

基于改进降阶伪二维模型的锂离子电池电化学反应模型降阶重构方法*

董泽庆 张艳岗[†] 贾子厚 黄镇东

(中北大学能源与动力工程学院, 太原 030051)

(2026年1月13日收到; 2026年1月22日收到修改稿)

电化学建模对于锂离子动力电池的运行状态估计、全生命周期故障诊断、多工况安全管控等具有重要意义, 但早期提出的伪二维电化学模型由于参数繁多且辨识困难等问题, 很难真正应用于工程实践. 针对目前基于固液相扩散过程近似重构的降阶伪二维模型 (liquid simplified pseudo-two-dimensions, LSP2D) 模型难以满足高倍率工况的难题, 通过在液相浓度变化过程近似中引入液相扩散表征项, 提出一种基于改进 LSP2D 的锂离子电池电化学反应模型降阶重构方法. 算例仿真结果表明改进 LSP2D 模型在各倍率下的预测精度均优于传统 LSP2D 模型. 对于液相锂离子浓度而言, 1C—7C (C 为放电倍率符号, 1C 的电流表示电池在 1 h 内完全放电所需要的电流值) 放电倍率下改进 LSP2D 模型较传统 LSP2D 模型的预测精度均提升 86.96% 以上; 对于端电压而言, 放电倍率为 1C—3C 时, 改进 LSP2D 模型较传统 LSP2D 模型的预测精度均提升 97.12% 以上; 放电倍率为 4C—7C 时, 改进 LSP2D 模型较传统 LSP2D 模型的预测精度均提升 29.56% 以上. 文中所提方法可以为锂离子电池电化学反应模型高精度降阶重构提供新的思路, 对于提高锂离子动力电池电化学反应模型的工程实用性具有一定意义.

关键词: 锂离子电池, 电化学反应模型, 降阶重构, 液相扩散过程近似

DOI: 10.7498/aps.75.20260060

CSTR: 32037.14.aps.75.20260060

1 引言

动力电池的精确建模直接关系到动力电池运行状态的实时估算、全生命周期的故障诊断, 以及复杂工况下的安全管控. 目前常用的锂离子电池模型主要有等效电路模型^[1]、电化学反应模型^[2]和数据驱动模型^[3], 其中电化学反应模型相比其他两种模型而言, 能够更详细地描述电池内部电化学反应、离子扩散、电极表面反应等过程, 在动力电池运行状态估计、剩余寿命预测及容量衰减表征方面具有明显的优势. 目前应用最广、精度最高的电化学反应模型是由 Doyle 等^[4]开发的伪二维模型 (pseudo-two-

dimensions, P2D), 但 P2D 模型受限于偏微分方程组数值求解过程中的高计算复杂度, 以及固-液界面多相反应参数的非线性辨识难题, 很难有效应用于实际的动力电池管理系统. 为提高电化学反应模型的工程实用性, 开展电化学反应模型的降阶重构研究势在必行.

增加前置假设条件、近似表达固液相扩散过程是当前电化学反应模型降阶重构方法的主要研究思路. 考虑到固液相锂离子浓度分布状态呈近似抛物线形态的观测特征^[5], 采用抛物线多项式逼近方法, 分别对电极颗粒内部及电解液中的锂离子浓度分布进行数学近似, 可以实现固液相扩散方程的降阶重构与高效表征. Subarmanian 等^[6,7]提出的固相

* 山西省基础研究计划 (批准号: 202403021211075) 和中北大学研究生科技立项 (批准号: 20252173) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: 20102507@muc.edu.cn

锂离子浓度抛物线近似方法因其较高的精度及良好的理论可解释性, 被广泛用于多种电化学模型的降阶重构研究中. 例如, Kumar^[8] 基于该固相重构方法, 进一步假设液相锂离子浓度为体积平均值, 验证了模型在 1C (C 为放电倍率符号, 1C 的电流表示电池在 1 h 内完全放电所需要的电流值) 放电倍率下的精度; 课题组前期对比评估了多种电化学模型的降阶重构策略, 指出液相锂离子浓度的近似精度是决定降阶后电化学模型预测准确性的关键因素^[9]; Wu 等^[10] 基于液相锂离子浓度的体积平均近似, 引入 2 阶抛物线形式的数学描述进行耦合, 进而将降阶模型的适用放电倍率拓展至 3C; Li 等^[11,12] 在相同固相近似的基础上引入 2 阶抛物线描述液相锂离子浓度分布, 构建了相应的降阶模型, 并在低倍率 (0.5C—1C) 下验证了其准确性; 刘征宇等^[13] 进一步采用 3 阶抛物线重构液相锂离子浓度, 提出了效果更好的降阶模型 (liquid simplified P2D)—LSP2D 模型, 该模型相比其他降阶模型而言自由度更低, 求解效率更高但仅适用于较低倍率 (1C—3C) 工况. 综合上述研究现状发现: 目前基于抛物线近似的电化学模型降阶重构方法都存在一个共性问题, 即其精度目前主要局限于较低倍率工况 (1C—3C), 而随着新能源汽车的弹射起步、连续急加速、满载爬坡、频繁超车, 新能源工程机械的瞬间加压、举升重物, 无人机的机动性需求 (急升、急降、高速飞行等) 等场景需求的不断普及, 对应动力电池频繁遭遇峰值高倍率放电、持续高倍率放电等工况, 高放电倍率的应用场景对动力电池电化学模型降阶重构方法提出了严峻挑战.

综上, 课题组前期在对液相锂离子浓度分布进行降阶重构时, 发现目前提出的 LSP2D 模型未能充分体现扩散项在液相锂离子传输过程中的关键作用, 从而导致了高倍率工况下模型精度的显著下降. 因此, 提出一种基于改进 LSP2D 的锂离子电池电化学模型降阶重构方法, 以期将 LSP2D 电化学降阶模型拓展至高倍率工况场景.

2 标准 P2D 模型

如图 1 所示, P2D 模型基于浓溶液理论和多孔电极理论构建而成, 由多孔正负极、隔膜和集流体组成, 假设正负极活性材料为大小均匀且分布规律的球形颗粒^[14], L_p , L_n 分别为正负极的厚度,

L_s 为隔膜厚度, 正负极和隔膜区域内都充满电解液^[15], 模型采用一个 Butler-Volmer 方程和 4 个偏微分方程来描述固、液相锂离子的扩散过程和固液相之间的电势分布, 其中锂离子在活性颗粒内部的浓度变化由 Fick 第二定律定义, 在液相中的迁移过程由 Nernst-Volmer 方程描述, 固液相电势变化基于电荷守恒定义^[16].

