Chinese Journal of Scientific Instrument

Vol. 45 No. 12 Dec. 2024

DOI: 10. 19650/j. cnki. cjsi. J2413386

电池动态电化学阻抗谱的无源检测方法研究*

吴绪1,杨丽君1,肖滟琳1,王平1,李思全2

(1. 重庆大学电气工程学院输变电装备技术全国重点实验室 重庆 400044; 2. 国网重庆市电力公司电力科学研究院 重庆 401121)

摘 要:电化学阻抗谱(EIS)作为一种无损检测方法,被广泛用于研究电池内部电化学过程,在充放电过程中进行动态阻抗谱(DEIS)的检测更能够真实反映电池的健康状态。目前,DEIS 检测主要依赖于电化学工作站,由于受限于测试仪器的激励源功率,多停留在实验室电芯的检测和研究中,尚无法应用于大功率模组电池的现场检测。提出一种无需额外施加激励的电池DEIS 检测方法,设计了适用于电芯及模组的静态、动态 EIS 检测系统。以磷酸铁锂电池和标准 RC 阻容盒为检测对象,对比分析了传统电化学工作站和本文提出检测系统的测试效果。结果表明,该方案不但测试误差小、稳定性好,且具有不受外加激励源功率限制的显著优势,在未来大规模储能电池的运行状态评估中具有良好的应用前景。

关键词: 电化学阻抗谱:储能电池:在线测量:无源激励:功率限制

中图分类号: TH89 TM93 文献标识码: A 国家标准学科分类代码: 470.40

Study of passive detection methods for dynamic electrochemical impedance spectroscopy of batteries

Wu Xu¹, Yang Lijun¹, Xiao Yanlin¹, Wang Ping¹, Li Siquan²

(1. School of Electrical Engineering, Chongqing University State Key Laboratory of Power Transmission and Transformation Equipment Technology, Chongqing 400044, China; 2. Electric Power Scientific Research Institute, State Grid Chongqing Electric Power Company, Chongqing 401121, China)

Abstract: Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), as a non-destructive testing method, is widely used to study the internal electrochemical processes of batteries. Dynamic impedance spectroscopy (DEIS) testing during charging and discharging is more capable of truly reflecting the health status of batteries. At present, DEIS detection mainly relies on electrochemical workstations. Due to the limitation of the excitation source power of the test instrument, it mostly stays in the detection and research of laboratory cells, and cannot be applied to the field detection of high-power module batteries yet. In this article, we propose a battery DEIS detection method without additional excitation, and design a static and dynamic EIS detection system applicable to battery cells and modules. Taking lithium iron phosphate batteries and standard RC resistor cells as testing objects, the proposed testing effects of traditional electrochemical workstations and the testing system are compared and analyzed. The results show that the proposed scheme not only has small testing error and good stability, but also has the significant advantage of not being limited by the power of the external excitation source, which has a good application prospect in the future evaluation of the operating state of large-scale energy storage batteries.

Keywords; electrochemical impedance spectroscopy; storage batteries; on-line measurement; passive excitation; power limitation

0 引 言

近年来,由于电池中的电化学储能具有能量密度高、

循环可再生、环境友好等优点,被广泛应用于各行各业^[14]。尤其随着新型大规模储能电站的建设,电池的运行安全显得至关重要,一旦电池出现过充过放、热失控等问题,不仅影响电池的使用寿命和性能,甚至是引发火灾

和爆炸等严重的安全问题^[5]。因此,探索各种检测方法以提高储能电池运行状态在线监测的水平是本领域研究的热点。

在众多的电池检测方法中,电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy,EIS)作为一种无损获取储能电池内部信息的检测方法^[6],能够根据特定频率范围内的阻抗特性,探测电池内部的特定电化学过程,被用于电池荷电状态(state of charge,SOC)、健康状态(state of health,SOH)、内部温度等重要信息的表征研究中^[7-11]。然而大多数电池的 EIS 测量都处于离线状态,这种测量方法不仅成本高、耗时长,而且还限制了应用范围。相较于在电池离线状态下获得的静态阻抗谱(static electrochemical impedance spectroscopy,SEIS),在电池充、放电过程中同步进行的动态阻抗谱检测(dynamic electrochemical impedance spectroscopy,DEIS),被认为能更加及时、全面、深入地提供与电池运行状态相关的内部信息^[12-13]。

传统的 DEIS 测量都需要引入额外的激励源,向电池 注入小幅度的电压或电流激励信号,根据采集的电池响 应信号进行阻抗计算[14]。然而,外部激励的测量方式会 由于充放电设备电路的分流作用,导致测量结果的严重 失真;更严重的是,当面对大规模电池模组测量时,这种 测量方式对额外的激励源提出了较高的功率要求,使得 测量装置的体积与成本攀升,限制了 DEIS 技术现场应用 的推广。因此,无源激励的 DEIS 测量技术受到研究人员 的关注,然而目前相关的研究报道还很有限。部分学者 尝试了采用特殊的数学算法替代激励源的引入来实现 DEIS 测量,如 Yang 等[15]提出一种在线无源电化学阻抗 谱提取算法,根据电动汽车的运行数据和电池管理系统 检测数据计算在线 EIS,然而该方法本质是利用电池系 统中的电流纹波作为激励信号,而这种电流纹波的幅值 小、信噪比低、产生的随机性强,难以满足阻抗谱测试对 激励信号功率能量分布均衡,以及对响应信号信噪比高、 易于测试和提取特征的基本要求:Kuipers 等[16]基于特定 频带的阻抗测试结果,结合 Gortzel 算法调整电池等效电 路模型参数,以获取最佳匹配的电池阻抗,但该方法获取 的阻抗是模拟值而非测量值,因此其对于更多电池样本 在实际应用中的有效性有待验证;也有部分学者通过改 良硬件拓扑结构的方法以实现电池 DEIS 的测量,如 Din 等[17]提出一种能够实时估算电池模组每个电池阻抗 的拓扑结构,但该结构主要针对阻抗相对较高的电池,这 与高要求应用(如近乎零能耗的储能电网和电动汽车) 的电池系统并不匹配; Gong 等[18-19] 也尝试利用直流-直流转换器拓扑结构、超级电容器和开关矩阵等设备设 计电池模组均衡激励的高能量系统,但其测量需一定外 部激励,且频率范围仅限于低频至 11 Hz。

