

第三章 动力电池建模理论

电化学模型介绍

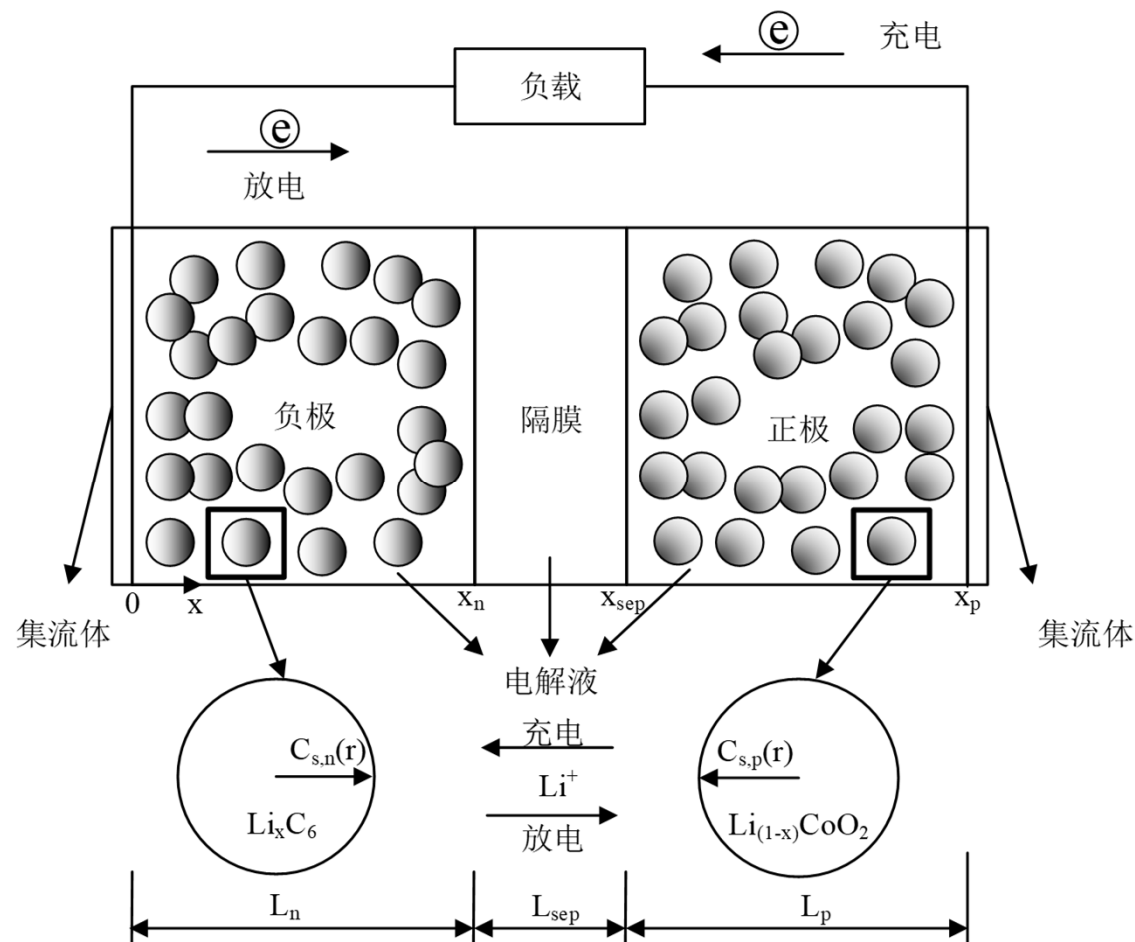
■ P2D模型介绍:

- 二十世纪九十年代中期，美国加州大学伯克利分校的M. Doyle、T.F. Fuller和J. Newman以多孔电极和浓溶液理论建立了伪二维 (P2D: Pseudo-Two-Dimensional) 模型，奠定了电化学机理模型的发展基础。
- 该模型采用一系列偏微分方程和代数方程组精确描述了动力电池内部锂离子的扩散与迁移、活性粒子表面电化学反应、欧姆定律以及电荷守恒等物理、化学现象。迄今为止，大多数电化学模型都是在该模型基础上衍生和发展而来的。
- 电化学模型是一种第一原理模型，不仅可以准确仿真动力电池外特性，还可以对动力电池内部特性(如电极与电解液中锂离子浓度、反应过电势等难以实测的电池内部物理量)的分布和变化进行仿真。与其他动力电池模型相比，电化学模型能深入描述动力电池内部的微观反应，具有更明确的物理含义。

电化学模型构建

■P2D模型原理：

- 右图是为钴酸锂动力电池模型示意图。该模型采用两相(固相和液相)、三区域(正极、负极和隔膜)简化描述动力电池内部结构。固相使用球形颗粒进行建模，固相扩散过程利用锂离子沿颗粒半径 r 的扩散过程描述P2D模型示意图。液相扩散过程利用锂离子沿动力电池厚度，即 x 方向的扩散和迁移运动描述。

