

一种求解锂离子电池单粒子模型液相扩散方程的新方法*

谢奕展 程夕明[†]

(北京理工大学, 机械与车辆学院, 电动车辆国家工程实验室, 北京市, 100081)

摘要

电解液中的锂离子浓度表达是锂离子电池电化学模型求解的基本任务之一。为了平衡单粒子模型的液相动态性能和计算效率, 假设反应仅发生在集电极和电解质界面上, 为此, 提出一种基于液相扩散方程无穷级数解析解的界面浓度求解新方法。在恒流工况下, 利用数列单调收敛准则将解析解转化为一个收敛和函数。在动态工况下, 将该解析解简化为输入与和函数的无限离散卷积。利用和函数随时间单调衰减并收敛至零的特性对其进行截断, 从而得到有限离散卷积求解算法。对比专业有限元分析软件, 该方法在恒流工况和动态工况下均能以较少的计算时间获得相当好的精度。而且, 该方法仅有一配置参数。因此, 所提方法将有效减小应用于实时电池管理系统上的电化学模型计算负担。

关键词: 锂离子电池, 电化学模型, 液相扩散, 和函数, 有限离散卷积

PACS: 82.47.Aa, 82.80.Fk, 66.10.-x, 75.40.Mg

基金: 国家重点研发计划(批准号: 2018YFB0106104)和国家自然科学基金(批准号: 51677006)资助项目

[†] 通讯作者. E-mail: cxm2004@bit.edu.cn

1 引言

锂离子电池具有能量密度高、功率密度高、循环寿命长等特点^[1], 目前是纯电动汽车的主要动力能源装置。整车的高效安全运行依赖锂离子电池状态, 如电压、电流、内部温度、荷电状态、健康状态等的有效监测和管理^[2]。因此, 十分必要建立准确高效的锂离子电池模型以可靠估计电池状态。

目前, 锂离子电池建模方法主要有机器学习方法、等效电路模型和电化学模型三大类。机器学习方法通过支持向量机、相关向量机、高斯过程、神经网络等方法自适应习得特征参数与状态量的函数关系^[3-6]。机器学习方法不需要了解电池内部复杂的电化学过程, 具有实施简单, 门槛低的优点。但是, 机器学习方法严重依赖样本数据, 其模型参数缺少明确的物理意义, 普适性差。等效电路模型将电池视作多个电阻电容串并联的系统, 并利用实验数据辨识模型参数^[7-9]。等效电路模型具有参数少、模型简单、易于实时计算的优点, 但是其参数同样缺少具体的物理意义, 且难以宽范围适应电池的时变非线性行为。电化学模型通过数理

方程描述电池内部工作机理，具有明确的物理意义。为此，一些基于伪二维模型（Pseudo-two-dimensional Model, P2D）的电化学降阶模型被应用于锂离子电池建模中^[10,11]。其中，由于计算量较小，单粒子模型（Single Particle Model, SPM）被广泛应用^[12,13]。然而，SPM 由于忽略液相扩散过程而导致其在高放电倍率下误差较大。为此，许多改进单粒子模型（Enhanced Single Particle Model, ESPM）考虑了液相扩散过程以提高模型精度^[14,15]。

ESPM 实时应用的难点在于固相扩散方程和液相物质传输方程的快速而高精度的计算。其中，基于球形粒子的电极固相扩散方程的实时求解问题已经解决，至少可采用多项式近似、Padé 近似和基于解析解的离散卷积等三种方法高效而可靠求解^[16]。针对 ESPM 的液相扩散方程的求解问题，主要的求解方法有解析法^[17]、微元法、传递函数近似法^[18, 19]和多项式近似法^[14,15,20]。尽管解析法能够得到准确的结果，但是该方法的动态工况表达式十分复杂^[17]。微元法主要有有限元方法、有限体积法和有限差分法，并已被广泛应用于商业软件中，然而它们的参数众多且计算量大。为了降低计算负担，整数阶传递函数近似和多项式近似被广泛使用，然而它们在一般工况下的精度较低，并且传递函数和多项式形式的确定方法缺少一般性^[21]。

为了以尽量少的时间准确求解 ESPM 液相扩散过程，假设电化学反应仅发生在电解质与集电极界面处，从而仅需求解界面处锂离子浓度。为了高效、准确地获得恒流工况和动态工况下的界面锂离子浓度，一种基于液相扩散方程解析解的有限离散卷积方法被提出。

2 模型建立

2.1 问题描述

在改进单粒子模型中，考虑液相的影响，并假设正负极及隔膜的电导率、扩散系数等电化学性质相同，且保持不变，那么液相的质量守恒表达为

$$j(t, x) = -D \nabla c(t, x) + \frac{i(t, x) t_+}{F}, \quad t \geq 0, -L \leq x \leq L \quad (1)$$

$$\frac{\partial c(t, x)}{\partial t} + \frac{\partial j(t, x)}{\partial x} = 0 \quad (2)$$

$$i(t, x) = j(t, x) F \quad (3)$$

式中, $j(t, x)$ 为锂离子在液相厚度方向 x 处在 t 时刻的通量密度($\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$); D 为扩散系数(m^2/s); $c(x, t)$ 为液相厚度方向 x 处在 t 时刻的浓度(mol/m^3); $i(t, x)$ 为液相厚度方向 x 处在 t 时刻的电流密度大小(A/m^2); t_+ 为离子迁移数, 量纲为1; F 是法拉第常数; L 为 R 一半(m)。

电势守恒方程为

$$i(t, x) = -\sigma \nabla \phi(t, x) + \frac{2\sigma RT}{F} (1 - t_+) \nabla \ln c(t, x) \quad (4)$$

式中, σ 为液相电导率(S/m); $\phi(x, t)$ 为液相厚度方向 x 处在 t 时刻的电势(V); R 为气体常数; T 为温度(K); 在改进单粒子模型中, 如图1液相模型所示, 假设固相与液相锂离子仅在液相边界处, 即 $x=-L, L$ 处进入, 则边界条件为

$$j(t, -L) = j(t, L) = j(t) \quad (5)$$

式中, $j(t)$ 为正负极处固相与液相的边界锂离子交换通量密度($\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$);

