

# 电池系统建模中 Butler-Volmer 方程的同伦分析求解\*

宋 辉, 李 芬, 徐献芝

(中国科技大学 近代力学系,合肥 230027)

**摘要:** Butler-Volmer 方程是电化学系统中描述电极动力学过程的本构方程,具有强非线性. 为了对这一方程(耦合两个 Ohm 方程)进行解析求解,在同伦分析方法的框架下,发展了满足简单条件的广义非线性算子的算法,以取代原同伦分析中的非线性算子. 该广义非线性算子的构造保证了高阶形变方程的线性特征. 这一方法的有效性通过一些算例得到了验证. 最后通过同伦分析方法对 Butler-Volmer 方程进行了求解,结果显示过电位和电流密度的级数解析解与数值解吻合很好,并有很好的收敛效率.

**关键词:** Butler-Volmer 方程; 同伦分析方法; 复合函数; 强非线性项; 广义非线性算子

**中图分类号:** O29;O175.8;O646 **文献标志码:** A

**DOI:** 10.3879/j.issn.1000-0887.2013.04.006

## 引 言

廖世俊<sup>[1]</sup>提出的同伦分析方法(homotopy analysis method, HAM)为反映自然科学许多学科中基本规律的非线性问题的求解提供了一个非常有力的工具. 该方法通过构造原问题的一个同伦,使得当收敛控制参数  $c_0$  从 0 增大到 1 时,同伦方程之解从一个自由选取的已知函数变化到原始非线性方程的精确解. 该方法克服了其他一些近似方法,如摄动法、人工小参数法、 $\delta$  展开法以及 Adomian 分解法的缺点,如依赖于小参数或无法调节级数解的收敛域及收敛速度,该方法允许我们有相当大的自由度来自由选取同伦的具体形式,并“提供了一条调节和控制级数解之收敛区域和收敛速度的简便途径”<sup>[1]</sup>. 同伦分析方法的这些优点造就了其在求解非线性方程方面的巨大成功. 到目前为止,同伦分析方法已被成功地应用于许多非线性问题,如边界层流动问题,文献[2]求解了 Blasius 无限平板层流问题,得到的级数解相比 Blasius 解更为一般、收敛域更广;文献[3]求解了半无限平板的粘性层流问题,得到了显式、纯解析的级数解,通过与 Blasius 流、Falkner-Skan 流解的对比验证了解析解的有效性. 对于对流换热问题,文

\* 收稿日期: 2013-03-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10872193)

作者简介: 宋辉(1983—),男,山西人,博士(Tel: +86-551-63602476; E-mail: songhui@mail.ustc.edu.cn);  
徐献芝,男,安徽人,副教授(通讯作者. Tel: +86-551-63607562; E-mail: xuxz@ustc.edu.cn).

献[4]求解了 Blasius 粘性流内的温度分布;文献[5]求解了描述多孔介质内部水平面的自然对流换热问题.对于多孔介质中的流动问题,文献[6]考虑了三阶流体在多孔平板上的流动.对于经济学问题,文献[7]应用同伦分析方法求解了经济学中的美式期权方程,首次给出了该问题的显式级数解;文献[8]应用同伦分析方法求解了恒定红利收益条件下自由兑换债券问题.

在各类电池、燃料电池的建模中,Butler-Volmer 方程是其核心方程,它描述电极的动力学过程,是电化学系统的本构方程.该方程结合电子以及离子 Ohm 定律,描述了电极内部的电流-电势关系,在此处我们统称其为 Butler-Volmer 方程组.从数学形式上看,该方程组是一个常微分方程组,且为强非线性椭圆型;在数值求解中需要迭代求解,其求解效率限制着整个电池数学模型的求解<sup>[9-10]</sup>.

电池系统模型由于包含的物理化学过程众多,一般非常复杂,难以获得解析解.但一些针对燃料电池特定部件的建模则相对简单,如气体电极模型<sup>[11]</sup>,或质子交换膜燃料电池中的电极催化层<sup>[12]</sup>,这些模型在 Butler-Volmer 方程组之外一般只包括气体或离子的扩散方程.扩散方程易于求解,因而若解耦后的 Butler-Volmer 方程能够得到解析解,那么整个模型也很可能得到解析解.另外,解析解对于研究 Butler-Volmer 方程组本身的特性也是有价值的,非数值解所能比拟.本文将尝试用同伦分析方法求解解耦后的 Butler-Volmer 方程组,求解过程可以为电池系统的解析求解提供参考.

