



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105738815 A

(43) 申请公布日 2016. 07. 06

(21) 申请号 201410771639. X

(22) 申请日 2014. 12. 12

(71) 申请人 国家电网公司

地址 100031 北京市西城区西长安街 86 号

申请人 中国电力科学研究院 清华大学
国网山东省电力公司电力科学研究院

(72) 发明人 官亦标 范茂松 邱新平 刘家亮
王绥军 金翼

(74) 专利代理机构 北京安博达知识产权代理有限公司 11271

代理人 徐国文

(51) Int. Cl.

G01R 31/36(2006. 01)

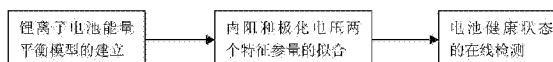
权利要求书2页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种在线检测锂离子电池健康状态的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种在线检测锂离子电池健康状态的方法,所述方法根据简化的能量平衡模型和锂离子电池的实时运行工况曲线,通过一系列的数值拟合方法可以方便地计算出对应的电池内阻和平均极化电压这两个特征参数,并根据这两个特征参数结合标准数据库来实时判断在线运行的电池健康状态。



1. 一种在线检测锂离子电池健康状态的方法,其特征在于:所述方法包括以下步骤:

- (1) 建立锂离子电池能量平衡模型;
- (2) 确定电池的特征参量内阻和极化电压;
- (3) 所述电池健康状态的在线检测。

2. 如权利要求 1 所述的一种在线检测锂离子电池健康状态的方法,其特征在于:所述步骤 (1) 中的模型通过可逆电极反应热测量法确定。

3. 如权利要求 2 所述的一种在线检测锂离子电池健康状态的方法,其特征在于:所述可逆电极反应热测量法确定模型的过程包括以下步骤:

(1-1) 将电池放在 30℃ 恒温条件下搁置 5 小时;

(1-2) 1 放电倍率恒流充电至充电截止电压,恒压充电至电流减小到 0.02 放电倍率,并搁置 1 小时后在以 1 放电倍率放电至放电截止电压,测量电池放电容量;

(1-3) 将所述电池充电至 10% 电池剩余容量作为起始状态,将所述电池搁置 1 小时使温度稳定;

(1-4) 用恒定电流 I_1 对电池进行充电,充电时间为 t_1 ,得到在此段时间内电池的充电能量 J_{charge} ;

(1-5) 将此时的所述电池在 30℃ 恒温条件下搁置 1 小时;

(1-6) 用相同电流 $I_2 = I_1$ 对所述电池进行放电,放电相同的时间 $t_2 = t_1$,得到在此段时间内电池的放电能量 $J_{\text{discharge}}$;

(1-7) 确定模型方程。

4. 如权利要求 3 所述的一种在线检测锂离子电池健康状态的方法,其特征在于:根据理想状态下的能量守恒得到所述步骤 (1-7) 中模型方程为:

$$J_{\text{charge}} + I_1 \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p T t_1 = I_1^2 R t_1 + \eta I_1 t_1 + J_{\text{discharge}} + I_2 \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p T t_2 + I_2^2 R t_2 + \eta I_2 t_2$$

其中,方程左边为电池吸收的能量,电池充电时可逆电极反应为吸热;方程右边为电池放出的能量,在所述电池充放电过程中的焦耳热与极化热都表现为放热; E 为反应的活化能, T 为反应的绝对温度, p 表示反应在恒压条件下进行, R 为电池内阻, η 为极化电压。

5. 如权利要求 4 所述的一种在线检测锂离子电池健康状态的方法,其特征在于:由于 $I_2 = I_1$ 和 $t_2 = t_1$;将所述模型方程简化为下式:

$$\Delta J = J_{\text{charge}} - J_{\text{discharge}} = 2 I^2 R t + 2 \eta I t$$

其中, t 为电池充电或放电时间, $t = t_1 = t_2$; I 为电池充电或放电电流, $I = I_1 = I_2$ 。

6. 如权利要求 5 所述的一种在线检测锂离子电池健康状态的方法,其特征在于:所述步骤 (2) 中内阻和极化电压通过不同电流和时间下所述电池充放电热损失的数据极性拟合得到。

