

Názov projektu:	Materiály pre vylepšenie bezpečnosti Li-ion batérií
Akronym:	ENSAMAT
TRL:	1-3
Kód:	09I04-03-V02-00028
Začiatok projektu:	1.1.2025
Doba trvania	20 mesiacov

Deliverable number	Deliverable	Work package code	Entity responsible for deliverable	Type	Access and dissemination	Method of verification	Delivery (project implementation month)
D4.2	Metodológia pre monitorovanie bezpečnostných rizík	WP4	STU	Report	P	Experimentálne výsledky	M20

Content

Content	II
1. Úvod	3
2. Acustická defectoskopia	5
3. Merania deformácie na monitorovanie stavu batérie a bezpečnostných rizík	11
3.1 Elektrochemicko-mechanické modelovanie a interpretácia povrchovej deformácie	11
3.2 Metodika snímania povrchovej deformácie a vyhodnocovanie polohy	13
3.3 Vplyv prevádzkových podmienok a lokálnych štrukturálnych efektov	14
3.4. Vývoj deformácie počas degradácie a predikcia stavu batérie	16
3.5 Záver	17
4. EIS na monitorovanie stavu batérie a bezpečnostných rizík	20
5. Metodika monitorovania stavu batérie a bezpečnostných rizík založená na umelej inteligencii – odhad vnútornej teploty	29
5.1. Nedeštruktívna charakterizácia pomocou impulznej odozvy a impedancie	30
5.2. Výsledky	34
5.3. Záver	37
6. Sumarizácia výsledkov	38

1. Úvod

V rámci pracovného balíka 4 sa táto aktivita zamerala na vývoj a experimentálne overenie doplnkových metodík na monitorovanie stavu batérií a bezpečnostných rizík s použitím komerčne dostupných lítium-iónových článkov a batériových modulov. Cieľom bolo stanoviť nedeštruktívne diagnostické prístupy schopné poskytnúť informácie o vnútornom elektrochemickom, tepelnom a mechanickom stave batérií s osobitným dôrazom na parametre relevantné pre bezpečnosť batérií. Namiesto spoliehania sa na jediný princíp snímania práca skúma niekoľko doplnkových metodík, ktoré zachytávajú rôzne fyzikálne prejavy správania batérií a spoločne poskytujú komplexnejšie posúdenie stavu batérií.

Navrhované metodiky boli experimentálne vyhodnotené s použitím komerčných lítium-iónových vreckových článkov, valcových článkov a batériových modulov pre elektrické vozidlá. Komerčné batérie boli zámerne vybrané, pretože poskytujú dobre charakterizované a reprodukovateľné platformy na overenie diagnostických princípov pred ich budúcou aplikáciou na pokročilé chemické zloženie batérií a bezpečnostné materiály vyvinuté v rámci projektu ENSAMAT. Poznatky získané z týchto štúdií vytvárajú metodologický základ pre budúcu implementáciu pokročilej diagnostiky do batériových systémov novej generácie a systémov správy batérií (BMS).

Bezpečnosť batérií je riadená kombináciou elektrochemických, tepelných, mechanických a štrukturálnych procesov, ktoré sa vyvíjajú súčasne počas prevádzky a starnutia batérie. Mnohé nebezpečné mechanizmy porúch, vrátane pokovovania lítiom, tvorby plynu, praskania elektród, deformácie separátora, vnútorných skratov a nakoniec tepelného úniku, sa postupne vyvíjajú vo vnútri článku a nemožno ich spoľahlivo identifikovať iba pomocou konvenčných meraní napätia, prúdu a povrchovej teploty. Monitorovanie ďalších fyzikálnych veličín preto poskytuje cenné informácie pre včasnú detekciu abnormálnych prevádzkových podmienok a spoľahlivejšie posúdenie stavu batérie.

Z tohto dôvodu správa predstavuje štyri doplnkové diagnostické metodiky. Ultrazvuková defektoskopia skúma zmeny v šírení akustických vĺn s cieľom odhadnúť stav nabitia a vnútornú teplotu a zároveň poskytuje citlivosť na štrukturálne zmeny spojené s degradáciou a bezpečnostnými rizikami. Snímanie povrchového napätia monitoruje mechanickú odozvu puzdra batérie, čo umožňuje posúdenie vývoja vnútorného napätia, roztáhovania elektród a mechanických zmien súvisiacich s degradáciou. Elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS) sa používa na odhad vnútornej teploty batériových modulov a na zlepšenie spoľahlivosti diagnostiky stavu založenej na impedancii zohľadnením tepelných účinkov. Nakoniec, metodika riadená umelou inteligenciou kombinuje elektrické merania s modelovaním založeným na fyzike na odhad vnútornej teploty batérie v reálnom čase, čím poskytuje ďalšiu vrstvu pre včasnú detekciu tepelne nebezpečných prevádzkových podmienok.

Tieto metodiky spolu tvoria doplnkový rámec pre monitorovanie stavu batérie a bezpečnostných rizík. Hoci sa každá technika zameriava na rôzne fyzikálne javy, ich kombinované použitie poskytuje bohatšie informácie o vnútornom stave lítium-iónových batérií a podporuje vývoj budúcich bezpečnostne orientovaných systémov správy batérií schopných skoršej detekcie porúch, zlepšeného tepelného manažmentu a zvýšenej prevádzkovej spoľahlivosti.

2. Acustická defectoskopia

2.1 Akustická defektoskopia na monitorovanie stavu a bezpečnostných rizík batérií

Ultrazvuková defektoskopia je nedeštruktívna metóda založená na šírení akustických vln materiálom a cez jeho vnútorné rozhrania. Lítium-iónový článok sa správa ako vrstvený kompozit s desiatkami až stovkami rozhraní, pričom jeho mechanické vlastnosti – modul pružnosti a hustota – sa dynamicky menia v dôsledku interkalácie a deinterkalácie lítiových iónov pri rôznych stavoch nabitia. Tieto zmeny ovplyvňujú rýchlosť aj útlm prenášanej vlny. Ich veľkosť je daná akustickou impedanciou $Z = \rho c$, kde ρ predstavuje hustotu materiálu a c lokálnu rýchlosť zvuku. Keďže táto metóda priamo skúma uvedené štrukturálne zmeny, poskytuje informácie, ktoré dopĺňajú čisto elektrické merania.

Okrem zmien súvisiacich so stavom nabitia je ultrazvuková defektoskopia mimoriadne vhodná na monitorovanie technického stavu a bezpečnosti batérií, pretože mnohé mechanizmy degradácie a zlyhania sú sprevádzané merateľnými zmenami mechanickej štruktúry článku. Praskanie elektród, delaminácia, strata kontaktu na rozhraniach, tvorba plynov, úbytok elektrolytu, deformácia separátora, vylučovanie lítia (tzv. lítiovanie) a vznik vnútorných skratov – to všetko mení dráhu šírenia akustických vln, čo vedie k zmenám rýchlosti vlny, útlmu, odrazu a frekvenčnej odozvy. Tieto akustické prejavy sa často objavujú skôr, než sa prejaví výrazný pokles elektrického výkonu, čo umožňuje skoršiu detekciu abnormálnych stavov.

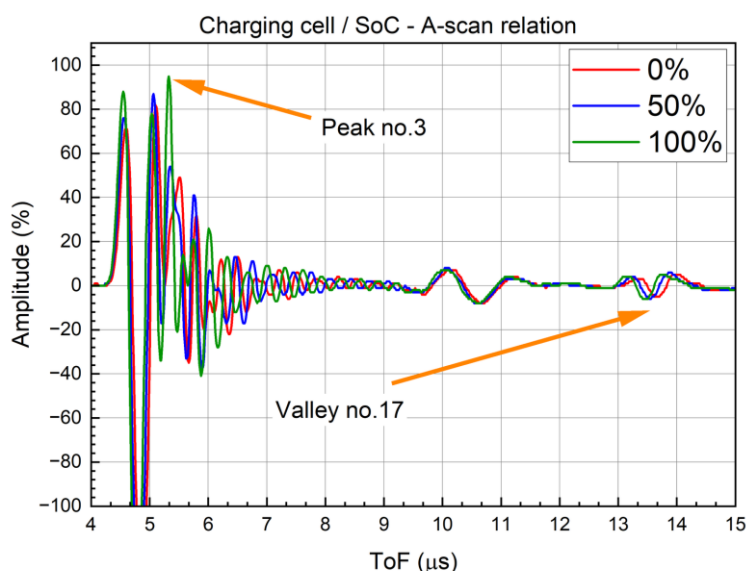
Metodika

Akustický signál typu A-scan (amplitúda ako funkcia času preletu – ToF) sa zaznamenával pomocou prístroja SIUI SyncScan TOFD a sond s frekvenciou 5 MHz a priemerom 6 mm, pričom zosilnenie prijímača bolo nastavené na 60,5 dB; signál bol synchronizovaný s elektrickými údajmi z cyklovača Neware. Hlavnými testovanými článkami boli Li-polymérové články typu „pouch“ (v mäkkom obale) s označením Melasta SLPB6945135HW. Vykonali sa na nich dva experimenty. Prvý z nich izoloval vplyv stavu nabitia (SOC) pri konštantnej izbovej teplote 23 °C, zatiaľ čo druhý zahŕňal opakovanie nabíjacieho cyklu v komore s regulovanou teplotou pri hodnotách 15 °C, 20 °C a 25 °C. V záujme konzistentnosti sa analyzovala iba fáza nabíjania každého cyklu, keďže teplota článku je počas nabíjania stabilnejšia než počas vybíjania prúdom 7,8 A. Rovnaká metóda sa následne aplikovala aj na komerčný valcový článok Panasonic NCR18650B (formát 18650, chémia NCA/grafit) – cieľom bolo overiť, či je závislosť od SOC platná aj mimo formátu „pouch“, a priamo prepojiť akustický signál s elektrochémiou článku.

Odhad stavu nabitia (SoC)

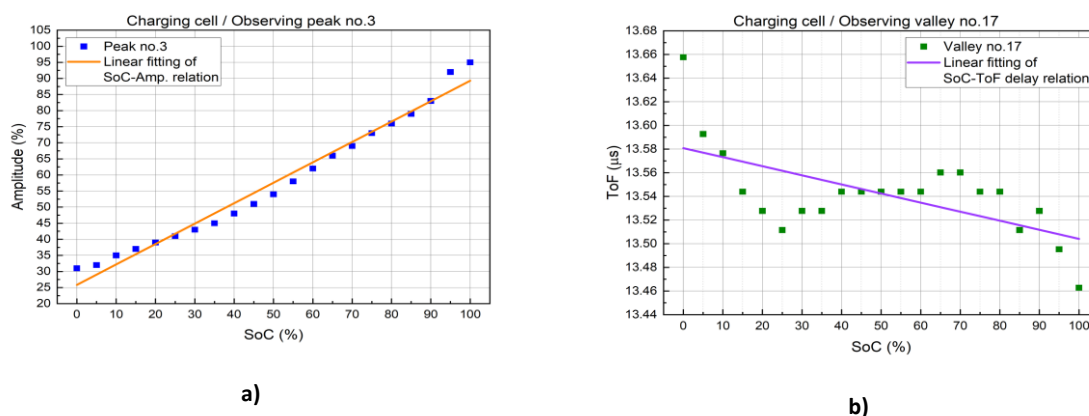
Obrázok 2.1 znázorňuje prenesený A-sken pri hodnotách SoC 0 %, 50 % a 100 %. S postupným nabíjaním článku sa amplitúda pík zvyšuje – čo naznačuje lepší prenos zvuku a nižšie straty – a zároveň dochádza k miernemu posunu v čase preletu (ToF). Píky a minimá sú očíslované

zľava doprava; ako najreprezentatívnejšie charakteristické znaky boli vybrané pík č. 3 a minimum č. 17. V prípade píka č. 3 vzrástla amplitúda z 31 % (pri SoC 0 %) na 95 % (pri SoC 100 %), pričom jeho čas preletu sa posunul len o 0,049 μ s. Pre minimum č. 17 platí opačný prípad – dominuje posun času preletu ($\approx 0,195 \mu$ s), zatiaľ čo amplitúda sa mení len približne o 2 %.



Obrázok 2.1: Prenesené A-skeny článku pri stave nabitia (SOC) 0 %, 50 % a 100 % so zvýrazneným maximom č. 3 a minimom č. 17 (oranžové šípky označujú smer posunu).

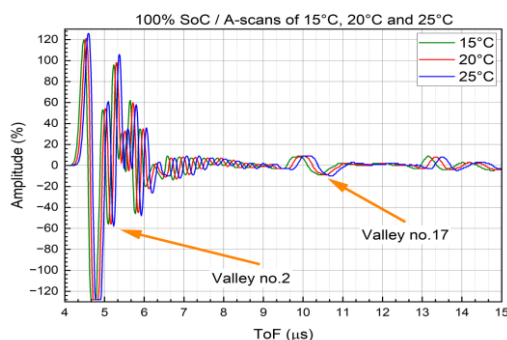
Sledovanie týchto dvoch charakteristík počas celého procesu nabíjania vedie ku krivkám znázorneným na obrázku 2.2. Amplitúda píka č. 3 (obrázok 2.2a) rastie kvázilineárne v závislosti od stavu nabitia (SOC). Lineárna aproximácia podľa vzťahu $y = a + b \cdot x$ vykazuje sklon $0,634 \pm 0,022$, čo sa dobre zhoduje s nameranými údajmi. Hodnota ToF v minime č. 17 (obrázok 2.2b) takisto klesá so zvyšujúcim sa SOC, avšak tento priebeh je výrazne menej monotónny – v rozmedzí približne 25 % až 70 % SOC je krivka nemonotónna, zatiaľ čo v úvodnom (cca 25 %) a záverečnom (cca 30 %) úseku je priebeh kvázilineárny. To potvrdzuje, že pre určenie SOC je spoľahlivejším merateľným parametrom amplitúda, a nie ToF, čo je v súlade so známou vyššou citlivosťou článkov v blízkosti limitných hodnôt SOC (0 % a 100 %). Z fyzikálneho hľadiska rast amplitúdy odráža zvyšovanie tuhosti grafitovej anódy v dôsledku postupnej litizácie počas nabíjania. Zvýšenie modulu pružnosti zvyšuje akustickú impedanciu elektródového bloku a znižuje prenosové straty, vďaka čomu dopadá na prijímaciu sondu viac energie.



Obrázok 2.2: Závislosť SOC od dvoch reprezentatívnych charakteristík. a) Amplitúda píku č. 3 v závislosti od SOC s lineárnou aproximáciou (smernica $0,634 \pm 0,022$). b) Čas letu (ToF) minima č. 17 v závislosti od SOC s lineárnou aproximáciou.

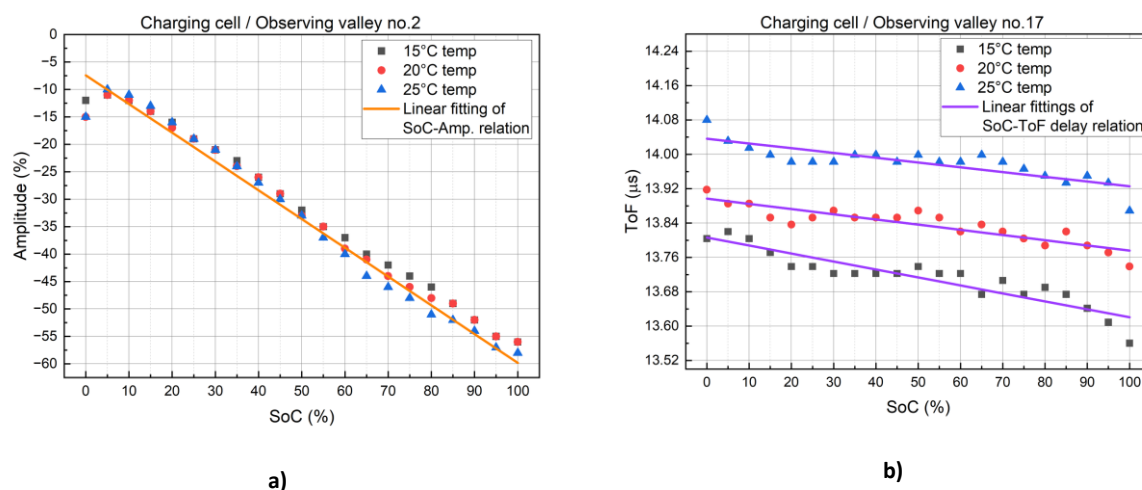
Vplyv teploty na odhad stavu nabitia (SoC)

V rámci druhého experimentu sa zopakoval cyklus nabíjania pri teplotách 15 °C, 20 °C a 25 °C. Obrázok 2.3 znázorňuje príslušné A-skeny pri konštantnom stave nabitia (SoC) 100 %. V tomto prípade spočíva dominantná zmena skôr v čase preletu (ToF) než v amplitúde: v rozmedzí teplôt od 15 °C do 25 °C sa sledované minimá posunuli približne o 0,31 μs, zatiaľ čo ich amplitúda sa zmenila len o približne 1 %. Chladnejší článok vedie zvuk rýchlejšie, takže s poklesom teploty sa celý A-sken posúva smerom k časovej osi.



