

Elektrokemijska svojstva Li-ionskih galvanskih članaka

Božiković, Mia

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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:149:696596>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-22**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Mia Božiković

ELEKTROKEMIJSKA SVOJSTVA Li-IONSKIH GALVANSKIH
ČLANAKA

ZAVRŠNI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Zoran Mandić

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Zoran Mandić

Izv. prof. dr. sc. Helena Otmačić Ćurković

Izv. prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Zagreb, rujan 2019.

Završni rad izrađen je na Zavodu za elektrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu pod vodstvom prof. dr. sc. Zorana Mandića u akademskoj godini 2018./2019.

Zahvala

Željela bih uputiti par riječi zahvale nekolicini dragih ljudi koji su bili od velike pomoći tijekom mog obrazovanja i kojima ujedno i posvećujem ovaj rad.

Prvenstveno želim zahvaliti svom mentoru, prof.dr.sc. Zoranu Mandiću na nesebičnoj pomoći, strpljenju i razumijevanju prilikom izrade ovog rada. Veliko Vam hvala na stručno prenesenom znanju i interesu za područje elektrokemije.

Mojoj obitelji, neizmjereno hvala na potpori i ljubavi koju mi svakodnevno pružate. Hvala Vam jer ste me naučili zajedništvu, upornosti, i jer ste tijekom ovih godina samnom dijelili i uspone i padove. Ni ovaj rad ne bi bio moguć bez Vas.

Emilia, Jelena, Lana, Petra.. Hvala Vam jer ste bili moja snaga u trenucima kada je bilo najteže. Hvala Vam na bezuvjetnom prijateljstvu, i na svim žarkim bojama koje ste unjele u ovaj period života. Vi ste moj drugi dom. Hvala Vam što me činite boljom.

SAŽETAK

U ovome radu ispitivana su elektrokemijska svojstva Li-ionskog galvanskog članka kapaciteta 5 Ah elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS) i metodom diferencijalnog naboja (IC-DV). Primijenjene metode su se pokazale učinkovitima za određivanje stanja zdravlja (SoH) i stanja napunjenosti (SoC) galvanskih članaka, kao i za promatranje odvijanja elektrokemijskih reakcija tijekom rada.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija daje tri karakteristična područja u ispitivanom frekventnom području. U području najviših frekvencija (> 1 kHz) dominira induktivno ponašanje koje se ne pripisuje elektrodnim procesima već parazitnom induktivitetu kabela i elektroda. U području srednjih frekvencija mogu se uočiti kinetičke pojave karakteristične za elektrodne reakcija u kod najnižih frekvencija dominiraju difuzijski procesi. Metoda diferencijalnog kapaciteta je pokazala da ne dolazi do značajne promjene u elektrodnim materijalima za vrijeme cikliranja u ovom radu.

KLJUČNE RIJEČI: Li-ion galvanski članak, elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS), IC-DV metoda, cikliranje, Nyquistov dijagram.

SUMMARY

In this paper, the electrochemical properties of Li-ion galvanic cell were studied and monitored by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and incremental capacity-differential voltage (IC-DV) method. The methods proved to be effective in the determination of the state of health (SoH) and state of charge (SoC) as well as in the determination of electrochemical reactions during battery cycling. EIS method gives insight into three characteristic frequency areas represented by inductive behaviour at high frequencies, kinetic semicircle in the medium frequency range and diffusional characteristics at lowest frequencies. IC-DV method showed that the electrode materials were stable during the battery cycling performed in this work.

KEY WORDS: Li-ion galvanic cell, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), IC-DV (incremental capacity- differential voltage) method, cycling, Nyquist diagram.

SADRŽAJ

1	UVOD.....	1
2	TEORIJSKI DIO.....	2
	2.1 Galvanski članak.....	2
	2.2 Li-ion galvanski članci.....	3
	2.3 Degradacija Li-ion baterija.....	8
	2.3.1 Rast i obnova međufaze čvrstog elektrolita („solidelectrolytephase“ SEI).....	9
	2.3.2 Oksidacija elektrolita i mehanizmi prijenosa elektrona.....	11
	2.3.3 Otapanje prijelaznih metala.....	12
	2.3.4. Oštećenje pozitivne elektrode.....	13
	2.4 Metodologija testiranja Li-ion galvanskih članaka.....	14
	2.4.1 EIS metoda.....	14
	2.4.1.1 Teorijske osnove EIS.....	14
	2.4.1.2 Elementi strujnog kruga.....	16
	2.4.1.3. Impedancijski spektri.....	18
	2.4.2 IC-DV metoda.....	19
3	EKSPERIMENTALNI DIO.....	21
	3.1 Aparatura.....	21
	3.2 Provedba eksperimenta.....	21
	3.2.1 Uvjeti snimanja EIS-a.....	21
	3.2.1 Uvjeti snimanja IC-DV.....	22
4	REZULTATI.....	22
	4.1 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	23
	4.2 IC-DV metoda.....	28
5	RASPRAVA.....	28
6	ZAKLJUČAK.....	35
7	SIMBOLI.....	36
8	LITERATURA.....	37
9	ŽIVOTOPIS.....	38

1 UVOD

Litij ionski galvanski članci zauzimaju sve bitnije mjesto u primjeni obnovljivih izvora energije posebno sa stajališta skladištenja energije zahvaljujući svojoj velikoj gustoći energije i snazi koju mogu isporučiti. Zbog toga je njihova primjena izrazito raširena pa se koriste u hibridnim i električnim vozilima, mobitelima kao i u stacionarnim aplikacijama. Mehanizam rada litijevih galvanskih članaka počiva na interkalacijskim reakcijama, pa su također poznati i pod nazivom „klackalica“ (engl. „rocking chair batteries“). Ovisno o tome za koju primjenu se koriste, materijali od kojih su izgrađene elektrode mogu varirati. Najčešće se kao glavni element anode koristi grafit u raznim oblicima kako bi između svojih slojeva mogao interkalirati ione litija. Kao katodni materijali najčešće se koriste metalni oksidi, a neki od najčešće korištenih su LCO (litijev kobaltov oksid), LFP (litijev ferofosfat) i litijev-(nikal kobalt aluminijski oksid).

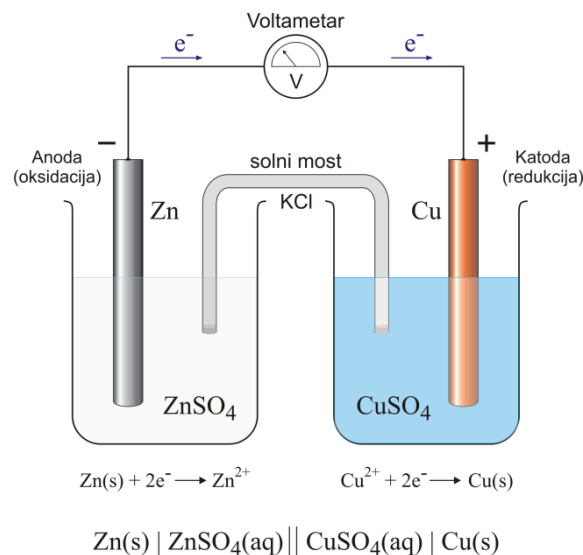
Kako bi se pravilno primjenjivali litijevi članci, potrebno je integrirati i upravljačke sklopove („battery management system“) koji služe za upravljanje i kontroliranje njihovog rada. Drugim riječima, to bi značilo da u najjednostavnijem slučaju kontroliraju da članci ne prime više naboja nego što im je to dopušteno („overcharge“), tj. ne dopuštaju da se izvuče više naboja nego što je to propisano, što bi moglo rezultirati ireverzibilnim promjenama na elektrodama („overdischarge“). Međutim, najčešće instalacije litij ion galvanskih članaka su nešto kompleksnije prirode, zbog čega je jako bitno pratiti stanje napunjenosti (SoC) i stanje zdravlja (SoH) kako bi mogli odrediti optimalan broj ciklusa punjenja i pražnjenja a samim time i životni vijek baterije. Za ispitivanje takvih parametara potrebne su kontinuirane efikasne i brze metode koje u što kraćem vremenu mogu dati što točnije rezultate. Najčešće primjenjiva metoda za određivanje navedenih parametara je elektrokemijska impedancijska spektroskopija. Ova metoda omogućava analizu pojedinih stupnjeva za vrijeme elektrokemijskih reakcija na elektrodama. Druga metoda koja jednako dobro može ukazati na promjene koje se događaju prilikom cikliranja je metoda diferencijalnog naboja (IC-DV). Ovom metodom se određuje naboj koji je propušten kroz članak za vrijeme interkalacijskih reakcija u pojedinim područjima potencijala tj. napona, te se pomoću njega može vrlo dobro uočiti i prikazati što se događa s člankom tijekom njegova rada.

Svrha ovog rada je testiranje litij ionskog galvanskog članka kapaciteta 5 Ah IC-DV metodom te metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije, te usporediti dobivene rezultate.

2 TEORIJSKI DIO

2.1. Galvanski članak

Galvanski članak je elektrokemijski članak u kojem je pojava električne struje posljedica spontane kemijske reakcije koja se događa unutar članka. Sastoji se od dva polučlanka, a oba polučlanka od elektroda koje su uronjene u elektrolit. Ukoliko je svaka elektroda uronjena u elektrolit vlastitih iona potrebno je uvesti elektrolitski most („salt bridge“) koji će održavati elektroneutralnost sustava. Istovremeno se u članku odvijaju dvije reakcije, i to reakcija otpuštanja elektrona- oksidacija, na anodi, te reakcija primanja elektrona- redukcija, na katodi. Anoda ima negativan polaritet zbog napuštanja elektrona i zato ima niži elektrodni potencijal, dok katodu karakterizira viši elektrodni potencijal, jer elektroni ulaze u nju. Najpoznatiji galvanski članak, Daniellov članak, prikazan je na slici 2.1.^[1]



Slika 2.1. Shematski prikaz Daniellovog članka^[1]

Kada galvanski članak ne daje struju, kada nema trošila, maksimalna vrijednost razlike potencijala između dviju elektroda naziva se elektromotorna sila galvanskog članka, EMS. Ukoliko je poznata vrijednost elektromotorne sile koju daje galvanski članak može se dobiti ili izračunati električna energija članka. Drugim riječima, možemo odrediti iznos energije koja se može dobiti iz tog članka:

$$W = z_i \cdot F \cdot \Delta E \quad (1)$$

Budući da je galvanski članak pretvornik, a ne izvor energije, ta se električna energija dobiva iz energije nepovratne kemijske reakcije, a to je ujedno i raspoloživa energija koja se može iskoristiti i pretvoriti u drugi oblik.

Trošenje jednog oblika energije rezultira dobivanjem drugog oblika energije, pa tako trošenjem električne energije dobiva se Gibbsova (kemijska) energija. Sama negativna vrijednost Gibbsove energije ukazuje na spontanost kemijske reakcije.

$$\Delta G = -z_i \cdot F \cdot \Delta E \quad (2)$$

Kao elektrolit koriste se otopine kiselina, baza i soli, a električni napon članka ovisi o vrsti elektrode i gustoći elektrolita, dok veličina elektroda nema nikakav utjecaj na vrijednost napona.

Nekada su galvanski članci bili glavni izvor električne struje, dok se danas upotrebljavaju samo za dobivanje slabih struja kao npr. u baterijskim radio aparatima, džepnim baterijama i mobitelima.

2.2 Li-ion galvanski članci

Litij je najlakši i veličinom najmanji metalni element, sa najnegativnijim elektrokemijskim potencijalom, što ga čini jednim od najjačih redukcijskih sredstava, a samim time je okarakteriziran i kao jako reaktivan metal. Litijeve baterije najčešće se sastoje od tri komponente: anode, katode i elektrolita. Li-ionske baterije najčešće koriste anodu na osnovi ugljika (grafit), dok se za katodu koriste različite legure litija kao npr. litijev kobaltov oksid (LCO) i litijev željezni fosfat (LiFePO_4).

Elektrolit je najčešće litijeva sol otopljena u aprotičnom anorganskom otapalu, a predstavlja ionski vodič, ali i elektronički izolator koji razdvaja elektrode i osigurava medij za prijenos naboja unutar ćelije. Kada svi elektroni prijeđu s anode na katodu tada bateriju ne možemo više koristiti te ju je potrebno napuniti ili zamijeniti novom.

