

Wybrane procedury procesu recyklingu częściowo wyeksploatowanych baterii trakcyjnych pojazdów elektrycznych

Streszczenie. W artykule zaprezentowano alternatywną metodę recyklingu częściowo wyeksploatowanych baterii trakcyjnych pochodzących z samochodów elektrycznych, polegającą na ich demontażu na pojedyncze ogniwa lub moduły, poddaniu procesowi testowania i wykorzystaniu do praktycznych realizacji magazynów energii dla potrzeb systemów zwłaszcza bazujących na odnawialnych źródłach energii. Omówiono wybrane szybkie metody testowania ogniw, opracowane stanowiska badawcze oraz wybrane komponenty niezbędne do realizacji projektu.

Abstract. The article presents an alternative method of recycling partially used traction batteries from electric cars, based on disassembling them into individual cells or modules. The modules were tested and used for the practical implementation of energy storage systems, especially based on renewable energy sources. Selected quick cell testing methods, developed test stands and selected components necessary for the project implementation were discussed. Selected procedures of the recycling process of partially used traction batteries from electric vehicles. (An alternative method of recycling partially used traction batteries from electric cars)

Słowa kluczowe: pojazd elektryczny, bateria trakcyjna, ogniwo Li-ion, magazyn energii.

Keywords: electric vehicle, traction battery, Li-ion cell, energy storage.

Wstęp

Dynamiczny wzrost liczby samochodów elektrycznych wymusza na ich producentach konieczność recyklingu stosowanych w nich baterii trakcyjnych. Z reguły są to baterie realizowane w technologii Li-ion. Przykład takiej baterii, modułu i ogniwa pochodzących z samochodu Nissan Laef pokazano na rysunku 1.



Rys.1. Wygląd zewnętrzny baterii trakcyjnej modułu i ogniwa pochodzących z samochodu elektrycznego Nissan Leaf

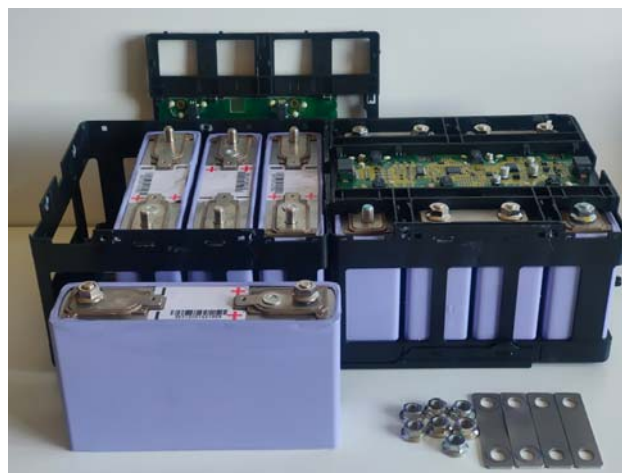
Bateria ta zbudowana jest z 48 modułów - 192 ogniw. Pojemność każdego z modułów to 64 Ah, a jego napięcie to 7,6 V.

Na rysunku 2 pokazano część baterii trakcyjnej i ogniwo stosowane w samochodach Mitsubishi i-MiEV, Citroen C-Zero, Peugeot iOn. Ogniwa te zostały pozyskane dla potrzeb eksperymentalnej części projektu. Podstawowe ich parametry znamionowe to pojemność 50 Ah, napięcie nominalne 3,75 V, zakres napięcia roboczego 2,75 do 4,10 V, wymiary 171 x 44 x 111 mm, masa 1,65 kg. Ogniwa te były wyeksploatowane do około 70 % pojemności znamionowej.

W pozycji [1] dokonano przeglądu tradycyjnych metod recyklingu tych baterii na skalę przemysłową oraz tych będących w fazie testów laboratoryjnych.

W niniejszym artykule autorzy proponują alternatywną metodę recyklingu baterii, która polega na ich demontażu na pojedyncze ogniwa lub moduły, poddaniu procesowi testowania, doposażeniu w stosowne systemy elektroniczne i wykorzystaniu do praktycznych realizacji

magazynów energii dla potrzeb systemów bazujących zwłaszcza na odnawialnych źródłach energii.



