(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109446619 B
(45)授权公告日 2022.12.23

(21)申请号 201811215319.0

(22)申请日 2018.10.18

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109446619 A

(43)申请公布日 2019.03.08

(73)专利权人 中国科学技术大学
地址 230026 安徽省合肥市包河区金寨路96号

(72)发明人 王青松 梅文昕 孙金华

(74)专利代理机构 北京科迪生专利代理有限责任公司 11251
专利代理师 杨学明 卢纪

(51)Int.Cl.
G06F 30/23(2020.01)
G06F 111/06(2020.01)

(56)对比文件
US 2017293707 A1,2017.10.12
CN 107145629 A,2017.09.08
庞辉.基于扩展单粒子模型的锂离子电池参数识别策略.《物理学报》.2018,(第05期),

审查员 张媛媛

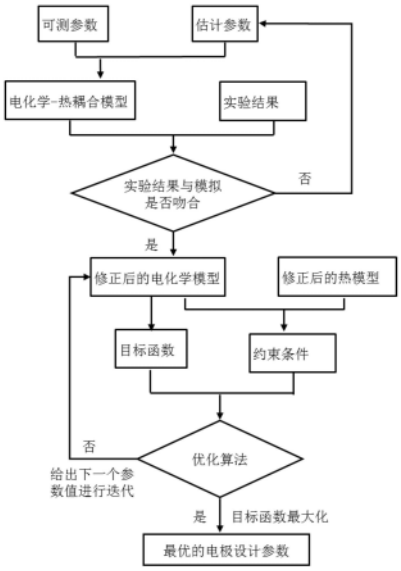
权利要求书1页 说明书13页 附图4页

(54)发明名称

一种锂离子电池电极设计参数的优化方法

(57)摘要

本发明公开了一种锂离子电池电极设计参数的优化方法,涉及锂离子电池内部结构设计领域,电极设计参数可包括电极厚度、孔隙率、活性材料颗粒粒径、压实密度和面密度等。具体的优化步骤如下:(1)选择要进行优化的电池,测出可实际测量的电极设计参数;(2)依据实测参数以及估计参数建立锂离子电池的电化学-热耦合模型,通过实验验证调整估计参数;(3)以能量密度最大化和能量密度与功率密度乘积最大化为优化目标,通过两种优化方法得到优化后的电极设计参数。本发明能够在电池设计阶段选择优化的电极设计参数,降低开发成本,提高电池的能量密度和功率密度,为电极的设计提供指导依据。



CN 109446619 B

1.一种锂离子电池电极设计参数的优化方法,其特征在于,包含以下步骤:

步骤一,选择要进行优化的电池,测量其可测的电极设计参数和热物性参数,并获取其他的电极设计参数以及电极动力学参数;

步骤二,建立锂离子电池的电化学-热耦合模型;

步骤三,通过实验进行模型验证以及参数校正;

步骤四,通过校正后的模型获取目标函数以及约束条件,依据两种优化算法对电极设计参数进行优化;

步骤五,通过比较两种优化算法得出的结果,得到最优的电极设计参数;

所述电化学-热耦合模型包含了一个伪二维(P2D)电化学模型和一个三维(3D)热模型;

(1)P2D电化学模型:电化学模型依据浓溶液理论和多孔电极理论,模型包含电极厚度(L)和活性材料颗粒粒径(r)两部分,由于L>>r,因此在模型几何中忽略r,只有沿电极厚度方向的一条线段,因此被称为伪二维模型,依据有限元思想对网格进行剖分,然后求解电化学过程中的偏微分方程,可以得到电极电位、电解质电位、电解质浓度等电化学性能;

(2)3D热模型根据电池实际尺寸构建三维几何模型,将P2D电化学模型计算得到的热源作为整体耦合进3D热模型中,这将会引起3D热模型中温度的变化,而温度的变化又反馈到P2D电化学模型中,引起电化学模型中与温度相关参数的变化,这些参数的变化进一步引发热源的变化,以此来实现电化学模型与热模型的耦合。

2.根据权利要求1所述的一种锂离子电池电极设计参数的优化方法,其特征在于:通过实验方法进行了模型验证以及参数校正,实验采取以下步骤:(1)通过先恒流后恒压的充电方法将电池充满电;(2)对电池进行恒流放电,截止电压设置为2.75V;(3)将实验得到的放电曲线与模拟值进行比较;(4)用红外热像仪拍摄电池放电结束时表面的温度分布,与模拟结果相比较;(5)根据上述步骤(3)和(4)的结果进行参数校正,得到校正后的电化学-热耦合模型。

3.根据权利要求1所述的一种锂离子电池电极设计参数的优化方法,其特征在于:该优化方法采用多目标优化,综合考虑能量密度和功率密度两个因素,对锂离子电池的电极设计参数进行优化,最终得出最优的电极设计参数。

4.根据权利要求1所述的一种锂离子电池电极设计参数的优化方法,其特征在于:该优化步骤采用两种优化算法以提高精确度,并且根据两种优化算法的优化结果选取最优解。

一种锂离子电池电极设计参数的优化方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池内部结构设计领域,具体涉及一种锂离子电池电极设计参数的优化方法。

背景技术

[0002] 目前人们都追求高能量密度和功率密度的锂离子电池,然而二者之间存在一定的矛盾。一般来说,能量密度越高,其功率密度越低。例如对于电动汽车来说,能量密度决定了其最大行驶里程,而功率密度决定了其最大行驶速度,因此如何能够实现既“跑得快”,又“跑得远”也是如今面临的挑战。锂离子电池的电极作为整个电池中最重要的组成部件,其设计决定了电池最终的容量、能量密度、功率密度以及其他性能的优劣。

[0003] 采用传统的实验方法对锂离子电池的电极进行设计优化耗费大量的人力物力财力以及时间,而模拟则显现出了诸多优点,可任意改变设计参数和材料等进行设计优化,可减少电极设计周期提高效率等。从早期Newman等人建立的电化学-热耦合模型经过多年的完善,也日益成熟,如Wenxin Mei等人(Applied Thermal Engineering,142(2018)148-165)基于COMSOL Multiphysics多物理场仿真平台建立的电化学-热耦合模型,对锂离子电池的极耳尺寸进行了优化设计。

[0004] 中国专利CN 107145629A公开了一种优化锂离子电池电极厚度的方法,通过顾客要求获取电池基础设计参数,通过建立电化学-热耦合模型,以能量密度最大化为优化目标,最终得出了最优的电极厚度。该专利只适用于给定电池电极厚度的优化,不能适用于其他的电极设计参数,而且该专利只是针对单一的能量密度最大化为优化目标,未综合考虑能量密度和功率密度两个因素,而人们不应在追求高能量密度的同时忽略功率密度,因此综合考虑能量密度和功率密度至关重要。

