

**包含液相扩散方程简化的锂离子电池电化学模型**

刘征宇 杨昆 魏自红 姚利阳

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

Liu Zheng-Yu Yang Kun Wei Zi-Hong Yao Li-Yang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 098801 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190159

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190159>

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**

基于电化学模型的锂离子电池多尺度建模及其简化方法

Multi-scale modeling and its simplification method of Li-ion battery based on electrochemical model

物理学报. 2017, 66(23): 238801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.238801>

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>

基于单粒子模型与偏微分方程的锂离子电池建模与故障监测

Modeling and failure monitor of Li-ion battery based on single particle model and partial difference equations

物理学报. 2015, 64(10): 108202 <https://doi.org/10.7498/aps.64.108202>

锂离子动力电池高倍率充放电过程中弛豫行为的仿真

Relaxation behavior simulation of power lithium-ion battery in high-rate charging-discharging process

物理学报. 2016, 65(5): 058201 <https://doi.org/10.7498/aps.65.058201>

集流体塑性变形对锂离子电池双层电极中锂扩散和应力的影响

Effects of plastic deformation in current collector on lithium diffusion and stress in bilayer lithium-ion battery electrode

物理学报. 2018, 67(14): 140201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180148>

基于动态参数响应模型的动力锂离子电池循环容量衰减研究

Cyclic capacity fading of the power lithium ion battery based on a numerical modelling with dynamic responses

物理学报. 2017, 66(11): 118202 <https://doi.org/10.7498/aps.66.118202>

## 包含液相扩散方程简化的锂离子电池电化学模型\*

刘征宇<sup>1)2)</sup> 杨昆<sup>1)†</sup> 魏自红<sup>1)</sup> 姚利阳<sup>1)</sup>

1) (合肥工业大学机械工程学院, 合肥 230009)

2) (工业安全与应急技术安徽省重点实验室, 合肥 230009)

(2019年1月27日收到; 2019年3月3日收到修改稿)

锂离子电池的电化学模型对于电池特性分析和电池管理具有重要意义, 但是准二维 (P2D) 模型复杂度太高, 为了在保证模型精度的基础上尽量降低复杂度, 本文提出了一种包含液相简化的 P2D (LSP2D) 模型, 该模型首先基于电化学平均动力学将电池端电压简化成为仅耦合固相  $\text{Li}^+$  浓度  $c_s$  和液相  $\text{Li}^+$  浓度  $c_e$  的方程, 然后进一步对表达  $c_s$  和  $c_e$  演化规律的偏微分方程进行抛物线近似化简, 使得最终的模型由多项式组成. COMSOL 仿真表明在放电倍率为 1C 时该模型与单粒子 (SP) 模型的估算精度和速度相当, 但在放电倍率为 3C 时, 该模型的估算时间比 P2D 模型减少了 99.73%, 与 SP 模型相当, 估算精度相比 SP 模型有大幅度提升.

**关键词:** 电化学模型, 电池管理系统, 液相扩散方程, 抛物线近似

**PACS:** 88.85.Hj, 82.47.Aa, 82.80.Fk, 95.75.-z

**DOI:** 10.7498/aps.68.20190159

## 1 引言

锂离子电池由于具有良好的电化学稳定性、较大的能量密度、较长的电池寿命和无需维护等特点被广泛用于电动汽车以及各种储能设备中<sup>[1]</sup>. 锂离子电池模型对于提升能量利用效率和保障使用安全具有重要意义. 锂电池模型可按建模方法分为两大类, 即经验模型和电化学模型<sup>[2,3]</sup>. 经验模型是依据样本数据和系统辨识方法所获取的电池动力学替代模型, 其优点是复杂度可控和建模代价低, 缺点是模型参数的物理化学意义不明显且鲁棒性较差<sup>[4,5]</sup>; 电化学模型是通过机理分析方法所获取的电池动力学特性的数学表达, 其优点是模型精度高且可深层次揭示电池特性演化机制, 缺点是模型复杂度高, 不利于其工程化应用.

目前, 经验模型被广泛应用于各类电池管理系统中, 以满足实时性要求高但精度要求不严苛的应

用场景需求, 但由于电池特性的高度非线性, 使得经验模型的外延性不强, 导致其无法描述电池老化的衰变机理, 因而在电池故障诊断与维护、废旧电池的梯次利用等场合的应用中显得力不从心<sup>[6,7]</sup>. 为解决经验模型的上述缺陷, 对电化学模型进行简化已经成为当前研究的热点. 基本思路是增加前置假设条件, 近似模型的数学表达式, 降低计算复杂度, 从而在精度损失可容忍的前提下匹配实时性要求, 以期提高实用性. 目前应用最广的电化学模型是由 Doyle 等<sup>[8]</sup> 开发的准二维 (pseudo-two-dimensions, P2D) 模型, P2D 模型具有很高的精度, 但是由于是由复杂的耦合非线性偏微分方程组成的, 导致标准的 P2D 模型在实际中很难直接应用. 为了简化标准的 P2D 模型, 很多简化模型已经被提出, 其中最流行的是单粒子 (single particle, SP) 模型<sup>[9,10]</sup> 和抛物线近似 (parabolic profile approximation, PPA) 模型<sup>[11]</sup>. SP 模型主要基于两个假设: 1) 假设电解质中  $\text{Li}^+$  浓度和电位保持不变;

\* 安徽省自然科学基金 (批准号: 1808085MF200) 和工业和信息化部民用飞机专项科研项目 (批准号: MJ-2017-D-26) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 568925173@qq.com

