

# 基于锂离子电池电化学机理特性的 电气等值模型研究

赵冬梅, 裴建楠\*, 刘崇茹, 徐辰宇, 宋晨铭

(华北电力大学电气与电子工程学院, 北京市 昌平区 102206)

## Electrical Equivalence Model Research Based on Electrochemical Mechanism Characteristics of Lithium-ion Battery

ZHAO Dongmei, PEI Jiannan\*, LIU Chongru, XU Chenyu, SONG Chenming

(School of Electrical and Electronic Engineering, North China Electric Power University,  
Changping District, Beijing 102206, China)

**ABSTRACT:** To characterize the internal and external dynamic conditions of lithium-ion batteries under low-rate charging and discharging conditions more accurately, this paper derives a mechanism electrical equivalent model based on the electrochemical principles of lithium-ion batteries. It clarifies the calculation methods for related electrical component parameters of the mechanism electrical equivalent model, revealing the correlation between them and lithium-ion battery electrochemical parameters. The proposed mechanism electrical equivalent model combines the accuracy of lithium-ion electrochemical models and the convenience advantages of conventional empirical circuit models in energy storage control parameters tuning and large-scale energy storage station equivalent modeling. It is more suitable for modeling, simulation, parameter setting, and safety monitoring of energy storage power stations in new power system scenarios.

**KEY WORDS:** lithium-ion battery; mechanism electrical equivalent model; electrochemical model of lithium-ion battery; empirical circuit model; large-scale storage power station

**摘要:** 为更准确地表征低倍率充放电工况下电池内外部的动态状况, 该文根据锂离子电池电化学原理推导出一种机理电气等值模型, 明确机理电气等值模型相关电气元件参数的计算方法, 揭示其与锂离子电池电化学参数之间的关联。所提机理电气等值模型兼具锂离子电池电化学模型的精度以及常规经验等效电路模型在储能控制参数整定、大规模储能电站等效建模方面便捷性的优势, 更适用于新型电力系统场景下的储能电站建模、仿真、参数整定及安全监测。

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFB2402700)。  
National Key R&D Program of China (2022YFB2402700)。

**关键词:** 锂离子电池; 机理电气等值模型; 锂离子电池电化学模型; 经验等效电路模型; 大规模储能电站

## 0 引言

近年来, 在“碳达峰”、“碳中和”国家政策引导下, 新能源产业迎来高质量、跨越式发展。我国计划在 2030 年以前达到“碳达峰”的目标, 为 2060 年达到“碳中和”奠定基础, 从而构建新能源占主导地位的新型电力系统<sup>[1]</sup>。随着新型电力系统需求多样化发展, 锂离子电化学储能成本逐年降低。相对于镍镉、镍氢电池等, 锂离子电池具有单体电压高、循环寿命长、只需要较短时间便能够完成充电过程等<sup>[2-3]</sup>优势, 因此, 锂离子电池储能电站被广泛应用于新型电力系统中。

在电池管理系统中, 锂离子电池的科学建模是研究基石, 其建模结果会最终决定电池状态估计精度和安全监测的可靠度<sup>[4]</sup>。除此之外, 锂离子电池的建模对于其控制参数的整定具有重要意义。精细、合理、便捷的模型可以使控制参数的整定更加准确、有效、方便, 进而可以使储能控制系统的性能达到最优, 提高对新型电力系统电压和频率支撑能力。同样也可以使电力系统研究人员得到更有效的仿真结果, 提高电力系统仿真精度, 能够更好地研究大型储能系统与新型电力系统并网出现的各种问题。已有模型总体上可以分为黑箱模型、经验等效电路模型(equivalent circuit model, ECM)和电化学机理模型<sup>[5]</sup> 3 大类, 具体如下:

黑箱模型本质上是一种通过机器学习算法构

建的、描述电池外部状态变量如电压、电流、荷电状态(state of charge, SOC)间线性或非线性关系的映射函数。这种建模方法通常在模型结构确定和参数化上具有较好的灵活性,但由于其不考虑电池内部机理、缺乏物理意义、需要大量实测数据、模型性能对训练数据数量和质量十分敏感等缺点,在目前锂离子电池建模领域应用较少<sup>[5]</sup>。

以 RINT 模型、RC 模型和 Thevenin 模型<sup>[6]</sup>为代表的经验等效电路模型,由于电路参数较少,且能够通过等效电路拓扑形态完成状态空间方程推导,进而将输出、输入及状态变量间的关系用传递函数的形式表征,因此,在实际应用中,尤其在系统仿真和控制参数整定等方面效果相对便捷。此外,等效电路模型很容易从电池单体拓展到电池组级别<sup>[7]</sup>,在大规模储能电站建模方面具有显著优势,但经验等效电路模型也有如下缺点:一是不考虑物理意义,只能在特定工况下一定程度上有效监管宏观物理量和电池外部特性,无法深入到电池内部研究微观构成,难以精准反映电池特性,也无法解释因内部变量发生变化而造成的外部特性波动。因此,经验等效电路模型的局限性十分明显,有可能会引发安全问题或造成电池管理效率低下<sup>[8]</sup>。二是在这种建模框架下,为确定锂离子电池在各个荷电状态下的相关电气参数,需对锂离子电池进行混合功率脉冲特性(hybrid pulse power characteristic, HPPC)测试,其所获取参数往往只适用于单一工况,为提高模型鲁棒性和有效性,在模型标定工作上需要耗费相对较多时间,用于测试电池各种工况下的数据并建立模型与各个工况间的内在联系<sup>[9]</sup>。因而,在新型电力系统中,能准确反映锂离子电池内、外特性的等效电路建模技术是一个难题。

单粒子模型<sup>[10]</sup>(single particle model, SPM)是目前最简单的电池机理简化模型,在低倍率工况下具有很高的精度<sup>[9]</sup>。其既可以准确预测宏观物理量,又能够深入到电池内部表征其微观物理量的具体分布状况,并且计算量适中,因此,将这种模型应用于低倍率场景下锂电池性能优化和安全性分析,具有显著优势。由于能够同时兼顾物理意义和电池内部微观物理量观测,且它是建立在电荷守恒和质量守恒基础上,因此,无需像经验等效电路模型一样在参数标定上花费大量时间,只需通过对测试数据进行简单检验和辨识便能够完成,不需要反复标定<sup>[10]</sup>。但是电化学模型不具备经验等效电路模型简

单明了、电气元件物理信息直观明确的特点,在大规模储能电站多单体串并联等效、储能控制系统参数整定方面具有很大劣势。

综上所述,后 2 种模型在锂离子电池建模领域有各自突出的优势与劣势。因此,兼顾经验等效电路模型的便捷性与电化学模型的精准、适用性,充分发挥二者优势,并实现取长补短,对锂离子电池仿真分析、运行管理和安全维护具有重要意义。由此,本文从锂离子电池经典单粒子电化学模型角度入手,推导出一种机理电气等值电路,明确机理等值电路的拓扑结构及模型相关电气参数与电化学参数的对应关系,使该等值电路在低倍率充放电场景下,具备单粒子电化学模型精度的同时,也可同经验等效电路一样能够推导出状态空间方程,以便发挥经验等效电路模型在储能控制参数整定、大规模储能电站等效建模方面的优势。

## 1 锂离子电池经典单粒子模型简介

图 1 所示为锂离子电池单粒子模型。单粒子电化学模型思想下,电池内部固、液相电势分布均匀一致,如图 2 所示。电池正、负极区域内各处颗粒表面极化过电势  $\eta_{act}$  均相同,从而各处颗粒表面的局部交换电流密度  $j_r$  均相同,锂离子嵌入和脱嵌速率均相等,则每个正、负极区域内部各处所有颗粒固相锂离子分布情况均相同,如图 3 所示。进而每个电极可以使用单独颗粒来代替,从而简化了原始伪二维机理模型<sup>[11]</sup>(pseudo-two-dimensional model, P2D 模型),实现固相锂离子浓度及固相电势从具有时空特性到仅具有时间特性的转变,进而使 P2D 模型复杂耦合的偏微分方程组能够解耦。图 2 中,  $i_s$ 、 $i_e$  分别为锂离子电池固、液相电流;  $\phi_s$ 、 $\phi_e$  分别为锂离子电池固、液相电势。

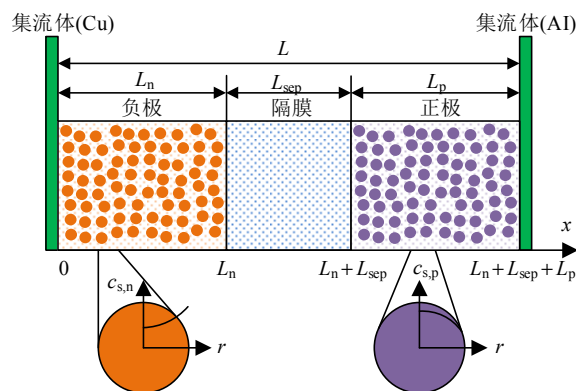


图 1 锂离子电池单粒子电化学模型示意图

Fig. 1 Schematic diagram of single particle electrochemical model of lithium-ion battery

