

# ZASILANIE BUDYNKÓW W ENERGIĘ ELEKTRYCZNĄ ORAZ NEUTRALIZACJA ZAGROŻEŃ POŻAROWYCH STWARZANYCH PRZEZ INSTALACJE ORAZ ODBIORNIKI ENERGII ELEKTRYCZNEJ



mgr inż. Jacek Świątek  
Warszawa 9.11.2023

„Eksploatacja systemów z bateriami litowo-jonowymi jako element poprawy efektywności działania i eliminacji zagrożeń”.

# AGENDA

---

1. Budowa i typy akumulatorów litowych;
2. Porównanie akumulatorów w różnej technologii
3. Parametry do doboru zasobnika;
4. BMS – układ do kontroli i eksploatacji;
5. Współczynniki określające stan i funkcjonalność baterii litowych;
6. Degradacja systemów z zasobnikami li-ion;
7. Charakterystyki ładowania baterii litowych;
8. Zalecenia eksploatacyjne;
9. Thermal run-away (rozbieg termiczny);

# Akumulatory litowe Li-ion, Li-poly

## klasyfikacja z PN-EN 62619:2017-08, 62620:2015-05

---



### 1. Akumulatory litowo-jonowe Li-ion

**Układ elektrochemiczny:** (+) Metal bazowy + Li (lit) / elektrolit organiczny – sole litu / Węgiel C (–)

Metal bazowy elektrody C – kobalt N – nikiel M – mangan V – wanad T – tytan, F- żelazo, P- fosfor

Lit jest najlżejszym ( $d = 0.53 \text{ g/cm}^3$ ) i najbardziej elektrododatnim pierwiastkiem (potencjał  $-3.04\text{V}$  do standardowej elektrody wodorowej).

Materiały elektrodowe są nanoszone na bardzo cienkie folie (miedzianą i aluminiową), przedzielone separatorem, elektrolitem są ciekłe sole litu.

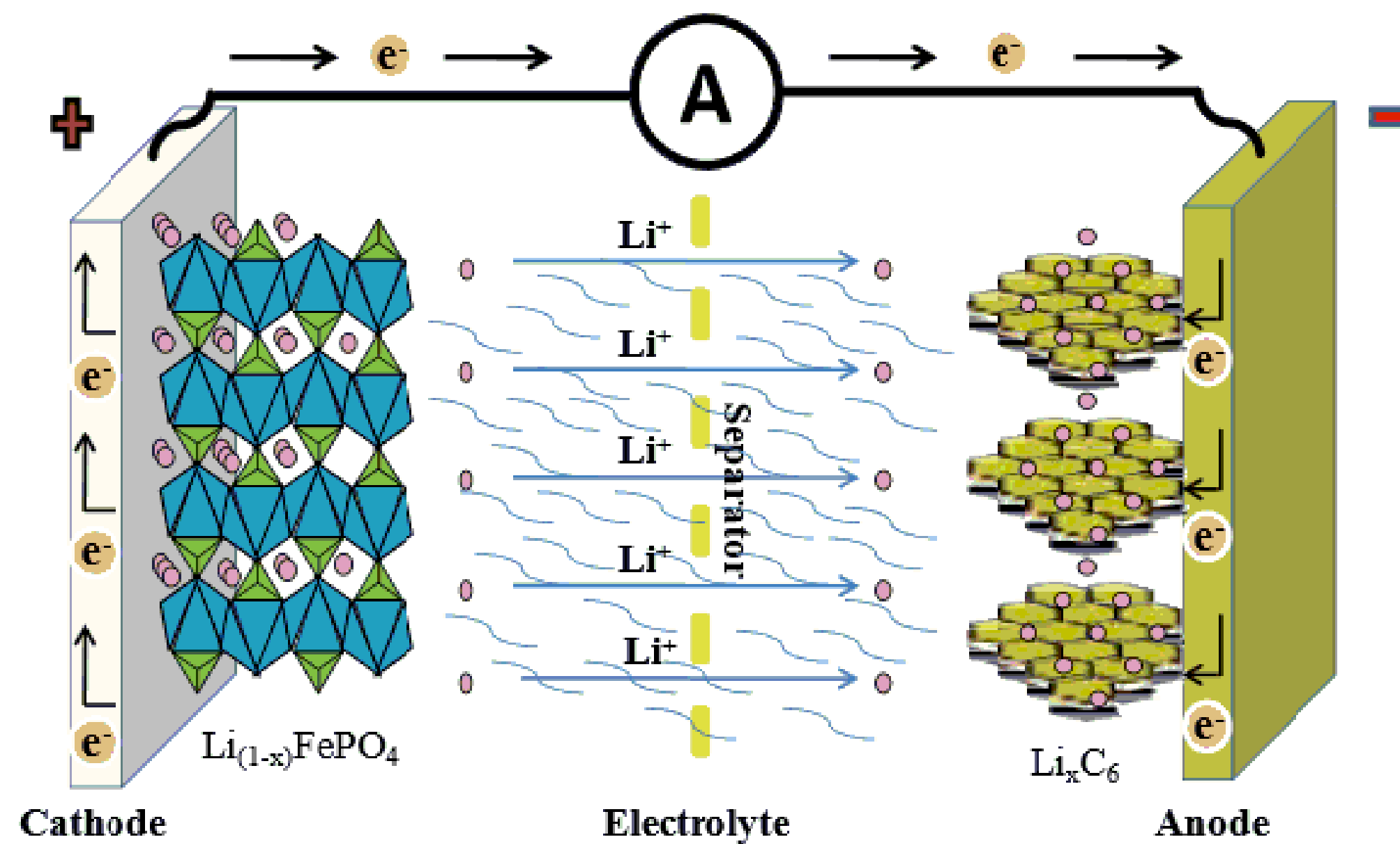
### 2. Akumulatory litowo-polimerowe Li-poly

Akumulatory litowo – polimerowe mają taki sam układ elektrochemiczny, wykorzystują elektrolit w postaci stałej, którego podstawowymi składnikami jest polimer z rozpuszczoną w nim solą litu.

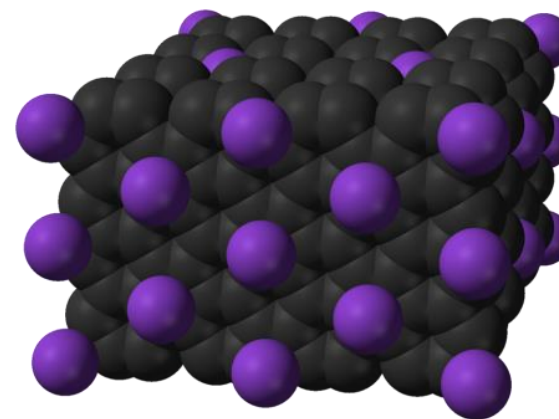
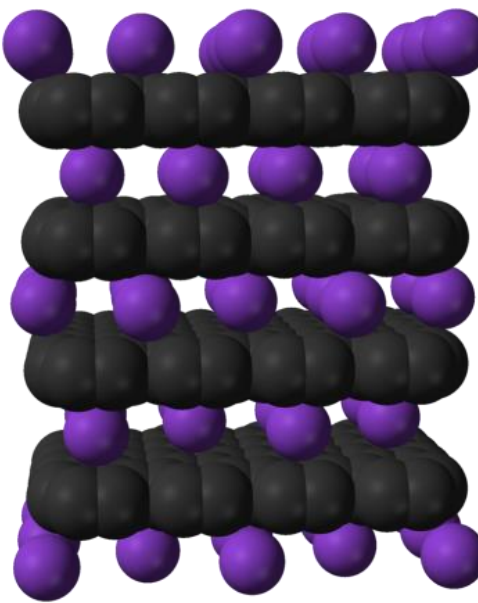
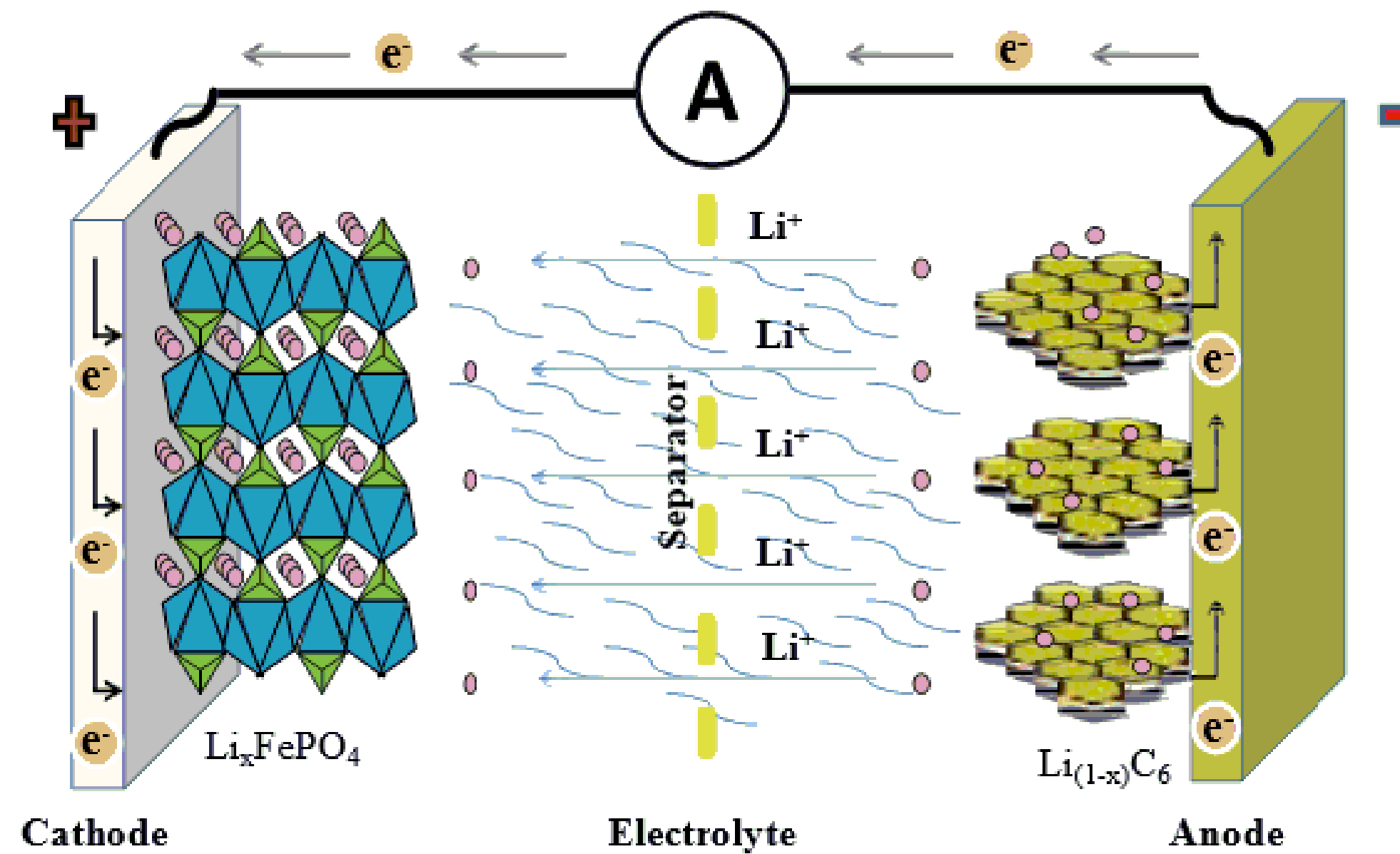


# Budowa i działanie ogniwa li-ion

## A) Charging Process



## B) Discharging Process



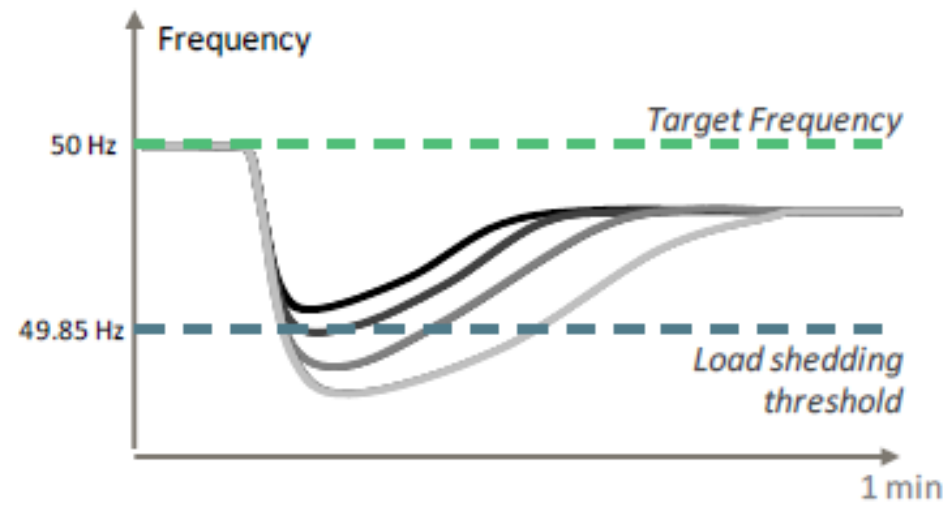
# Porównanie akumulatorów w różnej technologii.

Typ ogniw:	Pb-LA kwasowo-ołowiowe	NiMH niklowo-metalowo-wodorkowe	ZEBRA wysoko temperaturowe	Li-ion litowo-jonowe
Parametry				
Napięcie nominalne	2V	1,2V	2.58V	2.5V/3.3V/3.6-3.7V
Energia właściwa	30-45Wh/kg	30-80 Wh/kg	90-100 Wh/kg	90-280Wh/kg
Gęstość Energii	60-75Wh/L	140-300 Wh/L	160Wh/L	280-400Wh/L
Moc właściwa	180W/kg	250-1000 W/kg	150 W/kg	600-3400 W/kg
Żywotność w cyklach DoD	500-1.000	500-1.200	1.000-2.000	1.000-15.000
Samorozładowanie	2-45% /na miesiąc	20-30% /na miesiąc	0% na miesiąc	2-5% na miesiąc
Temperatura pracy	-20°C do 30°C (50°C)	-20°C do 60°C	270°C do 350°C	-20°C do 60°C
Koszt	niski	średni	średni	wysoki

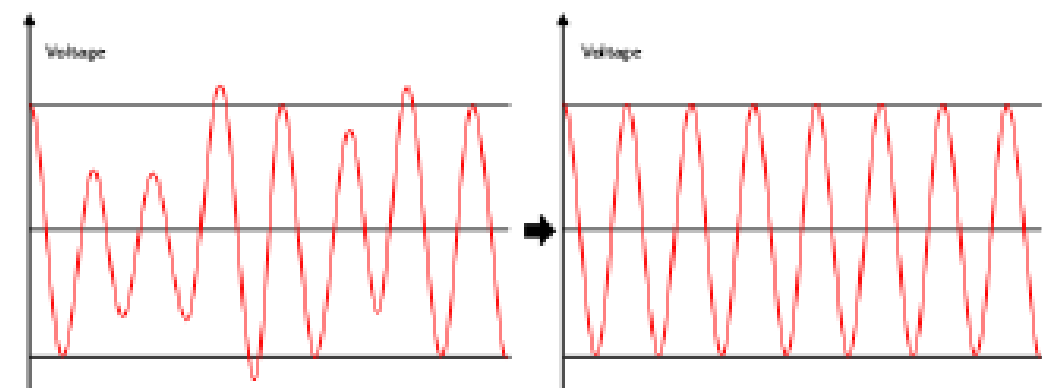
# Różne typy ogniw li-ion

Lp.	Typ ogniw	Materiał Katody	Materiał Anody	Napięcie nominalne [V]	Orientacyjna ilość cykli DoD <sup>*)</sup>	Orientacyjny prąd ładowania i rozładowania	Gęstość energii [Wh/kg]
1	LTO	grafit/węgiel	Tlenki tytanowe $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -tytanian	2,4V -2,8V	10 000–15 000	Od 5C do 10 C	80 Wh/kg
2	LFP	fosforany litowo-żelazowe $\text{LiFePO}_4$	grafit/węgiel	3,2V -3,3V	2 000 – 4 000	Od 0,5C do 2C	~120Wh/kg
3	LMO	Tlenek manganu litu: katoda $\text{LiMn}_2\text{O}_4$	grafit/węgiel	3,6 V-3,7V	1 000 – 3 000	Od 1C do 2C	~150Wh
4	MNC	Litowo-niklowo-manganowy tlenek kobaltu $\text{LiNiMnCoO}_2$	grafit/węgiel	3,6V – 3,8V	2 000 – 4 000	Od 1C do 4C	~200Wh/kg
5.	LCO	Tlenek kobaltu litu $\text{LiCoO}_2$	grafit/węgiel	3,6V-3,8V	2 000 – 4 000	Od 1C do 2C	~200Wh/kg
6.	NCA	Litowo-niklowo-kobaltowy tlenek glinu: $\text{LiNiCoAlO}_2$	grafit/węgiel	3,6V-3,8V	2 000 – 4 000	Od 1C do 2C	~200-260Wh/kg

