

NGHIÊN CỨU MÔ HÌNH NHIỆT ĐỘNG HỌC CỦA PIN LITHIUM-ION 18650 BẰNG PHƯƠNG PHÁP SỐ

STUDY ON THERMODYNAMIC MODEL OF 18650 LITHIUM-ION BATTERY BY NUMERICAL METHOD

THẨM BỘI CHÂU*, NGUYỄN VĂN HẢI
Viện Cơ khí, Trường Đại học Hàng hải Việt Nam
*Email liên hệ: chautb.vck@vimaru.edu.vn

Tóm tắt

Bài báo tập trung vào việc nghiên cứu mô hình nhiệt - điện hóa của pin Lithium-Ion 18650 bằng phương pháp số trên phần mềm COMSOL Multiphysics. Sự thay đổi của dòng điện và nhiệt của pin được phân tích trên khía cạnh nhiệt sinh ra trong tế bào pin và tản nhiệt ra môi trường. Trong điều kiện của các chu kỳ sạc - xả liên tục trong thời gian ngắn, tốc độ tăng nhiệt độ của pin là cao nhất và nhiệt độ có thể đạt tới 90.6°C nếu pin không được làm mát. Áp dụng chế độ làm mát đảm bảo nhiệt độ lớn nhất của pin chỉ đạt tới 56.6°C và luôn nằm trong giới hạn làm việc cho phép của pin.

Từ khóa: Pin lithium-Ion, truyền nhiệt, làm mát, phân tích số.

Abstract

The paper focuses on studying the thermo-electrochemical model of 18650 Lithium-Ion battery by numerical method by using COMSOL Multiphysics. The variation of current and heat is analyzed in terms of heat generated in the battery cell and heat dissipation to the environment. Under conditions of short continuous charge-discharge cycles, the rate of temperature rise of the battery is highest and the temperature can reach to 90.6°C if the battery is not cooled. Applied cooling ensures the maximum temperature of the battery only reaches to 56.6 °C and remains within the allowable working limits of the battery.

Keywords: Lithium-ion battery, heat transfer, cooling, numerical analysis.

1. Mở đầu

Ngày nay, bảo vệ môi trường thông qua việc sử dụng các nguồn năng lượng “sạch” đang là vấn đề cấp thiết của toàn thể nhân loại. Tổ hợp các động cơ điện hiệu suất cao và các nguồn điện dung lượng lớn đang dần dần được sử dụng để thay thế các động cơ đốt trong trên các phương tiện giao thông như xe máy điện, xe ô tô điện,... Nguồn năng lượng điện sử dụng trên hầu hết các xe điện hiện nay đều là từ các Pin Lithium-

Ion (Li-ion). Do sở hữu mật độ năng lượng cao nên Pin Lithium-Ion hiện đang được coi là nguồn cung cấp năng lượng lý tưởng trên các phương tiện di động yêu cầu kích thước nhỏ gọn và nhẹ. Tuy nhiên, tốc độ phát nhiệt lớn làm cho nhiệt độ pin tăng cao là một trong những yếu tố chính ảnh hưởng đến hiệu suất và tuổi thọ của pin Lithium-Ion. Một số nghiên cứu trước đó đã trình bày mối quan hệ giữa dòng điện sạc - xả với nhiệt sinh ra trong tế bào pin. Bernardi et al [1] đã phát triển một mô hình cân bằng năng lượng chung cho các hệ thống pin bao gồm sự các phản ứng điện hóa, entanpi và thay đổi pha. Rao và Newman [2] đã trình bày một phương pháp tính tốc độ sinh nhiệt dựa trên cân bằng năng lượng chung và phương pháp thế năng entanpy cho một hệ thống pin LIB. Chen và Evans [3] đã phát triển các mô hình hai chiều và ba chiều để nghiên cứu đặc tính nhiệt của pin lithium polymer (LPB) và LIB. Họ cho rằng tốc độ sinh nhiệt là đồng đều trong toàn bộ tế bào. Pals và Newman đã trình bày một mô hình một chiều để dự đoán hành vi nhiệt của LPB cho một tế bào pin [4] và một cụm pin. Verbrugge [11] đã mô hình hóa sự phân bố dòng điện và nhiệt độ ba chiều trong các mô-đun LPB.