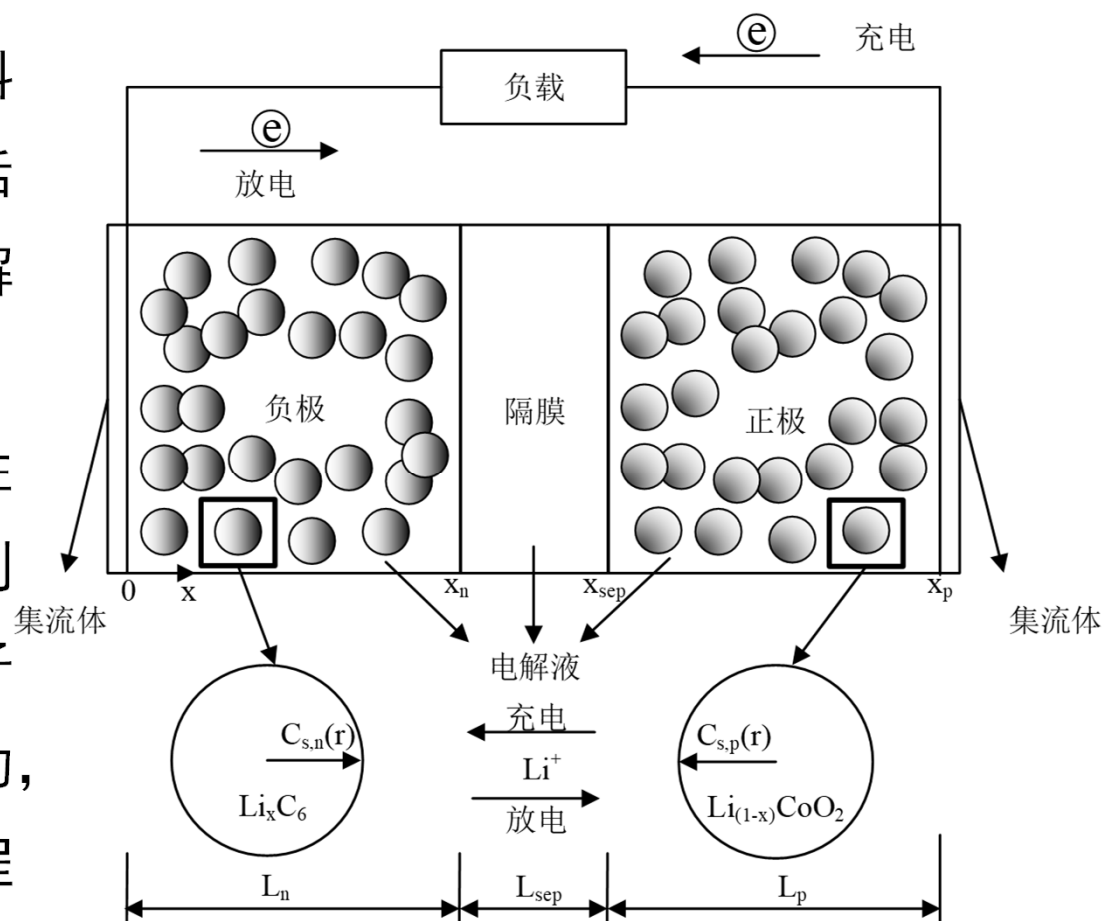


P2D模型原理示意图

电化学模型构建

■P2D模型原理：

- 放电过程中，锂离子由负极活性材料内部扩散到表面，通过发生在负极活性材料表面的电化学反应释放到电解液中；随后锂离子朝正极方向扩散，通过隔膜后到达正极，并在正极活性材料表面发生电化学反应进而扩散到正极活性粒子内部。与此同时，电子从负极集流体向正极集流体方向运动，从而在外电路中形成电流。充电过程与放电过程相反。



P2D模型原理示意图

电化学模型构建

■P2D模型数学表达式：

➤ 根据这一工作原理，可以建立以一系列偏微分方程和代数方程为基础的P2D模型，用于从电化学角度描述动力电池特性。概括地说，P2D模型可以总结为如下6个数学方程组：

1. 锂离子在液相中的扩散方程，描述区域包括正极、负极及隔膜；
2. 锂离子在固相中的扩散方程，描述区域包括正极和负极；
3. 液相欧姆定律方程，描述区域包括正极、负极及隔膜；
4. 固相欧姆定律方程，描述区域包括正极和负极；
5. 电荷守恒方程，描述区域包括正极、负极及隔膜；
6. Butler-Volmer动力学方程，描述区域为固相 - 液相交界面处。

电化学模型构建

■P2D模型数学表达式：

- 下面将对P2D模型方程进行详细讲解。动力电池内部不同部位参数用下标p、n、sep加以区分，分别表示正极 (positive electrode)、负极 (negative electrode)、隔膜 (separator)。

电化学模型构建

1. 锂离子在液相的扩散

- 锂离子在电解液中的传递方式仅有扩散和迁移，其传递过程采用Fick第二定律描述：

$$\varepsilon_e \frac{\partial c_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e^{\text{eff}} \frac{\partial c_e}{\partial x} \right) + a(1-t_+^0) j_r \quad \text{边界条件} \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=x_p} = 0 \\ D_{e,\text{sep}}^{\text{eff}} \frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=x_{\text{sep}}^-} = D_{e,p}^{\text{eff}} \frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=x_{\text{sep}}^+}, c_e \Big|_{x=x_{\text{sep}}^-} = c_e \Big|_{x=x_{\text{sep}}^+} \\ D_{e,n}^{\text{eff}} \frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=x_n^-} = D_{e,\text{sep}}^{\text{eff}} \frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=x_n^+}, c_e \Big|_{x=x_n^-} = c_e \Big|_{x=x_n^+} \end{array} \right.$$

