

锂离子电池自放电机理及测量方法

裴普成, 陈嘉瑶, 吴子尧

(清华大学汽车安全与节能国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 在锂离子电池的出厂检测及退役后的梯次利用阶段, 为了保证成组电池的一致性, 需要对电池的自放电率进行测量。该文系统阐述了锂离子电池各部分结构的自放电机理及影响因素, 并总结了目前国内外测量自放电率的两类主要方法: 静置测量方法通过对电池进行长时间静置得到自放电率, 测量时间过长; 动态测量方法通过结合等效电路模型等, 可以在动态过程中完成参数辨识, 在缩短测量时间方面取得了一定的进展。对动态测量方法的实验设计进行创新优化, 将是实现自放电率快速测量的发展方向。

关键词: 锂离子电池; 自放电; 机理; 测量方法

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

文章编号: 1000-0054(2019)01-0053-13

DOI: 10.16511/j.cnki.qhdxxb.2018.22.052

Self-discharge mechanism and measurement methods for lithium ion batteries

PEI Pucheng, CHEN Jiayao, WU Ziyao

(Key Laboratory of Automotive Safety and Energy,
Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: During pre-delivery inspections of lithium ion batteries and the staggered utilization phase after elimination, the battery self-discharge rate needs to be measured to confirm the uniformity of the lithium ion batteries. This study analyzed the lithium ion battery self-discharge mechanisms, the key factors affecting the self-discharge, and the two main methods for measuring the self-discharge rate. The deposit method for measuring the self-discharge rate stores the batteries for a long time, which is very time consuming. The dynamic method measures the self-discharge rate over a short period based on an equivalent circuit model which significantly shortens the measuring time. The dynamic method needs to be further optimized to realize rapid measurements.

Key words: lithium ion battery; self-discharge; mechanism; measurement methods

随着环境污染和能源短缺等问题的日益加剧, 污染排放严重、能源消耗大的传统燃油汽车引发了人们越来越多的担忧, 具有节能环保优势的电动汽

车逐渐受到了全球的关注^[1-2]。锂离子电池具有功率密度高、寿命长、维护成本低及无污染等特点^[3], 被广泛用作电动汽车的动力源^[4-5]。

单体电池通过串、并联方式成组后, 作为电源模块应用在电动汽车中。模块内的每个电池必须保证良好的一致性, 否则将会出现单体电池过充放、电池衰减速率不同和电池间温度差异^[6]等现象, 造成电池组性能下降、寿命缩短和安全隐患增大^[7]。判断电池组一致性的分选指标包括容量、内阻、自放电率、平均放电电压。其中, 测量自放电率最耗时, 而且自放电会对电池的容量、内阻等产生影响。因此, 实现自放电率的准确快速测量, 对电池一致性的筛选至关重要。此外, 严重的自放电可能导致电池的热失控, 从而引发停放电动汽车的安全问题^[8], 自放电率也是电池安全管理过程中重要的参考指标。

本文将从锂离子电池自放电的产生机理、影响因素和测量方法 3 个方面, 对锂离子电池自放电现象进行综述。首先, 分别阐述锂离子电池不同结构部分的自放电产生机理, 并介绍减少自放电的改良技术; 然后, 分析电池荷电状态(state of charge, SOC)、环境因素(温度和湿度)及静置时间对电池自放电的影响规律, 归纳出锂离子电池最佳的存储方案; 最后, 简述近年来出现的各种自放电测量方法, 分析各方法存在的问题和局限, 并指出未来实现锂离子电池自放电率快速测量的发展方向。

1 锂离子电池自放电的产生机理

锂离子电池处于开路搁置状态时, 容量自发损耗的现象, 被称为锂离子电池的自放电^[9], 也可称

收稿日期: 2018-07-30

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0102705, 2016YFB0101305); 国家自然科学基金项目(21676158)

作者简介: 裴普成(1965—), 男, 教授。

E-mail: pchpei@mail.tsinghua.edu.cn

为锂离子电池的荷电保持能力。

按照对电池影响的不同,自放电可以被分为两类:可逆和不可逆自放电^[10-12]。电池容量损失中能够通过再次充电得到补偿的部分属于可逆自放电,主要是由物理原因造成的;电池容量损失中无法通过再次充电得到补偿的部分属于不可逆自放电,主要原因是电池内部发生了不可逆的化学反应。

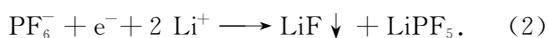
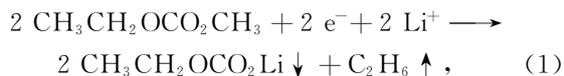
锂离子电池主要由负极、正极、电解液、隔膜、集流体等部分组成,各部分的材料选择和制造工艺都会对自放电产生影响。下面将详细阐述电池各组成部分产生自放电的原因。

1.1 负极

大部分锂离子电池的负极由碳基、硅基或钛基材料构成。在存储过程中,与负极有关的自放电主要来源于以下两个方面:

1) 负极/电解液界面的副反应。

以石墨负极为例,在电池出厂前的化成过程中,电解液与负极材料发生副反应,会在负极与电解液界面生成一层只能传导锂离子而不能传导电子的固态电解质界面(solid electrolyte interface, SEI)。电池化成后,SEI层能将负极与电解液隔开,减少电子从负极向电解液的转移及溶剂分子和电解质阴离子向负极的转移^[13]。式(1)、(2)为两个典型的副反应化学反应式:



由于SEI层的隔绝作用不是绝对的,在电池存储过程中,如图1所示,负极中的电子会慢慢穿过SEI层与电解液发生副反应,使SEI层不断变厚,造成负极材料中的活性物质减少^[14]。电池存储后的阻抗升高也证实了这种解释^[15]。低温条件下,随着SEI层不断变厚,负极表面会慢慢形成锂沉淀枝晶,这些枝晶继续发展会加重活性锂的流失,甚至会刺破隔膜造成内部短路,引发更严重的危害^[16]。

此外,负极材料表面不光滑时,形成的SEI层不稳定,会导致在存储过程中,SEI层不断被破坏,负极继续与电解液发生副反应,形成新的沉淀修复SEI层,如此循环,持续消耗电池中的活性锂,引起不可逆的自放电损失^[17-18]。

以上所述的负极/电解液界面发生的副反应^[19-24]是锂离子电池不可逆自放电最主要的组成部分。

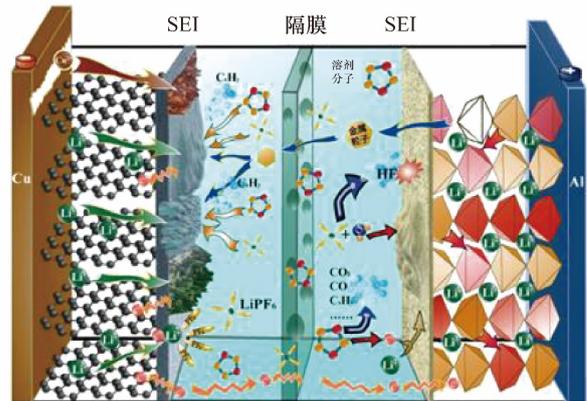


图1 (网络版彩图) 锂离子电池的自放电机理图

在石墨负极和浆过程中加入添加剂可有效地改善这种情况。王力臻等^[25]发现在石墨负极中加入适量 NaBF_4 可改善石墨与电解液的界面状态,有效阻止电解液进一步反应,抑制自放电。

2) 电子-离子-电解质复合体的形成。

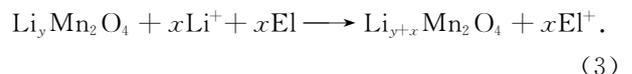
Yazami 等^[9]提出了锂离子电池的电子-离子-电解质模型:电池存储时,嵌入负极的 Li^+ 在电解液中 PF_6^- 化学势的作用下,会慢慢向负极/电解液界面扩散,形成电子-离子-电解质复合体。放电时,复合体中的电子通过 Li^+ 被负极碳材料和电解液共同分享,不再流向外电路。再次充电时,在电极极化作用下,电子-离子-电解质复合体解离,损失的电池容量得到恢复,这属于可逆自放电。

