

储能测试与评价

耦合温度的锂离子电池机理建模及仿真实验

李旭昊¹, 周 宇¹, 王冰川²

(¹中南大学机电工程学院, 湖南 长沙 410083; ²中南大学自动化学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 锂离子电池机理模型精度高, 可以揭示试验所无法描述的电池内部信息, 对电池的老化研究、故障诊断和电池管理系统的设计具有重要意义。为解决模型计算复杂、易受温度影响的问题, 提出一种耦合温度的建模方法。本文提出的模型以单粒子模型为基础: 首先采用二参数抛物线法简化固相扩散方程, 采用抛物线轮廓有限差分结合法简化液相扩散方程, 化偏微分方程为常微分方程; 而后建立包含固、液相欧姆定律与固体电解质(SEI)膜极化作用的端电压表达式; 针对恒流与复杂工况, 采用集总模型法或中心差分法计算热模型中电池的平均温度; 热模型与机理模型计算出的产热量相关, 机理模型中的电化学参数受热模型得到的影响, 热模型与机理模型耦合。结果表明: 在恒流工况, 耦合温度的简化模型比单粒子模型的温度值更准确, 比不考虑温度的简化模型的电压值更准确; 在高倍率复杂工况下, 模型精度良好。在1C、2C、4C恒流放电工况下, 电池端电压、温度的均方根误差不超过0.041、0.66; 在城市道路循环工况下, 电池的端电压、温度的绝对百分比误差不超过1%和0.15%。

关键词: 锂离子电池; 电化学简化; 温度影响; 仿真实验; 动态参数

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2020.0198

中图分类号: TM 912.9

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2020) 06-1991-09

Modeling and simulation experiments of temperature-coupled mechanism model for lithium-ion battery

LI Xuhao¹, ZHOU Yu¹, WANG Bingchuan²

(¹School of Mechanical and Electrical Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; ²School of Automation, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: The mechanism model of a lithium-ion battery has high precision and can reveal the internal information that cannot be described in an experiment. Moreover, this model is greatly significant to aging research, fault diagnosis, and design of a battery management system. This study proposes a simplified method coupled with temperature to tackle the high computational complexity and temperature-coupled influence of the battery model. The proposed model is based on the single particle(SP) model. First, a two-parameter parabolic profile method is used to simplify the solid diffusion equations. Parabolic profile approximation and the finite difference method are then used to solve the liquid diffusion. Second, a whole model, called the simplified pseudo two-dimensional(SP2D) model, is built considering Ohm's law and solid electrolyte interface film polarization. The average temperature of the battery is calculated through the lumped model simplification method or the central difference method. The thermal model is related to the heat production calculated by the mechanism model. The electrochemical parameters in the mechanism model are influenced by the temperature from the

收稿日期: 2020-06-01; 修改稿日期: 2020-06-24。

基金项目: 海南省自然科学基金(617154), 三亚市院地专项(2015YD27)。

第一作者: 李旭昊(1996—), 男, 硕士研究生, 研究方向为锂离子电池建模仿真, E-mail: 286165141@qq.com; 联系人: 王冰川, 特聘副教授, 研究方向为系统建模与优化, E-mail: bcwang@csu.edu.cn。

thermal model. The mechanism and thermal models are finally coupled. The results show that when current is constant, the simplified coupled model is more accurate than the SP and SP2D models in terms of the battery temperature and battery voltage, respectively. The model also shows a good performance in complex conditions. The root mean square error of the battery terminal voltage and the temperature are less than 0.041 and 0.66, respectively, for the constant current test. In addition, the absolute percentage error is less than 1% and 0.15% for the urban dynamometer driving schedule test.

Key words: lithium-ion battery; electrochemical simplification; temperature-coupled; simulation experiment; dynamic parameters

在环境污染和能源紧缺的问题下,电动汽车发展迅速^[1]。锂离子电池有比能量高、循环寿命长、荷电保持能力强等优点^[2],被广泛应用于纯电动汽车与混合动力汽车中。常用的锂离子电池模型有等效电路经验模型(equivalent circuit model, ECM)^[3]与机理模型^[4](也称电化学模型)。前者因模型简单计算快捷而被广泛应用,但可提供信息量少,局限性较大;机理模型能够描述电池内部电化学信息与外特性,但过程复杂、计算耗时,不宜在工程中使用。

目前最流行的机理模型是Doyle 等^[5-6]提出的伪二维(pseudo two-dimensional, P2D)模型,该模型包含多个偏微分方程,有较高的仿真精度,然而计算耗时限制了其实际应用,电化学模型的简化^[7]成为了热点;模型精度也受电池工作时电芯温度变化的影响,故建模不可忽略。Zhang 等^[8]提出了单粒子(single particle, SP)模型,忽略液相锂离子浓度变化,大大降低了运算时间,但只适用于低倍率条件;Subramanian 等^[9]提出了抛物线轮廓近似法降阶固相偏微分方程,使运算时间降为P2D模型的百分之一;Guo 等^[10]在单粒子的基础上考虑温度影响,应用牛顿冷却定律研究了圆柱电池的温升,最大放电电流仅为 1 C; Tanim 等^[11]运用Pade 逼近法,给出频域范围端电压与输入电流的关系,提出了扩展单粒子(extend single particle, ESP)模型,并未测试复杂工况。国内学者也有相关研究,吕超等^[12]完成了热耦合-单粒子模型的简化,最大放电电流为 2 C; 刘征宇等^[13]运用平均化动力学法简化液相扩散过程,但没有考虑温度对模型的影响。