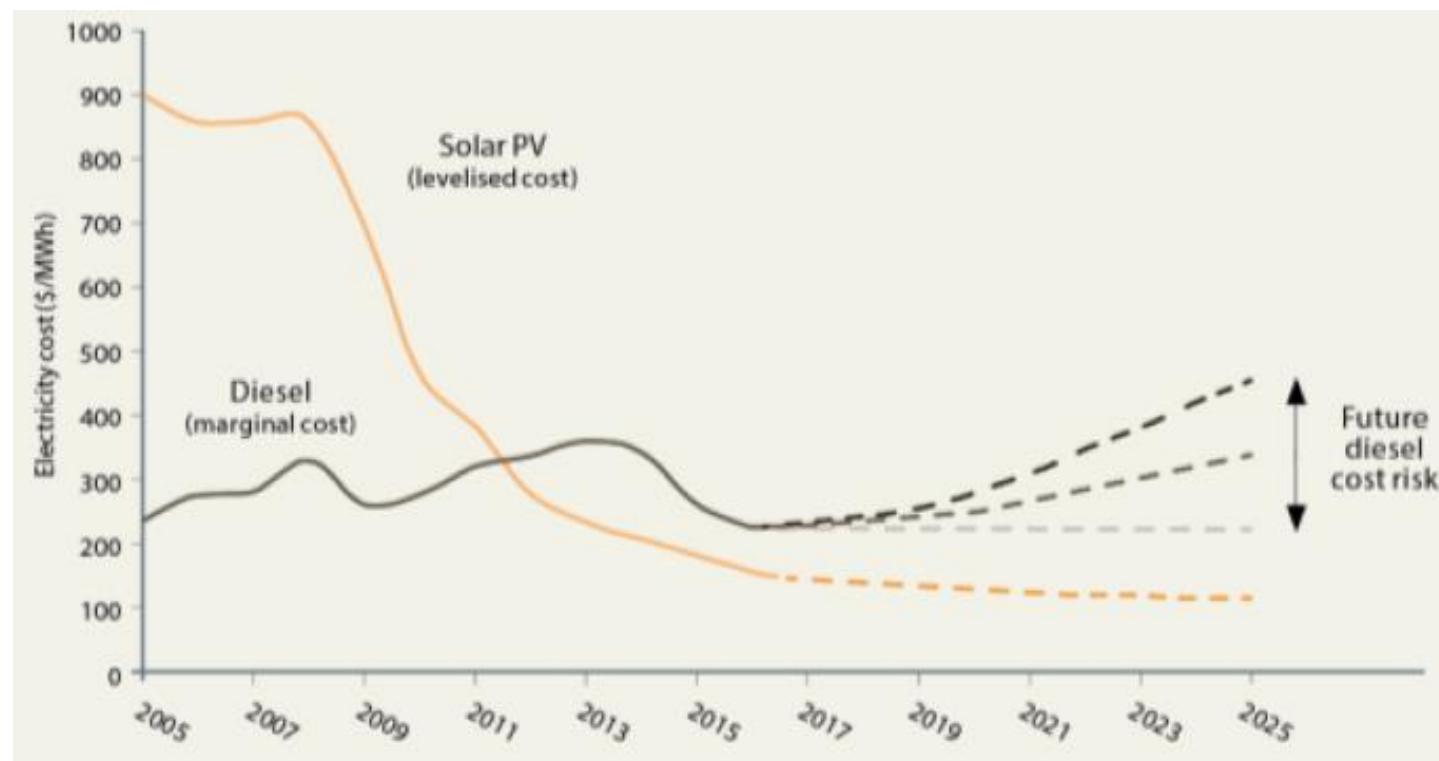
# Parametry do doboru zasobnika: określ swoje potrzeby



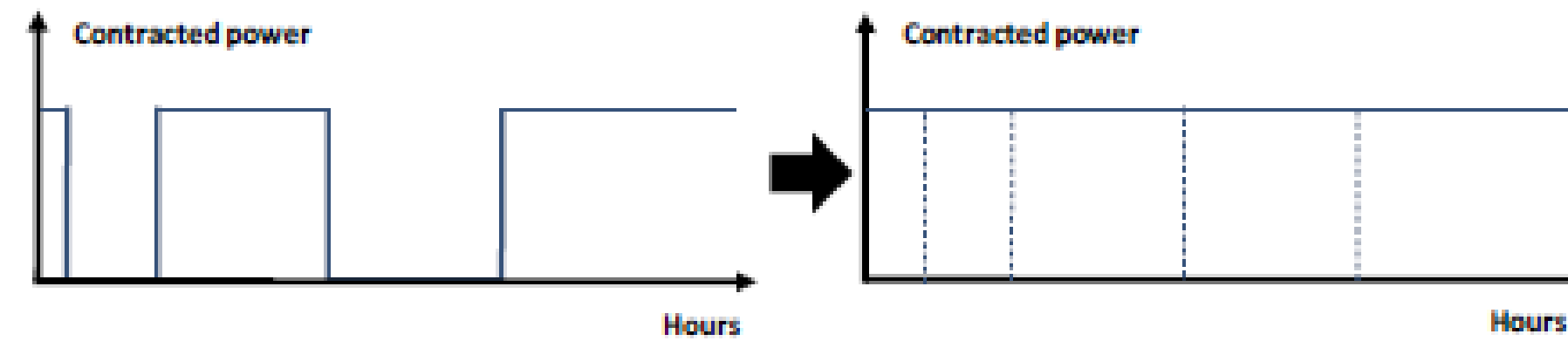
- Regulacja częstotliwości, stabilność sieci



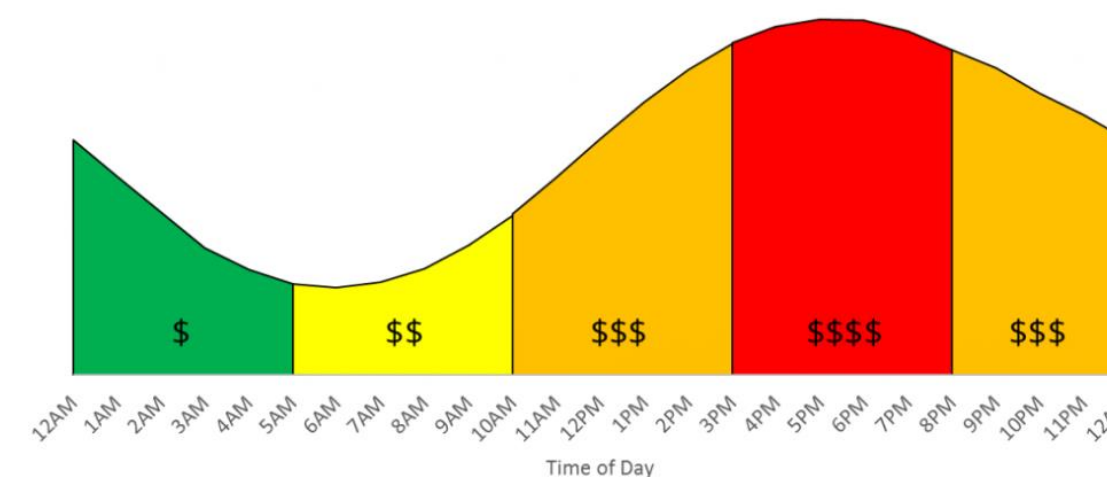
- Jakość zasilania, kształt napięcia



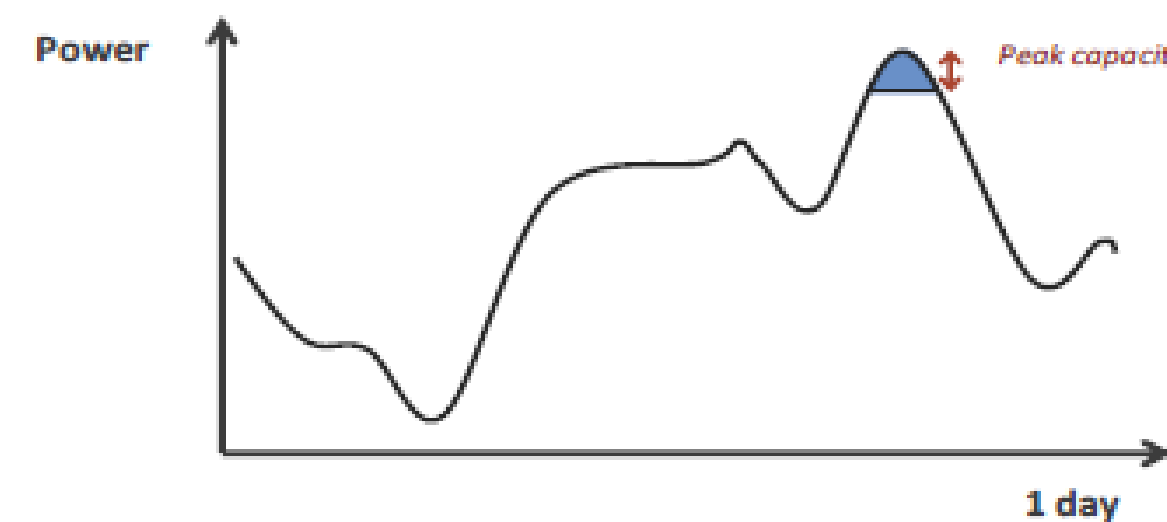
- Ekonomia i optymalizacja generacji OZE



- Praca wyspowa, bezprzerwowe zasilanie, stała moc przyłączeniowa



- Uczestnictwo w rynku mocy, arbitraż



- Wygładzanie krzywej mocy, ograniczanie mocy przyłącza

# Parametry do doboru zasobnika

- **Zadania systemowe (sieciowe, popytowe);**

- **Wymagania techniczne:**

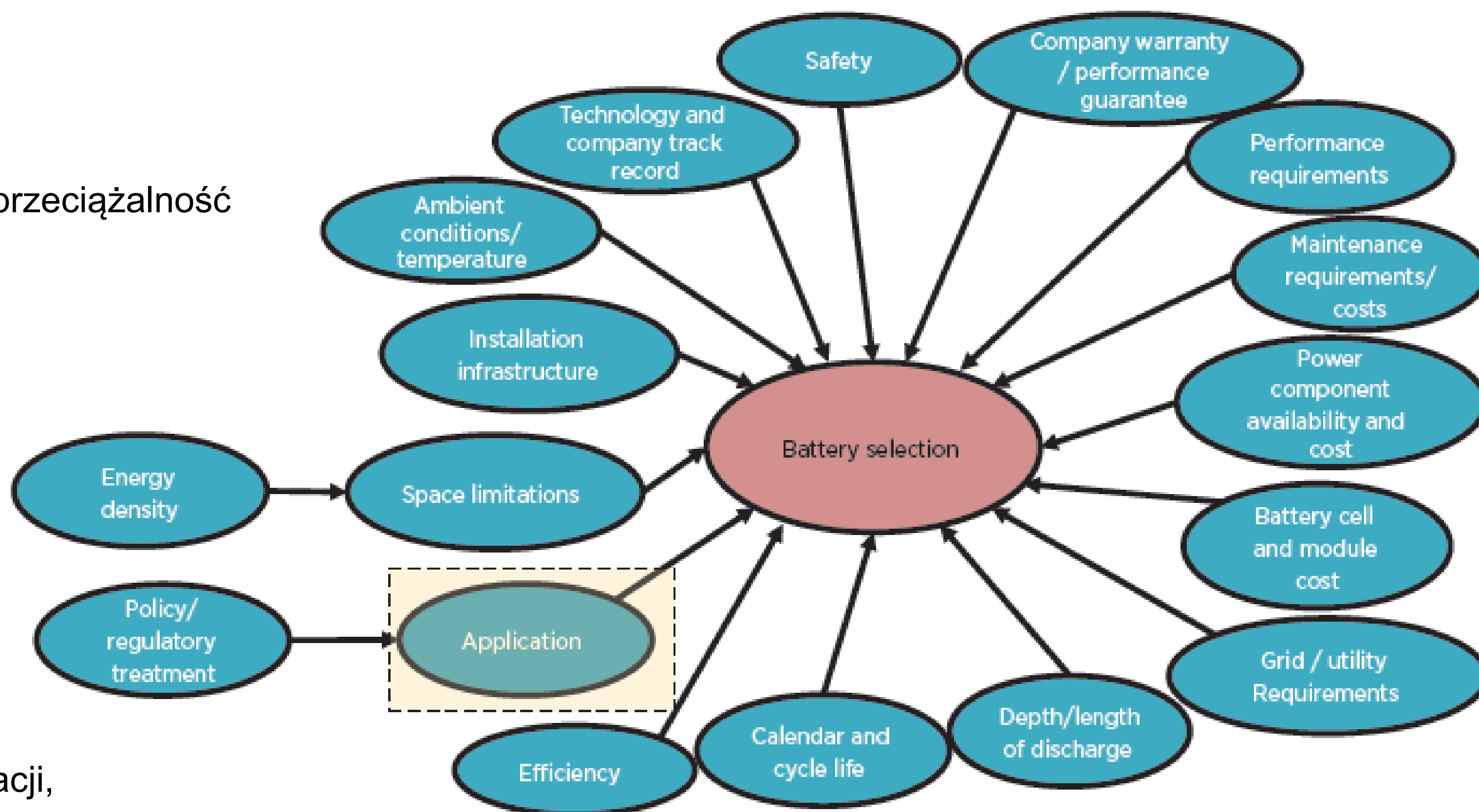
- Dostępna moc i pojemność, gęstość energii;
- Głębokość rozładowania
- Wielkość energii ładowania i rozładowania, przeciążalność
- Czas ładowania i rozładowania (SOC)
- Liczba cykli DoD
- Żywotność SOH
- Sprawność

- **Wymagania instalacyjne:**

- Wymagania środowiskowe;
- Ograniczenia wagi, miejsca
- Bezpieczeństwo

- **Wymagania kosztowe:**

- Koszt energii, modułu, koszty obsługi, utylizacji,
- Gwarancja, czas reakcji serwisu



