

## روش جدید در حل معادلات الکتروشیمیایی حاکم بر باتری های لیتیوم-یون مورد استفاده ی ماشین هیبریدی در فضای زمانی

سیاوش عزیزی، فرشاد ترابی، محمدحسین حامدی

۱. دانشجویی کارشناسی ارشد مهندسی مکانیک دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی
۲. عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی مکانیک دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی
۳. عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی مکانیک دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

Email: sazizi@mail.kntu.ac.ir

### چکیده:

در این مقاله روشی جدید برای حل معادلات الکتروشیمیایی حاکم بر باتری های لیتیوم-یون به صورت نیمه تحلیلی در بعد زمانی ارائه شده است. این معادلات شامل یک دستگاه معادلات دیفرانسیل سیالاتی (CFD) بوده که حل آن ها به طور کلاسیک با استفاده از روش های دینامیک سیالات عددی صورت می گیرد؛ اما با یک ابتکار نو برای این معادلات حل نیمه تحلیلی به دست آورده شده است.

هدف اصلی به دست آوردن تابعی برای توزیع زمانی غلظت در باتری های لیتیوم-یون است. روش مورد استفاده اگرچه دقت بالای روش های مبتنی بر محاسبات دینامیک سیالاتی را ندارد اما در مقایسه با این روش ها از پیچیدگی کمتر و سرعت بیشتر برخوردار است. به دلیل مشکلات زیاد در عرصه کامپیوتری و نیاز به فضای ذخیره اطلاعات (ابرقامپیوتر) برای استفاده از محاسبات دینامیک سیالاتی این روش شبیه سازی بسیار دقیقی در مرحله طراحی یک باتری لیتیوم-یون برای کمک رسانی در یک ماشین هیبریدی را ارائه می کند. حداکثر خطای محاسباتی در این روش در بدترین شرایط حدود ۱۰ درصد است که برای استفاده در مواردی همچون طراحی باتری ماشین هیبریدی بسیار مناسب است.

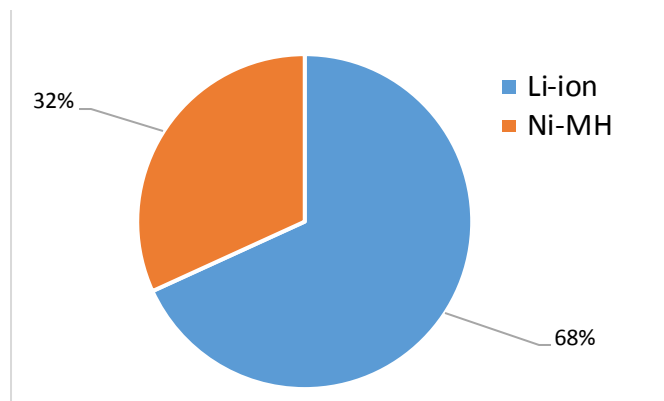
واژگان کلیدی: معادلات الکتروشیمیایی، باتری لیتیوم-یون، دینامیک سیالات عددی، حل نیمه تحلیلی

### ۱. مقدمه:

تأمین انرژی به صورت آسان و با بازده بالا برای توسعه ماشین های الکتریکی و هیبریدی یک ضرورت مهم و انکارناپذیر است. این تا به حدی است که می توان باتری را مهم ترین قسمت سیستم های دارای مدارهای الکتریکی و سیستم های قدرت دانست. همچنین امروزه به دلیل مشکلات ایجاد شده به واسطه آلودگی هوا و محیط زیست، شرکت های بزرگ خودروسازی سالانه هزینه های زیادی را صرف ساخت خودروهای الکتریکی و هیبریدی می نمایند که از مهم ترین چالش ها در ساخت این خودروها تأمین انرژی الکتریکی مورد نیاز آن ها است.

در حال حاضر، باتری های لیتیوم-یون از جمله باتری های دارای پتانسیل استفاده در ماشین های هیبریدی شناخته شده اند؛ به طوری که در اغلب وسایل الکترونیکی از باتری های لیتیوم-یون استفاده می شود و گروه های زیادی در سراسر دنیا در حال تحقیق جهت بهبود عملکرد این نوع باتری ها هستند.