## 1 同伦分析方法

首先简述同伦分析方法的基本求解流程如下:

对于任一非线性问题

$$\mathcal{N}[u(x)] = 0, \quad (1)$$

用同伦分析方法构造一个同伦问题

$$\mathcal{H}[\Phi(x; q)] = 0, \quad (2)$$

其中同伦  $\mathcal{H}(x; q)$  满足

$$\mathcal{H}[\Phi(x; 1)] = \mathcal{N}[u(x)], \quad (3)$$

从而保证当嵌入变量  $q$  从 0 变化到 1 时,同伦问题的解  $\Phi(x; 1)$  收敛于原非线性问题的解  $u(x)$ .应用 Taylor 展开定理,  $\Phi(x; q)$  可以展开为如下幂级数:

$$\Phi(x; q) = \Phi(x; 0) + \sum_{m=1}^{+\infty} u_m(x) q^m, \quad (4)$$

其中

$$u_m(x) = \frac{\mathcal{D}_m[\Phi(x; q)]}{m!}, \quad (5)$$

其分子为  $m$  阶同伦-微分算子:

$$\mathcal{D}_m[\Phi(x; q)] = \left. \frac{\partial^m \Phi(x; q)}{\partial q^m} \right|_{q=0}. \quad (6)$$

将同伦-微分算子  $\mathcal{D}_m$  作用于同伦方程即得到高阶线性形变方程.求解该线性方程即得到  $u_m(x)$ .从而得到原非线性问题的近似级数解

$$u(x) \approx \sum_{i=0}^m u_i(x). \quad (7)$$

由以上求解过程可以看出,同伦分析方法的基本思想仍是将原始非线性方程的求解转化

为求解一系列简单的线性方程。

直接将级数(4)代入同伦问题(2)中,令  $q$  的各阶系数为 0 也可以得到高阶形变方程.对于大部分方程,这两种方法是等效的,但对一些包含强非线性项的方程则不然.文献[13]求解了 Gelfand-Bratu 方程,该方程包含复合函数项,其具体形式为

$$\Delta u + \lambda e^u = 0. \tag{8}$$

若将未知函数  $u(x)$  展开成 Maclaurin 级数代入上面的方程中仍无法得到高阶形变方程;而文献[13]中应用同伦-微分算子则可以得到线性的高阶形变方程,由此可以看出,同伦-微分算子的应用范围更广.但是并不是所有的包含复合函数的强非线性项,如  $\sin f(x)$ ,  $\cos f(x)$ ,  $\exp f(x)$  等,都可以用 HAM 方法求解,这与方程的初始条件或边界条件有关.

在普遍的情形下此类方程是难以求解的,因而一般对方程间接求解,如变换形式,或对非线性项进行近似.文献[14]在用 HAM 求解 Gelfand-Bratu 方程时将强非线性项近似为

$$e^u = 1 + u + \frac{u^2}{2} + \frac{u^3}{6} + \frac{u^4}{24},$$

然后用标准的 HAM 方法进行求解.

对于如下形式的 Troesch 问题

$$u''(x) = \beta \sinh(\beta u(x)), \tag{9}$$

可以做变量代换  $f = e^u$  将方程变换为可以求解的形式. Gelfand-Bratu 方程也可以通过同样的变换转换为易于求解的形式.文献[15]中给出了如下问题:

$$u'' + xu' - u = f(x), \tag{10}$$

其中

$$f(x) = (24 + 5x) \exp(5x) + (2 + 2x^2) \cos x^2 - (4x^2 + 1) \sin x^2.$$

很明显,由于方程中  $\cos x^2, \sin x^2$  的存在,无法直接得到线性的高阶形变方程.文中将右端项  $f(x)$  展开为 Chebyshev 级数多项式后进行了求解.