7. 如权利要求 6 所述的一种在线检测锂离子电池健康状态的方法,其特征在于:简化的所述模型方程中时间 t 与热损失 ΔJ 呈线性关系,选取 t 为变量,得到下式:

$$\Delta J = (I^2 R + \eta I) t$$

其中,时间 t 与热损失 ΔJ 的图像应为过原点的直线,并且斜率为 $I^2 R + \eta I$ 。

8. 如权利要求 7 所述的一种在线检测锂离子电池健康状态的方法,其特征在于:以时间 t 为变量,做出相同电流下 ΔJ 与 t 的图像,通过对数据进行过原点的线性拟合,得到在

不同充放电电流下的斜率值 A , 根据公式: $A = I^2 R + \eta I$, 得到电流 I 与斜率 A 呈过原点的二次函数关系; 从而通过数据拟合得到电池的电阻 R 值及极化电压 η 值。

9. 如权利要求 1 所述的一种在线检测锂离子电池健康状态的方法, 其特征在于: 所述步骤 (3) 中的检测过程为:

建立电动汽车或储能系统中的不同型号电池在正常容量衰减情况和不同使用条件下的电阻 R 值及极化电压 η 值的标准数据库;

通过确定被检测电池的电阻 R 值及极化电压 η 值与所述标准数据库中的值作对比, 判断所述被检测电池的健康状态。

10. 如权利要求 9 所述的一种在线检测锂离子电池健康状态的方法, 其特征在于: 所述不同使用条件包括不同电流、电压和温度;

通过截取电池充放电反应过程中的一段曲线, 计算电池的电阻 R 值及极化电压 η 值, 并将这两个值与标准数据库中电池在正常容量衰减情况和不同使用条件下的电阻 R 值及极化电压 η 值进行比对, 来确定电池的健康状态。

一种在线检测锂离子电池健康状态的方法

技术领域：

[0001] 本发明涉及一种检测电池健康状态的方法，更具体涉及一种在线检测锂离子电池健康状态的方法。

背景技术：

[0002] 锂离子电池因具有能量密度高、功率特性好、循环寿命长、环境适应性好、无记忆效应等优点，已经在储能领域得到的广泛的应用。但锂离子电池毕竟是一个能量载体，在使用过程中，由于使用不当或者严苛的使用条件，都可能引发电池的热失控，造成安全事故，因此，锂离子电池在使用过程时，必须对电池的健康状态进行检测，以确保其使用的安全性。

[0003] 电池的健康状态由很多电池性能参数共同决定，这些参数包括：电池的开路电压、极化电压、内阻、容量、能量、荷电保持能力、寿命、环境适应性、倍率性能等，在这些参数中，电池内阻和极化电压能综合反映电池的电池的健康状态，是两个重要的特征参量。目前对电池健康的状态的检测都是离线的方式，即将电池从电动汽车或储能系统中取出，通过高精度充放电测试仪、定频内阻仪等设备测量电池的各个参数，以此来判断电池的健康状态，但这种方法要将电池从电动汽车或储能系统中取出，势必会在一定程度上影响电动汽车和储能的运行，同时由于电动汽车和储能系统中都包含大量的电池，就是造成检测时间长、成本高等问题，并且这种检测也不能及时的反映电池在运行过程中的健康状态。故提出一种在线检测锂离子电池健康状态的方法以克服上述缺点。

