

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE CHARACTERISTICS OF LITHIUM CELLS APPLICABLE TO ELECTRIC VEHICLES³

Angel Garev Dandikov – PhD Student

Department Engines and Vehicles,
University of Ruse “Angel Kanchev”
Tel.: +359 82 888 527
E-mail: adandikov@uni-ruse.bg

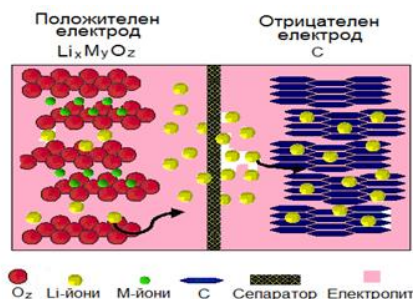
Abstract: This study analyzes and presents the impact of ambient temperature on the characteristics of lithium cells used in electric vehicles. Lithium cells with different chemical compositions from three leading manufacturers were investigated. The observed parameters include capacity, power, energy density, efficiency, and others. The experiment was conducted at four different temperatures, selected in accordance with standard operating conditions: -20°C, 0°C, 25°C, and 40°C. The obtained results were compared, visualized in graphical and tabular form, and analytically calculated. Conclusions regarding the temperature impact on the electrochemical characteristics of the tested batteries are presented.

Keywords: Lithium-ion battery, Electric vehicles, Lithium iron phosphate batteries.

ВЪВЕДЕНИЕ

Литиево-йонните батерии са химични източници на ток, които от 1991 г. придобиват все по-голяма популярност заедно с преносимите електронни устройства които захранват с енергия [3]. По своето същество батериите се явяват устройства за съхранение на енергия, която може да се използва еднократно (първични), или многократно (вторични) т.е. след като се зареди [6]. Наред с другите комерсиално използвани вторични батерии, като никел-метал хидридни, оловно-кисели, натриево-йонни [7], литиево-йонните батерии са предпочитан избор, не само сред преносимите електронни устройства, а и при електромобилността. Това се дължи на предимствата им, а именно: висока енергийна плътност, дълъг живот, нисък саморазряд, широк температурен диапазон на работа, висока ефективност, минимални изисквания за поддръжка, мащабируемост и не на последно място по значение – относително безопасни са за околната среда [11].

Типичната ЛЙБ се състои от катод, анод, сепаратор и електролит. За катоден материал се използват съединения на литий с оксиди на преходни метали [12], който се нанася върху алуминиево фолио, което служи като токовод. Като анод се използват базирани на въглерод материали напр. графит, който се нанася върху медно фолио [10]. Сепараторите обикновено са полимерни материали [4], които изолират електрически анода от катода, но позволяват прехода на йони.



Фиг. 1. Принципно схемата на литиево-йонна батерия (ЛЙБ) [1]

Сепаратора е напоен с електролит, който представлява смес на органичен апротонен разтворител и литиева сол [13]. Схематично устройството на една литиево-йонна батерия е

³ Докладът е представен на 25 октомври 2024 с оригинално заглавие на български език: ВЛИЯНИЕ НА ТЕМПЕРАТУРАТА ВЪРХУ ХАРАКТЕРИСТИКИТЕ НА ЛИТИЕВИ КЛЕТКИ ПРИЛОЖИМИ ПРИ ЕЛЕКТРОМОБИЛИТЕ

показана на фигура 1. Температурният диапазон на работа на ЛИБ се обуславя от използваният разтворител в електролитната смес, като показателите които се влияят най-силно при промяна на температурата са: температура на кристализация, вискозитет, йонна проводимост и т.н. [5]. Масово използваните ЛИБ са предназначени за работа в температурният диапазон от -30 до 70°C, разбира се при някои специални приложения (военни, аерокосмически и т.н.) се разработват батерии със специфичен електролит със съответният работен температурен диапазон [8]. Поради тази причина всички производители на ЛИБ предоставят информация за температурният диапазон за ползване на батерията, в който гарантират работните им характеристики. За изследванията се използвани литиеви акумулаторни батерии от три водещи производители, като са приложени тестови протоколи за оценка на литиево-йонните батерии [16,17,18]. Експерименталните данни са анализирани, за да се определи как работната температура им влияе.

