

磷酸铁锂电池并联充放电特性研究^①

时 玮^② 姜久春^③ 张维戈 林思岐 张彩萍

(北京交通大学电气工程学院 北京 100044)

摘 要 针对动力锂离子电池成组后性能比单体性能明显降低的问题,分析了电池不一致性产生的原因,在此基础上,研究了电池单体充放电性能和老化过程一定时,电池的成组方式和电池参数不一致程度对整组电池性能的影响。重点以磷酸铁锂电池为研究对象,分别对不同并联电池数量和不同充放电倍率进行了实验,分析了电池并联情况下直流内阻、电池容量、极化电压、荷电状态等因素对电池工作电流和电压的影响,提出了并联电池不平衡电流的判断依据,从而为电池系统的容量设计和提高成组电池的性能提供依据。

关键词 并联,不一致性,磷酸铁锂,不平衡度

0 引 言

国产动力锂离子电池单体容量一般在 150Ah 以内,为了满足电动汽车车速和续驶里程的要求,不但需要将电池串联到一定的电压等级,还需要将电池并联从而达到较高的容量。2008 年北京奥运会用纯电动公交车采用了 4 只 90Ah 电池并联的方案,2010 年上海世博会用纯电动公交车也采用了类似的多只电池先并联后串联的成组方案。多批电动汽车长期的成功示范运行对研究动力电池组的性能有重要的意义。根据应用的要求,近年来国内外电池应用人员对电池性能进行了深入的研究,文献[1]对电池单体在循环工况下的性能进行了测试,分析了电池容量的失效机理;文献[2,3]利用电化学模型和等效电路参数模型对电池性能衰退进行了分析;文献[4]阐述了电池成组后面临的安全性问题,并介绍了锂离子电池充放电过程的控制管理技术。关于动力电池的连接方式对电池组性能的影响,以及对整个电池组的容量和能量利用率,并没有进行全面、深入的分析。

分析动力锂离子电池的特性,通常是指分析单体电池的特性,如不同倍率下的充放电特性、不同温度下的充放电特性、不同老化程度下的充放电特性等。当电池组中的单体电池的特性完全一致时,电

池组的特性才体现出与单体电池一致并满足一定的规律。然而由于不一致性的存在,评价电池组的性能并不能将电池单体性能进行叠加,往往动力锂离子电池串并联成组后性能会比单体性能进一步降低^[5]。随着使用时间和循环次数的增加,电池容量衰退和老化过程的不同还会加剧成组电池性能与单体电池性能的差异。带有均衡功能的电池管理系统在一定程度上缓解了串联电池组的不一致问题,使串联电池组容量和能量利用率最大化^[6]。本文首先分析了电池不一致性的产生原因,然后对并联电池的充放电性能进行了实验分析。

1 不一致性分析

电池组出现不一致将导致电池的利用效率下降,以及电动车辆的运行经济性和运行效率下降。充放电过程中,性能最差的电池决定了电池组的性能。随着电池的老化,容量和性能差的电池更容易出现严重的两端极化和发热,导致电池的容量加速衰退,使得电池的容量和性能利用率更低,电池组出现更严重的不一致性。

1.1 不一致产生的原因

电池在生产和使用过程中不可能做到完全一致,所以电池的一致性是相对的。

首先,电池在生产的过程中因工艺、配料以及杂

① 863 计划(2007AA11A103)资助项目。

② 男,1984 年生,博士生;研究方向:汽车电子和测控技术;E-mail:06121679@bjtu.edu.cn

③ 通讯作者,E-mail: jecjiang@bjtu.edu.cn

(收稿日期:2010-10-08)

质含量的差异会导致电池的初始内阻、容量等方面的差异。特别是大容量的动力锂离子电池的生产尚未完全实现全自动化,电池的制造工艺不能有效地保障电池初始性能的一致性,当电池的一致性要求太高的时候,电池的成品率大大下降,使得电池的价格增加。相对于大容量单体的生产情况,国内小容量单体电池的一致性由于自动化生产而得到了保证。

其次,电池组不一致和使用过程相关(如温度、充放电倍率、极化效应、自放电等),而且具有很强的非线性,电池单体的性能同时受环境的影响致使电池参数的一致性增强,这使得电池成组后的使用过程更加复杂,同时成组后的功率特性,以及成组后的容量和能量利用率更加难于控制。

