

# 2022年江西省研究生数学建模竞赛题目之一

## 电池模拟

锂(离子)电池被广泛地应用于计算机、手机等设备中。锂(离子)电池主要有三部分组成：由石墨构成的负极、金属氧化物构成的正极和正负极之间的很薄的隔离层。隔膜层只允许自由锂离子通过，而对电子是绝缘的。这三部分浸入在电解液中。当充电时，正极中处于栅格位置的锂离子发生化学反应释放自由锂离子，这些锂离子进入电解液中，并被输运到负极。在负极的自由锂离子经过化学反应插入到负极的栅格位置。发生反应产生的电子通过外电路从正极进入负极。当锂电池放电时，上述过程刚好相反。锂电池的容量、寿命等性质被各种物理量决定，如电压、电流、锂离子浓度等。锂电池的原理参见附录I。锂电池的物理化学机制可以用Doyle-Fuller Newman(DFN)模型表述，它是耦合的椭圆-抛物偏微分方程组，参见附录II。在适当假设下，该模型可近似为单颗粒模型，从而降低了求解的复杂度，参见附录III。

问题1：用一组参数对单颗粒模型进行模拟，通过计算各个物理量随时间的变化规律，详细分析相关的物理过程。

问题2：在不同参数下对单颗粒模型进行模拟，并分析充电和放电过程。

问题3：对DFN模型进行模拟，并和单颗粒模型进行比较。

问题4：对单颗粒模型或DFN模型，您能否计算锂电池可重复充电次数、寿命等性质，并给出计算结果。

注意：如果您用软件包PyBaMM，请给出详细的执行过程：方程、无量纲化、离散格式和求解方法等。

### I. 原理介绍

锂(离子)电池(Li-ion battery)有四个主要部分，参见图1。连接电池负极端的多孔负电极，它包含可嵌入材料，如石墨。连接电池正极端的多孔正电极包含各种化学物，比如金属氧化物 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 等混合物。隔膜层是很薄的多孔材料，它把正电极和负电极分离开。隔膜层只允许锂离子通过，而对电子是绝缘的。由于带电正离子是锂离子，故称为锂电池。电解液是包含自由锂离子的溶液，自由锂离子通过电解液在电势梯度下在正负两极之间运动。空间不重叠的正电极、负电极和隔膜层都浸入在电解液中。正负电极层也包括可传导的材料，和石墨不

同，这些材料不会释放或可插入锂离子，产生的电子经过这些材料收集后通过外电路在正负极之间传递，故这些材料称为两端的电流收集层。

隔膜层包含自由离子的电解液，它处于液相。正负两级处于液相的电解液外，还包含固体的颗粒物，比如，负电极中的石墨颗粒和正电极的金属氧化物等颗粒。除了电解液中的自由锂离子外，锂离子和其它原子结合的形式存在于这些固体颗粒的栅格的空隙位置中。锂离子从栅格的空隙位置的离开或进入称为嵌入(intercalation)。当锂电池充电时，正电极中颗粒的锂离子扩散到颗粒表面，发生电化学反应产生锂离子和电子，电子从外环路到达负极，自由锂离子通过电解质扩散到负极区，这些自由锂离子和来自正电极的电子反应使得锂离子进入负电极颗粒中，此时外部充电使得电池有更高的电势，电势越高，进入负电极的锂离子也越多。当锂电池放电时，上述过程刚好相反：锂离子离开负电极的栅格位置，进入正电极的栅格位置，电池的电势变低。

## II. 控制方程

锂电池的正负电极之间(X轴)的厚度为 $100\mu\text{m}$ ，和它垂直的Y轴和Z轴方向的厚度 $100000\mu\text{m}$ 。故可假设物理量只依赖X方向的坐标，和Y和Z无关，模型被简化为一维问题。图2的上图给出了三部分：负电极 $\Omega^- = [0^-, L^-]$ 、隔膜层 $\Omega^{\text{sep}} = [0^{\text{sep}}, L^{\text{sep}}]$ 和正电极 $\Omega^+ = [0^+, L^+]$ 。

