

# Primjena elektrokemijske impedancijske spektroskopije u dijagnostici i praćenju stanja napunjenosti litij-ionskih galvanskih članaka

---

Peričić, Ena

Master's thesis / Diplomski rad

2018

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:627598>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-13**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Ena Peričić

PRIMJENA ELEKTROKEMIJSKE IMPEDANCIJSKE SPEKTROSKOPIJE U  
DIJAGNOSTICI I PRAĆENJU STANJA NAPUNJENOSTI LITIJ – IONSKIH  
GALVANSKIH ČLANAKA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Zoran Mandić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Zoran Mandić

izv. prof. dr. sc. Stjepan Milardović

dr. sc. Suzana Sopčić

Zagreb, rujan 2018.

## Sažetak

Zahtjevi unapređenja spremnika energije potaknuli su razvoj Li-ionskih galvanskih članaka. Velika gravimetrijska i volumetrijska gustoća energije i niska brzina samopražnjenja razlog su sve veće primjene ovog tipa članka. Osim toga, iz navedenih razloga Li-ionski galvanski članci su najozbiljniji kandidati za primjenu u električnim vozilima.

Degradacija litij-ionskih galvanskih članaka je kompleksan proces koji je uzrokovan različitim mehanizmima. Sustav za nadzor rada baterija koristi parametre poput stanja zdravlja (state of health, SOH) za kvantifikaciju ovih degradacija članka na temelju smanjenja kapaciteta i povećanja otpora. Razumijevanje i praćenje degradacijskih mehanizama litij-ionskih galvanskih članaka i prilagođivanje uvjeta rada postalo je neophodno da bi se produžio životni vijek članka.

Impedancijska spektroskopija je obećavajuća metoda za karakterizaciju efekta starenja sekundarnih galvanskih članaka jer pruža informacije o različitim mehanizmima starenja. Međutim, primjena impedancijske spektroskopije u realnim sustavima zahtjeva brz proces impedancijskih mjerenja, točan model primjenjiv na ovaj tip članka i dobru metodu procjene parametara.

Cilj ovog rada bio je odrediti utjecaj stanja napunjenosti (state of charge, SOC) na impedancijske odzive litij-ionskog galvanskog članka, interpretirati dobivene rezultate i utvrditi mogućnost primjene elektrokemijske impedancijske spektroskopije u sustavima upravljanja baterijama. Mjerenje je provedeno na 5,0 Ah komercijalnom cilindričnom Li-ionskom galvanskom članku proizvođača LG Chem na 30 °C. U svrhu određivanja ovisnosti električnih svojstava s promjenom stanja napunjenosti, provedeno je pražnjenje članka u 10 koraka od potpuno punog galvanskog članka ( $E=4,2$  V, SOC=1) do potpuno ispražnjenog članka ( $E=2,7$  V, SOC=0) strujom od 500 mA. Nakon svakog koraka praćena je promjena napona otvorenog kruga (OCV) kroz sat vremena. Potom je snimljen impedancijski spektar u rasponu frekvencija od 500 kHz do 10 mHz. Mjerenja su ponovljena ali u obrnutom smjeru, prilikom punjenja članka.

Dobiveni rezultati ukazuju da impedancijski spektri ovise o stanju napunjenosti. Najveće odstupanje se javlja na niskim stanjima napunjenosti, SOC<10 % gdje dolazi do najvećeg porasta impedancije i pada napona. Razlog tome može biti završetak glavnih elektrokemijskih reakcija i strukturna promjena elektrodnog materijala. Nadalje, ovo znači da je otpor prijenosu naboja ovisan o SOC-u i u galvanskom članku je primarna komponenta koja

povećava impedanciju na niskim vrijednostima SOC-a. Velika osjetljivost promjene parametara modela na promjenu SOC-a dokazuju da impedancijska spektroskopija zajedno s točnim modeliranjem pruža informacije koje mogu značajnije poboljšati karakterizaciju efekta starenja, a rezultati se koristiti za procjenu SOC-a u sustavu za nadzor rada baterija.

**Ključne riječi:** Litij-ionski galvanski članak, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, mehanizmi degradacije, procjena stanja napunjenosti

## Abstract

When it comes to energy storage devices, the fast development of modern society which depends on electrical energy has resulted in the development of a new type of batteries - lithium-ion batteries (LIB). High gravimetric and volumetric energy density and low self-discharge rate are the reasons why LIBs are replacing other types of batteries in everyday use. Furthermore, LIBs are suitable for the applications in electric vehicles.

During battery application, different factors can cause the degradation of the LIBs. Degradation is a complex process that results in capacity and power fade. For this reason, it is crucial to understand and track degradation mechanisms in order to get the maximum performance and prolong the lifetime of the battery. Increase in internal resistance can be used for quantitation of this aging effects.

Electrochemical impedance spectroscopy along with equivalent circuit model is a promising method for characterizing and estimation of degradation effects of secondary batteries. In order to implement this technique in real systems impedance measurements have to be fast and the chosen model for parameter estimation has to be applicable and accurate for used cell type.

The aim of this work was to determine the effect of state of charge (SoC) on the impedance responses of LIB, to interpret obtain results and estimate the possibility of the application of electrochemical impedance spectroscopy in battery management systems (BMS).

The measurement was conducted on 5.0 Ah cylindrical LIB manufactured by LG Chem at 30 °C. For the purpose of determining the dependence of electrical properties with change in the state of charge (SOC), discharge of the battery was carried out in ten steps, from the 4.2 V (battery fully charged, SOC=1) until 2.7 V (battery fully discharged, SOC=0), with a current of 500 mA. The change of the open-circuit potential (OCV) was monitored during one hour followed by EIS measurements in the frequency range of 500 kHz to 10 mHz.

The obtained results reveal the influence of the SoC on the electric and electrochemical properties of the investigated battery. The highest deviation of the impedance spectra were observed at low SOC, SOC < 10 %. These effects might be caused by the completion of the major electrochemical reactions and the structural changes of the electrode materials. Furthermore, this means that the SOC-dependent charge transfer resistance is the primary factor increasing the impedance at low SOC. The high susceptibility of model parameters to SOC

proves that impedance spectroscopy together with accurate modelling might provide information that can significantly improve the aging effect characterization and the results may be used to evaluate SOC in the battery management system.

**Key words:** Lithium-ion battery, electrochemical impedance spectroscopy, degradation mechanisms, state of charge, state of health

## Sadržaj

1	UVOD .....	1
2	TEORIJSKI DIO .....	3
2.1	Izvori energije.....	3
2.2	Povijest razvoja galvanskih članaka .....	4
2.3	Osnovni parametri galvanskih članaka.....	6
2.4	Litij-ionski galvanski članci .....	10
2.4.1	Sekundarni litij-ionski galvanski članci .....	11
2.4.2	Princip rada litij – ionskih galvanskih članaka.....	13
2.5	Komponente litij – ionskog galvanskog članka.....	15
2.5.1	Elektrode .....	15
2.5.2	Elektrolit.....	19
2.5.3	Separator.....	20
2.6	Primjena litij-ionskih galvanskih članaka.....	20
2.6.1	Primjena Li-ionskih galvanskih članaka u električnim i hibridnim vozilima ....	21
2.7	Elektrokemijsko starenje članka .....	25
2.8	Starenje litij- ionskih galvanskih članaka tijekom primjene u električnim vozilima	27
2.9	Mehanizmi starenja litij-ionskih galvanskih članaka .....	28
2.10	ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA (EIS) .....	29
2.10.1	Teorijske osnove EIS-a .....	31
2.10.2	Karakterističan impedancijski spektar Li-ionskog galvanskog članka .....	34
3	EKSPERIMENTALNI DIO.....	41
4	REZULTATI I RASPRAVA .....	45
4.1	Analiza profila napona.....	45
4.1.1	Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije.....	50
4.2	Izrada modela i matematičko usklađivanje eksperimentalnih rezultata s modelom .	54
4.2.1	Vrijednosti parametara modela dobivene usklađivanjem s eksperimentalnim podacima .....	59
5	ZAKLJUČCI.....	67
6	POPIS SIMBOLA I KRATICA .....	69
7	LITERATURA.....	72

# 1 UVOD

Današnje moderno društvo se ubrzano razvija u svim sferama života i neki od izazova s kojima se suočava su skladištenje energije i globalno zatopljenje. Fokus energijskog prijelaza je zamjena fosilnih goriva, tj. ugljena, nafte i zemnog plina, obnovljivim izvorima energije kao što su energija sunčevog zračenja, energija vjetra, vode, biomase i geotermalna energija. Alternativni oblici energije ekološki su prihvatljivi, ali obzirom da ovise o uvjetima u okolišu, dostupnost i količina pohranjene energije ponekad nisu dovoljni za sve zahtjeve potrošača.

Nadalje, zbog ubrzanog razvoja tehnologije posljednjih nekoliko godina, postajemo društvo ovisno o električnoj energiji. Potreba da električna energije bude dostupna svima, u svakom trenutku i na bilo kojem mjestu potaknula je razvoj sustava za pohranu energije kao što su litij-ionski galvanski članci, superkondenzatori, solarne ćelije i gorivni članci. Pri dizajniranju elektrokemijskih sistema poput galvanskih članaka, gorivnih članaka i superkondenzatora glavni cilj je održati uređaje dovoljno malim i laganima, što su tipični zahtjevi za prenosive elektroničke uređaje.

Kao odgovor na zahtjeve skladištenja energije i poboljšanje istih, razvijene su i komercijalizirani litij-ionski galvanski članci. Ovaj tip članaka odmah je prihvaćen zbog dobrih karakteristika performansi i prednostima pred postojećim tehnologijama spremnika energije [1]. Litij-ionski galvanski članci uglavnom su korišteni u prijenosnim elektroničkim uređajima poput mobitela i laptopa. Danas se tržište primjene ovog tipa članka ubrzano širi, a posljedica toga je i sve više istraživanja i novih tvrtki koje se bave razvojem i proizvodnjom Li-ionskih galvanskih članaka. Upravo iz ovog razloga ne postoji samo jedan „tip“ litij-ionskih članaka, nego se dizajn bira prema svrsi primjene i željenim performansama.

Iz već spomenutog razloga velikog onečišćenja okoliša ispušnim plinovima automobila, pojavilo se još jedno veliko područje primjene litij-ionskih galvanskih članaka – automobilna industrija. Predviđa se kako će upotreba litij-ionskih članaka, s odgovarajućom kemijom u električnim vozilima (EV), unatoč relativno visokoj cijeni, postići najveći rast u narednim godinama [1].

Zbog različitih utjecaja kojima su izloženi, litij-ionski galvanski članci gube svoje karakteristike nakon određenog vremena korištenja u električnim vozilima. Gubitak kapaciteta, snage, degradacija i problemi sigurnosti razlozi su zbog kojih ovi članci trebaju stalan nadzor. U električnim vozilima koristi se sustav za nadzor baterije (*engl. battery management system*,



BMS) i neke od glavnih zadaća BMS-a su predviđanje stanja napunjenosti (SOC) i stanja zdravlja (SOH) članka. Razumijevanje glavnih razloga koji dovode do degradacije članka pomoći će BMS-u spriječiti potencijalne opasnosti.

U ovom radu, korištenjem elektrokemijske impedancijske spektroskopije praćena je promjena električnih svojstava članka s promjenom stanja napunjenosti, kako bi se identificirali mehanizmi starenja i odredili optimalni uvjeti korištenja članka sa stajališta dobivene energije i životnog vijeka. Osim toga, poznavanjem uzoraka starenja i procjenom SOC-a modelom ekvivalentnog strujnog kruga, otvara se mogućnost primjene ove tehnike unutar BMS-a. Podatak što točnije procjene SOC-a vrlo je važan korisniku članka, jer daje informacije o trenutnom kapacitetu. Sustav za nadzor baterije obično kvantificira SOH na temelju smanjenja kapaciteta i povećanja otpora, što su veličine direktno povezane sa snagom i dosegom vozila.

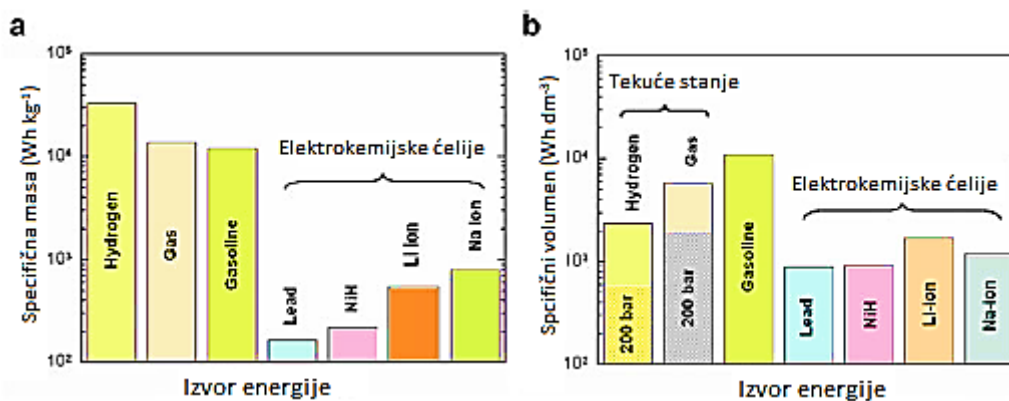
Teorijski dio daje kratak osvrt o izvorima energije s posebnim naglaskom na litij-ionske galvanske članke i njihovu primjenu u električnim vozilima. Opisani su mehanizmi starenja kao i tehnika njihove identifikacije – EIS. U eksperimentalnom dijelu opisana je provedba mjerenja, a u sljedećem poglavlju priloženi su rezultati i rasprava. Na kraju, dani su glavni zaključci provedenog istraživanja.

## 2 TEORIJSKI DIO

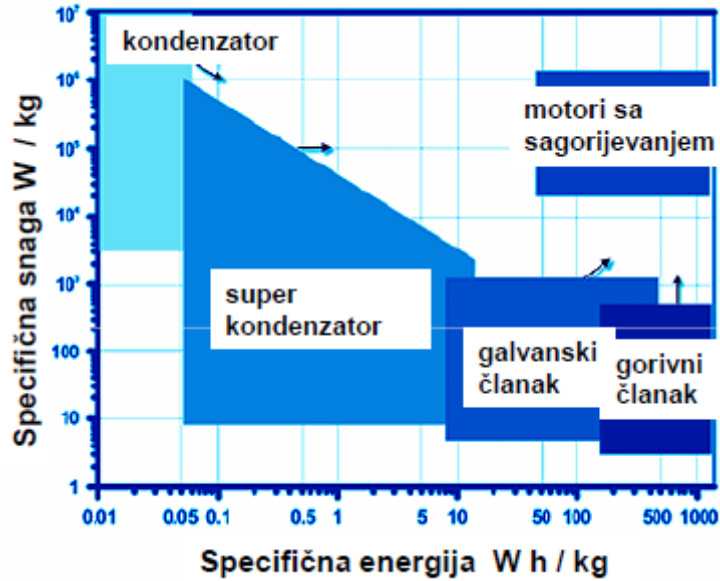
### 2.1 Izvori energije

Energija se definira kao sposobnost nekog tijela ili sustava da obavi rad. U zatvorenom sustavu količina energije je konstantna i ne može nastati ili nestati, nego samo prelaziti iz jednog oblika u drugi. Sistemi za pohranu energije pohranjuju jedan oblik energije, koji se može koristiti kasnije za obavljanje neke korisne operacije. Energija može biti potencijalna (kemijska, gravitacijska ili električna) ili kinetička (toplinska).

Postoje različiti pristupi usporedbi izvora energije, a jedna od mogućnosti je i usporedba gustoće energije,  $\text{Wh kg}^{-1}$ . Kao što se može vidjeti na Slika 1, vodik i benzin osiguravaju veću gustoću energije u usporedbi s elektrokemijskim galvanskim člancima. [2]. Isto tako, Ragoneov dijagram (Slika 2) pruža dobru usporedbu različitih izvora energije [3]. Kondenzatori pokazuju izuzetna svojstva specifične snage, ali veliki nedostatak je izrazito mala specifična energija. Taj nedostatak djelomično pokrivaju superkondenzatori. S druge strane, gorivni članci pokazuju suprotnu situaciju velike gustoće energije, a male specifične snage. Galvanski članci, su negdje u sredini između ove dvije krajnosti, ali pokazuju dosta mjesta za napredak kada govorimo o oba svojstva, specifičnoj energiji i snazi. Svaki od spomenutih izvora energije prikladan je za određenu primjenu. Motori s unutarnjim sagorijevanjem pokazuju najbolje karakteristike specifične snage i specifične energije, dok ostali spremnici pokazuju nedostatak u nekom od navedenih svojstava, pa upravo iz tog razloga motori s unutarnjim izgaranjem ostaju prvi izbor pri odabiru izvora energije.



Slika 1. Usporedba različitih izvora energije (a) gravimetrijska gustoća i (b) volumetrijska gustoća energije [2].



Slika 2. Ragone-ov dijagram ovisnosti specifičnosti snage i energije [3].

Galvanski članci su uređaji koji pretvaraju energiju oslobođenu tijekom spontane kemijske reakcije u električnu energiju. Služe kao spremnici i izvor električne energije, prenosivi su te se mogu proizvoditi u različitim oblicima i veličinama u relativno kratkom vremenu. Jedna od prednosti je i mogućnost recikliranja. Galvanski članci mogu biti primarni i sekundarni. Primarni galvanski članci se mogu koristiti samo jednom i nakon što se isprazne ne mogu se više puniti. Reakcije koje se odvijaju na elektrodama nisu reverzibilne, jer se početna količina reaktanata u sustavu potroši u elektrokemijskoj reakciji. Sekundarni ili punjivi galvanski članci se nakon pražnjenja mogu puniti i ponovno koristiti određeni broj puta. Reakcije na elektrodama su reverzibilne i nakon pražnjenja, članci se pune obrnutim procesom, kojim se dobivaju početni reaktanti. Broj ciklusa punjenja i pražnjenja ipak je ograničen jer nakon određenog vremena članci gube svoj kapacitet.

## 2.2 Povijest razvoja galvanskih članaka

Galvanski članci su danas postali predmet svakodnevnog korištenja, zbog čega ih više gotovo i ne primjećujemo. No, galvanski članci su izvanredan izum s dugom povijesti i zanimljivom budućnosti.

Povijest galvanskih članaka počinje 1800. godine izumom talijanskog fizičara Alessandra Volte i nastavlja se do komercijalizacije litij-ionskih galvanskih članaka

1992. godine, preko poznatog Leclancheovog članka, alkalnih galvanskih članaka, Ni-Cd galvanskih članaka i drugih sistema .

Prva baterija sastojala se od naslaganih diskova bakra (Cu) i cinka (Zn) odvojenih tkaninom namočenom zasićenom otopinom soli. Žicama spojenim na svaki kraj naslaganih diskova kontinuirano je protjecala struja. Svaki članak, tj. svaki par Cu i Zn diskova odvojenih namočenom tkaninom, osiguravao je napon od 0,76 V [4]. Par elektroda odvojenih separatorom u otopini elektrolita naziva se galvanski članak prema Luigiju Galvaniju [5].

Općenito, galvanski članci se mogu klasificirati u dvije kategorije. U Tablica 1 i Tablica 2 prikazani su neki od primjera primarnih i sekundarnih galvanskih članaka.

Tablica 1. Primjeri primarnih galvanskih članaka [2].

PRIMARNI GALVANSKI ČLANCI		
Godina	Naziv članka	Dizajn članka
1000 god.pr.Kr.	Baghdad članak	Staklena posuda koja sadrži željezni štap u bakrenom cilindru
1800.	Prvi članak	Bakar i cink
1836.	Daniellov članak	Zn/ZnSO <sub>4</sub> //CuSO <sub>4</sub> /Cu
1866.	Leclancheov članak	Zn/MnO <sub>2</sub>
1878.	Zn-zrak članak	Zn/C(zrak)
1949.	Srebro-cink članak	Zn/KOH/Ag <sub>2</sub> O
1970.-1980.	Primarni litij-ionski galvanski članci	Li/Li/I <sub>2</sub> razvijeni za „pace-maker“ Li/aprotonski elektrolit/MnO <sub>2</sub> Li/SOCl <sub>2</sub>

Tablica 2. Primjeri sekundarnih galvanskih članaka [2].

SEKUNDARNI GALVANSKI ČLANCI		
Godina	Izumitelj	Dizajn članka
1859.	Plante	PbO <sub>2</sub> /razr. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Pb
1899.	Waldemar Jungner	Ni/2NiOOH/Cd
1905.	Edison	Ni/2NiOOH/Fe
1960.-e	Volkswagen	Ni-metal hidrid (s LaNi <sub>5</sub> ili ZrNi)
1965.	Ford	Na/β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /S
1980.-e	-	Li-polimer
1990.-e	Sony Corp.	C/LiCoO <sub>2</sub>

### 2.3 Osnovni parametri galvanskih članaka

Neke od poželjnih karakteristika članaka su dug životni vijek, velika gustoća energije i brzo punjenje. Obzirom na primjenu, različiti dizajn članka pruža različitu gravimetrijsku specifičnu energiju [ $\text{Wh kg}^{-1}$ ], kapacitet, broj ciklusa, brzinu punjenja i samo-pražnjenja. Ovi parametri određeni su elektrokemijskim karakteristikama aktivnih elemenata: pozitivne i negativne elektrode. Prema tome, materijali elektroda biraju se prema ključnim parametrima za određenu primjenu [2].

U elektrokemijskoj ćeliji, kemijske reakcije odvijaju se na elektrodama i mogu se opisati općenitim jednadžbama:



gdje molekula A prima  $n$  elektrona i nastaje molekula B, tj. molekula A se reducira. Molekula C otpušta  $n$  elektrona i nastaje molekula D, tj. molekula C se oksidira. Jednadžba (3) je ukupna reakcija dviju polu-reakcija (1) i (2). Promjena slobodne Gibbsove energije,  $\Delta G^0$ , dana je jednadžbom:

$$\Delta G^0 = -nFE^0, \quad (4)$$

gdje je  $F$  Faradayeva konstanta ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $E^0$  standardna elektromotorna sila reakcije, a  $n$  broj izmijenjenih elektrona. Kada se uvjeti razlikuju od standardnih uvjeta temperature ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) i tlaka ( $101\,325 \text{ Pa}$ ), potencijal ( $E$ ) elektrokemijske ćelije dan je Nernstovom jednadžbom:

$$E_{\text{OCV}} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\mu_B^i \mu_D^i}{\mu_A^i \mu_C^i}, \quad (5)$$

gdje je  $\mu_i$  aktivitet određene vrste,  $R$  opća plinska konstanta ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) i  $T$  temperatura u K [2].

U slučaju dvije elektrode poluvodičkog karaktera, radni napon ćelije određen je naponom otvorenog strujnog kruga,  $E_{\text{OCV}}$ , što je razlika potencijala dviju elektroda kada strujnim krugom ne teče struja:

$$E_{\text{OCV}} = -\frac{1}{nF} (\mu_A^i - \mu_K^i), \quad (6)$$

gdje je  $(\mu_A^i - \mu_K^i)$  razlika kemijskog potencijala anode i katode, a  $n$  broj izmijenjenih elektrona tijekom kemijske reakcije u ćeliji. Nominalni napon određen je energijama potrebnima za

prijelaz elektrona i iona. Radna funkcija određuje energiju potrebnu za prijelaz elektrona, dok kristalografska struktura određuje energiju potrebnu za prijelaz iona, pa se prema tome struktura veze i visina energijske barijere za pokretanje iona moraju uzeti u obzir. Veličina napona otvorenog strujnog kruga ograničena je na  $E_{OCV} < 5$  V, ne samo zbog dostižne razlike potencijala anode i katode ( $\mu_A - \mu_K$ ), nego i zbog energijske razlike ( $E_g$ ) između HOMO i LUMO orbitala tekućeg elektrolita, odnosno vrha valentne i dna vodljive vrpce čvrstog elektrolita [2].

Specifična energija,  $W_s$  [Wh kg<sup>-1</sup>] pohranjena u članku mjeri se pražnjenjem članka odgovarajućom strujom:

$$E_{pr} = E_R Q_{pr}, \quad (7)$$

gdje je  $E_R$  radni potencijal u voltima [V], a  $Q_{teor}$  je specifični kapacitet [Ah kg<sup>-1</sup>]. Vrijednost teorijskog kapaciteta dobiva se iz jednadžbe Faradayevog zakona:

$$Q_{teor} = \frac{1000xnF}{3600xM_w}. \quad (8)$$

$M_w$  je molarna masa „ograničavajućeg“ elektrodnog materijala.

Električni kapacitet ( $C$ ) je količnik naboja ( $U$ ) i napona ( $E$ ):

$$C/[F] = \frac{U}{E}, \quad (9)$$

a električni naboj računa se prema Faradayevom zakonu:

$$U = nzF. \quad (10)$$

Teorijska energija članka ovisi o kapacitetu materijala i prosječnom potencijalu svake elektrode:

$$E_{\text{članka}} = \left( \frac{1}{Q^+} - \frac{1}{Q^-} \right)^{-1} (E^+ - E^-), \quad (11)$$

gdje su  $Q^+$  i  $Q^-$  kapaciteti aktivnog materijala pozitivne i negativne elektrode.

„C-parametar“ je veličina koji opisuje brzinu kojom je članak ispražnjen relativno prema maksimalnom kapacitetu članka. Punjenje pri  $nC$  znači da je članak potpuno napunjen u vremenu  $1/n$  sati. Na primjer,  $1C$  znači da će struja pražnjenja u potpunosti isprazniti članak za 1 h. Za članak kapaciteta 50 Ah,  $1C$  odgovara struji pražnjenja od 50 A. Pri  $C/2$ , struja pražnjenja bila bi 25 A.