式中， ε_e 为液相体积分数， c_e 为液相锂离子浓度， x 为板极厚度方向， D_e^{eff} 为锂离子液相有效扩散系数， a 为电极颗粒单位体积的表面积， t_+^0 为锂离子液相转移系数， j_r 为固相-液相交界面处的锂离子流量密度。

电化学模型构建

2. 锂离子在固相的扩散

- 固相球形颗粒中锂离子浓度分布也符合菲克第二定律，采用球形坐标系建立扩散方程：

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(D_s r^2 \frac{\partial c_s}{\partial r} \right) = D_s \left(\frac{2}{r} \frac{\partial c_s}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_s}{\partial r^2} \right)$$

$$\text{边界条件} \begin{cases} D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \\ D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} \Big|_{r=R_s} = -j_r \end{cases}$$

式中， c_s 为固相锂离子浓度， r 为固体球形颗粒的半径方向， D_s 为锂离子固相扩散系数， R_s 为固相活性颗粒半径。

电化学模型构建

3. 液相欧姆定律

➤ 锂离子动力电池内部液相电势的变化规律采用修正的欧姆定律描述：

$$\kappa^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} = -\frac{2RT\kappa^{\text{eff}}}{F} (t_+^0 - 1) \frac{\partial \ln c_e}{\partial x} - i_e$$
$$\text{边界条件} \begin{cases} \kappa^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \Big|_{x=x_n^-} = \kappa^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \Big|_{x=x_n^+}, & \kappa^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \Big|_{x=x_{\text{sep}}^-} = \kappa^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \Big|_{x=x_{\text{sep}}^+} \\ \phi_e \Big|_{x=x_n^-} = \phi_e \Big|_{x=x_n^+}, & \phi_e \Big|_{x=x_{\text{sep}}^-} = \phi_e \Big|_{x=x_{\text{sep}}^+} \end{cases}$$

式中， κ^{eff} 为液相有效离子电导率， ϕ_e 为锂离子电池液相势能， R 为摩尔气体常数， T 为电池温度， F 为法拉第常数， i_e 为液相电流密度。

电化学模型构建

4. 固相欧姆定律

- 锂离子动力电池内部固相电势的变化采用欧姆定律描述：

$$\sigma^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} = -i_s$$

$$\text{边界条件} \begin{cases} \sigma^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \Big|_{x=0} = -i, & \sigma^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \Big|_{x=x_p} = -i \\ \sigma^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \Big|_{x=x_n} = 0, & \sigma^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \Big|_{x=x_{\text{sep}}} = 0 \end{cases}$$

式中， σ^{eff} 为固相有效扩散电导率， ϕ_s 为固相势能， i_s 为固相电流密度， i 为锂离子动力电池工作时的充放电电流密度。

电化学模型构建

5. 电荷守恒方程

- 根据电荷守恒定律，在动力电池内部的任意位置处的液相电流密度和固相电流密度之和为动力电池的充放电电流密度，即：

$$i_s + i_e = i$$

- i 可由下式得到：

$$i = \frac{i_L}{S}$$

式中， i_L 为外部电流大小， S 为电极有效面积。

- 活性颗粒表面锂离子流量与固相电流密度的之间关系可用法拉第定律描述：

$$i_s = nFj_r$$

式中， $n=1$ ，为锂离子电荷数。

电化学模型构建

5. 电荷守恒方程

➤ 液相电流密度变化规律：

$$\frac{\partial i_e}{\partial x} = ai_s = aFj_r$$

$$\text{边界条件} \begin{cases} i_e|_{x=0} = 0, & i_e|_{x=x_p} = 0 \\ \frac{\partial i_e}{\partial x}|_{x=x_n} = 0, & \frac{\partial i_e}{\partial x}|_{x=x_{sep}} = 0 \end{cases}$$

➤ 固相电流密度变化规律：

$$\frac{\partial i_s}{\partial x} = -aFj_r$$

$$\text{边界条件} \begin{cases} i_s|_{x=0} = i, & i_s|_{x=x_p} = i \\ \frac{\partial i_s}{\partial x}|_{x=x_n} = 0, & \frac{\partial i_s}{\partial x}|_{x=x_{sep}} = 0 \end{cases}$$

式中， a 为活性颗粒比表面积，即活性颗粒总表面积与电极体积之比。

电化学模型构建

6. Butler-Volmer动力学方程

- 固相-液相交界面处的电化学反应用Butler-Volmer动力学方程描述，表达式如下：

$$j_r = i_0 \left(e^{\frac{\alpha_a F}{RT} \eta} - e^{-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta} \right)$$

式中， i_0 为交换电流密度， α_a 和 α_c 分别为阳极、阴极传递系数，通常均取0.5； η 为球形颗粒表面过电势。

- 交换电流密度 i_0 反映的是电极反应发生的难易程度，其计算过程如下：

$$i_0 = k_s c_e^{\alpha_a} (c_{s,\max} - c_{e-s})^{\alpha_a} c_{e-s}^{\alpha_c}$$

