

Elektrokemijske metode za određivanje stanja napunjenosti Li-polimer galvanskih članaka

Bilić, Nika

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:716932>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-25**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nika Bilić

ELEKTROKEMIJSKE METODE ZA ODREĐIVANJE STANJA NAPUNJENOSTI
LITIJ - POLIMER GALVANSKIH ČLANAKA

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2021.

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

Kandidatkinja **Nika Bilić**

Predala je izrađen završni rad dana: 2. srpnja 2021.

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. Stjepan Milardović, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Doc. dr. sc. Petar Kassal, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, zamjena

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

Završni ispit održat će se dana: 7. srpnja 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Nika Bilić

ELEKTROKEMIJSKE METODE ZA ODREĐIVANJE STANJA NAPUNJENOSTI
LITIJ - POLIMER GALVANSKIH ČLANAKA

ZAVRŠNI RAD

Mentor: prof. dr. sc. Zoran Mandić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Zoran Mandić

izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović

Zagreb, srpanj 2021.

Sažetak

Elektrokemijskim metodama određene su značajke i opisano je stanje litij-polimer galvanskog članka, modela LP402030/190 mAh, te je članak ubrzano degradiran, pa je snimljeno njegovo novo stanje nakon degradacije. Degradacija članka mijenja njegova svojstva te bitno utječe na mogućnost obavljanja rada članka. Stanje napunjenosti (*SoC*) i stanje zdravlja (*SoH*) glavni su pokazatelji stanja članka. Cilj rada je bio upoznati karakteristike litij-polimer galvanskog članka te ustanoviti uzroke degradacijskih procesa te na temelju dobivenih rezultata predvidjeti životni vijek članka.

Elektrokemijske metode, kojima se može utvrditi stanje članka prije i poslije degradacije, koje su korištene u ovom radu su elektrokemijska impedancijska spektroskopija, punjenje i pražnjenje konstantnom strujom te konstrukcija Ragoneovog grafa i kulometrija visoke preciznosti. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je pokazala odstupanje na grafu pomakom krivulje impedancijskog spektra nakon degradacije. Na Ragoneovom grafu su uspoređene krivulje veće energije kod novog članka i manje energije kod degradiranog članka. Kulonska učinkovitost se smanjila nakon degradacije.

Pretpostavlja se da su najčešći uzroci degradacije članka *SEI* sloj i njegov rast, procesi vezani uz kinetiku elektrona i otpor difuziji iona. Stanje zdravlja (*SoH*) članka smanjuje se s porastom otpora u članku i s većim stupnjem degradacije, a time se smanjuje životni vijek članka.

Ključne riječi: litij-polimer galvanski članak, litij-ionski galvanski članak, stanje napunjenosti, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, Ragoneov graf, kulonska učinkovitost

Abstract

Electrochemical methods were used to describe features and the state of lithium-polymer galvanic cell, model LP402030/190 mAh, followed by rapid degradation of the cell and after degradation the new state of cell was determined. The performance of the cell was to the great extent affected by the degradation processes. State of charge (*SoC*) and state of health (*SoH*) are main indicators of cell's condition. Purpose of this thesis was to determine the characteristics of lithium-polymer galvanic cell, to detect the causes of degradation processes and to predict its cycle life based on presented results and battery's state of charge.

Electrochemical methods which were used to determine cell's state before and after the degradation in this thesis are electrochemical impedance spectroscopy, construction of the Ragone plot and high precision coulometry. Electrochemical impedance spectroscopy showed deviation of the impedance curve on its plot after degradation. Two curves, higher energy curve (new cell) and lower energy curve (degraded cell), are compared on Ragone plot. Coulombic efficiency decreased after degradation.

It is assumed that the most common causes of degradation are solid electrolyte interphase and its growth, processes regarding charge transfer kinetics and resistance to diffusion of ions. State of health (*SoH*) of galvanic cell is significantly affected by the degradation process.

Key words: lithium-polymer galvanic cell, lithium-ion galvanic cell, state of charge, electrochemical impedance spectroscopy, Ragone plot, coulombic efficiency

Sadržaj

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | UVOD | 1 |
| 2 | TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1 | Osnove elektrokemije | 2 |
| 2.2 | Litij-ionska baterija..... | 3 |
| 2.3 | Litij-polimer baterija..... | 7 |
| 2.4 | Degradacija baterije | 8 |
| 2.5 | Elektrokemijske metode ispitivanja..... | 9 |
| 2.5.1 | Elektrokemijska impedancijska spektroskopija | 9 |
| 2.5.2 | Ragoneov graf | 15 |
| 2.5.3 | Kulometrija visoke preciznosti..... | 16 |
| 3 | EKSPERIMENTALNI DIO | 20 |
| 3.1 | Zadatak i cilj eksperimenta..... | 20 |
| 3.2 | Specifikacije litij-polimer baterije | 20 |
| 3.3 | Instrument | 22 |
| 3.4 | Provedba eksperimenata | 22 |
| 4 | REZULTATI..... | 25 |
| 5 | RASPRAVA | 32 |
| 6 | ZAKLJUČAK | 41 |
| 7 | LITERATURA | 42 |
| 8 | SIMBOLI..... | 44 |

1 UVOD

Energija i pretvorba energije iz jednog u drugi oblik jezgra su svake materije i svakoga sustava. Izvori energije i njeni pretvornici omogućuju neometan svakodnevni život i funkcioniranje u mnogim okolnostima te je život, danas, bez njih praktički nezamisliv. Galvanski članak, ili spoj više galvanskih članaka zvan baterija, jedan je od važnih izvora energije. Pretvorbom kemijske u električnu energiju postiže zadovoljavajuću efikasnost te služi kao dobar izvor spontano stvorene električne energije za punjenje i korištenje uređaja raznih vrsta koji mogu biti od baterije u mobilima, u prijenosnim električnim uređajima, baterije laptopa, do baterije u električnim i hibridnim automobilima te baterija korištenih u robotici i pomorskoj industriji [1]. Potreba za korištenjem baterija povećava se kroz vrijeme budući da imaju mogućnost skladištenja energije, pogotovo obnovljive energije kojoj će svijet težiti sve više zbog trenutnog onečišćenja zraka, tla i vode te općenito okoliša zagađenim obnovljivim izvorima energije poput fosilnih goriva. Baterije predstavljaju čisti izbor korištenja energije te ekološki i ekonomski bolji izbor.

Jedna od vrsta galvanskog članka je litij-ionski galvanski članak kojem pripada i litij-polimer galvanski članak. Litij-ionske baterije su, zahvaljujući svojim svojstvima koja odgovaraju trenutnim zahtjevima tržišta i čovječanstva, komercijalno jako tražene. Takvi zahtjevi iniciraju sve više istraživanja baziranih na litij-ionskim baterijama i njihovim mogućnostima te sve bolju implementaciju istih. Najbitniji zahtjevi pri korištenju baterija su: sigurnost, dugotrajnost, velik kapacitet, niska cijena i ekološka prihvatljivost [2]. Litij-ionske baterije zadovoljavaju većinu tih zahtjeva. Posjeduju veliku specifičnu energiju koja im omogućuje dugotrajan životni vijek te zadovoljavaju propisana ekološka pravila [1]. Trenutno su jedne od najčešće korištenih baterija na svijetu.

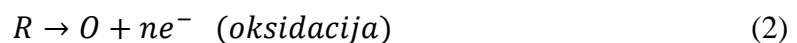
Svrha ovog rada je proučiti i spoznati karakteristike litij-polimer baterije te elektrokemijskim metodama pratiti i detektirati degradacijske procese koji se razvijaju u bateriji kako bi se krajnji rezultat očitao kroz stanje napunjenosti (*state of charge - SoC*) i stanje zdravlja (*state of health - SoH*) koji su glavni parametri u određivanju i predviđanju životnog vijeka baterije i njenog raspona ciklusa. Korištene elektrokemijske metode su: elektrokemijska impedancijska spektroskopija (*EIS*), konstrukcija Ragoneovog grafa i kulometrija visoke preciznosti (*HPC*). Litij-polimer galvanski članak ima elektrolit u čvrstom obliku, za razliku od litij-ionskog koji ima tekući elektrolit.

2 TEORIJSKI DIO

2.1 Osnove elektrokemije

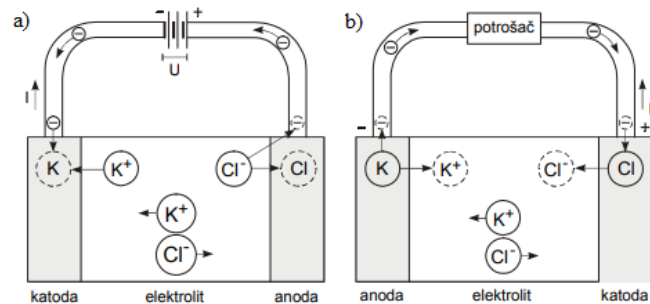
Elektrokemija je znanost koja proučava kemijske procese koje prati stvaranje i transformacija električne energije. Električna energija očituje se kroz kretanje, odnosno tok elektrona. Jedan od najvažnijih pretvornika kemijske u električnu energiju je galvanski članak. Galvanski članak sastoji se od dvije elektrode, otopine elektrolita i elektrolitskog mosta. Elektrode su anoda, koja je negativna elektroda, i katoda, koja je pozitivna elektroda. Katoda ima viši redukcijski potencijal, koji je tabelirana vrijednost prema vodikovoj skali standardnih redukcijskih potencijala, od anode te će se prije katodni materijal reducirati nego anodni materijal. Zato se redukcija odvija na katodi, dok se oksidacija odvija na anodi. Reakcije se odvijaju paralelno te se nazivaju redoks reakcije. Razlika u potencijalu elektroda je pokretačka sila spontane elektrokemijske reakcije koja generira kemijsku energiju [4].

Tijekom redoks reakcije, anoda otpušta elektrone koji teku kroz vodič do katode, i tada posjeduje višak pozitivnog naboja. Zbog viška pozitivnog naboja, otpušta katione metalnog anodnog materijala u otopinu elektrolita. Katoda prima elektrone od anode te se reducira i posjeduje višak negativnog naboja. Zbog viška negativnog naboja, pozitivno nabijeni ioni iz otopine elektrolita dolaze na katodu. Tim procesom se na katodi izlučuje metal, a anoda se otapa. Elektrolitski most balansira negativan naboj u katodnom prostoru i pozitivan naboj u anodnom prostoru tako što se ioni elektrolita kreću prema elektrodama i neutraliziraju stanje oko njih. Otopina elektrolita je vodljivi medij kroz koji putuju ioni koji su nosioci pozitivnog i negativnog naboja. Elektroni putuju od anode do katode kroz žice koje spajaju elektrode i mjerni uređaj, obično voltmetar. Jednadžbe 1 i 2 prikazuju shematski prikaz procesa redukcije i oksidacije:



Proces elektrolize je nespontan proces koji pretvara električnu energiju vanjskog izvora u kemijsku energiju u elektrolitskom članku. Anoda je pozitivna elektroda na kojoj se odvija oksidacija, a katoda negativna elektroda na kojoj se odvija redukcija. Redukcijski potencijal

bit će parametar koji će odrediti koja tvar će se izlučiti na katodi, a koja na anodi. Prikaz procesa elektrolize i galvanskog članka je na slici 2.1.

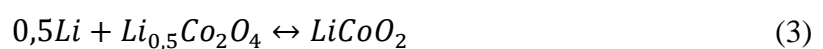


Slika 2.1. Prikaz a) elektrolize i b) galvanskog članka [4].

2.2 Litij-ionska baterija

Galvanski članci, koji se uvriježeno nazivaju u svakodnevnom govoru kao baterije, postoje u više oblika i dijele se u više vrsta. Postoje primarne i sekundarne baterije, odnosno one koje se ne mogu puniti i one koje su punjive. Litij-ionske baterije jedna su od vrsta sekundarnih, punjivih baterija koje imaju mogućnost skladištenja energije [1]. Te baterije danas postižu velike specifične kapacitete raspona 100-300 mAh/g što im uz visoke radne napone daju značajne specifične energije i velike gustoće snage [3]. Određeni materijali elektroda u litij-ionskim baterijama postižu kapacitet vrijednosti preko 600 mAh/g te su dugog ciklusnog vijeka. Jako su lagane, kompaktne i brzo su punjive. Mogu se reciklirati, stoga su ekološki prihvatljiv izbor današnjice te su najviše komercijalizirane na tržištu električnih vozila na baterije. Mane litij-ionske baterije su visoka cijena i laka zapaljivost koja dovodi u pitanje sigurnost baterije [1].

Litij-ionska baterija je galvanski članak u kojemu se odvijaju procesi punjenja i pražnjenja. Opća redoks reakcija koja je karakteristična za litij ionske baterije [1]:



Kod procesa pražnjenja, odnosno uporabe baterije, baterija generira električnu energiju kroz spontane reakcije koje se odvijaju unutar baterije, dok je kod procesa punjenja baterija spojena na vanjski izvor električne energije te se odvija nespontana i suprotna kemijska reakcija unutar baterije u usporedbi sa procesom pražnjenja. Litij-ionska baterija ima četiri glavna dijela: anodu, katodu, elektrolit i separator [1].

Grafit je dominantan materijal za izradu anode jer je jeftin, lako se koristi, siguran i pokazuje stabilan ciklusni vijek. Vrijednost kapaciteta mu iznosi 372 mAh/g. Materijali poput legura silicija, kositra, germanija ili metanih oksida i ugljikovih alotropa poput grafena su materijali s većim kapacitetom, većom brzinom punjenja, manjom brzinom pražnjenja i većom elektrodnom stabilnosti te predstavljaju moguće zamjene za grafit. Čestice i oblici nanoveličina daju pomak u optimiranju anode tako što maksimiziraju njen kapacitet i kreiraju veliku specifičnu površinu što omogućava velik ionski fluks na anodi. Najstabilniji oblik anode je anoda koja je kemijski inertna, elektronski vodljiva i porozna za ionsku difuziju te strukturno fleksibilna [1].

Katoda ima manji kapacitet od anode i mali skladišni prostor. Najčešće korišten materijal za katodu su litij metalni oksidi, npr. $LiCoO_2$, kapaciteta vrijednosti 155 mAh/g, čija je struktura dobro propusna za ione litija. Dvije su kategorije katodnog materijala: slojeviti litij spojevi sa gusto pakiranom rešetkom kisikovih aniona (npr. $LiNiO_2$, $LiMnO_2$) koji imaju visok radni napon i specifičnu energiju i materijal otvorene strukture (npr. V_2O_5 , MoO_3 , MnO_2 , $LiFePO_4$) koji ima manji napon, veći kapacitet te su jeftini i sigurni. Nanostrukture u katodi smanjuju difuznu barijeru za ione litija, strukturno su stabilne te imaju veći kapacitet te su dobra opcija kao katodni materijal. Premazivanje katodnog materijala stabilnim zaštitnim slojem radi se kako bi se olakšao ionski transport između elektrode i elektrolita, produljio vijek trajanja i poboljšao rad ciklusa te kako bi se smanjile usputne reakcije [1]. Neke vrste litij-ionskih članaka i njihove specifikacije navedene su u tablici 1.