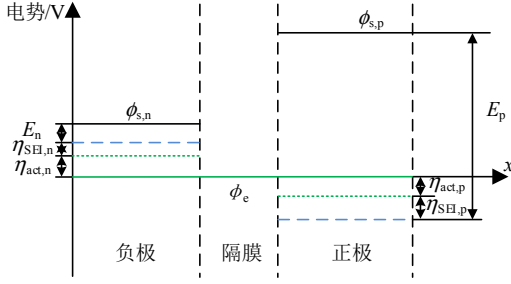


图2 锂离子电池单粒子电化学模型电势空间分布图  
Fig. 2 Spatial distribution of potential of lithium-ion single particle electrochemical model

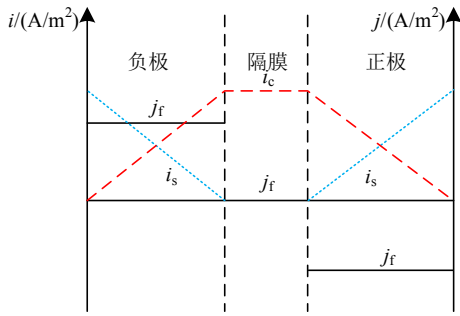
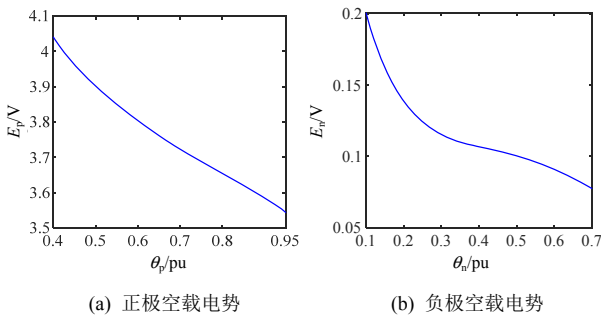


图3 锂离子电池单粒子电化学模型电化学反应空间分布图  
Fig. 3 Spatial distribution of electrochemical reaction of single particle model of lithium-ion battery

由于单粒子模型不再需要像原始 P2D 模型那样求解复杂偏微分方程组,进而大大减少了计算量和计算时间<sup>[12-13]</sup>,为所提机理电气等值模型提供有力理论支撑。其端电压满足如下方程<sup>[11]</sup>:

$$V(t) = E(t) + \eta_{SEI,p}(t) + \eta_{SEI,n}(t) + \eta_{act,p}(t) + \eta_{act,n}(t) \quad (1)$$

式中:下标 p、n 分别表示锂离子电池的正极和负极;  $E(t)$  为锂离子电池空载电动势<sup>[14]</sup>,其计算公式见式(3);  $\eta_{act,p}$ 、 $\eta_{act,n}$  分别为正、负极极化过电势。使用附录 B 实测数据,得到  $E_p$ 、 $E_n$  与  $\theta_p$ 、 $\theta_n$  关系曲线如图 4。图 4 中,  $E_p$ 、 $E_n$  分别为正、负极平衡



(a) 正极空载电势 (b) 负极空载电势  
图4 锂离子电池正、负极空载电势随着荷电状态变量变化图形  
Fig. 4 Diagram of open-circuit potential of positive and negative electrode of lithium-ion battery changing with state of charge variables

电势(空载电势),用来表征电池正、负极空载时平衡状态所具有的电势,属于热力学范畴。其表达式是关于正、负极荷电状态变量  $\theta_p$ 、 $\theta_n$  的非线性函数。

图 4 中荷电状态变量<sup>[13]</sup>定义为:

$$\begin{cases} \theta_p = \frac{c_{s,surf,p}(t)}{c_{s,max,p}} \\ \theta_n = \frac{c_{s,surf,n}(t)}{c_{s,max,n}} \end{cases} \quad (2)$$

式中:  $\theta_p$ 、 $\theta_n$  为正、负极荷电状态变量;  $c_{s,surf,p}$ 、 $c_{s,surf,n}$  分别为电池正、负极固相粒子表面锂离子浓度;  $c_{s,max,p}$ 、 $c_{s,max,n}$  分别为电池正、负极固相粒子最大锂离子浓度。

荷电状态变量与固相扩散过程有直接关系,扩散过程可以用球形坐标系上 Fick 第二定律来表征,具体公式及求解详见文献<sup>[12]</sup>。

通过求解固相锂离子扩散偏微分方程可得正、负极固相表面锂离子浓度,进而由式(2)可得荷电状态变量,进而由图 4 可得正、负极平衡电势,从而电池空载电动势为

$$E(t) = E_p[\theta_p] - E_n[\theta_n] \quad (3)$$

负载时,电极平衡状态被打破,此时,锂离子电池主要表现为动力学状态。极化过电势  $\eta_{act}$  为电极电势偏移平衡电势的程度。巴特勒-福尔摩 (Butler-Volmer) 公式被用来描述极化过电势与电极反应速率和外电流间的关系<sup>[14]</sup>。单粒子模型下通过对 Butler-Volmer 公式求解,可得电极极化过电势表达式<sup>[12]</sup>为

$$\eta_{act,i} = \frac{RT}{\alpha_{a,i}F} \ln(\xi_i + \sqrt{\xi_i^2 + 1}), \quad i = p, n \quad (4)$$

其中:

$$\xi_i = \frac{\pm i(t)}{2a_iAL_i j_{0,i}} = \frac{1}{2} \left[ \exp\left(\frac{\alpha_{a,i}F}{RT} \eta_{act,i}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_{a,i}F}{RT} \eta_{act,i}\right) \right], \quad i = p, n \quad (5)$$

式中:当  $i=p$  时,等式右侧取负号,当  $i=n$  时,等式右侧取正号;  $i(t)$  为电池外电路电流,文中所提电流均选取放电方向为参考方向;  $A$  为电池截面积;  $L_p$ 、 $L_n$  分别为电池正极、负极的厚度;  $j_{0,i}$  为交换电流密度,表征平衡电势下氧化态粒子和还原态粒子在电极、电解液界面的交换速度的绝对速度,其计算见式(6);  $\alpha_{a,i}$  为电极电化学反应传递系数;  $R$  为通用气体常数;  $T$  为电池温度;  $F$  为法拉第常数。

$$j_{0,i} = r_{k,i} (c_e)^{\alpha_{a,i}} (c_{s,max,i} - c_{s,surf,i})^{\alpha_{a,i}} (c_{s,surf,i})^{\alpha_{c,i}}, \quad i = p, n \quad (6)$$

式中： $r_{k,i}$  为电极反应速率常数； $c_{s,\max,i}$  为固相最大锂离子浓度； $c_{s,\text{surf},i}$  为固相粒子表面锂离子浓度； $c_e$  为液相锂离子浓度。电极固相、电解质界面膜即 SEI 膜(solid electrolyte interface, SEI)所产生压降<sup>[11]</sup>为

$$\eta_{\text{SEI},i}(t) = \pm \frac{R_{\text{SEI},i} i(t)}{a_i AL_i}, \quad i = p, n \quad (7)$$

式中： $\eta_{\text{SEI},p}$ 、 $\eta_{\text{SEI},n}$  分别为电极固相、电解质界面膜即 SEI 膜所产生压降； $R_{\text{SEI},p}$ 、 $R_{\text{SEI},n}$  分别为 SEI 膜膜阻。

## 2 锂离子电池机理电气等值模型电路拓扑形态及相关电气参数量化理论

本节在锂离子电池经典单粒子电化学模型基础上，推导出计及固相锂离子扩散过程的空载电势等值电路、固液交界处电化学反应过程等效电阻，进而形成锂离子电池机理电气等值模型电路拓扑形态及相关电气参数量化理论。

### 2.1 计及固相锂离子扩散过程的空载电势等值电路

#### 2.1.1 计及固相锂离子扩散过程的空载电势等值电路拓扑形态

将电极空载电势与固相锂离子扩散过程有机结合，提出一种计及固相锂离子扩散过程的空载电势等值电路拓扑形态，从电气元件组成电路角度，表征因固相锂离子扩散而导致的锂离子电池空载电势变化这一电化学现象。

