



شبیه‌سازی چرخه شارژ-دشارژ باتری سرب-اسید به روش طیفی چیبشف

جواد واشهری¹، وحید اصفهانیان^{2*}

1- فارغ التحصیل کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه تهران، تهران

2- استاده، مهندسی مکانیک، دانشگاه تهران، تهران

* تهران، کد پستی 14399-56191، evahid@ut.ac.ir

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: 25 تیر 1396

پذیرش: 08 شهریور 1396

ارائه در سایت: 28 مهر 1396

کلید واژگان:

باتری سرب-اسید

شبیه‌سازی باتری

روش طیفی

هم‌مکانی چیبشف

شبیه‌سازی چرخه

چکیده

پدیده گریز حرارتی یکی از انواع تخریب باتری‌های سرب-اسید است که یک پدیده ناپایداری سیالاتی-حرارتی است و برای شبیه‌سازی دقیق آن نیاز به روش‌های دقیق عددی و استفاده از حلگرهای بدون واسطه است. شبیه‌سازی مرتبه بالای عددی باتری پیش نیاز اعمال روش‌های بدون واسطه (DNS) برای مطالعه پدیده گریز حرارتی است. در این مقاله برای قدم نخست، با توجه به هندسه ساده باتری روش‌های طیفی که در شبیه‌سازی بی‌واسطه پدیده‌های سیالاتی-حرارتی زیاد استفاده شده‌است، به باتری سرب-اسیدی اعمال شده است. چرخه دشارژ، استراحت و شارژ مجدد یک سل باتری سرب-اسید به روش طیفی هم‌مکانی چیبشف در تلفیق با انتگرال‌گیری زمانی مرتبه چهارم رانگ-کوتا انجام گرفته است. با توجه به پیچیدگی مساله برای قدم نخست این شبیه‌سازی در یک بعد انجام شده است تا مشکلات حل عددی آن روشن گردد. دو شبکه ریز و درشت با مرتبه چندجمله‌ای‌های چیبشف از مرتبه 12 و 8 مورد استفاده برای شبیه‌سازی قرار گرفته است. مقایسه مقدار خطا نشان می‌دهد که دقت به‌دست آمده به‌صورت نامایی با تعداد نقاط افزایش پیدا می‌کند به‌طوری‌که با افزایش دو نقطه به شبکه تا 200 برابر خطا کاهش پیدا می‌کند. همچنین نتایج به دست‌آمده نشان می‌دهد که این روش در نرخ‌های بالای جریان نیز قادر به شبیه‌سازی باتری است. نتایج شبیه‌سازی فرایند دشارژ و شار مجدد نشان می‌دهد که روش طیفی و رانگ-کوتا مرتبه چهارم مناسب برای شبیه‌سازی‌های بی‌واسطه (DNS) باتری برای مطالعه فرایندهای پیچیده اعم از پدیده گریز حرارتی می‌باشد.

Charge-discharge cycle simulation of lead-acid cell using chebyshev spectral method

Javad Vashahri, Vahid Esfahanian*

School of Mechanical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

* P.O.B. 14399-56191 Tehran, Iran, evahid@ut.ac.ir

ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper

Received 16 July 2017

Accepted 30 August 2017

Available Online 20 October 2017

Keywords:

Lead-Acid Battery

Battery simulation

Spectral method

Chebyshev collocation

Cycle simulation

ABSTRACT

Thermal run-away of lead acid batteries is one of the destruction modes of lead-acid battery. This phenomenon is a thermal-fluid dynamics instability problem that needs to be solved via direct numerical procedures. High-order simulation of lead-acid battery is the first step of direct numerical simulation (DNS) methods for research on thermal run-away phenomenon. In this study, due to simple geometry of lead-acid-cell, spectral methods which are very common in DNS simulation of thermal and fluid dynamics instability problems are implemented on lead-acid cell. A full cycle of discharge, rest and recharge process of a lead-acid cell is simulated by Chebyshev spectral collocation method combined with fourth order Runge-Kutta time integration. Due to complexities, the simulations are performed to find the possible numerical difficulties of this method as the first step. Two coarse and fine grids with Chebyshev polynomials of 8 and 12 order are selected to perform numerical simulations. Comparison of the error shows that the accuracy will be decreased up to 200 times just by adding two points to the grid. Also, numerical results show that this method is sufficiently able to predict the cell behavior in the high rates of cell current. The results indicate that spectral methods and Runge-Kutta time integrations are promising tools for direct numerical simulation of lead-acid batteries to study complex physical phenomena such as thermal run-away problem.

1- مقدمه

نوع باتری‌ها در وسایل نقلیه جهت استارت و انواع ذخیره‌سازهای انرژی زمینی نظیر باتری‌های برق اضطراری در ساختمان‌ها گشته است [1]. جلوگیری از پدیده گریز حرارتی، بخصوص زمانی که این باتری‌ها تحت سیکل‌های شارژ و دشارژ با نرخ جریان بالا قرار دارند، همانند خودروهای هیبریدی و الکتریکی از اهمیت بسیار زیادی برخوردار است [2]. تولید حرارت

باتری‌ها همواره به‌عنوان یکی از مهمترین منابع ذخیره‌سازی و تأمین انرژی مخصوصاً در صنعت خودروهای الکتریکی و هیبریدی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. باتری‌های سرب-اسید از نظر هزینه جز ارزان‌ترین باتری‌های قابل شارژ مجدد هستند. قیمت پایین این باتری باعث استفاده بسیار گسترده این

Please cite this article using:

J. Vashahri, V. Esfahanian, Charge-discharge cycle simulation of lead-acid cell using chebyshev spectral method, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 17, No. 10, pp. 213-222, 2017 (in Persian)

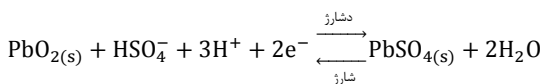
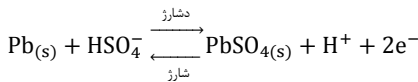
برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

حالی که بی‌زری و همکاران روش طیفی با پایه‌های چیبیشف را بر روی باتری لیتیومی اعمال نموده و 10 تا 100 برابر افزایش سرعت محاسبات را در دقت برابر را گزارش نموده‌اند [16]. همچنین آنها با استفاده از روش هم‌مکانی چیبیشف مدل شبه‌دوبعدی باتری لیتیومی را شبیه‌سازی کردند. از مزایای این سرعت بالا و همچنین قدرت بالا در شبیه‌سازی سلول با نرخ‌های بالای جریان عنوان شده است [17]. تا آنجا که مورد اطلاع نویسندگان مقاله است، این روش تا کنون بر روی معادلات حاکم بر دینامیک باتری سرب-اسید مورد استفاده قرار نگرفته است.

در این مقاله معادلات بقایی حاکم بر رفتار باتری سرب-اسید شامل معادلات پتانسیل الکتروود و الکترولیت و غلظت الکترولیت به روش طیفی هم‌مکانی چیبیشف با نقاط هم‌مکانی گاوس-لوباتو¹ مورد شبیه‌سازی قرار گرفته است. نقاط هم‌مکانی گاوس-لوباتو در دو سر بازه حل قرار گرفته است که دقت بسیار بالایی را در محاسبه میزان شارهای عبوری و همچنین مقادیر در مرزها را سبب می‌شود. به علت وجود پدیده‌های فیزیکی متفاوت در نواحی مختلف باتری، شبیه‌سازی به روش چند شبکه‌ای طیفی انجام گرفته است.

2- معادلات حاکم

برای مدل‌سازی دامنه حل باتری فضای بین مرکز دو الکتروود مثبت و منفی به‌عنوان دامنه حل در نظر گرفته می‌شود. این فرض باعث متقارن شدن شرایط مرزی می‌گردد، لذا این شرایط مرزی از نوع نیومن (شرط مرزی مشتق) هستند. نمایی از دامنه حل در شکل 1- الف قابل مشاهده است. معادلات الکتروشیمیایی واکنش‌های اصلی در باتری عبارتست از:



در حالت دشارژ باتری اکسید سرب و سرب به‌ترتیب در قطب مثبت و منفی طی فرایند کاهش و اکسایش به سولفات سرب تبدیل می‌شوند [11]. در فرایند شارژ باتری عکس این فرایند رخ می‌دهد که موجب تولید مجدد اسید سولفوریک در هر دو الکتروود می‌گردد. فرایند دشارژ باتری باعث تغییر در تخلخل الکترولیت می‌گردد که باعث تغییر در خواص الکتروشیمیایی و فیزیکی سل می‌گردد.

