



شبیه‌سازی الکتروشیمیایی باتری سرب-اسید به روش رتبه کاسته بر پایه تجزیه متعامد سره

امیربابک انصاری¹، وحید اصفهانیان^{2*}، فرشاد ترابی³

1- دانشجوی دکتری، مهندسی مکانیک، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران

2- استاد، مهندسی مکانیک، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران

3- استادیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران

* تهران، صندوق پستی 14395-1335، evahid@ut.ac.ir

چکیده

همواره مدل‌سازی و شبیه‌سازی به‌عنوان یک ابزار بسیار مفید جهت بهینه‌سازی و آنالیز رفتار دینامیکی باتری‌های سرب-اسید از اهمیت بسیار زیادی برخوردار بوده است. یکی از مشکلات عمده در شبیه‌سازی و بهینه‌سازی باتری‌های سرب-اسید به‌دلیل پیچیدگی معادلات الکتروشیمیایی حاکم بر باتری، زمان‌بر بودن این محاسبات می‌باشد. یک راه حل مناسب جهت غلبه بر این مشکل استفاده از روش‌های رتبه‌کاسته است. در مطالعه حاضر، معادلات الکتروشیمیایی حاکم بر باتری سرب-اسید در حالت یک‌بعدی و به روش رتبه‌کاسته و بر پایه توابع متعامد سره شبیه‌سازی شده‌اند. برای نشان دادن توانایی این روش در شبیه‌سازی باتری سرب-اسید، معادلات حاکم شامل بقای بار الکتریکی در فاز مایع و جامد و همچنین بقای گونه‌های شیمیایی به‌طور هم‌زمان در طی یک پروسه شامل سه فرآیند تخلیه، استراحت و شارژ به‌طور عددی برای یک سل از باتری سرب-اسید حل شده‌اند. نتایج عددی به‌دست آمده شامل تغییرات ولتاژ سل و غلظت اسید سولفوریک، نشان می‌دهد که نتایج استفاده از روش رتبه‌کاسته بر پایه توابع متعامد سره تا حد زیادی از زمان محاسبات می‌کاهد (کاهش 15 برابر) بلکه تطابق بسیار خوبی نیز بین نتایج به‌دست آمده و نتایج مدل‌های عددی موجود در دینامیک سیالات محاسباتی وجود دارد.

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل
دریافت: 31 خرداد 1394
پذیرش: 25 مرداد 1394
ارائه در سایت: 08 مهر 1394
کلیدواژگان:
باتری سرب-اسید
فرآیند تخلیه-استراحت-شارژ
روش رتبه‌کاسته

Electrochemical Simulation of Lead-acid Battery Using Model Order Reduction Based on Proper Orthogonal Decomposition

Amir Babak Ansari¹, Vahid Esfahanian^{1*}, Farschad Torabi²

1- Department of Mechanical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

2- Department of Mechanical Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran

* P.O.B. 14395-1335 Tehran, Iran, evahid@ut.ac.ir

ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper
Received 21 June 2015
Accepted 16 August 2015
Available Online 30 September 2015

Keywords:

Lead-Acid Battery
Discharge-Rest-Charge
Reduced Order Modeling

ABSTRACT

Modeling and simulation are useful tools to optimize and analyze the dynamic behavior of lead-acid batteries. One of the main problems is that the governing equations of lead-acid batteries are highly coupled, which significantly increases the computational time of numerical methods in simulations. Using reduced order models (ROM) is one of the best ways to overcome this difficulty. In the present study, the one-dimensional electrochemical governing equations of lead-acid battery are solved using model order reduction based on proper orthogonal decomposition (POD). To show the capability of this method, the governing equations including conservation of charge in solid and liquid phases and conservation of species are solved simultaneously for a lead-acid cell during discharge, rest and charge process. The results of reduced order model including cell voltage, acid concentration and state of charge (SoC) are compared to the results of finite-volume method (FVM). The obtained numerical results show that not only does the POD-based ROM of lead-acid battery significantly decrease the computational time (speed-up factor of 15), but also there is excellent agreement with the results of previous computational fluid dynamic (CFD) models.

1- مقدمه

و شبیه‌سازی همواره به‌عنوان یک ابزار مناسب جهت بهینه‌سازی و آنالیز رفتار آن و همچنین شناخت هرچه بهتر از پدیده‌های فیزیکی رخ داده در آن مورد استفاده قرار گرفته است. به‌همین دلیل، تاکنون مدل‌ها و روش‌های عددی مختلفی جهت شبیه‌سازی باتری‌های سرب-اسید توسعه یافته است که از آن جمله می‌توان به روش‌های دینامیک سیالات محاسباتی، مدل‌های مدار معادل و مدل‌های مهندسی اشاره نمود.

هر کدام از مدل‌ها و روش‌های ارائه شده معایب و مزایای خاص خود را

از بین منابع مختلف انرژی، باتری‌ها همواره به‌عنوان یکی از مهمترین منابع ذخیره‌سازی و تأمین انرژی مخصوصاً در صنعت خودروهای الکتریکی و هیبریدی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از بین انواع مختلف باتری، باتری‌های سرب-اسید به‌دلیل هزینه بسیار کم، نرخ تخلیه بالا و بازیافت مناسب، بطور گسترده در زمینه‌های مختلف و کاربردهای مهندسی مورد استفاده قرار می‌گیرند. به‌دلیل پیچیدگی‌های موجود در باتری‌های سرب-اسید، مدل‌سازی

کیرش‌هف را با معادلات حاکم ترکیب کرده و روابط جدیدی به دست آوردند. ترابی و اصفهانیان [8، 7] به مطالعه پدیده گریز حرارتی در باتری‌های سرب-اسید پرداختند و از لحاظ عددی تأثیر برگشت‌ناپذیری را بر بروز چنین پدیده‌ای مورد بررسی قرار دادند. آنها همچنین توانستند یک دستگاه معادلات کامل جهت شبیه‌سازی باتری‌های سرب-اسید ارائه دهند که در آن پدیده گریز حرارتی نیز در نظر گرفته شود. از آنجاکه دستگاه معادلات ارائه شده کلی بودند، قابل اعمال به سایر انواع باتری‌ها نیز بودند. اصفهانیان و همکارانش [9] با استفاده از نرم‌افزار تجاری فلونت معادلات الکتروشیمیایی حاکم بر باتری سرب-اسید را در حالت یک‌بعدی و برای یک سل از باتری شبیه‌سازی نمودند و تأثیر پارامترهای اساسی باتری مانند تخلخل الکترودها، چگالی جریان تخلیه و همچنین ضخامت جداکننده را بر روی عملکرد باتری مورد مطالعه و بررسی قرار دادند.

همانطور که قبلاً نیز بیان شد، اگرچه با استفاده از روش‌های موجود در دینامیک سیالات محاسباتی می‌توان به نتایجی با دقت بالا دست یافت، اما در اکثر موارد حجم زیاد محاسبات و در نتیجه زمان‌بر بودن این روش‌ها، استفاده از آن‌ها را در کاربردهای کنترلی و غیره محدود می‌کند. به همین دلیل یافتن یک روش عددی مناسب جهت شبیه‌سازی باتری سرب-اسید به طوری که هر دو مزیت دقت و سرعت بالا را داشته باشد بسیار ارزشمند است. یکی از راهکارهای بسیار مناسب جهت غلبه بر این مشکل، استفاده از مدل‌های رتبه‌کاسته در شبیه‌سازی‌های عددی است زیرا این مدل‌ها هر دو مزیت زمان محاسبات کم و دقت بالا را بطور همزمان در خود دارند.

اخیراً توسعه و بهبود مدل‌های رتبه‌کاسته به‌عنوان یک جایگزین برای روش‌های عددی زمان‌بر، توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است. از بین روش‌های موجود، روش رتبه‌کاسته بر پایه توابع متعامد سره یکی از بهترین و قابل اعتمادترین روش‌های رتبه‌کاسته است. عبارت "توابع متعامد سره" برای اولین بار توسط لوملی [10] و در مطالعه مسائل تلاطم ارائه شد و در تحقیقات مختلف با نام‌های دیگری نیز مانند تجزیه مقادیر منفرد و غیره شناخته می‌شود. این روش برای اولین بار توسط کارهون [11] و لووی [12] به‌طور جداگانه مورد استفاده قرار گرفت و به همین دلیل در بعضی مواقع نیز بسط کارهون-لووی نامیده می‌شود. این روش همچنین در مسائلی از قبیل پردازش تصویر، تحلیل سیگنال، فشرده‌سازی داده‌ها و شناسایی فرآیندها به‌کار رفته است. همچنین استفاده از این روش در واکنش‌های گرمایی شیمیایی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. پیشرفت قابل توجه در این روش هنگامی به‌وجود آمد که تکنیک الگوبرداری در چهارچوب این روش قرار گرفت.

در این روش در واقع معادلات حاکم به درون یک فضا با تعداد درجات آزادی کمتر تصویر می‌شوند. این عمل باعث کاهش حجم محاسبات ریاضی و در نتیجه باعث کاهش زمان محاسبات می‌گردد. هرچه تعداد درجات آزادی مسئله کاهش بیشتری پیدا کند، زمان محاسبات نیز کاهش پیدا خواهد کرد. اصفهانیان و همکارانش [13] یک مدل رتبه‌کاسته بر پایه توابع متعامد سره برای باتری‌های سرب-اسید ارائه دادند و توسط آن فرآیند تخلیه در یک سل از باتری سرب-اسید را در حالت یک‌بعدی شبیه‌سازی نمودند. نتایج به‌دست آمده نشان داد که استفاده از مدل مورد استفاده نه تنها تا حد زیادی از حجم محاسبات می‌کاهد (افزایش سرعت 10 برابر)، بلکه تطابق بسیار خوبی نیز بین نتایج به‌دست آمده و نتایج روش حجم‌محدود وجود دارد.

در واقع هدف از مطالعه حاضر، توسعه تحقیق پیشین [13] است که در

دارند. به‌عنوان مثال با استفاده از روش‌های موجود در دینامیک سیالات محاسباتی می‌توان نتایجی با دقت بالا به‌دست آورد اما در اغلب موارد این روش‌ها بسیار زمان‌بر بوده و در نتیجه استفاده از آن‌ها را محدود می‌کند. از طرفی دیگر می‌توان با اعمال برخی تقریب‌های ساده‌کننده و استفاده از مدل‌های مهندسی تا حد زیادی از حجم محاسبات و در نتیجه از زمان محاسبات کاست اما وجود خطا در نتایج به‌دست آمده، مجدداً استفاده از این مدل‌ها را محدود می‌کند. این موضوع باعث شده‌است که در بسیاری از موارد، محققین از ترکیب مدل‌های مختلف جهت افزایش دقت نتایج و کاهش زمان محاسبات استفاده کنند.

