

COMPARATIVE ANALYSIS OF CARBON EMISSIONS, DISPOSALS IN THE PRODUCTION AND RECYCLING OF LITHIUM-ION BATTERIES¹

Angel Dandikov –PhD Student

Department of Technical and Natural Sciences,
University of Ruse “Angel Kanchev”
Tel.: +359 879 378 787
E-mail: adandikov@uni-ruse.bg

Assoc. Prof. Ivan Evtimov, PhD

Department of Engines and Vehicles,
“Angel Kanchev” University of Ruse
Phone: +35982 888 527
E-mail: ievtimov@uni-ruse.bg

Abstract: The nanep summarizes the results of research on the carbon emissions of different types of lithium-ion batteries and the energy required for their production. This is necessary in order to be able to realistically assess the extent to which electric vehicles are relevant to carbon emissions throughout their life cycle. This will really assess their share in terms of their impact on global warming and the extent to which they have an advantage over conventional cars. Summary data on the energy required for the production of different types of batteries and emissions are presented based on data published in over 60 publications on this topic. An analysis of these data has been made and a recommendation for further research in this direction has been made.

Keywords: Li-ion battery, Life Cycle Assessment, Efficiency, Battery ManagementSystem, Energy Consumption

ВЪВЕДЕНИЕ

Проблемът с експлоатацията на електромобилите е свързан с борбата за намаляване на влиянието на антропогенния фактор върху глобалното затопляне. За да може реално да се оцени влиянието на електромобилите към този процес е необходимо да се анализират етапите на производство на отделните елементи на батериите и съответно отделените въглеродни емисии.

Сложността от анализиране на влиянието на производствените процеси на литиевите батерии идва от различните нива на технологиите използвани на този етап и неточната информация относно реално използваните източници на енергия. Това налага да се обработи наличната информация, публикувана през последните години, по отношение на отделените емисии в производствените процеси на батериите, като получените резултати да съответстват възможно най-близко до реалните. В този смисъл е поставена целта на тази публикация.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Видове литиево-йонни батерии

Литиево-йонните батерии е утвърдиха през последните години като най-използваните батерии във всички области на живота ни. Характерното за тях е използването на литиево-метални оксиди на положителния електроди литий под формата на графит или кокс. Реакциите, които протичат в тези батерии са обратими и могат да се представят с уравнението



където с М са означени различните метали.

Докладът е представен на 30 октомври 2021 с оригинално заглавие на български език: СРАВНИТЕЛЕН АНАЛИЗ НА ВЪГЛЕРОДНИ ЕМИСИИ, ОТДЕЛЕНИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВОТО И РЕЦИКЛИРАНЕТО НА ЛИТИЕВО-ЙОННИ АКУМУЛАТОРНИ БАТЕРИИ

Понастоящем намират приложение различни видове литиеви батерии в зависимост от химичния състав на положителните плочи:

- LiNiCoAlO₂ (Литиево-никелов кобалтов алуминиев оксид – Lithium nickel cobalt aluminium oxide) или съкратено – NCA батерии;
- LiNiMnCoO₂ (Литиево-никелов манганов кобалтов оксид – Lithium nickel manganese cobalt oxide) или съкратено – NMC батерии;
- LiCoO₂ (Литиев кобалтов оксид – Lithium cobalt oxide) или съкратено – LCO;
- LiMn₂O₄ (Литиев манганов оксид – Lithium manganese oxide) или съкратено – LMO батерии;
- LiFePO₄ (Литиев железен фосфат – Lithium iron phosphate) или съкратено – LFP батерии;
- Li₄Ti₅O₁₂ (Литиев титанов оксид – Lithium titanate oxide) или съкратено LTO батерии;
- LiNiO₂ (Литиев никелов оксид – Lithium nickel oxide) или съкратено LNO батерии.

Напрежението на един литиев акумулатор е 3,2 – 3,8 V, което е около три пъти по-голямо от това на NiCd или NiMH акумулатори.

С използването на твърд електролит в литиевите батерии получиха широко използване т.н. литиево-полимерни батерии (Li-poly). Най-често разпространените полимерни електролити е полиетиленовият оксид в съединение с подходяща електролитна сол. Най-подходящ за положителен електрод е ванадиевият оксид V₆O₁₃. Този оксид поглъща до осем литиеви атоми на оксид молекула по зависимостта



където $0 < x < 8$.