发明内容

[0005] 本发明提供了一种锂离子电池电极设计参数的优化方法,通过建立电化学-热耦合模型并基于能量密度和功率密度对给定电池的电极设计参数(例如电极厚度,孔隙率,压实密度和面密度等)进行设计优化,从而选取最优的电极设计参数,获得最大化的能量密度和功率密度,提高电池性能。

[0006] 本发明采用了以下技术方案:

[0007] 一种锂离子电池电极设计参数的优化方法,包含以下步骤:

[0008] 步骤一,选择要进行优化的电池,测量其可测的电极设计参数和热物性参数,并获取其他的电极设计参数以及电极动力学参数;

[0009] 步骤二,建立锂离子电池的电化学-热耦合模型;

[0010] 步骤三,通过实验进行模型验证以及参数校正;

[0011] 步骤四,通过校正后的模型获取目标函数以及约束条件,依据两种优化算法对电极设计参数进行优化;

[0012] 步骤五，通过比较两种优化算法得出的结果，得到最优的电极设计参数。

[0013] 其中，电化学-热耦合模型包含了一个伪二维(P2D)电化学模型和一个三维(3D)热模型；

[0014] (1)P2D电化学模型：电化学模型依据浓溶液理论和多孔电极理论，模型包含电极厚度(L)和活性材料颗粒粒径(r)两部分，由于L>>r，因此在模型几何中忽略r，只有沿电极厚度方向的一条线段，因此被称为伪二维模型，依据有限元思想对网格进行剖分，然后求解电化学过程中的偏微分方程，可以得到电极电位、电解质电位、电解质浓度等电化学性能；

[0015] (2)3D热模型根据电池实际尺寸构建三维几何模型，将P2D电化学模型计算得到的热源作为整体耦合进3D热模型中，这将会引起3D热模型中温度的变化，而温度的变化又反馈到P2D电化学模型中，引起电化学模型中与温度相关参数的变化，这些参数的变化进一步引发热源的变化，以此来实现电化学模型与热模型的耦合。

[0016] 其中，通过实验方法进行了模型验证以及参数校正，实验采取以下步骤：(1)通过先恒流后恒压的充电方法将电池充满电；(2)对电池进行恒流放电，截止电压设置为2.75V；(3)将实验得到的放电曲线与模拟值进行比较；(4)用红外热像仪拍摄电池放电结束时表面的温度分布，与模拟结果相比较；(5)根据上述步骤(3)和(4)的结果进行参数校正，得到校正后的电化学-热耦合模型。

[0017] 其中，该优化方法采用多目标优化，综合考虑能量密度和功率密度两个因素，对锂离子电池的电极设计参数进行优化，最终得出最优的电极设计参数。

[0018] 其中，该优化步骤采用两种优化算法以提高精确度，并且根据两种优化算法的优化结果选取最优解。

[0019] 本发明与现有技术相比的优点：

[0020] 1，建立锂离子电池的电化学-热耦合模型，并且通过实验验证和参数校正提高了模型的精确性；

[0021] 2，该模型适用于不同容量的电池在不同放电倍率下的循环充放电；

[0022] 3，综合能量密度和功率密度两个因素对锂离子电池的电极设计参数进行优化，能够给出迭代后的最优解；

[0023] 4，本方法能够通过数值模拟的方式对电池的能量密度和功率密度进行优化，既可有效地评估电池的性能，又可节约资源；

[0024] 5，本方法能够对多种电极设计参数(如电极厚度，电极材料面密度、孔隙率等)进行优化以寻求最高能量密度以及功率密度，弥补了优化单一参数的不足；

[0025] 6，只需制备少量的所需电池进行模型的验证，在此基础上通过模拟的方法进行电极设计参数的优化，然后根据优化的参数进行大量电池的制作，既可节省人力物力财力，减少电池设计周期又可提高电池性能。

附图说明

[0026] 图1为本发明一种基于能量密度和功率密度的锂离子电池电极设计参数的优化方法流程图。

[0027] 图2为本发明中伪二维(P2D)电化学模型示意图。

[0028] 图3为本发明的实施例一中电池外观以及电池尺寸，其中，图3(a)为电池外观，图3

(b)为电池尺寸。

[0029] 图4为本发明的实施例一中三维热模型几何及其网格示意图,其中,图4(a)为三维热模型几何示意图,图4(b)为网格示意图。

[0030] 图5为本发明的实施例一中四个不同放电倍率下电池放电曲线的模拟与实验结果对比。

[0031] 图6为本发明的实施例一中四个不同放电倍率下电池表面平均温度的模拟结果与实验结果对比,其中,图6(a-1)为0.5C放电下电池表面平均温度的模拟结果,图6(a-2)为0.5C放电下电池表面平均温度的实验结果;图6(b-1)为1C放电下电池表面平均温度的模拟结果,图6(b-2)为1C放电下电池表面平均温度的实验结果;图6(c-1)为1.5C放电下电池表面平均温度的模拟结果,图6(c-2)为1.5C放电下电池表面平均温度的实验结果;图6(d-1)为2C放电下电池表面平均温度的模拟结果,图6(d-2)为2C放电下电池表面平均温度的实验结果。

[0032] 图7为本发明的实施例一中正负极半电池的熵系数随荷电状态的变化曲线。

具体实施方式

[0033] 为了便于理解本发明,下文将结合较佳的实施例对本发明作更全面、细致的描述,但本发明的保护范围并不限于以下具体的实施例。

[0034] 本发明一种基于能量密度和功率密度的锂离子电池电极设计参数的优化方法,包含以下步骤:步骤一,选择要进行优化的电池,测量其可测的电极设计参数和热物性参数等,并获取其他的电极设计参数以及电极动力学参数等;步骤二,建立锂离子电池的电化学-热耦合模型;步骤三,通过实验进行模型验证以及参数校正;步骤四,通过校正后的模型获取目标函数以及约束条件,依据两种优化算法对电极设计参数进行优化;步骤五,通过比较两种优化算法得出的结果,得到最优的电极设计参数。

[0035] 步骤二中模型为伪二维(P2D)电化学模型与三维(3D)热模型的耦合模型,其中电化学模型采用的是Newman等人(Journal of the Electrochemical Society,1993,DOI:10.1149/1.2221597)的电化学模型。下面分别叙述P2D电化学模型和3D热模型的建立过程:

[0036] (1)P2D电化学模型

[0037] 锂离子软包电池内部为层叠式结构,由以下重复单元构成:隔膜,负极活性材料,负极集流体,负极活性材料,隔膜,正极活性材料,正极集流体,正极活性材料,隔膜……,由于各单元的重复性以及等效性,因此只选择一个单元在其厚度方向进行建模。其中一个单元包含以下五部分:负极集流体(简化为一点),负极活性材料(厚度为L_n),隔膜(厚度为L_s),正极活性材料(厚度为L_p),正极集流体(简化为一点)。

