

DOI: 10.19650/j.cnki.cjsi.J2107637

# 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\*

骆凡, 黄海宏, 王海欣

(合肥工业大学电气与自动化工程学院 合肥 230009)

**摘要:**针对现阶段检测退役动力电池健康状态存在的耗时长、精度低和能耗大等问题,提出了一种基于电化学阻抗谱(EIS)的电池荷电状态(SOC)和健康状态(SOH)的快速预测方法。通过对退役磷酸铁锂动力电池在不同SOH、不同SOC和不同温度下的EIS测试和分析,建立了EIS等效电路模型。然后,利用常相位元件参数与退役动力电池SOC和SOH之间的关系,建立数学模型,实现对退役动力电池SOC和SOH的快速估计。验证实验表明,利用这种方法,可以大大减少测试时间至20min以内、节约能源以及实现对未知荷电状态和健康状态的电池的快速估计,预测误差在4%以内。

**关键词:**退役动力电池;电化学阻抗谱;等效电路模型;电池荷电状态;健康状态;快速预测

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

## Rapid prediction of the state of charge and state of health of decommissioned power batteries based on electrochemical impedance spectroscopy

Luo Fan, Huang Haihong, Wang Haixin

(School of Electrical Engineering and Automation, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** Aiming at the problems of time-consuming, low accuracy and high energy consumption existing in the detection of the state of health (SOH) of the decommissioned power battery at current stage, this paper proposes a method to quickly predict the state of charge (SOC) and SOH based on electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Through testing and analyzing the EIS of decommissioned lithium iron phosphate power batteries in different SOH at different SOC and different temperatures, an EIS equivalent circuit model is constructed. Then, the relationship between the constant phase component parameters and the SOC and SOH of the decommissioned power battery is used to establish a mathematical model to realize the rapid estimation of the SOC and SOH of the decommissioned power battery. Verification experiments show that using this method can greatly reduce to less than 20 min, save energy source and achieve rapid estimation of the battery with unknown SOC and SOH, and the prediction error is within 4%.

**Keywords:** decommissioned power battery; electrochemical impedance spectroscopy; equivalent circuit model; state of charge; state of health; rapid prediction

## 0 引言

为应对环境污染和能源短缺的双重压力,电动汽车已成为汽车工业发展的重要方向。由于锂离子电池具有高密度、重量轻、循环寿命长以及环境友好等特点,因此被作为电动汽车(electric vehicle, EV)常用的车载能源之一<sup>[1-2]</sup>。从2014年电动车商用化开始,按照动力

电池平均使用寿命3~8年的时间来看,动力电池的“报废潮”<sup>[3]</sup>已经到来,仅中国今年预计的动力电池报废量就可能达到17万吨的规模。大量从电动汽车或电动大巴上退役的动力电池,即额定容量低于80%<sup>[4]</sup>,经过对其生命周期以及可再使用性进行估测后,可拆解成为一个个单体,并重组实现梯次利用,成为新的电池储能系统。然而,梯次利用的技术壁垒较高,主要难点集中在智能拆解、寿命预测以及离散整合等三方面的关键技术<sup>[5]</sup>,其中

收稿日期:2021-03-20 Received Date: 2021-03-20

\* 基金项目:安徽省科技重大专项(18030901064)资助

最关键的问题就是寿命预测技术。由于电动汽车或大巴使用环境的不同,同时动力电池也容易受到诸如充放电倍率、放电深度、充放电截止电压、温度、振动以及各种原因导致的电池滥用,而且动力电池本身是一个复杂的电化学系统,其容量衰退机理受到电池材料、内部结构、自放电、外部环境等多因素共同的影响,这会导致即使同一批次退役的动力电池单体之间也会存在老化程度的差异<sup>[6]</sup>,同时也增加了电池梯次利用剩余寿命检测的难度。为了正确的判断退役电芯或模组的工作状态,从而进行相匹配的梯次利用,必须开发出能耗低、精度高和速度快的退役动力电池荷电状态(state of charge, SOC)和健康状态(state of health, SOH)检测方法<sup>[7]</sup>。

电池的SOC表示电池在一定放电倍率下,剩余容量与相同条件下额定容量的比值。一般通过实时监测电池的外特性参数可以得到电池的SOC<sup>[8]</sup>。目前,传统常用的电池SOC估算方法有放电实验法<sup>[9]</sup>、安时计量法<sup>[10]</sup>、开路电压法<sup>[11-12]</sup>、卡尔曼滤波法<sup>[13]</sup>等。对于退役动力电池来说,放电实验法和安时计量法不是好的选择,不仅费时而且有大量能量损失;开路电压法需要长时间的静置,卡尔曼滤波法需要合适的数学模型而且给定参数困难;模糊推理和神经网络法<sup>[14]</sup>则需要大量的训练数据。

而电池的SOH则描述了电池的劣化程度,一般定义为标称容量和初始标称容量之间的比率。现有的SOH估算方法都是基于两种重要的电池老化现象:容量衰减和阻抗上升。常用方法可分为容量测试<sup>[15-16]</sup>、欧姆阻抗提取<sup>[17]</sup>和电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测量<sup>[18-19]</sup>。容量测试是估算SOH的最直接方法,它直接测量电池的完全充电容量(full charge capacity, FCC),即完全充电的电池可以放电的最大电荷,然后将FCC转换为SOH,但是容量测试过程耗时多并且库仑计数法具有高累积误差;欧姆阻抗提取一般通过建立等效电路模型,然后通过参数识别得到与SOH的关系,其困难在于构建合理有效的等效模型以及设计合适的参数识别实验,通常只能测量到欧姆内阻的粗略值,测试值误差较大;

