

应用阻抗谱的锂电池模组早期内短路故障诊断

李晓枫¹, 常益¹, 杨章¹, 刘王泽宇¹, 董明¹, 雷万钧¹, 任明¹, 张崇兴¹,
王若谷², 郭安祥²

(1. 西安交通大学电工材料电气绝缘全国重点实验室, 710048, 西安;

2. 国网陕西省电力有限公司电力科学研究院, 710005, 西安)

摘要: 针对锂电池模组内部内短路故障单体诊断困难、检测效率低下的问题, 提出应用电荷传递内阻和固体电解质界面膜内阻比值变化幅度的锂电池模组早期内短路故障诊断方法。所提方法基于电化学阻抗谱对内短路故障演化过程中锂电池内部电化学反应变化进行监测, 利用弛豫时间分布方法针对阻抗谱特征进行量化分析。在阻抗谱由单体维度到模组维度正向推导的基础上, 筛选满荷电状态下电荷传递内阻和固体电解质界面膜内阻作为主要的评估指标, 并根据阈值诊断模型搭建实验平台进行验证。实验结果表明: 欧姆内阻和电荷传递内阻随着内短路故障程度的加深逐渐增大, 固体电解质界面膜内阻整体呈现出逐渐减小的趋势; 当模组电池数控制在8节以下时, 通过阈值诊断模型对存在故障单体的模组识别准确率可以达到100%。通过对阻抗谱特征的精确辨识与分析, 该方法能够有效实现锂电池模组早期内短路故障的准确诊断。

关键词: 锂电池模组; 内短路故障; 电化学阻抗谱; 弛豫时间分布; 阈值诊断模型

中图分类号: TM912 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202411001 **文章编号:** 0253-987X(2024)11-0001-13

Early Diagnosis of Internal Short Circuit Faults in Lithium Battery Modules Using Impedance Spectroscopy

LI Xiaofeng¹, CHANG Yi¹, YANG Zhang¹, LIU Wangzeyu¹, DONG Ming¹, LEI Wanjun¹,
REN Ming¹, ZHANG Chongxing¹, WANG Ruogu², GUO Anxiang²

(1. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710048, China;

2. Electric Power Research Institute of State Grid Shaanxi Electric Power Co., Ltd., Xi'an 710005, China)

Abstract: To address the challenges of diagnosing internal short-circuit faults in battery modules and improving detection efficiency, a diagnostic method for early detection of internal short-circuit faults in lithium battery modules is proposed. This method leverages the variations in the ratio of charge transfer resistance to solid electrolyte interface resistance. By using electrochemical impedance spectroscopy, the proposed method monitors changes in the internal electrochemical reactions of lithium batteries during the evolution of internal short circuit faults. Through the relaxation time distribution method, impedance spectrum characteristics are analyzed quantitatively. Based on the forward derivation of impedance spectra from the cell level to the module level, the charge transfer resistance and solid electrolyte interface film resistance at full charge state are

收稿日期: 2024-04-21。 作者简介: 李晓枫(2000—), 男, 硕士生; 董明(通信作者), 男, 教授, 博士生导师。

基金

项目: 国家电网公司总部科技资助项目(4000-202499063A-1-1-ZN)。

网络出版时间: 2024-08-07

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20240806.1632.008>

selected as the main evaluation indicators, and an experimental platform is established for validation according to the threshold diagnosis model. The experimental results show that the Ohmic resistance and charge transfer resistance gradually increase with the severity of internal short circuit faults, while the overall trend of the solid electrolyte interface film resistance decreases gradually. When the number of cells in the module is controlled below 8, the accuracy of identifying faulty cells within the module through the threshold diagnosis model can reach 100%. Through precise identification and analysis of impedance spectrum characteristics, this method can effectively achieve accurate diagnosis of early internal short circuit faults in lithium battery modules.

Keywords: lithium battery module; internal short circuit fault; electrochemical impedance spectroscopy; distribution of relaxation time; threshold diagnostic models

锂电池作为当今广泛应用的电池之一,已经成为电动车辆等领域的主要动力源,其因高能量密度、长循环寿命和环境友好性而备受青睐^[1]。在实际应用中,锂电池常以模组的形式出现在电动车辆的关键组件之中,这些模组由多个锂电池单体组成,通过串联和并联连接以提供电动车辆所需的电压和电流输出。然而,由于电池模组内部结构的复杂性和运行工况的多变性,在长时间运行过程中模组内部可能出现各种安全性问题,其中如何避免由低容量电池过放电引发的内短路故障(ISC)问题成为目前模组状态监测面临的主要挑战之一^[2]。随着比能量的增加和隔膜的减薄,锂离子电池(LIB)本身热稳定性减弱。在串并联连接的LIB中,各组成电池强烈要求能量平衡,导致串联的低容量电池在放电过程中会比其他电池更快达到完全放电状态并持续放电,从而诱发内短路导致电池不可逆容量和热失控风险增加^[3]。当电池发生过放电诱发内短路故障时,电池内部会出现异常的电压、温度和电流分布,导致电池性能急剧下降,甚至引发严重的安全问题,例如过热、爆炸和火灾^[4-5]。因此,及早发现并诊断模组内短路故障对于确保电池系统的安全性和可靠性至关重要。

为识别电池内部累积的内短路枝晶故障,在内短路故障发展初期实现预警,国内外学者们提出了多种内短路识别方法^[6]。Sazhin等提出将恒电位条件轻微放电过压下测定的自放电电流作为检测内短路故障的指标,利用内短路电池和正常电池针对外部电源电流响应情况的不同来实现内短路故障诊断^[7]。Feng等使用3D电化学-热-内短路耦合模型研究电压、电流和温度数据与内短路状态之间的相关性,同时通过参数化的模型来捕获内短路相关的

过度发热和荷电状态(SOC,用符号 β_{SOC} 表示)异常损耗所引起的电压和温度异常响应,在实时跟踪参数变化的基础上进行内短路故障诊断^[8]。Yang等利用改进扩展卡尔曼滤波算法模型估计单节电池的荷电状态,利用该模型与库伦计数法估计的SOC之间的差异来检测内短路故障^[9]。尽管在锂电池系统内短路故障的监测方面已经运用了多种技术,但是现有方法在监测和预警早期内短路故障方面仍存在一系列局限性。传统的内短路故障监测方法往往依赖于后期故障诊断,同时仅以电压、电流等外在特征作为监测量,缺乏实时监测电池内部状况的能力,在故障初期阶段很难准确地预测和识别潜在的短路风险,从而无法采取及时的措施进行预警。

电化学阻抗谱(EIS)作为一种非破坏性的电化学分析技术,通过对电极-电解质界面的交流电阻在不同频率下的变化进行测量和分析,能够深入了解电化学系统的动态响应和特性^[10]。目前EIS已被验证其特征与锂电池健康状态(SOH)^[11-13]、锂电池荷电状态^[14]和温度^[15]之间存在强相关性。EIS监测技术所具备的高灵敏度,可以检测到电池内短路故障初期所引起的内部微小电化学响应变化,在实时监测的基础上获取多个反映电池内部性能变化的参数,能够及时发现同时更准确地诊断内短路故障。Xiao等通过沿侧面和底部方向的逐步压痕测试进行电化学阻抗谱结果分析,形成基于电化学阻抗谱的大型锂离子电池机械损伤所引起内短路故障的诊断方法^[16]。Ma等通过基于电化学阻抗谱的扩散系数计算实现内短路故障检测,同时在低SOH的情况下阻抗谱测试方法的诊断精度优于通过递归最小二乘等算法计算的传统内阻监测方法^[17]。Liu等将电化学阻抗谱测试所得欧姆电阻、固体电解质