综上所述,目前关于 DEIS 测量仍存在频率范围限制、外部激励依赖、设备成本和体积等问题,需要在更为科学的硬件拓扑和软件算法方面开展深入研究,重点需要解决大功率电池模组的 DEIS 测试时,受限于外加激励源功率的问题,同时避免充放电设备分流带来的动态阻抗谱测试误差,有效解决传统并联连接方式导致的阻抗测量不准确的问题。

首先介绍传统激励方案下动态电化学阻抗谱测量原理及其应用限制;随后,提出一种无需额外施加激励的电池 EIS 在线检测方案硬件拓扑结构,并基于 MATLAB-Simulink 电路仿真验证了方案的可行性;最后,完成该设计的测试硬件系统搭建,以磷酸铁锂电池和标准 RC 阻容盒为检测对象,将本文研究的检测系统与传统电化学工作站测试结果进行对比以评价其测试效果。

1 传统动态阻抗谱测试原理及不足

1.1 非线性系统的线性化处理

储能电池内部是一个复杂的化学反应系统,其电压和电流表现出较强的非线性关系^[20],不能直接运用线性条件下的方法定义储能电池的电化学阻抗。通常采用小信号扰动方法实现非线性系统的线性化处理^[21-23],如图 1 所示。

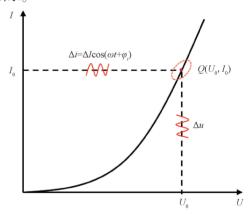


图 1 非线性电流-电压小信号扰动分析

Fig. 1 Diagram of nonlinear current-voltage small signal perturbation analysis

若在该非线性系统静态工作 $Q(U_0,I_0)$ 附近,施加小幅度扰动正弦交流信号 $\Delta i(t)$ 。

$$\Delta i(t) = \Delta I \cos(\omega t + \varphi_i) \tag{1}$$

则响应电压信号 $\Delta u(t)$ 在静态工作点 $Q(U_0,I_0)$ 处按泰勒级数展开为:

$$\Delta u(t) = \left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}i}\right)\Delta i + \frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}^2 u}{\mathrm{d}^2 i}\right)\Delta i^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{\mathrm{d}^3 u}{\mathrm{d}^3 i}\right)\Delta i^3 + \cdots$$

当扰动信号的幅度 ΔI 足够小时,式(2)中高阶项即可忽略,于是有:

$$\Delta u(t) = \left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}i}\right) \Delta i \tag{3}$$

在 Q 点附近,由于施加的电流干扰信号很小,因此电压变化率 $\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}i}$ 可近似等效为一常数,由此从式(2)到(3)的近似化,使得图 1 所示的非线性系统完成线性化处理。因此,线性系统理论中的 EIS 方法即可用于分析拥有非线性特性的电化学储能系统。

1.2 电化学阻抗谱的基本原理

电池动态电化学阻抗谱即在电池充放电过程中,对被测电池额外施加电压或电流激励源(以电流源为例),即对电池施加角频率为 ω 、峰值较小的正弦电流激励扰动信号 $I(\omega)$,测得电池的响应电压信号 $V(\omega)$;响应电压与激励电流之比则为电池在该频率下的阻抗,可以表示为:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_m \sin(\omega t)}{I_m \sin(\omega t - \varphi)}$$
(4)

其中, V_m 和 I_m 分别为电压电流信号的幅值, ω 为角频率, φ 为电流信号的初相角。通过不断改变激励电流角频率 ω ,则可得到电池的宽频阻抗特性^[24],即不同频率下的 $Z(\omega)$ 。式(4)中: $V(\omega)$ 和 $I(\omega)$ 可用复变函数

$$j = \sqrt{-1} = \exp\left(\frac{j\pi}{2}\right)$$
来进行修改,则有:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_{\text{m}} \exp(j\omega t)}{I_{\text{m}} \exp[j(\omega t - \varphi)]} = \frac{V_{\text{m}}}{I_{\text{m}}} \exp(j\varphi)$$
(5)

由欧拉公式 $\exp(j\varphi) = \cos(\varphi) + j\sin(\varphi)$, 则式(5) 可化简为:

$$Z(\omega) = \frac{V_m}{I_m} \exp(j\varphi) = Z\cos(\varphi) + jZ\sin(\varphi)$$
 (6)

