

基于扩展单粒子模型的锂离子电池参数识别策略

庞辉

An extended single particle model-based parameter identification scheme for lithium-ion cells

Pang Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 058201 (2018) DOI: 10.7498/aps.20172171

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.20172171>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I5>

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>

锂离子电池正极材料 Li_2FeSiO_4 的电子结构与输运特性

Electronic structure and transport properties of cathode material Li_2FeSiO_4 for lithium-ion battery

物理学报.2015, 64(24): 248201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.248201>

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>

基于扩展单粒子模型的锂离子电池参数识别策略*

庞辉†

(西安理工大学机械与精密仪器工程学院, 西安 710048)

(2017年10月6日收到; 2017年12月8日收到修改稿)

为了精确识别电动汽车锂离子动力电池的关键状态参数, 基于多孔电极理论和浓度理论, 建立了一种考虑液相动力学行为的锂离子电池扩展单粒子模型. 相较于传统单粒子模型, 该模型增加了对负电极表面固体电解质界面膜参数的描述, 并考虑了温度和液相浓度变化对锂离子电池关键参数的耦合影响. 基于所建立的扩展单粒子模型, 提出一种简化的参数灵敏度分析方法和有效的锂电池参数识别策略, 用以确定特定工况下的高灵敏度待识别参数, 进而利用遗传算法实现参数的优化求解. 最后, 通过对比分析本文模型和传统单粒子模型的仿真输出电压和相同工况下电池的实验输出电压验证了提出模型和参数识别方法的有效性和可行性, 为电池管理系统的健康状态估计提供了理论基础.

关键词: 锂离子电池, 扩展单粒子模型, 参数识别, 模型验证

PACS: 82.47.Aa, 73.22.Dj, 43.60.Jn, 92.60.Aa

DOI: 10.7498/aps.67.20172171

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优点, 已逐渐成为新能源汽车领域的核心储能部件, 这也对锂电池组管理系统提出了更高的要求. 作为构成锂离子动力电池组的重要单元, 锂离子电池的精确建模和参数识别对于电池荷电状态和寿命的准确预测, 以及提高锂离子动力电池组的实时监控和管理水平具有重要意义^[1-3].

目前, 国内外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不同类型的多维多物理场模型^[4-12], 且采用不同的优化算法、基于不同的电化学模型开展参数识别研究工作. Feng等^[13]将滑动平均噪声添加到锂电池一阶电阻-电容(resistor-capacity, RC)等效电路模型(equivalent-circuit model, ECM)中, 提出基于递推增广最小二乘技术的参数识别算法. Zhang等^[14]构建ECM阻抗/电容与电化学参数之间的关系, 提出了考虑锂电池电化学动力特性的参数识别方法.

Chaoui等^[15]采用数值模拟和实验分析的方法提出基于ECM的锂离子电池自适应参数估计方法, 以期实现对电池荷电状态(state-of-charge, SOC)和健康状态(state-of-health, SOH)的准确估计. 然而, ECM利用电阻、电容等元器件模拟电池电压响应, 对于前期的电池实验有很强的依赖性, 且模型参数也不能对应电池内部实际物理量, 因而基于ECM的参数识别具有一定局限性, 所获得参数难以全面描述电池内部的电化学反应.

为解决这一问题, 研究人员提出了基于物理电化学反应模型的参数识别方法, 并逐渐成为近年研究热点. Shriram等^[16]基于传统单粒子模型(single particle model, SPM)和Levenberg-Marquardt数值方法对锂离子电池浓度扩散和电化学反应动力学参数进行识别, 获得95%置信区间的参数估计值, 并与实验数据进行对比, 但是该SPM并未考虑液相动力学的影响. Forman等^[17,18]提出一种基于遗传优化算法(genetic algorithm, GA)的锂离子电池DFN(Doyle-Fuller-Newman)模型全套参数识别方法, 使用Fisher信息矩阵判断参数的可识别性

* 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

进而提高参数估计精度,但是对待识别参数的灵敏度分析过程较为复杂,而且没有考虑浓度对参数的影响. Zhang等^[19,20]提出基于多物理准二维(pseudo-two-dimensions, P2D)模型和多目标遗传算法的锂离子电池参数识别策略,详细介绍了参数识别模型构建和识别过程,但其优化求解过程复杂,对计算资源要求较高. Li等^[21]基于P2D模型和GA提出一种高效的参数识别方法,采用分治策略,将待识别参数分为物理参数和动力学参数分别予以识别,但是没有考虑温度变化和液相浓度扩散对电池参数的影响. Rahman等^[22]和Shen等^[23]使用粒子群优化算法识别不同工况下锂离子电池电化学模型的参数,与GA相比,粒子群优化算法在优化中不需要涉及变异和交叉操作,但初始学习参数的选择非常依赖经验,若选择不当的话,很容易产生局部最优解.

综上,基于传统SPM识别参数时,由于忽略了液相动力学的影响,因而该模型不适用于高倍率、低温下的放电行为模拟;而基于多物理场和多尺度的电化学模型开展的参数识别方法计算较为复杂,且对计算资源要求过高.

为此,本文基于多孔电极理论和浓度理论研究锂离子电池电化学行为的建模方法,在此基础上提出一种考虑液相动力学行为的锂电池扩展单粒子模型. 该模型考虑了负极表面固体电解质界面(solid-electrolyte-interface, SEI)膜参数的影响,耦

合了温度和液相浓度变化对锂离子电池关键参数的影响;并基于该模型提出了一种简化的参数灵敏度分析方法,利用GA实现了待识别参数的优化求解. 最后,以索尼NMC18650锂电池为对象,对本文所提出的参数识别方法进行验证和讨论.

2 基于扩展单粒子模型的锂离子电池建模

假定锂离子电池是一种恒流等温电化学模型^[11,21],由于正负电极均为多孔活性材料,可用一个球形单粒子来模拟正负电极的电化学行为. 考虑液相动力学的影响,扩展单粒子模型的简化结构如图1所示,该电池包括正负极集流体、正负极涂层以及隔膜等.

考虑正负极集流体产生的欧姆电势差,若输入工作电流密度为 $I(t)$,则电池终端电压计算公式为

$$V(t) = \phi_s^+(0^+, t) - \phi_s^-(0^-, t) - R_c I(t), \quad (1)$$

式中 ϕ_s^+ , ϕ_s^- 分别为正负极固相电势, R_c 为集流体接触阻抗. 为推导详细的电池终端电压计算公式((1)式),以Doyle和Newman^[24]提出的P2D模型为基础,并结合我们的前期研究成果^[25],基于多孔电极理论、欧姆定律和浓度理论分别建立锂离子扩展单粒子模型的浓度扩散方程、电荷守恒方程以及电化学反应动力学方程.