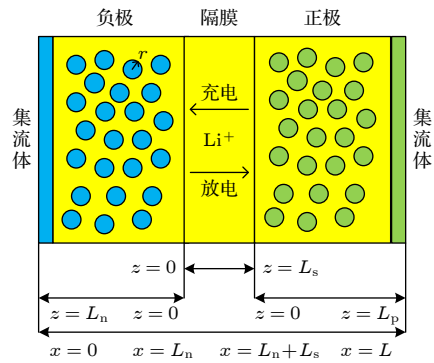


图 1 P2D 模型结构示意图

Fig. 1. P2D model structure diagram.

1) 固相锂离子浓度控制方程:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} \right), \quad (1)$$

其中 D_s 为固相锂离子浓度扩散系数, r 为电极内活性球形颗粒的有效半径, $0 \leq r \leq R_s$ (R_s 表示活性球形颗粒半径), c_s 为固相锂离子浓度. 边界条件如下:

$$D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} \Big|_{r=R_s} = -\frac{j_f}{a_s F}. \quad (2)$$

此处 j_f 表示局部体积电流密度, 和反应电流密度 j 的关系为 $j_f = a_s F j$, F 是法拉第常数, a_s 是电极颗粒的比表面积 $a_s = 3\epsilon_s/R_s$, ϵ_s 为固相体积分数.

2) 液相锂离子浓度控制方程:

$$\epsilon_e \frac{\partial c_e}{\partial t} = D_e^{\text{eff}} \frac{\partial^2 c_e}{\partial x^2} + (1 - t^+) \frac{j_f}{F}, \quad (3)$$

其中 ϵ_e 表示液相体积分数, $D_e^{\text{eff}} = D_e \epsilon_e^{\text{Brugg}}$ 表示液相有效扩散系数, D_e 表示液相扩散系数, Brugg 表示锂离子电池内部的 Bruggman 系数 (即电极内部的曲折度系数, 描述多孔电极中空隙结构的曲折性对锂离子在电解液中扩散和迁移过程的影响, 是几何修正系数), t^+ 表示锂离子迁移数量, c_e 表示液相锂离子浓度. 其边界条件如下:

$$\frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} c_e|_{x=L_n^-} &= c_e|_{x=L_n^+}, \\ c_e|_{x=L_n+L_s^-} &= c_e|_{x=L_n+L_s^+}, \\ D_{e,n}^{\text{eff}} \frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=L_n^-} &= D_{e,s}^{\text{eff}} \frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=L_n^+}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$D_{e,s}^{\text{eff}} \frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=L_n+L_s^-} = D_{e,p}^{\text{eff}} \frac{\partial c_e}{\partial x} \Big|_{x=L_n+L_s^+}, \quad (6)$$

其中 $L = L_n + L_s + L_p$.

3) 固相电势方程:

$$\sigma_s^{\text{eff}} \frac{\partial^2 \varphi_s}{\partial x^2} = j_f, \quad (7)$$

其中固相有效电导率 $\sigma_s^{\text{eff}} = \sigma_s \varepsilon_s^{\text{Brugg}}$, σ_s 为固相电导率, ε_s 为固相体积分数, φ_s 为固相电势. 其边界条件如下:

$$\begin{aligned} -\sigma_s^{\text{eff}} \frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \Big|_{x=0} &= \sigma_s^{\text{eff}} \frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \Big|_{x=L} = \frac{I}{A}, \\ \frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \Big|_{x=L_n} &= \frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \Big|_{x=L_n+L_s} = 0, \end{aligned} \quad (8)$$

其中 I 为负载电流; A 为电极横截面积.

4) 液相电势方程:

$$\begin{aligned} \sigma_e^{\text{eff}} \frac{\partial^2 \varphi_e}{\partial x^2} + \frac{2RT\sigma_e^{\text{eff}}(t^+ - 1)}{F} \left(1 + \frac{d \ln f_{\pm}}{d \ln c_e} \right) \frac{\partial^2 \ln c_e}{\partial x^2} \\ + j_f = 0, \end{aligned} \quad (9)$$

其中液相有效电导率 $\sigma_e^{\text{eff}} = \sigma_e \varepsilon_e^{\text{Brugg}}$, σ_e 表示液相电导率, $\frac{d \ln f_{\pm}}{d \ln c_e}$ 表示电解液的活性系数, φ_e 为液相电势, T 是温度, R 是理想气体常数. 其边界条件如下:

$$\frac{\partial \varphi_e}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial \varphi_e}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0, \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \varphi_e|_{x=L_n^-} &= \varphi_e|_{x=L_n^+}, \\ \varphi_e|_{x=L_n+L_s^-} &= \varphi_e|_{x=L_n+L_s^+}, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{e,n}^{\text{eff}} \frac{\partial \varphi_e}{\partial x} \Big|_{x=L_n^-} &= \sigma_{e,s}^{\text{eff}} \frac{\partial \varphi_e}{\partial x} \Big|_{x=L_n^+}, \\ \sigma_{e,s}^{\text{eff}} \frac{\partial \varphi_e}{\partial x} \Big|_{x=L_n+L_s^-} &= \sigma_{e,p}^{\text{eff}} \frac{\partial \varphi_e}{\partial x} \Big|_{x=L_n+L_s^+}. \end{aligned} \quad (12)$$

5) Butler-Volmer 动力学方程

锂离子电池的局部体积电流密度 j_f 可以表示为

$$j_f = a_s i_0 \left(\exp \left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta \right) - \exp \left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta \right) \right), \quad (13)$$

其中 η 表示过点位, α 表示传递常数, 下标 a 和 c 分别代表阳极和阴极, 交换电流密度 i_0 为

$$i_0 = k c_e^{\alpha_a} (c_{s,\max} - c_{s,e})^{\alpha_a} c_{s,e}^{\alpha_c}, \quad (14)$$

其中 k 为反应速率常数, $c_{s,\max}$ 为最大固相 Li^+ 浓度, $c_{s,e}$ 为固相颗粒表面 Li^+ 浓度.