根据式(6),电化学阻抗谱可以用两种不同的方式表示,即:表示应用频率范围内相移和幅度变化的"伯德图"和使用笛卡尔坐标表示阻抗实部和虚部的"奈奎斯特图"^[25]。其中奈奎斯特图更常用于分析电池的状态及内部特性,反应电池内部离子活性反应机理^[26]。

1.3 传统 DEIS 测量方法的不足

传统有源激励下的电池 DEIS 测量分为电压源激励与电流源激励^[27],如图 2 所示,图中电池等效电路模型为 Thevenin 等效电路,电流源因其具有输入阻抗大等特点,能够避免短路过流等风险^[28-29],有望在储能电池充放电过程中对其阻抗特性进行实时跟踪,推动 EIS 在现场的应用前景。

然而不管是外加电压源激励还是电流源激励的方

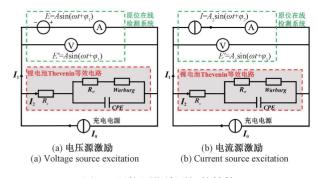


图 2 阻抗原位检测拓扑结构

Fig. 2 Impedance in-situ detection topology

式,当面临电池模组测试需求时(以串联模组为例),电池两端电压达到几百上千伏,外加激励源在保持高电压的同时还需要足够强的电流激励信号以产生可测量的电化学响应,这对外加激励源的功率提出更高的要求。并且,电池串联模组较大的内阻会影响外加激励信号的分布和衰减,同样需要更大的激励功率来克服这种衰减,才能在测量端获得准确的信号。

此外,当激励源和测试单元并联到电池和充放电设备上时,测得的动态阻抗实际上是电池和充放电设备并联的等效阻抗,导致测量结果失真,甚至在一些锂离子电池的案例中,会测量得到负值的阻抗 $^{[30-31]}$ 。如图 3 所示,激励电流源输出的 I_{AC} 被分到了电池和充放电设备上,也即 EIS 设备计算阻抗的激励电流 I_{AC} 与实际流经电池的电流并不相同,这种连接方式实际上计算的是电池和负载并联后的等效阻抗,而非单独的电池或负载的阻抗。

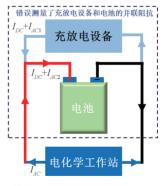


图 3 传统有源激励下的 DEIS 测量方式

Fig. 3 DEIS measurements with conventional active excitation

尽管有学者提出通过测量进入电池的总电流 $I_{DC}+I_{AC2}$,并去除直流分量 I_{DC} 以获得电池的真实激励电流,然而在实际储能电池充放电情况中,总电流通常为非常大的直流分量(例如几百安培)叠加小幅值的交流分量(几安培),响应电压也有类似情况,保证这种类型的电流和电压同时准确测量本身难度很大,测量效果不够理想。

2 无源激励下电池阻抗在线测量方案

2.1 基于无源激励的阻抗测量硬件方案

为解决上述外加激励引起的功率限制及 DEIS 测量 不准确的问题,提出一种无源激励的储能电池电化学阻 抗谱在线测量方案,其硬件拓扑结构概述如图 4 所示。 测试系统由与被测电池(或电池组)并联的可编程电子 负载、浮地检测电路、微处理器系统和高精度可编程电子 负载控制系统等 4 个部分组成。整个硬件方案 DEIS 采 集流程如下,当电池处于循环充放电工作状态时,首先由 微处理器系统控制浮地检测电路的充电开关 K1 闭合与 断开,使程控仪表放大器 AD8250 负端获得动力电池组 的内部电压电流信号:将采集到的电压、电流测量信号通 过串行外设接口(serial peripheral interface, SPI)协议提 供给微处理器系统并根据偏差信号生成脉冲宽度调制 (pulse width modulation, PWM) 控制信号,可编程电子负 载通过控制系统提供的 PWM 信号调节相应金属-氧化 物半导体场效应晶体管 (metal oxide semiconductor field effect transistor, MOSFET)的门源电压,控制可编程电子负 载支路的通断以调节支路电流大小,从而控制动力电池的 充放电电流,实现电池充放电电流与激励电流之间的解 耦,达到施加电流激励的目的,然后通过浮地检测电路 实现电池端电压变化的高精度测量.最后根据电池放电 电流信号与电池端电压的变化,实现任意激励电流波形下 电池内部阻抗谱的在线检测。本方案核心优势在于能 控制电池在工作过程中的充放电电流产生交流成分的电 流激励,即使在面对电流存在为动态变化的储能等应用 场景时,也不会影响激励信号的生成与对应结果的测量。 在面对电池模组或电池包等实际应用场景测量时,仅需 一套硬件设备即可完成电池阻抗测量,且硬件中每个模块 选择的都是常用的电子元件,如 FPGA-EP4CE10E217N 和 STM32F103ZET6等,整个测量系统成本低、可靠性高。

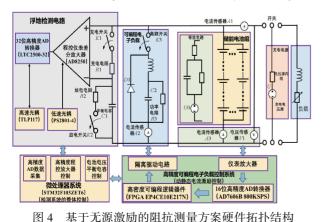


Fig. 4 Hardware topology of impedance measurement scheme based on passive excitation

