

基于伪参比电极的锂离子电池正负极相对开路电势曲线测量方法研究

李泊言^{1,2}, 金 锋^{1,2}, 冬 雷^{1,2*}, 张睿思^{1,2}, 赵贺明³, 张 宇³

[1. 北京理工大学 自动化学院, 北京 100081;

2. 北京理工大学 唐山研究院, 河北 唐山 063000;

3. 开滦(集团)有限责任公司唐山矿业分公司, 河北 唐山 063000]

Research on Measurement Method for Relative Open-Circuit Potential Curves of Lithium-Ion Battery Electrodes Based on a Pseudo-Reference Electrode

LI Boyan^{1,2}, JIN Feng^{1,2}, DONG Lei^{1,2*}, ZHANG Ruishi^{1,2}, ZHAO Heming³, ZHANG Yu³

[1. School of Automation, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Tangshan Research Institute, Beijing Institute of Technology, Tangshan 063000, China;

3. Tangshan Mining Branch, Kailuan (Group) Co., Ltd., Tangshan 063000, China]

Abstract: A button cell test used to obtain the open-circuit potential (OCP) curves of lithium-ion battery electrodes requires destructive disassembly of the battery, and the battery is highly susceptible to contamination during the process. To address this issue, a method utilizing a pseudo-reference electrode to acquire the relative OCP curves of the electrodes of lithium-ion batteries was proposed. In this method, the lithium battery casing was used as a reference electrode, and the relative OCP between the electrode and the casing was directly measured through low-rate charge-discharge tests. The method was experimentally validated using commercial lithium titanate batteries, and the results showed that the root mean square error (RMSE) between the calculated and the actual measured battery voltages was only 4.2 mV. Moreover, the thermodynamic parameters identified from the same batch of batteries decreased as the battery capacity decayed. The experimental results confirm that the pseudo-reference electrode method can obtain reliable relative OCP curves without damaging the battery.

Key words: lithium-ion battery; reference electrode; open-circuit potential curve; parameter identification

摘 要: 用于获取锂离子电池正负极开路电势曲线的纽扣电池试验需要对电池进行破坏性拆解,而且试验过程中电池极易受到污染。为解决此问题,提出了一种利用伪参比电极获取锂离子电池正负极相对开路电势曲线的方法。

该方法将锂电池外壳作为参比电极,通过小倍率充放电试验直接测得电极与外壳之间的相对开路电势。通过商用钛酸锂电池对所提方法进行试验验证,结果表明利用所提方法计算得到的电池电压和实际测量的电池电压的均方根误差仅为 4.2 mV,且在同批次电池上辨识得到的热力学参数随电池容量衰减而减小。试验结果验证了伪参比电极法可在不破坏电池的情况下获取到可信度较高的相对开路电势曲线。

关键词: 锂离子电池; 参比电极; 开路电势曲线; 参数辨识

0 引言

随着新能源产业的迅速发展,锂离子电池由于具有工作电压高、能量密度大和循环寿命长等优点,被广泛应用于电动汽车、储能电站等行业。如何预测锂离子电池的剩余寿命以及确保电池正常运行成为当下亟需解决的问题。电化学锂离子电池模型^[1-3]可以通过跟踪模型参数的变化来准确估计电池性能,因此常应用于电池寿命估计^[4]以及快充工况设计^[5]。常见的电化学模型有伪二维模型^[6]、单粒子模型^[7]等,可以适用于不同材料的锂离子电池,但需要对其中的电化学参数进行辨识^[8]。而在电化学参数中,电池正负极的开路电势(Open-Circuit Potential, OCP)曲线是一

项重要参数。

OCP 曲线决定了电池的电压平台,对电池充放电能力的评估至关重要。OCP 曲线特性取决于电极材料,正负极开路电压是在没有电流流过电池时直接确定电池终端电压的固有特性。OCP 曲线可以被认为是一个函数,用于描述电极的开路电势与电极电荷状态的关系,即

$$U_i = OCP_i(SOC_i), i = p, n \quad (1)$$

式中: U_i 为电极的平衡电势(或称开路电势); SOC_i 为电极的荷电状态(State of Charge, SOC), 定义为电极中锂离子的浓度与最大锂离子浓度的比值^[9]; p 为正极; n 为负极。

