DOI: 10.3901/JME.2019.12.128

车用锂离子动力电池电化学反应模型修正方法*

徐 兴^{1,2} 徐琪凌¹ 王 峰^{1,2} 杨世春³ 周之光⁴

(1. 江苏大学汽车与交通工程学院 镇江 212013;

2. 江苏大学汽车工程研究院 镇江 212013;

3. 北京航空航天大学交通科学与工程学院 北京 100083;

4. 奇瑞汽车股份有限公司动力总成技术中心 芜湖 241009)

摘要: 针对锂离子动力电池伪二维(P2D)电化学反应模型在高倍率放电工况下精度降低的问题, 提出基于平均电极模型的修正方法。分析锂离子动力电池电化学反应平均电极模型灵敏度参数-固相扩散系数与颗粒粒径对模型的影响, 基于恒压-恒流充电容量比方法建立电流与固相扩散系数的耦合关系; 通过充放电测试获取锂离子动力电池电极颗粒的粒径分布特征, 将其归纳为最大粒径、中粒径和最小粒径三种不同粒径颗粒的权重系数, 构建了变固相扩散系数三粒子电池电化学反应模型。搭建了面向单体电池的多倍率放电试验和电池组的 NEDC 循环工况试验平台, 对比分析结果表明, 相比传统的 P2D 电化学反应模型, 提出的变参数模型精度提高了 80%, 输出电压平均误差不超过 0.02 V、最大偏差在 0.05 V 左右, 验证了变参数修正模型的有效性和准确性, 为锂离子动力电池管理系统状态估计与控制提供了理论支撑。

关键词: 电动汽车; 锂离子动力电池; 平均电极模型; 变参数; 修正方法

中图分类号: TM911

Modification Method of Electrochemical Model for Vehicular Lithium-ion Power Battery

XU Xing^{1,2} XU Qiling¹ WANG Feng^{1,2} YANG Shichun³ ZHOU Zhiguang⁴

(1. School of Automotive and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013;

2. Automotive Engineering Research Institute, Jiangsu University, Zhenjiang 212013;

3. School of Transportation Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100083;

4. Powertrain Technology Center, Chery Automotive Ltd, Wuhu 241009)

Abstract: Aim to improve the accuracy of P2D model under the condition of high discharge rate, a modified method based on the average electrode model is proposed. The effects of sensitivity parameters-solid phase diffusion coefficient and particle size on the average electrode model are analyzed. Based on the Ratio of Potentio-charge capacity to Galvano-charge capacity(RPG), the coupling relationship between current and solid phase diffusion coefficient is established. The particle size distribution characteristics of electrode particles of li-ion power battery are obtained by charging and discharging tests and concluded as the weight coefficients according to the maximum particle size, medium particle size and minimum particle size. Then, a three-particle electrochemical model with variable solid phase diffusion coefficient is given. Meanwhile, the multi-power discharge test for single battery and the NEDC cycle test platform for battery pack are carried out. Compared with the traditional P2D electrochemical model, the accuracy of the proposed variable parameter model is increased by 80%, the error of average output voltage is no more than 0.02 V, and the maximum deviation is about 0.05 V. The experiment verifies the validity and accuracy of the variable parameter model, which provides theoretical support for the state estimation and control of the Li-ion power battery management system.

Key words: electric vehicle; li-ion batteries; average electrode models; variable parameters; modification method

* 国家重点研发计划“新能源汽车”专项(2017YFB0103200)、江苏省重点研发计划竞争(BE2017129)和江苏省“333”工程(BRA2016445)资助项目。20180820收到初稿, 20190120收到修改稿

0 前言

锂离子动力电池具有高能量密度、高功率密度等特点, 广泛应用于纯电驱动或者混合动力电动汽车。车用锂离子动力电池组是由数以千计的单体或者模块电池组成, 这对在复杂车载环境下的高效、安全和可靠运行提出了挑战, 因此先进的电池管理系统(Battery management system, BMS)至关重要。BMS 依赖于锂离子动力电池工作机理模型或数据驱动模型, 然而, 目前无法直接观测电池内部关键微观物理、化学变量, 因此如何建立高保真的电池模型是电池管理系统开发的重要环节, 模型的优劣将严重影响电池管理的有效性和鲁棒性。目前主流的电池模型是等效电路模型^[1-4], 但这类模型为了获取在不同工况下的模型有效性和鲁棒性, 需要大量、耗时、昂贵的模型标定工作, 且本质上缺乏明确的物理意义, 可能造成电池管理系统的保守性或安全问题^[5]。相比等效电路模型, 锂离子电池电化学模型考虑电极反应动力学机理, 不仅能够准确预测宏观物理量(如电流和电压), 还能对电池内部的状态量做出预测, 比如锂离子浓度、电解液和正负电极电势等, 因此, 这类模型非常适用于锂离子电池优化设计与安全性分析, 尤其在适当简化后能够较好地应用于动力电池管理技术^[6]。

