



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103502829 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 08

(21) 申请号 201280021564. 2

代理人 张欣

(22) 申请日 2012. 04. 26

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

G01R 31/36 (2006. 01)

11/01376 2011. 05. 04 FR

G06F 17/50 (2006. 01)

H01M 10/48 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 11. 01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2012/000162 2012. 04. 26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/150384 FR 2012. 11. 08

(71) 申请人 IFP 新能源公司

地址 法国里埃马尔迈松

(72) 发明人 E·普拉达 V·索旺特-穆瓦诺

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

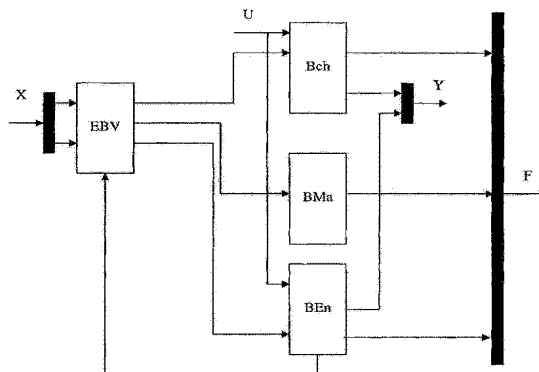
权利要求书2页 说明书11页 附图13页

(54) 发明名称

用于电化学存储系统热管理的优化方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于在标称和极端操作条件管理电化学存储系统的表面温度和核心温度的优化方法。对于涉及混合动力车辆和电动车的应用，必须控制组成系统的元件的表面处和核心中的热状态(T)，以便防止热失控、着火、和爆炸的任何风险。使用电池的电、热和热化学失控模型，来执行不可直接测量的内部特性的重建，这些内部特性诸如这些元件的核心中的温度。使用具有集中参数(OD)的模型，该方法可与电池自身的操作(实时地)一起同步使用，或者例如在能量和热管理策略的校准、优化或验证的环境内离线地使用该方法。该方法可模拟电池的热、电、和热化学失控行为，并且所述方法还可被用于调整电池的大小。



1. 一种估计估算可充电电化学系统的热状态的改进方法,所述系统包括电极、分离器、和电解质,其中:

—表示所述系统的物理量的至少一个参数的至少一个输入信号是可用的,

—用集中参数(0D)建立所述系统的电化学和热模型,其中在所述电极和所述分离器内这些参数是均匀的,所述电化学和热模型包括发生在每个电极与所述电解质之间的界面且考虑了界面浓度的电化学反应的动力学的至少一个数学表示、在每个电极处的双层容量中的电荷空间积累的数学表示、在每个电极处电荷重新分布的数学表示、通过所述电极和所述分离器的电解质离子电荷的传播的数学表示,

—从所述模型中,我们建立了:

- 在系统的所有相中的材料平衡,
- 所述系统的电势的整体电平衡,
- 所述系统的能量平衡,包括优化的热平衡,所述优化的热平衡考虑了用于计算核心温度的在所述电化学系统的表面与核心之间的散热现象,

—计算了所述系统的所有内部电化学变量随时间的变化,并且通过将所述模型应用至所述输入信号来生成至少一个输出信号,来估算所述系统的核心和表面热状态。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,还为所述系统的元件建立热化学失控平衡,其考虑了活性品类消耗因变于所述系统的这些组成元件的材料的热分解反应的发展。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述优化的热平衡允许在所述系统的所述组成元件内通过伪1D方法计算所述系统的核心温度,所述方法考虑了在环境温度下通过电化学系统的净热通量以及所述系统的热阻特性。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,所述系统的核心温度  $T_{int}$  由下式给出:

$$T_{int}(t) = T_{surf}(t) \left( 1 + R_{th,int} \frac{\Phi_{tra/gen}(t)}{T_{surf}(t) - T_a(t)} \right) - T_a(t) \left( \frac{R_{th,int} \Phi_{tra/gen}(t)}{T_{surf}(t) - T_a(t)} \right) \quad (8)$$

其中  $T_{sur}$  是所述系统的表面温度,

$R_{th,int}$  是所述系统的热阻特性,

$\Phi_{tra/gen}$  是通过电池的净热通量,其计算为内部与外部通量之间的差异,即  $\Phi = \Phi_{gen} - \Phi_{tra}$ ,所述内部热通量由电化学电池的活动以及以温度  $T_a$  传递至周围空气的通量而生成。

5. 根据权利要求1至4中的任一项所述的方法,其特征在于,所述电化学模型,通过确定所述电解质中电荷载流子最大浓度的减少以及所述电化学系统的内阻的增加,考虑了所述电化学系统的老化。

6. 根据前述权利要求中的任一项所述的方法,其中由热力学(Nernst、Margules、Van Laar、Redlich-Kister)数学关系或分析(例如,多项式、指数)数学关系来描述每个电极的热力学平衡电势。

7. 根据权利要求1至6中的任一项所述的方法,其中所述电化学系统的电势、和/或充电状态、和/或健康状态、和/或表面和核心温度被记录为输出信号。

8. 一种用于管理可充电电化学存储系统的智能系统,所述电化学存储系统包括电极、

分离器、和电解质,所述智能系统包括:

—输入装置,连接至所述电化学系统上的测量装置,意在接收表示所述电化学系统的物理量的至少一个参数的输入值,

—处理装置,用于生成通过根据权利要求 1 至 7 中的任一项所述的方法所计算的至少一个特性的至少一个输出信号,

—信息/控制装置,用于响应于所述处理装置和/或比较装置的输出信号,来提供关于所述电化学系统的所述物理量的信息,和/或控制电化学系统的充电/放电、和/或冷却。

9. 根据权利要求 8 所述的管理系统,其中所述处理装置包括递归滤波器。

10. 在操作中,对于所述可充电电化学存储系统的板上控制和实时能量管理的根据权利要求 8 和 9 中的任一项所述的管理系统的使用。

11. 根据权利要求 8 和 9 中的任一项所述的管理系统用于充电器/放电器的控制和管理的使用。

12. 根据权利要求 1 至 7 中的任一项所述的方法用于电化学电池的离线调整大小的使用。

13. 一种可充电电化学存储系统在标称和极端条件下的电和热行为的模拟器,该模拟器包括:

—输入装置,意在接收表示所述电化学系统的物理量的至少一个参数的输入值,

—处理装置,用于生成通过根据权利要求 1 至 7 中的任一项所述的方法所计算的至少一个输出特性。

## 用于电化学存储系统热管理的优化方法

### 发明领域

[0001] 本发明涉及一种估算用于电能存储的电化学系统的组成元件的核心温度的方法，该电化学系统是电池类型的，其中该核心温度不可直接测量，本发明还涉及一种电池管理系统。

[0002] 该方法允许对电化学电池的管理，特别是当电化学电池在标称操作条件或者在极端操作条件下被用于混合动力车或电动车中、或者被用于与生产间歇式能量(诸如风能或太阳能)有关的任何其他存储应用中时。存储系统的标称操作条件由制造商定义，制造商指定了允许电池安全使用的电压、电流、和温度范围。极端条件对应于标称条件之外的操作，即，处于涉及热失控问题的电压和 / 或温度和 / 或电流电平。

[0003] 根据本发明的方法允许模拟电池的内部热失控、电失控、和热化学失控行为。内部热特性和化学特性的重建，即从电池的表层到核心，允许在标称和极端操作条件下对系统的射流冷却的实时控制，通过激活特定安全装置以便于防止或限制热失控。

[0004] 该方法在离线时也可有用，特别是根据有关应用来调整电池的大小以及优化能量和热量管理策略，从而限制由高内部热梯度所引起的元件老化，以及避免可导致热失控和爆炸的极端操作条件。

[0005] 电化学电池是混合动力车辆或电动车中最关键的组件中的一个重要组件。特别对于锂离子技术，必须遵守由制造商所定义的电池电压和温度操作窗，从而保证电化学系统的性能和安全性。由于元件的电压产生于导电材料中的电子运动，诸如流形运动(manifold)，本领域技术人员认为电压是在元件中均匀的特性。另一方面，由于热传播现象并不非常快速，在电池的使用期间，元件的温度不是均匀特性。

[0006] 电池的初始热状态覆盖了较宽的温度范围，取决于外部温度，一般在  $-40^{\circ}\text{C}$  到  $+70^{\circ}\text{C}$  之间。操作期间的热状态因变于在充电和放电条件下的电池消耗、电池的设计和环境下而发展。普通的热状态估算器被限于用位于单元电池表面或者位于单元电池之间的连接上的热电偶进行测量。然而，从未有效地了解单元电池的核心温度。对表面和核心的热状态的更精确和可靠的估算将带来许多优点，因此使得车辆的监管者能够防止关于系统中心内的核心温度的安全性超过率。事实上，在操作期间，在用于电能存储的电化学包的组成单元电池的表面和核心之间产生了较高的热梯度。临界电流操作条件和不适当的热调节可引起系统内非常高的热梯度，并且导致热失控、着火、或者甚至爆炸的风险。除了这些安全方面之外，对内部热梯度的控制将有利地允许减少这些元件的老化并且增加它们的寿命。

[0007] 对车辆适当的操作基于智能电池管理系统(通常称为 BMS)，该系统通过在各种电和热的动态负载水平之间的最佳折衷，完全安全地操作电池。

[0008] BMS 具有多种功能：它在单元电池和 / 或模块级别执行电流、电压、和表面温度的测量，它估算充电状态(SoC)、健康状态(SoH)，并且从这些测量和估算来实时计算可用的能量和功率，它定义进入和离开电池的电流阈值，它控制冷却，且最终它(例如，通过激活 / 去活一些模块)完成某些安全任务。准确且可靠地了解充电状态(SoC)、健康状态(SoH)和热状态(T)，对于 BMS 是必不可少的。

