

DOI: 10.3724/SP.J.1187.2010.00769

磷酸铁锂电池 SOC 估算方法研究*

时 玮 姜久春 李索宇 贾容达

(北京交通大学电气工程学院, 北京 100044)

摘 要: 磷酸铁锂电池宽的电压平台和严重的两端极化不利于 SOC 的估算, 但电池的 SOC 对电池组不一致性和寿命有着重要的影响, 因此本文在磷酸铁锂电池的现有 SOC 估算分析基础上, 研究了反应电池电化学特征的伏安特性曲线, 提出了不同充电倍率、不同老化程度下可靠和准确的 $\Delta Q/\Delta V$ 分析方法, 利用电池在充电过程中的峰值 ΔQ 修正电池 SOC 值。为电动汽车电池组在线均衡和智能电池系统的管理策略提供依据。

关键词: 电动汽车; SOC 估算; $\Delta Q/\Delta V$; 磷酸铁锂

中图分类号: TM912

文献标识码: A

国家标准学科分类代码: 530.4130

Research on SOC estimation for LiFePO₄ Li-ion batteries

Shi Wei Jiang Jiuchun Li Suoyu Jia Rongda

(School of electrical engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract: The very broad plateau of LiFePO₄ Li-ion batteries and serious polarization on both ends are not conducive to SOC estimation, but SOC value has definite major influence upon cell inconsistency and service life. Based on the existing SOC estimation methods of LiFePO₄ Li-ion batteries and the analysis of voltammeter curve corresponding to electrochemical characteristics, a reliable and accurate method of $\Delta Q/\Delta V$ under different charging rates and aging stages is presented in detail, and the SOC value is revised by peak ΔQ during the charging process. The online equalization of battery packs and control strategies of intelligent battery management system for electric vehicle are validated by the accuracy of SOC estimation.

Keywords: Electric vehicle; SOC estimation; $\Delta Q/\Delta V$; LiFePO₄

1 引 言

为了应对能源危机, 减缓全球气候变暖, 许多国家都开始重视节能减排和发展低碳经济。电动汽车因为采用电力进行驱动, 可以降低二氧化碳的排放量甚至实现零排放, 所以得到各国的重视而迅速发展。但是电池成本仍然较高, 动力电池的性能和价格是电驱动汽车发展的主要“瓶颈”^[1]。磷酸铁锂(LiFePO₄)电池因其寿命长、安全性能好、成本低等优点成为电动汽车的理想动力源^[2-8]。

随着电动汽车的发展, 电池管理系统(BMS)也得到了广泛应用。为了充分发挥电池系统的动力性能、提高其使用的安全性、防止电池过充和过放, 延

长电池的使用寿命、优化驾驶和提高电动汽车的使用性能, BMS 系统就要对电池的荷电状态即 SOC (State-Of-Charge)进行准确估算。SOC 是用来描述电池使用过程中可充入和放出容量的重要参数。

2 问题的提出

电池的 SOC 和很多因素相关(如温度、前一时刻充放电状态、极化效应、电池寿命等), 而且具有很强的非线性, 给 SOC 实时在线估算带来很大的困难。目前电池 SOC 估算策略主要有: 开路电压法、安时计量法、人工神经网络法、卡尔曼滤波法等^[9]。

开路电压法的基本原理是将电池充分静置, 使电池端电压恢复至开路电压, 静置时间一般在 1 小

本文于 2010 年 5 月收到。

*基金项目: 电子信息产业发展基金项目(编号: E10I00011); 国家“863”计划资助项目(编号: 2007AA11A103)。

时以上, 不适合电动汽车的实时在线检测。图 1 比较了锰酸锂电池和磷酸铁锂电池的开路电压(OCV)与 SOC 的关系曲线, LiFePO_4 电池的 OCV 曲线比较平坦, 因此单纯用开路电压法对其 SOC 进行估算比较困难。