发明内容：

[0004] 本发明的目的是提供一种在线检测锂离子电池健康状态的方法，所述方法有效检测了锂离子电池的健康状态并提高了电池系统的利用效率。

[0005] 为实现上述目的，本发明采用以下技术方案：一种在线检测锂离子电池健康状态的方法，所述方法包括以下步骤：

[0006] (1) 建立锂离子电池能量平衡模型；

[0007] (2) 确定电池的特征参量内阻和极化电压；

[0008] (3) 所述电池健康状态的在线检测。

[0009] 本发明提供的一种在线检测锂离子电池健康状态的方法，其特征在于：所述步骤(1)中的模型通过可逆电极反应热测量法确定。

[0010] 本发明提供的一种在线检测锂离子电池健康状态的方法，所述可逆电极反应热测量法确定模型的过程包括以下步骤：

[0011] (1-1) 将电池放在 30℃ 恒温条件下搁置 5 小时；

[0012] (1-2) 1 放电倍率恒流充电至充电截止电压，恒压充电至电流减小到 0.02 放电倍率，并搁置 1 小时后在以 1 放电倍率放电至放电截止电压，测量电池放电容量；

[0013] (1-3) 将所述电池充电至 10% 电池剩余容量作为起始状态，将所述电池搁置 1 小

时使温度稳定；

[0014] (1-4) 用恒定电流 I_1 对电池进行充电, 充电时间为 t_1 , 得到在此段时间内电池的充电能量 J_{charge} ;

[0015] (1-5) 将此时的所述电池在 30°C 恒温条件下搁置 1 小时；

[0016] (1-6) 用相同电流 $I_2 = I_1$ 对所述电池进行放电, 放电相同的时间 $t_2 = t_1$, 得到在此段时间内电池的放电能量 $J_{\text{discharge}}$;

[0017] (1-7) 确定模型方程。

[0018] 本发明提供的另一优选的一种在线检测锂离子电池健康状态的方法, 根据理想状态下的能量守恒得到所述步骤 (1-7) 中模型方程为：

$$[0019] \quad J_{\text{charge}} + I_1 \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p T t_1 = I_1^2 R t_1 + \eta I_1 t_1 + J_{\text{discharge}} + I_2 \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p T t_2 + I_2^2 R t_2 + \eta I_2 t_2$$

[0020] 其中, 方程左边为电池吸收的能量, 电池充电时可逆电极反应为吸热; 方程右边为电池放出的能量, 在所述电池充放电过程中的焦耳热与极化热都表现为放热; E 为反应的活化能, T 为反应的绝对温度, p 表示反应在恒压条件下进行, R 为电池内阻, η 为极化电压。

[0021] 本发明提供的再一优选的一种在线检测锂离子电池健康状态的方法, 由于 $I_2 = I_1$ 和 $t_2 = t_1$; 将所述模型方程简化为下式：

$$[0022] \quad \Delta J = J_{\text{charge}} - J_{\text{discharge}} = 2I^2 R t + 2\eta I t$$

[0023] 其中, t 为电池充电或放电时间, $t = t_1 = t_2$; I 为电池充电或放电电流, $I = I_1 = I_2$ 。

[0024] 本发明提供的又一优选的一种在线检测锂离子电池健康状态的方法, 所述步骤 (2) 中内阻和极化电压通过不同电流和时间下所述电池充放电热损失的数据极性拟合得到。

[0025] 本发明提供的又一优选的一种在线检测锂离子电池健康状态的方法, 简化的所述模型方程中时间 t 与热损失 ΔJ 呈线性关系, 选取 t 为变量, 得到下式：

$$[0026] \quad \Delta J = (I^2 R + \eta I) t$$

[0027] 其中, 时间 t 与热损失 ΔJ 的图像应为过原点的直线, 并且斜率为 $I^2 R + \eta I$ 。

[0028] 本发明提供的又一优选的一种在线检测锂离子电池健康状态的方法, 以时间 t 为变量, 做出相同电流下 ΔJ 与 t 的图像, 通过对数据进行过原点的线性拟合, 得到在不同充放电电流下的斜率值 A , 根据公式: $A = I^2 R + \eta I$, 得到电流 I 与斜率 A 呈过原点的二次函数关系; 从而通过数据拟合得到电池的电阻 R 值及极化电压 η 值。