Thực hiện việc quản lý nhiệt một cách thích hợp có thể cải thiện hiệu suất và kéo dài tuổi thọ của pin cũng như đảm bảo an toàn và tin cậy trong quá trình khai thác. Điều này đã và đang nhận được sự quan tâm ngày càng tăng của các nhà nghiên cứu và các hãng xe điện hybrid (HEV) và xe điện (EV).

Bài báo này tập trung vào việc khảo sát các đặc tính nhiệt động của pin Lithium-ion 18650 bằng phương pháp số nhằm phục vụ cho mục đích quản lý nhiệt của pin. Dựa trên các đặc tính nhiệt động của các tế bào (cell) pin [5], mô hình nhiệt - điện của pin Lithium-ion 18650 được xây dựng và phân tích trong đó có xét tới ảnh hưởng của điều kiện làm mát vỏ pin tới sự phân bố nhiệt độ của pin, từ đó đề xuất phương pháp làm mát cho pin.

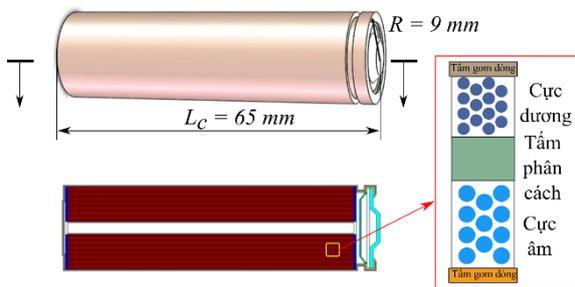
2. Mô hình tế bào pin Lithium-ion

2.1. Mô hình điện hóa

Vào những năm 1990, Doyle, Fuller và Newman

[6], [7] đã thiết lập mô hình giả hai chiều (pseudo - two - dimensional - P2D) dựa trên điện cực xốp (porous electrode) và lý thuyết dung dịch đậm đặc, đây là mô hình chính được sử dụng cho mô phỏng pin Lithium-Ion. Sử dụng một tổ hợp các phương trình vi phân từng phần và các phương trình đại số, mô hình này tính đến sự bảo toàn lithium và điện tích ở cả điện cực và chất điện phân [7]. Mô hình giả định rằng các hạt vật liệu hoạt tính là các hạt hình cầu có cùng một kích thước, và sự xen kẽ và khử xen kẽ của các ion lithium xảy ra trên bề mặt của các vật liệu hoạt tính. Do sự đồng nhất hóa (hoặc trung bình hóa thể tích), các phản ứng phụ bên trong xuất hiện dưới dạng nguồn nhiệt [7], [8]. Dựa trên lý thuyết này, các vật liệu điện cực và các chất điện phân trong lỗ rỗng có thể được coi là tấm phẳng đồng nhất, và có thể thiết lập một mô hình điện cực đồng nhất. Sơ đồ hình học của một cặp điện cực đơn lẻ được thể hiện trong Hình 1. Một cặp điện cực của tế bào pin bao gồm 3 vùng sau:

- Điện cực âm (Li_xC_6 MCMB, 55 μm);
- Tấm phân cách điện cực (30 μm);
- Điện cực dương ($\text{Li}[\text{NiCoAl}]\text{O}_2$, 55 μm).