随着电化学模型越来越受到重视, 诸多学者已对其开展了深入的研究。1993年 DOYLE 等^[7]基于多孔电极理论建立了一个通用电池模型。2008年 DOMENICO 等^[8]建立了锂离子电池平均电极模型, 并得到广泛使用。在此基础上, 2016年 XU 等^[9]提出了利用锂离子浓度抛物线分布的非均匀离散方案, 采用大系统理论对复杂电化学模型降阶处理, 有效地降低了模型的计算成本。2018年, LI 等^[10]融合了开路电压、液相扩散、反应极化和欧姆极化等构建了一种简化的电化学模型, 并通过快速运行试验确定了所有的参数。通过分析上述锂离子动力电池电化学模型可知, 其中将电极固相锂离子扩散动力学简化为单个球形粒子, 且视固相扩散系数为常数^[7-10], 这对模型精度和适用性产生了新的影响。研究表明, 锂离子电池的固相扩散系数并不能简单地视为常数, 国外学者 ARORA 等^[11]在研究高倍率充放电曲线时, 提出高倍率下模型失真可能就是变化的固相扩散系数导致的。此外, 颗粒粒径与锂离子扩散过程也有密切关联, 一些研究也发现电极中颗粒粒径呈正态分布^[12], 特别是较大粒径与较小粒径的颗粒对模型精度有较大影响。

针对动力电池电化学模型的上述问题, 本文提出了综合固相扩散系数与粒径分布修正的电化学模型。利用 RPG 方法^[13]建立放电电流大小与固相扩散系数的耦合关系, 在球形扩散方程中引入了随电流而变化的固相扩散系数; 兼顾对模型精度影响较大的最大粒径颗粒和最小粒径颗粒, 提出变固相扩散系数与三粒径并存考虑的锂离子动力电池电化学模型。相比传统的 P2D 电化学模型, 此模型适用于不同倍率下的充放电工况, 且具有较高的精度, 适用于面向控制的 BMS 算法工程应用。

1 锂离子电池电化学模型及参数分析

1.1 平均电极模型

锂离子动力电池是一个高度非线性、强耦合的分布式动力学系统, 其结构原理图如图1所示。电池被划分成正极、隔膜、负极三个主要区域, 在电池充放电过程中, 锂离子在正负电极间往返嵌入和脱嵌。根据锂离子电池结构并结合物理化学、电化学理论可以构造锂离子电池电化学模型, 模型是由一系列描述电池内部电势及离子扩散的动力学方程组成, 包含电池内部固液相电势、电流、锂离子浓度分布以及电量守恒和电极过程动力学等^[14]。其中, 平均电极模型作为电化学模型的一种, 以锂离子浓度平均等效值取代了电极中浓度的具体分布, 大大降低了模型的复杂度, 同时相比其他电化学模型具有较高的阶次, 保留了电池固体颗粒中重要的扩散动力学特性。

图1 锂离子电池结构及工作原理

平均电极模型是在微观与宏观相耦合的电池模型的基础上简化而来的^[15]。为了降低模型的复杂度, 其中电解液浓度被视为恒定的常值, 且仅考虑电池横截面上 X 轴方向的电极动力学特性。简化后的平均电极模型中端电压可以由式(1)、(2)表示

$$V(t) = \frac{RT}{\alpha_a F} \ln \frac{\xi_n + \sqrt{\xi_n^2 + 1}}{\xi_p + \sqrt{\xi_p^2 + 1}} - \frac{I}{2A} \left(\frac{\delta_n}{k^{eff}} + 2 \frac{\delta_{sep}}{k^{eff}} + \frac{\delta_p}{k^{eff}} \right) + [U_p(\bar{c}_{se,p}) - U_n(\bar{c}_{se,n})] - R_f I \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_s(x, r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_s r^2 \frac{\partial C_s(x, r, t)}{\partial r} \right) \quad (2)$$

式中, $\xi_n = \frac{\bar{j}_n^{Li}}{2aj_0}$, $\xi_p = \frac{\bar{j}_p^{Li}}{2aj_0}$, R 为通用气体常数, T 为单体电池温度, α_a 为电荷转移系数, F 为法拉第常数, $\bar{j}_p^{Li}$ 、 $\bar{j}_n^{Li}$ 分别为正负极的平均电流密度, a 为电极活性材料的表面积体积比, j_0 为交换电流密度, I 为电流, A 为集流板面积, δ_n 、 δ_{sep} 、 δ_p 分别为负极、隔膜及正极的厚度, k^{eff} 为电解液的离子有效电导率, $\bar{c}_{se,p}$ 、 $\bar{c}_{se,n}$ 分别为正负电极固相平均锂离子浓度, R_f 为电池内阻, r 为电极颗粒的径向尺寸, D_s 为固相锂离子扩散系数。