Butler-Volmer 方程的一般形式如下:

$$\frac{di_2}{dx} = a [ e^{\alpha \eta f(\phi_1 - \phi_2)} - e^{-(1-\alpha)\eta f(\phi_1 - \phi_2)} ]. \tag{11}$$

显然,由于 Butler-Volmer 方程中也包含类似于  $\exp f(x)$  的项,求解时将遇到与问题(8)、(9)、(10)同样的困难.针对此类复合函数项的存在所导致的用 HAM 求解的困难,本文分析了问题产生的原因,并提出用满足一定简单条件的广义非线性算子来代替原同伦中的非线性算子,从而解决该困难.通过算例验证了方程的有效性.

## 2 问题分析及广义非线性算子的提出

### 2.1 问题分析

以  $\mathcal{N} [\Phi(x; q)]$  表示一个复合函数的强非线性项,其高阶形变方程中的形式为

$$\mathcal{D}_m [\mathcal{N} [\Phi(x; q)]] .$$

根据链式法则,复合函数的导数可以用 Bell 多项式表示为

$$\mathcal{D}_m [\mathcal{N} (\Phi(x; q))] = \sum_{k=1}^m (\mathcal{D}_k \mathcal{N}) (\Phi(x; 0)) \cdot B_{m,k} (\mathcal{D}_1(\Phi), \mathcal{D}_2(\Phi), \dots, \mathcal{D}_{m-k+1}(\Phi)) |_{q=0} . \tag{12}$$

上式中右边后 1 项  $B_{m,k}$  同  $\Phi$  一样符合解表达,而第 1 项  $(\mathcal{D}_k \mathcal{N})$  则未必.该项是否符合解表达

取决于初始猜测解  $\Phi(x; 0)$ 。可见,高阶形变方程是否为线性将由初始猜测解的形式决定。

在同伦分析方法中,初始猜测解  $\Phi(x; 0)$  的选取应满足初始条件(初值问题)或边界条件(边值问题)。因而,若初始条件或边界条件为一常数,那么  $\Phi(x; 0)$  可取为常数,从而

$$(\mathcal{L}_k \mathcal{N})(\Phi(x; 0)) = \text{const}. \quad (13)$$

相应地,  $\mathcal{L}_m[\mathcal{N}[\Phi(x; q)]]$  将符合解表达。在这种情况下,即使方程中包含了复合函数的强非线性项,用同伦分析方法也能够顺利求解。文献[13]对 Gelfand-Bratu 方程的求解正是利用了其边界条件为常数这一特点。

在绝大多数情况下,初始条件或边界条件并非如此简单,因而复合函数式非线性项的存在将导致同伦分析方法中得到的高阶形变方程不再是线性的,以致大多难以求解。此时只能将方程变换形式或求解原方程的近似方程<sup>[14-15]</sup>。

## 2.2 广义非线性算子

为了使高阶形变方程符合解表达,我们需要在满足一般性的初始及边界条件的前提下使  $\mathcal{L}_m[\mathcal{N}[\Phi(x; q)]]$  符合解表达。考虑到非线性项  $\mathcal{N}$  的复杂形式,只有使  $(\mathcal{L}_k \mathcal{N})(\Phi(x; 0))$  为一常数,根据式(12),  $\mathcal{L}_m[\mathcal{N}[\Phi(x; q)]]$  才保持为线性且符合解表达,进而高阶形变方程线性可解。

我们可以在同伦分析的框架内达到这一目的:构造非线性算子  $\mathcal{N}[\Phi(x; q)]$  的同伦  $\tilde{\mathcal{N}}[\Phi(x; q)]$ , 使其满足如下条件:

$$\tilde{\mathcal{N}}[\Phi(x; 0)] = \text{const} \neq 0, \quad \tilde{\mathcal{N}}[\Phi(x; 1)] = \mathcal{N}[u(x)], \quad (14)$$

并以其取代同伦中的原始非线性算子。

这两个条件中,第1个条件保证了高阶形变方程的线性可解:

$$(\mathcal{L}_k \tilde{\mathcal{N}})(\Phi(x; 0)) = (\mathcal{L}_k \tilde{\mathcal{N}})(\text{const}) = \text{const}. \quad (15)$$