1.2 正极

锂离子电池的正极材料主要包括钴酸锂(LiCoO_2 , LCO)、锰酸锂(LiMn_2O_4 , LMO)、磷酸铁锂(LiFePO_4 , LFP)、三元镍钴锰($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, NCM)和镍钴铝($\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$, NCA)等。在电池存储过程中,与正极有关的自放电主要来源于以下两个方面^[26-28]:

1) 正极/电解液界面的副反应。

电解液在界面被氧化分解,并在正极表面形成富含锂的SEI层^[29-30]。与负极副反应类似,该SEI层具有抑制副反应继续发生的作用。式(3)为典型的正极副反应化学反应式,El代表电解液。



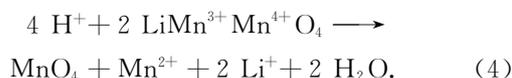
当正极材料为LCO^[31]或高镍三元材料^[32]时,SEI层易出现裂痕,使正极与电解液再次接触,不断进行界面副反应,造成不可逆自放电增大。采用 LiPF_6 作为电解质的电池,经过短期高温冲击后,

SEI 层中形成的 LiP_3 可不断地向正极结构中嵌入 Li^+ , 诱发显著的自放电现象^[33]。

为了抑制副反应的发生, 可对电池正极表面进行改性, 如采用 Al_2O_3 ^[34]、 MnO_x ^[35]、 AlF_3 ^[36-37]、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ^[38] 或其他无机化合物^[39] 对正极进行包覆来减轻正极自放电, 但这种措施通常会导致电池比容量的下降。更加经济有效地抑制界面副反应的方法是在电解液中加入添加剂来提高其抗氧化能力, 这种措施将在后文详细论述。

2) 正极中过渡金属离子的溶解。

如图 1 所示, 一方面过渡金属离子溶解在电解液中并传导至电池负极^[40], 参与负极/电解液界面的 SEI 层的形成^[41], 这会增加 SEI 层的电导率^[42], 加快自放电的速度^[43]; 另一方面过渡金属离子的溶解也导致正极活性材料减少^[44-45], 造成不可逆的容量损失。这一机理主要表现在 LMO 电池中。对于 LMO 正极的溶解机理, 不同的研究者给出了不同的解释^[46-49]。比较经典的解释是正极通过歧化反应溶解。



反应生成的 Mn^{2+} 既可以进入电解液中, 在负极上沉积为金属锰, 也可以和 Li^+ 一起与电解液的氧化产物反应, 在电极表面形成含有锂和锰的钝化膜。这两种情况都会加剧自放电。

同样的溶解过程也会出现在正极材料为层状富锂材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ 的电池中^[50]。在电解液中加入添加剂硼酸三甲酯^[51] 可有效抑制上述情况的发生。

此外, 正极中的杂质和某些表面涂层也可能诱发自放电, 导致额外的电池容量损失。

1.3 电解液

锂离子电池中常用的电解液主要包括: 由各种有机碳酸酯, 如碳酸乙烯酯 (ethylene carbonate, EC)、碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate, DMC)、碳酸二乙酯 (diethyl carbonate, DEC) 和碳酸甲乙酯 (ethyl methyl carbonate, EMC) 等, 组成的混合溶剂; 锂盐电解质, 如 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 等; 以及各种添加剂。与电解液有关的自放电主要来源于以下 3 个方面:

1) 负极副反应。

通常, 当电解液与石墨负极直接接触时, 会发生还原反应, 伴随产生的气体, 如 CO_2 ^[52] 等, 会对

电池安全造成威胁, 但是包含 Li_2CO_3 或 LiF 等成分的 SEI 层可以阻隔电解液与负极的接触。

采用不同锂盐的电解液形成的 SEI 膜稳定性是不同的。采用 LiPF_6 ^[33] 的电解液易生成酸性物质 HF, HF 优先与 SEI 层反应, 会导致 SEI 层的溶解, 加速电池的自放电。

采用不同的溶剂也影响电池的自放电性能。Ratnakumar 等^[53] 发现采用 EC+DMC 混合溶剂的电池自放电速度要低于采用 EC+DEC 混合溶剂的电池, 但采用 EC+DMC 混合溶剂的电池钝化膜阻抗更高, 影响电池的功率特性, 而采用 EC+DMC+DEC 三元混合溶剂的电池则具有良好的综合常温性能。因此, 选择合适的有机混合溶剂可以有效地抑制负极副反应。

在电解液中加入不同的添加剂可不同程度地提高 SEI 层的稳定性。在电解液中加入 CO_2 、 SO_2 等无机物可以提高钝化层的密实程度, 防止溶剂分子不断地与负极发生界面反应^[54-56], 但是 CO_2 在电解液中的溶解度有限, 而 SO_2 在高电势条件下与正极材料的相容性差, 都难以在实际生产中使用。在电解液中引入少量的 Na^+ 可以形成质地更加致密均匀、表面更加光滑的 SEI 层, 从而减少电池的不可逆自放电^[57]。

2) 正极副反应。

正极副反应的反应速率主要受电解液氧化速度的影响, 与电解液的稳定性关系很大。在目前较常用的电解液中, 采用 EC+DMC 混合溶剂的电解液具有最高的抗氧化能力^[58]。此外, 加入添加剂也是抑制电解液氧化分解、提高 SEI 层稳定性的有效手段, 例如在电解液中加入三氟棕榈酸甲酯^[59]、二氟草酸硼酸锂^[60] 等, 既可以抑制电解液氧化, 也可以提高 SEI 层的稳定性, 甚至可以防止正极晶格结构的坍塌。

3) 电解液中含有氧气和水杂质。

氧气的存在会消耗活性锂并生成锂的氧化物; 水的存在会使 LiPF_6 水解, 在负极表面生成 LiOH 沉淀, 阻碍 Li^+ 嵌入石墨, 导致容量损失。

1.4 隔膜

锂离子电池的隔膜通常采用聚丙烯或聚乙烯作为基体材料, 其主要功能是隔绝电子、保证正负极的物理隔离。然而, 隔膜的缺陷、老化和游离金属粒子堆积等原因会导致隔膜并非完全绝缘。隔膜泄漏电子造成的电池内部微短路也是导致锂离子电池

自放电的原因。该过程受到隔膜电阻的限制,以极低的速率发生,而且与温度无关。

近年来,对于电池存储时的隔膜老化过程以及隔膜孔隙率下降引起的电池性能和安全性变化的研究也越来越多^[61]。Matadi等^[62]发现电池在高温高电势下静置会发生聚合反应产生气体,使得局部隔膜变干形成离子绝缘区,再充电时在哪些区域边缘就出现过高电流密度,形成锂沉积,如此长期下去,会有引起电池内短路的风险。

1.5 集流体

锂离子电池多采用铝箔作为正极集流体、铜箔作为负极集流体,这两者都易发生腐蚀,加剧电池的自放电。其中,铜箔的腐蚀危害更为严重。腐蚀反应形成的铜离子能够在负极上重新沉积为金属铜,形成枝晶造成隔膜微短路。若枝晶继续发展将穿透隔膜,最终导致电池完全失效。

因此,锂离子电池中的两个集流体都必须经过预处理,如酸化、防腐涂层、导电涂层等,来提高其附着能力并减少腐蚀的发生。Nakajima等^[63]通过添加氟化物有效抑制了铝箔的腐蚀。邓龙征等^[64]对磷酸铁锂电池的正极集流体进行涂碳处理,在磷酸铁锂颗粒与铝箔之间形成了良好的导电区域并减轻了铝箔的氧化和电解液对集流体的腐蚀,从而抑制了常温条件下的自放电。钟盛文等^[65]通过采用超轻的碳纳米管宏观膜替代传统金属铝集流体的方式减轻了电池的自放电。

