

·电动汽车锂离子电池安全技术专题·

锂离子电池电解液泄漏试验及参数化表征*

刘延超¹ 王宇斌² 胡晶² 张鹏飞² 尹立坤¹

(1.中国长江三峡集团有限公司科学技术研究院,北京 100038;2.北京交通大学,北京 100044)

【摘要】为了给锂离子电池电解液泄漏故障诊断方法的确立提供基础,寻找与电池漏液密切相关的参数,设计了电解液泄漏故障模拟试验,对漏液电池和正常电池进行直流阻抗测试和电化学阻抗谱测试,基于二阶等效电路模型参数和弛豫时间分布方法对电池的动力学特性进行分析,提出了表征漏液故障的直流阻抗与交流阻抗参数集,为锂离子电池漏液故障诊断提供了依据。

关键词:锂离子电池 电解液泄漏 二阶等效电路模型 电化学阻抗谱 弛豫时间分布

中图分类号:TM930;U467 **文献标识码:**A **DOI:** 10.19620/j.cnki.1000-3703.20220577

Electrolyte Leakage Experiment and Parametric Characterization of Lithium-Ion Batteries

Liu Yanchao¹, Wang Yubin², Hu Jing², Zhang Pengfei², Yin Likun¹

(1. Institute of Science and Technology, China Three Gorges Corporation, Beijing 100038; 2. Beijing Jiaotong University, Beijing 100044)

【Abstract】In order to provide a basis for the establishment of the leakage fault diagnosis method of lithium-ion battery electrolyte, search the parameters closely related to battery leakage, electrolyte leakage fault simulation experiments were designed, DC impedance tests as well as electrochemical impedance spectra tests were performed on leaking batteries and normal batteries, and the kinetic characteristics of the battery were analyzed based on the second-order equivalent circuit model parameters and the relaxation time distribution method. A set of DC impedance and AC impedance parameters to characterize the leakage fault was proposed, which provided a basis for the diagnosis of the leakage fault of lithium-ion batteries.

Key words: Lithium-ion battery, Electrolyte leakage, Second order equivalent circuit model, Electrochemical impedance spectroscopy, Distribution of Relaxation Times

【引用格式】刘延超,王宇斌,胡晶,等.锂离子电池电解液泄漏试验及参数化表征[J].汽车技术,2023(8):22-27.

LIU Y C, WANG Y B, HU J, et al. Electrolyte Leakage Experiment and Parametric Characterization of Lithium-Ion Batteries [J]. Automobile Technology, 2023(8): 22-27.

1 前言

近年来,我国锂离子电池行业保持高速发展态势^[1],但在实际使用过程中,锂离子电池起火、爆炸等事故时有发生,安全问题已经成为制约锂离子电池发展的重要因素,因此,对锂离子电池的故障诊断研究日趋重要^[2-5]。锂离子电池的故障主要包括漏液故障、过充故障、短路故障和高温故障等^[1,6]。目前,关于锂离子电池漏液诊断或检测的相关研究极少,且多基于漏液造成的气体成分变化,缺少基于电池电信号的检测方式,对于漏液后电池性能变化的研究也几乎空白。文献[1]提出

了一种基于气体监测的锂离子电池故障报警装置,但电解液泄漏导致的气体成分变化受气流、气压、温度等环境因素影响较大,该方案测量精度差,需在原有电池管理系统上增加气体传感器,提高了使用成本。同时,基于气体的漏液故障检测方法无法判断发生故障的是电池模组中的哪一单体。因此,有必要对电池漏液后的电信号进行采集与研究,寻找与漏液故障相关的特征参数,为漏液故障诊断方法的建立提供依据。

电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)是确定电池工作边界、评估性能和跟踪功能状态的关键之一^[7],广泛应用于电池内部温度估计、析锂