第2个条件保证了当嵌入变量  $q$  从0变化到1后,同伦问题的解  $\Phi(x; 1)$  收敛于原非线性问题的解  $u(x)$ 。

由于条件(14)非常宽泛,针对任一个非线性算子我们可以构造多种满足该条件的同伦。为方便,我们将非线性算子的这种同伦称之为广义非线性算子。广义非线性算子的引入为同伦分析方法求解包含复杂非线性项的问题提供了一个一般性的方法。标准同伦分析方法中的非线性算子显然为该广义非线性算子的一种特殊情况。

## 2.3 广义非线性算子的构造

针对同一个问题可以构造多个不同形式的广义非线性算子,以下我们列出几种形式。如

$$\tilde{\mathcal{N}}(\Phi(x; q)) = \mathcal{N}[E(q)\Phi(x; q)], \quad (16)$$

即在原非线性算子中函数  $\Phi(x; q)$  前乘以一个形变函数(deformation function)  $E(q)$ , 其满足如下条件:

$$E(0) = 0, \quad E(1) = 1, \quad (17)$$

形变函数  $E(q)$  可以取多种不同的形式。

或

$$\tilde{\mathcal{N}}(\Phi(x; q)) = \mathcal{N}[\Phi(x; q) - (1 - q)u_0], \quad (18)$$

即以  $\Phi(x; q) - (1 - q)u_0$  取代原非线性算子中的  $\Phi(x; q)$ 。

或

$$\tilde{\mathcal{N}}(\Phi(x; q)) = \mathcal{N}[\Phi(x; q) - (1 - q)u_0 + q(1 - q)w(x, t)], \quad (19)$$

其中  $w(x, t)$  可以是任一个可微函数。

### 3 算 例

本节通过算例来验证第 2 节提出的广义非线性算子的有效性.

#### 3.1 一维 Gelfand-Bratu 问题

$$u'' + \lambda e^u = 0, \quad u(0) = u(1) = 0. \tag{20}$$

该问题有一个隐函数形式的精确解:

$$u(x) = 2 \ln \left[ \frac{\cosh \theta}{\cosh[\theta(1 - 2x)]} \right], \tag{21}$$

其中  $\theta$  满足

$$16\theta^2 = 2\lambda \cosh^2 \theta. \tag{22}$$

由此可得  $\lambda$  的最大值为

$$\lambda_c = 3.513\ 830\ 719\ 125\ 161. \tag{23}$$

当  $\lambda > \lambda_c$ ,  $\lambda = \lambda_c$ ,  $\lambda < \lambda_c$  时, 方程(20) 分别有 0, 1, 2 个解. 此处我们只考虑其有一个解的情况, 即令  $\lambda = \lambda_c$ .

选取幂级数形式的解表达. 取线性算子为

$$\mathcal{L}[u] = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \tag{24}$$

广义非线性算子为

$$\mathcal{N}[\phi(x; q)] = \frac{\partial^2 \phi(x; q)}{\partial x^2} + \lambda e^{q\phi(x; q)}, \tag{25}$$

构造如下的 0 阶形变方程:

$$(1 - q)\mathcal{L}[\phi(x; q) - u_0(x)] = c_0 q \mathcal{N}[\phi(x; q)]. \tag{26}$$

将  $m$  阶同伦 - 微分算子作用于 0 阶形变方程得到  $m$  阶高阶形变方程:

$$\mathcal{L}[u_m(x) - \chi_m u_{m-1}(x)] = c_0 R_{m-1}(x). \tag{27}$$

右端项的形式为

$$R_k(x) = u_k'' + \frac{1}{k!} B_k(u_0, u_1, \dots, u_k), \tag{28}$$

其中  $B_k$  为完全 Bell 多项式.

高阶形变方程对应的边界条件为

$$u_m(0) = 0, \quad u_m(1) = 0. \tag{29}$$

由此我们得到  $u_m(x)$  的递推计算式:

$$u_m(x) = \chi_m u_{m-1}(x) + \mathcal{L}^{-1} \{c_0 R_{m-1}(x)\}. \tag{30}$$

计算到第 21 阶时, 嵌入变量的优化值为  $c_0 = -1.216\ 343\ 366\ 904\ 872\ 4$ , 对应的平方残差为  $E_{21} = 0.002\ 249\ 07$ .