3 基于 LSP2D 模型的改进方法

3.1 传统 LSP2D 模型构建

如图 2 所示, 传统 LSP2D 模型在对固液相锂离子浓度均作抛物线近似后, 利用只包含固液相锂离子浓度为未知参量的端电压表达式得到^[17], 首先利用正负极的平均电流密度代替端电压求解中所需的电流密度, 得到的正负极过电位^[18] 为 (16) 式和 (17) 式所示:

$$\begin{aligned} V(t) &= \eta(L, t) - \eta(0, t) + \phi_e(L, t) - \phi_e(0, t) \\ &+ U(L, t) - U(0, t) + \frac{R_{\text{SEI}}}{a_{s,p}} j_{f,p}(L, t) \\ &- \frac{R_{\text{SEI}}}{a_{s,n}} j_{f,n}(0, t), \end{aligned} \quad (15)$$

$$\bar{\eta}_n = \frac{2RT}{F} \ln \left(\xi_n + (\xi_n + 1)^{1/2} \right), \quad (16)$$

$$\bar{\eta}_p = \frac{2RT}{F} \ln \left(\xi_p + (\xi_p + 1)^{1/2} \right), \quad (17)$$

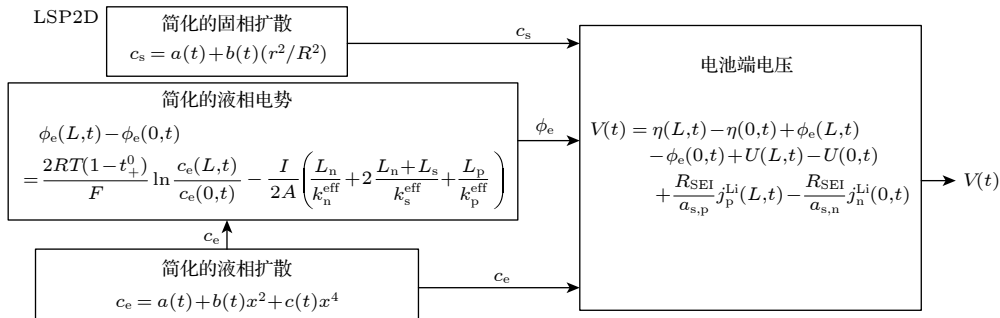


图 2 传统 LSP2D 模型策略^[9]

Fig. 2. Traditional LSP2D model strategy^[9].

其中

$$\xi_n = \frac{I}{2a_{s,n}i_{0,n}AL_n}, \quad (18)$$

$$\xi_p = \frac{I}{2a_{s,p}i_{0,p}AL_p}. \quad (19)$$

之后对 (9) 式分析求解推导出只包含液相锂离子浓度的液相电势^[19]为

$$\begin{aligned} \phi_e(L, t) - \phi_e(0, t) &= \frac{2RT(1-t^+)}{F} \ln \frac{c_e(L, t)}{c_e(0, t)} \\ &- \frac{I}{2A} \left(\frac{L_n}{\sigma_{e,n}^{\text{eff}}} + 2 \frac{L_n + L_s}{\sigma_{e,s}^{\text{eff}}} + \frac{L_p}{\sigma_{e,p}^{\text{eff}}} \right). \end{aligned} \quad (20)$$

最后得到只包含固液相锂离子浓度两个未知参数的端电压表达式为^[20]

$$\begin{aligned} V(t) &= \frac{2RT}{F} \ln \left(\frac{\xi_p + (\xi_p + 1)^{1/2}}{\xi_n + (\xi_n + 1)^{1/2}} \right) \\ &+ \frac{2RT(1-t^+)}{F} \ln \frac{c_e(L, t)}{c_e(0, t)} \\ &- \frac{I}{2A} \left(\frac{L_n}{\sigma_{e,n}^{\text{eff}}} + 2 \frac{L_n + L_s}{\sigma_{e,s}^{\text{eff}}} + \frac{L_p}{\sigma_{e,p}^{\text{eff}}} \right) + U(L, t) \\ &- U(0, t) - \frac{R_{\text{SEI}}}{a_{s,p}} \frac{I}{AL_p} - \frac{R_{\text{SEI}}}{a_{s,n}} \frac{I}{AL_n}. \end{aligned} \quad (21)$$

3.2 改进 LSP2D 模型构建

改进 LSP2D 模型构建策略如图 3 所示, 其与传统 LSP2D 模型主要的区别在于液相锂离子浓度 3 阶抛物线近似形式, 传统 LSP2D 模型为提升计算效率而对液相锂离子浓度控制方程进行降阶处理时, 忽略了扩散过程对液相锂离子浓度分布的影响, 导致在扩散效应占主导作用的高倍率工况下, 其液相锂离子浓度预测精度相较于全阶 P2D

模型显著下降甚至出现失真. 为此, 本研究从电化学模型的内在机理出发, 针对该缺陷重新构造了液相锂离子浓度的 3 阶抛物线近似表达式, 通过在电极与隔膜区域分别引入定向坐标变量^z^[21](各区域中 x 和 z 的方向如图 1 所示), 有效避免了边界条件对扩散项描述的干扰.

3.2.1 固相锂离子浓度降阶过程

假设粒子内的浓度分布为 2 阶抛物线形式:

$$c_s(r, t) = a(t) + b(t) \left(\frac{r^2}{R^2} \right). \quad (22)$$

利用固相表面浓度 $c_{s,e}(t)$ 和固相体积平均浓度 $\bar{c}_s(t)$ 表示固相锂离子浓度 $c_s(r, t)$:

$$\begin{aligned} c_s(r, t) &= -\frac{3}{2}c_{s,e}(t) + \frac{5}{2}\bar{c}_s(t) \\ &+ \left(\frac{5}{2}c_{s,e}(t) - \frac{5}{2}\bar{c}_s(t) \right) \left(\frac{r^2}{R_p^2} \right), \end{aligned} \quad (23)$$

其中 $c_{s,e}(t)$, $\bar{c}_s(t)$ 由下列公式得到:

$$\frac{d}{dt}\bar{c}_s(t) + 3\frac{j_f}{R_p} = 0, \quad (24)$$

$$\frac{D_s}{R_p}(c_{s,e}(t) - \bar{c}_s(t)) = -\frac{j_f}{5}. \quad (25)$$

至此, 描述改进 LSP2D 模型的固相扩散过程重构为 (23) 式—(25) 式.

3.2.2 液相锂离子浓度降阶过程

由于不同区域的液相有效扩散系数及液相体积分数不同, 因此液相锂离子浓度控制方程 (3) 又可表示为

$$\varepsilon_{e,n} \frac{\partial c_{e,n}}{\partial t} = D_{e,n}^{\text{eff}} \frac{\partial^2 c_{e,n}}{\partial x^2} + \frac{(1-t^+)j_{f,n}}{F}, \quad 0 \leq x \leq L_n, \quad (26)$$

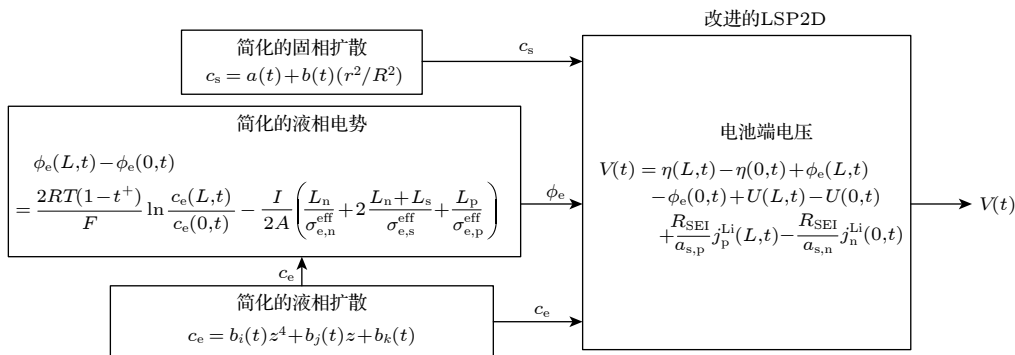


图 3 改进 LSP2D 模型策略

Fig. 3. Improved LSP2D model strategy.

