

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования

«Южно-Уральский государственный университет (НИУ)»

«Институт естественных и точных наук»

Физический факультет

Кафедра физики наноразмерных систем

РАБОТА ПРОВЕРЕНА

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой, д.ф.-м.н., проф.

Заведующий кафедрой д.ф-м н. проф.

_____/ В.П. Бескачко/

_____/ А.Г. Воронцов/

« ____ » _____ 2020г.

« ____ » _____ 2020г.

Физика и математические модели рабочих процессов в литиевых аккумуляторах

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

ЮУрГУ – 11.03.04.2020.453 ПЗ ВКР

Руководитель, д.ф.-м.н., проф.

_____/ В.П. Бескачко/

" ____ " _____ 2020г.

Автор, студент группы ЕТ – 453

_____/ И.А. Евсеев/

" ____ " _____ 2020г.

Нормоконтролер, к.т.н., доцент

_____/ Н.С. Колмакова/

" ____ " _____ 2020г.

Челябинск-2020

АННОТАЦИЯ

В данной выпускной квалификационной работе рассмотрены физические и физико-химические принципы работы аккумуляторов электрической энергии, приведена их классификация. Выполнен обзор современного состояния разработки и производства аккумуляторов для различных приложений, дано сравнение их параметров, характеризующих производство и эксплуатацию этих устройств.

Ввиду большого разнообразия видов и областей применения аккумуляторов важное значение при их проектировании приобретает возможность использования средств математического моделирования. Имея это в виду, целью настоящей работы был обзор и анализ математических моделей рабочих процессов в аккумуляторах.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

- собраны литературные данные о конструкции, материалах и параметрах современных типов химических источников тока с фокусом на литий-ионные аккумуляторы;
- произведен анализ собранных литературных данных, представленный в виде литературного обзора;
- дана классификация и рассмотрены основные методы математического моделирования литиевых аккумуляторов на примере аккумуляторов для применения на транспорте;
- представлено заключение и рекомендации по использованию математических моделей при проектировании разных типов литиевых аккумуляторов.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	7
1.1 Типы аккумуляторов и их характеристики	7
1.2 Основные этапы в развитии литиевых аккумуляторов.....	7
1.3 Механизм (Принцип) работы ЛИА.....	11
1.3.1 Процессы на положительном электроде ЛИА	14
1.3.2 Отрицательные электроды. Углеродные материалы.....	15
1.3.3 Обратимые процессы на углеродных материалах.....	16
1.4 Типы литиевых аккумуляторов и их особенности.....	16
1.4.1 Типы литий-ионных аккумуляторов.....	17
ГЛАВА 2. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	25
2.1 Моделирование аккумуляторной батареи	25
2.2 Математические модели	26
2.3 Виды математического моделирования	27
2.4 Моделирование процессов, происходящих в аккумуляторной батарее при зарядно-разрядных режимах.....	31
2.5 Использование имитационного моделирования процессов, происходящих в аккумуляторной батарее. при зарядно-разрядных режимах	37
Заключение	42
Список литературы	43

ВВЕДЕНИЕ

Постоянно растущие потребности в энергии и истощающиеся ресурсы ископаемого топлива требуют поиска устойчивых альтернативных источников энергии, включая как возобновляемые источники энергии, так и технологии хранения этой энергии. В настоящее время несколько существующих технологий решают эти проблемы, но в каждом случае технологические препятствия еще предстоит преодолеть.

Актуальность данной темы связана с тем, что с увеличением населения и последующим увеличением потребления энергии потребуются эффективные системы накопления энергии.

И литиевые аккумуляторы подходят под эту роль. Привлекательность этой технологии заключается в универсальности. Они охватывают широкий спектр применения, в которых требуются десятки ватт-часов (портативная электроника), десятки киловатт-часов (электромобили) и десятки мегаватт-часов (электроэнергетические системы).

В дополнение к основным показателям качества (удельная энергия и мощность, срок службы, стоимость и безопасность), имеются такие проблемы, как низкая распространенность материалов и большие энергетические затраты на производство и утилизацию аккумуляторов.

Аккумуляторные батареи (АБ) широко применяются как источники питания и для грамотной разработки систем с их использованием необходимо осуществлять математическое моделирование.

Основными эксплуатационными характеристиками АБ, является ее номинальная емкость. Прямое измерение номинальной емкости связано с разрядом АБ, что занимает много времени и требует отключения АБ от питаемой ею системы. На снижение разрядной емкости АБ влияет её внутреннее сопротивление. Внутреннее сопротивление по большому счету является важной характеристикой и определяет производительность батареи. В существующих математических моделях внутреннее сопротивление считается постоянным, но на практике внутреннее сопротивление растет. На

рост внутреннего сопротивления влияет степень заряженности и температура – это ведет к быстрому падению разрядного напряжения и, в следствие, к снижению разрядной ёмкости аккумулятора.

В связи с этим возникает необходимость в получении достоверной и оперативной информации о текущем состоянии и о эксплуатационных характеристиках АБ. Методы оперативной оценки состояния АБ основываются на характеристиках, полученных косвенно, в результате анализа параметров. Для этого нужна математическая модель, описывающей основные характеристики АБ.

Объектами исследования выступают литиевые аккумуляторы.

Предметом исследования являются параметры и характеристики литиевых аккумуляторов.

Цель выпускной квалификационной работы – рассмотрение физики и математических моделей рабочих процессов в литиевых аккумуляторах и их классификация.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Типы аккумуляторов и их характеристики

Аккумулятор – устройство, в котором энергия химической реакции обратимо преобразуется в электрическую энергию с возможностью многократного повторения данного процесса. Аккумулятор включает в себя одну или несколько последовательно, или параллельно соединенных единичных электрохимических ячеек, состоящих из двух электродов (анод и катод) и электролита, обеспечивающего транспорт носителей заряда в межэлектродном пространстве. При заряде подвижные ионы перемещаются от катода к аноду, при разряде – в обратном направлении.

Основные характеристики аккумуляторов (при температуре 20-25 °С):

- *ёмкость аккумулятора* – количество энергии, которое может быть сохранено в батарее, измеряется в Ампер·час;

- *удельная ёмкость* – ёмкость, отнесенная к единице веса (удельная гравиметрическая ёмкость, Ач/кг) или объема (удельная волюметрическая ёмкость Ач/л) аккумулятора;

- *рабочее напряжение единичной ячейки* (электродвижущая сила, ЭДС) – разность электродных потенциалов материалов катода и анода: $V_{oc} = E_k - E_a$, измеряется в В;

- *число рабочих циклов* – количество актов заряда-разряда при сохранении не менее 80% от начальной ёмкости;

1.2 Основные этапы в развитии литиевых аккумуляторов

Среди самых современных аккумуляторов особое место занимают литиевые. В химии литий из металлов самый активный.

Литий - уникальный элемент для химических источников тока. Во-первых, это самый сильный восстановитель по отношению к важнейшим окислителям: кислороду, азоту, фтору и их соединениям. Количественно это выражается самым низким электродным потенциалом. Во-вторых, у лития

один из самых низких электрохимических эквивалентов. Это обеспечивает большую удельную ёмкость - количество электричества, запасаемое в расчёте на единицу массы.

Сочетание двух указанных особенностей лития позволяет запастись рекордно высокую удельную энергию (энергию в расчёте на единицу массы устройства). Это особенно важно для портативной техники и для транспорта - для питания не только бортовой аппаратуры и зажигания (где до сих пор используются свинцовые аккумуляторы), но и электромотора, идущего на смену тепловым двигателям, работающим на углеводородном топливе.

Самые первые аккумуляторные элементы с анодом из лития были выпущены в семидесятых годах прошлого столетия. У них была высокая удельная энергоёмкость, что сразу сделало их востребованными. При этом сама разработка конструкции таких элементов была выполнена довольно быстро, а вот их практическое использование вызвало сложности. С ними удалось справиться только в 90-е годы прошлого века.

В современных литиевых аккумуляторах чистый литий не применяется.

Присущая металлическому литию неустойчивость, особенно во время зарядки, привела к поиску неметаллических решений с использованием ионов лития –литий-ионные аккумуляторы (ЛИА).

Первоначальная концепция литиевого аккумулятора предусматривала отрицательный электрод из чистого лития и положительный электрод, содержащий твёрдую фазу, в структуру которой может обратимо внедряться литий, например, TiS_2 , V_6O_{13} или MoO_3 . Однако у литиевого электрода обнаружились недостатки. Металлический литий, выделяющийся при зарядке аккумулятора, обычно не ложится гладким слоем на поверхность электрода, а растёт в виде дендритов. Это объясняется тем, что любой выступ на электроде ближе к противоположному электроду и потому быстрее наращивается. Дендриты могут дорасти до противоположного электрода и вызвать короткое замыкание; они имеют большую поверхность, быстро

корродируют в электролите и могут отделиться. Поэтому на смену аккумулятору с электродом из лития пришёл литий-ионный аккумулятор.

В таком аккумуляторе вместо чистого лития используется его соединение, где литий связан слабо, и потому его электродный потенциал, хоть и выше, чем у чистого лития, но ненамного. Конечно, при этом масса электрода сильно возрастает и снижается удельная ёмкость, зато не образуются дендриты и коррозионная стойкость выше. Таким образом, считается, что в ЛИА оба электрода являются фазами внедрения лития, но с сильно отличающимися потенциалами, и в обоих электродах литий находится в ионной форме (отсюда и название).

По основным техническим характеристикам ЛИА существенно превосходят «конкурентов». Так, по сравнению с никель-металл-гидридными аналогами у ЛИА вдвое больше электрохимическая ёмкость и почти втрое выше плотность аккумулируемой энергии и удельная мощность. ЛИА выдерживает очень высокие токи разряда, что важно для использования в мощных переносных электроинструментах. Саморазряд составляет всего 2—5 %, а количество циклов «заряда – разряда» без потери ёмкости у них в 4—6 раз выше, чем у предшественников. ЛИА в меньшей степени подвержены и так называемому эффекту памяти – их можно начать перезаряжать в любой момент, не дожидаясь полной разрядки.

Но у ЛИА есть и недостатки, прежде всего – высокий риск взрывного разрушения при перезаряде или перегреве. Поэтому во все бытовые аккумуляторы встраивают электронную схему, которая ограничивает напряжение заряда. Кроме того, ЛИА полностью выводятся из строя в результате глубокой разрядки, да и вообще эти аккумуляторы пока ещё довольно дороги.