2) 假设正负极中只有单个活性颗粒. SP 模型认为电池在充放电过程中锂离子从一个电极瞬间转移到另一个电极, 锂离子在电解质中的动力学分析完全被忽略, 同时 SP 模型用平均转移电流密度代替局部体积转移电流密度进行方程的化简. 尽管 SP 模型的计算时间与等效电路模型相当, 但 SP 模型仅对较低放电倍率 ( $\leq 1C$ ) 有效<sup>[10,12]</sup>. PPA 模型通过使用多项式函数近似表达电极颗粒内的  $\text{Li}^+$  浓度来达到化简固相扩散方程的目的, 电极颗粒内的  $\text{Li}^+$  浓度变化规律是非常接近抛物线的, 所以 PPA 模型对固相  $\text{Li}^+$  浓度的简化精度比 SP 模型高. PPA 模型沿着电极颗粒半径  $r$  的方向简化了 P2D 模型, 虽然计算速度有所加快, 但是沿着电池的  $x$  方向还有大量的耦合非线性偏微分方程需要计算<sup>[13]</sup>, 不满足实际应用的条件.

综上, 本文提出了包含液相简化的准二维 (liquid simplified pseudo-two-dimensions, LSP2D) 模型, 首先基于电化学平均动力学对锂离子电池液相电势  $\phi_e$  进行化简, 将电池的端电压表示成只耦合固相浓度  $c_s$  和液相浓度  $c_e$  的方程, 降低了方程的耦合度. 之后再用固相表面浓度  $c_{s,e}(t)$  以及固相体积平均浓度  $\bar{c}_s(t)$  来表示电池的固相浓度  $c_s$ , 用抛物线方程结合锂离子电池的边界条件化简液相浓度  $c_e$ . 化简之后的模型不含有偏微分方程, 且化简过程是基于边界条件的, 所以该模型能够在保证精度的前提下大幅度降低模型的复杂度, 对于将电化学模型用于电池管理系统 (battery management system, BMS) 研究具有重要的意义.

## 2 P2D 模型

在恒流等温的前提下, 模型输入为负载电流, 输出为端电压. 图 1 显示了简化的锂离子电池的结构, 包含三个部分: 具有球形石墨颗粒的阳极、多孔隔膜和具有球形活性颗粒的阴极. 多孔隔膜只允许  $\text{Li}^+$  通过, 正负极的表面分别接铝箔和铜箔集电极.

标准的 P2D 模型由以下六部分组成<sup>[10,14]</sup>.

### 1) 固相扩散方程

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

其中  $D_s$  代表固相浓度扩散系数,  $r$  代表活性颗粒的有效半径  $0 \leq r \leq R_s$  ( $R_s$  代表活性材料颗粒半径).

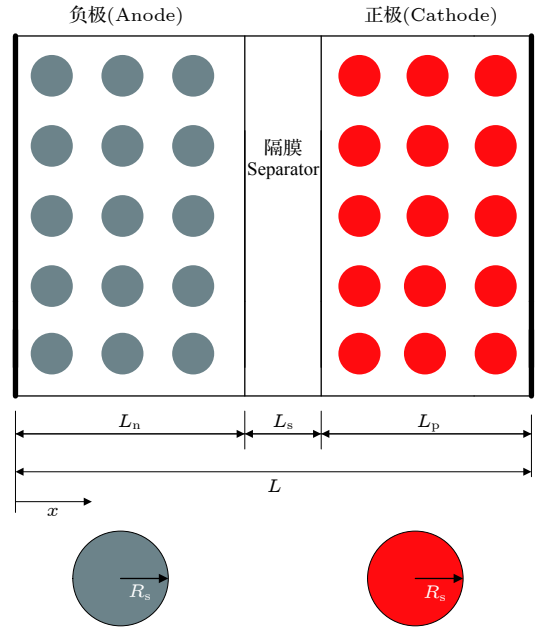


图 1 锂离子电池示意图

Fig. 1. Lithium ion battery schematic.

### 2) 液相扩散方程

$$\varepsilon_e \frac{\partial c_e}{\partial t} = D_e^{\text{eff}} \frac{\partial^2 c_e}{\partial x^2} + \frac{1-t_+^0}{F} j^{\text{Li}}, \quad (2)$$

其中  $\varepsilon_e$  代表不同区域的液相体积分数, 液相浓度有效扩散系数  $D_e^{\text{eff}} = D_e \varepsilon_e^{\text{Brug}}$  ( $D_e$  代表液相浓度扩散系数, Brug 代表锂电池不同区域的 Bruggman 系数),  $t_+^0$  代表  $\text{Li}^+$  迁移数量.

### 3) 固相电势方程

$$\sigma^{\text{eff}} \frac{\partial^2 \phi_s}{\partial x^2} = j^{\text{Li}}, \quad (3)$$

其中固相有效电导率  $\sigma^{\text{eff}} = \sigma \varepsilon_s^{\text{Brug}}$  ( $\sigma$  表示固相电导率,  $\varepsilon_s$  表示不同区域的固相体积分数).

### 4) 液相电势方程

$$k^{\text{eff}} \frac{\partial^2 \phi_e}{\partial x^2} + \frac{k_d^{\text{eff}}}{c_{e,0}} \frac{\partial^2 c_e}{\partial x^2} + j^{\text{Li}} = 0, \quad (4)$$

其中电解液有效电导率  $k^{\text{eff}} = k \varepsilon_e^{\text{Brug}}$  ( $k$  表示电解液电导率);  $k_d^{\text{eff}}$  代表有效扩散传导性,

$$k_d^{\text{eff}} = \frac{2RTk^{\text{eff}}}{F} (t_+^0 - 1) \left( 1 + \frac{d \ln f_{\pm}}{d \ln c_e} \right). \quad (5)$$

