

DOI: 10.12158/j.2096-3203.2024.01.001

# 基于降维机理模型的储能电池安全充电在线控制技术

钱广俊, 王鲁彦, 欧阳明高, 卢宇芳, 卢兰光, 韩雪冰

(清华大学(汽车安全与节能国家重点实验室), 北京 100084)

**摘要:**大倍率充电会引起储能电池负极析锂,进一步可能会诱发电池热失控并导致安全事故。而析锂副反应与电池负极电位直接相关,通过模型精确预测负极电位,传输至储能电池管理系统调整充电工况,可以有效抑制负极析锂。因此,文中提出一种基于降维机理简化伪二维(simplified pseudo two-dimensional, SP2D)模型的储能电池安全充电在线控制技术。首先,对伪二维(pseudo two-dimensional, P2D)模型中部分偏微分方程进行降维简化,建立SP2D模型,同时采用不同的方法获取相应的模型参数。其次,使用实验数据的端电压和负极电位对模型进行验证,结果表明模型在不同倍率恒流工况下精度较高。再次,基于SP2D模型结合比例控制器开展电池无析锂安全充电的仿真工作,结果表明,电池经过1 895 s充电即达到截止电压4.3 V,且充电过程中负极电位均处于无析锂安全电位区间。最后,对仿真得到的充电策略进行循环和拆解验证,结果表明提出的充电方法能够实现电池无析锂安全充电。

**关键词:**储能电池;负极电位;析锂;简化伪二维(SP2D)模型;比例控制器;安全充电

**中图分类号:** TM912

**文献标志码:** A

**文章编号:** 2096-3203(2024)01-0002-09

## 0 引言

面向双碳目标,大力发展电化学储能系统是国家能源转型的关键<sup>[1-5]</sup>。而锂离子电池是核心部件,其充电性能直接影响了储能系统的消纳调节能力<sup>[6-9]</sup>。大倍率快速充电容易引起电池负极发生析锂副反应,造成电池容量和功率的不可逆衰减<sup>[10-11]</sup>。如果不加以控制,析出的锂枝晶持续生长会刺穿隔膜<sup>[12]</sup>,导致电池内部正负极短路<sup>[13]</sup>。同时负极沉积的金属锂与电解液反应释放大量热量,当温度持续升高时,容易引起电池热失控<sup>[14-15]</sup>。因此,抑制负极析锂的发生对延长储能电池的生命周期中极为重要<sup>[16]</sup>,且开发储能电池无析锂安全充电方法具有重要的实际应用价值<sup>[17]</sup>。

目前,恒流恒压(constant current-constant voltage, CC-CV)是应用最广泛的充电方法<sup>[18]</sup>。张伟等人使用分段恒流的充电模式,对比分析温度、电流倍率和热管理对充电策略的影响,得出温度越高,可充入的电量越高的结论<sup>[19]</sup>。熊会元等人基于二阶RC模型计算充电阶段的极化电压并设计实验,验证了相比恒流充电策略,多阶段正负脉冲充电策略能够有效减少充电时间、降低充电极化电压,同时提升充电容量<sup>[20]</sup>。以上充电策略均是在CC-CV基础上进行优化,具有逻辑简单、易应用等特点。然而,这些研究没有深入电池内部机理,无法解决

电池充电过程中的负极析锂问题。周旋等人通过对电池插入参比电极监测负极电位,标定得到了电池在宽温度区间的无析锂充电策略<sup>[21]</sup>。但是,负极电位在电池实际充电过程中难以直接获取,为更精准地估计电池的内部状态以抑制析锂,必须建立相应的模型。伪二维(pseudo two dimensional, P2D)电化学模型最早由Newman等人提出,将锂离子电池的宏观特征采用微观动力学方程来描述,后被广泛研究<sup>[22-23]</sup>。孙涛等人基于P2D热耦合模型,实现了电池在宽温度区间内的无析锂快充电流仿真<sup>[24]</sup>。马勇等人基于三维电化学热耦合搭建了析锂模型,利用负极电位控制析锂副反应来进行电池参数设计<sup>[25]</sup>。然而,电化学模型极其复杂且计算量过大,难以直接应用于电池管理系统。

因此,文中在电化学模型的基础上进行降维简化,开发可用于电池管理系统的负极电位估计模型,进行安全充电控制。

## 1 简化伪二维模型

### 1.1 简化伪二维模型建立

P2D模型基于第一性原理,由5个耦合的偏微分方程组成,分别描述固相锂离子浓度分布、液相锂离子浓度分布、固相电势分布、液相电势分布和两相界面上的锂离子嵌入与脱嵌速度<sup>[26]</sup>。由于P2D模型各个方程之间相互耦合,模型计算量过大,难以应用于储能电池管理系统。因此,需要对P2D模型进行一定程度的降维简化,建立简化伪二维(simplified pseudo two-dimensional, SP2D)模型。

收稿日期:2023-08-19;修回日期:2023-10-22

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52177217);北京市自然科学基金资助项目(3212031)

在固相锂离子浓度方面,通过2个一阶惯性环节来描述表面锂离子浓度和平均锂离子浓度之间的关系,如式(1)、式(2)所示。

$$\bar{c}_s(t_{k+1}) = \bar{c}_s(t_k) - 3 \frac{j_f}{a_s F r_s} \quad (1)$$

$$c_{s,\text{sur}}(t_{k+1}) = \bar{c}_s(t_{k+1}) - \lambda_1 w_1(t_{k+1}) - \lambda_2 w_2(t_{k+1}) \quad (2)$$

式中:  $F$  为法拉第常数;  $\bar{c}_s(t_k)$  为  $t = t_k$  时的平均固相锂离子浓度;  $a_s$  为固相颗粒比表面积;  $r_s$  为固相颗粒半径;  $j_f$  为局部电流密度;  $c_{s,\text{sur}}(t_{k+1})$  为  $t = t_{k+1}$  时的表面锂离子浓度;  $w_1(t_{k+1})$ 、 $w_2(t_{k+1})$  为惯性环节;  $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$  为拟合参数。

