

硕士学位论文

基于等效电路的锂离子电池老化模型研究

RESEARCH ON CYCLE-LIFE MODEL BASED ON EQUIVALENT CIRCUIT MODEL FOR LITHIUM-ION BATTERIES

刘珊珊

哈尔滨工业大学

2014 年 6 月

国内图书分类号：TM912

国际图书分类号：621.3

学校代码：10213

密 级：公 开

工学硕士学位论文

基于等效电路的锂离子电池老化模型研究

硕 士 研 究 生： 刘珊珊

导 师： 吕超 副教授

申 请 学 位： 全日制工学硕士

学 科： 电气工程

所 在 单 位： 电气工程及自动化学院

答 辩 日 期： 2014 年 6 月

授予学位单位： 哈尔滨工业大学

Classified Index: TM912

U.D.C: 621.3

Dissertation for the Master Degree in Engineering

**RESEARCH ON CYCLE-LIFE MODEL BASED ON
EQUIVALENT CIRCUIT MODEL FOR
LITHIUM-ION BATTERIES**

Candidate:	Liu Shanshan
Supervisor:	Associate Prof. Lyu Chao
Academic Degree Applied for:	Master of Engineering
Specialty:	Electrical Engineering
Affiliation:	Dept. of Electrical Engineering
Date of Defence:	June, 2014
Degree-Conferring-Institution:	Harbin Institute of Technology

摘 要

随着锂离子电池使用数量的增多和应用范围的扩大,其可靠性和经济性逐渐成为制约电池应用的核心问题。研究电池的老化模型可以仿真电池的充放电行为,掌握电池在不同老化工况和老化阶段的健康状态,提高应用的可靠性;同时可以精确预测电池的使用寿命,指导电池及时更换和维护,提高应用的经济性。本课题以电池等效电路模型为基础,采用数据驱动的方式研究模型参数的变化规律,构建锂离子电池的老化模型。

为了增加实验结果的准确度和可靠性,本文提出了一种新的电池一致性筛选标准和方法,从 40 节样品电池中筛选出一致性较高的 12 节用于电池的老化实验。通过对影响电池老化因素的详细分析,设计电池寿命实验系统和实验方案。实验方案包括电池在两个温度、三个充放电倍率下的正交循环寿命实验和不同工况下的标准测试实验,获取标准测试实验记录的数据作为电池老化数据集。

为了对电池等效电路模型结构和参数进行优化,详细介绍了等效电路模型原理,分析了常用的十种等效电路模型结构、六种开路电压表达式和九种参数表达式,考虑 SOC 和运行温度对模型的影响,根据不同温度下 DST 工况数据进行模型的参数辨识和仿真效果的评估,综合评价模型的准确度、复杂度和鲁棒性,最终选择带有一状态滞后的一阶 RC 等效电路模型和最优参数表达式。

建立了电池老化模型。根据电池老化数据集和最优等效电路模型,获取电池在不同老化工况、老化阶段的容量和模型参数系数。采用析因分析消除对参数影响不显著的因素,确定模型的影响变量。基于经验公式采用非线性最小二乘法建立了电池的容量模型,基于多元非线性分析建立了等效电路的参数系数模型。容量模型和等效电路的参数系数模型共同构成电池的老化模型。分别根据六种老化工况下的多组 DST 工况数据进行电池老化模型的误差分析,验证模型的准确性。

将电池老化模型应用于电池管理系统中。采用老化模型对充放电曲线(DST 工况和恒流放电工况)和放电截止点(SOC 截止点和电压截止点)进行预测,根据误差分析验证预测的准确性。同时采用该模型进行了实验电池的功率输出能力的评估,并且描述了不同老化工况下电池放电功率的衰减。

关键词: 锂离子电池; 等效电路模型; 老化模型; 参数辨识; 析因分析

Abstract

With the widespread of application, the reliability and economy of lithium-ion batteries become core questions. Research on cycle-life model for battery will be helpful for the simulation of charge-discharge, grasping the health status under different aging conditions and enhancing its reliability. Meanwhile, it can predict the lifespan of battery accurately to guide the replacement and maintenance and increase the economy. Based on equivalent circuit model, in this paper studied the variation of parameters by way of data-driven and constructed cycle-life model for lithium-ion batteries.

In order to increase the accuracy and reliability of experiment results, a new standard and method for consistency screening is proposed and 12 batteries with higher consistency are selected out of 40 samples for cycle-life experiment. The experiment system and plan are designed through analysis of the battery aging factors. This plan includes all the orthogonal cycle-life experiments under two temperatures, three charge-discharge rates and standard test experiments under different conditions. The data obtained from standard test experiments are used as battery aging datasets.

This paper describes the principle of equivalent circuit model in detail and analyzes ten common equivalent circuit model structures, six kinds of *OCV* expressions and nine kinds of parameter expressions, considering the temperature and *SOC* effect. This paper carries out parameter identification according to DST condition data under different temperature and assesses simulation results of the model. First-order *RC* equivalent circuit model with a state delay and optimal parameter expressions are selected out by comprehensive evaluation from accuracy, complexity and robustness.

Based on batteries aging datasets and optimal equivalent circuit model, get the data of the capacity and parameter coefficient under different aging stages. The variables impacting the model are determined by factorial analysis. The capacity model is established based on empirical formula, and the model of parameter coefficients in equivalent circuit are built by multivariate nonlinear analysis. The two models compose the cycle-life model. The accuracy of the cycle-life model is verified through the error analysis on DST conditions under six aging conditions.

Finally, this paper proposes the potential applications of the cycle-life model in battery management system. Cycle-life model can predict charge-discharge curves, discharge cut-off point. Verify the accuracy of prediction by error analysis. Meanwhile, this model can be used to assess the power capacity of the test batteries and describe the power attenuation on different aging conditions.

Keywords: Lithium-ion battery, Equivalent circuit model, Cycle-life model, Parameter identification, Factorial analysis

目 录

摘 要	I
Abstract	II
第1章 绪 论	1
1.1 课题的背景及研究意义	1
1.2 电池老化模型的研究现状	2
1.3 电池仿真模型和参数辨识方法的研究现状	3
1.3.1 电池仿真模型的研究现状	3
1.3.2 参数辨识方法的研究现状	5
1.4 电池老化实验的研究现状	6
1.5 本课题主要研究内容	7
第2章 锂离子电池老化实验设计	8
2.1 实验电池的筛选	8
2.1.1 电池一致性筛选的常用方法	8
2.1.2 基于充放电特性的电池筛选新标准	9
2.1.3 电池一致性筛选方法及结果讨论	11
2.2 电池老化的外部影响因素分析	15
2.3 电池老化实验设计	16
2.3.1 电池实验系统	16
2.3.2 电池循环寿命实验设计	18
2.3.3 电池标准测试实验设计	18
2.4 电池实验结果	20
2.5 本章小结	21
第3章 锂离子电池等效电路模型结构与参数形式优化	22
3.1 电池等效电路常用模型结构与参数形式	22
3.1.1 等效电路模型的结构	22
3.1.2 模型的参数描述	25
3.2 锂离子电池模型的参数辨识	28
3.2.1 改进遗传算法	28
3.2.2 序列二次规划算法	30
3.2.3 参数辨识算法实现	32
3.3 等效电路模型的评估	33
3.4 本章小结	36

第4章 锂离子电池的老化模型研究	37
4.1 析因分析概述	37
4.1.1 三因子模型及假设	37
4.1.2 构建 F 检验的统计量	38
4.2 电池的容量模型	40
4.2.1 电池容量的近似模型	41
4.2.2 容量参数分析	42
4.3 电池等效电路参数系数的老化模型	44
4.3.1 等效电路参数系数的析因分析	45
4.3.2 多元非线性回归分析	45
4.4 拟合误差分析	48
4.5 本章小结	51
第5章 锂离子电池老化模型的验证与应用	52
5.1 充放电曲线预测	52
5.2 电池放电截止点的预测	56
5.3 电池功率输出能力的评估	58
5.4 本章小结	60
结 论	61
参考文献	62
攻读学位期间发表的学术论文	66
哈尔滨工业大学硕士学位论文原创性声明及使用授权	67
学位论文使用授权书	67
致 谢	68

第1章 绪 论

1.1 课题的背景及研究意义

自上世纪 90 年代初期索尼公司发布首个商用锂离子电池至今，因具有良好的循环性能、较高的能量密度和端电压、绿色环保和无记忆效应等优点，锂离子电池不仅在便携式电子产品中得到了广泛应用和快速发展，也成为智能电网领域中电动汽车和储能电站的主要能量存储方式之一。

然而，随着锂离子电池使用数量的增多和应用范围的扩大，很多问题逐渐凸显出来。从使用角度来看，制约电池应用的核心问题可以归纳为可靠性和经济性两个方面。可靠性问题是指因为锂离子电池内部物理化学过程复杂、相互耦合，而且影响因素众多，对外表现为极强的非线性，很难对其当前工作能力及剩余寿命做出准确的估计；经济性问题是指锂离子电池与铅酸、镍铬等其它主流二次电池相比成本很高，往往是电动车和储能电站最昂贵的组成部分，因此高可靠性和长寿命是锂电池设计与应用的发展趋势^[1]。为了解决上述问题，除了在设计时对电池的结构和材料进行改进之外，还可以在应用的过程中采用与之配套的能够对电池性能进行评估的电池管理系统，这也是《国家电网公司 2013 年科技项目申报指南》储能领域中亟待解决的重点课题。

在锂离子电池的使用过程中，其内部的某些机理过程将导致电池性能的逐渐衰退，这些过程包括：锂的损失、电极界面处活性物质与电解液的副反应、循环中活性物质结构的降解、电极粘结剂和集流体的退化、电极结构的演变和有机溶剂的氧化等，外部表现为：电池的放电容量下降、电压平台降低、最大放电电流减小等^[2-4]。为了实现更有效的电池管理，越来越多的研究希望能够对不同使用条件下电池性能的老化规律进行预测，从而指导电池的使用和维护。锂离子电池的老化模型在仿真电池充放电行为的同时，能够反映老化过程对电池性能的影响，有利于掌握电池不同老化阶段的健康状态，提高应用的可靠性，同时可以精确估计电池寿命，指导电池按时更换和维护，提高应用的经济性。

本课题首先利用等效电路的方法建立电池的性能仿真模型，然后根据循环寿命实验的测试数据，借助数据驱动的方法定量描述等效电路模型参数系数随电池老化工况的变化规律，从而构建锂离子电池的老化模型。借助此老化模型，可以预测在不同老化阶段电池在任意放电工况下的放电曲线、放电截止点和功率，评估电池的健康状态，从而获得更全面的电池性能信息，为锂离子电池管理提供更加科学的依据。

1.2 电池老化模型的研究现状

目前对于电池老化模型的研究可以概括为：基于失效物理、基于数据驱动和数据驱动与机理分析相结合三种方法。

(1) 基于失效物理模型的老化研究

失效物理(Physics of Failure, 简称POF)指在原子和分子水平上阐述失效现象与失效诱因(环境因素、时间因素等)的关系^[5], 是结合电池制造工艺、设计理论、材料性质和运行环境等因素, 考虑电池内部具体的物理化学过程, 能够描述电池老化的内在原因及其机理的模型。有很多学者采用POF对电池老化过程进行分析研究。R. Darling第一次尝试描述电池内部寄生副反应对电池老化的影响, 采用塔菲尔动力学公式建立电池寄生副反应方程, 分析参数在电池寿命衰减中的变化^[6]; Tang等人采用COMSOL软件模型分析了电池老化过程中电极边缘锂离子的沉积过程, 建立了一个反映电池老化信息的二维的沉积模型^[7]; G. Ning等人从机理的角度定量描述电池老化中由于副反应引起锂离子活性物质的减少和阳极阻抗的增加^[8]; S. P. V. Nadimpalli等人分析了负极SEI膜电阻的变化对电池老化过程的影响, 建立了SEI膜电阻的增长模型^[9]; X. Feng提出了容量增量分析法(Incremental Capacity Analysis, 简称ICA), ICA曲线中的尖峰点反应锂离子电池内部材料的特性, 从理论角度根据尖峰点的削减程度和偏移趋势描述电池的容量衰减和阻抗增加^[10]。

此类研究目前多是只考虑一两个失效过程和影响因素, 而电池在使用中多种老化过程并行存在, 并且过程之间相互交叉和影响, 不是几个独立过程的简单叠加, 要将老化过程之间相互影响的规律描述清楚, 其难度非常大。因此目前对锂离子电池失效物理的研究水平还达不到对电池各失效过程综合定量描述的要求, 无法直接应用于电池性能的评估和预测。

(2) 基于数据驱动的老化研究

在大部分的电池老化研究中, 主要关注电池容量的变化。采集电池循环使用过程中的寿命数据, 利用基于数据驱动的方式研究电池的寿命衰减过程是电池老化研究的重要内容。Bhaskar Saha 等人根据库伦效率因素和容量再生效果建立容量经验模型, 采用粒子滤波估计模型参数, 模型精度在 1% 以下^[11]; T Parthiban等人采用神经网络描述电池的充放电性能和其循环寿命变化, 循环次数作为模型的输入变量, 电池的容量作为输出变量, 能够实现对电池寿命的预测^[12]; J. Wang等人采用最小二乘法建立了一个考虑温度、放电倍率和安时量在内的通用电池寿命模型, 得到循环寿命的规律: 电池寿命与温度和放电倍率的关系很大, 几乎不受放电深度的影响^[13]; 文献[14]中基于不同循环次数下测得的动态工况的电压序列, 采用粒子滤波和熵理论建立容量估计器, 估计误差在 0.5% 以内。

基于数据驱动的老化研究使用经验数据建立电池容量衰减与循环次数的关系，其过程完全依赖电池外部测量数据，不涉及任何机理知识。此类老化模型的误差较大，并且不能适应工况条件的变化，即不具有普遍适用性。

(3) 数据驱动与机理分析相结合的老化研究

该方法的思路是用机理分析的方式建立电池的性能仿真模型，并通过数据驱动的方法分析与电池性能劣化相关的模型参数的老化规律，进而得到电池的老化模型，是当前电池老化研究的热点。将等效电路与阻抗谱信息相对应是较为常用的方法，J Gomez等人利用电化学阻抗谱测得半电池在不同老化阶段下的溶液电阻、传荷电阻和韦伯阻抗的数值，将该数值与等效电路的各个参数对应，建立其与循环次数的定量关系^[15]，即等效电路参数在电池老化过程中的变化规律。还有一些针对电池的内阻的研究方法，Y Liaw等人认为电池老化原因是极化内阻的变化，可以通过电池放电曲线求得极化内阻值，分析极化内阻随电池老化的变化规律^[16]。一些文献从电化学模型的角度分析电池的老化行为。Q. Zhang等人采用单粒子模型研究电池电压、电流、扩散系数和电解液浓度等变量在电池循环老化中的变化规律^[3]。Ye Yonghuang等人计算出准二维模型中的反应率常数与固相电导率在电池不同老化的阶段的变化，定量描述其变化趋势^[17]。Prasad G K基于电化学模型应用参数辨识的方法，对不同温度下循环过程中电池正负极材料的质量和初始占位浓度进行研究，并分析其在电池老化过程中的变化过程^[18]。

数据驱动与机理分析相结合的锂离子电池老化研究是以采集的数据为基础结合仿真模型进行分析，其优点在于较纯粹的电池 POF 研究易于实施；以电池机理模型作为指导，能够克服数据驱动方法的盲目性。但目前对性能仿真模型参数的老化规律研究并不系统，通常仅仅涉及一两个参数，因此得到的老化模型无法全面反映电池的老化规律。

基于上述分析，本课题拟采取数据驱动与机理分析相结合的路线系统开展电池老化模型的研究工作，包括仿真模型优化、模型参数辨识、老化实验设计等。

1.3 电池仿真模型和参数辨识方法的研究现状

目前常用的电池机理仿真模型主要分为三类：电化学模型、黑箱模型和等效电路模型，每种模型都有各自的优缺点和适用范围。在应用过程中，应当客观地考虑和评估电池三种等效模型的应用场合和环境的特性。

1.3.1 电池仿真模型的研究现状

(1) 电化学模型

电化学模型是在电池内部复杂的物理、化学和热力学反应的基础上提出的，

能够描述电池充放电阶段的不同反应和电解液浓度、电动势等的分布情况，至今已有 20 多年的发展历史。

在多孔电极和浓溶液理论基础上，根据锂离子嵌入电极的充放电特性，Newman与Fuller和Doyle提出了电池的通用模型，讨论了模型内部量如电解液浓度、反应电流等的分布与变化情况，并采用一系列非线性偏微分方程描述^[19]。随后，在该模型基础上逐步深入，研究了恒流边界条件、充放电弛豫过程、电极及隔膜区域内电解液浓度的分布、反应电流的分布以及电极活性粒子内部和表面锂离子浓度分布及变化情况等。2002 年Thomas与Newman等合著了电池电化学模型领域的权威著作《锂离子电池数值模型》，详细介绍了电解液和固相电势、电解液和固相传质过程、电化学反应、电流平衡和能量平衡等各过程的数值模型及推导^[20]。White研究组和Subramanian研究组扩展了锂离子电池电化学模型的相关研究，主要包括电化学模型及其变形与简化、数值计算方法与仿真、循环性能与容量衰退研究、参数估计与模型辨识等。

电化学模型虽然能够精确地描述电池内部的反应，但是模型中的变量参数很多，在参数辨识过程中易于陷入过拟合，不利于模型的推广应用。同时大量的复杂方程会增加计算和存储负担，应用的实时性很差。虽然目前研究了很多电化学模型的简化方法，但是对复杂度的降低仍然不满足实用性的要求，而且会大幅降低模型精确度。

(2) 黑箱模型

黑箱建模方法是指在不需要对电池内部机理详细了解时，描述系统外部特性的线性或者非线性的映射函数。黑箱模型在确定电池模型的结构和参数上灵活性非常好，应用也较为广泛。

V. H. Johnson利用MicmSim公司研发的ADVISOR仿真软件建立了一个两层神经网络的黑箱模型，该模型的输入变量为电池的负载和荷电状态 (State Of Charge, 简称SOC)，输出变量为电池的电流和电压^[21]。J. P. Wang等人采用支持向量机和随机模糊神经网络算法建立电池非线性的黑箱模型，用于描述电压响应，相对误差小于 4%^[22]。

电池模型中训练数据集的质量对黑箱模型的精度有很大影响。在黑箱模型的研究中采用的模型是静态非线性的，在变化的工作环境中，模型的应用性和鲁棒性都较差，不适用于电池老化的研究。

(3) 等效电路模型

对电池内部的电现象和动态特性采用多种电路元件来描述的模型，称为等效电路模型。该模型的优点是能够较好的应用于电池不同的工作状态；含有相对较少的参数，利于参数辨识，并且可以引入温度对电池的影响；容易得到状态空间

方程，应用性较好。

美国科罗拉多大学的G. L. Plett等人首先提出了电池等效电路模型的概念，有简单模型、组合模型以及状态滞后模型^[23]。随后，经过多年的研究，逐渐提出了Thevenin模型、PNGV模型、Massimo Ceraolo等^[24,25]基于RC网络的等效电路模型。林成涛在Thevenin模型的基础上，考虑到电池在反应过程中等效的内阻值不是恒定的，引入SOC对内阻的影响，体现了模型的非线性^[26]。戴海峰等结合了温度、电流、SOC等外部因素，提出了在充放电过程中能反映电池参数动态变化的自适应非线性模型^[27]。Jamie Gomez等人把参数辨识的方法引入等效电路模型的研究，采用非线性最小二乘法实现对Thevenin模型参数与外部条件的定量关系描述^[15]。

等效电路模型相比于电化学模型，数学形式更简单，未知参数也较少。目前，有多种结构的等效电路模型广泛应用在电池管理系统中。

在实际的应用中，模型的精确度、实用性和复杂度是考虑的重点。尽管模型越复杂，模型的仿真效果越好，越接近电池的真实情况，但是占用的内存空间较大，而且参数辨识较为困难。在电池老化模型研究中，需要采用数据驱动的方法找出模型参数的老化规律，电化学模型过于复杂不具有实用性，黑箱模型的精确度和鲁棒性较差，宜采用等效电路模型，能够在兼顾精确性、实用性的同时，大大降低研究的复杂度。

1.3.2 参数辨识方法的研究现状

通过查阅电池使用手册或直接测量可以获得电池仿真模型中的某些参数，但是有很多参数无法直接获得，并且多数参数会随着电池的老化而改变，因此需要根据电池模型和观测数据在电池的不同老化阶段获取模型参数值，称为电池的参数辨识，得到的参数值应能较好地拟合观测数据。

参数辨识在确定电池仿真模型参数的过程中有非常重要的作用，该过程中主要的问题有：辨识算法的选择、待辨识参数的选取、所用训练数据的获取三个方面。

参数辨识可以认为是优化问题，即寻求最优解的参数集，使得模型仿真值与实测值的误差最小，这个目标可以表述为：

$$\min_{\theta_i} \sum_{j=1}^N [y_j(\theta_i) - y_j^*(\theta_i)]^2 \quad (1-1)$$

其中 θ_i 为参数集， y_j 为实测值， y_j^* 为模型的仿真值， N 为总数据点数。

目前最常用的参数辨识方法是非线性最小二乘法，如文献[15,28]。此外类似的算法还有文献[16]中提到的高斯—牛顿法，文献[29]中采用的是全局优化算法—

遗传算法，遗传算法的优点在于可以进行全局大规模搜索，适用于大参数集的辨识，该算法仅用作目标函数的计算，对模型的依赖性很小。文献[30]中综合了最小二乘与遗传算法。

用于参数辨识的训练数据也需要深入研究，需要考虑辨识结果的鲁棒性，同时应与所用模型相对应并且易于获得。文献[15]使用的是电池阻抗谱，文献[16]中使用的是多种倍率的恒流充放电曲线，文献[18]中仅使用恒流放电曲线，文献[29]中使用了动态充放电曲线和一套实测的电动车行驶负载曲线。可见目前主要采用恒流充放电曲线作为辨识训练数据，其优点为数据易于获取，缺点是工况模式过于单一，不能反映电池各种工况下的性能，从而影响辨识结果的鲁棒性，即可能出现以下问题：辨识结果代入模型后，其仿真结果仅对于当前训练数据或者相近的工况符合较好，而对于其他工况效果变差。这样的数据并不是最优的辨识结果。文献[29]采用了动态工况，尽可能的包含电池实际使用过程中各种情况，辨识结果鲁棒性好。

1.4 电池老化实验的研究现状

目前大部分的电池老化实验都是在一种老化工况下研究电池的容量和特征量的变化，如文献[7-12]中，分析了电池容量衰减模型、阻抗谱变化规律、阳极模阻抗的增长等。对于电池正交老化实验的设计，北航的黎火林教授指出温度与放电倍率是电池容量衰减的主要原因，设计在两个试验温度下(25℃、45℃)和两个放电倍率下(0.5C、0.8C)进行电池老化实验，借助温度和放电倍率描述电池寿命的衰减^[31]；J. Wang等人设计了电池的循环寿命正交测试实验，正交测试矩阵包括：温度(-30℃~60℃)，放电深度(10%~90%)，放电倍率(C/2~10C)，采用指数形式的方程描述了电池的容量衰减，指出放电深度对电池老化影响不大^[13]；NASA预测技术中心为研究电池老化提供了电池在不同的环境温度(4℃、24℃和 44℃)、充放电倍率(1C和 2C)、截止电压(2.0V和 2.7V)下的容量数据；清华大学的Li Zhe等人考虑了温度、充放电截止电压和充放电倍率对电池老化的影响，分别作单因素加速老化实验，通过Arrhenius形式给出了容量模型，并且得出放电倍率和温度显著影响电池寿命的结论^[32]。

对电池老化模型的研究，不仅需要设计电池在不同工况下的老化实验，而且需要获取电池在不同寿命阶段的研究数据集，上述电池老化实验的研究中，只获取了电池在某种老化模式下的容量和循环数据，没有设计在不同老化阶段的标准测试，对于老化模型的建立不能提供充足的数据，因此本文详细设计了电池不同工况下的循环寿命实验同时穿插标准测试实验。

1.5 本课题主要研究内容

本课题以等效电路为基础，研究电池的老化模型。利用筛选出的一致性较好的电池，设定不同的老化工况，进行循环寿命实验和标准测试实验，获取电池不同老化阶段的数据集；研究常用的等效电路模型的结构和参数表达式，基于评估指标选择最佳等效电路模型；根据不同老化阶段的数据集和最佳等效电路模型，建立电池的老化模型，并对模型进行验证和应用分析。具体研究内容包括：

(1) 首先需要根据电池的特征点提出一种新的电池一致性筛选标准和方法，从样品电池中选择出一致性较好的实验电池。详细分析影响电池老化的外部因素，利用实验仪器搭建电池寿命测试系统，设计电池在不同老化工况下的正交循环寿命实验并且插入标准测试实验，从标准测试实验中获取电池老化数据集。

(2) 提出新的模型评估指标，优化等效电路模型的结构和参数。基于常用的多种等效电路模型的结构和参数的表达式，采用参数辨识算法，获得参考电池的模型参数、辨识时间和辨识误差，选取一定误差范围内的模型对电池测试数据进行验证和比较。从精确度、复杂度和鲁棒性三个方面对模型进行综合评估，选择最佳的等效电路模型。

(3) 建立电池的老化模型。根据电池的老化数据集和最佳等效电路模型，获得电池的容量数据和等效电路模型的参数系数数据，以数据驱动的方式研究模型参数的老化规律，从而构建锂离子电池的老化模型。并且选择不同循环次数下的数据集进行老化模型的误差分析，确定模型的准确性。

(4) 电池老化模型的验证和应用。采用电池老化模型对电池的充放电曲线和放电截止点进行预测，并且分析预测的精度，同时利用该模型进行实验电池功率输出能力的评估。

第2章 锂离子电池老化实验设计

外界温度、充放电倍率和循环次数对锂离子电池的老化具有不同程度的影响，根据现有的实验条件，设计电池寿命实验系统，研究外部因素对电池老化进程的影响。在不同的温度和充放电倍率下，对 12 节电池进行六种组合工况的循环寿命实验，使每个电池均使用到寿。在循环寿命实验过程中穿插标准测试实验，获取足够的电池老化数据集。为了增加实验结果的准确度和可信度，需要提出一种新的电池一致性筛选标准和方法。老化实验电池采用上海德朗能电池有限公司生产的 ICR14500E-075 型钴酸锂电池，标准容量为 750mAh，循环寿命约为 400~800 次。

