

Raport de fază

Proiect nr. 715PED/2022 Proiectare optimizata a grilei metalice in bateriile plumb-acid pentru automobile start-stop

Cod depunere: PN-III-P2-2.1-PED-2021-0936

Etapă 3: Tranziția spre bateriile de litiu. Implementare metodologie de testare si protocol de analiza adaptat bateriilor de litiu.

Perioadă Raportare 01.01.2024 – 20.06.2024

Cuprins

1. Rezumatul etapei.....	3
---------------------------------	----------

Act.3.1. Adaptare echipament pentru testare baterii litii. Dezvoltare protocol de analiza baterii litii (încărcare-descărcare). Măsurători electrochimice.....	3
---	----------

Act.3.2. Diseminare rezultate: participare la conferință/e.....	14
--	-----------

Act.3.3. Diseminare rezultate: 1 articol.....	14
--	-----------

1. Rezumatul etapei

Obiectivul principal al etapei a urmărit tranziția metodologiei de predicție a timpului de viață utilizată în bateriile plumb-acid către bateriile de Litiu-ion și dezvoltarea unor protocoale stabile de analiză, bazate pe măsurători electrochimice prin Spectroscopia de Impedanță Electrochimică (EIS). Motivația este dată de rolul extrem de important pe care îl joacă mecanismele de îmbătrânire și diagnosticare a stării de sănătate (SOH) a bateriilor de Li-ion în funcție de rata de încărcare aplicată.

O predictibilitate rapidă a SOH și a duratei de viață a bateriilor Li-ion, imediat după fabricare, oferă industriei vehiculelor electrice, posibilitatea de a optimiza procesul de fabricație actual prin eliminarea deșeurilor, scăderea costurilor de producție și, în final, minimizarea pierderilor pe linia de asamblare. Avantajele sunt multiple, oferind informații despre starea produsului fabricat, calitatea acestuia, dar și despre predictibilitatea proceselor de deteriorare după vânzare. La nivel național și internațional, nu există o metodă definită și stabilă care să aplice spectroscopie de impedanță în determinarea calitativă a acumulatorilor de litiu imediat după fabricare. Laboratoarele industriale pot efectua analize detaliate ale proceselor de deteriorare după mai multe utilizări, dar imediat după fabricare nu sunt capabile să ofere o predictibilitate rapidă și nedistructivă a calității bateriilor fabricate.

Act.3.1. Adaptare echipament pentru testare baterii litiu. Dezvoltare protocol de analiza baterii litiu (încărcare-descărcare). Măsurători electrochimice

Un potențostat multicanal VSP de la BioLogic, controlat de software-ul EC-Lab a fost folosit pentru măsurătorile experimentale ale impedanței bateriilor de Litiu-ion. Configurația de lucru/măsurare a bateriei este prezentată în *fig. 1*. VSP și modulele sale sunt afișate în spate. Suportul de baterie al fiecărei baterii este conectat la cablurile VSP prin intermediul unor cleme crocodil, achiziționate din comerț. Din punct de vedere al procedurii de lucru, potențostatul înregistrează măsurătorile de impedanță, prin aplicarea unei unde de potențial electrodului de lucru WE (Working Electrode), apoi înregistrează ca spectru unde de curent rezultate la frecvențe diferite. Astfel, se va analiza impedanța Z ca parte reală a impedanței Z' față de partea imaginară a lui Z'' . O ilustrare schematică a procesului de măsurare este prezentată în *fig.1-dreapta*.

În vederea optimizării procesului de măsurare a bateriilor de Li-ion, trei baterii comerciale de tip Panasonic NCR18650B de 3,25 Ah (denumite B1, B2 și, respectiv, B3) au fost achiziționate din comerț și utilizate ca parte a acestor teste inițiale. Caracteristicile bateriei, împreună în imaginea grafică a tipului de celulă, sunt rezumate în *Tabelul 1*. Datorită proprietăților lor particulare, cum ar fi performanța bună a ciclului de viață, densitatea mare de energie, auto-descărcarea scăzută, fiabilitatea de stocare îndelungată prin eluția metalică redusă, sau durabilitatea în uz efectiv [83], aceste baterii au fost folosite în modelul anterior al vehiculelor

electrice TESLA MODEL S și, în consecință, au primit multă atenție în ultimii ani. În prezent, acest model de baterie Panasonic este folosit în principal pe acumulatori pentru bicicletele electrice, și este descris ca fiind optim pentru notebook-uri, booster-uri, dispozitive portabile etc.