$$\varepsilon_{e,s} \frac{\partial c_{e,s}}{\partial t} = D_{e,s}^{\text{eff}} \frac{\partial^2 c_{e,s}}{\partial x^2}, \quad L_n \leq x \leq L_n + L_s, \quad (27)$$

$$\varepsilon_{e,p} \frac{\partial c_{e,p}}{\partial t} = D_{e,p}^{\text{eff}} \frac{\partial^2 c_{e,p}}{\partial x^2} + \frac{(1-t^+)j_{f,p}}{F}, \quad L_n + L_s \leq x \leq L. \quad (28)$$

本研究将三个区域内的液相锂离子浓度均表述为 3 阶抛物线轮廓的近似形式, 其中电极厚度变量 x 用 z 代替, 本研究方法与原始 LSP2D 方法的一个关键区别在于抛物线近似方法中间项阶次的选择: 受 Luo 等 [22] 提出的液相 2 阶抛物线近似的启发, 发现降阶后包含扩散项的液相锂离子浓度变化形式在 1C—3C 放电倍率下有更优的表征精度, 因此本研究的主要目的是通过对液相锂离子浓度分布做合理修正, 使液相扩散项呈现在降阶后的液相锂离子浓度分布式中, 此特性从根本上增强了降阶模型在高倍率工况下的数值稳定性与计算鲁棒性.

$$\begin{cases} c_{e,n} = b_2(t)z^4 + b_1(t)z + b_0(t), & 0 \leq z \leq L_n, \\ c_{e,s} = b_5(t)z^4 + b_4(t)z + b_3(t), & 0 \leq z \leq L_s, \\ c_{e,p} = b_8(t)z^4 + b_7(t)z + b_6(t), & 0 \leq z \leq L_p. \end{cases} \quad (29)$$

将 (29) 式代入液相锂离子浓度的边界条件 (4) 式—(6) 式可得

$$4b_2(t)L_n^3 + b_1(t) = 0, \quad (30)$$

$$4b_8(t)L_p^3 + b_7(t) = 0, \quad (31)$$

$$-D_{e,n}^{\text{eff}}b_1(t) = D_{e,s}^{\text{eff}}b_4(t), \quad (32)$$

$$D_{e,s}^{\text{eff}}(4b_5(t)L_s^3 + b_4(t)) = D_{e,p}^{\text{eff}}b_7(t), \quad (33)$$

$$b_0(t) = b_3(t), \quad (34)$$

$$b_5(t)L_s^4 + b_4(t)L_s + b_3(t) = b_6(t). \quad (35)$$

通过沿 z 轴积分电解质浓度的函数可以获得三个区域中锂离子的总量:

$$\begin{aligned} Q_{e,n}(t) &= \varepsilon_{e,n} \int_0^{L_n} c_{e,n}(z) dz \\ &= \varepsilon_{e,n} \left(\frac{1}{5}b_2(t)L_n^5 + \frac{1}{2}b_1(t)L_n^2 + b_0(t)L_n \right), \end{aligned} \quad (36)$$

$$\begin{aligned} Q_{e,s}(t) &= \varepsilon_{e,s} \int_0^{L_s} c_{e,s}(z) dz \\ &= \varepsilon_{e,s} \left(\frac{1}{5}b_5(t)L_s^5 + \frac{1}{2}b_4(t)L_s^2 + b_3(t)L_s \right), \end{aligned} \quad (37)$$

$$\begin{aligned} Q_{e,p}(t) &= \varepsilon_{e,p} \int_0^{L_p} c_{e,p}(z) dz \\ &= \varepsilon_{e,p} \left(\frac{1}{5}b_8(t)L_p^5 + \frac{1}{2}b_7(t)L_p^2 + b_6(t)L_p \right). \end{aligned} \quad (38)$$

在求解 (30) 式—(38) 式之前, 还需获得 $Q_{e,i}$ 的表达, 首先利用 (8) 式电荷守恒的边界条件, 沿着整个电极两侧积分得到:

$$\int_0^{L_n} j_{f,n}(z) dz = -\frac{I}{A}, \quad (39)$$

$$\int_0^{L_p} j_{f,p}(z) dz = \frac{I}{A}. \quad (40)$$

利用 (26) 式—(28) 式沿着整个电极和隔膜区域积分, 代入 (39) 式和 (40) 式, 得到锂离子总量为

$$\frac{dQ_{e,n}}{dt} = 4D_{e,n}^{\text{eff}}b_2(t)L_n^3 - \frac{(1-t^+)I}{FA}, \quad (41)$$

$$\frac{dQ_{e,s}}{dt} = 4D_{e,s}^{\text{eff}}b_5(t)L_s^3, \quad (42)$$

$$\frac{dQ_{e,p}}{dt} = 4D_{e,p}^{\text{eff}}b_8(t)L_p^3 + \frac{(1-t^+)I}{FA}. \quad (43)$$

由于液相锂离子浓度的初始分布已知, 且沿着三个区域保持均匀, 因此锂离子初始总量满足:

$$\begin{aligned} Q_{e,n}(0) &= \varepsilon_{e,n}c_{e,0}L_n, \quad Q_{e,s}(0) \\ &= \varepsilon_{e,s}c_{e,0}L_s, \quad Q_{e,p}(0) = \varepsilon_{e,p}c_{e,0}L_p. \end{aligned} \quad (44)$$

并且 (29) 式中的系数满足初始条件:

$$\begin{aligned} [b_0(0), b_1(0), b_2(0), b_3(0), b_4(0), \\ b_5(0), b_6(0), b_7(0), b_8(0)] \\ = [c_{e,0}, 0, 0, c_{e,0}, 0, 0, c_{e,0}, 0, 0]. \end{aligned} \quad (45)$$

利用 (30) 式—(35) 式得到其他设定参数与参数 $b_0(t)$, $b_2(t)$, $b_8(t)$ 之间的关系, 结合 (36) 式—(38) 式与 (41) 式—(43) 式之间的关系及边界条件 (45) 式, 求得这 3 个参数. 为降低模型的数值计算复杂度, 简化 $b_0(t)$, $b_2(t)$, $b_8(t)$ 这 3 个参数的表达形式为

$$b_0(t) = c_{e,0} + I(0.51e^{-0.14t} - 0.16e^{-0.0216t} - 0.35), \quad (46)$$

$$\begin{aligned} b_2(t) &= I(3.7 \times 10^{17}(1 - e^{-0.0216t}) \\ &\quad + 0.1 \times 10^{17}(e^{-0.14t} - 1)), \end{aligned} \quad (47)$$

$$\begin{aligned} b_8(t) &= I(94.5 \times 10^{16}(e^{-0.0216t} - 1) \\ &\quad + 5.4 \times 10^{16}(e^{-0.14t} - 1)). \end{aligned} \quad (48)$$