传统的电池SOC和SOH估算方法一定程度上都存在上述精度低、速度慢、建模难度大和能耗高的问题。因此,如何最大程度降低电池过长的充放电和静置时间成为提高电池SOC和SOH估计速度的重要因素。虽然,目前已经有不少学者采用了局部充放电<sup>[20-22]</sup>的方法达到提高估算速度的目的,但是现阶段针对退役动力电池的快速检测非常少,这也是当前退役电池回收公司仍在普遍采用多次充放电循环加长时间静置来筛选高一致性退役电池的原因。此外,退役电池相对新电池比较脆弱,高倍率充放电伤害很大。

因此,针对退役电池的诸多特点,适合采用在宽频率范围内对其施加小扰动信号,然后通过测量宽频范围阻抗谱来判定其状态的非侵入性技术<sup>[23-26]</sup>,即EIS。该方法是用于分析和模拟电化学系统的工具,如电池。在工程应用中,EIS是目前公认的表征锂离子电池老化效应的最有前途的方法之一,因为EIS提供了有关不同老化机制的信息<sup>[27-28]</sup>,而且可以减少多次电池充放电带来的能源浪费以及加快检测时间。文献<sup>[29]</sup>通过从幅值和相位总结了电池EIS的变化特性,表明特定频率下的电池阻抗相位在温度一定时与电池SOC有较强的线性关系,可作为SOC估计的参数,并初步验证了利用EIS估算电池SOC的可行性;文献<sup>[30]</sup>通过分析不同SOH的EIS测试结果,表明可以通过EIS测量来检测电池老化程度,并提取SEI(固体电解质界面)电阻通过选择合适的拟合函数来预测剩余容量。SOC和SOH的快速准确估计有利于对退役动力电池进行合理的分选和再利用,从而发挥电池的剩余价值。

本文针对梯次利用退役动力电池的难点以及当前估计方法的局限性提出了基于电化学阻抗谱的退役动力电池SOC和SOH快速预测方法。首先,通过分析25℃下不同SOC的阻抗谱实验数据构建了新的电化学阻抗谱等效电路模型,然后利用等效电路参数与SOC和SOH的数学模型提出了一种快速估计退役动力电池SOC和SOH的方案,最后通过实验初步验证了所提方法的可行性并给出结论。

## 1 电池测试方案

### 1.1 退役动力电池测试平台及主要参数

电池测试平台如图1所示,由用于充电和放电的电池充放电设备CT-4008-5V20A-A、控制环境温度的高低温试验箱DY-T-20C、进行阻抗测量的双通道电化学工作站CS2350H以及处理分析数据的中位机和上位机组成。实验电流电压采样频率为1 Hz,恒温箱控制温度为25℃。电化学工作站采用恒电位工作模式,实验设定电位值为开路电压,采用交流电压幅值为4 mV,扫描频率范围为2 kHz~0.01 Hz。用于测试的电池为电动汽车上退役之后拆解而来的圆柱状磷酸铁锂退役动力电池,仅了解其额定容量为15.5 Ah、标称电压3.2 V、充电截止电压3.65 V以及放电截止电压2.0 V,对于初始荷电状态和健康状况均未知。

### 1.2 实验测试方案

实验首先通过CC-CV(恒定电流-恒定电压)充放电测试(1/3 C)方案确定所有电池的当前电池健康状态(SOHC);然后挑选不同批次的退役动力电池(大小、外

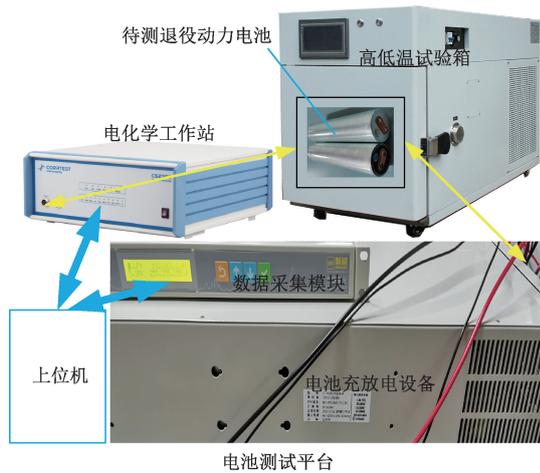


图1 电池测试平台

Fig. 1 Battery test platform

观、额定电压和额定容量一致)进行等10%间隔SOC充放电实验,并在静置一小时后检测电化学阻抗谱;接着对同一批次的电池进行CC-CV充放电测试(1C)老化,得到不同容量梯度的电池;最后再对同一批次不同容量的电池以及不同批次的电池进行等5%SOC间隔的充放电实验,并在静置期间进行电化学阻抗谱实验。采用电化学工作站中的Zsimpwin软件进行阻抗谱数据拟合,并记录相关EIS参数,且实验均在25℃环境下。

## 2 锂电池电化学阻抗谱等效电路模型

构建退役动力电池电化学阻抗谱的等效电路模型,需要根据检测的电化学阻抗谱曲线的形状特点进行分析,进而确定所测退役动力电池等效电路模型各电路元件组成。

### 2.1 电化学阻抗谱曲线分析

由图2可以看出,电化学阻抗谱曲线从左到右由第4象限近似一条直线的高频区、第1象限近似半圆的中频区以及斜率接近于1的低频区斜线组成。高频区直线部分主要是由电极的多孔性、表面不均匀以及连接引线等引起的,一般可由一个电感 $L$ 表示。在高频区与中频区相连接的点,其阻抗实部不等于0,该点起作用的是与锂离子和电子通过电解液、多孔隔膜、导线、活性材料颗粒等运输有关的欧姆电阻 $R_s$ 。中频区阻抗谱的圆弧部分是由 $\text{Li}^+$ 在电极与电解液界面上的电荷传递阻抗引起的,该过程通常用电荷传递内阻 $R_{ct}$ 和双电层电容 $C_{dl}$ 的并联电路表示。低频区EIS是与 $\text{Li}^+$ 在电极活性材料中的固态扩散阻抗相关的一条斜线,理论上斜率为 $45^\circ$ ,一般用Warburg阻抗 $W$ 表示。