В современных мобильных телефонах, ноутбуках, планшетах используются в основном литий-ионные аккумуляторы. Постепенно они вытеснили щелочные аккумуляторы с рынка портативной электроники.

На рынке ЛИА имеют два основных конкурента, никель-кадмиевые (Ni-

Cd) и никель-металлгидридные (Ni-MH) аккумуляторы. Приведенные в таблице 1 данные показывают основные характеристики ЛИА по сравнению с другими типами аккумуляторов. [19]

Табл. 1. Сравнительные характеристики аккумуляторов разных электрохимических систем.

Наименование параметра	Тип электрохимической системы		
	NiCd	NiMH	ЛИА
Напряжение элемента, В	1,25	1,25	3,6
Плотность энергии (Вт*ч/кг)	40-60	60-80	100-150
Плотность энергии (Вт*ч/л)	150	190	250
Число рабочих циклов заряда /разряда (уменьшение емкости до 80 %)	1500	700	1000
Внутреннее сопротивление (для ЛИА при напряжении 3,6 В) (мОм)	100-200	150-250	150-250
Ток нагрузки	>2 С	(0,5-1,0) С	< 1 С
Минимальное время заряда, часов	1,5	2-4	3-4
Устойчивость к перезаряду	Средняя	Низкая	Очень низкая
Саморазряд за месяц	20%	30%	1 %
Диапазон рабочих температур, °С	-40°60	-20°60	-20°60
Периодичность обслуживания, дней	30	60-90	Не требуется
Цена усреднённой единицы изделия (по данным на конец 2000 г.), \$/ед.	0,95	1,3	6,5

Однако следует заметить, что литий-ионные технологии находятся только в начале пути, в то время как их «конкуренты» вплотную приблизились к

своему теоретическому пределу. Будучи уже внедренными в промышленное производство, ЛИА до сих пор являются предметом интенсивного изучения, направленного на улучшение их электрохимических характеристик. Совершенствованию подвергаются все три компонента системы: электролит, катод и анод.

1.3 Механизм (Принцип) работы ЛИА

Физические процессы, происходящие в аккумуляторе, объясняются тем, что используется металл с наибольшей способностью «отдавать» свой электрон. Из-за этого литий считается чрезвычайно химически активным металлом. Он реагирует даже с водой и воздухом. Но активен только чистый литий, а вот его оксид, напротив, очень стабилен.

Это свойство лития как раз используется при создании литий-ионных аккумуляторов.

В основе работы электродов ЛИА лежит принцип внедрения-извлечения ионов лития в обладающие определённой структурой матрицы. Такие матрицы выступают в качестве «хозяина», предоставляющего свободные пространства своей структуры «гостю», которым является ион лития. При этом гость — ион лития, Li^+ , при осуществлении как заряда, так и разряда аккумулятора одновременно внедряется в одну из матриц и уходит из другой. Это послужило основой для первоначального названия работы подобных структур «кресло-качалка». Средой, через которую происходит перенос иона лития, является электролит. Различают жидкие и твёрдые электролиты. Каждый из них имеет свои особенности, преимущества и недостатки.

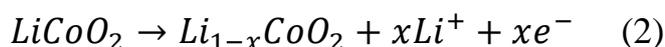
В большинстве современных ЛИА отрицательный электрод изготавливается из углеродных материалов. В таких аккумуляторах в качестве отрицательного электрода используется не металлический литий или его сплавы с другими металлами, а интеркаляционное соединение углерода с литием. Углерод оказался очень удобной матрицей для интеркаляции (внедрения) лития. Удельный объем многих углеродных

графитированных материалов при внедрении достаточно большого количества лития изменяется не более чем на 10%. Углеродные электроды, содержащие не слишком большое количество интеркалированного лития, имеют потенциал выше чем у литиевого электрода на 0,5–0,8В выше [13]. Для того чтобы напряжение аккумулятора было достаточно высоким, в качестве активного материала положительного электрода были использованы литированные оксиды кобальта (кобальтат лития), марганцевая шпинель, литированный фосфат железа, и, т.н. мульти – оксиды (смешанные оксиды). Потенциал составляет примерно 4 В относительно литиевого электрода, так что рабочее напряжение аккумулятора имеет характерное значение 3,5–3,8 В.

При разряде аккумулятора происходит деинтеркаляция лития из углеродного материала (на отрицательном электроде) и интеркаляция лития в оксид (на положительном электроде). При заряде процессы идут в обратном направлении. Таким образом, во всей системе отсутствует металлический (нуль-валентный) литий, а процессы разряда и заряда сводятся к переносу ионов лития с одного электрода на другой. Именно поэтому авторы такого аккумулятора [9] ввели термин “литий-ионный аккумулятор”. В то же время за этим типом аккумуляторов укрепилось название «аккумулятор типа кресла-качалки» (rocking chair cell) или аккумуляторами «свинг». У подавляющего большинства ЛИА, доведенных до стадии коммерциализации, отрицательный электрод изготавливается из углеродных материалов. Токообразующий процесс на отрицательном электроде описывается уравнением

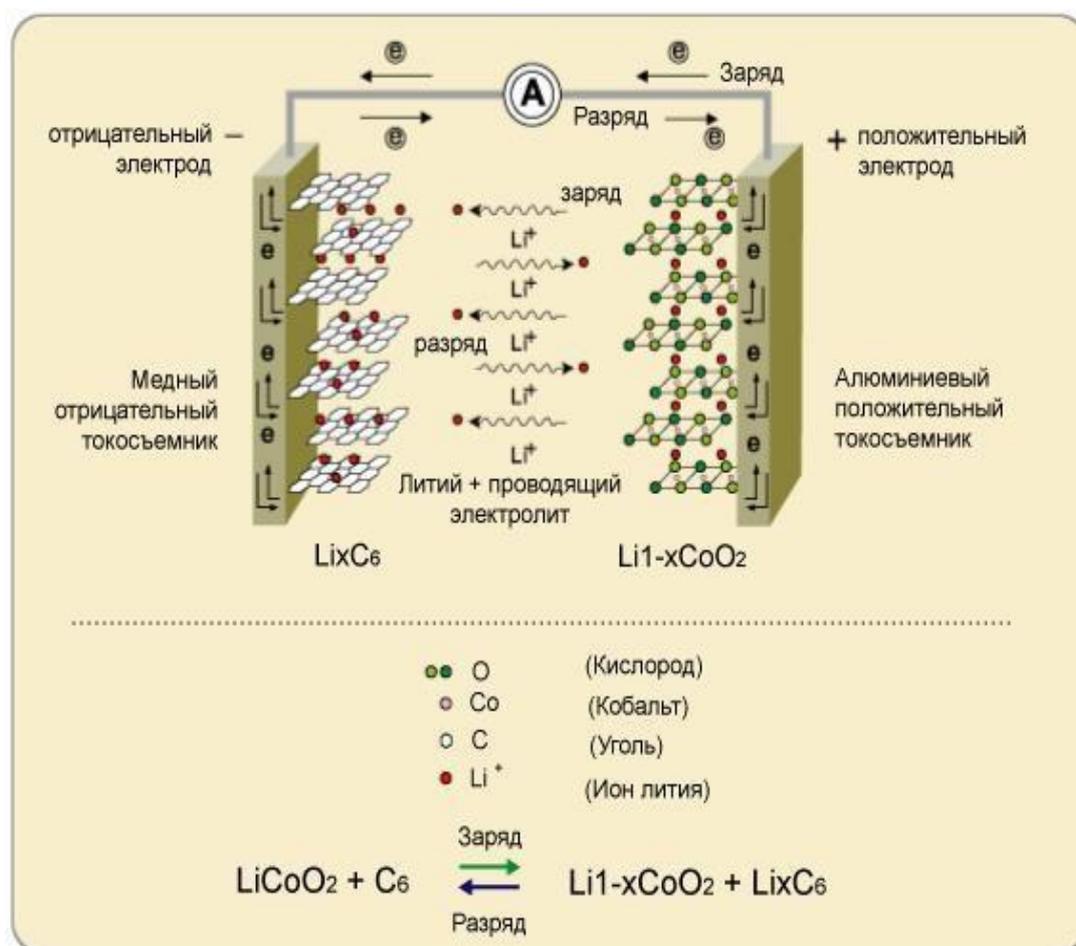


Токообразующий процесс на положительном электроде описывается уравнением



Процесс в прямом направлении соответствует заряду, а обратный процесс – разряду аккумулятора.

Рис. 1. Принципиальная схема работы литий-ионного аккумулятора



Слева изображен отрицательный электрод из графита. Его структура характеризуется наличием слоев, между которыми могут внедряться ионы лития. Справа изображен положительный электрод из литий-марганцевой шпинели, в структуру которой также могут внедряться ионы лития. В качестве электролита используют растворы солей лития в неводных растворителях. ЛИА подчиняются закономерностям, общим для всех типов аккумуляторов. Идеальный аккумулятор должен быть полностью обратимым: все электричество должно расходоваться только на токообразующие реакции заряда и разряда (иными словами, выход по току этих процессов должен составлять 100%). В реальном аккумуляторе всегда имеют место некоторые процессы (электрохимические и химические) помимо токообразующих реакций. На эти посторонние процессы (обычно, необратимые) расходуется определенное количество электричества. В результате при каждом цикле разрядная емкость оказывается меньше, чем

количество электричества, израсходованное на предыдущей стадии заряда. Кроме того, по мере циклирования емкость снижается от цикла к циклу. Природа необратимых процессов в аккумуляторах разных электрохимических систем различна.

1.3.1 Процессы на положительном электроде ЛИА

Если в первичных литиевых элементах (имеется в виду непerezаряжаемые элементы) применяются разнообразные активные материалы для положительного электрода, то в литиевых аккумуляторах выбор материала положительного электрода ограничен. Здесь применяются оксиды лития-кобальта или лития-никеля, а также литий-марганцевые шпинели. В настоящее время в качестве катодных материалов все чаще применяются материалы на основе смешанных оксидов или фосфатов. Показано, что с катодами из смешанных оксидов достигаются наилучшие характеристики аккумулятора. Осваиваются и технологии покрытий поверхности катодов тонкодисперсными оксидами.