Rys.2. Wygląd zewnętrzny części baterii trakcyjnej i ogniwa pochodzących z samochodu elektrycznego Mitsubishi i-MiEV

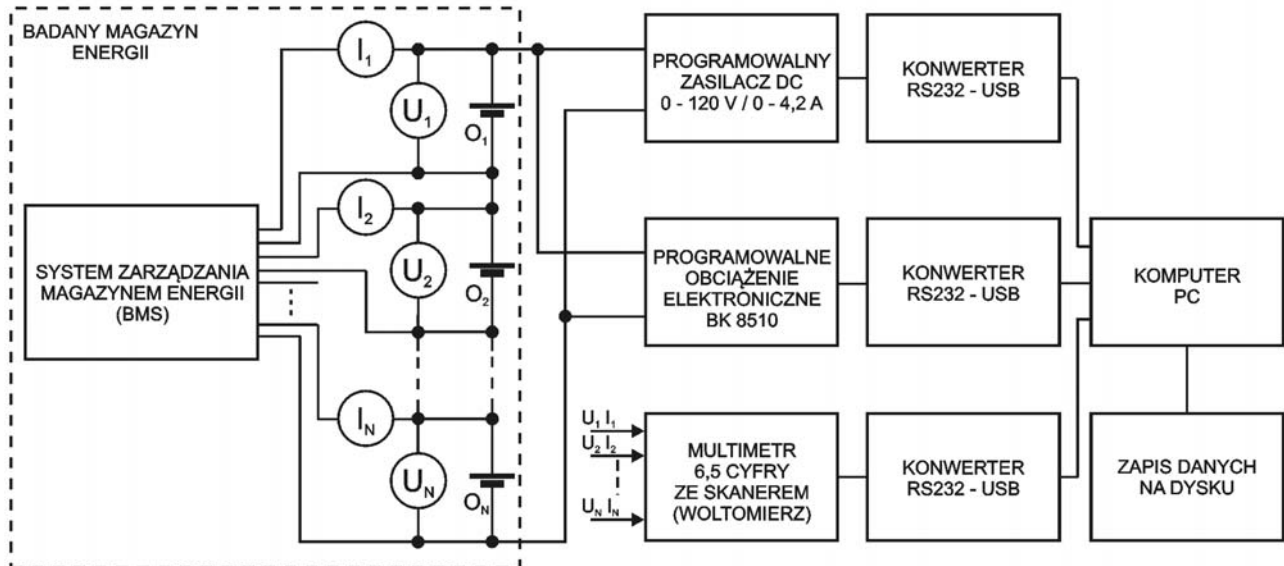
Przegląd metod badawczych

Dla potrzeb prac związanych z badaniami pojemności ogniw i baterii zaprojektowano i praktycznie zrealizowano stanowisko pomiarowo badawcze, którego schemat blokowy przedstawiono na rysunku 3.