در باتری با الکتروود متخلخل جریان الکتریکی درون سلول مجموع جریان عبوری از فاز الکترولیت و الکتروود می‌باشد. جریان در الکتروود توسط الکترون‌ها و جریان در الکترولیت از طریق یون‌ها انتقال پیدا می‌کند. بنابراین بنابر رابطه (1) می‌توان گفت [7]:

$$i = i_s + i_l \quad (1)$$

بنا بر قانون رسانش الکتریکی اهم گرادیان پتانسیل الکتریکی در فاز جامد به‌صورت (2) ارتباط پیدا می‌کند:

$$i_s = -\sigma^{\text{eff}} \nabla \phi_s \quad (2)$$

همچنین چگالی جریان انتقال یافته در الکترولیت نیز به صورت رابطه (3) به‌دست می‌آید.

$$i_l = -k^{\text{eff}} \nabla \phi_e - k_D^{\text{eff}} \nabla (\text{Inc}) \quad (3)$$

در معادلات (2) و (3)، k_D^{eff} و k^{eff} به ترتیب رسانایی مؤثر در الکتروود، رسانایی مؤثر در الکترولیت و رسانایی نفوذ مؤثر هستند. شایان ذکر

در باتری سبب می‌شود که نرخ فرآیندهای الکتروشیمیایی افزایش یابد که این امر نیز به نوبه خود منجر به تولید حرارت بیشتر می‌شود. این دو مکانیزم می‌توانند در شرایطی همدیگر را چنان تسریع کنند که در صورت عدم طراحی مناسب جهت اتلاف حرارت از بدنه باتری، الکترولیت موجود در باتری (اسید سولفوریک) جوش آمده و منجر به تخریب بدنه باتری گردد [3]. این پدیده یکی از مکانیزم‌های مخرب باتری سرب-اسید به شمار رفته و تاکنون تحقیقات بسیار زیادی به‌صورت تئوری و آزمایشگاهی برای مطالعه آن صورت گرفته‌است [2-6].

پدیده گریز حرارتی یک مسئله پایداری با معادلات دیفرانسیل با مشتقات جزئی غیرخطی است که برای مطالعه دقیق آن نیاز به روش‌های با دقت بالا می‌باشد. متأسفانه روش‌های به‌کار رفته برای شبیه‌سازی این نوع باتری‌ها از نوع روش‌های سنتی با دقت کم هستند [5-7] و برای پیش‌بینی صحیح رفتار باتری به روش‌هایی با دقت مراتب بالاتر مورد نیاز است. همچنین با توجه به پیشرفت قدرت محاسباتی در کامپیوترهای امروزی می‌توان بسیاری از پدیده‌های درون باتری را بدون مدل‌سازی و به‌صورت مستقیم (DNS) شبیه‌سازی کرد [8,9]. روش طیفی می‌تواند بنیانی برای اعمال روش‌های مستقیم به این مسئله باشد. شبیه‌سازی باتری سرب-اسید و حل معادلات غیرخطی حاکم بر فرآیندهای الکتروشیمیایی درون باتری قدم نخست برای شبیه‌سازی دقیق پدیده گریز حرارتی در باتری سرب-اسید و بهینه‌سازی باتری برای جلوگیری از به‌وقوع پیوستن آن می‌باشد.

برای اولین بار در سال 1958 استین یک مدل ریاضی را برای یک سل سرب-اسید ارائه کرد [10]. در سال 1975 نیومن و تیدمن یک مرور کامل بر روی توسعه مدل‌های ریاضی به‌دست آمده تا آن زمان انجام دادند [11]. گو و همکاران توانستند مدلی ارائه دهند که نه تنها فرآیند دشارژ بلکه فرآیند شارژ و همچنین یک سیکل کامل ترکیبی از این فرآیندها را نیز شبیه‌سازی می‌کرد. آنها در کار خود یک سل سرب-اسید شامل چهار ناحیه مختلف را در حالت یک‌بعدی شبیه‌سازی کردند. معادلات حاکم برای هر ناحیه به‌طور جداگانه به‌دست آمد و برای حل معادلات از روش اختلاف محدود با دقت مرتبه دوم استفاده شد. مدل ارائه شده می‌توانست نتایج بسیار خوبی را از رفتار دینامیکی باتری و همچنین پدیده‌های فیزیکی در باتری به‌دست آورد [12].

ترایی و اصفهانیان برای اولین بار توانستند یک دستگاه معادلات کامل ارائه دهند که در آن پدیده گریز حرارتی نیز در نظر گرفته شده بود [3]. آنها همچنین برای نشان دادن کارایی دستگاه معادلات به‌دست آمده، یک باتری سرب-اسید شیرکنترلی را در حالت دوبعدی و طی یک فرآیند دشارژ شبیه‌سازی کردند و تأثیر عوامل مختلف تولید حرارت را در واکنش‌های رخ داده در باتری سرب-اسید مورد بحث و بررسی قرار دادند [6]. انصاری و اصفهانیان شبیه‌سازی سل سرب اسید را به‌وسیله تجزیه متعامد سره را برای کاهش زمان شبیه‌سازی را انجام دادند [13] نتایج آنها نشان می‌دهد که مسئله باتری به خوبی قابل مدل‌سازی به روش‌هایی شامل بسط دادن جواب است و به بدین ترتیب امید جهت حل طیفی مسئله افزون می‌گردد.

روش‌های طیفی به‌طور گسترده در زمینه دینامیک سیالات عددی و به خصوص در مسایل ناپایداری مورد استفاده قرار گرفته است [14]. پژوهش‌های اخیر نشان داده است که استفاده از روش طیفی به‌جای روش‌های مرسوم تفاضل محدود برای مدل شبه دو بعدی به مدلی رتبه کاسته با حفظ دقت منجر می‌شود. دائو و همکاران معادله نفوذ الکترولیت (باتری لیتیومی) را به‌وسیله پایه‌های سینوسی جداسازی کرده‌اند [15]، در

¹ Gauss-Lobatto

محاسبه است.

$$\frac{\partial \text{SoC}}{\partial t} = \pm \frac{Aj}{Q_{\max}} \quad (14)$$

در رابطه (14) علامت‌های مثبت و منفی برای قطب‌های مثبت و منفی هستند. معادله‌ای که فرایندهای الکتروشیمیایی را به معادلات بقایی ماکروسکوپییک مرتبط می‌سازد، معادله باتلر-ولمر است. میزان اضافه پتانسیل ذکر شده در این معادله چگالی جریان را در الکتروتود تولید می‌کند. بر اساس این رابطه اضافه پتانسیل بین الکتروتود و الکترولیت باعث به وجود آمدن جریان الکترونیکی می‌گردد. جریان تولید شده بر اساس رابطه (15) با اضافه پتانسیل رابطه نمایی دارد.

$$j = j_0 \left(\frac{c}{c_{\text{ref}}} \right)^{\gamma} \left(\exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta \right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F}{RT} \eta \right) \right) \quad (15)$$

غلظت مرجع (c_{ref}) در معادله باتلر ولمر (رابطه 15)) برابر با مقدار اولیه غلظت می‌باشد. در معادله بالا، η نشان دهنده میزان اضافه پتانسیل است. این اضافه پتانسیل از رابطه زیر برای الکتروتود مثبت و منفی طبق رابطه (16) به دست می‌آید.

$$\eta = \phi_s - \phi_e - \Delta U_{\text{PbO}_2} \quad \text{ولتاژ ثابت} \quad (16)$$

$$\eta = \phi_s - \phi_e \quad \text{جریان ثابت}$$

در رابطه فوق، ΔU_{PbO_2} ولتاژ مدار باز است. بود اضافه پتانسیل برحسب تابعی تجربی از غلظت اسید سولفوریک را در دمای 25 درجه سانتی‌گراد بیان کرده‌است [19]:

$$\Delta U_{\text{PbO}_2} = 1.922 + 0.14751 \log(m) + 0.06355 \log^2(m) + 0.07377 \log^3(m) + 0.03361 \log^4(m) \quad (17)$$

که در آن m مولالیته اسید سولفوریک است که برحسب غلظت اسید سولفوریک و از رابطه تجربی (18) به دست می‌آید [19]:

$$m = 1.00322 \times 10^3 c + 3.55 \times 10^4 c^2 + 2.17 \times 10^6 c^3 + 2.06 \times 10^8 c^4 \quad (18)$$

1-2- شرایط اولیه

معادله سهموی تکامل غلظت (9)، تخلخل (12) و حالت شارژ (15) وابسته به زمان هستند که برای خوش وضع بودن به تعریف شرایط اولیه نیازمندند. با توجه با این که سل از حالت کاملاً شارژ شروع به دشارژ می‌کند، لذا این مقادیر در ابتدا برابر با مقادیر در باتری کاملاً پر قرار داده می‌شوند. این مقادیر در جدول 1 قابل دسترسی هستند [12].