[0029] 本发明提供的又一优选的一种在线检测锂离子电池健康状态的方法, 所述步骤 (3) 中的检测过程为：

[0030] 建立电动汽车或储能系统中的不同型号电池在正常容量衰减情况和不同使用条件下的电阻 R 值及极化电压 η 值的标准数据库；

[0031] 通过确定被检测电池的电阻 R 值及极化电压 η 值与所述标准数据库中的值作对比, 判断所述被检测电池的健康状态。

[0032] 本发明提供的又一优选的一种在线检测锂离子电池健康状态的方法, 所述不同使用条件包括不同电流、电压和温度；

[0033] 判断准则是通过截取电池充放电反应过程中的一段曲线, 计算电池的电阻 R 值及

极化电压 η 值,并将这两个值与标准数据库中电池在正常容量衰减情况和不同使用条件下的电阻 R 值及极化电压 η 值进行比对,来确定电池的健康状态。

[0034] 和最接近的现有技术比,本发明提供技术方案具有以下优异效果

[0035] 1、本发明方法中提出了一种用于检测电池健康状态的锂离子电池能量平衡模型,该模型简单易用;

[0036] 2、本发明的方法.利用能量平衡模型,拟合电池特征参量,实现了电池健康状态的在线实时检测,提高了检测效率;

[0037] 3、本发明的方法利用该在线检测方法,提高了电池系统的利用效率;

[0038] 4、本发明的方法检测更加准确;

[0039] 5、本发明的方法预防电池热失控和安全事故的发生,确保其使用的安全性。

附图说明

[0040] 图1为本发明的方法流程图;

[0041] 图2为本发明方法的充放电过程中电流与时间的关系图;

[0042] 图3为本发明方法的充放电具体时间及每个时间下充放电电流大小图;

[0043] 图4为本发明方法的热损失 ΔJ 与时间 t 的线性关系图;

[0044] 图5为本发明方法的电流 I 与斜率 A 的关系及拟合曲线图。

具体实施方式

[0045] 下面结合实施例对发明作进一步的详细说明。

[0046] 实施例1:

[0047] 如图1-5所示,本例的发明提供一种在线检测锂离子电池健康状态的方法;其中,所述锂离子电池作为一个复杂的电化学体系,内部也同样伴随着复杂的电化学反应,每一种电化学反应也必然伴随着能量的变化,电池的最终目的是将化学能转化成电能,因此,输出的电能是电池内部数值最大也是最重要的能量,放电能量可以通过充放电仪测量得到,它仅仅反应了电池内部储存能量的多少,对电池性能评价没有太大的帮助,然而,电池在恒温条件下的充电与放电的能量差却对电池评价有重要意义,根据能量守恒,充放电能量差值除了小部分由电池内部不可逆反应吸收掉之外,大部分都转化成了热量散失到环境中。通常电池内部的热交换包括焦耳热、极化热、可逆电极反应热、相变热和离子混合产热等,其中,相变热和离子混合产热只占电池热效应的一小部分,忽略相变热和离子混合产热,仅研究前三种热量对电池的热平衡产生的影响,其中可逆电极热由于很难精确测量,因此,通过截取一个适当的充电与放电为整体的测量计算方法来消去此项的影响,这使得模型极大地简化为只含焦耳热和极化热,通过一系列的数值拟合方法可以方便地计算出对应的电池内阻和平均极化电压这两个特征参数,根据这两个特征参数结合标准数据库来实时判断在线运行的电池健康状态。

[0048] 所述方法包括以下步骤:

[0049] 1. 锂离子电池能量平衡模型的建立

[0050] 焦耳热(Q_j)是当电池通以电流 I 时由内阻所产生的热量,其数值符合焦耳定律,即:

$$[0051] \quad Q_j = I^2 R t \quad (1)$$

[0052] 极化热 (Q_p) 是由电池内部电荷传递过程和扩散过程的极化而产生的热量, 用 η 表示电池在通过电流 I 时产生的平均过电位, 极化热可以表示为:

$$[0053] \quad Q_p = I \eta t \quad (2)$$

[0054] 可逆电极反应热 (Q_r) 定义为恒定温度和压力下单位电流通过电极 / 溶液界面时, 在电极上由可逆电极反应产生的热效应。可逆电极反应是电池内部将化学能转变为电能的最核心的反应, 二次电池中理想的电极反应是可逆反应并且在进行可逆反应时将大部分化学能转变成电能, 小部分能量作为可逆反应热被放出。对于等温可逆电化学反应, 有如下公式:

$$[0055] \quad \Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad (3)$$

$$[0056] \quad \Delta H = Q + W \quad (4)$$

$$[0057] \quad W = \Delta G \quad (5)$$

[0058] 其中 ΔS 为反应熵变, ΔH 为反应焓变, Q 为反应热, W 为电功, 因为是可逆电化学反应, 所以电功在数值上等于吉布斯自由能变化 (ΔG), 由此可以得到可逆电极反应热为:

$$[0059] \quad Q_r = \Delta H - W = \Delta H - \Delta G = T\Delta S = nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = IT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p t \quad (6)$$

[0060] 电池在充电与放电过程中由于可逆电极反应方向相反, 所以在相同电位相同电流下如充电时电极反应为吸热, 则放电时电极反应必为放热, 并且数值相等。综上, 当电池中通以电流 I 时, 单位时间内 dt 内产生的总热量即非电能能量损失 dQ 可以表示为:

$$[0061] \quad dQ = I^2 R dt + I \eta dt + IT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p dt \quad (7)$$

[0062] 基于能量守恒的实验方案设计

[0063] 式 (7) 中可逆电极反应热测量方法比较复杂, 并且很难达到很高的精度。但因为其在充电与放电过程中符号相反, 所以可以利用以一个充电与放电为整体的测量方法来达到消去此项目的, 具体测量方法如下: 将电池与高精度充放电测试仪连接, 测试仪的电压测量精度不高于 1mV , 电流测量精度不超过设备最大量程的 0.1% , 然后进行下述试验。

[0064] (1) 将电池在 30°C 恒温条件下搁置 5h

[0065] (2) 1C 恒流充电至充电截止电压, 恒压充电至电流减小到 0.02C , 搁置

[0066] 1h 后 1C 放电至放电截止电压, 测量电池放电容量

[0067] (3) 将电池充电至 10% SOC 作为起始状态, 搁置 1h 使温度稳定

[0068] (4) 用恒定电流 I_1 对电池进行充电, 充电时间为 t_1 , 得到在此段时间内

[0069] 电池的充电能量 J_{charge}

[0070] (5) 在 30°C 恒温条件下搁置 1h

[0071] (6) 用相同电流 I_2 ($I_2 = I_1$) 对电池进行放电, 放电相同的时间 t_2 ($t_2 = t_1$),

[0072] 得到在此段时间内电池的放电能量 $J_{\text{discharge}}$

[0073] 在上述充电与放电过程中, 我们忽略了电池内部的某些不可逆反应对能量造成的影响, 并且认为电池在经历了相同时间和同样大小电流的充放电后回到了起始状态, 根据

能量守恒,可以得到:

$$[0074] \quad J_{charge} + I_1 \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p T_{t_1} = I_1^2 R t_1 + \eta I_1 t_1 + J_{discharge} + I_2 \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p T_{t_2} + I_2^2 R t_2 + \eta I_2 t_2 \quad (8)$$

[0075] 公式(8)左边为电池吸收的能量(充电时可逆电极反应为吸热),右边为电池放出的能量,焦耳热与极化热在充放电过程中都表现为放热。并且因为 $I_2 = I_1$ 和 $t_2 = t_1$, 上述公式可以简化为:

$$[0076] \quad \Delta J = J_{charge} - J_{discharge} = 2I^2 R t + 2\eta I t \quad (9)$$

