

Akumulatory
Wydział SiMR, kierunek IPEiH
III rok I stopnia studiów, semestr V
dr hab. inż. Leszek Niedzicki

**Produkcja i eksploatacja
ogni Li-ion**

Schemat produkcyjny



2

Jeszcze słowo o rozmiarach ogniów

Ogniwa cylindryczne oraz guzikowe są zestandaryzowane w ramach oznaczeń. Ich numery są jednocześnie ich wymiarami. Pierwsze dwie cyfry (zwykle) oznaczają ich średnicę w milimetrach, natomiast pozostałe cyfry to ich długość/wysokość liczona w 0,1 milimetra (z zachowaniem odpowiednich tolerancji). Są to zewnętrzne wymiary całego ogniwa wraz z obudową.

3

Jeszcze słowo o rozmiarach ogniów

Przykłady:

- 2032 (popularna bateria guzikowa) ma 20 mm średnicy i 3,2 mm wysokości;
- 18650 (do niedawna najpopularniejsze ogniwo do laptopów, używane też w samochodach Tesli; high power – do zastosowań wymagających dużego prądu mają do 2500 mAh, ale możliwość szybkiego rozładowania, np. 5-10C, high energy – optymalizowane pod kątem pojemności – nawet do 3600 mAh, ale źle znoszące lub mające słabą pojemność przy prądach powyżej 1C) ma 18 mm średnicy i 6,5 cm wysokości (65,0 mm);
- 20700 i 21700 – (wprowadzone w 2018 roku ogniwa Tesli, Panasonic, LG i Samsunga; mają ok. 1,3x większą pojemność niż 18650, ale są trudniejsze w konstrukcji i do chłodzenia) mają 20 mm średnicy i 70mm wysokości; często są oznaczane nieprawidłowo nawet przez samych producentów – 2070 i 2170.

4

Recykling

Większość ogniów, przynajmniej tych większych (np. do EV lub HEV) może być użyta ponownie po wymontowaniu z samochodu, gdyż nadal posiada 70-80% nominalnej pojemności. Do zastosowań podtrzymywania napięcia/częstotliwości/jako UPS to w zupełności wystarcza. Pozwala to na pełne wykorzystanie potencjału ogniwa. Jednocześnie ponowne wykorzystanie powoduje, że cena ogniwa jest bardziej korzystna (odkupienie po zakończeniu użytkowania przez konsumenta).

5

Recykling

Do niedawna jedyna wdrożona w większej skali metoda (zwana pirometalurgiczną) polega na wrzuceniu wszystkich składowych do wielkiego pieca i wygrzewaniu powyżej 2000°C. Nie da się w ten sposób odzyskać najdroższych komponentów (w sensie ceny zakupu wysoko przetworzonych komponentów, jak separator czy elektrolit). Umożliwia natomiast odzysk w dość czystej formie niektórych metali użytych do produkcji, gdyż z punktu widzenia ceny surowców (do produkcji komponentów) to one są najdroższe.

6

Recykling

Metoda pirometalurgiczna odzysku polega na wygrzewaniu całego wsadu (ogniwa w całości wraz z obudowami). W wyniku wysokiej temperatury wszystkie polimery i inne materiały organiczne ulegają odparowaniu do dwutlenku węgla i pary wodnej i zostają usunięte. Również chlor, fluor a nawet część węgla i fosforu (pochodzące głównie z elektrolitu lub dodatków funkcjonalnych) także zostają odparowane w formie związków lub czystych gazów (toksyczne zostają wyłapane na filtrach).

7

Recykling

Na dnie pozostają jedynie metale w formie płynnej rozwarstwiającej się według gęstości, dzięki czemu można zlać frakcje dość czystych metali lub ich stopów. Wyrzucane zostają jedynie nieopłuczalne do odzysku metale (np. aluminium, żelazo), zanieczyszczony grafit i np. krzem – w formie żużlu.