式中， k_s 为电化学反应常数； $c_{s,\max}$ 为活性材料内锂离子浓度最大值， c_{e-s} 为固相-液相交界面处的锂离子浓度。

电化学模型构建

7. 端电压表达式

- 表面过电势与液相电势、固相电势以及稳态开路电压有关，关系式如下：

$$\eta = \phi_s - \phi_e - E_{\text{OCV}} - i_L R_{\text{SEI}}$$

式中，电极材料的开路电势 E_{OCV} 由活性材料粒子表面的锂离子浓度比确定，是一个仅与材料特性相关的物理量， R_{SEI} 为SEI膜阻。

- 动力电池最终测得的端电压上事实上为正负极两侧集流体处固相电势之差，即：

$$U_t = \phi_s|_{x=x_p} - \phi_s|_{x=0}$$

式中， U_t 为动力电池端电压。结合两式，可得端电压表达式为：

$$U_t = \phi_e|_{x=x_p} - \phi_e|_{x=0} + \eta_p|_{x=x_p} - \eta_n|_{x=0} + E_{\text{OCV},p}|_{x=x_p} - E_{\text{OCV},n}|_{x=x_n} + i_L (R_{\text{SEI},p} - R_{\text{SEI},n})$$

为描述方便，下文用电阻 R_0 表示正负极SEI膜阻之差。

电化学模型构建

■P2D 模型求解：

由于电化学模型的数学方程大多为偏微分方程，难以求解。为了得到锂离子电池系统的状态描述，常采用有限差分法、有限元法、有限体积法将复杂的偏微分方程转化成常微分方程组，得到系统的状态方程。

有限差分法 (FDM)是以Taylor级数展开思想为基础，把偏微分方程中的导数用网格节点对应函数值的差商代替，实现偏微分方程的离散，从而建立以网格节点对应变量为未知数的代数方程组。该方法直观且理论成熟，易于实现和修改。

电化学模型构建

■P2D 模型求解：

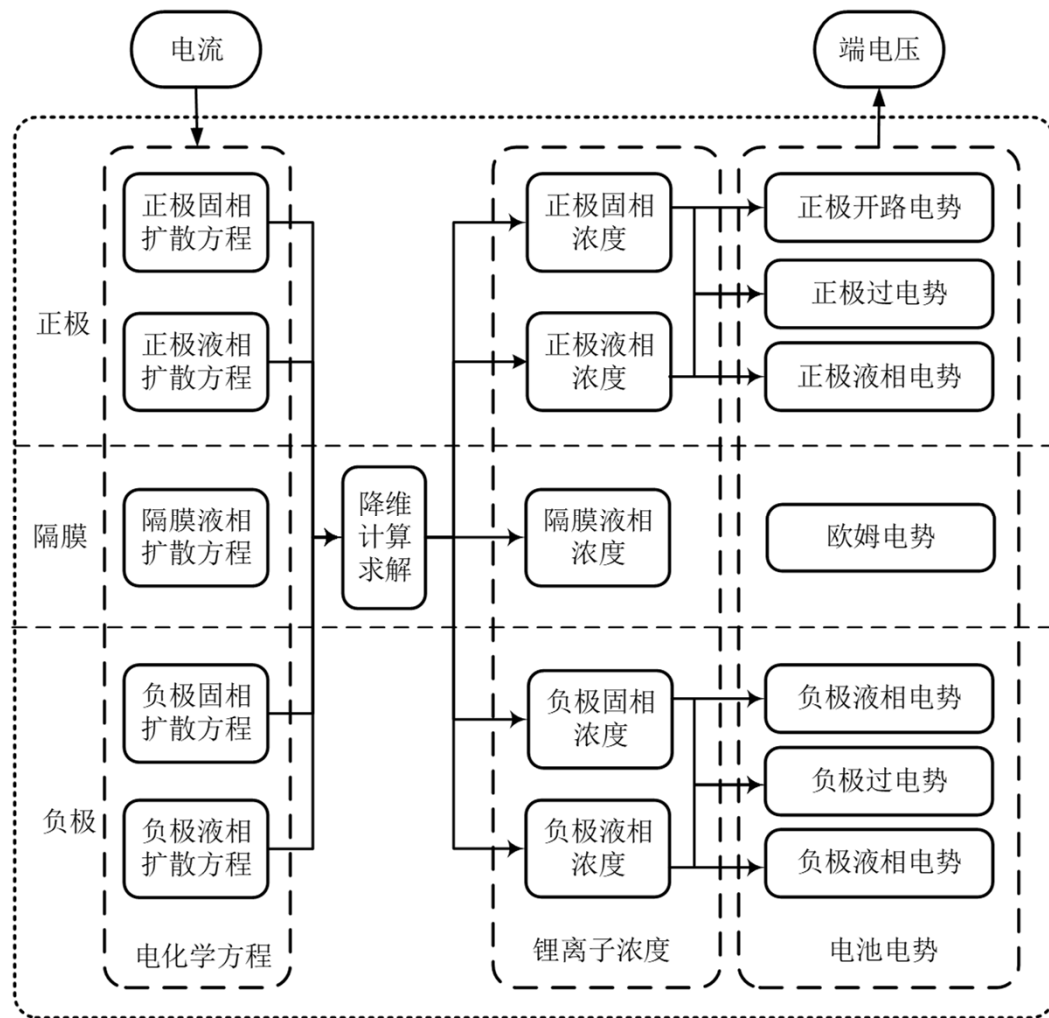
有限体积法 (FVM) 的基本思想是将计算区域划分成一系列互不重叠的控制体积，使得每个网格节点周围有一个控制体积；将需要求解的偏微分方程对每一个控制体积单元进行积分，这样就得到了一组离散的代数微分方程。有限体积方法对于不规则几何形状的处理更灵活，在应力应变和高频电磁场方面的特殊优点正在被人重视，但其精度较低。