### 5) Butler-Volmer 动力学方程

锂离子电池的局部体积转移电流密度  $j^{\text{Li}}$  可以表示为:

$$j^{\text{Li}} = a_s i_0 \left[ \exp \left( \frac{\alpha_a F \eta}{RT} \right) - \exp \left( -\frac{\alpha_c F \eta}{RT} \right) \right], \quad (6)$$

其中  $\eta$  表示表面过电位,

$$\eta = \phi_s - \phi_e - U - \frac{R_{SEI}}{a_s} j_n^{Li}; \quad (7)$$

$i_0$  表示交换电流密度, 大小取决于固体颗粒表面浓度  $c_{s,e}$  和电解质浓度  $c_e$ ,

$$i_0(x, t) = k(T) c_e^{\alpha_a} (c_{s,max} - c_{s,e})^{\alpha_a} c_{s,e}^{\alpha_c}. \quad (8)$$

6) 电池的端电压

$$V(t) = \phi_s(L, t) - \phi_s(0, t). \quad (9)$$

### 3 P2D 模型的简化

对于标准的 P2D 模型, 锂离子电池端电压的求解公式耦合了  $c_s$ ,  $c_e$  和  $\phi_e$  三个参数 [15], 由 (4) 和

(6) 式可知  $\phi_e$  由  $c_s$  和  $c_e$  表示, 所以首先将模型的端电压方程简化成为只耦合  $c_s$  和  $c_e$  两个参数的方程 [16], Subramanian 等 [11] 基于体积平均方程和抛物线近似方程来简化固相浓度, 仿真结果表明该简化方法具有较高的精度. 本文前期的 COMSOL 仿真表明锂离子电池的液相浓度曲线与抛物线十分类似, 在这个前提下, 用抛物线方程对锂离子电池的正极、隔膜和负极的液相锂离子浓度进行化简, 使得  $c_s$  和  $c_e$  的计算量大幅度减小. LSP2D 模型只包含电池端电压求解公式和经过抛物线近似化简的 (1) 和 (2) 式, 而不再有偏微分方程. 图 2 是 LSP2D 模型的简化示意图.

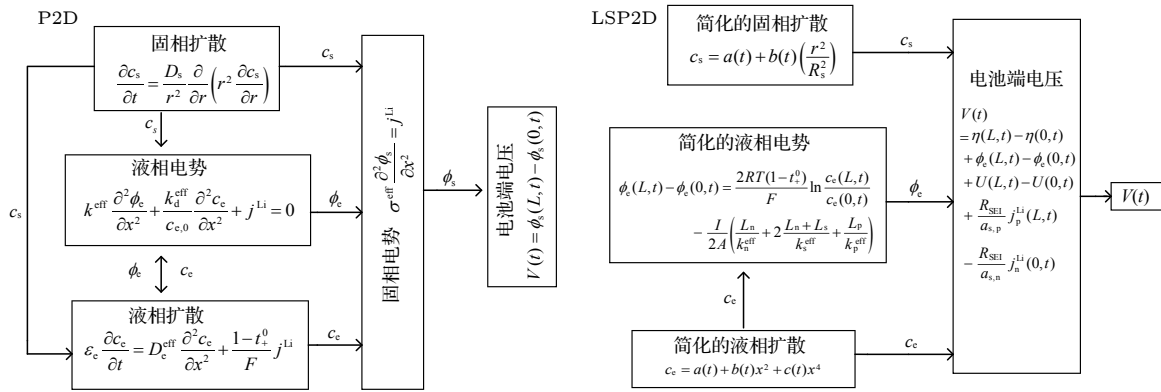


图 2 LSP2D 模型简化示意图

Fig. 2. Simplified schematic diagram of the LSP2D model.

#### 3.1 电池端电压的计算

由 (7) 及 (9) 式可以推导出电池的端电压为

$$\begin{aligned} V(t) &= \eta(L, t) - \eta(0, t) + \phi_e(L, t) \\ &\quad - \phi_e(0, t) + U(L, t) - U(0, t) \\ &\quad + \frac{R_{SEI}}{a_{s,p}} j_p^{Li}(L, t) - \frac{R_{SEI}}{a_{s,n}} j_n^{Li}(0, t). \end{aligned} \quad (10)$$

负极、正极的平均电流密度可以表示为

$$\overline{j_n^{Li}} L_n = \frac{I}{A} \Rightarrow \overline{j_n^{Li}} = \frac{I}{AL_n}, \quad (11)$$

$$\overline{j_p^{Li}} L_p = -\frac{I}{A} \Rightarrow \overline{j_p^{Li}} = -\frac{I}{AL_p}. \quad (12)$$

对于同一电极 (正极或负极) 中的反应, 可以近似认为  $\alpha_a = \alpha_c = 0.5$ . 假设在任一时刻,  $Li^+$  的电流密度为常数, 那么就可以用  $\overline{j_n^{Li}}$  和  $\overline{j_p^{Li}}$  代替  $j_n^{Li}$  和  $j_p^{Li}$  代入 (6) 式中得到

$$\begin{aligned} \overline{j_n^{Li}} &= \frac{I}{AL_n} = a_{s,n} i_{0,n} \left[ \exp\left(\frac{0.5F\overline{\eta}_n}{RT}\right) \right. \\ &\quad \left. - \exp\left(-\frac{0.5F\overline{\eta}_n}{RT}\right) \right], \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \overline{j_p^{Li}} &= \frac{I}{AL_p} = a_{s,p} i_{0,p} \left[ \exp\left(\frac{0.5F\overline{\eta}_p}{RT}\right) \right. \\ &\quad \left. - \exp\left(-\frac{0.5F\overline{\eta}_p}{RT}\right) \right]. \end{aligned} \quad (14)$$