液相浓度方面,分别对负极、正极、隔膜区域通过多项式来拟合电解液中的锂离子浓度分布,如式(3)所示。

$$c_e(x,t) = \begin{cases} f_n(x,t) = a_1 x^2 + a_2 \\ f_{\text{sep}}(x,t) = a_3 x^2 + a_4 x + a_5 \\ f_p(x,t) = a_6 (L-x)^2 + a_7 \end{cases} \quad (3)$$

式中:  $c_e(x,t)$  为液相锂离子浓度;  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 、 $a_4$ 、 $a_5$ 、 $a_6$ 、 $a_7$  为拟合参数;  $L$  为正极集流体到负极集流体的长度;  $x$  为距离负极集流体的长度;  $f_n(x,t)$ 、 $f_{\text{sep}}(x,t)$ 、 $f_p(x,t)$  分别为电解液锂离子在负极区域、隔膜区域和正极区域的浓度分布。

固、液相电势方面,用平均电流密度代替电流密度,SP2D模型中的固、液相电势简化公式如式(4)、式(5)所示。

$$\frac{\partial}{\partial x} \varphi_s(x,t) \approx \frac{I(t)}{\sigma^{\text{eff}} A} \left( \frac{x}{\delta_n} - 1 \right) \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \varphi_e(x,t) \approx - \frac{2RT(t_+ - 1)}{F} \times \frac{\partial}{\partial x} \ln c_e(x,t) - \frac{I(t)}{A \delta_n \kappa^{\text{eff}}} x \quad (5)$$

式中:  $\varphi_s(x,t)$  为固相电势;  $\varphi_e(x,t)$  为液相电势;  $I(t)$  为外部电流;  $\sigma^{\text{eff}}$  为固相有效电导率;  $A$  为电极极片截面积;  $\delta_n$  为负极极片厚度;  $t_+$  为锂离子扩散常数;  $R$  为摩尔气体常数;  $T$  为电池温度;  $\kappa^{\text{eff}}$  为液相有效电导率。

对过电势方程进行求导,代入式(4)、式(5)并求积分,求得电流密度  $j_f$ ,如式(6)所示。

$$j_f(x,t) = \frac{1}{P} \left[ - \frac{I(t)}{\sigma^{\text{eff}} A} x + \left( \frac{1}{\kappa^{\text{eff}}} + \frac{1}{\sigma^{\text{eff}}} \right) \frac{I(t) x^2}{A \delta_n} \times \frac{x^2}{2} + \frac{2RT(t_+ - 1)}{F} \ln c_e(x,t) - U_{\text{ref}}(x,t) \right] + Q \quad (6)$$

式中:  $P$ 、 $Q$  为常数;  $U_{\text{ref}}(x,t)$  为均衡电势。

三阶多项式近似均衡电势的分布如式(7)所示,  $P$ 、 $Q$  可由文献[26]中均衡电势  $U_{\text{ref}}$  与液相锂离子浓度  $c_e$  的关系确定。

$$U_{\text{ref}}(x,t) = b_3 x^3 + b_2 x^2 + b_1 x + b_0 \quad (7)$$

式中:  $b_0$ 、 $b_1$ 、 $b_2$ 、 $b_3$  为拟合参数。

## 1.2 SP2D模型参数获取

P2D模型参数众多,主要通过拆解测量、实验标定、算法拟合、厂商提供和文献参考的方式进行获取。参数中如正极片、负极片以及隔膜的长度、宽度、厚度等参数可通过工具测量获得,并计算出极片的电流密度等。正负极初始固相浓度和固相最大浓度则通过参数辨识得到。而正负极颗粒半径、孔隙率、液相初始浓度、固相扩散系数等由电池厂商测定后提供。正负极电导率等参考文献[27-28]。正负极反应速率常数等数据通过实验标定得到。

此外,正负极均衡电势曲线模型标定还须做扣电实验,以极小电流的充放电实验来获取。文中采用某品牌储能用  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  (NCM) 三元方壳电池作为研究对象,其尺寸以及性能参数如表1所示。

表1 电池参数

Table 1 Battery parameters

参数	数值
长度/mm	148
宽度/mm	79
标称容量/(A·h)	156
工作电压/V	2.8~4.3
充电安全温度/°C	-20~55
放电安全温度/°C	-30~60
工作荷电状态	3%~97%

扣电实验步骤为:(1) 拆解得到新鲜电池的正、负极极片,并用刮刀分别去除一层活性材料;(2) 将2种单片极片均作为纽扣电池的正极,而纽扣电池的负极为纯锂片,由此组装成 NCM 三元纽扣电池和石墨纽扣电池;(3) 设置 NCM 三元纽扣电池上、下截止电压分别为 4.3 V 和 2.5 V,测试电流为 0.2 mA;(4) 设置石墨纽扣电池上、下截止电压分别为 2 V 和 0.01 V,测试电流为 0.1 mA;(5) 分别对2种纽扣电池进行充放电循环实验,获取正负极均衡电势曲线。纽扣电池测试结果如图1所示。

进一步,利用文献[26]提出的双水箱模型进行曲线拟合,双水箱模型描述如下:

$$y(t) = y_0 - \frac{I_{\text{in}} t}{C_p} \quad (8)$$

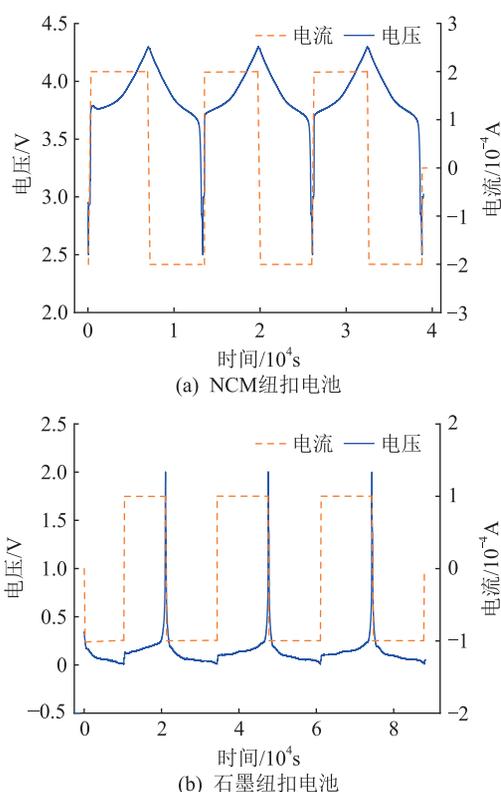


图1 纽扣电池测试结果  
Fig.1 Coin cell test results

$$x(t) = x_0 + \frac{I_{in}t}{C_n} \quad (9)$$

$$V_{out} = U_p(y) - U_n(x) + I_{in}R_{in} \quad (10)$$

式中： $y(t)$ 、 $x(t)$ 分别为正、负极化学计量比，等于正、负极颗粒表面浓度与正、负极最大锂离子浓度的比值； $y_0$ 、 $x_0$ 分别为正、负极初始化学计量比； $U_p(y)$ 、 $U_n(x)$ 分别为扣电所测正、负极均衡电势； $C_p$ 、 $C_n$ 分别为正、负极单极容量； $R_{in}$ 为电池内阻； $I_{in}$ 为输入电流，为1/3 C恒流，即52 A； $V_{out}$ 为计算出的模拟电压。

以式(11)为目标函数，采用遗传算法全局搜索最优解，使全电池的电压与计算的模拟电压之间的均方根误差(root mean square error, RMSE)最小，得出 $x_0$ 、 $y_0$ 、 $C_p$ 、 $C_n$ 、 $R_{in}$ 的值。

$$V_{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{t=t_1}^{t_n} (V(t) - V_{out}(t))^2}{n}} \quad (11)$$

式中： $V(t)$ 为全电池的端电压，由1/3 C恒流实验获得；假设整个充电过程时间从 $t_1$ 到 $t_n$ ； $n$ 为采样点总数。设立种群规模为5 000，代数为100的遗传算法来拟合双水箱模型的曲线，如图2所示。从图中可以看出全电池实验结果曲线与全电池模型计算结果曲线重合度较好，RMSE为7.9 mV，拟合精度较

高。双水箱参数拟合结果如表2所示，其中 $y_{100}$ 、 $x_{100}$ 分别为满电时正、负极化学计量比。

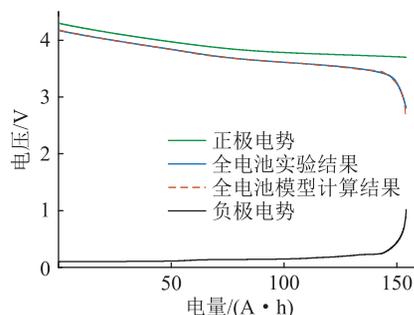


图2 遗传算法双水箱模型拟合曲线  
Fig.2 Genetic algorithm dual tank model fitting curve

表2 双水箱参数拟合结果  
Table 2 Fitting results of double tank parameters

参数	数值	参数	数值
$x_0$	0.022 5	$y_{100}$	0.023 6
$x_{100}$	0.900 7	$C_n/(A \cdot h)$	175.223 6
$y_0$	0.780 4	$C_p/(A \cdot h)$	203.342 6

根据式(12)、式(13)可计算出负极固相最大浓度 $c_{s,max,n}$ 为36 394 mol/m<sup>3</sup>，正极固相最大浓度 $c_{s,max,p}$ 为98 295.4 mol/m<sup>3</sup>。

$$|x_{100} - x_0| c_{s,max,n} V_n \varepsilon_{s,n} F = 3 600 C_n \quad (12)$$

$$|y_{100} - y_0| c_{s,max,p} V_p \varepsilon_{s,p} F = 3 600 C_p \quad (13)$$

式中： $\varepsilon_{s,p}$ 、 $\varepsilon_{s,n}$ 分别为正、负极固相体积分数； $V_p$ 、 $V_n$ 分别为正、负极活性物质体积。这些参数为模型标定提供了大概范围，后续的标定在此基础上再进行适当调整。最终，SP2D模型参数值如表3所示。

### 1.3 SP2D模型验证

为调试模型需要做不同倍率充电实验。考虑使用的Arbin充放电测试台架最大量程为300 A，故分别以0.33 C、0.5 C、1 C、1.5 C、1.92 C共5个倍率将放空的电池充至上截止电压4.3 V，将可以得到的端电压作为实验数据，如图3(a)所示。而负极电位通过在正负极中间植入参比电极来获取。图3(b)为铜丝镀锂参比电极示意，具体步骤为：(1)取长度8 cm、直径200 μm的漆包线，将两端1~1.5 cm分别于浓硫酸中浸泡3~5 min去除漆皮；(2)截取长度2.5 cm、宽度0.6 cm的Celgard 2400锂离子电池隔膜，按照宽度三等分，每份0.2 cm，左右分别向中间折叠，尾部0.2 cm向上折叠，制成隔膜套；(3)将铜丝裸露的一端放置于隔膜套的最里侧夹层，利用绝缘刀具打开方壳电池的安全阀；(4)将绝缘镊子从安全阀插入，寻找电池中隔膜与正负极之间的空隙；(5)将铜丝隔膜组合体植入缝隙，并从缝隙处滴入适量电解液，弥补植入过程中挥发的电解液及减