Проблемы синтеза указанных соединений, связанные с различием структур никелата (слоистая гексагональная) и манганата лития (слоистая ромбоэдрическая), были преодолены путем использования для синтеза систем двойного гидроксида никеля и марганца, после чего работы в направлении синтеза смешанных оксидов начали интенсивно проводиться в разных странах (США, КАНАДА, Южная Корея, Китай) [6,11,12,16,17].

Высокое номинальное напряжение, пологая разрядная кривая, высокая эффективность зарядно-разрядного процесса, хорошая емкость и циклируемость, приемлемый саморазряд, простота получения в промышленных условиях объясняют наиболее широкое использование в коммерчески освоенных ЛИА кобальтата лития, обеспечивающего обратимую емкость положительных электродов 135-150 мАч/г при циклировании ЛИА в диапазоне напряжений 2,5- 4,3В. Меньший размер частиц, более равномерное распределение и образование небольших по

размеру агломератов из мелких частиц сферической формы способствуют улучшению электрохимических характеристик катодного материала.

Поиск других соединений с устойчивыми структурами привел к созданию катодного материала с формулой $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$. Разрядная емкость полученного соединения, обладающего хорошей циклируемостью, при конечном напряжении 4,3-4,6В составила 159- 200мАч/г соответственно. Допирование этого соединения кремнием приводит к увеличению параметров кристаллической решетки, что сопровождается повышением удельной емкости, скоростных возможностей и циклируемости, а также снижением импеданса.

1.3.2 Отрицательные электроды. Углеродные материалы

В начальный период разработок ЛИА было исследовано множество углеродных материалов, обладающих способностью интеркалировать литий. Самые ранние исследования касались интеркаляции лития в графит. К графитизированным материалам относят природный и синтетический графит, высокоориентированный пиролитический графит, модифицированные графитовые материалы, углеродные порошки. Широкое коммерческое применение находят только некоторые виды углеродных материалов, которые можно разделить на две группы: материалы с высокоупорядоченной кристаллической структурой и с разупорядоченной структурой.

К настоящему времени исследовано множество различных углеродных материалов и промышленностью освоено производство некоторых специальных материалов для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов.

Однако, до сих пор продолжают исследования углеродных материалов для ЛИА, причем особое внимание уделяется различным нановолокнистым материалам, нанотрубкам, нанокомпозитам, графеновым наночастицам и т.п.

1.3.3 Обратимые процессы на углеродных материалах

Максимальное количество лития, которое может быть внедрено в углерод, составляет 1 атом лития на 6 атомов углерода. Литий внедряется через призматическую поверхность. Внедрение через базальную поверхность тоже возможно, но только при наличии дефектов на этой поверхности. Механизм интеркаляции лития в графит – это последовательное заполнение литием пространства между графеновыми слоями. Этот процесс может быть описан ступенчатым индексом, который равен количеству графеновых слоев между двумя ближайшими слоями лития. При максимальном заполнении между слоями лития будет только один графеновый слой, и это состояние будет соответствовать ступени №1. Каждая ступень характеризуется обратимым потенциалом и соответствует определенной концентрации лития в графитовой матрице.

1.4 Типы литиевых аккумуляторов и их особенности

Среди самых современных аккумуляторов особое место занимают литиевые. В химии литий из металлов самый активный.

Он обладает огромным ресурсом хранения энергии. 1 кг лития способен хранить 3860 ампер-часов. Хорошо известный цинк сильно отстаёт. У него этот показатель равен 820 ампер-часов.

Элементы на основе лития могут вырабатывать напряжение до 3,7V. Но лабораторные образцы способны вырабатывать напряжение около 4.5V.

В современных литиевых аккумуляторах чистый литий не применяется.

Сейчас распространены 3 типа литиевых аккумуляторов:

- Литий-ионные (**Li-ion**). Номинальное напряжение ($U_{\text{ном.}}$) – 3,6V;
- Литий-полимерные (**Li-Po**, **Li-polymer** или «липо»). $U_{\text{ном.}}$ – 3,7V;
- Литий-железо фосфатные (**Li-Fe** или **LFP**). $U_{\text{ном.}}$ – 3,3V.

Все эти типы литиевых аккумуляторов различаются материалом катода или электролита. В ЛИА используется катод из кобальтата лития **LiCoO₂**, в

Li-Po применён электролит из гелеобразного полимера, а в Li-Fe используется катод из литий-ферро-фосфата LiFePO_4 .

Любой литиевый аккумулятор (или устройство в котором он работает) оснащён небольшой электронной схемой - контроллером заряда/разряда. Так как аккумуляторы на основе лития очень чувствительны к перезаряду и глубокому разряду, это необходимо.

Самый популярный формат мощного литиевого аккумулятора – литий-ионные.

1.4.1 Типы литий-ионных аккумуляторов

- 1. Литий-кобальтовый аккумулятор (LiCoO_2)
- 2. Литий-марганцевый аккумулятор (LiMn_2O_4)
- 3. Литий-никель-марганец-кобальт-оксидный аккумулятор (LiNiMnCoO_2 или NMC)
- 4. Литий-железо-фосфатный аккумулятор (LiFePO_4)
- 5. Литий-никель-кобальт-алюминий-оксидный аккумулятор (LiNiCoAlO_2)
- 6. Литий-титанатный аккумулятор ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)

Литий-ионные аккумуляторы делятся на разные подвиды по типу своего активного вещества и называются по своим химическим формулам. Все ЛИА относятся к герметичным необслуживаемым аккумуляторам

Химические формулы, используемые для типов ЛИА, не очень удобны для прочтения или запоминания ввиду своей сложности, поэтому и они упрощаются - к буквенной аббревиатуре.

Например, кобальтит лития, один из самых распространенных материалов для ЛИА, имеет химическую формулу LiCoO_2 и аббревиатуру LCO. Из соображений простоты также может использоваться короткая словесная форма - “литий-кобальт”. Кобальт является основным активным веществом и именно по нему характеризуется тип батареи. Другие типы литий-ионной

электрохимической системы также аналогично сводятся к краткой форме. В данном разделе перечислены шесть наиболее распространенных типов ЛИА.

Табл. 2. Типы литий-ионных аккумуляторов [23]

Название	литий-кобальтовый аккумулятор	литий-марганцевый аккумулятор	литий-никель-марганец-кобальт-оксидный (NMC) аккумулятор	литий-железо-фосфатный аккумулятор	литий-никель-кобальт-алюминий-оксидный (NCA) аккумулятор	литий-титанатный аккумулятор
Сокращенное обозначение	Сокращенное обозначение: LCO или Li-кобальт	Сокращенное обозначение: LNO или Li-марганцевый (шпинельная структура)	Сокращенное обозначение: NMC (NCM, CMN, CNM, MNC, MCN аналогично комбинации металлов)	Сокращенное обозначение: LFP или Li-фосфат	Сокращенное обозначение: NCA или Li-алюминий	Сокращенное обозначение: LTO или Li-титанат
Разработан	1991	1996	2008	1996	1999	1980
Состав	Кобальтит лития: LiCoO ₂ катод (~60% кобальта), графитовый анод	Литий-марганцевая шпинель: LiMn ₂ O ₄ катод, графитовый анод	Литий-никель-марганец-кобальт-оксид: LiNiMnCoO ₂ катод, графитовый анод	Литий-феррофосфат: LiFePO ₄ катод, графитовый анод	Литий-никель-кобальт-алюминий-оксид: LiNiCoAlO ₂ катод (~9% кобальта), графитовый анод	Титанат Лития: графитовый катод, Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ анод
Катод	LiCoO ₂ катод (~60% кобальта) Катод имеет слоистую структуру	LiMn ₂ O ₄ катод Катод из кристаллической литий-марганцевой шпинели имеет трехмерную каркасную структуру	LiNiMnCoO ₂ катод	LiFePO ₄ катод	LiNiCoAlO ₂ катод (~9% кобальта)	графитовый катод
Анод	графитовый	графитовый	графитовый	графитовый	графитовый	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ анод из нанокристаллов титаната лития

Напряжение	3,60 В номинальное; стандартный рабочий диапазон — 3,0-4,2 В	3,70 В (3,80 В) номинальное; стандартный рабочий диапазон - 3.0-4.2 В	3,60-3,70 В номинальное; стандартный рабочий диапазон — 3,0-4,2 В на ячейку, или выше	3,20, 3,30 В номинальное; стандартный рабочий диапазон — 2,5-3,65 В на ячейку	3,60 В номинальное; стандартный рабочий диапазон — 3,00-4,20 В на ячейку	70-80 Вт*ч/кг
Удельная энергоемкость	150-200 Вт*ч/кг; специализированные модели обеспечивают до 240 Вт*ч/кг	100-150 Вт*ч/кг	150-220 Вт*ч/кг	90-120 Вт*ч/кг	200-260 Вт*ч/кг, ожидается улучшение до 300 Вт*ч/кг	1С номинальное; 5С максимальное; зарядка до 2,85 В
С-рейтинг зарядки	0,7-1С, напряжение зарядки 4,20 В (большинство моделей); процесс зарядки обычно занимает 3 часа; зарядка силой тока больше 1С сокращает срок службы батареи	Стандарт 0,7-1С; 3С максимум; зарядка до 4,20 В (большинство батарей)	0,7-1С, зарядка до 4,20 В, в некоторых моделях до 4,30 В; процесс зарядки обычно занимает 3 часа; зарядка силой тока больше 1С сокращает срок службы батареи	1С стандарт, зарядка до 3,65 В; процесс зарядки обычно занимает 3 часа	0,7С, зарядка до 4,20 В (большинство версий); процесс зарядки обычно занимает 3 часа, для некоторых версий доступна быстрая зарядка	10С допустимо; 30С импульс (5 секунд); при 1,80 В срабатывает отсекагель
С-рейтинг разряда	1С; при напряжении ниже 2,50 В срабатывает отсекагель; разряд силой тока выше 1С сокращает срок службы батареи	Стандарт 1С; существуют модели с 10С; импульсный режим работы (до 5 секунд) - 50С; при 2,50 В срабатывает отсекагель	1С; некоторые модели поддерживают 2С; при 2,50 В срабатывает отсекагель	1С; в некоторых версиях до 25С; 40 А импульсные токи (до 2 секунд); при 2,50 В срабатывает отсекагель (напряжение ниже 2 В наносит вред)	1С стандарт; при 3,00 В срабатывает отсекагель; глубокие разряды укорачивают срок службы	3000-7000
Количество циклов заряда/разряда	500-1000, зависит от глубины разрядов, нагрузки, температур	300-700 (зависит от глубины разрядов и температуры)	1000-2000 (зависит от глубины разрядов и температуры)	1000-2000 (зависит от глубины разрядов и температуры)	500 (зависит от глубины разрядов и температуры)	Один из самых безопасных литий-ионных аккумуляторов

