山顺诚专利事务所 13106
代理人 于文顺

(51) Int. Cl.

B07C 5/344(2006. 01)

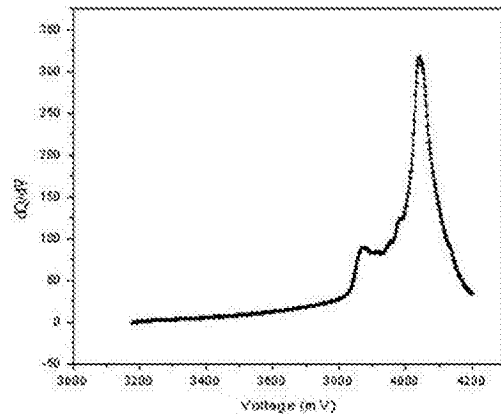
权利要求书1页 说明书5页 附图7页

(54) 发明名称

一种梯次利用锂电池筛选成组方法

(57) 摘要

本发明涉及一种梯次利用锂电池筛选成组方法,属于锂电池参数确定技术领域。技术方案是:通过测试、计算得到电池 $dQ/dV-V$ 曲线,依据 ICA 方法分析退运动力电池老化原因,首先剔除负极活性材料损失的退运动力电池;通过测试得出梯次利用电池的容量、欧姆内阻、极化内阻、自放电值,并根据上述指标进行电池筛选;筛选后的电池重新成组。本发明的有益效果:通过对梯次利用电池筛选剔除衰退严重的电池,保证无个别电池的坏死影响电池梯次利用成组性能;利用加权 k-means 聚类方法,把容量、欧姆内阻、极化内阻相似的电池聚为一类,由于权值的设定,保证了电池组的容量利用率。可以提高梯次利用电池成组一致性,延长其使用寿命。



1. 一种梯次利用锂电池筛选成组方法,其特征在於包括如下步骤:

步骤 1:通过测试、计算得到电池 $dQ/dV-V$ 曲线, Q 表示电池容量, V 表示电池端电压,依据 ICA 方法分析退运动力电池老化原因,包括锂离子损失、正极活性材料损失、负极活性材料损失,首先剔除负极活性材料损失的退运动力电池;

步骤 2:通过测试得出梯次利用电池的容量、欧姆内阻、极化内阻、自放电值,并根据上述指标进行电池筛选;

通过步骤 1 筛选的梯次利用电池利用恒流恒压的方法进行容量测试,筛除容量值低于额定值 50% 的电池;再把电池放电至 50%SOC,利用脉冲法测试内阻,筛除内阻值比平均内阻值大 50% 的电池;最后进行自放电测试,保留满足国家自放电标准的电池;通过以上筛选条件的梯次利用电池应用于成组;

步骤 3:筛选后的电池重新成组;首先计算得出容量、欧姆内阻、极化内阻对能量利用率的影响比例,确定这三个指标的权值;利用加权 k-means 聚类方法把梯次利用电池成组。

2. 根据权利要求 1 所述的一种梯次利用锂电池筛选成组方法,其特征在於所述电池的容量及电池的内阻测试温度均在 25°C 。

一种梯次利用锂电池筛选成组方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种梯次利用锂电池筛选成组方法,属于锂电池参数确定技术领域。

背景技术

[0002] 随着电动汽车的逐步产业化,电动汽车用锂电池的产量将大幅提高,随之而来的问题是,淘汰锂电池该如何回收和处理。根据国家电动汽车电池使用标准,当锂离子电池容量衰退为原容量 80% 时,继续在电动汽车上使用就不再适合,提高了整车成本;电动汽车用锂电池中含有锂金属材料 and 电解液,一旦废弃锂电池如不能得到有效地回收处理,不仅造成资源的浪费,对环境的污染也尤为严重。所以在锂离子电池各功能元件有效、没有破损、外观完好的情况下,可对电池进行梯次利用于储能系统或一些小型的储能装置中。由于电池在电动汽车上位置不一致,使用过程中温度、连接阻抗、震荡程度等因素均不同,造成电池容量、内阻等特性参数衰退具有一定的不一致性。而淘汰电池的一致性将直接影响到梯次利用电池组性能,所以对淘汰电池筛选成组成为电池梯次利用的关键。

[0003] 目前国内并没有梯次利用电池筛选成组的方法的相关研究。对新电池的筛选成组方法主要有三种:

[0004] 第一种是根据电池容量筛选成组;

[0005] 第二种是根据电池容量、内阻、自放电筛选成组;

[0006] 第三种是根据电池充放电特征曲线筛选成组;

[0007] 上述三种对电池筛选成组方法主要适用于一致性较好的新电池。

发明内容

[0008] 本发明的目的针对现有梯次利用筛选成组技术的缺乏,提出了一种梯次利用锂电池筛选成组方法,可以提高梯次利用电池成组一致性,延长其使用寿命。

[0009] 一种梯次利用锂电池筛选成组方法,包括如下步骤:

[0010] 步骤 1:通过测试、计算得到电池 $dQ/dV-V$ 曲线, Q 表示电池容量, V 表示电池端电压,依据 ICA (Incremental Capacity Analysis) 方法分析退运动力电池老化原因,包括锂离子损失、正极活性材料损失、负极活性材料损失,首先剔除负极活性材料损失的退运动力电池;

[0011] 步骤 2:通过测试得出梯次利用电池的容量、欧姆内阻、极化内阻、自放电值,并根据上述指标进行电池筛选;

[0012] 通过步骤 1 筛选的梯次利用电池利用恒流恒压的方法进行容量测试,筛除容量值低于额定值 50% 的电池;再把电池放电至 50%SOC(荷电状态),利用脉冲法测试内阻,筛除内阻值大于平均内阻值 50% 的电池;最后进行自放电测试,保留满足国家自放电标准的电池;通过以上筛选条件的梯次利用电池应用于成组;