źródło: LAS493 Energy Storage



# BMS (Battery Management System)

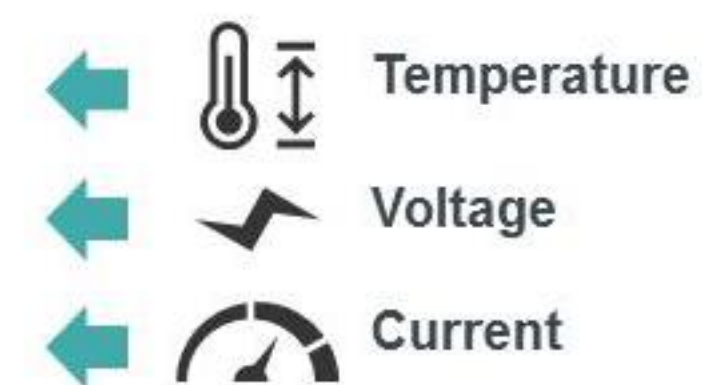


- pomiary temperatur (+/- 1°C);
- pomiary napięć ogniw (+/- 1mV );
- pomiar prądu (+/- 1mA);
- **Pomiar SoC, SoH;**
- **Wyrównywanie parametrów (balancing);**
- **Eliminacja uszkodzonych ogniw;**
- **BMS – powinien mieć zaprogramowaną eksploatację ogniw.**
- **Poprawna praca BMS = bezpieczeństwo !!!**

# BMS – nadzoruje prawidłową eksploatację

---

- **Nadzór i Zarządzanie nad temperaturą,**
- **Nadzór i Zarządzanie pracą baterią, blokami, ogniwami**  
(w tym procesami ładowania i rozładowania),
- **Monitorowanie stanu pracy,**
- **Monitorowanie stanu naładowania i żywotności,**
- **Dodatkowe zabezpieczenia w ogniwach: termiczne (PTC) oraz ciśnieniowe (CID).**



# Współczynniki określające stan ogniwo litowo-jonowych

- **State of charge (SoC):** stan naładowania akumulatora. SoC jest to % pojemność akumulatora do pełnej pojemności (w fazie ładowania lub rozładowania).

w fazie ładowania:  $SoC = SoC_0 + \frac{1}{C_n} \cdot \int_{t_0}^t |I| \cdot dt$  w fazie rozładowania:  $SoC = SoC_0 - \frac{1}{C_n} \cdot \int_{t_0}^t |I| \cdot dt$

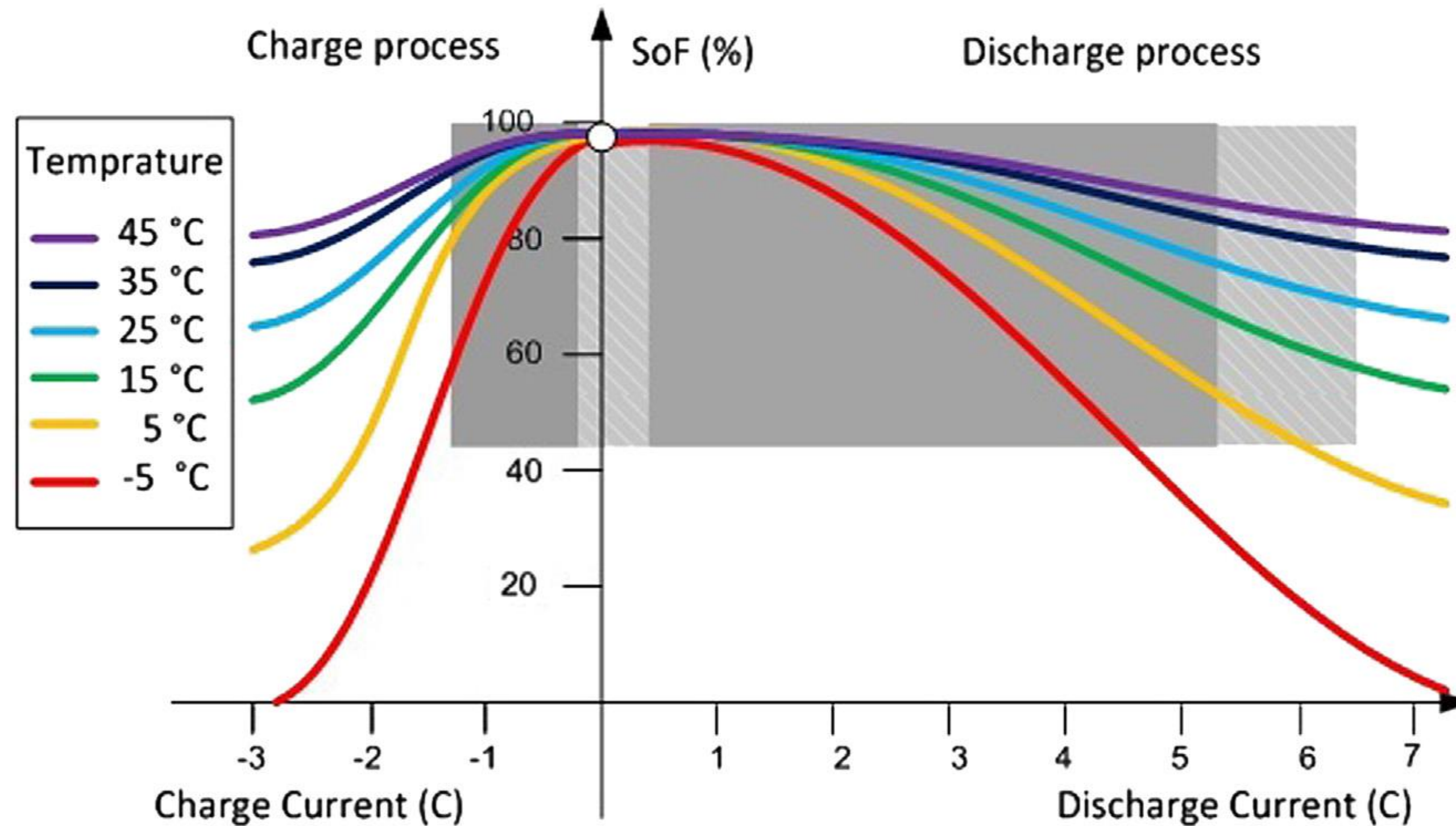
SoC (t) – SoC w danym momencie, SoC<sub>0</sub> – SoC początkowy, t<sub>0</sub> – C<sub>n</sub> – nominalna pojemność, I – prąd ładowania/rozładowania, t – czas

- **State of Health (SoH):** stan żywotności. SoH jest definiowany jako stosunek pojemności w pełni naładowanej baterii do pojemności projektowej lub pojemności nominalnej. SoH wskazuje stan akumulatora między początkiem okresu eksploatacji (BoL) a końcem okresu eksploatacji (EoL) w procentach. Informuje o tym, ile czasu pozostało do końca żywotności akumulatora, zanim będzie on wymieniony.

$$SoH = \frac{Capacity_{current}}{Capacity_{rated}} * 100\%$$

- **State of function (SoF).** SoF służy do definiowania wydajności akumulatora w odniesieniu do jego zastosowania. SoF bierze pod uwagę jak się będzie zmieniać zakres SoC w zależności od szybkości ładowania/rozładowywania, temperatury otoczenia i innych czynników mających wpływ na degradację.

# Współczynniki określające stan ogniw litowo-jonowych



- **SoF jest <100%** gdy bateria jest w systemie który potrzebuje określonej wartości energii, a nie cała energia zmagazynowana w nim jest dostępna (nawet jeśli dany zestaw SoC i SoH jest znany i bliski 100%), to są bariery, które nie pozwalają użytkownikowi na wykorzystanie całej energii zmagazynowanej w akumulatorze. Powoduje to np. zwiększenie szybkości rozładowania/ladowania czy obniżenie temperatury pracy. Energia, którą można wykorzystać z akumulatora zależy proporcjonalnie do wartości rezystancji wewnętrznej i spadku napięcia.

# Czy umiemy eksploatować baterie bazując na doświadczeniu z nisko-napięciowych i nisko-mocowych układów

- np. 12VDC, 100Ah



≠

- np. 220VDC, 1000Ah



- np. 10.2 VDC, 0.5kWh



≠

- np. 1000VDC, 5.000 kWh



# Przy eksploatacji akumulatorów musimy przestrzegać zasad



- A) Zapewnić odpowiednie ładowanie, nie dopuszczać do przeładowania baterii,
- B) Nie dopuszczać do głębokiego rozładowania i niedoładowania,
- C) Dbać o jednorodność chemiczną układu „wewnątrz” baterii,
- D) Zapewnić wymagane warunki termiczne i wentylacyjne.
- E) Nie dopuścić do zwarcia (zewnątrznego i wewnętrznego), wystąpienia łuku elektrycznego.



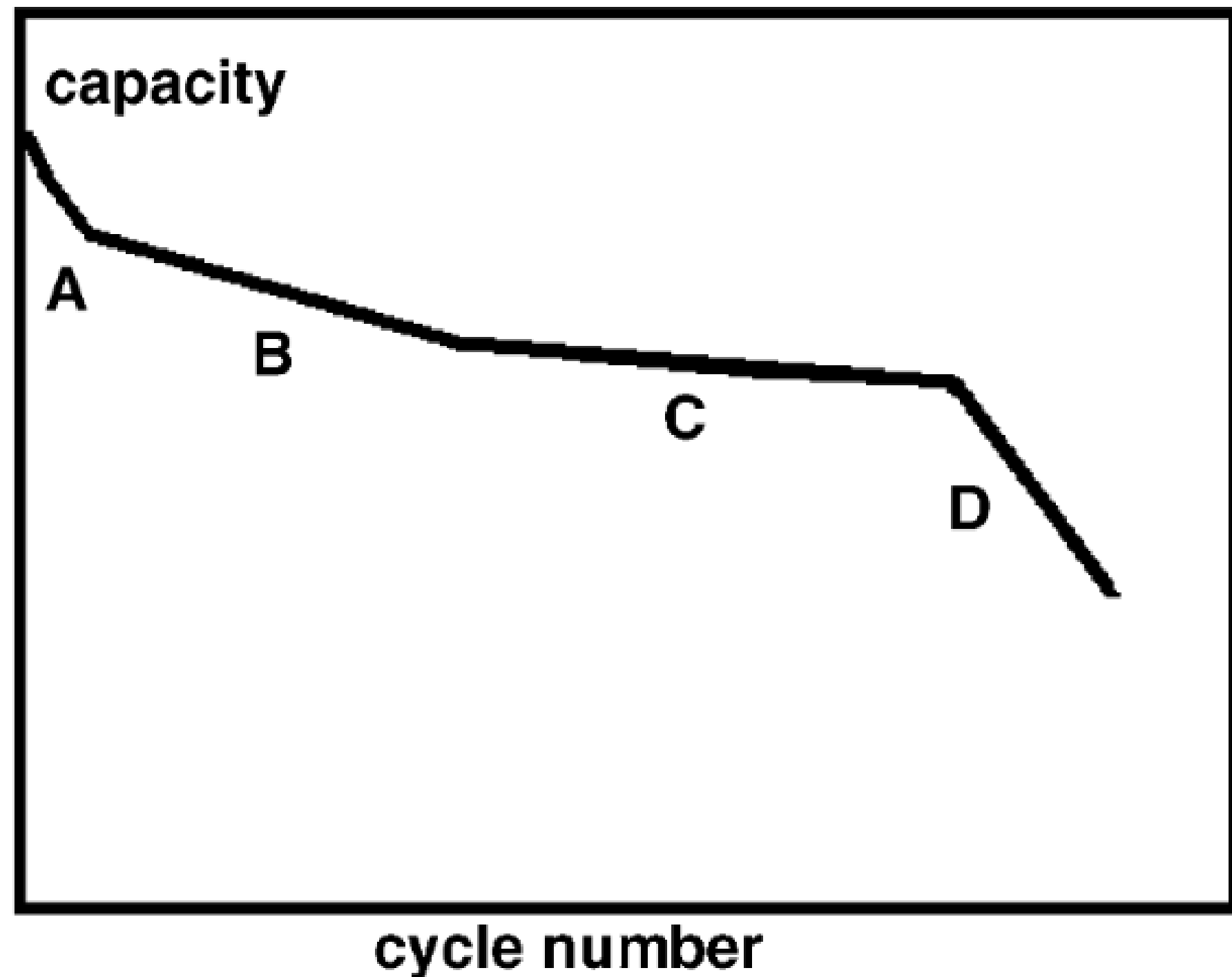
# Degradacja ogniw litowo-jonowych

---

## Czynniki które mają największy wpływ na degradację akumulatorów litowych:

- Cykle, odstępy czasu pomiędzy cyklami pełnego ładowania i rozładowania;
- Głębokie rozładowanie
- C-rate: wielkość prądu ładowania i rozładowania (np. szybkie ładowanie/rozładowanie);
- Przeładowanie;
- Temperatura otoczenia
- Głębokość rozładowania (DoD)

# Degradacja ogniw litowo-jonowych poprzez cykle



**Faza A:** gwałtowny spadek pojemności akumulatora spowodowany interfazą anody z elektrolitem separatora i warstwą pasywną SEI. Jest to reakcja uboczna. Etap ten nie trwa przez wiele cykli, ponieważ w miarę jak ogniwo jest poddawane większej liczbie cykli, szybkość reakcji ubocznej stopniowo spada.

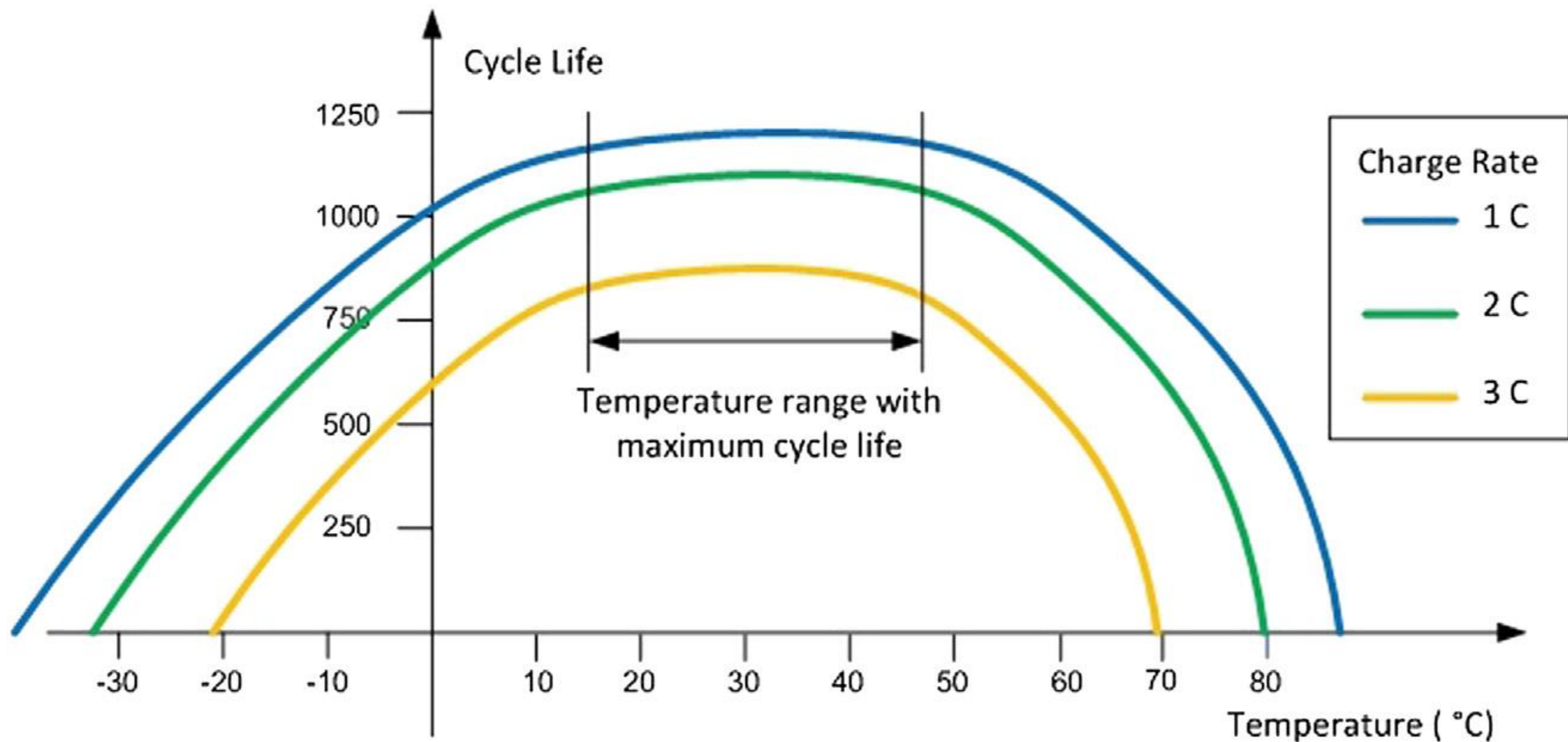
**Faza B:** podczas ładowania mniej jonów litu przechodzi do anody. Spowalnia to utratę jonów litu, ponieważ warstwa pasywna SEI z elektrolitem chroni anodę przed redukcją. W tej fazie podczas ciągłej interkalacji i deinterkalacji warstwa SEI pęka i odsłania więcej aktywnego materiału. Zużycie jonów litu powoduje, że katoda nie jest w pełni interkalowana

**Faza C:** na interfazie katoda/elektrolit tworzy się warstwa SPI (Solid Permeable Interphas). Cykliczność prowadzi do wzrostu warstwy SPI i ograniczenia aktywnego materiału katody. Powoduje to deformację katody, która następuje znacznie szybciej niż utrata litu.

