

◇ 研究报告 ◇

兰姆波锂电池极化电压优化实验^{*}

李志鹏 梁 威[†]

(上海工程技术大学机械与汽车工程学院 上海 201620)

摘要: 为了降低极化对电池的影响,应用兰姆波技术对锂电池进行优化极化电压的实验。结合二阶电路模型,计算锂电池的极化电压,分析极化电压随各影响因素的变化关系。实验结果表明:当兰姆波的激发频率一定时,极化电压优化幅值随加在压电陶瓷两端的激发电压的增大而增大,呈线性变化;当兰姆波的激发电压保持不变时,极化电压优化幅值与加在压电陶瓷两端的激发频率不呈线性关系,而是在某一共振激发频率内达到最优。

关键词: 兰姆波;极化电压;锂电池;二阶段路;控制变量

中图法分类号: TN385; TB552 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-310X(2021)06-0871-07

DOI: 10.11684/j.issn.1000-310X.2021.06.009

Experimental investigations on polarization voltage optimization of lithium battery excited by Lamb waves

LI Zhipeng Liang Wei

(School of Mechanical and Automotive Engineering, Shanghai University of Engineering and Technology,
Shanghai 201620, China)

Abstract: In order to reduce the influence of polarization on the battery, Lamb wave technology was used to optimize the polarization voltage of lithium battery. Combined with the second-order circuit model, the polarization voltage of lithium battery is calculated, and the relationship between the polarization voltage and the influencing factors is analyzed. The experimental results show that: when the excitation frequency of Lamb wave is constant, the optimized amplitude of polarization voltage increases linearly with the increase of excitation voltage at both ends of single-phase transducer (SPT); when the excitation voltage of Lamb wave remains unchanged, the optimized amplitude of polarization voltage is not linear, but reaches the optimal value in a common excitation frequency.

Keywords: Lamb wave; Polarization voltage; Lithium battery; Orthogonal experiment method; Control variable

2021-01-04 收稿; 2021-04-01 定稿

^{*}国家自然科学基金资助项目 (51505274)

作者简介: 李志鹏 (1995-), 男, 山东临沂人, 硕士研究生, 研究方向: 锂电池快速充电应用。

[†]通信作者 E-mail: Wei-Liang222@126.com

0 引言

锂离子电池具有循环性能好、放电容量高、无记忆性等优点,广泛应用于电子产品、电动汽车、储能等领域^[1]。随着锂离子电池耗电量的增加以及充电频率的升高,锂离子电池需要更高的充电速度。目前基本是通过增大充电电流实现快速充电的,常用的充电方法主要有恒流充电法、恒压充电法、恒流恒压充电法,快速充电法主要有多阶段恒流充电法以及脉冲充电法^[2-5]。虽然快速充电方法在很大程度上提高了锂离子电池的充电速度,但是极化效应在充电过程中依然对电池的充电效率、时间、循环寿命有着很大的影响。极化现象的存在影响了电池的充电效果,因此极化电压的优化研究成为目前亟待解决的热点课题。Rajagopalan等^[6]利用脉冲充电的方式缓解极化效应,并研究了脉冲充电频率对于极化现象的影响。卢雅豪等^[7]基于马斯曲线提出间歇交变电流充电法,在充电过程中加入搁置从而缓解极化现象。

然而搁置去极化法降低了锂电池的充电效率,负脉冲去极化存在着实现复杂、运行成本高等问题。因此研究人员试图寻找一种成本低廉、易于实现、不影响充电效率的去极化方法,由于兰姆波具有能量衰减小、传播距离远等特点,一些学者将其应用到电池研究中。Tietze等^[8]利用兰姆波扰动锂电池阳极附近的边界层,促进离子传质从而实现电流的声学增强。Huang等^[9]在利用兰姆波驱动电解质流动的实验中,发现了兰姆波缓解锂金属电池极化效应的现象,但实验对于影响兰姆波去极化的因素关注较少。

本文在表面声波缓解极化效应的基础上,应用兰姆波装置探究各因素对于缓解极化的影响。本实验利用压电陶瓷进行逆压电效应,在LIR1220锂离子电池上激发兰姆波以产生声流,打破锂离子浓度梯度从而缓解极化效应。实验中设置了兰姆波的激发频率和激发强度两个变量并进行控制变量的实验,通过相关实验分析出锂电池极化电压优化值与相关因素的关系。