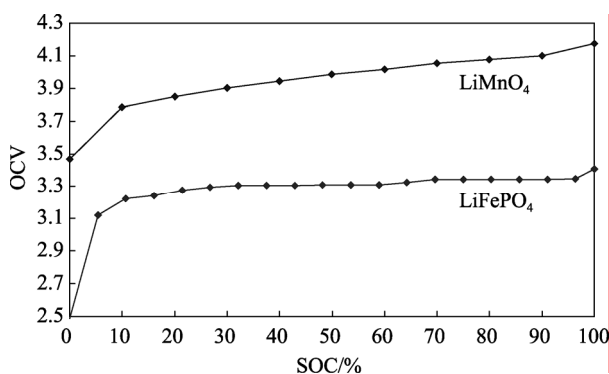


图 1 锰酸锂和磷酸铁锂的 OCV-SOC 曲线
Fig. 1 OCV-SOC curves of LiMnO_4 and LiFePO_4

目前实际应用的实时在线估算 SOC 的方法大多采用安时计量法, 由于安时计量存在误差, 随着使用时间的增加, 累计误差会越来越大, 所以单独采用该方法对电池的 SOC 进行估算并不能取得很好的效果。实际使用时, 大多会和开路电压法结合使用, 但 LiFePO_4 平坦的 OCV-SOC 曲线对安时计量的修正意义不大, 所以有学者利用充放电后期电池极化电压较大的特点来修正 SOC^[9], 对于 LiFePO_4 电池来讲极化电压明显增加时的电池 SOC 大约在 90% 以上。电池的荷电状态与充电电流的关系可分为 3 个阶段进行: 第一段, SOC 低端(如 $\text{SOC} < 10\%$), 电池的内阻较大, 电池不适合大电流充放电; 第二段, 电池的 SOC 中间段(如 $10\% < \text{SOC} < 90\%$), 电池的可接受充电电流增加, 电池可以以较大的电流充放电; 第三段, 电池的 SOC 高端(如 $\text{SOC} > 90\%$), 为了防止锂的沉积和过放, 电池可接受的充放电电流下降^[10]。从根本上讲, 为了防止电池处于极限工作条件时对电池寿命产生较坏的影响, 应该控制电池不工作在 SOC 的两端。因此, 本文不建议利用电池处于 SOC 两端时极化电压较高的特点对 SOC 进行修正。

人工神经网络法和卡尔曼滤波法所需的数据也主要依据电池电压的变化才能得到较满意的结果^[11], 所以都不能满足 LiFePO_4 电池对 SOC 的精度要求。

本文以纯电动车使用的量产 LiFePO_4 电池为研

究对象, 分析 LiFePO_4 电池的特性, 在现有的 SOC 估算分析基础上提出一种准确的修正 LiFePO_4 电池 SOC 的方法。

3 $\Delta Q/\Delta V$ 法

在电化学测量方法中, 分析电池内部化学反应速率和电极电势的关系时, 常用的方法是线性电势扫描法(potential sweep)^[12]。控制电极电势 ϕ 以恒定的速度变化, 即 $\frac{d\phi}{dt} = \text{常数}$, 同时测量通过电极的电流。这种方法在电化学中也常称为伏安法。线性扫描的速率对电极的极化曲线的形状和数值影响很大, 当电池在充放电过程中存在电化学反应时, 扫描速率越快, 电极的极化电压越大, 只有当扫描速率足够慢时, 才可以得到稳定的伏安特性曲线, 此时曲线主要反映了电池内部电化学反应速率和电极电势的关系。伏安曲线反应着电池的重要特性信息, 但实际的工程应用中基本没有进行伏安曲线的实时测量。究其原因主要是在电池的充放电过程中没有线性电势扫描的条件, 使得无法直接得到电池的伏安曲线。

恒流-恒压(CC-CV)充电方法是目前常用的电池充电方法, 电势扫描中电势总是以恒定的速率变化, 电化学反应速率是随着电势的变化而变化的, 电池在一段时间($t_1 - t_2$)内以电流 i 充入和放出的电量 Q 为:

$$\Delta Q = \int_{t_1}^{t_2} i \times dt \quad (1)$$

通过在线测量电池的电压和电流, 使电压以充放电方向恒定变化, 等间隔的得到一组电压 ΔV , 并将电流在每个 ΔV 的时间区间上积分得到一组 ΔQ , 基于可在线测量的 $\Delta Q/\Delta V$ 曲线可以反应出电池在不同电极电势点上的可充放容量的能力。图 2 示出了 20 Ah 的 LiFePO_4 电池在 1/20C 恒流充电下的 $\Delta Q/\Delta V$ 曲线。