由式(1)可知, 电池的端电压最终表示为一个关于负载电流及电极固相平均锂离子浓度的函数, 因此要想获得电池端电压需要先分析出电池固相锂离子浓度的分布情况。而式(2)是一个偏微分方程, 其实质是由球坐标表示的菲克第二定律, 用于描述固相锂离子浓度的分布, 直接求解具有一定的难度, 且若要直接应用于电池管理系统, 仍需要进一步简化, 在颗粒半径方向作均匀离散再利用有限差分的方法可以将该偏微分方程化简成一组常微分方程

$$\dot{c}_{s(i)} = D_s \left[\frac{c_{s(i+1)} - 2c_{s(i)} + c_{s(i-1)}}{\Delta r^2} + \frac{2}{i \times \Delta r} \times \frac{c_{s(i+1)} - c_{s(i-1)}}{2\Delta r} \right] = \frac{D_s}{\Delta r^2} \left[\left(\frac{i-1}{i} \right) c_{s(i-1)} - 2c_{s(i)} + \left(\frac{i+1}{i} \right) c_{s(i+1)} \right] \quad (3)$$

结合相应的初始和边界条件, 电极固相扩散方程可以转化为一组状态空间方程, 其正极扩散方程的状态空间表示为

$$\begin{cases} \dot{c}_s = A_1 c_s + B_1 u \\ c_{ss}^+ = C_1 c_s + D_1 u \end{cases} \quad (4)$$

式中

$$A_1 = \frac{D_s}{\Delta r^2} \begin{pmatrix} -2 & 2 & & & \\ \frac{1}{2} & -2 & \frac{3}{2} & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & \left(\frac{i-1}{i} \right) - 2 \left(\frac{i+1}{i} \right) & & \\ & & \ddots & \ddots & \\ & & & \left(\frac{M_r-3}{M_r-2} \right) - 2 \left(\frac{M_r-1}{M_r-2} \right) & \\ & & & \left(\frac{M_r-2}{M_r-1} \right) - \left(\frac{M_r-2}{M_r-1} \right) & \end{pmatrix}_{(M_r-1) \times (M_r-1)}$$

$$B_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \frac{M_r}{(M_r-1)\Delta r a^+ L^+ F} \end{pmatrix}_{(M_r-1) \times 1} \quad C_1 = (00 \cdots 0 \cdots 01)_{1 \times (M_r-1)} \quad D_1 = \frac{\Delta r}{D_s a^+ L^+ F}$$

分析状态空间方程(4)可知, 对最终状态空间方程所求出的表面锂离子浓度影响最大的参数为固相扩散系数 D_s 与 Δr , 其中 Δr 为粒径均匀离散后的单位长度。根据能斯特(Nernst)方程, 电极电势取决于电极表面的锂离子浓度, 而电极电势是电池端电压中最为重要的一部分。分析表明, 固相扩散系数与颗粒粒径为对电池端电压影响最大的两大参数。

1.2 粒径影响分析

在传统的 P2D 电化学模型中, 假设正负极材料粒径为单一的, 即为基于平均电极模型辨识出的粒径为粒径分布图中的中位径, 这是一种理想化的假设, 但由于动力电池生产工艺的限制, 目前很难制造出单一粒径的材料, 实际正负极材料的粒径呈正态分布^[12]。这里保持原有 P2D 模型中参数不变, 通过 0.2C 倍率下的放电试验结合遗传算法, 辨识出正负极最大颗粒与最小颗粒的粒径值, 最终得到正负极的粒径分布^[12], 如图 2、3 所示。实际上, 正负极材料的粒径影响着锂离子的扩散路径, 粒径越大, 锂离子扩散的路径越长, 表面锂离子浓度与平均浓度就相差越大, 因此粒径分布一定会影响电池端电压的精度。然而, 模型中锂离子的扩散是在电极材料表面进行的, 划分粒径后可能改变材料的总表面积, 进而影响表面锂离子浓度和放电截止点, 因此可提出粒度划分原则为保持材料的表面积体积比不变。

图 2 负极粒径分布图

图3 正极粒径分布图

基于上述特征,可添加对模型精度影响较大的最大粒径与最小粒径颗粒作为特征粒径,得到

$$\frac{\varepsilon_n}{R_n} = \frac{\varepsilon_{n1}}{R_{n1}} + \frac{\varepsilon_{n2}}{R_{n2}} + \frac{\varepsilon_{n3}}{R_{n3}} \quad (5)$$