Употребата на твърди полимери заместват вече запалимите течни електролити, което има голямо предимство за безопасност, в случай на аварии при електромобилите и хибридните автомобили. Тъй като литият е вмъкнат във въглероден електрод, той в йонна форма е по-малко реактивен, отколкото като чист метал. Тънките литий-полимерни акумулаторни клетки дават възможност за производство на литий-полимерни акумулаторни батерии с всякакъв размер и форма, за да могат да бъдат монтирани в зависимост от наличното пространство в електромобила, съответно и в хибридният автомобил.

Основните параметри на различните видове батерии са дадени в табл. 1, а на фиг. 1 е показано приложението на различните видове батерии в превозните средства (Miller, Johnson Matthey Technol. Rev., 2015).

SLI (Starting lighting ignition) батериите са автомобилни оловно-киселинни стартерни акумулаторни батерии, които намират приложение при всички видове автомобили. Обикновено те са с номинално напрежение 12 V и се зареждат от генератора на автомобилите. Същото предназначение може да изпълняват и литиевите батерии (в някои от моделите на Порше), които са приблизително с 10 kg по-малка маса, в сравнение с оловно-киселинните батерии, но при определени експлоатационни условия.

SISS (Smart Idle Stop System) е система, която автоматично гаси и стартира двигателя, когато придвижването е съпътствано с множество чести спирания и потегляния. Разработена е с цел да се спазят европейските ограничения за CO₂ емисиите. Изискванията за тези батерии са подобни на SLI батериите.

Литиевите шпинели са съединения на основата на литиев и манганов оксид с формула Li_(1+x)Mn₂O₄, където $0 < x \leq 1$.

От посочените батерии най-подходящи за електромобилите са LiFePO₄ (Нао, Н. et al, RCR, 2017). Фосфатът има добра електрохимична производителност и ниско съпротивление. Батериите, които използват тази технология имат по-голям жизнен цикъл, висока безопасност на работа, термична стабилност и реализират по-големи движещи сили.

За нормалната работа на батерията се използва специална система за управление (Battery Management System – BMS). Тази система може да бъде вградена в батерията или външно монтирана при управление на няколко модула.

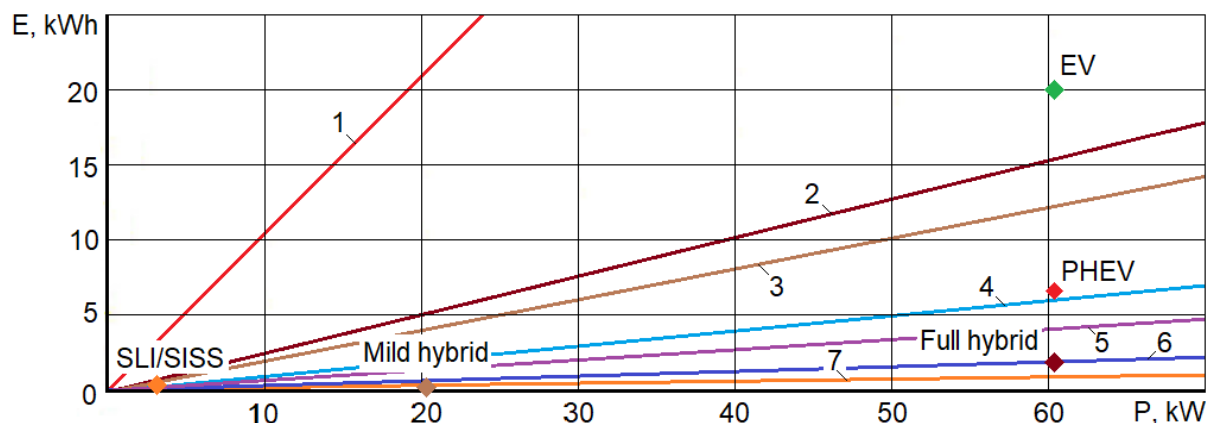
Въглеродни емисии, отделяни на етапа производство

Оценката на количествените данни в следващите фигури и таблици е направена чрез изчисляване на 50%-квантил (Q50 или медиана, 50% от всички стойности са по-ниски или равни), 25%-квантил (Q25, 25% от всички стойности са по-ниски или равни) и 75% -квантил (Q75, 75% от всички стойности са по-ниски или равни) от поредици от числа. Q25 и Q75 са показаните диапазони за резултати. Този подход е избран преглед, за да се ограничат високите вариации на резултатите в изследваните LCA и да се избегне влияние на екстремните стойности върху диапазоните.