获取 OCP 曲线需要将电池拆解,将正负极活性材料分别与金属锂制作成纽扣电池并分别进行测试。这种方法可以得到精度较高的 OCP,但是制作纽扣电池时需对电池进行破坏性拆解,拆解过程中正负极材料以及电解质极易受到污染,导致测量得到的 OCP 曲线与真实 OCP 曲线产生偏差。部分研究也尝试通过非拆解的方式获取 OCP 曲线,文献[10]直接采用参考文献[11-12]中相同电极材料的 OCP 曲线,并使用多项式与指数结合的形式拟合正负极 OCP 曲线,但由于正负极材料差异,拟合得到的 OCP 曲线与实际 OCP 曲线仍会存在差异。而且对未知材料的电池进行建模时,也难以找到参考的正负极 OCP 曲线。文献[13]则假设负极 OCP 准确,将正极 OCP 曲线看作待辨识参数,通过分段多项式法拟合正极 OCP。文献[14]同样认为负极 OCP 曲线正确,利用开路电压(Open-Circuit Voltage, OCV)曲线通过最小二乘法拟合得到正极 OCP 曲线。但上述方法的假设都基于负极 OCP 曲线已知,若负极材料未知则无法采用该方法获取 OCP 曲线。

为了解决上述问题,本文提出了一种通过伪参比电极来获取相对 OCP 曲线的方法。该方法将锂电池外壳作为参考电极获得正负极相对于外壳的 OCP 曲线。避免了对电池进行破坏性拆解,同时测得的 OCP 曲线可以用于电池模型参数辨识。

1 伪参比电极的 OCP 曲线测量原理

将待测定的电极与参比电极构成电池,测定半电池电动势数值。由于参比电极的电势精确已

知,因此可通过参比电极电势计算出被测定电极的电势。研究一个工作电极(Work Electrode, WE)在溶液 S 中的电极电势时,很难测得 WE 与溶液 S 之间产生的绝对电势差 $\Delta^W \varphi^S$, 因此需要引入一个参比电极(Reference Electrode, RE)。参比电极示意图如图 1 所示。

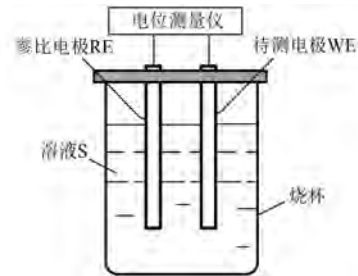


图 1 参比电极示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the reference electrode

此时所测得的电势 U 可由式(2)表示:

$$U = \Delta^W \varphi^S - \Delta^S \varphi^R \quad (2)$$

式中: $\Delta^W \varphi^S$ 为待测电极与溶液之间的电势; $\Delta^S \varphi^R$ 为参比电极与溶液之间的电势。

由于参比电极为非极化电极,即电极电动势随电流变化较小,因此可认为 $\Delta^S \varphi^R$ 是常数,即电势 U 的变化量 ΔU 等同于电势 $\Delta^W \varphi^S$ 的变化量,从而得到相对电极电势,如式(3)所示:

$$\Delta U = \Delta(\Delta^W \varphi^S) \quad (3)$$

通过相对电极电势的变化得到待测电极电势的变化。

为避免传统 OCP 曲线测量方法对电池进行的破坏性拆解,提出一种不需要拆解电池的伪参比电极法测量正负极 OCP 曲线的方法。对锂电池进行简化,结构如图 2 所示。电池金属外壳与正负极可以构成类似参比电极结构。相比于传统的插入式参比电极^[15],所提方法的参比电极位于电极外部。已有研究表明外部参比电极相较于插入式参比电极并无太大区别^[16]。不同的是电池外壳是一个极化电极,因此当电流经过时,外壳电极电势会随电流发生变化,此时测得的正负极与外壳之间的电势为正负极电极电势和外壳与电解液之间的电势之和。但由于流过外壳的电流大小相等,故此时可以认为正负极与外壳之间的相对电极电势基本一致。

因此当电流经过时,测得的电势如式(4)所示:

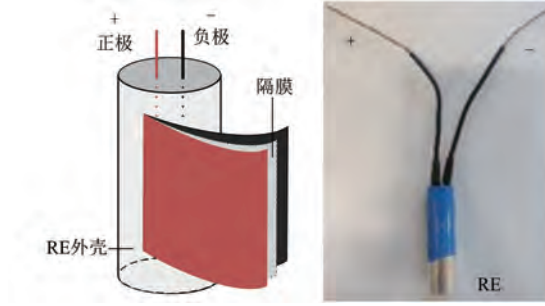


图2 伪参比电极示意图和实际电池

Fig. 2 Schematic diagram of pseudo-reference electrode and actual battery

$$\begin{cases} U_p = OCP_p + U_{pe} + U_{pe} \\ U_n = OCP_n + U_{pe} + U_{pe} \end{cases} \quad (4)$$

