

# Kulometrija visoke preciznosti u primjeni za dijagnostiku stanja Li-ion galvanskih članaka

---

Ćurković, Petra

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/urn:nbn:hr:149:482525>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-04-02**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Petra Ćurković

Zagreb, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Petra Ćurković

KULOMETRIJA VISOKE PRECIZNOSTI U PRIMJENI ZA DIJAGNOSTIKU  
STANJA LI-ION GALVANSKIH ČLANAKA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Zoran Mandić

Članovi povjerenstva: prof. dr. sc. Zoran Mandić

dr. sc. Suzana Sopčić

dr. sc. Petar Kassal

Zagreb, rujan 2018.

*Završni rad izrađen je na Zavodu za elektrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu pod vodstvom prof. dr. sc. Zorana Mandića u akademskoj godini 2017./2018.*

*Zahvaljujem mentoru prof. dr. sc. Zoranu Mandiću na pruženoj prilici, strpljenju i razumijevanju prilikom izrade rada.*

*Posebno zahvaljujem dr. sc. Suzani Sopčić na velikoj pomoći.*

*Najveće hvala mojim divnim prijateljima i obitelji koji su mi bili podrška sve ove godine studiranja. Hvala mom Domagoju na strpljenju i bezuvjetnoj podršci.*

## SAŽETAK

U ovome radu praćeno je ponašanje Li-ion galvanskih ćlanaka tijekom cikliranja metodama kulometrije visoke preciznosti i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Ove metode pokazale su se uspješnima za predvićanje životnog vijeka ćlanaka, te praćenja stanja zdravlja i stanja napunjenosti. Odrećene su i grafićki prikazane kulonska ućinkovitost tijekom 10 ciklusa, te impedancija ćlanka prije cikliranja i nakon završetka cikliranja. Usporedba impedancijskih krivulja pokazala je da tijekom cikliranja dolazi do smanjenja brzine prijelaza elektrona i otežane difuzije. Dokazano je da su neželjene parazitske reakcije prisutne u ćlancima prilikom rada.

## **SUMMARY**

In this work, the behavior of Li-ion galvanic cells while cycling was monitored by high precision coulometry and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods. It was shown that these methods are effective for predicting the life span of galvanic cells, and for the monitoring of State of Health (SoH) and State of Charge (SoC). Coulombic efficiency was determined and graphically shown, as well as the cell impedance before and after cycling. The comparison of the two impedance spectra showed that the decrease of the rate of electron transfer and diffusion occurs. It has been proved that parasitic reactions are present in cells when running.

**Key words:** High Precision Coulometry, Electrochemical Impedance Spectroscopy, coulombic efficiency, parasitic reactions

## SADRŽAJ

1	UVOD.....	1
2	TEORIJSKI DIO .....	3
2.1	Li- ionski galvanski članci .....	3
2.2	PARAZITSKE REAKCIJE U ČLANKU .....	6
2.2.1	Gubitak litija uslijed rasta i obnove međufaze čvrstog elektrolita („solid electrolyte interphase, SEI“).....	6
2.2.2	OKSIDACIJA ELEKTROLITA I MEHANIZMI PRIJENOSA ELEKTRONA 8	
2.2.3	Otapanje prijelaznih metala .....	11
2.2.4	Oštećenje pozitivne elektrode .....	12
2.2.5	Bilanca litija tijekom cikliranja.....	12
2.3	Kulometrija visoke preciznosti (“high precision coulometry, HPC”).....	15
2.3.1	Visoko precizni punjač .....	16
2.4	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	17
3	EKSPERIMENTALNI DIO .....	21
3.1	Aparatura .....	21
3.2	Provedba eksperimenta .....	21
4	REZULTATI I RASPRAVA.....	23
4.1	Kulometrija visoke preciznosti.....	24
4.2	Elektrokemijska impedancijska spektroskopija .....	27
5	ZAKLJUČAK.....	31
6	Literatura .....	32
	ŽIVOTOPIS.....	33



## 1 UVOD

Litij ionski galvanski članci danas zauzimaju dominantno mjesto u primjenama koje zahtijevaju spremnike i pretvornike energije temeljene na elektrokemijskim principima. Primjenjuju se kako u mobilnim sustavima kao što su električna i hibridna vozila tako i u stacionarnim aplikacijama kao što su npr. spremnici energije u sustavu obnovljivih izvora energije. Svoju raširenost u znanosti i tehnologiji današnjice ovi galvanski članci mogu zahvaliti relativno velikoj gustoći skladištene energije te snazi koju mogu isporučiti u odgovarajućim primjenama. Mehanizam rada litij-ionskih galvanskih članaka se temelji na interkalacijskim reakcijama litijevih iona na obje elektrode pa se takvi članci kolokvijalno nazivaju i „klackalice“ („rocking-chair batteries). Komponente i materijali od kojih su sastavljeni litij ionski članci sastavljeni variraju ovisno o primjeni za koju se koriste ali i o proizvođaču. Kao anodni materijali najčešće su različiti oblici grafita koji interkaliraju litij između ploha a u novije vrijeme silicij se pojavljuje kao materijal koji bi mogao biti u stanju skladištiti veće količine litija po jedinici mase što omogućava i veće sadržaje skladištene energije. S katodne strane postoji puno različitih materijala a najviše su korišteni litijev kobaltov oksid (LCO), litijev ferofosfat (LFP), litijev-(nikal, kobalt, aluminijev oksid) (LCAO) itd.

Primjena litij ionskih galvanskih članaka najčešće zahtijeva upravljačke sklopove („battery management system“) koji upravljaju njihovim radom. U najjednostavnijim slučajevima upravljački sklopovi kontroliraju da članci ne prime više naboja nego što je to propisano („overcharge“) ili da se ne izvuče više naboja nego što bi članak mogao dati a da ne dođe do ireverzibilnih promjena na elektrodama („overdischarge“). Međutim, za kompleksnije primjene kao što je npr. primjena litijevih članaka u električnim vozilima neophodno je kontinuirano praćenje kako stanja napunjenosti („state of charge“, SoC) te stanja zdravlja („state of health, SoH). Također, neophodno je omogućiti predviđanje životnog vijeka ili broja ciklusa punjenja i pražnjenja koju članak može dati do kraja svojeg životnog vijeka. Određivanja stanja članaka kao i predviđanje životnog vijeka najčešće je potrebno kontinuirano pratiti za vrijeme rada pa je stoga neophodno razviti efikasne i brze metode. Elektrokemijske metode praćenja su nezaobilazne budući da se rad članaka temelji na elektrokemijskim reakcijama.

Najčešća metoda koja se koristi u navedenu svrhu je elektrokemijska impedancijska spektroskopija jer omogućava razdvajanje i analizu svih pojedinačnih elektrokemijskih stupnjeva za vrijeme elektrokemijskih reakcija na elektrodama. Ova metoda je vrlo efikasna

jer iz ovisnosti impedancije članka u pojedinim frekventnim područjima moguće je detektirati promjene koje se odvijaju unutar članka. U novije vrijeme kulometrija visoke preciznosti dobiva na značenju jer se pomoću nje uz relativno brzo testiranje može procijeniti životni vijek i kvaliteta članka.

Svrha ovog rada je primijeniti kulometriju visoke preciznosti na litij ionskom galvanskom članku kapaciteta 5 Ah te usporediti dobivene rezultate sa rezultatima dobivenim elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.

## 2 TEORIJSKI DIO

### 2.1 Li- ionski galvanski članci

Litij ionski galvanski članci sastoje se od dvije elektrode koje su u stanju interkalirati litijeve ione. Prilikom pražnjenja članka litijevi ioni prelaze iz anode u katodu a prilikom punjenja odvija se obrnut proces. Napon članka definiran je razlikom potencijala anode i katode. Litijevi ioni se za vrijeme rada članka prenose preko elektrolita koji je obično otopina litijeve soli u aprotičnom otapalu.

Budući da se litij ionski članci koriste za skladištenje energije neophodno je postići tehnologiju izrade da bi se postigao dugačak životni vijek. Elektrodni materijali koji se koriste kao anode i katode moraju imati što veći kapacitet skladištanja litijevih iona da bi bili u mogućnost skladištenja velikih količina energije. Također, elektrodni materijali moraju omogućiti postizanje visokog napona članka.

Potencijal elektrodnog materijala je određen kemijskim potencijalom litijevih atoma u materijalima. Samim time, poželjno je imati pozitivnu elektrodu gdje je litij interkaliran na visokom potencijalu, dobivajući veći napon članka i stoga više energije za istu količinu naboja.

Aktivni materijali za Li- ion baterije omogućuju interkalaciju litija pri čemu je od izuzetne važnosti da se struktura domaćina ne mijenja puno tijekom interkalacije i deinterkalacije litija za vrijeme punjenja i pražnjenja (cikliranja). Ipak, neke baterije koriste materijale za negativne elektrode koji stvaraju legure s litijem na niskim potencijalima. To su npr. silicij, kositar ili aluminij. Međutim, unatoč niskoj cijeni, ovi materijali su rijeđe u upotrebi jer kod njih dolazi do volumnog širenja i skupljanja što dovodi do naglog gubitka svojstava članka. Danas je za negativnu elektrodu najviše korišten grafit.

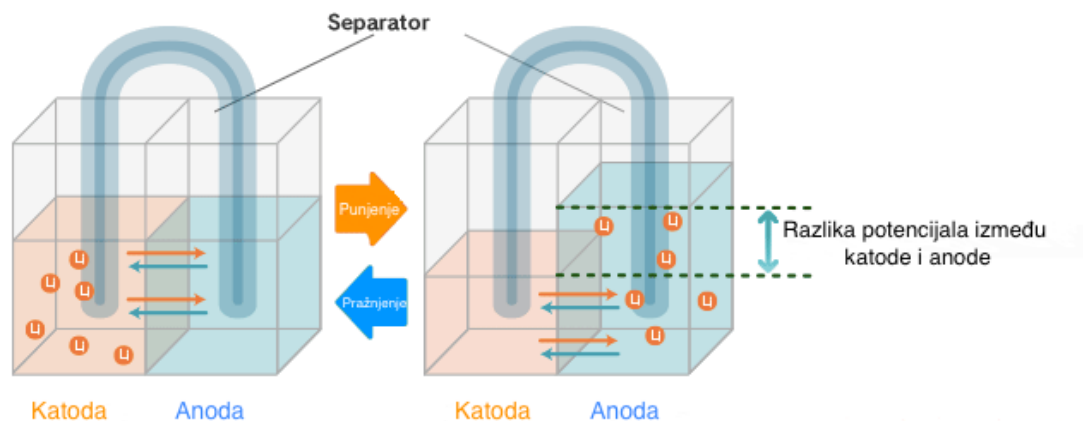
Da bi se povećala gustoća energije litijevi članci se najčešće slažu u cilindričnom obliku. Naizmjenični slojevi aktivnog materijala na pozitivnoj i negativnoj elektrodi odvojeni su separatorom između svakog sloja. Separator mora električki izolirati dvije elektrode, dok propušta prijenos litijevih iona između spomenutih elektroda. Njegova uloga je izoliranje elektroda uz omogućavanje kretanja litijevih iona.