Таблица 1

Техническа характеристика и приложение на литиеви батерии

Батерия	Wh/kg	Wh/l	Брой Цикли	Цена, US\$/Wh	Работен режим	Безопасна нестабилност, °C	Ном. напрежение, V	Работна температура, °C
LCO	170-185	450-490	500	0,31-046	1C	170	3,6	-20 – 60
LFP (EV/PHEV)	90-125	130-300	2 000	0,3-0,6	(5-10)C	270	3,2	-20 – 60
LFP (HEV)	80-108	200-240	2 000	0,4-1,0	(30-50)C	270	3,2	-20 – 60
NCM (HEV)	150	270-290	1 500	0,5-0,9	(20-40)C	215	3,7	-20 – 60
NCM (EV/PHEV)	155-190	330-365	1 500	0,5-0,9	(1-5)C	215	3,7	-20 – 60
LTO (EV)	65-100	118-200	12 000	1,0-1,7	(10-20)C	няма	2,5	-50 – 60
Mn-шпинел (EV/PHEV)	90-110	280	>1 000	0,45-0,55	5C	255	3,8	-20 – 60

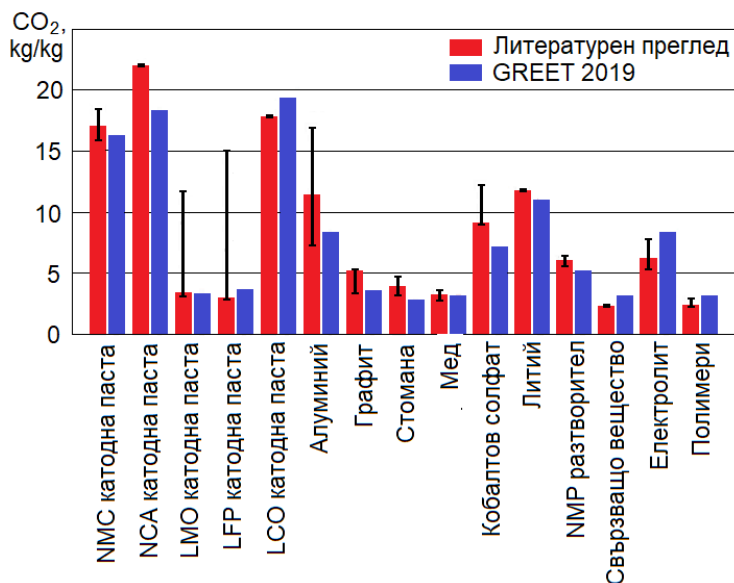


Фиг. 1. Графично представяне характеристиките на литиевите батерии и тяхното приложение: 1 – LCO; 2 – Spinel; 3 – NCM-EV; 4 – LFP-EV; 5 – LTO; 6 – NCV-HEV; 7 – LFP-HEV

Най-анализирани са LFP и NCM батерии. LFP батериите са изработени от евтини, нетоксични и лесно достъпни материали като желязо и фосфор. Батериите на базата на кобалт показват голямо въздействие върху околната среда върху хората и екосистемите поради процеса на извличане на метали и производство на батерията. Освен това батериите LFP са по-безопасни от тези на кобалтова основа. Поради тези причини LFP са най-перспективни в близко бъдеще.

На фиг. 2 е показано едно сравнение на две различни изследвания за емисиите на парникови газове, отделяни при производството на материалите на батериите. Стойностите им варират значително в зависимост от избора на активни материали за катода и батерията като цяло. Емисиите на парникови газове за всеки материал могат да варират в зависимост от избора на базата от данни. Изследванията показват голям интервал на емисиите, отделяни при производството на материалите за LMO и LFP батериите, който може да се обясни с

