

doi:10.15199/48.2017.12.19

Wybrane metody modelowania pracy ogniw elektrochemicznych

Streszczenie. W artykule przedstawiono dwie techniki modelowania pracy ogniw elektrochemicznych – model elektrochemiczny oraz obwodowy. W modelu elektrochemicznym opisano procesy związane z dyfuzją oraz przeniesieniem nośników ładunku zachodzące w elektrolicie oraz na elektrodach ogniwa. Zaprezentowano przykładowy schemat zastępczy ogniwa oraz omówiono techniki estymacji parametrów modelu. W podsumowaniu skomentowano zalety i wady przedstawionych metod modelowania.

Abstract. The paper presents two techniques of modelling of the electrochemical cells operation – electrochemical and equivalent circuit model. In the electrochemical model the processes related to diffusion and charge transfer occurring in the electrolyte and on the electrodes of the cell were described. An exemplary equivalent circuit model and techniques of parameters estimation were discussed. In the summary the advantages and disadvantages of the presented modelling methods were commented. (**Selected methods of modelling of the electrochemical cells operation.**)

Słowa kluczowe: ogniwa elektrochemiczne, modelowanie pracy akumulatorów, schemat zastępczy ogniwa.

Keywords: electrochemical cells, modelling of the battery operation, equivalent circuit of the cell.

Wprowadzenie

W ostatnich latach zauważyć można gwałtowny rozwój magazynów energii elektrycznej [1,2]. Jest to związane z rozwojem technologicznym oraz wzrostem popularności mobilnych układów elektrycznych i elektronicznych (takich jak smartfony czy laptopy), a także z szeroko rozumianymi względami ekologicznymi [3]. Uwarunkowania ekologiczne wymuszają ukierunkowanie działań na rozwiązania ograniczające zużycie paliw nieodnawialnych i zmniejszające emisyjność zanieczyszczeń w niemal każdym aspekcie funkcjonowania ludzi, a w efekcie do konieczności projektowania i wytwarzania rozwiązań optymalnych [4-7].

Działania proekologiczne przyczyniły się do zwiększenia udziału źródeł odnawialnych w światowym systemie elektroenergetycznym. Źródła te charakteryzują się dużą zależnością zdolności wytwórczych od warunków pogodowych [8]. Chcąc ustabilizować ich pracę, także stosuje się różnego rodzaju układy magazynujące energię [1-2,9-11]. Innym popularnym przykładem istotnego wpływu czynników ekologicznych na stosowanie zasobników energii elektrycznej są szybko rozwijające się samochody elektryczne i hybrydowe [12].

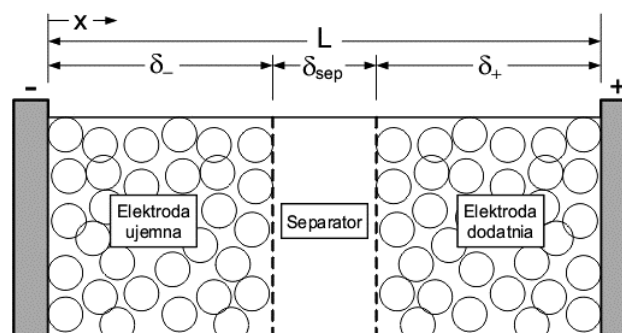
Spośród wielu rozwiązań służących do gromadzenia energii elektrycznej wyróżnić należy ogniwa elektrochemiczne, które charakteryzują się parametrami użytkowymi (gęstością mocy i energii, a także wagą i możliwością transportowania) optymalnymi dla licznej grupy urządzeń i układów (zarówno małej, jak u dużej mocy) [13]. Jednak ze względu na zachodzące w nich reakcje chemiczne, analiza (modelowanie) ich działania jest bardzo złożona i polega na odwzorowaniu zjawisk zachodzących w elektrodach i elektrolicie w trakcie ich wyładowania oraz ładowania. Do dnia dzisiejszego rozwinięto wiele różnych technik modelowania ogniw elektrochemicznych. W zależności od obszaru stosowania modelu można wyróżnić takie podejścia jak modele matematyczne, obwodowe czy niedeterministyczne.

