



一个单粒子模型的渐近推导 电解质

斯科特G. 侯爵^{1, *}, ²瓦伦丁苏尔泽, ^{1, *} 罗伯特·蒂姆斯^{1, 2}科林P. 请,
^{1, 2}和S. 乔恩查普曼^{1, 2}

¹牛津大学数学研究所, 牛津大学OX2 6GG, 英国

²法拉第研究所, 四一号, 贝克雷尔大道, 哈威尔校区, OX11 0RA, 英国

锂离子电池的标准模型, 即道尔-富勒-纽曼 (DFN) 模型, 解决这个问题的计算成本很高。通常, 使用更简单的模型, 如单粒子模型 (SPM), 来提供见解。最近, 有一项举措是扩展SPM, 包括电解质效应, 以提高准确性和适用性范围。然而, 这些扩展模型是以一种特殊的方式推导出来的, 这就留下了重要术语可能被忽略的可能性, 因此这些模型不能尽可能准确。在本文中, 我们提供了一个系统的渐近推导的SPM和一个修正项, 以解释电解质的行为。首先, 这允许我们根据关键参数的比率来量化简化模型中的误差, 从中可以确定适用的操作条件的范围。其次, 通过将我们的模型与文献中的特别模型进行比较, 我们发现现有的模型忽略了一组关键项。特别是, 我们在点态书写终端电压和电极平均形式之间做了关键的区别, 这使我们能够在保持相同程度的计算复杂度的同时, 比现有模型获得额外的精度。

©, 2019年, 电化学学会。[DOI: 10.1149/2.0341915jes]

2019年6月26日提交的稿件; 修改稿于2019年9月25日收到。2019年11月8日出版。

背景 锂离子电池广泛应用于消费电子和工业, 因此, 了解这些系统中发生的物理过程是关键。数学模型是电池系统设计和管理的工具。锂离子电池的标准数学模型是道尔-富勒-纽曼 (DFN) 模型, 它是由约翰·纽曼和合作者开发的。¹⁻³有时也会引用这个模型

作为伪二维 (P2D) 模型或简单的Newman模型。该模型由一组高度耦合的非线性抛物型和椭圆型偏微分方程 (偏微分方程) 组成。在文献中, 该方程组已经用各种不同的数值方法来求解, 包括有限差分法、控制体积、有限元方法和正交配置等。^{1, 4-9}然而, 即使使用了复杂的数值技术, DFN模型对于某些应用来说, 在计算上仍然过于复杂。例如, 电池管理系统 (BMS) 采用等效电路模型, 该模型只包含少数常微分方程 (ode), 由于速度、内存需求和数值收敛等因素的组合, 比DFN模型更受青睐。此外, 在电池耦合系统的研究中 (例如, 电池组中的热效应), 花费计算资源 (包括RAM和CPU) 在一个像DFN模型那样详细的模型上通常是不必要的。对于这些应用程序和其他应用, 需要比DFN模型简单的基于物理的模型。其中最简单的一种是SPM, 近年来已经在一些环境中被使用。^{10-13, 31}也有一些论文为SPM提供了理由, 并建议了可能提高预测电压的准确性的校正项。¹⁴⁻¹⁹然而, 这些方法通常依赖于一些特别的假设。在这项工作中, 我们提供了一个系统的数学推导的SPM和一个额外的修正电解质应用渐近方法的DFN模型。渐近方法广泛应用于数学的许多子学科, 但在电池建模中仍未得到充分利用。^{20, 21}然而, 它们已经成功地应用于DFN模型的推导 (通过渐近均匀化) 和降阶铅酸电池模型的推导中。^{22, 23}渐近方法也被应用于锂离子电池模型的减少, 而忽略了粒子的影响。²⁴

在我们的方法中, 我们考虑了可以通过利用两个物理相关的极限来找到的近似: i) 在电极和电解质中的电导率很大 (这样典型的

每种材料的电势下降相对于热电压都很小), 而电解质中锂离子迁移的时间尺度相对于放电的典型时间尺度则很小。应用这两个限制的有效性是直接来自输入参数值中确定的, 这允许在简化模型中的误差进行先验估计。相比之下, 在参考文献中。例如, 需要6个假设, 它们只能通过完整的DFN模型进行比较来进行后验证 (e. g. 当前的配置文件采用了一种特定的形式)。这项工作的一个关键结果是推导出一个额外的偏微分方程 (PDE), 并对终端电压进行代数修正, 这解释了电解质中的非均匀效应, 与SPM相比, 大大提高了预测的准确性。此外, 我们确定了一个在特别推导中被忽略的关键步骤, 并通过直接的数值比较表明, 执行这一步允许我们的简化模型优于文献中的其他特别模型, 同时保持相同水平的计算复杂度。

在完成本文的工作后, 我们意识到另一篇正在进行的论文, 它使用渐近方法来简化DFN模型。²⁵在参考。25、取开路电压 (OCV) 相对于热电压的大变化的渐近极限; 这是这里提到的一个不同的 (实际上是补充的) 极限。由于反应过电位很小, 它们的极限恢复了SPM的一个变体。相反, 在我们的极限下, 电解质浓度、电解质电位和电极电位的小梯度导致了电极粒子的均匀行为, 从而导致了SPM。虽然这两个极限都恢复了前导阶SPM的变体, 但修正项是不同的, 例如公式25需要一个二阶ODE才能数值求解电解质电位。这导致了一个模型在计算上比这里提出的模型稍微高一些, 但在计算上明显低于DFN模型。因此, 如果一个特定情况下的模型参数不适合这里所考虑的极限, 我们鼓励读者这样做考虑参考文献中的简化模型。²⁵

我们首先提供DFN模型的简要概述, 然后通过引入典型的缩放来对模型进行无量纲化。在这个阶段, 我们将终端电压以电平均的形式重写, 这对推导我们的简化模型是至关重要的。然后, 我们确定关键的无量纲参数, 并在区分极限上进行系统的渐近缩减, 其中电导率与典型放电时间尺度与锂离子迁移时间尺度的比值相当。我们得到了一个均匀的渐近展开式, 并在领先阶下恢复了SPM。通过将渐近展开式推广到一阶, 我们获得该溶液中锂离子浓度的额外PDE

* 电化学学会学生会。

²邮箱: Macuse@数学.ox.ac.uk

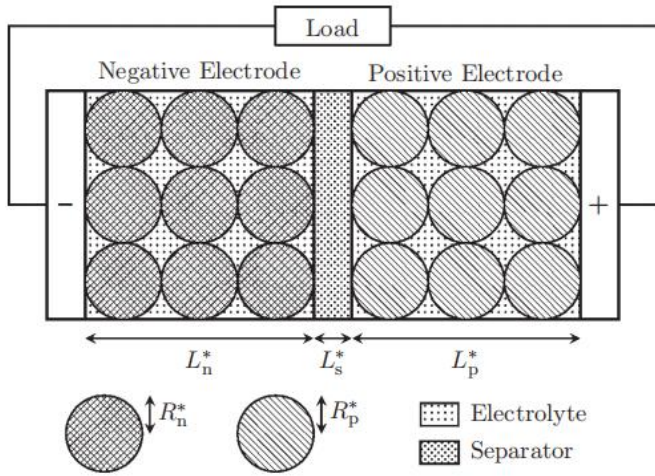


图1。一个锂离子电池的示意图。活性物质粒子分别用十字线和对角线表示负、正活性物质。

电解质和一个额外的代数修正的终端电压。我们总结了我们的简化模型，并将其与DFN模型的计算复杂度和精度进行了比较。我们还讨论了当采用替代离散方法时降低我们的简化模型的计算复杂度。在我们对计算复杂度的讨论之后，我们将我们的模型与文献中选择的一些特殊模型进行了比较，结果表明我们的模型最好地恢复了DFN模型的预测。最后，我们提供了我们的模型的维数版本的摘要，以及一组需要满足我们的模型适用的条件和一组先验误差估计。

道尔-富勒-纽曼 (DFN) 模型

锂离子电池由两个电极、一个多孔分离器、一个电解质和两个电流收集器组成，如图1所示。每个电极内部都由活性物质粒子组成

哪些锂可以被存储，以及一个粘合剂（未示出），它将电极保持在一起，并保持活性物质粒子和电流收集器之间的电连接。

放电时，插入在负极粒子中的锂扩散到发生电化学反应的粒子表面。这种电化学反应产生一个锂离子自由通过电解质，并产生一个电子自由通过电极。电子通过电极，进入集电器，通过外部导线，并朝向正电极。同时，锂离子通过电解质向正极迁移。在正极粒子的表面，锂离子和电子通过另一电化学反应结合，形成插入在正极粒子中的锂原子。为了给电池充电，整个电池施加一个电压，整个过程是反向的。

在这里，我们总结了DFN模型，这是一个锂离子电池的标准模型。¹⁻³该模型是通过体积平均推导出的³或者是多重尺度的方法。²²在整个过程中，我们使用一个上标“*”来表示尺寸数量。如图1所示，负极、分离器和正极的厚度分别为 L_n^* 、 L_s^* 和 L_p^* 。我们用 L 表示负电流和正集流器之间的距离 $L = L_n^* + L_s^* + L_p^*$ 。假设负电极和正电极中的活性物质粒子是半径为 R 的球体 R_n^* 和 R_p^* 。此外，我们假设每个粒子内部的行为是球对称的。我们使用空间坐标 $x^* \in [0, L^*]$ ，通过电池的厚度和空间坐标来指示该位置

$r_k^* \in [0, R]$ ， $k \in \{n, p\}$ 表示活性物质在每个粒子内的位置。我们定义了电池的以下区域，

$$\Omega_n^* = [0, L_n^*], \Omega_s^* = [L_n^*, L_n^* + L_s^*], \Omega_p^* = [L_n^* + L_s^*, L_n^* + L_s^* + L_p^*],$$

它们分别对应于负极、分离器和正极区域。我们用 ϕ 来表示电势 ϕ^* ，电流密度为 i^* ，锂的浓度为 c^* （在电解质 c 中 c^* 指锂离子浓度），和摩尔通量由 N^* 。为了表示每个变量被定义的区域，我们包含一个下标 $k \in \{n, s, p\}$ ，它对应于 $\Omega_n^*, \Omega_s^*, \Omega_p^*$ 、和。为了区分电解质中的变量和电极固相中的变量，我们对电解质变量使用一个额外的下标 e ，对固相变量使用一个额外的下标 s 。为了清晰起见，模型中的变量及其对应的区域为

$$\begin{aligned} \phi_{s,n}^*, \phi_{e,n}^*, c_{e,n}^*, i_{e,n}^*, N_{e,n}^* &: x^* \in \Omega_n^* \\ \phi_{e,s}^*, c_{e,s}^*, i_{e,s}^*, N_{e,s}^* &: x^* \in \Omega_s^* \\ \phi_{s,p}^*, \phi_{e,p}^*, c_{e,p}^*, i_{e,p}^*, N_{e,p}^* &: x^* \in \Omega_p^* \\ c_{s,n}^* &: x^* \in \Omega_n^* \\ c_{s,p}^* &: x^* \in \Omega_p^* \end{aligned}$$

我们注意到 $c_{s,n}^*$ 和 $c_{s,p}^*$ 这取决于宏观的空间变量， x^* ，微观空间变量， r^* ，时间， t^* ，而所有其他变量都依赖于 x^* 和 t^* 。只有当陈述控制方程时，我们取一个方程被认为是隐式的区域由变量的下标 $k \in \{n, s, p\}$ 定义。考虑到这一点，DFN模型被总结为：

控制方程

电荷守恒：

$$\frac{\partial i_{e,k}^*}{\partial x^*} = \begin{cases} a_k^* j_k^* & k = n, \\ 0 & p, k = \end{cases} \quad k \in \{n, s, p\},$$

$$i_{e,k}^* = -D_k^* \left(\frac{\partial c_{e,k}^*}{\partial x^*} + \frac{c_{e,k}^*}{F} \frac{\partial \phi_{e,k}^*}{\partial x^*} \right) + 2(1-t^+) \frac{R^* T^*}{F} \frac{\partial}{\partial x^*} (\log(c_{e,k}^*)) \quad k \in \{n, s, p\},$$

$$I^* - i_{e,k}^* = -\sigma_k^* \frac{\partial \phi_{s,k}^*}{\partial x^*}, \quad k \in \{n, p\}.$$

摩尔保护：

$$c_k^* \frac{\partial c_{e,k}^*}{\partial t^*} + \frac{\partial N_{e,k}^*}{\partial x^*} = \frac{1}{F} \frac{\partial i_{e,k}^*}{\partial x^*}, \quad k \in \{n, s, p\},$$

$$s, p\}, N_{e,k}^* = -D_k^* (c_{e,k}^* \frac{\partial \phi_{e,k}^*}{\partial x^*} + \frac{c_{e,k}^*}{F} \frac{\partial \phi_{e,k}^*}{\partial x^*}), \quad k \in \{n, s, p\},$$

$$k \in \{n, s, p\},$$

$$\frac{\partial c_{s,k}^*}{\partial t^*} = \left(r_k^* \frac{1}{(r^*)^2} \frac{\partial}{\partial r^*} \left((r^*)^2 D_s^* \frac{\partial c_{s,k}^*}{\partial r^*} \right) \right), \quad k \in \{n, p\}.$$

电化学反应：

$$j_k = j_{k0}^* \exp \left(\frac{F^* \eta_k^*}{2 R^* T^*} \right)$$

[1g]

[1e]

[1c]

[1h]

[1f]

[1d]

[1i]

已于2019-11-11日下载到IP132.174.255.215地址。根据ECS使用条款（见ecsdl.org/site/terms_use）重新分配，除非有CC许可（见摘要）。

表一。尺寸模型参数的值取自参考文献。27.