[0013] 步骤 3:筛选后的电池重新成组;首先计算得出容量、欧姆内阻、极化内阻对能量利用率的影响比例,确定这三个指标的权值;利用加权 k -means (k 均值) 聚类方法把梯次

利用电池成组。

[0014] 所述样品电池的容量及样品电池的内阻测试温度均在 25℃。

[0015] 本发明的有益效果：通过对梯次利用电池筛选剔除衰退严重的电池，保证无个别电池的坏死影响电池梯次利用成组性能；利用加权 k-means 聚类方法，把容量、欧姆内阻、极化内阻相似的电池聚为一类，由于权值的设定，保证了电池组的容量利用率。可以提高梯次利用电池成组一致性，延长其使用寿命。

附图说明

[0016] 图 1 退运动力电池 $dQ/dV-V$ 曲线；

[0017] 图 2 梯次利用电池容量分布图；

[0018] 图 3 是不同采样时间直流内阻随 SOC 变化曲线；

[0019] 图 4 是适用于本发明的复合脉冲电流法的内阻检测方法示意图；

[0020] 图 5 梯次利用电池 1s 内阻分布图；

[0021] 图 6 梯次利用电池 5s 内阻分布图；

[0022] 图 7 梯次利用电池 10s 内阻分布图；

[0023] 图 8 两串电池的 Thevenin 等效电路模型；

[0024] 图 9 梯次利用电池放电曲线；

[0025] 图 10 聚 3 组结果；

[0026] 图 11 聚 4 组结果；

[0027] 图 12 聚 5 类组结果；

[0028] 图 13 树形图。

具体实施方式

[0029] 下面结合附图和实施例对本发明做进一步的说明：

[0030] 本实施例提供一种梯次利用锂电池筛选成组方法，电池是电动车辆中使用的锰酸锂动力电池及磷酸铁锂电池，以一车 08 年奥运会大巴车用淘汰锰酸锂动力电池为例进行一下说明。

[0031] 梯次利用锂电池筛选方法包括以下四个步骤：

[0032] (1) $dQ/dV-V$ 曲线

[0033] 退运动力电池 $dQ/dV-V$ 曲线测试方法采用《电动汽车用锂离子蓄电池测试规范》(QC/T743-2006 标准)，连续测试 3 次，提取第 3 次 Q-V 测试数据并求微分，得到电池 $dQ/dV-V$ 曲线，通过分析，剔除负极活性材料损失导致电池衰退的电池；

[0034] (2) 容量

[0035] 梯次利用电池容量测试方法采用《电动汽车用锂离子蓄电池测试规范》(QC/T743-2006 标准)，为了得到准确的容量值，需要连续测试 5 个循环以上，如果连续 3 次测试容量的极差与其平均值之比在 3% 以内，停止实验，并将 3 次测试容量的平均值作为电池实际容量；

[0036] 直接筛除容量值低于额定值 50%，即容量值低于 180Ah 的电池；

[0037] (3) 内阻

[0038] 不同采样时间内阻正态分布 1s、5s、10s；

[0039] 不同采样时间内得到的直流内阻值随 SOC 变化如图 3 所示，电池 SOC 在 10%~90% 区间内，内阻值基本保持不变，将内阻测试的 SOC 设为 50%。如图 4 所示，直流内阻的测量采用复合脉冲电流法，通过对电池输入电流阶跃信号 ΔI 并测定对应的电压变化值 ΔU ，利用欧姆定律得到直流内阻 $R = \Delta U / \Delta I$ 。测试方法是先将电池组首先以标称容量的 1 倍电流放电 10s，再以标称容量的 0.5 倍电流充电持续 10s，电压响应如图 4 所示，在第 30s 电流信号由标称容量的 1 倍电流放电到 0.5 倍电流充电时电压增量 ΔU ，以此计算直流内阻值。由于电池已经处于老化状态，为了避免过充过放，加在电池上的电流不宜过大。这种方法电流由负值直接变为正值，相当于电流幅值加倍，电压响应也同时加倍，减小设备采集误差及极化对直流内阻测量的影响；

[0040] 不同程度衰退的电池在不同采样时间下建立的极化内阻均不相同，不同采样时间直流内阻可以表征电池不同内阻特性。这里取 1s、5s、10s 四个采样时间的直流内阻值。直流内阻分布图如图 5、6、7 所示；

[0041] (4) 自放电

[0042] 梯次利用电池自放电测试方法采用《电动汽车用锂离子蓄电池测试规范》(QC/T 743-2006 标准)，要求测试最终得到的常温荷电保持率应不低于额定值的 80%。剔除不满足上述要求的电池。

[0043] 梯次利用锂电池成组方法：

[0044] 根据梯次利用锂电池成组指标对能量利用率的影响比值，计算得出各指标所占的权重，采用加权层次聚类方法，把特性相近的电池分为一类，以得到新电池组较好一致性。图 8 为两串电池的 Thevenin 等效电路模型，可以看出串联电池组一致性是由单体电池的容量(开路电压)、欧姆内阻、极化内阻决定的，所以把这 3 个指标作为梯次利用锂电池成组指标。利用上述数据，近似计算这三个指标最大极差值占平均值的能量利用率的百分比，得出各指标所占权重比例。

[0045] 200Ah 电池的放电曲线如图 9 所示，一车梯次利用电池容量平均值为 200Ah，电池放电平均能量为：

[0046]

$$\bar{E} = UI t = \int_0^{t_2} u(t) dt * I \approx \frac{\sum_{i=1}^{t_2} u(\xi_i) * I}{3600} \approx \frac{\sum_{i=1}^{t_2} u(t_i) * I}{3600} = \frac{39375 * 70}{3600} = 765.562J$$