图 1 示出了数值解与第 21 阶级数解的比较. 从图中可以看出, 级数解已非常逼近数值解. 本算例中我们选取的初始猜测解为

$$u_0(x) = 0. \tag{31}$$

这样的初始猜测解使得该问题也可以用标准的 HAM 方法求解. 但广义非线性算子的引入使得我们可以自由选取更接近真实解的初始猜测解以加快收敛, 如

$$u_0(x) = x(1 - x). \tag{32}$$

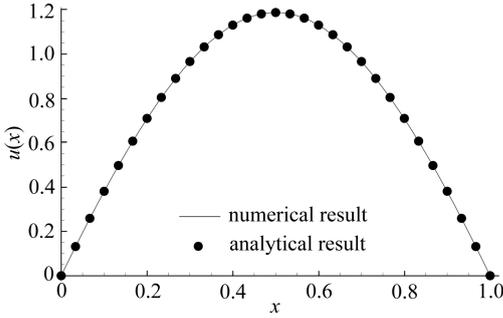


图1 Gelfand-Bratu 问题第 21 阶解析解与数值解的比较

Fig.1 Comparison of 21st numerical and analytic results for Gelfand-Bratu equation

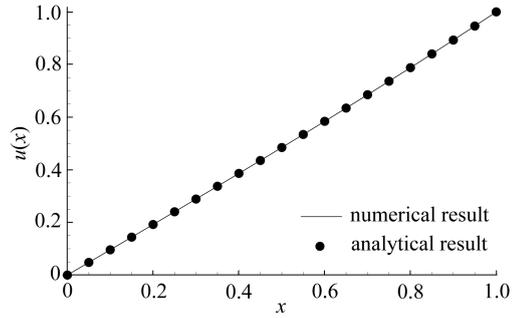


图2 Troesch 问题第 15 阶解析解与数值解的比较

Fig.2 Comparison of 15th numerical and analytic results for Troesch equation

### 3.2 Troesch 问题

$$u''(x) = \beta \sinh(\beta u(x)), \quad u(0) = 0, \quad u(1) = 1, \quad (33)$$

该问题被广泛研究过。可以通过变量代换将方程变换为适当形式,然后用标准 HAM 方法求解。本文在不变换方程形式的前提下对其进行 HAM 求解,取参数  $\beta = 0.5$ 。

选取与 3.1 小节同样的线性算子。广义非线性算子取为

$$\mathcal{N}[\phi(x; q)] = \frac{\partial^2 \phi(x; q)}{\partial x^2} - \beta \sinh[q\beta\phi(x; q)], \quad (34)$$

初始猜测解为

$$u_0(x) = x, \quad (35)$$

取幂级数形式的解表达。构造 0 阶形变方程

$$(1 - q)\mathcal{L}[\phi(x; q) - u_0(x)] = c_0 q \mathcal{N}[\phi(x; q)]. \quad (36)$$

相应的高阶形变方程为

$$\mathcal{L}[u_k(x) - \chi_k u_{k-1}(x)] = c_0 R_{k-1}(x). \quad (37)$$

边界条件为

$$u_k(0) = 0, \quad u_k(1) = 0. \quad (38)$$

右端项的形式为

$$R_k(x) = u_k'' - \frac{\beta}{k!} \sum_{\substack{j=1 \\ n=2j-1}}^{n \leq k} B_{k,n}(u_0, u_1, \dots, u_{k-n}). \quad (39)$$

对于第 15 阶近似,得到收敛控制参数的优化值为  $c_0 = -0.977\ 667\ 953\ 968\ 283\ 1$ ,此时平方残差  $E_{15} = 9.444\ 08 \times 10^{-23}$ 。

图 2 比较了第 15 阶解析解与数值解。很明显,级数解收敛非常快。

### 4 Butler-Volmer 方程组的解析求解

第 3 节的两个算例验证了广义非线性算子的有效性,本节应用此方法解析求解与电池系统中其他方程解耦后的 Butler-Volmer 方程组。

Butler-Volmer 方程组的一般形式为

$$\begin{cases} i_1 = -\sigma \frac{d\phi_1}{dx}, \\ i_2 = -\kappa \frac{d\phi_2}{dx}, \\ i_1 = I - i_2, \\ \frac{di_2}{dx} = a [ e^{\alpha n f(\phi_1 - \phi_2)} - e^{-(1-\alpha)n f(\phi_1 - \phi_2)} ], \end{cases} \quad (40)$$