1.6 其他

除上述自放电产生机理外,由于电极裁剪的边缘毛刺、电池密封不良、环境湿度大等原因造成电池正负极或者正负极的接线端子和包装壳体的连通,形成电池外部短路,也是某些锂离子电池自放电较大的原因。

2 影响锂离子电池自放电的因素

锂离子电池自放电主要受电池荷电状态(SOC)、温度、湿度、静置时间等因素的影响^[66-71]。关于锂离子电池日历寿命的研究也往往将电池静置过程中的容量损失作为SOC、温度和静置时间等参数的函数来进行考察。

2.1 SOC

De Hoog等^[72]在实验中发现,相同温度下,处于高SOC状态的电池容量衰减更快,如图2所示。刘宇等^[73]发现完全嵌锂的碳负极静置后,其表面的SEI层有增厚趋势,而碳负极完全脱锂后静置则不会发生这种现象。这是由于处于高SOC状态的

电池,负极/电解液界面的电势不平衡更加显著,负极中的 Li^+ 更易移动到该界面,从而加剧了副反应的发生^[17, 74]。

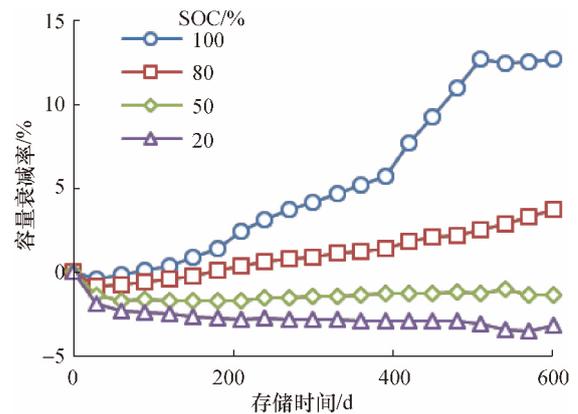


图2 35°C下不同SOC的NCM电池容量衰减率^[72]

Broussely等^[42]指出,由于锂离子电池的负极电势较为稳定,SOC对正极/电解液界面的副反应的影响更为显著。

Mao等^[41]对比正极为NMC-LMO复合材料的电池在不同温度和SOC状态下的静置实验发现:高温(60°C)高荷电状态(100% SOC)下存储的电池衰减速度最快,9个月后才剩下初始容量的57%;而低温(35°C)低荷电状态电池(0% SOC)的容量衰减最轻微。

此外,在高SOC状态下,可逆自放电也会变大。Swierczynski等^[75]通过测量LFP锂电池在10%、50%、90% SOC下的自放电率发现,随着SOC的升高,自放电率明显变大,而且不可逆自放电损失占总损失的比例也逐渐变大。这是由于在高SOC状态下,电池负极处于富锂状态^[74],更易形成电子-离子-电解质复合体,从而加剧电池的可逆自放电。

但一些研究者也发现了反常现象:Redondo-Iglesias等^[76]发现在60°C时100% SOC电池的容量衰减率反而比65% SOC的电池小。这是因为LFP电池在约70% SOC时,电池负极正处于两相过渡状态,造成以70%为界,高SOC部分和低SOC部分的衰减规律不一致。另外,LMO电池处于低SOC状态时,锰离子易发生歧化反应而溶解,Vetter等^[23]在实验中也观测到了LMO电池在低SOC状态下自放电加剧的现象。

2.2 温度

与SOC相比,环境温度对于锂离子电池自放电的影响更大^[17]。Broussely等^[19]在实验中观察

到, LCO 电池在较高的环境温度下容量衰减更快, 如图 3 所示。

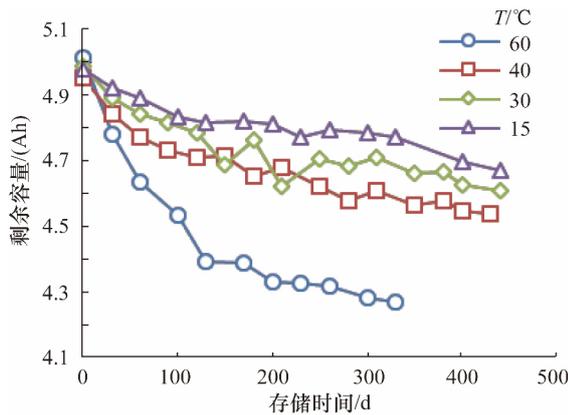


图 3 LCO 电池在不同环境温度下的容量衰减^[19]

许多研究者通过实验数据拟合发现: 环境温度的倒数与自放电造成的容量衰减的对数成近似线性关系^[77], 满足 Arrhenius 方程^[78-81],

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right). \quad (5)$$

式中: k 为自放电造成的容量衰减速率, A 为系数, E_a 为反应活化能, R 为理想气体常数, T 为环境温度。

高温加剧自放电的原因主要有以下 4 点:

1) 高温条件下电子更活跃, 更易穿透 SEI 层, 参与电解液/负极表面的副反应。

2) 高温条件下, SEI 层会因稳定性变差而破裂溶解^[82-83]。SEI 层破裂分解后, 频繁地重建 SEI 层将会造成活性锂的损失^[84]。同时, 也会生成 H_2 、 CO_2 、 CO 、 CH_4 和 C_2H_6 等气体^[41], 加重电池的机械负担。

3) 高温会导致正极金属的溶解速度加快, 使得电池自放电加剧。Yamane 等^[85]发现, 正极材料含有锰元素的电池对高温更加敏感。

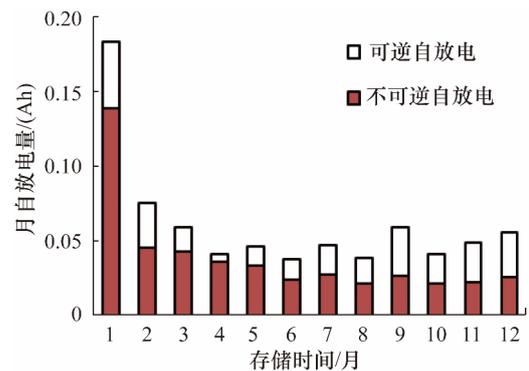
4) 高温会使电解液活性增强, 更易发生氧化反应。

另外, Seong 等^[33]最新的研究发现, 高温冲击对锂离子电池自放电产生的影响会持续到环境温度恢复常温后。遭受过高温冲击(大于 $60^\circ C$)的电池, 即使环境温度恢复到常温, 其自放电程度也会大于未经高温冲击的电池。

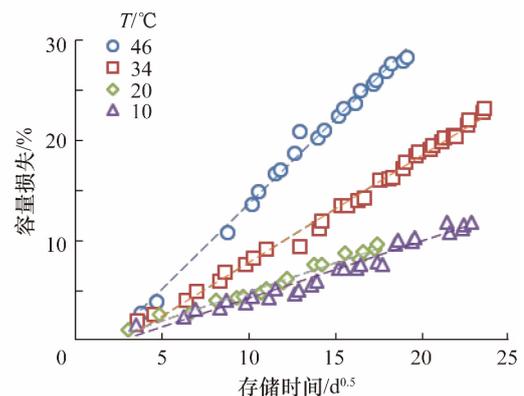
2.3 静置时间

研究表明, 锂离子电池的自放电大小与静置时间也有关系。Swierczynski 等^[75]对 LFP 电池进行了 26 个月的静置实验, 发现电池自放电速率在静