现阶段建立的全阶电化学模型精度高,计算时间长;而一些简化模型在高倍率与复杂工况下的精度较低,比如单粒子模型;电池的温度变化

对模型的影响不可忽略。综上,本文提出一种耦合温度影响的电化学简化(temperature coupled simplified pseudo two-dimensional, TCSP2D)模型,以单粒子模型为基础,通过抛物线轮廓法,在时间域一阶差分简化液相扩散偏微分方程为常微分方程,并综合固、液、SEI膜的欧姆极化过电势、反应极化过电势、浓度差极化过电势,提出简化伪二维(simplified pseudo two-dimensional, SP2D)模型。针对简单的恒流工况,电池的平均温度通过集总模型法计算;而对复杂工况采用二阶中心差分法计算,此过程为电池充放电的热模型部分。简化模型与热模型中的部分变量耦合,TCSP2D 模型建立,最后从运算时间与模型精度两方面验证该模型在恒流、城市道路循环(urban dynamometer driving schedule, UDDS)工况下的温度、电压性能。

1 锂离子电池电化学-热模型

下述的电化学模型用来描述单体电池内部的反应过程,可以计算电池体的产热速率;热模型可以描述电池体的热传导过程,计算电池体的温度。

1.1 伪二维模型

伪二维模型将正负极的活性物质视为均匀球体。如图 1 所示,可以将电芯分为 5 个部分:正极集流体、正极区域、隔膜、负极区域和负极集流体。由于沿着 x 方向与球体半径 r 方向有两个维度,故称为伪二维模型。

锂离子的扩散、迁移过程可以用偏微分方程描述,按原理可分为 7 类,具体的控制方程见表 1。给定输入电流,即可得到端电压、锂离子浓度等值,由于伪二维模型经过充分的测试和研究,在没有试验测量数据的时候,一般将伪二维模型的

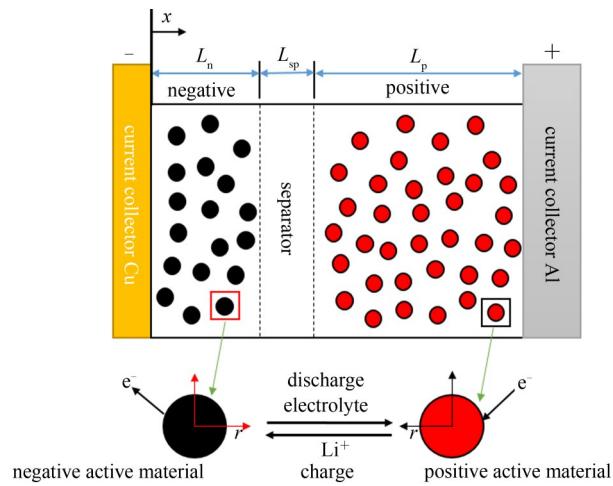


图1 锂离子电池微观结构
Fig.1 Micro-structure of lithium ion battery

仿真结果作为标准值。本文的静态参数见表2，动态参数见表3，参数均来源于文献[14-16]。

表1 伪二维模型控制方程及原理

Table 1 Mechanism and governing equations of P2D model

方程原理	控制方程
固相扩散	$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_s}{\partial r} \right) = D_s \left(\frac{\partial^2 c_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_s}{\partial r} \right)$ (1)
液相扩散	$\varepsilon_e \frac{\partial c_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e^{\text{eff}} \frac{\partial c_e}{\partial x} \right) + \frac{1 - t_+}{F} j^{\text{Li}}$ (2)
固相电势	$\frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma_s^{\text{eff}} \frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \right) = j^{\text{Li}}$ (3)
液相电势	$\frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa_e^{\text{eff}} \frac{\partial \varphi_e}{\partial x} \right) = -j^{\text{Li}} - \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{2RT\kappa_e^{\text{eff}}}{F} (t_+ - 1) \frac{\partial \ln c_e}{\partial \ln x} \right]$ (4)
Butler-Volmer 方程	$j^{\text{Li}} = 2a_s i_0 \left(\exp \frac{a_a F \eta}{RT} - \exp \frac{-a_c F \eta}{RT} \right)$ (5)
法拉第定律	$\frac{\partial j_i^{\text{Li}}}{\partial x} = \pm a_s F J$ (6)
端电压	$V(t) = \varphi_s(L, t) - \varphi_s(0, t)$ (7)

1.2 热模型

根据电池的产热类型，电芯的产热可分为可逆热与不可逆热，根据能量守恒定律，电芯的产热使得电池温度上升，符合以下公式

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-k_{T,i} \nabla T) = Q_h \quad (16)$$

边界条件如下

$$-k_{T,i} \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{i=0} = h(T - T_\infty) \quad (17)$$

电池热模型参数已做平均化处理，见表4。

2 耦合模型简化

本文假设正-负极各处反应离子通量为定值。

表2 机理模型参数

Table 2 Parameters used in the P2D model

参数	负极	正极	隔膜	电解质
ε_s	0.55	0.43		
ε_e	0.33	0.332	0.54	
$L_f/\mu\text{m}$	34	70	25	
$R/\mu\text{m}$	0.0365	3.5		
$c_{e,\text{init}}/\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$				1200
$c_{s,\text{max}}/\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	31370	22806		
$c_{s,\text{init}}/\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$	26978.2	501.732		
$\alpha_{a,c}$	0.5	0.5		
$\sigma_s/\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	100	0.5		
$\kappa_e/\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$				0.92
R_f/Ω	0.005	0.001		
T_{init}/K	293.15	293.15	293.15	293.15
t_0				0.363
$D_e/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$				7.5×10^{-11}

