

MODELOVÁNÍ TEPELNÉHO ZATÍŽENÍ LITHIUM-IONTOVÝCH BATERIÍ – ANALÝZA PŘEHŘÍVÁNÍ

Japonská společnost Kobelco Research Institute, Inc. se zabývá vývojem Li-ion baterií. Důležitou roli přitom hraje bezpečnost, neboť u tohoto druhu baterií může docházet k problémům s přehříváním, které vede až ke vznícení. Inženýři společnosti Kobelco Research Institute, Inc. využívají pro modelování baterií simulační nástroj COMSOL Multiphysics®, který jim nejen pomáhá pochopit jevy, které ovlivňují Lithium-iontové akumulátory, ale také testovat případné inovace.

Li-ion je druh nabíjecí baterie, která se běžně používá ve spotřebitelské elektronice. Kvůli vysoké hustotě energie (200 Wh/kg, 530 Wh/l) se výborně hodí pro přenosná zařízení. V současnosti je to v této oblasti nejpoužívanější typ akumulátoru.

První komerčně dostupné nenabíjecí lithiové články se objevily v roce 1970. V osmdesátých letech následoval vývoj nabíjecích článků, ale první exempláře byly nebezpečné a snadno explodovaly. Obrat ve vývoji nastal tehdy, když bylo chemicky velmi nestabilní kovové lithium nahrazeno kyslíčnickem lithia a kobaltu. První akumulátory Li-ion prodávala firma Sony v roce 1991.

Li-ion baterie mají řadu výhod. Jsou malé, lehké, výkonné, mají malé samovybíjení a nehrozí u nich paměťový efekt. Na druhé straně mají také nevýhody, což je například jejich citlivost, a to především na teplotu a napětí. Životnost baterie se zkracuje i během skladování, a to následkem zvyšujícího se vnitřního odporu a chemického rozkladu uvnitř akumulátoru. U těchto baterií také hrozí vznícení při přehřátí.

V současné době se Li-ion akumulátory vyskytují buď ve formě jednotlivých článků, nebo tzv. „akupaků“ pro mobilní přístroje, jako jsou mobilní telefony, přenosné počítače atd. Akupaky bývají vybaveny ochranným obvodem, který zamezuje zničení, případně explozi článku při nesprávné manipulaci nebo závadě napájeného přístroje či nabíječky. Ochranný obvod zpravidla hlídá minimální a maximální napětí článku, maximální vybíjecí a nabíjecí proud. Pokud je překročen maximální proud nebo povolený rozsah napětí, obvod článků odpojí.

Inženýři ze společnosti Kobelco Research Institute, Inc. se zabývali tepelnou analýzou článků a snažili se vyhodnotit podmínky, které vedou k jejich přehřátí. V modelované úloze byly uvažovány tři typy zahřívání:

- vnější zahřívání pomocí ohřívací pece,
- vnitřní teplo generované chemickými reakcemi,
- uvolňování tepla (přestup tepla, vyzařování).

Pokud je uvolňované teplo větší, než teplo generované vnějšími a vnitřními zdroji, baterie bude tepelně stabilní. Pokud je situace opačná, pak teplota soustavně stoupá, což vede k přehřívání součástky.

Při modelování vnitřního zahřívání v důsledku chemických reakcí je nutné brát v úvahu několik fyzikálních jevů. Jako příklad můžeme uvést tepelnou degradaci elektrolytu, což ovlivňuje jeho vodivost. Dále je to reakce mezi zápornou elektrodou a elektrolytem, která zahrnuje několik reakčních procesů, které nemohou být popsány pomocí jedné reakční rovnice.

Před tím, než byli inženýři tyto komplexní reakce schopni simulovat, bylo potřeba získat některé konstanty týkající se přítomných chemických reakcí. Ty byly na základě experimentů odvozeny z měření závislosti chemických reakcí na teplotních podmínkách. Byl určen například koeficient rychlosti generování tepla – tj. množství tepla vytvořeného jednotkou objemu za jednotku času – a odvozena jeho závislost na teplotě. Dále byly odvozeny kvalitativní vlastnosti materiálů, jako je hustota, specifické teplo nebo koeficient přestupu tepla.

