

Usporedba DC i AC elektrokemijskih tehnika za određivanje stanja napunjenoosti i stanja zdravlja Li-ion galvanskih članaka

Takač, Tin

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/um:nbn:hr:149:715389>

Rights / Prava: [In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-26**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEU ILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEU ILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tin Taka

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidat Tin Takač

Predao je izrađen završni rad dana: 18. rujna 2018.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Zoran Mandić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Glasnović, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 21. rujna 2018.

SVEU ILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEU ILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tin Taka

USPOREDBA DC I AC ELEKTROKEMIJSKIH TEHNIKA ZA
ODRE IVANJE STANJA NAPUNJENOSTI I STANJA ZDRAVLJA
LI-ION GALVANSKIH LANAKA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Zoran Mandi

Ilanovi ispitnog povjerenstva:
Prof. dr. sc. Zoran Mandi
Izv. prof. dr. sc. Marijana Kralji Rokovi
Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Glasnovi

Zagreb, rujan 2018.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Zoranu Mandi u, voditelju mog završnog rada na predloženoj temi, pomo i i savjetima tijekom izrade rada te obitelji i priateljima na podršci.

SAŽETAK RADA:

Usporedba DC i AC elektrokemijskih tehnik za određivanje stanja napunjenoosti i stanja zdravlja Li-ion galvanskih lanaka

Stanje napunjenoosti i stanje zdravlja galvanskih lanaka i baterija su ključna svojstva koja su od važnosti za njihovu sve širu primjenu u razliitim područjima tehnologije i znanosti. Njihovo poznavanje i pravilne metode za vrijeme rada galvanskih lanaka je neophodno sa stajališta dizajna u inkovitog sklopa za upravljanje radom galvanskih lanaka i projektiranje njihovih sustava. U ovom radu prikazna je usporedba tri elektrokemijske tehnike: galvanostatsko pražnjenje lanka, elektrokemijska impedancijska spektroskopija (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS) i kulometrijska metoda visoke preciznosti (*High Precision Culometry*, HPC). Ishodi tih mjerena su analizirani, uspoređeni i raspravljeni.

Ključne riječi: Li-ion galvanski lanci, impedancija, fizičko-kemijski procesi, modeliranje, EIS, HPC, SoC i SoH

SUMMARY

The comparison of DC and AC electrochemical techniques in the determination of the state-of-charge and state-of-health of Li-ion batteries

The State of charge (SoC) and State of health (SoH) of batteries are the key properties for the widespread use of batteries in the diverse applications. Determination and monitoring of these properties during their duty cycles is essential for the design and construction of the efficient battery management system (BMS). In this work the comparison of three electrochemical techniques: constant current charging/discharging, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and high precision coulometry (HPC) were investigated, compared and discussed.

Keywords: Li-ion batteries, impedance, physicochemical processes, modelling, EIS, HPC, SoC and SoH

SADRŽAJ

1. UVOD	2
2. OP I DIO	4
2.1. Baterije u svakodnevnoj uporabi i budu nost istraživanja	4
2.2. Sustav upravljanja baterijama	5
2.2.1. Stanje napunjenosti baterije (SoC) i stanje zdravlja baterije (SoH)	7
2.2.2. Metode odre ivanja stanja napunjenosti baterija (SoC)	9
2.2.3. Metode odre ivanja stanja zdravlja baterija (SoH)	13
2.3. Zna ajke Li-ion baterija	14
2.3.1. Struktura i materijali Li-ion lanaka	18
<i>Anoda u Li-ion lanku</i>	18
<i>Katoda u Li-ion lanku</i>	20
<i>Elektrolit u Li-ion lanku</i>	22
<i>Odjeljiva u Li-ion lanku</i>	22
<i>Litijevi spojevi za izradu elektroda Li-ion lanaka</i>	23
2.3.2. Sigurnost Li-ion baterija	24
2.3.3. Razgradnja Li-ion baterija	25
2.3.4. Samopražnjenje baterija	27
2.4. Impedancija	28
2.5. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)	30
2.5.1. Uvod u EIS	30
2.5.2. Teorija elektrokemijske impedancijske spektroskopije	33
2.5.3. Analiza impedancijskih spektara	34
2.5.4. Odre ivanje unutarnjeg otpora baterije uporabom EIS	36
2.6. Kulometrija visoke preciznosti (HPC)	42
3. EKSPERIMENTALNI DIO	47
4. REZULTATI I RASRAVA	48
5. ZAKLJU AK	52
6. POPIS SIMBOLA	53
7. LITERATURA	55
8. PRILOZI	59
9. ŽIVOTOPIS	62

1. UVOD

Informacija o stanju napunjenošću (*state-of-charge*, SoC) litij-ion galvanskih lanaka je od izuzetne važnosti jer je od svih poznatih tvari koje se koriste u lancima litij (Li) kemijski najreaktivniji i jedino litijeve baterije zahtjevaju elektroni ki sustav za upravljanje baterijama (*battery management system*, BMS) kako bi se održavale u sigurnom radnom okviru te im se osigurao dugi životni vijek. Kontrola SoC-a je jedna od funkcija BMS-a, a SoC predstavlja koliko je raspoloživog naboja tj. energiju sadržanu u bateriji dok stanje zdravlja baterije (*state-of-health*, SoH) ukazuje na to koliko je baterija došla u svom životnom ciklusu i njeno stanje u odnosu na novu (neupotrebljavu) bateriju. Tijekom rada baterije, menjana u inkovitost ili "zdravlje" obično se pogoršavaju zbog nepovratnih fizičkih i kemijskih promjena koje se odvijaju s uporabom i starosti baterije sve dok više nije upotrebljiva. Za razliku od SoC-a koji može biti određen mjerjenjem trenutnog naboja baterije za SoH ne postoji jedoznačna procedura određivanja. SoH se različito interpretira prema skupu pravila iz različitih mjerljivih parametara baterije pa je to u stvari procjena stanja, a ne mjerjenje. To je u redu sve dok se procjena temelji na dosljednom skupu pravila, međutim usporedbe između procjena napravljenih s različitim uređajima i metodama dajuju procjenu nepouzdanom.

Primjena u automobilima je jedna od glavnih primjena velikih Li-ion baterija koja zahtjeva vrlo preciznu kontrolu SoC-a za uinkovito i sigurno energetsko upravljanje.

Tri glavna parametra koji određuju rad Li-ion baterija u automobilskoj primjeni su: kapacitet, unutarnji otpor i samopražnjenje [1]. Specifična energija baterije određena je njenim kapacitetom i naponom, a unutarnji otpor ograničava njenu specifičnu snagu stoga je precizno poznavanje unutarnjeg otpora Li-ion baterije jedan od najvažnijih imbenika u njenom oblikovanju za specifičnu primjenu. U baterijama takođe dolazi do stvaranja topline koja je uglavnom uzrokovana unutarnjim otporom, endotermnom ili egzotermnom toplinskog promjenom entropije i egzotermnom toplinom uzrokovanim sporednim reakcijama [2, 3]. Razvoj topline baterije i energetska uinkovitost prvenstveno se određuju mjerjenjem njenog unutarnjeg otpora pod visokim strujnim opterećenjem. Otpornost se opredjeli mjeri ili primjenom napona na uređaj koji se ispituje i mjerjenjem nastale struje ili primjenom struje i mjerjenjem rezultirajućeg napona. Ako se na otpornik ili uređaj koji se ispituje može primjeniti Ohmov zakon tada je tumačenje rezultata mjerjenja jednostavno.

Mjerenje unutarnjeg otpora baterija važno je iz razloga što je baterija tipičan primjer sustava sa složenim otporima koji pokazuju kapacitivno, omsko i induktivno ponašanje koji zavise o frekvenciji i amplitudi mjerena. Ujedno mjerenje unutarnjeg otpora nekog lanaka ili baterije nije lako jer su to primjeri nelinearnih i vremenski ovisnih sustava pa je njihov otpor također funkcija metode određivanja i eksperimentalnih uvjeta koji utječu na ishod mjerena [1, 4].

Pretpostavka za uspješnu primjenu baterije je poznavanje njenog unutarnjeg otpora jer je taj parametar potreban za dizajniranje sustava baterija i sustava za njihovo hlađenje, za odabir i uspoređivanje lanaka, za izračun energetske učinkovitosti, te za procjenu snage [5]. Ispravno dizajniranje sustava hlađenja je neophodno za sigurnost i životni vijek baterija [6]. Stoga je cilj ovakvih istraživanja pronađak prikladne metode za mjerenje unutarnjeg otpora baterija za postizanje prethodno navedenih ciljeva.

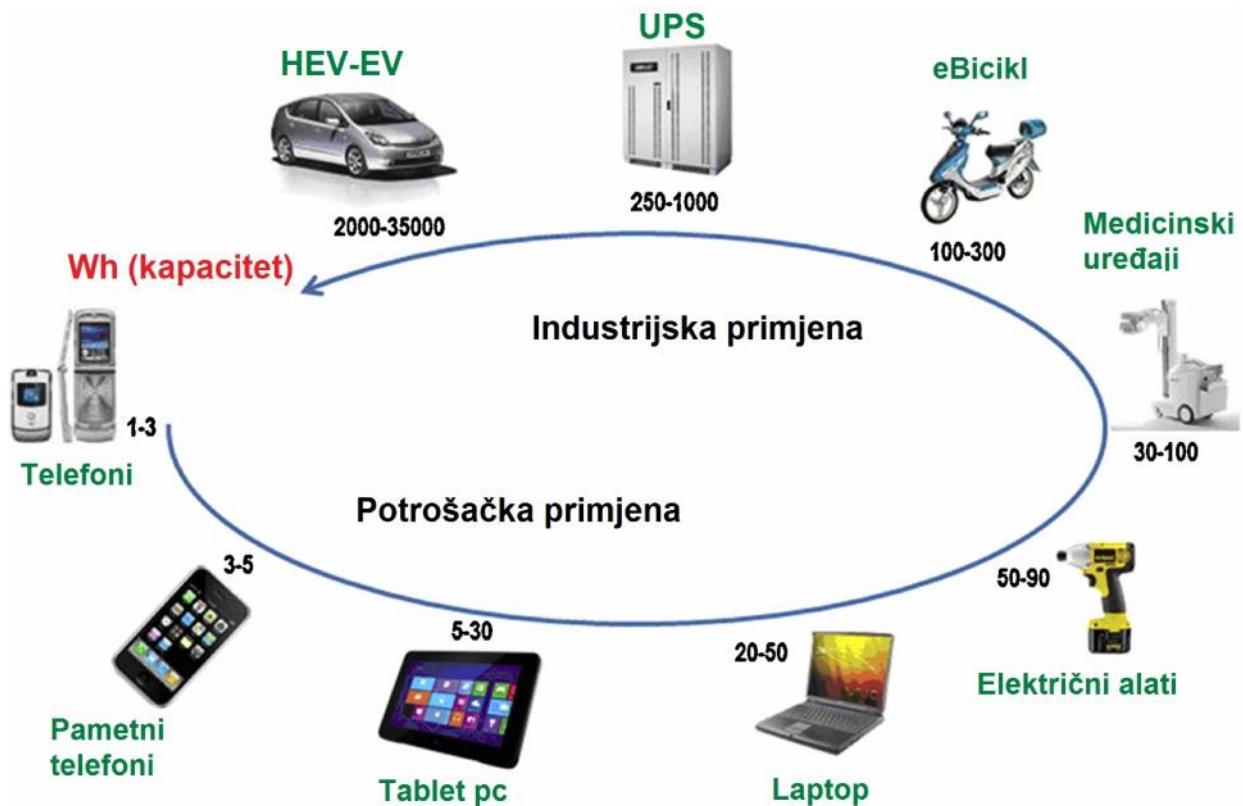
2. OPIT DIO

2.1. Baterije u svakodnevnoj uporabi i budunost istraživanja

Rast cijena sirove nafte i globalna svjesnost o zaštiti okoliša rezultirala su povećanim razvojem sustava za pohranu energije. Baterije su jedan od najvažnijih i najprivlačnijih sustava za pohranu energije zbog velike uinkovitosti i ekološke prihvatljivosti [7, 8]. Baterije mogu biti nepunjive (primarne) i punjive (sekundarne). Primarne baterije ili lanci se ne mogu puniti i elektrokemijske reakcije u njima su nepovratne. Ove baterije mogu se koristiti samo jednom, što znači da nakon procesa pražnjenja postaju neupotrebljive. Punjive baterije (sekundarne) i njihovi proizvodni procesi znatno su poboljšani u zadnjim desetljećima te igraju važnu ulogu kao primarno skladište za pohranu energije u svakodnevnom životu. U slučaju ponovnog punjenja sekundarne baterije elektrokemijska reakcija je reverzibilna i baterija se može koristiti nekoliko puta, što takve baterije imaju zanimljivijima od primarnih. Primjeri sekundarnih baterija su olovni akumulator, nikal-kadmij i litij-ion baterije [9, 10]. Postoji nekoliko vrsta baterija koje se trenutno koriste u industriji: olovo-kiselina, Ni-MH, Ni-Cd i Li-ion baterije. Baterije imaju prednosti zbog visokog radnog napona, laka, malog onečišćenja, male brzine samopražnjenja i velike gustoće snage. Obično se koriste za prijenosne uređaje, hibridna električna vozila (HEV), u industriji i drugim raznim primjenama (Slika 2.1) [10, 11].

Među svim vrstama punjivih baterija, litij-ion baterije imaju najveću gustoću energije i snage, kao i dugi vijek trajanja, te se stoga koriste u razliitim uređajima velike snage i energije, posebno u električnim vozilima (EV).

Ubrzana proizvodnja sofisticiranih, minijaturnih i pokretnih elektroničkih uređaja, te izazovi poput elektročekmijskog pogona električnih vozila (EV) i potrebe za skladištenjem održive energije potiču u razvoj punjivih baterija, ali i super-kondenzatora. Za razliku od baterija koje isporučuju visoku gustoću energije, ali imaju ograničeni vijek trajanja i gustoću snage, super-kondenzatori osiguravaju visoku gustoću snage i imaju velik broj ciklusa punjenja. Litij-ion baterije su u žarištu suvremenih istraživanja i razvoja jer obe avaju vrlo visoku gustoću energije koja bi mogla biti prikladna za električni pogon vozila i uređaja za bezprekidno napajanje (*uninterrupted power supply*, UPS) [10].



Slika 2.1. Razlike u primjeni punjivih baterija (prilagođeno prema Yoo i sur. 2014 [10], pristupljeno 13.08.2018.)

2.2. Sustav upravljanja baterijama

Sustav upravljanja baterijama (*battery management system*, BMS) obuhvaća ne samo praćenje i zaštitu baterije, nego i metode za održavanje koje omogućuju isporuku struje u slučaju potrebe kao i metode produljenja životnog vijeka, što uključuje sve od kontrole režima punjenja do planiranog održavanja [15]. BMS je neophodan za baterije (akumulatore) u velikim postrojenjima gdje služe kao rezervno napajanje za upravljanje energijom.

Upravljanje baterijama za primjenu u automobilima je znatno složenije jer je BMS povezan sa sustavima poput upravljanja motorom, klima uređajima, komunikacijama te sigurnosnim sustavima gdje je neophodno brzo djelovanje.

Izrada BMS-a

Da bi se kontrolirao rad i sigurnost baterije, potrebno je razumjeti što treba kontrolirati i zašto je potrebna kontrola. To zahtijeva poznavanje osnovnih kemijskih procesa, karakteristika izvedbi i načina rada baterije, te osobito kvarova na litijskim baterijama.

Postoje tri glavna zajednička cilja svim sustavima za upravljanje baterijama:

- zaštita lanka ili baterije od oštete,
- produljenje vijeka trajanja baterije, te
- održavanje baterije u stanju u kojem može ispuniti funkcionalne zahtjeve primjene koji se traže.

Da bi se ti ciljevi postigli, BMS može uključivati jednu ili više sljedećih funkcija.

Zaštita lanka - U praksi BMS mora osigurati punu zaštitu lanka i reagirati na gotovo svaki događaj koji se može javiti tijekom rada. Upravljanje baterijom izvan zadanog radnog okvira neizbjegljivo dovodi do smanjenja kapaciteta i životnog vijeka baterije. Osim nepoželjnih događaja, troškovi zamjene baterije također mogu biti veliki.

Kontrola punjenja - Kontrola punjenja je bitna značajka BMS-a. Neprikladno punjenje je naveden i razlog oštete baterije.

Upravljanje potrošnjom – Ova funkcija BMS-a se odnosi na primjene u kojima se baterija koristi. Cilj je smanjiti potrošnju struje dizajniranjem tehnika uštede energije u strujnim krugovima te time produljiti vrijeme između punjenja baterije.

Određivanje stanja napunjenoosti baterije - Brojne primjene zahtijevaju poznavanje stanja napunjenoosti (SoC) baterije ili pojedinih lanaka u bateriji koji korisniku može biti jednostavan pokazatelj kapaciteta baterije ili je poznavanje SoC-a u upravljačkom krugu potrebno kako bi se osigurala optimalna kontrola procesa punjenja.

Određivanje stanja zdravlja baterije - Stanje zdravlja (SoH) baterije je mjeru sposobnosti baterije da isporučuje naznuenu struju. Ovaj parametar je od vitalnog značaja za procjenu spremnosti uređaja za hitna napajanja i pokazatelj je da li je potrebno galvanski lanak servisirati ili zamijeniti.

Balansiranje lanaka - Kod više lanaka u nizu, male razlike u naponima izme u lanaka pojavljuju se zbog tolerancije proizvodnje ili uvjeta rada i obično se povećavaju sa svakim ciklusom punjenja/praznjenja. Tijekom svakog punjenja dolazi do još većeg slabljenja lanka, a u koncu nici do prijevremenog otkazivanja baterije.

Povijest ("Log Book Function") - Nadgledanje i pohranjivanje povijesti baterije još je jedna moguća funkcija BMS-a koja je potrebna kako bi se procijenilo stanje zdravlja baterije (SoC), te utvrdilo da li je baterija bila podvrgнутa neprimjerenom radu. Parametri poput broja ciklusa, maksimalnog i minimalnog napona, temperature te maksimalne struje punjenja i praznjenja također se određuju i važni su za procjenu jamstva baterije.

Autentifikacija i identifikacija BMS-a dodatno pružaju mogućnost snimanja podataka o lanku kao što je oznaka tipa proizvođača i kemija lanka koja može olakšati automatsko testiranje serije, a serijski broj i datum proizvodnje omogućavaju sljedivost u slučaju kvarova lanka.

Komunikacije - Većina sustava za upravljanje baterijama uključuje neki oblik komunikacije između baterije i punjača ili opreme za ispitivanje od kojih su neki povezani s drugim sustavima za praćenje stanja ili povijesti baterije. Komunikacijska sredstva mogu ujedno korisniku pristup bateriji za izmjenu kontrolnih parametara BMS-a ili za dijagnostiku i ispitivanje.

2.2.1. Stanje napunjenosti baterije (SoC) i stanje zdravlja baterije (SoH)

Procjena stanja napunjenosti (*state-of-charge*, SoC) i stanja zdravlja (*state-of-health*, SoH) baterije su važne funkcije sustava upravljanja baterijama (*battery management system*, BMS) [7, 8, 12-18]. Razlozi za SoC i SoH ispitivanja leže u inženjeriji da se sve imaju brojem pouzdanih SoH procjena dobivajući to nije SoC procjene, što pruža pouzdaniji BMS, a sve zajedno pridonosi duljem životnom vijeku baterije.

Kemijski status baterije u radu nije mjerljiv pa je procjena stanja njene napunjenosti (SoC) parametar koji odražava performanse baterije i važan je za uporabu baterije. To na procjenu SoC-a štiti bateriju i sprječava njeno prekomjerno praznjenje, povećava vijek trajanja baterije, omogućujući primjenu racionalne strategije kontrole uštede energije, te pruža pouzdane podatke za BMS kako bi se pohranjena energija što u inkovitije iskoristila.

Iako je to na procjena SoC-a veoma važna za upravljanje baterijama zbog složenosti postupaka procjenjivanja u praksi su na eni brojni primjeri nedovoljne to nosti i pouzdanosti SoC procjene [7, 18].

SoC ukazuje na postoje u napunjenost, a SoH odražava maksimalni kapacitet baterije. U praksi se kapacitet baterije smanjuje s brojem ciklusa punjenja i pražnjenja što zna i da se sa starenjem baterije maksimalno mogu e punjenje stalno smanjuje, a to utje e na to nast SoC procjene.

Iako proizvo a i za nove baterije daju specifikacije svojih proizvoda, ipak zbog odgovaraju ih ograni enosti u proizvodnji uvijek postoji neznatna razlika u kapacitetu me u novim lancima, ak i me u istim modelom baterija iz iste proizvodne serije. U praktičnoj primjeni, nekonzistentnost kapaciteta baterija može se ublažiti postupkom sortiranja. Za starije baterije koje su možda doživjele razlike radne uvjete, degradacija kapaciteta može biti razlika od jedne do druge baterije. U literaturi su predložene razlike metode procjene SoC-a i SoH-a. Me u tim metodama, elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) se pokazala kao najprikladnija metoda, ali nije primjenjiva za mrežne aplikacije. S druge strane, prilagodljivi sustavi poput proširenog Kalmanovog filtera (*extended Kalman filter*, EKF), umjetne neuralne mreže (*artificial neural network*, ANN) i neizrazite logike (*fuzzy logic*, FL) kvantificiraju stanje u stvarnom vremenu pa se brzo prilagođavaju sustavu baterije [18].