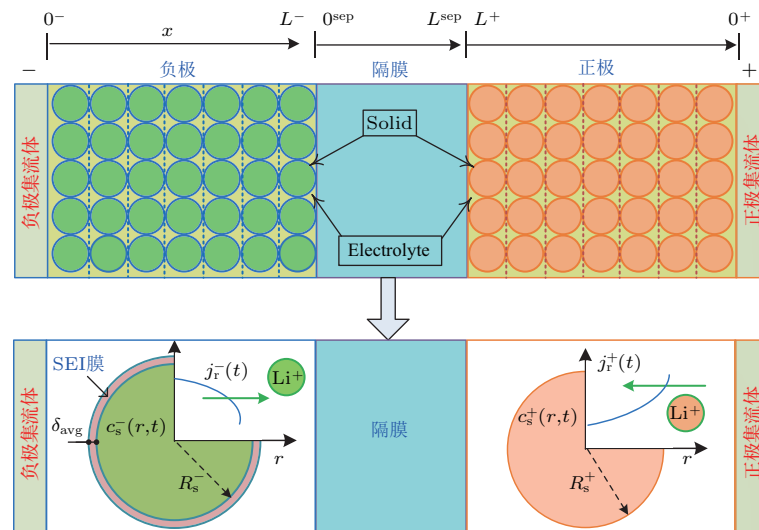


图1 锂离子电池扩展单粒子模型示意图

Fig. 1. Schematic of lithium-ion battery extended SPM.

2.1 浓度扩散方程

根据Fick第二定理^[26], 锂离子固相浓度 $c_s^\pm(r, t)$ 扩散方程为

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

其边界控制条件为

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

$$D_s^\pm \frac{\partial c_s^\pm}{\partial r}(R_s^\pm, t) = -j_r^\pm(t). \quad (3)$$

假定正负极反应电流密度在任一时刻为常量, 并且具有如下表达式^[11,27]:

$$j_r^j(t) = \begin{cases} -\frac{I(t)}{a_s^+ FL^+}, & j = +, \\ 0, & j = \text{sep}, \\ \frac{I(t)}{a_s^- FL^-}, & j = -. \end{cases} \quad (4)$$

(2)–(4) 式中, c_s^\pm 和 D_s^\pm 分别为正负极的固相浓度和浓度扩散系数, R_s^\pm 为正负极活性材料球形颗粒半径, j_r^\pm 为正负极反应电流密度, a_s^\pm 为正负极单位体积有效反应面积, F 为法拉第常数, L^j 为沿 x 轴不同区域的电池厚度, $j = \{-, \text{sep}, +\}$ 分别代表锂电池的负极、隔膜和正极。

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

$$\begin{aligned} & \varepsilon_e^j \frac{\partial c_e^j}{\partial t}(x, t) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} \left[D_e^{\text{eff}} \frac{\partial c_e^j}{\partial t}(x, t) \right] + a_s^\pm (1 - t_c^0) j_r^j(t), \end{aligned} \quad (5)$$

式中 ε_e^j 为不同区域液相体积分数; t_c^0 为锂离子迁移数; 液相有效扩散系数 $D_e^{\text{eff}} = D_e(T) \cdot (\varepsilon_e^j)^{\text{brug}}$, brug 为锂电池不同区域 Bruggman 系数, 与电池温度 T 和初始液相浓度有关的液相扩散系数 $D_e(T)$ 的计算公式为^[28]

$$D_e(T) = 10^{-\left[4.43 + \frac{54}{T - (229 + c_{e,0})} + 0.22c_{e,0}\right]}. \quad (6)$$

液相浓度扩散方程的边界控制条件和浓度扩散连续条件为

$$\begin{cases} \frac{\partial c_e^-}{\partial x}(0^-, t) = 0, \\ \frac{\partial c_e^+}{\partial x}(0^+, t) = 0, \end{cases} \quad (7)$$

$$\begin{cases} c_e(L^-, t) = c_e(0^{\text{sep}}, t), \\ c_e(L^{\text{sep}}, t) = c_e(L^+, t), \\ D_e^{-, \text{eff}} [c_e(L^-)] \frac{\partial c_e^-}{\partial x}(L^-, t) \\ = D_e^{\text{sep}, \text{eff}} [c_e(0^{\text{sep}})] \frac{\partial c_e^{\text{sep}}}{\partial x}(0^{\text{sep}}, t), \\ D_e^{\text{sep}, \text{eff}} [c_e(L^{\text{sep}})] \frac{\partial c_e^{\text{sep}}}{\partial x}(L^{\text{sep}}, t) \\ = D_e^{+, \text{eff}} [c_e(L^+)] \frac{\partial c_e^+}{\partial x}(L^+, t). \end{cases} \quad (8)$$

2.2 电荷守恒方程

用一个单粒子代表电极, 则固相浓度扩散和锂离子嵌入和嵌出均发生在球形粒子内部, 在 x 轴上只需要考虑电解液内锂离子传输引起的电势变化. 根据修正的欧姆定律, 液相电荷守恒方程为

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial x} \left[k^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_e}{\partial x}(x, t) \right] \\ &+ \frac{\partial}{\partial x} \left[k_D^{\text{eff}} \frac{\partial \ln c_e(x, t)}{\partial x} \right] + j_r^\pm(t) = 0, \end{aligned} \quad (9)$$

沿 x 轴对 (9) 式积分可得

$$\frac{\partial \phi_e}{\partial x}(x, t) = -\frac{i_e^\pm(x, t)}{k^{\text{eff}}} + \frac{k_D^{\text{eff}}}{k^{\text{eff}}} \frac{\partial \ln c_e(x, t)}{\partial x}, \quad (10)$$

式中 ϕ_e 为液相电势; i_e^\pm 为正负极液相交换电流密度; 有效离子电导率 $k^{\text{eff}} = k_e(T) \cdot (\varepsilon_e^j)^{\text{brug}}$, 由于本文考虑电池温度和初始液相浓度对电解液离子电导率 $k_e(T)$ 的影响, 其计算公式为^[28]

$$\begin{aligned} k_e(T) &= c_{e,0} [(-10.5 + 0.074T - 6.96 \times 10^{-5}T^2) \\ &+ c_{e,0}(0.668 - 0.0178T - 2.8 \times 10^{-5}T^2) \\ &+ c_{e,0}^2(0.494 - 8.86 \times 10^{-4}T^2)]^2. \end{aligned} \quad (11)$$

此外, 用 R 表示气体常数, $f_{c/a}$ 表示液相平均摩尔活度系数, 则有效扩散离子电导率 k_D^{eff} 计算公式为^[28]

$$\begin{aligned} k_D^{\text{eff}} &= \frac{2RTk^{\text{eff}}(1 - t_c^0)}{F} \left(1 + \frac{d \ln f_{c/a}}{d \ln c_e} \right) \\ &= \frac{2RTk^{\text{eff}}}{F} (1 - t_c^0) v(T), \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} v(T) &= 0.601 - 0.24c_{e,0}^{1/2} + 0.982[1 \\ &- 0.0052(T - 293)]c_{e,0}^{3/2}, \end{aligned} \quad (13)$$