Obrázok 2.3: Prenášané A-skeny pri konštantnom stave nabitia (SOC) 100 % a teplotách komory 15 °C, 20 °C a 25 °C so zvýrazneným minimom č. 2 a minimom č. 17.

Vynesenie závislosti týchto dvoch veličín od SOC pre všetky tri teploty umožňuje oddeliť príspevky súvisiace so SOC a teplotou. Amplitúda údolia č. 2 (obrázok 2.4a) vykazuje pri každej teplote v podstate rovnaký trend v závislosti od SOC. Tri súbory údajov sa prekrývajú a majú spoločný sklon $-0,524 \pm 0,017$, čo dokazuje, že vzťah medzi amplitúdou a SOC je do značnej miery nezávislý od teploty. Naopak, hodnota ToF pre údolie č. 17 (obrázok 2.4b) sa rozdeľuje na tri jasne oddelené krivky (jednu pre každú teplotu) s takmer konštantným vertikálnym posunom približne 0,16 μs na 5 °C. Pri každej teplote je sklon závislosti ToF od SOC malý a stabilný (napríklad $-0,00186 \pm 1,8 \times 10^{-4}$ pri 15 °C). Chyba pre jednotlivé body pri tomto preklade krivky ToF zostala pod úrovňou približne 0,35 %, čo je nízka hodnota vzhľadom na to, že ToF sa meria v rádoch stoviek mikrosekúnd.

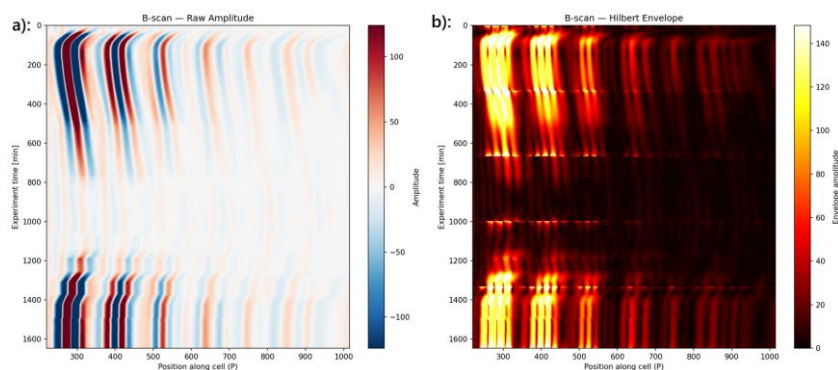


Obrázok 2.4: Nabíjacie cykly pri troch teplotách. a) Amplitúda minima č. 2 v závislosti od SOC – krivky sa prekrývajú, čo potvrdzuje odozvu SOC nezávislú od teploty. b) Čas preletu (ToF) minima č. 17 v závislosti od SOC s lineárnymi fitmi, oddelenými takmer konštantným posunom pre každý teplotný krok.

Toto správanie má priamy praktický dôsledok. Keďže prenášaná amplitúda hlási SOC takmer nezávisle od teploty, zatiaľ čo ToF hlási teplotu len so slabou závislosťou od SOC, tieto dve hodnoty je možné kombinovať. Nameraný ToF sa môže použiť na odhad a kompenzáciu teplotného príspevku k akustickému signálu, čím sa získa čistejší odhad SOC založený na amplitúde, aj keď článok nie je udržiavaný na fixnej teplote. Keďže rýchlosť zvuku je silne závislá od teploty, nameraný ToF sa môže priamo využiť aj na odhad vnútornej teploty článku v reálnom čase, čo poskytuje cenné informácie, ktoré je ťažké získať z konvenčných povrchovo montovaných teplotných senzorov. Táto schopnosť je obzvlášť dôležitá pre monitorovanie bezpečnosti batérií, pretože lokálne teplotné gradienty a vnútorné horúce miesta často predchádzajú abnormálnej degradácii a tepelnému úniku. Ultrazvukové merania preto poskytujú súčasné informácie o elektrochemickom aj tepelnom stave článku, čím zvyšujú robustnosť odhadu stavu a umožňujú skoršiu detekciu bezpečnostne kritických stavov. Prirodzeným ďalším krokom je stanoviť, čo akustický signál sleduje na elektrochemickej úrovni a je skúmaný nižšie s použitím valcového článku.

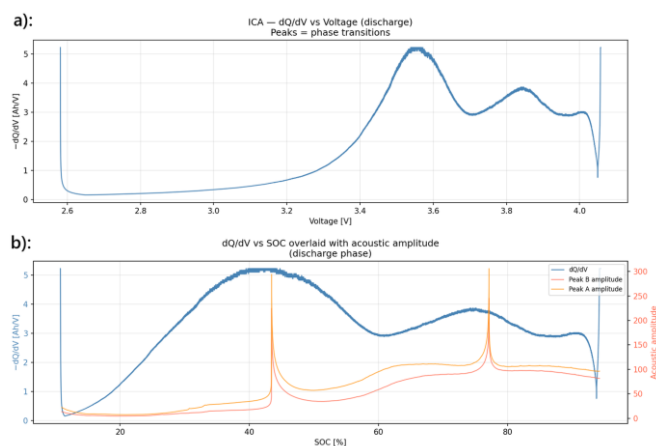
Rozšírenie na valcový článok a akusticko-elektrochemická korelácia

Na testovanie, či sa závislosť SOC zovšeobecňuje aj za hranice formátu vrečka a na priame prepojenie akustického signálu s elektrochemickými vlastnosťami článku, bola rovnaká metóda prenosu cez valcový článok - Panasonic NCR18650B (formát 18650, chémia NCA/grafit). Tu bol prenášaný signál získavaný kontinuálne ako B-sken - amplitúda ako funkcia polohy pozdĺž článku a času experimentu - a synchronizovaný s elektrochemickými cyklickými údajmi počas pomalého kvázi-rovnovážneho (napätie naprázdno, OCV) výboja a pulzného náboja. Nespracovaný B-sken (obrázok 2.5a) a jeho Hilbertova obálka (obrázok 2.5b) odhaľujú jasný a opakovateľný vývoj prenášanej amplitúdy a času letu s SOC. Rovnako ako vo vreckovom článku, odozva nie je monotónna v celom rozsahu náboja a vybíjania.



Obrázok 2.5: Akustický B-scan článku Panasonic NCR18650B metódou priechodného signálu (through-transmission) počas pomalého vybíjania v kvázi-rovnovážnom stave (OCV) a pulzného nabíjania. a) amplitúda surového prenášaného signálu v závislosti od polohy pozdĺž článku a času experimentu; b) Hilbertova obálka toho istého súboru údajov, znázorňujúca vývoj prenášaného signálu v závislosti od stavu nabitia (SOC).

Kedže akustické a elektrochemické údaje boli zaznamenané v tom istom experimente, akustické vlastnosti možno priamo porovnať s analýzou prírastkovej kapacity (ICA, $-dQ/dV$) výboja. Obrázok 2.6a zobrazuje krivku $-dQ/dV$ v závislosti od napätia článku. Prekrytie týchto údajov na sledovaných vrcholoch akustickej obálky A a B ako funkcií stavu nabitia (SOC) (obrázok 2.6b) ukazuje, že akustické vlastnosti sa pohybujú v súlade s elektrochemickými podpismi. Na základe toho prebiehajúca práca rozširuje prístup k článkom starnúcim za kontrolovaných podmienok s cieľom identifikovať akustické markery odlišných degradačných mechanizmov.



Obrázok 2.6: Akusticko-elektrochemická korelácia pre článok NCR18650B. a) Analýza inkrementálnej kapacity ($-dQ/dV$) v závislosti od napätia článku počas pomalého vybíjania (OCV). b) $-dQ/dV$ a sledovaná amplitúda akustickej obálky (píky A a B) v závislosti od stavu nabitia (SOC), ktoré poukazujú na súvislosť medzi elektrochemickými a akustickými charakteristikami.

2.2 Záver

Tieto merania spoločne ukazujú, že ultrazvuková defektoskopia s priechodom signálu rozlišuje stav nabitia aj teplotu lítium-iónového článku, pričom tieto dva efekty sa mapujú na do značnej

miery nezávislé signálne charakteristiky: prenášaná amplitúda sleduje stav nabitia kvázilineárne (vrecko Melasty, sklon píku č. 3 $0,634 \pm 0,022$) a je v podstate necitlivá na teplotu, zatiaľ čo čas letu sleduje teplotu iba so slabou závislosťou od stavu nabitia. To umožňuje simultánny odhad elektrochemického a tepelného stavu batérie pomocou jedinej snímacej modality, pričom ToF slúži ako akustický odhad vnútornej teploty článku. Rozšírenie metódy na valcový snímač Panasonic NCR18650B potvrdilo, že závislosť od stavu nabitia sa zovšeobecňuje naprieč formátmi a spoločné získanie akustických a elektrochemických údajov ukázalo, že charakteristiky akustickej obálky sa pohybujú v súlade s charakteristickými znakmi fázových prechodov grafitu s prírastkovou kapacitou (dQ/dV). Prenášaný signál preto nesie skutočné informácie o stave elektródového súboru, čo poskytuje základ pre diagnostiku degradácie, odhad stavu a včasnú detekciu bezpečnostne kritických stavov. Kombináciou funkcií založených na amplitúde a čase prevádzky ponúka ultrazvuková defektoskopia výkonný rámec pre monitorovanie batérie v reálnom čase, čo umožňuje lepšiu odhad stavu, tepelný manažment a včasné varovanie pred abnormálnymi procesmi, ktoré môžu predchádzať tepelnému úniku.

3. Merania deformácie na monitorovanie stavu batérie a bezpečnostných rizík

Táto kapitola sumarizuje elektrochemicko-mechanickú analýzu a experimentálne meranie povrchovej deformácie valcových lítium-iónových článkov s anódami obsahujúcimi kremík. Práca sa zameriava na využitie povrchovej deformácie ako doplnkového diagnostického signálu na odhad stavu batérie, monitorovanie bezpečnostných rizík, diagnostiku degradácie a predpovedanie abnormálnych prevádzkových podmienok. Priamym sledovaním mechanickej odozvy článku počas elektrochemických cyklov poskytujú merania deformácie cenné informácie o vnútorných procesoch, ktoré nemožno zachytiť len pomocou elektrických meraní, čím podporujú vývoj spoľahlivejších systémov riadenia batérií a budúcich stratégií riadenia zameraných na bezpečnosť. Správa vychádza z numerických simulácií realizovaných v prostredí COMSOL Multiphysics a z experimentálnych meraní článkov Molicel INR21700-P45B a INR21700-M35A vybavených externe nalepenými tenzometrami.

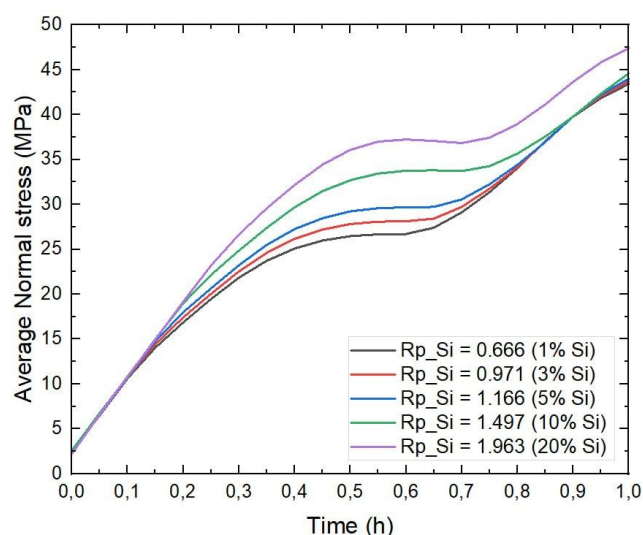
3.1 Elektrochemicko-mechanické modelovanie a interpretácia povrchovej deformácie

Mechanizmus vzniku deformácie v článkoch na báze Si-Gr

Mechanická odozva lítium-iónového článku pramení predovšetkým zo zmien objemu aktívnych materiálov počas procesov litiácie a delitiácie. Počas nabíjania dochádza k vnikaniu lítiových iónov do anódového materiálu, čo spôsobuje jeho rozpínanie. Pri vybíjaní prebieha opačný proces a časť objemovej zmeny sa vráti späť. Na úrovni valcového článku sa tieto cyklické zmeny objemu môžu prenášať cez vnútornú štruktúru na kovový obal, kde sa prejavujú ako merateľná povrchová deformácia či zmena tvaru. V prípade kompozitných anód na báze kremíka a grafitu je tento jav zosilnený prítomnosťou kremíka. Hoci kremík ponúka vysokú teoretickú kapacitu, počas litiácie a delitiácie môže jeho objem vzrásť či klesnúť približne o 250 až 300 %. Takáto deformácia vyvoláva mechanické napätie spôsobené difúziou, vedie k praskaniu a rozpadu častíc (pulverizácii), strate elektrického kontaktu a opakovanému formovaniu vrstvy na rozhraní pevnej látky a elektrolytu (SEI). Výsledkom je, že mechanická odozva článku neodráža len jeho okamžitý stav nabitia, ale môže obsahovať aj informácie o postupnej degradácii aktívneho materiálu.

Numerická analýza veľkosti kremíkových častíc a mechanického napätia

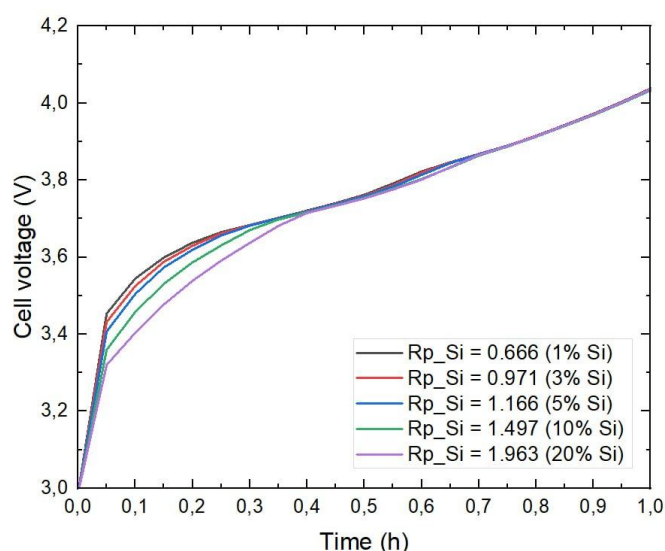
Ako doplnok k experimentálnym meraniam sa v prostredí COMSOL Multiphysics uskutočnila numerická analýza elektrochemicko-mechanickej odozvy článku s využitím modelu heterogénnej lítium-iónovej batérie. Analýza sa zamerala na vplyv veľkosti kremíkových častíc v anóde na vývoj vnútorného mechanického napätia počas nabíjania. Simulácie sa realizovali pri nabíjaní rýchlosťou 1C pre veľkosti kremíkových častíc v rozsahu od $0,666 \times 10^{-6}$ m do $1,963 \times 10^{-6}$ m.



Obrázok 3.1: Simulovaný časový vývoj vnútorného priemerného normálového mechanického napätia počas nabíjania prúdom 1C pre veľkosti kremíkových častíc od $0,666 \times 10^{-6} \text{ m}$ do $1,963 \times 10^{-6} \text{ m}$.

Výsledky simulácie naznačujú, že väčšia veľkosť kremíkových častíc $1,963 \times 10^{-6} \text{ m}$ vedie k vyššiemu vnútornému mechanickému napätiu počas väčšiny procesu nabíjania v porovnaní s prípadom $0,666 \times 10^{-6} \text{ m}$. To potvrdzuje, že konštrukčné parametre na úrovni častíc môžu ovplyvniť intenzitu mechanického zaťaženia indukovaného lítiáciou, a teda môžu ovplyvniť mechanickú odozvu pozorovanú na úrovni článku.

Modelovanie sa tiež použilo na porovnanie simulovanej napäťovej odozvy s mechanickou deformačnou väzbou. Toto porovnanie pomáha objasniť, či deformačné členy ovplyvňujú elektrochemickú odozvu predpovedanú modelom, a poskytuje ďalšiu podporu pre interpretáciu experimentálne nameraných signálov deformácie.



Obrázok 3.2: Porovnanie simulovanej odozvy napätia článku počas nabíjania prúdom 1C s uvažovaním mechanickej deformácie.

Profily napätia vykazujú len mierny rozdiel, a to najmä v počiatočnej fáze nabíjania. Porovnanie napriek tomu potvrdzuje, že v anódach s obsahom kremíka sú elektrochemické a

mechanické procesy vzájomne prepojené a že deformácia môže ovplyvniť predpokladanú odozvu článku. Tieto numerické výsledky stanovujú fyzikálnu súvislosť medzi rozpínaním anódy, vnútorným mechanickým napätím a merateľnou povrchovou deformáciou.

3.2 Metodika snímania povrchovej deformácie a vyhodnocovanie polohy

Usporiadanie experimentálneho merania

Merania povrchovej deformácie sa uskutočnili na valcových lítium-iónových článkoch, pričom tenzometre boli pripevnené priamo na vonkajší kovový plášť článku. Cieľom merania bolo zaznamenať zmeny povrchovej deformácie počas nabíjania, vybíjania a dlhodobého cyklovania. Toto usporiadanie umožňuje neinvazívne monitorovanie mechanickej odozvy bez zásahu do vnútornej štruktúry článku.