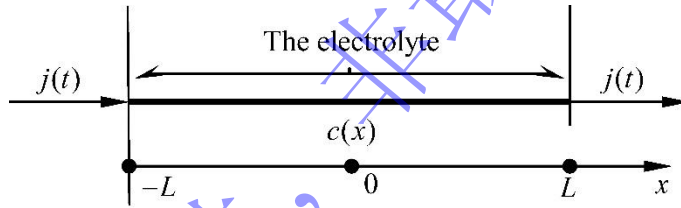


图1 液相模型

Fig. 1. The electrolyte model

假设初始时刻浓度处处分布均匀, 故初值条件为

$$c(0, x) = c_0 \quad (6)$$

规定 $-L$ 处电势为零点, 故另一边界条件为

$$\phi(t, -L) = 0 \quad (7)$$

由于考虑液相的单粒子模型中固相与液相仅在边界处发生反应, 根据

Bulter-Volmer方程, 液相仅需要取液相两侧的锂离子浓度和电势, 也就是 $c(t, L)$,

$c(t, -L)$, $\phi(t, L)$ 和 $\phi(t, -L)$ 。

联立式(1)(2)(3)(5)(6), 得

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial c(t, x)}{\partial t} - \frac{D}{1-t_+} \frac{\partial^2 c(t, x)}{\partial x^2} = 0 \quad t > 0, -L < x < L \\ c(0, x) = c_0 \\ -\frac{D}{1-t_+} \frac{dc(t, -L)}{dx} = j(t) \\ -\frac{D}{1-t_+} \frac{dc(t, L)}{dx} = j(t) \end{array} \right. \quad (8)$$

由式(8)可求解得到 $c(t, L)$ 和 $c(t, -L)$ 。

将(3)代入(4)，并对式(4)进行积分，得

$$F \int_{-L}^L j(t, x) dx = -\sigma[\phi(t, L) - \phi(t, -L)] + \frac{2\sigma RT}{F}(1-t_+)[\ln c(t, L) - \ln c(t, -L)] \quad (9)$$

由式(1)(3)联立，得

$$j(t, x) = -\frac{D}{1-t_+} \nabla c(t, x) \quad (10)$$

将式(7)(10)代入(9)中，有

$$-\frac{FD}{1-t_+}[c(t, L) - c(t, -L)] = -\sigma[\phi(t, L)] + \frac{2\sigma RT}{F}(1-t_+)[\ln c(t, L) - \ln c(t, -L)] \quad (11)$$

由式(11)可知， $\phi(t, L)$ 可由 $c(t, L)$ 和 $c(t, -L)$ 直接求得。

综上，改进单粒子模型液相部分仅需求解式(8)，从而得到液相两侧的浓度 $c(t, L)$ 和 $c(t, -L)$ 。

2.2 描述方程及其解析解

2.2.1 恒流工况

在式(8)中，迁移系数 t_+ 能被整合进扩散系数 D ，等效为一个新的扩散系数，因此将 t_+ 视为0并不影响求解式(8)方法的一般性。假设初始浓度为0，那么在恒流工况下，锂离子的液相扩散过程可由偏微分方程及其初始条件、边界条件描述：

$$\begin{cases} \frac{\partial c(t, x)}{\partial t} - D \frac{\partial^2 c(t, x)}{\partial x^2} = 0 & t > 0, -L < x < L \\ c(0, x) = 0 \\ -D \frac{dc(t, -L)}{dx} = j_{const} \\ -D \frac{dc(t, L)}{dx} = j_{const} \end{cases} \quad (12)$$

式中, j_{const} 为液相两侧界面通量密度(mol/m²/s)。

对式(12)进行拉普拉斯变换, 得

$$\begin{cases} D \frac{\partial^2 C(x)}{\partial x^2} - sC(x) = 0 \\ -D \frac{\partial C(-L)}{\partial x} = \frac{j_{const}}{s} \\ -D \frac{\partial C(L)}{\partial x} = \frac{j_{const}}{s} \end{cases} \quad (13)$$

式中, $C(x)$ 是 $c(t, x)$ 的拉普拉斯变换。求解式(13), 得

$$C(x) = j_{const} \frac{1}{s} \frac{1}{\sqrt{sD}} \frac{\cosh[\sqrt{s/D}(x-L)] - \cosh[\sqrt{s/D}(x+L)]}{\sinh(2\sqrt{s/D}L)} \quad (14)$$

则液相两侧浓度的拉普拉斯变换为

$$C(-L) = j_{const} \frac{1}{s} \frac{1}{\sqrt{sD}} \frac{\cosh[\sqrt{s/DR}] - 1}{\sinh(\sqrt{s/DR})} \quad (15)$$

$$C(L) = -j_{const} \frac{1}{s} \frac{1}{\sqrt{sD}} \frac{\cosh(\sqrt{s/DR}) - 1}{\sinh(\sqrt{s/DR})} \quad (16)$$

显然, $C(L)$ 和 $C(-L)$ 互为相反数, 因此在下文内容中将仅考虑 $C(L)$ 。对式(16)进行

拉普拉斯逆变换, 得 L 侧的浓度为

$$c_L(t) = -j_{const} \frac{R}{2D} + j_{const} \frac{4R}{D} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{(2n-1)^2 \pi^2} \exp[-(2n-1)^2 \pi^2 (D/R^2)t] \right\} \quad (17)$$

由于式(17)是一无穷级数, 需要进行简化以方便求解。令收敛和函数:

$$f(t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \left\{ \frac{1}{(2n-1)^2 \pi^2} \exp[-(2n-1)^2 \pi^2 (D/R^2)t] \right\} \quad (18)$$

并令

$$f_N(t) = \sum_{n=1}^N \left\{ \frac{1}{(2n-1)^2 \pi^2} \exp[-(2n-1)^2 \pi^2 (D/R^2)t] \right\} \quad (19)$$

由于

$$\lim_{N \rightarrow \infty} f_N(0) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \frac{1}{(2n-1)^2 \pi^2} = \frac{1}{8} \quad (20)$$