式中, $\varepsilon_n = \varepsilon_{n1} + \varepsilon_{n2} + \varepsilon_{n3}$, R_{n1} 、 R_{n2} 、 R_{n3} 为三个特征粒径,其中 R_{n2} 为中粒径。由图 2 可知 $R_{n1}=14.87 \mu\text{m}$, $R_{n2}=18 \mu\text{m}$, $R_{n3}=21.13 \mu\text{m}$,并假设中粒径颗粒占材料总体积分数的 30%。根据式(5),计算可得 $\varepsilon_{n1}=0.289 2\varepsilon_n$, $\varepsilon_{n3}=0.410 8\varepsilon_n$;同理可得 $R_{p1}=2.65 \mu\text{m}$, $R_{p2}=5.72 \mu\text{m}$, $R_{p3}=8.77 \mu\text{m}$, $\varepsilon_{p1}=0.163 8\varepsilon_p$, $\varepsilon_{p3}=0.536 2\varepsilon_p$,将结果列于表 1。

表 1 三粒子模型特征粒径计算结果

名称($i=p/n$)	ε_i	R_{i1}	R_{i2}	R_{i3}	ε_{i1}	ε_{i2}	ε_{i3}
负极	0.27	14.87	18	21.13	0.08	0.08	0.11
正极	0.31	2.65	5.72	8.77	0.05	0.09	0.16

以上分析表明,传统电化学模型中采用单一粒径,是对模型关键参数的一种简化处理。忽视对模型精度影响较大的大粒径与小粒径颗粒,不符合锂离子电池工作的实际情况,这将大大影响电化学模型的精度。

1.3 固相扩散系数分析及变化规律

1.3.1 RPG 方法求解固相扩散系数

传统的 P2D 电化学模型中将正负极电极材料固相扩散系数取为定值,这在小倍率恒流放电工况下具有较高模型精度^[6],但电池在充放电过程中正负极材料的扩散系数是在不断变化的^[12]。

电池的恒流充放电过程为电化学上的可逆反应,这里假设同一电流下电池在充放电过程中平均固相扩散系数不变。针对所研究的锂离子动力电池,利用 RPG 方法求解平均固相扩散系数,设计的恒流充电工况分别如下:先恒流充电至额定的电压 4.2 V,然后再恒压充电至电流为零。在建立恒流-恒压充电理论模型过程中,主要考虑以下两点:① 将多孔电极中的每个颗粒视为一个个独立的微电极,通

过球形扩散模型可以求出单一颗粒的恒流充电容量和恒压充电容量的值;② 将电极总容量视为每个独立微电极容量的加和,并引入恒压充电与恒流容量比值的概念,建立描述多孔电极容量性质的数学模型^[8]。按照上述思想可得到 RPG 方程为

$$q = \frac{R^2}{15D_s t_G} - \frac{2R^2}{3D_s t_G} \times \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_j^2} \exp\left(-\frac{\alpha_j^2 D_s t_G}{R^2}\right) \quad (6)$$

式中, q 为量纲一的恒压充电容量与恒流充电容量的比值, t_G 为恒流充电过程所用的时间, R 为材料颗粒平均半径(即中粒径), α_j 为方程 $\tan\alpha=\alpha$ 的正根。

定义量纲一变量 $K = \frac{R^2}{D_s t_G}$, 则式(6)可变为

$$q = \frac{K}{15} - \frac{2K}{3} \times \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_j^2} \exp\left(-\frac{\alpha_j^2}{K}\right) \quad (7)$$

目前,电池负极材料基本相差不大,而正极材料种类较多,相应的固相扩散系数求解方程也各不相同。因此负极固相扩散系数求解公式引用了文献[13]中的多项式。即对于负极颗粒,当 K 在 0~8 范围时,将式(7)通过最小方差线性拟合为

$$q = 6.512 \times 10^{-2} K \quad K \leq 8 \quad (8)$$

将 $K = \frac{R^2}{D_s t_G}$ 代入式(8),即可得到负极颗粒的固相扩散系数求解方程为

$$D_s = \frac{R^2}{15.36 q t_G} \quad q \leq 0.5 \quad (9)$$

同理,对于正极颗粒,由式(7)通过数值计算与线性拟合,最终得到正极颗粒的固相扩散系数求解方程为

$$D_s = \frac{R^2}{4.58 q t_G} \quad q \leq 0.6 \quad (10)$$

通常情形下, q 值小于等于 0.5。利用 RPG 法测固相扩散系数,除了恒流-恒压充放电测试外,只需确定颗粒中粒径一个辅助参数。分析式(9)、(10)中的参数发现 q 与 t_G 为恒流充电过程中的试验数据,随着充电电流的大小而变化,无法直接用于电化学模型的建模,因此需要考虑分别建立 q 和 t_G 与充电电流的耦合关系。