включването на проучване, което разглежда единствено китайското производство на материали за батериите (Hao, H. et al, S., 2017). Поради по-високия дял на въглицата и емисиите на парникови газове от китайския електрически микс, логично е да се очакват малко по-високи стойности. Посочените стойности изглеждат високи за LFP производство в сравнение с данните от GREET 2019, дори при разглеждане на китайския електрически микс. Друго китайско проучване, с почти същите автори, има подобни емисии за NMC батерии (Hao, H. et al, RCR, 2017). Като се изключат китайските проучвания, резултатите показват сходна средна стойност на емисиите на NMC, LMO и LFP в сравнение с GREET 2019, където NMC и LCO имат по-голямо въздействие на единица маса от LMO и LFP. Алуминият също показва сравнително висок диапазон от резултати, които биха могли да бъдат поради високите изисквания за електроенергия в производствения процес на необработен алуминий и следователно висока зависимост от местния енергиен микс (Kelly, G. et al, SGC, 2020).



Фиг. 2. Потребление на енергия и отделени CO₂ емисии (Lu, Q. et al, MSF, 2016)

GREET Model е традиционният многоизмерен модел на електронни таблици, който осигурява цялостен подход, основан на жизнения цикъл, за сравняване на потреблението на енергия и емисиите от конвенционалните и усъвършенстваните технологии на превозните средства. Той включва два подмодела, наречени Модел на горивния цикъл (GREET 1, съдържа данни за горивните цикли и експлоатацията на превозното средство) и Model на цикъла на превозното средство (GREET 2, оценява енергийните и емисионните ефекти, свързани с възстановяването и производството на материали на превозното средство, сглобяване на превозно средство и рециклиране му).

Приложението на GREET модел, доказва, че активният катоден материал, алуминият и използването на енергия за производството на клетки са най-важните допринасящи за енергийните и екологичните въздействия на NMC батериите. Това показва, че въздействието на природата от производството на батериите може да се промени значително в зависимост от това къде по света е произведена батерията и къде се произвеждат материалите, необходими за производството. Освен това той определя разликите в инвентаризациите на жизнения цикъл на батериите за ключови материали при производството и идентифицира пропуски в анализите.

Поради използване на различни материали в батериите, енергията необходима за тяхното производство и отделените емисии по видове батерии ще се отличават. В литературните източници сравнения по видове батерии са оскъдни като информация. В табл. 2 са дадени обхватът и средната стойност на потреблението на енергия и емисиите на парникови газове от разглеждания жизнен цикъл оценките съгласно (Peters, J., et al, Energy Rev. 2017). Посочените стойности са в твърде широк интервал, както и посочените стойности на авторите на разглежданите публикации, които се дължат на следните причини:

- избора на различни свързващи вещества и метали, които има високи емисии на CO₂ при производството им.
- не са отчитане всички процеси при производството на материалите и самите клетки като цяло, включително транспорт, използване на системи за охлаждане, сушене и др.
- различен подход при проучванията, от горе надолу или от долу нагоре.

Таблица 2

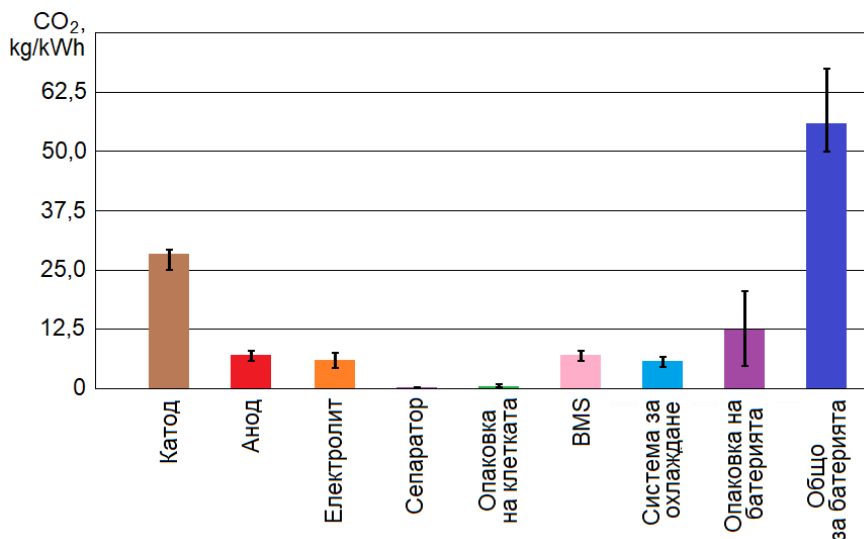
Тип на батерията	Изразходена енергия за производство на батерията, kWh/kWh	Отделени общо CO ₂ емисии, kg/kWh
NMC	139 – 556 средна стойност – 286	40 – 240 средна стойност – 160
LFP	83 – 694 средна стойност – 269	30 – 270 средна стойност – 161
LMO	56 – 417 средна стойност – 225	50 – 75 средна стойност – 55