置开始时最大, 此后随着时间增加而逐渐变小, 直到电池老化到一定程度后, 自放电速率又再次上升, 如图 4a 所示。这是由于随着静置进行, 电池内部电极/电解液界面的 SEI 层逐渐增厚, 阻碍了离子和电子在电极与电解液间的传导, 使得自放电变得缓慢。Wang 等^[77]也发现电池自放电造成的不可逆容量衰减和静置时间的平方根成线性关系, 如图 4b 所示。Belt 等^[86]则通过实验观察到电池自放电造成的容量衰减与静置时间成线性关系。然而, Schmalstieg 等^[71]却认为容量衰减与静置时间成广义幂函数的关系, 时间的指数介于 0.5 与 1 之间。



(a) $55^\circ C$ 环境下 2.5 Ah LFP 电池的月自放电量^[75]



(b) 不可逆容量损失百分比与存储时间的平方根呈线性关系^[77]

图 4 静置时间对电池自放电的影响

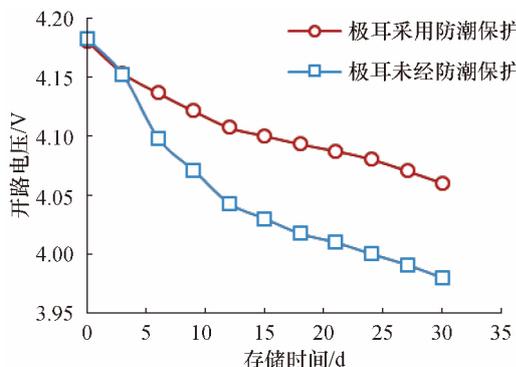
Sarasketa-Zabala 等^[18]通过不同温度和 SOC 状态下的正交实验建立起用于预测由自放电造成的电池容量损失的半经验公式,

$$Q_{\text{loss}} = \alpha_1 \cdot \exp(\beta_1 \cdot T^{-1}) \cdot \alpha_2 \cdot \exp(\beta_2 \cdot \text{SOC}) \cdot t^{0.5}. \quad (6)$$

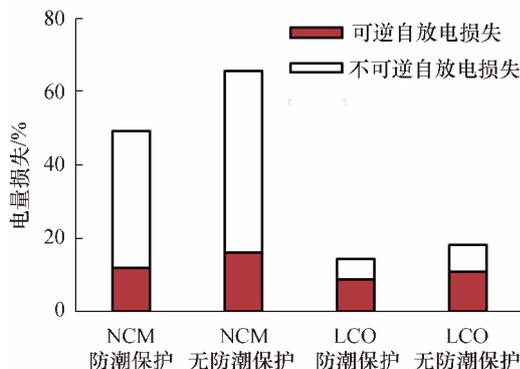
式中: Q_{loss} 为电池容量损失, T 为环境温度, SOC 为电池静置开始时的荷电状态, t 为静置时间, 其余参数皆为拟合系数。

2.4 湿度

目前,研究者对锂离子电池内部湿度(含水量)对电池自放电的影响规律研究颇深,但关于环境湿度对电池自放电影响的探讨比较少见。Byun 等^[87]在实验中观测到,在湿度较高(相对湿度 90%)的环境中,极耳不作防潮处理的电池比极耳作防潮处理的电池自放电损失更大。而且,与 LCO 电池相比,NCM 电池的自放电率更高,对湿度也更敏感,如图 5 所示。



(a) 有/无防潮保护的 NCM 电池在高湿度条件下的电压衰减



(b) 有/无防潮保护的不同电池在高湿度条件下存储 30 d 的电量损失

图 5 环境湿度对电池自放电的影响^[87]

作者推测,在潮湿环境中,水分子的极性引起负极中的电子向极耳移动,为保证电势平衡,负极中的 Li^+ 同时向负极/电解液界面移动,如此将更容易形成电子-离子-电解质复合体,加速可逆自放电;或者更容易形成额外的 SEI 层并造成金属沉积,增加不可逆自放电损失。不过这种说法还有待进一步验证。

锂离子电池存储前,建议采用聚酰亚胺胶带,俗称金手指胶带,对极耳进行防潮保护。这样可有效减少环境高湿度引起电池自放电的增大。

综合来看,为了减少锂离子电池在存储过程中的自放电现象,应采取以下措施:

- 1) 避免让电池处于过高或过低的 SOC 状态;
- 2) 在适当的范围内,尽量降低存储环境的温度和湿度,存储环境湿度过高时对极耳进行防潮保护处理;
- 3) 使用中注意避免让电池遭受高温冲击。

3 锂离子电池自放电的测量方法

锂离子电池自放电的测量方法主要分为两大类:1) 静置测量方法,通过对电池进行长时间的静置得到自放电率;2) 动态测量方法,在动态过程中实现对电池的参数识别。

3.1 静置测量

目前主流的锂离子电池自放电测量方法是在一定的环境条件下,对电池进行较长时间的静置,测量静置前后电池参数的变化,来表征锂离子电池的自放电程度。根据测量参数的不同,静置测量主要分为 3 大类:容量测量、开路电压测量和电流测量。

1) 容量测量。

在电池进行长时间静置前,对电池进行一次充放电,记录静置前的放电容量 Q_0 。静置后采用同样的方式使电池放电,记录静置后的放电容量 Q 。根据式(7)可以计算得到电池的自放电率 η 。再对电池采用同样的方式进行一次充放电,记录循环后的电池放电容量 Q_1 。根据式(8)和(9)可以分别计算得到电池的可逆自放电量 Q_{rev} 和不可逆自放电量 Q_{irr} 。该方法的示意图如图 6 所示。

$$\eta = \frac{Q_0 - Q}{Q_0} \times 100\%, \quad (7)$$

$$Q_{\text{rev}} = Q_1 - Q, \quad (8)$$

$$Q_{\text{irr}} = Q_0 - Q_1. \quad (9)$$

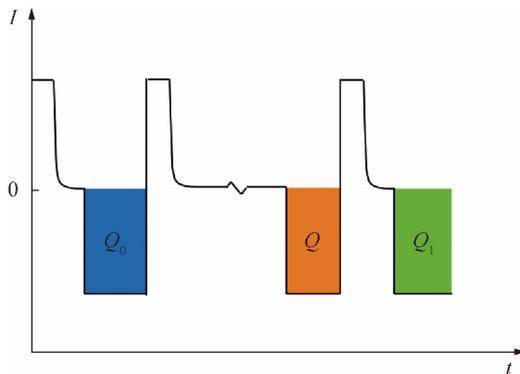
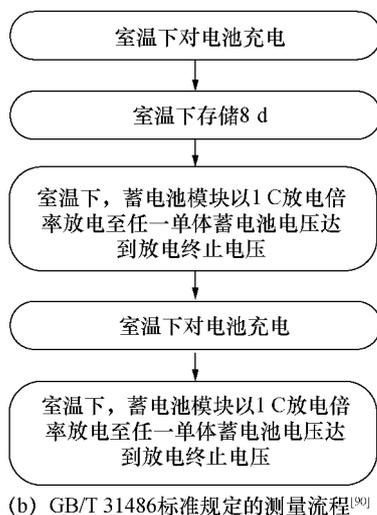
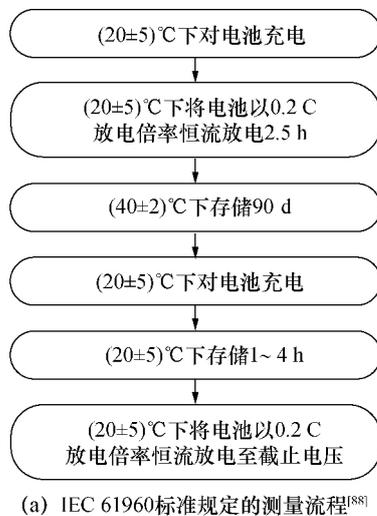


图 6 容量测量方法示意图

在国际标准化机构及各国政府相关部门和行业协发布的电池测试手册中,对通过容量测量来检测电池自放电作了相关规定:国际电工委员会(International Electrotechnical Commission, IEC)