2.1 实验电池的筛选

在电池的实际生产过程中，因为工艺参数、环境温度、原材料等都存在差异，即使是同一厂家所生产的同一批次的电池，其性能也无法做到完全一致。本课题的目标是建立电池的老化模型，需要根据不同老化工况的实验数据分析电池的老化过程与使用条件的关联关系，但是在进行循环寿命实验时，同一节电池样品无法经历不同的老化模式，只能从电池样品中选取性能尽量一致的电池，以降低结果的误差，增加可信度和准确度。因此在开展电池循环寿命实验之前，依据电池性能一致的原则对电池样品进行一致性筛选是十分必要的。本课题需要从提供的 40 节样品电池中选择一致性较好的 12 节电池用于研究。

2.1.1 电池一致性筛选的常用方法

对成品电池进行一致性筛选的常用方法^[33-36]有内阻法、容量法、电压法和特征曲线法。

内阻法是根据电池的充放电内阻进行筛选，内阻是非常重要的参数，描述了电池内部电子和离子运动的难易程度。锂离子电池在充进和放出电流的瞬间，其端电压会出现较大变化，这是由电池的内阻引起的，计算电池在 $SOC=0\%$ 和 $SOC=100\%$ 处电压突变值与电流的比值，分别近似为充电内阻和放电内阻。

容量法是根据样品电池在相同充放电工况下测得的放电容量进行选择。通常情况下，对样品电池进行两次充放电循环，计算两次循环中实际放电容量的平均值作为电池的放电容量。

电压法筛选标准是空载电压和动态电压作为筛选标准，动态电压是指电池带负载工作时端电压的变化。

特征曲线法是在相同的充放电条件下，根据锂离子电池特征曲线的相似度进

行比较和筛选，常用的方法有面积法、轮廓法和阈值法等。

根据放电容量和内阻对电池进行筛选是目前大部分电池生产厂商较常用的方法，将放电容量和充放电内阻差异在 5% 以内的电池归为一类。电压法的精准性较差。虽然内阻、容量和电压可以快速测得，能够实现电池的迅速筛选，但是不能反映电池内部电化学性能和工作性能的一致性，筛选结果可靠性不高。特征曲线可以反映电池的部分工作性能，根据特征曲线法对电池筛选是研究的热点。

2.1.2 基于充放电特性的电池筛选新标准

(1) 恒流恒压容量比

恒流阶段充入容量与恒压阶段充入容量的比值，称为电池的恒流恒压容量比，是电池非常重要的参数，能够反映电池内部的极化现象，可以用作电池一致性筛选的标准。在电池充电过程中，主要出现三种现象：欧姆极化、反应极化和浓差极化^[11,21,37,38]。

电池内部电子和离子在运动过程中，由于材料本身的阻抗和物理阻力的作用，造成电池电位下降，这些阻力称为欧姆极化。引起欧姆极化的原因主要有接触、固相和液相阻抗。接触阻抗包含极耳与集流体之间、导电剂与活性材料之间和电解液与电极之间的阻抗等；固相阻抗主要包括电池本身材料的阻抗，如活性材料、极耳、导电剂等；液相阻抗是指与电解液的离子电导率相关的阻抗。

锂电池内部的电极反应会使向负极移动的电子受到阻力，该阻力称为反应极化。该阻力越大时，反应极化就越大，电极内部的电化学反应越难进行，因而需要更大的推力推动电子运动。在特征曲线中体现为充电电压平台的上升和放电电压平台的下降。

锂离子固相扩散和液相扩散造成了电池内部浓差极化。充电过程中，在电场作用下锂离子由正极表面发生化学反应而脱出，经过电解液内部，嵌入到石墨中。同时，电子经导线由负极移动到正极。锂离子的扩散速度小于电子的移动速度，因此在负极表面造成正电荷的积累，在正极表面造成负电荷的积累，电极内部偏离平衡状态，产生了浓差极化。

在充电时，恒流容量和恒压容量之和决定电池的总容量。恒流和恒压阶段电池都会存在三种极化现象。极化作用越强，电池的循环性能就越差。通常情况下，锂离子电池在恒流充电时，随端电压的升高，浓差极化逐渐增加，因为极化作用的存在，电池电压在未充满电时达到了额定值。在恒压充电阶段，电池的浓差极化逐渐消除，称为“去极化”作用，使电池充满，因此恒流恒压容量比可以反映电池的极化作用。在相同的外部条件和循环工况下，同一类电池中恒流恒压容量比越大，其极化作用就越小，该电池的循环性能越好，反之极化作用越大，

电池的性能越差。因此电池的恒流恒压容量比可以作为电池筛选的重要标准。

特性曲线是指在电池循环使用过程中荷电状态、电压、电流、容量等的变化曲线，可以反映电池内部的多种特性指标。在本文提出的新筛选标准中，选用电池的 ICA 曲线和放电曲线。

(2) ICA 曲线相变点

ICA 曲线分析法不需要使用额外的设备，只通过监测电池的充放电电压、电流就能够分析电池的相变过程^[10,16,39]。在充放电过程中，电池的电极处在金属氧化物和锂离子相互转变的过程。金属氧化物中会发生两个电化学反应，一个反应称为“插入”，该反应生成单相固溶体，另一个反应称为“歧化”，该反应包含一阶相变过程。在充放电过程的开始和结束阶段，电极状态处于单相固溶体状态，电极发生的是“插入”反应，在该过程中，电极电势由于正极活性物质组成成分的变化处在单相区域范围内；在充放电过程的中间阶段，电极多次处于两种固溶体共存的状态，该过程是“歧化”反应，此时金属氧化物和锂的活度是恒定的，会出现一个电势平台。在该电势平台阶段内，两相物质共存，同时一种物质在向另一种物质转化，此时电极所表现出来的电势基本保持不变，此为相变过程。相比其他过程，相变过程中电压变化不大而电量变化很大，充放电电量对电极电压的变化率会在该平台电压处出现一个极点，如图 2-1。该图为电池一组充放电过程中的 ICA 曲线，a) 为电池充电时的 ICA 曲线，b) 为放电时 ICA 曲线。图中存在多个不同位置的极点即对应多个相变点，如圆圈所示，说明在电池的充放电过程中会出现多个电压平台。提取这些极点处的电压值作为电池一致性的筛选标准，充电过程中提取 4 个点，放电过程中提取 2 个点。

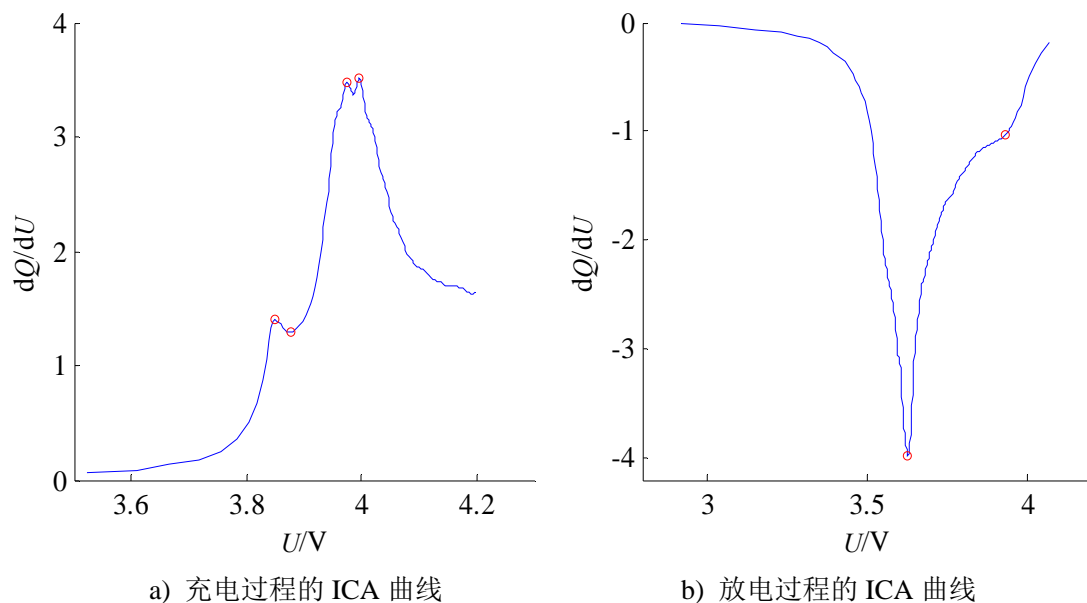


图 2-1 电池的 ICA 曲线

(3) 放电曲线面积

放电曲线是锂离子电池非常重要的特性曲线，可以反映电池的放电截止点、放电平台、内阻和容量等特征量，放电曲线的信息可以作为电池的一致性筛选标准^[40]。本文采用面积法描述放电曲线的相似性，绘制样品电池放电过程中电压随时间变化的曲线，如图 2-2所示，并计算阴影部分的包络面积：

$$A = \int U dt \quad (2-1)$$

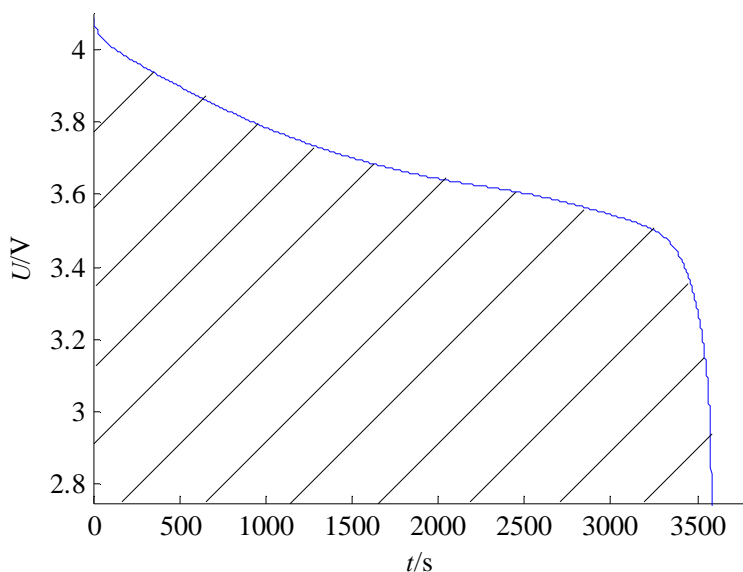


图2-2 放电曲线

为了提高样本电池的一致性，增加实验结果的可信度和准确度，本课题在传统的电池筛选标准(容量、充放电内阻)的基础上，补充了恒流恒压容量比、ICA曲线相变点和放电曲线面积，共同构成表征电池一致性的特征向量。其中，容量、内阻和放电曲线面积表征电池的总体性能，恒流恒压容量比和相变点反映了电池充放电行为的内部细节。本课题提供了 40 节样品电池，需要从样品电池中筛选出 12 节电池用于实验研究。

2.1.3 电池一致性筛选方法及结果讨论

根据锂离子电池一致性筛选的特征量，采用模糊C-均值聚类(Fuzzy C-Means Clustering, 简称FCM)算法^[41,42]，将相似度较大的电池分为一类。FCM算法是具有较好局部收敛特性的分类方法，该算法是在欧式空间中计算的，通过计算每个电池筛选标准的特征点到电池聚类中心的几何距离得到优化目标，采用迭代寻优的方法，求得最优的电池聚类中心和每个电池的隶属度，根据隶属度大小将电池分到不同的类别，其中同一类别中电池的相似度最大，不同类别电池的相似度较小。

在 FCM 算法中, 设样品电池为 $X=\{x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_n\}$, n 为样品电池的个数, 将其分为 C 个类别。 X 中第 i 个电池用一个 m 维矢量表示, m 为分类标准的数量, 则 $x_i = \{x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{im}\}$ 。 $\{A_1, A_2, \dots, A_c\}$ 表示相应的 C 个类别, 各类别的聚类中心表示为 $\{v_1, v_2, \dots, v_c\}$, 电池 x_i 对模糊集合 A_k 中心的隶属度为 $u_k(x_i)$ 。隶属度表示电池 x_i 属于模糊集合 A_k 的程度, 取值范围是 $[0,1]$ 。 $u_k(x_i)=1$ 表示电池 x_i 完全属于 A_k , $u_k(x_i)=0$ 表示电池 x_i 完全不属于 A_k , 即:

$$u_k(x_i) \in [0,1], \forall k, \forall x_i \quad (2-2)$$

$$\sum_{k=1}^c u_k(x_i) = 1, \forall x_i \quad (2-3)$$

$$0 < \sum_{i=1}^n u_k(x_i) < n, \forall k \quad (2-4)$$

模糊集合 A_k 可以表示为:

$$A_k = \{(u_k(x_i), x_i) | x_i \in X\} \quad (2-5)$$

FCM 目标函数表示为:

$$J(u, v) = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^c u_k(x_i)^b \|x_i - v_k\|^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^c u_k(x_i)^b d_{ik}^2 \quad (2-6)$$

其中 d_{ik} 为电池 x_i 与集合 A_k 的中心点之间的距离, b 是大于 1 的加权参数。

为了避免量纲对聚类结果的影响, 将电池分类标准的数据进行归一化处理为 x^* , 其中 x_{\min} 和 x_{\max} 分别代表该分类标准的最小和最大值, 则:

$$x^* = \frac{x - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \quad (2-7)$$

FCM 算法就是寻找最佳的电池分类, 使目标函数值 J 最小。通过对 J 取偏导数, 可以求得隶属度和聚类中心。

隶属度:

$$u_k(x_i) = \frac{1}{\sum_{l=1}^c \left(\frac{d_{ik}}{d_{lk}} \right)^{2/(m-1)}} \quad (2-8)$$

聚类中心:

$$v_i = \frac{\sum_{k=1}^n u_k(x_i)^m x_i}{\sum_{k=1}^n u_k(x_i)^m} \quad (2-9)$$

FCM 算法具体实现过程如图 2-3 所示:

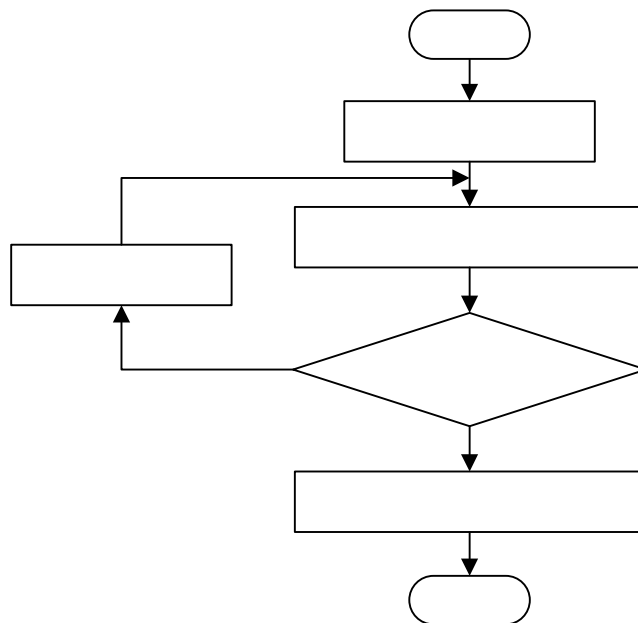


图 2-3 FCM 算法流程图

首先，对电池进行两次 1C 循环充放电，计算两组循环中的内阻、放电容量和恒流恒压容量比的平均值，作为电池一致性筛选标准中的充放电内阻、放电容量和恒流恒压容量比，提取第一组充放电循环中 ICA 曲线中的 6 个相变点，计算第二组循环中放电曲线的面积。其次，根据放电容量和充放电内阻，从 40 节样品电池中筛选出相差 2% 以内的电池 30 节，将这 30 节电池的充放电内阻、放电容量、恒流恒压容量比、ICA 曲线中 6 个相变点和电池放电曲线的面积值归一化后的数值作为特征向量，如表 2-1 所示。

表 2-1 样品电池的一致性特征向量

编号	容量	放电内阻	充电内阻	第一相变点	第二相变点	第三相变点	第四相变点	第五相变点	第六相变点	恒流恒压容量比	放电曲线面积
1	0.612	0.568	0.069	0.5	0.513	0.540	0.555	0.073	0.540	0.502	0.692
2	0.173	0.863	0.224	0.526	0.567	0.621	0.694	0.086	0.648	0.903	0.717
3	0.514	0.486	0.524	0.447	0.524	0.478	0.522	0.547	0.405	0.578	0.500
4	0	0.181	0.5	0.5	0.621	0.783	0.8611	0.107	0.783	0	0.559
5	0.295	0.522	0.637	0.315	0.486	0.567	0.583	0.073	0.540	0.666	0.685
6	0.387	0.136	0.258	0.289	0.378	0.432	0.416	0.060	0.459	0.144	0.306
7	0.755	0.527	0.689	0.442	0.486	0.621	0.638	0.581	0.494	0.613	0.484
8	1	0.318	0.810	1	0.783	1	0.777	1	0.756	0.845	0
9	0.544	0.627	0.496	0.394	0.602	0.583	0.477	0.607	0.510	0.674	0.369
10	0.663	0.409	1	0.584	0.481	0.243	0.538	0.512	0.489	0.515	0.512
11	0.483	0.545	0.465	0.486	0.534	0.572	0.472	0.533	0.545	0.482	0.508
12	0.673	0.204	0.844	0.578	0.810	0.540	0.444	0.069	0.513	0.357	0.353

表 2-1 (续表)

编号	容量	放电 内阻	充电 内阻	第一 相变 点	第二 相变 点	第三 相变 点	第四 相变 点	第五 相变 点	第六 相变 点	恒流 恒压 容量比	放电 曲线 面积
13	0.5	0.495	0.455	0.484	0.556	0.526	0.494	0.486	0.535	0.467	0.519
14	0.173	0.931	0.103	0.394	0.270	0.405	0.305	0.034	0.189	0.748	0.500
15	0.826	0.227	0.224	0.552	0.324	0.432	0.361	0.064	0.540	0.299	0.237
16	0.571	0.909	0.172	0.131	0.432	0.729	0.861	0.103	0	0.473	1
17	0.255	1	0.724	0.842	1	0.945	0.916	0.820	1	0.164	0.654
18	0.626	0.550	0.462	0.5	0.621	0.510	0.494	0.673	0.432	0.527	0.518
19	0.449	0.431	0.241	0.342	0.594	0.675	0.555	0.073	0.486	0.681	0.886
20	0.612	1	0.879	0.473	0.432	0.567	0.555	0.081	0.594	0.845	0.528
21	0.561	0.504	0.467	0.478	0.527	0.512	0.455	0.504	0.482	0.479	0.517
22	0.163	0.840	0.051	0.184	0	0.108	0	0	0	0.715	0.290
23	0.316	0	0.396	0.315	0.135	0.459	0.25	0.043	0.405	1	0.928
24	0.512	0.577	0.475	0.536	0.491	0.510	0.527	0.481	0.478	0.516	0.496
25	1	0.818	0.913	0.157	0.027	0	0	0.017	0.324	0.458	0.386
26	0.473	0.654	0.520	0.517	0.413	0.486	0.500	0.395	0.656	0.642	0.545
27	0.336	0.227	0	0	0.054	0.162	0.083	0.073	0.567	0.521	0.771
28	0.673	0.628	0.424	0.500	0.432	0.527	0.405	0.525	0.491	0.519	0.510
29	0.295	0.750	0.120	1	1	0.987	1	0.839	0.891	0.666	0.515
30	0.510	0.659	0.948	0.605	0.351	0.648	0.583	0.086	0.540	0.594	0.700

采用FCM算法，将 30 节电池分为三类，分别为C₁、C₂和C₃，目标函数阈值为 10⁻⁶，其中C₁类包含 14 节电池，C₂类包含 9 节电池，C₃类包含 7 节电池，每个电池对于三个聚类中心点的隶属度如表 2-2所示。

表 2-2 电池隶属度

编号	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号	7 号	8 号	9 号	10 号
C ₁	0.0196	0.5351	1	0.0009	0.0007	0	0.9771	0.1526	0.9631	0.9816
C ₂	0.0394	0.2614	0	0.9978	0.0014	1	0.0144	0.2543	0.0253	0.0019
C ₃	0.9410	0.2035	0	0.0013	0.9979	0	0.0085	0.5931	0.0066	0.0165
编号	11 号	12 号	13 号	14 号	15 号	16 号	17 号	18 号	19 号	20 号
C ₁	0.9842	0.0027	1	0.9564	0	0.3242	0.0012	0.9543	0.1327	0.0088
C ₂	0.0008	0.9536	0	0.0216	0	0.5437	0.9754	0.0156	0.2486	0.0342
C ₃	0.015	0.0437	0	0.022	1	0.1321	0.0234	0.0301	0.6187	0.9537
编号	21 号	22 号	23 号	24 号	25 号	26 号	27 号	28 号	29 号	30 号
C ₁	1	0.3245	0.9346	1	0.0291	0.9715	0	0.9978	0.2643	0.0325
C ₂	0	0.4368	0.0298	0	0.0094	0.0100	1	0.0009	0.5412	0.9534
C ₃	0	0.2387	0.0356	0	0.9615	0.0185	0	0.0013	0.1945	0.0141

在 C₁中选择隶属度最高的 12 节电池，每节电池的隶属度都在 0.95 以上，认

为这 12 节电池的一致性较好。隶属度最高的前 6 节电池作为实验电池，后 6 节电池作为实验备用电池，用于电池的老化实验。 C_1 包含的电池：2、3、7、9、10、11、13、14、18、21、23、24、26、28， C_2 包含的电池：4、6、12、16、17、22、27、29、30， C_3 包含的电池：1、5、8、15、19、20、25。6 节实验电池为：3、13、21、24、28、11，6 节实验备用电池为：10、7、26、9、14、18。

2.2 电池老化的外部影响因素分析

锂离子电池的寿命随着反复使用而衰减，通常认为容量损失至初始容量 70%，寿命即告终结。电池容量衰减包含非常复杂的电化学反应过程。老化的内部因素包括：锂离子的损失、活性物质表面积的减少、负极附近 SEI 膜的形成、电极材料的相变等。从外部作用来讲，外界环境的温度、充放电的方式以及电池状态等都会对电池的老化速度产生不同程度的影响^[2-4,43]。

(1) 温度对电池老化的影响

同一节电池在不同温度下工作时，电化学反应的速度差异很大。由于电池内部的电解质和金属氧化物的活性随着温度的降低而下降，造成电解质阻值增大、粘度升高，从而增大锂离子运动受到的阻力，导致反应较难进行。另一方面，随着环境温度的升高，电解质的活性增大，内阻减小，电池内部电化学反应越容易进行，但是当温度过高时，电池内部会发生不可逆的副反应，使电池的性能下降，比如电解质的活性遭到破坏，内部析出气体增多，热量很难散发出去等。基于以上考虑，根据老化实验用钴酸锂电池使用手册中的说明，其工作温度为 -20℃ 到 60℃，工作温度过低，电化学反应几乎不能进行，电池不能正常充放电，工作温度过高，电池内部的化学平衡容易遭到破坏，对电池寿命影响非常大。

(2) 充放电倍率对电池老化的影响

电池的充放电倍率会影响到充放电容量，电池内部进行化学反应时产生大量的生成物，它们会扩散到电池内部各处。电池的充放电倍率越高，充放电时间越短，电池越快达到截止电压，导致极板附近的生成物不能够及时扩散，大量堆积在极板上，使锂离子的运动受到阻碍，所以电池能充进和放出的容量较少。而电池工作在小倍率时，就可以充进和放出较多的能量，甚至可以达到全容量的充放电。同时，倍率越大，电池内部的极化现象越明显，对电压和内阻产生的影响越大，使得电池偏离平衡状态的程度越大。长时间高倍率的充放电，将使电池极板的老化速度加快、寿命缩短，因此充放电倍率是影响电池老化的重要因素。

(3) 循环次数对电池老化的影响

随着循环次数的增加，电池的寿命逐渐减少，它主要会造成电池活性材料的损失和阻抗的增加。活性材料的损失指由于某些副反应的发生导致材料的活性消

失，由活性材料变为非活性材料，锂金属沉积，以及集流体和活性材料之间的接触减少，降低了活性物质的有效利用率。正极活性材料减少和利用率降低都意味着可循环锂离子的损失；负极活性材料的减少导致负极容纳锂离子的量减少，表现为锂金属的沉积。电池阻抗的增加由使用过程中 SEI 膜增厚，隔膜、电解液阻力增加等老化过程引起，这些老化过程导致电池固相、液相扩散系数逐渐降低，表现为循环中可用充放电容量的减少。

综上所述，温度、充放电倍率和循环次数对电池的老化过程具有不同程度的显著影响，是构建老化模型、设计寿命实验的关键因素。

2.3 电池老化实验设计

为了获取锂离子电池老化过程中的相关数据，建立电池的老化模型，本课题系统地设计了一个电池寿命实验系统和实验方案。

2.3.1 电池实验系统

2.3.1.1 电池寿命实验系统

实验系统采用新威公司生产的电池充放电测试仪，该测试仪可以设置电池多种充放电模式，如恒流、恒压、恒功率等，能够以 1Hz 的采样频率记录和存储时间、端电压、电流、容量和能量数据。电池老化实验恒温箱采用宏诺仪器有限公司生产的 PT100 恒温控制器，该恒温箱采用 PID 控制，温度控制范围为 5℃ 至 60℃，波动值为 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 。标准测试采用 ESPEC 恒温箱，温度波动值为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。电池寿命实验系统如图 2-4 所示，恒温箱内部电路及电池样品如图 2-5 所示。