2.2 基于无源激励的阻抗算法流程

采用一种储能电池的电化学阻抗谱频域快速测量方案来配合自研设备的测量,该方案的流程结构如图 5 所示。根据储能电池两端所需激励电流信号 i(t) 的频率及频谱精度确定采样频率,对时域电流信号 i(t) 和响应电压信号 u(t) 进行采样,并对采样后信号进行时域加窗处理,以有效抑制信号截断引起的频谱泄露,并滤除原始信号中存在的直流分量,以确保电压、电流信号的原始波形中不存在其他信号的干扰;然后对处理后的电流信号和响应电压信号进行快速傅里叶变换,得到不同频率下电流信号 $I(\omega)$ 和响应电压信号 $U(\omega)$ 的频谱,利用式(4)进行不同频率下的阻抗计算,并根据式(6)中阻抗的实部和虚部进行 EIS 图谱绘制。

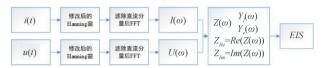


图 5 电池 EIS 测量方案流程

Fig. 5 Battery EIS measurement program flowchart

3 基于无源激励的阻抗测量方案仿真验证

3.1 仿真设计原理

为验证上述所提出的无源激励下电池阻抗在线测量方案的可行性,基于 MATLAB-Simulink 软件进行仿真分析,考虑到电池内部极化过程及仿真计算复杂度,电池等效模型采用如图 2 所示的 Thevenin 模型,仿真模型中参数源于 A123 公司生产的 26650 磷酸铁锂电池参数辨识的结果,电池端电压为 3.3 V,欧姆电阻 (Rs)为 5 m Ω ,电荷转移内阻(Rct)为 0.7 m Ω ,电容(C)为 2 F。

仿真原理图及仿真电路结构分别如图 6、7 所示,当 电池放电时,在储能电池两端并联接入一个外部放电负 载和一个可编程电子负载,控制电路将采集充放电回路 的电流大小,根据该充放电电流的大小对预设激励波形 施加偏置补偿,并将实际电流波形与预设激励波形进行 比较,通过比例积分微分(proportion integration differentiation, PID) 控制和超前预测补偿等方法处理后生成 PWM 负载控制信号,可编程电子负载通过控制系统提供的 PWM 信号调节相应 MOSFET 的门源电压,以控制可编程 电子负载支路的通断,通过实时动态调节电子负载大小 使动力电池输出特定的电流信号;当电池充电时,则在电 池两端并联接入一个充电电源以及一个可编程电子负 载,通过 PWM 信号控制可编程电子负载支路电流,使储 能电池支路电流达到理想激励扰动效果;以实现电池充 放电电流与激励电流之间的解耦,最后根据电池充放电 电流信号与电池端电压的变化,从而实现任意激励电流 波形下电池内部阻抗谱的在线检测。

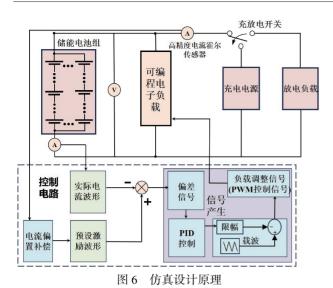


Fig. 6 Simulation design schematic

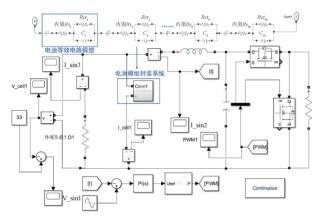


图 7 基于 MATLAB-Simulink 软件仿真电路结构 Fig. 7 Simulation of circuit structure based on MATLAB-Simulink software

3.2 仿真结果与分析

1) PWM 控制信号分析

当电池处于充放电状态,控制电路采集充放电回路的电流大小,根据该充放电电流的大小对预设激励波形施加偏置补偿;并比较实际电流波形和预设激励波形,通过 PID 控制器生成的 PWM 控制信号 30% 和 50% 占空比波形分别如图 8、9 所示,当处于高电平 1 时,可编程电子负载支路的MOSFET 处于导通状态,使得电子负载接入电路,处于低电平 0 时,则断开电子负载支路,使得电子负载支路形成类 PWM 型的等幅不等宽的脉冲电流,利用面积等效原理,将其等效输出理想的正弦波信号。而电池充放电状态下所产生的 PWM 波的占空比不同是由于充电时外部施加的充电电源幅值大于放电时电池作为电源的幅值,故在充电时可编程电子负载支路断路时间更长,即占空比更小,使电池支路能够输出理想的激励扰动效果。

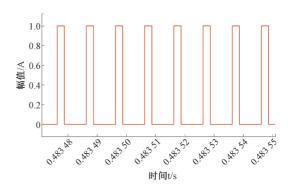


图 8 充电时 PWM 控制信号波形

Fig. 8 PWM control signal waveform during charging

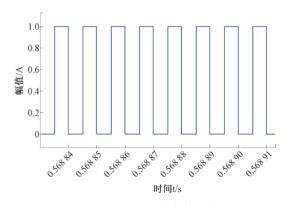
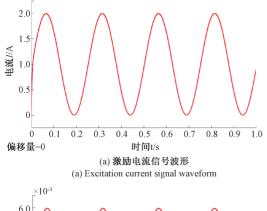