发布的《含碱性或其他非酸性电解质的蓄电池和蓄电池组: 便携式二次锂电池和蓄电池组》(IEC 61960)^[88]中规定, 将处于 50% SOC 状态下的电池, 在环境温度(20±5)°C 下存储 90 d, 再次充电后电池的放电量应不小于额定容量的 85%, 具体测量流程如图 7a 所示。美国汽车研究委员会(United States Council for Automotive Research, USCAR)发布的电动车用电池测试手册^[89]规定, 测量前应先测量与电池工作区间对应的实际电量。将电池以 C/3 倍率放出 50% 的可用电量后, 在环境温度 30 °C 下存储 30 d, 再次充电后测量电池的放电量。中国国家标准化管理委员会发布的《电动汽车用动力蓄电池性能要求及试验方法》(GB/T 31486)^[90]与 IEC 标准较为相近, 规定了荷电保持及容量恢复能力的测量试验流程。以室温试验为例, 电池在室温条件下存储 8 d, 要求荷电保持率不低于初始容量的 85%, 容量恢复不低于初始容量的 90%。具体测量流程如图 7b 所示。



7 国内外部分标准规定的测量流程

2) 开路电压测量。

开路电压测量通过直接测量电池静置过程中开路电压的变化, 来表征锂离子电池的自放电程度^[91-92]。这种方法的优点是测量容量相比较为简洁, 耗时较短; 缺点是对于开路电压-SOC 曲线上电压平台较长的锂离子电池(如 LFP 电池), 在很大的 SOC 范围内, 电池电压变化较小^[93], 较难通过测量开路电压表征自放电程度, 即该方法存在一定的适用范围。

3) 电流测量。

对锂离子电池进行微小电流充电, 以维持电池的电压保持不变, 稳定时的充电电流值即为自放电电流^[94-95]。根据 Zimmerman 的研究, 该微小电流可能数月内都无法稳定下来, 不同设计的电池稳定时间也不尽相同, 一般推荐的测量时间为至少一周^[96]。

这种方法同测量开路电压的方法存在相似的问题, 即对于电压平台较长的锂离子电池, 该方法的有效性面临挑战。此外, 由于锂离子电池的自放电电流极其微小, 一般为 C/50 000 或更低^[96], 要施加并测量这一微小量级的电流, 对实验仪器的要求较高。

Sazhin 等^[97]对上述常规的静置测量电流方法作了一定的改进, 使用电化学工作站对电池施加一个比开路电压低的恒定电压, 同时测量电路中流过的电流, 不存在自放电和存在自放电的电池的电流-时间曲线如图 8a 所示。

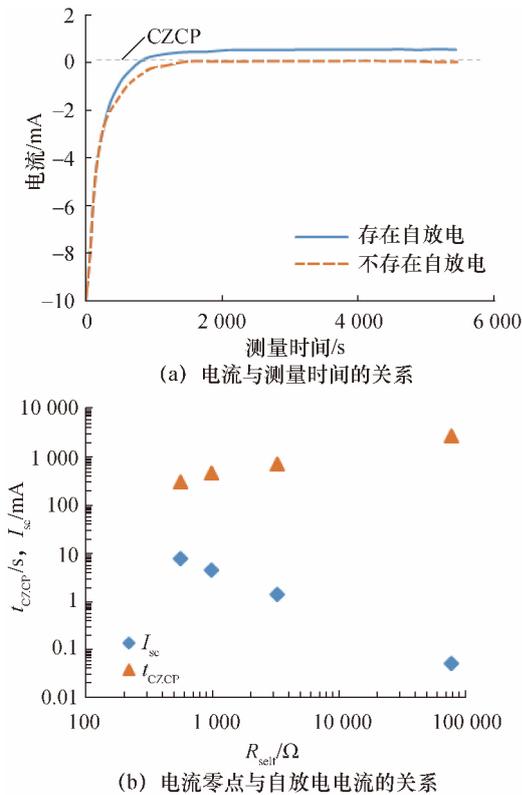
通过主动施加恒定电压, 控制电池达到平衡状态并测量该过程中电路中流过的电流, 可以缩短测量时间。此外, 电流为零的跨越点(current zero crossing point, CZCP)也可以作为表征自放电率的参数, 如图 8b 所示, 电流 I_{sc} 达到零点的时间 t_{CZCP} 的对数与自放电电阻 R_{self} 的对数成正相关关系。

但是, 该方法也存在一个较为严重的缺点, 即对实验设备的精度要求较高。实验所用的电化学工作站电压分辨率为 100 μ V(14.5 V 量程下), 电流分辨率为 1 pA(200 nA 量程下)。

综合来看, 以上 3 种方法都非常耗时, 实验时间跨度从一天至数十天不等, 电流测量场景下测量时间的缩短需要高昂的设备成本。

3.2 动态测量

为了缩短测量时间、节省空间资源和人力资源, 研究人员也作了很多尝试。一种方法是通过改变环境温度和电池的 SOC 等条件来加快自放电速

图8 Sazhin 电流测量方法部分实验结果^[97]

率,使测量参数可以在较短的时间内有相对较大的变化。这种方法虽然节约了实验时间,但同时也加快了电池的老化,增加了对电池的损伤,只适用于实验室研究,不适合在实际生产中大规模应用。另外一种方法则是在现有较为成熟的锂离子电池等效电路模型的基础上,引入自放电电阻,通过不同的参数识别手段,在动态过程中测量锂离子电池的自放电率。

李革臣等^[98-99]利用自动化系统辨识理论,将锂离子电池简化为一阶电阻-电容(R-C)等效电路,对锂离子电池和等效电路施加相同的充放电电流,根据输出电压的差异调整等效电路的参数,直到二者差异趋近于零,就得到了锂离子电池自放电电阻值。这种方法需要的总测量时间约为12 h。但是,该方法将电池等效为一个无源电路,未考虑在实验过程中电池荷电状态变化对输出电压产生的影响。

Schmidt等^[100]将电池简化为如图9所示的等效电路。其中: $R_{p,i}$ 为电化学反应电阻, $C_{p,i}$ 为双电层电容, R_{self} 为自放电电阻, C 为电池等效电容。通过对锂离子电池施加短时间的电流脉冲,测量随后静置过程中的电压变化,进一步解析得到自放电电阻值。该方法仅考虑静置时每一阶段起主导作用的反应,将复杂的反应机理解耦,在减少计算量的同

时也缩短了测量时间。具体来讲,静置初期起主导作用的是过电压的恢复,静置末期电池的自放电才起主导作用。可通过静置末期的数据分析自放电的时间常数,再补偿过电压恢复期自放电导致的电压降,求解电池等效电容,最终得到自放电电阻值。该方法可以在10~48 h内得到锂离子电池的自放电电阻,与传统方法相比节省很多时间,但为观察到自放电起主导作用的阶段,仍需消耗大量静置时间。

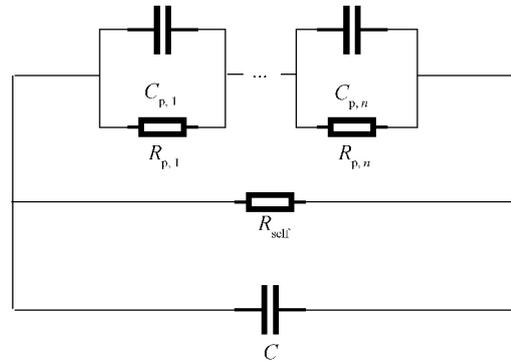


图9 文[100]所用锂离子电池等效电路

Ouyang等^[101]将电池内短路的影响分为两大类,分别是参数效应和消耗效应。其中:参数效应是指由于短路电阻的存在,导致测量的开路电压和内阻相对真实值有一定偏差;消耗效应是指由于短路电阻的存在,电池内部存储的能量不断被消耗,电池SOC不断下降,这将导致电池开路电压和内阻的真实值相对正常值产生一定的偏差。