شکل ۱ نمودار آماری استفاده از انواع باتری مورد استفاده در ماشین‌های هیبریدی را نشان می‌دهد. داده‌های این شکل از بین ۲۲ برند معروف ماشین‌های هیبریدی، انتخاب شده است. همچنان که پیداست در حدود ۶۸ درصد از باتری‌های مورد استفاده در ماشین‌های هیبریدی امروزی از باتری لیتیوم-یون برای پیش‌رانش استفاده می‌گردد.



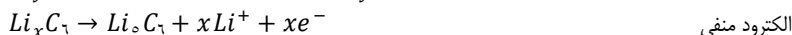
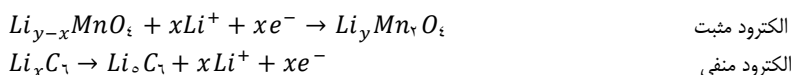
شکل ۱: تعداد تولید باتری اتومبیل با توجه به نوع سل

علت اصلی استفاده فراوان از باتری لیتیوم-یون زیاد بودن ولتاژ، چگالی انرژی و توان بالای آن است. به‌طور کلی هر باتری از سه بخش اصلی الکتروود مثبت، الکتروود منفی و الکتروولیت تشکیل شده است. در باتری‌های لیتیوم-یون، الکتروود مثبت یا کاتد از یک ترکیب لیتیومی مانند لیتیوم منگنز اکسید  $LiMn_2O_4$  و الکتروود منفی یا آند از کربن  $Li_6C$  ساخته شده و یک لایه جداکننده در بین آن‌ها قرار دارد.

دویل و نیومن [۱] اولین مدل باتری‌های لیتیوم-یون با در نظر گرفتن تخلخل الکتروودها و تئوری غلظت در حلال را ارائه دادند. مدل‌های یک‌بعدی رواج داده شده توسط ایشان و همکارانش با استفاده از معادله باتلر-ولمر<sup>۱</sup> که محدودیت انتقال ذرات در الکتروود را نشان می‌دهد باعث باز شدن عرصه جدیدی در علم باتری‌های لیتیوم-یون و لیتیوم-پلیمر شد [۲]. در حالی که مدل ارائه شده دویل و همکارانش [۳] با در نظر گرفتن جریان ثابت دشارژ به پیش‌بینی ولتاژ در سل پرداخته، که در خودروهای هیبریدی از اهمیت بالایی برخوردار است. گو و وانگ [۴] با مدل کردن جریان ثانویه برای یک باتری بزرگ خودروی الکتریکی این مسئله را بررسی کردند. اینگ شی و همکارانش [۵] مدل کنترلی برای سیستم‌های باتری ارائه نمودند و به مقایسه کامل بین روش‌های حل معادلات باتری پرداختند. ایشان در نتیجه گیری کارآمدی روش‌های مبتنی بر نیمه‌تحلیلی بودن را تأیید کرده و به دلیل سریع‌تر و کم‌هزینه‌تر بودن به‌عنوان روش مهندسی نامیدند.

## ۲. معادلات حاکم بر باتری‌ها:

واکنش شیمیایی که در سطح الکتروود و الکتروولیت رخ می‌دهد، به‌صورت زیر است:



(۱)

معادله باتلر-ولمر در باتری‌ها با شکل زیر است:

$$\frac{\partial(\varepsilon C)}{\partial t} = \nabla(D^{eff} \nabla C) + \frac{1-t_+}{F} J - \frac{i \nabla t_+}{F}$$

(۲)

<sup>۱</sup> Buttlar-Volmer

که در آن  $t$  عدد انتقال  $Li^+$  با توجه به سرعت حلال است و برحسب آمیختگی الکترولیت و حلال می تواند تابعی از غلظت الکترولیت باشد. با فرض ثابت گرفتن عدد انتقال یون لیتیوم به دلیل تغییرات بسیار کم آن، آخرین جمله سمت راست معادله ۲ حذف می گردد. از طرف دیگر با فرض ثابت بودن  $J$  در هر بازه زمانی داریم:

$$\frac{\partial(\varepsilon C)}{\partial t} = \nabla(D^{eff} \nabla C) + \frac{1-t}{F} J \rightarrow \frac{\partial(\varepsilon C)}{\partial t} - \nabla(D^{eff} \nabla C) - \frac{1-t}{F} J = 0 \quad (3)$$