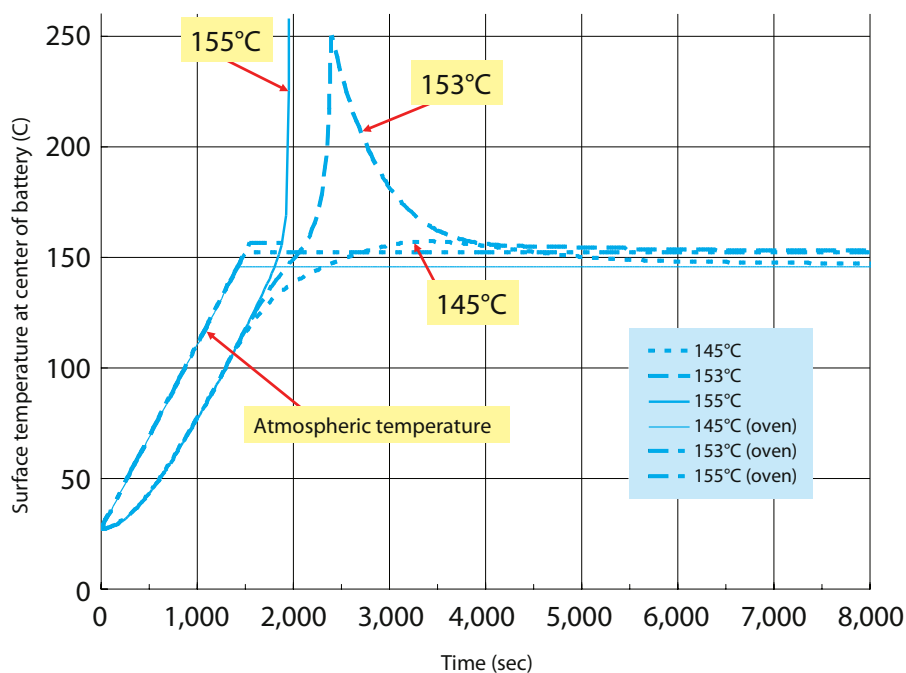
Poté inženýři provedli řadu simulací založených na získané reakční formulaci. Testovanou baterií byla cylindrická Li-ion baterie velikosti 18650 s LiCoO₂ kladnou elektrodou a uhlíkovou zápornou elektrodou, jako elektrolyt byla použita směs EC a DEC. K simulacím byl využit program COMSOL Multiphysics.

COMSOL Multiphysics je simulační nástroj, který řeší fyzikální úlohy popsané parciálními diferenciálními rovnicemi pomocí metody konečných prvků. Specializované nadstavbové moduly jsou určeny k modelování úloh z různých profesních oborů a oblastí. V současné době existuje 11 specializovaných modulů, které umožňují řešit úlohy z oblasti elektromagnetismu, strukturální mechaniky, akustiky, proudění tekutin, přestupu tepla, kinetiky i dynamiky chemických reakcí atd.

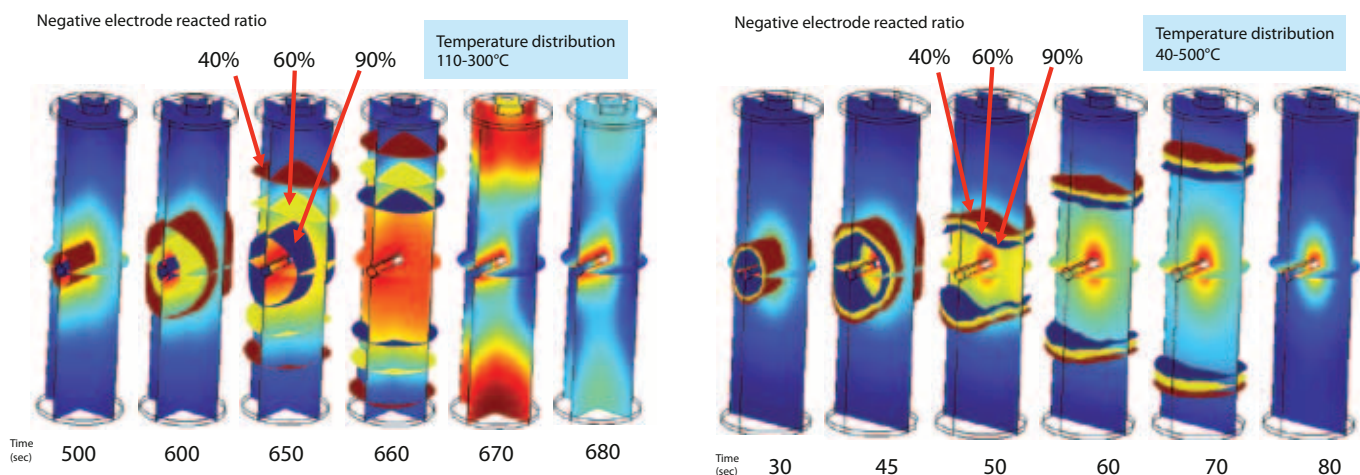
K modelování baterií a palivových článků je určený specializovaný modul „Batteries and Fuel Cells Module“. Pomocí tohoto modulu lze modelovat různé typy elektrochemických reakcí i procesy probíhající na rozhraní elektrod a elektrolytu v elektrochemických článcích.