表3 SP2D模型参数

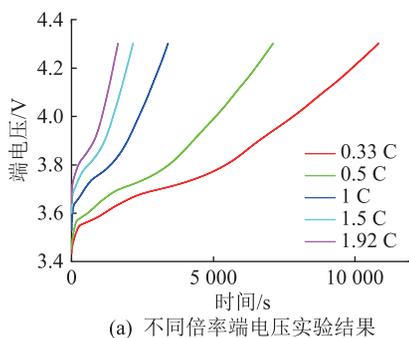
Table 3 P2D model parameters

参数	意义	数值
$i_{1c}/(A \cdot m^{-2})$	1 C 电流密度	30.8 <sup>a</sup>
$r_{neg}/m$	负极颗粒半径	$1.5 \times 10^{-5c}$
$r_{pos}/m$	正极颗粒半径	$1.5 \times 10^{-5c}$
$T/K$	温度	298 <sup>a</sup>
$\varepsilon_{s,p}$	正极固相体积分数	0.4 <sup>c</sup>
$\varepsilon_{s,n}$	负极固相体积分数	0.4 <sup>c</sup>
$\varepsilon_{e,p}$	正极液相体积分数	0.4 <sup>c</sup>
$\varepsilon_{e,n}$	负极液相体积分数	0.4 <sup>c</sup>
$c_{e,0}/(mol \cdot m^{-3})$	液相初始浓度	1 000 <sup>c</sup>
$\alpha_a$	负极传递系数	0.5
$\alpha_c$	正极传递系数	0.5
$A_{cell}/m^2$	反应总面积	5.05 <sup>a</sup>
$L_{neg}/m$	负极极片厚度	$8.6 \times 10^{-5a}$
$L_{sep}/m$	隔膜厚度	$2 \times 10^{-5a}$
$L_{pos}/m$	正极极片厚度	$6.8 \times 10^{-5a}$
$c_{s,max,n}/(mol \cdot m^{-3})$	负极固相最大浓度	36 394 <sup>b</sup>
$c_{s,0,n}/(mol \cdot m^{-3})$	负极初始固相浓度	3 440 <sup>b</sup>
$c_{s,max,p}/(mol \cdot m^{-3})$	正极固相最大浓度	98 295.4 <sup>b</sup>
$c_{s,0,p}/(mol \cdot m^{-3})$	正极初始固相浓度	66 400 <sup>b</sup>
$D_{s,neg}/(m^2 \cdot s^{-1})$	负极固相扩散系数	$1.2 \times 10^{-13c}$
$D_{s,pos}/(m^2 \cdot s^{-1})$	正极固相扩散系数	$4.5 \times 10^{-13c}$
$\sigma_n/(S \cdot m^{-1})$	负极电导率	100 <sup>d</sup>
$\sigma_p/(S \cdot m^{-1})$	正极电导率	60 <sup>d</sup>
$k_{neg}/(m \cdot s^{-1})$	负极反应速率常数	$1.8 \times 10^{-10e}$
$k_{pos}/(m \cdot s^{-1})$	正极反应速率常数	$2.3 \times 10^{-11e}$

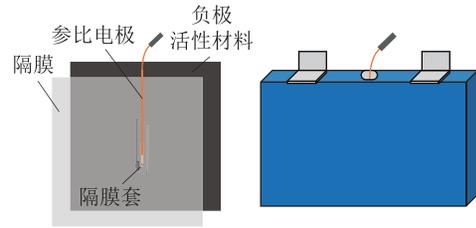
注:a为实际测量值,b为参数辨识数据,c为电池厂商提供数据,d为文献参考值<sup>[27-28]</sup>,e为标定数据,没有引用的参数在实际范围内进行评估,以符合实验数据。

少电池的阻抗;(6)将电池的安全阀用密封胶带封住,并在密封胶带周围涂布一圈防水密封胶,进一步确保电池密封;(7)将制备好的三电极电池静置12 h,保证密封胶风干;(8)采用多阶段恒流充电的方式进行铜丝表面金属锂的电化学沉积;(9)进行充放电循环测试并监测负极电位的稳定性和重复性;(10)对合格的带参比电极的电池进行不同倍率充放电实验,实验结果如图3(c)所示。

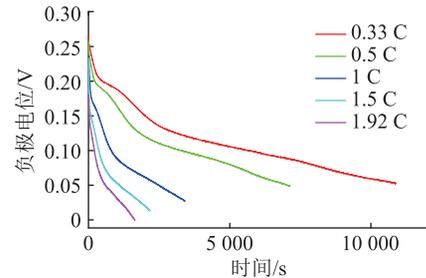
通过不同倍率恒流充电时的端电压和负极电位变化对SP2D模型进行验证,实验与仿真结果对



(a) 不同倍率端电压实验结果



(b) 铜丝镀锂参比电极示意

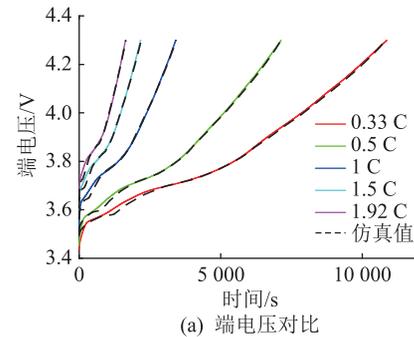


(c) 不同倍率负极电位实验结果

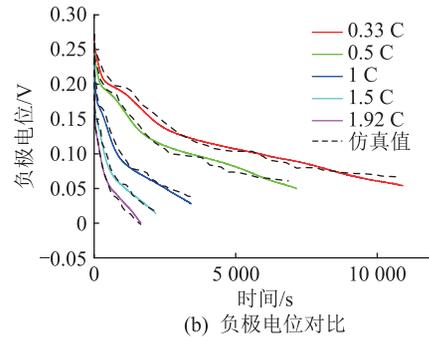
图3 参比电极示意与实验结果

Fig.3 Schematic diagram of reference electrode and experimental results

比如图4所示。以不同倍率的RMSE作为模型准确度的评价指标,计算结果如表4所示。



(a) 端电压对比



(b) 负极电位对比

图4 实验值与SP2D模型仿真值对比结果

Fig.4 Comparison of experimental values and SP2D model simulation values

如图4(a)所示,0.33 C、0.5 C和1 C端电压最大RMSE不超过10 mV,能够较好地表现出端电压的变化趋势。1.5 C和1.92 C端电压RMSE最大为13.4 mV。随着充电倍率的增加,所用的时间变少,表现为端电压曲线斜率增大,此时较小的曲线差异会带来较大的误差,其误差大部分来自于充电初始阶段,而充电后半段曲线重合度较好。如图4(b)所