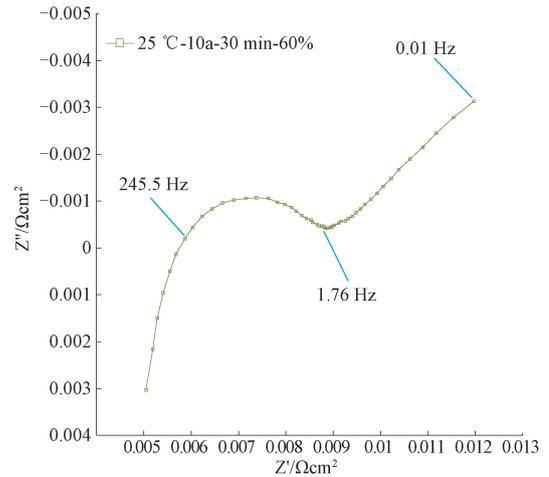


图2 25℃时SOC为60%的磷酸铁锂退役动力电池阻抗谱

Fig. 2 Impedance spectrum of decommissioned Lithium-iron phosphate power battery with 60% SOC at 25℃

### 2.2 构造等效电路模型

通过前述对阻抗谱的组成分析,可知电化学阻抗等效模型包括电感 $L$ 、欧姆电阻 $R_s$ 、电荷传递电阻 $R_{ct}$ 和双电层电容 $C_{dl}$ 并联以及韦伯阻抗 $W$ 四部分。但由于一般情况下实际检测的曲线在圆弧部分是一个压扁的半圆,表明该双电层电容不是纯电容,于是可将 $C_{dl}$ 替换为电双层元件 $Q$ 。电双层元件 $Q$ 是替换电荷传递内阻和双电层电容的并联电路中的双电层电容的常相角元件,其相位角不随频率的变化而变化,而只与其参数 $n$ 有关。常相角元件的阻抗和相角表达式如式(1)和(2)所示。

$$Z_Q = \frac{1}{Y_o} (j\omega)^{-n} = \frac{1}{Y_o} \omega^{-n} \left[ \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) - j \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right] \quad (1)$$

$$\tan\phi = \tan\left(\frac{n\pi}{2}\right), \quad \phi = \frac{n\pi}{2} \quad (2)$$

其中, $Q$ 的量纲为 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-n}$ ,总取为正值; $j$ 表示虚部符号; $\omega$ 表示角频率; $n$ 表示常相位元件指数,取值为 $0 < n < 1$ ; $\phi$ 表示相位角。

另外,尽管低频区EIS斜线理论上斜率为 $45^\circ$ ,可由于受多孔电极扩散和 $\text{Li}^+$ 在固相中嵌入电容的影响,会出现偏离,造成了用 $W$ 拟合的不准确性。同时,当正弦电压的频率较小时,电极界面附近电活性离子的浓度将在小幅值正弦扰动信号作用下发生波动,这种情况下浓差极化不可忽略。韦伯阻抗 $W$ 的阻抗可由式(3)表示,式中 $\sigma$ 为韦伯常数。

$$Z_W = \sigma \omega^{-1/2} (1 - j) \quad (3)$$

结合式(1)和(3)可以看出,只要常相角元件阻抗表达式中的 $n$ 取值 $1/2$ 就可以代替韦伯阻抗,因此为了提

高等效电路拟合精度, 可以用电双层元件  $Q$  代替韦伯阻抗  $W$ 。即可以得到如图 3 的等效电路模型。值得注意的是, 此处的欧姆内阻  $R_s$  并不是单纯的欧姆内阻, 其实包含电路连接时的线阻和接触电阻。

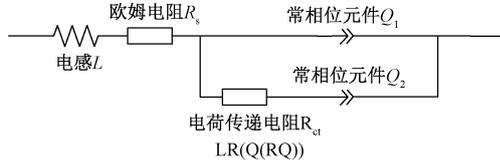


图 3 LR(Q(RQ)) 等效电路结构

Fig. 3 LR(Q(RQ)) equivalent circuit structure

### 2.3 等效电路模型拟合结果

利用提出的等效电路模型, 采用 Zsimpwin 软件进行阻抗谱数据拟合, 并记录相关 EIS 参数, 表 1 显示了进行梯度老化前的一节电芯每间隔 10% SOC 拟合得到的参数, 显然其中的扩散阻抗参数  $Q_2$  在 10% ~ 90% SOC 区间随 SOC 的增大而增大, 而其在电池两端点的值较小。

由其幅值计算公式  $|Z| = \omega - n/Q_2$  可知, 在同一频率  $\omega$  和同样的弥散系数  $n$  下,  $Q_2$  越小, 其代表的阻抗值越大, 即锂离子电池在两端附近的浓差阻抗较大。浓差阻抗的大小影响电极进行高倍率充放电的能力, 由此可见, 梯次利用锂离子电池在两端 SOC 区间下的高倍率充放电能力较差。