界面(SEI)膜阻抗以及扩散阻抗进行提取作为特征参数实现内短路故障诊断^[18]。张闯等通过引入电池实际使用中荷电状态和温度对电化学阻抗谱测试的影响,提升基于 EIS 的内短路故障诊断精度^[19]。上述方法仅仅针对单体电池进行测试诊断,然而从经济效益的角度出发,在实际应用的监测流程中锂电池多以模组的形式接受检测^[20],因此仍需探寻电化学阻抗谱在模组维度下应用于内短路故障检测的潜力。

本文在过放电诱发内短路的实验平台上,研究不同内短路故障程度下的锂离子电池电化学阻抗特性变化。通过对电化学阻抗谱进行反卷积,得到弛豫时间分布曲线,在固定正则化参数选择的基础上将电池内部不同电化学反应进行量化分析,得到单体电池内短路故障演化特性。在此基础上,针对串并联模组电池进行电化学阻抗谱测试,对比正常模组电池和不同内短路故障程度下的串并联模组电池之间的电化学阻抗谱特性,筛选阻抗特征参数实现基于电化学阻抗谱的锂电池模组内短路故障诊断方法。本文旨在探讨电化学阻抗谱在动力电池模组内短路故障早期诊断中的潜在作用,并为电池安全性能提升提供新的思路和方法。

1 实验方法及研究方案

1.1 电池一致性分析

在众多锂离子电池中,三元锂电池具有较高的能量密度,意味着它们能以较轻的质量存储更多能量,有利于提高电动车辆的续航能力。同时,三元锂电池具有更高的工作温度和更优的低温放电特性,对于在寒冷地区运行的电动车辆来说,三元锂电池是更好的选择。因此,本文以松下公司生产的NCR18650GA 三元锂电池为例,探究锂电池模组内短路故障评估体系的建立方法。实验电池的额定容量为3 300 mA·h,上限截止电压为 4.2 V,下限截止电压为 2.5 V。

在电池循环实验之前,本文针对电池进行预测试并根据测试结果进行筛选。预实验过程中,在 25℃环境温度下将电池以 1.675 A 的恒定电流充电至上限截止电压 4.2 V,再降低电流以保持 4.2 V 的恒定电压充电,总充电时间控制在 4 h,并在完全充电后的 1 h 内以 3.3 A 的恒流速率放电至下限截止电压 2.5 V。重复充放电循环 5 次后,记录最后一个循环下电池容量和稳态电压,结果见表 1。通过对大量电池样本的实验和统计结果分析发现,当

容量与额定容量之间相对误差控制在 2%以内时,电池的性能参数(如内阻、充放电效率等)具有较高的一致性。因此,本文选择容量与额定容量之间相对误差在 2%以内的电池作为样本,进行后续的电化学阻抗谱一致性检测。满容量样本电池在 25℃下、 $10^{-1} \sim 10^4$ Hz 频率范围内测得的电化学阻抗谱如图 1 所示,可以看出,一致性筛选后得到的样本电池电化学阻抗谱基本重合,可以作为后续对比电池正常状态与内短路故障之间的对照样本。

表 1 锂电池一致性分析测试结果

Table 1 Test results of the lithium battery consistency analysis			
电池编号	充放电容量/(mA·h)	稳态电压/V	容量与额定容量之间的相对误差/%
1	3 295.84	3.61	0.13
2	3 296.62	3.64	0.10
3	3 308.78	3.63	0.27
4	3 278.17	3.58	0.66
5	3 262.26	3.54	1.14
6	3 264.85	3.59	1.07
7	3 255.20	3.61	1.36
8	3 247.51	3.55	1.59

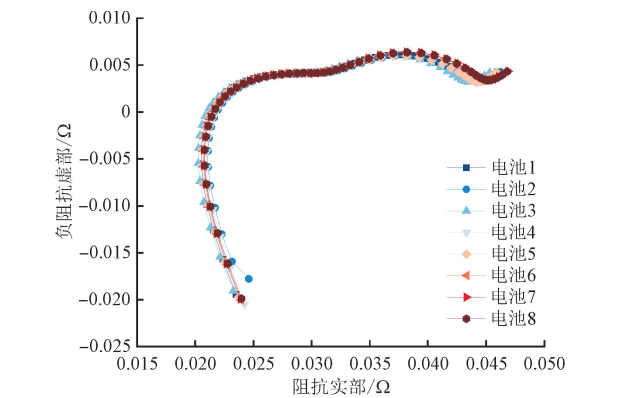


图 1 样本电池电化学阻抗谱测试结果
Fig.1 Electrochemical impedance spectroscopy results of sample cells

1.2 基于弛豫时间分布的电化学阻抗谱解谱分析

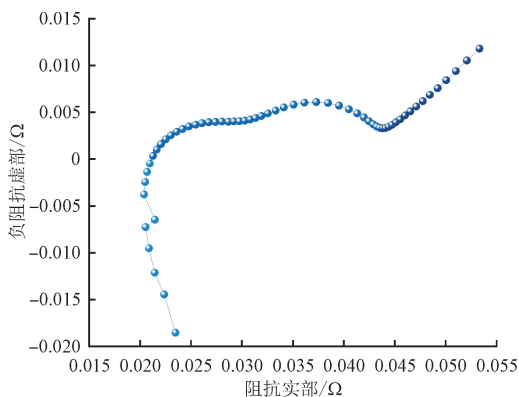
针对图 2(a)所示的电化学阻抗谱进行分析可以得到,中频区(1~1 000 Hz,半圆弧形)所包含的电化学反应过程由于特征时间常数相近,导致在构造等效电路模型的过程中难以区分,无法研究每个电化学反应过程随电池内短路故障程度变化对应的阻抗变化,因此需要对电池电化学阻抗谱进行解谱

分析。为研究内短路故障对于锂电池内部电化学反应的具体影响,本文采用弛豫时间分布(DRT)方法对中频区阻抗谱进行解谱分析。考虑到 DRT 是通过多个电阻和常相位元件(CPE)组成的回路进行串联,来描述电池内部特征时间不同的电化学反应过程^[21],因此该方法仅能用于分析阻容性行为,在应用过程中需要先筛除高频电感部分和低频固态扩散过程所带来的阻抗响应^[22]。在校验预处理后频谱与 Kramers-Kronig 重构频谱之间的残差低于 1% 时进行 DRT 计算,将阻抗表示为电阻与多个电阻和 CPE 并联所构成的组件相串联,具体表达式如下

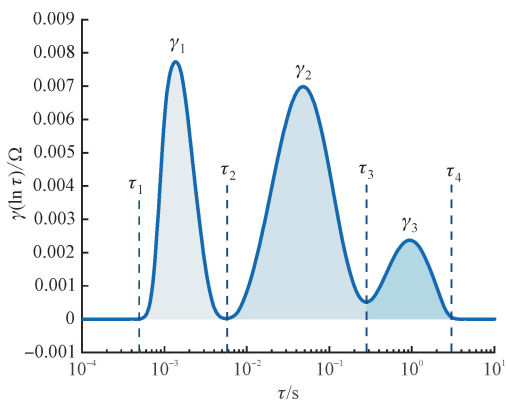
$$Z(\omega) = R_o + R_p \sum \frac{\gamma(\ln \tau)}{1 + j\omega\tau} \quad (1)$$

式中: R_o 表示等效欧姆内阻,由电化学阻抗谱曲线与实轴交点的横坐标求得; R_p 表示归一化后的电池电化学反应极化电阻; τ 表示极化过程对应的弛豫时间; $\gamma(\ln \tau)$ 表示弛豫时间的分布函数; ω 表示角频率; $\gamma(\ln \tau)/(1 + j\omega\tau)$ 对应于单个电阻常相位元件的相对差贡献^[23]。