*基金项目:中国长江三峡集团有限公司科研项目(202103408)。

检测、荷电状态估计和健康状态估计等。目前,常用的EIS数据解析方法是基于等效电路的拟合技术(如Zview中的fitting拟合工具),需要对模型进行先验假设,而文献[8]提出的弛豫时间分布(Distribution of Relaxation Times, DRT)法能直接确定时间常数的数量和大致频率范围,可极大地减少试验工作量和分析上的不确定性^[8-9]。文献[10]和文献[11]将DRT方法成功应用于EIS分析领域,解决了以往电化学阻抗谱分辨率低、不易解析等问题,为本文的研究提供了可靠理论依据和方法。

少量的电解液泄漏并不会立刻导致电池的交流、直流阻抗发生明显变化,因此需要对电池进行长期循环试验,这也有利于探究电池的循环过程是否会加剧漏液故障。本文将基于正常电池和漏液电池的循环老化试验、直流阻抗测试和EIS测试,从二阶等效电路模型参数变化、电化学阻抗谱DRT环节变化,研究锂离子电池电解液泄漏的表征参数,为漏液故障诊断提供参考。

2 试验方案

2.1 漏液故障模拟及循环试验

本文采用7只18650型三元(NCM523)锂离子电池,该型电池标称容量为2.6 A·h,充电截止电压为4.2 V,放电截止电压为2.75 V。所有测试均在25℃高低温箱中进行。流程如下:

a. 使用直径为0.6 mm的电钻,分别在4只电池(依次记为L1、L2、L3、L4)正极的极壳顶部钻孔,模拟漏液状态电池;另外3只电池(记为N5、N6、N7)作为正常对照电池。

b. 同时对7只电池进行直流阻抗测试及EIS测试。

c. 对L1、L2和N5、N6进行连续的循环老化测试,对L3、L4和N7进行间断的循环老化测试,直到有电池出现老化现象,即电池容量衰减为初始容量的80%,停止测试。

其中,连续的循环老化测试是连续对电池进行循环充放电,以50次循环为1个周期。充电方式依照电池手册提供的方案,采用恒流恒压(Constant Current Constant Voltage, CCCV)模式,先以0.5 C恒流充电,达到4.2 V后,切换为恒压充电,直到电流倍率下降至0.05 C。充电结束后静置15 min,以2 C的电流倍率,恒流放电至2.75 V。间断的循环老化测试是以12次充放电循环为1个周期,先进行10次循环,在第11次循环充电结束后搁置120 h,放电至2.75 V,继续进行第12次循环。2种测试,在每个循环周期开始前都要更新容量,

按照既定的电流倍率修改充放电电流。

d. 循环老化测试结束,对所有电池进行直流阻抗测试及EIS测试。

循环测试结束时,L1、L2和N5、N6进行了150次左右的充放电循环,L3、L4和N7进行了50次左右的充放电循环。

2.2 直流阻抗与交流阻抗测试

直流阻抗测试基于等效电路模型对电池直流脉冲响应进行拟合,获取反映电池直流阻抗的模型参数。交流阻抗测试通过施加正弦纹波电流或正弦纹波电压,根据激励信号与响应信号之间的频率、幅值、相位关系,得到电池在一定频率范围内的EIS^[7],一般在复平面上表示,即奈奎斯特(Nyquist)图,其横、纵坐标分别为交流阻抗的实部和虚部^[12-14]。

测试前的静置时长和锂离子电池所处的荷电状态(State Of Charge, SOC)都会影响测试结果。本文分别在SOC为10%、20%、30%、60%、90%时静置1 h,施加0.5 C(1.3 A)、持续1 min的正脉冲电流进行直流阻抗测试,脉冲测试采样时间为0.01 s。待直流阻抗测试结束,再静置1 h后进行EIS测试,所选电流为正弦纹波电流,控制电压波动幅值不超过10 mV,频率范围10 kHz~0.01 Hz,每10倍频程取10个频率点。

测试平台包含用于电池充放电的多通道电池测试系统Arbin-LBT、用于控制恒温25℃的温箱SPX-150BIII、用于EIS测试的电化学工作站Bio-logic VMP-300、温度采集仪HIOKI-LR8510及无线温度记录仪HIOKI-LR8410-30。