且 $\{f_N(0)\}$ 是一单调递增数列，所以

$$f_N(0) \leq \frac{1}{8}, \forall N \quad (21)$$

又因为 $f_N(t) > 0$ 且随 t 单调衰减，所以对任意 $t > 0$ ，数列 $\{f_N(t)\}$ 均单调递增且有上下界。

从而， $\{f_N(t)\}$ 存在极限，即式(18)的 $f(t)$ 存在且是一有界函数。

因此，式(17)可重写为

$$c_L(t) = j_{const} \frac{4R}{D} \left[f(t) - \frac{1}{8} \right] \quad (22)$$

令

$$g(t) = f(t) - \frac{1}{8} \quad (23)$$

那么，式(22)可表达为

$$c_L(t) = j_{const} \frac{4R}{D} g(t) \quad (24)$$

2.2.2 动态工况

在动态工况下，式(12)改写为

$$\begin{cases} \frac{\partial c(t, x)}{\partial t} - D \frac{\partial^2 c(t, x)}{\partial x^2} = 0 & t > 0, -L < x < L \\ c(0, x) = 0 \\ -D \frac{dc(t, -L)}{dx} = j(t) \\ -D \frac{dc(t, L)}{dx} = -j(t) \end{cases} \quad (25)$$

式中， $j(t)$ 为液相两侧端点时变通量密度($\text{mol/m}^2/\text{s}$)。由式(24)得系统的单位脉冲响

应为

$$\delta_L(t) = \frac{4R}{D} g'(t) \quad (26)$$

则液相 L 侧的浓度为

$$c_L(t) = \frac{4R}{D} \int_0^t j(t-\tau) g'(\tau) d\tau \quad (27)$$

对式(27)进行分部积分, 得

$$c_L(t) = \frac{4R}{D} [j(0)g(t) - \int_0^t j'(t-\tau)g(\tau)d\tau] \quad (28)$$

记

$$y(t) = \int_0^t j'(t-\tau)g(\tau)d\tau \quad (29)$$

则式(28)可重写为

$$c_L(t) = \frac{4R}{D} [j(0)g(t) - y(t)] \quad (30)$$

显然, 式(30)的求解主要在于式(29)中 $y(t)$ 的求解。

2.3 动态工况求解

2.3.1 离散化

式(29)的 $y(t)$ 是动态工况浓度求解式(30)的难点。为此, 将区间 $[0, t]$ 等分为 N 个区间, 第 n 个区间为 $[t_{n-1}, t_n]$, $t_n = ndt$, 每个区间大小为 $dt = t/N$ 。目前, 世界轻型汽车测试规程(Worldwide Harmonized Light Vehicles Test Cycle, WLTC)、新标欧洲循环测试(New European Driving Cycle, NEDC)工况等均以1s为一个采样点, 因此选取 $dt = 1s$, 并假设节点之间的值由线性插值所得, 并简记 $j(t_n)=j_n$, 则有

$$j_n = j_{n-1} + k_n dt \quad (31)$$

$$j(t_{n-1} + \tau) = j_{n-1} + k_n \tau \quad (32)$$

式中, k_n 是 $j(t)$ 在区间 $[t_{n-1}, t_n]$ 上的斜率。从而, 式(29)可改写为

$$y(t) = \int_0^t j'(t-\tau)g(\tau)d\tau = -\sum_{n=1}^N [k_{N+1-n} \int_{t_{n-1}}^{t_n} g(\tau)d\tau] \quad (33)$$

而

$$\begin{aligned} \int_0^t g(\tau)d\tau &= \int_0^t \left\{ \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \left\{ \frac{\exp[-(2n-1)^2 \pi^2 (D/R^2)\tau]}{(2n-1)^2 \pi^2} \right\} - \frac{1}{8} \right\} d\tau \\ &= -\frac{1}{8}t + \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \frac{1}{(2n-1)^2 \pi^2} \int_0^t \exp[-(2n-1)^2 \pi^2 (D/R^2)\tau] d\tau \\ &= -\frac{1}{8}t + \frac{R^2}{D} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \frac{1}{(2n-1)^4 \pi^4} - \frac{R^2}{D} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \frac{\exp[-(2n-1)^2 \pi^2 (D/R^2)\tau]}{(2n-1)^4 \pi^4} \end{aligned} \quad (34)$$

记另一收敛和函数：

$$h(t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=1}^N \frac{\exp[-(2n-1)^2 \pi^2 (D/R^2)\tau]}{(2n-1)^4 \pi^4} \quad (35)$$

与 $f(t)$ 的分析类似, $h(t)$ 极限存在且单调有界。简记 $h_n=h(t_n)$, 有

$$\int_{t_{n-1}}^{t_n} g(\tau)d\tau = -\frac{1}{8}dt - \frac{R^2}{D}(h_n - h_{n-1}) \quad (36)$$

将式(36)代入式(33)中, 有

$$\begin{aligned} y(t) &= \sum_{n=1}^N \{k_{N+1-n} [\frac{1}{8}dt + \frac{R^2}{D}(h_n - h_{n-1})]\} \\ &= \frac{R^2}{D} \sum_{n=1}^N [k_{N+1-n}(h_n - h_{n-1})] + \frac{1}{8}dt \sum_{n=1}^N k_{N+1-n} \end{aligned} \quad (37)$$

将式(37)代入式(30)中, 并简记 $g(t_n)=g_n$, 整理得动态工况下浓度的离散卷积形式

解析解为：

$$\begin{aligned} c_L(t_N) &= \frac{4R}{D} \{ j_0 g_N - \frac{R^2}{D} \sum_{n=1}^N [k_{N+1-n}(h_n - h_{n-1})] - \frac{1}{8}dt \sum_{n=1}^N k_{N+1-n} \} \\ &= \frac{4R}{D} j_0 g_N - \frac{R}{2D} (j_N - j_0) - 4 \frac{R^3}{D^2} \sum_{n=1}^N [k_{N+1-n}(h_n - h_{n-1})] \end{aligned} \quad (38)$$

表 1 模型参数*

Table 1. Model Parameters*.