Materijali od kojih su izgrađene elektrode moraju imati što veći kapacitet skladištenja litijevih iona kako bi se osigurala pohrana što veće količine energije, te također moraju imati sposobnost postizanja visokog napona članka.

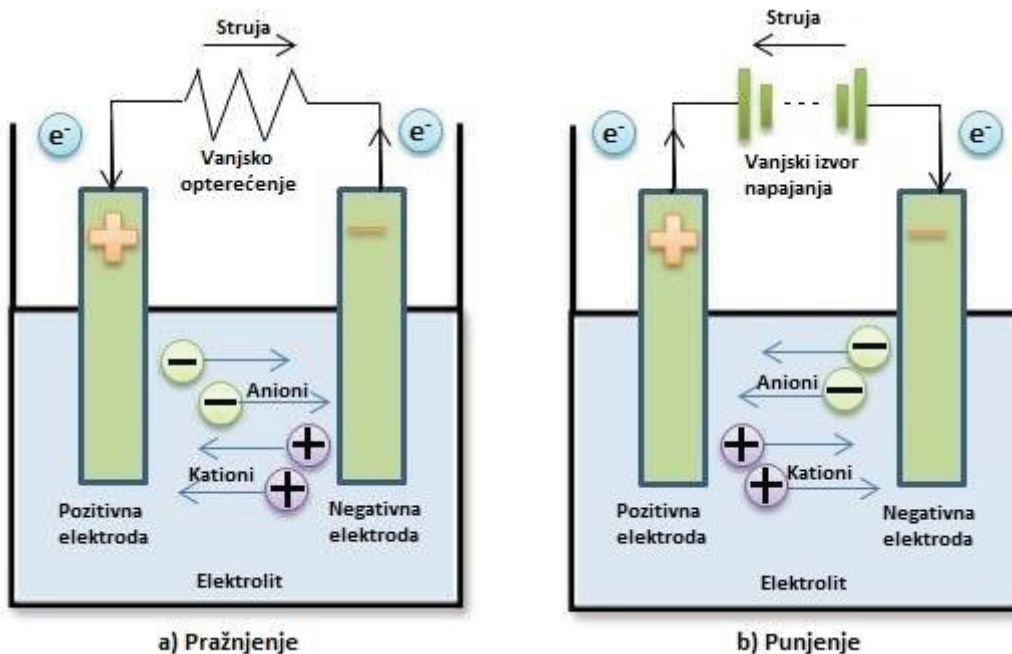
U procesu pražnjenja članka, litij se prenosi iz visokog energetskeg stanja anode u niskoenergetski položaj u katodi, tj. dolazi do *interkalacije* litija u područje katode.

U procesu punjenja katode, materijal se oksidira, a litijevi ioni se *de-interkaliraju* iz slojevitog litijevog interkalacijskog domaćina. Slobodna energija koja se oslobađa prilikom procesa interkalacije i de-interkalacije između dviju elektroda, odnosi se na razliku u kemijskom potencijalu litija u dvije elektrode.

Pri većem potencijalu elektrode teže je ukloniti litij s mjesta unutar matrice domaćina. Poželjno je imati elektrode u kojima će litij biti interkaliran na višim energetskekim nivoima, kako bi postigli više vrijednosti napona, a ujedno i veću energiju za istu količinu naboja. Iznimno je važno da ne dolazi do znatne promjene strukture domaćina za vrijeme procesa cikliranja (interkalacije – de-interkalacije).

Kako bi se povećala gustoća energije litijevi članci se najčešće slažu u cilindričnom obliku. Naizmjenično raspoređen aktivni materijal na pozitivnoj i negativnoj elektrodi je odvojen separatorom koji električki izolira dvije elektrode, ujedno propuštajući litijeve ione između elektrode, time omogućavajući njihovo kretanje.

Na slici 2.2. dan je shematski prikaz a) pražnjenja i b) punjenja.



Slika 2.2. Shematski prikaz a) pražnjenja i b) punjenja [2]

Kako se članak ciklira između dvije granice napona, njegova vrijednost se prati u ovisnosti o vremenu, a za slučaj kada je struja punjenja, odnosno pražnjenja konstantna, vremenska os se može promatrati kao kapacitet:

$$Q = \int I dt = I \cdot t \quad (3)$$

Gdje je I konstantna vrijednost struje, a t vrijeme trajanja jednog ciklusa.

Uspoređujući početnu količinu naboja (u stanju napunjenosti) i preostalu količinu naboja u bateriji, moguće je odrediti nivo napunjenosti koji se izražava bezdimenzijskim koeficijentom SoC (engl. „state of charge“):

$$SoC(t) = \frac{Q(t)}{Q_{max}} \quad (4)$$

Ukoliko nam je poznata vrijednost nivoa napunjenosti možemo odrediti i razinu ispražnjenosti baterije, DoD (engl. „depth of discharge“) koji se može izračunati preko izraza:

$$DoD(t) = 1 - SoC(t) \quad (5)$$

Nivo napunjenosti, može se odrediti preko nekoliko metoda, a neke od njih uključuju:

- Izravne metode mjerenja – potrebno je poznavati fizikalne parametre baterije kao što su napon i otpor baterije.
- Procjena zasnovana na bilanci naboja – struja baterije se integrira i izračunava se nivo napunjenosti (SoC).
- Adaptivni sistemi – predviđaju nivo napunjenosti prema uvjetima pražnjenja.
- Hibridne metode - sastoje se od modela koji sadrže detalje pojedinih SoC metoda i time omogućuju optimalnu procjenu svojstava.

U tablici 2.1. prikazana je podjela metoda za određivanje stanja napunjenosti, kao i pridruženi matematički modeli.

Tablica 2.1. Klasifikacija SoC matematičkih modela.

Kategorija	Matematički modeli
Izravne metode	<ol style="list-style-type: none"> 1. Metoda otvorenog kruga napona 2. Metoda mjerenja napona na izvodima 3. Metoda procjene unutarnjeg otpora 4. Metoda impedancijske spektroskopije
Procjena zasnovana na bilanci naboja	<ol style="list-style-type: none"> 1. Coulombovo brojenje 2. Modificirana Coulombova metoda
Adaptivni sistemi	<ol style="list-style-type: none"> 1. BP neuronska mreža 2. RBF neuronska mreža 3. Fuzzy logika 4. Kalmanov filter
Hibridne metode	Kombinacija navedenih modela

Kako bi uspoređivali različite vrste baterija, potrebno je poznavati njihove fizikalne parametre od kojih su najvažniji :

- Kapacitet - mjera je za količinu električnog naboja koji baterija može pohraniti prilikom punjenja te koji se može osloboditi prilikom pražnjenja. Izražava se u mjernoj jedinici Ah, zajedno sa strujom pražnjenja i temperaturom uz koju je izmjeren.
- Maksimalni i minimalni dozvoljeni napon na izvoru – maksimalni napon javlja se kod potpuno napunjenog izvora, a minimalni napon javlja se kod ispražnjenog izvora. Gustoća energije - količina energije pohranjena u bateriji po jedinici mase ili volumena. Izražava se u Wh/kg ili u Wh/m³. Veća gustoća energije karakterizira lakšu bateriju uz isti kapacitet i nazivni napon. Specifičnu energiju definiramo kako omjer energije i mase, dok je gustoća energije omjer energije i volumena.

- Maksimalna struja pražnjenja – dobiva se iz iznosa nominalnog kapaciteta. Izražava se u C-ovima, što bi značilo da 1 C odgovara struji uz koju će se izvori sprazniti za sat vremena.
- Ciklus – podrazumijeva jedno pražnjenje do određenog stupnja ispražnjenosti (DoD) i jedno punjenje, s time da se podrazumijeva da se baterija puni do kraja. Također, kao i kapacitet, mora biti izražen zajedno sa strujom pražnjenja i temperaturom uz koju je izmjeren.
- Unutarnji otpor – mora biti što manji, jer ukoliko je velik, tada se veliki udio akumulirane energije kod pražnjenja i snage punjenja troši na zagrijavanje baterije (loša korisnost). Unutarnji otpor raste kada je baterija pri kraju pražnjenja.
- Temperatura skladištenja
- Samopražnjenje

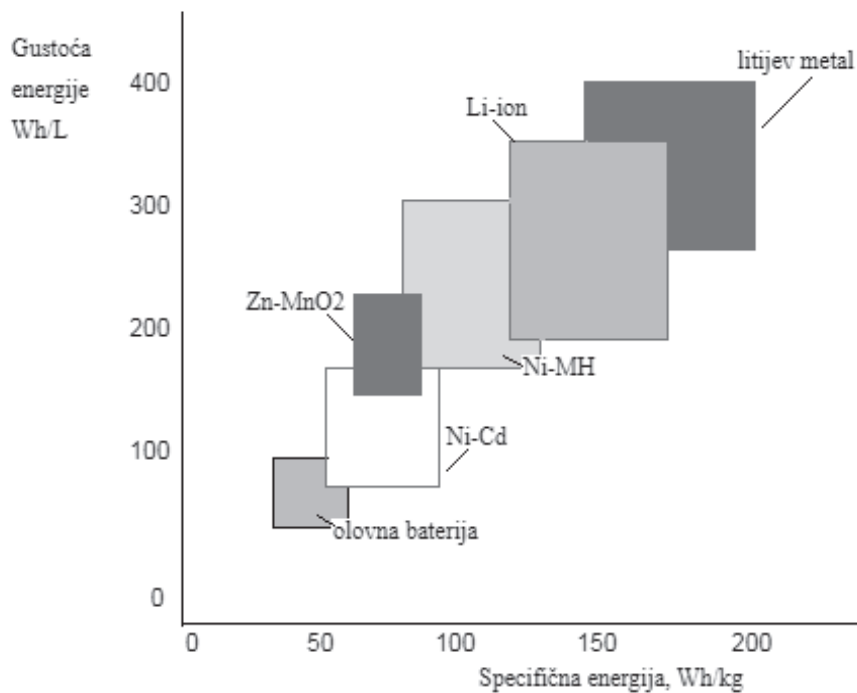
Primarni problem litijevih baterija je njihova temperaturna nestabilnost i sklonost eksplozijama nakon više ciklusa punjenja i pražnjenja. Sve današnje Li-ion baterije su zaštićene elektroničkim sklopovima koji ne dozvoljavaju nepravilnosti i probleme. U usporedbi sa NiMH (nikal-metal hidrid) baterijama, litijeve baterije su lakše i s većom vrijednosti specifične enrgije (do 170 Wh/kg), te imaju tri put veći napon otvorenog kruga (3,6 V), a uz to mogu podnijeti veliki broj cikličkih pražnjenja (približno 1000 ciklusa). Također imaju malo samopražnjenje, te nisu uopće podložne memorijskom efektu.

Memorijski efekt, također poznat i kao baterijski efekt, podrazumijeva da kod punjivih baterija baterija „pamti“ manji kapacitet ako ju se puni prije nego li se potpuno isprazni, što je najviše izraženo kod nikal-kadmijevih baterija.

Glavni nedostatak Ni-Cd baterija je njihova podložnost starenju, čak i onda kada nisu u upotrebi, te za pouzdan rad zahtijevaju zaštitni elektronički sklop koji ujedno i ograničava struje punjenja i pražnjenja, pa nisu pogodni za izuzetno brza pražnjenja i nadopunjavanja.

Čak imalo prekoračenje graničnog napona može oštetiti bateriju, pa je iznimno važno regulirati napon prilikom cikliranja. S druge strane ako upotrijebimo prenizak napon nećemo moći dovoljno napuniti bateriju.^[3]

Na slici 2.3. prikazana je ovisnost gustoće energije koju određene baterije mogu zaprimiti u ovisnosti o njihovoj specifičnoj energiji za nekoliko vrsta baterija. Poželjno je da baterije budu lake (visoka gustoća energije) i što je moguće manjih veličina (visoke specifične energije). Vidljivo je da ta svojstva ima litij i Li-ion sustavi. Konvencionalne baterije kao Ni-MH, Ni-Cd i olovne baterije smještene su na slici u donjem lijevom kutu zbog svoje robusnosti i težine, te su sve manje prihvatljive za uporabu.



