

*Глазков Виталий Владимирович, кандидат технических наук кафедры
«Специальное Машиностроение», Московский Государственный Технический
Университет им. Н.Э. Баумана, г. Москва*

*Барсегян Карен Робертович, бакалавр, Московский Государственный
Технический Университет им. Н.Э. Баумана, г. Москва*

ПОТРЕБНОСТЬ В ЗАЩИТЕ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ОТ ПЕРЕЗАРЯДА И ПЕРЕРАЗРЯДА

Аннотация: Из-за электрохимических свойств литий-ионные аккумуляторы очень нестабильны, опасны и требуют специальных мер по контролю заряда и температуры. Литий горит при тысячи градусов цельсия, его очень сложно потушить. Battery Management System (система контроля аккумуляторных батарей) позволяет избежать возгорания, перезаряда и переразряда сборки, состоящей из множества последовательно подключенных литий-ионных ячеек. Были разобраны состав и устройство литий-ионных элементов. Изучены основные свойства литий-ионных аккумуляторов, благодаря которым они опережают другие виды перезаряжаемых элементов. Были изучены возможные причины выхода ячеек из строя и построена структурная схема Battery Management System. Проведены эксперименты с литий-ионными ячейками и создана эквивалентная модель, позволяющая увеличить точность контроля ячеек и продлить жизнь батареи.

Ключевые слова: литий-ионная ячейка, система защиты, безопасность, аккумулятор, батарея, эквивалентная модель.

Annotation: Because of their electrochemical properties, lithium-ion batteries are very unstable, dangerous, and require special measures to control charge and temperature. Lithium burns at thousands of degrees Celsius and is very difficult to

extinguish. The Battery Management System avoids ignition, overcharging and overdischarging of an assembly consisting of many lithium-ion cells connected in series. The composition and design of lithium-ion cells have been disassembled. The basic properties of lithium-ion batteries that put them ahead of other types of rechargeable cells were studied. Possible causes of cell failure were studied and a structural diagram of the Battery Management System was constructed. Experiments were conducted with lithium-ion cells and an equivalent model was created, which allows to increase the accuracy of cell control and prolong the battery life

Keywords: lithium-ion cell, protection system, safety, accumulator, battery, equivalent model.

С течением времени все больше технических сфер становится зависимыми от электронных энергетических установок. Лучшим вариантом на данный момент являются литий-ионные аккумуляторы. Но из-за особенностей электрохимических процессов, происходящих в этих аккумуляторах, для корректной и безопасной работы всей энергетической установки (батареи) необходимо дополнительное устройство.

BMS (Battery Management System) — это электронная плата, которая устанавливается на аккумуляторную батарею с целью контроля процесса её заряда/разряда, мониторинга состояния аккумулятора и его элементов, контроля температуры и количества циклов заряда/разряда. Система управления и балансировки обеспечивает индивидуальный контроль напряжения и сопротивления каждого элемента аккумулятора, контролирует ток разряда, определяет потерю емкости от дисбаланса, гарантирует безопасное подключение/отключение нагрузки.

При параллельном соединении ячеек напряжение на каждой из них будет приблизительно равным: более заряженные элементы будут отдавать энергию менее заряженным. При последовательном же соединении равномерного распределения заряда между ячейками не происходит, в результате чего одни элементы остаются недозаряженными, а другие перезаряжаются. И даже если

общее напряжении по завершении зарядного процесса будет близко к идеальному, вследствие даже небольшого перезаряда некоторых ячеек в батарее будут происходить необратимые разрушительные процессы.

Для лучшего понимания необходимости BMS в системах аккумуляторных батарей следует изучить химию их работы.

Как аккумуляторы хранят и реализуют энергию?