图2为建模的整体思路。

本文采用二参数抛物线近似法^[17]简化固相锂离子浓度；液相锂离子浓度分正负极与隔膜三个部分，经过对COMSOL仿真结果的观察，液相浓度在各部分均为抛物线型；电池的端电压分开路电压、反应极化电压、浓度差极化电压与欧姆极化电压四个部分^[18]。在恒流工况下，电池的温度可采用集总模型+牛顿冷却定律近似估计；在复杂工况下，忽略电池厚度方向温度的变化，在电池边界添加传感器测量温度，利用中心差分法来估计电池中间点温度，并求取整体温度的平均值。

2.1 端电压表达式

正负极集流体边界处的离子通量如式(18)所示：

$$J_i = I/a_i F L_i, i = p, n \quad (18)$$

根据式(18)，平均化处理，则有

$$\bar{j}_i^{\text{Li}} = a_i F J = \pm I/A L_i \quad (19)$$

端电压表达式如式(20)所示

$$V(t) = U_p - U_n + U_{f,p} - U_{f,n} + \eta_p - \eta_n + \eta_{\text{electrolyte}} + \eta_{s,\text{ohm}} + \eta_{e,\text{ohm}} \quad (20)$$

式中， U_f 为SEI膜极化电压； $\eta_{s,\text{ohm}}$ 为固相欧姆极化电压； $\eta_{e,\text{ohm}}$ 为液相欧姆极化电压； $\eta_{\text{electrolyte}}$ 为浓度差极化电压。

根据B-V方程，求解过电势差

$$\eta_p - \eta_n = \frac{2RT}{F} \ln \frac{\sqrt{m_p^2 + 1} + m_p}{\sqrt{m_n^2 + 1} + m_n} \quad (21)$$

表3 机理模型动态参数

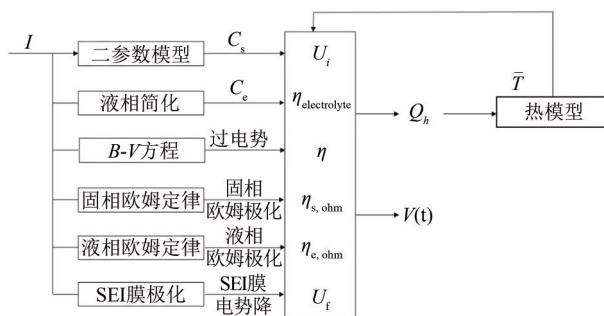
Table 3 Dynamic parameters used in electrochemical model

参数	表达式
$D_{s,ca}$	$\frac{1.18 \times 10^{-12}}{(1+y)^{1.6}} \exp\left[-\frac{35000}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right]$ (8)
$D_{s,an}$	$3.9 \times 10^{-14} \exp\left[-\frac{35000}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right]$ (9)
$k_{s,ca}$	$1.4 \times 10^{-12} \exp(-y) \exp\left[-\frac{30000}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right]$ (10)
$k_{s,an}$	$3 \times 10^{-11} \exp\left[-\frac{20000}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right]$ (11)
$U_{ca,ref}$	$3.4323 - 0.4828 \exp[-80.2493(1-y)^{1.3198}] - 3.2474 \times 10^{-6} \exp[20.2645(1-y)^{3.8003}] + 3.2482 \times 10^{-6} \exp[20.2646(1-y)^{3.7995}]$ (12)
$U_{an,ref}$	$0.6379 + 0.5416 \exp(-305.5309x) + 0.044 \tanh\left(-\frac{x-0.1958}{0.1088}\right) - 0.1978 \tanh\left(\frac{x-1.0571}{0.0854}\right) - 0.6875 \tanh\left(\frac{x+0.0117}{0.0529}\right) - 0.0175 \tanh\left(\frac{x-0.5692}{0.0875}\right)$ (13)
dU_{ca}/dT	$-0.35376y^8 + 1.3902y^7 - 2.2585y^6 + 1.9635y^5 - 0.98716y^4 + 0.28857y^3 - 0.046272y^2 + 0.0032158y - 1.9186 \times 10^{-5}$ (14)
dU_{an}/dT	$344.1347148 \times \frac{\exp(-32.9633287x + 8.316711484)}{1 + 749.0756003 \exp(-34.79099646x + 8.887143624)} - 0.8520278805x + 0.362299229x^2 + 0.2698001697$ (15)

表4 热模型参数

Table 4 Parameters used in thermal model

参数	平均值
$\bar{p}/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	1996.7
$\bar{c}_p/\text{J}\cdot(\text{kg}\cdot\text{K})^{-1}$	938.67
$k_p/\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$	34.251

图2 TCSP2D模型
Fig.2 Sketch of TCSP2D model

$$m_i = \bar{j}_i^{\text{Li}} / 2a_i i_0 \quad (22)$$

化简液相电势方程，假设反应充分且均匀分布，可得^[18]

$$\begin{aligned} \varphi_e(L, t) - \varphi_e(0, t) &= \eta_{\text{electrolyte}} + \eta_{e, \text{ohm}} = \\ &\frac{2RT(1-t_+)}{F} \ln \frac{c_e(L, t)}{c_e(0, t)} - \frac{I}{2A} \left(\frac{L_n}{\kappa_n^{\text{eff}}} + \frac{L_{\text{sep}}}{\kappa_{\text{sep}}^{\text{eff}}} + \frac{L_p}{\kappa_p^{\text{eff}}} \right) \end{aligned} \quad (23)$$

假设反应充分且均匀分布，固相欧姆极化的电势差^[19]为

$$\eta_{s, \text{ohm}} = \frac{I}{2A} \left(\frac{L_p}{\sigma_p^{\text{eff}}} + \frac{L_n}{\sigma_n^{\text{eff}}} \right) \quad (24)$$