表 4 SP2D 模型端电压和负极电位 RMSE  
Table 4 SP2D model terminal voltage and negative potential RMSE

倍率	RMSE/mV	
	端电压	负极电位
0.33 C	8.4	6.5
0.5 C	8.1	5.6
1 C	9.5	7.0
1.5 C	11.6	4.7
1.92 C	13.4	5.2

示,负极电位在不同充电倍率时变化为 0.3 V 左右。而不同充电倍率的负极电位曲线误差大部分来自于充电后半段。其中,0.33 C、0.5 C 和 1 C 负极电位最大 RMSE 为 7 mV,1.5 C 和 1.92 C 负极电位最大 RMSE 为 5.2 mV。误差分析表明,SP2D 模型在不同倍率恒流工况下模型精度较高,能够适用于无析锂安全充电的仿真工作。

## 2 安全充电方法

### 2.1 安全充电标定原理

电池负极析锂与负极电位之间存在直接关系,负极不析锂的重点在于控制充电时的负极对  $\text{Li}/\text{Li}^+$  电位始终在 0 V 以上<sup>[29-30]</sup>。同时,考虑到参比电极的测量误差和控制余量,将负极电位阈值设置为 20 mV。因此,文中基于负极电位阈值,探究储能锂离子电池安全充电边界。

具体过程如下:(1) 将电池置于温箱中,正负极连接测试系统的主通道,用于给电池充放电;(2) 负极和参比电极连接测试系统的辅助通道,用于实时监测电池的负极电位;(3) 将热电偶置于电池表面的中心位置,用于监测充电过程中电池的温升情况;(4) 待电池的温度充分平衡至环境温度后,开始安全电流标定工作;(5) 设置初始电流大小,将采集到的端电压、负极电位、温度等信号传输给计算机主控制器;(6) 实验人员通过计算机主控制器观测负极电位等信号的变化,及时调整充电电流大小;(7) 将反馈信号输入计算机主控制器中;(8) 基于此调节反馈原理,不断调节充电电流大小使负极电位始终保持在设置的阈值附近,直至端电压达到截止电压后停止标定,最终得到图 5 所示无析锂安全充电电流曲线。

### 2.2 基于比例控制器的安全充电方法仿真

基于降维的 S2PD 模型,采用控制领域最常见的比例控制器进行无析锂快充仿真。设置比例系数  $k_{\text{cur}}$  为 20,负极电位阈值  $\eta_{\text{lim}}$  为 20 mV。通过  $k_{\text{cur}}$  乘以负极电位阈值  $\eta_{\text{lim}}$  与 SP2D 模型计算出的负极

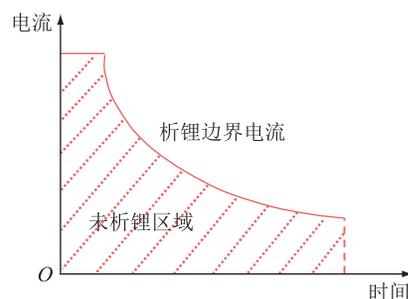


图 5 安全充电曲线示意

Fig.5 Schematic diagram of safe charging curve

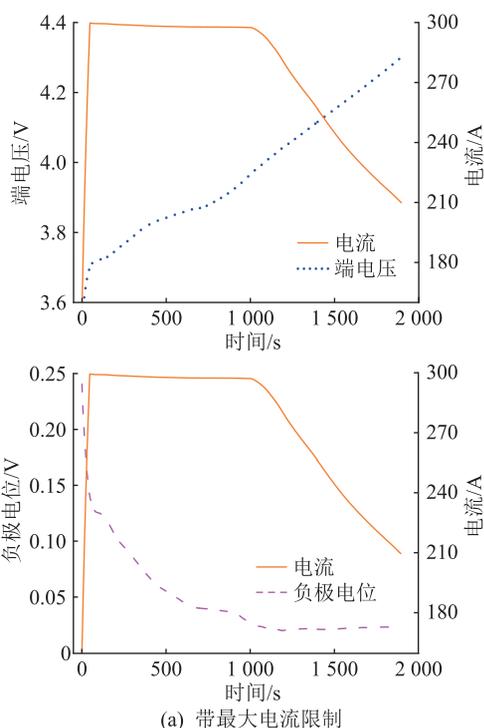
电位  $\eta_k$  的误差值  $\Delta\eta_k$ ,调整充电电流  $I_k$ 。由于测试台架最大电流为 300 A,因此添加饱和环节限制充电的最大电流。控制框图如图 6 所示,其中  $I_k^-$  为饱和环节后的电流,最大为 300 A。



图 6 带最大电流限制的控制框图

Fig.6 Control block diagram with maximum current limit

截止条件为端电压达到 4.3 V,控制算法通过模型估计的负极电位与阈值之间的差值  $\Delta\eta_k$ ,能够迅速调整充电电流  $I_k$  使负极电位始终保持在安全阈值  $\eta_{\text{lim}}$  附近,实现基于 SP2D 模型的无析锂安全充电电流仿真。仿真得到带最大电流限制的无析锂安全充电电流如图 7(a)所示。结果表明,充电初始时电流迅速上升,负极电位降至 20 mV 附近,电池仅经过 1 895 s 充电即达到截止电压,且充电过程中负极电位均处于无析锂的安全电位区间。



