

锂离子电池电化学降阶模型性能对比

李涛 程夕明 胡晨华

Comparative study of reduced-order electrochemical models of the lithium-ion battery

Li Tao Cheng Xi-Ming Hu Chen-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 138801 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201894

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201894>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于电化学-热耦合模型研究隔膜孔隙结构对锂离子电池性能的影响机制

Mechanism of influence of separator microstructure on performance of lithium-ion battery based on electrochemical-thermal coupling model

物理学报. 2019, 68(1): 018201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181726>

包含液相扩散方程简化的锂离子电池电化学模型

Electrochemical model of lithium ion battery with simplified liquid phase diffusion equation

物理学报. 2019, 68(9): 098801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190159>

一种基于简化电化学模型的锂电池互联状态观测器

An interconnected state observer for lithium-ion battery based on reduced electrochemical model

物理学报. 2018, 67(22): 228201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181429>

基于电化学模型的锂离子电池多尺度建模及其简化方法

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

物理学报. 2017, 66(23): 238801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.238801>

基于扩展单粒子模型的锂离子电池参数识别策略

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

物理学报. 2018, 67(5): 058201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172171>

应力对锂离子电池中空碳包覆硅负极电化学性能的影响

Effect of stress on electrochemical performance of hollow carbon-coated silicon snode in lithium ion batteries

物理学报. 2019, 68(12): 120201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182279>

锂离子电池电化学反应降阶模型性能对比*

李涛 程夕明† 胡晨华

(北京理工大学机械与车辆学院, 电动车辆国家工程实验室, 北京 100081)

(2020 年 11 月 11 日收到; 2021 年 2 月 16 日收到修改稿)

可靠而高效的锂离子电池模型是电池管理系统状态估计与故障诊断的基础. 采用偏微分方程描述的准二维 (P2D) 机理模型的参数多, 虽然模型准确性高, 但计算费时, 需降阶处理才能更好地应用在车载电池管理系统. 为此, 基于相同模型参数, 建立锂离子电池的 P2D 模型及其降阶模型——单粒子模型 (SPM) 和集总粒子模型 (LPM), 对三种电化学机理模型电池端电压的计算精度和时间进行对比研究. 结合多孔电极模型和浓溶液理论, 基于电池均匀电流密度的假设条件, 按照电极固相和液相体积比重新分配电流密度, 推导了由液相锂离子浓度分布差异所导致的液相浓差过电压和欧姆内阻, 补偿 LPM 的电压误差. 采用恒流放电、脉冲放电和动态电应力测试 (DST) 工况对比分析优化的 LPM, P2D 模型和 SPM 的电学性能. 结果表明: 优化的 LPM 不仅能够以更少的参数大幅降低模型计算时间, 而且能够保证模型电压的计算精度.

关键词: 锂离子电池, 电化学模型, 模型降阶, 模型优化**PACS:** 88.85.Hj, 82.47.Aa, 82.80.Fk, 95.75.-z**DOI:** 10.7498/aps.70.20201894

1 引言

锂离子电池具有高能量密度、高功率密度、无记忆性和长寿命等特点, 作为主要的电化学储能装置, 在纯电动汽车中得到了广泛应用, 成为新能源汽车“三电”核心技术之一. 在纯电动车辆运行过程中, 锂电池的电压、电流、内部温度、荷电状态 (state of charge, SOC)、健康状态 (state of health, SOH) 等状态参数由电池管理系统 (battery management system, BMS) 进行监测和估计. 因此, 在 BMS 中建立准确且高效的锂离子电池模型, 是估计和诊断锂电池状态的基础, 对于提高纯电动车辆的能量利用率、延长电池组循环寿命、均衡电池组中电池单体的不一致性和降低热失控风险都具有重要意义.

目前, 锂离子电池的模型分为经验模型和机理

模型两大类. 经验模型以等效电路模型 (equivalent circuit model, ECM) 为主, 主要包括内阻模型、戴维宁 (Thevenin) 模型和二阶阻容模型^[1,2]. ECM 对锂电池中各项参数进行集总处理, 利用集总的电阻、电容等元器件模拟锂离子电池内部的阻抗效应, 通过求解常微分方程来模拟锂离子电池的电压、电流等关系. 因此, ECM 具有建模参数少、模型复杂度低、实时性好等优点, 在 SOC 估计、SOH 预测等方面得到了广泛的研究, 并应用到 BMS 中^[2,3]. 然而, ECM 参数的物理意义并不明确, 难以真实反映电池的物理化学过程. 而且, 模型参数对 SOC 和温度的敏感性强、环境稳定性和工况适应性较差. 因此, 电池循环导致的容量退化、环境参数时变、温度变化都会影响 ECM 的准确性.

电化学模型通过偏微分方程描述电池内部锂离子的传输过程和电化学反应行为, 准二维模型 (pseudo-two-dimensional, P2D) 是一种常用的锂

* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFB0106104) 和国家自然科学基金 (批准号: 51677006) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: cxm2004@bit.edu.cn

离子电池机理模型. P2D 模型通过模拟锂电池内部的电化学反应, 能够描述锂电池的端电压、SOC、温度、循环寿命、容量衰减等宏观现象, 以及锂离子浓度分布、电势分布、局部生热、SEI (solid electrolyte interface) 膜变化和电极极化等微观现象. P2D 模型复杂而具有较高精确性, 适合锂电池设计等科学研究.

但是, 在实际工程应用中, P2D 模型面临两个问题: 一方面, 电化学过程建模的参数量大, 均为电池材料级参数, 而且模型参数具有难测性或不可测性. 比如, 电极电势需要采用两电极或三电极的半电池结构进行测量, 测量成本较高且测量过程较为复杂. 锂离子扩散系数是表征电极动力学的一个指标, 扩散速率的快慢决定了电化学反应速率的快慢, 也反映了电池高倍率性能的好坏. 目前, 用于测量锂离子扩散系数的方法有循环伏安法、电化学阻抗谱、恒电流间歇滴定技术、电位弛豫技术等^[4-6]. 各种测量方法之间存在不一致性问题, 如循环伏安法仅能测量锂离子扩散系数的平均值, 恒电流间歇滴定技术和电化学阻抗谱等方法必须依靠电极材料厚度上的电势梯度, 而电势梯度目前无法精确测量. 商用锂离子电池是全电池结构, 内部环境封闭, 其内部物理化学行为受到温度、倍率、时间等严重影响. P2D 模型的液相扩散系数、固相扩散系数和迁移系数等在模型方程中强耦合, 具有现场不可测性. 另一方面, 严格的 P2D 模型不易实现在线计算, 计算资源消耗大导致其难以在 BMS 上得到应用. 因此, 面向工程应用的 P2D 模型需要进行降阶处理, 锂离子电池 P2D 模型的降阶主要有数学逼近和结构简化两种方法.