式中 $c_{e,0}$ 为电解液初始浓度. 将锂电池电芯平均温度作为电化学反应的温度 T , 假设锂离子电池为等温电化学模型, 因而在特定温度下与温度相关的电

化学参数均为常量. 若锂电池为非等温电化学模型, 依赖温度变化的电化学参数需要根据电池温度变化进行更新, 则需要引入热能平衡方程, 具体参见文献[29—31]. 另外, 依赖温度变化的电化学参数还包括正负极固相扩散系数 D_s^\pm 以及正负极电化学反应速率 k_0^\pm , 可以采用 Arrhenius 定律来标定温度对这 4 个参数的影响[20]:

$$\psi = \psi_{\text{ref}} \exp \left[\frac{E_{\text{act}}^\psi}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right) \right], \quad (14)$$

式中 ψ 表示热耦合参数 (D_s^\pm, k_0^\pm), E_{act}^ψ 表示热耦合参数的活化能, ψ_{ref} 表示参考温度为 298.5 K 时 ψ 的取值(表 1).

2.3 电化学反应 Butler-Volmer 方程

为了获得电池端电压计算表达式, 沿 x 轴对 (10) 式积分可得

$$\begin{aligned} & \int_{0^-}^{0^+} \frac{\partial \phi_e(x, t)}{\partial x} dx \\ &= \int_{0^-}^{0^+} \frac{i_e^\pm(x, t)}{k^{\text{eff}}} dx \\ &+ \int_{0^-}^{0^+} \frac{k_{\text{D}}^{\text{eff}}}{k^{\text{eff}}} \frac{\partial \ln c_e(x, t)}{\partial x} dx. \end{aligned} \quad (15)$$

根据 (11)—(13) 式以及本文假设, k^{eff} 和 $k_{\text{D}}^{\text{eff}}$ 均为常数, 则 (15) 式可变换为

$$\phi_e^+(0^+, t) - \phi_e^-(0^-, t)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{L^+ + 2L^{\text{sep}} + L^-}{2k_e(T)} I(t) \\ &+ \frac{k_{\text{D}}^{\text{eff}}}{k^{\text{eff}}} [\ln c_e(0^+, t) - \ln c_e(0^-, t)]. \end{aligned} \quad (16)$$

本文仅考虑负极 SEI 膜动力学行为的影响, 用 R_{f}^- 代表充电过程中电解液副反应生成的 SEI 膜的阻抗, 则相应的超电势计算公式修正为

$$\begin{cases} \eta^+(x, t) = \phi_s^+(x, t) - \phi_e(x, t) - U_{\text{OCV}}^+ [c_{\text{ss}}^+(x, t)], \\ \eta^-(x, t) = \phi_s^-(x, t) - \phi_e(x, t) - U_{\text{OCV}}^- [c_{\text{ss}}^-(x, t)] \\ \quad - F R_{\text{f}}^- j_{\text{r}}^-(x, t). \end{cases} \quad (17)$$

具有三元镍钴锰酸锂 (Li_yNiMnCo , NMC) 电化学反应的锂电池正负极开路电压 U_{OCV}^\pm 计算公式为[32,33]

$$\begin{aligned} U_{\text{OCV}}^+ &= 85.61(\theta^+)^6 - 357.70(\theta^+)^5 + 613.89(\theta^+)^4 \\ &- 555.65(\theta^+)^3 + 281.06(\theta^+)^2 \\ &- 76.648\theta^+ - 13.1983 \\ &- 0.30987 \exp[5.657(\theta^+)^{115}], \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} U_{\text{OCV}}^- &= 8.0029 + 5.0647\theta^- - 12.578(\theta^-)^{0.5} \\ &- 8.6332 \times 10^{-4}(\theta^-)^{-1} \\ &+ 2.1765 \times 10^{-5}(\theta^-)^{1.5} \\ &- 0.46016 \exp[15(0.06 - \theta^-)] \\ &- 0.55364 \exp[-2.4326(\theta^- - 0.92)], \end{aligned} \quad (19)$$

式中 $\theta^\pm = c_{\text{ss}}^\pm(x, t) / c_{\text{s,max}}^\pm$.

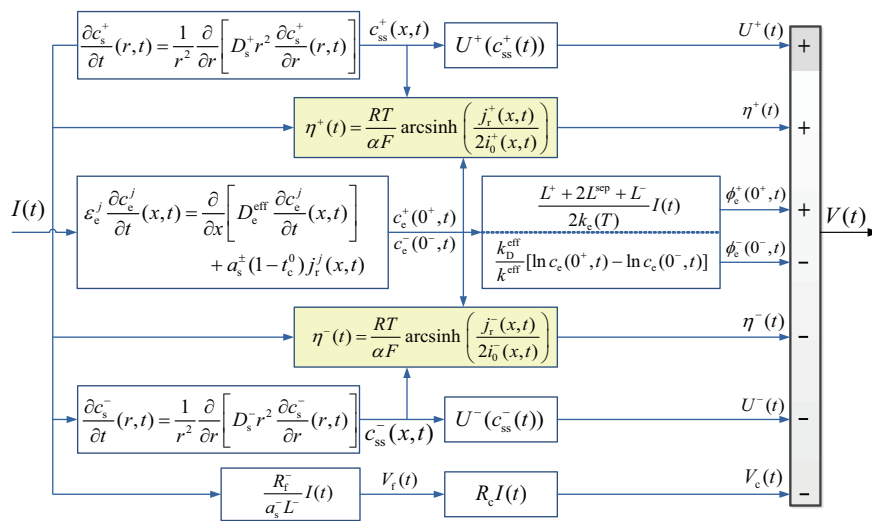


图 2 扩展单粒子模型终端电压计算框图

Fig. 2. Block diagram of the extended SPM for calculating battery terminal voltage.

根据 Butler-Volmer 方程以及 (4) 式的假设, 可知 $\eta^\pm(x, t)$ 的计算公式为^[34-36]

$$\eta^\pm(x, t) = \frac{RT}{\alpha F} \operatorname{arcsinh} \left[\frac{j_r^\pm(t)}{2i_0^\pm(x, t)} \right]. \quad (20)$$

取正负极电荷传输系数 $\alpha_a = \alpha_c = 0.5$, 则交换电流密度 i_0^\pm 定义为

$$i_0^\pm(x, t) = Fk_0^\pm \sqrt{c_{ss}^\pm(x, t) [c_{s, \max}^\pm - c_{ss}^\pm(x, t)] c_e(x, t)}, \quad (21)$$

式中 c_{ss}^\pm 为正负极球形粒子表面浓度, $c_{s, \max}^\pm$ 为正负极固相最大浓度. (17) 式变换可得 $\phi_s^\pm(x, t)$ 表达式, 结合 (16) 式、(18)–(21) 式可进一步获得正负极两端固相电势 $\phi_s^\pm(0^\pm, t)$ 表达式, 最后综合 (1) 式可得电池终端电压计算公式为

$$\begin{aligned} V(t) &= \frac{RT}{\alpha F} \operatorname{arcsinh} \left[\frac{j_r^+(t)}{2i_0^+(x, t)} \right] - \frac{RT}{\alpha F} \operatorname{arcsinh} \left[\frac{j_r^-(t)}{2i_0^-(x, t)} \right] \\ &+ U^+ [c_{ss}^+(t)] - U^- [c_{ss}^-(t)] \\ &- \frac{R_f^-}{a_s^- L^-} I(t) - R_c I(t) + \frac{L^+ + 2L^{\text{sep}} + L^-}{2k_e(T)} I(t) \\ &+ \frac{k_D^{\text{eff}}}{k^{\text{eff}}} [\ln c_e(0^+, t) - \ln c_e(0^-, t)]. \quad (22) \end{aligned}$$

基于扩展单粒子模型的锂离子电池终端电压计算框图如图 2 所示.