Hình 1. Cấu tạo của một tế bào pin Li-ion

2.1.1. Bảo toàn điện tích

Trong chu trình sạc-xả, các ion lithium và các electron chuyển động ngược chiều nhau tạo nên sự bảo toàn điện tích. Tức là số lượng ion lithium phải cân bằng với sự truyền điện tích của điện. Giống như sự khuếch tán của các ion lithium trong pha rắn, nồng độ của các ion lithium và độ dẫn điện của vật liệu điện cực sẽ ảnh hưởng đến sự phân bố điện thế. Phương trình bảo toàn điện tích như sau, (cũng có dạng của định luật Ohm) [9].

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma^{eff} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right) = a_s F j^{Li} \quad (1)$$

Trong đó,

σ^{eff} - Độ dẫn điện hiệu quả của pha rắn;

ϕ_s - Điện thế pha rắn;

j^{Li} - Mật độ dòng phản ứng;

a_s - Diện tích bề mặt phản ứng;

F - Hằng số Faraday (69485 C/mol).

Phương trình bảo toàn điện tích trong dung dịch điện phân được biểu diễn dưới dạng phương trình sau:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k^{eff} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(k_D^{eff} \frac{\partial \ln C_e}{\partial x} \right) + a_s F j^{Li} = 0 \quad (2)$$

Trong đó, k_D^{eff} là độ dẫn điện khuếch tán hiệu quả của chất điện phân.

2.1.2. Bảo toàn vật chất

Giả thiết rằng kích thước hạt của lithium rắn làm vật liệu hoạt tính điện cực là như nhau. Sự phân bố của các ion lithium trong điện cực được mô tả bởi định luật thứ hai của Fick như là [5].

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_s}{\partial r} \right), \quad (3)$$

Trong đó C_s là nồng độ ion lithium trên bề mặt điện cực, D_s là hệ số khuếch tán của lithium rắn và r là bán kính của hạt lithium.

Sự phân bố của các ion lithium trong chất điện phân phụ thuộc vào sự khuếch tán của các ion lithium trong chất điện phân (C_e), độ xốp của điện cực (ϵ_e) và mật độ dòng phản ứng (j^{Li}). Trong pha điện phân, quá trình vận chuyển các ion lithium được mô tả như sau:

$$\epsilon_e \frac{\partial C_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e^{eff} \frac{\partial C_e}{\partial x} \right) + a_s (1 - t_+^0) j^{Li}, \quad (4)$$

Trong đó F là hằng số Faraday và t_+^0 là số lượng di chuyển ban đầu của các ion lithium.

2.1.3. Động học phản ứng điện hóa

Nồng độ các ion lithium và sự phân bố điện tích trong pha điện cực và pha chất điện phân được mô tả bằng các phương trình từ (1) đến (4) và được kết hợp bởi phương trình Butler-Volmer.

$$j^{Li} = a_s i_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta \right) - \exp \left(- \frac{\alpha_c F}{RT} \eta \right) \right], \quad (5)$$

Trong đó i_0 là mật độ dòng trao đổi (A/cm^2), α_a và α_c là hệ số truyền của cực dương và cực âm, R là hằng số khí, và a_s là diện tích bề mặt của phản ứng hai pha, là diện tích bề mặt giữa chất hoạt tính rắn và chất điện phân lỏng. Diện tích bề mặt có thể được tính bằng cách coi pha rắn là tập hợp các hình cầu giống

nhau, như thể hiện trong phương trình sau:

$$a_s = N_p \left(4\pi r_p^2 \right) = \frac{2\epsilon_s}{r_p} \quad (6)$$

với $\epsilon_s = N_p(4/3\pi r_p^4)$, và N_p là số hạt lithium rắn trên một đơn vị thể tích pin.

2.2. Mô hình nhiệt

Do sự thay đổi entropy trong quá trình phóng điện, có ba nguồn nhiệt chính sinh ra trong pin lithium-ion [6], bao gồm nhiệt phản ứng gây ra bởi sự thay đổi entropy trong quá trình phóng điện (Q_{rea}), nhiệt điện trở gây ra bởi độ giảm điện thế của pin (Q_{ohm}), và nhiệt phân cực hoạt tính (Q_{act}) gây ra bởi sự phân cực phản ứng điện hóa giữa các chất điện phân [8], [10].