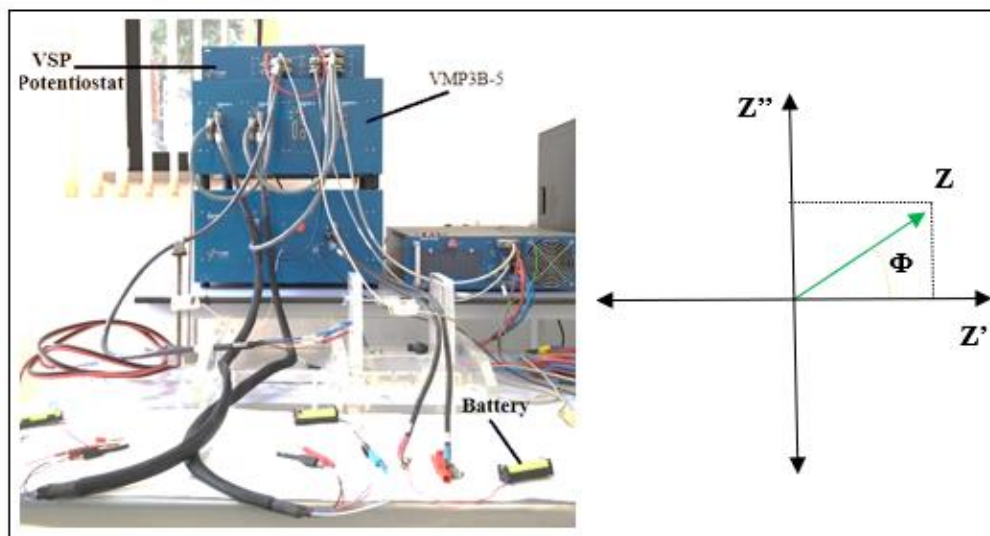


Fig. 1. Configurarea măsurătorilor (stânga); Impedanța Z ca parte reală a impedanței Z' față de partea imaginară a lui Z''

Table 1. NCR18650B batteries specifications	
Rated Capacity at 25 deg. C	3200 mAh
Nominal Capacity at 25 deg. C	Min.- 3250 mAh Typ. 3350 mAh
Nominal Voltage	3.6V
Charging Method	CC-CV
Charging current	1625mA
Charging voltage	4.2V
Charging Time	2 h
Cathode material	Nichel Oxide Based New Platform (NNP)

O ilustrare schematică a materialelor actuale ale celulelor Li-ion este prezentată în *fig. 2*. Ca abordare metodologică, în faza de încărcare, ionii de litiu trec din partea pozitivă în cea negativă, în timp ce ionii se deplasează în direcția opusă în timpul fazei de descărcare. Între faza de încărcare/descărcare, separatorul (adică stratul izolator) blochează electronii, permițând ionilor de litiu să treacă prin materialul conductor. Aceste mișcări vor crea apoi o diferență de potențial electric, o tensiune corespunzătoare cantității de potențial electric pe care o baterie este capabilă să o încorporeze.

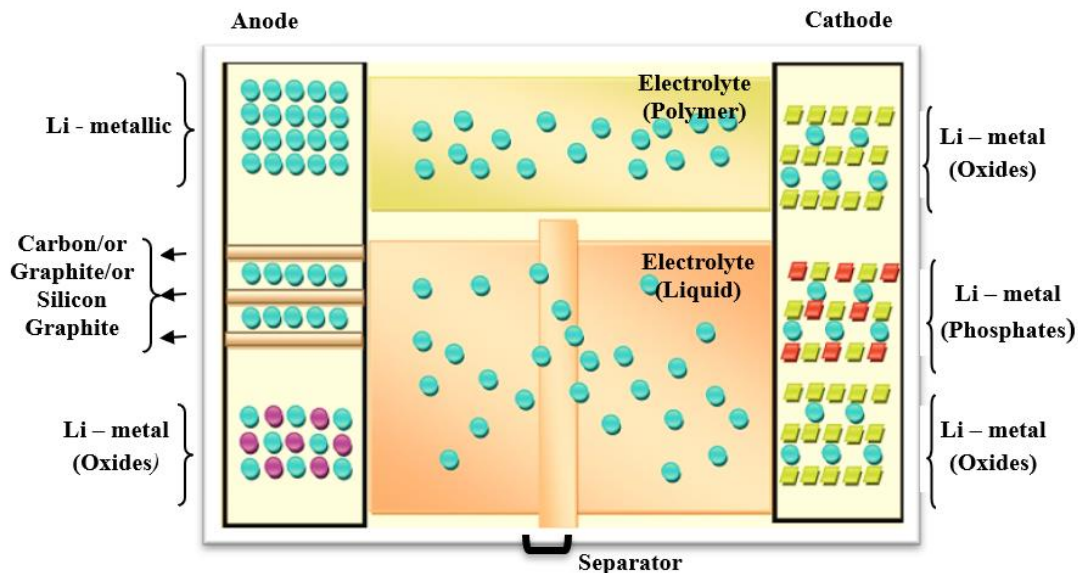


Fig.2 Ceneptul de functionare in celula Li-Ion

Pentru analiza bateriilor, s-a folosit o metodologie similară cu cea a bateriilor de plumb-acid, si anume Spectroscopia de Impedanță Electrochimică (EIS). Această tehnică este utilizată intens în prezent, fiind considerată esențială în modelarea și caracterizarea reacțiilor electrochimice din bateriile de Li-ion. Este o tehnică fiabilă, capabilă să înregistreze impedanța unui sistem în funcție de frecvența potențialelor de curent alternativ, prin aplicarea bateriei unui curent/sau tensiune sinusoidal de amplitudine și frecvență definite.

Fiind capabilă să scaneze de la frecvențe destul de înalte (MHz) la frecvențe joase (mHz), această metodă permite corelarea elementelor modelelor celulelor bateriei în cadrul mecanismelor fizico-chimice care apar în comportamentul lor dinamic. În cadrul unei singure scanări pot fi analizate majoritatea proceselor, de la cele mai lente la cele rapide, permițând astfel separarea influenței diferitelor componente în ceea ce privește capacitatea stratului dublu, rezistența la transferul de electroni, difuzia, etc.