**Faza D:** żywotność ogranicza katoda ze względu na jej wysoką degradację. Coraz mniejsza jest ilość aktywnego materiału katody niż ilość jonów litu "nadających się do cyklu". W konsekwencji, coraz więcej jonów litu utyka wewnątrz anody.

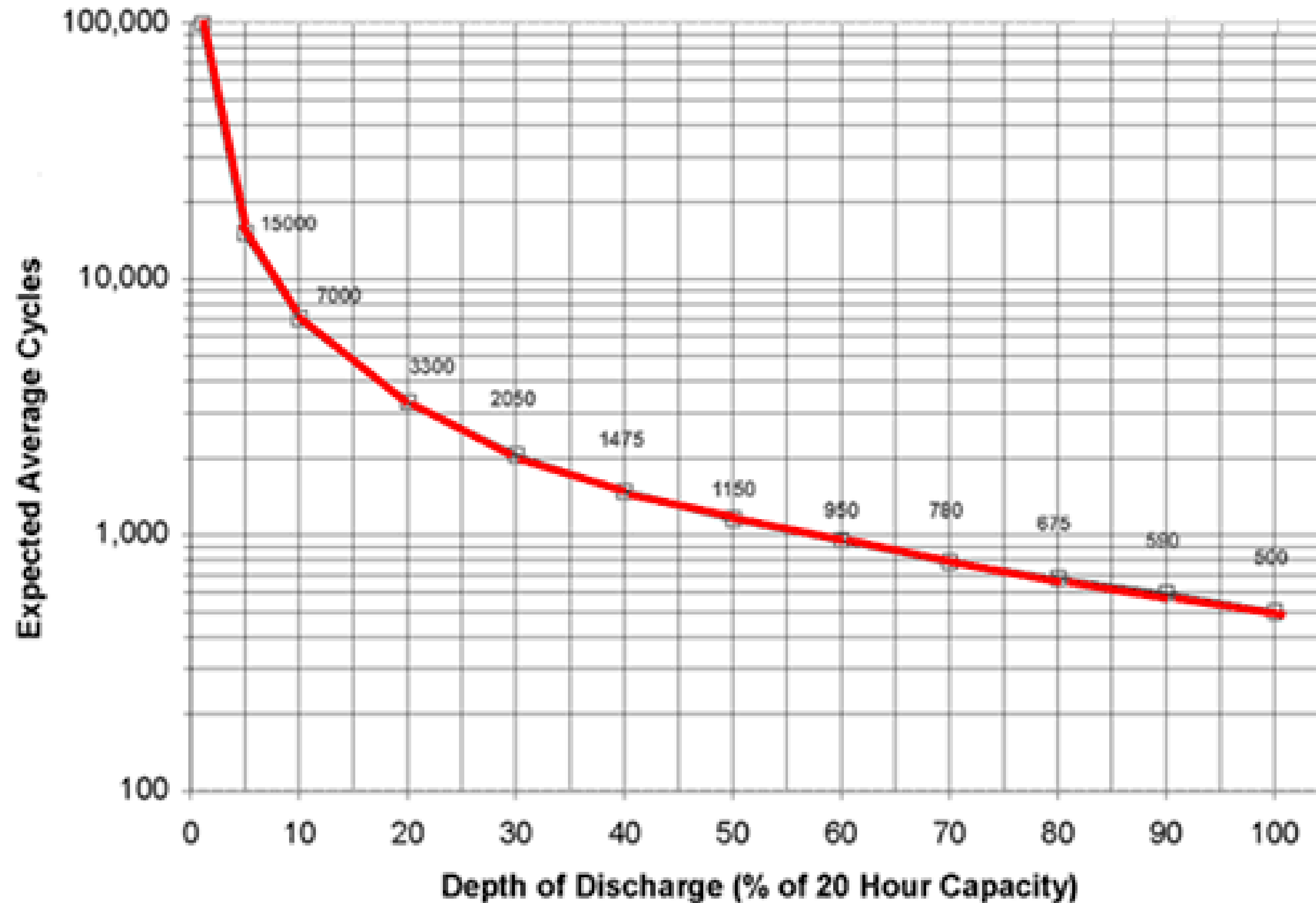


# Degradacja ogniw litowo-jonowych poprzez cykle



**Cykliczność baterii li-ion: ilość zależy od temperatury i prądów ładowania i rozładowania**

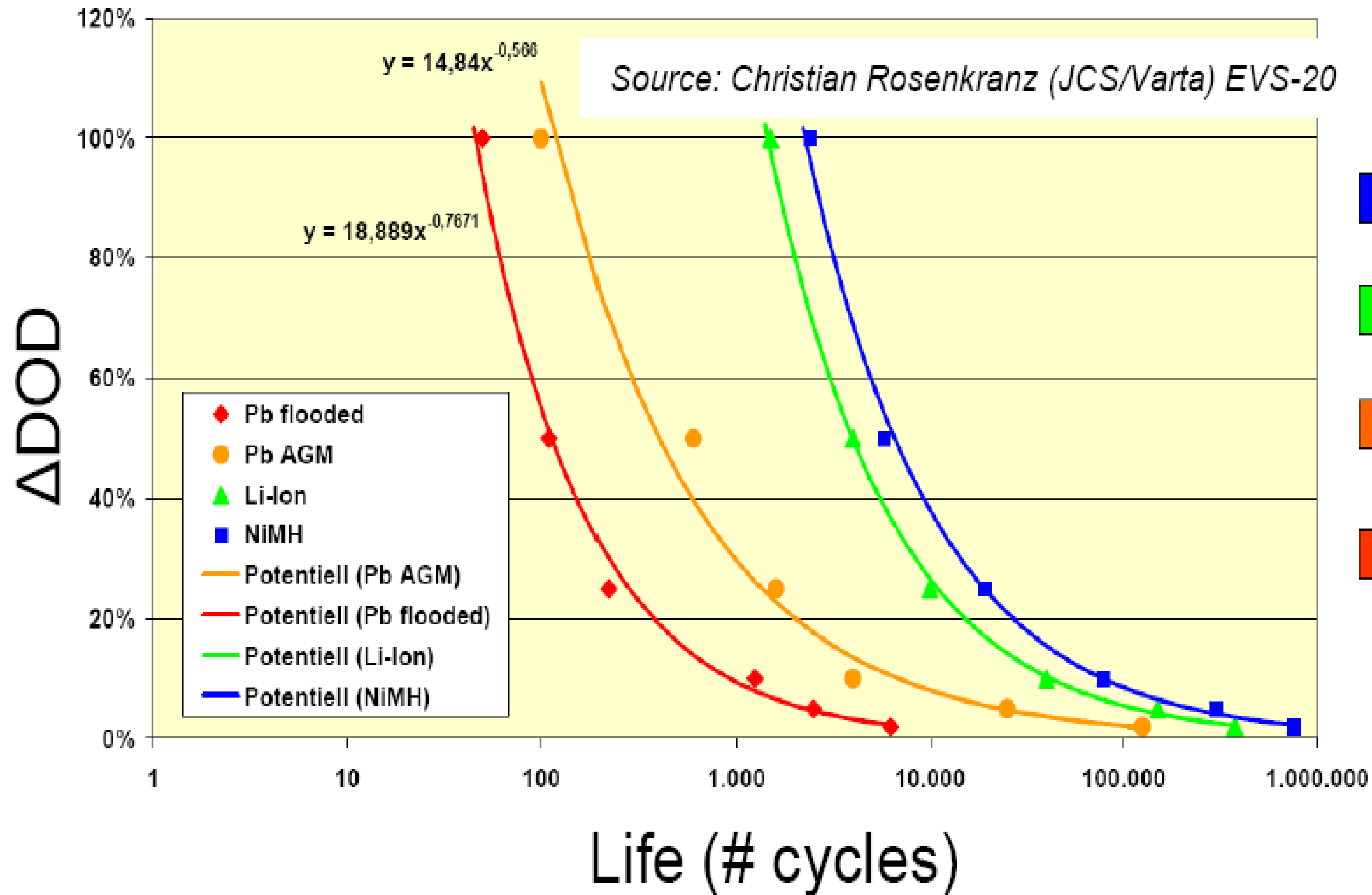
# Głębokie rozładowanie: $\Delta DoD$ –wpływ na ilość cykli



Głębokie rozładowanie ma duży wpływ na obniżenie pojemności akumulatorów litowo-jonowych. Liczba cykli w całym okresie eksploatacji baterii jest silnie zależna od  $\Delta DoD$ .

Z krzywej zależności liczby cykli od  $\Delta DoD$  można obliczać SoH (żywoćność) akumulatora.

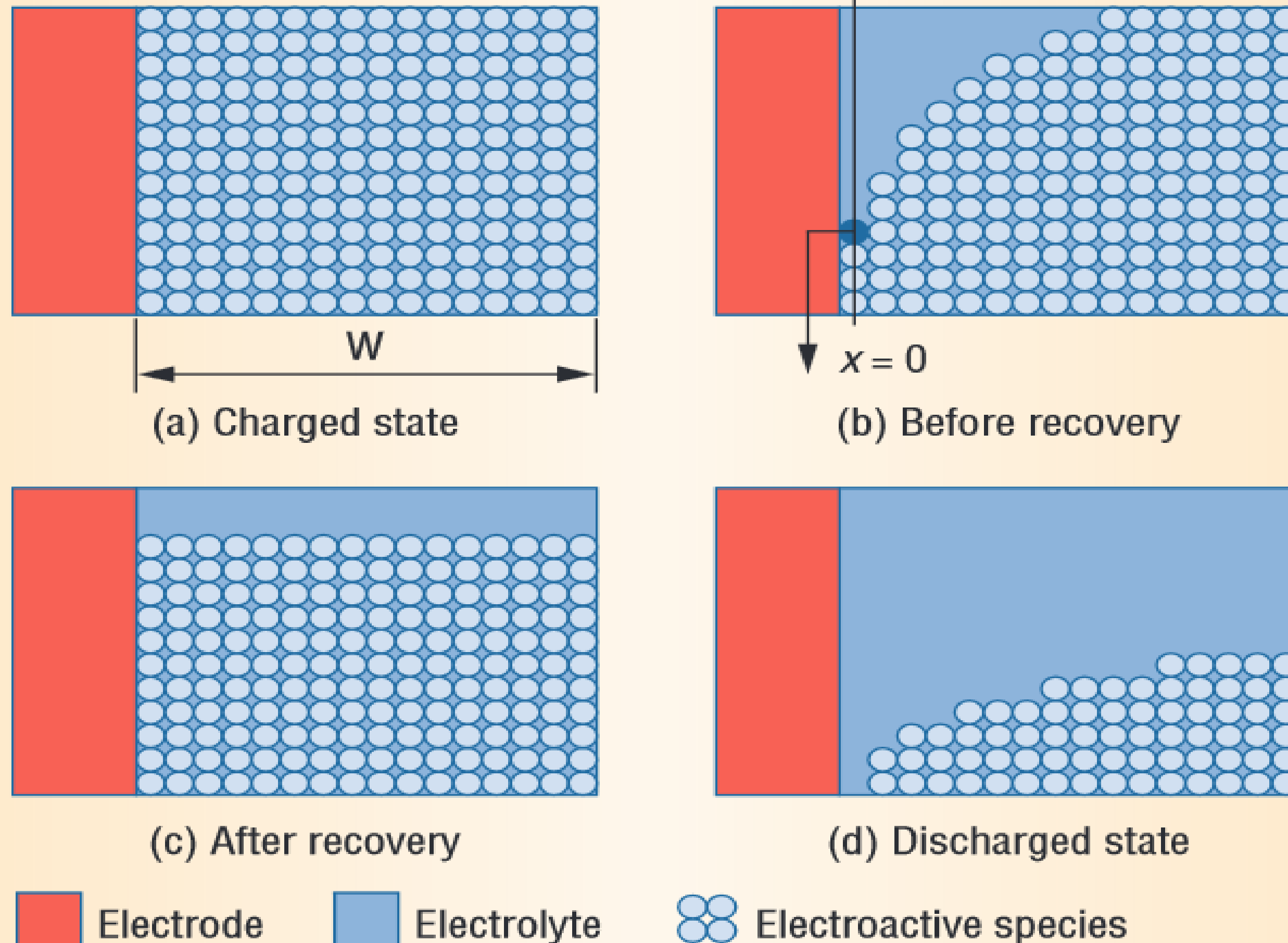
# Głębokie rozładowanie różnych typów akumulatorów