Punjenje članka je proces u kojemu se litij uklanja s katode a interkalira u anodu dok je

pražnjenje obrnut proces . Kako se članak ciklira između dvije granice napona, njegova vrijednost je praćena kao funkcija vremena, a u slučaju da je struja koja prolazi kroz članak konstantna, vremenska os se može promatrati kao kapacitet:

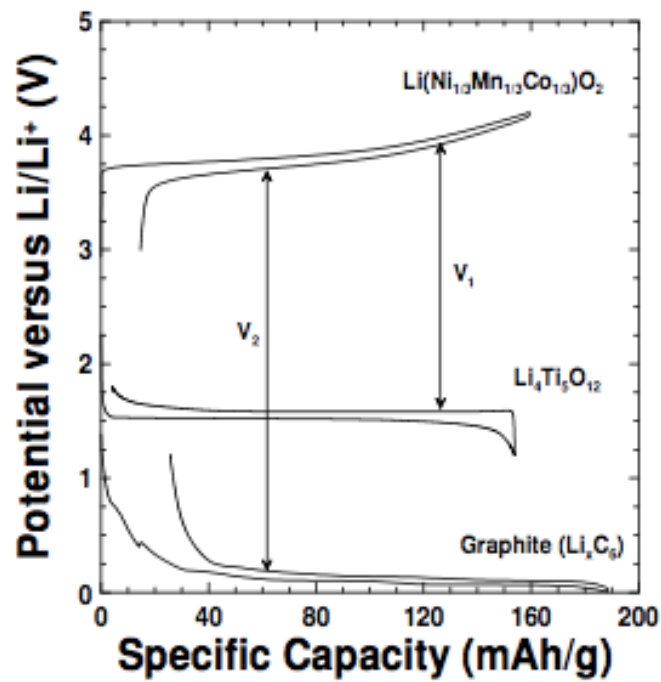
$$Q = \int I(t)dt = I * t \quad (1)$$

gdje je  $I$  konstantna struja, a  $t$  mjereno vrijeme polovice ciklusa (punjenje ili pražnjenje)



**Slika 2.1** Mehanizam rada Li ion baterije- punjenjem elektroni putuju s katode prema anodi, a  $Li^+$  s katode prema anodi. Kod pražnjenja se odvija suprotan proces [13]

Slika 2.2 pokazuje kako se može postići veći napon članka povećanjem potencijala pozitivne ili smanjenjem potencijala negativne elektrode. Kao primjer, napon NMC/LTO članka je značajno niži u usporedbi s NMC/grafit. Pokazuje da napon članka ovisi o stanju napunjenosti članka (SoC) pošto potencijal pozitivne elektrode varira kao funkcija količine litija. Visoka energija članka je poželjna za komercijalne baterije te se zato radi na pronalascima materijala koji će služiti kao pozitivne elektrode, a imati će nadprosječno više potencijale kako bi povećali napon članka. Na slici 2.2 vidljivo je da se kapacitet članka ne vraća na vrijednost 0 na x osi kada je članak ispražnjen na 3.0 V. Ovaj vidljiv pomak udesno u krivulji napona može se nastaviti provođenjem ciklusa punjenja-pražnjenja. Posljedica je parazitskih reakcija koje smanjuju opskrbu aktivnim litijem tijekom izvedbe.



**Slika 2.2** Grafički prikaz ovisnosti potencijala o specifičnom kapacitetu [1]

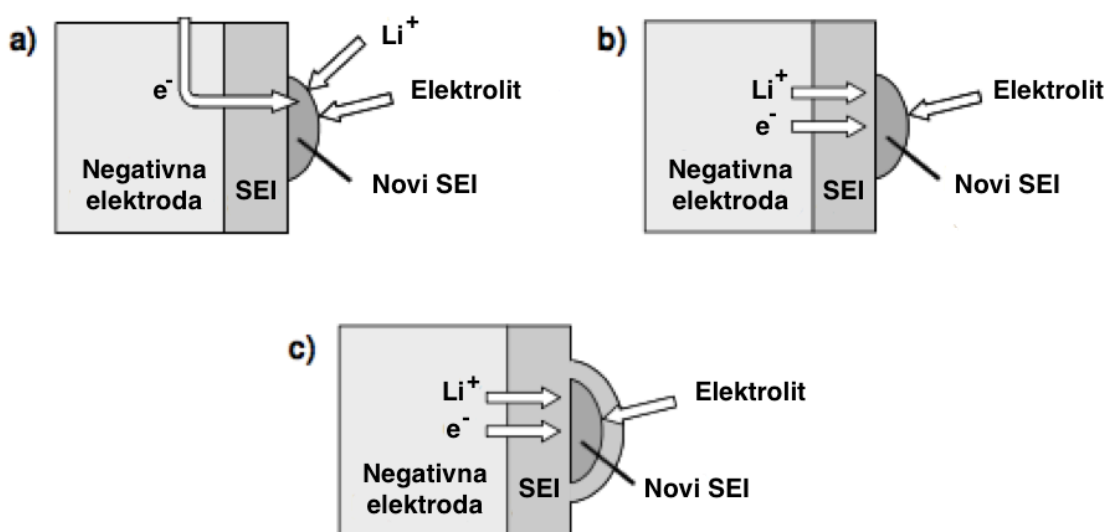
Elektrodno proklizavanje (eng. “electrode slippage”) pri prvom ciklusu označava se kao ireverzibilan gubitak kapaciteta do kojega dolazi zbog sporednih reakcija, kao i zbog reakcija s nečistoćama u elektrolitu.

## 2.2 PARAZITSKE REAKCIJE U ČLANKU

Svi litij-ionski galvanski članci imaju ograničeni vijek trajanja i ograničeni broj ciklus punjenja i pražnjenja. To je posljedica paralelnih kemijskih i elektrokemijskih procesa koji se odvijaju unutar članka za vrijeme rada. Te reakcije su nepoželjne – parazitske reakcije jer uzrokuju gubitak aktivnog litija a postoji veliki broj različitih uzroka zbog kojih se javljaju, kao što je gubitak litija uslijed rasta i obnove čvrstofazne elektrolitne međufaze, oksidacija elektrolita i mehanizmi prijenosa elektrona, otapanje prijelaznih metala te oštećenje elektrode.

### 2.2.1 Gubitak litija uslijed rasta i obnove međufaze čvrstog elektrolita („solid electrolyte interphase, SEI“)

Za vrijeme interkalacije i deinterkalacija litija na anodi tijekom cikliranja, dio aktivnog litija stvara ili modificira međufazu čvrstog elektrolita, SEI. Iako je prisutnost ove međufaze odavno poznata, mehanizam nastanka sloja kao ni njegov sastav nisu u potpunosti karakterizirani jer ovise o elektrodnom materijalu, elektrolitu, korištenim aditivima, temperaturi članka itd. Struktura SEI međufaze sadrži litijeve atome i/ili ione koji su ireverzibilno izgubljeni, tj. postaju neaktivni u elektrodnim procesima. Pošto je SEI elektronski izolator, elektrolit mora biti u mogućnosti difundirati kroz sloj kako bi se približio interkalacijskoj elektrodi da bi tamo mogao reagirati s elektronima koji ne mogu proći kroz izolirajući sloj.



**Slika 2.3** Mogući mehanizam rasta SEI koji mogu ukloniti aktivni litij iz elektrolita (a) ili

negativne elektrode (b, c) [1]

Slika prikazuje moguće mehanizme rasta SEI koji rezultiraju trošenjem aktivnog litija. Slika 2.3a) prikazuje mogućnost da se  $\text{Li}^+$  iz elektrolita kombinira s elektronom negativne elektrode kako bi formirao SEI na površini postojećeg sloja. Slika 2.3b) prikazuje mogućnost rasta SEI gdje i  $\text{Li}^+$  i  $e^-$  dolaze s negativne elektrode kako bi reagirali na površini SEI. Slika 2.3c) je slična slici b), međutim SEI može rasti i s drugih strana, a ne samo prema naprijed, pošto elektrolit može difundirati i reagirati bliže površini elektrode.

Kako bi se moglo odgonetnuti značaj i važnost ovih mehanizama u gubtku kapaciteta članka, bitno je pretpostaviti da je članak cikliran s konstantnom strujom punjenja i pražnjenja ( veličina  $I_A$ ) između dva predodređena napona. Mjeri se vrijeme poluciklusa ( $t$ ) kako bi se dobio kapacitet članka ( $Q_0$ ):

$$Q_0 = \int I(t)dt = I_A * t \quad (2)$$

Prijenos elektrona i  $\text{Li}^+$  na SEI se može smatrati efektivnom parazitskom strujom,  $I_{Li}$ , koja je uvijek prisutna u članku. Stoga se količina izgubljenog naboja zbog tog mehanizma,  $q_{Li}$ , može izračunati koristeći prosječnu parazitsku struju,  $I_{Li}^{Ave}$ , u vremenu poluciklusa:

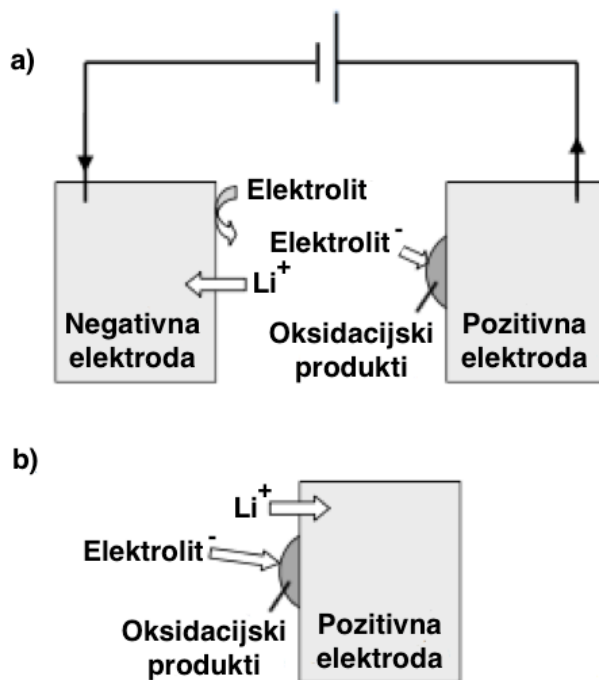
$$q = \int I(t)dt = I_{Li}^{Ave} * t \quad (3)$$

Ova efektivna struja se smanjuje tokom vremena kako se rast SEI smanjuje, a sloj je sve deblji. Jednadžbe (2) i (3) kombinirano daju:

$$q_{Li} = Q_0 \frac{I_{Li}^{Ave}}{I_A} \quad (4)$$

## 2.2.2 OKSIDACIJA ELEKTROLITA I MEHANIZMI PRIJENOSA ELEKTRONA

Oksidacija elektrolita može se dogoditi pri visokim potencijalima na pozitivnoj elektrodi u litij ionskoj bateriji. Članci više energije se mogu postići povišenjem potencijala na pozitivnoj elektrodi, ali to će također povećati brzinu oksidacije jer je ta reakcija ovisna o potencijalu.