Ovi sustavi prilagodbe bave se nelinearnostima ponašanja baterije i daju dobru točnost. Ipak, prilagodljivi sustavi jako ovise o specifičnoj bazi podataka baterije ili točnom modelu ekvivalentnog kruga, što može imati zahtjevne proračune.

Predložen je i pristup na temelju kulonskog brojanja kako bi se osigurala točnost i jednostavnost metoda za praćenje stanja baterije [9, 19]. Pri tom se stanje zdravlja (SoH) baterije ažurira prilikom radnih napona i struje bez ometanja rada sustava. Za baterijske sustave velike snage koji su uglavnom konstruirani s modularnim kompletima lanaka u seriji i paralelno, baždarenje SoH-a može se izvršiti u razdobljima djelomično ili laganog opterećenja te procjena SoC-a može biti baždarena kako bi bila što to nije s najnovijim SoH-om bez potrebe za dodatnim bazama podataka.

Definicija SoC-a i SoH-a

U praksi je uobičajeno da proizvođači naznačavaju nazivni kapacitet baterije kroz proces formiranja i sortiranja u određenim uvjetima. Međutim, kako se stvarni puni kapacitet nove baterije i dalje može razlikovati od nominalnog kapaciteta zbog ograničenog inženjerstva ili

procesa proizvodnje cilj je osigurati dosljednost proizvoda [18]. Izvorni puni kapacitet, Q_f , nove baterije se dobiva kao prosje na vrijednost punih kapaciteta odre enih u ispitivanjima nekoliko ciklusa punjenja/praznjnenja. U postupku punjenja/praznjnenja baterije kroz više ciklusa dolazi do neizbjježnog starenja koje dovodi do pogoršanja perfomansi baterije, tj. smanjenja punog kapaciteta, Q_M . Za litij-ion bateriju, Q_M predstavlja maksimalno mogu e punjenje koje se može posti i akumuliranjem naboja baterije kada je prazna do faze njene napunjnosti. Da bi se nazna io opseg smanjenja kapaciteta baterije, indeks SoH definiran je kao postotak postoje eg kapaciteta punjenja u odnosu na izvorni puni kapacitet (jednadžba 1).

$$SoH = \frac{Q_M}{Q_f} \cdot 100\% \quad (1)$$

Za staru bateriju, degradacija kapaciteta ima za posljedicu ne samo smanjenje Q_M ve smanjenje kapaciteta dovodi do pogrešne SoC procjene. Uzimaju i u obzir degradaciju kapaciteta, indeks SoC je definiran kao postotak procijenjene snage, Q_e , u odnosu na puni kapacitet u danom trenutku (jednadžba 2):

$$SoC = \frac{Q_M - \left| \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t_s} i_{Bx}(t) dt \right|}{Q_f \cdot SoH} \cdot 100\% = \frac{Q_e}{Q_M} \cdot 100\% \quad (2)$$

gdje je Δt_s vrijeme akumulacije naboja, i_{Bx} je struja baterije, a Q_M je ažurirani puni kapacitet od zadnjeg baždarenja. Stoga to nost SoC procjene znatno ovisi o SoH baterije, budu i da se njezin puni kapacitet neprestano smanjuje.

2.2.2. Metode određivanja stanja napunjnosti baterija (SoC)

Nekoliko metoda procjene napunjnosti baterije (SoC) se koristi u praksi [7, 16, 18]. Neke metode su specifi ne za pojedine kemijske procesa lanaka, a ve ina ovisi o mjerenu prikladnog parametra koji se razlikuje pri razli itom stanju napunjnosti.

Metoda izravnog mjerjenja

Izravno mjerjenje napunjnosti bi blo lako izvedivo kada bi se baterija mogla isprazniti konstantnom brzinom. Pri tom postoje dva problema. Prvi problem je što u svim prakti nim

baterijama struja pražnjenja nije konstantna, već se smanjuje kad se baterija isprazni, uobičajeno na nelinearan način. Svaki mjereni uređaj stoga mora biti u stanju integrirati struju tijekom vremena. Drugi problem je u tome što ova metoda ovisi o pražnjenju baterije. U većini slučaju je primjene, osim možda u kvalifikacijskom testiranju, korisnik (ili sustav) treba znati koliko ima naboja u lancu bez pražnjenja. Napunjenošć baterije nije moguće izravno izmjeriti pravoj vrijednosti stvarnog naboja postignutog tijekom punjenja što proizlazi iz kulonske u inkovitosti baterije. Gubici u bateriji tijekom ciklusa punjenja i pražnjenja znače da je baterija tijekom punjenja rezultirati manjom napunjenošću. Kulonska u inkovitost ili prihvatanje naboja je mjerila koliko se raspoloživa energija može iskoristiti tijekom pražnjenja u usporedbi s energijom koja je uskladištena za vrijeme punjenja lancaka. Na u inkovitost punjenja takođe utječe temperatura i SoC [16].

Određivanje SoC-a mjeranjem gustoće elektrolita

Ova metoda predstavlja uobičajeni način utvrđivanja stanja napunjenošću olovnih akumulatora koje zavisi o mjerenu promjene u masi aktivnih kemijskih tvari. Kako se akumulator prazni, aktivni elektrolit, sumporna kiselina se troši, pri čemu se smanjuje njena koncentracija u vodi što je izravno proporcionalno s napunjenošću akumulatora. Stvarna gustoća elektrolita može se takođe koristiti kao pokazatelj napunjenošću baterije. Mjerena gustoća tradicionalno su provodena pomoći u usisnog tipa hidrometra koji je spor i nezgodan dok se suvremena mjerena gustoća elektrolita provode elektroničkim senzorima koji omogućuju digitalno mjerjenje i mogu se ugraditi izravno u lancu kako bi se moglo kontinuirano monitorirati stanje baterije. Ova metoda određivanja SoC-a nije prikladna za ostale kemijske tvari drugih lancaka [16].

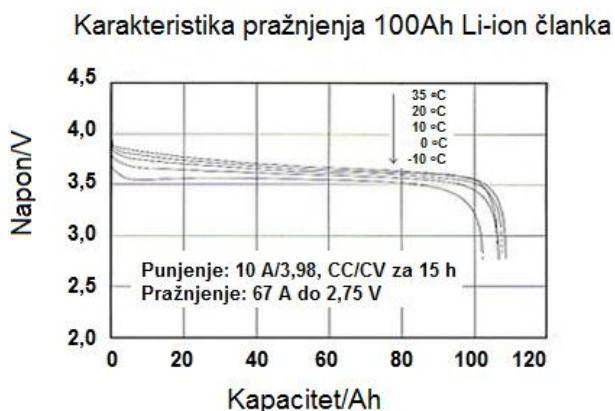
Procjena SOC-a na temelju napona

Metoda koristi napon baterije kao osnovu za procjenu SoC-a ili preostalog kapaciteta. Rezultati mogu varirati zavisno o stvarnoj razini napona, temperaturi, brzini pražnjenja i starosti lancaka. Treba se osigurati kompenzacija ovih imbenika kako bi se postigla prihvatljiva točnost. Pri tome treba voditi računa da se napon lanka umanjuje u izravnoj mjeri prema preostalom kapacitetu.

Problemi s ovom metodom se mogu pojaviti kod nekih kemijskih tvari, osobito kod litija koji pokazuje vrlo malu promjenu napona tijekom većine ciklusa punjenja/praznjenja. Iako je to

idealno za primjenu baterije jer se napon lanka ne smanjuje znatno pražnjenjem, ali iz istog razloga stvarni napon lanka nije dobra mjera SoC-a.

Nagli pad napona lanka na kraju ciklusa u grafi kom prikazu ovisnosti napona o kapacitetu tijekom pražnjenja (Slika 2.2) može se koristiti kao pokazatelj neposrednog, potpunog pražnjenja baterije. Potpuno pražnjenje litij-ion lanaka značajno skraćuje njihov životni vijek [16].



Slika 2.2. Krivulje pražnjenja za litij-ion lanak velikog kapaciteta (prilagođeno prema [16])

Procjena SoC-a na temelju struje – kulonsko brojanje

Metoda poznata kao kulonsko brojanje pruža veću točnost nego većina drugih mjerjenja SoC-a jer se protok naboja mjeri izravno. Kapacitet u lanku može se odrediti prema struje punjenja/praznjenja tijekom vremena. Potpuna napunjenošć je baždarna referentna točka, a ne prazan lanak, pa se SoC dobiva oduzimanjem neto naboja od potreba punjenja do potpuno napunjenog lanka.

Mogu se koristiti tri metode mjerjenja struje:

- metoda strujnog "šanta" (*shunt*) - najjednostavnija je metoda određivanja struje mjeranjem pada napona na niskoj omisnoj vrijednosti, visoke je preciznosti kod koje mjerjenja struje uzrokuje mali gubitak snage na strujnom putu, te tako če zagrijava bateriju i neto na je za niske struje;
- uporaba pretvarača "Hallovog učinka" – skuplja je metoda, ne može tolerirati visoke struje i pretvarači su osjetljivi na buku;

- uporaba senzora velike magnetne otpornosti (*giant magnetoresistance*, GMR) – najskplja metoda i veća je osjetljivosti koja osigurava veću razinu signala i bolje je stabilnosti pri visokim temperaturama od uređaja "Hallovog" u inka.

Kulonsko brojenje ovisi o protjecanju struje iz baterije u vanjske krugove i ne uzima u obzir vlastito samopražnjenje struje ili kulonsku u inkovitost baterije.

U nekim se primjenama kao što su baterije za automobile ne prati kontinuirana struja baterije. Umjesto toga, struja se uzorkuje, a kontinuirana struja se rekonstruira iz uzorka. U takvim slučajevima brzina uzorkovanja mora biti dovoljno brza za hvatanje trenutnih signala povezanih s ubrzanjem i koeficijentom koji odgovaraju korisni komponenti vožnje [16].

SOC procjena iz mjeranja interne impedancije

Tijekom ciklusa punjenja/praznjenja sastav aktivnih tvari u tanku se mijenja zbog kemijskih pretvorbi aktivnih tvari tanka između stanja napunjenoosti i ispraznjenoosti što se može odraziti na promjenama impedancije tanka. Tako se mjerena interna impedancija tanka mogu koristiti za određivanje SoC-a, međutim, ona nije naveliko korištena zbog poteškoća u mjerenu impedanciju dok je tank aktivan, kao i poteškoća u tumačenju dobivenih podataka budući da je impedancija također ovisna o temperaturi.

"Fuzzy" logika i drugi slični modeli korišteni su za prevladavanje ovih problema [16].

Ostala mjerena stanja napunjenoosti

S konstantnim opterećenjem i stabilnim okolišnim uvjetima, litij-ionni lanci imaju karakteristično linearni raspon SoC-a tijekom praznjenja što bi moglo omogućiti određivanje SoC-a tijekom rada ili prije nego udaljenosti u slučaju potpuno električnog vozila. Ova metoda ovisi o održavanju konstantnog napona na inu vožnje i uvelike će se unijeti neto novosti ako postoje nepravilnosti u načinu vožnje. Metoda se ne može primijeniti ako se koristi povremeno punjenje kao što je kod hibridnog električnog vozila (HEV) [16].

2.2.3. Metode određivanja stanja zdravlja baterija (SoH)

Bilo koji parametar koji se značajno mijenja sa starenjem, kao što je impedancija lanka ili provodnost, može se koristiti kao temelj za indikaciju SoH-a lanka. Promjene tih parametara obično ne značaju da je došlo do drugih promjena koje mogu biti od značaja za korisnika [17]. To bi moglo biti promjene u vanjskim parametrima poput gubitka nazivnog kapaciteta ili povišenog porasta temperature tijekom rada ili unutarnjih promjena poput korozije.

Budući da je SoH relativan u odnosu na stanje nove baterije, sustav mjerjenja mora imati zapis o početnim uvjetima ili barem skupini standardnih uvjeta. Ako je impedancija lanka parametar koji se prati, tada sustav treba u memoriji imati kao referencu zapis o početnoj impedanciji novog lanka. Ako se brojanje ciklusa punjenja/praznjenja baterije koristi kao mjerila korištenja baterije, kao referenca koristiti će se očekivani vijek trajanja baterije novog lanka. Budući da se kapacitet lanka prilikom linearno smanjuje sa životnim ciklusom litij-ion baterija, isteklo ili preostalo vrijeme ciklusa, zavisno o definiciji koja se upotrebljava, tako se koristi kao gruba procjena SoH-a.

U praksi se takođe SoH procjenjuje iz jednog mjerjenja bilo impedancije lanka ili vodljivosti lanka. Da bi se dobili precizniji podaci potrebno je uzeti u obzir nekoliko parametara lanka koji se svi mijenjaju sa starenjem baterije pa se kombinacijom tih imenika izračuna SoH koji u koncu nici ne ovisi o kemiji lanka. Ponderiranje se pridaje pojedinim imenicima temeljem iskustva, kemije lanka i važnosti određenog parametra za primjenu u kojoj se baterija koristi. Ako bilo koja od ovih varijabli pruža rubna očitanka, to će utjecati na ukupni rezultat. Baterija može imati dobar kapacitet, ali primjerice visok unutarnji otpor pa će u tom slučaju SoH procjena biti umanjena. Slijedno se dodaju nedostatci kao što je veliko samopražnjenje ili neki drugi kemijski nedostatak. Bodovi dobiveni za svakakvu uspore se sumiraju dodjeljenim novom lanku kako bi se dobila postotna vrijednost.

Takva složena mjerjenja i obrade trebaju pomoći mikroprocesora za analizu i dobivanje rezultata. Za automatizirana mjerjenja početni uvjeti i "iskustvo" mogu biti ugrađeni u memoriju kako bi se olakšao ovaj proces. "Iskustvo" se može mijenjati u procesu učenja budući da više podataka postaje dostupno radi preciziranja procjena. "Fuzzy" logika se koristi za kombiniranje iskustva s mjerjenjima za poboljšanje točnosti rezultata.

Riječ na lanku "Pass" ili "Fail" - temelji se na proizvoljnom ogranicenju obziru na iskustvo s primjenom i svim potrebnim imenicima sigurnosti.

Ova metoda koristi vanjski mjereni uređaj za dobivanje procjene trenutnog/stvarnog SoH-a i ne zahtijeva nikakve izmjene na lancima. [16].

2.3. Značajke Li-ion baterija

Litij-ion baterija je jedna od najpopularnijih vrsta punjivih izvora električne energije. Posjeduje visoku gustoću energije, male je struje samopražnjenja, a nema memorijski efekt koji je bio nedostatak svojstven NiCd ili NiMH baterijama.

Pozitivna elektroda najčešće je izrađena od litij-kobalt oksida (LiCoO_2), litij-nikal-mangan-kobalt oksida (LiNiMnCoO_2) ili u nekim suvremenijim izvedbama u obliku litij-željezo fosfata (LiFePO_4). Negativna elektroda je općenito izrađena od grafita.

Novija vrsta litijskih baterija su litij-polimerne baterije (Li-po) koje se od litijskih (Li-ion) razlikuju u elektrolitu. Dok je u Li-ion baterijama elektrolit tekući u Li-polimer baterijama elektrolit je polukruti (gel) polimer.

Litij je najelektropozitivniji element ($E_0 = -3,04$ V prema standardnoj vodikovoj elektrodi) i tako je najlakši metal ($M_{\text{Li}} = 6,94$ g/mol). Ova inovacija je ga vrlo zanimljivim za dizajniranje elektrokemijskih sustava za skladištenje s velikom gustoćom energije. Po etkom 1970. Whittingham iz tvrtke EXXON [20] je predložio Li/TiS_2 bateriju koja je pokazala visoku gustoću energije oko 480 Wh/kg što je bilo vrlo obezavjuće i usporedivo sa gustoćom energije Na/S te sa visoko temperaturnim LiAl/FeS galvanskim lancima koji su pokazali gustoću energije od 330 i 460 Wh/kg. Kasnije se ispostavilo da se ovaj sustav ne može uinkovito puniti zbog dendritskog rasta Li metala na površini anode. Pitanja koja su se odnosila na sigurnost litijskog lanka sa metalnim litijem kao anodom poticala su istraživače na nastavak istraživanja, a ona su dala nekoliko drugih modela koji su za rezultat imali modificirane pozitivne i negativne elektrode. Znanstvenici iz Bell Labsa postigli su značajne rezultate i napredak u korištenju oksida koji su pokazali veliki kapacitet i napon. U međuvremenu su istraživači predložili grafit kao interkalacijsku anodu sa relativno velikim kapacitetom i niskim naponom prema Li/Li^+ koji može pružiti veliku gustoću energije. Konačno, 1991. tvrtka SONY je komercijalizirala prvu litij-ion bateriju koja se sastojala od LiCoO_2 kao katode i ugljika kao anode [21]. Budući da je litij u tim baterijama u nemetaliziranom stanju, akumulatori ciklusa punjenja/praznjenja, ove baterije su pokazale veliku sigurnost prilikom neželjenog drobljenja ili drugih mehaničkih oštećenja. Gestoča energije za te baterije je bila oko 110 Wh/kg što je bilo zaista obezavjuće za prijenosne uređaje, imajući u vidu njihovu veliku sigurnost.

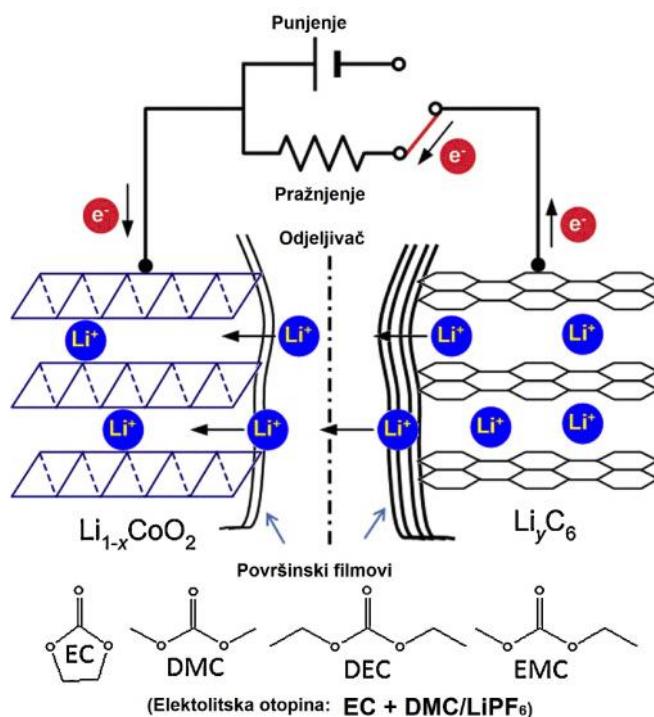
Sastav litij-ion galvanskih lanaka

Litij-ion lanak je elektrokemijski izvor energije koji pretvara kemijsku energiju u električnu, a sastoji se od dvije elektrode umetnute u elektrolit. Elektrode su odvojene propusnom membranom kako bi se spriječio električni kratki spoj. Litijevi ioni (Li^+) mogu prenositi prijenos struje između elektroda. Katoda je izrađena od metalnog oksida, a anoda od ugljika, dok je elektrolit litijeva sol u organskom otapalu.

Princip rada litij-ion lanka sastoji se u putovanju Li-iona između elektroda tijekom punjenja i pražnjenja (Slika 2.3) [10]. Tijekom pražnjenja baterije litijevi ioni kreću se od negativne elektrode ka pozitivnoj, a suprotan se proces zbiva tijekom punjenja baterije (jednadžbe 3 do 5):



Vanjski krug je potreban kako bi elektrokemijska reakcija uravnotežila prijenos elektrona iz jedne elektrode u drugu.



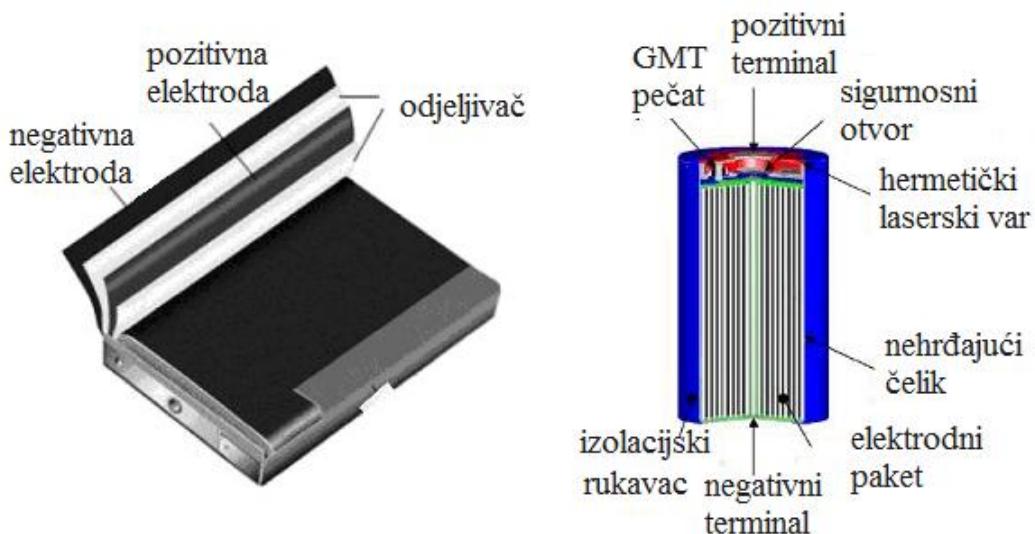
Slika 2.3. Shematski prikaz procesa tijekom rada Li-ion baterija (prilagođeno prema Yoo i sur. 2014. [10], pristupljeno 13.08.2018.)