[0038] P2D电化学模型的控制方程主要包含以下几部分:质量守恒方程,电荷守恒方程,电化学动力学方程(Butler-Volmer方程),对于该模型的控制方程以及边界条件均列于表1中。

[0039] (2)热模型的建立

[0040] 热模型是基于能量守恒方程进行建立。电池的产热包含两部分:可逆热和不可逆热。其中可逆热是电化学反应过程的产热,由电极材料熵变造成的产热;不可逆热又可进一步分为极化热和欧姆热,其中前者是由于过电位造成极化产热,后者是由于欧姆内阻造成

的欧姆产热。对于热模型中的边界条件，即散热部分，考虑了对流换热和辐射换热两部分。热模型中的控制方程和边界条件均列于表2中。

[0041] (3)电化学-热耦合模型的建立

[0042] 电化学模型和热模型通过Arrhenius方程进行耦合：$\Phi = \Phi_{ref} \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right]$

[0043] 其中，Φ为与温度相关的参数，E_a为活化能。

[0044] 耦合过程如下：将P2D电化学模型计算得到的热源作为整体耦合进3D热模型中，这将会引起3D热模型中温度的变化，而温度的变化又反馈到P2D电化学模型中，引起电化学模型中与温度相关参数的变化，这些参数的变化进一步引发热源的变化，以此来实现电化学模型与热模型的耦合。

[0045] 表1.P2D模型中的控制方程以及边界条件

[0046]

物理量	控制方程和边界条件	
固相中的质量守恒	$\frac{\partial c_1}{\partial t}=\frac{D_1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial c_1}{\partial r}\right)\right]$	(1)
	$-\nabla\cdot c_1\big\vert_{r=0}=0$	(2)
	$-D_1\nabla c_1\big\vert_{r=R_s}=\frac{j_{loc,i}}{S_{a,i}F}$	(3)
	$S_{a,i}=3\varepsilon_{1,i}/r$	(4)
液相中的质量守恒	$\varepsilon_2\frac{\partial c_2}{\partial t}=\nabla\cdot\left(D_2^{eff}\nabla c_2\right)+\frac{S_{a,i}j_{loc,i}}{F}\left(1-t_+\right)$	(5)
	$D_2^{eff}=D_2\varepsilon_2^{\gamma}$	(6)
	$-\nabla\cdot c_2\big\vert_{x=0,x=L}=0$	(7)
	$-\nabla\cdot c_2\big\vert_{x=L_n}=-\nabla\cdot c_2\big\vert_{x=L_n+L_s}$	(8)
固相中的电荷守恒	$i_1=-\sigma_1^{eff}\nabla\varphi_1$	(9)
	$\nabla\cdot i_1=-S_{a,i}\left(j_{loc,i}+C_{dl}\left(\frac{\partial\varphi_1}{\partial t}-\frac{\partial\varphi_2}{\partial t}\right)\right)$	(10)
	$\varphi_1\big\vert_{x=0}=0$	(11)
	$-\sigma_1^{eff}\nabla\cdot\varphi_1\big\vert_{x=L_n,x=L_n+L_s}=0$	(12)
	$\sigma_1^{eff}=\sigma_1\varepsilon_1^{\gamma}$	(13)
	$-\sigma_1^{eff}\nabla\cdot\varphi_1\big\vert_{x=0}=-\sigma_1^{eff}\nabla\cdot\varphi_1\big\vert_{x=L}=i_{app}$	(14)
液相中的电荷守恒	$\nabla\varphi_2\big\vert_{x=0,x=L}\big\vert=0$ $i_2=-\sigma_2^{eff}\nabla\varphi_2+\frac{2RT\sigma_2^{eff}}{F}\left(1-t^+\right)\left(1+\frac{d\ln f}{d\ln c_2}\right)\nabla\ln c_2$	(15)
	$\sigma_2^{eff}=\sigma_2\varepsilon_2^{\gamma}$	(16)
	$\nabla\cdot i_2=S_{a,i}j_{loc,i}$	(17)
电化学动力学方程	$j_{loc,i}=j_{0,i}\left\{\exp\left[\frac{\alpha_{a,i}\eta_iF}{RT}\right]-\exp\left[\frac{-\alpha_{c,i}\eta_iF}{RT}\right]\right\}$	(18)
	$\eta_i=\varphi_{1,i}-\varphi_{2,i}-U_{oc}$	(19)
	$j_{0,i}=Fk_ic_2^{\alpha_{an}}\left(c_{1,\max,i}-c_{1,surf,i}\right)^{\alpha_{an}}c_{1,surf,i}^{\alpha_{ca}}$	(20)

[0047] 表2．3D热模型中的控制方程以及边界条件

[0048]

物理量	控制方程和边界条件	
能量守恒方程	$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_x \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \lambda_y \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \lambda_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + q$	(21)
	$q = q_{rev} + q_{irrev}; q_{irrev} = q_{ohm} + q_{act}$	(22)
热损失	$q_{loss} = q_{conv} + q_{rad} = hA\left(T_{amb} - T\right) + \varepsilon\sigma_B A\left(T_{amb}^4 - T^4\right)$	(23)
可逆热	$q_{rev} = S_{a,i} j_{loc,i} T \frac{\partial U_{oc}}{\partial T}$	(24)
欧姆热	$q_{ohm} = -i_1 \cdot \nabla \varphi_1 - i_2 \cdot \nabla \varphi_2$	(25)
极化热	$q_{act} = S_{a,i} j_{loc,i} \eta$	(26)

[0049] 文中出现的符号及术语见表3。

[0050] 表3.文中出现的符号以及术语

[0051]

符号（根据出现先后顺序）	
c_1	固相颗粒中的锂浓度 (mol/m^3)
D_1	锂在固相中的扩散系数 (m^2/s)
r	距固相颗粒球心的距离 (m)
t	时间 (s)
R_s	颗粒半径 (m)
j_{loc}	局部电流密度 (A/m^2)
$S_{a,i}$	比表面积 (m^{-1})
F	法拉第常数 (C/mol)
c_2	液相中的锂离子浓度 (mol/m^3)
D_2	锂离子在液相中的扩散系数 (m^2/s)
t_+	锂离子传递数
L	厚度 (m)
i_1	固相中的电子电流密度 (A/m^2)
C_{dl}	双电层电容 (F/m^2)
i_{app}	应用电流密度 (A/m^2)
i_2	液相中的离子电流密度 (A/m^2)
R	理想气体常数,8.314 (J/mol/K)

