



基于分数阶阻抗模型的锂离子电池漏液故障诊断

刘伟斌¹, 黄志成¹, 易斌², 黄铭锐¹, 张梦麟¹, 郭豪腾²

(¹广东电网有限责任公司东莞供电局, 广东 东莞 523000; ²广东新型储能国家研究院有限公司, 广东 广州 510000)

摘要: 随着电动汽车市场占有率的攀升, 锂离子电池呈现出爆发式增长和规模化应用, 安全仍然是电池面临的最大挑战。受制造工艺缺陷影响, 商用锂离子圆柱电池顶盖处易在摩擦与挤压作用下破损, 导致内部电解液接触空气并发生泄漏。锂离子电池电解液泄漏故障不仅影响单体能量的存储和释放, 也可能会引起短路, 甚至导致起火的风险, 对电池运行安全构成严重威胁。为准确识别漏液电池, 本研究设计了电池电解液泄漏故障模拟实验, 开展漏液电池和正常电池的循环老化和电化学阻抗谱测试, 并基于交流阻抗谱数据建立了电池二阶分数阶等效阻抗模型。利用自适应遗传算法辨识了模型参数, 揭示了正常电池与漏液电池阻抗模型参数的演变规律。最终, 利用决策树分类算法对提取的故障特征样本进行训练与测试。为降低单次样本划分带来的随机性影响, 本工作进行了100次重复样本划分与故障诊断, 并计算准确率、精确率、召回率和特异性的平均值以评估模型分类性能。同时, 设置不同的训练集与测试集分配比例, 对各条件下的分类结果进行了对比分析。并且, 将单一电池独立作为测试对象, 其余电池作为训练样本开展跨电池故障诊断, 以进一步验证所构建模型对未知电池的泛化能力, 为锂离子电池安全预警奠定了重要基础。

关键词: 电解液泄漏; 电化学阻抗谱; 二阶分数阶阻抗模型; 自适应遗传算法; 决策树分类算法

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0594

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 10-4148-13

Diagnosis of lithium-ion battery leakage fault based on fractional-order model parameters

LIU Weibin¹, HUANG Zhicheng¹, YI bin², HUANG Mingrui¹, ZHANG Menglin¹, GUO Haoteng²

(¹Dongguan Power Supply Bureau of Guangdong Power Grid Corporation, Dongguan 523000, Guangdong, China;

²National Institute of Guangdong Advanced Energy Storage Co., Ltd, Guangzhou 510000, Guangdong, China)

Abstract: With the continuously increasing market share of electric vehicles, lithium-ion batteries are experiencing explosive growth and large-scale application. However, safety remains the greatest challenge in battery technology. Due to manufacturing defects, commercial cylindrical lithium-ion batteries are prone to damage of the top cover under friction or compression. Such damage leads to exposure of the internal electrolyte to air and its subsequent leakage. Electrolyte leakage not only affects the storage and release of energy in individual cells but also causes external short circuits and fire hazards, posing a serious threat to battery operational safety. Hence, it is critical to accurately identify leaking batteries. To this

收稿日期: 2026-07-08; 修改稿日期: 2026-07-23。

基金项目: 南方电网科技项目 [031900KC24040028 (GDKJXM20240438)]。

第一作者: 刘伟斌 (1986—), 男, 硕士, 高级工程师, 从事配电设备运行, E-mail: 706360854@qq.com; 通信作者: 郭豪腾, 硕士, 从事锂离子电池故障诊断技术与早期预警, E-mail: 23126280@bjtu.edu.cn。

引用本文: 刘伟斌, 黄志成, 易斌, 等. 基于分数阶阻抗模型的锂离子电池漏液故障诊断[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(10): 4148-4160.

Citation: LIU Weibin, HUANG Zhicheng, YI bin, et al. Diagnosis of lithium-ion battery leakage fault based on fractional-order model parameters [J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(10): 4148-4160.

end, this study designed a simulation experiment to identify electrolyte leakage faults, conducted cycle aging tests and electrochemical impedance spectroscopy measurements on both leaking and normal batteries, and established a second-order fractional-order equivalent impedance model based on AC impedance data. Model parameters were identified using an adaptive genetic algorithm to reveal the evolution patterns of impedance parameters between normal and leaking batteries. Finally, a decision-tree classification algorithm was used to train and test the extracted fault feature samples. Further, 100 repeated sample divisions and fault diagnoses were performed to reduce the randomness caused by single sample partitioning. The average values of accuracy, precision, recall, and specificity were calculated to evaluate the model's classification performance. Additionally, different training-to-testing set ratios were tested, and classification results obtained under various conditions were compared and analyzed. Furthermore, a cross-battery fault diagnosis was conducted by taking one battery as the testing object and the rest as training samples. The diagnosis results further validated the model's generalization capability for unknown batteries, laying a solid foundation for early warning systems for lithium-ion battery safety.

Keywords: electrolyte leakage; electrochemical impedance spectroscopy; second-order fractional-order impedance model; adaptive genetic algorithm; decision tree classification algorithm

得益于高能量^[1]、长寿命^[2]、低自放电率^[3]等优势，锂离子电池作为纯电动汽车的核心动力，在“双碳”目标的引领下实现了产业的高速增长和规模化应用^[4]。然而在大规模生产的过程中，缺陷电池不可避免地流入市场^[5]，并且锂离子电池在实际使用过程中可能会因为磕碰、挤压造成电池故障。其中，电解液泄漏故障具有一定的隐蔽性，不仅会使电池性能衰减，而且会造成起火、爆炸等危害^[6]。目前，关于锂离子电池漏液故障诊断的研究与方法很少，主要的检测方法分为基于传感器和基于数据驱动。文献[7]开发了一种基于双壁碳纳米管结构的微型传感器，使其能够与电解液挥发产生的DMC蒸汽发生反应，改变其电导率，从而实现电池漏液的故障诊断。文献[8]开发了一种基于Co/Pb掺杂SnO₂的电导传感器，其气敏机制基于载流子耗尽层模型，当SnO₂接触到DMC时，气体与吸附的氧负离子反应，释放被捕获的电子，导致电阻下降。然而受限于实际的使用场景和成本，气体传感器并不能大规模用于动力和储能环境中，测试结果会受到多方面环境因素的影响，并且电池包规模庞大，少量的传感器无法精确定位漏液电池，大量的传感器又增加了成本。所以，需要采集锂离子电池的电信号为漏液故障诊断提供依据。相较于仅依靠外部气体浓度变化进行故障判断的

方法，基于电化学阻抗谱（electrochemical impedance spectroscopy, EIS）的电信号分析能够直接反映电池内部电化学状态变化，并通过不同阻抗参数的演变揭示漏液故障对离子传输、界面反应及极化过程的影响机制，因此在故障机理研究方面具有更明显优势。

电化学阻抗谱是一种有效检测电池电化学特性且无损的检测工具^[9]。电子的固相传导、离子的固液相扩散和界面反应过程在电池内部发生的难易程度和响应快慢不同，它们主导了电池不同频率范围的阻抗特性。高频阻抗（1~1000 Hz）通常表现为电池固相欧姆内阻、液相欧姆内阻等；中频阻抗（0.1~10 Hz）表现为电池SEI膜阻抗与电荷传递阻抗；低频阻抗（1 mHz~1 Hz）为扩散特性^[10]。二阶分数阶等效阻抗模型拟合阻抗数据，其RQ并联环节对应电化学阻抗曲线上的各个电化学过程^[11]。辨识得出特征参数，可以直观地了解到电池发生电解液泄漏故障时阻抗参数的变化。

本研究设计了电解液泄漏故障模拟实验以获取故障样本，随后对故障电池与正常电池进行循环老化测试，并定期进行EIS测试以分析漏液电池容量及阻抗的演变规律。利用二阶分数阶等效阻抗模型拟合EIS曲线，获取不同老化状态下故障电池与正