学者们常采用多项式逼近等代数方法近似计算锂离子在固相和液相的扩散过程, 减少 P2D 模型中的偏微分方程个数, 从而简化模型并降低模型计算时间. 2005 年, Subramanian 等^[7] 基于球形粒子内部的锂离子浓度可以在空间方向上表示为多项式的假设, 根据球形粒子表面锂离子浓度、粒子平均锂离子浓度和平均锂离子通量参数, 采用双参数法和三参数法将菲克第二定律转化为常微分方程求解. 还可以利用固相粒子表面锂离子浓度和粒子内平均锂离子浓度计算每一点锂离子浓度, 采用体积平均法替代菲克第二定律, 降低模型计算的复杂程度^[8]. 对于液相锂离子浓度的逼近, Dao 等^[8] 将正负电极和隔膜中三个液相偏微分方程统一成

一个, 采用正弦基函数与残差正交的 Galerkin 法将其转化为常微分方程进行求解. 基于稳态条件下, 锂离子浓度在电极和隔膜的液相分别呈现抛物线分布和线性分布的特点, Luo 等^[9] 通过引入一个时变系数, 借助 P2D 模型电极液相偏微分方程和液相连续性条件, 求得时变系数的递归计算公式近似计算液相锂离子浓度变化. 在电池厚度方向上, 采用抛物线近似计算液相锂离子浓度, 运用多项式逼近方法直接求解降阶模型系数^[10,11]. Cai 和 White^[12] 应用正交分解法将 P2D 模型离散成多个控制体积, 将锂离子浓度等状态变量的近似值代入 P2D 模型, 在子空间上投影计算结果, 获得降阶模型. Forman 等^[13] 基于扩散过程明显慢于电化学动力学过程的假设, 通过拟线性化 Butler-Volmer 方程和 Pade 近似固相扩散过程的方法降低了电化学模型的复杂性. 类似的处理方法还有 Liapunov-Schmidt 法和坐标变换法等^[14,15].

基于 P2D 模型建模过程的多个粒子组成固液两相的多孔电极模型和浓溶液理论的思想, 研究人员通过模型结构简化对 P2D 模型进行降阶处理, 如单粒子模型 (single particle model, SPM)^[16]. SPM 将正负多孔电极简化为单个球状粒子, 并且忽略电解液相锂离子浓度变化和电势变化, 从建模思想上对模型进行降阶处理. SPM 可以快速模拟 1C 倍率下的电池充放电过程, 对于 1C 以上的高倍率下充放电行为, SPM 的电压精度无法满足要求^[17]. 在 SPM 的基础上, Di Domenico 等^[18] 提出了一个与 SPM 类似的平均值模型, 该模型忽略了电极固体粒子浓度分布, 活性材料球状粒子内部的锂离子浓度等于整个电极材料中锂离子浓度的平均值, 且仅考虑液相电阻引起的电势差. Prada 等^[19] 考虑液相中锂离子浓度分布对电势的影响, 进一步提高了平均值模型的精确性.

SPM 和 P2D 模型都依赖半电池的电极电势, 电极电势受到温度等因素影响, 在工程应用中难以测量. 为此, Ekström 等^[20] 提出了集总粒子模型 (lumped particle model, LPM), 采用一个球形粒子表征锂离子电池的全电池结构. LPM 仅依靠电池开路电压、1C 欧姆过电压、等效扩散系数和无量纲交换电流密度等参数, 建立锂电池模型. 并且, 针对不同材料和容量的锂电池单体, 通过恒温箱和充放电机等相对廉价的试验设备即可测量得到不同环境温度下的开路电压, 从而避免了 SPM 和

P2D 模型中通过半电池结构测量电极电势. 其他参数可以通过实验测量、参数优化等方式提取, LPM 具有更好的工程应用前景.

目前, 已有学者对比研究了 P2D 模型、SPM 和 ECM 的性能^[17], 但还没有对 P2D, SPM 和 LPM 开展对比研究, 对 LPM 的模型特点、适用范围等因素尚不明确. 为此, 本文通过相同的模型参数, 分别建立三种电化学机理模型, 并且仿真分析. 在均匀电流密度条件下, 由 P2D 模型的液相浓差过电压项补偿 LPM 对其进行性能优化, 以逼近 P2D 模型的电压. 而且, 通过恒流放电、动态电应力测试 (dynamic stress test, DST) 工况和脉冲放电工况对优化的 LPM 模型性能进行验证.

2 锂离子电池电化学模型

2.1 P2D 模型

P2D 模型是由 Doyle 等^[21] 和 Fuller 等^[22] 根据锂离子电池微观上负极-隔膜-正极的结构构建的电化学模型, 如图 1 所示. 正负电极分别由固相和液相混合而成, 固相为电极活性材料, 液相为电解液. 隔膜由带有微观通道的聚合物固相和液相电解质组成, 液相电解质具有传输锂离子的作用. 正负集流体为导电金属材质, 通常为正极集流体为铝, 负极集流体为铜, 正负集流体的电导率远高于电池电极材料, 不参与电化学反应过程, 因此不作为电化学反应的边界条件.

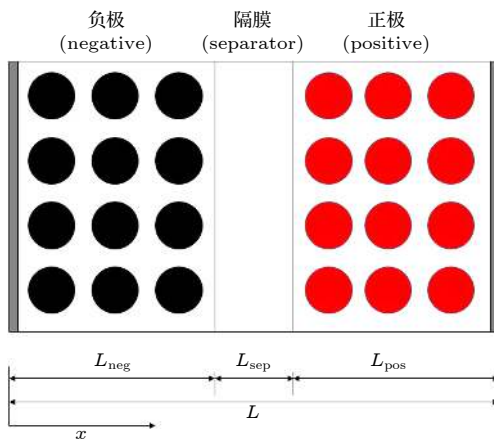


图 1 P2D 模型示意图

Fig. 1. Schematic diagram of P2D.

为了建立锂离子电池的 P2D 模型, 应作相关假设条件:

- 1) 电池内部仅考虑固相和液相, 不考虑气相物质;
- 2) 电极固相微观结构简化为多个半径相同的均匀球状粒子;
- 3) 锂离子固相的扩散系数与锂离子浓度无关;
- 4) 液相中离子的传输符合浓溶液理论, 并且仅考虑扩散和迁移过程, 不考虑对流和双层电容效应;
- 5) 离子的传输仅考虑电池厚度方向, 即负极-隔膜-正极方向, 不考虑离子沿电极长度和宽度方向上的传输;
- 6) 集流体电导率远高于电极材料;
- 7) 在本文中, 不考虑 SEI 膜对电池性能的影响以及其他副反应的发生.

P2D 模型主要模拟电池充放电过程的锂离子在电极和电解质中的迁移和扩散行为. 在离子传输过程中, 满足质量守恒、电荷守恒和电化学动力学平衡三大守恒条件, 采用极坐标系的菲克第二定律描述电极固相锂离子的扩散行为:

$$\frac{\partial c_s^i}{\partial t} = \frac{D_s^i}{r^2} \nabla (r^2 \nabla c_s^i(r, t)). \quad (1)$$

在球形粒子的中心和半径位置, (1) 式满足以下边界条件和初始条件:

$$D_s^i \frac{\partial c_s^i}{\partial r} \bigg|_{r=0} = 0, \quad (2)$$

$$D_s^i \frac{\partial c_s^i}{\partial r} \bigg|_{r=R^i} = -j_f^i, \quad (3)$$

$$c_s^i|_{t=0} = c_{s,0}^i. \quad (4)$$

在电极和隔膜的液相中, 应用浓溶液理论和菲克第二定律描述锂离子的扩散和迁移过程:

$$\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon_e^i c_e^i(x, t) = \nabla (D_{e, \text{eff}}^i \nabla c_e^i(x, t)) + (1 - t_+) \frac{j^i(x, t)}{F}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon_e^{\text{sep}} c_e^{\text{sep}}(x, t) = \nabla (D_{e, \text{eff}}^{\text{sep}} \nabla c_e^{\text{sep}}(x, t)), \quad (6)$$