Circuitul electric echivalent a fost indus prin identificarea formelor caracteristice ale graficelor de impedanță. În *fig.3-sus*, este prezentată schematic diagrama Nyquist pentru bateriile Li-ion din circuitul Randles echivalent. După cum se poate observa, rezultatele analizei EIS sunt descrise în cadrul părții imaginare a impedanței vs partea reală. Domeniul de foarte înaltă frecvență este legat de inductorul $L2$ și rezistorul $R2$, direct implicat în conducție, la întrepatrunderea spectrului de impedanță și axa reală ($\text{Im}(Z) = 0$). Odată cu scăderea frecvenței, două semicercuri apar, fiind direct legate de prezența interfeței electrolitului solid și de mecanismele de transfer de sarcină, fiind descrise de rezistența $R3$ și CPE- Constant Phase Element- $Q3$ (semicercul mic), și $R4$ și CPE- $Q4$ respectiv (semicercul mai mare). Ultimul semicerc este de obicei asociat cu mecanismul de transfer de sarcină și capacitatea dublu strat, în timp ce ultimul domeniu, cel la frecvențe mici, corespunde proceselor de difuzie.

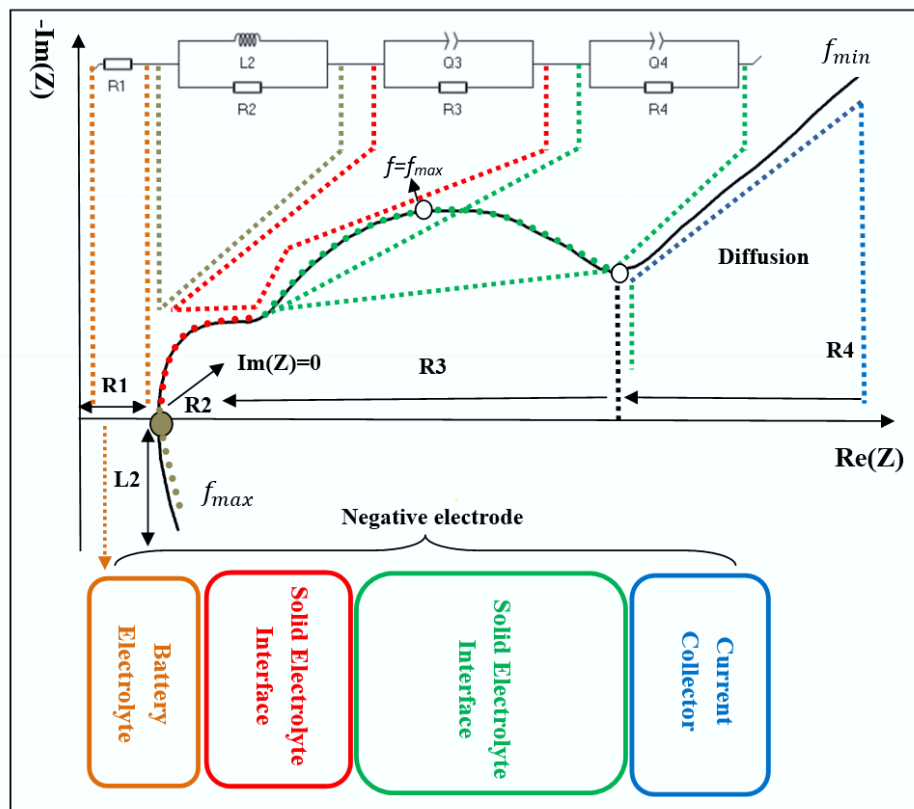


Fig. 3. Diagrama tipică Nyquist pentru bateriile Li-ion, în circuitul Randles echivalent (sus); Ilustrație cu jumătate de baterie, care arată corelația cu reacțiile interne ale bateriei Li-ion (jos)

Pentru a descrie cele 2 semicercuri ca o reprezentare a parametrului CPE și a unui rezistor, impedanța lui Q în funcție de frecvență poate fi dedusă urmând formula:

$$Z_{CPE}(f) = \frac{1}{Q(j\omega)^{\alpha}}$$

unde Q este coeficientul de impedanță și α reprezintă ordinea.

Protocolul de îmbătrânire al bateriilor

La începutul fluxului de lucru, noile baterii au fost ciclitate de patru ori pentru măsurarea capacității inițiale. Măsurătorile EIS au fost efectuate în modulul VMP3B-5, utilizând tehnica spectroscopiei de impedanță electrochimică potențială (PEIS). Această tehnică poate fi selectată din modulul autonom PEIS sau adăugată din tehnica Modulo Bat (MB). Astfel, în secvența PEIS simplificată sub MB, semnalul sinusoidal este aplicat numai în jurul potențialului DC aproape de starea de echilibru. Este important de menționat că această abordare poate duce cu ușurință la supraîncărcare într-o celulă Li-ion complet încărcată, mai ales la frecvențe joase (sub 50 mHz).

Setările PEIS din modulul de sine stător, prezentate în *fig.4*, ne permit să suprapunem un semnal sinusoidal peste un potențial continuu fix, E , suficient de mic, astfel încât limita superioară de tensiune să nu fie depășită la frecvențe joase. A fost setat un potențial fix de 10 mV, iar frecvența variază între 5 mHz și 10 kHz. Amplitudinea sinusului este de 20 mV, fiind utilizate două măsuri pe frecvență pentru înregistrări. Înainte de fiecare măsurătoare PEIS, au fost impuse treizeci de minute de timp de relaxare.