常电池模型参数,进一步利用决策树进行故障分类以实现漏液电池诊断^[12]。本方法主要面向实验室条件下的离线检测与电池老化机理分析。尽管宽频EIS测试过程较为复杂,但其能够提供丰富的电化学响应信息,通过等效电路模型参数辨识可实现对电池内部不同衰退机制的解析。

1 漏液电池实验设计及外部性能参数演变

1.1 电解液泄漏故障模拟方案

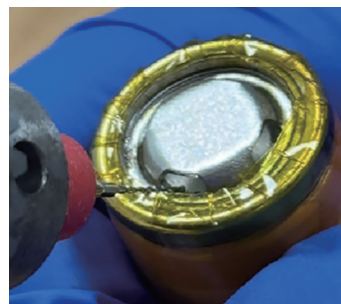
为了模拟商用锂离子电池在实际使用过程中因电解液泄漏而失效的故障,实验选择了18650型磷酸铁锂电池,正极材料为磷酸铁锂,负极材料为石墨,标称容量为1.6 Ah,充电截止电压为3.6 V,放电截止电压为2 V。锂离子电池电解液泄漏程度受漏液位置、持续时间及与空气接触面积等因素影响。通过对实际漏液故障电池的失效追溯发现,商用圆柱电池顶盖区域由于集流结构、密封组件及焊接区域较为集中,易受到制造工艺缺陷、长期机械摩擦或外部挤压作用影响,导致壳体完整性破坏,使内部电解液与外界环境接触并发生泄漏。由于实际服役过程中产生的漏液电池通常会被及时隔离、回收或报废,难以满足连续、可控的实验研究需求。因此,为实现对漏液过程的可重复模拟,本工作选取圆柱电池顶盖作为模拟泄漏位置,如图1(a)所示。由于实际漏液故障的形成过程具有较强的随机性,其破损位置、开口尺寸及泄漏速率受到损伤类型和服役条件影响,可能存在较大差异。相比之下,机械钻孔方法能够人为构建稳定、可控的泄漏通道。与顶盖钻孔的漏液触发机制相比,密封失效主要发生于顶盖、极柱及焊接区域等密封界面处,通常具有渐进性,其泄漏速率受到密封老化程度和环境因素影响;机械挤压破损不仅会造成壳体开裂和电解液泄漏,还可能伴随电芯变形、隔膜损伤以及内部极片结构变化等机械耦合效应;腐蚀漏液则通常经历较长时间的材料退化过程,可能伴随金属腐蚀、腐蚀产物生成以及局部结构强度下降等复杂变化。尽管顶盖钻孔无法完全复现密封失效、挤压破损或腐蚀导致的复杂损伤演化过程,但不同诱因引起的漏液故障最终均表现为电解液泄漏、电极/电解液界面状态变化以及电化性能衰退。因此,采用顶

盖钻孔方式能够有效模拟漏液故障发生后的主要影响过程,为研究漏液状态下电池电化响应特征提供可靠的实验基础。

电池内部的正极与顶盖相连,负极与电池壳体连接,而电池的底部壳体与圆柱的外圈壳体是一体的。在实际工作的过程中,为了防止电池的正负极短接,在侧面外壳用橘色塑料壳将整个负极包裹,只露出正极的极盖。为模拟电池顶盖处漏液故障,在顶盖位置采用手持式电钻进行打孔处理。所选钻头为硬质合金材质,能够较容易地在电池顶盖开孔。由于顶盖外侧存在钢制盖帽保护,钻头还需具备较细且足够长的结构,以便穿过盖帽预留缝隙完成钻孔操作。在钻孔过程中,应严格避免钻头与盖帽接触,以防止钻头折断或电池受损。钻孔前,需先去除电池顶部的绝缘垫圈及绝缘外皮,使盖帽缝隙充分暴露,便于钻头进入。考虑到钻头具有导电性,为防止去除绝缘层后发生意外短路,在电池正负极隔离区域包覆绝缘胶带。整个操作过程中,需佩戴绝缘手套、护目镜及活性炭防护口罩,确保实验安全。实验中选用直径为0.6 mm的电钻,在各实验电池顶盖相同位置进行相同数量的钻孔处理,从而保证不同样品之间实验条件的一致性,电池的钻孔数量为2个,钻孔位置如图1(b)所示,另一个孔分布在对面。



(a) 18650 磷酸铁锂电池



(b) 电池钻孔过程

图1 锂离子电池漏液模拟

Fig. 1 Electrolyte leakage simulation experiment of lithium-ion battery

当锂离子电池触发电解液泄漏故障后，除了需要进行 EIS 实验，还要进行循环实验，以确保正常电池和故障电池衰减到同一容量保持率时，对比特征参数的变化。为尽可能降低电池个体差异对实验结果的影响，在正式实验开始前，对候选电池逐一进行了初始 EIS 测试，对其初始阻抗特性进行筛选。在测试条件一致的情况下，选取初始阻抗特征最为接近的 10 只电池作为最终实验样本，其中包括 8 只漏液电池和 2 只正常电池。开展循环老化测试，并以容量保持率作为电池老化程度的表征指标。当正常电池 N1、N2 的容量保持率分别达到 95%、90%、85% 和 80% 时，暂停循环测试并进行 EIS 阻抗测试。对于漏液电池，则根据预设的容量保持率进行分组测试：L1、L2 在容量保持率达到 95% 时进行 EIS 测试，L3、L4 在 90% 时进行 EIS 测试，L5、L6 在 85% 时进行 EIS 测试，L7、L8 在 80% 时进行 EIS 测试。通过上述测试方案，获取不同老化程度下正常电池与漏液故障电池的阻抗特征，为后续特征参数提取及故障诊断提供数据基础。具体实验方案及电池编号如表 1 所示。

表 1 性能测试容量保持率与电池状态对应关系		
Table 1 Performance test capacity retention rate versus battery state correspondence		
性能测试时容量保持率	电池状态	电池简称
95%	正常	N1、N2
	故障	L1、L2
90%	正常	N1、N2
	故障	L3、L4
85%	正常	N1、N2
	故障	L5、L6
80%	正常	N1、N2
	故障	L7、L8

1.2 循环老化及 EIS 测试

循环测试实验平台采用用于电池充放电的 Arbin-LBT、用于使电池 25℃ 下进行实验的温箱泰斯特 SPX-150BIII。充电采用电池手册提供的恒流恒压（constant current constant voltage, CCCV）方式，0.5 C 恒流充电至 3.6 V，再以 3.6 V 恒压充电至电流衰减为 0.05 C。充电结束后，静置 15 min，采用大小为 2 C 的电流放电至 2 V。静置 15 min 后再次回到恒流充电的步骤，以此为一个循环周期，

一天大约可以进行 7 次循环。每次实验设定电池进行 50 次循环的充放电，当循环的充电容量保持率达到设置的目标值时，使用当前充电的容量大小作为后续容量标定和 EIS 测试的充电倍率参考进行性能测试。当正常电池和故障电池的容量保持率衰减为 80% 时，停止实验。

性能测试实验平台采用用于 EIS 测试的电化学工作站 Bio-logic VMP-300。EIS 测试是对未知的电化学系统施加电流小扰动，通过测试电压响应从而获取不同频率下阻抗的幅值、相角、实部和虚部，将在不同频率点下测得的实部与负虚部作为横坐标与纵坐标绘制成 Nyquist 图，从而分析电池阻抗。在 EIS 测试前，所有电池均静置至少 1 h，以确保电池达到稳定状态并减小极化效应对测试结果的影响。为研究不同荷电状态（state of charge, SOC）下电池阻抗特征，分别选取 10%、20%、30%、60% 和 90% SOC 作为测试点，覆盖电池低、中、高 SOC 运行区间。测试过程中施加正弦交流扰动电流，并控制电压响应幅值不超过 10 mV，以保证测试处于线性响应范围内。测试频率范围设置为 10 mHz~100 kHz，每个 10 倍频程设置 10 个测试频率点，以获得完整的频域阻抗响应信息。