其中, 锂离子孔壁通量可以通过电池电流密度进行换算:

$$j_f^i = \frac{j^i}{a_s^i F}, \quad (7)$$

$$a_s^i = \frac{3\varepsilon_s^i}{R^i}, \quad (8)$$

$$D_{e,\text{eff}} = D_e \cdot (\varepsilon_e)^{\text{Brug}}. \quad (9)$$

在电极液相中, 正负电极集流体侧液相锂离子浓度不发生变化:

$$\nabla c_e^n|_{x=0} = \nabla c_e^p|_{x=L} = 0. \quad (10)$$

在初始时刻, 液相锂离子浓度处处相等:

$$c_e^i = c_e^{\text{sep}} = c_{e,0}. \quad (11)$$

由于液相分布在电极和隔膜中, 因此在电极和隔膜界面处, 电极液相和隔膜液相中的锂离子浓度应满足函数连续性条件, 即锂离子浓度满足 (12) 式和 (13) 式的边界条件, 锂离子浓度梯度满足 (14) 式和 (15) 式的边界条件:

$$c_e^n|_{x=L_n^-} = c_e^{\text{sep}}|_{x=L_n^+}, \quad (12)$$

$$c_e^{\text{sep}}|_{x=(L_n+L_{\text{sep}})^-} = c_e^p|_{x=(L_n+L_{\text{sep}})^+}, \quad (13)$$

$$D_{e,\text{eff}}^n \nabla c_e^n|_{x=L_n^-} = D_{e,\text{eff}}^{\text{sep}} \nabla c_e^{\text{sep}}|_{x=L_n^+}, \quad (14)$$

$$D_{e,\text{eff}}^{\text{sep}} \nabla c_e^{\text{sep}}|_{x=(L_n+L_{\text{sep}})^-} = D_{e,\text{eff}}^p \nabla c_e^p|_{x=(L_n+L_{\text{sep}})^+}. \quad (15)$$

在电极固相、液相和隔膜液相中, 电荷平衡采用欧姆定律描述. 在电极固相中, 电流密度与电势梯度相关, 并且仅受参数有效电导率影响:

$$\nabla (\sigma_{\text{eff}}^i \nabla \phi_s^i(x, t)) = j^i(x, t). \quad (16)$$

在正负极集流体处, 应满足输入输出的电流密度相等, 等于电池对外电路的充放电电流:

$$-\sigma_{\text{eff}}^n \nabla \phi_s^n|_{x=0^-} = -\sigma_{\text{eff}}^p \nabla \phi_s^p|_{x=L^+} = -\frac{I_b}{A}. \quad (17)$$

隔膜两侧的电极固相的电势恒定, 即固相电势梯度为 0:

$$\nabla \phi_s^n|_{x=L_n^-} = \nabla \phi_s^p|_{x=(L_n+L_{\text{sep}})^+} = 0. \quad (18)$$

固相有效电导率通过 Brugman 系数修正:

$$\sigma_{\text{eff}}^i = \sigma^i \cdot (\varepsilon_s^i)^{\text{Brug}}. \quad (19)$$

液相电势平衡不仅受到锂离子扩散和迁移行为的影响, 还受到电源或负载电流的影响:

$$\begin{aligned} & \nabla (\kappa_{\text{eff}} \nabla \phi_e^i) + j^i - \nabla \left(\kappa_{\text{eff}} \cdot \frac{2RT}{F} (1 - t_+) \right. \\ & \left. \times \left[1 + \frac{d \ln(f_{\pm})}{d \ln(c_e)} \right] \nabla \ln(c_e) \right) = 0. \end{aligned} \quad (20)$$

在正负电极与集流体交界处, 液相电解质的电势梯度为 0:

$$\nabla \phi_e^i|_{x=0} = \nabla \phi_e^i|_{x=L} = 0. \quad (21)$$

液相电解质有效电导率通过 Brugman 系数修正:

$$\kappa_{\text{eff}} = \kappa \cdot (\varepsilon_e)^{\text{Brug}}. \quad (22)$$

在隔膜液相中, 液相电势在电极与隔膜交界处保持连续:

$$\phi_e^n|_{x=L_n^-} = \phi_e^{\text{sep}}|_{x=L_n^+}, \quad (23)$$

$$\phi_e^{\text{sep}}|_{x=(L_n+L_{\text{sep}})^-} = \phi_e^p|_{x=(L_n+L_{\text{sep}})^+}, \quad (24)$$

$$\kappa_{\text{eff}}^n \nabla \phi_e^{\text{sep}}|_{x=L_n^-} = \kappa_{\text{eff}}^{\text{sep}} \nabla \phi_e^{\text{sep}}|_{x=L_n^+}, \quad (25)$$

$$\kappa_{\text{eff}}^{\text{sep}} \nabla \phi_e^{\text{sep}}|_{x=(L_n+L_{\text{sep}})^-} = \kappa_{\text{eff}}^p \nabla \phi_e^p|_{x=(L_n+L_{\text{sep}})^+}. \quad (26)$$

在固相活性粒子表面与电解液溶液临界界面处发生电化学反应, 采用 Butler-Volmer 方程描述电化学过程过电势与电流密度的函数关系:

$$\begin{aligned} j^i(x, t) = j_0^i & \left[\exp \left(\frac{\alpha_{a,i} F}{RT} \eta^i(x, t) \right) \right. \\ & \left. - \exp \left(-\frac{\alpha_{c,i} F}{RT} \eta^i(x, t) \right) \right], \end{aligned} \quad (27)$$

$$j_0^i = k^i F (c_{s,\text{max}}^i - c_{s,\text{surf}}^i)^{\alpha_{a,i}} (c_{s,\text{surf}}^i c_e^i)^{\alpha_{c,i}}, \quad (28)$$

其中, 电极过电势等于电极固相电势、电极液相电势、电极平衡电势与 SEI 膜电压降之差:

$$\eta^i = \phi_s^i - \phi_e^i - U^i - \frac{R_{\text{SEI}}^i}{a_s^i} j^i. \quad (29)$$

电池电压为正极集流体处的正极固相电势与负极集流体处的负极固相电势之差:

$$V_{\text{P2D}} = \phi_s^p|_{x=L} - \phi_s^n|_{x=0}. \quad (30)$$

正负电极粒子表面的锂离子浓度为:

$$c_{s,\text{surf}}^i = c_s^i|_{r=R^i}, \quad (31)$$

其中, 上标 i 取 n, p 或 sep 时, 分别代表负极、正极或隔膜, 下标 s 表示固相, 下标 e 表示液相. (1) 式—(31) 式的变量在表 1 中说明.

2.2 SPM

SPM 忽略了电解液浓度随时间和空间的变化, 将每个电极等效为单个球状粒子. 由于假设液相锂离子浓度保持恒定, 从而不需要计算 (5) 式和 (6) 式, 简化了液相电势差的计算, 即 (20) 式中的 $\nabla \ln(c_e) = 0$.

SPM 对球状粒子内部的锂离子扩散过程仍采用菲克第二定律描述, 如 (1) 式所示, 满足边界条件 (2) 和 (3) 式, 满足初始条件 (4) 式. 在应用过程中, 通常采用二阶常微分方程化简菲克第二定律 [9,15]:

表 1 P2D 模型参数
Table 1. Parameter symbols of P2D.

