



### شبیه‌سازی الکتروشیمیایی-حرارتی باتری لیتیوم-یون الکترولیت پلیمر حالت جامد

محمد دهقان یکه‌باغی<sup>۱</sup>، الهام یساری<sup>\*</sup>، میثم کاربخش راوی<sup>۲</sup>، مسعود یآوری نسب<sup>۴</sup>، میلاد قربان زاده<sup>۵</sup>

- ۱- کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی دانشگاه فردوسی، مشهد
  - ۲- استادیار، مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی دانشگاه فردوسی، مشهد
  - ۳- کارشناسی ارشد، فیزیک، دانشکده علوم دانشگاه فردوسی، مشهد
  - ۴- کارشناسی، مهندسی برق، پژوهشکده هوا خورشید دانشگاه فردوسی، مشهد
  - ۵- دکتر، مهندسی مواد، پژوهشکده هوا خورشید دانشگاه فردوسی، مشهد
- \* مشهد، ۹۱۷۷۹۴۸۹۷۴، elhamyasari@um.ac.ir

#### چکیده

نرخ‌های بالای شارژ و تخلیه باعث بالا رفتن دما در باتری می‌شود. بالا رفتن دما ممکن است تا حدی باشد که باعث ایجاد انفجار و آتش سوزی شود. از این رو در نظر گرفتن تأثیرات دمایی در شبیه‌سازی و طراحی بهینه باتری مورد توجه است. در این مقاله میکرو باتری موجود با استفاده از روش المان محدود و با استفاده از نرم‌افزار کامسول و اتصال فیزیک باتری لیتیوم یون و انتقال حرارت در جامدات شبیه سازی شده است. معادلات استفاده شده شامل قانون اهم، قانون فیک، قانون بقای انرژی و معادله باتلر والمر می‌باشد تأثیر الکتروشیمی به صورت منبع گرما در معادله‌ی بقای انرژی در نظر گرفته شده است. برخی خواص مانند ضریب نفوذ، رسانایی الکتریکی، سرعت واکنش و ... به صورت تابعی از دما در نظر گرفته شده که باعث می‌شود شبیه‌سازی به واقعیت نزدیک‌تر شده و تأثیر دما بر معادلات الکتروشیمی مشاهده شود. هندسه مسئله شامل ستون‌های آند و کاتد می‌باشد که الکترولیت پلیمر جامد میان آن‌ها قرار دارد. آند و کاتد به ترتیب از جنس گرافیت و نمک لیتیوم کبالت است. ارتفاع ستون ها  $60\ \mu\text{m}$  و ضخامت الکترولیت  $5\ \mu\text{m}$  می‌باشد. الکترولیت شامل پلیمر PEO می‌باشد که نمک  $1.5\text{M LiTFSI}$  در آن حل شده است. نتایج شبیه سازی الکتروشیمیایی-دمایی در قالب نمودار تخلیه با داده‌های موجود در مقاله مقایسه و صحت سنجی شده و سپس تأثیر ضخامت آند و کاتد بر عملکرد باتری بررسی گردیده است.

#### کلیدواژگان

باتری لیتیوم یون، شبیه‌سازی الکتروشیمیایی، الکترولیت پلیمر حالت جامد، شبیه‌سازی حرارتی

## Electrochemical-Thermal Simulation of Solid Polymer Electrolyte Lithium-ion Battery

Mohammad Dehghan Yekebaghi<sup>1</sup>, Elham Yasari<sup>1\*</sup>, Meysam Karbakhsh Ravi<sup>2</sup>, Masoud Yavari Nasab<sup>3</sup>, Milad Ghorbanzade<sup>4</sup>

- 1- Chemical Engineering, Ferdowsi University, Mashhad, Iran.
  - 2- Physics, Ferdowsi University, Mashhad, Iran.
  - 3- Electrical Engineering, Sun Air Research Institute, Mashhad, Iran.
  - 4- Material Engineering, Sun Air Research Institute, Mashhad, Iran.
- \* P.O.B. 9177948974 Mashhad, Iran, [elhamyasari@um.ac.ir](mailto:elhamyasari@um.ac.ir)

#### Abstract

High charge and discharge rates cause the temperature to rise in the battery. The temperature may rise to the point that it can cause an explosion or fire. Therefore, considering the effects of temperature on the simulation and optimal design of the battery is essential. In this paper, the existing micro-battery is simulated using the finite element method. Battery simulated with the coupling of the lithium-ion battery and the heat transfer in the solids modules. The equations used include Ohm's law, Fick's law, energy conservation law and Butler-Volmer equation. The effect of electrochemistry as a heat source is considered in the energy conservation equation. Some properties such as diffusion coefficient, electrical conductivity, reaction speed are regarded as a function of temperature, which makes the simulation closer to experiment results, and the effect of temperature on electrochemical equations is observed.

