

蓄电池内压测试仪的开发与应用*

张克择¹ 郑敏信² 王倩¹ 姜豫皖¹

(1. 中国科学院上海微系统与信息技术研究所 上海 200050; 2. 北京航空航天大学 北京 100083)

摘要: 开发了一种蓄电池内压测试仪,集成了高性能的压力传感器和蓄电池相配套的传感器封装结构及压力采集与数据存取的软硬件。该测试仪既适用于以水溶液为电解质的蓄电池的内压测量,也可用于以有机溶液为电解质的锂离子电池。由于其精度高,可定量检测电池内部气体的压力,操作简便、响应速度快,可实现电池内压的在线测量及数据储存。用该仪器测试了D型氢镍电池的稳定内压,结果表明,稳定内压与电池的荷电状态呈线性关系;研究了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiCoO}_2$ 及 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 18650型锂离子电池活化及随后充放电过程的内压变化,定量描述了钛酸锂电池的气胀行为。

关键词: 蓄电池;压力传感器;测试仪

中图分类号: TM 912 TP212.1 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 460.4020

Development and application of a battery internal pressure tester

Zhang Jingze¹ Zheng Minxin² Wang Qian¹ Lou Yuwan¹

(1. Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;

2. Beijing University of Aeronautics and Astronautics 100083, China)

Abstract: A battery internal pressure tester with high performance pressure sensors, matching package structure and data collecting and storing software and hardware has been developed. This system is applicable to batteries with either aqueous or organic electrolyte. With high precision, it can determine battery internal pressure quantitatively. Meanwhile, it is simple to handle and responds quickly, which makes it possible for in situ measurement of a battery's internal pressure. In the test of a nickel metalhydride (MH-Ni) batteries, results show that there is a linear relationship between stable internal pressure and state of charge. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiCoO}_2$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 18650 type batteries have also been investigated, and a quantitative description of the gassing behavior has been given.

Keywords: battery; pressure sensors; tester

1 引言

蓄电池的内压是由于充放电或搁置过程中产生了气体所形成的压力。以水溶液为电解质的氢镍、镉镍及铅酸电池,除电池制造过程带入的少量空气(21%的 O_2 及78%的 N_2)外,在过充电及高倍率充电过程中正极析出 O_2 及负极析出 H_2 均不可避免,同时, O_2 扩散到负极,与负极中的活性物质经过化学或电化学反应而消耗。电池内部的 N_2 、 O_2 及 H_2 分压的总和就是水溶液为电解质的蓄电池的内压。对于水溶液为电解质的蓄电池,如果气体消耗反应的速度低于气体产生的速度,多余的气体来不及被消耗掉,就会造成电池内压升高,严重情况下还会导致电池爆炸。以有机溶液为电解质的锂离子电池也存在产气问题^[1]。在高温环境中存储、过充电及过放电过程中,会产生烷烃和烯烃类气

体、 H_2 和 CO_2 等。严重的过充电及过放电造成的电池内压急剧升高均会导致锂离子电池断路或爆炸,是其最主要的失效模式之一。蓄电池的内压主要受电池材料、制造工艺、结构及充放电制度等因素影响,一般要求电池内压必须维持在适当的水平,以保证电池内部为封闭体系,否则,会缩短电池寿命,还可能产生安全隐患。

因此,蓄电池内压的精准测试是极为重要的。陆君涛^[2]、杨汉西^[3]、陈延禧等人^[4]分别用质谱法、电阻应变法和机械应变法探索了氢镍电池内压的无损测量,但存在结果精度偏低(精度 ± 1 atm)、受环境影响大(振动、粉尘等)等问题。本文用精确的压力传感器直接感应电池内部压力,不受大气压、温湿度、振动、钢壳等外部条件干扰,可更准确地反应电池内压的实际情况。

该测试仪集成了高性能的压力传感器、与蓄电池相配套

收稿日期:2014-08

* 基金项目:国家自然科学基金(51277173,21373257)、上海市科委(11JC1414600)资助项目

的传感器封装结构及压力采集与数据存取的软硬件。相关内容已申请国家专利^[5-7]。本文用该测试仪分别对氢镍及锂离子电池进行了内压的定量测试,最小变化不足1 psi,为蓄电池研究提供了传统内压测试无法获得的数据信息。

2 蓄电池内压测试模块的构成

内压测试模块的构成如图1所示。连接好的内压测试模块及待测电池的实物照片如图2所示。



图1 内压测试模块的构成



图2 电池内压测试模块及待测电池

2.1 压力传感器的选择

本文采用的压力传感器^[8],需满足以下要求:

- 1) 在强碱性环境下长期(≥ 5 年)工作性能稳定,同时,传感器还必须耐锂离子电池中少量的氢氟酸腐蚀;
- 2) 量程10 atm,精度 ± 1 psi(1 atm=14 psi);
- 3) 电池有效服务期内零点不漂移;
- 4) 响应时间在100 ms以内;
- 5) 在电池可能所处的高低温下($-40 \sim 80^{\circ}\text{C}$)性能稳定^[9];
- 6) 机械强度高,耐冲击振动;
- 7) 价格合理,每只在100元以内。

2.2 压力传感器与蓄电池的封装

制作含压力传感器电池的关键之一是在蓄电池中的封装,即要求含有压力传感器的电池机械封装后密封性好,不泄气、不漏液。氢镍电池中分别采用了内置式和外置式两种(图3),外置式的电池内压测试装置,需要将压力传感器接触的电池底面小心钻一个1 mm直径的圆孔,再加上O形圈,通过底面的紧固件拧紧,密封。具有更换待测电池方便的特点。内置式尽管首次封装较麻烦,但其结构紧凑,具有和待测电池同样的外壳尺寸,便于将之组合于电池组中。两种压力传感器的安装方式均已申请了专利,其

中内置式的已授权^[5]。



图3 压力传感器与蓄电池封装的两种形式

2.3 内压测试模块的设计

以外置式压力传感器为例,选用的压力传感器型号为MSP300-100-P-2,可适用于对气压、液压的检测,甚至较恶劣的介质环境,如污水、蒸汽、轻度腐蚀性液体和气体。压力腔采用17-4PH不锈钢单件一体式结构加工而成,其标准压力接口采用1/4NPT外螺纹接头,因而可以保证较好的密封性能。

本测试模块具有16个内压测试通道,采用12位A/D转换模块,采样精度可达到0.025%,采样速度为1 ms/通道,由于每个通道都做了25个采样数据点的均值处理,内压测试模块的数据更新周期为400 ms/圈;具有RS232接口^[10],通过运行于PC的监控软件可将测试的压力数据保存,备用。

传感器的信号接口定义如表1所示,传感器供电电源为5 V,输出信号为差动信号,通过Out+和Out-这两个引脚输出,要求的负载电阻大于1 M Ω 。在压力为0时,Out+和Out-的输出均为2.5 V,满量程时Out+与Out-的差为100 mV。可以看出,该传感器的输出信号特点是电压力小、带载能力弱。

表1 压力传感器信号接口定义

信号	V _{cc}	Gnd	Out+	Out-
说明	供电电源,5V	电源地	输出信号+	输出信号-

根据上述特点,设计的信号处理电路如图4所示。传感器的输出信号Out+和Out-分别连接到In+和In-,

A1、A2 为普通运算放大器，A3 为仪表放大器， R_1 为电阻。单片机的 A/D 转换模块的输入电阻约为 50 k Ω ，远小于传感器的带载能力，所以传感器的输出信号先连接到运算放大器 A1、A2，随后连接到单片机的 A/D 转换通道。仪表放大器 A3 对输入的差动信号进行放大^[11]，通过 R_1 可以调节放大倍数，对 A3 的输出进行 A/D 采样就可以得到压力值。当压力传感器未连接时，本信号处理电路的输入端 In+ 和 In- 处于悬空状态，这样会导致仪表运算放大器 A3 的输出不定，得到错误的压力值。所以本设计中同时对 Out+ 和 Out- 的值进行了采样，只有 Out+ 和 Out- 的值在正常范围内才认为连接有压力传感器。

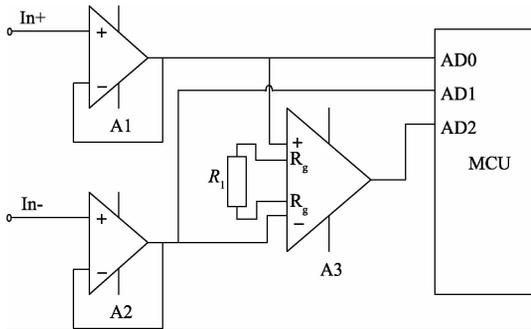


图 4 压力传感器信号处理电路

本内压测试仪可实现对 16 路传感器的信号同时监测，每个传感器都有 3 个被测信号，一般的单片机或者 A/D 转换芯片都没有如此多的 A/D 转换通道。设计中采用了多路选择器来实现对 16 路传感器信号的巡检^[12]，如图 5 所示。16 路传感器信号连接在 2 个多路选择器的输入端，通过单片机的 I/O 口来控制多路选择器的输入通道，然后把选择的传感器信号接入到信号处理电路。