В настоящата работа е изследвано влиянието на температурата върху капацитивните характеристики на литиеви акумулаторни клетки, при следните температури: -20°C, 0°C, 25°C и 40°C, като за всяко температурно условие са извършени измервания на капацитет, мощност, ефективност и енергийната плътност, вътрешно съпротивление на батерията, отчетени са и съответните времена за заряд и разряд. Изследването подчертава важноста на правилния избор на работни условия за удължаване на експлоатационния живот на литиево-йонните батерии и оптимизиране на тяхната производителност, което има пряко приложение в различни индустриални сектори, като електромобилността и съхранението на енергия. Този анализ предоставя ценни данни за изучаването на оптималните условия за експлоатация на литиеви клетки и може да бъде от полза за разработването на по-ефективни енергийни системи и устройства. В крайна сметка, изучаването на тези взаимодействия е от съществено значение за непрекъснатото подобряване на съвременните електрически автомобили и различни електронни устройства.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Експериментална постановка

Изследването включва провеждането на серия от три последователни репродуцируеми експеримента, при които се измерват работните параметри на клетките при различни условия. Изследвани са акумулаторни единични батерии с различен химичен състав на катода от различни производители. Експерименталният подход включва разреждане и зареждане на литиевите батерии при различни температури на околната среда и стандартни скорости на заряд и разряд по препоръка на производителя [16,17,18], както и оценка на ефективността им. От проведените тестове сме обобщили данни за капацитета на батерията, токовата ефективност, мощност и вътрешно съпротивление, които отразяват производителността и надеждността на литиевата батерия.

Разряд/зарядните тестове са извършени на многоканална циклираща система (Neware BTS4000) като акумулаторните батерии са разположени в климатична тестова камера (Neware MGDW225). Получените стойности се отчитат и записват през интервал от 60 сек. Допълнително температурата на батериите е измервана с инфрачервен термометър (PTIA1).

Тест при положителни температури

Първо батериите се разреждат до 2V с постоянен ток (ЛИБ1 – 0.3A, ЛИБ2 – 0.6A, ЛИБ3 – 2A), след което се зареждат до 4.2V (ЛИБ3 до 3.6V) с постоянен ток препоръчан от производителя (ЛИБ1 – 0.75A, ЛИБ2 – 3A, ЛИБ3 – 3A), след което напрежението се поддържа (CV), а тока намалява до гранична стойност 0.1A. По тази методика се достига до пълен капацитет 100% SoC (State of Charge) при избраната температура на околната среда, която варира от 0° C до 40° C. По време на теста се измерват стойностите на капацитета, температура на батерията, вътрешното съпротивление и т.н. Между всеки цикъл на разряд/заряд клетките се остават за 15 мин. да се адаптират температурно, през което време се записва напрежение на отворена верига (OCP).

Тест при отрицателни температури

Процедурата е подобна на тази при положителни температури, като единствено заряда се провежда при 0°C. Това се препоръчва от производителя на ЛИБ1 и ЛИБ2. При ЛИБ3 и заряда, и разряда са при отрицателна температура (-20°C). Времето за температурна адаптация между разряд/зарядните цикли е 30 мин. Разряда се извършва при постоянен ток (ЛИБ1 – 3А, ЛИБ2 – 3А, ЛИБ3 – 2А) препоръчан от производителя, а заряда при режим постоянен ток-постоянно напрежение (CC-CV) (ЛИБ1 – 1.5А, ЛИБ2 – 0.3А, ЛИБ3 – 3А), до гранична стойност 0.1А.

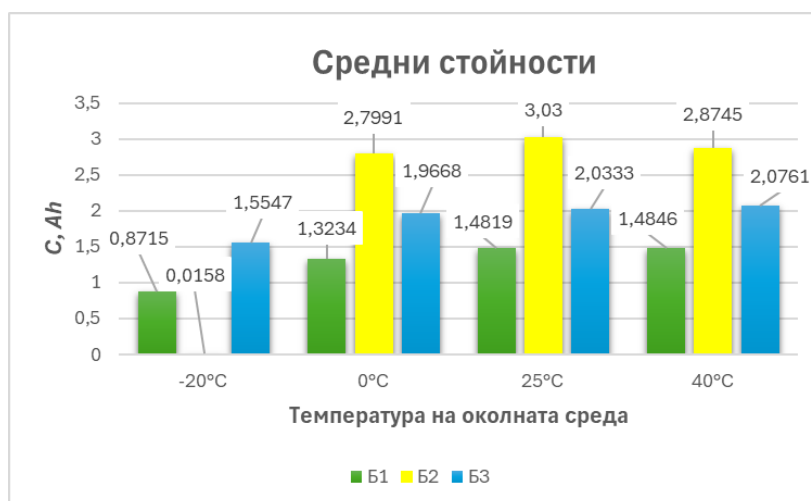
Батерия 1 (ЛИБ 1) е от производителя LG Chem, клетката е цилиндрична литиево-йонна батерия с индивидуален идентификационен код на модела: *ICR18650HB2 LGDANB21865*, номинален капацитет 1500 mAh (C_{nom}) и минимален 1400 mAh (C_{min}).