[0047] 公式中 U 表示外电压，I 表示流过电池电流，t 表示充电时间，u(t) 表示放电过程中每一个时间点电池端电压值。

[0048] 容量极差值 ΔQ 为 30Ah，计算容量极差对能力利用率的影响，30Ah 放电时间为：

[0049]

$$t_1 = \frac{\Delta Q}{I} = \frac{30Ah}{70A} = 0.429h$$

[0050] 容量平均值 \bar{Q} 为 200Ah 放电时间为：

[0051]

$$t_2 = \frac{\bar{Q}}{I} = \frac{200Ah}{70A} = 2.857h$$

[0052] 最大极差容量能量利用率：

[0053]

$$\eta_{E_c} = 1 - \frac{\Delta E}{\bar{E}} = 1 - \frac{\int_{t_1}^{t_2} u(t)dt * I}{\int_{t_1}^{t_2} u(t)dt * I} \approx 1 - \frac{\sum_{i=1}^n u(\xi_i) * I}{\sum_{i=1}^n u(\xi_i) * I} \approx 1 - \frac{\sum_{i=1}^n u(t_i)}{\sum_{i=1}^n u(t_i)} = 1 - \frac{5207}{39375} = 86.8\%$$

[0054] 公式中， ΔE 为最大极差容量对应可用能量， \bar{E} 为平均容量对应可用能量。

[0055] 最大极差欧姆内阻能量利用率：

[0056]

$$\eta_{E_{\Omega}} = 1 - \frac{\Delta R_{\Omega} I^2 t}{\bar{E}} = 1 - \frac{(R_{\Omega \max} - R_{\Omega \min}) I^2 t}{\bar{E}} = 1 - \frac{0.225 * 10^{-3} \Omega * (200A)^2 * 1}{765.562} = 98.82\%$$

[0057] 公式中， ΔR_{Ω} 为欧姆内阻极差， $R_{\Omega \max}$ 为欧姆内阻最大值， $R_{\Omega \min}$ 为欧姆内阻最小值。

[0058] 10s 内阻与 1s 内阻的差值作为极化内阻，最大极差极化内阻能量利用率：

[0059]

$$\eta_{E_p} = 1 - \frac{\Delta R_p I^2 t}{\bar{E}} = 1 - \frac{(R_{p \max} - R_{p \min}) I^2 t}{\bar{E}} = 1 - \frac{0.0679 * 10^{-3} \Omega * (200A)^2 * 1}{765.562} = 99.64\%$$

[0060] 公式中， ΔR_p 为欧姆内阻极差， $R_{p \max}$ 为极化内阻最大值， $R_{p \min}$ 为极化内阻最小值

[0061] 能量利用比值：

[0062] $\eta_{E_{\Omega}} : \eta_{E_{\Omega}} : \eta_{E_p} = 13.2 : 1.18 : 0.36 = 36 : 3 : 1$ 误差分析：

[0063] ① $\left| \int_a^b u(t)dt - R_n \right| \leq \frac{(b-a)^3}{12n^2} M_2 = \frac{(2.875)^3}{12 * (10218)^2} * 4.11 = 8 * 10^{-8}$

[0064]

其中 M_2 指 $f''(x)$ 在 $[a, b]$ 上的最大值

[0065] ② 放电区间从 $(t_2 - t_1) - t_1$ 部分电压积分，可以忽略不计。

[0066] 聚类分析仅根据在数据中发现的描述对象及其关系的信息，将数据对象分组。其目标是，组内的对象相互之间是相似的（相关的），而不同组中的对象是不同的（不相关的）。组内的相似性（同质性）越大，组间差别越大，聚类越好。本专利采用加权 k-means 聚类方法。首先对容量、内阻数据进行归一化处理。

[0067] 以归一化的方法将有量纲的数据转换成无量纲的数据表达，归一化就是要把你需要处理的数据经过处理后（通过某种算法）限制在你需要的一定范围内。由于容量、内阻量纲不同，所以需要通过数据归一化把两者化成同一范围 $[-1, 1]$ 无量纲数据。算法公式如

下：

[0068]

$$x_g = \frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} * 2 - 1$$

[0069] k-means 算法,也被称为 k-平均或 k-均值,是一种得到最广泛使用的聚类算法。它是将各个聚类子集内的所有数据样本的均值作为该聚类的代表点,算法的主要思想是通过迭代过程把数据集划分为不同的类别,使得评价聚类性能的准则函数达到最优,从而使生成的每个聚类内紧凑,类间独立。这一算法不适合处理离散型属性,但是对于连续型具有较好的聚类效果。

[0070] k-means 聚类方法对数据集进行聚类时包括如下要点：

[0071] 数据样本之间的距离采用欧式距离：

[0072]

$$d(x_i, x_j) = \sqrt{\sum_{k=1}^d (x_{ik} - x_{jk})^2}$$

[0073] 式中 x_a 和 x_b 为某两个点的位置坐标。

[0074] 采用误差平方和准则函数来评价聚类性能,即目标函数：

[0075]

$$SSE^2 = \sum_{i=1}^K \sum_{x \in C_i} \text{dist}(c_i, x)^2$$

[0076] 初始质心算法：

[0077]

$$c_i = \frac{1}{m} \sum_{x \in C_i} x$$

[0078] 步骤如下：

[0079] 1. 根据质心算法选择 K 个点作为初始质心

[0080] 2. Repeat

[0081] 3. 将样本分配给距离其最近的质心,形成 K 个簇

[0082] 4. 重新计算每个簇的质心

[0083] 5. Until 质心不发生变化

[0084] 把电池分为 3、4、5 类,即 $K=3,4,5$ 时聚类结果如图 10、11、12 所示,作树状图如图 13 所示,把成组指标加权后性能相似的电池聚为一类。