针对固相锂离子扩散偏微分方程的求解，目前求解方式主要分为数值解析求解法<sup>[15]</sup>、基于二次多项式近似<sup>[16-17]</sup>、四次多项式近似、基于二状态模型近似的锂离子表面浓度估计方法<sup>[18-19]</sup>等。其中基于二状态模型近似的锂离子表面浓度估计方法<sup>[20]</sup>利用 2 个一阶惯性环节，表征锂离子固相颗粒表面锂离子浓度与平均锂离子浓度的差异，进而得到固相颗粒的表面锂离子浓度，具有明确的物理意义，并且在所述方法中精度较高，计算相对简单<sup>[20]</sup>。因此，本文从电路等值角度考虑，采用该求解方法。基于二状态模型近似的锂离子表面浓度估计方法频域模型如式(8)所示。

$$\begin{cases} c_{s,\text{surf},i} = c_{s,\text{avg},i} - \\ \lambda_1 \frac{j_{n,i} R_{s,i}}{5D_{s,i}} \frac{1}{T_{1,i}s+1} - \lambda_2 \frac{j_{n,i} R_{s,i}}{5D_{s,i}} \frac{1}{T_{2,i}s+1} \\ c_{s,\text{avg},i} = -3 \frac{j_{n,i}}{R_{s,i}} \frac{1}{s} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \lambda_1 = 0.6173 \\ \lambda_2 = 0.3827 \\ T_{1,i} = 0.04356 \cdot \frac{R_{s,i}^2}{D_{s,i}} \\ T_{2,i} = 0.003459 \cdot \frac{R_{s,i}^2}{D_{s,i}} \\ j_{n,p} = -\frac{i(t)}{AFa_p L_p} = -\frac{i(t)}{F(3\varepsilon_{s,p}/R_{s,p})AL_p} \\ j_{n,n} = \frac{i(t)}{AFa_n L_n} = \frac{i(t)}{F(3\varepsilon_{s,n}/R_{s,n})AL_n} \end{cases}, i = p, n \quad (8)$$

式中： $c_{s,\text{surf},i}$ 、 $c_{s,\text{avg},i}$  分别为电极固相颗粒表面、平均锂离子浓度； $j_{n,i}$  为固相颗粒表面孔壁通量； $R_{s,i}$  为电极内球状粒子半径； $D_{s,i}$  为固相锂离子扩散系数； $T_{1,i}$ 、 $T_{2,i}$ 、 $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$  分别为与固相锂离子扩散过程相关的时间常数、比例系数； $\varepsilon_{s,p}$ 、 $\varepsilon_{s,n}$  分别为正、负极固相颗粒孔隙度； $a_i$  为电极内活性区域的比表面积。

为使空载电势与扩散过程有机融合，对图 4 所示空载电势曲线进行线性化处理，可得：

$$\begin{cases} k_{\text{ref},i} = -\frac{d}{d\theta_i} E_i(\theta_i) \\ U_{b,i} = E_i(\theta_i) + k_{\text{ref},i} \theta_i \end{cases}, \quad i = p, n \quad (9)$$

式中： $k_{\text{ref},i}$  为空载电势比例系数，用于表征因荷电状态变量变化而导致的空载电势变化程度； $U_{b,i}$  为电极电压源。由附录 B 中锂离子电池数据和式(9)得到  $k_{\text{ref},i}$ 、 $U_{b,i}$  随  $\theta_i$  变化曲线如图 5。

联立式(2)、(8)可得：

$$\frac{\theta_i}{i(s)} = \pm \frac{1}{AL_i a_i F c_{s,\max,i}} \left( \frac{3}{R_{s,i}s} + \lambda_1 \frac{R_{s,i}}{5D_{s,i}} \frac{1}{T_{1,i}s+1} + \lambda_2 \frac{R_{s,i}}{5D_{s,i}} \frac{1}{T_{2,i}s+1} \right), \quad i = p, n \quad (10)$$

式中：当  $i=p$  时，等式右侧取正号；当  $i=n$  时，等式右侧取负号。

联立式(9)、(10)可得：

$$\frac{U_{b,i} - E_i(\theta_i)}{i(s)} = \pm \frac{k_{\text{ref},i}}{AL_i a_i F c_{s,\max,i}} \left( \frac{3}{R_{s,i}s} + \lambda_1 \frac{R_{s,i}}{5D_{s,i}} \frac{1}{T_{1,i}s+1} + \lambda_2 \frac{R_{s,i}}{5D_{s,i}} \frac{1}{T_{2,i}s+1} \right), \quad i = p, n \quad (11)$$

低倍率工况下，假设  $\theta_i$  变化比输入电流变化要慢得多，则在仿真计算步骤中，式(11)的参数  $k_{\text{ref},i}$  可以被视为常数。因此，式(11)中积分环节可以用一个电容元件来替代，2 个惯性环节可以由 2 个 RC 并联元件来替代，进而可以将式(11)转换为图 6 所

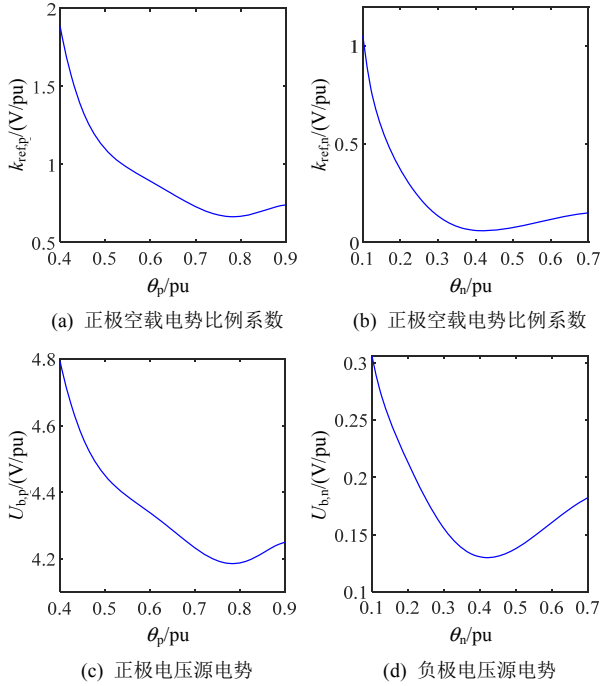


图5 锂离子电池正、负极空载电势比例系数、电极电压源电势随电极荷电状态变量变化曲线

Fig. 5 Curve of open-circuit potential proportional coefficient and voltage source potential of positive and negative electrode changing with state of charge variables of electrode of lithium-ion battery

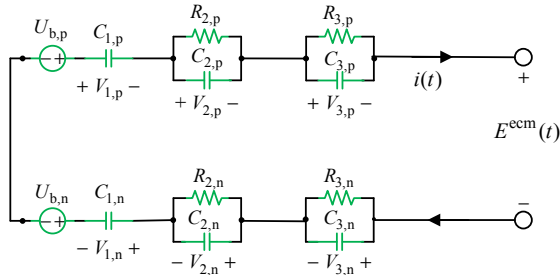


图6 计及固相锂离子扩散过程的空载电势等值电路拓扑形态

Fig. 6 Topology of open-circuit potential equivalent circuit considering solid-phase lithium-ion diffusion process

示电路拓扑形态, 参考方向为放电方向。其中相关电气元件参数计算如式(12)。

$$\begin{cases} C_{1,i} = \frac{R_{s,i}}{3} \frac{AL_i a_i F c_{s,max,i}}{k_{ref,i}} \\ R_{2,i} = \frac{k_{ref,i}}{AL_i a_i F c_{s,max,i}} \lambda_1 \frac{R_{s,i}}{5D_{s,i}} \\ C_{2,i} = T_{1,i} \frac{AL_i a_i F c_{s,max,i} 5D_{s,i}}{k_{ref,i} \lambda_1 R_{s,i}}, \quad i = p, n \\ R_{3,i} = \frac{k_{ref,i}}{AL_i a_i F c_{s,max,i}} \lambda_2 \frac{R_{s,i}}{5D_{s,i}} \\ C_{3,i} = T_{2,i} \frac{AL_i a_i F c_{s,max,i} 5D_{s,i}}{k_{ref,i} \lambda_2 R_{s,i}} \end{cases} \quad (12)$$

由式(12)可知, 空载电势值电路中的相关电气参数均为荷电状态变量  $\theta_i$  的函数。通过获取不同时刻的  $\theta_i$  就可以不断更新电路中电气元件参数的数值, 从而不断更新电路工作状态, 实现因电极固相锂离子扩散而导致空载电势变化这一过程的等效。

### 2.1.2 空载电势等值电路的状态空间方程

空载电势等值电路包含 6 个状态变量, 它们分别对应图 6 中 6 个电容器两端的电压  $V_{1,i}$ 、 $V_{2,i}$ 、 $V_{3,i}$ 。等值电路可以用状态空间的形式来表示, 如式(13)。

$$\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} V_{1,p} \\ V_{1,n} \\ V_{2,p} \\ V_{2,n} \\ V_{3,p} \\ V_{3,n} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & & & & & \\ & 0 & & & & \\ & & -\tau_{2,p}^{-1} & & & \\ & & & -\tau_{2,n}^{-1} & & \\ & & & & -\tau_{3,p}^{-1} & \\ & & & & & -\tau_{3,n}^{-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_{1,p} \\ V_{1,n} \\ V_{2,p} \\ V_{2,n} \\ V_{3,p} \\ V_{3,n} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{1}{C_{1,p}} \\ \frac{1}{C_{1,n}} \\ \frac{1}{C_{2,p}} \\ \frac{1}{C_{2,n}} \\ \frac{1}{C_{3,p}} \\ \frac{1}{C_{3,n}} \end{bmatrix} \cdot i \quad (13)$$