1.3.2 电流与固相扩散系数的关系

为了探究充电电流变化时, q 和 t_G 的变化规律,分别进行 0.2C、0.5C、1C、1.5C、2C 恒流充电试验。测得的电池电学性能数据如表 2 所示,其中恒压充电容量是指恒流充至 4.2 V 后继续充至电流为 0 所充入的电量。

表 2 不同恒流充电电流下的电池电学数据

电流 I/A	恒流充电容量/(A·h)	恒压充电容量/(A·h)	容量比	恒流充电时间 t_G/s
1.06	5.16	0.11	2.16	17 530
2.65	4.94	0.27	5.43	6 716
5.30	4.89	0.29	5.93	3 321
7.95	4.84	0.32	6.55	2 192
10.60	4.79	0.35	7.31	1 628

图 4 恒流充电电流与恒压-恒流充电容量比拟合

通过数据拟合, 获得电流 I 与恒压-恒流充电容量比 q 的关系为

$$q \times 10^2 = -0.006\,814I^4 + 0.180\,7I^3 - 1.669I^2 + 6.474I - 3.034 \quad (11)$$

而对于恒流充电时间 t_G , 可用恒流放电时间代替,

$$D_s = \frac{R^2}{15.36qt_G} = \frac{R^2}{15.36 \times (-0.006\,814I^4 + 0.180\,7I^3 - 1.669I^2 + 6.474I - 3.034) \times 10^{-2} \times \frac{5.185\,9 \times I^{1-1.009\,8} \times 3\,600}{I}} \quad (17)$$

$$D_s = \frac{R^2}{4.58qt_G} = \frac{R^2}{4.58 \times (-0.006\,814I^4 + 0.180\,7I^3 - 1.669I^2 + 6.474I - 3.034) \times 10^{-2} \times \frac{5.185\,9 \times I^{1-1.009\,8} \times 3\,600}{I}} \quad (18)$$

将正负极颗粒的中粒径 R_{n2} 、 R_{p2} 分别代入式(17)与(18)中, 得到 $0.2C$, $0.5C$, $1C$, $1.5C$, $2C$ 时的正负极固相扩散系数如表 3 所示。从表 3 可知, $0.2C$ 与 $0.5C$ 放电倍率下正负极的固相扩散系数相差不大, 这也解释了为何小倍率恒流放电工况下, 平均电极模型与试验值误差不大。但是, 固相

表 3 不同充放电倍率下的正负极固相扩散系数

电流	负极固相扩散系数 $D_{s,n}/\times 10^{-10}$	正极固相扩散系数 $D_{s,p}/\times 10^{-10}$
0.2C(1.06 A)	5.56	1.88
0.5C(2.65 A)	5.58	1.89
1C(5.3 A)	1.03	3.48
1.5C(6.95 A)	1.31	4.43
2C(10.6 A)	1.67	5.66

Peukert 方程描述了电池容量或放电时间与放电电流之间的关系, 方程为

$$I^n t = k \quad (12)$$

式中, I 为放电电流, n 和 k 为 Peukert 系数。设电池的可用容量 $C_p = t \times I$, 则方程可变为

$$I^{n-1} C_p = k \quad (13)$$

从而得到电池可用容量的计算式为

$$C_p = k \times I^{1-n} \quad (14)$$

根据 $25\,^{\circ}\text{C}$ 下所研究的锂离子电池可用容量测试数据, 采用最小二乘法对式(13)的参数 k 和 n 进行辨识, 得到 $k = 5.185\,9$, $n = 1.009\,8$ 。进一步, 得到 $25\,^{\circ}\text{C}$ 时锂电池可用容量的 Peukert 方程估计

$$C_p = k \times I^{1-n} = 5.185\,9 \times I^{1-1.009\,8} \quad (15)$$

最终, 得到恒流充电时间的估计值

$$t_G = \frac{C_p}{I} = \frac{5.185\,9 \times I^{1-1.009\,8} \times 3\,600}{I} \quad (16)$$

与表 2 中实测的恒流充电时间试验值相比, 利用 Peukert 方程估计出的恒流放电时间与试验值基本一致, 最大误差不超过 6%。

将式(11)、(16)分别代入式(9)、(10)中, 最终建立正负极颗粒恒流充放电固相扩散系数与电流的耦合关系。

对于负极颗粒和正极颗粒分别有

$$D_s = \frac{R^2}{15.36qt_G} = \frac{R^2}{15.36 \times (-0.006\,814I^4 + 0.180\,7I^3 - 1.669I^2 + 6.474I - 3.034) \times 10^{-2} \times \frac{5.185\,9 \times I^{1-1.009\,8} \times 3\,600}{I}} \quad (17)$$

