
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)
D4.3	Charakteristika starnutia a prevádzkové bezpečnostné limity	WP4	STU	Report	P	Experimentálne výsledky	M20

Obsah

1. Úvod.....	3
2. Elektrochemický výkon závislý od teploty a hodnotenie prevádzkových limitov počas nabíjania na základe modelu	5
3. Starnutie batérií na báze SiG.....	10
3.1 Cyklické starnutie SiG v rôznych SOC oknách.....	10
3.2 Vplyv zmeny OCV počas starnutia na presnosť odhadu SOC	14
4. Analýza vylučovania a rozpúšťania lítia pri nabíjaní za nízkych teplôt	17
5. Zhrnutie získaných výsledkov	21

1. Úvod

V rámci pracovného balíka 4 sa táto aktivita zamerala na skúmanie správania sa pri starnutí a prevádzkových limitov komerčne dostupných lítium-iónových batérií s kremíkovo-grafitovými (SiG) kompozitnými anódami. Cieľom bolo generovať experimentálne údaje a validované modelovacie nástroje, ktoré zlepšujú pochopenie správania batérií za rôznych prevádzkových podmienok, identifikujú mechanizmy riadiace degradáciu a bezpečnosť a podporujú definovanie bezpečných prevádzkových hraníc pre pokročilé lítium-iónové batériové systémy.

Komerčné lítium-iónové články SiG boli zámerne vybrané ako reprezentatívne a dobre charakterizované modelové systémy na štúdium elektrochemického správania, mechanizmov starnutia a obmedzení nabíjania pred prenosom vyvinutých metodík na pokročilé batériové materiály skúmané v rámci projektu ENSAMAT. Získané poznatky preto poskytujú metodologický základ pre budúce hodnotenie elektródových materiálov novej generácie a technológií zvyšujúcich bezpečnosť vyvinutých projektovými partnermi.

Správa je rozdelená do troch doplnkových technických častí, ktoré sa spoločne zaoberajú výkonom, degradáciou a prevádzkovou bezpečnosťou batérií.

Kapitola 2 skúma teplotne závislý elektrochemický výkon a modelové hodnotenie limitov nabíjacej prevádzky. Teplotne závislá charakterizácia kvázi-otvoreného napätia (kvázi-OCV), hybridná pulzná charakterizácia výkonu (HPPC) a modelovanie ekvivalentných obvodov sú kombinované na vytvorenie validovaného elektrochemického modelu batérie. Vyvinutý model sa následne používa na vyhodnotenie a porovnanie viacerých stratégií rýchleho nabíjania pri rôznych okolitých teplotách, čo umožňuje identifikáciu nabíjacích protokolov, ktoré poskytujú najvýhodnejší kompromis medzi rýchlosťou nabíjania a tepelným zaťažením.

Kapitola 3 sa zameriava na správanie sa kremíkom obohatených grafitových batérií pri starnutí. Vplyv rôznych prevádzkových okien stavu nabitia na mechanizmy degradácie sa skúma pomocou analýzy úbytku kapacity, meraní pseudo-otvoreného napätia (pseudo-OCV), analýzy prírastkovej kapacity (ICA) a elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS). Osobitná pozornosť sa venuje degradácii kremíkovej zložky, jej vplyvu na vývoj pseudo-OCV a výslednému vplyvu na presnosť odhadu stavu nabitia počas starnutia batérie.

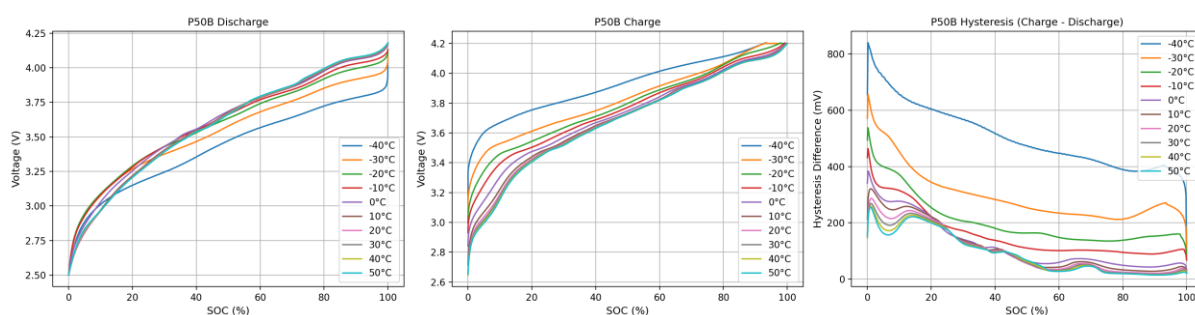
Kapitola 4 skúma výskyt pokovovania a odlupovania lítia počas nabíjania pri nízkych teplotách, čo je jeden z najdôležitejších mechanizmov degradácie a bezpečnosti vo vysokoenergetických lítium-iónových batériách. Na identifikáciu elektrochemických podpisov spojených s pokovovaním a odlupovaním lítia sa používajú experimentálne merania kombinujúce analýzu relaxačného napätia a elektrochemickú impedančnú spektroskopiu. Získané výsledky poskytujú základ pre budúce diagnostické metodiky v prevádzke, ktoré dokážu včas odhaliť nebezpečné podmienky nabíjania a podporujú vývoj bezpečnejších stratégií rýchleho nabíjania.

Celkovo výsledky prezentované v tomto dokumente poskytujú doplnkové poznatky o teplotne závislom výkone, degradačnom správaní a prevádzkových limitoch kremíkovo-grafitových lítium-iónových batérií. Vyvinuté experimentálne metodiky, diagnostické prístupy a modelovacie nástroje prispievajú k hlbšiemu pochopeniu mechanizmov degradácie relevantných pre pokročilé lítium-iónové batérie a podporujú budúci vývoj bezpečnejších batériových systémov, vylepšené stratégie správy batérií a hodnotenie nových batériových materiálov vyvinutých v rámci projektu ENSAMAT.

2. Elektrochemický výkon závislý od teploty a hodnotenie prevádzkových limitov počas nabíjania na základe modelu

Na charakterizáciu a modelovanie bol vybraný komerčný Molicel INR21700-P50B. Tento valcový článok kombinuje kremíkovo obohatenú grafitovú anódu s NCA katódou. Kremíkovo obohatená anóda ho odlišuje od konvenčných grafitových článkov a určuje jeho elektrochemické správanie, ktoré je uvedené nižšie.

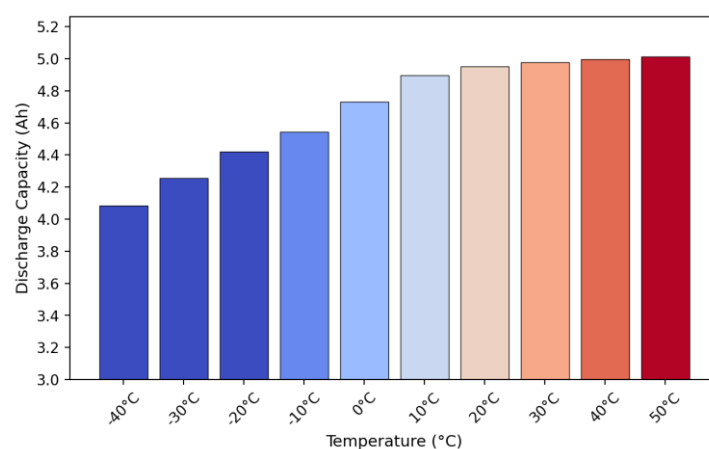
Merania kvázi-otvoreného napätia (kvázi-OCV) sa vykonávali pri teplote C/20 od -40 °C do 50 °C v krokoch po 10 °C, aby sa určili rovnovážne elektrochemické vlastnosti. Pri každej teplote sa merali smery náboja aj vybíjania. Obrázok 2.1 zobrazuje krivky OCV-SOC-teplota.



Obrázok 2.1: Krivky vybíjania (vľavo) a nabíjania (v strede) prúdom C/2 a hysterézie OCV (vpravo) článku Molicel INR21700-P50B, merané pri teplotách od -40 °C do 50 °C.

Profily OCV pri vybíjaní aj nabíjaní vykazujú silnú teplotnú závislosť, pričom najväčšia je pri nízkom stave SOC. Pod 0 °C sa krivky vybíjacieho napätia posúvajú smerom nadol v dôsledku zvýšenej vnútornej impedancie a zníženej dostupnosti elektród. Litiačná plošina grafitu zostáva viditeľná pri všetkých teplotách. Článok P50B vykazuje nezvyčajne veľkú hysteréziu OCV. Pri nízkom stave SOC a teplote presahuje 600 mV a pri strednom stave SOC zostáva medzi 100 – 200 mV aj pri izbovej teplote.

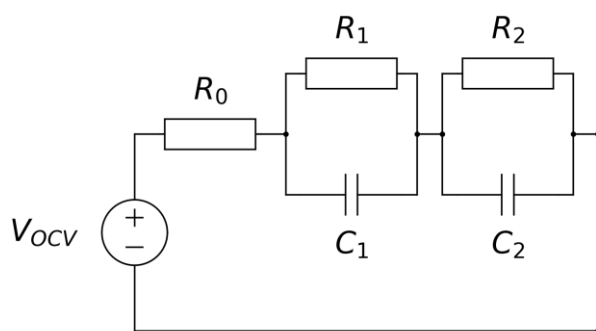
Použiteľná vybíjacia kapacita bola určená z meraní vybíjania C/20 v celom teplotnom rozsahu. Výsledky sú znázornené na obrázku 2.2.