参数	值	单位
扩散系数 D	7.5e-11	m ² /s
液相总厚度 R	3.35e-4	m

初始浓度 c_0	2000	mol/m ³
1C 放电时液相两侧界面通量 j_{1C}	1.74e-4	mol/m ² /s

*ComSol

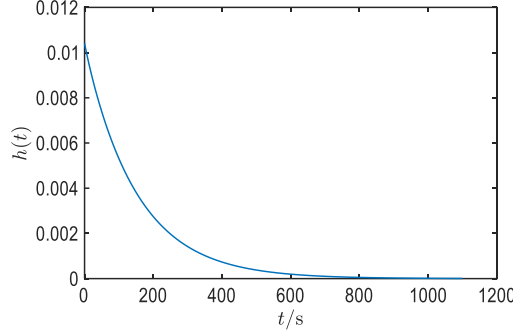


图 2 $h(t)$ 函数曲线
Fig. 2. the curve of $h(t)$.

2.3.2 截断

显然式(38)的计算量随着 t 的增大而线性增长, 使得其在 t 很大时不具备可行性, 需要对其进行简化。注意到随 $h(t)$ 随 t 单调衰减, 且有

$$\lim_{t \rightarrow \infty} h(t) = 0 \quad (39)$$

根据表1参数绘制得 $h(t)$ 的函数图像如图2所示。显然, 当 t 大于某个值, 称为截断时长 T , 且假设此时 $N_0 = T/dt$, 可认为 $n \geq N_0$ 时, $h_n - h_{n-1} \approx 0$, 并考虑初始浓度, 由式(38)简化得浓度的有限离散卷积算法为:

$$c_L(Ndt) = c_0 + \frac{4R}{D} j_0 g_N - \frac{R}{2D} (j_N - j_0) - \begin{cases} 4 \frac{R^3}{D^2} \sum_{n=1}^N [k_{N+1-n} (h_n - h_{n-1})] & N < N_0 \\ 4 \frac{R^3}{D^2} \sum_{n=1}^{N_0} [k_{N+1-n} (h_n - h_{n-1})] & N \geq N_0 \end{cases} \quad (40)$$

3 仿真与结果

3.1 实验仿真说明

由于放电和充电工况的液相两侧表面通量的方向相反, 因此以放电和充放电混合工况分析求解方法的性能。一般地, 纯电动汽车动力电池系统的最大放电倍

率不超过3C，为此，采用5种工况，包括0.25C、1C、3C三种恒流放电工况和以及最高倍率为3C的NEDC、WLTC、DST两种动态工况，验证模型求解方法，并与有限元方法(Comsol软件)的计算结果对比，分析两者的模型误差和计算时间，其中表1显示了模型参数。电脑配置为AMD Ryzen 5 4500U、Radeon Graphics 2.38 GHz处理器和16.0 GB (15.2 GB 可用)内存。

为权衡仿真结果收敛情况和计算时间，将Comsol软件的容许误差Te (tolerence error) 设置为1e-5。若无特殊说明，Comsol软件的实验结果均在Te=1e-5下取得，并将其视为参考解。本文采用以下2种无量纲误差：1) 相对均方根误差 (reference root mean squard error, RRMSE)，为均方根误差与表1中的初始浓度之比； 2) 最大相对误差 (reference maximum absolute error, RMAE)，为最大绝对误差与初始浓度之比。

$$RRMSE = \frac{1}{c_0} \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m (u_i - v_i)^2} \quad (41)$$

$$RMAE = \frac{1}{c_0} \max_i |u_i - v_i| \quad (42)$$

式中， c_0 为表1中的初始浓度， m 为样本数目， u_i 为所提方法计算值， v_i 为参考解。

3.2 误差分析

3.2.1 恒流工况

在恒流工况下，电极两侧浓度表达式为式(24)。图3分别显示了三个恒流工况0.25C、1C和3C的实验结果。图3(a)(c)(e)显示了三种恒流倍率的理论解浓度曲线为AnaC(0.25)、AnaC(1)、AnaC(3)及其对应的Comosl仿真所得浓度曲线Te(1e-5)C(0.25)、Te(1e-5)C(1)和Te(1e-5)C(3)，它们高度吻合。

由图3(b)(d)(f)可知，三种倍率的最大误差依次为-5.5 mol/m³、-22.5 mol/m³和-67.8 mol/m³，且均发生在初始时刻。随着时间增大，误差逐渐变小为零。注意到

最大误差之比近似为对应放电倍率之比，其原因可能在于Comsol软件处理阶跃输入时使用了一定的平滑过渡处理，使得Comsol的计算结果偏大，而这一平滑处理导致误差与倍率成正比。但是，随着时间的推移，输入逐渐变为恒定值，使得Comsol的计算结果与理论解结果相同。与专业软件Comsol的有限元方法相比，在恒流工况下，所提解法是一种解析解，仅需式(24)中 $g(t)$ 函数以及相关系统参数，计算简便。

3.2.2 动态工况

在动态工况下，电极两侧锂离子浓度由式(40)计算得到。本节将在DST、NEDC和WLTC三种工况，并分别将式(40)的 N_0 值选取为200、600、1000和 ∞ （表示 $h(t)$ 无截断），对该算法进行精度和求解时间的验证。由于一个DST工况持续时长仅360 s，仅存在 $N_0=200$ 和 $N_0=\infty$ 两种情况。而NEDC和WLTC工况各有四种情况，一共有10组实验。图4、5、6依次显示了DST、NEDC、WLTC工况以及相对应的浓度曲线和误差曲线。