图1所示为循环老化测试后,30% SOC处各电池的EIS,其中 Z_{re} 、 Z_{im} 分别为阻抗实部和虚部。漏液电池的阻抗实、虚部均明显大于正常电池,但曲线形状相近,说明在漏液前、后,锂电池阻抗的构成环节基本一致。

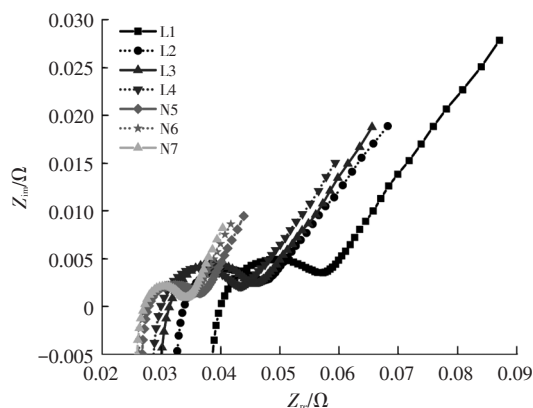


图1 30% SOC处各电池的EIS

3 直流阻抗分析与结果

3.1 二阶等效电路模型

锂离子电池的二阶等效电路模型表达式简单,综合性能好,能够较全面地描述系统状态,由2个RC网络结构和1个电阻串联而成,如图2所示。

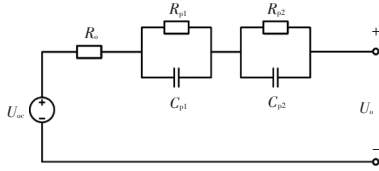


图2 二阶等效电路模型

该模型的数学表达式为:

$$\begin{cases} U_o = U_{oc} - U_1 - U_2 - IR_o \\ I = \frac{U_1}{R_{p1}} + C_{p1} \frac{dU_1}{dt} \\ I = \frac{U_2}{R_{p2}} + C_{p2} \frac{dU_2}{dt} \end{cases} \quad (1)$$

式中, U_{oc} 为电池的开路电压; R_o 为电池欧姆内阻; U_1 为 R_{p1} 及 C_{p1} 两端的电压; U_2 为 R_{p2} 及 C_{p2} 两端的电压; R_{p1} 、 R_{p2} 为电池的极化内阻; C_{p1} 、 C_{p2} 为电池的极化电容; I 为负载电流; U_o 为模型端电压; t 为时间。

由式(1)可得模型端电压 $U_o(t)$ 的计算公式为:

$$U_o(t) = U_{oc} - IR_o - IR_{p1} \left(1 - e^{-\frac{t}{R_{p1}C_{p1}}}\right) - IR_{p2} \left(1 - e^{-\frac{t}{R_{p2}C_{p2}}}\right) \quad (2)$$

其中, R_o 为直流阻抗测试脉冲开始后第0.01 s的欧姆内阻,计算公式为:

$$R_o = \frac{U_{oc} - V_o(0.01)}{I} \quad (3)$$

基于电路的非线性特性,将 R_{p1} 、 R_{p2} 、 C_{p1} 、 C_{p2} 的辨识问题转化为非线性最优化问题。由式(2)可知,对于任意 $\theta_{id}=(R_{p1}, R_{p2}, C_{p1}, C_{p2})$,任意 t 时刻都有唯一确定的 $U_o(t)$ 与之对应:

$$U_o(t) = U_{oc} - IR_o - I\theta_{id}(1) \left(1 - e^{-\frac{t}{\theta_{id}(1)\theta_{id}(3)}}\right) - I\theta_{id}(2) \left(1 - e^{-\frac{t}{\theta_{id}(2)\theta_{id}(4)}}\right) \quad (4)$$

构造非线性最小二乘优化模型:

$$\begin{cases} \min F(\theta_{id}) = |U_o^m(t) - U_o(t)| \\ \text{s.t. } \theta_{id}(1) > 0, \theta_{id}(2) > 0, \theta_{id}(3) > 0, \\ \theta_{id}(4) > 0, t \geq 0 \end{cases} \quad (5)$$

