全电池电解液中锂离子浓度空间分布的时频分析

白玉轩¹, 黄秋安^{2,1*}, 王亮², 王娟^{1*}, 张方舟², 赵玉峰², 李喜飞³, 张久俊^{2,3*}

1. 西安建筑科技大学机电工程学院, 陕西省纳米材料与技术重点实验室, 西安 710055;

2. 上海大学可持续能源研究院, 上海 200444;

3. 西安理工大学先进电化学能源研究院, 西安 710048

* E-mail: qiuhan_huang@shu.edu.cn; juanjwang168@gmail.com; Jiujun@shaw.ca

收稿日期: 2021-04-13; 接受日期: 2021-06-11; 网络版发表日期: 2021-10-28

国家自然科学基金(批准号: 22078190, 12002196)、国家重点研发计划(编号: 2020YFB1505802)、陕西省重点研发计划(编号: 2019TSLGY04-01)和西安市清洁能源重点实验室项目(编号: 2019219914SYS014CG036)资助

摘要 高效电池管理系统可提高动力锂离子电池的安全性、运行效率和使用寿命, 但此管理系统需要电解液中 Li^+ 浓度空间分布的准确信息. 一般来讲, Li^+ 浓度空间分布信息的获取要依赖于锂电池物理化学模型及其对应的求解算法. 本文将准二维电化学模型用作锂电池物理化学模型, 该模型可以提供全电池电解液中 Li^+ 浓度空间分布的完整信息. 对于该模型的求解算法, 传统的有限差分法在空间离散化扩散偏微分方程上通常需要花费大量时间, 而本文提出了有限元法与 θ 法相结合的新算法, 在有限元法中引入简单高效的线性基函数, 用于在不同充放电模式下快速计算全电池电解液中 Li^+ 浓度的空间分布. 本文数值计算结果表明: (1) 对于频域, 利用有限元法所得数值解与利用参数变换法所得解析解高度一致; (2) 对于时域, 利用有限元法与 θ 法相结合的方法所得数值解与利用有限差分法所得的数值解也有很好的一致性. 本研究所提出的算法, 为高速准确获取全电池电解液中 Li^+ 浓度空间分布提供了一种新的方法.

关键词 锂离子浓度, 电池, 有限元法, 有限差分法, 参数变化, 时频分析

1 引言

锂离子电池具有自放电率低和比能量密度高等优点, 在电动汽车和便携式电子设备等各种应用中, 已成为实用化的动力电源和储能器件^[1,2]. 随着电动汽车产业化进程的加速, 动力锂离子电池的应用规模必然随之剧增^[3,4], 但对其安全高效运行必然提出更高的要求. 动力锂离子电池安全运行离不开高效的电池管理系统, 例如估计电池的荷电状态以及监测健康状态

等^[5,6]. 为保障锂离子电池的高效安全运行, 需要为电池管理系统提供电解液中 Li^+ 浓度空间分布的准确信息, 而此信息的获取和计算分析将依赖于电池物理化学模型和对应的快速算法.

关于锂电池的模型, Doyle 等人^[7,8]基于多孔电极理论, 采用浓溶液理论开发了锂离子电池的准二维 (P2D) 模型. 该模型可描述锂离子电池中多孔电极、隔膜和集流体中质量输运和电荷传导的反应行为. 随后, Doyle 等人^[9]将 P2D 模型的预测结果与基于 $\text{Li}_x\text{C}_6|\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$

引用格式: 白玉轩, 黄秋安, 王亮, 等. 全电池电解液中锂离子浓度空间分布的时频分析. 中国科学: 技术科学, 2022, 52: 1729–1746

Bai Y X, Huang Q A, Wang L, et al. Time-frequency analysis of the spatial distribution for Li^+ concentration in the electrolyte throughout the full battery (in Chinese). Sci Sin Tech, 2022, 52: 1729–1746, doi: [10.1360/SST-2021-0157](https://doi.org/10.1360/SST-2021-0157)

的锂离子电池的实验数据进行了比较. 他们的仿真结果表明, 对于几种不同的实验电池配置, 仿真与实验之间存在良好的一致性, 从而检验了P2D模型的有效性. Kumaresan等人^[10]将不同倍率下的模拟放电曲线与实验放电曲线进行了比较. 他们的仿真结果与在不同倍率和温度下获得的实验数据吻合良好, 进一步研究证实了P2D方法对锂离子电池建模的准确性.

P2D模型中最核心的变量为电解液中受偏微分扩散方程控制的 Li^+ 浓度, 其解可以由有限元法(FEM)^[11~13]或有限差分法(FDM)^[14]等获得, 而其他近似算法所得计算结果往往可与FEM和FDM所得结果进行比较^[15,16]. 尽管FDM计算精度高, 但其需要大量的时间节点和位置节点, 导致计算效率低下, 并阻碍了FDM的实时应用. Dao等人^[17,18]将电解液中 Li^+ 浓度近似解定义为正弦基函数(也称形函数、试探函数)与未知时间函数的乘积之和, 并使用该简化模型来计算在1C充放电倍率下的电解液中 Li^+ 浓度随时间的演变. 该计算方法耗时仅仅几毫秒, 而且与全阶模型对比, 精度并无明显损失, 但该研究没有具体讨论如何求解离散化状态下的空间模型. Smith等人^[19,20]通过FEM计算 Li^+ 浓度空间分布的留数, 并基于特征值方法降低了模型阶数. 尽管留数分组法可以降低模型阶数, 并且获得良好的空间分辨率, 但并未给出基函数的具体表达式^[19,20].

鉴于在求解电解液中 Li^+ 浓度分布中的上述问题, 本文采用了分离变量法, 用简单高效的线性基函数形式近似逼近电解液中 Li^+ 浓度, 并采用相同的线性基函数使用加权余量法获得了有限元离散化状态下的空间模型, 同时还使用了 θ 法来求解离散化状态下的空间模型, 最后将时频域中的计算结果与全阶机理模型进行了比较, 进一步地完善了有限元法. 研究表明, 与全阶机理模型相比, 本文方法显著减少了计算时间, 同时保持了较高的计算精度.

2 电解液中锂离子浓度分布的基本理论

2.1 锂离子电池的准二维模型

在缺乏可靠的实验数据的情况下, P2D模型的预测经常被用作基准^[15~21]. 时至今日, 该模型仍是最受欢迎的锂离子电池模型. P2D模型控制方程的主要特征是: (1) 电极中的固相 Li 浓度源自球形颗粒的Fick扩

散定律; (2) 电解液和隔膜中的电解液 Li^+ 浓度基于 Li^+ 守恒; (3) 电极中的固相电势是根据Ohm定律推导出来的; (4) 使用Kirchhoff定律和Ohm定律计算电解液和隔膜中的电解液电势; (5) 用Butler-Volmer动力学方程描述电极中 Li^+ 的孔壁通量^[7].

锂离子电池的充放电过程涉及如下步骤: 离子在溶液中迁移、离子在电极表面去溶剂化、离子在电极表面的电荷传递和在电极内部的固相扩散等^[22]. 图1是锂离子电池放电时P2D模型的示意图^[23]. 当电池处于充电状态时, 锂作为负极中的碳化锂(LiC_6)存在. 在放电过程中, LiC_6 分解, 释放出 Li^+ 到电解液中, 而电子通过负极颗粒的固体导电基质到达集流体, 最终流到外部电路中. 电子通过外部电路从负极移动到正极, 而 Li^+ 在电解液中从负极迁移到正极. 电子(流过外部电路)和 Li^+ (通过电解液扩散)在正极颗粒的表面结合在一起, 形成中性 Li 组分, 然后嵌入锂金属氧化物中.

2.2 电解液中锂离子浓度的扩散方程

电解液中扩散问题如图2所示, 电解液中 Li^+ 浓度在一维电池域中的分布描述如下:

$$\frac{\partial(\varepsilon_e c_e(x, t))}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e^{\text{eff}} \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \right) + (1 - t_+^0) a_s j(x, t), \quad (1a)$$

式中, $c_e(x, t)$ 为电解液中 Li^+ 浓度; ε_e 为电解液的体积分; $D_e^{\text{eff}} = D_e \cdot (\varepsilon_e)^{\text{brug}}$ 为等效扩散系数; D_e 为电解液中

图1 (网络版彩图)锂离子电池P2D模型的示意图(放电状态)

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of the P2D model for a lithium-ion battery (under discharging).

图 2 (网络版彩图)恒流放电模式下全电池电解液中 Li^+ 浓度空间分布的示意图

Figure 2 (Color online) Schematic of the spatial distribution of Li^+ concentration in the electrolyte throughout full battery under constant current discharging.