[0009] 电池的充电状态是它的可用容量(表达为它的标称容量的百分比)。了解 SoC 允许估算电池在给定电流可继续提供能量多久,或者它可吸收能量多久。这个信息影响了车辆的操作,并且特别是影响了在它的组件之间的能量管理。

[0010] 在电池的寿命期间,由于使用期间发生的物理和化学的变化,它的性能趋于逐渐劣化,直到电池变得不可用。健康状态(SoH)是再充电之后的可用容量(以 Ah 表达),其因此是对于事实上已经达到的电池的生命周期中的点的测量。

[0011] 常规地通过测量表面温度而给出热状态(T)。

## 背景技术

[0012] 通过电池管理系统或 BMS 来提供在标称和极端条件下的电池的安全操作。在它的功能之中,它根据在单元电池和 / 或模块级所收集的电流、电压、和表面温度测量来激活 / 去活例如一些模块,来控制电池的冷却并且完成特定的安全任务。至今,还没有装备有用于直接测量核心温度的温度检测器(例如热电偶)的商品化元件。因此,由于元件内的放热热化学反应所产生的热量必须散播至壁部并且产生将由 BMS 检测的显著加热,因此无法与电池操作同步地预见热失控初始的检测。

[0013] 常规地使用离线热模型来执行电池核心中的热状态估算,但是热平衡很不完整。例如,文件 EP-1, 816, 700A1 仅考虑了归因于焦耳效应的欧姆损失。

[0014] 如今,用于电能存储的电化学系统具有直接依赖于存储化学能形式的电能的电极材料的物理、化学、和电化学性质的热行为。这些电化学反应能够是吸热或者放热的。

[0015] 文件 EP-880, 710 (飞利浦)描述了电池的电和热数学模型的使用,然而这个模型没有考虑在涉及热失控现象时的极端条件下的电池行为。

[0016] 因此,所讨论的现有技术没有描述特别是包括优化的热平衡和对热化学失控动力学的描述的方法,从而在任何时间从已知的内部化学浓度来估算系统的核心温度,然后控制并管理系统冷却环路内的热传递,并且预见安全风险。

[0017] 发明描述

[0018] 发明概述

[0019] 本发明涉及一种估算可充电电化学系统的热状态的改进的方法,该可充电电化学系统包括电极、分离器、和电解质,其中:

[0020] 一表示所述系统的物理量的至少一个参数的至少一个输入信号是可用的,

[0021] 一用集中参数(OD)建立所述系统的电化学和热模型,其中这些参数在这些电极和该分离器内是均匀的,电化学和热模型包括对于发生在每个电极与该电解质之间的界面处、且考虑了界面浓度的电化学反应的动力学的至少一个数学表示、在每个电极处的双层容量中的电荷空间积累的数学表示、在每个电极处电荷重新分布的数学表示、该电解质的离子电荷散播通过这些电极和该分离器的数学表示,

[0022] 一从所述模型中,我们建立了:

[0023] • 在系统的所有相中的材料平衡,

[0024] • 所述系统的电势的整体电平衡,

[0025] • 所述系统的能量平衡,包括优化的热平衡,该优化的热平衡考虑了用于计算核心温度的、所述电化学系统的表面与核心之间的散热现象,

[0026] 一计算系统所有内部电化学变量随时间的变化,并且通过将该模型应用至该输入信号来生成至少一个输出信号,来估算该系统的该心和表面热状态。

[0027] 优选地,还为该系统的各元件建立了热化学失控平衡,其考虑了因变于该系统的各组成元件的材料的分解反应的活性物质消耗的发展。

[0028] 有利地,优化的热平衡允许通过伪 1D 方法在系统的各组成元件内计算该系统的核心温度,该方法考虑了在环境温度下通过电化学系统的净热通量以及该系统的热阻特性。

[0029] 优选地,该系统的核心温度  $T_{int}$  由下式给出:

[0030]

$$T_{int}(t) = T_{surf}(t) \left( 1 + R_{th,int} \frac{\Phi_{tra/gen}(t)}{T_{surf}(t) - T_a(t)} \right) - T_a(t) \left( \frac{R_{th,int} \Phi_{tra/gen}(t)}{T_{surf}(t) - T_a(t)} \right) \quad (8)$$

[0031] 其中  $T_{sur}$  是系统的表面温度,

[0032]  $R_{th,int}$  是系统的热阻特性,

[0033]  $\Phi_{tra/gen}$  是通过电池的净热通量,被计算为内部与外部通量之间的差异,即  $\Phi = \Phi_{gen} - \Phi_{tra}$ ,内部热通量由电化学单元电池的活动所生成且该通量以温度  $T_a$  传送至环境温度。

[0034] 有利地,通过确定电解质中最大电荷载流子浓度的减少以及所述电化学系统的内阻的增加,所述电化学模型考虑了所述电化学系统的老化。

[0035] 优选地,由热力学(Nernst、Margules、Van Laar、Redlich-Kister)或分析(例如,多项式、指数)数学关系来描述每个电极的热力学平衡电势。

[0036] 电化学系统的电势、和 / 或充电状态、和 / 或健康状态、和 / 或表面和核心温度优选地被记录为输出信号。

[0037] 本发明还涉及一种用于管理可充电电化学存储系统的智能系统,该电化学存储系统包括电极、分离器、和电解质,该智能系统包括:

[0038] 一输入装置,连接至电化学系统上的测量装置,意在接收表示电化学系统的物理量的至少一个参数的输入值,

[0039] 一处理装置,用于生成通过根据本发明方法所计算的至少一个特性的至少一个输出信号,

[0040] 一信息 / 控制装置,响应于处理装置和 / 或比较装置的输出信号,来提供关于电化学系统的物理量的信息,和 / 或控制电化学系统的充电 / 放电、和 / 或冷却。

[0041] 优选地,在根据本发明的管理系统中,处理装置包括递归滤波器。

[0042] 本发明还涉及使用所述管理系统在操作中对于可充电电化学存储系统进行板上控制和实时能量管理。

[0043] 本发明还涉及使用所述管理系统对充电器 / 放电器进行控制和管理。

[0044] 根据本发明的方法能够用于电化学电池的离线调整大小。

[0045] 本发明最后涉及一种对于标称和极端条件下的可充电电化学存储系统的电和热行为进行模拟的模拟器,该模拟器包括:

[0046] 一输入装置,意在接收表示所述电化学系统的物理量的至少一个参数的输入值,

[0047] 一处理装置,用于生成通过根据本发明的方法所计算的至少一个输出特性。

[0048] 详细描述

[0049] 在根据本发明的方法中所使用的数学和物理模型,被称为集中参数模型,其基于如下的假设:品类的浓度和其他变量在电化学系统的每个区域中是均匀的,这些区域典型地对应于这些电极、分离器以及意图收集气态品类的隔室。它是零维(0D)均匀近似。

[0050] 此外,在系统的组成单元电池内使用伪 1D 方法,以便于考虑系统的表面与核心之间的散热方面。

[0051] 与伪 1D 方法结合,根据本发明的方法的 0D 模型(称为集中参数模型)可计算电池的至少一个电极的所有内部电化学变量随时间的变化,并且特别是标称和极端操作条件下的核心热状态随时间的变化。因为该模型的输入之一是位于电池端子处的电流,所以所模拟的情况依赖于后者变量的选择。

[0052] 在电化学电池的情况下,可用作该模型的输入信号的量是:强度 I、环境温度 T、电势 V、或者存储系统所需要的电功率。

[0053] 有利地,系统的热力学平衡电势由热力学数学(Nernst、Margules、Van Laar、Redlich-Kister)关系或分析关系(多项式、指数、...)来描述。

[0054] 有利地,热化学失控反应与相对标称条件下的操作的方程的系统相结合。

[0055] 有利地,电极老化反应与相对标称和极端条件下的操作的方程的系统相结合。

[0056] 可将电化学系统的电势、和 / 或充电状态、和 / 或健康状态、和 / 或温度记录为输出信号。

[0057] 有利地,对于该方法应用于电池模拟器,记录下述输出信号:电化学系统各端子处的电压,以及电化学系统的表面和核心温度。

[0058] 有利地,对于该方法应用于电池状态估算器,记录下述输出信号:充电状态、健康状态、以及电化学系统的表面和核心温度。

[0059] 本发明还涉及一种对电池类型的电化学存储系统进行智能管理的系统(尤其称为电池管理系统 BMS),包括:

[0060] • 输入装置,连接至电池上的测量装置,意在接收表示电池物理量的至少一个参数的输入值,

[0061] • 处理装置,用于生成通过使用根据本发明 0D 电化学模型的方法所计算的至少一个特性的至少一个输出信号,

[0062] • 信息 / 控制装置,响应于处理装置和 / 或比较装置的输出信号,来提供关于电池的该物理量的信息,和 / 或控制电池的充电 / 放电、和 / 或冷却。

[0063] 处理装置能够包括(例如,卡尔曼类型的)递归滤波器。

[0064] 管理系统可被用于对于操作中的存储系统进行板上控制和实时能量管理,特别是在混合动力车辆或电动车中。

[0065] 包括所述管理系统的本发明还涉及电池充电器 / 放电器。

[0066] 本发明进一步涉及一种对于在标称和极端条件下的电池的电和热行为进行模拟的模拟器,包括:

[0067] • 输入装置,意在接收表示电池的物理量的至少一个参数的输入值,

[0068] • 处理装置,用于生成通过根据本发明的方法所计算的至少一个输出特性。

- [0069] 电池模拟器特别允许模拟电池的表面和核心的热和电行为。
- [0070] 本发明还涉及一种使用根据本发明方法的电化学阻抗光谱法模拟器。
- [0071] 根据本发明的方法允许实现电池调整大小和 / 或设计过程。
- [0072] 本发明还涉及一种混合动力车辆或电动车系统的模拟器,该混合动力车辆或电动车系统包括牵引用电池,该模拟器使用根据本发明的方法用于估算电池内部特性。
- [0073] 附图描述
- [0074] 图 1 至 8 通过非限制性示例的方式图示了本发明。
- [0075] 单元电池端子处的电流被认为是模型的输入,而电压是它的输出之一。这些输入信号,电流和温度,表示在电池上所测量的物理量。基于 Buter-Volmer 方程、电荷平衡、材料平衡、老化动力学、热化学失控平衡、能量平衡、和伪 1D 热方法的处理装置,以这些输入信号为基础,计算了电池的状态,并且处理装置生成从该计算中导出的输出信号,诸如电势、充电状态、健康状态、以及表面和核心温度。
- [0076] 图 1 图解地示出了锂离子单元电池,其中 Neg 标示基于碳化合物的多孔负电极,  $\text{LiMO}_2$  标示基于金属氧化物的多孔正电极, Sep 标示将两个电极电隔离的分离器, Col 标示电流收集器,并且 x 标示流行方向。为了保证当存在电流流动时两个电极之间的离子导电,这两个电极和该分离器用锂盐浓缩的有机电解质、液体、或凝胶体来浸渍。
- [0077] 图 2 图解地示出了根据本发明方法,应用至电化学单元电池的卡尔曼滤波器,其中 X :由估算器计算的内部状态, U :输入, Y :输出, F :根据该模型的内部状态的变化。
- [0078] 图 3a、b、c、d 示出对于由 A123s 制造的锂离子 2.3Ah 电池、被用在不同的放电方案 :0.5、1 和 2C (a 和 c)、以及还根据对应于 HPPC 曲线(b 和 d)的动态电流方案使用的根据本发明的模型的电压(V) (a 和 b)预测以及表层温度( $^{\circ}\text{C}$ ) (c 和 d)预测的示例。将根据本发明的物理 0D 模型所仿真的结果(虚线)与实验结果(实线)比较,并且它们事实上考虑了可逆的(吸热和 / 或放热)和不可逆的(仅放热)热通量贡献现象。
- [0079] 图 4 示出了对于由 A123s 所制造的锂离子 2.3Ah 电池的根据本发明模型的表层(细虚线)温度预测和核心(粗虚线)温度预测,与实验数据(实线)(根据对应于 HPPC 分布的动态电流方案而使用)进行比较,展示出核心与表层之间的温度差异。
- [0080] 图 5 示出了该单元电池被放置在  $155^{\circ}\text{C}$  的烤箱中的测试期间的热失控结果(以  $^{\circ}\text{C}$  作单位的单元电池温度因变于以 s 作单位的时间)。核心温度由极端操作条件的模型来模拟。
- [0081] 图 6 示出了在  $155^{\circ}\text{C}$  的测试期间,用百分比表示的消耗发展因变于活性品类时间(以 s 作单位)的规律,诸如活性物质与电解质之间被称为 SEI 的相间层( $C_{\text{SEI}}$ )、负电极( $C_{\text{NE}}$ )、正电极( $C_{\text{PE}}$ )、以及电解质( $C_{\text{E}}$ )。
- [0082] 图 7a、b、c 示出了在单元电池操作期间,在没有热管理的充电和放电条件(脉冲)下,单元电池电压(V)和表层(实线)和核心(虚线)温度随时间(以 s 作单位)的发展。在非控制的方式下,核心温度比表层温度增加得更多。为了控制这个方面,应用基于本发明的冷却热管理,以便于将表层或核心温度维持在给定的温度。在图 7d 中,密集电流(intensive current)周期期间,核心的设置点值是  $45^{\circ}\text{C}$ 。图 7d 示出了控制下的表层和核心温度的发展,与示出没有控制的温度的发展的图 7c 进行比较。
- [0083] 图 8a 和 8b 分别示出了以  $\text{m}^3/\text{h}$  为单位的空气流和水流速率控制规律,该规律意图



在根据本发明的热管理系统中获取 45°C 的核心设置点值。

[0084] 存储系统的热电和 0D 热化学失控数学模型

[0085] 如上所述,被称为集中参数模型的 0D 数学模型基于如下的假设:品类的浓度和其他变量在电化学系统(例如蓄电池组电池)的每个区域中是均匀的,这些区域一般对应于这些电极、该分离器以及意图收集气态品类的该隔室。这被称为零维(0D)均匀近似。

[0086] - 电平衡:

[0087] 一般的 0D 数学模型建立了单元电池上电势的整体电平衡:

[0088]

$$V(t, T) = V^\circ(t, T) + \eta_\Omega(t, T) + \sum_{i=1}^N \eta_{cti}(t, T) + \sum_{i=1}^{N'} \eta_{ci}(t, T) \quad (1)$$

[0089] 其中  $V(t, T)$  是单元电池端子处的电压,  $V^\circ(t, T)$  是单元电池的热力学电压,  $\eta_{cti}$  是取决于所施加的电流  $I$  的能量存储的电荷传输过电压项,  $\eta_{ci}$  是取决于所施加的电流  $I$  的与扩散现象联系的浓度(concentration)过电压项,并且  $\eta_\Omega$  是有关系统内阻的欧姆过电压,源自固相和液相的电导率。

[0090] 下文解释这些方程允许在将被实现的根据本发明的方法中使用零维模型。

[0091] - 系统构成物的热化学失控平衡:

[0092] 电化学系统由在高温的作用下分解的材料组成。一旦它热化学分解,系统的每种构成物释放表达如下的分解源热通量  $S$ :

[0093]  $S_i(t) = H_i(t) W_i(t) R_i(t) \quad (2)$

[0094] 其中  $H$  是该材料的反应焓,  $W$  是该材料的密度,并且  $R$  是热分解反应率。该热分解率表达如下:

[0095]  $R_i(t) = A_i \times \exp\left(\frac{-E_{a,i}}{RT_{surf/int}}\right) \times [X](t) \quad (3)$

[0096] 其中  $A$  是分解因数,  $E_a$  是分解反应的热激活能量,并且  $X$  是所考虑的活性材料的浓度。

[0097] 在热化学分解反应期间,活性品类消耗的发展规律表达如下:

[0098]  $\frac{d[X]_i}{dt} = \pm R_i \quad (4)$

[0099] - 热平衡:

[0100] 可将单元电池的温度计算为能量平衡的输出。在一个方面,标称操作条件下,由电化学单元电池活动所生成的内部热通量  $\Phi_{gen}$  有利地考虑了热失控反应,其通过下式给出:

[0101]

$$\Phi_{gen}(t) = \sum_z J_z(t) (U_{eq,z} - T(t) \frac{dU_{eq,z}}{dT}) A(z) - V(t) I(t) + S_{tot}(t) \quad (5)$$

[0102] 其中项  $(U_{eq,ref,z} - V)$  可关联于对于每个电化学反应  $z$  的不可逆损失,已知  $A(z)$  此处表示电活性表面以及  $J_z$  表示电流密度,而可逆生成项  $T \frac{dU_{eq,ref,z}}{dT}$  直接与电化学反应引起的熵变化有关。一旦单元电池温度超过热化学分解触发阈值温度,项  $S_{tot}$  考虑了电化

学系统的所有或部分的放热分解反应。

[0103] 另一方面,传播至温度  $T_a$  下的周围环境的通量  $\Phi_{tra}$  由傅里叶定律给出:

[0104]

$$\varphi_{tra}(t) = hA_{cell}(T(t) - T_a) \quad (6)$$

[0105] 其中  $h$  是关联于对流和辐射现象的热传递系数,并且  $A_{cell}$  是单元电池的表面积。通过电池的净热通量  $\Phi$  可容易地被计算为内部与外部通量之间的差异,即  $\Phi = \Phi_{gen} - \Phi_{tra}$ 。通过热通量在时间上的积分获得存储在电池中的热量,允许根据如下关系计算电池的温度:

[0106]

$$M_{cell}C_p \frac{dT(t)}{dt} = \varphi_{gen}(t) - \varphi_{tra}(t) \quad (7)$$

[0107] 其中  $C_p$  是电池的特定热容量,并且  $M_{cell}$  是它的质量。

[0108] 系统的核心温度用根据本发明的伪 1D 方法,用如下的关系计算:

[0109]

$$T_{int}(t) = T_{surf}(t) \left( 1 + R_{th,int} \frac{\varphi_{tra/gen}(t)}{T_{surf}(t) - T_a(t)} \right) - T_a(t) \left( \frac{R_{th,int} \varphi_{tra/gen}(t)}{T_{surf}(t) - T_a(t)} \right) \quad (8)$$