在 1/20C 充电电流下, 通常认为电池的极化电压很小, 也有人认为该电流应力下的充电曲线近似于电池的 OCV 曲线。当电池电压随着充电过程不断增加的时候, 3.34 V 和 3.37 V 对应的 2 个 10 mV 时间段内累积充入的容量分别是 3.5 Ah 和 3.2 Ah。通过两个极大值后对应的充入容量开始下降。峰值对应较高的电化学反应速率, 峰值后反应物的浓度和流量起主导作用, 参与化学反应的反应物的减少使得

对应电压区间的充入容量减少。

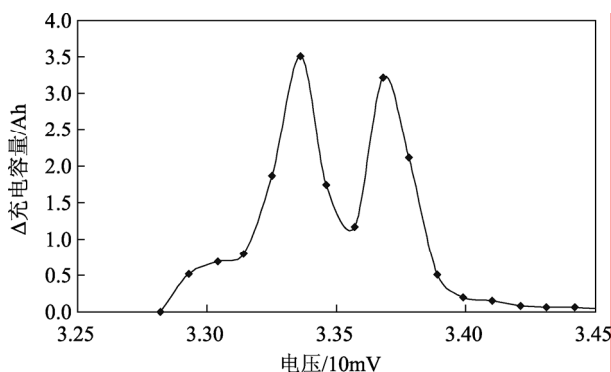


图 2 LiFePO₄ 电池在 1/20C 恒流充电的 $\Delta Q/\Delta V$ 曲线
Fig. 2 $\Delta Q/\Delta V$ curve of LiFePO₄ charged at 1/20C

4 利用峰值 ΔQ 修正 SOC

锂离子电池是一个复杂的系统, 从外特性上观察充放电的最大允许电流(I)与电池容量(Q)、温度(T)、电池的荷电状态(SOC)、电池的老化程度(SOH)以及电池的一致性(EQ)有重要关系^[13], 且表现出较强的非线性, 表示为:

$$I = f(Q, T, SOC, SOH, EQ) \quad (2)$$

从内部电化学角度分析, 充入和放出的容量对应着锂离子的在负极的嵌入和脱出。对应着电压递增的充入容量的速率变化反应了电池系统本身氧化还原过程的速率变化。LiFePO₄ 电池的电压平台就是由正极的 FePO₄-LiFePO₄ 相态变化和负极锂离子嵌入脱出共同作用形成的^[14]。下面针对 LiFePO₄ 电池的两个氧化还原峰来分析充放电电流倍率、电池老化对电池的 SOC 修正的影响。

4.1 充放电电流倍率

从充电电流大小来衡量电池性能是不恰当的, 容量大的电池的充电电流会增加。图 3 所示 20Ah 的单体电池在 1C、1/2C、1/3C 和 1/5C 倍率下的充电曲线。

电池实际可以在线测量到的电压是电池的两个极柱上的外电压(U_o)。电池的外电压等于电池的开路电压(OCV)加上电池的欧姆压降(U_R)以及电池的极化电压(U_P)。不同充电倍率会导致电池的 U_R 不同, 电池对电流应力的接收能力的不同也会使 U_P 不同。在需要修正 SOC 的情况下, 依靠电池电压曲线是不实际的。

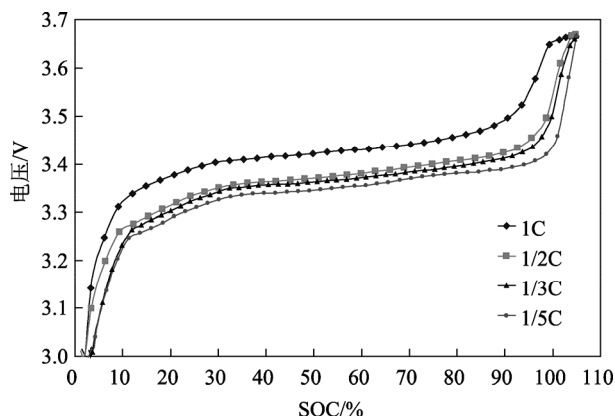


图 3 不同充电倍率下的电池电压曲线
Fig. 3 Charge curves at different charge rates

当电池充放电电流为 0, 并且静置足够长的时间之后, 电池的 U_R 和 U_P 都为 0, 那么电池的开路电压 OCV 就等于电池的端电压 U_o 。但是根据 OCV -SOC 曲线也不能准确修正 LiFePO₄ 电池 SOC。