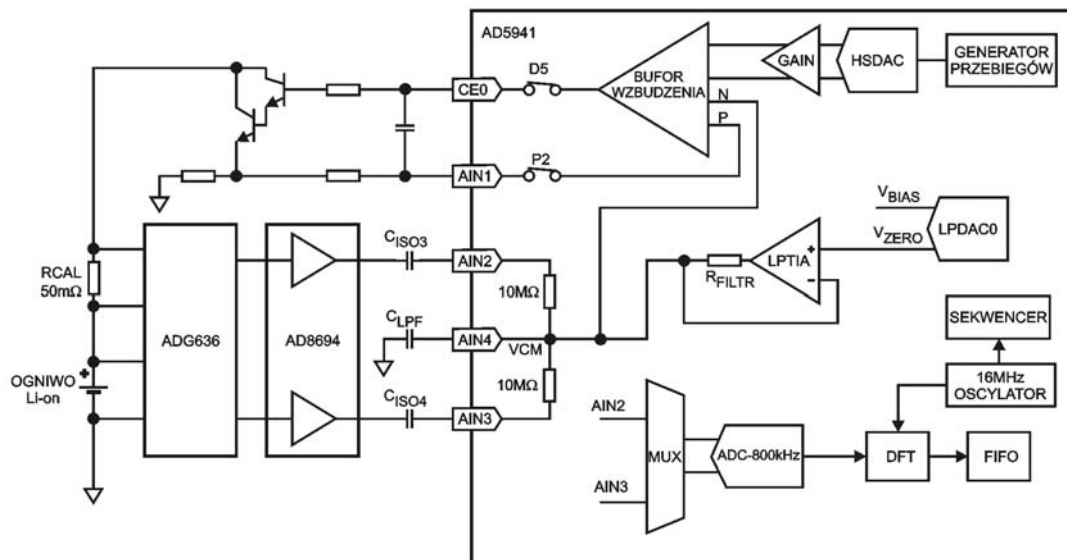
Powyższe stanowisko zostało wykorzystane zarówno do selekcji ogniw oraz modułów jak i prowadzenia prac projektowych nad systemami aktywnego wyrównywania napięć opartego na zasadzie przekazywania energii pomiędzy ogniwami, monitoringu i nadzoru oraz do testowania projektowanych magazynów energii. W jego skład wchodzi multimetr 6,5 cyfry typu Keithley model 2700, wyposażony w moduł dwudziesto kanałowego multipleksera Keithley model 7700 oraz boczniki amperomierza Keithley model 1651 pozwalające na pomiary prądów do 50 A. Do prowadzenia badań procesu ładowania ogniw zastosowano programowalny zasilacz DC typu ARRAY model 3664 A, pozwalający na uzyskanie napięć ładowania w zakresie 0 – 120 V i prądów 0 – 4,2 A. Dla potrzeb prowadzenia badań procesu rozładowania ogniw zastosowano obciążenie elektroniczne BK PRECISION model 8510 o mocy maksymalnej 600 W, prądzie maksymalnym 30 A i napięciu

maksymalnym 120 V. Dla automatyzacji pomiarów i archiwizacji ich wyników wykorzystano dedykowany przez firmę Keithley software ExceLINX-1A wersja C06 pozwalający na bezpośredni eksport wyników pomiarów do arkusza kalkulacyjnego Excel. Powyższe stanowisko zapewnia duże możliwości pomiarowo badawcze, ale jego wadą jest czasochłonność. Dla potrzeb szybkiego testowania ogniw litowo jonowych opracowano wiele różnych metod, systemów i aparatury pomiarowo badawczej bazujących na pomiarze: odpowiedzi na obciążenie chwilowe, rezystancji wewnętrznej, impedancji wewnętrznej oraz metodzie elektrochemicznej spektroskopii

impedancyjnej (EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy). Problematyka ta została szeroko opisana w pozycjach [2], [3], [4], [5] oraz [6] Dla potrzeb realizacji projektu wybrano metodę EIS bazującą na systemie pomiarowo - badawczym i dedykowanych układach scalonych firmy Analog Devices, opisaną szeroko w pozycji [5]. System ten pozwala na pomiar impedancji ogniwa baterii w zakresie częstotliwości od 0,015 Hz do 200 kHz. Rozwiązanie oparte jest na uproszczonym schemacie blokowym pokazanym na rysunku 4.



Rys. 3. Schemat blokowy stanowiska pomiarowo badawczego zaprojektowanego i zrealizowanego dla potrzeb projektu



Rys. 4. Uproszczony schemat blokowy systemu pomiarowego do zastosowanej w projekcie elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej

EIS jest bezpieczną techniką wykorzystywania zaburzeń sygnałem zmiennoprądowym do badania procesów zachodzących wewnątrz układów elektrochemicznych, którymi są ogniwa litowo jonowe.

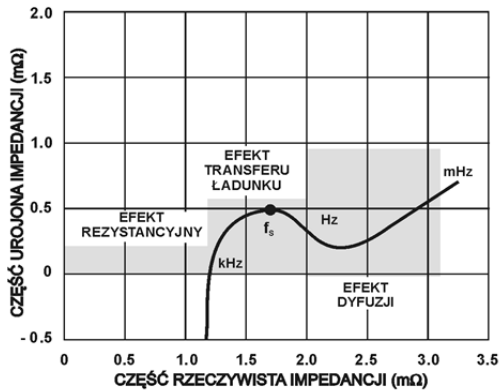
Pozwala również na wygenerowanie wykresu Nyquista na podstawie, którego pośrednio można ocenić stopień

zużycia badanego ogniwa. Przykładowy taki wykres pokazano na rysunku 5.