حال با فرض جدا پذیر بودن بعد مکانی و زمانی تابع غلظت داریم:

$$\left\{ \begin{array}{l} C(x,t) = X(x) \cdot T(t) \\ \frac{\partial C}{\partial t} = T'X \rightarrow \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} = \varepsilon T'X \\ \frac{\partial C}{\partial x} = TX' \\ \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} = TX'' \rightarrow D^{eff} \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} = D^{eff} TX'' \end{array} \right. \quad (4)$$

حال با فرض نمایی بودن تابع مکانی داریم:

$$\left\{ \begin{array}{l} X(x) = c_1 e^{\beta x} + c_2 e^{-\beta x} \\ X'(x) = c_1 \beta e^{\beta x} - c_2 \beta e^{-\beta x} \\ X''(x) = c_1 \beta^2 e^{\beta x} + c_2 \beta^2 e^{-\beta x} \\ X'''(x) = \beta^3 (c_1 e^{\beta x} + c_2 e^{-\beta x}) \end{array} \right. \quad (5)$$

حال با جایگذاری در معادله ۳ داریم:

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon T'X - D^{eff} TX'' - S = 0 \\ S = \frac{(1-t)}{F} J \end{array} \right. \quad (6)$$

با گرفتن دو انتگرال پیاپی به ترتیب ابتدا مکانی و سپس زمانی داریم:

$$\int_0^t \int_0^L [\varepsilon T'X - D^{eff} TX'' - S] dx dt = 0 \quad (7)$$

حال برای حل این معادله دیفرانسیلی-انتگرالی ابتدا نسبت به مکان انتگرال را می گیریم. این کار نشان دهندهی نمایش میانگین غلظت در بازه  $0$  تا  $L$  است.

$$\left\{ \begin{array}{l} \int_0^t \int_0^L [\varepsilon T'(c_1 e^{\beta x} + c_2 e^{-\beta x}) - D^{eff} T \beta^2 (c_1 e^{\beta x} + c_2 e^{-\beta x}) - S] dx dt = 0 \\ \int_0^t \left[ \frac{\varepsilon T' c_1 e^{\beta L}}{\beta} - \frac{\varepsilon T' c_2 e^{-\beta L}}{\beta} - D^{eff} T \beta c_1 e^{\beta L} + D^{eff} T \beta c_2 e^{-\beta L} - SL - \frac{\varepsilon T' c_1}{\beta} + \frac{\varepsilon T' c_2}{\beta} + D^{eff} T \beta c_1 - D^{eff} T \beta c_2 \right] dt = 0 \end{array} \right. \quad (8)$$

انتگرال بر پایه زمان است و در نتیجه بایستی داخل انتگرال صفر گردد:

$$\frac{\varepsilon T' c_1 e^{\beta L}}{\beta} - \frac{\varepsilon T' c_2 e^{-\beta L}}{\beta} - D^{eff} T \beta c_1 e^{\beta L} + D^{eff} T \beta c_2 e^{-\beta L} - SL - \frac{\varepsilon T' c_1}{\beta} + \frac{\varepsilon T' c_2}{\beta} + D^{eff} T \beta c_1 - D^{eff} T \beta c_2 = 0 \quad (9)$$

با جابه‌جایی اعضای معادله ۹ داریم:

$$\left\{ \begin{aligned} & \left( \frac{\varepsilon c_1 e^{\beta L}}{\beta} - \frac{\varepsilon c_2 e^{-\beta L}}{\beta} - \frac{\varepsilon c_1}{\beta} + \frac{\varepsilon c_2}{\beta} \right) T' + (-D^{eff} \beta c_1 e^{\beta L} + D^{eff} \beta c_2 e^{-\beta L} + D^{eff} \beta c_1 - D^{eff} \beta c_2) T - SL = 0 \\ & \frac{\varepsilon}{\beta} (c_1 e^{\beta L} - c_2 e^{-\beta L} - c_1 + c_2) T' - D^{eff} \beta (-c_1 e^{\beta L} + c_2 e^{-\beta L} + c_1 - c_2) T = SL \\ & T' - \frac{D^{eff} \beta}{\varepsilon} T = \frac{\beta}{\varepsilon} \frac{SL}{c_1 e^{\beta L} - c_2 e^{-\beta L} - c_1 + c_2} \end{aligned} \right. \quad (10)$$