Snaga ( $P$ ) članka produkt je struje i napona:

$$P = I_{pr}E_{pr}. \quad (12)$$

Napon pražnjenja ( $E_{pr}$ ) manji je od  $E_{OCV}$  zbog pada napona ( $I_{pr}R_u$ ) izazvanog unutarnjim otporom  $R_u$  i polarizacijskim gubitcima na elektrodama. Iz ovog razloga, napon je tijekom pražnjenja manji, a tijekom punjenja ( $E_{pu}$ ) veći od  $E_{OCV}$ :

$$E_{pr} = E_{OCV} - I_{pr}R_u, \quad (13)$$

$$E_{pu} = E_{OCV} + I_{pu}R_u. \quad (14)$$

Efekt Jouleovog zagrijavanja, osim porasta unutarnjeg otpora ( $I^2R_u$ ) izazvati će i porast temperature ćelije. Za postizanje maksimalne snage ( $P_{max}$ ) potreban je napon blizak  $E_{OCV}$  i što je manji mogući unutarnji otpor:

$$P_{max} = I_{max}V_{max}, \quad (15)$$

$$R_u = R_{el} + R_{CT} + R_W + R_{SEI}, \quad (16)$$

gdje je  $R_u$  ukupni unutarnji otpor ćelije koji čine otpor elektrolita ( $R_{el}$ ), otpor prijelazu naboja ( $R_{CT}$ ), otpor difuzije ( $R_W$ ) i otpor SEI (*engl. solid electrolyte interface*) sloja ( $R_{SEI}$ ). Otpor elektrolita  $R_{el}$  ionskom toku struje proporcionalan je omjeru efektivne debljine ( $L$ ) i unutarnje površine ( $A$ ) koja je ispunjena elektrolitom ionske vodljivosti ( $\sigma_i$ ):

$$R_{el} = \frac{L}{A\sigma_i}, \quad (17)$$

Otpor prijenosu iona preko granice faza elektroda/elektrolit proporcionalna je omjeru geometrijske ( $A$ ) i efektivne površine ( $A_{ef}$ ) svake elektrode:

$$R_{CT} \sim \frac{A}{A_{ef}}. \quad (18)$$

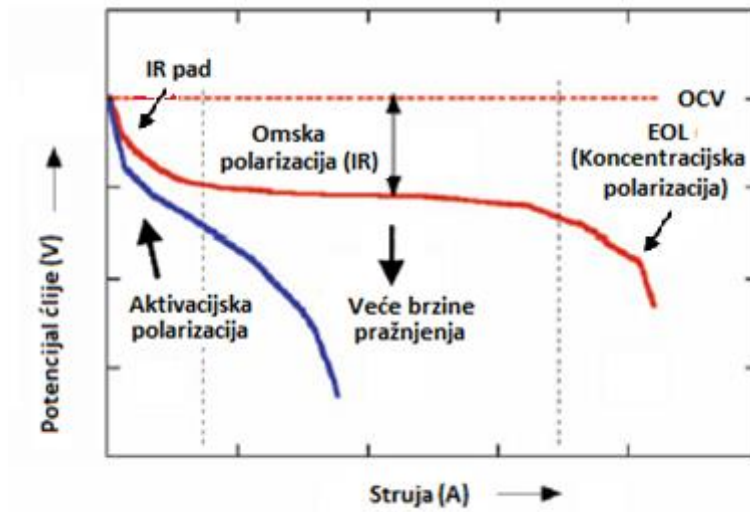
Kako kemijska reakcija ćelije uključuje transport iona na međufaznoj površini, jednadžba (15) zahtjeva dizajn poroznih elektroda s malim česticama. Za postizanje velikog kapaciteta elektroda potreban je dobar električni kontakt između čestica, kao i velika površina granice faza čestice/elektrolit tijekom mnogih ciklusa punjenja i pražnjenja [2].

Graf ovisnosti napona o struji pražnjenja naziva se polarizacijska krivulja (Slika 3). Pad napona ( $E_{OCV} - E$ ) =  $\eta(I)$  je mjera otpora ćelije:

$$R_u(I) = \frac{\eta(I)}{I}. \quad (19)$$

Područje visokih struja pri kojem dolazi do značajnijeg pada napona određeno je difuzijskim procesima. Pri većim strujama, normalni procesi ne dovode ili ne odvođe ione s granice faza elektroda/elektrolit dovoljno brzo za održavanje ravnoteže. Napon članka  $E$  prema stanju

napunjenosti (*engl. state of charge, SOC*) ili vremenu tijekom kojeg je struja  $I$  konstantna, naziva se krivulja pražnjenja [2].



Slika 3. Tipična polarizacijska krivulja. Pad napona ( $E_{OCV} - E$ ) =  $\eta(I)$  tipične krivulje mjera je otpora članka  $R_u(I)$  [2].

Stanje napunjenosti članka, SOC je postotak dostupnog kapaciteta od ukupnog kapaciteta članka:

$$SOC = 100\% - \frac{Q_c}{Q_0}, \quad (20)$$

gdje je  $Q_c$  kapacitet članka, a  $Q_0$  nominalni kapacitet članka u Ah. SOC je jedan od glavnih parametara za karakterizaciju članka, jer korisnik mora znati dostupnost preostale energije prije sljedećeg punjenja. Točno poznavanje stanja napunjenosti članka veliki je izazov i zahtjeva modeliranje članka.

Brzina samo-pražnjenja (*engl. self-discharge rate, SRD*) je postotak kapaciteta, koji članak gubi u uvjetima otvorenog strujnog kruga. SRD se najčešće procjenjuje kao gubitak kapaciteta pražnjenja od maksimalnog kapaciteta članka nakon 2 dana skladištenja u normalnim uvjetima:

$$SDR (\%) = \frac{Q_{\max} - Q_{\text{ret}}}{Q_{\max}} \times 100\%, \quad (21)$$

gdje je  $Q_{\max}$  maksimalni kapacitet pri gustoći struje pražnjenja  $C/n$  i  $Q_{\text{ret}}$  preostali kapacitet pri brzini pražnjenja  $C/n$  [2].



## 2.4 Litij-ionski galvanski članci

Smještanjem vrlo čistog metalnog litija kao anode u nevodenu otopinu litijevih soli kao elektrolita, rođena je nova generacija elektrokemijskih spremnika energije sredinom 1960.-ih. Prijelaz naboja identičan je onom u Ni-MH ili Ni-Cd galvanskih članaka.  $\text{Li}^+$  ioni nastaju jednostavnom reakcijom:



oslobađanjem jednog elektrona koji putuje kroz vanjski strujni krug i nastankom  $\text{Li}^+$  iona u poroznoj strukturi katode koji putuje elektrolitom [2].

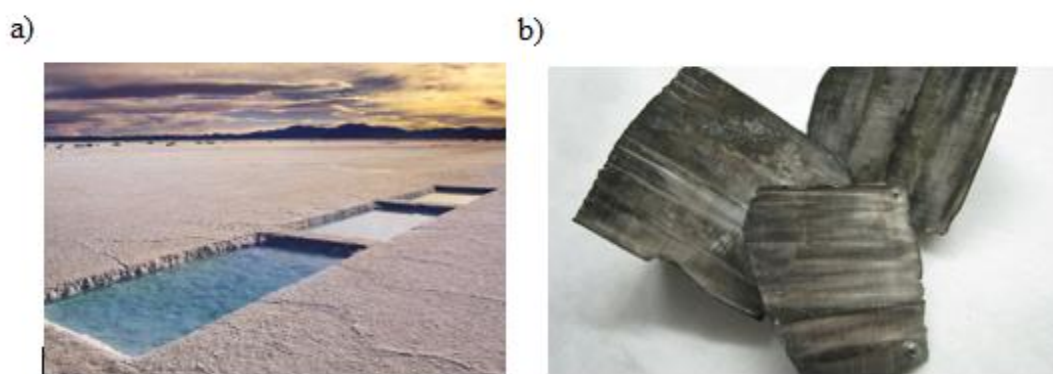
Kao što je već istaknuto, glavni parametar pri dizajnu elektrokemijskih spremnika energije su gustoća energije (gravimetrijska i volumetrijska), gustoća snage i energijska efikasnost. Kompatibilnost litija za upotrebu u galvanskim člancima proizlazi iz činjenice da je litij lagan metal s molarnom masom  $6,941 \text{ g mol}^{-1}$ , gustoćom  $0,51 \text{ g cm}^{-3}$  i elektronskom konfiguracijom  $[\text{He}]2s^1$ . Specifični kapacitet metala litija je  $3860 \text{ mAh g}^{-1}$ , a redoks par  $\text{Li}/\text{Li}^+$  ima najniži standardni redukcijski potencijal ( $-3,04 \text{ V vs. H}_2/\text{H}^+$ ). Iz navedenih svojstava proizlazi veći potencijal litijevih galvanskih članaka u usporedbi s galvanskim člancima s olovnim, niklovim ili cinkovim anodama, jer je litij najelektropozitivniji element u prirodi [2]. Još jedna od prednosti korištenja litija je i njegov mali ionski radijus, što olakšava proces pronalaska odgovarajućeg interkalacijskog materijala elektrode [6]. Usporedba litij-ionskih galvanskih članaka s ostalim tipovima, dana je u Tablica 3.

Tablica 3. Osnovne tehničke performanse galvanskih članaka [7].

Tip galvanskog članka	Olovni	Ni-Cd	Ni-MH	Litij-ionski
Gustoća energije (Wh/kg)	30-50	45-80	60-120	110-160
Gustoća snage (W/kg)	180	150	250-1000	1800
Nominalni napon	2 V	1,25 V	1,25 V	3,6 V
Samo-pražnjenje	Nisko	Umjereno	Visoko	Vrlo nisko
Radna temperatura	$-20 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$	$-40 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$	$-20 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$	$-20 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$
Broj ciklusa	200-300	1500	300-500	500-1000

Primarni i sekundarni litij galvanski članci s nevodnim elektrolitom imaju veću gustoću energije od litijevih galvanskih članaka s vodenim elektrolitom, zbog većeg potencijala članka od 1,23 V i termodinamičkog ograničenja vode na 25 °C.

Litij ne postoji u obliku čistog metala u prirodi, zbog velike reaktivnosti sa zrakom, dušikom i vodom, nego se dobiva ekstrakcijom iz ruda iz zasićenih otopina soli. Čile, Kina i Argentina neki su od najvećih proizvođača litija. Zbog sve veće primjene i povećane potražnje, cijena litija značajno se smanjila posljednjih deset godina. Na slici 4 a) prikazan je rudnik litija u Argentini, a na slici 4 b) metal litija.

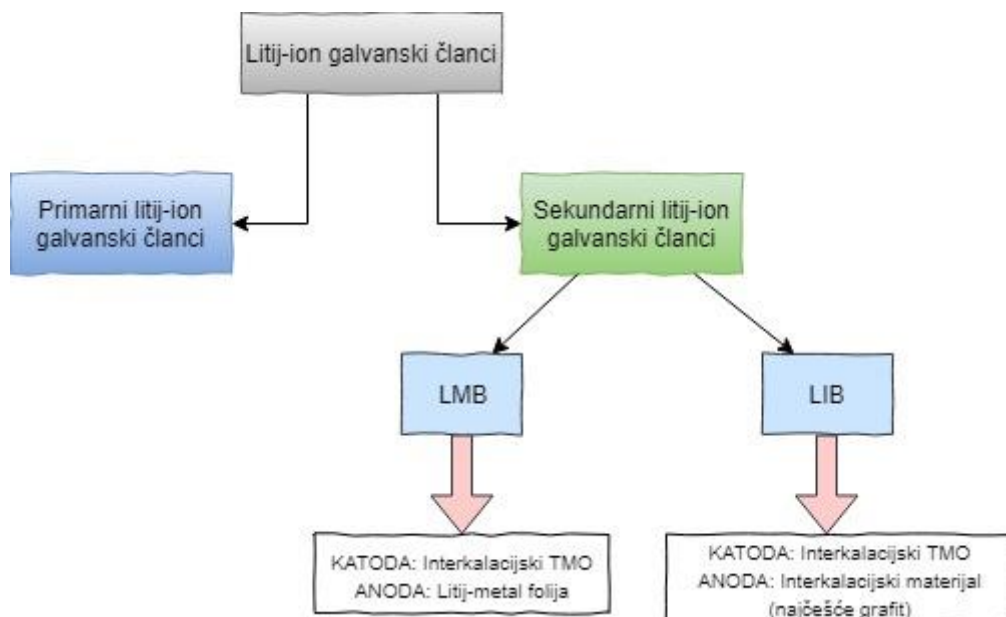


Slika 4. a) Rudnik litija [8] b) metal litija [9].

Primarni litij-ionski galvanski članci su članci s najvećom gustoćom energije razvijeni početkom 1970.-ih i uglavnom su korišteni za satove, kamere, medicinske uređaje i u vojne svrhe [2].

#### 2.4.1 Sekundarni litij-ionski galvanski članci

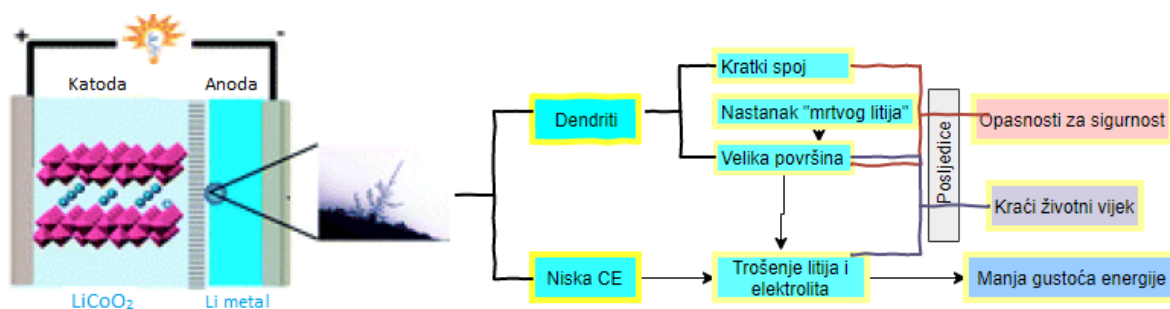
Postoje dva pristupa dizajnu sekundarnih litij-ionskih galvanskih članaka (Slika 5). Prvi dizajn osniva se na interkalacijskom materijalu kao pozitivnoj elektrodi i litij-metal foliji kao negativnoj elektrodi, tzv. litij-metal galvanski članci (*engl. lithium-metal battery*, LMB). Drugi dizajn sastoji se od dvije elektrode otvorene strukture u kojima litijevi ioni mogu biti interkalirani. Ovaj tip poznat je pod nazivom litij-ionske baterije (*engl. lithium-ion battery*, LIB) [2].



Slika 5. Tipovi litij – ionskih galvaniskih članaka.

U kemiji se, izraz interkalacija odnosi na proces reverzibilnog „ulaska“ i „izlaska“ određene vrste (iona ili molekule) u određenu slojevitu strukturu, a umetanje se odnosi ulazak ili izlazak u okvire oblika tunela unutar aktivnog materijala. U ovakvim spojevima, gostujuća vrsta okupira periferijalna mjesta s minimalnom energijom, koja omogućuju lako putovanje i premještanje vrste preko površine. Niskodimenzionalni materijali su posebno pogodni za reakcije interkalacije, zbog slabih van der Waalsovih (VdW) sila između slojeva [2].

Korištenje LMB-a ostaje neekonomično iz nekoliko razloga: velike reaktivnosti litija i elektrolita, poteškoća s održavanjem SEI sloja, formiranjem dendrita, koji mogu izazvati kratki spoj i pregrijavanje (Slika 6). Zapravo, LMB imaju nisku efikasnost (oko 90 %) i kratki životni vijek.



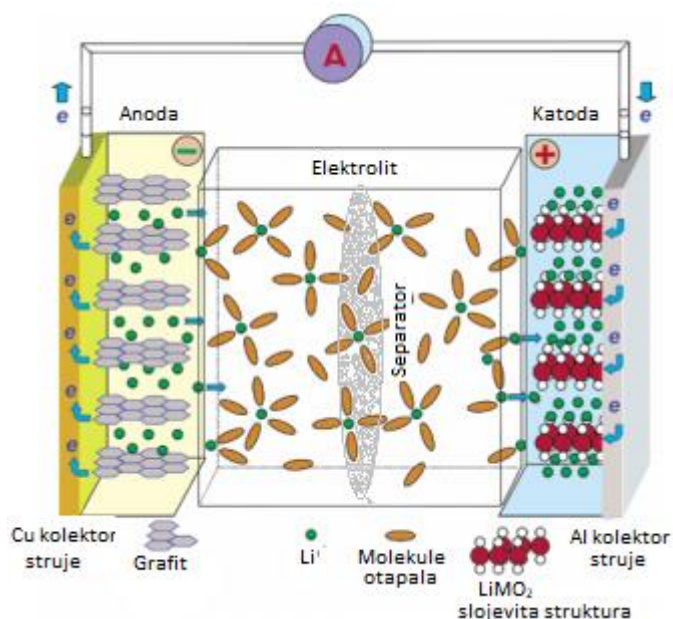
Slika 6. Dizajn LMB članka i moguće posljedice rasta dendrita [10].

## 2.4.2 Princip rada litij–ionskih galvanskih članaka

Princip rada galvanskih članaka zasniva se na već spomenutim redoks reakcijama. U člancima, elektroni putuju vanjskim strujnim krugom, gdje mogu obaviti rad, npr. izazvati svijetljenje žarulje. Ovo je svrha svih članaka: pretvoriti kemijski pohranjenu energiju u električnu [6].

Svaka redoks reakcija odvija se na određenom naponu i elektroda s većim standardnim redukcijskim potencijalom bit će katoda, a s nižim anoda. Napon članka posljedica je razlike potencijala između katode i anode (jednadžba (6)) [6].

Shematski prikaz galvanskog članka dan je na Slika 7. Dvije elektrode odvojene su elektronički izolacijskim i ionski vodljivim elektrolitom. U slučaju da elektrolit nije elektronski izolator, elektroni bi putovali elektrolitom umjesto vanjskim strujnim krugom i u članku bi došlo do kratkog spoja i ukupnog gubitka kapaciteta. Bez obzira na to, većina elektrolita ipak pokazuje elektronsku vodljivost. Iako ta vodljivost nije dovoljna da izazove kratki spoj, dovoljna je da izazove polagano samo-pražnjenje članka tijekom vremena i ograniči vrijeme skladištenja [6].

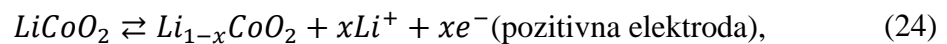
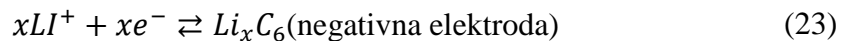


Slika 7. Shematski prikaz litij-ionskog galvanskog članka [11].

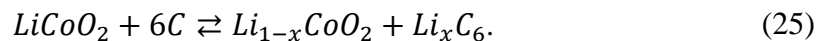
U svom potpuno ispražnjenom stanju članci su „mrtvi“, dok su u potpuno napunjenom stanju elektrode daleko od termodinamičke ravnoteže i mogu skladištiti velike količine potencijalne energije. Oslobođanje električne energije vanjskim strujnim krugom za pokretanje

električnih motora ili drugih uređaja mora biti pažljivo kontrolirano bez pretjerane generacije topline. Kratki spoj mora biti izbjegnuto pod svaku cijenu da bi se spriječile potencijalne katastrofalne reakcije i rizik od zapaljenja ili eksplozije [12].

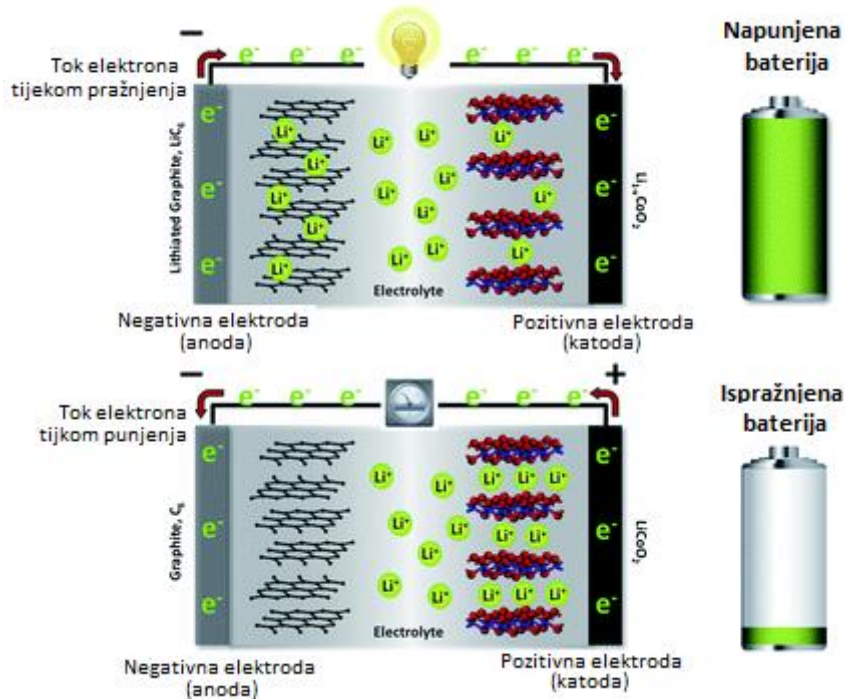
Litij-ionski galvanski članci ne sadrže litijev metal, nego samo  $\text{Li}^+$  ione. Ovi ioni prelaze s jedne na drugu elektrodu kroz separator i elektrolit. Za primjer rada litij-ionskog galvanskog članka naveden je primjer  $\text{Li}_x\text{CoO}_2/\text{LiPF}_6\text{-EC-DMC}/\text{Li}_x\text{C}_6$ :



gdje gornja strelica predstavlja proces punjenja, a donja strelica proces pražnjenja. Tijekom procesa pražnjenja, litijevi ioni difundiraju iz grafitne strukture ( $\text{Li}_x\text{C}_6$ ) – anode, u „praznu“  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$  strukturu katode uz prateću oksidaciju i redukciju dviju elektroda [12]. Suprotan proces događa se tijekom punjenja (Slika 8). Ukupna reakcija članka:



U slučaju sekundarnih članaka, treba imati na umu da termin katoda nije strogo elektrokemijski definiran, jer je pozitivna elektroda katoda tijekom ciklusa pražnjenja, a anoda tijekom ciklusa punjenja. Isto vrijedi i za negativnu elektrodu [2].  $\text{LiCoO}_2//\text{C}$  tip članka radi na visokim naponima, oko 4 V, zbog velike razlike elektrokemijskog potencijala elektroda,  $[\mu(\text{LiCoO}_2) - \mu(\text{C})]$ .



Slika 8. Shematski procesi pražnjenja i punjenja litij-ionskog galvanskog članka [12].

## 2.5 Komponente litij-ionskog galvanskog članka

Unatoč tome što postoji velika raznolikost postojećih kemija članka, osnovni dizajn članka dijeli nekoliko zajedničkih elemenata. Svi članci imaju porozne elektrode koje se sastoje od čestica materijala koji skladišti energiju i vodljivih aditiva, koji su zajedno povezani polimernim vezivom. Ovaj dizajn također uključuje elektrolit i separator, koji sprječava električni kontakt suprotnih elektroda.

Litij-ionski galvanski članci imaju veliku gustoću energije i idealne su za cikličke primjene. Omogućavaju promjene u volumenu i masi do 70% u usporedbi s tradicionalnim Ni-MH ili olovnim člancima.

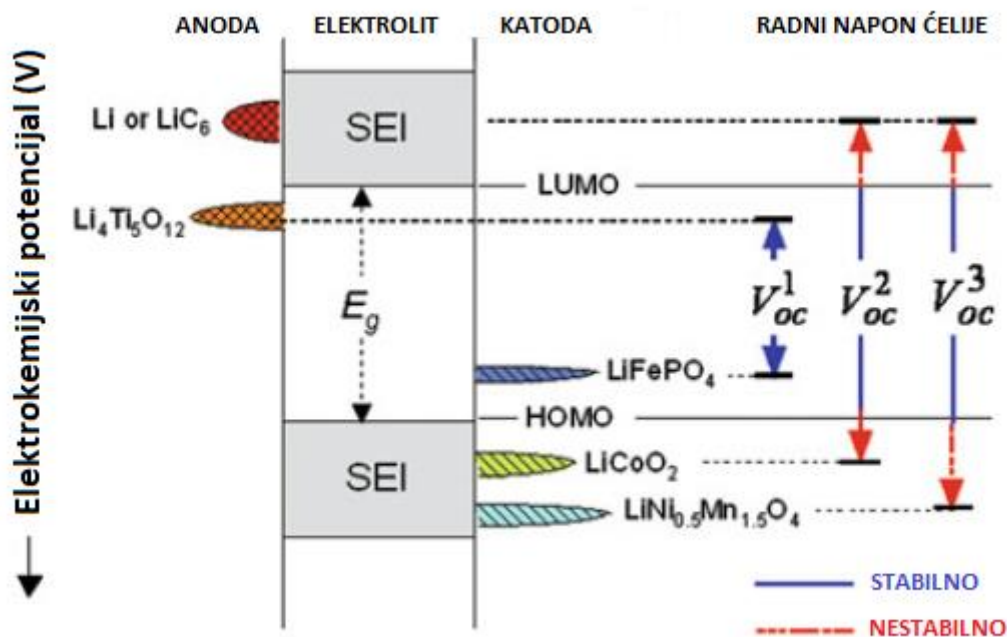
### 2.5.1 Elektrode

Većina elektroda otvorene je strukture koju čine male zbijene čestice. Ovakva struktura nema dobro definirane pore (poput cilindričnih), nego iregularnu mrežu međusobno povezanu prostorom između čestica ispunjenog elektrolitom. Odsutnost dobro definiranih pora otežava interkalaciju, što kao posljedicu ima porast impedancije [13].

Na Sliku 9 prikazana je energijska konfiguracija elektroda i elektrolita litij-ionskih članaka u termodinamičkoj ravnoteži. Anoda i katoda su elektronski vodiči s elektrokemijskim potencijalom  $\mu_A$  i  $\mu_K$ , koji se još nazivaju Fermijeve nivoi ( $E_A$  i  $E_K$ ). Elektrolit je ionski vodič sa zabranjenom zonom (ili energijom aktivacije)  $E_g$  koja predstavlja razliku između LUMO (engl. lowest unoccupied molecular orbital) energije,  $E_L$  i HOMO (engl. highest occupied molecular orbital) energije,  $E_H$ . Termodinamička stabilnost litij-ionskog članka zahtjeva da elektrokemijski potencijal elektroda ( $E_A$  i  $E_K$ ) budu unutar energijskog prozora elektrolita, što ograničava napon članka  $E_{OCV}$  na:

$$eE_{OCV} = E_K - E_A \geq E_g, \quad (26)$$

gdje je  $e$  elementarni naboj elektron, a  $E_g = E_L - E_H$  [2].



Slika 9. Elektronski energijski dijagram litij-ionskih galvanskih članaka s različitim elektrodama :  $LiFePO_4$ ,  $LiCoO_2$  i  $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$  kao katode i litij-metal i ugljik anodama.  $E_A$  i  $E_K$  predstavljaju Fermijev nivo anode i katode.  $E_g$  je raspon potencijala elektrolita koji osigurava termodinamičku stabilnost.  $E_A > E_L$  i  $E_C < E_H$  zahtjeva kinetičku stabilnost formiranja SEI sloja [2].