8

Metoda hydrometalurgiczna

Od kilku lat na popularności zyskuje metoda najpierw rozdzielania (po rozdrobnieniu) miedzi, aluminium, plastików (separator, obudowa) i ew. stali z obudowy od materiałów elektrodowych. Następnie rozpuszcza się materiały elektrodowe przeprowadzając niektóre metale do formy soli (np. siarczanów) a następnie metodami metalurgicznymi i/lub elektrochemicznymi rozdziela się pozostałe metale od siebie. Zaletą metody jest kilkukrotnie mniejszy wsad do pieca metalurgicznego (oszczędność energii i pieniędzy) oraz dużo wydajniejszy odzysk większości metali (i są one czystsze). Metoda coraz częściej stosowana (w różnych wariantach).

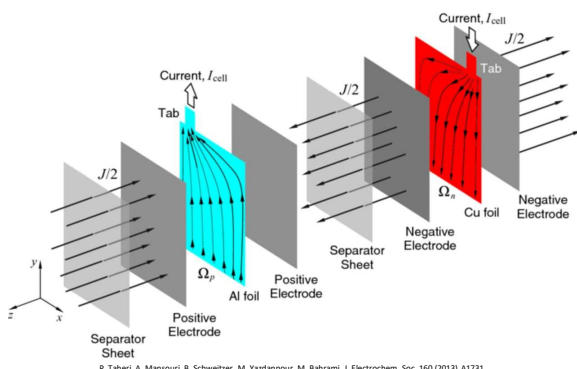
9

Testowanie ogniwi i baterii – różne normy i systemy certyfikacji

Test Criteria/Standard	UL		UL		IEC		NEMA		SAE		JIS		BATS0	
	UL 1642	UL 2054	UL Subject 2271	UL Subject 2596	IEC 62133	IEC 62281	C18.2M, P12	J2464	PLIILS 38.3	IEEE 1625	IEEE 1725	JIS C8714	JIS C8714	BATS0 01
External short circuit	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Abnormal charge	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Forced discharge	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Crush	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Impact	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Shock	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Vibration	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Heating	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Temperature cycling	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Low pressure (altitude)	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Projectile	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Drop	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
Continuous low rate charging														
Molded casing heating test														
Open circuit voltage														
Insulation resistance														
Reverse charge														
Penetration														
Internal short circuit test	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

10

Zabezpieczenia przed przegrzaniem



P. Taheri, A. Mansouri, B. Schweitzer, M. Yazdanpour, M. Bahrami, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) A1731.

11

Zabezpieczenia przed przegrzaniem

Wysokie temperatury ogniwa wynikają z dużych przepływów prądu przez ogniwo. Jednak prawdziwym zagrożeniem są przegrzania lokalne (np. całe ogniwo ma średnio 40°C, ale w jednym punkcie jest nagle 90°C). Wystarczy przegranie nawet przez sekundę (zanim się nie rozejdzie ciepło), a już zaczynają się rozkłady elektrolitu i/lub elektrody. Sól LiPF₆ rozkłada się powyżej 70°C, rozpuszczalniki zaczynają zwiększać prężność par (wzrost ciśnienia zagrażający ogniwu) ok. 100°C. Wszystkie katody tlenkowe zaczynają rozkład powyżej 130-140°C. Zwłaszcza rozkład katod jest niebezpieczny – wydziela się przy nim mnóstwo ciepła (rozgrzewając i przyspieszając rozkład reszty katody) oraz tlenu (łatwiejszy zapłon). Przez to metody gaśnicze odcinające tlen są nieskuteczne.