1 理论分析

1.1 兰姆波声学理论

在边界自由的弹性薄板上,薄板的厚度与板上传播的声波的波长在同一数量级时将激发兰姆波。

根据波长公式 $v = f\lambda$ (式中 v 表示波速, f 表示频率, λ 表示波长),可知1 MHz的声波在1 mm厚的锂电池上将激发兰姆波。

在结构中激发兰姆波时,质点的振动是对称模态和非对称模态两种振动的合成运动,对称模态下的Rayleigh-Lamb方程为

$$\frac{\tan pd}{\tan qd} = \frac{(k^2 - q^2)^2}{4k^2 pq}. \quad (1)$$

非对称模态下的Rayleigh-Lamb方程为

$$\frac{\tan pd}{\tan qd} = -\frac{4k^2 pq}{(k^2 - q^2)^2}. \quad (2)$$

式(1)~(2)中, k 为波数, d 为厚度, p^2 和 q^2 表达式如下:

$$p^2 = \frac{\omega^2}{c_p^2} - k^2, \quad (3)$$

$$q^2 = \frac{\omega^2}{c_s^2} - k^2, \quad (4)$$

其中, ω 为简谐运动的角频率, c_p 为纵波波速, c_s 为横波波速。由式可知,在给定的某一频厚积 fd 下,可能同时存在多个模态的兰姆波,但是在较低的频厚积下(LIR1220锂离子电池: $fd < 1 \text{ MHz}\cdot\text{mm}$)仅存在 A_0 模态和 S_0 模态兰姆波^[10]。本实验中只激发了 A_0 模态和 S_0 模态兰姆波,则兰姆波由电池表面辐射入电解液内时产生声流,详述如下。

基于不可压缩流体动量守恒定理,电解质在扩散过程中满足纳维-斯托克斯方程:

$$\begin{aligned} & \rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} \\ & = F_S + \nabla \cdot \left[-p\mathbf{I} + \mu \left(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T \right) \right], \quad (5) \\ & \nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (6) \end{aligned}$$

其中: ρ 为电解液密度, $\mathbf{u}$ 为声流速度, F_S 为声流, μ 为电解液的黏度, $\mathbf{I}$ 为单位对角矩阵。基于Nyborg^[11]的声流理论以及Shiokawa等^[12]的推导,电解液内的声流 F_S 可表示为

$$\begin{aligned} F_S = & -\rho(1 + \alpha_1^2)^{3/2} A^2 \omega^2 k_{\text{imag}} \\ & \times \exp 2(k_{\text{imag}} x + \alpha_1 k_{\text{imag}} z), \quad (7) \end{aligned}$$

式(7)中: α_1 为衰减系数, A 为兰姆波幅值, ω 为角频率, k_{imag} 为兰姆波在电解液内的能量消耗系数。

锂电池在充电过程中,锂离子从正极向负极扩散运动。随着时间的推移,电池内部锂离子浓度不平衡^[13],两极之间出现浓度梯度^[14],从而导致两极电位偏离平衡。利用兰姆波辐射入电解液内产生声

流,加速锂离子的传质、打破电极之间的浓度梯度,导致电解液内的锂离子浓度趋于均匀,可以减小两极电位的偏移即缓解极化效应。

1.2 极化电压的计算

图1为锂电池二阶RC等效电路模型,通过该模型来联系电池内部化学反应和外部输出特性。图1中 R_Ω 表示电池内部各部分连接阻抗, R_{p1} 表示电荷转移阻抗, R_{p2} 表示扩散阻抗, C_{p1} 表示电池电极界面双电层电容, C_{p2} 表示浓差扩散对应的电荷量,OCV表示电池电动势, I 表示充电电流, V_0 表示电池端电压, V_Ω 表示直流阻抗压降, V_p 表示极化电压。