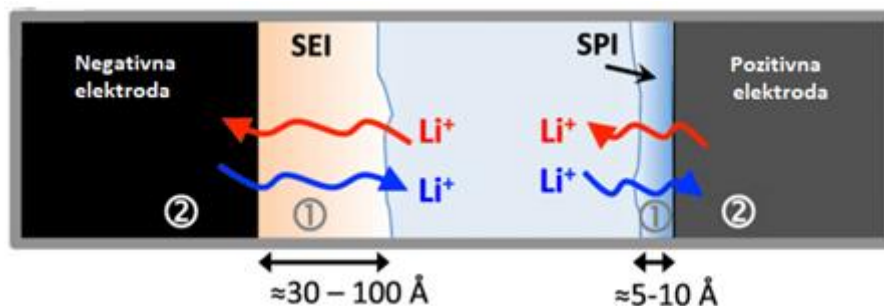
U nevedenim litijevim člancima, anoda (litij metal ili grafit) je uvijek prekrivena površinskim slojem, SEI filmom (Slika 10). SEI sloj je najčešće debljine od 1 – 3 nm i trenutno se formira reakcijom metala i elektrolita [2]. Ovaj proces još se naziva ciklus formiranja. SEI



sloja, koji djeluje kao međufaza između metala i otopine, ima svojstva čvrstog elektrolita. SEI djeluje kao pasivacijski sloj na granici faza što rezultira kinetičkom stabilnosti članka kada su uvjeti u jednadžbi (26) zadovoljeni. U suprotnom, ovaj sloj ima korozivni efekt i raste daljnjim cikliranjem članka. Dizajn elektroda mora odgovarati LUMO i HOMO energijama elektrolita. Na primjer, za par elektroda  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ , napon  $E_{\text{OCV}}$  manji je od  $E_g$  te ne dolazi do stvaranja SEI sloja jer se energije elektroda ( $E_K$  i  $E_A$ ) nalaze unutar sigurnog potencijala elektrolita što osigurava veliku sigurnost članka. Posljedica veće sigurnosti članka je niži napon otvorenog strujnog kruga, koji u ovom slučaju iznosi 2 V. Napon za par elektroda grafit/ $\text{LiCoO}_2$  iznosi 4 V. Grafit ima  $E_A$  koja leži iznad LUMO nivoa elektrolita i  $E_K$  ispod HOMO nivoa elektrolita. Upotreba grafita i  $\text{LiCoO}_2$  elektroda je moguća jer njihova kombinacija omogućuje rast pasivacijskog SEI sloja. Poželjna svojstva SEI sloja su:

- (1) dobra mehanička stabilnost tijekom promjene volumena elektroda cikliranjem,
- (2) mora omogućiti brzu izmjenu  $\text{Li}^+$ -iona između elektroda i elektrolita,
- (3) moram imati dobru ionsku vodljivost u temperaturnom području  $-40 < T < 60$  °C.

U slučaju grafit/ $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$  članka, situacija je gora jer  $E_C$  leži daleko ispod  $E_H$  što ovaj par elektroda-elektrolit čini vrlo nestabilnim [2].



Slika 10. Shematski prikaz SEI sloja na površini elektrode [14].

Kada govorimo o materijalima elektroda, grafit ostaje kao dominantna opcija za izbor anode, a materijali katode variraju ovisno o primjeni i željenim svojstvima.  $\text{LiCoO}_2$  je bio prvi izbor za materijal katode od početaka Li-ionskih galvanskih članaka. Međutim, sve je intenzivnije istraživanje u području primjene  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  zbog brze kinetike i većeg kapaciteta. Komercijalna primjena ovih elektroda nije postignuta zbog brze degradacije iznad 60 °C. Nedavno su se počeli istraživati  $\text{LiNiO}_2$  i njeni derivati (npr.  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ) jer pokazuju poboljšanu toplinsku stabilnost te pronalaze sve veću primjenu zbog većeg kapaciteta i napona.

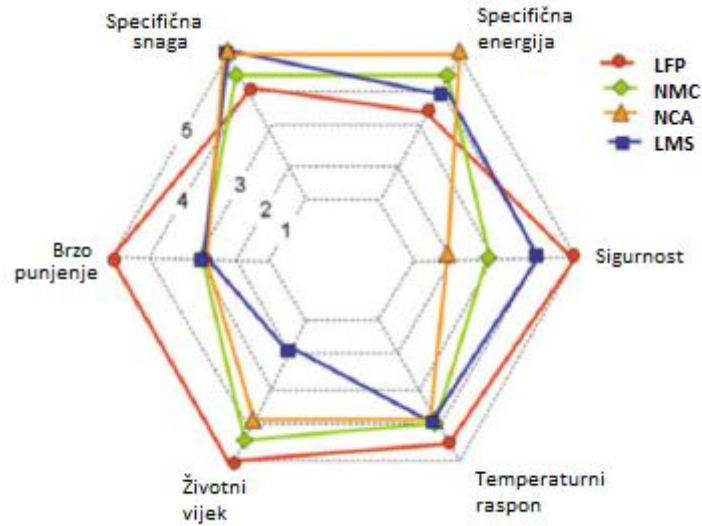


Nova klasa fosfatnih materijala, posebno  $\text{LiFePO}_4$ , koja uključuje jednostavnu metodu sinteze, dovodi do obećavajućeg alternativnog materijala sa sličnim kapacitetom i cijenom, ali stabilnijim temperaturnim karakteristikama [6]. Popularni materijali elektroda za primjenu u današnjim člancima navedeni su u Tablica 4.

Tablica 4. Neki od najznačajnijih tipova razvijenih Li-ion galvanskih članaka [2].

	<b>KATODA</b>	<b>ANODA</b>	<b>NAPON</b>	<b>GUSTOĆA ENERGIJE</b>
LCO	$\text{LiCoO}_2$	Grafit	3,7-3,9 V	140 Wh $\text{kg}^{-1}$
LNO	$\text{LiNiO}_2$	Grafit	3,6 V	150 Wh $\text{kg}^{-1}$
NCA	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	Grafit	3,65 V	130 Wh $\text{kg}^{-1}$
NMC	$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$	Grafit	3,8-4,0 V	170 Wh $\text{kg}^{-1}$
LMO	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	Grafit	4,0 V	120 Wh $\text{kg}^{-1}$
LNM	$\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}\text{O}_4$	Grafit	4,8 V	140 Wh $\text{kg}^{-1}$
LFO	$\text{LiFePO}_4$	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	2,3-2,5 V	100 Wh $\text{kg}^{-1}$

Na Slika 11 prikazana je usporedba različitih tehnologija članaka predviđenih za upotrebu u HEV i EV. LFP kemija pokazuje najbolje karakteristike u svim kategorijama, osim gustoće energije i snage. Razlog čestog odabira ovog tipa kemije članka je niska cijena i prednost veće sigurnosti i dužeg životnog vijeka [15]. Trenutno, proizvođači Li-ionskih galvanskih članaka uglavnom su orijentirani na NMC materijal katode. Kombinacija nikla i mangana pruža dobre sveukupne karakteristike članka, zbog velike specifične energije nikla i niskog unutarnjeg otpora mangana. Nedostatak je mala stabilnost nikla i niska specifična energija mangana. Mješavina 33 % Ni, 33 % Mn i 34 % Co osigurava niže troškove materijala zbog smanjenog udjela kobalta. Točan omjer elemenata za postizanje željenih karakteristika ovisi o proizvođaču i gotovo nikada nije poznat. Velika potražnja članaka s ovim tipom katode za primjenu u električnim vozilima uzrokovana je velikom specifičnom energijom i minimalnom brzinom samo-pražnjenja [16].



Slika 11. Usporedba svojstava nekih specifičnih kemija Li-ionskih galvanskih članaka [2].

## 2.5.2 Elektrolit

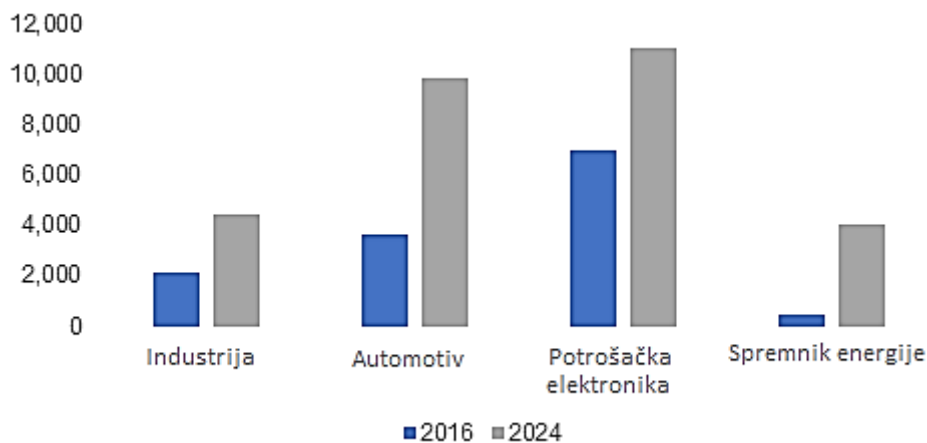
Li-ionski galvanski članci koriste aprotonske elektrolite zbog visokog napona članka koji prelazi područje stabilnosti vode, kako na katodnoj tako i na anodnoj strani. Zbog reaktivnosti elektrolita s interkaliranim litijem, odabir otapala/vodljive soli temeljen je na kompromisu između vodljivosti preko šireg temperaturnog raspona i sposobnosti stvaranja pasivacijskog sloja na površini elektrode. Trenutno, elektrolit je otopina alkil-karbonata i litijeve soli (npr.  $\text{LiPF}_6$ ), koja osigurava ionsku vodljivost. Transport iona iz tekuće faze elektrolita u čvrstu fazu elektrode je spor proces koji zahtjeva vrlo dobro uređenu strukturu elektrodnih materijala. Manja veličina čestica znači kraći difuzijski put i manje konformacijske promjene tijekom procesa punjenja i pražnjenja, pa se stoga primjena nanotehnologije koristi za dizajn elektroda [2]. Kombinacija propilen karbonat/etilen karbonat (PC/EC) često se koristi zbog dobre vodljivosti PC-a i dobrih pasivacijskih svojstava EC-a. Danas, kompliciranije mješavine više otapala i pasivacijskih aditiva koriste se za poboljšanje svojstava cikliranja i performansi na niskim temperaturama [13]. Osim tekućih, sve se više istražuju čvrsti elektroliti, koji bi pružili veću sigurnost i smanjili rizik zapaljivosti i istjecanja, ali njihovu komercijalizaciju sprječava smanjena efikasnosti, relativno niska gustoća snage i veći otpor članka [2].

### 2.5.3 Separator

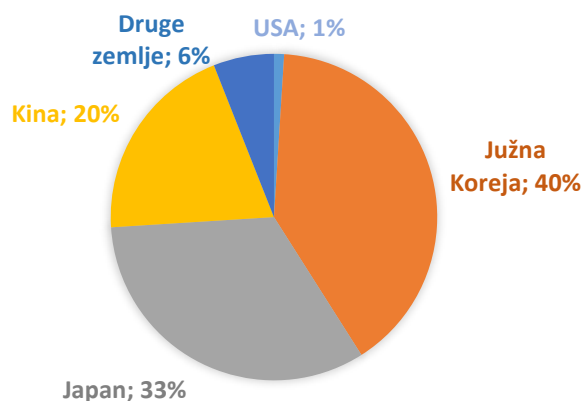
Separator u Li-ionski člancima je obično tanki (15  $\mu\text{m}$ ) mikroporozni polipropilenski film. Sprječava direktni kratki spoj ili kratki spoj uzrokovan rastom dendrita. Osim toga služi za sprječavanje toplinskog bijega. Na temperaturama iznad 150 °C (npr. zbog unutarnjeg kratkog spoja) dolazi do taljenja separatora i zatvaranja pora, čime se sprječava tok struje i zapaljenje. Navedena svojstva separatora najčešće se istražuju impedancijom na odabranim frekvencijama [13].

## 2.6 Primjena litij-ionskih galvanskih članaka

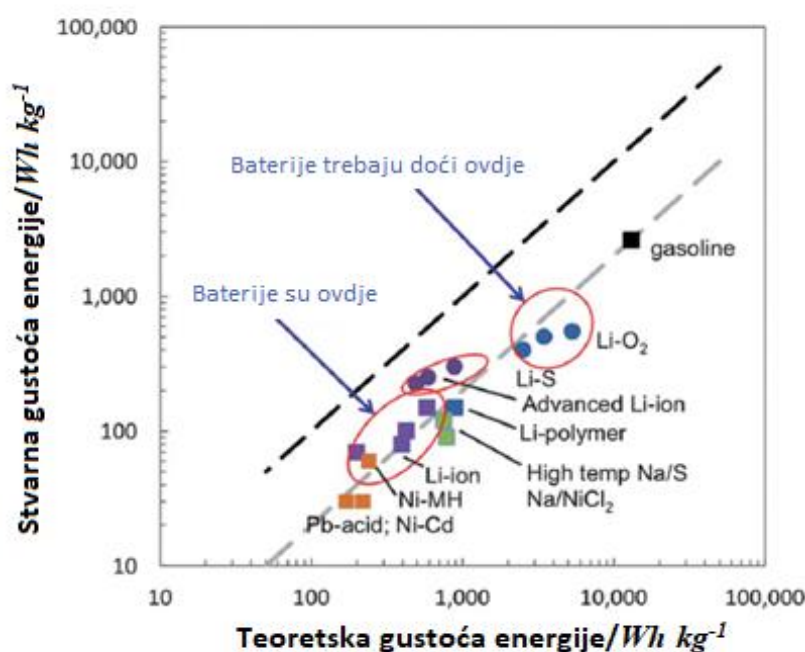
Tehnologija razvoja i primjene litij-ionskih galvanskih članaka je relativno nova i veličina, oblik, kemija i pakiranje varira ovisno o primjeni [17]. Danas se ovaj tip članka koristi u različitim područjima primjene kao što su npr. razni alati, pametni telefoni, digitalne kamere, laptopi, električni bicikli, automobili, itd. Zbog ubrzanog razvoja predviđa se kako će njihova upotreba sve više rasti (Slika 12). Osim toga, dan je i prikaz vodećih zemalja u proizvodnji litij-ionskih galvanskih članaka na Slika 13, kao i graf ovisnosti teoretske specifične energije o stvarnoj gustoći energije (Slika 14), koji ilustrira veliki izazov za povećanja stvarne gustoće energije današnjih članaka prema energiji skladištenoj i dostavljenoj benzinom.



Slika 12. Azijsko i Pacifičko tržište prema primjeni (u milijunima američkih dolara).



Slika 13. Proizvođači Li-ionskih galvanskih članaka za primjenu u vozilima i udio u tržištu [16].



Slika 14. Graf ovisnosti teoretske specifične energije o stvarnoj gustoći energije [12].

### 2.6.1 Primjena Li-ionskih galvanskih članaka u električnim i hibridnim vozilima

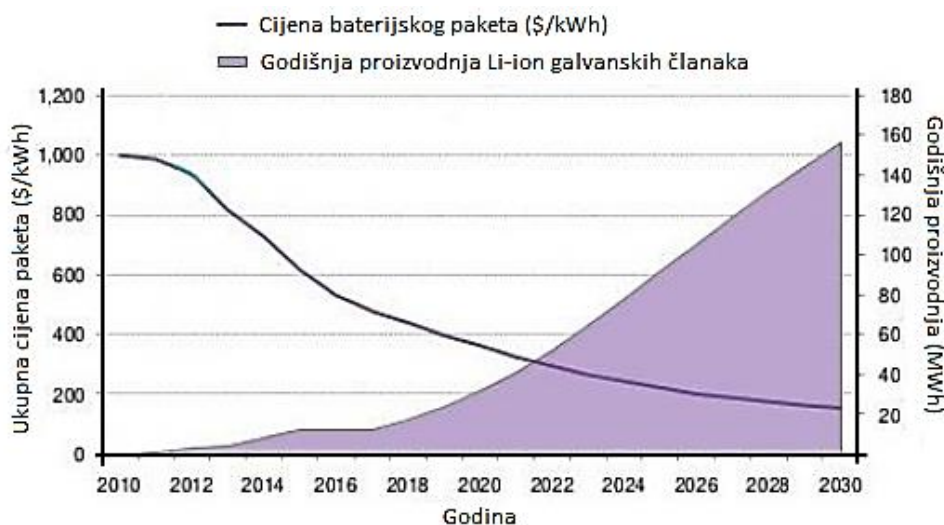
Litij-ionski galvanski članci imali su ključnu ulogu u automobilskom i energetsom sektoru posljednjih nekoliko godina. Pružaju prednosti visokog napona članka, veliku gustoću energije, velik broj ciklusa i malu brzinu samo-pražnjenja u usporedbi s alternativnim tehnologijama [18]. No, usprkos tome, činjenica da ovi članci trebaju konstantan nadzor i kontrolu ograničava njihovu primjenu u navedenim sektorima. Nadzor i kontrola članka ključni su za održavanje rada unutar sigurnih granica, optimalno korištenje i dobivanje maksimuma iz svakog članka. Nadzor i kontrola najčešće se provodi pomoću sustava za nadzor baterije [18].

Glavni fokus razvoja članaka za HEV i EV je povećanje gustoće energije, gustoće snage, razine sigurnosti i smanjenje proizvodnih troškova. S time bi se povećao domet, životni vijek, pouzdanost i smanjili troškovi.

Na razini članka, gustoća energije od 120-140 Wh/kg i od 800-1500 W/kg gustoće snage potrebni su da bi se zadovoljili uvjeti energije i snage na razini baterijskog paketa. Do 2020.-e godine, očekuje se da će vrijednosti gustoće energije biti 260 Wh/kg. Članci se moraju razvijati za raspon temperatura između -40 i +60 °C tijekom rada i -40 i +80 °C tijekom skladištenja [19].

Još jedna od važnih karakteristika je i životni vijek. Li-ionski galvanski članci trebaju biti dizajnirani tako da je sposobnost potpunog funkcioniranja osigurana kroz period od preko 10 godina uzimajući u obzir korisnikov profil vožnje. Kraj životnog vijeka (*engl. end of life, EOL*) dostignut je kada je iznos kapaciteta 80% u usporedbi s kapacitetom određenim na početku životnog vijeka (*engl. beginning of life, BOL*). EOL nije jednoznačno određen ovom definicijom, jer će u nekim slučajevim, na primjer u hibridnim električnim vozilima, povećanje otpora imati puno negativniji utjecaj nego gubitak kapaciteta. Ovisno o zahtjevima snage i kilometraže vozila, desetogodišnji životni vijek vozila predstavlja ukupnu potrošnju energije do 800 000 kWh [19].

Osim tehničkih zahtjeva, jako su važni i troškovi. Ciljane vrijednosti od €180-250 po kWh moraju se dostići kako bi se osigurala električna vozila razumnih raspona cijena (Slika 15) [19]. Cijena Li-ionskog baterijskog paketa čini 25-30 % ukupne cijene električnog vozila.

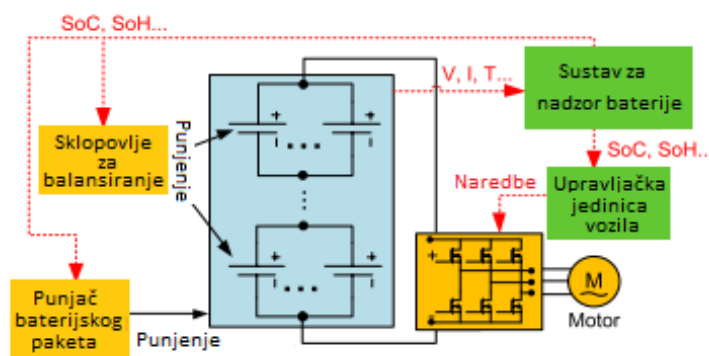


Slika 15. Procjena cijene baterijskog paketa i godišnje proizvodnje članaka [16].

Uz nadzor temperature, napona i struje, BMS ima još dvije važne uloge:

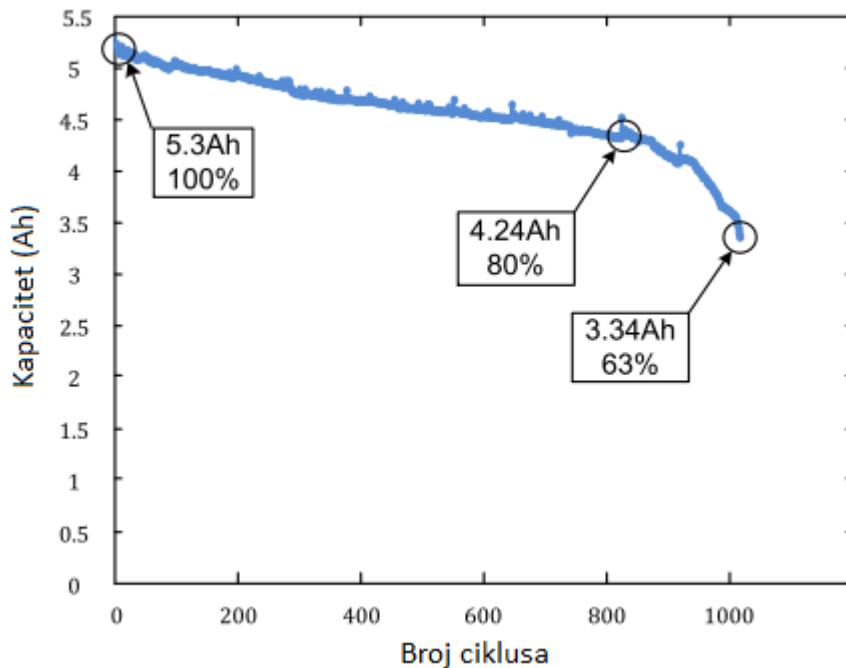
- 1) procjena koliko je energije članka potrošeno tijekom primjene, odnosno procjena SOC-a, i
- 2) procjena koliko je životni vijek članka smanjen zbog njezine primjene, tj. procjena SOH-a.

Ovo su dvije najkompliciranije zadaće BMS-a i održavanje i nadzor stanja napunjenosti i stanja zdravlja članka (SOC i SOH) važno je za daljnje unaprjeđenje performansi. Analizom podataka dobivenih impedancijskim mjerenjem dobiva se uvid u set parametara koji reflektiraju sve aspekte rada članka. Shematski prikaz glavnih funkcija BMS-a dan je na slici ispod.



Slika 16. Glavne zadaće BMS-a [15].

Kao kompleksni elektrokemijski sustav, na svojstva Li-ionskih galvanskih članaka mogu utjecati različiti faktori kao što su temperatura okoliša, uvjeti korištenja i efekti starenja. S povećanjem kilometraže električnog vozila, članak polagano gubi na svojim karakteristikama. Glavne posljedice su smanjenje kapaciteta i povećani unutarnji otpor starog članka. Kapacitet Li-ionskog galvanskog članka smanjuje se kako se broj ciklusa povećava (Slika 17). S druge strane, povećani unutarnji otpor ne samo da ograničava snagu, nego također generira dodatnu toplinu i ubrzava starenje članka. Drugi faktor koji utječe na Li-ionske članke je temperatura okoline. Na niskim temperaturama, performanse članka se značajno smanjuju što uzrokuje smanjenje dometa električnog vozila [15].



Slika 17. Smanjenje kapaciteta Li-ionog galvanskog članka povećanjem broja ciklusa [15].

Baterijski sustavi vozila obično su opremljeni velikim brojem članaka povezanih u paralelu i seriju za postizanje zahtjeva energije i snage. Preciznije, u baterijskim paketima, članci se prvo povezuju u paralelu za formiranje modula, a zatim se moduli povezuju u seriju za formiranje paketa. Glavna razlika između jednog članka i modula je postojanje nejednolike raspodjele struje kada se svojstva članka mijenjaju zbog uvjeta korištenja. Na primjer, prisutnost temperaturnog gradijenta ili različitih otpora unutar baterijskog paketa dovest će do nejednolike raspodjele struje i razlike u SOH-u među člancima.

Tijekom životnog vijeka članka, dostupna energija i snaga koje se mogu dobiti se smanjuje zbog degradacija. Degradacija Li-ionskih galvanskih članaka je iznimno kompleksan proces te ovisi o različitim mehanizmima starenja koji mogu biti izazvani ekstrinzičnim ili intrinzičnim faktorima. Intrinzični faktori uključuju nedosljednost u procesu proizvodnje i u korištenim materijalima. Intrinzični faktori mogu se smanjiti kontrolom kvalitete i procesa proizvodnje, kao i dizajnom članka. Ekstrinzični faktori uključuju posljedice nehomogenih uvjeta rada članka, npr. nejednolika raspodjela struje i temperature unutar cijelog baterijskog paketa. U svrhu smanjenja degradacije, BMS smanjuje utjecaje ekstrinzičnih faktora postavljanjem broja varijabli koje uključuju, ali koje nisu obavezne: snagu punjenja i pražnjenja, temperaturno područje rada članka, DOD (*engl. depth of discharge*), itd. SOH je

najčešće parametar koji BMS koristi za kvantifikaciju degradacije članka u odnosu na nominalno stanje, a izražava se preko gubitka kapaciteta i snage. Ovi parametri su direktno vezani s dosegom vožnje i snage [20].

Dakle, BMS nadzire performanse baterijskog paketa i kvantificira SOH (%), ali bez indikacija uzroka starenja članka. Identifikacija i kvantifikacija efekta starenja može biti povratna informacija za poboljšanje životnog vijeka, kao i za poboljšanje proizvodnje i dizajna.

## 2.7 Elektrokemijsko starenje članka

Glavne dvije posljedice starenja članka su gubitak kapaciteta i porast impedancije koji imaju različite uzroke nastajanje. Gubitak performansi uzrokovan je različitim fizikalnim mehanizmima koji mogu biti mehaničkog ili kemijskog porijekla. Degradacijski mehanizmi (DM) su različiti za pozitivnu i negativnu elektrodu. Uzorci mehanizma starenja mogu biti kemijski ili mehanički i izrazito su ovisni o sastavu elektroda. Tijekom vremena, starenje izaziva degradaciju komponenata članka, koja za posljedicu može imati, na primjer, promjenu površinskih svojstava elektroda, promjenu sastava elektrolita, gubitak aktivnog materijala otapanjem u elektrolitu, itd. Uglavnom se smatra da je glavni uzrok starenja degradacija elektroda [21].

Materijali negativne elektrode uglavnom su grafit, ugljik, titan ili silicij. Izbor grafitnog materijala je važan u procesu starenja i sigurnosti članka. Glavni uzrok starenja grafitne elektrode s vremenom je nastanak već spomenutog SEI sloja. Zadaća ovog sloja je zaštita negativne elektrode od moguće korozije i redukcije elektrolita. To je prirodna barijera između negativne elektrode i elektrolita, koja pruža sigurnost tijekom rada članka i nije stabilan izvan elektrokemijski stabilnog raspona potencijala elektrolita. SEI se stvara tijekom vremena rada članka, što za posljedicu ima kontinuirani gubitak litijevih iona i raspad elektrolita. Osim toga, sporedne reakcije litija na grafitnoj negativnoj elektrodi identificirane su kao glavni uzrok starenja tijekom perioda skladištenja [21].