Тепловой пробой	Обычно при 150°C. Полный заряд способствует тепловому пробою	Обычно при 250°C. Полный заряд способствует тепловому пробою	Обычно при 210°C. Полный заряд способствует тепловому пробою	270°C. Безопасный даже при полном заряде	Обычно при 150°C. Полный заряд способствует тепловому пробою	ИБП, электрические силовые агрегаты (Mitsubishi i-MiEV, Honda Fit-EV), уличное освещение на солнечных элементах
Области применения	Мобильные телефоны, планшеты, ноутбуки, фотоаппараты	Электроинструмент, медицинское оборудование, электрические силовые агрегаты	Электровелосипеды, медицинское оборудование, электроавтомобили, промышленность	Портативные и стационарные устройства, где необходимы высокие токи нагрузки и выносливость	Медицинское оборудование, промышленность, электрические силовые агрегаты	Длительный срок службы, быстрая зарядка, широкий температурный диапазон, но низкая удельная энергоемкость и высокая стоимость. Наиболее безопасная литий-ионная аккумуляторная батарея.
Комментарий	Очень высокая удельная энергоемкость, ограниченная удельная мощность. Высокая стоимость кобальта. Служит в областях, где требуется большая емкость. Имеет стабильный спрос на рынке.	Высокая мощность, но умеренная емкость; безопаснее литий-кобальтовых; обычно используется вместе с NMC	Обеспечивают высокую емкость и мощность. Широкий спектр практического применения, доля рынка стремительно растет	Очень ровный график разряда, но небольшая емкость. Один из самых безопасных в семействе литий-ионных. Используется в специализированных устройствах. Повышенный саморазряд.	По характеристикам очень похож на литий-кобальтовый. В основном используется в устройствах, требующих высокие показатели емкости	

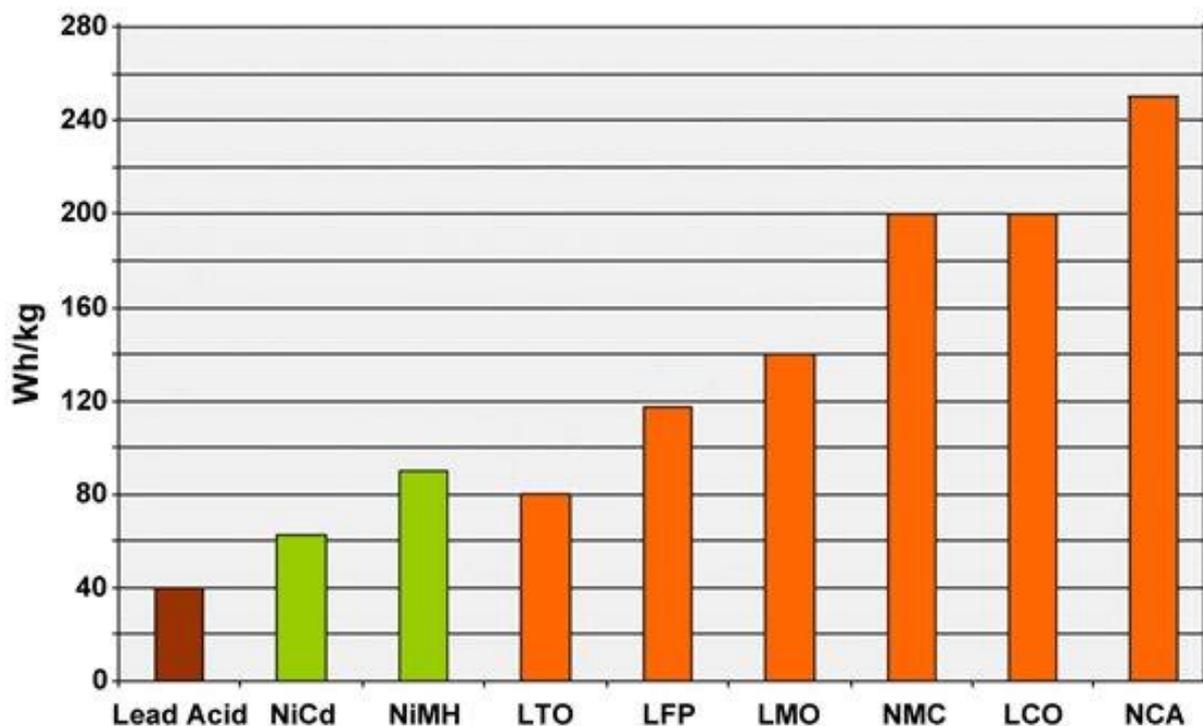


Рис. 2. Типичная удельная энергия свинцовых, никелевых и литиевых батарей.

Эксперименты с материалами для анода и катода позволяют производителям усиливать определенные характеристики батареи, но повышение одних параметров приводит к ослаблению других. Существуют разные модели аккумуляторов, оптимизированные под определенную специфику работы. Например, есть специальные ЛИА с большой емкостью для увеличения времени автономной работы, а есть и с повышенным значением удельной мощности, где емкость не играет первоочередную роль. Существуют и гибридные модели, где соблюден баланс между характеристиками.

Табл. 3. Преимущества и недостатки литий-ионных аккумуляторов

Преимущества	<ul style="list-style-type: none"> - Высокая удельная энергоемкость и высокие нагрузочные характеристики - Долгий срок службы; необслуживаемые - Высокая производительность, низкое внутреннее сопротивление, хорошая кулоновская эффективность
--------------	--

	<ul style="list-style-type: none"> - Простой алгоритм и достаточно короткое время зарядки - Низкий саморазряд (более чем в два раза меньше показателя NiCd и NiMH)
Недостатки	<ul style="list-style-type: none"> - Необходимость во встроенной системе защиты - Деградационные процессы при высоких значениях температуры и напряжения - Необходимость в дополнительном обогреве при низких температурах зарядки - Специальные регламентирующие правила при транспортировке в больших количествах

В настоящее время ученые пытаются найти замену ЛИА, появились литий-серные аккумуляторы, в которых катод жидкий с содержанием серы отделён от электролита специальной мембраной.

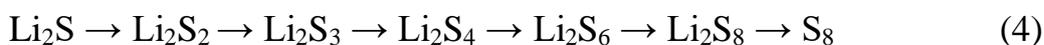
Аккумулятор сделан многослойным, между анодом и катодом расположены анодные и катодные мембраны и слой электролита. Конструкция такого аккумулятора схожа с ЛИА, однако, в отличие от него, литий - серный аккумулятор использует вместе с литиевым анодом серосодержащий катод, за счёт чего увеличивается его удельная зарядовая ёмкость. Другая особенность Li-S — возможность использовать жидкий катод, увеличивая, таким образом, плотность тока через него.

Реакция литий-серного аккумулятора совпадает с реакцией натрий-серного аккумулятора, только в данном случае роль натрия выполняет литий [20]:

Разряд:



Заряд:



Примечательна удельная энергоёмкость литий-серных аккумуляторов, составляющая уже у первых образцов до 300 Вт·ч/кг. К другим достоинствам литий-серного аккумулятора можно отнести отсутствие необходимости использовать компоненты защиты, низкая себестоимость, широкий диапазон рабочих температур и общую экологическую безопасность.

К недостаткам литий-серного аккумулятора следует отнести очень короткое время жизни (всего 50-60 циклов заряд-разряд). Однако, последние образцы имеют долговечность 1000 и более циклов

Помимо повышенных ёмкостных характеристик новая батарея дешевле в производстве и более экологична.

ГЛАВА 2. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

2.1 Моделирование аккумуляторной батареи

Гибридные транспортные средства хорошо зарекомендовали себя на рынке, а электромобили становятся все более популярными. Эта тенденция, вероятно, сохранится в обозримом будущем. Разработка систем накопления энергии лежит в основе процесса электрификации транспортных средств. Многие новые технологии для аккумуляторов, топливных элементов, ультраконденсаторов и т. д. были разработаны для применения в гибридных и электромобилях. Хорошим примером является ЛИА, одна из наиболее широко используемых технологий в современных электромобилях. ЛИА были разработаны для удовлетворения различных спецификаций, каждая из которых имеет различный химический состав. Основными задачами проектирования для автомобильных приложений являются плотность энергии батареи, безопасность и надежность [8].

Поскольку ЛИА были разработаны до зрелости, они начали приближаться к своим теоретическим пределам плотности энергии (200-250 Вт/кг [1]). Текущие электрохимические исследования ЛИА направлены на увеличение продолжительности цикла, безопасности и других эксплуатационных характеристик [15].

В то же время, исследователи исследуют другие типы электрохимических систем накопления энергии с более высокой плотностью энергии для использования в приложениях гибридных транспортных средств. Одной из таких электрохимических систем является литий-сера (Li-S) батарея. Батарея Li-S обладает потенциальными преимуществами перед ЛИА, такими как более высокая плотность энергии, повышенная безопасность, более широкий диапазон рабочих температур и более низкая стоимость (из-за наличия серы); Это делает его перспективной технологией для применения электромобиля.

Моделирование батареи имеет важное значение для безопасной зарядки/разрядки и оптимального использования батарей. Например, прогнозирование диапазона

электромобилей возможно только посредством применения передовых методов моделирования и оценки батареи для определения текущего состояния и прогнозирования остаточной выносливости. Кроме того, моделирование батарей имеет важное значение для безопасной зарядки и разрядки, оптимального использования батарей, быстрой зарядки и других применений.

Существуют различные подходы к моделированию батарей, включая математические модели, электрохимические модели и модели электрических эквивалентных цепей.

2.2 Математические модели

Математическая модель объекта – совокупность замкнутых систем уравнений, каждое из которых устанавливает с определенной степенью приближения количественные связи между отдельными элементами и параметрами объекта, способная заменить этот объект для изучения и получения информации.

Выделим основные особенности математических моделей.

1. Приближенность описания. Математическая модель описывает объект всегда приближенно. Приближенность математической модели объясняется принятыми при ее составлении допущениями и предположениями, цель которых – упростить модель, сделать ее удобной для использования, облегчить вычислительную работу. Неточности измерений при получении экспериментальных данных, использованных в модели, также являются причиной приближенности математической модели. Поэтому математические модели физических процессов являются приближенными даже в тех случаях, когда допущения и предположения, принятые при разработке, хорошо обоснованы.