式中  $\tau_{2,i}$ 、 $\tau_{3,i}$  分别为每个电极上 2 个 RC 并联元件的时间常数, 其数值为

$$\begin{cases} \tau_{2,i} = R_{2,i} C_{2,i} = T_{1,i} \\ \tau_{3,i} = R_{3,i} C_{3,i} = T_{2,i} \end{cases}, \quad i = p, n \quad (14)$$

输出方程为

$$E^{ecm}(t) = -[V_{1,p} \ V_{1,n} \ V_{2,p} \ V_{2,n} \ V_{3,p} \ V_{3,n}] \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} + U_b \quad (15)$$

其中:

$$U_b = U_{b,p} - U_{b,n} \quad (16)$$

需要指出的是, 模型中的电容  $C_{1,p}$ 、 $C_{1,n}$  具有初始电压, 其值为

$$\begin{cases} V_{1,p,0} = k_{\text{ref},p,0} \theta_{p,0} \\ V_{1,n,0} = -k_{\text{ref},n,0} \theta_{n,0} \end{cases} \quad (17)$$

式中：\$V\_{1,p,0}\$、\$V\_{1,n,0}\$ 分别为 \$C\_{1,p}\$、\$C\_{1,n}\$ 两端电压；\$k\_{\text{ref},p,0}\$、\$k\_{\text{ref},n,0}\$ 为正负极空载电势比例系数；\$\theta\_{p,0}\$、\$\theta\_{n,0}\$ 为荷电状态变量初始时刻数值；其余电容、电阻元件电压初始值为 0。电极电压源也可增加补偿项 \$\pm k\_{\text{ref},i} \dot{\theta}\_i\$，补偿“\$k\_{\text{ref},i}\$ 恒定假设”造成的误差。

## 2.2 固液交界处电化学反应过程等效电阻

从固、液交界处电化学反应过程实体化的角度出发，为实现固液交界处电化学反应过程与电路元件的等效替代，特提出固液交界处电化学反应过程等效电阻的概念与计算方法。

本文将等效电阻定义为极化过电势与外电流的比值。表征在单位外电流作用下，电极产生的极化过电势偏离平衡电势的程度。由式(5)、(6)可得其计算方法为

$$\xi_i = \frac{\pm i(t)}{2a_i AL_i r_{k,i} (c_e)^{\alpha_{a,i}} (c_{s,\max,i} - c_{s,\text{surf},i})^{\alpha_{a,i}} (c_{s,\text{surf},i})^{\alpha_{a,i}}} = \frac{\pm i(t)}{2a_i AL_i r_{k,i} (c_e)^{\alpha_{a,i}} (c_{s,\max,i})^{2\alpha_{a,i}} (1 - \theta_i)^{\alpha_{a,i}} (\theta_i)^{\alpha_{a,i}}} \quad (18)$$

由电池 1 C 充放电电流定义<sup>[21]</sup>可知，以 1 C 电流对电池进行满充(满放)所用时间为 1 h，有：

$$I_{1C,i} = \frac{\varepsilon_{s,i} L_i c_{s,\max,i} AF \Delta \theta_i}{3600} = \frac{a_i R_{s,i}}{3600 \times 3} L_i c_{s,\max,i} AF \Delta \theta_i \quad (19)$$

其中：

$$\Delta \theta_i = |\theta_{\max,i} - \theta_{\min,i}| \quad (20)$$

式中 \$\Delta \theta\_i\$ 为正、负极荷电状态变量的变化区间。

由式(19)可得：

$$a_i AL_i c_{s,\max,i} = \frac{3600 \times 3 I_{1C,i}}{R_{s,i} F \Delta \theta_i} \quad (21)$$

将式(21)代入式(18)可得：

$$\xi_i = \pm C \frac{R_{s,i} F \Delta \theta_i (c_{s,\max,i})^{1-2\alpha_{a,i}}}{21600 r_{k,i} (c_e)^{\alpha_{a,i}} (1 - \theta_i)^{\alpha_{a,i}} (\theta_i)^{\alpha_{a,i}}} \quad (22)$$

式中 \$C = i(t)/I\_{1C,i}\$，是锂离子电池的充放电倍率。

使用附录 B 中实测参数可知：

$$\begin{cases} |\xi_p| \leq 0.005C \\ |\xi_n| \leq 0.002C \end{cases} \quad (23)$$

进而可知：

$$\ln(\xi_i + \sqrt{\xi_i^2 + 1}) \approx \xi_i \quad (24)$$

$$\begin{cases} \eta_{\text{act},n} \approx \frac{RT}{\alpha_{a,n} F} (\xi_n) = \frac{RT}{\alpha_{a,n} F} \frac{i(t)}{2a_n AL_n j_{0,n}} \\ \eta_{\text{act},p} \approx \frac{RT}{\alpha_{a,p} F} (\xi_p) = \frac{RT}{\alpha_{a,p} F} \frac{-i(t)}{2a_p AL_p j_{0,p}} \end{cases} \quad (25)$$

因此，定义电化学反应过程等效电阻为

$$\begin{cases} r_{\eta,n} = \frac{\eta_{\text{act},n}}{i(t)} \approx \frac{RT}{\alpha_{a,n} F} \frac{1}{2a_n AL_n j_{0,n}} = \frac{RT}{\alpha_{a,n} F} \cdot \frac{1}{2a_n AL_n r_{k,n} (c_e)^{\alpha_{a,n}} (c_{s,\max,n})^{2\alpha_{a,n}} (1 - \theta_n)^{\alpha_{a,n}} (\theta_n)^{\alpha_{a,n}}} \\ r_{\eta,p} = \frac{\eta_{\text{act},p}}{i(t)} \approx -\frac{RT}{\alpha_{a,p} F} \frac{1}{2a_p AL_p j_{0,p}} = -\frac{RT}{\alpha_{a,p} F} \cdot \frac{1}{2a_p AL_p r_{k,p} (c_e)^{\alpha_{a,p}} (c_{s,\max,p})^{2\alpha_{a,p}} (1 - \theta_p)^{\alpha_{a,p}} (\theta_p)^{\alpha_{a,p}}} \end{cases} \quad (26)$$

由式(26)可知，针对不同类型锂离子电池，可采用式(27)对其修正，进一步提高等效电阻精度。其中，\$f(C, \theta\_i)\$ 为电化学反应过程等效电阻修正系数，计算为

$$f(C, \theta_i) = \frac{\ln(\xi_i + \sqrt{\xi_i^2 + 1})}{\xi_i} \quad (27)$$

由锂离子电池单粒子电化学模型端电压的计算式(1)可知，同时计及液相电势<sup>[12]</sup> \$\eta\_e(t)\$、SEI 膜阻 \$R\_{\text{SEI},i}\$，则锂离子电池端电压完整表达式为

$$V(t) = E^{\text{ecm}}(t) + \eta_e(t) + \sum_{i=p,n} (\eta_{\text{SEI},i}(t) + \eta_{\text{act},i}(t)) = E^{\text{ecm}}(t) - R_{\Sigma} i(t) \quad (28)$$

式中相关变量计算如下：

$$\begin{cases} \eta_e(t) = -\frac{i(t)}{2A} \left( \frac{L_n}{\kappa_n^{\text{eff}}} + 2 \frac{L_{\text{sep}}}{\kappa_{\text{sep}}^{\text{eff}}} + \frac{L_p}{\kappa_p^{\text{eff}}} \right) \\ R_{\Sigma} = r_e - r_{\eta,p} + r_{\eta,n} - r_{\text{SEI},p} + r_{\text{SEI},n} \\ r_e = \frac{1}{2A} \left( \frac{L_n}{\kappa_n^{\text{eff}}} + 2 \frac{L_{\text{sep}}}{\kappa_{\text{sep}}^{\text{eff}}} + \frac{L_p}{\kappa_p^{\text{eff}}} \right) \\ r_{\text{SEI},n} = \frac{R_{\text{SEI},n}}{a_n AL_n} \\ r_{\text{SEI},p}(t) = -\frac{R_{\text{SEI},p}}{a_p AL_p} \\ \kappa_p^{\text{eff}} = \kappa_p \varepsilon_{e,p}^{B_r} \\ \kappa_{\text{sep}}^{\text{eff}} = \kappa_{\text{sep}} \varepsilon_{e,\text{sep}}^{B_r} \\ \kappa_n^{\text{eff}} = \kappa_n \varepsilon_{e,n}^{B_r} \end{cases} \quad (29)$$

