

Пайдаланылған литий-ионды аккумуляторларды қайта өңдеу үдерістерінде импеданстық спектроскопия арқылы сұрыптау

Я.С. Жигаленок*, А.А. Стародубцева,
Т.В. Кан, С.Д. Мәлік, Ф.И. Мальчик

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық
университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: yaroslav.zsv@gmail.com

Электр көліктерінің жаппай таралуы пайдаланылған литий-ионды аккумуляторлардың көп жиналуына алып келуде, оларды кәдеге жарату немесе қайта пайдалану алдында сұрыптау қажет. Өмірлік циклінің соңына (EoL) жеткен аккумуляторларды тиімді сұрыптау үшін жекелеген элементтердің жарамдылық күйін бағалай алатын жылдам әрі бұзбайтын диагностикалық әдістер талап етіледі. Осы зерттеуде электрохимиялық импеданстық спектроскопия негізінде жедел диагностика тәсілі ұсынылады. Қатаң континенталды климат жағдайында пайдаланылған 10S6P конфигурациялы самокат батарея блогының мысалында алмастыру эквивалентті сызбасының параметрлері – омикалық кедергі, заряд тасымалдау кедергісі және тұрақты фазалы элементтердің дәрежелік көрсеткіштері – деградацияның блогішілік біркелкі еместігін айқындауға және элементтерді қайта пайдалану жарамдылығы бойынша жіктеуге мүмкіндік беретіні көрсетілді. Талдау екі ерекше деградация үлгісін анықтады: батареяны басқару жүйесінің ақауымен байланысты локалды критикалық разряд және термоциклдік жүктемелер салдарынан шеткі элементтердің жеделдетілген ескіру градиенті. Зерттелген блок элементтерінің 80%-ы second-life сценарийлерінде қолдануға мүмкіндік беретін сипаттамаларын сақтайтыны, ал 10%-ы қайтымсыз деградация белгілерін көрсетіп, дереу қайта өңдеуге жіберілуі тиіс екені анықталды. Алынған нәтижелер импеданстық спектроскопияның циркулярлы экономика тұжырымдамасы аясында EoL-аккумуляторларды жоғары өнімділікпен сұрыптаудың перспективалы құралы екенін растайды.

Түйін сөздер: пайдаланылған литий-ионды аккумуляторлар; электрохимиялық импеданс спектроскопия; end-of-life сараптамасы; батарея сұрыптау; қайта қолдану сценарийлері.

Impedance spectroscopy diagnostics of spent lithium-ion batteries in recycling processes

Ya.S. Zhigalenok*, A.A. Starodubtseva,
T.V. Kan, S.D. Malik, F.I. Malchik

Al-Farabi Kazakh National University,
Almaty, Kazakhstan
*E-mail: yaroslav.zsv@gmail.com

The widespread adoption of electric transportation is leading to the accumulation of spent lithium-ion batteries requiring sorting prior to recycling or reuse. Effective triage of end-of-life (EoL) batteries necessitates rapid non-destructive diagnostic methods capable of assessing the state of health at the individual cell level. This study proposes an approach to rapid diagnostics based on electrochemical impedance spectroscopy. Using a 10S6P battery pack from an electric scooter operated under sharply continental climate conditions as an example, we demonstrate that equivalent circuit model parameters – including ohmic resistance, charge transfer resistance, and constant phase element exponents – enable the identification of intra-pack degradation heterogeneity and classification of cells according to their suitability for reuse. Analysis revealed two distinct degradation patterns: localized critical discharge attributed to battery management system malfunction, and a gradient of accelerated aging in peripheral cells due to thermocyclic stress. It was established that 80% of the cells in the investigated pack retain characteristics permitting second-life applications, while 10% exhibit signs of irreversible degradation and require immediate recycling. The results confirm the promise of impedance spectroscopy as a tool for high-throughput triage of EoL batteries within the circular economy framework.

Keywords: spent lithium-ion batteries; electrochemical impedance spectroscopy; end-of-life diagnostics; battery triage; equivalent circuit model.

Диагностика отработанных литий-ионных аккумуляторов методом импедансной спектроскопии в процессах переработки

Я.С. Жигаленок*, А.А. Стародубцева,
Т.В. Кан, С.Д. Мәлік, Ф.И. Мальчик

Казахский национальный университет
им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: yaroslav.zsv@gmail.com

Массовое распространение электротранспорта приводит к накоплению отработанных литий-ионных аккумуляторов, требующих сортировки перед утилизацией или повторным использованием. Эффективный триаж аккумуляторов, достигших конца жизненного цикла (EoL), требует быстрых неразрушающих методов диагностики, способных оценивать состояние пригодности к использованию на уровне отдельных элементов. В настоящем исследовании предложен подход к экспресс-диагностике на основе электрохимической импедансной спектроскопии. На примере батарейного блока конфигурации 10S6P электросамоката, эксплуатировавшегося в условиях резко континентального климата, показано, что параметры эквивалентной схемы замещения – включая омическое сопротивление, сопротивление переноса заряда и показатели степени элементов постоянной фазы – позволяют выявлять внутриблочную неоднородность деградации и классифицировать элементы по степени пригодности к повторному использованию. Анализ выявил два характерных паттерна деградации: локальный критический разряд, обусловленный неисправностью системы управления батареей, и градиент ускоренного старения периферийных элементов вследствие термоциклических нагрузок. Установлено, что 80% элементов исследованного блока сохраняют характеристики, допускающие применение в сценариях second-life, тогда как 10% демонстрируют признаки необратимой деградации и подлежат немедленной переработке. Результаты подтверждают перспективность импедансной спектроскопии как инструмента высокопроизводительного триажа EoL-аккумуляторов в рамках концепции циркулярной экономики.

Ключевые слова: отработанные литий-ионные аккумуляторы; электрохимическая импедансная спектроскопия; диагностика конца жизненного цикла; триаж аккумуляторов; эквивалентная схема замещения.



