



A R I S T O T L E
U N I V E R S I T Y
O F T H E S S A L O N I K I



A R I S T U R T L E
R A C I N G T E A M E L E C T R I C

Battery Analysis

High Voltage System

Ιορδάνης Παναγιωτίδης

2019-2020

Περιεχόμενα

Περίληψη	3
Εισαγωγή	3
Γνωριμία με την μπαταρία	2
Βασικές έννοιες	2
Τύποι Μπαταριών	2
Πλεονεκτήματα και κίνδυνοι των κελιών ιόντων λιθίου	2
Γνωριμία με την μπαταρία	2
Συσκευασία-μορφή κελιών	2
Λειτουργία κελιών ιόντων λιθίου	2
Ενέργεια-Πηγές θερμότητας στα κελιά ιόντων λιθίου	2
Φόρτιση κελιών ιόντων λιθίου	2
Εκφόρτιση κελιών ιόντων λιθίου	2
Αποθήκευση κελιών ιόντων λιθίου	2
Γήρανση κελιών ιόντων λιθίου	2
Μηχανισμοί γήρανσης κελιών ιόντων λιθίου	2
Τρόποι μέτρηση διαφόρων μεγεθών της μπαταρίας	2
Μέτρηση χωρητικότητας	3
Μέτρηση εσωτερική αντίστασης	3
Μέτρηση κατάστασης φόρτισης (SOC)	6
Κεφάλαιο 1	4
Επιλογή μοντέλου	5
Μοντέλο στο Simulink	5
Αλγόριθμος Προσδιορισμού των Παραμέτρων του Μοντέλου	5

Πειράματα	5
Πρώτα Πειράματα-κελί 18650 2.6Ah	6
Πειράματα στις GH Energy 8Ah	6
Εξέταση χωρητικότητας και ενέργειας των κελιών	6
Μοντελοποίηση	6
Πειράματα στις Melasta 7Ah	6
Εξέταση χωρητικότητας και ενέργειας των κελιών	6
Κεφάλαιο 2	4
Type chapter title (level 2)	5
Type chapter title (level 3)	6
Κεφάλαιο 3	4
Πειράματα για την εύρεση της ισοδύναμης ειδικής θερμοχωρητικότητας C_p του κελιού	5
Επιπλέον ενέργειες	5
Πηγές - Παραπομπές	4



ARISTURTLE

Περίληψη

Στόχος της παρούσας αναφοράς είναι η περιγραφή της διαδικασίας και των αποτελεσμάτων της ανάλυσης των κελιών λιθίου πολυμερούς που τροφοδοτούν το μονοθέσιο της ομάδας. Η διαδικασία, πέραν των άλλων, περιελάμβανε την μοντελοποίηση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς των κελιών, η οποία ξεκίνησε με την επιλογή ενός ισοδύναμου ηλεκτρικού μοντέλου που προβλέπει τη συμπεριφορά του κελιού. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν τα απαραίτητα πειράματα εκφόρτισης, τα αποτελέσματα των οποίων εισήχθησαν σε κατάλληλο αλγόριθμο για τον προσδιορισμό των παραμέτρων του ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος. Έτσι, δόθηκε η δυνατότητα προσομοίωσης της απόκρισης της τάσης του κελιού σε διάφορες καταστάσεις εκφόρτισης. Μέσα από αυτή τη διαδικασία εξετάστηκαν, επίσης, η χωρητικότητα και η ενέργεια που μπορούν να προσφέρουν τα κελιά σε διάφορες συνθήκες λειτουργίας, αλλά και η επιρροή τους από το φαινόμενο της γήρανσης.

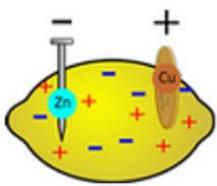
Η εξαγωγή ενός ακριβούς και αξιόπιστου μοντέλου είναι ιδιαίτερα σημαντική. Πρώτα απ' όλα, επιτρέπει την πρόβλεψη της συμπεριφοράς και, άρα, την καλύτερη εκμετάλλευση της ενέργειας του κάθε κελιού. Αυτό, επίσης, δίνει τη δυνατότητα ένταξης του μοντέλου στο συνολικό μοντέλο προσομοίωσης του αυτοκινήτου αυξάνοντας την ακρίβεια του συστήματος. Επιπροσθέτως, έχοντας έναν σωστό και αξιόπιστο τρόπο μοντελοποίησης, καθίστανται εφικτά τόσο η δοκιμή και αξιολόγηση πολλών διαφορετικών υποψήφιων κελιών για επόμενα μονοθέσια, όσο και ο προσδιορισμός του ακριβούς αριθμού και της κατάλληλης συνδεσμολογίας αυτών για να ικανοποιούνται οι απαιτήσεις των διαγωνισμών που παίρνει μέρος η ομάδα.

Επίσης, περιγράφεται η πορεία που ακολουθήθηκε για τη θερμική ανάλυση των κελιών, προκειμένου να είναι η ομάδα σε θέση να προβλέψει τη θερμική συμπεριφορά τους κατά τη διάρκεια της λειτουργίας τους: όταν, δηλαδή, τροφοδοτούν το μονοθέσιο. Αυτό είναι σημαντικό, κυρίως, για λόγους ασφάλειας, καθώς τα κελιά που χρησιμοποιούνται είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα αν αναπτύξουν μεγάλες θερμοκρασίες ή φουσκώσουν.

Εισαγωγή

Γνωριμία με την μπαταρία

Η μπαταρία είναι ένα μέσο αποθήκευσης και παραγωγής ενέργειας. Η ενέργεια αυτή είναι αποτέλεσμα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν μέρος στο εσωτερικό της. Για παράδειγμα, όταν δύο μέταλλα με διαφορετική χημική συγγένεια βρεθούν σε ένα οξύ, τότε αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού μεταξύ τους λόγω μεταφοράς ιόντων και κλείνοντας το κύκλωμα δημιουργείται ροή ηλεκτρονίων, άρα, ηλεκτρικό ρεύμα. Η πιο απλή



ένδειξη αυτού του φαινομένου παρατηρείται αν τοποθετήσουμε σε ένα λεμόνι ένα καρφί από ψευδάργυρο και ένα χάλκινο νόμισμα. Τότε δημιουργείται διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο μετάλλων. Από κατάλληλους πίνακες αναγωγής-οξείδωσης λαμβάνεται ότι το πρότυπο δυναμικό για τον ψευδάργυρο είναι -0.76 V ενώ για το χαλκό είναι $+0.34\text{ V}$ και, έτσι, προκύπτει η τάση του κελιού 1.1 V . Το καρφί και το νόμισμα αποτελούν την άνοδο και την κάθοδο, αντίστοιχα, και το λεμόνι είναι ο ηλεκτρολύτης.

Βασικές Έννοιες

- **Χωρητικότητα (Capacity):** Το ηλεκτρικό φορτίο που μπορεί να αποθηκεύσει και να αποδώσει η μπαταρία. Μετριέται, συνήθως, σε Ah . Με λίγα λόγια, το μέγεθος αυτό δηλώνει με πόσο ρεύμα ιδανικά μπορεί να φορτίζεται ή να εκφορτίζεται η μπαταρία για δεδομένη ώρα. Για παράδειγμα, ένα κελί με χωρητικότητα 4 Ah ιδανικά έχει τη δυνατότητα να εκφορτίζεται με 4 A για 1 h , με 2 A για 2 h , με 8 A για 0.5 h κ.ο.κ. Επίσης, δείχνει και τη δυνατότητα του κελιού να παρέχει ενέργεια.
- **C-Rate:** Το C-Rate εκφράζει το ρυθμό με τον οποίον φορτίζεται ή εκφορτίζεται η μπαταρία, άρα, ηλεκτρικό ρεύμα. Χρησιμοποιείται αντί του ρεύματος για να δηλώσει τη συσχέτιση του ρυθμού αυτού με τη χωρητικότητα του κελιού. Δηλαδή, όταν λέμε ότι ένα κελί με χωρητικότητα 4 Ah φορτίζει με 1 C εννοούμε 4 A , αν φορτίζει με 2 C εννοούμε 8 A , με 0.5 C 2 A κ.ο.κ.
- **Τάση ανοικτού κυκλώματος (Open circuit voltage, Voc):** Η τάση που μετράμε στα άκρα του κελιού όταν δεν είναι συνδεδεμένο κάποιο φορτίο σε αυτό. Η τάση αυτή εξαρτάται άμεσα από την κατάσταση φόρτισης της μπαταρίας.
- **Μέγιστη τάση (Maximum voltage):** Η μεγαλύτερη τιμή της τάσης που επιτρέπεται να φτάσει η μπαταρία κατά την φόρτιση.
- **Ελάχιστη τάση (Minimum voltage):** Η ελάχιστη τιμή της τάσης που επιτρέπεται να φτάσει η μπαταρία κατά την εκφόρτιση.
- **Τάση αποθήκευσης:** Η τιμή της τάσης που προτείνεται να έχει η μπαταρία για την αποθήκευση της για μεγάλα χρονικά διαστήματα.
- **Ονομαστική τάση (Nominal voltage):** Η ονομαστική τάση προσφέρεται από τους κατασκευαστές, συνήθως, ως το ενδιάμεσο επίπεδο τάσης κατά την εκφόρτιση του κελιού από την μέγιστη έως την ελάχιστη τάση με 0.5 C . Είναι μία τιμή που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πρόχειρους και γρήγορους υπολογισμούς της ενέργειας που μπορεί να δώσει το κελί.

- Τάση μπαταρίας (Battery voltage): Είναι η τάση εξόδου στα άκρα της, όταν διαρρέεται ρεύμα μέσα από αυτήν. Η τάση αυτή προκύπτει από την εξίσωση $V_{bat} = V_{oc} - I \cdot R_{int} - \eta$. Δηλαδή, προκύπτει από την τάση ανοιχτού κυκλώματος αφαιρώντας την πτώση τάσης στην εσωτερική αντίσταση και τάσεις λόγω φαινομένων πόλωσης στο εσωτερικό του κελιού.
- Ενέργεια: Η ενέργεια της μπαταρίας υπολογίζεται, πρόχειρα, πολλαπλασιάζοντας την χωρητικότητα της μπαταρίας με την ονομαστική τάση της και μετριέται, συνήθως, σε Wh ($V \cdot Ah$).
- Ειδική ενέργεια (Specific energy): Η ανά κιλό ενέργεια του κελιού ($\frac{Wh}{kg}$).
- Πυκνότητα ενέργειας (Energy Density): Η ανά όγκο ενέργεια του κελιού ($\frac{Wh}{lt}$).
- Ειδική ισχύς (Specific power): Η ανά κιλό ισχύ που μπορεί να δώσει το κελί ($\frac{W}{kg}$).
- Εσωτερική αντίσταση (Internal Resistance): Η αντίσταση μέσα στη μπαταρία. Η εσωτερική αντίσταση δείχνει τη ικανότητα του κελιού να παρέχει ρεύμα· δηλώνει, με άλλα λόγια, την δυνατότητα παροχής ισχύος της μπαταρίας. Εξαρτάται αντιστρόφως ανάλογα από την θερμοκρασία και αλλάζει, επίσης, με την μεταβολή του επιπέδου φόρτισης.
- Αυτό-εκφόρτιση (Self-discharge): Κατά την αποθήκευση του κελιού για μεγάλα χρονικά διαστήματα παρατηρείται μείωση της κατάστασης φόρτισης του. Αυτό οφείλεται σε εσωτερικές χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στο κελί.
- Κύκλος ζωής (Cycle life): Ο πιο εύκολος τρόπος να αντιληφθούμε την έννοια ενός κύκλου ζωής είναι η πλήρης φόρτιση και μετά η πλήρης εκφόρτιση ενός κελιού (100% βάθος φόρτισης και εκφόρτισης). Ωστόσο, επειδή κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει σχεδόν ποτέ υπάρχουν διάφορες εκδοχές για το πώς ορίζεται ένα κύκλος με την επικρατέστερη να αποτελείται από 80% βάθος φόρτισης και εκφόρτισης.
- Κατάσταση φόρτισης (State-of-Charge, SOC): Δείχνει πόσο φορτισμένη είναι η μπαταρία. Ισούται με τον λόγο της εναπομένουσας χωρητικότητας προς τη συνολική χωρητικότητα της.
- Κατάσταση υγείας (State-of-Health): Τρεις είναι οι κύριοι παράγοντες που δηλώνουν την κατάσταση υγείας της μπαταρίας: η χωρητικότητα της σε σχέση με αυτήν στην αρχή της ζωής της (συνήθως την πετάμε στο 80% της αρχικής χωρητικότητας), η εσωτερική της αντίσταση σε σχέση με την αρχική και η αυτό-εκφόρτιση της.

Τύποι Μπαταριών

Γενικότερα υπάρχουν δύο κατηγορίες μπαταριών: οι μη-επαναφορτιζόμενες (primary) και οι επαναφορτιζόμενες (secondary). Οι μη-επαναφορτιζόμενες μπαταρίες διακρίνονται για την υψηλή ειδική τους ενέργεια, τους μεγάλους χρόνους αποθήκευσης, την διαθεσιμότητα, συνεχώς, σε ενέργεια και τη φιλικότητα τους στο περιβάλλον. Την πολύ υψηλή ειδική τους ενέργεια, ωστόσο, δεν μπορούμε να την εκμεταλλευτούμε όταν πρέπει να τις εκφορτίσουμε με μεγάλα ρεύματα (π.χ. 1C), λόγω της μεγάλης εσωτερικής τους αντίστασης. Η αντίσταση αυτή, λόγω του μεγάλου ρεύματος προκαλεί κατάρρευση της τάσης εξόδου της μπαταρίας. Αυτό σημαίνει ότι παρόλο που έχουν τη δυνατότητα να αποθηκεύουν μεγάλη ενέργεια, δεν μπορούν να αποδώσουν μεγάλη ισχύ.

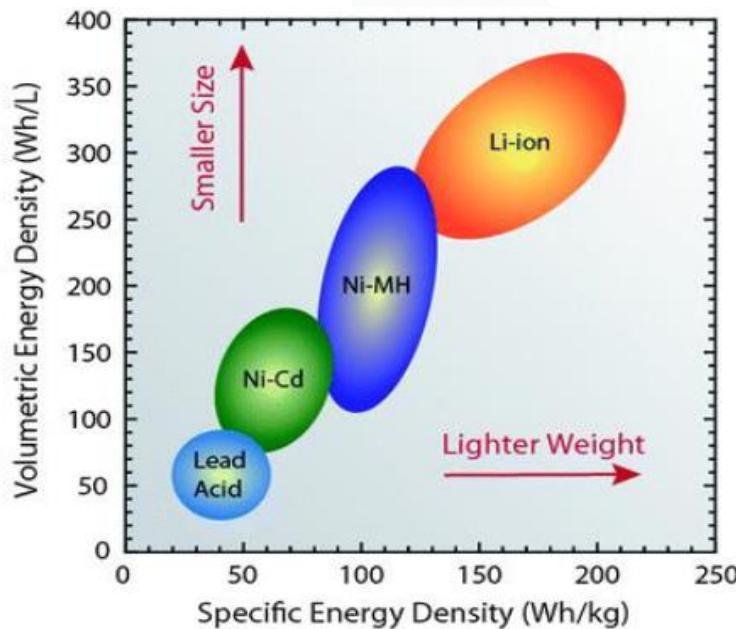
Οι κυριότεροι τύποι επαναφορτιζόμενων μπαταριών είναι οι εξής: μόλυβδου οξέος (lead acid), νικελίου καδμίου (NiCd), νικελίου μετάλλου υδριδίου (NiMH) και ιόντων λιθίου (Li-ion). Οι μόλυβδου οξέος είναι ιδιαίτερα στιβαρές, ανθεκτικές στην κακοποίηση και οικονομικές, ωστόσο έχουν πολύ μικρή ειδική ενέργεια και διάρκεια ζωής και απαιτούν πολύωρη φόρτιση. Επίσης, ο μόλυβδος είναι τοξικός ως απόβλητο. Από την άλλη, οι NiCd έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής, είναι ασφαλείς και είναι ιδιαίτερα ανθεκτικές σε μεγάλα ρεύματα φόρτισης και εκφόρτισης και σε διάφορες θερμοκρασίες. Παρόλα αυτά, έχουν μικρή ειδική ενέργεια και το κάδμιο είναι ιδιαίτερα τοξικό. Για την αντικατάσταση των μπαταριών αυτών χρησιμοποιούνται οι NiMH, οι οποίες είναι λιγότερο επιβλαβείς για το περιβάλλον και έχουν μεγαλύτερη ειδική ενέργεια.

Τέλος, οι μπαταρίες ιόντων λιθίου δηλώνουν μια οικογένεια μπαταριών των οποίων κύριο συστατικό είναι το λίθιο. Υπάρχουν διάφορες χημείες κελιών ιόντων λιθίου, ανάλογα με τα οξείδια μετάλλων στα οποία βρίσκεται το λίθιο, κυριότερες από τις οποίες είναι οι λιθίου κοβαλτίου (Li-cobalt oxide, LCO), λιθίου μαγκανιού (Li-manganese oxide, LMO), λιθίου νικελίου μαγκανιού κοβαλτίου (Li-nickel manganese cobalt oxide, NMC), λιθίου σιδήρου φωσφορικού άλατος (Li-iron phosphate, LFP), λιθίου νικελίου κοβαλτίου αλουμινίου (Li-nickel cobalt aluminum, NCA) και λιθίου τιτανίου (Li-titanate, LTO). Οι LFP και LTO έχουν μικρότερη τάση και λιγότερη ειδική ενέργεια από τις υπόλοιπες, ωστόσο έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και είναι πιο ασφαλείς.

Πλεονεκτήματα και κίνδυνοι των κελιών ιόντων λιθίου

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου διακρίνονται για την υψηλή τους τάση, λόγω του πρότυπου δυναμικού οξειδοαναγωγής του λιθίου (3.04 V), και, έτσι, επιτρέπουν τη χρησιμοποίηση λιγότερων κελιών για το επιθυμητό επίπεδο τάσης. Διαθέτουν, επίσης, μεγάλες τιμές ειδικής ενέργειας και πυκνότητας ενέργειας, μικρό μέγεθος και μεγάλη διάρκεια ζωής. Επιπλέον, έχουν μικρή εσωτερική αντίσταση και δίνουν τη δυνατότητα φόρτισης και εκφόρτισης με μεγάλα ρεύματα (μεγάλη ειδική ισχύς). Τέλος, λειτουργούν σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Μάλιστα, οι λιθίου πολυμερούς λόγω του ότι ο ηλεκτρολύτης τους είναι σε μορφή γέλης και όχι υγρός, επιτρέπουν ακόμα ελαφρύτερη και μικρότερη συσκευασία.

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η ειδική ενέργεια και η πυκνότητα ενέργειας των διάφορων τύπων επαναφορτιζόμενων μπαταριών.



Το τίμημα σε όλα αυτά είναι η απαίτηση πολύπλοκου κυκλώματος για τη συνεχή παρακολούθηση της τάσης των κελιών, του ρεύματος φόρτισης-εκφόρτισης και της θερμοκρασίας στην οποία λειτουργούν (Battery Management System, BMS). Αυτό συμβαίνει διότι είναι πολύ σημαντικό να κρατάμε το κάθε κελί στα όρια τάσης που ορίζει ο κατασκευαστής και να μην το φορτίζουμε-εκφορτίζουμε με μεγάλους ρυθμούς και σε θερμοκρασίες έξω από τα όρια που αναγράφονται στο εκάστοτε φυλλάδιο. Σε αντίθετη περίπτωση, η μπαταρία στρεσάρεται, δηλαδή γηραίνεται πρόωρα, και μπορεί να οδηγηθεί και στο φαινόμενο ανάφλεξης γνωστό και ως “thermal runway”.

Το φαινόμενο αυτό προκαλείται σε περιπτώσεις βραχυκυκλώματος της μπαταρίας, σε συνθήκες έντονης υπερφόρτισης ή και θερμοκρασίας άνω των 130 °C. Στις συνθήκες αυτές πραγματοποιούνται βίαιες χημικές αντιδράσεις στο εσωτερικό του κελιού έως ότου αυτό αναφλεχθεί. Οι αντιδράσεις αυτές, από τη στιγμή που θα ξεκινήσουν, αναπτύσσονται ανεξέλεγκτα και δεν μπορεί να γίνει τίποτα για να περιοριστούν. Στο σημείο εκείνο απλά πρέπει να απομακρυνθούμε και να αφήσουμε την μπαταρία να καεί μέχρι τέλους.

Συσκευασία-μορφή κελιών

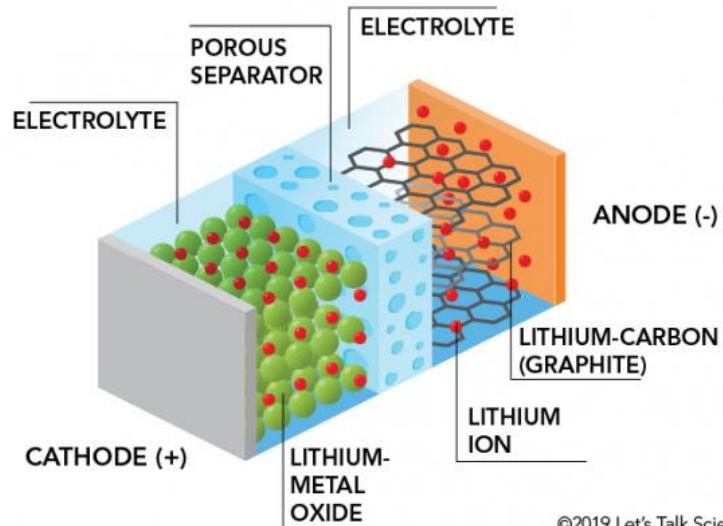
Οι μπαταρίες συναντώνται, κυρίως, σε κυλινδρική μορφή, σε μορφή κουμπιών, σε πρισματική και σε μορφή σακούλας (pouch). Τα κυλινδρικά κελιά είναι τα πιο διαδεδομένα και συναντώνται σε διάφορα μεγέθη, το διασημότερο από τα οποία είναι το 18650 (διάμετρος 18mm, μήκος 65mm, εικόνα δεξιά). Κύρια πλεονεκτήματα αυτών των κελιών είναι το μικρό κόστος, η ευκολία στην κατασκευή, η μηχανική αντοχή τους και οι μεγάλες τιμές ειδική ενέργειας και πυκνότητας ενέργειας σε σύγκριση με τα υπόλοιπα είδη. Ωστόσο, παρουσιάζουν μεγάλες τιμές εσωτερικής αντίστασης, άρα μικρότερες δυνατότητες φορτίου. Για να χρησιμοποιηθούν, για παράδειγμα σε ένα αυτοκίνητο με συγκεκριμένες απαιτήσεις φόρτισης θα πρέπει να τοποθετήσουμε πολλές σε παράλληλη συνδεσμολογία. Τέλος, λόγω του σχήματος τους δεν επιτυγχάνεται καλή αξιοποίηση του χώρου στον οποίον τοποθετούνται, κάτι το οποίο, βέβαια, μπορούμε να εκμεταλλευτούμε για την ψύξη τους.

 Τα κελιά σε μορφή κουμπιών δεν χρησιμοποιούνται σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες και διογκώνονται σε μεγάλα ρεύματα. Τα πρισματικά κελιά συναντώνται σε διάφορα μεγέθη και χωρητικότητες και αξιοποιούν καλύτερα τον χώρο σε σχέση με τις κυλινδρικές. Τέλος, τα κελιά σε μορφή σακούλας (εικόνα αριστερά) είναι ευρέως χρησιμοποιούμενα και, κατά κύριο λόγο, είναι λιθίου πολυμερούς. Έχουν μικρό μέγεθος και όγκο και, άρα, μεγάλες τιμές ειδικής ενέργειας και πυκνότητας ενέργειας (μικρότερες από κυλινδρικές).

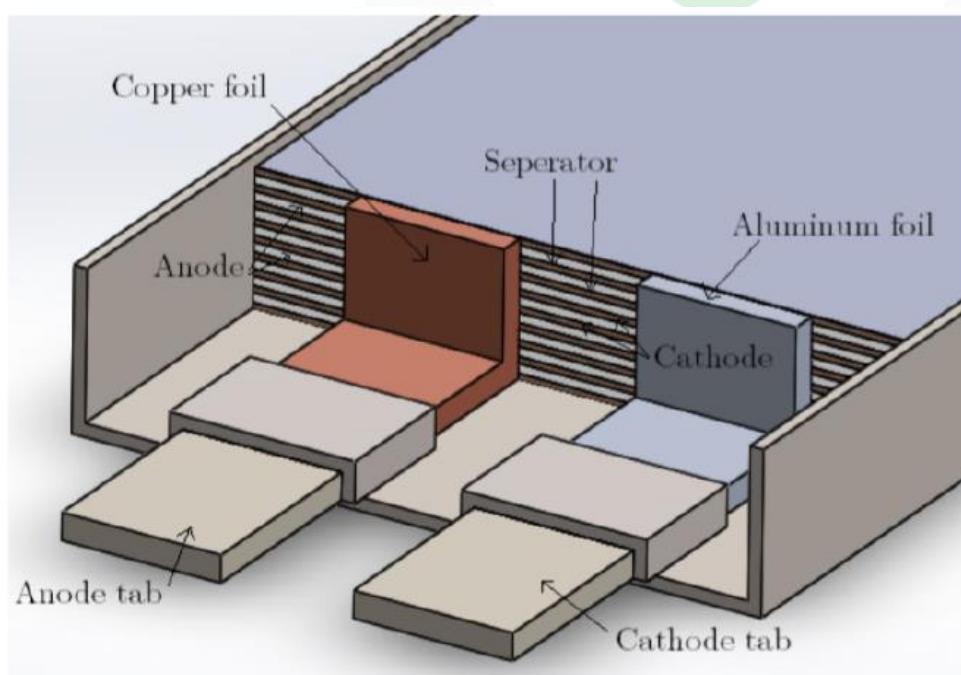
Λειτουργία κελιών ιόντων λιθίου

Το κάθε κελί ιόντων λιθίου συγκροτείται από τέσσερα στοιχεία· την κάθοδο (θετικό ηλεκτρόδιο), την άνοδο (αρνητικό ηλεκτρόδιο), τον ηλεκτρολύτη και τον διαχωριστή. Η κάθοδος αποτελείται από οξείδια λιθίου και άλλων μετάλλων, τα οποία επικαλύπτονται γύρω από ένα ηλεκτρόδιο αλουμινίου που επιτρέπει την μεταφορά των ηλεκτρονίων. Η άνοδος με τη σειρά της αποτελείται από γραφίτη τοποθετημένο γύρω από ένα ηλεκτρόδιο χαλκού, επίσης για τη διέλευση των ηλεκτρονίων (εξαίρεση αποτελούν τα κελιά λιθίου τιτανίου στα οποία η άνοδος αποτελείται από τιτανικό λίθιο). Τέλος, τα ηλεκτρόδια αυτά εμποτίζονται σε υγρό ηλεκτρολύτη για τα κελιά ιόντων λιθίου ή σε ηλεκτρολύτη σε μορφή γέλης για τα κελιά λιθίου πολυμερούς και χωρίζονται μηχανικά με τον διαχωριστή. Ο ηλεκτρολύτης και ο διαχωριστής επιτρέπουν τη μεταφορά ιόντων μεταξύ της ανόδου και της καθόδου, αλλά όχι των ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα να προστατεύεται το κελί από βραχυκύλωμα. Συνήθως, κάθε κελί αποτελείται από πολλές στρώσεις ανόδων καθόδων χωρισμένες μεταξύ τους με αντίστοιχα στρώματα διαχωριστή και εμποτισμένα όλα μαζί σε ηλεκτρολύτη (Εικόνα pouch κελί).

PARTS OF A LITHIUM-ION BATTERY



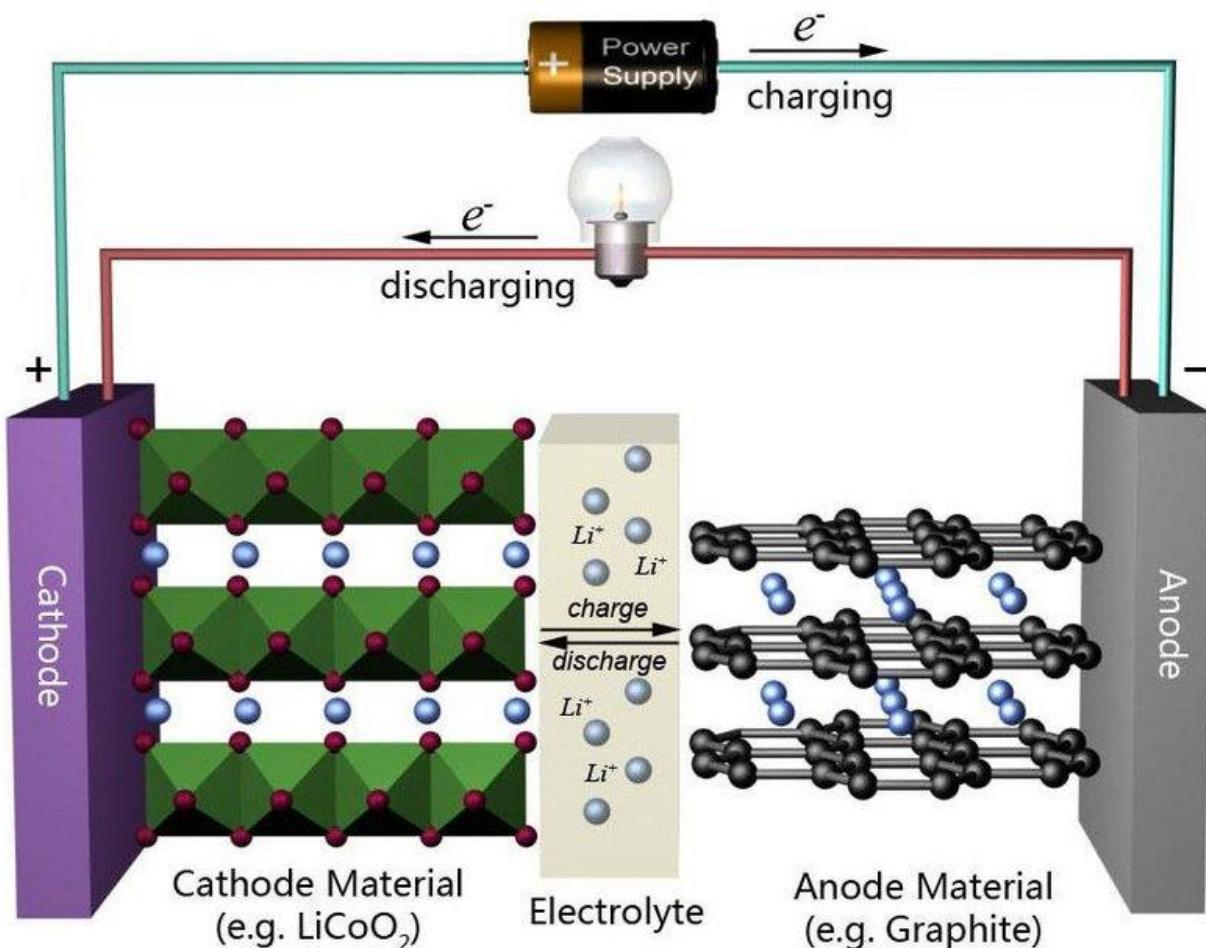
©2019 Let's Talk Science



Το ενεργό υλικό της καθόδου είναι αυτό το οποίο ευθύνεται, κατά κύριο λόγο, για τη δημιουργία μεγάλης τάσης στα άκρα της μπαταρίας. Το λίθιο, συγκεκριμένα, είναι ιδιαίτερα δραστικό (δρα ακόμα και με το νερό) λόγω του μοναδικού

ηλεκτρονίου στην εξωτερική του στοιβάδα, το οποίο έχει την τάση να το αποβάλλει. Γι' αυτό τοποθετείται σε μορφή οξειδίων για μεγαλύτερη σταθερότητα. Ο γραφίτης, από την άλλη, έχει, κυρίως, το ρόλο της αποθήκευσης των ιόντων λιθίου και των ελεύθερων ηλεκτρονίων ξεχωριστά. Από την ποσότητα λιθίου και γραφίτη στο κελί εξαρτάται η χωρητικότητα του.

Πιο συγκεκριμένα, κατά τη φόρτιση της μπαταρίας το '+' της πηγής έλκει τα ελεύθερα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας των ατόμων λιθίου, μέσω του συλλέκτη ρεύματος της καθόδου και τα τοποθετεί στην άνοδο (η κάθοδος οξειδώνεται και η άνοδος ανάγεται). Αυτά, με τη σειρά τους, έλκουν τα ιόντα λιθίου που δημιουργήθηκαν, τα οποία διέρχονται μέσα από τον ηλεκτρολύτη και τον διαχωριστή στην άνοδο και αποθηκεύονται στον γραφίτη. Μόλις συνδεθεί φορτίο στα άκρα της μπαταρίας, τα ηλεκτρόνια και τα ιόντα λιθίου ακολουθούν την αντίθετη κατεύθυνση και παίρνουν πάλι τη θέση τους στο κρυσταλλικό πλέγμα του οξειδίου (η κάθοδος ανάγεται και η άνοδος οξειδώνεται).



Ενέργεια-Πηγές Θερμότητας στα κελιά ιόντων λιθίου

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, κατά τη φόρτιση και την εκφόρτιση της μπαταρίας πραγματοποιούνται στα ηλεκτρόδια ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Ας πάρουμε για παράδειγμα ένα κελί λιθίου κοβαλτίου που χρησιμοποιείται στο μονοθέσιο. Οι αντιδράσεις αυτές είναι οι εξής (προς τα δεξιά για εκφόρτιση και προς τα αριστερά για φόρτιση):

- Στο θετικό ηλεκτρόδιο: $CoO_2 + Li^+ + e^- \rightleftharpoons LiCoO_2$

- Στο αρνητικό ηλεκτρόδιο: $LiC_6 \rightleftharpoons C_6 + Li^+ + e^-$
- Συνολική αντίδραση: $LiC_6 + CoO_2 \rightleftharpoons C_6 + LiCoO_2$

Κατά την εκφόρτιση η ενέργεια που παράγεται προκύπτει από την διαφορά ενθαλπίας των αντιδρώντων και των προϊόντων των αντιδράσεων. Ωστόσο, ένα μέρος της ενέργειας αυτής δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί και οφείλεται στην μεταβολή της εντροπίας του συστήματος. Η διαθέσιμη ενέργεια, λοιπόν, σε μία μπαταρία δίνεται από τη μεταβολή της ενέργειας κατά Gibbs ως

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -n \cdot F \cdot E$$

όπου G η ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs, H η ενθαλπία, T η θερμοκρασία και S η εντροπία, n ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά mole προϊόντος (ισούται με ένα στις μπαταρίες ιόντων λιθίου), F η σταθερά του Faraday και E το δυναμικό των ηλεκτροδίων.

Σύμφωνα με την εξίσωση του Nernst,

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln Q_r$$

όπου E^0 το δυναμικό των ηλεκτροδίων στις πρότυπες συνθήκες, R η σταθερά των αερίων και Q_r το πηλίκο της αντίδρασης. Βλέπουμε ότι η τάση εξαρτάται με αντίθετη φορά από τη θερμοκρασία, δηλαδή αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μείωση της τάσης.

Γίνεται φανερό με τις παραπάνω εξισώσεις ότι σε κατάσταση ηρεμίας, στην οποία δεν συμβαίνουν αντιδράσεις, το ΔH είναι μηδέν και, άρα,

$$\Delta S = n \cdot F \cdot \frac{dE}{dT}$$

Μεταβάλλοντας, λοιπόν, τη θερμοκρασία και μετρώντας την τάση ανοιχτού κυκλώματος για διάφορα SOC μπορούμε να μετρήσουμε την καμπύλη της μεταβολής της εντροπίας σε $\frac{J}{mol \cdot K}$ ως προς την κατάσταση φόρτισης.

Γιατί, όμως, μας ενδιαφέρει η μεταβολή της εντροπίας; Κατά τη διάρκεια φόρτισης ή εκφόρτισης της μπαταρίας οι πηγές θερμότητας μέσα της οφείλονται, κυρίως, στις απώλειες joule πάνω στις εσωτερικές αντιστάσεις της και στη θερμότητα λόγω μεταβολής της εντροπίας και δίνονται από τον τύπο

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{irrev} + \dot{Q}_{rev} = I \cdot (V_{oc} - V_{bat}) - I \cdot T \cdot \frac{\Delta S}{F} = I^2 \cdot R - I \cdot T \cdot \frac{\Delta S}{F}$$

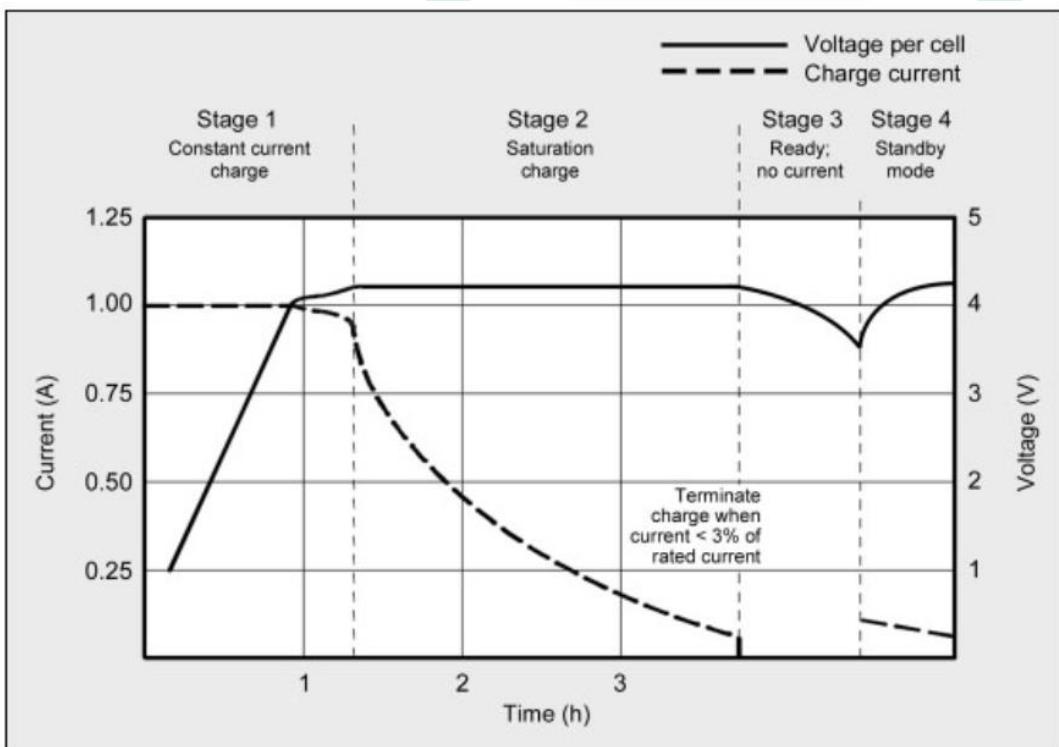
Οι απώλειες λόγω των εσωτερικών αντιστάσεων στο κελί είναι πάντοτε θετικές, δηλαδή, η θερμότητα που προκαλούν θερμαίνει την μπαταρία· γι' αυτό και χαρακτηρίζονται ως μη αντιστρεπτές. Αντίθετα, οι απώλειες λόγω μεταβολής της εντροπίας είναι αντιστρεπτές γιατί ανάλογα με το πρόσημο του ρεύματος (φόρτιση ή εκφόρτιση) αλλάζουν φορά, οπότε στη μεν περίπτωση θερμαίνουν, ενώ στη δε ψύχουν. Στο αν θα έχουμε ψύξη ή θέρμανση παίζει ρόλο και το πρόσημο της ΔS , διότι σε ορισμένες τιμές του SOC αλλάζει. Γενικά ισχύει ο παρακάτω πίνακας [3].