有限元方法的根本是变分原理和加权余量法，其基本思想是把计算区域划分为有限个互不重叠的单元格，在每个单元内，选择一些恰当的网格节点作为求解偏微分方程的插值点，进而将微分方程中的变量变换成由各变量或其导数的节点值与所选用的插值函数组成的线性表达式，借助于变分原理或加权余量法，将离散后的微分方程进行求解。该方法主要是能适应不规则区域，但是难以手工实现，一般只应用在商用软件中。

电化学模型构建

■P2D 模型的简化:

- 由于P2D模型计算量大，计算过程复杂，本课介绍一种简化P2D模型实现动力电池的仿真。模型求解流程如右图所示。
- 首先对正负极扩散方程进行降维计算，求解电池内部固、液相锂离子浓度，然后通过欧姆定律方程计算电池内部电势分布，电池反应的过电势通过Butler-Volmer动力学方程计算，最终端电压由正负极两侧集流体处固相电势之差决定。下面对各简化求解步骤进行详细表述。



模型简化流程图

电化学模型构建

1. 锂离子流量的求解

- 该简化P2D模型忽略固相锂离子浓度沿电极方向的扩散，认为在各电极中沿 x 方向分布的固体球形颗粒是无差异的，因此，这些活性颗粒表面发生的电化学反应强度和锂离子流量密度是一致的。

- 对于负极区域的某一坐标为 x 的位置，液相电流密度可以写成下式：

$$i_e(x) = i_e(0) + \int_0^x \frac{\partial i_e(x')}{\partial x'} dx' = i_e(0) + \int_0^x a_n j_{r,n}(x') F dx'$$

- 结合负极液相电流的边界条件 $i_e(0) = 0$ 和 $i_e(x_n) = \frac{i_L}{S_n}$ 可得：

$$\int_0^{x_n} a_n j_{r,n}(x') F dx' = \frac{i_L}{S_n}$$

电化学模型构建

1. 活性颗粒表面锂离子流量的求解：

- 使用锂离子流量密度在 $0 \leq x \leq x_n$ 上的平均值近似表示负极沿 x 轴方向锂离子流量密度：

$$\bar{j}_{r,n} = \frac{i_L}{a_n L_n S_n F}$$

- 同理，锂离子流量密度在 $x_{sep} \leq x \leq x_p$ 上的平均值为：

$$\bar{j}_{r,p} = -\frac{i_L}{a_p L_p S_p F}$$

- 通过这一近似处理，可建立活性颗粒表面锂离子流量密度与外部电流之间的联系。

电化学模型构建

2. 固相扩散方程的降维与求解

- 固相扩散方程为较为复杂的偏微分方程，以有限差分法为例进行求解，从而得到固相锂离子浓度的状态空间表达式。

- 以负极固相锂离子浓度为例，其偏微分方程为：

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{1}{r_n^2} \frac{\partial}{\partial r_n} \left(D_{s,n} r_n^2 \frac{\partial c_s}{\partial r_n} \right) = D_{s,n} \left(\frac{2}{r_n} \frac{\partial c_s}{\partial r_n} + \frac{\partial^2 c_s}{\partial r_n^2} \right)$$

- 将固相活性颗粒半径方向等分为m个网格：

$$\dot{c}_k = \frac{D_{s,n}}{(\Delta r_n)^2} \left(\frac{k+1}{k} c_{k+1} - 2c_k + \frac{k-1}{k} c_{k-1} \right), k = 1, 2, \dots, m-1$$

式中， $\Delta r_n = R_{s,n}/m$ ， m 表示将球形颗粒离散的份数。

- 特别地，在表面边界处有：

$$\dot{c}_{k=m} = \dot{c}_{k=m-1} - \frac{\Delta r_n}{D_{s,n}} \bar{j}_{r,n}$$

电化学模型构建

2. 固相扩散方程的降维与求解

➤ 以 $m=10$ 时为例，可得系统状态空间表达式：

$$\dot{c}_n = \begin{bmatrix} \dot{c}_{n,1} \\ \dot{c}_{n,2} \\ \vdots \\ \dot{c}_{n,9} \end{bmatrix} = \frac{D_{s,n}}{(\Delta r_n)^2} \begin{pmatrix} -2 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & -2 & 3/2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & & & & & & & \vdots & \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 7/8 & -2 & 9/8 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 8/9 & -8/9 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} c_{n,1} \\ c_{n,2} \\ \vdots \\ c_{n,9} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ -10/9 \end{bmatrix} \frac{\bar{j}_{r,n}}{\Delta r_n}$$

简记为：

$$\dot{C}_n = A_n C_n + B_n \bar{j}_{r,n}$$

- 此时系统的状态空间方程为一个9阶常微分方程，可以使用数值计算方法对该常微分方程求得近似解，如龙格库塔法等数值解法。也可以在时间尺度上进一步离散，得到前一时刻与后一时刻的锂离子浓度的递推关系式，从而求解固相锂离子浓度。