3 基于 GA 的参数识别策略

根据文献 [18], 锂离子电池的全套参数包括 5 个几何参数 (L^+, L^s, L^-, R_s^\pm) 和 12 个电化学相关参数 ($D_s^\pm, D_e, k_0^\pm, t_c^0, \text{brug}, \varepsilon_e^j, R_f, c_{e,0}$). 若要全部识别这些参数, 一方面需要设计不同的实验工况, 然而依赖于温度和电解液浓度的参数值会随着电池老化发生变化, 这将导致参数识别的精度降低, 因此有必要考虑温度变化对参数的影响; 另一方面, 识别所有参数需要大量的计算, 并需要通过实验不断修正参数. 为说明本文所提出的优化参数识别策略的有效性, 针对特定电池类型 (索尼 NMC18650 锂离子电池) 及其实验条件 (1 C 倍率放电工况) 完成参数识别.

3.1 待识别参数确定

为准确识别该锂离子电池的关键参数, 参照文献 [37] 中的灵敏度分析方法, 需要确定恒流放电工

况下电池的高灵敏度可识别参数. 首先, 将锂电池参数分为几何参数 (L^+, L^s, L^-, R_s^\pm)、电极材料相关参数 ($D_s^\pm, \varepsilon_s^\pm, \theta_0^\pm$) 和电解液相关参数 ($k_0^\pm, t_c^0, \varepsilon_e^\pm, R_f^\pm, c_{e,0}$), 其他参数根据相关参考文献确定为标定值, 如表 1 所示.

表 1 索尼 NMC18650 锂电池已知参数表 [7,8,20,30]

Table 1. The known parameters of Sony NMC18650 Li-ion battery [7,8,20,30].

符号	单位	正极	隔膜	负极
σ^\pm	S·m ⁻¹	10		100
ε_e^j		0.3	1.0	0.3
brug		1.5	1.5	1.5
$c_{e,0}$	mol·m ⁻³	1.0×10 ³	1.0×10 ³	1.0×10 ³
$c_{e, \max}^\pm$	mol·m ⁻³	51218		24983
A_f	mol·m ⁻³			0.1
D_s^\pm	m ² ·s ⁻¹	1.0×10 ⁻¹³		
L^j	m		25×10 ⁻⁶	
I	A·m ⁻²			20
t_c^0				0.367
F	C·mol			96487
R	J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹			8.314
T_{ref}	K			298.5
R_c	Ω·m ²		6.0×10 ⁻⁴	
ED_s^\pm	kJ·mol ⁻¹	42.77		18.55
Ek_0^\pm	kJ·mol ⁻¹	39.57		37.48

其次, 由于电池终端电压计算公式是一个高度非线性函数, 且 (24) 式在推导中已做了相应的假设和简化, 直接求解电压对每一个参数的偏微分组成雅可比矩阵十分困难. 因此, 为了分析不同参数的灵敏度, 利用本文的扩展单粒子模型, 对选定的参数集中不同参数设定 ±10% 的扰动值, 则锂电池从额定电压 4.2 V 放电至截止电压 2.5 V 的时间会发生变化, 相应的电池容量 Q 预测为

$$Q = \frac{1}{3600} \int_0^{t_f} I(t) dt, \quad (23)$$

式中 t_f 为电池放电达到最小电压时所需要的时间. 此时, 电池容量灵敏度 $S(Q)$ 计算公式为^[37]

$$S(Q) = \frac{\Delta Q/Q}{\Delta P/P}. \quad (24)$$

设定某种工况下的参数值, 计算参数扰动(ΔP)后电池容量变化 ΔQ , 进而可分析获得某一参数集中的参数灵敏度分布. 表2列出了锂电池放电过程的电池容量相对于几何参数灵敏度的计算结果.

表2 锂离子电池几何参数灵敏度计算结果

Table 2. The sensitivity of lithium-ion battery geometric parameters.

Parameter	$S(Q)$	Parameter	$S(Q)$
L^+	1.00	$L^+ \cup L^s \cup L^-$	1.01
L^s	0.01	$L^+ \cup L^s \cup R_s^+$	1.01
L^-	0.72	$L^+ \cup L^s \cup R_s^-$	1.01
R_s^+	0.86	$L^+ \cup L^- \cup R_s^+$	1.03
R_s^-	0.70	$L^+ \cup L^- \cup R_s^-$	1.01
$L^+ \cup L^s$	1.00	$L^s \cup L^- \cup R_s^+$	0.86
$L^+ \cup R^-$	1.00	$L^s \cup L^- \cup R_s^-$	0.72
$L^+ \cup R_s^+$	1.01	$R_s^+ \cup R_s^- \cup L^+$	1.01
$L^+ \cup R_s^-$	1.00	$R_s^+ \cup R_s^- \cup L^s$	0.86
$L^s \cup L^-$	0.72	$R_s^+ \cup R_s^- \cup L^-$	0.86
$L^s \cup R_s^-$	0.69	$L^+ \cup L^s \cup L^- \cup R_s^+$	1.01
$L^s \cup R_s^+$	0.86	$L^+ \cup L^s \cup L^- \cup R_s^-$	1.01
$L^- \cup R_s^+$	0.86	$R_s^+ \cup R_s^- \cup L^+ \cup L^-$	0.86
$L^- \cup R_s^-$	0.72	$R_s^+ \cup R_s^- \cup L^+ \cup L^s$	0.86
$R_s^+ \cup R_s^-$	0.88	$R_s^+ \cup R_s^- \cup L^s \cup L^-$	0.86
		$L^+ \cup L^s \cup L^- \cup R_s^+ \cup R_s^-$	1.01

分析表2可知, 电池容量对隔膜厚度 L^s 灵敏度较低, 在利用1 C倍率恒电流放电实验数据识别参数时, 可将其忽略. 实际计算中, 可根据相关文献将 L^s 取为参考值, 若需要准确识别该参数, 需要设计不同的实验工况来进行识别. 采用同样的方式, 可计算电极材料和电解液相关参数的灵敏度, 限于篇幅, 本文只给出锂电池几何参数灵敏度的计算结果. 通过分析可知, 固相扩散系数 D_s^+ 、电解液传输系数 t_c^0 、电解液体积分数 ε_e^\pm 以及液相初始浓度 $c_{e,0}$ 都属于低灵敏度参数, 在本次识别中可以忽略, 并根据相关文献取为参考值, 同时, 由于本文考虑负极SEI膜阻抗参数对输出电压的影响, 则 R_f 为必须识别的参数. 至此, 待识别的参数集 $\theta = \{L^+, L^-, R_s^+, R_s^-, D_s^-, \varepsilon_s^\pm, \theta_0^\pm, R_f\}$, 如表3所示.