利用边界条件 (30) 式—(35) 式求得

$$\begin{cases}
 b_1(t) = -4b_2(t)L_n^3, \\
 b_7(t) = -4b_8(t)L_p^3, \\
 b_4(t) = 4\frac{D_{e,n}^{\text{eff}}}{D_{e,s}^{\text{eff}}}L_n^3L_s b_2(t), \\
 b_5(t) = -\frac{1}{L_s^3 D_{e,s}^{\text{eff}}}(D_{e,n}^{\text{eff}}b_2(t)L_n^3 + D_{e,p}^{\text{eff}}b_8(t)L_p^3), \\
 b_3(t) = b_0(t), \\
 b_6(t) = -\frac{1}{D_{e,s}^{\text{eff}}}(D_{e,n}^{\text{eff}}b_2(t)L_n^3 + D_{e,p}^{\text{eff}}b_8(t)L_p^3)L_s \\
 \quad + 4\frac{D_{e,n}^{\text{eff}}}{D_{e,s}^{\text{eff}}}L_n^3L_s b_2(t) + b_0.
 \end{cases} \quad (49)$$

将 (46) 式—(49) 式代入 (29) 式, 得到包含液相扩散项的液相锂离子浓度改进形式.

3.2.3 动力电池端电压的计算

本方法在传统 LSP2D 模型的基础上对液相锂离子浓度的重构方法进行改进, 该方法需将 ϕ_e 表示为 c_s 与 c_e 的函数 ((20) 式), 进而将模型的端电压方程简化为仅耦合 c_s 和 c_e 两个参数的表达式 ((21) 式), 最后将式中的固液相锂离子浓度求解方法更换为改进后的方法, 即可得到改进 LSP2D 模型的端电压计算形式.

4 模型对比分析

本文用于锂离子电池实验仿真的参数如表 1 所列, 仿真软件采用 Windows 操作系统下 COMSOL 软件, 设置温度为 25 °C. 本文以 P2D 模型为标准, 对比分析改进 LSP2D 模型和传统 LSP2D 模型.

4.1 液相锂离子浓度精度对比

本文主要对液相锂离子浓度的表达做出改进, 而液相锂离子浓度在放电末期会趋于稳定, 因此选取放电末期研究液相锂离子浓度分布状况. 图 4 展示了在放电末期 (电压下降到 3 V 以下) 1C—7C 放电倍率下传统 LSP2D、改进 LSP2D、P2D 模型的液相锂离子浓度对比情况, 从图中可以很直观地看到改进 LSP2D 模型较传统 LSP2D 模型而言, 在各个倍率工况下液相锂离子浓度分布的精度更高.

如图 5 所示, 1C 放电倍率下传统 LSP2D 模型与 P2D 模型的液相锂离子浓度最大绝对误差为 6.821 mol/m³, 改进 LSP2D 模型与 P2D 模型的液

相锂离子浓度最大绝对误差为 0.071 mol/m³, 相对传统 LSP2D 模型而言精度提高 98.96%; 2C 放电倍率下传统 LSP2D 模型与 P2D 模型的液相锂离子浓度最大绝对误差为 28.89 mol/m³, 改进 LSP2D 模型与 P2D 模型的液相锂离子浓度最大绝对误差为 0.208 mol/m³, 相对传统 LSP2D 模型而言精度提高 99.28%; 3C 放电倍率下传统 LSP2D 模型与 P2D 模型的液相锂离子浓度最大绝对误差为 63.02 mol/m³, 改进 LSP2D 模型与 P2D 模型的液相锂离子浓度最大绝对误差为 1.613 mol/m³, 相对传统 LSP2D 模型而言精度提高 97.44%.

表 1 锂离子电池参数表

Table 1. Parameters lists of Li-ion battery.

参数	负极	隔膜	正极
$\sigma_s / (\text{S}\cdot\text{m}^{-1})$	0.1		100
ε_s	0.43		0.58
ε_e	0.336	0.48	0.28
Brugg	1.5	1.5	1.5
$c_{e,0} / (\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$	1000	1000	1000
$c_{s,0} / (\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$	16140		30760
$c_{s,\text{max}} / (\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$	34190		47910
$D_e / (10^{-11}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	7.5	7.5	7.5
$D_s / (10^{-14}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	3.9		10
$k / (10^{-11}\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	1		1
$R_s / (10^{-6}\text{m})$	5.3		2.4
$L / (10^{-5}\text{m})$	6.8	1.6	5.3
α	0.5		0.5
t^+	0.363	0.363	0.363
A/m^2	1		1

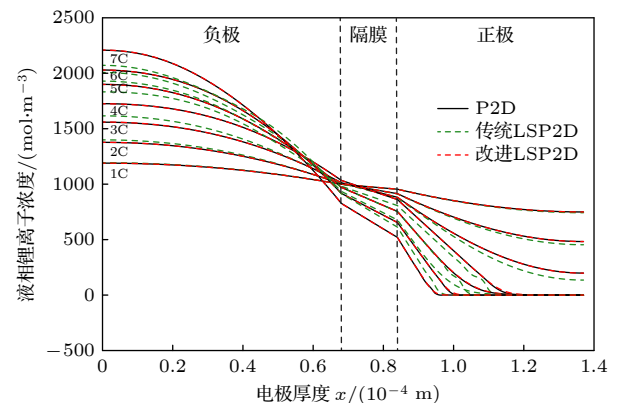


图 4 1C—7C 放电倍率下 P2D、传统 LSP2D 和改进 LSP2D 液相锂离子浓度分布曲线

Fig. 4. Liquid phase lithium-ion concentration distribution curves of P2D, traditional LSP2D and improved LSP2D at 1C–7C discharge rate.

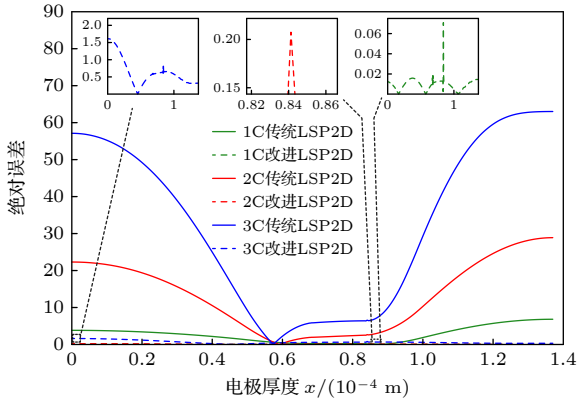


图 5 1C—3C 放电倍率下液相锂离子浓度误差对比
Fig. 5. Comparison of lithium-ion concentration error in liquid phase at 1C—3C discharge rate.