Slika 2.3. Ovisnost gustoće energije o specifičnoj energiji za pojedinu vrstu baterije^[3]

2.3. Degradacija Li-ion baterija^[4]

Li-ionske ćelije se razgrađuju kao posljedica njihove uporabe i izloženosti uvjetima okoline. Degradacija utječe na sposobnost članaka da pohranjuju energiju i u konačnici dovodi do prestanka njihovog rada. Svi Li-ion članci imaju ograničeni vijek trajanja, a prema tome i ograničeni broj ciklusa punjenja i pražnjenja. Posljedica cikliranja je degradacija pojedinih dijelova članka, što je uzrokovano nepoželjnim, parazitskim reakcijama. Postoji veliki broj uzroka zašto dolazi do takvih reakcija, a neki od njih su gubitak aktivnog litija uslijed rasta i obnove međufazne površine čvrstog elektrolita, oksidacija elektrolita, različiti mehanizmi prijenosa elektrona, oštećenje elektrode i otapanje prijelaznih metala.

Degradacija i starenje Li-ion baterija je kompleksan proces koji je uzrokovan različitim mehanizmima, a rezultat je niza različitih fizikalnih i kemijskih procesa.

Radi jednostavnosti, mehanizme starenja možemo podijeliti na tri stupnja degradacije (DM, engl. „degradation modes“):

- gubitak vodljivosti, CL (engl. „capacity loss“),
- gubitak aktivnog materijala, LAM (engl. loss of active material“),
- gubitak sadržaja litija, LLI (engl. „loss of lithium inventory“).

Gubitak vodljivosti (CL) uključuje degradaciju dijelova baterije kao što je korozija kolektora struje ili razgradnja veziva. Gubitak aktivnog materijala (LAM) se odnosi na strukturne transformacije u aktivnom materijalu i razgradnju elektrolita, što uključuje oksidaciju elektrolita i raspadanje elektroda. Gubitak sadržaja litija (LLI) se pripisuje varijaciji broja Li-iona koji su dostupni za interkalacijske i de-interkalacijske procese.

Iz brojnih ispitivanja donesen je zaključak da se razgradnja povećava pod cikličkim uvjetima na strani katode zbog stvaranja mikro pucanja (LAM) i rasta sloja strukture (LLI). Ovi DM-i se pogoršavaju kod velikih DoD-a (veći od 80%) i visoke temperature (veće od 60 °C).

Sustav BMS (engl. battery management system) koristi parametar „stanje zdravlja“, SoH (engl. „state of health“) za kvantificiranje degradacije na temelju smanjenja kapaciteta i snage, uz povećanje otpornosti.

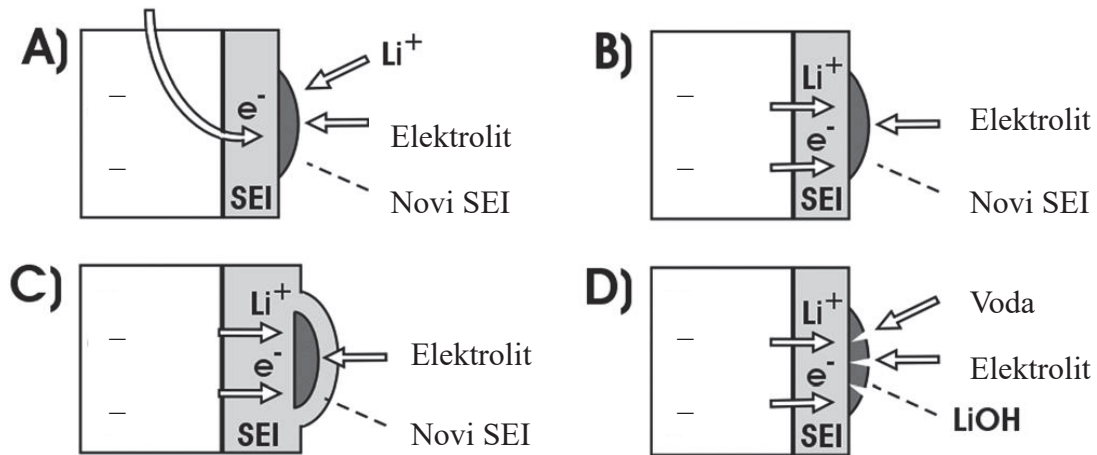
2.3.1. Rast i obnova međufaze čvrstog elektrolita („solidelectrolytephase“, SEI)^[5]

Rast i obnova međufaze čvrstog elektrolita, SEI, jedan je od najrelevantnijih dominantnih mehanizama starenja u Li-ion baterijama. SEI ometa interkalaciju i de-interkalaciju Li-iona između elektrolita i anode, i samim time smanjuje prijenos naboja što rezultira povećanjem otpora. Ova interfaza dovodi do nepovratne potrošnje litijevih iona (LLI), što također rezultira i smanjenjem kapaciteta.

Osim SEI postoje i drugi degradacijski učinci kao što su dendritni rast i začepljenje mikropora koji se uglavnom mogu pripisati LLI.

Tijekom punjenja i pražnjenja litijevih baterija litijevi ioni se interkaliraju i deinterkaliraju unutar negativne elektrode. Tijekom svakog ciklusa, mala količina litija reagira kako bi „podebljala“ pasivni sloj na površini negativne elektrode, također poznat kao SEI. Priroda ove interfaze ovisi o nekoliko važnih čimbenika, kao što su: vrsta materijala elektrode, sastav elektrolita, temperatura ćelije, i elektrolitni aditivi. Litijevi ioni se ireverzibilno ugrađuju u SEI i time mogu znatno utjecati na brzinu i način procesa prijenosa naboja, tj interkalacije i deinterkalacije.

Na slici 2.4 prikazan je shematski prikaz raličitih načina stvaranja SEI.



Slika 2.4. Shematski prikaz nastajanja SEI

Slika A) prikazuje stvaranje nove SEI interfeze tijekom punjenja pomoću Li^+ iona, koji difuzijom kroz elektrolit mogu reagirati sa elektronom negativne elektrode.

Slika B) prikazuje formiranje novog SEI interakcijom između Li^+ iona, elektrona i elektrolita.

Slika C) prikazuje formiranje SEI unutar primarno nastalog SEI zbog pojave difuzije elektrolita kroz sloj interfeze. Novonastali SEI istiskuje primarno nastali sloj te se povećava ukupna širina sloja interfeze.

Slika D) prikazuje utjecaj nečistoća koje reagiraju na na površini SEI sloja, čime se stvara potreba za nastankom novog sloja SEI kako bi se popunile nastale pore i praznine.

Bez obzira na mehanizam nastajanja SEI javlja se parazitska struja I_{Li} koja nadodaje litijeve atome primarno nastaloj interfazi. Količina naboja nastala u jednom polu-ciklusu, koji se apsorbira u SEI-u može se izraziti relacijom:

$$q_{\text{Li}} = \int I_{\text{Li}} dt = I^{\text{av}} t \quad (6)$$

I^{av} predstavlja prosječnu parazitsku struju jednog polu-ciklusa, a t vrijeme jednog polu-ciklusa. Parazitska struja i kapacitet će se povećavati kako raste debljina interfeze. Vrijeme poluciklusa se može povezati sa kapacitetom ćelije Q_0 i primjenjenom konstantnom strujom I_A :

$$Q_0 = I_A t \quad (7)$$

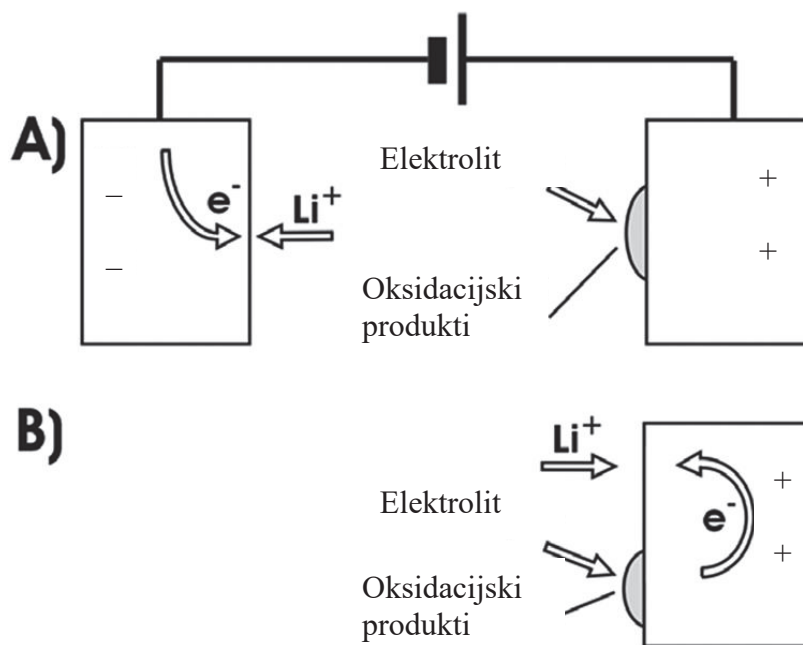
pa se jednađbe (6) i (7) mogu riješiti i dati konačan izraz :

$$q_{Li} = Q_o I_{Li} / I_A \quad (8)$$

2.3.2. Oksidacija elektrolita i mehanizmi prijenosa elektrona

Izlazni napon Li-ion ćelije, određen razlikom potencijala između pozitivne i negativne elektrode, mora biti velik kako bi nastale ćelije sa velikom energetsom gustoćom. Međutim veliki potencijali mogu uzorkovati oksidaciju što nadalje utječe na životni vijek baterije. Brzina oksidacije može biti uvjetovana temperaturom ćelije, gornjom granicom potencijala, korištenom elektrolitu, kao i slojevima na površini obiju elektroda.

Na slici 2.5 prikazana su dva moguća načina oksidacije elektrolita na pozitivnoj elektrodi.

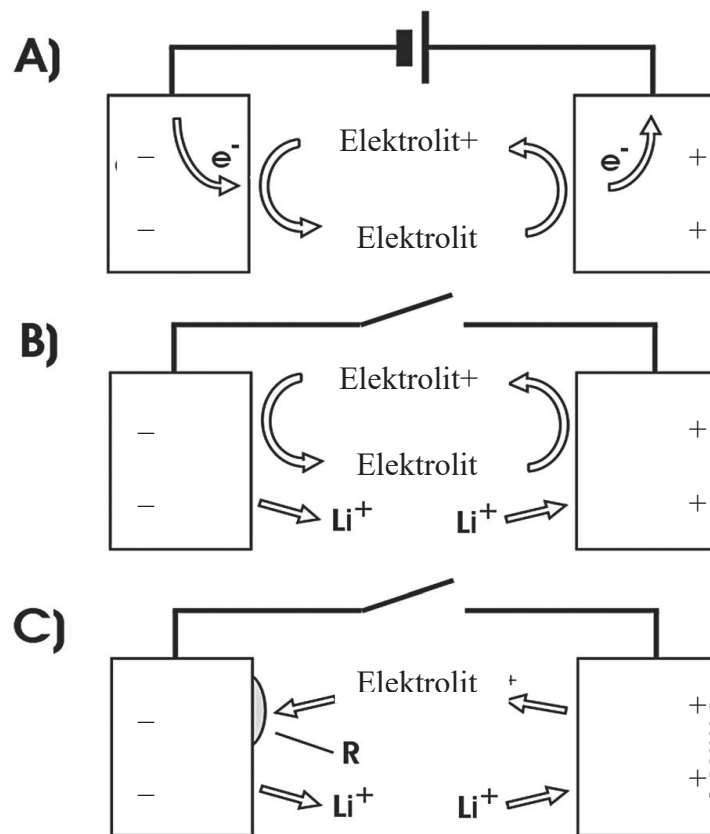


Slika 2.5. Shematski prikaz oksidacije elektrolita na pozitivnoj elektrodi

Prilikom jednog polu-ciklusa određena količina elektrolita oksidira, te se kao produkt talože netopljivi produkti na površini pozitivne elektrode dok se istovremeno prenosi ekvivalentna količina elektrona. Ovi elektroni mogu ukloniti Li^+ ione iz elektrolita i prenijeti ih ili do negativne elektrode (A), ako je ćelija spojena na punjač, ili do pozitivne elektrode (B) ako je ćelija u stanju otvorenog kruga. Za razliku od stvaranja SEI elektrolitska oksidacija uklanja Li^+ ione iz elektrolita i pridodaje ih ukupnoj količini aktivnog litija u ćeliji.

Na slijedećoj slici prikazana su tri shematska dijagrama različitih procesa oksidacije elektrolita koji su također poznati kao “shuttle” mehanizmi. U ovom slučaju elektrolitne molekule su također oksidirane na pozitivnoj elektrodi, nakon čega radikalni kationi putuju do negativne elektrode gdje se ponovno reduciraju.