符号	物理量	单位
c_s^i	多孔电极固相锂离子浓度	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
c_e^i	多孔电极液相锂离子浓度	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
c_e^{sep}	隔膜液相锂离子浓度	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$c_{s,0}^i$	多孔电极固相锂离子初始浓度	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$c_{e,0}$	液相锂离子初始浓度	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$c_{s,\text{max}}^i$	多孔电极固相粒子最大锂离子浓度	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$c_{s,\text{surf}}^i$	多孔电极固相粒子表面锂离子浓度	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
D_s^i	多孔电极固相锂离子扩散系数	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_e	液相锂离子扩散系数	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{e,\text{eff}}^i$	多孔电极液相锂离子有效扩散系数	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{e,\text{eff}}^{\text{sep}}$	隔膜液相锂离子有效扩散系数	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
j_n^i	多孔电极锂离子孔壁通量	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
j^i	多孔电极电流密度	$\text{A} \cdot \text{m}^{-3}$
R^i	多孔电极球形粒子半径	m
ε_e^i	多孔电极液相体积分数	—
ε_s^i	多孔电极固相体积分数	—
$\varepsilon_e^{\text{sep}}$	隔膜液相体积分数	—
t_+	锂离子迁移系数	—
$f_{\pm}$	液相平均摩尔活度系数	—
a_s^i	多孔电极球形粒子的比表面积	m^{-1}
σ_s^i	多孔电极固相电导率	$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
$\sigma_{s,\text{eff}}^i$	多孔电极固相有效电导率	$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
κ	液相离子电导率	$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
κ_{eff}^i	液相有效离子电导率	$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
$\kappa_{D,i}$	有效液相离子扩散电系数	$\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
ϕ_s^i	多孔电极固相电势	V
ϕ_e	液相电势	V
I_b	电池电流	A
j_0^i	多孔电极参考交换电流密度	$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
η^i	电极过电势	V
$\alpha_{a,i}/\alpha_{c,i}$	电极氧化还原反应电荷传递系数, 为0.5	—
k^i	电极反应常数	$\text{m}^{2.5} \cdot \text{mol}^{-0.5} \cdot \text{s}^{-1}$
U^i	电极平衡电势	V
R_{SEI}^i	SEI膜电阻	$\Omega \cdot \text{m}^{-2}$
V_{P2D}	P2D模型端电压	V
A	电池横截面积	m^2
$Brug$	Bruggman系数, 取值1.5	—
F	法拉第常数	$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$
R	普适气体常数	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
T	温度	K

$$\frac{dc_{s,\text{avg}}^i}{dt} = \frac{-3\bar{j}^i}{rF}, \quad (32)$$

$$c_{s,\text{max}}^i - c_{s,\text{avg}}^i = \frac{-\bar{j}^i r}{5FD_s^i} \quad (33)$$

$$\bar{j}^n = \frac{I_b}{A}, \bar{j}^p = -\frac{I_b}{A} \quad (34)$$

采用 Butler-Volmer 方程表征锂离子的嵌入和脱嵌的反应速率. 对于 SPM(参数见表 2), 参考交换电流密度主要受固相平均锂离子浓度分布的影响:

$$j_0^i = k^i F (c_{s,\text{max}}^i - c_{s,\text{avg}}^i)^{\alpha_{a,i}} (c_{s,\text{max}}^i)^{\alpha_{c,i}} (c_e)^{\alpha_{c,i}}. \quad (35)$$

SPM 电极电势由平衡电势、SEI 膜压降和活化过电势三部分组成:

$$\phi_{\text{SP}}^i = U^i \left(\frac{c_{s,\text{surf}}^i}{c_{s,\text{max}}^i} \right) + \frac{\bar{j}^i R_{\text{SEI}}^i}{a_s^i} + \frac{RT}{\alpha F} a \sinh \frac{\bar{j}^i}{2a_s^i j_0^i}. \quad (36)$$

SPM 电池端电压为

$$V_{\text{SP}} = \phi_{\text{SP}}^p - \phi_{\text{SP}}^n. \quad (37)$$

表 2 SPM 参数
Table 2. Parameter symbols of SPM.

符号	物理量	单位
$c_{s,\text{avg}}^i$	多孔电极粒子平均锂离子浓度	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$c_{s,\text{max}}^i$	多孔电极最大粒子锂离子浓度	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
c_e	液相锂离子浓度	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$\bar{j}^i$	平均交换电流密度	$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
ϕ_{SP}^i	电池电极电势	V
V_{SP}	电池端电压	V

2.3 LPM

LPM 是在 SPM 的基础上, 将整个电池等效为一个球状粒子, 依靠单个粒子模拟整个电池的锂离子传递过程. 为提高 LPM 的普适性, 对相关变量作以下处理:

- 1) 归一化处理球状粒子半径, 归一化的半径采用 X 表述, 取值范围为 0—1;
- 2) 根据局部锂离子浓度和电池内部的锂离子浓度的比值计算 SOC;
- 3) 仅需测量不依赖于电极电势的电池开路电压.

定义球状粒子内部每一点处的 SOC 为球状粒子内部每一点处的锂离子浓度与电池最大锂离子浓度的比值:

$$\text{SOC} = c/c_{\text{max}}. \quad (38)$$

LPM 模型电池电压由电池开路电压、欧姆过电压、电化学反应过电压和浓度过电压组成:

$$V_{\text{LPM}} = E_{\text{OCV}}(c_{\text{avg}}) + \eta_{\text{ohm}} + \eta_{\text{act}} + \eta_{\text{conc}}, \quad (39)$$

其中, 欧姆过电压与电流成正比, 随放电倍率增加而增加:

$$\eta_{\text{ohm}} = \eta_{\text{ohm},1\text{C}} \frac{I_{\text{b}}}{I_{1\text{C}}}. \quad (40)$$

通过 Butler-Volmer 方程计算电池的电极化过电压:

$$\eta_{\text{act}} = \frac{2RT}{F} \operatorname{arcsinh} \left(\frac{I_{\text{b}}}{2J_0 I_{1\text{C}}} \right). \quad (41)$$

锂离子在球形粒子内的扩散过程满足笛卡尔坐标系的菲克第二定律:

$$\tau \frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot (-\nabla c), \quad (42)$$

仅考虑沿球状粒子半径方向的锂离子浓度变化, 且满足边界条件:

$$\nabla c|_{X=0} = 0, \quad (43)$$

$$\nabla c|_{X=1} = \frac{\tau I_{\text{b}} c_{\text{max}}}{3Q_{\text{cell}}}. \quad (44)$$

LPM 中定义粒子表面锂离子浓度和平均锂离子浓度对应的开路电压的差值, 为固相浓度过电压:

$$\eta_{\text{conc}} = E_{\text{OCV}}(c_{\text{surf}}) - E_{\text{OCV}}(c_{\text{avg}}), \quad (45)$$

其中, 粒子的平均锂离子浓度为

$$c_{\text{avg}} = \frac{\int_0^1 c \cdot 4\pi X^2 dX}{\int_0^1 4\pi X^2 dX} = 3 \int_0^1 c \cdot X^2 dX. \quad (46)$$

3 模型对比与仿真

3.1 模型差异分析

1) 模型维度不同. 在 P2D 模型中, 锂离子宏观上沿电池厚度方向传输, 即负极-隔膜-正极方向; 微观上从电极球状粒子中心处沿球状粒子半径方向扩散至粒子表面, 脱嵌进入电解液后, 迁移和扩散至另一电极, 嵌入至另一电极表面后, 从该电极表面扩散至粒子中心. SPM 相比于 P2D 模型, 仅考虑微观维度上锂离子从某电极粒子经过隔膜液相传输至另一电极粒子的过程. LPM(参数见表 3) 仅考虑锂离子在单个球形粒子中从粒子中心沿半

表 3 LPM 参数
Table 3. Parameter symbols of LPM.

符号	物理量	单位
c	LPM 粒子内锂离子浓度	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
c_{max}	LPM 最大锂离子浓度	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
η_{ohm}	欧姆过电压	V
η_{act}	活化过电压	V
η_{conc}	浓度过电压	V
c_{surf}	粒子表面锂离子浓度	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
c_{avg}	粒子平均锂离子浓度	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$\eta_{\text{ohm},1\text{C}}$	1 C 欧姆过电压	V
$I_{1\text{C}}$	1 C 电流	A
J_0	无量纲交换电流密度	1
τ	等效扩散系数	s
Q_{cell}	电池容量	Ah
X	归一化粒子半径	—

径方向向粒子表面的扩散过程, 模型维度更低, 同时在建模过程中对粒子半径进行归一化处理, 从而不需要设置粒子半径.