在 $t$ 时刻的外部电流密度 $I(t)$ 给定。 $t$ 时刻的外部电压 $V(t)$ 是最外侧正负电极处的电势差

$$V(t) = \Phi_s(0^+, t) - \Phi_s(0^-, t) \quad (1)$$

$\Phi_s(x, t)$ 表示和固相(solid phase)相对应的 $t$ 时刻 $x$ 处的电势，参见方程(3)，下标 $s$ 表示固相。由于固相颗粒只存在于正电极 $\Omega^+$ 和负电极 $\Omega^-$ 中，下标 $s$ 也表示正电极和负电极，所以 $\Phi_s(x, t)$ 在 $x \in \Omega^- \cup \Omega^+$ 中有定义。

Kirchoff定律表明

$$i_s(x, t) + i_e(x, t) = I(t), \quad x \in \Omega^- \cup \Omega^{\text{sep}} \cup \Omega^+ \quad (2)$$

$i_s$ 为电极区 $\Omega^- \cup \Omega^+$ 中固态颗粒的锂离子离开或进入引起的电流。在隔膜层 $\Omega^{\text{sep}}$ 中 $i_s$ 为0，电解液中锂离子运动引起的电流 $i_e(x, t)$ 为 $I(t)$ 。下标 $e$ 表示电解液(液相)。由于电解液在负电极 $\Omega^-$ 、隔膜层电极 $\Omega^{\text{sep}}$ 和正电极 $\Omega^+$ 中存在，下标 $e$ 也表示这三个区域。特别地， $i_e$ 在 $\Omega^- \cup \Omega^+$ 中不为0。从(2)得到正负电极区域中的电流 $i_s(x, t) = I(t) - i_e(x, t)$ ，再利用Ohm定律得到正负电极区域中该电流引起的电势 $\Phi_s$ 满足

$$\frac{\partial \Phi_s(x, t)}{\partial x} = \frac{i_e(x, t) - I(t)}{\sigma}, \quad x \in \Omega^- \cup \Omega^+ \quad (3)$$

$\sigma$ 为电极区中有效电传导率。上述方程需要两个边界条件，它可通过其它两个边界条件来弥补，参见(16)。

电解液中锂离子运动引起的电势为 $\Phi_e(x, t)$ ，它满足

$$\frac{\partial \Phi_e(x, t)}{\partial x} = -\frac{i_e(x, t)}{\kappa} + \frac{2RT}{F} (1 - t_c^0) \left( 1 + \frac{d \ln f_{c/a}}{d \ln c_e}(x, t) \right) \frac{\partial \ln c_e(x, t)}{\partial x}, \quad x \in \Omega^- \cup \Omega^{\text{sep}} \cup \Omega^+ \quad (4)$$

其中 $F$ 为Faraday常数， $R$ 为气体常数， $T$ 为电池温度， $f_{c/a}$ 为电解液中平均molar活跃系数，它表示对理想电解液的矫正， $c_e$ 表示电解液中锂离子浓度。 $\kappa$ 为电解液中锂离子的传导率， $t_c^0$ 是关于溶剂速度的锂离子(阳离子)传送个数。假设 $\kappa$ 和 $t_c^0$ 是不依赖锂离子浓度 $c_e$ 。只有电势差才有物理含义，不妨设

$$\Phi_e(0^+, t) = 0 \quad (5)$$

在电极和隔离层的交界处满足连续性条件

$$\Phi_e(L^{\text{sep}}, t) = \Phi_e(L^+, t), \quad \Phi_e(L^-, t) = \Phi_e(0^{\text{sep}}, t) \quad (6)$$

电解液中的自由锂离子的输运。电解液中的锂离子浓度 $c_e$ 满足

$$\frac{\partial c_e(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_e \frac{\partial c_e(x, t)}{\partial x} \right) + \frac{1}{F \varepsilon_e} \frac{\partial (t_a^0 i_e(x, t))}{\partial x}, \quad x \in \Omega^- \cup \Omega^{\text{sep}} \cup \Omega^+ \quad (7)$$