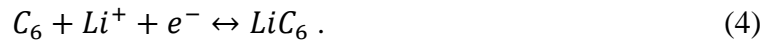
Tablica 1. Kemija litij-ionskih članaka [5].

| KEMIJA LITIJ-IONIŠKIH ČLANAKA | | | | | | |
|-------------------------------|----------------------|--------------------|---------------|--------------------|-----------------------------|---------------------------|
| | litij-željezo fosfat | litij-mangan oksid | litij titanat | litij-kobalt oksid | litij-nikal-kobalt-aluminij | litij-nikal-mangan-kobalt |
| kemijski deskriptor katode | <i>LFP</i> | <i>LMO</i> | <i>LTO</i> | <i>LCO</i> | <i>NCA</i> | <i>NMC</i> |
| specifična energija (Wh/kg) | 80-130 | 105-120 | 70 | 120-150 | 80-220 | 140-180 |
| gustoća energije (Wh/L) | 220-250 | 250-265 | 130 | 250-450 | 210-600 | 325 |
| specifična snaga (W/kg) | 1400-2400 | 1000 | 750 | 600 | 1500-1900 | 500-3000 |
| gustoća snage (W/L) | 4500 | 2000 | 1400 | 1200-3000 | 4000-5000 | 6500 |
| napon po članku (V) | 3,2-3,3 | 3,8 | 2,2-2,3 | 3,6-3,8 | 3,6 | 3,6-3,7 |
| broj ciklusa | 1000-2000 | >500 | >4000 | >700 | >1000 | 1000-4000 |
| samopražnjenje (% po mjesecu) | <1% | 5% | 2-10% | 1-5% | 2-10% | 1% |
| trošak (po kWh) | 400\$-1200\$ | 400\$-900\$ | 600\$-2000\$ | 250\$-450\$ | 600\$-1000\$ | 500\$-900\$ |
| raspon radne temperature (°C) | -20,+60 | -20,+60 | -40,+55 | -20,+60 | -20,+60 | -20,+55 |

Litij je visoko reaktivan element i ima veliku sklonost gubitku elektrona. Interkalacija iona litija karakterističan je proces za litij-ionsku bateriju. Interkalacija podrazumijeva umetanje iona litija u strukturu materijala elektroda uzrokujući time redoks reakciju koja generira energiju i obrnuto [3]. Prilikom punjenja se odvija odlazak iona litija iz litij metalnog oksida i njihova interkalacija u slojevitou strukturu grafita dok prolaze kroz elektrolit zbog postojećeg vanjskog napona [1]. Vanjski napon usmjerava elektrone sa pozitivne anode, gdje se odvija otpuštanje elektrona ili oksidacija, na negativnu katodu na kojoj se odvija primanje elektrona ili redukcija. Katoda, koja je negativno nabijena, privlači katione litija koji tada kreću prema njoj te se u nju interkaliraju, odnosno ulaze u slojevitou strukturu grafita. Prilikom pražnjenja se odvija spontan odlazak iona litija iz slojevite strukture grafita i interkalacija u metalni oksid, u čijoj je strukturi litij puno stabilniji [1]. Na negativnoj anodi se odvija

oksidacija, dok se na pozitivnoj katodi odvija redukcija. Elektroni putuju sa anode na katodu te se kationi litija spontano kreću prema katodi želeći se interkalirati u metalni oksid litija. Proces se odvija dok se baterija u potpunosti ne isprazni.

Reakcija interkalacije litijevih iona u grafit [1]:

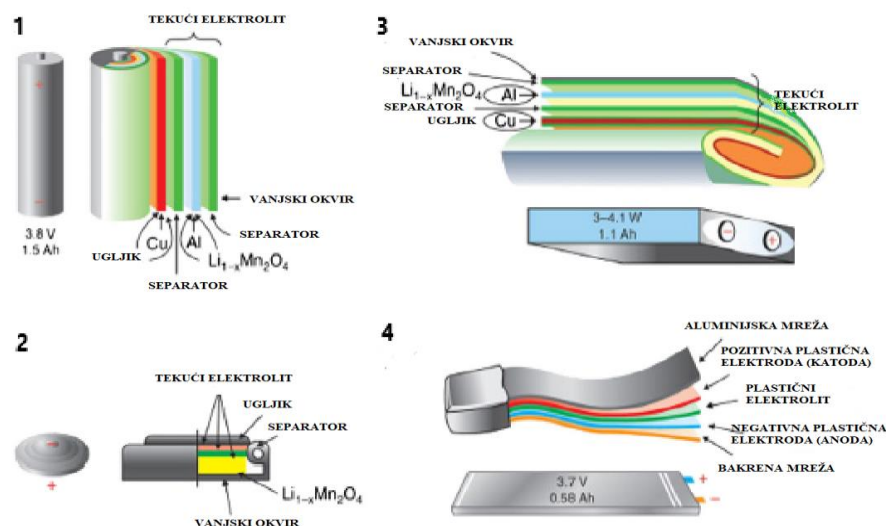


Elektrolit je medij koji služi za transport iona litija između elektroda. Ionski je vodljiv, ali je električki nepropustan. Bitan je kao zaštitni sloj između reaktivnih elektroda. Najčešće se koristi tekući organski elektrolit poput etilen karbonata, dimetil karbonata i dietil karbonata u kombinaciji sa soli litija poput $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiBOB$, $LiClO_4$ [1].

Pri prvom punjenju baterije događa se raspad organskog elektrolita zbog reakcije s najčešće anodnim, ali i katodnim materijalom te se na površini elektrode formira međusloj čvrstog elektrolita ili *SEI* (“solid electrolyte interphase“). Formiranje *SEI* sloja odvija se zbog reakcije iona litija, koji su djelomično solvatirani elektrolitom, sa materijalom elektrode. *SEI* je tanak sloj uz površinu elektrode koji je također medij kroz koji prolaze ioni litija, no nije propustan za elektrone te tako štiti elektrolit od daljnje razgradnje koja bi dovela do uništenja baterija i površinu elektrode od neželjenih reakcija [1]. Što je negativniji redoks potencijal elektrode, to je stabilniji *SEI* sloj. Ponašanje baterije i njene karakteristike, najviše kapacitet, ovise o *SEI* sloju i njegovim komponentama. Stvaranje, djelovanje i posljedice nastajanja *SEI* sloja ovisit će o materijalu elektrode i samom elektrolitu [1].

Separator je mikroporozni plastični film koji služi kao polupropusna membrana koja odvaja prostor katode i anode. Propustan je za ione koji putuju kroz elektrolit [6]. Njegova uloga je spriječiti neželjeno prijevremeno propadanje članka zbog sporednih reakcija i istovremeno poslužiti kao mehanička sigurnosna zaštita u članku od npr. kratkog spoja i sl. Prilikom prekomjernog zagrijavanja, on se otapa i zatvara svoje pore te tako zaustavlja ionski transport i cijeli rad baterije. Materijali od koji je separator načinjen su polietilen, polipropilen i njihovi laminati [1]. Proučavaju se novi mogući materijali za separatore koji su veće sigurnosti i bolje djeluju.

Slika 2.2 daje prikaz četiri vrste konstrukcije litij-ionske baterije gdje se vidi cilindrični, spiralni i četverokutni oblik.



Slika 2.2. Shema četiri vrste litij-ionske baterije [5].

2.3 Litij-polimer baterija

Litij-polimer baterija je vrsta litij-ionskih baterija koju karakterizira čvrstofazni polimerni elektrolit umjesto tekućeg elektrolita. Polimerni elektrolit je vrlo dobro električki vodljiv, porozni elektrolit u obliku gela koji više štiti bateriju od uništenja te ju time čini sigurnijom. Načinjen je kao otopina soli u čvrstom polimernom mediju. Materijali koji se koriste za elektrolit su: poli(etilen oksid) (*PEO*), poli(akrilonitril) (*PAN*), poli(metilmetakrilat) (*PMMA*) i poli(viniliden fluorid) (*PVdF*) [1].

Litij-polimer baterija ima veliku specifičnu energiju što znači i velik kapacitet te nominalni napon iznosa $U=3,6-3,8$ V, granični napon punjenja iznosa $U=4,2-4,3$ V, a granični napon pražnjenja iznosi oko napona $U=2,7$ V [5]. Radna temperatura je raspona $T=0-60$ °C, dok se u procesu pražnjenja može spustiti i do $T=-20$ °C [5]. Sastoji se od ista četiri dijela kao i litij-ionska baterija: anode, katode, elektrolita i separatora. Anoda, katoda i separator su približno istih materijala i funkcija kao i kod litij-ionske baterije. Pozitivna elektroda ima tri dijela koji su litij metalni oksid, vodljivi aditiv i polimerno vezivo od materijala PVdF, dok negativna elektroda ima ista tri dijela, osim što litij metalni oksid zamjenjuje ugljik. Princip rada baterije je isti kao i kod litij-ionske baterije [1]. Fleksibilan je i lagan uređaj robusne izvedbe, no visoke cijene. Litij-polimer baterija upotrebljava se u sustavima u kojima je težina ključan faktor poput mobilnih uređaja, električnih vozila i aviona. Temperaturno je osjetljiva, kraćeg je životnog vijeka od litij-ionske baterije, ali je sigurnija jer curenje čvrstog elektrolita

koje bi dovelo do zapaljenja nije izgledno [5]. Usporedba prednosti i nedostataka tih dviju baterija dana je u tablici 2.

Tablica 2. Usporedba litij-ionske i litij-polimer baterije.

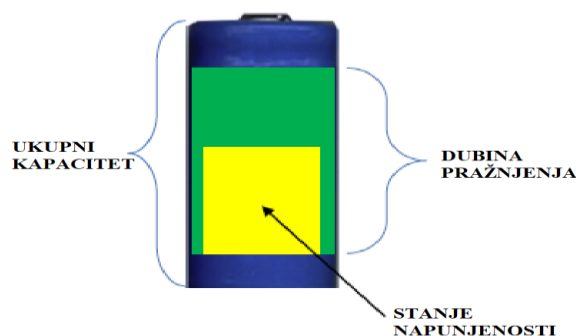
| LITIJ-IONSKA BATERIJA | LITIJ-POLIMER BATERIJA |
|------------------------|---------------------------------------|
| <i>PREDNOSTI</i> | |
| visoka gustoća snage | robusnost i fleksibilnost |
| bez memorijskog efekta | kompaktnost |
| niža cijena | manja mogućnost curenja elektrolita |
| <i>NEDOSTATCI</i> | |
| zapaljivost | skupa proizvodnja |
| starenje kroz vrijeme | manja mogućnost skladištenja energije |

2.4 Degradacija baterije

Litij-ionske i litij-polimer baterije se, kao i sve druge baterije, troše i prolaze kroz proces degradacije tijekom vremena. Degradacija baterije dovest će zbog gubitka energije i snage do smanjenja kapaciteta, trajanja ciklusa i općenito životnog vijeka te naposljetku smanjene cjelokupne efikasnosti baterije [6]. Degradaciju baterije uzrokuje mnoštvo okolnosti i faktora. Neželjene usputne kemijske reakcije, otpori procesu prijenosa tvari odnosno difuziji, otpori transportu iona, gubitak aktivnih iona litija, poremećaj ravnoteže na granici faza, korozija, oštećenje strukture elektroda i gubitak aktivnog materijala, promjena temperature, otpori strujnog kruga, otpori elektroničkih komponenata članka ili sl. mogući su primjeri onoga što može dovesti do degradacije baterije, ali to može biti i jednostavno velik broj ciklusa punjenja i pražnjenja, odnosno starenje [2]; [6]. Eliminacija svega navedenog je gotovo nemoguća, no svakodnevno se pokušava raznim metodama razviti i poboljšati samu izvedbu litij-polimer baterije i njen kapacitet te životni vijek.

Stanje baterije, koje se može gledati kroz stupanj degradacije, prati se kroz dva parametra: stanje napunjenosti (*state of charge – SoC*) i stanje zdravlja (*state of health – SoH*) članka [6]. Stanje napunjenosti definira se omjerom trenutno raspoloživog kapaciteta baterije i maksimalno mogućeg kapaciteta baterije, odnosno definira koliko se baterija u tom trenutku može napuniti s obzirom na njen maksimalan kapacitet. Označava trenutno stanje i mogućnosti baterije. Stanje zdravlja je mjera koja opisuje trenutno generalno stanje baterije,

koje je uzrokovano degradacijom i svim gubitcima, i njenu radnu sposobnost u usporedbi s idealnim stanjem nove i nekorištene baterije. Stanje zdravlja se manifestira smanjenjem kapaciteta s brojem ciklusa. Ukoliko je poznata vrijednost SoH , može se predvidjeti broj ciklusa rada u budućnosti. Način izražavanja stanja napunjenosti i stanja zdravlja je postotak, %. SoC i SoH su parametri koji smanjenjem svojih vrijednosti ukazuju na degradaciju baterije [1]. Na slici 2.3 vidi se primjer odnosa ukupnog kapaciteta baterije i SoC vrijednosti. SoC vrijednost s vremenom uglavnom bude manja u odnosu na vrijednost ukupnog kapaciteta baterije.



Slika 2.3. Prikaz odnosa ukupnog kapaciteta, mogućnosti pražnjenja i SoC -a baterije[5].

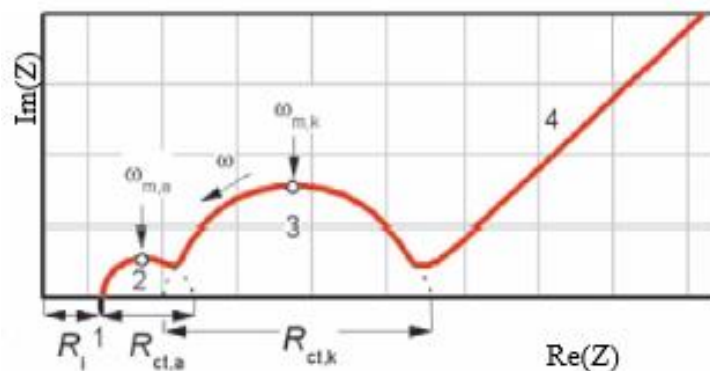
2.5 Elektrokemijske metode ispitivanja

2.5.1 Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija jest elektrokemijska metoda karakterizacije članka koja se temelji na određivanju i mjerenju impedancije sustava u ovisnosti o frekvenciji izmjenične struje, odnosno napona [7]. *EIS* je precizna metoda kojom lako, brzo i efikasno možemo utvrditi trenutno stanje članka s obzirom na njegovo početno stanje, raspoznati degradacijske procese i ustanoviti što je iste uzrokovalo. Najčešće se koristi u poljima elektrokemije i fizikalne kemije za ispitivanje baterija, gorivih članaka, senzora i procesa korozije [8].

