

Usporedba DC i AC elektrokemijskih tehnika za određivanje stanja napunjenosti 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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:715389>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-09**



FKITMCMXIX

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
ODREĐIVANJE STANJA NAPUNJENOSTI I STANJA ZDRAVLJA
LI-ION GALVANSKIH BATERIJA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Zoran Mandić

Članovi ispitnog povjerenstva:
Prof. dr. sc. Zoran Mandić
Izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković
Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Glasnović

Zagreb, rujna 2018.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Zoranu Mandiću, voditelju mog završnog rada na predloženoj temi, pomoći i savjetima tijekom izrade rada te obitelji i prijateljima na podršci.

SAŽETAK RADA:

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

Stanje napunjenosti i stanje zdravlja galvanskih članaka i baterija su ključna svojstva koja su od važnosti za njihovu sve širu primjenu u različitim područjima tehnologije i znanosti. Njihovo poznavanje i praćenje za vrijeme rada galvanskih članaka je neophodno sa stajališta dizajna u okviru sklopa za upravljanje radom galvanskih članaka i projektiranje njihovih sustava. U ovom radu prikazana je usporedba tri elektrokemijske tehnike: galvanostatsko pražnjenje članka, elektrokemijska impedancijska spektroskopija (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS) i kulometrijska metoda visoke preciznosti (*High Precision Coulometry*, HPC). Ishodi tih mjerenja su analizirani, uspoređeni i raspravljani.

Ključne riječi: Li-ion galvanski članci, 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

	Str.
SADRŽAJ	
1. UVOD	2
2. OP I DIO	4
2.1. Baterije u svakodnevnoj uporabi i budućnost 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 određivanja stanja napunjenosti baterija (SoC)	9
2.2.3. Metode određivanja stanja zdravlja baterija (SoH)	13
2.3. Značajke Li-ion baterija	14
2.3.1. Struktura i materijali Li-ion ćelijanaka	18
<i>Anoda u Li-ion ćelijanku</i>	18
<i>Katoda u Li-ion ćelijanku</i>	20
<i>Elektrolit u Li-ion ćelijanku</i>	22
<i>Odjeljiva u Li-ion ćelijanku</i>	22
<i>Litijevi spojevi za izradu elektroda Li-ion ćelijanaka</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. Određivanje unutarnjeg otpora baterije uporabom EIS	36
2.6. Kulometrija visoke preciznosti (HPC)	42
3. EKSPERIMENTALNI DIO	47
4. REZULTATI I RASRAVA	48
5. ZAKLJUČAK	52
6. POPIS SIMBOLA	53
7. LITERATURA	55
8. PRILOZI	59
9. ŽIVOTOPIS	62

1. UVOD

Informacija o stanju napunjenosti (*state-of-charge*, SoC) litij-ion galvanskih ćelija je od izuzetne važnosti jer je od svih poznatih tvari koje se koriste u ćelijama litij (Li) kemijski najreaktivniji i jedino litijeve baterije zahtijevaju elektronički 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 količinu raspoloživog naboja tj. energiju sadržanu u bateriji dok stanje zdravlja baterije (*state-of-health*, SoH) ukazuje na to do koje je baterija došla u svom životnom ciklusu i njeno stanje u odnosu na novu (neupotrebljavanu) bateriju. Tijekom rada baterije, njena 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 mjerenjem 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 mjerenje. To je u redu sve dok se procjena temelji na dosljednom skupu pravila, a ne utim usporedbe između procjena napravljenih s različitim uređajima i metodama čine tu procjenu nepouzdanom.

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

Tri glavna parametra koji određuju rad Li-ion baterija u automobilske primjene 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 čimbenika u njenom oblikovanju za specifičnu primjenu. U baterijama također dolazi do stvaranja topline koja je uglavnom uzrokovana unutarnjim otporom, endotermnom ili egzotermnom toplinskom promjenom entropije i egzotermnom toplinom uzrokovanom sporednim reakcijama [2, 3]. Razvoj topline baterije i energetska inkovitost prvenstveno se određuju mjerenjem njenog unutarnjeg otpora pod visokim strujnim opterećenjem. Otpornost se obično mjeri ili primjenom napona na uređaj koji se ispituje i mjerenjem nastale struje ili primjenom struje i mjerenjem rezultirajućeg napona. Ako se na otpornik ili uređaj koji se ispituje može primijeniti Ohmov zakon tada je tumačenje rezultata mjerenja 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 mjerenja. Ujedno mjerenje unutarnjeg otpora nekog članka 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 mjerenja [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 članaka, 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 pronalazak prikladne metode za mjerenje unutarnjeg otpora baterija za postizanje prethodno navedenih ciljeva.

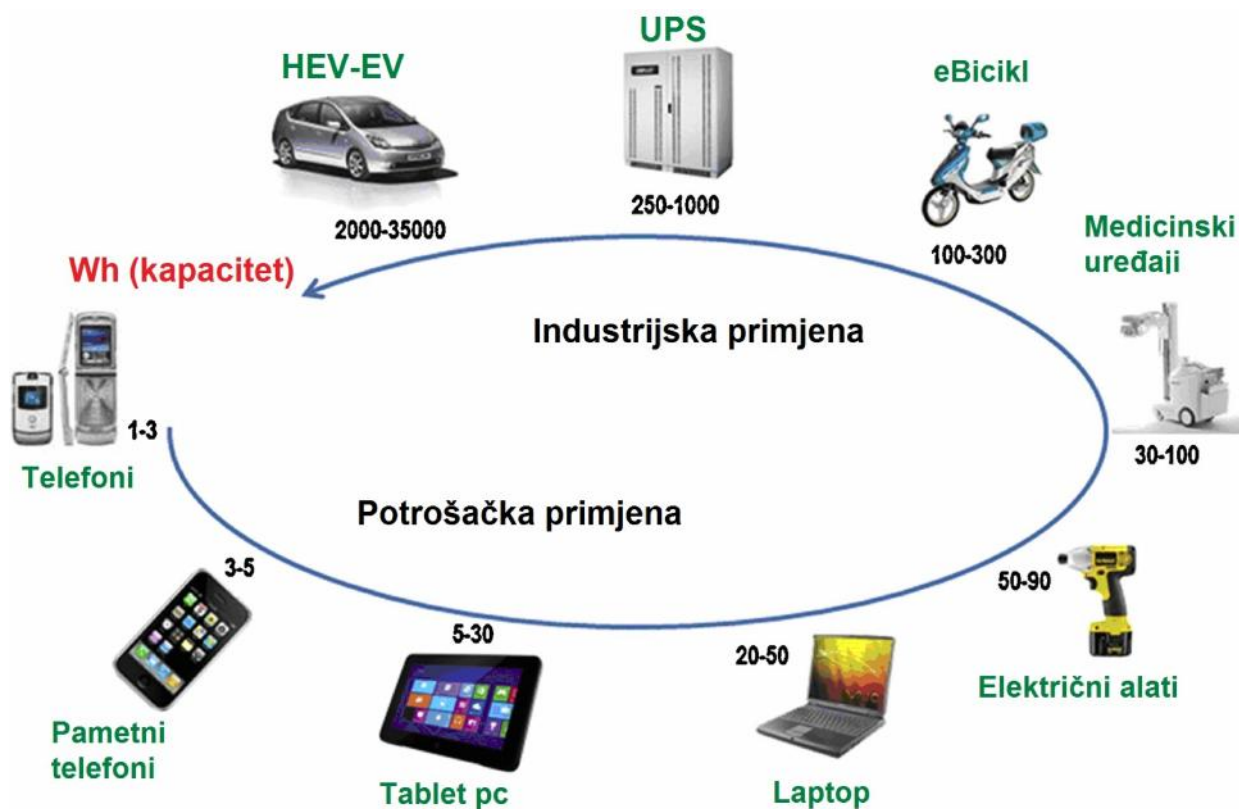
2. OP I DIO

2.1. Baterije u svakodnevnoj uporabi i budu nost 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 učinkovitosti i ekološke prihvatljivosti [7, 8]. Baterije mogu biti nepunjive (primarne) i punjive (sekundarne). Primarne baterije ili članci 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 čini 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 članka, malog otpada, 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 različitim uređajima velike snage i energije, posebno u električnim vozilima (EV).

Ubrzana proizvodnja sofisticiranih, minijaturnih i pokretnih elektroničkih uređaja, te izazovi poput elektrokemijskog pogona električnih vozila (EV) i potrebe za skladištenjem održive energije potiču 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 obećavaju 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. Različite primjene 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, klimama, 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 na ina rada baterije, te osobito kvarova na litijskim baterijama.

Postoje tri glavna zajedni ka cilja svim sustavima za upravljanje baterijama:

- zaštita lanka ili baterije od ošte enja,
- 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 sljede ih funkcija.

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

Kontrola punjenja - Kontrola punjenja je bitna zna ajka BMS-a. Neprikladno punjenje je nave i razlog ošte enja ve ine baterija.

Upravljanje potražnjom – 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 izme u punjenja baterije.

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

Odre ivanje stanja zdravlja baterije - Stanje zdravlja (SoH) baterije je mjera sposobnosti baterije da isporu uje nazna enu struju. Ovaj parametar je od vitalnog zna aja za procjenu spremnosti ure aja 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 između lanaka pojavljuju se zbog tolerancije proizvodnje ili uvjeta rada i obično se povećavaju sa svakim ciklusom punjenja/pražnjenja. Tijekom svakog punjenja dolazi do još većeg slabljenja lanaka, a u konačnici 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 podvrgnuta neprimjerenom radu. Parametri poput broja ciklusa, maksimalnog i minimalnog napona, temperature te maksimalne struje punjenja i pražnjenja također se određuju i važni su za procjenu jamstva baterije.

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

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 sučelja omogućuju 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 činjenici da se s većim brojem pouzdanih SoH procjena dobivaju 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 procjena SoC-a štiti bateriju i sprječava njeno prekomjerno pražnjenje, povećava vijek trajanja baterije, omogućuje primjenu racionalne strategije kontrole uštede energije, te pruža pouzdane podatke za BMS kako bi se pohranjena energija što učinkovitije 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 postoj e 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 nost 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 prakti noj primjeni, nekonzistentnost kapaciteta baterija može se ublažiti postupkom sortiranja. Za starije baterije koje su možda doživjele razli ite radne uvjete, degradacija kapaciteta može biti razli ita od jedne do druge baterije. U literaturi su predložene razli ite 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 prilago avaju sustavu baterije [18].

Ovi sustavi prilagodbe bave se nelinearnostima ponašanja baterije i daju dobru to nost. Ipak, prilagodljivi sustavi jako ovise o specifi noj bazi podataka baterije ili to nom modelu ekvivalentnog kruga, što može imati zahtjevne prora une.