由 (13) 和 (14) 式得到正负极的表面过电位可以表示为 [17]

$$\overline{\eta}_n = \frac{2RT}{F} \ln(\xi_n + (\xi_n + 1)^{1/2}), \quad (15)$$

$$\overline{\eta}_p = \frac{2RT}{F} \ln(\xi_p + (\xi_p + 1)^{1/2}), \quad (16)$$

其中

$$\xi_n = \frac{I}{2a_{s,n} i_{0,n} AL_n}, \quad (17)$$

$$\xi_p = \frac{I}{2a_{s,p}i_{0,p}AL_p}. \quad (18)$$

通过对 (4) 式分析求解可以推导出电解质电势<sup>[18]</sup>为

$$\begin{aligned} & \phi_e(L, t) - \phi_e(0, t) \\ &= \frac{2RT(1-t_+^0)}{F} \ln \frac{c_e(L, t)}{c_e(0, t)} \\ & - \frac{I}{2A} \left( \frac{L_n}{k_n^{\text{eff}}} + 2\frac{L_n + L_s}{k_s^{\text{eff}}} + \frac{L_p}{k_p^{\text{eff}}} \right). \end{aligned} \quad (19)$$

综合 (10), (15), (16) 和 (19) 式可得到端电压为

$$\begin{aligned} V(t) = & \frac{2RT}{F} \ln \left( \frac{\xi_p + (\xi_p + 1)^{1/2}}{\xi_n + (\xi_n + 1)^{1/2}} \right) + \frac{2RT(1-t_+^0)}{F} \\ & \times \ln \frac{c_e(L, t)}{c_e(0, t)} - \frac{I}{2A} \left( \frac{L_n}{k_n^{\text{eff}}} + 2\frac{L_n + L_s}{k_s^{\text{eff}}} + \frac{L_p}{k_p^{\text{eff}}} \right) \\ & + U(L, t) - U(0, t) - \frac{R_{\text{SEI}}}{a_{s,p}} \frac{I}{AL_p} - \frac{R_{\text{SEI}}}{a_{s,n}} \frac{I}{AL_n}. \end{aligned} \quad (20)$$

通过化简, 耦合了  $c_s, c_e$  和  $\phi_e$  的电池端电压求解方程化简成了耦合  $c_s$  和  $c_e$  的 (20) 式, P2D 模型化简成为包含 (1), (2) 和 (20) 式的电化学系统. 想要求解 (20) 式必须先用 (1) 和 (2) 式求出固相  $\text{Li}^+$  浓度和液相  $\text{Li}^+$  浓度, 但是 (1) 和 (2) 式是偏微分方程, 求解过程相对比较复杂, 必须进一步化简.

### 3.2 固相 $\text{Li}^+$ 浓度的简化

假设粒子内的浓度分布为抛物线<sup>[11, 19]</sup>

$$c_s(r, t) = a(t) + b(t) \left( \frac{r^2}{R_s^2} \right). \quad (21)$$

Subramanian 等<sup>[11]</sup> 利用固相表面浓度  $c_{s,e}(t)$  以及固相体积平均浓度  $\bar{c}_s(t)$  来表示  $c_s(r, t)$ :

$$\begin{aligned} c_s(r, t) = & -\frac{3}{2}c_{s,e}(t) + \frac{5}{2}\bar{c}_s(t) \\ & + \left( -\frac{5}{2}\bar{c}_s(t) + \frac{5}{2}c_{s,e}(t) \right) \frac{r^2}{R_s^2}, \end{aligned} \quad (22)$$

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

$$\frac{d\bar{c}_s(t)}{dt} + 3\frac{j^{\text{Li}}}{a_sFR_s} = 0, \quad (23)$$

$$\frac{D_s}{R_s} (c_{s,e}(t) - \bar{c}_s(t)) = -\frac{j^{\text{Li}}}{5a_sF}. \quad (24)$$

至此, 描述固相扩散的偏微分方程 (1) 就化简成为 (22)—(24) 式.

### 3.3 液相 $\text{Li}^+$ 浓度的简化

由于不同区域的  $\varepsilon_e, D_e$  不同, 液相扩散方程 (2) 又可以表示为

$$\varepsilon_{e,n} \frac{\partial c_{e,n}}{\partial t} = D_{e,n}^{\text{eff}} \frac{\partial^2 c_{e,n}}{\partial x^2} + \frac{1-t_+^0}{F} j_n^{\text{Li}} \quad (\text{负极}), \quad (25)$$

$$\varepsilon_{e,s} \frac{\partial c_{e,s}}{\partial t} = D_{e,s}^{\text{eff}} \frac{\partial^2 c_{e,s}}{\partial x^2} \quad (\text{隔膜}), \quad (26)$$

$$\varepsilon_{e,p} \frac{\partial c_{e,p}}{\partial t} = D_{e,p}^{\text{eff}} \frac{\partial^2 c_{e,p}}{\partial x^2} + \frac{1-t_+^0}{F} j_p^{\text{Li}} \quad (\text{正极}). \quad (27)$$

首先, 引入下述无量纲变量, 令

$$\begin{cases} x_n = \frac{x}{L_n}, & x \in (0, L_n), \\ x_s = \frac{x - L_n}{L_s}, & x \in [L_n, L_n + L_s), \\ c_e^1 = \frac{c_e}{c_{e,0}}, & \tau = \frac{D_e t}{L^2}, \\ x_p = \frac{x - L_n - L_s}{L_p}, & x \in [L_n + L_s, L). \end{cases} \quad (28)$$