在针对中频区频谱进行反卷积运算,求得对应的弛豫时间分布函数如图 2(b)所示。阻抗谱中频区所包含的电荷在两个电极之间的转移过程以及锂离子在固态电解质界面膜中的传递过程等电化学反应过程,均能够被清晰地分离出来进行定性分析。根据弛豫时间分布关系^[24-26]可以发现,时间常数范围在 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ s 内的峰值 γ_1 对应锂离子在 SEI 膜的传递过程,时间常数范围在 $10^{-2} \sim 10^1$ s 内的多个峰值对应两个电极之间的电荷传递过程,其中与阳极电荷转移有关的峰值 γ_2 在高荷电状态(β_{SOC} 为 100%)时幅度较大,而与阴极电荷转移相关的峰值 γ_3 的位置主要取决于阴极的化学性质。



(a) 实测电化学阻抗谱



(b) 弛豫时间分布函数

图 2 电化学阻抗谱解谱分析图

Fig. 2 Analytical diagram of electrochemical impedance spectroscopy decomposition spectrum

在固定正则化参数选择的基础上,弛豫时间分布函数对应峰值与曲线所包络的面积可以表征电池内部电化学反应过程对应的电阻值^[27]。由此,可以得出阻抗谱中频区对应的 3 个电化学反应过程对应的电阻值

$$\begin{cases} R_{SEI} = \int_{\tau_1}^{\tau_2} (\gamma(\ln \tau)/\tau) d\tau \\ R_{ct} = \int_{\tau_2}^{\tau_3} (\gamma(\ln \tau)/\tau) d\tau \\ R_e = \int_{\tau_3}^{\tau_4} (\gamma(\ln \tau)/\tau) d\tau \end{cases} \quad (2)$$

式中: R_{SEI} 表示 SEI 膜内阻; R_{ct} 表示阳极附近的电荷传递内阻; R_e 表示阴极附近的电荷传递电阻。

基于此,可以通过将电池内部电化学反应的变化转变为相应过程阻值的变化来进行量化研究,进一步将阻值变化作为特征参数来进行后续内短路故障的分析识别。

1.3 内短路故障模拟与模组测试平台搭建

考虑到通过将电池过放电至 0 V 以下来诱导内短路故障,在易于控制的同时,无需任何机械变形或破坏性试验。本文拟采用不同过放电循环次数来模拟不同程度下的内短路故障。基于此,本文针对 NCR18650 三元锂电池进行过放电预测试,将锂电池过放电至 β_{SOC} 为 -20% 进行测试,测试结果如图 3 所示。

由图 3 可见,过放电过程初期,由于过度放电导致的锂离子从阳极脱离并嵌入阴极,阳极电位逐步升高和阴极电位逐步降低,引起阶段 I 中的电压持续下降。在电池过放电至 0 V 以下后,锂离子的过度脱嵌导致 SEI 膜分解^[28]。当阳极电位达到 3.5 V

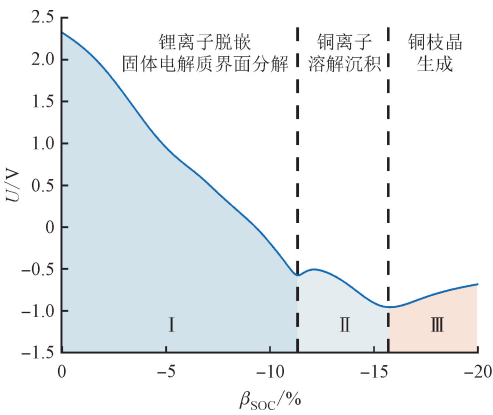


图 3 锂电池过放电过程电压-容量关系
Fig. 3 Voltage-capacity relationship graph of lithium battery over-discharge process

左右时,铜集流体出现阳极腐蚀^[29],阳极电位进入铜溶解的电化学反应平台,形成阶段Ⅱ的电压停止下降并出现波动,溶解在电解液中的铜离子穿过隔膜并逐渐沉积在阴极上。随着铜离子溶解和沉积的电化学反应持续进行,逐渐形成铜枝晶穿透隔膜连接两个电极,内短路故障变得更加严重,形成阶段Ⅲ中的电压逐渐接近于 0^[30]。基于此,本文通过针对不同过放容量下的锂电池进行 1.675 A 电流的充电实验,验证过放容量对应内短路故障程度的不同,以此来筛选后续模拟内短路故障的具体过放电所需的容量取值,实验结果如图 4 所示。

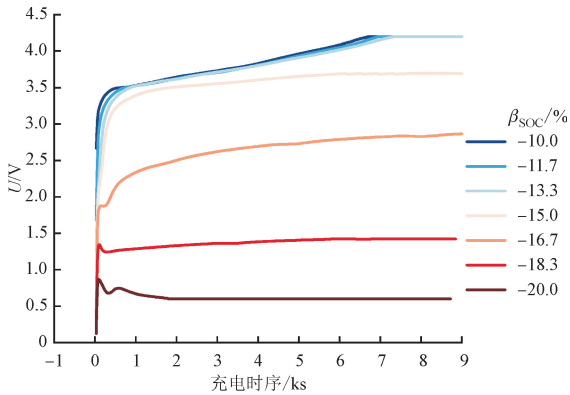


图 4 不同过放容量下的锂电池充电过程电压变化
Fig. 4 Voltage variation curves of lithium battery charging process under different over-discharge capacities

为研究电池早期内短路故障和电化学阻抗谱特征之间的关联,本文选取过放电深度至 β_{soc} 为 -13.3% 的锂电池作为研究对象。当电池过放电控制在 β_{soc} 为 -13.3% 以内,即在内短路故障进入阶段Ⅱ之前停止过放电,由于铜离子尚未形成不可逆

的沉积,电池可以完全充电并重复使用。当电池过放电至 β_{soc} 为 -13.3% 以外后,锂电池在充电过程中电压会在迅速上升波动后维持稳定,无法完全充电至 4.2 V。同时, β_{soc} 为 -13.3% 的过放电深度下内短路故障程度不会过于严重,仍可以进行正常的充放电循环,无法被常规的内短路故障检测手段所标识。此外,该过放电深度位于阶段Ⅱ的铜离子溶解和沉积过程中,在该阶段中锂电池内部已出现由铜枝晶引起的内部微短路,能够表征早期内短路故障对应的内部电化学反应特征。基于此,本文在 25 °C 定温环境下将电池以 3.3 A 的恒定电流速率过放电至 β_{soc} 为 -13.3% ,根据控制过放电循环次数来模拟不同的早期内短路故障程度,在此基础上通过不同 SOC 下的电化学阻抗谱测试结果研究内短路故障演化过程中电池内部电化学反应的相关变化。整体实验装置图如图 5 所示。其中,维持电池测试过程 25 °C 恒定温度的恒温箱设备为 BLC-300,控制电池充放电得到相应过放电状态的设备型号为新威 CT-4008Tn,电化学工作站设备型号为 PARSTAT,能够实现 $10^{-6} \sim 5 \times 10^6$ Hz 下模组与单体电池的电化学阻抗谱精准测量。

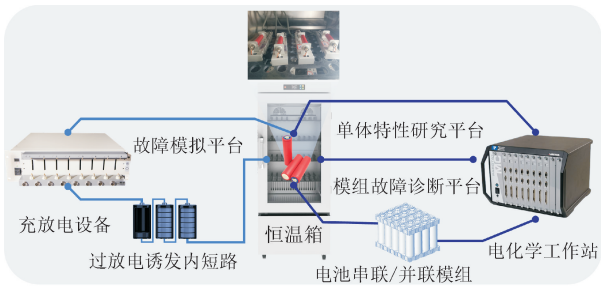


图 5 实验装置示意图
Fig. 5 Schematic diagram of the experimental setups

2 基于电化学阻抗谱的单体电池早期内短路故障演化特性

2.1 不同内短路故障程度下满荷电状态电池阻抗谱特性分析

本文针对 25 °C 定温环境下内短路故障锂电池分别在 100%、50% 和 0% 的荷电状态下进行 $10^{-1} \sim 10^4$ Hz 电化学阻抗谱测试,同时记录每次循环充电过程中的电压曲线,以辅助验证内短路故障程度的演变,具体实验流程如图 6 所示。

