

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

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

Xie Yi-Zhan Cheng Xi-Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 048201 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211619

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211619>

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

锂离子电池电化学降阶模型性能对比

Comparative study of reduced-order electrochemical models of the lithium-ion battery

物理学报. 2021, 70(13): 138801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201894>

包含液相扩散方程简化的锂离子电池电化学模型

Electrochemical model of lithium ion battery with simplified liquid phase diffusion equation

物理学报. 2019, 68(9): 098801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190159>

基于电化学-热耦合模型研究隔膜孔隙结构对锂离子电池性能的影响机制

Mechanism of influence of separator microstructure on performance of lithium-ion battery based on electrochemical-thermal coupling model

物理学报. 2019, 68(1): 018201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181726>

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>

基于电化学-应力耦合模型的锂离子电池硅/碳核壳结构的模拟与优化

Simulation and optimization of silicon/carbon core-shell structures in lithium-ion batteries based on electrochemical-mechanical coupling model

物理学报. 2021, 70(17): 178201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210455>

一种基于简化电化学模型的锂电池互联状态观测器

An interconnected state observer for lithium-ion battery based on reduced electrochemical model

物理学报. 2018, 67(22): 228201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181429>

# 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 100081)

(2021年9月1日收到; 2021年10月20日收到修改稿)

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, 该方法仅有一个配置参数. 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

**DOI:** 10.7498/aps.71.20211619

## 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<sup>[1]</sup>, 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<sup>[2]</sup>. 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<sup>[3-6]</sup>. 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<sup>[7-9]</sup>. 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<sup>[10,11]</sup>. 其中, 由于计算量较小, 单粒子模型 (single particle model, SPM) 被广泛应用<sup>[12,13]</sup>. 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<sup>[14,15]</sup>.

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

\* 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) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [cxm2004@bit.edu.cn](mailto:cxm2004@bit.edu.cn)

解<sup>[16]</sup>. 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<sup>[17]</sup>、微元法、传递函数近似法<sup>[18,19]</sup>和多项式近似法<sup>[14,15,20]</sup>. 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<sup>[17]</sup>. 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<sup>[21]</sup>.

为了以尽量少的准确求解 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

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

$$t \geq 0, \quad -L \leq x \leq L,$$

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

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

式中,  $j(t, x)$  为锂离子在液相厚度方向  $x$  处在  $t$  时刻的流量密度 ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ );  $D$  为扩散系数 ( $\text{m}^2/\text{s}$ );  $c(x, t)$  为液相厚度方向  $x$  处在  $t$  时刻的浓度 ( $\text{mol}/\text{m}^3$ );  $i(t, x)$  为液相厚度方向  $x$  处在  $t$  时刻的电流密度大小 ( $\text{A}/\text{m}^2$ );  $t_+$  为离子迁移数, 量纲为 1;  $F$  是法拉第常数;  $L$  为液相厚度  $R$  的一半 ( $\text{m}$ ).

电势守恒方程为

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

式中,  $\sigma$  为液相电导率 ( $\text{S}/\text{m}$ );  $\phi(x, t)$  为液相厚度方向  $x$  处在  $t$  时刻的电势 ( $\text{V}$ );  $R_g$  为气体常数;  $T$  为温度 ( $\text{K}$ ); 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流量密度 ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

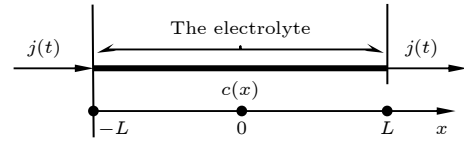


图 1 液相模型

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 Butler-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 (1) 式、(2) 式、(3) 式、(5) 式和 (6) 式, 得

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

由 (8) 式可求解得到  $c(t, L)$  和  $c(t, -L)$ .