如图 6 所示, 在 4C 放电倍率下传统 LSP2D 模型与 P2D 模型的液相锂离子浓度最大绝对误差为 106.5 mol/m³, 改进 LSP2D 模型与 P2D 模型的液相锂离子浓度最大绝对误差为 11.36 mol/m³, 相比传统 LSP2D 模型精度提高 89.33%; 在 5C 放电倍率下传统 LSP2D 模型与 P2D 模型液相锂离子浓度最大绝对误差为 80.50 mol/m³, 改进 LSP2D 模型与 P2D 模型的液相锂离子浓度最大绝对误差为 4.572 mol/m³, 相比传统 LSP2D 模型精度提高 94.32%; 在 6C 放电倍率下传统 LSP2D 模型与 P2D 模型的液相锂离子浓度最大绝对误差为 91.29 mol/m³, 改进 LSP2D 模型与 P2D 模型的液相锂离子浓度最大绝对误差为 11.90 mol/m³, 相对传统 LSP2D 模型精度提高 86.96%; 在 7C 放电倍率下传统 LSP2D 模型与 P2D 模型的液相锂离子浓度最大绝对误差为 136.3 mol/m³, 改进

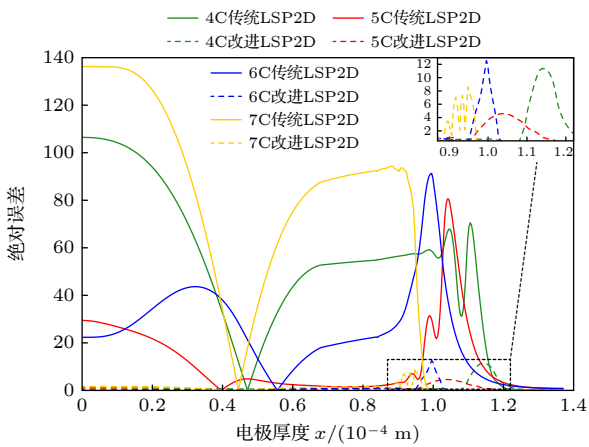


图 6 4C—7C 放电倍率下液相锂离子浓度误差对比
Fig. 6. Comparison of lithium-ion concentration error in liquid phase at 4C—7C discharge rate.

LSP2D 模型与 P2D 模型的液相锂离子浓度最大绝对误差为 8.610 mol/m³, 相对传统 LSP2D 模型精度提高 93.68%.

如表 2 所列, 改进 LSP2D 模型相较传统 LSP2D 模型而言, 1C—7C 放电倍率下液相锂离子浓度预测精度均提升 86.96% 以上. 同时在模型求解效率方面, 传统 LSP2D 模型的求解时间为 20 s, 改进 LSP2D 模型的求解时间为 21 s, 计算耗时基本一致.

表 2 1C—7C 放电倍率下液相锂离子浓度最大绝对误差
Table 2. Maximum absolute error of liquid lithium-ion concentration at 1C—7C discharge rate.

放电倍率	传统LSP2D	改进LSP2D
1C	6.821 mol/m ³	0.071 mol/m ³
2C	28.89 mol/m ³	0.208 mol/m ³
3C	63.02 mol/m ³	1.613 mol/m ³
4C	106.5 mol/m ³	11.36 mol/m ³
5C	80.50 mol/m ³	4.572 mol/m ³
6C	91.29 mol/m ³	11.90 mol/m ³
7C	136.3 mol/m ³	8.610 mol/m ³

4.2 电池端电压精度对比

图 7 显示的是 P2D 模型、传统 LSP2D 模型以及改进 LSP2D 模型在放电倍率为 1C—7C 时的放电端电压曲线. 根据图 7 中的信息可以很直观地看到改进后 LSP2D 模型的误差在 1C—7C 倍率下均低于传统 LSP2D 模型.

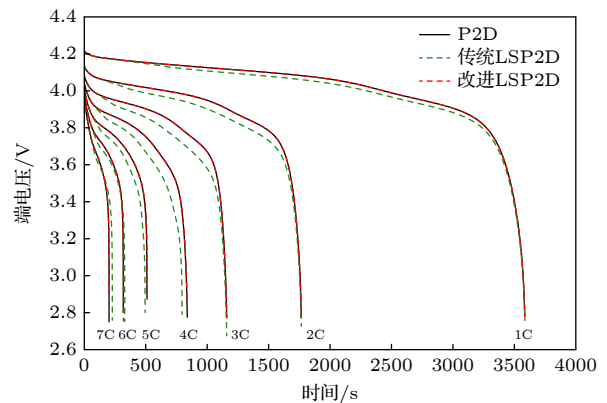


图 7 1C—7C 放电倍率下 P2D、传统 LSP2D、改进 LSP2D 的端电压曲线
Fig. 7. Terminal voltage curve of P2D, traditional LSP2D and improved LSP2D at 1C—7C discharge rate.

图 8 展示了在 1C—3C 放电倍率下改进 LSP2D 模型及传统 LSP2D 模型相对于 P2D 模型的端电

压相对误差. 1C 放电倍率下, 传统 LSP2D 模型的端电压最大相对误差为 0.750%, 而改进 LSP2D 模型的端电压最大相对误差为 0.022%, 相比于传统 LSP2D 精度提升了 97.12%; 2C 放电倍率下, 传统 LSP2D 模型的端电压最大相对误差为 1.698%, 而改进 LSP2D 模型的端电压最大相对误差为 0.029%, 相比于传统 LSP2D 精度提升了 98.26%; 3C 放电倍率下, 传统 LSP2D 模型的端电压最大相对误差为 3.524%, 而改进 LSP2D 模型的端电压最大相对误差为 0.018%, 相比于传统 LSP2D 精度提升了 99.49%.

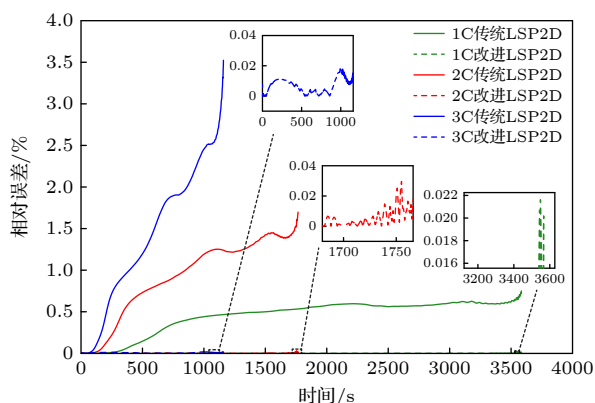


图 8 1C—3C 放电倍率下端电压误差对比

Fig. 8. Comparison of terminal voltage error of 1C—3C discharge rate.