其中 $D_e$ 为电解液中锂离子的扩散系数， $\varepsilon_e$ 电解液的体积份数， $t_a^0$ 是相对溶剂速度的阴离子传送个数。右边第一项表示锂离子的扩散，第二项为电流 $i_e$ 以及它的梯度引起锂离子浓度的改变。锂离子浓度在正负电极的边界处满足

$$\left. \frac{\partial c_e}{\partial x} \right|_{x=0^-} = \left. \frac{\partial c_e}{\partial x} \right|_{x=0^+} = 0 \quad (8)$$

在电极和隔离层的交界处满足连续性条件

$$c_e(L^-, t) = c_e(0^{\text{sep}}, t), \quad c_e(L^{\text{sep}}, t) = c_e(L^+, t) \quad (9)$$

和守恒条件

$$\varepsilon_e^- \left( D_e \frac{\partial c_e}{\partial x} \right) \Big|_{x=L^-} = \varepsilon_e^{\text{sep}} \left( D_e \frac{\partial c_e}{\partial x} \right) \Big|_{x=0^{\text{sep}}}, \quad \varepsilon_e^{\text{sep}} \left( D_e \frac{\partial c_e}{\partial x} \right) \Big|_{x=L^{\text{sep}}} = \varepsilon_e^+ \left( D_e \frac{\partial c_e}{\partial x} \right) \Big|_{x=L^+} \quad (10)$$

$\varepsilon_e^-$ 、 $\varepsilon_e^+$ 和 $\varepsilon_e^{\text{sep}}$ 分别是负极、正极和隔离层处的电解液的体积份数。初始条件为

$$c_e(x, 0) = c_e^0(x) \quad (11)$$

把正负极区中的固体看成半径为 $R_p$ 的球形颗粒，锂离子从球形颗粒中的离开满足扩散方程。根据图2中的中图所示，在中心为 $x$ 、半径为 $R_p$ 的球形颗粒中锂离子浓度满足扩散方程

$$\frac{\partial c_s(x, r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_s r^2 \frac{\partial c_s(x, r, t)}{\partial r} \right), \quad 0 < r < R_p \quad (12)$$

其中 $r$ 为球形径向坐标， $D_s$ 为电极扩散系数。边界条件为

$$\left. \frac{\partial c_s}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial c_s}{\partial r} \right|_{r=R_p} = -\frac{1}{D_s} j_n \quad (13)$$

其中 $j_n(x, t)$ 为锂离子通过球形颗粒边界的流密度， $Fj_n(x, t)$ 称为molar流。当球形外部浓度大于内部浓度时，外部离子流入球形内部， $j_n < 0$ 。初始条件为

$$c_s(x, r, 0) = c_s^0 \quad (14)$$

电解液中电流 $i_e$ 满足

$$\frac{\partial i_e(x, t)}{\partial x} = aFj_n(x, t) \quad (15)$$

$a = \frac{\varepsilon_s(4\pi R_p^2)}{(4/3)\pi R_p^3} = \frac{3\varepsilon_s}{R_p}$ 为表面面积密度， $\varepsilon_s$ 为电极区中固态占的体积份数。在隔膜层中， $j_n(x, t) = 0$ ， $i_e(x, t) = I(t)$ 和 $x$ 无关，这也表明 $c_s(x, r, t)$ 在隔膜层中为0。 $i_e$ 满足边界条件

$$i_e(0^+, t) = i_e(0^-, t) = 0, \quad i_e(L^-, t) = i_e(L^+, t) = I(t) \quad (16)$$

在 $\Omega^- \cup \Omega^+$ 中求解(15)只需要两个边界条件，而上述有四个条件，多出两个条件刚好补充 $\Omega^- \cup \Omega^+$ 中求解(3)中需要的两个边界条件。

锂电池反应的主要参与物是锂离子，决定反应速率的超势(overpotential)为

$$\eta_s(x, t) = \Phi_s(x, t) - \Phi_e(x, t) - U(c_{ss}(x, t)) - R_f F j_n(x, t) \quad (17)$$