	$\Delta S > 0$	$\Delta S < 0$
Positive current (discharging)	Cooling	Heating
Negative current (charging)	Heating	Cooling



Φόρτιση κελιών ιόντων λιθίου

Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου φορτίζονται με τη μέθοδο σταθερού ρεύματος-σταθερής τάσης (CC-CV). Η διαδικασία φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Stage 1
Voltage rises at constant current

Stage 2
Voltage peaks, current decreases

Stage 3
Charge terminates

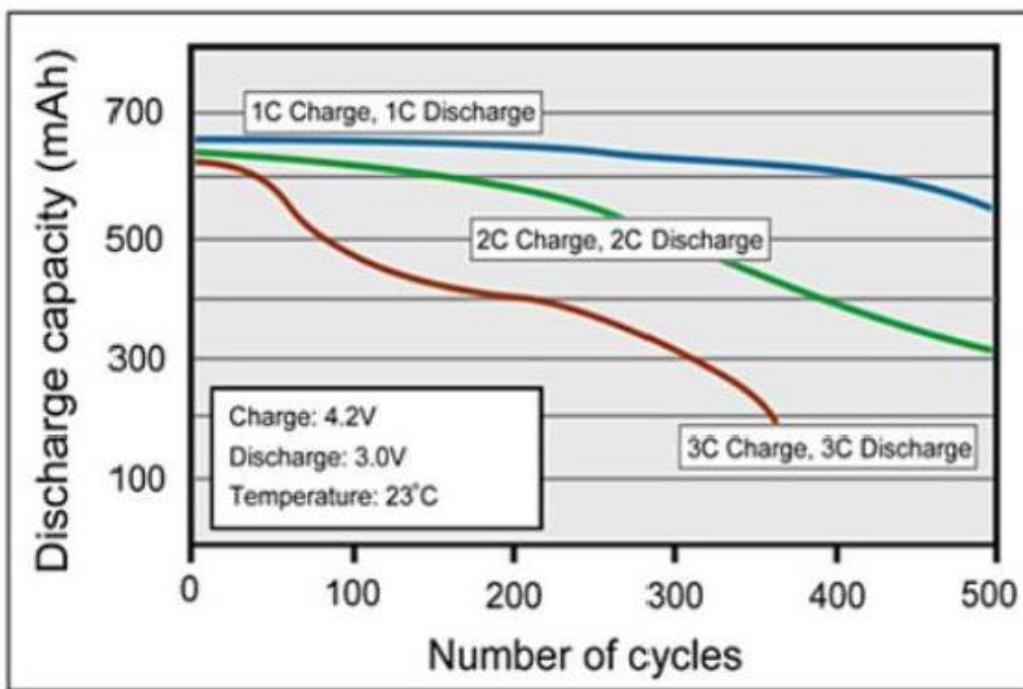
Stage 4
Occasional topping charge

Στο πρώτο στάδιο εφαρμόζεται ένα σταθερό ρεύμα φόρτισης στην μπαταρία έως ότου η τάση στα άκρα της να γίνει ίση με την μέγιστη επιτρεπτή τάση (τυπικά 4.20 V). Στο σημείο αυτό η μπαταρία μπαίνει στην περιοχή κορεσμού και η κατάσταση φόρτισης της είναι 70-80%. Παρόλο που στα άκρα της μετριέται τάση 4.20 V, στην πραγματικότητα μέσα της η τάση είναι μικρότερη (δες ορισμό τάσης μπαταρίας). Έτσι, στο επόμενο στάδιο αρχίζει το ρεύμα να μειώνεται, άρα να μειώνεται και η πτώση τάσης, διατηρώντας, όμως, σταθερή την τάση στα 4.20 V. Συνήθως, η φόρτιση σταματά μόλις το ρεύμα φτάσει το 3-5% του 1C της μπαταρίας. Μόλις τελειώσει η φόρτιση και μηδενιστεί το ρεύμα η τάση της μπαταρίας θα πέφτει σταδιακά, λόγω της εναπομένουσας μικρής πτώσης τάσης (στην πραγματικότητα η τάση δεν πέφτει τόσο πολύ όσο στο διάγραμμα). Το ποσοστό της πτώσης εξαρτάται και από την εσωτερική αντίσταση της μπαταρίας αλλά και από

το ρεύμα στο οποίο τερματίζει η διαδικασία. Τέλος, το στάδιο 4 είναι προαιρετικό και αποτελείται από την τροφοδότηση με ένα επιπλέον μικρό ρεύμα για την επιπλέον φόρτιση της μπαταρίας.

Αυξάνοντας το ρεύμα φόρτισης θα φτάσουμε πιο γρήγορα στη μέγιστη τάση και, άρα, σε φόρτιση κοντά στο 70%. Γίνεται εύκολα αντιληπτό, όμως, ότι λόγω της μεγάλης πτώσης τάσης θα χρειαστεί πολύ περισσότερος χρόνος στην περιοχή σταθερής τάσης προκειμένου να φτάσει το ρεύμα την τιμή λήξης της διαδικασίας. Αντίστοιχο φαινόμενο συμβαίνει και όταν η μπαταρία έχει μεγάλη εσωτερική αντίσταση. Επομένως, καταλαβαίνουμε ότι οι γερασμένες μπαταρίες παίρνουν πολύ ώρα να φορτίσουν, παρόλο που έχουν μικρότερη διαθέσιμη χωρητικότητα σε σχέση με όταν είναι καινούριες.

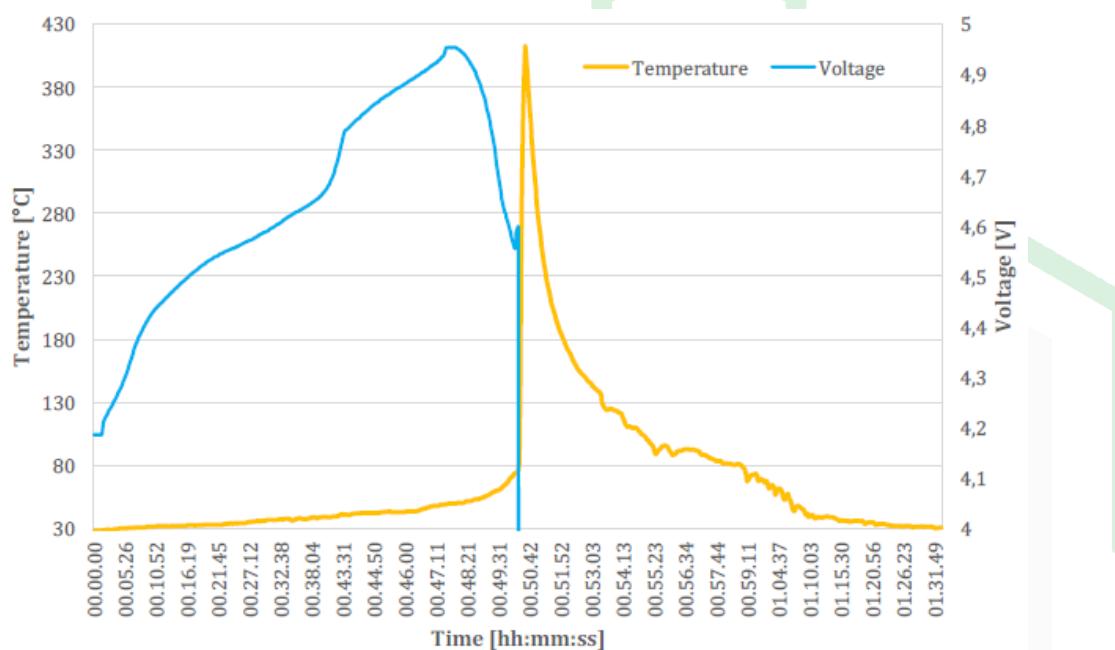
Η προτεινόμενη τιμή ρεύματος φόρτισης για τις περισσότερες (cobalt-blended) μπαταρίες λιθίου είναι 0.5-1C. Γιατί, όμως, δεν πρέπει να φορτίζουμε συνεχώς με μεγάλα ρεύματα; Όταν ξεπερνάμε τον ρυθμό με τον οποίον τα ιόντα λιθίου μπορούν να εναποθέτονται στον γραφίτη στο αρνητικό ηλεκτρόδιο, δημιουργείται επιμετάλλωση λιθίου στο σημείο εκείνο, αχρηστεύοντας έτσι μόνιμα τα συγκεκριμένα ιόντα (μείωση χωρητικότητας). Η επιμετάλλωση αυτή μπορεί να πάρει διάφορες μορφές, από πλάκα μέχρι δενδρίτες, οι οποίοι είναι ιδιαίτερα επικίνδυνοι. Καθώς αναπτύσσονται συνεχώς μπορούν να φτάσουν μέχρι το θετικό ηλεκτρόδιο και να προκαλέσουν εσωτερικό βραχυκύκλωμα, άρα ανάφλεξη του κελιού. Εξαίρεση σε αυτά αποτελούν τα κελιά τιτανικού λιθίου, τα οποία μπορούν να φορτίζονται με μεγάλους ρυθμούς χωρίς να στρεσάρονται. Ενδεικτικά φαίνεται παρακάτω η μεταβολή της διαθέσιμης χωρητικότητας με τους κύκλους για διάφορα ρεύματα φόρτισης και εκφόρτισης.



Ένας ακόμα πολύ σημαντικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν κατά την φόρτιση είναι η θερμοκρασία. Φορτίζοντας την μπαταρία μέσα στα επιτρεπτά όρια θερμοκρασίας που δίνει ο κατασκευαστής, δεν σημαίνει ότι η μπαταρία δεν καταπονείται και δεν στρεσάρεται. Πιο συγκεκριμένα, σε χαμηλές θερμοκρασίες και, μάλιστα, κάτω από 5 °C το ρεύμα πρέπει να μειώνεται μέχρι και να μηδενίζεται λόγω των μειωμένων ρυθμών διάχυσης στην άνοδο. Σε θερμοκρασίες κάτω από το μηδέν παρατηρείται επιμετάλλωση λιθίου στο αρνητικό ηλεκτρόδιο, όπως και στα υψηλά ρεύματα, η οποία οδηγεί σε μείωση της χωρητικότητας της μπαταρίας, ακόμα και σε βραχυκύκλωμα. Από την άλλη, σε

υψηλές θερμοκρασίες, παρατηρείται καλύτερη λειτουργία της μπαταρίας λόγω της μείωσης της εσωτερικής αντίστασης, ωστόσο, η συνεχής έκθεση σε αυτές μειώνει τη διάρκεια ζωής της. Η έντονη θέρμανση μπορεί να οδηγήσει τις κυλινδρικές μπαταρίες σε έκκληση αερίων και αυτές σε μορφή σακούλας σε διόγκωση.

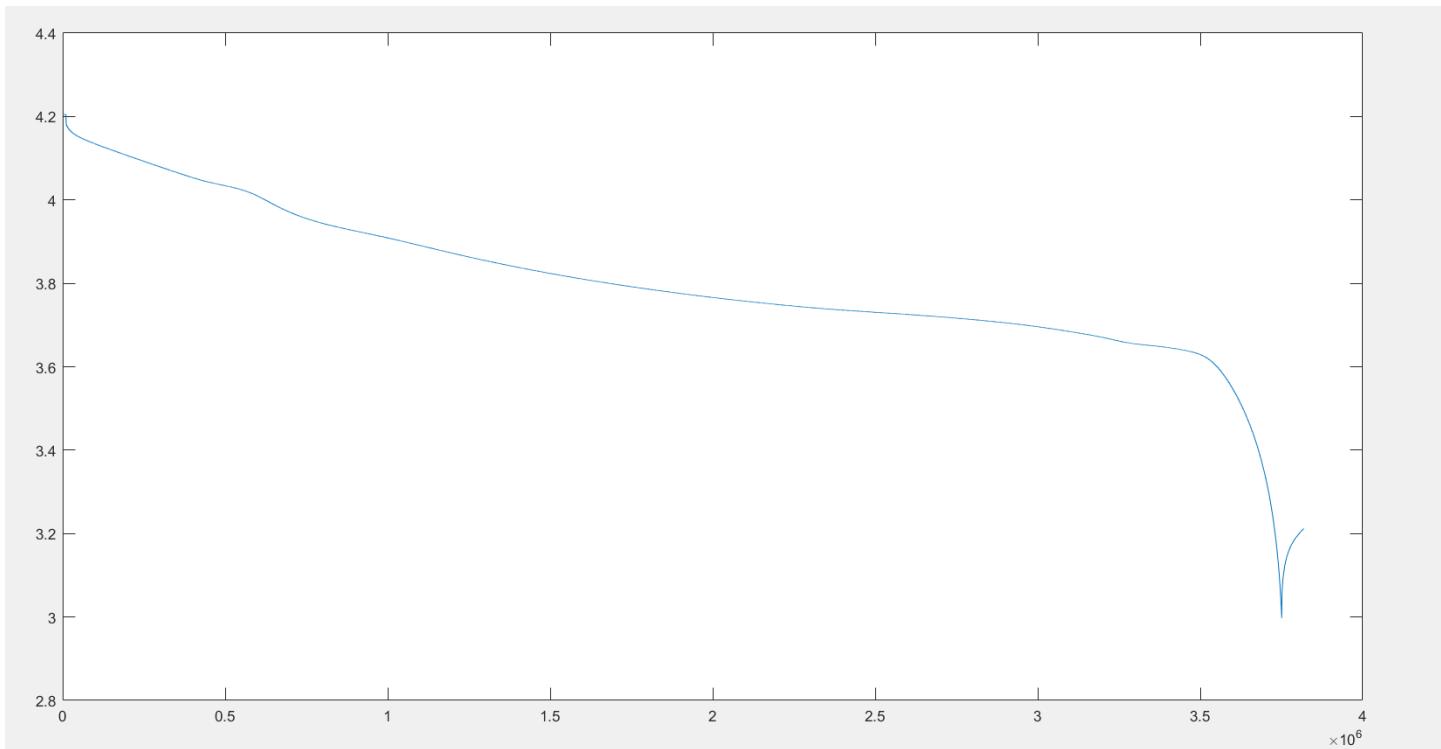
Όπως έχει αναφερθεί πιο πάνω είναι ιδιαίτερα κρίσιμο να μην υπερφορτίζουμε την μπαταρία πάνω από τη μέγιστη τάση που ορίζει ο κατασκευαστής. Συνεχής φόρτιση πάνω από 4.30 V οδηγεί σε επιμετάλλωση λιθίου στην άνοδο, η κάθοδος γίνεται ασταθής και αυξάνεται πολύ η πίεση μέσα στο κελί, μέχρι την ανάφλεξη του. Παρακάτω φαίνεται η τάση και η θερμοκρασία σε μια διαδικασία υπερφόρτισης μίας Melasta μπαταρίας [3].



Στο σημείο που παρατηρείται η βύθιση της τάσης στο μηδέν και η ραγδαία αύξηση της θερμοκρασίας, το κελί έχει αναφλεχθεί.

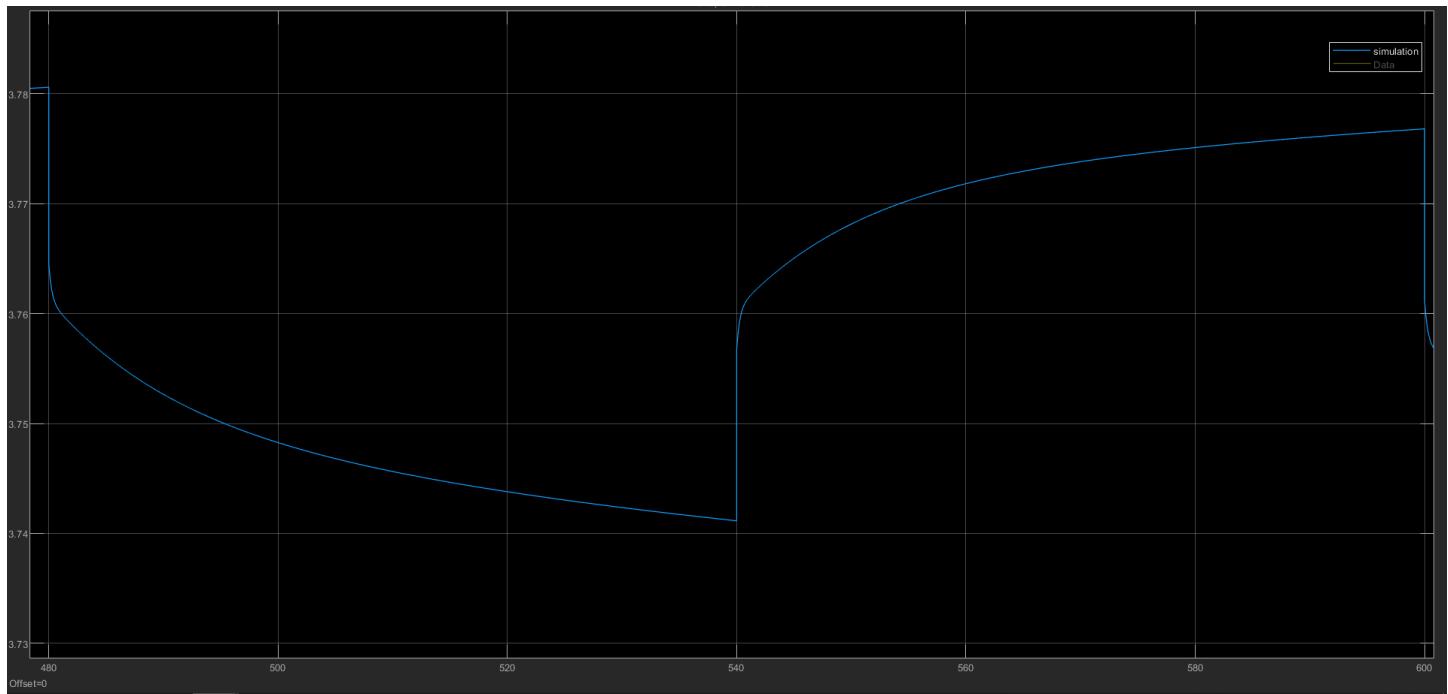
Εκφόρτιση κελιών ιόντων λιθίου

Η ηλεκτροχημική μπαταρία έχει το πλεονέκτημα ότι κρατάει υψηλή την τάση της σχεδόν σε όλη τη διάρκεια της εκφόρτισης και στο τέλος έχει μια μεγάλη βύθιση. Λόγω της υψηλής αυτής τάσης το κελί έχει τη δυνατότητα να παρέχει μεγάλη ενέργεια και ισχύ. Η εκφόρτιση μίας μπαταρίας με σταθερό ρεύμα 1 C φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα. Στον γ άξονα είναι η τάση (V) και στον x άξονα ο χρόνος (msec).



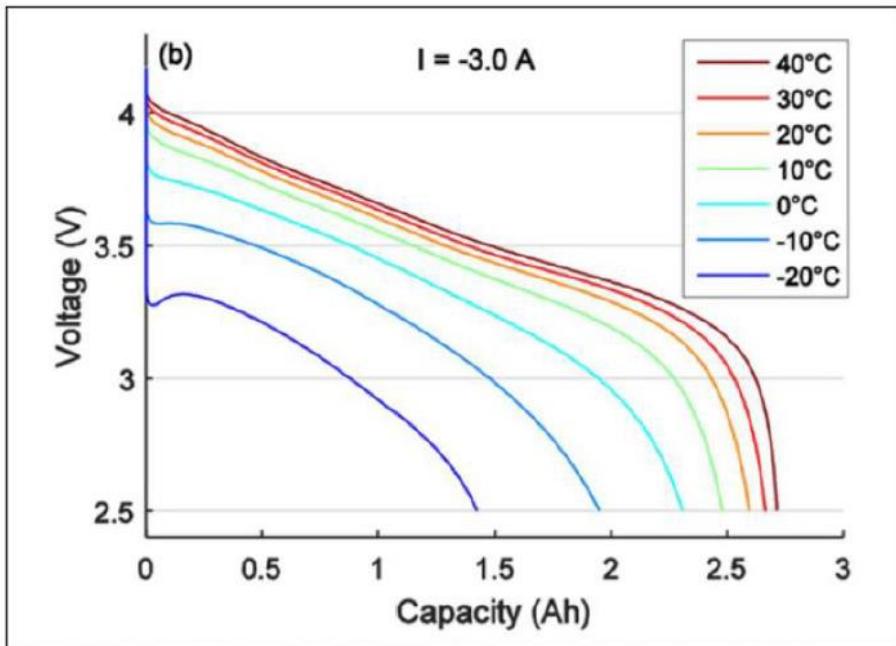
Η εκφόρτιση πρέπει να σταματά μόλις η τάση φτάσει την ελάχιστη τιμή της. Παρατηρείστε ότι μετά το πέρας της διαδικασίας η τάση αυξάνεται σταδιακά. Αυτό σημαίνει ότι παρόλο που έφτασε η τάση εξόδου την ελάχιστη τιμή της (εδώ 3 V), η κατάσταση φόρτισης δεν είναι μηδέν (η τάση ανοικτού κυκλώματος δεν είναι 3 V), αλλά υπάρχει εναπομένουσα χωρητικότητα (άρα και ενέργεια). Αυτή τη χωρητικότητα μπορούμε να την εκμεταλλευτούμε αν εκφορτίσουμε με πολύ μικρό ρεύμα, ώστε να μειωθεί η πτώση που προκαλεί τη βύθιση της τάσης. Σε περίπτωση που η τάση πέσει κάτω από την επιτρεπτή και, μάλιστα, κάτω από 2 V ο χαλκός στο κελί παραμορφώνεται και μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη αυτοεκφόρτιση ή και βραχυκύκλωμα. Είναι ιδιαίτερα σημαντικό να μην ξαναφορτίσουμε το κελί για επαναχρησιμοποίηση γιατί μπορεί να γίνει ασταθές, να υπερθερμανθεί ή να εμφανίσει άλλες ανωμαλίες.

Ας παρατηρήσουμε την κυματομορφή της τάσης της μπαταρίας όταν αυτή εκφορτιστεί με έναν παλμό ρεύματος μέτρου 1C. Στα 480 δευτερόλεπτα εφαρμόζεται ο παλμός. Διακρίνουμε μια στιγμιαία απότομη πτώση της τάσης, η οποία οφείλεται στην εσωτερική αντίσταση. Στη συνέχεια η βύθιση της τάσης συνεχίζεται αλλά με πιο αργούς ρυθμούς. Αυτή η βύθιση οφείλεται στα φαινόμενα πόλωσης, αλλά και στη μείωση της τάσης ανοικτού κυκλώματος καθώς το κελί εκφορτίζεται και ελαττώνεται η κατάσταση φόρτισης του. Στα 540 δευτερόλεπτα το ρεύμα μηδενίζεται και παρατηρείται το ίδιο φαινόμενο με πριν, αλλά αντίθετα· η τάση αυξάνεται απότομα λόγω της εσωτερικής αντίστασης ($I \cdot R_{int} = 0$) και στη συνέχεια σταδιακά εξαιτίας των φαινομένων πόλωσης. Τέλος, φαίνεται η τάση να προσεγγίζει μία τιμή μικρότερη από αυτήν πριν τον παλμό, διότι μειώθηκε η κατάσταση φόρτισης της, άρα και η τάση ανοικτού κυκλώματος. Σημειώνεται σε αυτό το σημείο ότι χρειάζονται πολλές ώρες έως και μέρες προκειμένου να τελειώσει η διαδικασία της διάχυσης στην μπαταρία και να σταθεροποιηθεί η τάση της στην τάση ανοικτού κυκλώματος.



Σε μία ιδανική και φορτισμένη μπαταρία η διαθέσιμη χωρητικότητα της θα ήταν ίδια ανεξάρτητα από το ρεύμα εκφόρτισης. Δηλαδή, ένα κελί με χωρητικότητα $8 Ah$ θα μπορούσε να εκφορτίζεται με $8 A$ για $1 h$ και με $32 A$ για $0.25 h$. Στην πραγματικότητα, όμως, κάτι τέτοιο δεν ισχύει και το ρεύμα παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στο αποδιδόμενο ηλεκτρικό φορτίο από το κελί. Η χωρητικότητα που αναγράφεται στα τεχνικά φυλλάδια των μπαταριών προκύπτει, συνήθως, με εκφόρτιση από το 100% του SOC μέχρι την ελάχιστη επιτρεπτή τάση με ρεύμα $0.5C$ για θερμοκρασία περίπου $20^\circ C$. Όσο μεγαλώνει το ρεύμα εκφόρτισης μπορούμε να εκμαιαύσουμε μικρότερη χωρητικότητα. Με βάση όσα προαναφέρθηκαν, ο κύριος λόγος που συμβαίνει αυτό είναι η μεγάλη βύθιση που προκαλεί η πτώση τάσης πάνω στην εσωτερική αντίσταση με αποτέλεσμα να φτάνει η τάση της μπαταρίας γρηγορότερα την ελάχιστη επιτρεπτή τιμή και το BMS να τερματίζει την εκφόρτιση. Μαζί με την χωρητικότητα μειώνεται και η ωφέλιμη ενέργεια του κελιού, αλλά σε μεγαλύτερο ποσοστό, λόγω και των αωμικών απωλειών στην εσωτερική αντίσταση και άλλων παραγόντων. Επίσης, το μεγάλο ρεύμα εκφόρτισης, όπως είδαμε και στη φόρτιση, στρεσάρει την μπαταρία και μειώνει τη χωρητικότητα της και, άρα, τη διάρκεια ζωής της.

Όπως και στη φόρτιση, έτσι και στην εκφόρτιση η θερμοκρασία παίζει πολύ σημαντικό ρόλο. Μία υψηλή θερμοκρασία λειτουργίας, παρόλο που μειώνει την εσωτερική αντίσταση και βελτιώνει τη αποδιδόμενη ενέργεια, μειώνει τη διάρκεια ζωής σε συνεχόμενη έκθεση της μπαταρίας σε αυτήν. Η βέλτιστη θερμοκρασία προκειμένου να εκμεταλλευόμαστε και την ενέργεια και τη μακροβιότητα της μπαταρίας βρίσκεται γύρω στους $20^\circ C$ και λίγο λιγότερο. Αντίθετα, σε πολύ μικρές θερμοκρασίες η απόδοση της μπαταρίας ελαττώνεται αισθητά, λόγω της μεγάλης αύξησης της εσωτερικής αντίστασης. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η εκμεταλλευόμενη χωρητικότητα ενός κελιού λιθίου πολυμερούς ονομαστικής χωρητικότητας $3 Ah$ σε διάφορες θερμοκρασίες και ρεύμα εκφόρτισης $3 A$.



Αποθήκευση κελιών ιόντων λιθίου

Οι συνθήκες αποθήκευσης των κελιών ιόντων λιθίου πρέπει να επιλέγονται με προσοχή. Αρχικά, είναι πολύ σημαντικό η κατάσταση φόρτισης να είναι γύρω στο 40 – 50%. Αυτό, για τις περισσότερες μπαταρίες ιόντων λιθίου, υφίσταται σε μία τάση ανοικτού κυκλώματος 3.8 V. Επίσης, η θερμοκρασία στην οποία κρατιούνται τα κελιά πρέπει να μην ξεπερνάει τους 20 – 25 °C.

Υπάρχουν δύο ειδών απώλειες κατά την αποθήκευση των μπαταριών. Οι πρώτες οφείλονται στην αυτοεκφόρτιση του κελιού και μπορούν να ανακτηθούν με φόρτιση και οι δεύτερες αφορούν μόνιμη μείωση της χωρητικότητας. Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η εναπομένουσα διαθέσιμη χωρητικότητα μετά από αποθήκευση μίας μπαταρίας ιόντων λιθίου για ένα χρόνο σε διάφορες τιμές θερμοκρασίας και κατάστασης φόρτισης.

Temperature	40% charge	100% charge
0°C	98% (after 1 year)	94% (after 1 year)
25°C	96% (after 1 year)	80% (after 1 year)
40°C	85% (after 1 year)	65% (after 1 year)
60°C	75% (after 1 year)	60% (after 3 months)

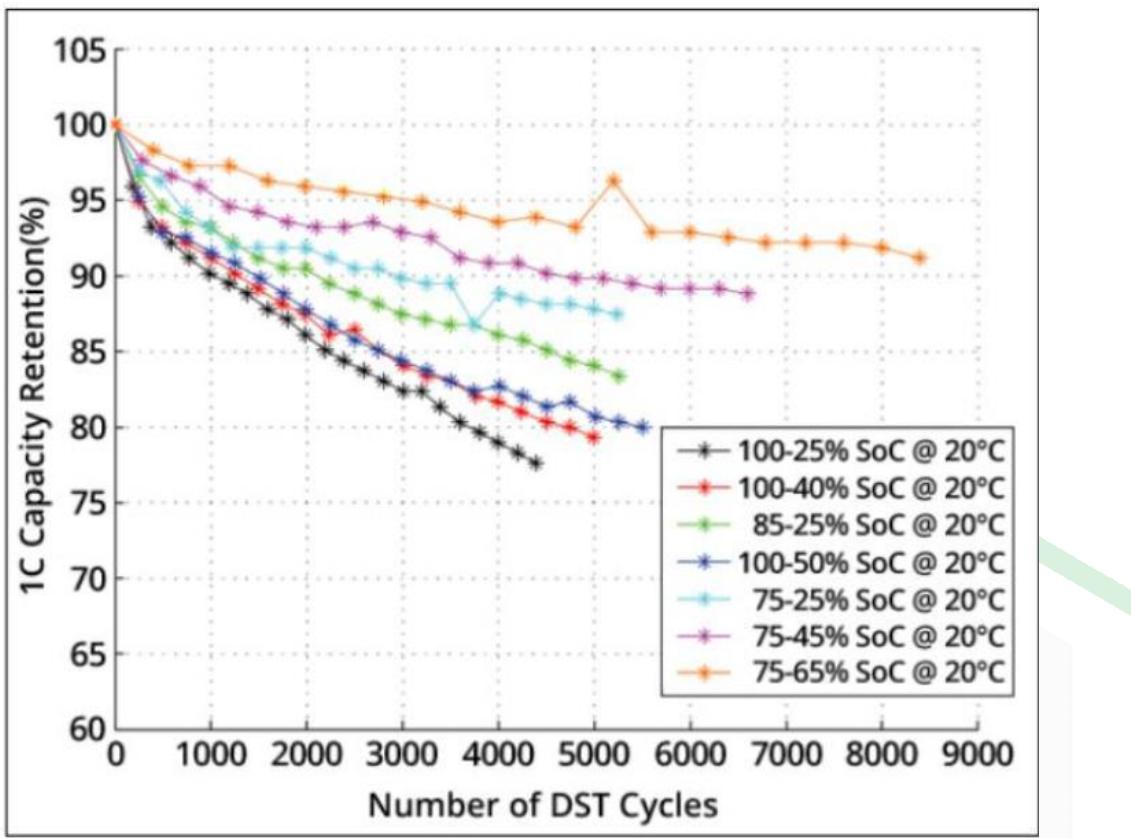
Γήρανση κελιών ιόντων λιθίου

Τρείς είναι οι κύριες ενδείξεις γήρανσης ενός κελιού· η χωρητικότητα, η εσωτερική αντίσταση και η αυτοεκφόρτιση. Η χωρητικότητα, όμως, είναι αυτή που παίζει τον καθοριστικότερο ρόλο και, συνήθως, όταν φτάσει το 80% της αρχικής η μπαταρία πετιέται.

Η λειτουργία των κελιών βασίζεται στην μεταφορά ιόντων λιθίου μεταξύ ανόδου και καθόδου. Ωστόσο, η μεταφορά αυτή δεν γίνεται τέλεια και η ποσότητα λιθίου (άρα και η χωρητικότητα) μειώνεται με τους κύκλους ζωής (φόρτιση-εκφόρτιση) και με το χρόνο. Δυστυχώς, δεν μπορούμε να αξιολογήσουμε τη διάρκεια ζωής της μπαταρίας με βάση τον αριθμό των κύκλων ζωής, γιατί με αυτόν τον τρόπο αγνοούμε τις συνθήκες στις οποίες έγιναν οι φορτίσεις και οι εκφορτίσεις.

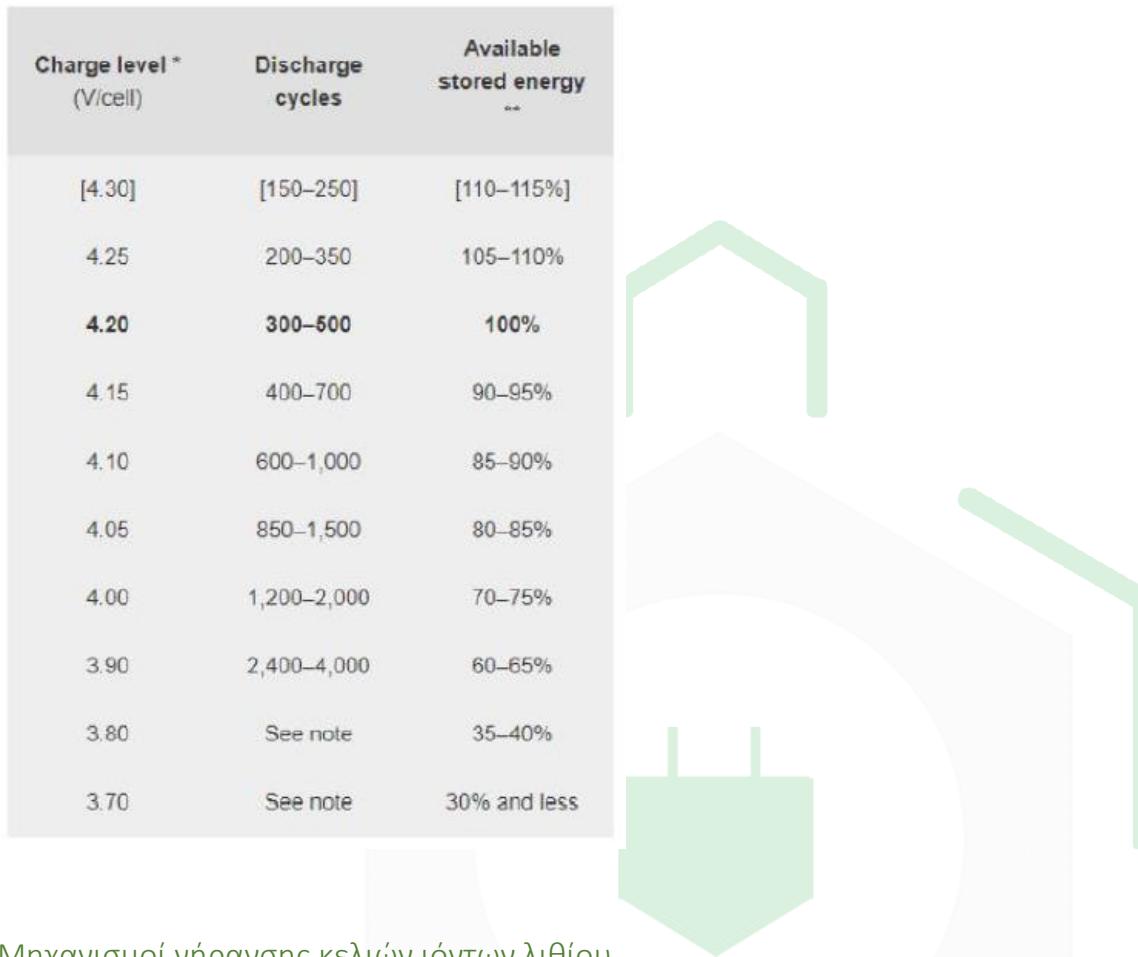
Το πρώτο που αμελούμε είναι το βάθος εκφόρτισης. Όσο μεγαλύτερο είναι το βάθος εκφόρτισης τόσο περισσότερο μειώνεται η διάρκεια ζωής τη μπαταρίας. Είναι καλό να αποφεύγουμε τις βαθιές εκφορτίσεις και να φορτίζουμε πιο συχνά την μπαταρία. Ενδεικτικά στον παρακάτω πίνακα φαίνεται ο αριθμός των κύκλων δύο κελιών για διάφορα βάθη εκφόρτισης, έως ότου η εναπομένουσα χωρητικότητα φτάσει στο 70% της αρχικής. Στο διάγραμμα διακρίνεται ο αριθμός των κύκλων σε σχέση με τη χωρητικότητα ενός κελιού ιόντων λιθίου για διάφορα βάθη εκφόρτισης.

Depth of discharge	Discharge cycles	
	NMC	LiPO ₄
100% DoD	~300	~600
80% DoD	~400	~900
60% DoD	~600	~1,500
40% DoD	~1,000	~3,000
20% DoD	~2,000	~9,000
10% DoD	~6,000	~15,000



Επίσης, αγνοείται η τιμή του ρεύματος φόρτισης και εκφόρτισης και η θερμοκρασία που, όπως αναλύθηκε στα αντίστοιχα κεφάλαια, παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στη γήρανση της μπαταρίας.

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο για την αποθήκευση των κελιών, κρατώντας το κελί σε τάση πάνω από 4.1 V και σε θερμοκρασία πάνω από 30 °C, αυτό στρεσάρεται. Πολλές φορές η ύπαρξη των συνθηκών αυτών μπορεί να βλάψει την μπαταρία περισσότερο και από βαθείς και σκληρούς κύκλους. Με μείωση της μέγιστης τάσης κατά τη φόρτιση κατά 0.1 V, λέγεται ότι μπορούμε να διπλασιάσουμε τους κύκλους του κελιού. Ωστόσο, χάνουμε σε διαθέσιμη χωρητικότητα. Μια βέλτιστη τιμή τάσης φόρτισης ώστε να ελαχιστοποιήσουμε τις απώλειες της μπαταρίας θεωρείται ότι είναι 3.92 V. Στον ακόλουθο πίνακα φαίνεται ενδεικτικά ο αριθμός των κύκλων εκφόρτισης ανάλογα την τάση φόρτισης.



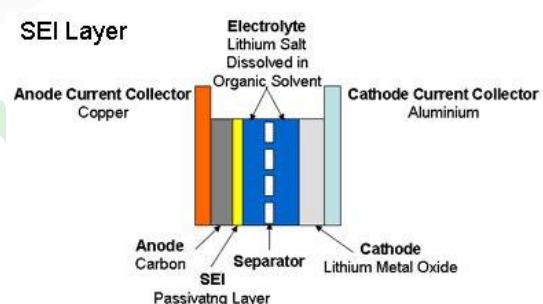
Μηχανισμοί γήρανσης κελιών ιόντων λιθίου

Σε έναν ιδανικό κόσμο τα ιόντα λιθίου θα μεταφέρονταν από την κάθοδο στην άνοδο και από την άνοδο στην κάθοδο συνεχώς, χωρίς απώλειες. Στην πραγματικότητα κάτι τέτοιο δεν ισχύει και ιόντα λιθίου παγιδεύονται είτε στο αρνητικό είτε στο θετικό ηλεκτρόδιο.

Κατά την πρώτη φόρτιση ιόντα λιθίου μεταβαίνουν στον γραφίτη στην άνοδο και αποθηκεύονται. Εκφορτίζοντας την μπαταρία, τα ιόντα που επιστρέφουν είναι λιγότερα και έχει σχηματιστεί ένα λεπτό στρώμα γύρω από τον γραφίτη στην άνοδο, το οποίο ονομάζεται solid electrolyte interface (SEI). Το στρώμα αυτό αποτελείται από οξείδιο του λιθίου και ανθρακικό λίθιο και μεγαλώνει καθώς η μπαταρία κάνει κύκλους. Παρόλη την απώλεια χωρητικότητας, το SEI είναι απαραίτητο για την υγεία του κελιού καθώς προστατεύει τον ηλεκτρολύτη, εμποδίζοντας τα ηλεκτρόνια να έρθουν σε επαφή με αυτόν και να τον διαβρώσουν.

Όπως προαναφέρθηκε, στο αρνητικό ηλεκτρόδιο εμφανίζεται και ένα ακόμα στρώμα από την επιμετάλλωση λιθίου που προκαλείται από υψηλά ρεύματα φόρτισης και εκφόρτισης.

Τέλος, και στην κάθοδο παρατηρείται ένα στρώμα παρόμοιο του SEI το οποίο ονομάζεται electrolyte oxidation. Το στρώμα αυτό γίνεται πιο έντονο καθώς η μπαταρία εκτίθεται σε υψηλές τάσεις (πάνω από 4.1 V) και σε μεγάλες θερμοκρασίες. Η NASA, λόγω των κελιών λιθίου που χρησιμοποιεί στους δορυφόρους της, ανακάλυψε ότι τα κελιά που



φορτίζουν πάνω από 4.1 V χάνουν χωρητικότητα, κυρίως, λόγω του electrolyte oxidation, ενώ αυτά που μένουν σε χαμηλότερες τάσεις λόγω του SEI.

Τα στρώματα αυτά, πέραν από την απώλεια της χωρητικότητας στο κελί, προκαλούν και αύξηση της εσωτερικής αντίστασης και της αυτοεκφόρτισης τους.

Τρόποι μέτρησης διαφόρων μεγεθών της μπαταρίας

Όπως ακριβώς δεν έχουμε μία μόνο μέθοδο η οποία να εξακριβώνει την υγεία ενός ανθρώπου, έτσι, και για τα κελιά μπαταριών δεν υπάρχει ένας γρήγορος και εύκολος τρόπος για την μέτρηση όλων των χαρακτηριστικών τους. Αντίθετα, υπάρχουν αρκετές διαφορετικές τεχνικές για τον ανεξάρτητο προσδιορισμό των παραμέτρων, οι περισσότερες από τις οποίες είναι πολύπλοκες και χρονοβόρες.