SEI je propustan za litijeve ione i druge nabijene (anione, elektrone) i neutralne elemente (otapalo). Otapalo reagira s grafitom nakon difuzije kroz SEI, što izaziva raslojavanje grafita i razvijanje plinova, što za posljedicu može imati pucanje SEI sloja i njegovo širenje. Bez obzira na to, formiranje plinova je zanemarivo i događa se jedino tijekom perioda skladištenja i pri visokim naponima. S vremenom dolazi do gubitka aktivne površine i povećanja impedancije [21].



Visoki SOC, visoka temperatura, prekomjerno pražnjenje i kratki spoj izazivaju ubrzano starenje. Pri visokim temperaturama može doći do otapanja SEI sloja i stvaranja litijevih soli, koje su manje propusne za litijeve ione, čime se povećava impedancija negativne elektrode. S druge strane, niske temperature dovode do smanjenja difuzije litija kroz SEI sloj i grafit čime dolazi do depozicije litija na površinu elektrode [21].

Prema nekim istraživanjima, nema očitih promjena morfologije pozitivne elektrode tijekom njenog korištenja. Ovo daje za potvrdu primari značaj negativne elektrode u starenju članka. Bez obzira na ovo, pozitivna elektroda sklona je manjim promjenama tijekom vremena, što ovisi o izabranom materijalu. Na pozitivnoj elektrodi također dolazi do stvaranje SEI sloja, ali ga je puno teže detektirati, zbog visokih napona ove elektrode. Ukratko, glavne posljedice starenja na pozitivnoj elektrodi su trošenje aktivnog materijala, degradacija elektrolita i formiranje SEI sloja te interakcija između elemenata pozitivne elektrode otopljenih u elektrolitu i negativne elektrode. Ovi efekti nisu nezavisni i njihova interakcija ovisi o materijalu pozitivne elektrode [21].

Procesi starenja često se svrstavaju u dvije kategorije ovisno o tome da li se DM događa u periodu korištenja ili skladištenja članka:

- Kalendarsko starenje

Pod pojmom kalendarsko starenje podrazumijeva se ireverzibilni gubitak kapaciteta tijekom skladištenja, tj. degradacija uzrokovana skladištenjem članka. Brzina samo-pražnjenja ovisi o uvjetima skladištenja, odnosno efekti starenja mogu biti ubrzani ili usporeni ovisno o tim uvjetima. Glavni faktor koji utječe na kalendarsko starenje je temperatura skladištenja. Kada je temperatura visoka, sekundarne reakcije poput korozije lakše se odvijaju što za posljedicu ima gubitak kapaciteta. Na nižim temperaturama ove sporedne reakcije su otežane, ali moguće je narušavanje kemije članka. Osim toga, različita razina stanja napunjenosti članka pri istim temperaturama uzrokuje različito starenje. Primjerice, pri višem SOC-u i starenje je brže, zbog veće razlike potencijala između elektrode i elektrolita, što olakšava sporedne kemijske reakcije. Prema tome, tijekom skladištenja članka treba voditi računa i pronaći idealnu temperaturu i SOC [21].

- Starenje uslijed cikliranja članka

Događa se i u napunjenom i ispražnjenom stanju članka i puno faktora utječe na ovaj oblik starenja. Neki od značajnijih faktora su temperatura,  $\Delta$ SOC, napon punjenja i pražnjenja, strujni impuls, itd. [21]

Svi ovi faktori utječu na gubitak kapaciteta, povećanje otpora i gubitak snage. Karakterizacija i procjena ovih faktora veliki je izazov zbog višestrukih međusobnih interakcija, koji ovise i o uvjetima korištenja članka i uvjetima okoliša.

## **2.8 Starenje litij-ionskih galvanskih članaka tijekom primjene u električnim vozilima**

Postoji mnogo različitih mehanizma starenja (DM), ali se oni najčešće dijele u tri osnovna:

- gubitak vodljivosti (CL),
- gubitak aktivnog materijala (LAM) i
- gubitak sadržaja litija (LLI).

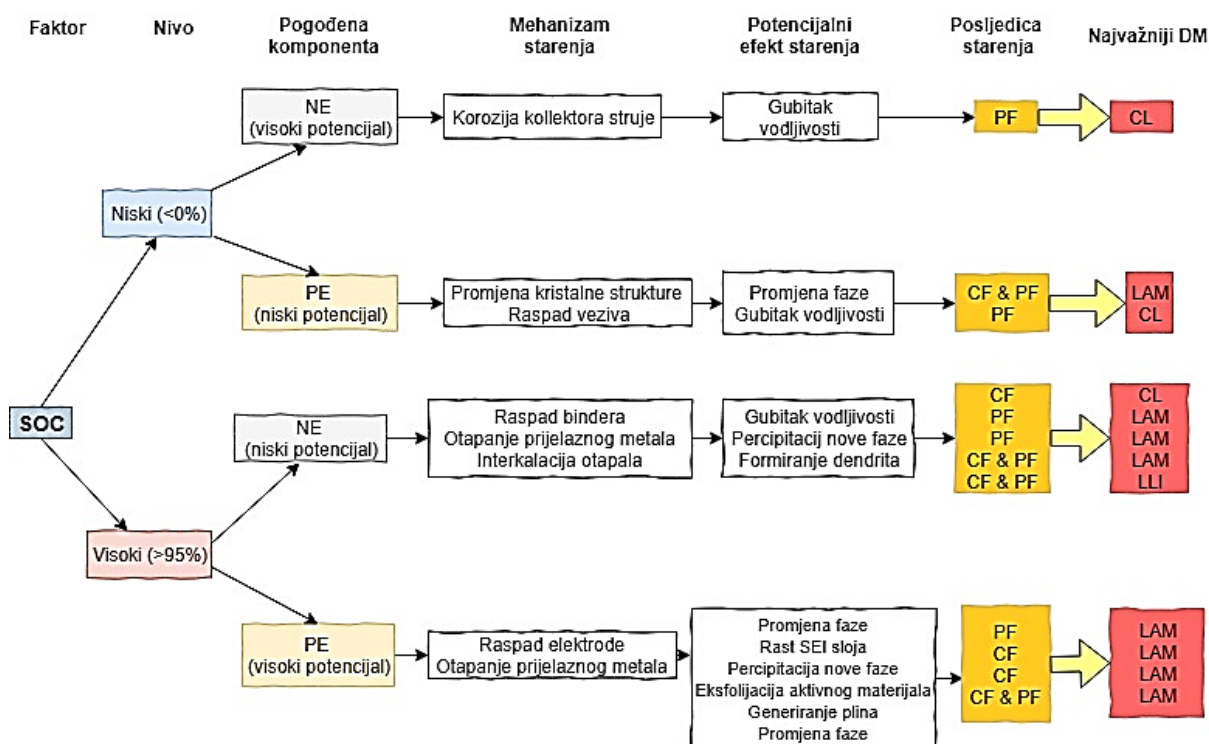
CL uključuje degradaciju elektroničkih dijelova članka kao što su korozija kolektora struje ili raspad veziva. LAM je povezan sa strukturalnim transformacijama aktivnog materijala i raspadom elektrolita. Promjena volumena pozitivne i negativne elektrode tijekom cikliranja uzrokuje mehanički stres. Posljedica ovoga može biti začepljenje pora i uništenje elektrodne strukture [22]. LLI se odnosi na varijaciju broja litijevih iona dostupnih za interkalacijske procese [20].

Tehnike identificiranja mehanizma degradacije mogu se svrstati u dvije grupe: *in-situ* i *ex-situ* elektrokemijske tehnike. *In-situ* metode se neinvazivne karakterizacijske tehnike, što ih čini potencijalnim kandidatima za primjenu u realnom vremenu unutar BMS-a. Neki od primjera ovih tehnika su povećanje kapaciteta i diferencijalni napon (ICDV), elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) i diferencijalna termalna voltometrija (DTV). *Ex-situ* metode sastoje se od primjene fizikalno-kemijskih i elektro-kemijskih invazivnih tehnika za proučavanje unutrašnjosti članka. Pretražna elektronska mikroskopija (SEM), energijski raspršna spektrometrija (EDS) i rendgenska difrakcija (XRD) su neki od najčešćih primjera ovih tehnika [20].

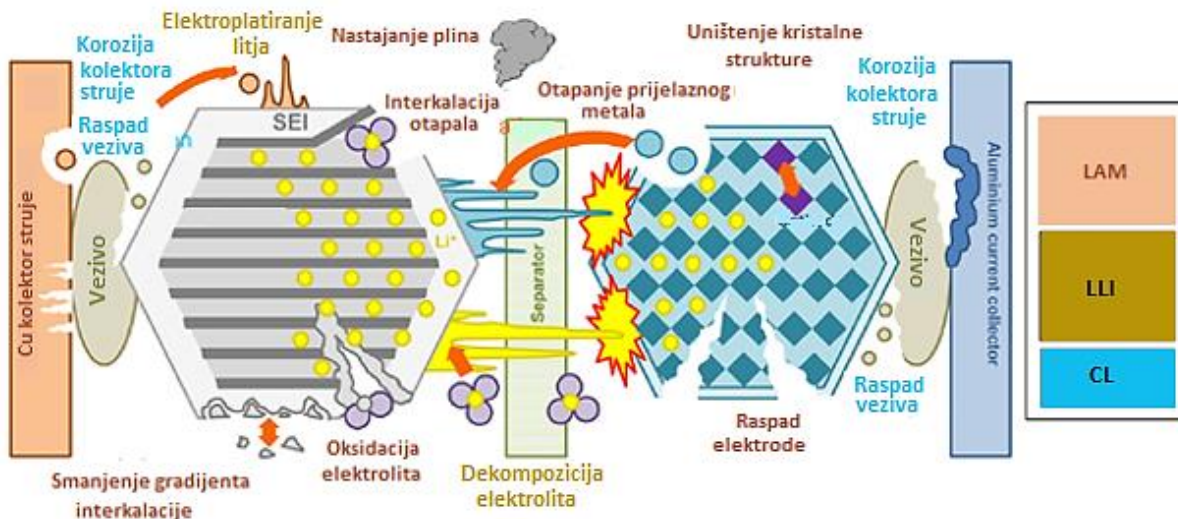
Razumijevanje razloga starenja članka u realnim uvjetima rada je potrebno radi unapređenja životnog vijeka i bolju kontrolu BMS-a kako bi se smanjili utjecaji intrinzičnih i ekstrinzičnih faktora.

## 2.9 Mehanizmi starenja litij-ionskih galvanskih članaka

S elektrokemijskog pogleda, postoje različiti uzroci koji dovode do CL, LLI ili LAM mehanizama starenja i prikazani su na Slika 18. LLI mehanizmi starenja su raspad elektrolita, elektroplatiranje litija i formiranje litijevih dendrita. Mehanizmi starenja koji dovode do CL-a najčešće su korozija kolektora struje ili raspad veziva. LAM mehanizmi starenja su oksidacija elektrolita, dekompozicija elektroda, smanjenje interkalacijskog gradijenta i uništenje kristalne strukture. U literaturi postoji predloženi odnos između starenja članka izazvanog ekstrinzičnim faktorima (temperatura, C – parametar, SOC,  $\Delta$ DOD i broj ciklusa) i pogodene komponente (pozitivne ili negativne elektrode) s određenim mehanizmom starenja i potencijalnim efektima na LIB [20]. Na Slika 19 prikazan je jedan takav primjer utjecaja SOC-a koji je praćen tijekom ovog rada.



Slika 18. Utjecaj SOC-a na starenje članka.



Slika 19. Mehanizmi starenja litij-ionskih galvanskih članaka.

## 2.10 ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROKOPIJA (EIS)

Pri proučavanju elektrokemijskih sustava elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) daje važne informacije o kinetici i mehanizmu mnogih procesa pa se koristi u istraživanju korozije, galvanskih članaka, poluvodiča, elektroplatanja te elektro-organskih sinteza [23].

U svrhu karakteriziranja galvanskih članaka razvijeno je nekoliko metoda koje se mogu podijeliti u dvije osnovne kategorije: destruktivne i nedestruktivne metode. Iako destruktivne tehnike daju točnu informaciju o kemijskom sastavu članka, rijetko se koriste jer nisu praktične i članci testirani ovom metodom više se ne mogu koristiti. Popularne nedestruktivne metode korištene za određivanje SOH-a članka su voltametrija i elektrokemijska impedancijska spektroskopija [24].

Za procjenu stanja napunjenosti galvanskog članka (SOC) trenutno se koriste tri tehnike:

- 1) Kulonsko brojanje
- 2) OCV/SOC tablice
- 3) Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

Postoji i alternativna metoda modeliranja, poznata kao elektrokemijsko modeliranje, koja koristi kompleksne matematičke jednadžbe za predviđanje SOC-a i SOH-a, ali nije toliko točna kao modeliranje ekvivalentnim strujnim krugom, što je produkt korištenja EIS tehnike. Kulonsko brojanje, kao što i samo ime nalaže, uključuje nadzor struje koja je ušla ili izašla iz

članka. Iako je ovo najčešće korištena metoda za procjenu SOC-a, sklona je pogreškama zbog kratkog vremena provedbe, a problemi se javljaju i zbog inicijalno pogrešno određenog SOC-a. Glavni nedostatak ove metode je dugi vremenski period potreban da bi se završilo punjenje i pražnjenje članka, što nije praktično za primjenu u određenim slučajevima [24]. Nešto malo kompliciranija, ali točnija tehnika je mjerenje napona otvorenog strujnog kruga i usporedba s definiranim tabličnim vrijednostima za procjenu SOC-a. Veliki nedostatak ove tehnike je što se točna vrijednost OCV-a može odrediti samo u stanju ravnoteže za koje je ponekad potrebno između 2 i 6 sati i OCV se ne može odrediti tijekom upotrebe. Posljednja istraživanja pokazuju da se period za postizanje OCV-a može smanjiti čime bi ova tehnika postala značajnija [25].

Elektrokemijski modeli su uglavnom fokusirani na modeliranje unutarnjeg otpora kemijskih reakcija u Li-ionskim galvanskim člancima. Elektrokemijski modeli temelje se na elektrokemijskim principima koji reflektiraju kemijske i toplinske procese u Li-ionskim galvanskim člancima. Istraživanje na atomskoj razini ima vrlo važnu ulogu u procesu izrade elektrokemijskog modela.

Glavna prednost EIS-a je predodžba elektrokemijskog galvanskog članka električnim modelom. Međufazna granica elektroda/elektrolit, na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija je analogna električkom krugu koji se sastoji od kombinacije otpora i kapaciteta. Jednom kada se odabere odgovarajući ekvivalentni krug, numeričke vrijednosti elemenata kruga dobivaju se matematičkim usklađivanjem eksperimentalnih podataka s izabranim elementima ekvivalentnog kruga.

Iako je EIS tehniku teško implementirati i zahtjeva računalnu obradu podataka, ekvivalentni strujni krugovi dobiveni iz rezultata mjerenja pokazuju bolju točnost u usporedbi s ostalim tehnikama [26]. Glavni nedostatak ove tehnike je što se mjerenje provodi u stanju ravnoteže, no unatoč tome EIS tehnika istražuje se za praktičnu primjenu u sustavima. U Tablica 5 su sumirane prednosti i nedostaci EIS tehnike.

Tablica 5. Prednosti i nedostaci EIS tehnike [20].

Tehnika	Prednosti	Nedostaci
EIS	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Kratko trajanje testa</li> <li>- Moguća implementacija unutra BMS-a u ovisnosti o SNR i vremenu</li> <li>- Omogućuje mjerenje na određenima frekvencijama i SOC-u</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Točnost ovisna o različitim izvorima: mjerenju i modelu</li> <li>- Kompleksni izračuni (zahtjeva matematičko usklađivanje modela)</li> <li>- Nije univerzalna tehnika (ovisi o modelu)</li> </ul>

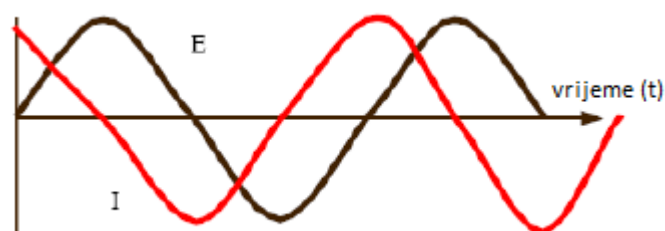
### 2.10.1 Teorijske osnove EIS-a

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija opisuje odziv strujnog kruga na izmjeničnu struju ili napon kao funkciju frekvencija. U krugu istosmjerne struje (DC) frekvencija je jednaka nuli i otpornik je jedini element koji ometa tok elektrona pa je otpor definiran Ohmovim zakonom:

$$E = I \times R. \quad (27)$$

Za razliku od kruga istosmjerne struje, u krugu izmjenične struje (AC) frekvencija nije jednaka nuli jer tok elektrona, osim otpornika, ometaju induktivitet i kapacitet. Otpor je definiran kao impedancija  $Z$ , koja se također mjeri u omima ( $\Omega$ ) pa vrijedi analogna relacija:

$$E = I \times Z. \quad (28)$$



Slika 20. AC val za primijenjeni potencijal i rezultirajuću struju [23].

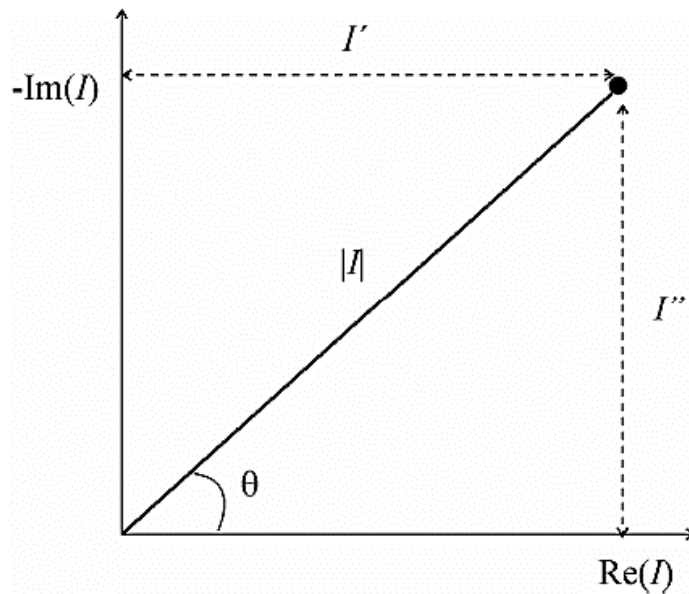
Slika 20 prikazuje sinusoidalnu krivulju potencijala  $E$  kroz strujni krug i rezultirajući AC strujni val. Važno je istaknuti da se navedene krivulje ne razlikuju samo po amplitudi već su pomaknute i u vremenu  $t$ , što znači da su van faze. U slučaju prolaska izmjenične struje kroz otpornik, valovi će biti u fazi, a amplitude će im biti različite.

Sinusoidalni val struje i potencijala može se opisati relacijama:

$$I(t) = A_t \sin(\omega t + \theta) \quad (29)$$

$$E(t) = A_E \sin \omega t. \quad (30)$$

Primjer na Slika 21 prikazuje vektorsku analizu za rezultirajuću krivulju struje sa Slika 20. Osi su definirane kao realna ( $I'$ ) i imaginarna ( $I''$ ) os.



Slika 21. Vektor  $I$  opisan realnom i imaginarnom koordinatom [23].

AC strujni vektor može se definirati kao suma njegove imaginarne i realne komponente:

$$I_{\text{uk}} = I' + I''j \quad (31)$$

gdje je  $j = \sqrt{-1}$ .

Realna i imaginarna komponenta strujnog vala su definirane u odnosu na neki referentni val. Realna komponenta je u fazi s referentnim valom, a imaginarna komponenta je točno  $90^\circ$  izvan faze. Referentni val nam dozvoljava da strujni ili naponski val izrazimo kao vektore s obzirom na iste koordinatne osi, što znatno olakšava matematičko računanje s vektorima i omogućava primjenu relacije (28) da se izračuna impedancijski vektor kao omjer vektora potencijala i struje:

$$Z_{\text{uk}} = \frac{E' + E''j}{I' + I''j}, \quad (32)$$

gdje se AC vektor potencijala  $E$  također može izraziti kompleksnim brojem:

$$E_{uk} = E' + E''j. \quad (33)$$

Rezultirajući vektor za AC impedanciju glasi:

$$Z_{uk} = Z' + Z''j. \quad (34)$$

Analogno sa Slika 21, apsolutna vrijednost impedancije (duljina vektora) je:

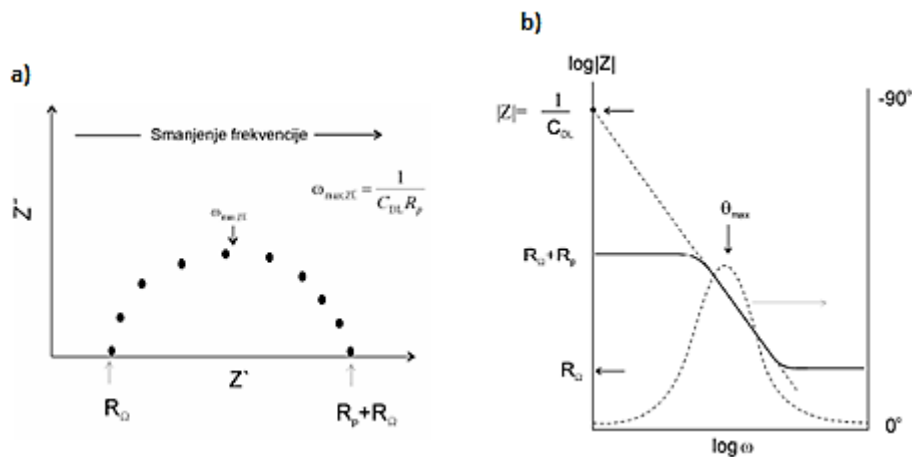
$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}, \quad (35)$$

i fazni kut:

$$\tan \theta = \frac{Z''}{Z'}. \quad (36)$$

Da se odredi koji električki ekvivalentni strujni krug najbolje opisuje ponašanje elektrokemijskog sustava, potrebno je provesti mjerenja u širokom rasponu frekvencija. Standardna mjerna tehnika zasniva se na pobudi AC napona ili struje u širokom području frekvencija, a mjeri se strujni ili naponski odziv elektrokemijskog sustava. Analizom odziva signala na svakoj frekvenciji, može se izračunati impedancija mjernog sustava.

Postoje različiti načini prikazivanje impedancijskih podataka, a najčešći su Nyquistov i Bodeov dijagram. Nyquistov dijagram pokazuje ovisnost  $Z'$  o  $Z''$  (Slika 22 a), a Bodeov  $\log|Z|$  prema  $\log f$  i  $\theta$  prema  $\log f$  (Slika 22 b).





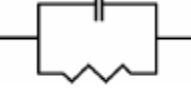
Slika 22. Nyquistov (a) i Bodeov (b) grafički prikaz [23].

Za slučaj kada je AC potencijal primijenjen na otpornik  $R$ , ukupna impedancija  $Z = R$ . Imaginarna komponenta ne postoji, a fazni pomak je 0 stupnjeva – struja je u fazi s potencijalom.

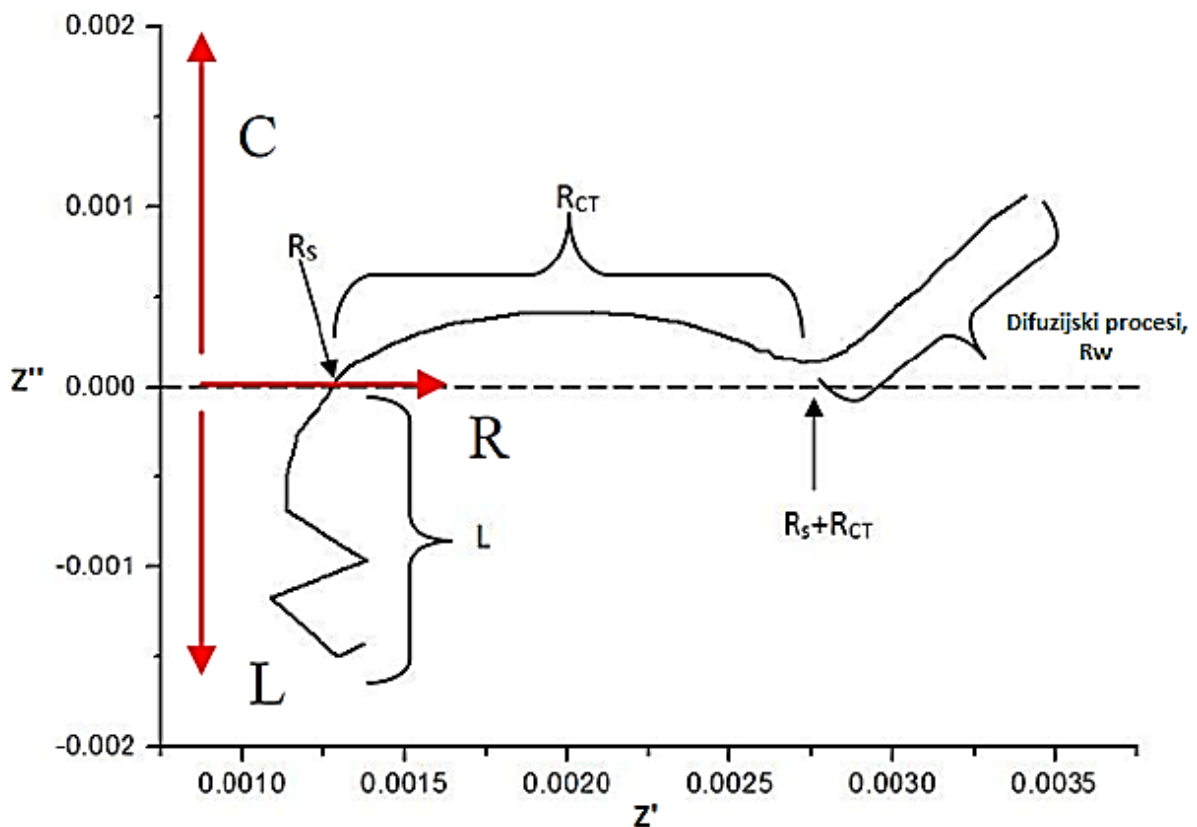


Za slučaj kada je AC potencijal primijenjen na kondenzator  $C$ , ukupna impedancija je sada ovisna o frekvenciji. Realna komponenta ne postoji, a imaginarna komponenta je funkcija kapaciteta i frekvencije (Tablica 6).

Tablica 6. Elementi ekvivalentnog strujnog kruga i pripadajuće impedancijske relacije [23].