3.2 基于GA的参数识别模型及结果

开展的锂电池电化学关键参数识别是在特定实验工况基础上进行的. 图3为锂电池放电测试实验配置示意图, 主要由宿主计算机、Arbin BT-2000循环测试机柜、测试用电池以及MITS Pro数据采集软件构成. 以索尼NMC18650锂电池为研究对象, 分别完成了1 C倍率、23 °C下的恒流放电实验, 0.05 C倍率、23和45 °C下的恒流放电实验, 以及HPPC(hybrid pulse power characterization)脉冲输入电流、23和45 °C下的变电流放电实验, 并采集了相应的电流和电压数据. 需要说明的是, 电池电压和电流的采样时间为1 s, 应用MATLAB软件处理采集的实验数据.

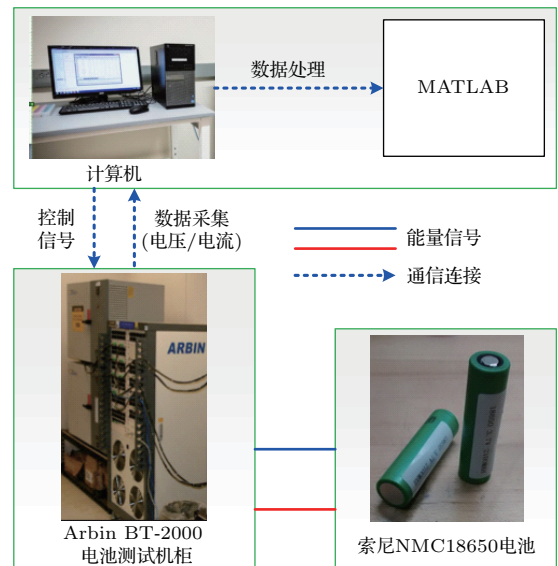


图3 锂电池放电测试实验配置示意图

Fig. 3. Test configuration of lithium-ion battery discharge capacity.

为了识别参数集 θ , 构建如下目标函数:

$$L^2 : \min_{\theta} \sum_{i=1}^N [V_t(t_i) - V_s(\theta, t_i)]^2, \quad (25)$$

式中 V_t 为1 C倍率输入电流的实验数据, V_s 为采用同样输入电流并在参数集 θ 的某一取值情况下, 根据(22)式计算所得的电池终端输出电压仿真数据, L^2 表示所有电流采样点的电池实验数据和仿真数据的平方差之和. 需要说明的是, 为了对比分析本文模型和传统单粒子模型在参数识别和锂电池电化学动力学行为仿真方面的不同, 应用两种模型和本文提出的参数识别策略识别出两组参数, 其中

V_{SEI} 和 V_s 分别表示利用本文扩展单粒子模型和传统单粒子模型计算的电池终端输出电压。

由于遗传算法在大规模优化计算中的优势 [18,20], 基于遗传算法实现待识别参数集的优化求解, 优化计算流程如图 4 所示. 表 3 为 1 C 倍率恒流放电工况下两种模型所识别的参数, 其中 SPMe_SEI 和 SPMe 分别为利用本文模型和传统

单粒子模型所识别的参数集. 根据表 3 参数识别结果以及表 1 中的参数值, 图 5 给出了利用两种模型计算所得电池输出电压与实验数据的对比曲线, 以及归一化的电池误差曲线, 其中电池输出电压的归一化误差计算式为

$$V_{error} = \frac{|V_t - V_s|}{V_t} \times 100\%. \quad (26)$$

表 3 锂离子待识别参数结果

Table 3. The effective ranges and final identification results for lithium-ion battery.

参数	单位	有效区间	识别结果 1 SPMe_SEI	识别结果 2 SPMe
R_s^-	m	$[6 \times 10^{-6}, 12 \times 10^{-6}]$	10×10^{-6}	12×10^{-6}
R_s^+	m	$[4 \times 10^{-6}, 10 \times 10^{-6}]$	8×10^{-6}	10×10^{-6}
L^-	m	$[80 \times 10^{-6}, 90 \times 10^{-6}]$	83×10^{-6}	88×10^{-6}
L^+	m	$[50 \times 10^{-6}, 60 \times 10^{-6}]$	54×10^{-6}	56×10^{-6}
θ_0^-	—	[0.64, 0.82]	0.7652	0.6920
θ_0^+	—	[0.31, 0.32]	0.3165	0.3343
ε_s^-	—	[0.58, 0.70]	0.6684	0.6680
ε_s^+	—	[0.42, 0.58]	0.4239	0.4000
k_0^-	$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$	$[1 \times 10^{-5}, 1 \times 10^{-7}]$	7.5×10^{-6}	8.4×10^{-6}
k_0^+	$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$	$[5 \times 10^{-8}, 5 \times 10^{-6}]$	4.8×10^{-7}	6.8×10^{-7}
R_f	$\Omega \cdot m^2$	$[0.4 \times 10^{-3}, 1.6 \times 10^{-3}]$	0.92×10^{-3}	—

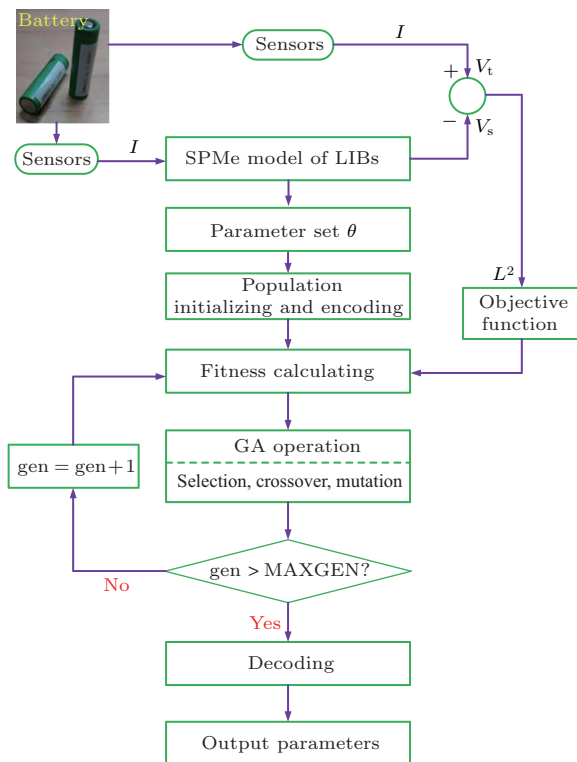


图 4 基于遗传算法的电池参数识别流程图

Fig. 4. Flowchart of lithium-ion battery parameter identification based on genetic algorithm.