**Slika 2.4** prikaz mogućih reakcija oksidacije koje uklanjaju aktivni litij s elektrolita koji je umetnut u negativnu (a) ili pozitivnu (b) elektrodu. Ovdje je elektrolit molekula otapala u reduciranom obliku ili anion soli [1]

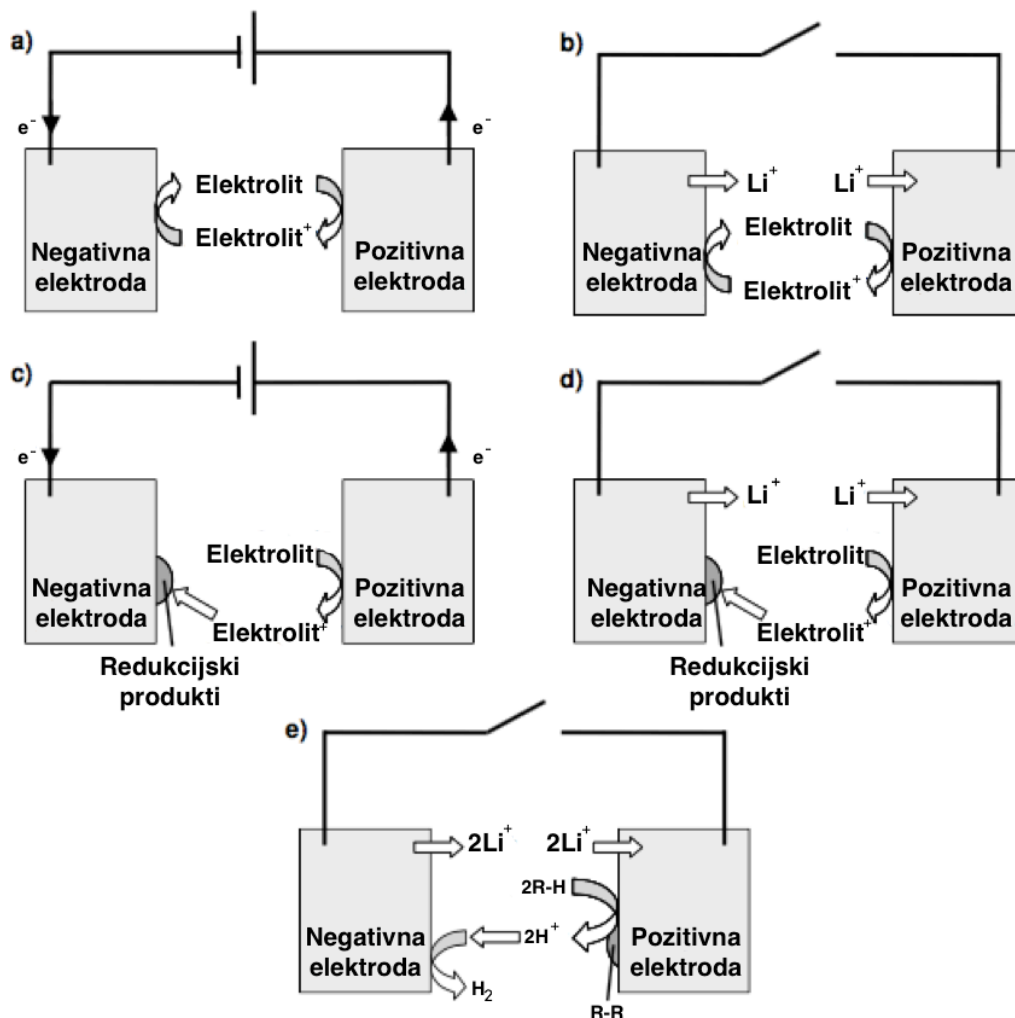
Slika 2.4 prikazuje moguće reakcije koje se mogu dogoditi na pozitivnoj elektrodi, a klasificirane su kao oksidacija elektrolita te mehanizmi prenošenja elektrona “shuttle mehanizmi”. Ovi procesi se mogu odvijati ili tijekom cikliranja ili dok je članak na otvorenom strujnom krugu. Slika 2.4 a) prikazuje da će, ako je reducirana molekula otapala koja je migrirala s negativne elektrode ili anion soli (npr.  $\text{PF}_6^-$ ) oksidirana na pozitivnoj elektrodi, dio oksidacijskog produkta može ostati na površini i  $\text{Li}^+$  se uklanja iz elektrolita kako bi se zadržala elektroneutralnost, te se umeće u negativnu elektrodu. Umetanje  $\text{Li}^+$  može se dogoditi samo ako je prisutan vanjski strujni krug kako bi elektron s pozitivne elektrode putovao prema negativnoj. Slika 2.4 b) prikazuje kako  $\text{Li}^+$  umetnut u pozitivnu elektrodu kako bi se povezao s elektronom iz reakcije oksidacije sličnoj onoj prikazanoj na slici 2.4 a). Ovaj



proces ne uključuje negativnu elektrodu stoga je moguć i u otvorenom strujnom krugu i vodi do smanjenja potencijala pozitivne elektrode. Ovo smanjenje pri otvorenom krugu se često naziva samopražnjenje.

Oba procesa uklanjaju aktivni litij iz elektrolita, koji će, kada bude dovoljno potrošen, uzrokovati povećanje impedancije i konačno gubitak kapaciteta članka. Slično rastu SEI, ovaj prijenos naboja može se zapisati preko prosječne struje polu ciklusa,  $I_{ox}^a$  i izgubljenog naboja iz članka,  $q_{ox}^a$ ,

$$q_{ox}^a = Q_0 \frac{I_{ox}^a}{I_A} \quad (5)$$



**Slika 2.5** Prikaz mogućih reakcija prijenosa elektrona koje ne uklanjaju dostupnu količinu aktivnog litija iz članka, te koje se događaju tijekom cikliranja (a, c) ili u uvjetima otvorenog

strujnog kruga (b, d, e) [1]

Slika 2.5 prikazuje primjere drugih vrsta mehanizama poznatijih kao mehanizmi prijenosa elektrona koji ne smanjuju količinu aktivnog litija u članku ali prenose samo naboj između elektroda. Slika 2.5 a) pokazuje kako molekula elektrolita može biti oksidirana na pozitivnoj elektrodi i kako radikalni kation može biti prenesen do negativne elektrode gdje se može reducirati u originalni oblik s elektronima koji putuju vanjskim strujnim krugom. To rezultira prijenosom naboja bez gubitka aktivnog litija, sve dok se članak drži na stalnom potencijalu. Slika 2.5 b) međutim prikazuje da u uvjetima otvorenog strujnog kruga, migracija elektrolita može ukloniti litij što dovodi do interkalacije  $\text{Li}^+$  u pozitivnu elektrodu kako bi se održala elektroneutralnost što dovodi do spomenutog samopražnjenja. Ipak, vjerojatnije je da će redukcijski produkt ostati na negativnoj elektrodi tijekom reakcije s elektrolitom.

Slika 2.5 c) prikazuje da oksidirana molekula otapala ili elektrolita može migrirati do negativne elektrode i tamo se reducirati, tako ostavljajući redukcijski produkt na površini. Na slici 2.5 d) vidljivo je da se, temeljeno na elektroneutralnosti,  $\text{Li}^+$  može ukloniti s negativne elektrode i prijeći na pozitivnu elektrodu ako su redukcijski produkti nastali na negativnoj elektrodi u uvjetima otvorenog kruga, također vodeći do samopražnjenja. Slika 2.5 e) prikazuje reakciju koja ostavlja polimerizirane vrste na pozitivnoj elektrodi. Uključuje prijenos protona preko elektrolita na negativnu elektrodu gdje se reducira u plinoviti vodik.

Prijenos naboja za ove mehanizme može se izraziti pomoću prosječne struje tijekom punjenja i pražnjenja,  $I_{ox}^b$ , a tako i naboj,  $q_{ox}^b$ , povezan s ovakvim tipom reakcija.

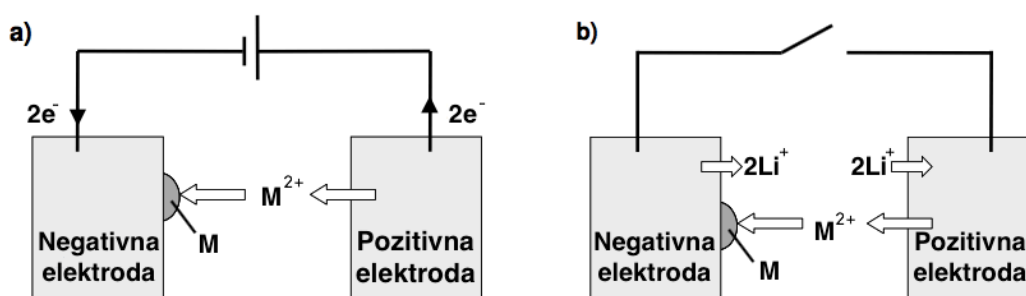
$$q_{ox}^b = Q_0 \frac{I_{ox}^b}{I_A} \quad (6)$$

### 2.2.3 Otapanje prijelaznih metala

Kemijska i strukturna stabilnost pozitivne elektrode može dramatično utjecati na životni vijek i mogućnost skkadištenja naboja Li ion članka. Na primjer, pri višim potencijalima prijelazni metali na pozitivnoj elektrodi mogu se oksidirati u topljive katione koji prelaze u elektrolit. Takav učinak je primjećen kod  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}[\text{NiMnCo}]\text{O}_2$ , i  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . U težim slučajevima otapanja metalnih iona dolazi do strukturne degradacije oksidnih materijala i mogu uzrokovati značajan gubitak kapaciteta pozitivne elektrode.