[0110] 其中  $R_{th,int}$  是所研究系统(即电极堆栈)的热阻特性。

[0111] 锂离子电池的老化动力学,被认为是寄生或次级反应,通常由在如下关系中在负电极上被解释的 Butler-Volmer 关系给出:

$$J_{para,neg} = -J_{0,para,neg}(T) \exp\left(-\frac{\alpha_{red} F}{RT} (\Delta\Phi_{neg} - U_{para,neg})\right) \quad (9)$$

[0113] 其中  $\Delta\Phi_{neg}$  是电极过电压,且  $U_{para,neg}$  是在负电极上的电解质还原的平衡电势。

[0114] 电池的容量损失与电解质中离子电荷载流子浓度的减小有关,最经常与负电极上的电解质还原的电流密度相关,对应于活性物质与电解质之间被称为“SEI”的相间层的形成。存在于电解质中的锂的浓度变化通过下式给出:

$$\frac{dC_e}{dt} = \frac{J_{para,neg}}{F \delta_{SEI}} \quad (10)$$

[0116] 其中  $\delta_{SEI}$  是层 SEI 的厚度。在动力学控制受限于该层的离子品类扩散机制的假设下,层 SEI 的增长速率由以下关系给出:

$$\frac{d\delta_{SEI}}{dt} = \frac{2\pi D}{\delta_{SEI}} - \frac{M_s}{\rho F} J_{para,neg} \quad (11)$$

[0118] 其中  $\rho$  和  $M_s$  分别是层 SEI 的密度和分子量,并且  $D$  是层 SEI 内溶剂的扩散系数。

[0119] - 冷却控制和优化的管理规律

[0120] 通过对标称或极端操作条件下的电化学系统的热发展的良好了解,可在任何时间计算并且提倡(advocate)冷却流体流动速率的值如下:

[0121]

$$D(t) = \frac{\varphi_{tra}(t)}{C_{th}\rho(T_{surf/int}(t) - T_a(t))} \quad (12)$$

[0122] 其中  $C_{th}$  是载热流体的热容率,  $\rho$  是热载流子的密度,  $T_{surf/int}$  是在系统表面或者核心所期望的目标温度, 并且  $T_a$  是热载流子的温度。如果电池将在准隔热的条件下 ( $T$  不变) 被操作, 必须根据如下的表达来控制热载流子的流动速率:

[0123]

$$D(t) = \frac{\varphi_{gen}(t)}{C_{th}\rho(T_{surf/int}(t) - T_a(t))} \quad (13)$$

[0124] 将在该方法的这些方程中出现的其他量对待为将被校准的参数。

[0125] - 材料平衡和充电状态的定义:

[0126] 在根据本发明的方法中的单元电池的充电状态  $q(t)$  根据关系 (14) 由反应品类  $X$  之一的浓度给出:

$$SOC(t) = \gamma + \delta \frac{[X]}{[X]_{max}} \quad (14)$$

[0128] 其中  $\gamma$  和  $\delta$  是这些电极材料的函数量特性。

[0129] 这个计算显著地区别于现有技术中的已知计算, 该已知计算被称为“库仑计数”, 其给出:

[0130]

$$\frac{dq(t)}{dt} = \frac{I(t)}{Q_{40c}} \quad (15)$$

[0131]  $X_{max}$  与  $Q_{max}$  之间的关系由下式给出:

$$Q_{max} = \kappa F [X]_{max} \quad (16)$$

[0133] 其中  $F$  是法拉第常数, 并且  $\kappa$  是限定电极的几何形状的函数量特性。

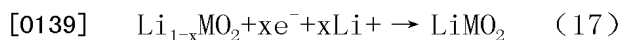
[0134]  $q$  的估算因此基于  $X$  的估算, 而这个变量不可直接从电池测量, 特别是在车辆上。

[0135] 应用至锂离子技术的示例

[0136] 锂离子电池的情况

[0137] 在锂离子电池的情况下, 活性品类是用于正电极的金属氧化物, 以及用于负电极的碳化合物、金属、或金属氧化物。一个锂离子单元电池图解地示出在图 1 中。

[0138] 在充电期间, 在正电极处的电化学反应是:



[0140] 而在负电极处, 通过采用碳化合物作为示例:



[0142] 这些电极材料的热行为能够随着这些电极的充电状态 (SoC) 而显著地变化。此处, 熵项  $dU_{eq}/dT$  示出了取决于 SoC 的吸热和放热部分。这个参数的变化通过多项式数学表达式来建模。

[0143] 在锂离子系统中, 根据本发明的简化而考虑的主要热化学分解反应是:

[0144]

系统构成物的分解反应	初始温度范围(°C)
在负电极表面的钝化层的分解	90°C <T<120°C
负电极的分解	T>120°C
正电极的分解	T>120°C
电解质的分解	T>200°C

[0145] 每个分解反应由等式(1、2、3、4)建模。该模型的参数在下面的表中给出：

[0146]

根据本发明的模型的参数	参数的值
A_sei	1.667e15
A_ne	2.5e13
A_pe	6.667e13
A_e	5.14e25
Ea_sei	1.3508e5
Ea_ne	13508e5
Ea_pe	1.396e5
Ea_e	2.74e5;
H_sei	257
H_ne	1714
H_pe	314
H_e	155
W_n	6.104e5
W_p	1.221e6
W_e	4.069e5

[0147]

[0148] 指数 p、e、n、sei 分别表示系统的各个组件，它们是正电极、电解质、负电极、以及在负电极的表面发展出的钝化层。

[0149] 系统的总电压表达如下：

$$[0150] \quad V = V^{\circ} + \eta_{\Omega} + \eta_{ct} + \eta_c \quad (19)$$

[0151] 其中  $\eta_{\Omega}$  表示欧姆过电压,  $\eta_{ct}$  表示电荷传递过电压, 并且  $\eta_c$  表示浓度过电压。

[0152] 电和热行为方程式已经在不同的操作条件下被校准。电和热模拟结果已经与实验数据比较, 如在图 4a、b、c、d 中图示的。

[0153] 在图 5 中示出在已经放置在 155°C 的烤箱的单元电池的热失控测试。

[0154] 已经用快速电池充电 / 放电协议在 A123 系统电池上进行了用于在核心温度  $T=45^{\circ}\text{C}$  的隔热维持的被热管理的流速控制测试。结果示出在图 7 和 8 中。

[0155] 递归滤波器的介绍

[0156] 该方法有利地使用递归滤波器从这些可用的测量来估算动态系统的状态, 其图解地示出在图 2 中。这个估算问题的重要特性是如下事实: 这些测量受噪声的影响, 并且根据本发明建模的系统是高度非线性的。优选地使用在该方法中的递归滤波器是本领域的技术人员已知的扩展卡尔曼滤波器。

[0157] 根据该方法的模型, 电化学蓄电池组电池(图 2) 的状态矢量写为:  $x = \{\text{SOC}, \eta_{ct}, \eta_c, T\}$ , 其中第一分量与将由等式(11)估算的充电状态有关。可用的这些测量是单元电池端子处的电压、以及电池的温度, 这代表了该模型的输出  $y$ 、以及这些端子处的电流  $I_{app}$ , 代表该模型的输入  $u$ 。根据已知的递归滤波器方法, 该模型的这些方程式重新组织成为:

$$[0158] \quad \begin{cases} \dot{x} = f(x, u) \\ y = h(x, u) \end{cases} \quad (20)$$

[0159] 电池电、热行为和热化学失控模拟器

[0160] 根据本发明的方法允许计算电池内部所有变量随时间的变化, 并且特别是热状态。因为该模型的输入是电池端子处的电流, 所模拟的情况取决于后者变量的选择。例如, 可用不变的电流、或者取决于固定曲线的可变电流、或者取决于电压的可变电流表示受控的充电或放电。后者的情况表示了在车辆中的电池消耗情况, 根据关联的电组件(功率电子器件、电动机(多个)等)的特性, 其中施加在电池上的电流取决于电压。在图 4 中示出对于锂离子电池的使用根据本发明的这些模型用电池模拟器获得的一般电行为预测结果。在两种情况中, 根据本发明方法的 0D 模型的这些结果与实验结果的比较, 展现出所获得的动态行为呈现的精确性。

[0161] 0D 模型中能量平衡的存在, 以及根据本发明方法的热失控平衡的存在, 结合由式(1)给出的电状态的发展, 在标称和极端使用条件下, 允许模拟系统的热发展。在图 4 中示出对于锂离子电池的使用根据本发明的这些模型用电池模拟器获得的一般电行为预测结果。

[0162] 因此, 根据本发明的方法能够因此用于调整电池的大小、电和热管理策略的定义、校准和确认、以及所确定的热管理系统的最终优化, 如在图 7 和 8 中所示出的, 电池自身必须必要地装备安全热管理系统。事实上, 所生成的热通量和电池的温度是针对这些系统的输入变量, 这些系统的目的是调整这些通量和这个温度在可允许的值附近。

[0163] 热瞬态的表示因此允许同步并且验证关联于这些热管理系统的控制和优化策略。在它们的在线使用期间, 这些策略可因此受益于简化模型, 以便于具有对不可测的特定变

量(特定点处的温度、热通量等)、或者可测但关联的检测器响应时间过长的特定变量的估算。

[0164] 车辆系统模拟器

[0165] 根据本发明的 OD 模型还可以用作对于混合动力车辆传动系的调整大小帮助工具。

[0166] 一般,这些应用需要集中参数电池行为模型,这些模型能够比静态制图模型或等效电路类型的制图模型更加有效率和可靠地模拟牵引用电池的动态行为。

[0167] 用于电池生产的调整大小方法

[0168] 基于电池电和热行为的模拟器的任何电池生产方法,将有利地受益于根据本发明方法的 OD 模型、它的最小化计算时间、它关于对电池在标称和极端操作条件下内部热特性的预测的可靠性和精确性。这个模型能够与有限元件模型结合。因此,通过使用根据本发明的方法调整电池的大小可实现电池制造方法。