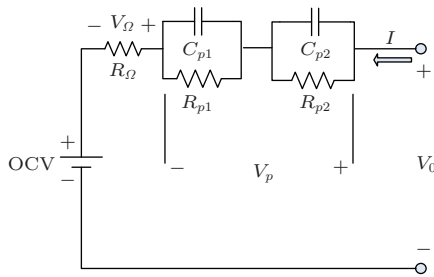


图1 锂电池二阶RC电路模型

Fig. 1 Second order RC circuit model of lithium battery

根据二阶RC电路模型,充电时的极化电压表达式为

$$V_p(\text{SOC}) = V_0 - \text{OCV}(\text{SOC}) - IR_\Omega. \quad (8)$$

由式8可知,要求极化电压,需要4个变量:电池端电压 V_0 、电池电动势OCV、电流 I 、直流内阻 R_Ω 。电池的电流和端电压可以实时测量,所以极化电压计算的关键在于测得电池电动势OCV和直流内阻。当锂电池小电流充放电时,电池的直流内阻压降和极化内阻压降很小^[15],当处于稳态时两者大小近似相等,符号相反。因此OCV可以通过小电流充放电求取电压平均值的方法测量:

(1) 电池放空静置2 h;

(2) 用小电流0.35 C给电池充电至截止电压,记录电压变化 S_1 ;

(3) 用小电流0.35 C给电池放电至截止电压,记录电压变化 S_2 ;

(4) OCV-SOC曲线为 $S = (S_1 + S_2)/2$ 。

锂电池OCV-SOC曲线如图2所示。

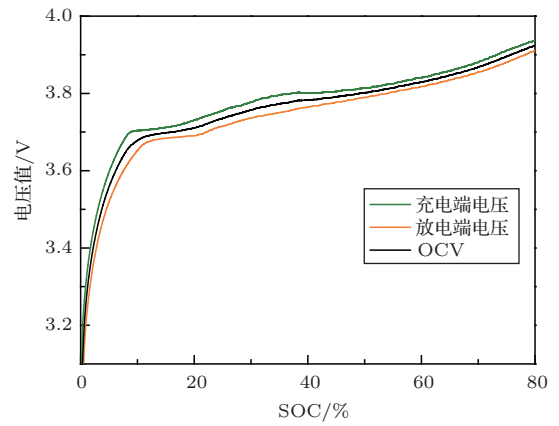


图2 锂电池OCV-SOC曲线

Fig. 2 OCV-SOC curve of lithium battery

温度一定的条件下充电过程直流内阻可以认为恒定^[16]。由静置识别法原理来计算直流内阻 R_Ω :对恒流充电的电池突然停冲,电压变化幅值与电流变化幅值的比值即直流内阻:

$$R_\Omega = \frac{\Delta v_0}{\Delta I}, \quad (9)$$

此时,计算极化电压所需参数均已获得,按照式(8)可以计算得到 V_p -SOC曲线。

2 实验

2.1 实验装置

实验所用仪器装置有自制的放大电路单元、外接直流电源(0 ~ 30 V)、函数信号发生器,压电陶瓷(1 mm × 10 mm × 10 mm)由美国PI Ceramics公司生产。阻抗分析仪(Keysight E4990A)测得压电陶瓷的阻抗为 $3.76 \times 10^4 \Omega$,电能转化声能效率 $\eta = 30.36\%$ 。函数信号发生器设置波偏移量为2.5 V(直流),占空比为50%。选用的电池为LIR1220扣式锂离子电池,其额定电压为3.6 V,标称容量为 $\pm 7 \text{ mAh}$,内阻 ≤ 2.5 ,质量为1.1 g。使用由武汉蓝电公司生产的CT3001K蓝电测试仪器对电池进行充放电实验。

2.2 实验程序

图3为实验装置示意图,将所有装置进行连接,压电陶瓷用环氧树脂胶粘在电池末端,冷却约24 h使其牢固,并用焊锡将导线焊在压电陶瓷激发端。在环境温度为25 ℃的条件下,将电池放置于蓝电测试仪上。对电池进行1 C恒流充电,当电池

端电压达到充电截止电压 4.2 V 时, 停止充电并静置 10 min。然后以 0.5 C 恒流放电, 当电池端电压达到放电截止电压 2.75 V 时放电终止。以此作为对照组并记录测试时间-电流-电压值以及容量-电压值。接下来设计实验组流程: 首先设置加在压电陶瓷两端的激发电压为 100 V, 将激发频率分别设置为 0.5 MHz、1 MHz、1.5 MHz, 然后对电池进行 1 C 恒流充电, 在电池充电 10 min 后, 接通电路激发兰姆波, 2 min 后关闭电路。6 min 后再次接通电路激发兰姆波, 通电 2 min 后关闭电路, 如此重复 4 次至电池端电压达到截止电压时停止充电, 记录实验的时间-电流-电压值以及容量-电压值。以此作为一组实验, 每组实验均重复 3 次然后取平均值, 进而获得较为准确的数据。之后将压电陶瓷两端的激发频率设置为 1 MHz, 激发电压设置为 80 V、100 V、120 V, 进行与激发电压相关的电池充放电实验。实验步骤与激发频率相关实验相同, 每组实验均重复 3 次然后取平均值, 进而获得较为准确的数据。