综合上式，端电压表达式为

$$\begin{aligned} V(t) &= \frac{2RT}{F} \ln \frac{\sqrt{m_p^2 + 1} + m_p}{\sqrt{m_n^2 + 1} + m_n} + U_p(\text{SOC}_p) - U_n \\ (\text{SOC}_n) &+ \frac{2RT(1-t_+)}{F} \ln \frac{c_e(L, t)}{c_e(0, t)} - \frac{I}{2A} \\ &\left(\frac{L_n}{\kappa_n^{\text{eff}}} + \frac{L_{\text{sep}}}{\kappa_{\text{sep}}^{\text{eff}}} + \frac{L_p}{\kappa_p^{\text{eff}}} \right) - \frac{I}{2A} \left(\frac{L_p}{\sigma_p^{\text{eff}}} + \frac{L_n}{\sigma_n^{\text{eff}}} \right) + \\ &\left(R_{f,p} \frac{j_p^{\text{Li}}}{a_{s,p}} - R_{f,n} \frac{j_n^{\text{Li}}}{a_{s,n}} \right) \end{aligned} \quad (25)$$

2.2 固相锂离子浓度简化

根据式(1)，正负极颗粒中锂离子浓度分布沿半径方向分布为抛物线型，设固相锂离子浓度表达式为二参数型

$$c_s(r, t) = a(t) + b(t) \left(r/R_i \right)^2 \quad (26)$$

以平均化动力学法求出固相平均浓度 \bar{c}_s

$$\bar{c}_s(t) = \int_0^{R_i} 3 \left(r/R_i \right)^2 c_s(t, r) dr = a(t) + \frac{3}{5} b(t) \quad (27)$$

固相表面浓度 $c_{s,\text{surf}}$ 是 $r=R_i$ 的浓度，其表达式为

$$c_{s,\text{surf}} = a(t) + b(t) \quad (28)$$

根据边界条件 $\frac{\partial c_s}{\partial t} \Big|_{r=0} = 0, -D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} \Big|_{r=R_i} = J_i$,

代入 \bar{c}_s 和 $c_{s,\text{surf}}$ 整理可得

$$\frac{d\bar{c}_s}{dt} + 3 \frac{J_i}{R_i} = 0 \quad (29)$$

$$\frac{D_{s,i}}{R_i} [c_{s,\text{surf}}(t) - \bar{c}_s(t)] = -\frac{J_i}{5} \quad (30)$$

定义电化学计量数^[19]为

$$\text{SOC}_i = c_{\text{s, surf}, i} / c_{\text{s, max}, i} \quad (31)$$

电化学计量数与固相表面锂离子浓度相关，会影响平衡电位、正极电化学反应速率常数、正极固相扩散系数等，是电化学模型中方程之间的一个耦合量。

2.3 液相锂离子浓度简化

液相锂离子浓度在各区域满足不同的控制方程，如下

$$\varepsilon_{\text{e, n}} \frac{\partial c_{\text{e}}(x, t)}{\partial t} = \frac{D_{\text{e, n}}^{\text{eff}} \partial^2 c_{\text{e}}(x, t)}{\partial x^2} + (1 - t_+) \frac{j_n^{\text{Li}}}{F} \quad (32)$$

$$\varepsilon_{\text{e, sep}} \frac{\partial c_{\text{e}}(x, t)}{\partial t} = \frac{D_{\text{e, sep}}^{\text{eff}} \partial^2 c_{\text{e}}(x, t)}{\partial x^2} \quad (33)$$

$$\varepsilon_{\text{e, p}} \frac{\partial c_{\text{e}}(x, t)}{\partial t} = \frac{D_{\text{e, p}}^{\text{eff}} \partial^2 c_{\text{e}}(x, t)}{\partial x^2} + (1 - t_+) \frac{j_p^{\text{Li}}}{F} \quad (34)$$

边界条件为

$$\left. \frac{\partial c_{\text{e}}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (35)$$

$$\left. \frac{\partial c_{\text{e}}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=L_p^-} = 0 \quad (36)$$

$$c_{\text{e}}(L_n^-, t) = c_{\text{e}}(L_n^+, t) \quad (37)$$

$$c_{\text{e}}(L_n + L_{\text{sep}}^-, t) = c_{\text{e}}(L_n + L_{\text{sep}}^+, t) \quad (38)$$

$$- D_{\text{e, n}}^{\text{eff}} \left[\frac{\partial c_{\text{e}}(x, t)}{\partial x} \right] \Big|_{x=L_n^-} = - D_{\text{e, sep}}^{\text{eff}} \left[\frac{\partial c_{\text{e}}(x, t)}{\partial x} \right] \Big|_{x=L_n^+} \quad (39)$$

$$- D_{\text{e, sep}}^{\text{eff}} \left[\frac{\partial c_{\text{e}}(x, t)}{\partial x} \right] \Big|_{x=L_n + L_{\text{sep}}^-} = - D_{\text{e, p}}^{\text{eff}} \left[\frac{\partial c_{\text{e}}(x, t)}{\partial x} \right] \Big|_{x=L_n + L_{\text{sep}}^+} \quad (40)$$

式(32)~(34)中，假设在t时刻，沿着x方向，方程左侧的锂离子浓度变化量为常数，方程右侧锂离子浓度沿着x方向分布的二阶导数为常值，故此微分方程为抛物线型，根据边界条件式(35)、式(36)，在正极右端点与负极左端点处锂离子浓度变化量为0，即浓度的一阶导数为0，可以将锂离子浓度 $c_{\text{e}}(x, t)$ 分段为以下连续的分段函数

$$c_{\text{e, n}}(x, t) = a_1(t)x^2 + b_1(t), x \in [0, L_n] \quad (41)$$

$$c_{\text{e, sep}}(x, t) = a_2(t)x^2 + b_2(t)x + c_2(t), x \in [L_n, L_n + L_{\text{sep}}] \quad (42)$$

$$c_{\text{e, p}}(x, t) = a_3(t)(x - L)^2 + b_3(t), x \in [L_n + L_{\text{sep}}, L_p + L_{\text{sep}}] \quad (43)$$