(a) 带最大电流限制

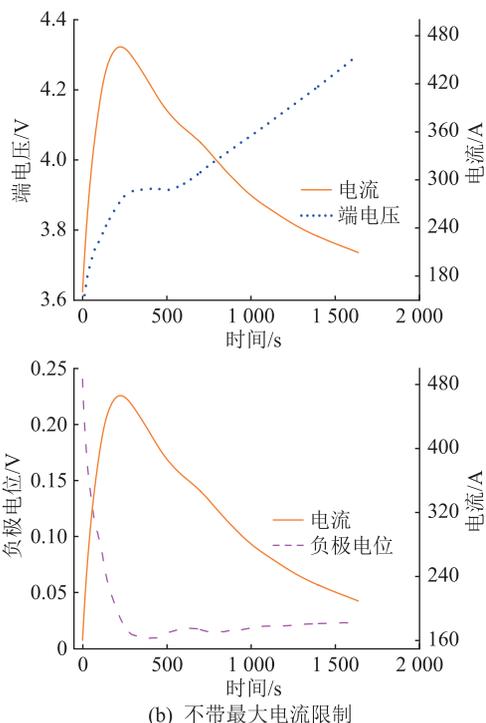


图7 无析锂安全充电仿真结果

Fig.7 Analysis-free lithium safe charging simulation results

此外,不考虑测试台架电流限制,可以去除饱和环节。控制框图如图8所示。仿真得到的不带最大电流限制的无析锂安全充电电流如图7(b)所示,结果表明,在充电初期,电流迅速上升,相应的负极电位降至20 mV左右。其中,最大充电电流约为470 A,整个充电过程持续1 636 s即到达截止电压4.3 V。

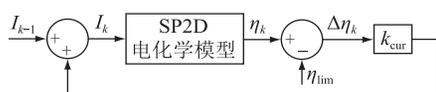


图8 不带最大电流限制的控制框图

Fig.8 Control block diagram without maximum current limit

### 3 安全充电方法实验验证

#### 3.1 仿真电流等效

仿真得到无析锂安全充电电流后,须进行循环测试,以研究充电方法的有效性和安全性。由于测试台架最大电流限制,文中只验证带最大电流限制的无析锂安全充电仿真结果。将仿真电流转换成实验测试台架可运行的多阶段恒流,如图9所示。

#### 3.2 循环老化验证

在实际充电过程中,大倍率充电电流会对电池的耐久性产生巨大的挑战,加快电池的容量衰减。因此,须进一步对得到的无析锂安全充电电流策略

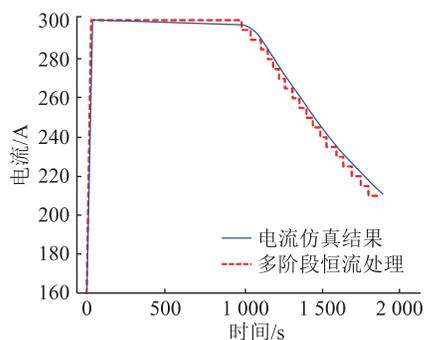
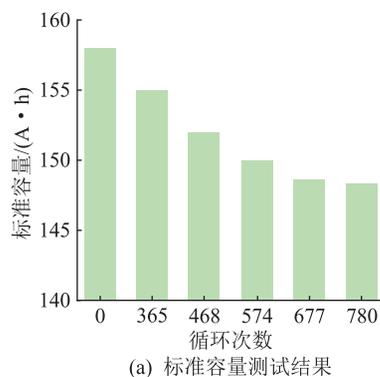


图9 25 °C下电流仿真结果多阶段恒流处理

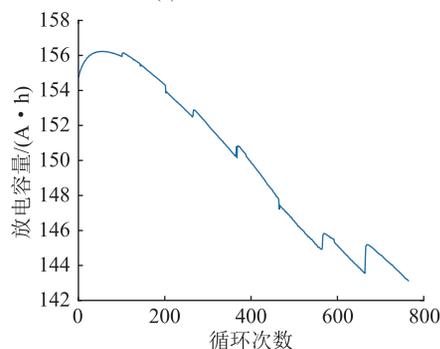
Fig.9 Multi-stage constant current processing of current simulation results at 25 °C

开展循环老化测试,验证该策略对电池容量衰减的影响。

首先,将电池放置在恒温箱中,采用25 °C下多阶段恒流处理的电流策略对电池进行老化循环。每循环一段时间,在25 °C下对电池进行标准容量测试,记录电池的容量衰减情况。测试结果如图10所示。结果表明,电池经过780次大倍率快充循环,电池容量从初始158.7 A·h衰减至148.3 A·h,电池的容量保持率为93.4%。



(a) 标准容量测试结果



(b) 放电容量循环结果

图10 循环测试结果

Fig.10 Cycle test results

#### 3.3 拆解验证

电池进行循环老化之后,对其进行拆解,检查电池内部负极片是否发生析锂副反应,图11为安全充电方法循环后的负极极片。若发生析锂则负极

片表面由于金属锂的析出,能够直接观察到灰白色物质。而图 11 中,负极片表面为黑色的石墨负极,与新鲜电池形态相似,未观察到析出的灰白色锂金属,表明提出的充电方法能够实现电池无析锂安全充电。



图 11 安全充电方法循环后的负极极片  
Fig.11 Negative pole piece after cycling by safe charging method

### 3.4 基于弛豫电压微分曲线验证

电池负极在发生少量析锂时,由于锂枝晶的尺寸较小,肉眼观察会出现较大误差。因此,利用析锂电池可逆锂的回嵌会在静置电压曲线出现电压平台,而对应的电压微分曲线则出现极小值的原理<sup>[31]</sup>,实现析锂的无损检测。

将上述电池循环 780 次后,静置 5 h。其部分弛豫曲线和电压微分曲线如图 12 所示,从图中可以看出,弛豫电压曲线无明显平台,  $dU/dt$  曲线无极小值。结果表明文中所提安全充电电流不会引起析锂副反应。

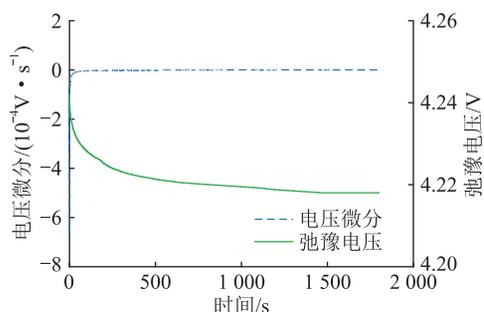


图 12 弛豫电压曲线和弛豫电压微分曲线  
Fig.12 Relaxation voltage curve and relaxation voltage differential curve