În acest experiment au fost utilizate două măsurători PEIS: una în stare complet încărcată și cealaltă în stare complet descărcată. Datele PEIS efectuate în starea de descărcare nu prezintă niciun risc de supraîncărcare, prin urmare poate fi utilizat potențialul DC în jurul stării de echilibru.

The image shows a screenshot of a software interface for setting up a Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy (PEIS) experiment. The interface is divided into several sections with various input fields and dropdown menus.

- Top Section:**
 - Set E_{we} to $E = 0,010$ V vs. E_{oc} (dropdown)
 - for $t_E = 0$ h 0 mn $0,000$ s
 - Record every $dl = 0,000$ mA (dropdown) or $dt = 0,000$ s
- Scan Section:**
 - Scan from $f_i = 10,000$ kHz (dropdown) to $f_f = 5,000$ mHz (dropdown)
 - with ☒ $N_d = 15$ points per decade or ☐ $N_T = 51$ points from f_i to f_f
 - in ☒ Logarithmic spacing or ☐ Linear spacing (button: Show frequencies >>)
- Amplitude and Timing Section:**
 - sinus amplitude $V_a = 20,0$ mV ($V_{rms} \sim 14,14$ mV)
 - wait for $p_w = 0,10$ period before each frequency
 - average $N_a = 2$ measure(s) per frequency
 - drift correction ☐
 - Repeat $n_c = 0$ time(s)
- Range and Bandwidth Section:**
 - E Range = 0 V; 5 V (dropdown) ...
 - Resolution = $100 \mu V$
 - I Range = Auto (dropdown)
 - Bandwidth = 5 - medium (dropdown) (~ 49mn43s / scar)

Fig.4. Setare flux procedura PEIS

Capacitatea inițială a celor trei baterii a fost aproape identică. Procesul de îmbătrânire a fost implementat conform diagramei fluxului de lucru din *fig.5*. Curentul de descărcare pentru toate experimentele a fost setat la 1,5C, ca un compromis între descărcarea rapidă și degradarea bateriei. Dacă curentul de descărcare este prea mare, atunci analiza parametrilor doriți este compromisă.