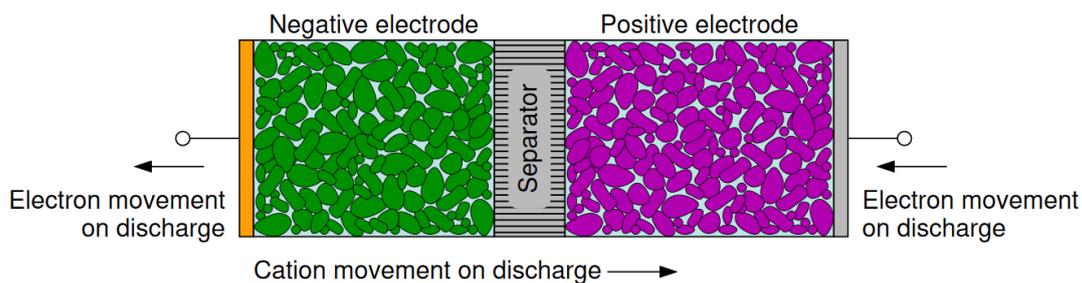


Рисунок 1 — Внутреннее устройство аккумулятора

Любой аккумулятор состоит из двух электродов, электролита и разделителя, позволяющего катионам (положительно заряженным ионам) в электролите проходить от одного электрода к другому, и не позволяющего при этом замкнуться электродам. Электрохимическая потенциальная энергия на отрицательном электроде способствует химическим процессам, которые высвобождают электроны во внешнюю цепь и катионы в электролит. Электрохимический потенциал на положительном электроде способствует химическому процессу, который принимает как электроны из внешней цепи, так и катионы из электролита.

В первичных элементах эта электрохимическая реакция необратима. Во время разряда химические соединения постоянно меняются, и электрическая энергия высвобождается до тех пор, пока исходные соединения не будут полностью исчерпаны. Первичные элементы могут использоваться только один раз. Во вторичных (перезаряжаемых) элементах эта электрохимическая реакция обратима. Приложение электрического потенциала между электродами приводит к вводу энергии в ячейку. Такие элементы можно многократно

разряжать и перезаряжать. Их жизнь ограничена процессами разложения, а не первичной химической реакцией [1].

Преимущества и недостатки литий-ионных аккумуляторов.

Существует огромное множество различных видов аккумуляторов. Все они работают по одному принципу, но из-за различия в химических элементах, используемых в них, некоторые свойства могут очень сильно различаться. Рассмотрим преимущества и недостатки литий-ионных аккумуляторов, связанные с этими свойствами.

Преимущества:

- Имеют более высокую плотность энергии, чем большинство вторичных элементов;
- Работают при более высоких напряжениях, чем другие перезаряжаемые элементы, обычно около 3,7 В для литий-ионных элементов по сравнению с 1,2 В для NiMH или NiCd. (Часто можно использовать один элемент, а не несколько элементов NiMH или NiCd);
- Низкая скорость саморазряда, нежели у других типов перезаряжаемых элементов. NiMH и NiCd элементы могут терять от 1 до 5% своего заряда в день, даже если они не установлены в устройстве. Литий-ионные элементы сохраняют большую часть своего заряда даже после месяцев хранения;
- Длительный срок службы.

Недостатки:

- Литий-ионные батареи (в настоящее время) более дорогие, чем NiMH или NiCd батареи такой же емкости, сложны в производстве и (в настоящее время) производятся в меньшем количестве, чем никель-металлогидридные или никель-кадмиевые батареи, поскольку высокая плотность энергии достигается за счет использования более реактивных химикатов;
- Они менее стабильны и требуют специальных мер безопасности;

- Необходима специальная схема для защиты аккумулятора от повреждений из-за чрезмерного / недостаточного заряда;
- Ячейки разных производителей с аналогичным химическим составом элементов и аналогичной конструкцией могут иметь разное качество из-за сильного влияния используемых материалов, конструкции и примесей в электролите.

Все эти преимущества и недостатки связаны с принципом взаимодействия ионов с электродами. В свинцовых аккумуляторах при разрядке и зарядке происходят химические реакции (окислительно-восстановительные), со временем уничтожающие электроды, так как их структура постоянно меняется. В никелиевых аккумуляторах на положительном электроде так же происходят химические реакции, а на отрицательном происходит интеркаляция (обратимое включение молекулы или группы между другими молекулами или группами) [2].