Батерия 2 (ЛИБ 2) е с производител Murata Sony Ltd., цилиндрична литиево-йонна батерия: US18650VTC6 и идентификационен код на клетката G0881384DC10L MURATA INR19/66 с номинален капацитет 3000 mAh.

Батерия 3 (ЛИБ 3) е литиево-железофосфатна акумулаторна батерия, производител A123 systems LLC. Високомощна цилиндрична акумулаторна батерия с $LiFePO_4$ катод, код: 7006H-90909055-EJ03449, номинален капацитет 2500 mAh (C_{nom}), минимален капацитет 2400 mAh (C_{min}).

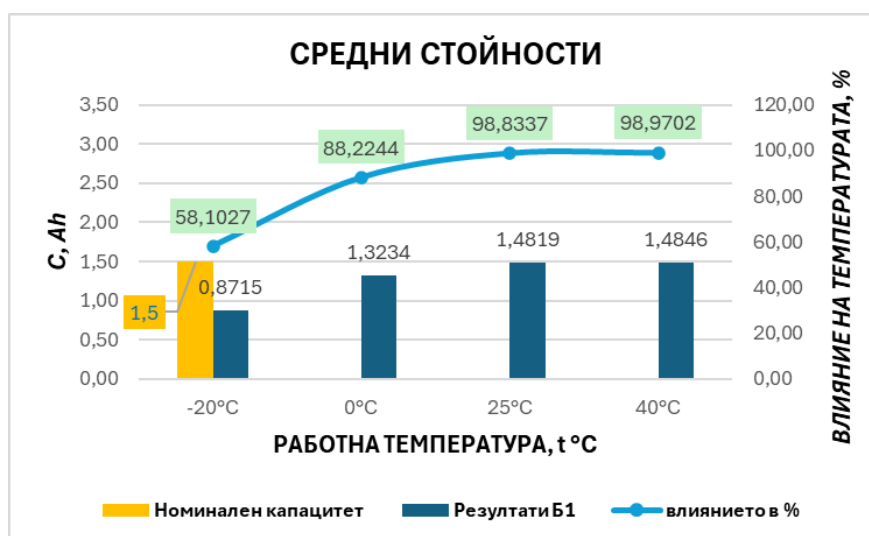
Резултати и дискусия

Капацитет е количеството електрически заряд, който батерията може да съхрани, и влияе пряко върху пробег на електромобилите или времето за работа на устройствата [1]. На фиг. 2 са представени обобщени данни за изследваните батерии и техният капацитет като функция от околната температура.



Фиг. 2. Зависимост на капацитета от температурата

На фигурите по долу са представени разрядните профили на трите батерии при различни температури. За по-голяма достоверност представените данни са средни стойности от три последователни опита на трите изследвани батерии (ЛИБ 1, ЛИБ 2 и ЛИБ 3), от фигурите по- долу се вижда ясна зависимост от околната температура:



Фиг.3. Разрядни профили на ЛЙБ 1 при различни температури

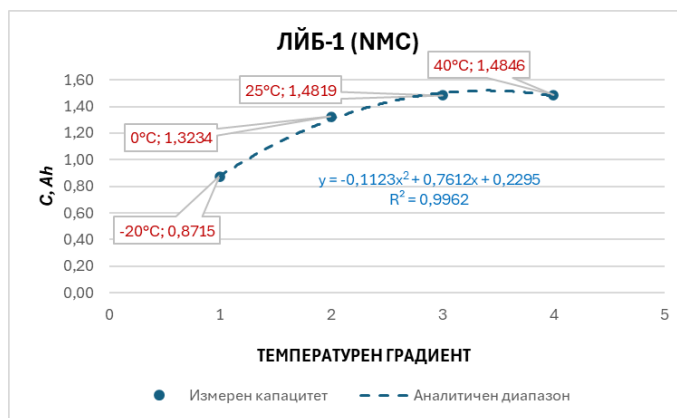
ЛЙБ 1: При -20°C капацитетът е 0,8715 Ah, което показва, че батерията не може да функционира пълноценно при много ниски температури. С покачване на температурата до 0°C и 25°C , капацитетът нараства съответно до 1,3234 Ah и 1,4819 Ah. Максимален капацитет се наблюдава при 25°C , след което при 40°C има леко покачване (1,4846 Ah), като стойностите са близки до номиналната. Номиналният капацитет (жълтата колона) е фиксиран на 1.5 Ah. От фигура 3 става ясно, че при температури над 25°C батерията постига почти номиналните си стойности. При температури под 0°C , реалният капацитет е с около 12% по-нисък от номиналния.

Влиянието на температурата изразено в проценти (линията в светлосиньо) показва чувствителна промяна при -20°C , то е около 58%, което означава, че батерията използва едва половината от капацитета си. При 40°C влиянието на температурата е около 100%, което показва, че батерията достига максималния си капацитет.