1.2 改善成组性能分析

即使在电池出厂时经过严格筛选后配组的电池,也会由于电池的使用环境、温度场以及自放电性能等方面的差异使得电池在使用一段时间后在内阻、容量以及荷电状态(state of charge, SOC)等方面出现差异,所以电池的不一致性问题仍然存在。改善电池工作的电流、温度环境,分析电池容量衰退和老化机制,通过高效的均衡方法弥补充电效率和自放电带来的 SOC 差异等措施的采用,会缓解串联电池组的容量差异并提高整组电池的容量和能量利用率,但是多批车辆运行情况表明,电池维护的工作仍然是必需的环节,但这一环节目前难以满足常态化的市场运行。为达到稳定可控的电池组成组性能,必须通过电池管理系统来检测实际使用工况下电池组的参数及参数分布,以不一致性评价体系为基础,掌握电池组的不一致性发展趋势^[7]。

目前,了解电池组各个电池的参数不可避免地需要测量电池电压,例如电池直流内阻的测量、电池组 SOC 的两端修正与静置标定,以及电池极化电压的识别等均以电压检测为基础^[8]。图 1 比较了锰酸锂(LiMn_2O_4)电池和磷酸铁锂(LiFePO_4)电池的开路电压(open circuit voltage, OCV)与 SOC 的关系曲线,可以发现 LiMn_2O_4 电池由于明显的电压外特性,在一定程度上提高了电池不一致性的判断精度,但 LiFePO_4 电池的 OCV 曲线更加平坦^[9],这对 LiFePO_4 电池的 SOC、极化电压等参数的测量有较大影响。

常用的电池成组方式(先并后串、先串后并、混联)中并联的电池由于其外电压一致,使得并联电池各自的充放电特性和衰退老化机制更加难以掌

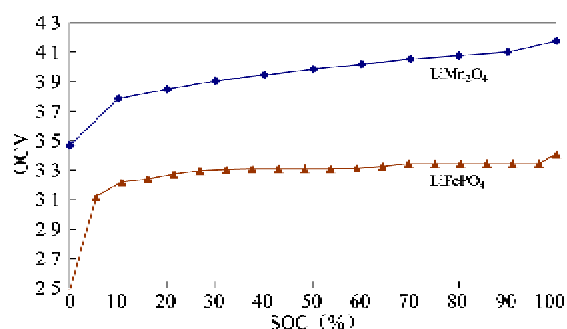


图 1 锰酸锂和磷酸铁锂的 OCV-SOC 曲线

握。本文以纯电动车使用的量产 LiFePO_4 电池为研究对象,分别对不同并联电池数量和不同充放电倍率进行实验,旨在研究电池并联对电池的充放电性能及电池组容量和能量利用率的影响。

2 并联特性分析

在分析电池不一致性产生原因的基础上,研究电池并联的特性,分析了磷酸铁锂并联电池内阻、容量等差异的共同作用机制。

2.1 LiFePO_4 电池单体特性

25℃ 环境温度下,以 1/3C 的电流对 4 只电池进行单体容量测试,电压截止条件是 2.50 ~ 3.65V,恒流-恒压(constant current-constant voltage, CC-CV)最小充电电流 1A。表 1 示出了 4 只 LiFePO_4 电池容量值和直流内阻值。

表 1 LiFePO_4 电池容量值和直流内阻值

电池单体测试	1#	2#	3#	4#
容量(Ah)	25.0	24.7	25.0	25.1
内阻(mΩ) SOC = 20%	2.81	2.95	2.73	2.89
内阻(mΩ) SOC = 50%	2.62	2.83	2.61	2.66
内阻(mΩ) SOC = 80%	2.35	2.55	2.36	2.39

当 LiFePO_4 电池并联后,影响充放电电流的主要因素有电池实际容量 Q , 电池欧姆内阻 R , 内电压 U_{ocv} , 极化电压 U_p 。并联电池的外电压 U_o 与 U_{ocv} 之差,表示为 U_Δ ,反映了单体电池内电压的差异程度,并随着并联各支路不平衡电流引起的欧姆压降 U_R 的变化和极化电压 U_p 的变化而改变。图 2 示出了 1/3C 电流条件下 LiFePO_4 电池单体以不同 SOC 开始充电的极化电压变化趋势。可以看出两端的极化比较严重,充电末端极化电压变化率较大,因此并联电池的 U_Δ 在 SOC 的两端的变化也较大。