图 9 展示了在 4C—7C 放电倍率下改进 LSP2D 模型及传统 LSP2D 模型相对于 P2D 模型的端电压相对误差. 4C 放电倍率下, 传统 LSP2D 模型的端电压最大相对误差为 16.50%, 而改进 LSP2D 模型的端电压最大相对误差为 2.207%, 相比于传统 LSP2D 精度提升了 86.62%; 5C 放电倍率下, 传统 LSP2D 模型的端电压最大相对误差为 16.87%, 而改进 LSP2D 模型的端电压最大相对误差为 9.137%, 相比于传统 LSP2D 精度提升了 45.84%; 6C 放电倍率下, 传统 LSP2D 模型的端电压最大相对误差为 18.64%, 而改进 LSP2D 模型的端电压最大相对误差为 13.13%, 相比于传统 LSP2D 精度提升了 29.56%; 7C 放电倍率下, 传统 LSP2D 模型的端电压最大相对误差为 24.55%, 而改进 LSP2D 模型的端电压最大相对误差为 12.81%, 相比于传统 LSP2D 精度提升了 47.82%.

如表 3 所列, 放电倍率为 1C—3C 时改进 LSP2D 模型相比传统 LSP2D 模型的端电压精度均提升

97.12% 以上; 放电倍率为 4C—7C 时改进 LSP2D 模型较传统 LSP2D 模型的端电压精度均提升 29.56% 以上. 由表 3 可以看出, 4C—7C 放电倍率下端电压精度提升幅度明显低于 1C—3C 放电倍率下的提升幅度, 这是由于在 1C—3C 倍率放电时, 固相扩散引起的浓度过电位较小, 液相传输中电解液电势损失 (欧姆降和浓差极化) 影响较小, 液相锂离子传输扩散过程是导致端电压偏差的主要原因; 而在 4C—7C 倍率放电时, 固相扩散极化、液相浓差极化、电化学反应、热效应均是端电压偏差的重要原因, 文中所提方法正是通过考虑液相扩散传输过程在一定程度上提高了端电压预测精度, 如何进一步考虑 6C—7C 及以上高倍率工况下固相扩散极化、电化-热耦合效应的影响是下一步的重点研究方向.

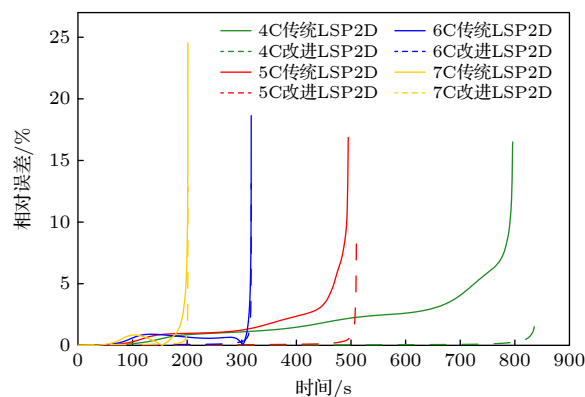


图 9 4C—7C 放电倍率下端电压误差对比

Fig. 9. Comparison of terminal voltage error of 4C—7C discharge rate.

表 3 1C—7C 放电倍率下端电压最大相对误差

Table 3. Maximum relative error of terminal voltage at 1C—7C discharge rate.

放电倍率	传统LSP2D	改进LSP2D
1C	0.750%	0.022%
2C	1.698%	0.029%
3C	3.524%	0.018%
4C	16.50%	2.207%
5C	16.87%	9.137%
6C	18.64%	13.12%
7C	24.55%	12.81%

5 结论与展望

1) 液相扩散过程的近似表达是影响电化学降阶模型预测精度的关键因素, 研究中通过在液相锂

离子传输过程中创新性引入液相扩散项的近似表达, 对传统 LSP2D 模型在高倍率 ($\geq 4C$) 下的物理局限性进行了关键改进. 传统 LSP2D 模型由于低倍率 (1C—3C) 浓度梯度较小而忽略扩散作用的假设, 导致高倍率工况下误差显著增大, 高倍率工况下显著的浓度梯度, 使扩散项成为与迁移项同等重要的核心离子传输机制. 所提改进模型不仅在数学上实质性描述了离子在浓度梯度驱动下的扩散过程, 从机理角度也能更加真实地模拟高倍率下电解液内部的动态质量守恒与浓度极化现象, 这也正是改进模型能更准确预测液相锂离子浓度及端电压的物理原因. 研究成果可以为锂离子电池电化模型高精度降阶重构提供新的思路, 同时对于提高锂离子电池电化模型的工程实用性具有重要意义.

2) 为验证所提方法的有效性, 分别从液相锂离子浓度和端电压两个维度对比分析了改进 LSP2D 方法和传统 LSP2D 方法的模型精度. 结果表明: 对于液相锂离子浓度而言, 1C—7C 放电倍率下改进 LSP2D 模型较传统 LSP2D 模型的预测精度均提升 86.96% 以上; 对于端电压而言, 放电倍率为 1C—3C 时, 改进 LSP2D 模型较传统 LSP2D 模型的预测精度均提升 97.12% 以上; 放电倍率为 4C—7C 时, 改进 LSP2D 模型较传统 LSP2D 模型的预测精度均提升 29.56% 以上.

3) 锂离子电池的电化学反应过程往往伴随着生热过程, 高倍率工况下会产生大量的焦耳热, 温度剧烈变化会反过来影响电导率、固液相扩散系数、反应速率等参数变化, 而环境温度对于动力电池电化学反应过程的影响同样不可忽略, 在低温等极端环境下, 动力电池内阻显著增大、固液相扩散系数显著降低、反应动力学速率明显下降. 因此电化降阶重构模型要想真正走向工程实践应用, 需要重点考虑降阶模型与热模型的耦合效应, 下一步工作将重点围绕改进 LSP2D 模型与热模型的双向耦合效应分析展开, 特别是针对低温工况下

电化-热交互机制进行深入研究分析, 以进一步拓展改进 LSP2D 模型的工程实用性.