表 1 S57 批次电池 (10% SOC 间隔)

Table 1 S57 batch battery (10% SOC interval)

SOC	$L/H$	$R_s/\Omega$	$Q_1$	$n$	$R_{ct}/\Omega$	$Q_2$	$n$
0	$6.304 \times 10^{-7}$	0.002 870	7.759	0.573 0	0.014 440	251.0	0.719 9
0.1	$6.13 \times 10^{-7}$	0.003 154	2.511	0.737 9	0.004 878	657.0	0.494 1
0.2	$6.16 \times 10^{-7}$	0.003 144	2.523	0.733 2	0.004 637	675.7	0.483 9
0.3	$6.12 \times 10^{-7}$	0.003 147	2.589	0.726 3	0.004 685	763.0	0.504 4
0.4	$6.13 \times 10^{-7}$	0.003 139	2.669	0.721 4	0.004 563	844.3	0.516 3
0.5	$6.13 \times 10^{-7}$	0.003 132	2.708	0.718 9	0.004 529	907.1	0.526 6
0.6	$6.13 \times 10^{-7}$	0.003 111	2.904	0.708 1	0.004 527	944.8	0.559 7
0.7	$6.14 \times 10^{-7}$	0.003 094	3.016	0.700 0	0.004 560	954.0	0.574 6
0.8	$6.14 \times 10^{-7}$	0.003 082	3.009	0.698 5	0.004 407	1 029.0	0.566 5
0.9	$6.13 \times 10^{-7}$	0.003 086	2.999	0.696 9	0.004 395	1 139.0	0.579 5
1.0	$6.08 \times 10^{-7}$	0.003 100	2.716	0.714 9	0.004 348	205.1	0.806 6

进一步 5% SOC 实验确定了所有测试电池等效电路参数均会出现 70% SOC 处的转折, 如图 4 所示。综合以上分析可知, 该等效电路模型得到的参数  $Q_2$  在 SOC 上半部分和下半部分均呈现一定的线性趋势。

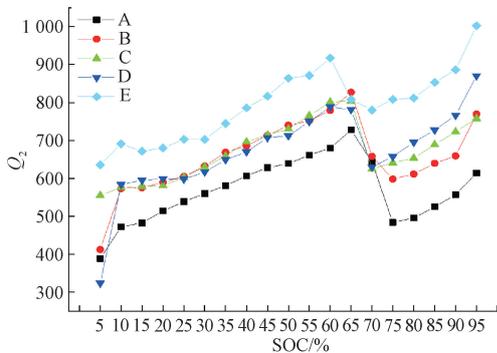


图 4 S57 批次 5 节退役动力电池 SOC 与  $Q_2$  关系曲线图

Fig. 4 The relationship curve of SOC vs.  $Q_2$  of 5 decommissioned power batteries in batch S57

### 3 SOC 和 SOH 快速预测方法

基于以上对 SOC 和 SOH 与等效电路模型拟合参数  $Q_2$  关系的分析, 将图 4 量化得到了表 2, 从竖直方向和水平方向不难看出: 此 75% ~ 95% SOC 区间等效电路拟合得到的参数  $Q_2$  的值同时具有作为 SOH 和 SOC 指示器的潜力。实质上, Akram 等<sup>[31]</sup> 测试了 25℃ 下不同 SOC 的 (25%, 40%, 55%, 70%, 85% 和 100%) 下的 EIS, 发现  $R_2$  非线性依赖 SOC; Stroe 等<sup>[32]</sup> 在电池的不同老化阶段且 SOC 为 20%、50% 和 80% 定期进行 EIS 测量, 发现参数  $R_s$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $Q_1$  和  $Q_2$  随着老化的变化而变化, 但只有电阻和广义电容  $Q_2$  显示出相关的老化趋势。这些均说明了电池的扩散作用引起的阻抗与其容量衰减具有一定的关系, 可以利用这个关系对电池的老化状态进行评价。

表2 S57批次不同SOH的电池(75%~95%SOC)  
Table 2 S57 batch of batteries with different SOH (75%~95% SOC)

SOH/Ah	SOC/%				
	75	80	85	90	95
12.366 8	515.2	506.2	531.9	564.3	599.6
13.491 7	565.9	560.7	588.2	618.5	643.7
13.751 9	608.3	653.6	686.3	680.0	811.4
14.200 7	726.3	700.9	745.6	789.6	902.4
14.480 6	821.0	798.8	870.4	902.1	961.4
14.547 5	838.6	888.7	980.8	992.7	1 068.0

因此,提出了一种SOC和SOH的快速预测方案,如图5所示。由于不同批次的电池之间本身存在较大差异,等效电路模型拟合参数 $Q_2$ 与SOH的关系不具有明显的对应关系。因此,对于拆解后的未知状态的退役动力电池应先进行批次匹配,如果是已经检测过的电池批次,则可以快速的通过前述等效电路模型参数 $Q_2$ 与SOH构建的数学模型预测此时的SOH;如果电池批次匹配失败,则可以进行二次放电和二次EIS检测,通过两次预测退役动力电池的SOC以及恒流放电电量 $Q$ 预测电池的SOH。本方法相对于目前普遍使用的循环充放电静置法(对每节电芯先进行充放电测试,然后静置数日,最后筛选出剩余容量接近和端电压接近的电芯进行成组梯次利用),节省了大量的时间和能源。此外,如果退役电池统一满充并短暂恒流放电后进行存储,那么该方法的检测时间相当于缩短到EIS测量时间,而近年来快速阻抗谱测量的研究已经比较多了,例如伪随机二进制序列信号进行电池阻抗快速识别<sup>[33]</sup>。因此,本方法具有几分钟之内检测退役电池SOH的潜力。