2-2- شرایط مرزی

با توجه به متقارن بودن دامنه حل از دو طرف، می‌توان بیان نمود که در طرفین دامنه حل برای معادلات غلظت و پتانسیل در الکترولیت شرط تقارن برقرار است و شیب این کمیت‌ها برابر با صفر قرار داده می‌شود، یعنی $\partial \phi_e / \partial x = \partial c / \partial x = 0$ در نواحی تلاقی نواحی سل بایستی شار جریان نفوذی اسید و همچنین جریان عبوری الکترونیکی توسط فاز مایع در طرفین مرز با یکدیگر برابر باشد [12,7]. این موضوع در مورد روش حجم محدود برای حل معادلات به صورت ذاتی اعمال می‌گردد، اما در استفاده از روش‌های طیفی و یا تفاضل محدود بایستی به صورت جداگانه در حلگر کامپیوتری پیاده‌سازی گردد. این رابطه برای شیب غلظت اسید به صورت رابطه (19) است:

$$D_{\text{eff},L} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_L = D_{\text{eff},R} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_R \quad (19)$$

است که این پارامترها به شدت تابعی از تخلخل و ساختار الکتروتودها هستند. از این رو بایستی همواره در محاسبات، مقدار مؤثر این پارامترها را به صورت رابطه (4) تعیین کرد:

$$\sigma^{\text{eff}} = \sigma(1 - \varepsilon)^{\text{ex}}$$

$$k^{\text{eff}} = k \varepsilon^{\text{ex}}$$

$$k_D^{\text{eff}} = k \varepsilon^{\text{ex}} \quad (4)$$

که در این روابط، ex یک ثابت تجربی است که بیان‌کننده ساختار حفره‌های الکتروتود است. همچنین در معادلات فوق جهت محاسبه رسانایی الکترولیت از رابطه تجربی (5) استفاده شده است

$$k = c \exp[11104 + (199.475 - 16097c)c + \left(\frac{3916.95 - 99406c - 712860}{T} \right) T^{-1}] \quad (5)$$

همچنین k_D نیز بر طبق رابطه (6) و برحسب رسانایی الکترولیت محاسبه می‌شود:

$$k_D = \frac{RTk}{F} (2t_+^0 - 1) \quad (6)$$

که در آن t_+^0 عدد انتقال یون H^+ است. از آنجایی که از عرض سل جریان ثابتی می‌گذرد، دیورژانس چگالی جریان در تمام سل باتری صفر است. بنابراین

$$\nabla \cdot i = \nabla \cdot i_l + \nabla \cdot i_s = 0 \quad (7)$$

از طرفی دیگر، شار جریان تولید شده از واکنش‌های الکتروشیمیایی بین مواد فعال و الکترولیت برابر است با:

$$\nabla \cdot i_l = Aj \quad (8)$$

بدین ترتیب با انجام عمیات ریاضی معادلات پتانسیل الکتروتود و الکترولیت به صورت زیر در می‌آید. همچنین معادله غلظت اسید در رابطه ذکر شده است. این معادلات، مجموعه معادلات بقایی حاکم بر رفتار باتری سرب-اسید در حالت یک بعدی و بدون در نظر گرفتن واکنش‌های جانبی را تعیین می‌کنند [18]. این معادلات در روابط (9) تا (11) ارائه شده است.

$$\frac{\partial(\varepsilon c)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D^{\text{eff}} \frac{\partial c}{\partial x} \right) + a_2 \frac{Aj}{2F} \quad (9)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right) = Aj \quad (10)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_l}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(k_D^{\text{eff}} \frac{\partial(\ln c)}{\partial x} \right) = -Aj \quad (11)$$

ضریب a_2 در این معادلات نرخ تولید اسید است. این ضریب برای قطب مثبت به اندازه $a_2 = 3 - 2t_0^+$ و برای قطب منفی برابر $a_2 = 1 - 2t_0^+$ است. میزان تخلخل اسید از رابطه زیر به دست می‌آید.

$$\varepsilon_s + \varepsilon_l = 1$$

$$\frac{\partial(\varepsilon_l)}{\partial t} = - \frac{\partial(\varepsilon_s)}{\partial t} = a_1 \frac{Aj}{2F} \quad (12)$$

ضرایب درون رابطه از طریق زیر محاسبه می‌شوند.

$$a_1 = \left(\frac{M_{\text{PbSO}_4}}{\rho_{\text{PbSO}_4}} - \frac{M_{\text{PbO}_2}}{\rho_{\text{PbO}_2}} \right) \quad \text{قطب مثبت}$$

$$a_2 = \left(\frac{M_{\text{Pb}}}{\rho_{\text{Pb}}} - \frac{M_{\text{PbSO}_4}}{\rho_{\text{PbSO}_4}} \right) \quad \text{قطب منفی}$$

در رابطه (12)، A نمایانگر سطح فعال واکنش‌ها است. به دلیل تغییر مواد واکنش دهنده در فرایند شارژ و دشارژ باتری سطح فعال واکنش دهنده‌ها در فریند شارژ و دشارژ متفاوت است.

$$A = A_{\max} \text{SoC}^{\xi} \quad \text{فرایند دشارژ}$$

$$A = A_{\max} (1 - \text{SoC}^{\xi}) \quad \text{فرایند شارژ} \quad (13)$$

بیشترین سطح فعال واکنش از طریق آزمایش‌های تجربی به دست می‌آید. در معادله بالا SoC حالت شارژ سل است و از رابطه (14) قابل

$$x_j = \cos\left(\frac{\pi j}{N}\right) \quad j = 0, 1, \dots, N \quad (24)$$

اگر ماتریس قطری U ماتریس مقادیر تابع u در نقاط هم‌مکانی گاوس-لوباتو باشد. عملگر ماتریسی مشتق‌گیری به صورت رابطه (25) است:

$$U' = D_N U \quad (25)$$

$$(D_N)_{ij} = \begin{cases} \frac{\bar{c}_i (-1)^{i+j}}{\bar{c}_j x_i - x_j} & i \neq j \\ \frac{-x_j}{2(1-x_j^2)} & 1 \leq i = j \leq N-1 \\ -\frac{2N^2+1}{6} & i = j = 0 \\ \frac{2N^2+1}{6} & i = j = N \end{cases} \quad (26)$$

به عبارت دیگر:

$$(D_N u)(x_j) = \sum_{i=0}^N (D_N)_{ij} u(x_i)$$

چندجمله‌ای‌های چیبیشف که ذاتاً در بازه $[-1, 1]$ تعریف شده‌اند، برای استفاده در مسائل مختلف این چندجمله‌ای‌ها برای بازه‌های مورد نظر به صورت‌های مختلف بر روی این بازه تصویر می‌شوند. در این پژوهش به علت محدود بودن طول بازه‌ها و لزوم تراکم بیشتر در مرزها از تبدیل خطی استفاده می‌شود. بدین ترتیب ماتریس مشتق‌گیری به صورت رابطه (27) قابل محاسبه است.

$$D'_N = \frac{2}{L} D_N \quad (27)$$

که در آن L طول بازه مورد نظر است.

3-3- حل معادلات دیفرانسیلی بیضوی به روش چند بازه‌ای:

در این روش معادله با مشتقات جزئی در نقاط درونی دامنه ارضا می‌گردد و در مرزهای بازه‌های افزاز شده، شرط مقدار تابع و مشتق بایستی اعمال گردد. به عنوان مثال در صورتی که بازه اصلی (مسئله باتری حاضر) به چهار زیر بازه تقسیم شده باشد و چندجمله‌ای‌ها تا مرتبه N باشند، درون هر بازه $N-1$ نقطه هم‌مکانی وجود دارد که روی هم رفته $4 \times (N-1)$ نقطه هم‌مکانی درون بازه‌ها وجود دارد که به همین تعداد معادله ایجاد می‌کند. سه نقطه در مرز بین افزازها وجود دارد که بایستی شرط مقدار و مشتق را در آنها ارضا گردد که 6 معادله از این شروط به دست می‌آیند. همچنین دو نقطه در طرفین بازه اصلی وجود دارد که شرط مشتق در آنها ارضا می‌گردد. بدین ترتیب مجموع تعداد معادلات به مقدار $4 \times (N+1)$ است که برابر با تعداد مجهولات یعنی ضرایب چندجمله‌ای‌های چیبیشف، تا مرتبه N است. معادله پتانسیل الکتریکی ارائه شده در رابطه (10) برای هر بازه به صورت رابطه (28) در می‌آید.

$$K^{\text{eff}} D'_N D'_N \Phi_l + D'_N K^{\text{eff}} D'_N \Phi_l + DK_D^{\text{eff}} D'_N [\ln c]_N = -A_N J_N \quad (28)$$

در رابطه (28) J_N ، A_N و K_D^{eff} به ترتیب ماتریس‌هایی قطری با مقادیر سطح فعال واکنش، چگالی جریان، رسانایی موثر الکترولیت و لگاریتم طبیعی غلظت هستند. پس از مرتب‌سازی و انجام محاسبات برای روابط ارائه شده برای هر بازه به صورت رابطه (29) قابل بیان است.