T	电池温度 (K)
f	平均摩尔活度系数
$j_{0,i}$	交换电流密度 (A/m^2)
U_{oc}	开路电压 (V)
k_i	反应速率 (m/s)
C_p	比热容 (J/kg/K)
q	产热速率 (W/m^3)
q_{loss}	散热速率 (W/m^3)
h	对流传热系数 ($W/m^2/K$)
A	电池外表面积 (m^2)
T_{amb}	环境温度 (K)
V	电池体积 (m^3)
A_{elec}	电极面积 (m^2)

[0052]

希腊字母	
$\varepsilon_{1,i}$	活性材料体积分数
ε_2	电解质体积分数（孔隙率）
γ	Bruggeman 指数
σ_1	固相中的电子电导率 (S/m)
φ_1	电极电势 (V)
φ_2	电解质电位 (V)
σ_2	液相中的离子电导率 (S/m)
α	电荷转移系数
η	过电位 (V)
ρ	密度 (kg/m^3)
λ	导热系数 (W/m/K)
ε	发射率
σ_B	Stefan-Boltzmann 常数 ($W/m^2/K^4$)

[0053]

θ_i	荷电状态
Φ	与温度相关的参数
下标	
0	初始值
1	固相
2	液相
i	电极，正极或负极
n	负极
p	正极
s	隔膜
surf	表面
max	最大值
min	最小值
ref	参考值
conv	热对流
rad	热辐射
ohm	欧姆热
act	极化热
rev	可逆热
irrev	不可逆热
cc	集流体
elec	电极
上标	
eff	有效值
an	负极材料
ca	正极材料
缩写	

[0054]

NE	负极电极
PE	正极电极
SEP	隔膜

[0055] 步骤三中对模型的验证是通过下述步骤进行：

[0056] (1)通过先恒流后恒压的充电方法将电池充满电；(2)对电池进行恒流放电，截止电压设置为2.75V；(3)将实验得到的放电曲线与模拟值进行比较；(4)用红外热像仪拍摄电池放电结束时表面的温度分布，与模拟结果相比较；(5)根据上述步骤(3)和(4)的结果进行参数校正，得到校正后的电化学-热耦合模型。

[0057] 实施例一

[0058] 以商用18.5Ah的镍钴锰/石墨(NCM/C)软包电池为例，对该锂离子电池的代表性电极设计参数--电极厚度进行优化，全面、详细地对本发明作出描述，该优化方法不只局限于对该电池以及电极厚度的优化，也适用于其他电极设计参数。电池外形以及实际测量尺寸如图3所示。该优化分为两部分优化：(1)以能量密度最大化为目标函数。(2)以能量密度和功率密度的乘积最大化为目标函数。并且分别采用两种优化算法，最终将得到4组优化后的电极厚度，再从中选择最优的电极厚度。

[0059] 1.首先对实验部分进行描述：

[0060] 实验方法为对电池进行充放电测试，并且用红外热像仪拍摄电池表面的温度。实验共选择在4个放电倍率(0.5C，1C，1.5C，2C)下进行，与模拟结果进行对比，以提高模拟的精确性。下面以1C为例进行描述：(1)电池搁置5分钟；(2)以1C倍率(18.5A)恒流充电至4.2V；(3)以4.2V电压进行恒压充电，设置充电截止电流为0.185A；(3)电池搁置10分钟；(4)以1C倍率进行恒流放电，截止电压为2.75V；(5)得到电池的放电曲线，即电压对时间的曲线(6)在放电结束的时刻用红外热像仪拍摄电池表面的温度分布。

[0061] 2.然后对数值模拟部分进行描述，共分为5个步骤，如下所述：

[0062] 步骤一，参数获取。根据实验测量以及文献调研的方法获取电池电化学-热耦合模型参数，温度相关参数和电池整体热参数以及电极材料热物性参数分别列于表3，表4和表5。

[0063] 步骤二，模型建立。根据质量守恒、电荷守恒、电化学动力学建立该电池简化的伪二维(P2D)电化学模型；然后根据能量守恒方程建立电池的三维(3D)热模型；将P2D电化学模型计算得到的热源作为整体耦合进3D热模型中，这将会引起3D热模型中温度的变化，而温度的变化又反馈到P2D电化学模型中，引起电化学模型中与温度相关参数的变化，这些参数的变化进一步引发热源的变化，以此来实现电化学模型与热模型的耦合。

[0064] 表4.电化学-热耦合模型参数

[0065]

参数(unit)	负极	正极	隔膜
$R_{s,i}$ (μm)	5	3.5	-
L_i (μm)	65	55	10
$\varepsilon_{1,i}$	0.62	0.43	-
$\varepsilon_{2,i}$	0.26	0.332	0.54
$\varepsilon_{c,i}$	0.12	0.238	
c_{max} (mol/m^3)	25000	37420	-
SOC_{max}	0.98	0.985	-
SOC_{min}	0	0.03	-
c_0 (mol/m^3)	18719	973.2	1200
$E_{a,i}$ (kJ/mol)	20	30	-
k_i (m/s)	1e-12	1e-12	-
D_1 (m^2/s)	式(27)	3e-13	-
D_2 (m^2/s)	-	-	7.5e-11
σ (S/m)	100	10	式(29)
α	0.5	0.5	-
γ	1.5	1.5	-
f	0		
t_+	-	-	0.363
dU/dT (V/K)	图 7	图 7	-
T_{ref} (K)	298.15		
σ_B(W/m^2/K^4)	5.67e-8		
F(C/mol)	96487		
R (J/mol/K)	8.314		
ε	0.95		
h(W/m^2/K)	15		

[0066] 注:“-”表示该项不存在或不考虑

[0067] 表5.温度相关参数以及电池整体热参数

[0068]

参数	方程	
温度相关参数		

[0069]