2. Компромисс между простотой модели и полнотой описания. При разработке математической модели объекта или процесса стремятся учитывать только основные, наиболее существенные факторы, оказывающие наибольшее влияние на исследования. Несущественные явления и факторы, оказывающие незначительное влияние на работу исследуемого объекта или протекание исследуемого процесса с

точки зрения поставленной задачи, в математической модели во внимание не принимается.

3. Ограниченность применения. Математическая модель должна использоваться только для поставленной задачи, так как при ее разработке были приняты допущения, обоснованные именно для этой задачи. При этом могли быть отброшены второстепенные для рассматриваемой задачи факторы. Поэтому возможность применения имеющейся математической модели для других задач и условий надо доказывать.

2.3 Виды математического моделирования

Можно выделить два вида основных математического моделирования: аналитическое и имитационное.

При аналитическом моделировании процессы функционирования объекта записываются в виде некоторых функциональных соотношений (алгебраических, дифференциальных, интегральных) и получают явные зависимости для искомых характеристик, либо, применяя численные методы, получают числовые значения рассматриваемых переменных при конкретных начальных данных, по которым можно проанализировать зависимость одной переменной от другой. Исторически этот метод моделирования сложился первым.

Исследование процесса функционирования объекта можно эффективно произвести аналитическим методом, если известны явные зависимости (или их можно получить), связывающие искомые характеристики с начальными условиями, параметрами и переменными системы. Однако такие зависимости удастся получить только для сравнительно простых систем. Поэтому, при аналитическом моделировании часто идут на существенное упрощение первоначальной модели, например, принимают, что ряд параметров не изменяется в ходе процесса.

При имитационном математическом моделировании объект представляется как совокупность отдельных элементов, элементарных явлений и связей между элементами и явлениями, а процесс работы объекта имитируют (отслеживают), вычисляя с помощью определенного алгоритма значения всех параметров его

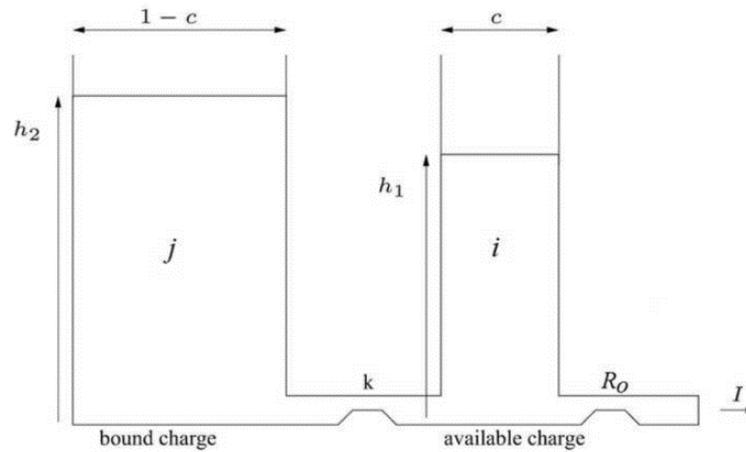
состояния в выбранные моменты времени. При этом элементарные явления имитируются с сохранением их логической структуры, последовательности в реальном процессе.

В простейших случаях это может быть непрерывное воспроизведение одного-двух параметров. Имитационное математическое моделирование как новая технология исследования сложных процессов начало бурно развиваться с внедрением в практику ЭВМ, обладающих большим быстродействием и соответствующей памятью. Данный способ теоретического исследования естественнонаучных проблем, основанный на анализе результатов расчетов на компьютере по разработанным математическим моделям, называют еще вычислительным экспериментом.

Основным преимуществом имитационного моделирования по сравнению с аналитическим моделированием является возможность решения более сложных задач. При этом для рассмотрения влияния одного параметра на другой необязательно иметь аналитическую связь между ними (выраженную некоторой формулой), а достаточно установить зависимости каждого из них с неким третьим параметром, например, временем или координатой. Поэтому в настоящее время имитационное моделирование является наиболее эффективным методом исследования объектов, особенно на этапе их проектирования, а также совершенствования уже созданного оборудования.

Когда имитационная модель строится для системы, входы и (или) функциональные соотношения между различными компонентами которой содержат элементы случайности, подчиняющиеся вероятностным законам, то она называется имитационной стохастической моделью.

Рис. 3. Схематическое представление кинетической модели батареи (KiBaM) [5]



В аналитической модели могут использоваться разные физические понятия, но общим для всех моделей является то, что для описания свойств батареи используется несколько уравнений. В качестве примера аналитической модели можно сослаться на кинетическую модель батареи (KiBaM) [5], которая разработана на основе понимания кинетики химического процесса батареи. В этой модели общий заряд батареи моделируется как жидкость, содержащаяся в двух резервуарах, как показано на рис. 3.

Первый резервуар - резервуар для «доступного заряда», он содержит долю полного заряда батареи равную c , и подключен непосредственно к нагрузке. Второй резервуар, емкостью $1 - c$, содержит «связанный заряд»; он обеспечивает зарядом резервуар доступного заряда. Параметр h_1 указывает состояние заряда батареи, а R_0 представляет ее внутреннее сопротивление. Предположим, что два резервуара соединены через клапан, имеющий коэффициент пропускания k . Тогда следующие дифференциальные уравнения описывают, как изменяется заряд в каждом резервуаре:

$$\begin{cases} \frac{di}{dt} = -I + k(h_2 - h_1) & \text{where } i = h_1 \cdot c \\ \frac{dj}{dt} = -k(h_2 - h_1) & \text{where } j = h_2 \cdot (1 - c) \end{cases} \quad (5)$$

Когда от батареи идет ток нагрузки (I), параметр h_1 быстро уменьшается, а затем возникающая разница между h_1 и h_2 вызывает поток заряда между резервуарами,

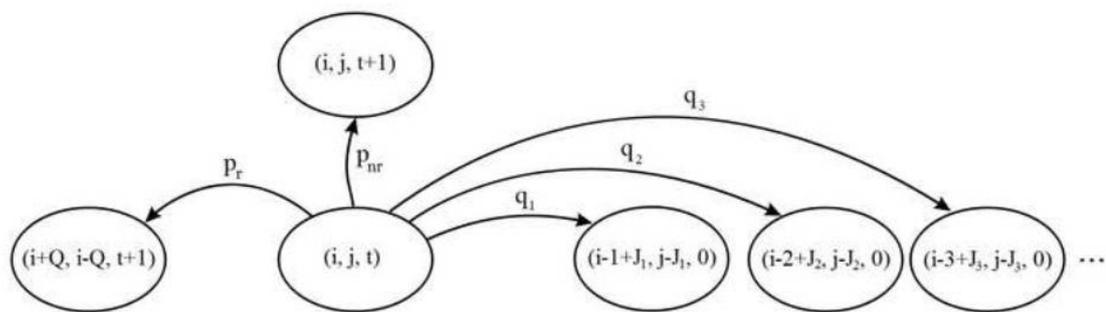
пока эти параметры вновь не выровняются. Более подробную информацию о подобных аналитических моделях батарей можно найти в [7].

Стохастические модели батарей, типа тех, что разработаны Кьяссерини и Рао [2], [3], по сравнению с высокоточными электрохимическими моделями являются быстрыми, оставаясь при этом все еще точными [14]. В этом типе моделей используется Марковская цепь с дискретным временем. Марковский процесс - это процесс без памяти, в котором можно предсказать будущее состояние, исходя из достигнутого состояния, не обращаясь к полной истории процесса. Этот метод может использоваться для моделирования случайных систем, в которых состояния изменяются на основе правил перехода, определяемых только текущим состоянием системы. В литературе описана стохастическая версия модели кинетической батареи, представленная в виде трехмерного марковского процесса [14]. Эта модель имеет три параметра состояния (i, j, t) . Параметры i и j определены так, как показано на рис. 3, а параметр t – имеет смысл времени, прошедшего с момента подачи некоторого тока из батареи до настоящего момента. Модель батареи изменяет текущее состояние на одно из возможных в результате «переходов», каждый из которых реализуется с определенной вероятностью. Рис. 4 иллюстрирует различные переходы между состояниями и их вероятности. Правила переходов можно представить как:

$$(i, j, t) \rightarrow \begin{cases} (i+Q, j-Q, t+1) & \text{with probability of } p_r(i, j, t) = q_0 \cdot p(t) \\ (i, j, t+1) & \text{with probability of } p_{nr}(i, j, t) = q_0 \cdot (1 - p(t)) \\ (i-I+J, j-J, 0) & \text{with probability of } q_1 \end{cases} \quad (6)$$

Более полное рассмотрение подхода стохастического моделирования и результатов моделирования для Стохастической модели кинетической батареи можно найти в первоисточнике [14].

Рис. 4. Диаграмма переходов между состояниями в кинетической стохастической модели батареи (КиВаМ) [14]



2.4 Моделирование процессов, происходящих в аккумуляторной батарее при зарядно-разрядных режимах

Для математического моделирования процессов заряда, разряда и переноса заряда в АБ необходимо использование модели аккумулятора, отражающая следующие процессы преобразования энергии в АКБ:

- процессы заряда и разряда;
- процессы переноса заряда между аккумуляторами в АБ;
- процессы управления зарядом, разрядом и переносом заряда.

При построении уравнений, связывающих параметры математической модели, потребуется использование эквивалентной электрической схемы замещения (см. рисунок 5) [18], которая представляет собой соединенные активные и реактивные элементы, каждый из которых имитирует физико-химический параметр исследуемого аккумулятора или конструктивный элемент электрохимического аккумулятора.