The geometry of the problem consists of anode and cathode Pillars between which the solid polymer electrolyte is located. The anode and cathode are made of graphite and lithium cobalt oxide salt, respectively. The height of the pillars is  $60\ \mu\text{m}$ , and the thickness of the electrolyte is  $5\ \mu\text{m}$ . The electrolyte contains a PEO polymer in which  $1.5\text{M LiTFSI}$  salt is dissolved. The results of electrochemical-Thermal simulation in the form of discharge diagrams are compared and validated with the data in the paper. Then the effect of anode and cathode thickness on battery performance is investigated.

#### Keywords

Lithium-ion battery, Electrochemical simulation, Solid polymer electrolyte, Thermal simulation

#### ۱- مقدمه

به دلیل قابلیت ذخیره بالا انرژی و قابل حمل بودن، باتری‌ها استفاده فراوانی در زندگی روزانه و صنعت دارند. در این بین باتری‌های لیتیوم یون به دلیل تخریب نشدن در چرخه‌های زیاد شارژ و تخلیه و تراکم انرژی بالا متداول شده‌اند. با وجود این مزیت‌ها، باتری‌های لیتیوم خطراتی مانند امکان تخریب، انفجار و آتش سوزی را نیز دارند برای جلوگیری از این خطرات باتری‌های حالت جامد پلیمری و سرامیکی پیشنهاد شده است. باتری‌های حالت جامد پلیمری علاوه بر داشتن مزایای باتری‌های حالت جامد، سهولت کار و پردازش با مواد پلاستیکی را نیز همراه دارد [1].

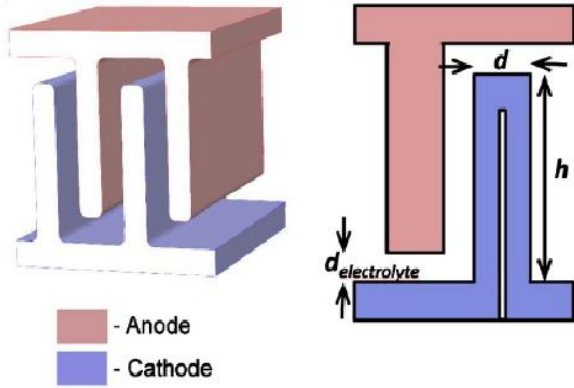
اولین مقاله شبیه‌سازی باتری پلیمر جامد را می‌توان به دوپله<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۱۹۹۳ نسبت داد. آن‌ها باتری لیتیوم پلیمری را با استفاده تئوری محلول غلیظ<sup>۲</sup> مدل کردند. مدل آن‌ها به اندازه کافی عمومی بود تا شامل طیف گسترده‌ای از مواد کامپوزیتی کاند و جداکننده پلیمری شود. در مقاله آن‌ها نتایج شبیه‌سازی رفتار شارژ و تخلیه سیستم  $\text{Li|PEO-LiCl}_3\text{PO}_3|\text{TiS}_2$  ارائه شده است. آرورا<sup>۳</sup> و همکاران (۲۰۰۰) سلول شامل الکترولیت پلیمر جامد که نمک  $\text{LiPF}_6$  در آن حل شده است، را شبیه‌سازی کردند. سلول‌هایی با ضخامت الکتروود متفاوت، غلظت‌های اولیه نمک متفاوت و مقدار مواد فعال بیشتر را شبیه‌سازی و بررسی کردند. با استفاده از مقاومت تماس در سطح تماس جمع کننده جریان الکتریکی به عنوان یک پارامتر قابل تغییر برای سلول‌های مختلف و با استفاده از یک ضریب نفوذ نمک در محلول که وابسته به غلظت است، مطابقت خوبی بین تئوری و آزمایش به دست آوردند [2]. در ادامه تحقیقاتی که بر باتری‌های پلیمر جامد انجام شده، وانگا<sup>۴</sup> و همکاران (۲۰۰۷) چهار نوع ماده فعال کاتدی را در دو چیدمان منظم<sup>۵</sup> و تصادفی مقایسه کردند. آن‌ها شبیه‌سازی خود را با استفاده از نرم‌افزار COMSOL 3.2 انجام دادند و از سلول  $\text{Li|PEO-LiClO}_4|\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  برای صحت سنجی مدل استفاده کردند. وهور زادین و دنیل برنلد (۲۰۱۱) به منظور مقایسه الکترولیت مایع  $\text{LiPF}_6$  و الکترولیت پلیمری  $\text{PEO}_{20}-\text{LiPF}_6$  از آنالیز عنصر محدود استفاده کردند. مقایسه الکترولیت‌ها نشان داد که الکترولیت پلیمری قادر به ایجاد یک فعالیت الکتروشیمیایی یکنواخت تری برای این نوع از طراحی سلول است، اما قادر به حفظ جریان‌های بالا به اندازه الکترولیت‌های مایع نیست [3]. پریماگی<sup>۶</sup> و همکاران (۲۰۱۷) به شبیه‌سازی متصل شده حرارتی و الکتروشیمیایی باتری لیتیوم یون دارای الکترولیت پلیمری جامد پرداختند [4] در این مطالعه تاثیر ضخامت کاتد و آند بر عملکرد تخلیه باتری بررسی می‌شود. این بررسی در حالی است که تاثیر دما بر خواص فیزیکی در نظر گرفته شده است.