Većina komercijalnih litij-ion baterija imaju pozitivnu elektrode od kobaltovog oksida (CoO_2) dok je negativna elektroda ugljik, bilo u obliku grafita ili amorfognog materijala velike površine. Ugljik je dostupan i jeftin materijal male mase i ima sposobnost apsorpcije velike količine litija koji u kombinaciji s metalnim oksidom kao pozitivnom elektrodom lanka daje relativno visok napon do 4 V u potpuno punom stanju, te oko 3 V u ispraznjrenom stanju [23]. U negativnu elektrodu litij-ion baterije reverzibilno se interkalira jedan litijev atom na šest ugljikovih atoma (jednadžba 5):



Svaki aromatski prsten uključuje jedan litijev ion, što odgovara 372 mAh/g teorijskog kapaciteta koji je gotovo 10 % teorijskog kapaciteta kada se koristi Li metal kao anoda (3800 mAh/g). Zamjena metala litija s grafitom dovodi do velikog gubitka kapaciteta, ali Li-ion baterija s grafitom pruža puno veću stabilnost i dulji životni vijek baterije. Elektrolit je sol otopljena u organskom otapalu. Mikroporozni polimerni list između pozitivne i negativne elektrode djeluje kao odjeljivač.

Litij-ion baterije se proizvode u obliku prizmatskih i cilindričnih izvedbi (Slika 2.4).



Slika 2.4. Prizmatska (lijevo) i cilindrična (desno) izvedba Li-ion baterija (prilagođeno prema Krivik i Baca 2013. [23], pristupljeno 23.07.2018.)

Najvažnije prednosti litij-ion baterija su visoka gusto u energije, od 150 do 200 Wh/kg (250-530 Wh/l), visok napon, dobre karakteristike punjenja i pražnjenja (više od 500 ciklusa), prihvatljivo nisko samopražnjenje (<10 % mjesecno), odsutnost efekta pametanja ("memorijski efekt"), sigurnost u odnosu na ekvivalentne baterije koje koriste metalni litij i mogu nositi brzog punjenja (2 h) jer nije potrebno inicijalno punjenje od 12-24 sata. Mogu ostati na punjaču i dulje razdoblje (npr. tijekom noći) obzirom da većina novih punjača ima ugrađeni sustav protiv prekomjerne napunjenošću baterije.

Li-ion baterije su podložne starenju, ali imaju veću gusto u energije i jeftinije ih je proizvesti za razliku od litij-polimernih (Li-po) baterija koje mogu biti vrlo tanke i uske, te sadržavati veću količinu energije. Trenutno Li-ion baterije imaju najbolje karakteristike među sekundarnim baterijama koje su dostupne na tržištu. Njihov nominalni napon iznosi 3,7 V za razliku od NiMH koji je nominalni napon 1,2 V.

Iako su litij-ion baterije najrasprostranjenije u današnjim pametnim uređajima, one nisu bez nedostataka. Glavni nedostatak litij-ion baterije je visoka cijena, ali i kontroliran proces punjenja, posebno blizu napona od 4,2 V pri potpunoj napunjenošći. Prekomjerna napunjenošć ili grijanje preko 100 °C uzrokuje raspadanje pozitivne elektrode uz oslobadanje kisika (LiCoO_2 daje Co_3O_4). Zbog toga što posjeduju velik kapacitet potrebno je poduzeti zaštitne mјere kod korištenja i testiranja te se iz tog razloga koristi zaštitna elektronika. Brzo se troše, esto gube kapacitet, a ponekad znaju i eksplodirati. Najnovija generacija Li-ion baterija koristi se u velikoj mjeri u današnjih mobitela, laptopa, tableta i ostalih elektroničkih uređaja, u uređajima za neprekidno napajanje i u elektricnim automobilima (Slika 2.1). Najveći nedostatak Li-ion baterija je njihov životni vijek od najviše 2 do 3 godine uz pravilno punjenje. Osim toga kako su osjetljive na visoku temperaturu koja im skraćuje životni vijek pa se u redovnim baterijama ne smiju ostavljati na suncu, u vrućem autu i slično. Već kad izađu iz tvornice počnu gubiti snagu te se njihov kapacitet smanji na oko 80 % nakon prve godine korištenja, a ukoliko se takva baterija ostavlja izvan uporabe na dulje vrijeme, preporuka je da bude napunjena oko 40 % kapaciteta.

2.3.1. Struktura i materijali Li-ion lanaka

Li-ion baterija je najistraživanija baterija modernog doba. Osnovni dizajn se sastoji od katode i anode s otvorenom kristalnom strukturom sposobnom da višekratno interkalira Li-ione elektrolita i odjeljiva a visoke stabilnosti [24]. Istraživanje baterija na bazi Li-metal anode uglavnom se preklapa s istraživanjem Li-ion baterije. Odvojeno istraživanje impedancije elektroda moguće je uporabom konfiguracije od tri elektrode, gdje je elektroda od interesa (anoda ili katoda) obično sparena s Li-metal protu-elektrodom i Li-metal referentnom elektrodom.

Elektrode su složene u sendvič i odijeljne s odjeljivačem, komprimirane zajedno u nosaču i uronjene u elektrolit. Primjer takvog sustava koristili su Barsoukov i sur. 1999. [25], a detaljan opis mjerjenja triju elektroda opisali su Dolle i sur. 2001. [26].

Anoda u Li-ion lancima

Najčešće anodne interkalacije u Li-ion baterijama temelje se na prirodnom grafitu i tvrdom ugljiku koji je grafitiziran u razliitim stupnjevima, a stupanj grafitacije značajno utječe na kapacitet, kinetiku i gubitak kapaciteta prvog ciklusa [10, 27].

U Li-ion lancima anoda se zamjenjuje s interkalacijskim spojevima, legurama ili akumulirajućim metalnim spojevima gdje je prijelazni metal u malom oksidacijskom stanju. Postoje tri glavne anodne reakcije u Li-ion baterijama: umetanje, legiranje i pretvorba (Slika 2.5):

a) umetanje ili interkalacija je reakcija u kojoj se Li-ioni umetaju u kristalini ne materijale poput grafta ili $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) bez izrazitih promjena u kristalnoj strukturi elektrode;

(b) reakcije pretvorbe tipa $\text{nano-MX} + 2\text{e}^- + 2\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{nanoM}^0 + \text{Li}_2\text{X}$ gdje je M prijelazni metal poput Fe, Co, Cu itd., a X može biti O, F, P ili ak H, pa je MX (CoO , CuO , Fe_2O_3) (Nanovelina MX jedinice je od kritične važnosti da bi te reakcije bile reverzibilne. Smatra se da je ova klasa reakcija najmanje važna jer pokazuju ogromnu histerezu u njihovim naponskim profilima punjenja/praznjenja kao i u injenici da nanostruktura nije prikladna za reakcije koje se javljaju pri niskim naponima, narođito pri povišenim temperaturama zbog mogućih intenzivnih sporednih reakcija elektrolitske otopine.);

(c) reakcije legiranja elemenata poput Sn i Si s Li: $x\text{Li}^+ + x\text{e}^- + \text{Si}$ (ili Sn) $\leftrightarrow \text{Li}_x\text{Si}(\text{Sn})$ gdje x može dosegnuti vrijednost 4,4. Li-Si ili Li-Sn reakcije uključuju veliku ekspanziju volumena (>300 %) što dovodi do mehaničke nestabilnosti elektrodnih materijala nakon ciklusa

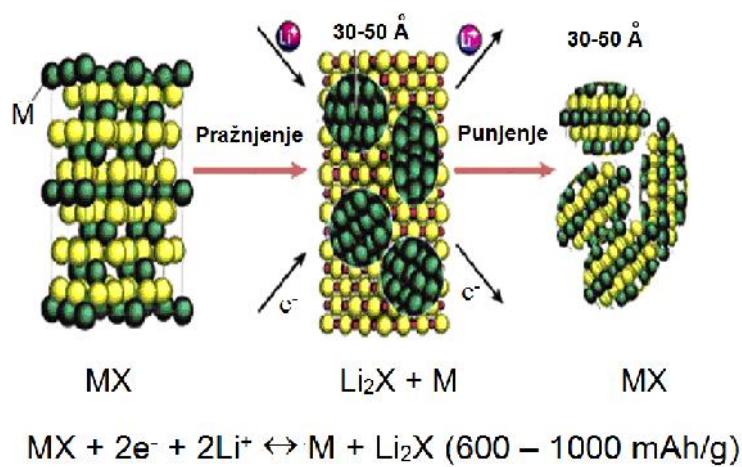
punjenja/praznjnenja i izrazitih sporednih reakcija otopine zbog nedostatka pasivizacije što je veliki izazov u istraživanju.

Na eno je da neke nanostrukture poput Si nano-žica (poželjno je da sadrže amorfni Si), ugljik-Si kompozita, te uporaba specifi nih veziva i izbor jedinstvene otopine elektrolita omogu uju izradu visoko stabilnih kompozitnih silikonskih elektroda koje mogu pokazati vrlo visoki kapacitet i dulji životni ciklus.

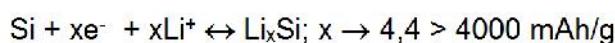
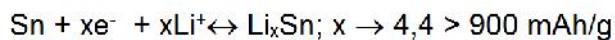
a) Umetanje (interkaliranje)



b) Pretvorba



c) Legiranje Li sa Sn i Si



Slika 2.5. Anodni procesi Li-ion baterije: a) umetanje Li iona, b) reakcije pretvorbe i c) legiranje (prilago eno prema Yoo i sur. 2014. [10], pristupljeno 13.08.2018.).

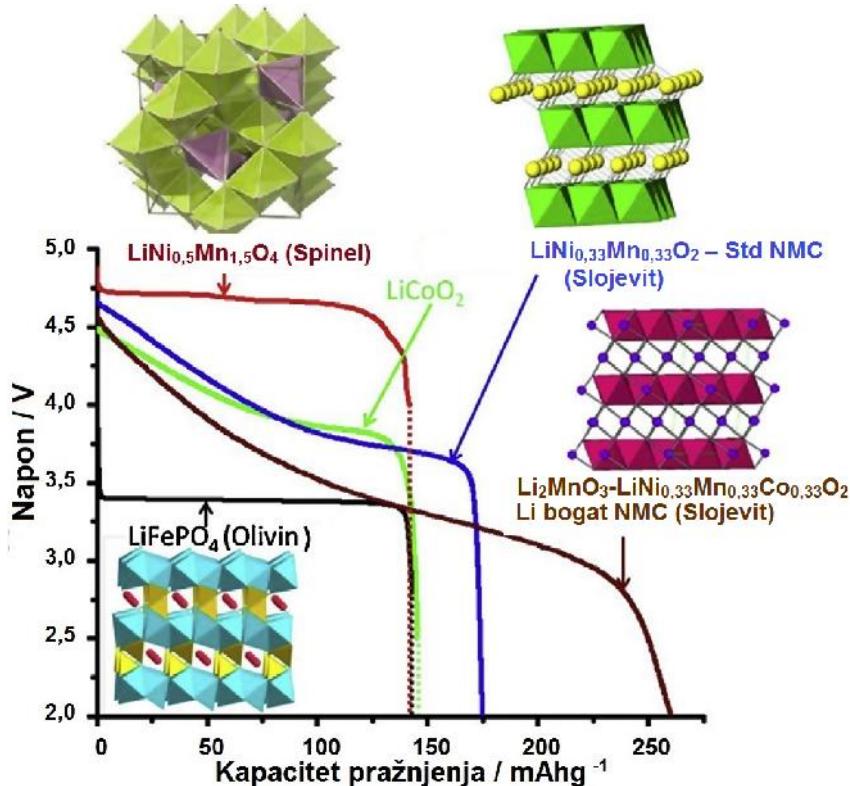
Sintetski grafiti poput MCMB (*MesoCarbon MicroBeads*) s kuglastim esticama i cilindri nim ugljenim vlaknima su tako er popularni. Impedancija površine ugljikove anode odre uje se s kapacitetom pasivnog sloja i otporom prijenosu naboja u reakciji interkalacije, nakon ega slijedi difuzija u vrstom stanju prema središtu estica.

Katoda u Li-ion baterijama

Ve ina Li-ion baterija u praksi koristi reakcije interkalacije (jednadžba 6) na katodi (Slika 2.6a):

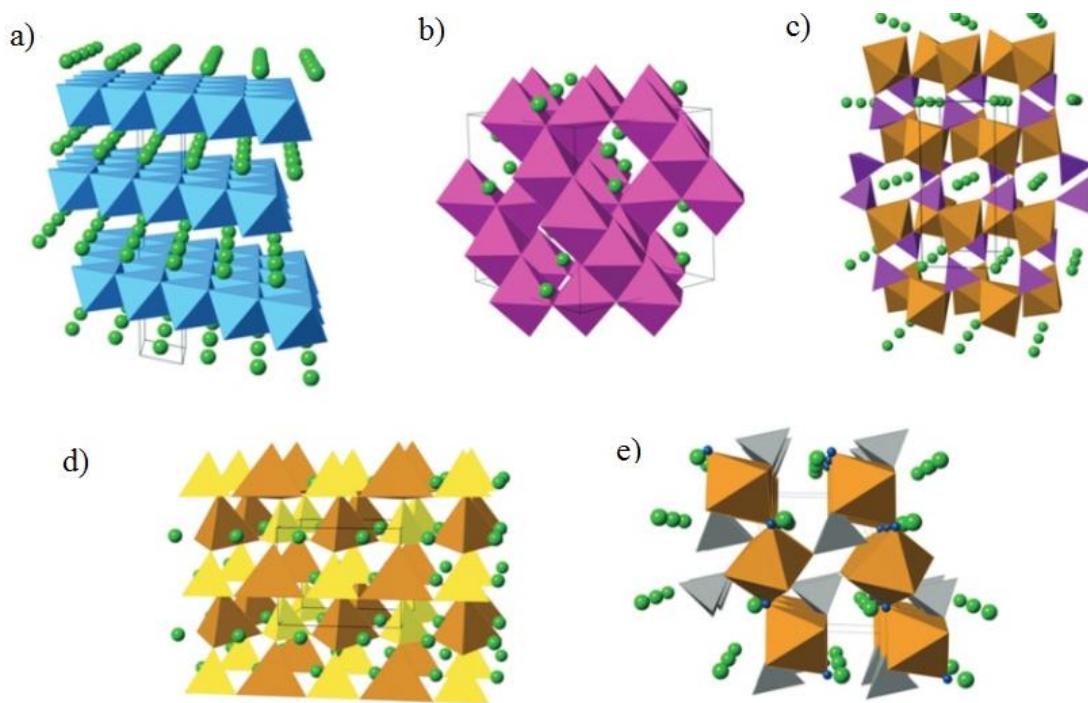


gdje su materijali interkalacije obi no oksidi ili sulfidi prijelaznih metala ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$, idr. ili njihove smjese, a $\text{X} = \text{kisik ili sumpor}$). Litij-kobalt-oksid (LiCoO_2) [28] bio je katodna opcija od osnutka Li-ion baterije, dok je litij-mangan-oksid (LiMn_2O_4) [29] tako er istraživan zbog svoje brze kinetike i ve eg kapaciteta, ali nije postigao široku komercijalnu uporabu zbog brze razgradnje iznad 60°C [30].



Slika 2.6a. Katode Li-ion baterija: formule, strukture i odgovaraju i naponski profili tijekom pražnjenja. Potencijali su iskazani prema Li-ion referentnim elektrodama (prilago eno prema Yoo i sur. 2014. [10], pristupljeno 13.08.2018.)

Istraživanja su nastavljena na pronalaženju dopanata koji stabiliziraju spinel strukturu. Nedavno su LiNiO_2 i njegovi derivati zamijenili dio Ni za Co (osobito $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) te su poboljšali njegovu toplinsku stabilnost, pove ali napon i kapacitet. Nova grupa fosfatnih materijala, osobito LiFePO_4 i $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ koja uklju uje jednostavni sintetski put uklju uju i karbonizaciju radi poboljšanja elektronske vodljivosti pruža obe avaju i alternativni materijal sa sli nim kapacitetom i cijenom, ali s problemom kod povisene temperature. Sljede a generacija Li-ion baterija za elktro na vozila i primjene mrežne pohrane zahtjevat e zamjenu LiCoO_2 s interkalacijskim materijalima koji su jeftini i ekološki prihvatljivi, a osobito e trebati izbjegavati trošak i toksi nost Co uporabom drugih polivalentnih elemenata poput Fe i Mn. Glavni kandidati za takve materijale su $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ i litijem bogati $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$), spinel oksidi (LiMn_2O_4), te polianionski materijali poput LiFePO_4 , $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, te LiFeSO_4F kojih su kristalne strukture prikazane na slici 2.6b [31].



Slika 2.6b. Kristalne strukture katodnih materijala za litij-ion lanke: a) slojevit $\alpha\text{-LiCoO}_2$; b) kubi ni LiMn_2O_4 spinel; c) olivinski strukturirani LiFePO_4 ; d) $\beta\text{II-}\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ i e) tavoritni LiFeSO_4F . Li ioni su prikazani kao svjetlo zelene kuglice, CoO_6 plavi oktaedar; MnO_6 svijetloljubi asti oktaedar, Fe-O sme i polieder, PO_4 ljubi asti tetraedar, SiO_4 žuti tetraedar, SO_4 sivi tetraedar, te (e) fluoridni ioni u tamnoplavo boji. Crne linije ozna avaju elementarnu rešetku u svakoj strukturi (prilago no prema Islam i Fischer 2014. [31]).

Impedancija površine Li-interkalacijskih katodnih materijala slična je onoj kod anode, a dominira impedancija površinskog filma i otpor pri prijenosu. Zbog relativno niske vodljivosti katodnog materijala, materijalu se dodaje 5 - 15 % vodljivog aditiva (a.a.). Visoka otpornost materijala je glavni doprinos ukupnoj impedanciji elektroda i može se smatrati modelom prijenosne linije slično kao kod anode. Smanjenje kapaciteta se također uvelike pripisuje povećanju otpornosti materijala zbog rasta izolacijskih slojeva na površinama estica i rezultirajući razdvajanje estica. Difuzija vrstog stanja u katodama može se analizirati samo kao dio sveukupne impedancije, jer otpor materijala porozne elektrode može doći do kuta od 45° u kompleksnoj ravnini koja se može zamijeniti efektom difuzije. Nelinearna prilagodba na model koji uključuje i difuziju i imbenike otpora materijala omogućava odjeljivanje njihovih u inaka, jer se difuzijski u inak izražava samo u području niske frekvencije, ali otpornost na materijal utječe na sva frekvencijska područja.

Ovisnost širokopojasnih frekvencijskih spektara impedancije LiCoO_2 na stanje napunjenoosti (SoC) istraživali su Barsoukov i sur. 2000. [32].

Elektrolit u Li-ion baterijama

Li-ion baterija koristi aproti ni elektrolit (bez pokretnih vodikovih iona), sasvim drugi od ostalih baterija. Potreba za takvim elektrolitom nastaje zbog visokog napona lanka baterije (4,2 V) koji prelazi područje stabilnosti vode kako na katodi tako i na strani anode. Koriste se elektroliti koji se mogu podijeliti na krute polimere, plastificirane, gelirane elektrolite i tekuće. Svi su ovi elektroliti bili predmetom ispitivanja koja koriste impedancijsku spektroskopiju, međutim tek tekući i donekle gel elektroliti trenutno su najzastupljeniji u komercijalnoj uporabi zbog svoje izvrsne vodljivosti. Istraživanja impedancije vodljivosti otapala ovisno o temperaturi i vodljivoj soli [33] su uobičajena i mogu koristiti standardni postupak za proračun vodljivosti.

Odjeljiva u Li-ion lanku

Odjeljiva u Li-ion lanku obično je tanak sloj (15 mm) mikroporoznog polipropilenskog filma. Sprjeava kratko spajanje elektroda ili rast mikro-dendrita Li kod prepunjenoosti, a služi i kao toplinska zaštita uređaja. Kada se zagrijava iznad 150°C (primjerice zbog unutarnjeg kratkog spoja u lanku) odjeljiva se topi i zatvara pore, čime se sprjeava strujanje i gubitak topline.

Uobičajeno je ispitivati ponašanje odjeljiva a mjerenjem isključivanja impedancije tanka na odabranim frekvencijama (1 kHz) ovisno o temperaturi [34].