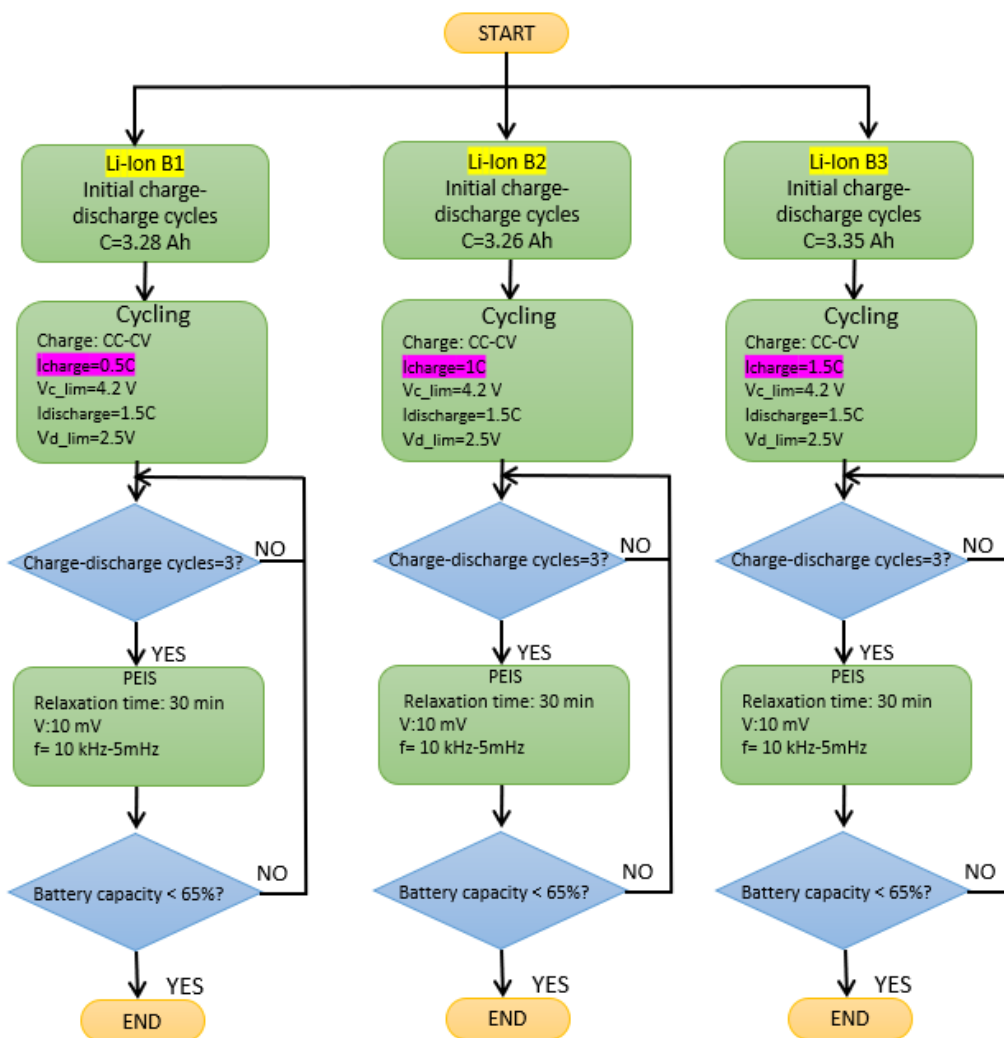


Fig. 5. Fluxul de lucru pentru bateriile Li-ion: B1, B2 și B3

Rezultate si discutii

Dependenta impedanței bateriilor Li-ion de SoH vs rata de încărcare

Dependența celor trei spectre de impedanță a bateriilor de SoH este explorată la încărcări diferite, de la 0,5C la 1C și, respectiv, 1,5C. Fig. 6 subliniază rezultatele diagramelor Nyquist în ambele stări de ciclu de încărcare și descărcare. Evoluția spre dreapta a spectrelor de impedanță în timpul procesului de îmbătrânire este ilustrată de diferite culori, fiind direct legate de reacțiile interne ale bateriei Li. Există o îmbătrânire lină a bateriei, evidențiind în toate cazurile o performanță în scădere a utilizării și a timpului. Cu toate acestea, diagramele de formă Nyquist sunt similare cu cele găsite în literatură, separate în patru zone majore, după cum urmează: 1) frecvențe înalte, care sunt legate de un efect inductiv determinat de geometria celulei cilindrice și/sau porozitatea plăcilor electrozilor; 2) valoarea totală a rezistenței ohmice, interceptarea

spectrului de impedanță pe axa reală; 3) frecvențe medii, legate de semicercurile de pe curbele Nyquist, care corespund în principal interfeței sau separatorului de electrolit solid; și 4) frecvențe joase care sunt atribuite efectelor de difuzie.

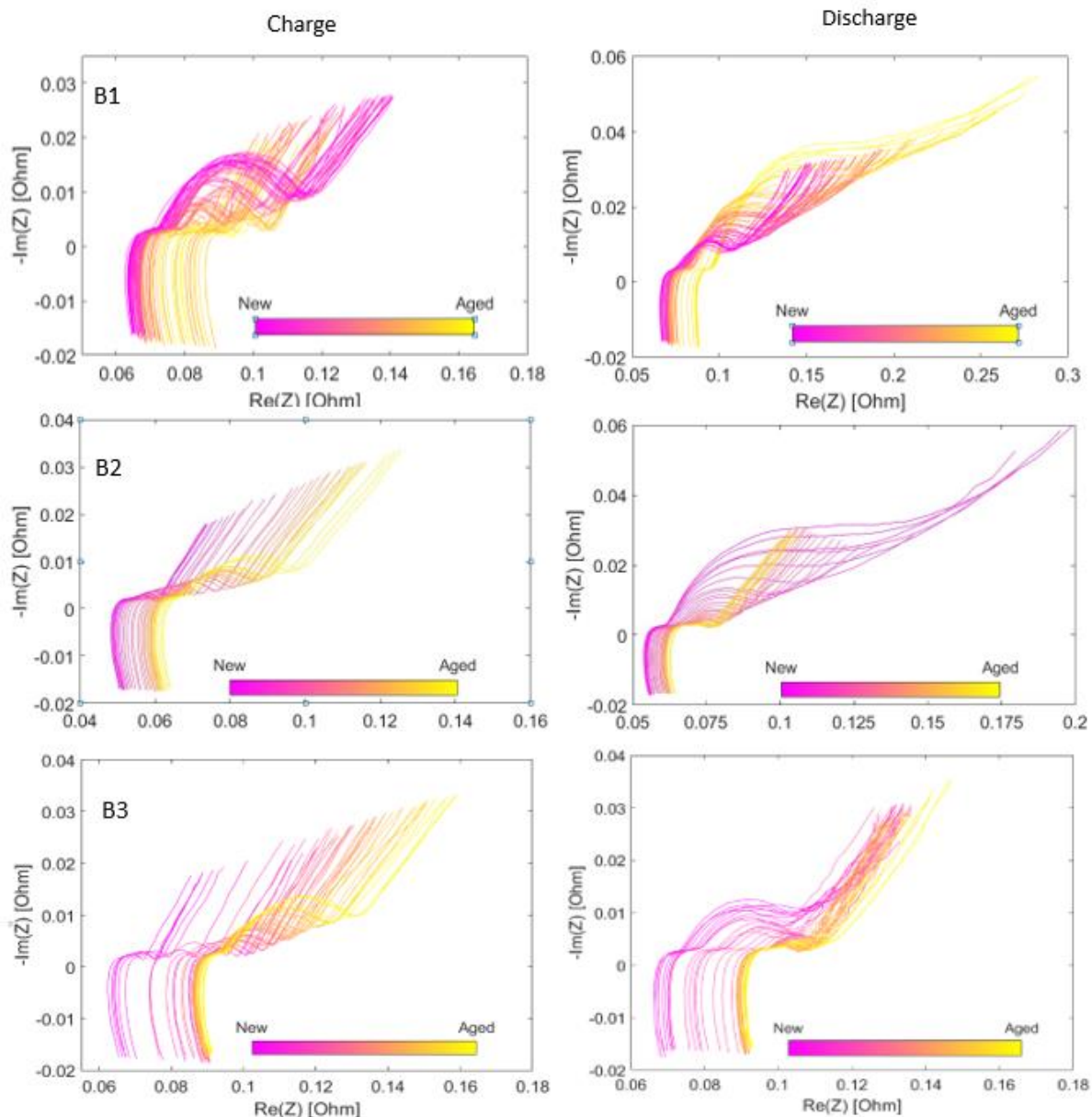


Fig.6. Diagramele Nyquist în starea de încărcare (stânga) și starea de descărcare (dreapta)