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija temelji se na mjerenju impedancije pri različitim frekvencijama u sustavu te kreiranju impedancijskog spektra, Nyquistovog dijagrama, čiji dijelovi krivulje ukazuju na određene procese koji se događaju unutar baterije s obzirom na promjenu frekvencije i otpora u bateriji [9]. Drugi način provođenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije jest modeliranje i analiza ekvivalentnih električnih krugova u kojima svaki dio kruga predstavlja određenu komponentu otpora, odnosno impedancije baterije [7].

Impedancijski spektar je graf ovisnosti imaginarne komponente ($\text{Im}(Z)$) impedancijskog otpora o realnoj komponenti ($\text{Re}(Z)$) impedancijskog otpora. Proučavajući *EIS* graf može se pretpostaviti i odrediti koji su parametri i procesi odgovorni za stanje u bateriji, degradacijski stupanj i općenito kinetiku elektrokemijskih reakcija koje utječu na stanje baterije [2].

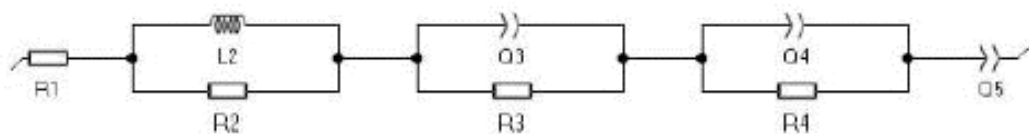


Slika 2.4. Tipičan impedancijski spektar baterije.

Krivulja impedancijskog spektra je karakterističnog oblika s uobičajena dva polukruga koji se preklapaju i kreiraju oblik kao što je prikazano na slici 2.4. Područje visoke frekvencije karakterizira dio grafa malih vrijednosti realne i imaginarne komponente impedancije, dok se pomakom s lijeve strane grafa na desnu frekvencije mijenjaju prema nižim gdje su otpori većih vrijednosti. Svaki dio krivulje prestavlja neki oblik otpora i promjene u kinetici reakcija koji se odvijaju u bateriji. Krivulja obično kreće iz negativnih vrijednosti imaginarne komponente impedancije što je karakteristika induktivnog otpora zavojnice. To je područje najveće frekvencije u kojemu postoji parazitski otpor uzrokovan efektom kabela, geometrijom članka, mjernom instrumentacijom i sl. koji sam po sebi ne

predstavlja proces koji se odvija u bateriji. Sjecište krivulje s x-osi predstavlja vrijednost omskog otpora, R_{Ohm} . Kretajući se prema nižim frekvencijama, nastaju dva polukruga koji se sijeku. Prvi i manji polukrug predstavlja otpor prijelazu naboja kroz *SEI* sloj koji se obično stvara na anodi. Drugi i veći polukrug predstavlja otpor prijelazu naboja, odnosno kinetici elektrona koji je karakterističan za katodu. Dva polukruga se katkada mogu i u potpunosti preklapati na način da na grafu postoji samo jedan polukrug neobičnog oblika i to je obično slučaj kod ispražnjene baterije. Otpori na katodi i na anodi nisu isti te takav slučaj čini *EIS* analizu složenijom. Nakon dva polukruga, dolazi do porasta impedancije prema nižim frekvencijama gdje se očituju otpori prijenosu tvari, odnosno procesu difuzije. Taj dio impedancije naziva se Warburgova impedancija. Svaka točka krivulje impedancijskog spektra predstavlja jednu frekvenciju te impedancija baterije raste kako se frekvencija izvora smanjuje. Impedancijski spektar može služiti kao indikacija *SoC* i *SoH* baterije te promjene na njemu ukazuju na promjene otpora prijenosu naboja i difuziji iona koji upućuju na procese koji uzrokuju povećanje navedenih otpora. Takvom analizom impedancijskog spektra mogu se otkriti sami uzroci degradacije baterije i kojom su mjerom odgovorni za istu. Znajući navedeno, može se predvidjeti životni vijek baterije, odnosno broj mogućih ciklusa, što je od ključne važnosti. Proučavanjem i matematičkim modeliranjem se mogu razaznati nepovoljni parametri koji uzrokuju velik porast otpora te se ubuduće na njih može utjecati i kreirati bolje, efikasnije, dugotrajnije i sigurnije baterije [2]; [10].

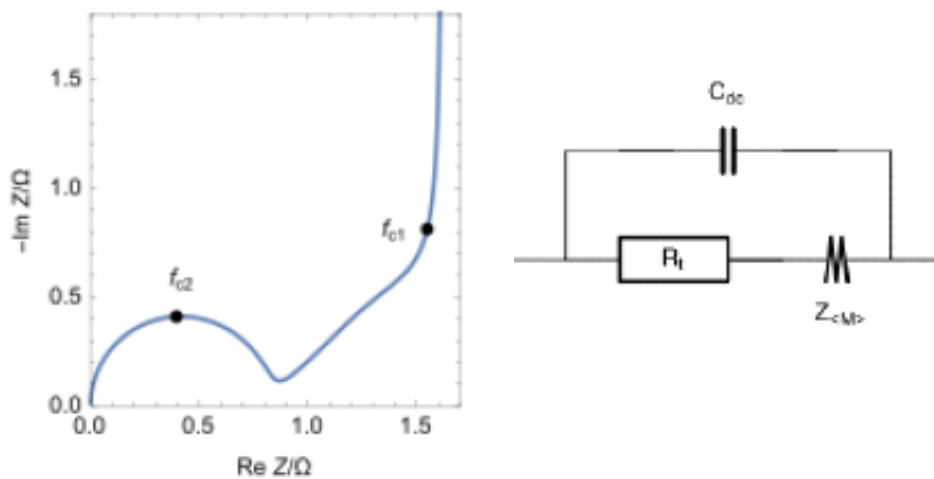
Modeliranje ekvivalentnih električnih krugova (*EEC*) češća je tehnika analize impedancijskog spektra. Tehnika uključuje konstrukciju električnog kruga koji predstavlja bateriju i njene komponente te procese koji se odvijaju unutar nje [9]. Komponente kruga predstavljaju određen otpor unutar baterije i fizički predstavljaju procese koji su uzrok tim otporima, ali im se ne mora uvijek davati fizička interpretacija, što je najveća prednost i mana ekvivalentnih električnih krugova [7]. Tipičan primjer ekvivalentnog električnog kruga baterije dan je slikom 2.5.



Slika 2.5. Ekvivalentan električni krugovi baterije [7].

Primjer dan slikom 2.5 opisuje određen ekvivalentan električni krug koji predstavlja procese u bateriji. Otpori u bateriji razlog su degradacijskih procesa. Kroz modeliranje ekvivalentnih električnih krugova se modeliraju elektrokemijske reakcije.

Litij-ionske baterije karakterizira specifična reakcija interkalacije koja uveliko definira slijed procesa i njegove parametre pa se na primjeru direktne interkalacije može objasniti jedan *EEC*.



Slika 2.6. Impedancijski spektar i karakterističan *EEC* [7].

Impedancija članka je kompleksan otpor litij-ionske baterije koji se sastoji od više komponenata: impedancije pozitivne elektrode, impedancije negativne elektrode i otpora separatora [7]:

$$Z = Z_+ + Z_- + R_{sep} \quad (5)$$

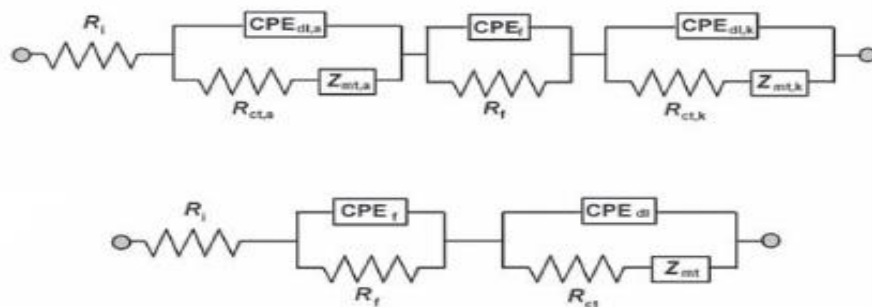
Otpor separatora predstavlja R_{sep} . Uz otpor separatora, kod litij-ionskih baterija se često uzima u obzir i otpor elektrolita i strujnih kablova. Impedancija obe elektrode, katode (Z_+) i anode (Z_-), sastojat će se od više komponenata zbog složenijih procesa i njima uzrokovanih otpora koji se pojavljuju na elektrodama [2]. Impedancija svake elektrode sastoji se od kapacitivne impedancije dvostrukog sloja i paralelne, odnosno faradejske impedancije (Z_f) [7]:

$$Z_f(f) = R_t + R_{[M]} \frac{\coth\sqrt{\tau_{d[M]}i2\pi f}}{\sqrt{\tau_{d[M]}i2\pi f}} \quad (6)$$

gdje je faradejska impedancija ona koja aproksimira elektrokemijsku reakciju i sastoji se od člana koji opisuje otpore prijenosu naboja i člana koji opisuje impedanciju prijenosa tvari, odnosno difuzije iona reaktanata do i od površine elektrode. Članu koji opisuje difuziju iona karakterističan je parametar koji se naziva Warburgov koeficijent koji opisuje Warburgovu impedanciju, odnosno impedanciju u području nižih frekvencija koju karakterizira dio krivulje impedancijskog spektra pod kutom $\varphi=45^\circ$ [2]. Faradejska impedancija je opisana R_t i $Z_{[M]}$ otpornicima u ekvivalentnom električnom krugu na slici 2.6.

Kapacitivna impedancija dvostrukog sloja je posljedica stvaranja dvostrukog sloja kao strukture na površini elektrode tako što na elektrodu čvrstog agregatnog stanja prijanjaju ioni istog negativnog ili pozitivnog naboja i stvaraju sloj tik uz površinu elektrode, dok se na njih naslanja drugi sloj istih iona suprotnog naboja od prvog sloja [4]. Takva impedancija u litij-ionskoj bateriji zamijenjena je elementnom konstante faze (*Constant Phase Element-CPE*) [10]. Uz *CPE*, kod baterija se spominje i impedancija transmisijske linije. Takve impedancije su posljedica svojstava materijala elektroda koja odstupaju od idealnih poput poroznosti, homogenosti i hrapavosti, ali su i posljedica formiranja *SEI* sloja uz površinu elektrode [2]. Polukrug na impedancijskom spektru dio je spektra u kojemu se može raspoznati kapacitivna impedancija [7]. *CPE* se u ekvivalentnom električnom krugu opisuje komponentom C_{dc} kondenzatora na slici 2.6.

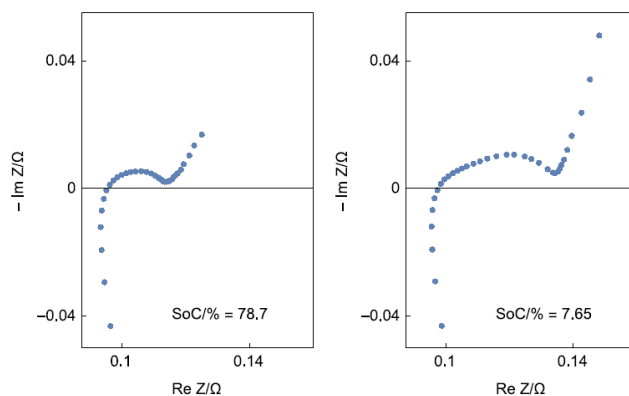
Formiranje filma na elektrodama koji tvori dodatan otpor i složeniju sliku članka čest je slučaj kod litij-ionske baterije koji je češće formiran na katodi [7]. Formiranje filma dodatno otežava konstrukciju ekvivalentnog električnog kruga te su oni složeniji, nego kod baterija u kojima se film ne stvara. Primjer složenog *EEC* baterije s pasivnim filmom dan je slikom 2.7.



Slika 2.7. Ekvivalentni električni krug litij-ionske baterije s pasivnim filmom (prvi *EEC*-puna forma, drugi *EEC*-reducirana forma) [7].

Reducirana forma *EEC* s pasivnim filmom ima određene komponente kruga koje su prije opisane, ali i dodatne komponente uzrokovane formacijom filma. Otpor separatora, elektrolita, kablova i sl. jest R_i . CPE_f i R_f je paralelno prikazan otpor uzrokovan filmom, odnosno sadrži kapacitivni otpor elementa konstantne faze, CPE_f , i otpor filma R_f . Kapacitivni otpor dvostrukog sloja obje elektrode zamijenjen elementom konstante faze je CPE_{dl} , dok su R_{ct} i Z_{mt} otpori na obama elektrodama, odnosno otpor prijenosu naboja i impedancija difuziji [7]; [2].

Impedancija je u obrnuto proporcionalnoj korelaciji sa *SoC* i *SoH*, tako da impedancija kroz vrijeme raste, a vrijednosti *SoC* i *SoH* baterije padaju [6]. Prikaz pomjene na impedancijskom spektru s obzirom na smanjenje vrijednosti *SoC* dana je slikom 2.8.

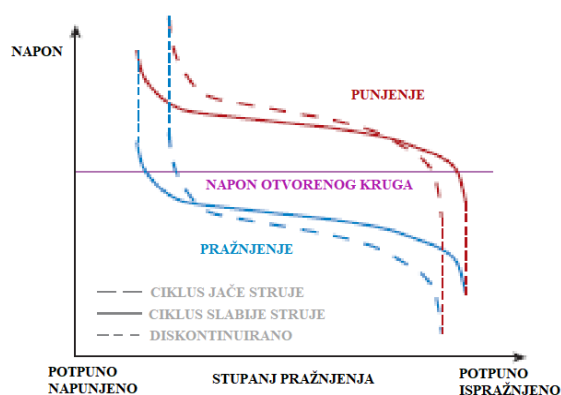


Slika 2.8. Impedancijski spektri pri 1) *SoC*=78,7% i 2) *SoC*=7,65% [7].