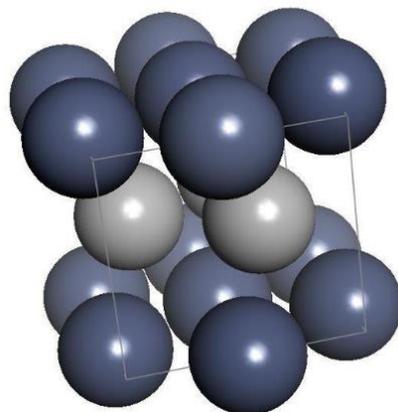


Рисунок 2 – Строение отрицательного электрода никелиевых ячеек

Отрицательный электрод никелиевых аккумуляторов состоит из редкоземельного водородопоглощающего металлического сплава. Это любая из форм « AB_2 », где «А» может означать лантан, церий, неодим, празеодим, а «В» - беникель, кобальт, марганец, алюминий или же формы « AB_5 », где «А» может быть титаном или ванадием, а «В» может быть цирконием или никелем,

легированным хромом, кобальтом, железом или марганцем. На рисунке 2 видно, как ионы водорода(серые) поглощаются молекулами металлического сплава(синие) без изменения его химического состава или структуры.

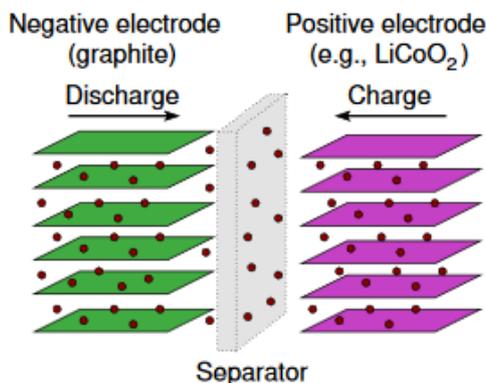
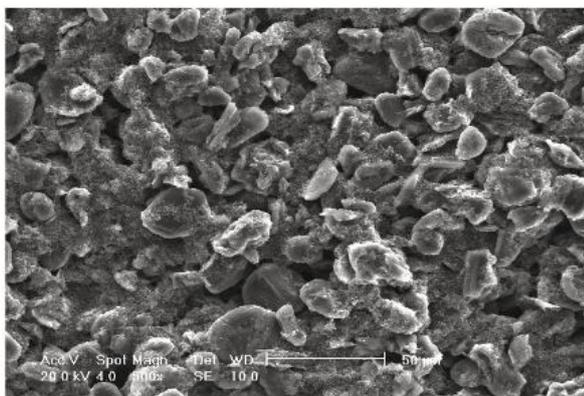
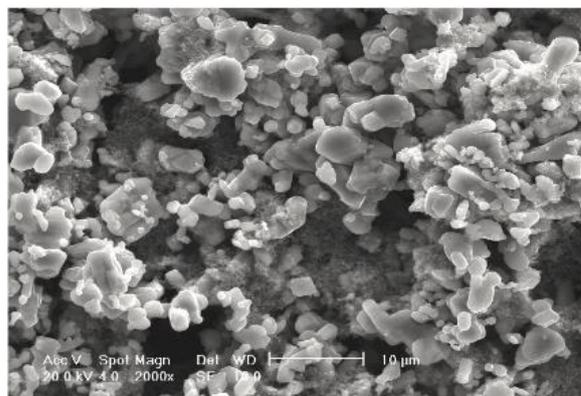


Рисунок 3 – схематичное изображение губчатых электродов литий-ионных ячеек

В литий-ионных элементах происходит то же самое, но на обоих электродах. Li^+ попадает из электролита в электрод и становится Li , забирая электрон, и наоборот: Li покидает электрод, попадая в электролит, и становится Li^+ , отдавая электрон (рисунок 3). Все это происходит без химических реакций и, как следствие, деградации электродов. Так же важно понимать, что электроды представляют собой не однородные блоки, а миллионы мелких частиц (рисунок 4) [3].