Element kruga	Impedancijske relacije	
	$Z = R + 0j$	$j = \sqrt{-1}$
	$Z = 0 - \frac{j}{\omega C}$	$\omega = 2\pi f$
	$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega C R^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$	

### 2.10.2 Karakterističan impedancijski spektar Li-ionskog galvanskog članka



Slika 23. Tipičan Nyquistov grafički prikaz Li-ionskih galvanskih članaka. [18]

Kako elektrokemijski galvanski članak sadrži i induktivne i kapacitivne karakteristike, rezultat impedancije AC naponske pobude bit će kompleksni broj. Ovo znači da će strujni i naponski val biti pomaknuti u fazi i imati fazni kut kao i frekvenciju. Široki raspon frekvencija AC signala omogućuje praćenje individualnih komponenti članka jer svaka komponenta ima svoju vremensku konstantu odziva pa daje odziv na određenim frekvencijama. Kako čisti otpor nema promjene u fazi, X-os u Nyquistovu prikazu predstavlja čisto otpornu impedanciju i struja je u fazi s potencijalom. Područje mjerenja iznad X-os pokazuje prisutnost kapacitivnog elementa impedancije, karakteriziranog promjenom faznog kuta od  $-1$  do  $-90^\circ$ . Područje mjerenja ispod X-osi ukazuje na prisutnost induktivne komponente, karakterizirane faznim kutom od  $1$  do  $90^\circ$  [18]. Za slučaj kada je AC potencijal primijenjen na paralelnu kombinaciju kondenzatora i otpornika, ukupna impedancija je vektorska suma pojedinačnih vrijednosti impedancije otpornika i kondenzatora:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_C} + \frac{1}{Z_R}. \quad (37)$$

Otporna ( $R$ ), kapacitivna ( $C$ ) i induktivna ( $L$ ) komponenta označene su crvenim strelicama na Slika 23.

Kako su impedancijska mjerenja cijelog spektra frekvencija prisutna u Nyquistovom prikazu moguće je procijeniti individualne parametre potrebne za model ekvivalentnog strujnog kruga. Nekoliko faktora koji utječu na performanse članka, uključujući vodljivost elektroda, brzina prijelaza naboja, brzina difuzije i sl., mogu se izraziti parametrima ekvivalentnog kruga [23].

Ovi parametri predstavljaju serijski otpor ( $R_s$ ) uzrokovan terminalima i mjernim kablovima, otpor prijelazu naboju (*engl. charge transfer resistance*,  $R_{CT}$ ) uzrokovan polarizacijom, kapacitet dvosloja ( $C_{DL}$ ), otporom difuzije ( $R_w$ ) i induktivitet članka ( $L$ ). Iako se stvarni frekvencijski raspon ne može iščitati iz Nyquistovog prikaza, frekvencije se mijenjaju od visokih prema niskima promatrajući graf s lijeva na desno (Slika 23) [18].

Kod najviših frekvencija, gdje polukrug siječe X-os, impedancija je neovisna o frekvenciji i određena omskim otporom. Vrijednost faznog kuta je nula. Kod nižih frekvencija, impedancija je također neovisna o frekvenciji te se može aproksimirati otporom koji ima vrijednost  $R_s + R_{CT}$ . Vrijednost faznog kuta je nula. Na srednjim vrijednostima frekvencija, impedancija postaje ovisna o frekvenciji te je određena kapacitetom. Imaginarna komponenta je značajna i fazni kut se približava maksimalnoj vrijednosti od  $90^\circ$  [23].

Kapacitet se može izračunati pomoću frekvencija koja odgovara vrhu krugova,  $\omega_{(\theta = \max)}$  ako je poznat  $R_{CT}$  prema relaciji:

$$\omega_{\max Z'} = \frac{1}{C_{DL} R_{CT}}. \quad (38)$$

Ili ekstrapolacijom linearnog dijela ovisnosti  $\log|Z|$  prema  $\log f$  na os  $\log|Z|$  prema relaciji:

$$C_{DL} = \frac{1}{|Z|}. \quad (39)$$

Difuzijski fenomeni opisani su Fickovim zakonom difuzije, koji povezuju difuzijski fluks i koncentraciju [27]. Prvi zakon ovu povezanost opisuje pod pretpostavkom stacionarnog stanja, dok drugi zakon opisuje kako difuzija uzrokuje promjenu koncentracije s vremenom:

$$-j = -\rho D \nabla x \quad (40)$$

$$\frac{\delta x}{\delta t} = D \Delta x. \quad (41)$$

Fickov difuzijski koeficijent  $D$  ovisi o temperaturi kako pokazuje sljedeća jednadžba:

$$D_s = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{R(T-T_0)}\right). \quad (42)$$

Difuzijski fenomen ima dva glavna efekta na svojstva Li-ionskog galvanskog članka. Difuzija kroz kristalnu površinu elektroda stvara razliku između koncentracije iona na granici faza elektroda-elektrolit i srednje koncentracije elektrolita,  $\bar{c}_{Li}$ . Ovaj ionski gradijent uzrokuje koncentracijski pad napona tijekom rada članka. Difuzija kroz separator također ima značajan utjecaj na svojstva članka, pogotovo tijekom rada na niskim temperaturama. Ovaj proces uzrokuje pad napona članka drugačijih karakteristika i treba biti posebno modeliran [27].

Brzina migracija nabijenih vrsta u električnom polju (struja) ovisi o omskom otporu elektroda i elektrolita te brzini reakcije na granici faza. Brzina migracije može biti dodatno usporena prisutnim defektima i nečistoćama. Najčešće se pretpostavlja da je granica faza savršeno glatka s jednostavnom kristalografskom orijentacijom. U stvarnosti, ova granica puna je strukturnih defekata i sadrži adsorbirane kemijske vrste koje utječu na lokalno električno polje.

Detaljni fizikalno-električni model svih procesa, koji se mogu odvijati u članku, nije realno za očekivati. Prema tome, eksperimentalni impedancijski podatci aproksimiraju se impedancijom modela ekvivalentnog strujnog kruga koji sadrži otpornike, kondenzatore, moguće zavojnice i ostale elemente [28].

Opće je poznato da osim karakteristika napona i kapaciteta pražnjenja, unutarnji gubici energije čine važno svojstvo elektrokemijskih izvora energije. Postoji nekoliko razloga za ove gubitke. Najčešće su jedna ili obje elektrode izvora energije porozni slojevi aktivnog materijala fiksiranih na površinu kolektora struje u kontaktu s tekućim ili čvrstim elektrolitom, te najčešće ionski vodljivim separatorom. Ako pratimo put električkog naboja tijekom punjenja ili pražnjenja, uočili bi da on putuje od jedne do druge čestice aktivnog materijala pri čemu nailazi na omski otpor. Za prelazak iz elektronski vodljivog u ionski vodljiv medij, naboj mora izazvati elektrokemijske reakcije na površini koje zahtijevaju aktivacijsku energiju čime dolazi do gubitaka [13]. Ovi energetske gubici opisani su Butler – Volmerovom jednadžbom:

$$j = j_0 \left( e^{\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha zF\eta}{RT}} \right). \quad (43)$$

$j$  je gustoća struje,  $j_0$  gustoća struje izmjene,  $\alpha$  koeficijent prijelaza, a aktivacijski prenapon  $\eta$  definiran je jednadžbom:

$$\eta = E_j - E_r, \quad (44)$$

gdje je  $E_j$  potencijal elektrode kod date gustoće struje, a  $E_r$  ravnotežni potencijal elektrode.

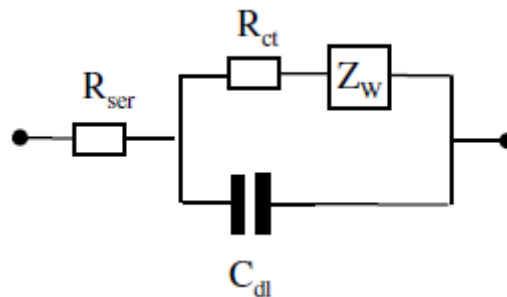
Za male napone, odnos struje i napona na granici faza može se karakterizirati otporom prijelazu naboja,  $R_{CT}$ . Za prolaz naboja kroz duže vrijeme, površinska koncentracija aktivnog materijala se smanjuje i mora se nadomjestiti difuzijom. Posljedična ovisnost s otporom je kompleksna, ali se općenito može reći da se difuzijom ograničena opskrba/dostava manifestira kao dodatni vremenski ovisan otpor [13]. Nakon prolaska granice faza, naboj dalje putuje ionskim vodičem, tj. elektrolitom između pora i elektroda. Odnos struje i napona ovdje sličan je omskom otporu, dok na višim strujama postaje kompleksniji.

Ove otporne komponente će izazivati degradaciju performansi izvora energije. Impedancijska spektroskopija pomaže na dva načina. Prvo, njena jedinstvena mogućnost da razdvoji različite otporne doprinose koristeći mjerenja na terminalima izvora energije pomaže u identificiranju najveće prepreke izvora energije za dobivanje maksimuma energije i u kvantitativnom istraživanju, kako različiti koraci pomažu u eliminaciji istih. Drugo, kvantifikacijom različitih komponenti omogućuje se modeliranje struja/napon/vrijeme ponašanja izvora energije. Impedancijska spektroskopija omogućuje testiranje prikladnosti određenog modela i prikupljanje vrijednosti parametara modela za određeni izvor energije.

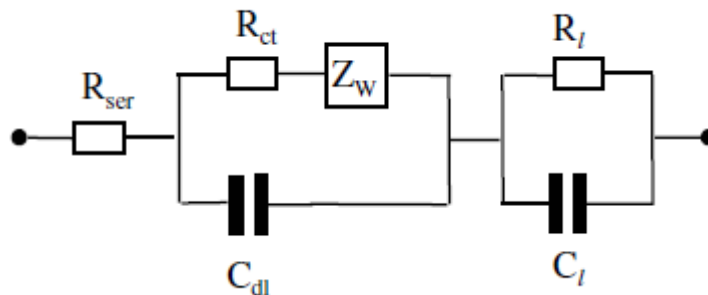
Za postizanje visoke vodljivosti, u galvanskim člancima se uvijek koriste velike količine vodljivih soli u tekućim elektrolitima. Kada govorimo o otporu elektrolita, važan faktor je

doprinos difuzije. U slučaju čvrstih elektrolita, situacija je malo kompliciranija i svi relaksacijski, migracijski i difuzijski efekti mogu se preklapati u istom području frekvencija. Zbog visoke koncentracije iona koji sudjeluju u reakcijama punjenja/pražnjenja i vrlo tankom sloju elektrolita koji se koristi u praktičnim galvanskim člancima, impedancija većine tekućih elektrolita je zanemariva i njeni utjecaji pojavljuju se samo na visokim frekvencijama i najčešće kao doprinos serijskog otpora. Važan doprinos elektrolita sveukupnoj impedanciji članka je povezan s elektrolitom u porama aktivnog materijala [13]. Zbog toga što je poprečni presjek pora puno manji od geometrijskih dimenzija, čak i visoko vodljivi elektroliti dovode do značajnog otpora u porama. Pore također imaju značajni površinski kapacitet, što izaziva pojavljivanje efekta impedancije elektrolita u porama preko šireg frekvencijskog područja.

Elektrokemijske reakcije, formiranje dvosloja i adsorpcija su procesi koji doprinose površinskoj impedanciji čestica. Adsorbirane vrste mogu difundirati unutar aktivnog materijala članka, osim u slučaju metalnih anoda. Zbog ovog razloga, površinska impedancija čestica uključuje element Warburgve impedancije, a ne kondenzator za opisivanje adsorpcije [13]. Randlesov ekvivalentni strujni krug prikazan je na Slika 24 i uključuje navedene procese. U galvanskim člancima, aktivni materijal nije otopljen u elektrolitu, nego je uobičajeno krut. Prema tome,  $Z_w$  uključuje difuziju kroz krutinu, za razliku od difuzije kroz tekući elektrolit koju opisuju Randles.



Slika 24. Randlesov ekvivalentni strujni krug [13].



Slika 25. Ekvivalentni strujni krug površinske impedancije čestica koji uključuje pasivacijski sloj [13].

Na slikama 24 i 25, u realnoj primjeni umjesto kondenzatora koristi se konstantno-fazni element (*engl. constant phase element, CPE*), a za opisivanje difuzijskih procesa pri niskim frekvencijama komponenta Warburgove impedancije. Konstantno-fazni element omogućava modeliranje neidealnog kondenzatora (kapacitet dvosloja) korištenjem parametra koji opisuje koliko ponašanje sustava odstupa od idealnog [18]. Vrijednost kompenzacije faze uzrokuje pomicanje polukruga ispod realne osi impedancije, što se može vidjeti na Slika 23. Warburgova impedancija je element strujnog kruga koji dobro opisuje difuzijske procese u elektrokemijskom galvanskom članku.

Na površini anoda Li-ionskih galvanskih članaka, dolazi do stvaranja već spomenutog ionski vodljivog pasivacijskog sloja (SEI). Ovaj sloj, ima mjerljive efekte na kinetiku pražnjenja i prema tome može biti analizirani impedancijskom spektroskopijom. Jednostavan model ekvivalentnog strujnog kruga (Slika 25) omogućuje procjenu dielektrične konstante, debljine i ionske otpornosti sloja.

Dok se reakcija prijelaz elektrona odvija na granici faza, većina elektrokemijski aktivnog materijala ostaje unutar čestica. Mnogi elektrokemijski aktivni materijali nisu pogodni za primjenu u galvanskim člancima unatoč obećavajućem specifičnom kapacitetu i naponu, jer su njihovi kristali nepropusni za ione [13]. Otvorena kristalna struktura omogućuje ionima jednostavan ulazak i izlazak iz kristala što je zajednička karakteristika materijala koji se koriste u današnjim člancima. Proces kretanja iona unutar kristala kontroliran je difuzijom kroz krutinu što kvantitativnu karakterizaciju ovog procesa čini kritičnom za određivanje prikladnosti i poboljšanja kinetike materijala korištenih u galvanskim člancima. Za razliku od poroznih metalnih elektroda, gdje je otpor metalnih čestica malen i često može biti zanemaren, za spomenute elektrode, i elektronska otpornost čestica i ionska otpornost elektrolita su od iznimne

važnosti. Ova dva doprinosa otporu, elektronski i ionski, ne mogu se razdvojiti, ali unatoč tome, informacija o kombiniranom specifičnom otporu porozne elektrode je korisna jer definira ovisnost impedancije članka o debljini elektrode [13].

Spektar Li-interkalacijskih elektroda ima pomaknuti polukrug u području visokih frekvencija i njegova veličina i ovisnost o frekvenciji određena je s  $R_{CT}$  i  $C_{DL}$ . Kombinirana elektronska i ionska otpornost poroznih materijala doprinosi „rastezanju“ polukruga duž X-osi [13].

Izbor modela za analizu spektralnih podataka treba biti napravljen tako da uključuje kompromis između potpunog obuhvaćanja svih kinetičkih značajki i najniže moguće standardne devijacije [13]. Za minimiziranje standardne devijacije kritičnih parametara, model bi trebao biti što je moguće jednostavniji čak i ako to vodi do lošijeg matematičkog usklađivanje u području frekvencija pod utjecajem parametara od interesa.

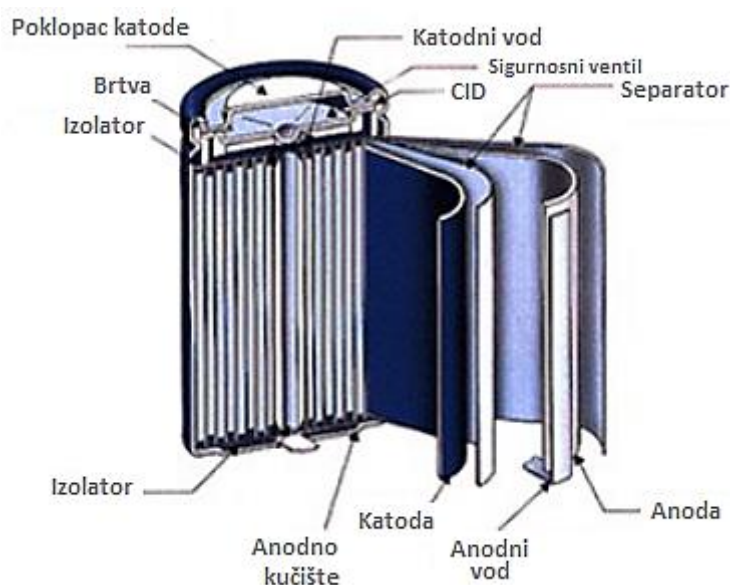
### 3 EKSPERIMENTALNI DIO

Mjerenje je provedeno na punjivom cilindričnom litij-ionskom galvanskom članku modela INR217000 M50 18,20 Wh proizvođača LG Chem (Slika 26). Na Slika 27 dan je shematski prikaz unutrašnjosti cilindričnog članka i njegovih komponenti. U Tablica 7 izdvojene su neke karakteristike testiranog članka prema specifikacijama proizvođača. LG M50 galvanski članak je specificirana kao članak NCM811 kemije, što znači da katodu čini kombinacija elemenata nikal-kobalt-mangan u omjeru 8:1:1, a anoda je kombinacija grafita i SiO. Točan sastav elemenata članka nikada nije u potpunosti poznat, pa se tako, uz sastav elektroda, pretpostavlja organski elektrolit s nekom litijevom soli.



*Slika 26. Fotografije LG M50 litij-ionskog galvanskog članka koji je korišten u mjerenju [29].*





Slika 27. Struktura cilindričnog litij-ionskog galvanskog članka [7].

Tablica 7. Karakteristike LG M50 galvanskog članka [29].

VOJSTVO	SPECIFIKACIJA
Energija	Nominalna 18,50 Wh Minimum 17,60 Wh
Nominalni napon	3,63 V
Standardno punjenje	Konstantna struja 0,3C (1,455 mA) Konstantan napon 4,2 V Završna struja („Cut off“) 50 mA
Maksimalni napon punjenja	4,20 ± 0,05 V
Standardno pražnjenje	Konstantna struja 0,2C (970 mA) Završni napon („Cut off“) 2,50 mA
Gustoća energije	751 Wh/L
Masa	68,0 ± 1,0 g
Promjer	≤ 21,10 mm
Visina	≤ 70,15 mm
Inicijalna unutarnja impedancija	≈ 25 mΩ

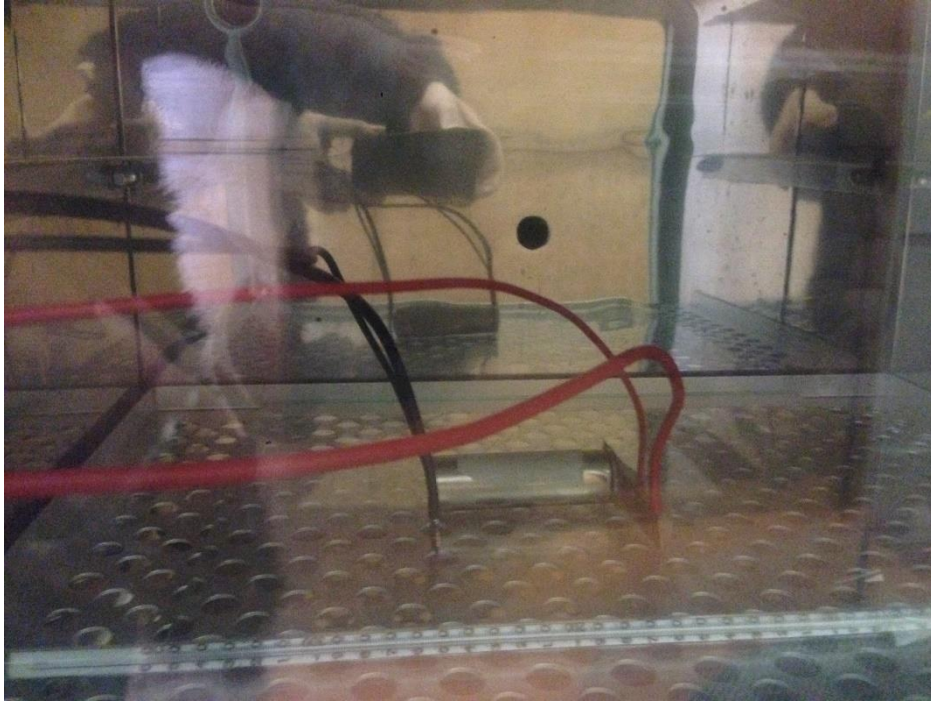
Na Slika 28 i Slika 29 prikazana je izvedba samog mjerenja. Članak je smještena u termostat pri temperaturi od 30 °C. Mjerenje elektrokemijske impedancijske spektroskopije na navedenom članku provedeno je pomoću SP-200 prenosivog potenciostata/galvanostata tvrtke BioLogic [30] unutar frekvencijskog raspona od 500 kHz do 10 mHz u sljedećim koracima:

1. Inicijalno punjenje članka od OCV-a do 4,2 V strujom od 500 mA („Constant Current“).
2. Punjenje članka na 4,2 V sve dok struja nije pala na 50 mA („Constant Voltage“).
3. 10 sukcesivnih pražnjenja od po sat vremena strujom od 50 mA, što iznosi ukupno 0,5 Ah u svakom koraku.
4. Nakon svakog koraka, snimljena je ovisnost OCV-a o vremenu kroz sat vremena te je na postignutom OCV-u snimljena impedancija.
5. Nakon deset ponovljenih mjerenja (pražnjenje, OCV, EIS) članak je ispražnjena do kraja, odnosno, mjerenja su ponavljana sve dok se napon nije spustio na 2,7 V.

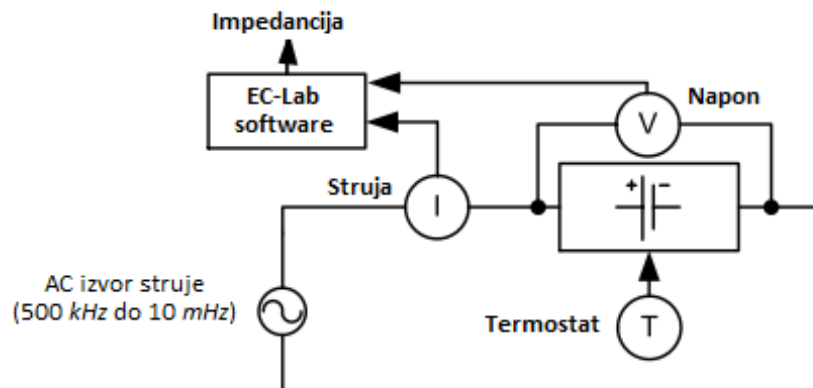
Gornjih deset ciklusa ponovljeni su u suprotnom smjeru prilikom punjenja članka. Prilikom punjenja članka, OCV na 2,7 V praćen je tijekom dva sata za razliku od ostalih, koji su praćeni po sat vremena. Ovo je napravljeno zbog toga što se kod praznog članka OCV puno sporije uspostavlja zbog sporijeg odvijanja procesa unutar samog članka. Na slikama ispod prikazana je izvedba i shema mjerenja.



Slika 28. Izvedba mjerenja.



Slika 29. Članak unutar termostata spojen na uređaj za testiranje.



Slika 30. Shema izvedbe mjerenja.

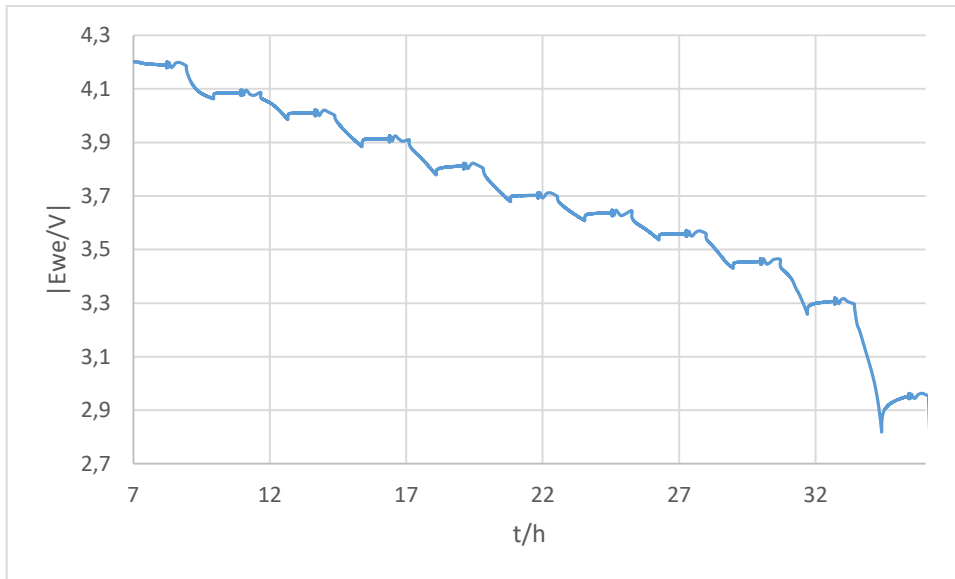
## 4 REZULTATI I RASPRAVA

Dobiveni rezultati mjerenja opisanog u prethodnom poglavlju obrađeni su u svrhu donošenja zaključaka o promjeni elektrokemijskih karakteristika članka tijekom punjenja i pražnjenja, odnosno o promjeni svojstava članka s promjenom stanja napunjenosti. Kada govorimo o električnim vozilima, vrlo je važno poznavati unutarnji otpor članka i njegovu promjenu s promjenom svojstava cikliranja, kako bi se mogli odrediti optimalni uvjeti korištenja i dobiti maksimum snage. Kao što je već naglašeno, mjerenjem impedancije članka, preko modela ekvivalentnog strujnog kruga, može se odrediti stanje napunjenosti (SOC) i stanje zdravlja članka (SOH), što je od izuzetne važnosti proizvođaču i korisniku električnog vozila. Ova dva parametra glavni su indikatori koji daju korisne informacije o tome kada je članke potrebno puniti, o dometu električnog vozila, kao i o tome kada je članke potrebno zamijeniti. Dobiveni podatci uključuju mjerenja struje i napona u vremenu, kao i EIS analizu.