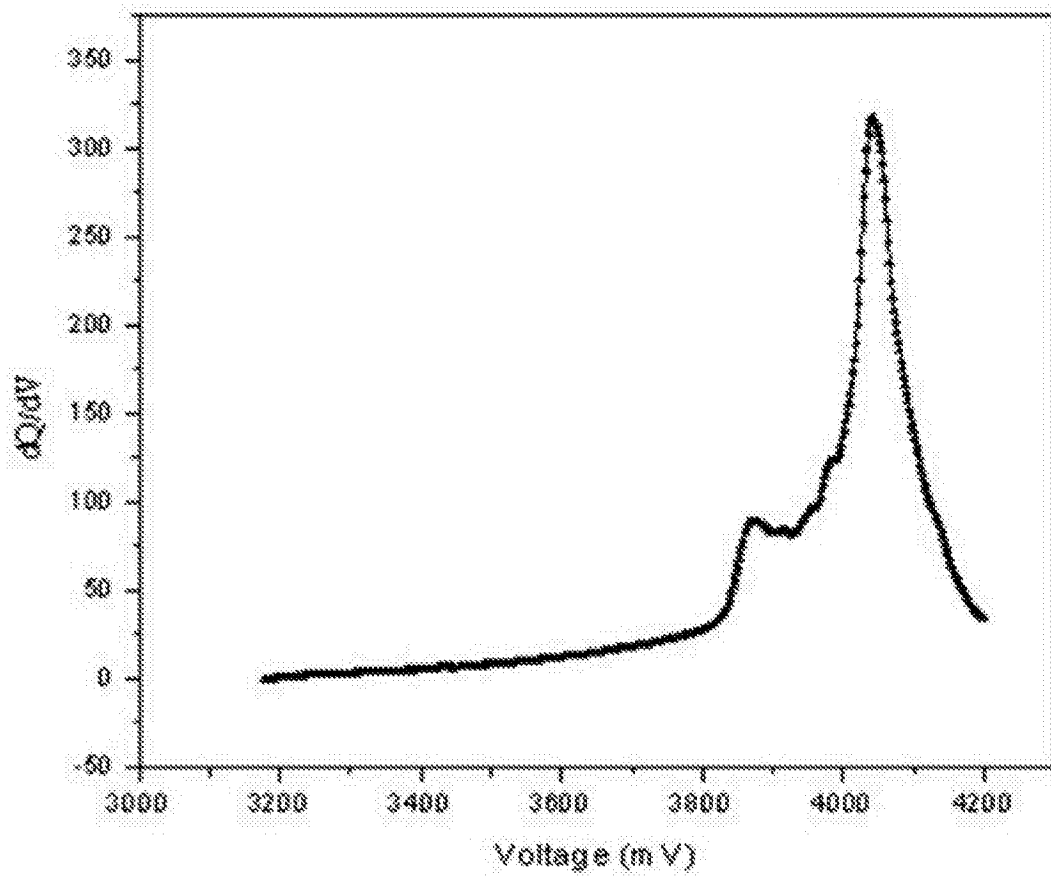


图 1

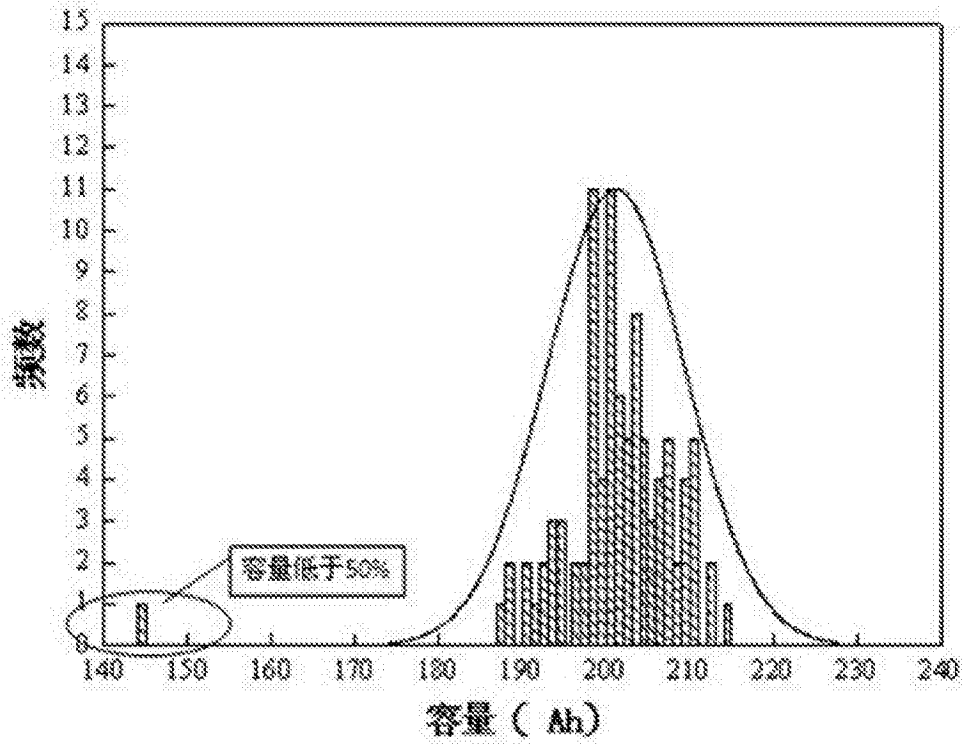


图 2

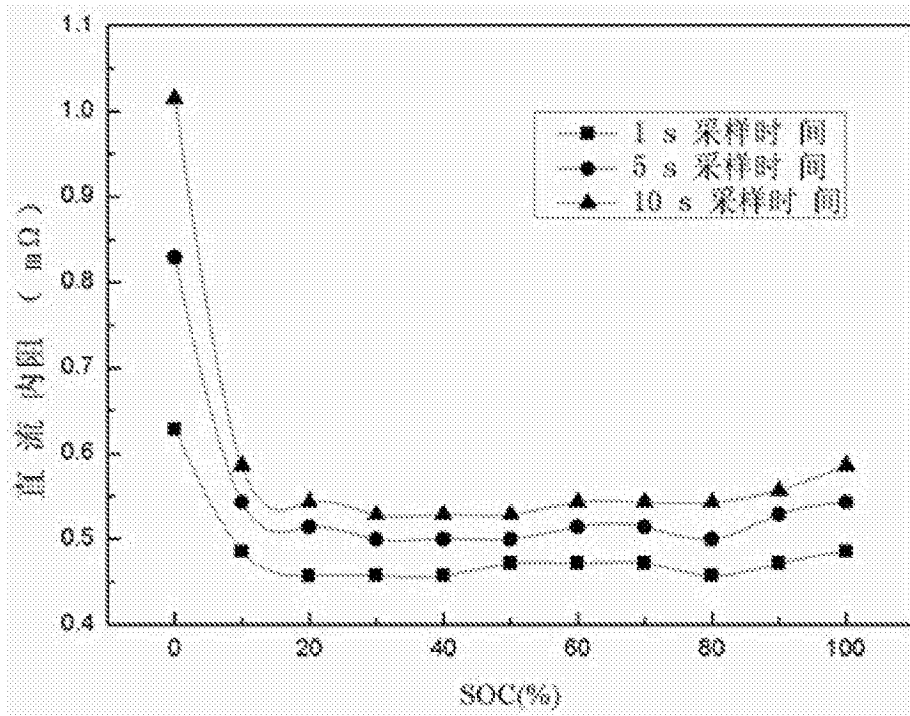