Nhiệt do phản ứng điện hóa tạo ra được tính theo phương trình sau:

$$Q_{rea} = F a_s j^{Li} T \frac{\partial U}{\partial T}. \quad (7)$$

Nhiệt lượng sinh ra do nhiệt trở của pin được tính toán theo phương trình sau:

$$Q_{ohm} = \sigma^{eff} \left(\frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right)^2 + k^{eff} \left(\frac{\partial \phi_e}{\partial x} \right)^2 + k^{eff} \frac{\partial (\ln C_e)}{\partial x} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \quad (8)$$

Nhiệt phân cực điện hóa được tạo ra giữa các chất điện phân được tính theo phương trình sau:

$$Q_{act} = F a_s j^{Li} (\phi_s - \phi_e - U). \quad (9)$$

Phương trình bảo toàn năng lượng của pin lithium-ion được thể hiện như sau:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q_{rea} + Q_{ohm} + Q_{act}. \quad (10)$$

Trong đó ρ và C_p lần lượt biểu thị mật độ và nhiệt dung riêng. Định luật làm mát của Newton đã được áp dụng để thiết lập các điều kiện biên của mô hình nhiệt của pin lithium-ion:

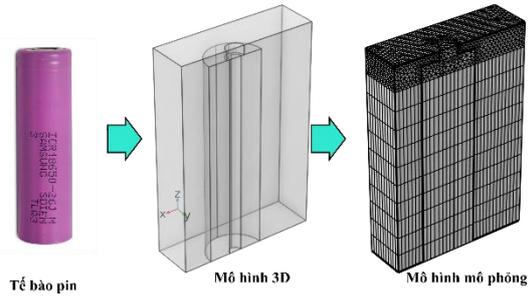
$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = h(T_{amb} - T), \quad (11)$$

Trong đó, T là nhiệt độ bề mặt của pin, T_{amb} là nhiệt độ môi trường, λ là độ dẫn nhiệt của vỏ pin và h là hệ số truyền nhiệt đối lưu của pin đến môi trường.

3. Kết quả và thảo luận

Mô hình mô phỏng tế bào 3D được mô tả như

trong Hình 2 bao gồm các miền sau:



Hình 2. Mô hình mô phỏng tế bào pin

- Miền vật liệu pin;
- Lõi pin (bộ cách ly nylon xung quanh các tấm pin được quấn, bán kính 2mm);
- Đầu nối pin hình trụ trên đỉnh pin;
- Miền không khí.

Số lưới được chia thành hai vùng như hình vẽ. Phần phía trên pin có biên dạng phức tạp hơn nên chia bằng các phần tử có kích thước nhỏ hơn. Phần phía dưới của pin có tính đồng nhất nên chia theo lưới phân bố đều. Sau khi kiểm tra các số lưới khác nhau với số phần tử lưới 800, 1200, 1600, 1800. Nhóm tác giả lựa chọn số phần tử lưới 1200 để tính toán cho nghiên cứu này.

Các thông số cơ bản của pin lithium 18650 trong nghiên cứu này được trình bày trong Bảng 1 còn các thông số điện hóa và nhiệt động chính của pin được trình bày trong Bảng 2. Các thông số trong Bảng 1 được lấy từ các giá trị đo được của pin. Các tham số trong Bảng 2 là từ thư viện vật liệu tích hợp COMSOL [11] và tài liệu tham khảo [9].