Проучванията от горе надолу са започнали с производството, с данни от завода-производител и разпределено използване на енергия за процесите въз основа на информацията за процеса. Подходът от долу нагоре, от друга страна, е да се събират данни за всяка дейност в отделните съоръжения. Вероятно методът на изследване от горе надолу е с по-пълни данни и включват потреблението на енергия от спомагателни процеси, свързани с производството. Подходът от горе надолу причинява по-високи емисии на парникови газове и кумулативно търсене на енергия. В почти всички проучвания на LCA използването на електроенергия от изкопаеми горива е в границите от 50% до 70%.

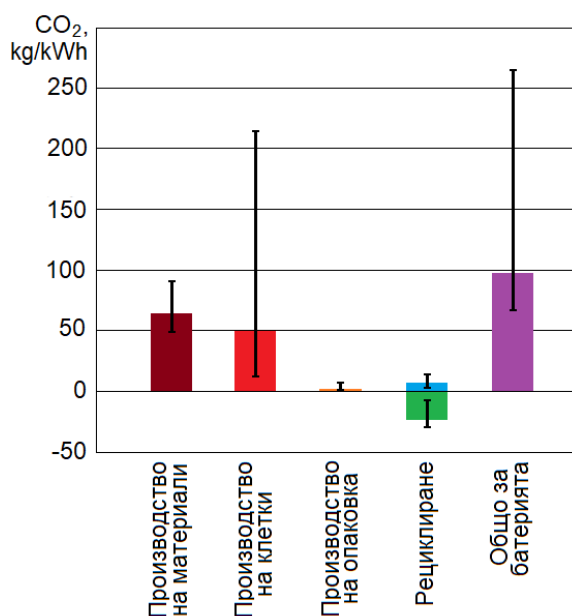
На фиг. 3 могат да се видят CO₂ емисиите за компоненти на батерията, изразени в *kg/kWh* (Dai, Q. et al, B., 2019). Ограничените налични данни могат да варират значително поради различните масови дялове на компонентите на батерията. Клетките на катода и батерията показват значително въздействие. Освен това се приема, че изборът на материали може да варира между различните LCA (алуминий или стомана за корпус на батерията) и дяловете на клетката и корпуса на батерията, спрямо общия комплект батерии, варират значително. Като цяло значението на катодните материали и на корпусните материали, като алуминий или стомана, се вижда много добре от фигурата. Този преглед подкрепя констатациите на авторите, че катодът и алуминият, използвани в много части от батерията, BMS и термичната система, са основни екологични фактори от материалите, използвани в батериите.

На фиг. 4 (Aichberger C., G. Jungmeier, Energies 2020) са показани емисиите на парникови газове, приведени към CO₂ за производството на материали, акумулаторни клетки, опаковката на клетките, ефекта от рециклирането и общо за батерията. Показано е отделянето на вредни емисии при рециклирането и самият положителен ефект, което намалява общите емисии, отделяне при производството на батерията като цяло. Емисиите от производството на сепаратори и опаковки е незначително и обикновено се свързва с ръчно заваряване (Dai, Q. et al, B., 2019; Ellingsen, L. et al, Transp. 2017). LCA рядко отчита отделни стойности за производство на опаковки и те често се комбинират в една стойност с производство на клетките.