其中 $c_{ss}(x, t) \equiv c_s(x, R_p, t)$ ， $R_f$ 为颗粒表面薄膜的阻尼系数。 $U$ 为反应平衡时的电势。Butler-Volmer方程给出了 $j_n$ 和 $\eta_s$ 的关系

$$j_n(x, t) = \frac{i_0(x, t)}{F} \left[ \exp \left( \frac{F}{2RT} \eta_s(x, t) \right) - \exp \left( \frac{-F}{2RT} \eta_s(x, t) \right) \right] \quad (18)$$

$\alpha_a$ 和 $\alpha_c$ 为传递系数。(17)和(18)表明了 $j_n$ 是满足依赖 $\Phi_s$ 、 $\Phi_e$ 、 $c_e$ 和 $c_{ss}$ 的代数方程。(18)中交换流密度为

$$i_0(x, t) = r_{\text{eff}} c_e(x, t)^{1/2} (c_{s, \text{max}} - c_{ss}(x, t))^{1/2} c_{ss}(x, t)^{1/2} \quad (19)$$

其中 $r_{\text{eff}}$ 为反应速率， $c_{s, \text{max}}$ 为最大可能的锂离子浓度。

总之，我们得到了锂电池中的动力学方程：(3)(4)(7)(12)(15)(17)(18)，其中 $\Phi_s$ 、 $c_s$ 、 $j_n$ 和 $i_e$ 在 $\Omega^- \cup \Omega^+$ 中求解， $\Phi_e$ 和 $c_e$ 在 $\Omega^- \cup \Omega^{\text{sep}} \cup \Omega^+$ 中求解。

### III. 模型简化

记 $-$ 、 $+$ 和sep分别表示在区域 $\Omega^-$ 、 $\Omega^{\text{sep}}$ 和 $\Omega^+$ 。在每个区域中的物理量不依赖空间位置时，模型得到极大简化，此时称为单颗粒模型(single particle model, SPM)。当外部电流 $I(t)$ 很小或 $\kappa$ 很大时，可假设 $c_e$ 和空间位置 $x$ 和时间 $t$ 无关

$$c_e^- = c_e^{\text{sep}} = c_e^+ \quad (20)$$

显然， $c_e$ 满足的边界条件(8)(9)(10)都满足。为了满足(7)， $i_e$ 在 $\Omega^-$ 、 $\Omega^{\text{sep}}$ 和 $\Omega^+$ 分别为常数 $c_e^-$ 、 $c_e^{\text{sep}}$ 和 $c_e^+$ 。由(15)得到 $j_n$ 在 $\Omega^-$ 和 $\Omega^+$ 分别为常数 $j_n^-$ 和 $j_n^+$ 。由(12)(13)得到 $c_s$ 在 $\Omega^-$ 和 $\Omega^+$ 分别为常数 $c_n^-$ 和 $c_s^+$ ，但是它们依赖 $r$ 。由(4)(5)(6)得到 $\Phi_e$ 在 $\Omega^-$ 、 $\Omega^{\text{sep}}$ 和 $\Omega^+$ 分别为分片线性函数 $\Phi_e^-$ 、 $\Phi_e^{\text{sep}}$ 和 $\Phi_e^+$ 。由于绝缘层很薄，可假设

$$|i_e(x, t)| \ll |I(t)| \ll \kappa \quad (21)$$

从(4)得到分段线性函数在每个区域上的斜率很小，由边界条件(5)(6)得到 $\Phi_e(x, t)$ 在整个区域都接近为0。

由(3)得到 $\Phi_s$ 在 $\Omega^-$ 和 $\Omega^+$ 分别为分片线性函数 $\Phi_s^-$ 和 $\Phi_s^+$ 。

在 $\Omega^+$ 中，(17)变为

$$\eta_s^+ = \Phi_s^+ - U^+(c_{ss}^+) - FR_f^+ j_n^+ \quad (22)$$

这里用到了 $\Phi_e \approx 0$ 。在 $\Omega^+$ 中，(18)变为

$$Fj_n^+ = 2r_{\text{eff}} \sqrt{c_e^+(c_{s,\text{max}}^+ - c_{ss}^+)c_{ss}^+} \sinh\left(\frac{F}{2RT}\eta_s^+\right) \quad (23)$$