Мақала (Article)

Пайдаланылған литий-ионды аккумуляторларды қайта өңдеу үдерістерінде импеданстық спектроскопия арқылы сұрыптау

Я.С. Жигаленок^{*} , А.А. Стародубцева , Т.В. Кан , С.Д. Мәлік , Ф.И. Мальчик 

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, әл-Фараби даңғылы 71, 050040 Алматы, Қазақстан

^{*}E-mail: yaroslav.zsv@gmail.com

1. Кіріспе

Электромобильдер паркінің қарқынды өсуі қалдықтарды басқару жүйесіне түсетін жүктемені күшейтуде: литий-ионды аккумуляторлар алғашқы қызмет ету циклінің соңына (EoL) жеткен сайын, олардың әрі қарайғы тағдырын қауіпсіз және экономикалық тұрғыдан негізделген түрде айқындау қажеттілігі туындайды [1]. Автомобиль саласындағы критерийлерге сәйкес, аккумулятор әдетте бастапқы сыйымдылығының шамамен 20–30 % жоғалтқан кезде EoL күйіне жетті деп есептеледі [2]. Алайда мұндай энергия көздерінің көпшілігі елеулі қалдық ресурсты сақтайды және оларды талаптары төменірек қолдану салаларына, мысалы стационарлық энергия жинақтау жүйелеріне немесе микрожелілерге бағыттауға болады. Сала үшін бұл аккумулятордың күйін (SoH) дәл бағалау шешім қабылдаудың негізгі түйіні екенін білдіреді және ол мерзімінен бұрын утилизациялаудың алдын алуға, экологиялық жүктемені азайтуға әрі батареяның бүкіл өмірлік циклі бойынша шығындарды төмендетуге мүмкіндік береді [3].

Осы логиканы практикалық іске асыру «gateway testing» (сұрыптау) тұжырымдамасына негізделеді: бұл пайдаланудан түскен аккумуляторларды жылдам және сенімді түрде қайта қолдануға жарамды, екіншілік қолданбаларға бағытталатын немесе дереу қайта өңдеуге жіберілетін санаттарға жіктеуге арналған технологиялық сұрыптау және диагностика кезеңі [4,5]. Толық немесе дерлік толық ресурс таусылған жүйелер үшін ұяшық/модуль деңгейіндегі дұрыс диагностика «екінші өмірдің» орындылығын анықтаумен қатар, кейінгі қайта өңдеу процестерін оңтайландыруға және құнды компоненттерді қысқартылған технологиялық циклдерде тиімдірек алуға

пайдалы ақпарат бере алады [6]. Міндеттің күрделілігі қолданылатын химиялық құрамдардың, конструкциялардың және форм-факторлардың алуан түрлілігімен [7], сондай-ақ қайта өңдеуге түсетін аккумуляторлардың едәуір бөлігінде сенімді пайдалану тарихының болмауымен арта түседі. Соның нәтижесінде бұзбайтын сипатқа ие, ауқымдауға болатын және нақты индустриялық ағындарда қолдануға жарамды диагностикалық шешімдер қажет [8].

Бұзбайтын диагностика әдістерінің ішінде элементті ашпай-ақ деградацияның ішкі белгілерін және қауіпсіздікке қатысты ықтимал тәуекелдерді анықтауға мүмкіндік беретін физикалық тәсілдер ерекше қызығушылық тудырады. Қозғалтқыш аккумулятор ұяшықтары үшін, әсіресе pouch-форматтағы элементтерде, қартаю көбіне айқын құрылымдық және архитектуралық өзгерістермен қатар жүреді [9]. Осыған байланысты рентгендік компьютерлік томография элементтердің тұтастығын сақтай отырып, олардың ішкі күйін үш өлшемді визуализациялау мен сандық бағалауға арналған пайдалы құрал ретінде қарастырылады. Мұндай тәсіл деградацияның құрылымдық маркерлерін алуға мүмкіндік береді, ал оларды сұрыптау аясында батареяларды әрі қарай бағыттау кезінде пайдалануға болады [10].

Алайда рентгендік компьютерлік томографияны индустриялық сұрыптау сұлбаларына енгізу жылдамдық пен өңделетін көлемдер бойынша масштабтауды қиындататын факторлармен шектеледі. Кеңістіктік пен шолу өрісі арасында сөзсіз ымыра бар: ірі модульдер мен блоктар үшін детальдылықтан бас тартуға тура келеді, ал жекелеген элементтерді егжей-тегжейлі талдау үшін тек шектеулі аймақтармен жұмыс істеу қажет [11]. Бір ұяшықты компьютерлік томография арқылы диагностикалау бірнеше минуттан ондаған минутқа дейін уақыт алады және кейінгі

Received 13 Dec 2025; Received in revised form 26 Dec 2025; Accepted 26 Dec 2025; Available online 30 Dec 2025.

© 2025 The Authors

This is an open access article under the CC BY-NC-ND 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

өңдеуді қажет ететін үлкен көлемдегі деректер массивтерін қалыптастырады. [12]. EoL-аккумуляторлар ағыны ұлғайған жағдайда томографияны блоктағы барлық ұяшықтарға қолдану практикалық та, экономикалық тұрғыдан да мүмкін болмайды; сондықтан оның рөлі жаппай сұрыптаудан гөрі жекелеген «репрезентативті» объектілерді терең талдау немесе ақауларды зерттеу саласына ауысады.

Соның нәтижесінде сұрыптау контекстінде EoL-аккумуляторлардың күйін тікелей бағалау үшін практикада көбінесе стандартты электрохимиялық сынақтар қолданылады: сыйымдылықты өлшеу, тұрақты токтағы кедергіні анықтау, импеданстық өлшеулер, сондай-ақ заряд-разряд қисықтарын талдаудың туынды әдістері - incremental capacity (IC), differential voltage (DV) және differential thermal voltammetry (DTV) [2]. Кулондық есептеу қалдық сыйымдылықты бағалау мен State-of-Health (SoH) болжаудың ең кең таралған тәсілдерінің бірі болып қала береді [13]. IC-талдау қартаюдың тән белгілерін анықтауға және сыйымдылық деградациясын сандық түрде қадағалауға мүмкіндік береді [14], DV-талдау заряд-разряд профильдерінің пішіні бойынша деградацияның ықтимал механизмдерін сәйкестендіруге көмектеседі [15], ал DTV диагностикасын толықтырып, кернеу өзгерістерін элементтің жылудық жауабымен байланыстырады [16]. Алайда ақпараттық құндылығы жоғары болғанына қарамастан, бұл тәсілдерді EoL-батареялардың үлкен ағындарын сұрыптау үшін қолдану көбіне сынақтардың ұзақтығымен шектеледі.

Осы контексте электрохимиялық импеданстық спектроскопия (EIS) триаж үшін ең перспективалы инвазивті емес құралдардың бірі ретінде қарастырылады. EIS өлшеулері элементтің квазистационарлық күйінде жиіліктердің кең диапазонында гальваностатикалық немесе потенциостатикалық режимдерде жүргізіледі, ал интерпретация эквивалентті алмастыру схемаларын (ECM) қолдану арқылы орындалады; бұл омдық құраманың, заряд тасымалына кедергінің және диффузиялық процестердің үлесін батареяның күйімен сандық түрде байланыстыруға мүмкіндік береді [13]. EIS-тің маңызды артықшылықтарына өлшеулердің салыстырмалы түрде жылдам орындалуы, толық бұзбайтын бақылау мүмкіндігі және деректерді өңдеуді автоматтандыру әлеуеті жатады, бұл тәсілді жедел скрининг пен батареяларды әртүрлі технологиялық ағындарға кейінгі маршрутизациялау үшін тартымды кандидат етеді [17].