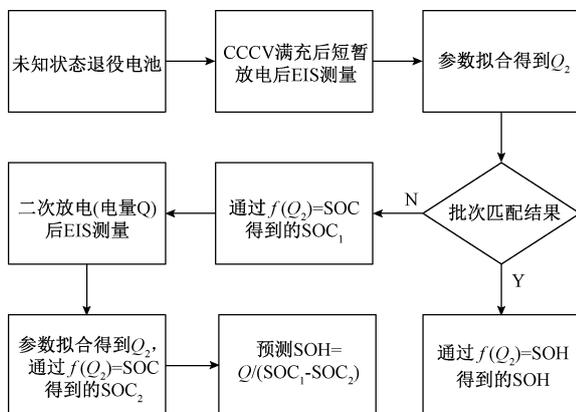


图5 SOH快速预测方案

Fig. 5 SOH rapid prediction scheme

### 3.1 基于EIS的SOC估计算法

由前述可知,磷酸铁锂退役动力电池SOC上半区和下半区均与有明显的线性关系,因此可以利用此关系进行局部SOC快速估计。仅采用二次多项式就可以很好的拟合70%~95%SOC范围的等效电路参数 $Q_2$ ,表3可知其拟合度均大于0.97,建立的函数关系为:

$$SOC = AQ^2 + BQ + C \quad (4)$$

表3 不同SOH的电池拟合结果(70%~95%SOC)

Table 3 Fitting results of the batteries with different SOH (70%~95% SOC)

SOH/Ah	A	B	C	$R^2$
12.366 8	$-1.341 \times 10^{-5}$	0.016 240	-3.968	0.976 1
13.491 7	$-8.462 \times 10^{-6}$	0.012 620	-3.755	0.999 4
13.719 7	$-4.232 \times 10^{-6}$	0.007 346	-2.203	0.976 0
13.751 9	$-5.864 \times 10^{-6}$	0.009 873	-3.202	0.999 3
14.200 7	$-3.345 \times 10^{-6}$	0.006 900	-2.590	0.977 4
14.480 6	$-2.356 \times 10^{-6}$	0.005 576	-2.345	0.989 2
14.547 5	$-2.908 \times 10^{-6}$	0.006 703	-2.908	0.994 3
14.648 5	$-1.916 \times 10^{-6}$	0.004 614	-1.821	0.987 7

### 3.2 基于EIS的SOH估计算法

由图5方法框图可以知道,基于EIS的SOH估计算法包括两个方面内容:一是基于两次SOC预测的SOH估计,通过式(3)和表3可以知道SOC预测准确度较高,利用两次EIS测量预测得到的SOC差与短时恒流放电得到的电量 $Q$ 可以实现SOH的预测;二是基于SOH与等效电路参数 $Q_2$ 的直接关系,通过分析同一SOC下不同SOH退役动力电池等效电路参数 $Q_2$ 可知,例如表4可知二次多项式和三次多项式基本可以较好的拟合数据,但并不是每一个SOC的拟合度都比较好。实际上,拟合度越高不一定可以预测SOH更准确。同时,为了达到快速预测的目的,需要尽量缩短恒流放电时间。另外,不同电池恒流放电到同一SOC值需要的时间是不一样的。因此,虽然70%~95%SOC范围的等效电路参数 $Q_2$ 均可以在一定程度上对退役动力电池的SOH做出预测,但固定较短恒流放电时间才是最佳且方便实际应用的选择。

表4 相同SOC时不同SOH的电池多次函数拟合度

Table 4 Fitting degree of multiple functions of the batteries with different SOH and the same SOC

SOH/%	一阶函数 Rsquare	二阶函数 Rsquare	三阶函数 Rsquare
75	0.811 1	0.937 5	0.992 0
80	0.793 3	0.934 7	0.962 8
85	0.762 0	0.931 2	0.960 2
90	0.761 0	0.934 8	0.980 8
95	0.819 6	0.865 7	0.914 2

### 4 方法验证及结果讨论

为了验证提出的快速预测 SOC 和 SOH, 设计了相应的验证实验: 1) 恒流恒压满充后, 恒流放电 4 min 后静置半小时检测电化学阻抗谱, 接着再恒流放电 4 min 重复上述操作, 总计放电 5 次 4 min, 即放电 20 min, 之后直接恒流放电至截止电压; 2) 恒流恒压满充后, 恒流放电 5 min 3 次, 阻抗测量 3 次, 之后直接恒流放电至截止电压。

#### 4.1 SOC 估计算法验证

通过放电 4 min 实验对放电 5 和 10 min 进行预测 SOC 验证, 采用二阶函数得到了图 6 结果。可以看出, 代表预测误差的黄色条柱在除了 15 min 预测的第二节电池处有较大误差 7.61% 外, 其余均效果良好小于 4%, 初步验证了 SOC 估计算法有效率较高。

#### 4.2 SOH 估计算法验证

由于 SOH 预测有两种方式, 因此验证也有两种情况。基于两次预测 SOC 实现 SOH 预测的方法结果如下表 5 和 6。

表 5 基于两次 EIS 检测预测 SOH 的方法验证

Table 5 Verification of the SOH predicting method based on two EIS detections %

SOH/Ah	SOC <sub>1</sub> -SOC <sub>2</sub>	SOC <sub>1pre</sub> -SOC <sub>2pre</sub>	三阶函数误差
12.366 8	6.74	6.57	-2.52
13.719 7	6.07	5.86	-3.46
14.536 6	5.59	5.40	-3.40