电化学模型构建

3. 液相电势的求解

- 结合平均锂离子流量密度，可得负极区域任意位置 x 处的液相电流密度：

$$i_e(x) \approx i_e(0) + \int_0^x a_n \bar{j}_{r,n} F dx' = \frac{i_L x}{S_n L_n}$$

- 忽略电解液锂离子浓度分布对液相电势分布的影响，液相欧姆定律可以简化为：

$$\kappa^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} = -i_e$$

- 结合上述两式，可得负极区域任意位置 x 处的液相电势：

$$\begin{aligned} \phi_e(x) &= \phi_e(0) + \int_0^x \frac{\partial \phi_e(x')}{\partial x'} dx' \\ &\approx \phi_e(0) + \int_0^x -\frac{i_L x'}{\kappa_n^{\text{eff}} L_n S_n} dx' \\ &= \phi_e(0) - \frac{x^2 i_L}{2 \kappa_n^{\text{eff}} L_n S_n} \end{aligned}$$

电化学模型构建

3. 液相电势的求解

- 负极区域电解液液相电势压降为：

$$\phi_e(x_n) - \phi_e(0) = -\frac{i_L L_n}{2\kappa_n^{\text{eff}} S_n}$$

- 同理可得，隔膜区域电解液液相电势压降为：

$$\phi_e(x_{\text{sep}}) - \phi_e(x_n) = -\frac{i_L L_{\text{sep}}}{2\kappa_{\text{sep}}^{\text{eff}} S_{\text{sep}}}$$

- 正极区域电解液液相电势压降为：

$$\phi_e(x_p) - \phi_e(x_{\text{sep}}) = -\frac{i_L L_p}{2\kappa_p^{\text{eff}} S_p}$$

- 则电池内部的总液相电势为：

$$\phi_e(x_p) - \phi_e(x_0) = -i_L \left(\frac{L_p}{2\kappa_p^{\text{eff}} S_p} + \frac{L_{\text{sep}}}{2\kappa_{\text{sep}}^{\text{eff}} S_{\text{sep}}} + \frac{L_n}{2\kappa_n^{\text{eff}} S_n} \right)$$

电化学模型构建

4. Butler-Volmer方程求解

➤ 正负极Butler-Volmer方程表达式为：

$$j_{r,n} = k_{s,n} c_e^{\alpha_a} (c_{s,max,n} - c_{e-s,n})^{\alpha_a} c_{e-s,n}^{\alpha_c} \left(e^{\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_n} - e^{-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_n} \right)$$

$$j_{r,p} = k_{s,p} c_e^{\alpha_a} (c_{s,max,p} - c_{e-s,p})^{\alpha_a} c_{e-s,p}^{\alpha_c} \left(e^{\frac{\alpha_a F}{RT} \eta_p} - e^{-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta_p} \right)$$

➤ 考虑到阳极、阴极传递系数 α_a 和 α_c 通常均取0.5，可统一记作 α 。将平均锂离子流量密度代入得：

$$\frac{i_L}{a_n L_n S_n F} = k_{s,n} c_e^{\alpha} (c_{s,max,n} - c_{e-s,n})^{\alpha} c_{e-s,n}^{\alpha} \left(e^{\frac{\alpha F}{RT} \eta_n} - e^{-\frac{\alpha F}{RT} \eta_n} \right)$$

$$-\frac{i_L}{a_p L_p S_p F} = k_{s,p} c_e^{\alpha} (c_{s,max,p} - c_{e-s,p})^{\alpha} c_{e-s,p}^{\alpha} \left(e^{\frac{\alpha F}{RT} \eta_p} - e^{-\frac{\alpha F}{RT} \eta_p} \right)$$

电化学模型构建

4. Bultler-Volmer方程求解

➤ 引入辅助变量：

$$\xi_n = \frac{1}{2} \left(e^{\frac{\alpha F}{RT} \eta_n} - e^{-\frac{\alpha F}{RT} \eta_n} \right) = \sinh \left(e^{\frac{\alpha F}{RT} \eta_n} \right) = \frac{i_L}{2a_n L_n S_n F k_{s,n} c_e^\alpha (c_{s,\max,n} - c_{e-s,n})^\alpha c_{e-s,n}^\alpha}$$

$$\xi_p = \frac{1}{2} \left(e^{\frac{\alpha F}{RT} \eta_p} - e^{-\frac{\alpha F}{RT} \eta_p} \right) = \sinh \left(e^{\frac{\alpha F}{RT} \eta_p} \right) = \frac{i_L}{2a_p L_p S_p F k_{s,p} c_e^\alpha (c_{s,\max,p} - c_{e-s,p})^\alpha c_{e-s,p}^\alpha}$$

➤ 根据反双曲正弦函数公式可得：

$$\eta_n = \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(\xi_n + \sqrt{\xi_n^2 + 1} \right)$$

$$\eta_p = \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(\xi_p + \sqrt{\xi_p^2 + 1} \right)$$