参数	单位	描述	Ω_n^*	Ω_s^*	Ω_p^*
εk-电解液体积分数为0.3 1 0.3					
$c_{k,max}^*$	mol/m ³	最大锂浓度	$2.4983 \times$	–	$5.1218 \times$
σ	S/m	固体导电性	1003.9	–	10
$k_{s,}^*$	m ² /s	电极扩散系数	$\times 10^{-14}$	–	$1 \times$
R_k	μm	粒子半径	10	–	10
a	μm ⁻¹	电极表面积密度	0.18	–	0.15
k^*	(A/m ²)/(m ³ /m ³) 1	反应速率	$2 \times$	–	$6 \times$
L_k	μm	厚度	100	25	100
$U_{k,ref}^*$	V	参考OCP	0.1	–	–
$c_{e,t}^*$	mol/m ³	电解质中典型的锂离子浓度	–	1×103	–
$D_{e,yp}^*$	m ² /s	典型电解质扩散系数	–	$5.34 \times$	–
κ_e^*	S/m	典型的电解质电导率1. 1	–	–	–
F	C/摩	法拉第常数：1摩尔电子或一当量的离子所带的电量	–	96485	–
R	J/(mol K)	通用气体常数	–	8.31447	–
T	K	温度	–	298.1	–
b	–	–布鲁格曼系数1.5	–	–	–
t^*	–	–转移号0.4	–	–	–
I_{Ay}	A/m2	典型电流密度	–	24	–

边界条件

当前

$$i_{e,nx^*=0}^* = i_{e,px^*=L^*}^* = 0, \quad [1j]$$

$$\phi_{e,nx^*=L_n^*}^* = \phi_{e,sx^*=L_n^*}^*, \quad i_{e,nx^*=L_n^*}^* = i_{e,sx^*=L_n^*}^* = I^*, \quad [1k]$$

$$\phi_{e,sx^*=L^*-L_p^*}^* = i_{e,sx^*=L^*-L_p^*}^* = i_{e,px^*=L^*-L_p^*}^* = I^*. \quad [1l]$$

电解质浓度: $N_{e,nx^*=0}^* = 0,$

$$N_{e,px^*=L^*}^* = \quad [1m]$$

$$c_{e,n|x^*=L_n^*}^* = c_{e,s|x^*=L_n^*}^* = L_n^*, \quad N_{e,nx^*=L_n^*}^* = N_{e,sx^*=L_n^*}^*, \quad [1n]$$

$$c_{e,s|x^*=L^*-L_p^*}^* = N_{e,sx^*=L^*-L_p^*}^* = N_{e,px^*=L^*-L_p^*}^*. \quad [1o]$$

电极活性物质中的浓度:

$$\frac{\partial c_{s,k}^*}{\partial r^*} = 0, \quad -D_{s,k}^* \frac{\partial c_{s,k}^*}{\partial r^*} = F^*, \quad k \in \{n, p\}. \quad [1p]$$

$D_{e,typ}^* D_{e,}$

参考电位

$$\phi_{s,nx^*=0}^* = 0. \quad [1q]$$

初始条件

$$c_{s,k}^*(x^*, r^*, 0) = c_{s,k}^*, \quad k \in \{n, \quad [1r]$$

$$c_{n,k}^*(x^*, 0) = \quad k \in \{n, \quad [1s]$$

U的函数形式 $\Omega_n^*(c_{s,n}^*, n)$, $\Omega_p^*(c_{s,p}^*, p)$ 和 $D(c)$, 它们是负的和正的开路电位(OCPs)

电极和电解质中的锂离子扩散率, 分别取自纽曼的双叶代码。26完整的列表

参数及其值见表1。这个表中的值来自于ScottMoura的fastDFN代码, 27这反过来又改编自纽曼的双箔代码中使用的参数值。

26这些函数和参数对应于a

电池与石墨负电极, 一个LiPF6在EC: DMC电解质, 和锂钴氧化物正极。在1c、1j和1k中, 实际电流密度为 I^* 与典型的电流是不同吗

大学 I_{tpy}^* 在表一中。我们做这个区分是为了很容易地在简化模型的无量纲形式中适应非恒定电流。

DFN模型的渐近缩减

DFN模型的无维数形式。–在下面, 我们将使用渐近的方法来系统地简化DFN模型

更简单的形式。为了做到这一点, 我们首先通过按以下比例对DFN模型进行无量纲化:

$$\text{全球: } x^* = L^* X, \quad t^* = \tau t, \quad D_{d,e}^* =$$

$$\kappa_e^* = \kappa_e^*, \text{typ } \kappa_e, \quad I^* = I_{tpy}^* I,$$

$$\phi_{s,n}^* = \phi \frac{R^* T^*}{F^*}, \quad \phi_{s,p}^* = U(p_{ref}^* - U_{n,ref}^*)$$

$$+ \frac{R^* T^*}{F^*} \phi_{p,k}.$$

表二。 与在电池模型中发生的物理过程相关联的时间尺度。这里, C是C的速率。

符号	表达	解释	价值
τ_d^*	$F^* c_{n,max}^* / I_{typ}^*$	放电时间尺度	$2.2598 \times$
			104/C
τ_n^*	$(R)_n^2 / D_{s,p}^*$	在负电极粒子中的扩散时间尺度	$2.5641 \times$
			103

τ_p^*	$(R)_p^*{}^2/D_{s,p}^*$	在正电极粒子中的扩散时间尺度	1×10^3
τ_e^*	$(L^*)^2/D_{e,typ}^*$	在电解质中的扩散时间尺度	94.803
$\tau_{r,n}^*$	$F^*/(ma(c_{n,e}^*, t_{yp})^{1/2})$	在负电极中的反应时间尺度	847.534
$\tau_{r,p}^*$	$F^*/(ma(c_{p,e}^*, t_{yp})^{1/2})$	在正电极中的反应时间尺度	$3.3901 \times$

104

对于 $k \in \{n, p\}$: $r = R r_{k,k}^*$, $c_s^*, k = c_s^*, k, \max c_{s,k}$,

$$j = j_k^* \frac{I_{typ}^*}{a_k^* L^*}, \quad j_{0,k}^* = j \frac{I_{typ}^*}{a_k^* L^*} 0, k, \quad m_k^* =$$

$$m_k^*, typ m_k, \quad \eta_k^* = \eta \frac{R^* T^*}{F^*}, \quad U_k^* = U_{k,ref}^* +$$

$$U \frac{R^* T^*}{F^*} k.$$

对于 $k \in \{n, p\}$: $i_s^*, k =$

对于 $k \in \{n, s, p\}$: $c_e^*, k = c_e^*, typ c_{e,k}$, $N_{e,k}^* = N \frac{D_{e,typ}^* c_{e,typ}^*}{L^*} e, k,$

$$\phi_{e^*, k}^* = -U_{k,ref}^* + \phi \frac{R^* T^*}{F^*} e, k, \quad i_{e^*, k}^* = I_{typ}^* i_{e, k}.$$

[2]

然后, 我们确定了模型中的关键时间尺度, 如表二所示。我们还确定了一组无量纲参数, 我们根据表三中的维度变量及其物理意义和计算值来定义它们。

将尺度2代入维模型(1), 得到了总结的DFN模型的无量纲版本

作为

控制方程

电荷守恒:

$$\frac{\partial i_{e,k}}{\partial x} = \begin{cases} j_k, & k = n, p, \\ 0, & k = s, \end{cases} \quad k \in \{n, s, p\} \quad [3a]$$

$$i_{e,k} = \epsilon_k^b \kappa_{e,k} e(c_{e,k} \left(\frac{\partial \phi_{e,k}}{\partial x} \right) - + 2(1 - t^+) \frac{\partial}{\partial x} (\log(c_{e,k}))),$$

[3b]

$p\}$,

$$I - i_{e,k} = \frac{\partial \phi_{s,k}}{\partial x}, \quad k \in \{n, p\} \quad [3c]$$

摩尔保护:

$$c_{e,k} \epsilon \gamma_e \frac{\partial c_{e,k}}{\partial t} = -\gamma_e \frac{\partial N_{e,k}}{\partial x} + c_{e,k} \frac{\partial i_{e,k}}{\partial x}, \quad k \in \{n, s, p\},$$

[3d]

$$N_{e,k} = -D \epsilon_k^b e(c_{e,k}) + i \frac{\partial c_{e,k}}{\partial x} \frac{C_{e,t}^*}{\gamma_e} e, k, \quad k \in \{n, s, p\}, \quad [3e]$$

$$C_k \frac{\partial c_{s,k}}{\partial t} = r \frac{1}{r_k^2} \frac{\partial}{\partial r_k} \left(r_k^2 \frac{\partial c_{s,k}}{\partial r_k} \right), \quad k \in \{n, p\}. \quad [3f]$$

电化学反应:

$$j_k = j_0, k \text{ 正弦双曲线 } \left(\frac{\eta_k}{2} \right) \quad k \in \{n, p\}, \quad [3g]$$

$$j_0, k = c(1 - c \frac{\gamma_k}{C_{r,k}} 1/2 k)^{1/2} c_{ek}^{1/2} r_{k=1}, \quad k \in \{n, p\}, \quad [3h]$$

$$\eta_k = \phi_{s,k} - \phi_{e,k} - U_{k,ref} c_{s,k} r_{k=1}, \quad k \in \{n, p\}, \quad [3i]$$

边界条件

当前

$$p\}. \quad [4a]$$

$$i_{e,n,x=0} = 0, \quad i_{e,p,x=l} = 0, \quad [4b]$$

$$\phi_{e,n,x=\xi} = \phi_{e,s,x=\xi}, \quad i_{e,n,x=\xi} = i_{e,s,x=\xi} = I, \quad [4c]$$

$$\phi_{e,s,x=l-L_p} = \phi_{e,p,x=l-L_p}, \quad i_{e,s,x=l-L_p} = i_{e,p,x=l-L_p} = I.$$

电解质浓度:

$$N_{e,n,x=0} = 0, \quad N_{e,p,x=l} = 0, \quad [4d]$$

$$c_{e,n,x=\xi} = c_{e,s}|_{x=L_p}, \quad N_{e,n,x=\xi} = N_{e,s,x=\xi}, \quad [4e]$$

$$c_{e,s}|_{x=l-L_p} = c_{e,p}|_{x=l-L_p}, \quad N_{e,s,x=l-L_p} =$$

$$-L_p = N_{e,p,x=l-L_p}. \quad \text{电极活性物质中的浓度:} \quad [4f]$$

$$\frac{\partial c_{s,k}}{\partial r_k} \frac{\partial \gamma_k}{\partial r_k} \frac{\partial c_{s,k}}{\partial r_k} = 0, \quad -C_k \frac{\partial r_{s,k}}{\partial r_k} = j_k, \quad k \in$$

参考效价:

$$\phi_{s,n,x=0} = 0. \quad [4g]$$

$$p\}. \quad [4h]$$

表三. 典型的无量纲参数值。这里是 $C = I^* / (24 \text{Am}^{-2})$ 是C-Rate, 我们用1C速率对应一个典型的x方向电流密度 24Am^{-2} 。这是对于一个初始化学计量学为0的细胞。8在负极和0.6在正电极中, 电压截止值为3.2V。

参数	表达	解释	n	p	s
L_k	L_k^* / L^*	区域厚度与细胞厚度的比值	0.4444	0.1111	0.4444
C_k	$\tau / \tau_{k,d}^*$	固体扩散和放电比	0.1134	C	0.0442
$C_{r,k}$	$\tau_{r,k}^* / \tau_d^*$	反应和放电时间的比	0.0375	C	1.5

σ_k	$(R^* T^* / F^*) / ((I_{pL}^* / \sigma))_{\text{tyk}}^*$	固体中热电压和典型欧姆下降的比值	475.791/C	–	47.5791/C
ak	aR_k^*	粒子半径和表面积密度的乘积	1.8	–	1.5
γ_k	$c_{k, \max}^* / c_{n, \max}^*$	在中的最大锂浓度的比值 固体的	1	–	2.0501
Ce	$\tau / \tau_{e, d}^*$	电解质传输和放电时间的比		$4.19 \times 10^{-3}\text{C}$	
γ_e	$c_{e, \text{typ}}^* / c_{n, \max}^*$	在中的最大锂浓度的比值 负电极固体和典型的电解质浓度		0.04	
$\bar{\kappa}_e$	$(R^* T^* / F^*) / ((I_{pL}^* / \kappa_{\text{tye}}^*, \text{typ}))$	热电压与电解液中典型的欧姆下降的比值		5.2337/C	
$c_{k, 0}$	$c_{k, 0}^* / c_{k, \max}^*$	初始锂浓度与 固体中的最大锂浓度	0.8	–	0.6

已于2019-11-11日下载到IP132.174.255.215地址。根据ECS使用条款（见ecsd1.org/site/terms_use）重新分配，除非有CC许可（见摘要）。