## 4 结语

文中基于 P2D 模型,对其进行部分降维简化以减少模型计算量,建立了可用于储能电池安全充电的 SP2D 模型。通过各种方式获取模型参数后,对模型进行验证,结果表明该模型能够对电池充电过程中的端电压和负极电位进行准确估计。端电压最大 RMSE 仅为 13.4 mV,负极电位最大 RMSE 仅为 7 mV,能够满足无析锂安全充电控制精度要求。

基于已降维的模型,结合比例控制器对充电电流进行快充控制,使负极电位始终保持在安全阈值

附近,实现了储能电池的无析锂安全充电仿真。仿真结果表明,电池仅经过 1 895 s 充电即达到截止电压,且充电过程中负极电位均处于无析锂安全电位区间。对仿真得到无析锂安全充电策略进行循环和拆解验证,结果表明文中提出的充电方法能够实现电池无析锂安全充电。

### 参考文献:

[1] QIAN G J,ZHENG Y J,LU Y F, et al. On-line equalization for lithium iron phosphate battery packs based on voltage threshold integral[J]. International Journal of Energy Research, 2022, 46 (15): 23244-23258.

[2] LI D S,ZOUMA A, LIAO J T, et al. An energy management strategy with renewable energy and energy storage system for a large electric vehicle charging station [J]. eTransportation, 2020, 6: 100076.

[3] 李相俊,刘晓宇,韩雪冰,等. 电化学储能电站数字化智能化技术及其应用展望[J]. 供用电, 2023, 40(8): 3-12.  
LI Xiangjun, LIU Xiaoyu, HAN Xuebing, et al. Digitalization and intelligence technologies of electrochemical energy storage stations and their application prospects[J]. Distribution & Utilization, 2023, 40(8): 3-12.

[4] 赵博超,李明,张文煜,等. 大容量电化学储能电站储能评价平台设计[J]. 全球能源互联网, 2022, 5(4): 356-364.  
ZHAO Bochao, LI Ming, ZHANG Wenyu, et al. Design of energy storage evaluation platform for large-capacity electrochemical energy storage power station[J]. Journal of Global Energy Interconnection, 2022, 5(4): 356-364.

[5] 李志勇,周鹏鹏,陈朋,等. 电化学储能电站协调控制器动模试验关键技术研究及应用[J]. 电力系统保护与控制, 2023, 51(4): 165-173.  
LI Zhiyong, ZHOU Pengpeng, CHEN Peng, et al. Key technologies research and application of a dynamic test for coordination controller of an electrochemical energy storage power station[J]. Power System Protection and Control, 2023, 51(4): 165-173.

[6] THINGVAD A, ANDERSEN P B, UNTERLUGGAUER T, et al. Electrification of personal vehicle travels in cities-quantifying the public charging demand [J]. eTransportation, 2021, 9: 100125.

[7] 蔡涛,张钊诚,袁奥特,等. 锂离子电池储能安全管理中的机器学习方法综述[J]. 电力系统保护与控制, 2022, 50(24): 178-187.  
CAI Tao, ZHANG Zhaocheng, YUAN Aote, et al. Review of machine learning for safety management of li-ion battery energy storage [J]. Power System Protection and Control, 2022, 50(24): 178-187.

[8] 尚彦赞,宋红为,杨照光,等. 基于二阶 RC 模型的锂电池充放电特性分析[J]. 高压电器, 2023, 59(7): 87-94.  
SHANG Yanyun, SONG Hongwei, YANG Zhaoguang, et al. Charge and discharge characteristics analysis of lithium battery based on second-order RC model[J]. High Voltage Apparatus, 2023,