Litijevi spojevi za izradu elektroda Li-ion lanaka [35]

Litij-željezo-fosfat, LiFePO₄

Tehnologija temeljena na fosfatu posjeduje vrhunsku toplinsku i kemijsku stabilnost koja pruža bolje sigurnosne karakteristike od onih drugih litij-ion tehnologija. Litij-fosfatni lanak je nepovoljan u slučaju lošeg rukovanja tijekom punjenja ili pražnjenja, ali je stabilniji pod uvjetima prekomjernog napona ili kratkog spoja te može izdržati visoke temperature bez razgradnje. Kada dođe do zlouporabe, materijal na bazi fosfata neće osloboditi kisik, neće se spaljivati i stoga je mnogo manje osjetljiv na toplinu. Litij-željezo-fosfatni lanak ima dulji životni ciklus (1000 - 2500 ciklusa), ali nižu gustoću energije od kobalta, međutim može podupirati već struje i time ima veću snagu. Fosfati su znatan napredak u odnosu na litij-kobalt-oksidne lanke u pogledu troškova, sigurnosti i toksičnosti.

Litij-kobalt-oksid, LiCoO₂

Litij-kobaltov oksid je već godinama najčešći upotrebljavani katodni materijal u litij-ion baterijama. Omogućuje umjereni životni ciklus (> 500 ciklusa) i gustoću energije. Međutim, kemija ovog oksida je manje stabilna od ostalih kemijskih spojeva prijelaznih metala oksida ili fosfata što ga čini vrlo zapaljivim pod ekstremnim uvjetima zlouporabe. Ove karakteristike čine ga neatraktivnim za uporabu u elektricnim i hibridnim vozilima.

Litij-mangan-oksid spinel, LiMn₂O₄

Litij-manganov oksid spinel osigurava viši napon od kobaltnih tvari i toplinski je stabilniji, ali mu je gustoća energije oko 20 % manja. Mangan je za razliku od kobalta siguran i benigniji katodni materijal za okoliš zbog niske toksičnosti. Ostale pogodnosti uključuju niže troškove i veću performanse temperature.

Litij (NMC) – litij-nikal-kobalt-mangan-oksid, Li_{1-x}(Ni_xCo_yMn_{1-y})O₂

Baterije koje koriste nikal-kobalt-manganov oksid kompromis su u elektrokemijskim izvedbama u kombinaciji s nižim troškovima. Elektrokemijski u inak im je superiorniji od

LiFePO_4 i LiCoO_2 u pogledu kapaciteta i gusto e energije, pa mu je u pogledu brzine i gusto e snage, elektrokemijska u inkovitost bolja od LiCoO_2 , ali ne tako visoka kao LiFePO_4 .

Litij-titan-oksid (LTO), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

U LTO lancima grafitna anoda je zamjenjena litijevim titanatom. Ova anoda je kompatibilna s bilo kojom od navedenih katoda, ali se op enito upotrebljava u kombinaciji s visokonaponskim materijalima na bazi mangana zbog visokog potencijala Li/Li^+ redoks para. Zbog vrhunske brzine i snage u kombinaciji sa širokim rasponom radnih temperatura smatra se sigurnijom alternativom grafitnoj anodi zbog ve eg potencijala i time ugra ene zaštite od prekomjernog napona. Ovaj materijal služi za ugradnju "nulte napetosti" jer ne stvara veliki pasivizacijski sloj s elektrolitom, ime se postiže dug životni ciklus. Ipak, baterije s litijevim titanatom imaju nešto manju gusto u energije od sustava koji se temelje na grafitu.

2.3.2. Sigurnost litijevih baterija

Sigurnosni problem se uvijek javlja kod primjene litijevih lanaka. Me utim, znanje o ponašanju sagorijevanja baterija je ograni eno. Litij je u Li-ion baterijama u nemetaliziranom stanju, pa ak i nakon ciklusa punjenja/praznjnenja ove baterije su pokazale veliku sigurnost prilikom neželjenog drobljenja ili penetracije. Za ispitivanje ponašanja izgaranja velikih litijevih baterija, tri baterije od 50 Ah $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pod razli itim stanjima napunjenošti (SoC) su bile zagrijavane te je analizirano ponašanje izgaranja kao što je stupanj gubitka mase, brzina otpuštanja topline i toplina. Kriti ne temperature paljenja su na 112-121 °C na anodnoj plo i i 139 do 147 °C na gornjoj površini za sve lanke. Me utim vrijeme zagrijavanja i vrijeme sagorijevanja postaju kra i s porastom SoC-a, te su rezultati pokazali da se opasnost od požara kojima su uzrok baterije pove ava s porastom SoC-a. Na eno je da su prostorna ograni enja i distribucija Li^+ glavni uzroci koji dovode do rizika [36]. Li-ion baterija (LIB) naveliko se koristi u raznim elektroni kim ure ajima i elektri nim vozilima za skladištenje energije. Da bi se omogu ila elektri na energija Li se transportira od jednog elektrodnog materijala u drugi unutar baterije. Litij-ion baterije mogu sadržavari znatno aktivne elektrode i zapaljivi elektrolit, pa se toplina tako generira u lanku pri nenormalnim uvjetima kao što je prekomjerno punjenje ili unutarnji kratki spoj, što može u najgorem slu aju rezultirati opasnim toplinskim reakcijama. [37]. Brojne nesre e u zadnje vrijeme uzrokovane su toplinskim pobudama u baterijama, kao što su primjerice požar u Boeing 787 dreamliner

zrakoplovu uzrokovani problemom s Li-ion baterijama, te požar u automobilu Tesla Model S u 2013. [38]. Ovi sigurnosni problemi i dalje predstavljaju veliku prepreku primjeni Li-ion baterija. U brojnim radovima koji su se bavili mehanizmom razvoja topline baterija istraženo je da kada temperatura baterije pređe određenu vrijednost, niz se reakcija pojavljuje uzastopno. Uobičajeno se događaju sljedeće reakcije: slom krutog površinskog sloja elektrolita na ugljikvoj anodi, taljenje odjeljivača, reakcija između negativnog materijala i elektrolita, raspadanje elektrolita, reakcija između pozitivnog materijala i elektrolita, itd. Ove se reakcije ne pojavljuju točno u redoslijedom, ali se među usobno potiču. Ako je toplina generirana egzotermom kemijskom reakcijom veća nego što se može prenijeti u okolinu, ona ubrzava povećanje temperature i može se potaknuti brojne reakcije. Sigurnosna i inkovitost baterije povezana je s mnogim imbenicima, kao što su stanje napunjenoštiti, kapacitet, izrada baterije, katodni i anodni materijal, elektrolit, itd. Katodni materijali u Li-ion baterijama, poput LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 (LMO), LiFePO_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ (NMC) su toplinski nestabilni jer induciraju autokatalitičku reakciju s elektrolitima i skloni su razgradnji na kisik pri povišenoj temperaturi. Naime je da etilen-karbonat (EC) i dietil-karbonat (DEC) u organskim otapalima mogu reagirati s $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ na 130°C , što je niže od temperature raspada $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ i LiNiO_2 koji takođe imaju lošu toplinsku stabilnost. Tako $\text{Li}_{0.15}\text{NiO}_2$ podliježe egzotermnim reakcijama na oko 200°C , a usporedba LiCoO_2 s LiMn_2O_4 , pokazala je da LiMn_2O_4 ima bolju toplinsku toleranciju. Dobra toplinska tolerancija takođe je karakteristika LiFePO_4 jer se toplina ne stvara u reakciji s elektrolitom ispod 200°C , a slične su toplinske tolerancije i NMC. Istraživanjem toplinske tolerancije dvaju katodnih materijala otkrivene su toplinske eksplozije LiCoO_2 i NMC katode na 180°C odnosno 250°C što daje prednost NMC materijalu za sigurniju katodnu pripravu. Za anodne materijale, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) ima izvrsne performanse ciklusa i stabilan radni napon, a pokazuje i više tolerancije na toplinu od grafita temeljem analiza s diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC) i analizama generiranja plinova, što $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nije vrlo obećavajući anodnim materijalom za velike litij-ion baterije.

2.3.3. Razgradnja Li-ion baterija

Visoka snaga i gusto energije litij-ion baterija ima ih prikladnima za električna vozila, električna vozila te takođe za uređaje koji se primjenjuju kao biomedicinski implantati [39]. Primjene poput onih u električnim vozilima i uređajima za implantaciju trebaju veći životni

ciklus i dulji vijek (više od 10 godina, a idealno bi bilo mnogo desetlje a) od prijenosne elektronike, stoga je potrebno razumijevanje dugoro nog starenja Li-ion baterije.

Postoje etiri mehanizma koji su uzrok velikom gubitku kapaciteta s brojem ciklusa ili vremenom:

1. *Gubitak aktivnih Li-atoma koji se akumuliraju u površinskom sloju krutog elektrolita (SEI)* na negativnoj elektrodi koja smanjuje kapacitet lanka. To obično dovodi do povećanja impedancije i uzrokuje gubitak kapaciteta pri visokim brzinama, a povišenje temperature tako će ubrzava ovaj process [40]. Oštene na površine grafita i poremećaji, osobito tijekom ciklusa punjenja/praznjenja velikom brzinom, mijenjaju SEI sloj i to se događa neprekidno što dovodi do neuspjeha lanka. Ljuštenje grafita može tako da utjecati na strukturu SEI-a i ubrzavanje gubitka aktivnog litija.

2. *Oksidacija elektrolita na pozitivnoj elektrodi i/ili otapanje prijelaznog metala*

Produkti oksidacije elektrolita mogu migrirati na negativnu elektrodu i reagirati na nadejstvaju film reakcijskih produkata, te tako povećati impedanciju. Osim toga, ovaj proces može dovesti do potrošnje elektrolita i isušivanja lanka. Temperatura ili napon ubrzavaju ovaj proces [41].

3. *Litijsko oblaganje na površini negativne elektrode može se pojaviti kada se lanak napuni velikom brzinom*

Budući da litij u oblogu ima kulonsku inkovitost nižu od interkaliranog litija u grafitu, to dovodi do ubrzanog gubitka kapaciteta. Postupci punjenja na niskim temperaturama, visoke struje punjenja i vrijednosti kapaciteta blizu 100 % napunjenoosti (SoC) povećavaju vjerojatnost Li oblaganja [42]. Osim toga, lanci s niskim SoC pokazuju veći otpor, stoga je neophodno puniti lanak sporije ne samo pri visokom SoC-u, već tako da i na početku punjenja (manje od 10 % SoC).

4. *Gubitak aktivnih materijala zbog električnog isključenja*

Gubitak aktivnih materijala se najčešće događa u lancima s lošim izravnim elektrodama. Promjena volumena tijekom ciklusa punjenja/praznjenja takođe može pridonijeti gubitu [43]. Električni prekid može uzrokovati lokalno neujednačeno punjenje/praznjenje što dovodi do prekomjerne napunjenoosti i ispraznjenosti nekih djelova katode. To može povisiti unutarnju impedanciju, vjerojatnost oblaganja Li i eventualno onesposobiti lanak za daljnji rad.

Ispitivanje Li-ion lanaka tijekom njihovog životnog vijeka je važno kako bi bili u stanju odrediti koji mehanizam pogreške dominira tako da se naprave potrebne promjene u kemiji i dizajnu lanka s ciljem povećanja životnog vijeka.

2.3.4. Samopražnjenje baterije

Samopražnjenje baterije je u inak koji nastaje kod baterija zbog unutarnjih kemijskih reakcija prije nego se smanjuje pohranjeno punjenje, a da tome nije prethodilo nikakvo spajanje elektroda. Ova pojava smanjuje rok trajanja baterija i uzrokuje manje punjenje baterije od predviđenog na početku kad ih se stavi u uporabu [44]. Brzina samopražnjenja ovisi o vrsti baterije, stanju, okolnoj temperaturi, struji punjenja i ostalim imbenicima. Kod punjivih baterija, litij-ion baterija je među onima s najmanjim samopražnjenjem, negdje oko 2 – 3 % mjesecno, slijedi baterija na bazi olova i kiseline koja se prazni 4 - 6 %, dok bateriju na bazi nikla ovaj događaj ozbiljnije pogoduje, pa NiCd baterije naposljeku imaju samopražnjenje 15 – 20 %, a NiMH 30 %, osim kod nisko samopraznjenih NiMH baterija kod kojih je to 2 – 3 %. Primarne baterije nisu predviđene za punjenje iako imaju dosta nižu stopu samopražnjenja. Životni vijek im je 2 – 3 godine kod cink-ugljikovih baterija, 5 kod alkalnih te preko 10 godina kod litijevih baterija. Samopražnjenje je kemijska reakcija kao i pražnjenje u zatvorenom električnom krugu. Više se javlja na višim temperaturama. Zbog toga pohrana baterija na nižim temperaturama smanjuje stopu samopražnjenja i uva početku energiju koja je pohranjena u bateriji. Samopražnjenje se smanjuje s vremenom kad se na elektrodama stvoriti pasivni sloj. Samopražnjenje se javlja i zbog ušanka kristalizacije. Još uvijek nisu poznati kemijski uzroci samopražnjenja kod pojedinih vrsta baterija [45].

2.4. Impedancija

Impedancija (Z) je ukupan otpor protjecanju struje u krugu izmjeni ne struje [46]. Definirana je omjerom efektivnoga napona (U) i efektivne struje (I) u krugu izmjeni ne struje (AC) u kojemu se nalaze omski otpor, zavojnica s induktivnim otporom i kondenzator s kapacitivnim otporom (jednadžbe 7 do 9):

$$Z = \frac{U}{I} \quad (7)$$

$$Z = \sqrt{R^2 + X^2} \quad (8)$$

U – napon

I – jakost struje

R - otpor

$$Z = Z' + jZ'' \quad (9)$$

Z – impedancija (ukupni otpor u AC strujnom krugu)

Z' – realna impedancija (omski otpor)

Z'' – imaginarna impedancija (kapacitivni + induktivni otpor)

Impedancija i otpornost označavaju suprostavljanje protoku elektrona ili struje. Kod istosmjerne struje (DC) taj u inak proizvode otpornici, dok kod izmjeni ne struje (AC), dva druga elementa kruga, kondenzatori i induktori, dodatno ometaju protok elektrona. Impedancija se može izraziti kao složena veličina, gdje je otpor stvarna komponenta, a kapacitet i induktivitet su zajedno imaginarna komponenta. Osim ako sustav nije isti otpornik, impedancija je općenita koncepcija od otpora, jer uzima u obzir fazne razlike i postaje temeljni i bitan koncept u elektrotehnici [47].

Impedancijska spektroskopija je samo jedna od ena grana sveukupnih električnih mjeranja. Veličina i smjer ravnog vektora u pravokutnom sustavu mogu se izraziti vektorom zbroja komponenti a i b duž osi, to jest kompleksnim brojem (jednadžbe 10 i 11):

$$Z = a + jb \quad (10).$$

Imaginarni broj

$$j \equiv \sqrt{-1} = \exp(j\pi/2) \quad (11)$$

označava vrtanje u suprotnom smjeru od kazaljke na satu $\pi/2$ relativno prema osi x. Dakle, realna komponenta a je u smjeru osi x, a imaginarna b je u smjeru osi y.

$$Z = Z' + jZ'' \quad (12)$$

Impedancija (jednadžba 12) je vektorska veličina i može se nacrtati u ravnini s pravokutnim ili polarnim koordinatama, kao što je prikazano na slici 2.7. Ovdje su dvije pravocrtnе koordinatne vrijednosti povezane s faznim kutem „ (jednadžbe 13 i 14)

$$\operatorname{Re}(Z) = Z' = Z \cos(\theta) \quad (13)$$

i

$$\operatorname{Im}(Z) = Z'' = Z \sin(\theta) \quad (14)$$

pa fazni kut „ definira jednadžbu 15:

$$\theta = \tan^{-1} \frac{Z''}{Z'} \quad (15)$$

i modul (jednadžba 16)

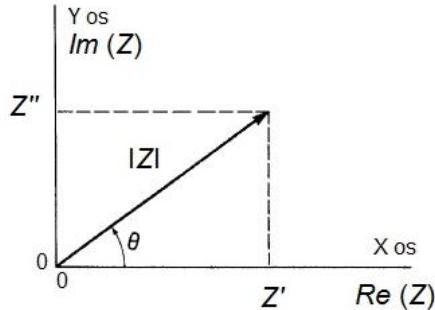
$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (16)$$

To je definirano Argandovim dijagramom ili složenom ravnninom, naveliko korištenom u matematici i elektrotehnici. U polarnom obliku, Z (jednadžba 17) se sada može pisati kao

$$Z = |Z| \exp(j\theta) \quad (17)$$

koja se može pretvoriti u pravokutni oblik uporabom Eulerovog odnosa (jednadžba 18)

$$\exp(j\theta) = \cos(\theta) + j \sin(\theta) \quad (18).$$



Slika 2.7. Impedancija Z nacrtana kao planarni vektor pomoću pravokutnih i polarnih koordinata.

2.5. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

2.5.1. Uvod u EIS

Povijest impedancijske spektroskopije (IS) zapo inje otkako ju je Oliver Heaviside uveo u elektrotehniku u 1880., a kasnije su je unaprijedili A.E. Kennelly i C.P. Steinmetz koji su uklju ili vektorske dijagrame i složene prikaze [47]. Elektroinženjerski primjeri IS-e bili su kružni dijagrami koji je uveo C.W. Carter [48] i Smith-Chart-ov dijagram impedancije kojeg je uveo P.H. Smith [49]. Te pristupe ubrzo je slijedilo uvo enje Cole-Cole dijagrama u polju dielektri nog odgovora (1941.): grafi ki prikaz "e" na y (ili imaginarnoj) osi vs. "c" na x (ili realnoj) osi. Ovakvi složeni ravninski dijagrami sada se naveliko koriste za dvodimenzijsko prikazivanje odgovora sva etiri tipa imitancije (op i pojам koji ozna ava bilo koju od etiri osnovne koli ine odgovora impedancijske spektroskopije: Y, Z, e ili M. Kona no u IS-u su uvedeni 1981. perspektivni trodimenzijski dijagrami koji uklju uju i os log frekvencije ponovnim slanjem eksperimentalnog frekvencijskog odgovora [50], ovi dijagrami omogu uju potpun odgovor na razini dane imitancije prikazane u jednom dijagramu. Budu i da IS analiza op enito koristi znatnu uporabu ekvivalentnih krugova za prikazivanje eksperimentalnog frekvencijskog odziva, cijela povijest analize sklopljenog konstantnog kruga koja se osobito razvijala u prvoj tre ini stolje a, neposredno je relevantna za IS.

Od tada je mnogo radova posve eno razvoju teorijskih fizikalno-kemijskih modela odgovora, te definiciji i analizi razli itih distribuiranih elemenata krugova za uporabu u IS-ekvivalentnim krugovima zajedno s idealnim, združenim elementima kao što su otpor i kapacitet.

Preferirana metoda analize za prilagodbu IS podataka na ekvivalentne krugove ili na matemati ki model je kompleksno nelinearno uskla ivanje (fit) metodom najmanjih kvadrata (*complex nonlinear least squares*, CNLS), koju su u podru je uveli Macdonald i Garber 1977. [51].

Impedancijska spektroskopija je dobila svoj razvojni zamah u elektrokemijskim istraživanjima krajem prošlog stolje a. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) opisuje odziv elektri nog kruga na izmjeni nu struju ili napon kao funkciju frekvencije [47]. EIS pruža detaljne informacije o kinetici te se može koristiti za pra enje promjena svojstava baterija pod razli itim uvjetima korištenja ili skladištenja [48]. EIS je vrlo osjetljiva tehnika i nudi brojne informacije o sustavima baterija kao što su:

- analiza stanja napunjenoosti,
- prouavanje reakcijskih mehanizama,
- promjena aktivne površine tijekom rada,
- procjena odjeljiva a,
- pasivacijsko ponašanja filma,
- razdvajanje i usporedba kinetike elektroda na svakoj elektrodi,
- utvrivanje mogućih procesa korozije elektroda, te
- ispitivanje kinetike na svakoj elektrodi.

Zbog velikih prednosti EIS se naveliko primjenjuje u prouavanju baterija i gorivih lanaka.

Takođe postoji interes za vrste, ionski vodljive polimere kao potencijalne elektrolite za baterije zbog njihovih povoljnih mehaničkih svojstava, jednostavnosti izrade kao tankih filmova i njihove sposobnosti da stvaraju dobar kontakt s elektrodnim materijalom.

Pri prouavanju elektrokemijskih sustava EIS može dati to nekinetičke i mehanističke podatke uporabom različitih tehnika i izlaznih veličina zbog čega je EIS postala snažno sredstvo u prouavanju korozije, poluvodiča, baterija, procesa elektrokatalize, elektroplatiranja i elektro-organske sinteze [52].