Bảng 1. Các thông số cơ bản của Pin Lithium-ion 18650

Tham số	Giá trị
Dung lượng (Ah)	2,9
Điện áp danh định (V)	3,7
Điện áp ngắt sạc (V)	4,2
Điện áp ngắt xả (V)	2,5
Vật liệu điện cực dương	Li[NiCoAl]O ₂
Vật liệu điện cực âm	Li _x C ₆ MCMB
Dung dịch điện phân	LiPF ₆ /EC:EMC(3:7)
Đường kính (mm)	18,5 ± 0,2
Chiều cao (mm)	64,5 ± 0,5

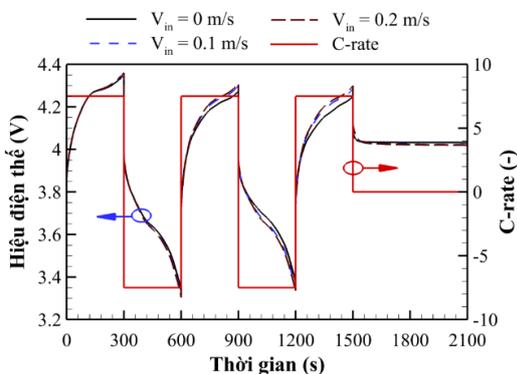
Quá trình sinh nhiệt của pin được mô phỏng ở tốc độ sạc-xả là 7.5 C-rate để nghiên cứu sự thay đổi nhiệt

độ bên trong pin. Khi nhiệt độ môi trường xung quanh ban đầu được đặt ở 25°C và vận tốc luồng không khí là lần lượt là 0, 0,1 và 0,2m/s, pin ban đầu là 10% SOC, được sạc và xả liên tục với chu kỳ 600s, ngắt sạc sau 1500s. Sự thay đổi theo thời gian của tốc độ sạc và xả cùng với điện áp của pin được thể hiện trên Hình 3. Kết quả cho thấy, khi không được làm mát điện thế của pin giảm sau 3 chu kỳ giảm so với trường hợp pin được làm mát.

Theo dữ liệu mô phỏng, phân bố nhiệt độ trong thể tích tế bào pin được mô tả bằng đồ họa trên Hình 4. Giá trị nhiệt độ lớn nhất, nhỏ nhất và trung bình của pin được thể hiện trong Hình 5.

Bảng 2. Các thông số mô hình

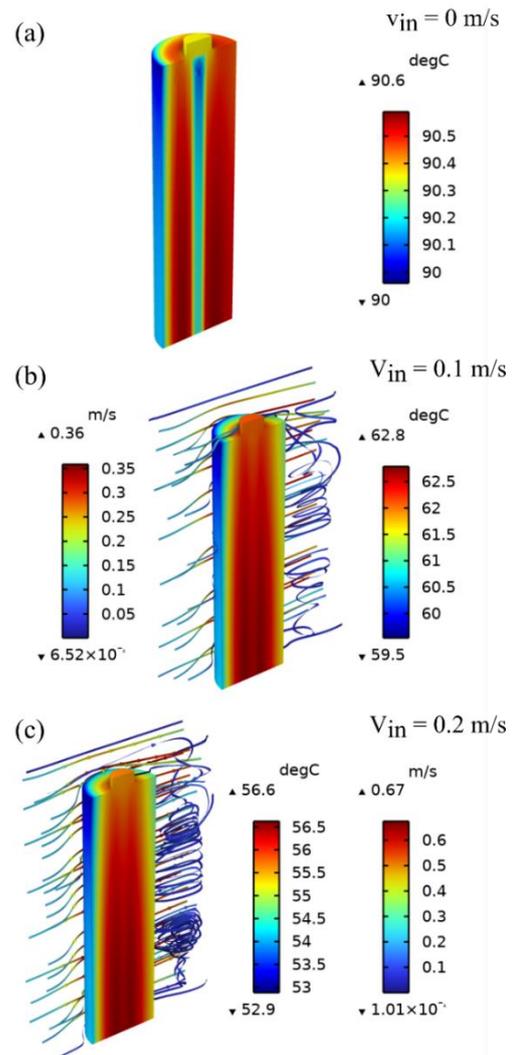
Tham số	Điện cực dương [10]	Tám phân cách [10]	Điện cực âm [10]
Bán kính hạt (μm)	0,25		2,5
Phần thể tích dung môi	0,42		0,384
Phần thể tích chất điện phân	0,41	0,37	0,444
Nồng độ ban đầu điện phân (mol/m ³)	1200		
Nồng độ Lithium-ion lớn nhất (mol/m ³)	48,000		31,507
Nhiệt dung riêng (J/kgK)	700	1978,2	1437,4
Độ dẫn nhiệt (W/m K)	5	0,334	1,04
Độ khuếch tán (m ² /s)		1,5 × 10 ⁻¹⁵	
Độ dày điện cực (μm)	55	30	55



