

基于电化学模型的锂离子电池多尺度建模及其简化方法

庞辉

Multi-scale modeling and its simplification method of Li-ion battery based on electrochemical model

Pang Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 238801 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.238801

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.238801>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I23>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

无锂助熔剂 B_2O_3 对 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ 固体电解质离子电导率的影响

Effect of lithium-free flux B_2O_3 on the ion conductivity of $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ solid electrolyte

物理学报.2017, 66(20): 208201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.208201>

基于单粒子模型与偏微分方程的锂离子电池建模与故障监测

Modeling and failure monitor of Li-ion battery based on single particle model and partial difference equations

物理学报.2015, 64(10): 108202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.108202>

Co_2SnO_4 /Graphene 复合材料的制备与电化学性能研究

Preparation and electrochemical properties of Co_2SnO_4 /graphene composites

物理学报.2014, 63(19): 198201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.198201>

锂离子电池 $SnSb/C$ 复合负极材料的热碳还原法制备及电化学性能研究

Lithium intercalation properties of $SnSb/C$ composite in carbonthermal reduction as the anode material for lithium ion battery

物理学报.2014, 63(16): 168201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.168201>

$LiCoO_2$ 电池正极微结构模拟退火重构及传输物性预测

Simulated annealing reconstruction of $LiCoO_2$ cathode microstructure and prediction of its effective transport properties

物理学报.2014, 63(4): 048202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.048202>

基于电化学模型的锂离子电池多尺度建模及其简化方法*

庞辉†

(西安理工大学机械与精密仪器工程学院, 西安 710048)

(2017年5月19日收到; 2017年8月31日收到修改稿)

锂离子电池的精确建模和状态估计对于电动汽车电池管理系统非常重要, 准二维 (P2D) 电化学模型由于计算复杂, 难以直接应用于电池管理的参数在线估计和实时控制中. 本文基于多孔电极理论和浓度理论, 提出一种考虑锂离子液相动力学的简化准二维 (SP2D) 模型. 忽略锂离子孔壁流量沿电极厚度方向的变化求解 SP2D 模型所描述的锂离子电池锂浓度分布, 基于锂离子电池电化学平均动力学行为求解固相和液相电势变化, 推导出电池电压计算的简化表达式; 采用恒流、脉冲以及城市循环工况放电电流对比分析了严格 P2D 模型与 SP2D 模型的终端电压和浓度分布. 结果表明: SP2D 模型在保持较高计算精度的同时, 可显著提高计算效率.

关键词: 电动汽车, 锂离子电池, 电化学, 模型简化

PACS: 88.85.Hj, 82.47.Aa, 82.80.Fk, 95.75.-z

DOI: 10.7498/aps.66.238801

1 引言

锂离子电池由于具有轻量化、低放电率和高能量密度等诸多优点, 在电动汽车中获得了广泛应用, 其精确建模和参数估计在电池能量管理系统中起到至关重要的作用^[1]. 因此, 通过计算机数值仿真技术, 建立锂电池数学物理模型, 能够全面系统地描述电池充放电过程的电化学行为, 分析其演化规律, 为优化电池系统设计提供理论支撑^[2].

目前, 研究人员构建了涵盖锂离子电池能量传递、质量传递以及电荷传递的多维多物理场模型, 如等效电路模型^[3,4]、平均电化学模型^[5-7]、单粒子模型^[8-10]、准二维电化学模型^[11-13], 它们之间的计算复杂度和模型可预测性关系如图 1 所示.

鉴于锂离子电池实际使用工况的复杂性, 人们对锂离子电池的内部应力和浓度分布、荷电状态、电池热耦合特性、容量衰减以及电极极化等方面开

展了深入系统的研究. 由 Doyle 和 Newman^[14] 提出的锂电池准二维模型 (pseudo-two-dimensions, P2D) 广泛应用于描述锂离子电池电化学动力学行为, 具有模型准确、计算精度高等优点. 但是, 严格的 P2D 模型包括复杂的耦合非线性偏微分方程, 其计算求解复杂且效率较低. 尽管人们提出了许多求

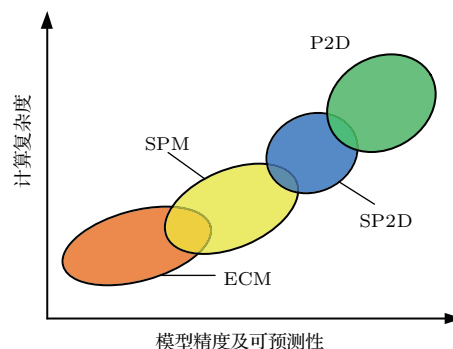


图 1 锂离子电池不同模型计算复杂度对比示意图
Fig. 1. Comparison of different Li-ion battery models with regard to their complexity and predictability.

* 国家自然科学基金 (批准号: 51675423) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: huipang@163.com

解P2D模型的方法,如本征正交分解方法、Lyapunov-Schmidt方法、坐标转换和正交配置结合方法等^[15–18].然而,由于计算成本较高,P2D模型难以直接应用于电动汽车的参数在线估计和实时控制中.因此,十分有必要研究一种具有较高精度的锂离子电池电化学简化模型,在保证计算精度的同时,提高计算效率.

Subramanian等^[19,20]提出基于多项式近似的宏观-微观耦合锂离子电池求解方法,研究表明该方法能减少微分方程的数量,实现锂离子电池电化学行为的实时(毫秒级)仿真模拟和控制,但多项式近似模型仅可简化电池的固相扩散,其耦合的非线性偏微分方程仍需要大量计算. Santhanagopalan等^[21]比较了基于物理电化学模型和单粒子模型(single particle model, SPM)的计算效率和仿真结果,表明SPM模型能够在低放电倍率(<1 C)下快速计算锂电池电化学动力学行为,但由于该模型忽略了锂离子液相浓度分布和液相电势分布,在中高及较高倍率下对电池动力学行为仿真的精度较差. Smith等^[22]假定电池具有准线性电化学行为并且其反应电流从液相浓度解耦,进而提出一种面向电化学控制的简化模型,能够对锂电池的开路电压、电极表面浓度和电解液浓度进行模拟. Di Domenico等^[23]提出一种降阶的平均电化学模型,并给出方程数值求解方法. Prada等^[24]考虑了液相浓度的影响,基于电化学平均模型提出一种简化的电化学热耦合模型.此外, Luo等^[15]和

Rahimian等^[25]针对锂离子电池高倍率充放电要求,扩展了基于物理电化学的SPM模型, Moura等^[26,27]开发了一种基于偏微分方程的锂离子电池充电状态与正常状态的观测器,黄亮和李建远^[10]提出了一种基于单粒子模型和抛物型偏微分方程的锂离子电池系统建模与故障监测系统设计方案.然而,利用上述模型进行计算时,大多将液相有效扩散系数、液相锂离子电导率以及固相有效电导率定义为常数,且忽略了电解液摩尔活度系数的影响.