U navedenim područjima, EIS nudi tri prednosti nad DC tehnikama: mala amplituda, prouavanje mehanizma i preciznost mjerjenja.

a) *Mala amplituda* - EIS tehnike koriste vrlo male pobudne amplitude, esto u rasponu od 5 do 10 mV od vrha do vrha vala. Pobudni val takve amplitude uzrokuje minimalno narušavanje ispitivanog elektrokemijskog sustava, umanjujući pogreške uzrokovane mjernom tehnikom.

b) *Prouavanje mehanizma* - budući da elektrokemijsko-impedancijski eksperimenti daju podatke i o elektrodnom kapacitetu i o kinetici prijelaza/prijenosu naboja, EIS tehnike mogu omogućiti informacije o mehanizmu.

c) *Preciznost mjerjenja* - zbog toga što metoda ne uključuje linearnu promjenu potencijala, mjerena se mogu izvoditi u slabo vodljivim otopinama, za razliku od DC tehnika gdje se javljaju ozbiljne greške pri kontroli potencijala. EIS se može koristiti za određivanje nekompenziranog otpora elektrokemijskog lanka.

U Tablica 1. objedinjene su određene elektrokemijske pojave koje se mogu izučavati upotrebom EIS metode.

Tablica 1. Područja primjene elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)

Područje istraživanja	Primjena
Korozija	<ul style="list-style-type: none"> • Određivanje brzine • Inhibitori i prevlake • Istraživanja pasivnih slojeva
Prevlake	<ul style="list-style-type: none"> • Dielektrična mjerena • Zaštita od korozije
Baterije	<ul style="list-style-type: none"> • Kapacitet baterije • Odabir materijala • Dizajn elektrode
Elektrodepozicija	<ul style="list-style-type: none"> • Sastav kupke • Mehanizmi depozicije • Karakteristike depozita
Elektrokataliza	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorpcija/Desorpcija • Brzina reakcije i kinetički parametri • Mehanizmi reakcije • Hrapavost površine
Elektroorganska sinteza	<ul style="list-style-type: none"> • Adsorpcija Desorpcija • Mehanizmi reakcije
Poluvodiči	<ul style="list-style-type: none"> • Fotoefekti • Raspodjela dopirajućih vrsta

Osnovna teorijska prednost EIS metode jest da omogućava korištenje istog elektroničkog modela za predavanje nekog elektrokemijskog sustava. Međufazna granica elektroda/elektrolit na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija, tipičan je analog električnog kruga koji se sastoji od kombinacije otpornika i kondenzatora. Prednosti te analogije mogu se iskoristiti uporabom teorije AC kruga za karakterizaciju elektrokemijskog sustava u smislu njegovog ekvivalentnog električnog kruga.

U primjeni, impedancijski spektar dobiven za određeni elektrokemijski sustav može se povezati s jednim ili više ekvivalentnih krugova. Ta informacija može se upotrijebiti za potvrdu mehanizma koga modela sustava, ili barem, za odbacivanje neto nih modela. Jednom kada se izabere određeni model, mogu se povezati fizikalna i/ili kemijska svojstva sustava s elementima kruga i iz toga izvući numeričke vrijednosti usklađivanjem izmjerениh podataka s modelom kruga.

2.5.2. Teorija elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Teorija elektrokemijske impedancije je dobro razvijena grana AC teorije koja opisuje odziv kruga na izmjeni naponu ili struju kao funkciju frekvencije [47, 50]. U DC teoriji (poseban slučaj AC teorije gdje je frekvencija jednaka 0 Hz) otpor je definiran Ohmovim zakonom prema jednadžbi 19:

$$E = I \cdot R \quad (19)$$

gdje je

E - napon, V

I - struja, A

R - otpor,

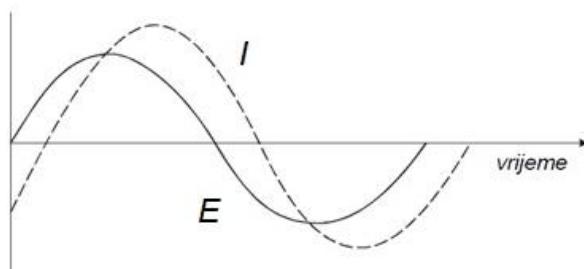
Uporabom Ohmovog zakona može se, uz pobudni potencijal i izmjerenu struju izračunati otpor ili odrediti bilo koju drugu veličinu ove jednadžbe ako su ostale dvije poznate. Dakle, u DC električnom krugu otpornik je jedini element koji sprječava protjecanje elektrona. U AC teoriji, gdje je frekvencija različita od nule, analogna je jednadžba 20:

$$E = I \cdot Z \quad (20)$$

gdje su E i I kao i u jednadžbi (19) definirani kao napon i struja, a Z kao impedancija koja je AC ekvivalent otporu R i koja se takođe mjeri u omima (Ω). U AC električnom krugu, osim otpornika i zavojnice prolazu elektrona suprostavljaju se i kondenzatori.

U nekom elektrokemijskom sustavu, tijek elektrona mogu sprječavati: spora elektrodnakinetika, sporo odvijajuće kemijske reakcije i difuzija koje se mogu razmatrati analogno otpornicima, kondenzatorima i zavojnicama koji pružaju otpor protjecanju elektrona u AC krugu.

Na slici 2.8. prikazan je tipičan sinusoidni val za narinuti napon (E) koji je primijenjen kroz neki krug i rezultirajući AC strujni val (I).



Slika 2.8. AC val za narinuti napon i rezultirajući u struju

Ove dvije krivulje razlike su u amplitudi i pomaknute u vremenu jedna prema drugoj, odnosno, one su *van faze*. U slučaju mreže istih otpornika, ova dva vala ne bi bila pomaknuta već bi bili to samo *u fazi* i razlikovali bi se samo po amplitudi.

Strujni sinusoidni val može se opisati jednadžbom 21:

$$I(t) = A \sin(\omega t + \phi) \quad (21)$$

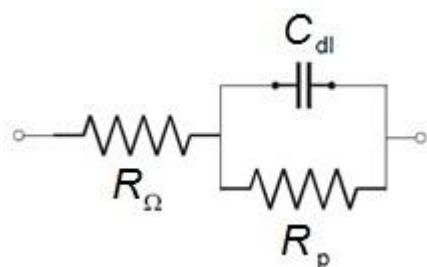
gdje je

- $I(t)$ - trenutačna struja, A
- A - maksimalna amplituda
- frekvencija u rad/s = ω (f = frekvencija u Hz)
- t - vrijeme, s
- fazni pomak u radijanima

2.5.3. Analiza impedancijskih spektara

Ekvivalentni električni krug može se izučiti izvođenjem njegove impedancijske jednadžbe. Međutim, jednostavnije je prvo napraviti mjerjenje na ispitivanom krugu, a zatim analizirati rezultirajući prikaz. Kao rezultat mjerjenja dobivaju se komponente realne i imaginarnе impedancije, te faznog pomaka kao funkcije frekvencije [46, 53].

Randlesov krug (Slika 2.9) jedan je od modela elektrokemijske impedancije na granici faza i predstavlja mnoge jednostavne elektrokemijske sustave. Komponente u Randlesovom krugu lako se mogu povezati s poznatim fizikalnim pojavama kao što su adsorpcija ili stvaranje filma. U prikazanom modelu, R_Ω je *omski otpor* ili *nekompensirani otpor* otopine između radne i referentne elektrode, R_p je *polarizacijski otpor* ili *otpor prijenosa naboja* na granici faza elektroda/elektrolit, a C_{dl} je *kapacitet dvostrukog sloja* na granici faza.



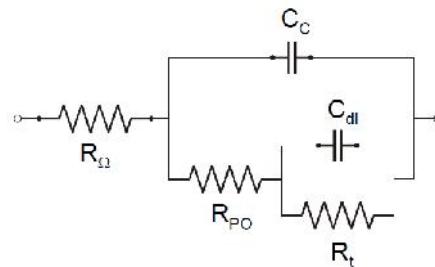
Slika 2.9. Randlesov ekvivalentni električni krug

Ako je polarizacijski ili otpor prijenosu naboja poznat, može se izra unati brzina odvijanja elektrokemijske reakcije. Mjerenje kapaciteta dvosloja daje informacije o pojavama adsorpcije ili desorpcije.

S porastom frekvencije, impedancija kondenzatora se smanjuje dok je impedancija otpornika konstantna. Iznad odreene frekvencije impedancija kondenzatora C_{dl} postaje mnogo manja od impedancije otpornika R_Ω . Ako je C_{dl} paralelno vezan s R_p (Slika 2.9), kondenzator djeluje kratko i u inkovito uklanja otpornik iz kruga. Na najvišim frekvencijama impedancija kondenzatora također postaje mnogo manja nego R . Prema tome, ponašanje Randlesovog kruga na visokim frekvencijama uglavnom je kontrolirano s R . Na najnižim frekvencijama kondenzator se ponaša kao otvoreni krug i u inkovito se uklanja iz kruga. Tada je impedancija Randlesovog lanka kombinacija dvaju otpora, R_p i R .

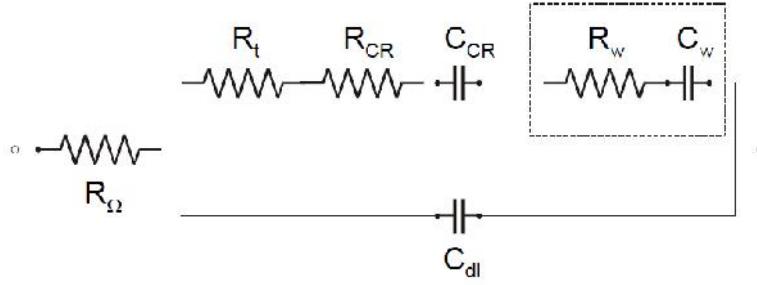
Tako se Randlesov lank na donjoj i gornjoj granici frekvencija ponaša kao otpornik.

Imaginarna komponenta je veoma mala, fazni kut je blizu 0 stupnjeva i impedancija se ne mijenja s frekvencijom. Na srednjim frekvencijama kondenzator počinje utjecati na impedanciju i lank postaje kapacitivniji. Imaginarna komponenta postaje značajna i fazni kut se počinje približavati 90 stupnjevaime impedancija lanka postaje ovisna o frekvenciji.



Slika 2.10. Ekvivalentni krug za metal prekriven poroznim nevodljivim filmom.

Na slici 2.10 prikazan je ekvivalentni krug predložen za korodirajući metal prekriven poroznim, nevodljivim filmom. Dodatni elementi kruga su kapacitet prevlake (C_{dl}) i otpor u porama (R_{PO}). Krug na slici 2.11 predstavlja elektrokemijsku reakciju koja se odvija istodobno s kemijskom reakcijom. Ovdje, R_{CR} i C_{CR} predstavljaju otporne i kapacitivne efekte kemijske reakcije. Isrtano označeni dio kruga pojednostavljeni je opis efekta difuzije. Uokvireni otpornik (R_w) i kondenzator (C_w) predstavljaju grubu aproksimaciju Warburgove impedancije, to jest vrijednosti uzete za izračunavanje granice prijenosa mase zbog difuzijskih procesa u blizini elektrodne površine.



Slika 2.11. Ekvivalentni krug za elektrokemijsku i suslijednu kemijsku reakciju.

Da bi se odredilo koji ekvivalentni elektri ni krug najbolje opisuje ponašanje nekog elektrokemijskog sustava, impedancija se mora mjeriti preko širokog podru ja frekvencija.

Standardna je tehnika da se AC napon ili struja primjeni preko širokog podru ja frekvencija i mjeri strujni ili naponski odziv elektrokemijskog sustava. Tada se može izra unati impedancija sustava analizom signala odziva na svakoj frekvenciji.

Da bi se ponašanje elektrokemijskog sustava opisalo u potpunosti, trebaju se znati vrijednosti i fazne i van-fazne impedancijske komponente na frekvencijama na kojima se sustav želi ispitivati. Ve ina elektrokemijskih sustava može se sasvim dobro karakterizirati u frekvencijskom podru ju od 10 mHz do 50 kHz.

2.5.4. Odre ivanje unutarnjeg otpora baterije uporabom EIS

Baterija (akumulator) je sustav u seriji povezane pozitivne elektrode, odjeljiva a koji uklju uje elektrolit i negativne elektrode [53, 54].

Impedancija baterije dana je jednadžbom 22:

$$Z = Z^+ + Z^- + R \quad (22)$$

gdje su Z^+ i Z^- impedancija pozitivne i negativne elektrode.

R je zbroj otpora odjeljiva a (separatorka), trenutnih kolektora i spojeva. Ovisi o ionskoj vodljivosti elektrolita koji se nalazi u odjeljiva u i o elektronskoj vodljivosti strujnih kolektora. Tijekom pražnjenja, punjenja i starenja baterije, sastav elektroda i elektrolita može se promijeniti i dovesti do promjene R . Nastajanje ili otapanje otpornih slojeva, parazitskih reakcija ili razgradnje razli itih elemenata baterije tako er može dovesti do promjene R , što se naziva unutarnjim otporom baterije.

U literaturi se predlaže nekoliko metoda za mjerjenje unutarnjeg otpora. Vremenske i frekvencijske metode uspore ene su u EC-Lab® primjenskim bilješkama 27, 28 i 38 [55-57]. Dvije naj eš e metode su: a) metoda trenutnog prekida u kojoj se pojavljuje omski doprinos kada se uspostavlja elektri ni kontakt, a struja nije nula. Preokrenuti fenomen doga a se kada se elektri ni kontakt isklju i: omski doprinos nestaje gotovo trenuta no. U EC-Lab® brzina uzorkovanja je 200 μ s koja ograni ava privremene metode. Ovo ograni enje ne primjenjuje se u EIS-u jer se uzorkovanje koristi za mjerjenje frekvencija koje su iznad u estalosti uzorkovanja koje omogu uje instrument.

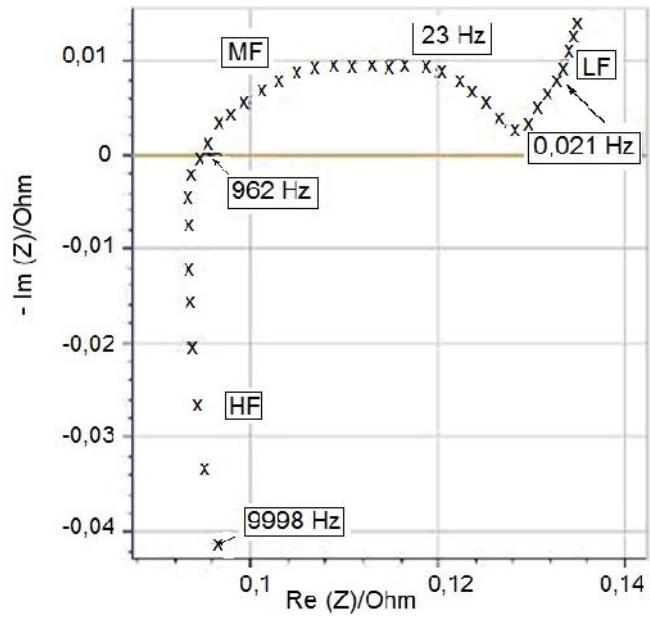
Na elu mjerena impedancije za baterije i njihova analiza prikazani su u Bijeloj knjizi pod nazivom "Prou avanje baterija elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS)". Tuma enje podataka niske frekvencije dano je u prijavi "Kako interpretirati impedanciju nižih frekvencija u baterijama?" [58].

Primjer Nyquistovog dijagrama impedancije Li-ion baterije prikazan je na slici 2.12. Granica visoke frekvencije (HF) nije otporna, ali je karakteristi na za induktivno ponašanje koje se odnosi na veli inu baterije, priklju nice akumulatora i naponske vodove. U tom slu aju unutarnji otpor možemo izmjeriti odabirom odre ene to ke. Visoka frekvencijska otpornost (RHF) pri kojoj dijagram impedancije na Nyquistovom grafu presre e realnu os koristi se za uskla ivanje (fit) unutarnjeg otpora olovnih akumulatora [59] i u novije vrijeme, Li-ion baterija [60].

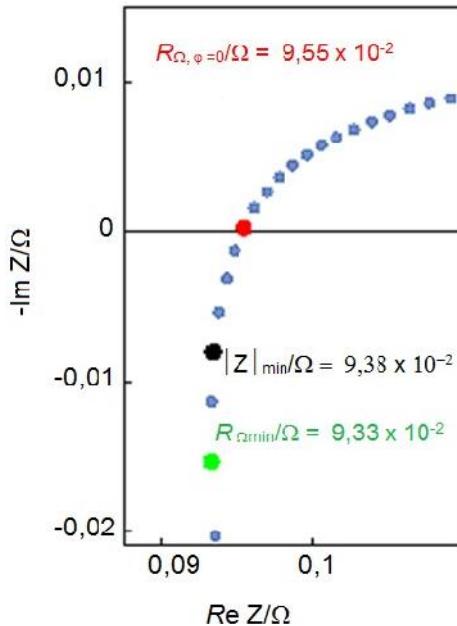
Za mjerjenje R (Slika 2.13.) koristi se nekoliko metoda unutarnjeg otpora pomo u jedne mjerne to ke impedancije.

Elektrokemijska impedancija sustava treba se prethodno mjeriti prije izvo enja mjerjenja RHF. Nema razloga da za svaki dijagram postoji to ka u nuli, pri emu e odabrana vrijednost biti pravi dio impedancije pri minimalnoj fazi apsolutne vrijednosti (Slika 2.13, crvena to ka).

Vrijednost impedancije približno je 1 kHz i opravdava primjenu mjerjenja impedancije za karakterizaciju u inaka starenja.



Slika 2.12. Primjer Nyquistovog dijagrama impedancije Li-ion baterije pri visokim (HF), srednjim (MF) i niskim (LF) frekvencijama (prilagođeno prema [56], pristupljeno 27. srpnja 2018.)



Slika 2.13. Dio HF dijagrama impedancije prikazanog na Slici 2.12. Usporedba unutarnjeg mjerjenja otpora dobivenog pomoću realnog dijela impedancije pri minimalnoj fazi apsolutne vrijednosti ili nulte faze (crvena točka), minimalni impedancijski modul (crna točka) ili minimalni impedancijski stvarni dio (zeleni točka). (prilagođeno prema [56], pristupljeno 27. srpnja 2018.)

Minimalna vrijednost realnog dijela impedancije korištena je za određivanje unutarnjeg otpora Li-ion baterije [61]. U industriji se često preporučuje mjerjenje pri jednoj frekvenciji, najčešće pri 1 kHz. Vrijednost minimalnog modula impedancije nulte faze $|Z|_{\min}$ može se koristiti kao aproksimacija unutarnjeg otpora.

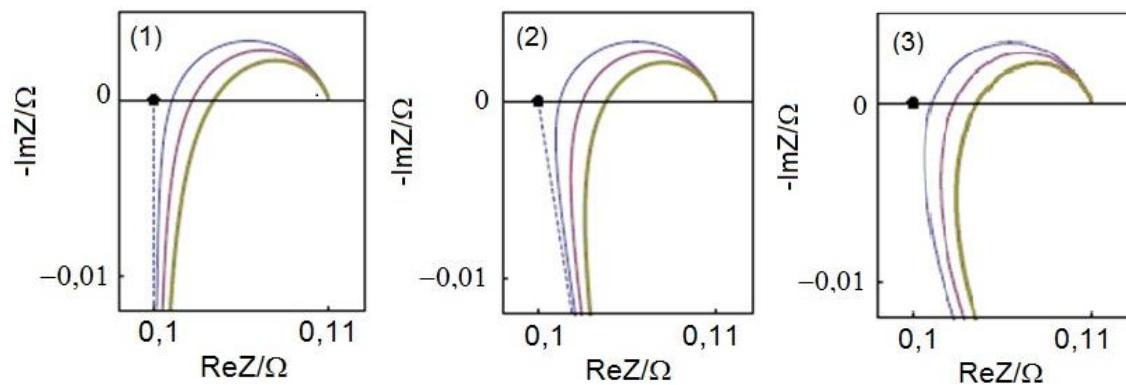
Usklađivanjem dijagrama impedancije dobivenog na nekoliko frekvencija može se precizno odrediti unutarnji otpor. Drugi važan korak u postupku prilagodbe je izbor ekvivalentnog kruga. Može se biti korisno simulirati graf impedancije kako bi se kvalitativno potvrdili mogući oblici impedancijskih dijagrama ekvivalentnih krugova.

Za mjerjenja u jednoj točki, presudan je izbor frekvencije. Nikada nije sigurno da će ispravna frekvencija u određenom stanju napunjenosti ili stanju zdravlja i dalje biti to na tijekom rada baterije i/ili starenja. To je glavni problem prilikom odabira jedne frekvencijske točke ili jedne vrijednosti za odrediti unutarnji otpor.