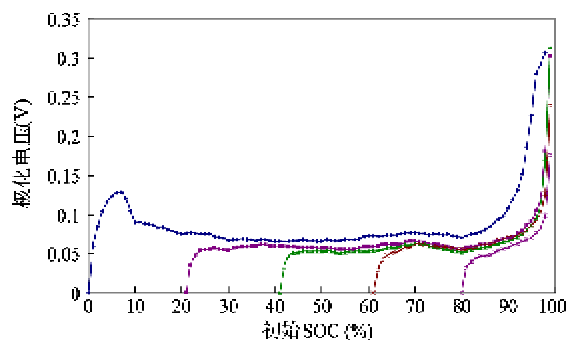
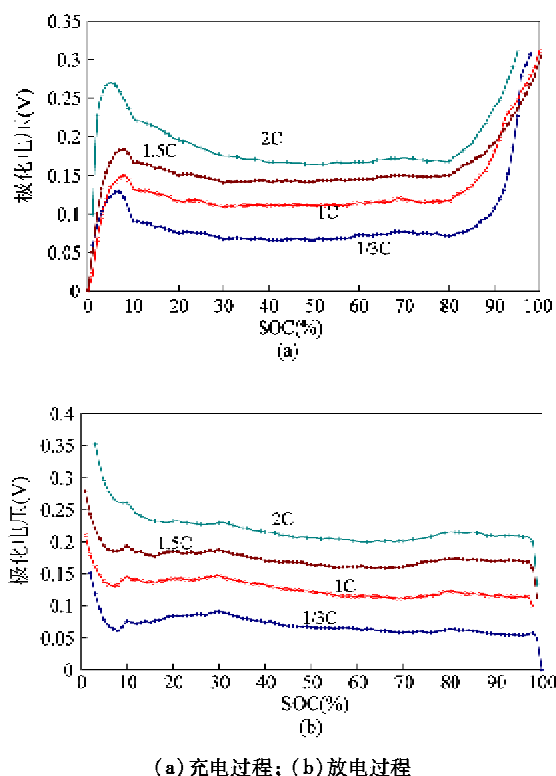

 图2 LiFePO₄ 电池不同初始 SOC 的极化电压

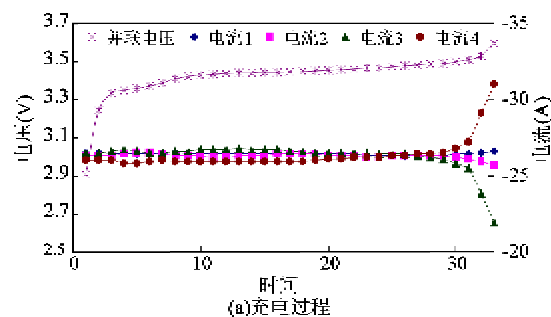
图3示出了LiFePO₄ 电池单体在不同充放电倍率下的极化电压变化趋势。充放电电流对极化电压影响很大,因此并联不平衡电流导致 U_p 变化的同时引起 U_p 的变化较大,并联电池相互差异的极化变化率反作用于不平衡电流,动态变化的 U_p 使得并联电池的不平衡电流规律复杂。