Li^+ 扩散系数; brug 为锂电池的Bruggman系数; t_+^0 为 Li^+ 相对于溶液速率的迁移数; $a_s = 3\varepsilon_s/R_s$ 为多孔电极的比界面表面积; ε_s 为球形活性材料颗粒占据电极的体积分; R_s 为活性材料颗粒半径; $j(x, t)$ 为正负极颗粒表面的孔壁通量。

主控方程(1a)的边界条件和初始条件分别为

$$\left. \frac{\partial c_{e,n}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad (1b)$$

$$\left. \frac{\partial c_{e,p}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=L} = 0, \quad (1c)$$

$$c_e(x, t=0) = c_{e,0}. \quad (1d)$$

为消除来自 $c_{e,0}$ 的恒定偏差, 定义偏置变量 $\tilde{c}_e(x, t)$:

$$\tilde{c}_e(x, t) = c_e(x, t) - c_{e,0}, \quad (2)$$

则式(1a)可改写为

$$\frac{\partial(\varepsilon_e \tilde{c}_e(x, t))}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e^{\text{eff}} \frac{\partial \tilde{c}_e(x, t)}{\partial x} \right) + (1 - t_+^0) a_s j(x, t). \quad (3a)$$

在集流体的零通量边界条件式(1b)和(1c)可改写为

$$\left. \frac{\partial \tilde{c}_{e,n}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad (3b)$$

$$\left. \frac{\partial \tilde{c}_{e,p}(x, t)}{\partial x} \right|_{x=L} = 0. \quad (3c)$$

初始条件式(1d)可改写为

$$\tilde{c}_e(x, t=0) = 0. \quad (3d)$$

虽然 D_e^{eff} 随浓度而变化^[22], 但Lee等人^[24,25]假定 D_e^{eff} 在每个电池区域内是均匀和恒定的, 而在不同区域有所不同. 虽然这个假设降低了模型精度, 但是需要线性化偏微分方程(PDE)来得到传递函数模型. 结果表明, 基于所提出的假设, 该模型对于实际使用场景也产生了高度精确的结果^[24,25]. 为了简化计算, 式(1a)和(3a)中的电池特性 D_e^{eff} 以及源项 $j(x, t)$ 在负极、隔膜和正极区域具有不同的常数值:

$$D_{e,n}^{\text{eff}} = D_e(\varepsilon_{e,n})^{\text{brug}}, j_n(t) = \frac{i(t)}{a_{s,n} F A L_n}, 0 < x < L_n, \quad (4a)$$

$$D_{e,m}^{\text{eff}} = D_e(\varepsilon_{e,m})^{\text{brug}}, j_m(t) = 0, L_n < x < L_n + L_m, \quad (4b)$$

$$D_{e,p}^{\text{eff}} = D_e(\varepsilon_{e,p})^{\text{brug}}, j_p(t) = -\frac{i(t)}{a_{s,p} F A L_p}, L_n + L_m < x < L, \quad (4c)$$

式中, $i(t)$ 为电池施加的电流; a_s 为多孔电极的比界面表面积; F 为法拉第常数; A 为电极表面积; 下标 n, m, p 分别表示负极、隔膜和正极。

由于 ε_e , D_e^{eff} 和 $j(x, t)$ 在负极、隔膜和正极中具有不同的值, 因此还应施加其他边界条件, 以满足界面处浓度和通量的连续性, 可表示为

$$\tilde{c}_{e,n}(L_n^-, t) = \tilde{c}_{e,m}(L_n^+, t), \quad (5a)$$

$$\tilde{c}_{e,m}((L_n + L_m)^-, t) = \tilde{c}_{e,p}((L_n + L_m)^+, t), \quad (5b)$$

$$D_{e,n}^{\text{eff}} \frac{\partial \tilde{c}_{e,n}(x, t)}{\partial x} \bigg|_{x=L_n^-} = D_{e,m}^{\text{eff}} \frac{\partial \tilde{c}_{e,m}(x, t)}{\partial x} \bigg|_{x=L_n^+}, \quad (5c)$$

$$D_{e,m}^{\text{eff}} \frac{\partial \tilde{c}_{e,m}(x, t)}{\partial x} \bigg|_{x=(L_n+L_m)^-} = D_{e,p}^{\text{eff}} \frac{\partial \tilde{c}_{e,p}(x, t)}{\partial x} \bigg|_{x=(L_n+L_m)^+}. \quad (5d)$$

本文仿真所用参数如表1所示^[9,24,25].

2.3 电解液中锂离子浓度时频计算方法

基于锂离子电池的P2D电化学模型, 下文将采用FEM, FDM和参数变换(VOP)法, 求解全电池电解液中 Li^+ 浓度扩散方程式(1a)或式(3a)。

在频域中, 可使用VOP法获得电解液中 Li^+ 浓度的

表 1 锂离子电池应用于数值仿真的电化学模型参数

Table 1 Electrochemical model parameters of lithium-ion battery for numerical simulation

参数	物理意义	单位	负极	隔膜	正极
L_r	电池区域的长度	m	128×10^{-6}	76×10^{-6}	190×10^{-6}
R_s	活性材料颗粒半径	m	12.5×10^{-6}	—	8.5×10^{-6}
ε_s	球形颗粒占据电极的体积分数	$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$	0.471	—	0.297
ε_e	电解液的体积分数	$\text{m}^3 \text{m}^{-3}$	0.357	0.724	0.444
A	电极面积	m^2	—	1	—
brug	Bruggman系数	—	—	1.5	—
D_e	电解液中 Li^+ 扩散系数	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	—	7.5×10^{-11}	—
F	法拉第常数	C mol^{-1}	—	96487	—
t_+^0	Li^+ 相对于溶液速率的迁移数	—	—	0.363	—
i_{app}	电池IC放电电流密度	A m^{-2}	—	17.5	—

频域精确解析解以作为频域近似解比较的基准。随后使用FEM将电解液中 Li^+ 浓度近似解定义为简单高效的线性基函数与未知时间函数的乘积之和, 并采用相同的线性基函数使用加权余量法以获得有限元离散化状态下的空间模型, 从而获得电解液中 Li^+ 浓度的频域近似数值解。为验证使用线性基函数获得的有限元离散化状态空间模型的准确性, 将使用FEM获得的频域近似数值解与VOP法获得的频域精确解析解进行比较。

在时域中, 可使用FDM获得电解液中 Li^+ 浓度的时域准确数值解以作为时域近似解比较的基准。随后使用时间积分算法 θ 法求解有限元离散化状态空间模型以获得降阶模型, 从而获得电解液中 Li^+ 浓度的时域近似数值解。为验证使用 θ 法获得的降阶模型的准确性, 将使用 θ 法获得的时域近似数值解与使用FDM获得的时域准确数值解进行比较。

下文我们将详细阐述如何运用上述各种算法来求解电解液扩散的PDE。

3 电解液中锂离子浓度的频域响应分析

3.1 频域响应的参数变换法

本节阐述如何运用参数变换法获得电解液中 Li^+ 浓度的频域精确解析解。为方便起见, 在此定义了标准化空间位置: 即负极中 $z_n = x/L_n$, 隔膜中 $z_m = (x - L_n)/L_m$, 正极中 $z_p = (L - x)/L_p$, 如图3所示。

式(3a)可改写为

$$\frac{\partial \varepsilon_{e,r} \tilde{c}_{e,r}(z_r, t)}{\partial t} = \frac{1}{L_r} \frac{\partial}{\partial z_r} \left(\frac{D_{e,r}^{\text{eff}}}{L_r} \frac{\partial \tilde{c}_{e,r}(z_r, t)}{\partial z_r} \right) + (1 - t_+^0) a_{s,r} j_r(z_r, t). \quad (6)$$

这个PDE的梯度边界条件式(3b)和(3c)、式(5c)和(5d)可改写为

$$\left. \frac{\partial \tilde{c}_{e,n}(z_n, t)}{\partial z_n} \right|_{z_n=0} = 0, \quad (7a)$$

$$\left. \frac{D_{e,n}^{\text{eff}}}{L_n} \frac{\partial \tilde{c}_{e,n}(z_n, t)}{\partial z_n} \right|_{z_n=1^-} = \left. \frac{D_{e,m}^{\text{eff}}}{L_m} \frac{\partial \tilde{c}_{e,m}(z_m, t)}{\partial z_m} \right|_{z_m=0^+}, \quad (7b)$$

$$\left. \frac{D_{e,m}^{\text{eff}}}{L_m} \frac{\partial \tilde{c}_{e,m}(z_m, t)}{\partial z_m} \right|_{z_m=1^-} = - \left. \frac{D_{e,p}^{\text{eff}}}{L_p} \frac{\partial \tilde{c}_{e,p}(z_p, t)}{\partial z_p} \right|_{z_p=1^-}, \quad (7c)$$

$$\left. \frac{\partial \tilde{c}_{e,p}(z_p, t)}{\partial z_p} \right|_{z_p=0} = 0. \quad (7d)$$

连续性边界条件式(5a)和(5b)可改写为

图 3 (网络版彩图) 全电池中空间位置变量、标准化空间位置变量的示意图

Figure 3 (Color online) Schematic of the spatial position variable and standardized spatial position variable throughout the full battery.

$$\tilde{c}_{e,n}(z_n = 1^-, t) = \tilde{c}_{e,m}(z_m = 0^+, t), \quad (8a)$$

$$\tilde{c}_{e,m}(z_m = 1^-, t) = \tilde{c}_{e,p}(z_p = 1^-, t). \quad (8b)$$

如果一次只处理一个区域(而不是将整个电池作为一个整体), 那么 $\varepsilon_{e,r}$, D_e^{eff} , r 和 $L_r(r \in \{n, m, p\})$ 在式(6)中并没有变化, 可以将它们从导数项中剔除:

$$\varepsilon_{e,r} \frac{\partial \tilde{c}_{e,r}(z_r, t)}{\partial t} = \frac{D_e^{\text{eff}}}{L_r^2} \frac{\partial^2 \tilde{c}_{e,r}(z_r, t)}{\partial z_r^2} + (1 - t_+^0) a_{s,j_r}(z_r, t). \quad (9)$$

式(9)进行Laplace变换和重新排列可得

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \tilde{C}_{e,r}(z_r, s)}{\partial z_r^2} - \left(\frac{\varepsilon_{e,r} L_r^2}{D_e^{\text{eff}}} s \right) \tilde{C}_{e,r}(z_r, s) \\ = - \frac{(1 - t_+^0) a_{s,j_r} L_r^2}{D_e^{\text{eff}}} J_r(z_r, s), \end{aligned} \quad (10)$$

式中, $s = j \cdot \omega$ 为Laplace域的广义频率. 该PDE可以用VOP法求解. 齐次解包含线性组合:

$$\tilde{C}_{r,1}(z_r, s) = \cosh(\gamma_r z_r), \quad \tilde{C}_{r,2}(z_r, s) = \sinh(\gamma_r z_r). \quad (11)$$

特解的Wronskian行列式为

$$W = \begin{vmatrix} \cosh(\gamma_r z_r) & \sinh(\gamma_r z_r) \\ \gamma_r \sinh(\gamma_r z_r) & \gamma_r \cosh(\gamma_r z_r) \end{vmatrix} = \gamma_r. \quad (12)$$