式中, U_o^m 为实际测量的电池端电压; $F(\theta_{id})$ 为 $U_o^m(t)$ 与 $U_o(t)$ 之差的绝对值。

求解该非线性最小二乘优化模型的全局最优解 θ_{id} ,即完成二阶等效电路模型的参数辨识。

3.2 直流阻抗表征参数

以最小二乘法辨识所有电池在不同SOC下,前10 s充电脉冲的模型参数。其中,L3在0% SOC处的 θ_{id} 残差平方和最大,为 5.662×10^{-5} 。图3展示了L3在0% SOC下的拟合结果,其中 V_p 为模型中2个RC环节的电压之和,拟合结果与实测结果基本重合。通过参数辨识,获得二阶等效电路模型的参数集: $\theta_{Model}=(U_{oc}, R_o, R_{p1}, R_{p2}, C_{p1}, C_{p2}, \tau_1, \tau_2)$,其中 τ_1 、 τ_2 为2个RC环节的时间常数。

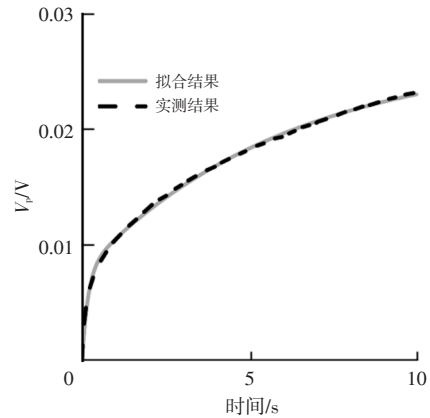


图3 L3在0% SOC下的拟合结果

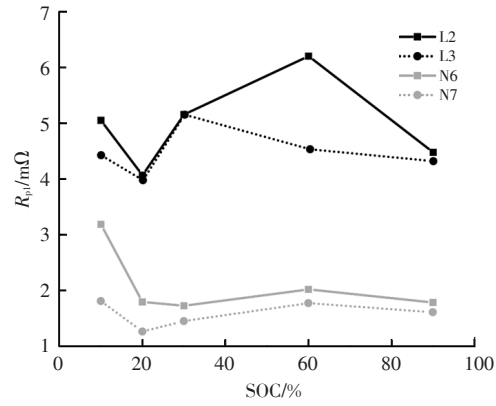
图4展示了循环老化后,部分电池参数的辨识结果。漏液电池的 R_o 、 R_{p1} 、 R_{p2} 普遍大于正常电池,而 C_{p1} 、 C_{p2} 小于正常电池,说明电解液泄漏会导致锂离子电池的欧姆内阻和极化内阻增大,极化电容减小。图4a、图4b、图4e中,对于 R_{p1} 、 R_{p2} 、 R_o ,除部分SOC点外,L2高于L3,N6略高于N7,说明随着循环次数增多,漏液故障导致的内阻增大现象会加剧。图4c和图4d中,对于 C_{p1} 、 C_{p2} ,L2低于L3,N6低于N7,但L2和L3之间的差距明显较N6和N7间的差距小,说明循环次数越多,锂离子电池的极化电容越小,但漏液故障削弱了极化电容的减小趋势。

漏液电池和正常电池在 R_o 、 R_{p1} 、 R_{p2} 和 C_{p2} 的全SOC区间内,可以良好区分,曲线无相交部分;而 C_{p1} 曲线在10% SOC处相交,难以区分。因此,上述5个参数均可以表征漏液故障,但只有 R_o 、 R_{p1} 、 R_{p2} 和 C_{p2} 可作为全SOC区间内的漏液故障表征参数。