a



б

Рисунок 4 – структура электрода литий-ионной ячейки

a — мезофазные углеродистые сферы (графит)

б — оксид лития-марганца

Из-за свойства интеркаляции и высокого потенциала перехода Li в Li^+ такие ячейки могут быстро терять емкость и вызывать бурные реакции горения при 1000°C при перезаряде или переразряде. Если один из электродов останется без электронов (при слишком высоком уровне заряда отрицательный, при слишком низком уровне заряда положительный) слои его структуры, между которыми находился литий, начинают схлопываться, что вызывает потерю емкости. Высокая же концентрация электронов в одном из электродов может вызвать возгорание.

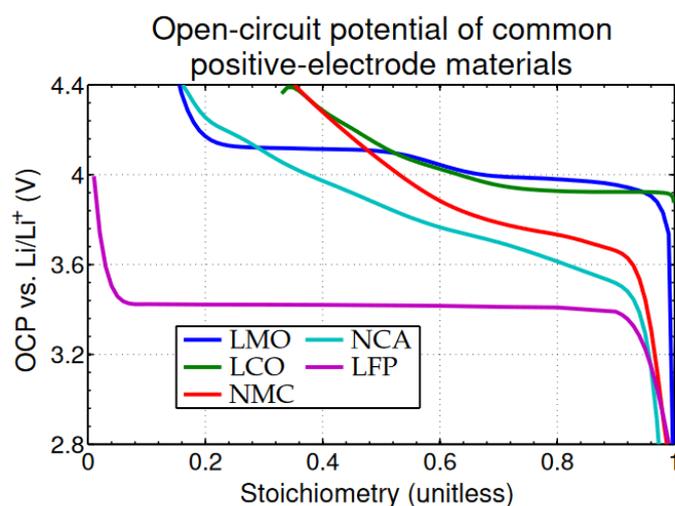


Рисунок 5 – зависимости стехиометрии от потенциала ячейки для разных батарей

На рисунке 5 представлены зависимости процентного содержания Li в положительных электродах различных типов (литий-магний-оксид, никель-кадмий-алюминий и т.д.). На графике видно, что литий-железо-фосфатный электрод самый стабильный и имеет наименьший потенциал перехода Li в Li^+ . Поэтому такие ячейки считаются самыми безопасными, но имеют довольно низкую энергоемкость относительно других типов.

Тем не менее, батарея, состоящая из любых литий-ионных ячеек, должна быть защищена от перезаряда и переразряда.

Потребность в системе защиты аккумуляторов.

Довольно часто системе требуется напряжение большее, чем 3.7В (напряжение одной литий-ионной ячейки) или же большая емкость (больше, чем у ячейки стандартных размеров). В таком случае делают сборки из нескольких последовательно и параллельно соединенных аккумуляторов.

Как говорилось ранее, при последовательном соединении не происходит равномерного распределения заряда между ячейками. Система управления и балансировки ячеек BMS следит за тем, чтобы все ячейки в конце зарядки получали равное напряжение. При подходе зарядного процесса к концу BMS делает балансировку шунтированием зарядившихся ячеек или же переносит энергию элементов с большим напряжением к элементам с меньшим напряжением [5].