Obrázok 2.2: Vybíjacia kapacita článku Molicel INR21700-P50B v závislosti od teploty v rozsahu od -40 °C do 50 °C, meraná pri prúde C/20.

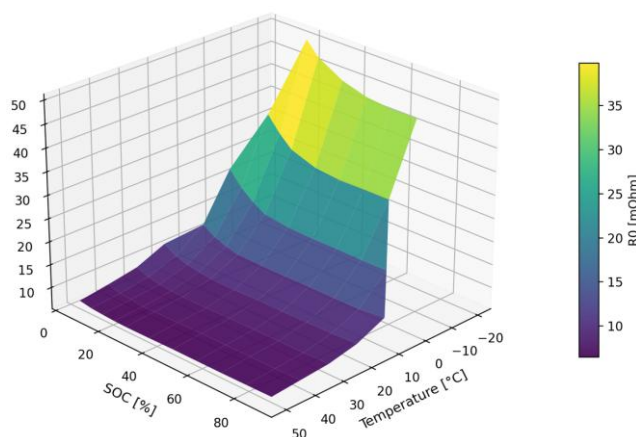
Pri teplote 50 °C dosahuje kapacita 5,01 Ah, čo zodpovedá nominálnej hodnote. Kapacita lineárne klesá s teplotou. Pokles je nad 0 °C postupný, ale pod ním sa zrýchľuje, čo je v súlade so spomalením difúzie lítiových iónov v elektrolyte a materiáloch elektród. Celková strata kapacity od 50 °C do -40 °C je 18 %. SiG anóda je citlivejšia na nízke teploty ako grafít. Keďže difuzivita kremíka klesá prudšie pod 0 °C, dvojfázová lítiacia sa stáva čoraz kinetickejšie obmedzenou.

Merania HPPC boli vykonané s cieľom charakterizovať dynamické elektrické správanie a vyvinúť model pre simuláciu a správu batérií. Súbor údajov obsahuje teplotu od -20 °C do 50 °C v krokoch po 10 °C. Pri -30 °C a -40 °C sa odozva napätia pulzného prúdu stala príliš veľkou, takže tieto merania boli z modelu vylúčené. Merania pokrývajú body SOC v rozsahu 0 – 100 % v smere nabíjania aj vybíjania. Každý impulz HPPC pozostáva z prúdových krokov s definovanými amplitúdami, po ktorých nasledujú relaxačné periódy na extrakciu ohmického odporu a prechodovej odozvy. Údaje boli použité na parametrizáciu modelu ekvivalentného obvodu (ECM) znázorneného na obrázku 2.3.



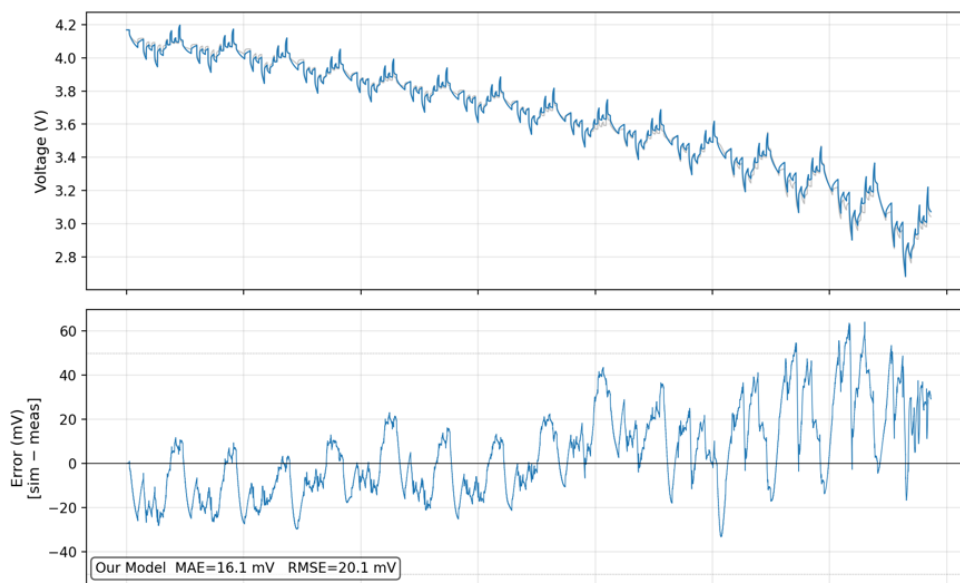
Obrázok 2.3: Model ekvivalentného obvodu druhého rádu (2-RC ECM) použitý pre článok Molicel INR21700-P50B

Pozostáva zo zdroja napätia naprázdno (kvázi-OCV), ohmického odporu R_0 (zohľadňujúceho straty v elektrolyte a kontaktné straty) a dvoch RC-vetiev: R_1C_1 pre rýchle prechodové deje a R_2C_2 pre pomalú relaxáciu. Táto štruktúra predstavuje štandard pri simulácii batérií a odhade ich stavu, pričom vyvažuje mieru zložitosti a presnosť dosiahnuteľnú na základe meraní HPPC.



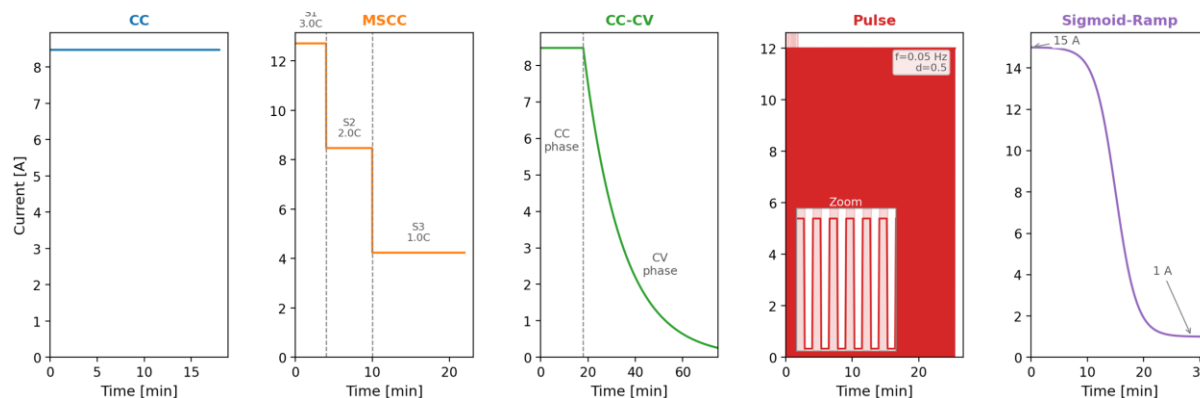
Obrázok 2.4: Ohmovský odpor R_0 článku Molicel INR21700-P50B v závislosti od teploty a stavu nabitia (SOC) na základe meraní HPPC v režime nabíjania.

Obrázok 2.4 znázorňuje závislosť ohmického odporu R_o od teploty a stavu nabitia (SOC) extrahovaného z údajov HPPC. R_o sa zvyšuje s klesajúcou teplotou, čo odráža zníženú iónovú vodivosť v kvapalnom elektrolyte pri nízkych teplotách. Závislosť od SOC je pri izbovej teplote slabá, ale pri teplotách pod bodom mrazu sa stáva výraznejšou. Zvýšenie R_o pri nízkych teplotách je primárnym faktorom obmedzujúcim dodávku energie a rýchle nabíjanie v chladných podmienkach a formuje nabíjacie protokoly diskutované nižšie. Parametrizovaný ECM bol validovaný oproti nezávislým dynamickým profilom prúdu. Model vykazoval dobrú zhodu s nameraným napätím na svorkách v celom prevádzkovom rozsahu, ako je možné vidieť na obrázku 2.5.



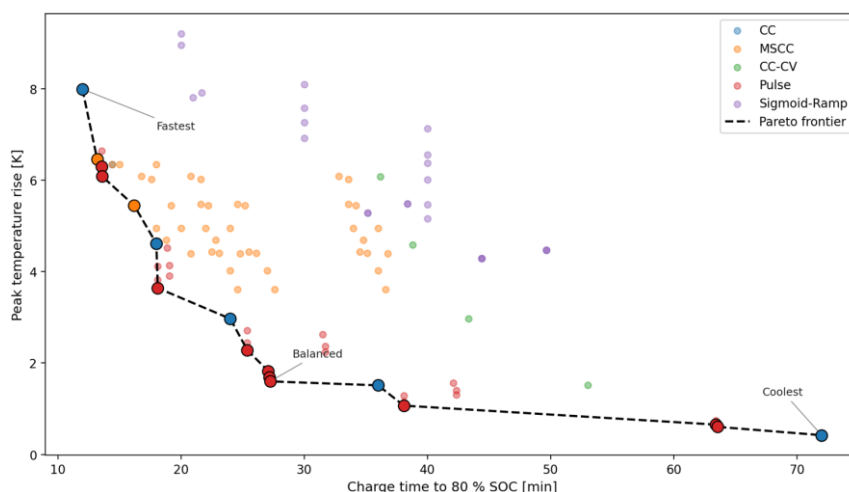
Obrázok 2.5: Overenie modelu 2RC ECM pre P50B

Na porovnanie protokolov nabíjania v rámci kompromisu medzi rýchlosťou a teplotou bol použitý validovaný teplotne závislý ECM. Bolo zvážených päť skupín protokolov: konštantný prúd (CC), konštantný prúd – konštantné napätie (CC-CV), viacstupňový konštantný prúd (MSCC), pulzné nabíjanie a sigmoidné nárasty prúdu.