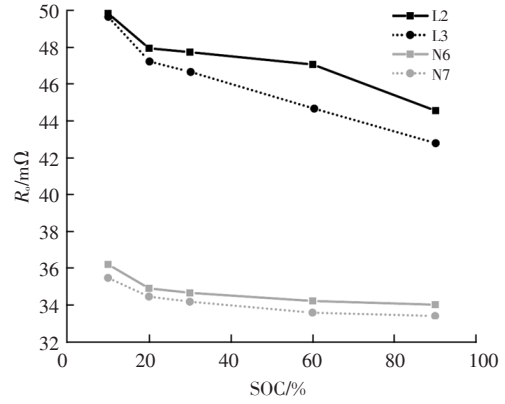
4 交流阻抗分析与结果

4.1 DRT分析基本原理

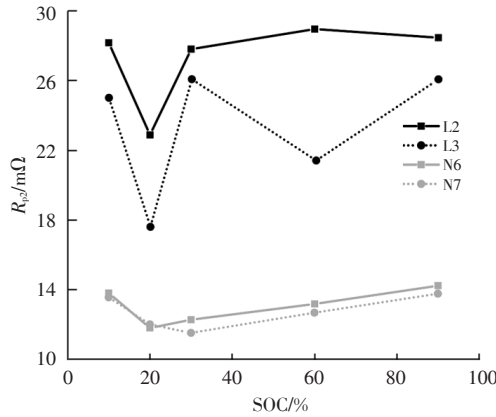
弛豫时间是系统的某一变量由暂态趋于稳态所需要的时间,在电化学系统中,弛豫时间和特征时间常数相对应,弛豫时间分布和特征时间常数分布相对应^[8]。对于锂离子电池,通过DRT方法可以在不预先建模的情况下,提取电池内部化学反应过程中时间常数的分布,也能够有效分离EIS图中相互重叠的化学反应环节。



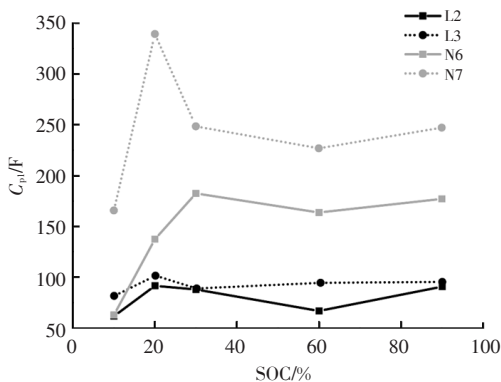
(a) R_{p1}



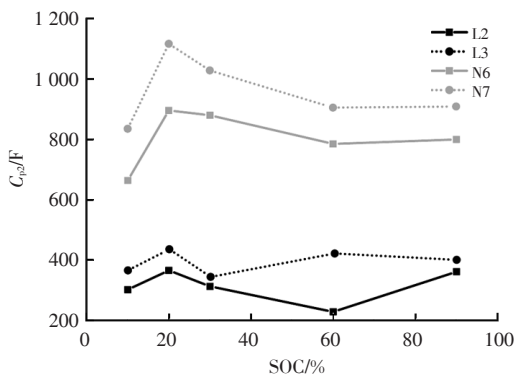
(e) R_o



(b) R_{p2}



(c) C_{p1}



(d) C_{p2}

图4 二阶等效电路模型辨识结果

电池交流阻抗可表示为:

$$Z_{DRT}(f) = R_o + \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)}{1 + i2\pi f\tau} d\tau \quad (6)$$

式中, f 为电流或电压激励的频率; τ 、 $g(\tau)$ 分别为弛豫时间常数及其分布函数; i 为虚数单位。

目前, 计算 $g(\tau)$ 的方法有正则化方法、运算微积分、最大熵、遗传规划、傅里叶变换、蒙特卡洛抽样法等^[8]。本文所采用正则化方法^[12], 运算较简单, 抗噪性可调。由于频率常在对数尺度上采集, 因此式(6)亦可写作:

$$Z_{DRT}(f) = R_o + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1 + i2\pi f\tau} d\ln \tau \quad (7)$$

式中, $\gamma(\tau) = \tau g(\tau)$ 为在时间常数域内连续的函数。

对 $\gamma(\tau)$ 求解, 首先要将其近似为数量为 M 的函数之和:

$$\gamma(\tau) = \sum_{m=1}^M x_m \phi_{\mu}(|\ln \tau - \ln \tau_m|) \quad (8)$$