Таблица 1. Регистрирани данни от проведените опити на ЛЙБ 1

Работна температура (°C)	Капацитет (Ah)			Средна стойност (Ah)	Токова ефективност (%)			Средна стойност (%)	влияние (%)
	опит	1	2		3	1	2		
-20°C	0,8801	0,8685	0,8661	0,8715	97,8366	98,5755	99,6685	98,68	58,1027
0°C	1,3262	1,3229	1,3211	1,3234	99,77279	99,9403	99,9992	99,90	88,2244
25°C	1,4811	1,4821	1,4825	1,4819	100,1300	100,0377	100,0109	100,06	98,8337
40°C	1,4845	1,4847	1,4845	1,4846	99,9744	99,9731	99,9704	99,97	98,9702

Фиг. 4 представя аналитичен модел за измерване на капацитета, използвайки резултатите от проведените опити на ЛЙБ 1, използвайки полином от втора степен, можем да прогнозираме междинни температури само в аналитичния диапазон за който имаме достатъчно данни. Например, стойностите за температури като -10°C или 30°C могат да бъдат интерполирани.



Фиг. 4. Аналитичен диапазон ЛЙБ 1

От Фиг. 4 е видно, че капацитетът следва нелинейна зависимост спрямо температурния градиент. Синята пунктирна линия показва предсказаните стойности на капацитета от модела. Тя следва добре измерените данни, което потвърждава валидността на използваната математическа функция. Уравнението на полинома от втора степен чрез което изчисляваме капацитета е:

$$C_x = -ax^2 + bx + c \quad (1),$$

където: C_x е капацитета на батерията при търсената температура

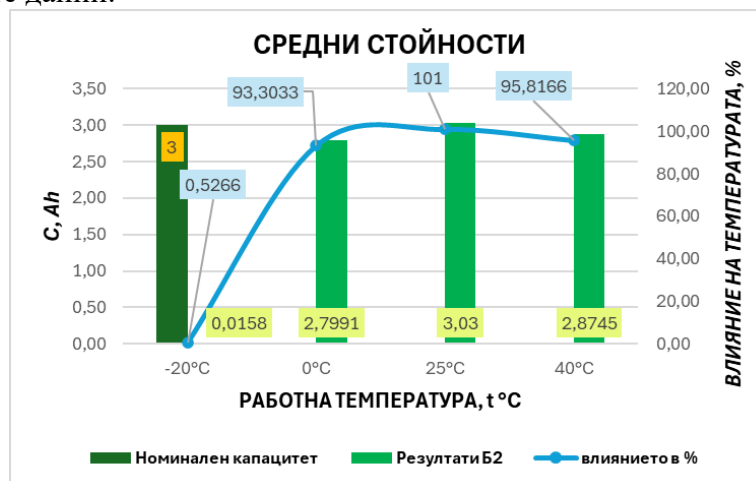
x се отнася за търсената температура

a, b, c са коефициенти на интерполация

R^2 коефициент на детерминация

$$R^2 = 0.9962 \quad (2)$$

което показва, че е с изключително висока степен на съответствие между полиномната функция и измерените данни.



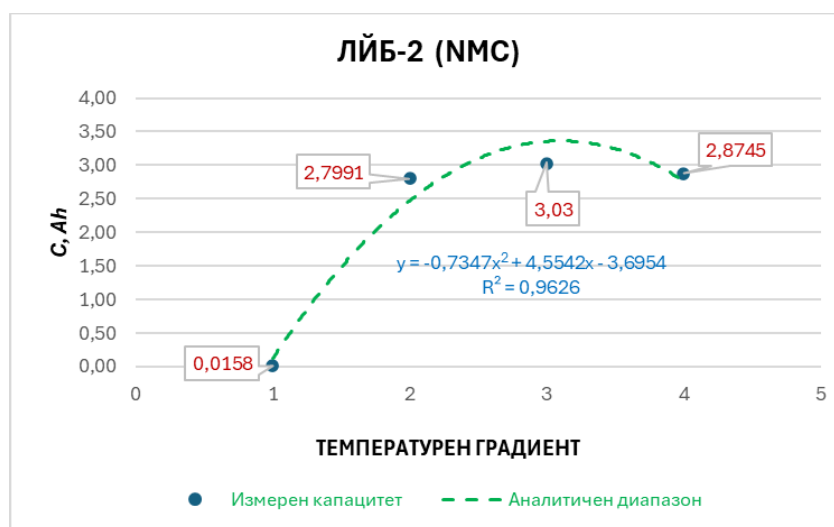
Фиг.5. Разрядни профили на ЛЙБ 2 при различни температури