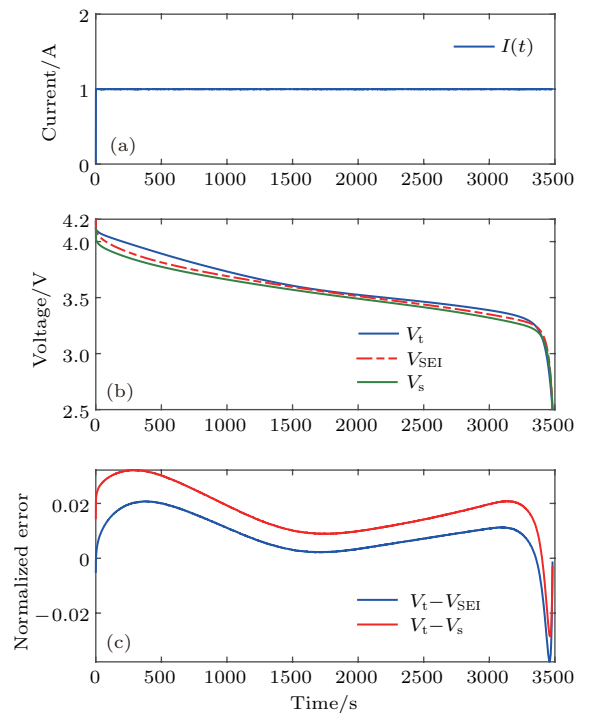


图 5 在 1 C 放电倍率下的电压识别结果 (a) 输入电流; (b) 终端电压; (c) 电压误差

Fig. 5. Voltage comparison of lithium-ion battery under 1 C-rate discharge: (a) Input current; (b) terminal voltage; (c) voltage error.

观察图5可知,应用本文模型和传统单粒子模型计算的电池仿真输出电压与实验数据基本一致,且两者的归一化电压误差变化范围分别为 $[-3.78\%, 2.08\%]$ 和 $[-2.85\%, 3.22\%]$,这表明利用本文所提出的模型进行锂电池参数识别有效可行且具有较高精度.

4 参数识别结果的验证

为了验证本文所用的锂电池电化学模型的有效性和识别参数的准确性,通过电池放电实验获得不同工况下的实验数据,分别利用0.05 C倍率(低倍率电流)和HPPC脉冲放电电流(典型变电流)的实验数据对所识别的参数进行验证.

4.1 基于0.05 C倍率的恒流放电工况验证

在0.05 C恒流放电实验中,电池的初始SOC为100%,放电过程的环境温度分别设定为23和45 °C,放电终止电压为2.5 V.图6和图7分别为23和45 °C下应用本文模型和传统单粒子模型计算的输出电压与实验输出电压对比曲线.

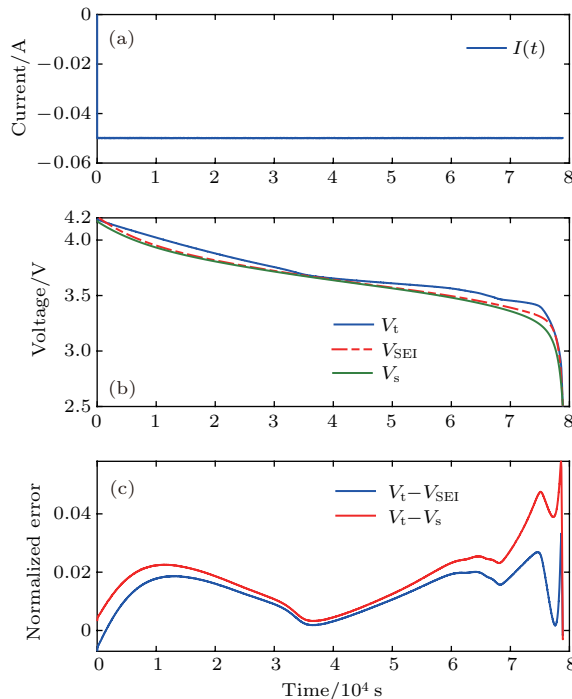


图6 0.05 C倍率和23 °C下的电池端电压对比曲线 (a) 输入电流; (b) 终端电压; (c) 电压误差
Fig. 6. Voltage comparison of lithium-ion battery under 0.05 C-rate discharge and 23 °C: (a) Input current; (b) terminal voltage; (c) voltage error.

观察图6和图7可知,在较低倍率放电工况下,基于扩展单粒子模型的锂电池终端电压能较好地与实验数据保持一致,且在23和45 °C不同温度下,仿真模型的输出电压与实验输出电压的最大相对误差分别为3.4%和2.6%;在同样工况下,利用传统单粒子模型计算的电池输出电压与实验输出电压的最大相对误差分别为5.7%和4.0%.

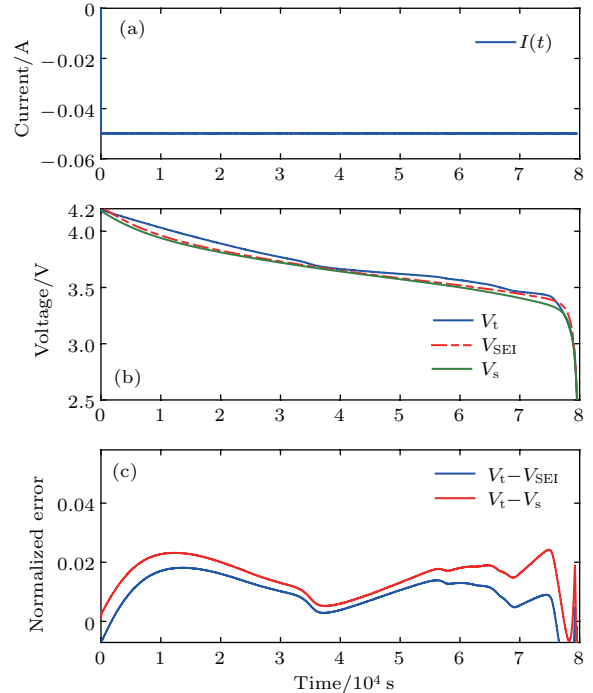


图7 0.05 C倍率和45 °C下的电池端电压对比曲线 (a) 输入电流; (b) 终端电压; (c) 电压误差
Fig. 7. Voltage comparison of lithium-ion battery under 0.05 C-rate discharge and 45 °C: (a) Input current; (b) terminal voltage; (c) voltage error.