式中: OCP_p 、 OCP_n 分别为正、负极开路电势; U_{pe} 为外壳产生的极化电势; U_{pe} 为电解液产生的极化电势。

在计算 OCV 曲线时有:

$$OCV = OCP_p - OCP_n = U_p - U_n \quad (5)$$

由式(5)可知,模型计算时,开路电压曲线由正负极开路电势相减得到,因此电解液和外壳产生的极化电势被消去,认为 U_p 、 U_n 为相对 OCP。通过 U_p 、 U_n 可计算得到开路电压曲线。

2 锂电池模型参数辨识

由于电池 OCV 曲线与 OCP 曲线存在如式(5)所示的关系,因此可以对电池实测 OCV 曲线与采用相对 OCP 曲线电池模型计算得到的 OCV 曲线进行对比分析。当二者误差小于设定值时,认为可通过 OCP 曲线辨识得到电池模型的参数值。即:

$$\min_{P, OCP_p, OCP_n} \| OCV_{exp} - f_{mdl}(P, OCP_p, OCP_n) \|_2^2 \quad (6)$$

式中: OCP_p 为正极相对 OCP 曲线; OCP_n 为负极相对 OCP 曲线; OCV_{exp} 为试验实测得到的电池 OCV 曲线; P 为该模型的参数矩阵; f_{mdl} 为描述电池开路特性的电池模型,本文为双水箱模型。

双水箱模型是描述电池静态特性的模型,该模型反应了电池开路电压与电池荷电状态的关系^[9],如图3所示。

电池充放电过程可以看作水在两个水箱中的交换过程,电池 OCV 满足式(7):

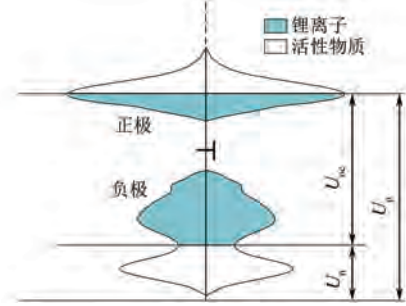


图3 双水箱模型示意图

Fig. 3 Schematic diagram of dual water tank model

$$\begin{cases} OCV(t) = OCP_p(SOC_p) - OCP_n(SOC_n) \\ SOC_p(t) = SOC_p^0 - \frac{1}{Q_p} \int_0^t I(t) dt \\ SOC_n(t) = SOC_n^0 + \frac{1}{Q_n} \int_0^t I(t) dt \\ P = [Q_p, Q_n, SOC_p^0, SOC_n^0] \end{cases} \quad (7)$$

式中: SOC_p^0 、 SOC_n^0 为电池 SOC 为 100% 时(0 时刻)所对应的正、负极 SOC; Q_p 、 Q_n 分别为正、负极容量; I 为流过电池的电流,以充电为正; t 为时间。 SOC_p^0 、 SOC_n^0 、 Q_p 和 Q_n 四个参数统称为热力学参数。

双水箱模型两极 OCP 与电池 OCV 的关系如图4所示。

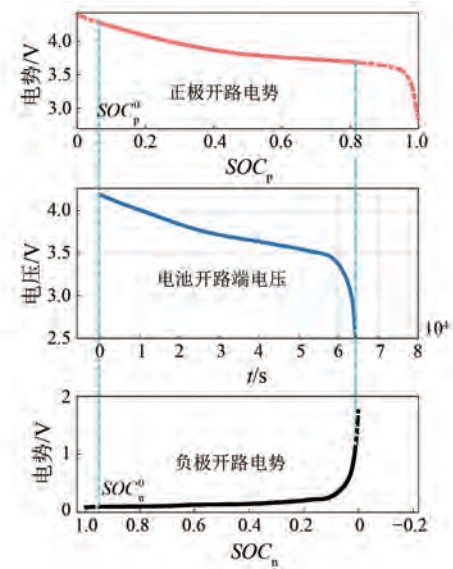


图4 双水箱模型两极 OCP 与电池 OCV 关系示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the relationship between the OCP of the two poles and the OCV of the battery in dual water tank model

由图4可知,电池在满充/放电状态下,即电

池 SOC 为 100% 和 0 时, 对应的电池正负极 SOC 并不为 0。半电池试验可以完整测得电池的正负极 SOC 对应的 OCP 曲线, 而使用伪参比电极法则难以测得完整 OCP 曲线, 因此有:

$$\begin{cases} \widetilde{OCP}_i = OCP_i(\widetilde{SOC}_i), i = n, p \\ \widetilde{SOC}_i \in (SOC_i^1, SOC_i^2), i = n, p \end{cases} \quad (8)$$