将 (3) 式代入 (4) 式, 并对 (4) 式进行积分, 得

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

由 (1) 式和 (3) 式联立, 得

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

将 (7) 式和 (10) 式代入 (9) 式中, 有

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

由 (11) 式可知,  $\phi(t, L)$  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 (8) 式中, 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 (8) 式方法的一般性. 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:

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

式中,  $j_{\text{const}}$  为液相两侧界面通量密度 ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

对 (12) 式进行拉普拉斯变换, 得

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

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

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

则液相两侧浓度的拉普拉斯变换为

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

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

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 (16) 式进行拉普拉斯逆变换, 得  $L$  侧的浓度为

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

由于 (17) 式是一无穷级数, 需要进行简化以方便求解. 令收敛和函数:

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

并令

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

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

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

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 (18) 式的  $f(t)$  存在且是一有

界函数.

因此, (17) 式可重写为

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

令

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

那么, (22) 式可表达为

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

### 2.2.2 动态工况

在动态工况下, (12) 式改写为

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

式中  $j(t)$  为液相两侧端点时变通量密度 ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ). 由 (24) 式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 (27) 式进行分部积分, 得

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

记

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

则 (28) 式可重写为

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

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 (36) 式代入 (33) 式中, 有

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

显然, (30) 式的求解主要在于 (29) 式中  $y(t)$  的求解.

### 2.3 动态工况求解

#### 2.3.1 离散化

(29) 式的  $y(t)$  是动态工况浓度求解 (30) 式的难点. 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) 工况等均均以 1 s 为一个采样点, 因此选取  $dt = 1$  s, 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, (29) 式可改写为

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

而

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

将 (37) 式代入 (30) 式中, 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

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

### 2.3.2 截断

显然 (38) 式的计算量随着  $t$  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

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

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 (38) 式简化得浓度的有限离散卷积算法为:

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

表 1 模型参数\*

Table 1. Model Parameters\*.

参数	值	单位
扩散系数 $D$	$7.5 \times 10^{-11}$	$\text{m}^2/\text{s}$
液相总厚度 $R$	$3.35 \times 10^{-4}$	$\text{m}$
初始浓度 $c_0$	2000	$\text{mol}/\text{m}^3$
1 C 放电时液相两侧界面通量 $j_{1C}$	$1.74 \times 10^{-4}$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

\*ComSol

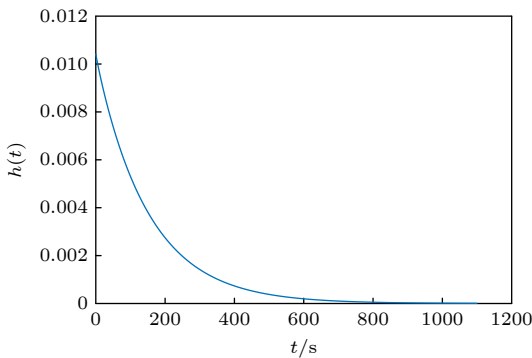


图 2  $h(t)$  函数曲线

Fig. 2. The curve of  $h(t)$ .

## 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 3 C, 为此, 采用 6 种工况, 包括 0.25 C, 1 C 和 3 C 三种恒流放电工况和以最高倍率为 3 C 的 NEDC, WLTC, DST 三种动态工况, 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 列示了模型参数. 电脑配置为 AMD Ryzen 5 4500 U, 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  $e_T$  (tolerance error) 设置为  $1 \times 10^{-5}$ . 若无特殊说明, Comsol 软件的实验结果均在  $e_T = 1 \times 10^{-5}$  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 squared 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.

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

$$\text{RMAE} = \frac{1}{c_0} \max_i |u_i - v_i|, \tag{42}$$

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 (24) 式. 图 3 分别显示了三个恒流工况 0.25 C, 1 C 和 3 C 的实验结果. 图 3(a)、图 3(c) 和图 3(e) 显示了三种恒流倍率的理论解浓度曲线为 AnaC(0.25), AnaC(1),