- NiMH
- Li-Ion
- Lead-Acid - AGM / Gel
- Lead-Acid - flooded

Cykliczność i krzywa  $\Delta$ DoD dla różnych ogniów akumulatorowych

# C-rate: wielkość prądu ładowania i rozładowania



**Rys A:** wszystkie jony litu są dostępne.

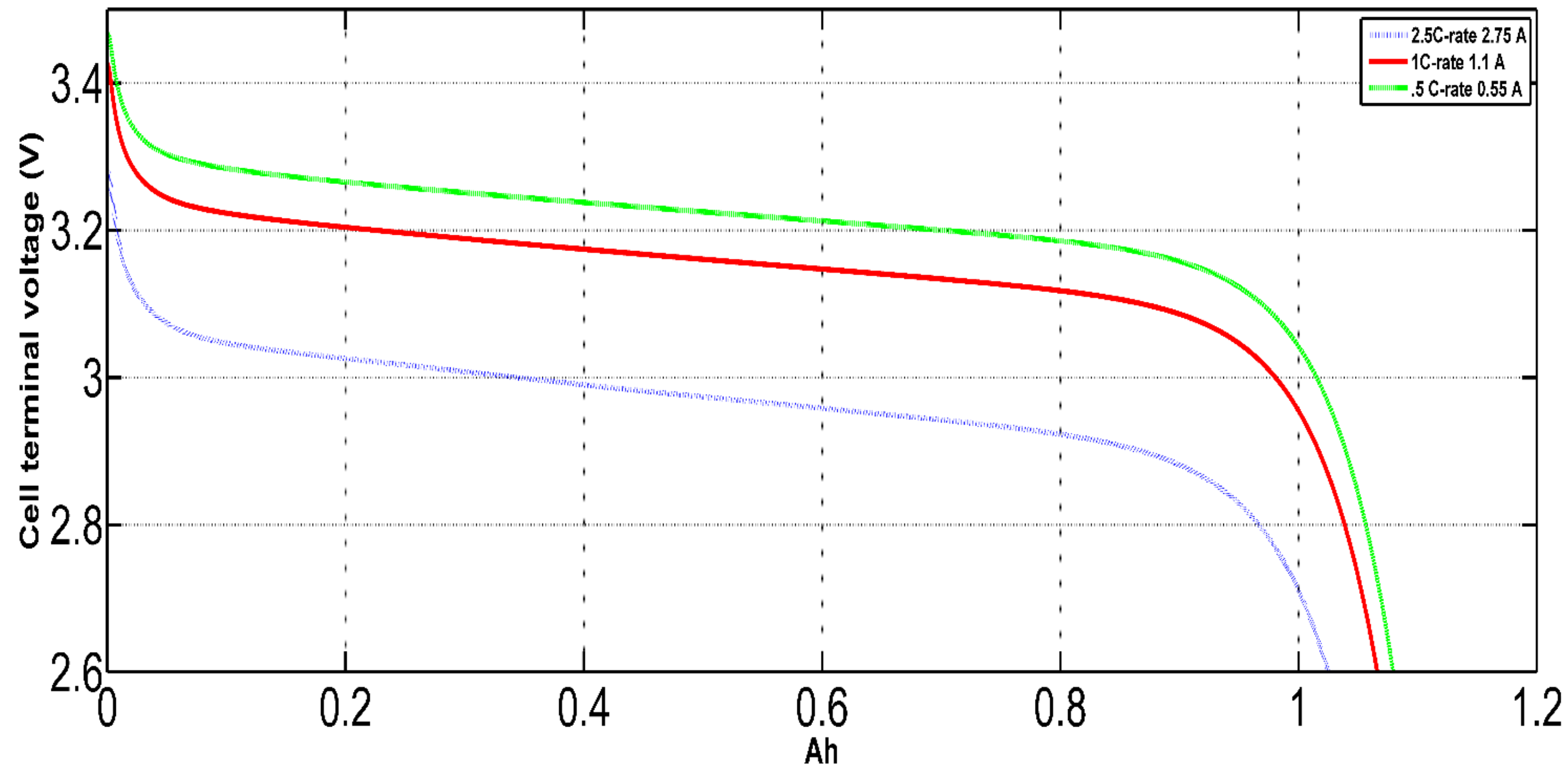
Powierzchnia w pobliżu elektrody jest wypełniona jonami litu.

**Rys B:** Podczas interkalacji dużą wartością C-rate jony litu w pobliżu powierzchni z elektrolitem opuszczają elektrolit, tworząc puste przestrzenie.

**Rys C.** Interkalacja dużym prądem nie jest już podtrzymywana na całej powierzchni. Szybkość dyfuzji jest niższa niż szybkość reakcji. Następuje wzrost impedancji wewnętrznej akumulatora. Jony litu z elektrolitu luzem dyfundują do obszaru z najmniejszą ilością jonów. Po okresie regeneracji jony litu są ponownie rozprowadzane na powierzchni elektrody.

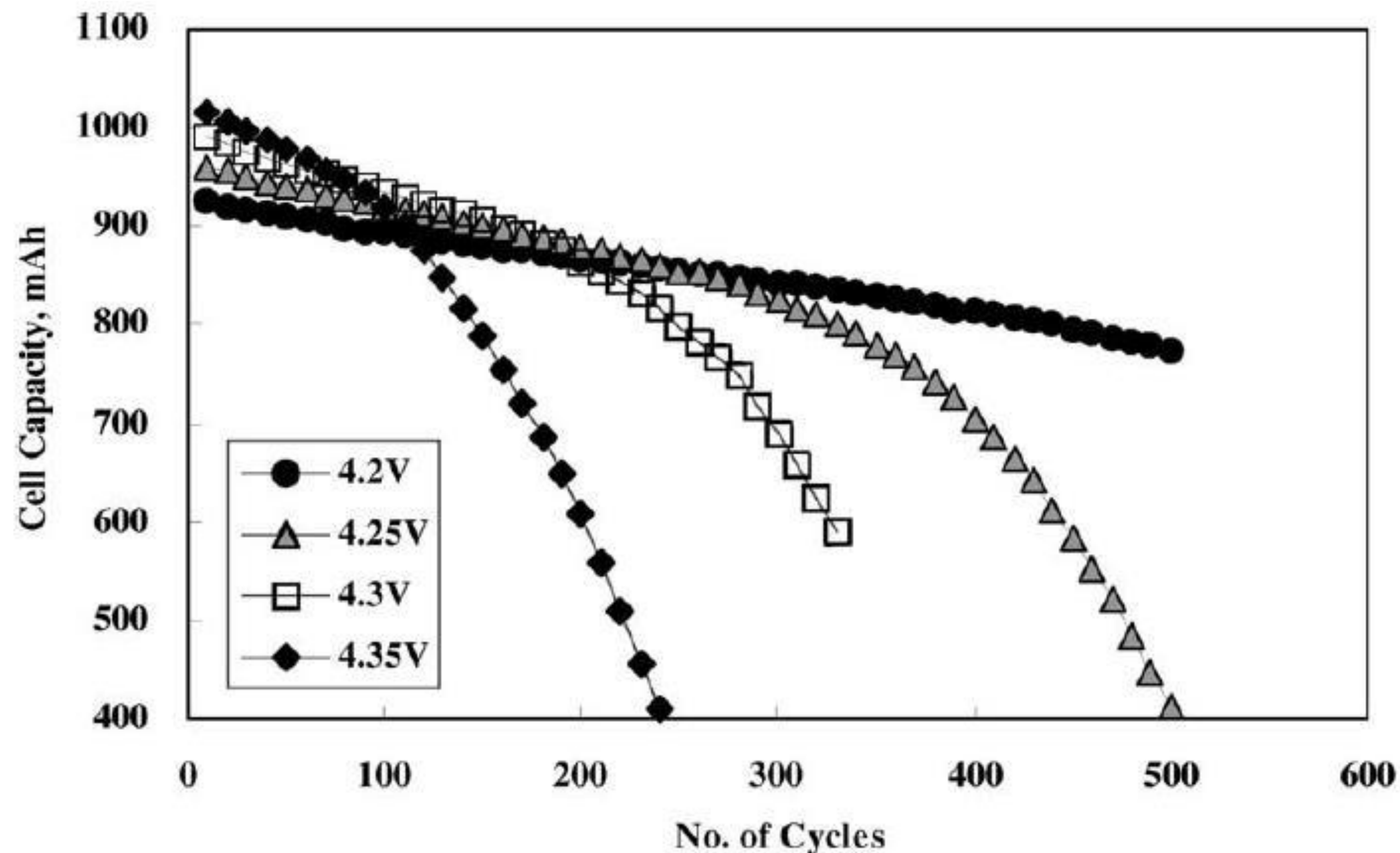
**Rys D. :** Przy ponownej pracy przy dużym C-rate, jony litu są, ale nie będą dostępne w części elektrody. Tymczasowa utrata pojemności. Gdy bateria odpocznie, zmniejszonym prąd C-rate to efekt ustąpi.

# C-rate: wielkość prądu ładowania i rozładowania



Przy wysokich wartościach C, napięcie odcięcia występuje przy niższym poziomie SoC, ponieważ występuje spadek napięcia powiązany ze spadkiem rezystancji wewnętrznej.

# Przeładowanie

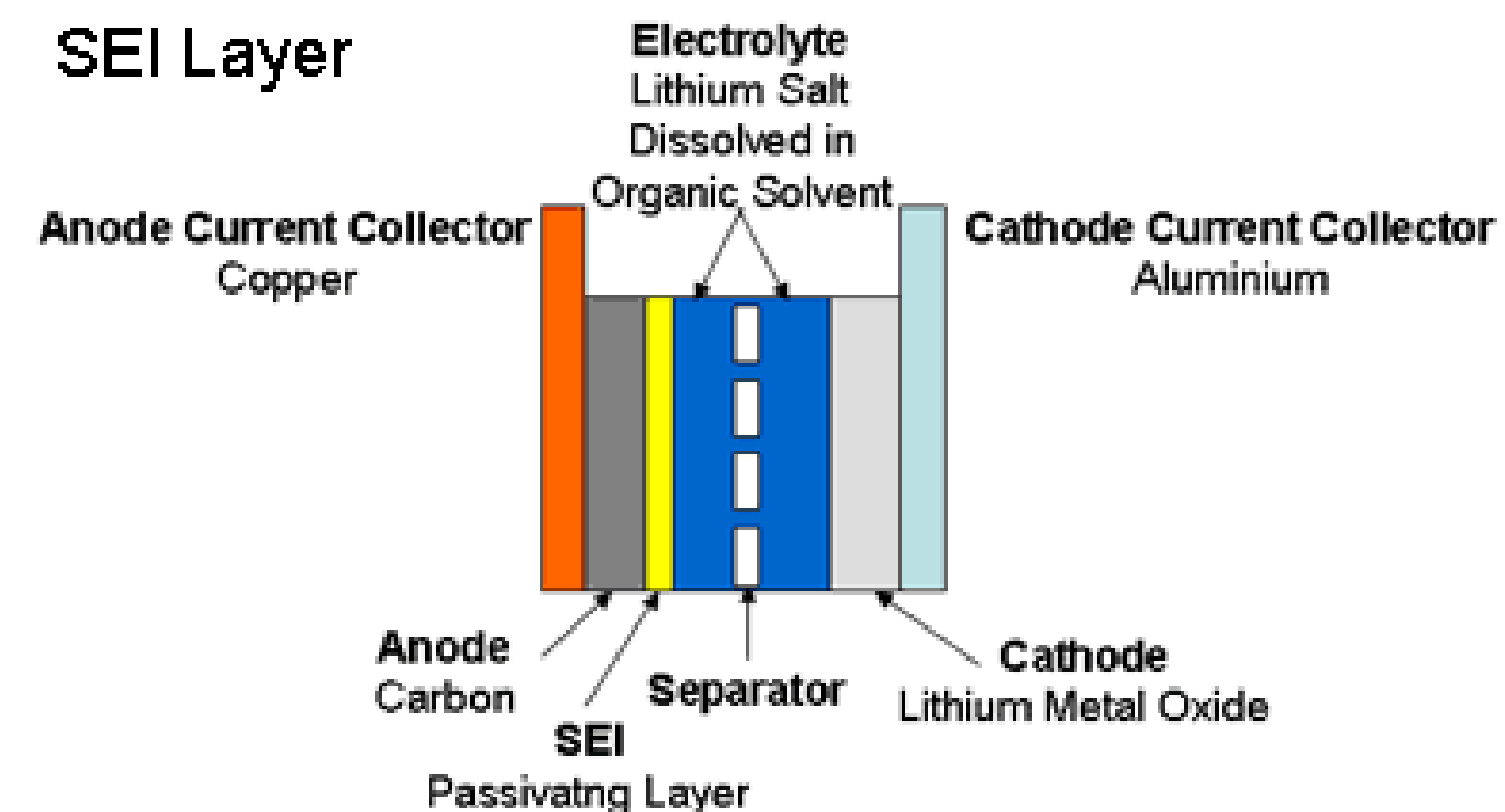


Jeśli akumulator jest przeładowany, powyżej określonego napięcia i dopuszczalnego prądu to występuje wtedy gwałtowny wzrost rezystancji wewnętrznej baterii.

Energia elektryczna jest wtłaczana do akumulatora, ale nie występuje interkalacja. Zostaje ona rozproszona np. na podniesienie temperatury powodując wszystkie efekty degradacji temperaturowej.

# Głębokie rozładowanie

Nadmierne rozładowanie ma miejsce, gdy bateria jest rozładowywana poniżej określonego napięcia odcięcia, występuje nawet „ujemny” SoC. Dwa mechanizmy degradacji poważnie uszkodzą baterię przy nadmiernym rozładowaniu. Jednym z tych mechanizmów jest korozja miedzianych kolektorów prądu i ich rozpuszczanie w elektrolicie, co skutkuje utratą kontaktu z anodą i utratą dostępnej energii. Drugim jest rozkład warstwy SEI na anodzie. Ze względu na wysoki potencjał anody dochodzi do rozpuszczenia warstwy SEI. Później po naładowaniu odsłonięty materiał aktywny spowoduje reakcje uboczne w celu przywrócenia warstwy SEI, a redukcja jonów litu powoduje zanikanie pojemności.

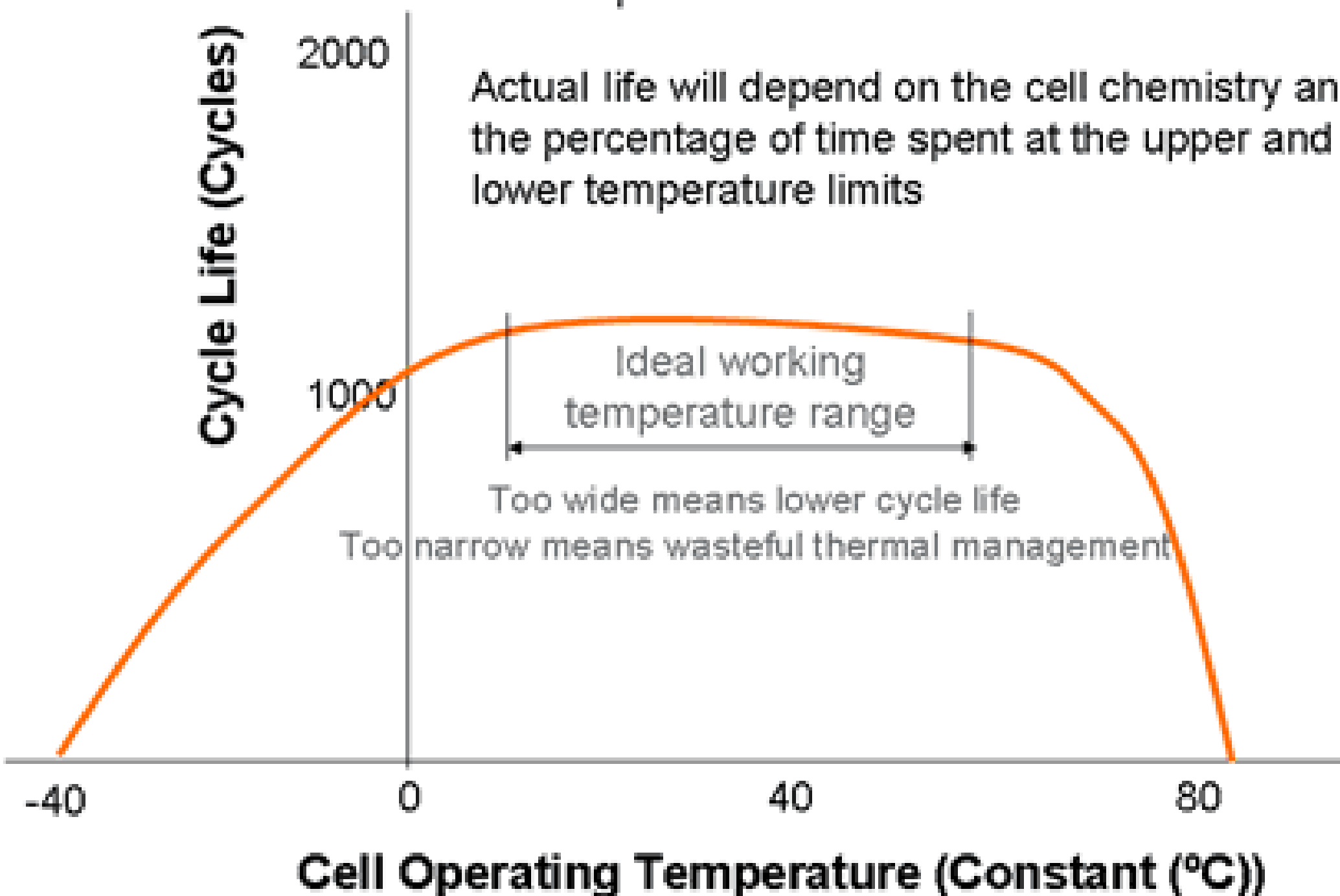


# Temperatura pracy – niskie temperatury

Temperatura ma bardzo duży wpływ na pojemność akumulatora litowo-jonowego. Optymalny zakres temperatury pracy to 10- 40 (50)°C. Utrata pojemności może być częściowo-tymczasowa, a czasem częściowo-trwała.