Hình 3. Tốc độ sạc/xả và điện áp pin của pin

Từ kết quả mô phỏng, ảnh hưởng của tốc độ không khí làm mát đối với nhiệt độ pin là rất rõ ràng. Có thể

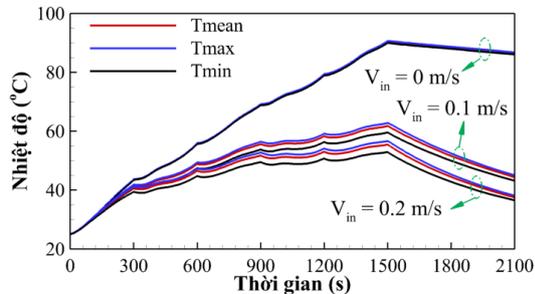
thấy từ Hình 4 rằng với vận tốc dòng khí $V_{in}=0m/s$ (trường hợp pin không được làm mát) nhiệt độ của pin tương đối cao. Nhiệt độ lớn nhất đạt tới khoảng 90,6°C sau khi sạc 1500s. Độ tăng nhiệt độ của pin cao trong quá trình sạc với $\Delta T = 65^\circ C$. Sự phân bố nhiệt độ cho thấy rằng nhiệt sinh ra chủ yếu tập trung ở phần điện cực của pin, phần lõi và vỏ của pin có nhiệt độ thấp hơn.



Hình 4. Phân bố nhiệt độ trong tế bào pin khi thay đổi vận tốc không khí làm mát

Trong điều kiện pin được làm mát bởi không khí với các tốc độ tương ứng là $V_{in}=0,1m/s$ và $V_{in}=0,2m/s$ kết quả chỉ ra rằng độ tăng nhiệt độ của pin giảm đi rất nhiều so với trường hợp không được làm mát. Từ Hình 4 ta cũng nhận thấy rằng khi pin được làm mát thì nhiệt độ lớn nhất nằm ở phần lõi pin. Phần vỏ và phía đỉnh pin có nhiệt độ thấp hơn do kết quả của sự trao đổi nhiệt đối lưu với không khí làm mát. Đồng

thời phía tiếp xúc trực tiếp với dòng không khí làm mát có nhiệt độ thấp hơn so với phía đối diện của pin. Nhiệt độ lớn nhất của pin sẽ là $62,5^{\circ}\text{C}$ trong trường hợp $V_{in}=0,1\text{m/s}$ và $56,6^{\circ}\text{C}$ trong trường hợp $V_{in}=0,2\text{m/s}$ (Hình 5). Các giá trị nhiệt độ này đều nằm trong giới hạn nhiệt độ làm việc cho phép của pin [12].



Hình 5. Phân bố nhiệt độ của pin theo thời gian khi thay đổi vận tốc không khí làm mát

5. Kết luận

Một mô hình nhiệt - điện hóa của pin Lithium-ion 18650 đã được phân tích và mô phỏng bằng phương pháp số trong nghiên cứu này. Quá trình sinh nhiệt trong tế bào pin và tản nhiệt ra môi trường đã được mô phỏng để để phân tích ứng xử điện - hóa và các đặc tính nhiệt của pin.