2) 球状粒子数目不同. P2D 模型采用多孔电极模型来模拟正负电极, 多个球状粒子在电极固相中均匀分布, 而 SPM 采用单个球状粒子分别模拟正负电极, 共计两个球状粒子. LPM 采用一个球状粒子模拟电池整体, 不区分正负电极, 因此不需要考虑电极中固相和液相占比和液相材料设置.

3) 电解液浓度变化情况不同. P2D 模型中液相电解质浓度存在梯度, 而 SPM 中忽略了电解液浓度梯度和电位的变化. 而 LPM 中不涉及液相电解质建模, 仅通过固相扩散的方法描述粒子内部的锂离子扩散过程.

4) 模型参数数量和水平不同. P2D 模型和 SPM 中涉及到的电池材料水平参数在 33 个左右, 需要单独对电极材料的相关参数进行测量或估计. 而 LPM 所需要的参数仅有 3 个, 且均为电池单体水平, 可以通过电池单体的测量实验直接获得, 实验数据提取成本降低.

综上所述, LPM 在模型空间维度、电极微观结构的处理和电解液的数学描述等方面, 对 P2D 模型和 SPM 进行了不同程度上的简化. 因此, 使用相同的模型参数, 分别构建锂离子电池的 P2D 模型、SPM 和 LPM, 分析模型之间的差别, 并且优化 LPM 的降阶模型参数, 提高其适用性.

3.2 模型参数

本文建模对象为额定容量 30Ah 的健康锂离子电池, 相关电化学参数通过实测数据和文献整理获得, 并且所采用的 P2D 模型参数通过了实际电池单体的验证, 其具体电化学模型参数见表 4^[19,23]. 其中, 液相电导率与液相锂离子浓度的函数关系为

$$\kappa = 0.0911 + 1.9101 \times 10^{-3} \times c_e - 1.052 \times 10^{-6} \times c_e^2 + 0.1554 \times 10^{-9} \times c_e^3. \quad (47)$$

正负电极平衡电势与正负电极粒子表面 SOC 相关, 正负电极粒子表面的 SOC 表达为

$$\text{SOC}^i = \frac{c_{\text{surf}}^i}{c_{\text{max}}^i}. \quad (48)$$

正负电极平衡电势为

$$\begin{aligned} U^n &= 0.194 + 1.5 \exp(-120\text{SOC}^n) + 0.0351 \tanh[(\text{SOC}^n - 0.286)/0.083] \\ &\quad - 0.0045 \tanh[(\text{SOC}^n - 0.849)/0.119] - 0.035 \tanh[(\text{SOC}^n - 0.9233)/0.05] \\ &\quad - 0.0147 \tanh[(\text{SOC}^n - 0.5)/0.034] - 0.102 \tanh[(\text{SOC}^n - 0.194)/0.142], \\ U^p &= 2.16216 + 0.07645 \tanh(30.834 - 54.4806\text{SOC}^p) \\ &\quad + 2.1581 \tanh(52.294 - 50.294\text{SOC}^p) - 0.14169 \tanh(11.0923 - 19.8543\text{SOC}^p) \\ &\quad + 0.2501 \tanh(1.4684 - 5.4888\text{SOC}^p) + 0.2531 \tanh[(0.56478 - \text{SOC}^p)/0.1316] \\ &\quad - 0.02167 \tanh[(\text{SOC}^p - 0.525)/0.006]. \end{aligned} \quad (49)$$

表 4 电化学模型参数值

Table 4. Parameter values of Electrochemical model.

中文参数名	负极	隔膜	正极	单位
厚度	10	25	100	μm
粒子半径	10	—	10	μm
锂离子扩散系数	3.9×10^{-14}	—	1×10^{-13}	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
初始固相浓度	19624	—	20046	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
最大锂离子浓度	24983	—	51228	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
电导率	100	κ	10	$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
初始电解液浓度	1000	1000	1000	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
电解液扩散系数	2.7877×10^{-10}	2.7877×10^{-10}	2.7877×10^{-10}	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
传递数	0.4	0.4	0.4	—
电解液体积分数	0.3	1	0.3	—
SEI膜电阻	0	—	0	$\text{m}\Omega$
反应速率常数	9.6487×10^{-6}	—	2.89461×10^{-6}	$\text{mol}^{2.5} \cdot \text{m}^{-0.5} \cdot \text{s}^{-1}$
活性材料体积分数	0.6	—	0.5	—
填料体积分数	0.1	—	0.2	—
电极横截面积	0.1	—	—	m^2
1 C 电流	30	—	—	A
放电截止电压	3.4	—	—	V
充电截止电压	4.2	—	—	V
容量	30	—	—	Ah
温度	298	—	—	K
普适气体常数	8.314	—	—	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
法拉第常数	96487	—	—	$\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$

对于 LPM 的模型参数, 通过 P2D 模型参数等价变换提取. 1C 放电倍率下的欧姆内阻依赖正负电极、隔膜的厚度和电导率等参数^[18]. 其中, κ_{eff} 由初始液相锂离子浓度计算得到.

$$\eta_{\text{ohm}, 1\text{C}} =$$

$$\frac{I_{1\text{C}}}{2A} \left(\frac{L_{\text{pos}}}{\kappa_{\text{eff}}^{\text{p}}} + \frac{(\varepsilon_{\text{e}}^{\text{n}} + \varepsilon_{\text{e}}^{\text{p}}) L_{\text{sep}}}{\kappa_{\text{eff}}^{\text{sep}}} + \frac{L_{\text{neg}}}{\kappa_{\text{eff}}^{\text{n}}} \right). \quad (51)$$

在笛卡尔坐标下, 等效扩散系数依赖正负电极粒子半径和锂离子的固相扩散系数, 取正负电极的平均值进行等效计算:

$$\tau = \frac{1}{2} \left[\frac{(R^{\text{n}})^2}{D_{\text{s}}^{\text{n}}} + \frac{(R^{\text{p}})^2}{D_{\text{s}}^{\text{p}}} \right], \quad (52)$$

其中, LPM 的无量纲交换电流密度通常取 1. LPM 的开路电压由 P2D 模型电池进行 0.01C 脉冲放电提取, 每次脉冲放电后静止 1h.

3.3 结果分析

图 2 给出了在 25 °C 条件下三种模型在各倍率下的放电曲线. 由于在文献^[19]中已验证 P2D 模型能够很好地模拟锂离子电池的电性能, 说明模型参数具有可靠性和适用性. 因此, 本文以严格的 P2D 模型计算的电压曲线作为参考, 对比分析 SPM 和 LPM 的模型性能.

$$e_{\text{a}} = V_{\text{j}} - V_{\text{P2D}}, \quad (53)$$

$$e_{\text{r}} = \frac{(V_{\text{j}} - V_{\text{P2D}})}{V_{\text{P2D}}} \times 100\%, \quad (54)$$

式中, e_{a} 表示模型电压的绝对误差, 单位为 V; e_{r} 表示模型电压的相对误差; j 表示 SPM 或者 LPM, 误差数据如表 5 所列.

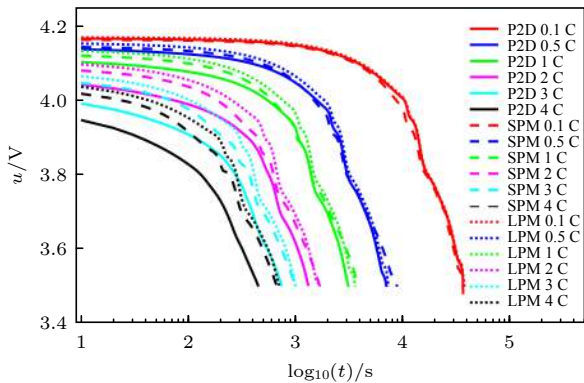


图 2 三种电化学模型电压曲线对比

Fig. 2. Comparison of three electrochemical model voltage curves.

