



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102074757 A

(43) 申请公布日 2011. 05. 25

(21) 申请号 201010604539. X

(22) 申请日 2010. 12. 24

(71) 申请人 惠州市亿能电子有限公司

地址 516006 广东省惠州市仲恺高新技术开
发区 16 号区

(72) 发明人 刘飞 阮旭松 文锋

(74) 专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限
公司 44102

代理人 任海燕

(51) Int. Cl.

H01M 10/42 (2006. 01)

G01R 31/36 (2006. 01)

H02J 7/00 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 4 页

(54) 发明名称

一种锂离子电池荷电状态的估算方法

(57) 摘要

本发明涉及锂离子电池技术领域,特别是一种锂离子电池荷电状态的估算方法,方法包括:对锂离子电池进行充电,记录充电过程中的多组安时积分值和与安时积分值对应的荷电状态及电压值;取多组安时积分值中的极大值作为第一安时积分值、与第一安时积分值对应的荷电状态作为第一荷电状态、与第一安时积分值对应的电压值作为第一电压值;对锂离子电池进行实时监控,记录实时的第二安时积分值及第二电压值,通过安时计量法得到第二荷电状态;如果第二电压值与第一电压值一致,如果第二荷电状态与第一荷电状态不一致,则用第一荷电状态代替第二荷电状态。本发明为电池组的在线均衡增加了可靠的均衡判断依据,更重要的是避免了电池组工作在极端荷电状态条件下才能对电池荷电状态进行修正,减少了满充满放对电池寿命的影响。

1. 一种锂离子电池荷电状态的估算方法,其特征在于,所述方法包括:

(11) 对锂离子电池进行充电,记录充电过程中的多组安时积分值和与安时积分值对应的荷电状态及电压值;

(12) 取步骤(11)中多组安时积分值中的极大值作为第一安时积分值、与第一安时积分值对应的荷电状态作为第一荷电状态、与第一安时积分值对应的电压值作为第一电压值;

(13) 对锂离子电池进行实时监控,记录实时的安时积分值作为第二安时积分值,通过安时计量法得到与第二安时积分值对应的第二荷电状态;

(14) 如果通过安时计量法得到的第二荷电状态与第一荷电状态不一致,则用第一荷电状态代替第二荷电状态,作为第二安时积分值对应的荷电状态。

2. 根据权利要求1所述的估算方法,其特征在于,所述步骤(12)中,取多组安时积分值中的极大值作为第一安时积分值。

3. 根据权利要求1所述的估算方法,其特征在于,所述步骤(14)的具体步骤如下:

(31) 如果第二荷电状态与第一荷电状态不一致,且差值计数器不超过预先设定的第一阈值,则差值计数器加1,重复执行步骤(13),如果差值计数器达到或者超过预先设定的第一阈值,则执行步骤(32);

(32) 用第一荷电状态代替第二荷电状态,作为第二安时积分值对应的荷电状态。

4. 根据权利要求3所述的估算方法,其特征在于,所述步骤(31),如果第二荷电状态与第一荷电状态的差值超过预先设定的第二阈值,且差值计数器不超过预先设定的第一阈值,则差值计数器加1,重复执行步骤(13),如果差值计数器达到或者超过预先设定的第一阈值,则执行步骤(32)。

5. 根据权利要求4所述的估算方法,其特征在于,所述第二阈值为8%。

6. 根据权利要求1所述的估算方法,其特征在于,所述步骤(12)取步骤(11)中多组安时积分值中对应的荷电状态在平坦区间的极大值作为第一安时积分值。

7. 根据权利要求6所述的估算方法,其特征在于,所述平坦区间为荷电状态小于90%大于10%。

8. 根据权利要求6所述的估算方法,其特征在于,所述步骤(12)取步骤(11)中多组安时积分值中对应的荷电状态在平坦区间的第一个极大值作为第一安时积分值。

9. 根据权利要求1~8任一项所述的估算方法,其特征在于,所述锂离子电池为磷酸铁锂离子电池或锰酸锂离子电池。

一种锂离子电池荷电状态的估算方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,特别是一种锂离子电池荷电状态的估算方法。