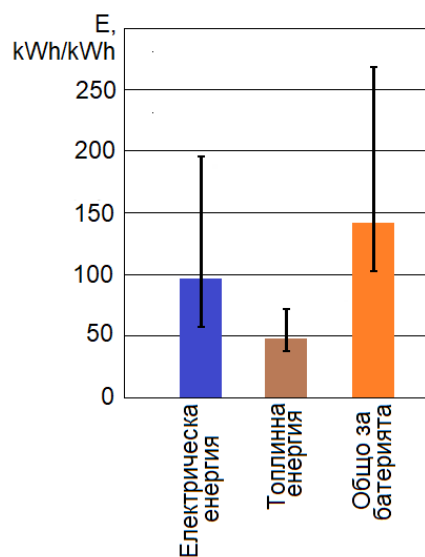
На фиг. 5 (Aichberger C., G. Jungmeier, Energies 2020) е показано необходимото количество електричество и топлина за производството на акумулаторните клетки. Сравнението между дяловете на електричество и топлина показва, че влаганата топлинна енергия се приема около 50 *kWh/kWh* с граници от 40 до около 70 *kWh/kWh*, докато необходимата електрическа енергия е почти два пъти повече – около 100 *kWh/kWh* с интервал на изменение от 60 до 200 *kWh/kWh*.



Фиг. 3. CO₂ емисии от използваните материали



Фиг. 4. Въглеродни емисии при производството на батерията



Фиг. 5. Енергия за производство на батерията

По-големият интервал на изменение на електрическата енергия спрямо топлинната може да се дължи на следните причини. Първата е разликата, която се получава между методите на изследване – от горе надолу и от долу нагоре, а втората причина вероятно се дължи на неефективно използване на съоръженията, зависещи 100% от електрическата енергия.

Рециклиране на батериите

Рециклирането често се разглежда като съществен въпрос. В повечето случаи е ясно, че рециклирането спестява материали, което е абсолютно необходимо за дългосрочната устойчивост при производството на литиево-йонните батерии.

В зависимост от типа на батерията, икономическият стимул за рециклиране на материали обаче варира в зависимост извличането на кобалт и никел. Този аспект е важно да се вземе в предвид, тъй като икономическата стойност на материала не винаги е в съответствие с емисиите на парникови газове и консумацията на енергия при рециклирането. Като пример за това LFP батериите не съдържат икономически ценни метали и по този начин имат много нисък стимул за рециклиране. Независимо от това клетките все още съдържат

алуминий, който има високи емисии на парникови газове при производството му и добре развита верига за рециклиране, която не се използва. Литият е друг материал, който не е изгодно да се рециклира.

Важно място в дискусиата относно рециклирането на литиево-йонни батерии е въпроса за това какви изисквания, политики и законодателство са необходими за осигуряване на рециклиране в широкомащабно изпълнение.

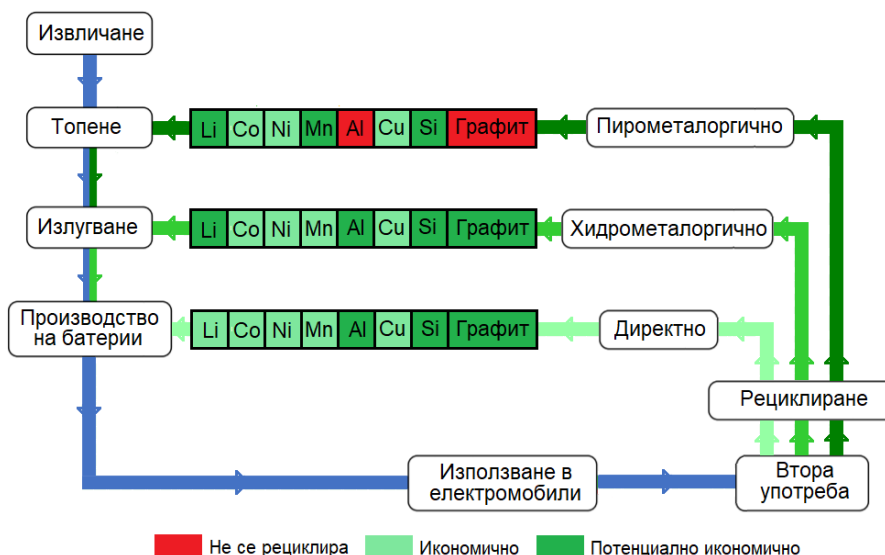
Европейската директива за излезлите от употреба превозни средства (ELV, 2000/53/EC) е директива за отговорността и се отнася до превозни средства с маса под 3 500 kg. Тя посочва 85% от превозните средства да се използват повторно или материалите да се рециклират. Директива 2006/66/EG дава инструкции за това как трябва да се рециклират различните батерии.