$$S_{N,i} \Phi_{N,i} = L_i \quad (29)$$

در رابطه (29) اندیس i مربوط به هر کدام از چهار ناحیه باتری است. با توجه به اینکه معادله پتانسیل الکترولیت در تمام دامنه به هم پیوسته است لذا بایستی هر چهار ناحیه را به صورت همزمان در یک دستگاه معادلات خطی

و برای شیب پتانسیل الکتریکی به صورت رابطه (20)

$$\begin{aligned} i_{l,L} &= i_{l,R} \\ i_l &= -k^{\text{eff}} \Delta \phi_l - k_D^{\text{eff}} \Delta (\ln c) \end{aligned} \quad (20)$$

می‌باشد. در روابط (19) و (20) R و L اندیس‌های سمت چپ و راست مرز نواحی در باتری هستند. شرایط مرزی برای معادلات پتانسیل در جامد به صورت رابطه (21) اعمال می‌گردد.

$$\begin{cases} \phi_s = 0 \text{ یا } V & \text{ولتاژ ثابت} \\ \pm \sigma^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} = I & \text{جریان ثابت} \end{cases} \quad (21)$$

در رابطه، علامت - و + به ترتیب مربوط به الکترودهای مثبت و منفی است که این اختلاف علامت نیز ناشی از تفاوت در جهت بردار جریان نسبت به جهت بردار نرمال سطح در دو الکترود است.

3- روش‌های طیفی

موضوع حل معادلات با استفاده از روش‌های طیفی در مکانیک سیالات مسئله در دسته روش‌های دقیق عددی قرار می‌گیرد. دقت این روش‌ها به حدی است که جریان‌های ناپایای به شدت آشفته توسط آنها شبیه‌سازی شده‌اند به گونه‌ای که از هیچ مدل‌سازی آشفته‌گی و یا متوسط‌گیری، که در حل مسائل مواجه با جریان‌های آشفته غالباً از آنها به دلیل سادگی بهره گرفته می‌شود، استفاده نگردیده است. امروزه شبیه‌سازی‌های طیفی نشان داده‌اند که قادر به تولید نتایج آزمایشگاهی آشفته‌گی می‌باشند و این نتایج عموماً در جایی که آزمایش امکان پذیر نباشد نیز پذیرفته می‌شوند. لذا شبیه‌سازی عددی مستقیم تبدیل به ابزاری استاندارد در مطالعه آشفته‌گی شده است [14].

توابع پایه عمود بر هم برای تقریب تابع بر روی دامنه بر اساس نوع شرایط مرزی انتخاب می‌گردند. برای شرایط مرزی تناوبی سری‌های فوریه به دلیل ماهیت مثلثاتی‌شان مورد استفاده قرار می‌گیرند و در مورد مسائل با شرایط مرزی غیرتناوبی چندجمله‌ای‌های لژاندر و چیبیشف مورد استفاده قرار می‌گیرند [14, 20]. استفاده از چندجمله‌ای‌های چیبیشف سرعت همگرایی بیشتری را (در دقت برابر) سبب می‌شود [17].

3-1- چند جمله‌ای‌های چیبیشف

چند جمله‌ای‌های چیبیشف به صورت رابطه (22) تعریف می‌گردند [14].

$$T_k(x) = \cos(k \cos^{-1}(x)) \quad (22)$$

چند جمله‌ای‌های چیبیشف با تابع وزنی تعریف شده بر روی بازه $[-1, 1]$ عمود هستند. با استفاده از این چند جمله‌ای‌ها می‌توان یک فضای متعامد را به دست آورد. بسط نامتناهی یک تابع بر روی بازه تعریف $[-1, 1]$ به صورت زیر در نظر گرفته می‌شود و که در آن ضرایب بسط نامتناهی به صورت رابطه (23) محاسبه می‌شوند:

$$\begin{aligned} u(x) &= \sum_{i=0}^{\infty} a_k T_k(x) \\ a_k &= \frac{2}{\pi(1+\delta_{0k})} \int_{-1}^1 \frac{T_k(x) u(x)}{\sqrt{1-x^2}} dx \end{aligned} \quad (23)$$

3-2- حل معادلات به روش هم‌مکانی طیفی چیبیشف

در روش‌های طیفی چیبیشف بسط تابع به صورت یک بسط متناهی در نظر گرفته می‌شود. نقاط هم‌مکانی مورد استفاده، نقاط گاوس-لوباتو هستند. استفاده از این گونه نقاط مرزهای شبکه محاسباتی را نیز شامل می‌گردد. بنابراین رابطه (24) نقاط هم‌مکانی به روش طیفی چیبیشف عبارتست از:

مشق‌گیری بهره گرفته شده است. برای روش هم‌مکانی چیبیشف حد اندازه بزرگترین مقادیر ویژه ماتریس مشق‌گیری در تعداد نقاط بینهایت برابر با $|\lambda_{\max}| = 0.047 N^4$ و $|\lambda_{\max}| = 0.017 N^4$ به ترتیب برای شرایط مرزی دریکله و نیومن می‌باشد [15]. بزرگترین مقادیر ویژه ماتریس مشق‌گیری متناسب با تقریب مشق دوم متناسب با N^4 رشد می‌کند. به این دلیل دامنه گام زمانی پایدار برای این روش، بسیار سختگیرانه‌تر از محدودیت‌ها در روش‌های تفاضل محدود با شبکه یکنواخت هستند (برای شبکه یکنواخت در روش تفاضل محدود با شبکه یکنواخت این مقدار متناسب با N^2 است). این محدودیت از نزدیک شدن نقاط هم‌مکانی در نزدیکی مرزهای دامنه ناشی می‌شود. بدین ترتیب گام زمانی پایدار در روش هم‌مکانی طیفی با انتگرال‌گیری زمانی رانگ-کوتا صریح به صورت رابطه (32) است.

$$\Delta t < \frac{2\sqrt{2}}{0.017 N^4} \quad (32)$$

اعمال روش رانگ-کوتا به مسئله باتری با چهار ناحیه مختلف به این صورت است که مقدار در گام میانی بعدی به صورت مجزا برای نقاط داخلی بازه‌ها با استفاده از روش رانگ-کوتا محاسبه شده و نقاط مرزی بر اساس شروط مشق ذکر شده در رابطه (19) محاسبه می‌شوند.

اگر ماتریس مقادیر غلظت در هر بازه را C_i (ماتریسی قطری با درایه‌های قطری شامل مقادیر غلظت در نقاط هم‌مکانی) بنامیم، سمت چپ معادله دیفرانسیل جزئی غلظت (رابطه (9)) به صورت رابطه (33) در می‌آید.

$$\text{LHS} = \frac{d}{dt} (E_i C_i) \quad (33)$$

به صورت مشابه E_i نیز ماتریس قطری مقادیر تخلخل می‌باشد. همچنین سمت راست رابطه (8) به صورت رابطه (34) خواهد بود.

$$\text{RHS} = D'_N \left(D_N^{\text{eff}} (D'_N C) \right) + \frac{a_2}{2F} (A_N J_N) \quad (34)$$

در رابطه (34) A_N ، J_N و D_N^{eff} ماتریس‌های قطری با مقادیر سطح فعال واکنش، چگالی جریان و ضریب نفوذ موثر همگی در نقاط هم‌مکانی هستند. در پنج نقطه (سه نقطه مرز نواحی و دو نقطه انتهایی بازه) این مقادیر بر اساس روابط مشق‌های پنج‌گانه تشکیل و حل دستگاه معادلات خطی محاسبه می‌شوند. مرزهای نواحی در شکل 1-الف نشان داده شده‌اند.