表 5 测试集电压误差对比

Table 5. Comparison of test set voltage errors.

倍率/C	SPM绝对误差/mV	SPM相对误差/%	LPM绝对误差/mV	LPM相对误差/%
0.1	-44.50	-1.28	30.03	0.87
0.5	74.20	2.12	42.30	1.21
1	83.70	2.39	60.70	1.72
2	88.00	2.51	103.40	2.95
3	98.50	2.81	129.30	3.66
4	125.50	3.58	173.20	4.75

相比于 P2D 模型电压, 在 0.1, 0.5 和 1 C 倍率放电下, 随着倍率的提高, SPM 和 LPM 的电压误差增大了, SPM 和 LPM 的模型电压误差绝对平均值分别为 67.5 和 44.3 mV, 相对误差的均方根值分别为 1.99% 和 1.31%; LPM 比 SPM 更能逼近 P2D 模型电压, 精度提高了 1/3. 但是, 在 2, 3 和 4 C 高倍率放电下, SPM 和 LPM 电压均明显高于 P2D 模型电压, 电压误差随着倍率增加而增大; SPM 和 LPM 的电压误差平均值分别为 104.0 和 135.3 mV, 相对误差均方根值分别为 3.00% 和 3.85%, LPM 比 SPM 的电压误差精度降低了 28.3%, 主要是由 (39) 式计算的过电压差异所引起的.

4 LPM 优化分析

由于 LPM 将电池视为一个整体, 仅考虑沿半径方向的锂离子传输过程, 模型采用固相扩散的方式模拟锂离子扩散, 未表征液相电解质中的锂离子行为, 导致由液相锂离子浓度分布变化引起的过电压, 没有在 LPM 中得到体现. 因此, 在高倍率放电条件下, 液相锂离子浓度分布差异较大, 所引起的浓差过电压成为电池电压主要影响因素之一时, LPM 电压不能很好地逼近 P2D 模型.

因此, 可通过补偿液相过电压, 提高 LPM 的电压模拟精度. 由于 LPM 仅考虑沿半径方向锂离子传输过程, 放电电流从粒子中心沿半径方向流动, 满足输入体电流密度均匀的前提条件. 假设正负电极区域电流体密度均匀, 且电极固相和电极液相的电流体密度也完全相同, 则电极固相和电极液相总电流体密度应该按照电极中固相和液相体积比进行分配, P2D 模型的 (20) 式表达的液相体电流密度可简化为

$$\bar{j}_e^n = \frac{\varepsilon_e^n I_b}{AL_{\text{neg}}}, \quad \bar{j}_e^p = -\frac{\varepsilon_e^p I_b}{AL_{\text{pos}}}. \quad (55)$$

这样, 可将 (20) 式简化为一个二阶常微分方程, 在负极区域-隔膜区域-正极区域分别对 (55) 式计算两次积分求解. 结合液相锂离子浓度的边界条件 (10) 式、连续性条件 (12) 式—(15) 式、液相电势分布的边界条件 (21) 式和连续性条件 (23) 式—(26) 式, 推导得到液相电势差为

$$\phi_e(L) - \phi_e(0) = (1 - t_+) \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{c_e(L)}{c_e(0)} \right) + \frac{I_b}{2A} \left[\frac{L_{\text{pos}}}{\kappa_{\text{eff}}^p} + \frac{(\varepsilon_e^n + \varepsilon_e^p) L_{\text{sep}}}{\kappa_{\text{eff}}^{\text{sep}}} + \frac{L_{\text{neg}}}{\kappa_{\text{eff}}^n} \right]. \quad (56)$$

将 (56) 式第二项理解为锂电池欧姆内阻 [19], 可通过电化学阻抗谱等方法进行实验测量. 归一化处理后的 LPM 的电池横截面积 A 为 1 m^2 , 由 (51) 式计算 1 C 欧姆过电压, 将 (56) 式等号右侧的第一项定义为液相浓差过电压. 基于电流密度均匀的假设条件, 液相浓差过电压仅受集流体两侧锂离子浓度影响:

$$\eta_e = (1 - t_+) \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{c_e(L)}{c_e(0)} \right), \quad (57)$$

因此, 将 (39) 式中 LPM 模型电压修正为

$$V_{\text{LPM}}^{\text{new}} = V_{\text{LPM}} + \eta_e = E_{\text{OCV}}(c_{\text{avg}}) + \eta_{\text{ohm}} + \eta_{\text{act}} + \eta_{\text{conc}} + \eta_e. \quad (58)$$

如果采用抛物线方程拟合电极液相的锂离子浓度分布, 那么在集流体两侧的液相锂离子浓度均为抛物线方程的常数项. 定义 (57) 式电池两侧液相浓度比值的对数为 a :

$$a = \ln \left(\frac{c_e(L)}{c_e(0)} \right). \quad (59)$$

通过调节参数 a , 使 LPM 自适应电池液相锂离子浓度变化, 提高 LPM 的电压模拟性能. 在不同充放电倍率下, 建立 $V_{\text{LPM}}^{\text{new}}$ 和 V_{P2D} 放电误差的无约束优化问题.

$$\begin{aligned} & \text{Min} \sum_{t=0}^{3600/\text{C}} \frac{1}{2} (V_{\text{P2D}}(t) - V_{\text{LPM}}^{\text{new}}(t))^2 \\ & = \sum_{t=0}^{3600/\text{C}} \frac{1}{2} \left[V_{\text{P2D}}(t) - V_{\text{LPM}}(t) - (1 - t_+) \frac{2RT}{F} a \right]^2, \\ & \text{s.t. } a \leq 0, \end{aligned} \quad (60)$$

式中, t 为时间, 单位为 s; C 为放电倍率. 在电池放

电时, 负极集流体侧液相锂离子浓度高于正极集流体侧液相锂离子浓度, 也就是满足浓度比值不大于 1. a 的取值范围是凸集, 目标函数的 Hessian 矩阵恒大于 0. 因此, 目标函数是关于 a 的凸优化问题, 可通过梯度下降法、坐标轮换法等凸优化算法搜索最优解. 在不同放电倍率下求解的 a 如表 6 所列, 参数 a 与放电倍率的关系成反比.

表 6 不同倍率下参数 a 取值

Table 6. Parameter values of a in the different discharge rate.

倍率	参数 a
0.1	-0.148
0.5	-0.703
1	-1.331
2	-2.431
3	-3.438
4	-4.476

在 25°C 条件下, 将 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4 C 倍率下的恒流放电记作测试集; 将 0.25, 0.75, 1.5, 2.5, 3.5 C 倍率下的恒流放电记作验证集. 测试集和验证集中的恒流放电工况用于表征模型在不同倍率放电时对电压曲线模拟的准确性, 其测试意义在于模拟纯电动汽车以低速、中速和高速匀速行驶时锂电池的放电状态. 图 3 和图 4 分别给出了优化 LPM 在测试集和验证集上的电压及其误差曲线, 表 7 给出了相应的误差统计数据, 可见模型电压误差的绝对值随着倍率升高总体呈现增大趋势. 在测试集中, 不大于 1 C 低倍率和大于 1 C 高倍率的优化 LPM 的模型电压误差绝对平均值分别为 22.0 和 42.0 mV, 相对误差均方根值分别为 0.63% 和 1.12%, 它们比未优化 LPM 至少提高了 50% 的模型电压精度. 在验证集中, 不大于 1 C 低倍率和

表 7 优化后 LPM 电压误差

Table 7. Optimized LPM voltage errors.