معادله به صورت خطی درجه اول مرتبه اول است. جواب معادله به صورت زیر به دست خواهد آمد:

$$C(t) = c_2 e^{\frac{D^{eff} \beta}{\varepsilon} t} - \frac{(1-t)JL}{FD\beta} \times \frac{1}{c_1 e^{\beta L} - c_2 e^{-\beta L} - c_1 + c_2} \quad (11)$$

### ۳. نتایج شبیه‌سازی و نتیجه‌گیری:

پارامترهای استفاده‌شده در مدل‌سازی در جدول ۱ و ۲ آمده است.

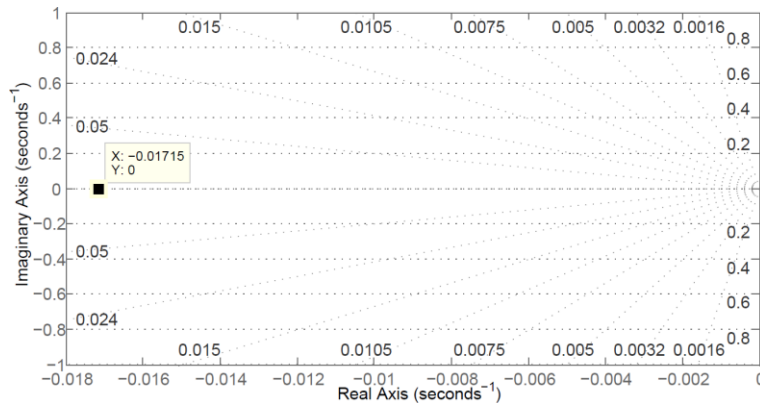
جدول ۱: پارامترهای کلی

پارامتر	مقدار	واحد
$L$	۱۰۰	$\mu m$
$t$	۰,۳۶۳	-
$A$	۱۰۴۵۲	$cm^2$
$D^{ref}$	$۲.۶ * ۱۰^{-۶}$	$cm^2/s$
$\varepsilon$	۰,۳۳۲	-
$J$	۱,۷۵	$mA/cm^2$
$F$	۹۶۴۸۷	$C/mol$

جدول ۲: پارامترهای مربوط به سیراتور و الکترودها:

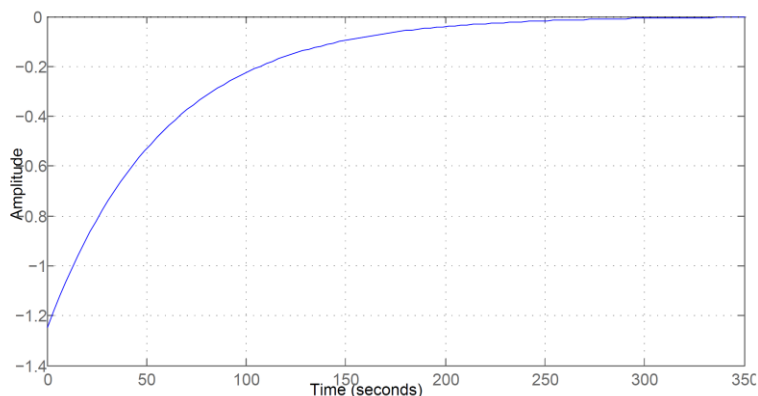
پارامتر	الکتروده مثبت	سیراتور	الکتروده منفی	واحد
$\varepsilon$	۰,۲۸۰	۰,۳۵۷	۰,۳۳۲	-
$L$	۱۰۰	۶۵	۱۷۴	$\mu m$

شکل ۲ نمودار پل و صفر تابع سیستم را نشان می‌دهد. تابع کنترلی سیستم دارای یک پل نزدیک به مبدأ مختصات است و این خود دلیل سخت بودن طراحی کنترلر برای سیستم را نشان می‌دهد.