Slika 2.6 prikazuje shematski dijagram dva različita mehanizma otapanja prijelaznih metala. Tijekom svakog poluciklusa određena količina metala,  $\text{M}^{2+}$ , se otapa u elektrolit i migrira prema negativnoj elektrodi. Pri dolasku na negativnu elektrodu metalni ioni se reduciraju i deponiraju na površinu kao M atomi. Da bi se ti ioni reducirali, ista se količina naboja mora prenijeti. To je moguće na dva načina: prijenosom elektrona s pozitivne na negativnu elektrodu (Slika 2.6 a) ili prijenosom  $\text{Li}^+$  s negativne elektrode u vakancije koje su ostavili metalni ioni na pozitivnoj elektrodi (Slika 2.6 b).

Kao i mehanizmi prijenosa elektrona, u ovom procesu dolazi do prijenosa naboja bez promjene količine aktivnog litija u članku. Opisati se, stoga, može pomoću  $I_{\text{ox}}^b$  i  $q_{\text{ox}}^b$ .



**Slika 2.6** Mogući mehanizmi otapanja prijelaznih metala koji prenose samo naboj u članku tijekom cikliranja (a) ili u uvjetima otvorenog strujnog kruga (b) [1]

## 2.2.4 Oštećenje pozitivne elektrode

Interkalacija i deinterkalacija litijevih iona iz Li metalnih oksida može dovesti do promjene u molarnom volumenu i fazi. Oba spomenuta procesa mogu uzrokovati mehanički stres i naprezanje na kristalnoj strukturi čestica oksida. U nekim slučajevima to može voditi do pukotina u materijalu i povećanju električnog optora između čestica pozitivne elektrode. Dodatno, otapanje metalnih iona može uzrokovati smanjenje kapaciteta na pozitivnoj elektrodi. Oba procesa ograničavaju mogućnost pozitivne elektrode da preda istu količinu  $\text{Li}^+$  koju je predavala prilikom početnog punjenja. Pretpostavlja se da je određeni kapacitet,  $q_p$ , litija zarobljen u pozitivnoj elektrodi tijekom svakog polu-ciklusa. Ovaj kapacitet se može povezati s prosječnom parazitskom strujom,  $I_p$ , prema izrazu:

$$q_p = Q_0 \frac{I_p}{I_A} \quad (7)$$

## 2.2.5 Bilanca litija tijekom cikliranja

Kako bi se razumio utjecaj ovih parazitskih reakcija, lokacija litijevih atoma i iona prisutna u članku mora biti poznata na kraju svakog punjenja i pražnjenja. Prvo, pretpostavimo da je članak već jednom cikliran, što znači da se sloj SEI već formirao i članak je u ispražnjenom stanju bez aktivnog litija na negativnoj elektrodi. Za lokaciju ukupne količine litija koja je početno bila u članku, uz pretpostavku da je članak već podvrgnut jednom ciklusu punjenja i pražnjenja te da je članak u ispražnjenom stanju bez aktivnog litija na negativnoj elektrodi, može se pisati:

$Q_0$  – Aktivni litij na pozitivnoj elektrodi

$E$  –  $\text{Li}^+$  ioni prisutni u elektrolitu

$S$  – Neaktivni litij iskorišten za formiranje i rast SEI

$Q_0 + E + S$  – Ukupna početna količina litija u članku

Varijable su u jedinicama naboja (kuloni ili češće mAh).

Članak se tada puni, pri čemu dolazi do prijenosa litija s pozitivne na negativnu elektrodu. Međutim, postoji opcija da se cijeli litij neće ukloniti s pozitivne elektode, već će jedan dio,  $q_p$ , ostati. Također, cijeli litij koji se je deinterkalirao s pozitivne elektrode nije interkaliran u negativnu, jer SEI koristi dio naboja za rast,  $q_{Li}$ . Uz to, dio naboja iz elektrolita zbog elektrolitne oksidacije može biti umetnut u elektrode,  $q_{ox}^b$ . Tablica 2.1 prikazuje kapacitet tijekom prvih 1½ ciklusa na temelju lokacije svih naboja u članku (izuzev  $q_{ox}^b$ ) s tim da količina litija u članku mora biti konstantna.

Tablica 2.1 Bilanca litija za komponente Li-ion galvanskog članka u 1½ ciklusu nakon prvog ciklusa

	Nakon jednog ciklusa	Prvo punjenje ( $Q_C^b$ )	Prvo pražnjenje ( $Q_D$ )	Drugo punjenje ( $Q_C^1$ )
<b>Elektrolit</b>	<b>E</b>	<b>E - <math>q_{ox}^a</math></b>	<b>E - <math>2q_{ox}^a</math></b>	<b>E - <math>3q_{ox}^a</math></b>
<b>Poz. elektroda</b>	<b><math>Q_0</math></b>	<b><math>q_p</math></b>	<b><math>Q_0 - 2q_{Li} - 2q_{ox}^a</math></b>	<b><math>3q_p</math></b>
<b>Aktivni litij u neg. elektrodi</b>	<b>0</b>	<b><math>Q_0 - q_{Li} + q_{ox}^a - q_p</math></b>	<b>0</b>	<b><math>Q_0 - 3q_{Li} + 3q_{ox}^a - 3q_p</math></b>
<b>SEI</b>	<b>S</b>	<b><math>S + q_{Li}</math></b>	<b><math>S + 2q_{Li}</math></b>	<b><math>S + 3q_{Li}</math></b>
<b>Zbroj</b>	<b><math>E + Q_0 + S</math></b>	<b><math>E + Q_0 + S</math></b>	<b><math>E + Q_0 + S</math></b>	<b><math>E + Q_0 + S</math></b>
<b>Kapacitet ciklusa</b>		<b><math>Q_0 + q_{ox}^a - q_p</math></b>	<b><math>Q_0 - 2q_{Li} + 2q_{ox}^a - q_p</math></b>	<b><math>Q_0 - 2q_{Li} + 3q_{ox}^a - 3q_p</math></b>

Iz tablice se također može izračunati i kulonska učinkovitost, dijeljenjem kapaciteta pražnjenja,  $Q_D$  s kapacitetom punjenja,  $Q_C$ ,

$$CE = \frac{Q_D}{Q_C} = \frac{Q_0 - 2q_{Li} + 2q_{ox}^a - q_p}{Q_0 + q_{ox}^a - q_p} = 1 - \frac{2q_{Li}}{Q_0} + \frac{q_{ox}^a}{Q_0} \quad (8)$$

Ovaj izračun pretpostavlja da je količina litija zarobljenog u pozitivnoj elektrodi malena u usporedbi s izgubljenim litijem koji se je ugradio u SEI ili onim koji je uklonjen iz elektrolita tijekom elektrolitnih reakcija oksidacije. Ova pretpostavka vrijedi jer se materijali pozitivne elektrode u polučlanku mogu ciklirati bez gubitka kapaciteta u određenim rasponima napona, što znači da elektrode ne gube na kapacitetu.

Proklizavanje naboja punjenja ( $\Delta_C$ ), proklizavanje naboja pražnjenja ( $\Delta_D$ ) i gubitak kapaciteta po ciklusu također se mogu izračunati iz gore navedene tablice, uz odnos s kulonskom učinkovitošću,

$$\Delta_C = Q_C^1 - Q_D = q_{ox}^a - 2Q_p, \quad (9)$$

$$\Delta_D = Q_C^0 - Q_D = 2q_{Li} - q_{ox}^a - 2q_p, \quad (10)$$

$$Gubitak\ kapaciteta = Q_C^0 - Q_C^1 = \Delta_D - \Delta_C = 2q_{Li} - 2q_{ox}^a + 2q_p \quad (11)$$

Efekt mehanizma prijenosa elektrona,  $I_{ox}^b$ , može se pridodati jer iako se litij ne gubi, mehanizam povećava kapacitet punjenja za  $Q_0 I_{ox}^b / I_A$  i smanjuje kapacitet pražnjenja za  $Q_0 I_{ox}^b / I_A$ . Krajnji izrazi su stoga:

$$CE = 1 - \frac{2I_{Li} - I_{ox}^a + 2I_{ox}^b}{I_A} \quad (12)$$

$$\Delta_C = Q_0 - \frac{I_{ox}^a - 2I_p + 2I_{ox}^b}{I_A} \quad (13)$$

$$\Delta_D = Q_0 \frac{2I_{Li} - I_{ox}^a + 2I_{ox}^b}{I_A} \quad (14)$$

$$Gubitak\ kapaciteta = Q_0 \frac{2I_{Li} - 2I_{ox}^a + 2I_p}{I_A} \quad (15)$$

Nažalost, iz ovih jednadžbi parazitske struje se ne mogu direktno riješiti mjereći klizanje pražnjenja i punjenja, gubitak kapaciteta i CE jer nepoznatne varijable su puno brojnije od neovisnih jednadžbi. Međutim, precizna kulometrijska mjerenja i analiza rezultata mogu dati kvalitativni uvid u mehanizam gubitka kapaciteta te predvidjeti životni vijek litij ionskog galvanskog članka. [1]

### 2.3 Kulometrija visoke preciznosti (“high precision coulometry, HPC”)

HPC se koristi kako bi se pokazala ovisnost parazitskih reakcija u realnom vremenu o brzini cikliranja. Kulonska učinkovitost (CE) definirana je kao:

$$CE = \frac{(\text{naboj pri pra\~{z}njenju})}{(\text{naboj pri pu\~{n}jenju)} \quad (16)$$

Kada ne bi bilo parazitskih reakcija, vrijednosti kulonske učinkovitosti bi bile točno 1.0000. Stoga što je veće odstupanje od jedinice pri konstantnim uvjetima, veći je udio parazitskih reakcija, a kao posljedica je smanjenje životnog vijeka baterije budući da se dijelici komponenata ćelije koriste za te reakcije pri svakom ciklusu[1]. Ove neželjene pojave mogu se dogoditi zbog brojnih razloga, kao gubitak litija na negativnoj elektrodi kroz rast čvrste elektrolitne međufaze, elektrolitna oksidacija na pozitivnoj elektrodi, otapanje prijelaznih metalnih iona s pozitivne elektrode i slijedna depozicija na negativnu elektrodu, oštećenje pozitivne elektrode i drugo, što je obrađeno u prijašnjem poglavlju. Kulonska učinkovitost i proklizavanje krajnje točke punjenja i pražnjenja pri svakom ciklusu mogu se precizno mjeriti ovom metodom, te se može procijeniti životni vijek baterije provedenjem malog broja ciklusa punjenja i pražnjenja.