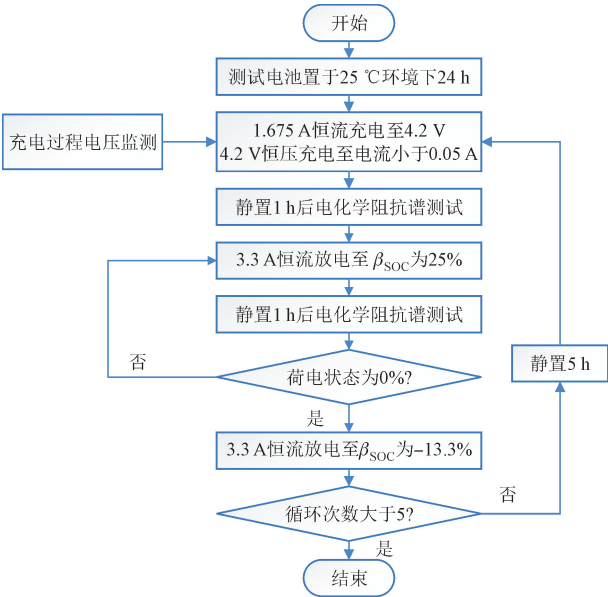
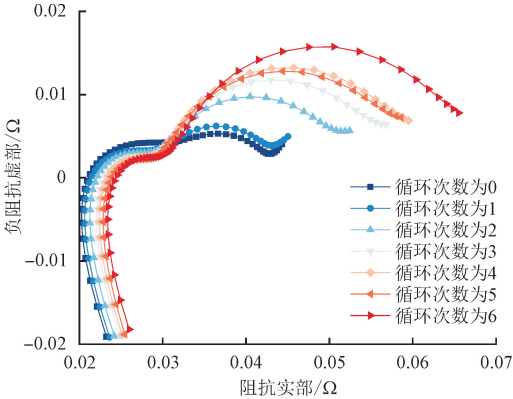
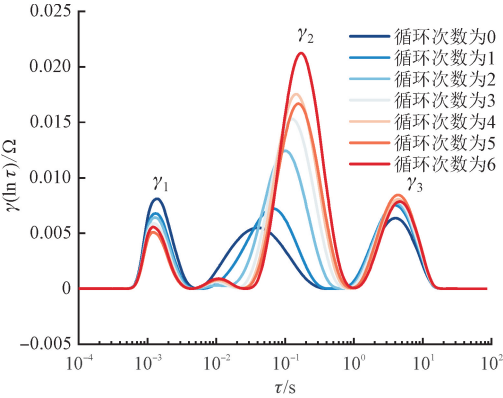


图 6 不同内短路故障程度下锂电池 EIS 测试流程
Fig. 6 Flowchart of lithium battery EIS test under different degrees of internal short-circuit faults

图 7(a)所示为不同内短路故障程度下满荷电状态电池电化学阻抗谱的测试分析结果,可以看出,随着过放电至 β_{SOC} 为 -13.3% 的循环次数增多,阻抗谱曲线整体出现向右偏移的趋势,中高频段圆弧在阻抗谱曲线右移的基础上逐渐缩小,而中频段圆弧则出现明显的增大。进一步通过弛豫时间分布分析方法针对中频区阻抗谱进行解谱分析,如图 7(b)所示,表征锂离子在 SEI 膜内传递过程的电化学反应峰值 γ_1 随着过放电循环次数的增加逐渐降低,表征两个电极之间电荷传递过程的电化学反应峰值 γ_2 和 γ_3 在时间常数位于 $10^{-2} \sim 10^1$ s 的范围内出现不同幅度的增大,同时与阳极相关的电荷传递过程峰值 γ_2 出现了峰值偏移和轮廓变化。



(a) 电化学阻抗谱测试图



(b) 弛豫时间分布

图 7 不同过放电循环次数下满荷电状态时锂电池测试分析结果
Fig. 7 Test analysis charts of lithium battery in the full charged state with different number of over-discharge cycles

为了将电池内部电化学反应过程的变化量化分析,本文针对 R_o 、 R_{SEI} 、 R_{ct} 和 R_e 进行提取。其中, R_o 由高频段频谱在阻抗实轴上的截距获得, R_{SEI} 、 R_{ct} 和 R_e 可以由式(2)对 DRT 曲线 $\gamma(\ln \tau)$ 中的峰值进行积分得到,由此得到各电化学反应过程中内阻随内短路故障加深程度的变化如图 8 所示。可以看出,欧姆内阻和电荷传递内阻随着内短路故障程度的加深逐渐增大,SEI 膜电阻整体呈现出逐渐减小的趋势。

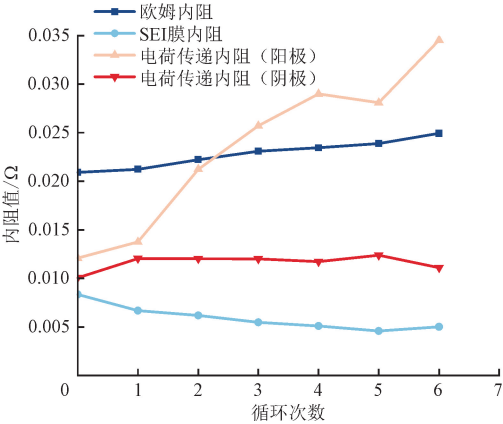


图 8 不同电化学反应过程中内阻随内短路故障加深程度的变化
Fig. 8 Plots of the degree of change in internal resistance corresponding to the deepening of the internal short-circuit fault for different electrochemical reaction processes

欧姆内阻主要来自电极、电解质和隔膜的欧姆电阻以及组件之间的接触电阻组成。当电池出现过放电时,锂离子在阴极材料处大量聚集,由于阴极

材料缺乏可用的间隙位置,同时锂离子过度嵌入阴极结构中,形成新的富锂相^[31]。因此,阴极材料体积不断膨胀和循环以至最终破裂,阴极材料结构的解体在增加锂离子在固相中传输阻力的同时也降低了能够存储锂离子的总容量^[32]。此外,活性材料颗粒之间间隙增大,使得电子在活性材料、导电剂和黏结剂之间的扩散变得困难,导致电极本身欧姆内阻增加。当出现严重的过放电时,电解质本身分解,随着铜集流体的溶解和沉积,电解液中铜离子浓度上升,铜离子沉积在阴极和隔膜表面,阻碍锂离子的扩散和嵌入/脱嵌,导致电解质和隔膜本身欧姆内阻增加。根据热电子发射理论^[33]内部接触电阻 R_a 可以表示为

$$R_a = \left[A \eta \frac{qT}{nk} \exp\left(-\frac{q\varphi_B}{kT}\right) \right]^{-1} \exp\left(-\frac{qE}{nkT}\right) \quad (3)$$

式中: A 为接触面积; η 为有效理查逊常数; q 为电子电荷; T 为对应温度; n 为理想因子; k 为玻耳兹曼常数; φ_B 为势垒高度; E 为外加偏置电压。由电解质分解引起的电池膨胀与铜集流体腐蚀导致集流体与活性材料之间的接触面积 A 减小,相应的接触电阻逐渐增大。因此,随着锂电池内部微短路故障程度的逐渐加深,欧姆电阻逐渐增大。