Na slici A proces oksidacije ne rezultira trošenjem Li^+ iona unutar elektrolita, ili promjenom u sadržaju litija bilo pozitivne ili negativne elektrode ako se ćelija nalazi na stalnom potencijalu. Međutim, ako je ćelija u stanju otvorenog kruga, prijenosni mehanizam može ukloniti litij s negativne elektrode i dodati ga na pozitivnu, kako je prikazano na slici.

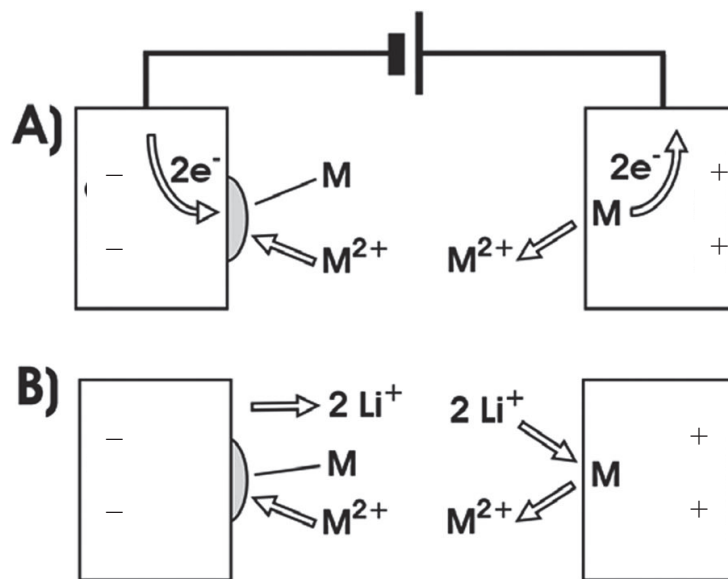


Slika 2.6 Shematski prikaz “shuttle mehanizma”

2.3.3 Otapanje prijelaznih metala

Kemijska i strukturna stabilnost pozitivne elektrode može znatno utjecati na vijek života i mogućnost pohrane energije Li-ion baterije. Pri višim potencijalima prijelazni metali pozitivne elektrode mogu se oksidirati u katione koji se nadalje otapaju u elektrolitu. Otapanje prijelaznih metala je proučavano za mnoge tipove oksidnih materijala kako npr. LiCoO_2 , LiFePO_4 i LiMn_2O_4 .

U ozbiljnijim situacijama otapanje prijelaznih metala može uzrokovati degradaciju oksidnog materijala, a samim time razulirati gubtkom kapaciteta pozitivne elektrode. Na slici 2.7. prikazan je shematski dijagram dva procesa otapanja prijelaznih materijala. M^{2+} se otapaju u elektrolitu i migriraju prema negativnoj elektrodi. Nakon što stignu na negativnu elektrodu, metalni ioni se deponiraju kao M atomi na površini elektrode. Kako bi se ovi ioni reducirali, potrebna je prisutnost ekvivalentne količine naboja. To se može postići na dva načna: prijenosom elektrona sa pozitivne na negativnu elektrodu (A) ili prenošenjem Li^+ iona sa negativne elektrode u vakancije (B) koje nastaju kao posljedica otapanja prijelaznih metala.



Slika 2.7 Shematski prikaz otapanja prijelaznih metala

2.3.4 Oštećenje pozitivne elektrode

Umetanje i uklanjanje litijevih iona iz litijevih metalnih oksida može rezultirati u promjeni molarnog volumena i faze. Oba procesa imaju mogućnost za induciranje mehaničkog naprežanja u kristalnoj strukturi oksidnih čestica. Otapanje metalnih iona može uzrokovati smanjenje kapaciteta pozitivne elektrode, a oba procesa ograničavaju mogućnost pozitivne elektrode da “dostavi” istu količinu Li^+ iona kao pri primarnom punjenju. Pretpostavlja se da je kapacitet litija q_p zarobljen u pozitivnoj elektrodi za vrijeme svakog polu-ciklusa. Taj kapacitet se može povezati sa prosječnom parazitskom strujom I_p preko izraza:

$$q_p = Q_0 I_p / I_A \quad (9)$$

2.4. Metodologija testiranja Li-ion galvanskih članaka

Za identifikaciju i kvantifikaciju učinaka degradacije primjenjuju se tehnike koje se mogu podijeliti na *in-situ* i *ex-situ* elektrokemijske tehnike.

In-situ elektrokemijske tehnike su ne-invazivnog karaktera, što ih čini pogodnima za primjenu na licu mjesta u realnom vremenu. Primjeri *in-situ* metoda su elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) i IC-DV („incremental capacity-diferential voltage“) metoda.^[6,7]

2.4.1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija^[6,7]

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je mjerna tehnika čiji princip rada leži u primjeni izmjeničnog pobudnog signala (napon ili struja) na ispitivani sustav, nakon čega analizira odziv strujnog kruga kao funkciju frekvencije na pobudni signal.

Najčešće se koriste vrlo male i promjenjive pobudne vrijednosti napona (5-10 mV) i širokog raspona frekvencija (1m Hz-100 kHz). Na taj način osigurano je minimalno narušavanje sustava, i smanjena je mogućnost pojave pogreške same mjerne tehnike.

Primjenjuje se pri proučavanju fenomena na granici faza, te nam daje uvid u kinetiku prijenosa naboja, kao i informacije o elektrodnom kapacitetu. Iz tog razloga se koristi u svrhu istraživanja i ispitivanja svojstava baterija, superkondenzatora, poluvodiča i kemijskih senzora. Prednost elektrokemijske impedancijske spektroskopije je mogućnost izvođenja mjerenja u slabo vodljivim otopinama, jer metoda ne uključuje linearnu promjenu potencijala, kao što je slučaj za metode koje koriste istosmjernu struju. Metode na osnovi istosmjerne struje su destruktivne, pa dolazi do narušavanja sustava tj. mijenja se struktura površine radne elektrode kao i njene okoline, što može rezultirati ozbiljnim pogreškama u mjerenju.

2.4.1.1. Teorijske osnove EIS-a^[8]

U teoriji istosmjerne struje kada je frekvencija jednaka nuli, otpor se definira Ohmovim zakonom:

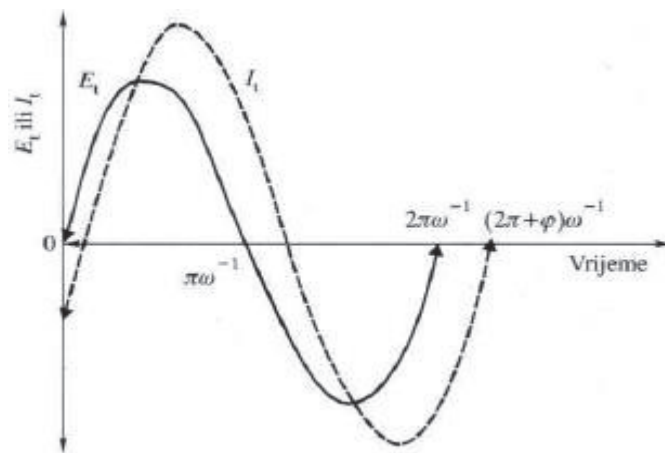
$$E=I*R \quad (10)$$

Pri čemu je E - potencijal [V], I -struja[A], R -otpor[Ω]

U teoriji izmjenične struje, kada je frekvencija različita od nule, vrijedi izraz:

$$E=I*Z \quad (11)$$

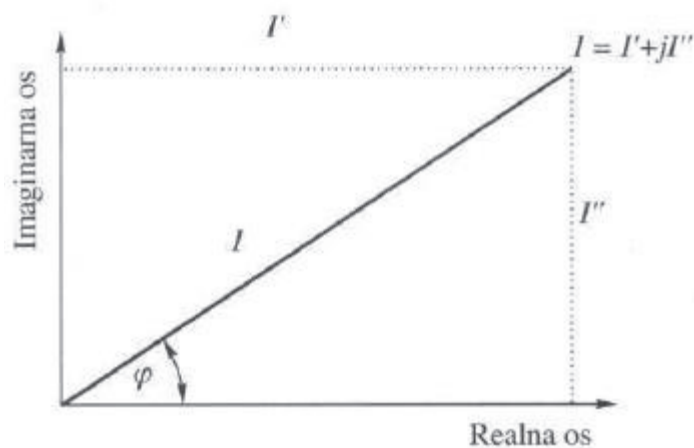
Pri čemu Z predstavlja impedancijski otpor koji je ekvivalentan otporu kod istosmjerne struje. Ako pretpostavimo da je pobudni signal narinuti napon, a odzivni signal rezultirajuća struja, njihovu ovisnost možemo prikazati sinusoidalnim krivuljama. Taj prikaz je dan na slici 2.8.



Slika 2.8. Izmjenični val za narinuti potencijal i rezultirajuću struju

Pomoću vektorske analize moguće je opisati krivulju pobudnog i odzivnog signala koristeći kompleksne brojeve. Komponenta na x-osi okarakterizirana je realnim brojem, dok se komponenta na y-osi množi imaginarnim brojem j .

Strujni vektor (I) se može prikazati kao suma realne (I') i imaginarne komponente (I''), što je i prikazano na slici 2.9.



Slika 2.9. Prikaz strujnog vektora kao zbroj imaginarne i realne komponente

Strujni vektor se može i matematički izraziti jednadžbom:

$$I_{uk} = I' + I''j \quad , \text{gdje je } j = \sqrt{-1} \quad (12)$$

Realna i imaginarna komponenta pobude i odziva moraju biti definirane s obzirom na određeni referentni val, na način da je realna komponenta u fazi sa valom, dok je imaginarna 90° izvan faze. Odnos između pobudnog vala potencijala i odzivnog signala struje određen odnosom njihovih amplituda i faznog kuta, φ . Fazni kut je definiran kao razlika u pomaku struje i potencijala, te ujedno taj odnos definira impedanciju kao vektorsku veličinu.

Impedancijski vektor Z prikazuje se kao omjer vektora potencijala i vektora struje :

$$Z = \frac{E_{uk} - E' + E''j}{I' + I''j} \quad (13)$$

Iz čega slijedi rezultirajući impedancijski vektor:

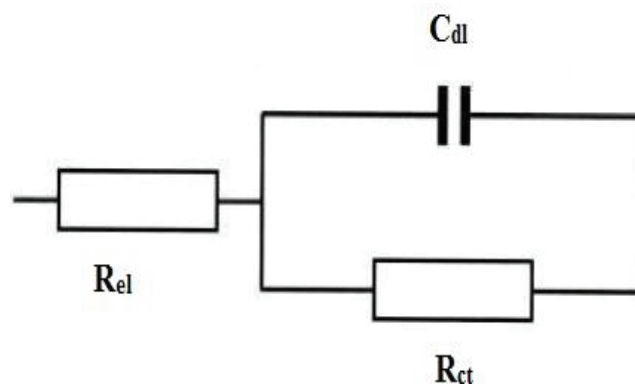
$$Z = Z' + Z''j \quad (14)$$

Prema čemu se fazni kut može izraziti:

$$\tan \varphi = \frac{Z''}{Z'} \quad (15)$$

2.4.1.2. Elementi strujnog kruga

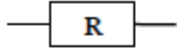
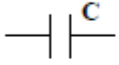
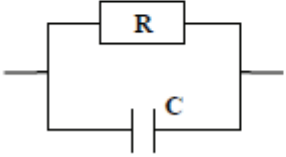
Koristeći EIS mjernu tehniku, moguće aproksimirati ponašanje elektrokemijske ćelije, kao i odrediti elemente strujnog kruga od kojeg je sastavljen sustav. Elektrokemijska ćelija ima složenu strukturu koja se sastoji od elektroda, elektrolita i minimalno dvije međufazne granice na kojima se odvijaju elektrokemijske reakcije. Svojstva takve elektrokemijske ćelije se može prikazati kombinacijom otpora i kapaciteta - električnim modelom. Na slici 2.10. prikazan je Randlesov krug – električni ekvivalentni krug jednostavne elektrokemijske ćelije koja se sastoji od nekompensiranog otpora elektrolita (R_{el}) , otpora prijelazu naboja (R_{ct}) i kapaciteta dvosloja (C_{dl}).