负极扩散系数	$D_{1,n}=1.4523\times10^{-13}\times\exp\left[-\frac{20000}{8.314}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{ref}}\right)\right]$	(27)
电解质扩散系数	$D_2=10^{\left(-4.43-\left(\frac{54}{T-229-0.005c_2}\right)-0.22\times0.001c_2\right)-4}$	(28)
电解质电导率	$\sigma_2=10^{-4}c_2\times1.2544\times(-8.2488+0.053248T-0.00002987T^2+2.26235\times0.001c_2-0.0093063\times0.001c_2T+0.000008069\times0.001c_2T+0.22002\times10^{-6}c_2^2-0.0001765\times10^{-6}c_2^2T)^2$	(29)
荷电状态	$\theta_i=\frac{c_{2,i}}{c_{2,i,\max}};(i=p,n)$	(30)
开路电压	$U_{oc,i}=U_{ref,i}+(T-T_{ref})\frac{\partial U_{oc,i}}{\partial T}$	(31)
	$U_{ref,n}=0.1493+0.8439\exp(-61.79\theta_n)+0.3824\exp(-665.8\theta_n)-\exp(39.42\theta_n-41.92)-0.0313\arctan(25.59\theta_n-4.099)-0.009434\arctan(32.49\theta_n-15.74)$	(32)
	$U_{ref,p}=-10.27\theta_p^4+23.88\theta_p^3-16.77\theta_p^2+2.595\theta_p+4.563$	(33)
电池整体热参数		
比热容	$C_p=\frac{\sum C_{p,i}V_i}{\sum V_i}$	(34)
密度	$\rho=\frac{\sum \rho_i V_i}{\sum V_i}$	(35)
平行于极片方向的导热系数	$\lambda_x=\lambda_z=\frac{\lambda_p L_p+\lambda_{pcc}L_{pcc}+\lambda_s L_s+\lambda_n L_n+\lambda_{ncc}L_{ncc}}{L_p+L_{pcc}+L_s+L_n+L_{ncc}}$	(36)
垂直于极片方向的导热系数	$\lambda_y=\frac{L_p+L_{pcc}+L_s+L_n+L_{ncc}}{\frac{L_p}{\lambda_p}+\frac{L_{pcc}}{\lambda_{pcc}}+\frac{L_s}{\lambda_s}+\frac{L_n}{\lambda_n}+\frac{L_{ncc}}{\lambda_{ncc}}}$	(37)

[0070] 表6.电池材料热物性参数

[0071]

参数(单位)	密度(kg/m3)	比热容(J/kg/K)	导热系数(W/m/K)
负极	1555	1437	1.04
正极	2895	1270	1.58
隔膜	1017	1978	0.34
电解质	1210	1518	0.099

铝箔	2702	903	238
铜箔	8933	385	398
电池	式(35)	式(34)	式(36)和(37)

[0072] 步骤三,模型验证以及参数校对。基于COMSOL Multiphysics多物理场仿真平台,建立了如步骤二所述的电化学-热耦合模型,模型开始认为电池是满电状态,因此只对电池进行放电,与实验工况相同,依然在4个放电倍率(0.5C,1C,1.5C,2C)下进行,最终得到放电曲线以及各时段的温度场分布,与实验结果进行对比,其对比图见图5和图6。

[0073] 步骤四,基于能量密度的锂离子电池电极厚度的优化。锂离子电池的能量密度由式(38)确定,其中M为电极质量,只包含正负材料、电解质、隔膜以及集流体,电池外壳以及导电剂等其他非活性材料未计算在内。这将导致计算得到的能量密度比实际偏高,但是由于这些未被计算在内的质量被认为是不变的,因此并不影响优化结果。

[0074] 本步骤中对于电极厚度的优化采取两种优化算法,其一为Nelder-Mead算法,1965年由John Nelder和Roger Mead提出,是一种非线性优化方法,不需要求解目标函数的导数;其二为COBYLA法(线性近似的约束优化方法),1997年由Michael J.D.Powell提出,是一种线性优化方法,不需要求解目标函数的导数,可用来求解约束问题。两种优化算法均来自COMSOL Multiphysics中的优化模块,根据自定义的优化求解器进行求解。

[0075] 本步骤中的优化要采取一定的约束条件,认为有两个约束条件:其一为负极理论容量要略大于正极理论容量,以避免锂枝晶的产生,根据电池设计经验,根据式(40),定义电池NP比为负极理论容量与正极理论容量的比值,取电池NP比在1.1-1.2之间;其二认为锂离子电池的最佳工作温度为298K-313K,设定其工作温度在此范围之内。

[0076] 本步骤中的优化参数为正极厚度与负极厚度,其初始值通过实验测量分别为55μm和65μm,根据客户需要在体积和容量限定范围之内的估算,以及满足上下限之和为初始值的二倍,据此得到的取值范围为[30,80]和[30,100],单位为μm。

[0077] 以初始值首先带入模型进行计算,得到目标函数的值,然后反馈到优化算法中,优化程序见图,最后得到基于两种优化算法的优化结果,列于表6中,从中可以看出,两种优化算法得到的结果基本一致,能量密度较初始能量密度均有所提升,而功率密度降低。因此有必要综合考虑能量密度和功率密度得到最优的电极厚度。

[0078] $$E=\frac{\int_0^t IVdt}{M}=\frac{I\int_0^t Vdt}{M}$$

[0079] $M=(L_{pcc}\rho_{pcc}+L_{ncc}\rho_{ncc}+L_p\varepsilon_{ps}\rho_p+L_p\varepsilon_{pl}\rho_l+$

[0080] $L_n\varepsilon_{ns}\rho_n+L_n\varepsilon_{nl}\rho_l+L_s\varepsilon_s\rho_l+L_s\rho_s)\times A_{elec}$

[0081] $$NP\ ratio=\frac{L_n cs_{\max,n}\varepsilon_{ns}}{L_p cs_{\max,p}\varepsilon_{ps}}$$

[0082] 表7.基于能量密度的电极厚度优化结果

[0083]

优化算法	正极厚度(μm)	负极厚度(μm)	能量密度（目标函数）(Wh/kg)	功率密度(W/kg)
初始值	55	65	239.71	244.46
N-M	56.15	65.933	243.24	241.11
COBYLA	56.511	66.441	243.2	241.19

[0084] 步骤五，基于能量密度和功率密度的锂离子电池电极厚度的优化。锂离子电池的功率密度由式(41)确定。本步骤中的目标函数为能量密度与功率密度的乘积，优化算法、约束条件以及参数取值范围均与步骤四中的一致，最终得到的优化结果列于表7中，从中可以看出虽然N-M算法得到的目标函数值高于COBYLA算法，但是N-M算法得到的能量密度偏低，而且正负极厚度均偏小，不满足电池在实际设计时的正负极材料冗余原则，因此不满足我们的优化目标，而经过COBYLA算法优化得到的能量密度和功率密度均有所提升，因此适宜求解约束问题的COBYLA算法更适合本发明的优化。最终认为正极厚度55.335μm以及负极厚度63.188μm为最优的电极厚度，其能量密度244.37Wh/kg较初始能量密度239.71Wh/kg有所提升，其功率密度247.11W/kg较初始功率密度244.46W/kg也有所提升，满足优化需求，可为锂离子电池的电极设计提供一定的指导依据，缩短电池设计周期。

[0085] $$P=\frac{\int_0^t IVdt}{Mt}=\frac{I\int_0^t Vdt}{Mt}$$

[0086] 表8.基于能量密度和功率密度的电极厚度优化结果

[0087]

优化算法	正极厚度(μm)	负极厚度(μm)	能量密度(Wh/kg)	功率密度(W/kg)	能量密度×功率密度（目标函数）(W^2h/kg^2)
初始值	55	65	239.71	244.46	58601
N-M	39.855	34.863	205.37	330.06	67784
COBYLA	55.335	63.188	244.37	247.11	60387