因此, 全特解为

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{r,p}(z_r, s) = \frac{(1 - t_+^0) a_{s,j_r} L_r^2}{D_e^{\text{eff}} \gamma_r} \\ \times \left[\cosh(\gamma_r z_r) \int \sinh(\gamma_r z_r) J_r(z_r, s) dz_r \right. \\ \left. - \sinh(\gamma_r z_r) \int \cosh(\gamma_r z_r) J_r(z_r, s) dz_r \right], \end{aligned} \quad (13)$$

式中使用简单的反应通量式(4):

$$J_n(z_n, s) = \frac{I(s)}{a_{s,n} F A L_n}, \quad 0 < x < L_n, \quad (14a)$$

$$J_m(z_m, s) = 0, \quad L_n < x < L_n + L_m, \quad (14b)$$

$$J_p(z_p, s) = -\frac{I(s)}{a_{s,p} F A L_p}, \quad L_n + L_m < x < L. \quad (14c)$$

代入式(13)中可解得特解为

$$\tilde{C}_{r,p}(z_r, s) = \frac{(1 - t_+^0) a_{s,j_r} L_r^2}{D_e^{\text{eff}} \gamma_r^2} J_r(z_r, s). \quad (15)$$

通解(齐次解+特解)可写为

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{e,r}(z_r, s) = c_{r,1} \tilde{C}_{r,1}(z_r, s) + c_{r,2} \tilde{C}_{r,2}(z_r, s) \\ + \tilde{C}_{r,p}(z_r, s). \end{aligned} \quad (16)$$

式(16)中常数 $c_{r,1}$ 和 $c_{r,2}$ 必须匹配边界条件.

具体地说, 负极区的解及其梯度有以下形式:

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{e,n}(z_n, s) = c_{n,1} \cosh(\gamma_n z_n) + c_{n,2} \sinh(\gamma_n z_n) \\ + \alpha_n(s) J_n(z_n, s), \end{aligned} \quad (17a)$$

$$\frac{\partial \tilde{C}_{e,n}(z_n, s)}{\partial z_n} = c_{n,1} \gamma_n \sinh(\gamma_n z_n) + c_{n,2} \gamma_n \cosh(\gamma_n z_n). \quad (17b)$$

隔膜区的解及其梯度有以下形式:

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{e,m}(z_m, s) = c_{m,1} \cosh(\gamma_m z_m) + c_{m,2} \sinh(\gamma_m z_m) \\ + \alpha_m(s) J_m(z_m, s) \\ = c_{m,1} \cosh(\gamma_m z_m) + c_{m,2} \sinh(\gamma_m z_m), \end{aligned} \quad (18a)$$

$$\frac{\partial \tilde{C}_{e,m}(z_m, s)}{\partial z_m} = c_{m,1} \gamma_m \sinh(\gamma_m z_m) + c_{m,2} \gamma_m \cosh(\gamma_m z_m). \quad (18b)$$

正极区的解及其梯度有以下形式:

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{e,p}(z_p, s) = c_{p,1} \cosh(\gamma_p z_p) + c_{p,2} \sinh(\gamma_p z_p) \\ + \alpha_p(s) J_p(z_p, s), \end{aligned} \quad (19a)$$

$$\frac{\partial \tilde{C}_{e,p}(z_p, s)}{\partial z} = c_{p,1} \gamma_p \sinh(\gamma_p z_p) + c_{p,2} \gamma_p \cosh(\gamma_p z_p). \quad (19b)$$

首先求解常数 $c_{r,1}$ 和 $c_{r,2}$. 结合式(7a)和(17b)可知 $c_{n,2}$ 为

$$c_{n,2} = 0. \quad (20)$$

结合式(7d)和(19b)可知 $c_{p,2}$ 为

$$c_{p,2} = 0. \quad (21)$$

结合式(7b), (17b)和(18b)可得

$$\frac{L_n D_{e,m}^{\text{eff}}}{L_m D_{e,n}^{\text{eff}}} c_{m,2} \gamma_m = c_{n,1} \gamma_n \sinh(\gamma_n). \quad (22a)$$

结合式(7c), (18b)和(19b)可得

$$\begin{aligned} -\frac{L_p D_{e,m}^{\text{eff}}}{L_m D_{e,p}^{\text{eff}}} [c_{m,1} \gamma_m \sinh(\gamma_m) + c_{m,2} \gamma_m \cosh(\gamma_m)] \\ = c_{p,1} \gamma_p \sinh(\gamma_p). \end{aligned} \quad (22b)$$

结合式(8a), (17a)和(18a)可得

$$c_{m,1} = c_{n,1} \cosh(\gamma_n) + \alpha_n(s) J_n(1, s). \quad (22c)$$

结合式(8b), (18a)和(19a)可得

$$c_{m,1}\cosh(\gamma_m) + c_{m,2}\sinh(\gamma_m) = c_{p,1}\cosh(\gamma_p) + \alpha_p(s)J_p(1, s). \quad (22d)$$

把式(22)组合成线性矩阵的形式来求解每一个含 s 值的常数 $c_{n,1}$, $c_{m,1}$, $c_{m,2}$ 及 $c_{p,1}$:

$$-c_{n,1} + c_{m,2}a_{13} = 0, \quad (23a)$$

$$c_{m,1}a_{22} + c_{m,2}a_{23} + c_{p,1} = 0, \quad (23b)$$

$$-c_{n,1} + c_{m,1}a_{32} = b_3, \quad (23c)$$

$$c_{m,1}a_{42} + c_{m,2}a_{43} - c_{p,1} = b_4. \quad (23d)$$

式(23)中

$$a_{13} = \frac{L_n D_{e,m}^{\text{eff}}}{L_m D_{e,n}^{\text{eff}}} \frac{\gamma_m}{\gamma_n \sinh(\gamma_n)} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{e,m} D_{e,m}^{\text{eff}}}{\varepsilon_{e,n} D_{e,n}^{\text{eff}}}} \text{csch}(\gamma_n), \quad (24a)$$

$$a_{22} = \frac{L_p D_{e,m}^{\text{eff}}}{L_m D_{e,p}^{\text{eff}}} \frac{\gamma_m \sinh(\gamma_m)}{\gamma_p \sinh(\gamma_p)} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{e,m} D_{e,m}^{\text{eff}}}{\varepsilon_{e,p} D_{e,p}^{\text{eff}}}} \frac{\sinh(\gamma_m)}{\sinh(\gamma_p)}, \quad (24b)$$

$$a_{23} = \frac{L_p D_{e,m}^{\text{eff}}}{L_m D_{e,p}^{\text{eff}}} \frac{\gamma_m \cosh(\gamma_m)}{\gamma_p \sinh(\gamma_p)} = \sqrt{\frac{\varepsilon_{e,m} D_{e,m}^{\text{eff}}}{\varepsilon_{e,p} D_{e,p}^{\text{eff}}}} \frac{\cosh(\gamma_m)}{\sinh(\gamma_p)}, \quad (24c)$$

$$a_{32} = \frac{1}{\cosh(\gamma_n)} = \text{sech}(\gamma_n), \quad (24d)$$

$$a_{42} = \frac{\cosh(\gamma_m)}{\cosh(\gamma_p)} = \cosh(\gamma_m) \text{sech}(\gamma_p), \quad (24e)$$

$$a_{43} = \frac{\sinh(\gamma_m)}{\cosh(\gamma_p)} = \sinh(\gamma_m) \text{sech}(\gamma_p), \quad (24f)$$

$$b_3 = \alpha_n(s) \frac{1}{\cosh(\gamma_n)} J_n(1, s) = \alpha_n(s) \text{sech}(\gamma_n) J_n(1, s), \quad (24g)$$

$$b_4 = \alpha_p(s) \frac{1}{\cosh(\gamma_p)} J_p(1, s) = \alpha_p(s) \text{sech}(\gamma_p) J_p(1, s). \quad (24h)$$

式(23)可改写为^[25]

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & a_{13} & 0 \\ 0 & a_{22} & a_{23} & 1 \\ -1 & a_{32} & 0 & 0 \\ 0 & a_{42} & a_{43} & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} c_{n,1} \\ c_{m,1} \\ c_{m,2} \\ c_{p,1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ b_3 \\ b_4 \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} c_{n,1} \\ c_{m,1} \\ c_{m,2} \\ c_{p,1} \end{bmatrix} \\ = \begin{bmatrix} -1 & 0 & a_{13} & 0 \\ 0 & a_{22} & a_{23} & 1 \\ -1 & a_{32} & 0 & 0 \\ 0 & a_{42} & a_{43} & -1 \end{bmatrix}^{-1} \cdot \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ b_3 \\ b_4 \end{bmatrix}. \quad (25)$$

使用MATLAB容易求得矩阵方程式(25)的解。

3.2 频域响应的有限元法

本节阐述运用简单高效的线性基函数以获得有限元离散化状态下的空间模型, 从而获得电解液中 Li^+ 浓度的频域近似数值解。为方便起见, 令

$$R_{c,n} = D_e(\varepsilon_{e,n})^{\text{brug}-1}, S_{c,n} = \frac{1-t_+^0}{\varepsilon_{s,n} F A L_n}, \quad 0 < x < L_n, \quad (26a)$$

$$R_{c,m} = D_e(\varepsilon_{e,m})^{\text{brug}-1}, S_{c,m} = 0, \quad L_n < x < L_n + L_m, \quad (26b)$$

$$R_{c,p} = D_e(\varepsilon_{e,p})^{\text{brug}-1}, S_{c,p} = \frac{1-t_+^0}{\varepsilon_{s,p} F A L_p}, \quad (26c)$$

$$L_n + L_m < x < L,$$

则式(1a)可改写为

$$\frac{\partial c_e(x, t)}{\partial t} = R_{c,r} \frac{\partial^2 c_e(x, t)}{\partial x^2} + S_{c,r} i(t). \quad (27)$$