初始条件

[4i]

$$c_{s,k}(x, r, 0) = c_{s,k}, 0, \quad k \in \{n, p\},$$

$$c_{e,k}(x, 0) = 1, \quad k \in \{n, s, p\}. [4j]$$

在继续进行模型缩减之前, 我们会注意到一些有用的关系。
终端电压由

$$V = \phi_{s,p_{x=L}} - \phi_{s,p_{x=0}} \quad [5]$$

我们可以通过考虑电流通过单元格所遵循的特定路径, 以更有用的形式重写它。我们考虑在 $x=0$ 通过负集电极的电流, 并通过负极的固相移动到 x 点 $n \in [0, L_n]$ 。此时, 会发生电化学反应, 使电流转移到电解质中。然后电流穿过电解质, 直到它达到一个点 $x_p \in [1 - L_p, 1]$ 其中发生另一个电化学反应, 将电流转移到正极的固相中。最后, 电流通过正电极, 直到它到达正极集电极。终端电压可以用与该路径的每个部分相关联的电位降来写成如下

$$\begin{aligned} V = & \phi_{s,n_{x=0}} - \phi_{s,n_{x=0}} \quad (\text{负极}) \\ & + \phi_{e,n_{x=0}} - \phi_{s,n_{x=0}} \quad (\text{负电化学反应}) \quad (\text{电解质}) \\ & + \phi_{e,p_{x=L}} - \phi_{e,n_{x=0}} \quad (\text{正电化学反应}) \\ & + \phi_{s,p_{x=L}} - \phi_{e,p_{x=L}} \quad (\text{正极})。 \end{aligned} \quad [6]$$

我们定义点态OCV为

$$U_{eq_{xn}, xp} = U_p(c_{s,p} \big|_{x=x_p}) - U_n(c_{s,n} \big|_{x=x_n}), \text{ 而点态固相欧姆损失是} \quad [7]$$

$$\Delta\Phi_{\text{固体}xn, xp} = \phi(s, p_{x=1} - \phi_{s,p_{x=x_p}}) + \phi(s, n_{x=x_n} - \phi_{s,n_{x=0}}). \quad [8]$$

然后, 利用3i中给出的反应过电势的定义, 方程6变为

$$V = U_{eq_{xn}, xp} + \eta_{p_{x=x_p}} - \eta_{n_{x=x_n}} + \phi_{e,p_{x=x_p}} - \phi_{e,n_{x=x_n}} + \Delta\Phi_{\text{固体}xn, xp}. \quad [9]$$

方程9提供了通过电池的特定电流路径的内部点态OCV、欧姆损耗和过电位。然而, 我们也可以使用平均(跨所有路径)OCV、欧姆损耗和过电位来表示电压, 通过在每个电极上平均9来表示电压。这是通过积分关于 x 的9来实现的 $n \in [0, L_n]$ 和除以负电极的厚度, L_n , 然后对 x 进行积分 $p \in [1 - L_p, 1]$ 并根据正极厚度进行划分, L_p 。其结果是, 我们可以将终端电压表示为

$$V = U_{eq} + \eta_p - \eta_n + \phi_{e,p} - \phi_{e,n} + \Delta\Phi_{\text{固}} \quad [10]$$

体。其中, 我们使用一个超条来表示操作

$$\overline{f} := \frac{1}{L} \int_0^L f(x) dx \quad [11]$$

正是这种电极平均形式的电压表达式, 将在我们的SPM的扩展中发挥核心作用。如果没有这种电极平均形式, 扩展模型将需要比我们提出的模型更复杂, 才能获得相同的精度。

另一个有用的属性可以通过积分3d相对于 x 结束来找到 Ω_k 对于每个 $k \in \{n, s, p\}$, 应用边界条件

4a、4b、4c、4d、4e、4f, 并应用初始条件4j, 得到

$$\int_0^L c_{e,n} dx + \int_L^1 c_{e,s} dx + \int_1^L c_{e,p} dx = L. [12]$$

方程12是电解液中锂离子总数守恒的表述。

极限 $C_e \rightarrow 0$ 。—我们考虑电极和电解质中高电导率的极限(每种材料的典型电位降相对于热电压较小), 电解质中锂离子迁移的时间尺度相对于典型的放电迁移的时间尺度较小。这对应于极限 $C_e \rightarrow 0$, 其中 C_e 锂离子迁移的典型时间尺度与典型放电时间尺度的比值是 $\sigma_k \rightarrow \infty$, 其中 σ_k 是热电压与固体中典型的欧姆下降的比值, 以及 $\kappa_e \rightarrow \infty$, 其中 κ_e 是热电压与电解质中典型的欧姆下降的比值。我们取 $\sigma_k C_e$ 和 $\kappa_e C_e$ 两者都倾向于一个常数作为 $C_e \rightarrow 0$, $\sigma_k \rightarrow \infty$ 和 $\kappa_e \rightarrow \infty$ 通过设置

$$\sigma_k \frac{\sigma'_k}{C_e} = \sigma, \quad \sigma = O(1), \quad k \in \{n, p\},$$

$$\kappa_e = \kappa, \quad \kappa = O(1). \frac{\kappa'_e}{C_e}$$

然后我们用 C 的幂次展开所有的变量 e 在形式上

$$c_{s,k} \sim c_{s,k}^0 + C c_{s,k}^1 + C^2 c_{s,k}^{22} + \dots,$$

等

领先的订单模型。—在 C 中的领先顺序 e , 3d和3e是

$$\frac{\partial N_{ek}^0}{\partial x} = 0, \quad N_{ek}^0 = -D_{ek}^b (c_{e,k}^0 \frac{\partial c_{ek}^0}{\partial x}), \quad k \in \{n, s, p\}. [13]$$

通过应用前导阶边界条件4d、4e、4f、前导阶初始条件4j和条件12的前导阶分量, 得到方程13

$$N_{ek}^0 = 0, \quad c_{e,k}^0 = 1, \quad k \in \{n, s, p\}. [14]$$

因此, 在领先阶下的电解质没有耗尽。方程3b和3c, 在 c 的前导阶上 e , 然后

$$\frac{\partial \phi_{e,k}^0}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial \phi_{s,k}^0}{\partial x} = 0. [15]$$

自 $c_{e,k}^0$, $\phi_{e,k}^0$, 和 $\phi_{s,k}^0$ 都是独立于 x 和 c 的吗 σ_k 最初独立于 x , 它遵循3g、3h和3i的前序分量, 即 j_k^0 , $j_{p,k}^0$, 和 η_k^0 不要依赖于 x 。因此, 我们对3a和 x 之间进行了积分 Ω_k 对于 $k=np$ 和应用4a4b4c, 得到

$$j_{e,n}^0 = \frac{xI(1-x)I}{L_n L_p} \big|_{x=0}^1 = I, \quad i_{e,p}^0 = \dots, \quad [16]$$

$$j_n^0 = \frac{I}{L_n L_p} \cdot j_p^0 = -\frac{I}{L_n L_p} \quad [17]$$

从3g的前导阶分量中, 我们就有了

$$\eta_n^0 = 2 \frac{I}{L_n} \left(\frac{I}{j_n^0 L_n} \right) \left(\frac{I}{j_p^0 L_p} \right) = 2 \frac{I^2}{j_n^0 j_p^0 L_n L_p}. \quad [18]$$

利用15结合领先阶内边界条件4b和4c, 我们得到

$$\phi_{e,p}^0 - \phi_{e,n}^0 = 0, \quad [19]$$

因此, 电解液中没有电位下降(对于点态和电极平均情况)。此外, 15意味着在领先阶上不存在固相欧姆损耗(对于点态和电极平均情况)。

我们现在可以总结一下领先阶模型了。将3f的导序分量和17插入到4g的导序分量中, 给出了电极粒子中锂的导序描述

$$C_k \frac{\partial c_{s,k}^0}{\partial t} = r \frac{1}{r_k^2} \frac{\partial}{\partial r_k} \left(r_k^2 \frac{\partial c_{s,k}^0}{\partial r_k} \right), \quad k \in \{n, p\}, \quad [20a]$$

$$\frac{\partial c_{s,k}^0}{\partial r_k} \bigg|_{r_k=0} = 0, \quad \frac{\partial c_k}{\partial r_k} \bigg|_{r_k=1} = \begin{cases} \frac{I}{L_p} & k = n, \\ -\frac{I}{L_p} & k = p, \end{cases} \quad [20b]$$

$$c_{s,k}^0(r_k, 0) = c_{s,k}, 0, \quad k \in \{n, p\}. \quad [20c]$$

自 $c_{s,k}^0$ 与 x 无关, 领先电极平均OCV是简单的

$$U_{eq}^0 = U_p \left(c_{s,p}^0 \right)_{r_p=1} - U_n \left(c_{s,n}^0 \right)_{r_n=1} \quad [20d]$$

此外, 前导阶电极平均反应过电位只有 $\eta_k^0 = \eta_k^0$ 因此, 前导阶电压是由

$$V^0 = \underbrace{U_p \left(c_{s,p}^0 \right)_{r_p=1}}_{\text{OCV反应过电位}} - \underbrace{U_n \left(c_{s,n}^0 \right)_{r_n=1}}_{\text{OCV反应过电位}} - 2 \frac{1}{\gamma_e} \left(\frac{I}{L_p L_p} \right) - 2 \frac{1}{\gamma_e} \left(\frac{I}{L_n L_n} \right), \quad [20e]$$

中, 交换电流密度的前导阶数分量, 以3h给出, 为

$$j_{0,k}^0 = \left(c_{s,k}^0 \frac{\gamma_k}{C_{r,k}} \right)^{1/2} (1 - c_{s,k}^0)^{1/2}. \quad [20f]$$

我们认为(20)是SPM的无量纲形式。^{15, 28}这个名称指的是在每个电极中只求解一个粒子中的扩散方程, 而不是像在DFN模型中那样在每个宏观点上求解一个粒子中的扩散方程。这个模型不应被解释为用单个粒子取代电极中的许多粒子。相反, 在这个极限下, 电极中的所有粒子都以完全相同的方式运行, 因此只解决一个代表性粒子就足够了。

一阶校正。-我们现在开始计算0(Ce), 这将扩大降阶模型的适用范围到更高的 c 率。在0(Ce), 3d和3e成为

$$\frac{\partial N_{ek}^1}{\partial x} = \frac{1}{\gamma_e} \frac{\partial i_{e,k}^0}{\partial x}, \quad k \in \{n, p\}, \quad [21]$$

$$N_{ek}^1 = -D_{ek}^b (c_{e,k}^0) + i \frac{\partial c_{e,k}^1}{\partial x} \frac{I^+}{\gamma_e}, \quad k \in \{n, p\}, \quad [22]$$

对21进行积分 Ω_k 对于每个 $k \in \{n, s, p\}$ 和应用0(Ce)的边界条件4d、4e和4f的分量, 我们得到

$$N_{e,n} = \frac{\text{电抗器中的电流}}{\gamma_e L_n}, \quad N_{e,s} = \frac{I I (1-x)}{\gamma_e}, \quad N_{e,p} = \frac{I I (1-x)}{\gamma_e L_p}. \quad [23]$$

我们把23替换成22, 然后对 x 进行积分 Ω_k 对于每个 $k \in \{n, s, p\}$ 使用0(Ce)分量的连续性边界条件4e、4f和锂离子守恒条件12, 以确定积分常数。从这一点, 我们得到

$$c_{e,n}^1 = 2 - \frac{(1-t^+)I}{\gamma_e 6 D_e(1)} \left(\frac{L_p^2 L_n^2}{\epsilon_p^b \epsilon_n^b} \right) + \frac{3 L_p}{\epsilon_s^b} (1 + L_p - L_n) + \left(L \frac{3}{\epsilon_n^b L_n^2} - x^2 \right), \quad [24a]$$

$$c_{e,s}^1 = 2 - \frac{(1-t^+)I}{6 \gamma_e D_e(1)} \left(\frac{L_p^2 L_n^2}{\epsilon_p^b \epsilon_n^b} \right) \frac{3}{\epsilon_s^b} - L_p^2 (1 - 2x), \quad [24b]$$

$$c_{e,p}^1 = 2 - \frac{(1-t^+)I}{6 \gamma_e D_e(1)} \left(\frac{L_p^2 L_n^2}{\epsilon_p^b \epsilon_n^b} \right) \frac{3 L_p}{\epsilon_s^b} - L_n (1 - 2x), \quad [24c]$$

在0(Ce), 3b变成

$$i_{e,k}^0 = \kappa \epsilon_k^b \hat{\kappa}_e'(1) - 2(1-t) \left(\frac{\partial \phi_{e,k}^1}{\partial x} \right) \cdot \frac{\partial c_{e,k}^1}{\partial x} \quad [25]$$