[0077] 这就是简化的锂离子电池能量平衡模型,其中, t 为电池充电或放电时间 ($t = t_1 = t_2$), I 为电池充电或放电电流 ($I = I_1 = I_2$)。

[0078] 2. 内阻和极化电压的拟合

[0079] 电池的充电与放电能量可以由高精度充放电测试仪测得,因此公式中待确定的量只剩下了电池内阻 R 以及极化电压 η 为了确定这两个变量的具体数值,需要对电池进行一系列充放电测试,具体测试过程示意图如图1所示:

[0080] 此实验中电流与时间的设定保证了电池在充放电过程中不会达到充电或放电截止电压,从而避免了电池因电压过高或过低所引起的副反应能量损失,并且得到了大量充放电电流、时间与充放电能量差的数据,从而为接下来利用统计学方法对数据进行拟合打下了基础。

[0081] 数据拟合方法:

[0082] 根据公式可以看出,不同的充放电时间与充放电电流会影响电池的热损失,而在相同的电流与时间下电池在充电与放电时的热损失主要取决于电池内阻 R 与平均极化电压 η 两个变量,根据定义, R 为电池内部所有有电阻特性的值的总和,是产生焦耳热的所有内部因素的合集,在通以电流 I 时放出的热量与电流的平方成正比,并且无论何时都表现为放热; η 为平均极化电压,单位是 V ,它体现了电池在进行充放电过程中产生极化热的平均的极化电压值,在恒定温度下,这两个变量为电池的固定参数,不随充放电电流或电压而变化。通过上一节的测试已经得到了大量不同电流和时间下电池充放电热损失的数据,接下来可以通过适当的拟合方法得到电池内阻 R 与极化电压 η 的值。

[0083] 通过式(9),我们发现时间 t 与热损失 ΔJ 呈线性关系而电流 I 与 ΔJ 呈二次函数关系,选取关系比较简单的线性关系作为入手点,首先选取 t 为变量,得到以下公式:

$$[0084] \quad \Delta J = (I^2 R + \eta I) t \quad (10)$$

[0085] 公式(10)中,时间 t 与热损失 ΔJ 的图像应为过原点的直线,并且斜率为 $I^2 R + \eta I$,根据公式(10),以时间为变量,可以做出相同电流下 ΔJ 与 t 的图像,通过对数据进行过原点的线性拟合,就可以得到在不同充放电电流下的斜率值 A ,根据公式: $A = I^2 R + \eta I$,可以得到电流 I 与斜率 A 呈过原点的二次函数关系。这样就可以通过数据拟合得到电池的电阻 R 值及极化电压 η 值。

[0086] 3. 电池健康状态的在线检测

[0087] 对在电动汽车或储能系统中使用的同一型号的电池进行测试。在正常容量衰减情况下,研究电池在不同电流、电压、温度等使用条件下的 R 值及极化电压 η 值,并将研究结果做成标准数据库。

[0088] 根据上述2拟合得到的电池 R 值及极化电压 η 值,与标准数据做比对,即可判断

电池当前的健康状态。

[0089] 最后应当说明的是：以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对其限制，所属领域的普通技术人员尽管参照上述实施例应当理解：依然可以对本发明的具体实施方式进行修改或者等同替换，这些未脱离本发明精神和范围的任何修改或者等同替换，均在申请待批的本发明的权利要求保护范围之内。