شکل ۲: پل و صفر سیستم

شکل ۳ نمودار پاسخ ضربه به سیستم را نشان می‌دهد. با اعمال پیش غلظت به اندازه ۱.۲۲- سیستم برای رسیدن به حالت پایدار در حدود ۶ دقیقه زمان برای پایدار شدن نیاز دارد.

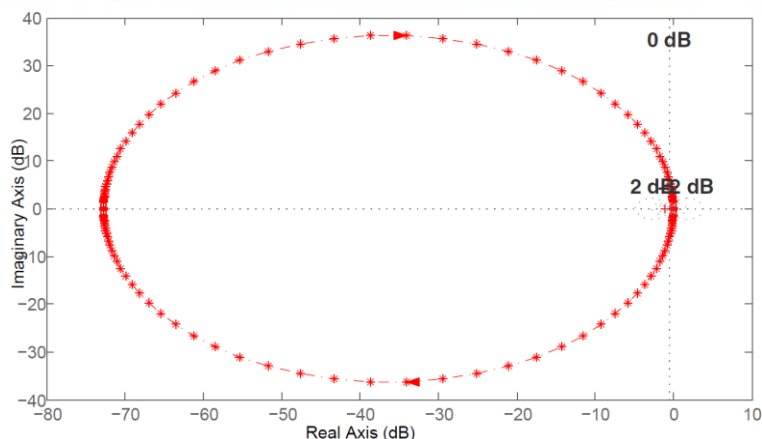


شکل ۳: پاسخ ضربه به سیستم

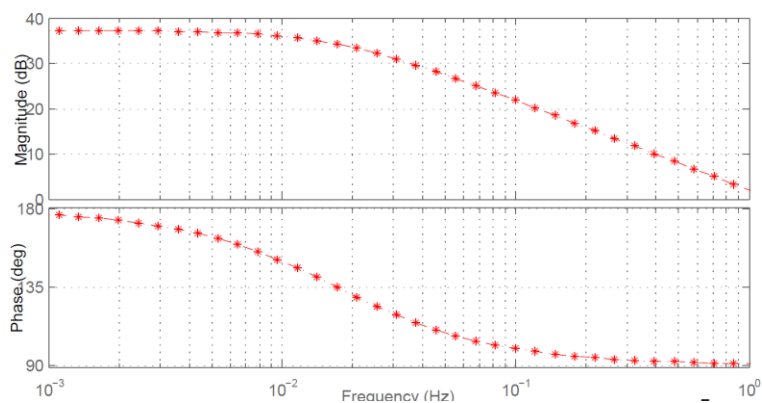
شکل ۴ نمودار نایکوئیست<sup>۱</sup> و شکل ۵ نمودار بود<sup>۲</sup> سیستم را نشان می‌دهد. با انتقال فاز سیستم از صفر به طرف بینهایت سیستم از صفر تا حدود  $-75 \text{ dB}$  بر روی محور واقعی و از  $-40 \text{ dB}$  الی  $-40 \text{ dB}$  بر روی محور موهومی تغییرات خواهد داشت.