为此,本文基于多孔电极理论和浓度理论研究了一种基于电化学模型的锂离子电池多尺度建模方法,在此基础上提出了一种考虑液相动力学行为的锂电池简化准二维(simplified pseudo-two-dimensions, SP2D)模型,可快速准确地对锂离子电池恒流、脉冲和城市循环工况的放电行为进行仿真计算和分析.最后通过比较索尼NMC18650锂电池的严格P2D模型和SP2D模型电化学行为,验证了本文所提简化模型的准确性和有效性.

2 基于物理电化学的P2D模型

假定基于电化学的锂离子电池P2D模型是一种恒流等温电化学模型^[11],其简化结构如图2所示,锂离子电池包括正负极集流体、正负极涂层以及隔膜等.

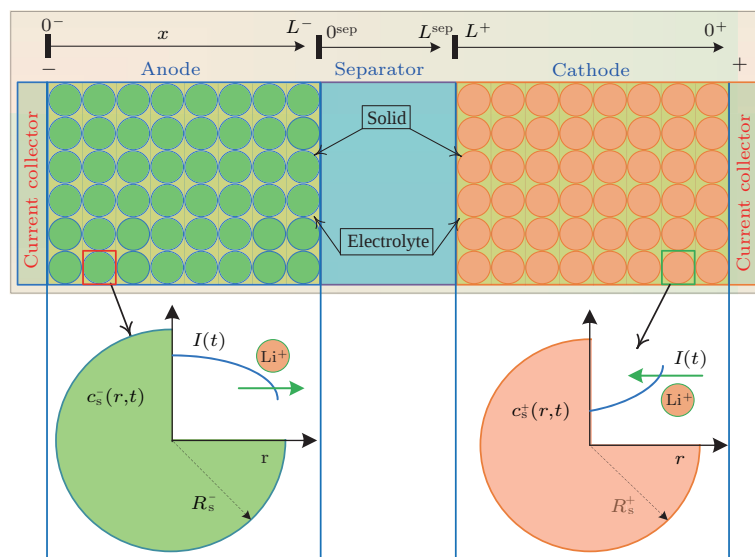


图2 锂离子电池P2D模型示意图

Fig. 2. Schematic of the electrochemical battery P2D model.

在P2D模型中,正负极集流体电导率非常高从而导致集流体在空间坐标 y 轴和 z 轴没有明显的变化,换言之, x 轴维度的电化学反应动力学占据电池动力学行为的主导地位.此外,为了解释锂离子在固相和液相的嵌入和脱嵌行为,假设存在一个单一维度的固体球形粒子,重叠于电解液中,而且电池正负电极之间各个区域都存在球形单粒子.锂离子在单粒子颗粒内的扩散是在球形粒子径向 r 维度,另外还需要考虑时间维度的信息,因此该模型称为多尺度准二维电化学P2D模型.考虑固相和液相电化学动力学行为以及相界面电化学反应,基于多孔电极理论和浓度理论建立锂离子电池P2D模型的动力学方程.

2.1 固相扩散方程

根据Fick第二定理^[28],锂离子固相浓度 $c_s^\pm(x, r, t)$ 扩散方程为

$$\frac{\partial c_s^\pm}{\partial t}(x, r, t) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_s^\pm r^2 \frac{\partial c_s^\pm}{\partial r}(x, r, t) \right]. \quad (1)$$

进一步推导可得

$$\begin{aligned} & \frac{\partial c_s^\pm}{\partial t}(x, r, t) \\ &= D_s^\pm \left[\frac{2}{r} \frac{\partial c_s^\pm}{\partial r}(x, r, t) + \frac{\partial^2 c_s^\pm}{\partial r^2}(x, r, t) \right]. \end{aligned} \quad (2)$$

该方程的边界条件满足(3)–(5)式:

$$D_s^\pm \frac{\partial c_s^\pm}{\partial r}(x, 0, t) = 0, \quad (3)$$

$$D_s^\pm \frac{\partial c_s^\pm}{\partial r}(x, R_s^\pm, t) = -j_n^\pm(x, t), \quad (4)$$

$$c_s^\pm(x, r, 0) = c_{s,0}^\pm, \quad (5)$$

其中, $t = 0, 0 < r < R_s^\pm$.

2.2 液相扩散方程

锂离子液相浓度 $c_e(x, t)$ 在 x 轴上随着锂离子的流量密度的梯度而变化,其动力学方程为

$$\begin{aligned} & \varepsilon_e^j \frac{\partial c_e^j}{\partial t}(x, t) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left[D_e^{\text{eff}} \frac{\partial c_e^j}{\partial t}(x, t) \right] + a^\pm (1 - t_c^0) j_n^\pm(x, t), \end{aligned} \quad (6)$$

式中, D_e^{eff} 为锂离子液相有效扩散系数, $a^\pm$ 为不同电极颗粒单位体积的表面积,其计算式分别如下:

$$D_e^{\text{eff}} = D_e(c_e) \cdot (\varepsilon_e^j)^{\text{Brug}}, \quad (7)$$

$$a^\pm = \frac{3\varepsilon_s^\pm}{R_s^\pm}. \quad (8)$$

液相浓度扩散方程的边界条件可由下列各式定义:

$$\frac{\partial c_e^-}{\partial x}(0^-, t) = \frac{\partial c_e^+}{\partial x}(0^+, t) = 0, \quad (9)$$

$$\begin{aligned} & D_e^{-, \text{eff}}[c_e(L^-)] \frac{\partial c_e^-}{\partial x}(L^-, t) \\ &= D_e^{\text{sep}, \text{eff}}[c_e(0^{\text{sep}})] \frac{\partial c_e^{\text{sep}}}{\partial x}(0^{\text{sep}}, t), \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} & D_e^{\text{sep}, \text{eff}}[c_e(L^{\text{sep}})] \frac{\partial c_e^{\text{sep}}}{\partial x}(L^{\text{sep}}, t) \\ &= D_e^{+, \text{eff}}[c_e(L^+)] \frac{\partial c_e^+}{\partial x}(L^+, t), \end{aligned} \quad (11)$$

$$c_e(L^-, t) = c_e(0^{\text{sep}}, t), \quad (12)$$

$$c_e(L^{\text{sep}}, t) = c_e(L^+, t), \quad (13)$$

$$c_e^\pm(x, 0) = c_{e,0}^\pm. \quad (14)$$

2.3 固相电势方程

锂离子电池内部固相电势 $\phi_s(x, t)$ 的变化采用欧姆定律描述为

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\sigma^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_s^\pm}{\partial x}(x, t) \right] - a^\pm F j_n^\pm(x, t) = 0, \quad (15)$$