图 4 描述的是不同倍率的 $\Delta SOC/\Delta V$ 曲线, 为了更加直观的反应出充入容量的变化速率, 将纵轴以电池 SOC 的变化值表示。

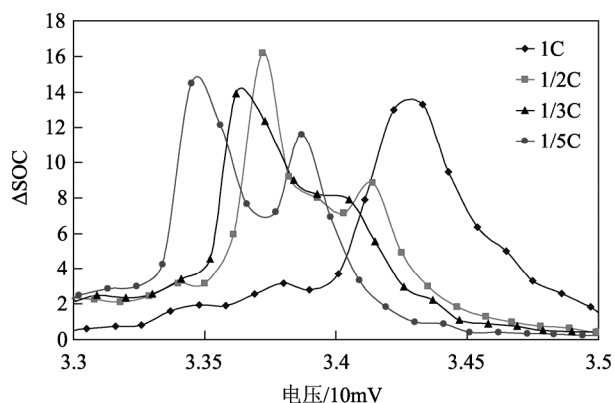


图 4 不同充电倍率下的 $\Delta SOC/\Delta V$ 曲线
Fig. 4 $\Delta SOC/\Delta V$ curves at different charge rates

4 个倍率对应的 SOC 随电压变化的峰值曲线都有自己的密度和峰值位置, 它们反应了不同充电倍率下, 电池内部的化学反应的过程, 描述了不同充电倍率下电池在不同电压点处的电流接受能力。从图 4 中可以观察到: 1) 1/2C、1/3C 和 1/5C 倍率下有较明显的 2 个峰值位置出现, 类似于图 2 所示的特性曲线; 2) 1C、1/2C、1/3C 和 1/5C 倍率的峰值位置对应电压值依次偏大; 3) 电池的容量集中在 2 个峰值附近充入, 峰值对应电压处在电池的电压平

台上。

电池的欧姆压降和极化电压主要受到电流倍率的影响,不考虑极化电压的累积,相同的SOC处电流倍率越大,其 U_R 和 U_p 均较大。将图4的横坐标更改为电池的SOC值,得出图5。

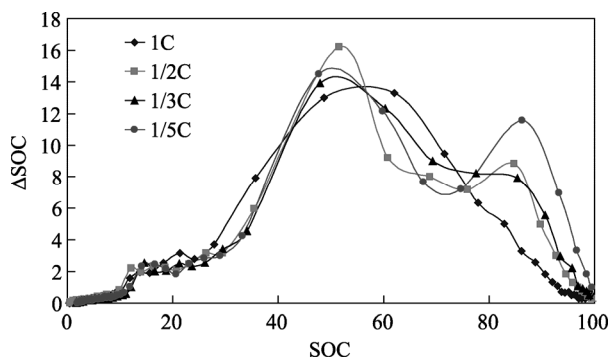


图5 不同充电倍率下的 $\Delta SOC/SOC$ 曲线

Fig. 5 $\Delta SOC/SOC$ curves at different charge rates

图5所示的数据点依然是按照电压每隔10mV选取, SOC通过精确校准过的安时积分得出。可以观察到1/2C、1/3C和1/5C充电倍率下的峰值对应的SOC点为50%和85%。结合图3可以看出1C倍率下电池的欧姆压降和极化电压较大,同时在恒流充电的过程中,电池内阻随SOC变化而变化不大,即 U_R 变化不大,所以图4和图5中1C倍率的第2个峰值消失的原因主要是极化电压的变化,导致相同的电压变化率下很难观察出较高的充入容量值。另外通常的能量型电池充电倍率为1C以下,因此主要分析电池在正常充电倍率条件下的特征。