图 1

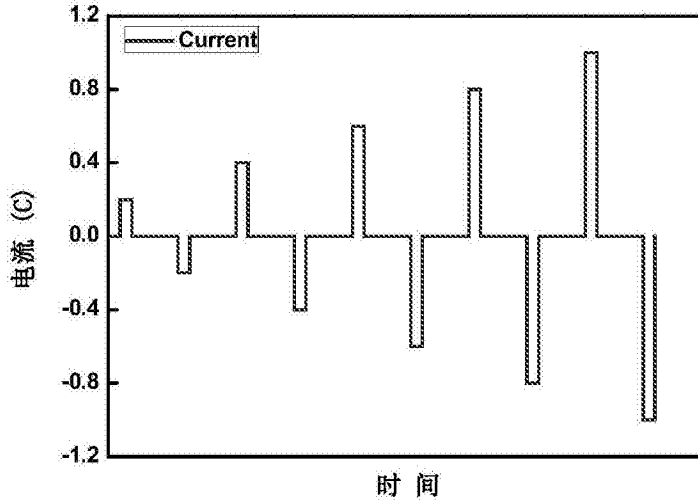


图 2

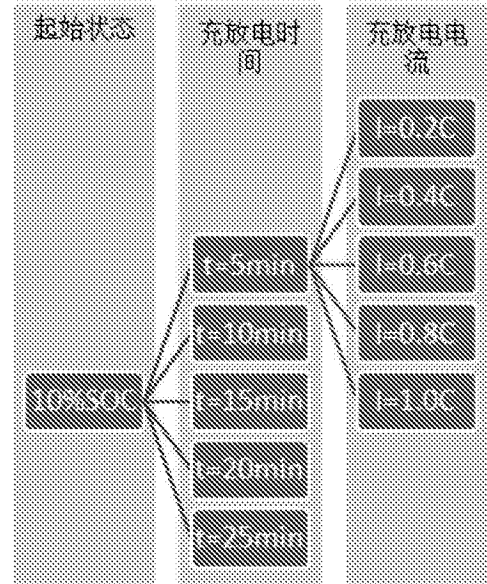


图 3

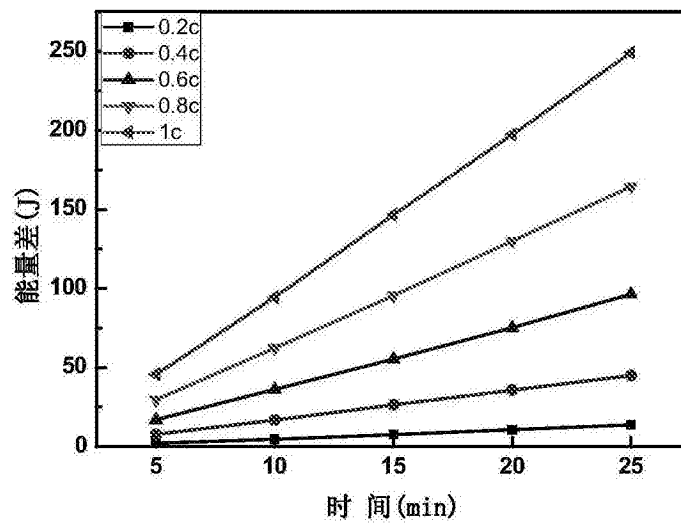


图 4

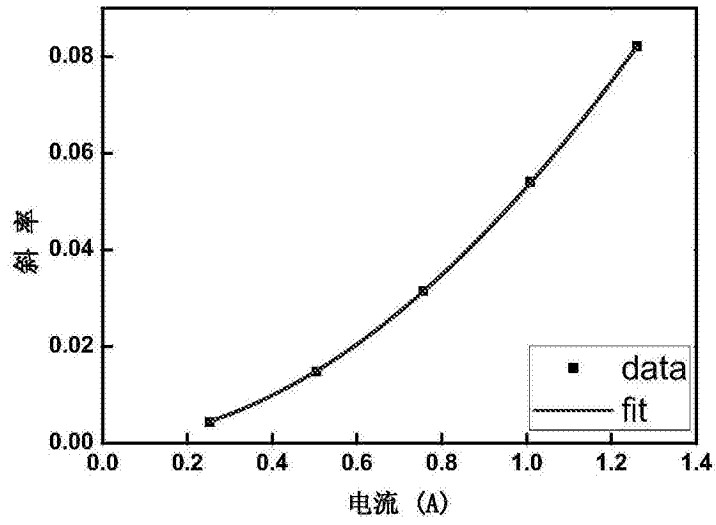


图 5