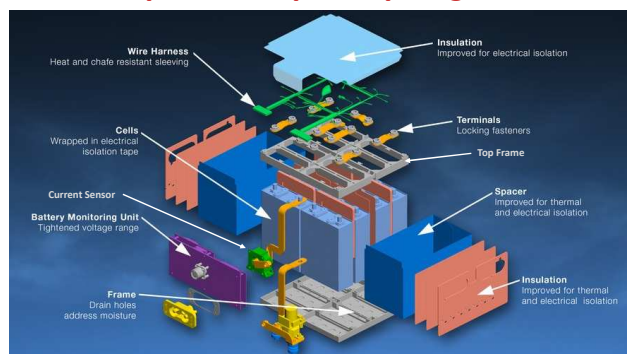
12

Zabezpieczenia przed przegrzaniem

Ryzyko wystąpienia przegrzania lokalnego ma źródło w konstrukcji ogniwa (bez znaczenia czy cylindrycznego czy pryzmatycznego). Wszystkie ogniwa mają wyprowadzenia z elektrod przez przyłącza będące przedłużeniem (wypustką) kolektora prądu i o jego grubości, a nawet jeśli są one pogrubione, to w pobliżu wyprowadzenia już ma miejsce zwiększony przepływ prądu (z całej elektrody elektrony przepływają przez bardzo wąski pasek, np. z elektrody 20x20cm wychodzi pasek o szerokości 1cm). Prąd kumuluje się więc w wąskim pasku i bardzo cienkim - kolektory mają grubość 8-16 μm . Stąd okolicie wyprowadzenia są najbardziej narażone na przegrzanie i potencjalny zapłon (początek mechanizmu tzw. thermal runaway).

13

Zabezpieczenia przed przegrzaniem



14

Pierwsze ładowanie i warunki ładowania

Pierwsze ładowanie zwykle wykonuje się prądem na poziomie C/20, ponieważ większy prąd nie pozwoli na poprawną interkalację i całkowite wypełnienie wolnych miejsc w objętości anody.

Pierwsze ładowanie (i następne, o ile w warunkach kontrolowanych) wykonuje się metodą CC-CV, czyli „constant current, constant voltage”. Najpierw ładuje się prądem o stałym natężeniu aż do osiągnięcia ustalonego progu napięcia (cut-off voltage), np. 4,2 V. Następnie ładuje się przy stałym napięciu przy spadającym prądzie aż do spadku prądu poniżej ustalonej granicy (zwykle jako zakończenie programu przyjmuje się spadek prądu do poziomu równego C/50).

15

Sprawność kulombowska vs sprawność całkowita

Sprawność kulombowska, którą najczęściej posługują się elektrodycy, testujący elektrody i producenci ogniw, to procent ładunku zużywanego na reakcje ładujące lub rozładowujące ogniwo. W ogniwach Li-ion sprawność ta zwykle przekracza 99% (pomijając ew. pierwszy cykl, w którym tworzy się SEI), natomiast w ogniwach NiMH czy NiCd jest wyraźnie niższa (~95%), ponieważ zachodzą w nich reakcje uboczne.

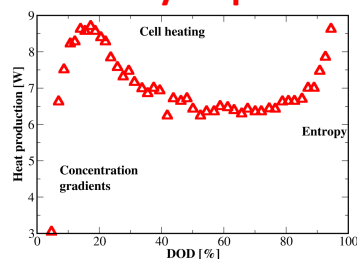
16

Sprawność kulombowska vs sprawność całkowita

Sprawność całkowita („round-trip efficiency”) ogniwa jest w rzeczywistości niższa niż by to wynikało z CE (Coulombic efficiency). Sprawność liczona z odzyskanej energii z ogniwa (w czasie rozładowania) podzielona przez energię włożoną (w czasie ładowania) uwzględnia straty ciepłne, rosnące nadpotencjały, jak i straty wynikające z tworzenia i utrzymywania gradientu stężeń. Zwłaszcza te ostatnie zaczynają mieć znaczenie przy dużych prądach (szybkie ładowanie/rozładowanie) oraz impulsowych rozładowaniach.

17

Straty ciepłne



L.O. Valéen, M.L. Shoemaker, The effect of PHEV and HEV duty cycles on battery and battery pack performance, PHEV 2007.