4.2 基于HPPC脉冲变电流放电工况的验证

为进一步验证本文所用模型的有效性并研究所获得的识别参数在变电流工况下的有效性,图8和图9分别给出了HPPC脉冲输入电流下,在23和45 °C下利用两种仿真模型计算的输出电压与实验输出电压对比曲线.需要指出的是,该工况放电时电池的初始SOC为100%,放电结束时电池SOC为20%.

从图8和图9可知,应用本文所提出的扩展单粒子模型和传统的单粒子模型以及相应的识别出的参数都能够准确预测HPPC工况下电池终端电压的变化趋势,且在23和45 °C温度下,本文模型计算的输出电压与实验输出电压最大相对误差分

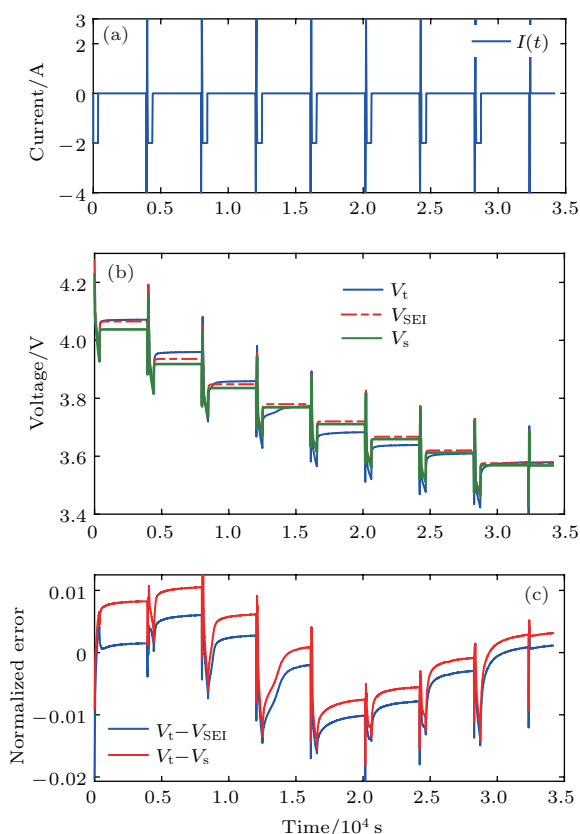


图8 HPPC脉冲电流和23 °C下的电池端电压对比曲线 (a) 输入电流; (b) 终端电压; (c) 电压误差

Fig. 8. Voltage comparison of lithium-ion battery under HPPC condition and 23 °C: (a) Input current; (b) terminal voltage; (c) voltage error.

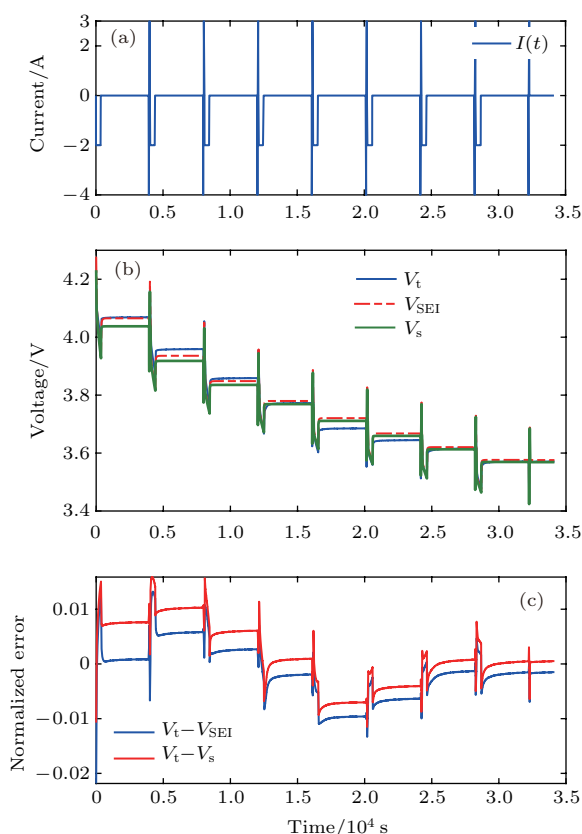


图9 HPPC脉冲电流和45 °C下的电池端电压对比曲线 (a) 输入电流; (b) 终端电压; (c) 电压误差

Fig. 9. Voltage comparison of lithium-ion battery under HPPC condition and 45 °C: (a) Input current; (b) terminal voltage; (c) voltage error.

别为1.9%和1.5%;在同样工况下,利用传统单粒子模型计算的电池输出电压与实验输出电压的最大相对误差分别为2.1%和1.8%.

5 结 论

1) 基于多孔电极理论和浓度理论,建立了一种考虑液相动力学行为的锂离子电池扩展单粒子模型,该模型考虑电解液液相动力学行为对锂电池放电行为的影响;同时,考虑了SEI膜参数的影响,耦合了温度和液相浓度变化对锂离子电池关键参数的影响.

2) 提出一种简化的参数灵敏度分析方法和有效的锂电池参数识别策略,应用该方法可以确定特定工况下锂电池终端输出电压的高灵敏度参数,并利用遗传算法实现参数的优化求解.

3) 根据1 C倍率放电实验数据完成参数识别后发现,本文模型的仿真输出电压与实验数据基本一致,且电压误差峰值不超过3.8%;分别在0.05 C

倍率和HPPC脉冲放电电流下对所识别的参数进行验证,结果发现:当锂电池的工作温度分别为23和45 °C时,在0.05 C倍率恒流放电下应用本文仿真模型计算的输出电压最大相对误差分别为3.4%和2.6%,同样工况下利用传统单粒子模型计算的输出电压最大相对误差分别为5.7%和4.0%;在HPPC脉冲电流放电条件下本文模型计算的输出电压最大相对误差分别为1.9%和1.5%,同样工况下利用传统单粒子模型计算的输出电压最大相对误差分别为2.1%和1.8%.

4) 下一步将引入热能平衡方程,实现放电过程中实时更新受温度变化影响的电化学参数,进而更加准确地预测电池的内部电化学行为.同时,开展基于扩展单粒子模型的锂电池荷电状态估计算法和温度预测的研究.

感谢美国克莱姆森大学国际汽车研究中心Dr. Simona Onori和刘子凡博士提供的帮助和支持.