Slika 2.10. Randlesov krug- električni ekvivalentni krug jednostavne elektrokemijske ćelije^[9]

Jednostavnim ili složenim kombinacijama otpora i kapaciteta potrebno je dati jasnu sliku o mogućim procesima unutar sustava, jer će ukupna impedancija takvog sustava biti suma svih prisutnih elemenata. Moguće je izračunati numeričke vrijednosti elemenata strujnog kruga matematičkim prilagođavanjem koristeći impedancijske jednadžbe ovisno o izabranom modelu strujnog kruga. Neki električni elementi kruga i odgovarajuće impedancijske jednadžbe dane su u tablici 2.2.

Tablica 2.2. Elementi strujnog kruga sa pripadajućim impedancijskim jednadžbama^[10]

Element kruga	Impedancijska jednadžba
	$Z = R + j0$
	$Z = 0 - \frac{j}{\omega C}$
	$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - j \frac{\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$

Iz danih impedancijskih jednadžbi moguće je zaključiti da otpornik nema imaginarnu komponentu, a pobudni i odzivni signal bit će neovisni o frekvenciji.

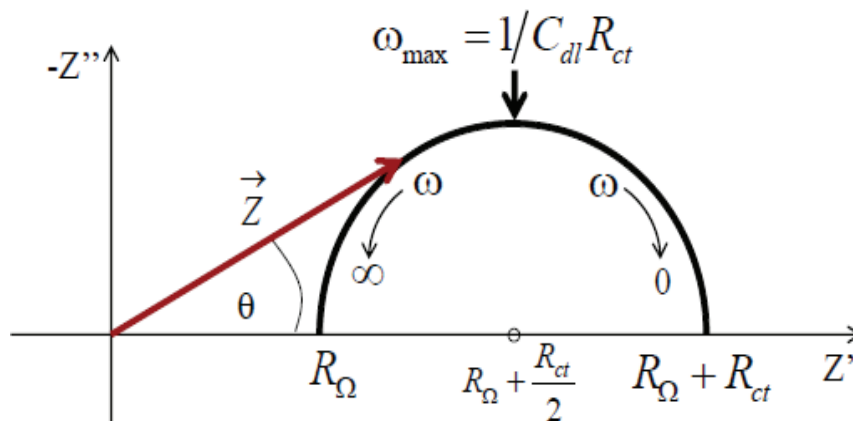
Impedancija kondenzatora nema realnu komponentu, imaginarna je vrijednost koja ovisi o frekvenciji i kapacitetu. Impedancija kondenzatora će se mijenjati obrnuto proporcionalno u odnosu na frekvenciju, što znači da će mu pri niskim frekvencijama impedancija težiti u beskonačnost, te će imati karakteristike otvorenog strujnog kruga. To također znači da će pri visokim frekvencijama imati karakteristike zatvorenog kruga, a impedancija će mu težiti u nulu.

2.4.1.3. Impedancijski spektri

Najčešći prikaz rezultata elektrokemijske impedancijske spektroskopije je Nyquistov dijagram, koji prikazuje rezultate u kompleksnoj ravnini. Prikazuje ovisnost imaginarne komponentne impedancije na y-osi o realnoj komponenti impedancijena x-osi za svaku pobudnu frekvenciju.

Iz ovakvog prikaza rezultata moguće je lako uočiti efekt ohmskog otpora, dok je bitan nedostatak nedovoljna istaknutost frekvencije koja je potrebna za izračun kapaciteta.

Na slici 2.11. prikazan je Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav. Vidljivo je da je pri najvišim frekvencijama ($\omega \rightarrow \infty$) impedancija određena otporom elektrolita, što za ovaj slučaj možemo nazvati i ohmskim otporom (R_{Ω}) (lijeva strana kapacitivne petlje), dok pri niskim frekvencijama ($\omega \rightarrow 0$) ovisi o sumi otpora koji je jednak zbroju ohmskog otpora i otporu prijelaza naboja koji se može izraziti i kao polarizacijski otpor ($R_{\Omega} + R_{ct}$). Na vrhu krivulje (srednje vrijednosti frekvencija) impedancija ovisi kapacitetu kojeg je moguće izračunati pomoću izraza prikazanog na slici, uz poznavanje polarizacijskog otpora i frekvencije na vrhu krivulje (ω_{max}). Također je vidljivo da se fazni kut približava vrijednosti 90° .^[11]

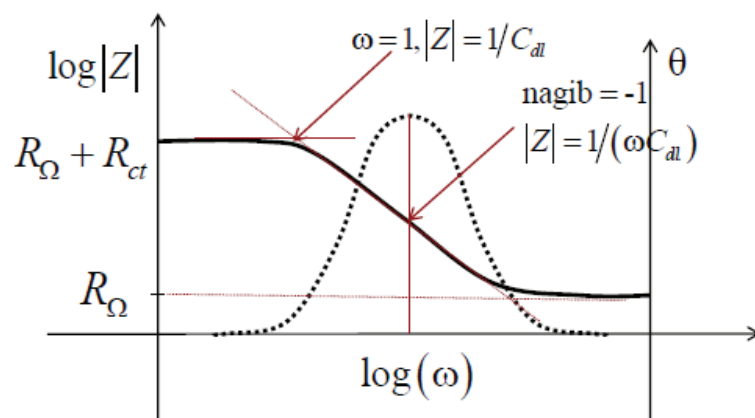


Slika 2.11. Nyquistov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav^[9]

Drugi način prikazivanja impedancijskih eksperimentalnih rezultata podrazumijeva izvedbu Bode-ovog dijagrama koji prikazuje ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije $\log |Z|$ i faznog kuta (φ) o logaritmu frekvencije $\log(\omega)$.

Ovakva vrsta prikaza omogućuje pregled apsolutne vrijednosti impedancije u cijelom području frekvencija, dok je glavni nedostatak prikaz dvije grafičke ovisnosti umjesto jedne.

Na slici 2.12. prikazan je Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav. Iz slike je vidljivo da je pri najvišim frekvencijama moguće očitati vrijednost ohmskog otpora i povezati je sa apsolutnom vrijednosti elektrolita, tj. ohmskim otporom ($|Z| = R_{\Omega}$). U području niskih frekvencija određuje se otpor jednak zbroju ohmskog i polarizacijskog otpora, pa je $|Z| = R_{\Omega} + R_{ct}$, dok je fazni kut u vrijednosti 0° . U području srednjih vrijednosti frekvencija krivulja poprima oblik pravca s nagibom -1. Za taj slučaj fazni kut iznosi -90° , iz čega možemo izračunati impedancijski odziv za kapacitet uz pomoć izraza koji je također prikazan na slici.^[11]



Slika 2.12. Bodeov dijagram za jednostavan elektrokemijski sustav^[9]

2.4.2. IC-DV metoda („incremental capacity-differential voltage“)

IC-DV je metoda koja naponske profile dobivene tijekom punjenja/pražnjenja članka malim strujama pretvara u ovisnost diferencijalnog kapaciteta/diferencijalnog napona o naponu. Metoda je korisna jer se pomoću nje mogu identificirati i kvantificirati promjene u elektrokemijskim svojstvima članka. Princip tehnike se temelji na razlici u naboju i pseudo-OCV (engl. „pseudo open-circuit voltage“) pretpostavljajući da je sustav u ranoteži.

Približno ravnotežno stanje se postiže ako je sustav napunjen ili ispražnjen pri vrlo malim strujama (oko $\leq C/25$). Punjenje i pražnjenje pri tako malim strujama je najčešće u realnosti teško izvesti jer iziskuje jako puno vremena, te ograničava sam proces analize sustava.

Usprkos činjenici da IC-DV krivulju određuje odnos Q i pOCV, ovi rezultati daju uvid u kinetiku i prirodu degradacije unutar članka. Matematički, IC krivulja se može izraziti kao gradijent naboja u odnosu na pseudo napon otvorenog kruga prema izrazu:

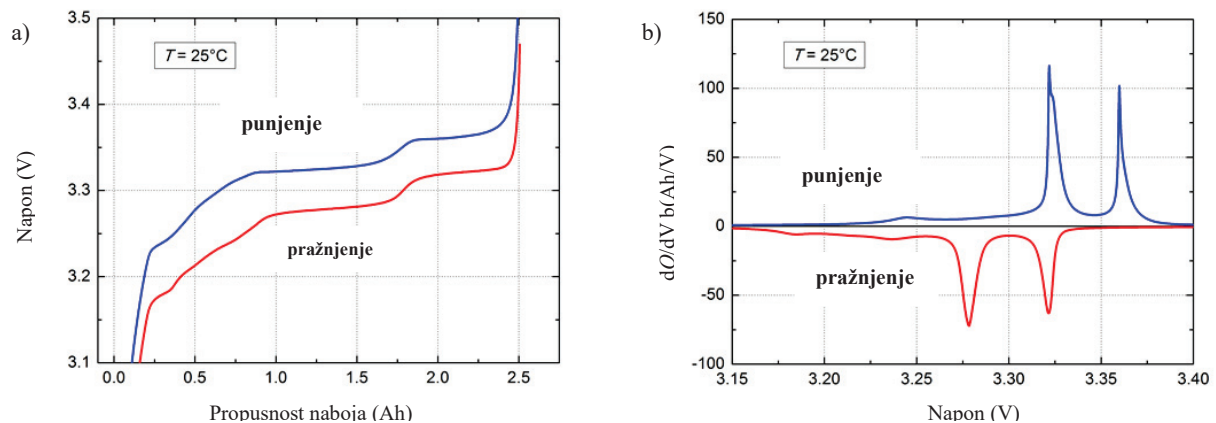
$$\frac{dQ}{dpOCV} \approx \frac{\Delta Q}{\Delta pOCV} \quad (16)$$

Ako upotrijebimo inverzni oblik izraza, možemo matematički izraziti i DV krivulju:

$$\frac{dpOCV}{dQ} \approx \frac{\Delta pOCV}{\Delta Q} \quad (17)$$

Mjerenja naboja i pOCV često su praćena eksperimentalnim šumom. Za filtriranje količine šuma u mjerenjima IC i DV krivulje se prije izračunavanja „izgladuju“ (filtriraju). Postupak filtriranja se sastoji od izračunavanja prosječne vrijednosti pOCV koja se odnose na sva ponavljana mjerenja naboja, te zatim linearna interpolacija preostalih podataka tako da su pOCV vrijednosti jednoliko raspoređene vrijednostima naboja.

Na sljedećoj slici prikazan je primjer prikaza rezultata primjenom IC-DV metode.



Slika 2.13. Prikaz rezultata primjenom IC-DV metode ; a) ovisnost napona o propusnosti naboja i b) ovisnost propušenog naboja o naponu

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Aparatura

U ovom radu korišten je galvanski članak od litij kobaltovog oksida (LCO) čiji kapacitet iznosi 5 Ah, a testiran je pomoću potencioštata Biologic SP-200 koji je prikazan na slici 3.1.



Slika 3.1. Potencioštat Biologic SP-200.

3.2 Provedba eksperimenta

Sva mjerenja su se provodila na sobnoj temperaturi. Provedeno je 10 ciklusa punjenja i pražnjenja u intervalu 4,2-2,7 V. Punjenje (SoC=100 %) i pražnjenje (SoC=0 %) postignuto je strujom jakosti $I= 500$ mA uz period relaksacije od jednog sata nakon što članak dostigne vrijednost od 4,2 V. Metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS), određena je impedancija nakon perioda relaksacije, nakon čega je uslijedilo pražnjenje članka, dok je IC-DV metodom određena promjena propuštenog naboja u članku.

3.2.1 Uvjeti snimanja EIS-a

- EIS je sniman nakon jednosatne relaksacije članka na potencijalu otvorenog kruga (OCV) kad je članak bio potpuno napunjen (4,2 V),
- sobna temperatura,
- konstantna struja u intervalu 0-500 mA
- interval napona 4,2 – 2,7 V,
- Frekvencijsko područje 1 kHz-10 mHz.