تاکنون مطالعات بسیار زیادی در زمینه شبیه‌سازی باتری‌های سرب-اسید توسط محققین و مهندسين مختلف انجام شده‌است. نیومن و تیدمن [1] برای اولین بار یک تئوری جامع در مورد الکترودهای متخلخل ارائه دادند و از آن جهت شبیه‌سازی یک سل از باتری سرب-اسید در فرآیند تخلیه استفاده نمودند. همچنین آن‌ها در مطالعه خود یک مرور جامع و کامل بر تمام مطالعات انجام شده در زمینه الکترودهای متخلخل تا سال 1975 ارائه دادند. سونو [2] مدل ارائه شده توسط نیومن و تیدمن [1] را توسعه داد به طوری که بتوان تأثیر توزیع غیریکنواخت غلظت اسید در محفظه الکترولیت را نیز در نظر گرفت. تمام مدل‌هایی که تا آن زمان ارائه شده بودند، فقط قادر به شبیه‌سازی فرآیند تخلیه در باتری سرب-اسید بودند. لذا گو و همکارانش [3] مدل‌های ارائه شده تا آن زمان را به‌گونه‌ای توسعه دادند که علاوه بر فرآیند تخلیه، بتوان رفتار باتری در فرآیندهای استراحت و شارژ را نیز شبیه‌سازی کرد. همچنین بتوان رفتار دینامیکی غلظت اسید، تخلخل الکترودها، وضعیت شارژ باتری و همچنین وابستگی عملکرد باتری به ضخامت الکترودها و دمای کاری باتری را نیز مورد بررسی قرار داد. گو و همکارانش [4] برای اولین بار یک مدل جامع با فرمول‌بندی یکپارچه برای باتری سرب-اسید ارائه دادند. در مدل ارائه شده از تمام فرضیات ساده‌کننده‌ای که در مطالعات پیشین استفاده شده بود، صرف‌نظر شد. به همین دلیل مدل ارائه شده می‌توانست نتایج بسیار خوبی را از رفتار دینامیکی باتری و همچنین پدیده‌های فیزیکی در باتری ارائه دهد. در مدل ارائه شده توسط آن‌ها، معادلات حاکم به فرم معادلات بقا شامل یک دستگاه معادلات با مشتقات جزئی غیرخطی بودند. همچنین آن‌ها برای حل معادلات حاکم از تکنیک‌های عددی موجود در دینامیک سیالات محاسباتی و از روش حجم‌محدود استفاده نمودند. تکنیک عددی مورد استفاده این توانایی را داشت که معادلات حاکم را در حالت غیردائم بخوبی حل کند. نتایج به‌دست آمده از مدل آن‌ها، با نتایج محققین گذشته تطابق خوبی داشت که نشان‌دهنده دقت بالای مدل و تکنیک عددی مورد استفاده بود.

اصفهانیان و ترابی [5] با استفاده از روش جعبه‌ای-کلر توانستند معادلات الکتروشیمیایی حاکم بر باتری سرب-اسید را در حالت یک‌بعدی شبیه‌سازی کنند. روش جعبه‌ای-کلر علاوه بر اینکه یک روش دونقطه‌ای است، دارای دقت مرتبه دو در مکان و زمان است. آن‌ها نشان دادند که نه تنها روش جعبه‌ای-کلر یک روش مناسب جهت شبیه‌سازی معادلات حاکم بر باتری سرب-اسید است بلکه در این روش اعمال شرایط مرزی باتری نیز به راحتی صورت می‌گیرد. اصفهانیان و همکارانش [6] یک مدل ریاضی بهینه جهت شبیه‌سازی باتری سرب-اسید ارائه دادند. مدل ارائه شده ترکیبی از مدل‌های دینامیک سیالات محاسباتی و مدل مدار معادل بود. آن‌ها برای به‌دست آوردن معادلات حاکم و مدل ریاضی مورد نظر، قوانین ولتاژ و جریان

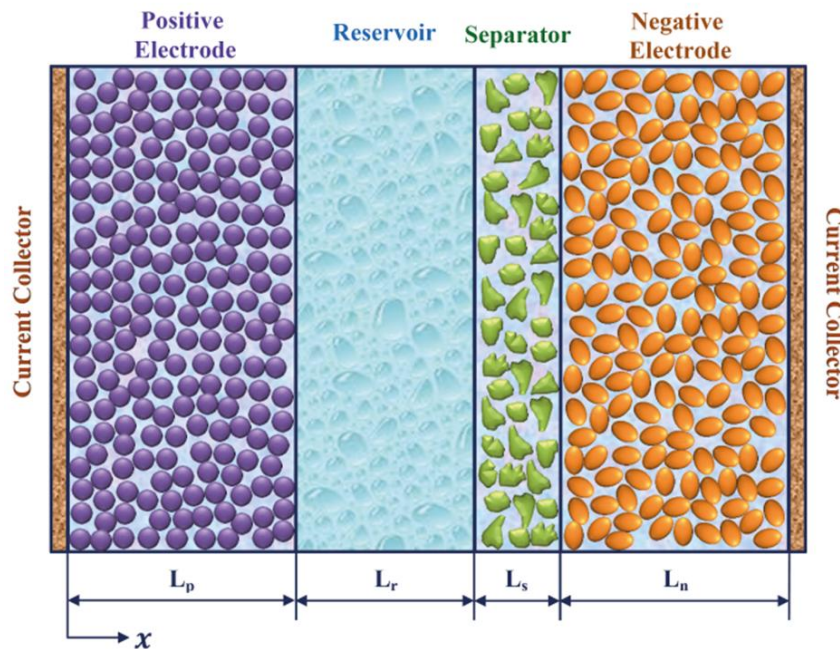


Fig. 1 Schematic of lead-acid cell

شکل 1 شماتیک یک سل از باتری سرب-اسید

رسانش الکتریکی در فاز جامد (الکتروود) و بخشی از آن از طریق رسانش یونی در فاز مایع (الکترولیت) انتقال می‌یابد. بنابراین می‌توان گفت:

$$i = i_s + i_l \quad (3)$$

چگالی جریان در فاز جامد از قانون اهم تبعیت می‌کند. بنابراین با گردانیدن پتانسیل الکتریکی در فاز جامد به صورت (4) ارتباط پیدا می‌کند:

$$i_s = -\sigma^{\text{eff}} \nabla \phi_s \quad (4)$$

از طرفی دیگر در فاز مایع نیز یونها علاوه بر پدیده مهاجرت، به دلیل وجود گردانیدن غلظت در اسید سولفوریک نیز انتقال می‌یابند. بنابراین می‌توان چگالی جریان در فاز مایع را نیز به صورت رابطه (5) بیان کرد:

$$i_l = -k^{\text{eff}} \nabla \phi_e - k_D^{\text{eff}} \nabla (\ln c) \quad (5)$$

در معادلات (4) و (5)، σ^{eff} ، k^{eff} و k_D^{eff} به ترتیب رسانایی مؤثر در الکتروود، رسانایی مؤثر در الکترولیت و رسانایی نفوذ مؤثر هستند. شایان ذکر است که این پارامترها به شدت تابعی از تخلخل و ساختار الکتروودها هستند. از اینرو بایستی همواره در محاسبات، مقدار مؤثر این پارامترها را به صورت زیر تعیین کرد:

$$\sigma^{\text{eff}} = \sigma(1 - \varepsilon)^{\text{ex}} \quad k^{\text{eff}} = k\varepsilon^{\text{ex}} \quad k_D^{\text{eff}} = k_D\varepsilon^{\text{ex}}$$

که در این روابط، ex یک ثابت تجربی است که بیان‌کننده ساختار حفره‌های الکتروود است. همچنین در معادلات فوق جهت محاسبه رسانایی الکترولیت از رابطه تجربی (6) استفاده شده است: [3]

$$k = c \exp[11104 + (199.475 - 16097c)c + (3916.95 - 99406c - 712860/T)/T] \quad (6)$$

همچنین k_D نیز بر طبق رابطه (7) و برحسب رسانایی الکترولیت محاسبه می‌شود:

$$k_D = \frac{RTk}{F} (2t_+^0 - 1) \quad (7)$$

که در آن t_+^0 عدد انتقال یون H^+ است. از آنجایی که از عرض سل جریان ثابتی می‌گذرد، دیورژانس چگالی جریان در تمام سل باتری صفر است. بنابراین

$$\nabla \cdot i = \nabla \cdot i_l + \nabla \cdot i_s = 0 \quad (8)$$

از طرفی دیگر، شار جریان تولید شده از واکنش‌های الکتروشیمیایی بین مواد فعال و الکترولیت برابر است با:

$$\nabla \cdot i_l = Aj \quad (9)$$

در نتیجه با ترکیب معادلات (4)، (5)، (8) و (9) به دو معادله بقای بار الکتریکی در فاز جامد و مایع می‌رسیم که به صورت روابط (10) و (11) بیان می‌شوند:

آن یک فرآیند تخلیه به روش رتبه‌کاسته شبیه‌سازی شده است. برای این منظور یک سل از باتری سرب-اسید در حالت یک‌بعدی نه تنها در طی فرآیند تخلیه بلکه در طی یک پروسه کامل شامل سه فرآیند تخلیه، استراحت و شارژ به روش رتبه‌کاسته شبیه‌سازی شده است. برای این منظور، نتایج حاصل از تغییرات غلظت اسید و ولتاژ باتری در طی این سه فرآیند مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که مدل رتبه‌کاسته بر پایه تجزیه متعامد سره، علاوه بر شبیه‌سازی فرآیند تخلیه، قادر به شبیه‌سازی یک پروسه کامل با دقت بسیار بالا نیز بوده و همچنین در مقایسه با روش حجم‌محدود، سرعت محاسبات نیز 15 برابر افزایش یافته است.

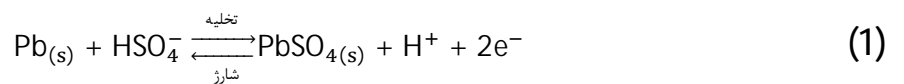
2- مدل‌سازی ریاضی

در مطالعه حاضر، معادلات الکتروشیمیایی حاکم بر باتری سرب-اسید در حالت یک‌بعدی شبیه‌سازی می‌شوند. در شکل 1 شماتیک کلی یک سل از باتری سرب-اسید نشان داده شده است که از نواحی مختلفی تشکیل شده است که عبارتند از جمع‌کننده جریان ($x = 0$) که در مرکز الکتروود مثبت قرار دارد، الکتروود مثبت (PbO_2)، محفظه الکترولیت، جداکننده، الکتروود منفی (Pb) و جمع‌کننده جریان ($x = l$) که در مرکز قطب منفی قرار دارد. محفظه الکترولیت در واقع یک محیط رسانای یونی است به طوری که یونها از طریق آن بین دو الکتروود انتقال می‌یابند. یکی از اجزاء مهم در باتری سرب-اسید، جداکننده است که در واقع دو نقش مهم و اساسی را در باتری ایفا می‌کند. اولاً به عنوان یک مانع بین دو الکتروود مثبت و منفی قرار دارد و از تماس آنها و در نتیجه ایجاد اتصال کوتاه در باتری جلوگیری می‌کند. دوماً یک محیط متخلخل بوده و به یونهاهای مثبت و منفی اجازه انتقال می‌دهد. شایان ذکر است که الکتروودهای مثبت و منفی علاوه بر اینکه رسانای الکتریکی بسیار خوبی هستند، به صورت متخلخل ساخته می‌شوند به طوری که اسید سولفوریک بتواند به راحتی در منافذ آنها جهت انجام واکنش‌های شیمیایی نفوذ کند.

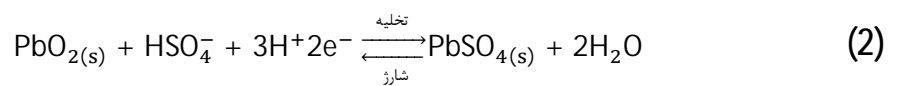
2-1- واکنش‌های شیمیایی

در باتری سرب-اسید طی فرآیندهای تخلیه و شارژ دو نیم‌واکنش به صورت جداگانه در الکتروودهای مثبت و منفی انجام می‌شود که عبارتند از:

الکتروود منفی



الکتروود مثبت



همانطور که مشاهده می‌شود در طی فرآیند تخلیه، در الکتروود منفی واکنش اکسیداسیون رخ داده و سرب به سولفات سرب اکسید شده و الکترون آزاد می‌شود. از طرفی دیگر در الکتروود مثبت، به دلیل وجود الکترون‌هایی که از طریق مدار خارجی به این الکتروود انتقال یافته‌اند واکنش احیا رخ می‌دهد که در نتیجه آن، اکسید سرب نیز به سولفات سرب تبدیل می‌شود. تبدیل مواد سازنده الکتروودها به سولفات سرب، منجر به تغییر در تخلخل الکتروودها می‌گردد که این نیز به نوبه خود تأثیر چشمگیری در خواص فیزیکی باتری مانند رسانایی فاز مایع و جامد می‌گذارد.