图 2-4 电池寿命实验系统

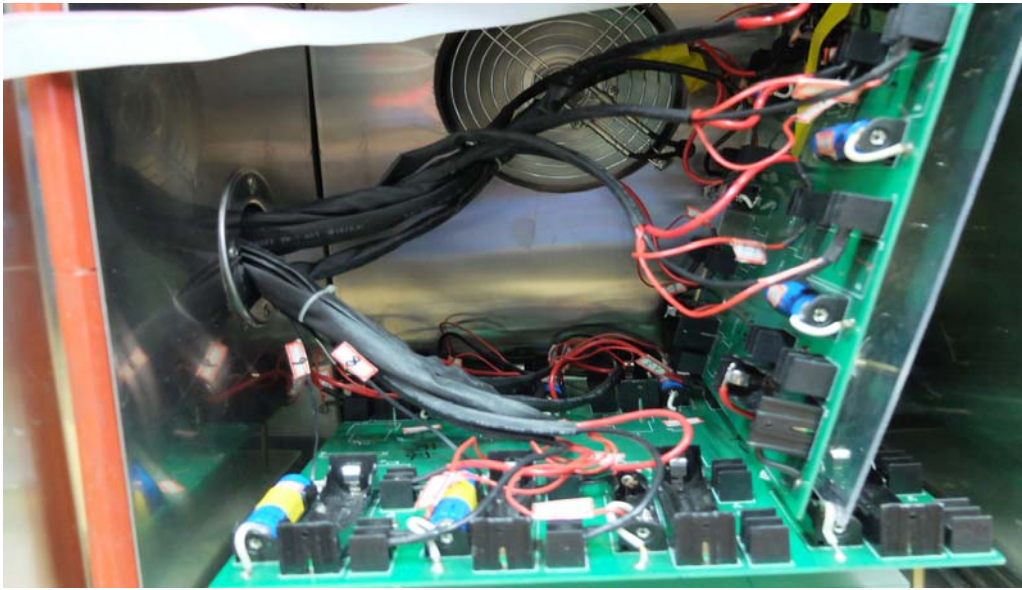


图 2-5 恒温箱内部电路及电池样品

2.3.1.2 电池实验方案设计

为了获取电池足够的研究数据，本课题系统地设计了电池的实验方案，包括电池循环寿命实验和标准测试实验，如图 2-6 所示。

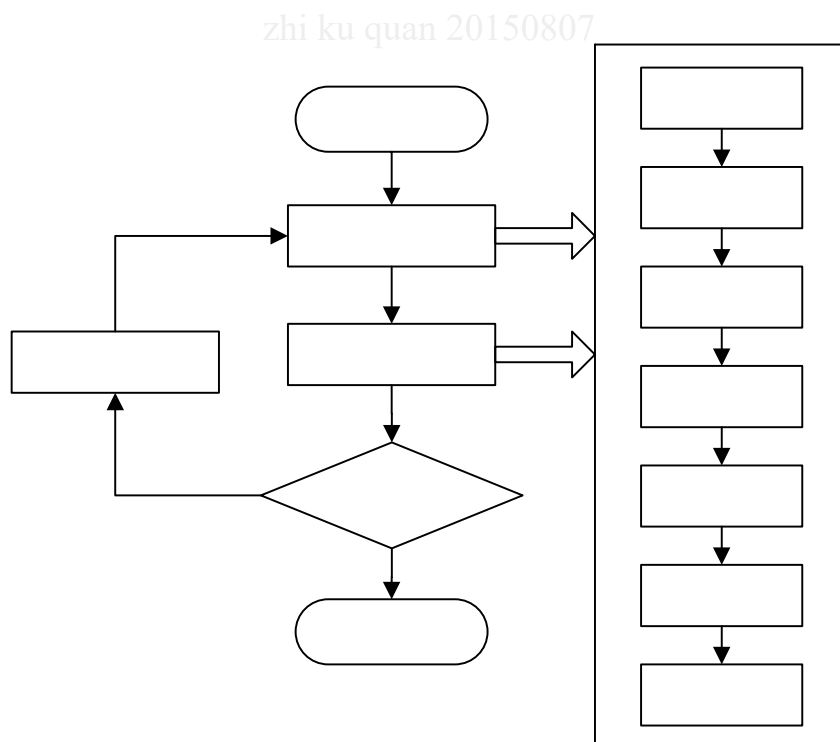


图 2-6 电池实验方案

电池循环寿命实验设计在六组老化工况下同时进行，每个工况下有两节电池，其中一节作为备用电池。标准测试实验是在电池循环过程中，每 20 组循环

后进行的，分别在 15℃ 和 30℃ 下测试，该测试数据组成电池老化数据集。电池标准测试实验包括：DST(Dynamic Stress Test) 工况测试，恒流充放电即 CC(Constant-Current)-CV(Constant Voltage) 充电，CC 放电和电池标称容量测试。

2.3.2 电池循环寿命实验设计

结合实验室现有的实验条件，考虑温度、循环次数和充放电倍率三种因素进行电池的循环寿命实验。采用两个恒温箱分别产生 25℃ 室温和 50℃ 的高温环境；采用三种充放电倍率分别为 1C、1.5C 和 2C，构成电池的六种正交老化实验工况。为了保证实验的可靠性和顺利进行，在每个条件下使用两节电池，1 组为实验电池，2 组为备用电池。在每个循环阶段进行一次标准测试实验，用于该状态下的参数辨识，获得电池的参数数据。在电池的整个循环寿命中应保证有几十个标准测试实验，产生的循环数不计入总循环寿命中。电池老化实验中应记录电池的端电压、电流、充放电容量等基本数据，作为电池的外部参数。实验历时 3.5 个月，测试结果如表 2-3 所示，表中记录了循环次数和剩余容量。

表 2-3 老化实验测试结果

工况	25℃			50℃		
	1C	1.5C	2C	1C	1.5C	2C
1 组电池编号	3	13	21	24	28	11
1 组循环次数	440	420	400	360	360	360
1 组剩余容量	42.1%	40.3%	40.1%	41.4%	38%	36.7%
2 组电池编号	10	7	16	9	14	18
2 组循环次数	440	420	400	360	360	360
2 组剩余容量	41.9%	41.2%	39.8%	40.3%	38.8%	36.2%

2.3.3 电池标准测试实验设计

在电池的循环寿命实验中，需要知道电池在不同老化阶段的健康状态，因此引入标准测试实验。在电池每 20 组循环实验后获得在不同老化工况下的数据集，利用充放电测试仪每 1s 记录 1 次测试数据。一方面这些数据可以反映电池的性能及寿命状态，能够对电池进行健康状态的评估和管理，另一方面可以为课题研究提供足够的数据集。环境温度、循环次数和充放电倍率都会对电池老化模型产生直接的影响，因此大量的数据积累是模型研究的关键。电池的标准测试实验需要设定不同的工况，包括 DST 动态工况测试、两个倍率下的恒流充放电测试和标称容量测试。标准测试实验在两个运行温度下进行，分别为 30℃ 和 15℃。

(1) 电池的 DST 测试

在电池 CC-CV 充满电的状态下，采用不同大小的电流进行充放电，包括

0.25C、0.5C、0.75C、1C和 1.5C，称为DST工况测试，自定义的测试电流如图 2-7a) 所示(放电电流为负值，充电电流为正值)，通过自定义电流测得的电压变化曲线如图 2-7b) 所示。在DST工况下获得的电压、电流和电量的数据集用作电池不同循环阶段后的参数辨识数据，因为在DST工况尽可能的包含了电池实际使用过程中各种情况，数据量较大并且参数辨识的结果鲁棒性较强。

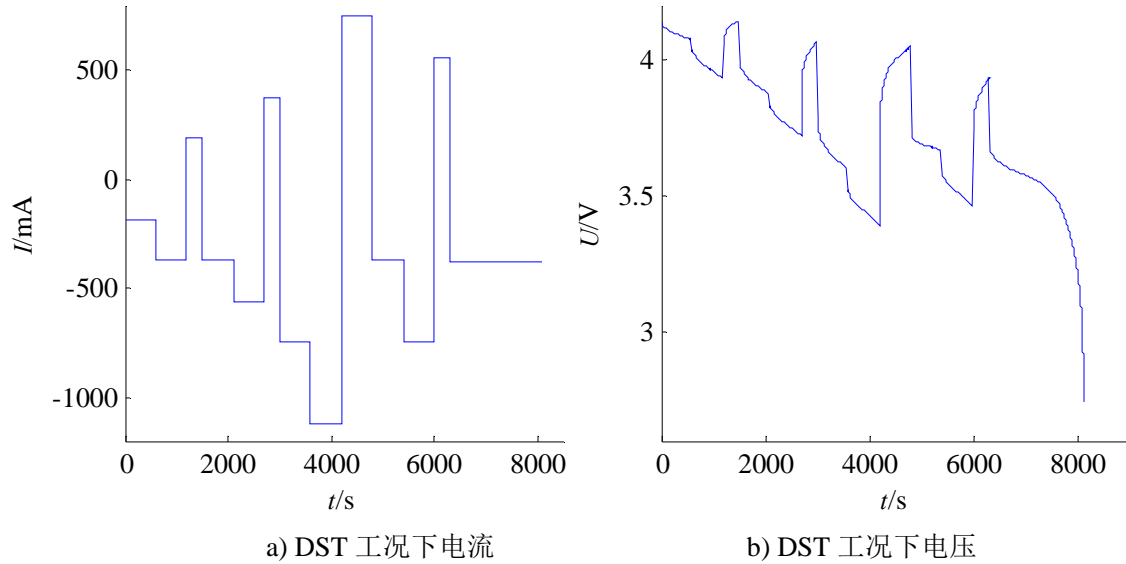


图 2-7 电池的 DST 工况

(2) 恒流充放电测试

对电池进行 1C 的 CC-CV 充电直到电流小于 0.05C，搁置一段时间后以 1C 恒流放电至 2.75V，再进行 1C 的 CC-CV 充电，采用 0.5C 恒流放电，最终获取电池在 1C 和 0.5C 两个倍率下的放电曲线，如图 2-8。恒流充放电数据集用来对 DST 工况下辨识的参数进行验证。

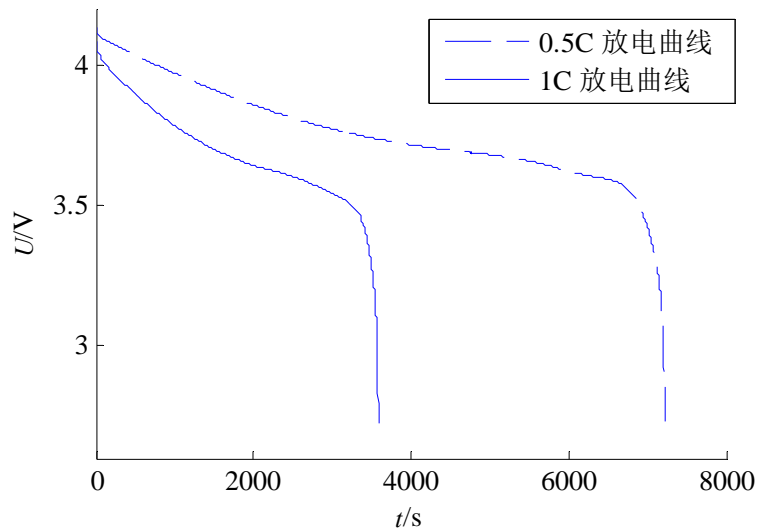


图 2-8 两个倍率下的放电曲线

(3) 标称容量测试

根据电池使用手册，标称容量测试需要采用标准充电，0.2C 放电。具体步骤为：首先将额定容量为 750mAh 的电池以 0.5C 充电至 4.2V 时停止；恒压充电，直到电流小于 0.05C；搁置 10min；0.2C 恒流放电达到截止电压；搁置 10min。此时得到的放电容量认为是电池的标称容量。电池的标准容量采用温度为 30℃ 下的标称容量。

2.4 电池实验结果

在电池老化实验过程中由于测试仪器出现故障或测试失误，造成某些电池的数据集出现问题。电池老化实验结束后，检查六组实验电池的老化数据集是否完整，对于不完整的数据采用备用电池的老化数据集。图 2-9所示为DST测试的故障数据集，不能用于模型的参数辨识。因此最终确定的研究电池编号为 3、7、21、24、28、18，所有测试后的电池容量都小于 50%。

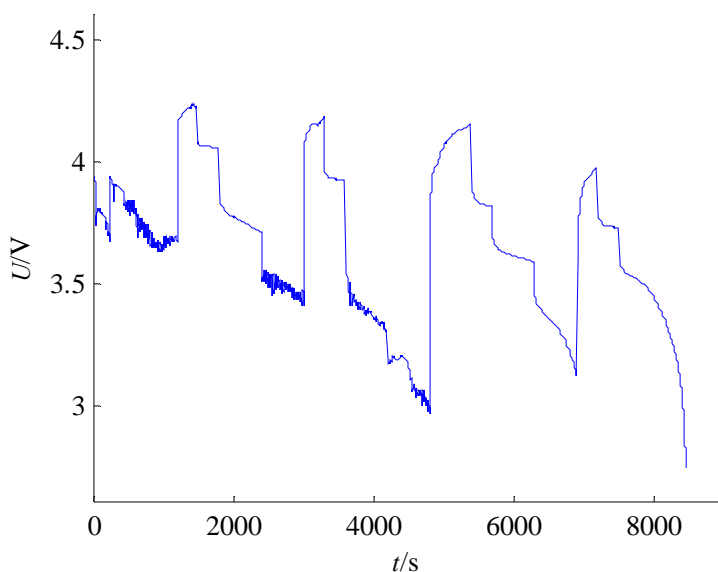


图 2-9 DST 工况测试故障数据集

在不同的老化工况下电池的总循环次数如表 2-3 所示，电池的损失容量数据随循环次数的变化如图 2-10，不同的数据点表示不同的工况条件，每个电池的剩余容量都在 50% 以下。由图 2-10可知，电池的容量随循环次数增长在逐渐降低。不同老化工况对寿命衰减速度有不同程度的显著影响，随温度升高，容量衰减加快；充放电倍率越大，容量衰减也越快。

不同循环次数下的 1C 恒流放电曲线如图 2-11所示，随着循环次数的增加，电池放电曲线的整体趋势不变，但是逐渐向左偏移，放电截止点降低，初始电势也逐渐降低。

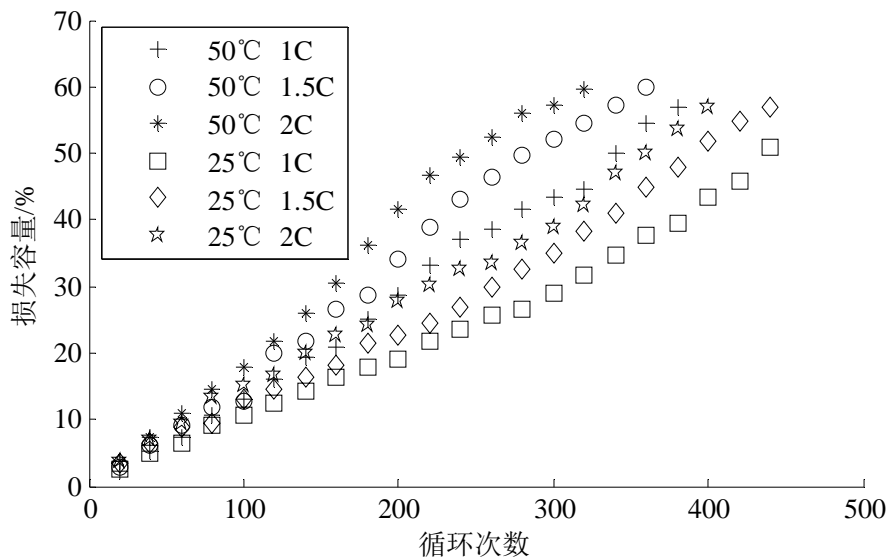


图 2-10 电池容量结果

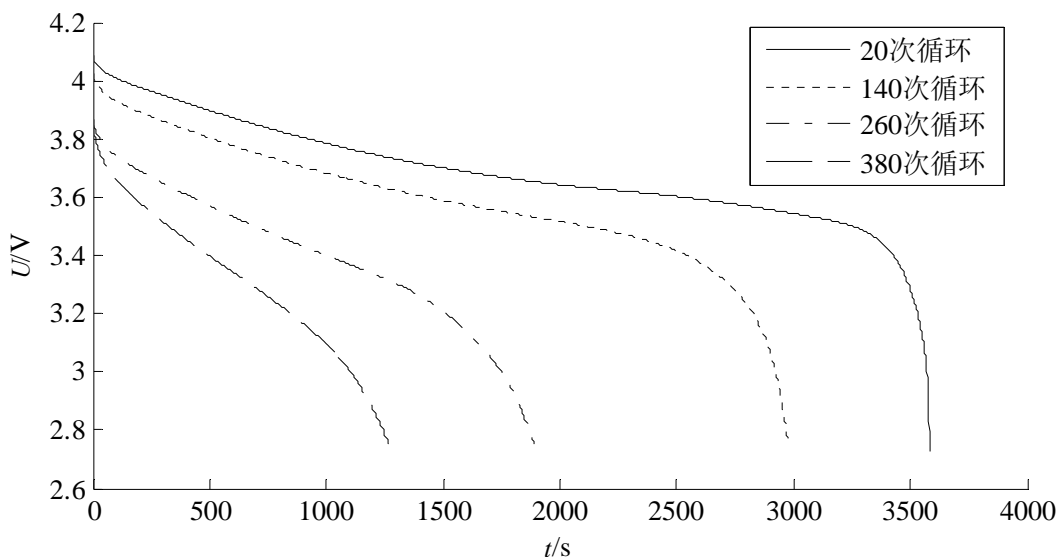


图 2-11 电池不同循环次数下的放电曲线

2.5 本章小结

本章提出了一种新的电池筛选方法，以内阻、容量、恒流恒压容量比、ICA 曲线相变点和放电曲线面积作为表征电池一致性的特征向量，采用 FCM 算法从 40 节电池中分类出一致性较好的 12 节电池用于电池实验。通过对影响电池老化因素的分析，设计电池寿命实验系统和实验方案。实验方案包括电池在两个温度和三个充放电倍率下的循环寿命实验和每 20 次循环后不同温度下的标准测试实验：DST 工况测试、恒流充放电测试和标准容量测试。标准测试实验记录的数据集作为电池的老化研究数据集。实验历时三个半月，得到了电池的几十组实验数据集。实验结果表明不同的老化工况对电池容量的衰减有显著影响。

第3章 锂离子电池等效电路模型结构与参数形式优化

等效电路模型是指采用电路元件来描述电池内部的电现象和动态特性的模型，能够用来描述电池的外部特性和内部特性，外部特性包括环境温度、充放电电流、端电压等，内部特性包括电池的内阻、*SOC* 等。研究常用的等效电路模型结构和参数形式，根据不同温度下的 *DST* 工况数据进行模型的参数辨识和模型仿真效果的评估，综合考虑模型精确度、复杂度和鲁棒性，实现了适用于具体材料型号电池的仿真模型的结构和参数优化。

3.1 电池等效电路常用模型结构与参数形式

电池等效电路模型通常包含开路电压、内阻和 *RC* 网络^[23-27]。电池的开路电压采用电压源描述。内阻可以描述电子和离子运动的难易程度。*RC* 网络可以描述极化作用。电池内部的电化学反应包括电极与电解液和电解液内部的反应。在电极与电解液之间主要发生两种反应：一是电极上的离子移动到电解液中，使电极带负电荷；二是电解液中的离子移动到电极上，使其带正电荷。在电极表面与贴近电极的电解液中，各带数量相同、符号相反的电荷，形成了双电层，双电层具有电容的特性，可以等效为电容元件。当电压施加到电容两端时，电容内部会积累电荷，产生极化作用，将去极化作用等效为电阻，则电池的“极化-去极化”过程可以用电阻电容并联的 *RC* 网络来模拟。

3.1.1 等效电路模型的结构

综合参考多种不同的等效电路模型，选择较为常用的十种模型结构进行研究，如图 3-1 所示。模型 1 的结构最简单，只包括一个电压源和一个等效内阻，内阻与温度、*SOC* 和充放电方向有关；模型 2 和模型 3 模型分别加入了零状态滞后和一状态滞后环节，滞后效应描述由于电池在充放电过程中锂离子扩散的不均匀引起的开路电压的变化；模型 4 在模型 1 的基础上加入了电阻电容并联的 *RC* 网络，即一阶 *RC* 模型，又称为 *Thevenin* 模型，此模型能够反映电极与溶液间的极化作用，可以较精确地描述电池的动态行为；模型 5 在模型 4 的基础上加入了一状态滞后环节；模型 6 和模型 8 是在一阶 *RC* 模型的基础上增加 *RC* 网络的阶数，理论上能够增加电池模型的精确度，同时模型复杂度的增加也会导致计算时间的增加；模型 7 和模型 9 在二阶和三阶 *RC* 模型的基础上分别加入了状态滞后环节；模型 10 是《PNGV 电池试验手册》提出的 PNGV 模型，电容 C_0 用于描述于电流的积累引起的端电压改变。十种模型都考虑到了电池的运行温度、*SOC* 和电流的作用，也考虑了电池的滞后环节。模型方程及描述如表 3-1。

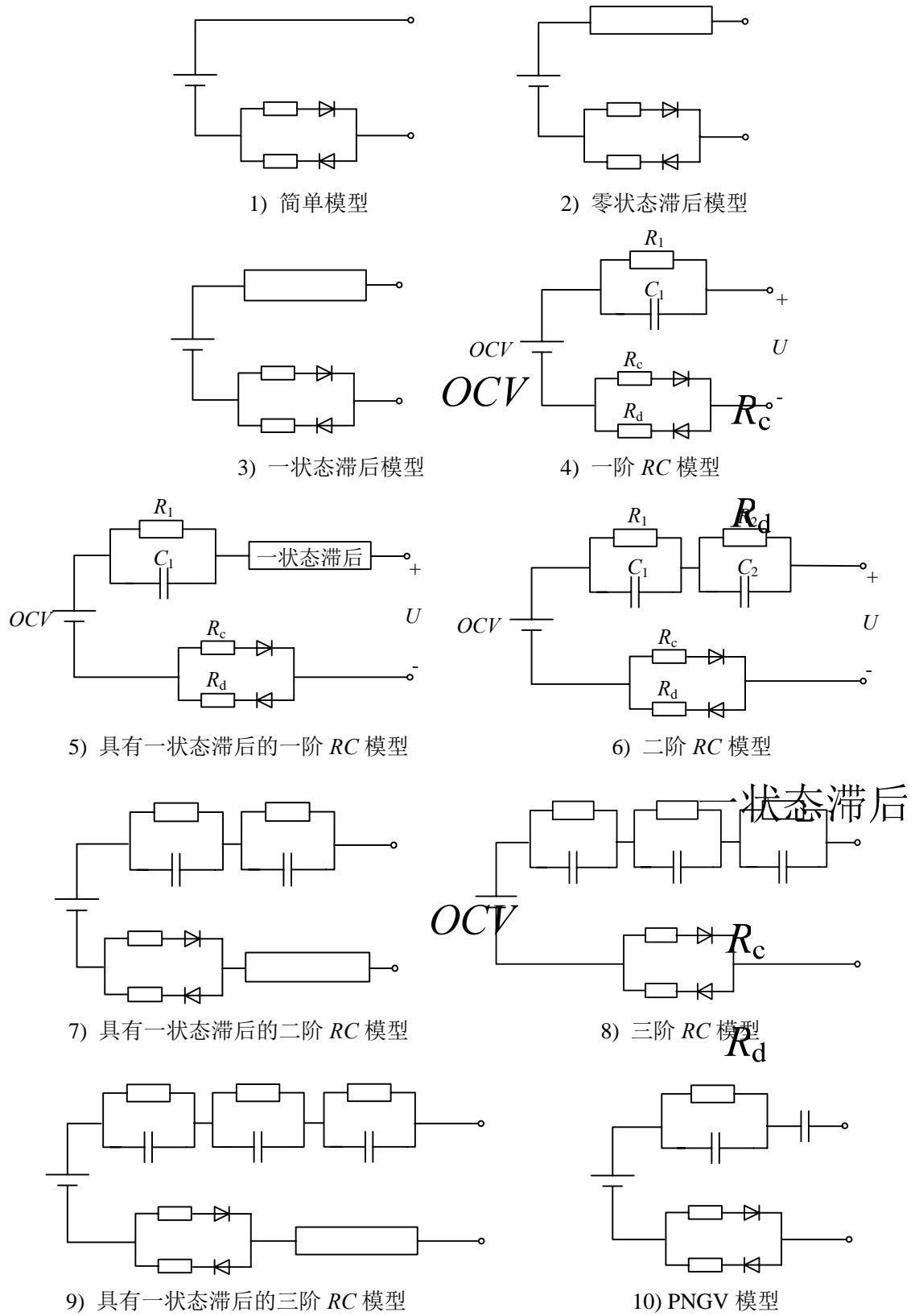


图 3-1 十种常用等效电路模型

表 3-1 十种常用等效电路模型方程及描述

类型	方程及描述
(1) 简单模型 ^[23]	$U_k = OCV(z_k) - R_0 I_k$ <p>式中 U_k、z_k 和 I_k 分别为电池终端电压、SOC 和电流。电池充电时 R_0 为 R_c，放电时 R_0 为 R_d。需要优化的变量参数为 $\theta = [R_c, R_d]$</p>
(2) 零状态滞后模型 ^[23]	$U_k = OCV(z_k) - R_0 I_k - s_k M, \quad s_k = \begin{cases} 1, & I_k > \varepsilon, \\ -1, & I_k < -\varepsilon, \\ s_{k-1}, & I_k \leq \varepsilon. \end{cases}$ <p>式中 M 是描述滞后程度的常数，ε 是很小的整数 需要优化的变量 $\theta = [R_c, R_d, M]$</p>
(3) 一状态滞后模型 ^[23]	$h_{k+1} = \exp(- \lambda I_k \Delta t) h_k + [1 - \exp(- \lambda I_k \Delta t)] H$ $U_k = OCV(z_k) - R_0 I_k + h_k$ <p>式中 h_k 是滞后电压，λ 是衰减因子，H 是滞后参数 需要优化的变量 $\theta = [R_c, R_d, \lambda, H]$</p>
(4) 一阶RC模型 ^[24]	$U_{1,k+1} = \exp(-\Delta t / \tau_1) U_{1,k} + R_1 [1 - \exp(-\Delta t / \tau_1)] I_k$ $U_k = OCV(z_k) - R_0 I_k - U_{1,k}$ <p>式中 U_1 和 $\tau_1 = R_1 C_1$ 分别是 RC 网络的电压和时间常数， 优化变量参数为 $\theta = [R_c, R_d, R_1, \tau_1]$</p>
(5) 具有一状态滞后的一阶RC模型 ^[44]	$U_k = OCV(z_k) - R_0 I_k - U_{1,k} + h_k$ <p>需要优化的变量 $\theta = [R_c, R_d, R_1, \tau_1, \lambda, H]$</p>
(6) 二阶RC模型 ^[24,25]	$U_k = OCV(z_k) - R_0 I_k - U_{1,k} - U_{2,k}$ <p>式中 U_2 和 $\tau_2 = R_2 C_2$ 分别是第二个 RC 网络的电压和时间常数 优化变量参数为 $\theta = [R_c, R_d, R_1, \tau_1, R_2, \tau_2]$</p>
(7) 具有一状态滞后的二阶RC模型 ^[45]	$U_k = OCV(z_k) - R_0 I_k - U_{1,k} - U_{2,k} + h_k$ <p>优化变量参数为 $\theta = [R_c, R_d, R_1, \tau_1, R_2, \tau_2, \lambda, H]$</p>
(8) 三阶RC模型 ^[25]	$U_k = OCV(z_k) - R_0 I_k - U_{1,k} - U_{2,k} - U_{3,k}$ <p>式中 U_3 和 $\tau_3 = R_3 C_3$ 分别是第三个 RC 网络的电压和时间常数， 优化变量参数为 $\theta = [R_c, R_d, R_1, \tau_1, R_2, \tau_2, R_3, \tau_3]$</p>
(9) 具有一状态滞后的三阶RC模型 ^[45]	$U_k = OCV(z_k) - R_0 I_k - U_{1,k} - U_{2,k} - U_{3,k} + h_k$ <p>优化变量参数为 $\theta = [R_c, R_d, R_1, \tau_1, R_2, \tau_2, R_3, \tau_3, \lambda, H]$</p>
(10) PNGV模型 ^[46]	$U_k = OCV(z_k) - R_0 I_k - U_{1,k} + \frac{1}{C_0} \int I_k dt$ <p>优化变量参数为 $\theta = [R_c, R_d, R_1, \tau_1, C_0]$</p>