Utjecaj induktivnosti u seriji na dijagram impedancije baterija proučavan je od 1987. [62], ali HF ponašanje baterija ne odgovara uvijek induktivitetu, kao što je prikazano pomoću Nyquistovog dijagrama impedancije na slici 2.12.

$$\text{Element impedancije: } Z_{La} = L_a (i\tilde{\omega})^\alpha \quad (23)$$

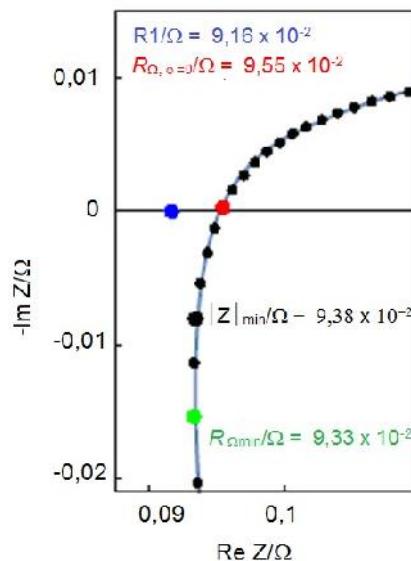
dostupan je u Z Fit [63]. Njegov impedancijski dijagram je polovica linije što ima kut $\alpha\pi/2$ s osi pravca kao što je nazvana eno na slici 2.14 u kojoj prva dva slučaja dovode do dijagrama impedancije iako se HF granica asymptotski skreće na polovicu. HF dijagram nije više linija u slučaju (3), što je bliže ponašanju prikazanom na slici 2.12. Uporaba programa "Z Fit" ili interaktivnih datoteka [64, 65] omogućuje korisniku da simulira krivulje prikazane u slici 2.14.



Slika 2.14. Promjena grafova impedancije krugova $R_1 + L_2 + R_3 / Q_3$ (1), $R_1 + La_1 + Q_3 / R_3$ (2) i $R_1 + L_2 / R_2 + Q_3 / R_3$ (3) za različite L_1 vrijednosti. Debljina linija povećava se sa vrijednostima L_1 i La_1 . (prilagođeno prema [56], pristupljeno 27. srpnja 2018.)

Vizualna usporedba dijagrama impedancije prikazanih na slikama 2.12 i 2.13. dovodi do odabira krugova $R_1 + L_2/R_2$ i $R_1 + L_2/R_2 + Q_3/R_3 + Q_4/R_4 + Q_5$ za izračun HF dijela dijagrama i cijelog dijagrama. Ispravni rezultati prikazani su na slici 2.14.

Vrijednost R_1 dobivenog usklađivanjem prikazana je na slici 2.15. Njegova je vrijednost niža od vrijednosti određene pomoću mjerjenja jedne točke na dijagramu impedancije (Tablica 2). Za ovaj sustav maksimalna razlika može doseći 4,26 %, a mogla bi biti puno veća za druge sustave.



Slika 2.15. Usporedba različitih unutarnjih otpora dobivenih metodama mjerjenja jedne točke i uklapanjem (prilagođeno prema [56], pristupljeno 27 srpnja 2018.)

Tablica 2. Vrijednost unutarnjeg otpora ovisno o metodi mjerjenja. $R_{1,fit} = 0.0916 \Omega$ [53].

R	R_{mes}/Ω	$\frac{R_{mes} - R_{1,fit}}{R_{1,fit}} / \%$
$R_{1,fit}$	0.0916	0.00
$R_{Ω,0}=0/\Omega$	0.0955	4.26
$ Z _{min}/\Omega$	0.0938	2.40
$R_{Ω,min}/\Omega$	0.0933	1.86

Za mjerjenje unutarnjeg otpora baterije pomoću grafa impedancije može se koristiti nekoliko metoda. Za mjerjenje se može odabrati jedna točka frekvencije i koristiti vrijednost stvarnog dijela impedancije.

Kod mjerjenje impedancije može se tako da odabrat izvo enje na nekoliko frekvencija i grafi ki odabrat to ku na dijagramu, na primjer minimalni modul impedancije ili pravi dio impedancije u nuli. To može biti pogrešno iz dva razloga:

- i) kad baterija mijenja ispravnu frekvenciju pri odre enom stanju baterije može biti pogrešna u drugom stanju,
- ii) odabir to ke na dijagramu impedancije zanemaruje prisustvo induktivnog ponašanja.

Samo dijagram impedancije izveden na razli itim frekvencijama i naknadno uskla ivanje (fitting) može sprije iti korisnika da preferira odre enu to ku na djagramu, dopustiti korisniku da uzme u obzir promjenu baterije tijekom rada ili starenja i na kraju ukloniti u inak induktiviteta koji može znatno utjecati na ponašanje baterije pri visokim frekvencijama (HF).

2.6. Kulometrija visoke preciznosti (*High Precision Coulometry*, HPC)

Zbog dugog vijeka trajanja održivih tehnologija potrebne su baterije dugog vijeka trajanja kao i metode visoke preciznosti ispitivanja koje bi omogu ile pouzdana i ponovljiva predvi anja trajanja vijeka traanja baterija. Nove primjene za litij-ion baterije kao što su elektri na vozila, skladištenje energije za ku anstava, skladištenje na razini mreža velikih razmjera, te primjena u biomedicini zahtijevaju dugotrajne performanse baterija kako bi njihova primjena bila što ve ih razmjera. Istraživanja životnog ciklusa baterije jedno je od najzahtjevnijih pitanja kada se zahtijeva vijek trajanja ve i od 10 godina [66, 67].

U biomedicinskim primjenama primjerice bilo bi idealno ako baterija traje sve dok je pacijent živ, a za mrežnu pohranu, idealna bi baterija trebala trajati mnogo desetlje a, možda u kona nici 50 ili više godina. "Teško je napraviti Li-ion bateriju dugog trajanja, ali je još teže dokazati da e ona uistinu i trajati toliko dugo" (Craig Schmidt, Medtronic Corp, proizvo a implantabilnih biomedicinskih ure aja).

Mnogi istraživa i i korisnici Li-ion lanaka pokušavaju pokazati vijek trajanja brzim ciklusima punjenja i pražnjenja gdje svaki puni ciklus može potrajati 2 sata ili manje. Tisu u ciklusa je potrebno za vožnju oko 400.000 km s Tesla Modelom S elektri nim vozilom koji se mogu napraviti za manje od tri mjeseca. Me utim, obi no bi trebalo više od deset godina za elektri no vozilo da se odveze na tu udaljenost. Životni vijek baterije koji se temelji na eksperimentima s velikim brojem ciklusa narušavaju neželjene parazitske reakcije izme u nabijenih elektrodnih materijala i elektrolita u Li-ion lanku koje se stalno doga aju neovisno o tome da li je lanka u uporabi ili ne. Ove neželjene reakcije nastaju pri niskom broju ciklusa, ali se pove avaju s temperaturom i s pove anjem napona lanka.

Uglavnom, neželjene parazitske reakcije Li-ion lanka se ne pojavljuju ako elektrode ne pokazuju mehani ku razgradnju. Kulonska u inkovitost toga lanka tada e biti to no 1,00000..., a što je ve e odstupanje od ove vrijednosti to je kra i vijek Li-ion baterije.

Do prije 2010. ve ina mjerena kulonske u inkovitosti je napravljena s tradicionalnom opremom (nedovoljno sofisticiranom) za testiranje baterija pa su dobiveni i objavljeni u više od 90 % slu jeva neto ni rezultati vrlo visoke u inkovitosti obzirom na broj ciklusa.

Kulometrijska metoda visoke preciznosti (*High Precision Coulometry*, HPC) prvi put je uvedena 2010. [68] u laboratoriju na Sveu ilištu Dalhousie (Dr Dahn istraživa ki tim) u vrijeme dok još nisu postojali komercijalno dostupni sustavi koji su zadovoljavali specifikacije

koje bi omogu ile mjerena kulonske u inkovitosti lanaka do one razine to nosti potrebne za pouzdanu usporedbu lanaka visokih izvedbi. Dr. Dahn i sur. su predložili da se precizna mjerena kulonske u inkovitosti Li-ion lanaka mogu koristiti za odreivanje njihovog vijeka trajanja.

Brojni radovi u zadnje vrijeme odnose se na uporabu HPC metode kao alata za procjenu životnih performansi Li-ion lanaka i procjenu utjecaja aditiva elektrolita u kratkotrajnim eksperimentima koji to no predviaju dugoronost djelovanja.

Kulonska u inkovitost (CE) lanka definirana je jednadžbom 24 [66]:

$$CE = Q_d/Q_c \quad (24)$$

gdje je

Q_d - napunjenošć isporučena tijekom pražnjenja, a

Q_c - napunjenošć pohranjena tijekom prethodnog punjenja.

Kulonska neu inkovitost (CIE) dana je jednadžbom 25 i predstavlja udio naboja izgubljenog zbog parazitskih reakcija tijekom danog ciklusa, npr. zbog tvorbe površinskog sloja krutog elektrolita na elektrodi (*Solid electrolyte interface*, SEI) ili oksidacije elektrolita i sl.:

$$CIE = 1 - CE = 1 - Q_d/Q_c \quad (25)$$

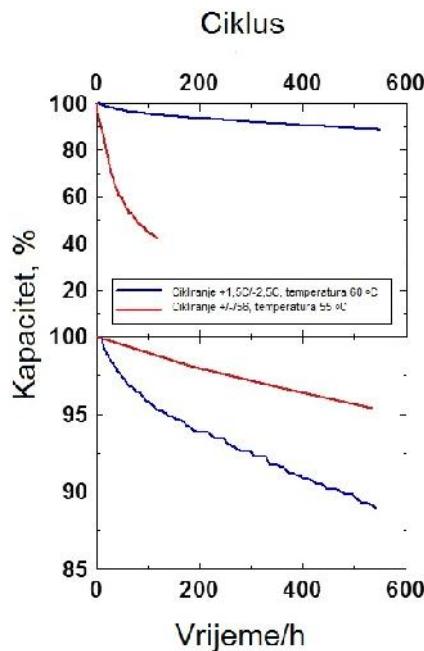
Ako u lanku ne postoje parazitske reakcije, svi litijevi ioni pohranjeni tijekom punjenja kasnije će se vratiti tijekom pražnjenja, a kulonska u inkovitost bi bila to no 1.000000 ... Stoga odstupanje od ove idealne vrijednosti pod stalnim uvjetima znači da postoji više parazitskih reakcija koje se javljaju s lankom i životni vijek lanka će biti kraći.

Za vrlo dugi vijek trajanja, kulonska u inkovitost lanka mora biti 0,999900 ili veća (s odstupanjem manjim od 100 ppm).

Tradicionalno ispitivanje s ciljem pokazivanja vijeka trajanja Li-ion lanka obično bi trebalo uključiti veliki broj ciklusa pri povišenoj temperaturi. Kroz ove tehnike degradacija lanka bi se ubrzala na povišenoj temperaturi i podaci bi mogli biti generirani s velikim brojem ciklusa u kratkom vremenu. Postignute tehnologije Li-ion lanaka pružaju kulonsku u inkovitost veću od 99,9 % za visoko kvalitetne baterije testirane na C/20 brzini pri 40 °C. Životni ciklusa takvih lanaka, npr. broj ciklusa do 80 % po etnovi kapaciteta lako može prelaziti 3 godine s 20 %-tним linearnim gubitkom kapaciteta (najbolji slučaj scenarija za izdvajanje pouzdnih

životnih predviđanja s minimalnim brojem ciklusa) tijekom 3 godine prevodi se samo na ~ 0,018 % gubitka kapaciteta po danu.

Na slici 2.22 prikazani su kapaciteti lanaka veličine 26650, izvedbe LiFePO₄/grafit s različitim brojem ciklusa: pri +1,5C/-2,5C (~ 1 sat po ciklusu) i temperaturi od 60 °C (podaci proizvođača) ili +/- C/56 (~ 112 sati po ciklusu) i temperaturi 55 °C (priključeni podaci). Gornji dio slike pokazuje da kada se podaci u dijagramu prikazuju u odnosu na broj ciklusa, lanak pri velikom broju ciklusa izgleda da značajno nadmašuje lanku pri malom broju ciklusa, dok kod prikaza podataka u odnosu na vrijeme, kao što se vidi na dnu slike, izvedbe lanka su usporedive budući da je degradacija lanka prije svega upravljava vremenom, a ne brojem ciklusa. To pokazuje zašto podaci ovakvih ispitivanja trebaju biti priključeni u realnim uvjetima kako bi se dokazalo da lanak može zadovoljiti zahtjeve njegove primjene. Istraživači i tvrtke širom svijeta sada prepoznaju važnost kulometrije visoke preciznosti jer je dokazano da precizna mjerjenja u inkovitosti lanaka pomoći u odgovarajuće opreme imaju ogromne prednosti za istraživačke projekte i razvoja baterija, mogući su i tako istraživači da karakteriziraju vijek trajanja i da procjenjuju utjecaj malih promjena u dizajnu baterije na dugoročnu inkovitost u kratkotrajnim eksperimentima [69].



Slika 2.16. Kapacitet (prikazan kao postotak po etnom kapaciteta) prema broju ciklusa (na vrhu) i vremenu (na dnu) za komercijalne LiFePO₄/grafit lanke veličine 26650 (prilagođeno prema [67])

Budući da tvrtke svakim danom razvijaju sve bolje tehnologije lanaka, uporaba visokokvalitetnih sustava za provođenje ciklusa punjenja/praznjenja omogućeće usporedbu i mjerjenje različitih izvedbi lanka u samo nekoliko tjedana, umjesto mjeseci ili godina. Takvi visoko precizni sustavi mijere kulonsku u inkovitost lanaka na 10 ppm preciznosti i 50 ppm točnosti.

Neželjene reakcije u Li-ion baterijama koje dovode do gubitka kapaciteta, mogu konzumirati ili proizvesti naboj na pozitivnoj ili negativnoj elektrodi. Tako na primjer, stvaranje i popravak vrstog površinsog sloja elektrolita troši Li^+ i e^- na negativnoj elektrodi. Poznato je da su elektroliti visoke istote elektrolyza, uklanjanje vode, razni aditivi elektrolitima, premazi za elektrodu i posebni materijali za izradu elektroda poboljšali životni vijek i stoga utječe u na njihovu inkovitost. Pažljiva mjerena kulonske u inkovitosti potrebna su za kvantificiranje utjecaja tragova neistotne, aditiva, premaza i dr. u samo nekoliko ciklusa punjenja i praznjenja u relativno kratkom vremenu. U inci ciklusa i vremenski povezanih gubitaka kapaciteta mogli bi se ispitati korištenjem pokusa provedenih na različitim brzinama punjenja/praznjnja. Kako bi se utvrdio ovaj utjecaj na Li-ionske lanke za primjenu u automobilskoj industriji te tijekom skladištenja energije gdje se traže tisuće ciklusa punjenja, kulonska u inkovitost se treba mjeriti s preciznošću od 0,01 %.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Unutar ovog rada korišten je Li-ion galvanski lanak LGM50 proizvođača LG Chem. Anoda lanka je izrađena od grafita, a katoda je NMC (oksidi nikla, manganita i kobalta). Nominalni kapacitet lanka je 5 Ah, a nominalni napon 3,6 V.

Lanak je testiran pražnjenjem konstantnom strujom te elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Obje tehnike su provedene na potencijostatu SP-200 proizvođača Bio-Logic SAS.

1. Pražnjenje lanka konstantnom strujom

Proveden je jedan ciklus punjenja i pražnjenja na Li-ionskom galvanskom lanku nominalnog kapaciteta 5 Ah strujom od 500 mA u području napona 4,2 V (lank napunjen) – 2,7 V (lanak prazan).

Lanak je prvo napunjen od svog ravnotežnog napona do nominalnog napona od 4,2 V, potom je držan na 4,2 V sve dok struja nije pala na vrijednost od 50 mA te je potom lanak pražnen do 2,7 V.

2. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Kao AC tehnika upotrebljena je elektrokemijska impedancijska spektroskopija u području frekvencija 1000 – 0,01 Hz na DC potencijalu od 4,2 V. Amplituda signala je bila 10 mV.

4. REZULTATI I RASPRAVA

U ovome radu dan je pregled nekih DC i AC elektrokemijskih tehnika koje su važne za promatranje i određivanje statusa galvanakih lanaka za vrijeme rada, kao i za izradu baterijskog upravljačkog sklopa. U eksperimentalnom dijelu rada proveden je jedan ciklus punjenja i pražnjenja na Li-ion galvanskom lanku nominalnog kapaciteta 5 Ah strujom od 500 mA u području napona 4,2 V (lanak napunjen) – 2,7 V (lanak prazan). Kao AC tehnika upotrebљena je elektrokemijska impedancijska spektroskopija u području frekvencija 1000 – 0,01 Hz na DC potencijalu od 4,2 V.

Na slici 4.1. prikazana je krivulja pražnjenja tj. ovisnost napona lanka o vremenu te oblik ulaznog strujnog signala. Kako je opisano u eksperimentalnom dijelu lanak je prvo napunjen od svog ravnotežnog napona do nominalnog napona od 4,2 V, potom je držan na 4,2 V sve dok struja nije pala na vrijednost od 50 mA te je potom lanak pražnjen do 2,7 V. Krivulja pražnjenja ima relativno strmi pad što nije idealno sa stajališta primjene jer raspolaživa energija kao i snaga ovise o naponu. Kod idealnih galvanskih lanaka napon pražnjenja bi trebao biti prilično stabilan kroz cijelo vrijeme njegovog rada. Međutim, sa stajališta pravila stanja napunjenoštih ovih lanaka, što je sastavni dio svakog upravljačkog sklopa, ovakav profil napona je koristan jer se u svakom trenutku prilično precizno može odrediti stanje napunjenoštiti (SoC).

Korištena struja od 500 mA predstavlja brzinu pražnjenja/punjena od 0,1 C. Iz umnoška struje i vremena potrebnog da se lanak isprazni izračunat je stvarni kapacitet lanka i on iznosi 5,305 Ah.

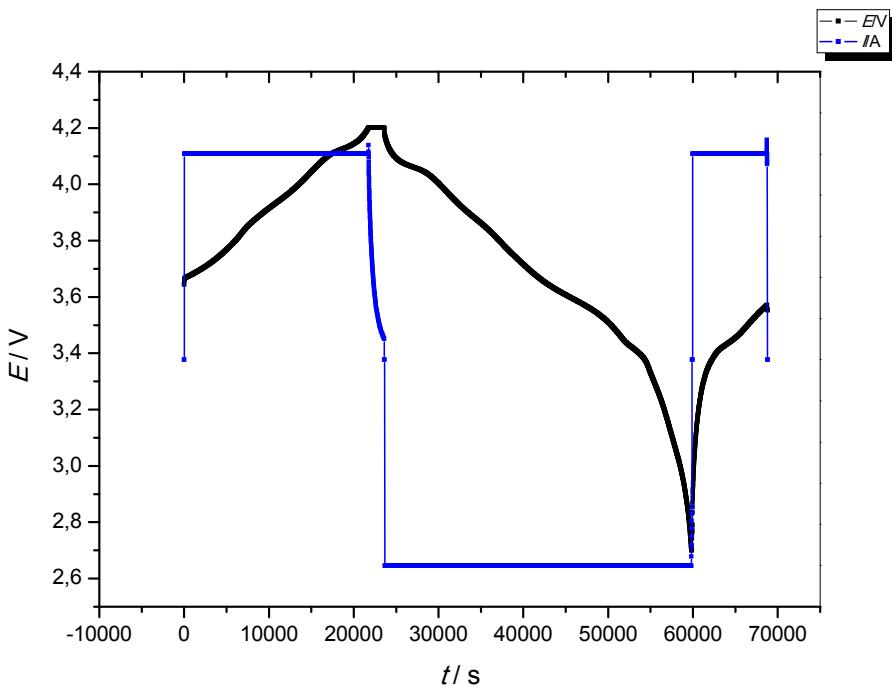
$$I = 500 \text{ mA} = 0,5 \text{ A}$$

$$t_{\text{pražnjenja}} = 59696,7538 \text{ s} - 21499,9997 \text{ s} = 38196,7541 \text{ s} = 10,61 \text{ h}$$

(Vrijednosti početka pražnjenja i završetka očitane su iz grafa prikazanog na slici 4.1.)

$$C = I/A \cdot t/h = 0,5 \text{ A} \times 10,61 \text{ h} = 5,305 \text{ Ah}$$

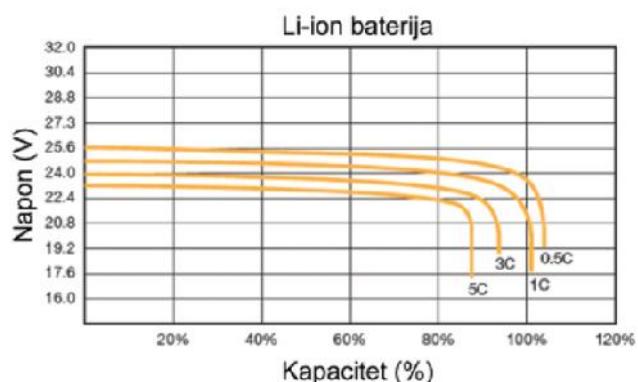
Stvarni kapacitet je za 6,1 % veći od nominalnog. Uzrok toga je mala brzina pražnjenja (0,1 C) upotrijebljenje Li-ion baterije tijekom ispitivanja. Naime, pri nižim brzinama pražnjenja ostvaruje se prijenos većeg količine naboja, a time se postiže veći kapacitet. Obrnuto je u slučajujeve ih brzina pražnjenja gdje se ostvaruje manji kapacitet (Slike 4.2 i 4.3).