2-2- معادلات حاکم

در یک سل از باتری سرب-اسید، در واقع بخشی از چگالی جریان از طریق

$\eta = \phi_s - \phi_e$ و در الکتروود منفی نیز به صورت $\eta = \phi_s - \phi_e - \Delta U_{PbO_2}$ محاسبه می‌گردد که در آن ولتاژ مدار باز است و تابعی از غلظت و دمای اسید سولفوریک است. این عبارت در بسیاری از مطالعات به صورت مقدار ثابت در نظر گرفته می‌شود و برای آن یک رابطه تجربی توسط بود [15] به صورت رابطه (16) بیان شده است:

$$\Delta U_{PbO_2} = 1.922 + 0.14751 \log(m) + 0.06355 \log^2(m) + 0.07377 \log^3(m) + 0.03361 \log^4(m) \quad (16)$$

که در آن m مولالیته اسید سولفوریک است که برحسب غلظت اسید سولفوریک و از رابطه تجربی (17) به دست می‌آید:

$$m = 1.00322 \times 10^3 c + 3.55 \times 10^4 c^2 + 2.17 \times 10^6 c^3 + 2.06 \times 10^8 c^4 \quad (17)$$

2-2-1- شرایط اولیه

برای حل دستگاه معادلات حاکم، بایستی شرایط مرزی و شرایط اولیه مناسبی را با توجه به فیزیک مسئله برای متغیرهای اصلی تعیین کرد. غلظت اسید سولفوریک در زمان صفر که هنوز باتری شروع به کار نکرده است توسط مکانیزم نفوذ جرم، یکنواخت می‌گردد. بنابراین شرط اولیه مناسب برای غلظت اسید سولفوریک، $c = c_0$ می‌باشد. همچنین برای محاسبه شرایط اولیه پتانسیل در فاز جامد و مایع از دو روش می‌توان استفاده کرد:

(1) با فرض غلظت ثابت برای اسید سولفوریک، نسبت به حل معادلات (10) و (11) اقدام شود.

(2) کل سیستم معادلات به اندازه یک گام زمانی بسیار کوچک (مثلاً 10^{-4} ثانیه) حل شود.

2-2-2- شرایط مرزی

یک باتری سرب-اسید، متشکل از تعداد زیادی سل است که در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. از آنجایی که در مطالعه حاضر فقط یک سل از باتری سرب-اسید شبیه‌سازی شده است، لذا می‌توان در دوطرف سل ($x = l$ و $x = 0$) از شرط مرزی تقارن برای غلظت اسید سولفوریک و پتانسیل در فاز مایع ($\frac{\partial \phi_e}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial x} = 0$) استفاده نمود.

بطور کلی در هر باتری، می‌توان فرآیندهای شارژ و تخلیه را تحت ولتاژ ثابت یا جریان ثابت انجام داد. بنابراین برای شرط مرزی پتانسیل در فاز جامد (ϕ_s) می‌توان دو حالت زیر را در نظر گرفت:

$$\begin{cases} \text{ولتاژ ثابت} & \phi_s = 0 \text{ یا } V \\ \text{جریان ثابت} & \pm \sigma^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} = I \end{cases}$$

که در آن مقادیر مثبت I معرف فرآیند شارژ و مقادیر منفی معرف فرآیند تخلیه است. در این رابطه، علامت - و + به ترتیب مربوط به الکترودهای مثبت و منفی است که این اختلاف علامت نیز ناشی از تفاوت در جهت بردار جریان نسبت به جهت بردار نرمال سطح در دو الکتروود است. به عبارتی دیگر، همواره جریان از یک الکتروود وارد و از الکتروود دیگر خارج می‌شود که این موضوع منجر به اختلاف علامت شده است. شایان ذکر است که مقادیر ورودی مورد نیاز در مطالعه حاضر براساس مرجع [3] در جدول 1 ارائه شده است.

3- تجزیه متعامد سره (POD)

تجزیه متعامد سره یک راه‌حل کاهش تعداد درجات آزادی برای مسائل پیچیده غیرخطی می‌باشد. در واقع توابع POD روشی برای شناسایی تعداد درجات آزادی کمتر و کافی از معادله حاکم می‌باشد. این عمل باعث کاهش حجم محاسبات ریاضی و در نتیجه باعث کاهش زمان محاسبات می‌گردد.

$$\nabla \cdot (\sigma^{\text{eff}} \nabla \phi_s) = Aj \quad (10)$$

$$\nabla \cdot (k^{\text{eff}} \nabla \phi_e) + \nabla \cdot (k_D^{\text{eff}} \nabla (\ln c)) = -Aj \quad (11)$$

همچنین از برقراری تعادل جرمی نیز می‌توان به معادله بقای گونه‌های شیمیایی به صورت رابطه (12) دست یافت:

$$\frac{\partial (\varepsilon c)}{\partial t} = \nabla \cdot \left(D^{\text{eff}} \frac{\partial c}{\partial x} \right) + a_2 \frac{Aj}{2F} \quad (12)$$

آخرین ترم در سمت راست معادله (12) نشان‌دهنده نرخ تولید یا مصرف یون‌ها است که در آن ضریب a_2 در الکتروود مثبت به صورت $a_2 = 3 - 2t_0^+$ و در الکتروود منفی نیز به صورت $a_2 = 1 - 2t_0^+$ محاسبه می‌گردد. همانطور که مشاهده می‌شود با حل همزمان معادلات (10-12) می‌توان در هر لحظه پتانسیل الکتریکی در فاز جامد (ϕ_s) و فاز مایع (ϕ_e) و همچنین غلظت اسید سولفوریک (c) را به دست آورد.

در باتری سرب-اسید، تغییرات تخلخل الکتروودها با زمان به صورت رابطه (13) محاسبه می‌شود:

$$\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial t} = -\frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} = a_1 \frac{Aj}{2F} \quad (13)$$

که در آن ضریب a_1 نشان‌دهنده تغییرات مولی مواد فعال است که در الکترودهای مثبت و منفی بر طبق روابط زیر محاسبه می‌گردد:

$$a_1 = \left(\frac{M_{PbSO_4}}{\rho_{PbSO_4}} - \frac{M_{PbO_2}}{\rho_{PbO_2}} \right) \quad \text{الکتروود مثبت}$$

$$a_1 = - \left(\frac{M_{PbSO_4}}{\rho_{PbSO_4}} - \frac{M_{Pb}}{\rho_{Pb}} \right) \quad \text{الکتروود منفی}$$

همچنین شایان ذکر است که در معادله (13)، A نشان‌دهنده سطح فعال واکنش است و در واقع سطحی از الکتروود است که با الکترولیت در تماس بوده و در واکنش شرکت می‌کند. اما در حین فرآیند تخلیه، سطح فعال کم شده و مواد فعال به سولفات سرب تبدیل می‌شوند. سطح فعال واکنش در هر لحظه به وضعیت شارژ و ساختار کریستالی الکتروودها وابسته است و در فرآیندهای تخلیه و شارژ از روابط زیر پیروی می‌کند:

$$A = A_{\max} \text{SOC}^\xi \quad \text{فرآیند تخلیه}$$

$$A = A_{\max} (1 - \text{SOC}^\xi) \quad \text{فرآیند شارژ}$$

که در این روابط A_{\max} نشان‌دهنده بیشترین سطح فعال واکنش است که در بیشترین وضعیت شارژ ($\text{SOC} = 1$) به دست می‌آید. اندازه‌گیری مقدار این سطح در هر الکتروود به صورت تجربی صورت می‌گیرد. همچنین وضعیت شارژ نیز نشان‌دهنده میزان انرژی موجود در هر الکتروود یا به عبارتی دیگر نشان‌دهنده میزان مواد فعال باقی‌مانده در هر الکتروود نسبت به حالت شارژ کامل یا تخلیه کامل می‌باشد که در هر لحظه از زمان به صورت رابطه (14) محاسبه می‌گردد:

$$\frac{\partial \text{SOC}}{\partial t} = \pm \frac{\nabla \cdot i_l}{Q_{\max}} \quad (14)$$

که در آن علامت مثبت و منفی به الکترودهای مثبت و منفی اشاره می‌کند. همچنین شایان ذکر است که در معادله (13)، z نشان‌دهنده چگالی جریانی است که از فاز جامد (الکتروود) به فاز مایع (الکتروولیت) منتقل می‌شود. چگالی جریان انتقالی را می‌توان بر طبق رابطه تجربی باتلر-ولمر [14] و به صورت رابطه (15) محاسبه کرد:

$$j = j_0 \left(\frac{c}{c_{\text{ref}}} \right)^{\gamma} \left\{ \exp \left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta \right) - \exp \left(\frac{-\alpha_c F}{RT} \eta \right) \right\} \quad (15)$$

که در آن α_c و α_a ضرایب انتقال در آند و کاتد و j_0 چگالی جریان تبدالی است که به ساختار مواد فعال بستگی دارد. همچنین در رابطه فوق، η نشان‌دهنده میزان اضافه پتانسیل است که در الکتروود مثبت به صورت

جدول 1 پارامترهای ورودی برای شبیه‌سازی عددی

Table 1 Input parameters for numerical simulation

پارامترها	مقدار (مرجع [3])
پارامترهای هندسی (cm)	
ضخامت الکتروود مثبت	0/06
ضخامت مخزن الکتروولیت	0/055
ضخامت سپراتور	0/014
ضخامت الکتروود منفی	0/06
تخلخل	
الکتروود مثبت	0/53
الکتروود سپراتور	0/73
الکتروود منفی	0/53
چگالی ($g\ cm^{-3}$)	
الکتروود مثبت	9/7
اسید سولفوریک	11/34
الکتروود منفی	6/3
ضریب رسانایی ($S\ cm^{-1}$)	
الکتروود مثبت	80
الکتروود منفی	$4,8 \times 10^4$
چگالی جریان تبدیلی ($mA\ cm^{-2}$)	
الکتروود مثبت	10
الکتروود منفی	10
سطح فعال بیشینه ($cm^2\ cm^{-3}$)	
الکتروود مثبت	100
الکتروود منفی	100
ظرفیت بیشینه الکتروود ($C\ cm^{-3}$)	
الکتروود مثبت	5660
الکتروود منفی	5660
ضریب انتقال آندی و کاتدی α_c و α_a	
الکتروود مثبت	0/5 و 0/5
الکتروود منفی	0/5 و 0/5
ضریب در رابطه باتلر - والمر γ	
الکتروود مثبت	1/5
الکتروود منفی	1/5
شرایط کاری	
غلظت اولیه اسید ($mol\ cm^{-3}$)	$4/9 \times 10^{-3}$
دمای کاری (K)	298
عدد انتقال یون (H^+)	0/72
جریان ($A\ cm^{-2}$)	
فرآیند تخلیه	0/34
فرآیند شارژ	0/02

هرچه تعداد درجات آزادی مسئله کاهش بیشتری پیدا کند، زمان محاسبات نیز کاهش پیدا خواهد کرد. در روش POD معمولاً یک سیستم با تعداد درجات آزادی بزرگ m به یک زیرفضا با تعداد درجات آزادی کوچک n که $n \ll m$ می‌باشد تبدیل می‌شود. در این زیرفضا مسئله با سرعت بالاتری حل می‌گردد و در نهایت نتایج در سیستم با درجه آزادی بالاتر ارائه می‌شوند. اصلی‌ترین نتیجه استفاده از توابع متعامد سره، تصویر بین خروجی‌های مدل رتبه‌کاسته و مدل اصلی با تعداد درجات آزادی بالا می‌باشد.