3.1.2 模型的参数描述

3.1.2.1 开路电压

电池的开路电压(Open Circuit Voltage, 简称OCV)与SOC相关, 受温度影响不大。电池在 0.02C小倍率充放电时, 可以忽略内部的极化效应, 对电池充放电数据取平均值可以抵消充放电内阻的影响^[8,11,15]。对 12 节锂离子电池分别进行 0.02C小倍率充放电, 测得其端电压随时间变化的充放电数据, 并转化为端电压随SOC变化的数据。SOC采用剩余可用容量与总的可用容量比值表示^[8]:

$$SOC = \frac{\text{剩余可用容量}}{\text{总的可用容量}} = 1 - \frac{\int I_d dt}{Q} = \frac{\int I_c dt}{Q} \quad (3-1)$$

根据 0.02C小倍率充放电过程中的电压数据, 利用插值法获取平均电压, 可以得到电池的OCV数据, 开路电压数据如图 3-2所示。

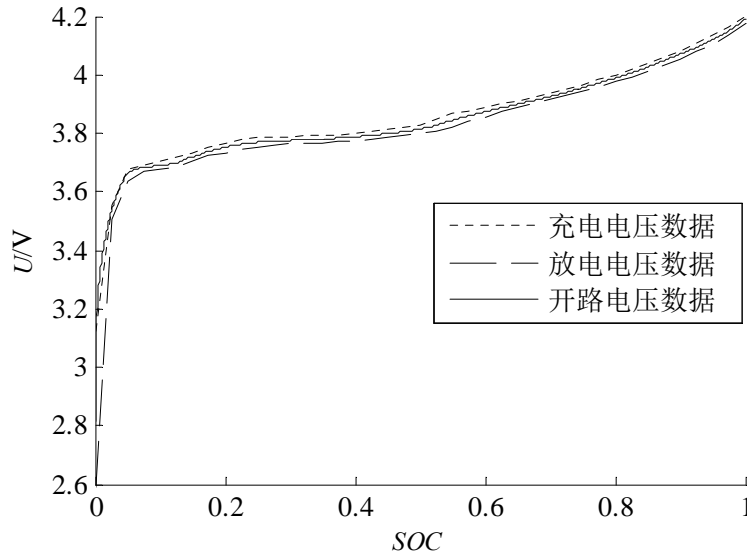


图 3-2 开路电压数据

可以采用表格和解析函数两种形式描述十种等效电路模型的开路电压, 利用表格法描述时, 需要记录大量的数据, 因此会造成查找过程麻烦, 并且占用大量的空间, 因此采用有利于数值计算的解析函数法描述。表 3-2中列出了锂离子电池较为常用的六种OCV解析函数。首先对 12 节测试电池的OCV数据取平均值, 采用非线性最小二乘法算法进行拟合, 采用实测电压和解析函数输出电压之间的均方根误差描述拟合误差, 拟合误差结果如图 3-3所示。可以看到对于该锂离子电池, 函数形式 5 的拟合误差最小, 均方根误差为 0.83mV, 图 3-4为实测电压数据与拟合电压数据, 求得的拟合参数如表 3-3所示。

所以开路电压函数为 3-2, z 表示SOC:

$$OCV = c_0 z^6 + c_1 z^5 + c_2 z^4 + c_3 z^3 + c_4 z^2 + c_5 z + c_6 \quad (3-2)$$

表 3-2 开路电压解析函数

序号	开路电压函数及简要描述(式中 OCV 和 z 分别为开路电压和 SOC)	
(1)	$OCV = c_0 - c_1 / z - c_2 z + c_3 \ln(z) + c_4 \ln(1 - z)$ ^[23]	优化变量: $\theta = [c_0, c_1, c_2, c_3, c_4]$
(2)	$OCV = c_0 + c_1 z + c_2 (1 - e^{-c_3 z}) + c_4 (1 - e^{-c_5 z})$ ^[45]	优化变量: $\theta = [c_0, c_1, c_2, c_3, c_4, c_5]$
(3)	$OCV = c_0 e^{-c_1 z} + c_2 + c_3 z + c_4 z^2 + c_5 z^3$ ^[47]	优化变量: $\theta = [c_0, c_1, c_2, c_3, c_4, c_5]$
(4)	$OCV = c_0 z^n + c_1 z^{n-0.5} + \dots + c_{2n-1}$ ^[48]	优化变量: $\theta = [c_0, c_1, \dots, c_{2n-1}]$
(5)	$OCV = c_0 z^6 + c_1 z^5 + c_2 z^4 + c_3 z^3 + c_4 z^2 + c_5 z + c_6$ ^[45]	优化变量: $\theta = [c_0, c_1, c_2, c_3, c_4, c_5, c_6]$
(6)	$OCV = c_0 + c_1 / z + c_2 / z^2 + \dots + c_n / z^n$ ^[47]	优化变量: $\theta = [c_0, c_1, \dots, c_n]$

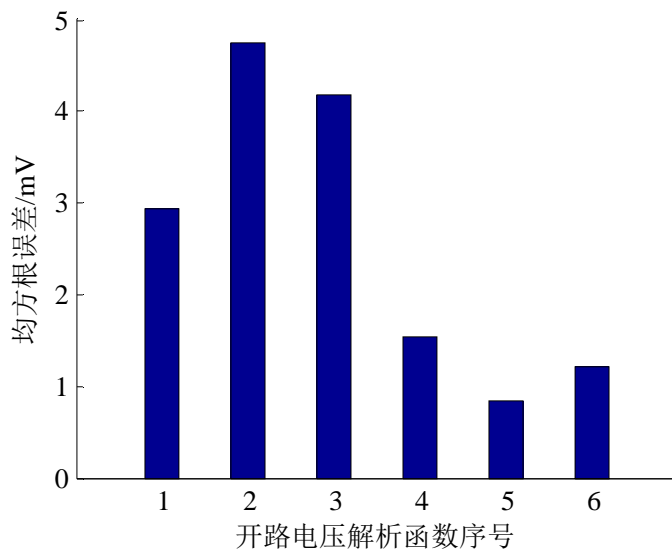


图 3-3 开路电压函数的均方根误差

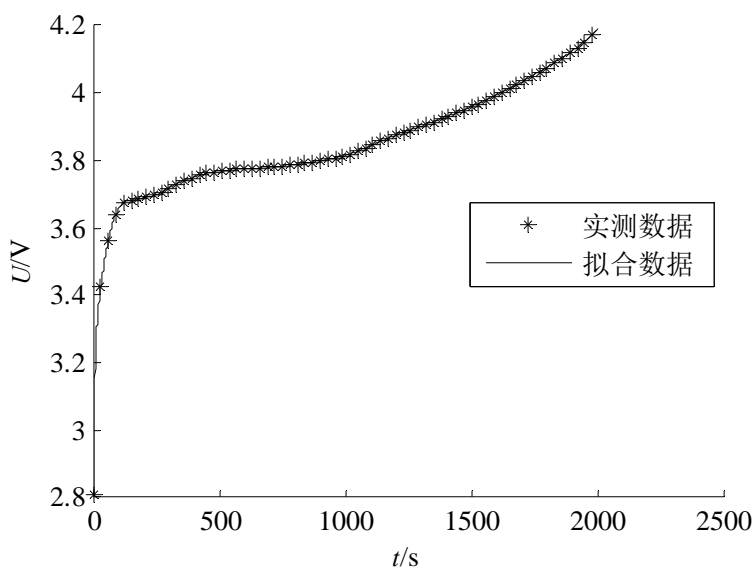


图 3-4 实测数据与拟合数据对比

表 3-3 拟合得到的参数值

参数	c_0	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6
取值	3.3149	7.3109	-45.3192	134.9024	-203.9276	152.6008	-44.7212

3.1.2.1 模型参数描述

用于描述内阻 R 和 RC 环节的三种常用的解析函数有多项式形式^[45]、指数形式^[47]和幂函数形式^[48]，如 表 3-4所示，表达式中不包含性能温度对参数的影响。实际过程中，在不同性能温度下，模型参数变化很大，参考文献[23-25]表达式中加入指数函数引入性能温度的影响。为了减小参数优化的复杂度，电阻 R 采用同一类函数，滞后环节采用线性函数的形式，模型 10 中的电容 C_0 采用指数函数形式。用于优化的参数表达式如 表 3-5所示。模型中的每个参数都是由多个未知系数表示的。

表 3-4 解析模型的常用表达式

序号	类型	函数及简要描述(f 和 z 分别为模型参数和 SOC)
(1)	多项式型	$f = c_n z^n + c_{n-1} z^{n-1} + \dots + c_0$
(2)	指数型	$f = c_1 e^{-c_2 z} + c_0$
(3)	幂函数型	$f = c_1 z^{c_2} + c_0$

表 3-5 参数表达式

序号	参数形式		
(1)	$R_0 = (a_3 z^3 + a_2 z^2 + a_1 z + a_0) e^{-a_4 / RT_0}$ $\tau_{1,2,3} = (a_{13} z^3 + a_{12} z^2 + a_{11} z + a_{10}) e^{-a_{14} / RT_0}$	$R_{1,2,3} = (a_8 z^3 + a_7 z^2 + a_6 z + a_5) e^{-a_9 / RT_0}$ $H = (a_{16} z + a_{15}) e^{-a_{17} / RT_0}$	$\lambda = a_{18}$
(2)	$R_0 = (a_3 z^3 + a_2 z^2 + a_1 z + a_0) e^{-a_4 / RT_0}$ $\tau_{1,2,3} = (a_{11} z^{a_{12}} + a_{10}) e^{-a_{13} / RT_0}$	$R_{1,2,3} = (a_8 z^3 + a_7 z^2 + a_6 z + a_5) e^{-a_9 / RT_0}$ $H = (a_{15} z + a_{14}) e^{-a_{16} / RT_0}$	$\lambda = a_{17}$
(3)	$R_0 = (a_3 z^3 + a_2 z^2 + a_1 z + a_0) e^{-a_4 / RT_0}$ $\tau_{1,2,3} = (a_{11} e^{-a_{12} z} + a_{10}) e^{-a_{13} / RT_0}$	$R_{1,2,3} = (a_8 z^3 + a_7 z^2 + a_6 z + a_5) e^{-a_9 / RT_0}$ $H = (a_{15} z + a_{14}) e^{-a_{16} / RT_0}$	$\lambda = a_{17}$
(4)	$R_0 = (a_1 e^{-a_2 z} + a_0) e^{-a_3 / RT_0}$ $\tau_{1,2,3} = (a_9 e^{-a_{10} z} + a_8) e^{-a_{11} / RT_0}$	$R_{1,2,3} = (a_5 e^{-a_6 z} + a_4) e^{-a_7 / RT_0}$ $H = (a_{13} z + a_{12}) e^{-a_{14} / RT_0}$	$\lambda = a_{15}$
(5)	$R_0 = (a_1 e^{-a_2 z} + a_0) e^{-a_3 / RT_0}$ $\tau_{1,2,3} = (a_9 z^{a_{10}} + a_8) e^{-a_{11} / RT_0}$	$R_{1,2,3} = (a_5 e^{-a_6 z} + a_4) e^{-a_7 / RT_0}$ $H = (a_{13} z + a_{12}) e^{-a_{14} / RT_0}$	$\lambda = a_{15}$
(6)	$R_0 = (a_1 e^{-a_2 z} + a_0) e^{-a_3 / RT_0}$ $\tau_{1,2,3} = (a_{11} z^3 + a_{10} z^2 + a_9 z + a_8) e^{-a_{12} / RT_0}$	$R_{1,2,3} = (a_5 e^{-a_6 z} + a_4) e^{-a_7 / RT_0}$ $H = (a_{14} z + a_{13}) e^{-a_{15} / RT_0}$	$\lambda = a_{16}$

表3-5(续表)

(7)	$R_0 = (a_1 z^{a_2} + a_0) e^{-a_3 / RT_0}$	$R_{1,2,3} = (a_5 z^{a_6} + a_4) e^{-a_7 / RT_0}$	
	$\tau_{1,2,3} = (a_9 z^{a_{10}} + a_8) e^{-a_{11} / RT_0}$	$H = (a_{13} z + a_{12}) e^{-a_{14} / RT_0}$	$\lambda = a_{15}$
(8)	$R_0 = (a_1 z^{a_2} + a_0) e^{-a_3 / RT_0}$	$R_{1,2,3} = (a_5 z^{a_6} + a_4) e^{-a_7 / RT_0}$	
	$\tau_{1,2,3} = (a_9 e^{-a_{10} z} + a_8) e^{-a_{11} / RT_0}$	$H = (a_{13} z + a_{12}) e^{-a_{14} / RT_0}$	$\lambda = a_{15}$
(9)	$R_0 = (a_1 z^{a_2} + a_0) e^{-a_3 / RT_0}$	$R_{1,2,3} = (a_5 z^{a_6} + a_4) e^{-a_7 / RT_0}$	
	$\tau_{1,2,3} = (a_{11} z^3 + a_{10} z^2 + a_9 z + a_8) e^{-a_{12} / RT_0}$	$H = (a_{14} z + a_{13}) e^{-a_{15} / RT_0}$	$\lambda = a_{16}$

3.2 锂离子电池模型的参数辨识

在每个等效电路模型中，模型的参数都是由解析函数来表示的，具有较多的未知系数需要辨识。辨识的结果关系到仿真模型的准确性和老化模型中参数趋势的分析。遗传算法^[29]是一类具有较强的全局搜索能力的参数辨识工具，但是当搜索范围较大时，计算时间长、负担大，而且容易陷入局部最优。虽然电池的充放电内阻可以在电池手册中查到近似的取值范围，但是RC环节和滞后环节中的系数取值范围没有精确地定义，需要在较宽松的范围中搜索，因此采用遗传算法进行参数辨识的效果较差，所以考虑加入计算速度较快的序列二次规划(Sequential Quadratic Programming, 简称SQP)算法^[49]。本课题中针对遗传算法早熟收敛特点，对其进行了改进。改进的遗传算法结合SQP算法作为锂离子电池参数辨识的算法。

3.2.1 改进遗传算法

遗传算法来源于达尔文进化论与孟德尔遗传学，具有全局寻优和隐含并行性的优点，但存在早熟收敛的缺陷，因此在算法中需要引入灾变算子，考虑了种群进化能力和差异度的概念。

假设考虑需要优化的问题为：

$$\begin{cases} \min f(X) \\ X = (x_1, x_2, \dots, x_{N_d}) \in S \subseteq \mathbf{R}^{N_d} \end{cases} \quad (3-3)$$

其中 X 为辨识变量，采用实值编码，内含 N_d 个需要辨识的系数； S 为辨识空间，有：

$$S = [Lower_1, Upper_1] \times [Lower_2, Upper_2] \times \dots \times [Lower_{N_d}, Upper_{N_d}] \quad (3-4)$$

$Lower$ 和 $Upper$ 分别为各辨识系数的搜索空间下界与上界。

种群 X 包含 N_i 个具有 N_d 维系数的个体，则第 g 代第 i 个个体表示为：

$$X_i(g) = (x_{i,1}, x_{i,2}, \dots, x_{i,j}, \dots, x_{i,N_d})(g) \quad i = 1, 2, \dots, N_i \quad x_{i,j} \in \mathbf{R} \quad (3-5)$$

定义 $\overline{x_{i,j}(g)}$ 和 $\sigma(X(g))$ 分别为种群内第 j 个辨识参数的均值和种群个体分布方差，有：

$$\overline{x_{i,j}(g)} = \frac{1}{N_i} \sum_{i=1}^{N_i} x_{i,j}(g) \quad (3-6)$$

$$\sigma(X(g)) = \frac{1}{N_i - 1} \sqrt{\sum_{i=1}^{N_i} \sum_{j=1}^{N_d} (x_{i,j}(g) - \overline{x_{i,j}(g)})^2} \quad (3-7)$$

则其规范化处理后的值：

$$\sigma'(X(g)) = \frac{\sigma(X(g))}{\sqrt{\sum_{j=1}^{N_d} (Upper_j^g - Lower_j^g)^2}} \quad (3-8)$$

作为种群的多样性测度， $0 < \sigma'(X(g)) \leq 1$ 。该值越接近 1，表示各系数的取值分布性越好，多样性越强；反之该值越接近 0，表示种群中个体越相似，多样性越弱。

将第 g 代的种群 $X(g)$ 中最优个体记为 $X_b(g)$ ，则种群进化能力 $E(X(g), \tau)$ 可用下式表示：

$$E(X(g), \tau) = \frac{f(X_b(g - \tau)) - f(X_b(g))}{\tau} \quad (3-9)$$

其中 τ 为与进化代数相关的正实数，本课题取 $\tau=5$ 。进化能力测度是一个绝对的值，取决于目标函数，不同的目标函数其进化能力值可能会有很大的不同。

采用加大变异率的方式实现灾变操作。进化进行至第 20 代之后，当种群多样性或进化能力符合如下三个条件之一时执行灾变操作，方法为：从下一代开始连续 5 代的变异概率加倍，10 代之内不再进行灾变操作，同时再将算法的最大遗传代数加 10。

条件 1：种群近 10 代进化能力均为 0，即：

$$\sum_{t=g-10}^g E(X(t), \tau) = 0 \quad (t > 20) \quad (3-10)$$

条件 2：种群近 20 代进化能力均值不足总进化能力均值的 1%，即：

$$\frac{\sum_{t=g-20}^g E(X(t), \tau)}{20} < 0.01 \times \frac{\sum_{t=1}^g E(X(t), \tau)}{g} \quad (t > 20) \quad (3-11)$$

条件 3：种群近 10 代的差异度均值低于近 10~20 代均值的 20%，即：

$$\frac{\sum_{t=g-10}^g \sigma'(X(t))}{10} < 0.2 \times \frac{\sum_{t=g-20}^{g-10} \sigma'(X(t))}{10} \quad (t > 20) \quad (3-12)$$

上述三个灾变条件所表示的情况分别为：种群最佳个体长时间占优、最佳个体的变化缓慢和种群个体趋于相同。这几种情况均反映出种群搜索能力下降，加大变异率有益于产生新的个体，增强种群搜索能力。算法实现过程如图 3-5。

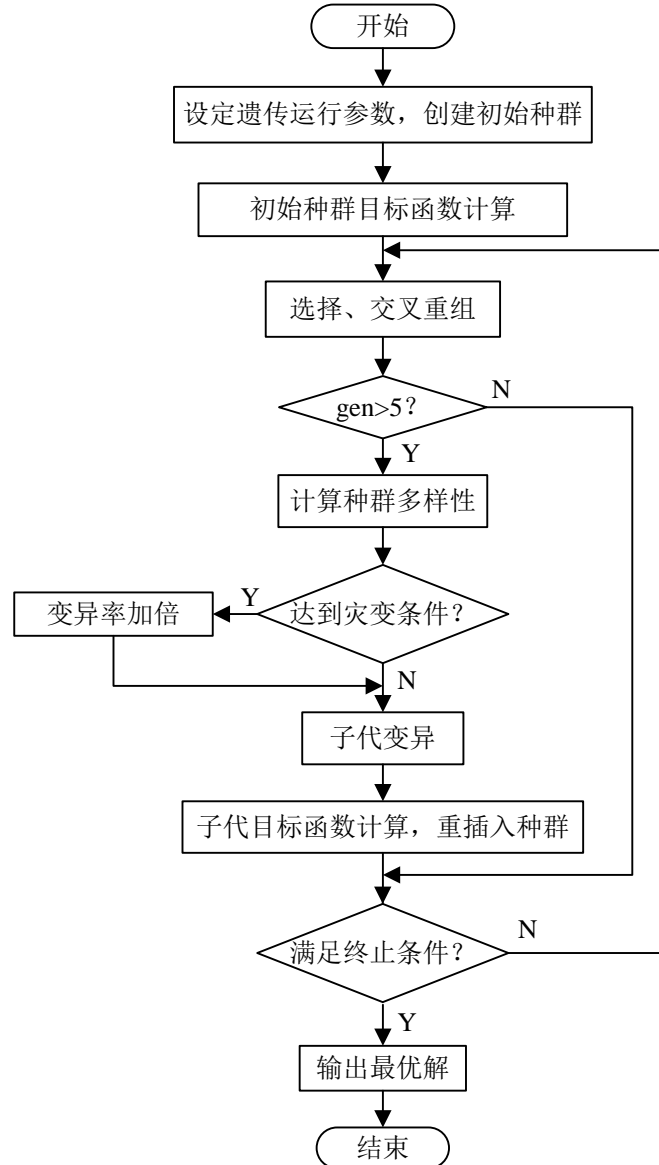


图 3-5 改进遗传算法流程图

3.2.2 序列二次规划算法

SQP 算法通常应用于解决非线性规划问题，基本思想为：采用拉格朗日二次近似，将原始的非线性问题转变为多个二次规划子问题，在近似解处求取最优

值。首先给定模型的初始解，根据二次规划子问题确定搜索方向，采用迭代寻优，找到模型的最优解。

原始非线性规划问题描述为：

$$\begin{cases} \min f(x) \\ G_i(x) = 0 & i = 1, \dots, m_e \\ G_j(x) \leq 0 & j = m_e + 1, \dots, m \end{cases} \quad (3-13)$$

其中 $f(x)$ 为非线性的目标函数， x 为需要辨识的系数， $G(x)$ 为非线性约束函数， $G(x) = [g_1(x), g_2(x), \dots, g_m(x)]$ ， m_e 是描述公式(3-13)中约束函数的等式与不等式的分界值。 $f(x)$ ， $G(x)$ 都是可微的。拉格朗日函数描述为：

$$L(x, \lambda, u) = f(x) + \sum_{i=1}^{m_e} \lambda_i g_i(x) + \sum_{j=m_e+1}^m u_j g_j(x) \quad (3-14)$$

通过拉格朗日二次近似线性化二次规划问题，描述为：

$$\begin{cases} \min 0.5d^T H_k d + \nabla f(x)^T d \\ \nabla g_i(x)^T d + g_i(x) = 0 & i = 1, \dots, m_e \\ \nabla g_j(x)^T d + g_j(x) \leq 0 & j = m_e + 1, \dots, m \end{cases} \quad (3-15)$$

式中 d 代表搜索方向，迭代方程表示为：

$$x_{k+1} = x_k + d_k \quad (3-16)$$

∇ 代表梯度：

$$\nabla f(x) = \frac{df(x)}{dx} = \left[\frac{\partial f}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial f}{\partial x_n} \right] \quad (3-17)$$

$$\nabla g(x) = \frac{dg(x)}{dx} = \left[\frac{\partial g}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial g}{\partial x_n} \right] \quad (3-18)$$

矩阵 H_k 是(3-14)的正定拟牛顿近似：

$$H_k = H_{k-1} + \frac{q_k q_k^T}{q_k^T s_k} - \frac{H_{k-1} s_k s_k^T H_{k-1}^T}{s_k^T H_{k-1} s_k} \quad (3-19)$$

式中：

$$s_k = x_k - x_{k-1} \quad (3-20)$$

$$\begin{aligned} q_k = \nabla f(x_k) + \sum_{i=1}^{m_e} \lambda_i \nabla g_i(x_k) + \sum_{j=m_e+1}^m u_j \nabla g_j(x_k) - (\nabla f(x_{k-1}) \\ + \sum_{i=1}^{m_e} \lambda_i \nabla g_i(x_{k-1}) + \sum_{j=m_e+1}^m u_j \nabla g_j(x_{k-1})) \end{aligned} \quad (3-21)$$

SQP 算法具体流程为：

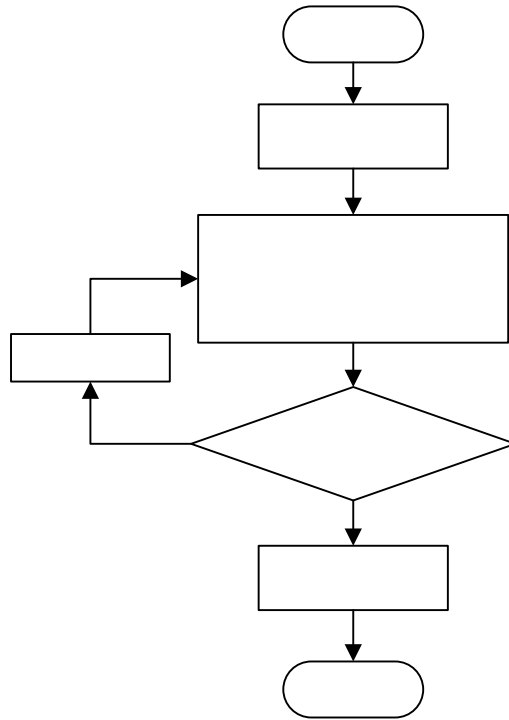


图 3-6 SQP 算法流程图

3.2.3 参数辨识算法实现

在电池进行循环寿命实验之前的标准测试中，分别在 30℃ 和 15℃ 下对筛选出的 12 节电池进行 DST 测试，在余下的电池中任取 6 节电池进行同样的 DST 测试，采集两个测试温度下电压、电流和电量的数据进行模型的参数辨识和比较。

电池参数辨识算法的实现：首先采用改进遗传算法，每个参数设定较大的搜索范围，选择如表 3-6 所示的算法参数，求得的模型均方根误差小于 30mV。输出数据为等效电路模型的参数值。目标函数为：

$$\begin{cases} \min(\sum_{m=1}^{12} 0.5(f_m(\theta_j) + f_m(\theta_i))) / 12 \\ f_m(\theta_j) = \sqrt{(\sum_{j=1}^N (u_j(\theta_j) - u_j^*(\theta_j))^2) / N} \end{cases} \quad (3-22)$$

其中 $f(\theta_i)$ 、 $f(\theta_j)$ 分别为 15℃ 和 30℃ 的均方根误差， θ 代表参数集， u_j 为实测电压， u_j^* 为仿真电压， m 为电池个数， N 为总数据点数。

表 3-6 改进遗传算法参数表

参数	种群个体数目	最大遗传代数	代沟	较差概率	变异概率	终止条件
取值	100	1000	0.8	0.8	0.2	30mV

之后，改进的遗传算法得到的最优的四个解作为序列二次规划算法的初始

值，算法的目标函数为(3-22)。设定算法结束条件为：迭代次数为 200 次或 $\|\nabla f(x_k)\| \leq 10^{-5}$ 。该算法能够较快地完成最优解的搜索，根据给定的四个较好的初始值，求得最优解。算法的流程如图 3-7所示。