扩散系数随着放电倍率的增大而增大, 且变化幅度较大, 因此不能简单地以固相扩散系数为定值来构建模型。

2 考虑固相扩散系数与粒径分布修正的电化学模型构建

所提出的变参数模型依然是基于平均电极模型构建的, 但不同的是, 其核心思想是通过修正状态空间方程式(4)中的两大灵敏性参数-固相扩散系数与颗粒粒径, 来模拟真实的电池放电工况。其中固相扩散系数是根据式(17)、(18)所建立的电流与正负极固相扩散系数的耦合关系来修正的; 颗粒粒径是以表 1 中求出的三大特征

粒径代替原先的单一粒径来优化的。将修正后的固相扩散系数与特征粒径引入状态空间方程式(4)中, 分别求出各粒径颗粒的表面锂离子浓度,

再依据表 1 中各粒径颗粒所占权重系数, 求出最终的正负极放电颗粒的表面锂离子浓度, 如图 5 所示。

图5 变固相扩散系数三粒子模型建模过程

为了验证变固相扩散系数三粒子模型的准确性和有效性, 进行了单体电池在 0.2C、0.5C、1C、1.5C、2C, 倍率下的 5 组恒流放电试验, 并设置初始 SOC 为 100%, 环境温度保持在 25 °C, 截止电压设为 2.7 V, 达到截至电压后静置 15 min。图 6 所示为新威电池测试系统。

图6 动力电池测试系统

为了检验 RPG 方法计算出的正负极固相扩散系数的准确性, 首先在不考虑较大粒径与较小粒径颗粒的情况下, 分别进行了平均电极模型和变固相扩散系数模型仿真分析与试验值的对比, 如图 7 所示。

从图 7 可知, 在 0.2C 与 0.5C 时平均电极模型与变参数模型的输出值基本一致, 与试验值的误差较小, 这是由于小电流放电时固相扩散系数基本保持不变。而随着电流进一步增大时, 平均电极模型误差在不断变大, 这是由于小倍率放电时辨识出的固相扩散系数在 1C、1.5C、2C 放电倍率下并不适

图7 0.2C~2C 电池放电的试验值与变固相扩散系数模型仿真值对比

用, 而变参数模型改变了固相扩散系数的值, 使得模型的输出与试验值的误差控制在较小的范围内。固相扩散系数反映单位浓度梯度下粒子的扩散传质速度, 即锂离子的嵌入和脱出速度, 在放电工况下, 固相扩散系数越小, 正极锂离子嵌入速度越慢, 随着放电时间增长, 表面锂离子浓度与平均浓度相比越来越大; 同时负极锂离子脱出速度越慢, 随着放电时间增长, 表面锂离子浓度与平均浓度相比越来越小。最终将导致在放电末期正极颗粒的表面锂离子浓度极度偏大, 负极颗粒的表面锂离子浓度极度偏小, 进而使得端电压极度偏小。因此, 分析研究表明, 在 1C、1.5C、2C 倍率下放电, 随着电流增大, 平均电极模型较试验值的误差越来越大, 尤其在放电末期时误差更为明显。

进一步地, 在变固相扩散系数模型的基础上引入三粒子模型, 仿真结果如图 8~12 所示。

图 8 0.2C 放电试验值与单粒子及三粒子模型仿真值对比

图 9 0.5C 放电试验值与单粒子及三粒子模型仿真值对比

图 10 1C 放电试验值与单粒子及三粒子模型仿真值对比

从上述测试对比可以看出,在 0.2C 与 0.5C 小倍率下,单粒子与三粒子模型的仿真曲线电压平台几乎一致,这是由于小倍率放电时小粒径颗粒对模型影响较大,小粒径颗粒便于锂离子的嵌入和脱出,因此粒径分布在小倍率下对放电过程仿真结果影响不大。而在 1C 中倍率放电工况下,相比于单粒子

图 11 1.5C 放电试验值与单粒子及三粒子模型仿真值对比

图 12 2C 放电试验值与单粒子及三粒子模型仿真值对比

模型,三粒子模型电压平台略有下降,此时大粒径颗粒与小粒径颗粒的影响趋于平衡,同时还可以看到三粒子模型仿真结果中的“凸起”消失了,这是小粒径颗粒与大粒径颗粒共同作用的结果,在电压曲线斜率突变时粒径分布起到了缓冲的作用。而随着放电倍率进一步增加,三粒子模型的电压平台相比于单粒子模型越来越低,这时起主导作用的是最大粒径颗粒,大粒径颗粒由于扩散路径长,在正极表现为影响锂离子的嵌入,在负极表现为影响锂离子的脱出,并最终导致模型输出电压平台的下降,同时“凸起”仍然消失,而实际的电池在中高倍率放电时曲线确实不存在这样的“凸起”,这种现象可用粒径分布解释。