在超高频段，阻抗谱的测试往往受到寄生电感的影响出现电感效应，这部分阻抗主要受接线等连接结构和测试仪器元件的影响，如果在参数辨识的过程中保留超高频电感区的数据，可能会导致模型参数的误差，降低准确性，一般忽略不计^[13]。所以在后续进行参数辨识的过程中，剔除了频率大于 1 kHz 的阻抗谱数据进行辨识。

1.3 故障电池外部参数演变规律

图 2 展示了正常电池与漏液电池在循环过程中的容量衰减行为。由容量衰减曲线可以看出，漏液电池的容量衰减速率明显高于正常电池，其容量下降速率约为 1%/天，而正常电池仅约为 0.2%/天。随着循环过程的持续进行，漏液电池的容量衰减速率逐渐加快。在前 70 次循环过程中，漏液电池容量呈近似线性衰减趋势；随后，容量衰减逐渐偏离线性规律，表现出明显的非线性加速衰退特征。当电池容量保持率降低至初始容量的 80% 时，漏液电池仅完成约 110 次循环，而正常电池可实现约 2600 次循环。结果表明，漏液故障会显著加速电池容量衰退过程，并导致循环寿命大幅缩短。

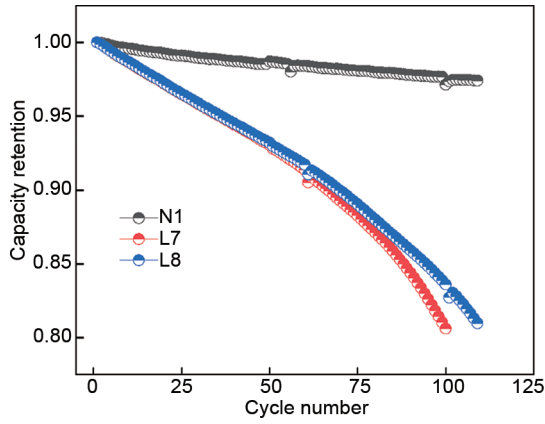


图2 电池容量衰减曲线

Fig. 2 Battery capacity degradation curve

图3展示了正常电池与故障电池在循环老化至特定容量保持率节点时, 60%SOC下的EIS曲线, 可以看出正常电池与故障电池都随着循环老化整体曲线向右偏移。具体表现为, 曲线与实轴的交点向右移动, 中高频区的半圆向右偏移并且半圆直径越来越大, 低频区斜线段更长、更陡。说明故障导致内部离子传输受阻、电荷转移阻抗和扩散阻抗显著增大。在相同容量保持率下, 故障电池阻抗均大于正常电池, 故障电池的阻抗增长与正常电池相比更加明显。虽然故障电池的循环时间较短, 但是由于漏液故障的影响, 会加剧电池内部极化和传输受限, 促使电池更快地进入快速劣化阶段。

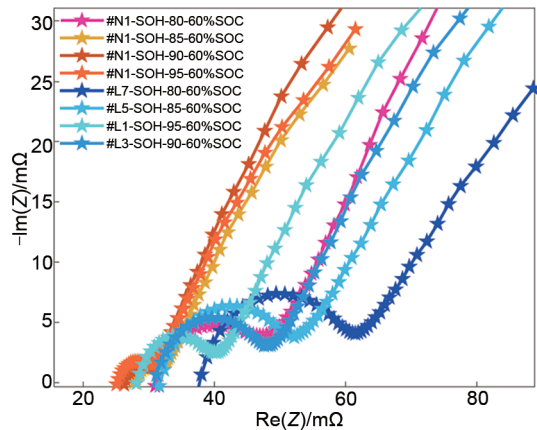


图3 60%SOC阻抗变化规律

Fig. 3 The impedance variation pattern at 60% SOC

2 分数阶模型建立与参数辨识

2.1 二阶分数阶等效阻抗模型建立

锂离子电池等效阻抗模型主要用来描述电池交流阻抗特性, 传统的电池模型大多采用二阶RC的

电路模型^[14], 本工作以二阶RC电路模型为基础, 建立二阶分数阶等效阻抗模型描述电池的阻抗^[15]。在实际的EIS曲线中, 中高频的半圆弧并不是一个标准半圆, 而是一个带有一定偏移的偏移圆。这种现象可能是电极的内部粒子表面粗糙导致的, 利用电阻和恒相位元件的并联模块代替原来电阻和电容的并联模块可以更好地描述锂离子电池的电化学性能^[16], 从而得到的锂离子电池各部分阻抗对应关系如图4所示。

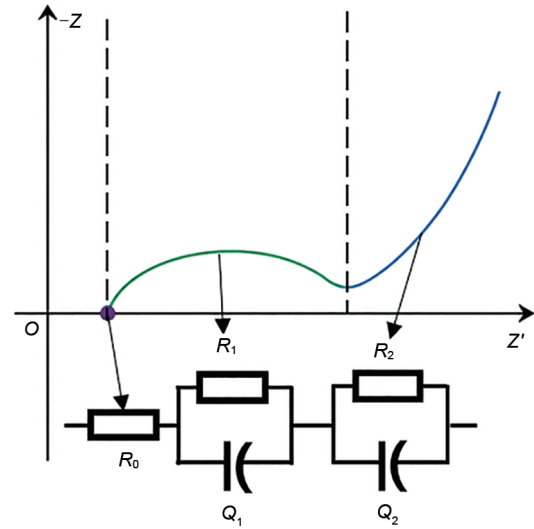


图4 各部分阻抗对应关系

Fig. 4 The corresponding impedance relationships of each part

电阻和常相位元件并联的阻抗表达式为:

$$Z(j\omega) = \frac{R}{1 + RC(j\omega)^\alpha} \quad (1)$$

其中, α 代表常相位元件的阶数, 在奈奎斯特图中, 电阻 R 和常相位元件 Q 的并联模块是一个以 $(R/2, -[R\cot(\alpha\pi/2)]/2)$ 为圆心, 半径为 $R/2\sin(\alpha\pi/2)$ 的偏移圆。

在等效阻抗模型中, R_0 表示电池的欧姆内阻, R_1 、 R_2 表示电池的极化内阻, Q_1 、 Q_2 表示电池的极化电容。该模型的阻抗表达式为:

$$Z = R_0 + \frac{R_1}{1 + R_1 Q_1 (j\omega)^{\alpha_1}} + \frac{R_2}{1 + R_2 Q_2 (j\omega)^{\alpha_2}} \quad (2)$$

2.2 参数辨识

在建立二阶分数阶等效阻抗模型以后, 需要对模型的各个参数进行准确的辨识才能保证模型能够准确地模拟电池真实的动态特性。待辨识的参数包括欧姆电阻 R_0 , 极化内阻 R_1 和 R_2 , 两个恒相位元

件的大小 Q_1 和 Q_2 ，以及恒相位元件的阶数 α_1 和 α_2 。遗传算法是借助达尔文的进化论的一种生物寻优算法，是一种全局优化的迭代算法^[17]。遗传算法以生物种群的繁殖、进化与遗传为基础，按照自然规律，通过不断地更新迭代，进而产生最好的个体的过程。自适应遗传算法在遗传算法的基础上，提高了算法的性能。在这个过程中，初始种群随机形成一组电池参数，计算适应度函数的数值，算法通过个体适应度的差异动态调整交叉率 (P_c) 与变异率 (P_m)，对于适应度较高的个体降低交叉与变异概率以保留其优良基因，而对于适应度较低的个体则增加交叉与变异概率以提升种群多样性，从而防止算法早期陷入局部最优。其中 P_c 和 P_m 实现自适应更新的公式为：

$$P_c = \begin{cases} \frac{k_1(f_{\max} - f^e)}{f_{\max} - f_{\text{ovg}}}, & f^e \geq 3f_{\text{ovg}} \\ k_2, & f^e < 3f_{\text{ovg}} \end{cases} \quad (3)$$

$$P_m = \begin{cases} \frac{k_3(f_{\max} - f)}{f_{\max} - f_{\text{ovg}}}, & f^e \geq 3f_{\text{ovg}} \\ k_4, & f^e < 3f_{\text{ovg}} \end{cases} \quad (4)$$