2.5.2 Ragoneov graf

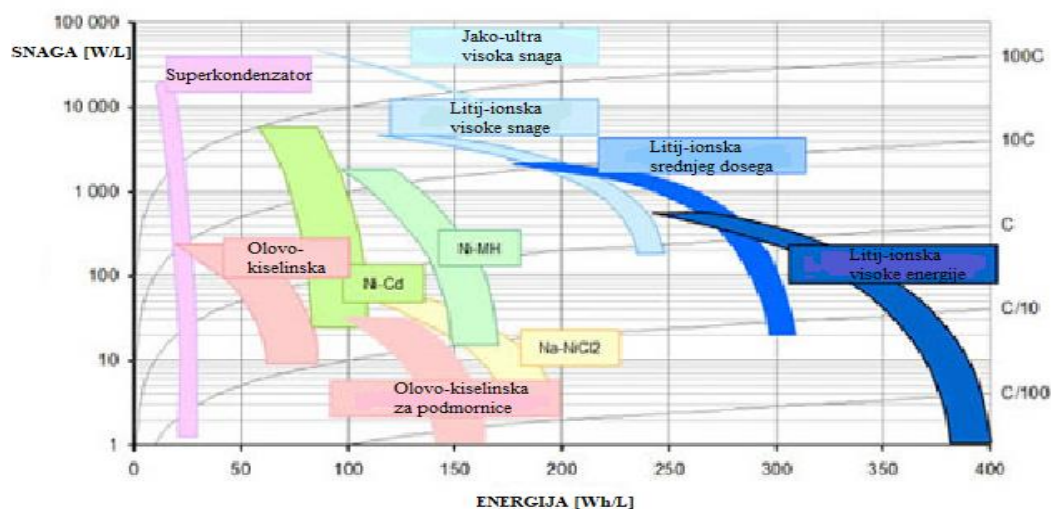
Ragoneov graf prikazuje ovisnost snage o energiji članka, odnosno baterije, te je jedan od glavnih grafičkih prikaza elektrokemijskog stanja i elektrokemijskih karakteristika članka koji je često u uporabi pri opisu baterija [6]. Kod nekih slučajeva se prikazuje kao ovisnost gustoće snage i gustoće energije. Graf kao takav ne govori o procesima koji se odvijaju unutar baterije niti razotkriva uzroke degradacije iste [11]. Služi za uvid u trenutni opseg rada, kapacitet, gustoću energije i snage uređaja što uvelike pomaže pri procjeni stanja članka i njegove trenutne i buduće sposobnosti dobave i pohrane energije. Kako bi se kreirao Ragoneov graf, potrebno je provesti mjerenje punjenja i pražnjenja baterije konstantnom strujom. Dobivene krivulje punjenja i pražnjenja daju potrebne informacije i vrijednosti iz kojih je moguće konstruirati graf [6]. Ragoneov graf karakteriziraju krivulje u čijem odnosu se snaga i energija proporcionalno smanjuju kroz vrijeme i s povećanjem stupnja degradacije baterije. Broj krivulja konstantne struje na Ragoneovom grafu ovisit će o broju snimljenih ciklusa punjenja i pražnjenja baterije konstantnom strujom [6].

Snimanje krivulja punjenja i pražnjenja baterije iziskuje spajanje baterije s uređajem koji održava struju konstantom te mjeri napon u zadanom vremenu. Krivulje punjenja i pražnjenja baterije su karakterističnog izvijenog „V“ oblika, gdje jedan „V“ oblik opisuje mjerenje jednom konstantnom strujom. Koliko puta se mjeri novom vrijednošću struje, toliko puta se ponavlja karakterističan „V“ oblik krivulje te su svi „V“ oblici spojeni u jednu krivulju. Krivulja punjenja i pražnjenja jest sve uža s porastom iznosa struje, ali i vremenskim porastom [6]. Na slici 2.9 vidi se primjer krivulje punjenja i pražnjenja te njen karakterističan oblik.



Slika 2.9. Naponske krivulje u ciklusima punjenja i pražnjenja baterije konstantnom strujom[1].

Jednostavnim računom iz dobivenih podataka vremena i iznosa napona te zadanog iznosa struje može se doći do vrijednosti snage i energije. Ovisnost snage o energiji su vrijednosti krivulje u Ragoneovom grafu [11]. Kreiraju se krivulje u Ragoneovom grafu na način da svaka krivulja predstavlja jedno cjelovito mjerenje krivulja punjenja i pražnjenja određenim brojem konstantnih struja. Svaka krivulja u Ragoneovom grafu trebala bi se pomicati od viših iznosa snage i energije prema nižim iznosima zbog većih otpora u vremenu. Ragoneov graf daje uvid u stanje zdravlja (*SoH*) baterije te se proučavanjem krivulja na grafu mogu donijeti zaključci o stanju baterije i može se predvidjeti trajnost baterije, odnosno broj ciklusa i duljina ciklusnog vijeka. Ragoneov graf daje uvid u vrijeme koje je potrebno da baterija ispostavi određenu količinu energije, što će ovisiti o njenom kapacitetu [6]. Primjer Ragoneovog grafa vidi se na slici 2.10.



Slika 2.10. Primjer Ragoneovog grafa za različite sustave baterija [12].

2.5.3 Kulometrija visoke preciznosti

Kulometrija visoke preciznosti (*High Precision Coulometry-HPC*) jest elektrokemijska tehnika kojom se određuje kulonska učinkovitost (*Coulombic Efficiency-CE*) koja će poslužiti kao mjera učinkovitosti baterije, odnosno njenu mogućnost dobave energije i količinu dostupnog kapaciteta baterije [13]. Kulometrija visoke preciznosti koristi se kako bi se provelo elektrokemijsko testiranje baterije i odredio joj se životni vijek te kako bi se procijenila i usporedila stabilnost različitih članka [8]. Metoda je relativno brza pa joj je to

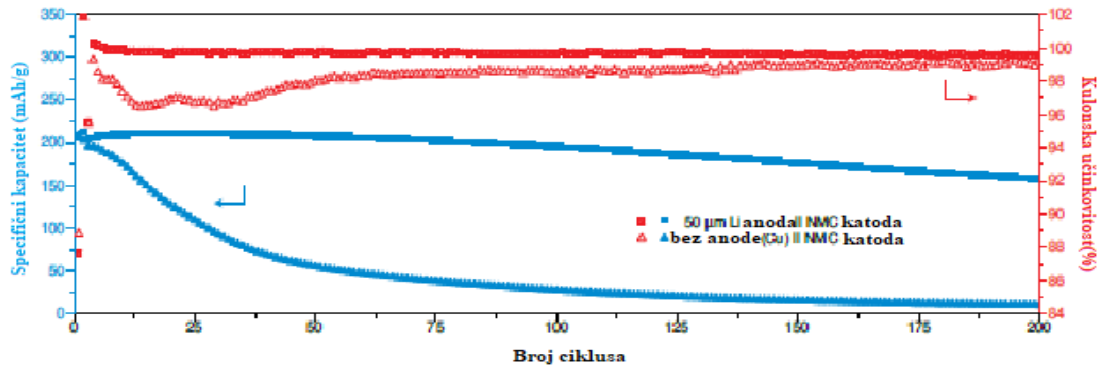
najveća prednost te je efikasna i visoko precizna, no ovisna je o raznim čimbenicima i oni mogu ugroziti točnost i pouzdanost mjerenja [14]. Kulonska efikasnost jest kvantificirani indikator reverzibilnosti baterije. Indikator je koji predviđa životni vijek i ispituje cikličku stabilnost. Budući da se govori o litij-ionskim baterijama, kulonska efikasnost opisuje gubitak litijevih iona Li^+ tijekom svakog ciklusa prilikom procesa interkalacije [13]. To se može koristiti u svrhu praćenja punjenja i pražnjenja te predviđanje životnog vijeka članka. Kulonska učinkovitost definira se kao omjer kapaciteta baterije pri procesu pražnjenja i kapaciteta baterije pri procesu punjenja. Može se definirati i kao omjer isporučenog naboja tijekom pražnjenja i pohranjenog naboja tijekom prethodnog punjenja [13]:

$$CE = \frac{\text{kapacitet pri pražnjenju}}{\text{kapacitet pri punjenju}} = \frac{\text{isporučen naboj tijekom pražnjenja}}{\text{pohranjen naboj tijekom punjenja}} [\%] \quad (7)$$

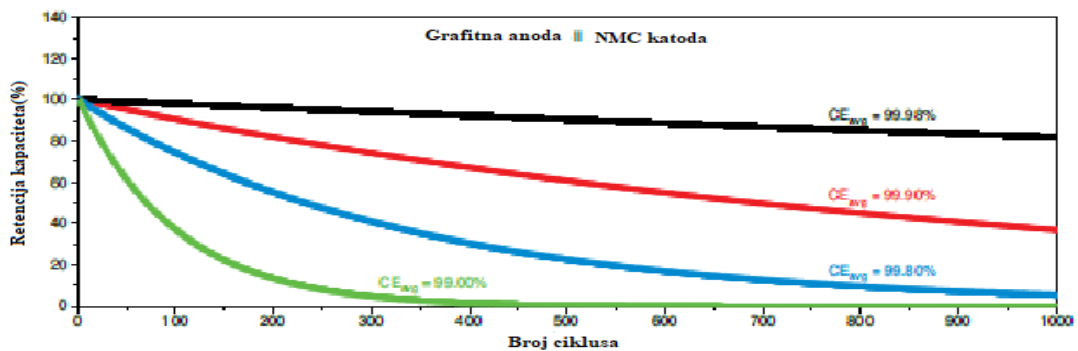
Mjerenja se izvode galvanostatski, što znači da je iznos struje konstantan [8]. Mjeri se napon u ovisnosti o vremenu te se određuje naboj koji je potreban za računanje kulonske učinkovitosti. Testiranje baterije, odnosno određivanje kulonske učinkovitosti u ovisnosti s brojem ciklusa punjenja i pražnjenja, radi se na principu snimanja naponskih profila koji su karakterističnog „V“ oblika, kao i kod kreiranja Ragoneovog grafa. Procesi punjenja do gornjeg graničnog napona i pražnjenja do donjeg graničnog napona se izvode s konstantnim iznosom struje vrlo male vrijednosti da bi se osiguralo da se članak prilikom pražnjenja nalazi u stanju koji je blizak ravnotežnom. Jednostavnim računom iz dobivenih podataka dolazi se do iznosa naboja, odnosno kapaciteta pri punjenju i pražnjenju. Stavljanjem istih u omjer, dobiva se iznos kulonske efikasnosti u vremenu [13]. Konstrukcija grafa ovisnosti kulonske efikasnosti o broju ciklusa zadnji je korak metode i ona govori o krajnjim rezultatima testiranja. Vrijeme jednog ciklusa predstavlja jedna „V“ krivulja, odnosno jedno pražnjenje i punjenje baterije. Krivulja na grafu kulonske efikasnosti opada s brojem ciklusa [15]. Zbog degradacije baterije, otpori se povećavaju s vremenom, odnosno s većim brojem ciklusa, što će dovesti do smanjene količine izmjene naboja te pada kulonske efikasnosti s brojem ciklusa. Uređaj kojim se izvodi mjerenje mora biti točan, precizan i stabilan sa visokom osjetljivošću kako bi se izvela kulometrija visoke preciznosti [14].

Grafička ovisnost specifičnog kapaciteta o broju ciklusa, odnosno smanjenje kapaciteta s brojem ciklusa prikazana je na slici 2.11 gdje se vidi i kulonska učinkovitost članka. Poželjno je da vrijednost kulonske učinkovitosti bude relativno visoka i konstantna

[15]. Slika 2.12 prikazuje ovisnost retencije kapaciteta u članku o broju kapaciteta s obzirom na vrijednost kulonske učinkovitosti. Što je manja kulonska učinkovitost, to će manje kapaciteta ostati na raspolaganju u bateriji za određeni broj ciklusa [13].



Slika 2.11. Graf ovisnosti specifičnog kapaciteta i kulonske efikasnosti o broju ciklusa za litij-ionsku i usporednu bateriju [13].



Slika 2.12. Ovisnost zadržavanja kapaciteta u bateriji o broju ciklusa [13].

Usputne kemijske i elektrokemijske reakcije koje se događaju unutar članka generiraju dodatne elektrone i ometaju procese u članku i time utječu na kulonsku efikasnost budući da CE ubraja i novo generirane elektrone. Procesu poput elektrodne razgradnje, stvaranje filma na katodi ili stvaranja SEI sloja, koji oduzima dio litij iona i ugrađuje ga unutar sloja, dovode do nastanka nusprodukata koji utječu na reverzibilnost reakcije te samim time mijenjaju iznos CE . SEI sloj je dosta nestabilan jer ovisi o vanjskim uvjetima, poput temperature, i vremenu te

je jedan od glavnih uzroka gubitka kapaciteta. Količina elektrolita utječe na polarizaciju i umanjuje je te tako održava dug i stabilan ciklus [13]; [15].

Bilo koji proces koji mijenja iznos iona, odnosno elektrona koji sudjeluju u redoks reakcijama utječe na iznos CE . Smanjenjem kulonske efikasnosti smanjuje se kapacitet baterije te se time smanjuje broj ciklusa, odnosno životni vijek. Koristi li se velik napon pri testiranju baterije, dolazi do brze razgradnje i stvaranja filmova i slojeva te to loše utječe na kapacitet baterije. Korištenjem manjeg napona, uglavnom do iznosa $U=3,8$ V, kulonska efikasnost raste te se ostvaruje duži i stabilniji ciklus, što je cilj svake baterije [13]. Litij-ionske baterije općenito imaju veću kulonsku efikasnost od ostalih tipova baterija.

3 EKSPERIMENTALNI DIO

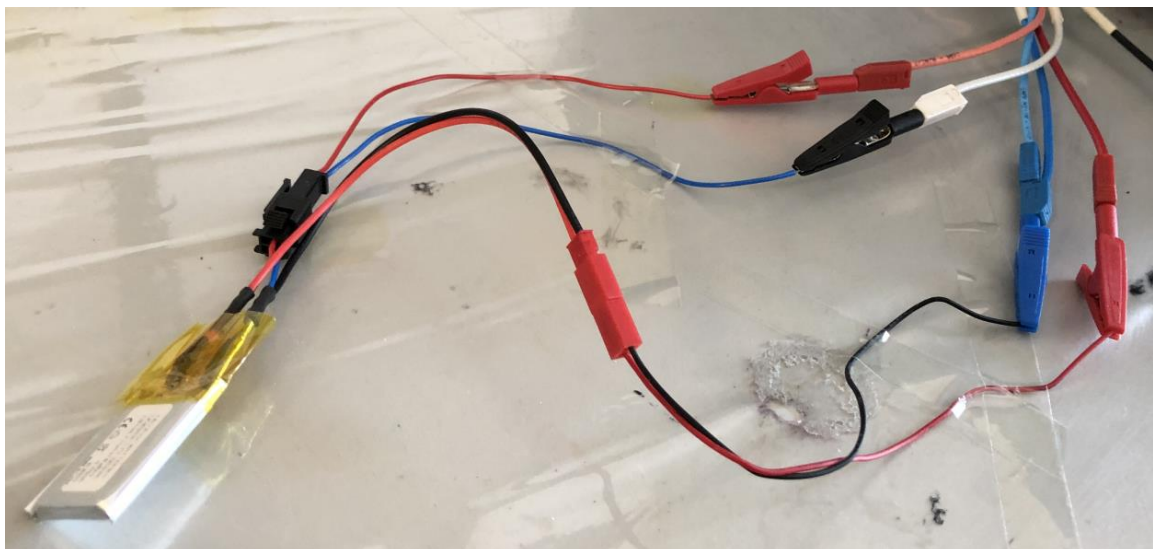
3.1 Zadatak i cilj eksperimenta

Zadatak rada je testirati litij-polimer galvanski članak elektrokemijskim metodama (*EIS*, Ragoneov graf i *CE*) kroz određeni vremenski period u određenim uvjetima i pratiti odzivne signale odabranih metoda te odrediti *SoC* i *SoH* galvanskog članka.