Ορισμένα απαραίτητα στοιχεία που πρέπει να υπολογίζονται σε μία μπαταρία είναι η κατάσταση υγείας της, η οποία δηλώνεται, κυρίως, μέσα από την χωρητικότητα και την εσωτερική αντίσταση του κελιού, και η κατάσταση φόρτισης της.

Μέτρηση χωρητικότητας

Ο πιο αξιόπιστος και εύκολος τρόπος προσδιορισμού της χωρητικότητας του κελιού είναι η κλασική μέθοδος φόρτισης-εκφόρτισης. Ειδικότερα, το κελί φορτίζεται πλήρως μέχρι η τάση ανοιχτού κυκλώματος να φτάσει τη μέγιστη τιμή που ορίζει ο κατασκευαστής και στη συνέχεια πραγματοποιείται εκφόρτιση μέχρι η τάση να φτάσει την ελάχιστη τιμή της. Κατά την διάρκεια της εκφόρτισης μετριέται το ρεύμα και ολοκληρώνεται στον χρόνο (sec). Διαιρώντας την τιμή αυτή με 3600 sec προκύπτει η χωρητικότητα που απέδωσε το κελί σε Ah. Η τιμή της χωρητικότητας που προέκυψε επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το ρεύμα εκφόρτισης, καθώς όσο μεγαλύτερο είναι τόσο μεγαλύτερη είναι η πτώση τάσης πάνω στην εσωτερική αντίσταση και, επομένως, η τάση φτάνει πιο γρήγορα την ελάχιστη τιμή της. Ένας ακόμη παράγοντας που παίζει σημαντικό ρόλο είναι η θερμοκρασία κάτω από την οποία θα πραγματοποιηθεί η διαδικασία, γιατί όπως είδαμε η αύξηση της θερμοκρασίας μειώνει την τιμή της εσωτερικής αντίστασης και, άρα, αυξάνει τη διάρκεια εκφόρτισης για το ίδιο ρεύμα. Επομένως, είναι ιδιαίτερα κρίσιμο, όταν μετράμε την χωρητικότητα του κελιού για εξακρίβωση της γήρανσης της μπαταρίας, να κρατάμε σταθερές τις συνθήκες φόρτισης και εκφόρτισης μεταξύ των πειραμάτων.

Μέτρηση εσωτερικής αντίστασης

Ένας τυπικός και αξιόπιστος τρόπος μέτρησης της εσωτερικής αντίστασης της μπαταρίας είναι με την εφαρμογή ενός μικρού σταθερού ρεύματος εκφόρτισης για ένα μικρό διάστημα έως 1 sec. Μετρώντας την τάση ανοιχτού κυκλώματος πριν και την τάση υπό φορτίο μετά, αφαιρώντας τες και διαιρώντας με το ρεύμα υπολογίζεται η εσωτερική αντίσταση της μπαταρίας. Η μέθοδος αυτή λαμβάνει υπόψιν και ένα μέρος των μεταβατικών φαινομένων που συμβαίνουν στην μπαταρία και περιλαμβάνει πέρα από την εσωτερική αντίσταση και μέρος των ισοδύναμων αντιστάσεων λόγω των φαινομένων πόλωσης.

Μία ακόμα μέθοδος περιλαμβάνει την εφαρμογή στο κελί ενός εναλλασσόμενου ρεύματος πολύ μικρού πλάτους σε συχνότητα 1 kHz και την εφαρμογή του νόμου του Ωμ για τον υπολογισμό της αντίστασης. Σε αυτή την συχνότητα τα φαινόμενα πόλωσης αμελούνται και η τιμή που προκύπτει αφορά σχεδόν αποκλειστικά την εσωτερική αντίσταση R_{int} .

Είναι πολύ σημαντικό να έχουμε στο μυαλό μας την εξάρτηση της εσωτερική αντίστασης με την θερμοκρασία και, πιο συγκεκριμένα, ότι αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί πτώση της εσωτερικής αντίστασης. Επίσης, η εσωτερική αντίσταση επηρεάζεται από την κατάσταση φόρτισης και έχει παρατηρηθεί ότι η εσωτερική αντίσταση είναι αυξημένη στα υψηλά και στα χαμηλά SOC. Μάλιστα, στα χαμηλά SOC και οι ισοδύναμες αντιστάσεις λόγω πόλωσης παρουσιάζουν ιδιαίτερα μεγάλες τιμές σε σχέση με τις προηγούμενες καταστάσεις φόρτισης. Είναι, λοιπόν, κρίσιμο όταν θέλουμε να μετρήσουμε την αύξηση της εσωτερικής αντίστασης λόγω γήρανσης, αυτό να γίνεται κάθε φορά κάτω από τις ίδιες συνθήκες.

Μέτρηση κατάστασης φόρτισης (SOC)

Η πιο απλή και εύκολη μέθοδος υπολογισμού της κατάστασης φόρτισης της μπαταρίας περιλαμβάνει τη μέτρηση της τάσης ανοιχτού κυκλώματος, η τιμή της οποίας εξαρτάται άμεσα από την αποθηκευμένη χωρητικότητα του κελιού εκείνη τη στιγμή. Υπάρχουν πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν την τιμή της τάσης ανοιχτού κυκλώματος και ένας από αυτούς είναι η θερμοκρασία. Ωστόσο, τη μεγαλύτερη επιφροή την έχει το ρεύμα είτε φόρτισης είτε εκφόρτισης το οποίο προκαλεί τα μεταβατικά φαινόμενα της πόλωσης. Προκειμένου, λοιπόν, να έχουμε σωστή μέτρηση θα πρέπει να έχουμε αφήσει το κελί να ξεκουραστεί για πολλές ώρες. Έτσι, δεν είμαστε σε θέση να λαμβάνουμε ακριβή αποτελέσματα με αυτή τη μέθοδο όταν η μπαταρία είναι ή ήταν πρόσφατα σε κατάσταση λειτουργίας.

Η μέτρηση Κουλόμπ (Coulomb counting) είναι από τους πιο ευρέως χρησιμοποιούμενους τρόπους μέτρησης της κατάστασης φόρτισης της μπαταρίας. Βασίζεται στην μέτρηση του ρεύματος φόρτισης ή εκφόρτισης, στην ολοκλήρωση του στον χρόνο και στην πρόσθεση ή αφαίρεση της τιμής που προκύπτει από μία αρχική τιμή χωρητικότητας. Με διαίρεση του αποτελέσματος με τη συνολική διαθέσιμη χωρητικότητα της μπαταρίας προκύπτει η κατάσταση φόρτισης κάθε στιγμή. Απαραίτητες προϋποθέσεις για σωστή μέτρηση είναι η εύρεση ακριβούς τιμής της αρχικής χωρητικότητας και η γνώση της συνολικής διαθέσιμης χωρητικότητας της μπαταρίας κάθε φορά, η οποία μεταβάλλεται λόγω γήρανσης.

Κεφάλαιο 1

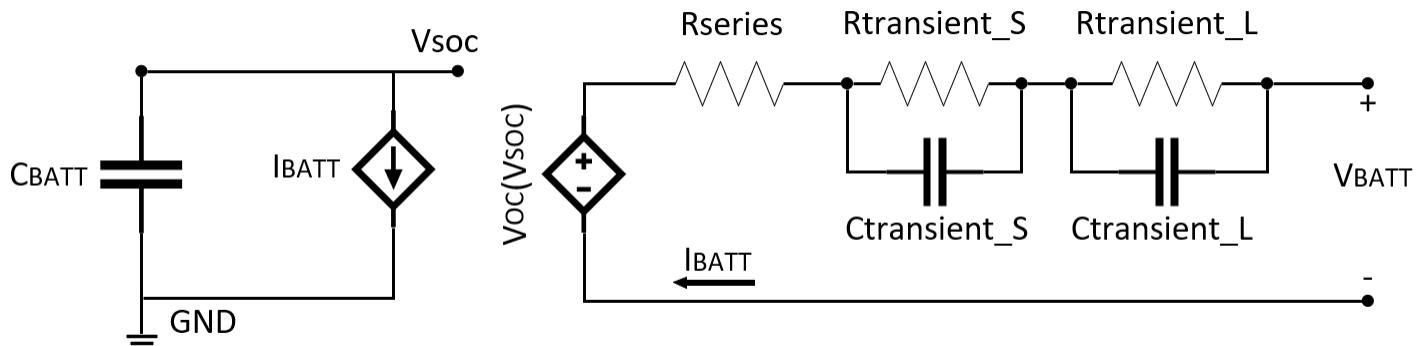
Μοντελοποίηση Ηλεκτρικής Συμπεριφοράς των Κελιών Λιθίου Πολυμερούς της Ομάδας

Στόχος του παρόντος κεφαλαίου είναι η περιγραφή της διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την μοντελοποίηση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς των κελιών που χρησιμοποιεί η ομάδα. Η μοντελοποίηση περιλαμβάνει τον υπολογισμό της κατάστασης φόρτισης των κελιών και της απόκρισης της τάσης εξόδου για διάφορα ρεύματα φορτίου. Παράλληλα, στα πλαίσια της διαδικασίας, εξετάστηκαν και οι μεταβολές στην διαθέσιμη χωρητικότητα, ενέργεια και εσωτερική τους αντίσταση (κατάσταση υγείας).

Για το σκοπό της μοντελοποίησης έπρεπε, πρωτίστως, να επιλεχθεί ένα μοντέλο που να προσομοιώνει τη λειτουργία των κελιών. Στη συνέχεια, έπρεπε να αναπτυχθεί ή να βρεθεί ένας αλγόριθμος για τον υπολογισμό των παραμέτρων αυτού του μοντέλου με βάση πειραματικά αποτελέσματα και μεθόδους curve fitting. Επομένως, ήταν αναγκαία η πραγματοποίηση συγκεκριμένων πειραμάτων εκφόρτισης σε ορισμένα κελιά, τα οποία πειράματα από την μία θα επέτρεπαν όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια στο μοντέλο και από την άλλη δεν θα ήταν χρονοβόρα. Τέλος, η δημιουργία κατάλληλης πειραματικής διάταξης ήταν απαραίτητη για την διεξαγωγή των πειραμάτων.

Επιλογή Μοντέλου

Για την μοντελοποίηση της ηλεκτρικής συμπεριφοράς των κελιών χρησιμοποιείται το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα που φαίνεται παρακάτω.



Ο πυκνωτής C_{BATT} δηλώνει την χωρητικότητα που είναι αποθηκευμένη στο κελί και η εξαρτημένη πηγή ρεύματος συμβολίζει το ρεύμα εκφόρτισης ή φόρτισης με το οποίο μειώνεται ή αυξάνεται, αντίστοιχα, το αποθηκευμένο φορτίο του πυκνωτή C_{BATT} και, άρα, η χωρητικότητα του κελιού. Επομένως, το αριστερό κύκλωμα προσομοιώνει την κατάσταση φόρτισης της μπαταρίας (SOC), η οποία μεταβάλλεται δυναμικά και από την οποία εξαρτώνται άμεσα οι τιμές των παραμέτρων του δεξιού κυκλώματος.

Το δεξιό κύκλωμα αποτελείται από μία εξαρτημένη από την κατάσταση φόρτισης πηγή τάσης, η οποία συμβολίζει την τάση ανοιχτού κυκλώματος. Σε σειρά με αυτήν την πηγή είναι η αντίσταση σειράς R_{series} , που δηλώνει την εσωτερική

αντίσταση R_{int} του κελιού, και παράλληλοι κλάδοι RC, οι οποίοι προσομοιώνουν τη μεταβατική απόκριση της τάση λόγω της πόλωσης που συμβαίνει στο εσωτερικό του κελιού.

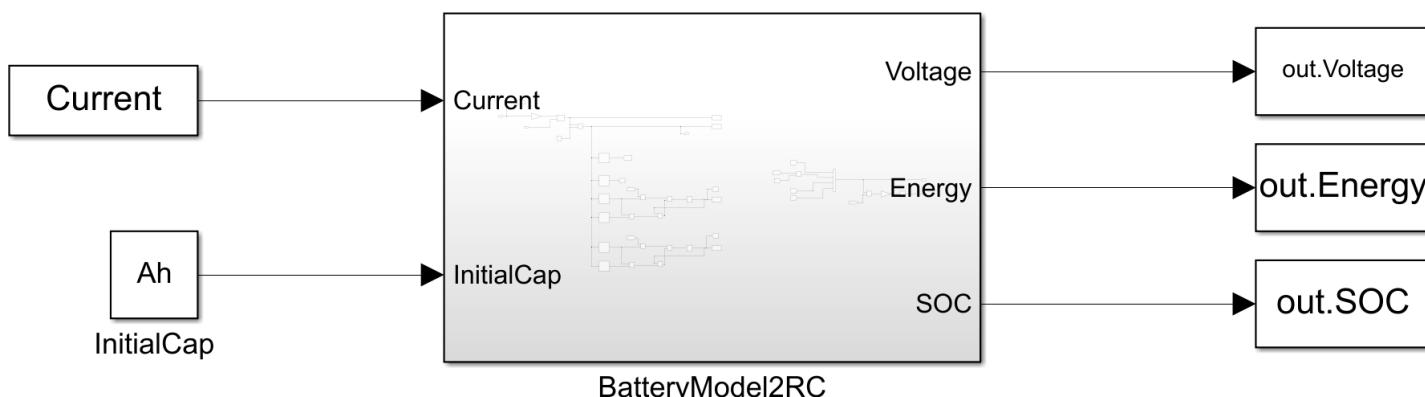
Οι παράμετροι αυτοί επηρεάζονται τόσο από την κατάσταση φόρτισης, όσο και από την θερμοκρασία και, πιθανόν, από το ρεύμα φόρτισης-εκφόρτισης. Ωστόσο, λόγω έλλειψης κατάλληλου εργαστηριακού εξοπλισμού για την διατήρηση της θερμοκρασίας διεξαγωγής των πειραμάτων σε ελεγχόμενα και σταθερά επίπεδα, ο παράγοντας θερμοκρασία αμελήθηκε, εισάγοντας σφάλματα στο μοντέλο.

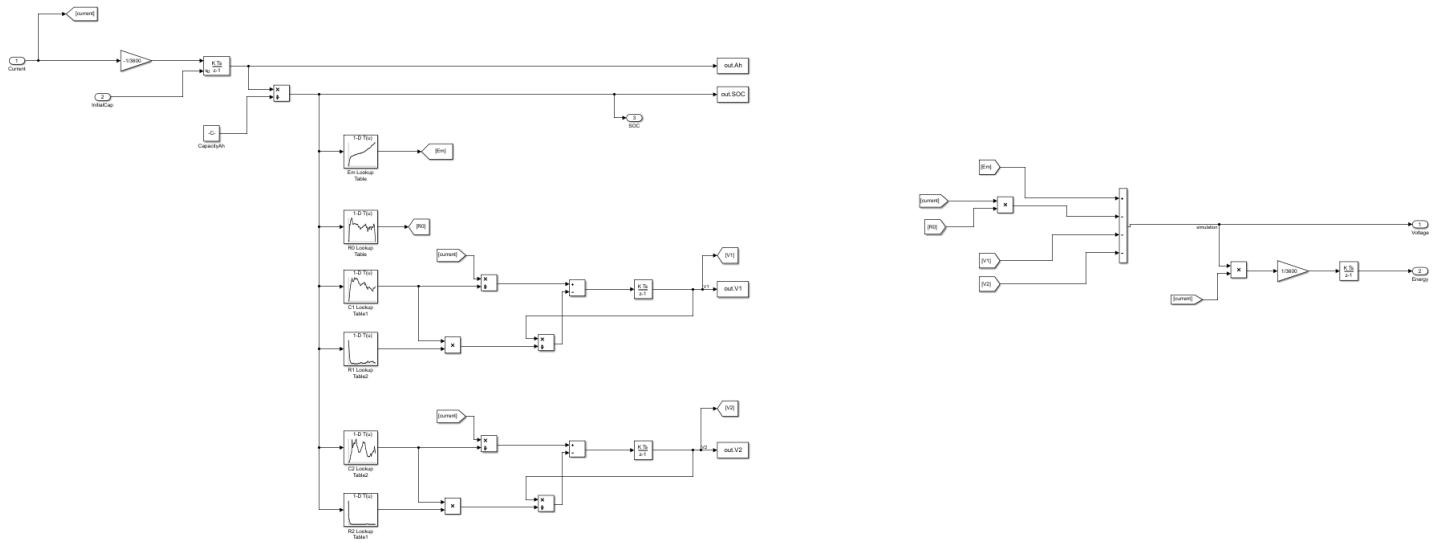
Η ακρίβεια του μοντέλου εξαρτάται σε έντονο βαθμό από τον αριθμό RC που θα επιλέξουμε να χρησιμοποιήσουμε στο ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα. Έχει αποδειχθεί ότι για την πλήρη προσομοίωση των φαινομένων της πόλωσης χρειάζονται τουλάχιστον 3+3 κυκλώματα RC (3 για τη λεγόμενη charge transfer polarization και 3 για τη diffusion polarization). Ωστόσο, όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των RC κλάδων, τόσο περισσότερο αυξάνεται η πολυπλοκότητα του μοντέλου και η υπολογιστική ισχύς που απαιτείται για την μοντελοποίηση. Έτσι, επιλέχθηκε η χρησιμοποίηση 2 ή 3 κλάδων συνολικά.

Συμπεραίνοντας, αυτό το μοντέλο προβλέπει το χρόνο λειτουργίας, τη στάσιμη κατάσταση και τη μεταβατική απόκριση με ακρίβεια, υπολογίζοντας ταυτόχρονα άλλα δυναμικά ηλεκτρικά χαρακτηριστικά της μπαταρίας, όπως την πραγματική χωρητικότητα (C_{BATT}), την τάση ανοικτού κυκλώματος και την απόκριση. Ωστόσο, το μοντέλο δεν είναι αρκετά ακριβές για την πρόβλεψη της μεταβατικής απόκρισης για φορτία μικρής διάρκειας (λιγότερο από 1 δευτερόλεπτο).

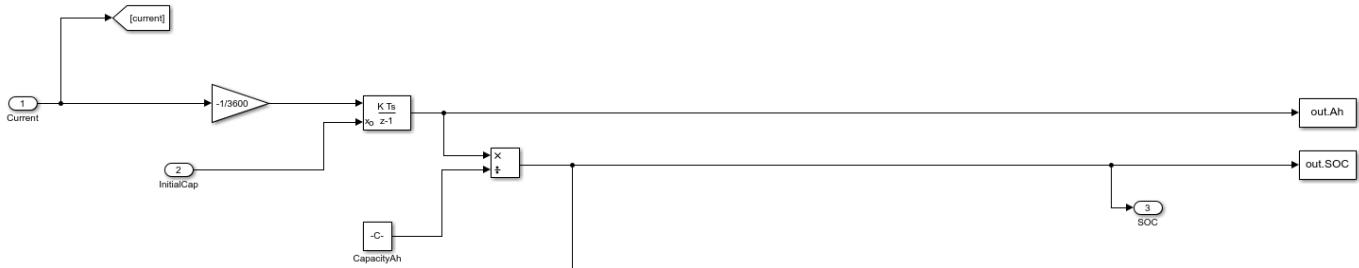
Μοντέλο στο Simulink

Το πρόγραμμα που χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση του μοντέλου είναι το Matlab+Simulink της MathWorks. Παρακάτω φαίνεται το μοντέλο για 2 RC κλάδους. Η είσοδος του μοντέλου είναι το ρεύμα (θετικό ρεύμα σημαίνει εκφόρτιση και αρνητικό ρεύμα σημαίνει φόρτιση) και η αρχική χωρητικότητα του κελιού και η έξοδος είναι η τάση του κελιού, η ενέργεια που έχει προσφέρει και η κατάσταση φόρτισης του.



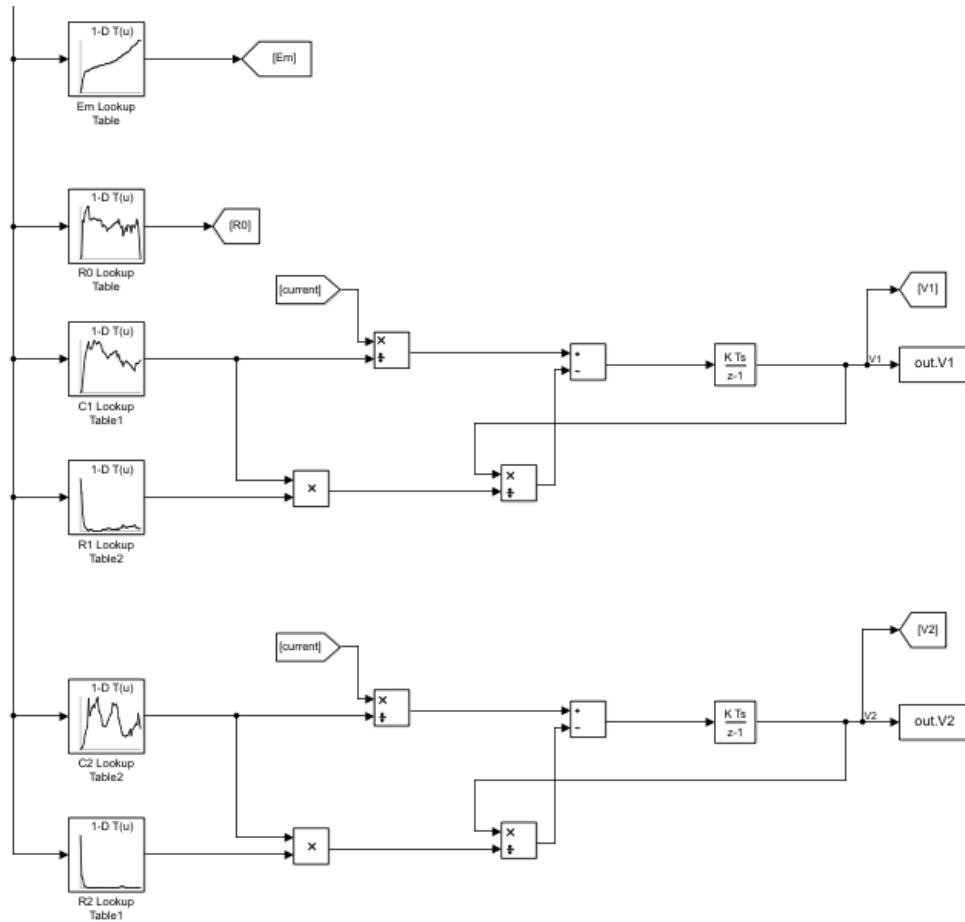


Ας δούμε αναλυτικότερα τις πράξεις τις οποίες πραγματοποιεί το μοντέλο. Αρχικά, υπολογίζεται η κατάσταση φόρτισης με τη μέθοδο Coulomb counting. Το ρεύμα ολοκληρώνεται στο χρόνο, αφαιρείται από την αρχική χωρητικότητα και τέλος διαιρείται από τη συνολική χωρητικότητα του κελιού. ($SOC = -\frac{1}{C_{BATT}} \int_0^t I_{BATT} dt$)



Έπειτα, η τιμή του SOC που προκύπτει χρησιμοποιείται σαν είσοδο σε πίνακες αντιστοίχισης (Look up tables-LUTs) των παραμέτρων του ισοδυνάμου κυκλώματος, που έχουν προκύψει με τον αλγόριθμο που θα αναλυθεί στη συνέχεια. Ουσιαστικά, για κάθε τιμή του SOC αντιστοίχιζεται μία τιμή για την τάση ανοιχτού κυκλώματος και τις αντιστάσεις και τους πυκνωτές του μοντέλου. Από τις τιμές των παραμέτρων των RC κλάδων προκύπτει η τάση της παράλληλης συστοιχίας με βάση τον παρακάτω τύπο.

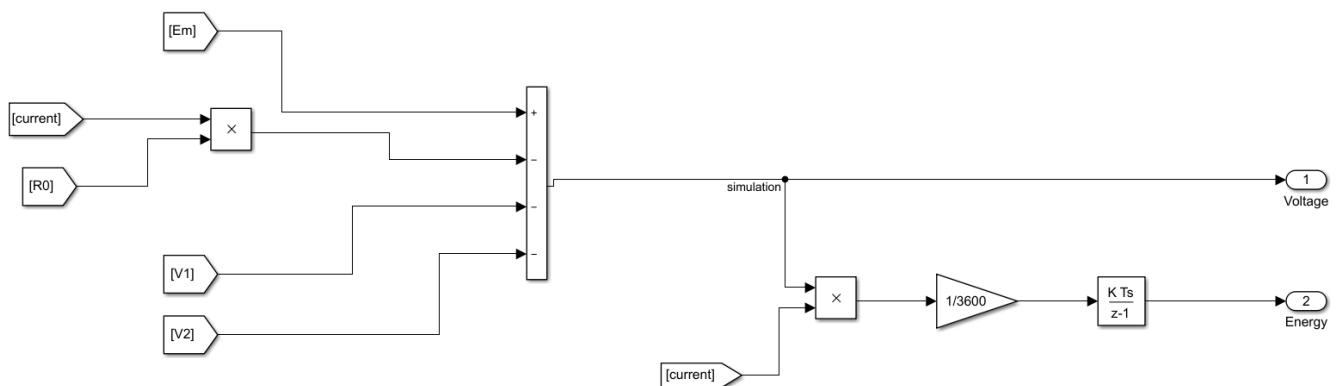
$$V_n = \int_0^t \left(\frac{I_{BATT}}{C_n} - \frac{V_n}{R_n \cdot C_n} \right) dt$$



Τέλος, υπολογίζεται η τάση εξόδου της μπαταρίας και η ενέργεια (σε Wh) που έχει προσφέρει ως εξής

$$V_{BATT} = V_{OC} - I_{BATT} \cdot R_0 - V_1 - V_2$$

$$E = \frac{1}{3600} \int_0^t V_{BATT} \cdot I_{BATT} dt$$

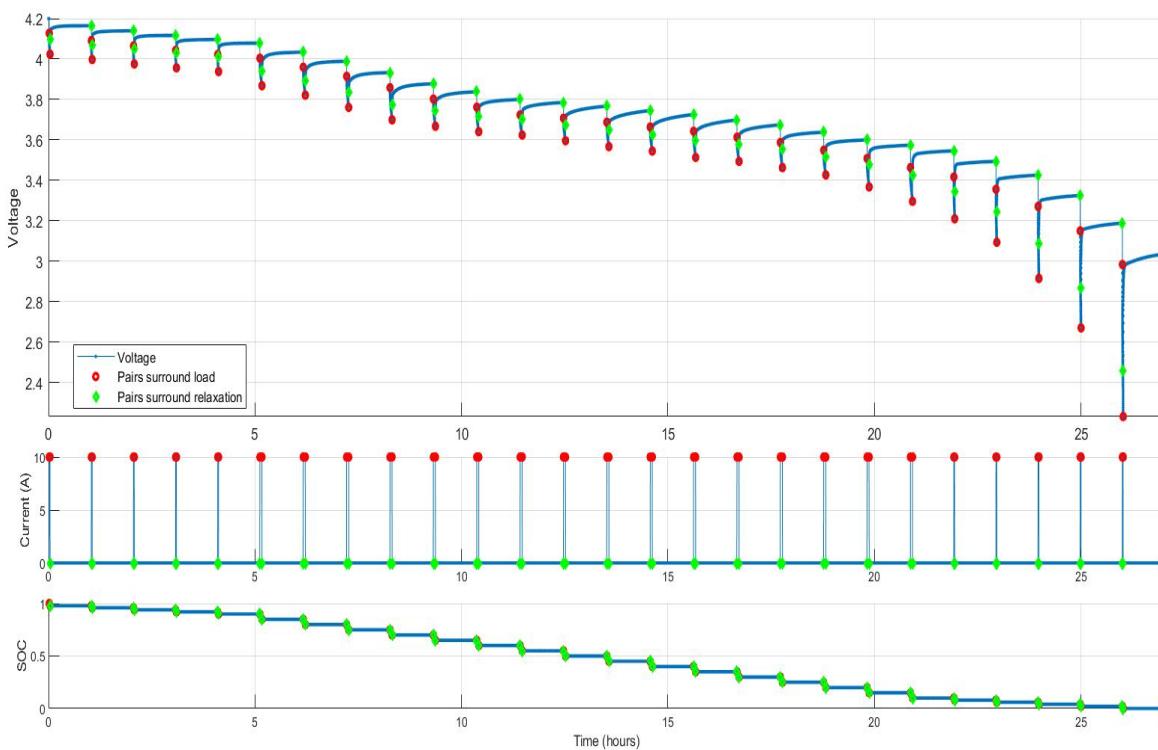


Αλγόριθμος Προσδιορισμού των Παραμέτρων του Μοντέλου

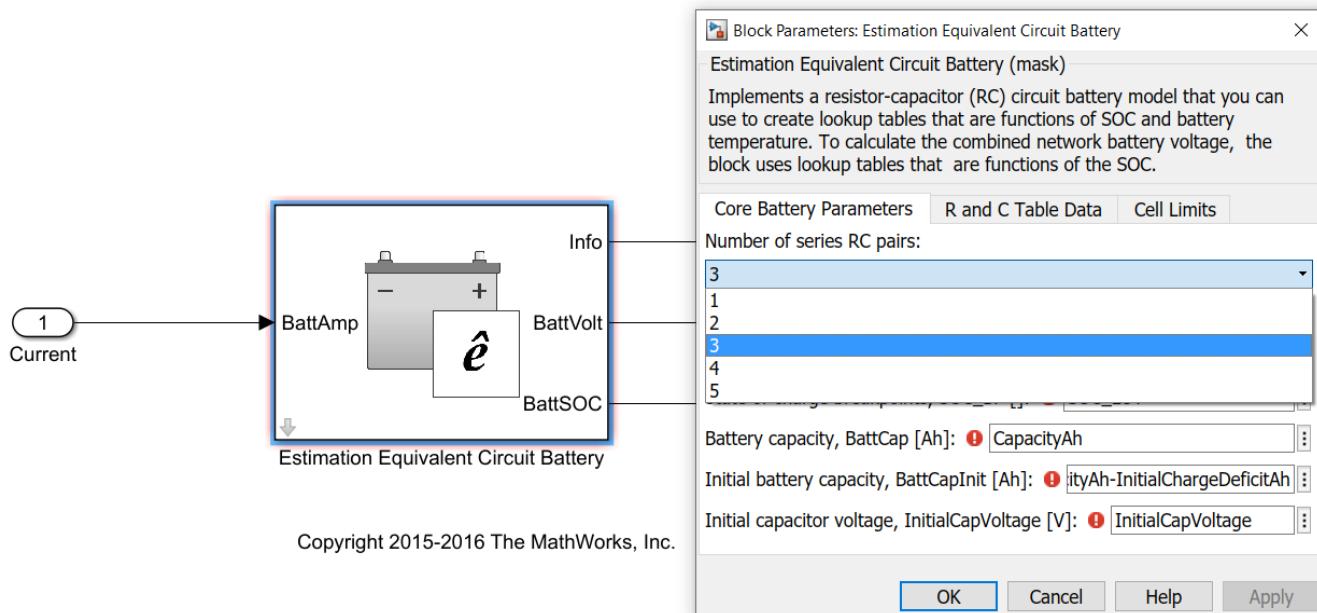
Για τον προσδιορισμό των παραμέτρων του ισοδυνάμου ηλεκτρικού μοντέλου σε μορφή LUT χρησιμοποιείται ένας αλγόριθμος που υπάρχει σε βιβλιοθήκη της MathWorks με το όνομα “*Example_DischargePulseEstimation*” (Matlab->toolbox->autoblk->autodemos). Ο αλγόριθμος αυτός δέχεται ως είσοδο πειραματικά δεδομένα εκφόρτισης των κελιών και με μεθόδους curve fitting και βελτιστοποιήσεις υπολογίζει τις τιμές της τάσης ανοιχτού κυκλώματος, της αντίστασης σειράς και των RC κλάδων συναρτήσει της κατάστασης φόρτισης. Τις τιμές αυτές τις εισάγει, στη συνέχεια, στα blocks Estimation equivalent circuit και Equivalent circuit battery βιβλιοθήκης της MathWorks.

Τα πειραματικά δεδομένα που εισάγονται στον αλγόριθμο είναι κυματομορφές τάσης και ρεύματος κατά την εκφόρτιση ενός κελιού. Πιο συγκεκριμένα, φορτίζουμε το κελί μέχρι το 100% SOC και το εκφορτίζουμε με παλμούς σταθερού ρεύματος, μέχρι η τάση να φτάσει την ελάχιστη επιτρεπτή τιμή της. Ανάμεσα σε αυτούς τους παλμούς πρέπει να υπάρχει αρκετός χρόνος ξεκούρασης (μηδενικό ρεύμα), ώστε η τάση της μπαταρίας να προσεγγίζει όσο γίνεται περισσότερο την τάση ανοιχτού κυκλώματος. Επίσης, ο αριθμός των παλμών πρέπει να είναι τουλάχιστον 20 προκειμένου τα βήματα του SOC να είναι το πολύ 5%. Τέλος, πρέπει να μετράμε και να καταγράφουμε την τάση και το ρεύμα των πειραμάτων με μεγάλη ακρίβεια (ιδανικά $\pm 1mV$ και $\pm 10mA$) και με επαρκή αριθμό δειγμάτων, άρα με μεγάλη συχνότητα δειγματοληψίας (ιδανικά 10 Hz). Στα δικά μας πειράματα μετράμε με καλή ακρίβεια και συχνότητα 1 kHz.

Στο πρώτο στάδιο του αλγορίθμου φορτώνονται τα δεδομένα σε μορφή πινάκων, ένας πίνακας για την τάση, ένας για το ρεύμα και ένας για τον χρόνο με βάση τη συχνότητα δειγματοληψίας (Γραμμή 23). Έπειτα αναγνωρίζονται οι παλμοί (δες εικόνα) με βάση την κυματομορφή του ρεύματος και καθορίζεται από τον χρήστη ο επιθυμητός αριθμός των κλάδων RC (Γραμμή 41).

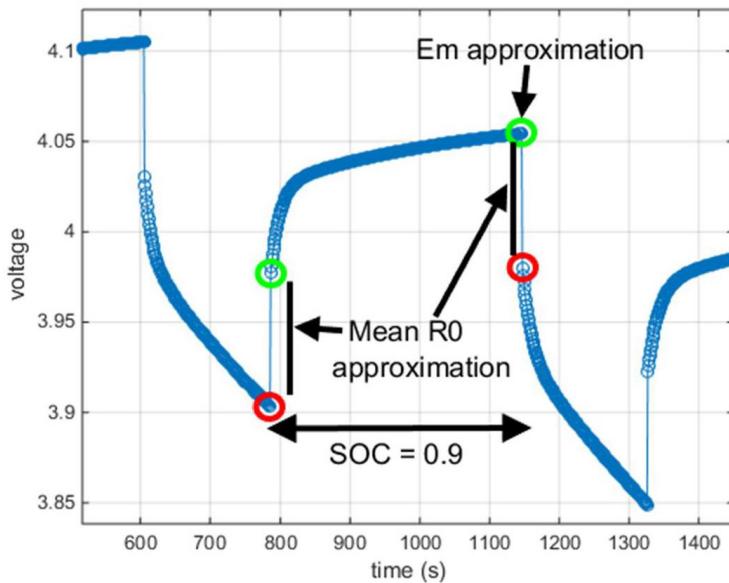


Τέλος, ορίζεται (Γραμμή 48) το μοντέλο Estimation equivalent circuit που θα χρησιμοποιηθεί από τον αλγόριθμο, στο οποίο ο αριθμός των παράλληλων κλάδων RC πρέπει να συμπίπτει με τον αριθμό που δηλώσαμε προηγουμένως (δες εικόνα).

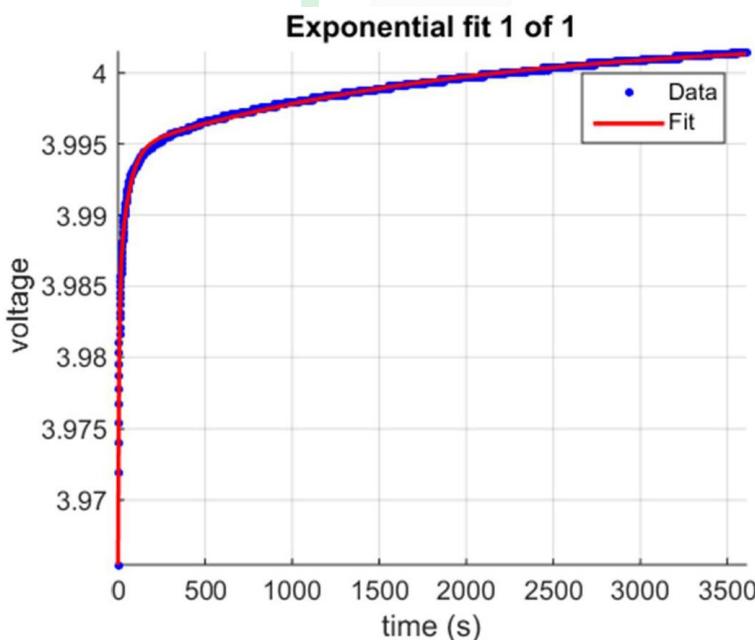


Στο δεύτερο στάδιο χρησιμοποιείται το εργαλείο Curve fitting Toolbox προκειμένου να βρεθεί ο απαραίτητος αριθμός RC που να προσεγγίζει καλύτερα τη μεταβατική απόκριση της τάσης. Αυτό το στάδιο το έχουμε αγνοήσει στην ανάλυση μας. Ο πρώτος λόγος είναι ότι αδυνατούσε να τρέξει ο αλγόριθμος τις συγκεκριμένες εντολές για τα δικά μας πειραματικά δεδομένα και ο δεύτερος είναι ότι αποδείχθηκε πως η χρησιμοποίηση άνω των 3 RC κλάδων αυξάνει κατά πολύ την απαιτούμενη υπολογιστική ισχύ χωρίς να βελτιώνει αισθητά την ακρίβεια του μοντέλου.

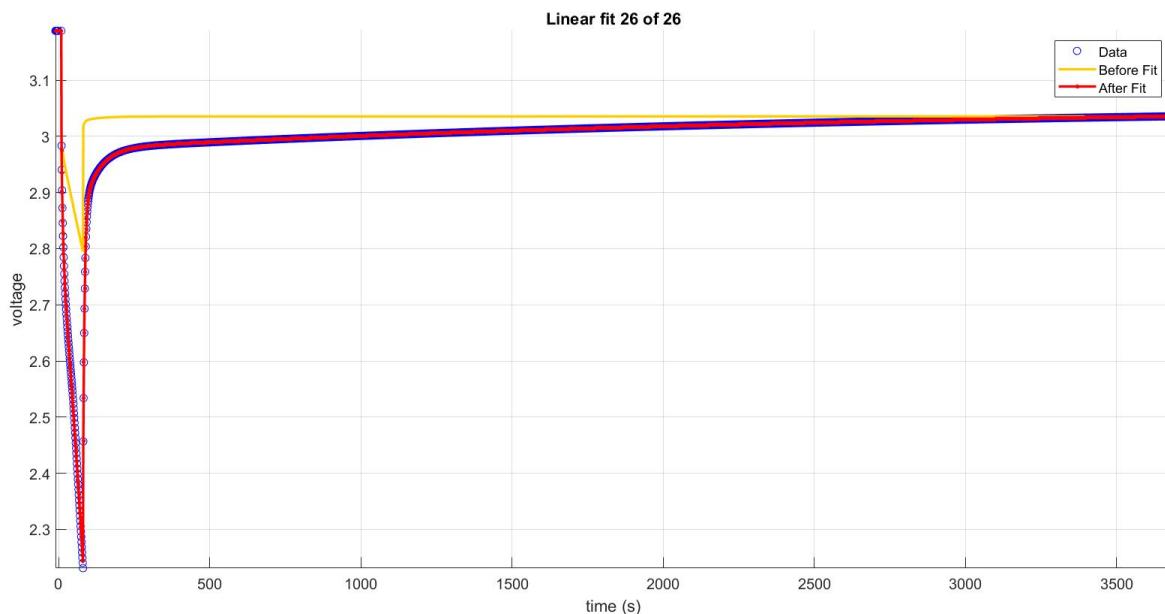
Στο επόμενο στάδιο γίνεται ο προσδιορισμός των παραμέτρων του ισοδυνάμου ηλεκτρικού μοντέλου, με τη χρήση τεχνικών βελτιστοποίησης και εργαλείων της MathWorks (Curve Fitting Toolbox, Parallel Computing Toolbox, Optimization Toolbox, Simulink Design Optimization). Αρχικά, πρέπει να ορισθούν με μεγάλη προσοχή οι αρχικές και οι οριακές τιμές των παραμέτρων που επρόκειτο να υπολογιστούν. Είναι πολύ σημαντικό να προσέξουμε να μην ορίσουμε ίδιες αρχικές και οριακές τιμές για όλες τις χρονικές σταθερές των RC κλάδων, ώστε να μπορεί να τις ξεχωρίσει ο αλγόριθμος στη μέθοδο βελτιστοποίησης. Οι πρώτες εκτιμήσεις του αλγορίθμου αφορούν την τάση ανοιχτού κυκλώματος (V_{oc}) και την αντίσταση σειράς (R_0) και πραγματοποιούνται στα διαστήματα που ξεκινάει και τελειώνει ο παλμός. Θεωρώντας ότι το μεταβατικό φαινόμενο της τάσης έχει τελειώσει τη στιγμή που εφαρμόζεται ο κάθε παλμός, ο αλγόριθμος παίρνει σαν τιμή τάσης ανοιχτού κυκλώματος, για εκείνο το SOC, την τιμή ακριβώς πριν την έναρξη του παλμού. Επίσης, υπολογίζει την αντίσταση σειράς με βάση την πρώτη μέθοδο μέτρησης εσωτερικής αντίστασης που περιεγράφηκε στην αντίστοιχη ενότητα στην εισαγωγή (δες εικόνα).