Experimentálne merania sa realizovali na valcových článkoch Molicel INR21700-P45B a Molicel INR21700-M35A. Na povrch článku bol pomocou tenkej vrstvy epoxidového lepidla pripevnený tenzometer OMEGA KFH-10-120-C1-11L1M2R. Tenzometer mal odpor $120,4 \Omega \pm 0,35 \%$, koeficient citlivosti $2,15 \pm 1 \%$, dĺžku mriežky 10 mm, šírku mriežky 3 mm a rozsah prevádzkových teplôt od -10°C do 155°C . Na budenie snímača a zber údajov bol použitý systém na zber dát Keysight DAQ973A s modulom DAQM901A.



Obrázok 3.3: Umiestnenie tenzometrov na povrchu článku Molicel INR21700-P45B na účel určenia vhodnej polohy na meranie povrchovej deformácie.

Umiestnenie senzora a zber údajov

Umiestnenie tenzometra je kritické pre valcové články, pretože povrchové napätie nemusí byť rovnomerné pozdĺž obvodu alebo výšky článku. Vnútorné usporiadanie žele valca, kontakt medzi žele valcovou štruktúrou a kovovým puzdrom a presná poloha senzora môžu významne ovplyvniť znamienko, amplitúdu a tvar meraného signálu. Z tohto dôvodu bolo vyhodnotených niekoľko polôh senzorov, aby sa identifikovali miesta so silnou a reprodukovateľnou mechanickou odozvou.

Zaznamenaný signál napätia bol vyhodnotený spolu s elektrickými a tepelnými veličinami, najmä napätím, prúdom, teplotou, stavom nabitia (SoC) a počtom cyklov. Údaje z cyklera batérií Neware boli synchronizované s meraniami napätia Keysight DAQ973A. Po

synchronizácii boli pre každú polohu senzora získané závislosti povrchového napätia od SoC a teploty.

Keďže jednotlivé tenzometre môžu vykazovať rôzne absolútne úrovne signálu, ich výstupy boli pred porovnaním normalizované. Normalizované napätie bolo vypočítané ako $\epsilon_{\text{norm}} = (\epsilon - \epsilon_{\text{min}}) / (\epsilon_{\text{max}} - \epsilon_{\text{min}})$. Citlivosť na deformáciu bola následne vyhodnotená vzhľadom na SoC a teplotu pomocou numerických derivácií normalizovaného signálu. To umožnilo kvantitatívne porovnanie toho, ktorá poloha senzora poskytuje najvýraznejšiu odozvu na elektrochemické a tepelné zmeny.

Vyhodnotenie umiestnenia senzorov

Porovnanie umiestnenia senzorov ukázalo, že mechanická odozva na povrchu článku nie je priestorovo homogénna. Najvyššia kumulatívna citlivosť na zmeny stavu nabitia (SoC) sa dosiahla pri senzoch č. 2 a č. 3, pričom hodnoty predstavovali 16,669 mikrodeformácie na 1 % SoC, respektíve 16,760 mikrodeformácie na 1 % SoC. Pre porovnanie, senzory č. 5 a č. 6 dosiahli nižšie kumulatívne hodnoty, a to 8,956 a 10,218 mikrodeformácie na 1 % SoC.

Podobný trend sa pozoroval aj pri teplotnej citlivosti. Senzory č. 2 a č. 3 dosiahli kumulatívne hodnoty 3,122 a 3,178 mikrodeformácie na 1 °C, zatiaľ čo senzory č. 5 a č. 6 dosiahli 1,654 a 1,810 mikrodeformácie na 1 °C. Na základe týchto výsledkov boli pozície zodpovedajúce senzorom č. 2 a č. 3 označené za najvhodnejšie miesta pre ďalšie merania a analýzy. To naznačuje, že stredná časť valcového článku vykazuje najvýraznejšiu odozvu povrchovej deformácie.

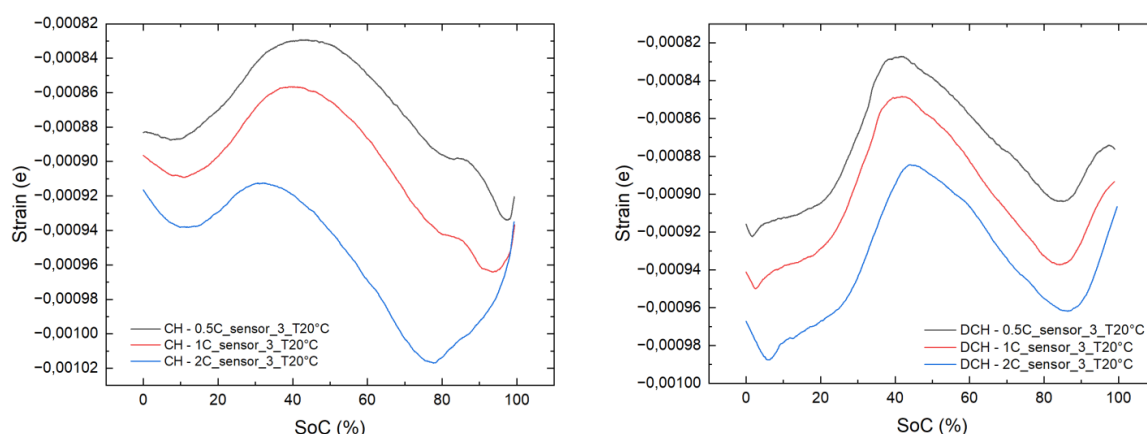
Tabuľka 1: Vybrané hodnoty citlivosti na polohu snímača

Sensor position	SoC sensitivity (microstrain / 1% SoC)	Temperature sensitivity (microstrain / 1 degC)
No. 2	16.669	3.122
No. 3	16.760	3.178
No. 5	8.956	1.654
No. 6	10.218	1.810

3.3 Vplyv prevádzkových podmienok a lokálnych štrukturálnych efektov

Vplyv C-hodnoty na odozvu povrchovej deformácie

Po výbere vhodných pozícií snímačov sa hodnotil vplyv prúdového zaťaženia na odozvu povrchovej deformácie. Porovnávali sa priebehy deformácie počas nabíjania a vybíjania pri rôznych C-hodnotách. Pri nižšom prúdovom zaťažení sa povrchová deformácia menila plynulejšie a postupnejšie kopírovala vývoj stavu nabitia (SoC). So zvyšujúcou sa C-hodnotou sa menil sklon a tvar deformačnej krivky, čo naznačovalo výraznejší vplyv dynamických elektrochemicko-mechanických procesov vo vnútri článku.

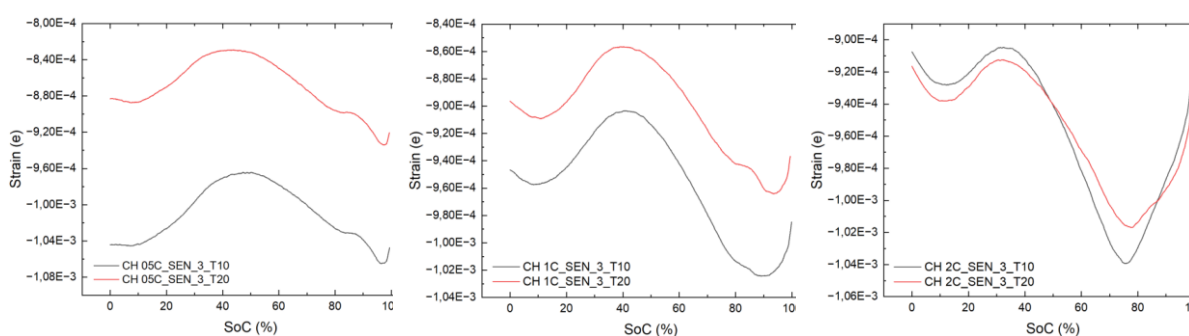


Obrázok 3.4: Vplyv rýchlosti nabíjania a vybíjania (C-rate) na povrchovú deformáciu počas nabíjania a vybíjania pre reprezentatívnu polohu tenzometra.

Krivky pre rôzne hodnoty C-prúdu sú vzájomne posunuté, čo naznačuje, že prúdové režimy možno rozlíšiť na základe odozvy deformácie. Tieto rozdiely sú obzvlášť viditeľné pri vyššom stave nabitia (SoC) a počas prevádzky s vyšším prúdom. Porovnanie nabíjania a vybíjania tiež ukazuje, že mechanická odozva nepredstavuje jednoducho tú istú krivku v opačnom smere; závisí totiž od stavu nabitia, prúdového zaťaženia a smeru cyklovania.

Teplotne závislá odozva deformácie

Teplotná závislosť povrchovej deformácie sa hodnotila porovnaním profilov deformácie pri teplotách 10 °C a 20 °C pre nabíjacie prúdy 0,5C, 1C a 2C. Pri nízkom nabíjacom prúde 0,5C mali krivky namerané pri oboch teplotách podobný tvar a líšili sa najmä vertikálnym posunom. Tento posun zodpovedá teplotne závislému správaniu tak batériového článku, ako aj tenzometra.

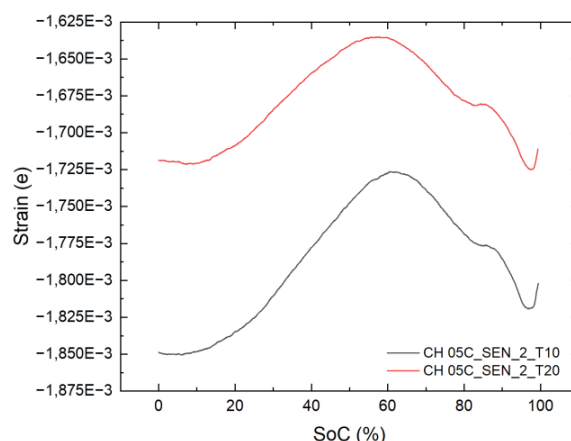


Obrázok 3.5: Závislosť deformácie od stavu nabitia (SoC) pri teplotách 10 °C a 20 °C pre tenzometer č. 3 počas nabíjania prúdmi 0,5C, 1C a 2C.

Pri vyšších hodnotách C-prúdu sa krivky namerané pri teplotách 10 °C a 20 °C k sebe priblížili a v určitých oblastiach stavu nabitia (SoC) sa mohli pretínať. To naznačuje, že signál deformácie nie je ovplyvnený len teplotou, ale aj javmi vyvolanými prechodom prúdu, ako sú polarizácia, koncentračné gradienty, vývin tepla a nerovnomerné rozloženie lítia v aktívnych materiáloch. V režimoch s vysokým prúdom preto treba povrchovú deformáciu chápať ako kombinovanú elektrochemickú, tepelnú a mechanickú odozvu.

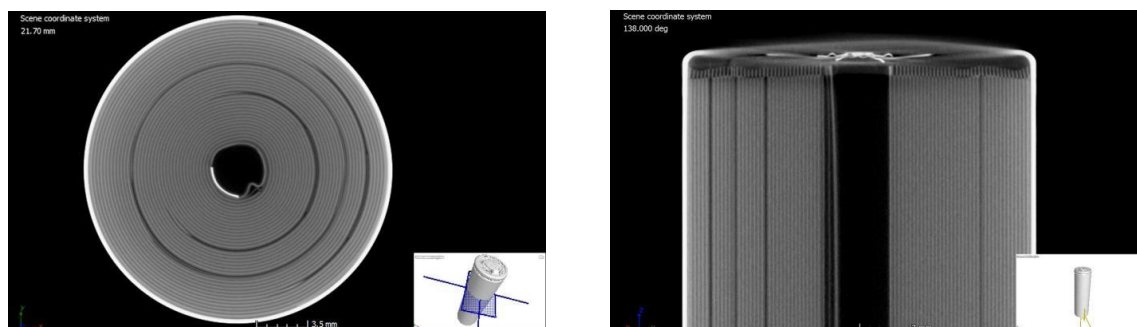
Lokálne anomálie v odozve na deformáciu a interpretácia CT snímkov

Okrem hlavného trendu povrchovej deformácie bol v deformačných profiloch identifikovaný sekundárny lokálny vrchol. Tento jav bol najvýraznejší pri nižších nabíjaciach prúdoch, keď bola odozva na deformáciu menej ovplyvnená dynamickými efektmi spojenými s vyšším prúdovým zaťažením. Pri vyšších prúdoch bol sekundárny vrchol viditeľný najmä pri zvýšenej teplote, zatiaľ čo v režime 2C bolo jeho identifikovanie výrazne náročnejšie.



Obrázok 3.6: Detail profilu povrchovej deformácie s vyznačeným sekundárnym lokálnym maximom.

Výskyt sekundárneho maxima naznačuje, že teplota a rýchlosť nabíjania/vybíjania (C-rate) ovplyvňujú nielen amplitúdu deformácie, ale aj samotný tvar deformačnej krivky. CT analýza článku rovnakého typu odhalila lokálne štrukturálne nedostatky, najmä oddelenie vrstiev a chyby pri navíjaní. Tieto nehomogenity môžu ovplyvňovať lokálny prenos mechanickej odozvy z vnútornej štruktúry článku na kovový obal a predstavujú pravdepodobné vysvetlenie odchýlok pozorovaných v signáli deformácie.



Obrázok 3.7: CT snímka vnútorného vinutia batérie a oblasti záporného pólu, znázorňujúca lokálne štrukturálne znaky relevantné pre interpretáciu anomálií deformácie.

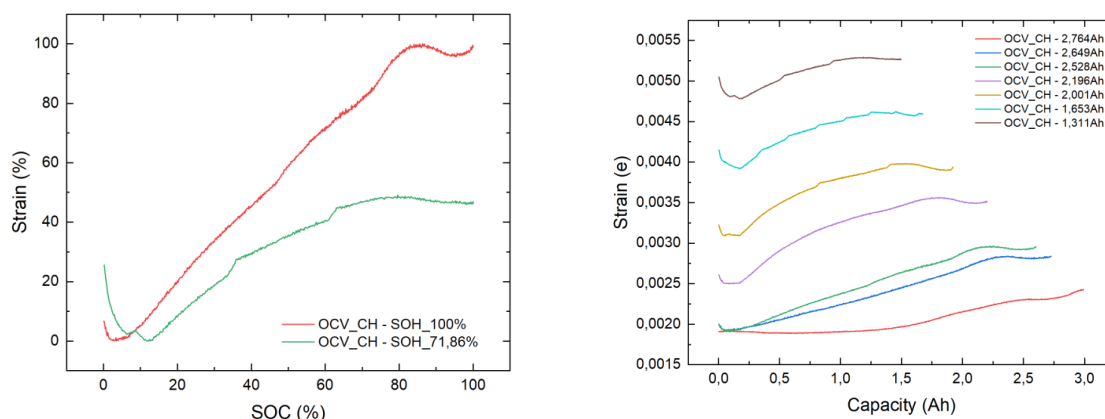
3.4. Vývoj deformácie počas degradácie a predikcia stavu batérie

Dlhodobá odozva deformácie počas degradácie

Na posúdenie využiteľnosti povrchovej deformácie pri monitorovaní degradácie sa analyzovali dlhodobé merania článkov Molicel INR21700-M35A. Tieto články boli vybrané najmä pre svoju nižšiu nominálnu kapacitu v porovnaní s článkami INR21700-P45B, čo

umožnilo dosiahnuť vyššie relatívne prúdové zaťaženie v rámci dostupných limitov meracej aparatury. Vďaka tomu bolo možné urýchliť degradačné procesy počas cyklovania a sledovať, ako sa mechanická odozva mení s postupujúcim starnutím.

V rámci analýzy degradácie sa porovnávali profily deformácie získané počas fázy nabíjania v rámci postupu charakterizácie napätia naprázdno (OCV_CH). V tomto režime možno zmeny deformácie sledovať presnejšie vďaka použitiu nízkych hodnôt C-rýchlosti. Pre jednoduchšie porovnanie boli vybrané profily deformácie vynásobené hodnotou -1; posun kriviek smerom k vyšším hodnotám na osi y teda zodpovedá poklesu pôvodnej hodnoty deformácie.



Obrázok 3.8: Zmeny v odozve povrchovej deformácie súvisiace s degradáciou: porovnanie normalizovaného priebehu OCV počas nabíjania pri rôznych úrovniach SoH a posun profilov deformácie s klesajúcou využitelnou kapacitou.

Profily deformácie sa postupne posúvali s klesajúcou využitelnou kapacitou článku. Krivky zodpovedajúce vyšším kapacitám, ako napríklad 2,764 Ah a 2,649 Ah, sa nachádzali pri nižších hodnotách transformovaného signálu, zatiaľ čo profil zodpovedajúci degradovanému stavu s kapacitou 1,311 Ah sa výrazne posunul smerom nahor. Vzhľadom na transformáciu znamienka to zodpovedá poklesu pôvodného signálu deformácie. Tento výsledok ukazuje, že degradácia sa prejavuje nielen zmenou amplitúdy deformácie, ale aj posunom základnej úrovne mechanickej odozvy.