其中, $\phi_{\mu} = \exp(-(\mu x)^2)$ 为 $\gamma(\tau)$ 的基元函数; μ 可视作函数 ϕ_{μ} 的形状因子, 与 ϕ_{μ} 的半峰全宽^[11] 有关; x_m 、 τ_m 分别为第 m 个基元函数的权重和时间常数。

将式(8)代入式(7), 可得:

$$Z_{DRT} = R_o + \sum_{m=1}^M x_m \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\phi_{\mu}(|\ln \tau - \ln \tau_m|)}{1 + i2\pi f\tau} d\ln \tau \quad (9)$$

最后, 用式(9)拟合测得的 EIS 数据, 计算出 $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_m)$ 进而得到 $\gamma(\tau)$ 与 τ 的对应关系。

4.2 交流阻抗特征参数

图5所示为对所测30% SOC处 EIS 进行 DRT 运算的结果, 弛豫时间常数 τ 与频率 f 相关, $\tau = \lg(f)$ 。所有电池经 DRT 运算, 均可以得到4个峰, 对应于电池内部4个化学反应环节, 将其峰高(Peak)按照频率从低到高(τ 从大到小)依次命名为 P1、P2、P3、P4。7只电池在初始状态下的 EIS 曲线基本重合, 故对其进行 DRT 分析后取平均值, 作为电池初始状态的 DRT 曲线。

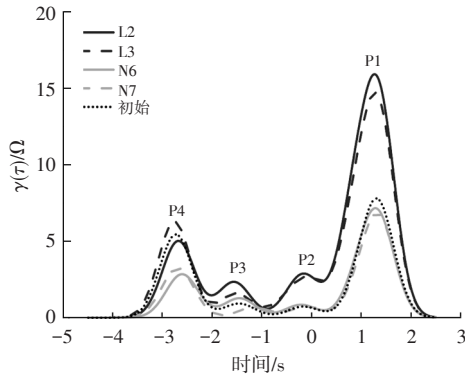
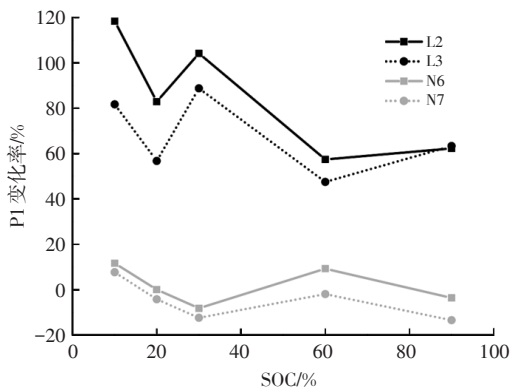


图5 电池在30% SOC处DRT曲线

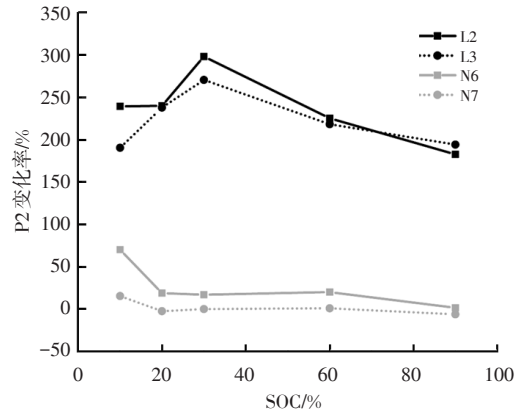
直观上看,漏液电池的4个峰普遍高于正常电池,连续循环老化电池和间断循环老化电池的峰值和各峰所对应的 τ 也不相同。为了得到更加具体的结论,将各峰所对应的峰高、峰面积和弛豫时间常数 τ 作为DRT进行提取。经对比,峰面积和峰高的数值虽然不同,但变化趋势一致,对于DRT表征效果相同, τ 相对于前两者而言,变化率极低,因此选择峰高作为主要分析对象。