 图3 LiFePO₄ 电池不同充放电倍率下极化电压

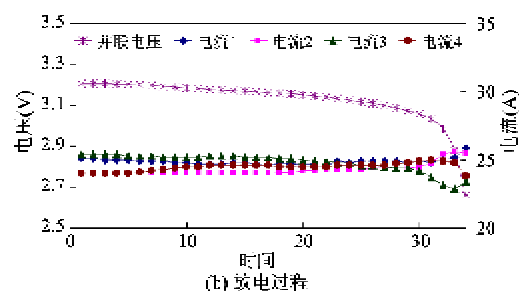
2.2 LiFePO₄ 电池并联

在了解单体充放电特性的基础上,将一致性较好的LiFePO₄ 电池并联,通过霍尔元件检测各支路的电流瞬时值。

图4示出了LiFePO₄ 并联电池在1C倍率下充放电的不平衡电流,并联电池总容量99.8Ah,1C倍率下充入和放出95Ah。对于整组电池而言,电池并



(a) 充电过程



(b) 放电过程

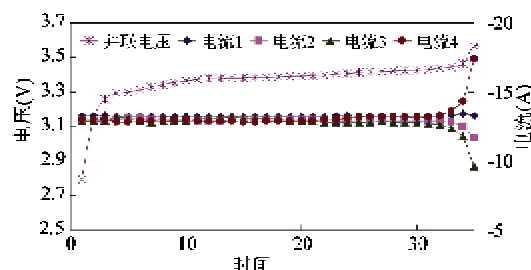
 图4 LiFePO₄ 并联电池1C倍率下不平衡电流

联的容量利用率高于电池串联。

充电末端的不平衡电流比较显著,由表1可见3#容量和内阻的参数仅稍优于其他电池,仍然存在较大的不平衡电流。如2.1节分析,各并联电池充电末端的不同极化电压 U_p 与0.8C-1.2C的电流差异导致了明显不同的 U_p 值,一定程度上加速了3#电池的容量衰退。在串联电池组中不会出现这种不平衡电流的情况,但串联各单体同样会出现不同的极化状态。结合3#电池在外电压达到3.65V恒压点的电流21.9A分析,并联3#的极化电压比串联条件相同时刻增加了7mV左右。

1C条件下放电过程比较平稳,1#和3#放电初期内阻小引起电流大于2#和4#电池,由于LiFePO₄ 的OCV曲线比较平稳,导致 U_p 平衡了外电压的差别,直到放电后期 U_{ocv} 的差别才使得电流值开始交替变化。

1/2C倍率下充电的不平衡电流如图5所示,放电情况也与1C放电接近,在此不再赘述。


 图5 LiFePO₄ 并联电池1/2C倍率下充电不平衡电流

并联电池各支路电流 I 瞬时值为

$$I = \frac{U_o - U_{ocv} - U_r}{R} = \frac{U_r}{R} \quad (1)$$

比较 2 个充电电流倍率下的不平衡电流,可以看出 LiFePO_4 电池电压平台上的支路电流不平衡度很小,单体电池在平台上有比较一致的极化电压使得内阻在这一阶段起到决定性作用,内阻差异引起的累积充入容量的差异使得充电末端内电压和极化电压不一致,现象是支路电流不平衡度增大。并联电池的充电电流越大,各单体电池充电末端的电流不平衡度越大。

1.5C 倍率下充电的不平衡电流如图 6 所示。3#和4#的末端电流差异没有显著增大,是因为1#和2#的作用,多个电池并联的自均流特性有助于并联电池的一致性。

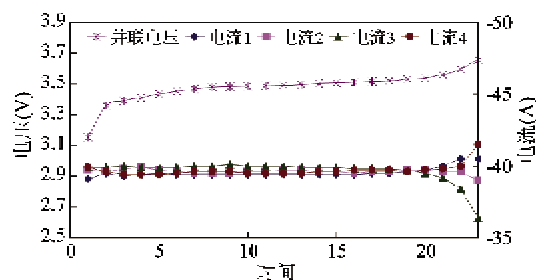


图 6 LiFePO_4 并联电池 1.5C 倍率下不平衡电流

减少电池并联数量,将 1#-2#,1#-4#,2#-3#电池并联,在 1C 倍率下充电的不平衡电流如图 7 所示。图 7(a)和(c)不平衡度较小,因为内阻有差异且容量有差异的电池并联,容量的差异在充电过程弥补了内阻的差异;图 7(b)的末端电流差异较大,且不平衡度大于图 4(a)所示,可以得出并联数量的增加有助于不平衡电流减小的结论。

图 7(b)示出的 1#-4#,由于内阻差异累计的容量差,导致末端 1#电流减小到 20A,4#电流增大到 32.7A。4#电流从交叉点开始增大,说明交叉点处 4#电池的 SOC 较低, U_d 值较大,需要通过电流差异来平衡与 1#电池的 SOC 差异,电池管理系统在交叉点处实际计量的 1#和 4#的 SOC 值分别为 89% 和 87%。由于 1#和 3#容量基本一致,根据安时计量的原理,结合图 7(b)可以分析曲线电流 1 和曲线电流 4 与时间轴围成的面积也应基本一致,即交叉点后电流的差异弥补了交叉点前累积的容量差异。实际数据表明 2 只 LiFePO_4 电池并联下的充电过程即使较小的内阻差异也会导致充电末端显著的电流不平衡。