■ 由此，已建立正负极电化学反应产生的过电势与输入变量 i_L 之间的联系。

电化学模型构建

5. 开路电势的求解

- 该简化模型采用动力电池开路电压与SOC之间的关系来等效电极开路电势与活性颗粒表面锂离子浓度的关系。
- 可用锂离子容量是指在动力电池100%DOD放电过程中活性颗粒锂离子浓度变化的绝对值。可用锂离子容量与动力电池最大可用容量成正比关系，其表达式为：

$$c_{\text{total},n} = c_{n,100\%} - c_{n,0\%} = \frac{C_{\text{max}}}{S_n L_n a_n D_{s,n} F}$$
$$c_{\text{total},p} = c_{p,0\%} - c_{p,100\%} = \frac{C_{\text{max}}}{S_p L_p a_p D_{s,p} F}$$

式中， $c_{\text{total},n}$ 为负极可用锂离子容量， $c_{\text{total},p}$ 为正极可用锂离子容量。

电化学模型构建

5. 开路电势的求解

➤ 引入电池表面SOC的定义：

$$SOC_{\text{surf}} = \frac{\left(\frac{c_{\text{surf},n} - c_{n,0\%}}{c_{\text{total},n}} + \frac{c_{p,0\%} - c_{\text{surf},p}}{c_{\text{total},p}} \right)}{2} \times 100\%$$

➤ 电极正负极开路电势之差为：

$$E_{OCV,p} - E_{OCV,n} = \Delta E_{OCV}(SOC_{\text{surf}}) = \alpha_0 + \alpha_1 SOC_{\text{surf}} + \alpha_2 SOC_{\text{surf}}^2 + \alpha_3 SOC_{\text{surf}}^3 \\ + \alpha_4 SOC_{\text{surf}}^4 + \alpha_5 SOC_{\text{surf}}^5 + \alpha_6 SOC_{\text{surf}}^6$$

■ 由此可以建立电极开路电势与活性颗粒表面锂离子浓度的关系。至此，端电压表达式中的各部分电压已全部求出，可实现对输出量端电压 U_t 的建模仿真。

电化学模型参数辨识

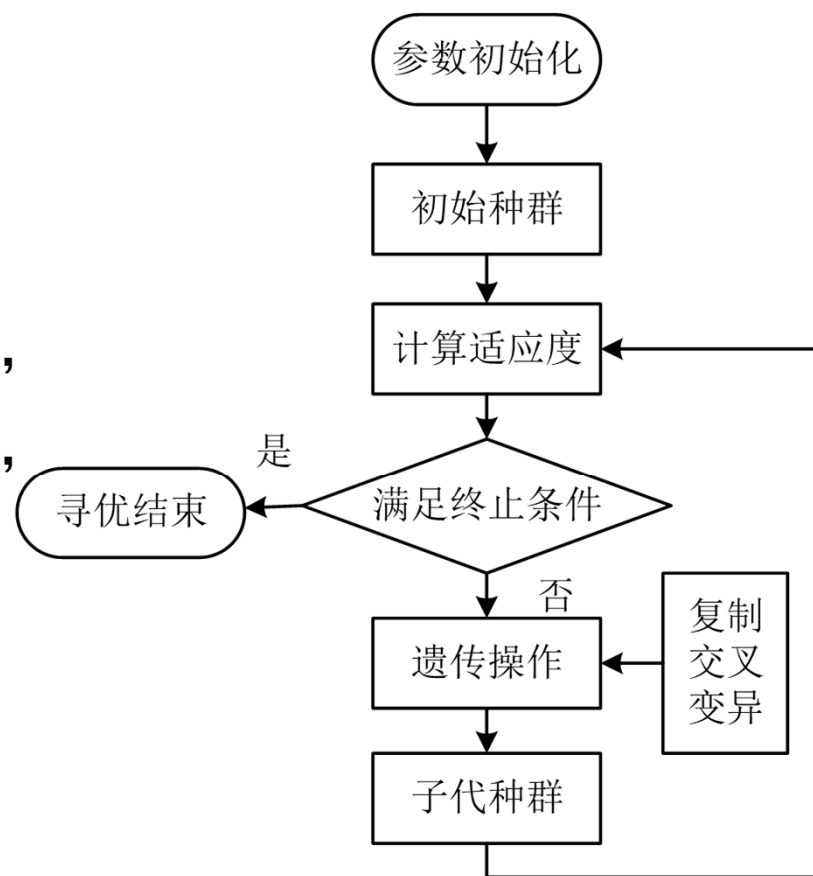
■ 遗传算法介绍

- 电化学模型建模过程涉及多个偏微分方程，具有极强的非线性，因此难以采用传统的最小二乘法、卡尔曼滤波等方法进行参数辨识。遗传算法是一种通过模拟自然进化过程搜索最优解的方法，能够解决强非线性系统的参数辨识问题，非常适用于复杂模型的大规模辨识与优化。
- 遗传算法是模仿自然界生物进化机制(即适者生存，优胜劣汰的遗传机制)发展起来的随机全局搜索和优化方法，它借鉴了达尔文的进化论和孟德尔的遗传学说，其本质是一种高效、并行、全局搜索的方法。与其他参数辨识方法相比，它能在搜索过程中自动获取和积累有关搜索空间的知识，并自适应地控制搜索过程以求得最优解。