式(10)和(11)所示的电池差异模型中: E_i 为电池开路电压, R_i 为电池内阻, U_i 和 I 分别为测得的电池电压及电流。利用递归最小二乘方法求得 ΔE_i 和 ΔR_i 的值,最后通过统计学方法识别超出阈值的异常参数,从而判断电池是否出现内短路。在短路电阻为100 Ω 时,该方法最快可在4 h 43 min内实现内短路的辨识。

$$\Delta U_i = \Delta E_i - I \cdot \Delta R_i, \quad (10)$$

$$\Delta U_i = U_i - U_{mean}. \quad (11)$$

以上3种动态测量方法,通过引入等效电路等手段将锂离子电池进行简化,并采用了创新性的实验方法解析出自放电电阻值,在缩短测量时间方面取得了较大的进展。

4 总结

本文系统总结了锂离子电池各部分结构的自放电机理及影响因素,综述了静态测量和动态测量两类锂离子电池自放电率的测量方法,得出的主要结

论包括以下 3 点:

1) 发生在负极/电解液和正极/电解液界面的副反应是锂离子电池自放电的主要来源, 可以通过对正极表面进行改性, 在负极、电解液中加入添加剂等手段, 抑制自放电的发生。

2) 在电池的存储过程中, 应尽量避免处于过高或过低的 SOC 状态, 并且环境温度和湿度应保持在一个相对较低的范围内。

3) 目前主流的自放电测量方法是以长时间静置实验为基础的静态测量。该类方法的最大问题是测量时间过长, 造成空间和人力资源的巨大浪费。研究人员提出了一些结合等效电路模型进行参数辨识的动态测量方法, 这些方法在缩短测量时间方面取得了一定的进展。通过创新性实验设计, 在动态过程中完成对自放电的解耦识别, 是未来实现自放电快速测量的关键路径和发展方向。

参考文献 (References)

- [1] BOULANGER A G, CHU A C, MAXX S, et al. Vehicle electrification: Status and issues [J]. *Proceedings of the IEEE*, 2011, 99(6): 1116-1138.
- [2] 施晓清, 李笑诺, 杨建新. 低碳交通电动汽车碳减排潜力及其影响因素分析 [J]. *环境科学*, 2013(1): 385-394.
SHI X Q, LI X N, YANG J X. Research on carbon reduction potential of electric vehicles for low-carbon transportation and its influencing factors [J]. *Environmental Science*, 2013(1): 385-394. (in Chinese)
- [3] KIM T H, PARK J S, CHANG S K, et al. The current move of lithium ion batteries towards the next phase [J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(7): 860-872.
- [4] ARMAND M, TARASCON J M. Building better batteries [J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652-657.
- [5] TOLLEFSON J. Car industry: Charging up the future [J]. *Nature News*, 2008, 456(7221): 436-440.
- [6] 戴海峰, 王楠, 魏学哲, 等. 车用动力锂离子电池单体不一致性问题研究综述 [J]. *汽车工程*, 2014(2): 181-188, 203.
DAI H F, WANG N, WEI X Z, et al. A research review on the cell inconsistency of Li-ion traction batteries in electric vehicles [J]. *Automotive Engineering*, 2014(2): 181-188, 203. (in Chinese)
- [7] 王震坡, 孙逢春, 林程. 不一致性对动力电池组使用寿命影响的分析 [J]. *北京理工大学学报*, 2006, 26(7): 577-580.
WANG Z P, SUN F C, LIN C. An analysis on the influence of inconsistencies upon the service life of power battery packs [J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2006, 26(7): 577-580. (in Chinese)
- [8] WANG S, LU L, LIU X. A simulation on safety of LiFePO₄/C cell using electrochemical-thermal coupling model [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 244 (4): 101-108.
- [9] YAZAMI R, REYNIER Y F. Mechanism of self-discharge in graphite-lithium anode [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(8): 1217-1223.
- [10] GROLLEAU S, DELAILLE A, GUALOUS H, et al. Calendar aging of commercial graphite/LiFePO₄ cell: Predicting capacity fade under time dependent storage conditions [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 255(6): 450-458.
- [11] RAMADESIGAN V, CHEN K, BURNS N A, et al. Parameter estimation and capacity fade analysis of lithium-ion batteries using reformulated models [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158(9): A1048-A1054.
- [12] ABRAHAM D, KNUTH J, DEES D, et al. Performance degradation of high-power lithium-ion cells: Electrochemistry of harvested electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 170(2): 465-475.
- [13] JOHO F, RYKART B, BLOME A, et al. Relation between surface properties, pore structure and first-cycle charge loss of graphite as negative electrode in lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, S97-98(7): 78-82.
- [14] LIU Y, XIE K, PAN Y, et al. Simplified modeling and parameter estimation to predict calendar life of Li-ion batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2018, 320: 126-131.
- [15] BALAGOPAL B, HUANG C S, CHOW M-Y. Effect of calendar ageing on SEI growth and its impact on electrical circuit model parameters in lithium ion batteries [C]// 2018 IEEE International Conference on Industrial Electronics for Sustainable Energy Systems. Piscataway, USA: IEEE Press, 2018: 32-37.
- [16] FLEISCHHAMMER M, WALDMANN T, BISLE G, et al. Interaction of cyclic ageing at high-rate and low temperatures and safety in lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 274 (274): 432-439.
- [17] BARRÉ A, DEGUILHEM B, GROLLEAU S, et al. A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 241 (11): 680-689.
- [18] SARASKETA-ZABALA E, GANDIAGA I, RODRIGUEZ-MARTINEZ L, et al. Calendar ageing analysis of a LiFePO₄/graphite cell with dynamic model validations: Towards realistic lifetime predictions [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 275: 573-587.
- [19] BROUSSELY M, HERREYRE S, BIENSAN P, et al. Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97(4): 13-21.

- [20] LIU P, WANG J, HICKS-GARNER J, et al. Aging mechanisms of LiFePO_4 batteries deduced by electrochemical and structural analyses [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(4): A499-A507.
- [21] ZAVALIS T G, KLETT M, KJELL M H, et al. Aging in lithium-ion batteries: Model and experimental investigation of harvested LiFePO_4 and mesocarbon microbead graphite electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 110(6): 335-348.
- [22] KEIL P, JOSSEN A. Calendar aging of NCA lithium-ion batteries investigated by differential voltage analysis and Coulomb tracking [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(1): A6066-A6074.
- [23] VETTER J, NOVÁK P, WAGNER M, et al. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 147(1-2): 269-281.
- [24] KASSEM M, DELACOURT C. Postmortem analysis of calendar-aged graphite/ LiFePO_4 cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 235(8): 159-171.
- [25] 王力臻, 张文静, 刘玉军, 等. NaBF_4 对锂离子电池石墨负极性能的影响 [J]. *无机化学学报*, 2013(7): 1407-1413.
WANG L Z, ZHANG W J, LIU Y J, et al. Influence of NaBF_4 on the graphite anode for Li-ion battery [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2013(7): 1407-1413. (in Chinese)
- [26] ILTCHEV N, CHEN Y, OKADA S, et al. LiFePO_4 storage at room and elevated temperatures [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, S119-121(6): 749-754.
- [27] JIN H-F, LIU Z, TENG Y-M, et al. A comparison study of capacity degradation mechanism of LiFePO_4 -based lithium ion cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1): 445-448.
- [28] DENIS Y, DONOUE K, KADOHATA T, et al. Impurities in LiFePO_4 and their influence on material characteristics [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(7): A526-A530.
- [29] SVENS P, ERIKSSON R, HANSSON J, et al. Analysis of aging of commercial composite metal oxide- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ battery cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 270(270): 131-141.
- [30] SARRE G, BLANCHARD P, BROUSSELY M. Aging of lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 127(1-2): 65-71.
- [31] WANG H, JANG Y I, HUANG B, et al. TEM study of electrochemical cycling-induced damage and disorder in LiCoO_2 cathodes for rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146(2): 473-480.
- [32] LIU W, OH P, LIU X, et al. Nickel-rich layered lithium transition-metal oxide for high-energy lithium-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(15): 4440-4457.
- [33] SEONG W M, PARK K Y, LEE M H, et al. Abnormal self-discharge in lithium-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(4): 970-978.
- [34] HE W, QIAN J, CAO Y, et al. Improved electrochemical performances of nanocrystalline $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathode material for Li-ion batteries [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(8): 3423-3429.
- [35] WU F, LI N, SU Y, et al. Can surface modification be more effective to enhance the electrochemical performance of lithium rich materials? [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(4): 1489-1497.
- [36] SUN Y K, LEE M J, YOON C S, et al. The role of AlF_3 coatings in improving electrochemical cycling of Li-enriched nickel-manganese oxide electrodes for Li-ion batteries [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(9): 1192-1196.
- [37] ROSINA K J, JIANG M, ZENG D, et al. Structure of aluminum fluoride coated $\text{Li}[\text{Li}_{1/9}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{5/9}]\text{O}_2$ cathodes for secondary lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20602-20610.
- [38] CONG L N, GAO X G, MA S C, et al. Enhancement of electrochemical performance of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ by surface modification with $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 115: 399-406.
- [39] LIU J, MANTHIRAM A. Functional surface modifications of a high capacity layered $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathode [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(19): 3961-3967.
- [40] MARKOVSKY B, RODKIN A, COHEN Y, et al. The study of capacity fading processes of Li-ion batteries: Major factors that play a role [J]. *Journal of Power Sources*, 2003, S119-121(6): 504-510.
- [41] MAO Z, FARKHONDEH M, PRITZKER M, et al. Calendar aging and gas generation in commercial graphite/NMC-LMO lithium-ion pouch cell [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(14): A3469-A3483.
- [42] BROUSSELY M, BIENSAN P, BONHOMME F, et al. Main aging mechanisms in Li ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146(1-2): 90-96.