背景技术

[0002] 电池的荷电状态(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。

[0003] 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比较了锰酸锂离子电池和磷酸铁锂离子电池的开路电压(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。

[0004] 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,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。我们知道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。从根本上来讲, 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, 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。

[0005] 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, 所以都不能满足 LiFePO_4 电池对SOC的精度要求。

发明内容

[0006] 本发明提供一种锂离子电池荷电状态的估算方法, 以解决现有技术对于平坦OCV-SOC曲线锂离子电池估算荷电状态精度不高的技术问题。

[0007] 为了实现本发明的技术目的, 采用的技术方案如下:

一种锂离子电池荷电状态的估算方法, 所述方法包括:

(11) 对锂离子电池进行充电, 记录充电过程中的多组安时积分值和与安时积分值对应的荷电状态及电压值;

(12) 取步骤(11)中多组安时积分值中的极大值作为第一安时积分值、与第一安时积分值对应的荷电状态作为第一荷电状态、与第一安时积分值对应的电压值作为第一电压值;

在监控的过程中会记录一系列数据, 对数据进行排序即能找到极大值, 图2是在电流

倍率很小时得到的,2个峰值比较接近,但仍然可以判断出最大峰值,当电流倍率为正常工作倍率时,第2个峰值会因为极化电压的影响迅速减小。超过某个阈值定义为极大值就是目前的判断方法,比如可能会出现超过阈值有2个点,再比较2个点里的极大值。

[0008] (13)对锂离子电池进行实时监控,记录实时的安时积分值作为第二安时积分值,通过安时计量法得到与第二安时积分值对应的第二荷电状态;

(14)如果通过安时计量法得到的第二荷电状态与第一荷电状态不一致,则用第一荷电状态代替第二荷电状态,作为第二安时积分值对应的荷电状态。

[0009] 作为一种优选方案,所述步骤(12)中,取多组安时积分值中的第一个极大值作为第一安时积分值。

[0010] 作为一种优选方案,所述步骤(14)的具体步骤如下:

(31)如果第二荷电状态与第一荷电状态不一致,且差值计数器不超过预先设定的第一阈值,则差值计数器加1,重复执行步骤(13),如果差值计数器达到或者超过预先设定的第一阈值,则执行步骤(32);

(32)用第一荷电状态代替第二荷电状态,作为第二安时积分值对应的荷电状态。

[0011] 作为进一步的优选方案,所述步骤(31),如果第二荷电状态与第一荷电状态的差值超过预先设定的第二阈值,且差值计数器不超过预先设定的第一阈值,则差值计数器加1,重复执行步骤(13),如果差值计数器达到或者超过预先设定的第一阈值,则执行步骤(32)。

[0012] 作为再进一步的优选方案,所述第二阈值为8%。

[0013] 作为一种优选方案,所述步骤(12)取步骤(11)中多组安时积分值中对应的荷电状态在平坦区间的极大值作为第一安时积分值。

[0014] 作为进一步的优选方案,所述平坦区间为荷电状态小于90%大于10%。

[0015] 作为进一步的优选方案,所述步骤(12)取步骤(11)中多组安时积分值中对应的荷电状态在平坦区间的第一个极大值作为第一安时积分值。

[0016] 作为再进一步的优选方案,所述锂离子电池为磷酸铁锂离子电池或锰酸锂离子电池。

[0017] 本发明提供了在不同充电倍率、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。

[0018] 本发明为电池组的在线均衡增加了可靠的均衡判断依据,更重要的是避免了电池组工作在极端荷电状态条件下才能对电池荷电状态进行修正,减少了满充满放对电池寿命的影响。

附图说明

[0019] 图1 锰酸锂和磷酸铁锂的OCV-SOC曲线;

图2 LiFePO_4 电池在1/20C恒流充电的 $\Delta Q/\Delta V$ 曲线;

图3 不同充电倍率下的电池电压曲线;