## Cycle Life and Temperature

Slow drop off below +10 °C due to anode plating  
Fast drop off above 60 °C due to chemical breakdown



Dla wysokich i niskich temperatur spadek żywotności jest różny, ponieważ różne mechanizmy degradacji pogarszają stan akumulatora.

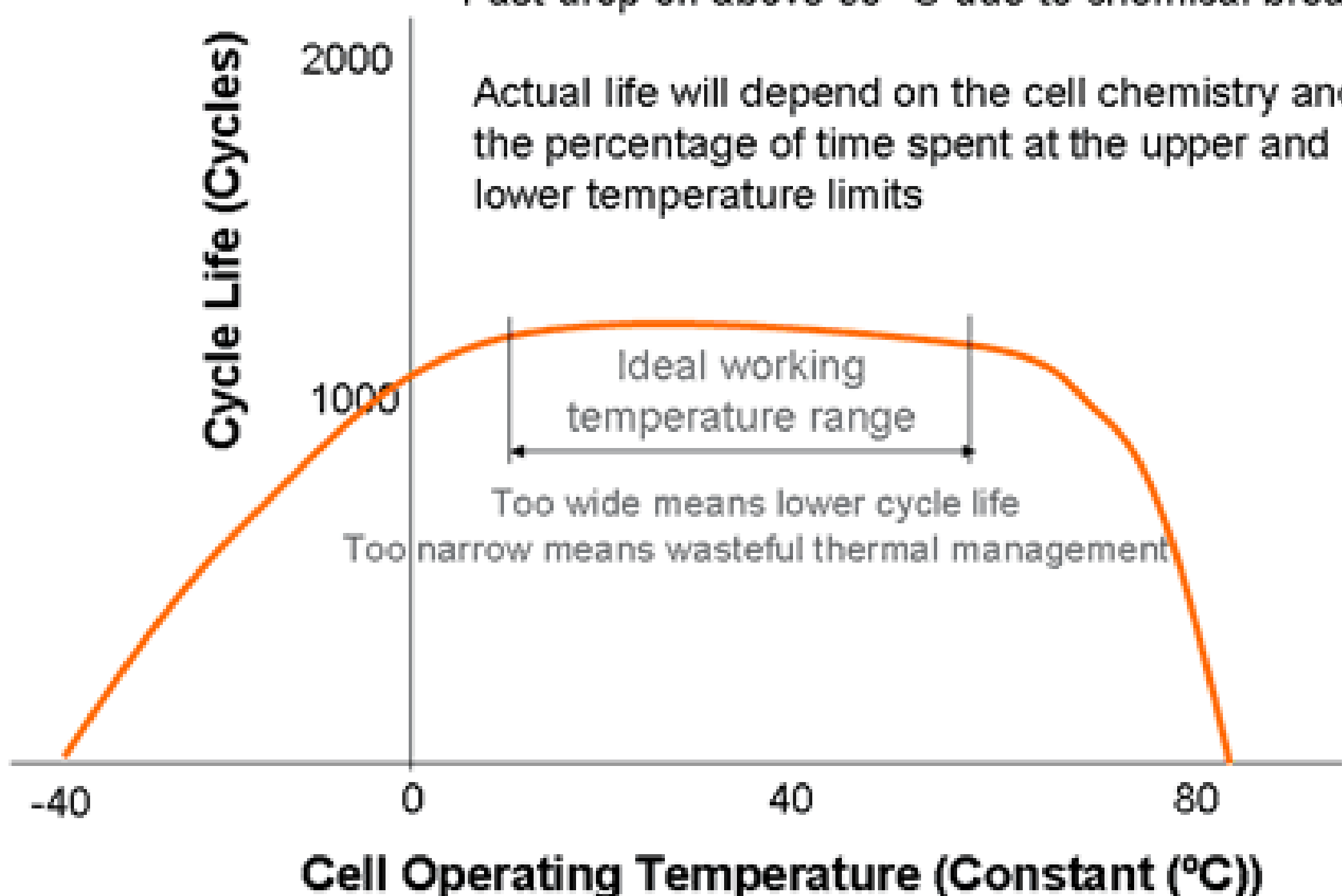
W niskiej temperaturze utrata pojemności jest z powodu wyższej energii aktywacji potrzebnej dla reakcji chemicznych i niższej dyfuzji jonów. Ta utrata pojemności jest tymczasowa i zostanie odzyskana po przywróceniu temperatury do poziomu nominalnego. Podczas ładowania ogniw li-ion w niskich temperaturach może wystąpić zjawisko galwanizacji litu i to jest trwałe zjawisko.



# Temperatura pracy – wysokie temperatury

## Cycle Life and Temperature

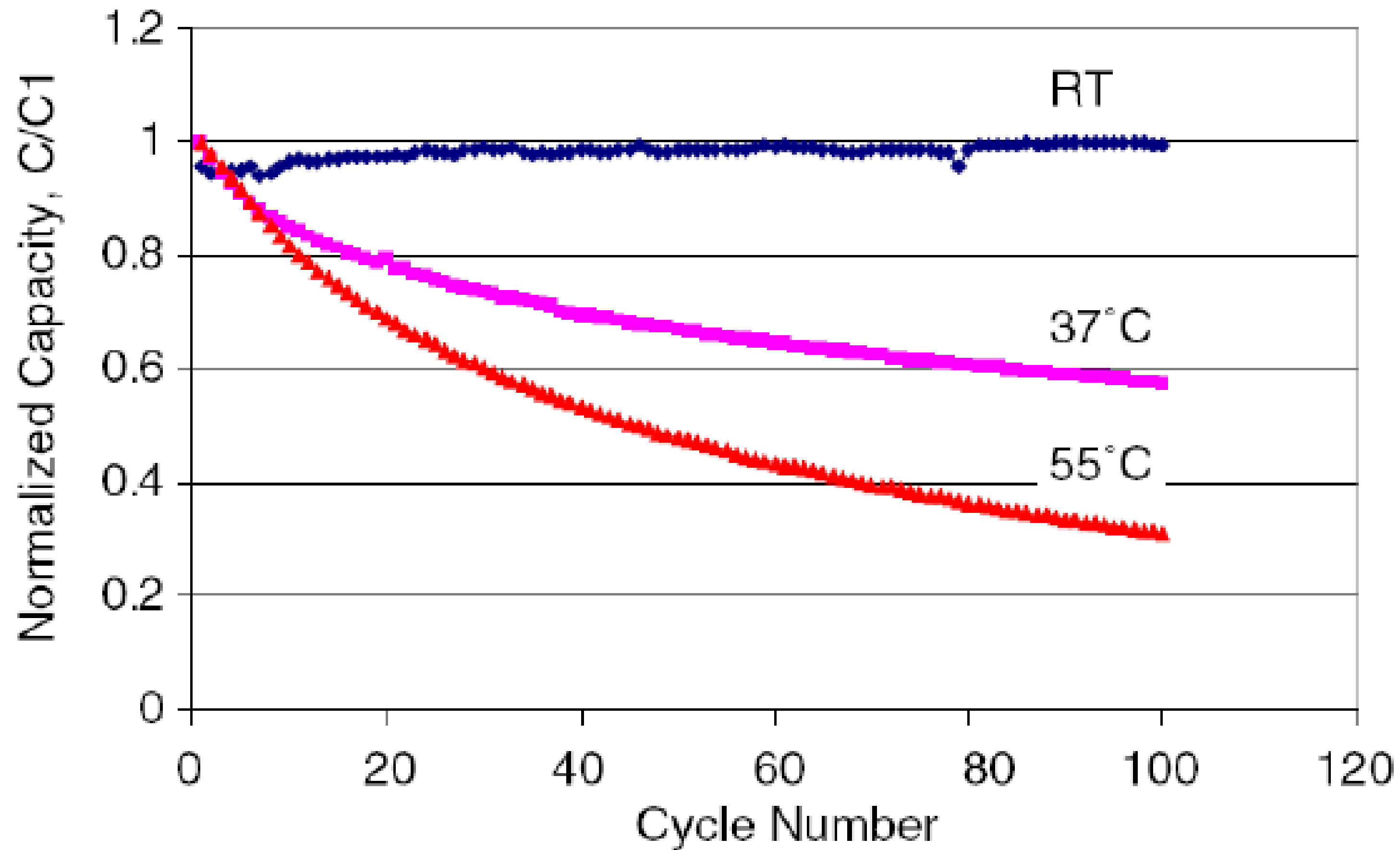
Slow drop off below +10 °C due to anode plating  
Fast drop off above 60 °C due to chemical breakdown



Praca w wysokiej temperaturze skutkuje większym spadkiem pojemności i może spowodować poważne uszkodzenie akumulatora litowego. Ze względu na wysokie temperatury warstwa pasywacyjna SEI powoli rozpada się i rozpuszcza w elektrolicie.

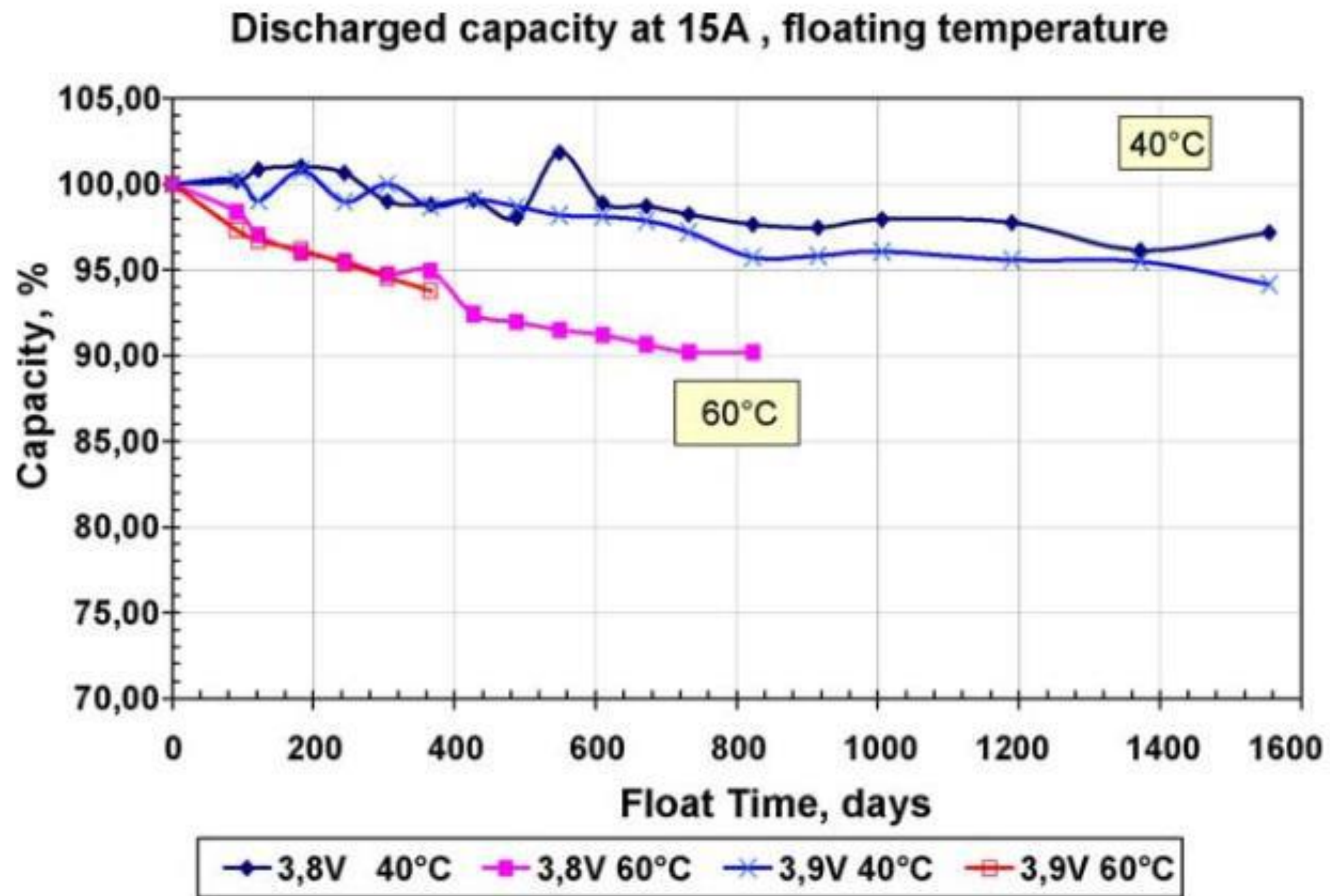
Doprowadzi to do ubocznych reakcji, ponieważ materiał aktywny anody będzie częściowo wystawiony na działanie elektrolitu. Ponadto część katody może się rozpuścić w elektrolicie i zostanie włączone do warstwy SEI. W konsekwencji interkalacja na anodzie będzie trudniejsza, a przewodność jonowa zostanie obniżona. Ten sam mechanizm degradacji zachodzi po stronie katody z warstwą SPI. W wysokiej temperaturze jest możliwa degradacja przez mechaniczną deformację anody i katody.

# Temperatura pracy – utrata pojemności.



Utrata pojemności spowodowana wysokimi temperaturami.