而根据物质守恒定律，在不考虑反应过程中正负极受到破坏的特殊情况下，锂离子总量是守恒的，锂离子在3个区域内移动，可以计算得到每个区域的锂离子总量

$$Q_{\text{n}}(t) = \varepsilon_{\text{e, n}} \int_0^{L_n} c_{\text{e, n}}(x, t) A dx = \varepsilon_{\text{e, n}} \left[\frac{1}{3} a_1(t) L_n^3 + b_1(t) L_n \right] A \quad (44)$$

$$Q_{\text{sep}}(t) = \varepsilon_{\text{e, sep}} \int_{L_n}^{L_n + L_{\text{sep}}} c_{\text{e, sep}}(x, t) A dx = \varepsilon_{\text{e, sep}} \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{3} a_2(t) \left[(L_n + L_{\text{sep}})^3 - L_n^3 \right] + \frac{1}{2} b_2(t) \left[(L_n + L_{\text{sep}})^2 - L_n^2 \right] \\ & + c_2(t) L_{\text{sep}} \end{aligned} \right\} A \quad (45)$$

$$Q_{\text{p}}(t) = \varepsilon_{\text{e, p}} \int_{L_n + L_{\text{sep}}}^L c_{\text{e, p}}(x, t) A dx = \varepsilon_{\text{e, p}} \left[\frac{1}{3} a_3(t) L_p^3 + b_3(t) L_p \right] A \quad (46)$$

对于t时刻，可以对每个区域的锂离子总量 $Q_i(x, t)$ 离散化

$$\frac{\partial Q_i(t)}{\partial t} = \frac{Q_i[k+1] - Q_i[k]}{\Delta t} \quad (47)$$

令

$$M = (1 - t_+) \frac{I}{F} \quad (48)$$

将锂离子总量对时间的导数代入控制方程式

(32)~(34)，有

$$\frac{Q_{\text{n}}[k+1] - Q_{\text{n}}[k]}{\Delta t} = 2a_1[k] D_{\text{e, n}}^{\text{eff}} L_n A + M \quad (49)$$

$$\frac{Q_{\text{sep}}[k+1] - Q_{\text{sep}}[k]}{\Delta t} = 2a_2[k] D_{\text{e, sep}}^{\text{eff}} L_{\text{sep}} A \quad (50)$$

$$\frac{Q_{\text{p}}[k+1] - Q_{\text{p}}[k]}{\Delta t} = 2a_3[k] D_{\text{e, p}}^{\text{eff}} L_p A - M \quad (51)$$

将 $c_{\text{e}}(x, t)$ 代入边界条件式(37)~(40)，可以得到

$$a_1(t)L_n^2 + b_1(t) = a_2(t)L_n^2 + b_2(t)L_n + c_2(t) \quad (52)$$

$$a_2(t)(L_n + L_{\text{sep}})^2 + b_2(t)(L_n + L_{\text{sep}}) + c_2(t) = a_3(t)L_p^2 + b_3(t)L_p \quad (53)$$

$$- D_{\text{e, n}}^{\text{eff}} 2a_1(t)L_n = - D_{\text{e, sep}}^{\text{eff}} [2a_2(t)L_n + b_2(t)] \quad (54)$$

$$- D_{\text{e, sep}}^{\text{eff}} [2a_2(t)(L_n + L_{\text{sep}}) + b_2(t)] = D_{\text{e, p}}^{\text{eff}} 2a_3(t)L_p \quad (55)$$

联立式(44)~(46)与式(49)~(55)，共计10个未知变量，10个方程组。联立上式即可在线解出每一时刻每一位置的锂离子浓度，将 $x=0$ 及 $x=L$ 代入式(41)、式(43)即可求得 $c_{\text{e}}(L, t)/c_{\text{e}}(0, t) = b_3(t)/b_1(t)$ 。

至此，端电压表达式(25)中的所有变量均已求出，在不考虑温度影响的情况下，简化的电化学模型搭建完成。

2.4 热模型简化

Forgez等^[20]分析软包锂离子电池在高倍率工况会出现内部温差较大的情况，集总模型不适合求解，温升受散热系数、放电倍率的影响。但根据本文模型计算，在恒流情况下，大型软包电池使用集总模型相对准确，但在复杂工况表现不佳。

图3为软包锂离子电池的三维结构，上述的简化模型与电芯温度相关。由于极耳面积相对较小，为计算方便，本文在计算产热时考虑极耳发热，忽略极耳散热。

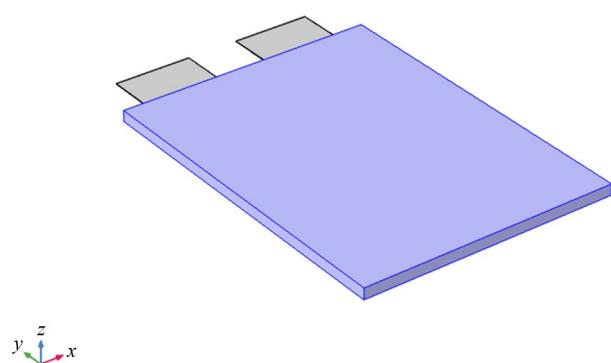


图3 软包锂离子电池三维结构
Fig.3 3D Sketch of pouch lithium-ion cell

电池厚度 z 对于长宽可忽略不计，图3中的三维电池模型可简化为图4中的平面模型，假设电池散热条件一致，电池的温度场呈对称分布，由于电化学模型中需要的是电芯的平均温度，本文再做一次简化，电池平均温度可化为：过 O 两条中心线的一维热模型所求出各点温度的平均解。