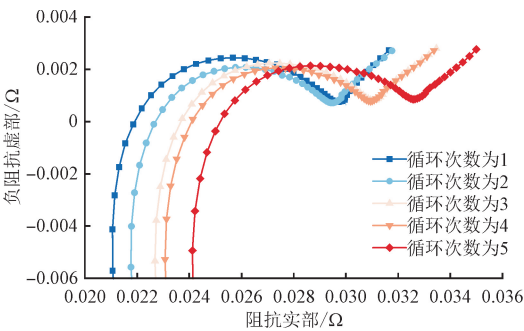
SEI 膜作为锂离子电池中的一种重要组成部分,主要存在于电极材料和电解液之间,可以在阻止电极活性材料直接接触电子的同时允许锂离子进行传输。当电池过放电时,石墨阳极过度脱锂,直到锂存量耗尽。阳极电势的升高会引起阳极表面的 SEI 膜中富含无机化合物的部分被氧化,以提供更多的电子和锂离子,同时产生二氧化碳以及一氧化碳等气体^[34]。由此,SEI 膜电阻随着内部微短路故障严重程度的加深而逐渐减少,可以归因于 SEI 膜的分解。

电荷传递内阻体现的是界面对离子的吸附能力和电荷转移使得离子在界面上发生电化学反应的能力。当出现较为严重的过放电时,铜集流体出现腐蚀,电荷转移的路径被中断,同时阳极表面形成非导电膜,阻碍锂离子的溶剂化以及去溶剂化过程,最终阻碍了阳极中的电化学反应^[18]。随着锂电池过放电诱发微短路的循环次数增加,阳极附近的电荷传递内阻逐渐增大。在每次过放电至 0 V 以下的过程中,过量的锂离子嵌入阴极活性材料引起阴极材料本身微观结构的永久损坏。当进入恒流恒压充电过程时所嵌入锂离子并未完全脱嵌,以及阴极材料体

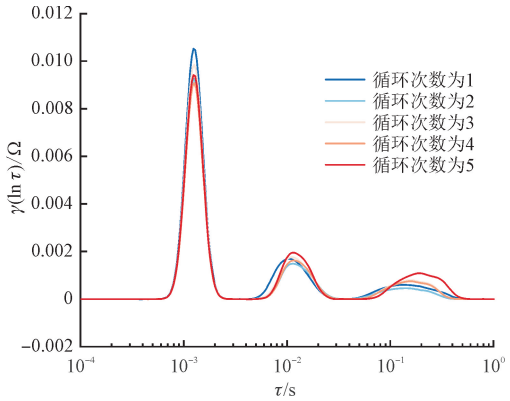
积的膨胀使得电子在活性材料中转移的过程变得更加困难。过放电导致溶解的铜离子在阴极反应表面得到沉积,最终阻碍了阴极附近的电化学反应,因此随着锂电池过放电诱发微短路的循环次数增加,阴极附近的电荷传递内阻略微增大。

2.2 多荷电状态下锂电池微短路故障识别特征筛选

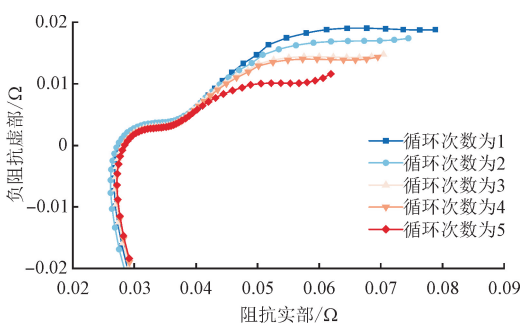
为全面了解过放电循环期间的阻抗变化,本文同时测量并分析了不同程度内短路故障电池在不同荷电状态下的电化学阻抗谱。通过针对锂电池充放电全过程下的阻抗谱进行 DRT 谱图分析,提取各阶段下不同电化学反应对应的阻抗进行分析。其中, β_{soc} 为 50 % 和 0 % 时锂电池在不同内短路故障程度下的阻抗谱和 DRT 分析谱图如图 9 所示。



(a) β_{soc} 为 50 % 下 EIS



(b) β_{soc} 为 50 % 下 DRT



(c) β_{soc} 为 0 % 下 EIS

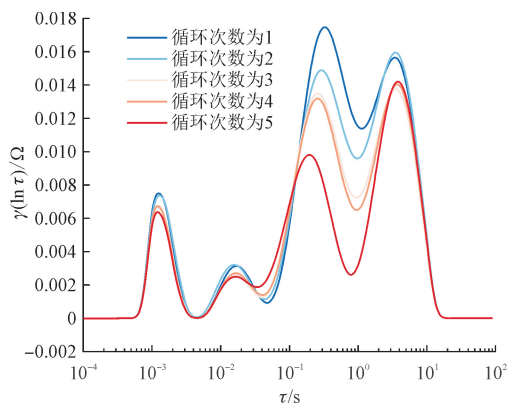
(d) β_{SOC} 为 0% 下 DRT

图 9 不同荷电状态及内短路故障程度下电池电化学阻抗谱与 DRT 分析图谱

Fig. 9 Electrochemical impedance spectra and DRT analysis spectra of batteries with different SOC states and degrees of internal short-circuit failure

对充放电过程中的锂电池电化学阻抗谱进行分析,以 β_{SOC} 为 50% 为例,可以发现随着内短路故障程度的加深,EIS 图谱逐渐向右平移,与之相应的欧姆内阻 R_o 逐渐增大。与中频区和低频区相对应的圆弧和斜线在弧度和斜率上没有出现过多的变化,在 DRT 谱图中体现为表征 R_{SEI} 、 R_{ct} 和 R_e 的峰在峰值和轮廓上较为相似。对 β_{SOC} 为 0% 时锂电池电化学阻抗谱进行分析,在内短路故障程度逐渐加深的情况下,高频段和中频段阻抗谱没有出现明显变化,仅有中频段阻抗圆弧弧度逐渐减小。映射到 DRT 特征上则是体现为表征 SEI 膜内阻的峰值在 β_{SOC} 为 0% 时受到内短路故障程度的影响较小,而表征电荷传递内阻的峰值出现较大幅度的变化。

在筛选电池早期内短路故障的预警指标方面,考虑到电池本身之间存在的 inconsistency,仅通过设定筛选后的阻抗特征阈值来对内短路故障进行预警是不合理的。由于单一特征的阈值设定无法适应多电池条件下内部电化学反应阻抗特征的多样性,因此针对每节电池在多次循环条件下阻抗特征的增幅程度进行分析来作为内短路故障的评估指标是比较合理的。基于此,前文对多荷电状态电池在不同内短路故障程度下阻抗谱特性变化幅度进行分析,筛选其中随故障程度变化明显的特征作为后续模组故障识别的预警指标。以过放电循环后阻抗特征与初始状态阻抗特征之间的差值与初始状态阻抗特征之间的比值作为变化幅度评估标准,整理得到不同荷电状态下锂电池阻抗特征变化幅度随内短路故障程度变化,如图 10 所示。

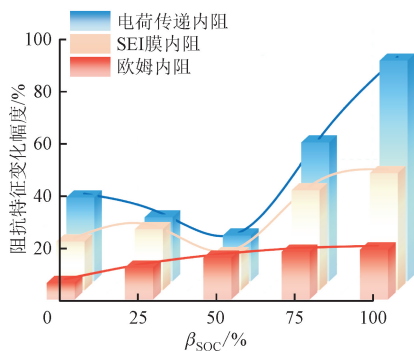


图 10 不同内短路故障程度下不同荷电状态电池阻抗特征变化幅度

Fig. 10 Plot of the magnitude of variation of impedance characteristics of lithium batteries with the degree of internal short-circuit fault in different SOC states