Obrázek 1 ukazuje výsledky simulací zahřívacích testů prováděných v peci (srovnání teploty baterií s okolní teplotou). Teplota okolí byla uměle zvýšená na různé cílové hodnoty. Při cílové teplotě 145 °C bylo možné pozorovat přechodné samozahřívání, ale poté se teplota článku stabilizovala a nedošlo k přehřívání. Při teplotě 155 °C k samozahřívání došlo a povrchová teplota ostře stoupala bez návratu do stabilizovaného stavu. Při teplotě 153 °C povrchová teplota ostře stoupala, ale následně se stabilizovala. Přesto došlo k přechodnému zahřátí o více než 100 °C. Experimenty se stejným typem baterií ukázaly, že k samozahřívání baterií dochází již od 73 °C a efekt náhlého vzestupu teploty se dá pozorovat od 150 °C.

Obr. 1 – Změna teploty na povrchu baterie v čase při zahřívacích testech, srovnání s okolní teplotou pece



Obr. 2 – Změna rozložení teploty a izočáry popisující míru zreagování záporné elektrody v čase, vlevo pro 20 W, vpravo pro 100 W



To je dobrý ukazatel, že teplotní předpovědi obdržené ze simulací jsou správné.

Obrázek 2 ukazuje rozšířenou studii bezpečnosti, kde je simulován vnitřní zkrat baterie. Znárodněna je závislost rozložení teploty v baterii na čase a izočáry popisující míru zreagování záporné elektrody pro zdroj o síle 20 W a 100 W. Po několik desítek sekund vidíme širokou reakční zónu, která se posunuje od středu baterie k jejím koncům, a následuje zkrat.

COMSOL Multiphysics se inženýrům osvědčil jako ideální platforma pro analýzu

baterií, což obnáší analýzu komplexních fyzikálních jevů, jako je řešení rovnic chemických reakcí, aplikace integrálních okrajových podmínek pro analýzu rozložení elektrického proudu apod. Společnost Kobelco Research Institute, Inc. se nezaměřila pouze na testy bezpečnosti popsané v tomto článku. Dále byla prováděna simulace zahrnující testy nabíjecích a vybíjecích cyklů baterií, přechod iontů mezi elektrodami nebo nano-simulace reakcí probíhajících na povrchu elektrod. K tomuto účelu byl opět využit COMSOL Multiphysics

s aplikacemi zaměřenými na molekulární dynamiku. Simulace různých technologií s validačními měřeními tak výraznou měrou přispívá k rozvoji návrhu nových, bezpečnějších baterií.

Zuzana ZÁHOROVÁ,
HUMUSOFT s.r.o.,
zuzanaz@humusoft.cz

COMSOL Multiphysics

- simulace komplexních fyzikálních dějů metodou FEM
- otevřený, snadno ovladatelný systém
- řešení kinetiky i dynamiky chemických reakcí
- možnost provázání s dalšími oblastmi: proudění tekutin (vícefázové, turbulentní), přestup tepla, strukturální mechanika, elektromagnetismus, atd.
- knihovna vzorových příkladů
- komunikace s MATLABem a externími CAD systémy

- Chemical Reaction Engineering Module
- Batteries & Fuel Cells
- CFD Module
- AC/DC Module
- RF Module
- MEMS Module
- Plasma Module
- Structural Mechanics
- Acoustics Module
- Heat Transfer Module
- Earth Science Module

HUMUSOFT®
 Výhradní distributor pro ČR a SR
 Pobřežní 20
 186 00 Praha 8
 info@humusoft.cz
 www.humusoft.cz