图6所示为循环老化试验后,P1、P2、P3、P4相对于初始状态的变化率。与正常电池相比较,漏液电池的变化率普遍更大。其中:漏液电池的P2变化最为明显,最大变化率达298.1%;P3的变化率次之,最大可达200%;P1的最大变化率为118.4%;P4的变化率最小,且仅有L3电池的P4为正值,其余电池变化率均为负。正常电池的P1、P2变化率均远低于漏液电池,而P3的变化率曲线与漏液电池有交点。因此,选择P1、P2作为区分电池是否漏液的关键特征。

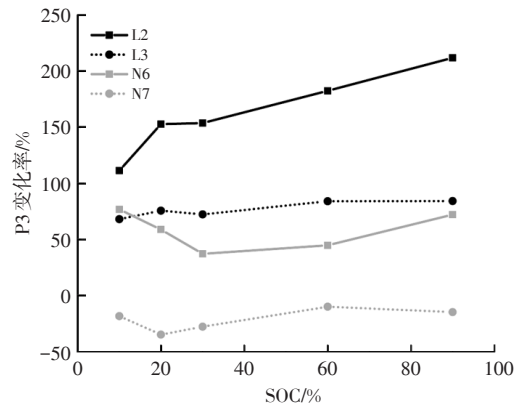
此外,由图6c可知,连续循环电池的变化率较正常电池高,说明循环次数的增加会使P3增大。由图6d可知,连续循环电池的变化率低于正常电池,说明循环次数的增加会导致P4减小。图6a~图6c中,L2的峰高变化率普遍较L3高,说明循环过程也会加剧漏液故障对电池造成的影响。



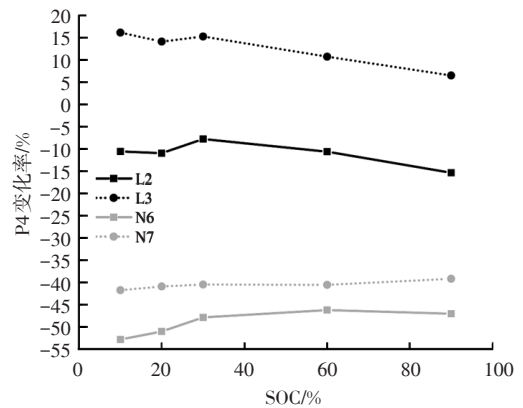
(a)P1



(b)P2



(c)P3



(d)P4

图6 DRT峰高变化率

5 结束语

本文对漏液和正常状态锂离子电池均进行了连续循环老化和间断循环老化试验。根据锂离子电池在循环老化后的直流阻抗测试结果,对二阶等效电路模型的参数 R_o 、 R_{p1} 、 C_{p1} 、 τ_1 、 R_{p2} 、 C_{p2} 、 τ_2 进行了辨识,找到了在全SOC区间内均可表征漏液故障的参数,即 R_o 、 R_{p1} 、 R_{p2} 和 C_{p2} 。通过DRT方法分析了各电池在不同SOC下的EIS,得到对漏液故障表征明显的DRT环节为P1、P2。同时还发现循环次数和电解液泄漏对一些环节有明显不同