我们把16变成25, 用 x 来积分 Ω_k 对于每个 $k \in \{n, s, p\}$, 并通过应用0(Ce)来确定三个积分常数中的两个 e 分量的内部边界条件4b和4f得到

$$\phi_{e,n}^1 = \tilde{\Phi}_e + 2(1-t^+) c_{e,n}^1 \frac{I}{\hat{\kappa}_e' \kappa_e(1)} \left(\frac{x^2 - L_n^2}{2 \epsilon_n^b L_n \epsilon_s^b} \right) - \frac{I}{\hat{\kappa}_e' \kappa_e(1)} \frac{I}{\epsilon_s^b}, \quad [26a]$$

$$\phi_{e,s}^1 = \tilde{\Phi}_e + 2(1-t^+) c_{e,s}^1 \frac{\text{电抗器中的电流}}{\hat{\kappa}_e' \kappa_e(1) \epsilon_s^b}, \quad [26b]$$

$$\phi_{e,p}^1 = \tilde{\Phi}_e + 2(1-t^+) c_{e,p}^1, \quad [26c]$$

$$\frac{I}{\hat{\kappa}_e' \kappa_e(1)} \left(\frac{x(2-x) + L_p^2 - 1}{2 \epsilon_p^b L_p \epsilon_s^b} \right) - \frac{I}{\epsilon_s^b} + \dots, \quad [26c]$$

在哪里 $\tilde{\Phi}_e$ 是一个常数, 其形式见附录a。

在0(Ce), 3c是

$$I - j_{e,k}^0 \frac{\partial \phi_{e,k}^1}{\partial x} = -\sigma, \quad k \in \{n, p\}, \quad [27]$$

使用16并对 x 进行积分, 给出

$$\phi_{s,n}^1 = \phi_{s,n} \frac{I x}{2 \sigma' L_n} (1 - 2 L_p - x), \quad [28a]$$

$$\phi_{s,p}^1 = \phi_{s,p} \frac{I (x-1) (1-2 L_p - x)}{2 \sigma' L_p}, \quad [28b]$$

在0(Ce)、3a、4a、4b和4c给予

$$\frac{\partial i}{\partial x} = j_k^1, \quad k \in \{n, p\}, \quad [29a]$$

$$i_{e,n,x=0}^1 = i_{e,p,1-L_p}^1 = 0. \quad [29b]$$

在这里, 我们接近推导的一个关键步骤。整合了29a对 x 的影响 Ω_k 对于 $k \in \{n, p\}$, 并应用29b给出了条件

$$\int_0^{L_n} j dx_n^1 = 0 \text{ 和 } \int_{1-L_p}^1 j_p^1 dx = 0. \quad [30]$$

因此, 电极平均修正的反应电流 j_n 和 j_p 为零。这意味着在平均0(Ce)组件的3f和4g在 x 以上 Ω_k 对于每个 $k \in \{n, p\}$ 和使用30, 我们得到

$$C_k \frac{\partial \epsilon_{k,k}^I}{\partial t} = -r \frac{1}{r_k^2} \frac{\partial}{\partial r_k} \left(r_k^2 \frac{\partial \epsilon_{k,k}^I}{\partial r_k} \right), \quad k \in \{n, p\},$$

[31a]

已于2019-11-11日下载到IP132.174.255.215地址。根据ECS使用条款（见ecsdl.org/site/terms_use）重新分配，除非有CC许可（见摘要）。

$$\frac{\partial \epsilon_{s,k}^1}{\partial r_{k,rk=0}} \frac{\partial \epsilon_{s,k}^1}{\partial r_{k,rk=1}} = 0, \quad k \in \{n, p\},$$

[31b]

$$\epsilon_{s,k}^1(r_k, 0) = 0, \quad k \in \{n, p\}.$$

[31c]

重要的是，表面上没有平均通量 k (31) 中的 $=1$ 。因此，对 (31) 的解决方案很简单

$$\epsilon_{s,n}^1 = 0, \quad c_{s,p}^1 = 0. \quad [32]$$

因此， $0(C_e)$ ，电极平均OCV的分量为

$$U_{eq}^1 = U(c_{ps}^0, p) c_{s,p}^1 - U(c_{ns}^0, n) c_{s,n}^1 = 0. \quad [33]$$

$0(C_e)$ ，3g、3i和3h的成分为

$$j_k^1 = j_{0,k}^1 \sinh + \cosh \left(\frac{\eta_k^0}{2} \right) \frac{j_{0,k}^0 \eta_k^1}{2} \left(\frac{\eta_k^0}{2} \right) \quad [34a]$$

$$\eta_k^1 = \phi_{s,k}^1 - \phi_{e,k}^1 - U(c_{ks}^0, k) c_{s,k}^1, \quad rk=1, \quad [34b]$$

$$j_{0,k}^1 = -c_{s,k}^1 + c_{e,k}^1 \left(\frac{j_{0,k}^0}{2} \left(\frac{c_{s,k}^1}{c_{s,k}^0} \frac{c_{e,k}^1}{1 - c_{s,k}^0} \right) \right), \quad [34c]$$

其中 η_k^0 和 $j_{0,k}^0$ 分别由18和20f表示。平均34a过电极 Ω_k 给予

$$\bar{\eta}_k^1 = -c_{e,k}^1 \tanh = \left(\frac{\eta_k^0}{2} \right) \frac{\bar{c}_{e,k}^1 I}{\sqrt{(j_{0,k}^0 L_k)^2 + I^2}} \quad [35]$$

我们也可以很容易地得到 $\phi_{e,k}^1$ 和 $\phi_{s,k}^1$ 通过电极平均 (26) 和 (28)。这些表达式可以在附录B中找到。

我们现在有了获得对电压的一阶校正所必需的所有组件。将33、35和附录B中的电极平均电位表达式插入到10中，我们得到

$$V^1 = \frac{\epsilon_{e,p} I}{\left(\frac{j_{0,p}^0}{2} \left(\frac{c_{e,p}^1}{c_{e,p}^0} \frac{c_{s,p}^1}{1 - c_{e,p}^0} \right) \right)} + \frac{\epsilon_{e,n} I}{\left(\frac{j_{0,n}^0}{2} \left(\frac{c_{e,n}^1}{c_{e,n}^0} \frac{c_{s,n}^1}{1 - c_{e,n}^0} \right) \right)} + 2(1 - t^+) (\epsilon_{e,p}^1 - c_{e,n}^1) - \frac{I}{\bar{\kappa}_e \kappa_e (1)} \left(\frac{L_n L_s L_p}{3 \epsilon_n^b \epsilon_s^b 3 \epsilon_p^b} \right) \frac{I}{3} \left(\frac{L_p L_n}{\bar{\alpha}_p \bar{\alpha}_n} \right) \quad [36]$$

这是一个纯代数表达式，因此可以在没有任何额外的偏微分方程的数值解的情况下得到。因此，在每个时间步长中不需要存储额外的状态，这对RAM有限的微控制器是有利的。此外，SPM (20) 的额外计算成本化合物是评估这个代数表达式，因此可以忽略不计。第一项36对应于由于电解质浓度变化而引起的反应过电位的修正，第二项为浓度过电位，第三项为电解质欧姆损失，第四项为固相欧姆损失。

组合电压表达式。—编写组合导线和一阶电压的表达式，

$V = V^0 + C_e V^1$ ，我们定义电极平均交换电流密度

$$\bar{j}_{0,n} = \frac{1}{L_n} \int_0^L \frac{\gamma_n}{\bar{c}_{r,n}} (c_{s,n}^0)^{1/2} (1 - c_{s,n}^0)^{1/2} (1 + c_{e,n}^1)^{1/2} dx, \quad [37a]$$

$$\bar{j}_{0,p} = \frac{1}{L_p} \int_{L-p}^L \frac{\gamma_p}{\bar{c}_{r,p}} (c_{s,p}^0)^{1/2} (1 - c_{s,p}^0)^{1/2} (1 + c_{e,p}^1)^{1/2} dx, \quad [37b]$$

并利用这个事实

$$-2 \sinh^{-1} \left(\frac{I}{j_{0,k}^0 L_k} \right) = -2 \sinh^{-1} \left(\frac{I}{j_{0,k}^0 L_k} \right) + C_e + \frac{0}{\lambda} \left(\frac{j_{0,k}^0}{2} \right) \frac{\epsilon_{e,k}^1 I}{(j_{0,k}^0 L_k)^2} +$$

组合电压精确到 $0 \left(\frac{C_e^2}{\lambda} \right)$ 然后是

$$V = U_{eq} + \bar{\eta}_r + \bar{\eta}_c + \Delta \Phi_{电} + \Delta \Phi_{固体},$$

[38]

用结合导线和一阶电极平均分量的电压表达式由

$$U_{eq} = U_p \left(c_{s,p}^0 \right) - U_n \left(c_{s,n}^0 \right). \quad [39a]$$

$$-\eta_r = -2 \sinh^{-1} \left(\frac{I}{j_p^0 L_n} \right) - 2 \sinh^{-1} \left(\frac{I}{j_n^0 L_n} \right), \quad [39b]$$

$$-\eta_c = 2 C_e (1 - t^+) (\epsilon_{e,p}^1 - c_{e,n}^1), \quad [39c]$$

$$\Delta \Phi_{电} = - \frac{I}{\bar{\kappa}_e \kappa_e (1)} + \frac{I}{\bar{\kappa}_e \kappa_e (1)} \left(\frac{L_n L_s L_p}{3 \epsilon_n^b \epsilon_s^b 3 \epsilon_p^b} \right) \quad [39d]$$

$$\Delta \Phi_{固体} = -C_e (\phi_{s,p}^1 - \phi_{s,n}^1). \quad [39e]$$

我们提到这个模型，其中包括一阶修正

终端电压表示为SPMe (S)。也就是说，带有 (S) 的电解质的单粒子模型指的是该公式认为电解质处于稳定状态的事实。

在继续之前，我们想进一步注意我们所认为的是推导SPMe (S) 的关键步骤，即电极平均步骤。电极平均是必不可少的，因为它为我们提供了一个明确定义的问题：给定电极平均电流，找到电极平均电位差。相反，如果我们试图评估点态电压表达式，我们必须同时确定电流（因为我们只知道电极平均电流）和一个特定点上的电位差。为了解决这个问题，在文献中使用点态电压表达式的特殊模型中，通常会隐式地假设特定点上的电流等于电极平均电流。这通常不是正确的，因为它意味着DFN模型的每个粒子的浓度在所有操作条件下都是相同的。当然，在我们一直在考虑的极限下，这不是一个坏的第一个假设，而且它确实对非常低的电流有效；这就是SPM是一个合理的近似的原因。然而，我们在渐近展开中系统地证明了这个假设只在领先阶成立，而在一阶不成立。电极平均消除了这个假设的要求，并确保我们的表达式在一阶上也有效，因此我们获得了额外的精度，可以忽略额外的计算成本。

规范SPMe

SPMe (S) 适用于电解质可以处于准稳态的情况。g. 当电流变化的时间较长时

时间尺度比电解质扩散的时间尺度)。然而，对于许多应用，电解质中的瞬态效应是很重要的，特别是在电流的阶梯变化之后。这些瞬态效应发生在电解质中锂离子迁移的时间尺度上。包括

因此，锂离子迁移的时间尺度是很自然的 $\tau^* = \tau_e \bar{L}$ 。在这个较短的迁移时间尺度上，在前导阶和一阶上，电极粒子中的浓度保持不变，并且描述内部锂交换的术语

已于2019-11-11下载到IP132.174.255.215地址。根据ECS使用条款（见ecsdl.org/site/terms_use）重新分配，除非有CC许可（见摘要）。

电解质方程可以忽略不计。我们在这里没有对这个迁移时间尺度问题提出相应的系统渐近分析, 而是简单地陈述了在扩散和放电时间尺度上产生正确结果的复合模型。这个模型和SPMe (S) 之间的主要区别是, 我们

现在必须求解一个偏微分方程来获得一阶修正吗
对流体浓度, $c_{e,k}^1$. 我们将把这个模型作为规范的SPMe, 因此简单地将它称为SPMe。该SPMe可概括为:

控制方程

$$C_k \frac{\partial c_{s,k}^0}{\partial t} = -r \frac{1}{r_k^2} \frac{\partial}{\partial r_k} \left(r_k^2 \frac{\partial c_{s,k}^0}{\partial r_k} \right), \quad k \in \{n, p\},$$

[40a]

$$C_{e,k} \frac{\partial c_{e,k}^1}{\partial t} = -\gamma_e \frac{\partial N_{e,k}^1}{\partial x} + \begin{cases} \frac{L_n}{0}, & k = n, \\ -L_p, & k = p, \end{cases} \quad k \in \{n, s, p\}, [40b]$$

$$N_{e,k}^1 = -D_{e,k}^b (1) \frac{\partial c_{e,k}^1}{\partial x} + \begin{cases} \frac{\frac{\gamma_e}{L_n} \gamma_e L_n}{\gamma_e L_n}, & k = n, \\ \frac{e' (1 - \frac{\gamma_e}{L_p})}{\gamma_e L_p}, & k = p, \end{cases} \quad k \in \{n, s, p\}. [40c]$$

边界条件

[40d]

$$\frac{\partial c_{s,k}^0}{\partial r_k} \Big|_{r_k=0} = 0, \quad -\frac{a_k \gamma_k}{C_k} \frac{\partial c_{s,k}^0}{\partial r_k} \Big|_{r_k=1} = \begin{cases} \frac{1}{L_n} \\ -\frac{1}{L_p} \end{cases}$$

$$N_{e,n}^1 \Big|_{x=0} = 0, \quad N_{e,p}^1 \Big|_{x=1} = 0,$$

$$c_{e,n}^1 \Big|_{x=0} = c_{e,s}^1 \Big|_{x=0}, \quad N_{e,n}^1 \Big|_{x=0} = N_{e,s}^1 \Big|_{x=0}$$

$$c_{e,s}^1 \Big|_{x=1} = c_{e,p}^1 \Big|_{x=1} = -L_p, \quad N_{e,s}^1 \Big|_{x=1} = N_{e,p}^1 \Big|_{x=1} = -L_p.$$