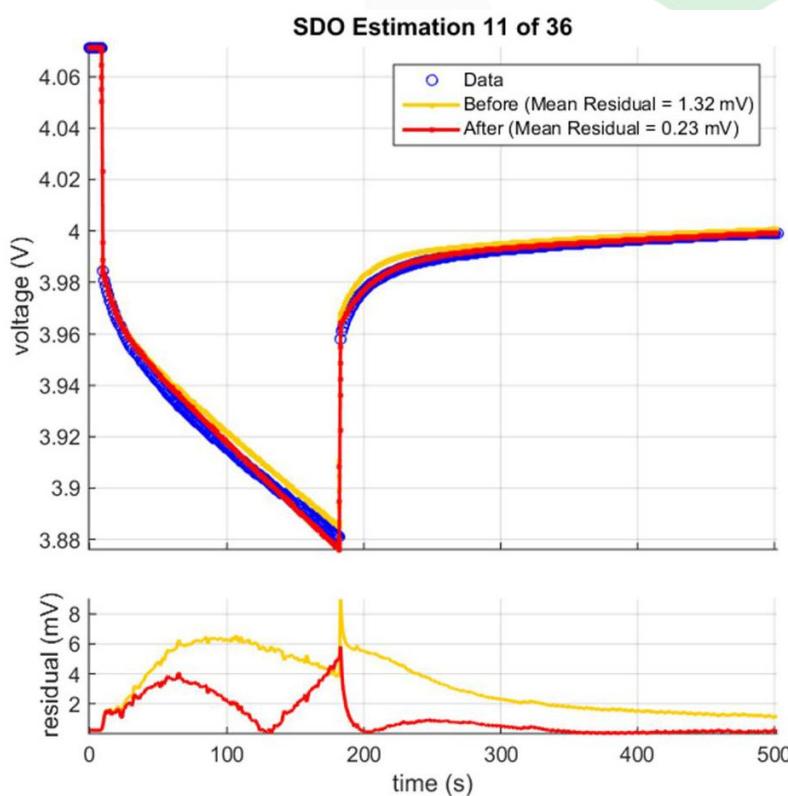
Στη συνέχεια, υπολογίζονται αρχικές τιμές για τις χρονικές σταθερές των RC κλάδων με βάση εκθετική προσαρμογή στην καμπύλη ξεκούρασης της τάσης με τη βοήθεια του Curve Fitting Toolbox.



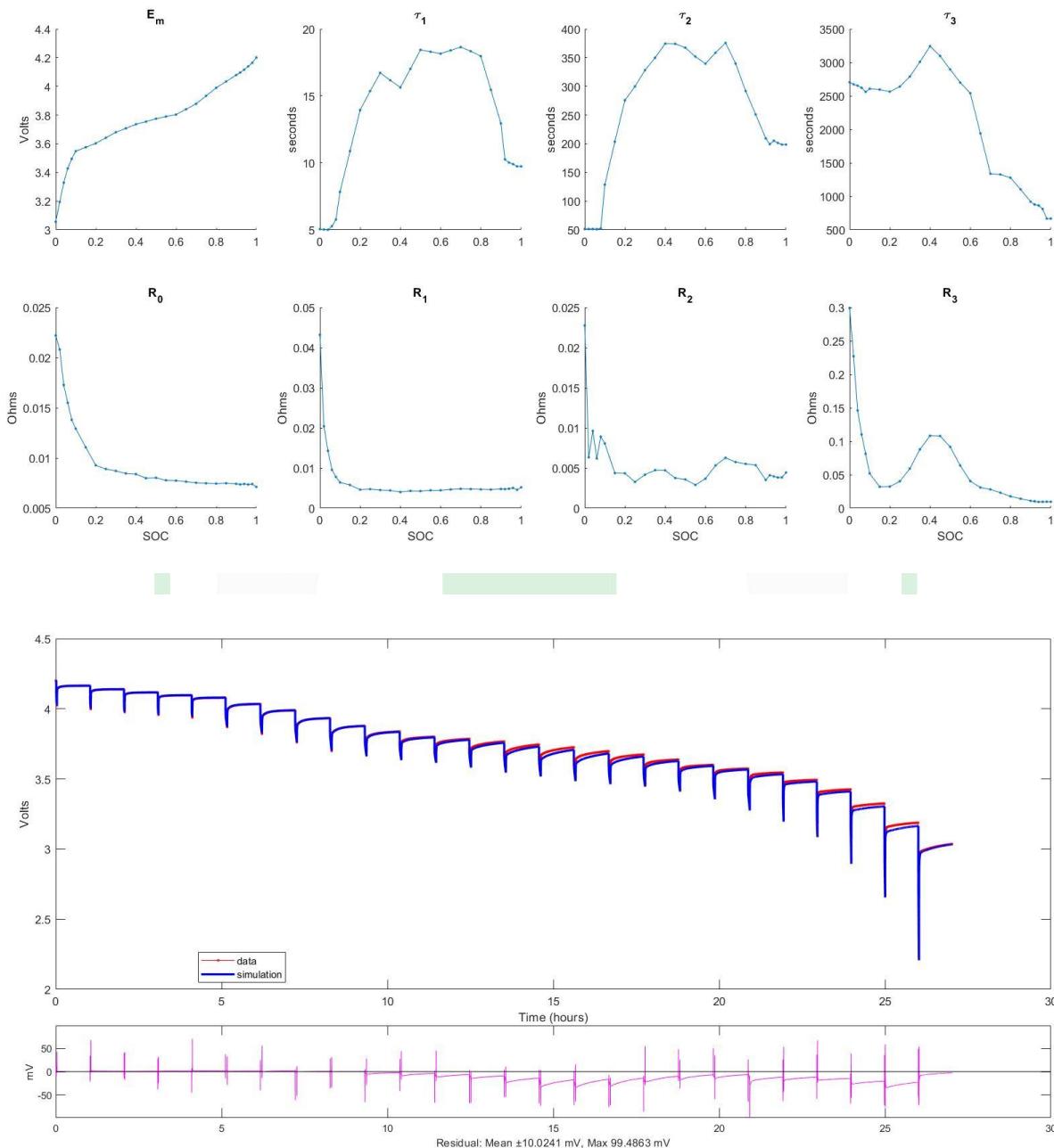
Οι παράμετροι που μένουν να εκτιμηθούν είναι οι αντιστάσεις των παράλληλων κλάδων. Γνωρίζοντας την χρονική σταθερά και την αντίσταση του κάθε κλάδου προκύπτει η τιμή της χωρητικότητας ως $C_n = \frac{T_n}{R_n}$. Στο επόμενο βήμα του αλγορίθμου, λοιπόν, λαμβάνεται υπόψιν κάθε παλμός ξεχωριστά και υπολογίζονται οι πρώτες τιμές των αντιστάσεων R_n θεωρώντας τα πειραματικά δεδομένα σαν γραμμικό σύστημα και χρησιμοποιώντας τη συνάρτηση βελτιστοποίησης ελαχίστων τετραγώνων του Optimization Toolbox. Σε αυτό το σημείο γίνονται εκ νέου εκτιμήσεις και διορθώσεις για την τάση ανοιχτού κυκλώματος και την αντίσταση σειράς, τις οποίες επιλέγουμε να κρατήσουμε.



Αφού, λοιπόν, έχουν γίνει οι πρώτες εκτιμήσεις για όλες τις παραμέτρους του μοντέλου, ο αλγόριθμος χρησιμοποιεί το Simulink Design Optimization για την καλύτερη αναγνώριση των παραμέτρων και την αύξηση της ακρίβειας του μοντέλου. Η διαδικασία αυτή, καθώς απαιτεί μεγάλη υπολογιστική ισχύ, χρησιμοποιεί το Parallel Computing Toolbox, το οποίο μοιράζει το πρόβλημα σε πολλαπλούς επεξεργαστές. Παρ' όλα αυτά, προκειμένου να τρέξει ο αλγόριθμος αυτό το στάδιο της βελτιστοποίησης για μεγάλο αριθμό δεδομένων με μεγάλη συχνότητα δειγματοληψίας χρειάζεται αρκετά αναβαθμισμένο υπολογιστικό σύστημα.



Ενδιάμεσα από τα παραπάνω στάδια υπολογισμών, ο αλγόριθμος εμφανίζει σε μορφή figures τις τιμές των παραμέτρων που έχουν προσδιοριστεί μέχρι εκείνο το σημείο και την τάση που προκύπτει από την προσομοίωση με τα εκάστοτε δεδομένα σε σύγκριση με την πραγματική τάση από τα πειράματα.



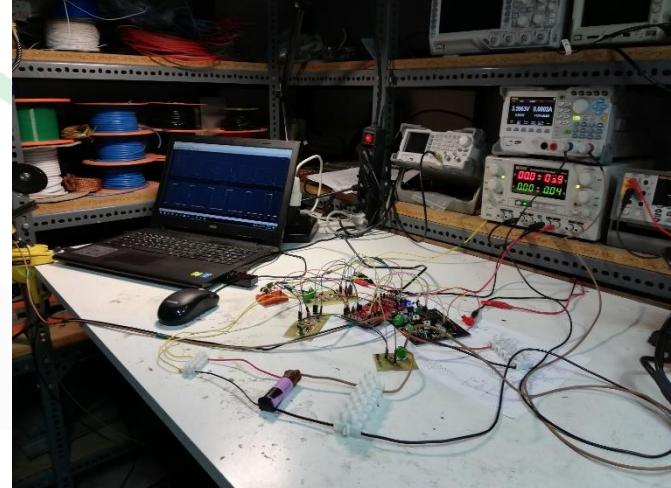
Σε περίπτωση που το πείραμα έγινε σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, το τέταρτο στάδιο του αλγορίθμου ορίζει αυτές τις θερμοκρασίες και αντιστοιχεί τα αποτελέσματα των παραμέτρων με αυτές σε αντίστοιχους πίνακες, ώστε να χρησιμοποιηθούν από το Equivalent circuit battery. Ωστόσο, καθώς εμείς αγνοούμε τον παράγοντα θερμοκρασία και έχουμε δημιουργήσει το δικό μας μπλοκ για το μοντέλο αρκεί να αποθηκεύουμε σε ένα αρχείο .mat τις παραμέτρους που μας ενδιαφέρουν από το workspace του Matlab με μία τελευταία γραμμή εντολής στον αλγόριθμο.

Πειράματα

Πρώτα Πειράματα-κελί 18650 2.6Ah

Τα πρώτα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε ένα κυλινδρικό κελί ιόντων λιθίου (18650) και ήταν δοκιμαστικά. Σκοπός τους ήταν ο έλεγχος της πειραματικής διάταξης, η εξοικείωση με τον αλγόριθμο και η δοκιμή του απαραίτητου αριθμού RC κλάδων και του αναγκαίου χρόνου ξεκούρασης μεταξύ των παλμών για την καλύτερη προσέγγιση της τάσης ανοιχτού κυκλώματος.

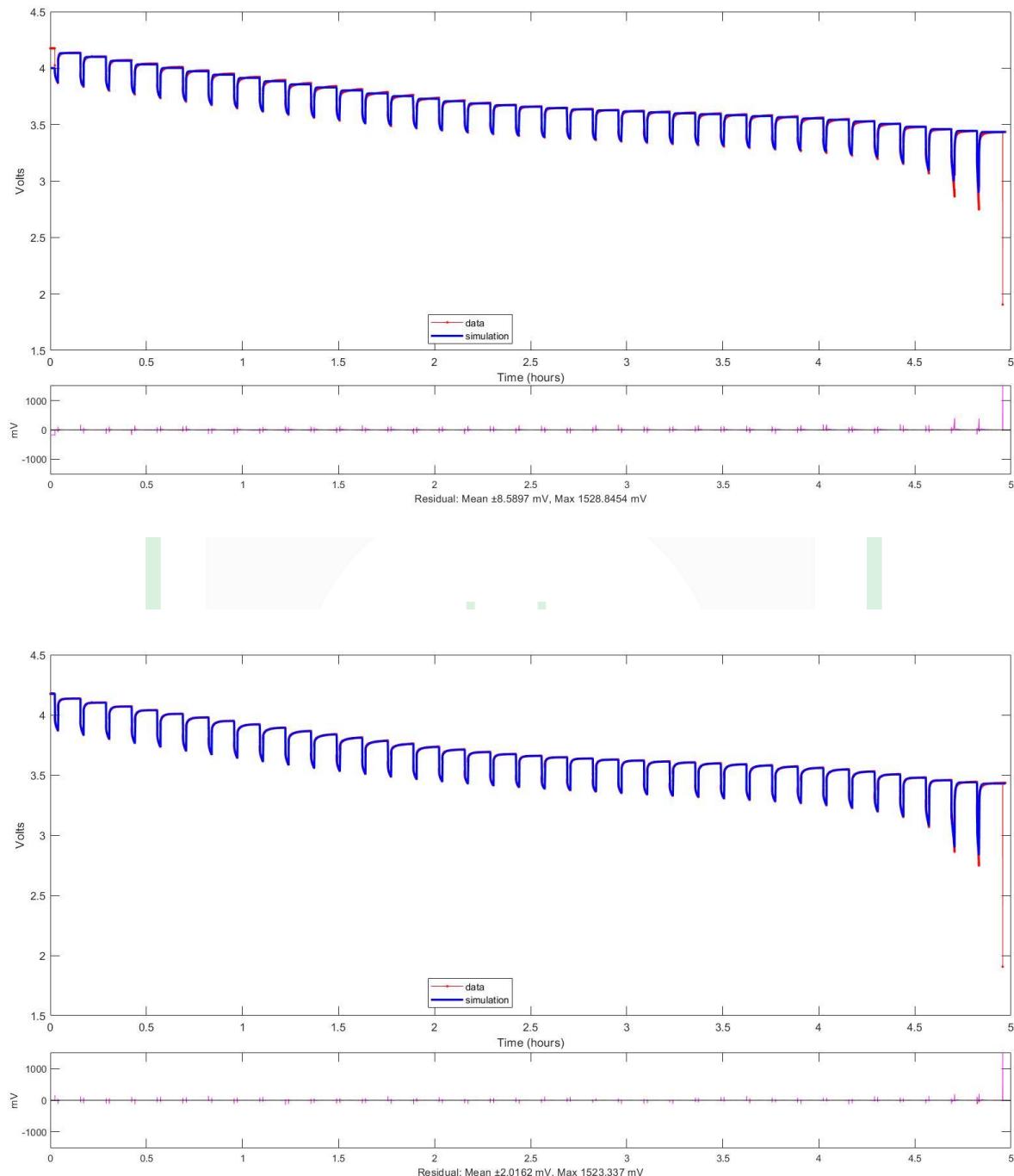
Ιδανικά, για την προσέγγιση της V_{oc} θα έπρεπε ο χρόνος ξεκούρασης να είναι πολλές ώρες. Ωστόσο, το κάθε πείραμα σε αυτήν την περίπτωση θα απαιτούσε μέρες για να ολοκληρωθεί. Αντίστοιχα, κάνουμε συμβιβασμό και για τον αριθμό των παράλληλων κλάδων RC, ώστε να είναι βιώσιμα ο χρόνος και η λειτουργία του αλγορίθμου.

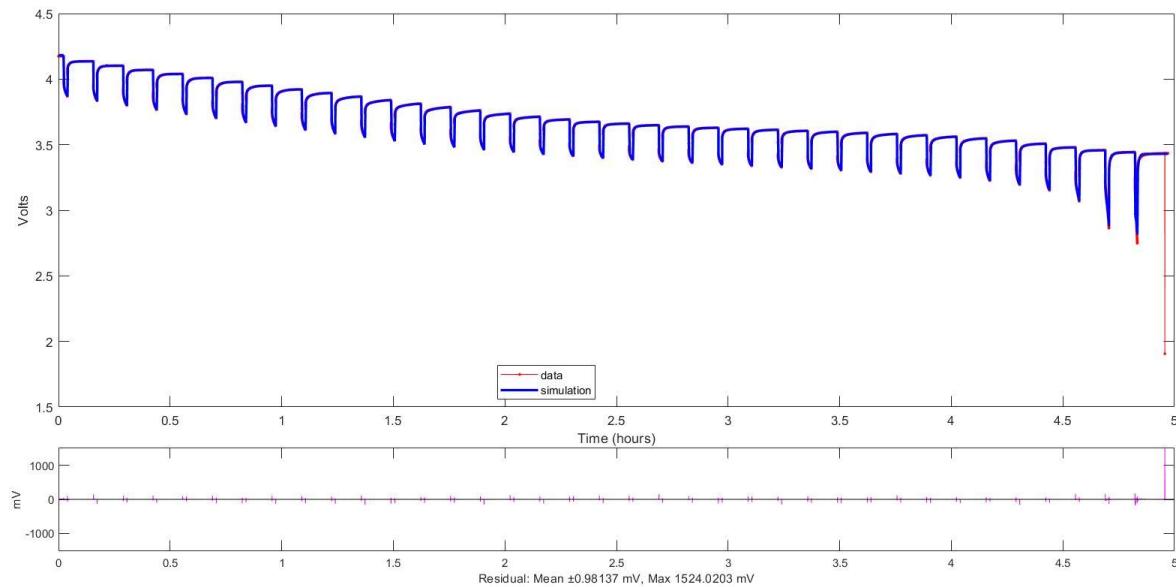


Με βάση τα παραπάνω, λοιπόν, διεξάγαμε πέντε πειράματα με το συγκεκριμένο κελί, από τα οποία το πρώτο έγινε απλά για να σιγουρευτούμε ότι λειτουργεί σωστά η διάταξη και ο αλγόριθμος. Στα επόμενα πειράματα δοκιμάσαμε εκφορτίσεις με δύο διαφορετικά πλάτη ρεύματος καθένα από τα οποία έγινε με δύο διαφορετικούς χρόνους ξεκούρασης μεταξύ των παλμών, προκειμένου να καταλήξουμε στον απαραίτητο λόγο του χρόνου εφαρμογή παλμού ρεύματος προς την συνολική περίοδο του παλμού ($Ratio = \frac{t_{pulse}}{t_{rest}}$). Επίσης, τρέξαμε τον αλγόριθμο με τα πειραματικά αποτελέσματα χρησιμοποιώντας 1, 2 και 3 RC κλάδους για να εξετάσουμε την επίδραση του αριθμού των κλάδων στην ακρίβεια του μοντέλου. Παρακάτω φαίνεται η λίστα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν.

Ah	I_dis (A)	C-Rate	Pulse (min)	Rest (min)	Ratio	Step SOC (%)	Pulses_est	Pulses	Duration_est (h)	Duration (h)
18650										
2,6	2	0,769	3	7	0,3	3,846	26		4,33	
2,6	4	1,538	1	3	0,25	2,564	39	37	2,60	2,50
2,6	4	1,538	1	7	0,125	2,564	39	38	5,20	4,83
2,6	2	0,769	2	6	0,25	2,564	39	38	5,20	5,13
2,6	2	0,769	2	14	0,125	2,564	39	38	10,4	

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν θεωρήσαμε ότι ο λόγος 0,125 είναι ικανοποιητικός σε ακρίβεια, χωρίς να δημιουργεί πειράματα απαράδεκτα μεγάλης διάρκειας. Ακόμη, εκτιμήθηκε ότι οι 2 RC κλάδοι έχουν ως συνέπεια αποδεκτά ποσοστά ακρίβειας του μοντέλου και δεν απαιτούν μεγάλη υπολογιστική ισχύ. Παρακάτω παρατίθενται τα τελικά διαγράμματα στα οποία φαίνεται η τάση προσομοίωσης σε σύγκριση με την πραγματική για το πείραμα των 4 A και $Ratio = 0,125$ για 1, 2 και 3 RC αντίστοιχα. Κάτω από τα διαγράμματα της τάσης είναι το διάγραμμα που δείχνει τη διαφορά μεταξύ της τάσης προσομοίωσης και της πραγματικής τάσης. Να παρατηρήσουμε σε αυτό το σημείο ότι το μοντέλο μέσω του αλγορίθμου αδυνατεί να προσεγγίσει την πειραματική τάση στα πολύ χαμηλά SOC, στα σημεία, δηλαδή, όπου η βύθιση της καμπύλης της τάσης γίνεται απότομη.





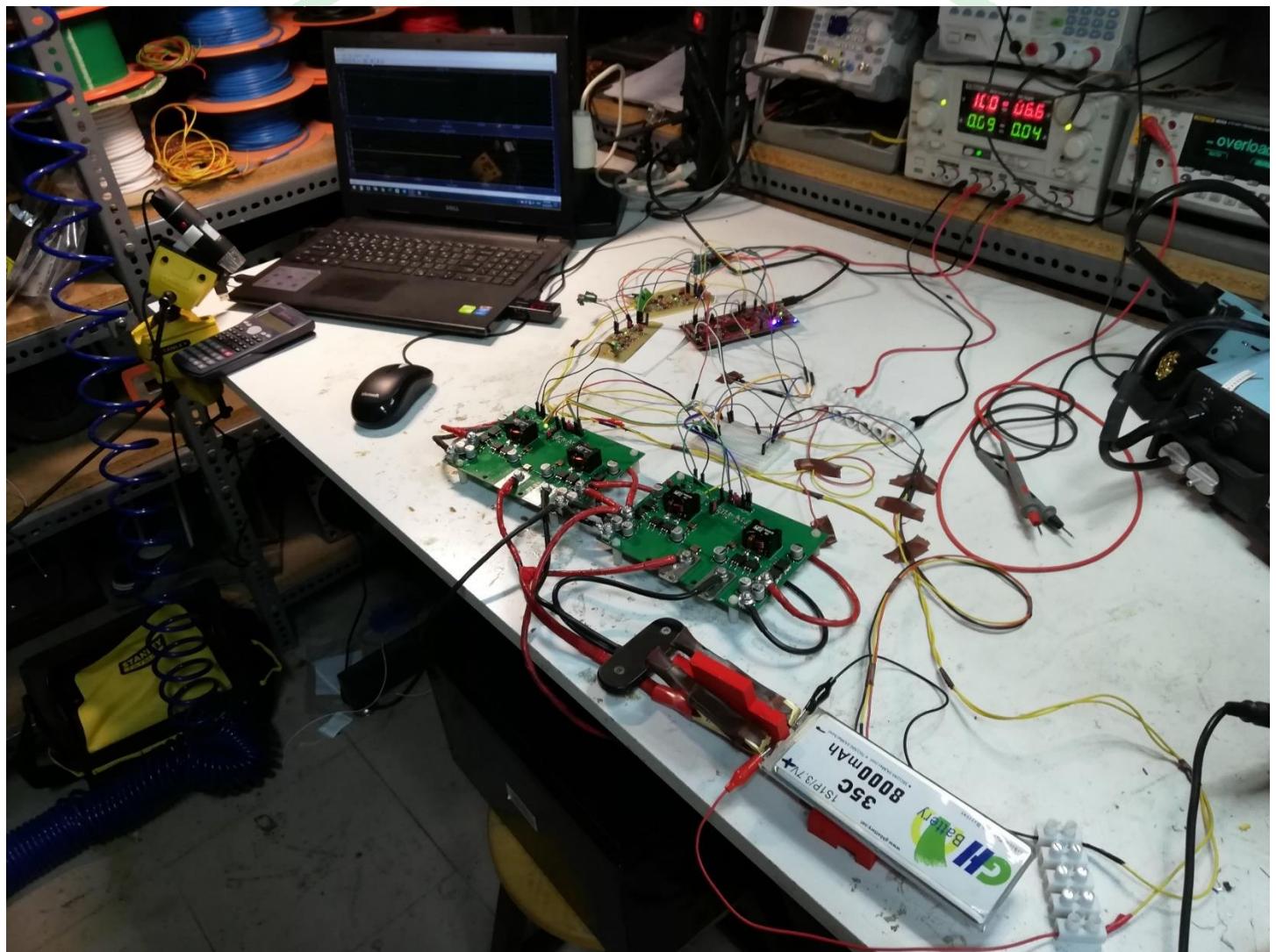
Με την ολοκλήρωση των πειραμάτων έγινε προσπάθεια επαλήθευσης της εσωτερικής αντίστασης που προσεγγίζει το μοντέλο σε σύγκριση με την εσωτερική αντίσταση που προσδιορίζεται με το Hioki Battery Tester, που διαθέτει η ομάδα, για διάφορες τιμές του SOC. Η συσκευή αυτή μετράει την εσωτερική αντίσταση με τη δεύτερη μέθοδο που αναλύεται στο αντίστοιχο κεφάλαιο στην εισαγωγή. Όπως φαίνεται στο παρακάτω γράφημα, οι τιμές των δύο μεθόδων ήταν συγκρίσιμες. Να ληφθεί υπόψιν ότι και στις δύο μεθόδους αγνοήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην τιμή της αντίστασης.



Πειράματα στις GH Energy 8Ah

Στη συνέχεια ξεκίνησε η προσπάθεια μοντελοποίησης των κελιών που χρησιμοποιούσε η ομάδα τα προηγούμενα χρόνια στα μονοθέσια της. Τα κελιά αυτά είναι της εταιρίας GH Energy, είναι λιθίου πολυμερούς (Pouch cells), χημείας Lithium-cobalt-oxide ($LiCoO_2$) και χωρητικότητας 8 Ah. Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, έπρεπε να επιλέξουμε δύο κελιά τα οποία και θα μοντελοποιούσαμε. Επιλέξαμε, λοιπόν, μία τριάδα κελιών από τις αποθηκευμένες μπαταρίες της ομάδας, η οποία βρισκόταν σε καλή κατάσταση (δεν ήταν φουσκωμένη) και είχε μικρή εσωτερική αντίσταση. Στη συνέχεια, πραγματοποιήσαμε εκφόρτιση σε καθένα από τα κελιά με σταθερό ρεύμα 1C και ξεχωρίσαμε για τα πειράματα τα δύο με τη μικρότερη και μεγαλύτερη εσωτερική αντίσταση και αποδιδόμενη ενέργεια (δηλαδή τα κελιά E22 και E23).

No	Ah	I_discharge	C-Rate	Mode	Duration_Est	Duration	Ah_meas	Wh_meas
E22_1*	8	8	1	CC	1h	59m08s	7,887	29,979
E23_1*	8	8	1	CC	1h	1h0m36s	8,081	30,762
E24_1	8	8	1	CC	1h	59m12s	7,896	30,028



Εξέταση χωρητικότητας και ενέργειας των κελιών

Το πλάνο περιλάμβανε, αρχικά, εκφορτίσεις του κάθε κελιού με σταθερό ρεύμα για πλάτη 1C έως τουλάχιστον 8C με βήματα του 1C, προκειμένου να εξεταστεί η συμπεριφορά τους σε ωφέλιμη ενέργεια και αύξηση θερμοκρασίας. Τα πειράματα αυτά, ωστόσο, είχαν όριο στην εκφόρτιση τα 3C, διότι η θερμοκρασία έφτανε την μέγιστη επιτρεπτή, δηλαδή 60°C . Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η επίδραση του πλάτους του ρεύματος στην χωρητικότητα και ενέργεια του κελιού, αγνοώντας, όμως, αρκετούς παράγοντες, όπως η θερμοκρασία και η αρχική χωρητικότητα που ήταν αποθηκευμένη στο κάθε κελί. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκαν τα παλμικά πειράματα για την αναγνώριση των παραμέτρων του μοντέλου, από τα οποία και βγάλαμε τα συμπεράσματα που ζητούσαμε για την ενέργεια των κελιών.



No	Ah	I_discharge	C-Rate	Mode	Duration_Est	Duration	Ah_meas	Wh_meas
E22_1	8	8	1	CC	1h	59m08s	7,887	29,979
E23_1	8	8	1	CC	1h	1h0m36s	8,081	30,762
E22_2	8	16	2	CC	30m	29m8s	7,773	29,282
E23_2	8	16	2	CC	30m	29m56s	7,985	30,186
E22_3	8	24	3	CC	19,8m	18,7m	7,475	27,96
E23_3	8	24	3	CC	19,8m	19,58m	7,833	29,34

Πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων φορτίζαμε τα κελιά με ρεύμα 0.5C και τα αφήναμε να ξεκουραστούν τουλάχιστον δύο ώρες, ώστε η τάση της μπαταρίας να προσέγγιζε αρκετά καλά την τάση ανοιχτού κυκλώματος. Οι εκφορτίσεις των κελιών έγιναν με παλμούς ρεύματος σταθερού πλάτους από 1C μέχρι 14C με βήματα του 1C . Παρόλο που, σύμφωνα με το φυλλάδιο του κατασκευαστή, το μέγιστο επιτρεπτό ρεύμα εκφόρτισης ήταν 35C , τα πειράματα σταμάτησαν στα 14C , διότι για τους επιτρεπτούς χρόνους επιβολής του κάθε παλμού τα κελιά ανέβαζαν στην περιοχή κοντά στις απολήξεις (tabs) θερμοκρασία 60°C . Ένα ακόμη χαρακτηριστικό των πειραμάτων ήταν η επιλογή του βήματος του SOC στο 2.5% και του Ratio στο 0.125 . Τα μεγέθη αυτά, ωστόσο, έπρεπε να μεταβληθούν από τα 8C και πάνω, επειδή ο αλγόριθμος αδυνατούσε να αναγνωρίσει και να προσεγγίσει παλμούς των οποίων η διάρκεια ήταν κάτω από $0.2 \text{ min} = 12 \text{ sec}$. Στον πίνακα που ακολουθεί απεικονίζονται τα πειράματα και τα χαρακτηριστικά τους.

No	Ah	I_discharge	C-Rate	Pulse (min)	Rest (min)	Ratio	Step_SOC	Pulses_Est	Duration_Est	Ah_meas	Wh_meas
E22_4	8	8	1	1,5	10,5	0,125	0,025	40	8,00	7,886	29,96
E23_4	8	8	1	1,5	10,5	0,125	0,025	40	8,00	7,973	30,36
E22_5	8	16	2	0,75	5,25	0,125	0,025	40	4,00	7,566	28,5
E23_5	8	16	2	0,75	5,25	0,125	0,025	40	4,00	7,878	29,72
E22_6	8	24	3	0,5	3,5	0,125	0,025	40	2,67	7,567	28,35
E23_6	8	24	3	0,5	3,5	0,125	0,025	40	2,67	7,759	29,09
E22_7	8	32	4	0,375	2,625	0,125	0,025	40	2,00	7,508	27,91
E23_7	8	32	4	0,375	2,625	0,125	0,025	40	2,00	7,747	28,8
E22_8	8	40	5	0,3	2,1	0,125	0,025	40	1,60	7,128	26,21
E23_8	8	40	5	0,3	2,1	0,125	0,025	40	1,60	7,559	28,04
E22_9	8	48	6	0,25	1,75	0,125	0,025	40	1,33	7,14	26,22
E23_9	8	48	6	0,25	1,75	0,125	0,025	40	1,33	7,535	27,76
E22_10	8	56	7	0,2143	1,5	0,125	0,025	40	1,14	7,135	26,13
E23_10	8	56	7	0,2143	1,5	0,125	0,025	40	1,14	7,394	27,2
E22_11	8	64	8	0,2	1,46	0,125	0,028	36	1,00	7,019	25,48
E23_11	8	64	8	0,2	1,46	0,125	0,028	36	1,00	7,309	26,72
E22_12	8	72	9	0,2	1,46	0,125	0,031	32	0,89	7,146	25,88
E23_12	8	72	9	0,2	1,46	0,125	0,031	32	0,89	7,389	26,85
E22_13	8	80	10	0,2	1,46	0,125	0,035	28,8	0,80	6,881	24,77
E23_13	8	80	10	0,2	1,46	0,125	0,035	28,8	0,80	7,209	26,09
E22_14	8	88	11	0,2	1,46	0,125	0,038	26,2	0,73	6,911	24,77
E23_14	8	88	11	0,2	1,46	0,125	0,038	26,2	0,73	7,237	26,05
E22_15	8	96	12	0,2	1,46	0,125	0,042	24,0	0,67	6,886	24,52
E23_15	8	96	12	0,2	1,46	0,125	0,042	24,0	0,67	6,968	24,92
E22_16	8	104	13	0,2	1,46	0,125	0,045	22,2	0,62	6,76	23,94
E23_16	8	104	13	0,2	1,46	0,125	0,045	22,2	0,62	7,18	25,66
E22_17	8	112	14	0,2	1,46	0,125	0,049	20,6	0,57	6,567	23,1
E23_17	8	112	14	0,2	1,46	0,125	0,049	20,6	0,57	6,962	24,65

Αναλυτικότερα, για το κάθε κελί παρουσιάζεται παρακάτω η τάση ανοιχτού κυκλώματος, από την οποία ξεκίνησε το εκάστοτε πείραμα και η οποία δηλώνει την αποθηκευμένη χωρητικότητα στο κελί, και η χωρητικότητα και ενέργεια που μετρήθηκε μέχρι η τάση του κελιού να φτάσει την ελάχιστη επιτρεπτή τιμή της, δηλαδή τα 3 V.

C-Rate	E22			E23		
	Vinitial	Ah	Wh	Vinitial	Ah	Wh
1C	4,1923	7,886	29,96	4,194	7,973	30,36
2C	4,1904	7,566	28,5	4,1912	7,878	29,72
3C	4,1953	7,567	28,35	4,1931	7,759	29,09
4C	4,1878	7,508	27,91	4,1958	7,747	28,8
5C	4,1667	7,128	26,21	4,1857	7,559	28,04
6C	4,1793	7,14	26,22	4,1945	7,535	27,76
7C	4,171	7,135	26,13	4,1811	7,394	27,2
8C	4,164	7,019	25,48	4,1763	7,309	26,72
9C	4,1886	7,146	25,88	4,1817	7,389	26,85
10C	4,1718	6,881	24,77	4,1772	7,209	26,09
11C	4,167	6,911	24,77	4,1783	7,237	26,05
12C	4,1837	6,886	24,52	4,1679	6,968	24,92
13C	4,189	6,76	23,94	4,197	7,18	25,66
14C	4,176	6,567	23,1	4,181	6,962	24,65
1C	4,188	7,377	27,76	4,189	7,531	28,45

Όπως αναμενόταν, παρατηρείται μείωση της αποδιδόμενης ενέργειας των κελιών με την αύξηση του ρεύματος εκφόρτισης, καθώς από την μία η αύξηση της πτώσης τάσης λόγω του ρεύματος οδηγεί την τάση της μπαταρίας πιο γρήγορα στην ελάχιστη τιμή της και από την άλλη αυξάνονται οι απώλειες joule στις αντιστάσεις ($I^2 \cdot R$). Οπότε, με άλλα λόγια, ένα μέρος της διαφοράς ενέργειας μένει αποθηκευμένο μέσα στο κελί και ένα άλλο μέρος της χάνεται σε μορφή απωλειών. Ένας, ακόμη, παράγοντας που παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο είναι η τάση έναρξης των πειραμάτων. Για παράδειγμα, στο κελί E23 στο πείραμα με 13C παρατηρείται αύξηση της χωρητικότητας και ενέργειας σε σχέση με το αντίστοιχο με 12C, λόγω, κυρίως, της διαφοράς τάσης, άρα και αποθηκευμένης χωρητικότητας κατά την έναρξη. Τονίζεται για άλλη μία φορά ότι ο παράγοντας της θερμοκρασίας έχει αγνοηθεί, παρόλο που έχει επιρροή στα παραπάνω αποτελέσματα.

Τέλος, εκφορτίσαμε τα κελιά με ρεύμα 1C, ώστε να ερευνήσουμε την επίδραση που είχαν τα πειράματα στην κατάσταση υγείας τους. Επίσης, στα τελευταία τρία πειράματα μετρήσαμε με το Hioki Battery Tester και την εσωτερική αντίσταση των κελιών. Τα αποτελέσματα για την R_0 φαίνονται παρακάτω.

	E22		E23	
	R0 (mΩ)	%	R0 (mΩ)	%
Before	1,33	0,0	1,25	0,0
After 12C	1,76	32,3	1,6	28,0
After 13C	1,86	39,8	1,65	32,0
After 14C	1,9	42,9	1,71	36,8

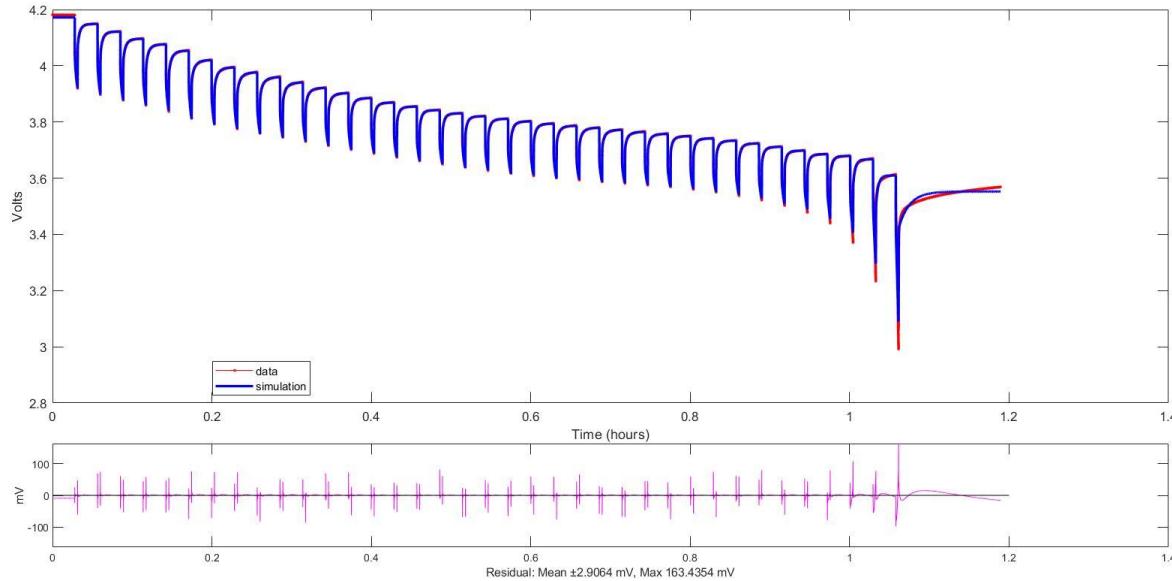
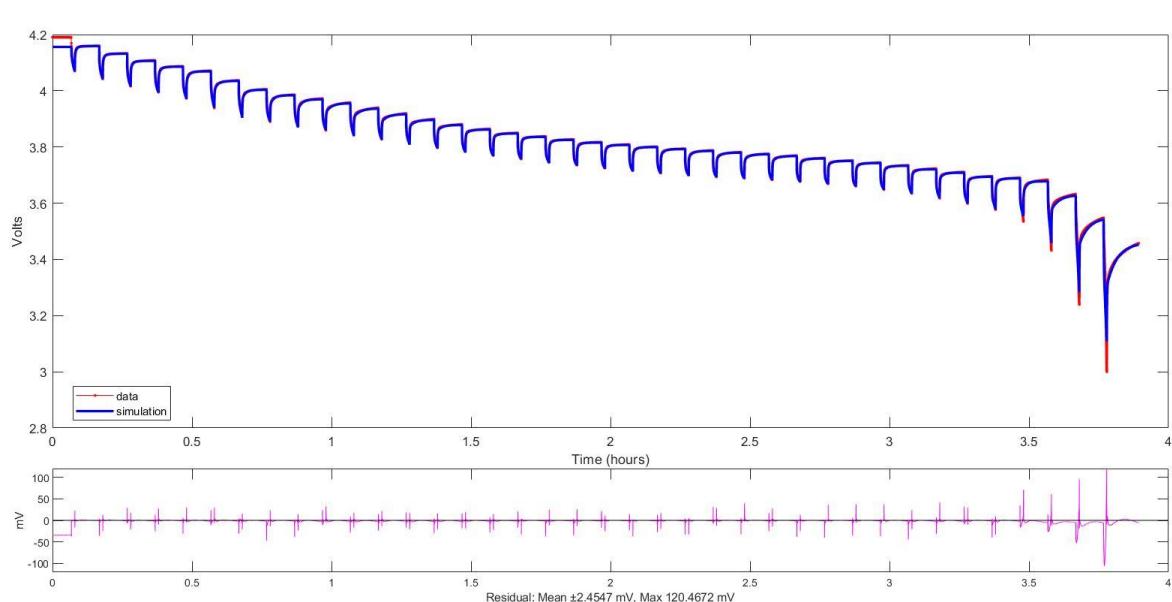
Από τα τελευταία παρατηρήθηκε τόσο η έντονη απώλεια χωρητικότητας που υπέστησαν τα κελιά, όσο και η αύξηση στην εσωτερική τους αντίστασης. Γενικότερα, το κελί E23, το οποίο εξαρχής είχε μικρότερη εσωτερική αντίσταση και έδωσε περισσότερη ενέργεια κατά την πρώτη εκφόρτιση, φάνηκε πιο ανθεκτικό στις βαριές εκφορτίσεις και προσέφερε συνεχώς περισσότερη ενέργεια στα διάφορα ρεύματα λειτουργίας.