相比于两次 EIS 测试法, 另一种基于 SOH 与等效电路参数  $Q_2$  的直接关系验证的效果较好, 其中表 6 中预测 A 和 B 表示利用 SOH-Q 预测两节未知电池的误差。二阶函数模型和三阶函数均可以比较准确且快速的预测退役动力电池的 SOH。

表 6 基于 SOH-Q 相同 SOC 不同 SOH 的预测方法验证

Table 6 Verification of the prediction method based on SOH-Q with the same SOC and different SOH %

SOH	二阶函数预测误差		三阶函数预测误差	
	预测 A	预测 B	预测 A	预测 B
75	-0.58	0.13	0.73	-0.42
80	-1.24	0.34	0.29	-2.70
85	-1.31	0.76	0.22	-2.97
90	0.22	0.96	1.53	-2.21
95	-3.79	-0.76	-1.46	-3.11

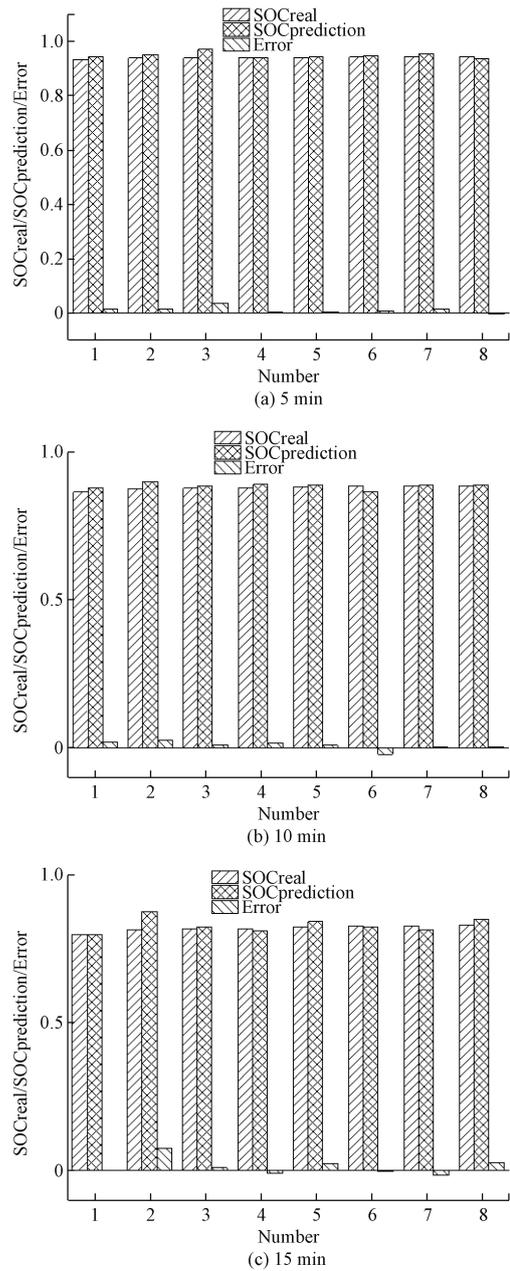


图 6 SOC 预测及误差图

Fig. 6 SOC prediction and error diagrams

#### 4.3 讨论分析

从上述的实验以及验证结果来看, SOC 估计方法在退役动力电池的 SOC 大于 70% 时效果比较好, 恰好这一部分也是重点关注的。因为对于同一批次电池来说, 此区间中拟合得到的等效电路模型参数  $Q_2$  与 SOH 具有很好的相关性, 这也是验证实验结果表 5 的预测误差较小原因。但是, 二次 EIS 检测法就需要克服更多的困难, 不仅需要两次准确的估计退役动力电池当前的 SOC, 还需要事先的测试数据。因此, 二次 EIS 检测法估计 SOH 方

案,虽然具有一定的可行性,但是由于步骤稍多,积累的误差会比较高,同时对于阻抗数据和参数的拟合也要求较高。

此外,提出的 SOC 和 SOH 快速检测方案重大难点在于,EIS 测试中经常会出现相同的参数设置和外条件下测得的阻抗谱不完全一致。由于造成这种结果的因素是多方面的,因此需要对电化学工作站的参数设置和测试前电池的静置时间等多个因素仔细分析和控制。一方面,测试工具参数的设定很重要。EIS 测试采用恒电位测试而不是恒电流测试,这是因为对于电池系统而言,恒电流模式会使电池处于充放电状态,从而变得不稳定。而恒定的电位设为电池的开路电压的恒电位测量方式是在电池内部保持稳定状态下进行的,测得的电池阻抗就能够准确反映在锂离子嵌入/脱嵌可逆电势下的特征。同时,EIS 测试恒电位模式给定的正弦电压幅值和扫描的频率范围也对测试结果有着重要的影响。正弦电压幅值的设定一般要根据测试系统的具体情况给定,设置过高会使测试结果图形明显的畸变,设置过低则会导致激励不够。扫描频率范围的主要影响测试时间的长短,选取合适的范围可以有效地缩短测试时间。因此,经过反复实践,最后选取了正弦电压幅值为 4 mV,扫描频率范围为 0.1 Hz~1 kHz;另一方面,电池所处环境和自身状态是否达到稳定状态。这里包括了电池在测试的恒温环境中静置时长以及充放电结束后开路状态维持时长,说明了温度和电压变化率对 EIS 测试的影响。因此,测试全程包括充放电、改变温度和间歇放电均在高低温试验箱中进行,这样做的好处是还可以合理消除电化学工作站与电池连接卡具产生的接触内阻,并且每次充放电结束都会静置 1 小时,后来为了进一步缩短时间,发现静置半小时也有同样的性质,上述实验结果均是静置半小时检测而来。