初始条件

$$c_{s,k}^0(r_k, 0) = c_k, 0, \quad k \in \{n, p\},$$

$$c_{e,k}^1(x, 0) = 0, \quad k \in \{n, s, p\}.$$

端子电压

$$V = U_{eq} + \eta_{j^+} - \eta_{j^+} \frac{\Delta \Phi_{电}}{e} + \frac{\Delta \Phi_{固体}}{e},$$

在哪里

$$U_{eq} = U_p \left(c_{s,p}^0 \right) - U_n \left(c_{s,n}^0 \right)$$

$$-\eta_{j^+} = -2 \sinh^{-1} \left(\frac{I}{j_{0,p} L_p} \right) - 2 \sinh^{-1} \left(\frac{I}{j_{0,n} L_n} \right),$$

$$-\eta_{j^+} = 2 C_e (1 - t^+) (e_{e,p}^1 - c_{e,n}^1),$$

$$-\eta_{j_{0,n}} = \frac{1}{L_n} \int_0^{\xi_n} \frac{\gamma_n}{C_{r,n}} (c_{s,n}^0)^{1/2} (1 - c_{s,n}^0)^{1/2} (1 + c_{e,n}^1)^{1/2} dx,$$

$$-\eta_{j_{0,p}} = \frac{1}{L_p} \int_{1-L_p}^1 \frac{\gamma_p}{C_{r,p}} (c_{s,p}^0)^{1/2} (1 - c_{s,p}^0)^{1/2} (1 + c_{e,p}^1)^{1/2} dx,$$

$$\overline{\Delta \Phi_{固体}} = - \frac{I}{3} \left(\frac{L_p L_n}{\sigma_p \sigma_n} \right) \quad [40q]$$

这里的超条项是电极的平均量。SPMe (40) 由两个独立的线性偏微分方程问题组成, 它们描述了负、正粒子中的锂浓度和一个独立的线性偏微分方程问题, 它描述了电解质中三个区域的锂离子浓度。通过一个简单而容易解释的代数表达式, 得到了求解后的终端电压。由于这三个偏微分方程问题都是独立的, 因此这个问题具有一个自然的并行结构。偏微分方程的线性度也有利于数值方法的应用和特别是简单/解析解的确定

情况(e. g. SPMe (S))。

模型比较

有限体积实现。在本节中, 我们将比较DFN模型(1)、SPM (20)和SPMe (40)。我们通过使用有限体积方法离散空间维数来实现DFN模型, 将偏微分方程组转换为索引1的微分代数方程组(DAEs)。在求解这个系统之前, 用牛顿方法通过数值计算得到了一组势的一致初始条件。然后, 使用通过PyBaMM(Python电池数学建模)接口的太阳dialsDAE求解器来执行系统的时间演化。[29, 30](#)PyBaMM是一种用Python实现的电池建模软件, 旨在通过提供离散化方法和数值求解器的通用接口来促进电池模型的比较。

[40e]

$$\Delta \Phi_{电} = - \frac{I}{e} \kappa_e (1) - 3 \epsilon_n^b + \epsilon_s^b + 3 \epsilon_p^b,$$

[40f]

[40g]

[40h]

[40i]

[40j]

[40k]

[40l]

[40m]

[40n]

[40o]

同样地，我们使用有限体积的方法来离散化SPM和SPMe的空间维数，并再次使用SUNDIALs来进行时间演化。我们

使用相同的网格来离散SPM、SPMe和DFN模型。在x方向上，我们在负极中使用30个点，在分离器中使用20个点，在正极中使用30个点。在r-方向上，我们用了15个点。因此，与空间离散化相关的数值误差约为10阶⁻²。然而，我们通过对每个模型应用相同的数值方法，限制了它们对比较的影响。由于我们的目标是比较模型而不是数值方法，因此我们只关注通过使用SPMe而不是DFN模型获得的计算复杂度的相对降低，同时保留相同的数值方法。在这里，我们使用有限体积方法，但当然，其他方法可以应用于这两种模型，以进一步提高速度和/或减少每个模型的内存需求。

计算复杂度包括空间复杂度（内存）和时间复杂度。为了证明空间复杂性的降低，我们考虑了电极30个点，分离器20个点，粒子15个点。在这种情况下，DFN模型需要2种 \times （30 \times 15）=900状态，电解质中锂离子浓度需要80种状态，80种状态为电解质电位，60种状态为电极电位。这导致总共1120个内部状态，在每个时间步长存储。另一方面，SPMe只需要30种状态的粒子中的锂离子浓度和80种状态的电解质中的锂离子浓度。因此，对于这种离散化，SPMe只需要DFN模型所需的10%以上的内存。在时间复杂性方面，DFN模型有两个方面的限制。首先，它受到每个时间步必须计算的大量状态的限制，其次，它受到系统的刚性性质的限制，这是由于混合抛物型和椭圆型偏微分方程的离散化，产生了一个DAEs系统。如前所述，SPMe解决第一个限制，然而，它也解决第二个限制，因为模型只包含三个线性抛物偏微分方程，在离散化导致条件良好的系统易于采取更大的时间步骤比僵硬DFN模型的戴系统。此外，作为一个DAEs系统，如果提供了不一致的初始条件或变化较大，DFN模型就会遇到收敛问题

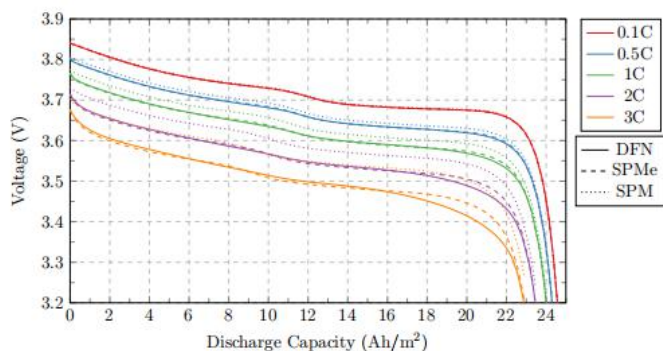


图2。DFN模型（1）、SPMe（20）和SPM（40）在一个典型的 c 速率范围内的恒流放电比较。对于DFN模型，简化模型的均方根(RMS)电压误差见表四。

在电流中，例如，在充放电之间切换。这是基于DAE的算法固有的问题，人们已经努力限制不一致初始条件的范围。⁷然而，这种鲁棒性问题仍然存在，而且对于非恒定电流，并不能总是保证DFN模型的收敛性。

电压比较。—我们比较了SPM、SPMe和DFN模型，考虑了在一个 c 速率范围内的单一恒流放电的情况。负电极和正电极的初始化学计量学为0.8和0。当端子电压达到3V时，我们终止放电。2V。对于这个电池，1C的 C 速率对应于24a/m的放电电流密度²。如表三所示，我们有 $C_e = 5.1 \times 10^{-3}C$ ， C 是 C 速率。各模型的预测端子电压如图2所示。

在低 c 速率下，所有三种模型都很好地匹配，均方根电压误差仅为1.0mV时的SPM为72mV。1C，正如预期的那样。然而，在较高的 c 速率下，我们观察到SPM的预测偏离了DFN模型的解决方案，产生的RMS电压误差为19.86mV在1C和62.78mV在3C。SPMe对此进行了极大的改进，均方根电压误差仅为3.04mV在1C和13.34mV在3C。不幸的是，在3C时，放电结束时附近的电压曲线存在差异。为了研究这种差异的来源，我们在图3中绘制了在3C放电期间电压的每个分量的误差。

我们观察到，对于大多数放电，SPMe电压的所有分量都与DFN模型预测的电压吻合得很好。然而，在放电结束时，我们的解的误差有很大的增加，如图2所示。大约60–70%的误差是由于对电极平均OCV的不良估计所致。当OCV变得高度非线性时，就会发生这个错误。如果我们扩展OCV的渐近展开， $U_k(c_k)$ 到二阶，我们得到了术语 $CU(c_{k,s}^2, k)(c_{s,k}^1)^2/2$ 。因此，当OCV

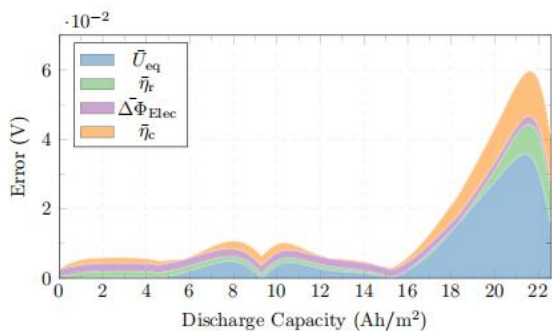


图3。SPMe和DFN之间的过电位错误。

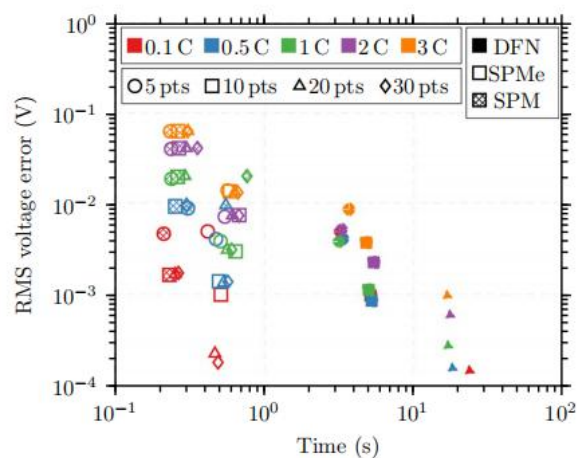


图4。相对于DFN模型的RMS电压误差，每个区域都有30个x网格点：负极、分隔器和正极；以及粒子中的30个x网格点。这个在每个域中有30个点的参考模型的平均(跨 c 速率)运行时间为120秒。这里，“npts”是指每个域中的 n 个点：负极、分隔符、正极，以及每个粒子中的 n 个点。

高度非线性， $U(c_{k,s}^0, k)$ 变得很大，而被SPMe忽略的高阶项变得很重要。为了解释这种行为，我们可以考虑其中的可区分的极限

$$U(c_{k,s}^0, k) \sim O(c_e^{-1}). [41]$$

在这个极限下，我们不能避免求解每个电极中所有粒子的浓度，因此失去了SPM和SPMe的大部分计算简单性。我们开发并实现了这个极限的数值方案，并发现它确实纠正了电压差异。然而，由于计算复杂度的增加，我们在本文中没有详细讨论它。

网格依赖性和计算时间。—在图4中，我们比较了SPMe和DFN模型的溶液，在每个区域（负极、分隔器、正极、正极、负粒子、正粒子）的 c 率范围内。在这里，我们测量了均方根电压误差相对于DFN模型解，在每个域有30个点。这里重要的是要只关注模型的相对时间，而不是绝对时间。当然，使用更复杂的数值方法的纯C++(而不是Python)实现模型将提高两个模型的速度，但这并不是我们的重点。还应该注意的是，这种比较是针对恒流放电的；据报道，非常数的情况会导致DFN模型的更长的计算时间。⁴从图4中可以观察到的关键是，对于RMS电压误差相对较小的增加，特别是在低 c 速率下，使用SPMe而不是DFN模型可以使计算时间减少一个数量级。实现如此大的计算时间减少，在所有使用的 c 速率和网格点的数量上是一致的。此外，我们可以观察到，对于特定的 c 速率，SPMe通常会提高SPM的精度一个数量级，同时保持相似的计算时间。当有少量的网格点时， g 以及 c 速率高于0的电流。应用5C，SPMe产生了一个不受离散化误差限制的解；我们讨论了维数模型总结中的极限渐近误差和应用部分的条件。因此，为了实现SPMe的渐近精度，一个较粗的空间离散化通常是足够的，这也可以允许进一步提高速度和节省内存。

内部状态比较。—为了进一步确认SPMe的准确性，我们比较了SPMe预测的内部状态和

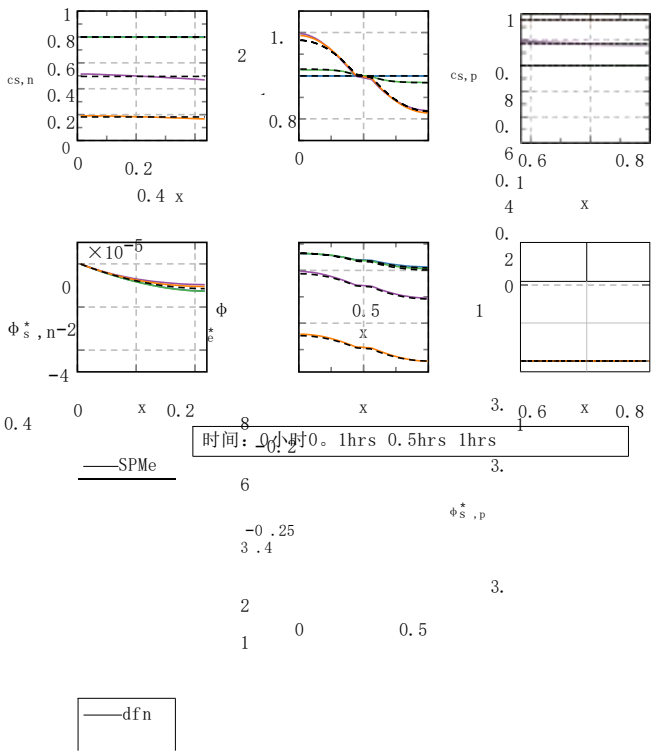


图5。在一个1C期间，DFN模型和SPMe的内部状态的比较。恒流电DFN模型的解由实线给出，SPMe解决方案是最近的黑色虚线。请注意，有些黑色的虚线放在其他地方，所以看来黑色更少了。虚线比实线要多。