(25), (26) 和 (27) 式可改写为

$$\frac{D_e c_{e,0}}{L^2} \frac{\partial c_{e,n}^1}{\partial \tau} = \frac{D_{e,n}^{\text{eff}}}{L_n^2} \frac{c_{e,0}}{\varepsilon_{e,n}} \frac{\partial^2 c_{e,n}^1}{\partial x_n^2} + \frac{1-t_+^0}{F \varepsilon_{e,n}} j_n^{\text{Li}} \quad (\text{负极}), \quad (29)$$

$$\frac{D_e c_{e,0}}{L^2} \frac{\partial c_{e,n}^1}{\partial \tau} = \frac{D_{e,s}^{\text{eff}}}{L_s^2} \frac{c_{e,0}}{\varepsilon_{e,s}} \frac{\partial^2 c_{e,s}^1}{\partial x^2} \quad (\text{隔膜}), \quad (30)$$

$$\frac{D_e c_{e,0}}{L^2} \frac{\partial c_{e,p}^1}{\partial \tau} = \frac{D_{e,p}^{\text{eff}}}{L_p^2} \frac{c_{e,0}}{\varepsilon_{e,p}} \frac{\partial^2 c_{e,p}^1}{\partial x_p^2} + \frac{1-t_+^0}{F \varepsilon_{e,p}} j_p^{\text{Li}} \quad (\text{正极}). \quad (31)$$

在  $\tau = 0$  时,

$$c_{e,n}^1 = c_{e,s}^1 = c_{e,p}^1 = 1. \quad (32)$$

相应的边界条件变为

$$\frac{c_{e,0}}{L_n} \left( \frac{\partial c_{e,n}^1}{\partial x_n} \right)_{x_n=0} = 0, \quad (33)$$

$$\frac{c_{e,0}}{L_p} \left( \frac{\partial c_{e,p}^1}{\partial x_p} \right)_{x_p=0} = 0, \quad (34)$$

$$c_{e,n}^1(1, \tau) = c_{e,s}^1(0, \tau), \quad (35)$$

$$c_{e,s}^1(1, \tau) = c_{e,p}^1(0, \tau), \quad (36)$$

$$\frac{D_{e,n}^{\text{eff}}}{L_n} \left( \frac{\partial c_{e,n}^1}{\partial x_n} \right)_{x_n=1} = \frac{D_{e,s}^{\text{eff}}}{L_s} \left( \frac{\partial c_{e,s}^1}{\partial x_s} \right)_{x_s=0}, \quad (37)$$

$$\frac{D_{e,s}^{\text{eff}}}{L_s} \left( \frac{\partial c_{e,s}^1}{\partial x_s} \right)_{x_s=1} = \frac{D_{e,p}^{\text{eff}}}{L_p} \left( \frac{\partial c_{e,p}^1}{\partial x_p} \right)_{x_p=0}. \quad (38)$$

假设锂离子电池液相  $\text{Li}^+$  浓度可以用抛物线轮廓描述, 以获得相同问题更简单的描述方法, 令

$$\begin{cases} c_{e,n}^1 = a_1(\tau) + b_1(\tau)x_n^2 + c_1(\tau)x_n^4, \\ c_{e,s}^1 = a_2(\tau) + b_2(\tau)x_s^2, \\ c_{e,p}^1 = a_3(\tau) + b_3(\tau)x_p^2 + c_3(\tau)x_p^4. \end{cases} \quad (39)$$

将 (39) 式代入边界控制条件 (33)—(38) 式中可得

$$b_3(\tau) + 2c_3(\tau) = 0, \quad (40)$$

$$a_1(\tau) + b_1(\tau) + c_1(\tau) = a_2(\tau), \quad (41)$$

$$a_2(\tau) + b_2(\tau) = a_3(\tau), \quad (42)$$

$$b_1(\tau) + 2c_1(\tau) = 0, \quad (43)$$

$$b_2(\tau) = 0. \quad (44)$$

体积平均浓度为

$$\begin{aligned} \overline{c_{e,n}^1} &= \int_{x_n=0}^1 (a_1(\tau) + b_1(\tau)x_n^2 + c_1(\tau)x_n^4) dx_n \\ &= a_1(\tau) + \frac{1}{3}b_1(\tau) + \frac{1}{5}c_1(\tau), \end{aligned} \quad (45)$$

$$\overline{c_{e,s}^1} = a_2(\tau) + \frac{1}{3}b_2(\tau), \quad (46)$$

$$\overline{c_{e,p}^1} = a_3(\tau) + \frac{1}{3}b_3(\tau) + \frac{1}{5}c_3(\tau). \quad (47)$$

在 (29)—(31) 式两边同时对  $x$  从 0 到 1 积分:

$$\begin{aligned} &\int_{x_n=0}^1 \left( \frac{D_e c_{e,0}}{L^2} \frac{\partial c_{e,n}^1}{\partial \tau} \right) dx_n \\ &= \int_{x_n=0}^1 \left( \frac{D_{e,n}^{\text{eff}} c_{e,0}}{L_n^2 \varepsilon_{e,n}} \frac{\partial^2 c_{e,n}^1}{\partial x_n^2} \right) dx_n + \frac{1-t_+^0}{F \varepsilon_{e,n}} j_n^{\text{Li}} \\ &\Rightarrow \frac{dc_{e,n}^1}{d\tau} = \frac{(1-t_+^0)j_n^{\text{Li}}}{F \varepsilon_{e,n}} \frac{L^2}{D_e c_{e,0}}, \end{aligned} \quad (48)$$

$$\begin{aligned} &\int_{x_s=0}^1 \left( \frac{D_e c_{e,0}}{L^2} \frac{\partial c_{e,s}^1}{\partial \tau} \right) dx_s \\ &= \int_{x_s=0}^1 \left( \frac{D_{e,s}^{\text{eff}} c_{e,0}}{L_s^2 \varepsilon_{e,s}} \frac{\partial^2 c_{e,s}^1}{\partial x_s^2} \right) dx_s \Rightarrow \frac{dc_{e,s}^1}{d\tau} = 0, \end{aligned} \quad (49)$$

$$\begin{aligned} &\int_{x_p=0}^1 \left( \frac{D_e c_{e,0}}{L^2} \frac{\partial c_{e,p}^1}{\partial \tau} \right) dx_p \\ &= \int_{x_p=0}^1 \left( \frac{D_{e,p}^{\text{eff}} c_{e,0}}{L_p^2 \varepsilon_{e,p}} \frac{\partial c_{e,p}^1}{\partial x_p^2} \right) dx_p + \frac{1-t_+^0}{F \varepsilon_{e,p}} j_p^{\text{Li}} \\ &\Rightarrow \frac{dc_{e,p}^1}{d\tau} = \frac{(1-t_+^0)j_p^{\text{Li}}}{F \varepsilon_{e,p}} \frac{L^2}{D_e c_{e,0}}. \end{aligned} \quad (50)$$