图 3

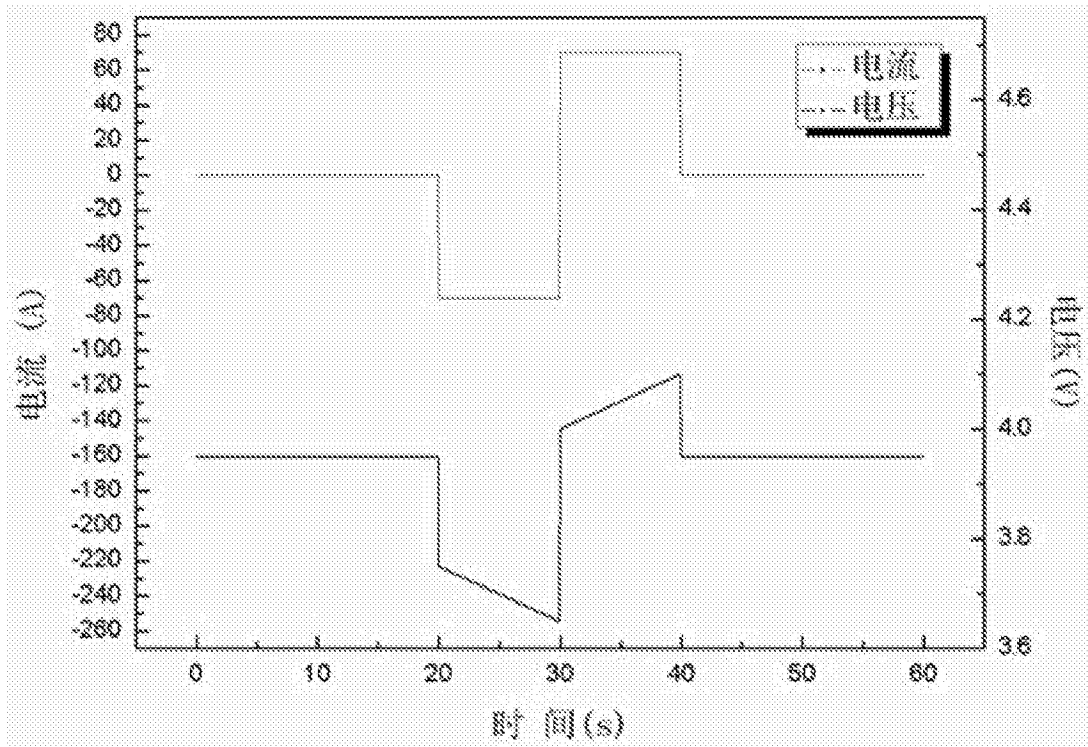


图 4

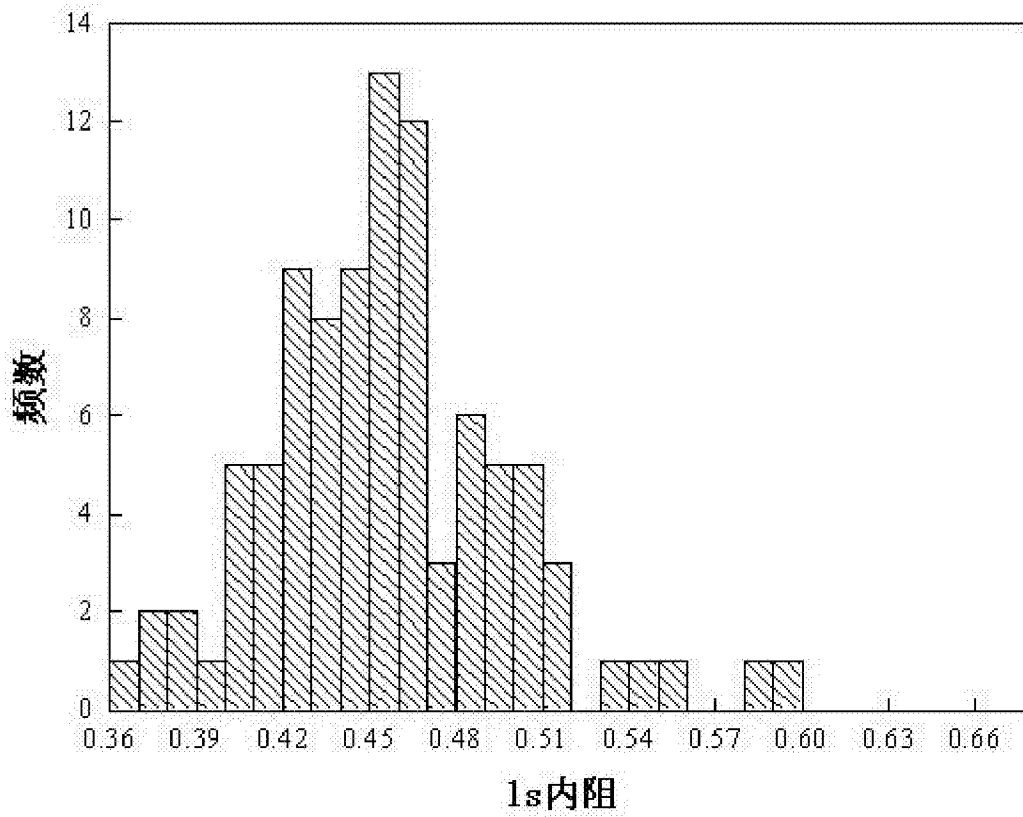


图 5