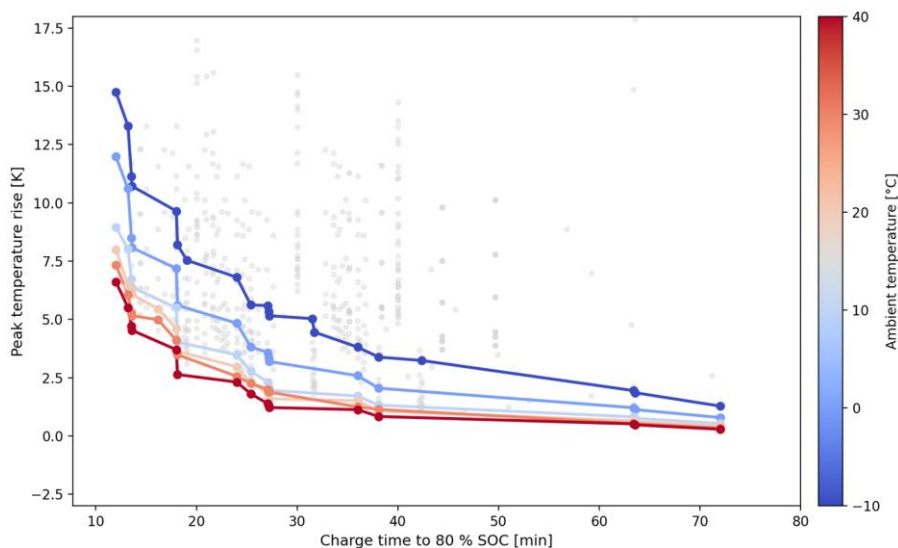
Obrázok 2.6: Porovnávané rodiny protokolov

Simulovalo sa 103 variantov protokolov pri šiestich teplotách okolia ($-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $40\text{ }^{\circ}\text{C}$), čo predstavovalo celkovo 618 simulácií. Všetky protokoly boli hodnotené v rozsahu stavu nabitia (SOC) 20 – 80 % pre rýchle nabíjanie.



Obrázok 2.7: Bodový graf vzťahu medzi rýchlosťou a tepelnými parametrami pre 103 nabíjacích protokolov pri teplote 20 °C

Paretovo pásmo sa skladá takmer výlučne z protokolov pulzného nabíjania s niekoľkými variantmi CC a MSCC. CC-CV a sigmoidné nábehy sa neobjavujú, pretože zúženie CV v CC-CV predlžuje čas nabíjania bez proporcionálneho zníženia ohrevu a sigmoidné nábehy zvyšujú prúd pred zaťažením, čím sa článok zahrieva skôr, ako to dokáže pomalý koniec kompenzovať. Pre akýkoľvek daný cieľový čas nabíjania dosahuje pulzné nabíjanie nižšie tepelné namáhanie ako ktorákoľvek iná testovaná rodina protokolov. Toto poradie platí pre všetky okolité teploty, ako je znázornené na obrázku 2.7. Relatívne poradie rodín protokolov sa nemení – pulzné nabíjanie dosahuje konzistentne najlepšie výsledky pri každej teplote.



Obrázok 2.8: Posun Paretovej hranice v závislosti od teploty pre šesť hodnôt teploty okolia v rozsahu od -10 °C do 40 °C.

Závery

Prezentovaná elektrochemická charakterizácia vytvorila komplexný súbor údajov závislý od teploty, ktorý opisuje správanie komerčného kremíkom obohateného lítium-iónového článku Molicel INR21700-P50B. Výsledky potvrdili, že nízke teploty významne ovplyvňujú charakteristiky rovnovážneho napätia, zvyšujú hysteréziu OCV, znižujú dostupnú kapacitu a podstatne zvyšujú vnútorný odpor, čím obmedzujú výkon nabíjania a zvyšujú tepelné namáhanie. Tieto zistenia zdôrazňujú potrebu začlenenia teplotne závislých elektrochemických vlastností do modelov batérií používaných na riadenie nabíjania.

Parametrizovaný a experimentálne overený model ekvivalentného obvodu druhého rádu poskytol spoľahlivé znázornenie správania článku v širokom rozsahu prevádzkových teplôt a umožnil systematické hodnotenie limitov nabíjacej prevádzky. Simulácia 103 variantov protokolu nabíjania ukázala, že kompromis medzi rýchlosťou nabíjania a tepelným zaťažením silne závisí od teploty okolia. Spomedzi skúmaných stratégií pulzné nabíjanie konzistentne dosiahlo najpriaznivejší kompromis medzi rýchlosťou a teplotou pri všetkých hodnotených teplotách, čím prekonalo konvenčné prístupy nabíjania CC, CC-CV, viacstupňové CC a sigmoidné nabíjanie.

Celkovo táto práca demonštruje, že kombinácia teplotne závislej elektrochemickej charakterizácie s validovaným modelovaním batérií poskytuje účinnú metodiku na definovanie bezpečných a efektívnych prevádzkových limitov nabíjania. Vyvinutý prístup ponúka praktický rámec pre optimalizáciu stratégií rýchleho nabíjania a môže podporiť vývoj pokročilých systémov správy batérií pre lítium-iónové batérie obohatené kremíkom novej generácie.

3. Starnutie batérií na báze SiG

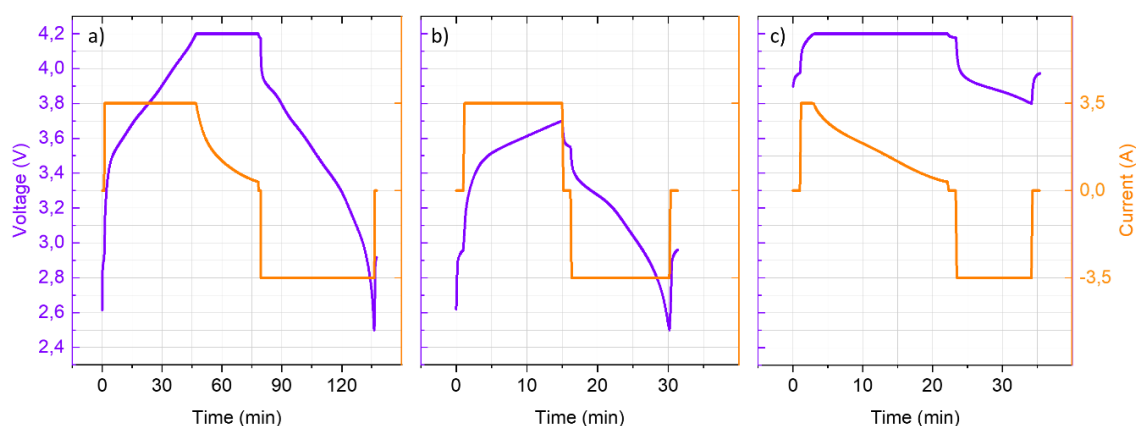
3.1 Cyklické starnutie SiG v rôznych SOC oknách

Cieľom tejto práce bolo preskúmať, ako degradácia Li-ion batérií s anódami typu Gr/SiO_x (SiG), závislá od rozsahu stavu nabitia (SOC), ovplyvňuje vývoj profilov pseudo-OCV a ako sa tieto zmeny premietajú do chýb pri odhade SOC. Degradácia kremíka bola selektívne vyvolávaná alebo potláčaná pomocou cyklovacích režimov s nízkym, vysokým a plným rozsahom SOC, pričom na podporu interpretácie pozorovaného degradačného správania sa využila elektrická a elektrochemická charakterizácia založená na analýze poklesu kapacity, analýze inkrementálnej kapacity a elektrochemickej impedančnej spektroskopii.

Metodika

V tejto štúdii boli použité komerčné články formátu 18650 typu Molicel M35A. Anóda týchto článkov pozostáva približne z 87 hm. % grafitu, 10 hm. % SiO_x a 3 hm. % neaktívnych zložiek. Katóda je založená na oxide lítia, niklu, kobaltu a hliníka. Nominálna kapacita článkov je 3,5 Ah, pričom medzné hodnoty napätia pri nabíjaní a vybíjaní sú 4,2 V, respektíve 2,5 V. Všetky experimenty s cyklovaním sa uskutočnili v laboratóriu s regulovanou teplotou pri 25 °C.