DFN模型。这些都是针对1C恒流放电而提出的。在图5中。我们观察到这两组之间的一致性。模型预测。然而，可以观察到两个关键的差异：第一个在负电极的化学计量学中，第二个在在后期的电解质浓度。我们注意到，这是很明显的。负电极电位的差异只是由于规模所致。如图5所示。这种差异实际上是 $O(C_e)^2$ 。负电极化学计量学上的差异是一个结果。只使用 C 中的前阶方程 e 在电极粒子；这相当于只考虑电极-粒子中的平均浓度。这是相同的近似值。如SPM和SPMe因此只使用了准确的 $O(C_e)$ ，以表示粒子中的浓度。它是可能的，可以添加-我们可以求解粒子中的一阶修正，但这需要求解每个粒子的扩散方程，而不是一个diff-电极平均粒子中的聚变方程。这增加了该模型的计算复杂度，因此被省略了。从这篇论文。后期电解质浓度的差异是从根本上与电压曲线的差异有关。如图2所示。如前所述，这是由于非线性的OCV的性质和术语 $U(c_{k,s}^0, k)$ 变得很大。我们必须然后考虑41成立的可区分极限。在这个限制下，我们考虑了一个非均匀的界面电流密度，因此电极平均电流密度的源/汇项，分别为40b和40c都会被异构版本所取代。我们已经实现了一个nu-并可以证实这种差异是我是这样解释的。然而，这个限制需要一个人来解决每个粒子的浓度，因此更多计算成本比本文中所关注的模型都要昂贵。在图6中，我们比较了SPMe和DFN的内部状态。模型跨越了一系列的 c 速率。在这里，我们展示了锂离子离子在 x 平均粒子中的中心来证明我们的能力。

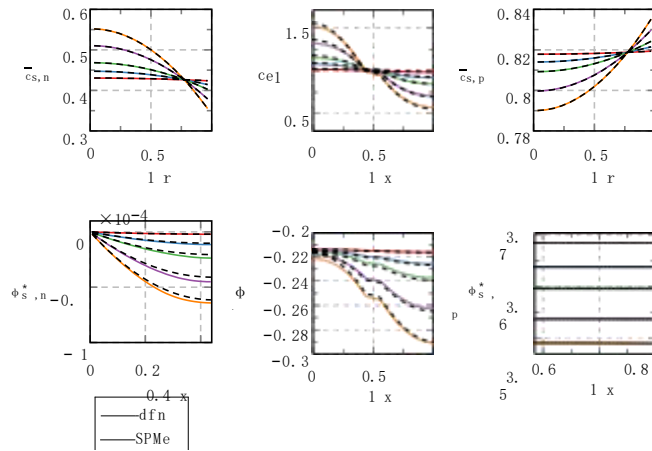


图6。在放电容量为15Ah/m时，多个 c 速率的内部状态的比较²。DFN模型解由实线给出，SPMe解由最近的黑色虚线给出。注意，我们在这里绘制的是 x 平均粒子浓度，而不是图5中绘制的表面浓度。

然而，还有其他更复杂的方法已经应用于DFN模型，它也可以应用于SPMe。⁹在Ref中实现的方法。9涉及到粒子中偏微分方程的体积平均，并使用多项式近似来获得表面浓度。因此，在他们制定的DFN模型中(参考文献的表四。9)，每个电极中有4个偏微分方程，1个代数方程，分离器中有2个偏微分方程有待求解。通过应用它们的正交配置离散化程序， $5(N_n + 1) + 2(N_s + 1) + 5(N_p + 1)$ 得到了DAEs(见Ref的方程(26)后面。9详情)，其中 N_k 是数字在每个域中使用的余弦基函数。如果我们要代替-覆盖粒子的控制方程SPMe使用多项式近似方法，我们将有1PDE电解质浓度和1ODEr平均锂浓度在每个电极(注意，表面浓度的代数约束现在可以解决解析)和1PDE电解质浓度的分离器。因此，通过应用它们的离散化，我们得到了 $((N_n + 1) + 1) + (N_s + 1) + ((N_p + 1) + 1)$ ODEs。在每个域中使用一个单个余弦，SPMe得到8个ODEs，而DFN模型有24个DAEs。或者，使用 $N_n = 7$ ， $N_s = 3$ 和 $N_p = 7$ 为DFN模型生产了88个DAEs的系统，但为SPMe生产了22个ode。因此，将这种离散化应用于SPMe而不是DFN模型，可能会将内存需求减少到三分之一以下。这是迈向使用的一步。

表四。降低的模型与DFN模型的有限体积实现与30个点在每个领域，如在模型比较部分中所讨论的。					
2 C	0.1 C		0.5 C		1 C
	spm	3 C			
	1.72 mV	9.62 mV	19.86 mV	40.67 mV	62.78 mV
SPMe	0.17 mV	1.34 mV	3.04 mV	7.36 mV	13.34 mV

模型来捕获粒子内部的浓度分布以及表面浓度。和以前一样，我们都一致同意内部状态，除电解质浓度外而电解质电位的c速率较大。这两个都是谨慎的如前所述，差异是OCV的非线性的结果事先

替代数值方法。–在前一节中，我们只使用讨论了SPMe与DFN模型相比的好处这两种模型均采用有限体积方法实现。如何

SPM	0. 24	0. 25	0. 34	0. 41
SPMe	s	s	s	s
DFN	0. 50	0. 58	0. 56	0. 59

已于2019-11-11日下载到IP132.174.255.215地址。根据ECS使用条款（见ecsd1.org/site/terms_use）重新分配，除非有CC许可（见摘要）。

在RAM有限的BMS中, 基于物理的模型的实际实现。另外, 一个由三倍以上的电池组成的电池组系统可以使用SPMe而不是DFN模型来解决类似的RAM需求。此外, 与更多的高耦合dae相比, 求解更少的ode(其中两个独立于其他ode)通常也更快。此外, 与DAE系统相关的收敛问题并不是ODE系统的问题。这些类型的好处将在不同的离散化方法中都是一致的。

提供一个关于在Ref中使用SPMe和离散化的好处的示例。9代替DFN模型, 我们考虑有一个内存限制的情况, 即在每个时间步长只能存储24个状态。在这种情况下, DFN模型被限制在每个域中只使用一个余弦基函数, 而SPMe可以利用 $N_n=7$, $N_s=3$, $N_p=7$ 基函数。相对于一个完整的有限差分实现(每个电极有50个点, 分离器有35个点), 每个域的DFN模型的1C放电的RMS电压误差为17.84 mV, 如参考文献中的报道。9. 在参考。9, 使用 $N_n=7$, $N_s=3$, $N_p=7$ 基函数, DFN模型的均方根电压误差仅为0.91 mV。如果我们假设这个数值错误延续到SPMe实现(图4中似乎是这种情况, 例如0.1C有5分), 那么错误的主要来源将是建模错误。对于1C放电, SPMe产生的误差仅为3。在有限体积实现中的0.4 mV, 见表四(这个RMS电压误差也适用于电极中的50个点和分离器中的35个点)。假设这个误差完全是建模误差, 那么我们期望均方根电压误差为 $N_n=7$, $N_s=3$, N_p SPMe的=7离散化程度约为3.04 mV。因此, 使用相同的内存预算, 使用SPMe代替DFN模型可以将电压预测的精度提高一个数量级。

文献中对SPMe变异的批判性评价

模型概述。在文献中有许多可替代的模型, 它们以一种特别的方式扩展了SPM来解释

电解质效应。14-19在本节中, 我们将强调这些模型与这里介绍的规范SPMe(40)之间的关键区别。我们选择了比较模型的一个子集, 它涵盖了各种可用的特殊模型。为此, 我们使用2中的缩放方法将模型转换为无量纲形式。在一些论文中, 该模型在开发过程中被离散化了。我们认为选择离散化是一种数值方法, 而不是模型本身的一个特征。因此, 我们将每个模型转换为连续体形式, 以便只突出底层模型中的差异。我们的目的并不是要研究不同的数值方法的优缺点。

文献中模型的一个共同主题是用点态版本取代电极平均浓度过电位和电解平均电解质欧姆损耗。忽略固相欧姆损失也很常见(这是一个合理的假设, 因为我们已经观察到这些损失很小)。然后, 在文献中使用的终端电压表达式的一般形式是:

$$V = U_{eq} + \eta_{r^+} - \eta_{c_{xn=0, xp=1}} + \Delta\Phi_{电的_{xn=0, xp=1}} \quad [42]$$

这个表达式包含了电极平均项和点态项的组合, 因此不能保证0-(C)的准确性。

我们首先考虑了Perez等人提出的模型。在参考。15. 首先, 电解质通量 $40c$ 被表达式取代(转换为我们的符号后)

$$M_{ek} = -D_{ek}^b (1 + C_{e,c,k}) \frac{\partial c_{e,k}^1}{\partial x}$$

$$\begin{cases} \frac{x}{L} \gamma e^{L_n} & k = \\ \frac{x+1}{L} \gamma & k = s, \text{对于 } k \in \{n, s, p\}. \\ \frac{e'(\frac{1}{x})}{\gamma e^{L_p}} & k = p, \end{cases} \quad [43]$$

由于非线性扩散系数的存在, 电解质问题是非线性的, 而对于SPMe(40)的问题是线性的。由于其他项没有变化, 这种非线性形式也可以精确到0(C)。方程43包括一些(但不是全部)高阶项, 这在实际中可能提高精度, 但这不能保证(也有可能降低精度)。其次, 电极平均浓度过电位 $40m$ 和电极平均电解质电解质欧姆损耗 $40p$ 被它们的点态版本所取代:

$$\eta_{c_{xn=0, xp=1}} = 2(1 - t^+) \ln \left(\frac{1 + C_{e,c,p}^1}{1 + C_{e,c,p}^1} \right) \quad [44]$$

$$\Delta\Phi_{电的_{xn=0, xp=1}} = - \frac{I}{2\kappa_e \kappa_e^{eff}} (n^+ 2L_s + L_p) \quad [45]$$

分别(注意, 为了得到45, 我们已经修正了它的符号

表达式在Ref. 15). 这里, κ_e^{eff} 无量纲有效吗在整个细胞内的平均电导率, 具有有效的电导率

由 $\kappa_e^{eff}(c_e, k) = \kappa_e^e(c_e, k)$ 。然后给出了终端电压

到42。此外, 45还要求使用 $\kappa_e^{eff}(c_e, k) \approx \kappa_e^{eff}$ 在整个单元 2 有了这个假设, 就不能保证所有的人的0(C)精度的值 ϵ_n, ϵ_s 和 ϵ_p 。最后, 忽略了固相欧姆损耗

包括由于SEI存在而造成的欧姆损失; 我们将在比较中忽略SEI术语, 注意到(40)可以很容易地扩展到包括它们。

Pr拉达等人提出的模型。16也采用了44个的浓度过电位。然而, 电解质的欧姆损失被认为是

$$\Delta\Phi_{Elec_{xn=0, xp=1}} = - \frac{I}{2\kappa_e} \left(\frac{L_n}{\epsilon_n^b \kappa_{e,n} \epsilon_s^b \kappa_{e,s} \epsilon_p^b \kappa_{e,p}} \right) \quad [46]$$

在哪里

$$\begin{aligned} \kappa_{e,n} &= \int_0^L \kappa_e (1 + C_{e,c,n}) dx \\ \kappa_{e,s} &= \kappa_e \int_{L_n}^{L-L_p} e(1 + C_{e,c,s}) dx, \\ \kappa_{e,p} &= \int_{L-L_p}^L \kappa_e (1 + C_{e,c,p}) dx. \end{aligned} \quad [47]$$

而46号并不依赖于 $\kappa_e^{eff}(c_e, k) \approx \kappa_e^{eff}$ 它的形式仍然是考虑点态电解质电位差而不是电极平均差的结果。除了这些差异之外, 普拉达等人。16取交换电流密度 $j_{0,n}$ 和 $j_{0,p}$ 保持不变。在准确再现DFN模型的结果方面, 这种简化有一个明显的缺点, 因为反应过电位是锂和锂离子浓度的强函数。

由Han等人开发的模型。17与普拉达等人提出的观点相同。16没有交换电流密度恒定的附加假设。也就是说, Han等人。17采用44和46, 它们分别是点态浓度过电位和电解质欧姆损耗。韩等。17请注意, 他们的模型在考虑电解质效应时出现的过度校正电压的趋势。我们怀疑使用点态术语是原因。

由Kemper等人提出的模型。14与我们讨论过的其他问题有些不同。首先, 将该模型表示为一组od方程, 而不是偏微分方程。这些ode是通过空间离散潜在的偏微分方程得到的。虽然这种特殊的离散化可能有用, 但我们认为这是一种数值方法, 而不是模型本身的一个特征。因为我们的目标是比较底层的简化