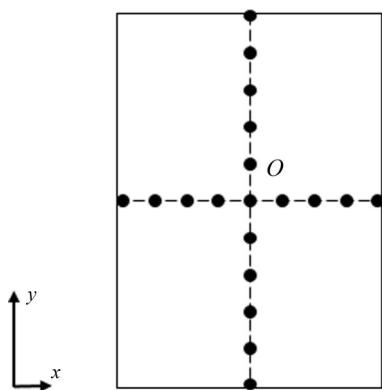


图4 温度模型简化
Fig.4 Sketch of temperature simplified model

根据能量守恒定律，以 x 方向为例，以中心差分的形式代入式(16)中可以得到

$$\rho c_p \frac{T_i^{k+1} - T_i^k}{\Delta t} = \lambda_x \frac{T_{i+1}^k - 2T_i^k + T_{i-1}^k}{(\Delta x)^2} + Q_h \quad (56)$$

若式(56)稳定，根据热传导方程显示方法的收敛定理，需要满足

$$\frac{\Delta t}{\rho c_p (\Delta x)^2} \leq \frac{1}{2} \quad (57)$$

对于复杂工况系统，以 x 轴为例，可使用贴片传感器测量中心线边界点的温度 T_0 、 T_i ，作为边界温度值，其余点的温度可通过式(56)求解，电池平均温度表达式如式(58)所示

$$\bar{T} = \frac{\sum_{i=0}^i T_i}{i+1} \quad (58)$$

对于集总模型，离散化的温度表达式为

$$T[k+1] = [Q_h V_{\text{batt}} - h A_{\text{lump}} (T[k] - T_\infty)] / \rho c_p V_{\text{batt}} \times t_{\text{sample}} + T[k] \quad (59)$$

式中， V_{batt} 为电池体积； A_{lump} 为电池的总表面积； t_{sample} 为采样时间； T_∞ 为环境温度。

2.5 模型耦合

以锂离子电池的负极为例，电压模型中的固相扩散系数 $D_{\text{s,an}}$ 与电化学反应速率常数 k_{an} 是动态变化的，与2.4节计算出的平均温度 T 相关；固相扩散系数与电化学反应速率常数会影响电池的总产热量，直接影响温度变化，热模型与电压模型耦合，正极同理。

3 仿真验证及分析

本文选用容量为20 A·h的软包磷酸铁锂电池，上限电压3.65 V，下限电压2.3 V，电池长、宽、厚度分别为150 mm、200 mm、8 mm。仿真电脑配置：AMD 2700处理器，内存16 GB。本文以COMSOL软件中P2D-热模型的结果为标准，设计2组对比试验：①不考虑温度的SP2D模型与考虑温度的TCSP2D模型在不同倍率、恒流工况的电压对比；②考虑温度的SP模型与TCSP2D模型在不同初始温度、相同放电倍率的温度对比。试验2中的SP模型忽略液相浓度影响，端电压表达式不如TCSP2D模型详尽，故只对比温度。

图5是初始温度为25 °C、不同倍率、恒流放电工况的电压对比，可以看出，TCSP2D模型更加接近P2D模型电压曲线。电化学模型中的扩散系数、电化学反应速率常数与温度系数都会对端电压产生影响，SP2D默认这些量为初始温度下的常值，故会产生偏差。

表5展示了两种模型与P2D模型端电压的均方根误差(root mean square error, RMSE)，可以看出TCSP2D模型在计算精度上有一定提升。

图6为初始温度为10 °C、15 °C、20 °C，4 C

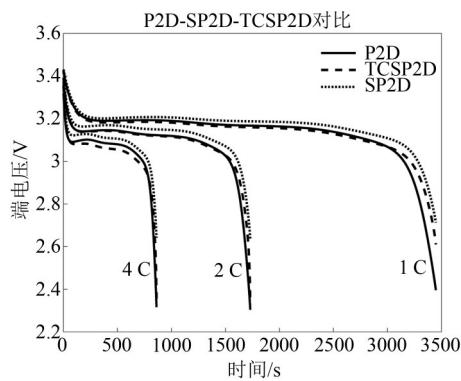


图5 1 C、2 C、4 C恒流放电电压

Fig.5 Terminal voltage at 1 C, 2 C and 4 C constant discharge

表5 不同放电倍率电池电压的均方根对比

Table 5 RMSE of voltage under different currents

模型	放电倍率		
	1 C	2 C	4 C
SP2D模型	0.062	0.0683	0.066
TCSP2D模型	0.0405	0.0333	0.0315

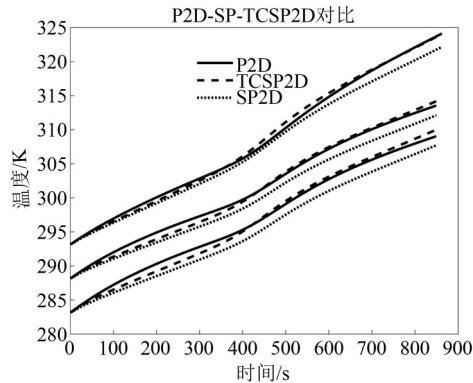


图6 10 °C、15 °C、20 °C 4 C恒流放电下电池平均温度

Fig.6 Average temperature of 10 °C, 15 °C, 20 °C at 4 C constant discharge

恒流放电的温度曲线，TCSP2D模型与P2D模型的平均温度更加接近；SPM没有考虑固液相欧姆热以及液相电势差产热，产热量有所下降；而TCSP2D模型忽略了浓度差极化的产热量，影响较小，误差相对较低。