Modele niedeterministyczne w większości przypadków wykorzystują duże ilości danych wzorcowych (np. sieci neuronowe i modele oparte o uczenie maszynowe [14-15]) i nie wymagają, ani nie dostarczają informacji na temat przebiegu zjawisk zachodzących w ogniwach. Modele oparte na logice rozmytej tworzone są na podstawie wiedzy inżynierskiej na temat zachowania się ogniwa w różnych warunkach eksploatacyjnych [16].

Z tego powodu w pracy skupiono się dwóch najczęściej stosowanych technikach modelowania pracy ogniw: modelu elektrochemicznym oraz obwodowym.

Model elektrochemiczny

Model elektrochemiczny ogniwa jest modelem numerycznym wykorzystującym zestaw równań różniczkowych cząstkowych – opisujących elementarne procesy elektrochemiczne – oraz równanie określające napięcie na zaciskach ogniwa. Procesy te zachodzą w trzech głównych częściach ogniwa: na elektrodach, w obszarze warstw podwójnych oraz w elektrolicie (rys. 1). W tego typu modelach uwzględnia się procesy najbardziej dominujące – związane z dyfuzją nośników ładunku na elektrodach oraz w elektrolicie [17-18].



Rys. 1. Schemat ogniwa elektrochemicznego [19]

Proces dyfuzji jonów na elektrodzie opisany jest prawem Ficka [19-20]:

$$(1) \quad \frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_s}{\partial r} \right)$$

przy zachowaniu warunków brzegowych:

$$(2) \quad \left. \frac{\partial c_s}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad D_s \left. \frac{\partial c_s}{\partial r} \right|_{r=R_s} = \frac{-j}{a_s F}$$

gdzie: c_s – stężenie fazy stałej [mol/cm³], D_s – współczynnik dyfuzji jonów w fazie stałej [cm²/s], r – położenie promieniowe cząstki [cm], t – czas [s], R_s – promień cząstki [cm], j – gęstość prądu [A/cm²], a_s – powierzchnia obszaru międzyfazowego [cm], F – stała Faradaya (9,647 C/mol).

W roztworze elektrolitu transfer jonów wyrażony jest równaniem (3) przy założeniu braku przepływu na elektrodach (4).

$$(3) \quad \frac{\partial(\varepsilon_e c_e)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e^{eff} \frac{\partial c_e}{\partial x} \right) + \frac{1-t_+^0}{F} j$$

$$(4) \quad \left. \frac{\partial c_e}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial c_e}{\partial x} \right|_{x=L} = 0$$

gdzie: c_e – średnie stężenie elektrolitu [mol/cm³], D_e^{eff} – efektywny współczynnik dyfuzji [cm²/s], x – położenie cząstki [cm], ε_e – stężenie objętościowe elektrolitu [-], t_+^0 – współczynnik przenoszenia jonów w elektrolicie [-], L – odległość między elektrodami [cm].

Zachowanie ładunku w elektrodach opisuje prawo Ohma [19-20]:

$$(5) \quad \frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma^{eff} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right) - j = 0$$

przy założeniu niezmienności gęstości prądu na zaciskach anody i katody (6) oraz braku przepływu przez separator (7):

$$(6) \quad -\sigma_-^{eff} \left. \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right|_{x=0} = -\sigma_+^{eff} \left. \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right|_{x=L} = \frac{I}{A}$$

$$(7) \quad \left. \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right|_{x=\delta_-} = \left. \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right|_{x=\delta_+ + \delta_{sep}} = 0$$

gdzie: σ^{eff} – efektywna przewodność właściwa [S/cm], ϕ_s – potencjał dyfuzyjny fazy stałej [J/mol], I – prąd obciążenia [A], A – powierzchnia elektrody [cm²], δ_- , δ_{sep} , δ_+ – długości: elektrody ujemnej, separatora, elektrody dodatniej [cm].