Рис.5. Эквивалентная электрическая схема модели электрохимической ячейки аккумулятора

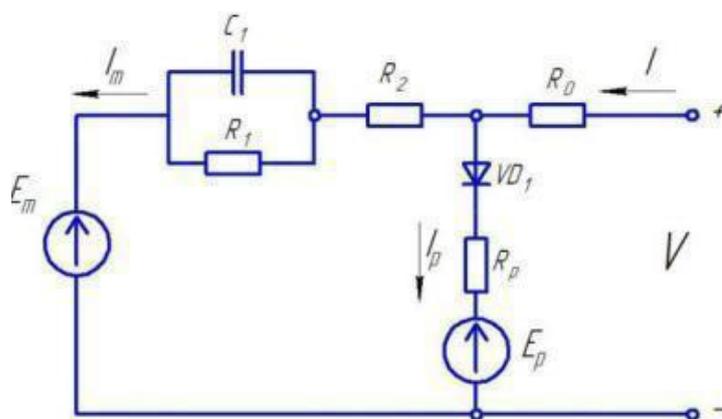


Схема представляет собой последовательное соединение источника ЭДС E_m и четырех активных сопротивлений R_1 , R_2 , R_p , R_0 . Для учета инерционности процесса разряда-заряда параллельно резистору R_1 включена электрическая емкость C_1 , необходимая для моделирования переходных процессов при включении и отключении нагрузки.

Основные характеристики единичного аккумулятора в составе батареи:

- Химический состав катодного материала NMC (Ni-Mn-Co);
- Номинальное напряжение ячейки 3,8В;
- нижний уровень напряжения 2,4В;
- верхний предел (в зависимости от процесса заряда или разряда) напряжения разомкнутой цепи аккумулятора 4,2В, при температуре 25 °С [10].

Существует система уравнений батареи для представленной на рис. 5 схемы замещения. Математическая модель в этом случае используется для имитации параметров АКБ, включая основную ветвь, паразитарную ветвь, емкость и температуру электролита.

$$\left\{ \begin{array}{l}
E_m = E_{m0} - K_E(273 + \theta)(1 - SOC), \\
R_1 = -R_{10} \ln(DOC), \\
C_1 = \frac{\tau_1}{R_1}, \\
R_2 = R_{20} \frac{e^{A_{21}(1-SOC)}}{1 + e^{(A_{22} \frac{I_m}{T})}}, \\
I_p = V_{pn} G_{p0} e^{\left(\frac{V_{pn}}{(\tau_p s + 1)} + A_p \left(1 - \frac{\theta}{\theta_f} \right) \right)}, \\
Q_e(t) = Q_{e,init} + \int_0^t -I_m(\tau) d\tau, \\
C(I, \theta) = \frac{K_c C_0 K_t}{1 + (K_c - 1) \left(\frac{I}{I_r} \right)^\delta}, \\
SOC = 1 - \frac{Q_e}{C(0, \theta)}, \\
DOC = 1 - \frac{Q_e}{C(I_{avg}, \theta)}, \\
I_{avg} = \frac{I_m}{(\tau_1 s + 1)}, \\
\theta(t) = \theta_{init} + \int_0^t \frac{\left(P_s - \frac{\theta - \theta_{a1}}{R_\theta} \right)}{c_\theta} d\tau, \\
P_s = \frac{V_{R_1}^2}{R_1} + I^2 R_0 + I^2 R_2, \\
R_0 = R_{00} [1 + A_0(1 - SOC)],
\end{array} \right. \quad (7)$$

Эквивалентная схема зависит от тока батареи и нелинейных элементов схемы. Приведенная выше система уравнений батареи описывает компоненты внутри блока ячейки батареи. Система не моделирует внутренние химические процессы литий-ионных АКБ напрямую - эквивалентная схема эмпирическим путем приближенно описывает процессы, происходящие внутри [10,18]

Эквивалентная схема замещения состоит из двух основных частей: из главной ветви (элементы $R_1 C_1$, R_0), которая приблизительно описывает динамику батареи в большинстве условий, и паразитной ветви R_p , которая описывает режим работы батареи в конце заряда. Далее приведено подробное описание каждой из ветвей схемы.

Главная ветвь. Уравнение (8) описывает внутреннюю электродвижущую силу (ЭДС) или напряжение холостого хода E_m одного аккумулятора батареи. Предполагается, что значение E_m будет постоянным в случае полного заряда батареи. Напряжение E_m зависит от температуры и состояния заряда батареи (SOC) и определяется следующим образом:

$$E_m = E_{m0} - K_E(273 + \theta)(1 - SOC), \quad (8)$$

где E_{m0} – напряжение холостого хода при полном заряде, В; K_E – температурный коэффициент, В/°С; θ – температура электролита, °С; SOC – состояние заряда батареи, о.е.

Уравнение (9) описывает изменение сопротивления главной ветви R_1 от глубины заряда. Сопротивление увеличивается экспоненциально, как батарея начнет исчерпывать себя во время разряда.

$$R_1 = -R_{10} \ln(DOC), \quad (9)$$

где R_{10} – постоянная, Ом; DOC – глубина заряда батареи, о.е.

Уравнение (10) описывает переходный процесс, если ток аккумулятора изменился.

Емкость главной ветви C_1

$$C_1 = \frac{\tau_1}{R_1}, \quad (10)$$

где τ_1 – постоянная времени главной ветви, с.

Сопротивление R_2 определяется по формуле

$$R_2 = R_{20} \frac{e^{[A_{21}(1-SOC)]}}{1 + e^{(A_{22} \frac{I_m}{I^*})}}, \quad (11)$$

где R_{20} – сопротивление в нормальных условиях, Ом; A_{21} , A_{22} – постоянные, о.е.; I_m – ток главной ветви, А; I^* – текущий номинальный ток батареи, А.

Сопротивление на клеммах одной ячейки АБ можно выразить как

$$R_0 = R_{00} [1 + A_0 (1 - SOC)], \quad (12)$$

где R_{00} – сопротивление R_0 при полностью заряженной батарее ($SOC=1$); A_0 – постоянная, определяемая параметрами аккумулятора.

При этом предполагается, что сопротивление оказывается постоянным при различных температурах и зависит от степени заряженности.

Паразитная ветвь в эквивалентной схеме замещения батареи состоит из трех компонентов – диода, сопротивления R_p паразитной ветви и источника постоянного

напряжения. Если напряжение на диоде превосходит прямое напряжение V_{pn} , то диод ведет себя как линейный резистор с низким сопротивлением R_p . Если напряжение на диоде меньше прямого напряжения, то диод ведет себя как линейный резистор с низкой проводимостью выключения G_p . Источник постоянного напряжения поддерживает постоянное напряжение V_{p0} на его выходных клеммах независимо от тока, протекающего через источник. Выходное напряжение определяется параметром постоянного напряжения аккумулятора, и может быть любым реальным значением.

Величина тока разряда в паразитной ветви I_p выражается зависимостью

$$I_p = V_{pn} G_{p0} e^{\frac{V_{pn}}{(\tau_p s + 1) + A_p (1 - \frac{\theta}{\theta_f})} \frac{1}{V_{p0}}}, \quad (13)$$

где V_{pn} – напряжение на паразитной ветви, В; G_{p0} – постоянная, определяемая параметрами аккумулятора, с; τ_1 – постоянная времени паразитной ветви, с; V_{p0} – постоянная, В; A_p – постоянная, о.е.; θ – температура электролита, °С; θ_f – температура замерзания электролита, °С.

Уравнение (13) описывает паразитные потери тока, которые возникают при заряде батареи [4,10,20]. Ток зависит от температуры электролита и напряжения паразитной ветви. Ток I_p принимает малые значения в большинстве условий, за исключением заряда при высоком SOC. Следует отметить, что постоянная G_{p0} как правило принимает значения больше 1 сек, величина G_{p0} очень мала, порядка 10-12 с.

С помощью уравнения (14) отслеживается количество заряда, извлеченного из батареи. Оно определяется интегрированием тока, протекающего в главной ветви в обоих направлениях, т.е. во время заряда и разряда батареи. Уровень заряда батареи Q_e :

$$Q_e(t) = Q_{e_init} + \int_0^t -I_m(\tau) dr \quad (14)$$

где Q_{e_init} – начальная величина заряда, А·с; I_m – ток в основной ветви, А; τ – переменная времени интегрирования, с; t – время моделирования, с.

Уравнение (15) описывает состояние емкости батареи C на основе значений разрядного тока и температуры электролита [4].

$$C(I, \theta) = \frac{K_c C_{0*} K_t}{1 + (K_c - 1) \left(\frac{I}{I^*}\right)^\delta}, \quad (15)$$

где K_c – постоянная; C_{0*} – емкость батареи без нагрузки при 0 °С, А·с; K_t – температурный коэффициент; θ – температура электролита в °С; I – ток разряда в амперах; I^* – текущий номинальный ток батареи, А; δ – постоянная, определяемая параметрами аккумулятора, о.е.

Тем не менее, зависимость емкости от тока определяется только в течение разряда. Во время заряда, ток разряда устанавливается равным нулю в уравнении (16) для расчета общей емкости.

Уравнениями (16) и (17) описываются степень заряженности SOC и глубина заряда DOC батареи. SOC определяет величину оставшегося заряда аккумулятора, а DOC – полезную долю оставшегося заряда, учитывая средний ток разряда.

Большими токами разряда обусловлено преждевременное снижение заряда батареи, тем самым параметр DOC всегда меньше или равен параметру SOC.

$$SOC = 1 - \frac{Q_e}{C(0, \theta)}, \quad (16)$$

$$DOC = 1 - \frac{Q_e}{C(I_{avg}, \theta)} \quad (17)$$

где Q_e – заряд батареи, А·с; C – емкость аккумулятора, А·с; θ – температура электролита, °С; I_{avg} – текущий средний ток разряда, А.

Текущий средний ток разряда I_{avg} определяется по формуле

$$I_{avg} = \frac{I_m}{(\tau_1 s + 1)}, \quad (18)$$

где I_{avg} – текущий средний ток разряда, А; I_m – ток основной ветви, А;

τ_1 – постоянная времени основной ветви, с.

Изменение температуры электролита в батарее θ происходит из-за резистивных потерь Ps с учетом температуры окружающей среды θ_a .

Тепловая модель состоит из дифференциального уравнения первого порядка, с параметрами для теплового сопротивления и емкости

$$\theta(t) = \theta_{init} + \int_0^t \frac{(P_S - \frac{(\theta - \theta_a)}{R_\theta})}{C_\theta} d\tau, \quad (19)$$

где θ_a – температура воздуха окружающей среды, °С; θ_{init} – Начальная температура батареи (принимается равной температуре воздуха окружающей среды), °С; C_θ – тепловая емкость, Дж /°С; τ – переменная времени интегрирования, с; R_θ – тепловое сопротивление, °С/Вт; t – время моделирования, с; P_S – потеря мощности на активных сопротивлениях R из R_0 и R_2 , Вт.

$$P_S = \frac{V_{R_1}^2}{R_1} + I^2 R_0 + I^2 R_2, \quad (20)$$

Потеря мощности P_S это мощность тепловых потерь.