式中: $\widetilde{OCP}_i$ 为伪参比电极法测得的相对 OCP 曲线; $\widetilde{SOC}_i$ 为测得的正负极 SOC 区间。

因此, 将通过伪参比电极法测得的相对 OCP 曲线应用到模型中时, 需要对模型的热力学参数重新进行辨识。辨识得到的新参数与原始参数的关系如式(9)所示:

$$\begin{aligned} \widetilde{SOC}_i &= \frac{SOC_i - SOC_i^1}{SOC_i^2 - SOC_i^1} = \\ &= \frac{SOC_i}{SOC_i^2 - SOC_i^1} - \frac{SOC_i^1}{SOC_i^2 - SOC_i^1} = \\ &= \frac{(SOC_i^0 \pm \frac{1}{Q_i} \int_0^t I(t) dt)}{SOC_i^2 - SOC_i^1} - \frac{SOC_i^1}{SOC_i^2 - SOC_i^1} = \\ &= k \left(SOC_i^0 - SOC_i^1 \pm \frac{1}{Q_i} \int_0^t I(t) dt \right) = \\ &= \widetilde{SOC}_i^0 \pm \frac{1}{\widetilde{Q}_i} \int_0^t I(t) dt, i = n, p \end{aligned} \quad (9)$$

式中: $\widetilde{Q}_i$ 为相对正负极容量; k 为测得电极的相对 SOC 缩放系数。

由式(9)可知, 通过相对 OCP 曲线辨识得到的热力学参数与使用 OCP 曲线辨识得到的热力学参数之间具有比例关系。考虑到同一批次电池之间的参数相互接近, 因此认为通过为伪参比电极法测量得到的相对 OCP 曲线适用于同一批次电池。

3 试验分析

3.1 锂电池参数测试

试验采用钛酸锂电池, 其主要参数如表 1 所示。使用#1、#2、#3 三块老化程度不同的电池进行试验, 不同电池的容量如表 2 所示。

表 1 钛酸锂电池主要参数

Tab. 1 Main parameters of lithium titanate battery

参数名称	参数值
正极材料	NCM-LMO
负极材料	LTO
型号	SBHT18650
额定容量/Ah	1.5
充电截止电压/V	2.7
放电截止电压/V	1.5

表 2 三块电池的容量

Tab. 2 Capacity of three batteries Ah

电池序号	容量 Q
#1	1.400 3
#2	1.275 3
#3	1.221 9

电池试验主要包括容量特性试验、0.02C 小倍率放电测试以及混合脉冲功率特性 (Hybrid Pulse Power Characteristic, HPPC) 充放电试验等。容量特性试验用以获取电池的容量特性, 得到不同老化程度电池的容量, 为验证所获得的热力学参数的合理性提供数据支撑。0.02C 小倍率放电试验用以快速获取电池 OCV, 同时测量电池正负极与外壳之间的电压得到电池相对 OCP 曲线。HPPC 充放电试验可以得到电池动态充放电曲线以及不同 SOC 下的电池内阻, 方便进行后续模型参数辨识工作。

试验使用 Neware CT-4008-5V100A-NTFA 试验台和 DGBELL BTH-150C 恒温箱, 如图 5 所示。试验中的电压采样精度为 $\pm 0.05\%$ fs, 采样周期为 1 s。



图 5 试验设备

Fig. 5 Experimental equipment

3.2 相对 OCP 曲线噪声滤波

由于采集设备问题, 测得的 OCP 曲线存在高频噪声, 在硬件采集层面难以消除, 因此需对该高

频噪声进行滤波处理。采用高斯平滑滤波对信号进行处理。高斯滤波定义一个卷积核,卷积核中对应的每个元素定义一个权重参数,窗口输出就是数据元素和这些权重参数的加权和。

高斯平滑滤波可以在较好保留曲线变化趋势的前提下,使得曲线尽可能平滑。但是由于采用滑窗的处理方法,难以对边缘处的数值进行处理。因此采用分段式处理方式,在边缘处(高/低 SOC)采用小窗口进行平滑处理,中间采用大窗口进行平滑处理。处理后得到的滤波曲线如图 6 所示。