其中 $f_{\max}$ 为种群进化的峰值，表示最优的适应度； f_{ovg} 为种群的适应度均值，表示整体种群的进化水平； f' 为待交叉个体的适应度极值，表示筛选基因重组的对象； f 为待变异个体的适应度基准值； k_1 、 k_3 为交叉概率调节系数，控制基因重组的强度， k_2 、 k_4 为变异概率调节系数。随后，通过选择操作筛选出适应度较高的个体进入下一代迭代，直至满足预设终止条件^[18]。种群规模设置为 200，最大迭代次数设置为 2000 代，根据个体适应度动态调整交叉概率和变异概率。算法终止条件设置为适应度函数值达到 1×10^{-15} ，或目标函数变化量小于 1×10^{-20} ，或达到最大迭代次数 2000 代。欧姆内阻 R_0 的取值范围为 $0.025 \sim 0.040 \Omega$ ；SEI 膜阻抗 R_1 的取值范围为 $0 \sim 0.1 \Omega$ ；SEI 膜电容 Q_1 的取值范围为 $0 \sim 10 \text{ F}$ ；电荷转移阻抗 R_2 的取值范围为 $0 \sim 1 \Omega$ ；电荷转移电容 Q_2 的取值范围为 $0 \sim 100 \text{ F}$ ；两个分数阶阶次参数 α_1 和 α_2 均限制在 $0.5 \sim 1$ 之间。图 5 为自适应遗传算法的基本流程。

通过引入距离方程可以计算实际数据与拟合数据之间的误差，总误差为 N 个实验数据点和 N 个估算数据点在整个频率段的距离的平方和，通过使其最小达到求解最优解的目的。拟合误差方程为：

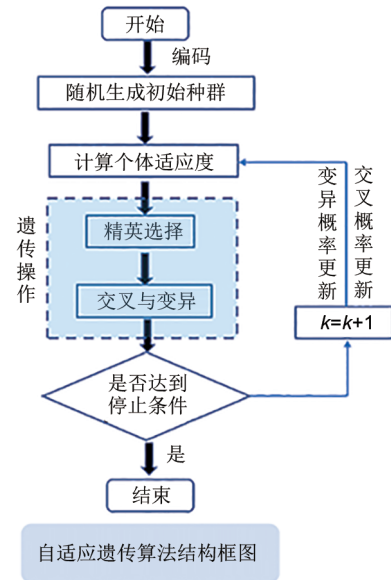


图 5 自适应遗传算法流程图

Fig. 5 Flowchart of adaptive genetic algorithm

$$E = \frac{\sqrt{\sum_{n=1}^N \text{wgt} \left[\log \frac{Z_{\text{cal}}(\omega_n)}{Z_{\text{exp}}(\omega_n)} \right]}}{N} \quad n = 1, 2 \dots N \quad (5)$$

$$\text{wgt}(\text{real}, \text{imag}) = \frac{\text{real}^2}{\text{weight}} + \text{imag}^2 \cdot \text{weight} \quad (6)$$

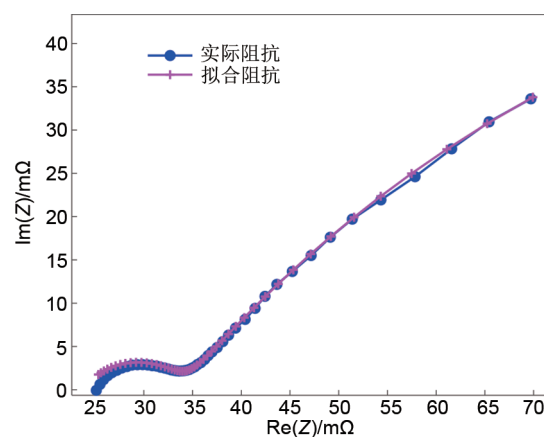
$$Z_{\text{cal}} = f(\omega, P_1, P_2 \dots P_{k-1}, P_k) \quad (7)$$

其中， wgt 为对数距离方程，用来计算对应频率下实际数据与拟合数据之间的误差， weight 表示权重，用来控制拟合过程中幅值和相角的权重，这里取默认值 2.222。图 6(a) 为容量保持率为 100%，SOC 为 60% 的正常电池拟合结果，拟合误差为 1.5 mΩ；图 6(b) 为容量保持率为 80%，SOC 为 60% 的故障电池拟合结果，拟合误差为 2.0 mΩ。从图中可以看出，模型拟合曲线能够较好地跟踪实测阻抗的整体变化趋势。低频段的直线对应电池电荷传递和扩散过程，拟合结果在该区域与实测数据基本重合，说明模型能够准确刻画电荷传递阻抗及扩散效应；高频段的半圆趋势反映了欧姆内阻和电极界面阻抗特性，拟合曲线同样与实验数据保持一致，表明模型在静态欧姆阻抗方面具有较高精度。此外，拟合误差在整个频率范围内均较小，未出现明显系统性偏差，说明所建立的等效电路模型能够有效捕捉锂离子电池在不同频率下的阻抗特性。图 6(c) 为参数辨识误差变化曲线图，展示了正常电池与故障电池在低中高 SOC 条件下，随着循环老化辨识误差的变化规律。由图可知，随着电池老

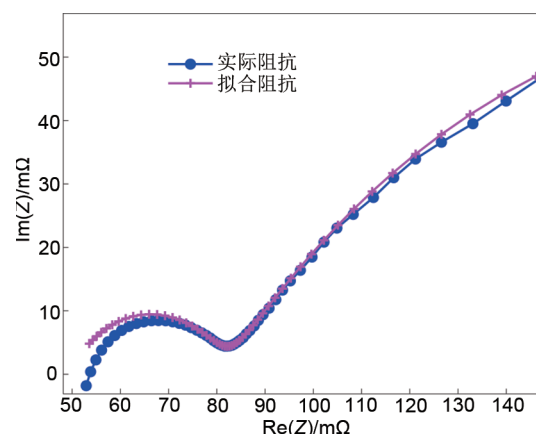
化,在不同SOC下,电池参数辨识误差均大致呈现出随循环次数增加而逐渐增大的趋势。阻抗特性的变化会直接增加参数辨识的难度,老化后的电池内部极化过程更加复杂,等效电路模型中各参数之间的耦合关系增强,使得模型拟合过程中更容易出现参数相关性增强和局部误差累积的问题。另外,进一步比较正常电池与漏液故障电池的辨识结果可以发现,漏液电池在循环老化过程中表现出更为显著的阻抗增幅。其原因在于,漏液会导致电解液损失,降低电池内部离子传输效率,并加剧电极界面反应的不均匀性,使欧姆阻抗和中高频区域阻抗半圆直径均呈现更明显的增长趋势。因此,无论是正常电池还是漏液故障电池,其参数辨识误差都会随着循环老化程度的加深而逐渐增大。