图 9 放电时 PWM 控制信号波形

Fig. 9 PWM control signal waveform during discharge

2) 原始波形验证分析

由于流过可编程负载的电流为单向正电流,故当预 设输入幅值为1A,频率为4Hz的标准正弦电流时需要 在电流上叠加大小为1A的直流偏置,然后通过微处理 器系统检测电池实际工作电流,PID 控制系统根据偏差 信号输出调整后的 PWM 波,控制可编程电子负载的接 人,改变流经电池的电流,直至偏差信号接近于零,得到 电池在充放电状态下电池支路的激励电流信号和响应电 压信号如图 10 所示,可以看到电池支路电流在经历短暂 的调整后能够迅速接近预设的正弦电流波形,由于给定 预设电流 1 A 的直流偏置,且负反馈调节过程中偏差信 号存在一定的误差,故激励电流的波形在 0~2 A 之间微 小波动,将得到的电流波形减去所叠加的 1 A 直流偏置 以及电压减去由该直流引起的电位,即可获得幅值为 ±1 A 的标准正弦激励电流信号以及对应的响应电压波 形。通过改变预设激励的频率,得到不同频率下电池支 路的激励电流信号和响应电压信号如图 11 所示;同时为 了验证本文方案对电池模组的适应性,以应用场景较多 的 10 个串联电池模组为例,将 10 个单体电池的等效电 路模型串联封装为一个电池模组后进行同样的仿真试 验,得到电池模组仿真试验结果如图 11 所示。无需外加



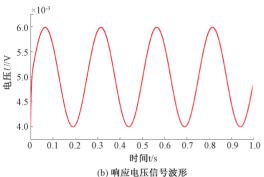


图 10 频率为 4 Hz 的电池支路的原始信号波形 Fig. 10 Raw signal waveform of a battery branch with a frequency of 4 Hz

(b) Excitation current signal waveform

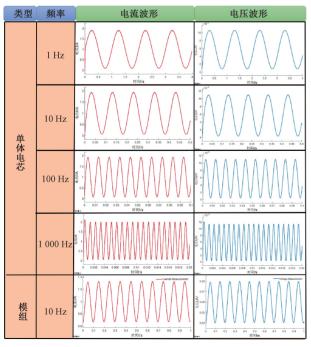


图 11 不同频率下电池支路的原始信号波形

Fig. 11 Raw signal waveforms of the battery branch at different frequencies

功率源下电池单体和模组的激励电流信号和响应电压信号的产生成功验证了本文提出的无源阻抗测试方案的可行性。

4 实验结果与分析

4.1 实验设备与实验对象

实验基于自主研发的无需外部激励的储能电池 DEIS 测量装置,设计并搭建了如图 12 所示的 EIS 在线测量系统,该系统的测试板主要由激励板,主控板,平衡电容板 3 个部分组成(其主要的结构请参照第 2 章所提出的硬件方案),直流电源为控制板芯片提供 15 V 电压,平衡电容记录电池初始电压,上位机 1 进行代码的编译与烧录,测试板采集的数据通过 USB 接口传输至上位机 2 进行数据的分析与处理,以获取储能电池 EIS 曲线,实现储能电池 EIS 的在线测量。

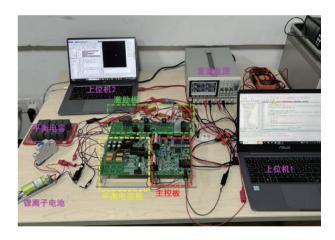


图 12 无需外部激励 DEIS 测量系统结构
Fig. 12 DEIS measurement system structure without
external excitation

本实验使用由美国 A123 系统公司制造的 ANR26650 磷酸铁锂圆柱电池,其主要参数如表1所示。

表 1 电池主要参数 Table 1 Main parameters of the battery

参数	数值
额定电压 U/V	3. 30
额定容量 Q/(A·h)	2. 50
充电截止电压 $U_{\rm max}/{ m V}$	3. 60
放电截止电压 U_{\min}/V	2.00
标准充放电倍率	1 C

4.2 电池预处理及一致性验证

为了排除电池单体差异、环境温度等实验的影响以检验电池的一致性,需对电池进行预处理实验,随机选取一批新电池中的一个电池进行充放电实验,其目的是激活磷酸铁锂电池,使得电池内部的活性材料得以充分释放,具体实验操作如下:将电池恒流放电至截止电压2 V,再将其静置 1 h,随后将电池恒流充电至截止电压3.6 V后转入恒压充电模式至电流<0.05 C,以此为一个循环,循环 5 次后将电池静置一段时间后备用。

为防止后续测试中电池电化学阻抗谱的差异影响实验结果的准确性,还需要对同一单体电池进行 EIS 一致性验证试验,采用美国输力强电化学工作站对预处理后的电池在相同状态下进行连续多次 EIS 测量,控制温度为室温 25℃,频率范围为 1 Hz~1 kHz,连续 5 次测量得到的 EIS 曲线如图 13 所示,结果表明该电池在同一环境状态下测得的电化学阻抗谱一致性较好,阻抗模值测量最大误差小于 0.01%。因此在同一状态下,由电池单体带来的阻抗测试误差基本可以忽略。

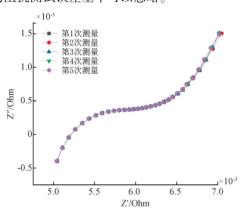
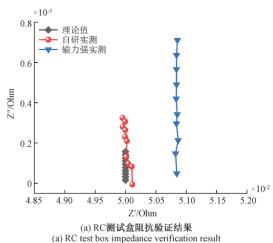