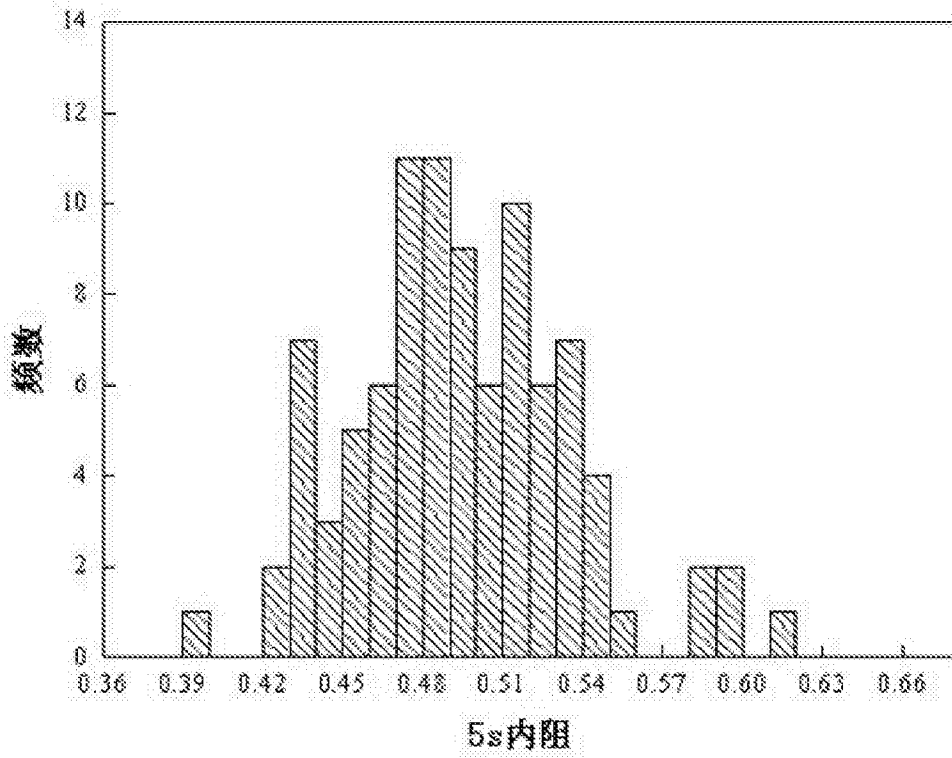


图 6

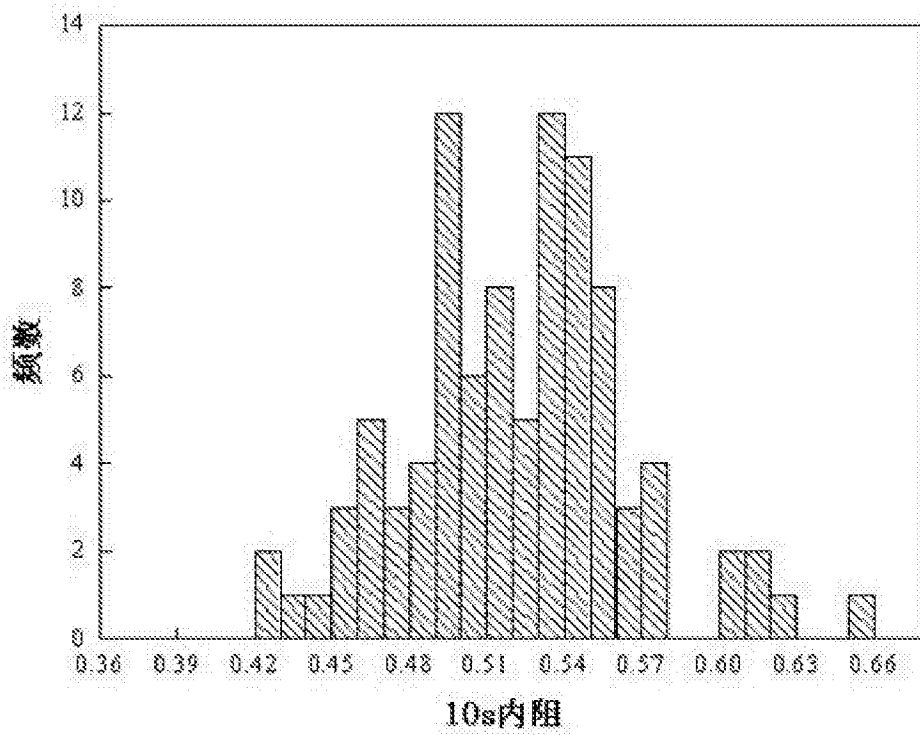


图 7

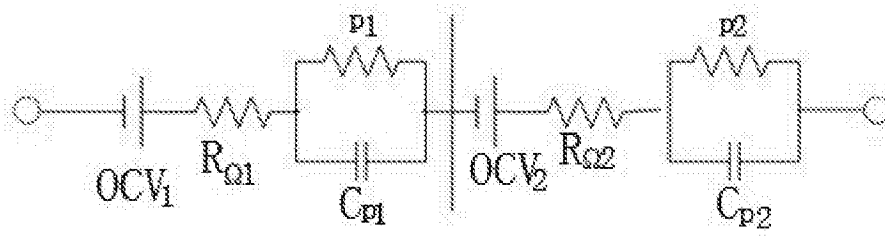