Понастоящем рециклирането на литиево-йонни батерии е много слабо. Това не се дължи само на липсата от икономически стимули, но е свързано с много малкия брой батерии, изминали експлоатационния си срок и добра организация за реализиране на този процес.

Пускането на батерии на пазара нараства с увеличаване на продажбите на електрически превозни средства, но повечето от тях те все още не са достигнали края на живота си. Като правило батерията се демонтира или унищожава (изгаря). Клетките се отстраняват от останалата част от опаковката, а структурният материал и електрониката в опаковките се изпращат да се рециклират. Ако клетките съдържат кобалт или никел, стомана и др. се изпращат в съоръженията за рециклиране. Ако клетките са LFP и нямат материална стойност се изпращат за изгаряне.

Рядко е възможно материалите, възстановени при рециклирането от една батерия, да се използва в отново в друга батерия. В целия жизнен цикъл на батерията рециклираните материали се разглеждат като отрицателно въздействие. Ако искаме да намалим това въздействие, трябва да изискваме както висок процент на рециклиране, така и високо качество на изходящите материали.

На фиг. 6 е показано как трите разгледани сценария за рециклиране затварят контурите на материалите на батериите и кои материали се възстановяват (Xu Chengjian et al. Communications Materials, 2020). В действителност не всички материали преминават през



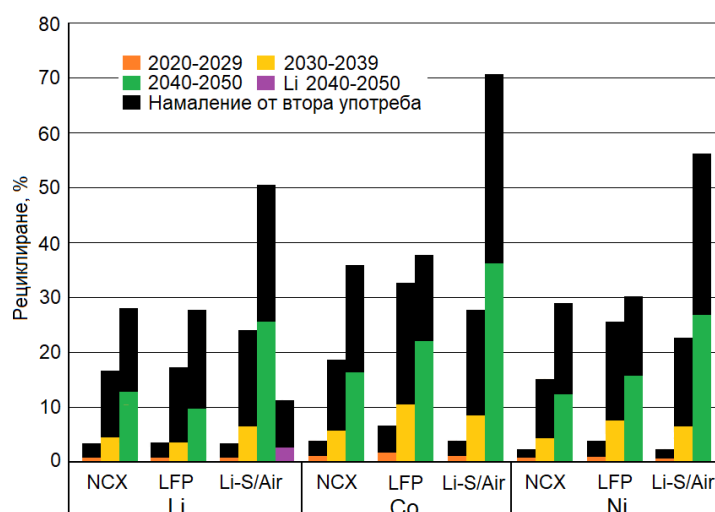
Фиг. 6. Процеси на рециклиране на батериите със затворен цикъл и възстановените метали

всички етапи на обработка. Например, пирометалургичното рециклиране (топене) все още изисква хидрометалургична обработка (излугване) преди да могат да се произведат катодни материали и батерията като цяло, докато директното рециклиране е предназначено за директно оползотворяване на катодни материали. В пиро- и хидрометалургично рециклиране

възстановяването на Li може да не е икономично, а при пирометалургично рециклиране графитът се изгаря и Al не се извлича от шлаката.

След подаване на разглобени модули на батериите за топене, графитът изгаря, а останалите елементи попадат в шлаката. Медта може да се възстанови чрез електронно извличане, докато никелът и кобалтът могат да се възстановяват като никелови и кобалтови съединения. Литият в шлаката може да бъде рафиниран, за да се получи литиеви съединения, но е икономично само, когато цената на лития е по-висока от тази, получена при рециклиране. Технически алуминият в шлаката също може да бъде възстановен, но не е икономично (шлаката може да се използва, например като добавка в строителния материал).

На фиг. 7 е показано количеството рециклирани батерии в % от общото количество произведени, за период от време до 2050 год. Докато през това десетилетие ефективността ще се движи около 5%, то през 2040 – 2050 год. ще достигне (28 – 71)%. Рециклирането за Co и Ni са по-високи в LFP и Li-S/Air батерии сценарии, тъй като LFP, Li-S и Li-Air батериите не изискват тези материали и общото количество на необходимите материали за батерии NCX расте много по-бавно или дори застой за известно време.



Фиг. 7. Ефективност от рециклиране на различните видове литиеви батерии за период от време до 2050 год.