5-3- الگوریتم حل و شرط سازگاری

شبیه‌سازی باتری در یک حلگر تکراری انجام می‌پذیرد. در هر بار تکرار کلیه معادلات اشاره شده، حل می‌شوند سپس خواص باتری به وسیله مدل‌های ارائه شده محاسبه می‌شوند. روند تکراری شبیه‌سازی در هر مرحله تا همگرا شدن جواب ادامه پیدا می‌کند. همانگونه که در بخش شرایط مرزی اشاره شد، معادلات پتانسیل الکتروود و الکتروولیت از نوع معادلات بیضوی با شرایط مرزی مشتقی (نیومن) هستند. حل این معادلات به یک دسته جواب با اختلاف ثابت در جواب منجر می‌شود و می‌توان گفت جواب یکتا برای آنها وجود ندارد. برای دستیابی به جواب یکتا نیاز به مشخص شدن مقدار در یک نقطه از میدان به وسیله اعمال شرط سازگاری است. شرط سازگاری بیان می‌کند که میزان جریان تولید شده (مصرف شده) در الکتروود، طبق رابطه (35)، باید بابر با جریان خروجی (ورودی) از الکتروود باشد.

$$\int A_j dx = I_{\text{Applied}} \quad (35)$$

رابطه باتلر-والمر (معادله (15)) ارتباط مستقیم میزان اضافه پتانسیل بین الکتروود و الکتروولیت (η) و شدت جریان (j) را بیان می‌کند. در نقطه ابتدای هر الکتروود دو مقدار حدی 0 و 1 ولت برای شروع الگوریتم نیوتون-

با $4 \times (N + 1)$ معادله و مجهول را برای به دست آوردن مقادیر پتانسیل الکتروولیت حل کرد. ماتریس ضرایب و بردار سمت راستی در دستگاه ایجاد شده به صورت بلوکی و به شکل رابطه (30) است.

$$\begin{bmatrix} S_p & 0 & 0 & 0 \\ 0 & S_r & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_s & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Phi_{l,p} \\ \Phi_{l,r} \\ \Phi_{l,s} \\ \Phi_{l,n} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_p \\ L_r \\ L_s \\ L_n \end{bmatrix} \quad (30)$$

از آنجا که معادلات حاکم تنها بر روی نقاط داخلی بازه‌ها اعمال می‌شوند، لذا سطرهای مربوط به نقاط مرزی (دو نقطه برای هر بازه، جمعاً 8 نقطه) از دستگاه بالا حذف می‌گردد و به جای آن سطرهای مربوط به شرایط مرزی (دو شرط)، روابط مشتقی (سه شرط) و پیوستگی تابع جواب در مرز نواحی (سه شرط) قرار می‌گیرند. (شکل 1) این شروط برای سمت چپ و راست سه نقطه مرز نواحی به صورت رابطه (31) در ماتریس ضرایب اعمال می‌شود.

$$\begin{aligned} & k_{\text{left}}^{\text{eff}} \sum_{i=0}^N D'_{\text{left},N,i} \Phi_{l,\text{left},i} \\ & - k_{\text{right}}^{\text{eff}} \sum_{i=0}^N D'_{\text{right},0,i} \Phi_{l,\text{right},i} \\ & = k_{D,\text{right}}^{\text{eff}} \frac{\partial \ln c}{\partial x}_{\text{right}} - k_{D,\text{left}}^{\text{eff}} \frac{\partial \ln c}{\partial x}_{\text{left}} \\ & \Phi_{l,\text{left}} - \Phi_{l,\text{right}} = 0 \end{aligned} \quad (31)$$

در رابطه (31) اندیس‌های left و right مربوط به سمت چپ و راست نقاط مرزی نواحی هستند. به علت اعمال شرط مرزی نیومن، دستگاه فوق تکین است و برای حل شدن مقدار در یک نقطه از میدان باید معلوم باشد. شرط مقدار در نقطه ابتدایی میدان به سطر اول اضافه می‌گردد. برای معادله پتانسیل الکتروود که مختص یک بازه است، تنها یک بلوک در ماتریس ضرایب قرار می‌گیرد.

4-3- حل معادلات سهموی به روش رانگ-کوتا

در حل معادلات دیفرانسیل سهموی (وابسته به زمان) از روش ماتریس

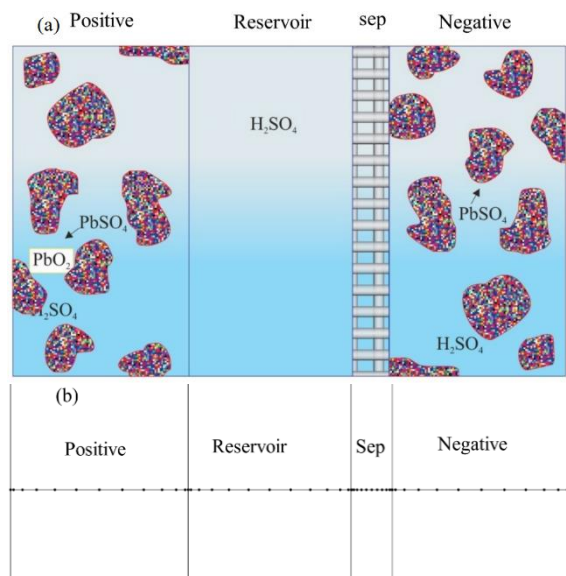


Fig. 1 Simulation domain. Two ends of domain is located at the center of electrodes. a) schematic view of half-cell, b) numerical grid and Gauss-Lobatto collocation points (dense at the region boundaries) شکل 1 دامنه شبیه‌سازی، دوسر بازه حل در مرکز الکتروودها قرار گرفته است. الف) نمای شماتیک نیم سل، ب) شبکه محاسباتی و نقاط هم‌مکانی گائوس-لوباتو (تراکم زیاد در مرزهای نواحی)

مقیاس لگاریتمی به معنی افزایش دقت به صورت نمایی است (برای اثبات تئوریک به مرجع [10] مراجعه کنید). ثابت ماندن مقدار خطا برای شبکه ریزتر از $N = 16$ به علت افزایش خطای گرد کردن است. مشاهده شده است که با افزایش دو واحد به عدد N در حدود 200 برابر مقدار خطا کاهش پیدا می‌کند.

2-4- شبیه‌سازی سل آزمون

شبیه‌سازی‌های سل سرب-اسید بر روی یک سل، که به‌عنوان محک نام گرفته است، انجام شده است. این سل خاص به‌طور گسترده در مطالعات پیشین جهت اعتبارسنجی و شبیه‌سازی استفاده شده است [18, 8, 6, 3]. این سل برای اولین بار توسط گو همکاران [12] و بر اساس نمونه آزمایشگاهی جنرال موتورز ارائه شده است. مشخصات هندسی و همچنین پارامترهای الکتروشیمیایی این سل در جدول 1 نشان داده شده است.

برای صحت‌گذاری فرایند دشارژ سل، نتایج با نتایج گو و همکاران [12] و اصفهانیان و انصاری [18] مقایسه شده است. این نتایج شامل مقایسه ولتاژ سل و غلظت سولفوریک‌اسید در حالت دشارژ برای دمای 25 درجه است که به ترتیب در شکل 3 الف و ب نشان داده شده است. همانگونه که از شکل 3

جدول 1 پارامترهای سل محک [12]

پارامترها	مقدار
پارامترهای هندسی (cm)	
ضخامت الکتروود مثبت	0.06
ضخامت مخزن الکتروولیت	0.055
ضخامت جداکننده	0.014
ضخامت الکتروود منفی	0.06
تخلخل	
الکتروود مثبت	0.53
جداکننده	0.73
الکتروود منفی	0.53
چگالی (g cm^{-3})	
الکتروود مثبت	9.7
اسید سولفوریک	33.34
الکتروود منفی	6.3
ضرایب رسانایی (S cm^{-1})	
الکتروود مثبت	80
الکتروود منفی	48000
ظرفیت الکتروود (C cm^{-3})	
الکتروود مثبت	5660
الکتروود منفی	5660
ضرایب انتقال آندی و کاتدی (α_c و α_a)	
الکتروود مثبت	0.5 و 0.5
الکتروود منفی	0.5 و 0.5
شرایط کاری	
عدد انتقال یون	0.72
غلظت اولیه اسید (mol cm^{-3})	4.9×10^{-3}
چگالی جریان انتقالی (A cm^{-2})	
25 درجه	0.01
-18 درجه	0.002

رافسون در نظر گرفته می‌شوند. در این الگوریتم مقدار سمت چپ معادله (35) با مقدار در نظر گرفته شده توسط الگوریتم نیوتون-رافسون محاسبه شده و با مقدار سمت راست مقایسه می‌گردد. با ادامه الگوریتم و نزدیک این دو مقدار حدی، مقدار دقیق اضافه پتانسیل در شروع دامنه (و بالتبع در کل دامنه الکتروود) برای ارضای شرط سازگاری محاسبه می‌شود و پس از این است که ولتاژ سل در هر تکرار حل قابل محاسبه است.

برای صحت عملکرد الگوریتم حل رانگ-کوتا ارائه شده در تلفیق با روش هم‌مکانی چبیشف، معادله انتقال حرارت یک بعدی با شرایط مرزی دریکله حل شده است. حل دقیق این معادله از روش جداسازی متغیرها قابل دستیابی است [21]. بیشترین مقدار خطا با $N = 12$ و بیشتر، در حد 10^{-12} است. بدین ترتیب می‌توان گفت این روش برای مسائل سهموی خطی جواب دقیق را به‌دست می‌دهد.