其边界控制条件为

$$\begin{aligned} & -\sigma^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_s^-}{\partial x}(0^-, t) \\ &= -\sigma^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_s^+}{\partial x}(0^+, t) = \frac{I(t)}{A}, \end{aligned} \quad (16)$$

$$\frac{\partial \phi_s^-}{\partial x}(L^-, t) = \frac{\partial \phi_s^+}{\partial x}(L^+, t) = 0, \quad (17)$$

式中, σ^{eff} 为固相有效导电率,定义为

$$\sigma^{\text{eff}} = \sigma^\pm \cdot (\varepsilon_s^\pm)^{\text{Brug}}. \quad (18)$$

2.4 液相电势方程

锂离子电池内部液相超电势 $\phi_e(x, t)$ 采用修正的欧姆定律描述为

$$\begin{aligned} & k^{\text{eff}}(c_e) \frac{\partial \phi_e}{\partial x}(x, t) \\ &= -i_e^\pm(x, t) + k^{\text{eff}}(c_e) \cdot \frac{2RT}{F} (1 - t_c^0) \\ & \quad \times \left[1 + \frac{d \ln f_{c/a}}{d \ln c_e}(x, t) \right] \frac{\partial \ln c_e}{\partial x}(x, t), \end{aligned} \quad (19)$$

其边界控制条件为

$$\phi_e^-(0^-, t) = \phi_e^+(0^+, t) = 0, \quad (20)$$

$$\phi_e^-(L^-, t) = \phi_e^{\text{sep}}(0^{\text{sep}}, t), \quad (21)$$

$$\phi_e^{\text{sep}}(L^{\text{sep}}, t) = \phi_e^+(L^+, t). \quad (22)$$

(19) 式中, k^{eff} 是液相浓度 $c_e(x, t)$ 的函数, 计算式为

$$k^{\text{eff}} = k(c_e) \cdot (\varepsilon_e^j)^{\text{Brug}}. \quad (23)$$

参照文献 [5], 锂电池不同区域 $j \in \{-, s, +\}$ 的液相有效导电率为

$$\begin{aligned} k^{\text{eff}}(x, t) = & (\varepsilon_e^j)^{\text{Brug}} [4.1253 \times 10^{-2} \\ & + 5.007 \times 10^{-4} c_{e,j}(x, t) \\ & - 4.7212 \times 10^{-7} c_{e,j}^2(x, t) \\ & + 1.5094 \times 10^{-10} c_{e,j}^3(x, t) \\ & - 1.6018 \times 10^{-14} c_{e,j}^4(x, t)]. \quad (24) \end{aligned}$$

2.5 电荷守恒方程

锂离子电池液相电荷守恒采用法拉第定律描述为

$$\frac{\partial i_e^\pm}{\partial x}(x, t) = a^\pm F j_n^\pm(x, t), \quad (25)$$

其边界控制条件为 $i_e^-(0^-, t) = i_e^+(0^+, t) = 0$.

同理, 锂离子电池固相电荷守恒描述为

$$\frac{\partial i_s^\pm}{\partial x}(x, t) = -a^\pm F j_n^\pm(x, t), \quad (26)$$

其边界控制条件为 $i_s^-(0^-, t) = I(t)$ 和 $i_s^+(0^+, t) = 0$, 且对 $x \in [0^{\text{sep}}, L^{\text{sep}}]$, $i_e(x, t) = I(t)$.

2.6 Bulter-Volmer 动力学方程

锂离子电池超电势 $\eta^\pm(x, t)$ 依赖于正负极固相电势 $\phi_s^\pm(x, t)$ 、液相电势 $\phi_e^\pm(x, t)$ 、正负极开路电压 $U^\pm$ 以及孔壁通量 $j_n^\pm(x, t)$, 它们之间的关系为

$$\begin{aligned} \eta^\pm(x, t) = & \phi_s^\pm(x, t) - \phi_e^\pm(x, t) - U^\pm \left[\frac{c_{\text{ss}}^\pm(x, t)}{c_{\text{s,max}}^\pm} \right] \\ & - F R_f^\pm j_n^\pm(x, t), \quad (27) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} j_n^\pm(x, t) = & \frac{1}{F} i_0^\pm(x, t) \left[\exp \left(\frac{\alpha F}{RT} \eta^\pm(x, t) \right) \right. \\ & \left. - \exp \left(- \frac{\alpha F}{RT} \eta^\pm(x, t) \right) \right], \quad (28) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} i_0^\pm(x, t) = & k^\pm [c_e(x, t) (c_{\text{s,max}}^\pm - c_{\text{ss}}^\pm(x, t))]^{\alpha_a} \\ & \times [c_{\text{ss}}^\pm(x, t)]^{\alpha_c}, \quad (29) \end{aligned}$$

$$c_{\text{ss}}^\pm(x, t) = c_s^\pm(x, R_s^\pm, t). \quad (30)$$

对于锂电池 P2D 模型来说, 输入为工作电流密度 $I(t)$, 输出为锂电池终端电压, 其计算式为

$$V(t) = \phi_s^+(0^+, t) - \phi_s^-(0^-, t). \quad (31)$$

上述公式中涉及的变量及参数所代表的含义如表 1.

表 1 锂电池参数及相关符号

Table 1. Electrochemical model parameters and symbols.

参数	物理意义
$a^\pm$	正负极单位体积有效反应面积
Brug	锂电池不同区域 Bruggman 系数
$c_s^\pm$	正负极固相浓度
$c_{s,0}^\pm$	正负极固相初始浓度
c_e^j	不同区域液相浓度
$c_{e,0}$	液相初始浓度
$c_{\text{ss}}^\pm$	正负极颗粒表面浓度
$c_{\text{s,max}}^\pm$	正负极固相最大浓度
$D_s^\pm$	固相浓度扩散系数
D_e	液相浓度扩散系数
D_e^{eff}	液相浓度有效扩散系数
I	电池工作电流密度
$i_s^\pm$	正负极固相交换电流密度
i_e^j	不同区域液相交换电流密度
$i_0^\pm$	正负极集流板电流密度
$j_n^\pm$	锂离子摩尔通量
$U^\pm$	正负极开路电压
$R_s^\pm$	正负极活性材料颗粒半径
$R_f^\pm$	正负极隔膜阻抗
$f_{c/a}$	液相平均摩尔活度系数
t_c^0	锂离子迁移数
F	法拉第常数
R	气体常数
T	参考温度
A_{cell}	正负极电极面积
L^j	沿 x 轴不同区域电池厚度
希腊字母	
α	电极反应转化系数
$\varepsilon_s^\pm$	不同区域固相体积分数
ε_e^j	不同区域液相体积分数
$\eta^\pm$	正负极超电势
$k^\pm$	电解液电导率
k^{eff}	电解液有效电导率
$\sigma^\pm$	固相电导率
σ^{eff}	有效固相电导率
$\phi_s^\pm$	正负极固相电势
ϕ_e	正负极液相电势

注: $j = \{-, \text{sep}, +\}$ 分别代表锂电池的负极, 隔膜和正极.