由图 10 可见,欧姆内阻随内短路故障演变的变化幅度随荷电状态升高而不断增大,这是由于阴极材料膨胀破裂现象对于高荷电状态下松散电极结构的影响大于低荷电状态下已嵌入部分锂离子的电极结构。锂电池 SEI 膜内阻和电荷传递内阻随内短路故障演变的变化幅度在高荷电状态下也保持在较高的水平。考虑到电解质活性物质浓度梯度在高荷电状态和低荷电状态下的不同^[35],内短路故障引起电荷传递内阻的改变在不同荷电状态下表现出不同的模式。根据以上针对阻抗特征变化幅度的分析可以得到,通过在锂电池多次充放电循环中监测满荷电状态下电化学阻抗谱,以电荷传递内阻变化幅度为主要评估指标,辅以欧姆内阻和 SEI 膜内阻变化幅度作为验证指标,能够有效地识别和预警电池早期内短路故障。

3 基于电荷传递内阻和 SEI 膜内阻比值变化幅度的锂电池模组内短路故障诊断模型

3.1 满荷电状态下串并联锂电池阻抗谱分析

当前市面上锂电池的应用场景已不局限于单体,通常需要通过串联和并联连接以提供所需的电压和电流输出。出于安全和组装效率的考虑,串并联的电池模组通常采用焊接的方式进行连接以保证使用过程中的稳定性。因此,针对单体电池的内短路故障诊断在应用场景和实现手段上均存在局限性,为此需要研究模组维度下的内短路故障

诊断模型以适应目前的实际市场需求。以 2 节电池的串并联模组进行分析为例,本文针对正常循环下和过放电诱发内短路循环后的 100%β_{SOC} 电池分别进行单体阻抗谱测试和两节模组串联并联模式下的阻抗谱测试,测试结果如图 11 所示。其中 1 和 2 号电池为正常循环下的锂电池,3 号电池为过放电诱发内短路故障循环后的锂电池。

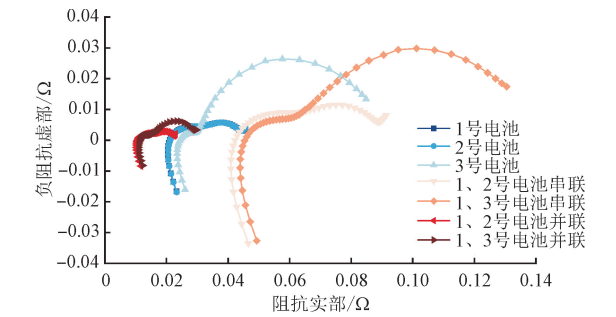


图 11 满荷电状态下 2 节锂电池串并联阻抗图谱
Fig. 11 Electrochemical impedance spectrum of two lithium batteries series-parallel in the full charged state

考虑到电荷传递内阻和 SEI 膜内阻可以作为单体电池内短路故障的关键表征,本文针对 8 组正常循环和过放电诱发内短路故障后的 2 节锂电池进行理想状态下串并联阻抗测试,提取电荷传递内阻与 SEI 膜内阻平均值进行分析,该特征指标在不同状态电池模组中的变化如图 12 所示。其中,正常串联/并联表征 2 节正常循环后的电池组成的模组结构,异常串联/并联表征正常循环后的电池与过放电循环后的电池共同组成的模组结构。

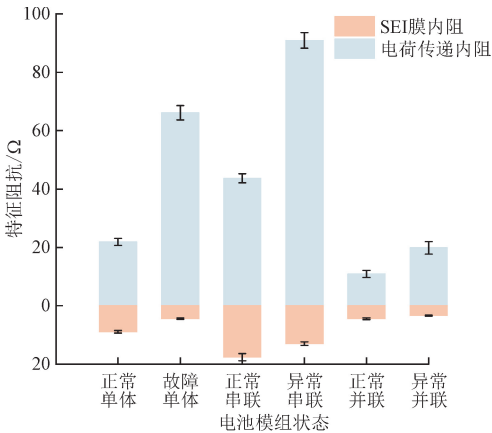


图 12 特征指标在 2 节电池模组测试中的变化
Fig. 12 Variation of the characteristic index in the two-battery module test

根据量化分析发现,对于正常循环状态下的电池,由 EIS 图谱中所提取的 R_{SEI} 和 R_{ct} 特征值在串联和并联模组测试中基本符合电阻串并联公式,即串并联模组下的特征指标可以通过下式从单体特征指标计算进行模拟

$$\begin{cases} R_s = \sum R_i \\ 1/R_p = \sum (1/R_i) \end{cases} \quad (4)$$

式中: R_i 为单体阻抗特征指标, $i = 1, 2, \dots, n$, n 为电池模组中的电池单体个数; R_s 、 R_p 分别为串联、并联电池阻抗特征指标。

为验证该模拟结果的准确性,本文针对 3 节和 4 节锂电池串联和并联测试下的 R_{SEI} 和 R_{ct} 特征模拟值与实测值进行比对分析,误差结果见表 2。

表 2 特征指标模拟值与实测值之间的误差结果					
Table 2 Results of the error between the simulated and measured values of the characteristic indicators					
电池样本	连接方式	实测 $R_{SEI}/m\Omega$	R_{SEI} 模拟误差/%	实测 $R_{ct}/m\Omega$	R_{ct} 模拟误差/%
A-B-C	串联	26.66	0.03	65.51	0.15
	并联	2.95	0.10	7.28	0.14
A-B-C*	串联	21.76	1.89	114.50	4.22
	并联	2.37	7.28	10.31	9.91
A-B-C-D	串联	35.55	0.02	87.46	0.02
	并联	2.23	0.33	5.47	0.05
A-B-C-D*	串联	31.56	1.60	137.39	4.30
	并联	1.92	8.53	7.18	9.34

注: A、B、C、D 均表示不同的电池样本; * 表示该电池为出现内部微短路故障的测试样本。

由表 2 分析可得,通过电阻串并联公式模拟出的 R_{SEI} 和 R_{ct} 特征值,基本符合串并联理想状态下的实测值。弛豫时间分布分析过程中拟合模型和参数

的调整会引起模拟值与实测值之间的偏差,但由此产生的偏差相较于正常模组与故障模组之间的差异对比仍在合理的误差限度内,串联模式下特征模拟

值与实际情况的误差在 4.5% 以内, 并联模式下模拟值与实际情况的误差在 10.0% 以内。基于此, 通过单一电池阻抗谱测试获取的 R_{SEI} 和 R_{ct} 阻抗特征值, 可以正向推衍得到正常循环状态下和存在故障单体状态下的模组阻抗特征值理论范围, 降低了模组特征数据库构建的难度, 并为后续针对待测试模组的内短路故障诊断的评估标准提供参考。

3.2 锂电池模组内短路故障诊断模型

为提高针对模组内短路故障诊断的准确性, 本文将两个电阻值的变化幅度整合, 作为特征引入锂电池串并联电池的阻抗谱分析模型中。定义正常循环状态下单体电池的电荷传递内阻 R_{ct0} 与 SEI 膜内阻 R_{SEI0} 的比值为 α_0 , 即 $\alpha_0 = R_{ct0}/R_{SEI0}$ 。同时定义待检测模组电池的电荷传递内阻 R'_{ct} 与 SEI 膜内阻 R'_{SEI} 的比值为 α' , 即可以得到 $\alpha' = k\alpha_0$ 。将 $k = \alpha'/\alpha_0$ 作为评估模组内短路故障的指标, 依据前文中建立的串并联模组模型, 可以得到基于 k 值比例的初步评估体系: 在正常电池模组中, k 应在 1 附近波动; 在 m 节电池串联的模组中, 存在单节故障电池的模组 k_s 阈值接近于下式

$$k_s = \frac{m+2}{m-0.5} \quad (5)$$

在 n 节电池并联的模组中, 存在单节故障电池的模组阻抗 k_p 阈值接近于下式

$$k_p = \frac{n+1}{n-2/3} \quad (6)$$

通过测定由待测试模组阻抗谱中提取得到的 k 的范围, 即可确定该模组内部是否出现由过放电引起的内部微短路故障。存在内短路故障单体的串并联模组中, k 随电池数不同的变化曲线如图 13 所示。