На фигура 5 са показани резултатите за капацитета на ЛЙБ 2 при различни работни температури и съпоставя измерените стойности с номиналния капацитет. Включена е и информация за влиянието на температурата върху капацитета (синята крива в %). Като основни наблюдения спрямо номиналния капацитет (3 Ah) за всички температури, което служи като база за сравнение. Измерен капацитет при -20°C е значително по-нисък клонящ към нула (0,0158 Ah), което е 5% от номиналния капацитет. При 0°C капацитетът се покачва до 2,7991 Ah което е 93,3033% от номиналния. При 25°C се достига 101% от номиналния капацитет, което е оптималната работна температура за батерията. При 40°C измереният капацитет намалява леко до 95,8166%. Тя е неподходяща за употреба при екстремно студени условия (-20°C). Данните ни показват невъзможност за осигуряване на нужната енергия. При

повишаване на температурата до 0°C и 25°C, капацитетът нараства съответно до 2,7991 Ah и 3,032 Ah, което демонстрира стойности близки до номиналния капацитет. От всички измервания при положителни температури максимален капацитет се наблюдава при 25°C, а при 40°C се наблюдава леко намаление (2,8745 Ah), което е около 96% от номиналния капацитет и вероятно се дължи на повишеното вътрешно съпротивление (при 40°C 16,16 mΩ).

Таблица 2. Измерени резултати от опитите за ЛИБ 2

Работна температура (°C)	Капацитет (Ah)			Средна стойност (Ah)	Токова ефективност (%)			Средна стойност (%)	влияние (%)
	1	2	3		1	2	3		
опит									
-20°C	0,0348	0,0072	0,0053	0,0158	4,4563	5,3782	13,0637	7,6327	0,5266
0°C	2,8033	2,7986	2,7953	2,7991	100,1576	100,1087	100,068	100,1114	93,3033
25°C	3,0400	3,0300	3,0200	3,03	100,4949	100,4592	100,4149	100,4563	101
40°C	2,8820	2,8742	2,8672	2,8745	100,357	100,3173	100,2724	100,3156	95,8166



Фиг. 6. Аналитичен диапазон Б2

За по-точна прогноза на капацитетите на батериите извън измерените точки (например 30°C, зелена пунктирана крива), може да е нужно да се проверяват резултатите на модела като се използва и втори подход за интерполация или екстраполация. С помощта на закономерностите в статистиката, най-лесния подход за прилагане и същевременно подходящ за малки температурни интервали освен полином от втора или трета степен е линейната интерполация [9]. Така се доказва и зависимостта между капацитета и работната температура.

$$C_T = C_1 + \frac{C_2 - C_1}{T_2 - T_1} * (T - T_1) \quad (3),$$

където: T_1 , T_2 са двете съседни температури, за които имаме данни на капацитетите (C_1 , C_2)

T е температурата, за която се търси капацитетът

Пример за ЛИБ 2 при 30°C :

$$C_1 = 2,7991$$

$$C_2 = 3,03$$

$$T_1 = 25$$

$$T_2 = 40$$

Заместваме в (3)

$$C_{30} = 2.7991 + \frac{3.03 - 2.7991}{40 - 25} * (30 - 25)$$

$$C_{30} = 2.876 \text{ Ah}$$

Изчисления капацитет на батерията при 30°C е **2,876 Ah**.

На следващата графика са представени средните стойности на капацитета на ЛИБ 3 при различните работни температури, както и процентното отношение към то номиналния капацитет. Отново се потвърждава зависимостта от температурата околната среда.

За разлика от ЛИБ 1 и ЛИБ 2, ЛИБ 3 показва капацитет от 1,5547 Ah при -20°C, което е отлична устойчивост при ниски температури. С увеличаване на температурата, капацитетът нараства до 1,9668 Ah при 0°C и достига стойност от 2.0333 Ah при 25°C. При 40°C се наблюдава още по-висок капацитет - 2,0761 Ah, което показва добра термична устойчивост.