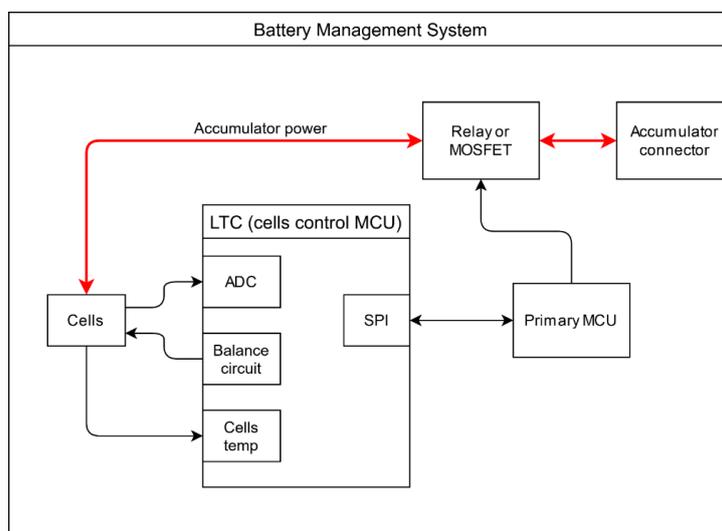


Рисунок 6 – структурная схема BMS

На рисунке 6 показана структурная схема BMS. Микроконтроллер LTC контролирует заряд ячеек и управляет цепью балансировки, а также измеряет температуру каждой ячейки. Главный контроллер (в нашем случае STM32) управляет LTC и получает с него данные о температуре и заряде ячеек. На основании этих данных закрывает или открывает силовое реле или транзистор, отключая и подключая батарею к системе. В настоящее время для контроля аккумуляторных батарей BMS используют лишь измеренное с помощью АЦП напряжение на каждой из ячеек. Но оказывается, что этого недостаточно для

точного определения уровня заряда батареи и, как следствие, использования всей доступной энергии. Чтобы избавиться от этой проблемы, необходимо составить ряд уравнений, позволяющий точно моделировать поведение батареи в BMS

Создание эквивалентной модели.

Попробуем на основании известных свойств и устройства литий-ионных ячеек, а также проведенных экспериментов создать математическую модель ячейки, которая позволит системе BMS управлять батареей в максимально возможном диапазоне заряда(разряда) и температуры. В первую очередь необходимо включить в модель идеальный источник напряжения. В дальнейшем напряжение на этом источнике я буду обозначать как OCV (open circuit voltage) – напряжение открытой цепи.

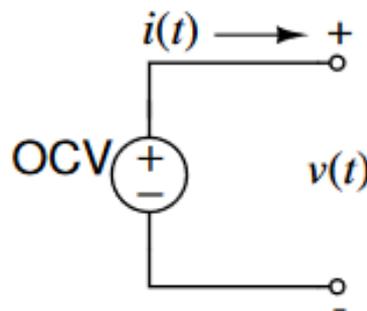


Рисунок 7 – простейшая эквивалентная модель

Начнем усложнять нашу модель. Во-первых, напряжение на ячейке будет зависеть от степени ее заряда, что иначе называется SOC (state of charge). SOC = 100%, когда батарея полностью заряжена и SOC = 0%, когда она полностью разряжена. Ранее мы говорили, что литий-ионную батарею можно перезарядить и переразрядить. В данном случае это будет означать выход за границы диапазона 0% - 100%.

При протекании тока через аккумулятор он либо разряжается, либо заряжается, при этом изменение SOC зависит от силы тока и полной емкости ячейки. Зависимость SOC от силы тока описывается следующим уравнением:

$$\dot{z}(t) = \frac{-i(t)}{Q} \eta(t),$$

$$z(t) = z(t_0) - \frac{\eta(t)}{Q} \int_{t_0}^t i(\tau) d\tau, \quad (1)$$

где z – SOC; Q – емкость батареи; i – ток, протекающий через батарею; η – кулоновская эффективность.

После полного цикла разрядки и зарядки батареи оказывается, что для полной зарядки необходимо большее количество тока, нежели для разрядки. Это явление учитывает переменная $\eta(t)$, которая называется кулоновской эффективностью. Примем ее равной одному при разрядке и меньше единицы при зарядке.