不同放电倍率下的 $\Delta SOC/SOC$ 曲线如图6所示。可以观察到1/2C、1/3C和1/5C放电倍率下的峰值

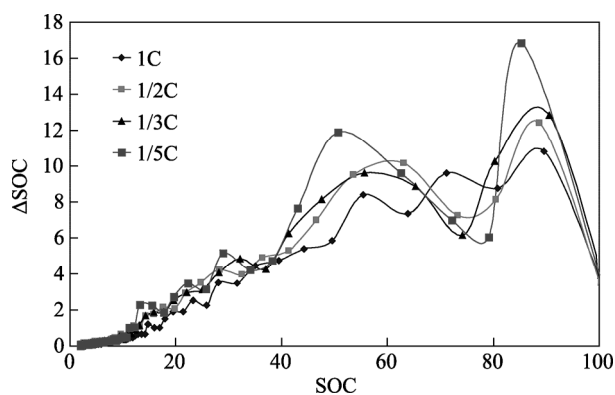


图6 不同放电倍率下的 $\Delta SOC/SOC$ 曲线

Fig. 6 $\Delta SOC/SOC$ curves at different discharge rates

对应的SOC点为80%和55%。但是由于放电电流在实际应用中不容易稳定,工况比较复杂,带来的 U_R 和 U_p 的变化较难消除,会导致得到的 ΔV 值包含较大误差。影响 $\Delta Q/\Delta V$ 曲线峰值的修正SOC的准确性。

如果将BMS系统在线测量充电过程得到的电池电压,去除内阻和极化的影响,描绘得到的 $\Delta Q/\Delta V$ 曲线应该与图2完全一致。也就表明不同倍率下得到的 $\Delta Q/\Delta V$ 曲线的峰值对应的SOC值可以作为电池SOC准确修正的条件。尤其在LiFePO₄电池电压平台很平的条件下,峰值幅度表现的更加明显。

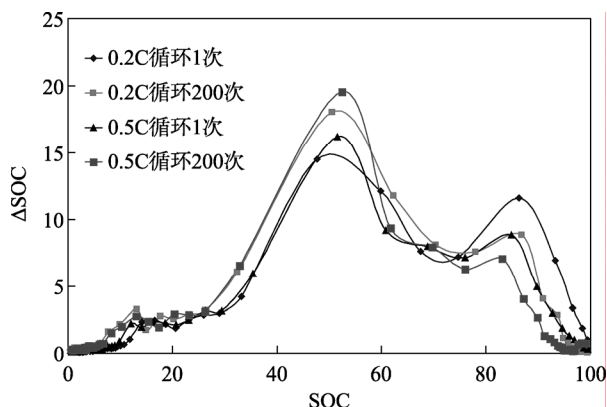
4.2 电池老化

电池的老化主要考虑电池的容量衰退和电池的内阻的增加。国内外对于锂离子电池的容量衰退机制和内阻的增加原因有相关的研究,其中对于容量的下降,通常认为是在充放电过程中发生了不可逆的化学反应导致参与反应的锂离子损失;对于电池内阻的增加,通常认为是电池的内部结构钝化,如SEI膜的增厚,正负极结构的改变。

当电池老化以后,开路电压法和安时积分法的适用范围没有改变,但是对于人工神经网络法和卡尔曼滤波法影响较大,因为所建立的电池模型的参数已经随着老化而改变,尤其是成组应用的电池的不一致性导致的老化轨迹的不同,使得模型的适用性降低,如神经网络需要重新训练,卡尔曼算法依据的模型的参数需要改变。电池老化后的SOC的修正对于完善BMS的管理和延长成组电池的寿命有重要意义。

由于 $\Delta Q/\Delta V$ 曲线反应的是电池内部电化学的特性,电动汽车通常规定电池容量低于额定容量的80%认为电池寿命终止。此时,电池内部主要的化学反应取决于反应物的浓度和电池系统内部的结构。图7描述了LiFePO₄电池在DOD为100%的工作区间上循环200次后的 $\Delta SOC/SOC$ 特性,其容量衰退到额定容量的95%。

200次循环后,被测试电池的容量保持能力有所下降,内部结构也有所变化,容量的增加集中在了第一个峰对应的SOC值处。与新电池时比较发现,第二个峰对应的充入容量明显减少,这表明电池石墨负极的锂离子嵌入能力下降,电流接受能力降低,极化电压增大以及寿命下降^[15]。