4- نتایج

1-4- بررسی خطای طیفی

برای مقایسه میزان دقت به‌دست آمده از روش هم‌مکانی طیفی با روش‌های مرسوم، میزان غلظت اسید در مرکز الکتروود مثبت (منتهالیه سمت چپ دامنه محاسباتی)، یک دقیقه پس از شروع به تخلیه سل، به‌عنوان معیاری برای سنجش دقت قرار داده شده است. از آنجاکه این نقطه بیشترین مقدار تغییر غلظت را دارا می‌باشد، می‌تواند به عنوان معیاری برای مقدار بیشینه خطا در کل دامنه قلمداد شود. این فرض بر اساس مشاهدات در پژوهش حاضر و نیز مرجع [18] بنا شده است. این مقایسه برای مسئله باتری بر مبنای میزان خطای نسبی از جواب به‌دست آمده از روش طیفی با تعداد نقاط $N = 20$ (به عنوان جواب حدی) و برای مسئله خطی نفوذ جواب دقیق آن بنا نهاده شده است. خطا در برابر تعداد مرتبه چندجمله‌ای‌های به‌کار رفته N ، در شکل 2 نشان داده شده است. این مقایسه نشان می‌دهد که دقت روش طیفی همواره از روش تفاضل محدود بالاتر است. کاهش خطا به‌صورت خطی در

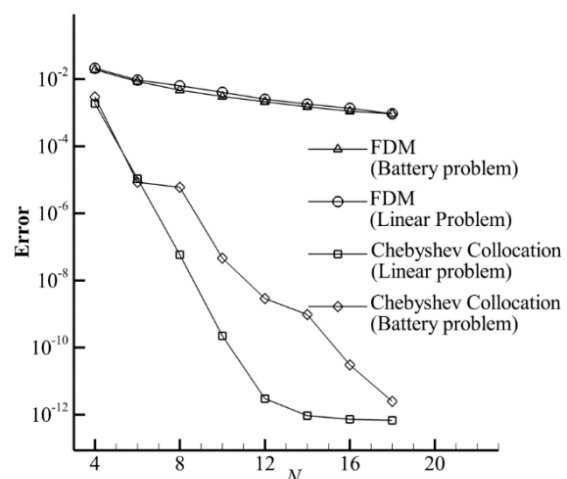


Fig. 2 Relative error of finite difference method (FDM) and Chebyshev collocation for linear diffusion problem and lead-acid cell problem.

Time steps are 90 percent of theoretical stable time steps.

شکل 2 مقدار خطای نسبی حل تفاضل محدود و روش هم‌مکانی چبیشف برای دو مسئله خطی نفوذ و مسئله سل سرب-اسید. گام‌های زمانی 90 درصد گام زمانی پایدار تئوری هستند.

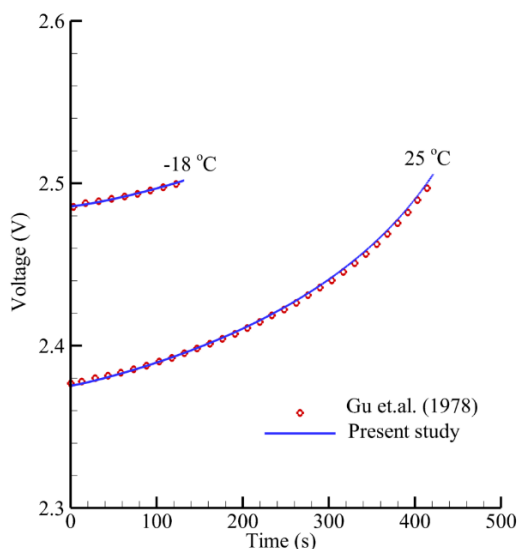


Fig. 4 Cell voltage during charge process

شکل 4 ولتاژ سل در طول فرایند شارژ

3-4- نتایج حاصل از چرخه کامل دشارژ-استراحت-شارژ

برای یک چرخه کامل دشارژ استراحت و شارژ سل ارائه شده به عنوان محک به روش طیفی با گسسته سازی زمانی رانگا-کوتا شبیه‌سازی گشته است. نتایج ارائه شده مربوط به دو شبکه ریز و درشت نمایش داده شده است. این نتایج مربوط به غلظت و ولتاژ سل در سه چگالی مختلف جریان برای شارژ و دشارژ باتری هستند. لازم به ذکر است فرایند پس از یک ساعت استراحت سل تا یکنواخت شدن غلظت اسید در سرتاسر دامنه سل انجام شده است. در شکل 5- الف و ب مقادیر به دست آمده برای دو شبکه مختلف را نشان می‌دهند.

در شکل 6 میزان حالت شارژ برای انتهای فرایند شارژ و دشارژ باتری مشاهده می‌شود. نتایج نشان می‌دهند که نرخ بالای دشارژ برای باتری باعث پیدایش غیر یکنواختی در حالت شارژ در الکترودهای باتری می‌گردد. همچنین ظرفیت کلی باتری در نرخ دشارژ پایین‌تر بیشتر خواهد بود. شارژ باتری در نرخ‌های پایین‌تر باعث افزایش ظرفیت باتری تا رسیدن به ولتاژ قطع خواهد شد. شارژ باتری با نرخ‌های پایین‌تر باعث جبران غیریکنواختی ایجاد شده در اثر دشارژ و در نهایت همگن‌تر بودن ترکیب در سراسر الکتروود منفی و به خصوص مثبت می‌گردد.

با توجه به شکل‌های 5 و 6 می‌توان نتیجه گرفت که در نرخ‌های بسیار بالای دشارژ و شارژ مجدد سل، جواب برای شبکه ریز و درشت کاملاً منطبق بر هم هستند. بی‌زری و همکاران قدرت این روش را در شبیه‌سازی سل با نرخ بالای جریان را در باتری لیتوم-یون را نشان داده‌اند [17]. نتایج به دست آمده حاکی از آنست که روش‌های طیفی در شبیه‌سازی باتری سرب-اسید با نرخ بالای جریان نیز، بسیار کارآمد هستند.

4-4- ظرفیت سل

در فرایند دشارژ میزان ظرفیت سل تا رسیدن به ولتاژ قطع و یا اتمام اسید، بر حسب میزان چگالی جریان کشیده شده از سل مورد مطالعه قرار گرفته است. میزان بار الکتریکی تخلیه شده بر واحد حجم الکتروود در برابر چگالی جریان تخلیه در شکل 7 نشان داده شده است. محدوده در نظر گرفته شده برای میزان ظرفیت سل، به اتمام رسیدن میزان اسید (که در قطب مثبت رخ

الف پیداست، به اتمام رسیدن اسید در قطب مثبت باتری عامل قطع فرایند دشارژ در سل است. بالا رفتن میزان مقاومت داخلی در سل اعم از الکتروود و الکترولیت باعث افت ولتاژ سل در طی فرایند دشارژ باتری می‌گردد. کاهش ولتاژ سل در شکل 3- ب نشان داده شده است.

همچنین برای صحت‌گذاری، ولتاژ سل در حالت شارژ در شکل 4 رسم شده است. این شکل ولتاژ سلول را در حالت شارژ سل و در دو دمای متفاوت را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که برای شارژ سلول فرایند دشارژ و استراحت سلول در دمای 18- درجه سانتی گراد صورت پذیرفته است. شبیه‌سازی انجام گرفته برای حالت شارژ تحت دو دمای 18- و 25 درجه سانتی گراد شده است. مقایسه نتایج شارژ با نتایج شبیه‌سازی گو [12]، تطابق بسیار خوبی را نشان می‌دهد. در حین فرایند شارژ سطح مواد فعال برای شارژ بر اساس رابطه (12) با گذشت زمان کاهش پیدا می‌کند و باعث افزایش اضافه پتانسیل و در نهایت افزایش ولتاژ سل در فرایند شارژ می‌گردد. همچنین افزایش غلظت سولوفوریک بر اساس رابطه (16) نیز موجب افزایش ولتاژ سل می‌شود.