W elektrolicie zachowanie się ładunku opisane jest zależnością:

$$(8) \quad \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa^{eff} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa_D^{eff} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \ln c_e \right) + j = 0$$

z uwzględnieniem warunków brzegowych:

$$(9) \quad \left. \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \right|_{x=L} = 0$$

gdzie: κ^{eff} – efektywna konduktywność jonowa [S/cm], ϕ_e – potencjał fazowy elektrolitu [J/mol], κ_D^{eff} – efektywna konduktywność dyfuzyjna [S/cm].

Gęstość prądu na elektrodach wyznaczana jest z podstawowego równania kinetyki elektrochemicznej – równania Butlera-Volmera [17-20]:

$$(10) \quad j = a_s i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta\right) \right\}$$

gdzie: i_0 – gęstość prądu wymiany [A], η – nadpotencjał ogniwa [V], α_w , α_c – współczynniki transportu ładunku na anodzie i katodzie [-], R – uniwersalna stała gazowa (8,314 J/mol K), T – temperatura [K].

Nadpotencjał ogniwa stanowi różnicę potencjałów elektrod, elektrolitu oraz ogniwa w stanie jałowym i obliczany jest ze wzoru:

$$(11) \quad \eta = \phi_s - \phi_e - U$$

gdzie: U – napięcie ogniwa w stanie jałowym [V].

Parametrem wejściowym modelu elektrochemicznego jest prąd obciążenia $i(t)$, przy spełnieniu warunków brzegowych zapisanych w postaci równania (7). Napięcie na zaciskach ogniwa obliczane jest na podstawie zależności (12):

$$(12) \quad u(t) = \phi_s(L, t) - \phi_s(0, t) - \frac{R_f}{A} i(t)$$

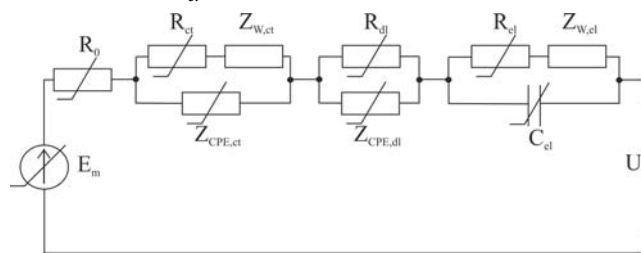
gdzie: R_f – rezystancja zacisków ogniwa.

Przykładowe wartości współczynników modelu ze wzorów (1)-(10) oraz (12) dla ogniwa litowo-jonowego można znaleźć w pracy [19].

Model obwodowy

Niezależnie od typu ogniwa, procesy chemiczne w nim zachodzące mogą być modelowane za pomocą obwodów elektrycznych (schematów zastępczych) składających się ze standardowych elementów RLC i/lub tzw. elementów stałofazowych CPE (z ang. constant phase element) [21-22], czyli elementów impedancyjnych, charakteryzujących się zmienną wartością modułu impedancji (zależną od częstotliwości) lecz stałym kątem przesunięcia fazowego (niezależnym od częstotliwości). Wybór odpowiedniego modelu zależy od obszaru zastosowania i oczekiwanej dokładności. W przypadkach, w których jedynie zachodzi potrzeba odwzorowania spadków napięć w akumulatorze (np. w systemach narażonych na nagłe krótkotrwałe obciążenie [22]), zachowanie się akumulatora można zamodelować z wykorzystaniem schematu zastępczego zawierającego rzeczywiste źródło napięcia stałego o rezystancji, na którą składają się rezystancje elektrod, elektrolitu oraz zacisków akumulatora. Natomiast w aplikacjach, w których często dynamicznie zmienia się obciążenie, stosuje się schematy zastępcze zawierające przynajmniej dwie szeregowo połączone gałęzie złożone z elementów RLC lub CPE [23-26].

Przykładowy schemat zastępczy ogniwa przedstawiono na rys. 2. Umożliwia on odwzorowanie podstawowych reakcji chemicznych zachodzących w trakcie pracy ogniwa. Procesy dyfuzji w ogniwie modelowane są poprzez impedancje Warburga (odpowiednio $Z_{w,ct}$ – na elektrodach, oraz $Z_{w,el}$ – w elektrolicie) [17,22]. Z kolei podczas modelowania procesów zachodzących w obszarze warstw podwójnych (na granicy styku faz elektroda-elektrolit) należy założyć, że struktura elektrody nie jest jednorodna, w związku z tym procesy te nie mogą być modelowane przy użyciu idealnych kondensatorów. W takich przypadkach trzeba zastosować element stałofazowy Z_{CPE} . Natomiast procesy dyfuzji jonów w elektrolicie mogą być modelowane za pomocą gałęzi zawierającej szeregowo połączone elementy $Z_{w,el}$ oraz R_{el} z równolegle połączonym kondensatorem C_{el} .