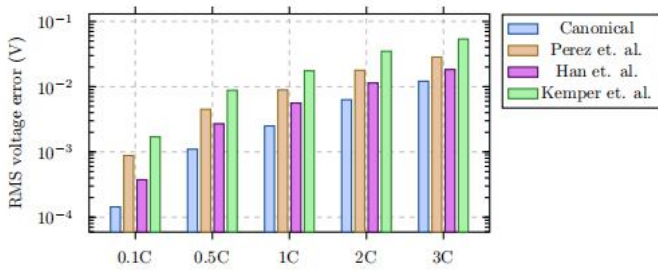


图7. SPMe版本的比较: 规范的 (40), Perez等人,¹⁵韩等人,¹⁷Kemper等人。¹⁴通过考虑简化模型电压预测与DFN模型 (1) 的均方根电压误差, 对该模型进行了比较。

模型直接, 我们将这些ode转换为偏微分方程。由此得到的描述电极粒子和电解质中浓度的偏微分方程与我们的模型中使用的相同。然而, 终端电压的表达式非常不同, 并不容易规定每个单独的组件的含义; 然而, 我们已经尝试了这个。我们已经转换了电压。14为无量纲形式, 并在附录C中提供了细节, 以明确说明我们正在比较的确切模型。目前尚不清楚电压的分量是否对应于电极平均或点态量, 所以我们没有说明。

模型比较。—我们比较了文献中的SPMe和我们的规范SPMe的变化。在本节中, 我们使用在MATLAB中实现的每个模型的有限体积实现, 并使用ODE15s来进行时间集成。我们考虑一个恒流放电速率的范围, 然后考虑每个模型相对于DFN模型的均方根电压误差。对于每个模型, 我们使用每个电极中有30个点, 分离器中有20个点, 每个粒子中有15个点。我们的结果如图7所示, 我们在Refs中比较了这些模型。¹⁴, ¹⁵, ¹⁷. 每个版本的SPMe由三个抛物型偏微分方程组成, 一个在负粒子中, 一个在正粒子中, 一个在电解质中, 还有一个电压的代数表达式。因此, 每个SPMe必须在每个时间步长中存储 $2 \times 15 + (30 + 20 + 30) = 120$ 个状态。因此, 每个模型的内存需求都是相似的。经过评估, 模型的每个版本平均需要0.07秒 (在编写ODE15s实现时, Python-SUNDIALs实现速度更快)。我们观察到, 在所有的放电速率中, 我们的规范SPMe优于文献中的其他模型。特别是, 我们的规范SPMe始终比Perez等人的模型更精确一个数量级。¹⁵Kemper等人。¹⁴此外, 在较高的c速率下, 文献方法模型的均方根电压误差为0量级。而我们的SPMe的RMS电压误差只达到0的量子。01V. 此外, 正如我们所期望的那样, 我们的模型比比其他模型更快的速度收敛到DFN模型的解决方案。我们将我们的模型的主要收益归因于我们的终端电压表达式中一致的电极平均OCPs、过电位和欧姆损耗。

尺寸模型总结及应用条件

我们现在提出了我们的维度SPMe的摘要, 以及模型有效应该满足的条件。目的

控制方程

$$\frac{\partial c_{s,k}^*}{\partial t^*} = \left(r \frac{1}{(r^*)^2} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \right)^2 D_{s,k}^* (c_{s,k}^*, k) \frac{\partial c_{s,k}^*}{\partial r^*} \right), \quad k \in \{n, p\}, \quad [48a]$$

$$\epsilon_k \frac{\partial c_{e,k}^*}{\partial t^*} = - \frac{\partial N_{e,k}^*}{\partial x^*} \begin{cases} \frac{I^*}{F^* L_n^*}, & k=n \\ 0, & k=s, k \in \{n, s, p\}, \\ -\frac{I^*}{F^* L_p^*}, & k=p \end{cases} \quad [48b]$$

$$N_{e,k}^* = -D(c_{ke}^{b,*}, t_{yp}) \frac{\partial c_{e,k}^*}{\partial x^*} + \begin{cases} \frac{x^* \cdot t+1}{F^* L_n^*} & k=n, \\ \frac{t+1}{F^* L_n^*} & k=s, \quad k \in \{n, \\ \frac{F^* \cdot (L^*)}{-x^* \cdot t+1} \frac{I^*}{F^* L_p^*} & s, p\}. k=p, \end{cases} \quad [48c]$$

边界条件

$$\frac{\partial c_{s,k}^*}{\partial r^*} \Big|_{r^*=0} = 0, \quad -D_{s,k}^* (c_{s,k}^*, k) \frac{\partial c_{s,k}^*}{\partial r^*} \Big|_{r^*=R_k^*} = \begin{cases} \frac{I^*}{F^* L_n^*}, & k=n, \\ -\frac{I^*}{F^* L_p^*}, & k=p, \end{cases} \quad k \in \{n, p\}, \quad [48d]$$

$$N_{e,n,x^*}^* = 0, \quad N_{e,p,x^*}^* = L^* = 0, \quad [48e]$$

$$c_{e,n|x^*=L_n^*}^* = c_{e,s|x^*=L_n^*}^* = L_n^*, \quad N_{e,n,x^*=L_n^*}^* = N_{e,s,x^*=L_n^*}^*, \quad [48f]$$

$$c_{e,s|x^*=L_p^*}^* = L_p^* = c_{e,p|x^*=L_p^*}^* = L_p^*, \quad N_{e,s,x^*=L_p^*}^* = L_p^* = N_{e,p,x^*=L_p^*}^* = L_p^*. \quad [48g]$$

初始条件

$$c_{s,k}^* (r^*, 0) = c_{k,0}^*, \quad k \in \{n, p\}, \quad [48h]$$

$$c_{e,k}^* (x^*, 0) = c_{e,typ}^*, \quad k \in \{n, s, p\}. \quad [48i]$$

终端电压

$$V^* = U_e^* q^+ \eta_r^* + \eta_c^* + \Delta \Phi_E^* \text{lec} + \Delta \Phi_s^* \text{臭} \quad [48j]$$

在哪里

$$U_{e,q}^* = U_p^* \left(c_{s,p}^* \Big|_{r^*=R_p^*} \right) - U_n^* \left(c_{s,n}^* \Big|_{r^*=R_n^*} \right), \quad [48k]$$

$$\bar{\eta}_r^* = \frac{2R^* T}{F^*} \left[\frac{\text{正弦双曲线}^+}{1 - \left(\frac{I^*}{a_p^* j_{0,p}^* L_p^*} \right)} - \frac{\text{正弦双曲线}^-}{1 - \left(\frac{I^*}{a_n^* j_{0,n}^* L_n^*} \right)} \right], \quad [48]$$

$$\bar{\eta}_c^* = \frac{2R^* T^*}{F^* c_{e,typ}^*} (1 - t^+) (c_{e,p}^* - c_{e,n}^*), \quad [48m]$$

$$\bar{j}_{0,n}^* = \frac{1}{L_n^*} \int_0^{L_n^*} m(c_{n,s}^*, n)^{1/2} (c_{s,n}^* \Big|_{\text{max}} - c_{s,n}^*)^{1/2} (c_{e,n}^*)^{1/2} dx^*, \quad [48n]$$

$$\bar{j}_{0,p}^* = \frac{1}{L_p^*} \int_{L_p^*}^{L_p^*} m(c_{p,s}^*, p)^{1/2} (c_{s,p}^* \Big|_{\text{max}} - c_{s,p}^*)^{1/2} (c_{e,p}^*)^{1/2} dx^*, \quad [48o]$$

本节是作为参考，很容易获得那些对模型推导的全部细节不感兴趣的人。为在本节的目的是，我们将去掉上标符号，它被用来表示一个变量的渐近顺序。此外，为了与本文的其余部分一致，我们使用上标 \star 来表示维量。通过将2中的缩放重新应用到（40）中，并结合电解质浓度的导线方程和一阶方程，我们得到：

$$\Delta \Phi_{\text{E lec}}^{\star} = - \frac{I^{\star}}{\kappa_{\text{e}}^{\star}(c_{\text{e,typ}}^{\star})} + \frac{I^{\star}}{\kappa_{\text{e}}^{\star}(c_{\text{e,typ}}^{\star})} \cdot \frac{L_{\text{n}}^{\star} L_{\text{s}}^{\star} L_{\text{p}}^{\star}}{3 \epsilon_{\text{n}}^b \epsilon_{\text{s}}^b 3 \epsilon_{\text{p}}^b} \tag{48p}$$

$$\Delta \Phi_{\text{S 臭的}}^{\star} = - \frac{I^{\star}}{3} \cdot \frac{L_{\text{p}}^{\star} L_{\text{n}}^{\star}}{\sigma_{\text{p}}^{\star} \sigma_{\text{n}}^{\star}} \tag{48q}$$

表六. 应用1/Ce和Cece需要满足的关键条件
 $\ll, \text{typ}/\text{cn}, \text{max} \ll 1/\text{Ce}$, 这在实际上是正确的

(48). 此外, 还要求信用信用证 $\ll_k^* \ll 1/\text{Ce}$, $\text{Ce}_{\text{cp}} \ll, \text{max}/\text{cn}, \text{max} \ll$ 位置

参数组合	所需尺寸	解释
$\text{Ce} = \text{Ipl}^* / (\text{D}_{\text{typ}}^* \cdot \text{typ}^* \cdot c_{\text{n}, \text{max}}^*)$	$\ll 1$	锂离子迁移的时间尺度相对于典型的放电时间尺度很小
$R^* \cdot T^* \cdot \sigma / (F^* \cdot I_{\text{typ}}^* \cdot L^*)$	$\gg 1$	相对于电极k的典型电位降, 热电压较大
$R^* \cdot T^* \cdot \kappa_{\text{e}, \text{typ}}^* / (F^* \cdot I_{\text{typ}}^* \cdot L^*)$	$\gg 1$	相对于电解质中典型的电位降, 热电压较大
$(R)_k^* \cdot 2I_{\text{typ}}^* / (\text{D}_s^* \cdot k^* \cdot c_{\text{n}}^* \cdot \text{maxL}^*)$	$\ll 1/\text{Ce}$	固体扩散发生在一个较短或类似的时间尺度上
$\text{每 } (ma(c)_{\text{tyk}}^* \cdot \kappa_{\text{e}, \text{typ}}^*)^{1/2} \cdot c_{\text{n}, \text{maxL}}^*)$	$\ll 1/\text{Ce}$	反应发生在一个较短的或类似的时间尺度上的放电

我们在表六中提供了确保 (48) 有效性的条件。

如果满足表六中的条件, 那么在特定时间的模型误差是大小

$$\max \left(\left(\frac{I_{\text{typ}}^* L^*}{D_{\text{e}, \text{typ}}^* F^* c_{\text{n}, \text{max}}^*} \right)^2, \left(\frac{I_{\text{typ}}^* L^*}{D_{\text{e}, \text{typ}}^*} \right)^2 \left(\frac{1}{F^* R^* T^*} \right) (U_k^* \sigma) \right) \quad [49]$$

其中术语 $(U_k^* \sigma)$ 为 OCP 在电极 k 中的二阶导数的绝对值。当 OCP 为显著非线性时, 这一术语会导致精度下降, 如模型比较部分所述。在瞬态效应不重要的情况下 (例如, 当电流随时间尺度变化超过电解质扩散时间尺度时), 通过使用 SPMe (S) 可以达到相同的精度; 这是通过忽略电解质方程 48b 中的时间导数项来实现的。

总结和进一步工作

我们利用渐近方法系统地、从标准的 DFN 模型中系统地推导出简化的数学模型。领先阶模型, SPM (20) 常用于控制社区。通过考虑高阶效应, 我们扩展了这个模型, 以开发一个规范的 SPMe, 更准确和适用于更大范围的操作条件。典型的 SPMe 已被证明与 DFN 模型很好地一致, 同时以减少内存需求和减少计算时间的形式显著降低了计算复杂度, 这两者都是 BMS、参数估计和优化的非常理想的特征。我们也展示了我们的版本—SPMe 的精度比其他简化模型更准确。文献中有类似的计算复杂度。本文的一个关键结果是确定了用电极平均 OCV、过电位和欧姆损耗来写入输出电压表达式的要求。这一步在以前的文献中被忽视了。最后, 我们的系统方法使我们能够确定在 SPMe 的预测中存在差异的原因, 并确定需要纠正它们所需的最小扩展。

有许多可能的附加物理机制需要纳入到电池模型中。这些效应包括机械效应、热效应和降解机制。一种方法是以一种特殊的方式将这些影响引入现有的简单模型, 而不考虑它们在像 DFN 模型这样更复杂的模型上下文中的相互作用。然而, 正如这里所示, 以系统的方式推导出降阶模型是很重要的; 不这样做可能会导致不一致的术语和不必要的准确性损失。本文中的方法可以应用于包含附加物理效应的模型, 确保由此产生的降阶模型保留了最重要的术语, 以忠实地表示底层物理。此外, 通过进行渐近分析, 在开发简化模型中引入的误差可以根据参数分组被适当地量化, 允许一个模型被预先确定的适用性。