- 图 4 不同充电倍率下的 $\Delta SOC / \Delta V$ 曲线；
 图 5 不同充电倍率下的 $\Delta SOC / SOC$ 曲线；
 图 6 不同放电倍率下的 $\Delta SOC / SOC$ 曲线；
 图 7 老化前后 $\Delta SOC / SOC$ 曲线的比较。

具体实施方式

[0020] 下面结合附图和具体实施方式对本发明做进一步的说明。

[0021] 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)。控制电极电势 ϕ 以恒定的速度变化,即 $\frac{d\phi}{dt} =$ 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。

[0022] 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 20Ah 的 LiFePO_4 电池在 1/20C 恒流充电下的 $\Delta Q / \Delta V$ 曲线。

[0023] 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,3.34V 和 3.37V 对应的两个 10mV 时间段内累积充入的容量分别是 3.5Ah 和 3.2Ah。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。

[0024] 本实施例采用的是利用峰值 ΔQ 修正 SOC。

[0025] 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,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。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。

[0026] 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。

[0027] 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_0)。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。

[0028] 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_0 。但是根据 OCV-SOC 曲线也不能准确修正 LiFePO₄ 电池 SOC。

[0029] 图 4 描述的是不同倍率的 $\Delta \text{SOC}/\Delta V$ 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,其中 $\Delta Q/Q = \Delta \text{SOC}$ 。

[0030] 四个倍率对应的 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。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 不同放电倍率下的 $\Delta \text{SOC}/\text{SOC}$ 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。

[0034] 如果将电池管理系统(BATTERY MANAGEMENT SYSTEM, BMS)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,峰值幅度表现的更加明显。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] 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 LiFePO_4 电池在 DOD 为 100% 的工作区间上循环 200 次后的 $\Delta \text{SOC}/\text{SOC}$ 特性,其容量衰退到额定容量的 95%。

[0038] 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。

[0039] 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 UR 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。

[0040] 本实施例的技术方案如下:

(S1) 对锂离子电池进行充电,记录充电过程中的多组安时积分值和与安时积分值对应的荷电状态及电压值;

(S2) 取步骤(S1)中多组安时积分值中的第一个极大值作为第一安时积分值、与第一安时积分值对应的荷电状态作为第一荷电状态、与第一安时积分值对应的电压值作为第一电压值;

优选地,采用荷电状态在 [10, 90] 范围内的第一个极大值作为第一安时积分值,因为锂离子电池长期处于荷电状态小于 10,或者大于 90 时,会大大减少锂离子电池的寿命。

[0041] (S3) 对锂离子电池进行实时监控,记录实时的安时积分值作为第二安时积分值及与第二安时积分值对应的第二电压值,通过安时计量法得到与第二安时积分值对应的第二荷电状态;

(S4) 如果第二荷电状态与第一荷电状态的差值超过预先设定的第二阈值,且差值计数器不超过预先设定的第一阈值,则差值计数器加 1,重复执行步骤(13),如果差值计数器达到或者超过预先设定的第一阈值,则用第一荷电状态代替第二荷电状态,作为第二安时积

分值对应的荷电状态。

[0042] 优选地,当第二荷电状态与第一荷电状态的差值超过 8%,且超过 8% 的次数超过 3 次,则用第一荷电状态代替第二荷电状态,作为第二安时积分值对应的荷电状态。

[0043] 目前通常的锰酸锂,磷酸铁锂,钛酸锂,三元电池等类型的锂离子电池均有 ΔQ 的极大值,这是电池的电化学特性所决定的。通常电池工程应用人员尚未利用此方法作为 SOC 修正依据。