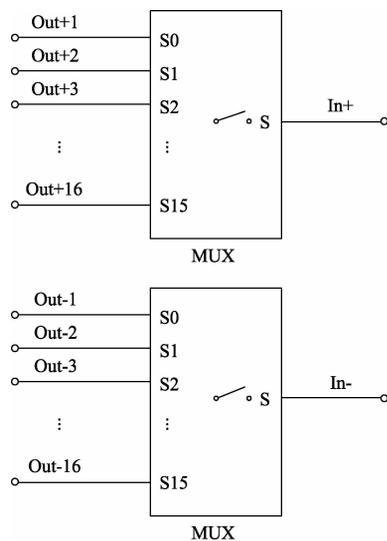


图 5 通过多路选择器连接 16 路压力传感器信号

运行于 PC 的监控界面如图 6 所示，可以对 16 个压力传感器的数据(以及是否连接)进行显示，并保存。



图 6 内压测试仪的监控界面

3 内压测试仪在蓄电池研究中的应用

3.1 氢镍电池静置条件下的稳定内压

氢镍电池具有较高的功率密度和安全性，是目前混合动力车(HEV)中得到最大规模使用的电池系列，由于稳定后的氢镍电池内压一般只在 1 atm 左右，目前国内研究者普遍采用的通过电阻应变、机械应变等间接测量方法所获结果精度偏低。国外的研究者如 Cuscueta 等人^[13]研究了一个密封的镍氢(Ni-MH)电池在不同的充、放电电流和荷电态(SOC)下产生的气体压力，以确定电池充放电的最佳工艺。

采用本测试仪，对额定容量为 6 Ah 的 D 型氢镍电池在不同温度下的稳定内压进行测试，结果如图 7 所示，表明随温度升高，电池的稳定内压逐渐升高，且均与电池的荷电状态(SOC)呈线性关系，该结果使得氢镍电池静置条件下的稳定内压有望用于电池 SOC 的估算。这对于 HEV 应用是非常重要的，因为不准确的 SOC 估算会明显降低能量效率和电池组的使用寿命。如果采用传统的内压测试方法，很难获得这一规律性的结果。

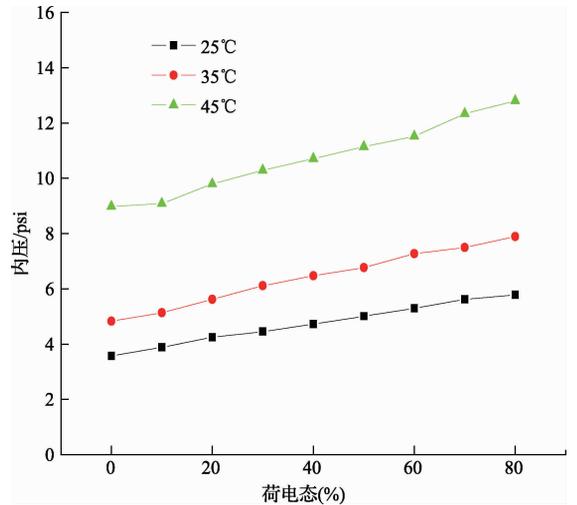


图 7 氢镍电池不同温度下的稳定内压与荷电态的关系

3.2 钛酸锂电池的气胀研究

以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为负极的锂离子电池凭借安全性好、循环

寿命长、输入输出功率高、高低温性能好等特性在 HEV、电网削峰填谷,储存风能、太阳能和潮汐能等领域具有广阔的应用前景,已成为电池行业关注的热点。但钛酸锂基锂离子电池的气胀问题是制约其实际应用的最大障碍。由于该系列电池在化成、储存以及循环过程中都会持续生成气体,特别是在初期,其生成的气体量较小,不易精确测量。

采用上述内压测试仪研究了额定容量为 1.0 Ah $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiCoO}_2$ 18650 型电池活化及倍率测试过程中的内压变化,如图 8 所示。图(a)电池活化的充放电制度为:0.02 A 充电 1 h,0.1 A 充电至 2.7 V,2.7 V 恒压充电至截止电流 0.02 A,静置 12 h,0.5 A 放电至 1.5 V;图(b)电池倍率测试的充放电制度为:1 A 充电至 2.7 V,2.7 V 恒压充电至截止电流 0.05 A,静置 10 min,1 A 放电至 1.5 V,静置 10 min,之后两次循环充电过程同上,放电电流分别设为 2 A、3 A,且放电后静置时间为 30 min,以使电池冷却至室温。结果表明:

1)在首次 0.1 A 电流活化过程中,电池的内压从 0 psi 快速增加至 1.8 psi,最终稳定为 1.75 psi,随后的静置及 0.5 A 放电测试中,内压变化忽略不计;