边界条件

$$\begin{cases} x = 0, i_1 = I, i_2 = 0, \\ x = L, i_1 = 0, i_2 = I, \end{cases} \quad (41)$$

其中,  $i_1, i_2$  分别为电子、离子电流,  $\phi_1, \phi_2$  分别为电子、离子电势,  $\sigma, \kappa$  分别为电极固体骨架、电解液的电导率,  $I$  为电极输出的工作电流,  $L$  为电极厚度, 因子  $a$  为多孔电极比表面积与交换电流密度的乘积,  $\alpha$  为传递系数,  $n$  为电极反应所转换的电子数,  $f = F/(RT)$  为一个常数. 对于锌电极, 一组典型的参数取值为

$$\begin{cases} I = 0.02, L = 0.1, T = 298.15, R = 8.324, \\ F = 96485, \kappa = 0.45, \sigma = 10^5, a = 3, \alpha = 0.5, n = 2. \end{cases}$$

为求解方便, 将方程变换为如下形式:

$$\begin{cases} \frac{d^2\eta}{d\bar{x}^2} = \left(\frac{1}{\sigma} + \frac{1}{\kappa}\right) faL^2 [ e^{a\eta} - e^{-(1-\alpha)\eta} ], \\ \bar{x} = 0, \frac{d\eta}{d\bar{x}} = -f \frac{IL}{\sigma}, \\ \bar{x} = 1, \frac{d\eta}{d\bar{x}} = -f \frac{IL}{\kappa}, \end{cases} \quad (42)$$

其中  $\bar{x} = x/L, \eta = f(\phi_2 - \phi_1)$ .

根据问题的特点, 我们选取如下形式的基函数

$$\{ x, x^n \exp(-mx) \mid n \geq 0, m \geq 1 \}. \quad (43)$$

相应地, 未知函数  $\eta(x)$  可以表示为

$$\eta(x) = x + \sum_{m=1}^{+\infty} \sum_{n=0}^{+\infty} a_{m,n} x^n \exp(-mx). \quad (44)$$

根据解表达, 我们选取

$$\eta_0(x) = \frac{IL}{\kappa} fx + \left( \frac{IL}{\sigma} f + \frac{IL}{\kappa} f \right) x \exp(-x) \quad (45)$$

作为之初始猜测解. 该猜测解满足边界条件.

根据解表达以及方程的特点, 选取如下的辅助线性算子

$$\mathcal{L} [ \Phi(x) ] = \frac{\partial^2 \Phi(x)}{\partial x^2} + \frac{\partial \Phi(x)}{\partial x} + \Phi(x). \quad (46)$$

该线性算子具有性质

$$\mathcal{L} [ C_1 e^{-x} + C_2 x e^{-x} ] = 0. \quad (47)$$

令  $c_0, H(x)$  分别表示一个非零收敛控制参数和非零辅助函数, 定义如下形式的广义非线性算子

$$\mathcal{N}[\Phi(x; q)] = \frac{\partial^2 \Phi(x; q)}{\partial x^2} - \left( \frac{1}{\sigma} + \frac{1}{\kappa} \right) fa [e^{an\Phi(x; q)} - e^{-(1-\alpha)n\Phi(x; q)}]. \quad (48)$$

构造如下的 0 阶形变方程

$$(1 - q)\mathcal{L}[\Phi(x; q) - \eta_0(x)] = qc_0H(x)\mathcal{N}[\Phi(x; q)], \quad (49)$$

满足式(42)中的边界条件.

将同伦-微分算子作用于 0 阶形变方程(49),得到高阶形变方程

$$\mathcal{L}[\eta_m(x) - \chi_m\eta_{m-1}(x)] = c_0H(x)R_{m-1}, \quad (50)$$

$\eta_m(x)$  满足边界条件

$$\eta'_m(0) = 0, \quad \eta'_m(1) = 0, \quad (51)$$

右端项  $R_k$  的具体形式为

$$R_k(x) = \eta_k'' - \frac{b}{k!} \sum_{j=1}^k \{ (\alpha n)^j - [-(1-\alpha)n]^j \} \cdot B_{k,j}(\eta_0, \eta_1, \dots, \eta_{k-j+1}), \quad (52)$$

其中系数  $b = (1/\sigma + 1/\kappa)fa$ .