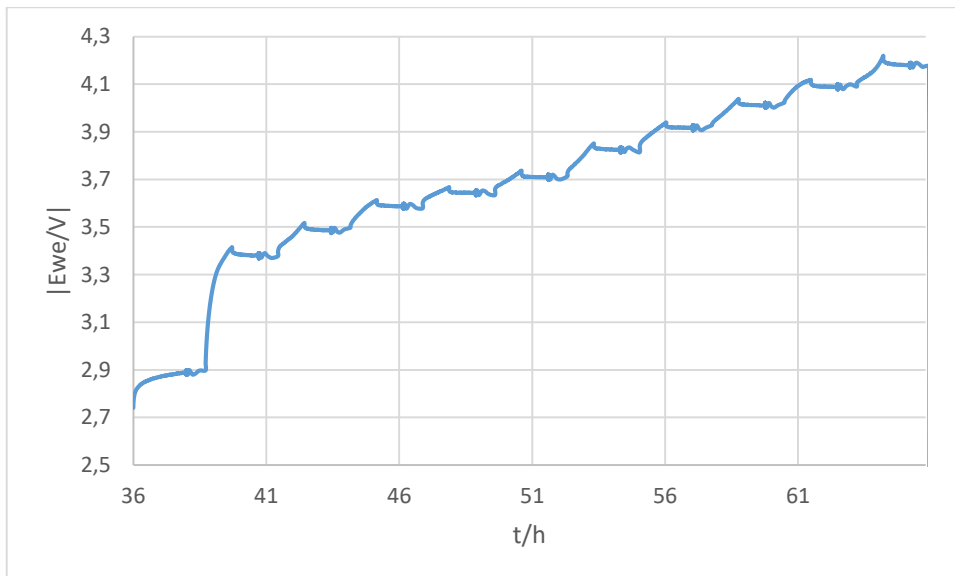
### 4.1 Analiza profila napona

Na slici 31 i slici 32 prikazani su profili pražnjenja i punjenja članka tijekom 10 uzastopnih pražnjenja/punjenja količinom naboja koja odgovara vrijednosti od 10 % SoC-a. Kao rezultat dobivene su naponske „stepenice“ a svaka naponska stepenica sastoji se od četiri dijela:

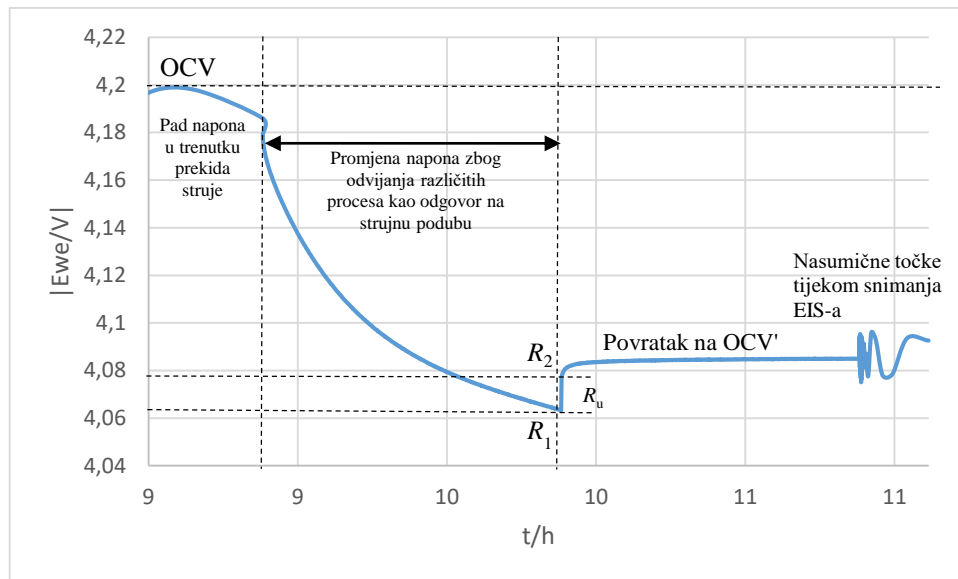
1. Promjena napona prilikom pražnjenja/punjenja članka
2. Nagli promjena napona u trenutku prekida struje
3. Promjena OCV-a s vremenom kroz sat vremena. Vrijednosti OCV-a na kraju sat vremena u ovisnosti o SOC-u prikazane su na slikama 34 i 35, jer je pri tim vrijednostima snimljen EIS.
4. Nekoliko nasumičnih točaka koje se pojavljuju za vrijeme snimanja EIS-a, što se zanemaruje i odbacuje u daljnjem računanju.



Slika 31. Profil napona tijekom ciklusa pražnjenja.

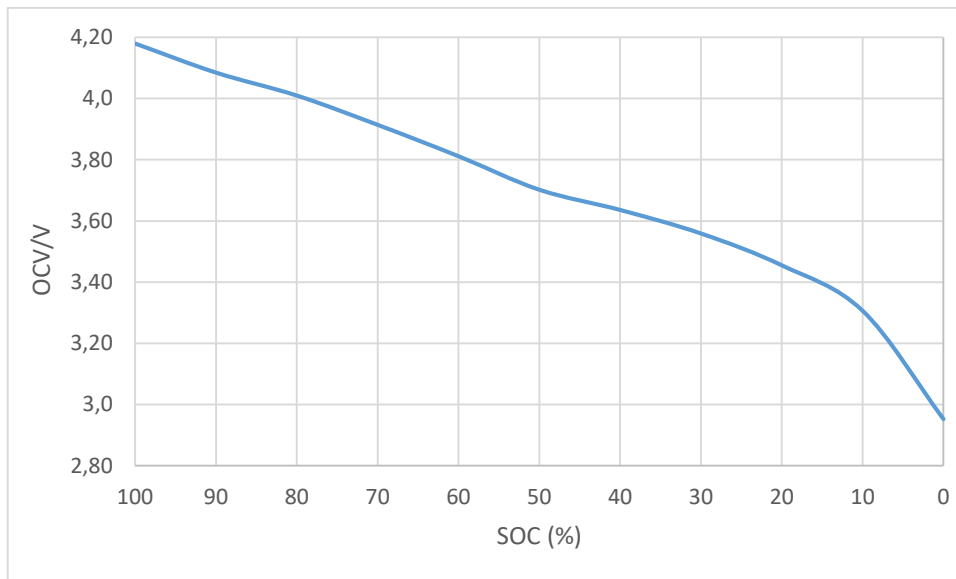


Slika 32. Profil napona tijekom ciklusa punjenja.

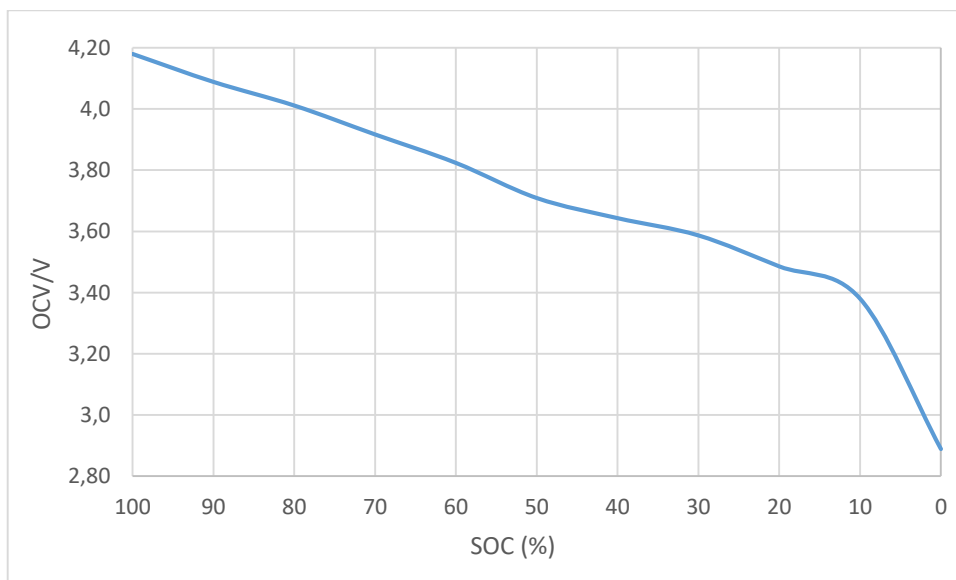


Slika 33. Odgovor napona prilikom pražnjenja članka na 100% SOC-a.

Tipični odziv jedne stepenice napona Li-ionskog galvanskog članka tijekom pražnjenja prikazan je na Slika 33. Tijekom punjenja napon članka opada što je posljedica promjene u sastavu elektrodnih materijala. Kada se struja pražnjenja prekine, dolazi do nagle promjene napona članka i polako se s vremenom uspostavlja potencijal otvorenog kruga. Budući da je tijekom pražnjenja/punjenja članka došlo do različitih polarizacija elektroda, promjena OCV-a odražava njihovu depolarizaciju. Profil napona tijekom punjenja sličan je pražnjenju (slika 32), ali obrnutog smjera [15]. Kada se litij-iononski galvanski članak prazni ili puni velikom strujom, brzina elektrokemijske reakcije nije uvijek u stanju pratiti iznos struje. Tada se elektroni akumuliraju na pozitivnoj ili negativnoj elektrodi i uzrokuju polarizaciju. Polarizacija se također događa u slučaju da je brzina difuzije kroz aktivni elektrodni materijal manja od brzine odvijanja elektrokemijske reakcije.



Slika 34. Promjena OCV-a s promjenom SOC-a za ciklus pražnjenja članka.



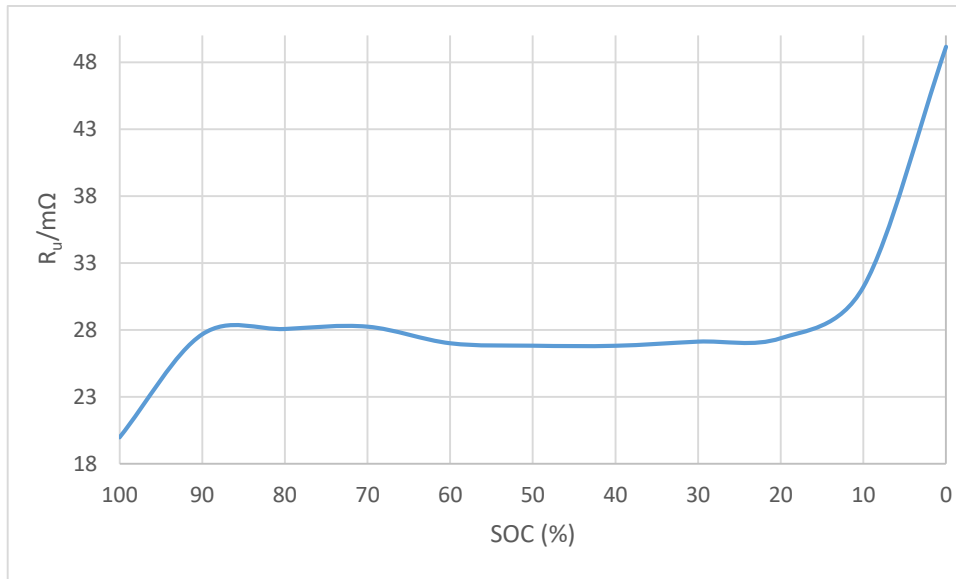
Slika 35. Promjena OCV-a s promjenom SOC-a za ciklus punjenja članka.

Iz prethodnih grafičkih prikaza (slika 34 i slika 35) može se pratiti promjena OCV-a s promjenom stanja napunjenosti. Ova ovisnost ne pokazuje čistu linearnu promjenu, nego su prisutne blage promjene napona („stepenice“) te se mogu pripisati nejednoznačnom elektrokemijskom procesu koji se sastoji od nekoliko stupnjeva. Nadalje, i prilikom procesa punjenja i pražnjenja na 10 % SOC-a dolazi do značajnog pada napona, što označava da je glavna elektrokemijska reakcija u galvanskom članku završena te moguću neželjenu kemijsku promjenu elektrodnog materijala.

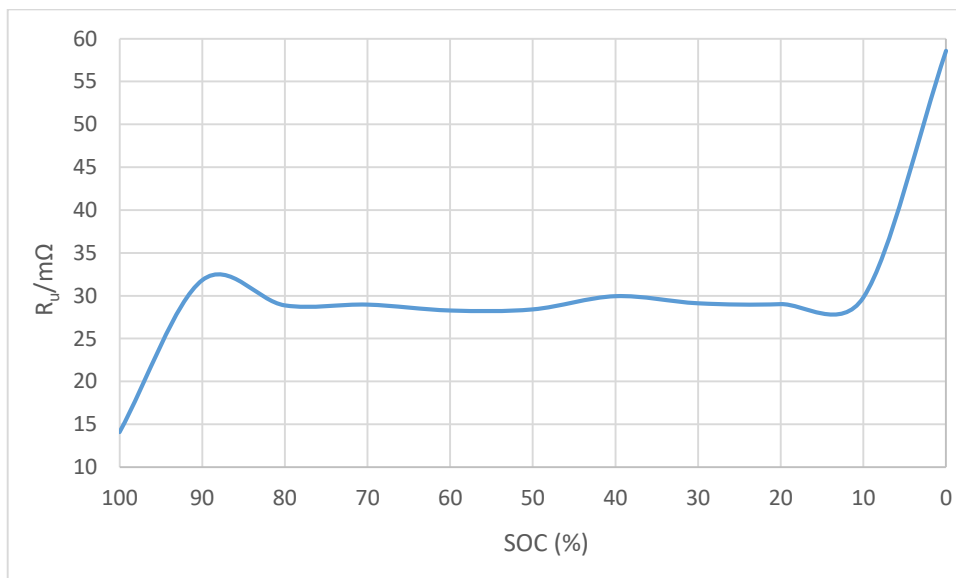
Prilikom pada napona u trenutku prekida struje (druga točka, Slika 33) izračunati su unutarnji otpori članka kod svakog SOC-a, preko jednadžbe Ohmovog zakona:

$$R_u = \frac{(E_2 - E_1)}{I}, \quad (45)$$

gdje je  $R_2 - R_1$  spomenuti pad napona u trenutku prekida struje, a  $I$  iznos struje. Izračunate vrijednosti unutarnjeg otpora  $R_u$  prikazane su na slici 36 i slici 37. Povećanje otpora služi kao indikator gubitka snage.



Slika 36. Promjena unutarnjeg otpora  $R_u$  prilikom ciklusa pražnjenja članka s promjenom SOC-a.

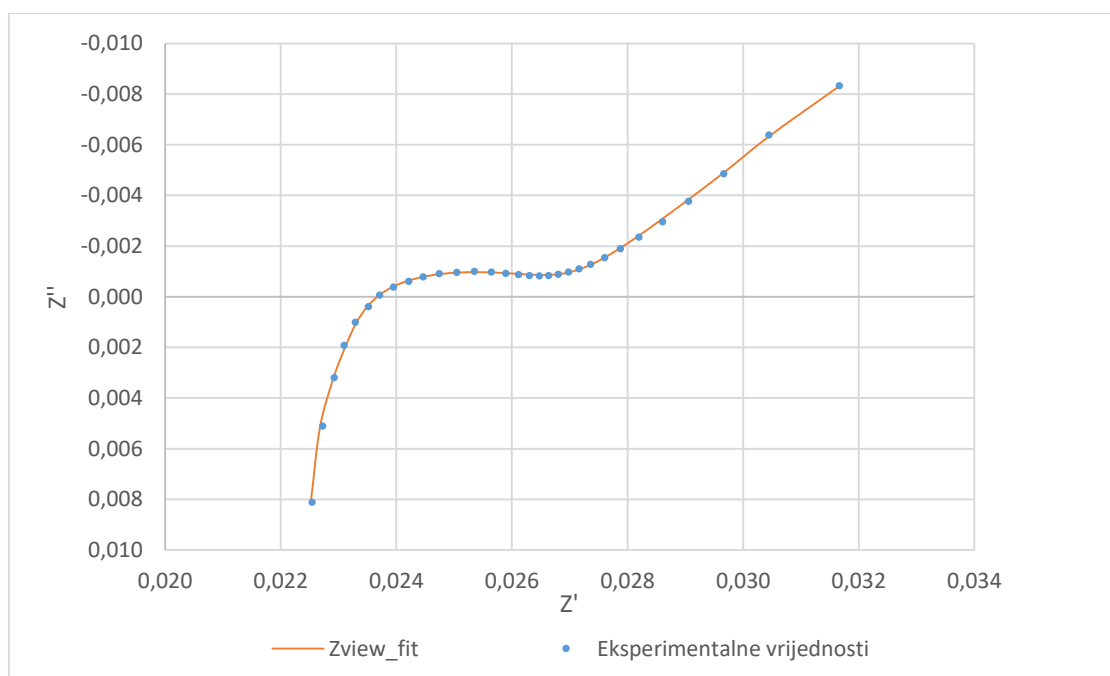


Slika 37. Promjena unutarnjeg otpora  $R_u$  prilikom ciklusa punjenja članka s promjenom SOC-a.



Kada govorimo o unutarnjem otporu  $R_u$ , onda se to odnosi na omski otpor galvanskog članka na visokim frekvencijama. Ovaj otpor najčešće definiraju proizvođači galvanskih članaka i prema tehničkim specifikacijama za članak korištenu u ovom eksperimentu on iznosi  $25 \text{ m}\Omega$  (Tablica 7). Iz dobivenih rezultata primjećuje se da unutarnji otpor nije konstantan i da ovisi o stupnju napunjenosti članka. Najveći porast unutarnjeg otpora javlja se kada je članak ispražnjen, tj. kod stupnja napunjenosti manjih od 10 %. Razlog tome može ležati ili u promjeni strukture materijala ili otežanom procesu migracije iona kroz materijal. Promjena materijala nije u potpunosti reverzibilna i postavlja se pitanje koliki je postotak aktivnog materijala u ovom slučaju trajno „izgubljen“. Pražnjenje ćelije na ovako nizak SOC smanjuje životni vijek pa se u praktičnoj primjeni ne preporuča koristiti članak ispod 20 % SOC-a [18]. Prilikom pražnjenja (slika 36) i punjenja (slika 37), unutarnji otpor pada i ostaje relativno konstantan u području SOC-a od 10 do 90 %. Srednja vrijednost unutarnjeg otpora preko cijelog raspona SOC-a za proces pražnjenja iznosi  $29,03 \text{ m}\Omega$ , a za proces punjenja  $30,62 \text{ m}\Omega$ , što je više od prethodno navedene vrijednosti definirane od strane proizvođača.

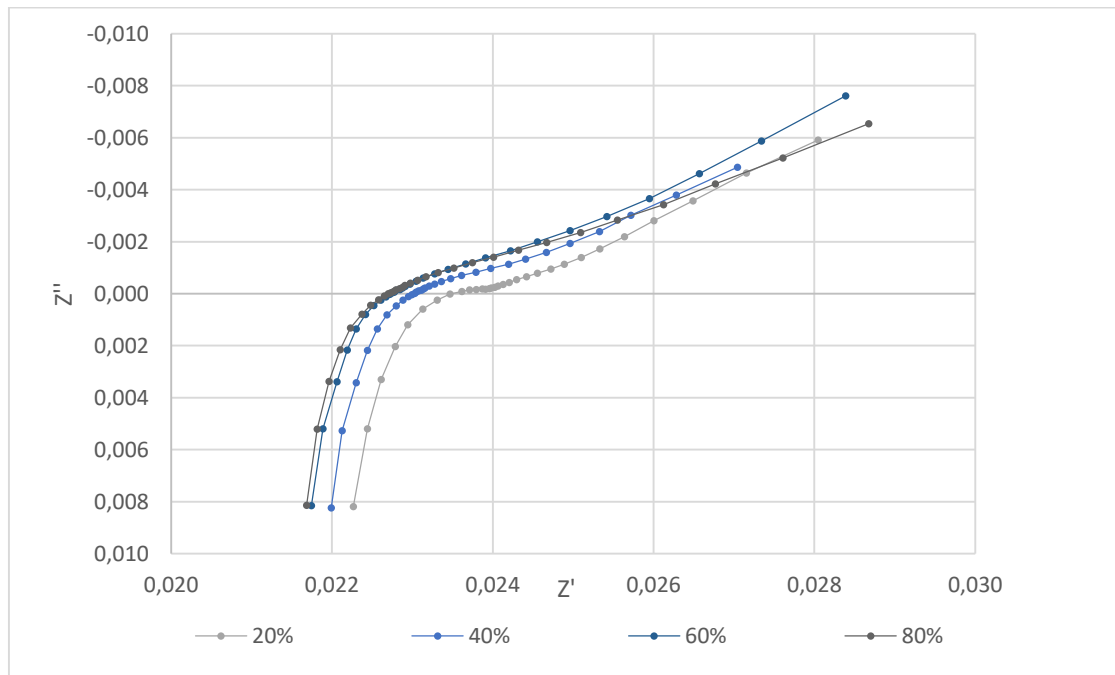
#### 4.1.1 Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije



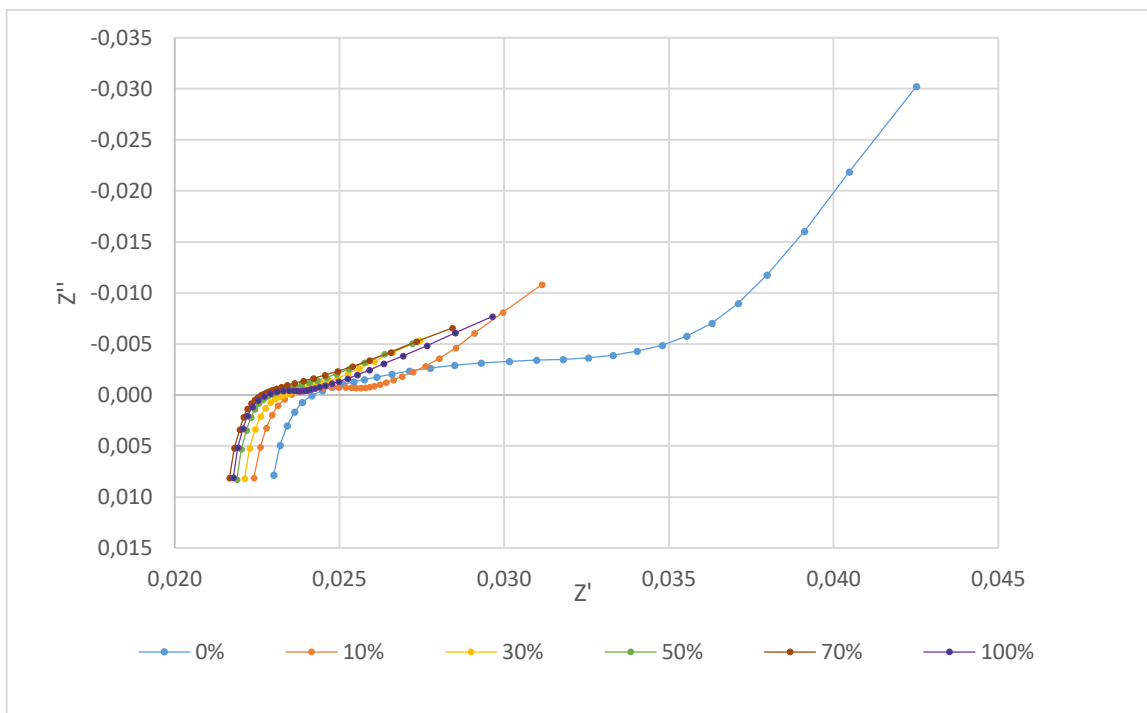
Slika 38. EIS dijagram ciklusa punjenja na 10 % SOC-a.

Tipični EIS dijagram Li-ionskih galvanskih članaka dobiven kod 10 % SOC-a prikazan je na slici 38. Na visokim vrijednostima frekvencije i ispod X-osi vidi se induktivna pojava. U ovom području visokih frekvencija polukrug siječe X-os na vrijednosti  $0,0235 \Omega$  i predstavlja unutarnji otpor članka,  $R_u$ . Pomicanjem prema nižim frekvencijama spektar poprima oblik nepravilnog polukruga, da bi se konačno na još nižim frekvencijama vidio značajniji porast impedancije.

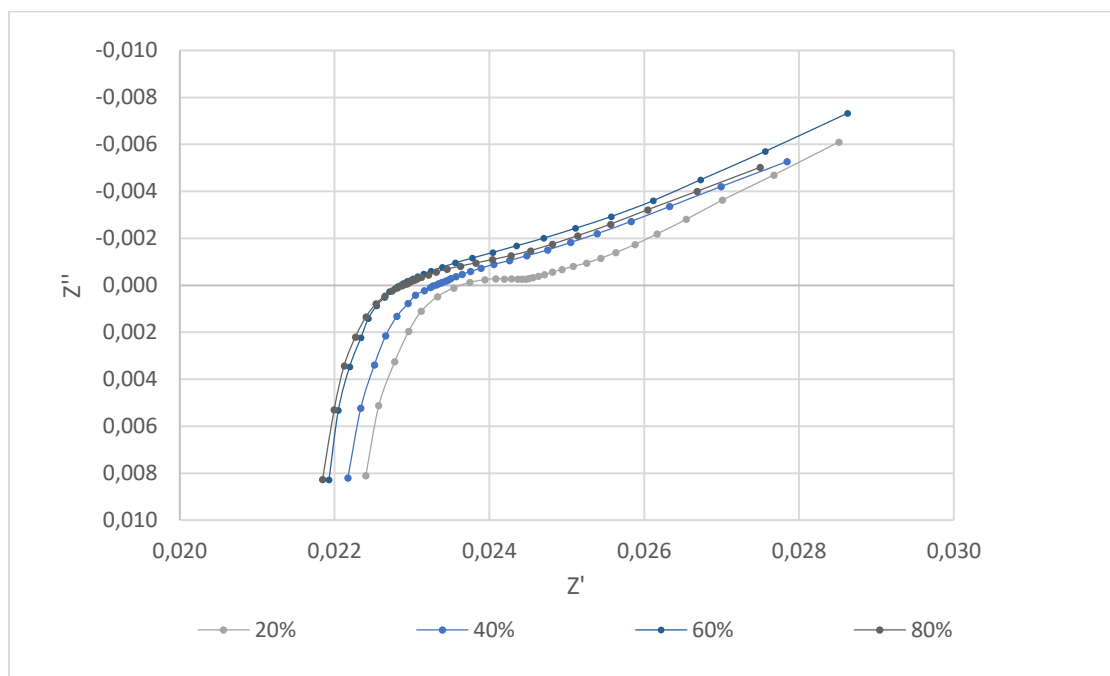
Impedancijski dijagrami za 20 %, 40 %, 60 %, 80 % SOC-a prilikom pražnjenja članka prikazani su na slici 39, a za 0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 % i 100 % SOC-a prikazani su na slici 40. Impedancijski dijagrami za vrijeme punjenja članka prikazani su na slikama 41 i 42.