На основе описанных математических уравнений далее будет сформирована математическая модель, которая позволяет учитывать процессы, происходящие в АБ с учетом профиля тока.

2.5 Использование имитационного моделирования процессов, происходящих в аккумуляторной батарее. при зарядно-разрядных режимах

Имитационная модель — логико-математическое описание объекта, которое может быть использовано для экспериментирования на компьютере в целях проектирования, анализа и оценки функционирования объекта.

Использование имитационного моделирования наиболее подходит при проектировании автономных систем электропитания, когда возникает необходимость иметь энергетические модели отдельных элементов таких систем с целью определения параметров этих элементов.

Пример использования имитационной модели литиевого аккумулятора показан с помощью энергетической модели литий-ионной батареи. Существующая в пакете MatLab модель АБ имеет существенные недостатки, т.к. не учитывает:

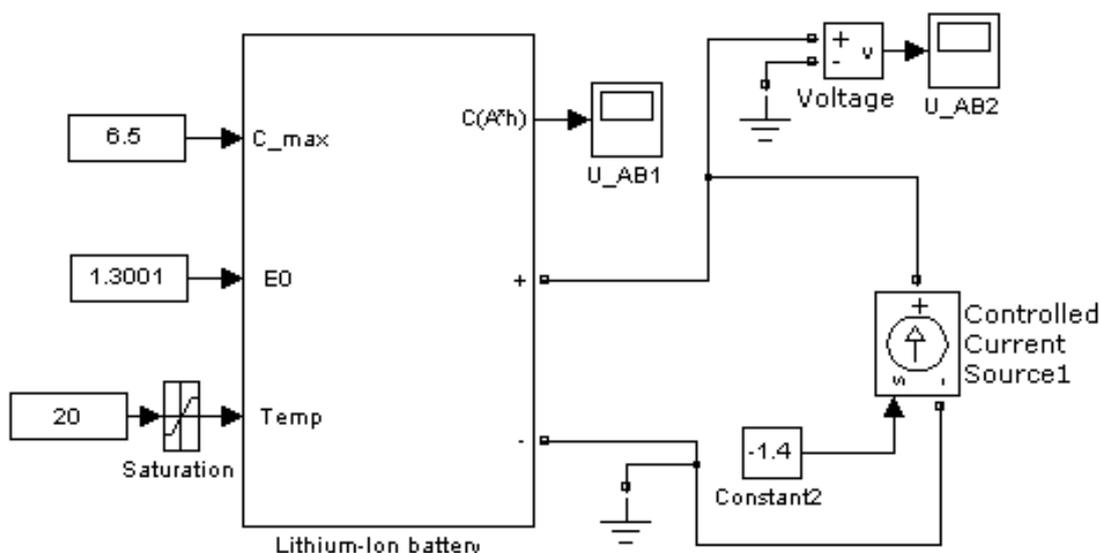
- влияние температуры на выходное напряжение;
- саморазряд АБ;
- деградационные изменения АБ, связанные с временем;

- тепловыделение АБ.

Соответственно, ставится задача доработать существующую модель и протестировать её с целью определения работоспособности модели.

На рис. 5 представлена модель литий-ионной аккумуляторной батареи, созданная в пакете Simulink. Пользователь может изменять такие параметры, как максимальная ёмкость АБ, номинальное рабочее напряжение и температура окружающей среды.

Рис. 5. модель аккумуляторной батареи



На рис. 6 представлена структура блока с внесенными изменениями.

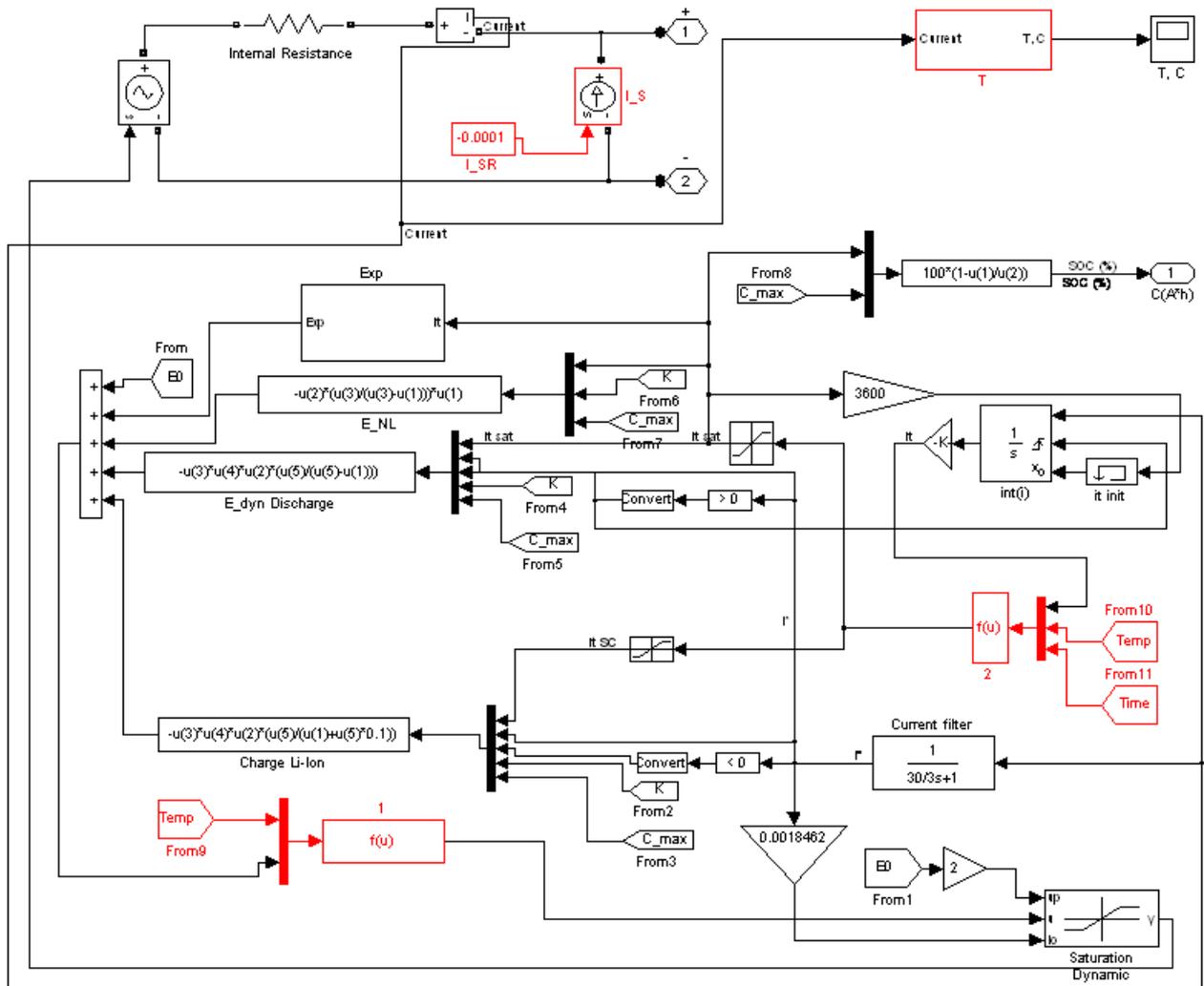
Блоки From9 и f(u)1 отвечают за зависимость выходного напряжения от внешней температуры;

блоки From10, From11 и f(u)2 отвечают за зависимость ёмкости АБ от внешней температуры и времени;

блоки I_SR и I_S учитывают саморазряд АБ,

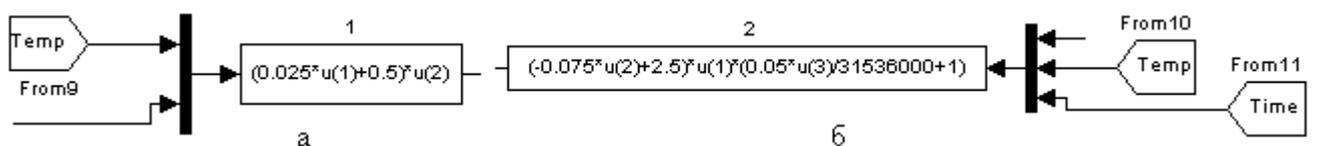
блок T рассчитывает температуру самой АБ.

Рис. 6. структура блока с внесенными изменениями



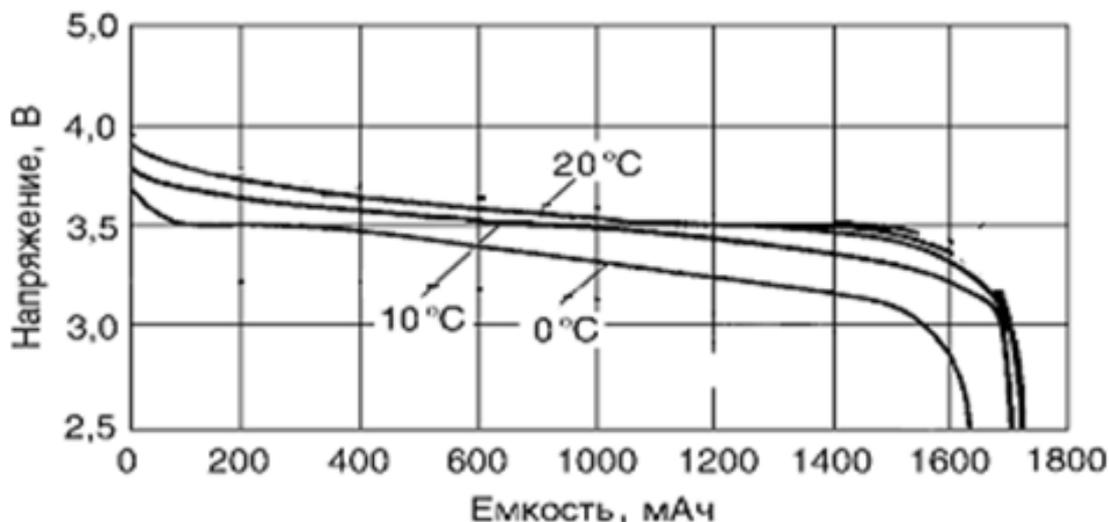
На рис. 7 представлены математические формулы, по которым определяются зависимости $U=f(T)$ и $C=f(T, time)$.