### 2.3.1 Visoko precizni punjač

U prijašnjim istraživanjima učinkovitosti dolazilo je do rasipanja rezultata od barem  $\pm 0.5\%$ . Visoko precizni punjač, "High Precision Charger (HPC)", je razvijen kako bi se kulonska učinkovitost mogla mjeriti dovoljno precizno da bi se uočile suptilne razlike u izvedbi članaka među različitim člancima koje su napravljeni da traju godinama.

Tablica 2.2 Faktori koji utječu na mogućnost preciznog i točnog mjerenja kulonske učinkovitosti. To su točnost struje ( $\Delta I$ ), preciznost mjerenja napona ( $\Delta V$ ), vrijeme između mjerenja napona ( $\Delta t$ ) i temperatura članka ( $\Delta T$ ), koji vode do odstupanja u naboju ( $\Delta Q$ ) [1]

Parametar	Pogreška	Željena pogreška u naboju	Mjerenja brzine C/10	Mjerenja brzine C
$\Delta I$	$\Delta Q = \Delta I t$	$< 0.01\%$	$\Delta I < 0.01\%$	$\Delta I < 0.01\%$
$\Delta V$	$\Delta Q = dQ/dV \Delta V$	$< 0.01\%$	$\Delta V < 0.0001 \text{ V}$	$\Delta V < 0.0001 \text{ V}$
$\Delta t$	$\Delta Q = I \Delta t$	$< 0.01\%$	$\Delta t < 3.6 \text{ s}$	$\Delta t < 0.36 \text{ s}$
$\Delta T$	$\Delta Q = dV/dT dQ/dV \Delta T$	$< 0.01\%$	$\Delta T < 1 \text{ K}$	$\Delta T < 1 \text{ K}$

Visoko precizni punjač ( High Precision Charger- HPC) na sveučilištu Dalhousie ima sposobnost mjerenja preciznosti s odstupanjem  $\pm 0.00001$  i točnosti s odstupanjem od  $\pm 0.00003$  kada su članci držani pod konstantnom temperaturom s mogućim odstupanjem od  $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ . [2]



## 2.4 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je mjerna tehnika koja se zasniva na primjeni izmjeničnog pobudnog signala (struje ili potencijala) na ispitivani sustav, mjerenju, te analizi odziva (struje ili potencijala) strujnog kruga kao funkciju frekvencije na pobudni signal.

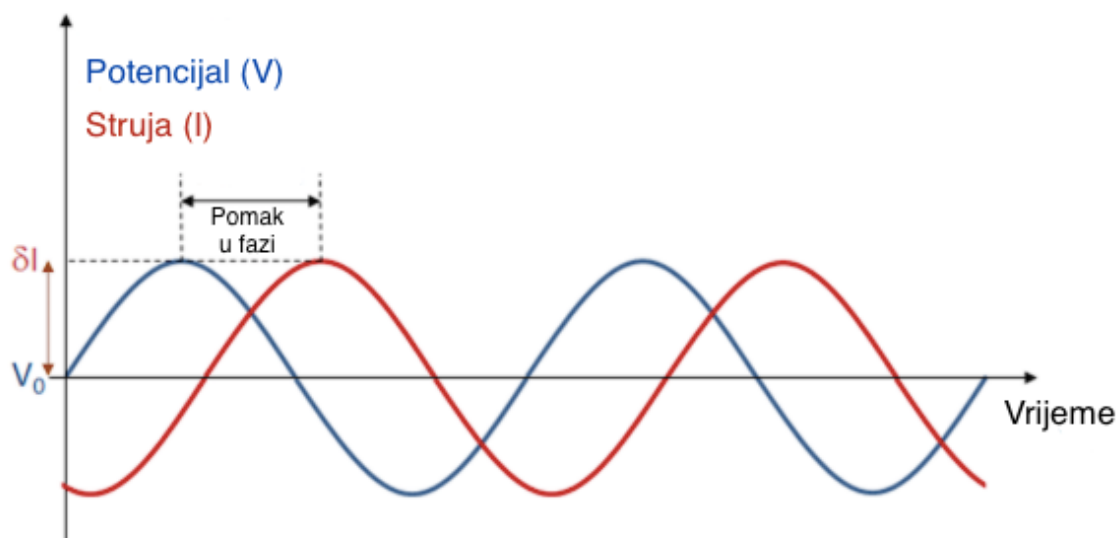
EIS tehnika obično koristi vrlo male i promjenjive pobudne amplitude potencijala u rasponu od 5 do 10 mV od vrha do vrha vala, širokog raspona frekvencija od 1 mHz do 100 kHz. Pobudni val takve amplitude uzrokuje minimalno narušavanje ispitivanog elektrokemijskog sustava umanjujući pogreške uzrokovane mjernom tehnikom. Sustav se time pobuđuje iz vremenski neovisnog stanja što je onda okidač za pokretanje različitih elektrokemijskih reakcija.

Impedancija je napredna i nedestruktivna *in situ* metoda, koja se primjenjuje za karakterizaciju različitih elektrokemijskih sustava pri proučavanju fenomena na granici faza. Budući da elektrokemijski impedancijski eksperimenti prikupljaju podatke o elektroodnom kapacitetu i o kinetici prijelaza/prijenosa naboja, takve tehnike mogu omogućiti dobivanje dragocjenih mehanističkih i kinetičkih informacija pa se stoga provode u svrhu istraživanja kemijskih senzora, poluvodiča, baterija, kondenzatora i određivanja kvalitete premaza. [6]

Također, EIS mjerna tehnika ne uključuje linearnu promjenu potencijala pa se mjerenja mogu izvoditi u slabo vodljivim otopinama (male električne provodnosti) za razliku od mjernih tehnika koje se temelje na istosmjernoj struji gdje se javljaju ozbiljne greške pri kontroli potencijala jer su takve tehnike destruktivne pa dolazi i do narušavanja sustava, tj. mijenjanja stanja površine radne elektrode i njene okoline.

U EIS mjerenjima sinusni ili kosinusni val izmjenične struje sa veličinom  $I$  i frekvencijom  $f$  se obično koristi kao ulaz. Izlaz se bilježi kao naponski odziv s veličinom  $E(f)$  i faznim kutom  $\varphi(f)$  u odnosu na struju. Omjer između napona  $E(f)$  i struje  $I(t)$  naziva se impedancija  $Z(f)$ , koja je kompleksna veličina sastavljena od realne komponente – u fazi ( $Z_r$ ) i imaginarne komponente – izvan faze ( $Z_{im}$ ). [11]

$$Z(f) = Z_r + i Z_{im}(f) \quad (17)$$



**Slika 2.7** Sinusoidalna krivulja za pobudni signal potencijala i struju odziva

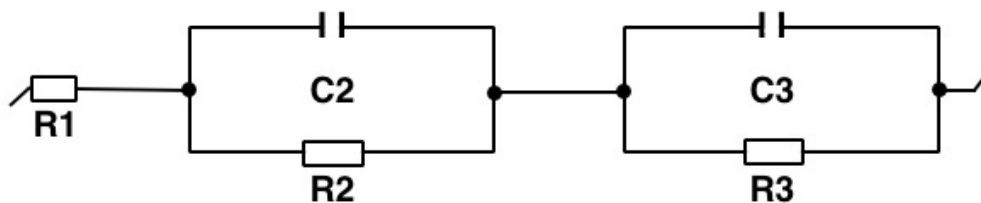
Mjerenja impedancije koriste se za mjerenje galvanskih članaka: elektrode, separator, elektrolit. No, najčešća upotreba je za mjerenje State of Health (SoH) te degradaciju tijekom cikliranja.

Uzmimo, na primjer, strujni krug sa slike 2.8 Mjerenjem direktne struje imamo informaciju o zbroju otpora  $R_1$ ,  $R_2$  i  $R_3$  preko Ohmovog zakona:

$$V=(R_1+R_2+R_3)I \quad (18)$$

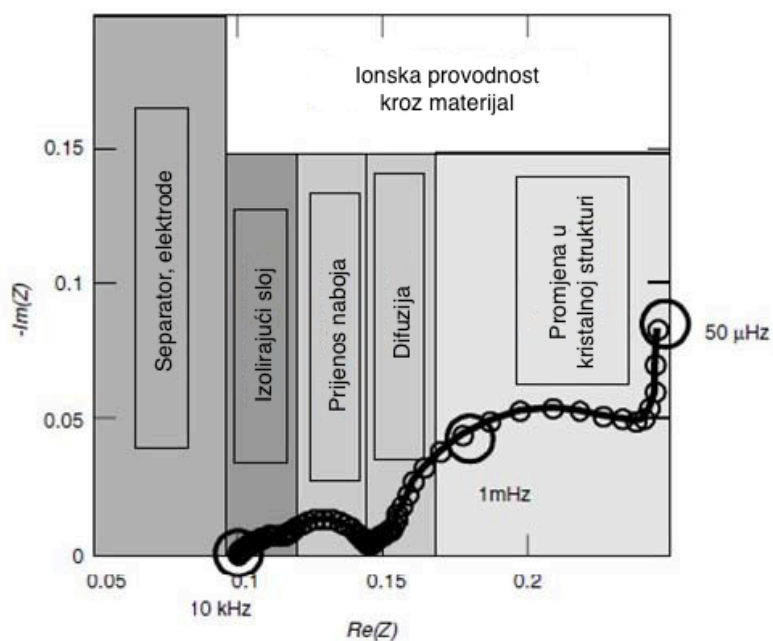
Gdje je  $V$  potencijal, a  $I$  struja u krugu.

Impedancijsko mjerenje, na određenoj frekvenciji oko  $E 0 V$  donosi informaciju o vrijednosti  $R_1$ ,  $R_2$  i  $R_3$  te uz to i određuje vrijednosti kapacitora  $C_2$  i  $C_3$ , bez potrebe za matematičkim usklađivanjem.