# Degradacja przy magazynowaniu

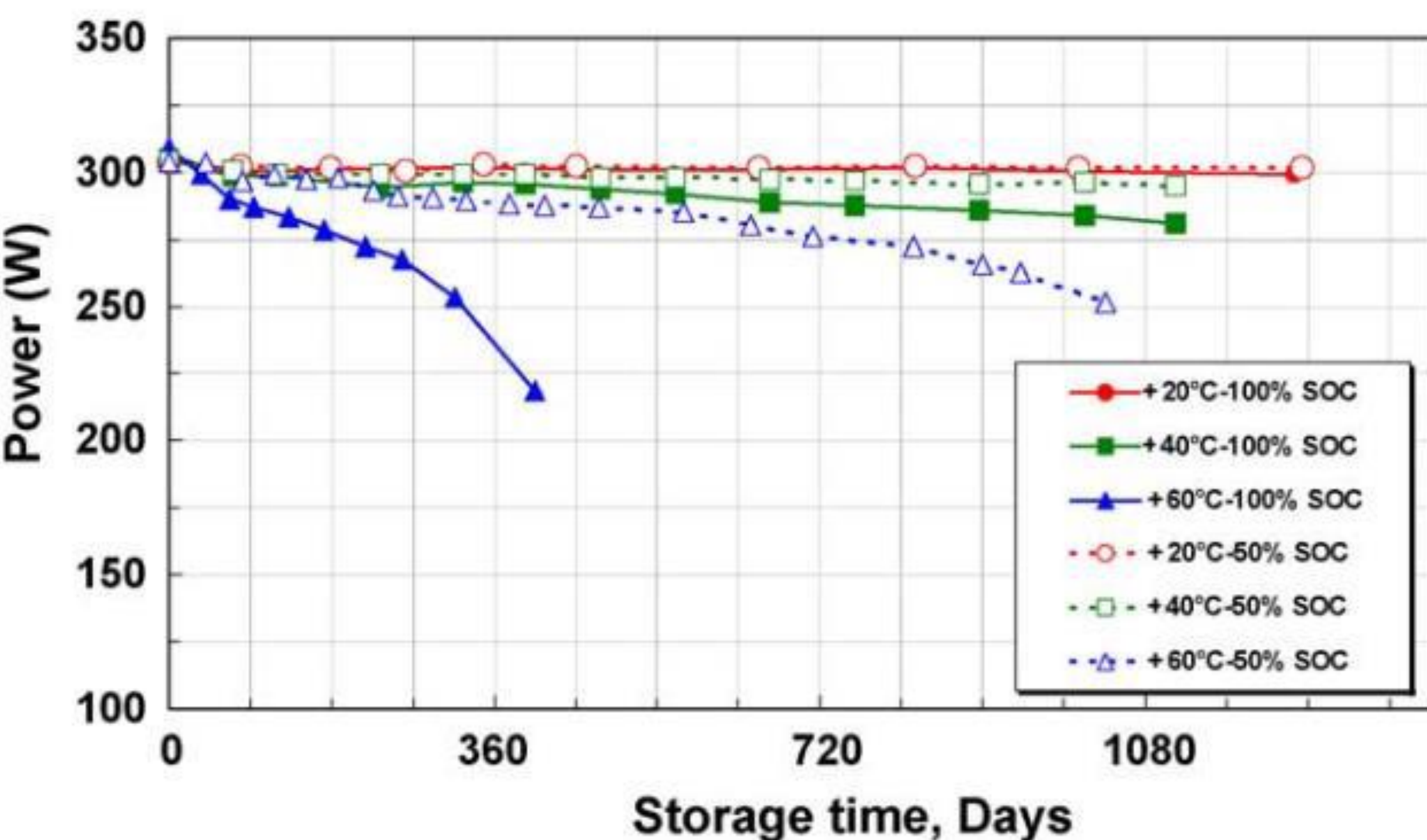


Powodem degradacji akumulatorów litowych może też być ich długotrwałe przechowywanie.

Reakcje uboczne „atakują” warstwę pasywacyjną SEI, ponieważ aktywny materiał anody jest wystawiony na działanie elektrolitu przez porowatą jej warstwę. Degradację tę można zmniejszyć poprzez przechowywanie akumulatorów w odpowiednich warunkach.

Obniżenie pojemności zwiększa się jeżeli jest wysoki SoC lub wysokie temperatury.

# Degradacja przy magazynowaniu

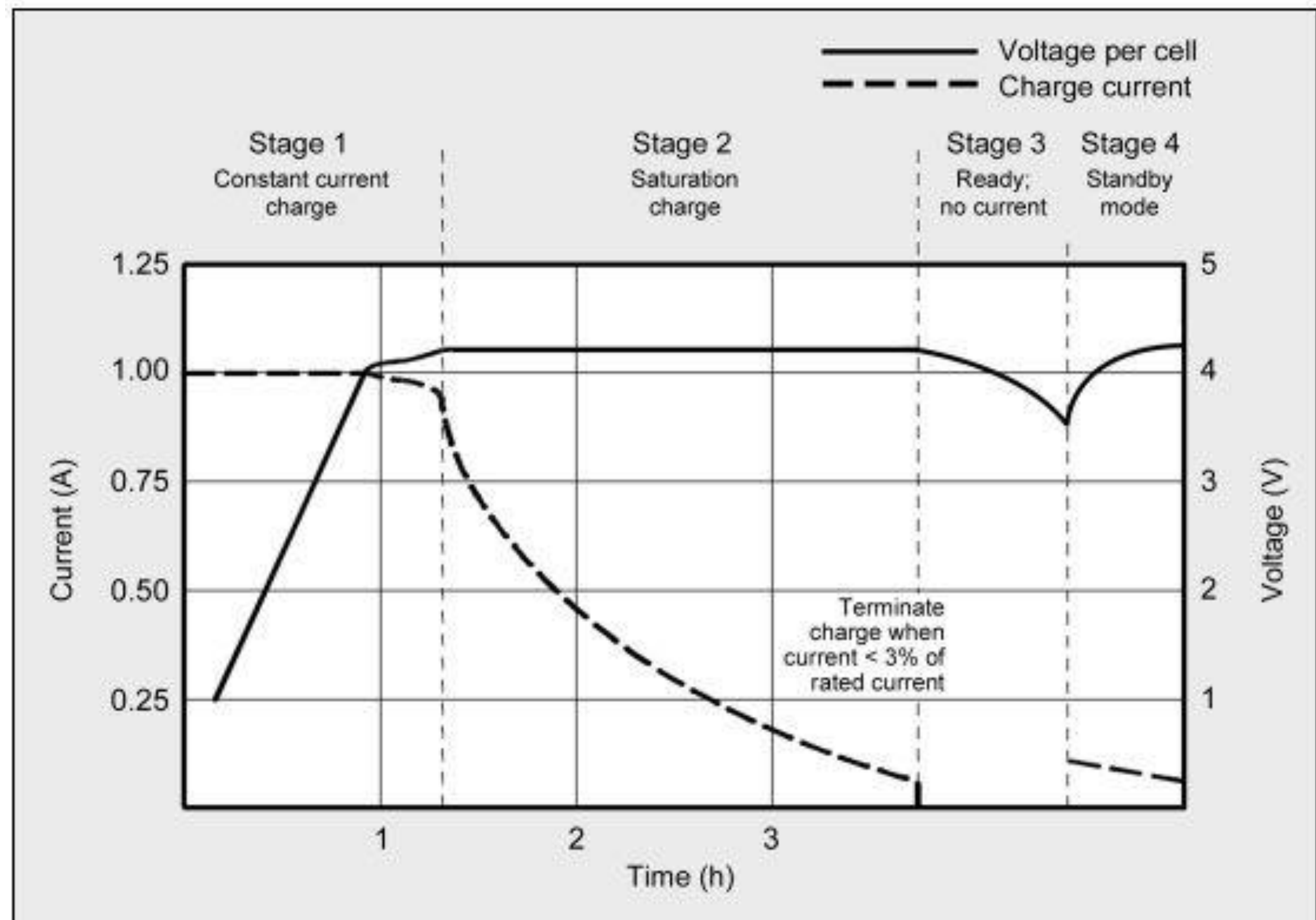


Spadek mocy przy magazynowaniu przy różnych poziomach SoC i temperaturach.

Podczas magazynowania akumulatorów litowych, aby spowolnić procesy elektrochemiczne, zalecane są niskie temperatury i mały SOC. Ze względu na samorozładowanie akumulatorów nie można ich przechowywać przy bardzo niskich wartościach SOC, bo to prowadzi do nadmiernego rozładowania, które uszkadza ogniwa.

**W celu zapewnienia optymalnej żywotności akumulatora zaleca się przechowywanie go w temperaturze 15°C i 40% SoC.**

# Charakterystyki ładowania baterii li-ion

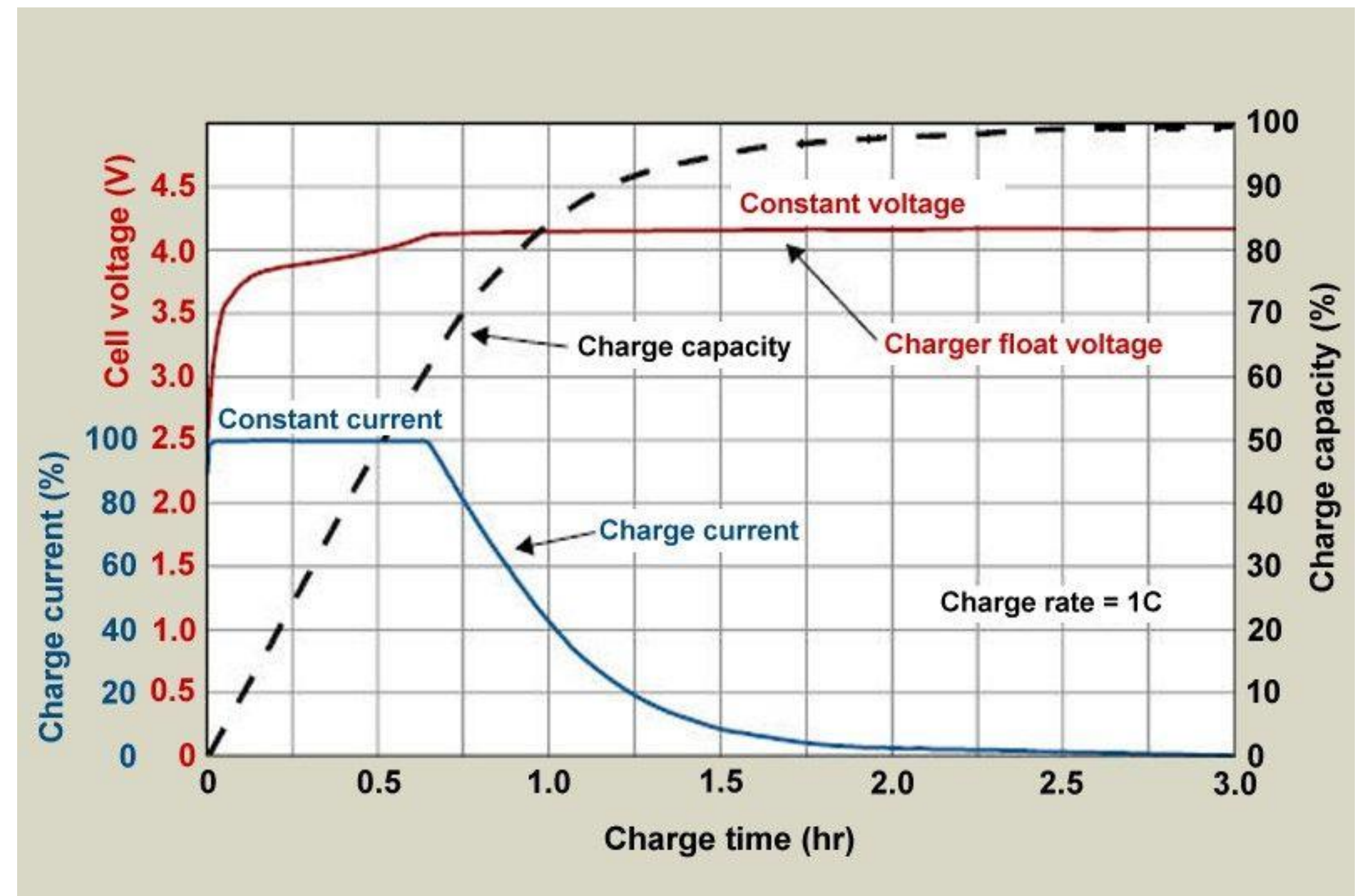


Stage 1  
Voltage rises at constant current

Stage 2  
Voltage peaks, current decreases

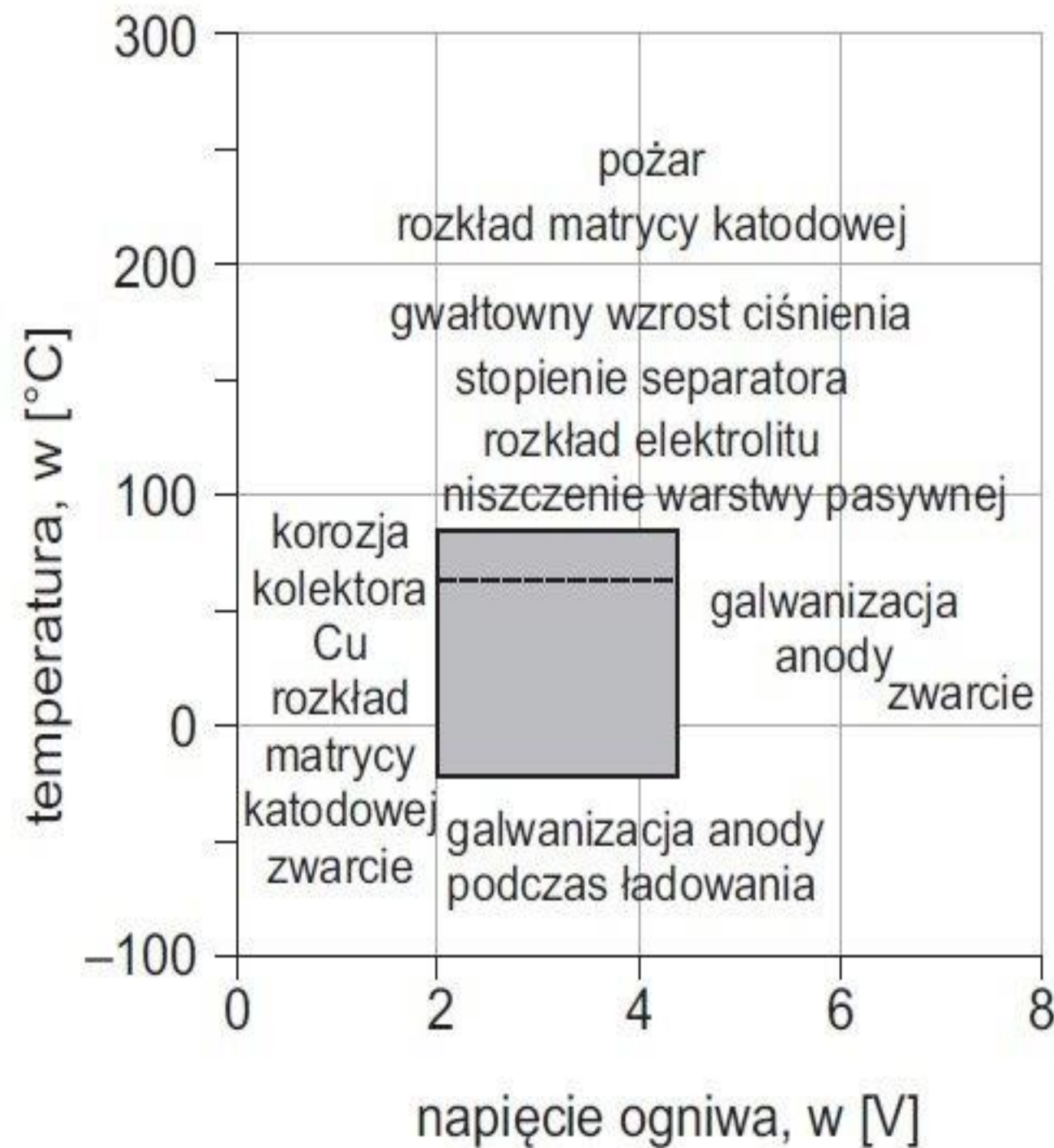
Stage 3  
Charge terminates

Stage 4  
Occasional topping charge



Napięcie V/ogniwo	Pojemność uzyskana z ogniwa (tylko CC)*	Czas ładowania	Pojemność uzyskana z ogniwa nasyconego (CC+CV)
3,80	~40%	120 min	~65%
3,90	~60%	135 min	~75%
4,00	~70%	150 min	~80%
4,10	~80%	165 min	~90%
4,20	~85%	180 min	100%

# Zalecenia eksploatacyjne warunki bezpiecznej pracy baterii litowych



Warunki bezpiecznej pracy odwracalnego ogniwa litowego

# Zalecenia eksploatacyjne dla baterii litowych

---

- **NALEŻY ŁADOWAĆ CZĘŚCIEJ A MNIEJ.** Optymalny poziom naładowania SoC dla większości akumulatorów to przedział pomiędzy 50% a 80%
- **NALEŻY UNIKAĆ SKRAJNYCH TEMPERATUR.** Zalecane jest aby zapewnić urządzeniu stałą temperaturę w przedziale między około 15 a 30 max. 40 st. C. Przekroczenie tych limitów może znacznie skrócić żywotność akumulatorów
- **NALEŻY OGRANICZAĆ SZYBKIE ŁADOWANIE.** Zalecane jest gdy to jest możliwe ładować prądem 0,2 -0,5 C
- **NIE ŁADOWAĆ w UJEMNYCH TEMPERATURACH.** Dla wielu technologii baterii litowych krytyczne jest ładowanie baterii w temperaturze otoczenia poniżej 0°C, ponieważ dochodzi wówczas do nieodwracalnego osadzania się metalicznego litu na powierzchni anody ogniwa.
- **NIE ŁADOWAĆ w WYSOKICH TEMPERATURACH.** Ładując w tych warunkach w ogniwie będzie powodować zwiększone ciśnienie, a to może doprowadzić do rozszczelnienia obudowy i degradacji ogniw. Ponadto praca w tym obszarze łatwo przekroczyć dopuszczalne wartości temperatur co może doprowadzić do rozbiegu termicznego.