Slika 4.1. Krivulja pražnjenja tj. ovisnost napona lanka (E/V) o vremenu (t/s) te oblik ulaznog strujnog signala



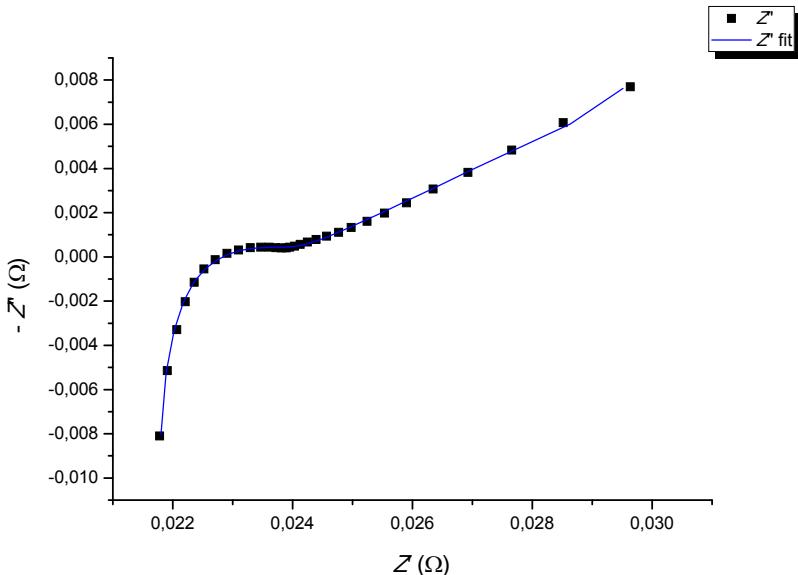
Slika 4.2. Kapacitet Li-ion baterije ovisno o struji pražnjenja (<https://www.schrack.hr/know-how/alternativni-izvori/litij-ionske-baterije/>, pristupljeno, 1.09.2018.)



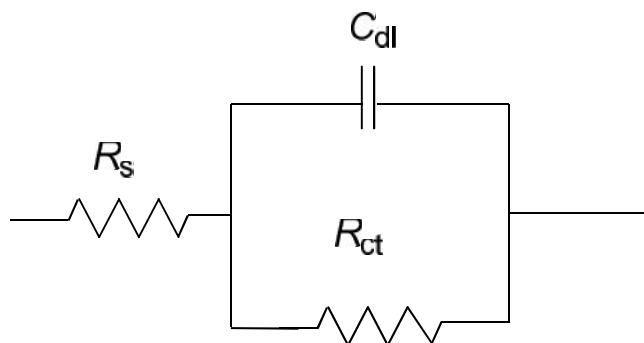
Slika 4.3. Ovisnost kapaciteta i napona o struji (<https://www.schrack.hr/know-how/alternativni-izvori/litij-ionske-baterije/>, pristupljeno, 1.09.2018.)

Uvjeti snimanja i podaci dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom dani su u eksperimentalnom dijelu, a rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije prikazani su Nyquistovim dijagramom na slici 4.4. Na dijagramu se mogu razlikovati tri područja. Visokofrekventno područje je u području frekvencija iznad 100 Hz pokazuje induktivno ponašanje koje nije posljedica elektrokemijskih procesa u galvanskom lanku već predstavlja induktivnu pojavu koja nastaje na kabelima i kontaktima. Induktivna pojava se vrlo često javlja kod ovih lanaka budući da im je omski otpor relativno mali.

U području srednjih frekvencija impedancijski odziv poprima oblik polukruga koji se često javlja u elektrokemijskim procesima, a koji je modeliran pomoću Randlesove nadomjesne sheme (slika 4.5.)



Slika 4.4. Nyquistov dijagram ovisnosti imaginarnog komponente impedancije (Z'') o realnoj komponenti impedancije (Z'), paralelni prikaz EIS eksperimentalne podatke i model



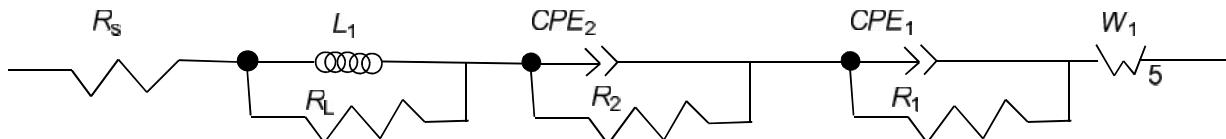
Slika 4.5. Randlesova nadomjesna shema.

Kako bismo interpretirali podatke dobivene elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom koristimo se različitim modelima ekvivalentnog električnog kruga (EEC). Pritom se dobiveni impedancijski spektar modelira nadomjesnom shemom tj. kombinacijom električnih elemenata koji daju isti odziv kao i testirani galvanski lanak. Najjednostavniji, ali i jedan od ešte korištenih modela je Randlesov krug ili nadomjesna shema (Slika 4.5).

Randlesov krug se sastoji od paralelne kombinacije otpornika i kondenzatora u seriji s omskim otporom elektrolita. Elementi koji čine Randlesov krug su otpor prijelazu naboja na granici faza elektroda/elektrolit (R_{ct}), kapacitet dvosloja formiranog na granici faza elektroda/elektrolit (C_{dl}) i otpor elektrolita (R_s).

U području niskih frekvencija i imaginarna i realna komponenta impedancije rastu sa smanjenjem frekvencije, a to se može objasniti fenomenom difuzije. U Li-ion galvanskim lancima postoji nekoliko različitih difuzijskih procesa i svaki od njih može biti najsporiji stupanj u reakciji. To se odnosi na difuziju litijevih iona u elektrolitu, difuziju litijevih iona kroz pasivni sloj na elektrodama ("solid electrolyte interphase", SEI), difuziju litijevih iona kroz pore materijala i difuziju kroz vrstu fazu.

Za modeliranje lanka ispitivanog u ovome radu upotrebljen je model prikazan na slici 4.6.



Slika 4.6. Model primjenjenog ekvivalentnog kruga za ispitivanje Li-ion lanaka

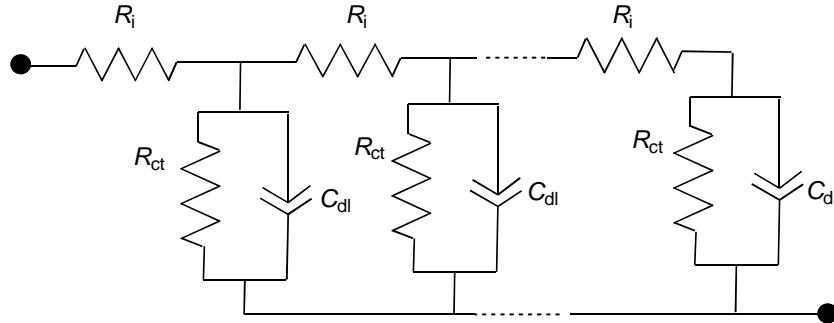
U ovom modelu R_s predstavlja unutarnji otpor lanka, R_1 – otpor prijelazu naboja, a CPE_1 je konstantno fazni element koji predstavlja neidalni kapacitet dvosloja na elektrodi. Budući da se na impedancijskom dijagramu može razlučiti samo jedan polukrug otočno je da su vremenske konstante procesa prijelaza naboja koji se odvijaju na katodi i anodi slične.

Difuzijski proces modelira se Warburgovom impedancijom, a ako se radi o poroznim elektrodama onda se koristi model transmisijske linije (Slika 4.7) koju predstavlja W_1 element u krugu prikazanom na slici 4.6. Impedancijska transmisijska linija dana je kotangens hiperboličkom funkcijom (coth) (jednadžba 26):

$$Z_{TL} = \frac{R_0}{(i\tilde{\sigma}\tau)^{0.5}} \operatorname{coth}(i\tilde{\sigma}\tau)^{0.5} \quad (26)$$

pri čemu je R_0 otpor unutar pora, a $\tau = R_0 C$ vremenska konstanta sustava.

U modelu transmisijske linije (Slika 4.7) R_i označava otpor prijenosu iona u porama, R_{ct} otpor prijenosu naboja tijekom interkalacije Li-iona, a C_{dl} je kapacitet električnog dvosloja elektroda-elektrolit unutar pora.



Slika 4.7. Model transmisijske linije za ispitivanje Li-ion lanak

Dobiveni rezultati su matematički usklađeni pomoću programa ZView te su prikazani punom linijom na slici 4.4. Paralelna kombinacija induktiviteta i otpora je uvedena u model u cilju postizanja bolje podudarnosti.

Vrijednost unutarnjeg otpora iznosi oko 21 mOhm, a ta vrijednost je bliska presjecištu impedancijske krivulje s realnom osi na slici 4.4. Također se primjećuje da je elektrokemijska kinetika jako brza jer je vrijednost otpora $R_1 = 2,8$ mOhm te da je punjenje/praznjnenje ovakvog lanka najviše pod kontrolom difuzije. Da je difuzija u pitanju vidi se i iz dobivene vrijednosti eksponenta od 0,58 koji je blizak vrijednosti 0,5, a koji predstavlja istu, idealnu difuziju. Otpor difuziji R_0 je 32 mOhm, a iz vremenske konstante i otpora može se izračunati kapacitet elektrode. Iz navedenih rezultata vidljivo je da bi se obje metode, punjenje i praznjnenje konstatnom strujom te elektrokemijska impedancijska spektroskopija mogu koristiti kao tehnike za određivanje SoC-a i SoH-a. Krivulja napona dobivena konstantnom strujom ima svoj definirani oblik koji, kad se punjenje i praznjnenje odvija kod malih vrijednosti C-parametara, je blizak ravnotežnom potencijalu otvorenog kruga. Vrijednost potencijala otvorenog kruga govori o SoC-u, a svako njegovo odstupanje od početne vrijednosti ukazuje na ireverzibilne deformacije unutar lanka pa prema tome ukazuje i na SoH.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija omogućava proučenje procesa u lanku u razliitim frekvencijskim područjima pa se u skladu s tim mogu posebno analizirati brzi i spori procesi te vrlo precizno identificirati promjene koje nastaju unutar lanka, a koje se reflektiraju u određenom području frekvencija. Na temelju dobivenih rezultata može se pristupiti izradi BMS-a koji bi se temeljio na proučanju impedancije lanka samo na onim frekvencijama koje su najosjetljivije na takve promjene.

5. ZAKLJU AK

U ovome radu dan je pregled nekih DC i AC elektrokemijskih tehnika koje su važne za promatranje i odreivanje statusa galvanskih lanaka za vrijeme rada, kao i za izradu baterijskog upravlja kog sklopa. Na temelju eksperimentalnog dijela rada u kojem je proveden jedan ciklus punjenja i pražnjenja na Li-ion galvanskom lanku LGM50 proizvođa a LG Chem s nominalnim kapacitetom od 5 Ah i strujom od 500 mA u području napona 4,2 V dobivena je krivulja pražnjenja. Opaženi relativno strmi pad napona u krivulji pražnjenja koristan je za prilično preciznu procjenu stanja napunjenoosti (SoC) iako nije idealan sa stajališta primjene baterije.

Iz umnoška struje (0,5 A) i vremena potrebnog da se lanak isprazni (10,61 h) izračunat je stvarni kapacitet lanka koji iznosi 5,305 Ah i koji je veći od nominalnog za 6,1 % što može biti posljedica struje (intenziteta) pražnjenja.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija provedena je u području frekvencija 1000 – 0,01 Hz na DC potencijalu od 4,2 V, a rezultati su prikazani Nyquistovim dijagramom na kojem se razlikuju tri područja od kojih visokofrekventno područje je frekvencija iznad 100 Hz pokazuje induktivno ponašanje koje nije posljedica elektrokemijskih procesa u galvanskom lanku već predstavlja induktivnu pojavu estu kod ovih lanaka, a koja nastaje na kabelima i kontaktima, budući da im je omski otpor relativno mali. U području srednjih frekvencija impedancijski odziv je poprimio oblik polukruga koji se često javlja u elektrokemijskim procesima. U području niskih frekvencija i imaginarna i realna komponenta impedancije rastu sa smanjenjem frekvencije što se može objasniti fenomenom difuzije. U Li-ionskim galvanskim lancima postoji nekoliko različitih difuzijskih procesa i svaki od njih može biti najsporiji stupanj u reakciji. To se odnosi na difuziju litijevih iona u elektrolitu, difuziju litijevih iona kroz pasivni sloj na elektrodamu ("solid electrolyte interphase", SEI), difuziju litijevih iona kroz pore materijala i difuziju kroz vrstu fazu.

Iz navedenih rezultata vidljivo je da se obje metode, galvanostatsko pražnjenje konstatnom strujom i elektrokemijska impedancijska spektroskopija mogu koristiti kao tehnike za odreivanje SoC-a i SoH-a. Međutim, galvanostatsko pražnjenje omogućuje precizniju procjenu SoC-a i SoH-a, ali zahtijeva dugotrajnije ispitivanje, dok je EIS nedestruktivna tehnika i omogućuje procjenu u kratkom vremenskom razdoblju.

6. POPIS SIMBOLA

Popis oznaka i kratica

- A – Amper (hrv. amper)
- A - maksimalna amplituda
- AC – *alternating current* (hrv. izmjeni na struja)
- Ah – Amper sat
- ANN – *artificial neural network* (hrv. umjetne neuralne mreže)
- BMS – *battery management system* (hrv. sustav za upravljanje baterijama)
- C_{dl} – kapacitet dvosloja
- C_{CR} – kapacitivni u inak kemijske reakcije
- CE – kulonska u inkovitost
- CIE – kulonska neu inkovitost
- CNLS – *complex nonlinear least squares* (hrv. nelinearni kompleks najmanjih kvadrata)
- DC – *direct current* (hrv. istosmjerna struja)
- DEC – dietil-karbonat
- DMC – dimetil-karbonat
- DSC – diferencijalna pretražna kalorimetrija
- E – potencijal ili napon
- EC – etilen-karbonat
- EMC – etil-metilkarbonat
- EIS – *electrochemical impedance spectroscopy* (hrv. elektrokemijska impedancijska spektroskopija)
- EKF – *extended Kalman filter* (hrv. prošireni Kalmanov filter)
- EV – električno vozilo
- FL – *fuzzy logic* (hrv. neizrazita logika)
- EEC – ekvivalentni električni krug
- GMR – *giant magnetoresistance sensor* (hrv. senzor velike magnetske otpornosti)
- HF – visoka frekvencija
- h – sat
- HEV – hibridno električno vozilo
- HPC – *high precision coulometry* (hrv. kulometrija visoke preciznosti)
- Hz – Hertz (hrv. herc)
- kHz – kilo Hertz (hrv. kiloherc)
- Li – litij
- Li-po – litij-polimerne baterije

LBF – *log book function* (hrv. funkcija dnevnika)

V – Volt (hrv. volt)

SoC – *state-of-charge* (hrv. stanje napunjenošti)

SoH – *state-of-health* (hrv. stanje zdravlja)

UPS – *uninterruptible power supply* (hrv. neprekidni izvor napajanja)

PC – *personal computer* (hrv. osobno računalo)

W – Watt – SI jedinica za snagu

Q_d – napunjenošć isporučena tijekom pražnjenja

Q_c – napunjenošć pohranjena tijekom prethodnog punjenja

Q_f – izvorni puni kapacitet

Q_M – puni kapacitet od zadnjeg baždarenja

Δt_s – vrijeme akumulacije kulonskog broja a

i_{Bx} – struja baterije, A

I – jakost struje, A

$I(t)$ – trenutačna struja, A

j – imaginarna jedinica

kg – SI jedinica za masu

LTO – litij-titan oksid

MCMB – *Meso Carbon Micro Beads* (hrv. mikro perle mezo ugljika)

mAh^{-1} – mili Ampersati po gramu – jedinica za specifični kapacitet

NMC – Li-Ni-Mn-Co oksid ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$)

R – električni otpor, Ω

SEI – *solid electrolyte interphase* (hrv. međupovršinski sloj krutog elektrolita)

Z – impedancija

Z' – realna impedancija (omski otpor)

Z'' – imaginarna impedancija (kapacitivni + induktivni otpor)

U – napon

– kružna frekvencija

t – vrijeme, s

– fazni pomak u radijanima

– Ohm jedinica električnog otpora

R – Ohmski ili nekompenzirani otpor otopine

R_p – polarizacijski otpor ili otpor prijenosa naboja

R_{po} – otpor u porama

R_{CR} – otpor kemijske reakcije

R_s – otpor elektrolita

W – Warburgova impedancija

7. LITERATURA

1. Schweiger, H.-G., Obeidi, O., Komesker, O., Raschke, A., Schiemann, M., Zehner, C., Gehnen, M., Keller, M., Birke, P. Comparison of Several Methods for Determining the Internal Resistance of Lithium Ion Cells, Sensors 10 (2010) 5604-5625; doi:10.3390/s100605604.
2. Araki, T., Nakayama, M., Fukuda, K., Onda, K. Thermal Behavior of Small Nickel/Metal Hydride Battery During Rapid Charge and Discharge Cycles, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) A1128-A1135; doi:10.1149/1.1914744.
3. Kobayashi, Y., Miyashiro, H., Kumai, K., Takei, K., Iwahori, K., Uchida, I. Precise Electrochemical Calorimetry of LiCoO₂/Graphite Lithium-ion Cell, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A978-A982; doi:10.1149/1.1487833.
4. Ratnakumar, B. V., Smart, M. C., Whitcanack, M. C., Ewell, M. C. The Impedance Characteristics of Mars Exploration Rover Li-ion Batteries, J. Power Sources 159 (2006) 1428–1439; doi:10.1016/j.jpowsour.2005.11.085.
5. Pesaran, A. A., Russel, D. J., Crawford, J. W., Rehn, R., Lewis, E. A. A Unique Calorimeter-cycler for Evaluating High-power Battery Modules; National Renewable Energy Laboratory: Golden, CO, USA, 1997.
6. Perasan, A. A. Battery Thermal Management in EVs and HEVs: Issues and Solutions. Proceedings of the Advanced Automotive Battery Conference, Las Vegas, NV, USA, 2001.
7. Chang, W. Y. The State of Charge Estimating Methods for Battery: A Review. ISRN Applied Mathematics Volume 2013, Article ID 953792, 7 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2013/953792>.
8. Chang, W. Y. State of Charge Estimation for LiFePO₄ Battery Using Artificial Neural Network, Int. Rev. Electr. Eng. 7 (2012) 5874–5800.
9. Wu, T.-H., Moo, C.-S. State-of-Charge Estimation with State-of-Health Calibration for Lithium-Ion Batteries, J. Power Sources 70 (1998) 59–69.
10. Yoo, H. D., Markevich, E., Salitra, G., Sharon, D., Aurbach, D. On the Challenge of Developing Advanced Technologies for Electrochemical Energy Storage and Conversion, Materialstoday 17 (2014) 110-121, <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.02.014>.
11. Rao, Z. H., Wang, S. F., Zhang, G. Q. Simulation and Experiment of Thermal Energy Management with Phase Change Material for Ageing LiFePO₄ Power Battery, Energy Convers. Manage. 52 (2011) 3408–3414.
12. Scrosati, B., Garche, J. Lithium Batteries: Status, Prospects and Future. J. Power Sources 195 (2010) 2419–2430.
13. Stuart, L. A High Capacity Li-Ion Cathode: The Fe(III/VI) Super-Iron Cathode. J. Energies 3 (2010) 960–972.
14. Einhorn, M., Conte, F. V., Kral, C., Fleig, J. Comparison, Selection, and Parameterization of Electrical Battery Models For Automotive Applications. IEEE Trans. Power Electr. 28 (2013) 1429–1437.
15. <https://www.mpoweruk.com/bms.htm>, pristup 11. kolovoza 2018.
16. <https://www.mpoweruk.com/soc.htm>, pristup 11. kolovoza 2018.
17. <https://www.mpoweruk.com/soh.htm>, pristup 11. kolovoza 2018.
18. Wu, T.-H., Moo, C.-S., State-of-Charge Estimation with State-of-Health Calibration for Lithium-Ion Batteries, Energies 10 (2017), 987-1000; doi:10.3390/en10070987.