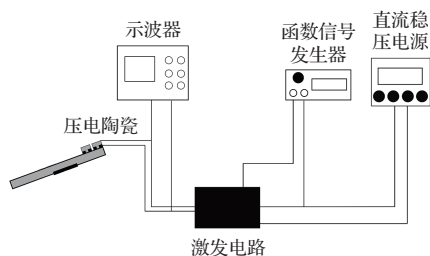


图3 实验装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of experimental device

3 讨论

3.1 极化电压优化值与激发频率的关系

固定激发电压峰-峰值为 100 V, 激发频率分别设为 0.5 MHz、1 MHz、1.5 MHz 进行实验。图 4 与图 5 展示了固定激发电压下, 激发频率对电池端电压曲线及电池容量的相关影响。从拟合的方程图像可以看出, 电池的端电压与激发频率具有一定的关系, 即当激发电压保持不变时, 0.5 MHz 的激发频率下, 测试时间-电压及容量-电压的变化曲线相对较小, 1 MHz 激发频率下的对应曲线变化幅度最大, 而激发频率为 1.5 MHz 时的测试时间-电压及容量-电压的变化曲线介于 0.5 MHz 与 1 MHz 之间。

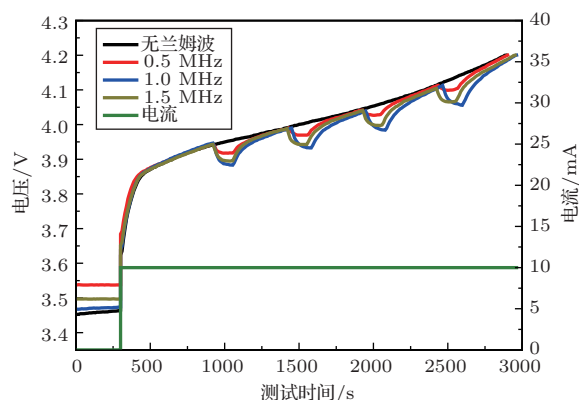


图4 锂电池测试时间-电压-电流曲线

Fig. 4 Test time-voltage-current curve of lithium battery

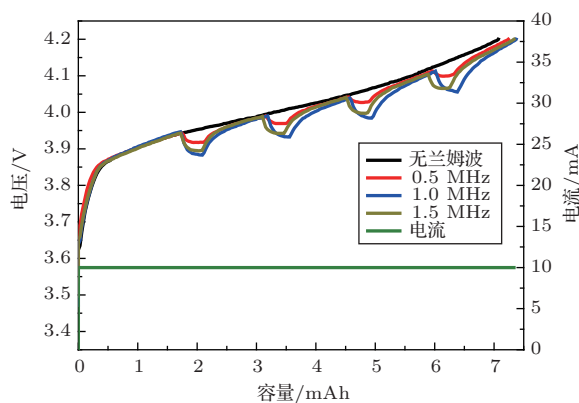


图5 锂电池容量-电压-电流曲线

Fig. 5 Capacity-voltage-current curve of lithium battery

图6表示电池有无施加兰姆波时第二记录点的极化电压值, 由图可知, 当激发电压的峰峰值固定为 100 V 时, 未施加兰姆波的电池的极化电压值为 0.2098 V; 压电陶瓷两端的激发频率为 0.5 MHz、1 MHz、1.5 MHz 所激发的兰姆波作用下的电池极化电压值分别为 0.1684 V、0.1335 V、0.1448 V。接通电路激发兰姆波后电池的极化电压值均下降了, 且在压电陶瓷两端的激发频率为 1 MHz 时, 电池的极化电压值最小。而图 7 表示不同激发频率下, 施加兰姆波时极化电压最小值相对于未施加兰姆波对应的极化电压的下降百分比。由图 7 可知不同激发频率下, 极化电压优化效果最明显的均为第二阶段的测试点, 对应的优化幅值分别为压电陶瓷两端的激发频率为 0.5 MHz 时电池的极化电压降低 15.76%, 压电陶瓷两端的激发频率为 1 MHz 时电池的极化电压降低 36.37%, 压电陶瓷两端的激发频率