电化学模型参数辨识

■ 遗传算法介绍

- 遗传算法是从问题最优解可能所在的解集当中的一个种群开始的，初始种群产生之后，按照适者生存和优胜劣汰的自然法则原理，逐步演化出越来越优的近似解。在每一代中，都会根据问题域中个体的适应度来挑选个体，并借助遗传学的遗传算子进行交叉和变异，从而产生代表新解集的子代种群。这个过程将导致种群像自然进化一样，后代种群比亲代更加适应环境。本例中遗传算法的优化目标为电化学模型端电压与实际测量端电压误差的平方和。



遗传算法流程示意图

电化学模型参数辨识

■ 遗传算法具体操作步骤

步骤a：确定待辨识参数的边界条件，设置遗传算法的运行参数。下节算例中使用的遗传算法设定种群个体数量为80，最大遗传代数数为200，交叉率设置为0.5，变异率设置为0.01。

步骤b：生成初始种群。

步骤c：计算种群中个体适应度，判断是否满足要求。若满足，辨识结束；否则，进行下一步。

步骤d：对种群进行遗传、交叉和变异，获得子代。

步骤e：返回步骤c。

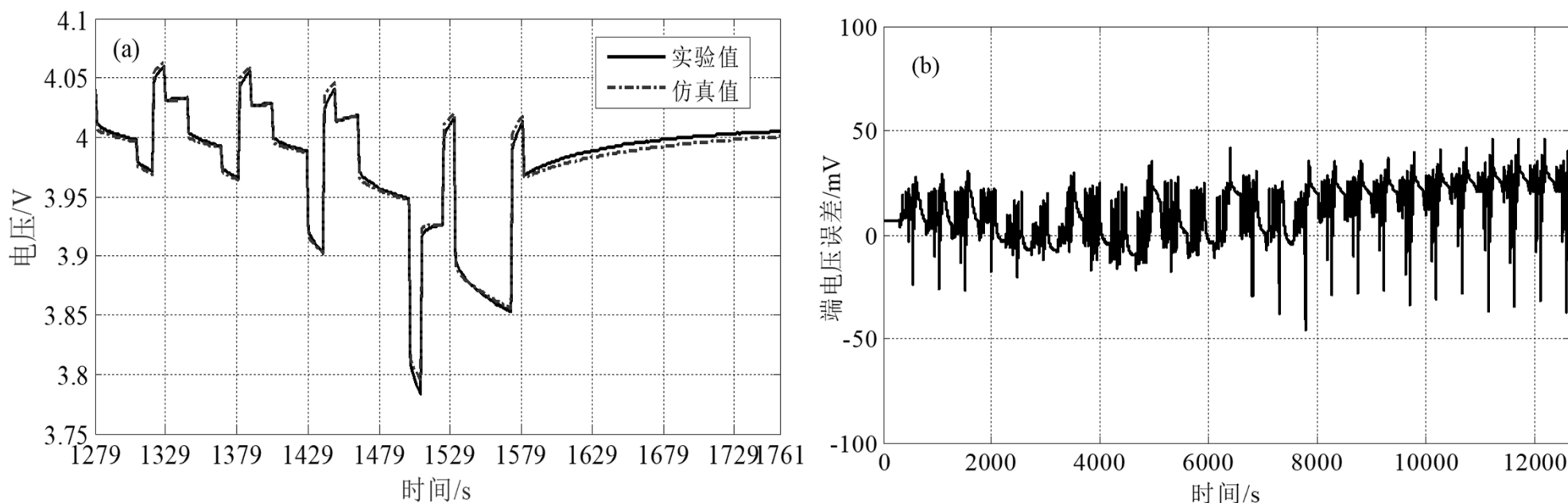
算例分析

■ 确定待辨识参数

- 随着动力电池的使用，电池内部的副反应会消耗锂离子，并生成副产物沉积在活性材料颗粒表面形成SEI膜。随着动力电池的老化，SEI膜的厚度将会增加，进而导致动力电池内阻增大，同时锂离子在活性颗粒中的嵌入和脱出也会愈加困难，具体表现为锂离子固相扩散系数的下降。不可逆的副反应还会永久地消耗锂离子，导致正负极初始锂离子浓度降低。此外，随着动力电池的老化，电化学反应也会越来越难以发生，导致电化学反应速率常数的下降。因此在不同老化状态下可能发生显著变化的参数有：正、负极活性颗粒最大锂离子浓度 $c_{s,max,p}$ 、 $c_{s,max,n}$ ，正、负极固相扩散系数 $D_{s,p}$ 、 $D_{s,n}$ ，正、负极电化学反应速率常数 $k_{s,p}$ 、 $k_{s,n}$ ，电阻 R_0 。
- 由于电化学模型参数众多，辨识所有的参数将会耗费大量的时间，因此将上述七个变量作为待辨识参数，使用遗传算法对锂离子动力电池电化学模型进行参数辨识，其他参数借鉴相同材料体系参数。

算例分析

- 以25°C环境温度下动力电池1的DST工况数据进行电化学模型的参数辨识，模型端电压仿真值与实测值比较如图所示。左图为DST工况下一个循环仿真结果与实验真值的比较图，右图为100%~20%SOC区间内端电压仿真误差。



- 图中可以看出，在中高SOC区段，电化学模型有着良好的仿真精度，仿真误差通常保持在20 mV以内，在大倍率电流放电时精度有所下降，但仍保持在50mV以内。