用 (11) 和 (12) 式中的  $\overline{j_n^{\text{Li}}}$  和  $\overline{j_p^{\text{Li}}}$  代替 (48)—(50) 式中的  $j_n^{\text{Li}}$  和  $j_p^{\text{Li}}$  可得

$$\frac{d\overline{c_{e,n}^1}}{d\tau} = \frac{(1-t_+^0)I}{F \varepsilon_{e,n} A L_n} \frac{L^2}{D_e c_{e,0}}, \quad (51)$$

$$\frac{d\overline{c_{e,s}^1}}{d\tau} = 0, \quad (52)$$

$$\frac{d\overline{c_{e,p}^1}}{d\tau} = \frac{-(1-t_+^0)I}{F \varepsilon_{e,p} A L_p} \frac{L^2}{D_e c_{e,0}}. \quad (53)$$

为了方便计算, 这里定义以下无量纲变量:

$$\frac{(1-t_+^0)I}{F \varepsilon_{e,n} A L_n} \frac{L^2}{D_e c_{e,0}} = \alpha, \quad (54)$$

$$\frac{-(1-t_+^0)I}{F \varepsilon_{e,p} A L_p} \frac{L^2}{D_e c_{e,0}} = \beta. \quad (55)$$

结合 (51)—(53) 式和 (32) 式得到

$$\overline{c_{e,n}^1} = \alpha\tau + 1, \quad (56)$$

$$\overline{c_{e,s}^1} = 1, \quad (57)$$

$$\overline{c_{e,p}^1} = \beta\tau + 1. \quad (58)$$

结合 (45)—(47) 式和 (56)—(58) 式可得到

$$a_1(\tau) + \frac{1}{3}b_1(\tau) + \frac{1}{5}c_1(\tau) = \alpha\tau + 1, \quad (59)$$

$$a_2(\tau) + \frac{1}{3}b_2(\tau) = 1, \quad (60)$$

$$a_3(\tau) + \frac{1}{3}b_3(\tau) + \frac{1}{5}c_3(\tau) = \beta\tau + 1. \quad (61)$$

上述方程结合 (40)—(44) 式, 可以求出 (39) 式中的各系数, 参数值见表 1.

表 1 各参数的值

Table 1. Values of parameters.

$a_1$	$b_1$	$c_1$	$a_2$	$b_2$	$a_3$	$b_3$	$c_3$
$\frac{1}{8} + \alpha\tau$	$\frac{15}{4}$	$-\frac{15}{8}$	1	0	1	$\frac{30}{7}\beta\tau$	$-\frac{15}{7}\beta\tau$

至此, 液相  $\text{Li}^+$  浓度表示为

$$\begin{cases} c_{e,n}^1 = \frac{1}{8} + \alpha\tau + \frac{15}{4}x_n^2 - \frac{15}{8}x_n^4, \\ c_{e,s}^1 = 1, \\ c_{e,p}^1 = 1 + \frac{30}{7}(\beta\tau)x_p^2 - \frac{15}{7}(\beta\tau)x_p^4. \end{cases} \quad (62)$$

即液相  $\text{Li}^+$  浓度利用抛物线近似化简成了 (62) 式.

标准的 P2D 模型化简成为 (20) 式、(22)—(24) 式和 (62) 式. 其中 (22)—(24) 式用于求解固相  $\text{Li}^+$  浓度. 化简之后的 LSP2D 模型不再包含偏微分方程.

### 4 模型的对比分析

本文用于锂离子电池实验仿真的参数如表 2 所列 [13, 20], 仿真软件是 Windows 操作系统下的 COMSOL 软件, 设置温度为 25 °C. 由于 PPA 模型的简化程度达不到实际应用的标准, 所以本文以 P2D 模型作为标准, 从准确性和快速性两方面比较 LSP2D 模型和 SP 模型.

表 2 锂离子电池参数表  
Table 2. Parameters lists of Li-ion battery.

Symbol	Anode	Cathode	Separator
$\sigma / S \cdot m^{-1}$	100	100	
$\epsilon_s$	0.49	0.59	
$\epsilon_e$	0.485	0.365	0.724
Brugg	4.0	4.0	4.0
$c_{e,0} / mol \cdot m^{-3}$	1000	1000	1000
$c_{s,0} / mol \cdot m^{-3}$	916.65	48977.25	
$c_{s,max} / mol \cdot m^{-3}$	30555	51555	
$A / m^2$	$6.03 \times 10^{-4}$	$5.31 \times 10^{-4}$	
$D_e / m^2 \cdot s^{-1}$	$7.5 \times 10^{-10}$	$7.5 \times 10^{-10}$	$7.5 \times 10^{-10}$
$D_s / m^2 \cdot s^{-1}$	$3.9 \times 10^{-14}$	$1.0 \times 10^{-14}$	
$k / mol \cdot (mol \cdot m^{-3})^{-1.5}$	$4.854 \times 10^{-6}$	$2.252 \times 10^{-6}$	
$R_s / m$	$2 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	
$x / m$	$8.8 \times 10^{-5}$	$8.0 \times 10^{-5}$	$8.0 \times 10^{-5}$
$R_{SEI} / \Omega \cdot m^2$	0.01		
$I / A \cdot m^{-2}$	20		
$\alpha$	0.5	0.5	
$F / C \cdot mol$	96487		
$R / J \cdot mol \cdot K^{-1}$	8.314		
$T / K$	298.15		