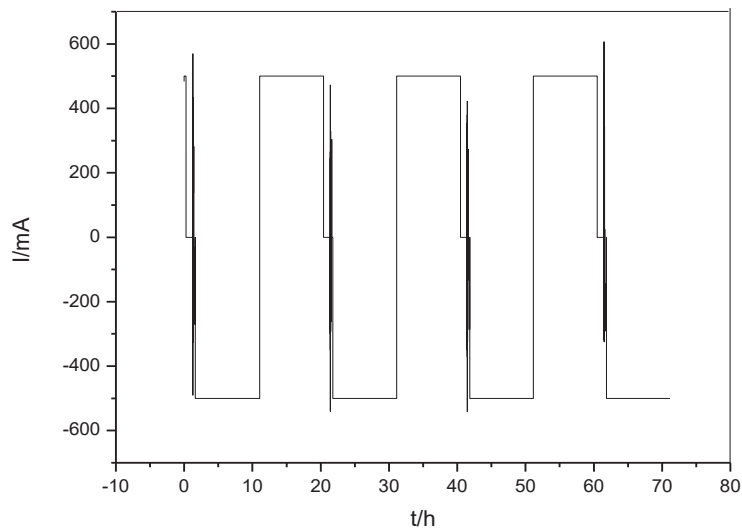
3.2.2. Uvjeti snimanja IC-DV

- 6 ciklusa punjenja i pražnjenja,
- sobna temperatura,
- konstantna struja u intervalu 0-500 mA,
- interval napona 4,2-2,7 V.

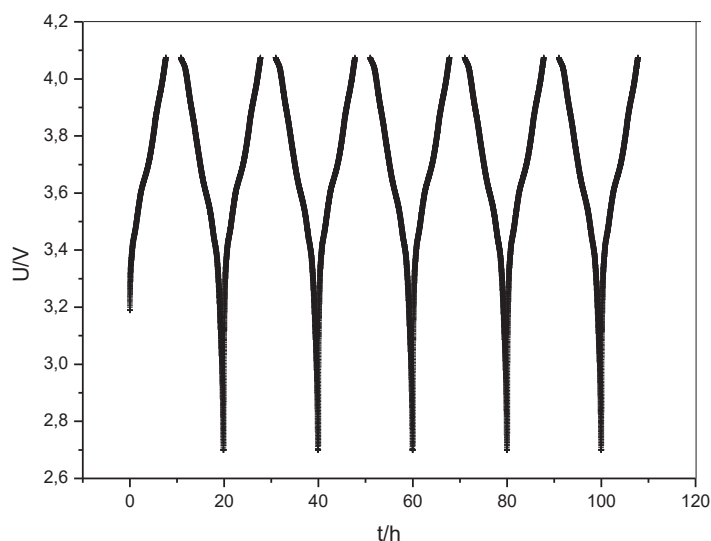
4. REZULTATI

U ovom eksperimentu ispitivana su električna svojstva Li-ion galvanskog članka metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije, te IC-DV metodom („Incremental capacity-differential voltage“), tijekom naizmjeničnog punjenja i pražnjenja kroz 10 ciklusa.

Strujni profil koji je korišten za snimanje krivulja punjenja i pražnjenja prikazan je na slici 4.1, a rezultirajući naponski profili prikazani su na slici 4.2.



Slika 4.1. Strujni profil naizmjeničnih ciklusa punjenja i pražnjenja

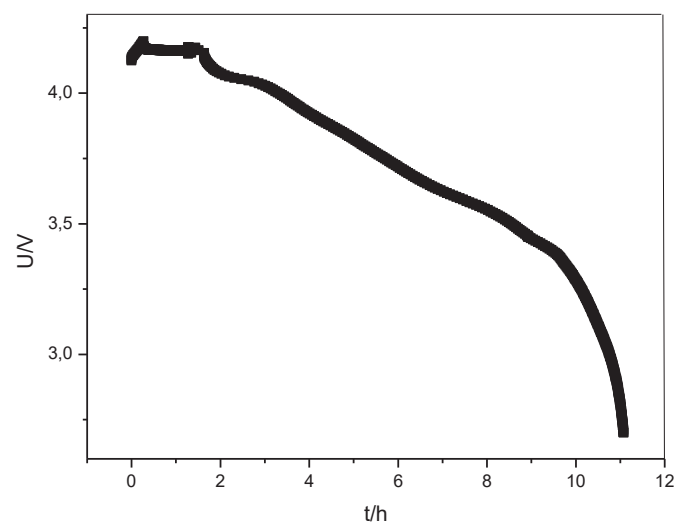


Slika 4.2. Naponski profil naizmjeničnih ciklusa punjenja i pražnjenja

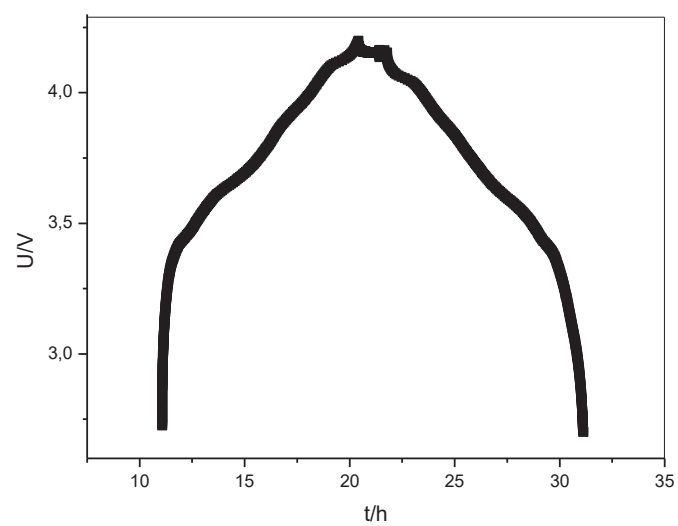
Primjenom ove metode članak se punio i praznio konstantnom strujom od 500 mA u intervalu od 2,7 - 4,2 V. Napon članka kontinuirano opada za vrijeme pražnjenja te raste za vrijeme punjenja a na profilima je moguće zapaziti da elektrokemijske reakcije koje se odvijaju za vrijeme rada članka nisu jednoznačne već se sastoje od više različitih kemijskih i/ili fizikalnih stupnjeva.

4.1 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

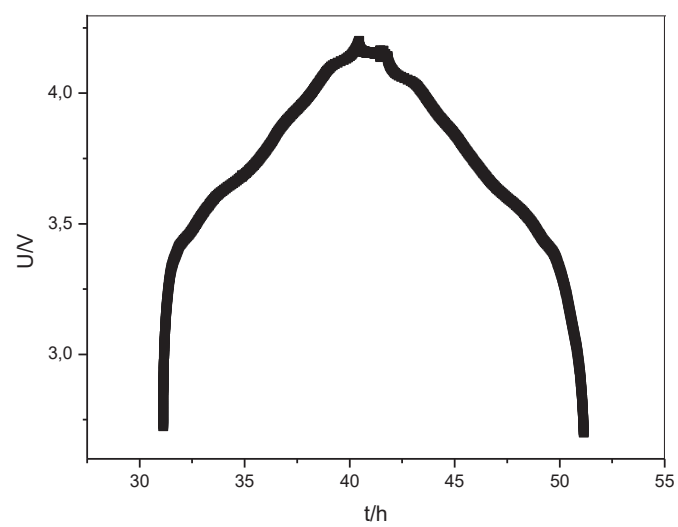
EIS metodom je praćenostanje članka promjenom impedancije članka kod SoC = 100 % nakon svakog ciklusa punjenja i pražnjenja, kroz 4 ciklusa. Nakon svakog punjenja članak je relaksiran na potencijalu otvorenog kruga u trajanju od jednog sata te mu je snimljena impedancija u rasponu od 1k Hz – 10 mHz. S obzirom da kapacitet članka iznosi 5 Ah, za postizanje jednog punog ciklusa pražnjenje/punjenje bilo je potrebno 20 sati. Za svaki pojedini ciklus, dobiveni su profili prikazani na slikama 4.1., 4.2, 4.3 i 4.4.



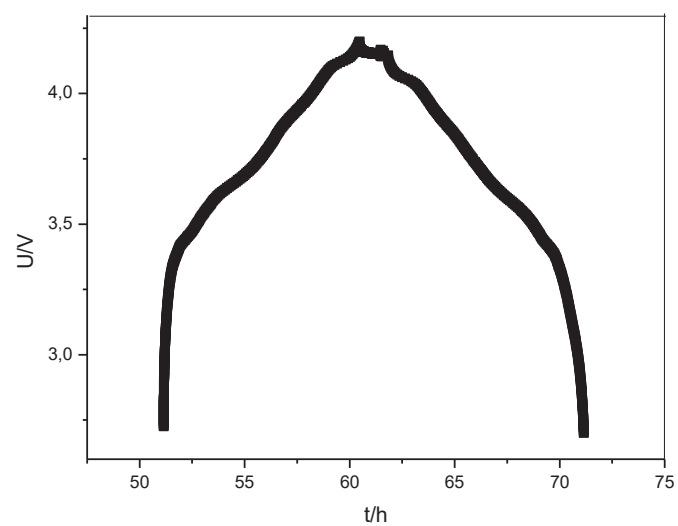
Slika 4.1. Graf ovisnosti napona u vremenu za 1. ciklus punjenja i pražnjenja



Slika 4.2. Graf ovisnosti napona o vremenu za 2. ciklus punjenja i pražnjenja

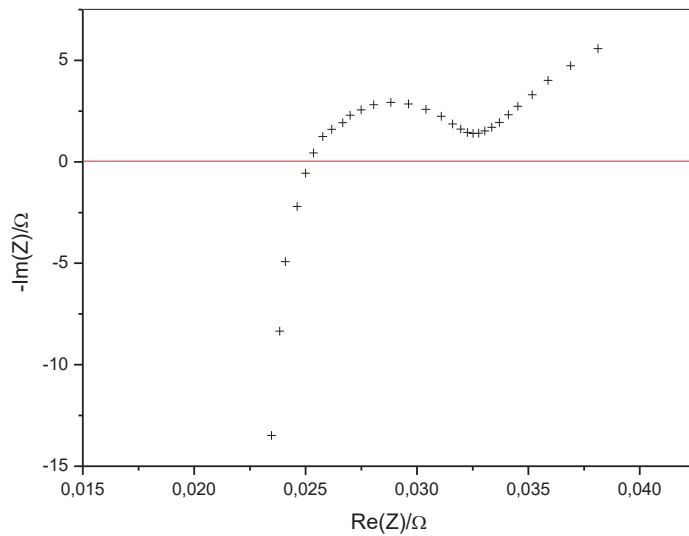


Slika 4.3. Graf ovisnosti napona o vremenu za 3. ciklus punjenja i pražnjenja

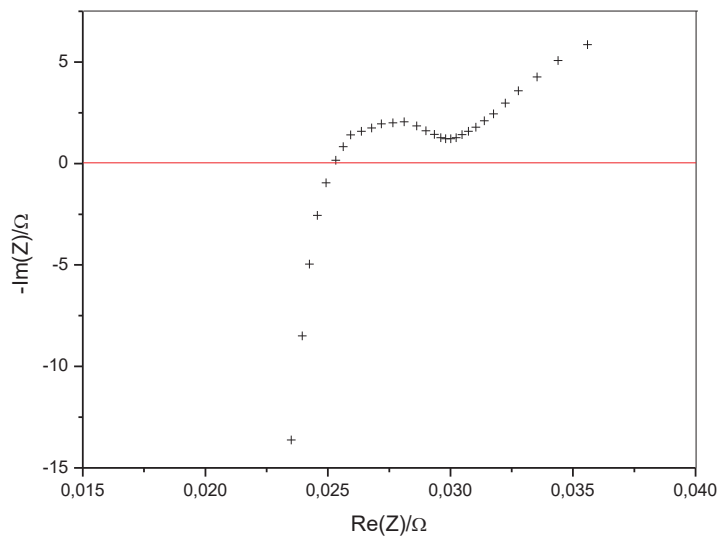


Slika 4.4. Graf ovisnosti napona o vremenu za 4. ciklus punjenja i pražnjenja

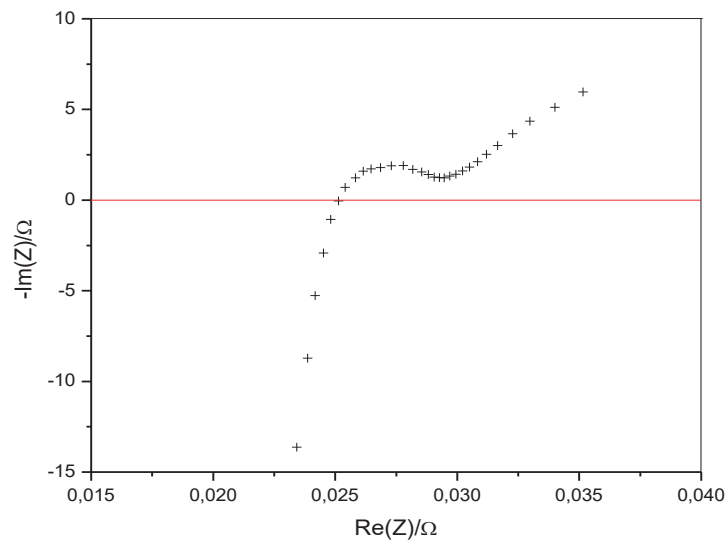
Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije dani su u Nyquistovom dijagramima koji pokazuju ovisnost imaginarne o realnoj komponente impedancije. Rezultati su prikazani na grafovima na slikama 4.5, 4.6, 4.7 i 4.8.