Navrhli sa tri odlišné prevádzkové režimy na selektívne vyvolanie alebo potlačenie degradácie súvisiacej s kremíkom. Režim s nízkym SOC zahŕňal nabíjanie konštantným prúdom (CC) na 3,7 V a vybíjanie konštantným prúdom na 2,5 V (obrázok 3.1a). Režim s vysokým SOC zahŕňal nabíjanie kombináciou konštantného prúdu a konštantného napätia (CCCV) na 4,2 V a vybíjanie konštantným prúdom na 3,8 V (obrázok 3.1b). Režim s plným SOC využíval celý rozsah napätia medzi 4,2 V a 2,5 V (obrázok 3.1c). Prúd pri nabíjaní a vybíjaní zodpovedal hodnote 1C.



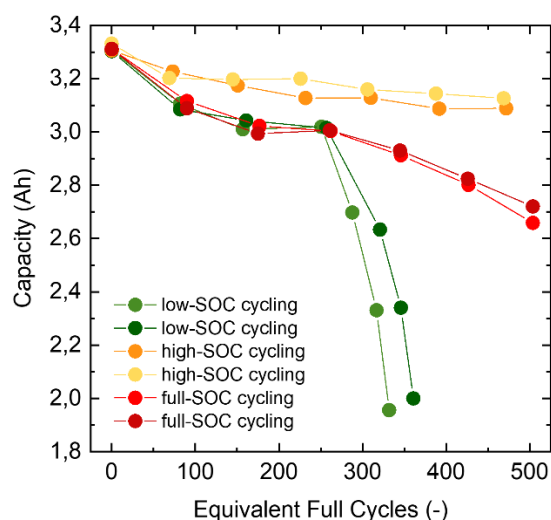
Obrázok 3.1: Nastavenia napätia a prúdu pre a) režim s nízkym SOC, b) režim s vysokým SOC a c) režim s plným SOC.

Experimentálna práca bola rozdelená na dve série meraní. V prvej sérii bolo cyklovaných 15 článkov, pričom každému prevádzkovému režimu bolo pridelených päť článkov. Táto časť experimentu slúžila na analýzu degradačného správania spojeného s jednotlivými

prevádzkovými oknami stavu nabitia (SOC). Fáza charakterizácie zahŕňala úplné cykly nabíjania a vybíjania, pomalý cyklus s rýchlosťou C/20 na získanie profilov pseudo-OCV a merania EIS na vybraných článkoch. V druhej sérii meraní boli štyri nové články cyklované podľa scenárov s čiastočne náhodným priebehom. Každý scenár pozostával z blokov po 500 cykloch, ktoré tvorili rôzne podiely cyklov s nízkym, vysokým a plným stavom nabitia (SOC). Tieto scenáre boli navrhnuté tak, aby reprezentovali rozmanitejšie priebehy cyklovania.

Degradačné správanie za rôznych prevádzkových okien SOC

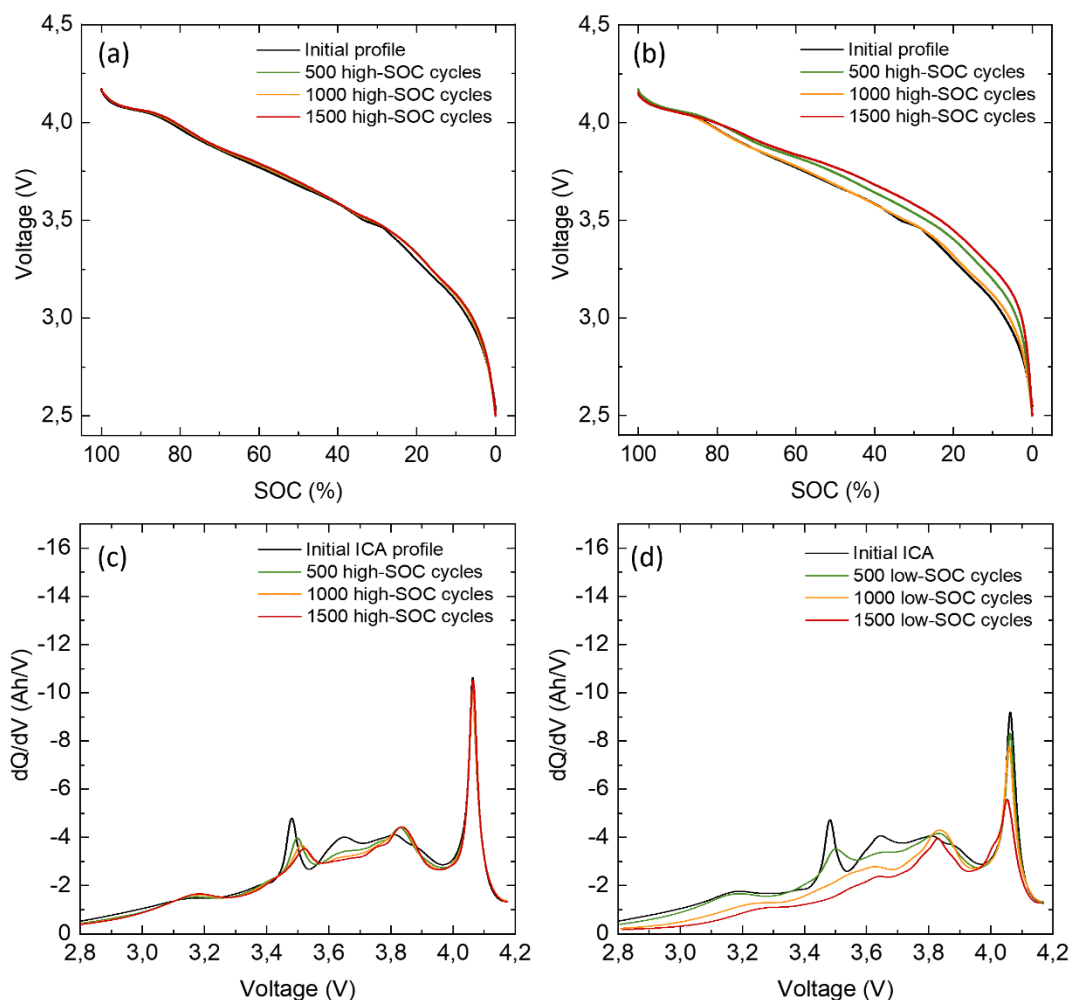
Analýza úbytku kapacity jasne ukázala, že cyklovanie v rámci rôznych režimov SOC viedlo k výrazne odlišným rýchlostiam degradácie (obrázok 3.2). Cyklovanie s vysokým SOC viedlo k relatívne stabilnému zachovaniu kapacity, čo naznačuje, že degradácia kremíkovej zložky bola v tomto režime do značnej miery potlačená. Naproti tomu cyklovanie s plným SOC viedlo k výraznejšiemu, ale stále relatívne postupnému poklesu kapacity. Cyklovanie s nízkym SOC sledovalo takmer identický trend kapacity ako scenár s plným SOC až do ~250 ekvivalentných plných cyklov, po ktorých články cyklované v režime s nízkym SOC vykazovali zrýchlenú degradáciu, pričom SOH klesol na ~60 % už po ~350 ekvivalentných plných cykloch. Táto zrýchlená degradácia za prevádzky s nízkym SOC je v súlade s očakávaným správaním anód Gr/SiOx. Cyklovanie s nízkym SOC podporuje hlbšiu delitiáciu anódy a silnejšie využitie kremíkovej zložky, čo môže viesť k mechanickému namáhaniu, praskaniu častíc, elektrickej izolácii a neustálemu rastu SEI. Tieto procesy znižujú reverzibilný príspevok kremíka k kapacite a prispievajú k strate zásob lítia.



Obrázok 3.2: Vývoj vybijacích kapacít článkov cyklovaných v rámci jednotlivých cyklických scenárov s nízkym, plným a vysokým stavom nabitia (SOC).

Vývoj profilov pseudo-OCV (obrázok 3.3a – b) ďalej potvrdil, že vzťah medzi OCV a SOC nie je počas starnutia nemenný. Články cyklované v režime vysokého SOC vykazovali výraznú zhodu profilov pseudo-OCV, čo naznačuje relatívne stabilné elektrochemické správanie. V režime plného rozsahu SOC sa profily pseudo-OCV postupne posúvali smerom k vyšším napätiam. Najvýraznejší vývoj profilov pseudo-OCV sa pozoroval pri článkoch cyklovaných v režime

nízkeho SOC, kde sa napäťové profily v dôsledku starnutia výrazne menili. Tieto zistenia ukazujú, že vývoj profilu pseudo-OCV spôsobený degradáciou silne závisí od prevádzkového rozsahu SOC. Keďže tvar profilu OCV odráža relatívny podiel grafitu a kremíka, pozorované zmeny sú v súlade s postupnou degradáciou kremíkovej zložky v anóde typu Gr/SiOx.