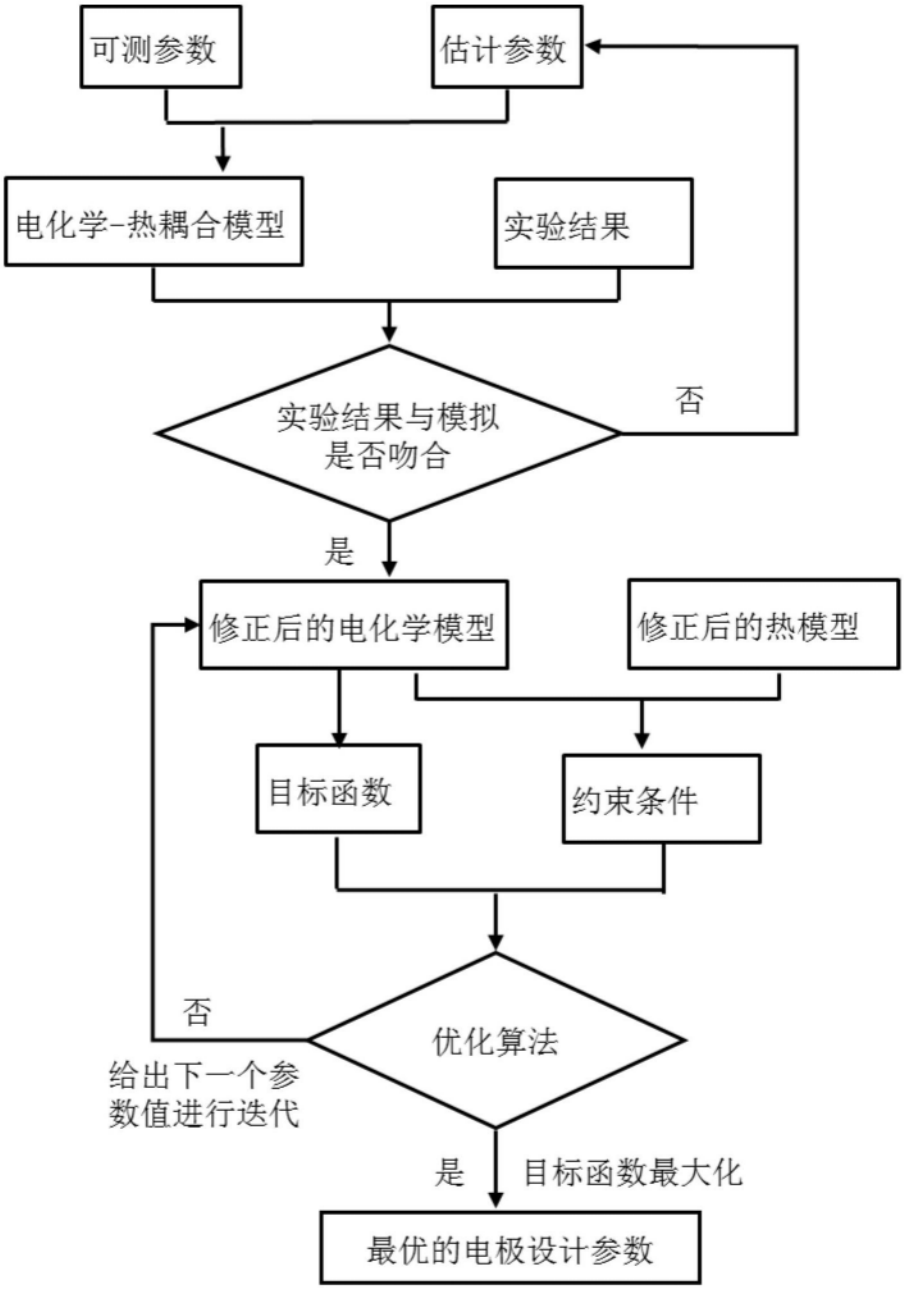

可测参数
估计参数
电化学-热耦合模型
实验结果
实验结果与模拟
是否吻合
否
是
修正后的电化学模型
修正后的热模型
目标函数
约束条件
优化算法
否
给出下一个参
数值进行迭代
是
目标函数最大化
最优的电极设计参数