Импеданстық диагностиканың белсенді дамуына қарамастан, оны EoL-аккумуляторларды жоғары өнімділікпен сұрыптау рәсімдеріне енгізу әлі де бірқатар факторлармен шектеліп отыр. Біріншіден, жарияланған нәтижелердің едәуір бөлігі зертханалық деңгейде және алдын ала белгіленген хаттамалар бойынша әдейі қартаюға ұшыратылған жеке ұяшықтар үшін алынған; ұсынылған EIS-критерийлердің әртүрлі форм-факторлар мен архитектураларға ие, соның ішінде цилиндрлік

элементтерге (18650/21700), pouch және призматикалық ұяшықтарға, сондай-ақ модульдер мен батарея блоктары деңгейіндегі әртүрлі тізбектей-параллель (S/P) жинақтау сұлбаларына жататын, нақты пайдаланудан шыққан аккумуляторларға қолданбалылығын растау қажет [18]. Екіншіден, өлшеу хаттамаларын стандарттау талап етіледі: SoC пен температураны бақылау, жиілік диапазоны мен тұрақтану уақытының негізделген таңдауы, сондай-ақ әртүрлі жүйелер мен зерттеулер арасында нәтижелерді дұрыс салыстыру үшін критикалық маңызы бар эквивалентті схемалар параметрлерінің келісілген жиынтығы. Үшіншіден, EIS-тің тек батарея блогының интегралдық күйін бағалау үшін ғана емес, сонымен қатар блок ішіндегі деградацияның біртекті еместігін анықтау үшін де қолданылатынын тәжірибелік түрде көрсету қажет; бұл параллель ішкі топтарды импеданстық маркерлер бойынша ранжирлеуге және элементтерді қайта қолдануға жарамдылығы, қосымша тексеру қажеттілігі немесе дереу рециклингке жіберілуі тұрғысынан практикалық іріктеу критерийлерін қалыптастыруға мүмкіндік береді.

Осы жұмыста біз Алматының күрт континенттік климаты жағдайында пайдаланылған, 10S6P конфигурациялы Ninebot G30 Max электрсамокатының батарея блогы мысалында микромобильдік EoL-аккумуляторлар үшін импедансқа негізделген сұрыптаудың қолданбалылығын бағалаймыз. Біз маусымдық және тәуліктік температура ауытқулары айқын ортада пайдалану блоктағы элементтердің орналасуына байланысты олардың дифференциалды қартаюын бейнелейтін импеданстық маркерлердің кеңістіктік таралуының тән паттерндерінің қалыптасуына әкеледі деп болжам жасаймыз. Осы гипотезаны тексеру үшін контакт шығыршықтары ашылып, кейін эквивалентті схемамен автоматтандырылған параметрлеу және параметрлердің кеңістіктік таралуын талдау жүргізіле отырып, EIS-өлшеулер орындалды. Алынған деректер негізінде әлеуетті түрде жарамды компоненттерді бөліп көрсетуге және батарея блогын second-life бағыттарына, қосымша тексеруге немесе дереу рециклингке бөлуге арналған тәсіл ұсынылды.

2. Эксперимент

Зерттеу нысаны ретінде Ninebot G30 Max электрсамокатының пайдаланудан шыққан литий-ионды аккумулятор блогы алынды. Ол 18650 форматындағы 60 цилиндрлік элементтен тұрады және 10S6P сұлбасы бойынша жалғанған (6 параллель қосылған элементтен тұратын 10 тізбектей топ). Өндірушінің техникалық сипаттамаларына сәйкес, 18650 форматындағы элементтер NMC-химиясына ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$) негізделген. Ұсынылып отырған диагностикалық жұмыс үрдісі әдістемелік тұрғыдан жалпы сипатқа ие болғанымен, осы зерттеуде алынған эквивалентті схема, импеданстық критерийлер мен шектік мәндер дәл осы NMC-химиясына тән екенін атап өткен жөн. Олардың басқа катодтық материалдары

бар элементтерге тікелей қолданылуы кепілдендірілмейді және қосымша жеке зерттеулерді талап етеді. Элементтердің электрлік қосылу сұлбасы 1-суретте көрсетілген. Әрбір ұяшықтың контактілеріне жеке қол жеткізуді қамтамасыз ету үшін никельден жасалған қосқыш пластиналар блокты толық бөлшектемей, механикалық жолмен алынып тасталды.

Электрохимиялық импеданстық спектроскопия Bio-Logic SP-300 потенциостатында жүргізілді. Әрбір элементтің ашық тізбектегі кернеуі (OCV) импеданстық өлшеулердің алдында тікелей тіркелді. Импеданс спектрлері потенциостатикалық режимде, OCV-ге қатысты 10 мВ синусоидалы қоздыру амплитудасымен, 1 кГц-тен 100 мГц-ке дейінгі жиілік диапазонында алынды. Температуралық ауытқулар мен өздігінен разрядтың әсерін барынша азайту мақсатында барлық өлшеулер бір күн ішінде бөлме температурасында жүргізілді.