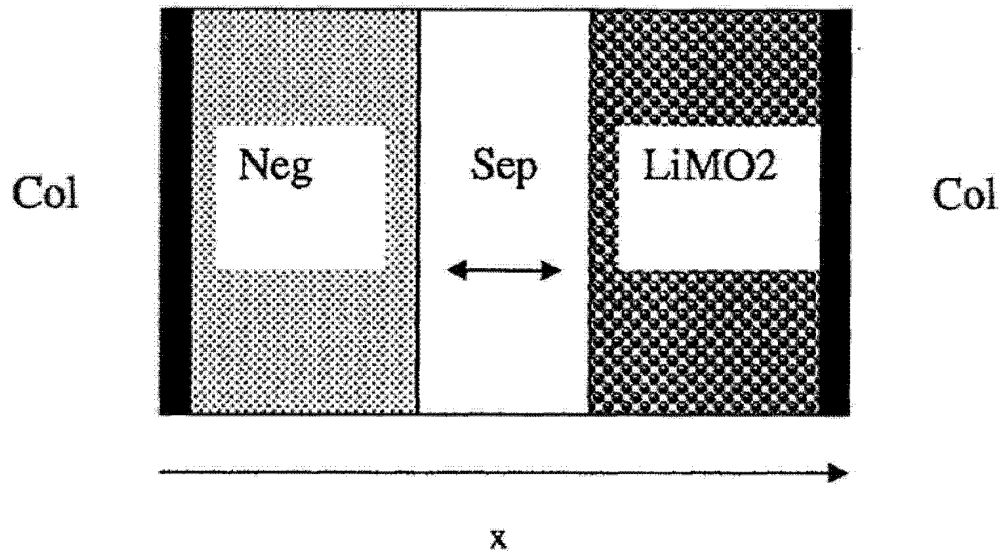


图 1

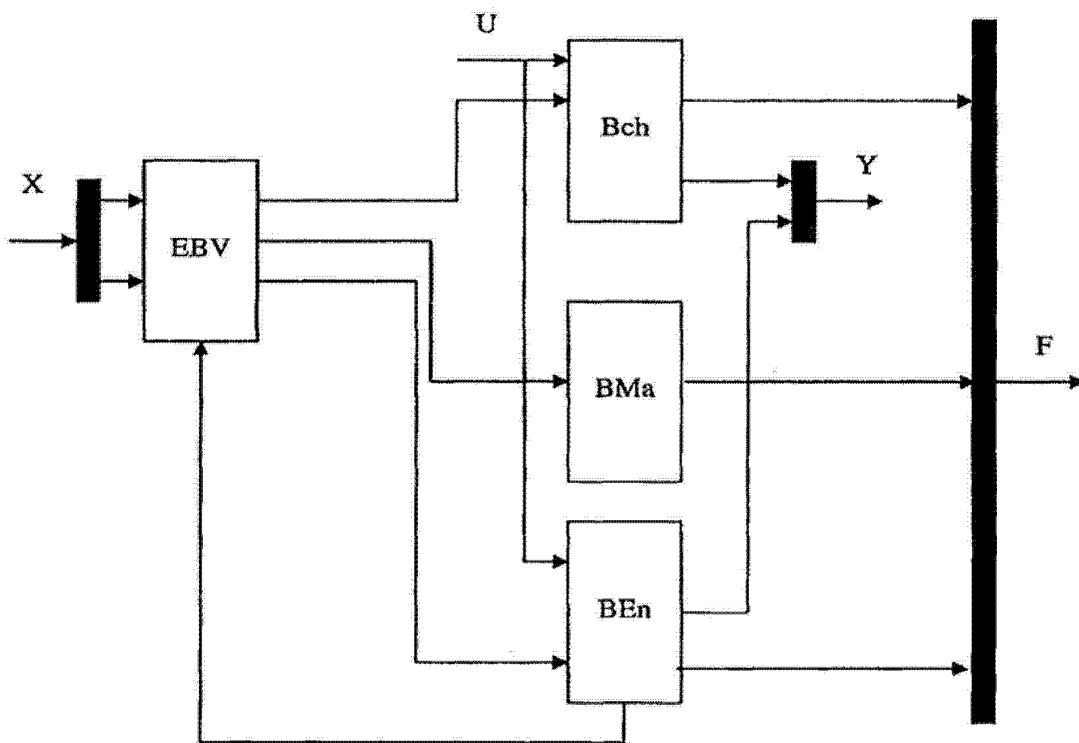


图 2

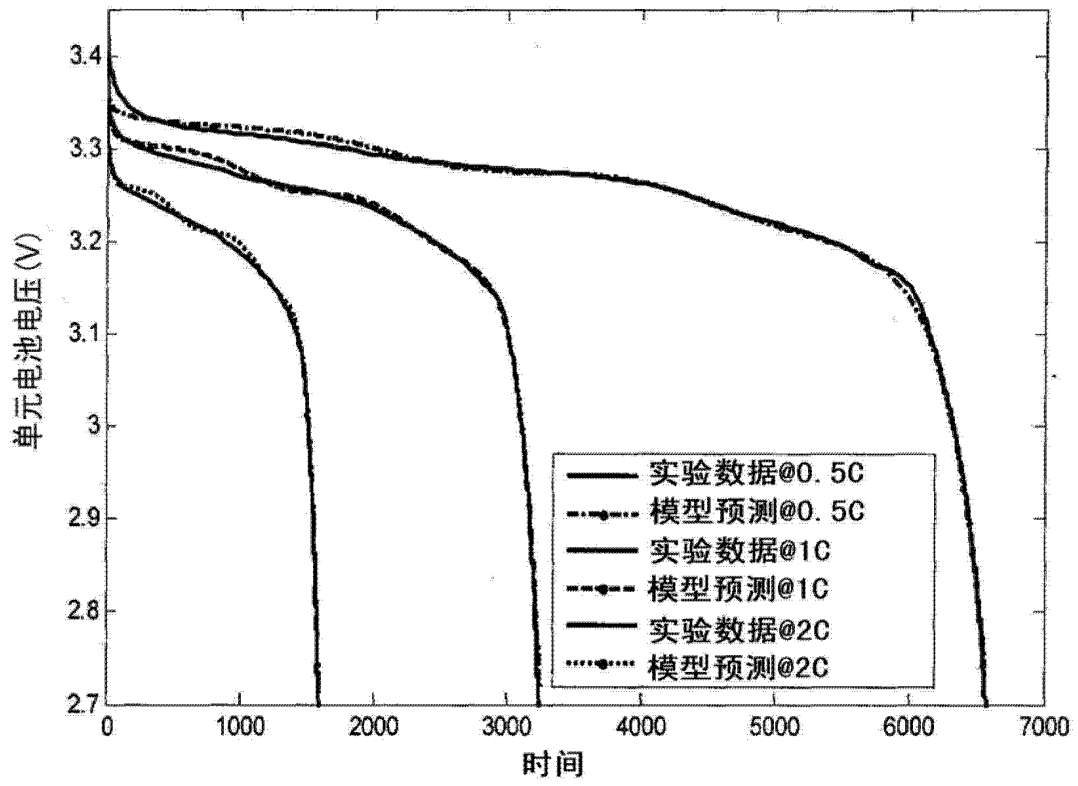


图 3a)



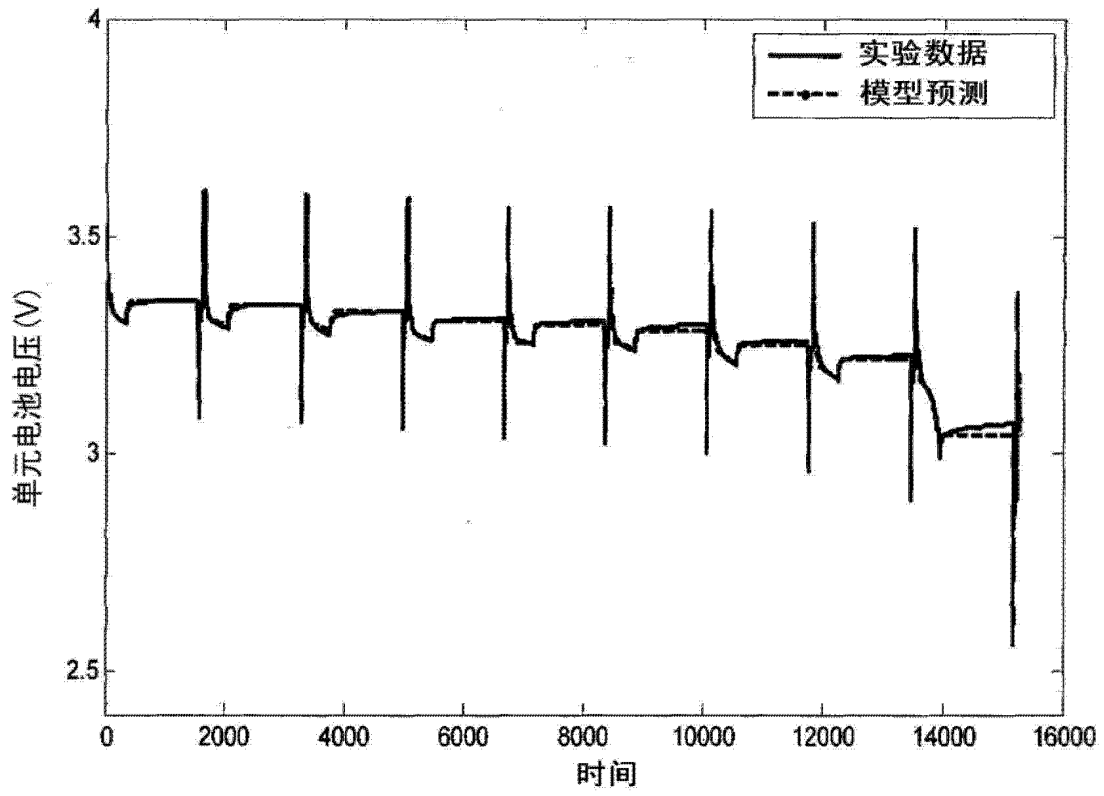


图 3b)