Cilj ovog rada jest uvidjeti karakteristike i ponašanje članka kroz vrijeme u danim uvjetima elektrokemijskih metoda te razaznati moguće promjene na članku poput procesa degradacije. Svrha ovog rada jest prepoznati degradacijske procese, odrediti što ih uzrokuje te na temelju tih informacija predvidjeti koliko će biti dug životni vijek članka, odnosno koliki broj ciklusa će članak ispravno i sigurno raditi. Treba povezati dobiveni iznos *SoC* i *SoH* sa stupnjem degradacije članka.

3.2 Specifikacije litij-polimer baterije

Korišteni članak za ovaj rad jest litij-polimer galvanski članak modela LP402030 proizvođača CELLEVIA BATTERIES te nominalnog napona 3,7 V i kapaciteta 190 mA h. Korišteni članak koji je spojen na potenciostat prikazan je na slici 3.1. Detaljne specifikacije članka navedene su u tablici 3.



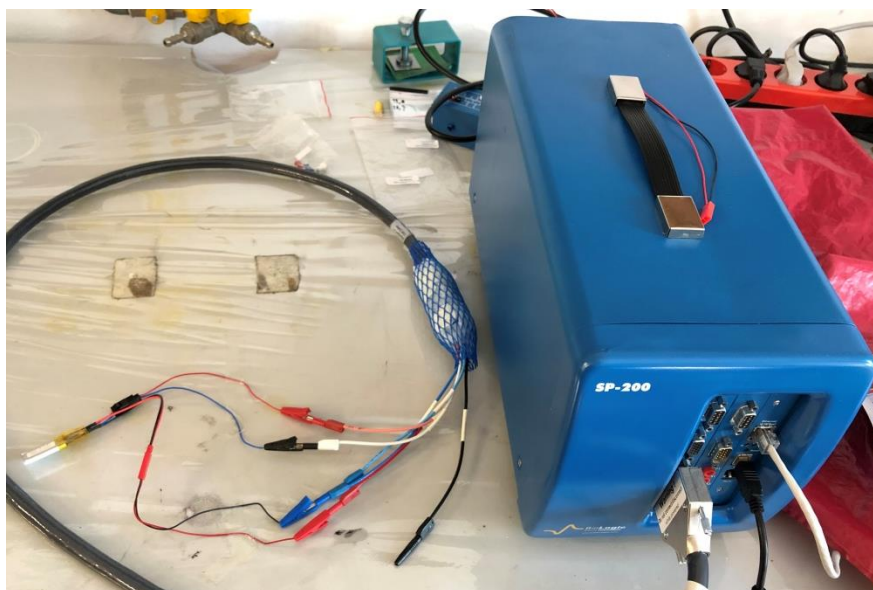
Slika 3.1. Korišten litij-polimer galvanski članak.

Tablica 3. Specifikacije članka po stavkama [16].

| STAVKA | SPECIFIKACIJA |
|------------------------------|---|
| broj modela | 402030/190 mAh |
| granični napon punjenja | 4,2 V |
| nominalni napon | 3,7 V |
| nominalni kapacitet | 190 mAh pri 0,2 C pražnjenju |
| broj ciklusa | 500 |
| samopražnjenje | rezidualni kapacitet >90% |
| impedancija | tipično: 142 W |
| maksimalna struja punjenja | 1 C |
| maksimalna struja pražnjenja | 1 C |
| granični napon pražnjenja | 2,75 V |
| radna temperatura | pražnjenje: -20°C, +60°C ; punjenje: 0°C, +45°C |
| skladišna temperatura | -20°C, +45°C |
| težina članka | cca. 5 g |
| dimenzije članka | duljina: 30,5 mm maksimalno ; širina: 21,0 mm maksimalno ; debljina: 4,5 mm maksimalno |
| tip konektora | JST SYP-02T-1 + utičnica |

3.3 Instrument

Instrument na koji je žicama spojen članak i koji je povezan s računalom koje je opremljeno softverom za izvođenje elektrokemijskih metoda jest prenosivi potenciostat/galvanostat modela SP-200 proizvođača Bio-Logic. Idealan je instrument za mjerenja kod procesa korozije, ali se primjenjuje kod testiranja senzora, premaza, materijala i baterija. Nudi plutajući način rada, analogno filtriranje i ugrađenu ploču za kalibraciju. Slika 3.2 prikazuje mjerni instrument.

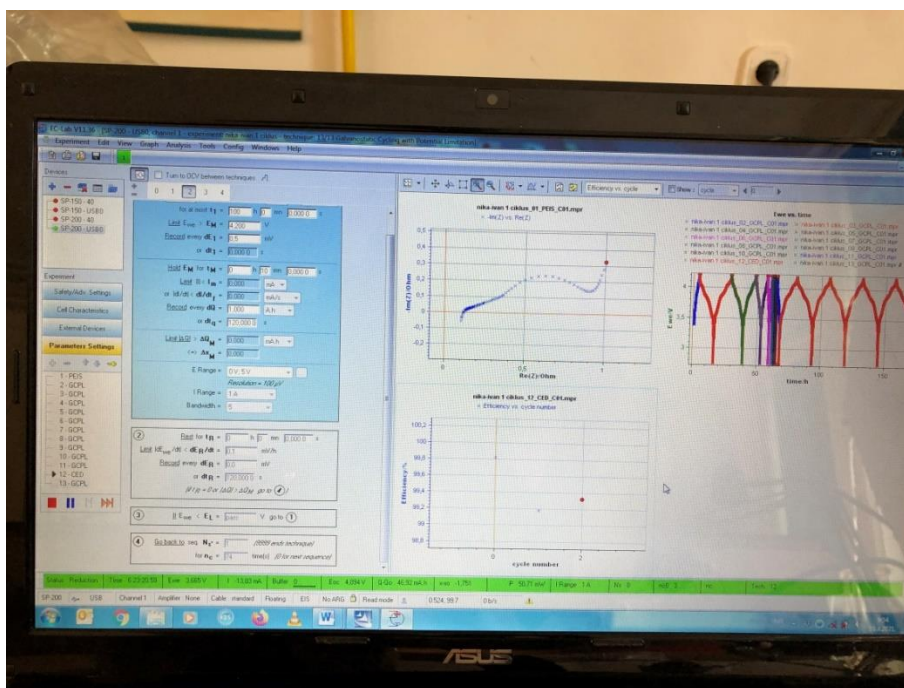


Slika 3.2. Potenciostat

3.4 Provedba eksperimenata

Testiranje galvanskog članka se provodilo s tri elektrokemijske metode: elektrokemijska impedancijska spektroskopija, punjenje/praznjenje s konstantnom strujom i kulometrija visoke preciznosti. Punjenjem i praznjenjem članka konstantnom strujom različitih vrijednosti konstruira se Ragoneov graf. Na početku eksperimenta potrebno je snimiti početno stanje članka na način da se stanje snima sa sve tri metode te nakon snimanja početnog stanja se članak degradira držanjem članka određeno vrijeme na visokim ili niskim naponima. Nakon određenog vremena degradacije, ponovno se snima stanje članka s tri zadane metode. Gornji eksperimenti se ponavljaju u nekoliko ciklusa.

Na početku eksperimenta, prvo se snima impedancijski spektar članka metodom *EIS*. Početna zadana frekvencija je $f=200$ kHz, a krajnja frekvencija je $f=10$ mHz te je snimljeno deset točaka po dekadi frekvencije. Zatim se snimaju krivulje punjenja i pražnjenja kako bi se mogao konstruirati Ragoneov graf. Krivulje se snimaju sa osam različitih struja koje su u periodu snimanja svake struje konstantnog iznosa. Iznosi struja se kreću od najmanjeg prema najvećem te su iznosili $I=14, 19, 38, 95, 190, 230, 285, 380$ mA, u području napona članka u rasponu od 2,75 V (članak potpuno ispražnjen) do 4,2 V (članak potpuno napunjen). Svaka struja daje jednu točku na Ragoneovom grafu pa osam struja daje osam točaka koje će tvoriti krivulju. Nakon određenog broja mjerenja se konstruira određen broj krivulja na Ragoneovom grafu koji odgovara broju mjerenja. Nakon Ragoneovog grafa se snima kulonska učinkovitost metodom kulometrije visoke preciznosti. Kulometrija visoke preciznosti se također provodi punjenjem i pražnjenjem članka konstantnom strujom vrlo niske vrijednosti ($C=0,074$) kroz deset ciklusa. Niska struja kod kulometrije visoke preciznosti je neophodna da bi se osiguralo punjenje/pražnjenje članka kod približno ravnotežnih uvjeta. Jedan ciklus jest jedno punjenje i jedno pražnjenje članka. Kulonska učinkovitost se izražava kao naboj pražnjenja podijeljen sa nabojem punjenja članka. Uvjeti metoda kroz cijeli eksperiment ostaju nepromijenjeni. Slika 3.3 pokazuje primjer programa usred snimanja početnog stanja članka u laboratoriju.



Slika 3.3. Program koji snima krivulje kao odzive elektrokemijskih metoda.

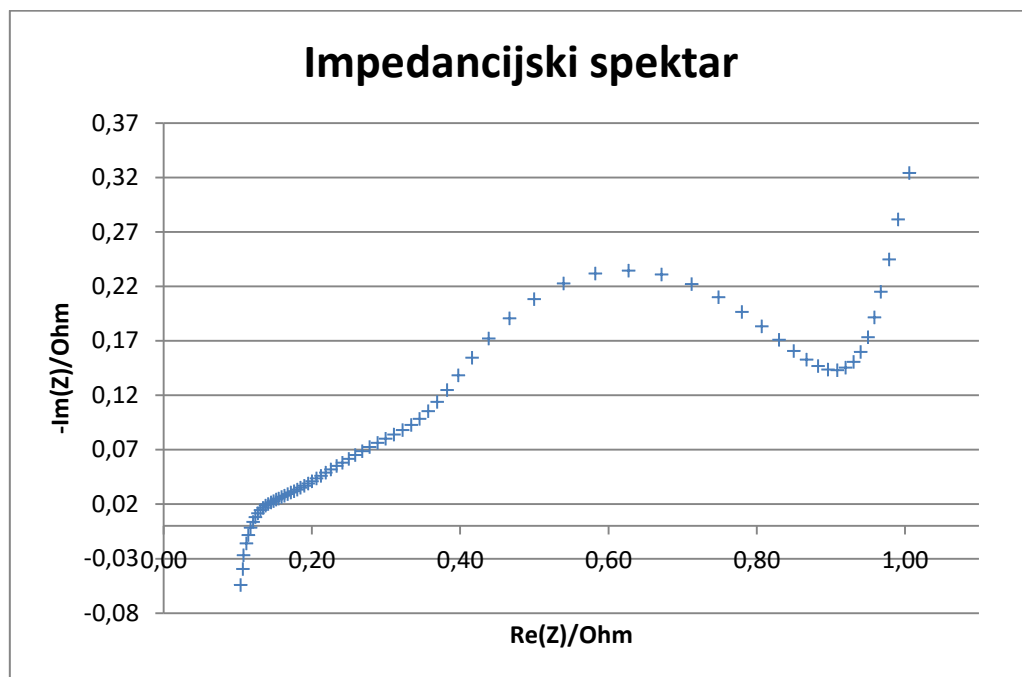
Na slici 3.3 je dio programa s grafičkim prikazima ispunjen sa četiri grafa. Gornji lijevi graf je primjer impedancijskog spektra, koji pokazuje ovisnost imaginarne komponente impedancije o realnoj komponenti impedancije, kojeg kreira *EIS*. Gornji desni graf je primjer ovisnosti napona o vremenu. Na tom su grafu prvo prikazane krivulje punjenja i pražnjenja s osam različitih struja, koje su označene svaka svojom bojom i služe za kreiranje Ragoneovog grafa, a drugo su naponski profili koji se koriste za račun kulonske učinkovitosti. Donji lijevi graf je primjer ovisnosti kulonske učinkovitosti o broju ciklusa koji je rezultat kulometrije visoke preciznosti.

4 REZULTATI

Grafovi dobiveni kao rezultati izvedenih elektrokemijskih metoda prikazani su u ovom poglavlju te su navedeni kratki opisi grafičkih prikaza. Prije provođenja degradacije članka određene su njegove početne karakteristike snimanjem impedancijskog spektra, konstrukcijom Ragoneovog grafa te određivanjem kulonske učinkovitosti kroz 10 ciklusa punjenja i pražnjenja. Te iste karakteristike snimljene su nakon prve degradacije članka. Provedena je i druga degradacija članka, a nakon nje snimljen je impedancijski spektar.

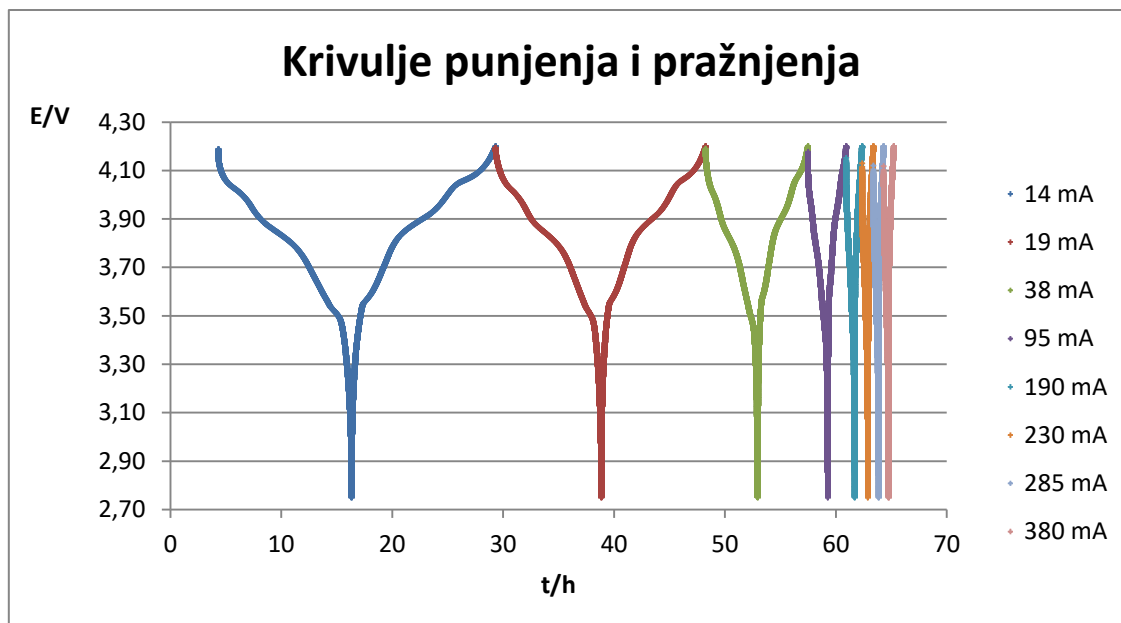
Početna karakterizacija članka

Graf impedancijskog spektra dobivenog elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom prikazan je na slici 4.1.