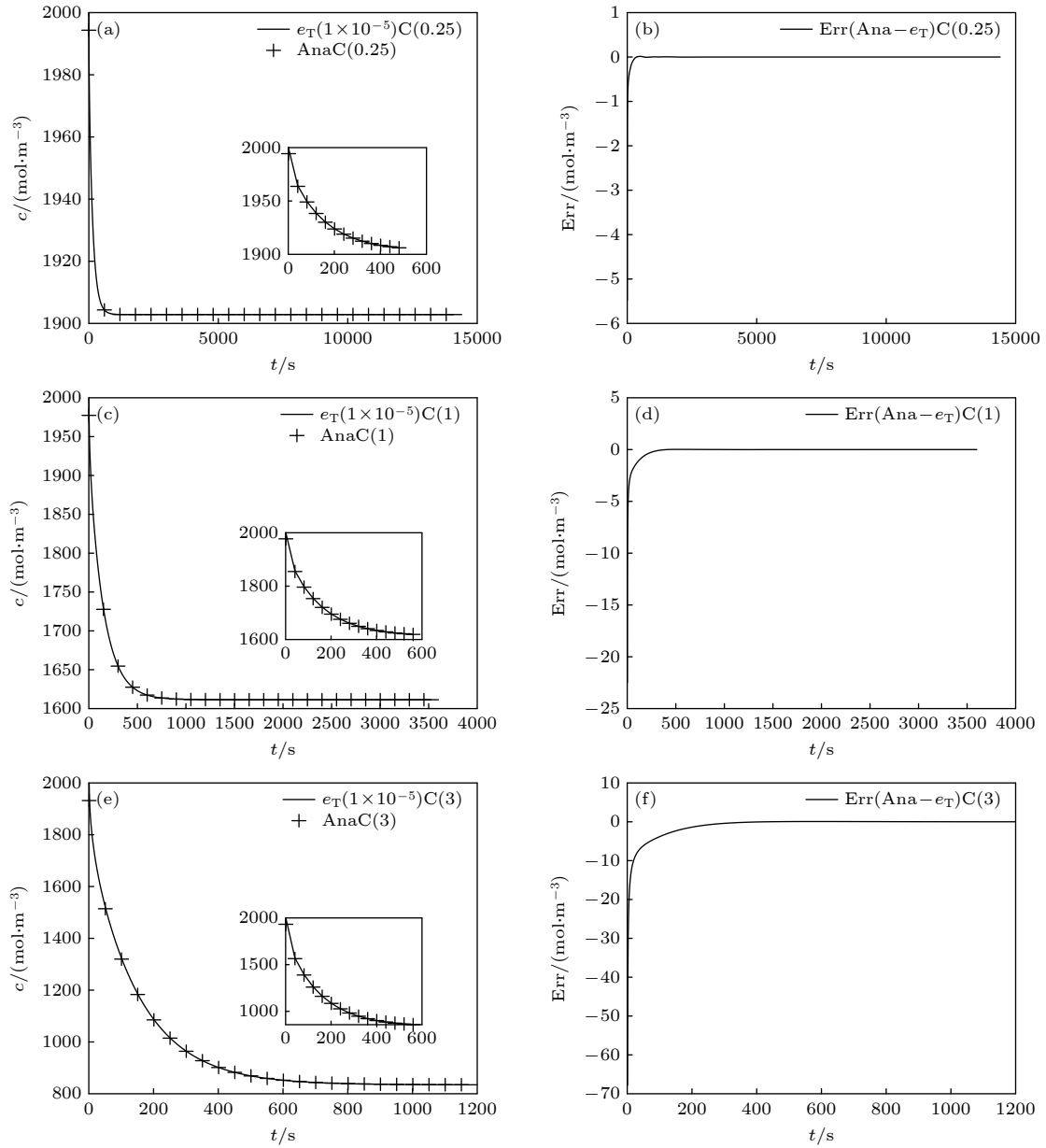


图 3 恒流工况仿真结果 (a) 0.25 C 浓度; (b) 0.25 C 误差; (c) 1.0 C 浓度; (d) 1.0 C 误差; (e) 3.0 C 浓度; (f) 3.0 C 误差

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.

AnaC(3) 及其对应的 Comsol 仿真所得浓度曲线  $e_T(1 \times 10^{-5})C(0.25)$ ,  $e_T(1 \times 10^{-5})C(1)$  和  $e_T(1 \times 10^{-5})C(3)$ , 它们高度吻合.