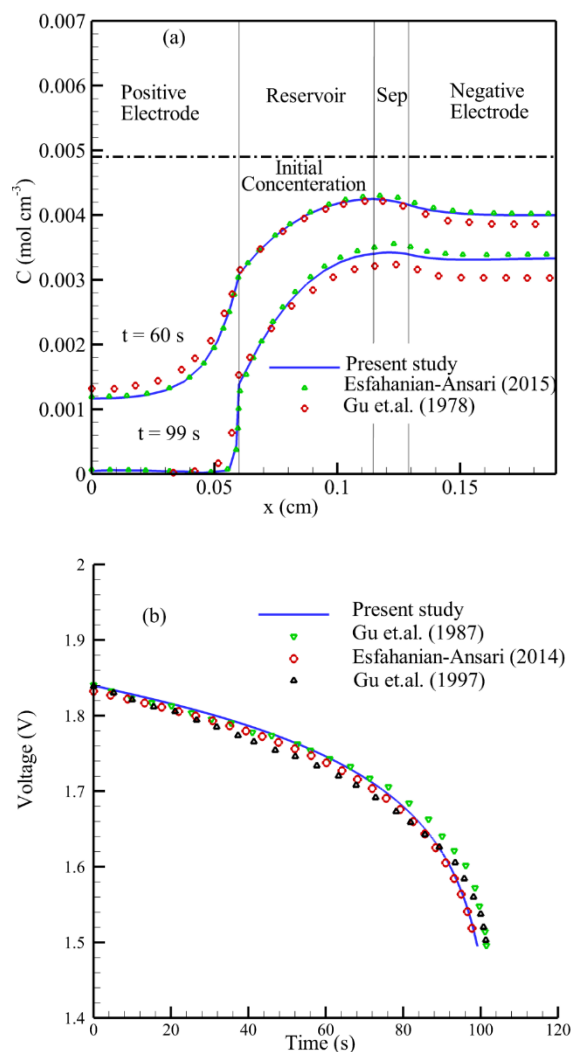


Fig. 3 Comparison of results for constant open circuit potential a) Acid concentration during discharge process, b) Cell voltage

شکل 3 مقایسه نتایج برای دشارژ با ولتاژ مدار باز ثابت الف) غلظت اسید در طول زمان دشارژ، ب) ولتاژ سلول

نیاز به شبیه‌سازی دقیق باتری را ضروری می‌کند. همچنین پدیده گریز حرارتی به عنوان یک مسئله ناپایداری برای شبیه‌سازی دقیق و مطالعه دقیق رفتار سل در اثر ناپیوستگی‌ها نیاز به اعمال روش‌های دقیق و بدون استهلاک عددی دارند. اعمال روش طیفی به این مسئله قدم نخست برای شبیه‌سازی مستقیم (DNS) باتری است.

در این مقاله، شبیه‌سازی باتری سرب-اسید به روش طیفی صورت پذیرفته است. معادلات پتانسیل الکتریکی و معادلات غلظت وابسته به زمان به کمک روش هم‌مکانی طیفی در تلفیق با گسسته‌سازی زمانی مرتبه چهارم رانگ-کوتا پیاده سازی شده‌اند. حل معادلات سه‌وی با این روش عددی برای مسئله انتقال حرارت (که دارای حل تحلیلی است) و مسئله به‌شدت غیرخطی باتری نشان می‌دهد که این روش جواب دقیق را محاسبه می‌کند. نتایج ارائه شده نشان‌گر آن است که با افزایش مرتبه بسط چندجمله‌ای‌های چیبیشف، خطا به‌صورت نمایی کاهش پیدا می‌کند. این ویژگی باعث می‌گردد تا بتوان از این روش با تعداد بسیار نقاط کمی (به عنوان مثال $N = 6$) برای شبیه‌سازی

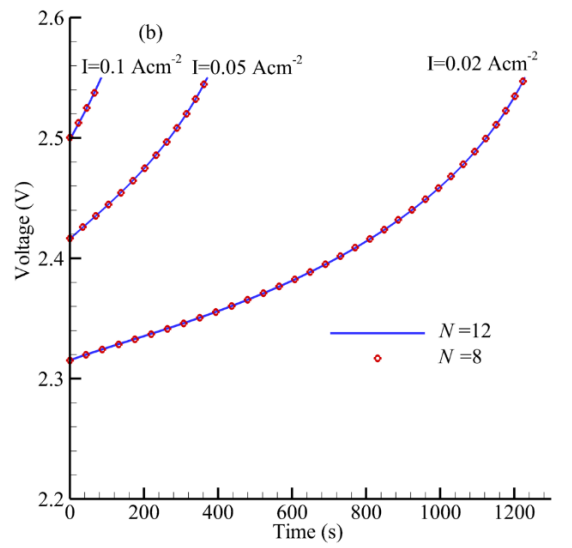
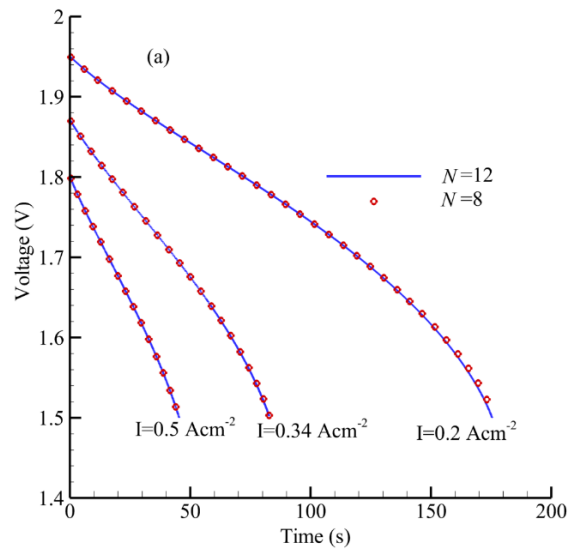


Fig. 5 Cell voltage during charge and discharge process in 25°C $N=12, 8$, a) Voltage for three different discharge rate, b) Voltage for three different charge rate

شکل 5 ولتاژ سل در حال دشارژ و شارژ دمای 25 درجه $N=12, 8$ ، الف) ولتاژ برای سه نرخ جریان دشارژ متفاوت ب) ولتاژ برای سه نرخ شارژ متفاوت

می‌دهد) و یا رسیدن به ولتاژ قطع 1.5V است. خطوط خط‌چین مربوط به ظرفیت باتری بدون در نظر گرفتن ولتاژ قطع است و تنها عامل تخلیه اسید را شامل می‌شود.

همان‌گونه که از نتایج پیداست، در نرخ تخلیه کمتر از 0.5 Acm^{-2} عامل به پایان رسیدن ظرفیت، به پایان رسیدن اسید و در نرخ‌های بالاتر رسیدن به ولتاژ قطع محدودکننده ظرفیت است. همچنین ثابت بودن تقریبی میزان ظرفیت وابسته به اسید (خط‌چین) در نرخ‌های بالاتر تخلیه نشان می‌دهد که نفوذ اسید به محیط متخلخل قطب مثبت در نرخ بالای تخلیه ناچیز است. لذا برای طراحی باتری با چگالی توان بالا، نیاز به ذخیره بیشتر اسید در محیط متخلخل است، که با کاهش تخلخل ماده جامد قابل دسترسی است.

5- بحث و نتیجه‌گیری

پیش‌بینی صحیح رفتار باتری‌های سرب-اسیدی به‌علت وجود ناپیوستگی‌ها در خواص سل در مرزهای نواحی سل و همچنین ماهیت متخلخل الکترودها

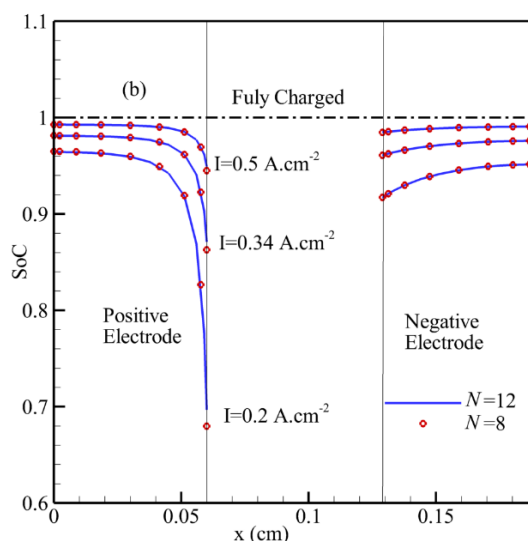
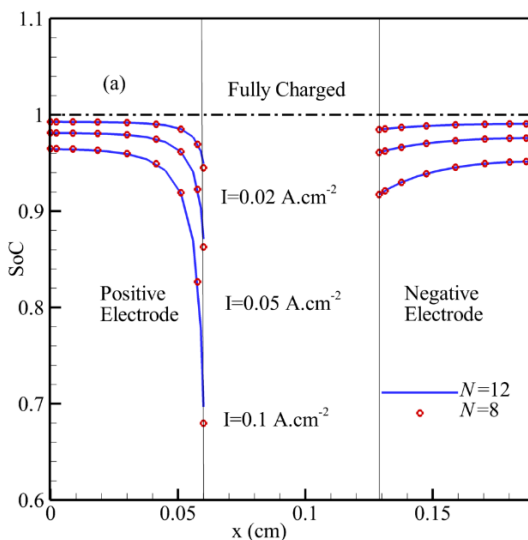


Fig. 6 State of Charge at the end of each process using three different current rate. a) Charge, b) Discharge