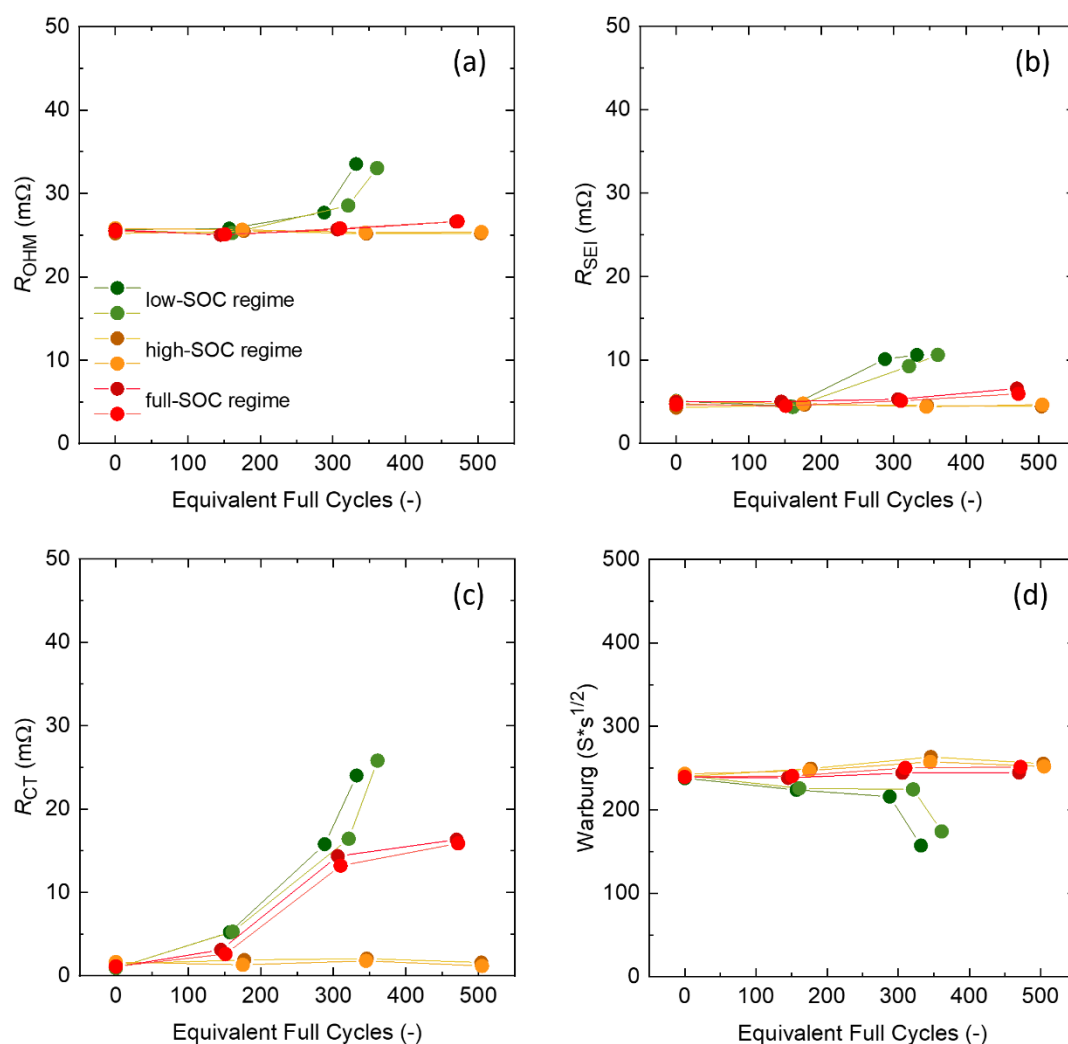


Obrázok 3.3: Vývoj profilov pseudo-OCV pre cyklické scenáre s a) vysokým a b) nízkym SOC; zodpovedajúce profily ICA pre scenáre cyklovania s c) vysokým a d) nízkym SOC.

Analýza prírastkovej kapacity (obrázok 3.3c-d) poskytla ďalšiu podporu pre túto interpretáciu. Pri vysokom cyklovaní v SOC zostali hlavné charakteristiky ICA po počiatočných cykloch relatívne stabilné, čo naznačuje, že záporná elektróda Gr/SiOx aj kladná elektróda NCA zostali elektrochemicky stabilné. Pri plnom cyklovaní v SOC sa v krivkách ICA objavili výraznejšie zmeny vrátane poklesu charakteristiky súvisiacej s kremíkom. Tieto zmeny naznačujú postupnú stratu aktívneho kremíka. Najvýznamnejšie zmeny boli pozorované pri nízkom cyklovaní v SOC. Charakteristika ICA súvisiaca s kremíkom vykazovala výrazný pokles magnitúdy a posun smerom k vyšším napätiam, zatiaľ čo charakteristika spojená so stratou zásob lítia sa tiež znížila. Toto správanie jasne odráža postupnú stratu aktívneho kremíka a je v súlade so zrýchleným úbytkom kapacity pozorovaným pri nízkom SOC. Keďže degradácia

kremíkovej zložky prispieva k strate lítia prostredníctvom izolácie častíc a opakovaného rastu SEI, degradáciu kremíka možno považovať za dominantný zdroj degradácie v tomto režime.

Merania EIS potvrdili degradačné dráhy pozorované z kapacitných a ICA analýz. Pri vysokom cyklovaní SOC (obrázok 3.4) zostali parametre fitovanej impedancie počas celého experimentu stabilné. Pri plnom cyklovaní SOC bola najvýraznejšou zmenou zvýšenie odporu prenosu náboja, čo je v súlade s postupnou stratou aktívneho materiálu. Pri nízkom cyklovaní SOC boli zmeny oveľa výraznejšie. Odpor SEI sa prakticky zdvojnásobil, odpor prenosu náboja sa podstatne zvýšil a odozva súvisiaca s difúziou sa výrazne znížila. Tieto výsledky sú v súlade s mechanickou degradáciou a drvením kremíkovej zložky, čo vedie k zvýšenému rastu SEI, strate aktívneho materiálu a zhoršenému transportu iónov.



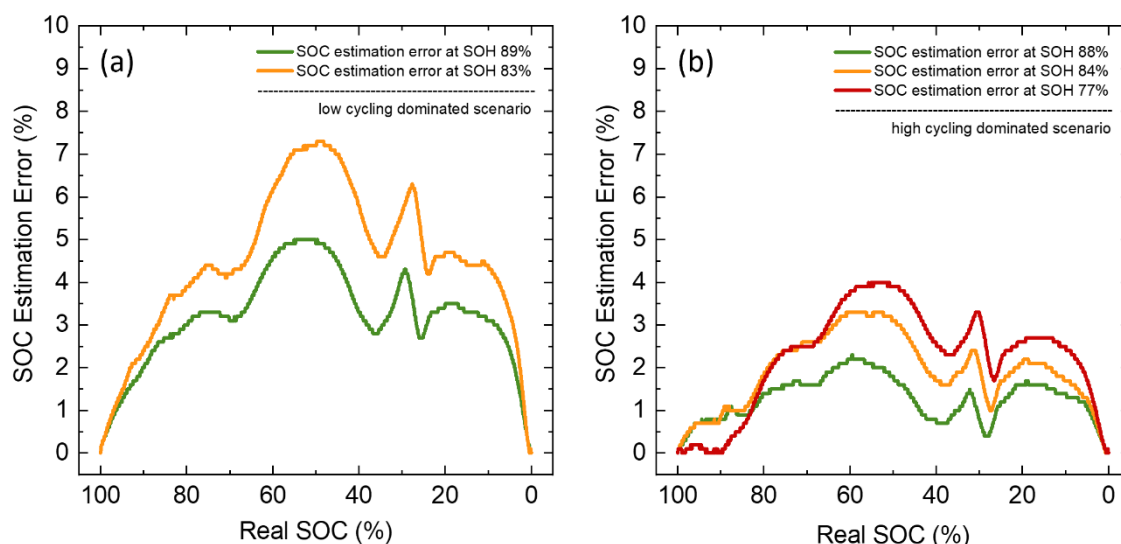
Obrázok 3.4: Výsledky fitovania údajov EIS: (a) R_{OHM} , (b) R_{SEI} , (c) R_{CT} a (d) Warburgov prvok.

Celkovo elektrická a elektrochemická charakterizácia preukazuje, že články cyklované v režimoch s vysokým, plným a nízkym stavom nabitia (SOC) podliehajú odlišným degradačným procesom. Cyklovanie pri nízkom SOC najmä urýchľuje degradáciu kremíkovej zložky anódy typu Gr/SiOx. Táto degradácia má významný vplyv na priebeh charakteristiky pseudo-OCV, čím

sa zvyrazňuje silná súvislosť medzi degradačnými mechanizmami a správaním sa napätia naprázdno (OCV).

3.2 Vplyv zmeny OCV počas starnutia na presnosť odhadu SOC

Druhá časť štúdie sa zamerala na praktické dôsledky vývoja tzv. pseudo-OCV (spôsobeného degradáciou) pre odhad stavu nabitia (SOC). Keďže mnohé metódy odhadu SOC vychádzajú zo vzťahu medzi OCV a SOC, zmeny v profile pseudo-OCV počas starnutia môžu viesť k systematickým chybám pri odhade SOC (obrázok 3.5a – b).



Obrázok 3.5: Chyba odhadu SOC v závislosti od skutočných hodnôt SOC pre scenár a) s prevahou cyklovania pri nízkom SOC a b) s prevahou cyklovania pri vysokom SOC.