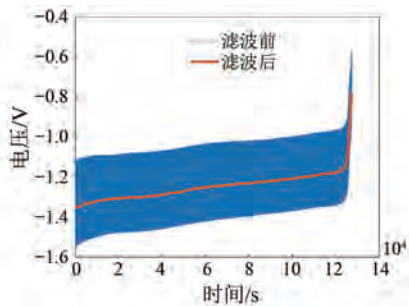


图 6 滤波前后负极 OCV

Fig. 6 Negative OCV before and after filtering

将滤波后计算得到的 OCV 曲线与实测的小倍率电流放电曲线进行对比,结果如图 7 和图 8 所示。由图 7 和图 8 可知,实测 OCV 曲线与计算 OCV 曲线基本一致,但存在些许误差,整体误差在可接受范围内。误差主要出现在低 SOC 处,这是因为滤波方法难以处理边缘噪声。

3.3 采用相对 OCP 曲线的电池模型参数辨识结果

使用#1 号 LTO 电池进行试验,电池容量为 1.400 3 Ah,通过 0.02C 小倍率充放电试验测得相对 OCP 曲线以及 OCV 曲线。通过式(8)使用这两条曲线对热力学参数进行辨识,结果如表 3 所示。

根据式(10)可知,热力学参数 Q_p 、 Q_n 与实际值存在一定比例关系,由文献[17]中正负极初始荷电状态可知,辨识得到的热力学参数基本符合预期值,因为所获得的曲线不是完整 OCP 曲线,因此 SOC_p^0 、 SOC_n^0 值均符合预期,由于曲线经过滤波处理后有稍微误差,因此 SOC_p^0 辨识结果不为 0。使用辨识得到的参数代入双水箱模型计算得到的电压曲线与实测电压曲线均方根误差(Root Mean Square Error, RMSE)为 1.6 mV,基本可以认为辨识值接近真实值。

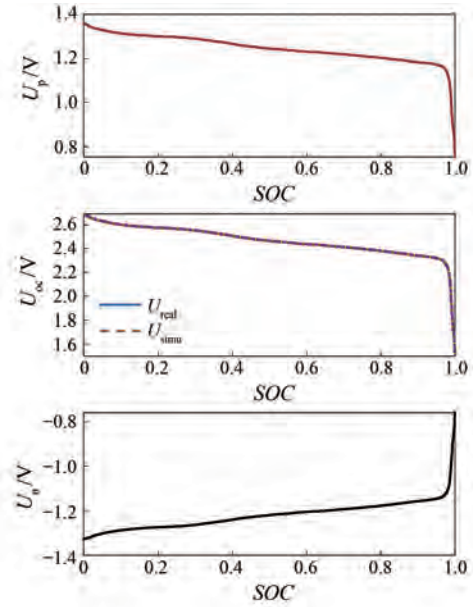


图 7 滤波后计算得到的 OCV 曲线与实测 OCV 曲线对比

Fig. 7 Comparison between the calculated OCV curve after filtering and the measured OCV curve

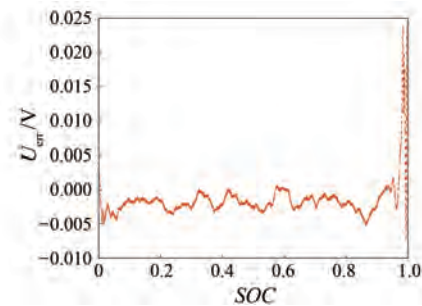


图 8 实测 OCV 曲线与计算 OCV 曲线的误差

Fig. 8 Error between measured and calculated OCV curves

表 3 热力学参数辨识结果

Tab. 3 Thermodynamic parameter identification results

参数名称	参数值
Q_p/Ah	1.401 7
Q_n/Ah	1.273 9
SOC_p^0	0.017
SOC_n^0	1

根据文献[18]中提出的方法使用分数阶模型对动态 HPPC 工况进行仿真试验。由于 HPPC 工况相对于恒流充放电工况增加了脉冲充放电工况,因此难以通过双水箱模型以及热力学参数仿真得到电池电压。需要对电池固相扩散以及液相扩散常数进行辨识。

液相扩散常数不受电极 SOC 影响,固相扩散

常数与电极 SOC 相关,其传递函数推导如式(10)所示^[19]:

$$\begin{aligned}\widetilde{\Delta SOC_i} &= k_i \Delta SOC_i = k_i \Delta SOC_i^{\text{mean}} + k_i \Delta SOC_i^{\text{diff}} = \\ &= k_i \Delta SOC_i^{\text{mean}} + k_i \Delta \left[\frac{\tau_p}{3\widetilde{Q_i}} \left(\frac{19}{95 + 12(\tau_i s)^{\frac{1}{2}}} \right) \right] = \\ &= \widetilde{\Delta SOC_i^{\text{mean}}} + \widetilde{\Delta SOC_i^{\text{diff}}} = \\ &= \Delta SOC_i^{\text{mean}} + \Delta \left[\frac{\tau_p}{3\widetilde{Q_i}} \left(\frac{19}{95 + 12(\tau_i s)^{\frac{1}{2}}} \right) \right], \\ & \quad i = n, p, k_i < 1\end{aligned}\quad (10)$$