为1.5 MHz时电池的极化电压降低30.42%。兰姆波对电池极化电压的优化与加在压电陶瓷两端的激发频率并不是简单的线性关系,而是在某个能使得压电陶瓷与电池达到共振的频率范围时,对锂离子浓度梯度的消除效果最佳,即能最大化地优化极化电压。

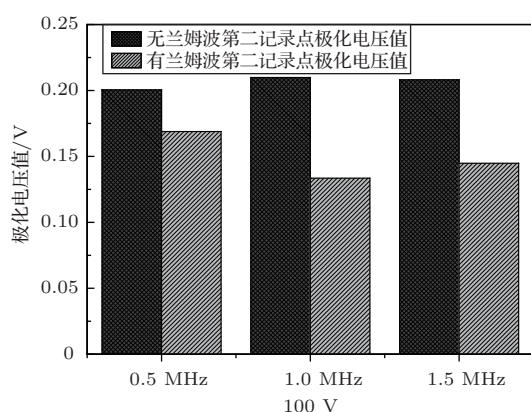


图6 激励电压100 V时的各激发频率下的极化电压值及无兰姆波时的极化电压值

Fig. 6 Polarization voltage values at different excitation frequencies at 100 V excitation voltage and without Lamb wave

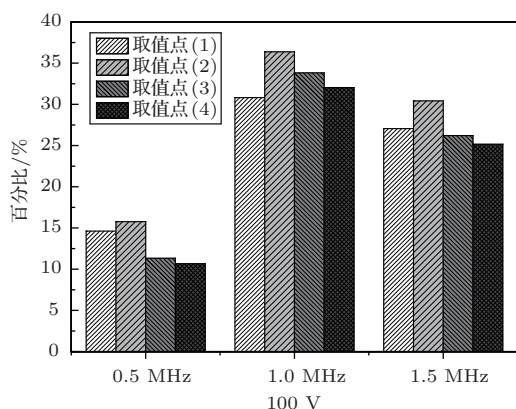


图7 激励电压100 V时的各激发频率下的极化电压优化百分比

Fig. 7 Optimized percentage of polarization voltage at each excitation frequency at 100 V excitation voltage

3.2 极化电压优化值与激发电压的关系

图8与图9展示了当激发频率为1 MHz时,电池极化电压与压电陶瓷两端的激发电压的关系。当接通电路激发兰姆波时,电池端电压明显下滑,激发电压越大,测试时间-电压曲线及容量-电压曲线下滑幅度也越大。断开电路停止激发兰姆波后,电压