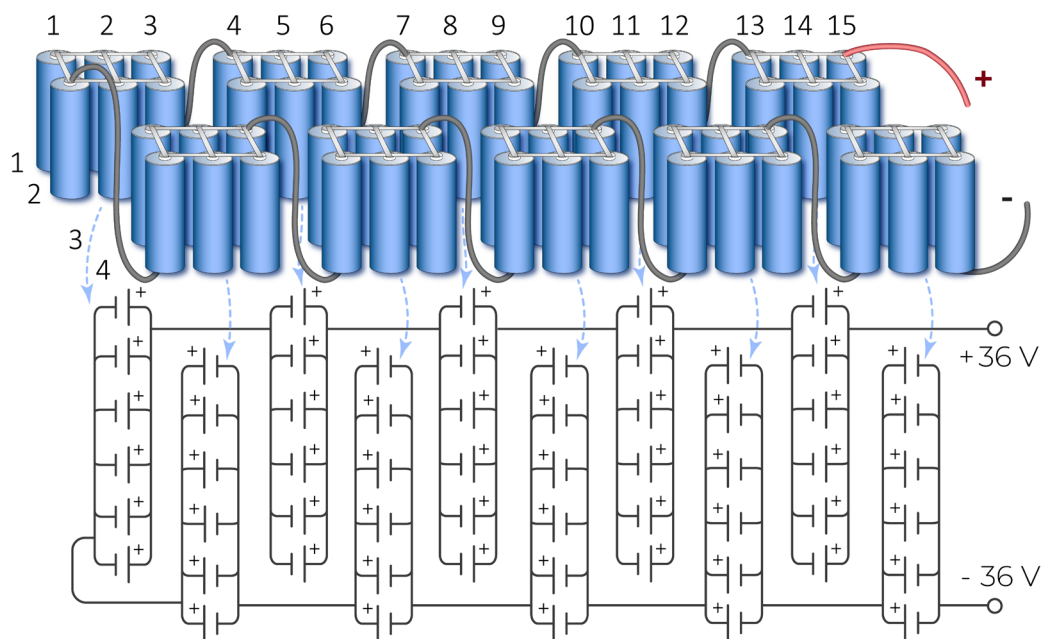
Импеданстық деректерді өңдеу генетикалық алгоритмге негізделген эквивалентті алмастыру схемаларын автоматты түрде таңдауды жүзеге асыратын AutoEIS кітапханасын қолдану арқылы орындалды [19]. Алгоритм схемалардың топологияларын базалық элементтердің (резисторлар, конденсаторлар, тұрақты фаза элементтері) тізбектей және параллель қосылуын сипаттайтын символдық жолдар түрінде генерациялайды және модель құрылымын оңтайландыру үшін қосу мен мутациялау операторларын қолданады. Элементтердің параметрлері кешенді сызықтық емес ең кіші квадраттар әдісімен анықталды. Аппроксимацияның сапасы детерминация коэффициенті R^2 және орташа квадраттық

қате (RMSE) бойынша бағаланды. Эквивалентті схеманың соңғы таңдауы аппроксимация дәлдігі мен модельдің физикалық интерпретациялану мүмкіндігі арасындағы ымыра негізінде жүзеге асырылды.

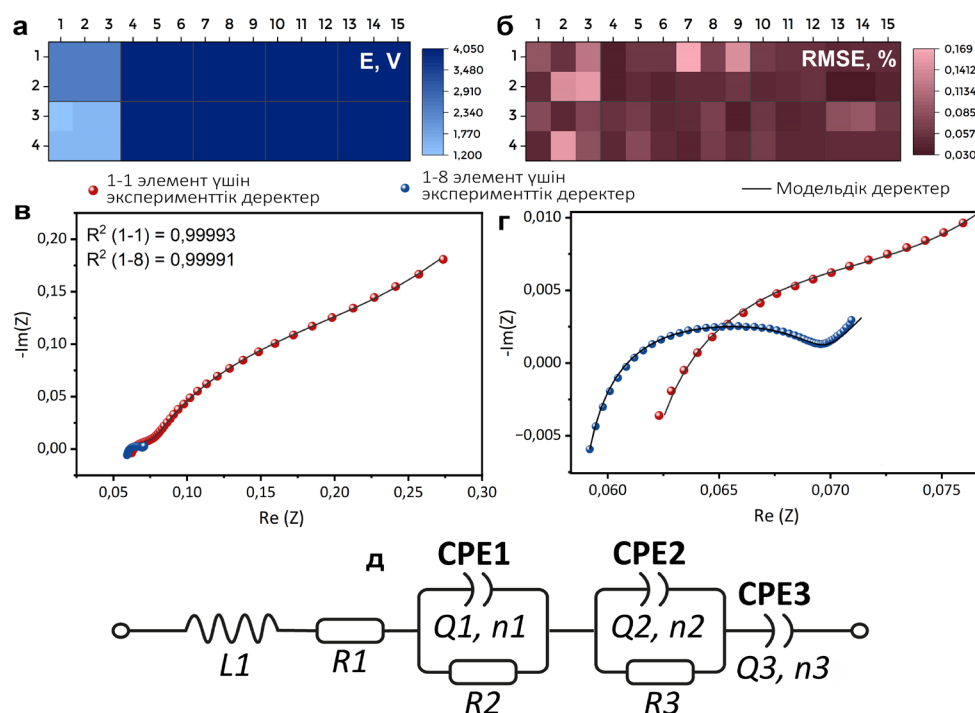
3. Нәтижелер мен талдаулар

Осы зерттеудің мақсаты электрохимиялық импеданстық спектроскопияны Ninebot G30 Max электрсамокатының пайдаланудан шыққан аккумулятор блогын жедел диагностикалау және сұрыптау құралы ретінде қолдану мүмкіндігін бағалау болды. Негізгі мәселе импеданстық параметрлер блок ішіндегі деградацияның біртекті еместігін анықтауға және осының негізінде жекелеген элементтерді әрі қарай пайдалануға жарамдылығы немесе рециклинг ағынына жіберу қажеттілігі бойынша жіктеуге мүмкіндік бере ме деген сұраққа жауап беру еді.

Аккумулятор блогының күйіне алдын ала баға беру элементтердің жеке параллель топтарының ашық тізбектегі кернеуін өлшеу арқылы жүргізілді. Алынған деректер жылулық карта түрінде визуализацияланды (2а-сурет), мұнда түстің қанықтығы өлшенген кернеуге сәйкес келеді, ал ұяшықтардың кеңістіктік орналасуы блоктың нақты физикалық конфигурациясын көрсетеді. Параллель топтардың басым көпшілігі 3,9-4,1 В аралығындағы кернеуді көрсетті, бұл толық немесе дерлік толық зарядталған литий-ионды элементтерге тән. Алайда блоктың сол жақ бөлігінде орналасқан екі параллель топ төмендетілген кернеумен сипатталды: жоғарғы топта -



1-сурет – Ninebot G30 Max аккумуляторлық блогындағы элементтердің электрлік қосылу сұлбасы (10S6P конфигурациясы)



2-сурет – а) Ашық тізбек кернеуінің жылулық картасы; (б) RMSE жылулық картасы; в) жоғары OCV-лі және төмен OCV-лі элементтер үшін Найквист диаграммалары; г) жоғары жиілікті аймақтың үлкейтілген фрагменті; д) эквивалентті электрлік схема