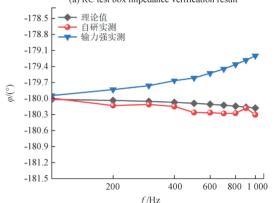
图 13 磷酸铁锂电池连续 5 次 EIS 测量结果

Fig. 13 Five consecutive EIS measurements of LiFePO4 battery

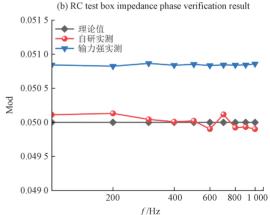
4.3 无源动态电化学阻抗谱测试验证

由于传统测量方法存在外加激励源,测量的阻抗值并非电池的真实阻抗,因此,采用无源 RC 测试盒对本文所提测试方案进行精度验证,测试盒由一个阻值为 0.05 Ω 的精密电阻和一个 10 μF 的电容并联组成,由于测试盒的无源性,以 1.5 A 电流给其充电以模拟电池正常充电状态,测试得到其阻抗、相位等结果如图 14 所示,相比于传统有源测量方式(以进口设备——美国输力强电化学工作站为例),所提测试方案的测试结果更加接近RC 测试盒的理论计算结果,阻抗模值测量最大相对误差仅为 0.02%,阻抗相位测量最大误差仅为 0.2°,即本文提出测试方案的测量结果能够更准确地反应 RC 测试盒内部的真实情况,成功验证了方案的正确性和测量结果的准确性。





(b) RC测试盒阻抗相位验证结果



(c) RC测试盒阻抗模值验证结果 (c) RC test box impedance modulus validation result

图 14 本文所提测试方案与进口设备对 RC 测试盒 精度验证结果对比

Fig. 14 Verification of the accuracy of the test scheme proposed in this paper with the RC test box of imported equipment

同时,为确保本文所提测试方案的测量稳定性,用图 12 所示测量系统对预处理后的磷酸铁锂电池连续进行多次 DEIS 测量,由于电池在刚充放电时内部反应活跃导致其状态不稳定,因此在室温 25℃环境下,以 1.5 A 电

流给电池充电 2 min 待电池状态稳定后对其进行 DEIS 的测量,测量结果如图 15 所示,从测量结果可知,在尽可能保持电池同一状态下测量得到的 DEIS 曲线重合度高,阻抗模值测量最大误差为 0.08 mΩ,阻抗相位测量最大误差为 0.353°,即本文所提测试方案对同一状态电池的 DEIS 测量稳定性较好。

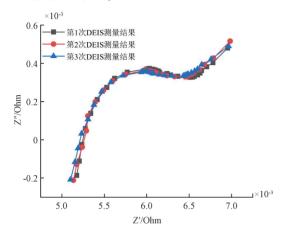


图 15 本文所提测试方案连续测量锂离子电池 DEIS 曲线 Fig. 15 The proposed test scheme continuously measures the DEIS curves of lithium-ion batteries

此外,采用美国输力强电化学测量设备对同一状态下的磷酸铁锂电池进行了 DEIS 的测试,并通过与本文设计的测试系统结果进行比较,得到测试结果如图 16 所示。由图可知,设计的基于无源激励的 DEIS 检测系统与传统有源激励电化学工作站输力强检测结果比较相符,但存在一定的误差,该误差的来源主要是测量原理的误差,由于传统有源激励方式测得电池和负载并联后的等效阻抗,阻抗测量值会低于设计方案所测得的阻抗值,符合本文提出的观点,同时也反映了本文设计的基于无源的电池阻抗在线测量装置的准确性和可靠性。

最后,为了验证本文提出的方法对电池模组在实际应用中的适应性,以 2014 款比亚迪秦电池包作为参考,该电池包共有 10 个模组,每个模组由 10 节单体电池组成,故本文选择采用 10 节磷酸铁锂电池组成一个电池模组进行 DEIS 测量,测量结果如图 17 所示,结果表明本文提出的方案能够准确地捕捉到电池模组的阻抗特性,同时满足电池等效电路模型串联规律,但也存在一定的接触阻抗测量误差;而美国输力强电化学工作站在无外加功率源下,仅能测量的最大电池端电压为 5 V,无法满足电池模组的阻抗测试。因此,基于自研设备的阻抗测量不仅从测量原理上更加准确可靠,面对大功率模组测量时无外加激励源功率限制、成本更低,在未来大规模储能电池和电动汽车电池管理系统中具有巨大的应用潜力。

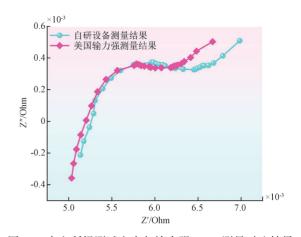


图 16 本文所提测试方案与输力强 DEIS 测量对比结果
Fig. 16 Comparison results of the proposed test program with
DEIS measurements of imported equipment

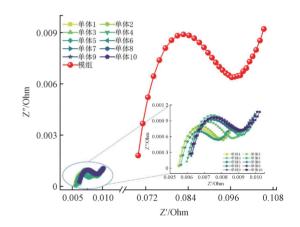


图 17 电池模组 DEIS 测试结果 Fig. 17 Battery module DEIS test results

5 结 论

本文针对储能电池动态 EIS 在线检测,提出了一种基于无源激励的储能电池 DEIS 检测方案,自主设计了电路的拓扑结构,进行了基于方案可行性的仿真验证,最后搭建了实验测试系统并进行了储能电池 DEIS 的实际测试,得到以下几点结论:

- 1)从理论上提出了一种无需外部激励的储能电池 DEIS 检测方案,能够有效解决电池模组测量时的外部激 励源功率限制问题,以及传统并联连接方式导致的阻抗 测量不准确的问题,并通过仿真验证了方案的可行性。
- 2)自主研发了无需外部激励的储能电池 DEIS 测量 装置,并搭建了 EIS 在线检测系统,对磷酸铁锂电池在相 同状态下进行重复性 DEIS 测试实验,实验结果阻抗重合 度高,多次测量阻抗模值最大误差仅 0.08 mΩ,阻抗相位

测量最大误差为 0. 353°, 验证了本文所提测试方案的测量稳定性; 并通过与 RC 测试盒及进口设备的验证对比试验结果表明, 相比于传统有源测量方案, 本文提出测量方案的阻抗模值测量最大误差仅为 0. 02%, 阻抗相位测量最大误差仅为 0. 2°, 且设计的无源阻抗测量方案在面对模组测量时也能够很好地解决功率限制的问题, 在未来大规模储能电池的运行状态评估中具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] PANG H, WU L X, LIU J H, et al. Physics-informed neural network approach for heat generation rate estimation of lithium-ion battery under various driving conditions [J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, 78(3):1-12.
- [2] WANG N B, GARG A, SU SH S, et al. Echelon utilization of retired power lithium-ion batteries: Challenges and prospects [J]. Batteries, 2022, 8(8): 96.
- [3] WANG Y H, HUANG H H, WANG H X. Rapid-regroup strategy for retired batteries based on short-time dynamic voltage and electrochemical impedance spectroscopy [J]. Journal of Energy Storage, 2023, 63:107102.
- [4] 张思而,李旦,张建秋,等. 锂离子电池的等效时变内 阻模型及应用[J]. 仪器仪表学报,2024,45(5):118-128. ZHANG S ER, LI D, ZHANG J Q, et al. Equivalent
 - time-varying internal resistance model for lithium-ion batteries and applications[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2024, 45(5):118-128.

侯德鑫,多亦贤,叶树亮. 基于储热释放的方形锂电池

- 内部热参数测试[J]. 仪器仪表学报,2022,43(10): 32-41. HOU D X, DUO Y X, YE SH L. Internal thermal parameter test of square lithium battery based on heat storage release[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2022, 43(10):32-41.
- [6] HUNG M H, LIN CH H, LEE L CH, et al. State-of-charge and state-of-health estimation for lithium-ion batteries based on dynamic impedance technique [J].

 Journal of Power Sources, 2014, 268:861-873.
- [7] BUCHICCHIO E, DE ANGELIS A, SANYONI F, et al. Battery SOC estimation from EIS data based on machine learning and equivalent circuit model[J]. Energy, 2023, 283:128461.

- [8] JIANG B, ZHU J G, WANG X Y, et al. A comparative study of different features extracted from electrochemical impedance spectroscopy in state of health estimation for lithium-ion batteries [J]. Applied Energy, 2022, 322: 119502.
- [9] 张闯,王泽山,刘素贞,等. 基于电化学阻抗谱的锂离子电池过放电诱发内短路的检测方法[J]. 电工技术学报,2023,38(23):6279-6291,6344.

 ZHANG CH, WANG Z SH, LIU S ZH, et al. Detection of overdischarge-induced internal short circuit in lithiumion battery based on electrochemical impedance spectroscopy[J]. Transaction of China Electrotechnical Society, 2023, 38(23):6279-6291,6344.
- [10] 骆凡,黄海宏,王海欣. 基于电化学阻抗谱的退役动力电池荷电状态和健康状态快速预测[J]. 仪器仪表学报,2021,42(9):172-180.

 LUO F, HUANG H H, WANG H X. Rapid prediction of charge state and health state of retired power battery based on electrochemical impedance spectroscopy [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2021, 42(9): 172-180.
- [11] 范文杰,徐广昊,于泊宁,等. 基于电化学阻抗谱的锂离子电池内部温度在线估计方法研究[J]. 中国电机工程学报,2021,41(9):3283-3293.

 FAN W J, XU G H, YU B N, et al. On-line estimation method for internal temperature of lithium-ion battery based on electrochemical impedance spectroscopy [J]. Proceedings of the Chinese Society of Electrical Engineering, 2021, 41(9):3283-3293.
- [12] CAVALIERE D, IKEZAWA A, OKAJIMA T, et al. Reduced artifacts in dynamic electrochemical impedance spectroscopy applied to battery degradation analysis [J]. Journal of Power Sources, 2024, 621:235316.
- [13] OHASHI T, ABE T, FUKUNAGA T, et al. Analysis of cathode reactions of lithium-ion cells using dynamic electrochemical impedance[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167(2):1-7.
- [14] NARA H, YOLOSHIMA T, OSAKA T. Technology of electrochemical impedance spectroscopy for an energy-sustainable society[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2020, 20:66-77.
- [15] YANG B W, WANG D F, YU B K, et al. Research on online passive electrochemical impedance spectroscopy

[28]

- and its outlook in battery management [J]. Applied Energy, 2024, 363;123046.
- [16] KUIPERS M, SCHROEER P, NEMETH T, et al. An algorithm for an online electrochemical impedance spectroscopy and battery parameter estimation:

 Development, verification and validation [J]. Journal of Energy Storage, 2020, 30:101517.
- [17] DIN E, SCHAEF C, MOFFAT K, et al. A scalable active battery management system with embedded real-time electrochemical impedance spectroscopy [J]. IEEE Transactions on Power Electronics, 2017, 32(9):5688-5698.
- [18] GONG ZH, LAMOUREUX C, VAN DE VEN B A C, et al. EV BMS with distributed switch matrix for active balancing, online electrochemical impedance spectroscopy, and auxiliary power supply[C]. 2019 21st European Conference on Power Electronics and Applications (EPE ECCE Europe), 2019;2600-2609.
- [19] GONG ZH, LIU Z, WANG Y, et al. IC for online EIS in automotive batteries and hybrid architecture for high-current perturbation in low-impedance cells [C]. 2018 IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition(APEC), 2018: 1922-1929.
- [20] 庄全超,徐守冬,邱祥云,等. 锂离子电池的电化学阻抗谱分析[J]. 化学进展,2010,22(6):1044-1057.