[0044] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

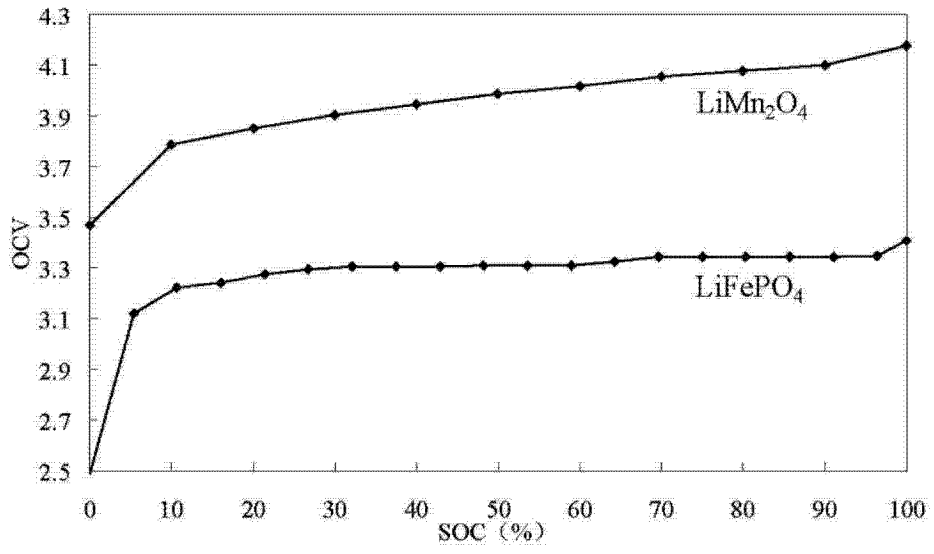


图 1

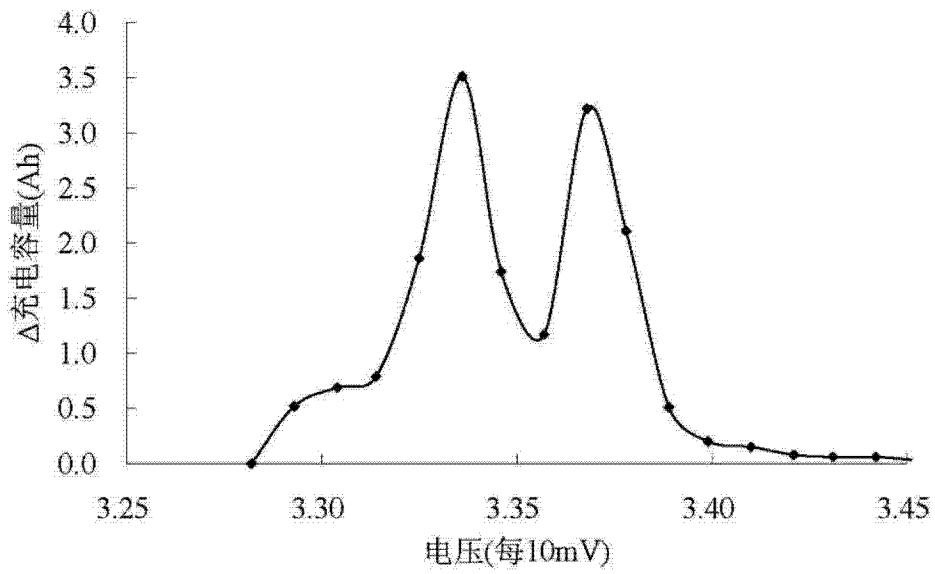