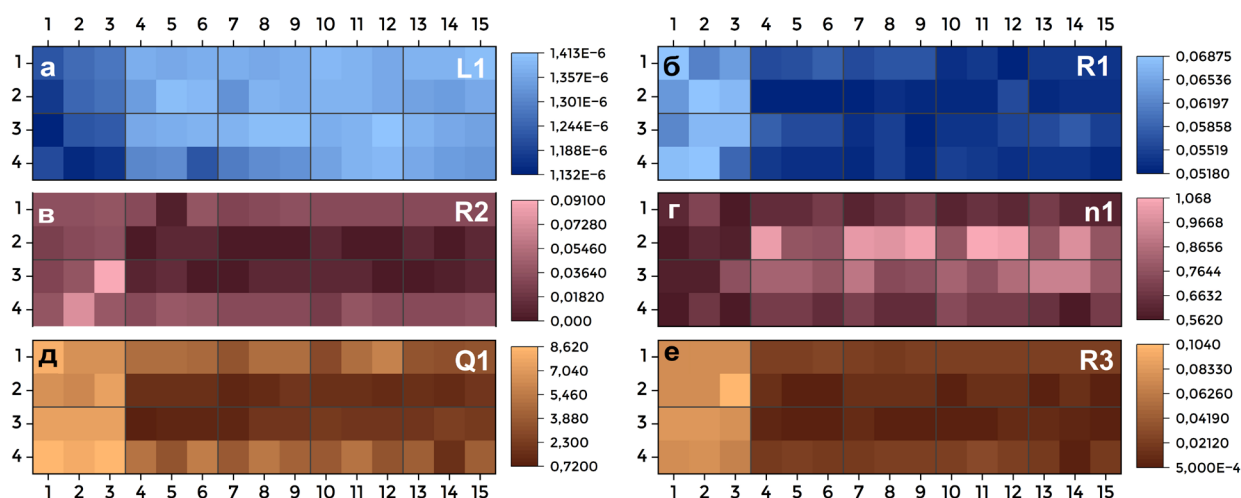
шамамен 2,5 В, ал төменгі топта – 1,2-1,4 В деңгейінде, бұл өндірушілер ұсынатын ең төменгі разряд шегінен едәуір төмен. Мұндай төмен ашық тізбектегі кернеу (OCV) аккумулятор блогындағы ішкі теңгерімсіздікті немесе қайтымсыз деградацияны көрсетуі мүмкін.

Элементтердің электрохимиялық күйін тереңірек түсіну үшін 1 кГц-тен 100 мГц-ке дейінгі жиілік диапазонында электрохимиялық импеданс спектрлері алынды. Екі топтың да тән өкілдері — жоғары OCV-лі (~4,1 В, 1-8 ұяшық) және төмен OCV-лі (~2,5 В, 1-1 ұяшық) элементтер үшін Найквист диаграммалары 2в-суретте көрсетілген. Қосымша кірістірмеде спектрлердің жоғары жиілікті аймағының үлкейтілген көрінісі берілген. Жоғары OCV-лі элементтердің спектрлері литий-ионды аккумуляторларға тән типтік пішінді көрсетеді: жоғары жиілікті индуктивті аймақ орта жиіліктердегі деформацияланған жартылай шеңберге ауысып, төмен жиіліктерде диффузиялық аймақтың басталуымен жалғасады. Жоғары OCV-лі элементтер үшін импеданстың нақты бөлігінің жалпы диапазоны шамамен 0,054-0,070 Ом құрайды, бұл ішкі кедергінің салыстырмалы түрде төмен екенін көрсетеді. Бұған қарама-қарсы, төмен OCV-лі элементтердің спектрлерінде жартылай шеңбер іс жүзінде жойылып, еңістігі 45°-қа жуық созылыңқы сызықтық аймақ басым болады және ол импеданстың нақты бөлігінің шамамен 0,25-0,27 Ом мәндеріне дейін созылады. Мұндай мінез-құлық төмен OCV жағдайында массаны тасымалдау мен

таралған кинетикалық шектеулердің айқын күшеюімен сәйкес келеді. Алайда, заряд күйінің (SOC) әсерін және контакттық кедергіні SOC стандарттау және өлшеу қондырғысын валидациялау жүргізілмейінше толықтай жоққа шығаруға болмайды.

Импеданстық деректерді сандық тұрғыдан интерпретациялау үшін эквивалентті алмастыру схемасын автоматтандырылған түрде іріктеу процедурасы қолданылды. Алгоритм тізбектей қосылған элементтерден тұратын оңтайлы конфигурацияны анықтады: индуктивтік L_1 , омдық кедергі R_1 , тұрақты фаза элементтері бар екі параллель RC-бөлік ($CPE_1 || R_2$ және $CPE_2 || R_3$) және терминалдық тұрақты фаза элементі CPE_3 (2д-сурет). Барлық талданған спектрлер үшін детерминация коэффициенті R^2 0,9999-дан жоғары болды, бұл аппроксимацияның өте жоғары сапасын көрсетеді. Барлық 60 элемент үшін RMSE мәндері 0,03-0,17% аралығында орналасқан, ал ұяшықтардың басым бөлігінде қате 0,10%-дан аспайды (2б-сурет).

Аккумулятор блогы бойынша эквивалентті схема параметрлерінің кеңістіктік таралуын визуализациялау үшін жылулық карталар құрастырылды (3 және 4-суреттер). Талдау екі тән паттернді анықтады: жоғары OCV-лі және төмен OCV-лі элементтер арасындағы айқын айырмашылық, сондай-ақ перифериялық (1 және 4-қатарлар) және орталық (2 және 3-қатарлар) қатарлар арасындағы параметрлер градиенті.



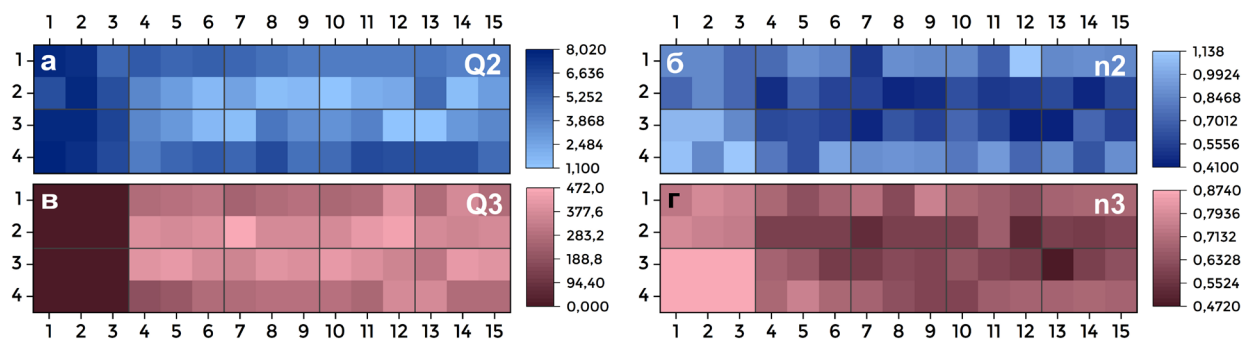
3-сурет – Эквивалентті схема параметрлерінің жылулық карталары:
(а) L_1 ; (б) R_1 ; (в) R_2 ; (г) n_1 ; (д) Q_1 ; (е) R_3