Profily pseudo-OCV získané zo scenárov cyklovania s čiastočnou náhodnosťou vykazovali vo všetkých meraných článkoch postupnú odchýlku od počiatočného profilu OCV. Veľkosť tejto odchýlky však silne závisela od histórie cyklovania. Pri porovnateľných úrovniach SOH (približne 83 %) vykazoval scenár s prevahou vysokého stavu nabitia (SOC) najmenší posun OCV, zatiaľ čo scenáre s prevahou plného alebo nízkeho SOC vykazovali podstatne väčšie odchýlky. Najväčší posun OCV sa pozoroval pri scenári s prevahou nízkeho SOC, čo potvrdzuje záver, že degradácia súvisiaca s kremíkom výrazne ovplyvňuje vývoj vzťahu medzi OCV a SOC. Tento výsledok je dôležitý, pretože ukazuje, že články s porovnateľnou zostávajúcou kapacitou môžu vykazovať výrazne odlišné profily pseudo-OCV v závislosti od histórie ich cyklovania. Preto hodnotenie SOH založené výlučne na zachovaní kapacity neopisuje úplne elektrochemický stav Li-ion batérií s anódami typu Gr/SiOx. Dva články môžu mať podobné hodnoty SOH, no odlišné vzťahy medzi OCV a SOC v dôsledku rozdielnych mechanizmov degradácie súvisiacej s kremíkom.

Na kvantifikáciu vplyvu na odhad SOC (stavu nabitia) sa ako referenčné mapovanie OCV–SOC použil počiatočný profil pseudo-OCV. Hodnoty napätia z degradovaných profilov pseudo-OCV sa premietli na toto počiatočné mapovanie a následne sa vyhodnotili výsledné absolútne chyby odhadu SOC. Tento prístup predstavuje situáciu, v ktorej sa používa pôvodný vzťah

OCV–SOC napriek zmenám v profile napätia článku spôsobeným degradáciou. Výsledky ukázali, že vývoj pseudo-OCV v dôsledku degradácie môže viesť k značným chybám pri odhade SOC. V scenári s prevahou vysokého stavu nabitia (full-SOC) sa priemerná absolútna chyba odhadu SOC blížila k 4 % v blízkosti konvenčného kritéria konca životnosti. V scenári s prevahou nízkeho stavu nabitia bola chyba pri porovnatelnom SOH (stave zdravia) o niečo vyššia, pričom lokálne chyby v oblasti stredného SOC presahovali 7 %. Najvýraznejší prípad sa pozoroval v scenári s výraznou prevahou nízkeho stavu nabitia pri pokročilej degradácii; priemerná absolútna chyba odhadu SOC tu dosiahla približne 6 % a lokálne chyby sa blížili k 8 – 9 %. Naopak, scenár s prevahou vysokého stavu nabitia vykazoval podstatne nižšie chyby odhadu SOC. Aj pri porovnateľnej úrovni SOH bola chyba približne polovičná v porovnaní s prípadom, kde prevládal nízky stav nabitia. To dokazuje, že chyba odhadu SOC nie je určená len zostávajúcou kapacitou článku, ale aj spôsobom degradácie, prostredníctvom ktorého článok k tejto kapacite dospel.

Kľúčovým zistením je, že Li-ion batérie s anódami typu Gr/SiOx môžu vykazovať odlišné vzťahy OCV–SOC aj vtedy, keď majú porovnateľnú úroveň SOH. Cyklovanie s prevahou nízkeho stavu nabitia vedie k intenzívnejšej degradácii kremíka, výraznejšiemu posunu (driftu) pseudo-OCV a následne k vyšším chybám odhadu SOC. Cyklovanie s prevahou vysokého stavu nabitia naopak vedie k stabilnejšiemu správaniu pseudo-OCV a nižšej chybe odhadu SOC. Tieto zistenia poukazujú na obmedzenia konvenčných prístupov založených na SOH pri korekcii máp OCV–SOC. V prípade anód Gr/SiOx nemusí stačiť aktualizovať vzťah OCV–SOC len na základe poklesu kapacity. Do úvahy by sa mala brať aj história cyklovania a fázovo selektívna degradácia kremíka, a to najmä pri návrhoch systémov odhadu SOC zohľadňujúcich starnutie a pri aplikáciách batérií v rámci ich „druhého života“.

Záver

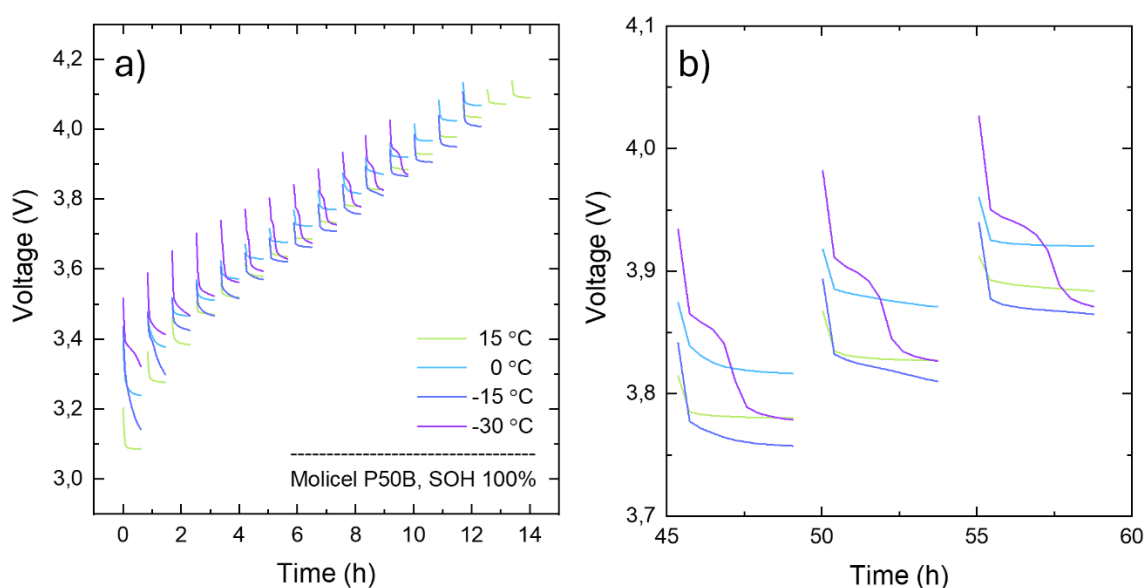
Táto práca skúmala vplyv degradácie závislej od rozsahu stavu nabitia (SOC) na vývoj profilov pseudo-OCV a na následné chyby pri odhade SOC v komerčných Li-ion batériách s kompozitnými anódami typu Gr/SiOx. Výsledky ukazujú, že rôzne prevádzkové rozsahy SOC vedú k odlišným mechanizmom degradácie. Cyklovanie pri vysokom SOC viedlo k relatívne stabilnému elektrochemickému správaniu, zatiaľ čo cyklovanie v celom rozsahu SOC spôsobilo výraznejšiu degradáciu. Najvýraznejšia degradácia sa prejavila pri cyklovaní v oblasti nízkeho SOC, kde bol zaznamenaný zrýchlený úbytok aktívneho kremíka, zvýšená impedancia a výrazný vývoj profilu pseudo-OCV. Štúdia tiež preukázala, že samotná miera zachovania kapacity plne necharakterizuje elektrochemický stav Li-ion batérií s anódami Gr/SiOx. Články s podobným stavom zdravia (SOH) môžu vykazovať výrazne odlišné vzťahy medzi OCV a SOC v závislosti od histórie ich cyklovania. Toto správanie priamo ovplyvňuje presnosť odhadu SOC na základe OCV. Pri použití počiatočného vzťahu OCV–SOC ako referencie pre degradované články sa pozorovali značné chyby v odhade SOC. Tieto chyby boli najvyššie pri histórii cyklovania dominovanej nízkym SOC a najnižšie pri histórii dominovanej vysokým SOC. Pri porovnateľných úrovniach SOH bola chyba odhadu SOC v scenári s prevahou nízkeho SOC približne dvojnásobná oproti scenáru s prevahou vysokého SOC. Pri pokročilých štádiách

degradácie, relevantných pre aplikácie typu „druhý život“ (second-life), sa táto chyba ešte viac zvýraznila.

Celkovo výsledky naznačujú, že pri vývoji metód odhadu SOC pre Li-ion batérie s anódami Gr/SiO_x je potrebné zohľadniť fázovo selektívnu degradáciu kremíka, ktorá závisí od histórie cyklovania. Budúce metódy odhadu SOC, zohľadňujúce starnutie batérie, by mali brať do úvahy nielen pokles kapacity, ale aj zmeny vzťahu OCV–SOC spôsobené degradáciou počas celej životnosti batérie.