这里 $c_{ss}^+ = c_s^+(R_p^+, t)$ 。方程(15)在 $\Omega^+$ 上积分得到

$$Fj_n^+ = -\frac{I(t)}{a^+L^+} \quad (24)$$

把 $j_n^+$ 代入(22)和(23)得到

$$\Phi_s^+ = \frac{2RT}{F} \sinh^{-1}\left(\frac{I(t)}{2a^+L^+r_{\text{eff}}\sqrt{c_e^+(c_{s,\text{max}}^+ - c_{ss}^+)c_{ss}^+}}\right) + U^+(c_{ss}^+) + \frac{R_f^+ I(t)}{a^+L^+} \quad (25)$$

同理，在负极区可得

$$Fj_n^- = \frac{I(t)}{a^-L^-} \quad (26)$$

从而得到  $c_{ss}^- = c_s^-(R_p^-, t)$ , 并且

$$\Phi_s^- = \frac{2RT}{F} \sinh^{-1} \left( \frac{I(t)}{2a^- L^- r_{\text{eff}} \sqrt{c_e^-(c_{s,\text{max}}^- - c_{ss}^-)c_{ss}^-}} \right) + U^-(c_{ss}^-) + \frac{R_f^- I(t)}{a^- L^-} \quad (27)$$

外部电势为

$$V(t) = \Phi_s^+ - \Phi_s^- \quad (28)$$

单颗粒模型的计算过程:  $I(t)$  给定, 根据

$$\frac{\partial c_s^+(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_s r^2 \frac{\partial c_s^+(r, t)}{\partial r} \right), \quad 0 < r < R_p^+ \quad (29)$$

和边界条件为

$$\left. \frac{\partial c_s^+}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial c_s^+}{\partial r} \right|_{r=R_p^+} = \frac{I(t)}{D_s F a^+ L^+} \quad (30)$$

求得  $c_{ss}^+ = c_s^+(R_p^+, t)$ 。根据

$$\frac{\partial c_s^-(r, t)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_s r^2 \frac{\partial c_s^-(r, t)}{\partial r} \right), \quad 0 < r < R_p^- \quad (31)$$

和边界条件为

$$\left. \frac{\partial c_s^-}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial c_s^-}{\partial r} \right|_{r=R_p^-} = -\frac{I(t)}{D_s F a^- L^-} \quad (32)$$

可得  $c_{ss}^- = c_s^-(R_p^-, t)$ 。用(25)(27)得到  $\Phi_s^+$  和  $\Phi_s^-$ , 从(28)得到  $V(t)$ 。

- [1] N. A. Chaturvedi, R. Klein, J. Christensen, J. Ahmed and A. Kojic, Algorithms for Advanced Battery-Management Systems, in IEEE Control Systems Magazine, vol. 30, no. 3, pp. 49-68, June 2010, doi: 10.1109/MCS.2010.936293.
- [2] S.G. Marquis, V. Sulzer, R. Timms, C. P. Please and S. J. Chapman, An asymptotic derivation of a single particle model with electrolyte, Journal of The Electrochemical Society, 166(15): A3693-A3706, 2019
- [3] <https://github.com/pybamm-team/PyBaMM/blob/develop/examples/notebooks/models/SPM.ipynb>
- [4] <https://zhuanlan.zhihu.com/p/401866367>