Эквивалентті схеманың бірінші элементі – L_1 индуктивтілігі – ұяшықтың токжинағыш элементтері мен қосқыш өткізгіштердің геометриясымен анықталатын жоғары жиілікті индуктивті жауапты сипаттайды. L_1 мәндері $(1,13-1,41) \times 10^{-6}$ Гн диапазонында өзгереді және элементтердің басым көпшілігі үшін салыстырмалы біртектілікті көрсетеді (3а-сурет). Төмен OCV-лі ұяшықтар тобында байқалған индуктивтік мәндердің төмендеуі, ең алдымен, метал ток жинағыштарының коррозиялық деградациясымен байланысты болуы мүмкін: мыс электролитте еріп, коррозиялық өнімдердің түзілуі өткізгіштің тиімді көлденең қимасының өзгеруіне әкеліп, нәтижесінде ток өткізетін тізбектегі индуктивтіліктің төмендеуіне әсер етеді.

R_1 (3б-сурет) жоғары жиіліктегі омикалық қосындыны көрсетеді, оған электролит иондық кедергісі мен электрондық/байланыс кедергілері (ток жинағыштар, байланыс контактілері) кіреді. Жоғары OCV-лі ұяшықтар үшін R_1 мәндері 0,052-0,062 Ом, ал төмен OCV-лі ұяшықтарда

0,065-0,069 Ом-ға дейін артады. Төмен OCV ұяшықтарында байқалған сәл жоғары R_1 мәні байланыс/контакт кедергілерінің артуына немесе өткізгіш жолдардың деградациясына (мысалы, теріс разряд кезінде ток жинағыштардың коррозиясы) байланысты болуы мүмкін.

Эквиваленттік схеманың бірінші RC элементі ($R_2 || CPE_1$) интерфейс процестерін сипаттайды, бұл беткі пленка мен заряд тасымалының мінез-құлқымен сәйкес келеді. Сілтеме электроды жоқ жағдайда, бұл дуга нақты анод-электролит интерфейсіне тиесілі деп толық дәл айту модельге тәуелді, өйткені толық ұяшық EIS екі электродтан да қосындыларды қамтиды. R_2 параметрі осы интерфейс дуғасымен байланысты поляризация кедергісін көрсетеді. R_2 жылулық картасы (3в-сурет) контрастты таралуды көрсетеді: жоғары OCV ұяшықтарында мәндер 0,02-0,04 Ом аралығында, ал разрядталған ұяшықтарда R_2 0,05-0,09 Ом аралығына дейін өседі. Төмен OCV ұяшықтарында R_2 мәндерінің өсуі заряд тасымалы шектеулерінің артуымен сәйкес келеді, бірақ нақты механизмдерді (мысалы, SEI



4-сурет – Эквивалентті схема параметрлерінің жылулық карталары: (а) Q_2 ; (б) n_2 ; (в) Q_3 ; (г) n_3

қасиеттерінің өзгеруі, кинетикалық әсерлер немесе контакт кедергісі) SOC протоколын бақылаусыз және қондырғыны валидацияламайынша бөлу мүмкін емес. n_1 экспоненті (3г-сурет) жоғары OCV ұяшықтарында 0,85-1,0 аралығында, бұл негізінен сыйымдылықтық жауап сипаттамасын көрсетеді, ал разрядталған ұяшықтарда n_1 0,56-0,75 аралығына дейін төмендеп, диффузиялық процестердің рөлі артады. CPE параметрі Q_1 (3д-сурет) төмен OCV ұяшықтарында жоғары OCV ұяшықтармен салыстырғанда айтарлықтай өседі, және Q_1 өсімі R_2 поляризация кедергісінің өсуімен корреляцияланады. Бұл құбылыс терең разряд кезінде электролиттің ыдырауынан туындайтын SEI қабатының қарқынды түзілуіне байланысты, нәтижесінде интерфейстік қабат сыйымдылығы артады.

Эквивалентті схеманың екінші RC-бөлігі ($R_3||CPE_2$) катодтағы электрохимиялық процестерді сипаттайды. R_3 параметрі катод–электролит шекарасындағы заряд тасымалы кинетикасымен байланысты поляризациялық кедергіні білдіреді. Жоғары OCV ұяшықтары үшін R_3 мәндері 0,02-0,06 Ω аралығында болса, төмен OCV ұяшықтары 0,08-0,10 Ω дейін артады (3е-сурет). Терең разряд кезінде поляризациялық кедергінің өсуі катод фазасының литиймен қанығуына байланысты: жоғары литий қанығу кезінде активті материал ішіндегі иондар концентрациясының градиенті төмендейді, бұл диффузиялық қозғаушы күштің азаюына және литий иондары ағысының баяулауына әкеледі. CPE_2 параметрлерінің таралуы төмен OCV ұяшықтарында Q_2 мәндерінің орташа өсуін (6-8 бірлікке қарсы 1-5, 4а-сурет) және n_2 экспонентінің төмендеуін (4б-сурет) көрсетеді, бұл терең разряд кезінде катодтық поляризацияға диффузиялық процестердің үлесінің артуын білдіреді.