توابع POD را می‌توان از داده‌های مختلفی به دست آورد. این داده‌ها می‌توانند تحلیلی، تجربی یا عددی باشند. در این مطالعه از داده‌های

شبیه‌سازی عددی برای به دست آوردن توابع پایه متعامد استفاده شده‌است. داده‌های عددی در واقع خروجی شبیه‌سازی عددی هستند و به عنوان الگو در فواصل زمانی مختلف ذخیره می‌گردند که در واقع معرف دینامیک مسئله هستند. معمولاً تعداد توابع پایه از تعداد نقاط شبکه بسیار کمتر است. به همین دلیل پس از تصویرسازی، تعداد درجات آزادی مسئله کاهش می‌یابد. در مرحله دوم از تشکیل توابع پایه متعامد، مقادیر الگوها با هم ترکیب شده و ماتریسی به نام ماتریس هم‌بستگی¹ به وجود می‌آورند. در نهایت، تعیین توابع متعامد پایه به یک مسئله مقدار ویژه تبدیل می‌شود که ماتریس مربوطه همان ماتریس هم‌بستگی است. با به دست آوردن مقادیر ویژه و بردارهای ویژه این ماتریس، شرایط برای محاسبه توابع پایه متعامد سره مهیا می‌گردد. در نهایت با بسط توابع پایه متعامد برحسب بردارهای ویژه ماتریس هم‌بستگی و مجموعه الگوها، توابع متعامد سره به دست می‌آیند.

در واقع در روش POD یک ناحیه به صورت $U(x, t)$ به یک سیستم از مدهای مکانی $\Phi_i(x)$ (توابع پایه) و ضرایب زمانی مربوطه $a_i(t)$ به صورت (18) تجزیه می‌شود:

$$U(x, t) = \sum_{i=1}^n a_i(t) \Phi_i(x) \quad (18)$$

این توابع پایه، بهترین توابع پایه جهت تشکیل یک زیرفضا با تعداد درجات آزادی پائین هستند بدین معنا که بسط سری داده‌ها برحسب این توابع نسبت به هر تابع دیگری داری کمترین خطای برشی است. به عبارتی دیگر هدف اصلی در POD محاسبه بردارهای پایه یا توابع ویژه در فضای هیلبرت² (L^2) است که مسئله بهینه‌سازی (19) را ارضا کند:

$$\max \langle |u, \Phi|^2 \rangle \quad \text{که} \quad (\Phi_i, \Phi_j) = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (19)$$

که در آن $u(x)$ مجموعه‌ای از داده‌ها و $\Phi(x)$ توابع ویژه هستند که بر طبق معادله (19) از اصل تعامد پیروی می‌کنند. همچنین در رابطه (19) عملگر میانگین‌گیری، $| \cdot |$ عملگر نرم‌گیری و $\langle \cdot, \cdot \rangle$ نیز عملگر ضرب داخلی در فضای L^2 است که به صورت (20) تعریف می‌گردد:

$$(f, g) = \int_{\Omega} f(x)g(x)dx \quad (20)$$

که در آن Ω دامنه حل و f, g نیز توابع دلخواهی هستند. همچنین کاملاً واضح است که می‌توان ضرایب زمانی را از ضرب داخلی معادله (18) در توابع پایه متعامد و به صورت رابطه (21) به دست آورد:

$$(U(x, t), \Phi_i(x)) = a_i(t) \quad (21)$$

در روش POD، مجموعه داده‌ها را می‌توان به صورت $1 < i < n$: $U^{(i)}$ نمایش داد که $U^{(i)}$ مقادیر متغیرهای وابسته در هر گره محاسباتی هستند که به عنوان الگو ذخیره شده‌اند و n نیز تعداد الگوها است. همانطور که در بالا نیز گفته شد حل مسئله با استفاده از POD در واقع منجر به حل مسئله مقدار ویژه $K\Phi = \lambda\Phi$ می‌گردد که در آن K به ماتریس همبستگی معروف است و λ_i و Φ_i نیز مقادیر ویژه و بردارهای ویژه ماتریس همبستگی هستند که همواره $\lambda_i \geq 0$. بنابراین هر عضو از مجموعه داده‌ها را می‌توان با استفاده از این توابع ویژه و برطبق معادله (18) به دست آورد. در روش‌های عددی که معادلات به صورت گسسته‌سازی شده در مکان و زمان حل می‌شوند، بردارهای پایه $\Phi(x)$ را می‌توان با استفاده از تجزیه مقادیر منفرد³ ماتریس همبستگی به دست آورد. همچنین ماتریس همبستگی را نیز می‌توان به صورت $\bar{K} = \frac{1}{n}UU^T$ به دست آورد که در آن $U = [U_1, U_2, \dots, U_n]$ یک ماتریس

1- Correlation matrix

2- Hilbert Space

3- Singular Value Decomposition (SVD)

که در آن (w_i, w_j) نشان‌دهنده ضرب داخلی بردارهای ویژه است که از معادله (20) محاسبه نمی‌شود زیرا بردارهای ویژه فوق تابع مکان نیستند. هر کدام از مقادیر ویژه در واقع نشان‌دهنده اهمیت بردار ویژه‌ای است که توسط آن داده‌های اصلی مسئله ساخته می‌شوند. در نتیجه با مرتب کردن مقادیر ویژه و بردارهای ویژه مربوطه به صورت $\lambda_i \geq \lambda_{i+1}$ و انتخاب r بردار ویژه ابتدایی برای تشکیل یک زیرفضا با درجه آزادی کمتر به صورت $\{\Phi_i(x)\}_{i=1}^r$ و سپس با تصویر مجموعه داده‌ها روی این زیرفضا داریم:

$$U(x, t) \approx \sum_{i=1}^r a_i(t) \Phi_i(x) \quad r \ll n \quad (29)$$

همچنین جهت تعیین مقدار r ، از رابطه (30) استفاده می‌شود:

$$EC_r = \frac{\sum_{i=1}^r \lambda_i}{\sum_{i=1}^n \lambda_i} \geq 99.99\% \quad (30)$$

که در آن EC_r نشان‌دهنده محتوای انرژی r مد ابتدایی است.

4- مدل‌سازی رتبه‌کاسته بر اساس تجزیه متعامد سره

بعد از اینکه با استفاده از الگوهای گرفته شده از نتایج عددی، توابع یا بردارهای پایه $\Phi(x)$ به دست آمدند، قدم بعدی تصویر گالرکین معادلات حاکم بر روی زیرفضای ساخته شده از بردارهای پایه با درجه آزادی پائین است. در این مرحله، مدل‌سازی رتبه‌کاسته را به دو صورت می‌توان انجام داد:

- 1) تصویر معادلات حاکم که به صورت معادلات با مشتقات جزئی هستند.
- 2) تصویر فرم گسسته‌سازی شده معادلات حاکم.

در روش اول، معادلات با مشتقات جزئی، به یک دستگاه معادلات دیفرانسیل معمولی با مرتبه پائین تبدیل می‌شوند که مجهولات آن ضرایب زمانی $a_i(t)$ هستند. در روش دوم، معادلات حاکم با استفاده از روش‌های عددی موجود در دینامیک سیالات محاسباتی مانند روش حجم‌محدود یا روش اختلاف محدود گسسته‌سازی می‌شوند. سپس با استفاده از تصویرسازی گالرکین، دستگاه معادلات جبری با درجه آزادی بالا به یک دستگاه معادلات جبری با درجه آزادی پائین تبدیل می‌شود. در مطالعه حاضر از روش دوم برای شبیه‌سازی یک سل از باتری سرب-اسید استفاده شده است.

برای به دست آوردن مدل رتبه‌کاسته از معادلات حاکم، هر معادله که در واقع یک معادله با مشتقات جزئی است با استفاده از روش حجم‌محدود گسسته‌سازی می‌شود. بنابراین هر معادله با مشتقات جزئی به یک دستگاه معادلات جبری با m معادله (تعداد نقاط شبکه) تبدیل می‌شود که می‌توان آن را به صورت ماتریسی بیان کرد:

$$AU = b \quad (31)$$

که در آن U ماتریس متغیر وابسته، A ماتریس ضرایب و b ماتریس چشمه است. با در نظر گرفتن تقریب زیر برای ماتریس U

$$U(x, t) \approx \sum_{i=1}^r a_i(t) \Phi_i(x) = \Phi a_{(k)} \quad (32)$$

که در آن k نشان‌دهنده بازه زمانی است، معادله (31) را می‌توان به صورت (33) نوشت:

$$A\Phi a_{(k)} = b \quad (33)$$

که در آن $a_{(k)} = \text{col}\{a_{i(k)}\}_{i=1}^r$ همان بردار ضرایب زمانی POD در بازه زمانی k است. در نتیجه می‌توان مدل رتبه‌کاسته را با تصویر گالرکین معادله (33) بر روی پایه‌های POD، Φ ، و به صورت (34) و (35) به دست آورد:

$$\underbrace{\Phi^T A \Phi}_{A_r} a_{(k)} = \underbrace{\Phi^T b}_{b_r} \quad (34)$$

$$A_r a_{(k)} = b_r \quad (35)$$

معادله (35) در واقع همان مدل رتبه‌کاسته است. مدل عددی اولیه، معادله

$m \times n$ است و ماتریس الگوها¹ نام دارد و l_i ها نیز مقادیر متغیرهای وابسته در m نقطه مکانی و n بازه زمانی مختلف هستند. در این صورت با اعمال تجزیه مقادیر منفرد بر روی ماتریس \bar{K} داریم:

$$SVD(\bar{K}) = \Phi \Sigma \Phi^T \quad \text{یا} \quad U U^T \Phi = \Phi \Lambda \quad (22)$$

که در آن $\Lambda = \Sigma/n$. در معادله (22)، Φ یک ماتریس $m \times m$ است و Σ یک ماتریس قطری $m \times m$ است که درایه‌های قطری آن به صورت نزولی $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \dots \geq \sigma_d \geq 0$ هستند که $d = \min(m, n)$ و با مقادیر ویژه به صورت $\lambda_i = \sigma_i/n$ رابطه دارند. همچنین شایان ذکر است که در این حالت، هر ستون از ماتریس Φ که در واقع یک پایه از زیرفضای مورد نظر را تشکیل می‌دهد، یک مد متعامد سره² است.