一般情况下, 利用有限差分法将固相/液相浓度扩散方程、固相/液相电势方程中的变量离散化可求解锂离子电池数值解. 假定将电池正负极、隔膜沿 x 轴离散化为 50 个等距节点; 正负极电解液中的球形颗粒具有相同的电化学反应, 也被离散

化为50个等距节点, 则对负极而言包括50个液相浓度扩散微分方程、50个液相和固相电势代数方程、一个单粒子有50个固相浓度扩散微分方程, 整个负极有 $50 \times 4 = 200$ 个微分方程; 对于隔膜而言, 仅包含液相浓度扩散和液相电势方程, 具有50个液相浓度扩散微分方程、50个液相电势代数方程; 同样, 正极具有 $50 \times 4 = 200$ 个微分方程, 则严格P2D模型的待求解微分方程数为 $50 \times 4 + 50 \times 2 + 50 \times 4 = 500$ 个, 而且不同方程之间相互有一定耦合. 这对于电动汽车动力电池管理系统的实时参数在线估计和控制来说, 求解严格P2D模型是比较困难的, 而且难以应用于实际中, 因此有必要寻找一种能够快速准确求解的简化锂离子电池电化学模型.

3 P2D模型的简化

本节基于扩展的物理电化学SPM模型^[11,25]相关假设推证严格P2D模型的简化及其求解过程. 考虑锂离子电池电化学反应特性, 给出如下模型简化的假设.

假设1 正负电极的固相锂离子浓度和锂离子孔壁通量在 x 轴的任一时刻 t 为常量, 即在 x 轴上 $c_s^\pm(x, r, t)$ 和 $j_n^\pm(x, t)$ 为常量.

假设2 在(30)式中, 交换电流密度 $i_0^\pm(x, t)$ 可用不依赖于 x 轴的交换电流密度的平均值 $\bar{i}_0^\pm(x, t)$ 替换.

假设3 根据多孔电极理论和浓度理论, 液相锂离子摩尔数 $n_{\text{Li,e}}$ 和固相锂离子摩尔数 $n_{\text{Li,s}}$ 是守恒的. 结合假设1可知, 锂离子孔壁通量 $j_n^\pm(x, t)$ 正比于电流密度 $I(t)$.

假设4 (29)和(30)式中的常数 $\alpha_a = \alpha_c$, 且简记为 α .

基于上述假设可知, 锂离子电池电化学动力学方程包含: 1) 描述固相浓度扩散的两个线性偏微分方程; 2) 描述电池不同区域液相浓度扩散的三个准线性微分方程; 3) 计算电池终端电压的一个非线性方程. 根据假设1和(26)式及其边界条件可知锂离子孔壁流量为

$$\begin{aligned} \bar{j}_n^+(t) &= -\frac{I(t)}{Fa^+L^+}, \\ \bar{j}_n^-(t) &= \frac{I(t)}{Fa^-L^-}. \end{aligned} \quad (32)$$

其中, 液相电流密度 $i_e(x, t)$ 和孔壁流量密度的变化如图3所示^[11].

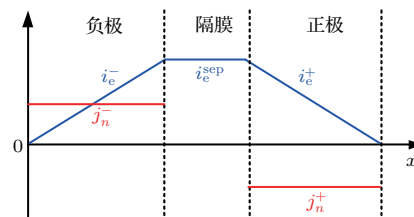


图3 基于本文假设的简化孔壁流量密度和液相电流变化
Fig. 3. Variation of simplified $j_n^\pm(t)$ and $i_e^\pm(t)$ based on some assumptions used in the SP2D model derivation.

将(22)式代入边界控制方程(3)和(4)并结合假设1可推导获得固相浓度扩散方程为:

$$\frac{\partial c_s^\pm}{\partial t}(r, t) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_s^\pm r^2 \frac{\partial c_s^\pm}{\partial r}(r, t) \right], \quad (33)$$

$$\frac{\partial c_s^\pm}{\partial t}(0, t) = 0,$$

$$\frac{\partial c_s^\pm}{\partial r}(R_s^\pm, t) = \pm \frac{1}{D_s^\pm Fa^\pm L^\pm} I(t). \quad (34)$$

综合(6), (25)和(32)式及假设1可得液相浓度扩散方程为:

$$\begin{aligned} &\frac{\partial c_e^-}{\partial t}(x, t) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{D_e^{\text{eff}}(c_e^-)}{\varepsilon_e^-} \frac{\partial c_e^-}{\partial t}(x, t) \right] + \frac{(1 - t_c^0)}{\varepsilon_e^- FL^-} I(t), \end{aligned} \quad (35)$$

$$\begin{aligned} &\frac{\partial c_e^{\text{sep}}}{\partial t}(x, t) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{D_e^{\text{eff}}(c_e^{\text{sep}})}{\varepsilon_e^{\text{sep}}} \frac{\partial c_e^{\text{sep}}}{\partial t}(x, t) \right], \end{aligned} \quad (36)$$

$$\begin{aligned} &\frac{\partial c_e^+}{\partial t}(x, t) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{D_e^{\text{eff}}(c_e^+)}{\varepsilon_e^+} \frac{\partial c_e^+}{\partial t}(x, t) \right] - \frac{(1 - t_c^0)}{\varepsilon_e^+ FL^+} I(t). \end{aligned} \quad (37)$$

上述微分方程(35)—(36)的边界条件如(9)—(14)式所示.