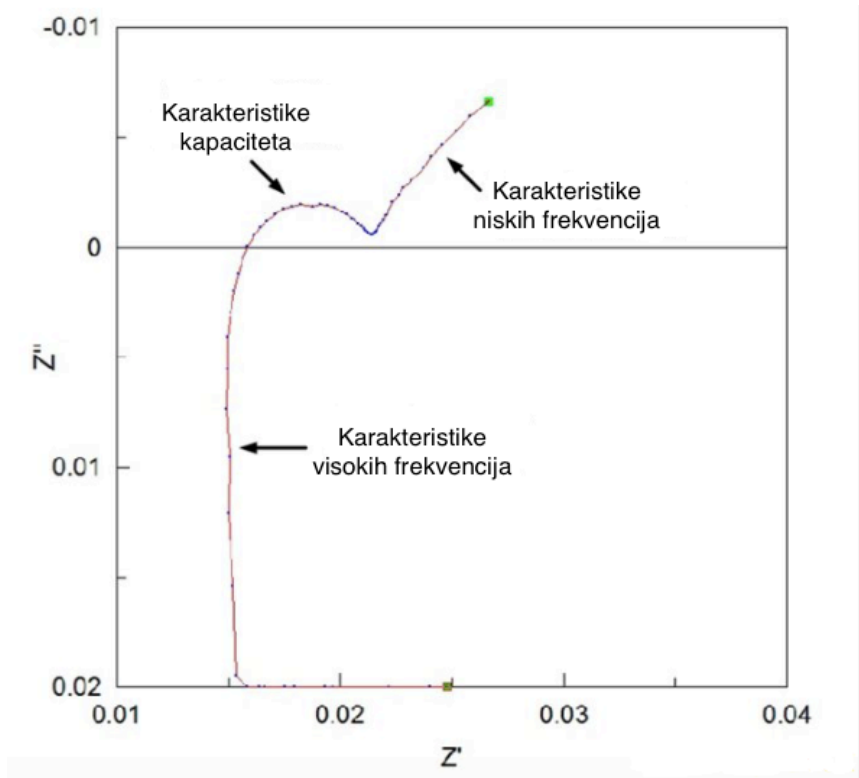


Slika 2.8 Prikaz strujnog kruga s otpornicima

Najčešći način prikazivanja rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije je Nyquistov dijagram, prikazan na slici 2.9. X-os predstavlja realnu komponentu, a y-os imaginarnu komponentu dijagrama. Dijagram se, u slučaju Li-ion baterija, može interpretirati tako da se podijeli na intervale koji prikazuju procese u člancima, kao što se vidi na slici 2.10. [3]



**Slika 2.9** Interpretacija pojedinih segmenata impedancijskog dijagrama Li-ion galvanskog članka [12]



**Slika 2.10** Nyquistov prikaz Li- ion baterije

### 3 EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1 Aparatura

U ovom radu korišten je komercijalni galvanski članak od litij kobaltovog oksida (LCO) čiji kapacitet iznosi 5Ah.

Galvanski članak LCO testiran je uz pomoć potencioštata Biologic SP-200 (slika 5.1) i termostata koji je omogućavao konstantu temperaturu članka za vrijeme trajanja eksperimenta.



**Slika 3.1** Biologic SP-200 potencioštat

#### 3.2 Provedba eksperimenta

Uvjeti rada:

- 10 ciklusa
- Konstantna temperatura od 30 °C
- Konstantna struja u intervalu 0 - 500 mA
- Interval napona 4,2 - 3,0V
- Interval frekvencije za snimanje elektrokemijske impedancijske spektroskopije 0,01 – 1000 Hz

Sva mjerenja u ovom radu provedena su na 30 °C. Provedeno je 10 ciklusa punjenja i pražnjenja u interval 4,2 – 3,0 V. Prije početka cikliranja, snimljeno je početno stanje galvanskog članka metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Punjenje i pražnjenje članka provedeno je strujom jakosti  $I = 500$  mA. Kad su postignuti naponi praznog članka od 3,0 V i punog članka od 4,2 V, članak je zadržan na tim naponima sat vremena. Periodi između punjenja i pražnjenja su periodi relaksacije. Tako je provedeno 10 ciklusa punjenja (SoC=100%) i pražnjenja (SoC=0 %), svaki u trajanju 20 sati. Cikliranje je praćeno metodom kulometrije visoke preciznosti kako bi se uočile suptilne razlike između ciklusa. Nakon završetka zadnjeg ciklusa, konačno stanje baterije je snimano metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).

## 4 REZULTATI I RASPRAVA

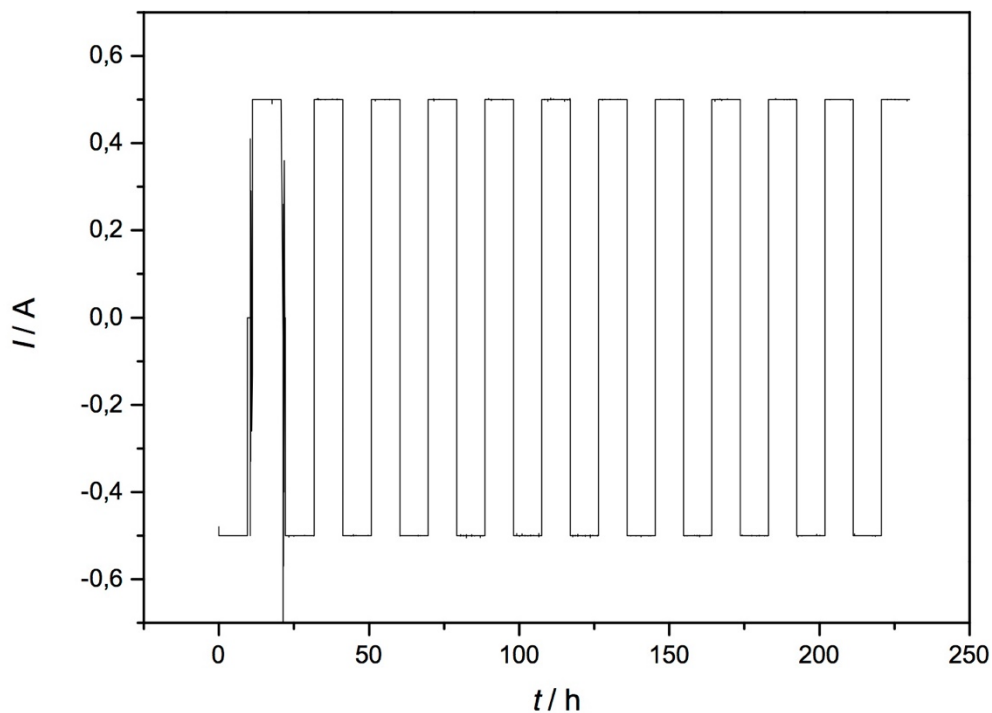
Određivanje životnog vijeka galvanskog članka je od iznimne važnosti za njihovu primjenu posebno u automobilske industriji. Jedan od načina kako doći do procjene životnog vijeka je kontinuirano punjenje i pražnjenje članka visokom strujom u području struja 10 C ili više. Brzina pražnjenja (i punjenja) koja odgovara 10 C je ona struja koja je potrebna da se članak napuni (ili isprazni) za 6 minuta. Ovakav način procjene životnog vijeka ima svoje nedostatke ponajviše zbog toga što sporedne elektrokemijske reakcije koje se odvijaju paralelno s glavnom reakcijom izmjene naboja, a koje uzrokuju dijelom smanjenje životnog vijeka, se odvijaju sporo pa bi životni vijek članka određen ovom metodom dao praktički nerealne vrijednosti. Korištenje nižih struja punjenja i pražnjenja u području ispod 1 C značajno bi produžio vrijeme trajanja ovih eksperimenata što nije prikladno za primjenu.

U novije vrijeme sve je više u upotrebi kulometrija visoke preciznosti za određivanje životnog vijeka [2-5, 7-9]. Kulometrija visoke preciznosti je, isto kao i svaka druga kulometrija, tehnika koja prati protok naboja u ovisnosti o vremenu. Međutim, kulometrija visoke preciznosti provodi se na instrumentima koji su u stanju vrlo precizno pratiti naboj a kulonska učinkovitost koja se dobije takvom tehnikom može se pratiti s točnošću od  $\pm 0.00003$  i preciznošću od  $\pm 0.00001$ . Ovim putem mogu se odrediti razlozi gubitka kapaciteta galvanskog članka te na osnovu nekoliko ciklusa punjenja i pražnjenja predvidjeti životni vijek. Punjenje i pražnjenje kod kulometrije visoke preciznosti provodi se relativno niskim strujama u području 0,1 C ili manjim ali za procjenu životnog vijeka potrebno je napraviti relativno mali broj ciklusa, najčešće 10-20.

U ovom radu provedeno je testiranje litij-ionskog galvanskog članka kapaciteta 5 A h kulometrijom visoke preciznosti te elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom su se htjele odrediti električne karakteristike navedenog litij ionskog članka na dvije različite napunjenosti (SoC) tj. kad je članak bio potpuno pun SoC=100 % i potpuno prazan SoC=0 %. Detalji provođenja eksperimenata dani su u Eksperimentalnom dijelu ovog rada.

#### 4.1 Kulometrija visoke preciznosti

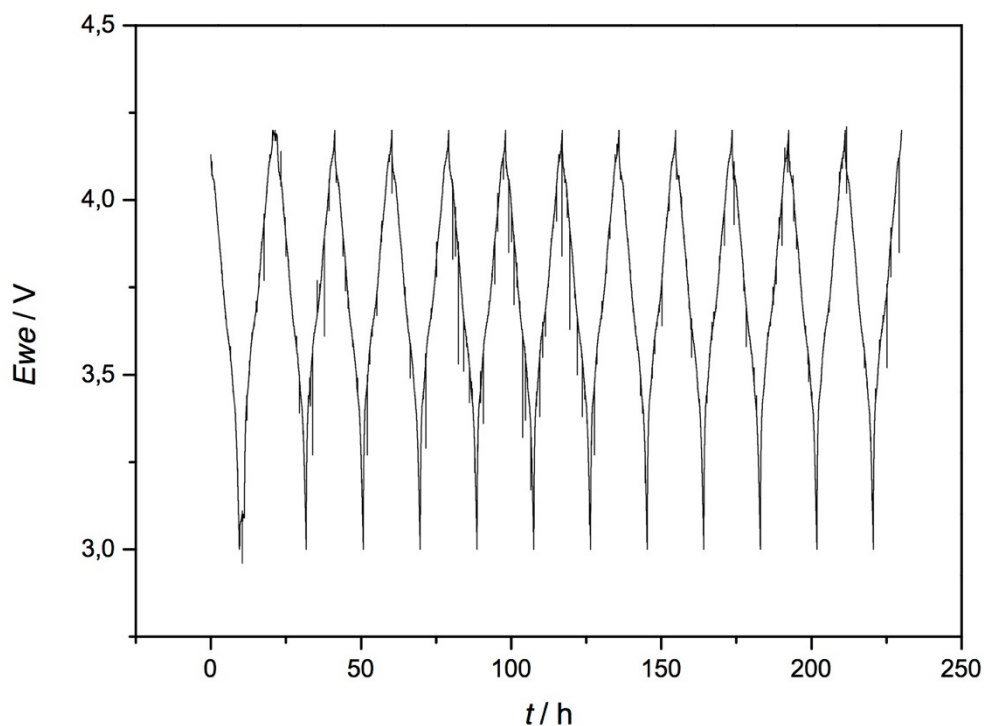
Kod ovog testiranja članak se punio i prazio konstantnom strujom od 500 mA kroz 10 opetovanih ciklusa. Strujni profil ovog eksperimenta dan je na slici 4.1.1. Budući da je kapacitet članka 5 A h bilo je potrebno 10 sati za jedno punjenje (ili pražnjenje) tj. 20 sati za jedan kompletan ciklus.