یکی از نکاتی که باید بدان توجه داشت، زمان محاسبات در فرآیند تجزیه مقادیر منفرد است. با افزایش تعداد نقاط شبکه و در نتیجه افزایش اندازه ماتریس همبستگی، زمان محاسبه SVD بسیار زیاد می‌شود که یک عیب محسوب می‌شود. به عنوان مثال در شبیه‌سازی دوبعدی باتری‌های سرب-اسید، تعداد نقاط شبکه محاسباتی از مرتبه 1000 است در حالیکه تعداد الگوهای ثبت شده از مرتبه 10 یا 100 است ($m \gg n$). بنابراین بهتر است در چنین مواقعی از روش‌های دیگری جهت محاسبه بردارهای پایه استفاده نمود. برای غلبه بر این مشکل، یک راه‌حل مناسب برای مواقعی که تعداد بازه‌های زمانی جهت الگوبرداری (n) بسیار کمتر از تعداد نقاط شبکه محاسباتی (m) است، تبدیل مسئله مقدار ویژه مرتبه m به یک مسئله مقدار ویژه مرتبه n است. در چنین مواقعی استفاده از روش الگوبرداری³ یک راه‌حل مناسب جهت تبدیل مسئله مقدار ویژه است. ایده اصلی در این روش این است که توابع متعامد سره ترکیب خطی از الگوها هستند:

$$\Phi = UW \quad \text{یا} \quad \Phi = \sum_{i=1}^n w_i U^{(i)} \quad (23)$$

که در آن U ماتریس الگوها است و ماتریس W نیز بایستی تعیین شود. با جایگذاری معادله (23) در معادله (22) می‌توان به یک مسئله مقدار ویژه مرتبه n به صورت زیر رسید:

$$CW = W\Lambda \quad (24)$$

که در آن Λ یک ماتریس قطری از مقادیر ویژه است و همچنین $\Lambda = \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$

$$C = \frac{1}{n} U^T U, \quad W = [w_1, w_2, \dots, w_n] \quad (25)$$

که در آن W ماتریسی متشکل از بردارهای ویژه ماتریس C است که بردارهای ویژه w_1, w_2, \dots, w_n به ترتیب مربوط به مقادیر ویژه $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_n$ هستند و ماتریس C نیز یک ماتریس هرمیتی⁴ است. بنابراین می‌توان هر یک از بردارهای پایه را به صورت (26) محاسبه نمود:

$$\Phi_1 = \sum_{i=1}^n w_i^1 U^{(i)}, \dots, \Phi_n = \sum_{i=1}^n w_i^n U^{(i)} \quad (26)$$

همانطور که قبلاً نیز بیان شد بردارهای پایه بایستی به صورت رابطه (27) از اصل تعامد پیروی کنند:

$$(\Phi_i, \Phi_j) = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (27)$$

لذا بردارهای ویژه ماتریس W باید به صورت (28) نرمال شوند:

$$(w_i, w_j) = \sum_{i=1}^n w_i^i w_j^i = \frac{1}{n \lambda_j} \quad (28)$$

1- Snapshot Matrix
2- Proper Orthogonal Mode (POM)
3- Snapshot method
4- Hermitian Matrix

سرب-اسید، بایستی با استفاده از رفتار دینامیکی باتری، مدهای مکانی یا بردارهای متعامد را جهت ایجاد یک زیرفضا با درجه آزادی پائین به دست آورد و سپس با استفاده از تصویر گالرکین، مدل رتبه‌کاسته را به دست آورد. برای درک بهتر از روند محاسبات انجام شده، فرآیند مدل‌سازی و شبیه‌سازی به ترتیب در ادامه توضیح داده شده‌است:

- 1) گسسته‌سازی معادلات حاکم، معادلات (10-12)، به روش حجم‌محدود و به دست آوردن دستگاه معادلات جبری برای هر متغیر وابسته.
- 2) حل دستگاه معادلات جبری جهت به دست آوردن رفتار دینامیکی باتری و همچنین الگوبرداری از نتایج در بازه‌های زمانی مختلف جهت تشکیل ماتریس الگو، U .
- 3) تشکیل ماتریس همبستگی K (یا ماتریس هرمیتی C) با استفاده از ماتریس الگو، U .
- 4) تجزیه ماتریس همبستگی جهت محاسبه مقادیر ویژه و بردارهای ویژه و همچنین محاسبه بردارهای پایه که به صورت نزولی در کنار هم قرار گرفته‌اند.
- 5) تشکیل زیرفضای مناسب با استفاده از r مد پایه که بر اساس محتوای انرژی، معادله (30)، انتخاب می‌شوند.
- 6) تقریب هر متغیر وابسته به صورت یک ترکیب خطی از مدهای پایه که هر کدام در ضریب زمانی مناسب، $a_i(t)$ ، ضرب شده‌اند.
- 7) به دست آوردن مدل رتبه‌کاسته با استفاده از تصویر دستگاه معادلات جبری که از روش حجم‌محدود به دست آمده است بر روی زیر فضای تشکیل شده با استفاده از معادلات (34) و (35).
- 8) حل دستگاه معادلات جبری رتبه‌کاسته و محاسبه ضرایب زمانی.
- 9) تولید نتایج در فضای گسسته اولیه با استفاده از معادله (29).

6- نتایج

6-1- اعتبارسنجی نتایج

جهت حصول اطمینان از برنامه کامپیوتری نوشته شده، نتایج عددی به دست آمده از روش حجم‌محدود و مدل رتبه‌کاسته با نتایج ارائه شده توسط گو و همکارانش [4,3] و اصفهانیان و ترابی [5] مقایسه شده‌است که در آن یک باتری سرب-اسید در حالت یک‌بعدی و تحت فرآیندهای تخلیه، استراحت و شارژ مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. برای این منظور تغییرات ولتاژ سل طی فرآیندهای تخلیه و شارژ در شکل 2 نشان داده شده‌است. در نتایج ارائه شده، فرآیند تخلیه تحت جریان $0/34 \text{ mA cm}^{-2}$ و فرآیند شارژ تحت جریان $0/02 \text{ mA cm}^{-2}$ انجام شده‌است. همانطور که مشاهده می‌شود تطابق خوبی بین نتایج عددی به دست آمده و نتایج محققین دیگر وجود دارد.

6-2- نتایج به دست آمده از مدل رتبه‌کاسته

در مطالعه حاضر مدل‌سازی رتبه‌کاسته یک سل از باتری سرب-اسید در حالت یک‌بعدی و در یک پروسه کامل شامل فرآیندهای تخلیه، استراحت و شارژ ارائه شده‌است. برای این منظور از باتری مدل شده توسط گو و همکارانش [3] استفاده شده‌است که مشخصات آن بطور کامل در جدول 1 ارائه شده‌است. در این مطالعه ابتدا باتری از وضعیت شارژ کامل، $\text{SOC} = 1$ ، تحت یک جریان ثابت تا رسیدن به ولتاژ قطع $1/5 \text{ V}$ تخلیه می‌شود. سپس به مدت یک ساعت تحت فرآیند استراحت قرار می‌گیرد. در این حالت غلظت اسید در سرتاسر سل مجدداً یکنواخت می‌گردد و بعد از آن فرآیند شارژ با جریان ثابت تا رسیدن به ولتاژ قطع $2/5 \text{ V}$ ادامه می‌یابد. همچنین شایان ذکر

(31)، شامل یک دستگاه معادلات جبری شامل m معادله است که m برابر با تعداد نقاط شبکه محاسباتی است درحالی‌که مدل رتبه‌کاسته، یک دستگاه معادلات جبری شامل r معادله است که $r \ll m$. از طرفی دیگر در مدل عددی اولیه، ماتریس ضرایب، A ، یک ماتریس چند قطری است که تعداد زیادی از درایه‌های آن صفر است درحالی‌که در مدل رتبه‌کاسته ماتریس ضرایب، A_r ، دارای درایه صفر نیست و اصطلاحاً یک ماتریس چگال¹ است.

5- فرآیند حل عددی

برای حل معادلات حاکم، معادلات (10-12)، فرم گسسته‌سازی شده آن‌ها با استفاده از روش حجم‌محدود به دست می‌آید. برای حل دستگاه معادلات از روش تکراری و همچنین از الگوریتم ماتریس سه قطری توماس² استفاده شده‌است که برای این منظور یک برنامه کامپیوتری به زبان فرترن نوشته شده‌است. برای اطمینان از دقت نتایج به دست آمده، شبکه محاسباتی در هر ناحیه و در نزدیک مرزها متمرکز شده‌است. همچنین برای اطمینان از اینکه نتایج به دست آمده مستقل از شبکه محاسباتی و بازه‌ی زمانی هستند، تست‌های متعددی گرفته شده‌است. نتایج به دست آمده نشان داد که با در نظر گرفتن 156 گره محاسباتی و همچنین بازه‌های زمانی 0/5، 5 و 2 ثانیه به ترتیب در فرآیندهای تخلیه، استراحت و شارژ نتایج به دست آمده مستقل از شبکه محاسباتی و بازه‌ی زمانی هستند. همچنین تمام معادلات حاکم به صورت همزمان حل شده‌اند و به عنوان شرط همگرایی در حل معادلات، مقدار 10^{-6} برای خطای نسبی در هر معادله در نظر گرفته شده‌است.

از بین معادلات حاکم، معادلات بقای بار الکتریکی در فاز جامد و مایع دارای ماهیت بیضوی هستند. از لحاظ ریاضی، یک معادله با مشتقات جزئی و ماهیت بیضوی که تمام شرایط مرزی آن از نوع نیومن هستند، دارای حل یکتا نیست مگر اینکه دو شرط زیر ارضا شوند:

1) شرط سازگاری ارضا شود که در باتری سرب-اسید، همان بقای بار الکتریکی است.

2) مقدار متغیر وابسته حداقل در یک نقطه از میدان حل مشخص باشد. شرط سازگاری در باتری سرب-اسید بدین معنا است که میزان جریان ورودی به سل از یک الکتروود با میزان جریان خروجی از الکتروود دیگر برابر باشد. همانطور که قبلاً نیز بیان شد، بخشی از چگالی جریان توسط فاز رسانای الکتریکی (فاز جامد) s و بخشی از آن توسط فاز رسانای یونی (فاز مایع) l منتقل می‌شود و همواره بایستی در تمام سل بقای جریان کل ارضا شود. در نتیجه می‌توان شرط سازگاری در باتری سرب-اسید را به صورت رابطه‌ی (36) بیان کرد:

$$\int_{\text{PbO}_2} A_j dx = I \quad (36)$$

از طرفی دیگر جهت داشتن جواب یکتا، بایستی مقدار پتانسیل در یک نقطه از میدان حل مشخص باشد. برای این منظور در مطالعه حاضر مقدار $\phi_s = 0$ در مرکز الکتروود مثبت ($x = 0$) در نظر گرفته شده‌است. سپس با استفاده از معادله سازگاری، معادله (36)، مقدار ϕ_e در $x = 0$ نیز به دست می‌آید و پتانسیل در تمام نقاط نسبت به این مقدار به دست می‌آید. در نتیجه بدون استفاده از این نقطه مرجع، نمی‌توان یک حل یکتا برای معادلات مورد نظر به دست آورد. نحوه ارضا شرط سازگاری و به دست آوردن حل یکتا در مرجع [13] بطور کامل تشریح شده‌است.