2.3 漏液电池分数阶模型参数演变规律

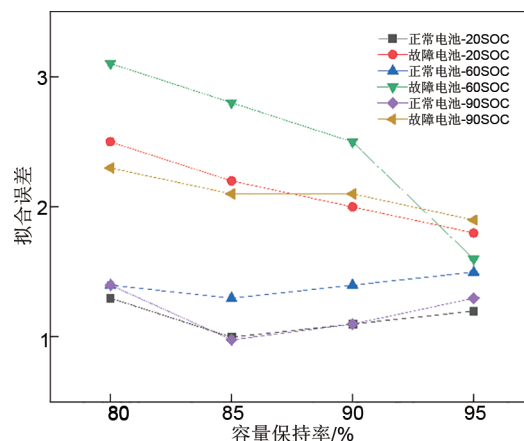
阻抗模型参数会随着容量衰减和循环次数增加呈现出一定规律性的变化,参数的演变规律反映了电池发生电解液泄漏故障时,各部分阻抗起到主导作用还是非主导作用。在实际使用过程中,电池通常处于带电状态,因此本研究在参数演变规律分析中选取了60%SOC条件下的模型参数。相较于高SOC状态,电池在60%SOC附近具有较低的极化影响,同时避免了低SOC区域因活性锂不足以及高SOC区域因电极材料高度嵌锂而产生的强非线性行为,因此能够较为稳定地反映电池内部电化学过程的变化。采用自适应遗传算法(AGA)对60%SOC下各电池的分数阶等效电路模型参数进行辨识,图7展示了随着电池的循环老化,故障电池与正常电池的参数演变规律。在不同容量保持率下,随着循环老化的推进, R_0 、 R_1 和 R_2 整体呈增大趋势,说明电池内部欧姆阻抗和极化阻抗逐渐上升,漏液故障对电池阻抗特性的影响进一步加剧。电解液泄漏会使电池锂离子的传输变得更加困难,并且正常电池的 R_0 和故障电池的 R_0 、 R_1 、 R_2 都呈现线性增长,正常电池的 R_1 和 R_2 呈现非线性的增长规律。 Q_1 、 Q_2 、 α_1 、 α_2 呈现的演变规律和电池故障造成的演变规律几乎一致。在相同的容量保持率下,故障电池的 R_0 明显大于正常电池的 R_0 ,可能是电池的电解液泄漏后,电解液的电导率下降,锂离子的传输受到阻碍,在Nyquist图中表现为故障电池曲线与实轴的交点相较于正常电池来说向右发生偏移。故障电池的 R_1 、 α_1 大于正常电池的 R_1 、



(a) 正常电池拟合曲线



(b) 故障电池拟合曲线



(c) 误差变化曲线

图6 参数辨识结果图

Fig. 6 Parameter identification result graph

α_1 , 正常电池的 Q_1 大于故障电池的 Q_2 ,说明故障电池的SEI膜增厚,并且电荷传递的过程更加困难,在Nyquist图中表现为故障电池的中高频的半圆直径相较于正常电池来说更大,半圆也更加接近理想半圆;故障电池的 R_2 大于正常电池, Q_2 小于正常电池,可能由于故障电池电解液接触不足,所

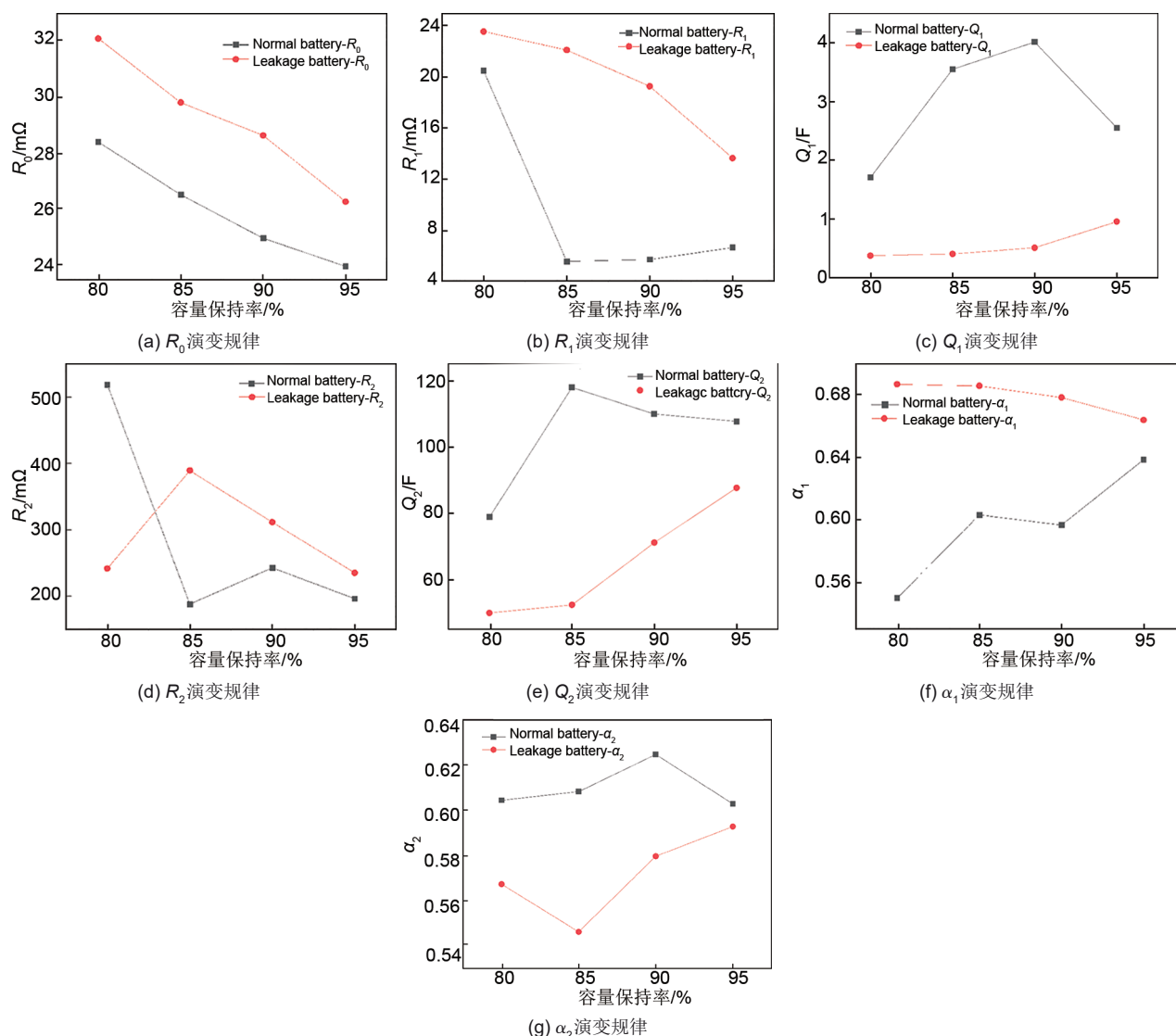


图7 分数阶阻抗模型参数演变规律

Fig. 7 Evolution patterns of fractional-order impedance model parameters

以活性面积更小，在Nyquist图中表现为故障电池的半圆高度下降，弧线相较于正常电池也更加接近直线。

综上，分数阶等效阻抗模型中的各参数均可反映电池内部电化学过程变化，但从漏液故障识别角度看， R_0 、 R_1 和 R_2 更具关键作用。其中， R_0 可表征电解液泄漏引起的欧姆阻抗增加， R_1 和 R_2 可反映SEI膜阻抗增大、电荷传递受阻及极化增强等失效过程。相比之下， Q_1 、 Q_2 、 α_1 和 α_2 主要反映界面电容特性、弥散效应和非理想极化行为，易受电极表面状态、孔隙结构、局部非均匀性及拟合误差影响，故障指向性相对较弱。因此， R_0 、 R_1 和 R_2 是区分正常电池与漏液故障电池的主要特征参数，并

为后续决策树分类提供依据。

电池漏液、析锂和内短路等典型安全故障会对电池内部电化学过程产生不同程度的影响，并在电化学阻抗谱中呈现出具有差异性的阻抗响应特征。由于不同故障模式对应的内部损伤机制不同，其对电池界面反应、离子传输过程以及电荷转移行为的影响也存在明显区别。其中，漏液故障主要由于电解液损失导致电极/电解液界面润湿状态发生变化，离子传输能力降低，使电池内部欧姆阻抗和界面极化阻抗增加，因此在EIS中主要表现为高频区域阻抗截距增大以及中高频区域阻抗弧半径增加。析锂故障则主要与负极表面锂沉积及活性锂损失有关，析出的金属锂会改变电极界面结构，促进副反应发

生, 并影响电荷转移过程, 使中高频区域对应的电荷转移阻抗和界面反应特征发生变化, 通常表现为阻抗半圆幅值减小或形态变化。而内短路故障由于电池内部形成异常电子传输路径, 导致电池自放电行为增强, 并改变低频区域的扩散及电化学反应特征, 因此主要表现为低频区域阻抗谱形态异常以及响应特征偏离正常状态。