参考文献

- [1] Huang L, Li J Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 108202 (in Chinese) [黄亮, 李建元 2015 物理学报 **64** 108202]
- [2] Cheng Y, Li J, 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] Boovaragavan V, Harinipriya S, Subramanian V 2008 *J. Power Sources* **183** 361
- [4] Fleischer C, Waag W, Bai Z, Sauer D 2013 *J. Power Sources* **243** 728
- [5] Domenico D, Stefanopoulou A, Fiengo G 2009 *J. Dyn. Sys. Meas. Control* **132** 768
- [6] Guo M, Sikha G, White R 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** A122
- [7] Han X, Ouyang M, Lu L, Li J 2015 *J. Power Sources* **278** 814
- [8] Guo M, Jin X, White R 2017 *J. Electrochem. Soc.* **164** E3001
- [9] Xiang Y, Ma X J, Liu C G, Ke R S, Zhao Z X 2014 *Acta Armamentarii* **35** 1659 (in Chinese) [项宇, 马晓军, 刘春光, 可荣硕, 赵梓旭 2014 兵工学报 **35** 1659]
- [10] Xu X, Wang W, Chen L 2017 *Automotive Engineering* **39** 813 (in Chinese) [徐兴, 王位, 陈龙 2017 汽车工程 **39** 813]
- [11] Marcicki J, Canova M, Conlisk A, Rizzoni G 2013 *J. Power Sources* **237** 310
- [12] Dai H, Xu T, Zhu L, Wei X, Sun Z 2016 *Appl. Energy* **184** 119
- [13] Feng T, Lin Y, Zhao X, Zhang H, Qiang J 2015 *J. Power Sources* **281** 194
- [14] Zhang X, Lu J, Yuan S, Yang J, Zhou X 2017 *J. Power Sources* **345** 21
- [15] Chaoui H, Mejdoubi A, Gualos H 2017 *IEEE Trans. Veh. Technol.* **66** 2000
- [16] Santhanagopalan S, Guo Q, White R 2007 *J. Electrochem. Soc.* **154** A198
- [17] Forman J, Moura S, Stein J, Fathy H 2011 *American Control Conference (ACC 2011)* San Francisco, California, USA, June 29–July 1, 2011 p362
- [18] Forman J, Moura S, Stein J, Fathy H 2012 *J. Power Sources* **210** 263
- [19] Zhang L, Yu C, Hinds G, Wang L, Luo W, Zheng J, Hua M 2014 *J. Electrochem. Soc.* **161** A762
- [20] Zhang L, Wang L, Hinds G, Yu C, Zheng J, Li J 2014 *J. Power Sources* **270** 367
- [21] Li J, Zou L, Tian F, Yang H, Dong X, Zou Z 2016 *J. Electrochem. Soc.* **163** A1646
- [22] Rahman M, Anwar S, Izadian A 2016 *J. Power Sources* **307** 86
- [23] Shen W, Li H 2017 *Energies* **10** 432
- [24] Doyle M, Newman J 1995 *Electrochim. Acta* **40** 2191
- [25] Pang H 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 238801 (in Chinese) [庞辉 2017 物理学报 **66** 238801]
- [26] Diwakar V 2009 *Towards efficient models for lithium ion batteries Ph. D. Dissertation* (St. Louis: Washington University)
- [27] Moura S, Argomedeo F, Klein R, Mirtabatabaei A, Krstic M 2017 *IEEE Trans. Contr. Syst. Technol.* **2** 453
- [28] Valoen L, Reimers J 2005 *J. Electrochem. Soc.* **152** A882
- [29] Jiang Y H, Ai L, Jia M, Cheng Y, Du S L, Li S G 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 118202 (in Chinese) [蒋跃辉, 艾亮, 贾明, 程昀, 杜双龙, 李书国 2017 物理学报 **66** 118202]
- [30] Tanim T, Rahn C, Wang C 2015 *J. Dyn. Sys. Meas. Control* **137** 011005
- [31] Tanim T, Rahn C, Wang C 2015 *Energy* **80** 731
- [32] Smith K, Wang C 2006 *J. Power Sources* **161** 628
- [33] Di D, Stefanopoulou A, Fiengo G 2009 *J. Dyn. Sys. Meas. Control* **132** 768
- [34] Fan G, Pan K, Canova M, Marcicki J, Yang X 2016 *J. Electrochem. Soc.* **163** A666
- [35] Bartlett A, Marcicki J, Onori S, Rizzoni G, Yang X, Miller T 2016 *IEEE Trans. Contr. Syst. Technol.* **24** 384
- [36] Marcicki J, Canova M, Conlisk A, Rizzoni G 2013 *J. Power Sources* **237** 310
- [37] Marcicki J, Todeschini F, Onori S, Canova M 2012 *American Control Conference (ACC 2012)* Montreal, Canada, June 27–29, 2012 p572

An extended single particle model-based parameter identification scheme for lithium-ion cells*

Pang Hui[†]

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

(Received 6 October 2017; revised manuscript received 8 December 2017)

Abstract

The accurate modeling and parameter identification of lithium-ion battery are of great significance in real-time control and high-performance operation for advanced battery management system (BMS) in electrified vehicles (EVs). However, it is difficult to obtain the information about the interior state inside battery, because it cannot be directly measured by some electric devices. In order to accurately identify the key state parameters of lithium-ion cell applied to electric ground vehicles, an extended single particle model of lithium-ion cell with electrolyte dynamics behaviors is first built up based on the porous electrode theory and concentration theory in this article. Compared with the conventional single particle cell model, the parameter description of the solid electrolyte interface film is incorporated into this model, and the coupled effects of temperature-dependent and electrolyte-dependent electrochemical parameters on the cell discharge are also taken into consideration. Based on this extended single particle cell model, a simplified parameter sensitivity analysis method and a comprehensive parameter identification scheme for lithium-ion cell are proposed herein, in which a sensitivity analysis of the capacity to a subset of electrochemical parameters that are hypothesized to evolve throughout the battery's life, is conducted to determine the highly sensitive parameters to be identified under some particular operation scenarios, and further to solve the parameter optimization problem using the genetic algorithm. Based on this method, the test data under the working condition of 1 C discharge rate at 23 °C are employed to evaluate the identified parameters of lithium-ion battery cell with a peak value of voltage error less than 3.8%. Afterwards, the effectiveness and feasibility of the proposed parameter identification scheme are validated by the comparative study of the simulated output voltage and the experimental output voltage under the same input current profile. Specifically, the 0.05 C discharge and HPPC (hybrid pulse power characterization) current profile are used to verify the evaluated parameters under the 1 C discharge condition, and the maximum relative errors of voltage with 0.05 C galvanostatic discharge profile at 23 and 45 °C are 3.4% and 2.6% by using our proposed SPMe_SEI model, and 5.7% and 4.0% by using the traditional SPMe model, respectively. Moreover, the maximum relative errors of voltage with HPPC discharge profile at 23 and 45 °C are 1.9% and 1.5% by using our proposed SPMe_SEI model, and 2.1% and 1.8% by using the traditional SPMe model, respectively. It is concluded that the proposed parameter identification scheme for a lithium-ion cell model can provide a solid theory foundation for facilitating the estimation of state-of-health in BMS application.

Keywords: lithium-ion cell, extended single particle model, parameter identification, model validation

PACS: 82.47.Aa, 73.22.Dj, 43.60.Jn, 92.60.Aa

DOI: 10.7498/aps.67.20172171

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

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