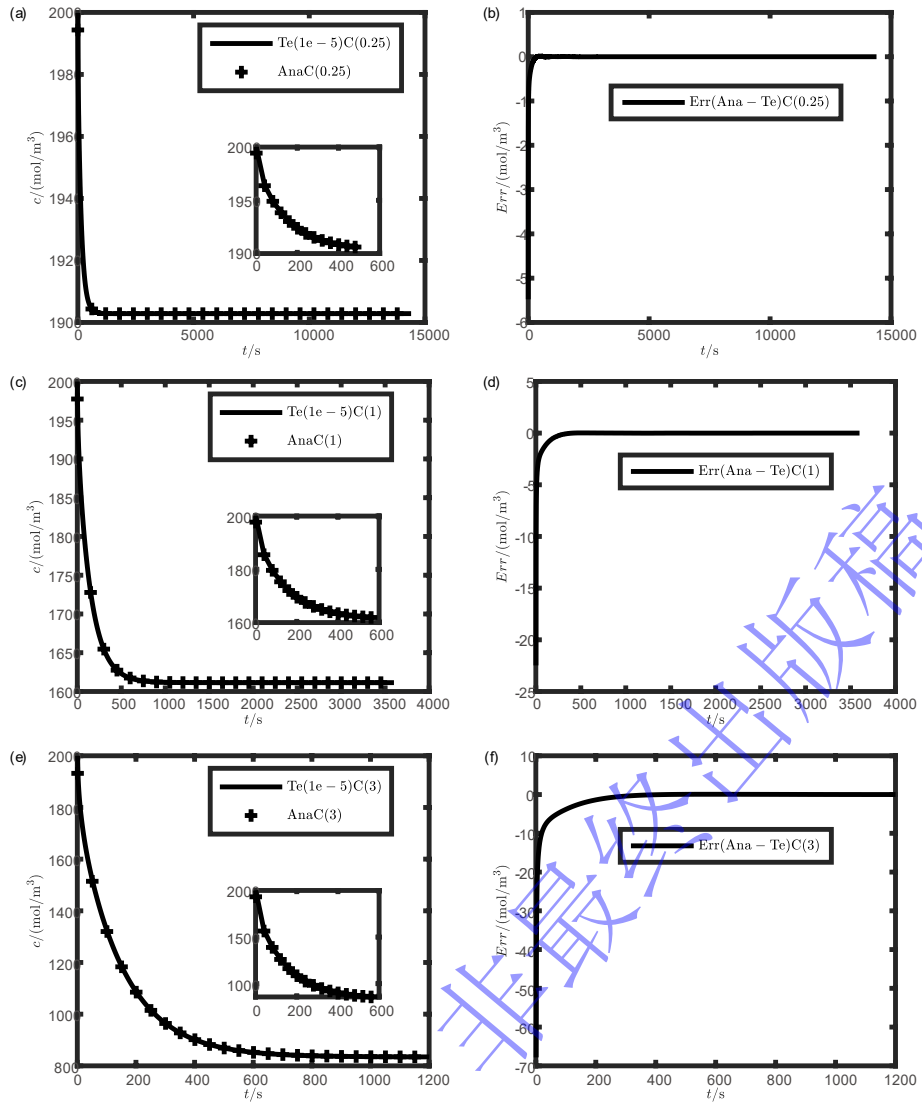


图 3 恒流工况仿真结果: (a) 0.25C 浓度; (b) 0.25C 误差; (c) 1.0C 浓度; (d) 1.0 C 误差; (e) 3.0C 浓度; (f) 3.0C 误差

Fig. 3. Simulation results of the galvanostatic profiles: (a) 0.25 C concentration, (b) 0.25 C error, (c) 1.0 C concentration, (d) 1.0 C error, (e) 3.0 C concentration, (f) 3.0 C error.

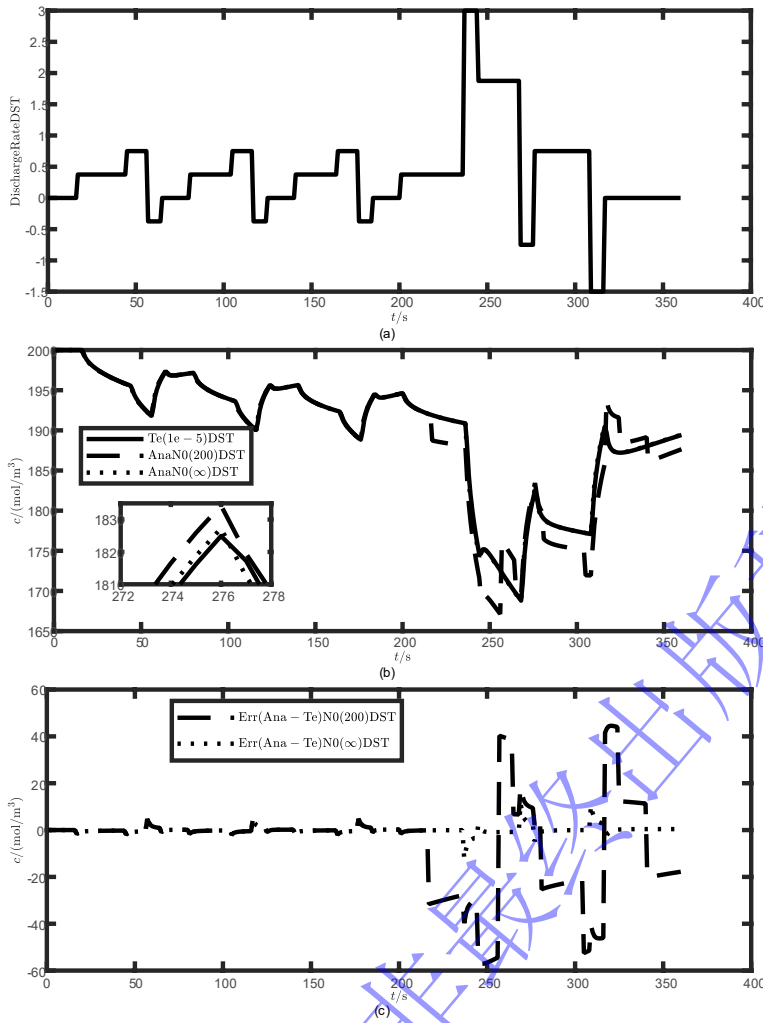


图 4 DST 工况仿真结果：(a) 放电倍率；(b) 浓度；(c) 误差

Fig. 4. Simulation results for the DST profile: (a) profile, (b) concentration, (c) error.