由此可见, 不同故障类型对电池内部不同电化学过程的影响具有明显差异, 且其阻抗响应特征与对应的物理退化机制存在一定关联。基于上述 EIS 特征差异, 本工作通过提取阻抗谱中的关键特征参数, 并对电化学参数变化规律进行分析, 实现了对漏液、析锂和内短路故障类型的有效区分, 为锂离子电池故障诊断提供了具有物理意义的特征依据。

3 基于模型参数特征的电池漏液故障诊断方法

3.1 决策树分类理论

决策树是一种预测分析模型, 主要是由根节点、内部节点和叶子节点构成的树结构, 用于表示数据值和其属性之间的对应关系。决策树可以根据数据构建出多个分支的树状结构, 具有逻辑清楚、分层清晰的优点, 整个分类的过程也更加简单, 分类效果也更好, 常常用在分类的过程中。决策树的分类算法主要有 ID3 和 C4.5 两类。由于故障参数来源于等效电路模型参数的辨识结果, 这些参数都是连续物理量, 分别表征了锂离子电池欧姆内阻和极化过程, 并且参数的变化与阻抗谱的形状有明确的对应关系, 所以分类算法不仅需要具有良好的分类性能, 还需要符合连续特征变量的物理意义, 从而保证模型的结果具有机理可解释性^[19]。

C4.5 在 ID3 算法的基础上进行改进, 不仅能处理离散性质的数据, 还能处理连续型的数据属性。在进行属性度量计算时, ID3 算法利用信息增益, 而 C4.5 利用信息增益率进行计算。C4.5 算法思想运用信息增益率的计算公式替代了 ID3 算法的信息增益公式, 通过引入分裂信息概念使得信息增益变得更加规范化。例如对于训练集 T , 属性 A 的分裂信息的计算公式为:

$$\text{SplitInfo}_A(T) = - \sum_{j=1}^m \frac{|T_j|}{|T|} \log_2 \frac{|T_j|}{|T|} \quad (8)$$

$\text{SplitInfo}_A(T)$ 用来表示训练集 T 被划分成为与属

性 A 相对应的 m 个输出所对应的信息, 在使用 C4.5 算法建立决策树的过程中, 信息增益率最大的属性就是当前节点的分裂属性, 并且随着递归计算, 被计算属性的信息增益率会变得越来越小, 到后期则会选择相对比较大的信息增益率条件属性作为分裂属性。 A 属性的增益率计算公式为:

$$\text{GainRatio}(A) = \frac{\text{Gain}(A)}{\text{SplitInfo}_A(T)} \quad (9)$$

此外, 考虑到 EIS 实验进行更加困难, 数据的获取成本相对也更高, 样本规模也更有限, C4.5 算法引入的剪枝机制能够有效防止模型过拟合, 提高分类模型的泛化能力。所以, C4.5 决策树在连续特征处理能力、判别规则可解释性以及小样本的情况下更符合基于 EIS 数据的分类需求, 因此本工作选用 C4.5 决策树算法作为电池正常与电池故障状态识别的分类模型。

3.2 故障诊断流程及特征参数分类结果

根据决策树的分类理论, 开展锂离子电池的故障诊断。首先, 为了减小样本的排列顺序对模型训练结果的影响, 采用随机置换的方式对样本全部进行打乱, 随后按照分层抽样的基本思想选取训练集和测试集^[20]。为了保证模型学习能力的同时获得稳定的泛化性能评估结果, 本工作采用 7:3 的比例划分训练集与测试集, 采用该比例可以在模型训练的充分性和测试误差的估计稳定性之间取得平衡。完成划分以后, 为了消除不同特征量纲差异对模型训练的影响, 需要对输入特征进行归一化处理:

$$x'_i = \frac{x_i - x_{i\min}}{x_{i\max} - x_{i\min}} \quad (10)$$

其中, x_i 是待归一化的特征值, $x_{i\min}$ 是对应特征参数中的最小值, $x_{i\max}$ 是对应特征参数中的最大值, x'_i 是归一化后的值, 这样训练集特征就会映射到 $[0, 1]$ 区间。具体的操作流程如图 8 所示。

前文的分析已筛选出三个对故障诊断最具区分度的关键特征。因此, 后续分类将以此特征作为输入, 以构建高效的故障诊断模型。根据前文所述, 本研究一共针对 10 只电池开展了 EIS 性能测试, 两只正常电池在容量保持率为 100%、95%、90%、85%、80% 时进行性能测试, 一共需要进行 10 次性能测试, L1 和 L2 在容量保持率为 100%、95% 时进行性能测试, 其他故障电池在特定的容量保持率进行性能测试, 一共需要进行 10 次性能测试。所有电池一共进行了 20 次性能测试, 每次性

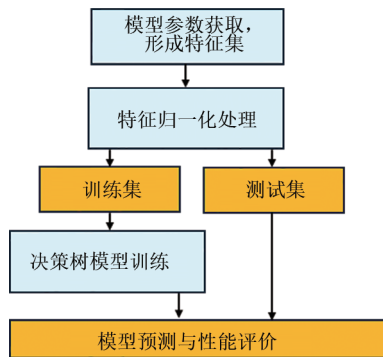


图 8 故障诊断流程图

Fig. 8 Fault diagnosis flowchart

能测试一共对 5 个 SOC 点进行测试，一共得到 100 个样本，每个样本包含 3 个特征。取正常电池的类别为 1，故障电池的类别为 -1。将每次性能测试的每个 SOC 下的特征参数作为样本特性，一共可以得到一组 100×3 的矩阵，100 为样本总数，3 为特征数量。混淆矩阵是一种用于评估分类模型性能的工具。通过将预测结果与真实类别进行对比，直观显示模型将样本正确分类或误分类的数量，从而帮助分析模型的准确性、精确率和召回率等指标，分析模型在不同类别上的表现，发现模型的误判和漏判情况，从而为模型优化和性能评估提供依据。表 2 为基本的四个一级指标。

表 2 二分类混淆矩阵

Table 2 Binary classification confusion matrix

类别	真实类别	
	正类	负类
预测类别	正类	true positive (TP)
	负类	false negative (FN)
	正类	false positive (FP)
	负类	true negative (TN)

注：TP：样本的真实类别是正类，并且模型预测的结果也是正类；FP：样本的真实类别是负类，但是模型将其预测为正类；TN：样本的真实类别是负类，并且模型将其预测为负类；FN：样本的真实类别是正类，但是模型将其预测为负类。

这些数值反映了预测类别与真实类别之间的对应关系，并可进一步用于计算准确率、精确率、召回率和特异性等评价指标。

准确率：分类模型所有判断正确的结果占总观测值的比重（针对整个模型）。

$$\text{Acc} = \frac{\text{TP} + \text{TN}}{\text{TP} + \text{TN} + \text{FP} + \text{FN}} \quad (11)$$

精确率：在模型预测为正类的所有结果中，模型预测正确的比重。

$$\text{Pc} = \frac{\text{TP}}{\text{TP} + \text{FP}} \quad (12)$$

召回率：在真实值为正类的所有结果中，模型预测正确的比重。

$$\text{Rc} = \frac{\text{TP}}{\text{TP} + \text{FN}} \quad (13)$$

特异性：在真实值为负类的所有结果中，模型预测正确的比重。

$$\text{Sc} = \frac{\text{TN}}{\text{TN} + \text{FP}} \quad (14)$$

对于本研究来说，从图 9 来看，模型未发生任何的误分类，对于衍生的二级指标都为 100%，说明模型具有较强的分类能力。由于决策树分类算法进行漏液故障诊断时，训练集与测试集的划分具有随机性，因此分类结果也具有一定的随机性，单次分类结果不能有效反映该诊断方法的有效性。为提高结果的可信度，对特征集进行 100 次的样本划分与故障诊断，并计算平均值，得到的测试准确率的平均值为 99.73%；精确率的平均值为 99.75%；召回率的平均值为 99.89%；特异性的平均值为 99.5%。正常电池与漏液故障电池的阻抗模型参数在循环老化过程中呈现出较为明显的差异，尤其是部分特征参数具有不同的变化趋势和变化幅度，因此两类电池在特征空间中具有较好的可分性。结果表明，所构建的决策树分类模型能够在不同样本划分下稳定辨识正常电池与漏液电池，具有较高的分类精度和良好的泛化能力。较高的准确率和召回率说明模型在避免误判和漏判方面均表现优异，而较高的特异性进一步验证了模型在识别正常电池方面的可靠性。综合来看，该模型能够有效捕捉电池等效电路参数的特征信息。