Variația parametrilor circuitului electric echivalent CPE-Q cu SoH

Deoarece circuitul paralel RC în practica reală nu se potrivește exact cu impedanța de transfer de sarcină din cauza imperfecțiunilor condensatorului, am luat în considerare elementul de fază constantă (CPE), subliniind impedanțele cu proprietăți neideale dependente de frecvență.

Parametrul Q al elementului CPE a fost analizat în funcție de rata de încărcare a bateriilor. Prin creșterea încărcării de la 0,5C, la 1,C și, respectiv, 1,5C pentru bateriile B1, B2 și B3, a rezultat o tendință exponențială clară pentru elementele Q3 și Q4. De menționat că am făcut media valorilor spectrelor Q pentru bateriile B1 și B3, pentru o mai bună ilustrare a ratei de creștere a acestora. După cum se poate observa din *fig. 8*, efectele asupra interfeței electrolitului solid și/sau separatorului sunt influențate semnificativ de rata de încărcare. În funcție de Icharge, se pare că în spectrul de frecvență medie, formarea de peliculă subțire pe suprafața electrodului anod (din reducerea electrochimică a electrolitului) joacă un rol decisiv în ciclabilitatea pe termen lung a bateriei și în special asupra performanței materialelor electrozilor.

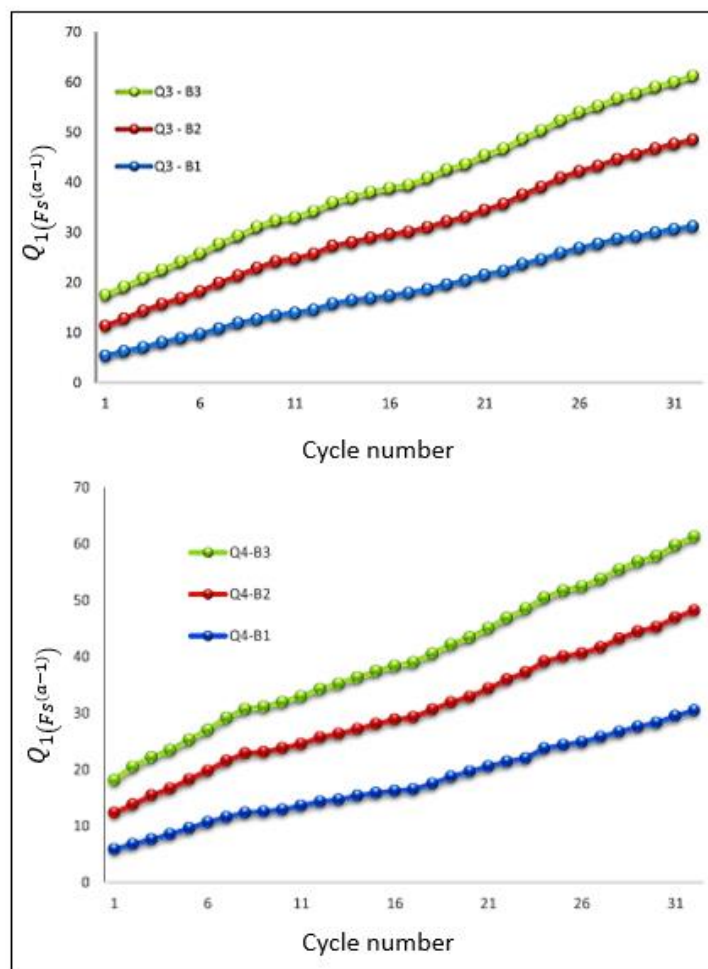


Fig.8. Dependența de numărul ciclului pentru parametrii selectați de potrivire Q3 (Sus) și Q4 (Jos) în bateriile B1, B2 și B3

Ținând cont de faptul că formarea începe din primul ciclu, putem observa prin monitorizarea CPE – Q, o deplasare liniară exponențială în funcție de rata de încărcare. Ciclul la o sarcină mai mare (în acest caz) va favoriza în mod clar o formare diferită a peliculei de interfață cu electrolit solid,

de la o rată mai mică la cea mai mică de 0,5 C, apoi crescând pentru 1C și chiar mai mult pentru 1,5 C. Aceasta înseamnă că, în funcție de rata de încărcare, în formarea peliculei subțiri se vor consuma mai mulți ioni de litiu, care reduc în cele din urmă eficiența de încărcare și descărcare a materialelor electrodului. Pe măsură ce bateriile suferă mai multe cicluri, electrolitul începe să se descompună din cauza reducerii substanțelor chimice electrolitice.