式中: SOC_i^{mean} 为正负极平均荷电状态; SOC_i^{diff} 为正负极电极表面浓度与平均浓度的差; τ_i 为正负极固相扩散传递常数。

由于 $\widetilde{Q_i} = \frac{Q_i}{k_i}$, 因此有:

$$\begin{aligned}\Delta \left\{ k_i \frac{\tau_i}{3\widetilde{Q_i}} \left[\frac{19}{95 + 12(\tau_i s)^{\frac{1}{2}}} \right] \right\} &= \\ \Delta \left\{ \frac{\tau_i}{3\widetilde{Q_i}} \left[\frac{19}{95 + 12(\tau_i s)^{\frac{1}{2}}} \right] \right\}\end{aligned}\quad (11)$$

由式(11)可知,使用相对 OCP 曲线辨识得到的固相扩散常数与使用正常 OCP 曲线得到的参数值一致,即使用相对 OCP 曲线不会影响扩散常数。

对分数阶模型进行参数辨识后,得到正极固相扩散常数 τ_p 、负极固相扩散常数 τ_n 以及液相扩散常数 T_e 、 K_e ,如表 4 所示。

表 4 扩散常数辨识结果

Tab. 4 Diffusion constant identification results

参数名称	参数值
τ_p	432
τ_n	3 716
T_e	0.002 4
K_e	12.74

使用辨识得到的参数分别在 90% SOC、40% SOC 以及 20% SOC 三种工况下进行仿真验证,仿真电压与实际电压对比如图 9 所示。90% SOC 工况下,仿真结果与实际结果的误差较小,二者的 RMSE 只有 1.8 mV;而 40% SOC 和 20% SOC 工况下,仿真结果与实际结果的 RMSE 分别为 4.2 mV

和 2.1 mV 左右。仿真结果表明,通过伪参比电极法获得的相对 OCP 曲线可以用于双水箱模型以及分数阶模型的参数辨识,且辨识得到的参数值可信度较高。

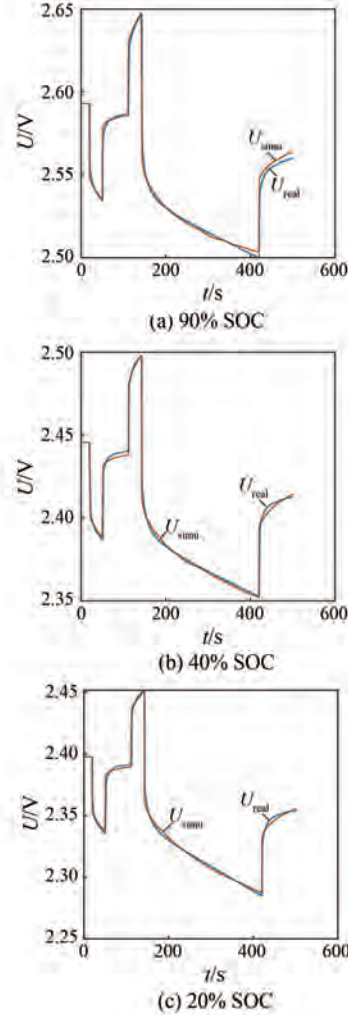


图 9 仿真电压与实际电压对比

Fig. 9 Comparison between simulation voltage and actual voltage

3.4 相对 OCP 曲线对不同电池的热力学参数辨识结果

使用#2 号和#3 号电池来验证相对 OCP 曲线应用于同型号不同电池的参数辨识结果。依然使用小倍率电流试验辨识得到#2 号和#3 号电池的热力学参数,并通过热力学参数以及双水箱模型得到#2 号和#3 号电池的仿真电压。#2 号和#3 号电池的仿真电压与实际电压的 RMSE 分别为 8.2 mV 与 10.2 mV,且误差集中在低 SOC 段。造成误差的可能原因有两个:在低 SOC 段,电压随

SOC 变化较大;低 SOC 段去噪效果较差,导致低 SOC 段的电压误差较大。3 块电池的正负极容量辨识结果如表 5 所示。

表 5 电池正负极容量辨识结果

Tab. 5 Battery capacity identification results for positive and negative electrodes Ah