图 7 老化前后 Δ SOC/SOC 曲线的比较Fig. 7 Δ SOC/SOC curves at different aging stages

4.3 修正电池 SOC

BMS 系统实时采集电池单体的电压、电流, 并通过分析阶跃电流信号的电压变化计算得到电池内阻。消除欧姆压降 U_R 的影响有助于得出变电流等优化充电方法下的电压变化值 ΔV (恒流充电没有影响), 然后等间隔 (例如每 10mV) 取得对应区间的安时积分值 ΔQ 。数学上判断 $\Delta Q/\Delta V$ 曲线的极值需要对曲线的函数求一阶导数, 实际使用中我们发现两个极大值所处的电压均有一定范围。将电池从较低 SOC 点开始充电并记录充电过程的一组 ΔQ 值, 通过简单的数据处理得到符合要求的两个极大值 (特殊的, 在 1C 等极化严重的充电倍率下时仅一个极大值)。对照峰值点出现时的电压值, 判断是否是第一个峰值点位置并予以记录, 当两次或多次充电过程的峰值点记录相同且与 BMS 记录的 SOC 值相差 8% 以上 (通常电动汽车要求 SOC 精度 8% 左右), 执行电池 SOC 的修正操作, 记录修正事件以便调试分析。

5 结 论

针对北京市纯电动环卫车规模应用磷酸铁锂 (LiFePO_4) 电池后遇到的电池 SOC 估算精度很低的问题, 提供了不同充电倍率、不同老化程度下可靠和准确的单体 SOC 分析方法, 数据处理较人工神经网络和卡尔曼滤波等方法有较大优势。通过 $\Delta Q/\Delta V$ 曲线进行电池的 SOC 估算, 可为目前基于开路电压的均衡提供更为准确的判断条件 (SOC 等于 50% 的第一个峰值), 从而有效解决电池组的在线均衡问题, 减小极限工作条件下对电池寿命的影响。同时准确快速的 SOC 估算为今后智能电池系统的管理控制策略提

供依据。

参考文献:

- [1] 王秉刚. 2010 高技术发展报告[R]. 北京: 中国科学院, 2010: 266-272.
WANG B G. 2010 High technology development report[R]. Beijing: Chinese Academy of Sciences, 2010: 266-272.
- [2] 赵淑红, 吴锋, 王子冬. 磷酸铁锂动力电池工况循环性能研究[J]. 电子元件与材料, 2009, 28(11): 43-47.
ZHAO SH H, WU F, WANG Z D. Study on operating mode cycle performance of lithium ion power battery with natural graphite and LiFePO_4 [J]. Electronic Components and Materials, 2009, 28(11): 43-47.
- [3] 张宾, 林成涛, 陈全世. 电动汽车用 LiFePO_4/C 锂离子电池性能[J]. 电源技术, 2008, 32(2): 95-98.
ZHANG B, LIN CH T, CHEN Q SH. Performance of LiFePO_4/C Li-ion battery for electric vehicle[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2008, 32(2): 95-98.
- [4] 王治华, 殷承良. 电动汽车用 LiFePO_4 锂离子电池安全性分析[J]. 电池工业, 2008, 13(3): 169-172.
WANG ZH H, YIN CH L. Safety performance analysis of LiFePO_4 Li-ion batteries for electric vehicles[J]. Chinese Battery Industry, 2008, 13(3): 169-172.
- [5] 张宾. 电动汽车用动力电池锂离子电池的电压特性[J]. 电池工业, 2009, 14(6): 398-403.
ZHANG B. Voltage characteristics of Li-ion power battery for EVs[J]. Chinese Battery Industry, 2009, 14(6): 398-403.
- [6] 张宾. 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, 33(5): 417-421.
ZHANG B. PNGV model analysis of LiFePO_4 Li-ion battery for electric vehicle[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2009, 33(5): 417-421.
- [7] 华宁. 锂离子电池正极材料 LiFePO_4 研究进展[J]. 电子元件与材料, 2007, 26(12): 1-4.
HUA N. Research progress in Lithiumion phosphate as cathode material[J]. Electronic Components and Materials, 2007, 26(12): 1-4.
- [8] 赵新兵, 谢健. 新型锂离子电池正极材料 LiFePO_4 的研究进展[J]. 机械工程学报, 2007, 43(1): 69-76.
ZHAO X B, XIE J. Recent development of LiFePO_4 cathode materials for Lithium-ion batteries[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2007, 43(1): 69-76.
- [9] 张金灵. 电动汽车智能电池系统的研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2010.