图1

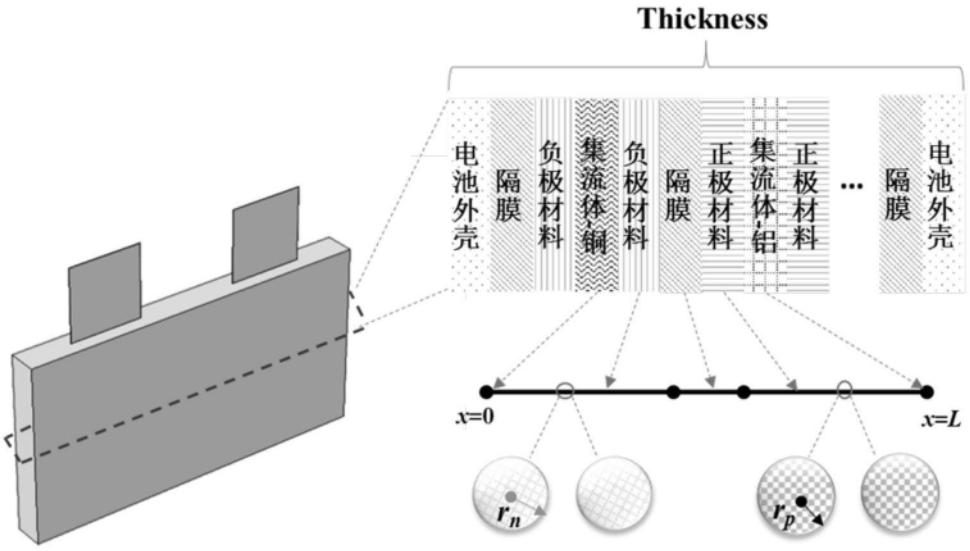

Thickness
电池外壳
隔膜
负极材料
集流体铜
负极材料
隔膜
正极材料
集流体铝
正极材料
...
隔膜
电池外壳
x=0
x=L
r_n
r_p

图2

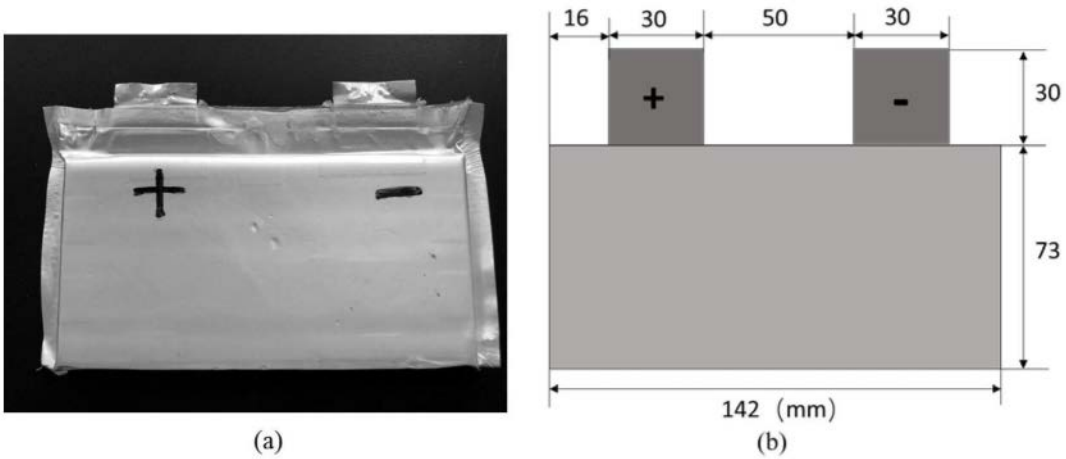

16
30
50
30
+
-
30
73
142 (mm)
(a)
(b)

图3

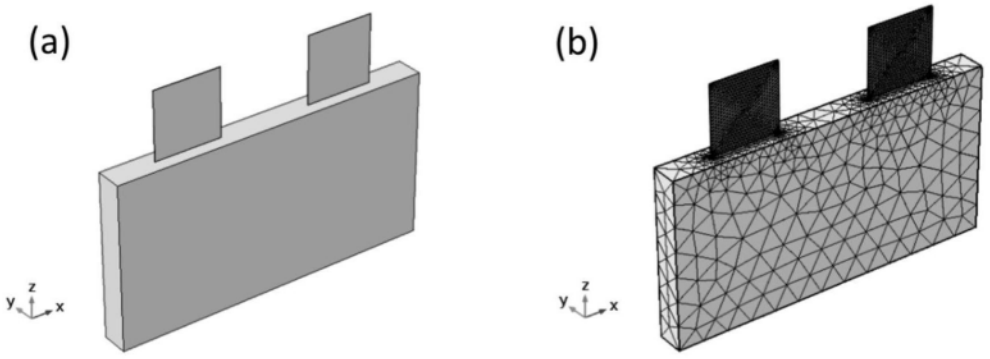

(a)
(b)
z
y
x

图4

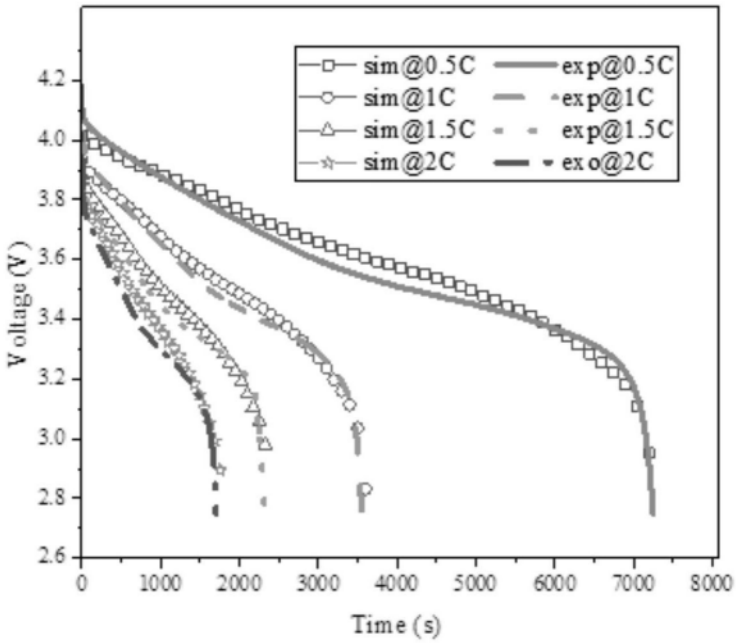
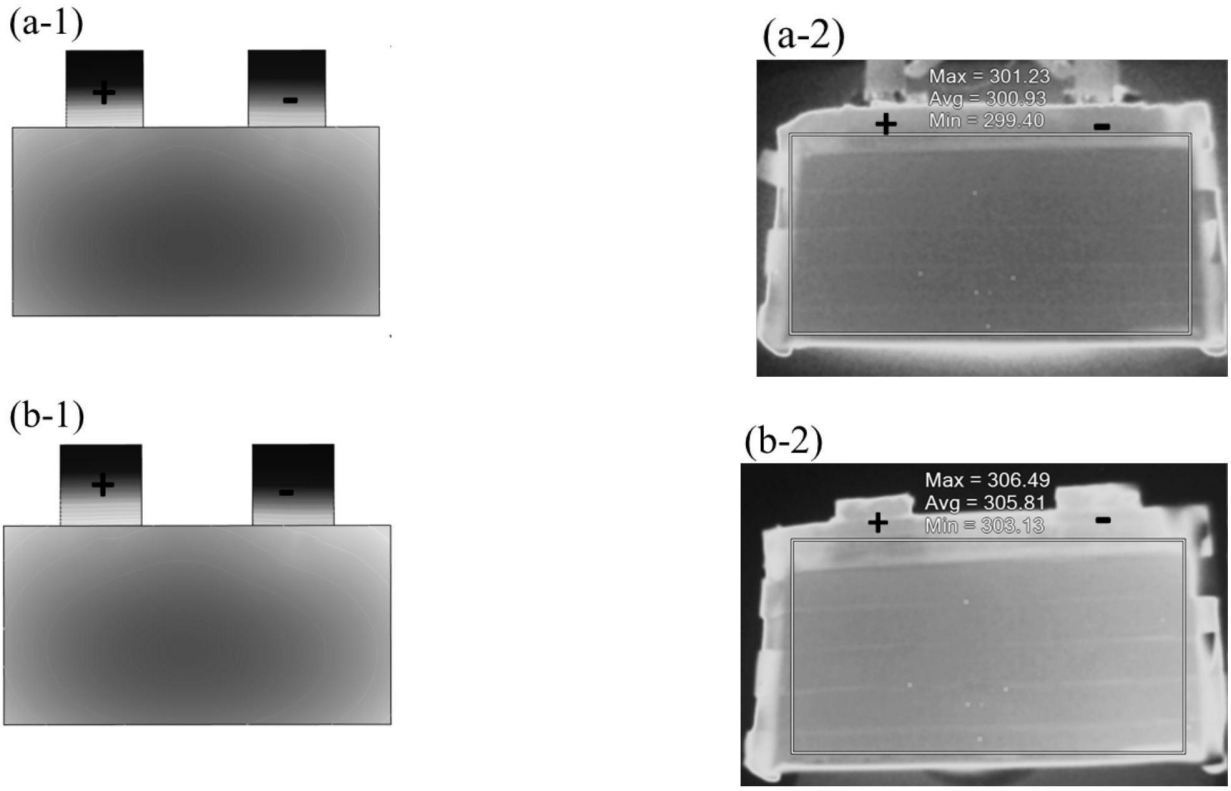

sim@0.5C
exp@0.5C
sim@1C
exp@1C
sim@1.5C
exp@1.5C
sim@2C
exp@2C
Voltage (V)
Time (s)
4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
2.8
2.6
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
7000
8000