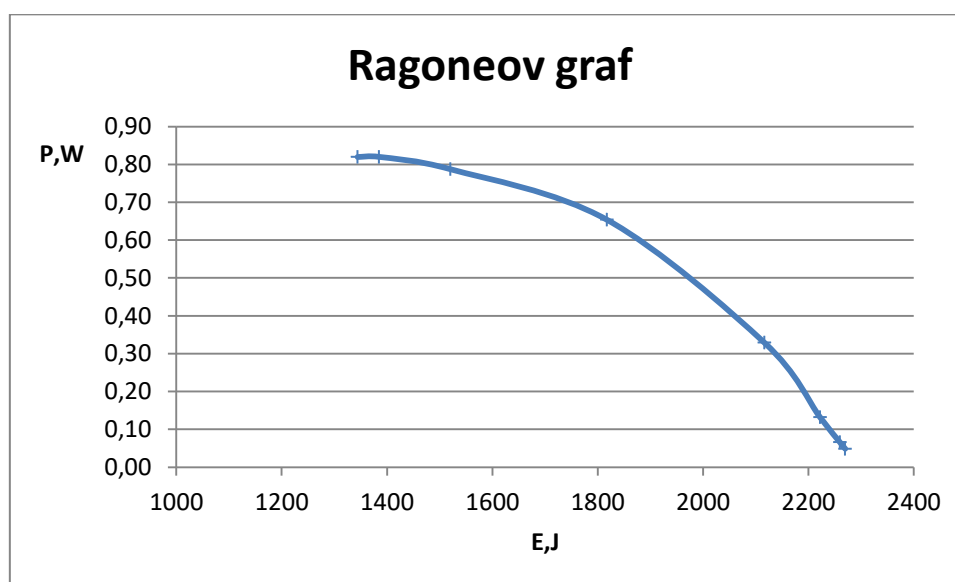
Slika 4.1. Impedancijski spektar početnog stanja galvanskog članka.

Potom su snimane krivulje punjenja i pražnjenja konstantnim strujama koje su grafički prikazane na slici 4.2.



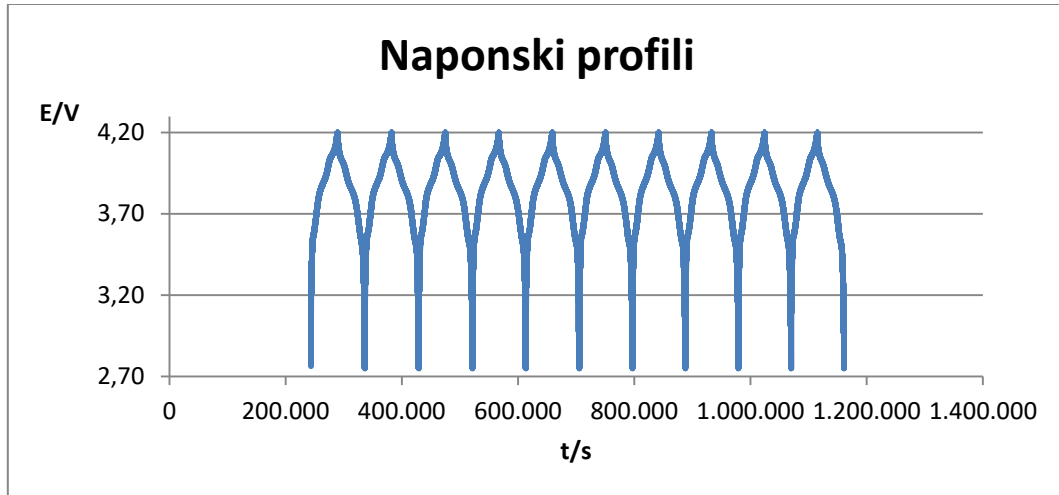
Slika 4.2. Krivulje punjenja i pražnjenja kod prvog mjerenja. Raspon struja dan je na legendi grafa.

Iz dobivenih krivulja punjenja i pražnjenja konstruiran je Ragoneov graf kao ovisnost snage o energiji te je prikazan na slici 4.3.



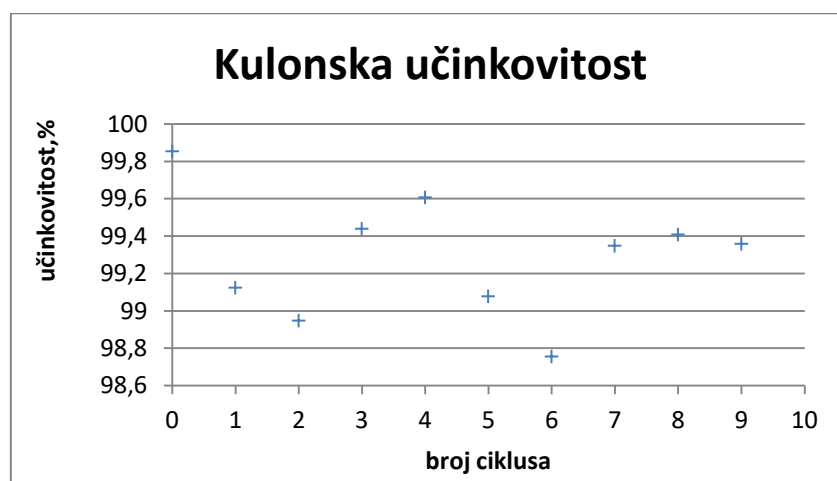
Slika 4.3. Ragoneov graf početnog stanja galvanskog članka. Graf je konstruiran iz krivulja pražnjenja danih na slici 4.2.

Nakon krivulja punjenja i pražnjenja snimani su naponski profili konstantnom strujom koji služe za određivanje kulonske učinkovitosti te su prikazani na slici 4.4.



Slika 4.4. Naponski profili kod prvog mjerenja dobiveni strujom $C=0,074$.

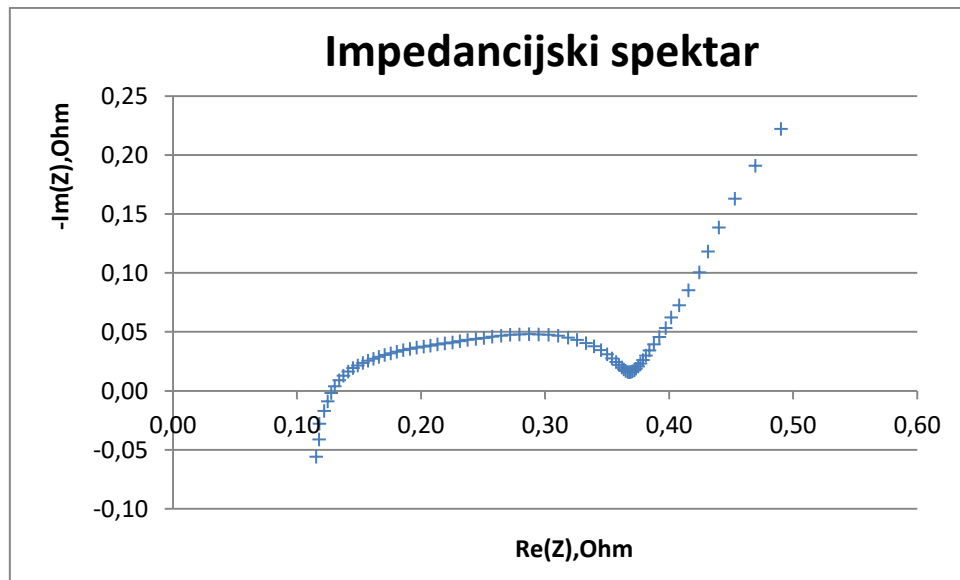
Dobiveni naponski profili su poslužili za određivanje kulonske učinkovitosti koja je grafički u ovisnosti o broju ciklusa prikazana na slici 4.5. Mjerenje je provedeno metodom kulometrija visoke preciznosti.



Slika 4.5. Kulonska učinkovitost pri prvom mjerenju dobivena kroz 10 ciklusa punjenja i pražnjenja strujom $C=0,074$ prije degradacije članka.

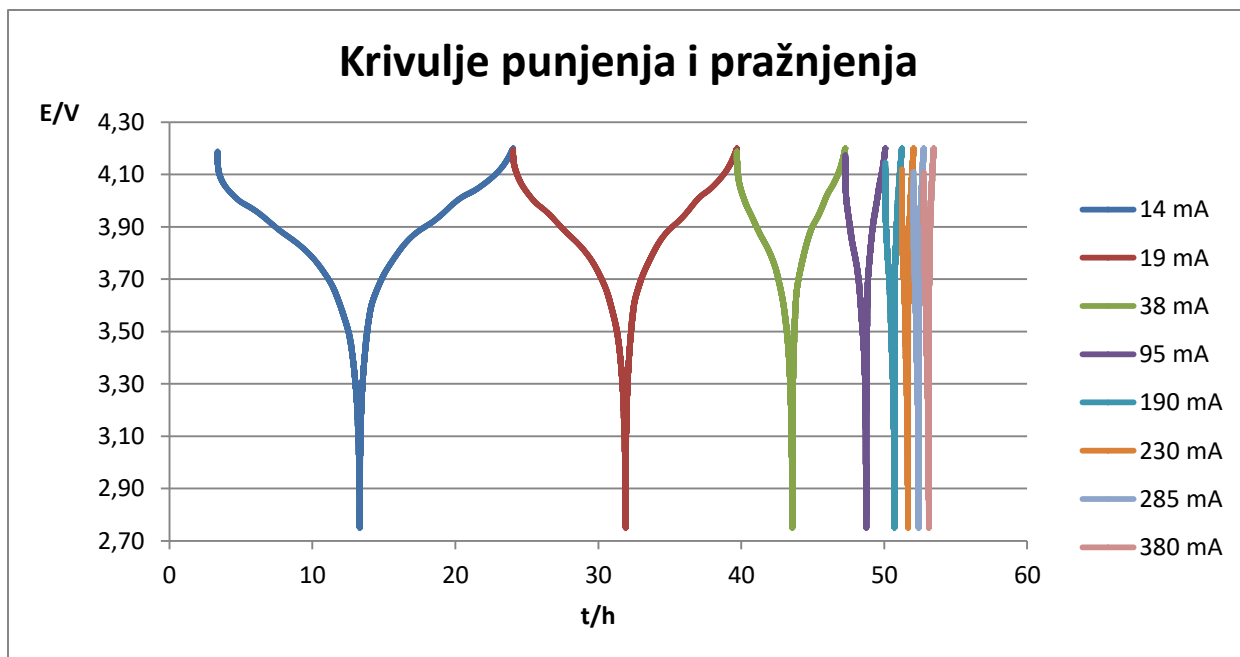
Karakterizacija članka nakon prve degradacije

Nakon degradacije članka, drugo mjerenje je počelo sa snimanjem impedancijskog spektra elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom čiji je grafički prikaz na slici 4.6.



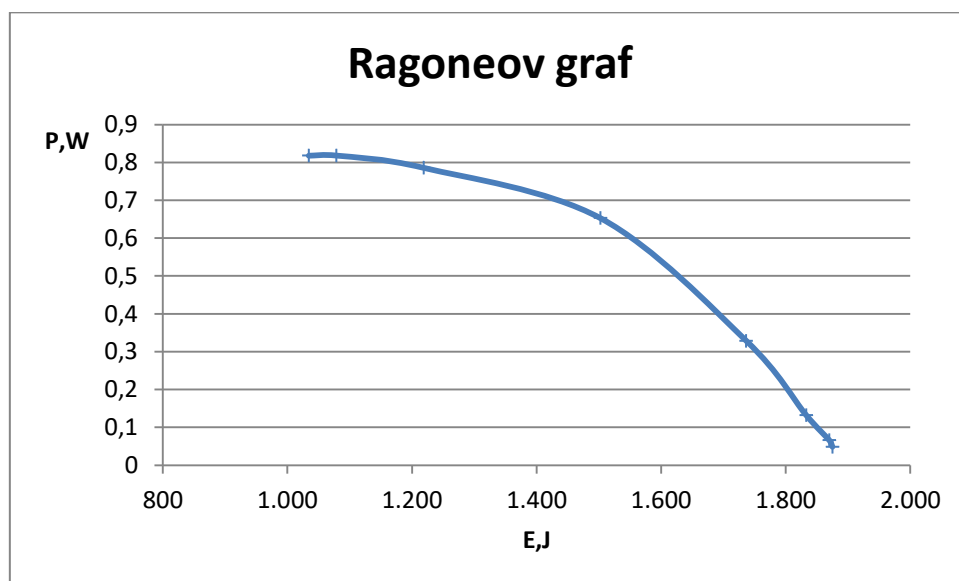
Slika 4.6. Impedancijski spektar nakon prve degradacije članka.

Zatim su ponovno snimane krivulje punjenja i pražnjenja konstantnim strujama koje su grafički prikazane na slici 4.7.



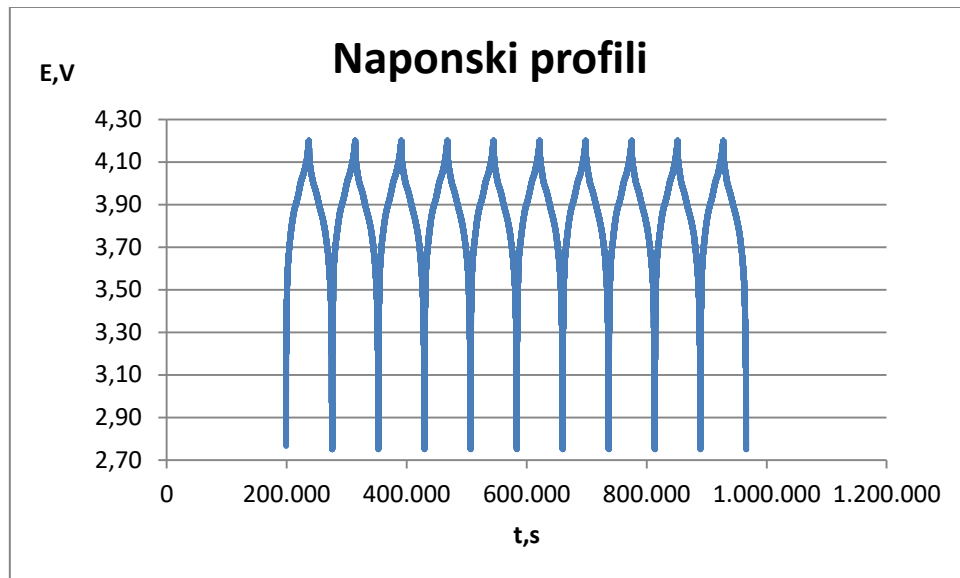
Slika 4.7. Krivulje punjenja i pražnjenja nakon degradacije članka. Raspon struja dan je na legendi grafa.