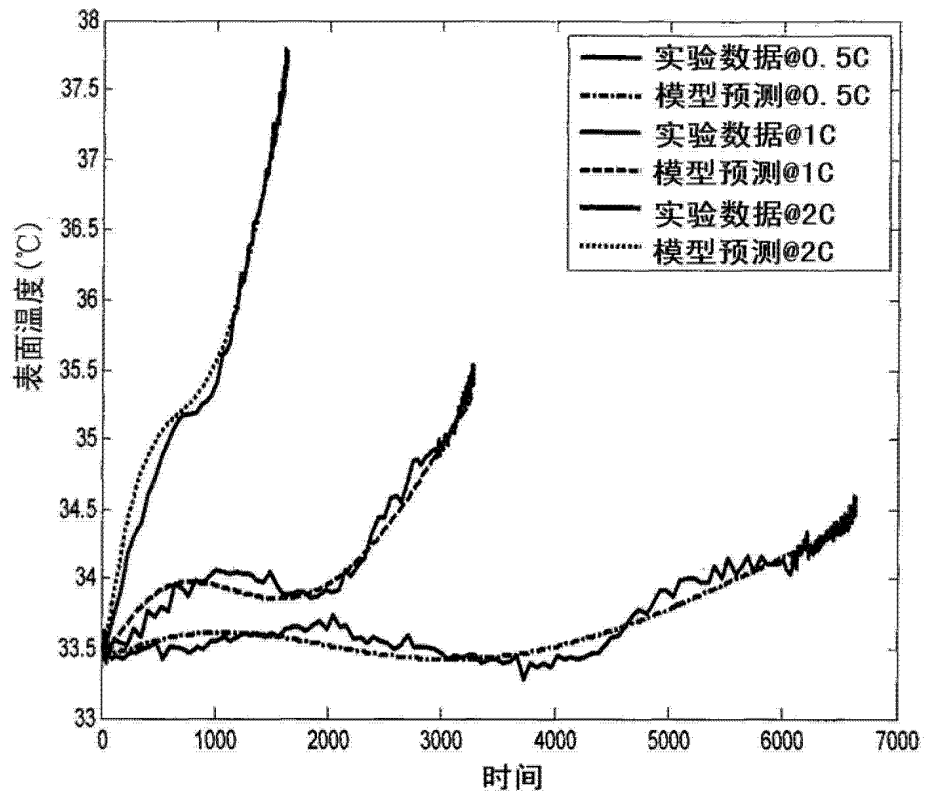


图 3c)

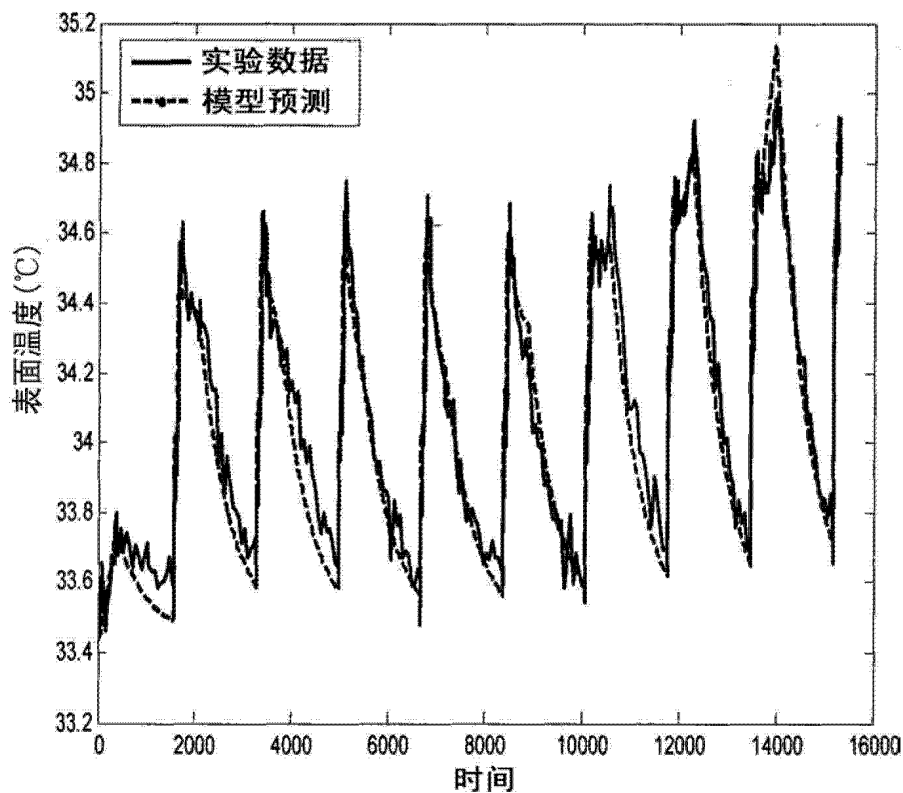


图 3d)