对比图4(b)、图5(b)和图6(b)，当 $N_0=200$ 时，各动态工况的的本算法锂离子浓度曲线 $AnaN0(200)DST$ 、 $AnaN0(200)NEDC$ 、 $AnaN0(200)WLTC$ 与其对应Comsol仿真的浓度曲线 $Te(1e-5)DST$ 、 $Te(1e-5)NEDC$ 、 $Te(1e-5)WLTC$ 差别较大，而当 $N_0=\infty$ 时，即 $h(t)$ 无截断时，本算法解与对应的Comsol仿真结果一致。同样，由图4(c)、图5(c)和图6(c)可知，所提算法在 $N_0=200$ 时的误差曲线 $Err(Ana-Te)N0(200)DST$ 、 $Err(Ana-Te)N0(200)NEDC$ 、 $Err(Ana-Te)N0(200)WLTC$ 比在 $N_0=\infty$ 时的误差曲线波动要剧烈得多，说明 $h(t)$ 在 $T=200s$ 时截断将导致误差较大。分析图4(b)、图5(b)和图6(b)，与Comsol仿真结果 $Te(1e-5)DST$ 、 $Te(1e-5)NEDC$ 、 $Te(1e-5)WLTC$ 相比，所提方法在 $N_0=200$ 时的浓度曲线与Comsol仿真结果 $Te(1e-5)DST$ 、 $Te(1e-5)NEDC$ 、 $Te(1e-5)WLTC$ 相差最大， $N_0=600$ 时次之，而 $N_0=1000$ 和 $N_0=\infty$ 时均与Comsol仿真结

果高度一致。出现上述误差现象是由图1的 $h(t)$ 在不同截断时长截断所产生。显然， N_0 越小，截断时长 T 越小， $h(T)$ 越小，导致式(38)截断为式(40)所忽略的项

$$\sum_{n=N_0}^N [k_{N+1-n} (h_n - h_{n-1})] \quad (43)$$

越大，使截断误差增大。而当 $N_0=1000$ 和 $N_0=\infty$ 时，卷积算法解均与Comsol仿真结果高度一致，原因在于此时的 $h(T)$ 十分接近于零，忽略项(43)很小，从而解析解误差与没截断时差别不大且十分小。

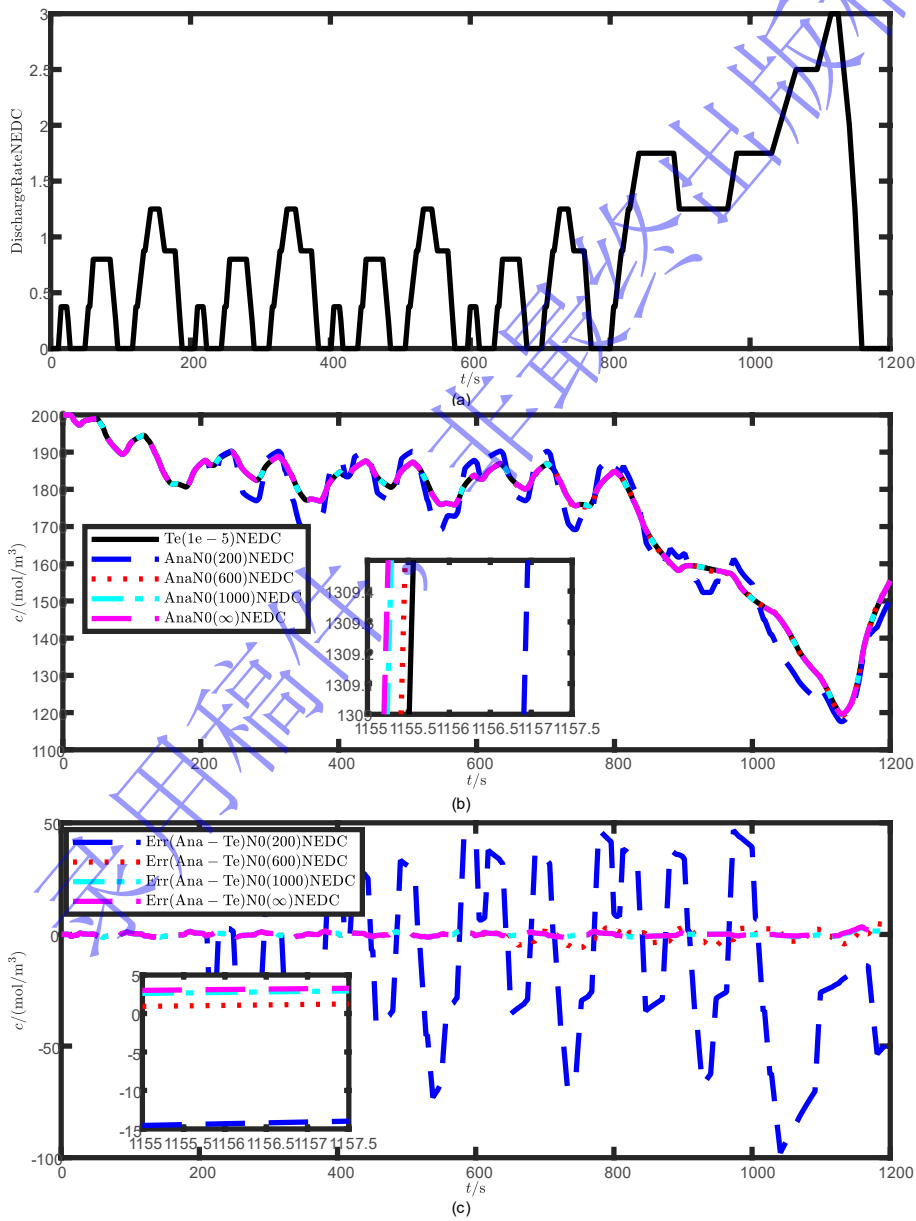


图 5 NEDC 工况仿真结果：(a) 放电倍率；(b) 浓度；(c) 误差

Fig. 5. Simulation results for the NEDC profile: (a) profile, (b) concentration, (c) error.