由于样本的总量有限，样本在划分训练集和测试集的过程中存在数量差异，这可能导致模型在训练或测试阶段表现出偏差，从而影响分类结果的稳定性和可靠性。为了降低比例划分对实验结果的影响，将训练集和测试集的比例调整为 6:4 后再次进行分类，从而获取更稳健、可重复的性能评估结果。通过这种优化划分策略，可以有效减少因样本比例不均而引起的误差，提高分类模型在测试集上的准确性和泛化能力。

结果表明模型测试的准确率依旧为 100%，说明该模型在当前样本集上具有较强的辨识能力和稳定性，并且故障的特征也更加明显。对特征集进行 100 次的样本划分与故障诊断，计算平均值，得到的测试准确率的平均值为 99.03%；精确率的平均

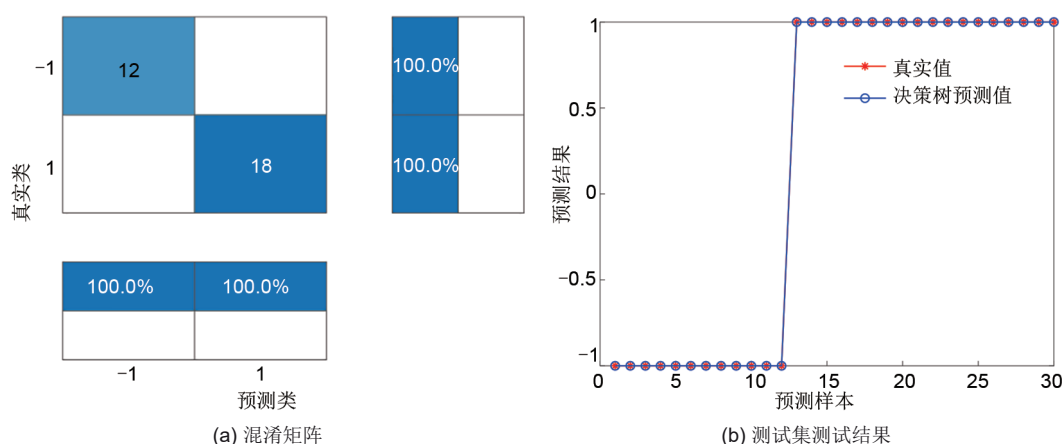


图9 训练集与测试集7:3故障诊断结果

Fig. 9 Training set and test set ratio 7:3 for fault diagnosis results

值为99.52%；召回率的平均值为99.00%；特异性的平均值为99.06%。这一结果表明，尽管训练样本数量略有减少，模型在分类性能上仅发生轻微波动，但整体仍保持在极高水平。这也进一步说明，所选特征参数具有高度区分能力，使模型能够在不同数据划分条件下持续实现对正常电池与漏液电池状态的准确识别。分类结果如图10所示。

为进一步验证所提出故障诊断方法的有效性和泛化能力，采用单电池独立测试方式对模型进行验证。与随机划分训练集和测试集的方法不同，单电池验证能够避免同一电池不同采样数据同时出现在训练集和测试集中的情况，更能反映模型在实际应用场景下面向未知电池的诊断能力。图11表示分别以N1正常电池和L1故障电池作为测试集时的诊断结果。可以看出不同未知电池的独立验证结果均能够实现正确诊断，表明所构建模型能够有效识别未参与训练电池中的故障状态，说明模型学习到的是不同故障状态所具有的共性特征，而非特定电池的个体特征，从而验证了所提方法具有较好的跨电池泛化能力和未知电池诊断能力。

4 结 论

本工作模拟了锂离子电池电解液泄漏行为，开展了循环老化实验和电化学阻抗谱实验。结果显示漏液电池的衰减速率相较于正常电池大大增加，随着漏液时间增加，漏液电池阻抗也持续增大。并且基于EIS数据建立了二阶分数阶等效阻抗模型，利用自适应遗传算法对循环后的正常与故障电池的不

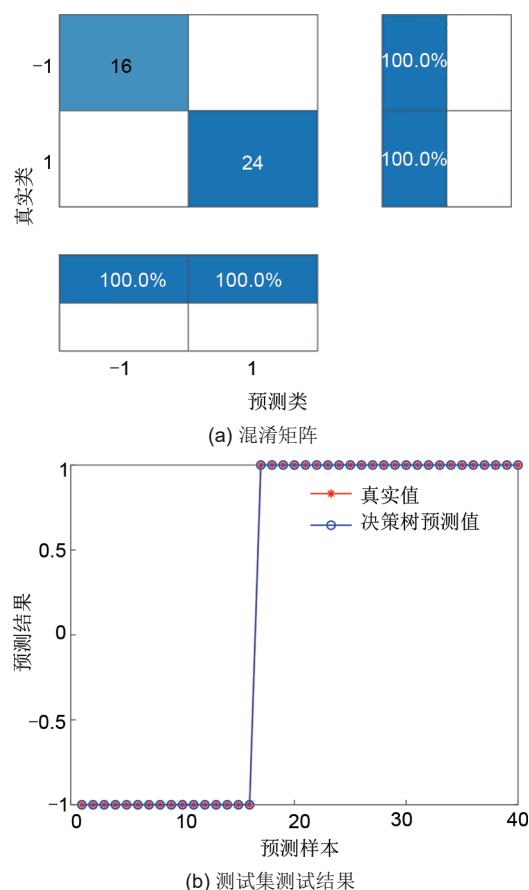


图10 训练集与测试集6:4故障诊断结果

Fig. 10 Training set and test set ratio 6:4 for fault diagnosis results

同SOC点的EIS数据进行参数辨识，得到 R_0 、 R_1 、 Q_1 、 R_2 、 Q_2 、 α_1 、 α_2 七个参数。通过分析参数的演变规律，揭示了电池在漏液后阻抗的变化情况并且确定了电池发生漏液故障的关键故障参数。同时利

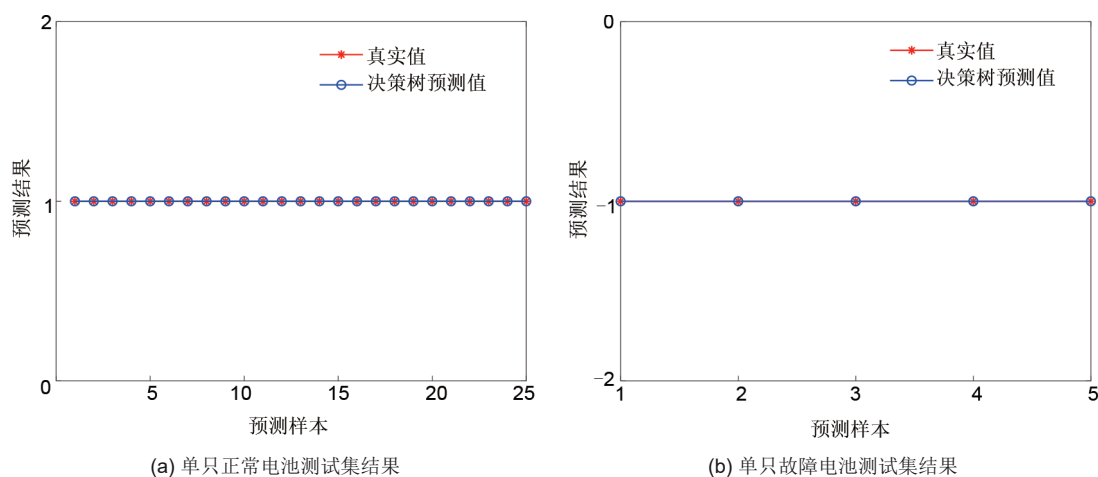


图 11 单只电池验证结果

Fig. 11 Single battery verification results

用了决策树的分类算法，将提取的 100 个样本，分别按照 7:3 和 6:4 的比例进行训练和测试，最终测试集的样本均实现正确预测，表明该模型具有较高的漏液故障识别能力和良好的诊断效果。通过单电池独立测试开展跨电池故障诊断，结果表明所构建模型能够有效识别未知电池的漏液故障，具有较好的跨电池泛化能力。