推导求解电池端电压的非线性计算式. 根据(31)式可知, 电池端电压 $V(t)$ 依赖于集流体固相电势 $\phi_s^\pm(x, t)$, 因而根据固相电势 $\phi_s^\pm(x, t)$ 和相关空间平均量求解(27)式可得

$$\begin{aligned} \phi_s^\pm(x, t) &= \bar{\eta}^\pm(t) + \bar{\phi}_e^\pm(x, t) + U^\pm(\bar{c}_{\text{ss}}^\pm(t)) \\ &\quad + FR_f^\pm j_n^\pm(t). \end{aligned} \quad (38)$$

对(38)式右端各子项, 分别推导其简化计算式. 其中, 超电势 $\bar{\eta}^\pm(t)$ 可通过求解Butler-Volmer方程(28)获得, 基于假设1、假设2和假设4, 并将(32)式代入可得

$$\bar{\eta}^\pm(t) = \frac{RT}{\alpha F} \sinh^{-1} \left(\frac{\mp I(t)}{2a^\pm L^\pm \bar{i}_0^\pm(t)} \right). \quad (39)$$

在整个电池厚度 x 轴上对液相电势微分方程 (19) 式积分可得平均液相电势 $\bar{\phi}_e^\pm(x, t)$, 即

$$\begin{aligned} & \int_{0^-}^{0^+} \frac{\partial \phi_e}{\partial x}(x, t) dx \\ &= \int_{0^-}^{0^+} \frac{i_e^\pm(x, t)}{k(c_e)} dx + \int_{0^-}^{0^+} \frac{2RT}{F}(1-t_c^0) \\ & \quad \times \left(1 + \frac{d \ln f_{c/a}}{d \ln c_e}(x, t)\right) \frac{\partial \ln c_e}{\partial x}(x, t) dx. \quad (40) \end{aligned}$$

为了获得 (40) 式数值解析积分值, 进一步给出如下假设 [27].

假设 5 计算项 $k_f(x, t) \cong \left(1 + \frac{d \ln f_{c/a}}{d \ln c_e}(x, t)\right)$ 在 x 轴上近似为常量, 即 $k_f(t) \approx k_f(x, t)$.

假设 6 计算项 $k(c_e)$ 近似为常量, 即 $\bar{k} = k(c_e)$.

由此可得如下表达式:

$$\begin{aligned} & \bar{\phi}_e^+(0^+, t) - \bar{\phi}_e^-(0^-, t) \\ &= \frac{L^+ + 2L^{\text{sep}} + L^-}{2\bar{k}} I(t) + \frac{2RT}{F}(1-t_c^0)k_f(t) \\ & \quad \times [\ln c_e(0^+, t) - \ln c_e(0^-, t)]. \quad (41) \end{aligned}$$

最后, 综合 (32) 和 (38)—(41) 式可得计算电池

终端电压的表达式为

$$\begin{aligned} V(t) &= \frac{RT}{\alpha F} \sinh^{-1} \left(\frac{-I(t)}{2a^+L^+ \bar{i}_0^+(t)} \right) \\ & \quad - \frac{RT}{\alpha F} \sinh^{-1} \left(\frac{I(t)}{2a^-L^- \bar{i}_0^-(t)} \right) + U^+(\bar{c}_{ss}^+(t)) \\ & \quad - U^-(\bar{c}_{ss}^-(t)) - \left(\frac{R_f^+}{a^+L^+} + \frac{R_f^-}{a^-L^-} \right) I(t) \\ & \quad + \frac{L^+ + 2L^{\text{sep}} + L^-}{2\bar{k}} I(t) + k_{\text{conc}}(t) \\ & \quad \times [\ln c_e(0^+, t) - \ln c_e(0^-, t)], \quad (42) \end{aligned}$$

式中, $k_{\text{conc}}(t) = (2RT/F)(1-t_c^0)k_f(t)$, 则考虑液相动力学的锂离子电池端电压计算框图如图 4 所示.

从图 4 可知, 若以第 2 节的 P2D 模型的离散数为基准, 采用 SP2D 模型求解锂电池终端电压时, 待求解的微分方程数为: $50 \times 3 = 150$ 个液相浓度扩散微分方程, $50 \times 2 = 100$ 个固相浓度扩散微分方程, 求解正负极平均超电势的 2 个代数方程、电池两端集流体平均液相电势代数方程以及计算电池隔膜电压下降的代数方程, 共 254 个方程. 由此可见, 经过模型简化不仅减少了待求解方程总数而且实现了解耦计算, 使得方程数值求解较为容易.

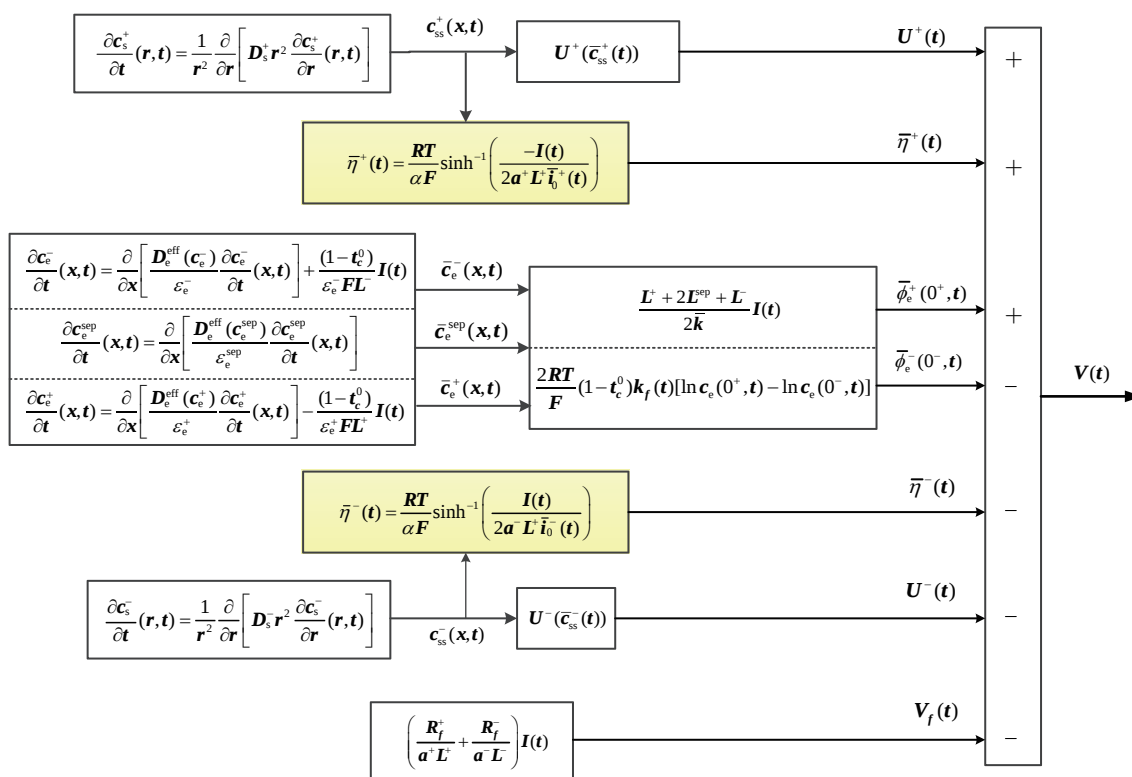


图 4 SP2D 模型终端电压计算框图

Fig. 4. Block diagram of the SP2D model for computing battery terminal voltage.