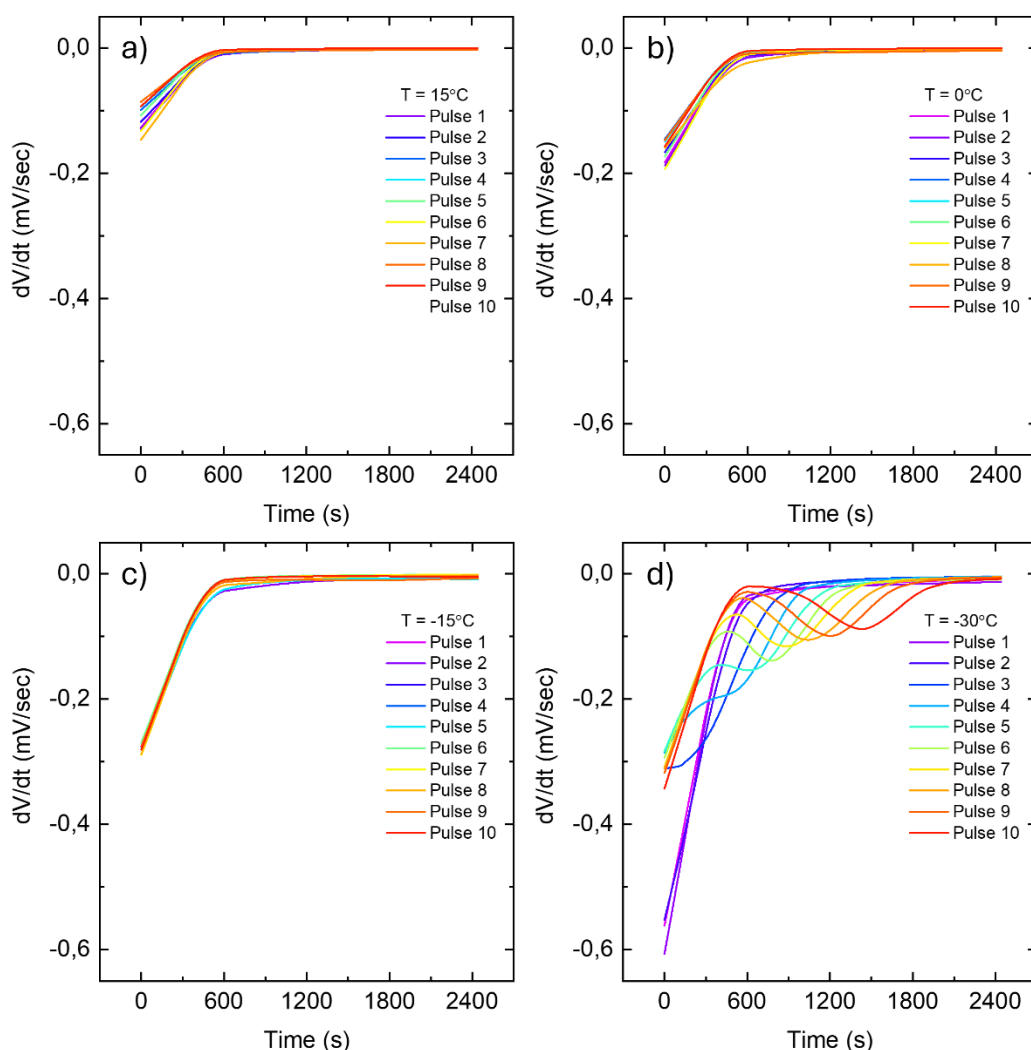
4. Analýza vylučovania a rozpúšťania lítia pri nabíjaní za nízkych teplôt

V tejto časti práce boli skúmané komerčne dostupné lítium-iónové články Moliceľ P50B s anódami z kremíkovo-grafitového kompozitu s cieľom identifikovať elektrochemické prejavy súvisiace s vylučovaním a rozpúšťaním lítia počas nabíjania pri nízkych teplotách. Články sa nabíjali pomocou pulzného režimu prúdom zodpovedajúcim hodnote 0,5 C, po ktorom nasledovali fázy relaxácie. Merania sa uskutočnili pri štyroch rôznych teplotách: +15 °C, 0 °C, -15 °C a -30 °C (obrázok 4.1).



Obrázok 4. 1. a) Relaxačné napätia po obdobiach nabíjania; b) detailný pohľad

Na zvýraznenie týchto prejavov boli profily napätia počas relaxácie numericky derivované. Výsledné profily derivácií sú znázornené na obrázkoch 4.2a – 4.2d pre teploty +15 °C, 0 °C, -15 °C a -30 °C. Pri vyšších teplotách nebol pozorovaný žiadny zreteľný prejav, ktorý by sa dal prisúdiť rozpúšťaniu lítia (stripping). Pri teplote -30 °C sa však v profile derivácie objavil výrazný pík, ktorý možno pripísať rozpúšťaniu lítia počas fázy relaxácie. Okrem toho sa nástup tohto prejavu s rastúcim počtom meraní posúval smerom k dlhším časom relaxácie, čo naznačuje postupnú zmenu správania pri vylučovaní a rozpúšťaní lítia v dôsledku opakovaného nabíjania pri nízkej teplote.



Obrázok 4.2: Odvodnenia relaxačných profilov, pričom a) predstavuje merania pri 15°C , b) pri 0°C , c) pri -15°C a d) pri -30°C .

V ďalšom kroku sa hodnotil vzťah medzi priebehom relaxačného napätia a impedančnou odozvou. Analyzovali sa zmeny reálnej a imaginárnej zložky impedancie, ako aj veľkosti komplexnej impedancie v závislosti od frekvencie, a porovnávali sa s príslušnými priebehmi relaxačného napätia. Pre jednotlivé frekvencie sa vypočítali Pearsonove korelačné koeficienty a smerodajné odchýlky; výsledky sú zhrnuté v tabuľke 1. Táto analýza poskytuje prvotný prehľad o tom, ktoré frekvencie EIS sú najcitlivejšie na zmeny spojené s procesom odstraňovania lítia (lithium stripping).

Tabuľka 1. Parametre Pearsonovej korelácie

T (°C)	f (Hz)	r - Z real vs f	r - Z imag vs f	r - Z abs vs f	std - Z real vs f	std - Z imag vs f	std - Z abs vs f
15°C	4973,32	-0,76	0,97	0,83	0,33	0,02	0,14
	2801,07	-0,93	0,97	-0,48	0,04	0,02	0,48
	1582,03	-0,95	0,96	-0,94	0,02	0,02	0,03
	885,42	-0,96	0,96	-0,96	0,02	0,02	0,02
	502,23	-0,97	0,96	-0,97	0,02	0,01	0,02
	282,38	-0,96	0,96	-0,96	0,02	0,02	0,02
	158,01	-0,97	0,97	-0,97	0,02	0,01	0,02
	89,29	-0,96	0,96	-0,96	0,01	0,01	0,01
	49,87	-0,96	0,96	-0,96	0,01	0,01	0,01
	27,90	-0,96	0,96	-0,96	0,01	0,01	0,01
	15,63	-0,97	0,96	-0,97	0,01	0,01	0,01
	8,88	-0,96	0,96	-0,96	0,02	0,01	0,02
	5,01	-0,96	0,96	-0,96	0,02	0,02	0,02
	2,82	-0,95	0,90	-0,95	0,02	0,06	0,02
	1,58	-0,95	0,92	-0,95	0,02	0,05	0,02
	0,89	-0,93	0,86	-0,93	0,03	0,09	0,03
	0,50	-0,90	0,79	-0,90	0,04	0,16	0,04
	0,28	-0,84	0,81	-0,84	0,08	0,18	0,07
	0,16	-0,71	0,86	-0,74	0,17	0,17	0,15
	0,09	-0,50	0,78	-0,56	0,44	0,45	0,40
	0,05	-0,28	0,80	-0,42	0,60	0,46	0,54
a)	0,03	-0,03	0,70	-0,30	0,71	0,59	0,61
T (°C)	f (Hz)	r - Z real vs f	r - Z imag vs f	r - Z abs vs f	std - Z real vs f	std - Z imag vs f	std - Z abs vs f
0°C	4973,32	-0,92	0,98	-0,35	0,11	0,01	0,74
	2801,07	-0,95	0,99	-0,86	0,05	0,01	0,22
	1582,03	-0,97	0,99	-0,97	0,03	0,01	0,03
	885,42	-0,98	0,99	-0,98	0,02	0,01	0,02
	502,23	-0,98	0,99	-0,98	0,02	0,01	0,01
	282,38	-0,99	0,99	-0,99	0,01	0,01	0,01
	158,01	-0,99	0,99	-0,99	0,01	0,01	0,01
	89,29	-0,98	0,98	-0,99	0,01	0,01	0,01
	49,87	-0,99	0,98	-0,99	0,01	0,01	0,01
	27,90	-0,99	0,98	-0,98	0,01	0,01	0,01
	15,63	-0,98	0,98	-0,98	0,01	0,01	0,01
	8,88	-0,98	0,98	-0,98	0,01	0,01	0,01
	5,01	-0,98	0,98	-0,98	0,01	0,02	0,01
	2,82	-0,98	0,98	-0,98	0,01	0,02	0,01
	1,58	-0,98	0,99	-0,98	0,01	0,01	0,01
	0,89	-0,98	0,98	-0,98	0,01	0,01	0,01
	0,50	-0,98	0,97	-0,98	0,01	0,02	0,01
	0,28	-0,98	0,97	-0,98	0,01	0,02	0,01
	0,16	-0,98	0,97	-0,98	0,01	0,04	0,01
	0,09	-0,99	0,94	-0,99	0,01	0,13	0,01
	0,05	-0,98	0,86	-0,98	0,01	0,41	0,01
b)	0,03	-0,97	0,83	-0,97	0,02	0,48	0,02
T (°C)	f (Hz)	r - Z real vs f	r - Z imag vs f	r - Z abs vs f	std - Z real vs f	std - Z imag vs f	std - Z abs vs f
-15°C	4973,32	-0,88	0,98	-0,84	0,33	0,03	0,44
	2801,07	-0,92	0,98	-0,88	0,22	0,02	0,34
	1582,03	-0,95	0,98	-0,96	0,08	0,03	0,07
	885,42	-0,96	0,98	-0,97	0,04	0,03	0,03
	502,23	-0,97	0,98	-0,98	0,03	0,02	0,03
	282,38	-0,98	0,98	-0,98	0,03	0,02	0,03
	158,01	-0,98	0,98	-0,98	0,03	0,02	0,03
	89,29	-0,97	0,98	-0,98	0,03	0,02	0,02
	49,87	-0,97	0,98	-0,98	0,03	0,02	0,02
	27,90	-0,97	0,98	-0,98	0,03	0,02	0,02
	15,63	-0,97	0,98	-0,98	0,04	0,02	0,02
	8,88	-0,97	0,98	-0,98	0,04	0,01	0,02
	5,01	-0,98	0,98	-0,98	0,03	0,01	0,02
	2,82	-0,98	0,98	-0,98	0,02	0,01	0,01
	1,58	-0,98	0,98	-0,98	0,01	0,01	0,01
	0,89	-0,98	0,99	-0,98	0,01	0,01	0,01
	0,50	-0,98	0,99	-0,98	0,01	0,01	0,01
	0,28	-0,99	0,99	-0,99	0,01	0,01	0,01
	0,16	-0,99	0,99	-0,99	0,01	0,01	0,01
	0,09	-0,98	0,98	-0,98	0,02	0,02	0,01
	0,05	-0,98	0,98	-0,98	0,02	0,02	0,02
c)	0,03	-0,98	0,97	-0,98	0,02	0,03	0,02
T (°C)	f (Hz)	r - Z real vs f	r - Z imag vs f	r - Z abs vs f	std - Z real vs f	std - Z imag vs f	std - Z abs vs f
-30°C	4973,32	-0,98	0,97	-0,97	0,02	0,03	0,02
	2801,07	-0,98	0,98	-0,98	0,02	0,02	0,02
	1582,03	-0,98	0,98	-0,98	0,02	0,02	0,02
	885,42	-0,98	0,98	-0,98	0,02	0,02	0,02
	502,23	-0,98	0,98	-0,98	0,02	0,02	0,02
	282,38	-0,98	0,98	-0,98	0,02	0,02	0,02
	158,01	-0,98	0,98	-0,98	0,02	0,02	0,02
	89,29	-0,98	0,98	-0,98	0,02	0,02	0,02
	49,87	-0,97	0,98	-0,98	0,02	0,02	0,02
	27,90	-0,97	0,98	-0,98	0,02	0,02	0,02
	15,63	-0,96	0,98	-0,98	0,03	0,02	0,02
	8,88	-0,94	0,98	-0,98	0,03	0,02	0,02
	5,01	-0,91	0,98	-0,98	0,06	0,02	0,02
	2,82	-0,95	0,98	-0,98	0,07	0,02	0,03
	1,58	-0,97	0,98	-0,98	0,05	0,02	0,03
	0,89	-0,98	0,98	-0,98	0,04	0,02	0,03
	0,50	-0,98	0,98	-0,98	0,03	0,02	0,03
	0,28	-0,98	0,99	-0,98	0,03	0,01	0,03
	0,16	-0,98	0,99	-0,98	0,03	0,01	0,03
	0,09	-0,98	0,99	-0,98	0,03	0,01	0,03
	0,05	-0,98	0,98	-0,98	0,03	0,02	0,03
d)	0,03	-0,98	0,83	-0,98	0,02	0,54	0,02