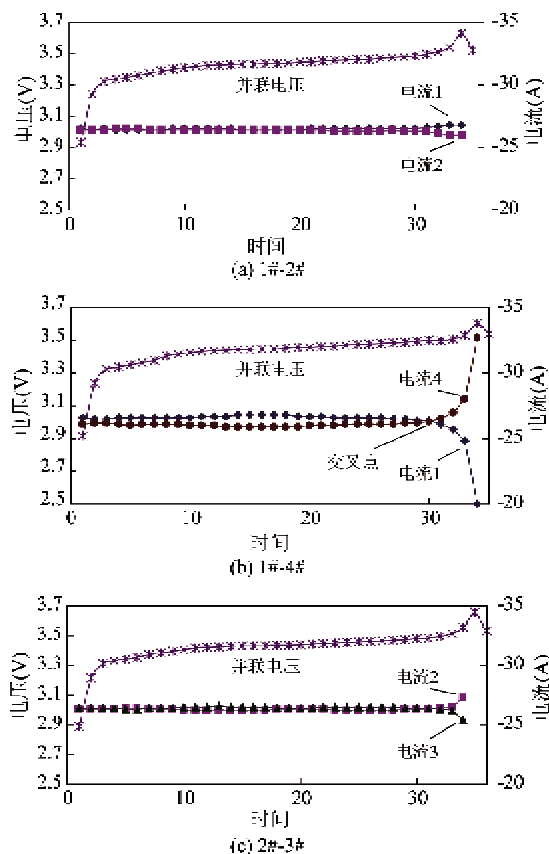


图 7 LiFePO_4 并联电池 1C 倍率下充电不平衡电流

如图 8 所示 1#-4#的放电过程,对比分析放电过程的不平衡电流加剧的主要原因是初始放电时刻 1#和 4#内阻与内电压 U_{ocv} 均有差异,由表 1 得出 1#内阻略小,电池管理系统实际计量的 1#和 4#的 SOC 值分别为 98% 和 97%,使得 1#在放电初期的电流 28.6A 显著大于 4#的放电电流 23.2A,并且在后期电流发生交替。 LiFePO_4 电池 OCV-SOC 曲线两端与平台的明显差异,使得电池并联后的不平衡电流增大。实际数据表明 2 只 LiFePO_4 电池并联下的放电过程即使较小的 SOC 差异也会导致放电后期显著的电流不平衡。

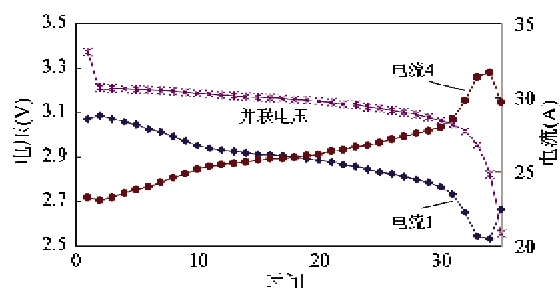


图 8 1#-4#并联电池 1C 倍率下放电不平衡电流

LiFePO₄ 电池在并联条件下的充放电特性大致表现为:充电初始时刻的电池参数差异将在充电末端呈放大态,放电初始时刻的电池参数差异将在放电末端呈放大态。与图 4、图 5、图 6 比较可以看出,多个电池并联可以有效减小充放电初始电流的差异,使充放电过程电流差异减小。

3 不平衡度分析

从内部电化学角度分析,充入和放出的容量对应着锂离子在负极的嵌入和脱出。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,电池内部氧化还原反应的速率和程度决定了电池的电学特性^[10];从电学特性上观察串联动力锂离子电池组的充放电特性,可以得出电池一致性与电池的欧姆内阻、极化电压、容量、温度、荷电状态以及电池的老化程度有密切的关系^[11]。

分析电池在并联条件下的充放电特性更加复杂,例如由于并联电池自均流效应, U_p 和 SOC 的变化共同作用于支路电流,并联电池的容量和能量利用率也随着环境工况的改变综合改变。充放电过程中并联电池的支路电流变化情况可以用电流的不平衡度进行评价。

电池参数的差异,在并联后会导致不同的不平衡度,并联电池的 SOC_并 表示为

$$SOC_{\text{并}} = \frac{\sum_{i=1}^n Q_i \cdot SOC(i)}{\sum_{i=1}^n Q_i} \quad (2)$$

其中 n 为并联电池编号。SOC(n) 的差异由初始 SOC 差异以及电池充放电过程累积共同形成。实验结果表明在 SOC_并 = 100% 时开始放电或者 SOC_并 = 0% 时开始充电,并联的 LiFePO₄ 电池的各单体极化差异引起的初始 SOC(n) 的差异明显大于 LiMn₂O₄ 电池,并且电池内阻的差异引起的累积 SOC(n) 差异也较大。因为严重的极化电压差异导致初始 SOC(n) 的差异与 LiMn₂O₄ 电池相比较,电池内阻的差异引起的累积 SOC(n) 差异也比较明显。SOC(n) 的差异同时反映了 U_{Δ} 值的差异,较大的差异将导致充电后期的恒压阶段时间加长,以及大倍率放电末端容量利用率下降。因此,对于 LiFePO₄ 电池并联各支路不平衡电流的控制需根据 SOC(n) 的差异程度 $D(SOC)$ 进行判断,表示为

$$D(SOC) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (SOC(i) - SOC_{\text{并}})^2}{(n-1)}} \quad (3)$$