表6记录了在考虑温度的两种动态模型与P2D模型的均方根误差，在计算电池平均温度方面，TCSP2D误差较小，性能有一定提升。

表7记录了3种模型单次、完整的4 C恒流放电的运算时间，忽略了网格划分、复杂微分方程耦合等问题，简化模型的计算速度远快于

表6 不同初始温度下4 C恒流放电RMSE对比

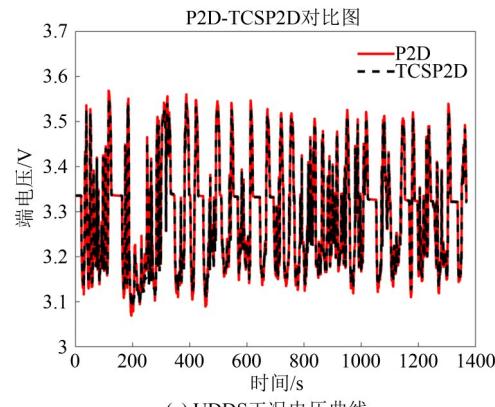
Table 6 RMSE of 4 C discharge under different initial temperature

模型	温度/°C		
	10	15	20
SP模型	1.5972	1.3906	1.0796
TCSP2D模型	0.6573	0.5539	0.4499

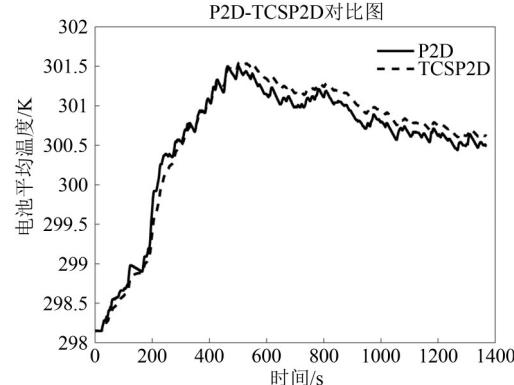
表7 模型运算时间对比

Table 7 Computing time of models per turn

模型	运算时间/s
SP模型	0.2740
TCSP2D模型	0.6400
P2D模型	329



(a) UDDS工况电压曲线



(b) UDDS工况平均温度曲线

图7 UDDS工况电压、平均温度对比
Fig.7 Terminal voltage and average temperature of UDDS test

COMSOL软件中的P2D模型。

综上所述，SP模型最简单，计算速度最快；P2D模型计算最准确，耦合热模型更费时；TCSP2D模型运算在高倍率放电下精度较高，运算时间大大减小，对于投入到实际应用中非常有意义。

此外，本文测试了单次城市道路循环工况，

峰值电流超过 7C，取电池初始 SOC=0.75，图 7 为两模型的端电压、电池平均温度曲线。

图 8 记录了 TCSP2D 模型较 P2D 模型的电压、平均温度的绝对百分比误差 (absolute percentage error, APE) 曲线。

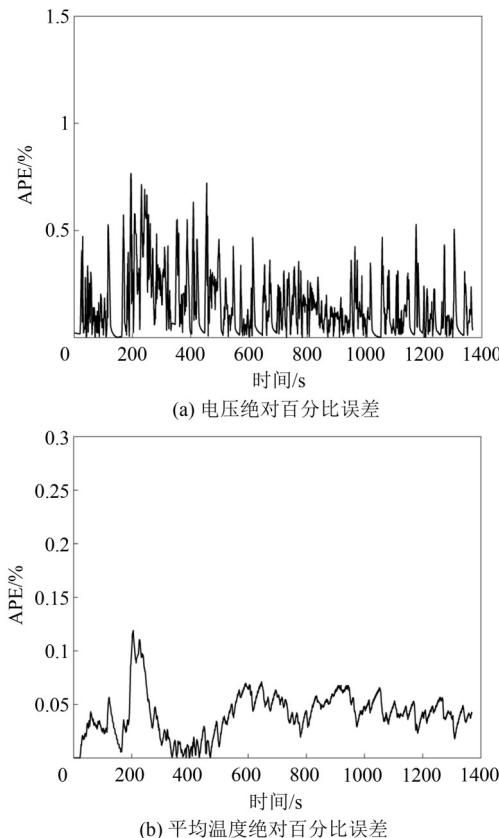


图 8 UDDS 工况电压、平均温度绝对百分比误差对比
Fig.8 APE of terminal voltage and average temperature fo
UDDS test

对于复杂工况，基于有限差分法的 TCSP2D 模型的端电压绝对百分比误差不超过 1%，温度绝对百分比误差不超过 0.15%，在大电流冲击下该模型依然有效且稳定。

4 结 论

(1) 本文提出耦合温度影响的 TCSP2D 模型，对电池的端电压做了细致的分解，考虑不同极化对电压的影响，并把电化学参数与温度耦合，通过全代数表达式快速计算电池平均温度与端电压，可在线运行，可求解每一点每一时刻的锂离子浓度，如有需求可以扩展添加与电池老化相关的参数。

(2) 仿真验证的结果表明，本文提出的

TCSP2D 模型相比于 SPM 与 SP2D 模型运算精度更高，相较于 P2D 模型运算速度更快，具有准确、高效、可在线运行的优点。

(3) 该模型可以为电池管理系统中考虑温度影响的荷电状态(state of charge, SOC)估计提供支持，下一步的工作重心为在该模型的基础上结合具体试验，提出效果更好的 SOC 在线估算方法。