برای به دست آوردن مدل رتبه‌کاسته معادلات الکتروشیمیایی حاکم بر باتری

1- Dense
2- TDMA

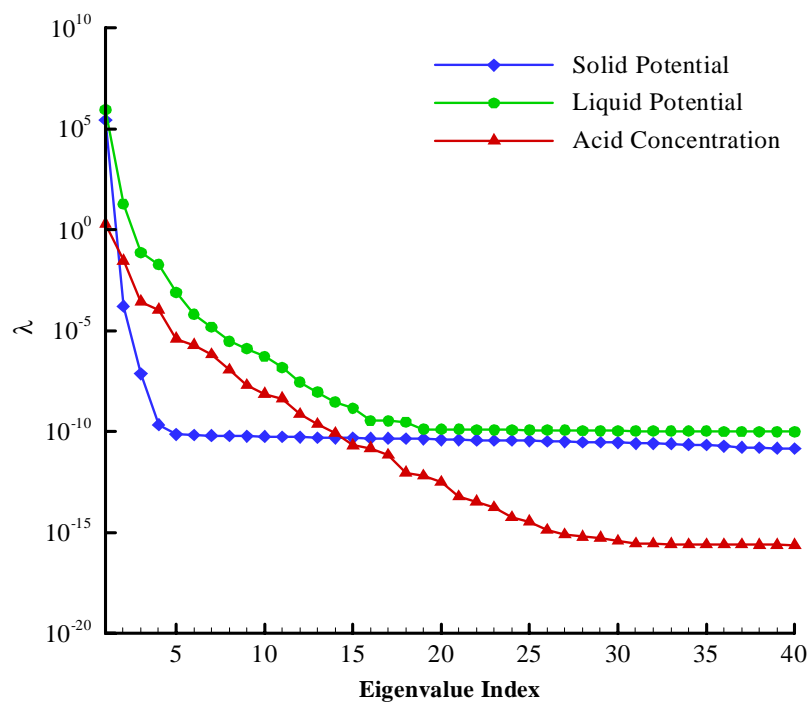


Fig. 3 Distribution of largest eigenvalues

شکل 3 توزیع بزرگترین مقادیر ویژه

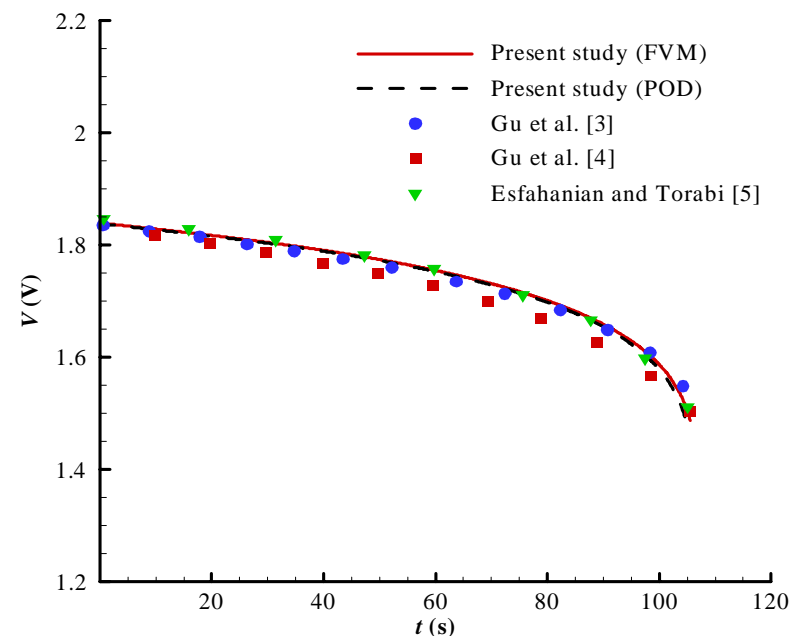
ویژه اول که بیشترین مقدار را دارند نشان داده شده است. همانطور که از این شکل مشاهده می‌شود اندازه مقدار ویژه در ابتدا به شدت کاهش یافته و سپس در یک مقدار بسیار کم بدون تغییر باقی می‌ماند. بر طبق مفهوم محتوای انرژی، چنین رفتاری در توزیع مقادیر ویژه نشان می‌دهد که می‌توان تنها با تعداد اندکی بردار پایه متعامد زیرفضای لازم جهت مدل‌سازی رتبه‌کاسته را تشکیل داد. همچنین برای درک بهتر مطلب، محتوای انرژی مربوط به مقادیر ویژه هر متغیر وابسته در جدول 2 ارائه شده است. همانطور که از نتایج این جدول مشاهده می‌شود، تعداد بردارهای پایه برای تشکیل زیرفضا و شبیه‌سازی پتانسیل در فاز جامد و مایع و غلظت اسید سولفوریک به ترتیب عبارتند از: $r = 5, 1, 2$ به طوری که طبق معادله (30)، محتوای انرژی 99/99% ارضا شود.

در مدل‌سازی رتبه‌کاسته، هر کدام از متغیرهای وابسته دارای یک بردار رتبه‌کاسته برای ضرایب زمانی هستند که می‌توان آن‌ها را به صورت a_{ϕ_s}, a_{ϕ_e} و a_c نام‌گذاری کرد. تعداد درایه‌های این بردارها برابر است با 1، 2 و 5 (در مجموع 8 درایه). بنابراین در مدل رتبه‌کاسته، دستگاه معادلات جبری مورد نظر دارای 8 معادله و 8 مجهول است. درحالی‌که در روش عددی حجم‌محدود تعداد معادلات و مجهولات در دستگاه معادلات جبری مورد نظر برابر با تعداد نقاط شبکه محاسباتی (156 گره در مطالعه حاضر) است. بنابراین در روش عددی حجم‌محدود به‌ازای سه متغیر وابسته بایستی $3 \times 156 = 468$ معادله جبری (درجه آزادی بسیار زیاد) جهت محاسبه مقادیر مجهول حل شوند که در مقایسه با 8 معادله جبری در مدل رتبه‌کاسته تفاوت بسیار زیادی دارد.

جدول 2 محتوای انرژی مربوط به مقادیر ویژه هر متغیر وابسته

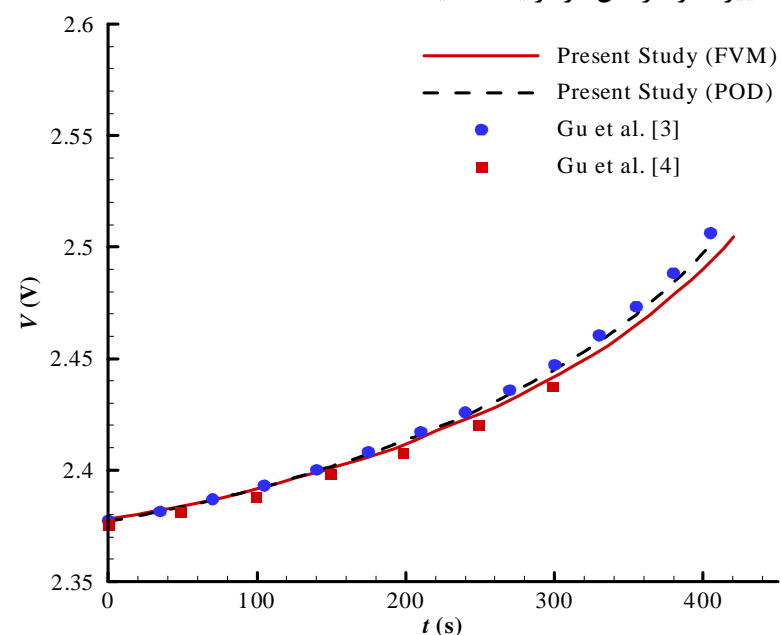
Table 2 Energy content of independent variables

متغیر وابسته	تعداد مقادیر ویژه	محتوای انرژی (%)
پتانسیل در فاز جامد (ϕ_s)	1	99/99
پتانسیل در فاز مایع (ϕ_e)	1	99/85
غلظت اسید سولفوریک (c)	1	95/91
	2	98/84
	3	99/68
	4	99/99



a) Variation of cell voltage during discharge

الف - تغییرات ولتاژ سل در فرآیند تخلیه



b) Variation of cell voltage during charge

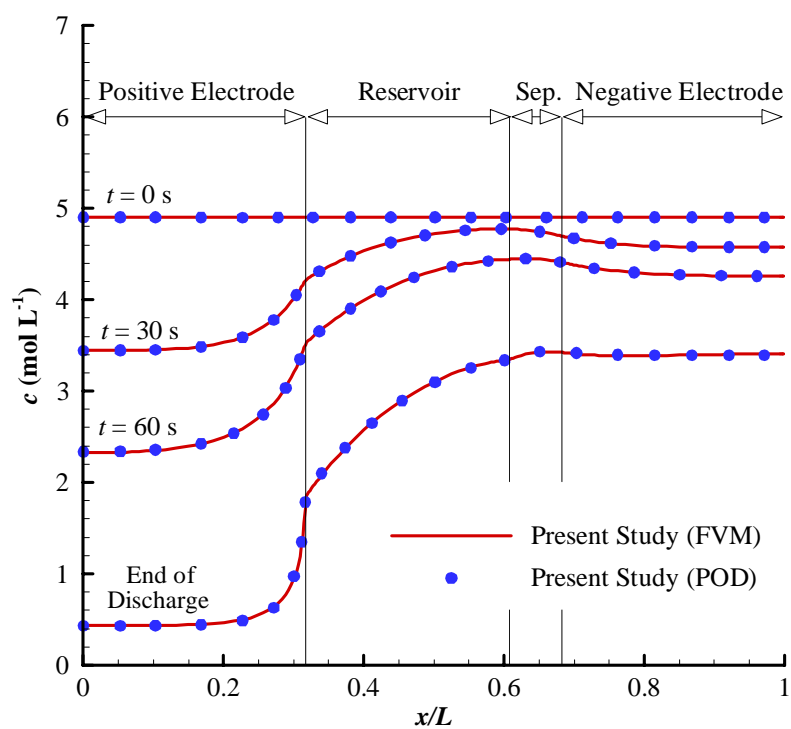
ب - تغییرات ولتاژ سل در فرآیند شارژ

Fig. 2 Voltage of the cell during discharge and charge and comparison with Ref. [3-5]

شکل 2 ولتاژ سل در فرآیندهای تخلیه و شارژ و مقایسه با نتایج مراجع [3-5]

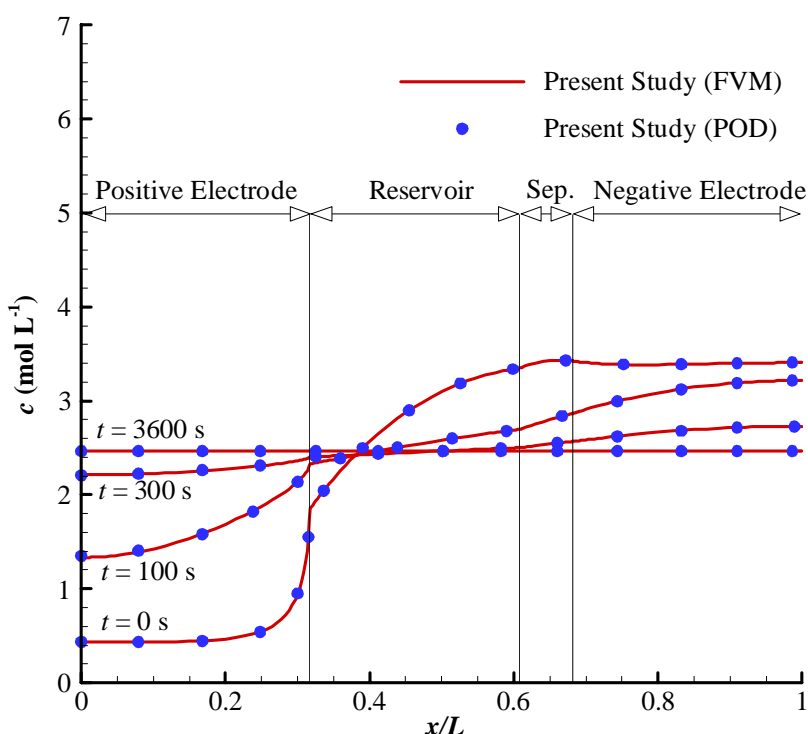
است که تمام این فرآیندها در دمای ثابت 25°C انجام می‌شوند. همانطور که قبلاً نیز گفته شد یکی از پارامترهای تأثیرگذار در رفتار دینامیکی باتری سرب-اسید، ولتاژ مدار باز، ΔU_{PbO_2} است. این کمیت که در واقع تابعی از دما و غلظت اسید است، در مطالعه گو و همکارانش [3] و همچنین مطالعه پیشین [13] به صورت یک مقدار ثابت در نظر گرفته شده است. اما جهت دستیابی به نتایج دقیق‌تر در مطالعه حاضر از رابطه تجربی ارائه شده توسط بود [15]، معادله (16)، استفاده شده است. بنابراین در محاسبات مربوط به نتایج ارائه شده در شکل‌های 3 تا 7 از این رابطه استفاده شده است.