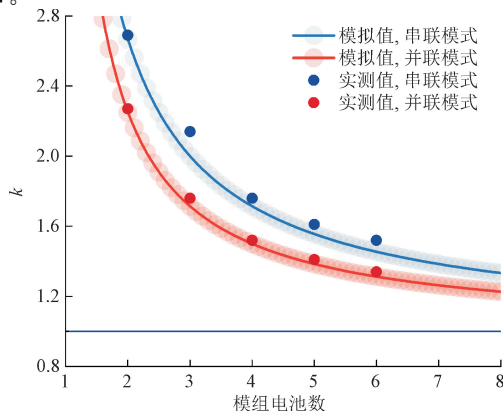


图 13 k 随故障串并联模组中电池数的变化

Fig. 13 Variation curve of k with different number of cells in faulty series-parallel module

根据在串并联模式下模拟得到的 k 阈值和实际故障模组测得 k 值的比对分析可以发现, 本文建立的模型所提出的 k 阈值基本符合实际情况, 在模组内部电池数较少时, 该特征能够与正常状态下的 k 值 ($k \approx 1$) 特征形成很好的区分, 能够满足模组内短路故障的精度需求。综上所述, 本文针对实际应用中锂电池模组内短路故障诊断提供一种无需费力拆解的简易测试方法, 在数据库完备的情况下可以对存在故障单体的模组进行快速甄别, 其具体步骤如下。

步骤 1 针对单体电池进行正常充放电循环和过放电诱发内短路故障循环实验, 建立正常状态下和故障状态下 β_{SOC} 为 100% 时电池的阻抗谱数据库。

步骤 2 通过 DRT 量化提取阻抗谱数据中电荷传递内阻和 SEI 内阻阻值进行分析, 得到单体电池在正常状态下和故障状态下两个阻值比值之间的增幅关系 k 。

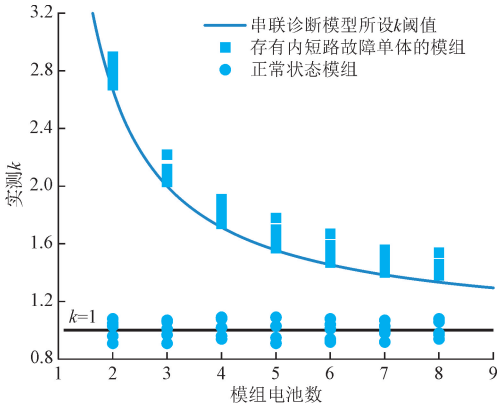
步骤 3 通过电阻串并联公式, 得到待测模组电池对应的串并联结构下内部存在内短路故障所对应的 k 值阈值。

步骤 4 针对待测模组进行阻抗谱测量, 修正来自模组电池内部单体之间连接组件产生的误差后, 进行 DRT 分析得到模组状态下电荷传递内阻和 SEI 膜内阻阻值的比值。

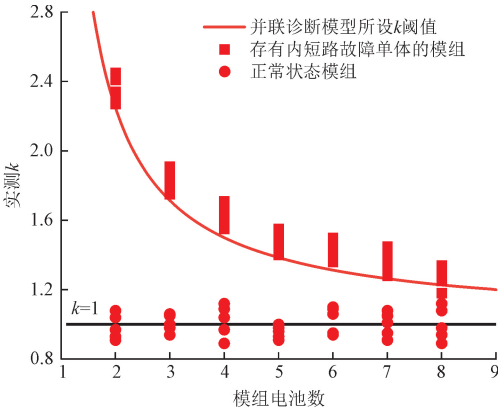
步骤 5 将该模组状态下的比值与正常状态下电池阻值特征比值相比较, 得到该检测模组对应 k 值, 将其与步骤 3 中求得的阈值进行比较。若待测模组 k 值大于等于阈值, 则可以判定该模组内部存在出现内部微短路故障的单体。

在此基础上, 本文针对串联模组和并联模组结构下的锂电池进行模型验证, 每种模组内不同电池数和连接方式均采用 10 组电池进行诊断, 其中正常状态下模组和存在内短路故障的模组各占 5 组, 模型的诊断结果如图 14 所示。根据诊断验证结果, 串联模式下正常状态模组所测 k 值与存有内短路故障单体的模组所测 k 值差距较为明显, 模型所设用于诊断的 k 值阈值能够较好地两种状态的模组进行区分, 在 2~9 节电池数下的模型对存有内短路故障单体的模组诊断准确率能够达到 100%。并联模式下, 当电池数在 8 节以下时, 模型所设用于诊断的 k 值阈值同样可以将正常模组和存有故障单体的模组识别出来; 当并联电池数达到 8 节时, 存有故障单体的电池模组 k 值随着电池数的增大趋近于 1, 在 5 组故障组中出现 1 组存有故障单体的模组 k 值低于

设定的阈值,因而被误诊为正常模组的情况。考虑到本文所建立的模组内短路故障诊断模型在锂电池模组中的单体个数多于 8 节时,故障单体所引起的 EIS 图谱变化经过大量正常单体的 EIS 图谱堆叠后,由模组 EIS 测试中提取得到的特征 k 值逐渐趋近于 1,模型所设定的阈值难以排除模组测量引起误差波动所带来的影响,由此引起的精度误差使得模型无法有效地分辨模组内部故障单体的具体情况。



(a)不同串联模组电池数



(b)不同并联模组电池数

图 14 电池模组内短路故障诊断实验验证结果

Fig. 14 Diagnostic results of short-circuit faults within the battery module

4 结 论

基于电化学阻抗谱作为一种监测电池内部状态变化的有效手段,本文通过弛豫时间分布方法对锂电池阻抗谱进行分析,量化提取不同频段下阻抗对过放电诱发内部微短路故障电池的内部反应进行解析,通过研究多荷电状态下阻抗变化筛选特征,提出一种基于电荷传递内阻和 SEI 膜内阻比值变化幅度的锂电池模组内短路故障诊断方法,得到结论

如下。

(1)随着单体锂电池内部微短路故障程度的加深,锂离子过度嵌入阴极结构,SEI 膜分解,铜集流体逐渐溶解和沉积形成铜枝晶穿透隔膜连接两个电极,反映于电化学阻抗谱解谱分析中则体现为欧姆内阻和电荷传递内阻逐级递增,SEI 膜内阻则呈现出减小的趋势。

(2)相较于中低荷电状态,锂电池 SEI 膜内阻和电荷传递内阻随内短路故障演变的变化幅度在 β_{soc} 为 100% 状态下保持较高的水平。因此,通过在锂电池多次充放电循环中监测 β_{soc} 为 100% 状态下电化学阻抗谱,以电荷传递内阻变化幅度为主要评估指标,辅以 SEI 膜内阻变化幅度作为验证指标,能够有效地表征和识别电池内部产生的微短路故障。

(3)经 DRT 提取后得到的电荷传递内阻和 SEI 膜内阻基本符合串并联公式,可以正向推衍得到正常循环状态下和存在故障单体状态下的模组阻抗特征值理论范围,将两个电阻值整合后作为特征引入锂电池串并联电池的阻抗谱分析模型,在单体数量小于 8 节的模组中能够使存在内短路故障单体的模组识别率达到 100%。

(4)考虑到电化学阻抗谱测试本身受温度影响较大,本文研究的锂电池模组阻抗均在定温环境下进行,而在实际应用中仍需考虑不同温度条件下的阻抗变化。在未来的研究中,可以进一步在内短路故障诊断模型中引入温度和 SOH 的矫正因子,以提高模型的适用性。

参考文献:

[1] WU Feixiang, MAIER J, YU Yan. Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries [J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(5): 1569-1614.