由图 3(b)、图 3(d) 和图 3(f) 可知, 三种倍率的最大误差依次为  $-5.5 \text{ mol/m}^3$ ,  $-22.5 \text{ mol/m}^3$  和  $-67.8 \text{ mol/m}^3$ , 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 (24) 式中  $g(t)$  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 (40) 式计算得到. 本节将在 DST, NEDC 和 WLTC 三种工况, 并分别将 (40) 式的  $N_0$  值选取为 200, 600, 1000 和  $\infty$  (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、图 5 和图 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.

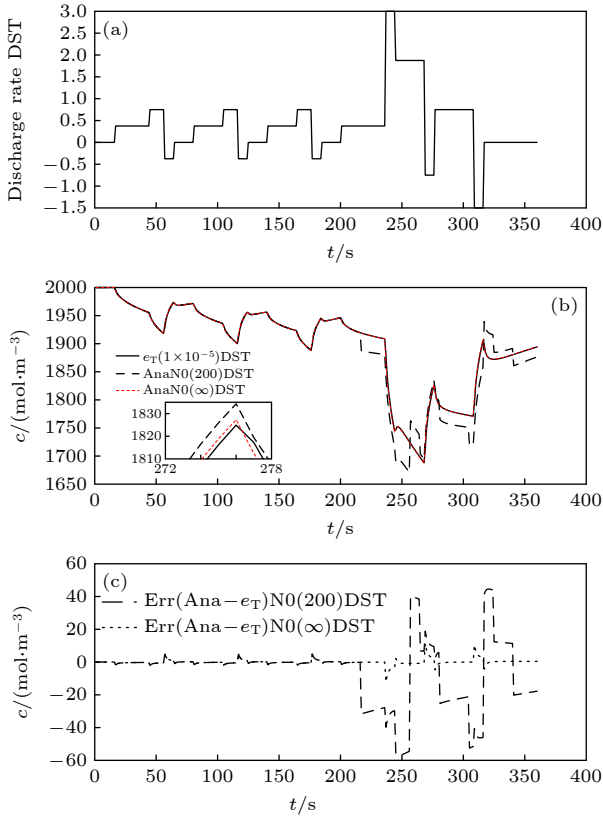


图 4 DST 工况仿真结果 (a) 放电倍率; (b) 浓度; (c) 误差  
Fig. 4. Simulation results for the DST profile: (a) Profile; (b) concentration; (c) error.

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  $e_T(1 \times 10^{-5})$  DST,  $e_T(1 \times 10^{-5})$  NEDC,  $e_T(1 \times 10^{-5})$  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  $\text{Err}(\text{Ana}-e_T)N_0(200)\text{DST}$ ,  $\text{Err}(\text{Ana}-e_T)N_0(200)\text{NEDC}$  和  $\text{Err}(\text{Ana}-e_T)N_0(200)\text{WLTC}$  比在  $N_0 = \infty$  时的误差曲线波动要剧烈得多, 说明  $h(t)$  在  $T = 200$  s 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  $e_T(1 \times 10^{-5})$  DST,  $e_T(1 \times 10^{-5})$  NEDC 和  $e_T(1 \times 10^{-5})$  WLTC 相比, 所提方法在  $N_0 = 200$  时的浓度曲线与 Comsol 仿真结果  $e_T(1 \times 10^{-5})$  DST,  $e_T(1 \times 10^{-5})$  NEDC,

$e_T(1 \times 10^{-5})$ 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 (38) 式截断为 (40) 式所忽略的项:

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

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) 式很小, 从而解析解误差与没截断时差别不大且十分小.