Терминалды элемент CPE_3 жүйенің төмен жиіліктегі жауаптарын сипаттайды. 100 мГц-де импеданстық жауап электродтағы қатты фаза диффузиясы мен таралған кинетикалық процестердің қосындысын көрсетеді, алайда тепе-теңдікке жету дәрежесі электрод геометриясына, SOC, температураға және деградация күйіне тәуелді. Жоғары OCV ұяшықтарында n_3 мәндері 0,5-0,7 аралығында болып (4г-сурет), жартылай шексіз Варбург диффузиясына жақын мінез-құлықты білдіреді, бұл электрод бөлшектеріндегі шектеулі ұзындықтағы диффузиясына сәйкес келеді. Салыстырмалы түрде жоғары Q_3 мәндері ($100-400 F \cdot s^{(n-1)}$) электродтардың төмен жиіліктегі поляризациясымен байланысты айтарлықтай заряд жинақталуын көрсетеді (4в-сурет). Төмен OCV ұяшықтарында Q_3 айтарлықтай төмендеп, нөлге жуықтайды, ал n_3 артып, сыйымдылыққа жақын мінез-құлыққа ауысады. Бұл үрдіс төмен SOC кезінде электрод көлеміндегі литий концентрациясының градиентінің азаюына байланысты диффузиялық шектеулердің әлсіздеуінен туындайды деп түсіндірілуі мүмкін. Дегенмен, орта жиіліктегі дуга жойылған кезде (төмен OCV спектрлерінде байқалғандай) төмен жиіліктегі CPE элементі

басқа жиіліктердің спектрлік ерекшеліктерін ішінара өзіне сіңіруі мүмкін, бұл параметрлерді айқындауды қиындатады. Сондықтан төмен OCV ұяшықтары үшін Q_3 және n_3 мәндеріндегі өзгерістер нақты тасымал механизмдерін көрсететін индикаторлардан гөрі эмпирикалық маркерлер ретінде қабылдануы тиіс.

Зарядталған және разрядталған элементтер арасындағы айырмашылықтан басқа, R_1 , R_2 , R_3 , n_1 және n_3 карталарында зарядталған элементтердің перифериялық және орталық қатарлары арасындағы жүйелі градиент байқалады. 1 және 4 қатар элементтері кедергілердің жоғары мәндерімен және CPE көрсеткіштерінің төмендеуімен сипатталады, ал 2 және 3 қатарларда керісінше. Бұл заңдылық Алматының күрт континенттік климаты жағдайында аккумулятор блогын пайдалану кезінде температуралық градиенттердің әсерімен түсіндірілуі мүмкін. Перифериялық элементтер, корпусстың сыртқы беттеріне жақын орналасқандықтан, температуралық ауытқуларға (қысқы -20°C -тен жазғы $+40^{\circ}\text{C}$ дейін) көбірек ұшырайды. Төмен температурада SEI қабатының өсуі жеделдеп, литийлі қапталу қаупі артуы мүмкін, ал жоғары температурада химиялық деградация процестері Аррениус заңы бойынша жеделдейді. Термоцикликалық жүктемелердің кумулятивтік әсері параметрлердің байқаулы дифференциациясына әкеледі.

Осылайша, ең айқын аномалия екі параллель топтағы элементтердің кернеуі тиісінше 1,2-1,4 В және 2,5 В-қа дейін критикалық төмендеуі болып табылады. Блоктың нақты аймағында орналақсан және қалған элементтердің номиналды параметрлері сақталған осындай таңдамалы деградация басқару электроникасының (BMS) ақауын көрсетуі мүмкін. Электротранспортта қолданылатын аккумуляторлық батареяларды мониторингілеу микросхемалары (AFE) бөлек қоректендіру архитектурасын пайдаланады, онда кернеуді өлшеу кіріс каскадты топтарға бөлінеді. Сілтеме кернеу тізбегінде ақау туындаған жағдайда паразиттік ток ағыны пайда болуы мүмкін, бұл белгілі бір ұяшық топтарынан энергияның үнемі алынуына әкеледі.

60 жеке ұяшықты талдау блок ішіндегі деградацияның айқын біртекті еместігін көрсетті, бұл импеданстық параметрлердің дискриминациялық қабілеті туралы гипотезаны растайды. Импеданстық өлшеулер нәтижесінде зерттелген блоктың элементтері үш категорияға бөлінді:

Қайта қолдануға жарамды элементтер (48 ұяшық, блоктың 80%): ашық тізбектегі кернеуі 3,5 В-тан жоғары, R_1 омдық кедергісі 0,052-0,062 Ом аралығында және CPE көрсеткіштері 0,8-дан жоғары элементтер. Бұл ұяшықтар литий-ионды аккумуляторларға тән импеданстық спектрлерді көрсетеді және second-life сценарийлерінде (стационарлық энергия жинақтағыштар, резервтік қуат көздері) қолдануға үміткер болып саналады.

Қосымша тексеруді қажет ететін элементтер (6 ұяшық, блоктың 10%): 1 және 4 қатардағы перифериялық элементтер, R_1 мәндері жоғары (0,060-0,065 Ом) және n_1 , n_3

көрсеткіштері төмен. Параметрлердегі ауытқулар термоцикликалық жүктемелер салдарынан қартаюдың жылдамдағанын көрсетеді. Осы элементтердің болашақтағы тағдырын шешу үшін қосымша сынақтар (сыйымдылықты өлшеу, циклдік тестілеу) жүргізу орынды.

Дереу қайта өңдеуге жататын ұяшықтар (6 ұяшық, блоктың 10%): екі параллель топтағы терең разрядталған ұяшықтар, ашық тізбектегі кернеуі 2,5 В төмен, омикалық кедергісі айтарлықтай жоғары, CPE параметрі Q_1 және R_2 мәндері аномальды түрде үлкен. Импеданстық маркерлердің бұл жиынтығы қайтымсыз деградациялық процестерді (SEI қабатының бұзылуы, токжинағыштардың мүмкін болатын коррозиясы) көрсетеді, бұл элементтердің қауіпсіз түрде қайта қолданылуына жол бермейді.

Алынған нәтижелер электрохимиялық импеданстық спектроскопияның батарея блогының интегралдық күйін бағалаумен қатар, блок ішіндегі біртекті еместікті анықтап, жекелеген элементтерді деградация импеданс маркерлері бойынша бөлуге мүмкіндік беретінін растайды. Өлшеулердің жылдамдығы (бір ұяшыққа бірнеше минут), бұзбайтын сипаты және талдауды автоматтандыру мүмкіндігі EIS-ті EoL-аккумуляторларды жоғары өнімділікпен сұрыптау үшін перспективалы құрал етеді және бұл циркулярлық экономика концепциясы шеңберінде тиімділікті арттырады.

4. Қорытынды

Осы жұмыс барысында аккумулятор блогын экспресс-диагностика және сұрыптау үшін электрохимиялық импеданстық спектроскопияны қолданудың мүмкіндігі көрсетілді. Алматының күрт континенттік климатында пайдаланылған Ninebot G30 Max электросамокат аккумулятор блогын зерттеу келесі қорытындыларға әкелді.

Эквиваленттік схема моделінің импеданстық параметрлері жеке ұяшықтардың күйін айқын ажырата алу қабілетіне ие. Омикалық кедергі R_1 , поляризация кедергілері R_2 және R_3 , CPE параметрлері Q_1 – Q_3 және экспоненталар n_1 – n_3 комбинациясы критикалық деградацияға ұшыраған ұяшықтарды және орташа қартаю белгілері бар ұяшықтарды сенімді түрде анықтауға мүмкіндік береді.