Ďalšie porovnanie normalizovaných profilov pri hodnotách SoH = 100 % a SoH = 71,86 % preukázalo výrazné zníženie mechanickej odozvy po degradácii. V počiatočnom stave dosahovala normalizovaná deformácia pri vysokých úrovniach SoC hodnoty blízke 100 %, zatiaľ čo pri SoH = 71,86 % dosahovala len približne 45 – 50 %. Tento pokles potvrdzuje zníženie amplitúdy mechanickej odozvy a zmenu objemovej odozvy aktívnych materiálov v priebehu starnutia.

3.5 Záver

Práca prezentovaná v tejto správe sa zameriava na využitie povrchového napätia ako doplnkového diagnostického signálu pre valcové lítium-iónové články s anódami

obsahujúcimi kremík. Na vyhodnotenie vzťahu medzi elektrochemickou prevádzkou, mechanickým napätím a odozvou povrchového napätia bolo kombinované numerické modelovanie, experimentálne merania tenzometrom a degradačná analýza.

- Elektrochemicko-mechanické simulácie ukázali, že veľkosť častíc kremíka ovplyvňuje vývoj vnútorného mechanického napätia počas 1C nabíjania. Väčšia veľkosť častíc $1,963 \times 10^{-6}$ m spôsobila vyššie napätie ako prípad $0,666 \times 10^{-6}$ m počas väčšiny procesu nabíjania, čo potvrdzuje, že parametre návrhu elektródy priamo ovplyvňujú mechanické zaťaženie článku a môžu ovplyvniť jeho dlhodobú spoľahlivosť a bezpečnosť.
- Porovnanie simulovanej napäťovej odozvy s deformačnou väzbou potvrdilo, že mechanická deformácia môže mierne ovplyvniť modelovanú elektrochemickú odozvu, najmä v počiatočnej fáze nabíjania, čo demonštruje prepojenú povahu elektrochemických a mechanických procesov.
- Experimentálna metodika umožnila neinvazívne meranie povrchového napätia na komerčných valcových článkoch Molicel INR21700-P45B a INR21700-M35A s použitím tenzometrov OMEGA pripojených k vonkajšiemu kovovému puzdru.
- Vyhodnotenie polohy senzorov ukázalo, že odozva povrchového napätia je priestorovo nerovnomerná. Sensory č. 2 a č. 3 dosiahli najvyššiu kumulatívnu citlivosť na SoC a teplotu, a preto boli vybrané ako najvhodnejšie polohy pre ďalšiu analýzu.
- Štúdia rýchlosti napätia C preukázala, že krivky povrchového napätia sa posúvajú a menia tvar s prúdovým zaťažením. Odozva sa líši medzi nabíjaním a vybíjaním, čo naznačuje, že napätie závisí nielen od SoC, ale aj od prúdového režimu a smeru cyklovania. Tieto zmeny odrážajú variácie vo vnútornom elektrochemicko-mechanickom správaní spojenom so zvýšenou polarizáciou, tvorbou tepla a nerovnomerným rozložením lítia za náročných prevádzkových podmienok.
- Merania závislé od teploty pri 10 °C a 20 °C ukázali, že pri nízkej rýchlosti C je hlavným rozdielom vertikálny posun krivky, zatiaľ čo pri vyšších rýchlostiach C sa krivky zbiehajú alebo pretínajú v dôsledku spriahnutých tepelných, elektrochemických a mechanických účinkov.
- V deformačnej odozve bol identifikovaný sekundárny lokálny vrchol. CT analýza odhalila lokálne štrukturálne nedokonalosti, ako sú oddelenia vrstiev a defekty vinutia, ktoré môžu ovplyvniť prenos vnútornej deformácie na vonkajší plášť. To dokazuje, že snímanie deformácie je citlivé na lokálne štrukturálne nehomogenity, a preto môže prispieť k včasnej identifikácii mechanicky abnormálnych článkov.
- Dlhodobé merania článkov Molicel INR21700-M35A ukázali zmeny v profiloch deformácie súvisiace s degradáciou. So stratou kapacity sa profily deformácie posunuli a maximálna normalizovaná odozva sa znížila z približne 100 % pri SoH = 100 % na 45

- 50 % pri SoH = 71,86 %, čo naznačuje, že postupné starnutie je sprevádzané merateľným znížením mechanickej odozvy článku.

Získané výsledky ukazujú, že povrchová deformácia obsahuje cenné informácie nielen pre odhad stavu batérie, ale aj pre diagnostiku degradácie a monitorovanie bezpečnostných rizík. Odchýlky od očakávaného správania sa deformácie môžu naznačovať rastúcu mechanickú nestabilitu spojenú s javmi, ako je praskanie častíc, strata medzifázového kontaktu, štrukturálne nehomogenity alebo nerovnomerná litiácia, ktorá môže predchádzať závažným mechanizmom poruchy. Snímanie povrchového napätia preto predstavuje sľubný doplnkový vstup pre budúce systémy správy batérií, ktorý umožňuje robustnejšie odhadovanie stavu batérie, včasnú detekciu porúch, bezpečnostne orientované stratégie riadenia a adaptívne metódy nabíjania zamerané na predĺženie životnosti batérie a zároveň zníženie rizika nebezpečných prevádzkových podmienok.

4. EIS na monitorovanie stavu batérie a bezpečnostných rizík

Elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS) je čoraz viac uznávaná ako výkonná neinvazívna diagnostická technika schopná monitorovať stav batérie aj parametre súvisiace s bezpečnosťou. Na rozdiel od konvenčných elektrických meraní poskytuje EIS prehľad o vnútorných elektrochemických procesoch, ktoré riadia prenos náboja, transport iónov a difúziu, pričom všetky sú silne ovplyvnené prevádzkovými podmienkami batérie. Keďže impedančné charakteristiky sú vysoko citlivé na teplotu, EIS možno využiť aj na nepriame monitorovanie vnútorného tepelného stavu batérie. Táto schopnosť je obzvlášť dôležitá pre bezpečnosť batérie, pretože nadmerná vnútorná teplota a lokalizované prehriatie patria medzi hlavné faktory urýchľujúce degradáciu a zvyšujúce riziko tepelného úniku. Odhad vnútornej teploty založený na EIS preto predstavuje sľubný prístup pre bezpečnostne orientované systémy správy batérií, ktorý umožňuje včasnú detekciu abnormálnych tepelných podmienok bez potreby rušivých senzorov.

4.1. Monitorovanie vnútornej teploty

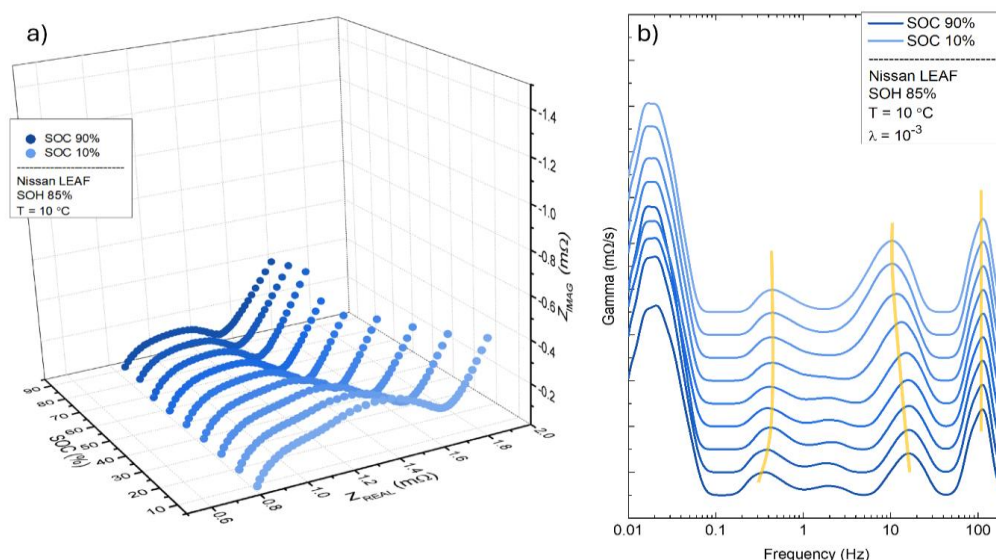
Táto kapitola sumarizuje výskum odhadu vnútornej teploty na báze EIS (spektroskopia elektrochemickej impedancie) ako nástroja na monitorovanie stavu batérie a bezpečnostných rizík. Osobitná pozornosť sa venuje identifikácii charakteristík impedancie, ktoré spoľahlivo odrážajú vnútornú teplotu starnutých batériových modulov z elektromobilov. Tieto charakteristiky môžu následne podporiť tepelný manažment, včasnú identifikáciu abnormálneho tepelného správania a bezpečnosť zameranú správu batérií, a to tak počas prvotného využitia v elektromobiloch, ako aj pri následnom využití v stacionárnych aplikáciách na skladovanie energie.

Metodika

Experiment sa uskutočnil na použitom batériovom module vozidla Nissan Leaf s kapacitou 24 kWh a konfiguráciou 2S2P. Na merania EIS sa použil jeden submodul s konfiguráciou 2S1P. Modul vykazoval stav zdravia (SoH) približne 85 %. Články obsahovali katódu na báze LiMn_2O_4 a LiNiO_2 a grafitovú anódu, pričom ich menovitá kapacita bola 66,2 Ah pri vybijacom prúde 0,3C. Pred hlavným experimentom bol modul kondicionovaný opakovanými cyklami nabíjania a vybijania pri teplote 25 °C. Následne bol vybitý na úroveň nabitia (SOC) 50 % a ponechaný v pokojovom stave počas 24 hodín. Na určenie najvhodnejšieho regularizačného parametra pre výpočet distribúcie relaxačných časov (DRT) sa použila séria opakovaných meraní EIS. Všetky merania impedancie sa vykonávali galvanostaticky vo frekvenčnom rozsahu od 1 kHz do 10 mHz.

Hlavný experiment sa uskutočnil pri teplotách od 50 °C do 0 °C s krokom 10 °C a pri úrovniach stavu nabitia (SOC) od 90 % do 10 % s krokom 10 %. Pri každej teplote sa modul nechal 5 hodín relaxovať, aby sa zabezpečilo vyrovnanie vnútornej teploty s teplotou v komore. Následne sa modul vybíjal nízkym prúdom po krokoch na požadované úrovne SOC, pričom pri každej úrovni

nasledovala relaxácia a meranie EIS. Namerané spektrá EIS sa analyzovali dvoma spôsobmi. V prvom rade sa na údaje aplikoval model ekvivalentného obvodu (ECM) s cieľom získať jednotlivé parametre ECM. V druhom rade sa vykonala analýza DRT s využitím štandardnej Tichonovovej regularizácie, aby sa identifikovali jednotlivé charakteristiky v časovej oblasti a vyhodnotila sa ich teplotná závislosť (obrázok 4.1).



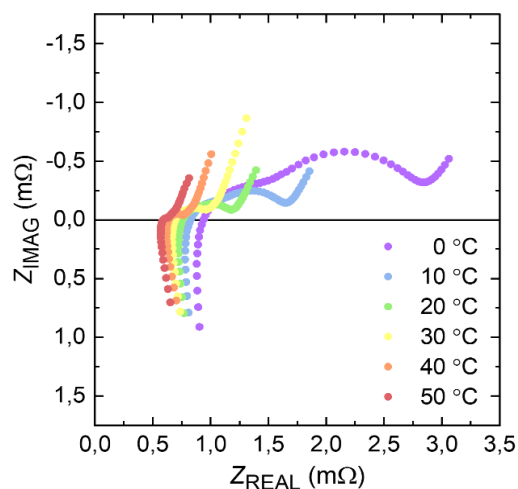
Obrázok 4.1: a) Reprezentatívne Nyquistove diagramy a b) rozdelenie relaxačných časov pre zvolenú teplotu - 10°C .

Parametre regularizácie DRT

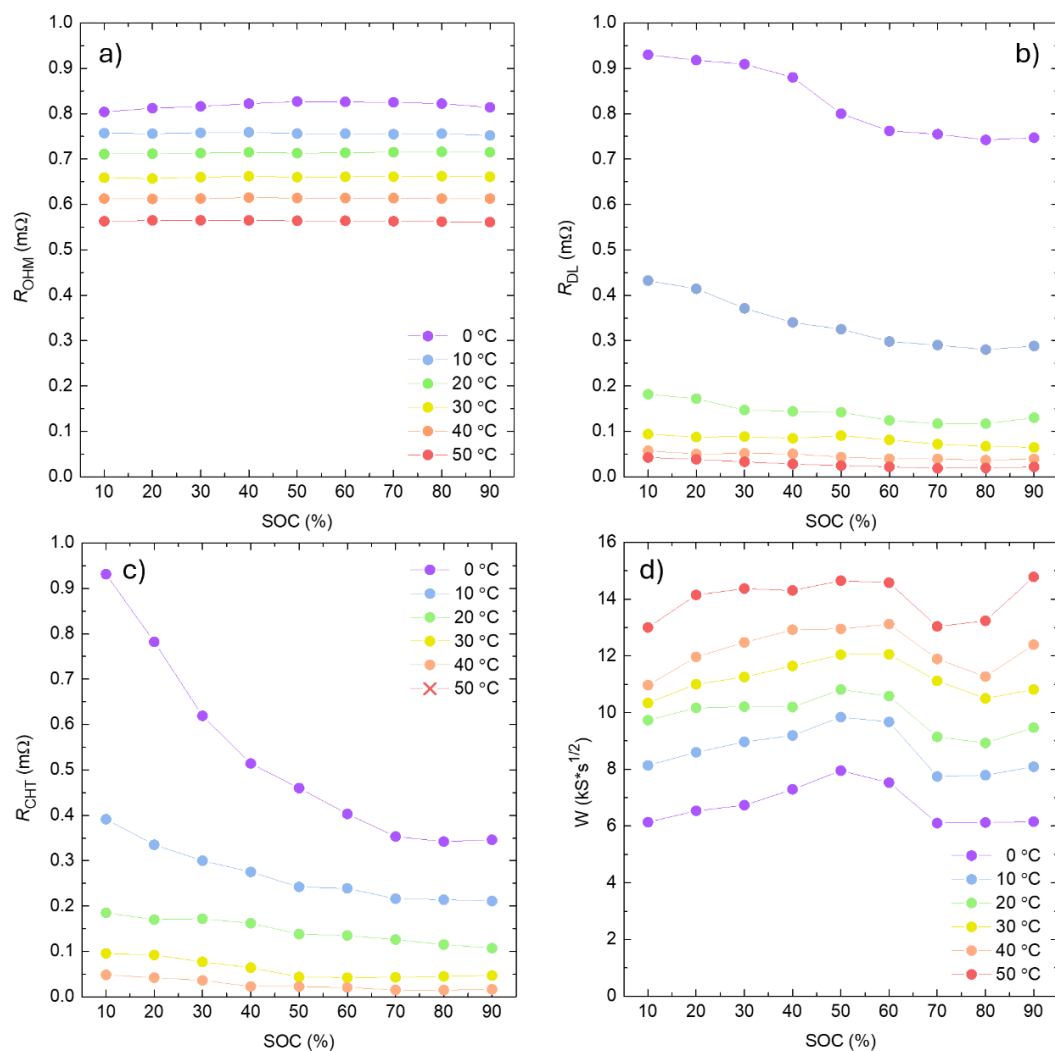
Keďže analýza DRT výrazne závisí od voľby parametra regularizácie, otestovalo sa niekoľko hodnôt pomocou opakovaných meraní EIS pri stave nabitia (SOC) 50 % a teplote 25°C . Krivky DRT sa vypočítali s použitím hodnôt λ v rozsahu od 10^{-1} do 10^{-4} . Vyššie hodnoty viedli k nedostatočnému rozlíšeniu vlastností systému, zatiaľ čo najnižšia testovaná hodnota spôsobovala nadmernú variabilitu medzi opakovanými krivkami, čo naznačovalo nadmernú interpretáciu a citlivosť na šum. Za najvhodnejšiu sa ukázala hodnota $\lambda = 10^{-3}$. Táto hodnota umožnila získať štyri zreteľné a stabilné píky DRT bez toho, aby spôsobovala nadmerný rozptyl medzi opakovanými meraniami. Preto sa pri všetkých následných výpočtoch DRT v tejto štúdii použila hodnota $\lambda = 10^{-3}$.

Teplotná závislosť parametrov ECM

Spektrá EIS namerané pri rôznych teplotách vykazovali jasný nárast reálnych aj imaginárnych hodnôt impedancie s klesajúcou teplotou. Nyquistove diagramy pozostávali z indukčného chvosta, dvoch sploštených polkruhov a difúzneho chvosta (obrázok 4.2). Na základe týchto charakteristík bol zostavený model ekvivalentného obvodu, ktorý zahŕňal indukčný vysokofrekvenčný príspevok, ohmický odpor, odpor dvojvrstvy, odpor prenosu náboja a Warburgov difúzny prvok. Výsledky fitovania údajov EIS sú znázornené na obrázku 4.3.