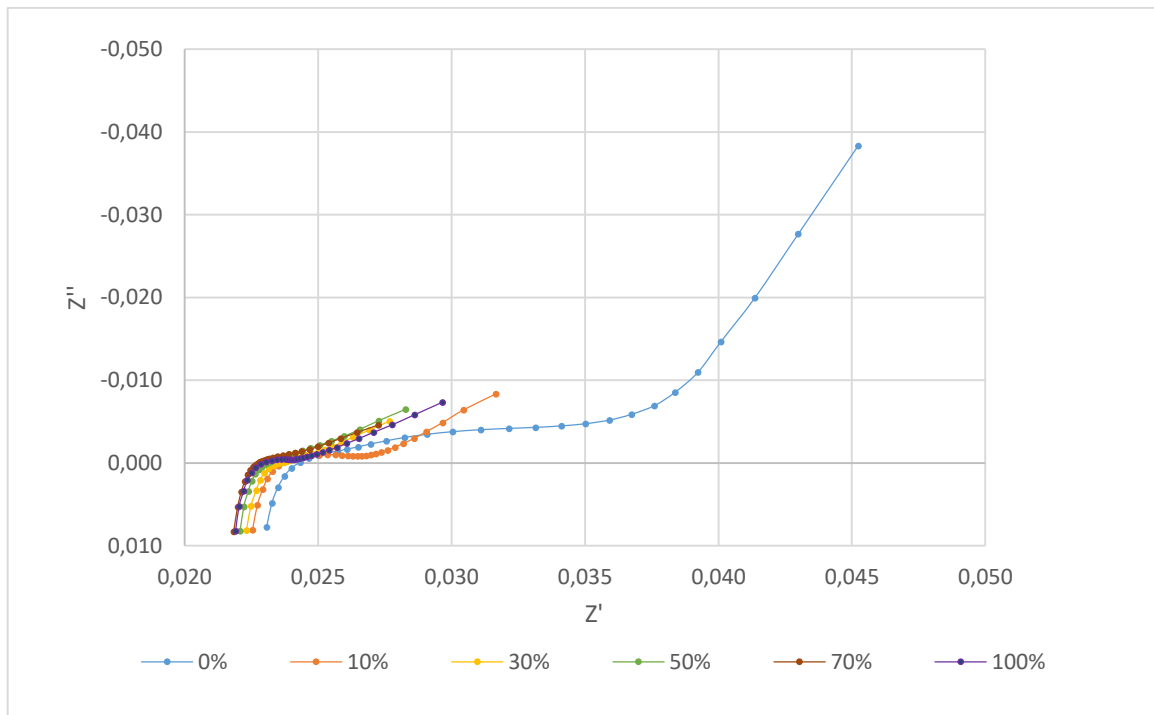
Slika 39. EIS dijagram za određene vrijednosti (20 %, 40 %, 60 % i 80 %) SOC-a prilikom ciklusa pražnjenja.



Slika 40. EIS dijagram za određene vrijednosti (0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 % i 100 %) SOC-a prilikom ciklusa pražnjenja.



Slika 41. EIS dijagram za određene vrijednosti (20 %, 40 %, 60 % i 80 %) SOC-a prilikom ciklusa punjenja.

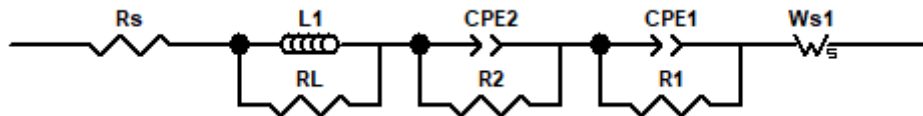


Slika 42. EIS dijagram za određene vrijednosti (0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 % i 100 %) SOC-a prilikom ciklusa punjenja.

Kao što se može vidjeti iz priloženih rezultata, porastom vrijednosti SOC-a, serijski otpor pomiče se prema nižim vrijednostima. Nadalje, promjenom SOC-a galvanskog članka mijenja se veličina i oblik polukruga. Na 0 % SOC-a u oba slučaja polukrug je najveći i imaginarna impedancija poprima najveću vrijednost, a porastom SOC-a polukrug se smanjuje. Iz promjene dijametra RC polukruga može se odrediti parametar  $R_{CT}$  [18]. Osim toga, kao što je prethodno navedeno, na nižim vrijednostima SOC-a mogu se uočiti dva polukruga, koji izostaju na višim vrijednostima SOC-a (od 20 % SOC-a). Najvjerojatnije se kod niskih vrijednosti SOC-a razdvajaju brzine prijelaza elektrona tako da proces na jednoj elektrodi postaje puno sporiji od procesa na drugoj elektrodi. Iz ovog se može zaključiti da otpor prijenosu naboja značajno ovisi o SOC-u i da je u elektrokemijskom galvanskom članku primarna komponenta koja povećava impedanciju smanjenjem SOC-a. To otvara mogućnost korištenja  $R_{CT}$  za procjenu SOC-a u BMS-u [18]. Još jedan od razloga korištenja ovog parametra je i što mjerenja na niskim frekvencijama (posebice difuzijski efekti,  $R_w$ ) oduzimaju puno vremena za primjenu u BMS-u realnih sistema.

## 4.2 Izrada modela i matematičko usklađivanje eksperimentalnih rezultata s modelom

Podatci dobiveni EIS analizom obrađeni su u programu ZView 2 [31]. Obrada podataka uključivala je pronalazak odgovarajućeg modela i matematičko usklađivanje eksperimentalnih rezultata s modelom. Za slučaj korištenog litij-ionskog galvanskog članka odabran je sljedeći model ekvivalentnog strujnog kruga:



Prema modelu, svaki element ekvivalentnog strujnog kruga opisuje neki od procesa koji se odvijaju prilikom cikliranja članka i u Tablica 8 pojašnjen je svaki od korištenih elemenata.

Tablica 8. Elementi korištenog modela ekvivalentnog strujnog kruga.

Element ekvivalentnog kruga	Opis	Komentar
$R_s$	Omski otpor	Otpor uzrokovan prijenosom elektrona elektronskim strujnim krugom i prijenosom iona kroz elektrolit i separator
$L_1$	Induktivitet članka i kablova	Najčešće nije posljedica procesa u članku
$R_L$	Induktivni otpor	Otpor povezan s induktivnom komponentom koji je pridodan radi točnijeg matematičkog modeliranja
CPE1 i CPE2	Konstantno-fazni elementi	Ovi elementi mogu opisivati ne idealna kapacitivna svojstva SEI sloja ili elektrokemijskog dvosloja, a mogu se definirati tako da jedan od njih predstavlja katodu, a drugi anodu [32]
$R_1$ i $R_2$	Otpor prijenosu naboja i interkalacijski otpor	Odražavaju promjenu otpora sustava zbog SEI sloja, kao i otpor na koji nailaze Li-ioni prilikom interkalacije u elektrodni materijal. Isto kao i CPE elementi, jedan može predstavljati otpore anode, a drugi katode.
$W_{s1}$	Ograničeni Warburgov element*	Opisuje procese difuzije unutar poroznog sloja elektrode

\*U ZView 2 programu za procjenu difuzijskih procesa korišten je Warburg short element [31].

Izabrani model pokazivao je najbolje matematičko usklađivanje podataka s najmanjom standardnom devijacijom. Za model se smatra da dovoljno dobro matematički usklađuje rezultate, ako je vrijednost parametra  $\chi^2$  manja od  $10^{-3}$ . Dobivene vrijednosti ovog parametra, za ciklus punjenja i pražnjenja, kreću se između  $10^{-4}$  i  $10^{-5}$  što potvrđuje valjanost korištenog modela (tablica 9).

Tablica 9. Vrijednost  $\chi^2$  parametra za ciklus punjenja i pražnjenja.

SOC (%)	Pražnjenje	Punjenje
	$\chi^2$	$\chi^2$
100	2,24E-04	2,41E-04
90	9,36E-05	1,66E-04
80	1,15E-04	2,40E-04
70	1,48E-04	2,08E-04
60	2,03E-04	1,63E-04
50	1,82E-04	1,01E-04
40	2,37E-04	8,60E-05
30	2,21E-04	1,90E-04
20	2,43E-04	2,86E-04
10	8,78E-04	2,67E-05
0	2,26E-04	3,90E-04

Matematičkim usklađivanjem rezultata EIS mjerenja omogućuje se modeliranje kinetičkih procesa članka (SEI, prijenos naboja i difuzija) [20]. Teoretski nije moguće izolirati doprinose između mehanizma starenja i nema jedinstvene metode za povezivanje ovih efekata s ECM-om (*engl. equivalent circuit model*).

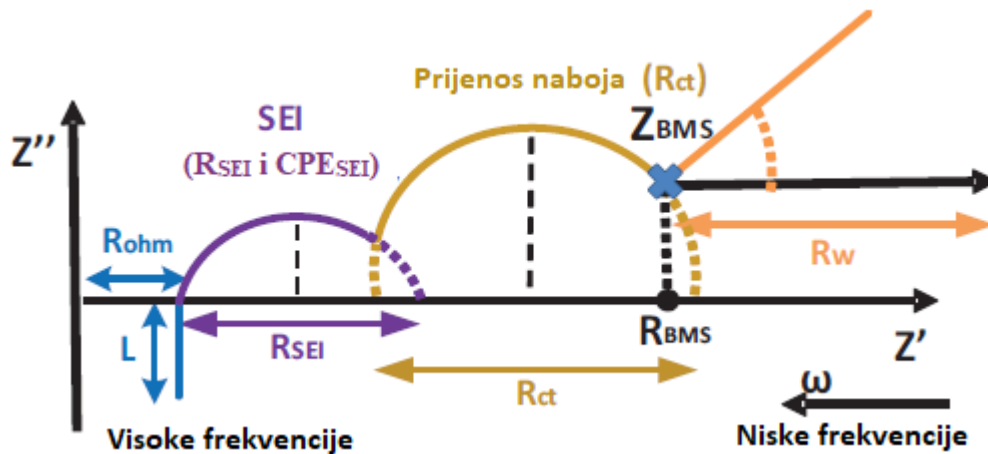
Induktivni elementi prisutni su prilikom EIS mjerenja, ali nisu rezultat procesa koji se odvijaju unutar galvanskog članka, nego mjernih kablova. Iz ovog razloga su sve točke iznad 10 kHz zanemarene. Dio točaka povezanih s induktivnim elementima ipak je zadržan radi točnijeg matematičkog usklađivanja, posebno sjecišta polukruga sa X-osi u području visokih frekvencija, odnosno radi točnijeg određivanja omskog otpora,  $R_s$ .

U području srednjih frekvencija pojavljuje se kapacitivni polukrug koji ukazuje na kinetičke procese u članku. Poznato je da, ako su vremenske konstante dva ili više Randlesova kruga u seriji takva da vrijedi:

$$\frac{(R_1 C_1)}{(R_2 C_2)} \sim 1, \quad (46)$$

dvije vremenske konstante pojavljuju se kao jedna u Nyquistovom grafu [28]. Zbog toga je, prilikom matematičkog usklađivanja, model korišten u dvije varijante. Pri visokim vrijednostima SOC-a, parametri jednog RC kruga inicijalno su definirani kao nula. Ovisno o tome koji tip modela je korišten, na grafičkim prikazima mogu biti prisutni jedan ili dva matematički usklađena polukruga spektra. Primjerice, model s definiranim vrijednostima oba RC kruga korišten je tijekom pražnjenja članka na 0 % SOC-a, a tijekom punjenja na 0 % i 10 % SOC-a. Prema literaturi, prvi polukrug povezuje se sa SEI slojem, a drugi s procesom

prijelaza naboja (Slika 43) [33]. Koji RC krug se odnosi na koji proces, ne može se sa sigurnošću reći i potrebno je provesti dodatna mjerenja kako bi se donio zaključak. Osim toga, EIS tehnikom primijenjenom na cijelom članku nije moguće dati točan odgovor na pitanje na kojoj od elektroda se odvijaju spomenuti procesi.



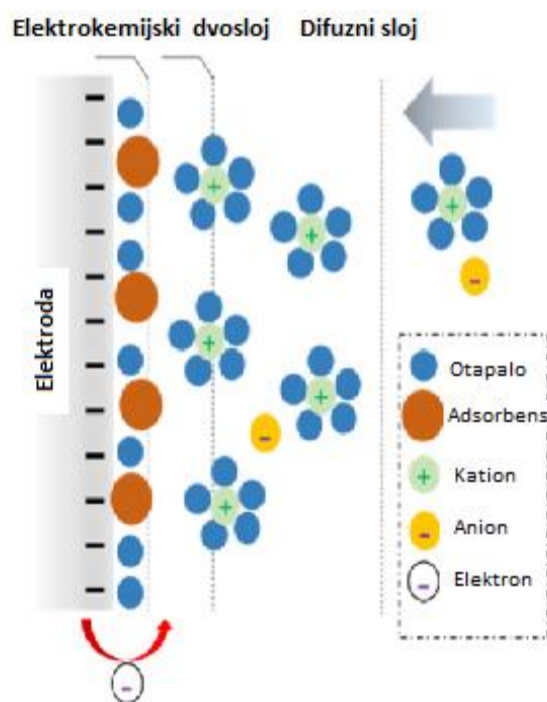
Slika 43. Interpretacija spektra litij-ionskog galvanskog članka [33].

U našem modulu korišten je konstantno-fazni element (CPE) umjesto kondenzatora. CPE je određen s dvije vrijednosti: CPE-T i CPE-P. Ako je CPE-P jednak 1, onda je CPE identičan kondenzatoru. Kada je CPE povezan u paralelu s otpornikom opisan je proces prijelaza naboja, koji izaziva prethodno spomenuti pomak središta polukruga ispod X-osi. Ako je CPE-P jednak 0,5, na niskim frekvencija impedancijskog spektra pojavljuje se linija pod kutom od  $45^\circ$  koja predstavlja difuzijski Warburgov element beskonačne duljine. Ukoliko se difuzijski proces odvija unutar poroznog materijala onda je difuzijski sloj konačne debljine i u tom slučaju se koristi model transmisijskih linija.

Niže frekvencije odgovaraju dubljoj difuziji u materijal. Ako je materijal tanak, niže frekvencije odnose se na ukupnu debljinu stvarajući  $W_s$  element. Pojava difuzije nositelja naboja kroz materijal česta je pojava u elektrokemijskim sustavima [15].

Kapacitet dvosloja  $C_{dl}$  obično je modeliran CPE elementom. Električni dvosloj (Slika 44) nalazi se na granici faza elektrode i elektrolita. Ovaj sloj se stvara kako se ioni približavaju površini elektrode te dolazi do razdvajanja naboja u tankom sloju u elektrolitu i površini elektrode (reda veličine 0,1 – 1 nm). Vrijednost kapaciteta ovog dvosloja ovisi o potencijalu elektrode, temperaturi, ionskoj koncentraciji, tipu iona, oksidnom sloju, hrapavosti elektroda i adsorpciji nečistoća [15].





Slika 44. Shematski prikaz granice faza elektroda/elektrolit na kojoj dolazi do odvijanja elektrokemijske reakcije unutar članka [34].

CPE se u modelu često koristi umjesto kondenzatora da bi kompenzirala nehomogenost u sustavu [35]. Na primjer, hrapavost ili poroznost površine može izazvati pojavu kapaciteta dvosloja kao konstantno-faznog elementa s vrijednosti eksponenta između 0,9 i 1. Zapravo, kondenzator je CPE s konstantnim faznim kutom od  $90^\circ$  i vrijednošću eksponenta 1.

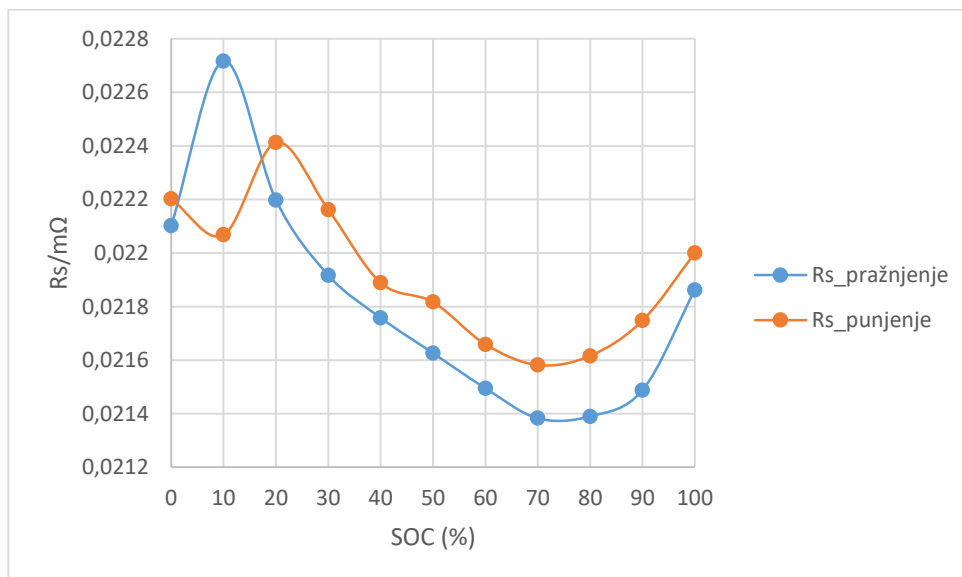
Modeli koji uključuju konstantno-fazni element često se koriste za matematičko modeliranje eksperimentalnih podataka (tzv. „fitanje“) dobivenih impedancijom. Impedancija CPE-a je izražena preko parametara  $P$  i  $T$  u jednadžbi:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{(j\omega)^{PT}} \quad (47)$$

Jednadžba predstavlja sustav sa beskonačno nisko-frekvencijskom impedancijom. Kada je  $P = 1$  sustav je opisan jednom vremenskom konstantom i parametar  $T$  ima jedincu kapaciteta. U drugom slučaju  $T$  ima jedinice  $s^\alpha/\Omega\text{cm}^2$  ili  $\text{Fs}^{(\alpha-1)}/\text{cm}^2$  [31].

#### 4.2.1 Vrijednosti parametara modela dobivene usklađivanjem s eksperimentalnim podacima

Serijski otpor tijekom pražnjenja (slika 45) na 10 % SOC-a poprima najveću vrijednost, nakon čega pada i najnižu vrijednost poprima na 70 % SOC-a. Od 70 do 100 % SOC-a serijski otpor ponovno raste. Ovako značajan prorast otpora, još je jedna potvrda da se na niskim vrijednostima SOC-a događaju značajne promjene u materijalu i da ih treba izbjegavati tijekom perioda korištenja galvanskog članka. Tijekom pražnjenja dolazi do odstupanja od očekivanog trenda i na 10 % SOC-a otpor pada te na 20 % poprima najveću vrijednost. Ovo može biti posljedica nedovoljno dobrog matematičkog usklađivanja modela i velike standardne pogreške. Omski otpori predstavljaju pad napona uzrokovan prijenosom elektrona elektronskim strujnim krugom i prijenos iona kroz elektrolit i membranu. Ovi procesi određeni su elektronskom vodljivošću elektroda i kolektora struje (najčešće bakar i aluminij) i ionskom vodljivošću elektrolita i separatora [27]. Kako elektrolit ne skladišti energiju, njegova svojstva ostaju nepromijenjena s promjenom SOC-a. S druge strane, promjena sadržaja litija pojedine elektrode vodi do promjene u vodljivosti, što čini omske otpore ovisne o SOC-u. S obzirom na temperaturu, elektronska i ionska vodljivost pokazuju suprotnu ovisnost. Elektronska vodljivost se smanjuje povećanjem temperature, za razliku od ionske vodljivosti vodiča koja se povećava povećanjem temperature. Kako je efekt ionske vodljivosti značajniji od elektronske vodljivosti, omski gubici smanjuju se povećanjem temperature [27].



Slika 45. Grafički prikaz promjene  $R_s$  s promjenom SOC-a.

Serijski otpor je korišten za modeliranje otpora kolektora struje, konektora i elektrolita. Korozija kolektora struje i konektora kao i promjene u sastavu elektrolita zbog sporednih

reakcija uzrokuju CL starenjem. CL se manifestira kao pad napona preko ovog otpora. Dakle, porast serijskog otpora kod određene vrijednosti SOC-a može se koristiti za mjerenje povećanja CL [20].

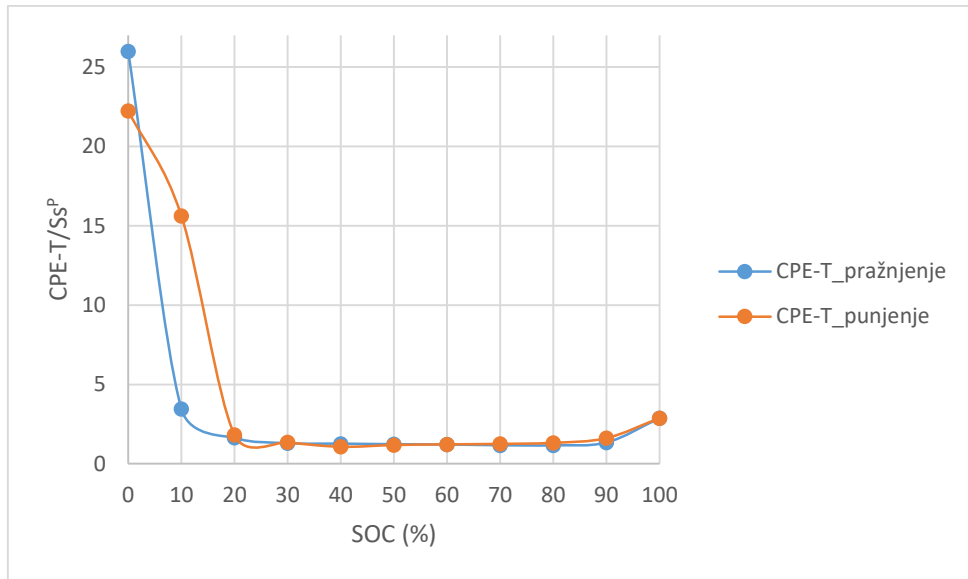
U tablici 10 prikazane su dobivene vrijednosti i razlika izračunatih otpora korištenjem modela ekvivalentnog strujnog kruga ( $R_s$ ) i izračunatih iz pada napona korištenjem Ohmovog zakona ( $R_u$ ). Razlika ova dva otpora je reda veličine  $10^{-3}$  pa se može zaključiti da odabrani model dobro predstavlja eksperimentalne podatke.

Tablica 10. Usporedba vrijednosti otpora  $R_s$  i  $R_u$ .

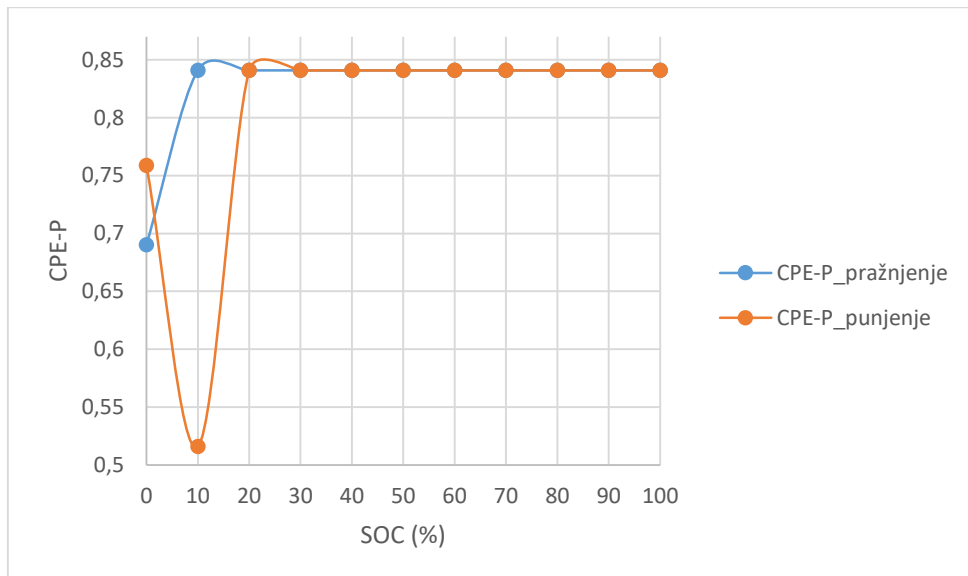
SOC/%	PRAŽNENJE			PUNJENJE		
	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_u$ ( $\Omega$ )	$R_s-R_u$ ( $\Omega$ )	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_u$ ( $\Omega$ )	$R_s-R_u$ ( $\Omega$ )
100	0,021862	0,019968	1,89E-03	0,022	0,014085	7,91E-03
90	0,021488	0,027661	6,17E-03	0,021748	0,031812	1,01E-02
80	0,02139	0,028063	6,67E-03	0,021616	0,028873	7,26E-03
70	0,021383	0,028235	6,85E-03	0,021582	0,028963	7,38E-03
60	0,021495	0,026996	5,50E-03	0,021659	0,028276	6,62E-03
50	0,021626	0,026814	5,19E-03	0,021817	0,028405	6,59E-03
40	0,021758	0,026808	5,05E-03	0,021889	0,029947	8,06E-03
30	0,021917	0,027118	5,20E-03	0,022162	0,029115	6,95E-03
20	0,022198	0,027372	5,17E-03	0,022413	0,029018	6,61E-03
10	0,022717	0,031207	8,49E-03	0,022068	0,029803	7,74E-03
0	0,022102	0,049142	2,70E-02	0,022202	0,058578	3,64E-02

Kako je već gore objašnjeno područje srednjih frekvencija definira veći ili manji polukrug koji predstavlja kinetičke procese kao što je npr. izmjena naboja na elektrodama. Ovaj polukrug se modelira s paralelnom kombinacijom otpornika i kapaciteta tj. konstantno-faznim elementom.

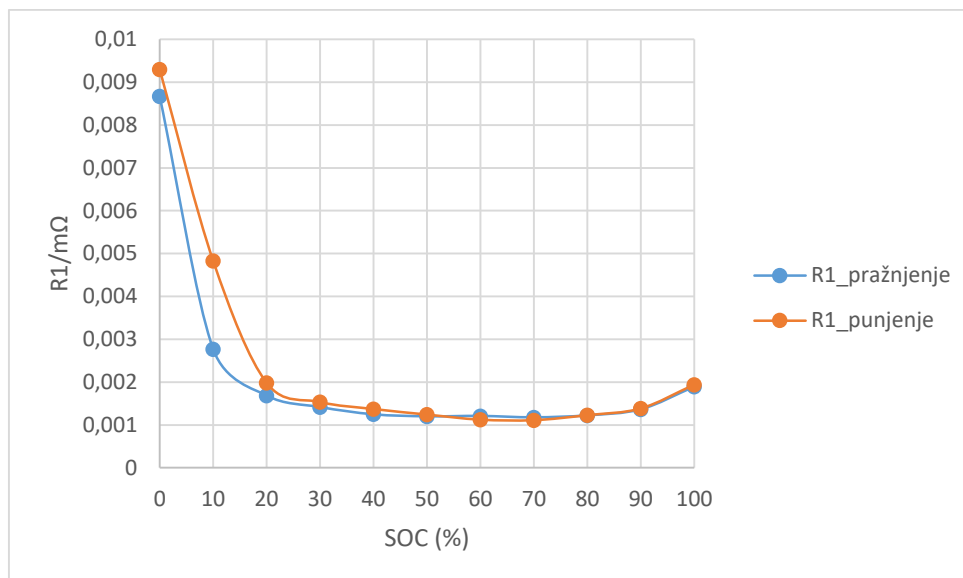
Vrijednosti konstantno-faznog elementa u ovisnosti o SOC-u prikazane su na slici 46, dok su vrijednosti eksponenta i otpora, prikazani na slikama 47 i 48.



Slika 46. Grafički prikaz promjene CPE-T s promjenom SOC-a.



Slika 47. Grafički prikaz promjene CPE-P s promjenom SOC-a.



Slika 48. Grafički prikaz promjene  $R_1$  s promjenom SOC-a.