图 8

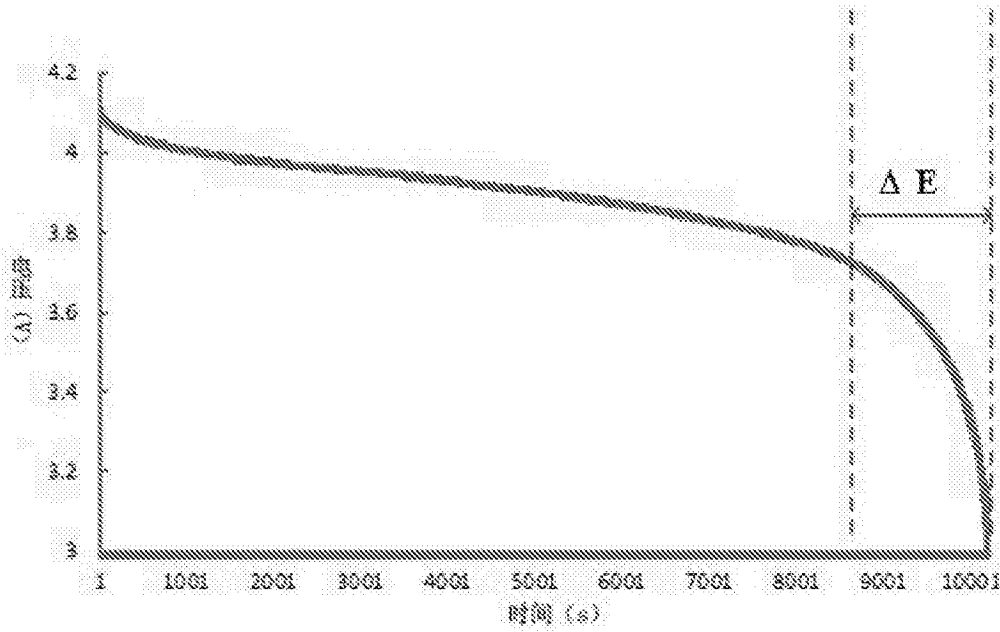


图 9

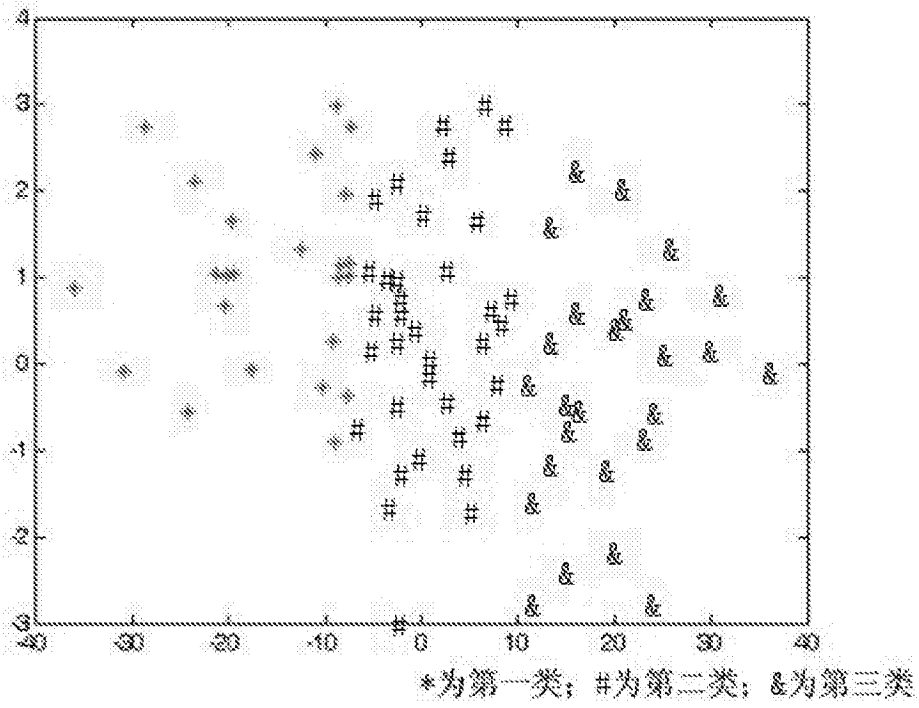


图 10