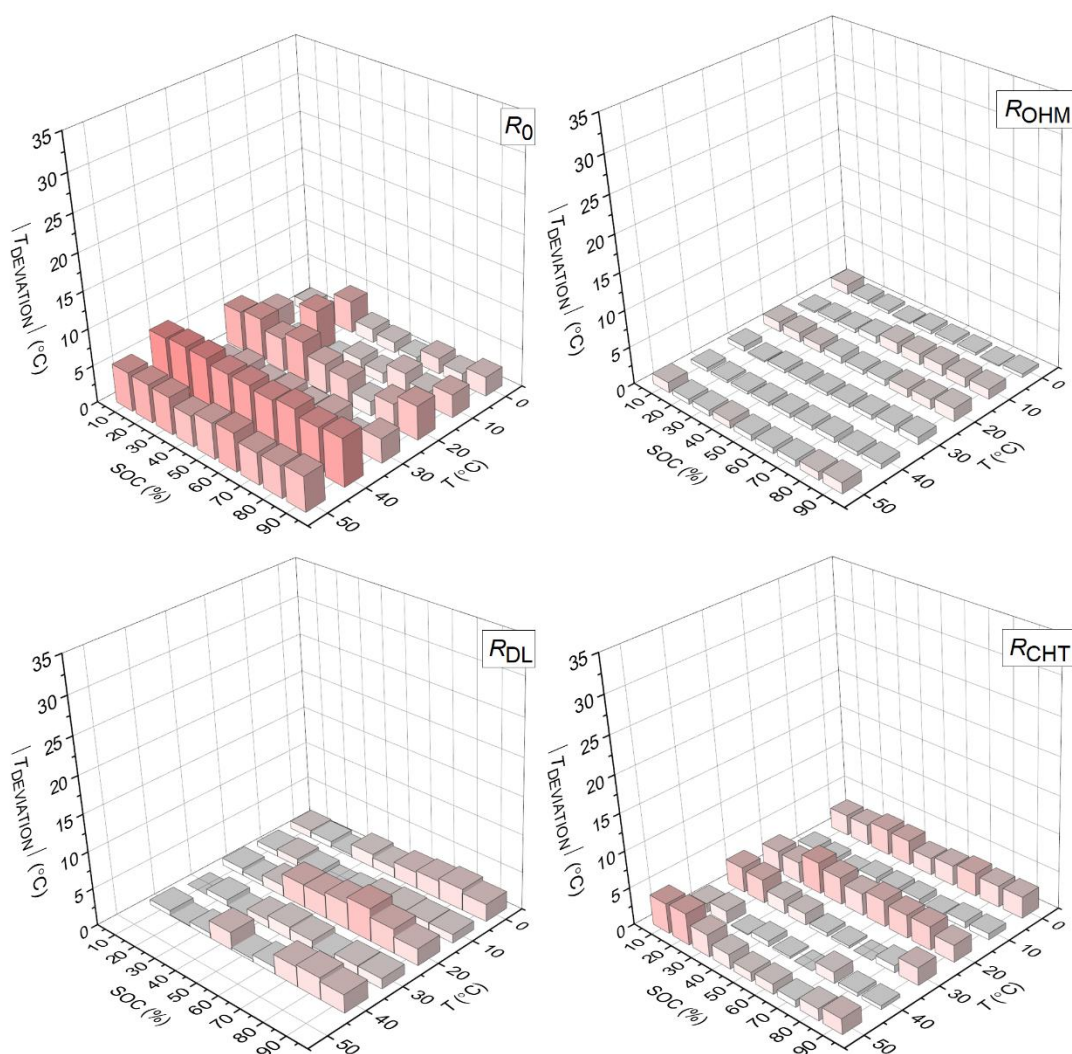


Obrázok 4.2: Nyquistove diagramy získané pri rôznych teplotách.



Obrázok 4.3: Výsledky fitovania údajov EIS, kde a) predstavuje ohmický odpor, b) odpor dvojvrstvy (alebo odpor vrstvy SEI), c) odpor prenosu náboja a d) predstavuje hodnoty Warburgovho prvku.

Parametre ECM vykazovali rôzne úrovne vhodnosti na určenie vnútornej teploty (obrázok 4.4). Vysokofrekvenčný indukčný odpor R_0 sa zvyšoval s klesajúcou teplotou, ale jeho správanie nebolo dostatočne konzistentné, najmä pri zvýšených teplotách. Preto sa R_0 nepovažoval za vhodný na spoľahlivé určenie teploty. Ohmický odpor ROHM nevykazoval takmer žiadnu závislosť od stavu nabitia (SOC) a jasnú závislosť od teploty. Vďaka tomu sa stal jedným z najslubnejších indikátorov vnútornej teploty založených na ECM. Odpor prenosu náboja RCHT tiež vykazoval použiteľné správanie závislé od teploty, hoci mal silnejšiu závislosť od stavu nabitia (SOC). Naproti tomu dvojvrstvový odpor RDL nebol vhodný, pretože zodpovedajúci znak zmizol pri 50 °C. Warburgov prvok tiež vykazoval závislosť od teploty, ale výsledné odchýlky boli príliš vysoké na presné určenie teploty. Vypočítané teplotné odchýlky potvrdili, že ROHM a RCHT poskytujú najlepšiu presnosť založenú na ECM. Oba parametre sú však silne ovplyvnené starnutím a degradáciou. ROHM sa môže meniť v dôsledku degradácie elektrolytu, zatiaľ čo RCHT je citlivý na stratu zásob lítia, rast SEI a praskanie častíc. Preto by použitie týchto parametrov ECM v reálnych aplikáciách vyžadovalo komplexnú databázu pokrývajúcu rôzne teploty, úrovne stavu nabitia a stavy degradácie. To obmedzuje ich praktickú použiteľnosť pre spoľahlivé určenie vnútornej teploty.



Obrázok 4.4: Odchýlka teploty pre vybrané parametre ECM.

Teplotná závislosť charakteristických prvkov DRT

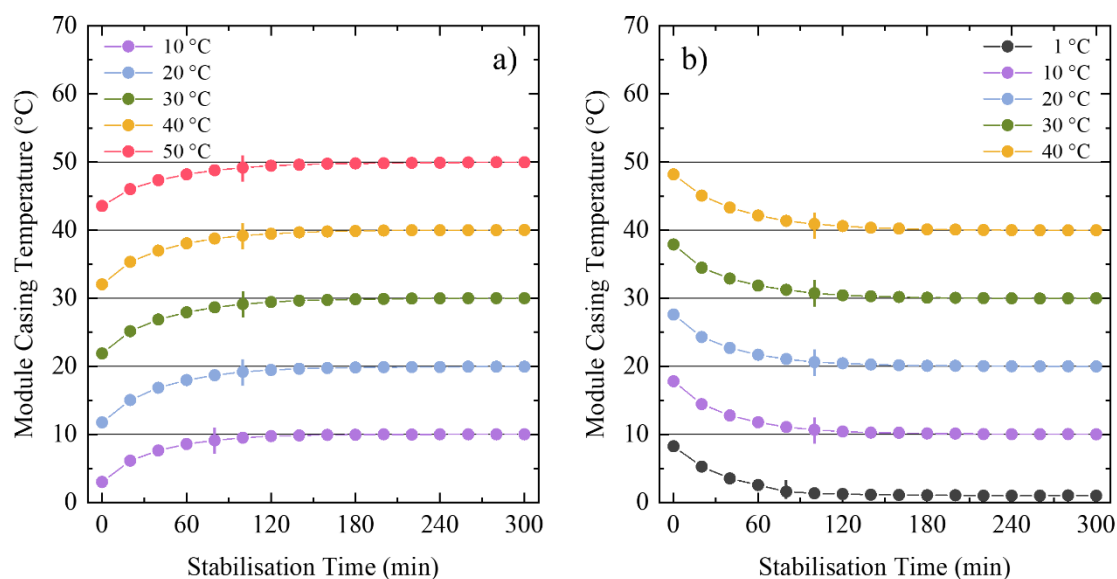
Analýza DRT identifikovala štyri hlavné píky, ktoré zodpovedajú hlavným prvkom pozorovaným v Nyquistových diagramoch. Pík A súvisel s vysokofrekvenčnými elektrickými alebo elektromagnetickými vlastnosťami zberačov prúdu. Pík B zodpovedal procesom vo dvojvrstve, pík C procesom prenosu náboja a pík D difúzii lítiových iónov.

Veľkosť všetkých píkov DRT sa vo všeobecnosti zvyšovala s klesajúcou teplotou, pričom pri niektorých píkoch dochádzalo aj k posunu relaxačného času. Nie všetky píky však boli vhodné na určenie vnútornej teploty. Pík B nebol dostatočne stabilný a za určitých podmienok zanikal, podobne ako prvok RDL pri analýze ECM. Aj pík C vykazoval nedostatočnú presnosť, najmä pri nižších teplotách a nižších hodnotách stavu nabitia (SOC). Pík D vykazoval sľubnú presnosť v celom rozsahu SOC. Spája sa však s nízko-frekvenčnými difúznymi procesmi, čo znamená, že meranie EIS potrebné na získanie tohto prvku je časovo náročné. V praktických aplikáciách sú takéto dlhé časy merania problematické, pretože teplota batérie sa môže počas samotného merania zmeniť. Okrem toho môžu byť prvky súvisiace s difúziou ovplyvnené štruktúrnou

degradáciou aktívnych materiálov, čo môže znížiť ich spoľahlivosť ako ukazovateľov teploty. Ako prakticky najvhodnejší prvok DRT bol identifikovaný pík A. Hoci najvyššiu presnosť vykazoval najmä pri hodnotách SOC nad 50 %, má niekoľko dôležitých výhod. Získava sa z vysokofrekvenčnej časti impedančného spektra, ktorú možno zmerať v priebehu desiatok sekúnd. Preto je oveľa menej ovplyvnený teplotným posunom počas merania. Navyše, keďže pík A súvisí s elektrickými alebo elektromagnetickými vlastnosťami zberačov prúdu, očakáva sa, že bude menej citlivý na bežné mechanizmy elektrochemickej degradácie než parametre ECM alebo prvky DRT súvisiace s difúziou. Vzhľadom na tieto faktory predstavuje pík A najvhodnejší prvok na určenie vnútornej teploty skúmaného modulu batérie elektromobilu, a to najmä pri hodnotách SOC nad 50 %.

4.2. Vplyv tepelnej stabilizácie na diagnostiku stavu zdravia založenú na EIS

Hlavnou motiváciou tejto práce bolo preskúmať, či je stabilizácia teploty puzdra modulu (obrázok 4.5) postačujúca na zabezpečenie spoľahlivých meraní EIS. Je to obzvlášť dôležité pri testovaní batérií v rámci ich druhého životného cyklu, keď sa moduly môžu presúvať zo skladovacích priestorov na testovacie linky s odlišnou teplotou okolia. Vzhľadom na veľkú tepelnú zotrvačnosť batériových modulov pre elektromobily sa teplota puzdra môže stabilizovať skôr než vnútorné elektrochemické procesy.

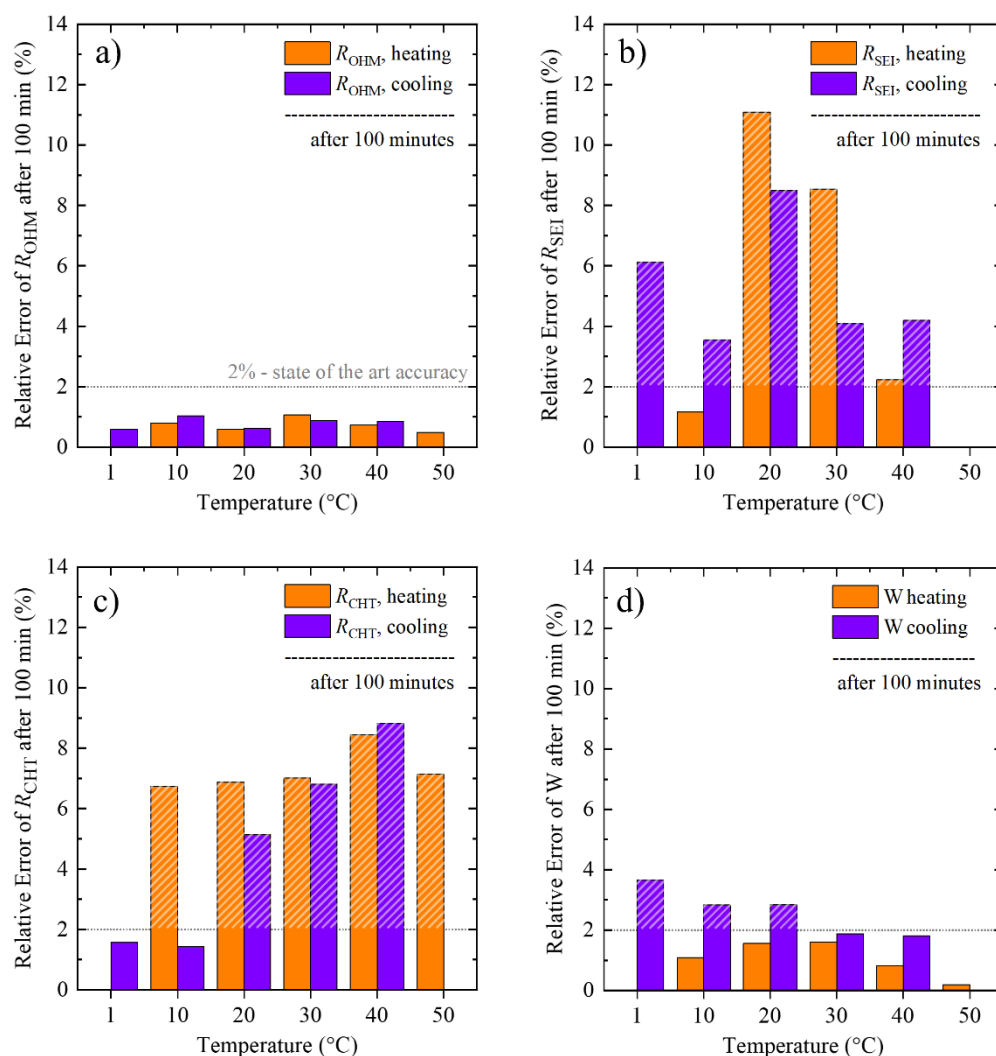


Obrázok 4.5: Stabilizácia teploty puzdra modulu po a) zahriatí a po b) ochladení.

V experimente bol použitý rovnaký modul batérie z vozidla Nissan Leaf ako v predchádzajúcej práci. Modul bol umiestnený do klimatickej komory a vystavený skokovým zmenám teploty okolia z 1 °C na 50 °C a následne späť na pôvodnú hodnotu. Pri každom teplotnom stupni sa počas 5 hodín opakovane vykonávali merania EIS. Teplota obalu modulu sa priebežne monitorovala pomocou snímača PT100. Výsledky ukázali, že po zmene teploty okolia o 10 °C potreboval obal modulu na stabilizáciu približne 100 minút. Spektrá EIS sa však naďalej menili aj po tom, čo sa teplota obalu javila ako stabilná. To dokazuje, že stabilizácia teploty obalu

nemusi nevyhnutne znamenať, že vnútorná teplota a elektrochemické procesy vo vnútri modulu sú plne stabilizované.

Dáta EIS boli fitované pomocou ekvivalentného modelu obvodu pozostávajúceho z ohmického odporu, odporu SEI, odporu prenosu náboja a Warburgovho difúzneho prvku. Relatívne chyby týchto parametrov boli vyhodnotené po dosiahnutí tepelnej stability puzdra a porovnané s 2 % referenčnou hodnotou, ktorá predstavuje úroveň presnosti bežne uvádzanú v nedávnych štúdiách odhadu SOH založených na EIS (obrázok 4.6). Toto porovnanie ukázalo, že merania EIS vykonané pred tepelnou stabilizáciou puzdra modulu sa podstatne líšili od meraní získaných po stabilizácii. Hoci sa toto správanie očakáva, výsledky jasne ukazujú, že použitie EIS na vyhodnotenie SOH bez monitorovania povrchovej teploty batériového modulu môže viesť k významným chybám. Navyše, aj po 100 minútach, keď sa puzdro považovalo za tepelne stabilizované, niektoré parametre ECM stále vykazovali značné relatívne zmeny, čo obmedzovalo ich spoľahlivosť pre presnú diagnostiku SOH.



Obrázok 4.6: Relatívna chyba jednotlivých parametrov ECM po dosiahnutí tepelnej stability puzdra batériového modulu (100 minút) pre (a) R_{OHM} , (b) R_{SEI} , (c) R_{CHT} , (d) W .

Spomedzi hodnotených parametrov vykázal ROHM najnižšiu mieru chyby po stabilizácii teploty puzdra, pričom sa udržal hlboko pod hranicou 2 %. Na zohľadnenie odchýlok pri všetkých teplotách počas fáz zahrievania aj chladenia sa vypočítala relatívna odmocnina zo strednej kvadratickej chyby (RRMSE), ktorá pre ROHM dosiahla hodnotu 0,79 %. To naznačuje, že ohmický odpor je najstabilnejším parametrom a po ustálení teploty puzdra sa dá spoľahlivo využiť na hodnotenie stavu zdravia (SOH).