在锂离子电池放电末期, 电池的固相浓度和液相浓度会趋于稳定, 选取在放电末期研究锂离子电池的浓度状况. 图 3 显示了 1C 和 3C 的放电倍率下在放电末期 (电压下降到 3 V 以下) 由 LSP2D 模型测得的液相 Li<sup>+</sup>浓度  $c_e$  和 P2D 模型、SP 模型测得的液相 Li<sup>+</sup>浓度  $c_e$  的对比情况. 从图 3 可以看出在放电倍率为 1C 的情况下, 两种模型的液相 Li<sup>+</sup>浓度  $c_e$  误差都不大, 所以可以忽略. 但在放电率为 3C 的情况下, SP 模型估算出的  $c_e$  有很大的误差 ( $\leq 56.5\%$ ), 而 LSP2D 模型的误差较小 ( $\leq 10\%$ ), 因为 SP 模型是直接忽略了  $c_e$  的变化.

图 4 显示的是 P2D 模型、LSP2D 模型以及

SP 模型在放电率为 1C 和 3C 时的放电曲线. 根据图 4 中的信息可以得到放电率为 1C 和 3C 时两种模型估算电池端电压的平均误差, 结果列于表 3 中. 从表 3 可以看出, 在放电率为 1C 时两种模型的精度都比较高, 而在放电率为 3C 时, LSP2D 模型的估算精度较高, 误差  $\leq 1.2\%$ , SP 模型的估算精度较低, 误差约为 12%. 结合图 3 可以发现, 在较高放电率的情况下, SP 模型的误差很大, 所以在实际运用中价值不大, 而本文提出的模型在精度方面有很大的提升.

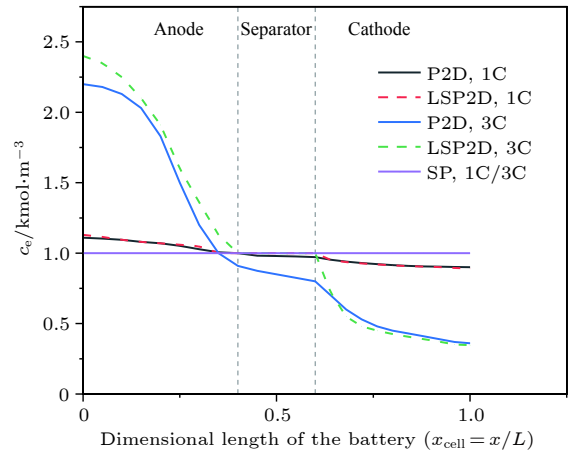


图 3 1C 和 3C 放电率下, SP, LSP2D 和 P2D 模型得到的放电末期液相 Li<sup>+</sup>浓度  $c_e$  比较

Fig. 3. Comparison of liquid phase Li<sup>+</sup> concentration  $c_e$  obtained by SP, LSP2D and P2D model at 1C and 3C discharge rates.

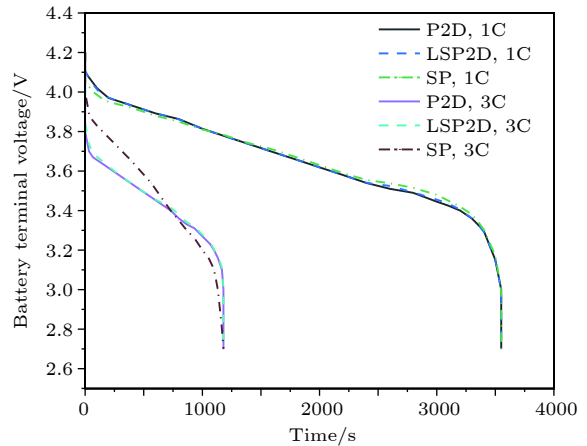


图 4 三种模型在放电率为 1C 和 3C 时的放电曲线

Fig. 4. Discharge curves of three models at 1C and 3C discharge rates.

表 4 记录了使用上述三种模型进行 50 次循环估计所需要的时间, 可知严格的 P2D 计算时间太长, SP 模型的估计速度很快, 但是它的缺陷在前面

已经提到, LSP2D 模型相对于 P2D 模型计算时间减少了 99.73%. 结合前面的模型精度讨论, 可以得出 LSP2D 模型在保证估计精度的同时, 很大程度上减少了计算量使估计时间大大降低, 对于将电化学模型用到实际当中具有非常重要的意义.

表 3 放电率为 1C 和 3C 时三种模型估算电池端电压的平均误差

Table 3. Average error of the battery terminal voltage is estimated by three models when the discharge rate is 1C and 3C.

Model	Average error at discharge rate 1C/V	Average error at discharge rate 3C/V
P2D	0	0
LSP2D	0.0056	0.014
SP	0.0052	0.142

表 4 比较三种模型估算速度

Table 4. Comparison of the estimated speeds of the three models.

Model	Time for 50 cycles/s
P2D	7860
LSP2D	21
SP	12

## 5 结 论

1) 通过对电池的端电压方程进行分析和简化, 将原本高度耦合的包含了  $c_s$ ,  $c_e$  和  $\phi_e$  三个参数的方程简化成耦合程度较低的包含  $c_s$  和  $c_e$  两个参数的方程, 并用多项式方程近似表示沿着电极颗粒方向的  $\text{Li}^+$  浓度来化简  $c_s$ , 通过引入三个无量纲变量化简  $c_e$ . 这样电池的端电压就可以通过几个多项式方程表示出来.