电池序号	Q_p	Q_n
#1	1.401 7	1.273 9
#2	1.300 9	1.241 5
#3	1.249 2	1.221 8

由表 4 可知,电池热力学参数与老化程度有关。通过辨识得到的电池正负极热力学参数 Q_p 、 Q_n 随电池容量 Q 衰减而减小,如图 10 所示。可以认为相对 OCP 曲线在同批电池上均可应用于电池老化模型的参数辨识,通过辨识得到同批次电池热力学参数,实现对该批次电池老化状态的预测。

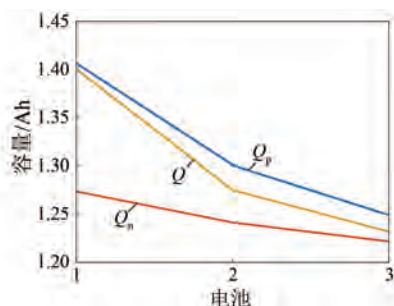


图 10 不同电池正负极热力学参数 Q_p 、 Q_n 随容量 Q 的变化趋势

Fig. 10 Variation trend of positive and negative electrode thermodynamic parameters Q_p 、 Q_n with capacity Q of different batteries

4 结语

针对锂电池电极 OCP 曲线传统测量方法会破坏电池的问题,提出了一种基于伪参比电极的相对电极 OCP 曲线测量方法。试验结果表明,该方法所测得的相对电极 OCP 曲线可以应用于电池模型的参数辨识,且辨识得到的参数可信度较高。通过辨识参数得到的单体电池模型电压与实际电压的均方误差基本在 5 mV 以内。单体电池的相对 OCP 曲线可应用于同一型号电池的模型参数辨识,同型号其他电池模型仿真电压与实际电压误差基本保持在 15 mV 以内,且辨识得到的热力学参数可较好反映电池的老化趋势。

参考文献

- [1] LEE J, NAM O, CHO B. Li-ion battery SOC estimation method based on the reduced order extended Kalman filtering [J]. Journal of Power Sources, 2007, 174: 9-15.
- [2] LI J, ADEWUYI K, LOTFI N, et al. A single particle model with chemical/mechanical degradation physics for lithium ion battery State of Health (SOH) estimation [J]. Applied Energy, 2018, 212: 1178-1190.
- [3] HOSSEINZADEH E, MARCO J, JENNINGS P. Electrochemical-thermal modelling and optimisation of lithium-ion battery design parameters using analysis of variance [J]. Energies, 2017, 10(9): 1278.
- [4] 周芳,刘思,侯敏. 锂电池技术在储能领域的应用与发展趋势[J]. 电源技术, 2019, 43(2): 348-350.
- [5] ZHOU F, LIU S, HOU M. Application and development tendency of lithium battery technology in energy storage field [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2019, 43(2): 348-350.
- [6] LIANG J L, GAN Y H, SONG W F, et al. Thermal-electrochemical simulation of electrochemical characteristics and temperature difference for a battery module under two-stage fast charging [J]. Journal of Energy Storage, 2020, 29: 101307.
- [7] DOYLE M, NEWMAN J, GOZDZ A S, et al. Comparison of modeling predictions with experimental data from plastic lithium ion cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(6): 1890.
- [8] 陈洪涛. 锂电池电化学模型参数辨识研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2019.
- [9] CHEN H T. Study on parameters identification of electrochemical model for lithium ion battery [D]. Beijing: Beijing Jiaotong University, 2019.
- [10] 康鑫,时玮,陈洪涛. 基于锂离子电池简化电化学模型的参数辨识[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(3): 969-978.
- [11] KANG X, SHI W, CHEN H T. Parameter identification based on simplified electrochemical model of lithium ion battery [J]. Energy Storage Science and Technology, 2020, 9(3): 969-978.
- [12] HAN X B, OUYANG M G, LU L G, et al. A comparative study of commercial lithium ion battery cycle life in electric vehicle: Capacity loss estimation