Naproti tomu parametre RSEI a RCHT vykázali podstatne vyššie chyby, pričom hodnoty RRMSE dosiahli 6,31 %, resp. 6,48 %. Pri určitých teplotách dosiahla relatívna chyba v prípade RSEI hodnotu 11,09 % (po zahriatí na 20 °C) a v prípade RCHT 8,45 % (po zahriatí na 40 °C). Tieto výsledky naznačujú, že aj napriek zdanej stabilizácii teploty puzdra naďalej ovplyvňujú impedančnú odozvu tepelné dynamické procesy spojené s vrstvou SEI a prenosom náboja. Preto parametre RSEI a RCHT, hoci sú inak cenné, nemožno spoľahlivo použiť na hodnotenie SOH bezprostredne po stabilizácii teploty puzdra. Pri týchto parametroch si dosiahnutie hranice 2 % vyžadovalo ďalších 80 až 120 minút nad rámec času potrebného na stabilizáciu teploty puzdra.

Warburgova impedancia, spojená s difúziou lítiových iónov, vykázala hodnotu RRMSE 2,08 %, čím sa priblížila k hranici 2 %. To naznačuje, že tento parameter možno považovať za potenciálne využiteľný, najmä pri typických testovacích teplotách v rozmedzí 20 – 30 °C, hoci jeho spoľahlivosť je stále o niečo nižšia než v prípade parametra ROHM.

4.3. Záver

Táto štúdia skúmala potenciál elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS) a analýzy distribúcie relaxačných časov (DRT) ako neinvazívnych nástrojov na monitorovanie stavu batérie a bezpečnostných rizík prostredníctvom odhadu vnútornej teploty použitého batériového modulu elektromobilu. Výsledky ukázali, že niekoľko impedančných vlastností vykazuje silnú teplotnú závislosť, a preto môže poskytnúť spoľahlivé informácie o vnútornom tepelnom stave batérie. Keďže vnútorná teplota je jedným z kľúčových parametrov ovplyvňujúcich starnutie, výkon a bezpečnosť batérie, presný odhad teploty založený na EIS môže výrazne zlepšiť tepelné riadenie a včasnú identifikáciu abnormálnych prevádzkových podmienok.

Výsledky tiež ukazujú, že spoliehanie sa výlučne na merania povrchovej teploty môže viesť k zavádzajúcej interpretácii elektrochemického stavu batérie. Hoci sa kryt modulu môže zdať tepelne stabilizovaný, vnútorné elektrochemické procesy spojené s fázou pevného elektrolytu (SEI) a reakciami prenosu náboja sa môžu stále vyvíjať. To je obzvlášť dôležité, pretože impedančné vlastnosti, ako sú RSEI a RCHT, sa široko používajú ako indikátory starnutia batérie a jej stavu (SoH). V dôsledku toho je presná znalosť vnútornej teploty nevyhnutná nielen pre samotné monitorovanie teploty, ale aj pre spoľahlivú diagnostiku založenú na EIS, ktorá

zabraňuje nesprávnemu posúdeniu stavu batérie a znižuje riziko nesprávnej interpretácie zmien kritických pre bezpečnosť.

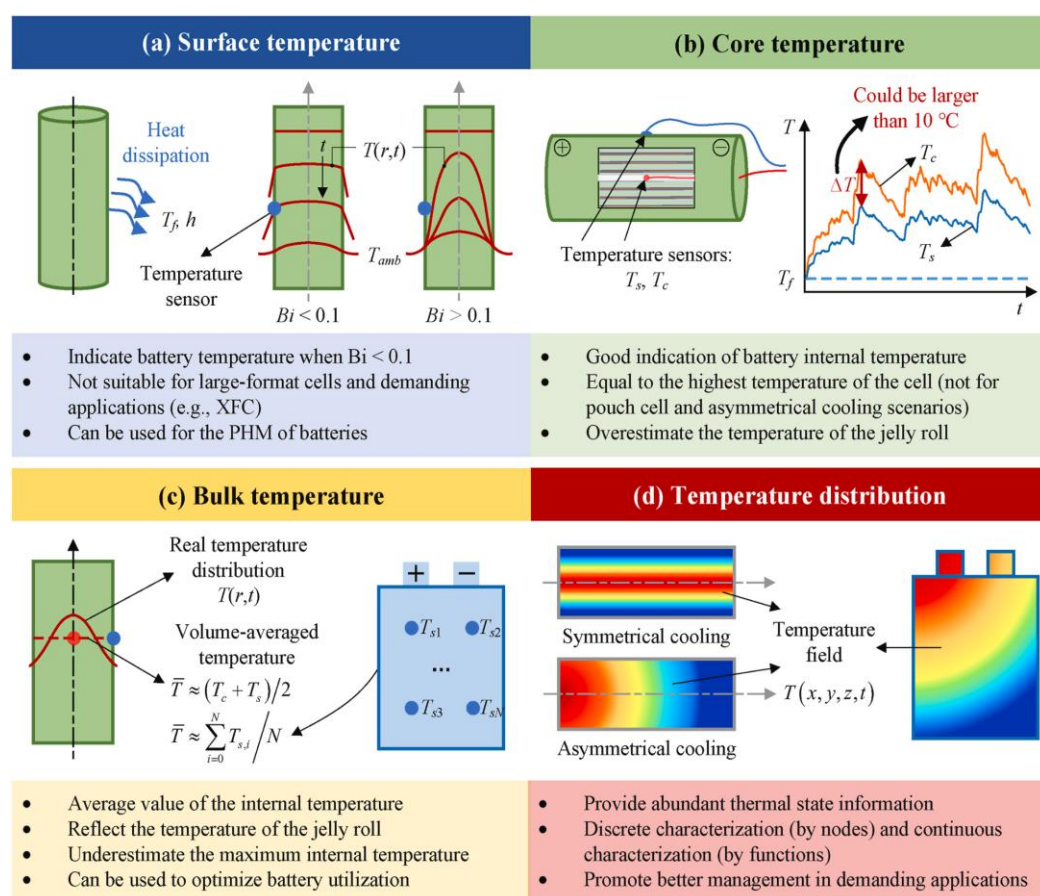
Spomedzi hodnotených parametrov modelu ekvivalentného obvodu (ECM) vykazovali ROHM a RCHT najvyššiu citlivosť na teplotu. Ich praktická implementácia je však obmedzená ich závislosťou od starnutia a degradácie batérie, čo si vyžaduje rozsiahlu kalibráciu v rôznych podmienkach stavu. Okrem toho sa ROHM ukázal ako najrobustnejší parameter pri meniacich sa tepelných podmienkach, zatiaľ čo RSEI a RCHT vyžadujú dostatočnú tepelnú stabilizáciu, aby mohli poskytnúť spoľahlivé diagnostické informácie. Naproti tomu sa analýza DRT ukázala ako robustnejší prístup. Hoci nízkofrekvenčný Peak D vykazoval vynikajúcu teplotnú citlivosť v celom rozsahu SoC, jeho dlhý čas snímania obmedzuje jeho použiteľnosť pre správu batérie v reálnom čase. Vysokofrekvenčný DRT Peak A na druhej strane kombinuje rýchle snímanie s jasnou teplotnou závislosťou a očakáva sa, že bude podstatne menej ovplyvnený bežnými mechanizmami degradácie.

Výsledky identifikujú vysokofrekvenčný DRT Peak A ako najslubnejšiu funkciu pre neinvazívne monitorovanie vnútornej teploty batériových modulov elektromobilov. Jeho rýchla odozva, vysoká teplotná citlivosť a očakávaná robustnosť ho robia vhodným na integráciu do systémov správy batérií novej generácie. Okrem samotného odhadu teploty, presné monitorovanie vnútorného tepelného stavu zlepšuje spoľahlivosť diagnostiky stavu založenej na EIS, podporuje tepelný manažment, umožňuje skoršiu identifikáciu abnormálneho tepelného správania a prispieva k lepšiemu monitorovaniu bezpečnostne kritických prevádzkových podmienok v aplikáciách s elektrickými vozidlami aj s použitými batériami. Zistenia navyše poskytujú praktické usmernenie pre návrh diagnostických protokolov založených na EIS a zdôrazňujú dôležitosť vnútornej tepelnej rovnováhy pred interpretáciou indikátorov stavu odvodených z impedancie.

5. Metodika monitorovania stavu batérie a bezpečnostných rizík založená na umelej inteligencii – odhad vnútornej teploty

Pasívne bezpečnostné materiály vyvinuté v projekte ENSAMAT, ako sú kremíkové/grafitové anódy a potiahnuté NMC katódy, sú ovplyvnené tepelnými charakteristikami batérií 3. generácie. Teplotné senzory umiestnené na povrchu batérie, ktoré sa zvyčajne používajú v systémoch správy batérií (BMS), však vytvárajú medzeru v meraní v porovnaní s vnútornou teplotou.

Výskum naznačuje, že počas štandardnej vysokorýchlostnej prevádzky sa vnútorná teplota článku môže líšiť od merania na povrchu o 10 °C až 12 °C. Táto nerovnosť sa pripisuje nízkej tepelnej vodivosti želez valca a tepelnému oneskoreniu spojenému s prenosom tepla do puzdra. Pre chemické zloženia 3. generácie, ako je NMC811, je udržiavanie teploty jadra v optimálnom rozsahu dôležité pre zachovanie stability fázy pevného elektrolytu (SEI) a štrukturálnej integrity katódy. Presný odhad týchto vnútorných stavov umožňuje BMS upraviť prevádzkové profily skôr, ako dôjde k degradácii vyvolanej teplotou.



Obrázok 5.1: Potenciálne metriky na charakterizáciu tepelných stavov batérie a ich kľúčové vlastnosti. (a) Povrchová teplota, (b) Teplota jadra, (c) Teplota celého objemu, (d) Rozloženie teploty.

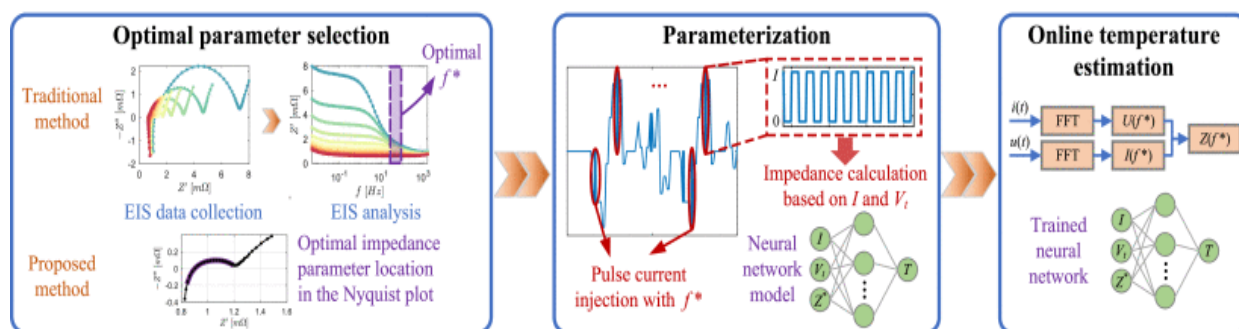
5.1. Nedeštruktívna charakterizácia pomocou impulznej odozvy a impedancie

Dosiahnutie TRL 3 pre túto metodiku charakterizácie si vyžaduje posun smerom k nedeštruktívnemu snímaniu, ktoré je možné implementovať v štandardnom elektrickom prostredí. Táto práca sa zameriava na extrakciu vnútorných parametrov prostredníctvom odoziev prúdových impulzov a akvizície operandovej impedancie.

Analýzou napäťovej odozvy na krátky prúdový impulz (10 ms až 1 s) je možné vypočítať jednosmerný odpor. Tento parameter slúži ako citlivý indikátor vnútorného tepelného stavu článku.

Pre odhad v reálnom čase boli identifikované špecifické frekvencie, ktoré silne korelujú s teplotou, pričom zostávajú do značnej miery nezávislé od stavu nabitia (SOC). Imaginárna časť impedancie pri 100 Hz bola navrhnutá ako vynikajúci indikátor objemovo priemerovanej teploty s presnosťou do 0,46 °C RMSE.

Okrem teploty môže analýza impulzov pomôcť pri identifikácii začiatku pokovovania lítium, čo je nepriaznivý stav, ktorý sa vyskytuje počas vysokorýchlostného nabíjania alebo pri nízkych teplotách. Monitorovanie kriviek relaxácie napätia po impulze poskytuje neinvazívny spôsob detekcie týchto posunov vo vnútornej chémii.



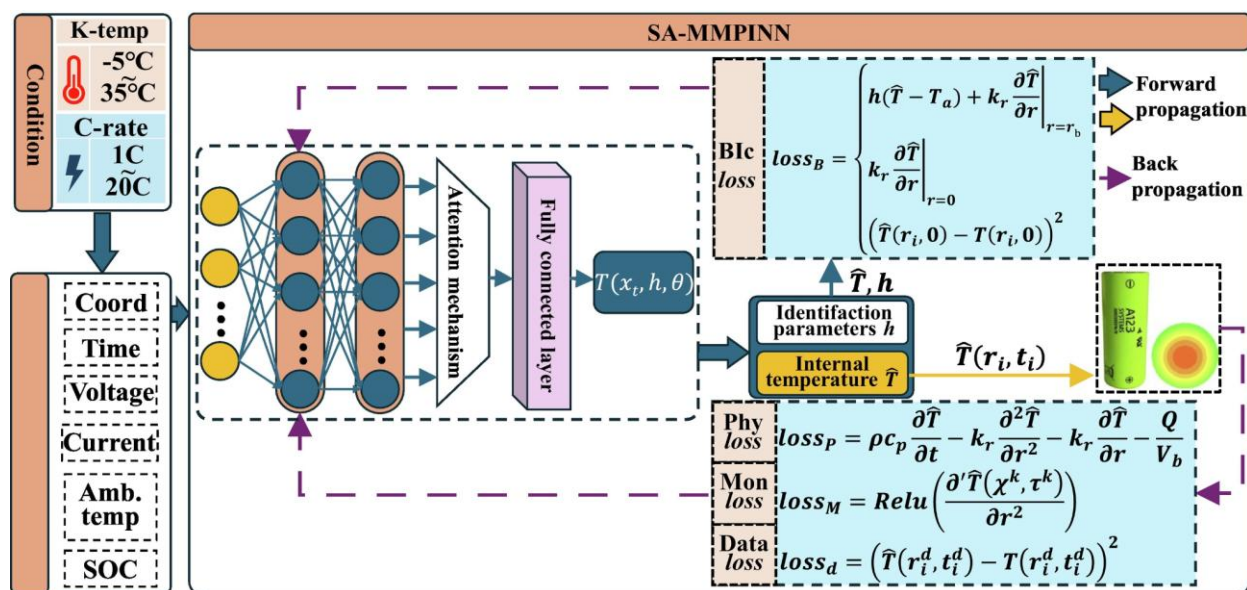
Obrázok 5.2: Vývojový diagram odhadu teploty batérie na základe impedancie [8].

Integrovaný rámec pre odhadovanie: Spojenie fyziky a strojového učenia

Tradičné fyzikálne modely, ako napríklad model P2D (pseudo-dvojrozmerný), poskytujú hlboké poznatky, no sú výpočtovo náročné pre systémy riadenia batérie (BMS) integrované priamo v zariadení. Projekt preto využíva neurónové siete informované fyzikou (PINN) a hybridné rámce, ktoré kombinujú presnosť metód založených na údajoch so spoľahlivosťou fyzikálnych zákonov. Na rozdiel od modelov typu „čierna skrinka“ integrujú siete PINN riadiace tepelné rovnice (parciálne diferenciálne rovnice) priamo do stratovej funkcie modelu. Tým sa zabezpečuje, že predpovede rozloženia vnútornej teploty sú fyzikálne vierohodné a termodynamicky konzistentné.

Hybridné modely, ako napríklad PG-LSTM (LSTM riadené fyzikou) alebo SA-MMPINN (obrázok 5.3), môžu byť výrazne rýchlejšie než tradičné numerické riešenie, pričom si zachovávajú vysokú presnosť.

Ako články 3. generácie starnú, menia sa ich vnútorný odpor a tepelné parametre. Vďaka integrácii ukazovateľov stavu zdravia (SOH) a miery degradácie do procesu odhadovania si model zachováva presnosť počas celého životného cyklu batérie.



Obrázok 5.3: Systém snímania vnútornej teploty článku.