参考文献

- [1] Zhou D H, Zhu Z W, Jiang W H, Li C, Ma Y, Wang W Z, Tong Q, Lu J W 2025 *J. Energy Storage* **111** 115188
- [2] Tian A N, Ding T, He L Y, Dong K L, Zhu L Q, Chang C, Lv L, Jiang J C 2025 *J. Energy Storage* **128** 117234
- [3] Lucaferri V, Quercio M, Laudani A, Fulginei F R 2023 *Energies* **16** 7807
- [4] Doyle M, Fuller T F, Newman J 1993 *J. Electrochem. Soc.* **140** 1526
- [5] Han X B, Ouyang M G, Lu L G, Li J Q 2015 *J. Power Sources* **278** 802
- [6] Subramanian V R, Ritter J A, White R E 2001 *J. Electrochem. Soc.* **148** E444
- [7] Subramanian V R, Diwakar V D, Tapriyal D 2005 *J. Electrochem. Soc.* **152** A2002
- [8] Kumar V S 2013 *J. Power Sources* **222** 426
- [9] Zhang Y G, Dong Z Q, Zheng L F, Wang K, Liang J F 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 148803 (in Chinese) [张艳岗, 董泽庆, 郑利锋, 王凯, 梁君飞 2025 *物理学报* **74** 148803]
- [10] Wu L X, Liu K, Pang H 2021 *Electrochim. Acta* **368** 137604
- [11] Li J F, Wang L X, Lyu C, Liu E H, Xing Y J, Pecht M 2018 *Electrochim. Acta* **275** 50
- [12] Fu Y G, Wang J, Liu M W, Li J F, Shao J Y 2025 *J. Energy Storage* **112** 115495
- [13] Liu Z Y, Yang K, Wei Z H, Yao L Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 098801 (in Chinese) [刘征宇, 杨昆, 魏自红, 姚利阳 2019 *物理学报* **68** 098801]
- [14] Li C L, Cui N X, Wang C Y, Zhang C H 2021 *J. Power Sources* **497** 229900
- [15] Wu L X, Pang H, Jin J M, Geng Y F, Liu K 2022 *Trans. Chin. Electrotech. Soc.* **37** 1703 (in Chinese) [武龙星, 庞辉, 晋佳敏, 耿院飞, 刘凯 2022 *电工技术学报* **37** 1703]
- [16] Fang R Q, Zhang N, Li Z 2021 *J. Tsinghua Univ. (Sci. & Tech.)* **61** 1055 (in Chinese) [方儒卿, 张娜, 李哲 2021 *清华大学学报 (自然科学版)* **61** 1055]
- [17] Jahangir H, Zahirinia H, Tayebnia M, Yavarinasab M, Enferadi J, Nodehi M, Simka W, Baghayeri M 2025 *J. Power Sources* **654** 237833
- [18] Zhu G R, Kong C, Wang J, Kang J Q, Wang Q, Qian C H 2023 *J. Energy Storage* **72** 108649
- [19] Jiang Z R, Zhang Y F, Gao R J 2025 *Energy* **333** 137486
- [20] Couto L D, Capron O, Servotte J, Ponnette R, Mulder G 2025 *J. Energy Storage* **127** 116739
- [21] Deng Z W, Yang L, Deng H, Cai Y S, Li D D 2018 *Energy* **142** 838
- [22] Luo W L, Lyu C, Wang L X, Zhang L Q 2013 *Microelectron. Reliab.* **53** 797

Reduced order reconstruction method of lithium ion battery electrochemical model based on improved liquid simplified pseudo-two-dimensions*

DONG Zeqing ZHANG Yangang[†] JIA Zihou HUANG Zhendong

(College of Energy and Power Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

(Received 13 January 2026; revised manuscript received 22 January 2026)

Abstract

Electrochemical modeling is of great significance for estimating the operational state, performing full-life-cycle fault diagnosis, and enabling multi-condition safety management of lithium-ion power batteries. However, early proposed pseudo-two-dimensional electrochemical models are difficult to apply in engineering practice due to issues such as numerous parameters and challenging identification. To address the problem that current liquid simplified pseudo-two-dimensions (LSP2D) models based on approximate reconstruction of solid-liquid phase diffusion processes struggle to meet high-rate conditions, this paper proposes a reduced-order reconstruction method for lithium-ion battery electrochemical models based on an improved LSP2D model. By refining the third-order parabolic approximation of the liquid-phase lithium-ion concentration and innovatively introducing a liquid-phase diffusion characterization term during the approximation process, the method achieves accurate characterization of the lithium-ion diffusion process dominated by concentration gradients under high-rate conditions. Simulation results show that while computational efficiency remains comparable, the improved LSP2D model outperforms the traditional LSP2D model in prediction accuracy across various rates. For liquid-phase lithium-ion concentration, the prediction accuracy of the improved LSP2D model is increased by over 86.96% compared to the traditional model at discharge rates of 1C–7C. For terminal voltage, the improvement exceeds 97.12% at 1C–3C discharge rates, and remains above 29.56% at 4C–7C discharge rates. Furthermore, the theoretical reasons for the significantly lower accuracy improvement at 4C–7C compared to 1C–3C are discussed, providing direction for subsequent research on reduced-order reconstruction of electrochemical models under high-rate conditions. The proposed method offers a new approach for high-accuracy reduced-order reconstruction of lithium-ion battery electrochemical models and contributes to enhancing the engineering practicality of electrochemical models for lithium-ion power batteries.

Keywords: lithium-ion battery, electrochemical model, reduced order reconstruction, liquid phase diffusion process approximation

DOI: [10.7498/aps.75.20260060](https://doi.org/10.7498/aps.75.20260060)

CSTR: [32037.14.aps.75.20260060](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20260060)

* Project supported by the Fundamental Research Program of Shanxi Province, China (Grant No. 202403021211075) and the North University of China Graduate Science and Technology Project (Grant No. 20252173).

[†] Corresponding author. E-mail: 20102507@muc.edu.cn

基于改进降阶伪二维模型的锂离子电池电化学模型降阶重构方法

董泽庆 张艳岗 贾子厚 黄镇东

Reduced order reconstruction method of lithium ion battery electrochemical model based on improved liquid simplified pseudo-two-dimensions

DONG Zeqing ZHANG Yangang JIA Zihou HUANG Zhendong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 080901 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20260060

CSTR: 32037.14.aps.75.20260060

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20260060>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

锂离子动力电池电化学建模进展及降阶方法研究

Research on electrochemical modeling and order reduction methods for lithium-ion power batteries

物理学报. 2025, 74(14): 148803 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250591>

一种求解锂离子电池单粒子模型液相扩散方程的新方法

A new method to solve electrolyte diffusion equations for single particle model of lithium-ion batteries

物理学报. 2022, 71(4): 048201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211619>

基于电化学老化衰退模型的锂离子动力电池外特性

External characteristics of lithium-ion power battery based on electrochemical aging decay model

物理学报. 2022, 71(3): 038803 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211401>

锂离子电池颗粒尺度下电化学-热-力过充模型

Electrochemical-thermal-mechanical overcharge model on a scale of particle for lithium-ion batteries

物理学报. 2025, 74(3): 038201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20240984>

力学约束对锂离子电池双层电极中锂扩散和应力的影响

Influence of mechanical constraints on Li diffusion and stress in bilayer electrode of lithium-ion batteries

物理学报. 2025, 74(2): 020201 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241275>

VS₂作为锂离子电池负极材料的第一性原理研究

First-principles study of VS₂ as anode material for Li-ion batteries

物理学报. 2024, 73(11): 113101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231681>