符 号 说 明

A	电芯总面积, m^2
a_s	电极颗粒的比表面积, m^{-1}
c_p	电芯比热容, $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
c_s	固相锂离子浓度, mol/m^3
$c_{s,\max}$	固相最大锂离子浓度, mol/m^3
D_s	固相扩散系数, m^2/s
F	法拉第常数, C/mol
h	热交换系数, $\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$
I	输入电流, A
i_0	交换电流密度, A/m^2
J	固-液交界处的离子流量, $\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$
j^{Li}	局部电流密度, A/m^3
k	电化学反应速率常数, $\text{m}^{2.5}/(\text{mol}^{0.5}\cdot\text{s})$
k_T	热导率, $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
L_n	电极长度, m
Q_h	总热量, W/m^3
R	理想气体状态常数, $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
R_i	电极颗粒半径, m
R_f	SEI 膜电阻, $\Omega\cdot\text{m}^2$
T	温度, K
t	时间, s
t_+	离子迁移数
U	电压, V
V	体积, m^3
α_a	阳极传递系数
α_c	阴极传递系数
ε	阴极传递系数
φ	电势, V
κ	离子电导率, S/m
ρ	密度, kg/m^3
σ	固相电导率, S/m
角标	
e	液相
eff	Bruggeman 修正有效值
max	最大
ref	参考值
s	固相
sep	隔膜
surf	表面

参考文献

- [1] 张书桥. 电动汽车发展现状及前景分析[J]. 电气时代, 2019(9): 12-15.
ZHANG Shuqiao. Analysis on the development status and prospect of electric vehicles[J]. Electric Age, 2019(9): 12-15.
- [2] LI Junfu, LAI Qingzhi, WANG Lixin, et al. A method for SOC estimation based on simplified mechanistic model for LiFePO₄ battery [J]. Energy, 2016, 114: 1266-1276.
- [3] LAI Xin, Wang Shuyu, Ma Shangde, et al. Parameter sensitivity analysis and simplification of equivalent circuit model for the state of charge of lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2020, 330: doi: 10.1016/j.electacta.2019.135239.
- [4] LI Jie, ADEWUYI K, LOTFI N, et al. A single particle model with chemical/mechanical degradation physics for lithium ion battery state of health (SOH) estimation[J]. Applied Energy, 2018, 212: 1178-1190.
- [5] DOYLE M, FULLER T F, NEWMAN J. Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1993, 140(6): doi: 10.1149/1.2221597.
- [6] DOYLE M, NEWMAN J, GOZDZ A S, et al. Comparison of modeling predictions with experimental data from plastic lithium ion cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(6): 1890-1903.
- [7] JOKAR A, RAJABLOO B, DÉSILETS M, et al. Review of simplified pseudo-two-dimensional models of lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2016, 327: 44-55.
- [8] ZHANG Dong, POPOV B N, WHITE R E. Modeling lithium intercalation of a single spinel particle under potentiodynamic control [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(3): doi: 10.1149/1.1393279.
- [9] SUBRAMANIAN V R, RITTER J A, WHITE R E. Approximate solutions for galvanostatic discharge of spherical particles i. constant diffusion coefficient[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2001, 148(11): E444-E449.
- [10] GUO Meng, SIKHA G, WHITE R E. Single-particle model for a lithium-ion cell: thermal behavior[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(2): A122-A132.
- [11] TANIM T R, RAHN C D, WANG Chaoyang. A temperature dependent, single particle, lithium ion cell model including electrolyte diffusion[J]. Journal of Dynamic Systems, Measurement & Control, 2014, 137(1): doi: 10.1115/1.4028154.
- [12] 吕超, 郑君, 罗伟林, 等. 锂离子电池热耦合SP+模型及其参数化简[J]. 电源学报, 2015, 13(3): 28-35.
LÜ Chao, ZHENG Jun, LUO Weilin, et al. Thermal coupling SP+ model of lithium-ion battery and parameters simplification[J]. Journal of Power Supply, 2015, 13(3): 28-35.
- [13] 刘征宇, 杨昆, 魏自红, 等. 包含液相扩散方程简化的锂离子电池化学模型[J]. 物理学报, 2019, 68(9): 251-258.
LIU Zhengyu, YANG Kun, WEI Zihong, et al. Electrochemical model of lithium ion battery with simplified liquid phase diffusion equation [J]. Acta Physica Sinica, 2019, 68(9): 251-258.
- [14] LI Jie, CHENG Yun, AI Lihua, et al. 3D simulation on the internal distributed properties of lithium-ion battery with planar tabbed configuration[J]. Journal of Power Sources, 2015, 293: 993-1005.
- [15] LI Jie, CHENG Yun, JIA Ming, et al. An electrochemical-thermal model based on dynamic responses for lithium iron phosphate battery [J]. Journal of Power Sources, 2014, 255: 130-143.
- [16] TANG Yiwei, JIA Ming, LI Jie, et al. Numerical analysis of distribution and evolution of reaction current density in discharge process of lithium-ion power battery[J]. Journal of the electrochemical society, 2014, 161(8): E3021-E3027.
- [17] SUBRAMANIAN V R, DIWAKAR V D, TAPRIYAL D. Efficient macro-micro scale coupled modeling of batteries[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2005, 152(10): A2002-A2008.
- [18] HAN Xuebing, OUYANG Minggao, LU Languang, et al. Simplification of physics-based electrochemical model for lithium ion battery on electric vehicle (I): Diffusion simplification and single particle model[J]. Journal of Power Sources, 2015, 278: 802-813.
- [19] LUO Weilin, LYU Chao, WANG Lixin, et al. An approximate solution for electrolyte concentration distribution in physics-based lithium-ion cell models[J]. Microelectronics Reliability, 2013, 53(6): 797-804.
- [20] FOEGEZ C, DO D V, FRIEDRICH G, et al. Thermal modeling of a cylindrical LiFePO₄/graphite lithium-ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(9): 2961-2968.