19. Ng, K. S., Moo, C. S., Chen, Y. P., Hsieh, Y. C. Enhanced coulomb counting method for Estimating State-of-Charge and State-of-Health of Lithium-ion Batteries. *J. Appl. Energy* 86 (2009) 1506–1511; <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.11.021>.
20. Whittingham, M. S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry, *Science* 192 (1976) 1126-1127; doi: 10.1126/science.192.4244.1126.
21. Ozawa, K. Lithium-Ion Rechargeable Batteries with LiCoO₂ and Carbon Electrodes: the LiCoO₂/C System, *Solid State Ionics* 69 (1994) 212-221; doi: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90411-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90411-1).
22. Dell, R. M., Rand, D. A. J. Understanding Batteries, The Royal Society of Chemistry, ISBN 0-85404-605-4, Cambridge, UK, "Energy Storage –Technologies and Applications", In Tech Open, 2013.
23. Krivik, P., Baca, P. *Electrochemical Energy Storage*, License InTech 2013., 80-100, <http://dx.doi.org/10.5772/52222>, Creative Commons Attribution License, <http://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>, pristup 23. srpnja 2018.
24. Barsoukov, E. *Batteries In Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications*, 2nd ed., Barsoukov, E., Macdonald, J. R. eds., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.2005. 444-462., ISBN: 0-471-64749-7.
25. Barsoukov, E., Kim, J. H., Kim, J. H., Yoon, C. O., Lee, H. Kinetics of Lithium Intercalation into Carbon Anodes: *in situ* Impedance Investigation of Thickness and Potential Dependence, *Solid State Ionics* 116 (1999) 249–261.
26. Dolle, M., Orsini, F., Gozdz, A., Tarascon, S. Development of Reliable Three-Electrode Impedance Measurements in Plastic Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A851–A857.
27. Dahn, J. R., Sleigh, A. K., Shi, H., Reimers, J. N., Zhong, Q., Way, B. M. Dependence of the Electrochemical Intercalation of Lithium in Carbons on the Crystal Structure of the Carbon, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 1179–1191; doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(93\)80048-5](https://doi.org/10.1016/0013-4686(93)80048-5).
28. Liu, C., Neale, Z. G., Cao, G. Understanding Electrochemical Potentials of Cathode Materials in Rechargeable Batteries. *Materials Today* 19 (2016) 109-123; doi: 10.1016/j.mattod.2015.10.009.
29. Kim, S. W., Pyun, S. I. Analysis of Cell Impedance Measured on the LiMn₂O₄ Film Electrode by PITT and EIS with Monte Carlo Simulation, *J. Electroanal. Chem.* 528 (2002) 114–120.
30. Amatucci, G., Du Pasquier, A., Blyr, A., Zheng, T., Tarascon, J.-M. The Elevated Temperature Performance of the LiMn₂O₄/C System: Failure and Solutions, *Electrochim. Acta* 45 (1999) 255–271.
31. Islam, M.S., Fischer, C. A. J. Lithium and Sodium Battery Cathode Materials: Computational Insights into Voltage, Diffusion and Nanostructural Properties. *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 185—204.
32. Barsoukov, E., Kim, J. H., Kim, D. H., Hwang, K. S., Yoon, C. O., Lee, H. Parametric Analysis Using Impedance Spectroscopy: Relationship Between Material Properties and Battery Performance, *J. New Materials for Electrochem. Sys.* 3 (2000) 301–308.
33. Jow, T. R., Dinga, M. S., Xu, K., Zhang, S. S., Allen, J. L., Amine, K., Henriksen, G. L. Nonaqueous Electrolytes for Wide-Temperature-Range Operation of Li-ion Cells, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 343–348.
34. Uchida, I., Ishikawa, H., Mohamedi, M., Umeda, M. AC-Impedance Measurements During Thermal Runaway Process in Several Lithium/Polymer Batteries, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 821–825.
35. <http://www.jmbattery systems.com/technology/cells/lithium-ion-cells>, pristup 22. srpnja 2018.

36. Huang, P., Wang, Q., Li, K., Ping, P., Sun, J. The Combustion Behavior of Large Scale Lithium Titanate Battery, Cientific Reports 5 (2015) 7788; doi: 10.1038/srep07788.
37. Tsujikawa, T., Yabuta, K., Arakawa, M., Hayashi, K. Safety of Large-Capacity Lithium-Ion Battery and Evaluation of Battery System for Telecommunications. J. Power Sources 244 (2013) 11–16; doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.155.
38. Gallagher, S. Boeing's Dreamliner Batteries "Inherently Unsafe"—and Yours May be Too. J. Ars Technica. 19/1/2013; <http://arstechnica.com/business/2013/01/boeings-dreamliner-batteries-inherently-unsafe-and-yours-may-be-too/> 2013. (pristup 23. kolovoza 2018.)
39. Tarascon, J. M., Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. Nature 414 (2001) 359-367; doi: 10.1038/35104644.
40. Hardwick, L. J., Marcinek, M., Beer, L., Kerr, J. B., Kostecki, R. An Investigation of the Effect of Graphite Degradation on Irreversible Capacity in Lithium-Ion Cells. J. Electrochem. Soc. 155 (2008) A442-A447; doi: 10.1149/1.2903882.
41. Wohlfahrt-Mehrens, M., Vogler, C., Garche, J. Aging Mechanisms of Lithium Cathode Materials. J. Power Sources. 127 (2004) 58-64; doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.034.
42. Zhang, S. S. The Effect of the Charging Protocol on the Cycle Life of a Li-Ion Battery. J. Power Source. 161 (2006) 1385-1391;
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.040>.
43. Kostecki, R., Lei, J., McLarnon, F., Shim, J., Striebel, K. Diagnostic Evaluation of Detrimental Phenomena in High-Power Lithium-Ion Batteries. J. Electrochem. Soc. 153 (2006) A669-A672; doi: 10.1149/1.2170551.
44. https://hr.wikipedia.org/wiki/Samopra%C5%BEenje_baterije, pristup 9. srpnja 2018.
45. Wu, B., White, R. E. Self-Discharge Model of a Nickel-Hydrogen Cell. J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 901-909; doi: 10.1149/1.1393290.
46. Macdonald, J. R., Johnson, W. B., Fundamentals of Impedance Spectroscopy In *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications*, 2nd ed., Barsoukov, E., Macdonald, J. R. eds., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.2005. 444-462., ISBN: 0-471-64749-7., pp. 1-20., Macdonald, J.R., Data Analysis, 188-202.
47. Macdonald, J. R. Impedance Spectroscopy. Ann. Biomed. Eng. 20 (1992) 289-305.
48. Carter, C. W. Impedance of Networks Containing Resistances and Two Reactances. Bell Sys. Tech. J. 4 (1925) 387-401.
49. Macdonald, J. R., Schoonman, J., Lehnen, A. P. Three Dimensional Perspective Plotting and Fitting of Immittance Data. Solid State Ionics 5 (1981) 137-140.
50. Macdonald, J. R., Garber, J. A. Analysis of Impedance and Admittance Data for Solids and Liquids. J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 1022-1030.
51. Macdonald, J.R., ed. Impedance spectroscopy--Emphasizing solid materials and systems. New York:Wiley-Interscience, 1987.
52. https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Osnove_EIS.pdf, A. Juki , pristup 22. srpnja 2018.; EG&G Princeton Applied Research, Application Note AC- 1, AC-2, Subject: Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy;
53. EC-Lab Application note #27, Ohmic Drop I - Effect on measurements, <http://www.bio-logic.net/wp-content/uploads/Application-note-27.pdf>, pristup 27. srpnja 2018.
54. EC-Lab Application note #28. Ohmic Drop. II - Introduction to Ohmic Drop measurement techniques, <http://www.bio-logic.net/wp-content/uploads/Application-note-28.pdf>, pristup 27. srpnja 2018.
55. EC-Lab Application note #38, Dynamic Resistance Determination. A Relation Between AC and DC Measurements?, <http://www.bio-logic.net/wp-content/uploads/20120113-Application-Note-38.pdf>, pristup 27. srpnja 2018.

56. EC-Lab Application note #62 How to measure the internal resistance of a battery using EIS? http://www.bio-logic.net/wp-content/uploads/AN62_EIS_Batteries_HF.pdf, pristup 27. srpnja 2018.
57. EC-Lab Application note #61. How to Interpret Lower Frequencies Impedance in Batteries? <http://www.bio-logic.net/wp-content/uploads/AN61.pdf>, pristup 27. srpnja 2018.
58. Huet, F., Nogueira, R. P., Torcheux, L., Lailler, P. Simultaneous Real-Time Measurements of Potential and High-Frequency Resistance of a Labcell, *J. Power Sources* 113 (2003) 414 – 421.
59. Gordon, I. J., Genies, S., Larbi, G. S., Boulineau, A., Daniel, L., Alias, M. Original Implementation of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) in Symmetric Cells: Evaluation of Post-mortem Protocols Applied to Characterize Electrode Materials for Li-Ion Batteries, *J. Power Sources* 307 (2016) 788 – 795.
60. Troltzsch, U., Kanoun, O., Trankler, H.-R. Characterizing Aging Effects of Lithium Ion Batteries by Impedance Spectroscopy, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1664–1672.
61. Savova-Stoynov, B., Stoynov, Z. B. Analysis of the Inductance on the Measured Electrochemical Impedance, *J. Appl. Electrochem.* 17 (1987) 1150–1158.
62. EC-Lab Application note #42. ZFit: The Modified Inductance Element La. <http://www.bio-logic.net/en/application-notes/>.
63. EC-Lab Interactive Equivalent Circuit Library. R1+L1+R1/C1 Circuit. <http://www.bio-logic.net/en/applications/eis/>.
64. EC-Lab Interactive Equivalent Circuit Library. R1+L2/R2+R3/C3 Circuit. <http://www.bio-logic.net/en/applications/eis/>.
65. Dahn, J. R., Burns, J. C., Stevens, D. A. Importance of Coulombic Efficiency Measurements in R&D Efforts to Obtain Long-Lived Li-Ion Batteries, *The Electrochemical Society Interface*, 2016, www.electrochem.org, pristup 19. ožujka 2018.
66. Burns, J. C. High Precision Coulometry as an Advanced Diagnostic Tool to Understand Li-Ion Lifetime, International the Elctrical Energy Storage Magazine, 3/07/2017, <https://www.ees-magazine.com/high-precision-coulometry-as-an-advanced-diagnostic-tool-to-understand-li-ion-lifetime-chris-burns-president-and-ceo-novonix/>, pristup 10 kolovoza 2018.
67. Smith, A. J., Burns, J. C., Trussler S., Dahn, J. R. Precision Measurements of the Coulombic Efficiency of Lithium-Ion Batteries and of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 157 (2010) A196-A202; doi: 10.1149/1.3268129.
68. Kawasoko, H., Shiraki, S., Suzuki, T., Shimizu, R., Hitosugi, T. Extremely Low Resistance of Li_3PO_4 Electrolyte/ $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ Electrode Interfaces. *ACS Applied Materials & Interfaces* 10 (2018) 27498–27502; doi: 10.1021/acsami.8b08506.

8. PRILOZI

Prilog 1. Eksperimentalni podaci dobiveni elektrokemijskom impdancijskom spektroskopijom (EIS)

No.	*Freq(Hz)	Ampl	Bias	Time (Sec)	Z'(a)	Z''(b)	GD	Error	Range
1	1,05E+03	1	1	1	2,18E-02	8,10E-03	0	0	0
2	7,14E+02	1	1	1	2,19E-02	5,15E-03	0	0	0
3	4,86E+02	1	1	1	2,21E-02	3,30E-03	0	0	0
4	3,30E+02	1	1	1	2,22E-02	2,03E-03	0	0	0
5	2,25E+02	1	1	1	2,24E-02	1,16E-03	0	0	0
6	1,53E+02	1	1	1	2,25E-02	5,48E-04	0	0	0
7	1,04E+02	1	1	1	2,27E-02	1,25E-04	0	0	0
8	7,07E+01	1	1	1	2,29E-02	-1,55E-04	0	0	0
9	4,81E+01	1	1	1	2,31E-02	-3,13E-04	0	0	0
10	3,27E+01	1	1	1	2,33E-02	-4,16E-04	0	0	0
11	2,23E+01	1	1	1	2,35E-02	-4,35E-04	0	0	0
12	1,51E+01	1	1	1	2,36E-02	-4,42E-04	0	0	0
13	1,03E+01	1	1	1	2,37E-02	-4,10E-04	0	0	0
14	7,00E+00	1	1	1	2,38E-02	-4,02E-04	0	0	0
15	4,76E+00	1	1	1	2,39E-02	-4,07E-04	0	0	0
16	3,24E+00	1	1	1	2,40E-02	-4,31E-04	0	0	0
17	2,20E+00	1	1	1	2,40E-02	-4,83E-04	0	0	0
18	1,50E+00	1	1	1	2,41E-02	-5,62E-04	0	0	0
19	1,02E+00	1	1	1	2,42E-02	-6,63E-04	0	0	0
20	6,93E-01	1	1	1	2,44E-02	-7,90E-04	0	0	0
21	4,72E-01	1	1	1	2,46E-02	-9,37E-04	0	0	0
22	3,21E-01	1	1	1	2,48E-02	-1,11E-03	0	0	0
23	2,18E-01	1	1	1	2,50E-02	-1,33E-03	0	0	0
24	1,49E-01	1	1	1	2,52E-02	-1,61E-03	0	0	0
25	1,01E-01	1	1	1	2,55E-02	-1,98E-03	0	0	0
26	6,87E-02	1	1	1	2,59E-02	-2,44E-03	0	0	0
27	4,67E-02	1	1	1	2,63E-02	-3,07E-03	0	0	0
28	3,18E-02	1	1	1	2,69E-02	-3,83E-03	0	0	0
29	2,16E-02	1	1	1	2,77E-02	-4,83E-03	0	0	0
30	1,47E-02	1	1	1	2,85E-02	-6,07E-03	0	0	0
31	1,00E-02	1	1	1	2,96E-02	-7,69E-03	0	0	0

Prilog 2. Parametri korištenog modela

Element	Sloboda/Freedom	Vrijednost/Value	Pogreška/Error	Pogreška/Error %
Rs	Fiksirana/Fixed(X)	0,021153	N/A	N/A
L1	Fiksirana/Fixed(X)	1,2256E-6	N/A	N/A
RL	Fiksirana/Fixed(X)	0,9112	N/A	N/A
CPE1-T	Fiksirana/Fixed(X)	7,776	N/A	N/A
CPE1-P	Fiksirana/Fixed(X)	0,56426	N/A	N/A
R1	Fiksirana/Fixed(X)	0,0028725	N/A	N/A
W1-R	Fiksirana/Fixed(X)	0,032674	N/A	N/A
W1-T	Fiksirana/Fixed(X)	128,9	N/A	N/A
W1-P	Fiksirana/Fixed(X)	0,58603	N/A	N/A

Data File

Circuit Model File: D:\Experiments\EnaP\SoC\20180117\tyt za Z view
 Mode Run Fitting / Selected Points (0 – 0)
 Maximum Iterations: 100
 Optimization Iterations: 0
 Type of Fitting: Complex
 Type of Weighting: Calc Modulus

Prilog 3. Podaci dobiveni fitanjem u računalom programu ZView koji su korišteni za izradu Nyquistovog dijagrama impedancije

	Freq(Hz)	Ampl	Bias	Time (Sec)	Z'(a)	Z"(b)	GD	Error	Range
1	1049,66	0,00	0,00	1,00	0,02180	0,008023	0	0	0
2	713,86	0,00	0,00	2,00	0,02189	0,005242	0	0	0
3	485,78	0,00	0,00	3,00	0,02202	0,003337	0	0	0
4	330,32	0,00	0,00	4,00	0,02218	0,002027	0	0	0
5	224,64	0,00	0,00	5,00	0,02236	0,001133	0	0	0
6	152,80	0,00	0,00	6,00	0,02255	0,000530	0	0	0
7	103,97	0,00	0,00	7,00	0,02274	0,000130	0	0	0
8	70,70	0,00	0,00	8,00	0,02293	-0,000125	0	0	0
9	48,11	0,00	0,00	9,00	0,02312	-0,000280	0	0	0
10	32,71	0,00	0,00	10,00	0,02329	-0,000368	0	0	0
11	22,26	0,00	0,00	11,00	0,02344	-0,000411	0	0	0
12	15,14	0,00	0,00	12,00	0,02357	-0,000428	0	0	0
13	10,29	0,00	0,00	13,00	0,02369	-0,000434	0	0	0
14	7,00	0,00	0,00	14,00	0,02380	-0,000437	0	0	0
15	4,76	0,00	0,00	15,00	0,02390	-0,000445	0	0	0
16	3,24	0,00	0,00	16,00	0,02400	-0,000464	0	0	0
17	2,20	0,00	0,00	17,00	0,02409	-0,000498	0	0	0
18	1,50	0,00	0,00	18,00	0,02419	-0,000552	0	0	0
19	1,02	0,00	0,00	19,00	0,02429	-0,000630	0	0	0
20	0,69	0,00	0,00	20,00	0,02442	-0,000738	0	0	0
21	0,47	0,00	0,00	21,00	0,02456	-0,000881	0	0	0
22	0,32	0,00	0,00	22,00	0,02473	-0,001069	0	0	0
23	0,22	0,00	0,00	23,00	0,02493	-0,001309	0	0	0
24	0,15	0,00	0,00	24,00	0,02518	-0,001616	0	0	0
25	0,10	0,00	0,00	25,00	0,02549	-0,002006	0	0	0
26	0,07	0,00	0,00	26,00	0,02588	-0,002498	0	0	0
27	0,05	0,00	0,00	27,00	0,02636	-0,003116	0	0	0
28	0,03	0,00	0,00	28,00	0,02696	-0,003898	0	0	0
29	0,02	0,00	0,00	29,00	0,02773	-0,004874	0	0	0
30	0,01	0,00	0,00	30,00	0,02863	-0,006012	0	0	0
31	0,01	0,00	0,00	31,00	0,02951	-0,007623	0	0	0

9. ŽIVOTOPIS

Tin Taka [REDACTED] U Zagrebu je završio osnovnoškolsko obrazovanje i gimnaziju. Studijsku stru nu praksu odradio je u Zdravstvenoj ustanovi Ljekarne Štefani ' u urevcu. Tijekom studija sudjelovao je kao student koautor posterskih priop enja na nekoliko znanstvenih skupova s temama odnosa kemijske strukture i toksi nosti materijala.

1. Jadrijevi -Mladar Taka , M., Dela , M., Taka , T., Govor inovi , T. QSAR of Retinoids and Evaluation of Biosimilarity by on-Targets and off-Targets Prediction, and ADMET Properties Related to Safety Profile, *2nd International Symposium on Scientific and Regulatory Advances in Complex Drugs* (SRACD 2016, 10-11/10/2016), *Final Program & Book of Abstracts*, Klebovich, Imre; Crommelin, J. A. Daan; Muhlebach, Stefan; Shah, P. Vinod (ur.). Budimpešta: OOK-Press Ltd., Veszprem, Ma arska, 2016. P-12, str. 70.
2. Jadrijevi -Mladar Taka , M., Jenji , N., Taka , T. ADMET Properties and Correlation Studies in a Series of Stimulants of WADA List of Prohibited Substances, *5th Croatian Congress of Toxicology with International Participation* (CROTOX 2016, 9-12/10/2016), Rovinj, Hrvatska, Arhiv za higijenu rada i toksikologiju/Archives for Industrial Toxicology (Arh Hig Rada Toksikol, Vol. 67/Suppl. 1/pp. 1-80, Zagreb 2016., ISSN 0004-1254, UDC 613-6, CODEN AHRTAN, P-53. str. 61.
3. Jadrijevi -Mladar Taka , M., Taka , T. Predicting of Biological Targets, ADMET Properties and QSAR Studies in a series of entactogen substances of phenylethylamine class, *6th Pharmaceutical Sciences World Congress 2017, Future Medicines For One World - Systems approaches to drug discovery, development and clinical usage* (PSWC 2017, 21-24/05/2017), Stockholm, Švedska, , Online Abstracts (<https://www.fip.org/abstracts?page=abstracts&action=item&item=18066>).
4. Jadrijevi -Mladar Taka , M. Taka , T. Evaluation of Toxic Profile of Phenylethylamine Entactogens by Predicting on- and off-Targets and by ADMET and QSAR Studies, *International Conference on Pharmaceutical Sciences, New Trends in Pharmaceutical Sciences and Pharmacy Practice* (7th BBBB, 5-7/10/2017), Balatonfüred, Ma arska; Book of Abstracts, *7th BBBB International Conference on Pharmaceutical Sciences, Acta Pharmaceutica Hungarica*, 3-4, 2017, APHGAO 87, (043)85-244. (2017), Noszal, Bela; Zelko, Romana (Eds.), *Hungarian Society for Pharmaceutical Sciences 2017*, P1E-8, pp. 159-160.
5. Jadrijevi -Mladar Taka , M., Žuntar, I., Krivohlavek, A., Taka , T. In silico Prediction of Toxic Profile of Antimicrobial Sulfonamides Relevant to Ecotoxicity, Kongres o sigurnosti i kvaliteti hrane s meunarodnim sudjelovanjem - Nova postignu a i budu i izazovi/*Food Safety and Quality Congress with International Participation - New Achievements and Future Challenges*, (FSQC 2017, 21-24/11/2017), Opatija, Hrvatska, Knjiga sazetaka/Abstracts Book, Nastavni zavod za javno zdravstvo 'Dr Andrija Štampar' 2017, PRU-66.
6. Jadrijevi -Mladar Taka , M., Žuntar, I., Krivohlavek, A., Taka , T. Macrolides – Monitoring in Surface Water by LC-ESI-MS/MS and in silico Prediction of ADMET Relevant to Ecotoxicity. *10th Congress of Toxicology in Developing Countries and 12th Congress of the Serbian Society of Toxicology* (CTDA 10/IUTOX 2018, 18-21/04/2018), *Book of abstracts*, Vesna Matovi , ur., Beograd, Serbia, 2018, p. 172-172.