# Zalecenia eksploatacyjne: efektywność baterii litowych

---

- **ZASOBNIK CHEMICZNY NALEŻY EKSPLOATOWAĆ w STAŁYM ZAKRESIE TEMPERATUR**, praca w niestabilnych warunkach termicznych nie będzie służyła SoF: wydajności pracy systemu;
- **SKRAJNE TEMPERATURY** przekładają się na obniżenie żywotności baterii i szacowanej ilości cykli ładowania i rozładowywania urządzenia.
- **NALEŻY OGRANICZAĆ ZAPYLENIE** aby nie degradować elektroniki pomiarowej.
- **MASYWNA OBUDOWA (ogniw, systemu)**, izolacja termiczna - zapewni nam dłuższe użytkowanie
- **Dostawca systemu Magazynu Energii powinien z użytkownikiem przeanalizować wymagania eksploatacyjne, tak dobrać system, zapewnić mu komfort pracy i długą żywotność. To powinno być zaprogramowane w BMS-ie . Jeżeli zgramy te wszystkie czynniki – to dopiero wtedy uzyskamy właściwą żywotność systemu.**



**BMS/EMS – powinien mieć zaprogramowaną eksploatację ogniw  
Poprawna praca BMS = bezpieczeństwo !!!**

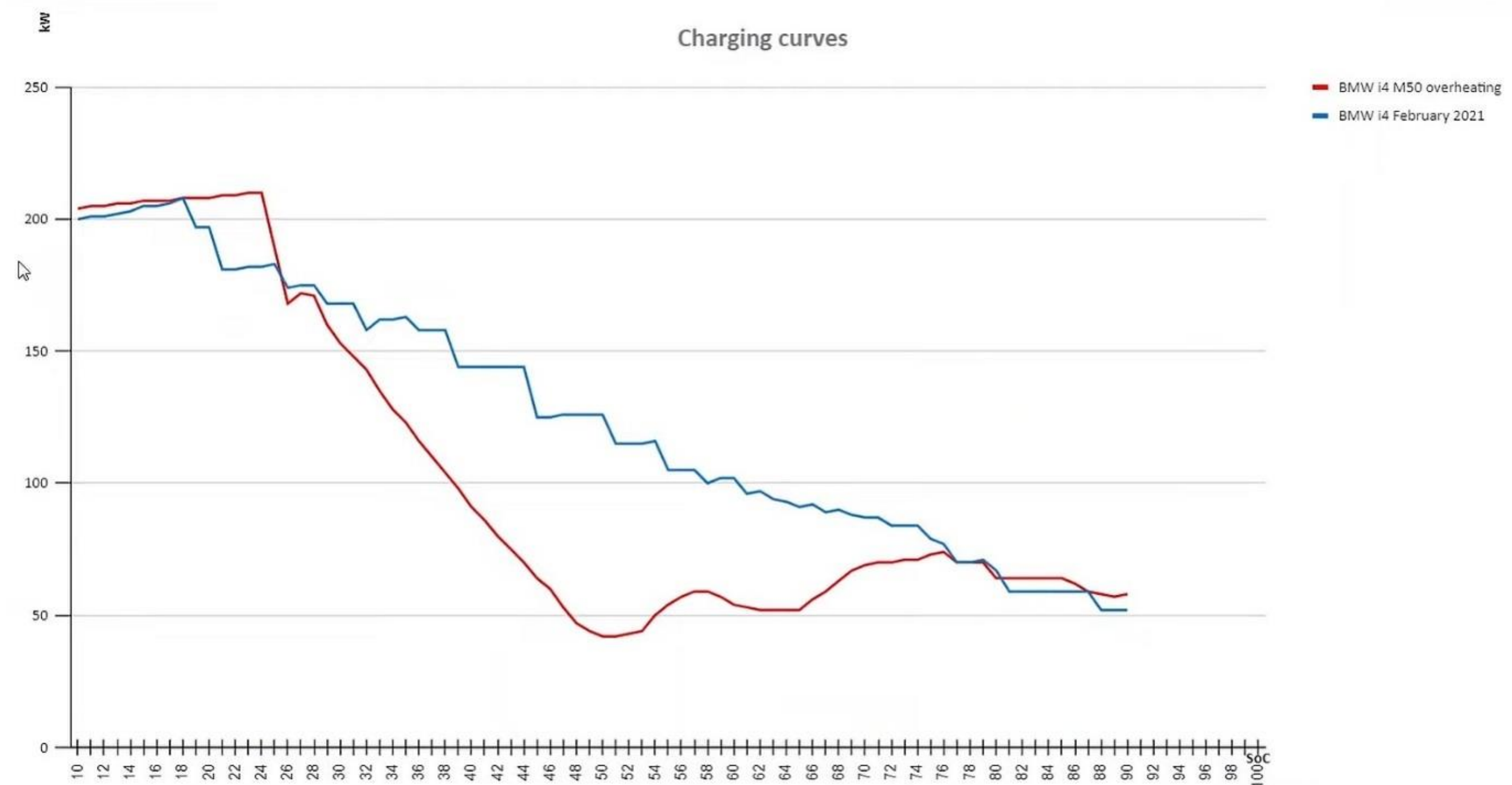
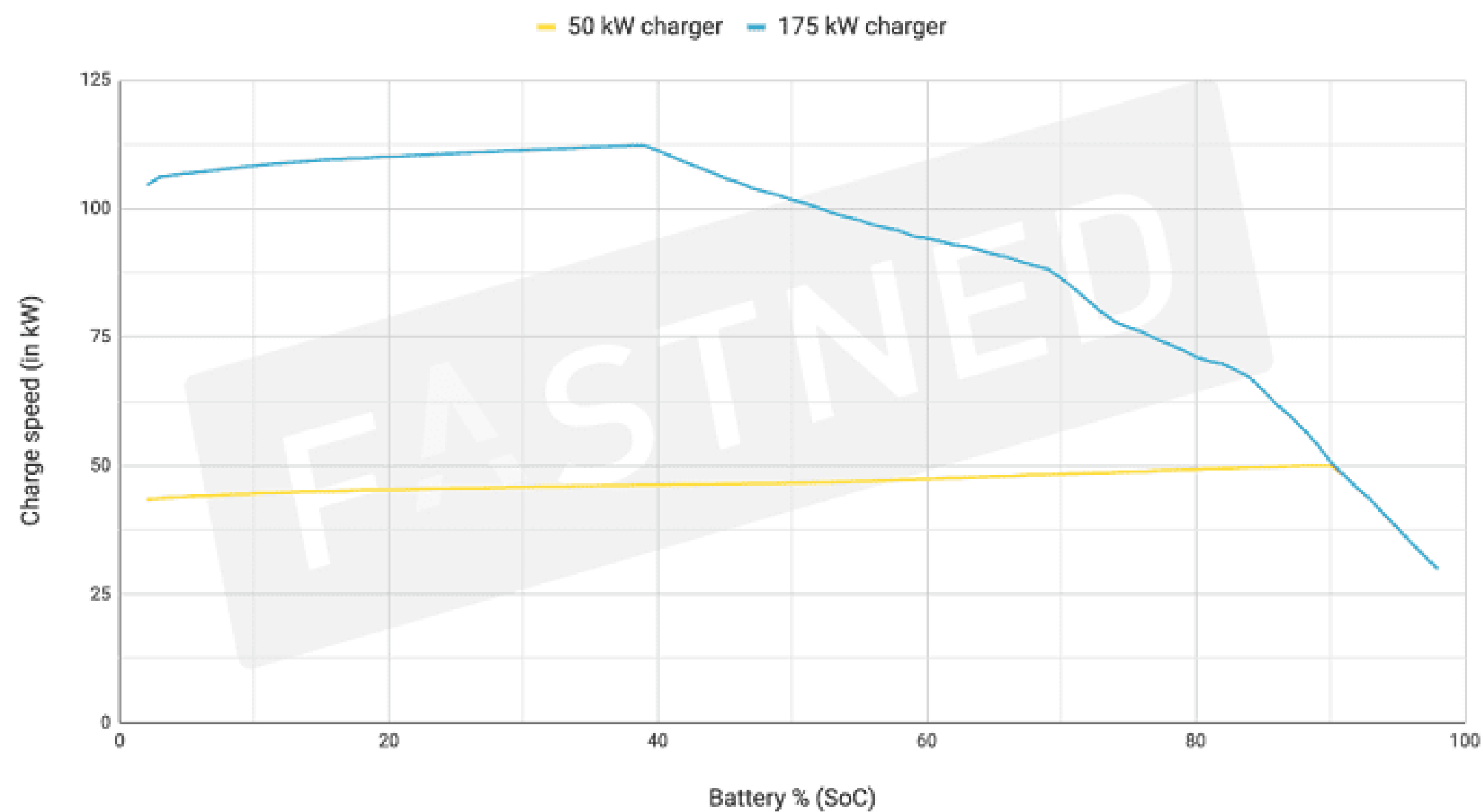


# Zalecenia eksploatacyjne: jak to jest w automotive?

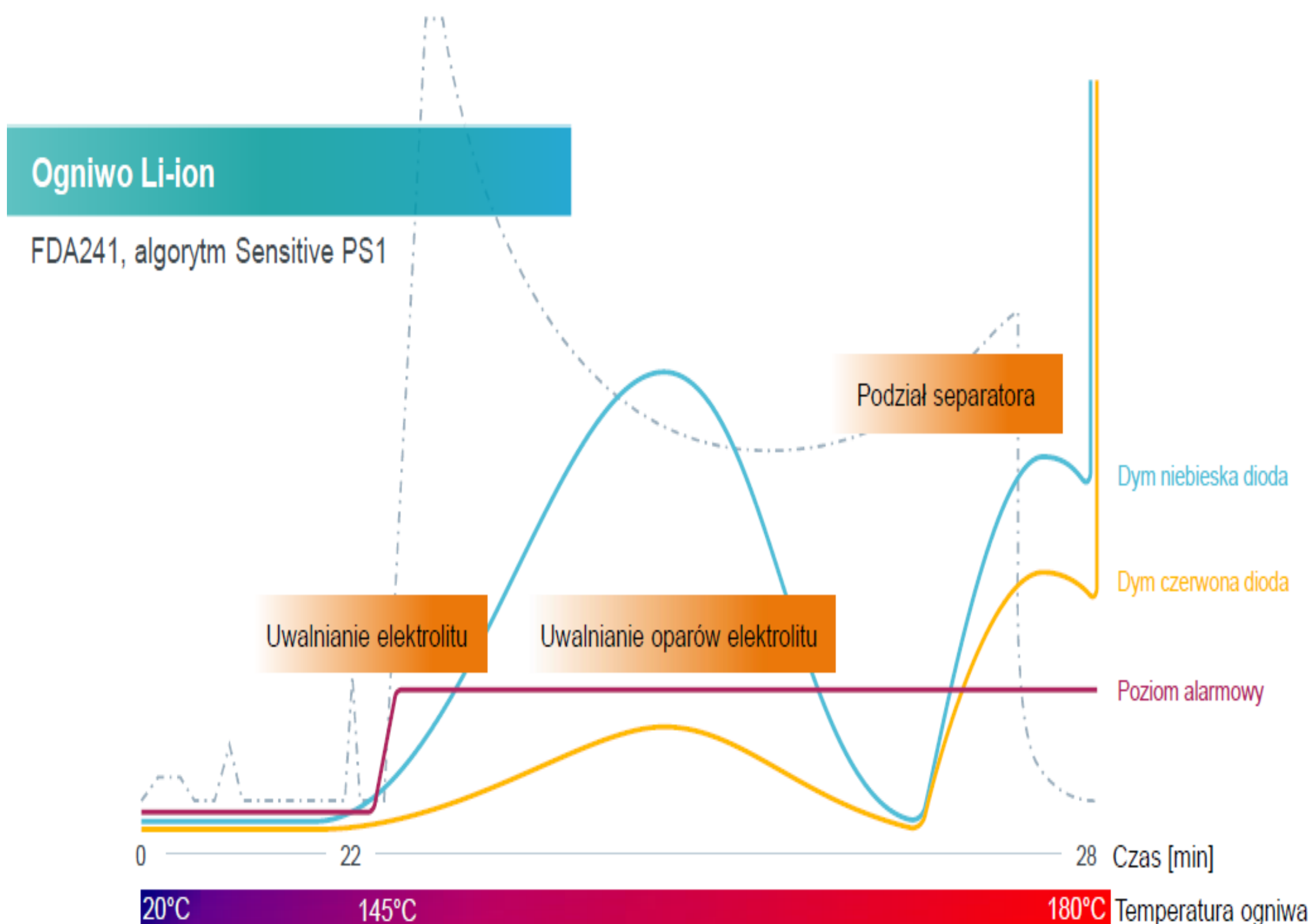
Strategia eksploatacji „zaszyta” w BMS chroni zasobnik litowy.



Mercedes EQC



# THERMAL RUNAWAY Li-ion



**Powyżej 65 °C** następuje znaczące odkładanie się metalicznego litu (ang. lithium plating).

**Powyżej 80 °C** naruszona zostaje warstwa pasywna rozdzielająca elektrodę ujemną i elektrolit (ang. SEI, solid-electrolyte interphase). Prowadzi to do silnie egzotermicznej reakcji grafitu z elektrolitem i ostatecznie do całkowitego zniszczeniem akumulatora. Samonagrzewanie anody grafitowej i elektrolitu. Początki thermal-runaway.

**Powyżej 110 °C** rozkładowi ulegają organiczne składniki elektrolitu z uwolnieniem łatwopalnych węglowodorów. Skutkiem tego jest wzrost ciśnienia i puchnięcie ogniwa lub zrzut gazu przez zawór bezpieczeństwa. Jeśli w ogniwie znajdzie się wolny tlen np. z wywołanej ciepłem dekompozycji matrycy katodowej może nastąpić zapłon. Separator zamyka pory.

**Powyżej 140 °C** następuje stopienie separatora i zwarcie elektrod

Źródło: Fire protection for Li-ion battery energy storage systems, White paper , January 2019, Siemens AG .

# Kontakt

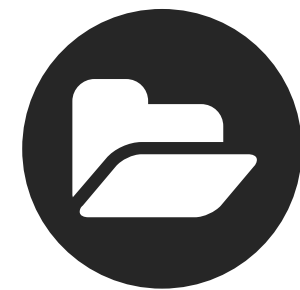
---



+48 606 740 562



[Jacek.swiatek@apsenergia.pl](mailto:Jacek.swiatek@apsenergia.pl)



+48 (22) 762 00 01 (fax)

[www.apsenergia.pl](http://www.apsenergia.pl)



---

**Dziękuję za uwagę**