- [43] WOHLFAHRT-MEHRENS M, VOGLER C, GARCHE J. Aging mechanisms of lithium cathode materials [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 127(1-2): 58-64.
- [44] DU PASQUIER A, BLYR A, CRESENT A, et al. An update on the high temperature ageing mechanism in LiMn_2O_4 -based Li-ion cells [J]. *Journal of Power Sources*, 1999, S81-82(9): 54-59.
- [45] STIASZNY B, ZIEGLER J C, KRAUSS E E, et al. Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged LiMn_2O_4 -NMC/graphite lithium ion batteries part II: Calendar aging [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 258(21): 61-75.
- [46] JANG D H, SHIN Y J, OH S M. Dissolution of spinel oxides and capacity losses in 4 V $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143(7): 2204-2211.
- [47] ROBERTSON A, LU S, HOWARD W. M^{3+} -modified LiMn_2O_4 spinel intercalation cathodes. 2: Electrochemical stabilization by Cr^{3+} [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(10): 3505-3512.
- [48] ENDRES P, OTT A, KEMMLER-SACK S, et al. Extraction of lithium from spinel phases of the system $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$ [J]. *Journal of Power Sources*, 1997, 69(1-2): 145-156.
- [49] AOSHIMA T, OKAHARA K, KIYOHARA C, et al. Mechanisms of manganese spinels dissolution and capacity fade at high temperature [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, S97-98(7): 377-380.
- [50] LI J H, XING L D, ZHANG L P, et al. Insight into self-discharge of layered lithium-rich oxide cathode in carbonate-based electrolytes with and without additive [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 324: 17-25.
- [51] LI J, XING L, ZHANG R, et al. Tris(trimethylsilyl)borate as an electrolyte additive for improving interfacial stability of high voltage layered lithium-rich oxide cathode/carbonate-based electrolyte [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 285: 360-366.
- [52] MANZI J, VITUCCI F, PAOLONE A, et al. Analysis of the self-discharge process in LiCoPO_4 electrodes: Bulks [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 179: 604-610.
- [53] RATNAKUMAR B V, SMART M C, SURAMPUDI S. Effects of SEI on the kinetics of lithium intercalation [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, S97-98(7): 137-139.
- [54] BESENHARD J O, WAGNER M W, WINTER M, et al. Inorganic film-forming electrolyte additives improving the cycling behavior of metallic lithium electrodes and the self-discharge of carbon lithium electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 1993, 44(1-3): 413-420.
- [55] AURBACH D, EIN-ELI Y, MARKOVSKY B, et al. The study of electrolyte solutions based on ethylene and diethyl carbonates for rechargeable Li batteries II. Graphite electrodes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995, 142(9): 2882-2890.
- [56] EINELI Y, THOMAS S R, KOCH V R. The role of SO_2 as an additive to organic Li-ion battery electrolytes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(4): 1159-1165.
- [57] KOMABA S, ITABASHI T, KAPLAN B, et al. Enhancement of Li-ion battery performance of graphite anode by sodium ion as an electrolyte additive [J]. *Electrochemistry Communications*, 2003, 5(11): 962-966.
- [58] VINCENT C A. Lithium batteries: A 50-year perspective, 1959—2009 [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 134(1-2): 159-167.
- [59] ZHU Y, CASSELMAN M D, LI Y, et al. Perfluoroalkyl-substituted ethylene carbonates: Novel electrolyte additives for high-voltage lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 246: 184-191.
- [60] ZHU Y, LI Y, BETTGE M, et al. Positive electrode passivation by LiDFOB electrolyte additive in high-capacity lithium-ion cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(12): A2109-A2117.
- [61] FLEURY X, GENIÈS S, THIVEL P-X. Degradation of separator after calendar ageing in 18650 Li-ion battery: Impact on safety and performances [C]// The Electrochemical Society Meeting Abstracts. Seattle, USA, 2018: 118.
- [62] MATADI B P, GENIÈS S, DELAILLE A, et al. Effects of biphenyl polymerization on lithium deposition in commercial graphite/NMC lithium-ion pouch-cells during calendar aging at high temperature [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(6): A1089-A1097.
- [63] NAKAJIMA T, MORI M, GUPTA V, et al. Effect of fluoride additives on the corrosion of aluminum for lithium ion batteries [J]. *Solid State Sciences*, 2002, 4(11-12): 1385-1394.