运用FEM求解PDE的第一步, 在 $0 \leq x \leq L$ 中定义一个区间, 该区间由 N 个覆盖整个域的非重叠子区间组成, 其中每个子区间称为“单元”, 然后在每个单元上定义简单高效的线性基函数 $\psi(x)$ 。“单元”两端称为节点。为方便起见, 将电池负极、隔膜以及正极分别沿 x 轴离散化为 $N_n=64$, $N_m=38$ 以及 $N_p=95$ 个等距区间, 最终将电池分为 $N+1=198$ 个节点, 即使用 $N=197$ 个等长的线性单元离散化区间 $0 \leq x \leq L$ 。其中 $i=1$ 指定为 $x=0$ 处, $i=N_n+1$ 指定为 $x=L_n$ 处, $i=N_n+N_m+1$ 指定为 $x=L_n+L_m$ 处, 及 $i=N+1$ 指定为 $x=L$ 处。

用 e_i 表示每个单元:

$$e_i = \{x : x_i \leq x \leq x_{i+1}\}, \quad (28)$$

以分离变量法近似表示电解液中 Li^+ 浓度, 一般形式为

$$c_e(x, t) = \sum_{i=1}^{N+1} \psi_i(x) C_i(t), \quad (29)$$

式中, $\psi_i(x)$ 表示基函数(也称形函数、试探函数), $C_i(t)$ 是待定系数。

为求解, 必须在式(29)中找到线性基函数 $\psi(x)$ 的适当形式。由于浓度在节点之间是线性的, 其分布必须是 x 的连续函数, 因此接近它的最简单方法是对每个单元 e_i 使用分段多项式插值法。分段线性逼近提供了连续函数的最简单逼近, 如图4所示。

与每个节点相关的线性基函数将由 $\psi_i(x)$ 表示, 使得 $\psi_i(x_i)=1$ 且 $\psi_i(x_{i+1})=0$, $\psi_{i+1}(x_i)=0$ 且 $\psi_{i+1}(x_{i+1})=1$, 即 $\psi_i(x_i)=1$ 和 $\psi_i(x_j)=0 (i \neq j)$, 如图5所示^[26]。

对于单元 e_1 , $\psi_3^{(e_1)} = \dots = \psi_{N+1}^{(e_1)} = 0$, 浓度的形式为 $c_e^{(e_1)}(x) = \alpha_1 + \alpha_2 x$, 因此

$$C_1 = \alpha_1 + \alpha_2 x_1, \quad (30a)$$

$$C_2 = \alpha_1 + \alpha_2 x_2. \quad (30b)$$

求解 α_1 和 α_2 :

$$\alpha_1 = \frac{C_1 x_2 - C_2 x_1}{x_2 - x_1}, \quad (31a)$$

$$\alpha_2 = \frac{C_2 - C_1}{x_2 - x_1}. \quad (31b)$$

因此可得

$$c_e^{(e_1)} = \frac{C_1 x_2 - C_2 x_1}{x_2 - x_1} + \frac{C_2 - C_1}{x_2 - x_1} x. \quad (32)$$

式(32)重新整理可得

$$c_e^{(e_1)} = \frac{x_2 - x}{x_2 - x_1} C_1 + \frac{x - x_1}{x_2 - x_1} C_2. \quad (33)$$

对于分段长度为 $h^{(e_i)} = h$ 的单元, 参照式(33)可使用以下表示:

$$c_e^{(e)}(x) = \psi_1^{(e)}(x) C_1^{(e)} + \psi_2^{(e)}(x) C_2^{(e)}, \quad (34)$$

图 4 (网络版彩图)全电池电解液中 Li^+ 浓度分段线性的逼近方法

Figure 4 (Color online) Piecewise linear approximation method for Li^+ concentration in the electrolyte throughout the full battery.

图 5 (网络版彩图)全电池有限元网格中的线性基函数

Figure 5 (Color online) Linear basis function for finite element mesh throughout the full battery.

对于单元 e_i , 由式(33)和(34)可得

$$\psi_i(x) = \psi_1^{(e_i)}(x) = i - \frac{x}{h}, \quad (35a)$$

$$\psi_{i+1}(x) = \psi_2^{(e_i)}(x) = \frac{x}{h} - (i-1). \quad (35b)$$

对于任何 $i=1, 2, \dots, N$, 对式(34)求导可得

$$\begin{aligned} \frac{dc_e^{(e)}(x)}{dx} &= \left[\frac{d\psi_1^{(e)}(x)}{dx} \quad \frac{d\psi_2^{(e)}(x)}{dx} \right] \cdot \begin{bmatrix} C_1^{(e)} \\ C_2^{(e)} \end{bmatrix} \\ &= \left[-\frac{1}{h} \quad \frac{1}{h} \right] \cdot \begin{bmatrix} C_1^{(e)} \\ C_2^{(e)} \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (36)$$

通常当使用式(29)来近似求解PDE时, 无法获得微分方程的真实解. 因此, 如果将式(29)所示的近似解代入式(27)中, 将无法获得恒等式, 而是一些与近似误差相关的“残差”函数. 将此残差(也称余量)定义为^[17,18,26]

$$R(c_e, x) \equiv \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial t} - R_{c,r} \frac{\partial^2 c_e(x, t)}{\partial x^2} - S_{c,r} i(t). \quad (37)$$

式(37)中 c_e 是真实解的近似值 c_e^* , 它遵循

$$R(c_e^*, x) \equiv 0. \quad (38)$$

但是, 对于任何 $c_e = c_e^*$, 无论使网格多么小, 都不能强迫残差在每个点 x 处为零. 对此将残差乘以加权函数 $W(x)$, 并迫使加权表达式的积分为零, 即

$$\int_0^L W(x) R(c_e, x) dx = 0. \quad (39)$$

选择不同的加权函数 $W(x)$ 并将其代入式(39), 然后可以在未知参数 C_i 中生成线性方程组, 该线性方程组将确定式(29)中给出的有限级数形式的近似值 c_e . 在Galerkin过程中, 令加权函数等同于线性基函数 $\psi(x)$:

$$W_i(x) = \psi_i(x), \quad (40)$$

并且由于未知参数 C_i 的数量等于线性基函数 ψ_i 的数量, 将生成一个线性代数方程组. 由于存在与微分方程相关的边界条件式(1b)和(1c), 因此可以保证这种方程组的解的存在性和唯一性. 由Galerkin过程可得

$$\int_0^L \psi(x) \left[\frac{\partial c_e(x, t)}{\partial t} - R_{c,r} \frac{\partial^2 c_e(x, t)}{\partial x^2} - S_{c,r} i(t) \right] dx = 0. \quad (41)$$

由式(29)可知电解液中 Li^+ 浓度 $c_e(x, t)$ 的空间导数为

$$\frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} = \sum_{i=1}^{N+1} \frac{d\psi_i(x)}{dx} C_i(t) = \frac{d\boldsymbol{\Psi}}{dx} \cdot \mathbf{C}_i \quad (42)$$

由式(29)可知电解液中 Li^+ 浓度 $c_e(x, t)$ 的时间导数为

$$\frac{\partial c_e(x, t)}{\partial t} = \sum_{i=1}^{N+1} \psi_i(x) \frac{dC_i(t)}{dt} = \boldsymbol{\Psi}_i \cdot \dot{\mathbf{C}}_i \quad (43)$$

式中, $\boldsymbol{\Psi}$ 为行矩阵, $\mathbf{C}$ 为列矩阵。

由于线性基函数 $\psi_i(x)$ 的一阶导数在单元的末端不是连续的, 对此可通过分部积分法来求解式(41)中 Li^+ 浓度 $c_e(x, t)$ 的二阶导数项, 即

$$\begin{aligned} & -\int_0^L \psi(x) \frac{\partial^2 c_e(x, t)}{\partial x^2} dx \\ &= \int_0^L \frac{d\psi(x)}{dx} \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} dx - \psi(x) \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \Big|_0^L \end{aligned} \quad (44)$$

式(41)的Galerkin公式为

$$\begin{aligned} & \int_0^L \left[\psi_i(x) \left(\sum_{j=1}^{N+1} \psi_j(x) \dot{C}_j(t) \right) \right. \\ & \left. + R_{c,r} \frac{d\psi_i(x)}{dx} \left(\sum_{j=1}^{N+1} \frac{d\psi_j(x)}{dx} C_j(t) \right) - \psi_i(x) S_{c,i} i(t) \right] dx \\ & - R_{c,r} \psi_i(x) \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \Big|_0^L = 0. \end{aligned} \quad (45)$$

对此可引入独立的符号来替换式(45)中的求和符号。现在将使用以下定义来简化表达式:

$$\sum_{i=1}^{N+1} a_i b_i = a_i b_i \quad (46)$$

式(45)可以用更紧凑的形式:

$$\begin{aligned} & \left[\int_0^L \psi_i(x) \psi_j(x) dx \right] \dot{C}_j(t) + R_{c,r} \left[\int_0^L \frac{d\psi_i(x)}{dx} \frac{d\psi_j(x)}{dx} dx \right] C_j(t) \\ &= S_{c,i} i(t) \left[\int_0^L \psi_i(x) dx \right] + R_{c,r} \psi_i(x) \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \Big|_0^L. \end{aligned} \quad (47)$$

由于 $\psi_i(x) \cdot \psi_j(x)$ 的积分表示包含与所有连接的节点 j 相关联的节点 i 的单元的面积, 因此该方程式中 $\dot{C}_j(t)$ 的系数是一个通常称为质量矩阵的矩阵。式(47)中时间导数项Galerkin离散化引起的质量矩阵的存在是式(1a)的有限元和有限差分离散化之间的主要区别, 该项导致相邻单元之间的“连接性”程度更高。

由式(1b)及(35)可知, 在 e_1 单元中的局部项为

$$\begin{aligned} \psi^{(e_1)}(x) \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \Big|_{x_1}^{x_2} &= \begin{bmatrix} \psi_1^{(e_1)}(x) \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \Big|_{x_1}^{x_2} \\ \psi_2^{(e_1)}(x) \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \Big|_{x_1}^{x_2} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=x_2} \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (48)$$