Predložen je i pristup na temelju kulonskog brojanja kako bi se osigurala to na i jednostavna metoda za pra enje stanja baterije [9, 19]. Pri tom se stanje zdravlja (SoH) baterije ažurira pra enjem 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 djelomi nog ili laganog optere enja te procjena SoC-a može biti baždarena kako bi bila što to nija s najnovijim SoH-om bez potrebe za dodatnim bazama podataka.

Definicija SoC-a i SoH-a

U praksi je uobi ajeno da proizvo a nazna va nazivni kapacitet baterije kroz procese formiranja i sortiranja u odre enim uvjetima. Me utim, kako se stvarni puni kapacitet nove baterije i dalje može razlikovati od nominalnog kapaciteta zbog ograni enog 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/pražnjenja. U postupku punjenja/pražnjenja baterije kroz više ciklusa dolazi do neizbježnog starenja koje dovodi do pogoršanja performansi 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 napunjenosti. 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 odre ivanja stanja napunjenosti baterija (SoC)

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

Metoda izravnog mjerenja

Izravno mjerenje napunjenosti 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, ve se smanjuje kad se baterija isprazni, uobičajeno na nelinearan način. Svaki mjerni uređaj stoga mora biti u stanju integrirati struju tijekom vremena. Drugi problem je u tome što ova metoda ovisi o pražnjenju baterije. U većini slučajeva primjene, osim možda u kvalifikacijskom testiranju, korisnik (ili sustav) treba znati koliko ima naboja u ćeliji bez pražnjenja. Napunjenost baterije nije moguće izravno izmjeriti praćenjem stvarnog naboja postignutog tijekom punjenja što proizlazi iz kulonske učinkovitosti baterije. Gubici u bateriji tijekom ciklusa punjenja i pražnjenja značajni su i baterija tijekom punjenja rezultirati manjom napunjenošću. Kulonska učinkovitost ili prihvaćanje naboja je mjera koliko se raspoloživa energija može iskoristiti tijekom pražnjenja u usporedbi s energijom koja je uskladištena za vrijeme punjenja ćelija. Na učinkovitost punjenja također utječe temperatura i SoC [16].

Određivanje SoC-a mjerenjem gustoće elektrolita

Ova metoda predstavlja uobičajeni način utvrđivanja stanja napunjenosti olovnih akumulatora koje zavisi o mjerenju 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 stoga koristiti kao pokazatelj napunjenosti baterije. Mjerenja gustoće tradicionalno su provedena pomoću usisnog tipa hidrometra koji je spor i nezgodan dok se suvremena mjerenja gustoće elektrolita provode elektroničkim sensorima koji omogućuju digitalno mjerenje i mogu se ugraditi izravno u ćelije kako bi se omogućilo kontinuirano praćenje stanja baterije. Ova metoda određivanja SoC-a nije prikladna za ostale kemijske tvari drugih ćelija [16].

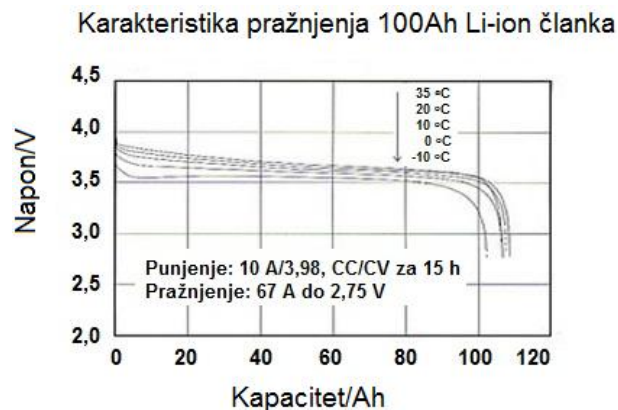
Procjena SOC-a na temelju napona

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 ćelija. Treba se osigurati kompenzacija ovih čimbenika kako bi se postigla prihvatljiva točnost. Pri tome treba voditi računa da se napon ćelija smanjuje u izravnoj mjeri prema preostalome 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/pražnjenja. 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 mjerenja SoC-a jer se protok naboja mjeri izravno. Kapacitet u lanku može se odrediti pražnjenjem struje punjenja/pražnjenja tijekom vremena. Potpuna napunjenost je baždarna referentna točka, a ne prazan lanak, pa se SoC dobiva oduzimanjem neto naboja od početka punjenja do potpuno napunjenog lanka.

Mogu se koristiti tri metode mjerenja struje:

- metoda strujnog "šanta" (*shunt*) - najjednostavnija je metoda određivanja struje mjerenjem pada napona na niskoj omškoj vrijednosti, visoke je preciznosti kod koje mjerenja struje uzrokuje mali gubitak snage na strujnom putu, te također zagrijava bateriju i neto naba je za niske struje;
- uporaba pretvarača "Hallowog u lanka" – 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 ve e osjetljivosti koja osigurava ve u razinu signala i bolje je stabilnosti pri visokim temperaturama od ure aja "Hallowog" 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 uzoraka. U takvim slu ajevima brzina uzorkovanja mora biti dovoljno brza za hvatanje trenutnih signala povezanih s ubrzanjem i ko enjem koji odgovaraju korisni kom na inu vožnje [16].

SOC procjena iz mjerenja interne impedancije

Tijekom ciklusa punjenja/pražnjenja sastav aktivnih tvari u lanku se mijenja zbog kemijskih pretvorbi aktivnih tvari lanka izme u stanja napunjenosti i ispražnjenosti što se može odraziti i na promjenama impedancije lanka. Tako se mjerenja interne impedancije lanaka mogu koristiti za odre ivanje SoC-a, me utim, ona nisu naveliko korištena zbog poteško a u mjerenju impedancije dok je lanak aktivan, kao i poteško a u tuma enju dobivenih podataka budu i da je impedancija tako er ovisna o temperaturi.

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

Ostala mjerenja stanja napunjenosti

S konstantnim optere enjem i stabilnim okolišnim uvjetima, litij-ion lanci imaju karakteristi no linearni raspon SoC-a tijekom pražnjenja što bi moglo omogu iti odre ivanje SoC-a tijekom rada ili prije ene udaljenosti u slu aju potpuno elektri nog vozila. Ova metoda ovisi o održavanju konstantnog na ina vožnje i uvelike e se unijeti neto nosti ako postoje nepravilnosti u na inu vožnje. Metoda se ne može primijeniti ako se koristi povremeno punjenje kao što je kod hibridnog elektri nog 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 indicaciju SoH-a lanka. Promjene tih parametara obično se znači da je došlo do drugih promjena koje mogu biti od značaja za korisnika [17]. To bi mogle 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 mjerenja 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/pražnjenja baterije koristi kao mjera korištenja baterije, kao referenca koristit će se otkrivani vijek trajanja baterije novog lanka. Budući da se kapacitet lanka prilično linearno smanjuje sa životnim ciklusom litij-ion baterija, isteklo ili preostalo vrijeme ciklusa, zavisno o definiciji koja se upotrebljava, često se koristi kao gruba procjena SoH-a.

U praksi se često SoH procjenjuje iz jednog mjerenja 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 imbenika izrađuje SoH koji u konačnici ovisi o kemiji lanka. Ponderiranje se pridaje pojedinim imbenicima temeljem iskustva, kemije lanka i važnosti određenog parametra za primjenu u kojoj se baterija koristi. Ako bilo koja od ovih varijabli pruža rubna očitavanja, 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. Slično se dodaju nedostaci kao što je veliko samopražnjenje ili neki drugi kemijski nedostatak. Bodovi dobiveni za lanku uspoređuju se s onima dodijeljenima novom lanku kako bi se dobila postotna vrijednost.

Takva složena mjerenja i obrade trebaju pomoći mikroprocesora za analizu i dobivanje rezultata. Za automatizirana mjerenja 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 mjerenjima za poboljšanje točnosti rezultata.

Riješeno lanku "Pass" ili "Fail" -. temelji se na proizvoljnom ograničenju obzirima na iskustvo s primjenom i svim potrebnim imbenicima sigurnosti.

Ova metoda koristi vanjski mjerni 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.

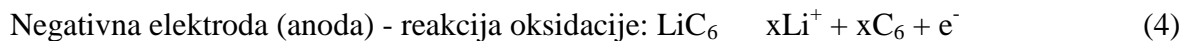
Novija vrsta litijskih baterija su litij-polimerne baterije (Li-po) koje se od litij-ionskih (Li-ion) razlikuju u elektrolitu. Dok je u Li-ion baterijama elektrolit tekući u Li-polimer baterijama elektrolit je polukruti (gel) polimer.

Litij je najelektropozitivniji element ($E_0 = -3,04$ V prema standardnoj vodikovoj elektrodi) i također najlakši metal ($M_{\text{Li}} = 6,94$ g/mol). Ova činjenica čini ga vrlo zanimljivim za dizajniranje elektrokemijskih sustava za skladištenje s velikom gustoćom energije. Početkom 1970. Whittingham iz tvrtke EXXON [20] je predložio Li/TiS₂ bateriju koja je pokazala visoku gustoću energije oko 480 Wh/kg što je bilo vrlo obećavajuće i usporedivo s gustoćom energije Na/S te s 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 članka s 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 s 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 LiCoO₂ kao katode i ugljika kao anode [21]. Budući da je litij u tim baterijama u nemetaliziranom stanju, čak i nakon ciklusa punjenja/pražnjenja, ove baterije su pokazale veliku sigurnost prilikom neželjenog drobljenja ili drugih mehaničkih oštećenja. Gustoća energije za te baterije je bila oko 110 Wh/kg što je bilo zaista obećavajuće za prijenosne uređaje, imajući u vidu njihovu veliku sigurnost.

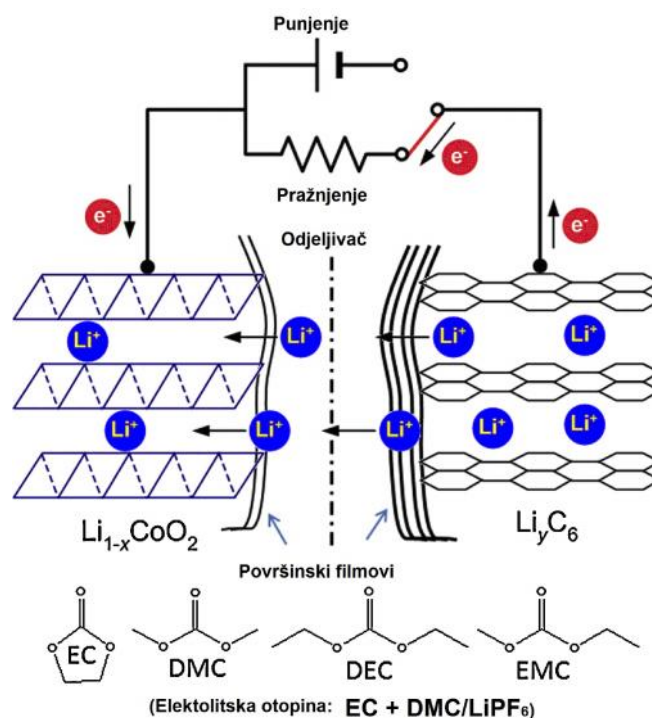
Sastav litij-ion galvanskih lanaka

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^+) omogućavaju 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 lanaka 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.