- [64] 邓龙征, 吴锋, 高旭光, 等. 涂碳铝箔对磷酸铁锂电池性能影响研究 [J]. 无机化学学报, 2014(4): 770-778.
DENG L Z, WU F, GAO X G, et al. Effects of coating carbon aluminum foil on the battery performance [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2014(4): 770-778. (in Chinese)
- [65] 钟盛文, 胡经纬, 吴子平, 等. 正极集流体为碳纳米管宏观膜的锂离子电池及其性能 [J]. 新型炭材料, 2014(4): 322-328.
ZHONG S W, HU J W, WU Z P, et al. Performance of lithium ion batteries using a carbon nanotube film as a cathode current collector [J]. New Carbon Materials, 2014(4): 322-328. (in Chinese)
- [66] OMAR N, FIROUZ Y, TIMMERMANS J, et al. Lithium iron phosphate-assessment of calendar life and change of battery parameters [C]// 2014 IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference. Piscataway, USA: IEEE Press, 2014: 1-5.
- [67] EL MEJDOUBI A, GUALOUS H, CHAOUI H, et al. Experimental investigation of calendar aging of lithium-ion batteries for vehicular applications [C]// 2017 IV International Electromagnetic Compatibility Conference. Piscataway, USA: IEEE Press, 2017: 1-5.
- [68] ECKER M, NIETO N, KÄBITZ S, et al. Calendar and cycle life study of Li(NiMnCo) O_2 -based 18650 lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2014, 248: 839-851.
- [69] UTSUNOMIYA T, HATOZAKI O, YOSHIMOTO N, et al. Self-discharge behavior and its temperature dependence of carbon electrodes in lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(20): 8598-8603.
- [70] PETIT M, PRADA E, SAUVANT-MOYNOT V. Development of an empirical aging model for Li-ion batteries and application to assess the impact of vehicle-to-grid strategies on battery lifetime [J]. Applied Energy, 2016, 172: 398-407.
- [71] SCHMALSTIEG J, KÄBITZ S, ECKER M, et al. A holistic aging model for Li(NiMnCo) O_2 based 18650 lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2014, 257: 325-334.
- [72] DE HOOG J, TIMMERMANS J-M, IOAN-STROE D, et al. Combined cycling and calendar capacity fade modeling of a nickel-manganese-cobalt oxide cell with real-life profile validation [J]. Applied Energy, 2017, 200: 47-61.
- [73] 刘宇, 王保峰, 解晶莹, 等. 二次锂电池中SEI膜的电化学性能表征 [J]. 无机材料学报, 2003(2): 307-312.
LIU Y, WANG B F, XIE J Y, et al. Electrochemical characteristic of SEI in secondary lithium batteries [J]. Journal of Inorganic Materials, 2003(2): 307-312. (in Chinese)
- [74] KEIL P, SCHUSTER S F, WILHELM J, et al. Calendar aging of lithium-ion batteries I. Impact of the graphite anode on capacity fade [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(9): A1872-A1880.
- [75] SWIERCZYNSKI M, STROE D-I, STAN A-I, et al. Investigation on the self-discharge of the LiFePO $_4$ /C nanophosphate battery chemistry at different conditions [C]// 2014 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo, Asia-Pacific. Piscataway, USA: IEEE Press, 2014: 1-6.
- [76] REDONDO-IGLESIAS E, VENET P, PELISSIER S. Eyring acceleration model for predicting calendar ageing of lithium-ion batteries [J]. Journal of Energy Storage, 2017, 131: 76-183.
- [77] WANG J, PUREWAL J, LIU P, et al. Degradation of lithium ion batteries employing graphite negatives and nickel-cobalt-manganese oxide + spinel manganese oxide positives. Part 1: Aging mechanisms and life estimation [J]. Journal of Power Sources, 2014, 269: 937-948.
- [78] KÄBITZ S, GERSCHLER J B, ECKER M, et al. Cycle and calendar life study of a graphite | LiNi $_{1/3}$ Mn $_{1/3}$ Co $_{1/3}$ O $_2$ Li-ion high energy system. Part A: Full cell characterization [J]. Journal of Power Sources, 2013, 239: 572-583.
- [79] ECKER M, GERSCHLER J B, VOGEL J, et al. Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data [J]. Journal of Power Sources, 2012, 215: 248-257.
- [80] BAGHDADI I, BRIAT O, DELÉTAGE J-Y, et al. Lithium battery aging model based on Dakin's degradation approach [J]. Journal of Power Sources, 2016, 325: 273-285.
- [81] JUNGST R G, NAGASUBRAMANIAN G, CASE H L, et al. Accelerated calendar and pulse life analysis of lithium-ion cells [J]. Journal of Power Sources, 2003, 119: 870-873.
- [82] ZHENG T, GOZDZ A S, AMATUCCI G G. Reactivity of the solid electrolyte interface on carbon electrodes at elevated temperatures [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146(11): 4014-4018.
- [83] BLOOM I, COLE B W, SOHN J J, et al. An accelerated calendar and cycle life study of Li-ion cells [J]. Journal of Power Sources, 2001, 101(2): 238-247.

- [84] ZHENG Y, OUYANG M, LU L, et al. Understanding aging mechanisms in lithium-ion battery packs: From cell capacity loss to pack capacity evolution [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 278: 287-295.
- [85] YAMANE H, INOUE T, FUJITA M, et al. A causal study of the capacity fading of $\text{Li}_{1.01}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_4$ cathode at 80°C , and the suppressing substances of its fading [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 99(1-2): 60-65.
- [86] BELT J, UTGIKAR V, BLOOM I. Calendar and PHEV cycle life aging of high-energy, lithium-ion cells containing blended spinel and layered-oxide cathodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(23): 10213-10221.
- [87] BYUN S, PARK J, APPIAH W A, et al. The effects of humidity on the self-discharge properties of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2/\text{graphite}$ and $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ lithium-ion batteries during storage [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(18): 10915-10921.
- [88] International Electrotechnical Commission (IEC). Secondary cells and batteries containing alkaline or other non-acid electrolytes; Secondary lithium cells and batteries for portable applications; IEC 61960-2011 [S]. Geneva, Switzerland: IEC, 2011.
- [89] United States Council for Automotive Research. Battery test manual for electric vehicles [R/OL]. (2015-06) [2018-07-17]. http://www.uscar.org/guest/article_view.php?articles_id=86.
- [90] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 电动汽车用动力蓄电池电性能要求及试验方法: GB/T 31486—2015 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2015. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Electrical performance requirements and test methods for traction battery of electric vehicle: GB/T 31486—2015 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2015. (in Chinese)
- [91] MATSUYAMA Y, SUMI T, KOBAYASHI K, et al. Method for inspecting secondary battery e.g. lithium ion secondary battery, involves performing quality determination of secondary battery based on comparison result of voltage drop amount in aging process, and threshold value: JP2015072148-A [P]. 2015-04-16.
- [92] 钱龙, 李晶, 王波, 等. 一种检测磷酸铁锂电池自放电方法: CN106918785A [P]. 2017-07-04. QIAN L, LI J, WANG B, et al. A method for measuring self-discharge of LiFeO_4 lithium ion battery: CN106918785A [P]. 2017-07-04. (in Chinese)
- [93] 贺狄龙, 刘爱菊, 马冬梅, 等. 一种评价磷酸铁锂电池自放电一致性的方法: CN102508165A [P]. 2012-06-20. HE D L, LIU A J, MA D M, et al. A method for evaluating the self-discharge uniformity of LiFeO_4 lithium ion battery: CN102508165A [P]. 2012-06-20. (in Chinese)
- [94] 刘双全. 锂电池自放电检测技术的研究与应用[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2014. LIU S Q. Research and application of self-discharge detection for Li-ion battery [D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2014. (in Chinese)
- [95] 徐雄文, 武红波, 倪漫利. 一种电池自放电检测方法及装置: CN106054086A [P]. 2016-10-26. XU X W, WU H B, NI M L. A battery self-discharge measuring method and device: CN106054086A [P]. 2016-10-26. (in Chinese)
- [96] ZIMMERMAN A H. Self-discharge losses in lithium-ion cells [J]. *IEEE Aerospace and Electronic Systems Magazine*, 2004, 19(2): 19-24.
- [97] SAZHIN S V, DUFEK E J, GERING K L. Enhancing Li-ion battery safety by early detection of nascent internal shorts [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 164(1): A6281-A6287.
- [98] 李革臣, 赵旭, 杨琳, 等. 动力电池自放电测量新技术原理与应用[J]. *新材料产业*, 2012(9): 75-78. LI G C, ZHAO X, YANG L, et al. A new technology for measuring battery self-discharge: Mechanism and application [J]. *Advanced Materials Industry*, 2012(9): 75-78. (in Chinese)
- [99] 李然. 锂动力电池健康度评价与估算方法的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2016. LI R. Research on evaluation and estimation methods for state of health of power lithium ion battery [D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2016. (in Chinese)
- [100] SCHMIDT J P, WEBER A, IVERS-TIFFÉE E. A novel and fast method of characterizing the self-discharge behavior of lithium-ion cells using a pulse-measurement technique [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 274: 1231-1238.
- [101] OUYANG M G, ZHANG M X, FENG X N, et al. Internal short circuit detection for battery pack using equivalent parameter and consistency method [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 294: 272-283.

(责任编辑 李丽)