由此得到  $\eta_m(x)$  的递推式为

$$\eta_m(x) = \chi_m\eta_{m-1}(x) + \mathcal{L}^{-1}\{c_0H(x)R_{m-1}\}. \quad (53)$$

为简便,取辅助函数的形式为

$$H(x) = 1. \quad (54)$$

通过计算,我们得到第 10 阶时收敛控制参数的优化值为  $c_0 = -0.38082797467158847$ , 相应的平方残差为  $E_{10} = 6.07496 \times 10^{-7}$ , 可见收敛很快.

图 3 和图 4 分别列出了过电位、电流密度的第 10 阶级数解析解与数值解的比较.

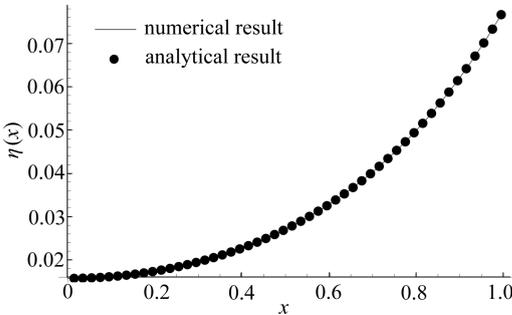


图 3 过电位 10 阶解析解与数值解之比较

Fig. 3 Comparison of 10th numerical and analytic results of overpotential

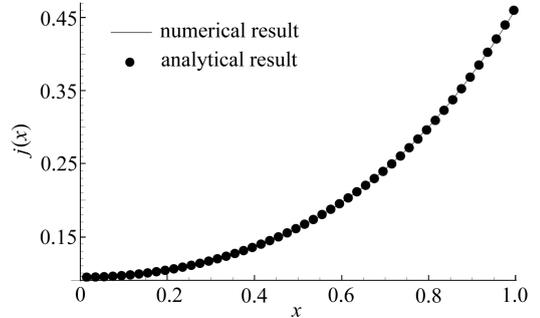


图 4 电流密度 10 阶解析解与数值解之比较

Fig. 4 Comparison of 10th numerical and analytic results of current density

## 5 结论及讨论

本文对电池系统建模的核心方程——Butler-Volmer 方程进行了解析求解,在求解中针对同伦分析方法求解包含复合函数强非线性项的困难,提出构建一个满足简单条件的广义非线性算子来取代原同伦中的非线性算子,并通过算例验证了该方法的有效性.应用此方法得到的过电位和电流密度的解析解与数值解吻合很好,且有很好的收敛效率.所有算例的计算都使用符号计算软件 Mathematica 进行推导.

广义非线性算子的引入使得一部分形式复杂的非线性方程可以通过同伦分析方法解析求解,进一步扩展了同伦分析方法的应用领域,同时也表明了同伦分析框架的灵活性.在同伦分

析的框架之内,我们拥有极大的自由度选取辅助函数、线性算子、形变函数等,广义非线性算子增加了另一个自由度;这些自由度的选取目前还没有一个很好的理论工具的指导,如对于广义非线性算子,本文的几个算例中的形式都是通过在原非线性算子中的未知函数  $\Phi(x; q)$  前乘以一个嵌入变量  $q$  来得到,而根据 2.2 小节的定义,广义非线性算子可以选取多种形式,如 2.3 小节中所列出的几种形式,但如何判断哪种形式最优仍没有一个好的方法。