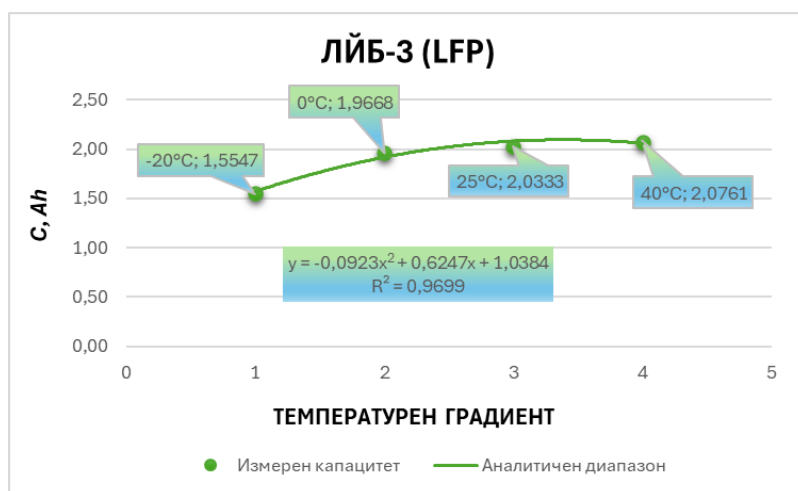


Фиг. 7. Разрядни профили на ЛИБ 3 при различни температури

Влиянието на температурата към капацитета батерията при -20°C изразено в проценти е само 77,735% от номиналния си капацитет, а при 0°C, тази стойност се повишава до 98,334%, което показва почти пълно възстановяване на производителността. Между 25°C и 40°C, капацитетът е практически максимален (над 101%), което показва, че при повишена температура батерията може леко да надвиши номиналния си капацитет. Което я прави предпочитана за широк диапазон от температурния градиент.

Таблица 3. Измерени резултати за ЛИБ 3

Работна температура (°C)	Капацитет (Ah)			Средна стойност (Ah)	Токова ефективност (%)			Средна стойност (%)	влияние (%)
	опит	1	2		3	1	2		
-20°C	1,5563	1,5569	1,5508	1,5547	98,6086	99,1624	99,0799	98,9503	77,735
0°C	1,9683	1,9660	1,9661	1,9668	100,0972	100,0401	100,0177	100,0517	98,34
25°C	2,0271	2,0343	2,0386	2,0333	99,9029	99,9599	99,9823	99,9483	101,665
40°C	2,0755	2,0762	2,0768	2,0761	99,9239	99,9533	99,9648	99,9473	103,805

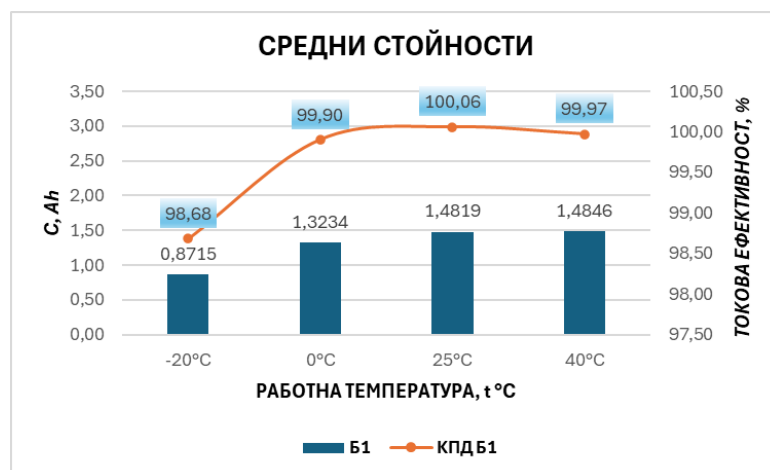


Фиг. 8. Аналитичен диапазон ЛЙБ 3

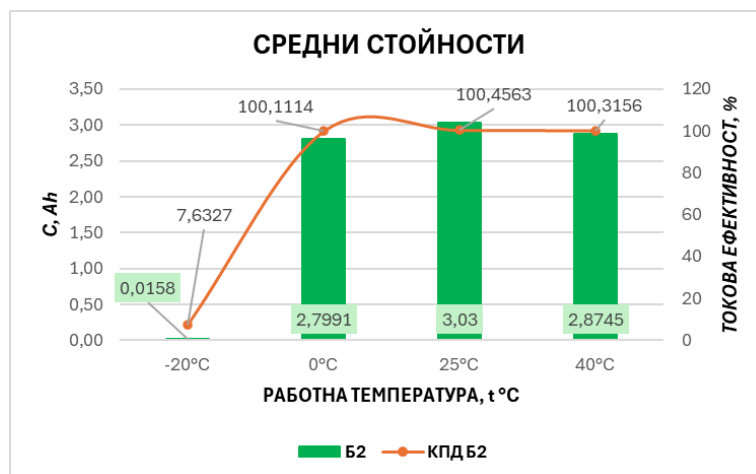
За да определим аналитично капацитета на ЛЙБ 3 при -10°C заместваем в уравнение (3) и получаваме приблизително $C_{-10} = 1,7608 \text{ Ah}$.

Токовата ефективност предоставя информация за това каква е ефективността на батерията по отношение на вложената енергия към използваната [2], т.е. колко енергия се губи за пълен цикъл (*зареждане и разреждане*). Ефективността на литиевите батерии се отнася до тяхната способност да конвертират и съхраняват електрическа енергия с минимални загуби. Това е важен параметър, който определя колко добре батерията може да преобразува внесената електрическа енергия в изходна енергия и да я задържа с времето. Повисоката ефективност означава по-малко загуби и по-дълъг живот на батерията. Резултатите за ефективността на трите изследвани батерии (ЛЙБ1, ЛЙБ2 и ЛЙБ3) са представени на следващите фигури.