- [J]. Journal of Power Sources, 2014, 268: 658-669.
- [10] RAMADASS P, HARAN B, WHITE R, et al. Mathematical modeling of the capacity fade of Li-ion cells [J]. Journal of Power Sources, 2003, 123(2): 230-240.
- [11] RAHIMIAN 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(20): 8450-8462.
- [12] TANG S Q, WANG Z X, GUO H J, et al. Systematic parameter acquisition method for electrochemical model of 4.35 V LiCoO₂ batteries [J]. Solid State Ionics, 2019, 343: 115083.
- [13] QI Y B, KOLLURI S, SCHWARTZ D T, et al. Estimating and identifying parameters from charge-discharge curves of lithium-ion batteries [J]. ECS Transactions, 2017, 75(20): 121.
- [14] LI J F, ZHAO M, DAI C S, et al. A mathematical method for open-circuit potential curve acquisition for lithium-ion batteries [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, 895: 115488.
- [15] HOSHI Y, NARITA Y, HONDA K, et al. Optimization of reference electrode position in a three-electrode cell for impedance measurements in lithium-ion rechargeable battery by finite element method [J]. Journal of Power Sources, 2015, 288: 168-175.
- [16] 肖也, 徐磊, 闫崇, 等. 锂电池用参比电极的设计与应用[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(1): 82-91.
- XIAO Y, XU L, YAN C, et al. Design and application of reference electrodes for lithium batteries [J]. Energy Storage Science and Technology, 2024, 13(1): 82-91.
- [17] FU R J, ZHOU X, FAN H B, et al. Comparison of lithium-ion anode materials using an experimentally verified physics-based electrochemical model [J]. Energies, 2017, 10(12): 2174.
- [18] JIA Y B, DONG L, YANG G, et al. Parameter identification method for a fractional-order model of lithium-ion batteries considering electrolyte-phase diffusion [J]. Batteries, 2022, 8(8): 90.
- [19] GUO D X, YANG G, FENG X N, et al. Physics-based fractional-order model with simplified solid phase diffusion of lithium-ion battery [J]. Journal of Energy Storage, 2020, 30: 101404.

收稿日期:2024-04-09

收到修改稿日期:2024-06-03

作者简介:

李泊言(1997-),男,硕士研究生,研究方向为锂离子电池建模优化,liboyanxiang@163.com;

* 通信作者:冬 雷(1967-),男,博士,副教授,研究方向为电力电子,Correspondent_dong@163.com。

Research on Measurement Method for Relative Open-Circuit Potential Curves of Lithium-Ion Battery Electrodes Based on a Pseudo-Reference Electrode

LI Boyan^{1,2}, JIN Feng^{1,2}, DONG Lei^{1,2*}, ZHANG Ruisi^{1,2}, ZHAO Heming³, ZHANG Yu³

[1. School of Automation, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Tangshan Research Institute, Beijing Institute of Technology, Tangshan 063000, China;

3. Tangshan Mining Branch, Kailuan (Group) Co., Ltd., Tangshan 063000, China]

Key words: lithium-ion battery; reference electrode; open-circuit potential curve; parameter identification

With the rapid development of the new energy industry, lithium-ion batteries are widely used in sectors such as electric vehicles and energy storage stations. Electrochemical models of lithium-ion batteries can accurately estimate battery performance by tracking changes in model parameters, but this requires the identification of electrochemical parameters. Among these, the open-circuit potential (OCP) curve of the battery's electrodes is a crucial parameter.

Obtaining the OCP curve requires disassembling the battery, creating button cells with the active materials from the electrodes and metallic lithium for separate testing. During this process, the electrode materials and electrolyte are easily contaminated, leading to deviations between the measured and true OCP curves. To address this issue, a method using a pseudo-reference electrode to obtain relative OCP curves was proposed. By using the battery case as a reference electrode, OCP curves of both the positive and negative electrodes relative to the case were obtained.

First, the feasibility of the pseudo-reference electrode method was demonstrated. The schematic diagram of the pseudo-reference electrode and the actual battery wiring diagram are shown in Fig.1.

Next, the feasibility of using the relative OCP curves obtained by the pseudo-reference electrode

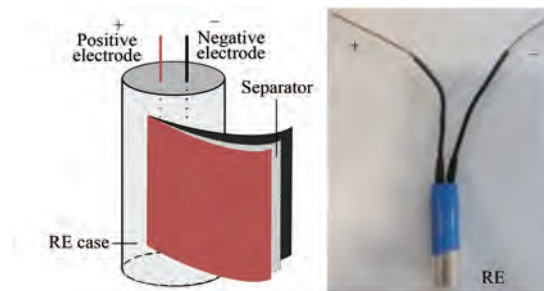


Fig. 1 Schematic diagram of pseudo-reference electrode and actual battery setup

method for battery model parameter identification was verified. Calculations showed that the thermodynamic parameters identified from the relative OCP curves had a fixed proportional relationship with those identified from the OCP curves, and the results for solid-liquid phase diffusion parameters were unaffected. Considering that the characteristics of batteries from the same batch were similar, it was concluded that the relative OCP curves measured by the pseudo-reference electrode method were applicable to the same batch of batteries, and experiments were conducted to validate this result.

Finally, the relative OCP curves were applied to the parameter identification of the dual-tank model and fractional-order model, resulting in highly reliable parameter values. The thermodynamic parameters obtained from the identification process could also effectively reflect the aging state of different batteries.