综合讨论分析来看,尽管本文针对额定容量为 15.5 Ah 的柱状磷酸铁锂退役动力电池,但是经过测试其他未作老化梯度处理的该额定容量下不同批次的电池,也可以在高 SOC 区间拟合得到参数  $Q_2$  的值与 SOC 依然具有很好的相关性。此外,本文虽然主要针对 cell 级别的快速检测和梯次利用,但是短时放电与 EIS 测试相结合的思路和方法依旧可以用来探索 module 级和 pack 级别的 SOH 快速预测。

## 5 结 论

本文通过对磷酸铁锂退役动力电池进行实验和分析,构造了新的电化学阻抗谱等效电路模型,并将此模型参数与测试的退役动力电池 SOC 和 SOH 相关联,提出了一种具有普遍适用性的 SOC 和 SOH 快速估计方案。该

方案克服了 EIS 检测中遇到的各种难点,并通过设计的验证实验得到了较低的误差结果,可以成为快速检测未知状态退役动力电池、降低成本以及节约能源的一种潜在方法。总的来说,本文提出的方法对研制快速检测退役动力电池的设备提供了新的思路和方法。

## 参考文献

- [1] CHEN W, LIANG J, YANG Z, et al. A review of lithium-ion battery for electric vehicle applications and beyond[J]. Energy Procedia, 2019, 158: 4363-4368.
- [2] BRACO E, SAN MARTÍN I, BERRUETA A, et al. Experimental assessment of cycling ageing of Lithium-ion second-life batteries from electric vehicles[J]. The Journal of Energy Storage, 2020, 32: 101695.
- [3] MUHAMMAD M, AHMEID M, ATTIDEKOU P S, et al. Assessment of spent EV batteries for second-life application [C]. 2019 IEEE 4th International Future Energy Electronics Conference (IFEEEC), 2019: 1-5.
- [4] OPITZ A, BADAMI P, SHEN L, et al. Can Li-ion batteries be the panacea for automotive applications? [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2017, 68: 685-692.
- [5] ZHOU L, GARG A, ZHENG J, et al. Battery pack recycling challenges for the year 2030: Recommended solutions based on intelligent robotics for safe and efficient disassembly, residual energy detection, and secondary utilization[J]. Energy Storage, 2020, 3(3): e190.
- [6] 刘大同, 宋宇晨, 武巍, 等. 锂离子电池组健康状态估计综述[J]. 仪器仪表学报, 2020, 41(11): 1-18.  
LIU D T, SONG Y CH, WU W, et al. Summary of health status estimation of Lithium-ion battery packs[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2020, 41(11): 1-18.
- [7] CUMA M U, KOROGLU T. A comprehensive review on estimation strategies used in hybrid and battery electric vehicles[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2015, 42: 517-531.
- [8] 王琪, 孙玉坤, 倪福银, 等. 一种混合动力电动汽车电池荷电状态预测的新方法[J]. 电工技术学报, 2016, 31(9): 189-196.  
WANG Q, SUN Y K, NI F Y, et al. A new method for predicting the state of charge of hybrid electric vehicle batteries[J]. Transactions of the China Electrotechnical Society, 2016, 31(9): 189-196.
- [9] 付诗意, 吕桃林, 闵凡奇, 等. 电动汽车用锂离子电池 SOC 估算方法综述[J]. 储能科学与技术, 2021, 10(3): 1127-1136.  
FU SH Y, LYU T L, MIN F Q, et al. Summarization of