Αφού βγήκαν τα πρώτα συμπεράσματα από τα πειράματα, θεωρήσαμε ότι όλο το κουτί του αυτοκινήτου αποτελείται από το "χειρότερο" από τα δύο κελιά, δηλαδή το E22. Η συνδεσμολογία της μπαταρίας του είναι 84 κελιά σε σειρά και 3 παράλληλα (84s3p). Για τον υπολογισμό της διαθέσιμης ενέργειας του κελιού απλά πολλαπλασιάζαμε την χωρητικότητα του με την ονομαστική του τάση (29.6 Wh) και, δεδομένου ότι υπάρχουν $84 \cdot 3 = 252$ κελιά, η ενέργεια του κουτιού προέκυπτε 7459.2 Wh. Σύμφωνα με τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, αυτή η τιμή της ενέργειας είναι σωστή με την προϋπόθεση ότι κάθε κελί εκφορτίζεται με 1C, η αρχική τάση του κελιού είναι 4.2 V και το κελί είναι σχετικά καινούργιο. Στην πραγματικότητα, όμως, οι προϋποθέσεις αυτές δεν ισχύουν. Από τη μία, το μέσο ρεύμα εκφόρτισης του κάθε κελιού σε ένα αγώνισμα endurance είναι 3C και όχι 1C, το οποίο, σύμφωνα με τα πειράματα, μειώνει τη διαθέσιμη ενέργεια του. Από την άλλη, στις συνθήκες των διαγωνισμών, και λόγω του ότι το κάθε κελί στο κουτί έχει διαφορετική τάση κατά την φόρτιση (διαφορετικές εσωτερικές αντιστάσεις και άλλοι παράγοντες), με αποτέλεσμα να τερματίζεται η φόρτιση από ένα κελί με υψηλότερη τάση, η τάση εκκίνησης των κελιών είναι περίπου 4.1 V. Αυτό με τη βοήθεια του μοντέλου απέδειξε ότι έχει μεγάλη επιρροή στην διαθέσιμη ενέργεια της τάξεως των 3 Wh για κάθε κελί. Τέλος, μετά από 17 κύκλους, κάποιοι από τους οποίους με μεγάλα C-Rate, παρατηρήθηκε μείωση στη χωρητικότητα του κελιού και η τελική ενέργεια του κουτιού υπολογίστηκε στις 5796 Wh· μία τιμή, η οποία κρίνεται ανεπαρκής για το αγώνισμα του endurance. Συμπερασματικά, λαμβάνοντας υπόψιν ότι το κουτί που χρησιμοποιήθηκε τις προηγούμενες χρονιές από την ομάδα έχει κάνει πάνω από 30 κύκλους (όχι με τόσο μεγάλα ρεύματα ωστόσο) κρίθηκε ιδιαίτερα ριψοκίνδυνο να παραμείνει και στο επόμενο αυτοκίνητο.

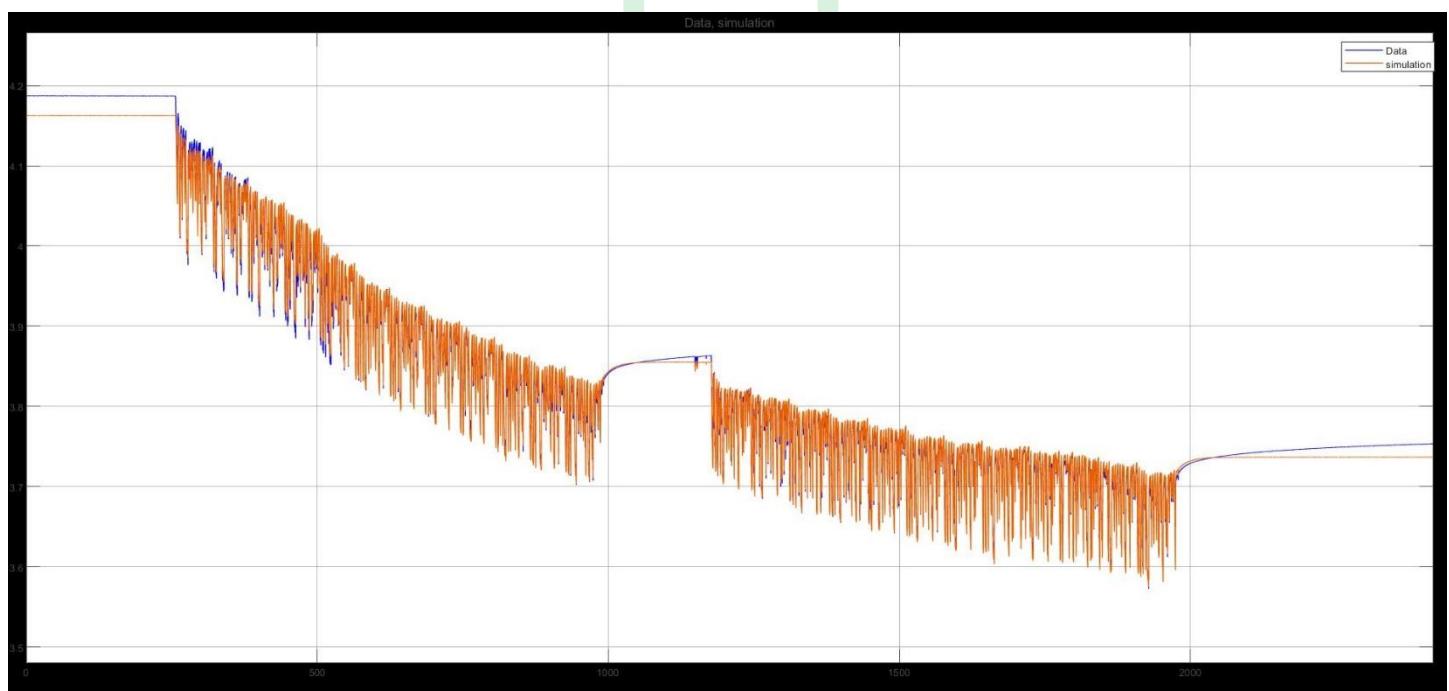
	1 Cell		84s3p	
	Ah	Wh	Ah	Wh
Estimated	8	$3,7 \times 8 = 29,6$	$8 \times 3 = 24$	$8 \times 3 \times 3,7 \times 84 = 7459,2$
I_average=3C	7,7	28,6	23,1	7207,2
4.2-4.1V	-	25,6	-	6451,2
Cycling-Aging	-	23	-	5796

Μοντελοποίηση

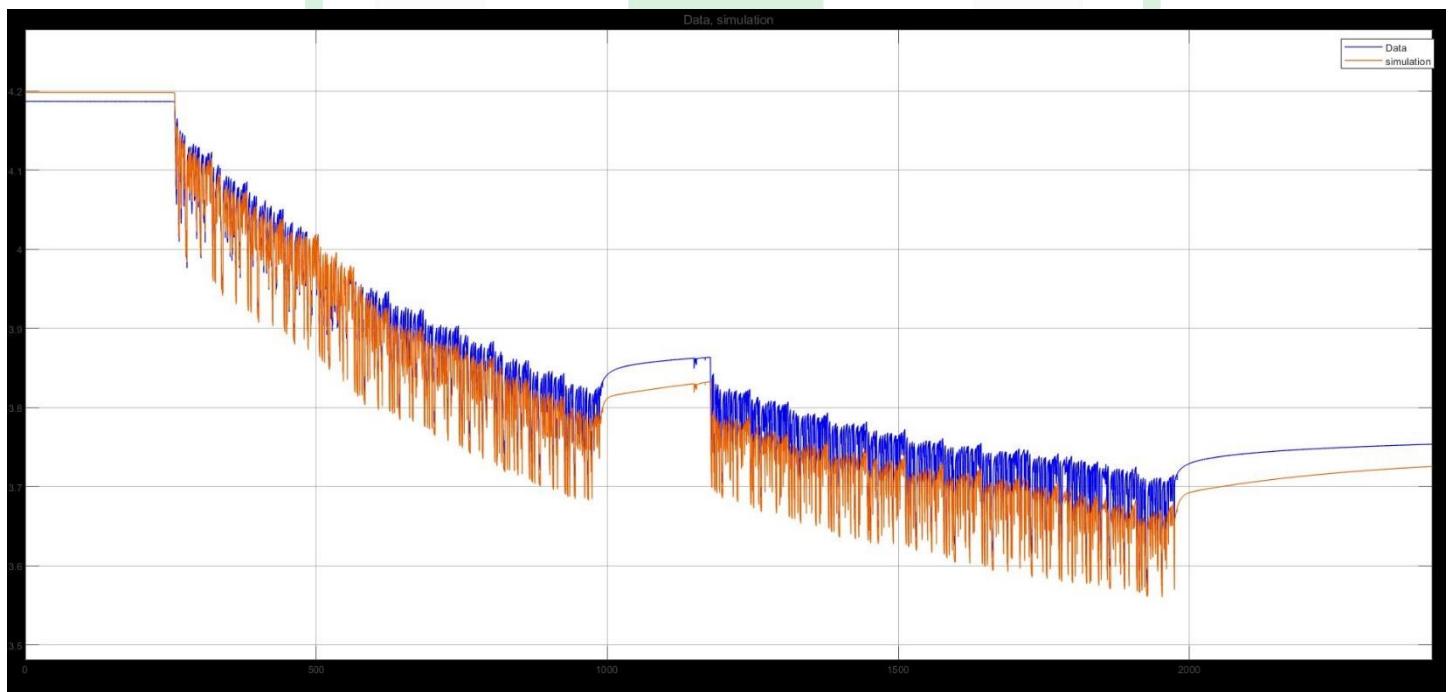
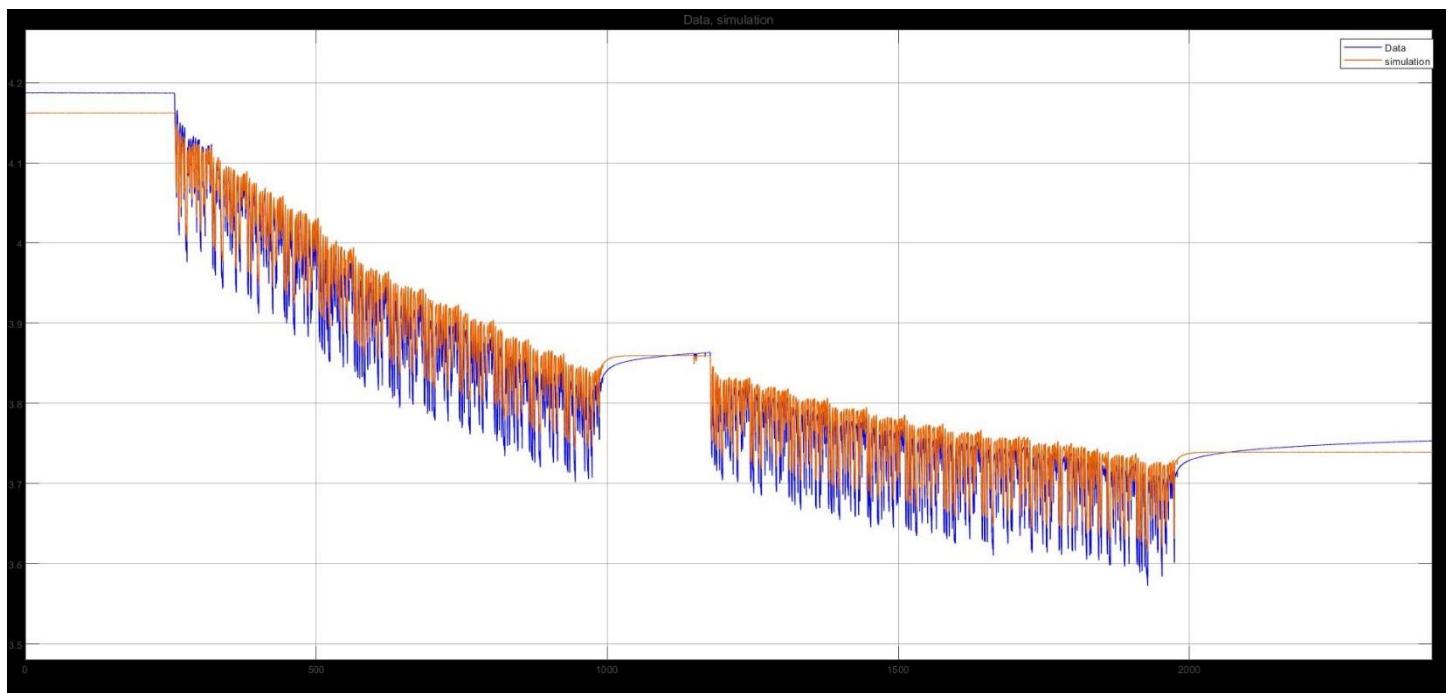
Παράλληλα με την προηγούμενη ανάλυση, εξάγαμε τα LUTs του ισοδύναμου ηλεκτρικού μοντέλου για τα διάφορα ρεύματα εκφόρτισης και για 2 RC παράλληλους κλάδους. Παρακάτω παρουσιάζονται, ενδεικτικά, οι τάσεις προσομοίωσης σε σύγκριση με τις πραγματικές για τα πειράματα E22_5 (2C) και E23_10 (7C), αντίστοιχα. Παρατηρήθηκε ότι όσο μεγαλύτερο ήταν το ρεύμα εκφόρτισης, τόσο μεγαλύτερο ήταν το μέσο σφάλμα στις δύο τάσεις.



Στη συνέχεια, έπρεπε να δοκιμάσουμε και να επαληθεύσουμε την ακρίβεια του μοντέλου για ένα ρεαλιστικό προφίλ ρεύματος, το οποίο δεν θα αποτελούνταν από παλμούς σταθερής τιμής αλλά θα είχε ακανόνιστη μορφή μεταβλητού πλάτους. Επιλέξαμε το προφίλ ρεύματος που μετρήθηκε στο αγώνισμα του endurance στον διαγωνισμό της Ιταλίας το 2019. Εφαρμόσαμε, λοιπόν, αυτό το προφίλ ρεύματος στο κελί E22 και κρατήσαμε την κυματομορφή της τάσης που προέκυψε. Έπειτα, τρέξαμε το μοντέλο για διάφορα LUTs από τα πειράματα των διαφορετικών ρευμάτων και συγκρίναμε την απόκριση του με την πραγματική. Παρακάτω παρατίθενται (με τη σειρά που θα αναφέρονται) οι κυματομορφές χρησιμοποιώντας τους πίνακες από τα πειράματα των 3C, 7C και τους συνολικούς πίνακες που περιλαμβάνουν όλα τα LUTs των πειραμάτων (πίνακες συναρτήσει τόσο του SOC, όσο και του ρεύματος).



ARISTURTLE



Από τις παραπάνω απόπειρες αξιολόγησης του μοντέλου έγιναν κάποιες πολύ σημαντικές παρατηρήσεις. Αρχικά, είδαμε μακροσκοπικά ότι η τάση προσομοίωσης επηρεάζεται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τα LUTs που θα επιλέξουμε (π.χ. για τα LUTs από το πείραμα με 3C υπήρξε καλύτερη προσέγγιση απ' ότι για τα αντίστοιχα με 7C). Η επίδραση αυτή δεν ήταν αναμενόμενη και πιστεύεται ότι έχει να κάνει με τους παράγοντες που αγνοήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων· ένας πολύ σημαντικός παράγοντας ήταν η θερμοκρασία η οποία επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τις εσωτερικές αντιστάσεις του κελιού και, άρα, τη βύθιση της τάσης. Εκτός της βύθισης, όμως, παρατηρήθηκε ότι ούτε η τάση ανοιχτού κυκλώματος, από την οποία αφαιρούνται οι πτώσεις τάσης και προκύπτει η τάση εξόδου, είναι σωστή και μεταβάλλεται ανάλογα με το C-Rate του κάθε πειράματος. Προφανώς και αυτό είναι λάθος, καθώς η καμπύλη της τάσης ανοιχτού κυκλώματος του κελιού πρέπει να είναι σχεδόν σταθερή, με εξαίρεση, βέβαια, μικρές μεταβολές που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία (δες εξίσωση του Nernst). Η μεγάλη αυτή εξάρτηση της V_{oc} με το ρεύμα εκφόρτισης ήταν αποτέλεσμα των χρόνων ξεκούρασης μεταξύ των παλμών, οι οποίοι μειωνόντουσαν με την αύξηση του C-Rate (άρα δεν δόθηκε αρκετός χρόνος στην τάση να προσεγγίσει τη V_{oc}) στην προσπάθεια μας να κρατήσουμε σταθερό το Ratio και το βήμα του SOC (το οποίο αποδείχτηκε λανθασμένη στρατηγική). Επίσης, το γεγονός ότι η τάση εκκίνησης των πειραμάτων δεν ήταν σταθερή στα 4.2 V δημιουργούσε την εντύπωση στο μοντέλο λανθασμένης κατάστασης φόρτισης στο 100%. Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα της τάσης ανοιχτού κυκλώματος και της εσωτερικής αντίστασης σε συνάρτηση με το SOC και το C-Rate για το E22 κελί. Αξίζει να παρατηρηθεί ότι καθώς αυξανόταν το πλάτος των παλμών του ρεύματος η τάση στην οποία κατέληγε το κελί στο τέλος του πειράματος αυξανόταν επίσης, διότι έμενε μεγαλύτερη ενέργεια και χωρητικότητα αποθηκευμένη μέσα του και, άρα, βρισκόταν σε μεγαλύτερο SOC. Αυτό σημαίνει ότι το μοντέλο έχει λανθασμένη εκτίμηση για το 0% SOC. Ακόμη, αγνοήθηκε η επίδραση της απώλειας χωρητικότητας και η αύξηση της εσωτερικής αντίστασης που προκαλούσαν τα πειράματα.

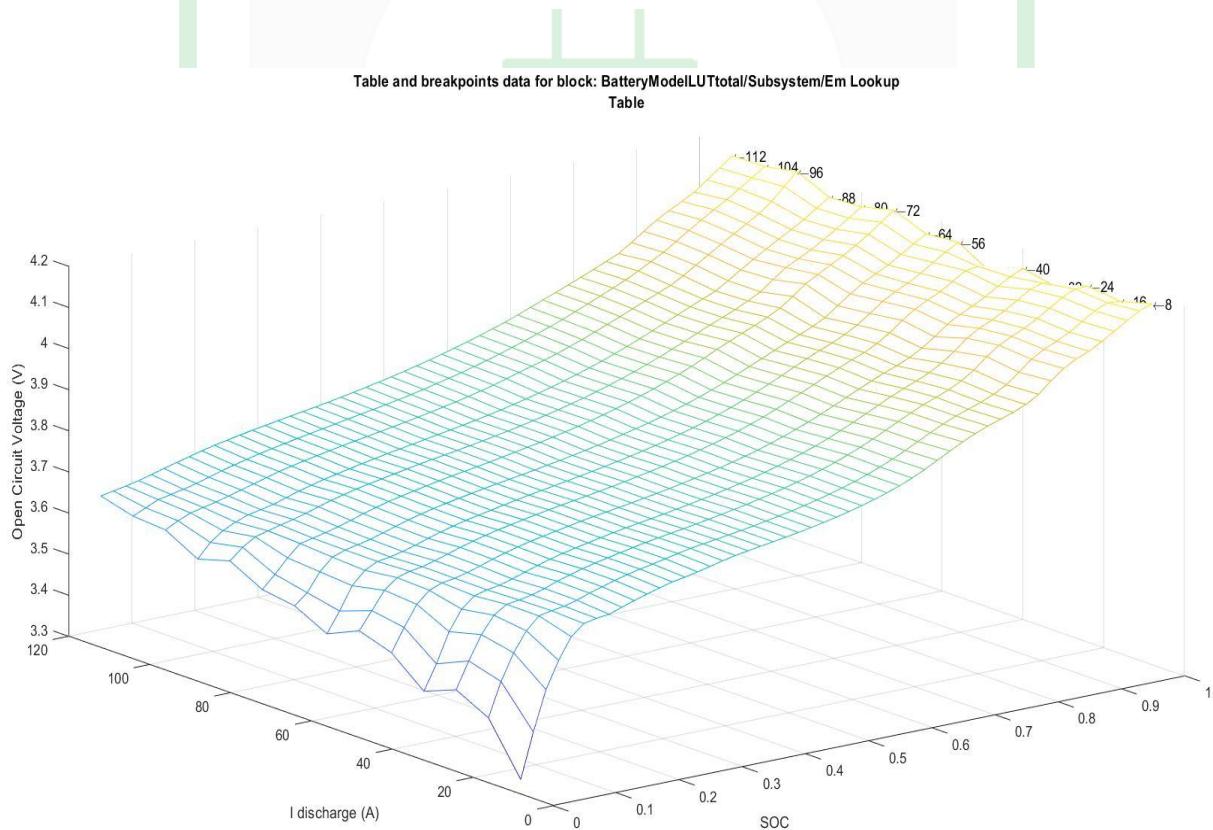
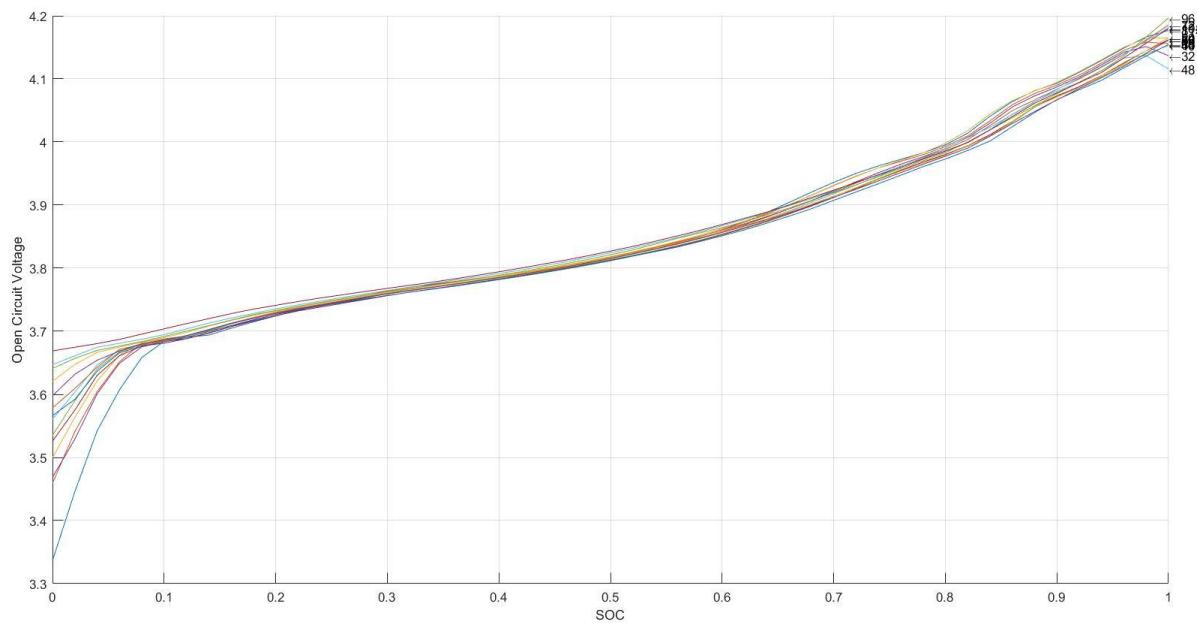
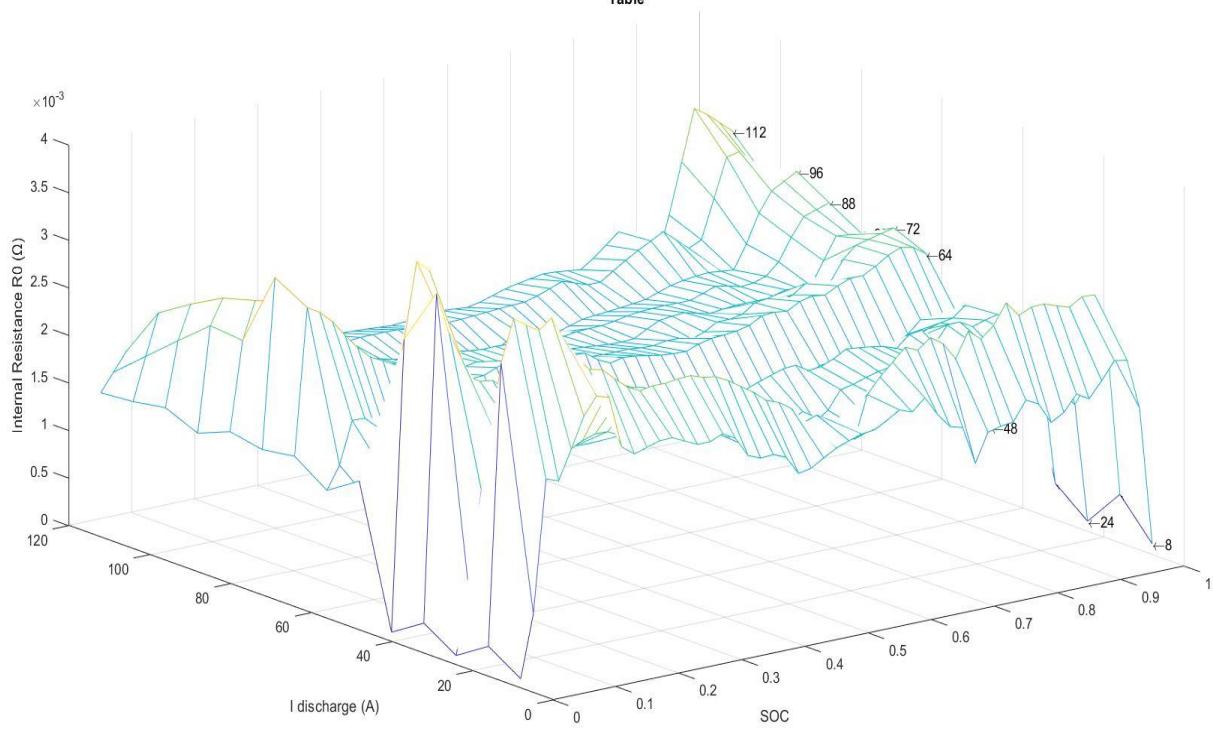


Table and breakpoints data for block: BatteryModelLUTtotal/Subsystem/Em Lookup
Table

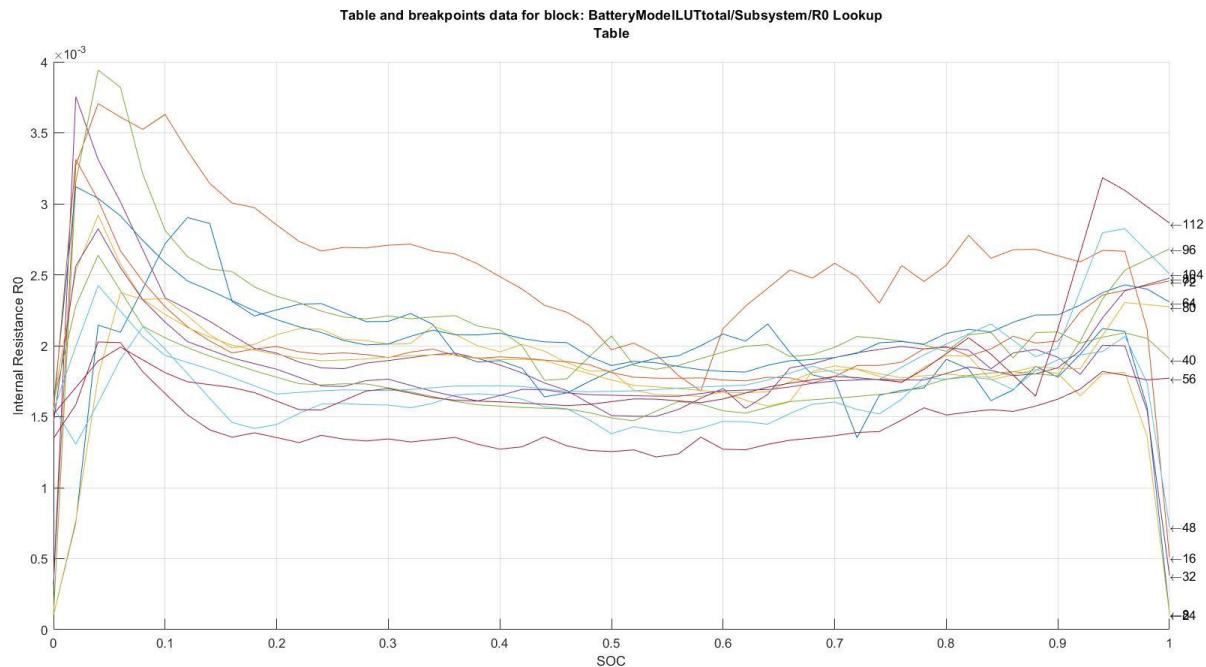


Annotations denote column breakpoints

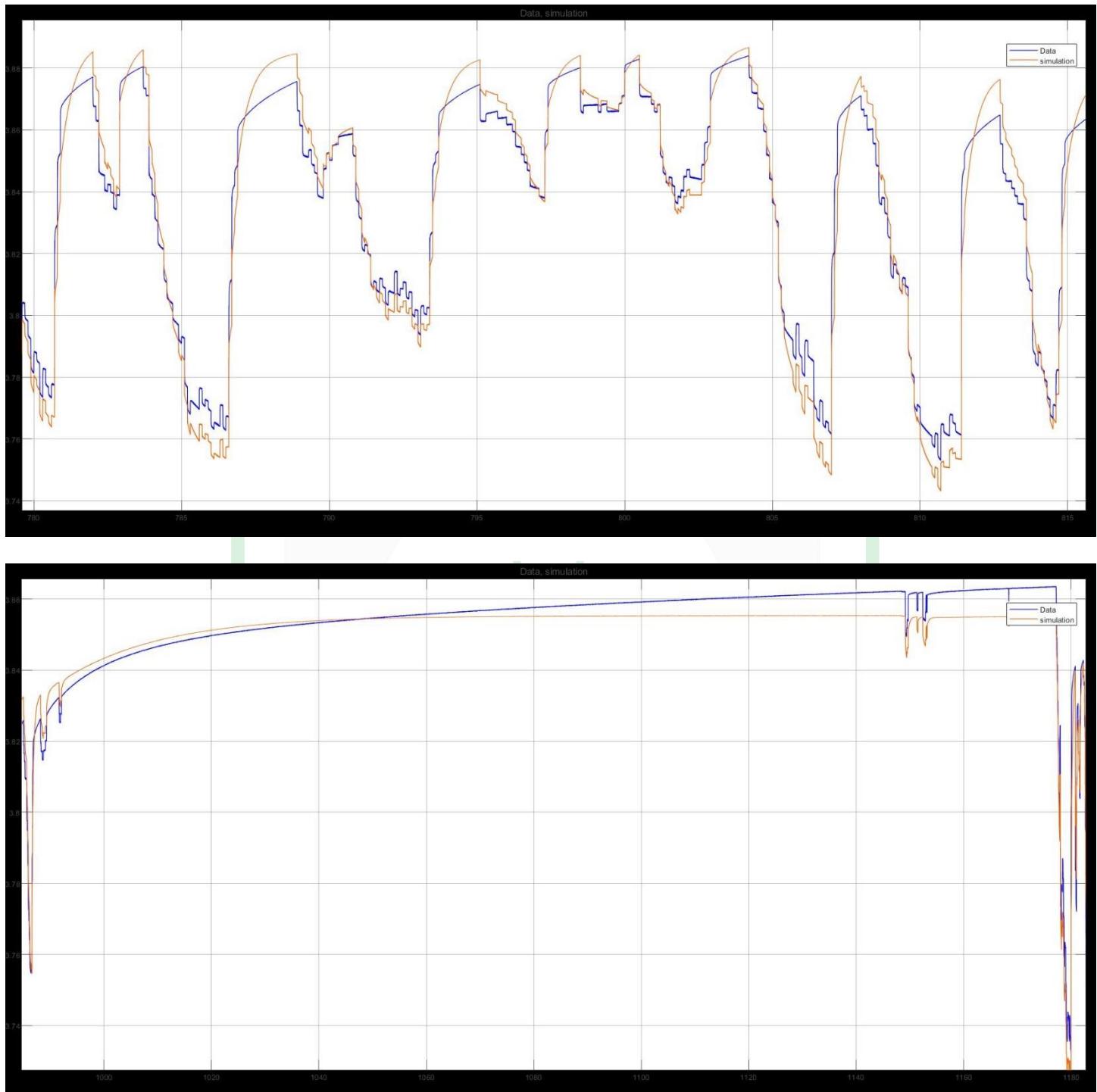
Table and breakpoints data for block: BatteryModelLUTtotal/Subsystem/R0 Lookup
Table



Annotations denote column breakpoints



Εκτός της τάσης ανοιχτού κυκλώματος και της εσωτερική αντίστασης, προβλήματα παρατηρήσαμε και στις χρονικές σταθερές των μεταβατικών φαινομένων της τάσης, δηλαδή στις αντιστάσεις και τους πυκνωτές των παράλληλων κλάδων. Παρακάτω φαίνεται με εστίαση μία περιοχή για LUTs-3C όπου οι δύο κυματομορφές είναι αρκετά κοντά, η περιοχή στην ενδιάμεση χαλάρωση της τάσης (driver change) και μία περιοχή από την προσέγγιση της τάση με τα συνολικά LUTs των πειραμάτων (με τη σειρά που αναφέρθηκαν). Από τις πρώτες δύο εικόνες γίνεται σαφές ότι η κλίση της καμπύλης της τάσης του μοντέλου, κυρίως στις περιόδους χαλάρωσης, είναι αρκετά διαφορετική από την πραγματική. Στην αλλαγή του οδηγού, μάλιστα, φαίνεται ότι σταθεροποιείται η τάση πολύ γρηγορότερα απ' ότι συμβαίνει στην πραγματικότητα, κάτι που σημαίνει ότι λείπει από το μοντέλο τουλάχιστον μία χρονική σταθερά με μεγάλη τιμή σε σχέση με τις υπόλοιπες. Αυτή η μεγάλη χρονική σταθερά υπάρχει στα LUTs από το πείραμα με 1C (T2), καθώς στο συγκεκριμένο είχε δοθεί επαρκής χρόνος ξεκούρασης μεταξύ των παλμών (η σταθερά T2 περιορίζεται από τον χρόνο ξεκούρασης). Γ' αυτό στην τρίτη εικόνα, που περιλαμβάνονται όλα τα LUTs από τα πειράματα, βλέπουμε μία καλύτερη προσέγγιση του μοντέλου στην κλίση της τάσης. Επίσης, από το αντίστοιχο μακροσκοπικό διάγραμμα φαίνεται και η μεγάλη διάρκεια του μεταβατικού φαινομένου στην αλλαγή του οδηγού και στο τέλος του αγωνίσματος. Παραθέτουμε, στη συνέχεια, συγκεντρωτικά τις δύο χρονικές σταθερές που προέκυψαν από τα πειράματα.