式中：\$\eta\_e(t)\$ 为锂离子电池正负极两端液相电势差，



即液相电势;  $\kappa_p^{\text{eff}}$ 、 $\kappa_{\text{sep}}^{\text{eff}}$ 、 $\kappa_n^{\text{eff}}$ 、 $\kappa_p$ 、 $\kappa_{\text{sep}}$ 、 $\kappa_n$  分别为锂离子电池正极、隔膜、负极的电解液有效离子电导率及电导率;  $\varepsilon_{e,p}$ 、 $\varepsilon_{e,\text{sep}}$ 、 $\varepsilon_{e,n}$  分别为电池正极、隔膜、负极的液相体积分数;  $B_r$  为 Bruggman 系数。

由此, 锂离子电池机理等值模型完整电路拓扑如图 7 所示, 参考方向为放电方向。

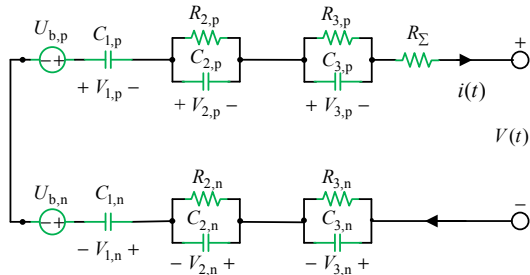


图 7 锂离子电池机理电气等值模型完整拓扑

Fig. 7 Complete topology of mechanism electrical equivalent model of lithium-ion battery

### 3 锂离子电池机理电气等值模型分析

针对电池等效设计, 所提机理电气等值模型拓扑结构如图 7。模型拓扑由 2 个电压源  $U_{b,i}$ 、2 个串联电容器  $C_i$ 、4 个 RC 并联元件、1 个串联连接电阻器  $R_{\Sigma}$  组成。电池能量主要储存于串联电容器  $C_{1,i}$  中。由式(12)可知, 该电容由电池正负极体积  $AL_i$ 、固相最大锂离子浓度  $C_{s,\text{max},i}$ 、固相颗粒孔隙度  $\varepsilon_{s,i}$  和空载电势比例系数  $k_{\text{ref},i}$  所决定。因此, 一方面为获得高容量单体电池, 单体设计者可通过合理增大电池体积、选取固相最大锂离子浓度相对较高的材质、提升固相颗粒孔隙度等方式达到增大单体容量的效果。另一方面, 已知串联电阻  $r_{\Sigma}$  是电池充放电过程中的主要能量损失来源, 为减少能量和电压损失, 由式(29)可知, 设计者可通过合理提高固相颗粒孔隙度  $\varepsilon_{s,i}$ 、减小球形粒子尺寸  $R_{s,i}$ 、选取电导率  $\kappa$  相对较高的液相材质等手段降低串联电阻  $r_{\Sigma}$  对电路的影响。此外, 4 个 RC 并联元件的存在会恶化电池动态性能, 导致电池端电压的瞬态变化。因此, 应采用更小的  $R_{2,i}$ 、 $C_{2,i}$  及  $R_{3,i}$ 、 $C_{3,i}$ 。但由式(8)、(14)可知, 每个 RC 并联电路时间常数恒定, 由电极电学参数  $R_{s,i}$  和  $D_{s,i}$  决定。使用附录 B 中电池数据, 时间常数  $T_{2,p}$ 、 $T_{3,p}$ 、 $T_{2,n}$ 、 $T_{3,n}$  分别为 117、9、217、17 s。

针对机理 ECM 应用, 所提机理 ECM 求解表达式由状态方程式(13)和输出方程式(15)求解。其中电池电流  $i(t)$  和电压  $V(t)$  分别为模型的输入变量和输

出变量。决定系统矩阵的相关元件参数  $R$ 、 $C$  等均为荷电状态变量  $\theta_i$  的函数, 而荷电状态变量  $\theta_i$  可由附录 A 中式(40)、(41)计算, 由计算可得各时刻荷电状态变量  $\theta_i$ , 然后在每个时间节点上不断更新可变电路相应电气参数, 从而实现机理 ECM 状态空间方程相关矩阵元素的不断更新, 最终达到锂离子电池控制参数精细化设计及电路安全监测的效果。

### 4 仿真实验

采用附录 B 中锂离子电池实测数据<sup>[21]</sup>进行仿真, 使用 COMSOL Multiphysics 6.0 锂电池专用仿真软件进行模型数值精确求解。使用 Matlab2021a 搭建机理电气等值模型(机理 ECM)、经验等效电路模型(经验 ECM), 并进行 0.2、0.5、1、2 C 恒流放电工况及 1 C 动态工况仿真。其中经验 ECM 采用目前广泛应用的二阶 RC 模型<sup>[21]</sup>, 利用最小二乘法<sup>[22]</sup>对相关参数进行辨识。

图 8、9 分别为二阶 RC 经验等效电路模型的

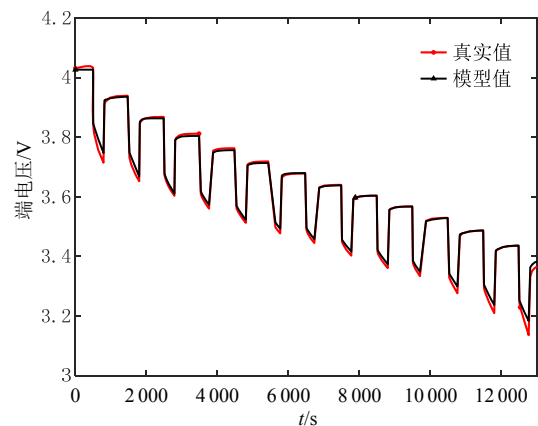


图 8 经验等效电路模型 HPPC 试验曲线

Fig. 8 HPPC test curve of the empirical ECM

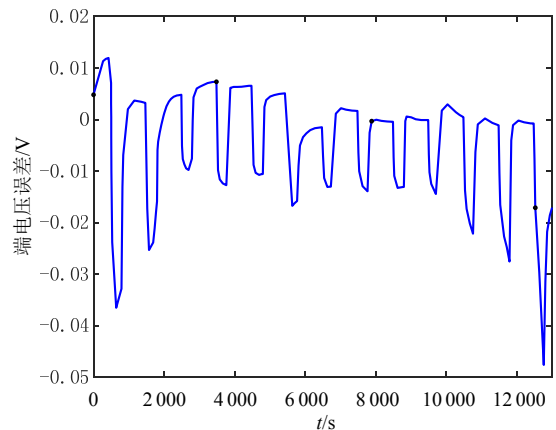


图 9 经验等效电路模型端电压与真实值误差曲线

Fig. 9 Diagram of error between the terminal voltage of empirical circuit model and true value

HPPC 试验及误差曲线。其平均误差为 15 mV，模型精度相对较高，这也是其目前在锂电储能领域被广泛采用的原因。

对于机理 ECM 相关电气参数，使用附录 B 中的锂离子电池参数由式(12)、(26)计算得到，其电气参数随荷电状态变化曲线如图 10。

图 11 为锂离子电池在 0.2、0.5、1、2 C 恒流放电工况下机理 ECM、经验 ECM 端电压及其误差对比图。可见，0.2、0.5、1、2 C 工况下，机理 ECM 端电压误差相对较低，分别为 0、0、5、20 mV，