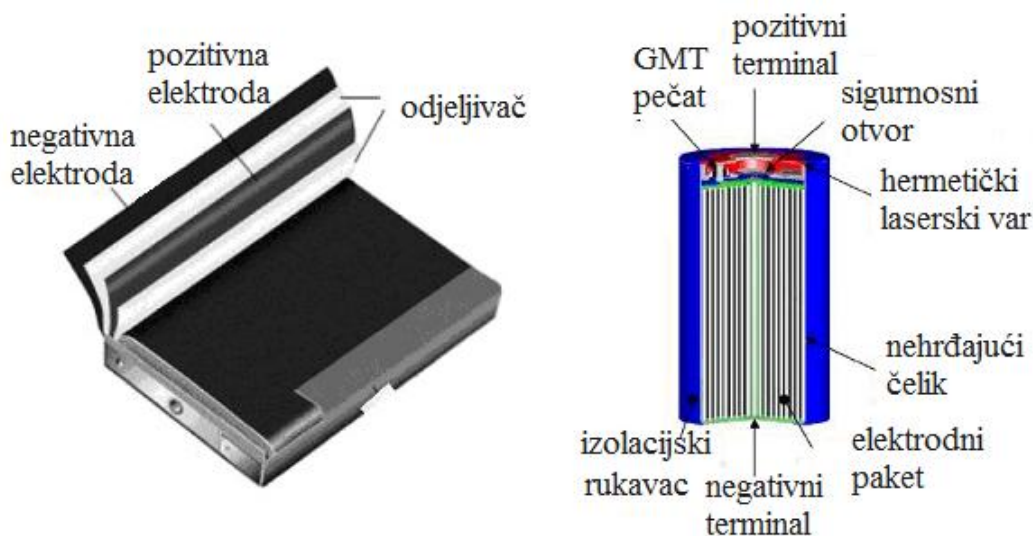
Slika 2.3. Shematski prikaz procesa tijekom rada Li-ion baterija (prilagođeno prema Yoo i sur. 2014. [10], pristupljeno 13.08.2018.)

Većina komercijalnih litij-ion baterija imaju pozitivnu elektrodu od kobaltovog oksida (CoO_2) dok je negativna elektroda ugljik, bilo u obliku grafita ili amornog 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 ispražnjenom 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 lanka (prilagođeno prema Krivik i Baca 2013. [23], pristupljeno 23.07.2018.)

Najvažnije prednosti litij-ion ćelija su visoka gustoća 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 % mjesečno), odsutnost efekta pamćenja ("memorijski efekt"), sigurnost u odnosu na ekvivalentne ćelije koje koriste metalni litij i mogućnost 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 napunjenosti baterije.

Li-ion baterije su podložne starenju, ali imaju veću gustoću 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 ćelije 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 napunjenosti. Prekomjerna napunjenost ili grijanje preko 100 °C uzrokuje raspadanje pozitivne elektrode uz oslobađanje kisika (LiCoO_2 daje Co_3O_4). Zbog toga što posjeduju velik kapacitet potrebno je poduzeti zaštitne mjere kod korištenja i testiranja te se iz tog razloga koristi zaštitna elektronika. Brzo se troše, gube kapacitet, a ponekad znaju i eksplodirati. Najnovija generacija Li-ion baterija koristi se u velikoj većini današnjih mobitela, laptopa, tableta i ostalih elektroničkih uređaja, u uređajima za neprekidno napajanje i u električnim automobilima (Slika 2.1). Najveći nedostatak Li-ion baterija je njihov životni vijek od najviše 2 do 3 godine uz pravilno punjenje. Osim toga jako su osjetljive na visoku temperaturu koja im skraćuje životni vijek pa se uređaji s ovim baterijama ne smiju ostavljati na suncu, u vrućem autu i slično. Već kad izađu iz tvornice počinju 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 mogu e je uporabom konfiguracije od tri elektrode, gdje je elektroda od interesa (anoda ili katoda) obi no sparena s Li-metal protu-elektrodom i Li-metal referentnom elektrodom.

Elektrode su složene u sendvi i odijeljne s odjeljiva em, komprimirane zajedno u nosa u i uronjene u elektrolit. Primjer takvog sustava koristili su Barsoukov i sur. 1999. [25], a detaljan opis mjerenja triju elektroda opisali su Dolle i sur. 2001. [26].

Anoda u Li-ion lancima

Naj eš e anodne interkalacije u Li-ion baterijma temelje se na prirodnom grafitu i tvrdom ugljiku koji je grafitiziran u razli itim stupnjevima, a stupanj grafitacije zna ajno utje e na kapacitet, kinetiku i gubitak kapaciteta prvog ciklusa [10, 27].

U Li-ion lancima anoda se zamjenjuje s interkalacijskim spojevima, legurama ili ak prijelaznim 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 ume u u kristalini ne materijale poput grafita ili $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) bez izrazitih promjena u kristalnoj strukturi elektrode;

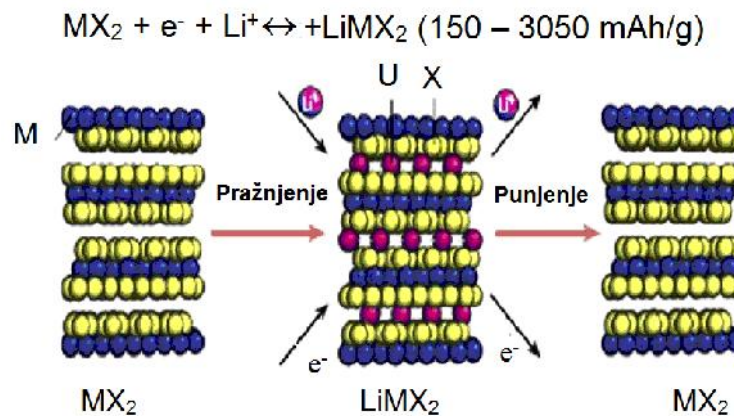
(b) reakcije pretvorbe tipa $\text{nano-MX} + 2e^- + 2\text{Li}^+ \leftrightarrow \text{nanoM}^0 + \text{Li}_2\text{X}$ gdje je M prijelazni metal poput Fe, Co, Cu idr., a X može biti O, F, P ili ak H, pa je MX CoO, CuO, Fe_2O_3) (Nano-veli ina MX jedinice je od kriti ne važnosti da bi te reakcije bile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

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

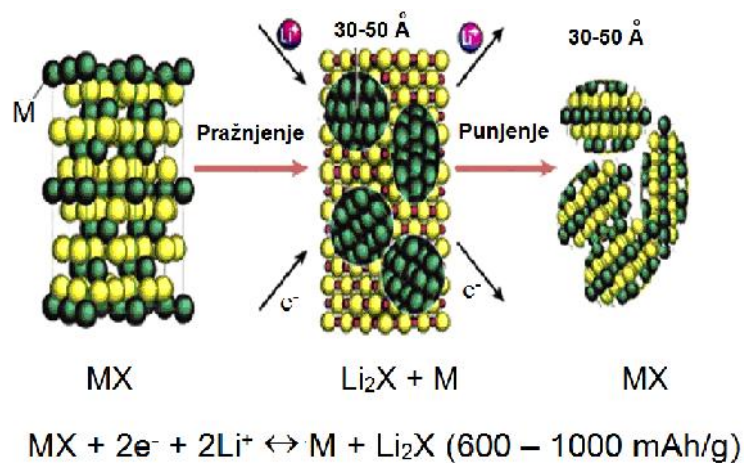
punjenja/praznjenja i izrazitih sporednih reakcija otopine zbog nedostatka pasivizacije što je veliki izazov u istraživanju.

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.

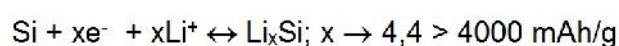
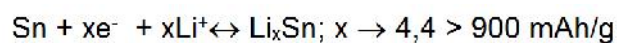
a) Umetanje (interkaliranje)



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.).

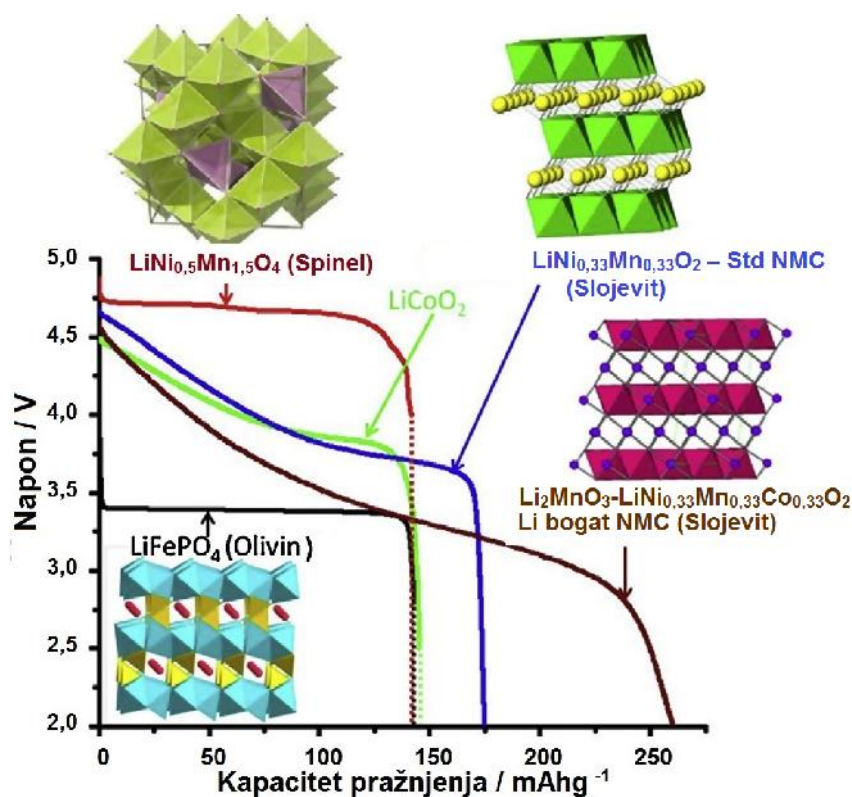
Sintetski grafiti poput MCMB (*MesoCarbon MicroBeads*) s kuglastim esticama i cilindri nim ugljenim vlaknima su tako er popularni. Impedancija površine ugljikove anode odre uje se s kapacitetom pasivnog sloja i otporom prijenosu naboja u reakciji interkalacije, nakon ega slijedi difuzija u vrstom stanju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