图 2

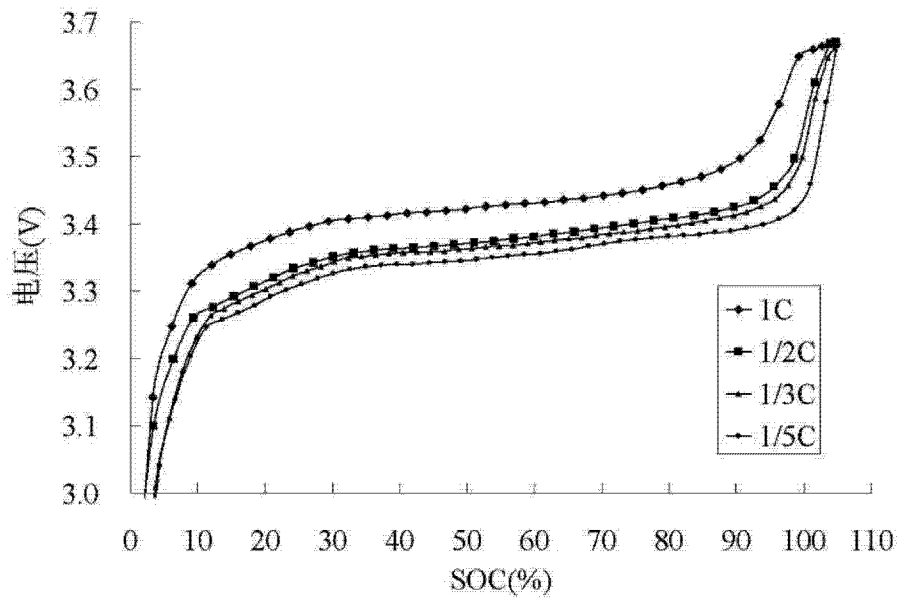


图 3

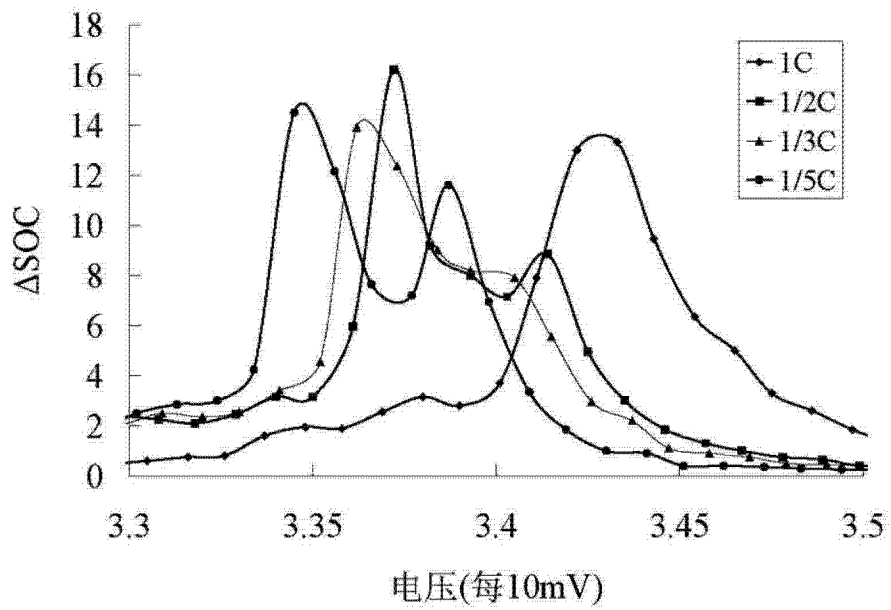


图 4