#### ۲- مدل سازی

در ادامه به هندهسه و روابط حاکم بر باتری اشاره خواهد شد.

#### ۲-۱- هندسه

هندسه باتری لیتیوم یون الکترولیت پلیمر حالت جامد به صورت شکل ۱ می‌باشد:



شکل ۱ هندسه باتری لیتیوم یون الکترولیت پلیمر جامد [4]

#### ۲-۲- انتقال جرم

انتقال جرم در الکترولیت با استفاده از رابطه زیر که برگرفته شده از رابطه استفان-ماکسول<sup>۷</sup> می‌باشد، مدل شده است [4].

$$\varepsilon_{i,j} \frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{i,eff} \nabla c) + \frac{1-t_0^+}{F} j \quad (1)$$

از رابطه فیک برای در نظر گرفتن انتقال جرم در الکتروودها استفاده شده است [4].

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = (D_s \nabla^2 c) \quad (2)$$

#### ۲-۳- سینتیک انتقال شارژ

سینتیک واکنش‌های الکتروشیمیایی با استفاده از رابطه باتلر-والمر<sup>۸</sup> در نظر گرفته می‌شود [5]:

$$j = i_{0,j} a_j \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right] \quad (3)$$

$$i_{0,j} = F k_a^{\alpha_c} k_c^{\alpha_a} (C_{s,max}^j - C_s^j)^{\alpha_a} (C_s^j)^{\alpha_c} (c)^{\alpha_a} \quad (4)$$

در نهایت پتانسیل الکتریکی در الکتروودها به وسیله قانون اهم محاسبه می‌شود [4].

#### ۲-۴- مدل حرارتی

مدل سازی حرارت با استفاده از معادله پایستگی انرژی به صورت زیر انجام می‌شود [4]:

$$(\rho C_p)_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k_{eff} \nabla T) + Q \quad (5)$$

5.Regular array  
6.Priimägi  
7.Stefan-Maxwell  
8 Butler-Volmer

1.Doyle  
2.Concentrated Solution Theory  
3.Arora  
4.Wanga

۰.۱	$F/m^2$	ظرفیت خازنی دولایه‌ای
۰.۳۸	ev	انرژی فعال سازی الکترولیت
-۴۰.۱	$C^\circ$	دمای انتقال شیشه‌ای ایده‌ال
$2 \times 10^{-12}$	$m^2/s$	ضریب نفوذ اولیه گرافیت
$1 \times 10^{-11}$	$m^2/s$	ضریب نفوذ اولیه $LiCoO_2$
۱۶۶۳	$J/mol$	انرژی فعال سازی نفوذ گرافیت
۷۴۸۳	$J/mol$	انرژی فعال سازی نفوذ $LiCoO_2$
۱۴۹۶۵	$J/mol$	انرژی فعال سازی واکنش در گرافیت و $LiCoO_2$