倍率 /C	绝对误差 /mV	相对误差 /%	倍率 /C	绝对误差 /mV	相对误差 /%
0.1	25.7	0.73	0.25	22.1	0.63
0.5	20.7	0.59	0.75	14.8	0.42
1	19.7	0.56	1.5	25.5	0.73
2	28.5	0.81	2.5	-32.7	-0.81
3	-39.9	-0.99	3.5	-49.2	-1.23
4	-57.6	-1.45	DST 脉冲放电	-55.4	-1.40
				41.5	1.05

大于 1 C 高倍率的优化 LPM 的模型电压误差绝对平均值分别为 18.5 和 35.8 mV, 相对误差均方根值分别为 0.54% 和 0.92%. LPM 的误差主要来自

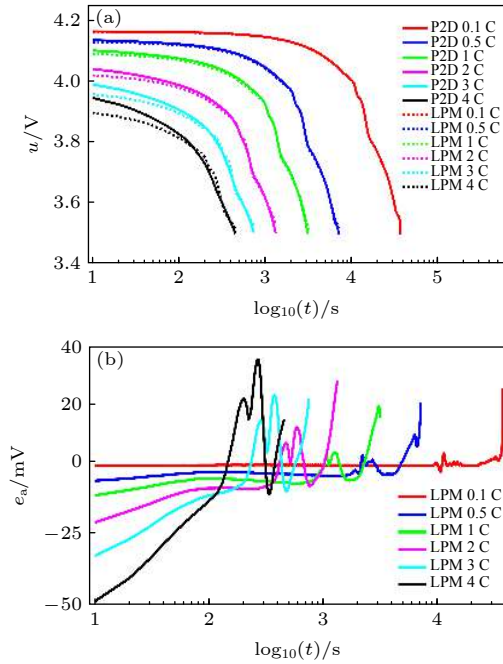


图 3 测试集, 优化 LPM 电压及其误差 (a) 电压; (b) 电压误差

Fig. 3. Voltage curves and voltage error curve of the optimized LPM under test set: (a) Voltage curves; (b) voltage error curves.

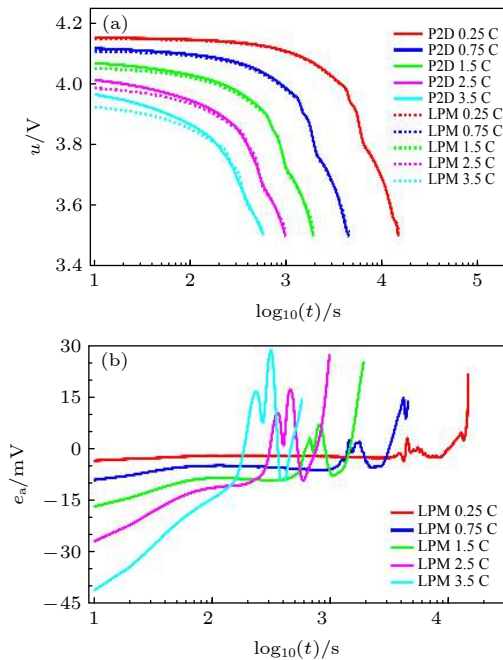


图 4 验证集, 优化 LPM 电压及其误差 (a) 电压; (b) 电压误差

Fig. 4. Voltage curves and voltage error curve of the optimized LPM under verification set: (a) Voltage curves; (b) voltage error curves.

源于放电初始时刻的电压误差和电极电势波动所引起的误差, 这些误差是由于采用相同模型参数和电极电压测量过程中的波动所引起的。

在放电初始时刻, 欧姆过电压是 LPM 中电池端电压的主要影响因素, 由 (40) 式可知 LPM 中欧姆过电压随放电电流增加而线性增加, 而不同倍率条件下, P2D 模型初始时刻电压差与放电电流并非正比关系, 因此导致初始时刻电压误差较大。

在恒流放电的情况下, P2D 模型电池电压受正负电极平衡电势影响较大, 因此低倍率条件下电极电压波动有所表现. 在高倍率放电时, 正极粒子表面锂离子浓度变化较大, 正极电势波动所引起的电压波动没有得到体现, 因此高倍率放电的电压曲线较为平滑. 而 LPM 开路电压通过 P2D 电池模型 0.01 C 放电提取, 电极平衡电势引起的电池电压的波动无法通过过电压项抵消, 因此导致高倍率条件下, 优化 LPM 出现电压误差。

脉冲放电和 DST 工况是对实际工况进行简化和组合而成的, 用于验证 LPM 在脉冲放电和变电流工况下的模型准确性. 其测试意义在于模拟纯电动汽车在城市道路中变电流工况下锂电池的充放电状态, 放电脉冲用于模拟城市车速变化, 充电脉冲用于模拟车辆制动电流回馈, 表明 LPM 模型在简化的车辆运行工况下也具有较好的准确性, 说明优化后的 LPM 具有更好的适应性和模型泛化能力. 图 5 和图 6 给出了 3 C 脉冲放电和 4 C DST 工况的模型电压曲线及其误差曲线. 模型误差分别为 -55.4 和 41.5 mV, 相对误差分别为 -1.40% 和 1.05%. 在脉冲放电条件下, LPM 在静止阶段电压能很好地跟随 P2D 模型, 电压误差主要存在于放

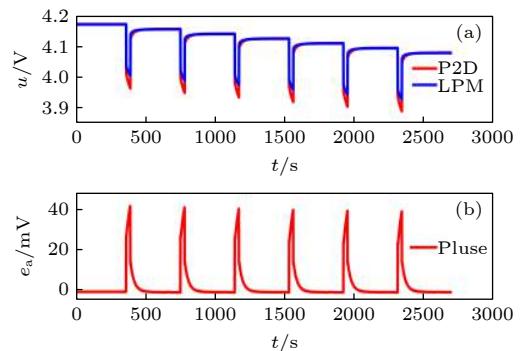


图 5 脉冲放电条件下, 优化的 LPM 电压和电压误差曲线 (a) 电压; (b) 电压误差

Fig. 5. Voltage and voltage error curve of the optimized LPM under pulse discharge condition: (a) Voltage curves; (b) voltage error curve.

电阶段, P2D 模型电池电压下降更快. 在 DST 工况下, 电压误差主要体现在高倍率放电阶段和充电阶段, 是由于充放电扩散系数不同导致的, 其根源在于采用 (52) 式正负电极扩散系数平均值进行等价换算, 没有区分充放电过程的扩散系数. 在实际工程应用中, 针对等效扩散系数的选取应该根据充放电进行区别选取和优化, 以获得更好的模型计算精度.

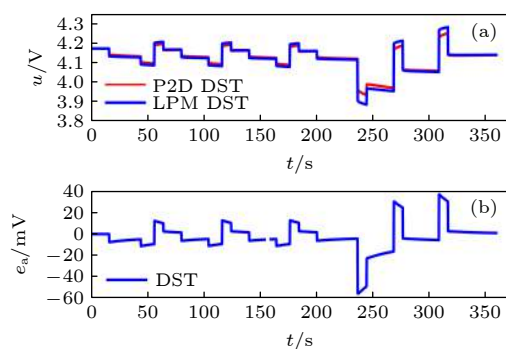


图 6 DST 工况下, 优化的 LPM 电压和电压误差曲线 (a) 电压; (b) 电压误差

Fig. 6. Voltage and voltage error curve of the optimized LPM under DST condition: (a) Voltage curves; (b) voltage error curve.

模型计算采用基于 Intel 9750H 处理器和 16G 内存的笔记本电脑平台, 表 8 列出了三种锂离子电池机理模型的计算时间. 在 0.5—4 C 倍率的模型计算过程中, SPM 计算耗时为 67 s. 相比于 P2D 模型, LPM 计算用时可缩减 85% 以上, 与 SPM 相比也能缩减约 65%, 具有更高的计算效率.