- SOC estimation methods for Lithium-ion batteries for electric vehicles [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2021, 10(3): 1127-1136.
- [10] MOVASSAGH K, RAIHAN S A, BALASINGAM B. Performance analysis of coulomb counting approach for state of charge estimation [C]. 2019 IEEE Electrical Power and Energy Conference (EPEC), 2019: 1-6.
- [11] AHMED M S, BALASINGAM B. A scaling approach for improved open circuit voltage modeling in Li-ion batteries [C]. 2019 IEEE Electrical Power and Energy Conference (EPEC), 2019, doi: 10.1109/EPEC47565.2019.9074789.
- [12] LAZREG M B, JEMMALI S, BACCOUCHE I, et al. Lithium-ion battery pack modeling using accurate OCV model: Application for SOC and SOH estimation [C]. 2020 IEEE 4th International Conference on Intelligent Energy and Power Systems (IEPS), 2020: 175-179.
- [13] 刘征宇, 朱诚诚, 尤勇, 等. 面向 SOC 估计的计及温度和循环次数的锂离子电池组合模型[J]. *仪器仪表学报*, 2019, 40(11): 117-127.  
LIU ZH Y, ZHU CH CH, YOU Y, et al. A Lithium-ion battery combination model that takes into account temperature and cycle times for SOC estimation [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2019, 40(11): 117-127.
- [14] 李占英, 时应虎, 张海传, 等. 基于 RBF-BSA 的锂离子电池 SOC 混合估算算法[J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2019, 47(12): 67-72.  
LI ZH Y, SHI Y H, ZHANG H CH, et al. Hybrid estimation algorithm for Lithium-ion battery SOC based on RBF-BSA [J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2019, 47(12): 67-72.
- [15] LOCOROTONDO E, PUGI L, BERZI L, et al. Online state of health estimation of lithium-ion batteries based on improved ampere-count method [C]. 2018 IEEE International Conference on Environment and Electrical Engineering and 2018 IEEE Industrial and Commercial Power Systems Europe (EEEIC/I&CPS Europe), 2018: 1-6.
- [16] 张宁, 汤建林, 彭发豫, 等. 磷酸铁锂动力电池循环寿命预测方法[J]. *电子测量与仪器学报*, 2021, 35(1): 33-39.  
ZHANG N, TANG J L, PENG F Y, et al. Prediction method of cycle life of Lithium iron phosphate power battery [J]. *Journal of Electronic Measurement and Instrumentation*, 2021, 35(1): 33-39.
- [17] 朱丽群, 张建秋. 一种联合锂电池健康和荷电状态的新模型[J]. *中国电机工程学报*, 2018, 38(12): 3613-3620, 21.  
ZHU L Q, ZHANG J Q. A new model combining the health and state of charge of Lithium batteries [J]. *Proceedings of the Chinese Society of Electrical Engineering*, 2018, 38(12): 3613-3620, 21.
- [18] YUAN H F, DUNG L R. Offline state-of-health estimation for high-power lithium-ion batteries using three-point impedance extraction method [J]. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 2016, 66(3): 2019-2032.
- [19] HUHMAN B M, HEINZEL J M, MILI L, et al. Investigation into state-of-health impedance diagnostic for 26650 4P1S battery packs [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 164(1): A6401-A6411.
- [20] LI Y, ABDEL-MONEM M, GOPALAKRISHNAN R, et al. A quick on-line state of health estimation method for Li-ion battery with incremental capacity curves processed by Gaussian filter [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 373(JAN. 1): 40-53.
- [21] ZHANG S. A new method for lithium-ion battery's SOH estimation and RUL prediction [C]. 2018 13th IEEE Conference on Industrial Electronics and Applications (ICIEA). IEEE, 2018: 2693-2697.
- [22] 周頔, 宋显华, 卢文斌, 等. 基于日常片段充电数据的锂电池健康状态实时评估方法研究[J]. *中国电机工程学报*, 2019, 39(1): 107-113, 327.  
ZHOU D, SONG X H, LU W B, et al. Research on real-time assessment method of lithium battery health status based on daily segment charging data [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2019, 39(1): 107-113, 327.
- [23] JIANG J, LIN Z, JU Q, et al. Electrochemical impedance spectra for Lithium-ion battery ageing considering the rate of discharge ability [J]. *Energy Procedia*, 2017, 105: 844-849.
- [24] PASTOR-FERNANDEZ C, YU T F, WIDANAGE W D, et al. Critical review of non-invasive diagnosis techniques for quantification of degradation modes in lithium-ion batteries [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 109: 138-159.
- [25] XIONG R, TIAN J, MU H, et al. A systematic model-based degradation behavior recognition and health monitoring method for lithium-ion batteries [J]. *Applied Energy*, 2017, 207(dec. 1): 372-383.
- [26] WANG X Y, WEI X ZH, DAI H F. Estimation of state of health of lithium-ion batteries based on charge transfer resistance considering different temperature and state of charge [J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 21: 618.

- [27] ZHU J G, SUN ZH CH, WEI X ZH, et al. A new Lithium-ion battery internal temperature on-line estimate method based on electrochemical impedance spectroscopy measurement [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 274:990.
- [28] WESTERHOFF U, KROKER T, KURBACH K, et al. Electrochemical impedance spectroscopy based estimation of the state of charge of lithium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2016(8): 244.
- [29] 戴海峰, 王冬晨, 姜波. 基于电化学阻抗谱的电池荷电状态估计[J]. *同济大学学报(自然科学版)*, 2019, 47(S1): 95-98.
- DAI H F, WANG D CH, JIANG B. Estimation of battery state of charge based on electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Journal of Tongji University (Natural Science Edition)*, 2019, 47(S1): 95-98.
- [30] MINGANT R, BERNARD J, SAUVANT-MOYNOT V. Novel state-of-health diagnostic method for Li-ion battery in service [J]. *Applied Energy*, 2016, 183 (dec. 1): 390-398.
- [31] AKRAM E, OLIVIER B, NICOLAS B, et al. Behavior and state-of-health monitoring of Li-ion batteries using impedance spectroscopy and recurrent neural networks[J]. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 2012, 42(1): 487-494.
- [32] STROE D I, SWIERCZYNSKI M, STROE A I, et al. Diagnosis of lithium-ion batteries state-of-health based on electrochemical impedance spectroscopy technique [C]. 2014 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE), 2014: 4576-4582.
- [33] SIHVO J, STROE D I, MESSO T, et al. A fast approach for battery impedance identification using pseudo random sequence (PRS) signals [J]. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2019, 35(3): 2548-2557.

### 作者简介



骆凡, 2016 年于合肥工业大学获得学士学位, 现为合肥工业大学博士研究生, 主要研究方向为新能源发电与储能系统。

E-mail: 2449726038@qq.com

**Luo Fan** received his bachelor degree from Hefei University of Technology in 2016 and is currently a Ph. D. student at Hefei University of Technology. His main research field is new energy power generation and energy storage system.



黄海宏(通信作者), 分别于 1996 年和 1999 年获合肥工业大学学士和硕士学位, 2011 年从中国科学院合肥物质科学研究院获得博士学位, 现为合肥工业大学教授, 主要研究方向为电力电子技术和自动控制。

E-mail: hhaihong741@126.com

**Huang Haihong**(Corresponding author) received his bachelor and master degrees both from Hefei University of Technology in 1996 and 1999, respectively, and received his doctor degree from Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences in 2011. Now, he is a professor in Hefei University of Technology. His research interest includes power electronics and automatic control.