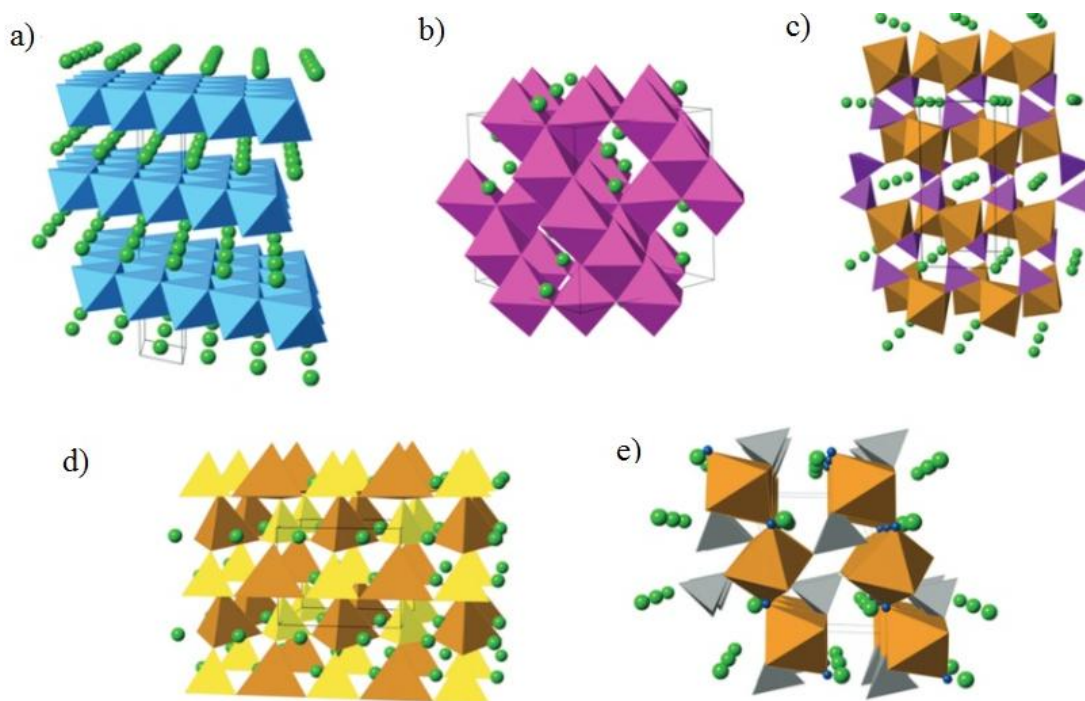


gdje su materijali interkalacije obi no oksidi ili sulfidi prijelaznih metala ($M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$, idr. ili njihove smjese, a $X = \text{kisik ili sumpor}$). Litij-kobalt-oksidi (LiCoO_2) [28] bio je katodna opcija od osnutka Li-ion baterije, dok je litij-mangan-oksidi (LiMn_2O_4) [29] tako er istraživani 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 lanka: 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 povišene temperature. Sljede a generacija Li-ion baterija za elctri 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 kanidati 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) $\beta\text{II-Li}_2\text{FeSiO}_4$ 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 poliedar, 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 sli na 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 sli no kao kod anode. Smanjenje kapaciteta se tako er uvelike pripisuje pove anju otpornosti materijala zbog rasta izolacijskih slojeva na površinama estica i rezultiraju eg razdvajanja estica. Difuzija vrstog stanja u katodama može se analizirati samo kao dio sveukupne impedancije, jer otpor materijala porozne elektrode može do i do kuta od 45° u kompleksnoj ravnini koja se može zamijeniti efektom difuzije. Nelinearna prilagodba na model koji uklju uje i difuziju i imbenike otpora materijala omogu ava odjeljivanje njihovih u inaka, jer se difuzijski u inak izražava samo u podru ju niske frekvencije, ali otpornost na materijal utje e na sva frekvencijska podru ja.

Ovisnost širokopojasnih frekvencijskih spektara impedancije LiCoO_2 na stanje napunjenosti (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 druk iji od ostalih baterija. Potreba za takvim elektrolitom nastaje zbog visokog napona lanka baterije (4,2 V) koji prelazi podru je stabilnosti vode kako na katodi tako i na strani anode. Koriste se elektroliti koji se mogu podijeliti na krute polimere, plastificirane, gelirane elektrolite i teku ine. Svi su ovi elektroliti bili predmetom ispitivanja koja koriste impedancijsku spektroskopiju, me utim tek teku i 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 uobi ajena i mogu koristiti standardni postupak za prora un vodljivosti.

Odjeljiva u Li-ion lanku

Odjeljiva u Li-ion lanku obi no je tanak sloj (15 μm) mikroporoznog polipropilenskog filma. Sprje ava kratko spajanje elektroda ili rast mikro-dendrita Li kod prepunjenosti, a služi i kao toplinska zaštita ure aju. Kada se zagrijava iznad 150°C (primjerice zbog unutarnjeg kratkog spoja u lanku) odjeljiva se topi i zatvara pore, ime se sprje ava strujanje i gubitak topline.

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

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

Litij-željezo-fosfat, LiFePO_4

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 ne može osloboditi kisik, ne može 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 veće struje i time ima veću snagu. Fosfati su značajan napredak u odnosu na litij-kobalt-oksidne lanku u pogledu troškova, sigurnosti i toksičnosti.

Litij-kobalt-oksidi, LiCoO_2

Litij-kobaltov oksid je već godinama najčešće upotrebljavani katodni materijal u litij-ion baterijama. Omogućuje umjereni životni ciklus (> 500 ciklusa) i gustoću energije. Međutim, kemija ovog oksida je manje termički 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 električnim i hibridnim električnim vozilima.

Litij-mangan-oksidi spinel, LiMn_2O_4

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-oksidi, $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$

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

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

Litij-titan-oksidi (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 općenito 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 većeg potencijala i time ugrađene zaštite od prekomjernog napona. Ovaj materijal služi za ugradnju "nulte napetosti" jer ne stvara veliki pasivizacijski sloj s elektrolitom, time se postiže dug životni ciklus. Ipak, baterije s litijevim titanatom imaju nešto manju gustoću energije od sustava koji se temelje na grafitu.

2.3.2. Sigurnost litijevih baterija

Sigurnosni problem se uvijek javlja kod primjene litijevih lanaka. Međutim, znanje o ponašanju sagorijevanja baterija je ograničeno. Litij je u Li-ion baterijama u nemetaliziranom stanju, pa čak i nakon ciklusa punjenja/pražnjenja 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 različitim stanjima napunjenosti (SoC) su bile zagrijavane te je analizirano ponašanje izgaranja kao što je stupanj gubitka mase, brzina otpuštanja topline i toplina. Kritične temperature paljenja su na 112-121 °C na anodnoj plohi i 139 do 147 °C na gornjoj površini za sve lanke. Međutim vrijeme zagrijavanja i vrijeme sagorijevanja postaju kraći s porastom SoC-a, te su rezultati pokazali da se opasnost od požara kojima su uzrok baterije povećava s porastom SoC-a. Načeno je da su prostorna ograničenja i distribucija Li^+ glavni uzroci koji dovode do rizika [36]. Li-ion baterija (LIB) naveliko se koristi u raznim elektroničkim uređajima i električnim vozilima za skladištenje energije. Da bi se omogućila električna energija Li se transportira od jednog elektrodnog materijala u drugi unutar baterije. Litij-ion baterije mogu sadržavati znatno aktivne elektrode i zapaljivi elektrolit, pa se toplina tako generira u lancu pri nenormalnim uvjetima kao što je prekomjerno punjenje ili unutarnji kratki spoj, što može u najgorem slučaju rezultirati opasnim toplinskim reakcijama. [37]. Brojne nesreće u zadnje vrijeme uzrokovane su toplinskim pobudama u baterijama, kao što su primjerice požar u Boeing 787 dreamliner

zrakoplovu uzrokovan 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, niza se reakcija pojavljuje uzastopno. Uobičajeno se događaju sljedeće reakcije: slom krutog površinskog sloja elektrolita na ugljikovoj anodi, taljenje odjeljiva, reakcija između negativnog materijala i elektrolita, raspadanje elektrolita, reakcije između pozitivnog materijala i elektrolita, idr. Ove se reakcije ne pojavljuju točno tim redoslijedom, ali se međusobno potiču. Ako je toplina generirana egzotermom kemijskom reakcijom veća nego što se može prenijeti u okolinu, ona ubrzava povećanje temperature i time se potaknuće brojne reakcije. Sigurnosna učinkovitost baterije povezana je s mnogim parametrima, kao što su stanje napunjenosti, kapacitet, izrada baterije, katodni i anodni materijal, elektrolit, idr. 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. Načesto je da etilen-karbonat (EC) i dietil-karbonat (DEC) u organskim otapalima mogu reagirati s $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ na $130\text{ }^\circ\text{C}$, što je niže od temperature raspada $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ i LiNiO_2 koji također imaju lošu toplinsku stabilnost. Tako $\text{Li}_{0.15}\text{NiO}_2$ podliježe egzotermnim reakcijama na oko $200\text{ }^\circ\text{C}$, a usporedba LiCoO_2 s LiMn_2O_4 , pokazala je da LiMn_2O_4 ima bolju toplinsku toleranciju. Dobra toplinska tolerancija također je karakteristika LiFePO_4 jer se toplina ne stvara u reakciji s elektrolitom ispod $200\text{ }^\circ\text{C}$, a slično je toplinske tolerancije i NMC. Istraživanjem toplinske tolerancije dvaju katodnih materijala otkrivene su toplinske eksplozije LiCoO_2 i NMC katode na $180\text{ }^\circ\text{C}$ odnosno $250\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ čini vrlo obavezan anodnim materijalom za velike litij-ion baterije.

2.3.3. Razgradnja Li-ion baterija

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

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

Postoje četiri 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 ćelije. To obično dovodi do povećanja impedancije i uzrokuje gubitak kapaciteta pri visokim brzinama, a povišenje temperature također ubrzava ovaj proces [40]. Oštećenja površine grafita i poremećaji, osobito tijekom ciklusa punjenja/pražnjenja velikom brzinom, mijenjaju SEI sloj i to se događa neprekidno što dovodi do neuspjeha ćelije. Ljuštenje grafita može također utjecati na strukturu SEI-a i ubrzanje 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 nju i stvaraju film reakcijskih produkata, te tako povećati impedanciju. Osim toga, ovaj proces može dovesti do potrošnje elektrolita i isušivanja ćelije. Temperatura ili napon ubrzavaju ovaj proces [41].

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

Budući da litij u obliku ima kulonsku učinkovitost 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 % napunjenosti (SoC) povećavaju vjerojatnost Li oblaganja [42]. Osim toga, ćelije s niskim SoC pokazuju veći otpor, stoga je neophodno puniti ćeliju sporije ne samo pri visokom SoC-u, već također i na početku punjenja (manje od 10 % SoC).