ARI STURTLE

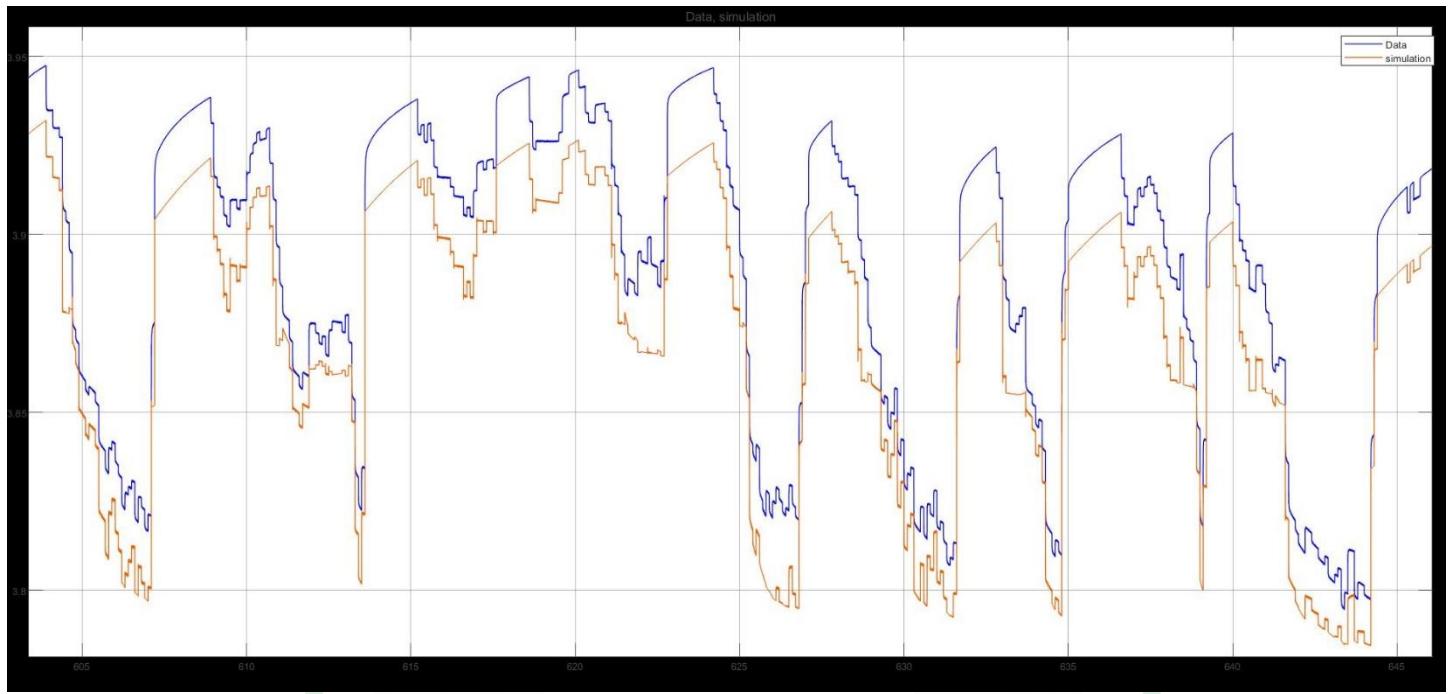
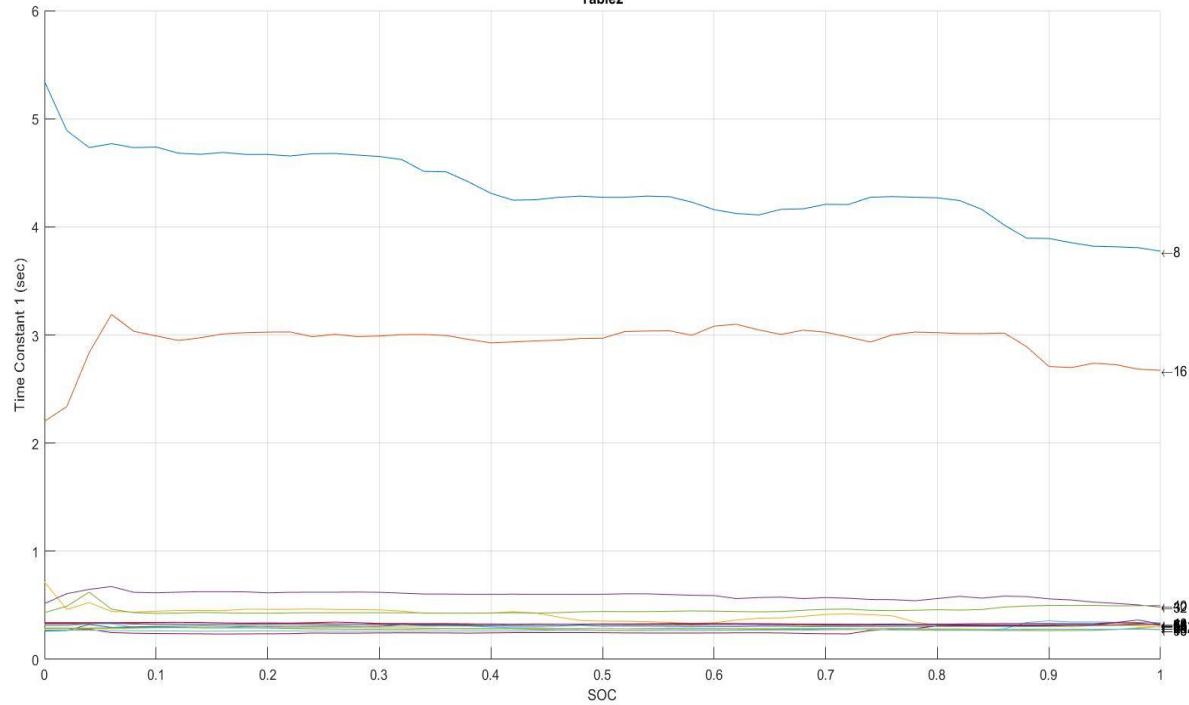
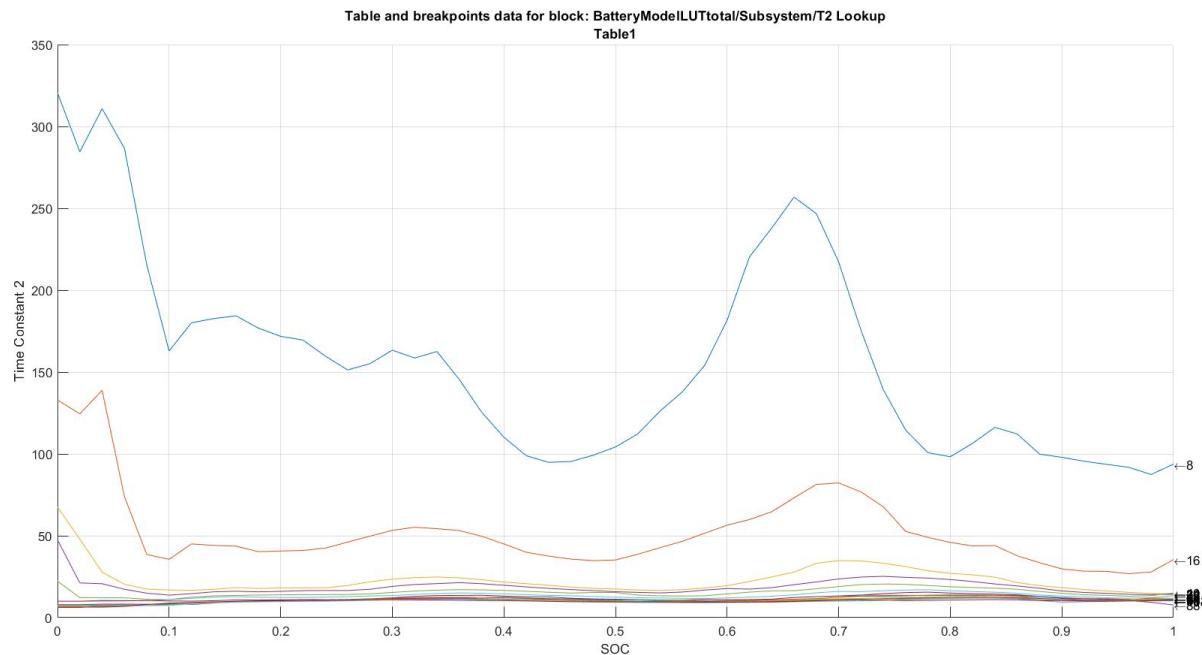


Table and breakpoints data for block: BatteryModelLUTtotal/Subsystem/T1 Lookup
Table2

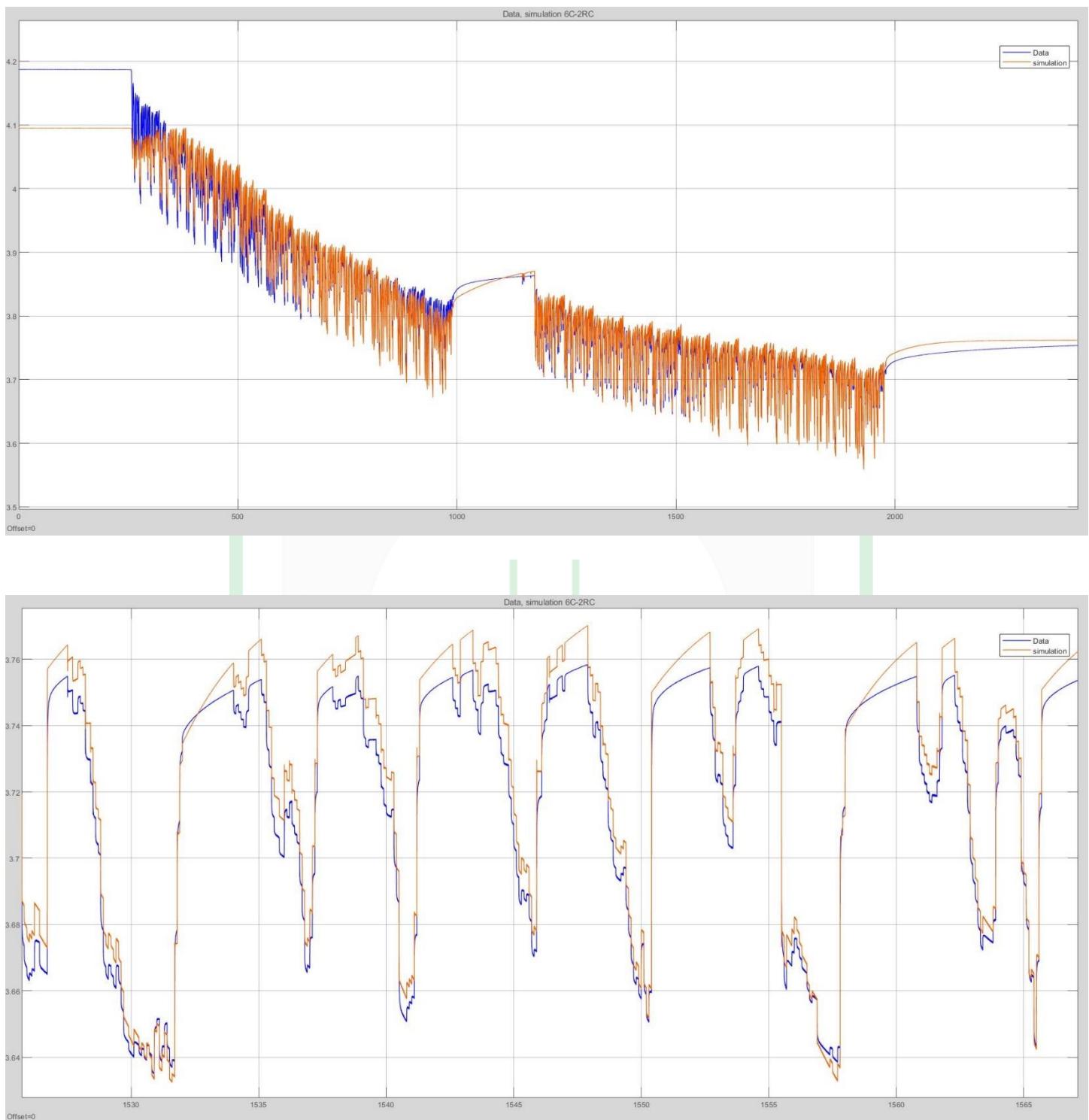


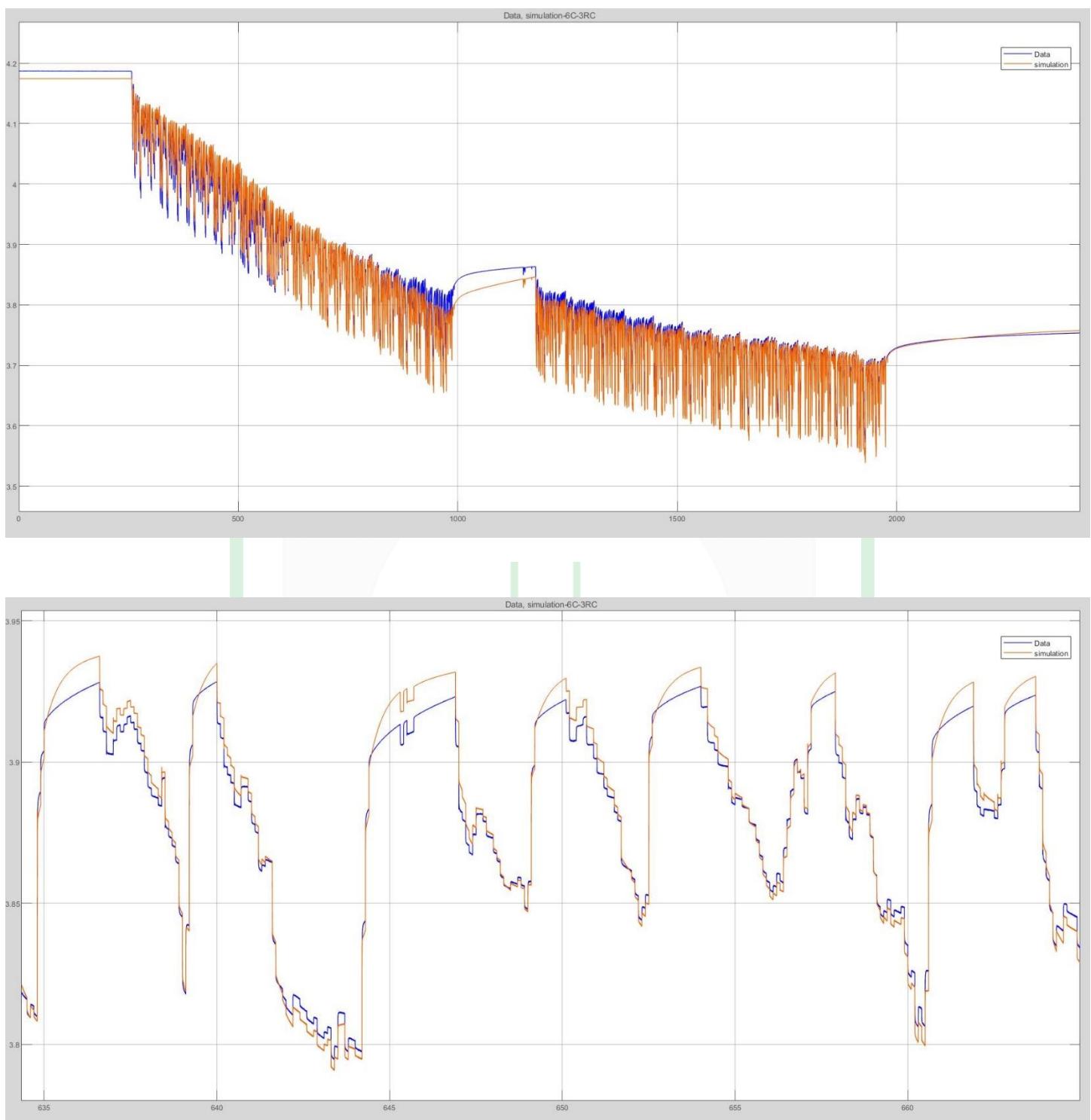


Μετά και από τις παραπάνω παρατηρήσεις πραγματοποιήσαμε προσπάθειες διόρθωσης των χρονικών σταθερών του μοντέλου. Θεωρήσαμε, ότι είναι απαραίτητη τουλάχιστον μία χρονική σταθερά (T1) με μικρή τιμή, ώστε η τάση να προλαβαίνει να προσεγγίσει τα αρχικά απότομα μεταβατικά φαινόμενα, και μία σταθερά με μεγάλη τιμή (T2) για τα πολύ αργά φαινόμενα. Έτσι, αρχικά, χρησιμοποιήσαμε τα πειραματικά δεδομένα από το πείραμα της E22 με 2C και τρέξαμε τον αλγόριθμο προσδιορισμού των παραμέτρων οριοθετώντας ανάλογα τις τιμές των χρονικών σταθερών. Κρατήσαμε την T2 σε μεγάλη τιμή και κάναμε δοκιμές με την T1 χρησιμοποιώντας τιμές από 0.2 μέχρι 2 sec. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν δεν ήταν ικανοποιητικά και έδειξαν ότι ίσως χρειάζονται, πέραν της μεγάλης χρονικής σταθεράς, τουλάχιστον 2 σταθερές μικρής τιμής για την καλύτερη προσέγγιση των απότομων μεταβολών στην τάση. Οπότε, τρέξαμε τον αλγόριθμο με εισόδους τα πειραματικά δεδομένα του ρεύματος εκφόρτισης 1C (μεγάλο χρόνο ξεκούρασης), αλλά αυτή τη φορά για 3 RC παράλληλους κλάδους. Από τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε μικρότερη απόκλιση μεταξύ των τάσεων.

Έπειτα, εκφορτίσαμε το κελί E23 με παλμούς πλάτους 6C, βήμα SOC 5% και μεγάλη χρονική διάρκεια ξεκούρασης περίπου 15 λεπτών. Με τις πειραματικές καμπύλες τρέξαμε τον αλγόριθμο για 2 και 3 RC χωριστά και τα αποτελέσματα δεν διέφεραν σε μεγάλο βαθμό με τα προηγούμενα για τον αντίστοιχο αριθμό RC. Τέλος, πραγματοποιήσαμε ένα ακόμη πείραμα στο E23 με παλμούς ρεύματος σταθερού πλάτους 6C και μεγάλο σταθερό διάστημα χαλάρωσης. Η διαφορά με τα προηγούμενα πειράματα ήταν ότι η διάρκεια επιβολής των παλμών δεν ήταν σταθερή αλλά αντιστοιχούσε σε 2% βήματα του SOC στις καταστάσεις φόρτισης από 100% έως 90% και 10% έως 0% και 5% στις ενδιάμεσες καταστάσεις, λόγω της απότομης κλίσης που έχει η τάση ανοιχτού κυκλώματος στα μεγάλα και στα μικρά SOC. Τρέξαμε τον αλγόριθμο με 2 και 3 RC κλάδους και η μέση απόκλιση αλλά και η κλίση της τάσης ήταν καλή αλλά όχι σε ικανοποιητικά επίπεδα. Παρακάτω παραθέτουμε τα διαγράμματα της τάσης προσδομοίωσης σε σύγκριση με την πραγματική και εστίαση σε ένα διάστημα για τα LUTs που εξάγονται από τον αλγόριθμο με 2 και με 3 RC κλάδους, αντίστοιχα. Η κλίση της τάσης για τους 2 RC κλάδους είναι σε αυτήν την περίπτωση καλύτερη σε σύγκριση με αυτήν από τα αντίστοιχα αρχικά πειράματα που πραγματοποιήθηκαν.

Σε αυτό το σημείο η προσπάθεια μοντελοποίησης των συγκεκριμένων κελιών σταμάτησε, καθώς η ομάδα παρέλαβε τα καινούρια κελιά της εταιρίας Melasta τα οποία θα χρησιμοποιηθούν στο καινούριο μονοθέσιο.





Πειράματα στις Melasta 7Ah

Στη συνέχεια ξεκίνησε η προσπάθεια μοντελοποίησης των νέων κελιών που θα χρησιμοποιήσει η ομάδα. Τα κελιά αυτά είναι της εταιρίας Melasta, είναι λιθίου πολυμερούς (Pouch cells), χημείας Lithium-cobalt-oxide ($LiCoO_2$) και χωρητικότητας 7 Ah. Για τα πειράματα επιλέχθηκαν τέσσερα κελιά με κωδικό όνομα 441, 444, 449, 453 αντίστοιχα· τα δύο πρώτα για την εφαρμογή των παλμικών ρευμάτων και τη μοντελοποίηση και τα υπόλοιπα για συνεχή εκφόρτιση με ένα προφύλ ρεύματος τύπου endurance, προκειμένου να ελεγχθεί η επιρροή του στην κατάσταση υγείας των κελιών. Επιπλέον, στην αρχή και ανά κάποιον αριθμό εκφορτίσεων πραγματοποιήθηκε εκφόρτιση με σταθερό ρεύμα 1C, ώστε να προσδιοριστεί η παραπάνω επιρροή. Ενδιάμεσα κάποιων πειραμάτων, ακόμη, πήραμε μετρήσεις της εσωτερικής αντίστασης των κελιών με το Hioki Battery Tester.



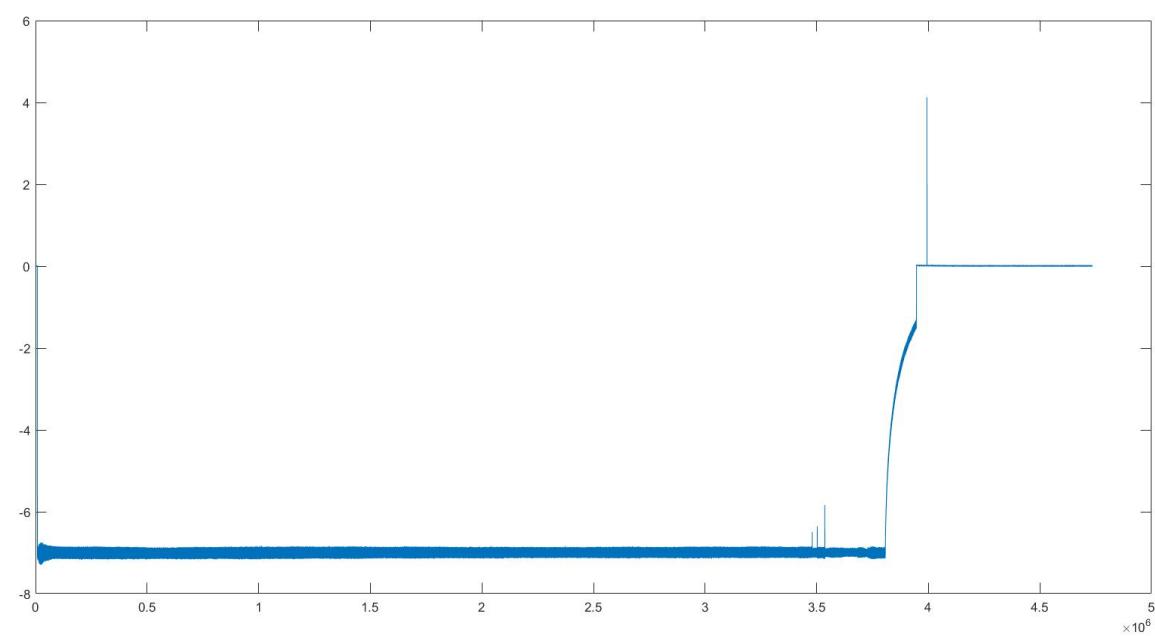
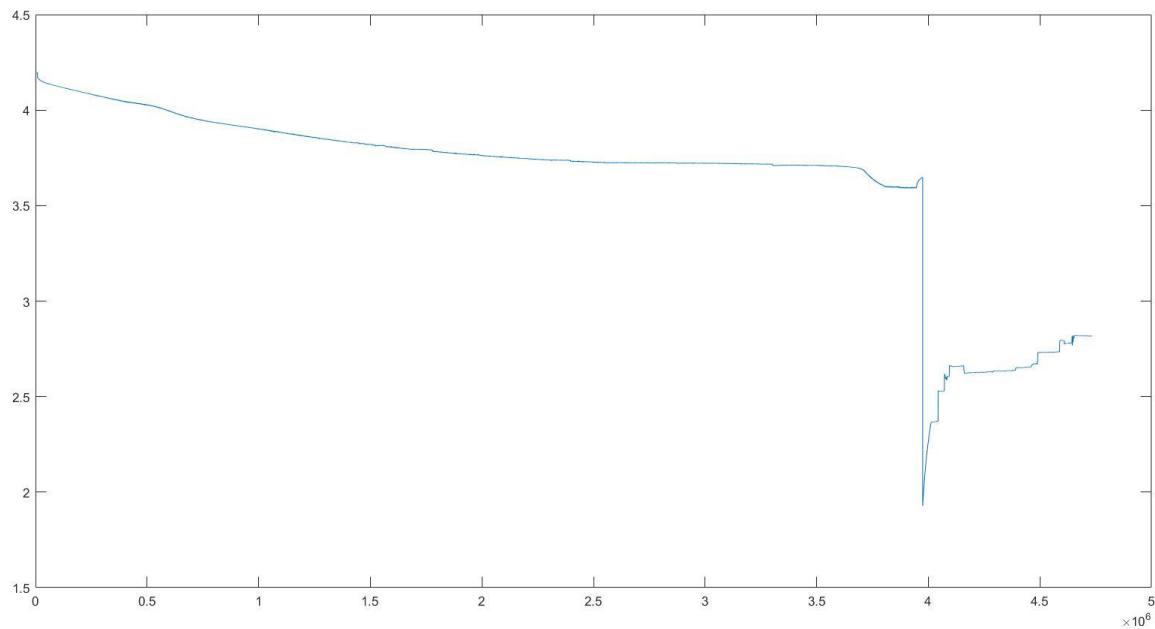
Εξέταση χωρητικότητας και ενέργειας των κελιών

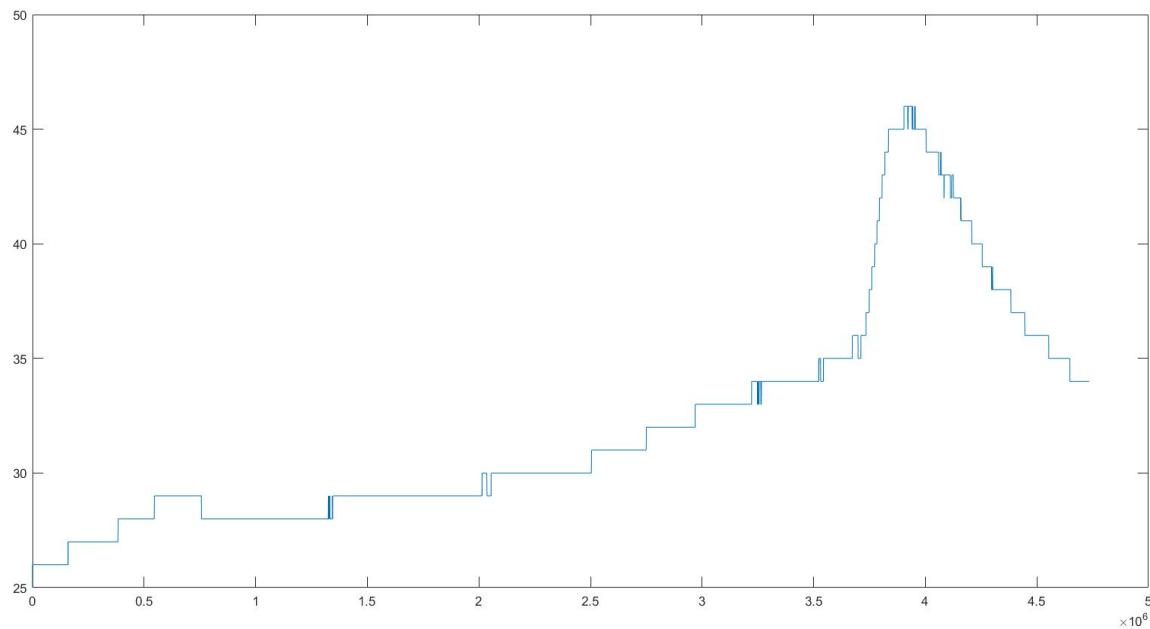
Τα παλμικά πειράματα περιλάμβαναν, αρχικά, παλμούς μεταβλητού βήματος του SOC (μικρό βήμα στα χαμηλά και υψηλά SOC και μεγάλο στα ενδιάμεσα), όμως λόγω δυσκολιών στην παραγωγή του κατάλληλου ρεύματος μετά τις δύο πρώτες εκφορτίσεις το βήμα παρέμεινε σταθερό. Ο χρόνος χαλάρωσης μεταξύ των παλμών, επίσης, κρατήθηκε σταθερός σε όλα τα πειράματα λίγο πάνω από 300 sec. Λόγω, δεδομένων συνθηκών που επικρατούσαν στην ομάδα και της ανάγκης για όσο πιο γρήγορη εξερεύνηση της ενέργειας και χωρητικότητας των κελιών σε μεγάλα ρεύματα, τα πειράματα αυτά δεν πραγματοποιήθηκαν από 1C με βήμα 1C, αλλά με ακανόνιστα βήματα. Παρακάτω παρατίθενται τα πειράματα με τα αποτελέσματα τους στα κελιά 441 και 444 με τη σειρά που πραγματοποιήθηκαν.

444	A	Vinitial	Ah	Wh	441	A	Vinitial	Ah	Wh
1C	7	4,201	7,447	28,42	1C	7	4,196	7,352	28,04
3C	21	4,2	7,443	28,01	3C	21	4,195	7,382	27,75
5C	35	4,21	7,474	27,9	5C	35	4,2	7,412	27,64
7C	49	4,203	7,454	27,52	7C	49	4,208	7,442	27,45
8C	56	4,202	7,387	27,15	8C	56	4,194	7,32	26,86
9C	63	4,2	7,346	26,81	9C	63	4,202	7,241	26,46
2C	14	4,196	7,331	27,76	2C	14	4,2	7,354	27,86
4C	28	4,2	7,355	27,52	4C	28	4,198	7,348	27,48
6C	42	4,194	7,226	26,73	6C	42	4,197	7,243	26,8
10C	70	4,2	7,216	25,63	10C	70	4,196	7,19	26,05
11C	77	4,195	7,107	25,54					
12C	84	4,201	7,139	25,64					
13C	91	4,19	6,826	24,29					
14C	98	4,203	6,68	23,75					

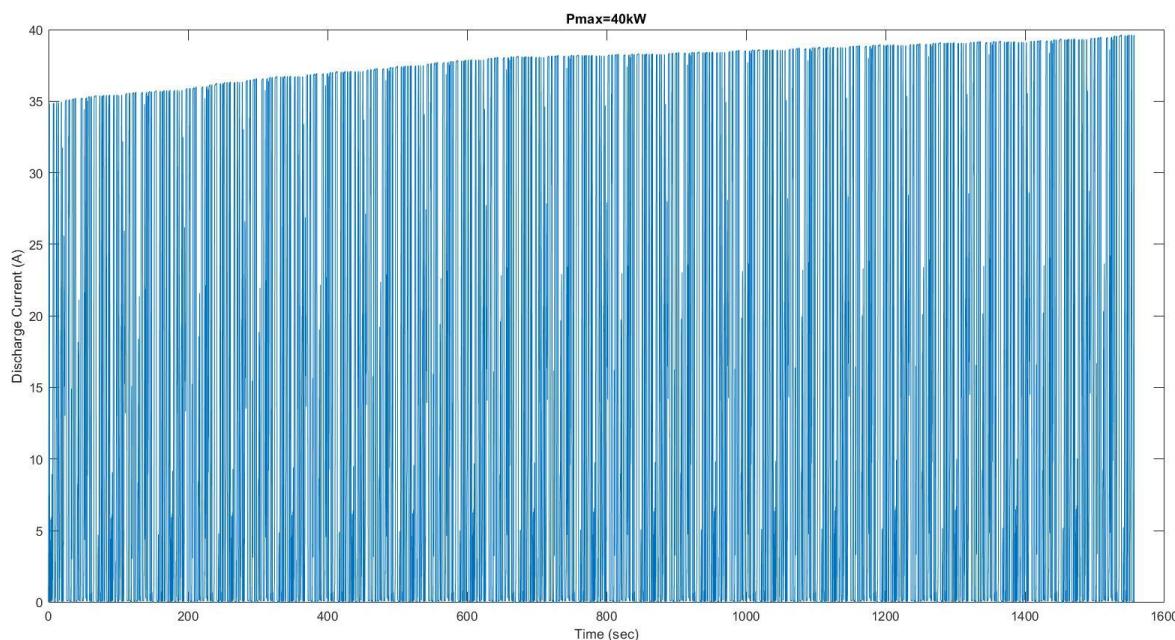
Από τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι η χωρητικότητα των κελιών μέχρι και το πείραμα των 12C ήταν πάνω από 7 Ah που δήλωνε το φυλλάδιο. Επίσης, το φυλλάδιο όριζε σαν μέγιστο επιτρεπτό συνεχές ρεύμα εκφόρτισης τα 8C και μέγιστο στιγμιαίο τα 11C, κάτι το οποίο αναίρεσαν τα πειράματα. Να σημειωθεί ότι τα κελιά ήταν καινούρια και αχρησιμοποιήθηκαν.

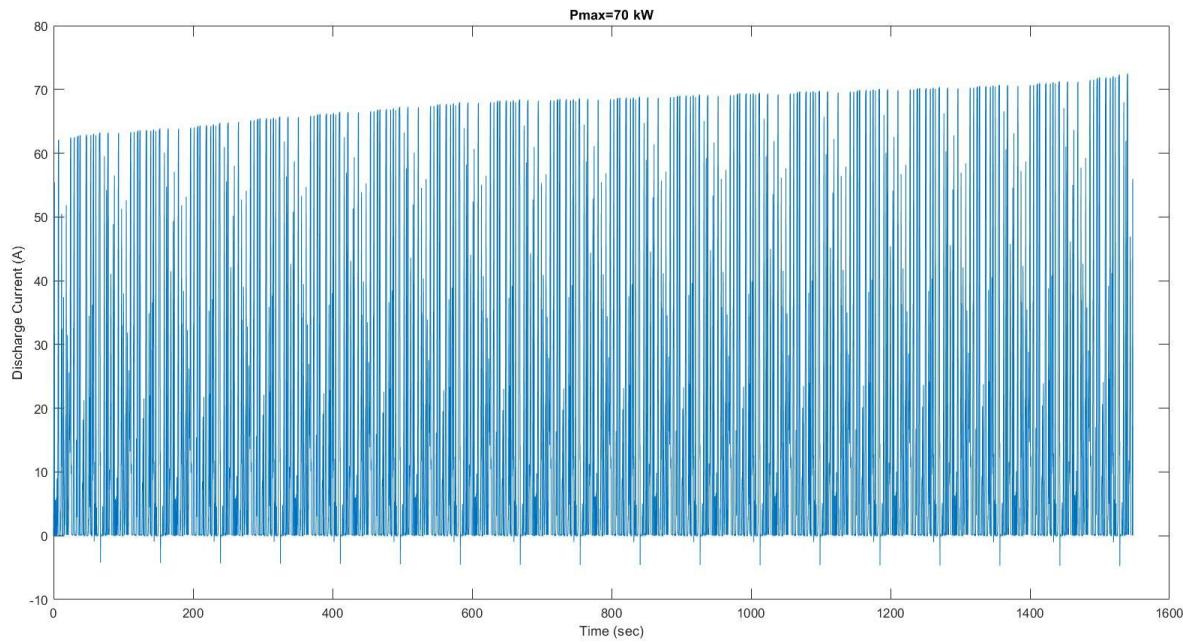
Δυστυχώς για το κελί 441 τα πειράματα σταματήσανε απότομα. Κατά την εκφόρτιση του με συνεχές ρεύμα 1C στο 13° πείραμα, η τάση που μετρούσαμε για το κελί, και βάση της οποίας σταματάει η εκφόρτιση όταν φτάσει τα 3V, δεν ήταν σωστή. Αυτό πιθανόν να οφειλόταν στο ότι δεν πατούσε καλά, είτε στην θετική είτε στην αρνητική απόληξη (tab), το καλώδιο που παίρνει τη μέτρηση της τάσης. Το αποτέλεσμα ήταν ότι ενώ η τάση έφτασε τα 3V, εμείς μετρούσαμε μεγαλύτερη και, έτσι, η εκφόρτιση συνέχισε μέχρι η τάση να φτάσει μια πολύ μικρή τιμή. Τότε, το κελί ανέβασε απότομα θερμοκρασία, φούσκωσε και, παρόλο που η τάση σταδιακά αυξήθηκε σε φυσιολογικές τιμές μόλις σταμάτησε η επιβολή ρεύματος, θεωρήσαμε ότι είναι αρκετά επικίνδυνο να το φορτίσουμε για επαναχρησιμοποίηση. Τα διαγράμματα τάσης, ρεύματος και θερμοκρασίας κατά τη διεξαγωγή του συγκεκριμένου πειράματος απεικονίζονται παρακάτω. Παρατηρείστε την τάση να πέφτει απότομα μόλις συνδέσαμε καλύτερα το καλώδιο μέτρησης της τάσης, αφού πρώτα τερματίσαμε την εκφόρτιση.





Παράλληλα, στα κελιά 449 και 453 πραγματοποιήσαμε εκφορτίσεις με προφίλ ρεύματος τύπου endurance. Χρησιμοποιήσαμε δύο προφίλ με βάση την ηλεκτρική ισχύ που μας έδινε το πρόγραμμα προσομοίωσης IPG και η οποία ήταν περιορισμένη στα 40 και 70 kW, αντίστοιχα. Διαιρώντας την ισχύ αυτή με την τάση του κουτιού μπαταριών (142 κελιά σε σειρά) που προσδιορίζεται κάθε στιγμή από το μοντέλο προέκυπτε το εκάστοτε ρεύμα. Τα προφίλ για μέγιστη ισχύ 40 και 70 kW, αντίστοιχα, φαίνονται παρακάτω. Οι αρνητικές τιμές στο τελευταίο διάγραμμα αγνοήθηκαν. Παρατηρείστε τις κορυφές του ρεύματος συνεχώς να αυξάνονται καθώς η τάση του κουτιού μειώνεται, λόγω της εκφόρτισης των κελιών, και η μέγιστη ισχύς μένει σταθερή.





Παρακάτω φαίνεται η λίστα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν με τα ανωτέρω προφίλ ρεύματος. Μετά το τέλος του χρονικού διαστήματος επιβολής του κάθε ρεύματος, και καθώς δεν είχε φτάσει το κελί την ελάχιστη τάση του, το ρεύμα εφαρμοζόταν ξανά από την αρχή μέχρι τα 3 V. Στις στήλες, λοιπόν, της χωρητικότητας και ενέργειας η πρώτη τιμή μετρήθηκε μετά το πέρας του προφίλ ρεύματος και η δεύτερη όταν η τάση του κελιού έφτασε την ελάχιστη τιμή της.

No	Vinitial (b.d)	Profile	Ah_meas	Wh_meas
449_2	4,147	40kW	6,54-7,013	24,55-26,17
453_2	4,149	40kW	7,034	26,25
449_3	4,146	40kW	5,94-7	22,4-26,11
453_3	4,147	40kW	5,94-7	22,4-26,16
449_4	4,147	40kW	5,94-7	22,4-26,12
453_4	4,149	40kW	5,94-7	22,4-26,22
449_5	4,147	40kW	5,94-6,979	22,4-26,04
453_5	4,147	40kW	5,94-7	22,4-26,19
449_6	4,145	40kW	5,94-6,96	22,39-25,99
453_6	4,146	40kW	5,94-7	22,39-26,11
449_7	4,145	40kW	5,94-6,956	22,39-25,95
453_7	4,15	40kW	7	26,25
449_8	4,143	40kW	5,94-6,93	22,38-25,85
453_8	4,199	40kW	5,94-7,4	22,6-27,85
449_9	4,146	40kW	5,94-6,937	22,38-25,87
453_9	4,146	40kW	5,94-6,996	22,4-26,13
449_10	4,143	40kW	5,94-6,9	22,37-25,73

453_10	4,144	40kW	5,94-6,963	22,4-25,99
449_11	4,14	40kW	5,94-6,855	22,35-25,55
453_11	4,15	40kW	5,94-6,98	22,4-26,07
449_13	4,14	70kW	6,45-6,855	24-25,36
453_13	4,142	70kW	6,45-6,915	24-25,63
449_14	4,14	40kW	5,94-6,78	22,35-25,28
453_14	4,143	40kW	5,94-6,934	22,4-25,88
449_15	4,136	40kW	5,94-6,753	22,34-25,16
453_15	4,142	40kW	5,94-6,9	22,35-25,71
449_16	4,154	40kW	5,94-6,898	22,33-25,67
453_16	4,142	40kW	5,94-6,916	22,37-25,79
449_17	4,123	70kW	6,45-6,651	23,88-24,54
453_17	4,2	70kW	5,94-7,325	22,5-27,48
449_18	4,135	40kW	5,94-6,643	22,3-24,73
453_18	4,133	70kW	6,45-6,803	23,98-25,16
449_19	4,136	40kW	5,94-6,645	22,3-24,74
453_19	4,133	40kW	5,94-6,735	22,3-25,08
449_20	4,126	40kW	6,567	24,44
453_20	4,134	40kW	Διεκόπη	
449_21	4,136	40kW	6,638	24,69
453_21	4,134	40kW	6,754	25,18
449_22	4,177	70kW	6,905	25,56
453_22	4,13	70kW	6,707	24,78

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, στην αρχή και ενδιάμεσα των πειραμάτων που περιεγράφηκαν, εκφορτίσαμε τα κελιά με σταθερό ρεύμα πλάτους 1C για να εξετάσουμε την απώλεια χωρητικότητας εξαιτίας αυτών. Επίσης, παίρναμε μετρήσεις από την εσωτερική αντίσταση για τη μελέτη της αύξησης της. Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω.

	Cell	A	Capacity (Ah)		%	Capacity (Ah)		%
			Initial	12th cycle		17th cycle	23th cycle	
Pulses	441	7	7,407	-	-	-	-	-
	444	7	7,423	7,276	1,98	7,021	-	5,42
Endurance	449	7	7,425	7,315	1,48	-	7,038	5,21
	453	7	7,434	7,394	0,54	-	7,191	3,27

	Cell	Internal Resistance (mΩ)		%	Internal Resistance (mΩ)		%
		Initial	12th cycle		17th cycle	23th cycle	
Pulses	441	1,29	-	-	-	-	-
	444	1,28	1,44	12,5	1,55	-	21,1
Endurance	449	1,29	1,32	2,33	-	1,49	15,5
	453	1,28	1,29	0,78	-	1,35	5,5

Εξαιτίας της έλλειψης αποτελεσμάτων από το κελί 441, δεν είμαστε σε θέση να βγάλουμε πιο σαφή συμπεράσματα. Ωστόσο, μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το 444, το οποίο εκφορτίζαμε με παλμικά ρεύματα μεγάλης τιμής, παρουσίασε μεγαλύτερη απώλεια χωρητικότητας και αύξηση της εσωτερικής του αντίστασης σε σχέση με τα υπόλοιπα. Επίσης, το κελί 453 φάνηκε ιδιαίτερα ανθεκτικό στις εκφορτίσεις, τόσο στην χωρητικότητα του όσο και στην εσωτερική του αντίσταση.