Analiza frecvenței de rezonanță

Frecvența de rezonanță a fiecărei baterii a fost determinată din măsurătorile PEIS pentru toate cele trei rate de încărcare. În *fig. 9*, un algoritm de ordonare a fost aplicat datelor de frecvență de rezonanță, astfel încât se poate observa o vedere mai bună a tendinței. Bateria B2 a avut cel mai mic număr de cicluri, deci cea mai scurtă durată de viață. Relaționăm această stare cu un proces de producție de calitate scăzută.

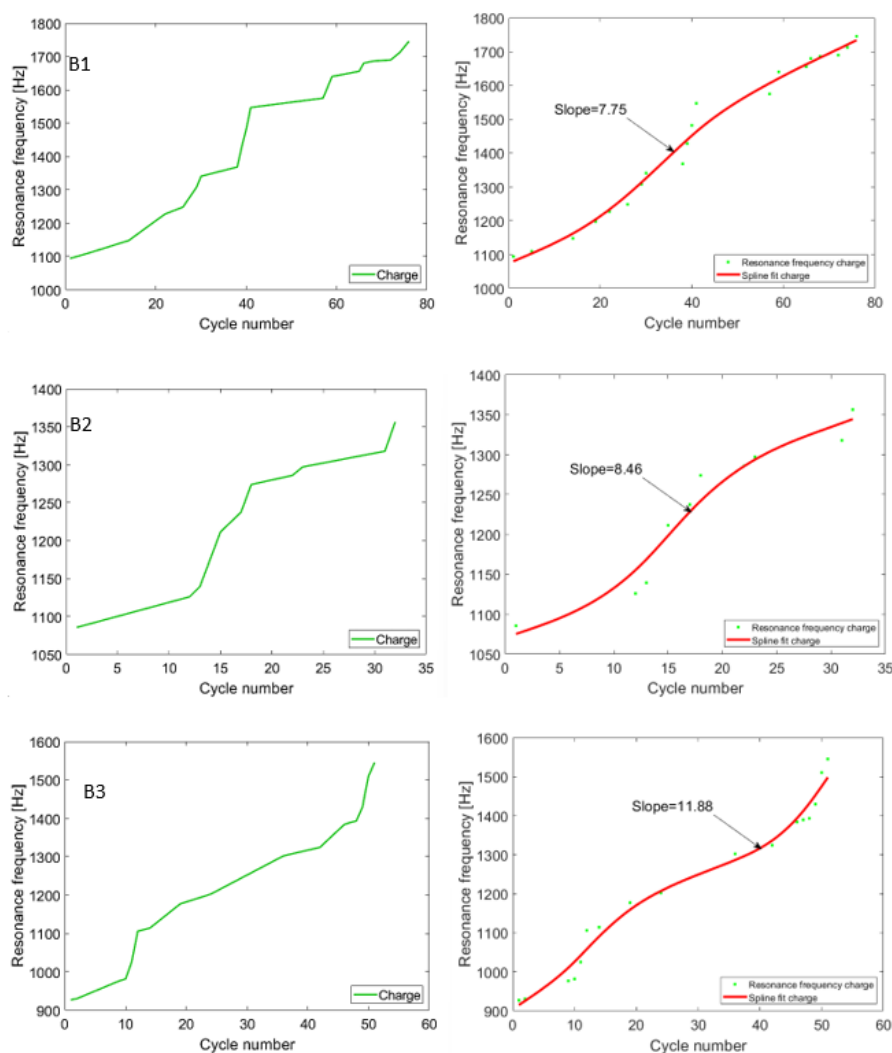


Fig. 9. Frecvența de rezonanță și adaptarea spline pentru 0,5C, 1C și 1,5C

Frecvența de rezonanță pentru bateriile Li-ion a fost găsită într-un interval de frecvență de 900-1800 Hz. Bateria B1 avea frecvența de rezonanță începând cu 1100 Hz și s-a încheiat în jurul valorii de 1750 Hz. Pe măsură ce curentul de încărcare a crescut, punctul de pornire al intervalului de frecvență de rezonanță a început să scadă. Pentru bateria B3, intervalul de frecvență de rezonanță a scăzut sub 950 Hz, în intervalul de frecvență medie. Pentru a obține o versiune mai netedă a datelor, a fost folosită ajustarea spline (linia roșie în *fig.8*) și a fost calculată panta datelor pentru fiecare caz. Bateria cu cel mai mic curent de încărcare, B1, are cea mai mică pantă. Pe măsură ce rata de încărcare crește, panta B2 și B3 crește cu 9,61% și, respectiv, 53,29%. Rata de modificare a frecvenței de rezonanță este mai lină la SOH ridicat și devine mai abruptă pe măsură ce bateria îmbătrânește. La 1,5 C se observă o scădere semnificativă a părții mai netede ca urmare a unei degradări mai rapide a bateriei.

Creșterea parametrului frecvenței de rezonanță devine mai rapidă pe măsură ce crește curentul de încărcare. Acest lucru se datorează în mare parte rezistenței interne a bateriei care se degradează odată cu îmbătrânirea. Această tendință este ilustrată schematic în *fig. 10*.