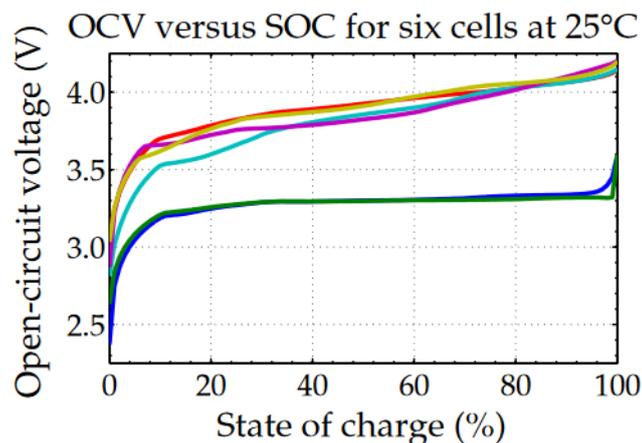


Рисунок 8 – зависимость SOC от OCV

В дискретном виде:

$$z[k+1] = z[k] - \frac{\Delta t \cdot \eta(t) \cdot i[k]}{Q}. \quad (2)$$

На рисунке 8 изображены графики зависимостей уровня заряда от напряжения открытой цепи для разных литий-ионных ячеек, полученные в лаборатории.

Модель «Рэндлса».

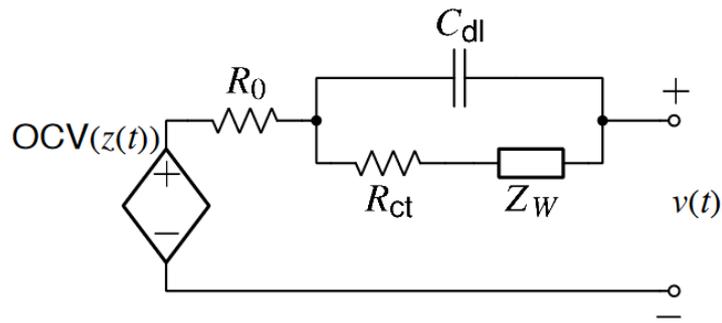


Рисунок 9 – модель «Рэндлса»

Для дальнейшего улучшения эквивалентной модели используем модель «Рендлса» (рисунок 9). Она базируется на электрохимических процессах, происходящих внутри ячейки:

- R_0 моделирует сопротивление электролита
- R_{ct} моделирует падение напряжения перехода электрод-электролит
- C_{dl} моделирует накопления электронов в электролите на поверхности электрода
- Z_w – импеданс Варбурга, моделирует диффузионные процессы

Зависимость амплитуды импеданса Варбурга от частоты описывается следующим уравнением:

$$Z_w = A_w / \sqrt{j\omega}, \quad (3)$$

где A_w – амплитуда, ω - частота.

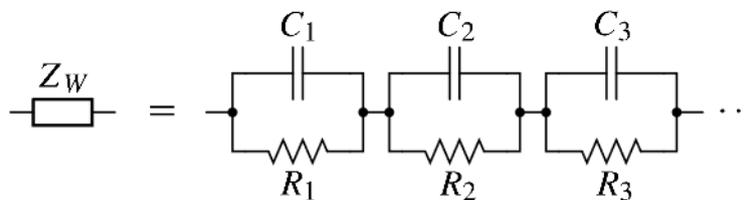


Рисунок 10 – эквивалентная схема импеданса Варбурга

Промоделировать импеданс Варбурга можно бесконечным количеством последовательно соединённых RC цепочек. Но вычислить значения амплитуды дискретным методом в таком случае невозможно. Поэтому количество цепочек

можно ограничить до двух – трех (рисунок 10). От их количества зависит точность моделирования и, соответственно, скорость вычисления.

Итоговая эквивалентная модель.

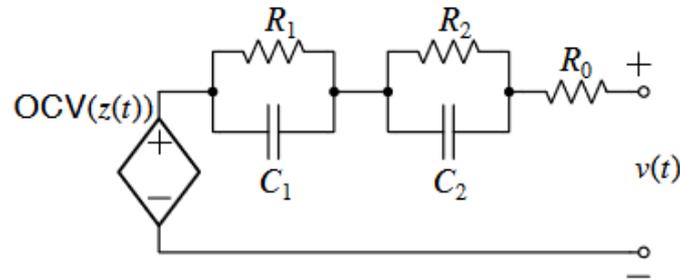


Рисунок 11 – итоговая эквивалентная модель

Наша эквивалентная модель имеет вид, представленный на рисунке 11.