<sup>۱</sup> Nyquist

<sup>۲</sup> Bode

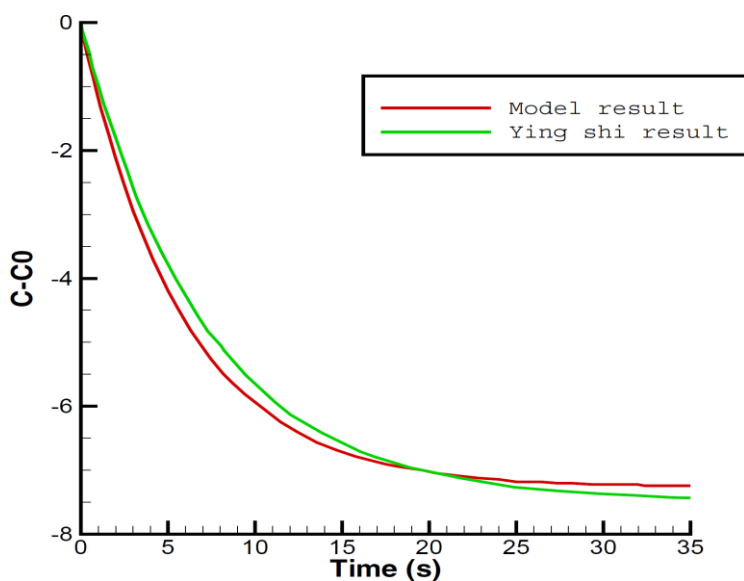


شکل ۴: نمودار نایکوئیست سیستم



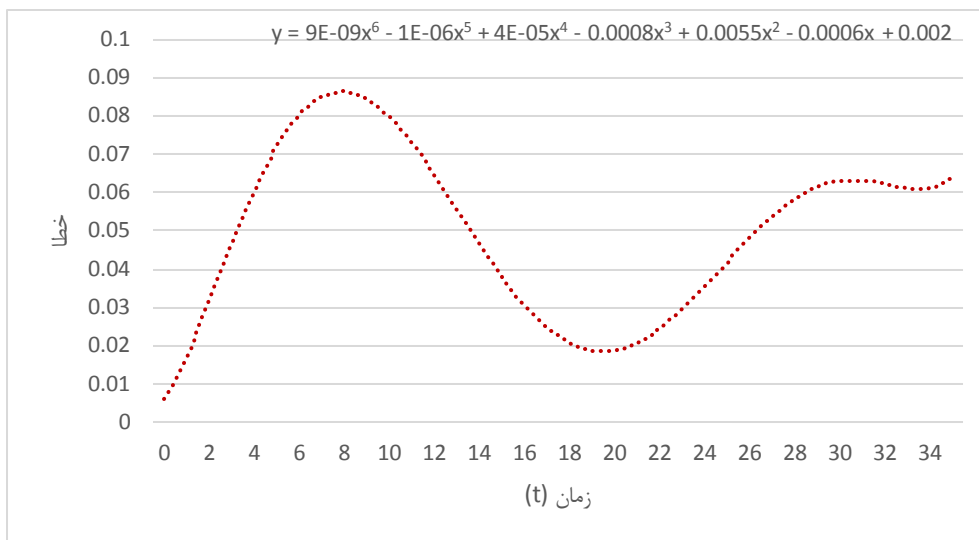
شکل ۶: نمودار بود

شکل ۷ نمودار مقایسه کارهای عددی انجام شده توسط اینگ شی و همکارانش [۵] با روش جدید مقاله را نشان می‌دهد.



شکل ۶: مقایسه بین روش جدید مقاله و حل عددی

با توجه به شکل ۶ می‌توان نتیجه گرفت که روش فوق‌الذکر با توجه به سرعت عمل زیاد در مواردی که زمان و هزینه کافی برای طراحی وجود ندارد بسیار کارآمد است. خطای این روش به صورت شکل ۷ می‌باشد و بیشینه‌ی آن ۸,۵ درصد است.



شکل ۷: نمودار خطای روش جدید

#### ۴. فهرست علائم و اختصارات:

طول الکترود	$L$
ضریب انتقال یون لیتیوم	$t$
زمان	$t$
مساحت صفحه‌ی الکترودها	$A$
ضریب پخش مرجع	$D^{ref}$
تخلخل	$\varepsilon$
جریان یون لیتیوم	$J$
ثابت فارادی	$F$
غلظت ذرات	$C$

#### ۵. فهرست منابع و مأخذ:

- Doyle, Marc, Newman, John, Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells - J. Electrochem. Soc., Vol. ۱۴۳, No. ۶, June ۱۹۹۶.
- Fuller, Thomas F., Doyle, Marc, Newman, John, Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell - J. Electrochem. Soc., Vol. ۱۴۱, No. ۱, January ۱۹۹۴.
- Doyle, Marc, Fuller, Thomas F., Newman, John, Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell - J. Electrochem. Soc., Vol. ۱۴۰, No. ۶, June ۱۹۹۳.
- Gu, W. B., Wang, C. Y., Thermal-Electrochemical Modeling of Battery Systems - Journal of The Electrochemical Society, ۱۴۷ (۸) ۲۹۱۰-۲۹۲۲ ۲۰۰۰.
- Shi, Ying, Prasad, Githin, Shen, Zheng, D.Rahn, Christopher, DISCRETIZATION Methods For Battery Systems Modeling - American Control Conference, ۲۹ June ۲۰۱۱.