Κεφάλαιο 2

Κεφάλαιο 3

Θερμική Ανάλυση των Κελιών Λιθίου Πολυμερούς της Ομάδας

Στο παρόν κεφάλαιο περιγράφονται τα βήματα που ακολουθήθηκαν στην προσπάθεια μας να αναλύσουμε τη θερμική συμπεριφορά των κελιών της εταιρίας Melasta που θα χρησιμοποιηθούν στο επόμενο μονοθέσιο της ομάδας. Στόχος μας ήταν, κυρίως, η πρόβλεψη της συμπεριφοράς αυτής σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας του κουτιού στο αυτοκίνητο, για λόγους ασφαλείας και για τη συσκευή μέτρησης θερμοκρασίας που παρέχει ο διαγωνισμός της Γερμανίας (σε περίπτωση που πηγαίναμε). Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του Thermal Simulation του SOLIDWORKS και βασίζεται στην παρακάτω εξίσωση ενεργειακής ισορροπίας [6]

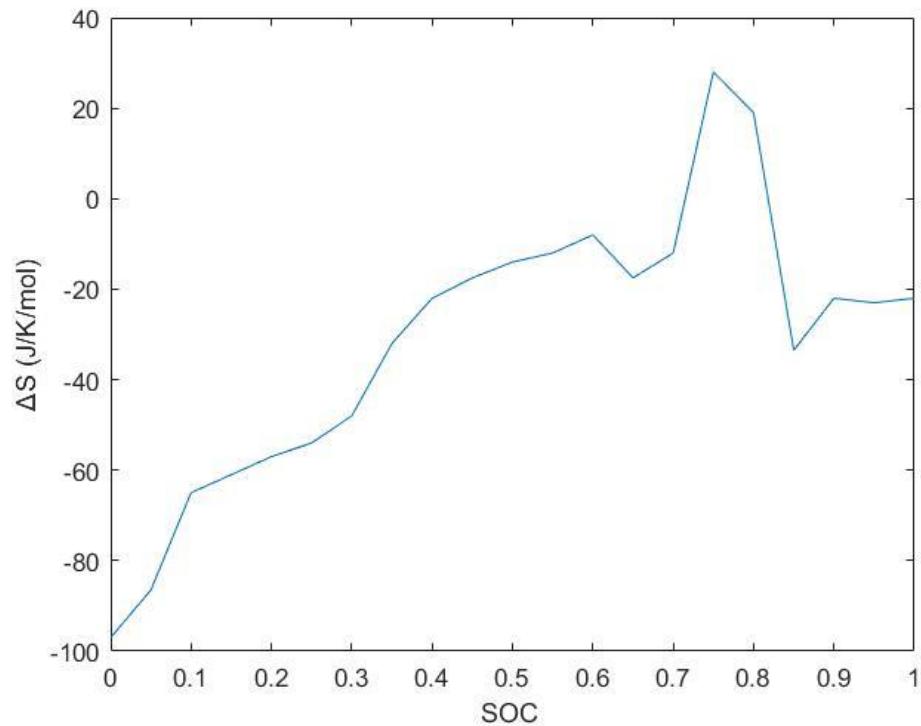
$$p \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q$$

όπου p ($\frac{kg}{m^3}$) η πυκνότητα του κελιού, C_p ($\frac{J}{kg \cdot K}$) η ειδική θερμοχωρητικότητα του, k ($\frac{W}{m \cdot K}$) η θερμική αγωγιμότητα στις τρεις κατευθύνσεις x, y, z , T (K) η θερμοκρασία και Q ($\frac{W}{m^3}$) η πυκνότητα ισχύος που απορροφά το κελί μείον την πυκνότητα ισχύος που απάγεται λόγω συναγωγής και ακτινοβολίας. Επίσης, θεωρήσαμε το κελί σαν ένα ενιαίο σώμα με μία θερμοχωρητικότητα και θερμική αγωγιμότητα, παρόλο που ξέρουμε ότι αποτελείται από στρώσεις με διαφορετικά χαρακτηριστικά η κάθε μία. Το SOLIDWORKS ζητάει απλά σαν εισόδους την πυκνότητα του κελιού, την ειδική θερμοχωρητικότητα του, την θερμική αγωγιμότητα του (μία για όλους τους άξονες), την ισχύ που θερμαίνει το κελί και τους συντελεστές συναγωγής και ακτινοβολίας και υπολογίζει την θερμοκρασία που αναπτύσσεται και την κατανομή της.

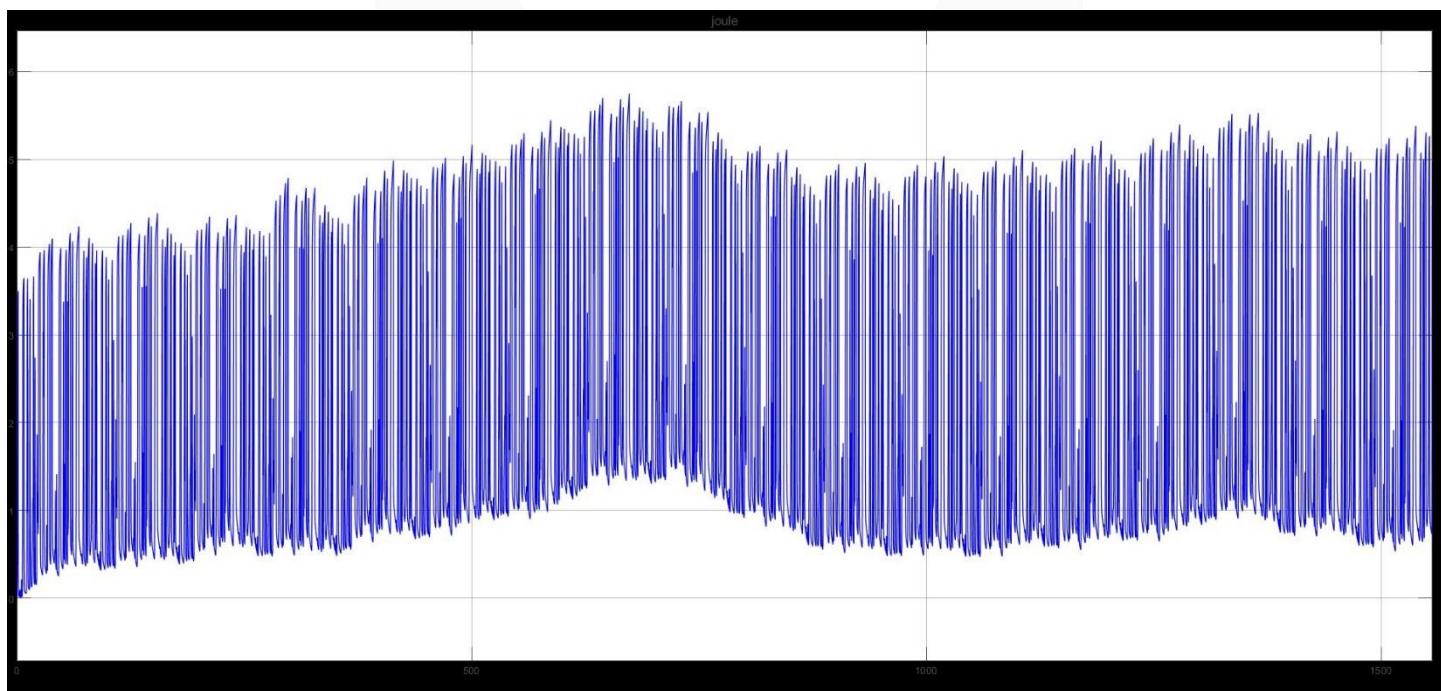
Αρχικά, ήταν απαραίτητο να προσδιοριστεί η θερμότητα που παράγεται στο κελί κατά τη λειτουργία του. Όπως αναφέρθηκε στο αντίστοιχο κεφάλαιο στην εισαγωγή, οι κύριες πηγές θερμότητας είναι οι απώλειες Joule και η θερμότητα λόγω μεταβολή της εντροπίας στο εσωτερικό του και οι οποίες εκφράζονται με την παρακάτω έκφραση

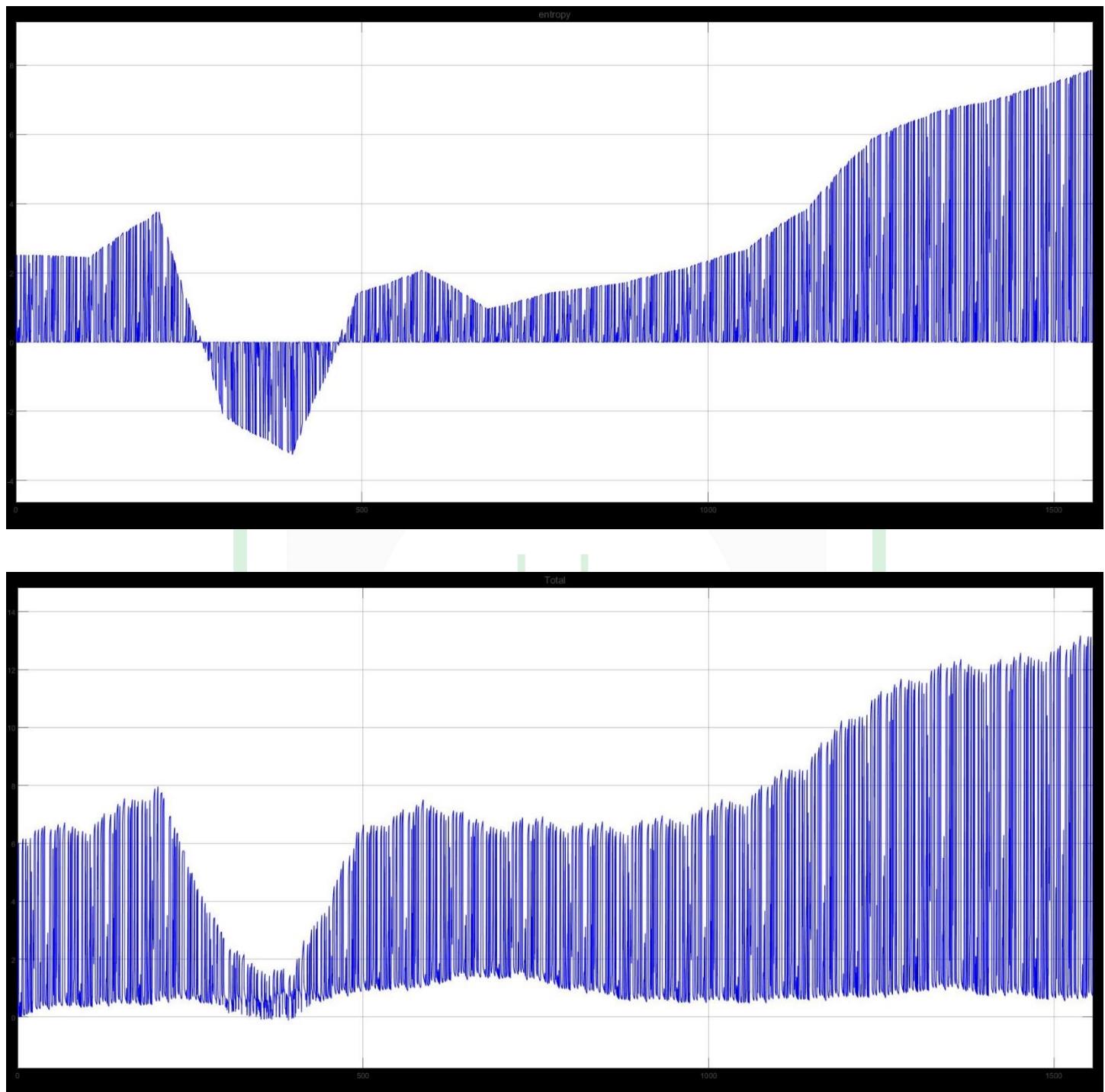
$$\dot{Q} = \dot{Q}_{irrev} + \dot{Q}_{rev} = I \cdot (V_{oc} - V_{bat}) - I \cdot T \cdot \frac{\Delta S}{F}$$

Με τη χρήση του μοντέλου, και έχοντας ένα προφίλ ρεύματος αντιπροσωπευτικό για ένα endurance με μέγιστη ισχύ 40 kW, μπορούμε να προσεγγίσουμε τη θερμότητα λόγω απωλειών joule σε ένα τέτοιο αγώνισμα, που είναι και το χειρότερο σενάριο για τη μπαταρία μας. Για τη θερμότητα λόγω μεταβολής της εντροπίας χρειαζόμαστε την καμπύλη της ΔS συναρτήσει του SOC, την οποία μπορούσαμε να υπολογίσουμε με τον τρόπο που αναφέρθηκε στην εισαγωγή. Όμως, την βρήκαμε έτοιμη στη βιβλιογραφία για το κελί που χρησιμοποιούμε και την παραθέτουμε παρακάτω. Παρατηρείστε ότι περίπου στο 80% της κατάστασης φόρτισης για κάποιο διάστημα η μεταβολή της εντροπίας είναι θετική. Στο σημείο εκείνο η θερμότητα λόγω μεταβολής της εντροπίας ψύχει το κελί για ρεύμα εκφόρτισης και θερμαίνει αντίστοιχα για ρεύμα φόρτισης, ενώ στις υπόλοιπες τιμές του SOC στην εκφόρτιση το κελί θερμαίνεται και στη φόρτιση ψύχεται.

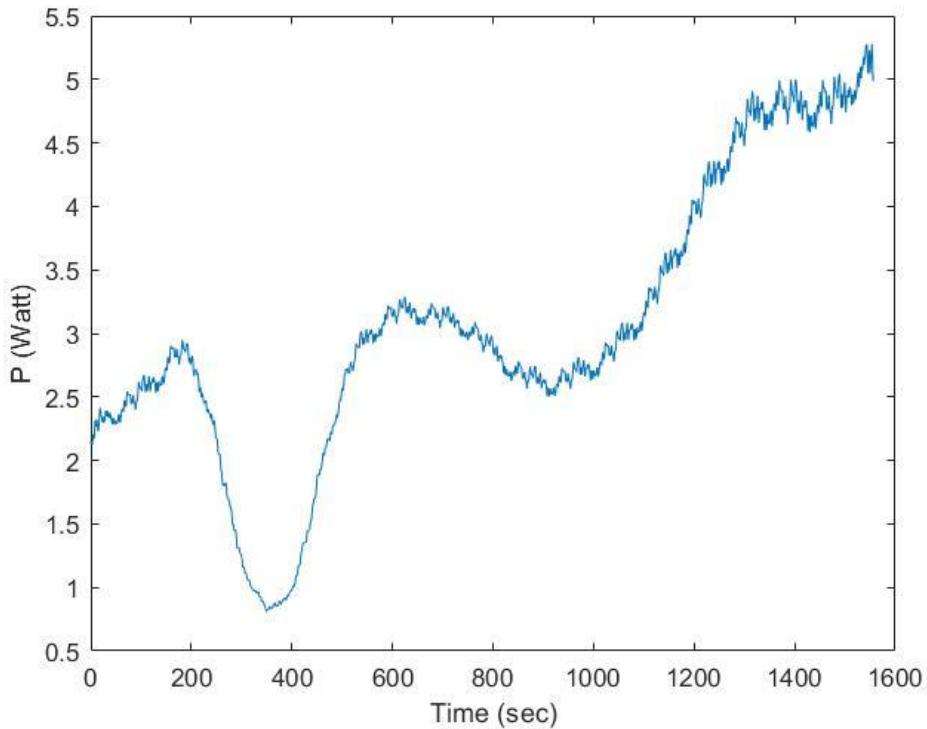


Με βάση τα παραπάνω, λοιπόν, υπολογίστηκε η θερμότητα που παράγεται στο κελί από τις δύο αυτές αιτίες με βάση το προφίλ ρεύματος endurance για μέγιστη ισχύ 40 kW. Παρακάτω φαίνεται η θερμότητα λόγω απωλειών Joule, λόγω μεταβολής της εντροπίας και η συνολική, αντίστοιχα.

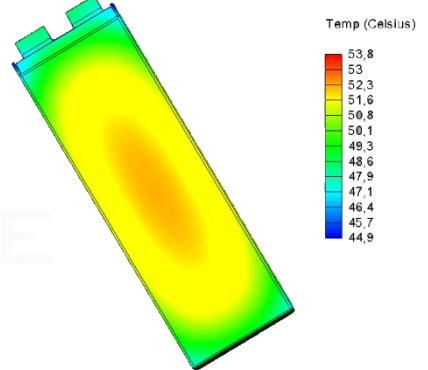


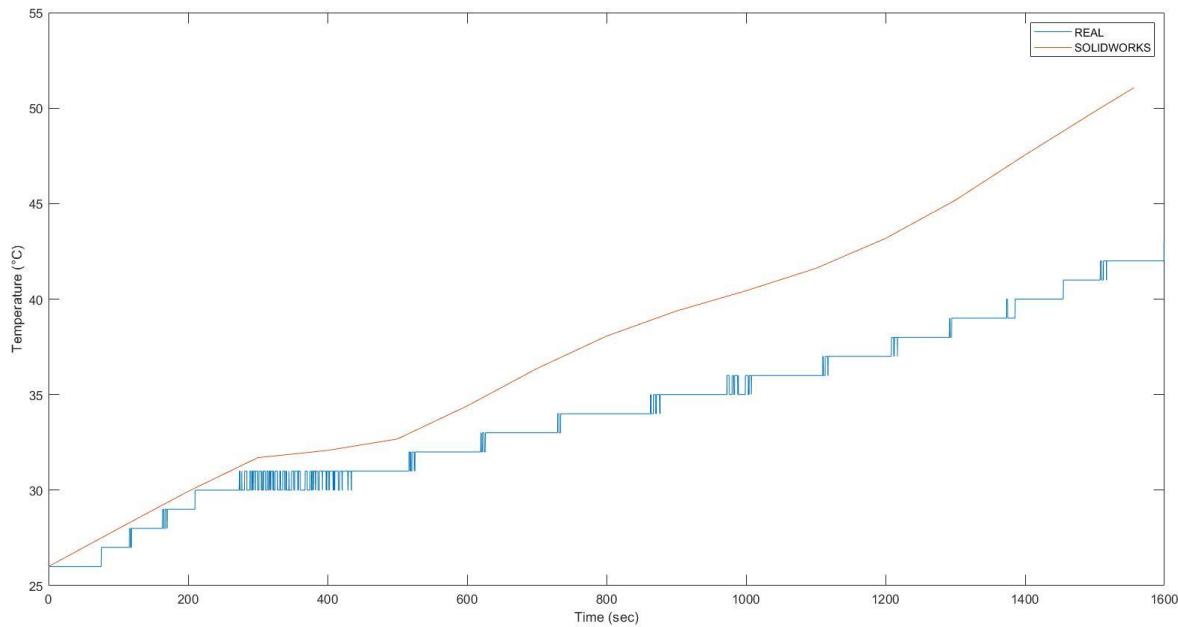


Η μέση τιμή της παραπάνω ισχύς είναι 3 Watt και στο SOLIDWORKS εισάγεται είτε αυτή η σταθερή ισχύς είτε για μεγαλύτερη ακρίβεια η παρακάτω καμπύλη που αποτελεί τη μέση τιμή της συνολικής ισχύς ανά ένα συγκεκριμένο διάστημα (moving average).



Γνωρίζοντας τη θερμική ισχύ που παράγεται στο κελί, ξεκινήσαμε προσπαθώντας να προσομοιώσουμε στο SOLIDWORKS τις συνθήκες διεξαγωγής ενός πειράματος εκφόρτισης με προφίλ ρεύματος endurance με μέγιστη ισχύ 40 kW . Από τα πειράματα που έγιναν είχαμε την καμπύλη της θερμοκρασίας στο χρόνο και σκοπός μας ήταν να την προσεγγίσουμε με τη θερμική ανάλυση. Γ' αυτό εισάγαμε την παραπάνω καμπύλη ισχύος, θεωρώντας ομοιόμορφη παραγωγή της στο σώμα του κελιού. Η απαγωγή θερμότητας από αυτό γινόταν με φυσική συναγωγή και με τη χρήση ενός online calculator [7] που υπολογίζει τους συντελεστές φυσικής συναγωγής ανάλογα την επιφάνεια του αντικειμένου βρήκαμε και εισάγαμε στο SOLIDWORKS συντελεστή $h = 12 \frac{W}{m^2 \cdot K}$ για τα κάθετα επίπεδα, $h = 8 \frac{W}{m^2 \cdot K}$ για την πάνω ελεύθερη οριζόντια επιφάνεια και $h = 3 \frac{W}{m^2 \cdot K}$ για την κάτω οριζόντια. Βέβαια, η τιμή του συντελεστή αλλάζει ανάλογα τη θερμοκρασιακή διαφορά του σώματος με το περιβάλλον, ωστόσο τον βάλαμε σταθερό σε ενδιάμεσες τιμές. Επίσης, λόγω μικρών θερμοκρασιακών διαφορών με το περιβάλλον και λόγω της εξωτερικής επιφάνειας του κελιού, η μεταφορά θερμότητας με ακτινοβολία αγνοήθηκε. Τέλος, ορίσαμε με βάση τη βιβλιογραφία ισοδύναμη θερμοχωρητικότητα ίση με $900 \frac{J}{kg \cdot K}$ και θερμική αγωγιμότητα $1 \frac{W}{m \cdot K}$ και τρέξαμε την προσομοίωση. Ως αρχική θερμοκρασία είχαμε τους $26^\circ C$ και η τελική θερμοκρασία προέκυψε $51.2^\circ C$, σε αντίθεση με τους $43^\circ C$ που παρατηρήθηκε στα πειράματα. Παρακάτω φαίνονται και οι καμπύλες της θερμοκρασίας στο χρόνο. Μπορείτε να παρατηρήσετε ότι και στις δύο καμπύλες παρουσιάζεται μία αισθητή μείωση της κλίσης ανόδου της θερμοκρασίας γύρω στην περιοχή των 400 sec , η οποία οφείλεται στην αλλαγή πρόσημου της ΔS .





Είναι σαφές ότι υπάρχει σημαντική απόκλιση μεταξύ των δύο καμπυλών. Το θέμα είναι ότι δεν γνωρίζαμε ποια δεδομένα που εισήχθησαν ήταν σωστά και ποια λάθος και οδηγήθηκαμε σε αυτό το αποτέλεσμα. Ήταν η θερμική ισχύς, η θερμοχωρητικότητα, η θερμική αγωγιμότητα, οι συντελεστές συναγωγής ή άλλοι παράγοντες που δεν λάβαμε υπόψιν; Οπότε ήταν αναγκαίο να προσδιορίσουμε με σημαντική ακρίβεια κάποιους από τους παραπάνω παράγοντες. Με τα μέσα που διαθέταμε, το μέγεθος που ίσως μπορούσαμε να εκτιμήσουμε ήταν η ισοδύναμη ειδική θερμοχωρητικότητα του κελιού.

Πειράματα για την εύρεση της ισοδύναμης ειδικής θερμοχωρητικότητας C_p του κελιού

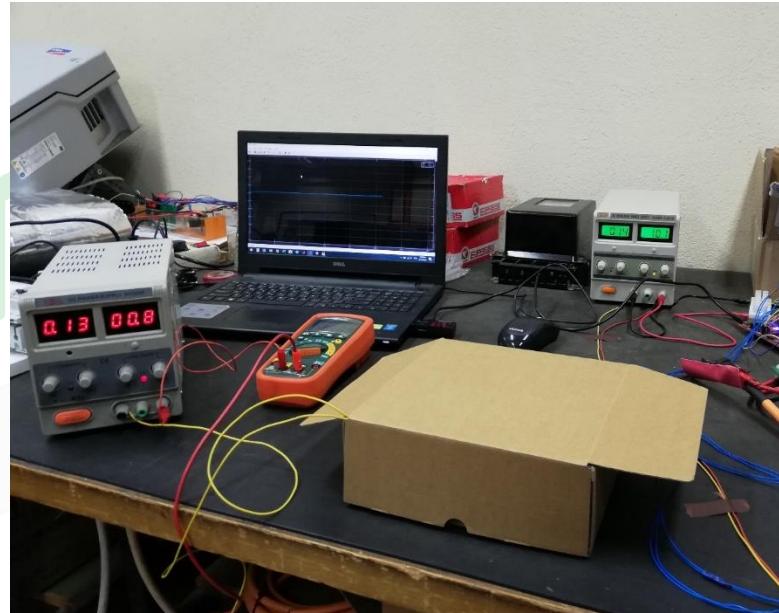
Η θερμοχωρητικότητα (heat capacity) ενός σώματος ορίζεται ως το ποσό της ενέργειας που χρειάζεται το σώμα προκειμένου να ανέβει η θερμοκρασία του κατά ένα βαθμό Κέλβιν. Ειδική θερμοχωρητικότητα ορίζεται ως η θερμοχωρητικότητα ανά μονάδα μάζας. Με άλλα λόγια,

$$m \cdot C_p = \frac{dQ}{dT} \Rightarrow m \cdot C_p \cdot dT = dQ \Rightarrow m \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} = d\dot{Q} \quad (1)$$

Από την εξίσωση (1) γίνεται αντιληπτό ότι, εφαρμόζοντας στο σώμα μια γνωστή θερμική ισχύ, γνωρίζοντας τον συντελεστή μεταφοράς θερμότητας στο περιβάλλον μέσω συναγωγής (h) και μετρώντας την θερμοκρασία του σώματος καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, είμαστε σε θέση να προσδιορίσουμε την ειδική θερμοχωρητικότητα του.

Η ύπαρξη του συντελεστή συναγωγής (h) εισάγει μια πολύ σημαντική ανακρίβεια στην τιμή του C_p . Επομένως, το ιδανικότερο σενάριο θα ήταν να δημιουργήσουμε αδιαβατικές συνθήκες στο πείραμα, ώστε όλη η ισχύς που δίνουμε

στο σύστημα να θερμαίνει το σώμα και να ανεβάζει τη θερμοκρασία του. Αυτό προσπαθήσαμε να το εφαρμόσουμε περιβάλλοντας τα τοιχία ενός μικρού κουτιού με πετροβάμβακα, όπως φαίνεται στις παρακάτω φωτογραφίες.

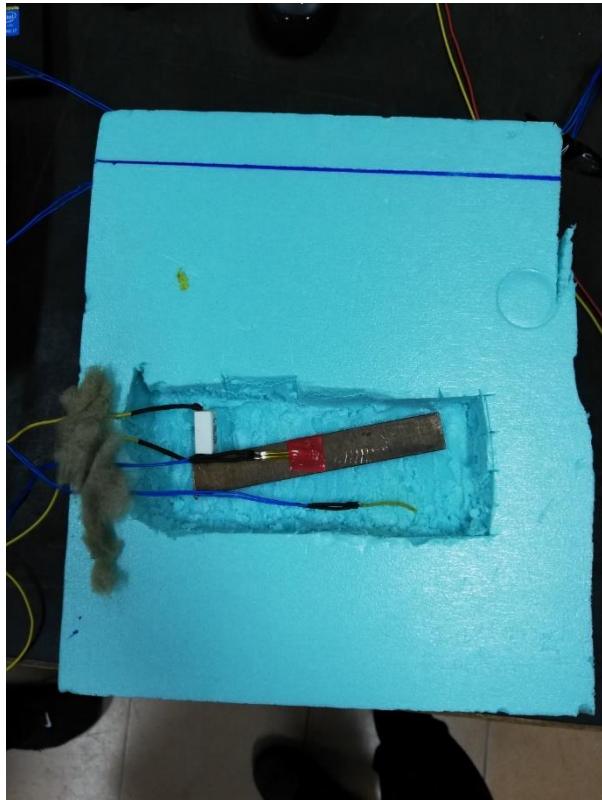


Για να αξιολογήσουμε τη διάταξη και την ορθότητα της εξίσωσης χρησιμοποιήσαμε μια πλάκα χαλκού 117 g με γνωστές θερμικές ιδιότητες ($C_p = 390 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$) και ζεστάναμε τον χώρο εσωτερικά τροφοδοτώντας με ρεύμα μία αντίσταση 3.89Ω , μάζας 4 g και κεραμικής μόνωσης ($C_p = 850 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$). Η θερμική εξίσωση που διέπει τη διάταξη, αγνοώντας την επίδραση του λιγοστού αέρα μέσα στο κουτί είναι η ακόλουθη.

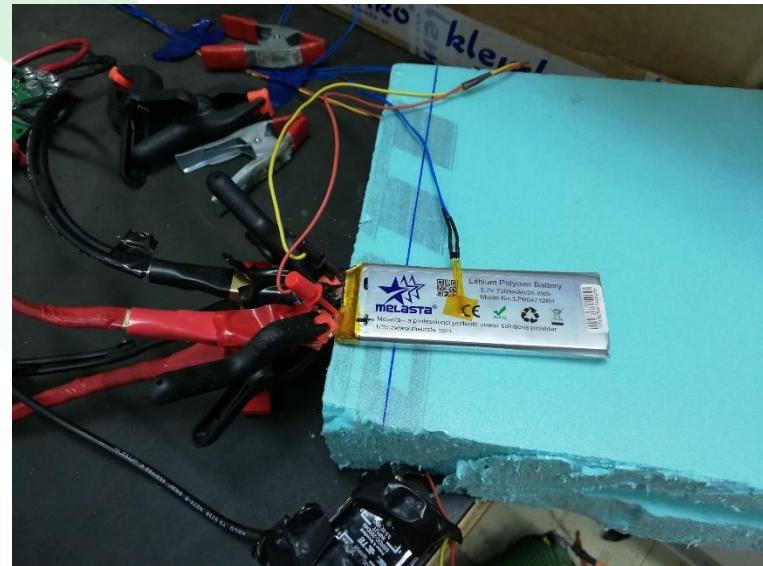
$$\dot{Q} = (m_{copper} \cdot C_{p_{copper}} + m_{res} \cdot C_{p_{res}}) \cdot \frac{\Delta T}{\Delta t}$$

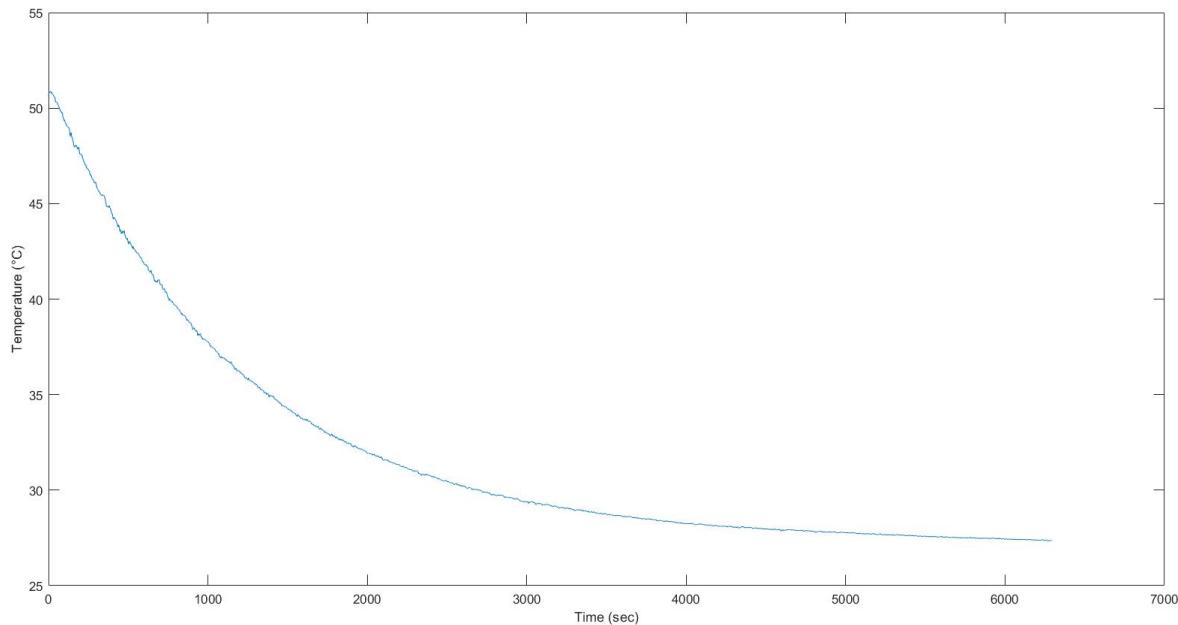
Θερμαίνοντας τον χώρο με ισχύ 0.1556 Watt δεν μετρήθηκε καθόλου αύξηση της θερμοκρασίας ούτε μετά από δέκα λεπτά, ενώ αναμέναμε σε αυτό το χρονικό διάστημα αύξηση κατά περίπου $1.9\text{ }^{\circ}\text{C}$. Πιθανές αιτίες είναι η επίδραση της θερμοχωρητικότητας του πετροβάμβακα που αγνοήθηκε ή η έλλειψη αέρα μέσα στο χώρο λόγω της πίεσης του πετροβάμβακα στο κλείσιμο του κουτιού.

Έπειτα, προσπαθήσαμε να κάνουμε το ίδιο πείραμα απλά αντί για πετροβάμβακα χρησιμοποιήθηκε σαν μονωτικό εξηλασμένη πολυυστερίνη (XPS ή dow). Δημιουργήσαμε ένα κενό στο dow ώστε να χωράει το κελί και την αντίσταση και τοποθετήσαμε την πλάκα χαλκού (δες εικόνα). Η θερμική ισχύς που εισάγαμε στον χώρο ήταν 1 Watt αυτή τη φορά. Ωστόσο, παρατηρήσαμε σημαντική διαφορά στην θερμοκρασία του χαλκού σε σχέση με του αέρα μέσα στο χώρο, κάτιοποιό δήλωνε την ύπαρξη απωλειών θερμότητας.



Στη συνέχεια, αυτό που κάναμε ήταν να εφαρμόσουμε στο κελί το προφίλ ρεύματος endurance για μέγιστη ισχύ 70 kW , ώστε να ζεσταθεί. Η διαφορά με προηγουμένως έγκειται στο ότι τοποθετήσαμε το κελί πάνω σε dow για να είναι μονωμένη η κάτω επιφάνεια του (δες εικόνα στο πλάι) και θεωρήσαμε τους συντελεστές φυσικής συναγωγής h εξαρτώμενους από τη θερμοκρασιακή διαφορά του με το περιβάλλον (υπολογίστηκαν πάλι με το online calculator [7]). Επίσης, μόλις τελείωσε το πείραμα αφήσαμε το κελί να ψυχθεί μόνο του με τους παραπάνω συντελεστές συναγωγής και μελετήσαμε μόνο την καμπύλη της ψύξης, αγνοώντας, έτσι, τη θερμική ισχύ που υπολογίζουμε μόνοι μας και η οποία μπορεί να έχει διαφορά από την πραγματική. Σκοπός αυτών ήταν να προσεγγίσουμε στο SOLIDWORKS την παρακάτω καμπύλη ψύξης που μετρήθηκε, κάνοντας δοκιμές για διάφορες τιμές ειδικής θερμοχωρητικότητας. Με βάση αυτές, λοιπόν, και με λίγα "μαγειρέματα" η τιμή της C_p εκτιμήθηκε να είναι ίση με $500 \frac{J}{kg \cdot K}$, ενώ στη βιβλιογραφία οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ 700 και 1300.



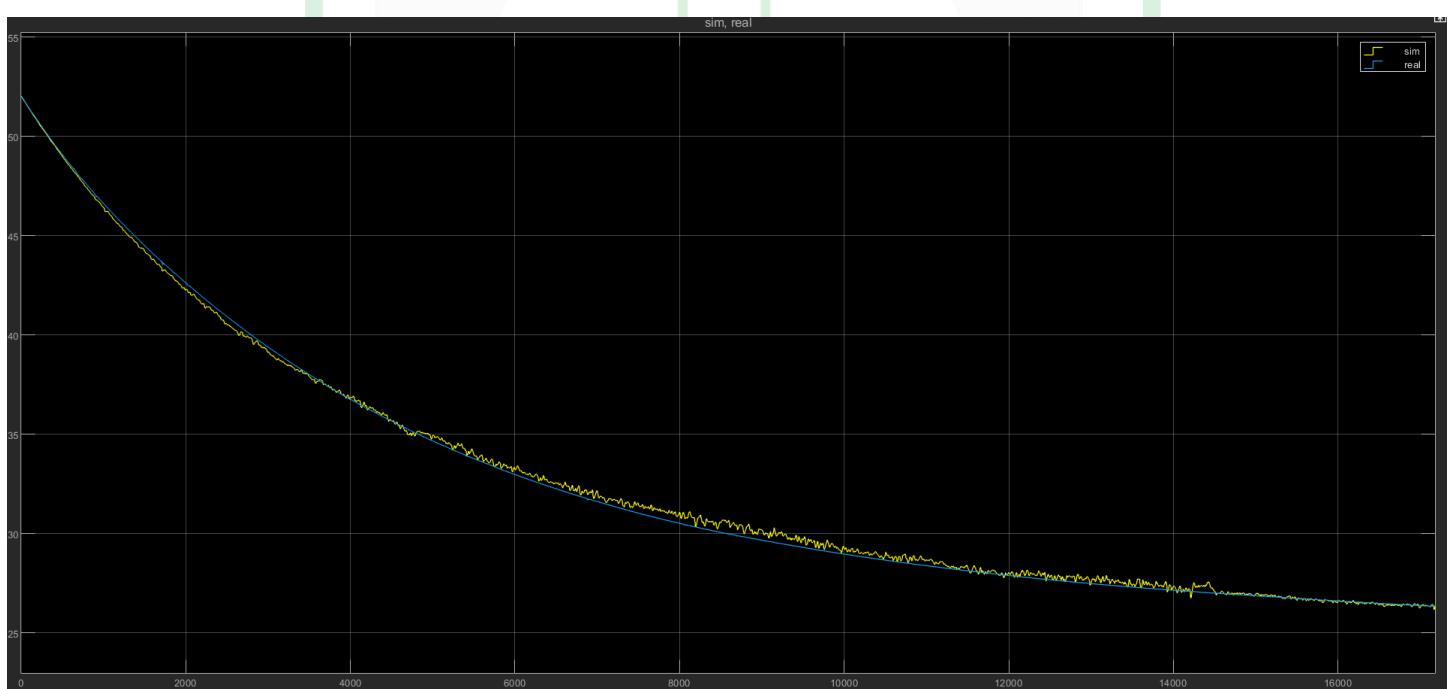
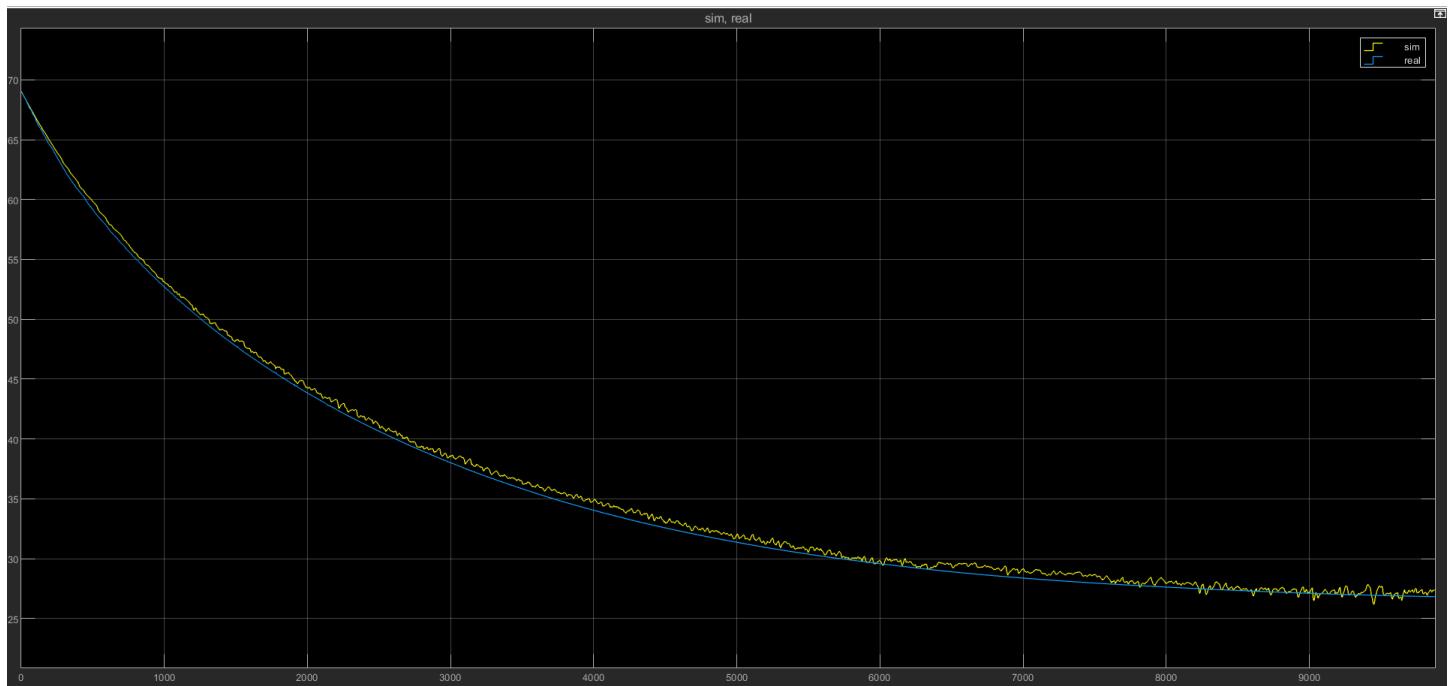


Η τεχνική αυτή, κατά την οποία μελετάμε μόνο την καμπύλη της ψύξης, εφαρμόστηκε και στην επόμενη σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν. Η εξίσωση την οποία χρησιμοποιήσαμε ήταν ο νόμος του Newton για ψύξη (Newton's law of cooling)

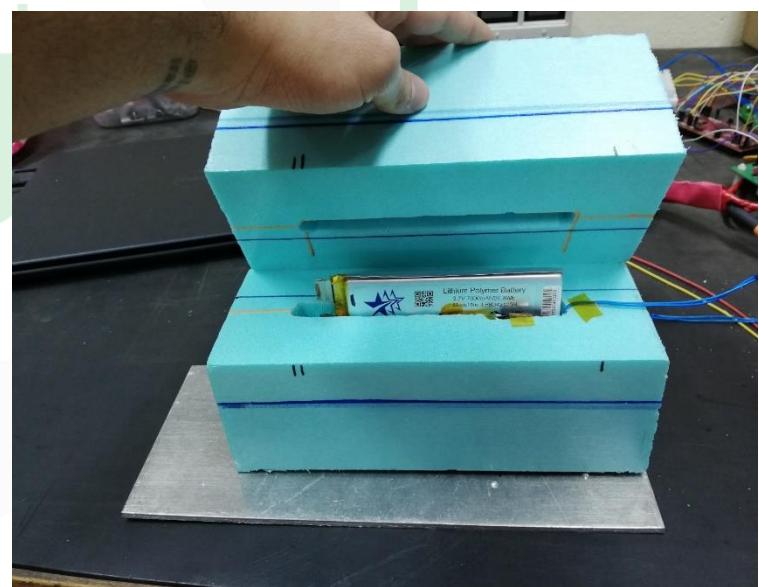
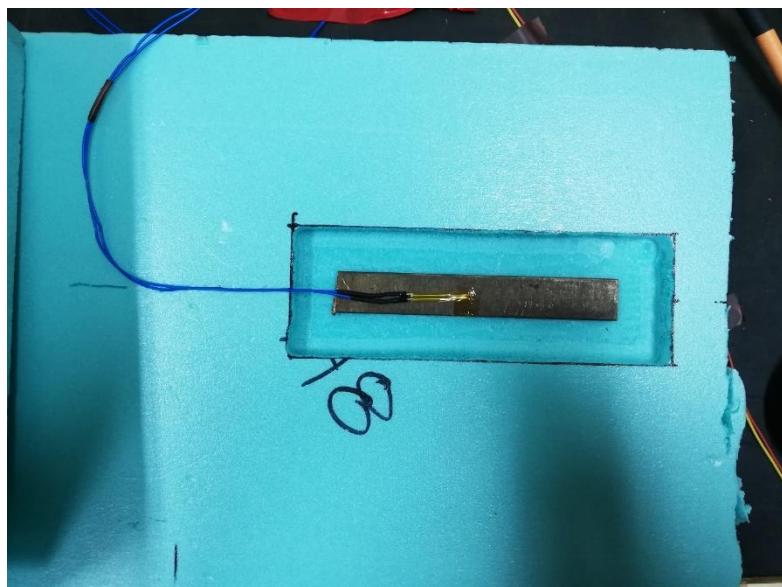
$$T = T_{ambient} + (T_{initial} - T_{ambient}) \cdot e^{-k \cdot t}$$

$$k = \frac{h \cdot A}{m \cdot C_p}$$

Όπως είδαμε σε προηγούμενο πείραμα, παρόλο που το *dow* είναι ένα πολύ καλό μονωτικό υλικό, παρουσιάζονται απώλειες θερμότητας από έναν χώρο μέσα σε αυτό. Οι απώλειες αυτές εκφράζονται με το γινόμενο του συντελεστή h με την συνολική εσωτερική επιφάνεια του χώρου. Για να προσδιορίσουμε το h χρειαζόμαστε ένα σώμα αναφοράς με γνωστή θερμοχωρητικότητα, το οποίο θερμαίνουμε, αφήνουμε μέσα στο χώρο να ψυχθεί και μετράμε τη θερμοκρασία στην επιφάνεια του και έξω από το *dow*. Οπότε, χρησιμοποιώντας την παραπάνω εξίσωση και κάνοντας δοκιμές στο h πρέπει η καμπύλη θερμοκρασίας που προκύπτει να ταιριάζει με αυτήν που μετρήθηκε. Έπειτα, θερμαίνουμε το σώμα με την άγνωστη θερμοχωρητικότητα, στην περίπτωση μας το κελί, και με δοκιμές του C_p αυτή τη φορά πρέπει οι δύο καμπύλες να συμπίπτουν. Τα προηγούμενα φαίνονται στα δύο επόμενα γραφήματα. Στο πρώτο φαίνεται η προσέγγιση της καμπύλης θερμοκρασίας του χαλκού για μεταβλητό h ανάλογα τη θερμοκρασία και στο δεύτερο η προσέγγιση της καμπύλης θερμοκρασίας του κελιού για το παραπάνω h και μία ικανοποιητική τιμή C_p . Τα αποτελέσματα ήταν ειδική θερμοχωρητικότητα 700 και $600 \frac{J}{kg \cdot K}$.