参考文献

- [1] HAN X B, LU L G, ZHENG Y J, et al. A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle [J]. *eTransportation*, 2019, 1: 100005. DOI: 10.1016/j. etran. 2019.100005.
- [2] LI X Y, YUAN C G, WANG Z P, et al. Lithium battery state-of-health estimation and remaining useful lifetime prediction based on non-parametric aging model and particle filter algorithm[J]. *eTransportation*, 2022, 11: 100156. DOI:10.1016/j. etran. 2022.100156.
- [3] ZHANG Z P, LI Z, YANG X L, et al. Thermal management of parallel cells—Methodology based on non-linear dynamics[J]. *eTransportation*, 2022, 13: 100187. DOI:10.1016/j. etran. 2022.100187.
- [4] 孙敬延. "双碳"目标驱动下的能源结构优化与转型路径[J]. *生态与资源*, 2024(11): 41-43.
SUN J Y. Energy structure optimization and transformation path driven by the "dual carbon" goal[J]. *Ecology and Resources*, 2024 (11): 41-43.
- [5] WANG Y Y, LAI X, CHEN Q W, et al. Progress and challenges in ultrasonic technology for state estimation and defect detection of lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 69: 103430. DOI:10.1016/j. ensm. 2024.103430.
- [6] 赖钦麟, 杨凯, 刘皓, 等. 锂离子电池安全预警方法综述[J]. *储能科学与技术*, 2020, 9(6): 1926-1932.
LAI Y L, YANG K, LIU H, et al. Lithium-ion battery safety warning methods review[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2020, 9(6): 1926-1932.
- [7] DU X W, YANG B, LU Y, et al. Detection of electrolyte leakage from lithium-ion batteries using a miniaturized sensor based on functionalized double-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(21): 6760-6765. DOI: 10.1039/ d1tc01069g.
- [8] WAN J, LIU C G, WANG X X, et al. Conductometric sensor for ppb-level lithium-ion battery electrolyte leakage based on Co/Pd-doped SnO₂[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 393: 134326. DOI:10.1016/j. snb. 2023.134326.
- [9] 吴磊, 吕桃林, 陈启忠, 等. 电化学阻抗谱测量与应用研究综述[J]. *电源技术*, 2021, 45(9): 1227-1230. DOI:10.3969/j. issn. 1002-087X. 2021.09.035.
WU L, LV T L, CHEN Q Z, et al. Review of measurement and application of electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2021, 45(9): 1227-1230. DOI: 10.3969/j. issn. 1002-087X. 2021.09.035.
- [10] 冷晓伟, 戴作强, 郑莉莉, 等. 锂离子电池电化学阻抗谱研究综述[J]. *电源技术*, 2018, 42(11): 1749-1752. DOI: 10.3969/j. issn. 1002-087X. 2018.11.048.
LENG X W, DAI Z Q, ZHENG L L, et al. Review on electrochemical impedance spectroscopy of lithium-ion batteries [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2018, 42(11): 1749-1752. DOI:10.3969/j. issn. 1002-087X. 2018.11.048.
- [11] 口尧, 李日康, 王学远, 等. 基于电化学阻抗谱的锂离子电池等效电路模型参数辨识方法[J]. *机械与电子*, 2021, 39(4): 33-38. DOI: 10.3969/j. issn. 1001-2257. 2021.04.007.
KOU Y, LI R K, WANG X Y, et al. A parameter identification method of lithium-ion battery equivalent circuit model based on electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Machinery & Electronics*, 2021, 39(4): 33-38. DOI: 10.3969/j. issn. 1001-2257. 2021.04.007.
- [12] 申明尧, 韩萌, 杜诗语, 等. 数据流决策树集成分类算法综述[J]. *计算*

- 机应用与软件, 2022, 39(9): 1-10. DOI:10.3969/j.issn.1000-386x.2022.09.001.
- SHEN M Y, HAN M, DU S Y, et al. A survey of decision tree ensemble classification algorithms of data streams[J]. Computer Applications and Software, 2022, 39(9): 1-10. DOI: 10.3969/j.issn.1000-386x.2022.09.001.
- [13] ZOU C F, ZHANG L, HU X S, et al. A review of fractional-order techniques applied to lithium-ion batteries, lead-acid batteries, and supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2018, 390: 286-296. DOI:10.1016/j.jpowsour.2018.04.033.
- [14] 贾先屹, 王顺利, 曹文, 等. 基于二阶RC等效电路和SR-DUKF算法的锂电池SOC估算研究[J]. 电源学报, 2024, 22(4): 236-242. DOI: 10.13234/j.issn.2095-2805.2024.4.236.
- JIA X Y, WANG S L, CAO W, et al. Research on estimation of lithium battery SOC based on second-order RC equivalent circuit and SR-DUKF algorithm[J]. Journal of Power Supply, 2024, 22(4): 236-242. DOI:10.13234/j.issn.2095-2805.2024.4.236.
- [15] 吴健, 尹泽, 李豪, 等. 基于分数阶理论的锂离子电池高频等效电路模型[J]. 电工技术学报, 2021, 36(18): 3902-3910.
- WU J, YIN Z, LI H, et al. High-frequency equivalent circuit model of lithium-ion battery based on fractional order theory[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2021, 36(18): 3902-3910.
- [16] 许志华. 锂电池的分数阶建模及状态估计方法研究[J]. 电源学报, 2025, 23(2): 266-273. DOI:10.13234/j.issn.2095-2805.2025.2.266.
- XU Z H. Fractional-order modeling and state estimation method for lithium battery[J]. Journal of Power Supply, 2025, 23(2): 266-273. DOI:10.13234/j.issn.2095-2805.2025.2.266.
- [17] 李明伟, 张伟峰, 王翼. 基于自适应遗传算法和SVM的电机故障辨识[J]. 包装工程, 2023, 44(S2): 92-96.
- LI M W, ZHANG W F, WANG Y. Motor fault identification based on adaptive genetic algorithm and SVM[J]. Packaging Engineering, 2023, 44(S2): 92-96.
- [18] WANG Y J, LI M C, CHEN Z H. Experimental study of fractional-order models for lithium-ion battery and ultra-capacitor: Modeling, system identification, and validation[J]. Applied Energy, 2020, 278: 115736. DOI:10.1016/j.apenergy.2020.115736.
- [19] SAHU A R, PALEI S K, MISHRA A. Data-driven fault diagnosis approaches for industrial equipment: A review[J]. Expert Systems, 2024, 41(2): e13360. DOI:10.1111/exsy.13360.
- [20] WEN L, LI X Y, GAO L, et al. A new convolutional neural network-based data-driven fault diagnosis method[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2018, 65(7): 5990-5998. DOI: 10.1109/TIE.2017.2774777.

更正启事

发表在《储能科学与技术》2026, 15 (8): 3225-3243的文章《高温固体颗粒储热耦合燃煤机组深度灵活调峰技术研究进展》, 因作者申请, 需对基金项目顺序作如下更正:

原基金项目顺序为:

【国家科技重大专项课题 (2026ZD1702302); 国家重点研发计划课题 (2024YFB4104902)】

现更正为:

【国家重点研发计划课题 (2024YFB4104902); 国家科技重大专项课题 (2026ZD1702302)】

特此更正!

《储能科学与技术》编辑部

2026年10月