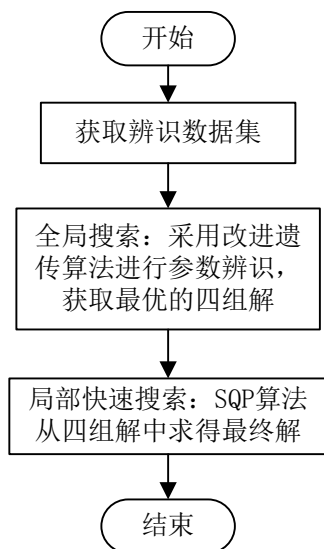


图 3-7 参数辨识算法流程图

3.3 等效电路模型的评估

12 节筛选电池作为参考电池，15℃和 30℃下的数据用作模型的辨识数据，另外 6 节电池的数据作为验证数据。提出一种新的评估指标，即从准确度、复杂度和鲁棒性上对模型进行综合评估。

参数辨识的输入数据为参考电池在两个温度下 DST 工况的 SOC、OCV 和电流、电压数据，辨识目标为实测电压与模型输出电压的均方根误差的均值，输出为每种模型的未知系数数据和误差，辨识算法如图 3-7。分别将十种模型结构和九种参数表达式进行组合，共计得到九十种等效电路模型，仿真与实测的均方根误差如图 3-8所示，横轴为图 3-1所示十种不同的等效电路模型结构，纵轴为均方根误差，九种不同的数据点表示表 3-5 参数表达式中不同的参数表达式。

由图 3-8中可以得出如下结论：

- (1) 前三种等效电路模型相比后面七种的辨识误差非常大，因此等效电路模型中需要加入反应极化现象的 RC 网络；
- (2) 随 RC 阶数的增加，模型的复杂度增大，辨识误差逐渐减小，说明增加 RC 阶数可以提高精度，但提高程度不大；
- (3) 状态滞后环节可以增加模型的精确度；
- (4) 加入电容的 PNGV 模型相比一阶 RC 模型，均方根误差近似，因此电容对电池模型的精确度影响不大；

(5) 相同的模型结构在不同的参数表达式下，模型的精确度也不同。编号为 5、6、9 的参数表达式精确度相对较为精确。

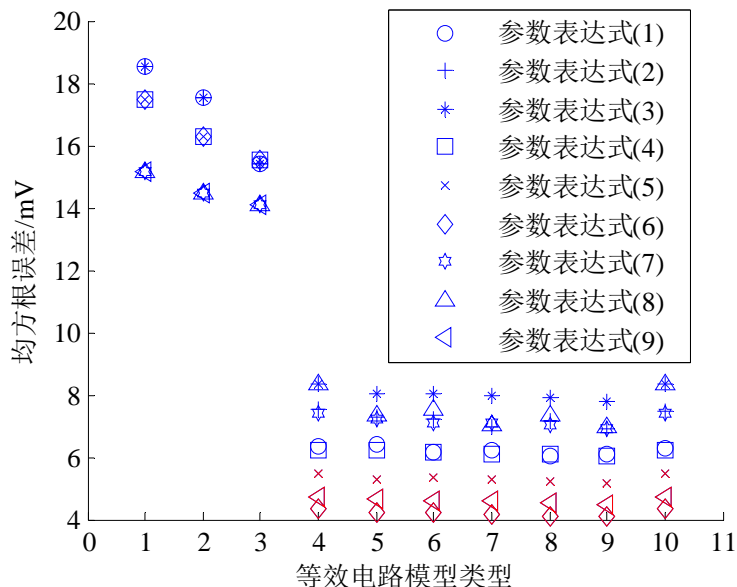


图 3-8 不同模型结构和参数形式的仿真误差

从图 3-8 中可以看出，选择辨识误差小于 6mV 的模型类型和参数表达式研究模型的鲁棒性，模型类型编号为 4~10，参数形式编号为 5、6、9，如图中红色数据点所示。

选择另外 6 节电池在两个温度下的数据集进行模型的验证，比较均方根误差的平均值，结果如图 3-9 所示。横轴为模型的类型，纵轴为实测电压与仿真电压的均方根误差的平均值，三种数据点代表参数表达式 5、6、9。

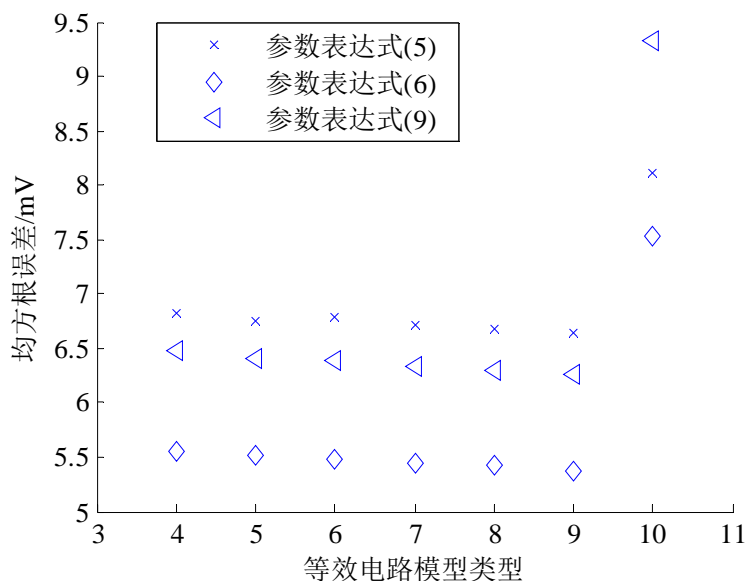


图 3-9 验证数据的均方根误差

由图 3-9 中可以得出如下结论：

- (1) 筛选电池的辨识误差与推广到其它 6 节电池的验证误差相比存在偏差，验证误差稍大于辨识误差；
- (2) 加入电容环节后模型的验证误差较大，其鲁棒性不好，其余模型的验证误差改变不大，鲁棒性较好；
- (3) 参数表达式 6 的模型精确度最高。

分别从模型的精确度、复杂度和鲁棒性进行比较，精确度即为辨识数据和验证数据的均方根误差，复杂度为参数辨识所消耗的时间，鲁棒性为分析该模型是否适用于另外 6 节电池，即比较模型在研究电池上的误差。

综合图 3-8 和图 3-9 可以得到的结论有：

- (1) 从模型结构的角度，没有加入 RC 网络的等效电路模型精确度很差，加入电容的 PNGV 模型对精确度的影响不大，加入一状态滞后能增加模型的精确度。因此模型中必须加入 RC 网络；
- (2) 从模型参数表达式的角度，表达式为 6 的模型在辨识数据和验证数据上的均方根误差都最小；
- (3) 从模型复杂度角度，对于参数表达式 6 的仿真时间为：表 3-1 中模型 4 为 21588s，模型 5 为 21602s，模型 6 为 31149s，模型 7 为 31249s，模型 8 为 43767s，模型 9 为 43812s。随着 RC 模型阶数的增加，复杂度增加，时间平均增加 34.48%。是否加入一状态滞后环节对模型的仿真时间影响不大；
- (4) 从模型精确度角度，随着 RC 阶数的增加，模型的精确度增大，但是增加幅度不大，对于参数表达式 6，表 3-1 中模型结构 5、7 和 8 相对辨识数据误差改进平均为 3.2%，相对验证数据模型误差改进平均为 2.4%；
- (5) 从模型鲁棒性角度，等效电路模型应同样适用于参考电池和验证电池。

综上所述，等效电路模型的结构越复杂，越能获得较高的精度，但需要耗费更多不必要的时间。带有一状态滞后的一阶 RC 模型的精度与其他更为复杂的 RC 模型相近，并且在验证电池上的误差与辨识电池近似，因此能够以最小的复杂度获得好的推广能力。最终选择的适用于所研究电池的模型结构如图 3-10 所示，表达式如表 3-7 所示。两个温度下模型输出数据与实测数据的结果如图 3-11 所示。

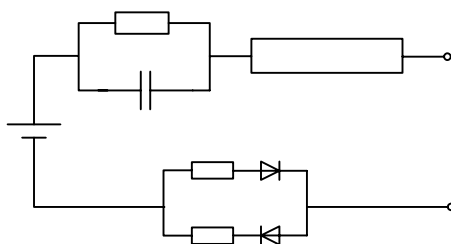


图 3-10 实验电池的最佳等效电路模型结构

表 3-7 最佳等效电路模型参数表达式

参数	表达式
OCV	$OCV = c_0 + c_1soc + c_2soc^2 + c_3soc^3 + c_4soc^4 + c_5soc^5 + c_6soc^6$
放电内阻	$R_d = (a_0e^{-a_1soc} + a_2)e^{-a_3/RT_0}$
RC 电阻	$R_1 = (a_4e^{-a_5soc} + a_6)e^{-a_7/RT_0}$
RC 时间常数	$\tau_1 = (a_8soc^3 + a_9soc^2 + a_{10}soc + a_{11})e^{-a_{12}/RT_0}$
充电内阻	$R_c = (a_{13}e^{-a_{14}soc} + a_{15})e^{-a_{16}/RT_0}$
滞后参数	$H = (a_{16}soc + a_{17})e^{-a_{18}/RT_0}$
衰减因子	$\lambda = a_{19}$

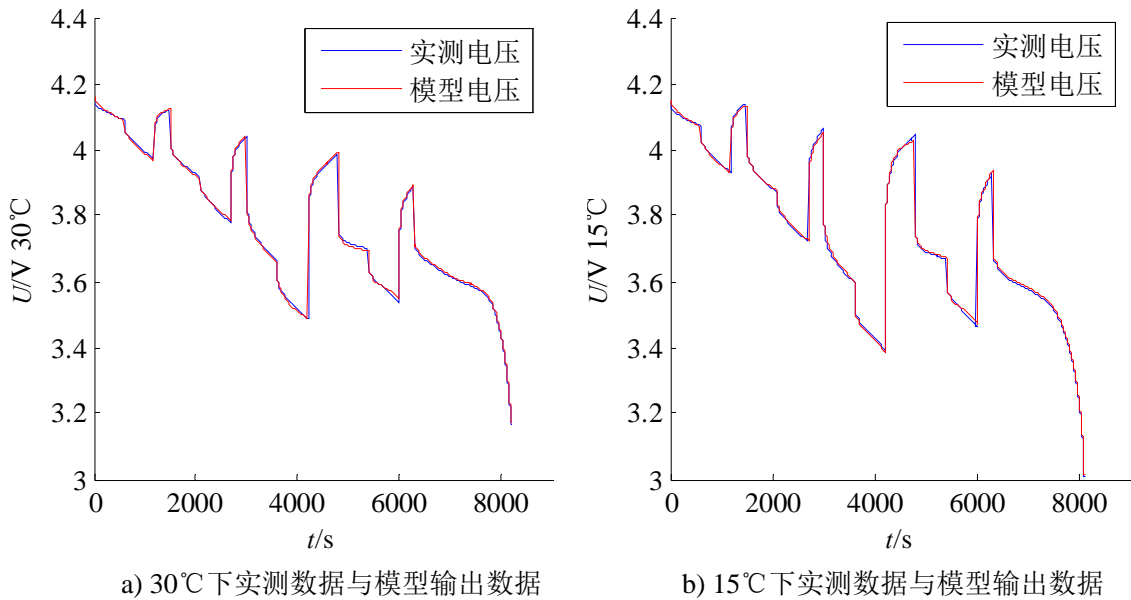


图 3-11 实测数据与模型输出数据对比

3.4 本章小结

本章对电池的等效电路模型和参数进行了优化，分析了等效电路模型的原理，综合研究了常用的十种等效电路模型结构，六种开路电压函数和九种参数函数，考虑 SOC 、温度对模型的影响。基于参考电池，结合改进的遗传算法和 SQP 算法进行 DST 数据的参数辨识，获得模型参数、辨识时间和辨识误差；选取误差小于 6mV 的模型，基于验证电池 DST 数据计算误差。在精确度即辨识误差和验证误差、复杂度即辨识时间和鲁棒性即验证误差对电池进行综合评估，选择带有一状态滞后的一阶 RC 等效电路模型结构和误差最小的参数表达式。

第4章 锂离子电池的老化模型研究

根据实验电池的最佳等效电路模型结构和参数表达式，对不同老化工况和老化阶段的 DST 工况数据集进行参数辨识，得到电池等效电路模型的参数系数数据。在锂离子电池老化模型的研究中，采用标准测试实验中的标称容量数据和参数系数数据，分别建立用于 SOC 修正的电池容量模型和等效电路参数系数基于外部工况的老化模型，该模型应能描述锂离子电池在不同老化工况和老化阶段的性能状态。在老化模型的建立过程中，引入析因分析的概念，通过析因分析确定对电池容量和参数系数影响较大的因素，消除对观测值影响不显著的因素，确定自变量。

4.1 析因分析概述

析因分析^[50,51]是指通过对不同影响因素对试验结果产生的波动值进行分析，找出主要的影响因素。理论上讲温度、循环次数和充放电倍率三个因素对电池的老化都具有影响，但是不一定对等效电路模型和容量模型中的每个参数系数都具有作用，为了确定每个因素分别对观测值的影响以及多个因素之间交互作用的影响，引入了析因分析。析因分析是统计学理论中的概念，通过对观测数据的方差分析来实现。

4.1.1 三因子模型及假设

在本课题中主要分析循环次数、放电倍率和温度对电池老化的影响。这三个因素为电池寿命衰减的主要因素，分别记为 A、B、C。其中因素 A 有 a 个变量，因素 B 有 b 个变量，因素 C 有 c 个变量。

三因子试验的模型假设为：

$$y_{ijkl} = u + \alpha_i + \beta_j + r_k + (\alpha\beta)_{ij} + (\alpha r)_{ik} + (\beta r)_{jk} + (\alpha\beta r)_{ijk} + \varepsilon_{ijkl} \quad (4-1)$$

$$i = 1, 2, \dots, a; j = 1, 2, \dots, b; k = 1, 2, \dots, c; l = 1, 2, \dots, n$$

其中， y 为观察值，类比我们关心的电池的某项性能指标或者模型参数； u 表示观察值 y 的总体平均水平；观察值 y 在总体平均水平 u 的基础上，还受到因素 A、B、C 附加效应的影响， α_i 、 β_j 、 r_k 分别代表因素 A、B、C 中的第 i 、 j 、 k 个变量对观察值 y 影响的附加效应， $(\alpha\beta)_{ij}$ 、 $(\alpha r)_{ik}$ 、 $(\beta r)_{jk}$ 分别表示因素 AB、AC 和 BC 对观察值 y 影响的两因素交互效应， $(\alpha\beta r)_{ijk}$ 为三因素的交互效应； l 表示实验次数； y_{ijkl} 为第 ijk 组中的第 l 个观察值； ε_{ijkl} 代表随机误差，假设服从正态分布 $N(0, \sigma^2)$ 。

模型假设的限制条件:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^a \alpha_i = 0, \sum_{j=1}^b \beta_j = 0, \sum_{k=1}^c r_k = 0 \\ \sum_{i=1}^a (\alpha\beta)_{ij} = 0, \sum_{j=1}^b (\alpha\beta)_{ij} = 0, \sum_{i=1}^a (\alpha r)_{ik} = 0 \\ \sum_{k=1}^c (\alpha r)_{ik} = 0, \sum_{j=1}^b (\beta r)_{jk} = 0, \sum_{k=1}^c (\beta r)_{jk} = 0 \\ \sum_{i=1}^a (\alpha\beta r)_{ijk} = 0, \sum_{j=1}^b (\alpha\beta r)_{ijk} = 0, \sum_{k=1}^c (\alpha\beta r)_{ijk} = 0 \end{cases} \quad (4-2)$$

确定某个影响因素是否能够对观测值造成影响，就是检验每个影响因素变量的效应是否均为 0，如果都为 0，则该因素的不同变量所对应的各组观测值的总体均数都相等，即该因素的作用不显著。检验因素 A、B、C 及两者和三者的交互效应是否起作用实际上就是检验各个附加效应是否均为 0。故原假设有七个，即：

- (1) 对因素 A, $H_{01}: \alpha_i = 0$; $H_{11}: \alpha_i$ 不全为零。
- (2) 对因素 B, $H_{02}: \beta_j = 0$; $H_{12}: \beta_j$ 不全为零。
- (3) 对因素 C, $H_{03}: r_k = 0$; $H_{13}: r_k$ 不全为零。
- (4) 对因素 A 和 B 的交互作用, $H_{04}: (\alpha\beta)_{ij} = 0$; $H_{14}: (\alpha\beta)_{ij}$ 不全为零。
- (5) 对因素 A 和 C 的交互作用, $H_{05}: (\alpha r)_{ik} = 0$; $H_{15}: (\alpha r)_{ik}$ 不全为零。
- (6) 对因素 B 和 C 的交互作用, $H_{06}: (\beta r)_{jk} = 0$; $H_{16}: (\beta r)_{jk}$ 不全为零。
- (7) 对因素 A、B、C 的交互作用, $H_{07}: (\alpha\beta r)_{ijk} = 0$; $H_{17}: (\alpha\beta r)_{ijk}$ 不全为零。

零。

4.1.2 构建 F 检验的统计量

析因分析的理论是根据多因素平方和公式、均方和自由度构建检验的统计量，根据 F 检验在显著性水平上的判定标准，通过查找 F 表判断各个因素的影响是否显著。

平方和公式为：

$$SS(T) = SS(A) + SS(B) + SS(C) + SS(AB) + SS(AC) + SS(BC) + SS(ABC) + SS(E) \quad (4-3)$$

将平方和 SS(T) 分解为 8 个部分 SS(A), SS(B), SS(C), SS(AB), SS(AC), SS(BC), SS(ABC) 和 SS(E)，分别反映因素 A、B、C 的组间差异，因素 AB、AC、BC 和 ABC 的交互效应以及随机误差的离散状况。计算公式为：

$$\left\{ \begin{aligned}
 SS(A) &= bcn \sum_{i=1}^a (\bar{y}_{i...} - \bar{y}_{....})^2, SS(B) = acn \sum_{j=1}^b (\bar{y}_{.j..} - \bar{y}_{....})^2, SS(C) = abn \sum_{k=1}^c (\bar{y}_{...k.} - \bar{y}_{....})^2 \\
 SS(AB) &= cn \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b (\bar{y}_{ij..} - \bar{y}_{i...} - \bar{y}_{.j..} + \bar{y}_{....})^2 \\
 SS(AC) &= bn \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^c (\bar{y}_{i.k.} - \bar{y}_{i...} - \bar{y}_{...k.} + \bar{y}_{....})^2 \\
 SS(BC) &= an \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c (\bar{y}_{.jk.} - \bar{y}_{.j..} - \bar{y}_{...k.} + \bar{y}_{....})^2 \\
 SS(ABC) &= n \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c (\bar{y}_{ijk.} - \bar{y}_{ij..} - \bar{y}_{i.k.} - \bar{y}_{.jk.} + \bar{y}_{i...} + \bar{y}_{.j..} + \bar{y}_{...k.} - \bar{y}_{....})^2 \\
 SS(E) &= \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \sum_{l=1}^n (\bar{y}_{ijkl} - \bar{y}_{ijk.})^2, SS(T) = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^c \sum_{l=1}^n (\bar{y}_{ijkl} - \bar{y}_{....})^2
 \end{aligned} \right. \quad (4-4)$$

$\bar{y}_{i...}$: 因素 A 在第 i 个变量下观测值的均值;

$\bar{y}_{....}$: $abcn$ 个观测值的平均值;

$\bar{y}_{.j..}$: 因素 B 在第 j 个变量下观测值的均值;

$\bar{y}_{...k.}$: 因素 C 在第 k 个变量下观测值的均值;

$\bar{y}_{ij..}$: 因素 A 在第 i 个变量下和因子 B 在第 j 个变量下观测值的均值;

$\bar{y}_{i.k.}$: 因素 A 在第 i 个变量下和因子 C 在第 k 个变量下观测值的均值;

$\bar{y}_{.jk.}$: 因素 B 在第 j 个变量下和因子 C 在第 k 个变量下观测值的均值;

$\bar{y}_{ijk.}$: 第 (ijk) 个处理组合的观测值的平均值。

由平方和与自由度可以计算出均方。自由度是指样本中独立变化的变量个数，平方和与观察值有关，均方是指平方和的平均值，即平方和除以相应自由度。利用均方值计算 F 检验值，均方的结构为：

$$\left\{ \begin{aligned}
 MS(A) &= \frac{SS(A)}{a-1}, MS(B) = \frac{SS(B)}{b-1}, MS(C) = \frac{SS(C)}{c-1} \\
 MS(AB) &= \frac{SS(AB)}{(a-1)(b-1)}, MS(AC) = \frac{SS(AC)}{(a-1)(c-1)}, MS(BC) = \frac{SS(BC)}{(b-1)(c-1)} \\
 MS(ABC) &= \frac{SS(ABC)}{(a-1)(b-1)(c-1)} \\
 MS(E) &= \frac{SS(E)}{abc(l-1)}
 \end{aligned} \right. \quad (4-5)$$

由于实验条件、时间、误差等制约，老化实验为单次重复实验，因此在析因分析中试验次数 $l=1$ ，不存在组内误差，则对于三因素析因分析不存在三因素交互作用，同样两因素分析中不存在两因素交互作用。误差的自由度表示为 abc 。

在统计学中， F 值指因素的均方值与误差均方值之比。以因素 A 为例， $MS(A)$ 与 $MS(E)$ 的比值即为 F 值，即：

$$F = \frac{MS(A)}{MS(E)} \quad (4-6)$$

其中 F 具有两个自由度： $\nu_1=a-1$ ， $\nu_2=abc$ 。 F 值的概率分布为 F 分布，其取值范围大于 0，平均值为 1。分布函数为：

$$F(F_\alpha) = P(F < F_\alpha) = \int_0^{F_\alpha} f(F) dF \quad (4-7)$$

因而 F 分布从 $F_\alpha \sim +\infty$ 的概率为

$$P(F \geq F_\alpha) = 1 - F(F_\alpha) = \int_{F_\alpha}^{+\infty} f(F) dF \quad (4-8)$$

F 值表示某个影响因素的方差与误差方差的比值。如果大于 $F_{0.05}$ ，说明 F 值在 0.05 的水平上显著，能够以 95%的可靠性推断出该影响因素的方差大于误差的方差，该方法称为 F 检验。在实际 F 检验时，计算观测值的 F 值，根据分子和分母的自由度 ν_1 、 ν_2 查 F 值附表得到 $F_{0.05}$ ，比较 F 值与 $F_{0.05}$ 得到 P 值。单次实验中所有因素的 F 检验值求取如表 4-1所示，可以判断各个因素对系数的影响。

表 4-1 单次实验的三因子分析表

方差来源	平方和	自由度	均方	F
因素 A	$SS(A)$	$a-1$	$MS(A)$	$MS(A)/MS(E)$
因素 B	$SS(B)$	$b-1$	$MS(B)$	$MS(B)/MS(E)$
因素 C	$SS(C)$	$c-1$	$MS(C)$	$MS(C)/MS(E)$
因素 AB	$SS(AB)$	$(a-1)(b-1)$	$MS(AB)$	$MS(AB)/MS(E)$
因素 AC	$SS(AC)$	$(a-1)(c-1)$	$MS(AC)$	$MS(AC)/MS(E)$
因素 BC	$SS(BC)$	$(b-1)(c-1)$	$MS(BC)$	$MS(BC)/MS(E)$
误差	$SS(E)$	abc	$MS(E)$	
总方差	$SS(T)$			

若 $F < F_{0.05}$ ，即 $P > 0.05$ ，不能否定 H_{01} ，该结果在统计学中表示该影响因素的各个变量对结果的差异不显著，表明因素 A 对观察值没有显著影响。

若 $F > F_{0.05}$ ，即 $P < 0.05$ ，则拒绝原假设 H_{01} ，表示该影响因素的各个变量对结果的差异显著，因素 A 对观察值有显著影响。

4.2 电池的容量模型

在公式(3-1)中 SOC 采用剩余可用容量与总的可用容量比值表示，因此需要知道电池当前的可用容量，通过建立容量模型对锂电池模型参数中的 SOC 进行修

正。在本课题中利用经验公式建立容量耗损和温度、充放电倍率、循环次数之间的关系表达式，采用析因分析描述表达式中系数的影响因素，确定影响显著的因素，利用非线性最小二乘法确定容量模型。

4.2.1 电池容量的近似模型

析因分析的目的是消除对观测值影响不显著的影响因子，使得在建立模型的时候能够减少变量，降低模型关系式的复杂程度。采用标准测试中 20~300 次循环数据的容量数据建立模型。表 4-2 是容量衰减与循环次数、充放电倍率和温度的析因分析结果。

表 4-2 容量衰减的析因分析

影响因素	平方和	自由度	均方	F 值	$F_{0.05}$	P
充放电倍率 C	2273876	2	1136938.4	8975.2	3.008	0
温度 T	438364.2	1	438364.2	3460.46	3.8544	0
循环次数 t	35187036.7	15	98014	773.73	1.1599	0
倍率与温度	60616.9	2	30308.5	239.26	3.008	0
倍率与次数	239902.8	30	334.1	2.64	1.1307	0
温度与次数	2635428.5	15	734.1	57.95	1.160	0
误差	90954.9	30	126.7			

由表 4-2 的析因分析结果可知，外界温度 T 、充放电倍率 C 和循环次数 t 及交互作用的 P 值都小于 0.05，对电池容量衰减都具有显著的影响。因此电池的容量衰减可以表示为：

$$Q_{loss} = f(t, T, C) \quad (4-9)$$

采用类似于阿伦尼乌斯^[3,13,16,22]的模型描述容量衰减，阿伦尼乌斯公式用于描述化学反应的进行，电池容量衰减过程伴随大量的化学反应，因此可以采用该公式来表述电池的容量。并且该公式在可靠性领域中，经常用来进行老化实验工况下寿命的定量评估。容量衰减公式描述为：

$$Q_{loss} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) t^z \quad (4-10)$$

式中 Q_{loss} 为损失容量， A 为指前因子， R 为气体常数， E_a 为活化能， z 为幂指数。两边取对数后得到：

$$\ln(Q_{loss}) = \ln(A) - \left(\frac{E_a}{RT}\right) + z \ln(t) \quad (4-11)$$

绘制出 $\ln(Q_{loss})-\ln(t)$ 的图像，如图 4-1 所示，在 25℃ 和 50℃ 下容量损失的对数值作为循环次数对数值的函数，图中的直线为在不同温度和放电倍率下的线性拟合结果。黑色的直线为 25℃ 下的拟合直线，红色的直线为 50℃ 下的拟合直