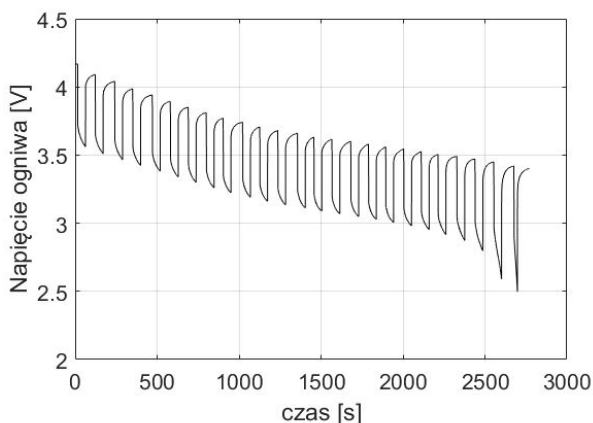


Rys. 2. Schemat zastępczy ogniwa elektrochemicznego.

Estymacja parametrów schematu zastępczego

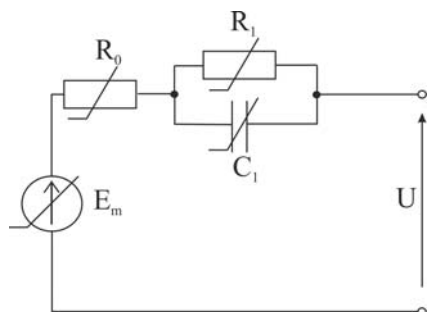
W przypadku rozbudowanych schematów zastępczych (np. takich, jak na rys. 2), w których modeluje się oddzielnie zjawiska chemiczne zachodzące na elektrodach oraz w elektrolicie, do wyznaczenia parametrów modelu wykorzystuje się najczęściej elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (EIS) [27-28]. Ta technika polega na zasileniu ogniwa napięciem przemiennym o niewielkiej amplitudzie (rzędu kilku mV) w szerokim paśmie częstotliwości, wskutek czego następuje przepływ prądu przez ogniwo, i na ich podstawie wyznaczeniu zależności impedancji zespolonej od częstotliwości sygnału zasilającego (charakterystyki częstotliwościowej). Analiza ta, oprócz wyznaczenia wartości elementów schematu zastępczego, umożliwia identyfikację procesów chemicznych zachodzących w ogniwie.

Parametry schematu zastępczego mogą być wyznaczone także, na podstawie charakterystyki wyładowania cząstkowego ogniwa prądem stałym. Przykładową charakterystykę wyładowania cząstkowego prądem 3C (7.8 A) cylindrycznego ogniwa litowo-jonowego o pojemności 2600 mAh przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Charakterystyka napięciowa ogniwa w funkcji czasu

Tak uzyskana charakterystyka umożliwia wyznaczenie parametrów schematu zastępczego w zależności od stanu naładowania (SOC), temperatury lub liczby cykli pracy n . Metoda ta charakteryzuje się dużą dokładnością w szczególności dla schematów zastępczych ogniwa pierwszego rzędu [29] (rys. 4). W tym modelu gałąź równoległą połączonych nieliniowych elementów R_1, C_1 odwzorowuje wszystkie procesy chemiczne mające wpływ na zmianę napięcia na zaciskach ogniwa, natomiast R_0 reprezentuje zaciski i elektrody.



Rys. 4. Schemat zastępczy ogniwa elektrochemicznego pierwszego rzędu.