Iz dobivenih krivulja punjenja i pražnjenja konstruiran je Ragoneov graf te je grafički prikazan na slici 4.8.



Slika 4.8. Ragoneov graf nakon degradacije galvanskog članka. Graf je konstruiran iz krivulja pražnjenja danih na slici 4.7.

Zatim su snimani naponski profili konstantnom strujom metodom kulometrija visoke preciznosti te su grafički prikazani na slici 4.9.



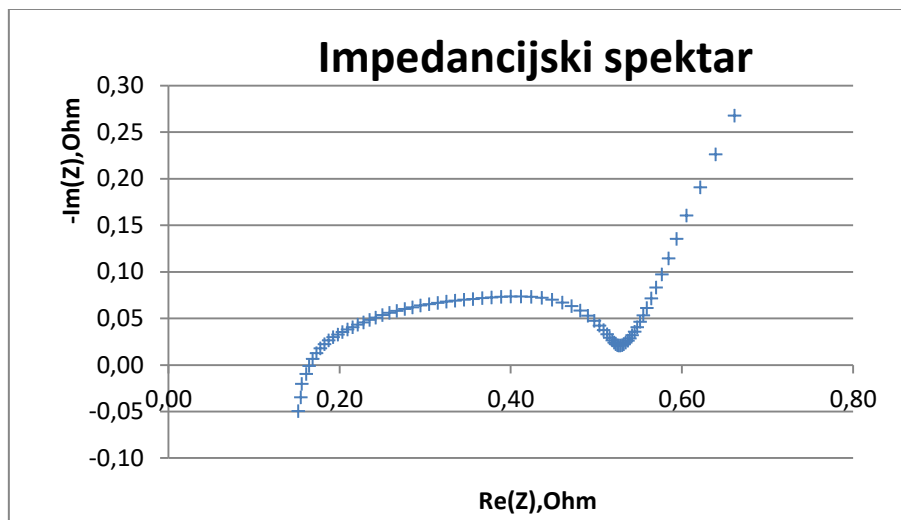
Slika 4.9. Naponski profili nakon degradacije članka dobiveni strujom $C=0.074$.

Dobiveni naponski profili su poslužili za dobivanje kulonske učinkovitosti čiji je graf prikazan na slici 4.10.



Slika 4.10. Kulonska učinkovitost dobivena kroz 10 ciklusa punjenja i pražnjenja strujom $C=0,074$ nakon degradacije članka.

Po završetku druge degradacije članka snimljena je ponovno krivulja impedancijskog spektra koja je grafički prikazana na slici 4.11.



Slika 4.11. Impedancijski spektar nakon druge degradacije članka.

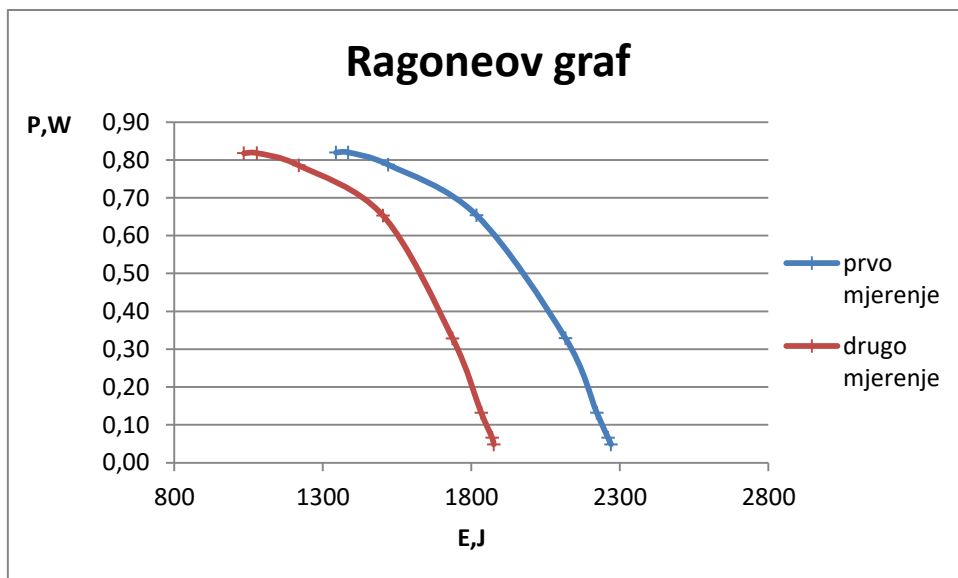
5 RASPRAVA

Stanje napunjenosti (SoC) te stanje zdravlja (SoH) su vrlo važne karakteristike galvanskih članaka koje su neophodne za njihovu primjenu i za kvalitetno upravljanje njihovim radom pomoću upravljačkih sklopova. SoH i SoC je potrebno kontinuirano pratiti za vrijeme rada članka i baterijskih sustava da bi upravljačko sklopovlje moglo obaviti svoju funkciju. Također, poznavanje ponašanja članaka pojedinih kemizama daje uvid u njihov životni vijek.

Elektrokemijske metode su nezaobilazne u karakterizaciji galvanskih članaka jer mogu indirektno pružiti uvid u sve elektrokemijske procese koji se odvijaju u njima te na temelju toga odrediti najsporije stupnjeve u ukupnoj reakciji članka. Također, praćenjem i identifikacijom degradacijskih procesa unutar članka otvara se mogućnost istraživačima i inženjerima prema razvoju novih i poboljšanih materijala u konstrukciji članaka.

U ovom radu sam elektrokemijskim tehnikama pratila karakteristike litij-polimer članka nakon njegove ubrzane degradacije. Ubrzana degradacija članka se provodila na način da se članak punio i praznio najjačom strujom od 380 mA kroz 40 ciklusa, a svaki put kada se članak doveo do stanja potpune ispražnjenosti ($SoC=0$) i stanja potpune napunjenosti ($SoC=1$) se držao u tim stanjima deset minuta. Kao tehnike korištene su elektrokemijska impedancijska spektroskopija, konstrukcija Ragoneovog grafa iz naponskih profila punjenja/praznjenja konstantnim strujama različitih vrijednosti te kulonska učinkovitost korištenjem kulometrije visoke preciznosti. Mjerenja su provedena tako da je članak degradiran u dva koraka, a karakterizacija članka elektrokemijskim metodama je provedena kod neupotrebljavanog članka prije same degradacije i nakon prve degradacije. Nakon druge degradacije snimljen je impedancijski spektar.

Na slici 5.1 prikazana je usporedba Ragoneovih grafova dobivenih prije i poslije degradacije članka. Ragoneov dijagram prikazuje ovisnost elektrokemijskih karakteristika snage i energije. Vidljivo je da tijekom rada članka i njegove degradacije dolazi i do gubitka snage i do gubitka energije odnosno da se tijekom rada članka raspoloživa energija, ako se članak prazni danom snagom, smanjuje. Odnosno vrijedi i obrat, da bi se izvukla uvijek ista energija iz članka, on se mora prazniti sve manjom i manjom strujom.

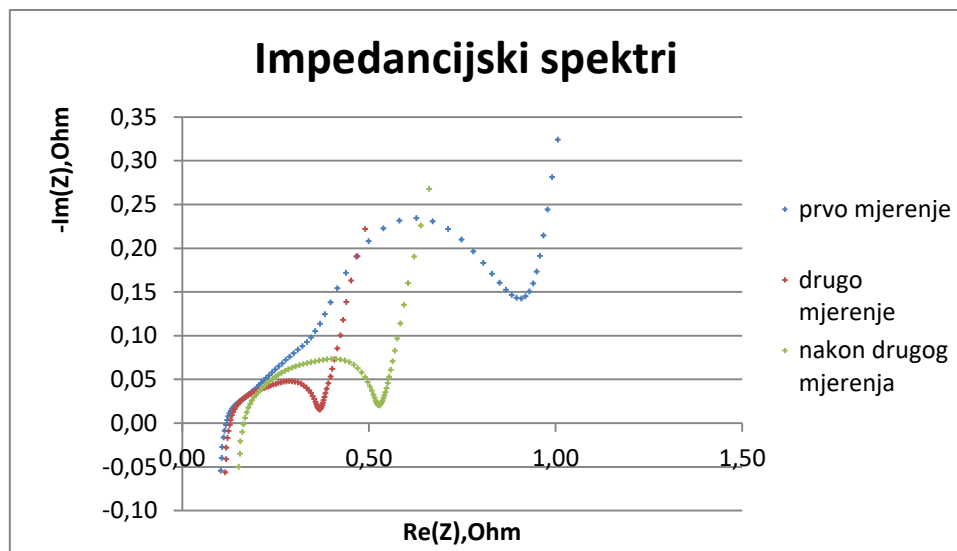


Slika 5.1. Grafički prikaz Ragoneovog grafa pri dva mjerenja.

Ovaj dijagram predstavlja karakteristiku članka kod svih SoH što znači da u svakom trenutku možemo znati:

- koje je stanje zdravlja, SoH , tj. drugim riječima, koliko još ciklusa članak može raditi do njegove potpune razgradnje ($SoH=0$)
- vrijeme koje je potrebno da se dobije određena količina energije ako se članak prazni određenom snagom (kod određenog SoH članka). Ono se odredi iz nagiba pravca od ishodišta do odgovarajuće točke na krivulji ili jednostavnim omjerom energija/snaga kod dane točke na krivulji.

Na slici 5.2. prikazana su sva tri impedancijska spektra.



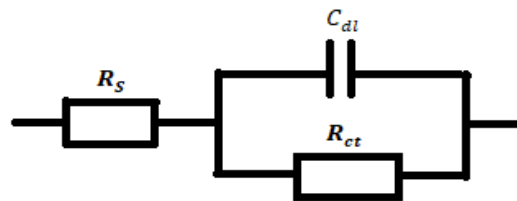
Slika 5.2. Impedancijski spektri prije degradacije, nakon prve degradacije i nakon druge degradacije.

Na dobivenim impedancijskim spektrima se mogu razlučiti četiri karakteristična područja:

- područje jako visokih frekvencija kod kojih krivulja prelazi ispod x-osi tj. impedancije su negativne što ukazuje na induktivnu impedanciju koja je prisutna u članku,
- sjecište krivulje spektra s x-osi koja predstavlja omski otpor, R_{Ohm} , i govori nam o omskom otporu baterije. Omski otpor baterije se mijenja ako dolazi do korozije strujnog kolektora i zbog smanjenja vodljivosti elektrolita što može biti posljedica gubitka litijevih iona iz elektrolita jer se oni ugrađuju u *SEI* sloj,
- područje srednjih frekvencija u kojem se zatvaraju jedan ili dva polukruga. Polukrug u impedancijskom spektru se često može modelirati jednostavnim Randlesovim električnim krugom (slika 5.3). Općenito, pojava polukruga u impedancijskim spektrima predstavlja kinetičke procese koji mogu biti povezani s procesima izmjene naboja na anodi i na katodi te transportom litijevih iona kroz *SEI* sloj. Ukoliko su vremenske konstante tih procesa bliske te procese nije moguće razlučiti kao dva ili više polukrugova u impedancijskim spektrima već su oni integrirani u jedan vidljivi polukrug. Često se u literaturi navodi da kod litij-ionskih članaka, polukrug s lijeve strane (kod viših frekvencija) predstavlja paralelnu kombinaciju otpor/kapacitet vezan uz *SEI* sloj (sloj koji štiti litij na elektrodi od razgradnje, a ne sprječava transport litijevih iona kroz njega). Polukrug s desne strane predstavlja paralelnu kombinaciju

otpor/kapacitet koji je vezan za prijelaz naboja tj. za kinetiku same reakcije prijelaza elektrona.

- kod najnižih frekvencija dolazi do porasta imaginarne vrijednosti impedancije i taj dio dijagrama predstavlja najsporiji proces, a to je difuzija (koja se još zove i Warburgova impedancija).



Slika 5.3. Jednostavan Randlesov električni krug

Tri snimljena impedancijska spektra imaju krivulje drugačijeg oblika. Pri prvom snimanju stanja novog i nekorištenog članka krivulja impedancijskog spektra dosta oblikom odstupa od ostale dvije krivulje. Krivulja kreće iz negativnih vrijednosti imaginarne komponente impedancije, presijeca x-os te ispisuje oblik koji slični na ostale dvije krivulje, ali je puno više rastegnuto u smjeru x-osi te je maksimum polukruga krivulje puno veći nego na ostale dvije krivulje. Polukrug u impedancijskom spektru predstavlja *SEI* sloj i otpore vezane uz njega i njegovu formaciju te također kinetiku reakcija. Nova baterija još nije dosegla stanje radne ravnoteže jer nije prošla kroz proces cikliranja te zato na impedancijskom spektru ima grafička odstupanja od tipičnog oblika krivulje. Na novom članku nema formiranog *SEI* sloja koji unosi i postavlja novu radnu ravnotežu budući da je jako bitan faktor za cijeli članak i procese u njemu. Izostanak *SEI* sloja uzrokuje odstupanje krivulje na grafu baš na mjestu polukruga koji inače definira procese vezane uz *SEI* sloj u članku. Prvo snimanje impedancijskog spektra pokazuje najveću vrijednost impedancije jer se pri prvom korištenju članka iniciraju procesi prijenosa iona i naboja koji se prije nisu inicirali budući da se članak nije koristio. Kinetika reakcija i naboja postiže svoje ravnotežno stanje kroz cikliranje,

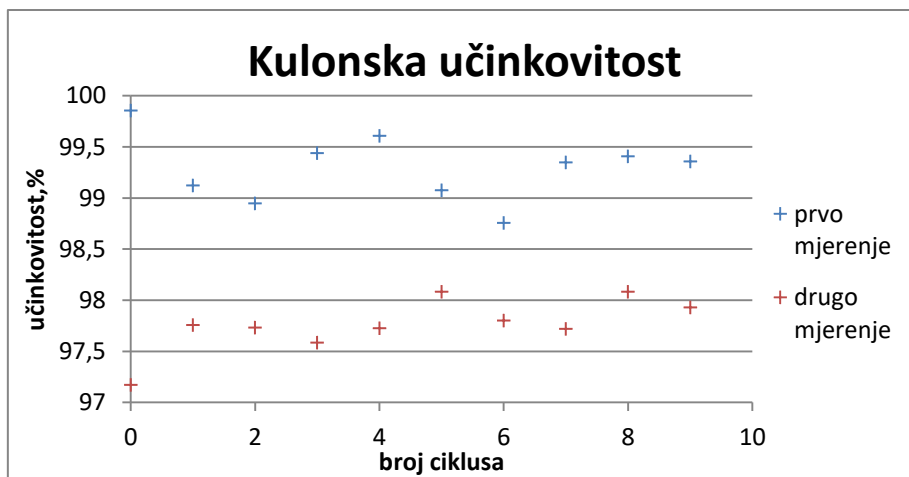
odnosno punjenje i pražnjenje članka. Dok se ravnoteža ne uspostavi, krivulja impedancijskog spektra će imati veća odstupanja.