4 模型对比与分析

以索尼 NMC18650 锂电池为对象, 其正极采用镍锰钴三元材料, 标称容量 720 mAh, 平台电压 3.7,

最小电压 2.5 V, 最大电压 4.2 V, 通过对电池的充放电实验获得不同工况下的实验数据, 基于遗传算法可以识别出电池主要参数, 即 $\epsilon_s^\pm, L^\pm, R_s^\pm, c_{s,0}^\pm, k^\pm$, 并参考相关文献 [12, 19, 29], 给出该电池的参数如表 2 所列.

表 2 索尼 NMC18650 锂电池参数表
Table 2. The parameters lists of Sony NMC 18650 Li-ion battery.

符号	单位	正极	隔膜	负极
$\sigma^\pm$	S/m	10		100
$\epsilon_s^\pm$	—	0.4239		0.6684
ϵ_e^j	—	0.3	1.0	0.3
Brug	—	1.5	1.5	1.5
$c_{e,0}$	mol/m ³	10 ³	10 ³	10 ³
$c_{s,max}^\pm$	mol/m ³	51218		24983
$c_{s,0}^\pm$	mol/m ³	16210		19117
A_{cell}	m ²			0.1
$D_s^\pm$	m ² /s	1.0×10^{-13}		3.9×10^{-14}
D_e	m ² /s	2.7877×10^{-10}		2.7877×10^{-10}
$k^\pm$	mol·(mol·m ⁻³) ^{-1.5}	4.8×10^{-6}		7.5×10^{-7}
$R_s^\pm$	m	4.6×10^{-6}		6.2×10^{-6}
L^j	m	50×10^{-6}	25×10^{-6}	83×10^{-6}
$R_f^\pm$	$\Omega \cdot m^2$	0	0	1×10^{-3}
I	A/m ²			20
t_c^0	—			0.4
F	C/mol			96487
R	J/mol/K			8.314
T	K			298

为了验证本文所提出 SP2D 模型的有效性, 基于有限差分法分别计算严格 P2D 模型和 SP2D 模型的锂离子电池的电化学放电行为特性, 图 5—图 8 分别为相应的计算结果对比曲线, 其中, 图 6 和图 7 的横纵坐标分别为归一化的离散点和液相浓度值, 1 C 恒流放电倍率的电流密度为 20 A/m².

由图 5 可知, 相较于严格 P2D 模型, SP2D 模型能够在不同放电倍率下模拟锂离子电池终端电压变化, 而且与严格 P2D 模型计算结果符合良好. 经过计算, 不同放电倍率下的两种模型的输出电压最大相对误差为 1.55%.

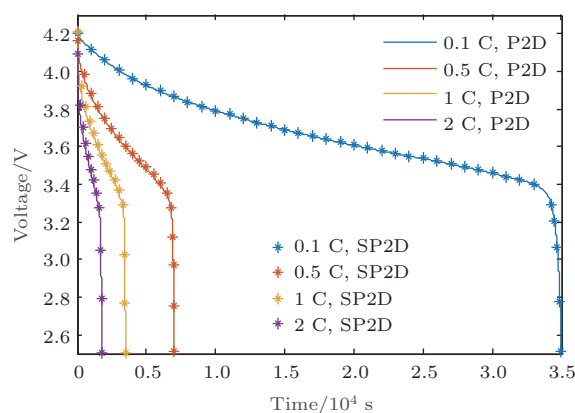


图 5 (网刊彩色) 不同放电倍率下的电池端电压对比曲线
Fig. 5. (color online) Comparisons of the battery voltage at various C-rates discharge.

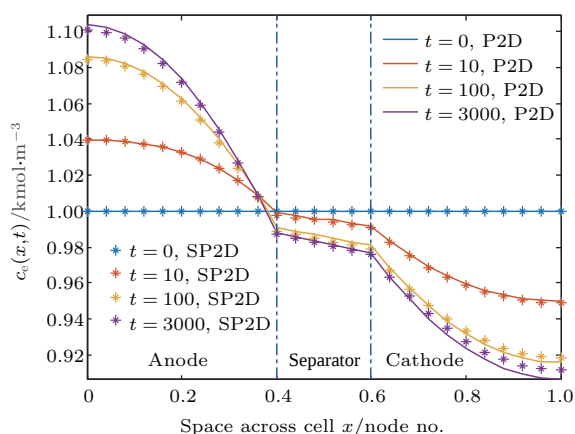


图6 (网刊彩色) 1 C 放电倍率下不同时刻液相锂离子浓度分布

Fig. 6. (color online) Li-ion electrolyte concentration at different time at 1 C-rate discharge.

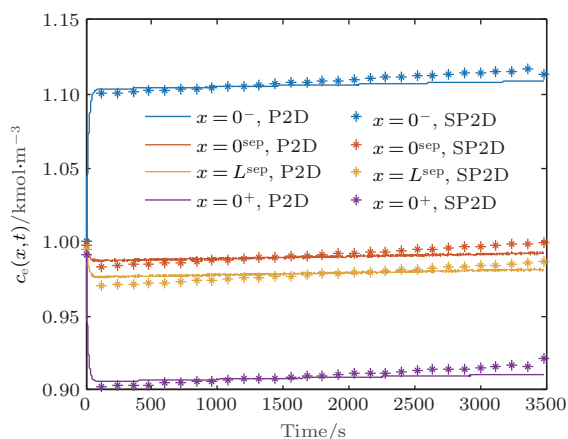


图7 (网刊彩色) 1 C 放电倍率下电池不同节点液相锂离子浓度分布

Fig. 7. (color online) Li-ion electrolyte concentration at the current collector and electrode-separator interfaces at 1 C-rate discharge.

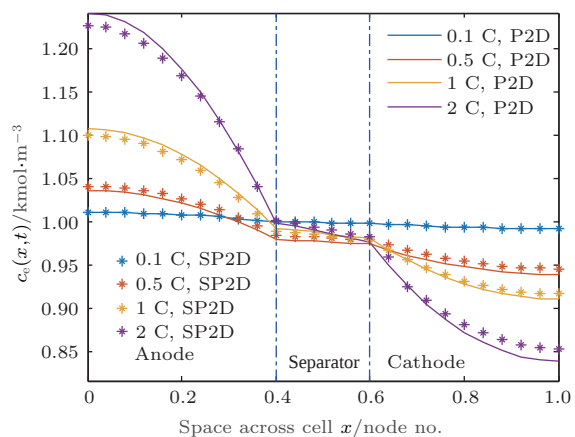


图8 (网刊彩色) 不同放电倍率下仿真结束时的液相锂离子浓度分布

Fig. 8. (color online) Li-ion electrolyte concentration at the end-of-simulation at various C-rate discharge.