جدول ۲ ثوابت حرارتی [4]

ماده	چگالی $[Kg/m^3]$	ضریب نفوذ حرارتی $[W/mK]$	ظرفیت گرمایی ویژه $[J/KgK]$
$LiCoO_2$	۲۲۹۲	۱/۸۵	۷۱۵
گرافیت	۲۶۶۰	۱/۰۴	۱۴۷۳
الکترولیت (پلیمر)	۱۳۰۰	۰/۰۹	۷۳۹
الکترولیت (مایع)	۱۲۲۳	۱	۷۰۰

#### ۴ - نتایج

ابتدا نتایج شبیه سازی در حالت سه بعدی با نتایج مرجع ۴ در چگالی جریان  $10 \text{ A.m}^{-2}$  مقایسه و صحت سنجی شد. سپس با تغییر ضخامت آند و کاتد در تمام طول جمع کننده‌های جریان، تاثیر آن‌ها بر زمان تخلیه باتری مشاهده می‌شود. شبیه سازی در سه بعد زمانبر است به همین دلیل پس از صحت سنجی، در بررسی‌ها باتری دوبعدی شبیه سازی شده است.

ضخامت کاتد در حالت ابتدایی  $20 \mu m$  است. برای مشاهده اثر ضخامت بر عملکرد باتری، ضخامت کاتد را به  $10, 15, 25$  و  $30 \mu m$  تغییر دادیم. تغییر زمان تخلیه و عملکرد باتری در شکل ۲ قابل مشاهده است. برای جلوگیری از تداخل منحنی‌ها فقط ضخامت‌های  $10, 20$  و  $30 \mu m$  در شکل ۲ رسم شده‌اند. زمان تخلیه دیگر ضخامت‌ها در شکل ۳ آورده شده است.

منبع گرمایی می‌تواند به وسیله سه پدیده انتقال شارژ، واکنش الکتروشیمیایی و تلفات اهمی به وجود بیاید. گرمایش ژول بر اثر انتقال شارژ از الکتروود و الکترولیت به وجود می‌آید [4]:

$$Q_{IH} = -(\vec{j} \cdot \nabla \phi) \quad (6)$$

انرژی می‌تواند به دلیل تغییر آنتروپی واکنش الکتروشیمیایی در الکتروودها، مصرف شود یا به وجود بیاید. با استفاده از قانون فارادی خواهیم داشت [4]:

$$Q_m = \left[ \frac{\Delta H_m}{n_m \cdot F} - \left( \frac{\Delta G_m}{n_m \cdot F} - \eta_{m,tot} \right) \right] i_m \quad (7)$$

تلفات اهمی در سطح تماس جمع کننده‌های جریان نیز به عنوان یک منبع انرژی می‌باشد [4]:

$$Q_c = I^2 \frac{R_f}{A} \quad (8)$$

جهت در نظر گرفتن اثر دما بر ضریب نفوذ و ثابت سرعت واکنش الکتروشیمیایی در الکتروودها از رابطه آرنیوس<sup>۱</sup> استفاده می‌شود [4]:

$$\psi = \psi_0 \exp \left( \frac{E_a(T - 293)}{293 RT} \right) \quad (9)$$

انتقال یون لیتیوم در الکترولیت تابعی از غلظت و دما در نظر گرفته شده و به صورت زیر است:

$$\sigma = \frac{F^2 c}{RT} (D_+ + D_-) \quad (10)$$

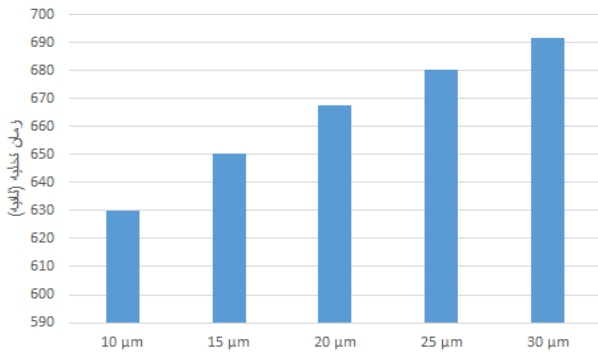
#### ۳- شبیه سازی

شبیه سازی با استفاده از نرم افزار کامسول ۵.۶ و اتصال فیزیک باتری لیتیوم یون و انتقال حرارت در جامدات انجام شده است. ورودی‌های مورد نیاز شبیه سازی در جدول‌های ۱ و ۲ می‌باشد.