4. *Gubitak aktivnih materijala zbog električnog isključenja*

Gubitak aktivnih materijala se najčešće događa u ćelijama s loše izrađenim elektrodama. Promjena volumena tijekom ciklusa punjenja/pražnjenja također može pridonijeti gubitku [43]. Električni prekid može uzrokovati lokalno neujednačeno punjenje/pražnjenje što dovodi do prekomjerne napunjenosti i ispražnjenosti nekih dijelova katode. To može povisiti unutarnju impedanciju, vjerojatnost oblaganja Li i eventualno onesposobiti ćeliju 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 lanaka s ciljem povećanja životnog vijeka.

2.3.4. Samopražnjenje baterije

Samopražnjenje baterije je u inak koji nastaje kod baterija zbog unutarnjih kemijskih reakcija pri čemu 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 čimbenicima. Kod punjivih baterija, litij-ion baterija je među onima s najmanjim samopražnjenjem, negdje oko 2 – 3 % mjesečno, slijedi baterija na bazi olova i kiseline koja se prazni 4 - 6 %, dok bateriju na bazi nikla ovaj događaj ozbiljnije pogađa, pa NiCd baterije naposljetku imaju samopražnjenje 15 – 20 %, a NiMH 30 %, osim kod nisko samoprazneih 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-ugljkovih 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 čuva početnu energiju koja je pohranjena u bateriji. Samopražnjenje se smanjuje s vremenom kad se na elektrodama stvori pasivni sloj. Samopražnjenje se javlja i zbog uinka 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 izmjenične struje [46]. Definirana je omjerom efektivnoga napona (U) i efektivne struje (I) u krugu izmjenične 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 istosmjernje struje (DC) taj u inak proizvode otpornici, dok kod izmjenične 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 općenitija koncepcija od otpora, jer uzima u obzir fazne razlike i postaje temeljni i bitan koncept u elektrotehnici [47].

Impedancijska spektroskopija je samo jedna odredena grana sveukupnih električnih mjerenja. 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

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

oznaka vrtnju 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 pravocrtne koordinatne vrijednosti povezane s faznim kutem θ (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 θ definira jednadžba 15:

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

i modul (jednadžba 16)

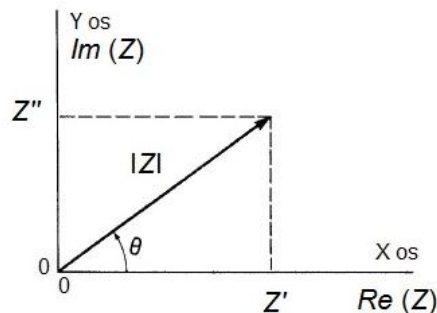
$$|Z| = \left[(Z')^2 + (Z'')^2 \right]^{1/2} \quad (16)$$

To je definirano Argandovim dijagramom ili složenom ravninom, 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) započinje otkako ju je Oliver Heaviside uveo u elektrotehniku u 1880., a kasnije su je unaprijedili A.E. Kennelly i C.P. Steinmetz koji su uključili 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 uvođenje Cole-Cole dijagrama u polju dielektričnog odgovora (1941.): grafički prikaz "e" na y (ili imaginarnoj) osi vs. "c" na x (ili realnoj) osi. Ovakvi složeni ravninski dijagrami sada se naveliko koriste za dvodimenzijско prikazivanje odgovora sva četiri tipa imitancije (op i pojam koji označava bilo koju od četiri osnovne količine odgovora impedancijske spektroskopije: Y, Z, e ili M. Konačno u IS-u su uvedeni 1981. perspektivni trodimenzijski dijagrami koji uključuju i os log frekvencije ponovnim slanjem eksperimentalnog frekvencijskog odgovora [50], ovi dijagrami omogućuju potpun odgovor na razini dane imitancije prikazane u jednom dijagramu. Budući da IS analiza općenito koristi znatnu uporabu ekvivalentnih krugova za prikazivanje eksperimentalnog frekvencijskog odziva, cijela povijest analize sklopljenog konstantnog kruga koja se osobito razvijala u prvoj trećini stoljeća, neposredno je relevantna za IS.

Od tada je mnogo radova posvećeno razvoju teorijskih fizikalno-kemijskih modela odgovora, te definiciji i analizi različitih 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 matematički model je kompleksno nelinearno usklađivanje (fit) metodom najmanjih kvadrata (*complex nonlinear least squares*, CNLS), koju su u područje uveli Macdonald i Garber 1977. [51].

Impedancijska spektroskopija je dobila svoj razvojni zamah u elektrokemijskim istraživanjima krajem prošlog stoljeća. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) opisuje odziv električnog kruga na izmjenu struju ili napon kao funkciju frekvencije [47]. EIS pruža detaljne informacije o kinetici te se može koristiti za praćenje promjena svojstava baterija pod različitim uvjetima korištenja ili skladištenja [48]. EIS je vrlo osjetljiva tehnika i nudi brojne informacije o sustavima baterija kao što su:

- analiza stanja napunjenosti,
- proučavanje reakcijskih mehanizama,
- promjena aktivne površine tijekom rada,
- procjena odjeljivosti, a,
- pasivacijsko ponašanje filma,
- razdvajanje i usporedba kinetike elektroda na svakoj elektrodi,
- utvrđivanje mogućih procesa korozije elektroda, te
- ispitivanje kinetike na svakoj elektrodi.

Zbog velikih prednosti EIS se naveliko primjenjuje u proučavanju baterija i gorivih ćelija.

Također 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 elektrodnom materijalom.

Pri proučavanju elektrokemijskih sustava EIS može dati točne kinetičke i mehanističke podatke uporabom različitih tehnika i izlaznih veličina zbog čega je EIS postala snažno sredstvo u proučavanjima korozije, poluvodiča, baterija, procesa elektrokatalize, elektroplatinga i elektro-organske sinteze [52].

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

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

c) *Preciznost mjerenja* - zbog toga što metoda ne uključuje linearnu promjenu potencijala, mjerenja 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 ćelija.

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

Tablica 1. Područja primjene elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS)

<i>Područje istraživanja</i>	<i>Primjena</i>
Korozija	<ul style="list-style-type: none"> • Određivanje brzine • Inhibitori i prevlake • Istraživanja pasivnih slojeva
Prevlake	<ul style="list-style-type: none"> • Dielektrična mjerenja • 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 predodavanje 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 mehanističkog modela sustava, ili barem, za odbacivanje netočnih 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 izmjerenih 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 nu struju ili napon 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,

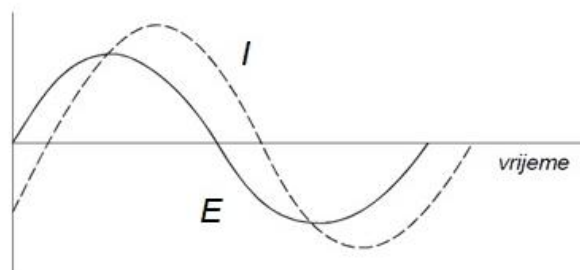
Uporabom Ohmovog zakona može se, uz pobudni potencijal i izmjerenu struju izračunati otpor ili odrediti bilo koju drugu veličinu ove jednadžbe ako su ostale dvije poznate. Dakle, u DC električnom krugu otpornik je jedini element koji sprječava protjecanje elektrona. U AC teoriji, gdje je frekvencija 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 također mjeri u omima (Ω). U AC električnom krugu, osim otpornika i zavojnice prolazu elektrona suprotstavljaju se i kondenzatori.

U nekom elektrokemijskom sustavu, tijekom elektrona mogu spriječavati: spora elektrodna kinetika, sporo odvijaju se 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 rezultirajuća AC strujni val (I).



Slika 2.8. AC val za narinuti napon i rezultirajuća struju

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

Strujni sinusoidni val može se opisati jednadžbom 21:

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

gdje je

$I(t)$ - trenutna struja, A

A - maksimalna amplituda

ω - frekvencija u rad/s = $2\pi f$ (f = frekvencija u Hz)

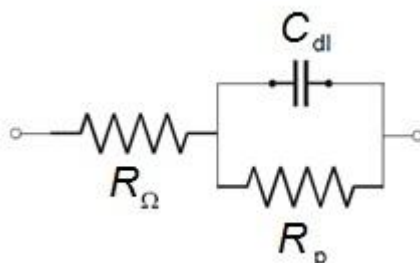
t - vrijeme, s

φ - fazni pomak u radijanima

2.5.3. Analiza impedancijskih spektara

Ekvivalentni elektri ni krug može se izuavati izvoenjem njegove impedancijske jednadžbe. Meutim, jednostavnije je prvo napraviti mjerenje na ispitivanom krugu, a zatim analizirati rezultiraju i prikaz. Kao rezultat mjerenja dobivaju se komponente realne i imaginarne 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* ili *nekompenzirani otpor* otopine između radne i referentne elektrode, R_p je *polarizacijski otpor* ili *otpor prijenosu naboja* na granici faza elektroda/elektrolit, a C_{dl} je *kapacitet dvosloja* na granici faza.



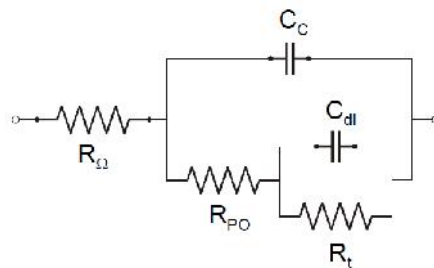
Slika 2.9. Randlesov ekvivalentni elektri ni krug

Ako je polarizacijski ili otpor prijenosu naboja poznat, može se izraziti 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 određene 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 uinkovito 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 uinkovito se uklanja iz kruga. Tada je impedancija Randlesovog članka kombinacija dvaju otpora, R_p i R .

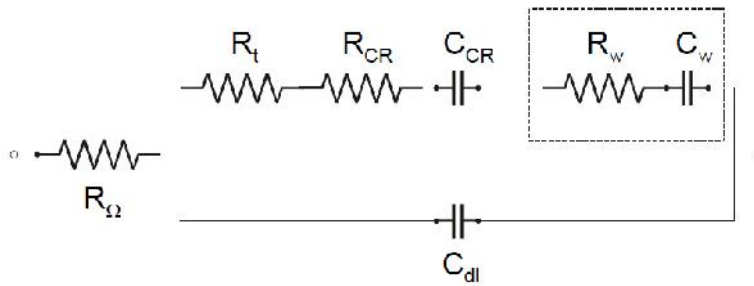
Tako se Randlesov članak na donjoj i gornjoj granici frekvencija ponaša kao otpornik.

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 članak postaje kapacitivniji. Imaginarna komponenta postaje značajna i fazni kut se počinje približavati 90 stupnjeva jer impedancija članka 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 i 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. Iscrtano 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 izražavanje granice prijenosa mase zbog difuzijskih procesa u blizini elektrodne površine.