表 I: 模型参数[2], 取 $f_{c/a} = 1$ 。 $U^+$ 和 $U^-$ 取自[3]。

参数	单位	含义	$\Omega^-$	$\Omega^{\text{sep}}$	$\Omega^+$
$L$	$\mu\text{m}$	长度	100	25	100
$\sigma$	S/m	有效电传导率	100	-	10
$\varepsilon_e$	—	电解液体积份数	0.3	1	0.3
$D_s$	$\text{m}^2/\text{s}$	电极扩散系数	$3.9 \times 10^{-14}$	-	$1 \times 10^{-14}$
$R_p$	$\mu\text{m}$	颗粒半径	10	-	10
$a$	$\mu\text{m}^{-1}$	表面面积密度	0.18	-	0.15
$c_{s,\text{max}}$	$\text{mol}/\text{m}^3$	最大锂离子密度	$2.4983 \times 10^4$	-	$5.1218 \times 10^4$
$r_{\text{eff}}$	$(\text{A}/\text{m}^2) (\text{m}^3/\text{mol})^{1.5}$	反应速率	$2 \times 10^{-5}$	-	$6 \times 10^{-7}$
$R_f$	V/A	阻尼系数	0	-	0
$R$	J/(mol K)	气体常数	8.314472		
$F$	C/mol	Faraday常数	96485		
$T$	K	温度	298.15		
$D_e$	$\text{m}^2/\text{s}$	自由锂离子扩散系数	$5.34 \times 10^{-10}$		
$t_c^0$	—	阳离子传送个数	0.4		
$t_a^0$	—	阴离子传送个数	0.4		
$\kappa$	S/m	传导率	1.1		
$I(t)$	A/m <sup>2</sup>	电路密度	24		

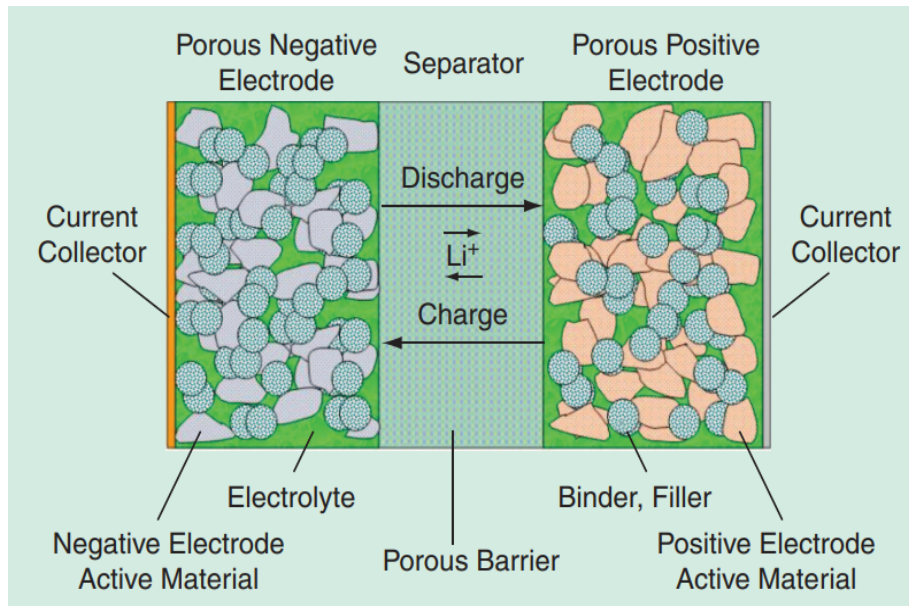


图 1: 嵌入(intercalation)电池示意图[1]。它包含四部分: 最两端的电流收集层(Current Collector)、多孔负电极(Porous Negative Electrode)、隔膜层(Separator)、多孔正电极(Porous Positive Electrode)。负电极、正电极和隔膜层都浸入在电解液(electrolyte)中。放电(Discharge)时, 锂离子(电子)通过电解液(外电路)从负电极到正电极, 电子; 充电(Charge)时, 锂离子(电子)通过电解液(外电路)从正电极到负电极。