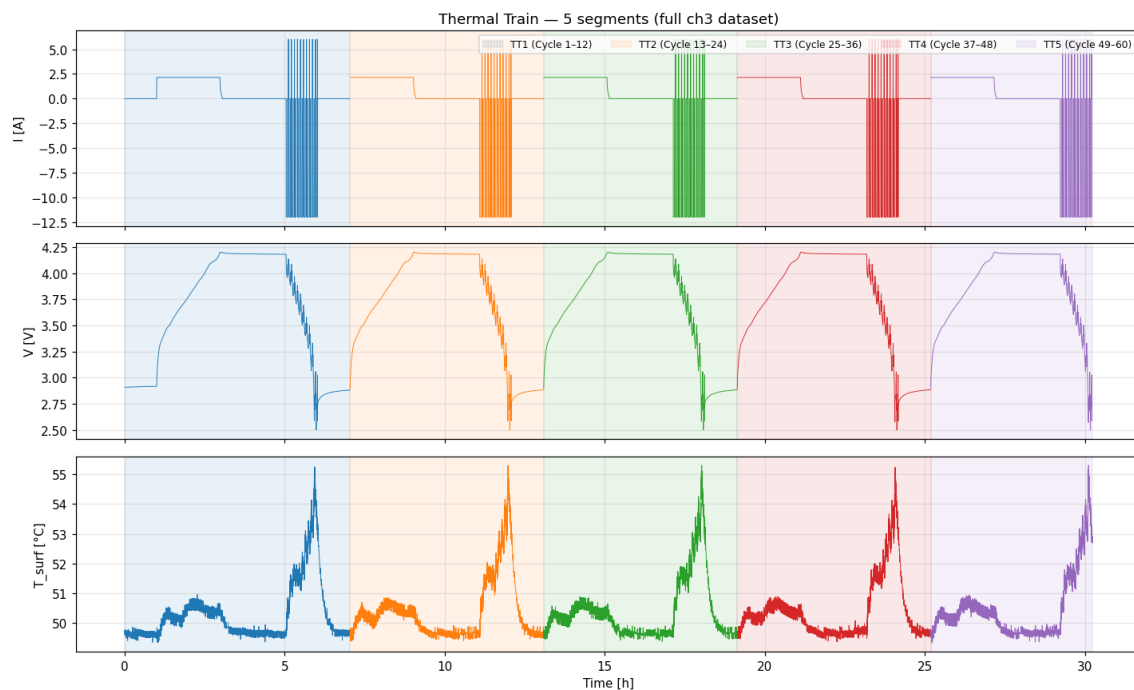
Metodika a experimentálny postup

Experimentálna validácia a parametrizácia tepelných modelov PINN a FDM sa uskutočnila s použitím komerčných valcových lítium-iónových článkov Molicel INR21700-P45B. Tieto články formátu 21700 poskytujú robustný empirický základ pre zachytenie komplexnej tepelnej dynamiky pri rôznych prevádzkových záťažoch. Počiatočné fázy vývoja PINN sa zamerali na stanovenie základnej línie pomocou pseudoznačení metódy konečných rozdielov (FDM) na dohľad nad odhadom teploty jadra. Kľúčové poznatky z prvých iterácií zahŕňali niekoľko oblastí.

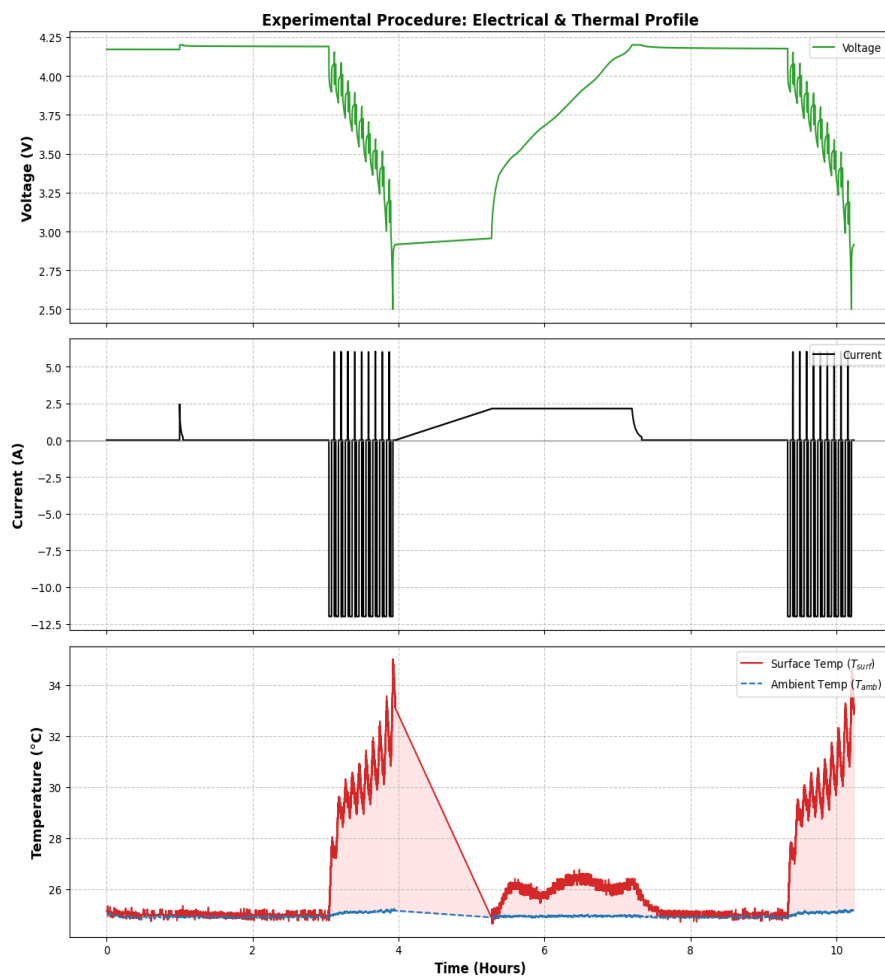
Skoršie modely s jednou teplotou zlyhali pri vystavení neviditeľným okolitým teplotám (napr. 47,8 °C RMSE pri 50 °C). Trénovacia množina údajov bola rozšírená tak, aby pokrývala široký teplotný rozsah (0 °C až 50 °C), aby sa uľahčila zovšeobecniteľnosť.

Surové rezíduá PDR spočiatku spôsobovali gradientové explózie. Toto sa zmiernilo zavedením prísnej normalizácie amplitúdy a adaptívneho časového podkrokovania, aby sa udržala stabilita počas rôznych medzier v protokole.

S pribúdajúcim vekom batériových článkov, čo je výraznejšie u článkov na báze kremíka, sa mení ich vnútorný odpor a tepelné parametre. Na riešenie tohto problému bol State of Health (SOH) integrovaný ako priamy sieťový vstup spolu s výpočtami Open Circuit Voltage (OCV) s ohľadom na SOH. To zabránilo systematickému podhodnoteniu tvorby tepla v degradovaných článkoch, čo umožnilo modelu interpolovať tepelné správanie počas celého životného cyklu batérie.



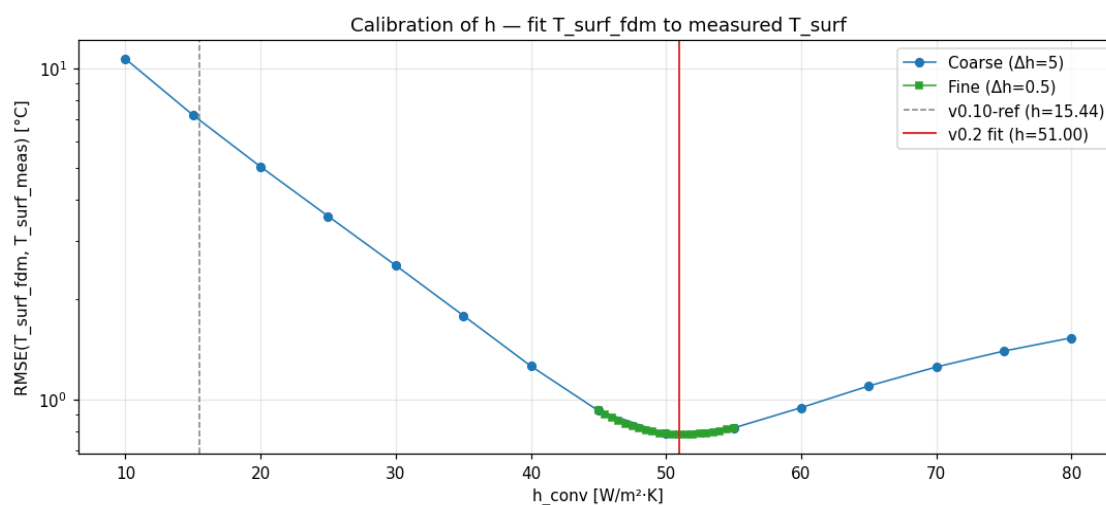
Obrázok 5.4: Experimentálny postup použitý na odhad vnútornej teploty.



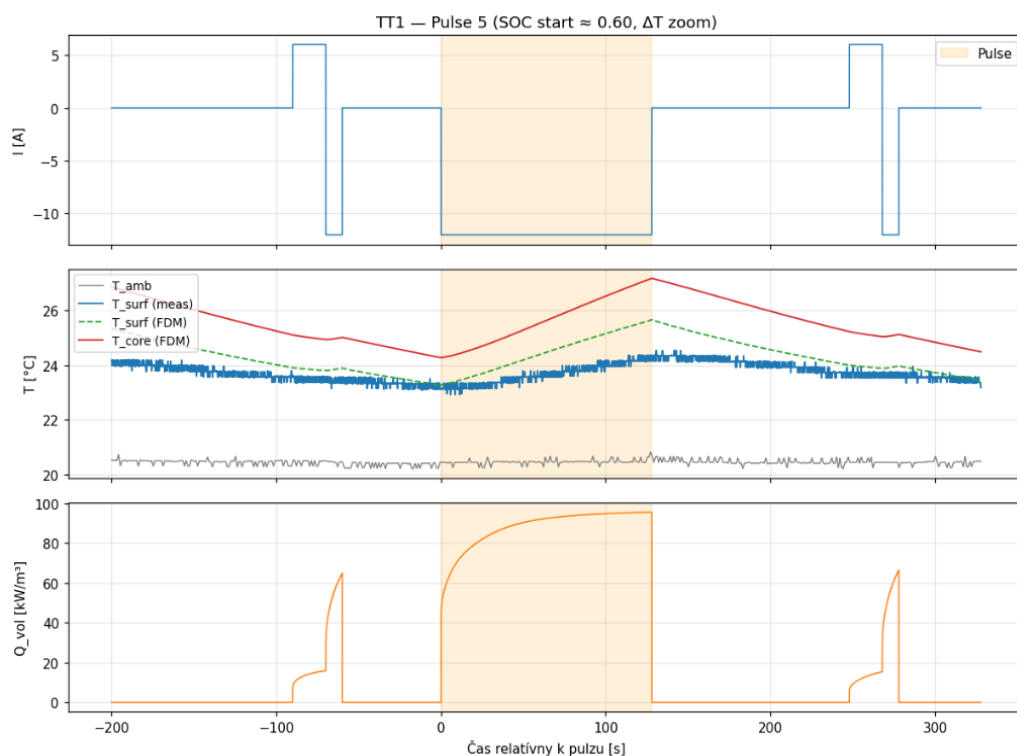
Obrázok 5.5: Detail experimentálneho postupu a priebeh povrchovej teploty v závislosti od teploty okolia v čase.

Fyzikálna kalibrácia a korekcie konvekcie

Prechod na testovanie na skutočných segmentoch tepelného vlaku (TT) odhalil fyzikálne nezrovnalosti. Konkrétne, riešič FDM produkoval fyzikálne nesprávne krivky chladenia počas pokojových fáz. Diagnostika odhalila, že počiatočný koeficient prestupu tepla (h) bol založený na hodnotách prirodzenej konvekcie z literatúry. Experimentálna komora však využívala aktívny ventilátor. Numerické vyhľadávanie v mriežke úspešne kalibrovalo koeficient h na 51,0, čím ho zosúladiť s dynamikou nútenej konvekcie a znížilo RMSE povrchovej teploty zo 7 °C na 0,78 °C. Presnosť modelu sa výrazne zvýšila nahradením teoretických aproximácií bilineárnou interpoláciou z empiricky nameraných pseudo-OCV kriviek pri rôznych teplotách.



Obrázok 5.6: Kalibrácia súčiniteľa prestupu tepla pri nútenej konvekcií.



Obrázok 5.7: Výpočet FDM pseudo-označení počas jedného impulzného prechodu v rámci postupu Thermal Train.

Prechod na rámec „čistého PINN“

Napriek vylepšeniam zostal model príliš závislý od vstupov riadených dátami (ako sú príznaky Q_{vol}) a implicitnej fyziky, čo viedlo k nefyzikálnemu správaniu v režimoch s nízkym prúdom (ako napríklad predpovedanie teplôt jadra pod okolitú teplotu počas pokojových fáz).

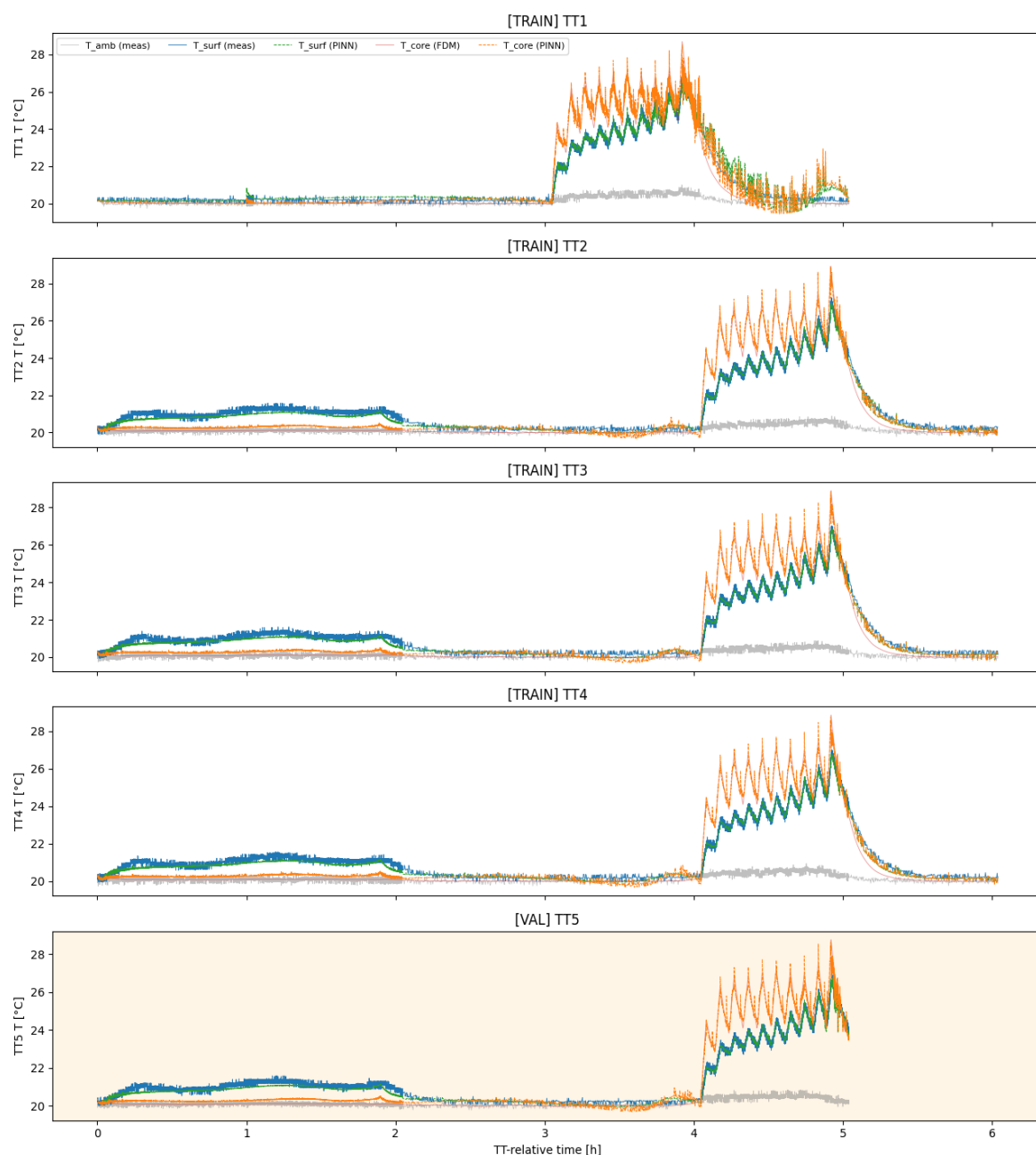
Nová verzia dosiahla významnú architektonickú aktualizáciu implementáciou skutočného „čistého PINN“. Sieť bola refaktorovaná na model s jednou hlavou $T(r,t)$, kde radiálna súradnica (r) funguje ako spojitý vstup, čím sa odklonila od prístupu s odpojenou dvojitou hlavou (povrch vs. jadro). Pseudo-značky FDM boli degradované na mäkkú apriórnu hodnotu. Namiesto toho sieť prísne vynucovala 1D reziduálnu rovnicu radiálneho tepla a Newtonove hraničné obmedzenia chladenia. Aby sa zabezpečilo, že fyzikálne straty efektívne riadia sieť bez explózie, reziduály rovnice tepla a hraničné toky boli nedimenzionalizované voči charakteristickému objemovému generovaniu tepla ($Q_{(vol_char)}$) a faktorom škálovania.