Z wykresu wynika, że poszczególne zakresy częstotliwości są odpowiedzialne za wyszczególnione efekty. W pozycji [7] pokazano wyraźne zmiany w przebiegu wykresu Nyquista dla ogniwa nowego oraz po

340, 430 i 520 cyklach ładowania i rozładowania. Pozwalają one na stwierdzenie, że dla danego typu ogniwa mogą one być podstawą do oceny stopnia zużycia ogniwa (SOH State Of Health) oraz stopnia jego naładowania (SOC State Of Charge). Monitorowanie wzrostu impedancji pozwala na predykcję ogniw, które planujemy zastosować w proponowanych magazynach energii i często pozwala na ocenę stanu ogniwa, które wymaga wymiany.

Powyższa tematyka została szerzej rozwinięta w pozycjach [8], [9], [10] i [11].



Rys. 5. Przykładowy wykres Nyquista dla ogniwa Li-ion

Prace i pomiary własne

Z wykorzystaniem stanowiska pomiarowo - badawczego przedstawionego na rysunku 3 dokonano oceny stanu ich aktualnej pojemności metodą ładowania do napięcia 4,1 V, a następnie rozładowania do napięcia 2,75 V. Badane ogniwa miały pojemność w zakresie od 35 ÷ 36 Ah. Pozwoliło to na oszacowanie, że ogniwa te były wyeksploatowane do 70 ÷ 72 % pojemności znamionowej.

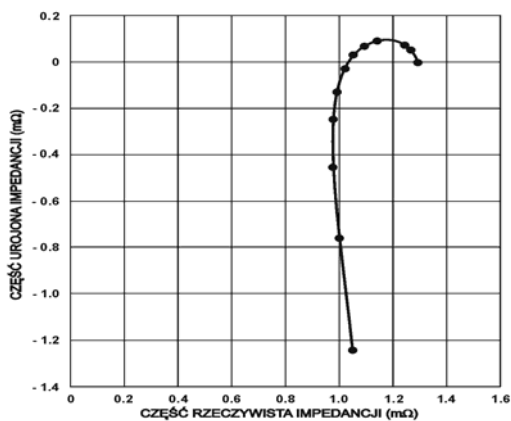
Pomierzono również napięcia na poszczególnych ogniwach baterii w stanie jej pełnego naładowania. Napięcia te zawierały się w zakresie 4,06 ± 0,01 V.

Przy wykorzystaniu stanowiska przedstawionego na rysunku 4 dokonano pomiaru impedancji ogniwi przy częstotliwości 1 kHz. Zawierała się ona w zakresie od 0,95 ÷ 1,06 mΩ.

Wygenerowano również wykresy Nyquista dla częstotliwości z zakresu 1 Hz ÷ 1 kHz. Przykładowy taki wykres pokazano na rysunku 6.

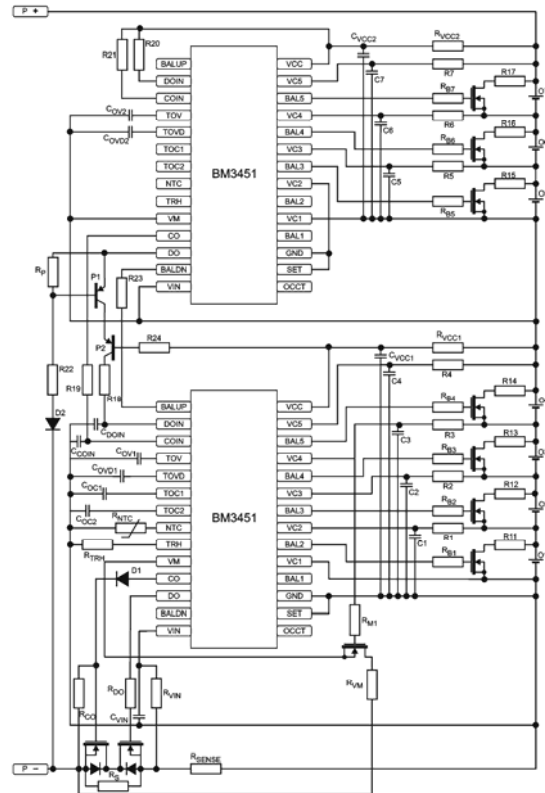
Obecnie prowadzone są badania długofalowe, które pozwolą na ocenę zużycia się ogniwi wraz ze wzrostem liczby cykli ładowania i rozładowania.