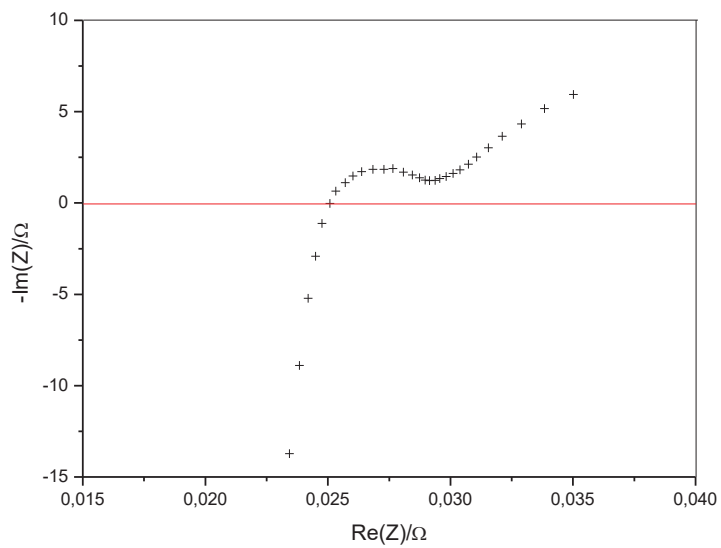
Slika 4.5. Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne komponente o realnoj za 1. ciklus



Slika 4.6. Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne komponente o realnoj za 2. ciklus



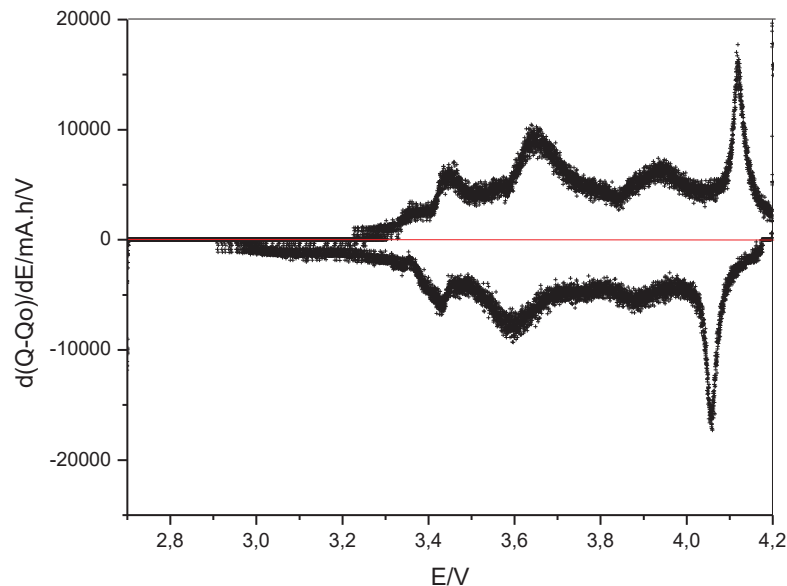
Slika 4.7. Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne komponente o realnoj za 3. ciklus



Slika 4.8. Nyquistov prikaz ovisnosti imaginarne komponente o realnoj za 4. Ciklus

4.2 IC-DV metoda

U drugom dijelu eksperimenta, isti Li-ion galvanski članak je podvrgnut ponovnom procesu punjenja i pražnjenja, konstantnom strujom od 500 mA u intervalu od 2,7 - 4,2 V, te su dobiveni sljedeći rezultati :



Slika 4.9. Graf koji prikazuje ovisnost promjene propušenog naboja s promjenom naponu 6 ciklusa ($d(Q-Q_0)/dE$ vs. E)

5 RASPRAVA

Određivanje svojstava litijских baterija je od vrlo velike važnosti za njihov razvoj i primjenu. Najčešće se određivanje svojstava provodi elektrokemijskim tehnikama jer one pružaju nedestruktivni uvid u procese koji se odvijaju na elektrodama članka. Elektrokemijske tehnike se primjenjuju u fazi razvoja litijских članaka kao i aktivnih elektrodnih materijala ali isto tako od neobične je važnosti da se prilikom rada i primjene litijских baterija u praksi može u svakom trenutku odrediti stanje napunjenosti (SoC) i stanje zdravlja (SoH). Osim SoH i SoC važni parametri koji se određuju su kapacitet članka, unutarnji otpor, frekvencijska ovisnost, otpor samopražnjenja te životni vijek.

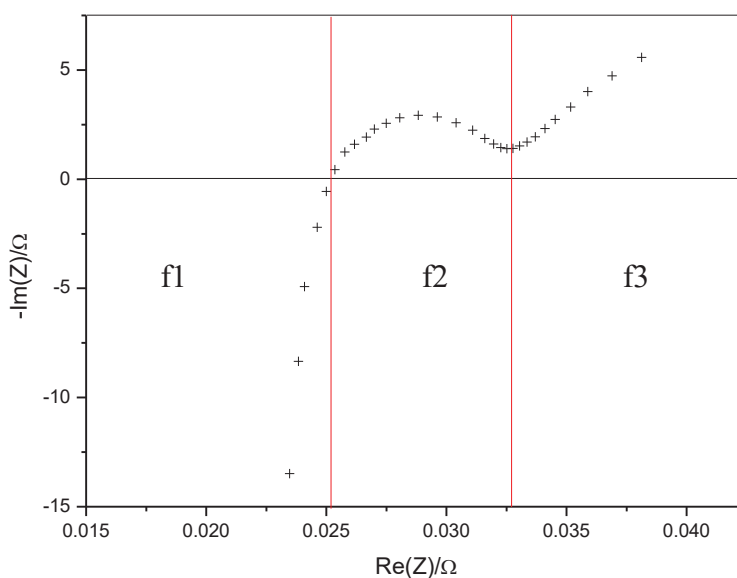
Da bi se u praksi u svakom trenutku mogao procijeniti SoH te životni vijek potrebno je poznavati električne karakteristike članka te cijeli mehanizam elektrodnih reakcija koje se odvijaju te razviti algoritme koji će omogućiti kontinuirano praćenje karakterističnih parametara za vrijeme rada.

U ovom radu testirane su dvije elektrokemijske metode za određivanje elektrokemijskih karakteristika članka te za praćenje eventualnih promjena svojstava za vrijeme rada. To su elektrokemijska impedancijska spektroskopija te IC-DV metoda. Jedna i druga metoda imaju svoje specifičnost i mogu se koristiti kao komplementarne metode koje pružaju uvid u elektrokemijske reakcije i stanje članka. Dok elektrokemijska impedancijska spektroskopija daje „fingerprint“ električnih karakteristika članka, IC-DV metoda pruža uvid u kemizam elektrodnih reakcija te reverzibilnost i stabilnost elektrokemijskih procesa koji se odvijaju unutar članka. Litijski članak koji je korišten u ovom radu podvrgnut je opetovanom punjenju/pražnjenju kroz više ciklusa punjenja/pražnjenja te je nakon svakog ciklusa u napunjenom stanju snimljen impedancijski spektar. Potom su matematičkom obradom naponskih profila dobivene ovisnosti propuštenog naboja o narinutom naponu.

Naponski profili dobiveni punjenjem i pražnjenjem konstantnom strujom dani su na slici 4.2. te pojedinačno na slikama 4.1., 4.2., 4.3. i 4.4.

Primjećuje se da su naponski profili opadajući što znači da napon članka kontinuirano opada od 4,2 do 2,7 V. Opadajući naponski profili nisu poželjni jer za vrijeme rada članka isopručaju ukupno manje energije nego u slučaju stabilnog napona. Također, opadajući naponski profili nisu poželjni u primjenama koje zahtijevaju stabilnost napona. Takvo ponašanje, međutim, je karakteristično za elektrode koje funkcioniraju na principu interkalacije materijala, u ovom slučaju litija. Također, naponski profili pokazuju nekoliko stepenica što ukazuje na to da elektrodni procesi koji se odvijaju u članku nisu jednoznačni već se odvijaju u nekoliko stupnjeva što je vjerojatno posljedica različitih interkalacijskih vrsta u različitim energetske stanjima.

Impedancijski spektri prikazani su pomoću Nyquistovih dijagrama za četiri sukcesivna ciklusa punjenja/pražnjenja litijskog članka (slike 4.5-4.8). Dobiveni spektri pokazuju tipičnu ovisnost za litijske baterije. Na Nyquistovim dijagramima mogu se uočiti najmanje 3 područja kao što je prikazano na sljedećoj slici.



Slika 5.1 Nyquistov dijagram sa naznačena tri karakteristična područja frekvencija

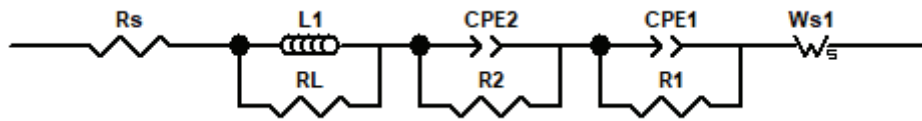
Kod vrlo visokih frekvencija (f_1 , 1 kHz - 0,204 kHz) imaginarna komponenta impedancije mijenja predznak što je karakteristično za induktivne pojave. Kod ovako visokih frekvencija pojava induktiviteta nije vezana za procese koji se odvijaju u samom članku već za tok struje kroz kablove, strujne kolektore i kontakte.

Presjecište impedancijske krivulje s realnom x-osi predstavlja unutarnji otpor članka, otpor za koji je poželjno da bude što manji da bi se smanjila omska polarizacija što može dovesti do značajne disipacije energije pogotovo kod visokih struja pražnjenja.

Kod srednjih frekvencija (f_2 , 0,137 kHz - 0,108 Hz) uočljiv je polukrug i on predstavlja kinetičke procese koji u ovom slučaju se odnose na kinetiku elektrodnih reakcija unutar članka. U najjednostavnijem slučaju kinetika elektrodnih reakcija se može predstaviti kao paralelna kombinacija otpora prijelazu naboja, R_{ct} , i kapaciteta dvosloja, C_{dl} . Budući da se može uočiti samo jedan polukrug očito je da su vremenske konstante (umnožak R_{ct} i C_{dl}) anodnog i katodnog procesa približno jednake.

Konačno, kod nižih frekvencija (f_3 , 72,8 Hz – 1 mHz), uočljiv je nagib ovisnosti imaginarne o realnoj komponenti impedancije od približno 45° što ukazuje na difuzijske procese. U litijskoj bateriji postoje različite vrste difuzijskih procesa od čega je najsporiji, i najčešće proces koji limitira ukupnu brzinu reakcije tj. pražnjenja članka, difuzija litijevih iona kroz matricu elektrodnog materijala (interkalacija).

Na temelju prikazane impedancijske ovisnosti, cijeli proces u litijском članku može se prikazati sljedećim električnim ekvivalentnim krugom:



Pri čemu je R_s – visokofrekventni omski otpor (unutarnji otpor baterije), L – induktivitet kod visoke frekvencije, dvije paralelne kombinacije kapaciteta i otpora $CPE1/R1$ i $CPE2/R2$ koje su vezane pojedinačne elektrokemijske procese na anodi i katodi te konačno difuzijski element, W_s , koji je u ovom slučaju postavljen kao „zatvorena transmisijсka linija“.