- 59(7):87-94.
- [9] 夏向阳,邓子豪,张嘉诚,等. 基于动力锂离子电池健康状态的全寿命周期优化充电策略[J]. 电力科学与技术学报, 2022,37(6):17-24.  
XIA Xiangyang, DENG Zihao, ZHANG Jiacheng, et al. Life cycle optimal charging strategy based on the SOH of power lithium ion battery[J]. Journal of Electric Power Science and Technology, 2022,37(6):17-24.
- [10] ZHU G L, ZHAO C Z, HUANG J Q, et al. Fast charging lithium batteries: recent progress and future prospects [J]. Small, 2019,15(15):1805389.
- [11] 吴奇. 基于阻抗谱的锂离子电池析锂量化测量系统研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2021.  
WU Qi. Research on quantitative measurement system for lithium plating of lithium battery based on electrochemical impedance spectroscopy [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.
- [12] JANAKIRAMAN U, GARRICK T R, FORTIER M E. Review—lithium plating detection methods in Li-ion batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167 ( 16 ): 160552.
- [13] WALDMANN T, HOGG B I, WOHLFAHRT-MEHRENS M. Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells—a review[J]. Journal of Power Sources, 2018,384:107-124.
- [14] 任东生,冯旭宁,韩雪冰,等. 锂离子电池全生命周期安全性演变研究进展[J]. 储能科学与技术, 2018,7(6):957-966.  
REN Dongsheng, FENG Xuming, HAN Xuebing, et al. Recent progress on evolution of safety performance of lithium-ion battery during aging process [J]. Energy Storage Science and Technology, 2018,7(6):957-966.
- [15] 牛志远,王怀铷,金阳,等. 不同倍率下磷酸铁锂电池模组过充热失控特性研究[J]. 电力工程技术, 2021,40(4):167-174.  
NIU Zhiyuan, WANG Huairu, JIN Yang, et al. Overcharging and runaway characteristics of lithium iron phosphate battery modules at different rates [J]. Electric Power Engineering Technology, 2021,40(4):167-174.
- [16] LIN X K, KHOSRAVINIA K, HU X S, et al. Lithium plating mechanism, detection, and mitigation in lithium-ion batteries [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2021, 87: 100953.
- [17] 王亚楠,韩雪冰,卢兰光,等. 电动汽车动力电池研究展望:智能电池、智能管理与智慧能源[J]. 汽车工程, 2022,44(4):617-637.  
WANG Yanan, HAN Xuebing, LU Languang, et al. Prospects of research on traction batteries for electric vehicles: intelligent battery, wise management, and smart energy [J]. Automotive Engineering, 2022,44(4):617-637.
- [18] DURU K K, KARRA C, VENKATACHALAM P, et al. Critical insights into fast charging techniques for lithium-ion batteries in electric vehicles [J]. IEEE Transactions on Device and Materials Reliability, 2021,21(1):137-152.
- [19] 张伟,姚朝华,曾祥兵,等. 电动汽车快充策略设计的影响因素研究[J]. 通信电源技术, 2018,35(3):97-98.  
ZHANG Wei, YAO Chaohua, ZENG Xiangbing, et al. Study on the influence factors of rapid-charging strategy design of electric vehicle [J]. Telecom Power Technology, 2018,35(3):97-98.
- [20] 熊会元,项群,曹兵. 锂电池多阶段正负脉冲快速充电方法[J]. 电源技术, 2019,43(8):1286-1288.  
XIONG Huiyuan, XIANG Qun, CAO Bing. Multistage positive and negative pulse charging method on lithium battery [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2019,43(8):1286-1288.
- [21] 周旋,周萍,郑岳久,等. 锂离子电池宽温度区间无析锂快充策略[J]. 汽车安全与节能学报, 2020,11(3):397-405.  
ZHOU Xuan, ZHOU Ping, ZHENG Yuejiu, et al. Strategy of fast charging of lithium-ion batteries without lithium plating in a wide temperature range [J]. Journal of Automotive Safety and Energy, 2020,11(3):397-405.
- [22] 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.
- [23] 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):1526-1533.
- [24] 孙涛,郑侠,郑岳久,等. 基于电化学热耦合模型的锂离子电池快充控制[J]. 汽车工程, 2022,44(4):495-504.  
SUN Tao, ZHENG Xia, ZHENG Yuejiu, et al. Fast charging control of lithium-ion batteries based on electrochemical-thermal coupling model [J]. Automotive Engineering, 2022, 44(4):495-504.
- [25] 马勇,李晓涵,孙磊,等. 基于三维电化热耦合析锂模型的锂离子电池参数设计[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(8):2600-2611.  
MA Yong, LI Xiaohan, SUN Lei, et al. Parameter design of lithium-ion batteries based on a three-dimensional electrochemical thermal coupling lithium precipitation model [J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(8):2600-2611.
- [26] 韩雪冰. 车用锂离子电池机理模型与状态估计研究[D]. 北京:清华大学,2014.  
HAN Xuebing. Study on Li-ion battery mechanism model and state estimation for electric vehicles [D]. Beijing: Tsinghua University, 2014.
- [27] REN D S, SMITH K, GUO D X, et al. Investigation of lithium plating-stripping process in Li-ion batteries at low temperature using an electrochemical model [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018,165(10):A2167-A2178.
- [28] TANG S Q, WANG Z X, GUO H J, et al. Systematic parameter

acquisition method for electrochemical model of 4.35 V LiCoO<sub>2</sub> batteries[J]. Solid State Ionics, 2019, 343: 115083.

- [29] TIPPMANN S, WALPER D, BALBOA L, et al. Low-temperature charging of lithium-ion cells part I: Electrochemical modeling and experimental investigation of degradation behavior [J]. Journal of Power Sources, 2014, 252: 305-316.
- [30] REMMLINGER J, TIPPMANN S, BUCHHOLZ M, et al. Low-temperature charging of lithium-ion cells Part II: model reduction and application[J]. Journal of Power Sources, 2014, 254: 268-276.
- [31] YANG X G, GE S H, LIU T, et al. A look into the voltage plateau signal for detection and quantification of lithium plating in lithium-ion cells [J]. Journal of Power Sources, 2018, 395: 251-261.

作者简介:



钱广俊

钱广俊(1992),男,博士在读,研究方向为锂离子电池组均衡算法和电化学阻抗谱模型(E-mail:qguangjun@163.com);

王鲁彦(1998),男,硕士,研究方向为锂离子电池析锂诊断与检测;

欧阳明高(1958),男,博士,中国科学院院士,“长江学者奖励计划”特聘教授,国际交通电动化期刊《eTransportation》主编,研究方向为混合动力与电控系统、燃料电池与氢能系统、动力电池与储能系统、超级充换电与车网互动智慧能源系统。

## On-line control technology for safe charging of energy storage batteries based on dimensionality reduction mechanism model

QIAN Guangjun, WANG Luyan, OUYANG Minggao, LU Yufang, LU Languang, HAN Xuebing  
(Tsinghua University (State Key Laboratory of Automotive Safety and Energy), Beijing 100084, China)

**Abstract:** High rate charging will cause lithium precipitation at the negative electrode of the energy storage battery, which may induce thermal runaway of the battery and lead to safety accidents. The lithium precipitation side reaction is directly related to the negative electrode potential of the battery, and the negative electrode potential can be accurately predicted by the model and transmitted to the energy storage battery management system to adjust the charging conditions, which can effectively suppress the negative electrode lithium precipitation. Therefore, an on-line control technology is proposed for safe charging of energy storage batteries based on the simplified pseudo two-dimensional (SP2D) model. Firstly, some partial differential equations in the pseudo two-dimensional (P2D) model are reduced and simplified to establish the SP2D model. Different methods are also used to obtain the corresponding model parameters. Secondly, the model is validated using experimental data of terminal voltage and negative potential, and the validation results show that the model has high accuracy under different multiplier constant current conditions. The results show that the battery reaches the cutoff voltage of 4.3 V after 1 895 s charging, and the negative potential is in the range of lithium-free safety potential during the charging process. Finally, the simulated charging strategy is verified by cycling and disassembling, and the results show that the proposed charging method can realize the safe charging of the battery without lithium precipitation.

**Keywords:** energy storage battery; negative electrode potential; lithium precipitation; simplified pseudo two-dimensional (SP2D) model; proportional controller; safe charging

(编辑 方晶)