جدول ۱ ثوابت مورد نیاز شبیه سازی [4]

مقدار	واحد	نام متغیر
۰.۲۹	-	عدد انتقال الکترولیت پلیمری
۱۰۰	$S/m$	رسانایی الکترونیکی گرافیت
۰.۵	$S/m$	رسانایی الکترونیکی $LiCoO_2$
۵۱۵۵۵	$mol/m^3$	حداکثر غلظت گرافیت
۳۱۳۷۰	$mol/m^3$	حداکثر غلظت $LiCoO_2$
۰.۵	$\mu m$	میانگین فاصله مرکز تا سطح ذرات گرافیت و $LiCoO_2$
۰.۵	-	کسر حجمی الکترولیت در الکتروودها
۰.۵	-	ثابت انتقال آندی و کاتدی

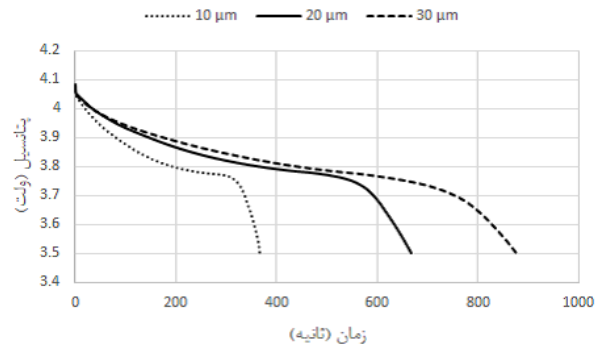
1. Arrhenius



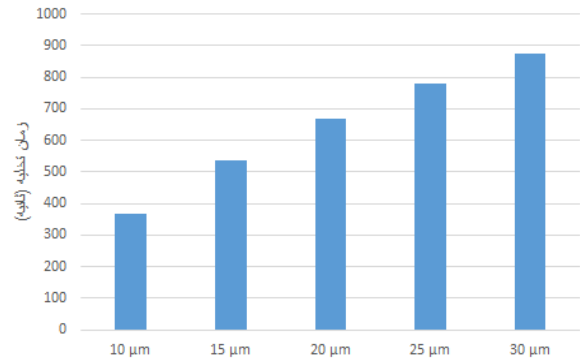
شکل ۵ زمان تخلیه در ضخامت‌های مختلف آند

همانطور که در شکل ۴ و ۵ مشاهده می‌شود، با افزایش ضخامت آند، ظرفیت سلول افزایش و با کاهش ضخامت آند، ظرفیت سلول کاهش می‌یابد. اما این کاهش و افزایش ظرفیت به اندازه زمانی نیست که ضخامت کاتد کاهش یا افزایش پیدا می‌کند.

با استفاده از خروجی‌های شبیه سازی می‌توان به این نتیجه رسید که افزایش ضخامت آند و کاتد می‌تواند باعث افزایش ظرفیت باتری شود. اما ضخامت کاتد تاثیر بیشتری بر ظرفیت باتری دارد. به همین دلیل برای افزایش ظرفیت باتری با مشخصات مشابه با سلول شبیه سازی شده، بهتر است بر روی کاتد تمرکز شود.



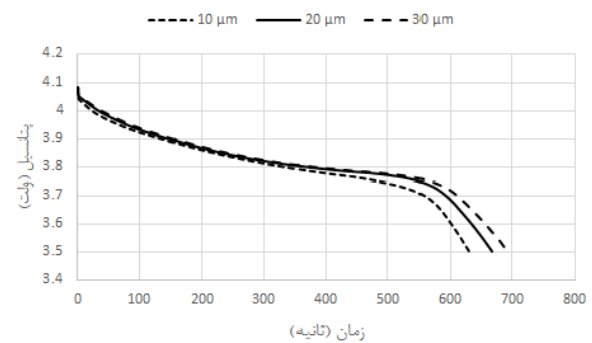
شکل ۲ منحنی تخلیه باتری در ضخامت‌های مختلف کاتد



شکل ۳ نمودار زمان تخلیه در ضخامت‌های مختلف کاتد

همانطور که در شکل ۳ و ۴ می‌توان مشاهده کرد با افزایش ضخامت کاتد، ظرفیت باتری افزایش پیدا می‌کند. این افزایش ظرفیت را می‌توان به افزایش مواد فعال کاتدی سلول الکتروشیمیایی نسبت داد. به همین دلیل با کاهش ضخامت کاتد، ظرفیت سلول کاهش پیدا می‌کند.