2) 仿真表明, 本文提出的 LSP2D 模型综合了 P2D 模型高精度和 SP 模型高速度的优点, 对于电池管理系统中参数的精准快速估计具有重要意义.

3) 锂离子电池的荷电状态 (SOC) 和健康状

况 (SOH) 的估算一直是 BMS 中的难点, 用现有的模型很难高效且准确地估算锂离子电池的 SOC 和 SOH, 所以下一步的工作主要包括利用 LSP2D 模型结合遗传算法和卡尔曼滤波提出新的 SOC 估算方法.

## 参考文献

- [1] Zou C F, Manzie C, Nešić D 2016 *IEEE Trans. Control Syst. Technol.* **24** 1594
- [2] Seaman A, Dao T S, McPhee J 2014 *J. Power Sources* **256** 410
- [3] Tang S X, Solorio L C, Wang Y, Krstic M 2017 *Automatica* **83** 206
- [4] Pang H 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 058201 (in Chinese) [庞辉 2018 *物理学报* **67** 058201]
- [5] Hu L B, Choi J W, Yang Y, Jeong S, Mantia F L, Cui L F, Cui Y 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **106** 51
- [6] Lindgren J, Asghar I, Lund P D 2016 *Int. J. Energy Res.* **40** 1576
- [7] Bizeray A M, Kim J H, Duncan S R, Howey D A 2018 *IEEE Trans. Control Syst. Technol.*
- [8] Doyle M, Fuller T F, Newman J 1993 *J. Electrochem. Soc.* **140** 1526
- [9] Li J, Lotfi N, Landers R G, Park J 2017 *J. Electrochem. Soc.* **164** A874
- [10] Tanim T R, Rahn C D, Wang C Y 2015 *J. Dyn. Syst. Meas. Contr.* **137** 011005
- [11] Subramanian V R, Diwakar V D, Tapriyal D 2005 *J. Electrochem. Soc.* **152** A2002
- [12] Cheng Y, Li J, Jia M, Tang Y W, Du S L, Ai L H, Yin B H, Ai L 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 210202 (in Chinese) [程昀, 李劫, 贾明, 汤依伟, 杜双龙, 艾立华, 殷宝华, 艾亮 2015 *物理学报* **64** 210202]
- [13] Santhanagopalan S, Guo Q Z, Ramadass P, White R E 2006 *J. Power Sources* **156** 620
- [14] Farag M, Fleckenstein M, Habibi S 2017 *J. Power Sources* **342** 351
- [15] Zheng L F, Zhang L, Zhu J G, Wang G X, Jiang J C 2016 *Appl. Energy* **180** 424
- [16] Pang H 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 238801 (in Chinese) [庞辉 2017 *物理学报* **66** 238801]
- [17] Prada E, Di-Domenico D, Creff Y, Bernard J, Sauvante-Moynot V, Huet F 2012 *J. Electrochem. Soc.* **159** A1508
- [18] Han X B, Ouyang M G, Lu L G, Li J Q 2015 *J. Power Sources* **278** 814
- [19] Dawson-Elli N, Lee S B, Pathak M 2018 *J. Electrochem. Soc.* **165** A1
- [20] Ramadass P, Haran B, Gomadam P M, 2004 *J. Electrochem. Soc.* **151** A196



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

Liu Zheng-Yu<sup>1)2)</sup> Yang Kun<sup>1)†</sup> Wei Zi-Hong<sup>1)</sup> Yao Li-Yang<sup>1)</sup>

1) (*School of Mechanical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China*)

2) (*Key Laboratory of Industrial Safety and Emergency Technology of Anhui Province, Hefei 230009 China*)

( Received 27 January 2019; revised manuscript received 3 March 2019 )

## Abstract

The pseudo-two-dimensional (P2D) model is the most widely used electrochemical model for lithium-ion batteries. Because of the complexity and the difficulty in using the complete P2D model, many simplified P2D models, such as the single particle model (SP model) and the parabolic profile approximation model (PP model), have been proposed. However, the using of the SP model can cause a large amount of precision to lose in its simplified process, while the PP model has a high complexity. In this paper, we propose a liquid phase simplification P2D (LSP2D) model. The using of the LSP2D model has a small precision loss and a relatively low complexity. The LSP2D model is based on the electrochemical average kinetics of the lithium ion battery. We first simplify the terminal voltage into an equation containing only the solid phase concentration  $c_s$  and the liquid phase concentration  $c_e$ . Then we use the partial differential equation to represent the solid phase concentration  $c_s$  and the liquid phase concentration  $c_e$ , and then obtain a final model. The simulation environment is based on COMSOL, and the simulation results show that when the discharge rate is 1C, the estimation accuracy and speed from the LSP2D model are similar to those from the SP model. But when the discharge rate is 3C, the estimation time from the LSP2D model is reduced by 99.73% compared with that from the P2D model, and the estimation accuracy is greatly improved compared with the estimation accuracy from the SP model.

**Keywords:** electrochemical model, battery management system, liquid phase diffusion equation, parabolic approximation

**PACS:** 88.85.Hj, 82.47.Aa, 82.80.Fk, 95.75.-z

**DOI:** [10.7498/aps.68.20190159](https://doi.org/10.7498/aps.68.20190159)

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Anhui Province, China (Grant No. 1808085MF200) and the Ministry of Industry and Information Technology Civil Aircraft Special Scientific Research Project, China (Grant No. MJ-2017-D-26).

† Corresponding author. E-mail: [568925173@qq.com](mailto:568925173@qq.com)