逐渐上升直至与未施加兰姆波的曲线相重合,这表明兰姆波对电池的极化电压有明显的优化效果。

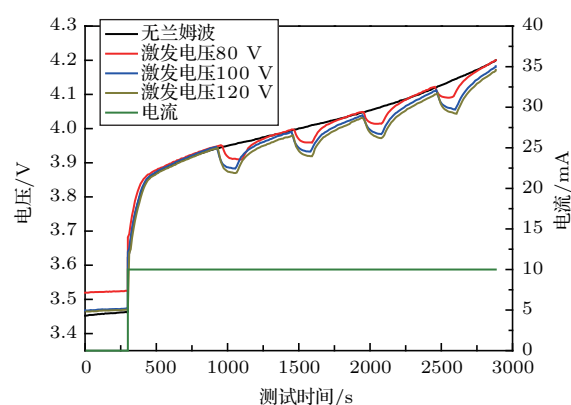


图8 锂电池测试时间-电压-电流曲线

Fig. 8 Test-time-voltage current curve of lithium battery

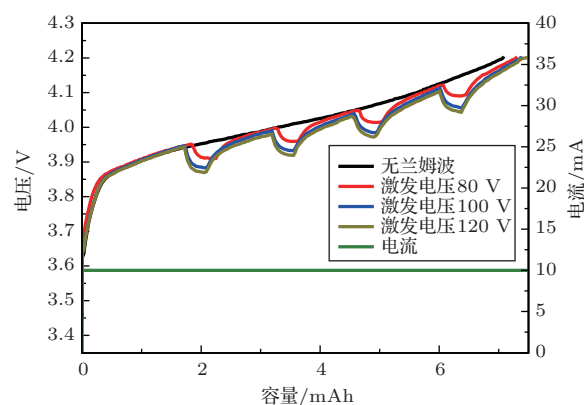


图9 锂电池容量-电压-电流曲线

Fig. 9 Capacity-voltage-current curve of lithium battery

图10表示压电陶瓷两端的激发频率固定为1 MHz时有兰姆波的第二记录点的极化电压值,由图可知,第二记录点无兰姆波的极化电压值为0.2098 V,而激发电压峰峰值为80 V、100 V、120 V时所产生的兰姆波作用下的电池极化电压值分别为0.1684 V、0.1335 V、0.1202 V。接通电路产生兰姆波后,电池的极化电压值均下降了,且在激发电压峰峰值为120 V时,电池的极化电压值最小。图11为激发频率为1 MHz时各激发电压下的极化电压优化百分比,由图可知,激发电压越大,极化电压降低的效果越显著。不同激发电压下极化电压降低幅度最大的均为第二阶段的测试点。压电陶瓷两端激发电压为80 V、100 V、120 V时对应的电池极化电压下降幅值分别为23.78%、36.37%、42.71%。

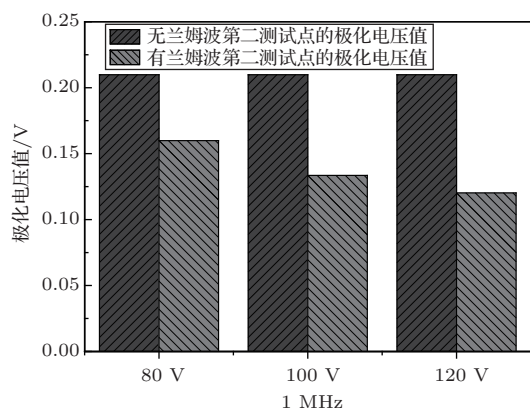


图10 激发频率1 MHz时的各激发电压下的极化电压值及无兰姆波时的极化电压值

Fig. 10 Polarization voltage values at excitation frequencies of 1 MHz and without Lamb wave

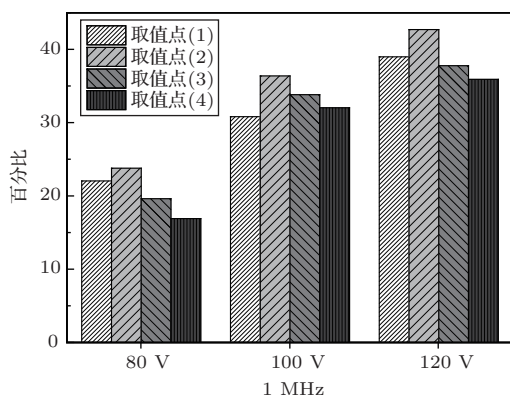


图11 激发频率为1 MHz时的各激发电压下的极化电压优化百分比

Fig. 11 Optimized percentage of polarization voltage at each excitation frequency at 1 MHz excitation frequency

3.3 兰姆波去极化与传统去极化对比

极化在充电过程中无法避免,且对电池的充电时间及循环寿命产生负面影响。一般而言缓解极化效应一般有两种方式,下面分别介绍这两种去极化方式并分别与本文所提出的兰姆波去极化进行比较:

(1) 自然消除,在充电过程中停止充电,欧姆极化立即降为零,浓差极化与电化学极化也得到一定程度的缓解。该方法需要在充电过程中加入搁置,这样就延长了电池的充电时间,降低了充电效率。因此兰姆波去极化相较于自然消除去极化有着缩短充电时间、提高充电效率的优势。

(2) 强制消除,对电池进行短时间的负脉冲,使得金属离子朝着反方向运动,缓解了电解液内的浓

度梯度,从而减轻了极化现象。应用负脉冲去极化需要确定负脉冲的幅值及宽度等参数,且不同电池所需要的负脉冲幅值及宽度参数并不相同。因此兰姆波去极化相较于强制消除去极化有着操作简单易实现的优势。