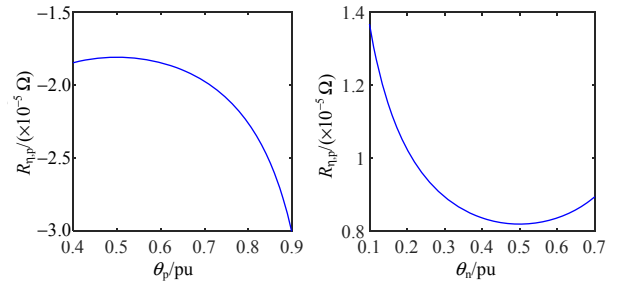
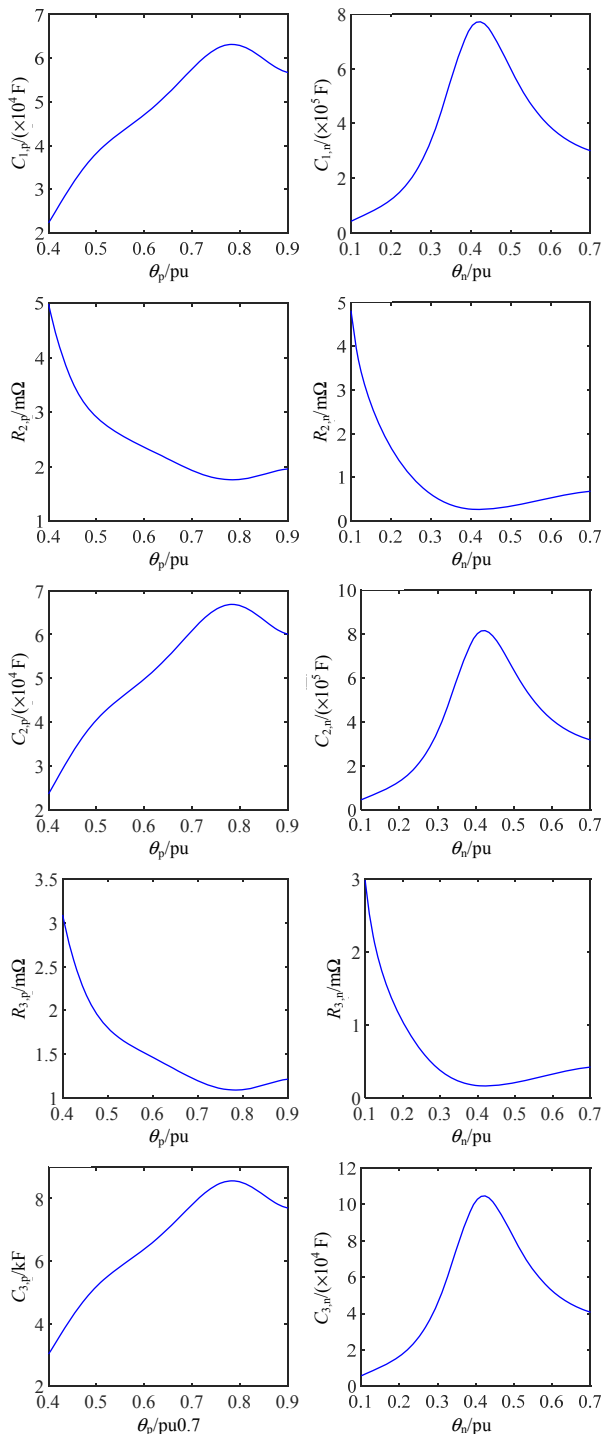
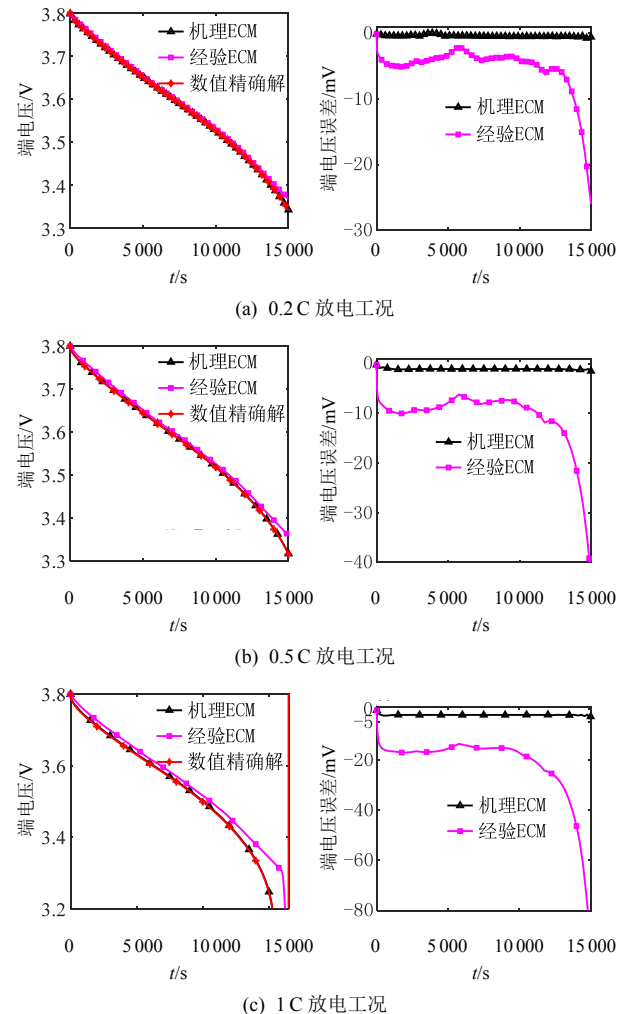


图 10 锂离子电池机理电气等值模型电气参数与荷电状态关系曲线图

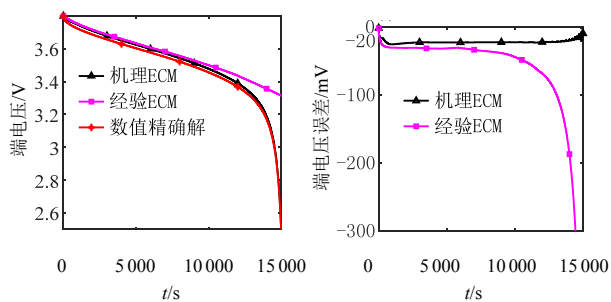
Fig. 10 Relationship curve between electrical parameters and state of charge of mechanism electrical equivalent model of lithium-ion battery

经验 ECM 端电压平均误差分别为 5、10、20、30 mV，最大误差分别为 30、40、80、300 mV，说明所提机理 ECM 相比于常规经验 ECM 在 1~2 C 低倍率工况下具有更高精度。在 2 C 工况下，机理 ECM 端电压误差相对较大，这主要受限于单粒子模型思想，因此，在 2 C 及以上工况，机理 ECM 具有一定局限性。

图 12 为锂离子电池 1 C 动态充放电工况下机理 ECM、经验 ECM 端电压对比及机理 ECM 相关电







(d) 2C 放电工况

图 11 锂离子电池 0.2、0.5、1、2C 恒流放电工况下机理 ECM、经验 ECM 端电压及其误差对比图

Fig. 11 Diagram of voltage and error comparison of mechanism ECM, experience ECM under constant current discharging conditions of 0.2, 0.5, 1 and 2C

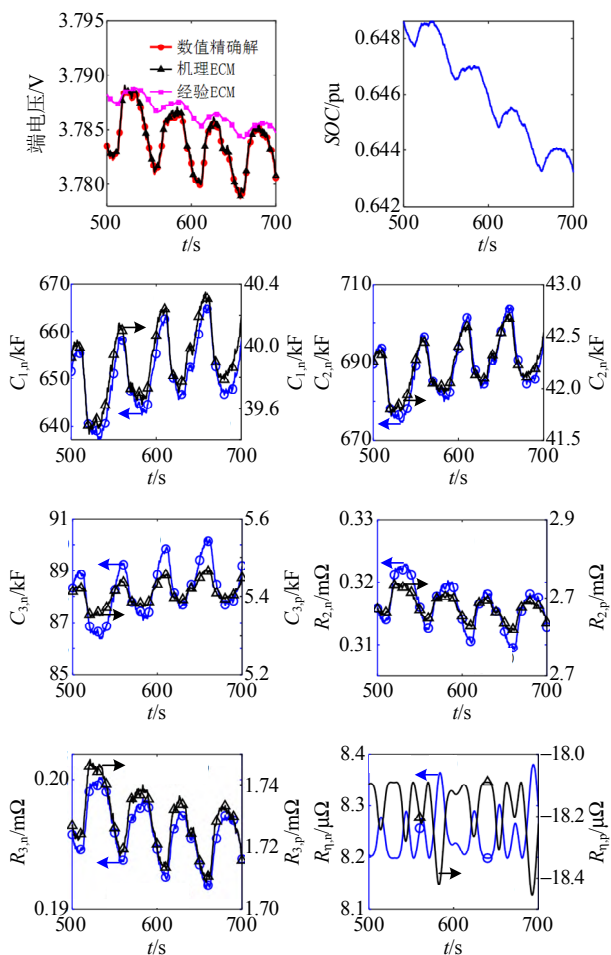


图 12 锂离子电池 1C 动态工况下机理 ECM、经验 ECM 端电压对比及机理 ECM 相关电气参数变化曲线图

Fig. 12 Diagram of voltage comparison of mechanism ECM, experience ECM and curve of mechanism ECM electrical parameters under 1C dynamic conditions

气参数变化曲线图。可见,在动态工况下机理 ECM 可以很好跟踪数值精确解的变化,经验 ECM 在动态工况下表现出“迟滞”特性,不能准确跟踪电池真实电压变化。通过观测锂离子电池电极荷电状态

变量在不同时刻的数值就可以获取机理 ECM 电气参数在不同时刻的大小,进而实现机理 ECM 电气参数及状态空间计算表达式的不断更新,最终达到机理 ECM 端电压准确跟踪锂离子电池端电压真实值的效果。