同时从图中可以看出,在放电间歇过程即表面浓度恢复到平均浓度的过程中,三粒子模型相比单粒子模型恢复得较慢,这是由于放电过程恢复的快慢与大粒径颗粒有关,粒径越大恢复得越慢,因此粒径分布对间歇恢复过程有很大影响。此外考虑粒径分布对最终的静置电压几乎没有影响,这是由于静置电压与电池的 SOC 值相关,而电池的 SOC 值

只受电流和放电时间的影响，图中的仿真曲线同样较好地反映了这一特性。

分析研究表明，所建立的变固相扩散系数三粒子模型相比传统 P2D 模型更贴近于实际放电工况，拥有更高的精度。模型的精度可以用最大偏差来衡量，由误差绝对值图和表 4 可以看出，建立的变固

相扩散系数三粒子模型在 1C、1.5C、2C 倍率下，电压的最大偏差分别为 0.034 V、0.043 V、0.055 V，相比文献[6]中以平均电极模型估测出的 1C、1.5C、2C 倍率下的电压最大误差(0.149 V、0.248 V、0.26 V)，所建模型的整体精度提高了 80%左右，解决了传统 P2D 模型高倍率仿真精度低的问题。

表 4 不同充放电倍率下变固相扩散系数单粒子与三粒度模误差

	0.2C		0.5C		1C		1.5C		2C	
	单粒子	三粒子	单粒子	三粒子	单粒子	三粒子	单粒子	三粒子	单粒子	三粒子
最大误差	0.094 4	0.037 1	0.094 2	0.032 1	0.059 4	0.034 1	0.078 6	0.043 4	0.084 5	0.054 5
平均误差	0.004 2	0.003 7	0.011 8	0.008 1	0.022 4	0.014 2	0.036 2	0.012 0	0.032 7	0.016 2

3 实车道路模拟与验证

为了进一步验证所提出的变参数电化学模型在实车上应用的可行性，针对一款微型纯电动汽车及由上述单体电池串并成的电池组，基于 NEDC 循环工况采用底盘测功机加载模拟实车道路。图 13 为整车动力性测试系统，电池管理系统(BMS)的电压、电流和温度通过整车 OBD 诊断口的 CAN 输出，电池在运行过程中处于连续充放电状态。最初的 SOC 是 100%，最后是 93%。

参数模型能够很好地涵盖低速、加速、或是高速三种工况。

图 14 NEDC 工况下模型输出电压与实际测量电压值对比

4 结论

(1) 建立了固相扩散系数与电流的关系，利用 RPG 方法获取了电流与固相扩散的耦合关系，修正了传统 P2D 电化学模型中将固相扩散系数视为定值的问题。

(2) 分析了正负电极放电颗粒的粒径分布，在不改变正负极材料表面积体积比的前提下，添加了对模型精度影响较大的最大粒径与最小粒径颗粒，修正了传统 P2D 电化学模型中将正负电极简化为单个颗粒的问题。

(3) 综合考虑粒径分布与固相扩散系数，构建了变固相扩散系数三粒子电池电化学模型。在 0.2C~2C 多倍率电池放电试验中，模型平均误差不超 0.02 V，最大误差在 0.05 V 左右，证明所建立的模型具有较高精度。实车电池组在 NEDC 循环测试结果表明，所提出的变参数电池模型能够在复杂工况下很好的跟踪电池端电压，最大误差在 0.1 V 左右。

电池组中电连接方式是 24 并 20 串，电池组的额定电压为 72 V，额定容量为 120 A·h，仿真和试验结果如图 14 所示，从电流曲线可以看出，在城市低速时充放电电流较小约为 0.5C。在加速和高速条件下，放电速率可以达到 1C~1.5C。通过比较模型输出电压与实际 BMS 采集的电池电压发现：在小电流放电工况下，平均电极模型与变参数模型的电压误差相差不大，但变参数模型的电压误差“凸起”明显减弱，这是由于粒径分布对电压突变时的缓冲作用；随着电流增大，平均电极模型的误差逐渐增大，而变参数模型由于修正了大电流放电时的模型误差，最大误差控制在 0.1V 以内。因此所提出的变

(4) 所建立的变参数模型并未考虑温度对电池性能的影响, 在 NEDC 循环工况下相比于在恒温箱中进行的多倍率恒流放电试验, 误差有所提高, 此外电池组中单体电池间的差异、电池的容量衰减等因素都有可能是造成模型误差增大的原因, 未来将进一步研究。