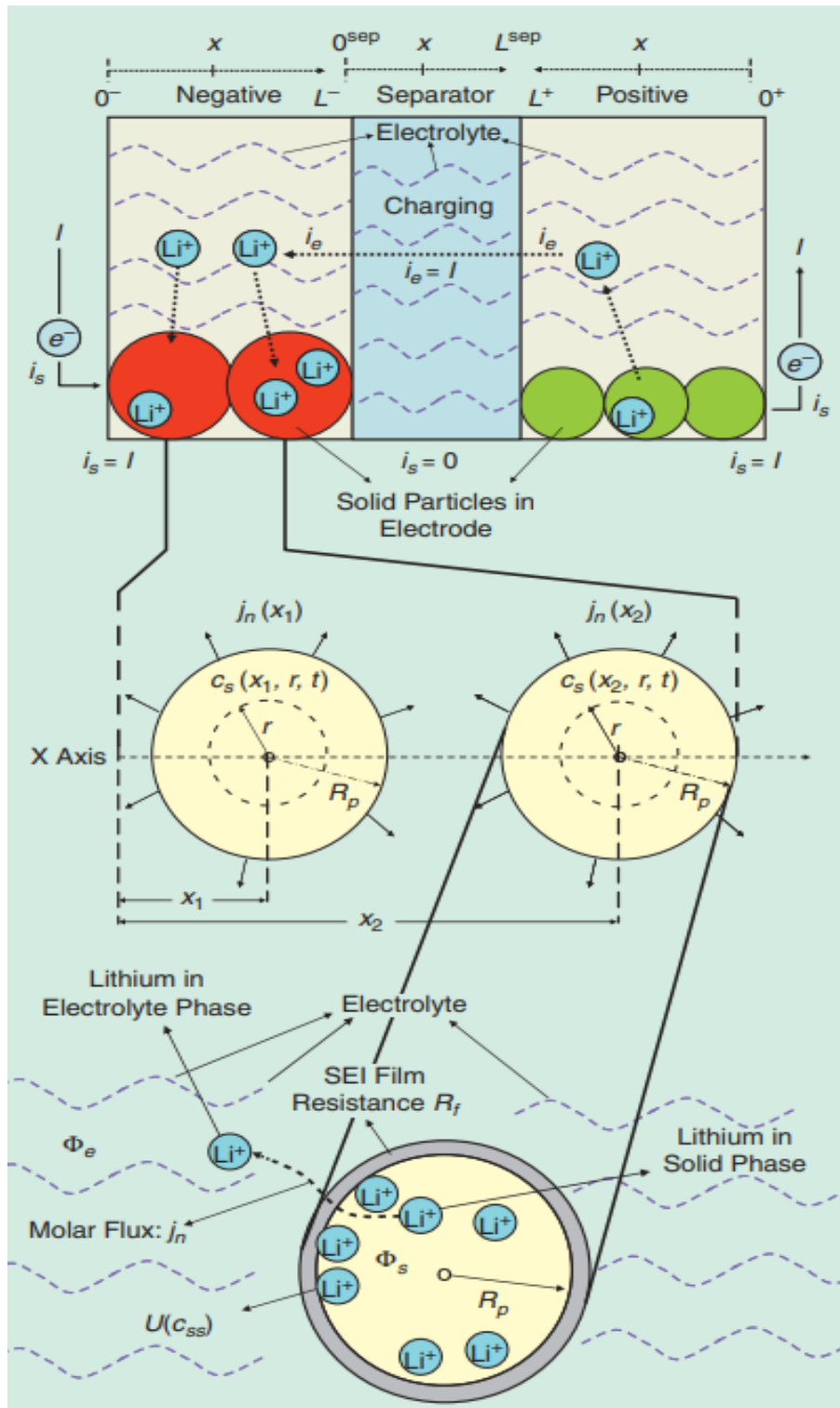


图 2: 该图来自[1]。负电极 $[0^-, L^-]$ 、隔膜层 $[0^{sep}, L^{sep}]$ 和正电极 $[0^+, L^+]$  (上图)。在负电极和正电极中球形颗粒中的锂离子浓度扩散(中图)。球形颗粒表面内外离子的交换(下图)。