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

Da bi se odredilo koji ekvivalentni električni krug najbolje opisuje ponašanje nekog elektrokemijskog sustava, impedancija se mora mjeriti preko širokog područja frekvencija.

Standardna je tehnika da se AC napon ili struja primjeni preko širokog područja frekvencija i mjeri strujni ili naponski odziv elektrokemijskog sustava. Tada se može izračunati 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. Većina elektrokemijskih sustava može se sasvim dobro karakterizirati u frekvencijskom području od 10 mHz do 50 kHz.

2.5.4. Određivanje unutarnjeg otpora baterije uporabom EIS

Baterija (akumulator) je sustav u seriji povezane pozitivne elektrode, odjeljiva i koja uključuje elektrolit i negativne elektrode [53, 54].

Impedancija baterije dana je jednačinom 22:

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

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

R je zbroj otpora odjeljiva i (separatora), trenutnih kolektora i spojeva. Ovisi o ionskoj vodljivosti elektrolita koji se nalazi u odjeljivima 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 različitih elemenata baterije također može dovesti do promjene R , što se naziva unutarnjim otporom baterije.

U literaturi se predlaže nekoliko metoda za mjerenje unutarnjeg otpora. Vremenske i frekvencijske metode uspoređene su u EC-Lab® primjenskim bilješkama 27, 28 i 38 [55-57]. Dvije najčešće metode su: a) metoda trenutnog prekida u kojoj se pojavljuje omski doprinos kada se uspostavlja električni kontakt, a struja nije nula. Preokrenuti fenomen događa se kada se električni kontakt isključi: omski doprinos nestaje gotovo trenutno. U EC-Lab® brzina uzorkovanja je 200 μ s koja ograničava privremene metode. Ovo ograničenje ne primjenjuje se u EIS-u jer se uzorkovanje koristi za mjerenje frekvencija koje su iznad uestalosti uzorkovanja koje omogućuje instrument.

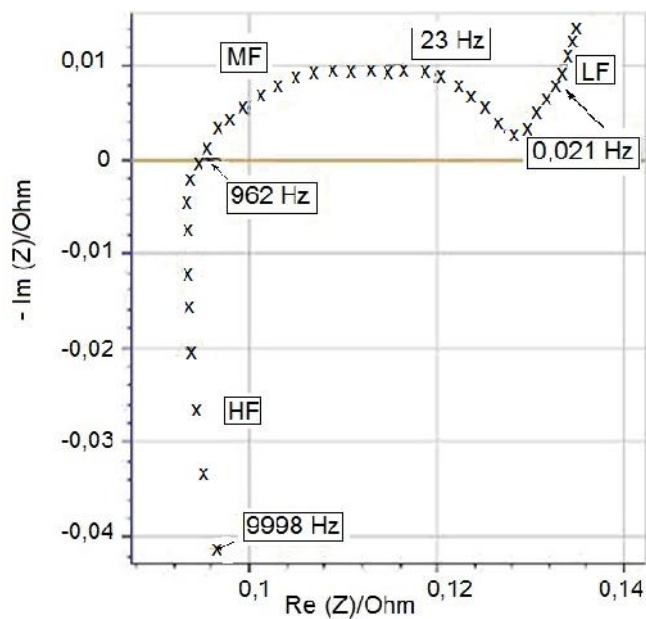
Načela mjerenja impedancije za baterije i njihova analiza prikazani su u Bijeloj knjizi pod nazivom "Proučavanje baterija elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS)". Tumačenje podataka niske frekvencije dano je u prijavi "Kako interpretirati impedanciju nižih frekvencija u baterijama?" [58].

Primjer Nyquistovog dijagrama impedancije Li-ion baterije prikazan je na slici 2.12. Granica visoke frekvencije (HF) nije otporna, ali je karakteristična za induktivno ponašanje koje se odnosi na veličinu baterije, priključnice akumulatora i naponske vodove. U tom slučaju unutarnji otpor možemo izmjeriti odabirom određene točke. Visoka frekvencijska otpornost (RHF) pri kojoj dijagram impedancije na Nyquistovom grafu presreće realnu os koristi se za usklađivanje (fit) unutarnjeg otpora olovnih akumulatora [59] i u novije vrijeme, Li-ion baterija [60].

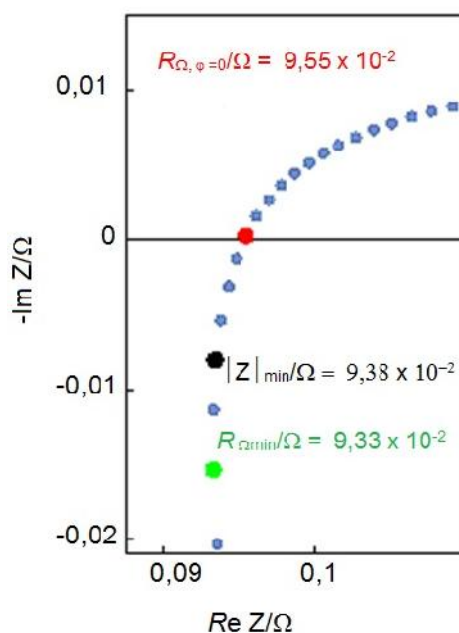
Za mjerenje R_{int} (Slika 2.13.) koristi se nekoliko metoda unutarnjeg otpora pomoću jedne mjerne točke impedancije.

Elektrokemijska impedancija sustava treba se prethodno mjeriti prije izvođenja mjerenja RHF. Nema razloga da za svaki dijagram postoji točka u nuli, pri čemu se odabrana vrijednost bitni pravi dio impedancije pri minimalnoj fazi apsolutne vrijednosti (Slika 2.13, crvena točka).

Vrijednost impedancije približno je 1 kHz i opravdava primjenu mjerenja 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 (prilago eno prema [56], pristupljeno 27. srpnja 2018.)



Slika 2.13. Dio HF dijagrama impedancije prikazanog na Slici 2.12. Usporedba unutarnjeg mjerenja otpora dobivenog pomo u realnog dijela impedancije pri minimalnoj fazi apsolutne vrijednosti ili nulte faze (crvena to ka), minimalni impedancijski modul (crna to ka) ili minimalni impedancijski stvarni dio (zelena to ka). (prilago eno 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 mjerenje pri jednoj frekvenciji, najčešće pri 1 kHz. Vrijednost minimalnog modula impedancije nulte faze IZI_{\min} može se koristiti kao aproksimacija unutarnjeg otpora.

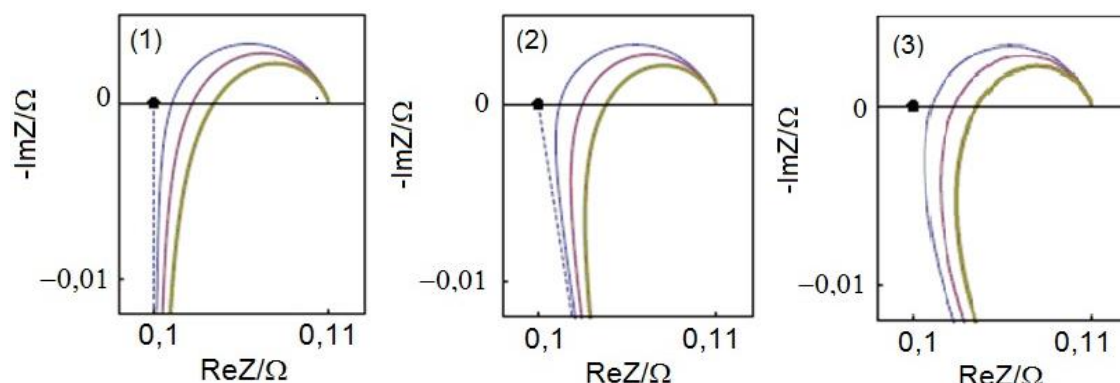
Usklađivanjem dijagrama impedancije dobivenog na nekoliko frekvencija može omogućiti precizno određivanje unutarnjeg otpora. Drugi važan korak u postupku prilagodbe je izbor ekvivalentnog kruga. Može biti korisno simulirati graf impedancije kako bi se kvalitativno potvrdili mogući oblici impedancijskih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

Za mjerenja u jednoj točki, presudan je izbor frekvencije. Nikada nije sigurno da je ispravna frekvencija u određenom stanju napunjenosti ili stanju zdravlja i dalje biti točna tijekom rada baterije i/ili starenja. To je glavni problem prilikom odabira jedne frekvencijske točke ili jedne vrijednosti za određivanje unutarnjeg otpora.

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.

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

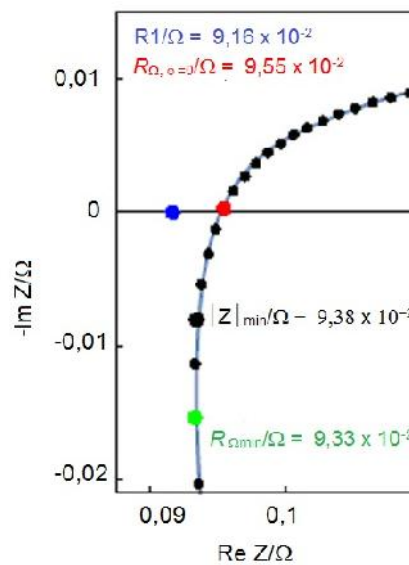
dostupan je u Z Fit [63]. Njegov impedancijski dijagram je polovica linije što čini kut $\alpha\pi/2$ s osi pravca kao što je naznačeno na slici 2.14 u kojoj prva dva slučaja dovode do dijagrama impedancije koja se HF granica asimptotski skreće na polovicu. HF dijagram nije više linija u slučaju (3), 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 s 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 izra un HF dijela dijagrama i cijelog dijagrama. Ispravni rezultati prikazani su na slici 2.14.

Vrijednost R_1 dobivenog uskla ivanjem prikazana je na slici 2.15. Njegova je vrijednost niža je od vrijednosti odre ene pomo u mjerenja jedne to ke na dijagramu impedancije (Tablica 2). Za ovaj sustav maksimalna razlika može dose i 4,26 %, a mogla bi biti puno ve a za druge sustave.



Slika 2.15. Usporedba razli itih unutarnjih otpora dobivenih metodama mjerenja jedne to ke i uklapanjem (prilago eno prema [56], pristupljeno 27 srpnja 2018.)

Tablica 2. Vrijednost unutarnjeg otpora ovisno o metodi mjerenja. $R_{1fit} = 0: 0916$ [53].

R	$R_{mes}/$	$\frac{R_{mes} - R_{1fit}}{R_{1fit}} / \%$
$R_{, =0}$	0.0955	4.26
$ ZI_{min}$	0.0938	2.40
$R_{,min}$	0.0933	1.86

Za mjerenje unutarnjeg otpora baterije pomo u grafa impedancije može se koristiti nekoliko metoda. Za mjerenje se može odabrati jedna to ke frekvencije i koristiti vrijednost stvarnog dijela impedancije.