Začlenením prísnych termodynamických pravidiel do architektúry neurónovej siete najnovšia iterácia úspešne zachytáva vnútorné tepelné oneskorenie medzi jadrom a povrchom vo všetkých prevádzkových fázach. PINN teraz dosahuje spoľahlivé, fyzikálne platné interné odhady aj počas testov mimo distribúcie, čím priamo podporuje cieľ projektu, ktorým je umožnenie skorších varovaní senzormi pomocou svetelných senzorov na prevenciu tepelného úniku.

5.2. Výsledky

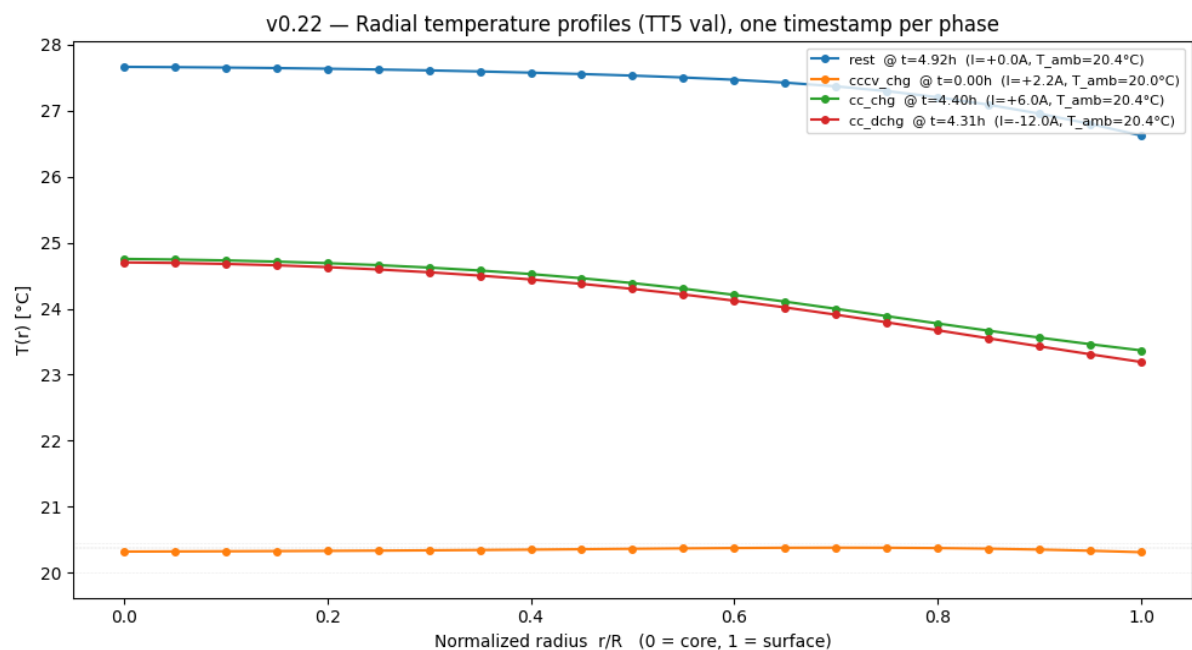
Aplikácia integrovaného PINN a FDM vytvorila presné odhady vnútorných teplôt jadra valcových článkov Molicel INR21700-P45B v rôznych prevádzkových profiloch. Validácia úspešne sleduje komplexnú vnútornú tepelnú dynamiku pomocou výlučne externých meraní, konkrétne napätia, prúdu a povrchovej teploty. Model si udržal konzistentne nízku chybovosť aj pri scenároch nabíjania a vybíjania s vysokým namáhaním.

Začlenenie špecifických metrík SOH umožnilo algoritmu dynamicky sa prispôbiť degradácii článkov, čím sa zabezpečilo, že tepelné predpovede zostanú spoľahlivé počas celej životnosti batérie. Tieto výsledky potvrdzujú, že navrhovaná metodika umelej inteligencie poskytuje robustný a výpočtovo efektívny rámec vhodný na nasadenie v reálnom čase v pokročilých systémoch správy batérií (BMS). Tento nedeštruktívny diagnostický prístup priamo podporuje celkové ciele projektu tým, že umožňuje skoršiu a presnejšiu detekciu bezpečnostne kritických vnútorných tepelných stavov bez potreby zložitého hardvéru pre vnútorné snímanie.

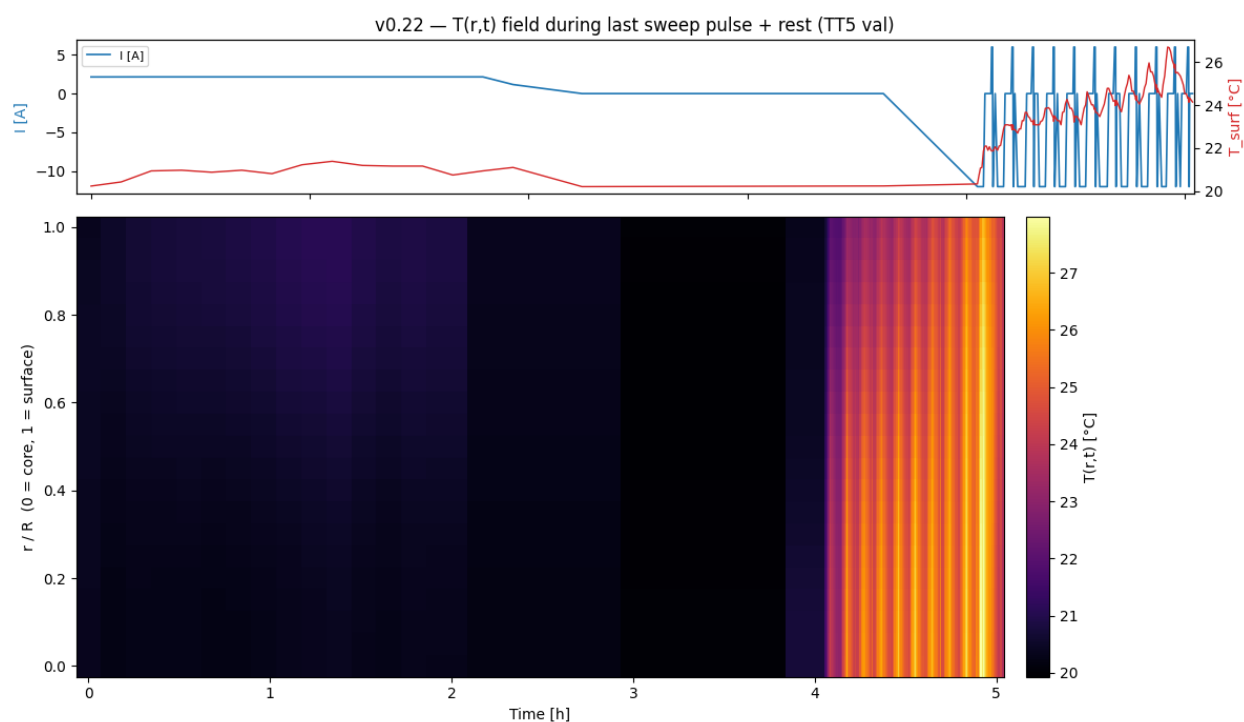


Obrázok 5.8: Výsledky odhadu vnútornej teploty pomocou modelu PINN.

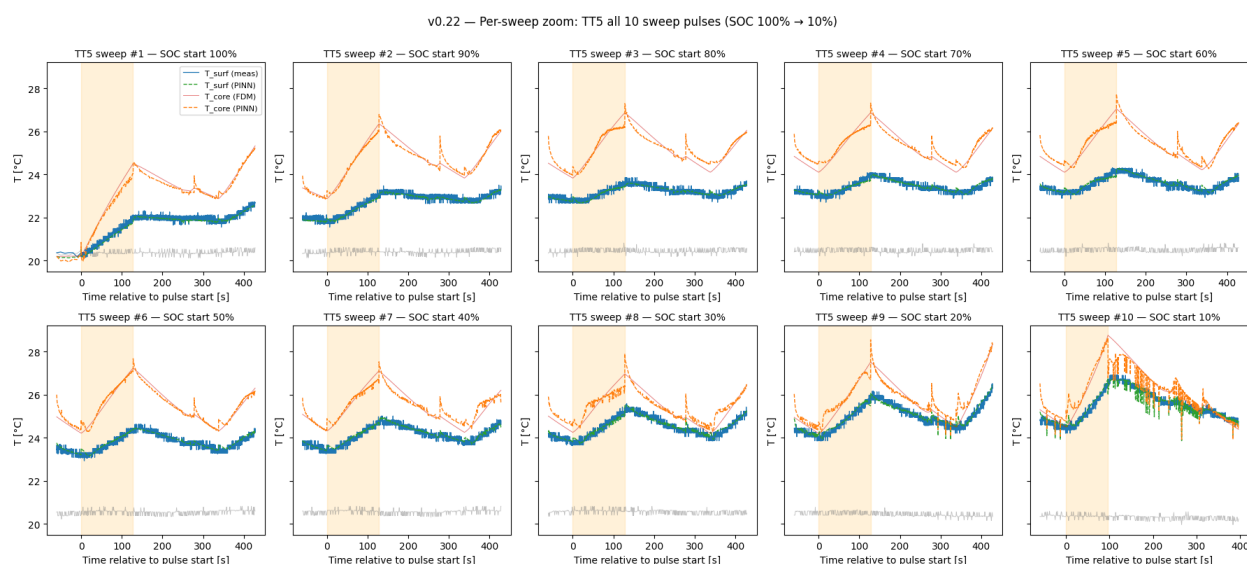
Obrázok 5.9-11 podporuje rozdiel medzi vnútornou a povrchovou teplotou očakávaný na základe súčasného stavu techniky. Radiálne profily (obrázok 5.4) ukazujú gradient medzi jadrom a povrchom, ktorý sa počas prúdových impulzov rozširuje a čiastočne sa obnovuje počas pokoja, v súlade s obmedzenou tepelnou vodivosťou rolovacieho valca. Radiálne-časové pole (obrázok 5.5) ukazuje, ako sa tento gradient vyvíja v celom rozsahu stavu nabitia (SOC), pričom odozva jadra zaostáva za odozvou povrchu. Priblížený pohľad (obrázok 5.6) ďalej naznačuje, že rozdiel medzi povrchom a jadrom nie je konštantný, ale sa mení s veľkosťou a trvaním impulzu, čo zdôrazňuje potrebu odhadu vnútorného stavu, a nie len snímania povrchu.



Obrázok 5.9: Radiálne teplotné profily medzi jadrom a povrchom batériového článku na validačnej podmnožine.



Obrázok 5.10: 2D pole teploty v závislosti od polomeru a času ($T(r,t)$) počas impulzov v celom rozsahu SOC vrátane fázy odpočinku na validačnej podmnožine.



Obrázok 5.11: Detailný pohľad na čiastkové impulzy počas celého procesu vybíjania v celom rozsahu SOC a na rozdiel medzi povrchovou a vnútornou teplotou.

5.3. Záver

Vývoj tejto metodiky charakterizácie priamo podporuje cieľ ENSAMAT, ktorým je zvýšenie spoľahlivosti batérií. Poskytovaním presnej, neinvazívnej metódy na monitorovanie vnútorných tepelných stavov tento systém dopĺňa pasívnu bezpečnosť kremíkom modifikovaných anód a potiahnutých katód. Tento prístup identifikuje prevádzkové podmienky, ktoré môžu viesť k tepelnému úniku skôr, čím vytvára vylepšený rámec pre správu batérií 3. generácie.

Rozsah aplikácie a relevantnosť: metodika odhadu vnútornej teploty sa zameriava na dosiahnutie TRL 3 do konca projektu a je určená skôr ako podporný nástroj charakterizácie než ako samostatné bezpečnostné riešenie. Najpriamejšie sa vzťahuje na prototypové články postavené na anóde Si/grafit a katódových materiáloch NMC/LFP vyvinutých inde v ENSAMAT, čo poskytuje nedeštruktívny spôsob, ako prepojiť zmeny povlaku anódy/katódy s vnútorným tepelným správaním pri nadmernom cyklovaní. Jej hlavným významom je umožnenie skoršieho varovania senzorovým svetlom pred podmienkami, ktoré zabraňujú tepelnému úniku, čo môže doplniť pasívne bezpečnostné opatrenia na úrovni materiálu aktívnou detekčnou vrstvou orientovanou na BMS. Validácia prototypov integrovaných so separátorom a korelácia s posmrtnými zisteniami zostávajú otvorené pre ďalšiu fázu projektu.

6. Sumarizácia výsledkov

Táto správa predstavuje súbor doplnkových nedeštruktívnych metód, vyvinutých a experimentálne overených na monitorovanie stavu batérie a bezpečnostných rizík s použitím komerčne dostupných lítium-iónových článkov a batériových modulov. Namiesto spoliehania sa na jednu diagnostickú techniku navrhovaný prístup kombinuje akustické, mechanické, elektrochemické a dátovo riadené metódy na získanie komplexných informácií o vnútornom stave batérie. Tieto techniky spoločne poskytujú doplnkový pohľad na elektrochemické, tepelné, mechanické a štrukturálne procesy, ktoré priamo súvisia s výkonom batérie, starnutím a prevádzkovou bezpečnosťou.

Ultrazvuková defektoskopia preukázala schopnosť odhadnúť stav nabitia aj vnútornú teplotu lítium-iónových článkov pomocou nezávislých akustických signálnych znakov. Ukázalo sa, že prenášaná amplitúda je primárne citlivá na elektrochemický stav, zatiaľ čo čas letu vykazoval silnú teplotnú závislosť, čo umožňuje súčasné monitorovanie stavu batérie a vnútorných tepelných podmienok. Okrem toho korelácia medzi akustickými znakmi a analýzou prírastkovej kapacity potvrdila, že ultrazvukové merania odrážajú základné elektrochemické procesy, a preto poskytujú sľubný základ pre budúcu diagnostiku degradácie a včasnú detekciu abnormálnych vnútorných podmienok.

Snímanie povrchového napätia sa ukázalo ako účinná doplnková metodika na monitorovanie mechanickej odozvy lítium-iónových článkov. Numerické elektrochemicko-mechanické modelovanie spolu s experimentálnymi meraniami ukázali, že vývoj napätia je ovplyvnený obsahom kremíka, stavom nabitia, prevádzkovou teplotou, prúdovým zaťažením a starnutím. Pozorované zmeny v profiloch napätia súvisiace s degradáciou spolu s citlivosťou meraní napätia na lokálne štrukturálne nedokonalosti identifikované röntgenovou počítačovou tomografiou demonštrujú potenciál mechanického snímania na identifikáciu rastúcej mechanickej nestability a podporu včasného varovania pred mechanizmami degradácie relevantnými pre bezpečnosť.

Elektrochemická impedančná spektroskopia poskytla spoľahlivú metodiku na odhad vnútornej teploty použitých batériových modulov elektromobilov. Štúdia preukázala, že charakteristiky odvodené z impedancie sú silne závislé od teploty a že vysokofrekvenčné charakteristiky DRT ponúkajú robustný prístup k odhadu vnútornej teploty so zníženou citlivosťou na degradáciu. Výsledky tiež zdôraznili dôležitosť vnútornej tepelnej rovnováhy pre spoľahlivú diagnostiku stavu batérie založenú na EIS, čo ukazuje, že spoliehanie sa výlučne na merania povrchovej teploty môže viesť k nesprávnej interpretácii charakteristik impedancie súvisiacich s degradáciou.

Metodika založená na umelej inteligencii ďalej demonštrovala, ako pokročilé modely založené na údajoch môžu dopĺňať experimentálnu diagnostiku poskytovaním presného odhadu

vnútornej teploty batérie v reálnom čase s použitím ľahko dostupných prevádzkových údajov. Takéto prístupy výrazne znižujú potrebu intruzívneho snímania a zároveň podporujú nepretržité monitorovanie tepelných podmienok počas prevádzky batérie.

Celkovo výsledky ukazujú, že bezpečnosť batérie nemožno spoľahlivo posúdiť pomocou jedinej fyzikálnej veličiny. Elektrochemické, tepelné, mechanické a štrukturálne degradačné procesy sa vyvíjajú súčasne a často predchádzajú merateľným zmenám v konvenčných elektrických premenných. Doplnkové metodiky prezentované v tejto správe preto poskytujú výrazne bohatší popis správania batérie ako samotné merania napätia, prúdu a povrchovej teploty. Ich integrácia ponúka sľubný rámec pre budúce systémy správy batérií, ktoré sú schopné presnejšieho odhadu stavu batérie, skoršej detekcie abnormálnych prevádzkových podmienok, zlepšeného tepelného manažmentu a lepšieho monitorovania bezpečnostne kritických javov počas celej životnosti batérie.

Metodiky vyvinuté v rámci tejto aktivity vytvárajú metodologický základ pre budúcu prácu v projekte ENSAMAT, kde ich možno aplikovať na pokročilé materiály batérií a koncepty článkov novej generácie. Očakáva sa, že ich ďalšia integrácia do multisenzorových diagnostických systémov a inteligentných systémov správy batérií prispeje k bezpečnejším, spoľahlivejším a dlhšie trvajúcim lítium-iónovým batériám pre elektrické vozidlá aj stacionárne aplikácie na skladovanie energie.