**Slika 4.1** Strujni profil eksperimenata punjenja i pražnjenja

Kao rezultat dobivena je ovisnost radnog napona članka o vremenu koja je prikazana na slici 4.2



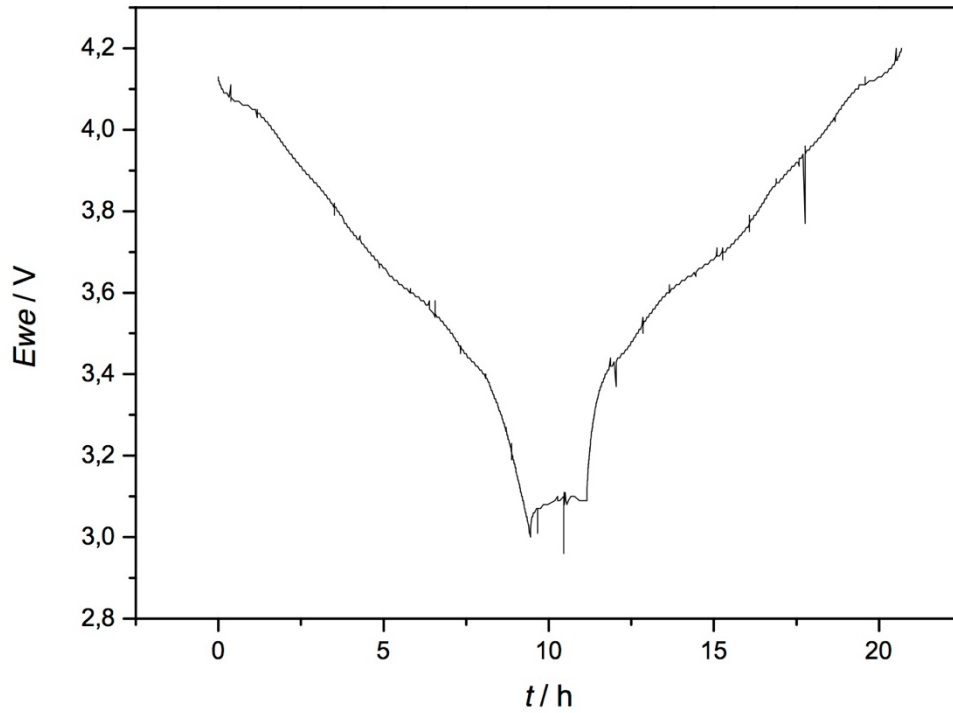


**Slika 4.2** Graf ovisnosti napona o vremenu za 10 ciklusa

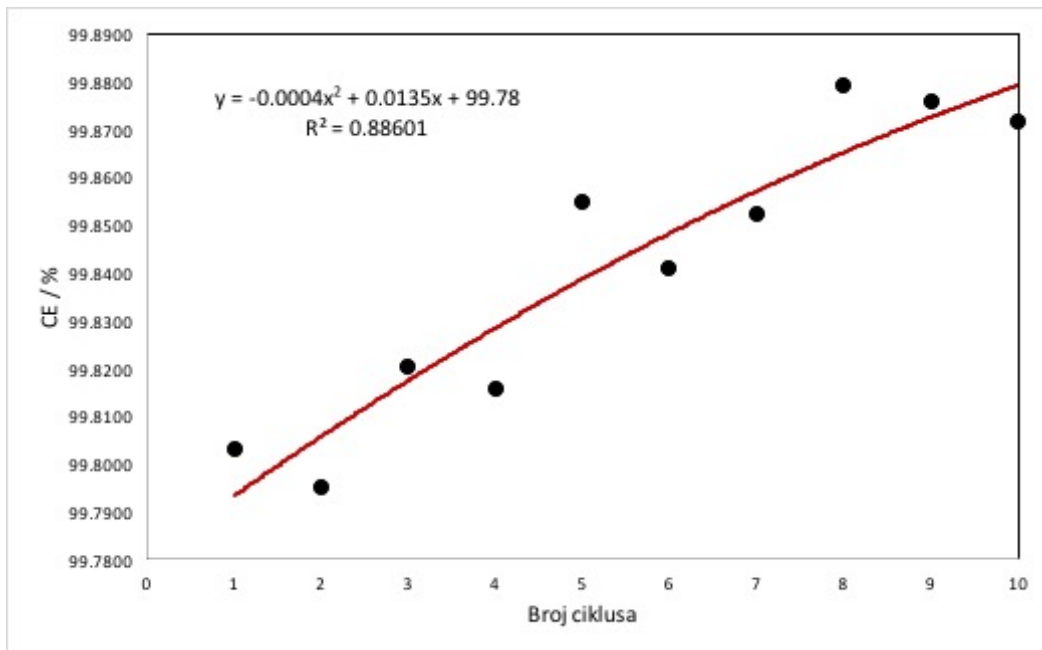
Punjenje i pražnjenje se odvijalo u području napona članka od 4,2 – 3,0 V.

Na slici 4.3 se primjećuje da naponski profil nije idealan tj. da napon značajno ovisi o stanju napunjenosti članka. Kod idealnih članaka napon članka neznatno ovisi o stanju napunjenosti dok kod superkondenzatora napon linearno opada sa stanjem nabijenosti. To znači da se raspoloživa energija ispitivanog članka puno brže gubi kod niskih stanja nabijenosti.

Također se može primijetiti da naponski profil nije gladak već da postoje nekoliko stepenica što znači da postoje različiti stupnjevi pražnjenja (slika 4.3) tj. da se prilikom pražnjenja članka odvijaju različite elektrokemijske reakcije ili različiti stupnjevi pojedinih reakcija.



Slika 4.3 Graf ovisnosti napona o vremenu za jedan ciklus



Slika 4.4 Graf ovisnosti kulonske učinkovitosti (CE) o broju ciklusa

Tijekom 10 ciklusa punjenja i pražnjenja praćen je naboj te na osnovu njega određena kulonska učinkovitost (CE) za svaki pojedini ciklus. Na taj način prikazana je ovisnost kulonske učinkovitosti o broju ciklusa (slika 4.4). Točke prikazuju eksperimentalne rezultate, a puna linija krivulju polinoma drugog stupnja koji je provučen kroz te točke:

$$CE = -0,0004N^2 + 0,0135N + 99,78 \quad (19)$$

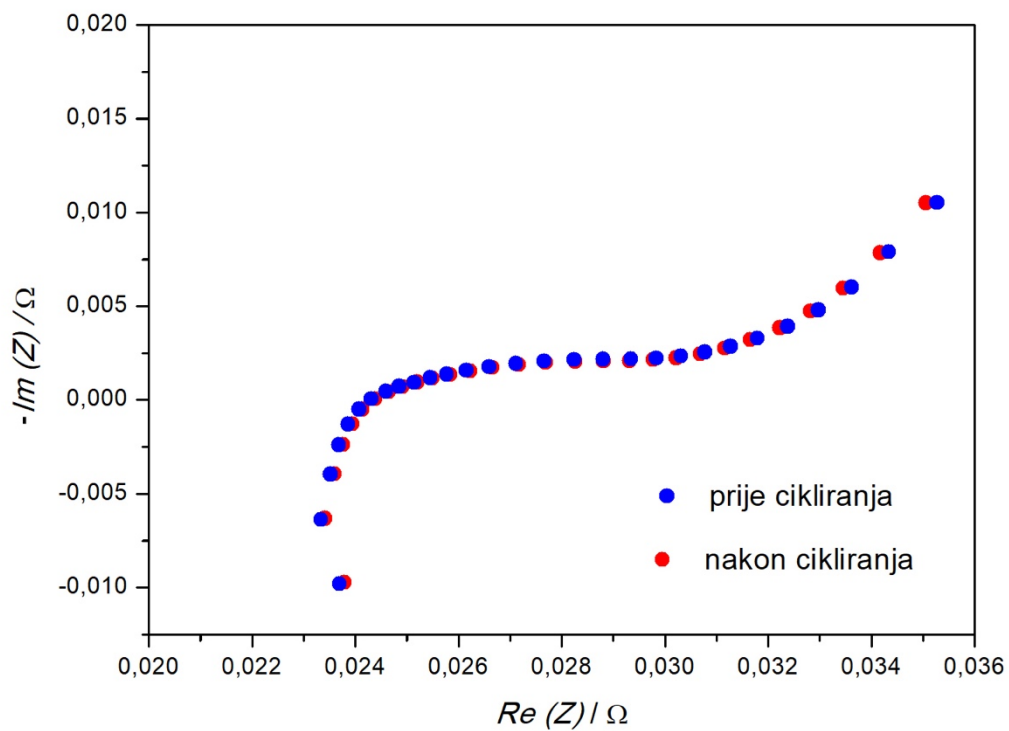
Iz slike 4.4 kulonska učinkovitost raste, ali nikako ne dolazi do vrijednosti 1.0000 jer su vrijednosti proklizavanja (eng. slippage) punjenja i pražnjenja jednake, ali nisu 0. Uz to, CE ne doseže 1.0000 zbog formiranja i kontinuiranog rasta SEI, što je prikazano paraboličnim trendom. Kulonska učinkovitost će se približavati 1.0000 određeni broj ciklusa, dok rast SEI usporava ostale parazitske reakcije, što znači da je rast SEI kontrolirajuća reakcija i stabilizira elektrodu. Na početku cikliranja, SEI je bio tanak. Pri prvim ciklusima više su vrijednosti elektrodnog proklizavanja zbog procesa oksidacije elektrolita na pozitivnoj elektrodi što je rezultiralo nižom kulonskom učinkovitošću. Daljnjim cikliranjem članka, došlo bi do pada CE zbog porasta učinka ostalih reakcija u članku.