Эквивалентті схема параметрлерінің кеңістіктік бойынша таралуын талдау блок ішіндегі біртекті еместіктің екі механизмін анықтады. Екі параллель топтағы элементтердің локалды критикалық разряды, ықтимал түрде, батареяны басқару жүйесінің ақауына байланысты. Перифериялық және орталық қатарлар арасындағы параметрлік градиент эксплуатация кезінде тең емес температуралық әсерден туындаған дифференциалды термоциклік қартаюды көрсетеді.

Ұсынылған әдістеме пайдаланылған блок элементтерін үш категорияға бөлуге мүмкіндік береді: қайта қолдануға жарамды (second-life), қосымша тексеруді

қажет ететін және дереу рециклингке жіберілетін элементтер. Зерттелген блокта қайта қолдануға жарамды элементтердің үлесі 80% құрады, бұл импеданстық бағытталған сұрыптаудың экономикалық тиімділігін растайды.

Өлшеулердің бұзбайтын сипаты, салыстырмалы жылдамдығы (бір элементке бірнеше минут), деректерді жинау мен өңдеуді автоматтандыру мүмкіндігі, сондай-ақ деградацияның әртүрлі механизмдеріне сезімталдығы электрохимиялық импеданстық спектроскопияны EoL-аккумуляторларды жоғары өнімділікпен сұрыптау желілеріне интеграциялауға перспективті құрал етеді. Әдістемені әрі қарай дамыту ұсынылған критерийлерді әртүрлі өндіруші және әртүрлі химиясы бар блоктардың кеңірек үлгісінде валидациялауды және элементтерді импеданс спектрлері бойынша автоматты түрде жіктеуге арналған машиналық оқыту алгоритмдерін әзірлеуді қамтуы мүмкін.

Алғыс

Мақала Қазақстан Республикасының Ғылым және жоғары білім министрлігі Ғылым комитеті қаржыландыратын «Пайдаланылған Li-ионды аккумуляторлардан «жасыл» технологияларды қолдана отырып құнды компоненттерді алу әдістерін әзірлеу және Қазақстандағы қолданылған батареяларды кәдеге жарату мәдениетін енгізу» бағдарламасы (BR27198753) аясында жүргізілген ғылыми зерттеу шеңберінде дайындалды.

CRediT жобасы бойынша авторлардың үлесі туралы мәлімдеме

Я.С. Жигаленок: тұжырымдама жасау, жазу-рецензиялау және редакциялау, жобаны басқару; А.А. Стародубцева: зерттеу, әдіснама, жазу-рецензиялау және редакциялау; Т.В. Кан: зерттеу, деректерді өңдеу, жазу-бастапқы нұсқа; С.Д. Мәлік: формальды талдау, визуализация, жазу-бастапқы нұсқа; Ф.И. Мальчик: зерттеу, деректерді өңдеу.

Мүдделер қақтығысы туралы мәлімдеме

Авторлар мүдделер қақтығысының жоқ екенін мәлімдейді.

Әдебиеттер

- 1 Harper G, Sommerville R, Kendrick E et al. (2019) Nature 575:75–86. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1682-5>
- 2 Braco E, San Martín I, Berrueta A, Sanchis P, Ursúa A (2020) J Energy Storage 32:101695. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101695>
- 3 Garg A, Yun L, Gao L, Putungan DB (2020) J Clean Prod 275:124152. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124152>

- 4 Kayakool FA, Gangaja B, Nair S, Santhanagopalan D (2021) *Sustain Mater Technol* 28:e00262. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00262>
- 5 Cusenza MA, Guarino F, Longo S, Mistretta M, Cellura M (2019) *Energy Build* 186:339–354. <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2019.01.032>
- 6 Jiang Y, Jiang J, Zhang C, Zhang W, Gao Y, Li N (2018) *J Clean Prod* 205:754–762. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.149>
- 7 Wu B, Widanage WD, Yang S, Liu X (2020) *Energy AI* 1:100016. <https://doi.org/10.1016/j.egyai.2020.100016>
- 8 Harper GDJ, Kendrick E, Anderson PA et al. (2023) *J Phys Energy* 5. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/aca57>
- 9 Shateri N et al. (2022) *Batter Supercaps* 5:021501. <https://doi.org/10.1002/batt.202200035>
- 10 Li L, Hou J (2018) *RSC Adv* 8:25325–25333. <https://doi.org/10.1039/C8RA04516J>
- 11 Withers PJ, Bouman C, Carmignato S et al. (2021) *Nat Rev Methods Prim* 1:18. <https://doi.org/10.1038/s43586-021-00015-4>
- 12 Fisher SL, Holmes DJ, Jørgensen JS et al. (2019) *Meas Sci Technol* 30:035401. <https://doi.org/10.1088/1361-6501/aafcae>
- 13 Berecibar M, Gandiaga I, Villarreal I, Omar N, Van Mierlo J, Van den Bossche P (2016) *Renew Sustain Energy Rev* 56:572–587. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.11.042>
- 14 Weng C, Feng X, Sun J, Peng H (2016) *Appl Energy* 180:360–368. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.07.126>
- 15 Honkura K, Takahashi K, Horiba T (2011) *J Power Sources* 196:10141–10147. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.020>
- 16 Merla Y, Wu B, Yufit V, Brandon NP, Martinez-Botas RF, Offer GJ (2016) *J Power Sources* 307:308–319. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.122>
- 17 Love CT, Virji MBV, Rocheleau RE, Swider-Lyons KE (2014) *J Power Sources* 266:512–519. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.033>
- 18 Oh K-Y et al. (2014) *J Power Sources* 267:197–202. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.039>
- 19 Zhang R, Black R, Sur D et al. (2023) *J Electrochem Soc* 170:086502. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/aceab2>

Авторлар туралы мәлімет

Я.С. Жигалёнок – докторант, кіші ғылыми қызметкер, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан, e-mail: yaroslav.zsv@gmail.com;

А.А. Стародубцева – магистр, кіші ғылыми қызметкер, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан, e-mail: alena.a.rubanova@gmail.com;

Т.В. Кан – магистр, кіші ғылыми қызметкер, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан, e-mail: tatyana.qan@gmail.com;

С.Д. Мәлік – докторант, кіші ғылыми қызметкер, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан, e-mail: seilbekmalik@gmail.com;

Ф.И. Мальчик – қауымдастырылған профессор, жетекші ғылыми қызметкер, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан, e-mail: frodo-007@mail.ru.