شکل 6 حالت شارژ در انتهای هر فرایند با سه نرخ جریان متفاوت. الف) شارژ، ب) دشارژ

رسانایی (AV^{-1})	k
وزن مولکولی اجزاء ($g\ mol^{-1}$)	M
مرتب‌ه بسط چیبیشف	N
ظرفیت تئوری ($C\ cm^{-3}$)	Q
ثابت جهانی گازها ($J\ mol^{-1}K^{-1}$) 8.3143	R
حالت شارژ	SoC
زمان (s)	t
دما (K)	T
عدد انتقال یون هیدروژن	t_0^+
ولتاژ سل (V)	V
پتانسیل مدار باز (V)	ΔU_{PbO_2}
علائم یونانی	
ضریب انتقال آندی و کاتدی	α
توان معادله باتلر-والمر 1.5	γ
تخلخل	ϵ
اضافه پتانسیل الکتروود نسبت به الکتروولیت (V)	η
چگالی ($g\ cm^{-3}$)	ρ
ضریب رسانایی الکتروود ($S\ cm^{-1}$)	σ
پتانسیل الکتروولیت (V)	ϕ
زیرنویس‌ها	
مربوط به آند	a
مربوط به کاتد	c
مربوط به دیفیوژن	D
الکتروولیت	e
ضریب موثر	eff
فاز مایع	l
مربوط به سمت چپ	Left
سمت چپ معادله	LHS
بیشترین	Max
کمترین	Min
مقدار اولیه	\circ
مربوط به سمت راست	Right
سمت راست معادله	RHS
فاز جامد	s

8- مراجع

- [1] D. Pavlov, *Lead-Acid Batteries: Science and Technology*, pp. 245-251, New York, Elsevier, 2011.
- [2] B. Culpin, Thermal runaway in valve-regulated lead-acid cells and the effect of separator structure, *Journal of Power Sources*, Vol. 133, No. 1, pp. 79-86, 2004.
- [3] F. Torabi, V. Esfahanian, Study of Thermal-Runaway in Batteries I. Theoretical Study and Formulation, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 158, No. 8, pp. A850-A858, 2011.
- [4] H. A. Catherino, Complexity in battery systems: Thermal runaway in VRLA batteries, *Journal of Power Sources*, Vol. 158, No. 2, pp. 977-986, 2006.
- [5] D. Pavlov, Thermal phenomena during operation of the oxygen cycle in VRLAB and processes that cause them, *Journal of Power Sources*, Vol. 158, No. 2, pp. 964-976, 2006.
- [6] F. Torabi, V. Esfahanian, study of thermal-runaway in batteries II. the main sources of heat generation in lead-acid batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 160, No. 2, pp. A223-A234, 2013.
- [7] W. Gu, C. Wang, B. Liaw, numerical modeling of coupled electrochemical and transport processes in lead-acid batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 144, No. 6, pp. 2053-2061, 1997.
- [8] F. Jiang, J. Zeng, P. Peng, S. He, Direct numerical simulation modeling of

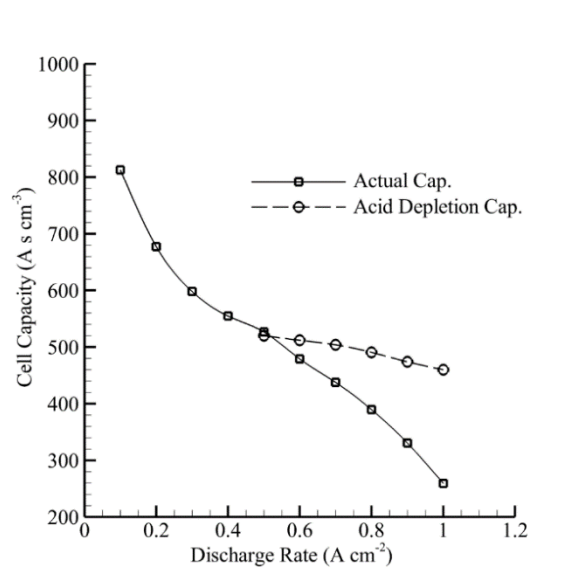


Fig. 7 Cell capacity variation due to different discharge rates

شکل 7 تغییرات ظرفیت سل در برابر نرخ‌ها تخلیه متفاوت

باتری در زمان بسیار کوتاهی استفاده نمود. نتایج نشان می‌دهد که این روش در شبیه‌سازی باتری با نرخ جریان‌های بالا نیز به خوبی عمل می‌کند. نمونه سیکل کامل سل شامل دشارژ، استراحت و شارژ باتری برای نرخ‌های متفاوت جریان شبیه‌سازی شده است. نتایج شبیه‌سازی در نرخ‌های جریان بالا نتایج تحقیقات گذشته را مبنی بر قدرت روش طیفی در شبیه‌سازی باتری با نرخ تخلیه بالا را تأیید می‌کند. نتایج نشان می‌دهد که در نرخ‌های بالای جریان برای فرایند دشارژ و شارژ یکنواختی شبکه الکتروودها به شدت تحت تأثیر قرار می‌گیرد که بر عملکرد و عمر سل تأثیر مخربی دارند. ظرفیت سل نیز در نرخ‌های بالاتر، به علت عدم نفوذ کافی اسید به الکتروود مثبت پایین‌تر است.

به علت دقت شبیه‌سازی فرایند با نقاط کم و در نتیجه سرعت بالای محاسبات، این روش قابل پیاده‌سازی در شبیه‌سازی برخط باتری‌های صنعتی و خودروهای هیبریدی است. همچنین، دقت بسیار بالای این روش تضمین کننده قدرت این روش در بررسی پدیده‌های ناپایداری باتری بالاخص مطالعه پدیده گریز حرارتی است.

6- تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله مراتب تشکر خود را از همکاری پژوهشگرده سوخت، خودرو و محیط زیست دانشگاه تهران را ابراز می‌دارند.

7- فهرست علائم

سطح فعال الکتروشیمیایی ($cm^2\ cm^{-3}$)	A
غلظت اسید ($mol\ cm^{-3}$)	c
غلظت مرجع اسید ($mol\ cm^{-3}$) 0.007	c_{ref}
ضریب دیفیوژن ($cm^2\ S^{-1}$)	D
ضریب توان	ex
ثابت فارادی ($C\ mol^{-1}$) 96487	F
جریان ($mA\ cm^{-2}$)	I
چگالی جریان انتقالی ($mA\ cm^{-2}$)	j
چگالی جریان تبدالی ($mA\ cm^{-2}$)	j_0
رسانایی نفوذی مایع (AV^{-1})	k_D

- [15] T. S. Dao, C. P. Vyasarayani, J. McPhee, Simplification and order reduction of lithium-ion battery model based on porous-electrode theory, *Journal of Power Sources*, Vol. 198, pp. 329-337, 2012.
- [16] A. Bizeray, S. Duncan, D. Howey, Advanced battery management systems using fast electrochemical modelling, Proceeding of IET, London, Britania, June 1-3, 2013.
- [17] A. M. Bizeray, S. Zhao, S. R. Duncan, D. A. Howey, Lithium-ion battery thermal-electrochemical model-based state estimation using orthogonal collocation and a modified extended Kalman filter, *Journal of Power Sources*, Vol. 296, pp. 400-412, 2015.
- [18] V. Esfahanian, A. B. Ansari, F. Torabi, Simulation of lead-acid battery using model order reduction, *Journal of Power Sources*, Vol. 279, pp. 294-305, 2015.
- [19] H. Bode, *Lead-acid batteries*, pp. 142-168, John Wiley & Sons Inc, 1977.
- [20] S. A. Orszag, Numerical simulation of incompressible flows within simple boundaries. I. Galerkin (spectral) representations, *Studies in Applied Mathematics*, Vol. 50, No. 4, pp. 293-327, 1971.
- [21] R. Haberman, *Elementary Applied Partial Differential Equations*, pp. 452-459, New York, Prentice Hall Englewood Cliffs, 1983 .
- [9] S. Jung, Computational study about the effect of electrode morphology on the performance of lithium-ion batteries, *International Journal of Energy Research*, Vol. 40, No. 8, pp. 1073-1084, 2016.
- [10] W. Stein, Die Vorgänge in den Poren von Masseplatten bei der Entladung des Bleisammlers mit großen Stromdichten, *Naturwissenschaften*, Vol. 45, No. 19, pp. 459-460, 1958.
- [11] J. Newman, W. Tiedemann, Porous-electrode theory with battery applications, *AIChE Journal*, Vol. 21, No. 1, pp. 25-41, 1975.
- [12] H. Gu, T. Nguyen, R. E. White, A mathematical model of a lead-acid cell discharge, rest, and charge, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 134, No. 12, pp. 2953-2960, 1987.
- [13] A. B. Ansari, V. Esfahanian, F. Torabi, Electrochemical simulation of lead-acid battery using model order reduction based on proper orthogonal decomposition, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 15, No. 1, pp. 43-53, 2015.
- [14] M. Y. Hussaini, T. A. Zang, Spectral methods in fluid dynamics, *Annual Review of Fluid Mechanics*, Vol. 19, No. 1, pp. 339-367, 1987.