## 5 结论

本文从锂离子电池电化学原理角度,推导出一种机理电气等值电路模型,并得到相关电气元件参数的计算公式,建立机理等值模型电气元件与电化学参数之间的关联。

1) 通过仿真对比所提机理 ECM、经验 ECM 与锂离子电池端电压真实值的差距,证明所提机理 ECM 在低倍率工况下具有很高精度。

2) 根据不同时刻正、负极荷电状态变量可实现机理 ECM 中相关电气参数的不断更新,进而在实现经验 ECM 便捷性效果的同时,解决了经验 ECM 需投入大量时间进行标定工作及精度不足的弊端。

所提模型更加适用于新型电力系统场景下储能电站建模、仿真及控制参数整定。

## 参考文献

- [1] 张智刚,康重庆. 碳中和目标下构建新型电力系统的挑战与展望[J]. 中国电机工程学报, 2022, 42(8): 2806-2818.  
ZHANG Zhigang, KANG Chongqing. Challenges and prospects for constructing the new-type power system towards a carbon neutrality future[J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(8): 2806-2818(in Chinese).
- [2] MANTHIRAM A. Materials challenges and opportunities of lithium ion batteries[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2011, 2(3): 176-184.
- [3] 彭振华. 锂离子电池管理技术与应用的调研分析[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2021.  
PENG Zhenhua. Investigation and analysis of Li-ion battery management technology and application[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2021(in Chinese).
- [4] XING Yinjiao, MA E W M, TSUI K L, et al. Battery management systems in electric and hybrid vehicles[J]. Energies, 2011, 4(11): 1840-1857.
- [5] SEAMAN A, DAO T S, MCPHEE J. A survey of mathematics-based equivalent-circuit and electrochemical battery models for hybrid and electric vehicle simulation[J]. Journal of Power Sources, 2014, 256: 410-423.
- [6] 朱瑞. 锂离子动力电池高精度建模与多状态估计方法研究[D]. 济南: 山东大学, 2021.

- ZHU Rui. Research on high-precision modeling and multi-state estimation of lithium-ion power batteries[D]. Ji'nan: Shandong University, 2021(in Chinese).
- [7] 彭思敏, 施刚, 蔡旭, 等. 基于等效电路法的大容量蓄电池系统建模与仿真[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(7): 11-18.
- PENG Simin, SHI Gang, CAI Xu, et al. Modeling and simulation of large capacity battery system based on equivalent circuit method[J]. Proceedings of the CSEE, 2013, 33(7): 11-18(in Chinese).
- [8] CHATURVEDI N A, KLEIN R, CHRISTENSEN J, et al. Algorithms for advanced battery-management systems[J]. IEEE Control Systems Magazine, 2010, 30(3): 49-68.
- [9] 胡晓松, 唐小林. 电动车辆锂离子动力电池建模方法综述[J]. 机械工程学报, 2017, 53(16): 20-31.
- HU Xiaosong, TANG Xiaolin. Review of modeling techniques for lithium-ion traction batteries in electric vehicles[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2017, 53(16): 20-31(in Chinese).
- [10] HARAN B S, POPOV B N, WHITE R E. Determination of the hydrogen diffusion coefficient in metal hydrides by impedance spectroscopy[J]. Journal of Power Sources, 1998, 75(1): 56-63.
- [11] 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(in Chinese).
- [12] 应振华. 锂离子动力电池电化学建模与仿真[D]. 长春: 吉林大学, 2015.
- YING Zhenhua. Electrochemical modeling and simulation of Lithium-ion power batteries[D]. Changchun: Jilin University, 2015(in Chinese).
- [13] 殷明月. 锂离子动力电池电化学建模与仿真研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
- YIN Mingyue. Electrochemical modeling and simulation of Lithium-ion power batteries[D]. Changchun: Jilin University, 2016(in Chinese).
- [14] 李荻. 电化学原理[M]. 3 版. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2008: 212-321.
- LI Di. Principles of electrochemistry[M]. 3rd Ed. Beijing: Beihang University Press, 2008: 212-321(in Chinese).
- [15] RAMADESIGAN V, NORTHROP P W C, DE S, et al. Modeling and simulation of lithium-ion batteries from a systems engineering perspective[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(3): R31-R45.
- [16] RAHIMIAN S K, RAYMAN S, WHITE R E. Extension of physics-based single particle model for higher charge-discharge rates[J]. Journal of Power Sources, 2013, 224: 180-194.
- [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] LUO Weilin, LYU Chao, WANG Lixin, et al. A new extension of physics-based single particle model for higher charge discharge rates[J]. Journal of Power Sources, 2013, 241: 295-310.
- [19] GUDURU A, NORTHROP P W C, JAIN S, et al. Analytical solution for electrolyte concentration distribution in lithium-ion batteries[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2012, 42(4): 189-199.
- [20] HAN Xuebing, OUYANG Minggao, LU Languang, et al. Simplification of physics-based electrochemical model for lithium ion battery on electric vehicle. Part I: Diffusion simplification and single particle model[J]. Journal of Power Sources, 2015, 278: 802-813.
- [21] SMITH K, WANG Chaoyang. Solid-state diffusion limitations on pulse operation of a lithium ion cell for hybrid electric vehicles[J]. Journal of Power Sources, 2006, 161(1): 628-639.
- [22] 陈忠霞. 锂离子电池等效模型参数辨识研究[D]. 青岛: 山东科技大学, 2017.
- CHEN Zhongxia. Study on parameter identification of the equivalent model in lithium-ion battery[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2017(in Chinese).

## 附录 A 公式推导

锂离子电池低倍率工况下, 由式(8)可知, 固相锂离子扩散程度相对较小, 此时固相粒子表面锂离子浓度与平均锂离子浓度可近似相等, 即:

$$\frac{d}{dt}c_{s,surf,i} \approx \frac{d}{dt}c_{s,avg,i} = -3\frac{j_{n,i}}{R_{s,i}}, \quad i = p, n \quad (A1)$$

将式(8)代入式(A1), 可得:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}c_{s,surf,n} \approx \frac{d}{dt}c_{s,avg,n} = -\frac{i(t)}{AF\varepsilon_{s,n}L_n} \\ \frac{d}{dt}c_{s,surf,p} \approx \frac{d}{dt}c_{s,avg,p} = \frac{i(t)}{AF\varepsilon_{s,p}L_p} \end{cases} \quad (A2)$$

将式(2)代入式(A2)可得:

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}\theta_n = \frac{d}{dt}c_{s,surf,n} \approx \frac{d}{dt}c_{s,avg,n} = -\frac{i(t)}{Q_{n,max}} \\ \frac{d}{dt}\theta_p = \frac{d}{dt}c_{s,surf,p} \approx \frac{d}{dt}c_{s,avg,p} = \frac{i(t)}{Q_{p,max}} \end{cases} \quad (A3)$$

其中:

$$Q_{i,max} = F\varepsilon_{s,i}AL_i c_{s,max,i}, \quad i = p, n \quad (A4)$$

$Q_{i,max}$  为正、负极理论最大容量, 表征锂离子电池正负极不考虑荷电状态约束而储存的电量。

由此可得:

$$\begin{cases} \theta_n = \frac{Q_n}{Q_{n,max}} = \frac{Q_{0,n} - \int i(t)dt}{Q_{n,max}} \\ \theta_p = \frac{Q_p}{Q_{p,max}} = \frac{Q_{0,p} + \int i(t)dt}{Q_{p,max}} \end{cases} \quad (A5)$$

其中:

$$Q_{0,i} = F\varepsilon_{s,i}AL_i c_{s0,i}, \quad i = p,n \tag{A6}$$

$$Q_i = \varepsilon_{s,i}L_i c_{s,avg,i}AF, \quad i = p,n \tag{A7}$$

式中： $Q_{0,i}$ 为锂离子电池正、负极初始理论电量，表征不考虑荷电状态约束电池正、负极初始电量； $Q_i$ 为电极当前理论最大电量，表征不考虑荷电状态约束正、负极当前储存的电量。

由式(A5)可得：

$$\theta_n Q_{n,max} + \theta_p Q_{p,max} = Q_{0,p} + Q_{0,n} \tag{A8}$$

美国先进电池联合会对锂电池 SOC 的定义为：恒定锂电池剩余电量和同等条件时锂电池的额定容量之比<sup>[22]</sup>，由此可得：

$$S_{SOC} = \frac{Q_n(t) - Q_{min,n}}{Q_{cell}} \tag{A9}$$

式中： $S_{SOC}$ 为锂电池荷电状态； $Q_{cell}$ 、 $Q_{min,n}$ 分别为电池实际的容量、负极因荷电状态约束而具有的最小容量。可表示为

$$\begin{cases} Q_{cell} = \varepsilon_{s,n}L_n c_{s,max,n}AF\Delta\theta_n \\ Q_{min,n} = \varepsilon_{s,n}L_n c_{s,max,n}AF\theta_{min,n} \end{cases} \tag{A10}$$