Modeliranje elektrokemijskih fenomena sa idealnim kondenzatorom pretpostavlja da je ispitivana površina homogena, što najčešće nije slučaj. Taj nedostatak homogenosti se modelira sa Q elementom koji predstavlja CPE (engl. “Constant phase element“):

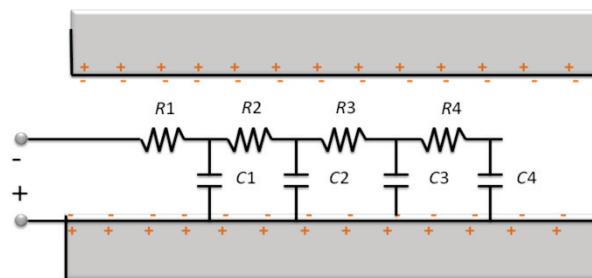
$$Z_Q = 1/Q(j\omega)^n \quad (18)$$

gdje je Q vrijednost konstantno faznog elementa, a n predstavlja empirijsku konstantu koja može poprimati vrijednosti u intervalu 0-1. U slučaju kada je $n=1$, CPE se ponaša kao čisti kondenzator, dok s druge strane, kada je $n=0$, CPE se ponaša kao čisti otpornik. Ukoliko je $n=0,5$, tada je CPE ekvivalentan Warburgovom impedancijskom elementu.

Warburgov element, se koristi za modeliranje linearne difuzije na planarnu elektrodu, primjer je konstantnog faznog elementa za koji je fazni kut konstantan (45°) i neovisan o frekvenciji. Warburgov element je specifičan među CPE-ima jer su realne i imaginarne komponente jednake na svim frekvencijama, a njihova ovisnost o frekvenciji se može izraziti $1/\omega^{1/2}$, pa u skladu s time jednačzba za Warburgovu impedanciju ima oblik:

$$Z_w = \sigma/\omega^{1/2} - j\sigma/\omega^{1/2} \quad (19)$$

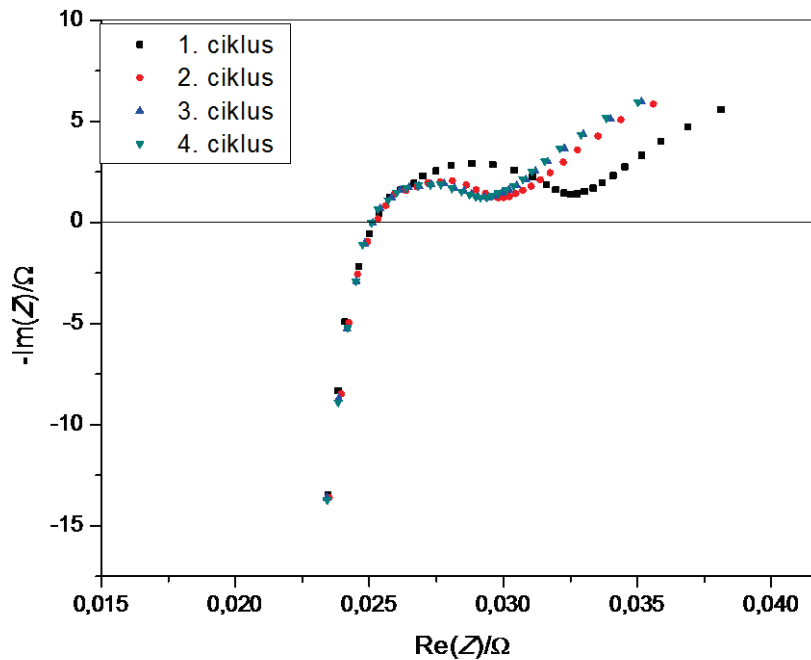
Difuzijske procese kod poroznih elektroda kao što je slučaj kod elektroda koje su sastavni dio litijevih članaka se modeliraju transmisivskom linijom koja predstavlja stepeničasti model kondenzatora i kapaciteta koji dobro opisuje porozne elektrode. Transmisivska linija može biti „otvorena“ ili „zatvorena“ ovisno o tome postoji li reakcija prijelaza naboja unutar pore kao što je slučaj kod galvanskih članaka ili ne kao što je slučaj kod superkondenzatora. „Zatvorena“ transmisivska linija je prikazana na sljedećoj slici.



Slika 5.2. Shematski prikaz „zatvorene“ transmisivske linije

Prikaz ujedno prikazuje ukupni otpor u unutrašnjosti pora i raspodjelu kapaciteta. Manji unutrašnji otpor imati će naboj u blizini površine, jer je i sam put kojeg mora prijeći znatno manji od naboja u unutrašnjosti pore, te će za taj slučaj kapacitivna komponenta biti dominantna. U istom smislu, naboj koji je pohranjen dublje u porama će imati veću vrijednost unutarnjeg otpora zbog izrazito dužeg puta koji naboj mora prijeći, a u prikazu taj put je označen nizom otpornika koji su spojeni u seriju.

Na slici 5.3 dan je prikaz Nyquistovih dijagrama za sve cikluse eksperimenta.



Slika 5.3. Prikaz Nyquistovih dijagrama za 4 ciklusa

Pri vrlo visokim frekvencijama nema značajne promjene impedancije povećanjem broja ciklusa. Krivulje se skoro u potpunosti preklapaju, pa možemo zaključiti da induktivne pojave u sva 4 ciklusa imaju jednak utjecaj na procese unutar baterije. Sve 4 krivulje prolaze kroz nulu u približno istoj točki, iz koje možemo očitati unutarnji ohmski otpor, koji iznosi $0,0252 \Omega$.

Pri srednjim vrijednostima frekvencija primjećujemo promjenu impedancijskog odziva povećanjem broja ciklusa testiranja, i to na način da se realna vrijednost impedancije povećanjem broja ciklusa pomiče prema nižim vrijednostima. Ujedno se smanjuje i „polukrug“ vezan za kapacitivne promjene unutar baterije uzrokovane kinetičkim pojavama.

U najnižem frekventnom području primjećuje se pojava nagiba ovisnosti imaginarne o realnoj komponenti koji za sva četiri ciklusa iznosi približno 45° .

Metoda diferencijalnog kapaciteta u ovisnosti o potencijalu daje informacije o strukturnim promjenama koje se odvijaju unutar elektrodnih materijala za vrijeme punjenja/pražnjenja baterije. Kako je vidljivo na naponskim profilima prilikom punjenja/pražnjenja (slike 4.1.-4.4.) i kako je opisano u gornjim paragrafima, punjenje i pražnjenje baterije prolazi kroz nekoliko stupnjeva koji se mogu identificirati kao platoi na na krivuljama E prema t . Ovi platoi su predstavljeni pikovima na dijagramu dQ/dE prema E (slika 4.2.1) i označavaju fazne

prijelaze. Budući da dQ/dE prema E analiza u ovom radu uključuje dvije elektrode s dva različita mehanizma nabijanja/izbijanja iz ovih rezultata nije moguće precizno identificirati koji pikovi odgovaraju kojem procesu. Zabilježeni su pikovi na potencijalima. 3,36 V , 3,45 V , 3,54 V , 3,65 V , 3,92 V , 4,12 V (za procese punjenja) te 3,32 V , 3,43 V , 3,60 V , 3,75 V , 3,88 V , 4,06 V (za procese pražnjenja).

Promjenom broja ciklusa nisu uočljive velike promjene u rezultatima, te se krivulje skoro pa u potpunosti preklapaju, čime se može zaključiti da su elektrodni materijali stabilni u ispitivanom broju ciklusa punjenja i pražnjenja i da ne dolazi do promjene faznih prijelaza. To se može pripisati malom broju cikliranja zbog čega nije moglo doći do nikakvih znantnih promjena unutar materijala baterije.

6 ZAKLJUČAK

Na temelju provedenog eksperimenta možemo uvidjeti da testirana komercijalna baterija (kapaciteta 5 Ah) daje karakteristične odzive za obe primjenjene metode. Primjenom cikličkog punjenja i pražnjenja određena je ovisnost napona o vremenu, te se iz krivulja jasno može vidjeti da tijekom cikliranja nema pretjeranih promjena u odzivu. Primjećuje se također pojavu „platoa“ koji govore o stupnjevima kroz koji prolazi materijal baterije tijekom ciklusa punjenja i pražnjenja. Isti ti platoi su detaljnije definirani IC-DV metodom kojom je određeno pri točno kojim vrijednostima napona dolazi do njihovog stvaranja. S obzirom da se za svih 6 ciklusa IC-DV krivulje skoro pa u potpunosti preklapaju, može se zaključiti da ne dolazi do značajne promjene u strukturi baterije.

Iz Nyquistovih dijagrama dobivenih elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, može se steći detaljniji uvid u procese koji se odvijaju prilikom cikliranja. Primjećuje se da se pri visokim frekvencijama, za koje su karakteristične induktivne pojave, impedancija ne mijenja svoj odziv. Iz toga se može zaključiti da su induktivne pojave konstantne za sve cikluse mjerenja. Pri srednjim vrijednostima frekvencija možemo uočiti smanjenje „polukruga“, karakterističnog za kinetičke pojave unutar baterije, povećanjem broja ciklusa punjenja pražnjenja. To može ukazivati na ubrzavanje elektrodnih reakcija. Pri nižim frekvencijama uočavamo pojavu nagiba, karakterističnog za difuzijske pojave.

Za detaljniju analizu o procesima unutar baterije, kao i saznanja o materijalu od kojeg je građena potrebne su dugotrajnije studije koje su vremenski jako zahtjevne.

IC-DV i EIS metode su se pokazale pogodne za određivanje životnog vijeka Li-ion galvanskih članaka, te određivanja dominantnih reakcija za vrijeme njihovog rada. Uz sve navedeno, također mogu dati uvid u električna svojstva same baterije, kao i njihovu promjenu tijekom dugotrajnog punjenja i pražnjenja.

7 SIMBOLI

C_{dl} – kapacitet dvosloja

E – napon, V

ΔE – razlika napona, V

F – Faradayeva konstanta, $96\,487\text{ C mol}^{-1}$

ΔG – promjena Gibbsove energije, J

I – struja, A

I_A – konstantna struja, A

I^{av} – prosječna parazitska struja jednog poluciklusa, A

j – imaginarni broj

Q_0 – kapacitet ćelije, Ah

q_{Li} - količina naboja nastala u jednom poluciklusu, Ah

R – otpor, Ω

R_{el} – nekompensirani otpor elektrolita

R_{ct} – otpor prijelazu naboja

t – vrijeme, h

W – energija, J

z_i – broj iona otpuštenih/primljenih u reakciji

Z – impedancijski otpor

ω – frekvencija, Hz

8 LITERATURA

- [1]. <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=galvanski+%C4%8Dlanak> (pristup 20. travnja 2019.)
- [2] David Linden: „Handbook of batteries, 3rd edition“
- [3] I. Marinović. Hibridni superkondenzatorsko-baterijski spremnik energije. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet elektrotehnike i računarstva, lipanj 2017.
- [4] Journal of Power Sources. A Comparison between Electrochemical Impedance Spectroscopy and Incremental Capacity-Differential Voltage as Li-ion Diagnostic Techniques to Identify and Quantify the Effects of Degradation Modes within Battery Management Systems.
- [5] A.J. Smith, J.C. Burns, D.Xiong i J.R. Dahn. Interpreting High precision Coulometry Results on Li-ion Cells. Department of Physics and Atmospheric Science, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia, Canada 2011.
- [6] Letardi, P., Cano, E., Electrochemical Assessment of Protection Systems on Metal Artefacts, Electrochemistry in Historical and Archaeological Conservation Workshop (2010).
- [7] HRN EN ISO 16773-2, Boje i lakovi – Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) na visokootpornim prevučenim uzorcima, Prvo izdanje (2008).
- [8] Petrović, Ž., Vježba 4., Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Zavod za elektrokemiju, FKIT (2015).
- [9] Martinez, S., Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, predavanje, FKIT (2015).
- [10] Bos, T., Prediction of coating durability, Early detection using electrochemical methods, W. M. Bos (2008).
- [11] Merten, B. J., Skaja, A., Tordonato, D., Little, D., Re-Evaluating Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for the Field Inspector' s Toolbox, Prvo izdanje.
- [12] https://www.researchgate.net/publication/320799815_A_quick_online_state_of_health_estimation_method_for_Li-ion_battery_with_incremental_capacity_curves_processed_by_Gaussian_filter (pristup 15. svibnja 2019.)

9 ŽIVOTOPIS

Mia Božiković [REDACTED] Obrazovanje započinje u Osnovnoj školi Svirče (podružnica Jelsa), te ga nastavlja u Općoj gimnaziji Jelsa na otoku Hvaru. Studiranje započinje na preddiplomskom studiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, na smjeru Kemija i inženjerstvo materijala. Za vrijeme pohađanja studija odrađuje stručnu praksu u vinariji Bastijana d.o.o. na otoku Hvaru.