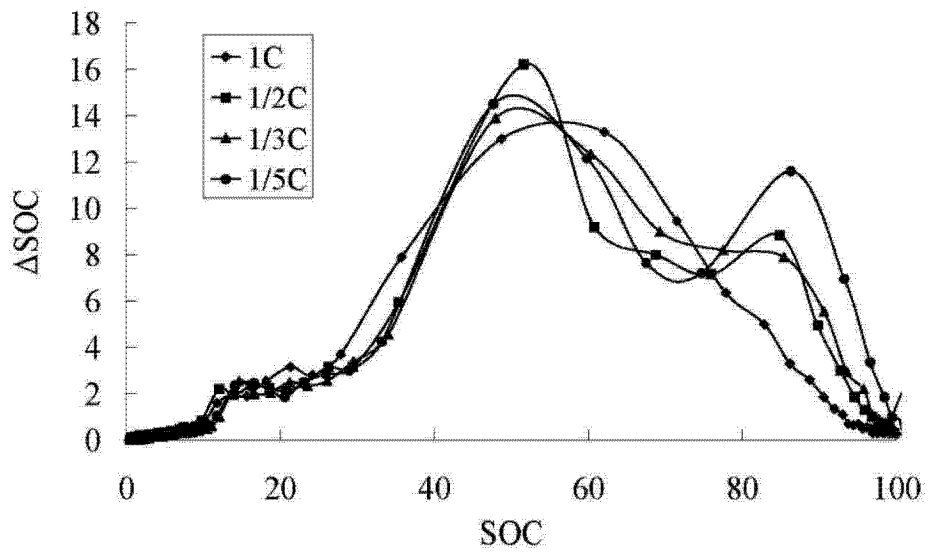


图 5

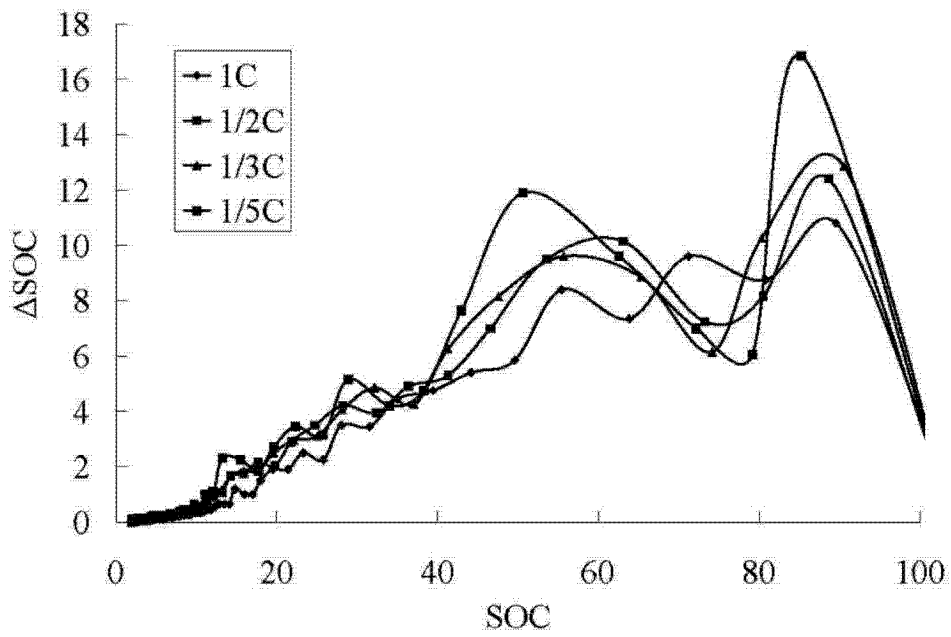


图 6

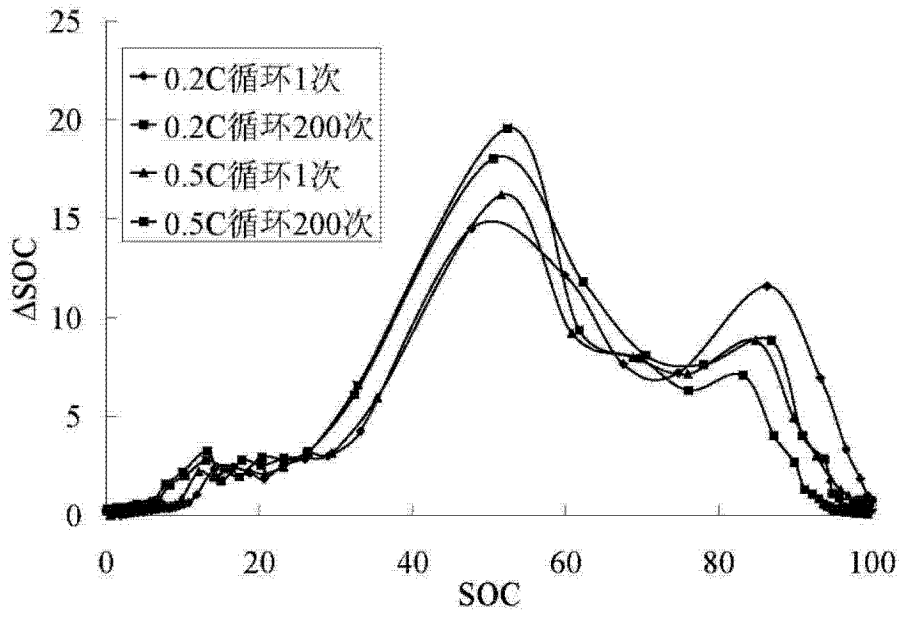


图 7