附录A. 电解质积分常数

$$\Phi_{\text{e}}^0 = -U_{\text{n}}(c_{\text{s}, \text{n}}^0, r_{\text{n}} = 1) - \eta_{\text{n}}^0 \quad [A1]$$

$$\bar{\Phi}_{\text{e}} = -2(1 + t^+) c_{\text{e}, \text{n}}^1 - \frac{1}{\gamma_{\text{e}} \kappa_{\text{e}}(1)} \left(\frac{1}{3\epsilon_{\text{n}}^b \epsilon_{\text{t}}^b} \right)_{\text{s}, \text{n}}^1 = \eta_{\text{n}}^1 \quad [A2]$$

附录B. 电极平均数量

$$\epsilon_{\text{e}, \text{n}}^1 = 2 - \frac{1}{\gamma_{\text{e}} D_{\text{e}}(1)} \left(\left(\frac{L_{\text{p}}^2 L_{\text{n}}^2}{\epsilon_{\text{p}}^b \epsilon_{\text{n}}^b} \right) \frac{2I_{\text{p}} 3L_{\text{a}}}{\epsilon_{\text{p}}^b \epsilon_{\text{t}}^b} - L_{\text{n}} + 1 \right) \quad [B1]$$

$$\epsilon_{\text{e}, \text{p}}^1 = 2 - \frac{1}{\gamma_{\text{e}} D_{\text{e}}(1)} \left(\left(\frac{L_{\text{p}}^2 L_{\text{n}}^2}{\epsilon_{\text{p}}^b \epsilon_{\text{n}}^b} \right) \frac{2I_{\text{p}} 3L_{\text{a}}}{\epsilon_{\text{p}}^b \epsilon_{\text{t}}^b} - L_{\text{n}} - 1 \right) \quad [B2]$$

$$\Phi_{\text{e}, \text{n}}^1 = \bar{\Phi}_{\text{e}} + 2(1 - t^+) c_{\text{e}, \text{n}}^1 - \frac{1}{\tilde{\kappa}_{\text{e}}^* \kappa_{\text{e}}(1)} \left(\frac{1}{3\epsilon_{\text{n}}^b \epsilon_{\text{t}}^b} \right) \quad [B3]$$

$$\Phi_{\text{e}, \text{p}}^1 = \bar{\Phi}_{\text{e}} + 2(1 - t^+) c_{\text{e}, \text{p}}^1 - \frac{1}{\tilde{\kappa}_{\text{e}}^* \kappa_{\text{e}}(1)} \left(\frac{1}{3\epsilon_{\text{p}}^b \epsilon_{\text{t}}^b} \right) \frac{I}{\tilde{\kappa}_{\text{e}}^* \kappa_{\text{e}}(1) \epsilon_{\text{t}}^b} \quad [B4]$$

$$\frac{1}{\Phi_{\text{s}, \text{n}}^1} = \frac{1}{\gamma_{\text{e}} \sigma_{\text{e}}}. \quad [B5]$$

$$\bar{\Phi}_{\text{s}, \text{p}}^1 = \frac{IL_{\text{p}}}{3\sigma_{\text{p}}} \quad [B6]$$

$$\Phi_{\text{s}, \text{p}}^1 = \bar{\Phi}_{\text{s}, \text{p}}^1 V^1 \quad [B7]$$

附录C. 参考文献中的无尺寸电压. 14

虽然电压的形式在参考文献中。14 并不是明确给出的, 我们假设它是由 Φ 给出的 $\Phi_{\text{s}}(0^+, t) - \Phi_{\text{s}}(0^-, t)$ (在他们的符号中), 这是在正电流收集器和负电流收集器下评估的固相电位之间的电位差。我们也注意到, 在 Ref. 14. 电流已经被定义为正电荷流动的方向 (与这里使用的惯例相反), 所以我们在这里考虑了符号的变化。参考中的模型。第14项随后被视为:

$$V = U_{\text{eq}} + \eta_{\text{r}} + \eta_{\text{c}} + \Delta \Phi_{\text{电}}, \quad [C1]$$

$$U_{\text{eq}} = U_{\text{p}}(c_{\text{s}, \text{p}, \text{p}}^0) - U_{\text{n}}(c_{\text{s}, \text{n}, \text{p}}^0). \quad [C2]$$

$$\eta_{\text{r}} = -2\pi^{-1} \left(\frac{I}{L_{\text{p}} j_{\text{a}, \text{p}}(1)} \right) - 2\pi^{-1} \left(\frac{I}{L_{\text{n}} j_{\text{a}, \text{n}}(0)} \right)$$

$$\frac{\mathcal{C}_e}{\gamma_e \kappa_{e,p} + \frac{c_e}{\gamma_e} \sigma_p} \left(+ \frac{1}{L_{pj0,p}(1)} - \frac{1}{L_{pj0,p}(1 - L_p)} \right) \Bigg|_{[C3]} \frac{\mathcal{C}_e}{\gamma_e \kappa_{e,n} + \frac{c_e}{\gamma_e} \sigma_n} \left(+ \frac{1}{L_{nj0,n}(0)} - \frac{1}{L_{nj0,n}(L_n)} \right),$$

已于2019-11-11日下载到IP132.174.255.215地址。根据ECS使用条款（见ecsdl.org/site/terms_use）重新分配，除非有CC许可（见摘要）。

$$\eta_{\text{c}} = 2(1 - t^+) \left(\frac{\kappa_{\text{e,p}}}{\bar{\kappa}_{\text{e,p}} + \bar{c}_{\text{e}} \sigma_{\text{p}}} \right) \text{日志} + \text{日志} \left(\frac{\left(\frac{1 + \bar{c}_{\text{e}} c_{\text{e,p}}^1}{1 + \bar{c}_{\text{e}} c_{\text{e,p}}^1, s=1-l_{\text{p}}} \right) \left(\frac{1 + \bar{c}_{\text{e}} c_{\text{e,s}}^1}{1 + \bar{c}_{\text{e}} c_{\text{e,s}}^1, s=1-l_{\text{p}}} \right) \frac{\kappa_{\text{e,n}}}{\kappa_{\text{e,n}} + \bar{c}_{\text{e}} \sigma_{\text{n}}} + \text{日志} \right. \\ \left. \left(\frac{1 + \bar{c}_{\text{e}} c_{\text{e,n}}^1}{1 + \bar{c}_{\text{e}} c_{\text{e,n}}^1, s=0} \right) \right) \quad [C4]$$

其中 κ_e , k 是由 47 和

$$\dot{\theta}_{0,k} = (c \frac{\gamma_k}{c_{s,k}})^{1/2} (1 - c_{s,k}^0)^{1/2} (1 + C_e c_{e,k}^1)^{1/2}.$$

确认

本出版物基于EPSRC工业聚焦数学建模博士培训中心(EP/L015803/1)与西门子企业技术和BBOX合作支持的工作。这项工作也得到了法拉第研究所的资助,资助号为EP/S003053/1, F1RG003。

酸的

斯科特G.侯爵<https://orcid.org/0000-0002-6895-990X> 罗伯特蒂姆斯<https://orcid.org/0000-0002-8858-4818> 科林P.请<https://orcid.org/0000-0001-8917-8574>

参考文献

1. M. 道尔, T. F. 富勒和 J. 纽曼, 锂/聚合物/插入电池的静电充放电模型, 电化学学会杂志, 140 (6), 1526 (1993)。
2. T. F. 《双锂离子插入单元的模拟与优化》, 美国电化学学会杂志, 141 (1), 1 (1994)。
3. J. 纽曼和 K. E. 托马斯-阿利亚, 电化学系统, 约翰威利父子公司, 2012年。
4. A. M. Bizeray, S. 赵, S. R. 邓肯和 D. A. Howey, 基于锂离子电池热电化学模型的状态估计, 使用正交配置和改进的扩展卡尔曼滤波器, 《电源杂志》, 296, 400 (2015), arXiv: 1506. 08689.
5. L. 蔡和 R. E. 使用有限元素有限元正交配置的白色锂离子电池建模, 《电源杂志》, 217, 248 (2012)。
6. Y. 曾, P. Albertus, R. 克莱因, N. 查图尔维迪. Kojic, M. Z. 巴赞特和 J. 克里斯滕森, 一维非线性球面扩散方程的有效保守数值方案, 美国电化学学会杂志, 160 (9), A1565 (2013)。
7. R. N. Methekar, V. Ramadesigan, J. C. 海盜和 V. R. 来自电池模型模拟, 计算机和化学工程的微分方法, 35 (11), 2227 (2011)。
8. V. R. 苏布拉曼尼亚. Boovaragavan, V. 拉马德西根和 M. 《锂离子电池模拟的数学模型重构: 电镀静电边界条件》, 《电化学学会杂志》, 156 (4), A260 (2009)。
9. P. W. C. 诺斯罗普, V. Ramadesigan, S. De 和 V. R. 坐标变换, 正交交配, 模型重构和仿真

锂离子电池堆的电化学-热行为,《电化学学会杂志》,158(12),A1461(2011)。

10. J. S. 莫拉, F. B. Argomedo, R. 克萊因, 米爾塔巴塔貝和M. 論文, 電解質動力學
單粒子模型的電池狀態估計, *IEEE控制系統技術*, 25 (2), 453 (2017)。
11. A. M. Bizeray, J.-H. Kim, S. R. 邓肯和D. A. 你好, 單粒子離子電池模型的可
識別性和參數估計, *IEEE控制系統技術*, 99, 1 (2018)。
12. M. 郭, G. Sikha和R. E. 白色, 離子電池的單粒子模型: 熱行為, *電化學學
會雜誌*, 158 (2), A122
(2011)。
13. S. Dey, B. Ayalew和P. Pisu, 利用電化學模型綜合估算離子電池的電荷狀態
和健康狀態, 詳見: 2014年第13屆變結構系統國際研討會(VSS), IEEE, pp. 1
- 6, 2014。
14. P. 肯珀和D. Kum, 離子電池的擴展單粒子模型, 在: 車輛動力和推進會議
(VPPC),
2013年IEEE, IEEE, pp. 1 - 6, 2013。
15. H. E. 佩雷斯, X. 胡和S. J. Moura, 通過電解質和熱動力學的單粒子模型對電池
的最佳充電, *電化學學會雜誌*, 104000 (2016)。
16. E. 普拉達, D. 迪多梅尼科, Y. Creff, J. 伯納德, V. Sauvant-Moynot和F.
赫, 用於快速電荷的壽命4石墨離子電池的簡化電化學和熱模型, *電化學學
會雜誌*, 159 (9), A1508
(2012)。
17. X. 漢, M. 歐陽, L. 盧和J. 電動汽車離子電池的物理電化學模型的簡化。第
二部分: 《偽二維模型簡化與電荷估計狀態》, 《電源雜誌》, 278, 814 (2015
)。
18. S. K. Rahimian, S. 雷曼和R. E. 白色, 擴展了基於物理的單粒子模型的更高的
充放電率, 《電源雜誌》, 224, 180
(2013)。
19. T. R. 塔尼姆, C. D. 拉恩和紐約。.-Wang, 一個溫度依賴的, 單粒子, 離子電
池模型, 包括電解質擴散, 動態系統雜誌, 測量和控制, 137 (1), 011005 (2
015)。
20. E. 《振動方法(應用數學中的劍橋文本)。劍橋: 劍橋大學出版社, 1991年。
21. C. M. 本德和S. A. 《面向科學家和工程師的高級數學方法I: 漸近方法與微擾理
論》, 美國施普林格科學與商業媒體出版社, 2013年。
22. G. 理查森, G. Denuault和C. P. 請參考, 離子電池充放電的多尺度建模與分
析, 《工程數學雜誌》, 72 (1), 41 (2012)。
23. V. 蘇丹澤, S. J. 查普曼, C. P. 請, D. A. Howey和C. W. 從多孔電極理論模擬鉛
酸電池。漸近分析, arXiv預印本arXiv: 1902. 01774 (2019)。
24. I. R. 莫伊爾斯, M. G. 亨尼西, T. G. 邁爾斯和B. R. 摘要, 離子電池多孔電極
模型的漸近還原法, arXiv預印本arXiv: 1805. 07093
(2018)。
25. J. 福斯特, 我。Korotkin, M. 城堡和G. 理查森, 分級離子電極高速度運行的
廣泛單粒子模型: 系統的導出和驗證。 , 預印本 (2019年)。
26. J. 紐曼, 杜阿爾菲爾德<http://www.cchem.伯克利.edu/jsngrp/fortran.html> (2014)。
27. S. Moura, 快速, <https://github.com/scott-moura/fastDFN> (2016)。
28. A. M. Bizeray, J.-H. Kim, S. R. 邓肯和D. A. Howey, 單粒子離子電池模型的
可識別性和參數估計 (2017年)。arXiv:1702. 02471. 紫外線
<http://arxiv.org/abs/1702.02471>。
29. A. C. Hindmarsh, P. N. 布朗, K. E. 格蘭特, S. L. 李, R. Serban, D. E. 快門
和C. S. 伍德沃德, 非線性和微分/代數方程求解器的套件, *ACM數學軟件交易
(TOMS)*, 31 (3), 363
(2005)。
30. PyBaMM團隊, <https://github.com/pybamm-team/PyBaMM> (2019)。
31. J. 渲染器, D. Howey和G. 關於離子電池機械-化學降解模型的回顧和性能比
較, 《電化學學會雜誌》, 168, 3189 (2019)。