4 结论

本文利用兰姆波装置在锂离子电池上成功实现了电池极化电压的优化。该方法简单、高效、易于安装。通过实验数据的采集与分析,发现兰姆波的激发电压、激发频率影响电池极化电压变化特性。结果表明当激发电压一定时,电池的极化电压随着兰姆波激发频率的改变而变化,当兰姆波的激发频率位于压电陶瓷与电池的共振频率区间内时,电池极化电压取得最大优化幅值;在激发频率保持不变时,锂电池极化电压优化幅值随激发电压的增大而增大。通过实验数据可知,当兰姆波的激发频率越接近共振频率,激发电压较大,电池的极化电压优化幅值也就越大。

通过实验所得出的特性关系为锂离子电池极化电压的优化提供了充分的条件。实验中,尽管只使用了LIR1220钴酸锂离子电池这一代表性电池,探究了电池极化电压优化特性,但是利用兰姆波优化极化电压的方法,可以被应用到其他锂电池上,为实现锂电池极化电压的优化提供了技术支持。

参 考 文 献

- [1] 余海洋. 锂离子电池极化电压的优化分析[J]. 电子器件, 2019, 42(2): 108-111.
Yu Haiyang. Optimization analysis of polarization voltage of lithium-ion battery[J]. Chinese Journal of Electron Devices, 2019, 42(2): 108-111.
- [2] Liu K, Li K, Ma H, et al. Multi-objective optimization of charging patterns for lithium-ion battery management[J]. Energy Conversion and Management, 2018, 159: 151-162.
- [3] 何亮明, 杜翀. 基于压降补偿的锂离子电池恒流充电方法[J]. 电源技术, 2015, 39(6): 1155-1157.
He Liangming, Du Chong. A new constant current charging method for Li ion battery based on voltage drop compensation[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2015, 39(6): 1155-1157.
- [4] 潘盛辉, 丁修乘, 郭毅锋. 锂离子动力电池脉冲快速充电实验研究[J]. 电源技术, 2016, 40(6): 1172-1175.

- Pan Shenghui, Ding Xiucheng, Guo Yifeng. Experimental study on pulse fast charging of lithium-ion battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2016, 40(6): 1172–1175.
- [5] 吴铁洲, 白婷. 间歇-正负脉冲蓄电池快速充电方法的研究[J]. 电子器件, 2014, 37(6): 1245–1250.
- Wu Tiezhou, Bai Ting. Research on intermittent-positive and negative pulse fast charging of lithium-ion battery[J]. Chinese Journal of Electron Devices, 2014, 37(6): 1245–1250.
- [6] Rajagopalan K D R, Weatherspoon M H. The effect of pulse charging on commercial lithium nickel cobalt oxide (NMC) cathode lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2020, 479: 229085.
- [7] 卢雅豪, 邓军. 一种锂电池快速充电方法的设计与实现[J]. 电子设计工程, 2020, 28(1): 113–117, 122.
- Lu Yahao, Deng Jun. Design and implementation of a fast charging method for Lithium batteries[J]. Electronic Design Engineering, 2020, 28(1): 113–117, 122.
- [8] Tietze S, Reibenweber M, Schlemmer J, et al. Investigation of the surface condition of an electrode after electropolishing under the influence of surface acoustic waves[J]. Physics Procedia, 2015, 70: 1039–1042.
- [9] Huang A, Liu H, Manor O, et al. Enabling rapid charging lithium metal batteries via surface acoustic wave-driven electrolyte flow[J]. Advanced Materials, 2020, 32(14): 1907516.
- [10] 鲁光涛. 基于兰姆波的薄壁结构损伤识别[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2017.
- [11] Nyborg W L. Acoustic streaming due to attenuated plane waves[J]. The Journal of the Acoustical Society of America, 1953, 25(1): 68–75.
- [12] Shiokawa S, Matsui Y, Ueda T. Liquid streaming and droplet formation caused by leaky Rayleigh waves[C]. Ultrasonics Symposium, 1989.
- [13] 董文. 纯电动汽车锂电池剩余电量管理技术研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2012.
- [14] 姚雷, 王震坡. 锂离子电池极化电压特性分析[J]. 北京理工大学学报, 2014, 34(9): 912–916, 922.
- Yao Lei, Wang Zhenpo. Polarization characteristics of the lithium-ion battery[J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2014, 34(9): 912–916, 922.
- [15] Dubarry M, Liaw B Y. Identify capacity fading mechanism in a commercial LiFePO₄ cell[J]. Journal of Power Sources, 2009, 194(1): 541–549.
- [16] 刘秋降. 基于极化电压特性锂电池优化充电研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2014.