Ако значителен дял от батериите е използван за втора употреба, възстановяването на тези материали ще се забави във времето и по този начин ефектът от рециклирането ще бъде значително по-нисък през следващите десетилетия (показаните в черно част от хистограмите на фиг. 7). Приложенията за втора употреба може да удължи експлоатационният им срок от 6 до 30 год. Обикновено при анализите се приема 10-годишна втора употреба.

ИЗВОДИ

Въз основа на направеното изложение за отделените въглеродни емисии при производство на различните видове литиеви батерии могат да се направят следните изводи:

1. В твърде широки граници са дадени отделените въглеродни емисии от анализираниите през последните години публикувани изследвания, дължащи са на различни подходи на изследване, неотчитане на реалните процеси на производство като на изходните материали, така и на батериите като цяло. След обработка на резултатите от над 60 броя литературни източници за вложената енергия и отделените въглеродни емисии могат да се предложат следните граници на изменение на изследваните параметри с най-голяма вероятност за реализиране на средната стойност както следва: за изразходваната електрическа и топлинна енергия от 180 до 520 kWh/kWh, със средна стойност 280 kWh/kWh и отделените въглеродни емисии от 65 до 180 kg/kWh, със средна стойност 120 kg/kWh. Тези стойности съответстват на емисионен фактор при производството на електрическа енергия в интервала от 125 до 1 000 g/kWh очаквана средна стойност 428 g/kWh.

2. Рециклирането на литиевите батерии на този етап е твърде икономическо нецелесъобразно по редица причини. Като перспектива рециклирането ще бъде главно насочено към извличане на кобалт, никел, мед и в малка степен манган.

3. Необходимо е да се усъвършенстват или разработят нови математични модели с необходимите коефициенти на тежест, с което по-близко до реалните процеси да се опишат етапите на производство на литиевите батерии по отношение на използваната енергия и отделените въглеродни емисии.

REFERENCES

Eitberger C., G. Jungmeier. Environmental Life Cycle Impacts of Automotive Batteries Based on a Literature Review. *Energies* 2020, 13, 6345; doi:10.3390/en13236345, p.27

Dai, Q.; Kelly, J.C.; Gaines, L.; Wang, M. Life Cycle Analysis of Lithium-Ion Batteries for Automotive Applications. *Batteries* 2019, 5, 48.

Ellingsen, L.A.-W.; Hung, C.R.; Strømman, A.H. Identifying key assumptions and differences in life cycle assessment studies of lithium-ion traction batteries with focus on greenhouse gas emissions. *Transp. Res. Part Transp. Environ.* 2017, pp. 82–90.

Hao, H.; Mu, Z.; Jiang, S.; Liu, Z.; Zhao, F. GHG Emissions from the Production of Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles in China. *Sustainability* 2017, 9, 504.

Hao, H.; Qiao, Q.; Liu, Z.; Zhao, F. Impact of recycling on energy consumption and greenhouse gas emissions from electric vehicle production: The China 2025 case. *Resources Conservation and Recycling Re our. Conserv. Recycl.* 2017, pp. 114–125.

Kelly, J.; Dai, Q.; Wang, M. Globally regional life cycle analysis of automotive lithium-ion nickel manganese cobalt batteries. *Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Change* 2020, pp. 371–396.

Lu, Q. et al., 2016. Life Cycle Assessment of Electric Vehicle Power Battery. In: *Materials Science Forum*, pp. 403-410.

Mia Romare, Lisbeth Dahllöf. The Life Cycle Energy Consumption and Greenhouse Gas Emissions from Lithium-Ion Batteries. A Study with Focus on Current Technology and Batteries for light-duty vehicles. Report number C 243, ISBN 978-91-88319-60-9, May 2017. p.49

Miller Peter. State of the art and future developments in lithium-ion battery packs for passenger car applications. *Johnson Matthey Technol. Rev.*, doi:10.1595/205651315x685445, 2015, 59, (1), pp. 4 – 13.

Peters, J.F.; Baumann, M.; Zimmermann, B.; Braun, J.; Weil, M. The environmental impact of Li-Ion batteries and the role of key parameters—A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017, 67, 491–506.

Xu Chengjian et al. Future material demand for automotive lithium-based batteries, *Communications Materials* volume 1, Article number: 99 (2020).

Докладът отразява резултатите от работата по проект 2021-ТФ-02, финансиран от Националния научен фонд на Русенския университет