Kod mjerenje impedancije može se tako odabrati izvođenje na nekoliko frekvencija i grafički odabrati točku 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 određenom stanju baterije može biti pogrešna u drugom stanju,
- ii) odabir točke na dijagramu impedancije zanemaruje prisustvo induktivnog ponašanja.

Samo dijagram impedancije izveden na različitim frekvencijama i naknadno usklađivanje (fitting) može spriječiti korisnika da preferira određenu točku na dijagramu, 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 omogućile pouzdanu i ponovljivu predviđanja trajanja vijeka trajanja baterija. Nove primjene za litij-ion baterije kao što su električna vozila, skladištenje energije za kućanstava, skladištenje na razini mreža velikih razmjera, te primjena u biomedicini zahtijevaju dugotrajne performanse baterija kako bi njihova primjena bila što veća u njihovim razmjerama. Istraživanja životnog ciklusa baterije jedno je od najzahtjevnijih pitanja kada se zahtijeva vijek trajanja veći 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 desetljeća, možda u konačnici 50 ili više godina. "Teško je napraviti Li-ion bateriju dugog trajanja, ali je još teže dokazati da će ona uistinu i trajati toliko dugo" (Craig Schmidt, Medtronic Corp, proizvođač implantabilnih biomedicinskih uređaja).

Mnogi istraživači i korisnici Li-ion baterija pokušavaju pokazati vijek trajanja brzim ciklusima punjenja i pražnjenja gdje svaki puni ciklus može potrajati 2 sata ili manje. Tisuću ciklusa je potrebno za vožnju oko 400.000 km s Tesla Modelom S električnim vozilom koji se mogu napraviti za manje od tri mjeseca. Međutim, obično bi trebalo više od deset godina za električno vozilo da se odveze na tu udaljenost. Životni vijek baterije koji se temelji na eksperimentima s velikim brojem ciklusa narušavaju neželjene parazitske reakcije između nabijenih elektrodnih materijala i elektrolita u Li-ion baterijama koje se stalno događaju neovisno o tome da li je baterija u uporabi ili ne. Ove neželjene reakcije nastaju pri niskom broju ciklusa, ali se povećavaju s temperaturom i s povećanjem napona baterija.

Uglavnom, neželjene parazitske reakcije Li-ion baterija se ne pojavljuju ako elektrode ne pokazuju mehaničku razgradnju. Kulonska učinkovitost toga baterija tada može biti točno 1,00000....., a što je veće odstupanje od ove vrijednosti to je kraći vijek Li-ion baterije.

Do prije 2010. godine mjerenja kulonske učinkovitosti je napravljena s tradicionalnom opremom (nedovoljno sofisticiranom) za testiranje baterija pa su dobiveni i objavljeni u više od 90 % slučajeva neto neto rezultati vrlo visoke učinkovitosti obzirom na broj ciklusa.

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

koje bi omogućile mjerenje kulonske učinkovitosti baterija do one razine to nosi potrebne za pouzdanu usporedbu baterija visokih izvedbi. Dr. Dahn i sur. su predložili da se precizna mjerenje kulonske učinkovitosti Li-ion baterija mogu koristiti za određivanje njihovog vijeka trajanja.

Brojni radovi u zadnje vrijeme odnose se na uporabu HPC metode kao alata za procjenu životnih performansi Li-ion baterija i procjenu utjecaja aditiva elektrolita u kratkotrajnim eksperimentima koji to ne predviđaju dugoročnu djelovanja.

Kulonska učinkovitost (CE) baterija definirana je jednadžbom 24 [66]:

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

gdje je

Q_d - napunjenost isporučena tijekom pražnjenja, a

Q_c - napunjenost pohranjena tijekom prethodnog punjenja.

Kulonska neučinkovitost (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.:

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

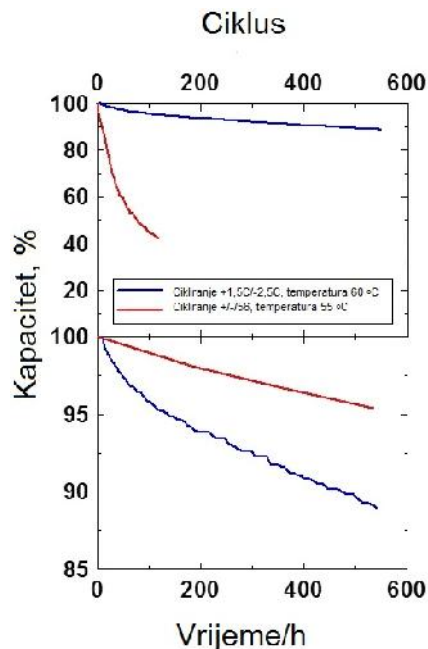
Ako u bateriji ne postoje parazitske reakcije, svi litijevi ioni pohranjeni tijekom punjenja kasnije će se vratiti tijekom pražnjenja, a kulonska učinkovitost bi bila točno 1.000000 ... Stoga odstupanje od ove idealne vrijednosti pod stalnim uvjetima znači da postoji više parazitskih reakcija koje se javljaju s baterijom i životni vijek baterija će biti kraći.

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

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

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 (prikupljeni 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 lanak pri malom broju ciklusa, dok kod prikaza podataka u odnosu na vrijeme, kao što se vidi na dnu slike, izvedbe lanaka su usporedive budući da je degradacija lanaka prije svega upravljana vremenom, a ne brojem ciklusa. To pokazuje zašto podaci ovakvih ispitivanja trebaju biti prikupljeni 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 mjerenja u inkovitosti lanaka pomoću odgovarajuće opreme imaju ogromne prednosti za istraživačke projekte i razvoja baterija, omogućuju i tako istraživači da karakteriziraju vijek trajanja i da procjenjuju utjecaj malih promjena u dizajnu baterije na dugoročnu u inkovitost u kratkoronim eksperimentima [69].



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

Budu i da tvrtke svakim danom razvijaju sve bolje tehnologije lanaka, uporaba visokokvalitetnih sustava za provo enje ciklusa punjenja/pražnjenja omogu uje usporedbu i mjerenje razli itih izvedbi lanaka u samo nekoliko tjedana, umjesto mjeseci ili godina. Takvi visoko precizni sustavi mjere kulonsku u inkovitost lanaka na 10 ppm preciznosti i 50 ppm to nosti.

Neželjene reakcije u Li-ion baterijama koje dovode do gubitka kapaciteta, mogu konzimirati 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 isto e, uklanjanje vode, razni aditivi elektrolitima, premazi za elektrodu i posebni materijali za izradu elektroda poboljšali životni vijek i stoga utje u na njihovu u inkovitost. Pažljiva mjerenja kulonske u inkovitosti potrebna su za kvantificiranje utjecaja tragova ne isto a, aditiva, premaza idr. u samo nekoliko ciklusa punjenja i pražnjenja u relativno kratkom vremenu. U inci ciklusa i vremenski povezanih gubitaka kapaciteta mogli bi se ispitati korištenjem pokusa provedenih na razli itim brzinama punjnja/pražnjnja. Kako bi se utvrdio ovaj utjecaj na Li-ionske lanke za primjenu u automobilske industriji te tijekom skladištenja energije gdje se traže tisu e ciklusa punjenja, kulonska u inkovitost se treba mjeriti s preciznoš u od 0,01 %.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

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

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

1. Pražnjenje ćelija konstantnom strujom

Proveden je jedan ciklus punjenja i pražnjenja na Li-ionskom galvanskom ćeliju nominalnog kapaciteta 5 Ah strujom od 500 mA u području napona 4,2 V (ćelija napunjena) – 2,7 V (ćelija prazna).

Ćelija je prvo napunjena od svog ravnotežnog napona do nominalnog napona od 4,2 V, potom je držana na 4,2 V sve dok struja nije pala na vrijednost od 50 mA te je potom ćelija pražnjena 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 galvanikih članaka za vrijeme rada, kao i za izradu baterijskog upravljačkog sklopa. U eksperimentalnom dijelu rada proveden je jedan ciklus punjenja i pražnjenja na Li-ion galvanikom članku nominalnog kapaciteta 5 Ah strujom od 500 mA u području napona 4,2 V (članak napunjen) – 2,7 V (članak prazan). Kao AC tehnika upotrebljena 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 članka o vremenu te oblik ulaznog strujnog signala. Kako je opisano u eksperimentalnom dijelu članak 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 članak pražnjen do 2,7 V. Krivulja pražnjenja ima relativno strm pad što nije idealno sa stajališta primjene jer raspoloživa energija kao i snaga ovise o naponu. Kod idealnih galvanikih članaka napon pražnjenja bi trebao biti prilično stabilan kroz cijelo vrijeme njegovog rada. Međutim, sa stajališta pražnjenja stanja napunjenosti ovih članaka, što je sastavni dio svakog upravljačkog sklopa, ovakav profil napona je koristan jer se u svakom trenutku prilično precizno može odrediti stanje napunjenosti (SoC).

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

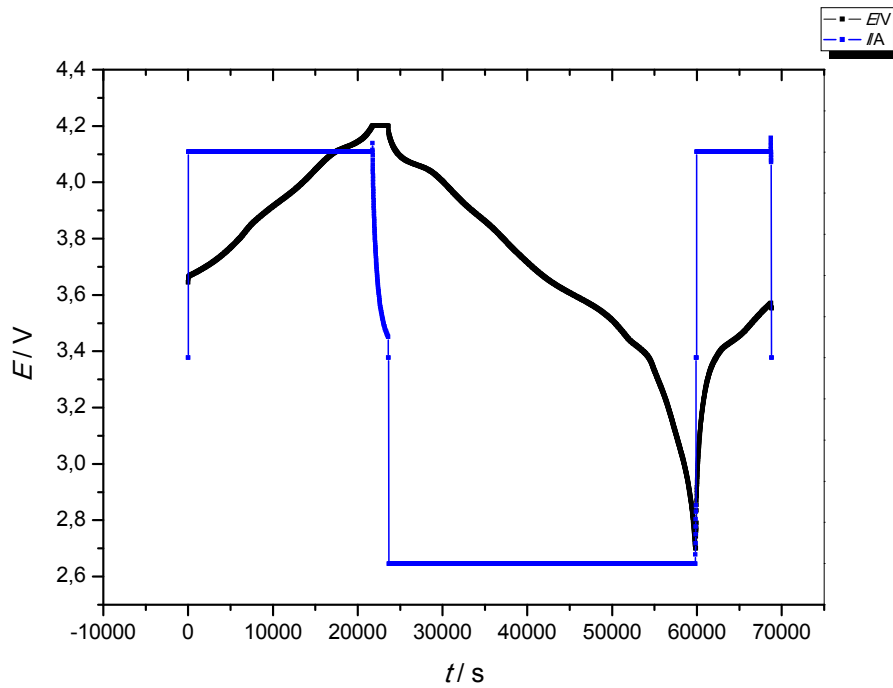
$$I = 500 \text{ mA} = 0,5 \text{ A}$$

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

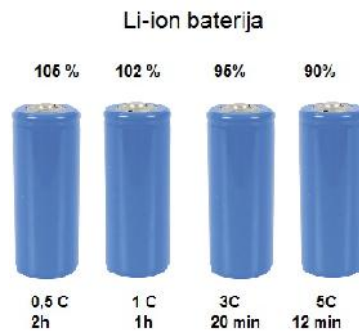
(Vrijednosti početka pražnjenja i završetka očitane su iz grafa prikazanog na slici 4.1.)