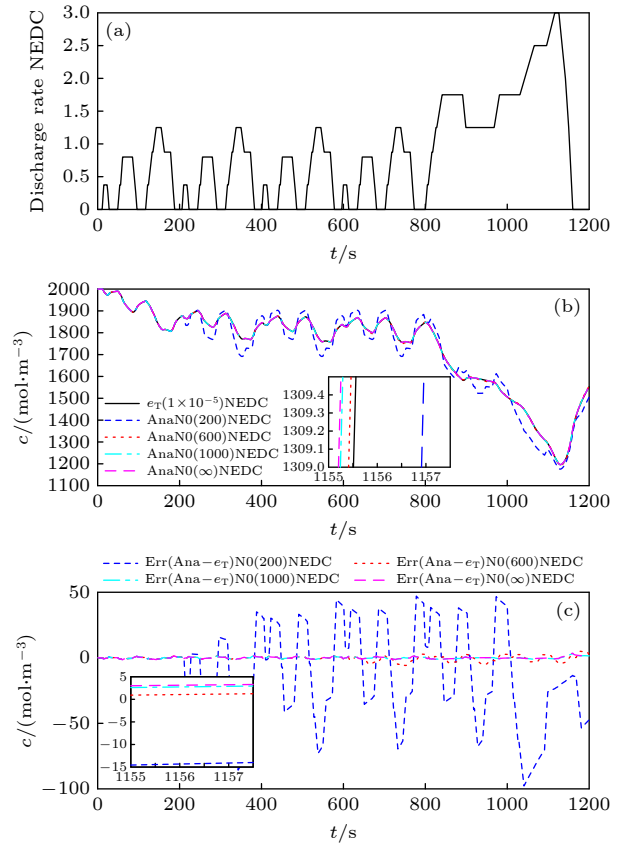


图 5 NEDC 工况仿真结果 (a) 放电倍率; (b) 浓度; (c) 误差  
Fig. 5. Simulation results for the NEDC profile: (a) Profile; (b) concentration; (c) error.

表 2 列出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%.

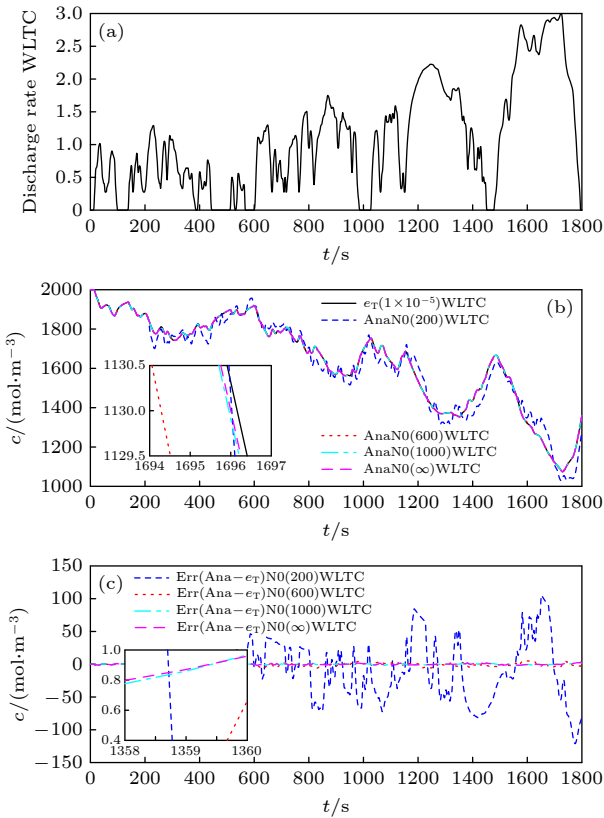


图6 WLTC工况仿真结果 (a) 放电倍率; (b) 浓度; (c) 误差  
Fig. 6. Simulation results for the WLTC profile: (a) Profile, (b) concentration, (c) error.

表2 动态工况误差

Table 2. Errors under dynamic profiles.

参数	RRMSE(%)	RMAE(%)
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

相比于其他工况, 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%.

### 3.3 计算效率分析

以 WLTC 工况为例, 比较 Comsol 容许误差设置为  $e_T = 1 \times 10^{-3}$ , 以及所提算法在  $N_0 = 200, 600, 1000$  和  $\infty$  共 5 组实验, 并将 Comsol 容许误差设置为  $e_T = 1 \times 10^{-5}$  的浓度作为参考值. 同时, 将  $e_T = 1 \times 10^{-5}$  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  $e_T = 1 \times 10^{-5}$  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  $e_T(1 \times 10^{-5})$  时, WLTC 工况的 Comsol 求解时间为 5.18 s.