图5


(a-1)
(a-2)
Max = 301.23
Avg = 300.93
Min = 299.40
(b-1)
(b-2)
Max = 306.49
Avg = 305.81
Min = 303.13

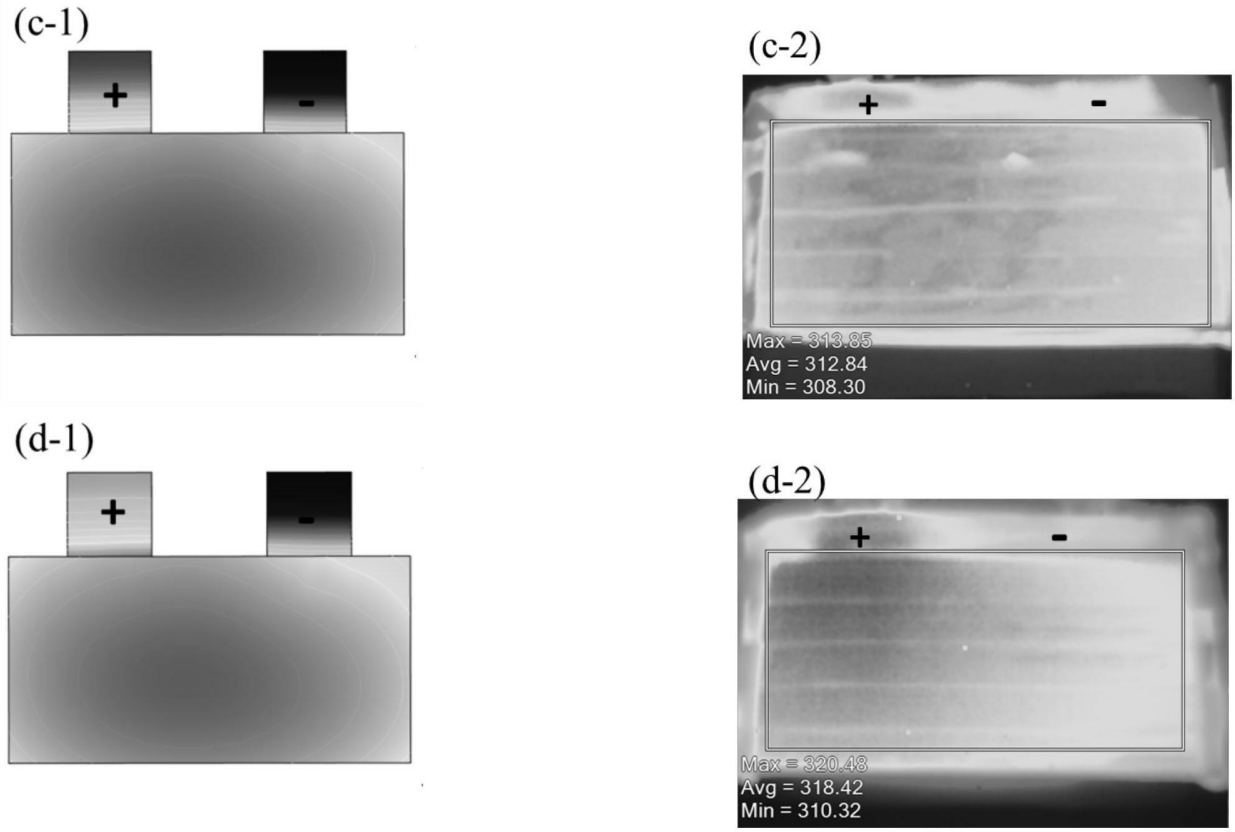

(c-1)
+
-
(c-2)
+
-
Max = 313.85
Avg = 312.84
Min = 308.30
(d-1)
+
-
(d-2)
+
-
Max = 320.48
Avg = 318.42
Min = 310.32

图6

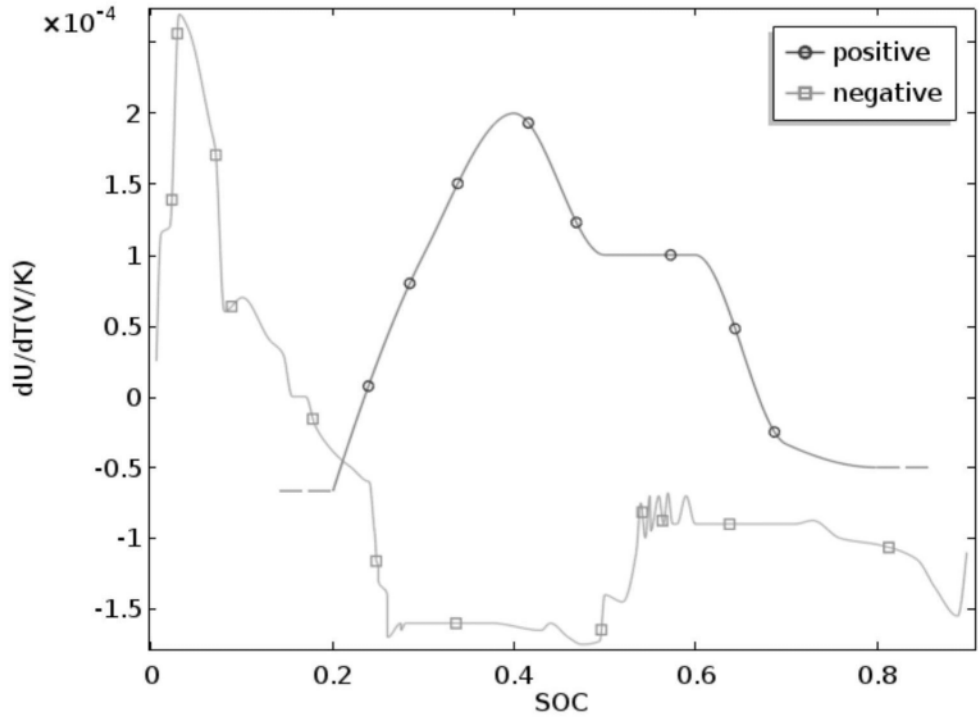

×10^-4
dU/dT(V/K)
SOC
positive
negative
2
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
-1.5
0
0.2
0.4
0.6
0.8

图7