Ciepło produkowane w ogniwie o pojemności 3 Ah w czasie rozładowania z użyciem prądu 6,7C (20 A). Widać wyraźnie obszar tworzenia się gradientu stężeń i efekt napełnienia się katody (efekt entropowy).

18

Eksplotacja ogniwa

W praktyce, zwłaszcza w samochodach elektrycznych i hybrydowych (a zwłaszcza w mikrohybrydach) ładowanie i rozładowanie odbywa się w sposób nieco chaotyczny. Tzn. rekuperacja energii z hamowania ładuje ogniwa tylko w chwilach hamowania, i to wyłącznie hamowania silnikiem. Rozładowanie odbywa się w chwilach przyspieszania i/lub uruchamiania samochodu (impulsowo). Prąd ładowania jak i rozładowania zależy od wielu czynników, w tym stylu jazdy konkretnego kierowcy, wydajności systemu rekuperacji, itp. Są więc one bardzo zmienne.

19

Eksplotacja ogniwa

Jedną z metod ujednoczenia pomiarów dla cykli roboczych, tzn. ładowania i rozładowania nierównomiernego (dla warunków rzeczywistych, nie kontrolowanych) jest używanie prądu średniego takiego cyklu. Niestety taka metoda nie uwzględnia różnicy między intensywnymi cyklami i łagodniejszymi. Metodą uwzględniającą tę różnicę jest metoda mimośrodowego cyklu roboczego (DCE, „duty cycle eccentricity”). Jest to stosunek odchylenia standardowego prądu od prądu średniego:

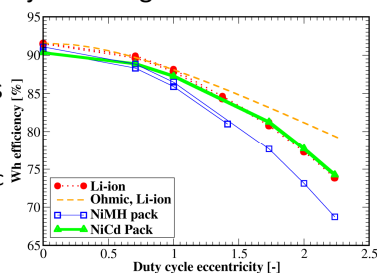
$$DCE = \frac{\sqrt{I^2 - \bar{I}^2}}{\bar{I}}$$

20

Eksplotacja ogniwa

Rozładowanie ogniwa 3 Ah średnim prądem 3,3C (10A), przy równomiernym ładowaniu 1C (3A). Zależność wydajności od gwałtowności zmian warunków rozładowania.

„Ohmic” to wykres dla idealnego układu (sprawność zależy tylko od CE, a więc pomija efekty dyfuzyjne i reakcji na elektrodach).

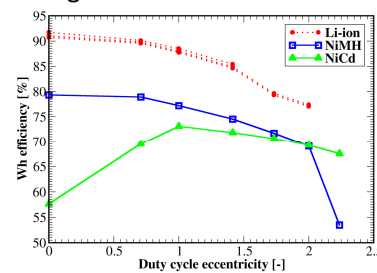


L.O. Valken, M.I. Shoosmith, The effect of PHEV and HEV duty cycles on battery and battery pack performance, PHEV 2007.

21

Ładowanie ogniwa 3 Ah średnim prądem 3,3C (10A), przy równomiernym rozładowaniu 1C (3A). Zależność wydajności od gwałtowności zmian warunków ładowania. Widać wyraźne różnice między ogniwami oraz wagę prawidłowego ładowania.

Widać wyraźne różnice między ogniwami oraz wagę prawidłowego ładowania.



L.O. Valken, M.I. Shoosmith, The effect of PHEV and HEV duty cycles on battery and battery pack performance, PHEV 2007.

22

Eksplotacja ogniwa

Na obu wykresach widać przewagę ogniw Li-ion nad poprzednimi generacjami akumulatorów. Widać także niewydolność ogniw niklowych przy gwałtowniejszych różnicach w szybkim ładowaniu oraz dużą zależność ich poprawnego działania od sprzyjających warunków ładowania (zwłaszcza). Naturalnie wszystko to wpływa na przydatność przede wszystkim nowych ogniw do zastosowań w samochodach elektrycznych i hybrydowych.

23