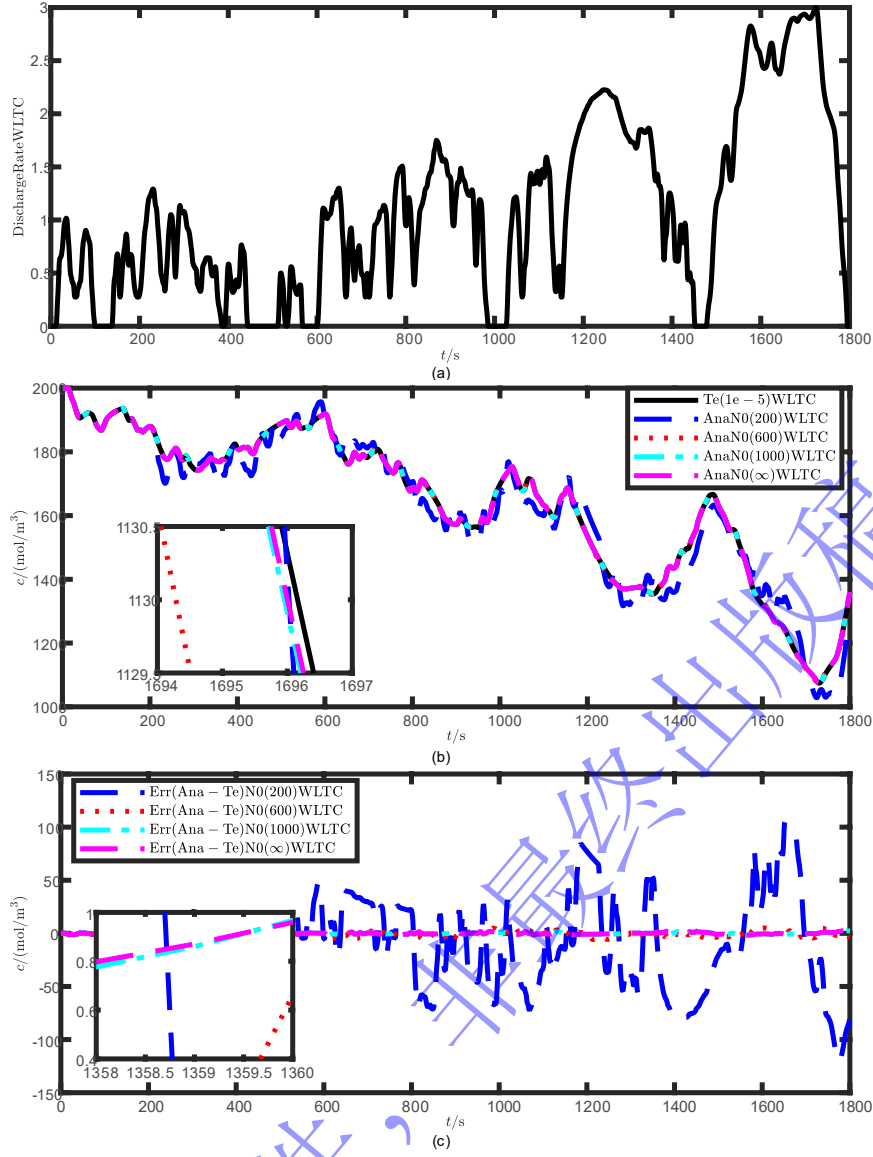


图 6 WLTC 工况仿真结果：(a) 放电倍率；(b) 浓度；(c) 误差

Fig. 6. Simulation results for the WLTC profile: (a) profile, (b) concentration, (c) error.

表2显示了各动态工况的误差统计结果。其中，在三种动态工况下，当 $N_0=\infty$ ，即 $h(t)$ 无截断时，卷积算法在DST、NEDC和WLTC工况下的相对均方根误差RRMSE依次为0.09%、0.04%和0.05%，RMAE依次为0.61%、0.18%和0.16%。相比于其它工况，DST工况的求解误差最大，其原因可能是DST工况的电流阶跃幅度正负变化最大，从而由Comsol平滑处理大阶跃时导致的误差增大。当 $h(t)$ 的截断时长 T 越小时，误差越大。在NEDC和WLTC工况下，当 $N_0=200$ 时，各动态工况的浓度误差RRMSE是 $N_0=600$ 的19倍， $N_0=600$ 仅为 $N_0=1000$ 的3倍，而 $N_0=1000$ 与

$N_0=\infty$ 二者误差可忽略不计。当 N_0 取值较小时，提高 N_0 能有效提高卷积算法精度；当 N_0 较大时，提高 N_0 并不能提高精度，说明截断 $h(t)$ 能够在不牺牲求解精度前提下减小算法计算量。上述规律符合 $h(t)$ 衰减指数化下降并逼近于0的性质。误差最大时发生在WLTC工况下 N_0 取200时，为3%，最小时发生在NEDC工况下 $N_0=1000$ 时，仅为0.04%。

表 2 动态工况误差

Table 2. Errors under dynamic profiles.

参数	值	单位
AnaN0(200)DST	0.9955	2.8533
AnaN0(∞)DST	0.0880	0.6093
AnaN0(200)NEDC	1.8787	4.882
AnaN0(600)NEDC	0.0991	0.3123
AnaN0(1000)NEDC	0.0373	0.1635
AnaN0(∞)NEDC	0.0383	0.1779
AnaN0(200)WLTC	2.6767	6.0554
AnaN0(600)WLTC	0.1405	0.3221
AnaN0(1000)WLTC	0.0472	0.1425
AnaN0(∞)WLTC	0.0463	0.1565

3.3 计算效率分析

以WLTC工况为例，比较Comsol容许误差设置为 $Te=1e-3$ ，以及所提算法在 $N_0=200$ 、600、1000和 ∞ 共5组实验，并将Comsol容许误差设置为 $Te=1e-5$ 的浓度作为参考值。同时，将 $Te=1e-5$ 的求解时间作为参考值，采取相对求解时间RT(reference time，表示实验求解时间与 $Te=1e-5$ 求解时间之比) 作为衡量求解时

间的指标。当容许误差设置为 $Te(1e-5)$ 时，WLTC工况的Comsol求解时间为5.18s。

表 3 WLTC 工况下卷积算法与 Comsol 比较

Table 3. The comparison between the convolution algorithm and COMSOL under the WLTC.