 ZHUANG Q CH, XU SH D, QIU X Y, et al. Electrochemical impedance spectroscopy of lithium-ion batteries[J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(6): 1044-1057.
- [21] 高志强,陈翰博. 线性化模型下二阶逆变器的混沌控制[J]. 电子测量与仪器学报,2023,37(3):152-160.
 GAO ZH Q, CHEN H B. Chaotic control of second-order inverter under linearized model[J]. Journal of Electronic Measurement and Instrumentation, 2023, 37(3):152-160.
- [22] ADLER S B. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes [J]. Chemical Review, 2004, 104(10):4791-4843.
- [23] 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 AN, LI W H, TANG ZH P, et al. Fundamentals of electrochemical impedance spectroscopy[J]. Chinese Journal of Nature, 2020, 42(1):12-26.

- [24] 黄海宏,罗磊. 基于储能电池电化学阻抗谱宽频测量方法的研究[J]. 仪器仪表学报,2023,44(6):273-283.
 - HUANG H H, LUO L. Research on broadband measurement method based on electrochemical impedance spectrum of energy storage battery [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2023, 44(6):273-283.
- [25] ZHU J G, SUN Z CH, WEI X ZH, et al. A new lithiumion battery internal temperature on-line estimate method based on electrochemical impedance spectroscopy measurement[J]. Journal of Power Sources, 2015, 274: 990-1004.
- [26] CHOI W, SHIN H C, KIM J M, et al. Modeling and applications of electrochemical impedance spectroscopy for lithium-ion batteries [J]. Journal of Electrochemical Science and Technology, 2020, 11(1):00528.
- [27] HUANG W X, ABU QAHOUQ J A. An online battery impedance measurement method using DC-DC power converter control [J]. IEEE Transactions on Industrial, 2014, 61(11):5987-5995.

吴建鑫,杨丽君,肖滟琳,等. 基于电流激励的储能电

- 池电化学阻抗谱快速检测方法[J]. 电工技术学报, 2023,38(21):5889-5899.

 WU J X, YANG L J, XIAO Y L, et al. Rapid detection method of electrochemical impedance spectrum of energy storage battery based on current excitation[J]. Transaction of China Electrotechnical Society, 2023, 38(21):5889-5899.
- [29] 黄海宏,汪宇航,王海欣. 基于锂电池等效电路模型的阻抗曲线拟合算法[J]. 仪器仪表学报,2021,42(8):70-77.

 HUANG H H, WANG Y H, WANG H X. Impedance curve fitting algorithm based on equivalent circuit model of lithium battery [J]. Chinese Journal of Scientific
- [30] KIM S, CHOI Y Y, CHOI J I. Impedance-based capacity estimation for lithium-ion batteries using generative adversarial network [J]. Applied Energy, 2022, 308:118317.

Instrument, 2021, 42(8):70-77.

[31] SU X J, SUN B X, WANG J J, et al. Fast capacity estimation for lithium-ion battery based on online identification of low-frequency electrochemical impedance spectroscopy and Gaussian process regression[J].

Applied Energy, 2022, 322:119516.

作者简介



吴绪,2023年于重庆大学获得学士学位,现为重庆大学硕士研究生,主要研究方向为储能电池状态在线监测。

E-mail: 202311131302@ stu. cqu. edu. cn

Wu Xu received his B. Sc. degree from Chongqing University in 2023. He is currently

a master student at Chongqing University. His main research interest is online monitoring of energy storage battery status.



杨丽君(通信作者),分别于 2000 年和 2004 年在重庆大学获得学士学位和硕士学位,2009 年于重庆大学获得博士学位,现 为重庆大学教授,主要研究方向为高压设备绝缘状态和故障诊断在线监测以及储能电池状态在线监测与评估。

E-mail:yljcqu@ cqu. edu. cn

Yang Lijun (Corresponding author) received her B. Sc. and M. Sc. degrees both from Chongqing University in 2000 and 2004, and received her Ph. D. degree from Chongqing University

in 2009. She is currently a professor at Chongqing University. Her main research interests include on-line monitoring of insulation condition and fault diagnosis of high-voltage equipment, and on-line monitoring and evaluation of the condition of energy storage batteries.



李思全,2015年于中国矿业大学获得学士学位,2018年于华中科技大学获得硕士学位,现为国网重庆市电力公司电力科学研究院工程师,主要研究方向为电池性能评估及梯次利用。

E-mail: lisiquan 2023@163. com

Li Siquan received his B. Sc. degree from China University of Mining and Technology in 2015, received his M. Sc. degree from Huazhong University of Science and Technology in 2018. He is currently an engineer at the Electric Power Science Research Institute of State Grid Chongqing Electric Power Company. His main research interests in battery performance evaluation and laddering utilization.