线。由公式(4-11)可知每条曲线的斜率就是幂指数 z ，截距值是与活化能 E_a 和指前因子 A 相关的。从图4-1中可以看出，同一温度下不同倍率的拟合直线是平行的，即直线的斜率近似，随温度升高，斜率增大。直线的截距是与温度和充放电倍率相关的参数。表4-3中给出了六种老化工况下的斜率和截距值，以及均方根误差，误差小于0.05，表明电池容量模型可以采用公式(4-10)来描述。

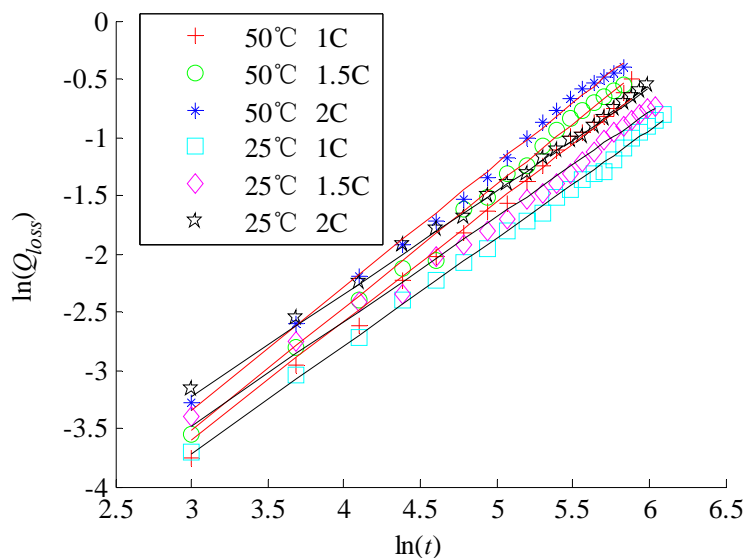


图 4-1 $\ln(Q_{loss})$ - $\ln(t)$ 图形

表 4-3 六种老化工况下拟合后的斜率、截距和误差

拟合值	25℃			50℃		
	1C	1.5C	2C	1C	1.5C	2C
斜率	0.9545	0.9477	0.9536	1.1156	1.1016	1.0871
截距	-5.948	-5.559	-5.334	-7.147	-7.02	-6.651
误差	0.043	0.026	0.037	0.008	0.024	0.031

4.2.2 容量参数分析

对锂离子电池容量模型(4-10)中的参数：幂指数 z ，活化能 E_a 和指前因子 A 分别进行分析，采用析因分析确定参数是否受到温度、充放电倍率的显著影响，根据析因分析结果建立最终模型。

对幂指数 z 进行析因分析，分析结果如表4-4所示。

表 4-4 z 的析因分析

影响因子	平方和	自由度	均方	F 值	$F_{0.05}$	P 值
充放电倍率 C	0.0007	2	0.00036	0.69	19	0.5921
温度 T	0.111	1	0.111	210.34	18.51	0.0047
误差	0.00106	2	0.00053			

由析因分析的结果可知，温度 T 的 P 值小于 0.05，幂指数 z 受到温度的显著影响，而受到的充放电倍率 C 的影响很小，可以忽略，因此幂指数 z 是与温度相关的参数。则幂指数 z 可以表示为：

$$z = f(T) \quad (4-12)$$

由文献[13,16,22]可知，活化能 E_a 是与温度无关的参数，但是与充放电倍率相关。利用 25℃ 和 50℃ 的充放电倍率下的数据可以得出 1C 下活化能 E_a 的近似值为 38676J/mol，1.5C 下活化能 E_a 的近似值为 39082J/mol，2C 下活化能 E_a 的近似值为 39472J/mol。则活化能 E_a 可以表示为：

$$E_a = f(C) \quad (4-13)$$

根据表 4-3 中的截距值和 E_a 值求得在每个工况下 A 的数据，如表 4-5 所示，给出了电池六种老化工况下的 z 、 E_a 、 A 的值。对 A 进行析因分析，分析结果如表 4-6 所示。

表 4-5 六种老化工况下的 z 、 E_a 、 A

倍率	25℃			50℃		
	z	$E_a(\text{J/mol})$	A	z	$E_a(\text{J/mol})$	A
1C	0.9645	38676	1803	1.1756	38676	1811
1.5C	0.9400	39082	2015.2	1.1016	39082	2007.9
2C	0.9536	39472	2253.17	1.0671	39472	2259.12

表 4-6 A 的析因分析

影响因子	平方和	自由度	均方	F 值	$F_{0.05}$	P 值
倍率 C	202265.8	2	101132.9	2932.41	19	0.0003
温度 T	7.4	1	7.4	0.21	18.51	0.6893
误差	69	2	34.5			

由表 4-6 的析因分析结果可知，充放电倍率 C 的 P 值小于 0.05，说明指前因子 A 受到充放电倍率的显著影响，而受到温度的影响较小。因此，指前因子 A 是与充放电倍率相关的参数。则指前因子 A 可以表示为：

$$A = f(C) \quad (4-14)$$

根据上述分析可知， A 和 E_a 是与充放电倍率相关的参数， z 是与温度相关的参数，并且随着温度的升高逐渐增大。为了精确得到不同实验条件下的 A 、 E_a 和 z 的值，建立一个普遍适用的、能够描述不同工况的容量衰减模型，利用非线性最小二乘法拟合，条件为：

$$\varepsilon = \sqrt{\left(\sum_{j=1}^N [Q_{loss,j}^{measured} - Q_{loss,j}^{model}]^2 \right) / N} \quad (4-15)$$

其中 j 代表循环次数。 A 、 E_a 采用多项式的结构。

$$A = 92.65C^2 + 178.2C + 1532 \quad (4-16)$$

$$E_a = 37977 + 302C \quad (4-17)$$

最终我们得到容量与不同老化模式的关系模型，即容量衰减与循环次数、温度以及倍率之间的关系模型：

$$Q_{loss} = (92.65C^2 + 178.2C + 1532) \exp\left(\frac{-38293 - 392C}{RT}\right) t^z \quad (4-18)$$

在温度为 25℃ 时，幂指数 z 为 0.955，在 50℃ 时，幂指数 z 为 1.079。拟合结果如图 4-2 所示，数据点为实测数据，直线为拟合结果。实测结果与模型拟合结果的均方根误差如表 4-7 所示，小于 0.8，可以采用公式(4-10)作为电池的容量模型。

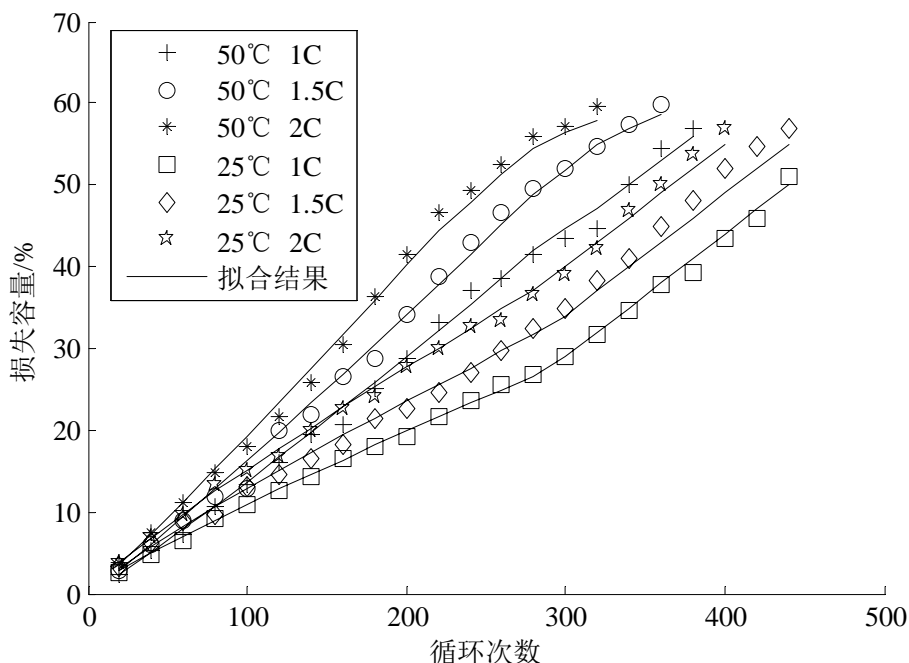


图 4-2 容量模型拟合图形

表 4-7 容量模型误差

工况	25℃			50℃		
	1C	1.5C	2C	1C	1.5C	2C
误差	0.23	0.29	0.78	0.35	0.14	0.17

4.3 电池等效电路参数系数的老化模型

在锂离子电池老化研究过程中，每隔 20 组循环进行一次电池的标准测试实验，获取电池DST工况的时间、电压、电流和电量的数据，这些数据能够反映电池当前的健康状态。利用这些数据进行参数辨识，得到随电池的循环状态和外界环境变化的参数系数，可以通过析因分析确定与这些系数相关的外界条件，剔除

无关的变量。采用多元非线性回归分析^[50,51]，尝试多种常用的数学函数，建立最终的老化模型。

4.3.1 等效电路参数系数的析因分析

对锂离子电池每 20 次循环后的DST工况数据进行参数辨识，采用 0.5C和 1C充放电倍率的数据进行参数验证，辨识误差和验证误差均在 20mV以内，最终获得电池在不同老化工况和老化状态下，等效电路模型中 20 个参数系数的数据。等效电路参数系数的老化模型即建立 表 3-7中 20 个参数系数与温度 T 、充放电倍率 C 和循环次数 t 的关系。首先进行析因分析，消除对参数系数值影响不显著的因素。循环次数取标准测试实验中的 20~280 次循环，充放电倍率为 1C、1.5C、2C，温度为 25℃和 50℃，对等效电路的 20 个参数系数的析因分析结果如 表 4-8所示。

表 4-8 等效电路参数的析因分析结果

系数	a_0	a_1	a_2	a_3
影响因素	$t, C, T, t \times C, t \times T, C \times T$	t, C, T	$t, C, t \times C, t \times T$	t
系数	a_4	a_5	a_6	a_7
影响因素	t, C, T	$t, T, t \times C, C \times T$	任何因素无关	C
系数	a_8	a_9	a_{10}	a_{11}
影响因素	$t, C, T, t \times C, t \times T, C \times T$	$t, C, t \times C$	$C, T, C \times T$	任何因素无关
系数	a_{12}	a_{13}	a_{14}	a_{15}
影响因素	$t, C, T, t \times C, t \times T, C \times T$	$t, C, T, t \times C, t \times T, C \times T$	$t, Rate, T$	$t, C, t \times C, t \times T$
系数	a_{16}	a_{17}	a_{18}	a_{19}
影响因素	T	$t, C, T, t \times C, t \times T, C \times T$	任何因素无关	任何因素无关

4.3.2 多元非线性回归分析

为了研究等效电路模型中的参数系数随温度、充放电倍率和循环次数的变化规律，即因变量与自变量之间的关系，引入了回归分析的概念。回归分析是指利用数理统计的方法，基于大量的观测数据，建立不同变量之间的函数表达式。该过程是在观测数据的基础上，首先确定变量之间的因果关系，然后建立模型的表达式并求解模型中的各个参数，得到回归模型，最后评价该回归模型是否能够精确地描述观测数据。锂离子电池的老化过程受到老化工况中各种因素的影响，电池寿命与这些影响因素之间的关系无法用简单的函数关系表示，只有采用多元

非线性的回归模型，才能对电池的老化模型进行精确描述。进行多元非线性回归分析的数据和预测验证数据如表 4-9 所示。

表 4-9 电池测试数据

数据	25℃			50℃		
	1C	1.5C	2C	1C	1.5C	2C
回归分析数据	20~360	20~340	20~320	20~280	20~280	20~280
预测验证数据	380~440	360~420	340~400	300~360	300~360	300~360

以第一个系数为例，通过析因分析可知，该系数受温度、充放电倍率，循环次数和两因素交互作用的影响。由于没有确定具体的表达形式作为参考，对三种因素直接建立三元非线性回归模型困难较大。为了降低复杂度，首先对单因素进行分析，分别建立最佳一元模型，利用 MATLAB 软件中的 4000 种一元模型，包括线性函数、反比例函数、指数函数、对数函数、幂函数、多项式函数、三角函数等及其多种函数形式的组合，采用探索性的方法，通过比较相关系数 R^2 选择最合适的一元回归模型。然后将各个因素的最佳一元模型形式组合成多元非线性模型，计算模型参数和拟合度，拟合度最大的确定为模型最终表达式。

对于第一个系数 a_0 ，分别在不同的温度和充放电倍率下建立循环次数的最佳一元模型，其中一组拟合关系表达式为：

$$a_0 = -5.9 + 0.09t + 280.47/t - 4.47e^{-4}t^2 - 2149.23/t^2 + 7.4e^{-7}t^3 \quad (4-19)$$

相关系数 $R^2=0.9995$ ，其他工况下的拟合度都大于 0.99。

对于充放电倍率和温度，因为自变量较少，采用二次多项式模型能得到较高的相关系数。任意一循环次数和温度下关于充放电倍率的关系表达式为：

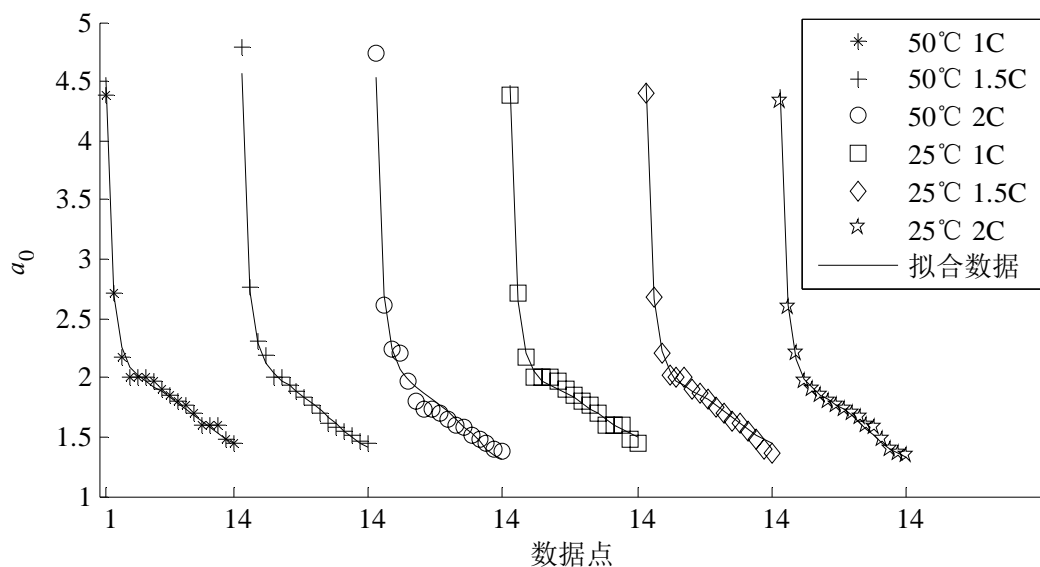
$$a_0 = 2.25 + 3.027C - 0.89C^2 \quad (4-20)$$

任意循环次数和充放电倍率下 a_0 关于温度的关系表达式为：

$$a_0 = 1.079e^3 - 6.93T - 0.01T^2 \quad (4-21)$$

将三个影响因素的最佳一元非线性模型形式相加组合为多元非线性模型形式，并且加入多个影响因素的乘积作用，作为多因素交互作用。采用非线性最小二乘法计算模型的参数值，选择相关系数最大的多元非线性回归模型。最后得到第一个系数 a_0 的表达式为公式(4-22)，相关系数 R^2 为 0.993，辨识结果和拟合结果如图 4-3 所示，不同颜色的数据点表示辨识数据，直线表示拟合数据。

$$a_0 = -7.1e^4 + 7.2e^{-3}t + 54.13/t - 4.78t^2 + 343.5/t^2 + 5.97t^3 + 0.76C - 0.13 \times C^2 + 461.1T - 0.74T^2 - 4.7e^{-4}t \times C - 1.1e^{-3}t \times T \quad (4-22)$$


 图 4-3 系数 a_0 的辨识值和拟合值对比图

对锂离子电池等效电路模型中另外的 19 个参数系数采用同样的计算方法，分别获得相关系数大于 0.9 的多元非线性回归模型，其中对于不受任何因素影响的系数，采用取平均值的方法。最终得到电池等效电路参数系数的老化模型，与容量模型一同构成电池的老化模型。等效电路 20 个参数系数的表达式如表 4-10 所示。

表 4-10 等效电路模型参数系数模型

系数	拟合曲线	拟合度
a_0	$-7.1e^4 + 7.2e^{-3}t + 54.13/t - 4.78t^2 + 343.5/t^2 + 5.97t^3 + 0.76C - 0.13 \times C^2 + 461.1T - 0.74T^2 - 4.7e^{-4}t \times C - 1.1e^{-3} \times t \times T$	0.993
a_1	$-9.8e^3 + 3.8e^{-2}t - 4.7e^{-5}t^2 + 4.27e^{-8}t^3 + 3.02C + 0.28C^2 + 63.31T - 0.11T^2$	0.962
a_2	$-9.39e^2 + 9.79e^{-4}t - 3.35e^{-4}t^{1.5} + 3.4e^{-5}t^2 - 3.4e^{-6}t^2 \ln(t) + 2.1e^3C - 1.4e^3C^2 + 313C^3 + 2.07e^{-4} \times t \times C + 4.2e^{-4} \times t \times T$	0.992
a_3	$2.15e^4 - 1.89e^4t^{0.5} + 7.06e^3t - 1.44e^3t^{1.5} + 175t^2 - 13.17t^{2.5} + 0.59t^3 - 1.5e^{-2}t^{3.5}$	0.918
a_4	$7.73e^2 + 17.26\sin(1.57e^{-2}t + 1.87e^2) + 3.7e^{-2}C - 4.64e^{-3}C^2 - 1.16e^3T + 0.73T^2$	0.951
a_5	$1.13e^5 + 1.04e^{-3}t + 0.08/t - 1.58e^{-6}t^2 + 0.09C + 0.01C^2 - 72.8T + 0.12T^2 + 1.4e^{-4} \times t \times C - 1.81e^{-6} \times t \times T - 4.71e^{-4} \times C \times T$	0.893
a_6	-9.3042	
a_7	$-7.58 - 1.39C - 1.6C^2$	0.903
a_8	$2.23e^4 + 7.25e^{-5}t - 3.08e^{-6}t^2 - 0.18C - 7.95e^{-2}C^2 - 143.5T + 0.23T^2 - 4.61e^{-4} \times t \times C - 3.42e^{-6} \times t \times T + 1.09e^{-3} \times C \times T$	0.981
a_9	$1.2e^4 - 8.3e^{-4}t + 1.27e^{-7}t^2 - 3.97e^{-7}t^3 - 2.58e^4C + 1.79e^4C^2 + 9.63e^{-4} \times t \times C$	0.943
a_{10}	$6.23 + 9.63 \times C + 8.62 \times C^2 - 7.32 \times C^3 + 94.05 \times T + 0.16 \times T^2 - 8.82 \times C \times T + 25.57 \times C^2 \times T + 3.49e^{-3} \times C^2 \times T^2$	0.947
a_{11}	24.7451	

表4-10(续表)

系数	拟合曲线	拟合度
a_{12}	$-1.65e^3 + 613e^{-4}t - 4.68e^{-3}/t + 7.14e^{-4}t^2 - 1.79C + 10.68T$ $-1.72e^{-2}T^2 + 1.98e^{-4} \times t \times C + 1.41 \times t \times T + 6.1e^{-4} \times C \times T$	0.953
a_{13}	$-6.23e^4 + 8.8e^{-3}t + 40.18/t - 5.77t^2 + 381.2/t^2 + 6.47t^3 + 1.2C -$ $0.11 \times C^2 + 378.5T - 1.57T^2 - 5.7e^{-4}t \times C - 2.5e^{-3} \times t \times T$	0.992
a_{14}	$-7.8e^3 + 2.87e^{-2}t - 5.6e^{-5}t^2 + 3.54e^{-8}t^3 + 2.78C + 0.65C^2 + 74.32T - 0.24T^2$	0.959
a_{15}	$-5.12e^2 + 6.7e^{-4}t - 4.01e^{-4}t^{1.5} + 2.4e^{-5}t^2 - 4.02e^{-6}t^2 \ln(t) + 4.9e^3C -$ $3.74e^3C^2 + 286C^3 + 5.45e^{-4} \times t \times C + 6.9e^{-4} \times t \times T$	0.985
a_{16}	$33.67 + 8.23e^{-3}T + 1.24e^{-4}T^2$	0.915
a_{17}	$1.71e^4 + 1.25e^3t^{0.5} - 8.23e^3t + 3.77e^3t^{1.5} - 8.14e^2t^2 + 99.83t^{2.5} - 7.27C + 0.31C^2$ $-6.99e^{-3}T + 6.31e^{-5}T^2 + 4.53 \times t \times C - 3.47e^{-2} \times t \times T + 2.64e^{-3} \times C \times T$	0.997
a_{18}	368.475	
a_{19}	0.01	

4.4 拟合误差分析

采用析因分析、非线性最小二乘和多元非线性回归得到的电池老化模型存在一定误差，因此需要对模型在不同老化阶段模拟电池充放电行为的效果进行验证，根据仿真数据与实测数据的误差分析结果来评价老化模型的准确性。

分别采用电池六种老化工况下第 40、140、220 和 280 次循环后的 DST 工况测试数据进行老化模型的验证。对两个运行温度(15℃和 30℃)下的 DST 电压实测数据与模型仿真数据之间的差异进行评估。数据差异评估的常用方法采用距离测度法^[52]。

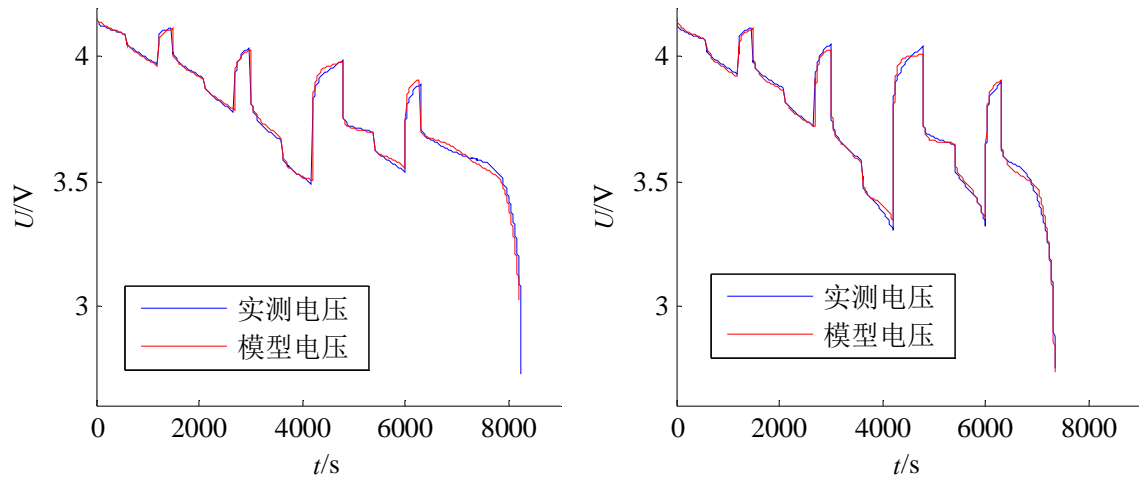
将实测电压和模型输出电压的数据看作 n 维空间中的两个点，采用距离测度法描述两组数据的差异就是计算两点间的距离。常用的 Euclidean 距离：

$$\begin{cases} D(\vec{X}, \vec{Y}) = [\sum_{i=1}^n |x_i - y_i|^2 / n]^{\frac{1}{2}} \\ \vec{X} = (x_1, x_2, \dots, x_n), \vec{Y} = (y_1, y_2, \dots, y_n) \end{cases} \quad (4-23)$$

其中， \vec{X} 和 \vec{Y} 分别代表实测数据和模型计算数据。

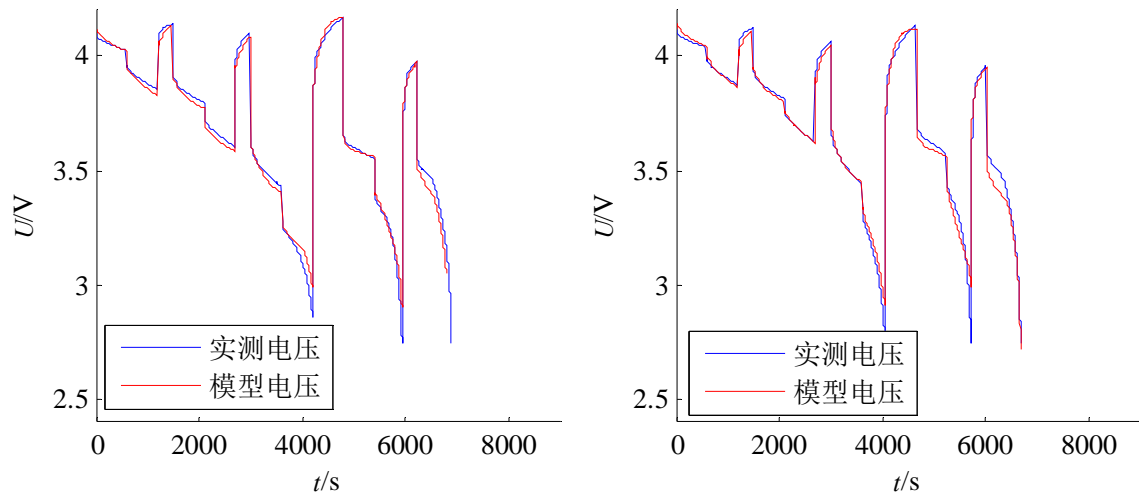
该方法简单、方便，能够反映数据间的数值差异，因此采用最大误差、距离测度和相对误差描述实测电压与模型仿真电压之间的误差。