如何选取这些自由度以得到收敛速度最快、收敛域最广、形式最简的级数解,还需要在实践中进行更多的探索。

**致谢** 感谢贺纓教授对本文提出的宝贵的修改意见。

## 参考文献(References):

- [1] 廖世俊. 超越摄动: 同伦分析方法导论[M]. 陈晨, 徐航 译. 北京: 科学出版社, 2006. (LIAO Shi-jun. *Beyond Perturbation: Introduction to the Homotopy Analysis Method* [M]. CHEN Chen, XU Hang transl. Beijing: Science Press, 2006. (in Chinese))
- [2] Liao S J. A kind of approximate solution technique which does not depend upon small parameters—II: an application in fluid mechanics[J]. *International Journal of Non-Linear Mechanics*, 1997, **32**(5): 815-822.
- [3] Liao S J. A uniformly valid analytic solution of two-dimensional viscous flow over a semi-infinite flat plate[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1999, **385**(1): 101-128.
- [4] Liao S J, Campo A. Analytic solutions of the temperature distribution in Blasius viscous flow problems[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2002, **453**: 411-425.
- [5] Wang C, Zhu J M, Liao S J, Pop I. On the explicit analytic solution of Cheng-Chang equation [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2003, **46**(10): 1855-1860.
- [6] Ayub M, Rasheed A, Hayat T. Exact flow of a third grade fluid past a porous plate using homotopy analysis method[J]. *International Journal of Engineering Science*, 2003, **41**(18): 2091-2103.
- [7] Zhu S P. An exact and explicit solution for the valuation of American put options[J]. *Quantitative Finance*, 2006, **6**(3): 229-242.
- [8] ZHU Song-ping. A closed-form analytical solution for the valuation of convertible bonds with constant dividend yield[J]. *Anziam Journal*, 2006, **47**(4): 477-494.
- [9] Wu J, Srinivasan V, Xu J, Wang C Y. Newton-Krylov-multigrid algorithms for battery simulation[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, **149**(10): A1342.
- [10] 宋辉. 锌电极放电过程数值模拟及 Butler-Volmer 方程组的解析求解[D]. 博士论文. 合肥: 中国科学技术大学, 2012. (SONG Hui. Numerical simulation of zinc electrode discharging process and analytical solution of the Butler-Volmer equations[D]. Ph D Dissertation. Hefei: University of Science and Technology China, 2012. (in Chinese))
- [11] 李芬. 锌空气电池之气体扩散电极性能研究[D]. 博士论文. 合肥: 中国科学技术大学, 2010. (LI Fen. Research on the performance of gas diffusion electrodes for zinc-air fuel cells[D]. Ph D Dissertation. Hefei: University of Science and Technology China, 2010. (in Chinese))
- [12] Duan T. Extension of Newman's method to electrochemical reaction-diffusion in a fuel cell catalyst layer[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, **107**(1): 24-33.
- [13] Liao S, Tan Y. A general approach to obtain series solutions of nonlinear differential equations[J]. *Studies in Applied Mathematics*, 2007, **119**(4): 297-354.
- [14] Hassan H N, El-Tawil M A. An efficient analytic approach for solving two-point nonlinear

boundary value problems by homotopy analysis method[J]. *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, 2011, **34**(8): 977-989.

- [15] 牛照. 非线性问题的优化同伦分析方法[D]. 硕士学位论文. 上海:上海交通大学, 2010. (NIU Zhao. The optimal homotopy analysis method for nonlinear problems[D]. Master Degree Dissertation. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2010. (in Chinese))

## Analytical Solution of Butler-Volmer Equation in Battery System Modeling

SONG Hui, LI Fen, XU Xian-zhi

(*Department of Modern Mechanics, University of Science and  
Technology of China, Hefei 230027, P. R. China*)

**Abstract:** Butler-Volmer equation is the constitutive equation to describe the dynamic process of electrode reaction in electrochemical systems. Due to its strong nonlinearity in the mathematical form, the computing efficiency by numerical methods was frequently limited. Aiming at solving this equation (coupled with two Ohm equations) more efficiently, an improved homotopy analysis method (HAM) was presented, in which a generalized nonlinear operator satisfying simple conditions was developed to replace the nonlinear operator in the original homotopy. The construction of generalized nonlinear operator guaranteed the linear property of higher-order deformation equations. The validity of this method was verified through some examples. Furthermore, this method was successfully applied in solving Butler-Volmer equation. The analytical solutions of overpotential and current density agree very well with the numerical solutions and the high efficiency is shown in the computing process.

**Key words:** Butler-Volmer equation; homotopy analysis method; composite functions; strong nonlinearity; generalized nonlinear operator