W sytuacji, gdy ogniwo pracuje w stałej temperaturze wartości parametrów schematu zastępczego mogą być aproksymowane funkcjami empirycznymi, przedstawianymi w postaci równań (13)-(16):

$$(13) \quad R_0 = f(SOC, n)$$

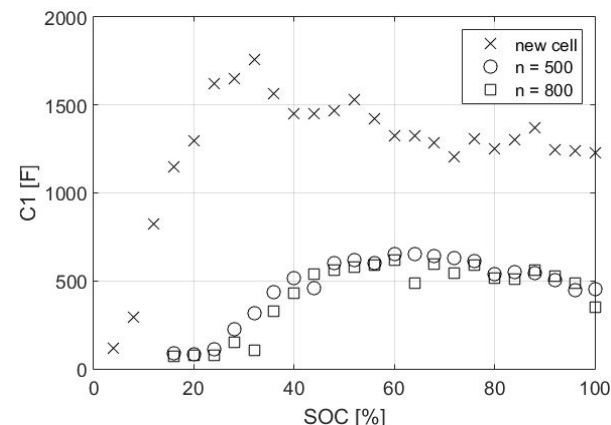
$$(14) \quad R_p = f(SOC, n)$$

$$(15) \quad C_p = f(SOC, n)$$

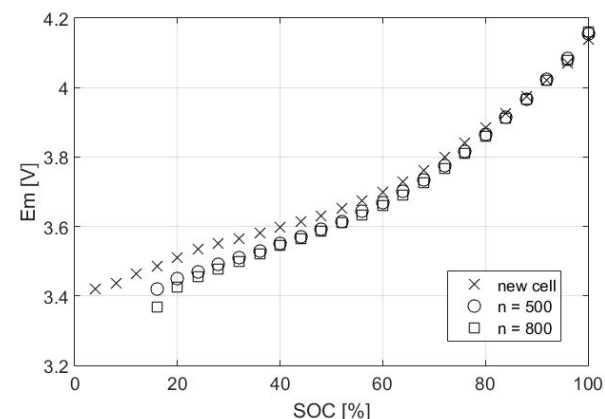
$$(16) \quad E_m = f(SOC, n)$$

gdzie: SOC – stan naładowania ogniwa [-], n - liczba wykonanych cykli.

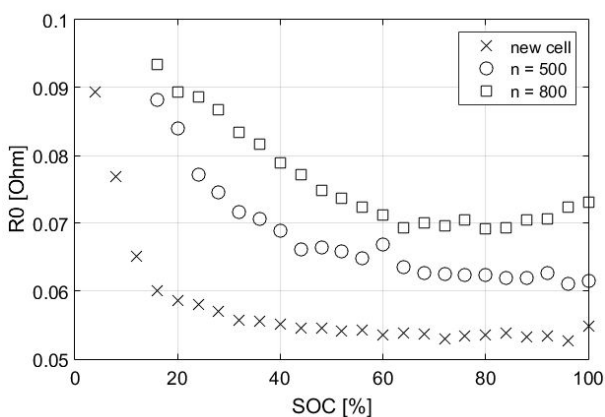
Przykładowe wartości parametrów modelu wyznaczone na podstawie charakterystyki z rys. 3 dla schematu zastępczego z rys. 4 w temperaturze równej 26°C przedstawiono na rysunkach 5-8.



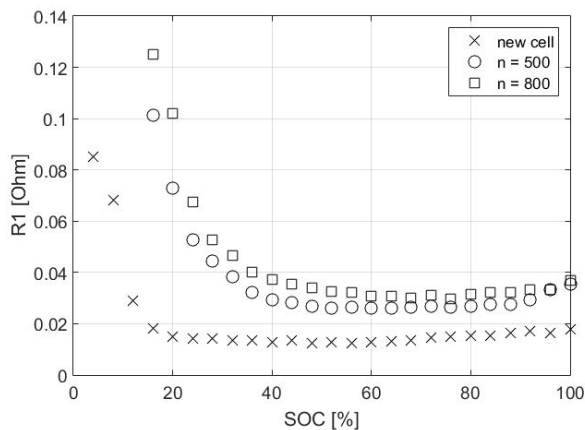
Rys. 5. Wartości pojemności C_1 w funkcji stanu naładowania SOC oraz liczby cykli n .