观察图6—图8可知, 相较于严格的P2D模型, SP2D模型能够预测并模拟锂离子电池液相放电行为特性, 特别是在同一放电倍率下对于不同时刻和电池厚度的不同节点以及不同放电倍率下的液相锂离子浓度分布都具有很好的仿真。此外, 在不同放电倍率下的仿真结束时刻, 两种模型的液相浓度最大相对误差为3.49%。在1 C放电倍率下, 利用Dell™W3530 Dual 2.80 GHz台式机在Matlab软件中分别计算P2D模型和SP2D模型的时间为84.9 s和7.2 s, 计算时间缩短91.5%, 表明在不损失计算精度前提下, SP2D模型可大大缩短计算时间。

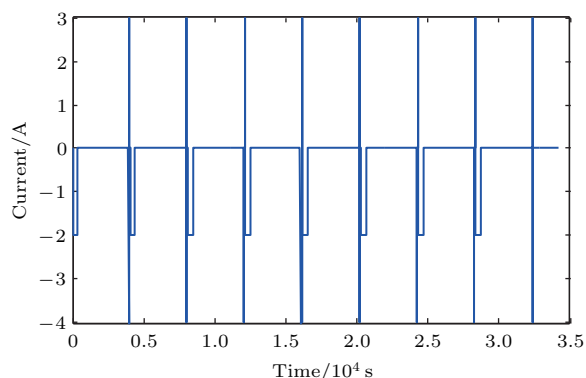


图9 HPPC 工况下的脉冲输入电流

Fig. 9. Pulse input current of HPPC condition.

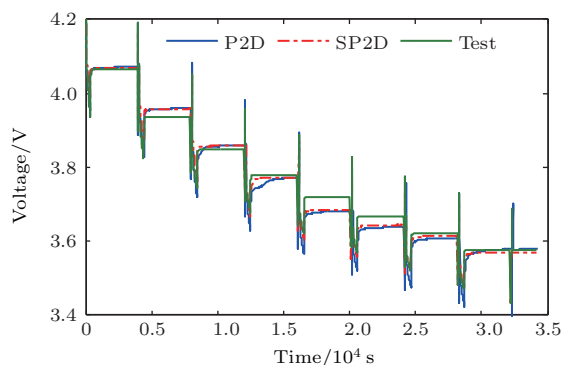


图10 (网刊彩色) HPPC 工况下的电池端电压对比曲线

Fig. 10. (color online) Comparisons of the battery voltage under HPPC condition.

为进一步验证分析SP2D模型的有效性, 将NMC18650锂电池在室温23 °C下进行HPPC (hybrid pulse power characterization) 和US06 (urban dynamometer driving schedule) 工况仿真计算。其中, 图9和图11为电池仿真计算和实验测试所用的输入电流, 图10和图12为两种模型计算的电池终端电压和实验数据的对比结果。从图10和图12可以看出, SP2D模型能够准确仿真HPPC和US06工况下电池终端电压的变化趋势, 经过计算其输出

电压最大相对误差分别为2.14%和2.37%。由于脉冲放电和循环变电流可以削弱锂离子电池正极/负极电极的极化现象^[30], 延长电池使用时间, 因此在同样时间内, 锂电池在HPPC和US06工况下仍能工作在平台电压范围内, 表明SP2D模型能准确描述电池内部的扩散和极化现象。

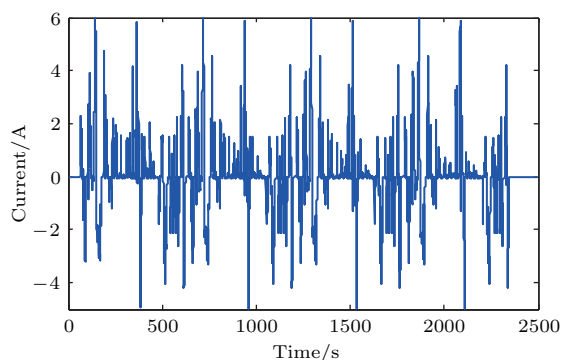


图 11 US06 工况输入电流

Fig. 11. Input current of US06 condition.

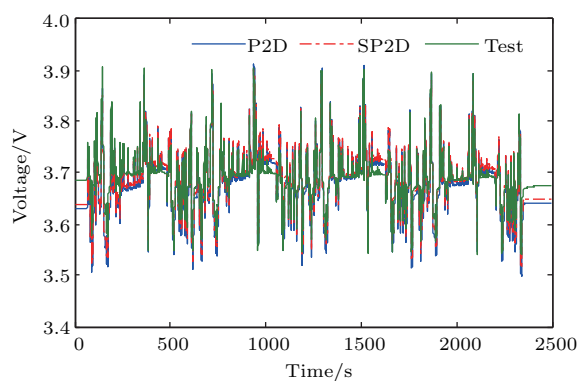


图 12 (网刊彩色) US06 工况下的电池端电压对比曲线

Fig. 12. (color online) Comparisons of the battery voltage under US06 condition.

5 结 论

1) 基于多孔电极理论和浓度理论, 建立了宏观-微观、时间-空间的多尺度锂离子电池物理电化学模型, 基于该模型提出了一种考虑锂离子液相动力学的简化准二维模型。

2) 通过将严格P2D模型进行简化, 使得待求解的微分方程总数减少近一半, 在保证计算精度的前提下, 提高计算效率90%左右, 这对于电池管理系统的参数在线估算以及实时控制具有重要意义。

3) 相较于严格P2D模型, 本文提出的SP2D模型在2 C, 1 C, 0.5 C和0.1 C恒流放电工况下能够

准确预测锂电池的端电压和锂离子浓度变化, 其最大相对误差分别为1.55%和3.49%; 同时, 在HPPC和US06工况下亦可精确计算模拟锂电池端电压, 且最大相对误差分别为2.14%和2.37%。