- ZHANG J L. Research on smart battery system in EV[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2010.
- [10] 文锋. 纯电动汽车用锂离子电池组管理技术基础问题研究[D]. 北京:北京交通大学, 2010.
- WEN F. Study on basic issues of the Li-ion battery pack management technology for pure electric vehicles[D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2010.
- [11] 孙丙香. 混合动力汽车用镍氢电池组管理系统研究[D]. 北京: 中国科学院电工研究所, 2009.
- SUN B X. Study on NiMH battery management system for hybrid electric vehicles[D]. Beijing: Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2009.
- [12] 胡会利, 李宁. 电化学测量[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007.
- HU H L, LI N. Electrochemical measurement[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2007.
- [13] 文锋. 电动汽车用锂离子电池组充电方法[J]. 汽车工程, 2008, 30(9): 792-795.
- WEN F. Charging method for Li-ion battery pack in electric vehicles[J]. Automotive Engineering, 2008, 30(9): 792-795.
- [14] MATTHIEU D, LIAW B Y. Identify capacity fading mechanism in a commercial LiFePO₄ cell [J]. Journal of Power Sources, 2009, 194: 541-549.
- [15] 郭鹤桐, 姚素薇. 基础电化学及其测量[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [16] GUO H T, YAO S W. The basis of electrochemical measurement[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009.

作者简介:

时 玮:1984 年出生, 分别于 2006 年和 2008 年获得北京交通大学学士和硕士学位, 现为北京交通大学博士生, 主要研究方向为汽车电子和测控技术。

E-mail: 06121679@bjtu.edu.cn

Shi Wei: born in 1984, received BS and MS from Beijing Jiaotong University in 2006 and 2008, respectively. Now he is PhD candidate of Beijing Jiaotong University. His research interests include automotive electronic, measurement and control.

泰克公司为 Videotron 提供视频内容监视解决方案

加拿大电信运营商采用 Sentry 以确保其用户具有最佳观看体验

泰克公司宣布, 综合性大型电信公司 Videotron 已采用泰克 Sentry®数字内容监视解决方案, Sentry 是泰克公司最近收购的 Mixed Signals 公司的产品。Videotron 的业务包括有线电视、交互媒体的开发以及互联网存取、有线电话和电话等。Videotron 采用 Sentry®数字内容监视解决方案用于为其客户提供性能优异的观看体验。

Videotron 公司在对当前市场上竞争的多种解决方案进行广泛评估后, 最终决定采用泰克公司的 Sentry 解决方案。Sentry 能够完美地监测 Videotron 公司提供的视频业务质量和数据轮播传送质量, 并且能够在给用户带来影响之前发现和诊断可能损害用户收看体验的各种问题。Sentry 采用了革新的技术, 例如先进的深层包插入功能, 它能够通过网络直至各个故障点, 连续深入到所有的视频节目流的 IP 层和 MPEG 层中, 检测出所有的视频和音频错误。Videotron 公司选择 Sentry 的另一重要原因是 Sentry 具有独特的 Tru2way™监测功能, 它能够极大地简化

经由 Tru2way 和其它数据轮播向机顶盒传送的数据。

“我们选择泰克公司的 Sentry, 用于确保我们的用户从 Videotron 提供的节目中能够始终得到他们期待的优异图像和声音质量,” Videotron 公司数字视频开发部门高级主管 Alain Boissonnault 说, “随着 Videotron 的发展, 我们还将不断地增加更多的 HD 节目和其它高级业务, 这样出现音视频错误的机率也会随之增多, 有了 Sentry, 我们就能够对我们的内容进行全面的监视, 以捕捉和迅速校正所检测出的错误, 使故障降低到最低限度。”

随着 Videotron 公司测试的完成, 该公司将从今年夏天开始, 首先将 Sentry 部署到他们在蒙特利尔的主前端上。这样, Videotron 公司可以在主前端上利用 Sentry 监测前端的所有节目, 而后再将节目送往分配网络。采用这种方式, Videotron 公司除了可以在前端已经接收到的节目中查验出存在的视频和音频错误, 还能识别出在节目编排、复用、码率整形等其它在分发给用户之前所做的处理中所引入的错误。