## 4.2 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

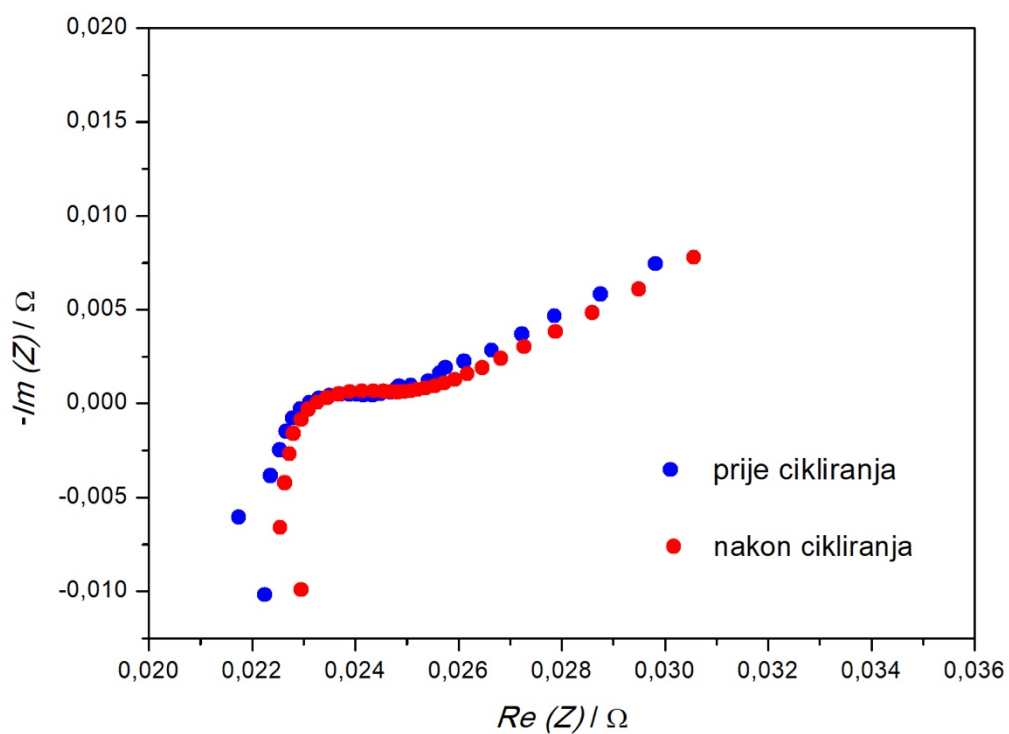
Kako je opisano u eksperimentalnom dijelu impedancijski spektri su snimani u stanjima napunjenosti članka od SoC = 100 % i SoC = 0 % u području frekvencija 0,01 – 1000 Hz.

Na slici 4.5 su prikazani Nyquistovi dijagrami koji prikazuju ovisnost imaginarne od realne komponente impedancije snimani kod SoC = 100 % prije i poslije provednih 10 ciklusa punjenja i pražnjenja, a na slici 4.6 Nyquistovi dijagrami snimani kod SoC = 0 %. Oba spektra pokazuju slične karakteristike. Kod visokih frekvencija izražen je induktivitet koji nije posljedica procesa u članku već je vezan za utjecaj kontakata i kabela, tj. cijelog eksperimentalnog sustava. Naime, kako se vidi iz vrijednosti koji se mogu očitati na x-osi, ohmski otpori u člancima su mali i iznose ovisno o stanju napunjenosti između 22 – 24 mΩ. Kod sustava koji imaju tako niske ohmske otpore pojava induktiviteta je neizbježna. U području srednjih frekvencija u oba slučaja javlja se polukrug koji se javlja kod paralelne

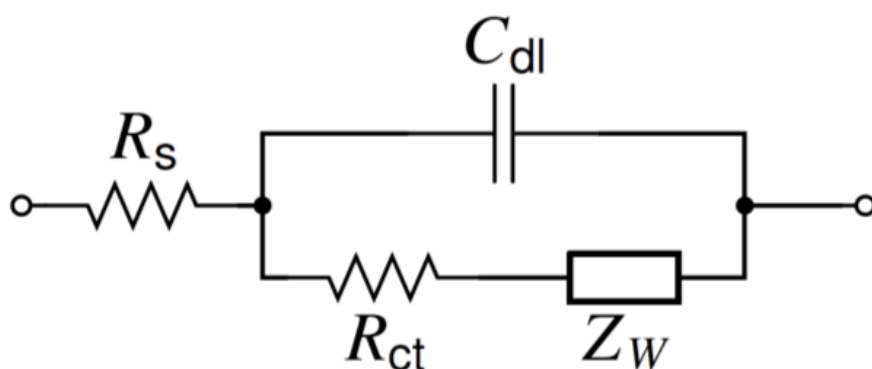
kombinacije otpora i kapaciteta. Polukrug dobiven u impedancijskim odzivima elektrokemijskih reakcija u području srednjih frekvencija je posljedica izmjene naboja a može se predstaviti Randlesovom nadomjesnom shemom (slika 4.7).



**Slika 4.5** Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne komponente o realnoj komponenti impedancije za napunjeni članak (4,2 V) prije i nakon cikliranja



**Slika 4.6** Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne komponente o realnoj komponenti impedancije za ispražnjeni članak (3,0V) prije i nakon cikliranja



**Slika 4.7** Prikaz Randlesove sheme

U području niskih frekvencija apsolutna vrijednost impedancije počinje rasti uz nagib krivulje približno 45° što ukazuje na procese kontrolirane difuzijom. Difuzija predstavlja nasumično kretanje pokretnih vrsta, iz područja više u područje niže koncentracije. Proces difuzije je važan jer utječe na brzinu punjenja i pražnjenja članaka. U Li-ion galvanskim člancima dolazi do difuzije kroz elektrolit, kroz SEI, kroz pore materijala i kroz sam materijal. Na niskim frekvencijama moguće je izračunati koeficijent difuzije izmjenjivanih vrsta. Za nagib od 45°, koeficijent difuzije se može izračunati preko Warburgovog elementa:

$$Z_W(f) = \frac{\sqrt{2\sigma}}{(j2\pi f)^{0.5}} \quad (20)$$

gdje je  $\sigma$  Warburgov element ( $\Omega\text{cm}^2\text{s}^{-1/2}$ ), a  $j$  imaginarni broj  $j^2=-1$ .

Iz jednadžbe dobivamo difuzijski koeficijent:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 X^* \sqrt{2D_X}} \quad (21)$$

gdje  $X^*$  i  $D_X$  predstavljaju koncentraciju udaljenu od površine elektrode (eng. bulk concentration) i difuzijski koeficijent vrste  $X$ ; u ovom slučaju litija.

Blagim porastom ohmskog otpora nakon ciklusa zaključujemo da je došlo do usporenja prijelaza elektrona i difuzije iona tijekom cikliranja. Također, izraženiji polukrug pri srednjim frekvencijama govori o postojanju i razvoju SEI, što je jasno vidljivo u Nyquistovom prikazu ispražnjenog članka. Otpor je funkcija stanja napunjenosti (SoC) i stanja zdravlja (SoH). Iako je općeniti oblik obje krivulje jednak, manja vrijednost SoC imat će višu vrijednost otpora, ali nakon 10 ciklusa razlika je mala.

## 5 ZAKLJUČAK

Ekperimentalne metode korištene u ovom radu pokazale su se pogodne za predviđanje životnog vijeka Li-ion galvanskih članaka. Kulometrijom visoke preciznosti dobivene su vrijednosti kulonske učinkovitosti (CE) koja raste zbog formiranja i rasta međufaze čvrstog elektrolita (SEI). CE ne dolazi do vrijednosti 1.0000 zbog razlika u naboju elektrode između dva pražnjenja i punjenja koju uzrokuju parazitske reakcije. Usporedbom krivulja u Nyquistovom dijagramu dobivenim elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS) vidljiv je rast vrijednosti ohmskog otpora nakon cikliranja koji također ukazuje na prisutnost parazitskih reakcija. Pri niskim frekvencijama, proces je kontroliran difuzijom. Korištene metode se preporučuju jer se mogu razlučiti dominantne reakcije u procesu.

## 6 Literatura

- [1] J.C.Burns, High precision coulometry as a technique for evaluating the performance and lifetime of Li-ion batteries, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia, Canada, 2011.
- [2] A.J.Smith, J.C.Burns, D.Xiong i J.R.Dahn, Interpreting High precision Coulometry Results on Li-ion Cells, Department of Physics and Atmospheric Science, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia, Canada, 2011.
- [3] Studying batteries with Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Bio-Logic Science Instruments, France, 2017.
- [4] How to interpret low frequencies impedance in batteries?, Bio-Logic Science Instruments, France, 2017.
- [5] J.R.Dahn, J.C.Burns, D.A.Stevens, Importance of Coulombic Efficiency Measurements in R&D Efforts to Obtain Long-Lived Li-Ion Batteries, The Electrochemical Society Interface, 2016
- [6] D.Bubaš, Ocjena djelotvornosti zaštitnih premaza *in situ* elektrokemijskim mjerenjima, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, rujan 2015.
- [7] D.A.Stevens, R.Y.Ying, R.Fathi, J.N.Reimers, J.E.Harlow, J.R.Dahn, Using High Precision Coulometry Measurements to Compare the Degradation Mechanisms of NMC/LMO and NMC-Only Automotive Scale Pouch Cells, Journal of the Electrochemical Society, 161, 2014
- [8] <https://www.comsol.com/blogs/studying-impedance-to-analyze-the-li-ion-battery-with-an-app/>
- [9] [https://batteryuniversity.com/index.php/learn/article/what\\_causes\\_lithium\\_ion\\_to\\_die](https://batteryuniversity.com/index.php/learn/article/what_causes_lithium_ion_to_die)
- [10] [https://batteryuniversity.com/learn/article/battery\\_rapid\\_test\\_methods](https://batteryuniversity.com/learn/article/battery_rapid_test_methods)
- [11] J. Katić, H. Čurković, Ž Petrović, M. K. Roković, Praktikum iz kemijsko-tehnoloških vježbi, FKIT, Zagreb 2008.
- [12] [https://www.researchgate.net/publication/267492067\\_Real-Time\\_Battery\\_Model\\_Identification\\_Using\\_a\\_Two\\_Time-Scaled\\_Approach/figures?lo=1](https://www.researchgate.net/publication/267492067_Real-Time_Battery_Model_Identification_Using_a_Two_Time-Scaled_Approach/figures?lo=1)
- [13] [http://www.eco-aesc-lb.com/en/about\\_liion/](http://www.eco-aesc-lb.com/en/about_liion/)



## ŽIVOTOPIS

Petra Ćurković [REDACTED] Svoje obrazovanje počinje u Osnovnoj školi Remete te ga nastavlja u XVIII. gimnaziji na dvojezičnom smjeru s nastavom na francuskom. Studiranje započinje upisom na preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu praksu odrađuje u Magdisu, u analitičkom laboratoriju.