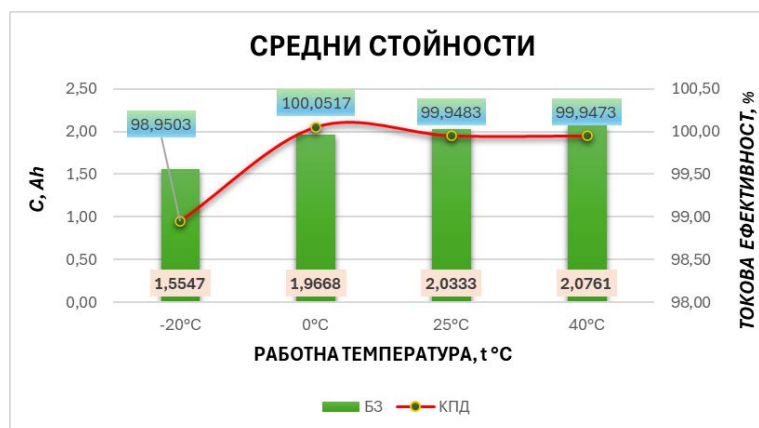
ЛЙБ 1: При -20°C ефективността е 54,3%, което е сравнително ниска стойност и показва голяма загуба на енергия при работа на студено. При покачване на температурата до 0°C , ефективността значително се увеличава до 87,69%. Максималната ефективност от 102,14% се наблюдава при 25°C , което е и оптималната работна температура за батерията. При 40°C ефективността леко намалява до 90,80%, което вероятно се дължи на прегряване, както и на протичане на странични реакции водещи до увеличена загуба на енергия.



Фигура 9. Влияние на температурата върху токовата ефективност ЛЙБ 1



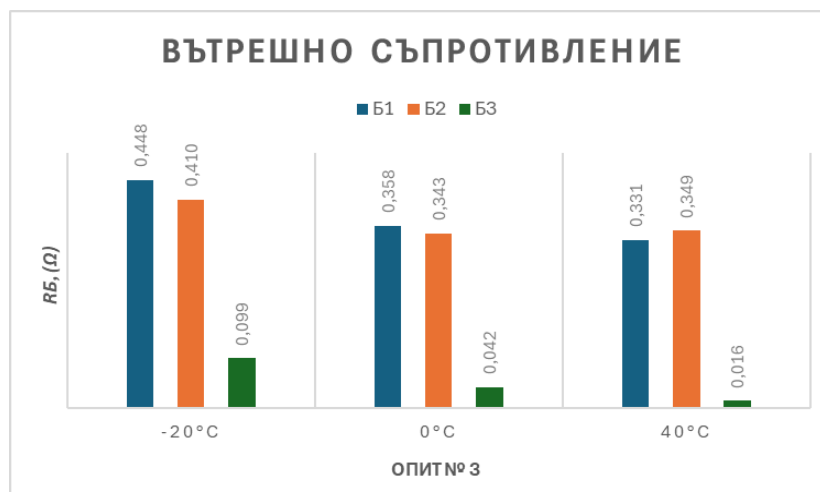
Фиг.10. Влияние на температурата върху токовата ефективност ЛИБ 2



Фиг.11. Влияние на температурата върху токовата ефективност ЛИБ 3

ЛИБ 2: Ефективността при -20°C е най-ниска за трите изследвани батерии - едва 47 %, което показва лоша обратимост при ниски температури. При 0°C и 40°C се наблюдава ефективност от 100 %, а при 25°C ефективността достига своя максимум (102 %).

ЛИБ 3: Тази батерия показва най-висока ефективност при ниски температури от трите изследвани клетки, като при -20°C тя е 98 %. Това я прави подходяща за употреба и при отрицателни температури. При 0°C е 101 %, като тази стойност остава същата и при 25°C и 40°C. Наблюдаваните стойности за токовата ефективност се дължат на стабилна работа вследствие на добрата термична устойчивост, както и минимални загуби на енергия при тези условия.



Фиг.12. Влияние на температурата върху вътрешното съпротивление

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Въз основа на изследването може да се направят следните изводи:

Влияние на ниските температури (-20°C): При отрицателни температури вследствие на забавените химически реакции и ограниченото движение на йоните в електролита капацитетът на батерията значително намалява. Отделно отрицателните температури оказват влияние и на вътрешното съпротивление на батерията, което се увеличава при ниски температури, водейки до по-големи загуби на енергия и по-ниска ефективност. Съответно намаляването на ефективността ограничава общата производителност на батерията.