در شبیه‌سازی رتبه‌کاسته با استفاده از تجزیه متعامد سره، اولین گام جهت ایجاد بردارهای پایه متعامد، تشکیل ماتریس همبستگی با استفاده از ماتریس الگوها است. بدین منظور بایستی با استفاده از نتایج عددی به دست آمده برای متغیرهای وابسته شامل پتانسیل الکتریکی در فاز جامد و مایع و همچنین غلظت اسید سولفوریک الگوبرداری کرد. در مطالعه حاضر، فرآیند الگوبرداری و ذخیره نتایج در ماتریس الگوها، در بازه زمانی $\Delta t = 5\text{s}$ از ابتدای فرآیند تخلیه، $t = 0\text{s}$ ، تا انتهای فرآیند شارژ انجام شده است. مقادیر ویژه ماتریس همبستگی مربوط به هر متغیر وابسته با استفاده از معادله (22) محاسبه و توزیع آن در شکل 3 نشان داده شده است. در این شکل 40 مقدار



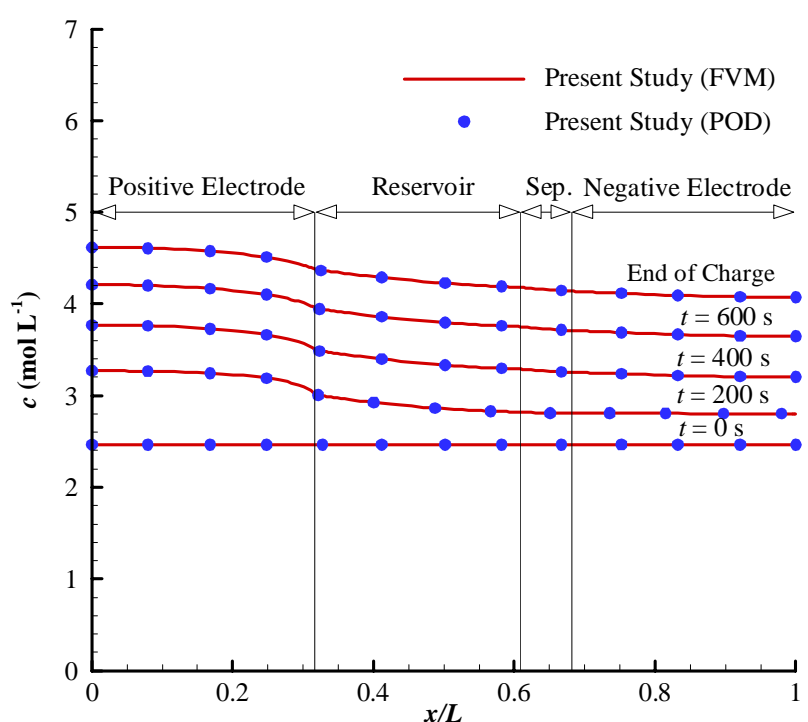
a) Variation of acid concentration during discharge

الف- توزیع غلظت اسید در فرآیند تخلیه



b) Variation of acid concentration during rest

ب- توزیع غلظت اسید در فرآیند استراحت



c) Variation of acid concentration during charge

ج- توزیع غلظت اسید در فرآیند تخلیه

Fig. 5 Distribution of acid concentration during discharge, rest and charge

شکل 5 تغییرات غلظت اسید سولفوریک در فرآیندهای تخلیه، استراحت و شارژ

در شکل 4 تغییرات وضعیت شارژ، Soc، در عرض سل و در فرآیند تخلیه در زمان شروع فرآیند، زمان 60 ثانیه و همچنین در انتهای فرآیند تخلیه نشان داده شده‌است. همانطور که از این شکل مشاهده می‌شود، نه تنها در الکترودهای مثبت و منفی، سرب و اکسید سرب، به یک اندازه مصرف نمی‌شود بلکه میزان مصرف در عرض الکترودها نیز یکسان نیست. یکی از نکات قابل توجه در مورد این شکل این است که در انتهای فرآیند تخلیه مقدار زیادی از مواد فعال باقی مانده است و در نتیجه انتظار می‌رود بتوان فرآیند تخلیه را ادامه داد. اما در عمل اینگونه نیست. برای درک بهتر این موضوع، در شکل 5-الف توزیع غلظت اسید سولفوریک در عرض سل و در طی فرآیند تخلیه در زمان شروع فرآیند، زمان 30 ثانیه، 60 ثانیه و انتهای فرآیند تخلیه نشان داده شده‌است. همانطور که مشاهده می‌شود با وجود مواد فعال جهت انجام واکنش شیمیایی در هر دو الکترودها، کاهش بیش از حد غلظت اسید در الکترودهای مثبت عامل اصلی در اتمام فرآیند تخلیه است. در نتیجه می‌توان این گزینه را به عنوان یک تابع هدف در فرآیند بهینه‌سازی باتری سرب-اسید مدنظر قرار داد. همچنین در شکل 5-ب و 5-ج نیز توزیع غلظت اسید در طی فرآیندهای استراحت و شارژ نشان داده شده‌است. همانطور که مشاهده می‌شود با گذشت زمان، در فرآیند استراحت غلظت اسید به دلیل فرآیند نفوذ جرمی در سرتاسر سل یکنواخت می‌شود. در فرآیند شارژ نیز به دلیل واکنش‌های شیمیایی انجام شده، سولفات سرب به اسید سولفوریک تبدیل شده و به همین دلیل غلظت اسید در طی فرآیند شارژ افزایش می‌یابد. از طرفی دیگر همانطور که از نتایج ارائه شده در شکل‌های 4 و 5 مشاهده می‌شود، تطابق بسیار خوبی بین نتایج به دست آمده از روش حجم محدود و نتایج مدل رتبه‌کاسته وجود دارد.

برای نشان دادن توانایی مدل رتبه‌کاسته در شبیه‌سازی باتری سرب-اسید تغییرات ولتاژ سل در جریان‌های مختلف و در فرآیندهای تخلیه و شارژ با نتایج به دست آمده از روش حجم محدود در شکل 6 مقایسه شده‌اند. شایان ذکر است که در نتایج ارائه شده در این شکل جهت به دست آوردن بردارهای پایه در مدل رتبه‌کاسته، از نتایج شبیه‌سازی برای جریان $I=0/25 \text{ A cm}^{-2}$ در فرآیند تخلیه و جریان $I=0/03 \text{ A cm}^{-2}$ در فرآیند شارژ الگوبرداری شده‌است. در شکل 6-الف تغییرات ولتاژ سل در طی فرآیند تخلیه به ازای جریان‌های مختلف $I=0/15-0/5 \text{ A cm}^{-2}$ نشان داده شده‌است. همانطور که مشاهده می‌شود تطابق بسیار خوبی بین نتایج وجود دارد. همچنین در شکل 6-ب نیز تغییرات ولتاژ سل در طی فرآیند شارژ به ازای جریان‌های مختلف $I=0/015-0/05 \text{ A cm}^{-2}$ نشان داده شده‌است. شایان ذکر است که در

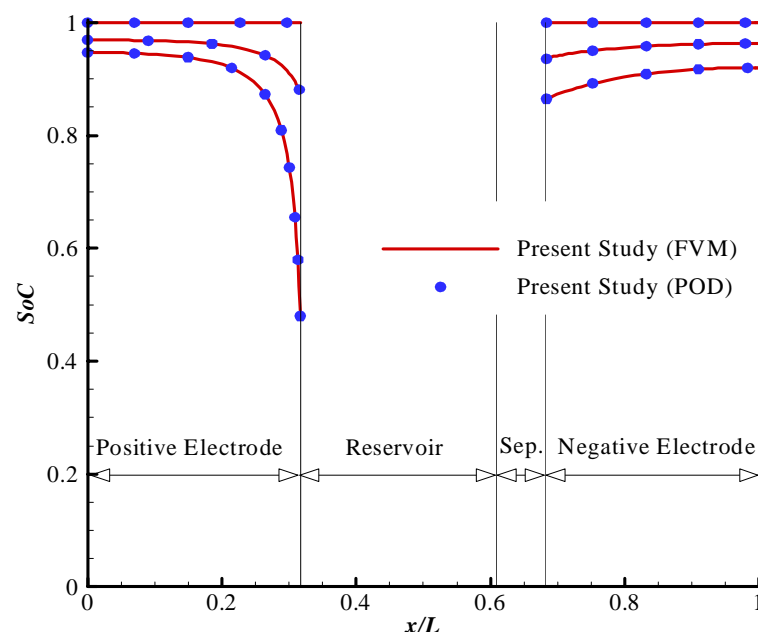


Fig. 4 State of charge variation during discharge

شکل 4 تغییرات وضعیت شارژ در طی فرآیند تخلیه

محاسبه این نتایج، فرآیند تخلیه در جریان $I=0/25 \text{ A cm}^{-2}$ انجام شده‌است که الگوبرداری جهت تشکیل بردارهای پایه نیز در همین جریان انجام شده‌است.

از طرفی دیگر، در شکل 7 تغییرات ولتاژ سل برحسب زمان در طی فرآیند شارژ نشان داده شده‌است که در محاسبه این نتایج، فرآیند تخلیه در جریان $I=0/5 \text{ A cm}^{-2}$ انجام شده‌است. همانطور که از مقایسه شکل‌های 6-7 نیز مشاهده می‌شود، در حالتی که فرآیند تخلیه در جریان‌هایی غیر از جریان الگوبرداری ($I=0/25 \text{ A cm}^{-2}$) انجام شده‌است، باز هم تطابق بسیار خوبی بین نتایج به‌دست آمده از مدل رتبه‌کاسته و روش حجم‌محدود در فرآیند شارژ وجود دارد که نشان‌دهنده توانایی بسیار زیاد مدل رتبه‌کاسته در شبیه‌سازی باتری سرب-اسید است.

در انتها جهت ارزیابی عملکرد مدل رتبه‌کاسته که بر پایه تجزیه متعامد سره ارائه شد، زمان محاسبات انجام شده در طی یک پروسه کامل شامل سه فرآیند تخلیه، استراحت و شارژ در جدول 3 مقایسه شده‌است. همانطور که از نتایج مشاهده می‌شود، حجم محاسبات و در نتیجه زمان محاسبات در مدل رتبه‌کاسته 15 برابر کمتر از روش‌های عددی موجود در دینامیک سیالات محاسباتی مانند روش حجم‌محدود است و این در حالی است که تطابق بسیار خوبی نیز بین نتایج وجود دارد.