参数	值	单位
Te(1e-3)WLTC	0.1218	35.14
AnaN0(200)WLTC	2.6767	0.06166
AnaN0(600)WLTC	0.1405	0.06765
AnaN0(1000)WLTC	0.0472	0.09490
AnaN0(∞)WLTC	0.0463	0.09573

表3显示了5组实验的误差RMMSE值和计算效率指标。其中，随着 N_0 的变大，卷积算法的求解时间有所增大，这与式(40)的计算规律相符合。在式(40)中，当 N_0 增大时，所需计算的 $k_{N+1-n}(h_n-h_{n-1})$ 项增多，导致求解时间有所增长，但相对求解时间都不超过1/1000。在 $N_0=600$ 时，卷积算法的结果AnaN0(600)WLTC与Comsol结果Te(1e-3)WLTC相比，二者求解精度接近，但所提卷积算法的求解时间仅为Comsol的1/500。

4 结 论

本文提出了一种新的求解锂离子电池电化学模型液相扩散过程液相两侧表面浓度的离散卷积算法。该算法求解简单，参数较少，仅需配置1个参数，模型的求解误差随着截断时长 T 的增加而减小。

该离散卷积算法是基于扩散方程的解析解而提出，具有收敛快速而精度高的优点。在DST、NEDC和WLTC工况下，相比于容许误差 $Te=1e-5$ 的Comsol模型求解结果，所提算法取截断误差最大时的计算误差也仅为3%，而取截断误差最小时的计算误差仅为0.04%左右，具有相当高的计算精度。在WLTC工况激励下，该卷积算法能够以有限元方法1/500的求解时间取得与后者相近的精度。

在数据存储成本方面，该离散卷积算法仅需存储工况数据、收敛和函数 $g(t)$ 和 $h(t)$ 的各 N_0 个样本值，数据存储量少。因此，所提方法将有助于电化学模型在电池管理系统上的实时应用。对于不同的电池液相参数，特别是时变参数，算法的适用性需进一步研究。在下一阶段工作中，将聚焦于该离散卷积算法在锂离子电池电化学降阶模型上的集成。

参考文献

- [1] Tarascon J M, Armand M 2001 *Nature* **414** 359
- [2] Lu L, Han X, Li J, Hua J, Ouyang M 2013 *Journal of Power Sources* **226** 272
- [3] Khumprom P, Yodo N 2019 *Energies* **12**
- [4] Richardson R R, Birkel C R, Osborne M A, Howey D A 2019 *IEEE Transactions on Industrial Informatics* **15** 127
- [5] Shen S, Sadoughi M, Chen X, Hong M, Hu C 2019 *Journal of Energy Storage* **25**
- [6] Zhao L, Wang Y, Cheng J 2019 *Applied Sciences (Switzerland)* **9**
- [7] Lai X, Zheng Y, Sun T 2018 *Electrochimica Acta* **259** 566
- [8] Hu X, Li S, Peng H 2012 *Journal of Power Sources* **198** 359
- [9] Cheng X-m, Yao L-g, Pecht M 2017 *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A* **18** 256
- [10] Li T, Cheng X-M, Hu C-H 2021 *Acta Physica Sinica* **70** 138801
- [11] Chaturvedi N A, Klein R, Christensen J, Ahmed J, Kojic A 2010 *IEEE Control Syst.* **30** 49
- [12] Gu R, Malysz P, Yang H, Emadi A 2016 *IEEE Trans. Transp. Electrification* **2** 7476894 417
- [13] Meng J, Luo G, Ricco M, Swierczynski M, Stroe D I, Teodorescu R 2018 *Applied Sciences (Switzerland)* **8** 659
- [14] Han X, Ouyang M, Lu L, Li J 2015 *Journal of Power Sources* **278** 802
- [15] Mehta R, Gupta A 2021 *Electrochimica Acta* **389**
- [16] Xie Y, Cheng X 2021 *Electrochimica Acta* **399** 139391
- [17] Guduru A, Northrop P W C, Jain S, Crothers A C, Marchant T R, Subramanian V R 2012 *Journal of Applied Electrochemistry* **42** 189
- [18] Yuan S, Jiang L, Yin C, Wu H, Zhang X 2017 *Journal of Power Sources* **352** 245
- [19] Tanim T R, Rahm C D, Wang C Y 2014 *American Control Conference, ACC 2014* Portland, OR p141-146
- [20] Khaleghi Rahimian S, Rayman S, White R E 2013 *Journal of Power Sources* **224** 180
- [21] Luo W, Lyu C, Wang L, Zhang L 2013 *Microelectronics Reliability* **53** 797

A New Method to Solve the Electrolyte Diffusion
Equations of Single Particle Model for Lithium-ion

Batteries^{*}

Xie Yi-Zhan Cheng Xi-Ming[†]

(National Engineering Lab for Electric Vehicles, School of Mechanical Engineering, Beijing

Institute of Technology, Beijing, 100081, China)

Abstract

To obtain lithium-ion concentration in the electrolyte is one of primitive tasks to solve the electrochemical models of lithium-ion batteries. In order to balance the computational efficiency and electrolyte dynamic, it is assumed that reactions only occur at interfaces between the collectors and the electrolyte. Based on the analytical solution to the liquid diffusion equations, which is in the form of infinite series, a new method is proposed to solve it. Under galvanostatic profiles, the analytic solution is an infinite time series transformed into a converged sum function by using the monotone convergence theorem. Under dynamic profiles, the infinite series solution is simplified to an infinite discrete convolution of both the input and the sum function. The sum function is truncated by its characteristic of monotonic decay approaching zero over time, thus to obtain a finite discrete convolution algorithm. Reference to the results from a professional finite element analysis software, the proposed algorithm can produce high accuracy with less computation time under both galvanostatic profiles and dynamic profiles. Also, there is only one parameter to be configured. Therefore, our algorithm will reduce computation burden of the electrochemical models applied to a real-time

battery management system.

Keywords: lithium-ion battery, electrochemical model, electrolyte diffusion, sum function,
finite discrete convolution

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2018YFB0106104) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51677006) .

非最终出版稿

录用稿件，