Влияние на умерени температури (0°C до 25°C): Изследваните литиеви батерии показват най-добри резултати при температури между 0°C и 25°C . Токовата ефективност е на максимални нива, което води до по-дълъг живот и надеждна работа.

Влияние на високите температури (40°C): При високи температури батериите показват стойности близки до номиналният капацитет, даже и малко го надхвърлят, но при продължителното използване при тези температури съществува опасност от повишено износване и кратък живот на батерията.

При проведеното изследване и трите батерии показват най-висок капацитет при стайна температура (25°C), което са и стандартните условия за работа на литиево-йонните батерии. При отрицателни температури (-20°C) **ЛЙБ 1** и **ЛЙБ 2** не показват почти никакъв капацитет. **ЛЙБ 3** демонстрира значително по-добра устойчивост при тези температури.

ЛЙБ 3 се отличава с висок капацитет, значително по-висока мощност и показва най-високи стойности на енергийната ефективност при почти всички температури, което я прави подходяща за работа в широк температурен диапазон и разнообразни приложения, докато **ЛЙБ 1** и **ЛЙБ 2** са по-подходящи за умерени климатични условия и селектирани приложения.

Изследването подчертава важността на избора на подходящ тип батерия за конкретното приложение и условия на експлоатация. Изборът на химически състав трябва да се базира на конкретните изисквания за приложението на батерията, включително работната температура и натоварването, за да се осигури оптимална производителност, дълготрайност и безопасност. Необходимо е да се анализира дългосрочното влияние на високите температури върху живота на батерията.

REFERENCES

- [1] Evtimov, I., Ivanov R., Electric cars. Ruse: IK RU "Angel Kanchev" 2016
- [2] Evtimov, I., Ivanov R., Popov G. Renewable energy sources. Ruse: IK RU "Angel Kanchev"
- [3] Goodenough, J.B., "Evolution of Strategies for Modern Rechargeable Batteries" Acc. Chem. Res. 2013, 46, 5, 1053–1061
- [4] Huang, X., He, R., Li, M., Chee, M., Dong, P., Lu, J., "Functionalized separator for next-generation batteries", Mater. Today, 41 (2020), pp. 143-155
- [5] Hubble, D., Emory Brown, D., Zhao, Y., Fang, C., Lau, J., Liu G., Energy Environ. Sci., 2022, 15, 550 —578
- [6] Linden, D., Reddy, T., "Handbook of batteries"- 3d. ed. ISBN 0-07-135978-8: 2002 McGraw-Hill.
- [7] Liu, W., Placke, T., Chau, K., "Overview of batteries and battery management for electric vehicles", Energy Rep., 8 (2022), pp. 4058-4084
- [8] Marsh, R., Vukson, S., Surampudi, S., Ratnakumar, B., Smart, M.C., Manzo, "Li ion batteries for aerospace applications", 2001, Journal of Power Sources, 97-98, pp. 25-27.
- [9] Pavlov, V., Mihova, V., Raeva, E., Statistics with SPSS. "Avangard print" (Павлов, В., Михова, В., Раева, Е., 2023. Статистика със SPSS. Русе: "Авангард принт")

- [10] Stankulov, T., Obretenov, W., Banov, B., Momchilov, A., Trifonova, A. “Silicon / Graphite Nano-Structured Composites for A High Efficiency Lithium-Ion Batteries Anode”, Nanostructured Materials for Advanced Technological Applications (2009), pp. 399-404.
- [11] Trifonova, A., Stankulov, T., Winter, M. (2007). “Study of metal-supported carbon matrix as a high-capacity anode for Li-ion battery”, Ionics, 14(5), 421–425.
- [12] Uzunova, S., Banov, B., Momchilov, A., Vassilev, S., Stankulov, T., Uzunov, I. “A low external temperature method for synthesis of active electrode materials for Li batteries—Part A: synthesis of pure manganese spinel”, J Appl Electrochem. 35, 117–122 (2005).
- [13] Zhang, H., Qiao, L., Kühnle, H., Figgemeier, E., Armand, M., Eshetu, G., Energy Environ. Sci., 2023, 16, 11-52
- [14] БДC EN IEC 62660-1:2019
- [15] <https://doi.org/10.3390/en15010060>, (Accessed on 24.10.2024).
- [16] <https://files.dcpower.eu/datasheets/lg/lg-icr18650-hb2.pdf>, (Accessed on 24.10.2024).
- [17] <https://www.murata.com/en-eu/products/batteries/cylindrical>, (Accessed on 24.10.2024).
- [18] https://a123batteries.com/product_images/uploaded_images/26650.pdf, (Accessed on 24.10.2024).