Рис. 7. формулы, задающие зависимости напряжения и ёмкости от температуры и времени: а - формула, задающая зависимость $U=f(T)$, б - формула, задающая зависимость $C=f(T, time)$



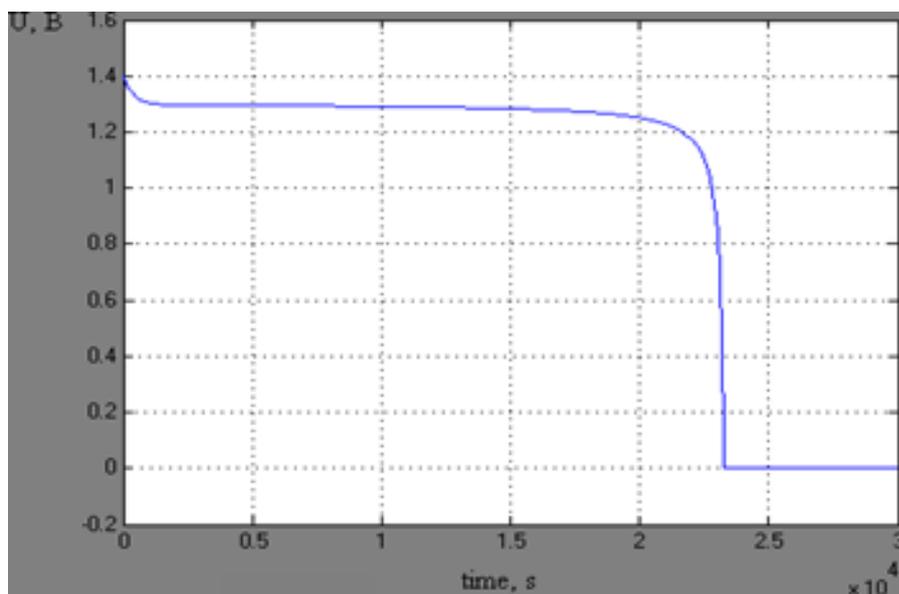
Формулы были получены аппроксимацией экспериментальных разрядных кривых, представленных на рис. 8.

Рис. 8. разрядные характеристики литий-ионной АБ, снятые при различной температуре



На рис. 9 представлена разрядная характеристика одной АБ, снятая при номинальной температуре 20° С и токе разряда 1 А.

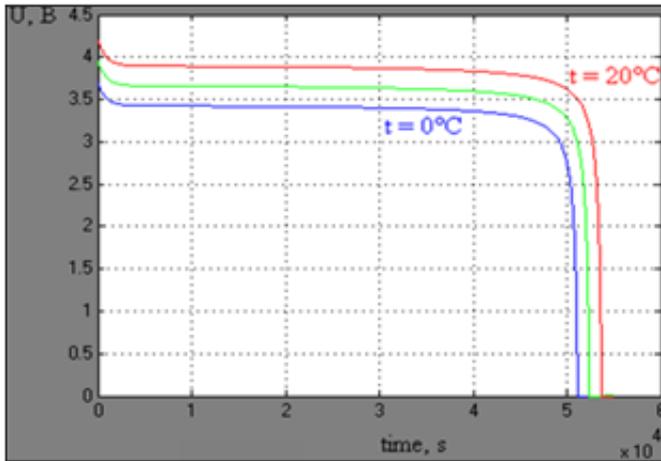
Рис. 9. разрядная характеристика литий-ионной АБ



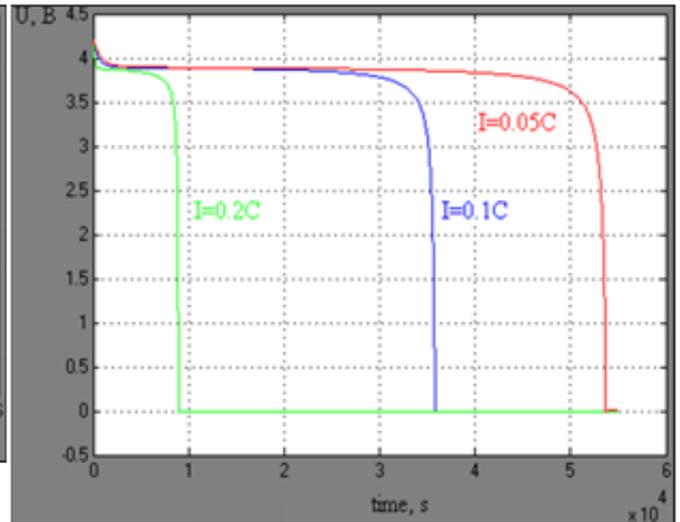
На рис. 10 приведены разрядные характеристики, снятые с девяти АБ при разных температурах (рис. 10, а) и токах (рис. 10, б).

Как видно из графиков, при снижении температуры, снижаются максимальное напряжение и ёмкость АБ; при увеличении тока разряда АБ батарея разряжается быстрее; максимальное напряжение не меняется

Рис. 10. разрядные характеристики 9 АБ, снятые при разных внешних параметрах: **а** – характеристики, снятые при разных температурах, **б** – характеристики, снятые при разных токах разряда



а



б

Заключение

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы были выполнены следующие задачи:

1. Рассмотрены различные типы аккумуляторов и их основные параметры.

Одним из самых современных типов аккумуляторов является литий-ионный, обладающий высокими параметрами, по сравнению с остальными типами, и имеющий длинный срок службы.

2. Рассмотрены процессы, происходящие в литиевых аккумуляторах.

Базовые процессы, происходящие в литиевых аккумуляторах, - это процессы зарядки и разрядки, работающие по принципу внедрения-извлечения лития (или ионов лития) из одного электрода в другой.

3. Рассмотрены математические модели, описывающие механизм литиевых аккумуляторов: аналитические и имитационные (стохастические).

Аналитические модели позволяют описать объект в виде функциональных отношений, благодаря которым можно проанализировать зависимость одной переменной от других. Эти модели применимы только для относительно простых систем.

Имитационные (стохастические) модели описывают объект как набор отдельных элементов, элементарных явлений и связей между ними, а процессы вычисляют через параметры объекта в выбранные моменты времени. По сравнению с аналитическими моделями, имитационные подходят для решения более сложных задач, во многом благодаря использованию ЭВМ.

Список литературы

1. C Barchasz, F Molton, C Duboc, J C Lepretre, S Patoux, F Alloin, 2012. Lithium/Sulfur Cell Discharge Mechanism: An Original Approach for Intermediate Species Identification. *Analytical Chemistry*, 84, 3973-3980.
2. C. Chiasserini and R. Rao, 2001. Energy efficient battery management. *IEEE Journal on Selected Areas in Communications*, 19(7), pp. 1235-1245.
3. C. Chiasserini, R. Rao. 2001. Improving battery performance by using traffic shaping techniques. *IEEE Journal on Selected Areas in Communications*, 19(7), pp. 1385-1394.
4. F.Hicham, L.Di, F. Bruno, "Power Control Design of a Battery Charger in a Hybrid Active PV Generator for Load-Following Applications". *Transaction on industrial Electronics*.—vol.58. – No.1.
5. J. Manwell, J. McGowan, 1993. Lead acid battery storage model for hybrid energy systems. *Solar Energy*, 50, pp. 399-405.
6. Jiang J., Eberman K.W., Krause L.J., Dahn J.R. // *J. Electrochem. Soc.*2005. – vol.152. – p.A566
7. M.R. Jongerden, B.R. Haverkort. *Battery Modeling*. Centre for Telematics and Information Technology, University of Twente, TR-CTI, 2008.
8. M.S. Whittngham, 2004. Lithium batteries and cathode materials. *Chemical reviews*, 104(10), pp. 4271-4302.
9. Na J.-H., Kim H.-S., Moon S.I. // *Electrochem. Acta.*2004. – vol. 50. – p.447.
10. Quree Bajracharya, *Dynamic modeling, monitoring and control of energy storage system*, Degree Project of Master's Program in Electrical Engineering, Karlstad University, 2013.
11. Shlyakhtin O.A., Yoon Y.S., Choi S.H., Oh Y.-J // *Electrochim.Acta.*2004. – vol.50.- p.503.
12. Shlyakhtin O.A., Yoon Y.S., Choi S.H., Oh Y.-J // *J. Power source* 2005. – vol.141.- p.122.

13. Subramanian V., Karki K., Ramababu B. // Solid State Ionics/ - 2004. – Vol 175. – p315.
14. V. Rao, G. Singhal, A. Kumar, and N. Navet, 2005. Battery model for embedded systems. International Conference on VLSI Design held jointly with International Conference on Embedded Systems Design, IEEE Computer Society, Washington, DC, USA.
15. V.S. Kolosnitsyn, E.V. Karaseva, 2008. Lithium–Sulfur Batteries: Problems and Solutions. Russian Journal of Electrochemistry, 44, pp. 506-509.
16. Wang X. et al. // J. Crystal Growth. 2004. – vol. 267. – p.184.
17. Wu Q., Li X., Yan M., Jiang ZH. // Electrochem. Com. 2003 – vol.5. – p878.
18. Борисевич А.В. Моделирование литий-ионных аккумуляторов для систем управления батареями: обзор текущего состояния // Современная техника и технологии. 2014. № 5 [Электронный ресурс]. URL: <http://technology.snauka.ru/2014/05/3542> (дата обращения: 31.07.2014).
19. Кедринский И. А., Яковлев В. Г. Li-ионные аккумуляторы. Красноярск : Платина, 2002. . — 268 с.
20. Литий-серный аккумулятор. Материал из Википедии — свободной энциклопедии
21. Б.К. Оспанбеков «Повышение энергетической эффективности и эксплуатационных показателей электромобилей» диссертация Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ) Москва – 2017
22. Скундин А.М., Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов / А.М. Скундин, О.Н. Ефимов, О.В. Ярмоленко // Успехи химии. – 2002 - №71 (4) С.378.
23. Ссылка <https://best-energy.com.ua/support/battery/bu-205>
24. Ходырев А.И. «Компьютерное моделирование работы оборудования с применением пакета MathCAD» Учебное пособие по дисциплине «Основы компьютерного моделирования» Москва 2017

25. Пост С.С. «ИМИТАЦИОННАЯ ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЛИТИЙ-ИОННОЙ АККУМУЛЯТОРНОЙ БАТАРЕИ» Статья УДК 621.31:629.78 – 2013