的影响,如P3、P4。研究从锂离子电池直流阻抗、交流阻抗2个角度对锂离子电池的漏液特征进行了分析,为锂离子电池的漏液故障诊断提供新的思路。

参 考 文 献

- [1] 杨启帆, 马宏忠, 刘宝稳, 等. 锂离子电池气体故障特性分析及诊断方法[J]. 高电压技术, 2021, 47(9): 3315-3330.
YANG Q F, MA H Z, LIU B W, et al. Gas Fault Characteristics Analysis and Diagnosis Method of Lithium-Ion Battery[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(9): 3315-3330.
- [2] 纪常伟, 王兵, 汪硕峰, 等. 车用锂离子电池热安全问题研究综述[J]. 北京工业大学学报, 2020, 46(6): 630-644.
JI C W, WANG B, WANG S F, et al. Review of Thermal Safety Issues for Lithium Ion Battery Used in Electric Vehicles[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2020, 46(6): 630-644.
- [3] 曹文灵, 雷博, 史尤杰, 等. 韩国锂离子电池储能电站安全事故的分析及思考[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(5): 1539-1547.
CAO W J, LEI B, SHI Y J, et al. Ponderation Over the Recent Safety Accidents of Lithium-Ion Battery Energy Storage Stations in South Korea[J]. Energy Storage Science and Technology, 2020, 9(5): 1539-1547.
- [4] 马瑞鑫, 刘吉臻, 汪双凤, 等. 锂离子电池热失控扩展特征及抑制策略研究进展[J]. 科学通报, 2021, 66(23): 2991-3004.
MA R X, LIU J Z, WANG S F, et al. Progress on Thermal Runaway Propagation Characteristics and Prevention Strategies of Lithium-Ion Batteries[J]. Science Bulletin, 2021, 66(23): 2991-3004.
- [5] 胡广, 廖承林, 张文杰. 车用锂离子电池热失控研究综述[J]. 电工电能新技术, 2021, 40(2): 66-80.
HU G, LIAO C L, ZHANG W J. A Review on Thermal Runaway of Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicle[J]. Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy, 2021, 40(2): 66-80.
- [6] 肖健夫, 孙瑞, 闵婕, 等. 锂离子动力电池系统故障检测[J]. 电源技术, 2021, 45(6): 736-739+790.
XIAO J F, SUN R, MIN J, et al. Fault Detection of Lithium-Ion Power Battery System[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2021, 45(6): 736-739+790.
- [7] 吴磊, 吕桃林, 陈启忠, 等. 电化学阻抗谱测量与应用研究综述[J]. 电源技术, 2021, 45(9): 1227-1230.
WU L, LÜ T L, CHEN Q Z, et al. Review of Measurement and Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2021, 45(9): 1227-1230.
- [8] 王佳, 黄秋安, 李伟恒, 等. 电化学阻抗谱弛豫时间分布基础[J]. 电化学, 2020, 26(5): 607-627.
WANG J, HUANG Q A, LI W H, et al. Fundamentals of Distribution of Relaxation Times for Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Journal of Electrochemistry, 2020, 26(5): 607-627.
- [9] 口尧, 李日康, 王学远, 等. 基于电化学阻抗谱的锂离子电池等效电路模型参数辨识方法[J]. 机械与电子, 2021, 39(4): 33-38.
KOU Y, LI R K, WANG X Y, et al. A Parameter Identification Method of Lithium-Ion Battery Equivalent Circuit Model Based on Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Machinery & Electronics, 2021, 39(4): 33-38.
- [10] 王晟, 闫帅, 李浩秒, 等. 基于正则化方法的电池阻抗谱弛豫时间分布解析[J]. 中国电机工程学报, 2022, 42(9): 3177-3188.
WANG S, YAN S, LI H M, et al. Distribution of Relaxation Times Analysis from Battery Impedance Spectroscopy Using Regularization Method[J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(9): 3177-3188.
- [11] 王春林, 朱广焱, 张鹏博, 等. 弛豫时间分布函数应用于电化学阻抗谱分析[J]. 电源技术, 2021, 45(12): 1569-1572+1593.
WANG C L, ZHU G Y, ZHANG P B, et al. Application of Distribution Function of Relaxation Time in Analyzing Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2021, 45(12): 1569-1572+1593.
- [12] WAN T H, SACCOCCIO M, CHEN C, et al. Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times Deconvolution: Implementing Radial Basis Functions with DRTtools[J]. Electrochimica Acta, 2015, 184: 483-499.
- [13] WANG X Y, WEI X Z, ZHU J G, et al. A Review of Modeling, Acquisition, and Application of Lithium-Ion Battery Impedance for Onboard Battery Management[J]. eTransportation, 2021, 7.
- [14] 黄秋安, 李伟恒, 汤哲鹏, 等. 电化学阻抗谱基础[J]. 自然杂志, 2020, 42(1): 12-26.
HUANG Q A, LI W H, TANG Z P, et al. Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Chinese Journal of Nature, 2020, 42(1): 12-26.

(责任编辑 斛 畔)

修改稿收到日期为2022年8月1日。