[2] LAI Xin, JIN Changyong, YI Wei, et al. Mechanism, modeling, detection, and prevention of the internal short circuit in lithium-ion batteries: recent advances and perspectives [J]. Energy Storage Materials, 2021, 35: 470-499.

[3] WU M S, LIN C Y, WANG Y Y, et al. Numerical simulation for the discharge behaviors of batteries in series and/or parallel-connected battery pack [J]. Electrochimica Acta, 2006, 52(3): 1349-1357.

[4] ZHANG Guangxu, WEI Xuezhe, TANG Xuan, et al. Internal short circuit mechanisms, experimental ap-

- proaches and detection methods of lithium-ion batteries for electric vehicles: a review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 141: 110790.
- [5] LU Languang, HAN Xuebing, LI Jianqiu, et al. A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 226: 272-288.
 - [6] 刘力硕, 张明轩, 卢兰光, 等. 锂离子电池内短路机理与检测研究进展 [J]. *储能科学与技术*, 2018, 7(6): 1003-1015.
 - LIU Lishuo, ZHANG Mingxuan, LU Languang, et al. Recent progress on mechanism and detection of internal short circuit in lithium-ion batteries [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2018, 7(6): 1003-1015.
 - [7] 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*, 2017, 164(1): A6281-A6287.
 - [8] FENG Xuning, WENG Caihao, OUYANG Minggao, et al. Online internal short circuit detection for a large format lithium-ion battery [J]. *Applied Energy*, 2016, 161: 168-180.
 - [9] YANG Ruixin, XIONG Rui, SHEN Weixiang. On-board diagnosis of soft short circuit fault in lithium-ion battery packs for electric vehicles using an extended Kalman filter [J]. *CSEE Journal of Power and Energy Systems*, 2022, 8(1): 258-270.
 - [10] 杨晴霞, 曹秉刚, 徐俊, 等. 一种估计锂电池充电状态的分阶阻抗模型 [J]. *西安交通大学学报*, 2015, 49(8): 128-132.
 - YANG Qingxia, CAO Binggang, XU Jun, et al. A fractional impedance model for charge state estimation of lithium battery [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2015, 49(8): 128-132.
 - [11] 董明, 范文杰, 刘王泽宇, 等. 基于特征频率阻抗的锂离子电池健康状态评估 [J]. *中国电机工程学报*, 2022, 42(24): 9094-9104.
 - DONG Ming, FAN Wenjie, LIU Wangzeyu, et al. Health assessment of lithium-ion batteries based on characteristic frequency impedance [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2022, 42(24): 9094-9104.
 - [12] FU Yumeng, XU Jun, SHI Mingjie, et al. A fast impedance calculation-based battery state-of-health estimation method [J]. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2022, 69(7): 7019-7028.
 - [13] 赵云飞, 徐俊, 王海涛, 等. 采用 Morlet 小波的锂电池相对健康状态估计 [J]. *西安交通大学学报*, 2019, 53(12): 97-103.
 - ZHAO Yunfei, XU Jun, WANG Haitao, et al. An estimation method of relative state-of-health for lithium-ion batteries using Morlet wavelet [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2019, 53(12): 97-103.
 - [14] 李凌峰, 宫明辉, 乌江. 采用多模模型的锂离子电池荷电状态联合估计算法 [J]. *西安交通大学学报*, 2021, 55(1): 78-85.
 - LI Lingfeng, GONG Minghui, WU Jiang. Joint estimation algorithm for state of charge of li-ion battery with multi-mode model [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2021, 55(1): 78-85.
 - [15] 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): 3283-3292.
 - FAN Wenjie, XU Guanghao, YU Boning, et al. On-line estimation method for internal temperature of lithium-ion battery based on electrochemical impedance spectroscopy [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2021, 41(9): 3283-3292.
 - [16] XIAO Feiyu, XING Bobin, KONG Lingzhao, et al. Impedance-based diagnosis of internal mechanical damage for large-format lithium-ion batteries [J]. *Energy*, 2021, 230: 120855.
 - [17] MA Ruifei, HE Jin, DENG Yelin. Investigation and comparison of the electrochemical impedance spectroscopy and internal resistance indicators for early-stage internal short circuit detection through battery aging [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 54: 105346.
 - [18] LIU Yadong, LIU Qi, LI Zhefei, et al. Failure study of commercial LiFePO₄ cells in over-discharge conditions using electrochemical impedance spectroscopy [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(4): A620-A632.
 - [19] 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.
 - ZHANG Chuang, WANG Zeshan, LIU Suzhen, et al. Detection method of overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries based on electrochemical impedance spectroscopy [J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2023, 38(23): 6279-6291.
 - [20] KIM G H, SMITH K, IRELAND J, et al. Fail-safe design for large capacity lithium-ion battery systems [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 210: 243-253.
 - [21] 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.
- WANG Chunlin, ZHU Guangyan, ZHANG Pengbo, 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.
- [22] IURILLI P, BRIVIO C, CARRILLO R E, et al. EIS2Mod: a DRT-based modeling framework for li-ion cells [J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2022, 58(2): 1429-1439.
- [23] HAHN M, SCHINDLER S, TRIEB S L C, et al. Optimized process parameters for a reproducible distribution of relaxation times analysis of electrochemical systems [J]. Batteries, 2019, 5(2): 43.
- [24] ZHOU Xing, HUANG Jun, PAN Zhengqiang, et al. Impedance characterization of lithium-ion batteries aging under high-temperature cycling: Importance of electrolyte-phase diffusion [J]. Journal of Power Sources, 2019, 426: 216-222.
- [25] CHEN Xiang, LI Liangyu, LIU Mengmeng, et al. Detection of lithium plating in lithium-ion batteries by distribution of relaxation times [J]. Journal of Power Sources, 2021, 496: 229867.
- [26] MANIKANDAN B, RAMAR V, YAP C, et al. Investigation of physico-chemical processes in lithium-ion batteries by deconvolution of electrochemical impedance spectra [J]. Journal of Power Sources, 2017, 361: 300-309.
- [27] SHAFIEI SABET P, WARNECKE A J, MEIER F, et al. Non-invasive yet separate investigation of anode/cathode degradation of lithium-ion batteries (nickel-cobalt-manganese vs. graphite) due to accelerated aging [J]. Journal of Power Sources, 2020, 449: 227369.
- [28] ZHANG Lingling, MA Yulin, CHENG Xinqun, et al. Capacity fading mechanism during long-term cycling of over-discharged LiCoO_2 /mesocarbon microbeads battery [J]. Journal of Power Sources, 2015, 293: 1006-1015.
- [29] KIM Y S, LEE S H, SON M Y, et al. Succinonitrile as a corrosion inhibitor of copper current collectors for overdischarge protection of lithium ion batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(3): 2039-2043.
- [30] GUO Rui, LU Languang, OUYANG Minggao, et al. Mechanism of the entire overdischarge process and overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 30248.
- [31] FEAR C, JUAREZ-ROBLES D, JEEVARAJANJ A, et al. Elucidating copper dissolution phenomenon in li-ion cells under overdischarge extremes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(9): A1639-A1647.
- [32] JUAREZ-ROBLES D, VYAS A A, FEAR C, et al. Overdischarge and aging analytics of li-ion cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167(9): 090558.
- [33] 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 Quanchao, XU Shoudong, QIU Xiangyun, et al. Diagnosis of electrochemical impedance spectroscopy in lithium ion batteries [J]. Progress in Chemistry, 2010, 22(6): 1044-1057.
- [34] LI Huifang, GAO Junkui, ZHANG Shaoli. Effect of overdischarge on swelling and recharge performance of lithium ion cells [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2008, 26(9): 1585-1588.
- [35] XIE Yuanyuan, KIM J, LEE M, et al. An impedance behavior study of commercial NCA cylindrical battery cells at different SOC's [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021, 168(9): 090548.

(编辑 武红江)