2)在倍率测试过程中,充电时内压均存在先降低后升高的过程,放电时内压持续增加。

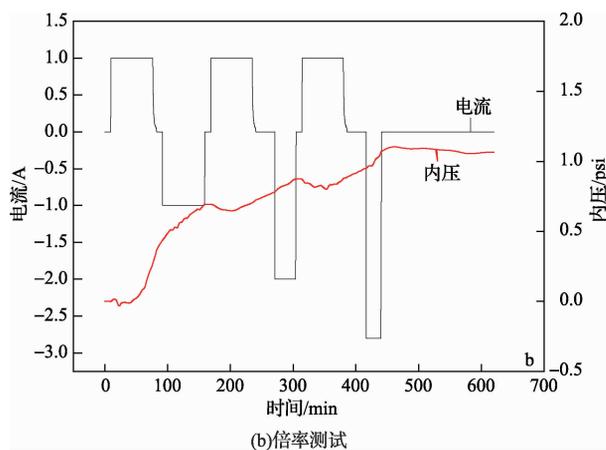
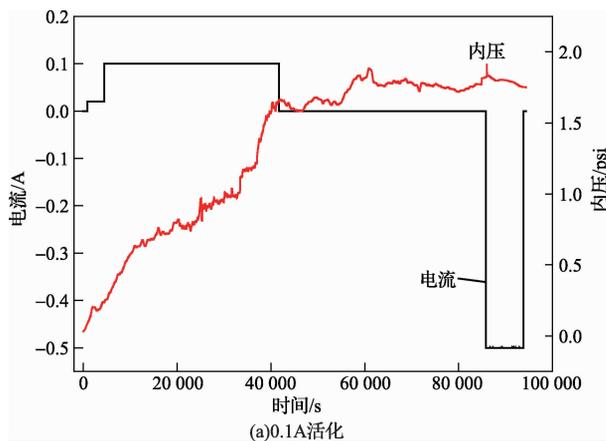


图 8 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiCoO}_2$ 电池内压变化

另外,研究了额定容量为 0.8 Ah $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 18650 型电池活化及随后充放电过程的内压变化,如图 9 所示。电池的充放电制度为:0.016 A 充电 1 h,0.08 A 充电至 2.7 V,2.7 V 恒压充电至截止电流 0.016 A,静置 12 h,0.4 A 放电至 1.5 V,静置 10 min,0.4 A 充电至 2.7 V,2.7 V 恒压充电至截止电流 0.016 A,静置 10 min,0.8 A 放电至 1.5 V,静置 24 h。结果表明:

1)在首次 0.1C 电流活化过程中,电池的内压从 0 psi 快速增加至 22.8 psi;

2)在后续 0.5C 放/0.5C 充/1C 放过程中,内压最终升至 37.7 psi,其中 0.5C 充电时内压存在先降低后升高的过程,内压绝对变化值仅约 0.6 psi;

3)后续静置过程中,内压持续升高。这些数据国内外尚未见报道。

该结果表明,即使在正常的充放电及静置过程中,钛酸锂电池也可能存在气体的生成与消耗过程,这为其析气机理的研究奠定了良好的实验基础。

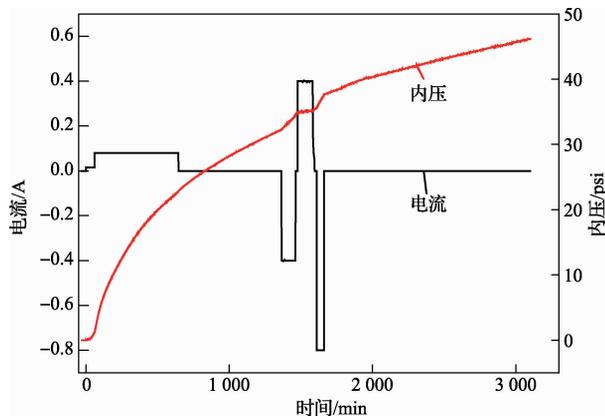


图 9 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 电池内压变化

4 结 论

开发的蓄电池内压测试仪集成了高性能的压力传感器、和蓄电池相配套的传感器封装结构及压力采集与数据存取的软硬件。用之研究了在不同温度下氢镍电池静置条件下的稳定内压与 SOC 的变化,其内压绝对值为 3~12 psi;研究了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiCoO}_2$ 及 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 18650 型锂离子电池活化及随后充放电过程的内压变化,定量描述了钛酸锂电池的气胀行为。该测试仪有望在蓄电池研究方面发挥更大的作用。

参考文献

- [1] 陈伟峰. 软包装锂离子电池产气机理研究和预测[D]. 北京:清华大学,2012.
- [2] 周晓荣,陆君涛,刘佩芳. 充电过程中 Ni-MH 电池内气体变化的非入侵性质谱检测[J]. 广东化工,2007,34(7): 115-118.

(下转第 111 页)