以老化温度 50℃，充放电倍率 2C 的四个循环后的 DST 工况曲线为例，实测电压和模型计算电压对比如图 4-4 和 图 4-5 所示，分别为在 30℃和 15℃运行温度下的对比图。两个运行温度下的模型仿真与实测的差异性分析结果如 表 4-11 和 表 4-12 所示



a) 40 次循环

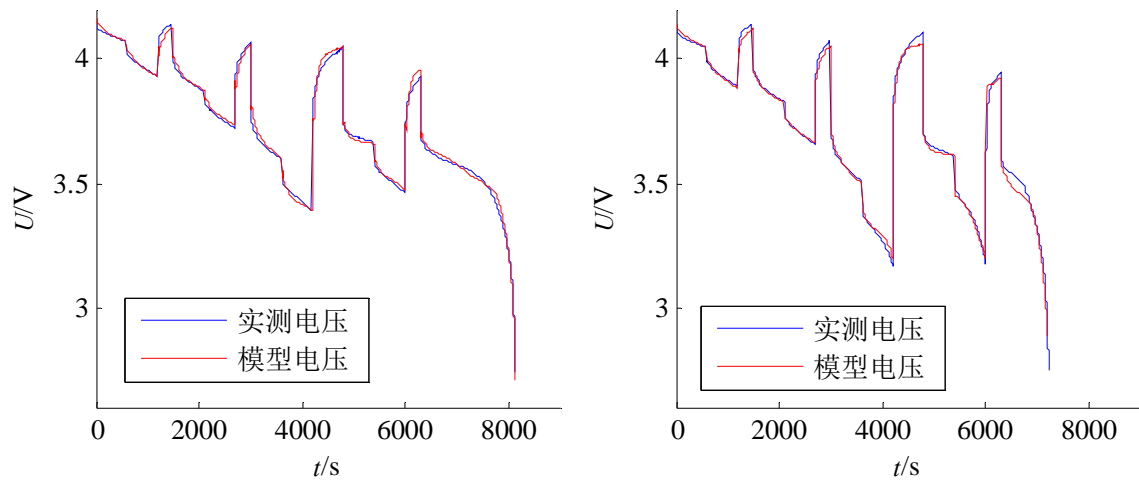
b) 140 次循环



c) 220 次循环

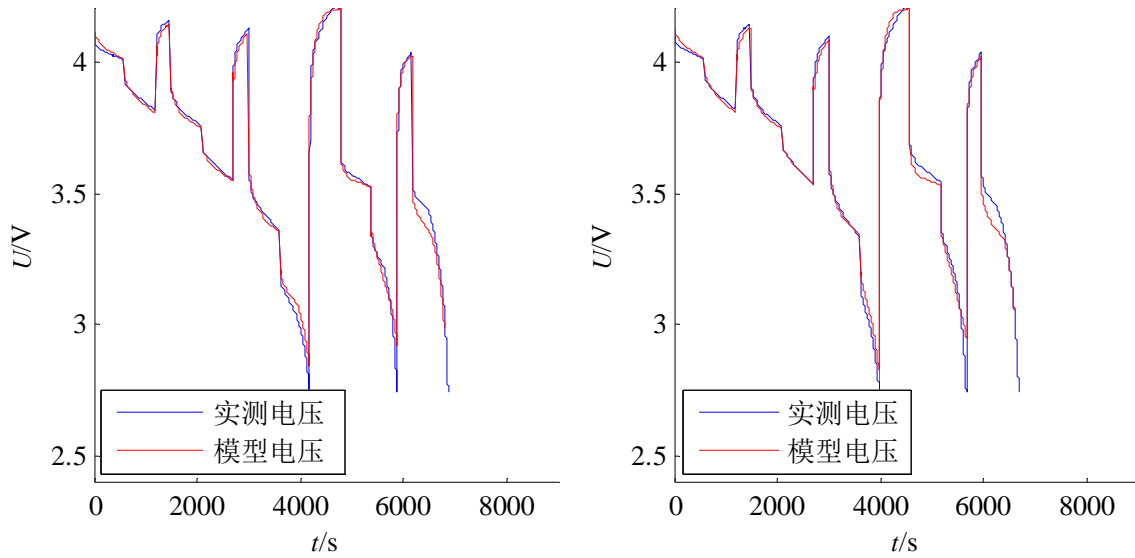
d) 280 次循环

图 4-4 老化工况 50℃、2C，运行温度 30℃ 下的电压对比



a) 40 次循环

b) 140 次循环



c) 220 次循环

d) 280 次循环

图 4-5 老化工况 50℃、2C，运行温度 15℃下的电压对比

两个运行温度下的模型仿真与实测的差异性分析结果如 表 4-11和 表 4-12所示，分别记录了不同循环次数下的最大误差、距离测度和相对误差。最大误差小于 100mV，距离测度在 40mV以内，相对误差小于 1%，认为电池的老化模型误差在允许范围内，可以作为普遍适用的模型。

表 4-11 运行温度 30℃下的误差

循环 次数	误差	25℃			50℃		
		1C	1.5C	2C	1C	1.5C	2C
40	最大误差/mV	74.7	60.3	73.5	59.5	70.2	64.6
	距离测度/mV	18.3	17.4	17.8	16.0	17.2	16.8
	相对误差	0.5%	0.5%	0.5%	0.4%	0.4%	0.5%
140	最大误差/mV	81.0	58.2	67.0	97.5	82.5	59.6
	距离测度/mV	21.9	23.9	20.3	18.1	17.3	17.1
	相对误差	0.6%	0.7%	0.6%	0.5%	0.5%	0.5%
220	最大误差/mV	98.6	61.8	70.3	87.1	79.9	79.8
	距离测度/mV	23.4	19.9	27.9	30.2	27.5	29.8
	相对误差	0.7%	0.6%	0.8%	0.8%	0.8%	0.8%
280	最大误差/mV	90.3	87.1	71.4	90.4	94.2	93.7
	距离测度/mV	27.5	24.5	28.6	25.7	31.7	34.8
	相对误差	0.8%	0.7%	0.8%	0.8%	0.9%	1.0%

表 4-12 运行温度 15℃ 下的误差

循环 次数	误差	25℃			50℃		
		1C	1.5C	2C	1C	1.5C	2C
40	最大误差/mV	73.4	82.6	72.1	93.0	62.0	97.9
	距离测度/mV	19.7	16.9	18.6	20.4	17.3	20.6
	相对误差	0.6%	0.5%	0.5%	0.6%	0.5%	0.6%
140	最大误差/mV	99.2	68.1	79.2	98.1	81.0	79.8
	距离测度/mV	20.6	28.2	30.7	23.3	29.5	30.1
	相对误差	0.6%	0.8%	0.9%	0.7%	0.8%	0.8%
220	最大误差/mV	72.2	51.6	43.4	78.0	62.7	67.5
	距离测度/mV	20.1	27.6	31.0	28.4	24.5	31.3
	相对误差	0.6%	0.8%	0.9%	0.8%	0.7%	0.9%
280	最大误差/mV	60.6	58.0	98.8	90.2	92.5	93.0
	距离测度/mV	26.4	32.4	34.4	31.0	30.3	29.3
	相对误差	0.7%	0.9%	0.9%	1.0%	0.8%	0.8%

4.5 本章小结

本章首先详细地介绍了析因分析的原理和应用，利用标准测试获得的电池容量数据，采用析因分析确定模型参数的影响因素，依据经验公式通过非线性最小二乘法得到容量模型。对电池的老化数据集进行参数辨识，得到不同工况下的参数系数，采用析因分析确定每个参数系数的影响因素，建立多元非线性回归模型，首先利用 MATLAB 中的 4000 多个一元函数对每个参数建立单个因素的最佳一元回归模型，然后将各个因素的一元模型组合成多元非线性模型，使得拟合度大于 0.9。容量模型和等效电路的参数及系数模型即为电池的老化模型。分别用六种老化模式下的第 40、140、220 和 280 次循环后的标准 DST 工况测试数据进行老化模型的误差分析，采用最大误差、距离测度和相对误差描述拟合误差，最大误差小于 100mV，距离测度在 40mV 以内，相对误差小于 1%，认为电池的老化模型误差在允许范围内，确定建立的老化模型的准确性。

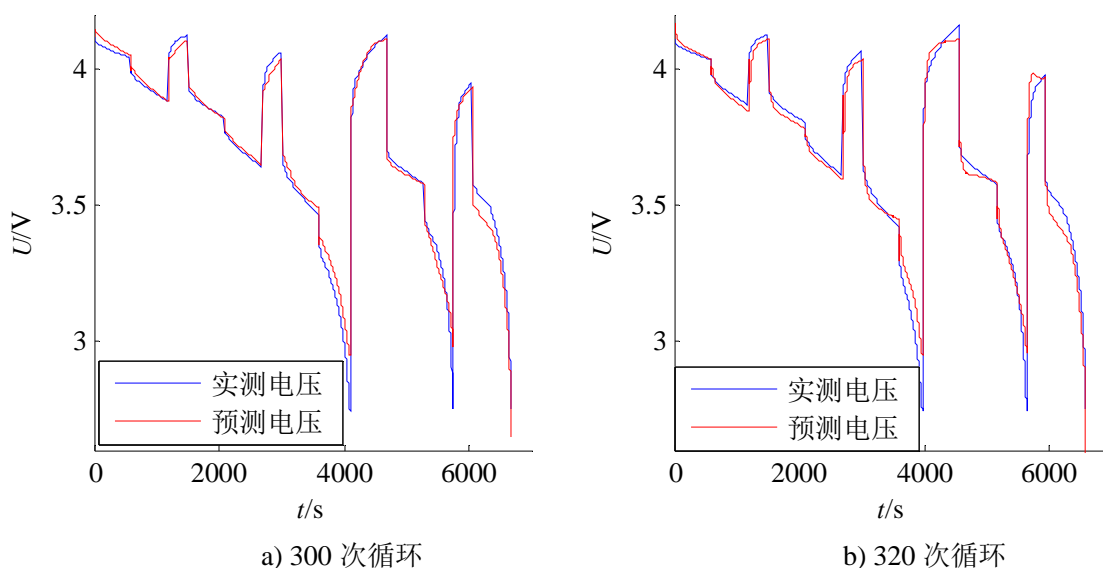
第5章 锂离子电池老化模型的验证与应用

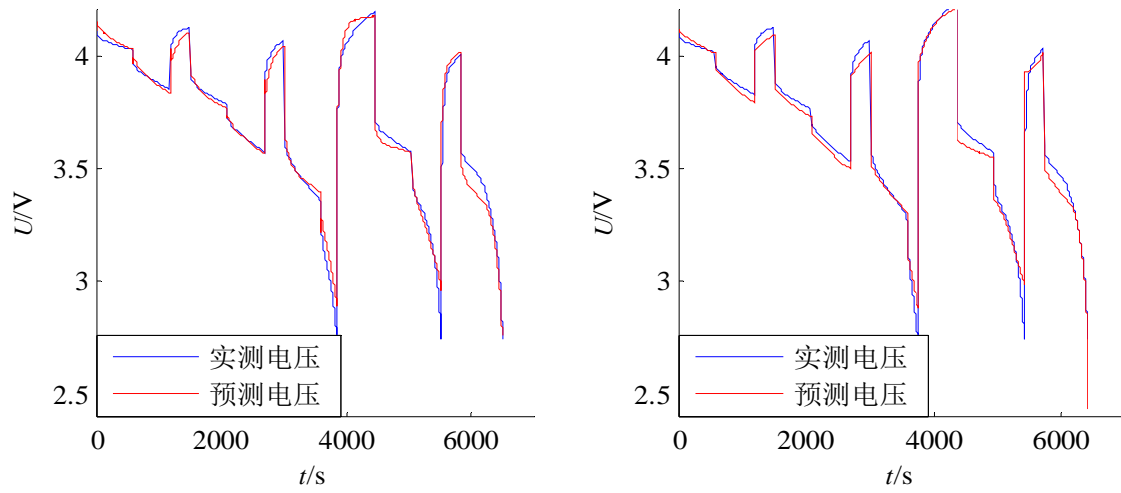
评价电池老化模型的好坏需要根据该模型对电池健康状态信息的描述是否准确。基于等效电路的锂离子电池的老化模型不仅可以用来预测电池的剩余寿命，还能够预测电池未来充放电能力的细节。本章以充放电曲线、放电截止点和放电功率的预测为例，分析老化模型的精确度，指出了该模型在锂离子电池管理中的应用。

5.1 充放电曲线预测

电池的充放电曲线是非常重要的特性曲线，能够反应电池的健康状态、充放电能力，描述充放电平台、充放电容量和电池内阻等，电池老化模型可以用于预测电池的充放电曲线，描述充放电能力的细节。

参照表 4-9 中的电池测试数据，对照预测验证数据的循环数取得标准测试中的数据集，进行后四组循环后的 DST 工况和恒流放电工况的电压曲线预测，并与实测数据对比，根据最大误差、距离测度和相对误差述差异度，评价预测的准确性。以老化温度 50°C ，充放电倍率 2C 的后四组循环的 DST 工况为例，对比运行温度 30°C 和 15°C 下的实测曲线和预测曲线，如图 5-1 和 图 5-2 所示。两个运行温度下六种组合工况的模型预测值与实测值的差异性分析结果如表 5-1 和 表 5-2 所示。恒流放电工况的电压预测曲线和实测曲线对比如图 5-3 和 图 5-4 所示，分别为 30°C 下 1C 放电工况和 15°C 下 0.5C 放电工况的曲线，差异性分析结果如表 5-3 和 表 5-4 所示。

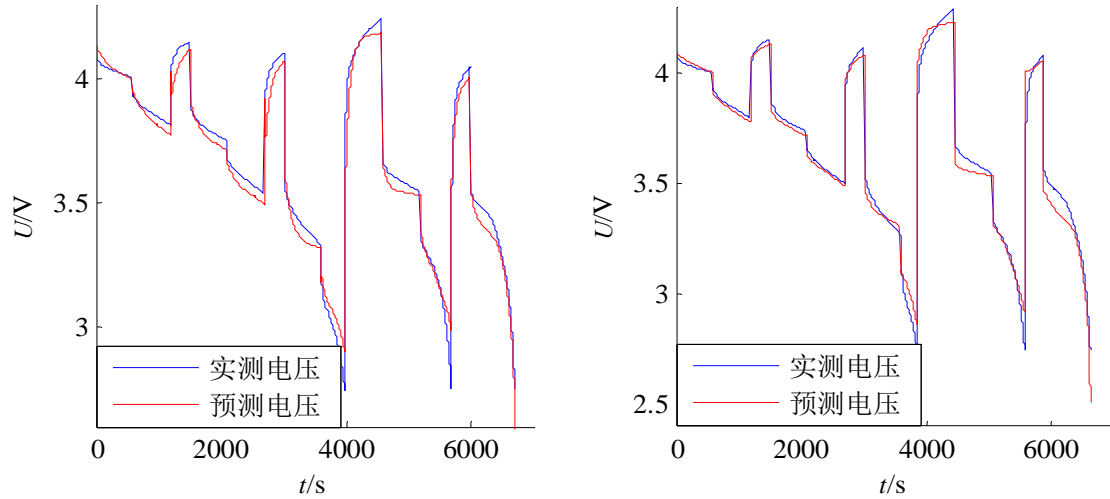




c) 340 次循环

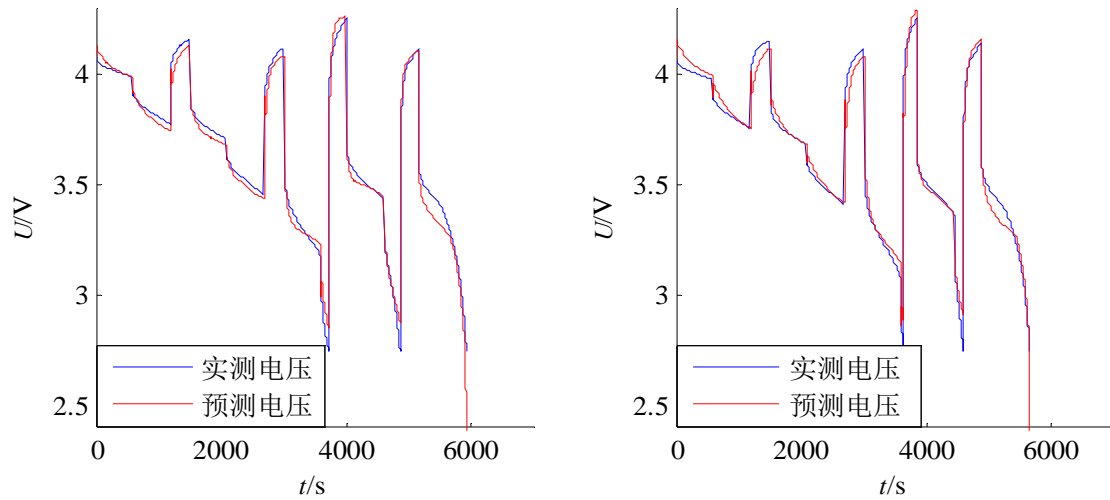
d) 360 次循环

图 5-1 老化工况 50℃、2C，运行温度 30℃下的 DST 电压对比



a) 300 次循环

b) 320 次循环



c) 340 次循环

d) 360 次循环

图 5-2 老化工况 50℃、2C，运行温度 15℃下的 DST 电压对比

表 5-1和 表 5-2分别记录了老化模型在 300、320、340、360 次循环的DST工况的电压预测误差：最大误差、距离测度和相对误差。最大误差小于 200mV，距离测度在 60mV以内，相对误差小于 2%。

表 5-1 运行温度 30℃的误差

曲线	误差	25℃			50℃		
		1C	1.5C	2C	1C	1.5C	2C
第一条曲线	最大误差/mV	163.4	157.2	183.7	149.1	177.5	196.4
	距离测度/mV	48.5	46.8	52.1	47.7	53.6	42.1
	相对误差	1.4%	1.3%	1.4%	1.3%	1.5%	1.2%
第二条曲线	最大误差/mV	175.8	161.3	182.5	177.3	152.6	183.8
	距离测度/mV	43.4	48.9	47.3	54.1	49.6	48.7
	相对误差	1.3%	1.4%	1.3%	1.5%	1.4%	1.5%
第三条曲线	最大误差/mV	167.8	157.2	176.9	146.5	165.8	107.7
	距离测度/mV	46.0	50.6	48.4	51.3	48.2	42.3
	相对误差	1.3%	1.4%	1.3%	1.5%	1.4%	1.2%
第四条曲线	最大误差/mV	185.3	194.4	186.6	173.5	164.7	198.4
	距离测度/mV	49.1	52.8	46.5	50.4	48.5	46.0
	相对误差	1.4%	1.5%	1.3%	1.4%	1.4%	1.3%

表 5-2 运行温度 15℃的误差

曲线	误差	25℃			50℃		
		1C	1.5C	2C	1C	1.5C	2C
第一条曲线	最大误差/mV	197.3	188.6	189.3	176.8	166.7	192.3
	距离测度/mV	50.5	49.8	54.6	51.9	50.7	52.4
	相对误差	1.4%	1.4%	1.5%	1.5%	1.4%	1.5%
第二条曲线	最大误差/mV	189.7	197.3	184.4	196.2	173.8	184.2
	距离测度/mV	46.3	55.8	51.0	53.4	48.4	47.1
	相对误差	1.3%	1.6%	1.4%	1.5%	1.3%	1.3%
第三条曲线	最大误差/mV	172.6	183.4	174.2	179.4	182.6	195.6
	距离测度/mV	52.8	48.8	50.5	46.7	47.8	44.0
	相对误差	1.5%	1.3%	1.4%	1.3%	1.3%	1.2%
第四条曲线	最大误差/mV	166.7	173.4	158.7	183.9	173.4	186.3
	距离测度/mV	45.6	46.7	42.6	49.3	53.4	48.1
	相对误差	1.3%	1.3%	1.2%	1.4%	1.5%	1.3%

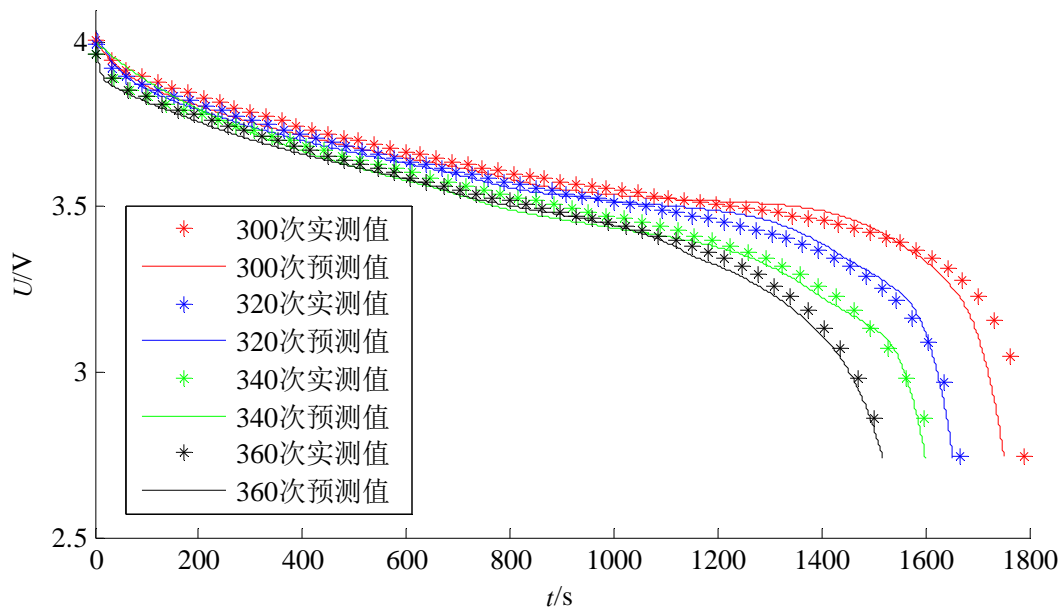


图 5-3 运行温度 30℃ 下的 1C 放电电压对比

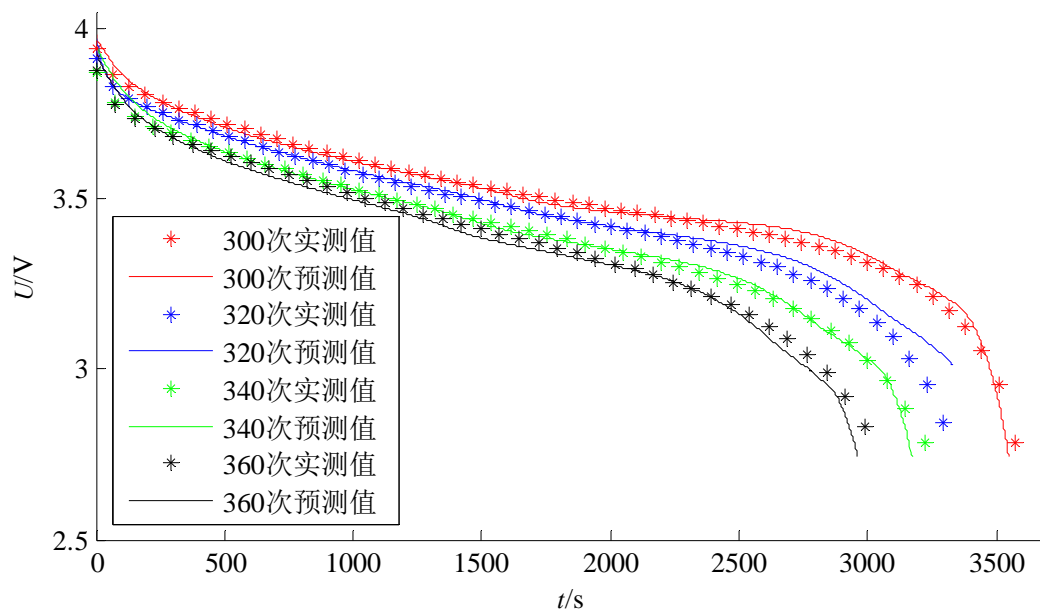


图 5-4 运行温度 15℃ 下的 0.5C 放电电压对比

表 5-3和 表 5-4分别记录了老化模型在 300、320、340、360 次循环的恒流放电的电压预测误差：最大误差、距离测度和相对误差。最大误差小于 160mV，距离测度在 55mV以内，相对误差小于 2%。

基于等效电路的电池老化模型用于电池后四组循环的 DST 工况和倍率放电工况的电压曲线预测，最大误差均在 200mV 以内，距离测度在 60mV 以内，相对误差小于 2%，认为预测曲线和实测曲线相似度较大，说明电池老化模型能够很好地描述电池未来充放电能力的细节。

表 5-3 运行温度 30℃的误差

曲线	误差	25℃			50℃		
		1C	1.5C	2C	1C	1.5C	2C
第一条曲线	最大误差/mV	81.5	118.0	134.4	129.2	79.8	160.0
	距离测度/mV	38.3	40.1	38.7	34.8	25.2	47.4
	相对误差	1.1%	1.1%	1.1%	1.0%	0.7%	1.3%
第二条曲线	最大误差/mV	87.8	104.1	74.6	83.2	73.6	102.2
	距离测度/mV	40.0	42.1	34.4	40.4	38.6	40.1
	相对误差	1.1%	1.2%	1.0%	1.1%	1.1%	1.1%
第三条曲线	最大误差/mV	106.8	118.7	105.1	82.0	74.9	96.2
	距离测度/mV	32.6	39.8	36.5	42.5	34.6	30.8
	相对误差	0.9%	1.1%	1.1%	1.2%	1.0%	0.9%
第四条曲线	最大误差/mV	145.2	124.8	87.9	103.8	96.3	119.7
	距离测度/mV	46.7	38.7	42.4	34.8	30.7	42.2
	相对误差	1.3%	1.1%	1.2%	1.0%	0.9%	1.2%

表 5-4 运行温度 15℃的误差

曲线	误差	25℃			50℃		
		1C	1.5C	2C	1C	1.5C	2C
第一条曲线	最大误差/mV	108.1	124.9	109.4	88.8	91.8	104.1
	距离测度/mV	38.8	50.3	39.1	46.2	40.4	41.8
	相对误差	1.1%	1.4%	1.1%	1.3%	1.1%	1.2%
第二条曲线	最大误差/mV	106.10	106.1	101.8	96.6	106.7	185.6
	距离测度/mV	49.7	42.8	39.7	41.2	47.1	55.0
	相对误差	1.4%	1.2%	1.1%	1.1%	1.3%	1.5%
第三条曲线	最大误差/mV	96.6	86.0	96.0	79.4	96.2	119.3
	距离测度/mV	53.2	47.2	43.3	45.2	42.6	45.4
	相对误差	1.4%	1.3%	1.2%	1.3%	1.2%	1.3%
第四条曲线	最大误差/mV	95.4	94.6	103.7	84.7	70.7	152.9
	距离测度/mV	44.6	45.6	51.4	48.3	39.2	53.9
	相对误差	1.2%	1.3%	1.4%	1.3%	1.1%	1.5%

5.2 电池放电截止点的预测

电池放电至 10%SOC或者放电平台的 0.9 倍时认为放电完毕，虽然还剩余有小部分电量，但是继续使用会对电池造成一定损坏。选择电池放出 90%SOC的容量为电池SOC截止点，选择放电到平台电压(3.5~3.6V)的 0.9 倍即 3.1V的容量为电