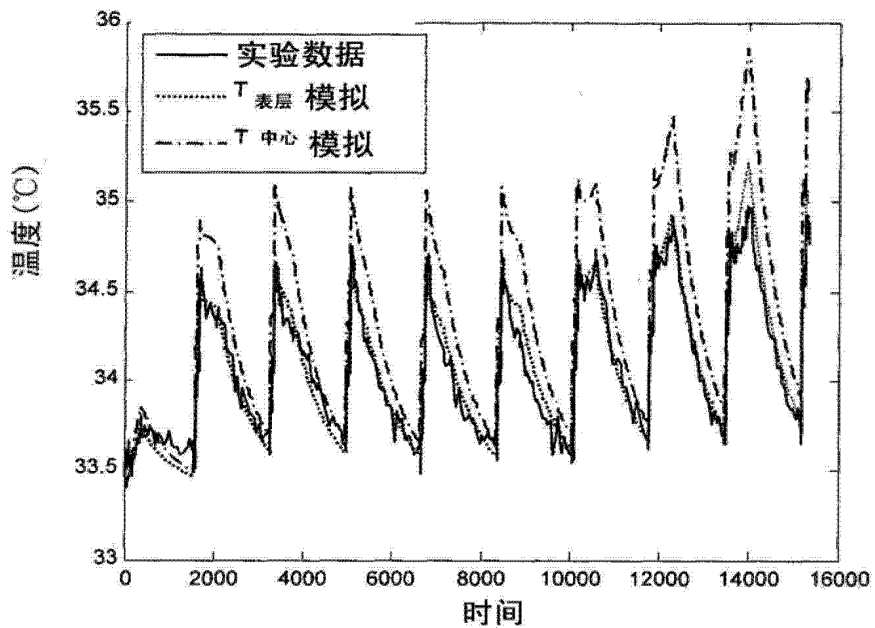


图 4

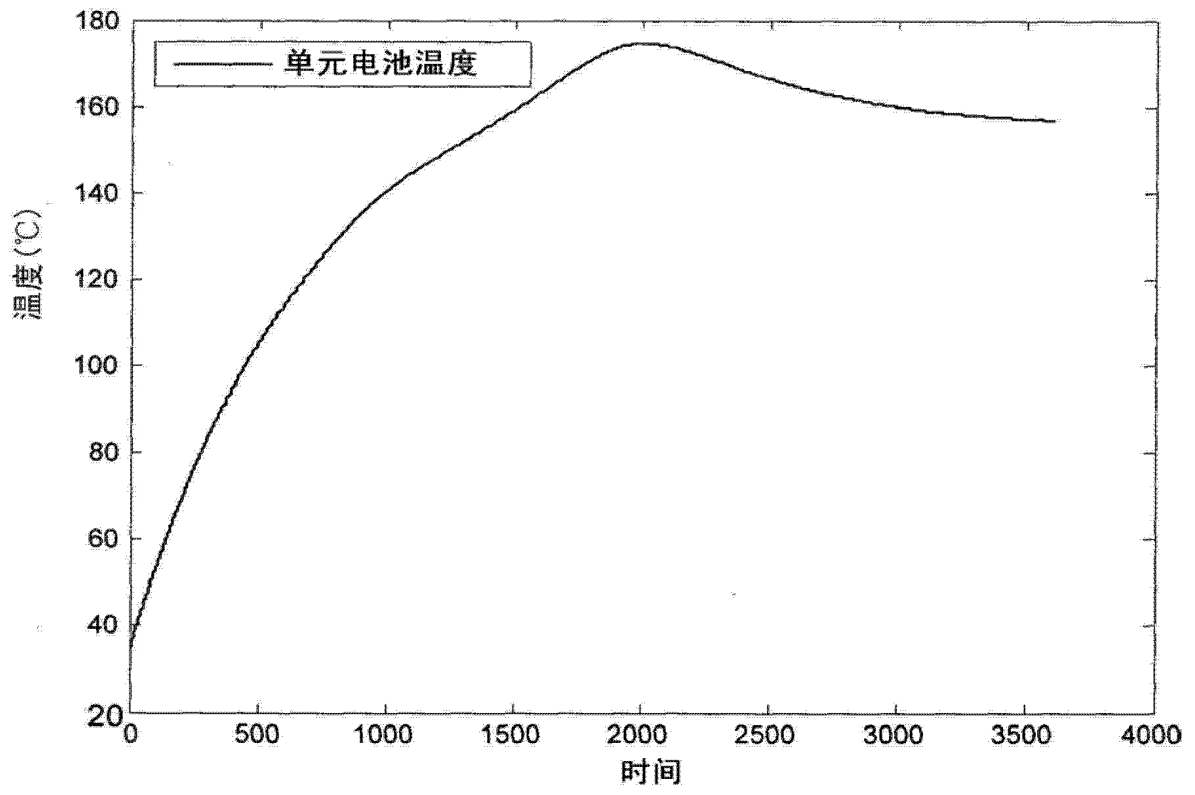


图 5

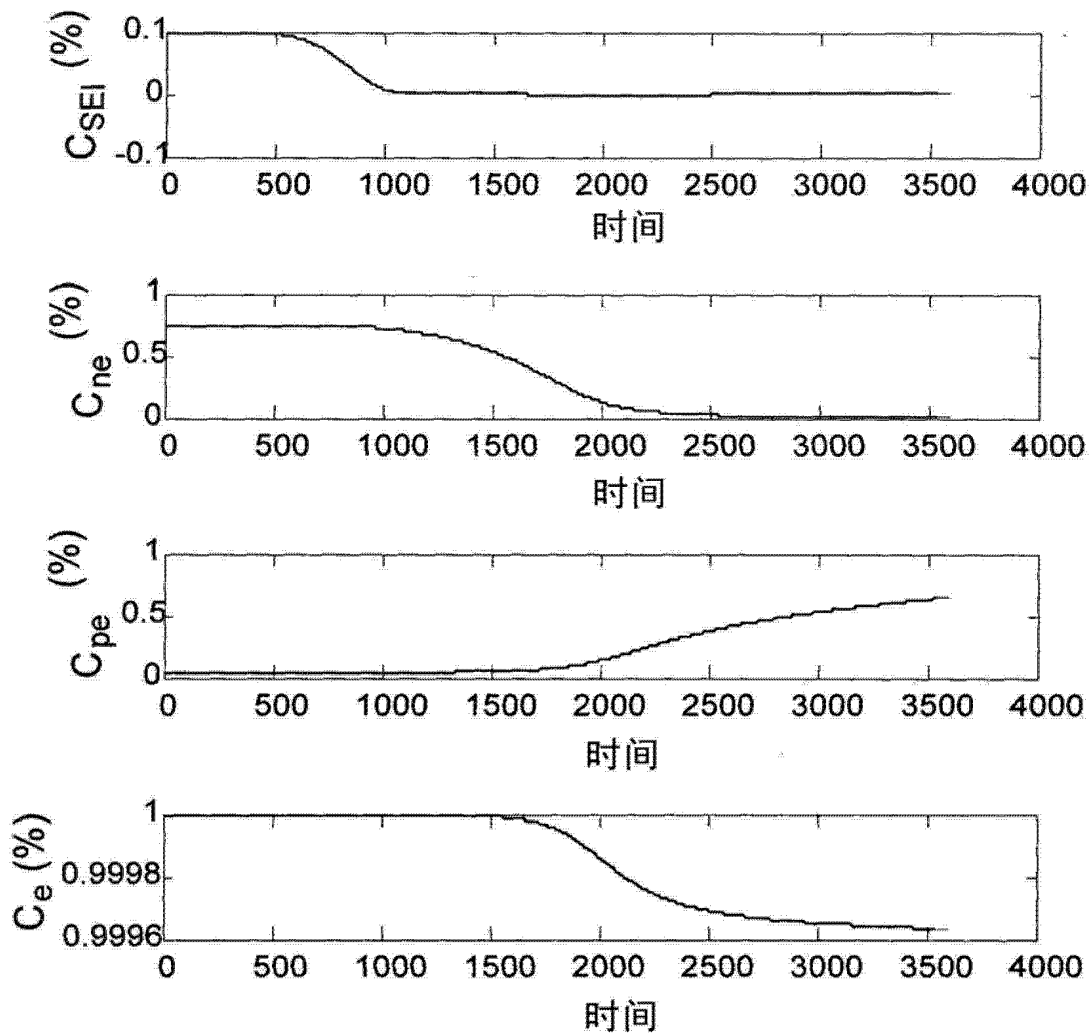


图 6

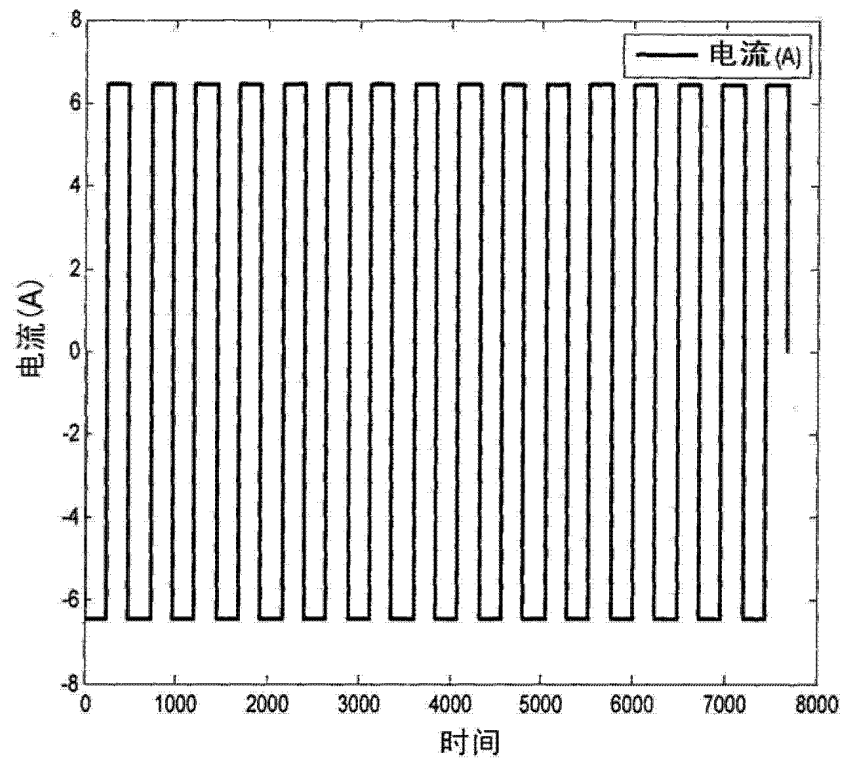


图 7a)

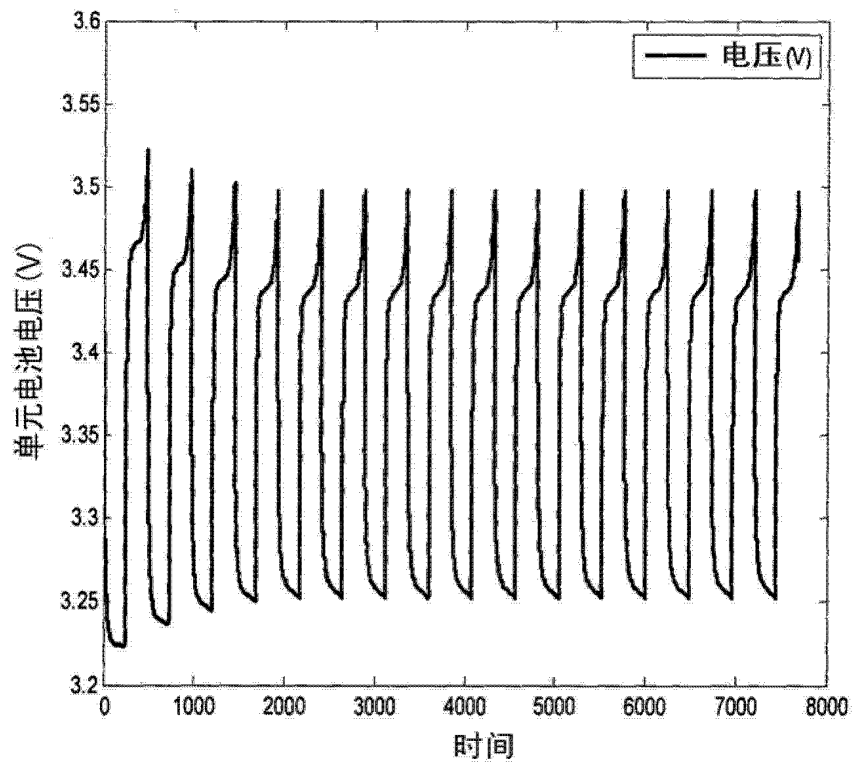


图 7b)