不平衡度反映并联电池充放电的特性,有助于评价并联不平衡电流对并联电池性能的影响程度,有助于指导电池成组方式和优化电池组充放电控制策略。控制并联电池不平衡度将有效保证并联电池特性与单体电池特性的一致性。

4 结 论

由于锂离子电池成组后性能比单体性能明显降低,本文深入分析了电池不一致性的产生原因。通过实验研究量产磷酸铁锂电池(标称容量 25Ah,工作电压 2.50 ~ 3.65V)单体的充放电特性,以及不同并联数量和不同充放电倍率下的并联电池特性,分析了并联对内阻、SOC、极化等电池参数和支路电流的影响,结果表明:(1)并联电池的自均流效应使得多个电池并联可以有效减小充放电初始电流的差异,使充放电过程电流差异减小;(2) LiFePO₄ 电池较小的内阻差异和初始 SOC 差异可以导致后期显著的电流不平衡。

在实验结果分析的基础上,通过判断并联电池 SOC 的不平衡度可以对电池成组的方式进行评价,为电池系统合理的容量设计和提高成组电池的性能提供依据。需要说明的是,由于实验电池数量较少,尤其是缺少并联电池组在循环工况下的寿命数据,因此电池成组方式对电池寿命的影响有待进一步深入研究。

参考文献

- [1] 赵淑红,吴锋,王子冬. 磷酸铁锂动力电池工况循环性能研究. 电子元件与材料, 2009, 28(11): 43-47
- [2] Ning G, White R E, Popov B N. A generalized cycle life model of rechargeable Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(10): 2012-2022
- [3] Liaw B Y, Jungst R G, Nagasubramanian G, et al. Modeling capacity fade in lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, 2005, 140(1): 157-161
- [4] 钱良国,郝永超,肖亚玲. 锂离子等新型动力蓄电池成组应用技术和设备研究最新进展. 机械工程学报, 2009, 45(2): 2-11
- [5] 孟祥峰. 电动汽车动力电池组寿命模型与性能评价研究:[博士学位论文]. 北京:北京理工大学机械与车辆学院, 2009
- [6] 文锋. 纯电动汽车用锂离子电池组管理技术基础问题研究:[博士学位论文]. 北京:北京交通大学电气工程学院, 2010
- [7] 王震坡,孙逢春,林程. 不一致性对动力电池组使用寿命

- 命影响的分析. 北京理工大学学报, 2006, 26(7): 577-580
- [8] 温家鹏, 姜久春, 张维戈等. 电池更换模式下电池管理系统的研究. 高技术通讯, 2010, 20(4): 415-421
- [9] 时玮, 姜久春, 李索宁等. 磷酸铁锂电池 SOC 估算方法研究. 电子测量与仪器学报, 2010, 24(8): 769-774
- [10] Dubarry M, Liaw BY. Identify capacity fading mechanism in a commercial LiFePO_4 cell. *Journal of Power Sources*, 2009, 194(1): 541-549
- [11] 文锋, 姜久春, 张维戈等. 电动汽车用锂离子电池组充电方法. 汽车工程, 2008, 30(9): 792-795

Research on charging and discharging characteristics of parallel connection for LiFePO_4 Li-ion batteries

Shi Wei, Jiang Jiuchun, Zhang Weige, Lin Siqi, Zhang Caiping
(School of Electrical Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044)

Abstract

The problem that the performance of power Li-ion battery packs degrade more obviously compared to a single cell due to the battery inconsistency is paid attention, and the analysis of the reasons causing the battery inconsistency is presented. Apart from the factors of cell feature and cell aging process, the influences of the grouping approach and the parameter inconsistency of a battery pack on its behavior are investigated. The charging and discharging characteristics of paralleled LiFePO_4 batteries are given based on the analyses of the performed experiments on varying the parallel connected battery number and varying the current rate. Moreover, the basis for judging the disequilibrium current of a parallel connected battery is proposed. The purpose of this paper is to provide the evidence to design the capacity of a battery pack and improve the battery performance.

Key words: parallel connection, inconsistency, LiFePO_4 , disequilibrium