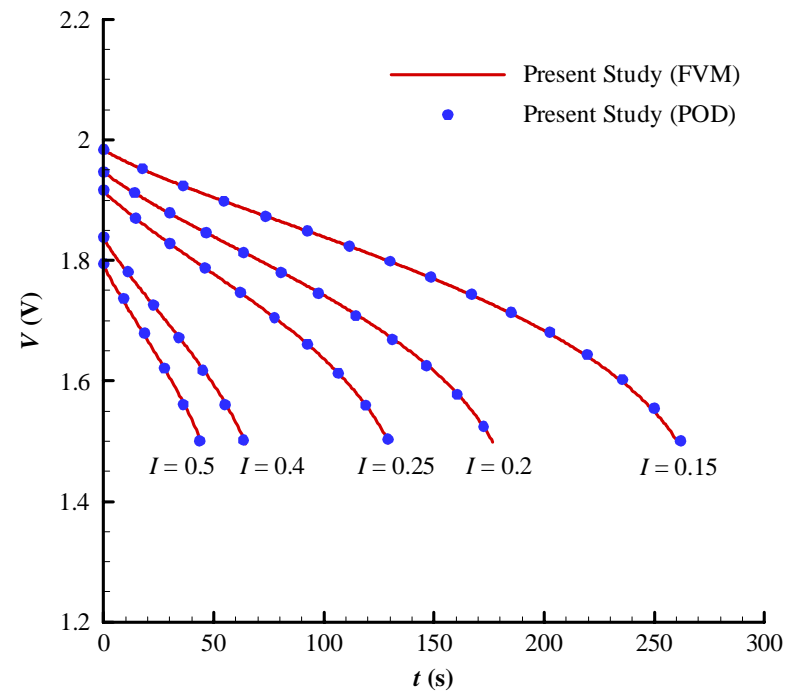
7- نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر یک سل از باتری سرب-اسید با استفاده از مدل رتبه‌کاسته بر پایه تجزیه متعامد سره در طی یک پروسه کامل شامل سه فرآیند تخلیه، استراحت و شارژ شبیه‌سازی شده‌است. برای این منظور، از نتایج عددی به‌دست آمده از روش حجم‌محدود، در زمان‌های مختلف الگوبرداری شده و با تشکیل ماتریس همبستگی، بردارهای متعامد سره جهت تشکیل یک زیرفضا با درجه آزادی پائین به‌دست آمده‌اند. همچنین برای به‌دست آوردن بردارهای متعامد سره نیز دو روند مختلف ارائه شده‌است. سپس معادلات الکتروشیمیایی حاکم بر باتری سرب-اسید در حالت یک‌بعدی و با استفاده از روش حجم‌محدود گسسته‌سازی شده‌اند که در نتیجه‌ی آن، برای هر یک از متغیرهای وابسته شامل پتانسیل الکتریکی در فاز جامد و مایع و همچنین غلظت اسید سولفوریک یک دستگاه معادلات جبری به‌دست آمده‌است. سپس این دستگاه معادلات با استفاده از تصویر گالرکین، بر روی زیرفضای به‌دست آمده تصویر شده‌اند و یک دستگاه معادلات جبری با درجه آزادی بسیار کم به‌دست آمده‌است. با حل این دستگاه معادلات جبری، ضرایب زمانی مورد نیاز به‌دست آمده و با استفاده از بردارهای پایه متعامد، نتایج نهایی در فضای اصلی بازسازی شده‌اند. نتایج به‌دست آمده از شبیه‌سازی شامل تغییرات ولتاژ سل، وضعیت شارژ و همچنین تغییرات غلظت اسید سولفوریک نشان می‌دهد که با استفاده از مدل رتبه‌کاسته بر پایه بردارهای متعامد علاوه بر اینکه شبیه‌سازی باتری سرب اسید با دقت بسیار بالایی انجام می‌شود، زمان محاسبات نیز تا حد زیادی کاهش می‌یابد به طوری که افزایش سرعت 15 برابر نسبت به روش حجم‌محدود مشاهده می‌شود.

جدول 3 ارزیابی عملکرد مدل رتبه‌کاسته

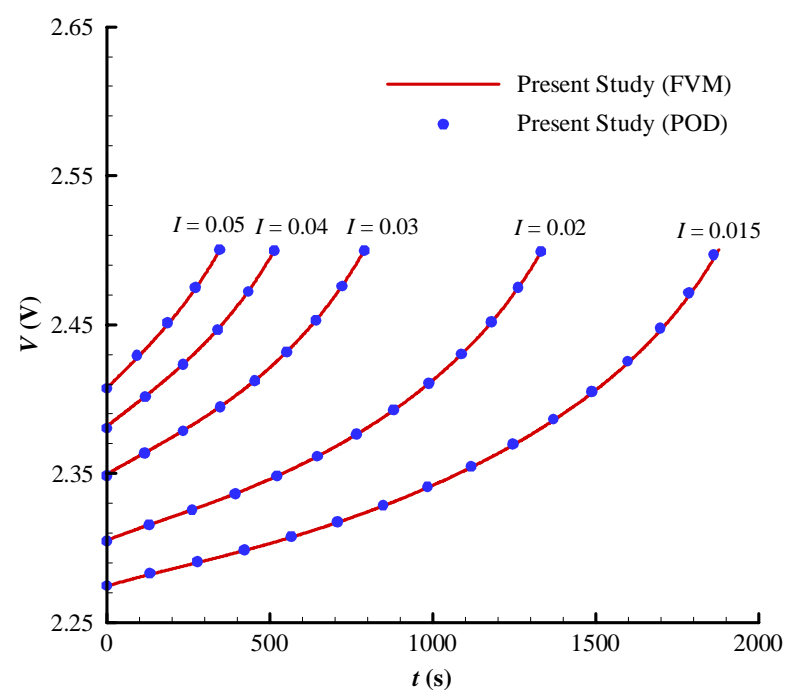
Table 3 Computational evaluation of reduced order model

مدل (روش)	تعداد نقاط محاسباتی	زمان محاسبات (ثانیه)
دینامیک سیالات محاسباتی (حجم‌محدود)	156	2168/27
رتبه‌کاسته (تجزیه متعامد سره)	156	145/07



a) Variation of cell voltage during discharge

الف - تغییرات ولتاژ سل در فرآیند تخلیه



b) Variation of cell voltage during charge

ب - تغییرات ولتاژ سل در فرآیند شارژ

Fig. 6 Variation of cell voltage during discharge and charge processes for different applied currents

شکل 6 تغییرات ولتاژ سل برحسب زمان در فرآیندهای تخلیه و شارژ به‌ازای جریان‌های مختلف

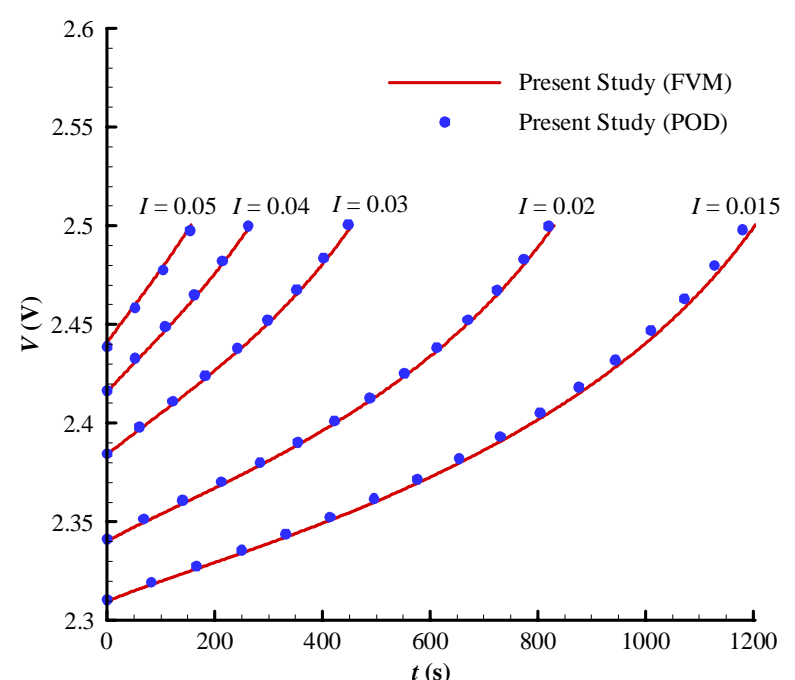


Fig. 7 Variation of cell voltage during charge process for different applied currents

شکل 7 تغییرات ولتاژ سل در فرآیند شارژ به‌ازای جریان‌های مختلف

8- فهرست علائم

A	سطح فعال الکتروشیمیایی ($\text{cm}^2 \text{cm}^{-3}$)
c	غلظت اسید (mol cm^{-3})
D	ضریب دیفیوژن ($\text{cm}^2 \text{S}^{-1}$)
F	ثابت فارادی (C mol^{-1}) 96487
I	جریان (mA cm^{-2})
j	چگالی جریان انتقالی (mA cm^{-2})
j_0	چگالی جریان تبدلی (mA cm^{-2})
K	ماتریس همبستگی
M	وزن مولکولی اجزاء (g mol^{-1})
Q	ظرفیت تئوری (C cm^{-3})
R	ثابت جهانی گازها ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) 8,3143
SoC	حالت شارژ
t	زمان (s)
T	دما (K)
t_0^+	عدد انتقال یون هیدروژن
V	ولتاژ سل (V)

علائم یونانی

α	ضریب انتقال آندی و کاتدی
ε	تخلخل
η	پتانسیل مدار باز (V)
λ	مقدار ویژه
k	ضریب رسانایی الکترولیت (S cm^{-1})
ρ	چگالی (g cm^{-3})
σ	ضریب رسانایی الکتروود (S cm^{-1})
\emptyset	پتانسیل الکتروکی (V)

زیرنویس‌ها

a	مربوط به آند
c	مربوط به کاتد
D	مربوط به دیفیوژن
e	الکترولیت
l	فاز مایع
Max	بیشترین
Min	کمترین

\circ	مقدار اولیه
r	رتبه‌کاسته
s	فاز جامد

9- تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از پژوهشکده خودرو، سوخت و محیط زیست دانشگاه تهران که امکانات لازم برای به تحقق پیوستن این تحقیق را فراهم آورده است تشکر می‌نمایند.

10- مراجع

- [1] J. Newman, W. H. Tiedemann, Porous-electrode theory with battery applications, *AIChE Journal*, Vol. 21, No. 1, pp. 25-41, 1975.
- [2] W. G. Sunu, *Electrochemical Cell Design*, Plenum Press, New York, p. 357, 1984.
- [3] H. Gu, T. V. Nguyen, R. E. White, A mathematical model of a lead-acid cell: discharge, rest, and charge, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 134, No. 2, pp. 2953-2960, 1987.
- [4] W. B. Gu, C. Y. Wang, B. Y. Liaw, Numerical modeling of coupled electrochemical and transport processes in lead-acid batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 144, No. 6, pp. 2053-2061, 1997.
- [5] V. Esfahanian, F. Torabi, Numerical simulation of lead-acid batteries using Keller-Box method, *Journal of Power Sources*, Vol. 158, pp. 949-952, 2006.
- [6] V. Esfahanian, F. Torabi, A. Mosahebi, An innovative computational algorithm for simulation of lead-acid batteries, *Journal of Power Sources*, Vol. 176, pp. 373-380, 2008.
- [7] F. Torabi, V. Esfahanian, Study of thermal-runaway in batteries: I. Theoretical study and formulation, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 158, No. 8, pp. A850-A858, 2011.
- [8] F. Torabi, V. Esfahanian, Study of thermal-runaway in batteries: II. The main sources of heat generation in lead-acid batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 160, No. 2, pp. A223-A234, 2013.
- [9] V. Esfahanian, A. B. Ansari, H. Bahramian, P. Kheirkhah, G. Ahmadi, Design parameter study on the performance of lead-acid batteries, *Journal of Mechanical Science and Technology*, Vol. 28, No. 6, pp. 2221-2229, 2014.
- [10] J. L. Lumley, *The structure of inhomogeneous turbulent flows*, in: A.M. Yaglom, V.I. Tatarski (Eds.), *Atmospheric Turbulence and Radio Wave Propagation*, Nauka, Moscow, pp. 166-178, 1967.
- [11] K. Karhunen, *Zur Spektraltheorie Stochastischer Prozesse*, in: A1-Mathematica, Vol. 34, *Annales Academiae Scientiarum Fennicae*, 1946.
- [12] M. Loeve, *Functions aleatoire de second ordre*, *Comptes Rendus Academie Sciences*, Paris, 1945.
- [13] V. Esfahanian, A. B. Ansari, F. Torabi, Simulation of lead-acid battery using model order reduction, *Journal of Power Sources*, Vol. 279, pp. 294-305, 2015.
- [14] W. H., Tiedemann, J. Newman, *Battery design and optimization*, in: S. Gross (Ed.), *Proceedings of the Symposium on Battery Design and Optimization*, The Electrochemical Society Softbound Proceedings, Battery Division, Electrochemical Society, Princeton, New Jersey, p. 23, 1979.
- [15] H. Bode, *Lead-Acid Batteries*, John Wiley & Sons, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, p. 130, 1977.