Trong điều kiện của các chu kỳ sạc - xả liên tục trong thời gian ngắn, tốc độ tăng nhiệt độ của pin là cao nhất trong quá trình sạc - xả đầu tiên. Sau vài chu kỳ, nhiệt độ pin sẽ ổn định.

Sử dụng không khí làm mát pin giảm nhiệt độ của pin xuống $62,5^{\circ}\text{C}$ với $V_{in}=0,1\text{m/s}$ và $56,6^{\circ}\text{C}$ trong trường hợp $V_{in}=0,2\text{m/s}$.

Ở nghiên cứu này chưa đề cập tới sự phân bố nhiệt độ trong trường hợp cụm tổ hợp nhiều pin. Vấn đề này sẽ được nghiên cứu trong thời gian tới nhằm đưa tối ưu hóa khả năng tản nhiệt của bộ pin dựa trên các kết quả thu được.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Hàng hải Việt Nam trong đề tài mã số: DT22-23.41.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] D. Bernardi, E. Pawlikowski, and J. Newman (1984), *General Energy Balance for Battery Systems*, Electrochem. Soc. Ext. Abstr., Vol. 84-2, pp.164-165.
doi: 10.1149/1.2113792.

[2] P. M. Gomadam, R. E. White, and J. W. Weidner (2003), *Modeling Heat Conduction in Spiral*

Geometries, J. Electrochem. Soc., Vol.150, pp.10-1339.

doi: 10.1149/1.1605743.

- [3] J.-M. Winand et al. (1993), *Heat Transfer Phenomena in Lithium/Polymer-Electrolyte Batteries for Electric Vehicle Application*, Bull. Chem. Soc. Jpn, Vol.140, No.7, p.2200.
- [4] C. R. Pals and J. Newman (1995), *Thermal Modeling of the Lithium/Polymer Battery: I. Discharge Behavior of a Single Cell*, J. Electrochem. Soc., Vol.142, No.10, pp. 3274-3281, doi: 10.1149/1.2049974.
- [5] Đặng Việt Hà (2022), *Nghiên cứu hệ thống quản lý nhiệt của pin Lithium-ion trên ô tô điện*, Tạp chí Giao thông vận tải, số tháng 1+2, tr.94-98.
- [6] M. Doyle, T. F. Fuller, and J. Newman (1993), *Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell*, J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No.6, pp.1526-1533, doi: 10.1149/1.2221597/XML.
- [7] T. F. Fuller, M. Doyle, and J. Newman (1994), *Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell*, J. Electrochem. Soc., Vol.141, No.1, pp.1-10, doi: 10.1149/1.2054684/XML.
- [8] W. B. Gu and C. Y. Wang (2000), *Thermal-Electrochemical Modeling of Battery Systems*, J. Electrochem. Soc., Vol.147, No.8, p.2910. doi: 10.1149/1.1393625/XML.
- [9] P. Nie et al. (2021), *Full-cycle electrochemical-thermal coupling analysis for commercial lithium-ion batteries*, Appl. Therm. Eng., Vol.184, p.116258. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2020.116258.
- [10] L. Rao and J. Newman (1997), *Heat-Generation Rate and General Energy Balance for Insertion Battery Systems*, J. Electrochem. Soc., Vol.144, No.8, pp.2697-2704. doi: 10.1149/1.1837884.
- [11] Comsol (2021), *Battery Design Module Application Library*.
[Online].Available: www.comsol.com/trademarks.
- [12] S. Ma et al. (2018), *Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review*, Prog. Nat. Sci. Mater. Int., Vol.28, No.6, pp.653-666. doi: 10.1016/j.pnsc.2018.11.002.

Ngày nhận bài:	20/12/2022
Ngày nhận bản sửa:	06/01/2023
Ngày duyệt đăng:	20/01/2023