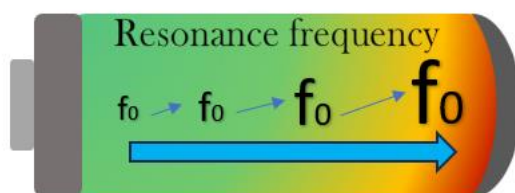


Fig. 10. Evoluția frecvenței de rezonanță odată cu îmbătrânirea

Concluzii

Am investigat în această etapă, prin Spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS), degradarea pe durata de viață a celulelor bateriei litiu-ion în cadrul a trei variații distincte ale ratei de încărcare. Au fost utilizate trei baterii comerciale Panasonic NCR18650B, cu scopul de a prezice cu precizie rata de încărcare față de SoH. Explorarea performanței și durabilității acestora în funcție de rata de încărcare a fost investigată prin colectarea rezultatelor fluctuațiilor de impedanță. Ne-am concentrat pe dependența valorilor parametrilor echivalenți ai circuitului Randles, acordând o atenție deosebită comportamentului dependent de timp al elementelor de fază constantă (CPE). Am realizat o evaluare a performanței parametrilor utilizați pentru potrivirea diagramelor Nyquist, în urma încercării de conducere la încrucișarea spectrului de impedanță și a axei reale la frecvențe înalte, la prezența interfeței electrolit solide și a capacității dublu strat la frecvențele intermediare și la cazul difuziei la frecvențe mici.

O a doua metodă de evaluare a bateriilor Li-ion vs rata de încărcare a fost utilizată, în cadrul unui singur parametru, și anume frecvența de rezonanță a circuitului. Astfel, am adunat sondajul EIS al bateriilor Li, pentru a oferi o conexiune rapidă și fiabilă, fără proceduri intermediare de montare, între bateriile SoH și previziunea duratei de viață a acestora.

Rezumând datele pentru circuitele Randle, ne-am concentrat pe analiza parametrului CPE-Q în intervalul de frecvență medie, în care primul semicerc aparține relaxării purtătorilor de sarcină la interfața solid-electrolit, iar al doilea semicerc corespunde cu potențialul electrodului, format de o capacitate dublu strat și rezistență de transfer de sarcină. Astfel, parametrul Q al elementului CPE a fost analizat în funcție de rata de încărcare. Prin creșterea I_{charge} de la 0,5C, la 1C, și respectiv 1,5C, a rezultat o creștere exponențială clară pentru elementele CPE-Q3 și CPE-Q4. Efectele asupra interfeței electrolitului solid și/sau separatorului sunt influențate semnificativ de rata de încărcare, în care formarea peliculei subțiri pe suprafața electrodului anod (din reducerea electrochimică a electrolitului) joacă un rol decisiv în acumulatorul pe termen lung. ciclabilitate, și în special asupra performanței materialelor electrozilor. Ciclul la o sarcină mai mare a favorizat în mod clar o formare diferită a peliculei de interfață cu electrolit solid, de la o rată mai mică la cea mai mică de 0,5 C, apoi crescând pentru 1C și chiar mai mult pentru 1,5 C.

În funcție de rata de încărcare, grosimea filmului crește, astfel se consumă mai mulți ioni de litiu, care reduc în cele din urmă eficiența de încărcare și descărcare a materialelor electrodului. La început apare o schimbare mult mai mică, datorită faptului că stratul de interfață cu electrolitul este subțire, astfel performanța nu este atât de afectată. Apoi, pe măsură ce bateria îmbătrânește, deplasarea devine mult mai mare în funcție de rata de încărcare, datorită faptului că stratul de film își crește grosimea și începe să interfereze în reacțiile chimice majore din interiorul bateriei. Prin această analiză simplă, rezultatele noastre deschid posibilitatea de evaluare a predicției duratei de viață a bateriilor prin determinarea directă a parametrului Q în CPE. În acest sens, a doua abordare, a unei analize a unui singur parametru, demonstrează clar dependența frecvenței de rezonanță de mecanismul de îmbătrânire a bateriei. Influența curentului de încărcare asupra frecvenței de rezonanță a fost exprimată în termeni de viteza de modificare a parametrului frecvenței de rezonanță cu ciclul. Când rata de încărcare crește, numărul ciclului scade. Panta datelor frecvenței de rezonanță este direct proporțională cu rata de încărcare. Punctul de pornire al intervalului de frecvență de rezonanță se deplasează către regiunea de frecvență medie pe măsură ce rata de încărcare crește la 1,5. În acest caz, efectul inductanței în etapele incipiente ale ciclării este anulat în timpul proceselor de transfer de sarcină. Acest comportament deosebit observat pe celulele Li după un anumit număr de încercări de încărcare/descărcare, afectează variația frecvenței de rezonanță în funcție de rata de încărcare. Ca atare, poate fi o analiză EIS cu îmbătrânire rapidă prin simpla monitorizare a unui parametru.

Act.3.2. Diseminare rezultate: participare la conferință/e

3.2.1 Diseminare rezultate: participare la conferința

1. ***Participare conferinta INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE ENERGY MANAGEMENT AND RENEWABLE ENERGY 20-21 Februarie 2024***

Act.3.3. Diseminare rezultate: 1 articol

3.3.1. Diseminare rezultate: 1 articol

1. ***Olivia Bruj, Adrian Calborean, EIS approach for lithium-ion batteries lifetime prediction depending on charge rate, Under review la Journal of Energy Storage***
2. ***Olivia Bruj, Adrian Calborean, EIS ageing prediction of lithium-ion batteries depending on charge rates, Under review la Batteries***

Director Proiect

Calborean Adrian Sergiu

Semnatura

A handwritten signature in blue ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke at the end.