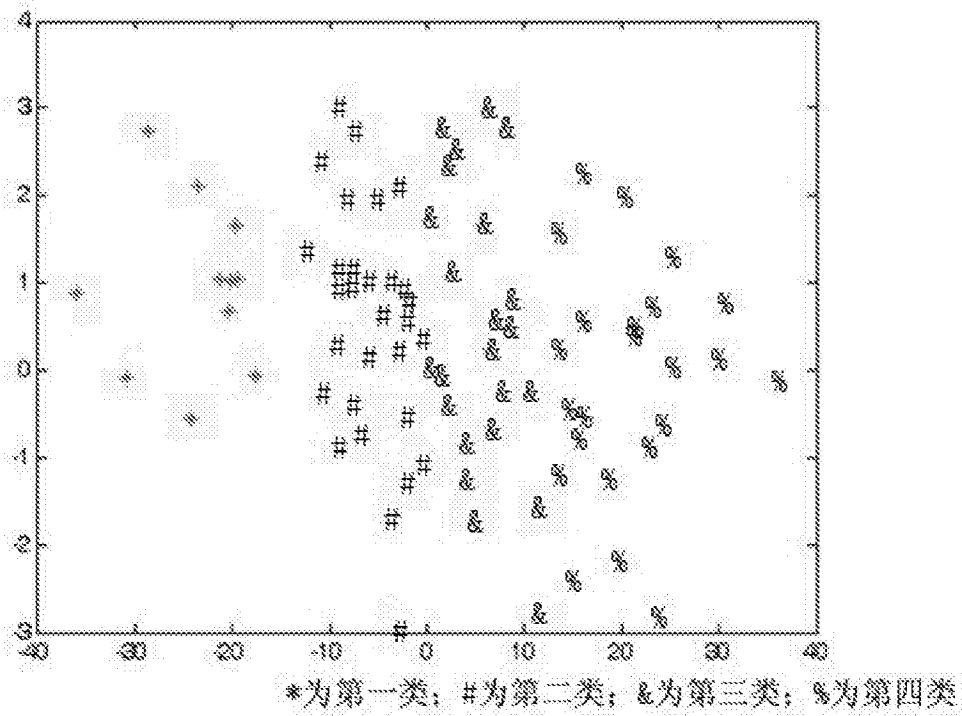


图 11

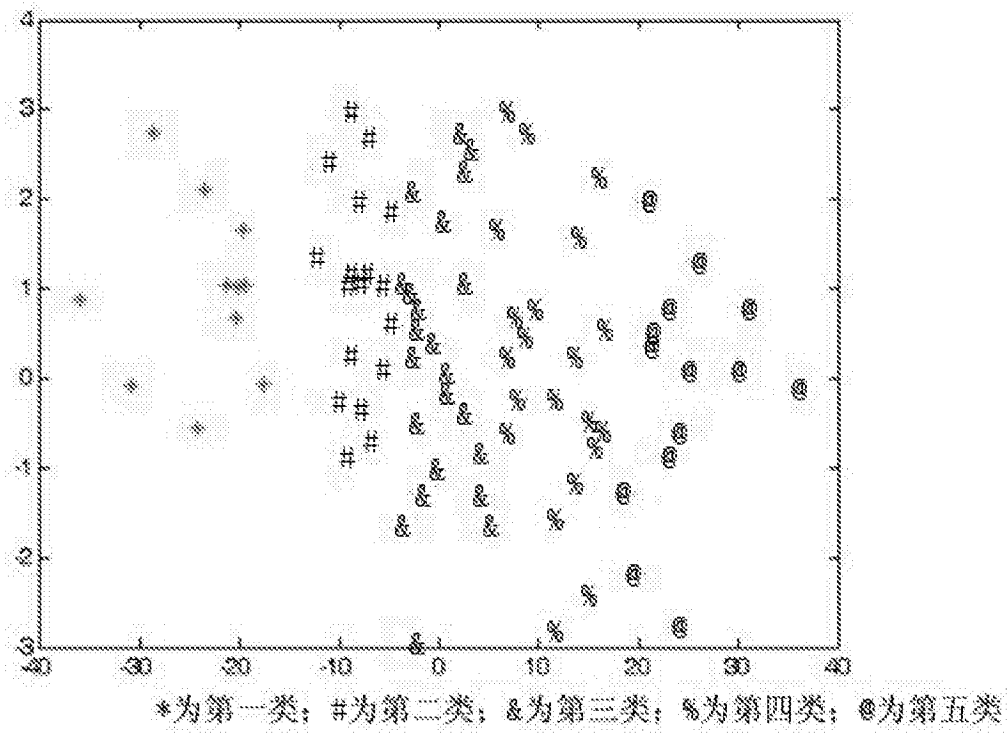


图 12

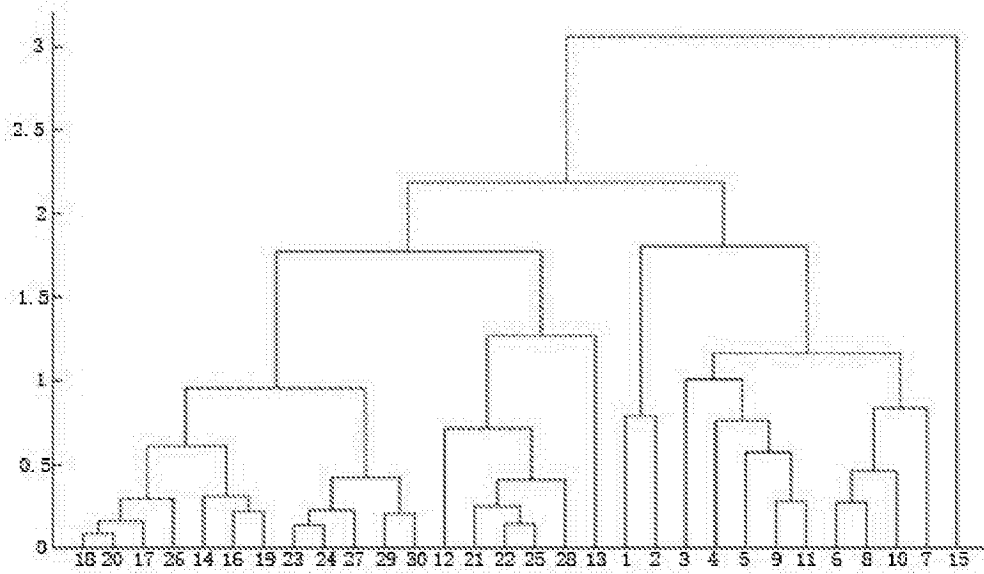


图 13