Prowadzone są również prace na różnych systemach zarządzania magazynami energii zarówno biernymi jak i aktywnymi wyposażonymi dodatkowo w funkcje zdalnego monitorowania, nadzoru i archiwizacji ich parametrów.



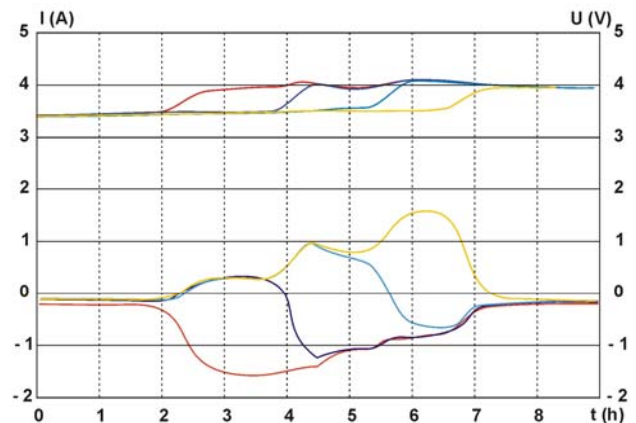
Rys. 6. Przykładowy wykres Nyquista dla wybranego ogniwa Li-ion wykorzystanego w projekcie dla częstotliwości 1 Hz + 1 kHz

W ramach projektu opracowano i praktycznie zrealizowano magazyn energii „24 V” bazujący na siedmiu ogniwach Li-ion pochodzących z samochodu elektrycznego Mitsubishi i-MiEV oraz systemu zarządzania BMS (Battery Management System) przeznaczonego do biernego wyrównywania siedmiu ogniw Li-ion. System ten dodatkowo w sposób ciągły monitoruje napięcie każdego z ogniw, prąd ładowania lub rozładowania oraz temperaturę w wybranym punkcie. Do jednego z rozwiązań zastosowano dwa specjalizowane układy scalone typu BM3451 opisane w pozycji [12]. Schemat ideowy tego systemu pokazano na rysunku 7.



Rys. 7. Schemat ideowy systemu BMS przeznaczonego do biernego wyrównywania napięć siedmiu ogniw Li-ion bazującego na specjalizowanych układach scalonych typu BM3451

Więcej informacji na temat systemów BMS oraz wyrównywania napięć na poszczególnych ogniwach można znaleźć w pozycjach [12], [13] i [14].



Rys. 8. Przebieg zmian napięć na poszczególnych ogniwach Li-ion oraz przebiegi prądów wyrównawczych w czasie ok. 9 godzin

W ramach projektu dokonano również modyfikacji opracowanego w ramach wcześniej prowadzonych prac aktywnego systemu wyrównywania napięć na 12 V akumulatorach ołowiowych pracujących w połączeniu szeregowym. Modyfikacja polegała głównie na zmianach wartości oraz typu zastosowanych elementów i pozwoliła na wyrównanie napięć na ogniwach od 2,5 V. z dokładnością do 10 mV. Przykładowy przebieg ładowania baterii składającej się z czterech ogniw Li-ion pokazano na rysunku 8. Przedstawiony na rysunku wykres przedstawia zmiany napięć na poszczególnych ogniwach oraz przebiegi prądów wyrównawczych. Ogniwa te zostały naładowane do napięcia 4,1 V, a następnie rozładowane o 10, 20, 30 i 40 % i ponownie ładowane przez okres ok. dziewięciu godzin.

Wnioski i uwagi końcowe

Przeprowadzone pomiary i badania pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

- Zastosowana w projekcie metoda EIS daje dużo informacji o badanych ogniwach natomiast często sprawia problemy z ich interpretacją.
- Uzyskane wyniki i prognozy dotyczą wyłącznie konkretnego modelu ogniwa.
- Zaobserwowano bardzo znaczny wpływ, jakości połączenia systemu z badanym ogniwem na ostateczny wynik pomiaru.
- W przyszłości planuje się również zastosowanie innej komercyjnej aparatury realizującej te funkcje patrz pozycje [3] i [6]. Poczynione zostały starania nad jej pozyskaniem.
- Większość odzyskanych ogniw z baterii trakcyjnej nadawała się do wykorzystania w magazynie energii opisanym w artykule.
- Opracowane i wykonane komputerowo wspomagane stanowisko do prowadzenia pomiarów i badań zwłaszcza długofalowych pozwoliło na ich znaczącą automatyzację.
- System pokazany na rysunku 7 pozwolił na uzyskanie rozrzutów napięć nie gorszych niż 40 mV.
- Opracowany i zastosowany dla potrzeb projektu system aktywnego wyrównywania napięć pozwolił na uzyskanie rozrzutów nie gorszych niż 10 mV.