同理可知在 e_2 单元中的局部项为

$$\psi^{(e_2)}(x) \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \Big|_{x_2}^{x_3} = \begin{bmatrix} \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=x_2} \\ \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=x_3} \end{bmatrix}. \quad (49)$$

以此类推, 由式(1c)及式(35)可知, 在 e_N 单元中的局部项为

$$\psi^{(e_N)}(x) \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \Big|_{x_N}^{x_{N+1}} = \begin{bmatrix} -\frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=x_N} \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (50)$$

然后使用“组装”过程组装 N 个单元中的局部表达式。由于在单元 e_1 中的局部位置(2,1)对应于整体列向量中的位置(2,1), 单元 e_2 中的局部位置(1,1)对应于整体列向量中的位置(2,1), 因此该“组装”过程包括将式(48)中的第二项和式(49)中的第一项相加, 在单元 e_1 和 e_2 的“组装”过程如下所示:

$$\begin{bmatrix} 0 \\ \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=x_2} \\ 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ -\frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=x_2} \\ \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=x_3} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=x_3} \end{bmatrix}. \quad (51)$$

由此可知涉及内部节点通量的表达式被抵消。因

此, 式(47)中 $\psi_i(x) \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \Big|_0^L$ 为0, 故而式(47)可重写为

$$\begin{aligned} & \left[\int_0^L \psi_i(x) \psi_j(x) dx \right] \dot{C}_j(t) + R_{c,r} \left[\int_0^L \frac{d\psi_i(x)}{dx} \frac{d\psi_j(x)}{dx} dx \right] C_j(t) \\ &= S_{c,i} i(t) \left[\int_0^L \psi_i(x) dx \right]. \end{aligned} \quad (52)$$

由式(52)可知, 时间相关的扩散方程可以表示为^[17-20,26]

$$\mathbf{M}_c \dot{\mathbf{C}}(t) + \mathbf{K}_c \mathbf{C}(t) = \mathbf{F}_c i(t), \quad (53)$$

式中, $\mathbf{C}$ 是节点未知数的列向量; 由式(29), (34)和(35)可知 C_i 表示在 x_i 处即节点 i 处的 C 值, 表示为 $C_i=C(x_i)$, $\dot{\mathbf{C}}$ 是包含其时间导数的列向量, $\mathbf{M}_c$, $\mathbf{K}_c$, $\mathbf{F}_c$ 分别为质量矩阵、刚度矩阵和力矩阵.

FEM基于特定节点位置因变量的数值逼近, 产生一组联立的线性代数方程, 必须直接或迭代地求解. 对于电解液中的扩散问题, 离散化产生的节点数以及未知数很大, 因此需要借助计算机软件如MATLAB来求解. 时间导数项引起的单元质量矩阵 $\mathbf{M}_c^{(e_k)}$ 计算为

$$\mathbf{M}_c^{(e_k)} = \int_0^{h^{(e_k)}} \begin{bmatrix} \psi_i^{(e_k)} & \psi_j^{(e_k)} \end{bmatrix} dx, \quad (54)$$

整体质量矩阵 $\mathbf{M}_c$ 可表示为

$$\mathbf{M}_c = \sum_{k=1}^N \mathbf{M}_c^{(e_k)} = \sum_{k=1}^N \int_0^{h^{(e_k)}} \begin{bmatrix} \psi_i^{(e_k)} & \psi_j^{(e_k)} \end{bmatrix} dx, \quad (55)$$

式中, N 是单元个数. 该总和意味着每个单元的质量矩阵都是 $(N+1) \times (N+1)$ 矩阵, 是通过在与单元所含节点不对应的所有位置将单元质量矩阵扩展为零而获得的.

对于整个电池区间, 使用式(35)与(54)评估单元 e_i 中的单元质量矩阵 $\mathbf{M}_c^{(e_i)}$ 为

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_c^{(e_i)} &= \int_{x_i}^{x_{i+1}} \begin{bmatrix} \psi_1^{(e_i)} \\ \psi_2^{(e_i)} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \psi_1^{(e_i)} & \psi_2^{(e_i)} \end{bmatrix} dx \\ &= \int_{(i-1)h}^{ih} \begin{bmatrix} \left(i - \frac{x}{h}\right)^2 & \left(\frac{x}{h} - (i-1)\right)\left(i - \frac{x}{h}\right) \\ \left(\frac{x}{h} - (i-1)\right)\left(i - \frac{x}{h}\right) & \left(\frac{x}{h} - (i-1)\right)^2 \end{bmatrix} dx \\ &= \frac{h}{6} \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (56)$$

因此可知电池不同区域内的单元质量矩阵为

$$\mathbf{M}_c^{(e_1)} = \dots = \mathbf{M}_c^{(e_N)} = \frac{h}{6} \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{bmatrix}. \quad (57)$$

“组装”整体质量矩阵 $\mathbf{M}_c$ 可得

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_c &= \frac{h}{6} \begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & 2 & 0 & & \\ 0 & 0 & 0 & & \\ \vdots & & & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & & & 0 \end{bmatrix} \\ &+ \frac{h}{6} \begin{bmatrix} 0 & & \dots & 0 \\ & 2 & 1 & & \\ & 1 & 2 & & \\ \vdots & & & 0 & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & & & & 0 \end{bmatrix} + \dots \\ &+ \frac{h}{6} \begin{bmatrix} 0 & & \dots & 0 \\ & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & 0 & 0 & 0 \\ & & 0 & 2 & 1 \\ 0 & \dots & 0 & 1 & 2 \end{bmatrix} \\ &= \frac{h}{6} \begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & 4 & 1 & & \\ 0 & 1 & 4 & & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & 1 & 0 \\ & & & & 1 & 4 & 1 \\ 0 & \dots & 0 & 1 & 2 \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (58)$$

在节点连续编号的一维线性情况下, 该质量矩阵为三对角线. 以类似的方式, 扩散项引起的整体刚度矩阵 $\mathbf{K}_c$ 为

$$\mathbf{K}_c = \sum_{k=1}^N \mathbf{K}_c^{(e_k)} = \sum_{k=1}^N \int_0^{h^{(e_k)}} R_c^{(e_k)} \begin{bmatrix} \frac{d\psi_i^{(e_k)}}{dx} & \frac{d\psi_j^{(e_k)}}{dx} \end{bmatrix} dx. \quad (59)$$

对于整个电池区间, 使用式(35)与(59)评估单元 e_i 中的单元刚度矩阵 $\mathbf{K}_c^{(e_i)}$ 为

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_c^{(e_i)} &= \int_{x_i}^{x_{i+1}} R_c^{(e_i)} \begin{bmatrix} \frac{d\psi_1^{(e_i)}}{dx} \\ \frac{d\psi_2^{(e_i)}}{dx} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{d\psi_1^{(e_i)}}{dx} & \frac{d\psi_2^{(e_i)}}{dx} \end{bmatrix} dx \\ &= R_c^{(e_i)} \int_{(i-1)h}^{ih} \begin{bmatrix} \left(-\frac{1}{h}\right)^2 & \frac{1}{h}\left(-\frac{1}{h}\right) \\ \frac{1}{h}\left(-\frac{1}{h}\right) & \left(\frac{1}{h}\right)^2 \end{bmatrix} dx \\ &= \frac{R_c^{(e_i)}}{h} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (60)$$

因此可知电池不同区域内的单元刚度矩阵为

$$\mathbf{K}_c^{(e_1)} = \dots = \mathbf{K}_c^{(e_{N_n})} = \frac{R_{c,n}}{h} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}, \quad (61a)$$

$$\mathbf{K}_c^{(e_{N_n+1})} = \dots = \mathbf{K}_c^{(e_{N_n+N_m})} = \frac{R_{c,m}}{h} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}, \quad (61b)$$

$$\mathbf{K}_c^{(e_{N_n+N_m+1})} = \dots = \mathbf{K}_c^{(e_N)} = \frac{R_{c,p}}{h} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}. \quad (61c)$$

“组装”整体刚度矩阵 $\mathbf{K}_c$ 可得

$$\begin{aligned} \mathbf{K}_c = & \frac{R_{c,n}}{h} \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & \dots & 0 \\ -1 & 1 & 0 & & \\ 0 & 0 & 0 & & \\ \vdots & & & \ddots & \vdots \\ 0 & & & & 0 \end{bmatrix} + \dots \\ & + \frac{R_{c,n}}{h} \begin{bmatrix} 0 & \dots & & & 0 \\ \vdots & \ddots & & & \\ & 1 & -1 & & \vdots \\ & -1 & 1 & & \\ & & & \ddots & \\ 0 & & & & 0 \end{bmatrix} + \dots \\ & + \frac{R_{c,m}}{h} \begin{bmatrix} 0 & \dots & & & 0 \\ \vdots & \ddots & & & \\ & 1 & -1 & & \vdots \\ & -1 & 1 & & \\ & & & \ddots & \\ 0 & & & & 0 \end{bmatrix} + \dots \\ & + \frac{R_{c,p}}{h} \begin{bmatrix} 0 & \dots & & & 0 \\ \vdots & \ddots & & & \\ & 1 & -1 & & \vdots \\ & -1 & 1 & & \\ & & & \ddots & \\ 0 & & & & 0 \end{bmatrix} + \dots \\ & + \frac{R_{c,p}}{h} \begin{bmatrix} 0 & \dots & & & 0 \\ \vdots & & 0 & 0 & 0 \\ & & 0 & 1 & -1 \\ & & & & \\ 0 & \dots & 0 & -1 & 1 \end{bmatrix}. \quad (62) \end{aligned}$$

源项 $j(x,t)$ 引起的整体力矩阵 $\mathbf{F}_c$ 为

$$\mathbf{F}_c = \sum_{k=1}^N \mathbf{F}_c^{(e_k)} = \sum_{k=1}^N \int_0^{h(e_k)} S_c^{(e_k)} [\psi_i^{(e_k)}]^T dx, \quad (63)$$

式中, $[\psi_i^{(e_k)}]^T$ 是列矩阵, 其长度等于节点数.