Kao što se iz priloženih grafova može vidjeti, svi elementi (CPE-T, CPE-P i  $R_1$ ) pokazuju vrlo mala odstupanja na vrijednostima SOC-a iznad 20 %. Kod niskih vrijednosti SOC-a dolazi do značajnog porasta i otpora  $R_1$  i vrijednosti kapaciteta. CPE-T (Slika 46) opisuje kapacitivna svojstva, a CPE-P (s) predstavlja koeficijent  $P$  u jednadžbi (47). Tek na većim vrijednostima (SOC=80 %) otpor i kapacitet pokazuju blagi porast. Porast vrijednosti otpora i kapaciteta na niskim postotcima SOC-a u skladu je s prethodnim rezultatima koji ukazuju da u tom području napunjenosti članka dolazi do promjene strukture materijala koji uzrokuju ne samo povećani omski otpor već i povećani otpor prijenosu naboja. To znači da se elektrokemijska reakcija toliko usporava da rezultira bržim padom OCV-a i gubitkom raspoložive energije. Da bi se utvrdilo koliko su ove promjene ireverzibilne i koliko dugoročno štete članku potrebno je provesti određen broj ciklusa punjenja i pražnjenja.

Promjena strukture elektrodnih materijala bi se mogla objasniti popunjavanjem aktivnih mjesta elektrode (Slika 48). Popunjenost elektrode znači da ioni moraju putovati duže do slobodnih aktivnih mjesta. Popunjenost povećava i otpor prijelazu naboja (blagi porast  $R_1$ ), a popunjenošću elektrode rastu i kapacitivna svojstva SEI sloja. Vrijednost CPE-P se samo tijekom procesa punjenja na niskom SOC-u (10 %) približava vrijednosti od 0,5, što bi bila karakteristika procesa difuzije. Međutim, budući da se ovaj CPE element nalazi u području srednjih frekvencija moguće je da je toliko veliko odstupanje posljedica lošeg usklađivanja podataka. Očitio je da na niskim vrijednostima SOC-a dolazi do pada vrijednosti parametra  $P$  što ukazuje da proces prijelaza naboja postaje sve neidealniji što bi moglo biti posljedica raspodjele energija aktivnih mjesta vezivanja litijevih iona u strukturu materijala. Na ostalim

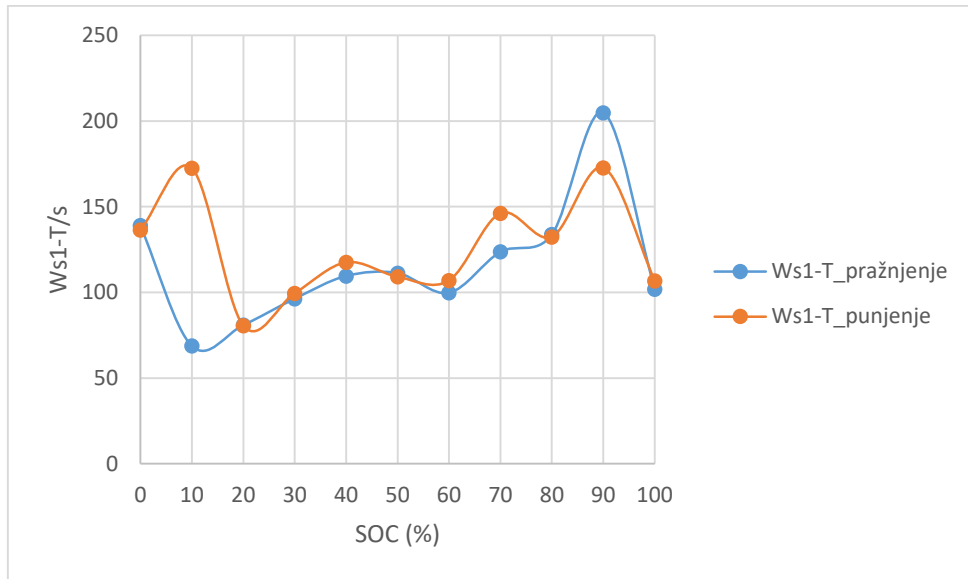
vrijednostima SOC-a, element pokazuje kapacitivna svojstva i približava se vrijednosti 1 (iznosi  $\approx 0,85$ ).

SEI (formiranje, rast i dekompozicija) je jedan od najbitnijih mehanizma starenja Li-ionskog galvanskog članka. SEI usporava interkalaciju i deinterkalaciju Li-iona. Ova međufaza vodi do ireverzibilnog gubitka litijevih iona, što kao posljedicu ima gubitak kapaciteta i povećanje otpora (povećanje  $R_{SEI}$  je posljedica LLI). Osim SEI sloja, prisutni su i drugi degradacijski efekti kao npr. rast dendrita i začepljenje mikro-pora elektroda, koji također doprinose LLI. Iz perspektive dinamike napona galvanskog članka, ovi efekti, kao i SEI, preneseni su na smanjenje prijelaza naboja Li-ionskih interkalacijskih i deinterkalacijskih reakcija, što se manifestira kao povećanje  $R_{CT}$  (više vrijednosti SOC-a). Povećanje  $R_{CT}$  je također posljedica LLI. Prema tome, LLI je povezan s više nego jednim otporom,  $R_{SEI}$  i  $R_{CT}$  [20]. Povećanje otpora prijelaza naboju upućuje na manju količinu interkaliranog litija [33].

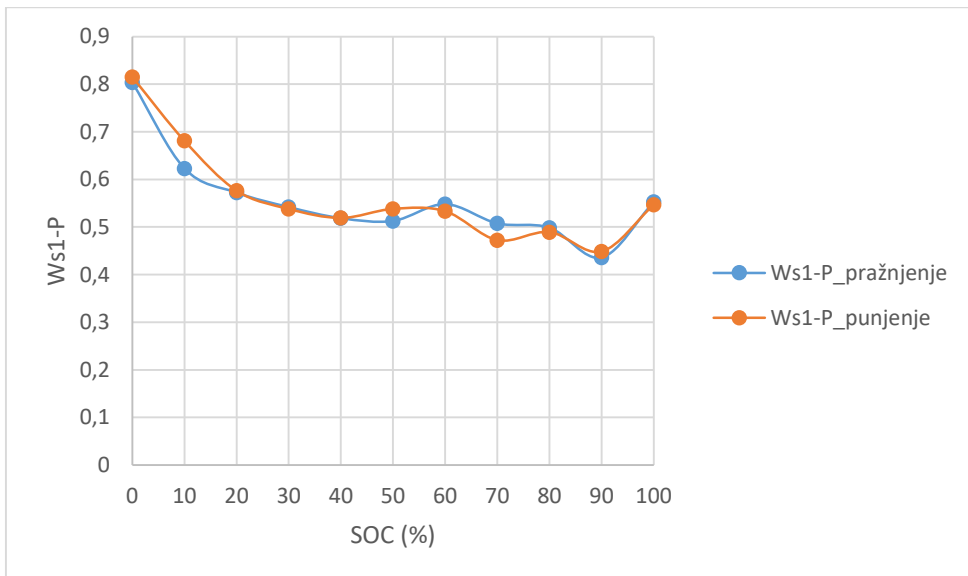
U niskofrekventnom području impedancijskih rezultata pojavljuju se najsporiji procesi što u slučaju elektrokemijskih reakcija najčešće predstavlja difuziju. Za razliku od linearne difuzije na planarnu elektrodu koja se modelira Warburgovom impedancijom, kod poroznih elektroda koristi se model transmisijskih linija. Impedancija je u tom slučaju dana sljedećom jednadžbom:

$$Z_{TL} = \frac{R_0}{(i\omega\tau)^{0,5}} \operatorname{tgh}(i\omega\tau)^{0,5} \quad (48)$$

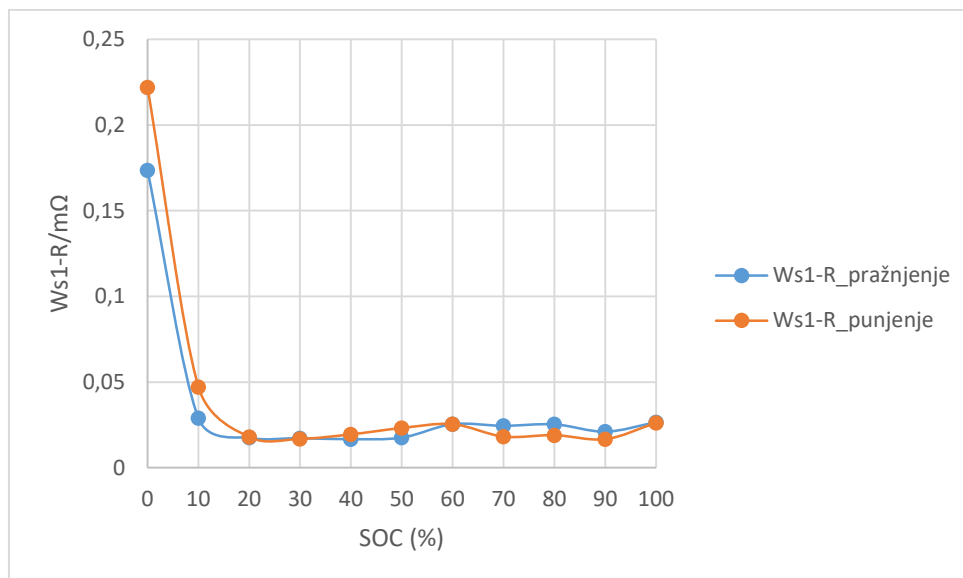
U ovoj jednadžbi  $R_0$  predstavlja otpor unutar pora,  $\tau$  predstavlja vremensku konstantu (RC), a koeficijent od 0,5 opisuje proces difuzije. Vrijednosti ovih parametara dane su na slikama 49-51.



Slika 49. Grafički prikaz ovisnosti  $Ws1-T$  o promjeni SOC-a.



Slika 50. Grafički prikaz ovisnosti  $Ws1-P$  o promijeni SOC-a.



Slika 51. Grafički prikaz ovisnosti  $Ws1-R$  o promijeni SOC-a.

Difuzija je uzrokovana kada je koncentracija litijevih iona nejednolika. Kako su difuzijski procesi povezani s promjenama morfologije elektrode, onda povećanje  $R_w$  može biti pripisano uglavnom LAM [20].  $Ws1-T$  predstavlja vremensku konstantu i pokazuje ovisnost o SOC-u (Slika 49). Pri ciklusu punjenja veliki je porast u iznosu ovog parametra na 10 % SOC-a što izostaje u procesu pražnjenja. Pomičući se prema većim vrijednostima, oba ciklusa pokazuju sličnu ovisnost i iznos  $Ws1-T$  raste na 40 % i 70 %, da bi najveću vrijednost dostignuo na 90 % SOC-a. Ovo govori da se na ovim postotcima SOC-a difuzijski procesi odvijaju sporije i zahtijevaju više vremena.  $Ws1-P$  se također odnosi na koeficijent  $P$  i iz grafičkog prikaza (Slika 50) se može vidjeti da je njegova vrijednost varira oko iznosa 0,5, što se uistinu i odnosi na difuzijske procese. Ponovno do odstupanja dolazi na niskim vrijednostima SOC-a kada iznos ovog parametra počinje rasti i prelaziti vrijednosti od 0,8. Ovako visoka vrijednost ukazuje na kapacitivna svojstva. Mogući razlog tomu je završetak glavnih reakcija oksidacije i redukcije, tj. popunjenost elektroda u kojima nema više mjesta za interkalaciju litija pa se ona ponaša kao kondenzator. Potvrda ovog vidi se i u porastu  $Ws1-R$  otpora (Slika 51) na niskim vrijednostima SOC-a, jer se brza reakcija prijelaza naboja više ne odvija. Osim toga, dolazi i do promjena u porama koje ograničavaju odvijanje difuzije i proces poprima kapacitivna svojstva.

Iz rezultata i analize može se zaključiti da je EIS vrlo vrijedna tehnika za procjenu SOC-a i SOH-a u konkretnom slučaju NCM galvanskog članka. Iz priloženih Nyquistovih grafičkih prikaza može se vidjeti da se promjenom stanja napunjenosti najviše mijenja veliki polukrug spektra (RC komponenta) i položaj sjecišta s X-osi. Neke studije pokazuju da se i SOC i SOH mogu odrediti preko ove promjene polukruga [18]. Prema provedenim istraživanjima serijski



otpor se vrlo značajno mijenja promjenom SOH-a. Međutim, za točnu procjenu SOC-a i SOH-a potrebna su dodatna testiranja, posebice utjecaja temperature i broja ciklusa, jer ovi faktori značajno utječu na vrijednosti spomenutih parametara. Na primjer, serijski otpor će se povećati smanjenjem temperature što može rezultirati netočnim očitanjem SOH-a. Nadalje, RC element će se povećati smanjenjem temperature što će utjecati na mjerenje SOC-a. RC element se mijenja od polukruga do ravne linije slične difuzijskoj promjenom temperature od 45 °C do -10 °C [18].

U BMS-u temperatura je vjerojatno poznati parametar što znači da se SOC i SOH mogu izračunati iz vrijednosti ekvivalentnog kruga. Moguće je da će SOH biti određen kada je ćelija u potpunosti napunjena ili ispražnjena tako da je poznata vrijednost SOC-a. SOH se onda može koristiti kao poznata konstanta u računanju SOC-a. Potrebno je poznavati karakteristike članka prilikom rada kod različitih uvjeta da bi se EIS metoda mogla koristiti uz prethodno definirane vrijednosti elemenata kruga preko cijelog raspona parametra od interesa (temperature, SOC, itd.) [18].

Također je važno znati da ova tehnika nije bez mana i zahtjeva kompleksno računanje, a točnost i primjenjivost ovise o odabranom modelu.

## 5 ZAKLJUČCI

- Iz grafa ovisnosti OCV-a o SOC-u prilikom procesa punjenja i pražnjenja na 10 % SOC-a dolazi do značajnog pada napona, što označava da je glavna elektrokemijska reakcija u galvanskom članku završena te moguću neželjenu kemijsku promjenu elektrodnog materijala.
- Nelinerna promjena OCV-a sa stanjem napunjenosti označava nejednoznačan elektrokemijski proces koji se sastoji od nekoliko stupnjeva.
- Na 10 % SOC-a dolazi do značajnijeg povećanja otpora, a razlog tome može biti promjena strukture materijala ili otežan proces migracije iona kroz materijal.
- Povećanje otpora indikator je gubitka snage.
- Kod niskih vrijednosti SOC-a razdvajaju se brzine prijelaza elektrona na elektrodama i elektrokemijska reakcija se toliko usporava da rezultira bržim padom OCV-a i gubitkom raspoložive energije.
- Porastom SOC-a smanjuje se vrijednost  $R_s$  te se mijenja promjer RC polukruga.
- Na 0 % SOC-a RC polukrug je najveći i impedancija poprima najveću vrijednost, a povećanjem SOC-a smanjuje.
- Otpor prijenosu naboja značajno ovisi o SOC-u i u elektrokemijskom galvanskom članku je primarna komponenta koja povećava impedanciju smanjenjem SOC-a.
- Primjenom modela ekvivalentnog strujnog kruga i matematičkim usklađivanjem omogućuje se modeliranje kinetičkih procesa članka.
- Promjena sadržaja litija pojedine elektrode vodi do promjene u vodljivosti, što čini omske otpore ovisne o SOC-u.
- Porast serijskog otpora može se koristiti kao mjera povećanja CL-a.
- Povećanje  $R_{SEI}$  je posljedica LLI.
- SEI sloj ograničava prijelaz naboja tijekom elektrokemijskih reakcija što se manifestira kao porast  $R_{CT}$ .
- Na niskim vrijednostima SOC-a do izražaja dolaze kapacitivna svojstva elektrodnog materijala, a mogući razlog tomu je završetak glavnih reakcija oksidacije i redukcije, tj. popunjenost elektroda u kojima nema više mjesta za interkalaciju litija pa se ona ponaša kao kondenzator.
- Pražnjenje ćelije na stupnjeve napunjenosti niže od 10 % značajno utječe na galvanski članak i za posljedicu može imati smanjenje životnog vijeka.

- Velika osjetljivost promjene parametara modela na promjenu SOC-a dokazuju da impedancijska spektroskopija zajedno s točnim modeliranjem pruža informacije koje mogu značajnije poboljšati karakterizaciju efekta starenja.
- Promjene koje se događaju na niskim stanjima napunjenosti vrlo je teško modelirati i korišteni model ekvivalentnog strujnog kruga pokazuje veće standardno odstupanje.
- Promjena parametara promjenom uvjeta cikliranja može se koristiti za procjenu SOC-a u BMS-u
- Za točnu procjenu SOC-a i SOH-a potrebna su dodatna testiranja, posebice utjecaja temperature i broja ciklusa, jer ovi faktori značajno utječu na vrijednosti spomenutih parametara.

## 6 POPIS SIMBOLA I KRATICA

$A$  – površina

AC – izmjenična struja

$A_{ef}$  – efektivna površina

BMS – engl. battery management system

BOL – engl. beginning of life

$C$  – kapacitet

$C_{DL}$  – kapacitet dvosloja

CE – kulonska efikasnost

CF – engl. capacity fade

CID – engl. current interrupt device

CL – engl. conductivity loss

CPE – engl. constant phase element

DC – istosmjerna struja

DM – engl. degradation mechanisms

DOD – engl. depth of discharge

$e$  – elementarni naboj elektrona ( $1,602 * 10^{-19}$  C)

$E$  – napon

$E_0$  – standardna elektromotorna sila

ECM – engl. equivalent circuit model

$E_g$  – energija zabranjene zone

EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija

$E_{OCV}$  – napon otvorenog strujnog kruga

EOL – engl. end of life

$E_{pr}$  – napon pri ciklusu pražnjenja

$E_{pu}$  – napon pri ciklusu punjenja

$E_R$  – radni potencijal

EV – engl. electric vehicle

$F$  – Faradayeva konstanta ( $96485$  C mol<sup>-1</sup>)

HEV – engl. hybrid electric vehicle

HOMO – engl. highest occupied molecular orbital

$I$  – struja  
 $l$  – debljina  
LAM – engl. loss of active material  
LIB – engl. lithium-ion battery  
LLI – engl. loss of lithium  
LMB – engl. lithium-metal battery  
LUMO – engl. lowest unoccupied molecular orbital  
 $M_w$  – molarna masa  
 $n$  – broj izmijenjenih elektrona u reakciji  
NE – negativna elektroda  
OCV – engl. open circuit voltage  
 $P$  – snaga  
PE – pozitivna elektroda  
PF – engl. power fade  
 $P_{\max}$  – maksimalna snaga  
 $Q_0$  – nominalni kapacitet galvanskog članka  
 $Q_C$  – kapacitet galvanskog članka  
 $Q_{\text{ret}}$  – preostali kapacitet pražnjenja pri brzini pražnjenja  $C/n$   
 $Q_{\text{teor}}$  – specifični kapacitet [ $\text{Ah kg}^{-1}$ ]  
 $R$  – opća plinska konstanta ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )  
 $R_0$  –  
 $R_0$  – otpor unutar pora  
 $R_{\text{CT}}$  – otpor prijelazu naboja  
 $R_{\text{el}}$  – otpor elektrolita  
 $R_{\text{SEI}}$  – otpor SEI sloja  
 $R_u$  – ukupni unutarnji otpor galvanskog članka  
 $R_w$  – otpor difuzije  
SEI – engl. solid electrolyte interface  
SOC – engl. state of charge  
SOC – engl. state of charge  
SOH – engl. state of health  
SRD – engl. self-discharge rate

$T$  – temperatura, [K]

TMO – engl. transition metal oxide

$U$  – naboj

$W_s$  – specifična energija

$Z$  – impedancija

$Z_{TL}$  – impedancija preko modela transmisijskih linija

$\mu_i$  – aktivitet određene vrste

$\sigma$  – ionska vodljivost

$\tau$  – vremenska konstanta

## 7 LITERATURA

- [1] M. Yoshio, R. J. Brodd, and A. Kozawa, *Lithium-Ion Batteries*. Springer, 2009.
- [2] K. Julien, C.; Mauger, A.; Vijn, A.; Zaghbi, *Lithium batteries*, vol. 45, no. 2. 1999.
- [3] M. Kraljić-Roković, “Elektrokemijski izvori energije.” 2009.
- [4] P. Alarco, J. Talbot, “The history and development of batteries,” *PHYS ORG*, 2015. [Online]. Available: <https://phys.org/news/2015-04-history-batteries.html>.
- [5] Wikipedia, “Electric battery,” *Wikipedia*. [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Electric\\_battery](https://en.wikipedia.org/wiki/Electric_battery).
- [6] T. Nordh, “Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> as an anode material for Li ion batteries in situ XRD and XPS studies,” 2013.
- [7] X. Chen, W. Shen, T. T. Vo, Z. Cao, and A. Kapoor, “An overview of lithium-ion batteries for electric vehicles,” *2012 10th Int. Power Energy Conf.*, pp. 230–235, 2012.
- [8] L. Pellettieri, “Mining Firms Seek Argentina’s ‘White Gold’, But Local Approval Proves More Elusive,” *Global Press Journal*. [Online]. Available: [https://www.istockphoto.com/photos/lithium-mine?sort=mostpopular&mediatype=photography&phrase=lithium mine](https://www.istockphoto.com/photos/lithium-mine?sort=mostpopular&mediatype=photography&phrase=lithium%20mine).
- [9] G. Sousa, “The Top Lithium Producing Countries In The World,” *World Atlas*, 2017. [Online]. Available: <https://www.worldatlas.com/articles/the-top-lithium-producing-countries-in-the-world.html>.
- [10] J. Xu, W.; Wang, J.; Ding, F.; Chen, X.; Nasybulin, E.; Zhang, Y.; Zhang, “Lithium metal anodes for rechargeable batteries,” *Energy Environ. Sci.*, pp. 513–537, 2014.
- [11] D. E. S. S. E. K. S. Demirocak, “A Review on Nanocomposite Materials for Rechargeable Li-ion Batteries,” *Appl. Sci.*, pp. 1–26, 2017.
- [12] M. M. Thackeray, C. Wolverton, and E. D. Isaacs, “Electrical energy storage for transportation - Approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 7, pp. 7854–7863, 2012.
- [13] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*. 2005.

- [14] H. Philippe, B.; Hahlin, M.; Edstrom, K.; Gustafsson, T.; Siegbahn, H.; Rensmo, “Photoelectron Spectroscopy for Lithium Battery Interface Studies Photoelectron Spectroscopy for Lithium Battery Interface Studies,” *J. Electrochem. Soc.*, no. November, 2015.
- [15] X. Gong, “Modeling of Lithium-ion Battery Considering Temperature and Aging Uncertainties,” 2016.
- [16] M. A. Hannan, M. M. Hoque, A. Hussain, Y. Yusof, and P. J. Ker, “State-of-the-Art and Energy Management System of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicle Applications: Issues and Recommendations,” *IEEE Access*, vol. 6, no. c, pp. 19362–19378, 2018.
- [17] U.S. Department of Energy, “Cost and Price Metrics for Automotive Lithium-Ion Batteries,” *Rep. DOE/GO-102016-4908*, p. 4, 2017.
- [18] T. Stockley, K. Thanapalan, M. Bowkett, J. Williams, and M. Hathway, “Advanced EIS techniques for performance evaluation of Li-ion cells,” *IFAC Proc. Vol.*, vol. 19, no. January, pp. 8610–8615, 2014.
- [19] A. Perner and J. Vetter, *Lithium-ion batteries for hybrid electric vehicles and battery electric vehicles*. Elsevier Ltd., 2015.
- [20] C. Pastor-Fernández, K. Uddin, G. H. Chouchelamane, W. D. Widanage, and J. Marco, “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,” *J. Power Sources*, vol. 360, pp. 301–318, 2017.
- [21] A. Barré, B. Deguilhem, S. Grolleau, M. Gérard, F. Suard, and D. Riu, “A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications,” *J. Power Sources*, vol. 241, pp. 680–689, 2013.
- [22] U. Tröltzsch, O. Kanoun, and H. R. Tränkler, “Characterizing aging effects of lithium ion batteries by impedance spectroscopy,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 8–9, pp. 1664–1672, 2006.
- [23] M. Kraljić-Roković, “Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.” pp. 1–14, 2015.
- [24] T. Shabbir, Hassan; Dunford, William; Shoa, “State of Health Estimation of Li-Ion



- batteries using Electrochemical Impedance Spectroscopy,” *IEEE*, pp. 108–112, 2017.
- [25] T. Stockley, K. Thanapalan, M. Bowkett, and J. Williams, “Development of an OCV prediction mechanism for lithium-ion battery system,” *CAPSE*, no. January 2016, 2013.
- [26] X. Hu, S. Li, and H. Peng, “A comparative study of equivalent circuit models for Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 198, pp. 359–367, 2012.
- [27] A. Berrueta, A. Urtasun, A. Ursúa, and P. Sanchis, “A comprehensive model for lithium-ion batteries: From the physical principles to an electrical model,” *Energy*, vol. 144, pp. 286–300, 2018.
- [28] Application Note SA100, “Impedance Modeling of Li Batteries for Determination of State of Charge and State of Health.” 2016.
- [29] LG Chem, “Product specification,” 2016.
- [30] BioLogic Science Instruments, “BT-Lab & EC-Lab Software Analysis and Data Process,” no. January. pp. 1–109, 2017.
- [31] I. Scribner Associates, “ZView Operating Manual,” 2016.
- [32] L. Wang *et al.*, “Electrochemical Impedance Spectroscopy ( EIS ) Study of LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> for Li-ion Batteries,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, no. 2012, pp. 345–353, 2012.
- [33] C. Pastor-Fernandez, W. Dhammika Widanage, J. Marco, M. A. Gama-Valdez, and G. H. Chouchelamane, “Identification and quantification of ageing mechanisms in Lithium-ion batteries using the EIS technique,” *2016 IEEE Transp. Electrif. Conf. Expo, ITEC 2016*, 2016.
- [34] J. Huang, Z. Li, H. Ge, and J. Zhang, “Analytical Solution to the Impedance of Electrode/Electrolyte Interface in Lithium-Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 13, pp. A7037–A7048, 2015.
- [35] Wikipedia, “Constant phase element,” *Wikipedia*. [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Constant\\_phase\\_element](https://en.wikipedia.org/wiki/Constant_phase_element).

## ŽIVOTOPIS

Ime i prezime:

Ena Peričić

██████████

██████████

████████████████████

████████████████

██████

████████████████████

Obrazovanje i osposobljavanje:

2018.

Erasmus+ studijski boravak u Češkoj Republici (Prag) – projekt istraživanja lokalizirane korozije nehrđajućeg čelika

2016.-2018.

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Diplomski studij: Primijenjena kemija

Modul: Specifični materijali i napredne tehnologije

2012.-2016.

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Preddiplomski studij: Primijenjena kemija

2008.-2012.

Gimnazija Požega, Požega (smjer: opća gimnazija)