Rys. 6. Wartości siły elektromotorycznej ogniwa E_m w funkcji stanu naładowania SOC oraz liczby cykli n .



Rys. 7. Wartości rezystancji R_0 w funkcji stanu naładowania SOC oraz liczby cykli n .



Rys. 8. Wartości rezystancji R_i w funkcji SOC oraz liczby cykli n .

Podsumowanie

W pracy przedstawiono aspekty związane z modelowaniem pracy ogniw elektrochemicznych za pomocą równań matematycznych opisujących elementarne procesy chemiczne zachodzące w ogniwach (model elektrochemiczny) oraz za pomocą elektrycznych schematów zastępczych (modeli obwodowych). Pierwszy z nich dostarcza informacji na temat dokładnego przebiegu procesów chemicznych zachodzących na elektrodach i w elektrolicie. Budowa modelu numerycznego ogniwa wymaga zaawansowanej wiedzy chemicznej i w niektórych zastosowaniach może być bardzo czasochłonna. Kompromis pomiędzy dokładnością modelu a trudnością w implementacji można osiągnąć stosując modele obwodowe. W tym przypadku kluczowy jest dobór schematu zastępczego (ogniwa elektrochemiczne mogą być modelowane z wykorzystaniem kilkudziesięciu równoważnych schematów zastępczych) oraz poprawna estymacja parametrów modelu.

Autorzy: mgr inż. Damian Burzyński, Politechnika Poznańska, Instytut Elektrotechniki i Elektroniki Przemysłowej, ul. Piotrowo 3A, 60-965 Poznań, E-mail: Damian.Burzynski@put.poznan.pl
dr inż. Leszek Kasprzyk, Politechnika Poznańska, Instytut Elektrotechniki i Elektroniki Przemysłowej, ul. Piotrowo 3A, 60-965 Poznań, E-mail: Leszek.Kasprzyk@put.poznan.pl