Širším cieľom tohto experimentu je identifikovať vhodné frekvenčné oblasti pre budúce dynamické merania EIS, ktoré by sa dali integrovať priamo do nabíjacieho protokolu. Takýto prístup by umožnil detekciu vylučovania a rozpúšťania lítia (tzv. lithium plating a stripping) priamo počas nabíjania, a nie až v následnej fáze relaxácie. Tieto experimenty preto predstavujú počiatočný krok v rámci vývoja pokročilejších diagnostických metód na detekciu vylučovania lítia v lítium-iónových článkoch s kremíkovo-grafitovými anódami.

Použitie článkov Molicel P50B s kremíkovo-grafitovými kompozitnými anódami je obzvlášť významné, keďže tento typ anódy môže byť za určitých prevádzkových podmienok – najmä pri nabíjaní za nízkych teplôt – náchylnejší na vylučovanie lítia. Keďže vylučovanie lítia patrí medzi kritické mechanizmy degradácie a bezpečnostné riziká vysokokapacitných lítium-iónových batérií, spoľahlivé metódy jeho detekcie majú veľký význam. V ďalšej fáze výskumu sa súčasná metodika rozšíri o implementáciu dynamickej EIS počas nabíjania a o kombináciu elektrochemických meraní s doplnkovými diagnostickými technikami, ako sú kalorimetria, akustická defektoskopia a meranie deformácií.

5. Zhrnutie získaných výsledkov

Táto správa predstavuje výsledky experimentálnych a modelových aktivít vykonaných v rámci pracovného balíka 4 s cieľom preskúmať správanie pri starnutí a bezpečnostné prevádzkové limity komerčne dostupných lítium-iónových batérií s kremíkovo-grafitovými kompozitnými anódami. Práca kombinuje elektrochemickú charakterizáciu, modelovanie batérií a pokročilé diagnostické metodiky s cieľom zlepšiť pochopenie výkonu batérií, mechanizmov degradácie a javov súvisiacich s bezpečnosťou za rôznych prevádzkových podmienok. Prezentované štúdie spoločne poskytujú doplnkové poznatky podporujúce vývoj bezpečnejších batériových systémov a pokročilých stratégií správy batérií.

Teplotne závislá elektrochemická charakterizácia a modelovanie ekvivalentného obvodu preukázali silný vplyv teploty na výkon batérií a schopnosť nabíjania. Vyvinutý model umožnil porovnanie viacerých stratégií nabíjania v širokom prevádzkovom rozsahu a identifikoval pulzné nabíjanie ako najpriaznivejší prístup k minimalizácii tepelného namáhania pri zachovaní výkonu rýchleho nabíjania. Tieto výsledky vytvárajú kvantitatívny základ pre definovanie bezpečných prevádzkových limitov a optimalizáciu protokolov nabíjania pre kremíkom obohatené grafitové batérie.

Výskumy starnutia preukázali, že správanie pri degradácii silne závisí od zvoleného prevádzkového okna stavu nabitia. Cyklovanie pri nízkom stave nabitia (SOC) urýchlilo degradáciu súvisiacu s kremíkom, čo viedlo k zvýšenému rastu impedancie, výraznému vývoju profilov napätia v pseudo-otvorenom obvode a výrazne vyšším chybám v odhade stavu nabitia. Naproti tomu cyklovanie pri vysokom stave nabitia viedlo k podstatne stabilnejšiemu elektrochemickému správaniu. Tieto zistenia ukazujú, že batérie s podobným stavom nabitia môžu sledovať zásadne odlišné degradačné cesty a že samotné zachovanie kapacity nestačí na úplné popísanie stavu starnutia lítium-iónových batérií obsahujúcich kremík.

Štúdia pokovovania lítiom pri nabíjaní pri nízkych teplotách ďalej preukázala schopnosť elektrochemických techník identifikovať včasné signály mechanizmov degradácie kritických z hľadiska bezpečnosti. Analýza relaxačného napätia v kombinácii s elektrochemickou impedančnou spektroskopiou poskytla cenný pohľad na začiatok pokovovania lítiom a identifikovala sľubné frekvenčné oblasti pre budúce merania dynamickej impedancie počas nabíjania. Prezentovaná metodika preto vytvára dôležitý základ pre budúcu diagnostiku počas prevádzky, ktorá je schopná odhaliť nebezpečné prevádzkové podmienky skôr, ako dôjde k nezvratnej degradácii alebo bezpečnostným incidentom.

Celkovo výsledky ukazujú, že starnutie batérie a prevádzková bezpečnosť sú riadené kombináciou elektrochemických, tepelných a kinetických procesov, ktoré nemožno úplne pochopiť iba pomocou konvenčných elektrických meraní. Doplnkové experimentálne metodiky a modelovacie prístupy prezentované v tomto dokumente poskytujú komplexný rámec pre analýzu správania batérie, definovanie bezpečných prevádzkových limitov a zlepšenie odhadu stavu batérie počas celej jej životnosti.

Metodiky a poznatky vyvinuté v rámci tejto aktivity vytvárajú vedecký a metodologický základ pre následnú prácu v rámci projektu ENSAMAT. Poskytujú najmä validované experimentálne postupy a modelovacie nástroje, ktoré možno priamo aplikovať na pokročilé materiály batérií a technológie zvyšujúce bezpečnosť vyvinuté projektovými partnermi, čím podporujú vývoj bezpečnejších, spoľahlivejších a dlhšie trvajúcich lítium-iónových batérií novej generácie.

Hoci sa tieto tri štúdie zaoberajú rôznymi aspektmi správania batérií, konzistentne preukazujú, že elektrochemický výkon, mechanizmy starnutia a bezpečnostné obmedzenia sú silne prepojené, a preto si vyžadujú kombinovaný experimentálny a modelový prístup.