对于整个电池区间, 使用式(35)与(63)评估单元 e_i 中的单元力矩阵 $\mathbf{F}_c^{(e_i)}$ 为

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_c^{(e_i)} &= \int_{x_i}^{x_{i+1}} S_c^{(e_i)} \begin{bmatrix} \psi_1^{(e_i)} \\ \psi_2^{(e_i)} \end{bmatrix} dx = S_c^{(e_i)} \int_{(i-1)h}^{ih} \begin{bmatrix} i - \frac{x}{h} \\ \frac{x}{h} - (i-1) \end{bmatrix} dx \\ &= \frac{h}{2} S_c^{(e_i)} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (64) \end{aligned}$$

因此可知电池不同区域内的单元力矩阵为

$$\mathbf{F}_c^{(e_1)} = \dots = \mathbf{F}_c^{(e_{N_n})} = \frac{h}{2} R_{c,n} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (65a)$$

$$\mathbf{F}_c^{(e_{N_n+1})} = \dots = \mathbf{F}_c^{(e_{N_n+N_m})} = \frac{h}{2} R_{c,m} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (65b)$$

$$\mathbf{F}_c^{(e_{N_n+N_m+1})} = \dots = \mathbf{F}_c^{(e_N)} = \frac{h}{2} R_{c,p} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (65c)$$

“组装”整体力矩阵 $\mathbf{F}_c$ 可得

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_c = & \frac{h}{2} S_{c,n} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} + \dots + \frac{h}{2} S_{c,n} \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} + \dots + \frac{h}{2} S_{c,m} \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} + \dots \\ & + \frac{h}{2} S_{c,p} \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix} + \dots + \frac{h}{2} S_{c,p} \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (66) \end{aligned}$$

时间相关的扩散方程(53)结合式(2)并进行Laplace变换可得

$$\mathbf{M}_c s \tilde{\mathbf{C}}(s) + \mathbf{K}_c \tilde{\mathbf{C}}(s) = \mathbf{F}_c I(s). \quad (67)$$

式(67)可重写为

$$\frac{\tilde{\mathbf{C}}(s)}{I(s)} = (s \mathbf{M}_c + \mathbf{K}_c)^{-1} \mathbf{F}_c \quad (68)$$

式中, $(s \mathbf{M}_c + \mathbf{K}_c)$ 为可逆的非奇异矩阵.

3.3 频域响应分析方法比较

本节将使用FEM获得的频域近似数值解与使用VOP法获得的频域精确解析解进行比较, 以验证使用简单高效的线性基函数的准确性.

使用FEM以及VOP法获得电池电解液中特定位置 Li^+ 偏置浓度的频域响应对比如图6所示. 相应的代码详见补充材料. 使用FEM得到电池电解液中特定

图6 (网络版彩图)运用FEM和VOP法得到电池电解液中特定位置处 Li^+ 偏置浓度的频率响应比较. (a), (c), (e), (g) 幅频特性; (b), (d), (f), (h) 相频特性

Figure 6 (Color online) Comparison of frequency response of Li^+ debiased concentration obtained with FEM and VOP in the electrolyte at specific position of the battery. (a), (c), (e), (g) Magnitude frequency characteristics; (b), (d), (f), (h) phase frequency characteristics.

位置处 Li^+ 偏置浓度频率响应的相对误差如图7所示. 为便于观察, 在如图7所示的频率范围内计算电池电解液中特定位置处 Li^+ 偏置浓度的平均相对误差, 结果列于表2. 基于以上计算结果, 使用基于简单高效的线性

基函数所得的频域近似数值解的误差总结如下.

(1) 相对误差. 从图7(a)中可以看出, 当频率 f 位于 7.28×10^{-3} 及 3.29×10^{-3} Hz时, 位于 $x=L_n$ 以及 L_n+L_m 处FEM的幅值相对误差很大, 其原因是在该频率下, 使

图7 (网络版彩图)运用FEM得到电池电解液中特定位置处 Li^+ 偏置浓度频率响应的相对误差。(a) 幅频特性; (b) 相频特性
Figure 7 (Color online) Relative errors of frequency response of Li^+ debiased concentration obtained with FEM in the electrolyte at specific position of the battery. (a) Magnitude frequency characteristics; (b) phase frequency characteristics.

用VOP法在该特定位置处获得的幅值响应接近于零, 如图6(c)以及(e)所示. 其绝对误差远大于该处的电解液中 Li^+ 偏置浓度的幅值响应, 故会出现相对误差过大的情况. 从图7(b)中可以看出在任意特定位置处, FEM的最大相位相对误差都小于6%. 因此, 尽管在某频率处FEM的幅值相对误差很大, 但并不影响FEM的准确性.

(2) 平均相对误差. 在如图7所示的频率范围内, 位于 $x=L_n$ 以及 L_n+L_m 处的平均幅值相对误差较大, 其原因在于在特定频率处绝对误差远大于该位置的 Li^+ 偏置浓度幅值响应. 由于位于特定位置处的平均相位相对误差小于1%, 因此并不影响FEM的准确性.

仿真结果表明, 使用FEM获得的频域响应可以获得较高的精度, 这验证了简单高效的线性基函数的准确性.

4 电解液中锂离子浓度的时域响应分析

4.1 时域响应的有限差分法

本节阐述如何使用FDM获得电解液中 Li^+ 浓度的时域准精确数值解. 使用FDM将沿 x 轴离散的均匀间隔内的连续量近似为常数, 并基于Taylor级数展开来进行近似导数. 式(3a)中电解液中 Li^+ 偏置浓度的一阶导数和二阶导数分别近似为^[14]

$$\frac{\partial \bar{c}_{e,r}(x,t)}{\partial x} = \frac{\bar{c}_{e,r}(i+1,t) - \bar{c}_{e,r}(i-1,t)}{2(\Delta x)}, \quad (69a)$$

$$\frac{\partial^2 \bar{c}_{e,r}(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\bar{c}_{e,r}(i+1,t) - 2\bar{c}_{e,r}(i,t) + \bar{c}_{e,r}(i-1,t)}{(\Delta x)^2}. \quad (69b)$$

表2 运用FEM得到电池电解液中特定位置处 Li^+ 偏置浓度频率响应的平均相对误差

Table 2 Averaged relative errors of frequency response of Li^+ debiased concentration obtained with FEM in the electrolyte at the specific position of the battery

特定位置	平均幅值相对误差	平均相位相对误差
$x=0$	-0.2136	-0.5531
$x=L_n$	-10.4651	-0.3123
$x=L_n+L_m$	16.2789	0.2748
$x=L$	0.0071	-0.1159

边界条件式(3b)和(3c)可近似为

$$\left. \frac{\partial \bar{c}_{e,n}(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{\bar{c}_{e,n}(2,t) - \bar{c}_{e,n}(1,t)}{\Delta x} = 0, \quad (70a)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{c}_{e,p}(x,t)}{\partial x} \right|_{x=L} = \frac{\bar{c}_{e,p}(N+1,t) - \bar{c}_{e,p}(N,t)}{\Delta x} = 0. \quad (70b)$$

连续性条件式(5a)~(5d)可近似为

$$\bar{c}_{e,n}(N_n+1,t) = \bar{c}_{e,m}(N_n+1,t), \quad (71a)$$

$$\bar{c}_{e,m}(N_n+N_m+1,t) = \bar{c}_{e,p}(N_n+N_m+1,t), \quad (71b)$$

$$\begin{aligned} D_{e,n}^{\text{eff}} \frac{\bar{c}_{e,n}(N_n+1,t) - \bar{c}_{e,n}(N_n,t)}{\Delta x} \\ = D_{e,m}^{\text{eff}} \frac{\bar{c}_{e,m}(N_n+2,t) - \bar{c}_{e,m}(N_n+1,t)}{\Delta x}, \end{aligned} \quad (71c)$$

$$\begin{aligned} D_{e,m}^{\text{eff}} \frac{\bar{c}_{e,m}(N_n+N_m+1,t) - \bar{c}_{e,m}(N_n+N_m,t)}{\Delta x} \\ = D_{e,p}^{\text{eff}} \frac{\bar{c}_{e,p}(N_n+N_m+2,t) - \bar{c}_{e,p}(N_n+N_m+1,t)}{\Delta x}. \end{aligned} \quad (71d)$$

式(3a)中电解液中 Li^+ 偏置浓度的时间导数可近似为

$$\frac{\partial \tilde{c}_{e,r}(x,t)}{\partial t} = \frac{\tilde{c}_{e,r}(i,t+\Delta t) - \tilde{c}_{e,r}(i,t)}{\Delta t}. \quad (72)$$

将式(69b)和(72)代入式(3a)中可得

$$\begin{aligned} & \varepsilon_{e,r} \frac{\tilde{c}_{e,r}(i,t+\Delta t) - \tilde{c}_{e,r}(i,t)}{\Delta t} \\ &= D_{e,r}^{\text{eff}} \frac{\tilde{c}_{e,r}(i+1,t) - 2\tilde{c}_{e,r}(i,t) + \tilde{c}_{e,r}(i-1,t)}{(\Delta x)^2} \\ &+ (1-t_+^0) a_{s,i} j_r(x,t), \end{aligned} \quad (73)$$

其中, $r \in \{n, m, p\}$, 沿 x 轴的线段用 i 索引, $i=2, 3, \dots, N$, N 是离散化线段的数量.