Prezentowane prace będą kontynuowane pod kątem badań długofalowych i metod predykcji dla kilku różnych typów ogniw stosowanych w bateriach samochodów elektrycznych w ramach pracy doktorskiej jednego z autorów.

Realizatorzy projektu dziękują firmie Analog Devices za nieodpłatne udostępnienie komponentów i materiałów informacyjnych niezbędnych do zbudowania systemu szybkiego testowania ogniw litowo jonowych metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej

Autorzy: mgr Piotr Maćków, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki, Oddział w Krakowie, ul. Zabłocie 39, 30-701 Kraków, E-mail: piotr.mackow@imif.lukasiewicz.gov.pl; dr inż. Piotr Guzdek, Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, E-mail: piotr.guzdek@imif.lukasiewicz.gov.pl; dr inż. Wojciech Grzesiak, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki, Oddział w Krakowie, ul. Zabłocie 39, 30-701 Kraków, E-mail: wojciech.grzesiak@imif.lukasiewicz.gov.pl.

LITERATURA

- [1] Wójcik M, Pawłowska B., Stachowicz F., Przegląd technologii recyklingu zużytych akumulatorów litowo-jonowych. *Zeszyty naukowe Politechniki Rzeszowskiej 295, Mechanika 89*, z. 89 (2017), 107-120.
- [2] <https://batteryuniversity.com/>, dostęp maj 2021
- [3] <https://www.cadex.com/en/products/c8000-battery-testing-system>, dostęp maj 2021
- [4] <https://www.lacey.se/science/eis/>, dostęp maj 2021
- [5] <https://www.analog.com/en/design-center/reference-designs/circuits-from-the-lab/cn0510.html>, dostęp maj 2021
- [6] https://www.hioki.com/en/products/detail/?product_key=5664, dostęp maj 2021
- [7] Jiang J., Lin Z., Ju Q., Ma Z., Zheng C., Wang Z., Electrochemical Impedance Spectra for Lithium-ion Battery Ageing Considering the Rate of Discharge Ability, *Energy Procedia*, Volume 105, May 2017, 844-849
- [8] Wu B., Yufita V., Merla Y., Martinez-Botas R. F., Brandon N. P., Offer G. J., Differential thermal voltammetry for tracking of degradation in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources* Volume 273, 1 January 2015, 495-501
- [9] Schindler S., Bauer M., Petzl M., Michael A. Danser., Voltage relaxation and impedance spectroscopy as in-operando methods for the detection of lithium plating on graphitic anodes in commercial lithium-ion cells, *Journal of Power Sources* Volume 304, 1 February 2016, 170-180
- [10] Su L., Zhang J., Wang C., Zhang Y., Li Z., Song Y., Jin T., Ma Z., Identifying main factors of capacity fading in lithium ion cells using orthogonal design of experiments, *Applied Energy*, Volume 163, 1 February 2016, 201-210
- [11] Taylor J., Barai A., Ashwin T.R., Guo Y., Amor-Segan M., Marco J., An insight into the errors and uncertainty of the lithium-ion battery characterisation experiments, *Journal of Energy Storage*, Volume 24, August 2019, 100761
- [12] <https://pdf1.alldatasheet.com/datasheet-pdf/view/1253599/ETC1/BM3451.html>, dostęp maj 2021
- [13] Bartoszek S., Jura J., Układ aktywnego balansowania baterii ogniw litowych przeznaczony do górniczych maszyn mobilnych, *Maszyny górnicze 1/2019*, 52-65
- [14] Hoque M.M., Hannan M.A., Mohammed A. Ayob A. Battery charge equalization controller in electric vehicle applications: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews 75* (2017), 1363–1385