由式(A5)、(A9)可得：

$$\theta_n = \frac{S_{SOC}Q_{cell} + Q_{min,n}}{Q_{n,max}} \tag{A11}$$

将式(A11)代入式(A8)中，可得：

$$\theta_p = \frac{Q_{0,p} + Q_{0,n} - S_{SOC}Q_{cell} - Q_{min,n}}{Q_{p,max}} \tag{A12}$$

附录 B 仿真参数

表 B1 锂离子电池电化学参数表  
Table B1 Electrochemical parameters of lithium-ion battery

| 参数              |                                                  | 数值     |        |        |
|-----------------|--------------------------------------------------|--------|--------|--------|
|                 |                                                  | 负极     | 隔膜     | 正极     |
|                 |                                                  | (N)    | (Sep)  | (P)    |
| 设计参数(几何形状和体积分数) | 电极厚度 $L/\mu\text{m}$                             | 50     | 25.4   | 36.4   |
|                 | 电极内球状粒子的半径 $R_{s,p}/\mu\text{m}$                 | 1      | —      | 1      |
|                 | 固相颗粒孔隙度 $\varepsilon_{s,p}/\text{pu}$            | 0.58   | —      | 0.50   |
|                 | 液相体积分数 $\varepsilon_{c,p}/\text{pu}$             | 0.332  | 0.500  | 0.330  |
|                 | 截面积 $A/\text{cm}^2$                              | 10 452 | 10 452 | 10 452 |
| 固相、液相锂离子浓度      | 固相最大锂离子浓度 $c_{s,max,p}/(\text{mol}/\text{mm}^3)$ | 16.1   | —      | 23.9   |
|                 | 电极荷电状态最小值 $\theta_{min,p}/\text{pu}$             | 0.126  | —      | 0.442  |
|                 | 电极荷电状态最大值 $\theta_{max,p}/\text{pu}$             | 0.676  | —      | 0.936  |
|                 | 液相锂离子浓度 $c_e/(\text{mol}/\text{mm}^3)$           | 1.2    | 1.2    | 1.2    |
|                 | 固相锂离子初始浓度 $c_{s0,p}/(\text{mol}/\text{mm}^3)$    | 8      | —      | 12     |

续表

| 参数                                                                      | 数值                                    |                                                                                                                                                                                                            |        |
|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
|                                                                         | 负极(N)                                 | 隔膜(Sep)                                                                                                                                                                                                    | 正极(P)  |
| 电极反应速率常数<br>$r_{k,i}/(\text{m}^{2.5}\cdot\text{mol}^{0.5}/\mu\text{s})$ | 12.9                                  | —                                                                                                                                                                                                          | 62.8   |
| 电极电化学反应传递系数<br>$\alpha_{a,i}$                                           | 0.5                                   | —                                                                                                                                                                                                          | 0.5    |
| SEI 膜膜阻 $R_{\text{SEI}}/(\Omega\cdot\text{m}^2)$                        | 0                                     | —                                                                                                                                                                                                          | 0      |
| 固相锂离子扩散系数<br>$D_{s,i}/(\mu\text{m}^2/\text{ms})$                        | 0.20                                  | —                                                                                                                                                                                                          | 0.37   |
| 固相电导率 $\sigma_i/(\text{S}/\text{cm})$                                   | 1.0                                   | —                                                                                                                                                                                                          | 0.1    |
| 液相锂离子扩散系数<br>$D_{e,i}/(\text{mm}^2/\text{ms})$                          | 0.26                                  | 0.26                                                                                                                                                                                                       | 0.26   |
| Bruggamn 系数                                                             | 1.5                                   | 1.5                                                                                                                                                                                                        | 1.5    |
| 电解液离子电导率 $\kappa_i/(\text{S}/\text{cm})$                                | $\kappa=0.0158c_e\exp(0.85c_e^{1.4})$ |                                                                                                                                                                                                            |        |
| 电解质活度系数 $f_{\pm}/\text{pu}$                                             | 1.0                                   | 1.0                                                                                                                                                                                                        | 1.0    |
| 锂离子迁移数 $t_{\pm}/\text{pu}$                                              | 0.363                                 | 0.363                                                                                                                                                                                                      | 0.363  |
| 法拉第常数 $F/(\text{C}/\text{mol})$                                         | 96 485                                | 96 485                                                                                                                                                                                                     | 96 485 |
| 通用气体常数 $R/(\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol}))$                         | 8.314                                 | 8.314                                                                                                                                                                                                      | 8.314  |
| 温度 $T/\text{K}$                                                         | 298                                   | 298                                                                                                                                                                                                        | 298    |
| 热力学性质                                                                   | 负极平衡电势 $E_n/\text{V}$                 | $E_n(\theta_n)=8.0029+5.0647\theta_n-12.578\theta_n^{0.5}-8.6322\times10^{-4}\theta_n^{-1}+2.1765\times10^{-5}\theta_n^{1.5}-0.46016\cdot\exp[15(0.06-\theta_n)]-0.55364\cdot\exp[-2.4326(\theta_n-0.92)]$ |        |
|                                                                         | 正极平衡电势 $E_p/\text{V}$                 | $E_p(\theta_p)=85.681\theta_p^6-357.7\theta_p^5+613.89\theta_p^4-555.65\theta_p^3+281.06\cdot\theta_p^2-76.648\theta_p-0.30987\cdot\exp(5.657\theta_p^{1.5})+13.1983$                                      |        |



赵冬梅

在线出版日期：2023-09-20。

收稿日期：2023-02-17。

作者简介：

赵冬梅(1965)，女，教授，博士生导师，主要从事电力系统分析与控制、新能源发电与智能电网等方面的研究工作，

zhao-dm@ncepu.edu.cn；

\*通信作者：裴建楠(1988)，男，博士研究生，主要研究方向为储能机理建模及构网能力提升技术，513158450@qq.com。

(编辑 陈娟)

# Electrical Equivalence Model Research Based on Electrochemical Mechanism Characteristics of Lithium-ion Battery

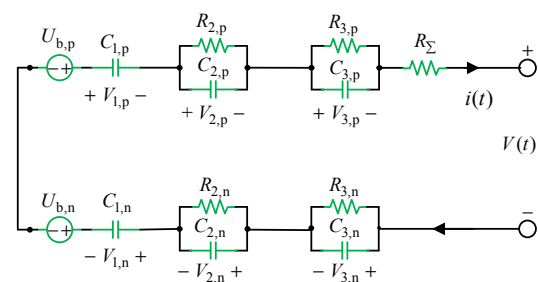
ZHAO Dongmei, PEI Jiannan\*, LIU Chongru, XU Chenyu, SONG Chenming

(School of Electrical and Electronic Engineering, North China Electric Power University)

**KEY WORDS:** lithium-ion battery; mechanism electrical equivalent model; electrochemical model of lithium-ion battery; empirical circuit model; large-scale storage power station

Scientific modeling of lithium-ion batteries has become the cornerstone of related research in battery management systems, and the modeling results will ultimately determine the accuracy of battery state estimation and the reliability of safety monitoring.

This paper derives a kind of mechanism electrical equivalent model based on the electrochemical principles of lithium-ion battery, as shown in Fig. 1, and clarifies the calculation methods for related electrical component parameters of the mechanism electrical equivalent model, revealing the correlation between them and lithium-ion battery electrochemical parameters. The proposed theory consists of two parts: (a) Combining the electrode's open-circuit potential with the solid-phase lithium-ion diffusion process, an open-circuit potential equivalent circuit topology considering the solid-phase lithium-ion diffusion process is proposed, characterizing the electrochemical phenomenon of lithium-ion battery open-circuit potential changing caused by solid-phase lithium-ion diffusion from the perspective of circuits composed of electrical components. (b) From the perspective of the physicalization of the electrochemical reaction process at the solid-liquid interface, in order to achieve the equivalent substitution of the electrochemical reaction process at the solid-liquid interface with circuit components, the concept and calculation method of the equivalent resistance of the electrochemical reaction process are proposed.



**Fig. 1 The complete topology of mechanism electrical equivalent model of lithium-ion battery (Discharge direction is reference direction)**

The mechanism electrical equivalent model can continuously update the relevant electrical parameters in the model according to the charge of state of the positive and negative electrode at different times, thus achieving the convenience effect of the empirical equivalent model while solving the drawbacks of the empirical equivalent model requiring a large amount of time for calibration and insufficient accuracy. This paper simulates the mechanism electrical equivalent model and empirical circuit model under 0.2, 0.5, 1, 2 C constant current discharging conditions and 1 C dynamic conditions. Simulation results show that, compared with the conventional empirical circuit model, the mechanism equivalent model can more accurately characterize the internal and external dynamic conditions of batteries under low-rate charge-discharge conditions (1 C and below), combining the accuracy of lithium-ion electrochemical models and the convenience advantages of conventional empirical circuit models in energy storage control parameter tuning and large-scale energy storage station equivalent modeling.