LITERATURA

- [1] Lombardi P., Schwabe F., Sharing economy as a new business model for energy storage systems. *Applied Energy*, 188 (2017), 485-496
- [2] Halicka K., Lombardi P., Styczyński Z., Future-oriented analysis of battery technologies. *IEEE International Conference on Industrial Technology (ICIT)*, 2015
- [3] Jakubiec B., Computer model of electric vehicle drive system fed from hybrid energy storage system, *Przegląd Elektrotechniczny*, 92 (2016), nr 12, pp. 57-60
- [4] Bednarek K., Parametry cieplne w trójfazowych torach wielkopiętrowych, *Przegląd Elektrotechniczny*, 81 (2005), nr 12, pp. 106-108
- [5] Nawrowski R., Bednarek K., Tomczewski A., Trójfazowe torry wielkopiętrowe złożone z przewodów rurowych w indywidualnych osłonach, *Przegląd Elektrotechniczny*, 84 (2008), nr 1, pp.62-64
- [6] Bednarek K., Kasprzyk L., Suppression of higher harmonic components introduction to the networks and improvement of the conditions of electric supply of electrical equipment, *Przegląd Elektrotechniczny*, 88 (2012), nr 12b, pp.236-239
- [7] Kasprzyk L., Tomczewski A., Bednarek K., Rozproszenie obliczeń elektromagnetycznych i optymalizacyjnych układów elektrycznych z zastosowaniem procesorów wielordzeniowych, *Przegląd Elektrotechniczny*, 87 (2011), nr 12b, pp. 82-85
- [8] Korzeniewska E., Drzymała A., Elektrownie fotowoltaiczne - aspekty techniczne i ekonomiczne, *Przegląd Elektrotechniczny*, 89 (2013), nr 12, pp. 324-327
- [9] Lombardi P., Röhrig Ch., Rudion K., Marquardt R., Müller-Mienack M., Estermann A. S., Styczyński Z. A., Voropai N. I. An A-CAES pilot installation in the distribution system: A technical study for RES integration. *Energy Science & Engineering Journal*, 2 (2014), 116-127
- [10] Pelzer A., Lombardi P., Arendarski B., Komarnicki P., An Innovative Energy Management System For The Integration Of Volatile Energy Into Industrial Processes. *International Journal of Energy Production and Management*. 1 (4), (2016), pp. 339-348
- [11] Gluchy D., Kurz D., Trzmiel G., Wykorzystanie ogniw paliwowych do magazynowania energii ze źródeł odnawialnych, *Przegląd Elektrotechniczny*, 90 (2014) nr 4, pp.81-84
- [12] Kasprzyk L., Bednarek K., Dobór hybrydowego zasobnika energii do pojazdu elektrycznego, *Przegląd Elektrotechniczny*, 91 (2015), nr 12, 129-132
- [13] Komarnicki P., Energy storage systems: power grid and energy market use cases. *Archives of Electrical Engineering*. Volume 65, Issue 3 (2016), pp. 495-511
- [14] Monfared N. A., Gharib N., Moqtaderi H., Hejabi M., Amiri M., Torabi F., Mosahebi A., Prediction of state-of-charge effects on lead-acid battery characteristics using neural network parameter modifier. *Journal of Power Sources*, 158 (2006), 932-935
- [15] Antón J. C. A., Nieto P. J. G., Viejo C. B., Vilan J. A., Support Vector Machines Used to Estimate the Battery State of Charge. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 28, nr 12 (2013), 5919-5926
- [16] Michalczyk M., Ufnalski B., Grzesiak L., Fuzzy logic control of a hybrid battery-ultracapacitor energy storage for an urban electric vehicle. *Eight Conference and Exhibition on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER)*, 2013
- [17] Bard A. J., Faulkner L. R., Electrochemical methods: Fundamentals and Applications, Second Edition. *John Wiley & Sons*, (2001)
- [18] Bergveld H. J., Battery Management Systems - Design by Modelling. *University Press Facilities*. (2001), Eindhoven, pp. 55-67
- [19] Smith K. A., Rahn Ch., Wang Ch., Control oriented 1D electrochemical model of lithium-ion battery, *Energy Conversion and Management*, (48) 2007, 2565-2578
- [20] Prada E., Di Domenico D., Creff Y., Bernard J., Sauvant-Moynot V., A coupled 0D electrochemical ageing & electro-thermal Li-ion modeling approach for HEV/PHEV. *IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference*, (2011)
- [21] Rahmoun A., Biechl H., Modelling of Li-ion batteries using equivalent circuit diagrams. *Przegląd Elektrotechniczny*, (88) 2012, nr 7b, pp. 152-156
- [22] Westerhoff U., Kurbach K., Lienesch F., Kurat M., Analysis of Lithium-Ion Battery Models Based on Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Energy Technology*, 4, (2016), 1620-1630
- [23] Ceraolo M., New Dynamical Models of Lead-Acid Batteries, *IEEE Trans. On Power Systems*, 15 (2000), n.4, 1184-1190
- [24] Burzyński D., Kasprzyk L., Modelling and simulation of lead-acid battery pack powering electric vehicle. *E3S Web of Conferences*, 14 (2017), doi: 10.1051/e3sconf/20171401041
- [25] Kasprzyk L., Modelling and analysis of dynamic states of the lead-acid batteries in electric vehicles. *Eksploatacja i Niezawodność - Maintenance and Reliability*. (19) 2017, nr 2, 229-236, <http://dx.doi.org/10.17531/ein.2017.2.10>
- [26] Kasprzyk L., Bednarek K., Burzyński D., Symulacja pracy akumulatorów kwasowo-olowiowych. *Przegląd Elektrotechniczny*, 12 (2016), pp. 61-64
- [27] Vetter J., Novak P., Wagner M. R., Veit C., Möller K.-C., Besenhard J. O., Winter M., Wohlfahrt-Mehrens M., Vogler C., Hammouche A., Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 147 (2005), 269-281
- [28] Jossen A., Fundamentals of battery dynamics. *Journal of Power Sources*, 154 (2005), 530-538
- [29] Huria T., Ceraolo M., Gazzari J., Jackey R., High fidelity electrical model with thermal dependence for characterization and simulation of high power lithium battery cells. *IEEE International, Electric Vehicle Conference (IEVC)*, 2012, doi: 10.1109/IEVC.2012.6183271