表 8 计算用时对比

Table 8. Comparison of the calculation time.

	测试集 用时/s	验证集 用时/s	脉冲放 电用时/s	DST 工况 用时/s
LPM	24	14	8	11
P2D	169	92	85	108
占比	14.2%	15.22%	9.41%	10.19%

综上所述, 基于锂离子电池均匀电流密度的前提条件, 结合抛物线近似电极液相锂离子浓度分布的方法, 通过 P2D 模型推导得到液相过电压和欧姆内阻, 引入 LPM 中对模型电压进行一定程度上的修正, 可以提高 LPM 电压精度, 使其很好地逼近 P2D 模型电压.

5 结 论

1) 从模型维度、粒子数目、液相锂离子浓度和

模型参数四个方面理论分析和对比了锂离子电池 P2D 模型及两种降阶模型. 相比于 P2D 模型和 SPM, LPM 将正负电极融合为一个粒子, 且不考虑液相锂离子浓度, 模型参数数量减少 90% 以上. 在相同模型参数和初始状态的条件下, 三种模型仿真结果表明, 不大于 1 C 的低倍率放电的 LPM 比 SPM 具有更好的模型电压精度, 大于 1 C 的高倍率放电的 LPM 比 SPM 具有相对差的模型电压精度. 而且, LPM 能够比 P2D 模型和 SPM 的计算时间分别减少 80% 和 65% 以上.

2) 基于均匀电流密度假设, 结合 LPM 模型机理分析, 推导 P2D 模型中液相过电压项补偿 LPM. 在不大于 4 C 的恒流放电倍率下, 优化的 LPM 能够提高模型电压精度 50% 以上. 在脉冲放电和 4 C DST 工况下, 优化的 LPM 能够准确预测锂电池端电压, 电压相对误差的绝对值控制在 1.5% 以内, 而且计算时间几乎未增加.

3) 本文对比了 P2D 电化学模型及其降阶模型的电压精度和计算时间, LPM 所选取参数由 P2D 模型等效换算得到. 将来将结合锂离子电池充放电实验, 研究 LPM 参数化问题以及对变温环境的适应性问题.

参考文献

- [1] Hu X S, Li S B, Peng H 2012 *J. Power Sources* **198** 359
- [2] Wang Y J, Tian J Q, Sun Z D, Wang L, Chen Z h 2020 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **131** 110015-1
- [3] Lai X, Wang S, Ma S, Xie J Y, Zheng Y J 2020 *Electrochim. Acta* **330** 135239
- [4] Tang K, Yu X Q, Sun J P, Li H, Huang X J 2011 *Electrochim. Acta* **56** 4869
- [5] Shen Z, Cao L, Rahn C, Wang C Y 2013 *J. Electrochem. Soc.* **160** A1842
- [6] Ling S G, Wu J Y, Zhang S, Gao J, Wang S F, Li H 2015 *Energy Storage Science and Technology* **4** 83 (in Chinese) [凌仕刚, 吴妖杨, 张舒, 高健, 王少飞, 李泓 2015 储能科学与技术 **4** 83]
- [7] Subramanian V R, Diwakar V D, Tapriyal D 2005 *J. Electrochem. Soc.* **152** A2002
- [8] Dao T S, Vyasrayani C P, McPhee J 2012 *J. Power Sources* **198** 329
- [9] Luo W L, Lyu C, Wang L X, Zhang L Q 2013 *Microelectron. Reliab.* **53** 797
- [10] Kemper P, Li S E, Kum D 2015 *J. Power Sources* **286** 510
- [11] Deng Z, Yang L, Deng H, Cai Y, Li D 2018 *Energy* **142** 838
- [12] Cai L, White R E 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** A154
- [13] Forman J, Bashash S, Stein J, Fathy H 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** A93
- [14] Subramanian V, Boovaragavan V, Ramadesigan V, Arabandi M 2009 *J. Electrochem. Soc.* **156** A260
- [15] Luo W L, Lyu C, Wang L X, Zhang L Q 2013 *J. Power*

- Sources* **241** 295
- [16] Romero-Becerril A, Alvarez-Icaza L 2011 *J. Power Sources* **196** 10267
- [17] Santhanagopalan S, Guo Q, Ramadass P, White R E 2006 *J. Power Sources* **156** 620
- [18] Di Domenico D, Stefanopoulou A, Fiengo G 2010 *J. Dyn. Syst. Meas. Contr.* **132** 061302-1
- [19] Prada E, Di Domenico D, Creff Y, Bernard J, Sauviant-Moynot V, Huet F 2012 *J. Electrochem. Soc.* **159** A1508
- [20] Ekström H, Fridholm B, Lindbergh G 2018 *J. Power Sources* **402** 296
- [21] Doyle M, Fuller T F, Newman J 1993 *J. Power Sources* **140** 1526
- [22] Fuller T F, Doyle M, Newman J 1994 *J. Electrochem. Soc.* **141** 1
- [23] Han X B, Ouyang M G, Lu L G, Li J Q 2015 *J. Power Sources* **278** 814

Comparative study of reduced-order electrochemical models of the lithium-ion battery*

Li Tao Cheng Xi-Ming[†] Hu Chen-Hua

(National Engineering Laboratory for Electric Vehicles, School of Mechanical Engineering,
Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(Received 11 November 2020; revised manuscript received 16 February 2021)

Abstract

A reliable and efficient lithium-ion battery model is the basis of state estimation and fault diagnosis in the battery management system (BMS). The pseudo-two-dimensional (P2D) mechanism model represented by using partial differential equations has many parameters and high accuracy, but its calculation is time-consuming. The model order should be reduced for the on-board BMS. Here in this work, by using the same model parameters, the P2D model and the order-reduced models including the single particle model (SPM) and the lumped particle model (LPM) are built and their voltage accuracies and operation time are compared with each other. Based on the porous electrode model, the concentrated solution theory, and the assumption of uniform current of the battery, the current density is redistributed by the volume ratio of the solid phase to the liquid phase of the electrode. Furthermore, the overpotential and ohmic resistance caused by the lithium-ion concentration distribution in the liquid phase is deduced to offset the battery voltage bias under a large discharge rate. An unconstrained convex optimization method is established to optimize the concentration difference overpotential of the liquid phase of the P2D model battery, the optimized results of which are used to compensate for the LPM voltage. Under the conditions of the constant current discharge (CCD) of 0.1C — 4C at the ambient temperature, pulse discharge and dynamic stress test (DST), the electrical performance and the operation time of both the LPM and the SPM are compared to those of the P2D model. Some results are validated and given by the model simulation. Firstly, the accuracy of LPM is over 30% higher than those of the SPM at the CCD rates of 0.1 C, 0.5 C and 1 C, and about 30% worse than those of the SPM at the CCD rates of 2 C, 3 C, and 4 C. Secondly, the optimized LPM can produce a voltage in good approximation to the voltage of the P2D model with an absolute relative error of the model voltage below 1.5% whether it is caused by the CCD or the DST. Thirdly, the optimized LPM can run efficiently and the needed calculation time cuts down by 85% and 65% for the P2D and the SPM, respectively. For the real-time applications of lithium-ion batteries, the proposed compensation method by adding the overpotential in the liquid phase can make the LPM produce reliable voltage with shorter operation time than either the SPM or the P2D model.

Keywords: lithium-ion battery, electrochemical model, order reduction, model optimization

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

DOI: 10.7498/aps.70.20201894

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFB0106104) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51677006).

[†] Corresponding author. E-mail: cxm2004@bit.edu.cn