表 3 列出了 5 组实验的误差 RRMSE(%) 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 (40) 式的计算规律相符合. 在 (40) 式中, 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  $e_T(1 \times 10^{-3})$ 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.

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	RRMSE(%)	RT(%)
$e_T(1 \times 10^{-3})$ 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

## 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  $e_T = 1 \times 10^{-5}$  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  $N_\theta$  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 *J. Power Sources* **226** 272
- [3] Khumprom P, Yodo N 2019 *Energies* **12** 660
- [4] Richardson R R, Birkel C R, Osborne M A, Howey D A 2019 *IEEE Trans. Ind. Inf.* **15** 127
- [5] Shen S, Sadoughi M, Chen X, Hong M, Hu C 2019 *J. Energy Storage* **25** 100817
- [6] Zhao L, Wang Y P, Cheng J H 2019 *Appl. Sci.* **9** 1890
- [7] Lai X, Zheng Y, Sun T 2018 *Electrochim. Acta* **259** 566
- [8] Hu X, Li S, Peng H 2012 *J. Power Sources* **198** 359
- [9] Cheng X M, Yao L G, Pecht M 2017 *J. Zhejiang Univ. -Sci. A* **18** 256
- [10] Li T, Cheng X M, Hu C H 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 138801 (in Chinese) [李涛, 程夕明, 胡晨华 2021 物理学报 **70** 138801]
- [11] Chaturvedi N A, Klein R, Christensen J, Ahmed J, Kojic A 2010 *IEEE Control Syst. Mag.* **30** 49
- [12] Gu R, Malysz P, Yang H, Emadi A 2016 *IEEE Trans. Transp. Electrification* **2** 417
- [13] Meng J H, Luo G Z, Ricco M, Swierczynski M, Stroe D I, Teodorescu R 2018 *Appl. Sci.* **8** 659
- [14] Han X, Ouyang M, Lu L, Li J 2015 *J. Power Sources* **278** 802
- [15] Mehta R, Gupta A 2021 *Electrochim. Acta* **389** 138623
- [16] Xie Y, Cheng X 2021 *Electrochim. Acta* **399** 139391
- [17] Guduru A, Northrop P W C, Jain S, Crothers A C, Marchant T R, Subramanian V R 2012 *J. Appl. Electrochem.* **42** 189
- [18] Yuan S, Jiang L, Yin C, Wu H, Zhang X 2017 *J. Power Sources* **352** 245
- [19] Tanim T R, Rahn C D, Wang C Y 2014 *American Control Conference (ACC)* Portland, OR, December 4–6, 2014 pp141–146
- [20] Khaleghi Rahimian S, Rayman S, White R E 2013 *J. Power Sources* **224** 180
- [21] Luo W, Lyu C, Wang L, Zhang L 2013 *Microelectron. Reliab.* **53** 797

# A new method to solve electrolyte diffusion equations for single particle model of lithium-ion batteries<sup>\*</sup>

Xie Yi-Zhan    Cheng Xi-Ming<sup>†</sup>

(*National Engineering Laboratory for Electric Vehicles, School of Mechanical Engineering,  
Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

( Received 1 September 2021; revised manuscript received 20 October 2021 )

## Abstract

It is one of basic tasks to solve the electrochemical model of lithium-ion batteries for obtaining the lithium-ion concentration in the electrolyte. In order to balance the computational efficiency and electrolyte dynamic property, it is assumed that reactions occur only at interfaces between the collector 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 the dynamic profiles, the infinite series solution is simplified into an infinite discrete convolution of both the input and the sum function. The sum function is truncated by its characteristic of monotonic decay approaching to zero over time, thus obtaining 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 the computation burden of the electrochemical model applied to a real-time battery management system.

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

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

**DOI:** [10.7498/aps.71.20211619](https://doi.org/10.7498/aps.71.20211619)

---

<sup>\*</sup> 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).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [cxm2004@bit.edu.cn](mailto:cxm2004@bit.edu.cn)