4.2 时域响应的有限元法

本节阐述如何使用 θ 法, 即最常用的时间积分算法^[26], 来求解离散化状态空间模型以获得降阶模型, 从而得到电解液中 Li^+ 浓度的时域近似数值解. 式(53)的两边同时乘以 $\mathbf{M}_c^{-1}$ 并整理可得

$$\dot{\mathbf{C}}(t) = -(\mathbf{M}_c^{-1} \cdot \mathbf{K}_c) \mathbf{C}(t) + (\mathbf{M}_c^{-1} \cdot \mathbf{F}_c) i(t). \quad (74)$$

为了严格遵守组分守恒原理, 定义一个场变量 $\Delta c_e(x,t) = c_e(x,t) - c_e(0,t)$. 式(74)可改写为^[20]

$$\Delta \dot{\mathbf{C}}(t) = -(\mathbf{M}_c^{-1} \cdot \mathbf{K}_c)_\Delta \Delta \mathbf{C}(t) + (\mathbf{M}_c^{-1} \cdot \mathbf{F}_c)_\Delta i(t), \quad (75)$$

其中, $N \times N$ 矩阵 $(\mathbf{M}_c^{-1} \cdot \mathbf{K}_c)_\Delta$ 是通过从 $(N+1) \times (N+1)$ 矩阵 $(\mathbf{M}_c^{-1} \cdot \mathbf{K}_c)$ 中的每一行减去 $(\mathbf{M}_c^{-1} \cdot \mathbf{K}_c)$ 的第一行并删除第一行和第一列来获得. 类似地, $N \times 1$ 列矢量 $(\mathbf{M}_c^{-1} \cdot \mathbf{F}_c)_\Delta$ 是通过从 $(N+1) \times 1$ 列矢量 $(\mathbf{M}_c^{-1} \cdot \mathbf{F}_c)$ 中的每一行减去 $(\mathbf{M}_c^{-1} \cdot \mathbf{F}_c)$ 的第一行并删除第一行来获得.

在 θ 法中, 时间导数由一个简单的差分代替:

$$\frac{d\Delta \mathbf{C}}{dt} = \frac{\Delta \mathbf{C}^{t+\Delta t} - \Delta \mathbf{C}^t}{\Delta t}. \quad (76)$$

通常 $\Delta \mathbf{C}(x,t=0)$ 是已知的, 被用作将解推进到时间 $t+\Delta t$ 的初始条件. 现在引入一个松弛参数 θ , 并以如下形式重写 $\Delta \mathbf{C}$:

$$\Delta \mathbf{C} = \theta \Delta \mathbf{C}^{t+\Delta t} + (1-\theta) \Delta \mathbf{C}^t. \quad (77)$$

通常参数可选为 $0 \leq \theta \leq 1$, 用于控制算法的准确性和稳定性. 当 $0.5 \leq \theta \leq 1$ 时, 浓度解无条件稳定, 本文选择 $\theta=1$. 使用式(76)和(77)代替式(75)中的时间导数 $\Delta \dot{\mathbf{C}}(t)$ 以及函数值 $\Delta \mathbf{C}(t)$, 可以将完全离散的线性代数方程组的结果写成

$$\begin{aligned} & \frac{\Delta \mathbf{C}^{t+\Delta t} - \Delta \mathbf{C}^t}{\Delta t} \\ &= -(\mathbf{M}_c^{-1} \cdot \mathbf{K}_c)_\Delta [\theta \Delta \mathbf{C}^{t+\Delta t} + (1-\theta) \Delta \mathbf{C}^t] + (\mathbf{M}_c^{-1} \cdot \mathbf{F}_c)_\Delta i(t). \end{aligned} \quad (78)$$

式(78)重新整理可写为

$$\begin{aligned} & \left[\Delta t \theta (\mathbf{M}_c^{-1} \cdot \mathbf{K}_c)_\Delta + \mathbf{I} \right] \Delta \mathbf{C}^{t+\Delta t} \\ &= \left[\mathbf{I} - \Delta t (1-\theta) (\mathbf{M}_c^{-1} \cdot \mathbf{K}_c)_\Delta \right] \Delta \mathbf{C}^t + \Delta t (\mathbf{M}_c^{-1} \cdot \mathbf{F}_c)_\Delta i(t). \end{aligned} \quad (79)$$

使用 θ 法的优势在于, 可以使用矩阵来表示式(79)中 $\Delta \mathbf{C}^{t+\Delta t}$ 的解:

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{C}^{t+\Delta t} &= \left[\Delta t \theta (\mathbf{M}_c^{-1} \cdot \mathbf{K}_c)_\Delta + \mathbf{I} \right]^{-1} \\ &\cdot \left\{ \left[\mathbf{I} - \Delta t (1-\theta) (\mathbf{M}_c^{-1} \cdot \mathbf{K}_c)_\Delta \right] \Delta \mathbf{C}^t + \Delta t (\mathbf{M}_c^{-1} \cdot \mathbf{F}_c)_\Delta i(t) \right\}, \end{aligned} \quad (80)$$

式中, $[\Delta t \theta (\mathbf{M}_c^{-1} \cdot \mathbf{K}_c)_\Delta + \mathbf{I}]$ 为可逆的非奇异矩阵.

通过在整个电池中强制电荷守恒来计算 $c_e(0,t)$ ^[19]:

$$\begin{aligned} c_e(0,t) &= c_e(x,0) - \frac{1}{L} \int_0^L \Delta c_e(x,t) dx \\ &= c_{e,0} - \frac{1}{L} \int_0^L \Delta c_e(x,t) dx, \end{aligned} \quad (81)$$

因此可得

$$\begin{aligned} \bar{c}_e(x,t) &= c_e(x,t) - c_e(x,0) \\ &= \Delta c_e(x,t) - \frac{1}{L} \int_0^L \Delta c_e(x,t) dx, \end{aligned} \quad (82)$$

式中的积分项可通过下式计算:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{L} \int_0^L \Delta c_e(x,t) dx \\ &= \frac{1}{2N} (\Delta c_1 + 2\Delta c_2 + \dots + 2\Delta c_N + \Delta c_{N+1}). \end{aligned} \quad (83)$$

4.3 时域响应分析方法比较

本节将在不同放电模式下, 使用 FEM 与 θ 法相结合的方法获得的时域近似数值解与使用 FDM 获得的时域准精确数值解进行比较, 以验证该组合方法的准确性. 对此应用三种不同的激励信号, 即阶跃信号 $\varepsilon(t)$ 、指数衰减信号 $\exp(-t)$ 和线性信号 t 来模拟不同的放电模式.

对于不同的放电模式 $i(t) = \varepsilon(t)$ 、 $\exp(-t)$ 以及 t , 使用 FEM 以及 FDM 数值求解全电池电解液中 Li^+ 瞬态浓度

的空间分布,如图8所示. 相应的代码详见补充材料. 从图中可以看出,对于不同的放电模式,电解液中 Li^+ 浓度曲线在负极-隔膜和隔膜-正极界面处连续. 此外正极材料深处的 Li^+ 浓度低于隔膜处的 Li^+ 浓度,使得靠近隔膜的正极材料具有较高的利用率,而靠近集流体的正极材料利用率极低. 增加正极材料的孔隙率,减小材料厚度和降低充放电电流可以提高其利用率^[27].

以阶跃信号为例,使用MATLAB仿真时,需将FDM中的参数配置设置为 $\Delta t=1 \times 10^{-2}$, $\Delta x=L/N=3.94 \times 10^{-4}/197=2 \times 10^{-6}$,从而使得 $R_{cr} \cdot \Delta t / (\Delta x)^2 < 0.5$,而在FEM中可令 $\Delta t=10$. 表3列出了使用MATLAB基于FDM/FEM求解电解液浓度扩散PDE所需的计算时间,结果表明使用FEM可节省大量的计算时间.

表3 求解电解液浓度扩散PDE所需的计算时间(以秒为单位)

Table 3 Computation time (in seconds) required to solve the electrolyte concentration diffusion

方法	放电模式		
	$\varepsilon(t)$	$\exp(-t)$	t
FDM	7.556	7.254	0.437
FEM	0.374	1.136	0.454

图9显示了在不同放电模式下,使用FEM得到电池电解液中特定位置处 Li^+ 浓度近似解和相对误差. 此外,如表4所示,要特别注意整个观测时间内的FEM和FDM之间的平均相对误差. 基于以上计算结果,使用FEM与 θ 法相结合的方法所得的时域近似数值解的误

图8 (网络版彩图)不同放电模式下运用不同方法得到全电池电解液中 Li^+ 瞬态浓度的空间分布. (a), (c), (e) FEM; (b), (d), (f) FDM

Figure 8 (Color online) Spatial distribution of Li^+ transient concentration obtained with different methods in the electrolyte throughout the full battery at different discharging modes. (a), (c), (e) FEM; (b), (d), (f) FDM.

图 9 (网络版彩图)不同放电模式下运用FEM得到电池电解液中特定位置处 Li^+ 浓度近似解和相对误差。(a), (c), (e) 近似解; (b), (d), (f) 相对误差

Figure 9 (Color online) Approximate solution and relative errors obtained with FEM for Li^+ concentration in the electrolyte at specific position of the battery at different discharging modes. (a), (c), (e) Approximate solution; (b), (d), (f) relative errors.

表 4 不同放电模式下运用FEM得到电池电解液中特定位置处 Li^+ 浓度近似解的平均相对误差

Table 4 Averaged relative errors of approximate solution obtained with FEM for Li^+ concentration in the electrolyte at specific position of the battery at different discharging modes

特定位置	放电模式		
	$\varepsilon(t)$	$\exp(-t)$	t
$x=0$	1.7166	0.00269	-1.3681
$x=L_n$	3.6234	0.00344	2.1957
$x=L_n+L_m$	-2.6017	-0.00196	-4.6487
$x=L$	-3.3605	-0.00404	-3.3526

差总结如下。

(1) 最大相对误差 从图9中可以看出在 $i(t)=\varepsilon(t)$ 和

$\exp(-t)$ 的放电模式下, 在观测时间内FEM的最大相对误差均小于5%, 而放电模式为 $i(t)=t$ 时, 位于 $x=L_n+L_m$ 以及 L 处的最大相对误差接近15%。其原因是当放电模式为 $i(t)=t$, 且 $t=40$ s时, 来自FEM的绝对误差趋近于使用FDM求解的电解液中 Li^+ 浓度准精确数值解。使用FEM可导致在整个电池内的三个浓度扩散的PDEs由一个PDE近似, 但是由于同时求解的方程式数量减少了三倍, 这种近似会导致少量信息丢失^[17], 故而会出现相对误差较大的情况, 但并不影响 θ 法的可靠性。

(2) 平均相对误差 在不同放电模式下, 位于不同特定位置处的平均相对误差均小于5%。尤其是在放电模式为 $i(t)=\exp(-t)$ 时, 位于不同特定位置处的平均相

对误差接近于0, 对此可以证明 θ 法的准确性.