4) 下一步将开展基于SP2D模型的锂电子电池荷电状态估计和电化学与热能耦合关系的相关研究, 进一步预测电池内部温度分布以及电化行为。

感谢美国克莱姆森大学国际汽车研究中心刘子凡博士给予的支持。

参考文献

- [1] Wang M, Li J J, Wu H, Wan C R, He X M 2011 *J. Power Sources* **7** 862 (in Chinese) [王铭, 李建军, 吴旸, 万春荣, 何向明 2011 电源技术 **7** 862]
- [2] Cheng J, Li Z, Jia M, Tang Y W, Du S L, Ai L H, Yin B H, Ai L 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 210202 (in Chinese) [程昀, 李劫, 贾明, 汤依伟, 杜双龙, 艾立华, 殷宝华, 艾亮 2015 物理学报 **64** 210202]
- [3] Wang J P, Guo J G, Ding L 2009 *Energy Convers. Manag.* **50** 318
- [4] Fleischer C, Waag W, Bai Z, Sauer D U 2013 *J. Power Sources* **243** 728
- [5] Domenico D D, Stefanopoulou A, Fiengo G 2010 *J. Dyn. Sys. Meas. Control* **132** 768
- [6] Prada E, Domenico D D, Creff Y, Bernard J, Sauvanti-Moynot V, Huet F 2012 *J. Electrochem. Soc.* **159** A1508
- [7] Prada E, Domenico D D, Creff Y, Bernard J, Sauvanti-Moynot V, Huet F 2013 *J. Electrochem. Soc.* **160** A616
- [8] Chaturvedi N A, Klein R, Christensen J, Ahmed J, Kojic A 2010 *Control Syst. IEEE* **30** 49
- [9] Guo M, Sikha G, White R E 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** A122
- [10] Huang L, Li J Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 108202 (in Chinese) [黄亮, 李建远 2015 物理学报 **64** 108202]
- [11] Kemper P, Li S E, Kum D 2015 *J. Power Sources* **286** 510
- [12] Han X, Ouyang M, Lu L, Li J 2015 *J. Power Sources* **278** 814
- [13] Guo M, Jin X F, White R E 2017 *J. Electrochem. Soc.* **164** E3001
- [14] Doyle M, Newman J 1995 *Electrochim. Acta* **40** 2191
- [15] Luo W L, Lu C, Wang L X, Zhang L Q 2013 *J. Power Sources* **241** 295
- [16] Joel C F, Saeid B, Jeffrey L S, Hosam K F 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** A93
- [17] Venkat R S, Vijayasekaran B, Venkatasailanathan R, Mounika A 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** A260
- [18] Cai L, White R E 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** A154

- [19] Subramanian V R, Diwakar V D, Tapriyal D 2005 *J. Electrochem. Soc.* **152** A2002
- [20] Subramanian V R, Boovaragavan V, Diwakar V D 2007 *Electrochem. Solid-State Lett.* **10** A255
- [21] Santhanagopalan S, Guo Q Z, Ramadass P, White R E 2006 *J. Power Sources* **156** 620
- [22] Smith K A, Rahn C D, Wang C Y 2007 *Energy Convers. Manag.* **48** 2565
- [23] Di Domenico D, Stefanopoulou A, Fiengo G 2010 *J. Dyn. Syst. Meas. Control* **132** 061302
- [24] Prada E, Domenico D D, Creff Y, Bernard J, Sauvante-Moynot V, Huet F 2012 *J. Electrochem. Soc.* **159** A1508
- [25] Rahimian S K, Rayman S, White R E 2013 *J. Power Sources* **224** 180
- [26] Moura S J, Chaturvedi N A, Krstic M E 2013 *J. Dyn. Sys. Meas. Control* **136** 011015
- [27] Moura S J, Argomedeo F B, Klein R, Mirtabatabaei A, Krstic M 2017 *IEEE Trans. Contr. Syst. T.* **2** 453
- [28] Diwakar V D 2009 *Ph. D. Dissertation* (St. Louis: Washington University)
- [29] Fan G, Pan K, Canova M, Marcicki J, Yang X G 2016 *J. Electrochem. Soc.* **163** A666
- [30] Ma J H, Wang Z S, Su X R 2013 *J. Power Supply* **1** 30 (in Chinese) [马进红, 王正仕, 苏秀蓉 2013 电源学报 **1** 30]

Multi-scale modeling and its simplification method of Li-ion battery based on electrochemical model*

Pang Hui[†]

(School of Mechanical and Precision Instrument Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

(Received 19 May 2017; revised manuscript received 31 August 2017)

Abstract

It is very important to accurately model Li-ion battery and estimate the corresponding parameters that can be used for battery management system (BMS) of electric vehicles (EVs). However, the rigorous pseudo-two-dimensional (P2D) model of Li-ion battery is too complicated to be adopted directly to online state estimation and real-time control of stage-of-charge in BMS applications. To solve this problem, in this study we present a simplified pseudo-two-dimensional (SP2D) model by the electrolyte dynamic behaviors of electrochemical battery model, which is based on the porous electrode theory and concentration theory. First, the classical concentration equations of Li-ion battery P2D model are investigated and introduced, based on which, the approximated method of describing the concentration distributions of Li-ion battery described by the SP2D model is given by ignoring the variation of Li-ion wall flux density across the electrode thickness; then, the Li-ion battery terminal output voltage, the solid phase concentration and potential diffusion, the electrolyte concentration and potential distribution can be calculated based on the averaged electrochemical dynamic behaviors of Li-ion battery. Moreover, by employing some concentration assumptions: 1) the solid-phase lithium concentration in each electrode is constant in spatial coordinate x , and uniform in time; 2) the exchange current density can be approximated by its averaged value; 3) the total amount of lithium in the electrolyte and in the solid phase is conserved; with the averaged dynamics of SP2D model, the simplified calculation expression for Li-ion battery terminal voltage is derived. Finally, a case study of Sony NMC 18650 Li-ion battery is conducted, and the simulated comparisons among the battery voltages at different-C-rate galvanostatic discharges, and the related electrolyte concentration of Li-ion at 1 C-rate are conducted. Moreover, the proposed SP2D model is used to predict the battery voltage and electrolyte concentration distribution with respect to the P2D model under hybrid pulse power characterization condition and urban dynamometer driving schedule condition, and the corresponding test data are used to verify the accuracy of the SP2D model. It is observed that the simulated data of SP2D model are in good accord with those of the P2D model and test curve under these two operation conditions, which further validates the effectiveness of the proposed electrochemical model of Li-ion battery. Accordingly, the proposed SP2D model in this paper can be used to estimate real-time state information in advanced battery management system applications, and can improve the calculation efficiency significantly and still hold higher accuracy simultaneously than that from the P2D model.

Keywords: electric vehicles, Li-ion batteries, electrochemistry, model reduction

PACS: 88.85.Hj, 82.47.Aa, 82.80.Fk, 95.75.-z

DOI: 10.7498/aps.66.238801

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51675423).

† Corresponding author. E-mail: huipang@163.com