参 考 文 献

- [1] SUN Yong, MA Zilin, TANG Gongyou, et al. Estimation method of state-of-charge for lithium-ion battery used in hybrid electric vehicles based on variable structure extended Kalman filter[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2016, 29(4): 717-726.
- [2] 戴海峰, 魏学哲, 孙泽昌. 基于扩展卡尔曼滤波算法的燃料电池车用锂离子动力电池荷电状态估计[J]. 机械工程学报, 2007, 43(2): 92-95.
DAI Haifeng, WEI Xuezhe, SUN Zechang. Estimate state of charge of power lithium-ion batteries used on fuel cell hybrid vehicle with method based on extended Kalman filtering[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2007, 43(2): 92-95.
- [3] 林成涛, 仇斌, 陈全世. 电流输入电动汽车电池等效电路模型的比较[J]. 机械工程学报, 2005, 41(12): 76-81.
LI Chentao, QIU Bin, CHEN Quanshi. Comparison of current input equivalent circuit models of electrical vehicle battery[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2005, 41(12): 76-81.
- [4] 戴海峰, 孙泽昌, 魏学哲. 利用双卡尔曼滤波算法估计电动汽车用锂离子动力电池的内部状态[J]. 机械工程学报, 2009, 45(6): 95-101.
DAI Haifeng, SUN Zechang, WEI Xuezhe. Estimation of internal states of power lithium-ion batteries used on electric vehicles by dual extended Kalman filter[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2009, 45(6): 95-101.
- [5] 胡晓松, 唐小林. 电动车辆锂离子动力电池建模方法综述[J]. 机械工程学报, 2017, 53(16): 20-31.
HU Xiaosong, TANG Xiaoling. Review of modeling techniques for lithium-ion traction batteries in electric vehicles[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2017, 53(16): 20-31.
- [6] 徐兴, 王位, 陈龙. 基于 GA 的车用锂离子电池电化学模型参数辨识[J]. 汽车工程, 2017, 39(7): 813-821.
XU Xing, WANG Wei, CHEN Long. Parameter identification of electrochemical model for vehicular lithium ion battery based on genetic algorithm[J]. Automotive Engineering, 2017, 39(7): 813-821.
- [7] DOYLE M, FULLER T F, NEWMAN J S. Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1993, 140(6): 1526-1533.
- [8] DOMENICO D D, STEFANOPOULOU A, FIENGO G. Lithium-ion battery state of charge and critical surface charge estimation using an electrochemical model-based extended kalman filter[J]. Journal of Dynamic Systems Measurement & Control, 2010, 132(6): 768-778.
- [9] XU X, WANG W, CHEN L. Order reduction of lithium-ion battery model based on solid state diffusion dynamics via large scale systems theory[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(7): A1429-A1441.
- [10] LI J F, WANG L X, LYU C, PECHT M. State of charge estimation based on a simplified electrochemical model for a single LiCoO₂ battery and battery pack[J]. Energy, 2017, 133: 572-583.
- [11] ARORA P, DOYLE M, GOZDZ A S, et al. Comparison between computer simulations and experimental data for high-rate discharges of plastic lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2000, 88(2): 219-231.
- [12] 马克华. 锂离子电池参数获取及变参数模型[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
MA Kehua. Parameter acquisition and variable parameters model for lithium-ion battery[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.
- [13] 唐新村, 何莉萍. 恒压—恒流充电容量比值法测定石墨电极中的锂离子扩散系数[J]. 物理化学学报, 2002, 18(8): 705-709.
TANG Xincun, HE Lipin. Determination of solid diffusion coefficient of insertion-host electrode materials based on capacity parameter[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2002, 18(8): 705-709.
- [14] CHATURVEDI N A, KLEIN R, CHRISTENSEN J, et al. Algorithms for advanced battery- management systems[J]. IEEE Control Systems, 2010, 30(3): 49-68.
- [15] WANG C Y, GU W B, LIAW B Y. Micro-macroscopic coupled modeling of batteries and fuel cells. Part I: model development [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(10): 3407-3417.

作者简介: 徐兴, 男, 1979 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为车辆动力学控制。
E-mail: xuxing@mail.uj.edu.cn
徐琪凌, 男, 1993 年出生。主要研究方向为电动汽车动力电池建模与控制。
E-mail: 1319210093@qq.com
王峰(通信作者), 男, 1986 年出生, 博士, 副教授。主要研究方向为动力传动系统建模与控制。
E-mail: bewater@163.com
杨世春, 男, 1974 年出生, 博士, 教授。主要研究方向为电动汽车能量储存与动力系统。
E-mail: yangshichun@buaa.edu.cn
周之光, 男, 1982 年出生, 博士。主要研究方向为 HEV 动力总成技术。
E-mail: zhouzhiguang@mychery.com