仿真结果表明, 对于不同的放电模式, 即 $i(t)=\varepsilon(t)$, $\exp(-t)$ 和 t , 使用FEM与 θ 法相结合的方法获得的时域近似数值解可以获得较高的精度, 同时大大节省了计算时间.

5 结论

本文提出有限元法与 θ 法相结合的新算法, 并在有限元法中引入了简单高效的线性基函数, 从而获取电解液中 Li^+ 浓度空间分布. 本文研究结论如下.

(1) 频域分析结果. 采用分离变量法以简单高效的线性基函数的形式近似表示电解液中 Li^+ 浓度, 并采用相同的线性基函数使用加权余量法以获得有限元离散化状态空间模型, 从而推导出整体质量矩阵、整体刚度矩阵和整体力矩阵的矩阵表达式, 同时快速获得基于有限元法的频域数值解, 其优点在于可以精确且快速地计算出各单元的质量矩阵、刚度矩阵及力矩阵.

(2) 时域分析结果. 使用最常用的时间积分算法 θ 法, 来求解有限元离散化状态空间模型以获得降阶模

型. 为了严格遵守组分守恒原理, 本文定义了一个浓度场变量, 并通过选择适当的时间间隔, 来保证计算的稳定性和精确性. 通过有限元法与 θ 法相结合的新算法, 形成了迭代求解的简易方法, 从而快速获得基于有限元法的时域数值解, 其优点在于计算的精确度可随时间间隔的减少而提高.

(3) 时频分析结论. 在频域中, 将使用简单高效的线性基函数获得的频域近似数值解与使用参数变换法获得的频域精确解析解进行对比, 两者几乎完全吻合, 验证了使用简单高效的线性基函数的准确性. 在时域中, 将使用有限元法与 θ 法相结合的方法所得的时域近似数值解与使用有限差分法所得的时域准精确数值解进行了对比, 在不同放电模式下两者拟合良好, 验证了使用 θ 法的快速性及其准确性.

本研究所提出的算法, 以较小的精度损失为代价缩短了计算时间, 为快速获取电解液中 Li^+ 浓度空间分布提供了一种新的选择, 进而有利于提高动力锂离子电池的安全性、运行效率和使用寿命. 对此建议使用简单高效的线性基函数以及有限元法与 θ 法相结合的方法来求解电解液扩散偏微分方程.

补充材料

本文的补充材料见techn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Ouyang M G, Du J Y, Peng H, et al. Progress review of US-China joint research on advanced technologies for plug-in electric vehicles. *Sci China Tech Sci*, 2018, 61: 1431–1445
- Zhang M X, Du J Y, Liu L S, et al. Internal short circuit detection method for battery pack based on circuit topology. *Sci China Tech Sci*, 2018, 61: 1502–1511
- Hardman S, Chandan A, Tal G, et al. The effectiveness of financial purchase incentives for battery electric vehicles—A review of the evidence. *Renew Sust Energy Rev*, 2017, 80: 1100–1111
- Opitz A, Badami P, Shen L, et al. Can Li-ion batteries be the panacea for automotive applications? *Renew Sust Energy Rev*, 2017, 68: 685–692
- He L, Hu M K, Wei Y J, et al. State of charge estimation by finite difference extended Kalman filter with HPPC parameters identification. *Sci China Tech Sci*, 2020, 63: 410–421
- Tian J P, Xiong R, Shen W X, et al. Fractional order battery modelling methodologies for electric vehicle applications: Recent advances and perspectives. *Sci China Tech Sci*, 2020, 63: 2211–2230
- Doyle M, Fuller T F, Newman J. Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell. *J Electrochem Soc*, 1993, 140: 1526–1533
- Fuller T F, Doyle M, Newman J. Simulation and optimization of the dual lithium ion insertion cell. *J Electrochem Soc*, 1994, 141: 1–10
- Doyle M, Newman J, Gozdz A S, et al. Comparison of modeling predictions with experimental data from plastic lithium ion cells. *J Electrochem Soc*, 1993, 143: 1890–1903

- 10 Kumaresan K, Sikha G, White R E. Thermal model for a Li-ion cell. *J Electrochem Soc*, 2008, 155: A164–A171
- 11 Wang Z H, Jiang C, Ni B Y, et al. An interval finite element method for electromagnetic problems with spatially uncertain parameters. *Sci China Tech Sci*, 2020, 63: 25–43
- 12 Cao W, Ren M K, Liu C T, et al. A review on the theories and numerical methods for injection molding simulations (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2020, 50: 667–692 [曹伟, 任梦柯, 刘春太, 等. 注塑成型模拟理论与数值算法发展综述. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 667–692]
- 13 Feng Y K, Du X Z, Yang L J. Extrapolating POD reduced-order model based on temperature gradient for unsteady heat conduction (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2018, 48: 39–47 [冯俞楷, 杜小泽, 杨立军. 非稳态导热基于温度梯度的本征正交分解降维方法. 中国科学: 技术科学, 2018, 48: 39–47]
- 14 Liu Z. *Multiphysics in Porous Materials*. Houghton: Springer, 2018. 369–384
- 15 Yuan S, Jiang L, Yin C, et al. A transfer function type of simplified electrochemical model with modified boundary conditions and Padé approximation for Li-ion battery: Part 1. Lithium concentration estimation. *J Power Sources*, 2017, 352: 245–257
- 16 Luo W, Lyu C, Wang L, et al. An approximate solution for electrolyte concentration distribution in physics-based lithium-ion cell models. *Microelectron Reliab*, 2013, 53: 797–804
- 17 Dao T S, Vyasarayani C P, McPhee J. Simplification and order reduction of lithium-ion battery model based on porous-electrode theory. *J Power Sources*, 2012, 198: 329–337
- 18 Seaman A, Dao T S, McPhee J. A survey of mathematics-based equivalent-circuit and electrochemical battery models for hybrid and electric vehicle simulation. *J Power Sources*, 2014, 256: 410–423
- 19 Smith K A, Rahn C D, Wang C Y. Control oriented 1D electrochemical model of lithium ion battery. *Energy Convers Manage*, 2007, 48: 2565–2578
- 20 Smith K A, Rahn C D, Wang C Y. Model order reduction of 1D diffusion systems via residue grouping. *J Dynamic Syst Measurement Control*, 2008, 130: 011012
- 21 Klein R, Chaturvedi N A, Christensen J, et al. Electrochemical model based observer design for a lithium-ion battery. *IEEE Trans Contr Syst Technol*, 2013, 21: 289–301
- 22 Yang Y. *Solid State Electrochemistry* (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2017 [杨勇. 固态电化学. 北京: 化学工业出版社, 2017]
- 23 Jokar A, Rajabloo B, Désilets M, et al. Review of simplified pseudo-two-dimensional models of lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2016, 327: 44–55
- 24 Lee J L, Chemistruck A, Plett G L. One-dimensional physics-based reduced-order model of lithium-ion dynamics. *J Power Sources*, 2012, 220: 430–448
- 25 Rodríguez A, Plett G L, Trimboli M S. Fast computation of the electrolyte-concentration transfer function of a lithium-ion cell model. *J Power Sources*, 2017, 360: 642–645
- 26 Pepper D W, Heinrich J C. *The Finite Element Method: Basic Concepts and Applications with MATLAB, MAPLE, and COMSOL*. 3rd ed. London: CRC, 2005. 11–109
- 27 Wang D W, Li D J, Li J, et al. A brief review of research progress in the development of engineering models for lithium ion batteries (in Chinese). *J Electrochem*, 2011, 17: 355–362 [王大为, 李东江, 李军, 等. 锂离子电池电化学反应模型研究进展浅析. 电化学, 2011, 17: 355–362]

Time-frequency analysis of the spatial distribution for Li^+ concentration in the electrolyte throughout the full battery

BAI YuXuan¹, HUANG QiuAn^{2,1}, WANG Liang², WANG Juan¹, ZHANG FangZhou², ZHAO YuFeng², LI XiFei³ & ZHANG JiuJun^{2,3}

¹ Shaanxi Key Laboratory of Nanomaterials and Nanotechnology, School of Mechanical and Electrical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

² Institute for Sustainable Energy, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

³ Institute of Advanced Electrochemical Energy, School of Technology, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China

Advanced battery management systems can improve the safety, operation efficiency, and service life of the power Li-ion battery. Such a battery management system requires accurate information about the spatial distribution of Li^+ concentration in the electrolyte. In general, the acquisition of the spatial distribution information of Li^+ concentration can be described based on the Li battery physicochemical model and its corresponding solution algorithm. In this study, a pseudo-2D electrochemical model is used as the Li battery physicochemical model, which can provide complete information about the spatial distribution of Li^+ concentration in the electrolyte throughout the full battery. Regarding the solution algorithm, which normally takes considerable time for the traditional finite difference method to discretize the diffusion partial differential equation, a new algorithm combining the finite element and θ method is proposed and a simple and efficient linear basis function is introduced into the finite element method in this study, thus aiming at a quick calculation on the spatial distribution of Li^+ concentration in the electrolyte throughout the complete battery under different charging/discharging modes. The results of numerical calculation show: (1) in the frequency domain, the numerical solution obtained by the finite element method is highly consistent with the analytical solution obtained by the variation-of-parameters method; (2) in the time domain, the numerical solution obtained by the combination of finite element method and θ method agrees well with that obtained by the finite difference method. The algorithm proposed in this paper provides a new method for obtaining the spatial distribution of Li^+ concentration in the electrolyte throughout the full battery with high speed and accuracy.

lithium-ion concentration, battery, finite element method, finite difference method, variation-of-parameters, time-frequency analysis

doi: [10.1360/SST-2021-0157](https://doi.org/10.1360/SST-2021-0157)