Druge dvije krivulje impedancijskog spektra snimane su nakon prve i druge degradacije baterije. Te krivulje su karakterističnog i tipičnog izgleda za krivulje impedancijskog spektra. Kao i krivulja snimljena prije korištenja članka, ove krivulje kreću ispod x-osi što predstavlja induktivni otpor te sijeku x-os u točki koja odgovara iznosu njihovog omskog otpora R_{Ohm} . Nakon sjecišta s x-osi, svaka krivulja formira jedan polukrug iskrivljenog oblika te nakon polukruga krivulje paralelno kreću rasti prema nižim vrijednostima frekvencija. Krivulja snimljena nakon prve degradacije je uža po x-osi s nižim maksimumom polukruga, dok je krivulja koja je snimljena nakon druge degradacije šira u smjeru x-osi s višim maksimumom polukruga krivulje. Tijekom vremena, zbog mnoštva utjecaja, odvijaju se procesi degradacije u članku koji su detektirani metodom na način da se prikazuje grafička promjena na impedancijskom spektru. Pomak, odnosno rastezanje krivulje spektra u smjeru x-osi rezultat je degradacijskih procesa te porast maksimuma polukruga također. Omski otpor imat će veću vrijednost kod krivulje snimane nakon druge degradacije zbog općenitog povećanja otpora unutar članka. Veći i dulji polukrug krivulje koji se očituje nakon druge degradacije karakterističan je kod porasta otpora vezanog uz *SEI* sloj i kinetiku izmjene naboja. Grafički prikaz ukazuje na novo nastale otpore zbog ugradnje jednog dijela iona litija u *SEI* sloj koji više nema mogućnost transporta iona, odnosno prestaje imati funkciju aktivnog iona u prijenosu naboja. Budući da je *SEI* sloj uz površinu jedne ili obje elektrode, on bi mogao imati utjecaj na ravnotežu na granici faza. Kod prvog ciklusa punjenja i pražnjenja članka se formira *SEI* sloj, ali on kroz vrijeme nastavlja svoju formaciju i postaje sve deblji sloj, no brzina njegovog rasta je neusporedivo manja u kasnijim ciklusima nego u prvom. Kako *SEI* sloj raste, raste i otpor prijenosu iona i naboja kroz sloj do elektrode ili do elektrolita. Neželjene i sporedne kemijske reakcije su također pojava koja se događa uslijed cikliranja i rada članka. Te reakcije stvaraju nusprodukte koji mogu ugrožavati rad članka na bilo koji način, odnosno stvarati dodatne otpore njegovom regularnom radu. Promjena vanjskih uvjeta česta je pojava koja uzrokuje dodatnu pojavu otpora. Obje pojave utječu na kinetiku prijelaza naboja, odnosno transport iona na način da smanjuju brzine reakcija i usporavaju te procese. Navedene pojave neizbježne su s vremenom i mogle bi uzrokovati novu vrstu otpora koji će sumarno povećati otpor članka. Polukrug krivulje impedancijskog spektra je definiran, osim otporima *SEI* sloja, također otporima kinetici elektrona. Takva promjena u kinetici bi potencijalno mogla ponuditi objašnjenje povećanja polukruga krivulje, odnosno veće

impedancije i ukupnog otpora članka s vremenom. Krivulja snimljena nakon druge degradacije pokazuje veću vrijednost otpora, a s time i više uzroka tih otpora, odnosno više čimbenika koji su posredovali povećanju unutarnjeg otpora članka. Veće vrijednosti otpora pri nižim vrijednostima frekvencija govore o povećanju Warburgove impedancije, odnosno povećanju otpora difuziji iona. Zbog svih navedenih faktora koji uzrokuju otpor prijelazu naboja, to će za posljedicu imati i veći otpor prijenosu tvari. Jedan od mogućih uzroka koji povećavaju otpor difuziji su promjene na materijalu elektroda od trošenja i razgradnje. Oštećenje ili gubitak aktivnog materijala elektrode uslijed reakcija interkalacije može potaknuti stvaranje novih otpora prijenosu tvari. Takva promjena očituje se poslije obje degradacije, ali je veća i izraženija na krivulji nakon druge degradacije. Nakon prve degradacije očituje se određena ukupna impedancija članka, ali se nakon druge degradacije vidi pomak cijele krivulje drugog snimanja udesno te povećanje otpora zbog većeg stupnja degradacije članka.

Područje polukruga može se modelirati Randlesovim električnim krugom čije su komponente otpor elektrolita R_S , kapacitivni otpor dvosloja C_{dl} i otpor prijenosu naboja R_{ct} . Uvođenjem navedenih komponenata otpora u električni krug aproksimiraju se mogući uzroci degradacije. Kapacitivni otpor i otpor prijenosu naboja vežu se uz otpor na elektrodama poput *SEI* sloja, prijelaza naboja i transporta iona, kao i poremećaja ravnoteže na granici faza. Otpor elektrolita može predstavljati također otpor difuziji iona ili prijelazu naboja kroz elektrolit.

Na slici 5.4 prikazana je usporedba kulonske učinkovitosti članka prije i poslije njegove degradacije kroz deset ciklusa punjenja i pražnjenja.



Slika 5.4. Usporedba kulonske učinkovitosti.

Kulonska učinkovitost kroz deset ciklusa ostaje relativno konstantna, za neupotrebljavani članak kulonska učinkovitost iznosi 99,2%, a nakon degradacija prosječna kulonska učinkovitost je pala na 97,8%. Ovisnost kulonske učinkovitosti o broju ciklusa punjenja i pražnjenja ne pokazuje jasan trend da bi se mogao na temelju njega predvidjeti mehanizam degradacije članka. U tu svrhu bilo bi potrebno napraviti puno više ciklusa punjenja i pražnjenja. Međutim, očito smanjenje kulonske učinkovitosti nakon degradacije ukazuje na to da radom članka elektrodni procesi postaju sve ireverzibilniji najvjerojatnije zbog toga što dolazi do podebljavanja *SEI* sloja i otežane difuzije kroz njega.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, punjenje i pražnjenje članka konstantnom strujom i kulometrija visoke preciznosti tri su metode kojima smo ispitivali litij-polimer galvanski članak i utvrđivali degradacijske procese, njihove uzroke i poveznicu sa stanjem napunjenosti i stanjem zdravlja. Rezultati koji su dobiveni elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom su krivulje impedancijskog spektra koje su dale uvid u moguće uzroke degradacije te su karakterističnim oblikom pokazale mjesta degradacije u članku. Snimane su tri krivulje, jedna na samom početku dok je članak još bio nekorišten, druga je snimana poslije prve degradacije, a treća poslije druge degradacije. Krivulja impedancije nove baterije razlikovala se od dviju krivulja snimanih nakon degradacija jer nije imala formiran *SEI* sloj i nije bila uravnotežena cikliranjem. Dvije krivulje impedancije koje su snimane nakon prve i druge degradacije pokazale su isti tipičan oblik impedancijskog spektra, ali se kod druge

krivulje snimljene nakon druge degradacije vidio pomak po x-osi koji znači veću impedanciju. Uzroci degradacijskih procesa vidljivih na grafičkom prikazu također su se djelomično mogli pretpostaviti iz grafičkog prikaza krivulja. Pretpostavka je da je jedan od uzroka stvaranje *SEI* sloja i njegov rast kroz vrijeme. Uz *SEI* sloj, pretpostavlja se da je uzrok degradaciji neuravnotežena kinetika elektrona, a kao posljedica nastaje otpor difuziji iona. Promjene na elektrodama poput oštećenja ili gubitka aktivnog materijala također su moguć izvori degradacije. Stanje napunjenosti članka ide ka manjim vrijednostima kako se otpori povećavaju. Punjenje i pražnjenje članka s osam konstantnih struja dalo je rezultat krivulja punjenja i pražnjenja koje su služile za konstrukciju Ragoneovog grafa. Ragoneov graf je poslužio za uvid u stanje zdravlja članka, odnosno njegovu mogućnost isporuke energije te preostale količine kapaciteta i moguć broj ciklusa u datom trenutku u ovisnosti o stanju članka. Ragoneov graf, kao takav, nije poslužio za detaljnu analizu uzroka degradacije, nego za općenit prikaz stanja članka i njegovih elektrokemijskih karakteristika. Krivulja na Ragoneovom grafu prikazuje pad snage i energije s porastom vrijednosti struje pražnjenja. Krivulja snimljena poslije degradacije članka pomaknuta je po x-osi ulijevo prema nižim vrijednostima energije u usporedbi sa krivuljom snimljenom prije degradacije. Moguća interpretacija je smanjenje kapaciteta sa stupnjem degradacije članka te proporcionalno smanjenje energije članka. Sa smanjenjem stanja napunjenosti smanjuje se kapacitet članka. Kulometrijom visoke preciznosti snimljeni su naponski profili punjenjem i pražnjenjem članka s konstantnom strujom jako niske vrijednosti kako bi se osigurala ravnoteža. Naponski profili služili su za računanje kulonske učinkovitosti u ovisnosti o broju ciklusa te su se snimalni prije i poslije degradacije članka. Prije degradacije je kulonska učinkovitost bila veća, nego što joj je bila vrijednost nakon degradacije. Otpori uslijed degradacije su se povećali te je članak izgubio dio kapaciteta i time i učinkovitost. Kroz oba mjerenja je kulonska učinkovitost relativno konstantna. Precizno određivanje uzroka degradacije ovom metodom zahtjevalo bi daljnja mjerenja i proračune. Sa degradacijom se stanje napunjenosti članka smanjuje.

Smatram da su korištene metode dostatne za odrediti i uvidjeti degradacijske procese te povezati degradacijski stupanj sa stanjem napunjenosti i stanjem zdravlja. Metode su precizne, efikasne i brze. Jedino je *EIS* od sve tri metode dala uvid u konkretne uzroke degradacije te je otvorila mogućnost daljnjih pretpostavki o uzrocima degradacije. Stanje napunjenosti može se odrediti iz sve tri metode te se na grafičkim prikazima mogu jasno vidjeti promjene uslijed degradacijskih procesa. Metode su se pokazale uspješnima za

ustanoviti i prepoznati degradacijske procese te povezati stupanj degradacije članka s njegovim stanjem zdravlja i stanjem napunjenosti.

6 ZAKLJUČAK

- Elektrokemijska impedancijska spektroskopije, punjenje i pražnjenje konstantnom strujom i kulometrija visoke preciznosti su precizne, efikasne i pouzdane metode za određivanje stanja članaka.
- Najčešći uzroci degradacije članka su *SEI* sloj i njegov rast, procesi vezani uz kinetiku elektrona i otpor difuziji iona.
- Stanje napunjenosti (*SoC*) i stanje zdravlja (*SoH*) članka smanjuju se s porastom otpora u članku i s većim stupnjem degradacije.
- Litij-polimer galvanski članak je dobar izbor baterije s obzirom na njegova visoko kvalitetna svojstva.
- Degradacija članka je uzrokovana otporima, a sama uzrokuje smanjenu energiju, kapacitet i kulonsku učinkovitost članka.

7 LITERATURA

- [1] . M. Hayner, X. Zhao, H. H. Kung, Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries, Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng., Vol. 3, 2012
- [2] K. Magdić, V. Horvat-Radošević, Uloga elektrokemijske impedancijske spektroskopije u karakterizaciji elektroda i uređaja za pretvorbu i skladištenje energije, Kem. Ind., Vol. 8, 2013
- [3] <https://www.cei.washington.edu/education/science-of-solar/battery-technology/> (pristup 3.5.2021.)
- [4] . Metikoš-Huković, Elektrokemija, interni udžbenik, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2000
- [5] J. Warner, The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design, Elsevier, 2015
- [6] E. Pollak, A. Špoljarić, Praćenje degradacije Li-ionskih članaka elektrokemijskim metodama, Vježbe iz inženjerstva materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2021
- [7] Bio-Logic, Studying batteries with Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), White paper #01, 2017
- [8] Bio-Logic, EC-Lab Software Techniques and Applications, version 10.38, 2014
- [9] Z. Mandić, Elektrokemijske eksperimentalne tehnike, nastavni materijali, Fakultet kemijskog inženjerstva, Sveučilište u Zagrebu, 2019
- [10] E. Peričić, Primjena elektrokemijske impedancijske spektroskopije u dijagnostici i praćenju stanja napunjenosti litij-ionskih galvanskih članaka, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2018
- [11] S.C. Lee, W. Young Jung, Analogical understanding of the Ragone plot and a new categorization of energy devices, Energy Procedia, Vol. 88, 2016
- [12] http://www.joules-project.eu/Joules/technologies/storage_distribution_electrical_convertors (pristup 7.5.2021.)

[13] J. Xiao, Q. Li, Y. Bi, M. Cai, B. Dunn, T. Glossmann, J. Liu, T. Osaka, R. Sugiura, B. Wu, J. Yang, J.-G. Zhang, M. S. Whittingham, Understanding and applying coulombic efficiency in lithium metal batteries, Nature energy, Vol. 5, 2020

[14] <https://www.biologic.net/topics/hpc-the-importance-of-ultra-precision-cyclers/> (pristup 10.6.2021.)

[15] A.J. Smith, J.C. Burns, X. Zhao, D. Xiong, J.R. Dahn, A High Precision Coulometry Study of the SEI Growth in Li/Graphite Cells, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 158, 2011

[16] Cellevia batteries, Specification Approval Sheet, Catalogue, 2021

8 SIMBOLI

C – struja pražnjenja baterije

C_{dc} – kapacitivni otpor dvosloja

C_{dl} – kapacitivni otpor dvosloja

CE – kulonska učinkovitost

CPE – element konstantne faze

CPE_{dl} – kapacitivni otpor dvosloja

CPE_f – kapacitivni otpor filma

EEC – ekvivalentni električni krug

EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija

f - frekvencija

HPC – kulometrija visoke preciznosti

I - struja

$\text{Im}Z$ – imaginarna komponenta impedancije

R_{ct} – otpor prijenosu naboja

R_f – otpor filma

R_i – otpor separatora, elektrolita, kablova i sl.

R_{Ohm} – omski otpor

R_S – otpor elektrolita

R_{sep} – otpor separatora

R_t – otpor prijenosu naboja

$\text{Re}Z$ – realna komponenta impedancije

SEI – “solid electrolyte interphase“

SoC – stanje napunjenosti

SoH – stanje zdravlja

T - temperatura

U - napon

Z_- - impedancija anode

$Z_{[M]}$ – difuzijska impedancija (Warburgova impedancija)

Z_+ - impedancija katode

Z_f – faradejska impedancija

Z_{mt} – difuzijska impedancija (Warburgova impedancija)

Z_W – difuzijska impedancija (Warburgova impedancija)

φ – kut krivulje impedancijskog spektra s obzirom na x-os