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

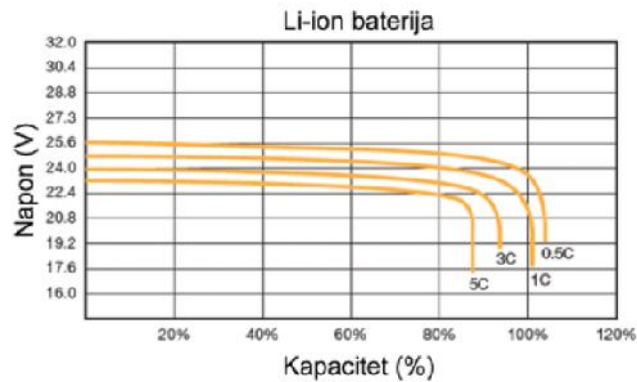
Stvarni kapacitet je za 6,1 % veći od nominalnog. Uzrok toga je mala brzina pražnjenja (0,1 C) upotrijebljenjem Li-ion baterije tijekom ispitivanja. Naime, pri nižim brzinama pražnjenja ostvaruje se prijenos većeg količine naboja, a time se postiže veći kapacitet. Obrnuto je u slučaju većih brzina pražnjenja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



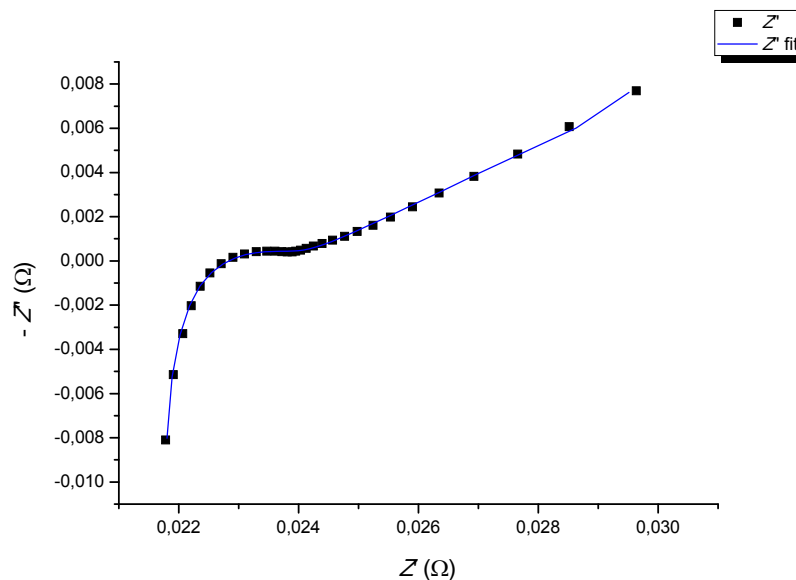
Slika 4.2. Kapacitet Li-ion baterije ovisno o struji pražnjenja (<https://www.schrack.hr/know-how/alternativni-izvori/litij-ionske-baterije/>, pristupljeno, 1.09.2018.)



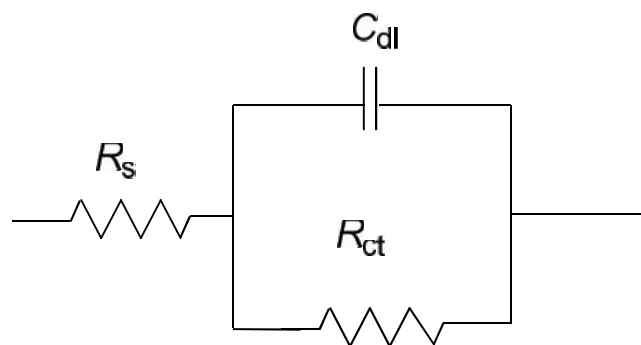
Slika 4.3. Ovisnost kapaciteta i napona o struji (<https://www.schrack.hr/know-how/alternativni-izvori/litij-ionske-baterije/>, pristupljeno, 1.09.2018.)

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 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 lankova budući da im je omni 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 imaginarnu komponentu impedancije (Z'') o realnoj komponenti impedancije (Z'), paralelni prikaz EIS eksperimentalne podatke i model



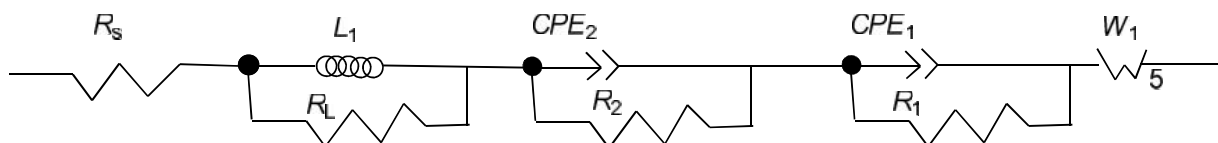
Slika 4.5. Randlesova nadomjesna shema.

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

Randlesov krug se sastoji od paralelne kombinacije otpornika i kondenzatora u seriji s omotnim 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 galvanjskim ćelama 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 ćelanski fazu.

Za modeliranje ćelanka ispitivanog u ovom radu upotrebljen je model prikazan na slici 4.6.



Slika 4.6. Model primjenjenog ekvivalentnog kruga za ispitivani Li-ion ćelanski lanak

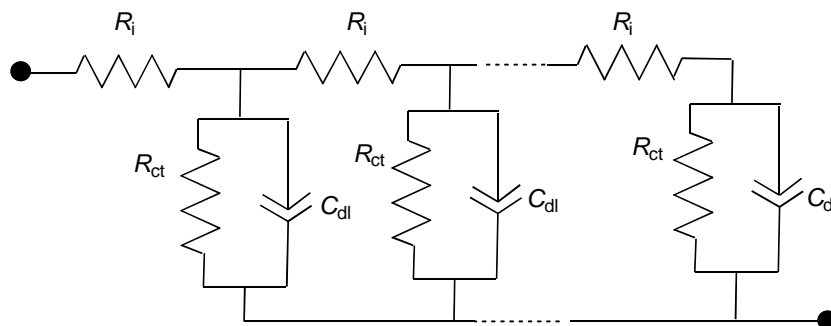
U ovom modelu R_s predstavlja unutarnji otpor ćelanka, R_1 – otpor prijelazu naboja, a CPE_1 je konstantno fazni element koji predstavlja neidealni kapacitet dvosloja na elektrodi. Budući da se na impedancijskom dijagramu može razlučiti samo jedan polukrug o čemu je da su vremenske konstante procesa 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 transmisivne linije (Slika 4.7) koju predstavlja W_1 element u krugu prikazanom na slici 4.6. Impedancijska transmisivna linija dana je kotangens hiperboličkom funkcijom (\coth) (jednadžba 26):

$$Z_{TL} = \frac{R_0}{(i\check{S}\dagger)^{0,5}} \coth(i\check{S}\dagger)^{0,5} \quad (26)$$

pri čemu je R_0 otpor unutar pora, a $\dagger = R_0 C$ 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 ispitivani 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/praznjenje 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 pražnjenje konstantnom strujom te elektrokemijska impedancijska spektroskopija mogle koristiti kao tehnike za određivanje SoC-a i SoH-a. Krivulja napona dobivena konstantnom strujom ima svoj definirani oblik koji, kad se punjenje i pražnjenja 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 praćenje procesa u lanku u različitim 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 praćenju impedancije lanka samo na onim frekvencijama koje su najosjetljivije na takve promjene.

5. ZAKLJUČAK

U ovome radu dan je pregled nekih DC i AC elektrokemijskih tehnika koje su važne za promatranje i određivanje statusa galvanskih članaka za vrijeme rada, kao i za izradu baterijskog upravljačkog sklopa. Na temelju eksperimentalnog dijela rada u kojem je proveden jedan ciklus punjenja i pražnjenja na Li-ion galvanskom članku LGM50 proizvođača 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 napunjenosti (SoC) iako nije idealan sa stajališta primjene baterije.

Iz umnoška struje (0,5 A) i vremena potrebnog da se članak isprazni (10,61 h) izračunat je stvarni kapacitet članka 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 frekvencija iznad 100 Hz pokazuje induktivno ponašanje koje nije posljedica elektrokemijskih procesa u galvanskom članku već predstavlja induktivnu pojavu čestu kod ovih članaka, 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 člancima 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.

Iz navedenih rezultata vidljivo je da se obje metode, galvanostatsko pražnjenje konstantnom strujom i elektrokemijska impedancijska spektroskopija mogu koristiti kao tehnike za određivanje 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 kraćem 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 – elektri no vozilo

FL – *fuzzy logic* (hrv. neizrazita logika)

EEC – ekvivalentni elektri ni krug

GMR – *giant magnetoresistance sensor* (hrv. senzor velike magnetske otpornosti)

HF – visoka frekvencija

h – sat

HEV – hibridno elektri no 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 napunjenosti)
 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 – napunjenost isporučena tijekom pražnjenja
 Q_c – napunjenost pohranjena tijekom prethodnog punjenja
 Q_i – izvorni puni kapacitet
 Q_M – puni kapacitet od zadnjeg baždarenja
 Δt_s – vrijeme akumulacije kulonskog broja Q
 i_{Bx} – struja baterije, A
 I – jakost struje, A
 $I(t)$ – trenutna struja, A
 j – imaginarna jedinica
 kg – SI jedinica za masu
 LTO – litij-titan oksid
 MCMB – *Meso Carbon Micro Beads* (hrv. mikro perle mezo ugljika)
 mAhg^{-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. me upovršinski 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 radianima
 – Ohm jedinica električnog otpora
 R – Ohmski ili nekompenzirani otpor otopine
 R_p – polarizacijski otpor ili otpor prijenosu 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., Sleight, 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.jmbatterysystems.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. kolovoz 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%BEnjenje_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., Lailier, 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 Li₃PO₄ Electrolyte/Li(Ni_{0.5}Mn_{1.5})O₄ 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/ <i>Freedom</i>	Vrijednost/ <i>Value</i>	Pogreška/ <i>Error</i>	Pogreška/ <u>Error %</u>
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 analom 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 stručnu praksu odradio je u Zdravstvenoj ustanovi 'Ljekarne Štefani' u ur evcu. 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 me unarodnim 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.