در ادامه تاثیر ضخامت آند بر ظرفیت باتری بررسی شد. همانند کاتد، آند نیز در پنج ضخامت شبیه سازی و منحنی تخلیه آن‌ها با یکدیگر مقایسه شد.



شکل ۴ نمودار زمان تخلیه در ضخامت‌های مختلف آند

#### ۵- فهرست علائم

$a$	سطح ویژه الکتروود ( $m^{-1}$ )
$c$	غلظت در الکتروولیت ( $mol.m^{-3}$ )
$c_p$	ظرفیت ویژه گرمایی ( $J.Kg^{-1}.K^{-1}$ )
$c_s$	غلظت در فاز جامد ( $mol.m^{-3}$ )
$D_{i,eff}$	ضریب نفوذ موثر ( $m^2.s^{-1}$ )
$D_s$	ضریب نفوذ در فاز جامد ( $m^2.s^{-1}$ )
$D_+, D_-$	ضریب نفوذ آنیون و کاتیون ( $m^2.s^{-1}$ )
$E_a$	انرژی فعال سازی ( $J.mol^{-1}$ )
$F$	ثابت فارادی ( $C.mol^{-1}$ )
$G_m$	انرژی آزاد گیبس (J)
$H_m$	انتالپی (J)
$i_m$	جریان (A)
$I$	جریان (A)
$J$	چگالی جریان ( $A.m^{-3}$ )
$K_a, K_c$	سرعت واکنش شیمیایی ( $m.s^{-1}$ )
$K_{eff}$	ضریب نفوذ موثر حرارتی ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ )
$n_m$	تعداد مول الکترون منتقل شده
$Q$	منبع گرمایی ( $W.m^{-3}$ )
$R$	ثابت جهانی گازها ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ )
$R_f$	مقاومت اهمی ( $\Omega$ )



# اولین همایش ملی باتری لیتیوم

## 1<sup>st</sup> National Lithium Battery Conference (LBC 2021)



$T$ (K) دما	
$t$ (s) زمان	
$t_0^+$ عدد انتقال پلیمر	
علائم یونانی	
$\alpha_a, \alpha_c$ ثابت انتقال آندی و کاتدی	
$\epsilon_i$ کسر حجمی	
$\eta$ بیش پتانسیل (V)	
$\rho$ چگالی ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	
$\varphi$ پتانسیل الکتریکی (V)	

### ۶ - تقدیر و تشکر

با تشکر از پژوهشکده هوا خورشید دانشگاه فردوسی مشهد که امکانات مورد نیاز این پژوهش را فراهم آوردند.

### ۷ - مراجع

- [1] H. M. Wolfgang, "Polymer Electrolytes for Lithium-Ion," *ADVANCED MATERIALS*, vol. 10, no. 6, pp. 439-448, 1998.
- [2] M. D. A. S. G. R. E. W. J. N. Pankaj Arora, "Comparison between computer simulations and experimental data for high-rate discharges of plastic lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 88, pp. 219-231, 2000.
- [3] Vahur Zadin and Daniel Brandell, "Modelling polymer electrolytes for 3D-microbatteries using finite element analysis," *Electrochimica Acta*, vol. 57, pp. 237-243, 2011.
- [4] P. Priimägi, H. Kasemägi, A. Aabloo, D. Brandell and V. Zadin, "Thermal Simulations of Polymer Electrolyte 3D Li-Microbatteries," *Electrochimica Acta*, vol. 244, pp. 129-138, 2017.
- [5] Walter A. van Schalkwijk and Bruno Scrosati, *Advances in Lithium-Ion Batteries*, NEW YORK, BOSTON, DORDRECHT, LONDON, MOSCOW: KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, 2002.