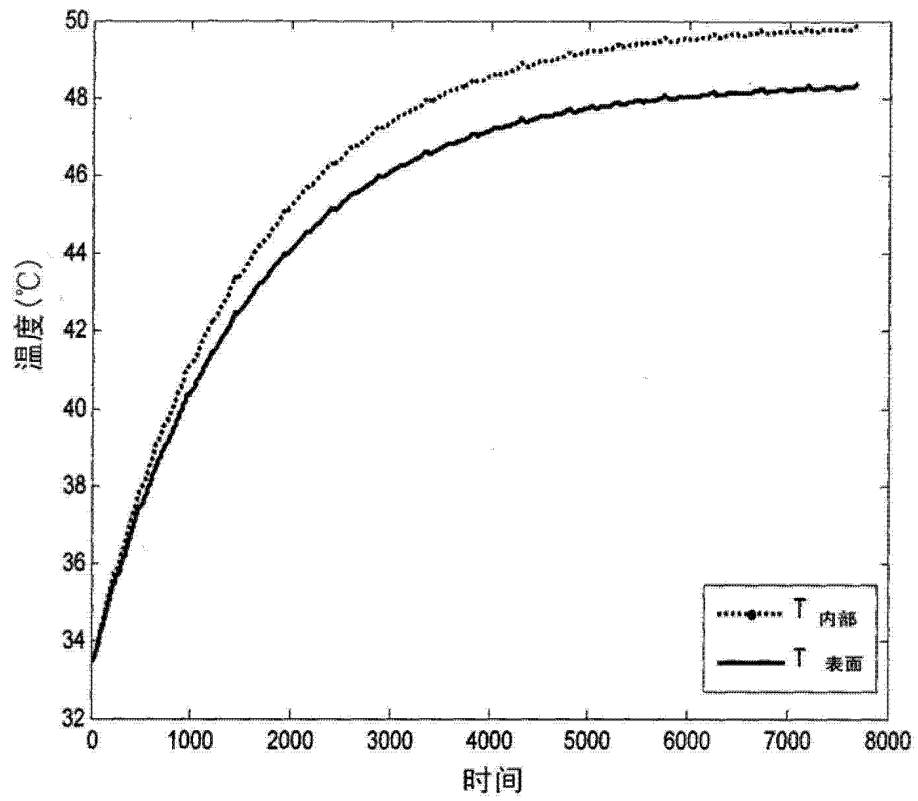


图 7c)



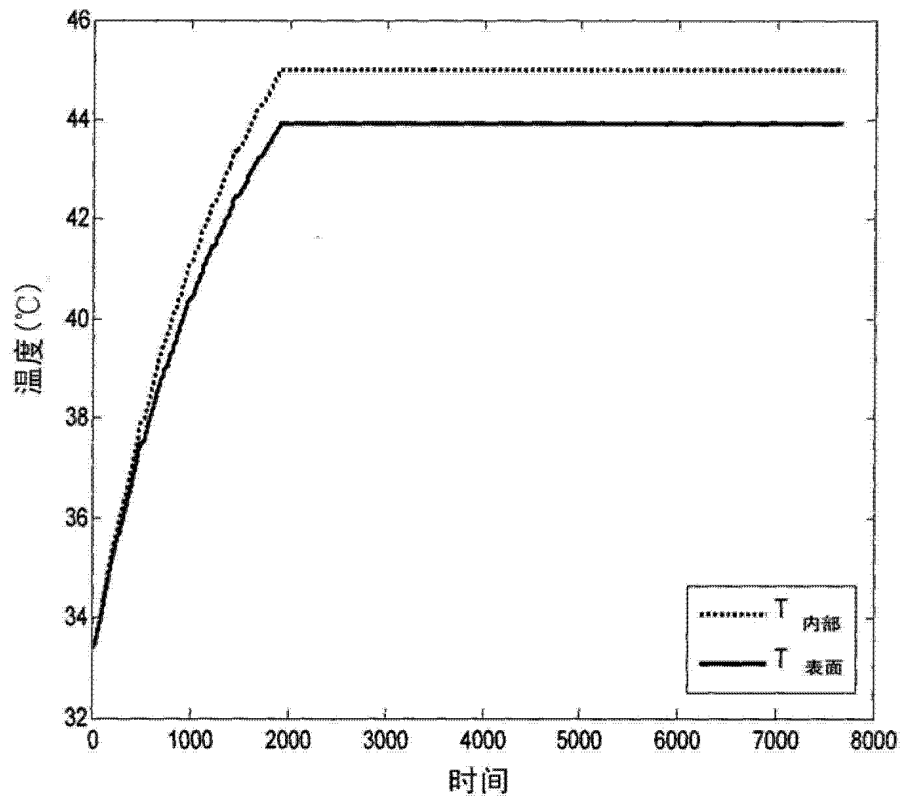


图 7d)

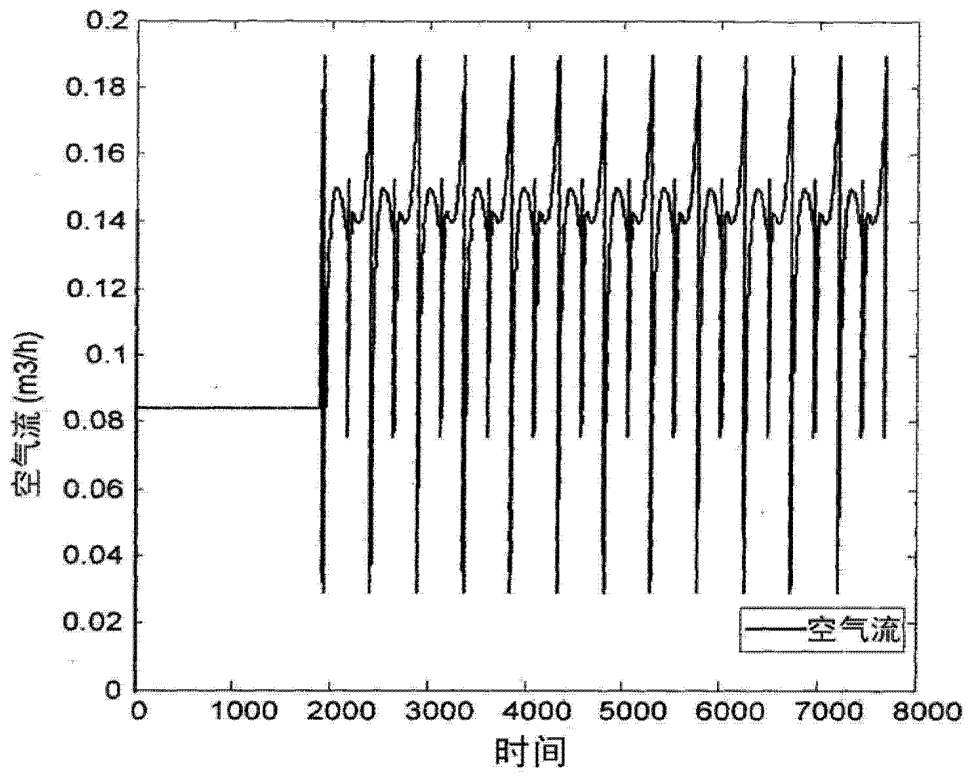


图 8a)

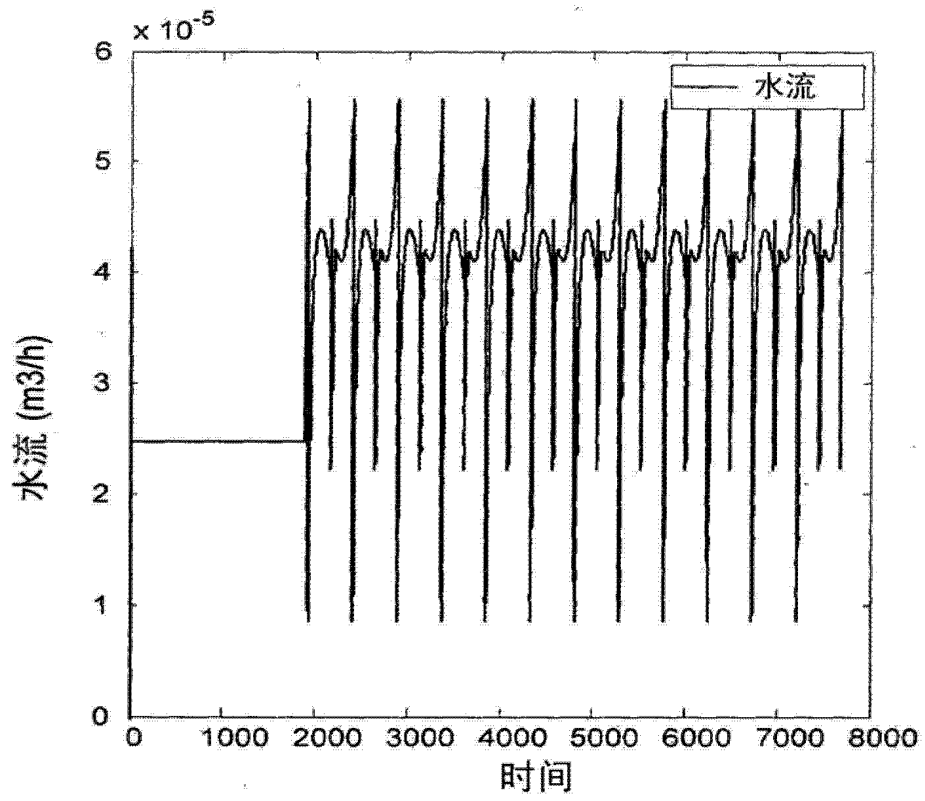


图 8b)