压截止点。采用电池的老化模型预测后四组循环的SOC截止点和电压截止点，与实测值对比，如表 5-5和表 5-6所示。表 5-5为运行温度 30℃下 1C放电曲线的截止点，表 5-6为运行温度 15℃下 0.5C放电曲线的截止点。

表 5-5 运行温度 30℃的误差

曲线	误差	25℃			50℃		
		1C	1.5C	2C	1C	1.5C	2C
第一条曲线	SOC 截止点/mAh	385.3	378.0	373.3	402.9	372.5	369.4
	实际截止点/mAh	393.4	388.8	381.5	415.4	383.9	381.5
	截止点误差	2.5%	2.8%	2.1%	3.0%	2.9%	3.2%
	电压截止点/mAh	383.6	380.2	372.6	417.4	374.2	370.8
	实际截止点/mAh	388.8	385.4	379.0	423.2	379.8	380.3
	截止点误差	1.4%	1.3%	1.7%	1.4%	1.5%	2.5%
第二条曲线	SOC 截止点/mAh	364.1	361.9	358.3	377.8	352.3	335.2
	实际截止点/mAh	377.9	373.2	369.2	386.5	364.8	350.2
	截止点误差	3.6%	3.0%	3.0%	2.2%	3.4%	4.3%
	电压截止点/mAh	365.5	365.2	361.4	368.2	356.4	343.7
	实际截止点/mAh	374.0	369.7	366.8	371.4	359.4	340.4
	截止点误差	2.3%	1.2%	1.5%	0.9%	0.8%	1.0
第三条曲线	SOC 截止点/mAh	338.1	335.4	325.6	334.3	327.2	325.7
	实际截止点/mAh	352.6	350.5	339.6	350.4	341.3	334.6
	截止点误差	4.1%	4.3%	4.1%	4.6%	4.1%	2.7%
	电压截止点/mAh	340.6	343.5	330.4	323.4	329.5	336.9
	实际截止点/mAh	348.6	349.8	338.0	328.6	322.6	333.2
	截止点误差	2.3%	1.8%	2.2%	1.6%	2.1%	1.1%
第四条曲线	SOC 截止点/mAh	316.4	316.9	301.9	315.3	307.0	307.4
	实际截止点/mAh	332.6	329.9	314.3	330.3	322.2	319.9
	截止点误差	4.8%	3.9%	4.0%	4.5%	4.7%	3.9%
	电压截止点/mAh	309.4	312.8	304.7	311.6	312.4	311.6
	实际截止点/mAh	316.3	314.0	310.2	318.4	316.2	315.7
	截止点误差	2.2%	0.4%	1.8%	2.1%	1.3%	1.3%

由表 5-5和表 5-6可得，采用电池老化模型在不同运行温度下对后四组循环的SOC截止点和电压截止点预测的误差在 5%以内，认为该电池老化模型能够较好地预测电池的放电截止点。

表 5-6 运行温度 15℃ 的误差

曲线	误差	25℃			50℃		
		1C	1.5C	2C	1C	1.5C	2C
第一条曲线	SOC 截止点/mAh	375.4	365.6	351.5	395.8	365.6	368.1
	实际截止点/mAh	389.1	374.0	369.4	409.2	379.5	377.3
	截止点误差	3.6%	2.2%	4.8%	3.3%	3.7%	2.4%
	电压截止点/mAh	376.8	371.8	368.6	403.4	368.8	372.9
	实际截止点/mAh	383.2	377.5	372.8	408.2	373.1	370.5
	截止点误差	1.5%	1.6%	1.1%	1.2%	1.2%	0.7%
第二条曲线	SOC 截止点/mAh	352.3	351.8	346.4	361.4	346.9	330.2
	实际截止点/mAh	367.5	362.4	357.1	373.8	359.1	345.6
	截止点误差	4.1%	2.9%	3.0%	3.3%	3.4%	4.5%
	电压截止点/mAh	366.4	354.4	355.2	363.7	351.5	349.9
	实际截止点/mAh	360.5	350.1	359.6	368.9	343.6	338.9
	截止点误差	1.6%	1.3%	1.2%	1.4%	2.3%	3.2%
第三条曲线	SOC 截止点/mAh	332.8	328.7	317.5	329.3	326.8	315.9
	实际截止点/mAh	345.2	340.4	332.7	341.4	337.4	328.3
	截止点误差	3.6%	3.4%	4.6%	3.5%	3.1%	4.1%
	电压截止点/mAh	326.8	335.9	322.3	331.3	322.4	326.6
	实际截止点/mAh	334.9	332.5	327.9	335.7	329.7	323.2
	截止点误差	2.3%	1.0%	1.7%	1.3%	2.2%	1.0%
第四条曲线	SOC 截止点/mAh	315.4	307.9	296.0	308.6	305.6	288.9
	实际截止点/mAh	329.3	318.8	309.8	320.1	315.4	302.1
	截止点误差	4.2%	3.4%	4.5%	3.6%	3.1%	4.4%
	电压截止点/mAh	332.5	309.0	307.2	312.0	303.7	290.6
	实际截止点/mAh	323.3	313.5	303.6	316.8	305.9	296.7
	截止点误差	2.8%	1.4%	1.2%	1.6%	0.7%	2.1%

5.3 电池功率输出能力的评估

功率是电池性能评估的重要方面，实现对电池功率输出能力的估计可以评估电池在不同 SOC 状态下充放电功率的极限能力，判断电动车在启动和提速时的功率是否满足要求；在储能电站领域，电池的功率输出能力是电网调度人员合理制定调度策略的依据，关系到电网的可靠稳定运行。此外，电池功率衰退的程度和趋势也是电池性能预测所关心的电池重要健康状态指标。

在不同的电池标准手册中规定有不同的功率计算方法，本课题根据较为常用的《电动汽车用锂离子蓄电池》汽车行业标准^[53]介绍的两段式放电测试计算电池

的放电功率。两段式放电测试指采用不同的倍率电流对电池 0%~100%SOC内的某点持续放电 10s，计算该过程的放电功率值，该测试又称为 10s脉冲放电法。

具体步骤为：电池在充满电的状态下，采用 0.5C电流放电到指定的SOC处，采用指定倍率的电流持续放电 10s，记录该过程的电流和电压值。指定SOC包括 90%、80%、70%、60%、50%、40%、30%、20%和 10%，指定倍率选择：1C、2C、3C和 4C。具体测试步骤如 表 5-7所示。

表 5-7 两段式放电测试

步骤	过程定义	电流	时间	电压
1	恒流充电	1C		4.2V(截止电压)
2	恒压充电	0.05C(截止电流)		4.2V
3	搁置		30min	
4	恒流放电	0.5C	指定 SOC	
5	恒流放电	指定倍率	10s	
6	搁置		10min	
7	恒流放电	1C		2.75V(截止电压)
8	重复步骤 1~7			

在测试程序中，记录第 4 步放电最后 1s 和第 5 步放电最后 1s 时的电压和电流，分别为 U_1 、 I_1 和 U_2 、 I_2 ，电池内阻为：

$$R = \left| \frac{\Delta U}{\Delta I} \right| = \left| \frac{U_1 - U_2}{I_1 - I_2} \right| \quad (5-1)$$

电池在指定倍率放电 10s 的放电功率为：

$$P = \frac{U_{cutoff}^2}{R} = \frac{2.75^2}{R} \quad (5-2)$$

采用电池老化模型对电池放电功率计算，选择在运行温度 30℃下，取老化温度 25℃、充放电倍率 1C的老化工况进行研究。按照 表 5-7的测试方案，在电池 20 次循环后计算指定SOC处和指定放电倍率下的功率，如 图 5-5所示，不同颜色的数据表示不同的指定倍率。图 5-5 中可以看出电池的SOC和放电倍率对放电功率具有很大的影响。放电倍率越大，放电功率就越大。80%和 40%SOC是电池功率的分界点：大于 80%SOC功率逐渐下降，在 40%~80%SOC功率变化不大，小于 40%SOC功率逐渐减小。因此该电池工作在 40%~80%SOC时性能较好、状态稳定，工作在小于 40%或大于 80%SOC时性能较差。电池的最大放电功率出现在 70%SOC左右处。电池使用时，最佳SOC应控制在 40%~80%。

为了便于研究不同老化工况下放电功率的衰减趋势，将电池SOC设置在 70%处，放电倍率设定为 4C。在不同老化工况下电池放电功率的变化如 图 5-6所示。功率值的变化趋势与电池容量的衰减趋势一致。随循环次数的增加，放电功率逐

渐降低。温度和充放电倍率对放电功率有显著影响，温度越高，功率衰减越快，充放电倍率越高，功率衰减越快。

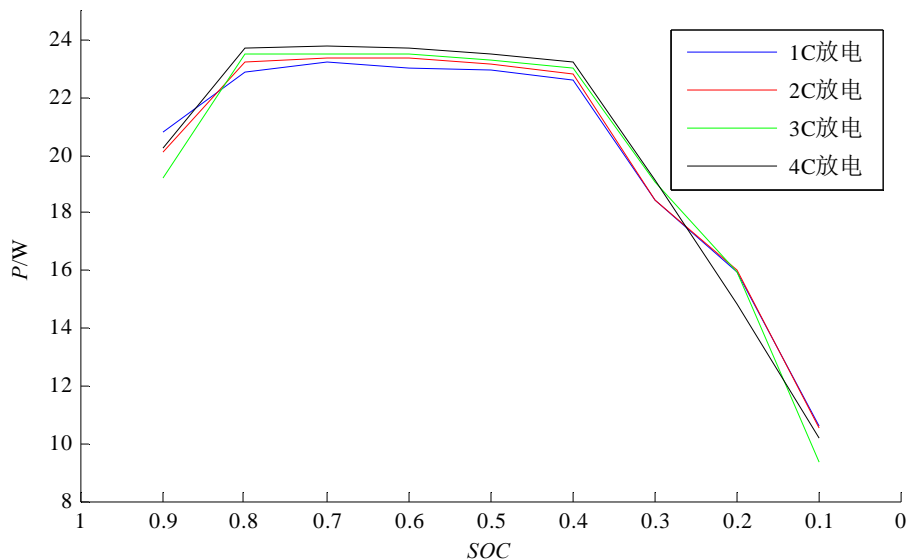


图 5-5 不同 SOC 和放电倍率下功率变化

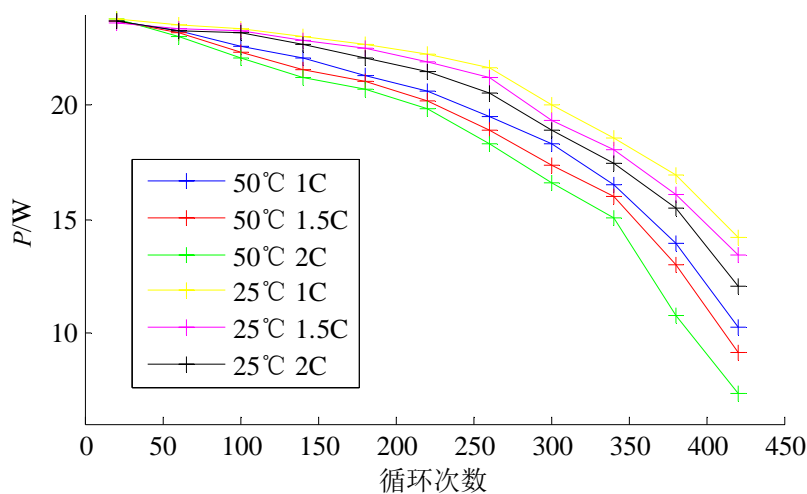


图 5-6 不同老化工况下放电功率的变化

5.4 本章小结

本章指出了老化模型在锂离子电池管理系统中的应用。采用电池的老化模型进行充放电曲线即 DST 工况和恒流放电工况电压曲线、放电截止点即 SOC 截止点和电压截止点的预测。充放电曲线预测误差最大值小于 200mV、距离测度小于 60mV、相对误差小于 2%，放电截止点的误差小于 5%，认为电池老化模型能够较好地预测电池的充放电曲线和放电截止点。同时利用该模型进行了实验电池的功率输出能力的评估，电池工作在 40%~80%SOC 时性能较好，状态稳定，并且不同的老化工况对电池放电功率的衰减有显著影响。

结 论

课题面向锂离子电池性能评估与预测，系统提出了针对具体电池产品的老化模型的建立方法。设计了锂离子电池的老化实验方案，并基于新的评估指标选择出最佳等效电路模型。根据电池老化数据集和等效电路模型得到不同寿命状态下的电池参数系数，采用析因分析、非线性最小二乘法和多元非线性回归建立电池的老化模型，并进行了模型的验证和应用分析。课题研究主要取得以下成果：

(1) 在实验前，为增加电池的一致性，以内阻、容量、恒流恒压容量比、ICA 相变点和放电曲线面积作为表征电池一致性的特征向量，采用 FCM 算法在 40 节样品中选出一致性最高的 12 节电池。为获取电池老化数据集，对 12 节电池设计了电池的老化寿命实验系统和老化实验方案，历时 3.5 个月，获得了电池的老化数据集，实验结果表明不同的老化工况对电池容量的衰减有不同程度的影响。

(2) 选择出了适合实验电池的最优等效电路模型和参数表达式。研究了多种等效电路模型的结构和参数表达式，对于参考电池，采用改进遗传算法和 SQP 算法进行参数辨识，获得模型参数、辨识时间和辨识误差，选取一定误差范围内的模型，基于验证电池计算验证误差。综合考虑准确度、复杂度和鲁棒性，选择带有一状态滞后的一阶 RC 等效电路模型和最优参数表达式，模型误差小于 6mV。

(3) 成功建立了电池的老化模型。根据电池老化数据集和最优等效电路模型，获取电池在不用老化阶段的容量数据和模型参数系数数据。采用析因分析和非线性最小二乘法建立电池容量经验模型，误差小于 0.8，采用多元非线性分析建立了等效电路的参数系数模型，拟合度在 0.9 以上。容量模型和等效电路的参数及系数模型即为电池的老化模型。分别用六种老化工况下的第 40、140、220 和 280 次循环后的 DST 工况数据进行老化模型的误差分析，最大误差小于 100mV，距离测度小于 40mV，相对误差小于 1%，确定了模型的准确性。

(4) 采用电池老化模型对充放电曲线和放电截止点进行预测，误差分析得到充放电曲线最大误差小于 200mV、距离测度小于 60mV、相对误差小于 2%，放电截止点误差小于 5%，认为电池老化模型预测较准确。利用该模型评估电池的功率输出能力，指出电池工作在 40%~80%SOC 时放电功率稳定，此时电池性能较好，状态稳定，并且分析了不同老化工况下电池功率的衰减：温度、充放电倍率和循环次数对功率衰减有不同程度影响。

本课题由于实验条件和研究时间制约，在以下两个方面有待改进和提高：

(1) 电池老化实验的设计工况较少，还需要设计大量的电池老化实验，在大量数据下建立普遍适用的模型；

(2) 考虑基于电池的老化模型仿真变工况的老化模式。

参考文献

- [1] 刘春娜. 锂离子电池安全问题期待解决[J]. 电源技术, 2011, 35(7): 759-761.
- [2] G. Ning, B. Haran, B. N. Popov. Capacity fade study of lithium-ion batteries cycled at high discharge rates [J]. Journal of Power Sources, 2003, 117(1-2): 160-169.
- [3] Q. Zhang, R. E. White. Capacity fade analysis of a lithium ion cell [J]. Journal of Power Sources, 2008, 179(2): 793-798.
- [4] Prasad G K, Rahn C D. Model based identification of aging parameters in lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 232: 79-85.
- [5] 彭建. 基于失效物理的电子系统可靠性预计研究与实现[D]. 成都: 电子科技大学硕士学位论文, 2012.
- [6] R. Darling, J. Newman. Modeling side reactions in composite $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ Electrodes [J]. Journal of the Electrochemical society, 1998, 145(3): 990-998.
- [7] TANG M, ALBERTUS P, NEWMAN J. Two-dimensional modeling of lithium deposition during cell charging[J]. Journal of the Electrochemical society, 2009, 156(5): A390-A399.
- [8] G. Ning, R. E. White, B. N. Popov. A generalized cycle life model of rechargeable Li-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(10): 2012-2022.
- [9] Nadimpalli S P V, Sethuraman V A, Dalavi S, et al. Quantifying capacity loss due to solid-electrolyte-interphase layer formation on silicon negative electrodes in lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2012, 215: 145-151.
- [10] Feng X, Li J, Ouyang M, et al. Using probability density function to evaluate the state of health of lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 232: 209-218.
- [11] Bhaskar Saha, Kai Goebel. Modeling Li-ion Battery Capacity Depletion in a Particle Filtering Framework[J]. Annual Conference of the Prognostics and Health Management society, 2009: 5-6.
- [12] T. Parthiban, R. Ravi, N. Kalaiselvi. Exploration of artificial neural network [ANN] to predict the electrochemical characteristics of lithium-ion cells [J]. Electrochimica Acta, 2007, 53(4): 1877-1882.
- [13] J. Wang, P. Liu, J. H. Garner, et al. Cycle-life model for graphite- LiFePO_4 cells [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(8): 3942-3948.
- [14] Li J, Wang L, Lyu C, et al. A Method of Remaining Capacity Estimation for Lithium-Ion Battery[J]. Advances in Mechanical Engineering, 2013: 197-199.
- [15] J. Gomez, R. Nelson, E. E. Kalu, et al. Equivalent circuit model parameters of a high-power Li-ion battery: thermal and state of charge effects [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(10): 4826-4831.
- [16] M. Dubarry, B. Y. Liaw. Identify capacity fading mechanism in a commercial

- LiFePO₄ cell [J]. Journal of Power Sources, 2009, 194(1): 541-549.
- [17] Ye Yonghuang, Shi Yixiang, Tay A A O. Electro-thermal cycle life model for lithium iron phosphate battery[J]. Journal of Power Sources, 2012, 217: 509-518.
- [18] Prasad G K, Rahn C D. Model based identification of aging parameters in lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 232: 79-85.
- [19] 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.
- [20] Thomas K E, Newman J, Darlin R M. Advances in Lithium-Ion Batteries [M]. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002: 345-392.
- [21] V. H. Johnson. Battery performance models in ADBISOR [J]. Journal of Power Sources, 2002, 110: 321-329.
- [22] J. P. Wang, L. Xu, J. G. Guo, L. Ding. Modeling of a battery pack for electric vehicles using a stochastic fuzzy neural network [J]. Proc. Inst. Mech. Eng., Part D, J. Automot. Eng., 2009, 223: 27-35.
- [23] G. L. Plett. Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs, Part 2. Modeling and identification[J]. Journal of Power Sources, 2004, 134: 262-276.
- [24] Y. Hu, S. Yurkovich, Y. Guezennec, B. J. Yurkovich. Electro-thermal battery model identification for automotive applications[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196: 449-457.
- [25] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, H. Walz, T. Soczka-Guth, D. U. Sauer. Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. II: Modelling[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196: 5349-5356.
- [26] 邵海岳, 钟志华, 何莉萍等. 电动汽车用 NiMH 电池建模及基于状态空间的 SOC 预测方法[J]. 汽车工程, 2004, 26(5): 534-537.
- [27] 戴海峰, 魏学哲, 孙泽昌. 基于等效电路的内阻自适应锂离子电池模型[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2010, 38(1): 98-102.
- [28] Schmidt A P, Bitzer M, Imre A W, et al. Experiment-driven electrochemical modeling and systematic parameterization for a lithium-ion battery cell[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195: 5071-5080.
- [29] Forman J C, Moura S J, Stein J L, et al. Genetic identification and fisher identifiability analysis of the Doyle–Fuller–Newman model from experimental cycling of a LiFePO₄ cell[J]. Journal of Power Sources, 2012, 210: 263-275.
- [30] Rahimain S K, Rayman S, White R E. Comparison of Single Particle and Equivalent Circuit Analog Models for a Lithium-Ion Cell[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196: 8450-8462.

- [31]黎火林, 苏金然. 锂离子电池循环寿命预计模型的研究[J]. 电源技术, 2008, 32(4): 242-246.
- [32]Li Zhe, Lu Languang, Ouyang Minggao, et al. Modeling the capacity degradation of LiFePO₄ graphite batteries based on stress coupling analysis[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196: 9757-9766.
- [33]Eric Darcy. Screening Li-ion batteries for internal shorts[J]. Journal of Power Sources, 2007, 174: 575-578.
- [34]马克华, 吕超, 张立强, 罗伟林, 王立欣. 基于特征曲线的锂离子电池分类新方法[J]. 电源技术应用. 2013, 11: 152-154.
- [35]戴海峰, 王楠, 魏学哲, 孙泽昌, 王佳元. 车用动力锂离子电池单体不一致性问题研究综述[J]. 汽车工程, 2014, 36(2): 181-183.
- [36]Feng F, Lu R, Wu G, et al. A measuring method of available capacity of Li-Ion series battery pack[C].Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), 2012 IEEE. IEEE, 2012: 389-394.
- [37]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.
- [38]Wang Ming, Li Jianjun, He Xiangming, et al. The effect of local current density on electrode design for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2012, 207: 127-133.
- [39]Dubarry M, Svoboda V, Hwu R, et al. Capacity and power fading mechanism identification from a commercial cell evaluation[J]. Journal of Power Sources, 2007, 165: 566-572.
- [40]罗雨. 动力锂离子电池制备工艺对一致性影响研究[D]. 长沙: 湖南大学硕士学位论文. 2012.
- [41]阎宇婷. 基于 FCM 改进算法的快递配送区域划分问题[D]. 大连: 大连海事大学硕士学位论文. 2012.
- [42]牛高远. FCM 聚类算法及其在变压器故障诊断中的应用[D]. 成都: 西华大学硕士学位论文. 2013.
- [43]J. Zhou, P. H. L. Notten. Studies on the degradation of Li-ion batteries by the use of microreference electrodes [J]. Journal of Power Sources, 2008, 177(2): 553-560.
- [44]M. Verbrugge. Adaptive multi-parameter battery state estimator with optimized time-weighting factors[J]. J. Appl. Electrochem., 2007, 37: 605-616.
- [45]Y. Hu, S. Yurkovich, Y. Guezennec, B. J. Yurkovich. Electro-thermal battery model identification for automotive applications[J]. J. Power Sources, 2011, 196: 449-457.
- [46]张宾, 郭连兑, 李宏义, 陈全世, 崔忠彬. 电动汽车用磷酸铁锂离子电池的 PNGV 模型分析[J]. 电源技术. 2009, 133(5): 417-419.

- [47] M. Chen, G. A. Rincón-Mora. Accurate electrical battery model capable of predicting runtime and I-V performance[J]. IEEE Trans. Energy Convers., 2006, 21: 504-511.
- [48] A. Szumanowski, Y. Chang. Battery management system based on battery nonlinear dynamics modeling[J]. IEEE Trans. Veh. Technol., 2008, 57: 1425-1432.
- [49] 胡清洁. 求解约束优化问题的序列二次规划方法研究[D]. 长沙: 湖南大学博士学位论文. 2011.
- [50] 余建英, 何旭宏. 数据统计分析与 SPSS 应用[M]. 人民邮电出版社, 2010: 119-120.
- [51] 乐天. 应用概率统计[M]. 机械工业出版社, 2008: 258-261.
- [52] 张宇, 刘雨东, 计钊. 向量相似度测度方法[J]. 声学技术, 2009, 28(4): 532-536.
- [53] 2006, QC/T743. 电动汽车用锂离子蓄电池[S]. 2006: 5-7.

攻读学位期间发表的学术论文

- 1 吕超, 刘珊珊, 沈杰, 张立强, 王立欣. 锂离子电池等效电路模型的比较研究[J]. 电源技术应用, 2013 (11): 158-160.

哈尔滨工业大学硕士学位论文原创性声明及使用授权

学位论文原创性声明

本人郑重声明：此处所提交的学位论文《基于等效电路的锂离子电池老化模型研究》，是本人在导师指导下，在哈尔滨工业大学攻读学位期间独立进行研究工作所取得的成果，且学位论文中除已标注引用文献的部分外不包含他人完成或已发表的研究成果。对本学位论文的研究工作做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式注明。

作者签字：刘珊珊 日期：2014 年 6 月 26 日

学位论文使用权限

学位论文是研究生在哈尔滨工业大学攻读学位期间完成的成果，知识产权归属哈尔滨工业大学。学位论文的使用权限如下：

(1) 学校可以采用影印、缩印或其他复制手段保存研究生上交的学位论文，并向国家图书馆报送学位论文；(2) 学校可以将学位论文部分或全部内容编入有关数据库进行检索和提供相应阅览服务；(3) 研究生毕业后发表与此学位论文研究成果相关的学术论文和其他成果时，应征得导师同意，且第一署名单位为哈尔滨工业大学。

保密论文在保密期内遵守有关保密规定，解密后适用于此使用权限规定。

本人知悉学位论文的使用权限，并将遵守有关规定。

作者签名 刘珊珊 日期：2014 年 6 月 26 日

导师签名：吕超 日期：2014 年 6 月 26 日

致 谢

时光飞逝，岁月如光，经过很长一段时间的工作，我终于完成了硕士毕业论文的写作，这标志着两年的研究生学习和研究生活即将结束。在此，我首先要感谢我的导师吕超副教授，吕老师对待科研严谨，对待生活乐观，对待同事热情，对待学生耐心，这些优秀的品质对我产生了深深的影响。从研究方向的选择，到课题的事实与实践，再到论文的写作与完善，吕老师一直耐心地教导并提供了大力的支持，倾注了大量的心血，帮助我顺利完成课题的研究工作。同时在毕业设计期间，课题组的王老师在我毕设课题的选定方面提出了很多建设性的意见。在此，向吕老师和王老师表示深深的感谢！

在毕业设计期间，我也得到了实验室其他同学的无私帮助和指导，没有他们我不可能顺利地整个毕业设计，在此一并向他们表示感谢。特别是张立强、罗伟林和张刚师兄，在他们的指导和帮助下我的课题进行地非常顺利，他们严谨求实，刻苦钻研以及乐观向上的态度值得我学习，在此我要向三位师兄表示衷心的感谢。感谢提携我的邓晨华和孙超，感谢马克华、邵天宇和邓磊同学在硕士期间给予我的陪伴与支持，祝他们今后工作顺利，感谢实验室其他师弟师妹们给实验室带来的欢声笑语，也衷心的希望实验室的明天在你们的努力下越来越美好！

感谢父母的养育和培育之恩，他们的鼓励和期望是我学习的动力，在此向他们说一声谢谢。

最后也衷心的感谢即将审阅本论文的各位老师，感谢你们提出的宝贵意见和建议，以及为评审工作付出的辛勤劳动。