Уравнение, позволяющее промоделировать одну RC-цепочку представлено ниже:

$$v(t) = OCV(z(t)) - R_1 i_{R_1}(t) - R_0 i(t), \quad (4)$$

где

$$i_{R_1}(t) + R_1 C_1 \frac{di_{R_1}(t)}{dt} = i(t), \quad (5)$$

$$\frac{di_{R_1}(t)}{dt} = -\frac{1}{R_1 C_1} i_{R_1}(t) + \frac{1}{R_1 C_1} i(t). \quad (6)$$

В дискретном виде:

$$v[k] = OCV(z[k]) - R_1 i_{R_1}[k] - R_0 i[k], \quad (7)$$

где

$$i_{R_1}[k] = \exp\left(-\frac{\Delta t}{R_1 C_1}\right) i_{R_1}[k-1] + \left(1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{R_1 C_1}\right)\right) i[k]. \quad (8)$$

Если RC-цепочек больше одной, то можно составить матрицу:

$$\begin{bmatrix} i_{R_1}[k+1] \\ i_{R_2}[k+1] \\ \vdots \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} \exp\left(\frac{-\Delta t}{R_1 C_1}\right) & 0 & \cdots \\ 0 & \exp\left(\frac{-\Delta t}{R_2 C_2}\right) & \\ \vdots & & \ddots \end{bmatrix}}_{A_{RC}} \begin{bmatrix} i_{R_1}[k] \\ i_{R_2}[k] \\ \vdots \end{bmatrix} + \underbrace{\begin{bmatrix} \left(1 - \exp\left(\frac{-\Delta t}{R_1 C_1}\right)\right) \\ \left(1 - \exp\left(\frac{-\Delta t}{R_2 C_2}\right)\right) \\ \vdots \end{bmatrix}}_{B_{RC}} i[k] \quad (9)$$

В общем виде:

$$i_R[k+1] = A_{RC} i_R[k] + B_{RC} i[k] \quad (10)$$

Общее уравнение напряжения на клеммах ячейки принимает вид:

$$v[k] = OCV(z[k]) - \sum R_j i_{R_j}[k] - R_0 i[k] \quad (11)$$

Полученные дискретные уравнения легко применять в BMS. В дальнейшем необходимо лишь подставлять значения, полученные с датчиков тока и АЦП, в измененные формы этих уравнений.

Заключение

Изученные свойства литий-ионных аккумуляторов и созданная эквивалентная модель позволят сделать надежную и точную систему контроля аккумуляторной батареи. В настоящее время аккумуляторные сборки очень распространены, но их надежность не всегда достаточна для использования в ответственных системах с жесткими режимами работы. Помимо этого, простые BMS зачастую опираются на поверхностные свойства литий-ионных ячеек, из-за чего не получается использовать всю запасенную в батарее энергию. Улучшенные BMS позволят внедрить силовые установки электрического типа повсеместно.

Библиографический список:

1. Курс университета Колорадо. Система контроля аккумуляторной батареи. // Coursera. 2019.
2. Дэвид А. Система контроля аккумуляторной батареи для больших литий-ионных аккумуляторных сборок // 2010. №. 1. С. 50-55.
3. Грегори Л. Плетт. Системы контроля аккумуляторной батареи // 2015. №. 1. С. 61-63.

4. Филипп Вайкер. Системный подход к управлению литий-ионными аккумуляторами // 2014. №. 1. С. 32-35.

5. Бруно Скросати, Юрген Гарче, Вернер Тильметц. Достижения в области аккумуляторных технологий для электромобилей // 2015. №. 1. С. 116-118.