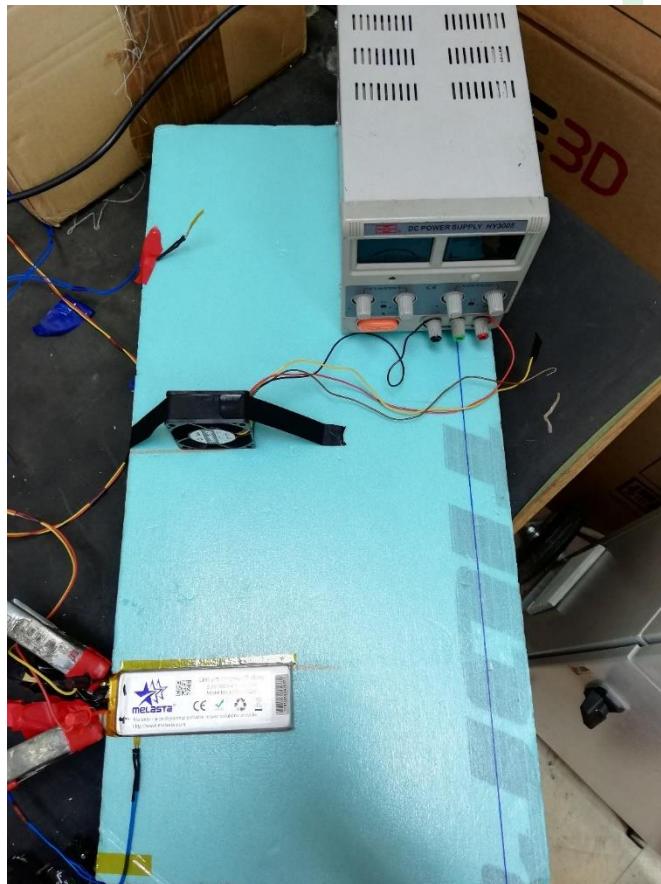


Τα πειράματα και οι εσοχές στα dow φαίνονται στις ακόλουθες εικόνες.



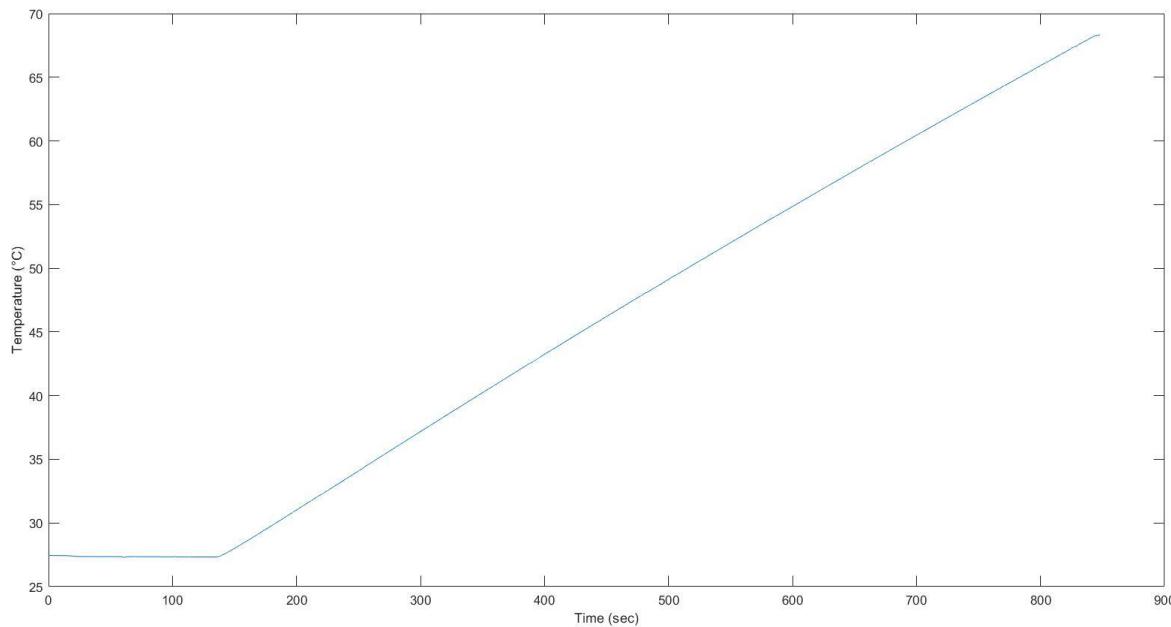
ARI STURTLE

Στα επόμενα δύο πειράματα, που βασίστηκαν στο νόμο του Newton, χρησιμοποιήσαμε ένα ανεμιστηράκι για την ψύξη του κελιού, δημιουργώντας συνθήκες εξαναγκασμένης συναγωγής. Στο πρώτο πείραμα λειτουργήσαμε το ανεμιστηράκι σε μέγιστη τάση και duty cycle 100% (μεγάλη ταχύτητα αέρα), ενώ στο δεύτερο σε μέγιστη τάση και duty cycle 0% (αρκετά μικρή ταχύτητα αέρα). Η διάταξη φαίνεται παρακάτω. Με βάση την ταχύτητα του αέρα που μετρήθηκε με ένα αισθητήριο ταχύτητας και με άλλες μεθόδους υπολογίστηκαν οι συντελεστές εξαναγκασμένης συναγωγής h , χρησιμοποιώντας εμπειρικούς τύπους και Flow simulation του SOLIDWORKS. Έτσι, οι συντελεστές συναγωγής προέκυψαν 600 και $500 - 650 \frac{J}{kg \cdot K}$ (λόγω ανακρίβειας του συντελεστή h).

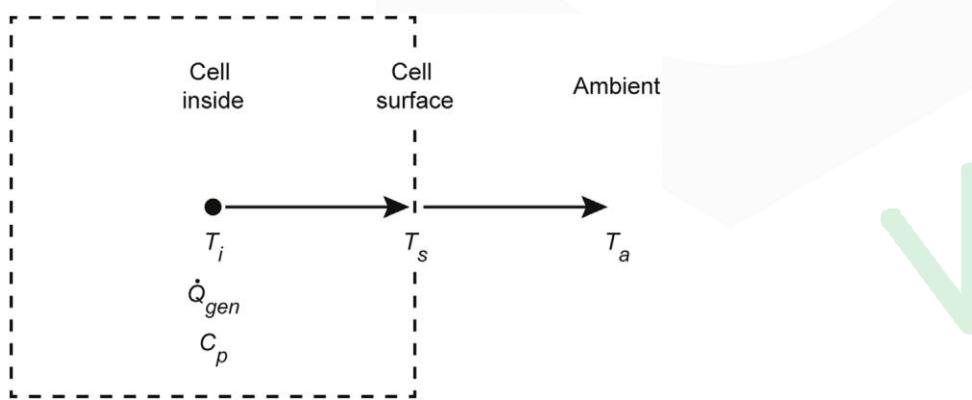


Μετέπειτα, προσπαθήσαμε να πραγματοποιήσουμε ένα από τα προηγούμενα πειράματα που χρησιμοποιούσαν μία αντίσταση 10Ω για τη θέρμανση του κελιού μέσα σε dow. Η διαφορά, όμως, ήταν ότι σπάσαμε τη μόνωση της και ξεχωρίσαμε το σύρμα που χρειαζόμασταν, ώστε να μην υπεισέρχεται στους υπολογισμούς η θερμοχωρητικότητα της μόνωσης της. Ακόμη, τροφοδοτήσαμε το χώρο με μεγάλη ισχύ ($10 W$), προκειμένου να μπορεί να αγνοηθεί η απώλεια θερμότητας από τον χώρο και η καμπύλη ανόδου της θερμοκρασίας να γίνει ευθεία με σχεδόν σταθερή κλίση (δες εικόνα παρακάτω). Τότε, έπρεπε να ισχύει η εξίσωση (1), δηλαδή το γινόμενο της θερμοχωρητικότητας του σώματος με την κλίση της καμπύλης της θερμοκρασίας να ήταν ίσο με την ισχύ που εισαγόταν στον χώρο. Δοκιμάσαμε πρώτα για την εξακρίβωση της μεθόδου να θερμάνουμε ένα σώμα αναφοράς (πλάκα χαλκού) με γνωστή θερμοχωρητικότητα. Ενώ η κλίση που αναμέναμε ήταν 0.22, αυτή που μετρήθηκε είχε τιμή 0.167. Διαφορά παρατηρήθηκε και στο ίδιο πείραμα με σώμα αυτή τη φορά αλουμίνιο 6082 στις διαστάσεις του κελιού. Αυτό που χάνουμε στους υπολογισμούς είναι μεγαλύτερο σε μέγεθος από την επιρροή του h και πιθανώς να οφείλεται στο γεγονός ότι το dow, έχοντας μία θερμοχωρητικότητα

κοντά στα $1300 \frac{J}{kg \cdot K}$, απορροφά θερμότητα την οποία όμως δεν μπορεί να μεταφέρει εύκολα λόγω του πολύ μικρού συντελεστή θερμικής αγωγμότητας k . Υπάρχει, λοιπόν, ενδεχόμενο οι παραπάνω υπολογισμοί στις τιμές της θερμοχωρητικότητας του κελιού όπου χρησιμοποιήθηκε dow να είναι ανακριβείς και λόγω αυτού του φαινομένου.



Η επόμενη μέθοδος που εφαρμόστηκε περιλάμβανε μία διαδικασία που βασιζόταν στο ακόλουθο θερμικό μοντέλο για το κελί [8].



Στο μοντέλο αυτό θεωρείται ότι όλη η θερμότητα στο κελί \dot{Q}_{gen} παράγεται σε ένα σημείο στο κέντρο του και το οποίο συγκεντρώνει την ισοδύναμη θερμοχωρητικότητα του. Από εκείνο το σημείο, το οποίο έχει θερμοκρασία T_i , η θερμότητα μεταδίδεται μέσω της εσωτερικής αντίστασης του κελιού $R_{in} (= \frac{1}{h_{in} \cdot A_{in}})$ στην επιφάνεια του, η οποία έχει θερμοκρασία T_s . Τέλος, από την επιφάνεια του απάγεται η θερμότητα στο περιβάλλον (T_a) μέσω εξωτερικής αντίστασης R_{out} , που εξαρτάται από τις συνθήκες συναγωγής. Αν πάρουμε την εξίσωση θερμικής ισορροπίας στο εσωτερικό σημείο προκύπτει

$$m \cdot C_p \cdot \frac{dT_i}{dt} = \dot{Q}_{gen} - \frac{1}{R_{in}}(T_i - T_s) \quad (2)$$

Επειδή η μέτρηση της εσωτερικής θερμοκρασίας του κελιού είναι αδύνατη χρειάζεται μία ακόμα εξίσωση για την απαλοιφή της. Αυτή προκύπτει από την εξίσωση θερμικής ισορροπίας στην επιφάνεια του κελιού.

$$\frac{1}{R_{in}} \cdot (T_i - T_s) = \frac{1}{R_{out}} \cdot (T_s - T_a) \quad (3)$$

Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (2) και (3), λοιπόν, ισχύει ότι

$$m \cdot C_p \cdot (R_{in} + R_{out}) \cdot \frac{dT_s}{dt} = \dot{Q}_{gen} \cdot R_{out} + T_a - T_s \quad (4)$$

και διακριτοποιώντας την διαφορική εξίσωση με μέθοδο Euler

$$T_s(k) = \frac{\dot{Q}_{gen} \cdot R_{out} + T_a - T_s(k)}{m \cdot C_p \cdot (R_{in} + R_{out})} \cdot \Delta t + T_s(k-1) \quad (5)$$

Οι άγνωστοι της εξίσωσης είναι το \dot{Q}_{gen} , το R_{in} , το R_{out} και το C_p που είναι και το ζητούμενο. Για να υπολογιστούν τα μεγέθη αυτά είναι απαραίτητα κάποια πειράματα. Αυτό που πρέπει να γίνει είναι να εφαρμόσουμε στο κελί ένα προφίλ ρεύματος πολύ συγκεκριμένο, το οποίο να περιλαμβάνει διαδοχικές φορτίσεις και εκφορτίσεις ώστε η κατάσταση φόρτισης να μένει σταθερή. Επομένως, μένει σταθερή και η τάση ανοιχτού κυκλώματος την οποία και μετράμε πριν τη διεξαγωγή του κάθε πειράματος και αφού έχουμε αφήσει το κελί να ξεκουραστεί για πολλές ώρες. Η μέση ισχύς τότε \dot{Q}_{gen} μπορεί να υπολογιστεί με τον παρακάτω τύπο

$$\dot{Q}_{gen} = (V_{oc} - V_{batt}) \cdot I$$

Σε αυτή την ισχύ δεν περιλαμβάνεται η ισχύς λόγω μεταβολής της εντροπίας, διότι, λόγω της συνεχούς μεταβολής του πρόσημου του ρεύματος και της σταθερή κατάστασης φόρτισης (σταθερό ΔS), η μέση τιμή της είναι μηδέν. Παρακάτω φαίνεται το προφίλ ενός τέτοιου ρεύματος, η τάση που μετριέται και η ισχύς που υπολογίζεται.

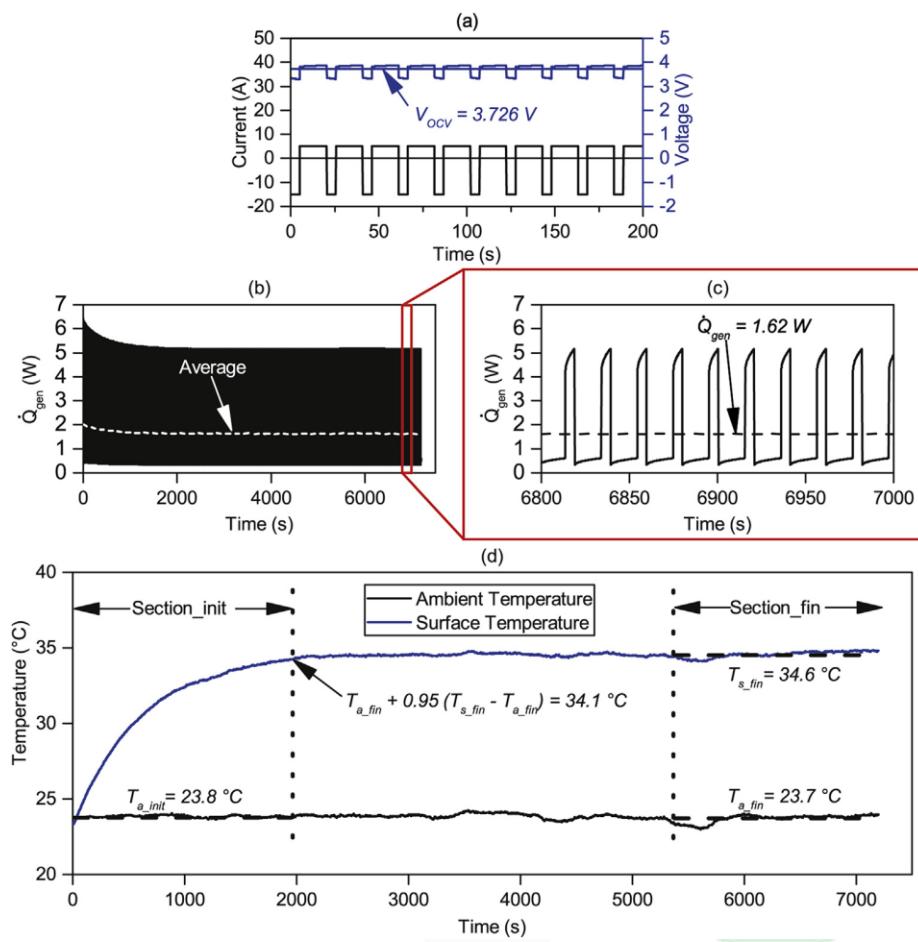
Επίσης, απεικονίζεται και η θερμοκρασία που μετράμε στην επιφάνεια του κελιού και στο περιβάλλον. Αυτή αποτελείται από δύο μέρη· το πρώτο κατά το οποίο θερμαίνεται το κελί και το δεύτερο κατά το οποίο έχει επέλθει θερμική ισορροπία με το περιβάλλον, δηλαδή όση ισχύς παράγεται στο κελί μεταφέρεται μέσω συναγωγής στο περιβάλλον. Με βάση αυτό και αν αντικαταστήσουμε στην εξίσωση (4) την μεταβολή της επιφανειακής θερμοκρασίας ίση με μηδέν μπορούμε να βρούμε το R_{out} ως

$$R_{out} = \frac{T_s - T_a}{\dot{Q}_{gen}}$$

Αυτό που μένει να υπολογιστεί είναι το R_{in} και το C_p . Λύνοντας την εξίσωση (5) ως προς τον παρονομαστή του κλάσματος προκύπτει

$$m \cdot C_p \cdot (R_{in} + R_{out}) = \frac{\dot{Q}_{gen} \cdot R_{out} + T_a - T_s(k)}{T_s(k) - T_s(k-1)} \cdot \Delta t \quad (6)$$

Το δεύτερο μέρος της εξίσωσης (6) μπορεί να υπολογιστεί από το πρώτο μέρος της καμπύλης της θερμοκρασίας στην επιφάνεια του κελιού με βάση δύο σημεία της καμπύλης, τα οποία όμως να βρίσκονται σχετικά κοντά μεταξύ τους. Τότε έχουμε μία τιμή για το $m \cdot C_p \cdot (R_{in} + R_{out})$. Για να μπορέσουμε να διακρίνουμε το R_{in} και το C_p χρειάζεται ακόμα ένα



Θερμοκρασίας σε μία επιφάνεια του κελιού, σε αντίθεση με τα τουλάχιστον δύο που χρησιμοποιείται στο αντίστοιχο paper που παρουσιάζεται η μέθοδος. Για το σκοπό αυτό θέσαμε στο SOLIDWORKS για το κελί $C_p = 700 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$ και $k = 1 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ και μολλές δοκιμές για διαφορετικές συνθήκες συναγωγής σε κάθε επιφάνεια και, παίρνοντας είτε τη μέση θερμοκρασία μίας επιφάνειας είτε τη μέγιστη και την ελάχιστη καμπύλη θερμοκρασίας, το υπολογισμένο με τη μέθοδο C_p προέκυπτε περίπου σωστό.

Πραγματοποιήσαμε, λοιπόν, δύο τέτοια πειράματα στο κελί. Στο πρώτο η κάτω επιφάνεια του πλαγιασμένου κελιού ήταν σε dow και μετρούσαμε τη θερμοκρασία στην πάνω οριζόντια επιφάνεια του και στο δεύτερο το κελί ήταν πιο ελεύθερο και από τις δύο επιφάνειες του. Τα αποτελέσματα ήταν ανακριβή, λόγω κυρίως της ανακρίβειας των μετρήσεων από τα θερμίστορ (η μέτρηση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος έπαιζε πολύ σημαντικό ρόλο στα αποτελέσματα). Ωστόσο, πάλι φάνηκε η τάση της ειδικής θερμοχωρητικότητας του κελιού προς τα $600 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$.

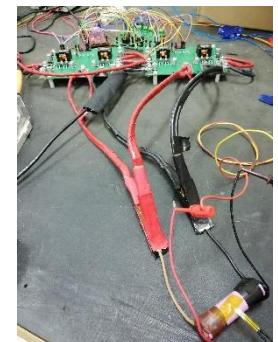
Σημείωση: Σε μελλοντικά αντίστοιχα πειράματα η αύξηση της θερμοκρασίας να είναι τουλάχιστον $8 - 10^{\circ}\text{C}$ για πιο αξιόπιστα αποτελέσματα.

Τέλος, πραγματοποιήσαμε ένα τέτοιο πείραμα σε ένα κελί 18650, το οποίο από τη βιβλιογραφία έχει ειδική θερμοχωρητικότητα τουλάχιστον $700 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$. Το πείραμα φαίνεται δίπλα και το αποτέλεσμα ήταν περίπου $800 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$, το οποίο σημαίνει ότι ίσως και να ήμασταν σωστοί για το κελί μας.

παρόμοιο πείραμα με διαφορετικές συνθήκες συναγωγής, άρα διαφορετική R_{out} . Καθώς το κελί παραμένει το ίδιο, διατηρούνται σταθερά τα R_{in} και C_p . Έτσι, προκύπτει μία ακόμα τιμή για την το πρώτο μέρος της εξίσωσης (6) και λύνοντας το σύστημα προκύπτουν οι ζητούμενες τιμές. Ωστόσο, το R_{in} προκύπτει γενικώς πολύ μικρό σε σχέση με το R_{out} και μπορούμε, αμελώντας το, να υπολογίσουμε με αποδεκτή ακρίβεια από το πρώτο κιόλας πείραμα το C_p .

Αρχικά, προσπαθήσαμε να επαληθεύσουμε τη μέθοδος χρησιμοποιώντας μία πλάκα αλουμινίου γνωστής θερμοχωρητικότητας. Τη θερμαίναμε με σταθερή ισχύ μέσω ενός σύρματος μεγάλης αντίστασης και μετρήσαμε την καμπύλη της θερμοκρασίας. Το αποτέλεσμα κρίθηκε ικανοποιητικό με απόκλιση $\pm 50 \frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$.

Στη συνέχεια, θέλαμε να ελέγχουμε πόσο επηρεάζει το γεγονός ότι χρησιμοποιούμε ένα θερμίστορ για τη μέτρηση της



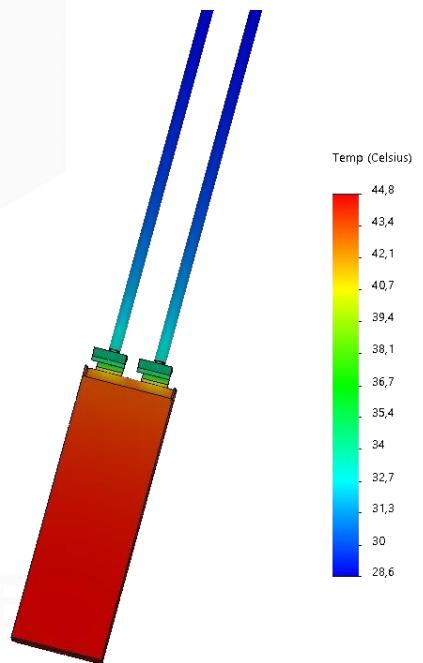
Επιπλέον ενέργειες

Σκοπός μας είναι, όπως είπαμε, η πρόβλεψη της θερμικής συμπεριφοράς των κελιών μέσα στο κουτί ενώρα λειτουργίας του μονοθέσιου. Για να είναι εφικτό αυτό χρειαζόμαστε τη θερμοχωρητικότητα του κάθε κελιού, τη θερμική αγωγιμότητα του, τη θερμική ισχύ που αναπτύσσεται σε αυτό (ανάλογα, κυρίως, με το ρεύμα λειτουργίας) και τις συνθήκες συναγωγής που επικρατούν μέσα στο κουτί. Καθώς οι τελευταίες είναι πολύ δύσκολο να προσδιοριστούν, έπρεπε να γίνει όσο το δυνατόν καλύτερη προσέγγιση των υπόλοιπων μεγεθών. Γ' αυτό και πραγματοποιήθηκαν επιπλέον προσομοίωσεις και πειράματα.

Μετά την προσέγγιση της ειδικής θερμοχωρητικότητας του κελιού, επανερχόμαστε στην προσπάθεια προσομοίωσης των συνθηκών του πειράματος εκφόρτισης με προφίλ ρεύματος endurance με μέγιστη ισχύ $40kW$. Θέτοντας την ειδική θερμοχωρητικότητα ίση με $600 \frac{J}{kg \cdot K}$ και τη θερμική αγωγιμότητα ίση με $1 \frac{W}{m \cdot K}$ και θεωρώντας σωστή την προσέγγιση της ισχύος που παράγεται στο κελί, η θερμοκρασία στη θερμική ανάλυση ταυτίζεται με την πειραματική για συντελεστή συναγωγής $h = 15 \frac{W}{m^2 \cdot K}$ στις ελεύθερες επιφάνειες του κελιού και $4 \frac{W}{m^2 \cdot K}$ στην κάτω οριζόντια. Οι τιμές αυτές αν και σχετικά υψηλές για φυσική συναγωγή δεν είναι απαράδεκτες, που σημαίνει ότι είμαστε κοντά.

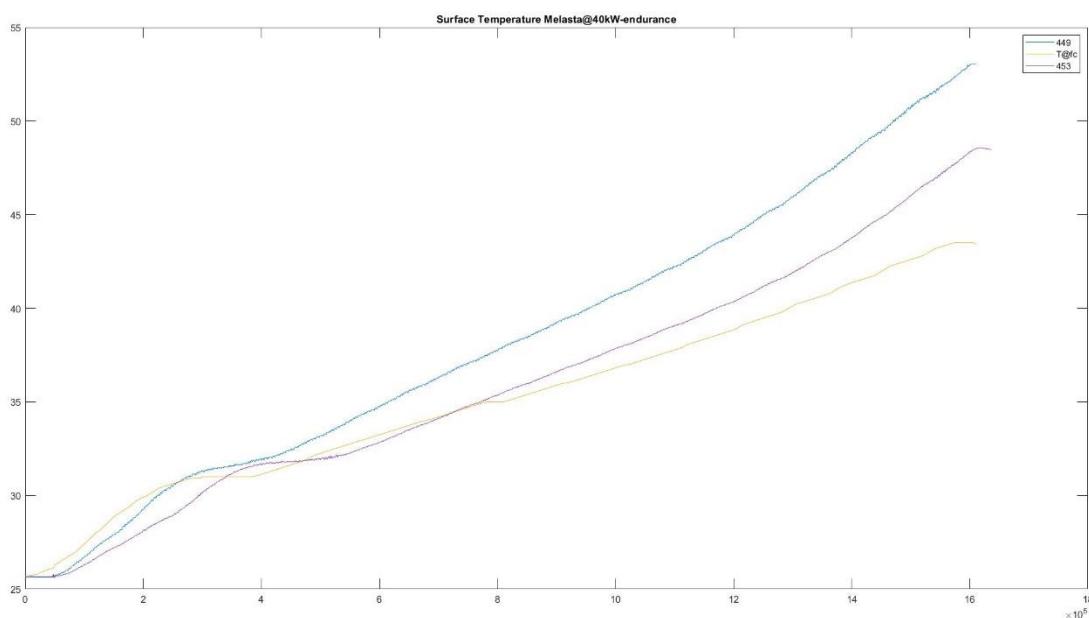
Αυτό που δεν έχουμε εξετάσει σε μεγάλο βαθμό και μπορεί να παίζει αρκετά σημαντικό ρόλο είναι η θερμική αγωγιμότητα του κελιού. Στην πραγματικότητα το κελί αποτελείται από πολλές στρώσεις διαφορετικών υλικών (χαλκό, γραφίτη, αλουμίνιο, οξείδια μετάλλων και λιθίου, διαχωριστή, ηλεκτρολύτη κ.α.) το καθένα από τα οποία έχει τη δική του θερμική αγωγιμότητα k . Το ισοδύναμο k του κελιού έχει, λοιπόν, διαφορετική τιμή σε κάθε άξονα, ανάλογα με τη διαδρομή που έχει να καλύψει η θερμότητα στο εσωτερικό του. Στον άξονα που έχουμε μεταφορά θερμότητας απ' όλα τα στρώματα, δηλαδή στον κάθετο σε αυτά, υπερισχύουν οι στρώσεις με μικρό συντελεστή αγωγιμότητας, ενώ στους υπόλοιπους δύο άξονες (παράλληλους στα στρώματα) υπερισχύουν οι στρώσεις με μεγάλο συντελεστή (χαλκός $398 \frac{W}{m \cdot K}$, αλουμίνιο $238 \frac{W}{m \cdot K}$) και έχουμε μεγαλύτερη μεταφορά θερμότητας. Αυτό σημαίνει ότι ο συντελεστής που χρησιμοποιήσαμε στην προσομοίωση είναι λάθος.

Η επίδραση του συντελεστή αυτού είναι μεγάλη αν ληφθούν υπόψιν και τα καλώδια τα οποία τροφοδοτούν το κελί με ρεύμα. Λόγω του αγωγού τους (χαλκός) που έχει μεγάλο συντελεστή αγωγιμότητας η θερμότητα μπορεί να εξαπλωθεί με μεγάλη ευκολία σε αυτά και από εκεί να μεταφερθεί στο περιβάλλον από την μεγάλη επιφάνεια τους μέσω συναγωγής. Έτσι, όσο μεγαλύτερο είναι το k του κελιού, τόσο ευκολότερα μεταδίδεται η θερμότητα από το κελί σε αυτά και, άρα, απάγεται. Με βάση ανάλυση στο SOLIDWORKS, μπορέσαμε, χάρις την ιδιότητα αυτή των καλωδίων, με συντελεστή π.χ. $k = 50 \frac{W}{m \cdot K}$ στο κελί, αντί για 1, να μειώσουμε τους συντελεστές συναγωγής σε 12 και $2 \frac{W}{m^2 \cdot K}$, προκειμένου τα αποτελέσματα να συμπίπτουν με τα πραγματικά. Η ανάλυση αυτή φαίνεται στην δίπλα εικόνα.



Πειράματα και Προσομοιώσεις για τις συνθήκες μέσα στο κουτί

Προκειμένου να δημιουργήσουμε στο εργαστήριο όσο το δυνατόν πιο αντιπροσωπευτικές συνθήκες για ένα κελί μέσα στο κουτί, το μονώσαμε, τυλίγοντας το με πετροβάμβακα, και το τροφοδοτήσαμε με προφίλ ρεύματος τύπου endurance μέγιστης ισχύς $40kW$ (Η διάταξη φαίνεται παρακάτω). Πραγματοποιήσαμε ένα τέτοιο πείραμα στο κελί 449 και 453 και η θερμοκρασία που μετρήθηκε απεικονίζεται στο ακόλουθο διάγραμμα, όπου συγκρίνεται με την καμπύλη από τα αντίστοιχα πειράματα στα οποία το κελί ήταν ελεύθερο.

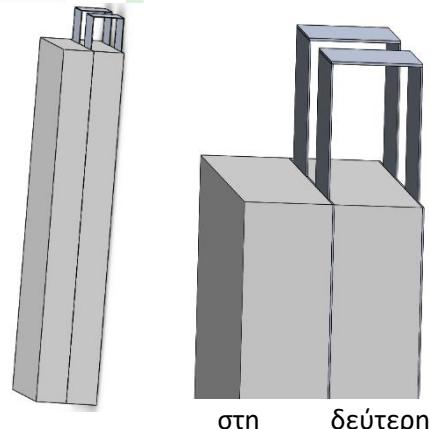
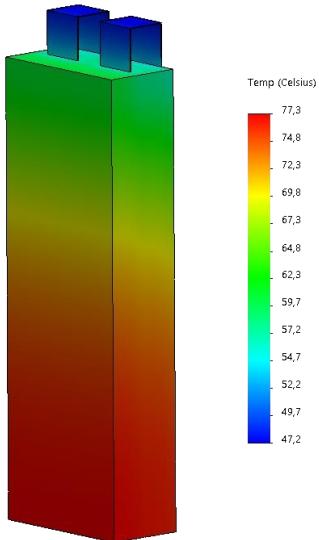


Παρατηρώντας το διάγραμμα βλέπουμε ότι, για την ίδια θερμοκρασία εκκίνησης, τα κελιά αναπτύσσουν μεγαλύτερη θερμοκρασία λόγω της μόνωσης του πετροβάμβακα. Επίσης, το κελί 449, το οποίο έχει μεγαλύτερη εσωτερική αντίσταση από το 453, έχει φτάσει σε μεγαλύτερη θερμοκρασία. Σε αυτό ίσως να παιίζει ρόλο και το αρχικό SOC των κελιών, διότι το 453 ξεκίνησε από μεγαλύτερη κατάσταση φόρτισης (μεγαλύτερη τάση ανοιχτού κυκλώματος) και από την καμπύλη θερμικής ισχύος έχουμε δει ότι στα μικρότερα SOC η ισχύς είναι μεγαλύτερη. Γενικότερα, παρατηρήσαμε ότι η θερμοκρασία που μετρήσαμε δεν ξεπέρασε τους 53°C στα κελιά που έχουν υποστεί πολλαπλά προφίλ ρεύματος και έχουν αυξημένη εσωτερική αντίσταση, το οποίο είναι ιδιαίτερα ενθαρρυντικό. Ωστόσο, τα κελιά στο τέλος του πειράματος φούσκωσαν, κάτι το οποίο ίσως είναι επικίνδυνο να συμβεί μέσα στο κουτί, όπου τα κελιά είναι σχεδόν κολλημένα μεταξύ τους και δεν υπάρχει αρκετός χώρος. Ακόμη, πιθανότατα οι συνθήκες που δημιουργήσαμε με τον πετροβάμβακα να ήταν ευνοϊκότερες από τις πραγματικές συνθήκες μέσα στο κουτί, διότι στην πρώτη περίπτωση το μονωτικό είναι κρύο και απορροφά ένα μέρος της θερμότητας την οποία μπορεί να αποβάλλει στο περιβάλλον πολύ αργά, ενώ στη δεύτερη περίπτωση το μονωτικό είναι οι υπόλοιπες μπαταρίες που θερμαίνονται και αυτές δημιουργώντας σχεδόν αδιαβατικές συνθήκες.

Στη συνέχεια έγινε μία πρώτη προσπάθεια προσομοίωσης στο SOLIDWORKS των συνθηκών που επικρατούν μέσα στο κουτί του αυτοκινήτου κατά τη διάρκεια που αυτό τρέχει σε ένα αγώνισμα τύπου endurance για μέγιστη ισχύ 40kW . Αρκούσε η ενασχόληση με δύο κελιά συνδεδεμένα παράλληλα τα οποία θεωρούνται ότι βρίσκονται βαθιά μέσα στο κουτί και οι συνθήκες στο σώμα του κάθε κελιού είναι σχεδόν αδιαβατικές. Οπότε θεωρήθηκε ότι οι μόνες επιφάνειες από τις οποίες απάγεται θερμότητα είναι οι απολήξεις (tabs) των κελιών, τις οποίες και θα ψύχουμε. Η θερμοκρασία που θα αναπτυχθεί στο κελί επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από την τιμή θερμικής αγωγμότητας που θα επιλέξουμε, καθώς λόγω αυτής μεταφέρεται η θερμότητα μέσα στο κελί και από αυτό στις απολήξεις του.

Για να εξετάσουμε την επιρροή της θερμικής αγωγμότητας των στρωμάτων από τα οποία αποτελείται το κελί δημιουργήσαμε στο SOLIDWORKS δύο assemblies δυάδας κελιών. Η πρώτη αποτελείται από δύο συμπαγή κελιά (με $k = 1 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$)

ενωμένα με αλουμινένια tabs ($k = 200 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$), ενώ η δεύτερη από δύο κελιά το καθένα από τα οποία αποτελείται από ένα συμπαγές σώμα ($k = 1 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$) και ένα στρώμα αλουμινίου ενιαίο με τα tabs. Για συντελεστή συναγωγής στα tabs ίσο με $10 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\cdot\text{K}}$ στην πρώτη assembly προκύπτει ελάχιστη θερμοκρασία 56.8°C (στα tabs) και μέγιστη 85.7°C (στο σώμα) και assembly θερμοκρασία 70.2 και 82.3°C αντίστοιχα. Αυξάνοντας τον συντελεστή συναγωγής σε $50 \frac{\text{W}}{\text{m}^2\cdot\text{K}}$ η ελάχιστη και μέγιστη θερμοκρασία προκύπτει αντίστοιχα για την πρώτη περίπτωση 36.2 και 85.4°C και για τη δεύτερη 47.2 και 77.3°C . Είναι, λοιπόν, σαφής η επίδραση του στρώματος αλουμινίου στην κατανομή της θερμοκρασίας και στην τελική τιμή της. Στην ακραία περίπτωση που όλο το σώμα της μπαταρίας ήταν από αλουμίνιο είδαμε μέγιστη θερμοκρασία στο κελί 65.9°C .



Πηγές - Παραπομπές

[1] <https://batteryuniversity.com/learn/>

[2] ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΛΓΟΡΙΘΜΟΥ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΜΠΑΤΑΡΙΑΣ ΛΙΘΙΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ από ΚΟΧΡΟΝΑ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ

[3] Revolve NTNU - Electric Race car: Investigation of Characteristics, Cycle life and Safety Regarding Lithium-ion Battery Cells by Sindre Nordang

[4] Ahmed, R., Gazzarri, J., Onori, S., Habibi, S. et al., "Model-Based Parameter Identification of Healthy and Aged Li-ion Batteries for Electric Vehicle Applications," *SAE Int. J. Alt. Power.* 4(2):233-247, 2015

[5] <https://www.mathworks.com/help/autoblks/ug/generate-parameter-data-for-estimations-circuit-battery-block.html>

[6] Chen, S., Wan, C. & Wang, Y. Thermal analysis of lithium-ion batteries. *Journal of power sources* 140, 111–124 (2005)

[7] https://quickfield.com/natural_convection.htm

[8] Bryden, T., Dimitrov, B., Hilton, G., Ponce de León, C., Bugryniec, P., Brown, S., Cumming, D., & Cruden, A. (2018). Methodology to determine the heat capacity of lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, 395, 369-378.