

**KATEDRA
ELEKTROTECHNOLOGIE**

**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V PRAZE**



**FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ
PRODLOUŽENÍ ŽIVOTNOSTI
LITHIUM-IONTOVÝCH BATERIÍ
NA ZÁKLADĚ ANALÝZY
DEGRADAČNÍCH PROCESŮ
GRAFITOVÉ
ANODY PŘI CYKLOVÁNÍ**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

KVĚTEN 2023

**PAVEL
SOBOTKA**



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Sobotka** Jméno: **Pavel** Osobní číslo: **476690**
Fakulta/ústav: **Fakulta elektrotechnická**
Zadávající katedra/ústav: **Katedra elektrotechnologie**
Studijní program: **Elektrotechnika, energetika a management**
Specializace: **Aplikovaná elektrotechnika**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Prodloužení životnosti lithium-iontových baterií na základě analýzy degradačních procesů grafitové anody při cyklování

Název bakalářské práce anglicky:

Life extension of lithium-ion batteries based on the analysis of graphite anode degradation processes during cycling

Pokyny pro vypracování:

- 1) Rešerše degradačních procesů lithium-iontových baterií.
- 2) Popis a implementace analytických metod pro zhodnocení degradačních jevů.
- 3) Návrh vhodné strategie cyklování pro delší životnost baterií.
- 4) Návrh a provedení experimentu pro verifikaci navržené strategie.

Seznam doporučené literatury:

- [1] VETTER, et al. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. Journal of Power Sources. 2005, 147(1-2), 269-281. ISSN 03787753. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.01.006
[2] BIRKL, Christoph R., et al. Degradation diagnostics for lithium ion cells. Journal of Power Sources. 2017, 341, 373-386. ISSN 03787753. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.12.011
[3] ECKER, Madeleine, et al. Calendar and cycle life study of Li(NiMnCo)O₂-based 18650 lithium-ion batteries. Journal of Power Sources. 2014, 248, 839-851. ISSN 03787753. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.09.143

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

MSc. Václav Knap, Ph.D. katedra elektrotechnologie FEL

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **14.02.2023** Termín odevzdání bakalářské práce: **26.05.2023**

Platnost zadání bakalářské práce: **22.09.2024**

MSc. Václav Knap, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Mgr. Petr Páta, Ph.D.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji Daniel-Ioan Stroe a Yaqi Li za poskytnutí naměřených dat grafitového poločlánku. Také děkuji svému vedoucímu MSc. Václavu Knapovi, Ph.D. za obstarání těchto dat a za vedení bakalářské práce.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval/a samostatně a že jsem uvedl/a veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze dne 25. května 2023

.....

ABSTRAKT

Bakalářská práce zkoumá stanovení optimálních hranic nabití lithiových článků s grafitovou zápornou elektrodou (anodou) na základě rešerše dějů probíhajících během nabíjení a vybíjení uvnitř článku. Z rešeršní části se jeví jako nejvýraznější degradační mechanismus růst vrstvy SEI. Tato vrstva vzniká ve větší míře při praskání částic grafitové elektrody, přičemž k praskání dochází více během cyklování při nízkém zaplnění lithiem této elektrody. Stav zaplnění grafitové elektrody lithiem se dělí do několika stupňů, které jsou jednoduše identifikovatelné z derivace napětí změřeného velmi nízkým proudem podle dodaného náboje. Byla navržena strategie cyklování pro prodloužení životnosti článků s nastavením spodních dorazů stavu nabití podle měření zjištěných stupňů zaplnění lithiem. Strategie byla následně experimentálně vyzkoušena na článcích LG INR 18650 MJ1. Výsledky naznačují možnost takto nastavit hranice stavu nabití pro hloubky vybití kolem 30 % a tím optimalizovat životnost. Pro větší hloubky vybití navržená strategie nefunguje a pro menší nebyla testována.

V práci se také zkoumá kvantifikace degradačních módů – ztráta aktivního materiálu, ztráta lithiového inventáře a ztráta vodivosti. Tato kvantifikace je orientačně možná měřením derivace napětí nebo derivace dodaného náboje v průběhu stárnutí článků.

Klíčová slova: Stárnutí lithium-iontového článku, grafitová elektroda, LG MJ1, NMC 811, stupně grafitu, differential voltage (DV), incremental capacity (IC)

ABSTRACT

The bachelor's thesis examines the determination of optimal charge limits for lithium cells with graphite negative electrode (anode) based on the research of processes occurring during charging and discharging inside the cell. From the research part, the growth of the SEI layer appears to be the most significant degradation mechanism. This layer is formed to a greater extent during the cracking of graphite electrode particles, which occurs more frequently during cycling at low lithium filling of this electrode. The states of lithium filling in the graphite electrode are divided into several stages, which can be easily identified from the derivative of voltage measured at a very low current with respect to supplied charge. A cycling strategy with setting the lower limits of state of charge based on the identified levels of lithium filling was proposed and subsequently experimentally tested on LG INR 18650 MJ1 cells. The results indicate the possibility of setting state of charge limits for depths of discharge of around 30 % by using the proposed strategy to optimize lifetime. However, the proposed strategy does not work for larger depths of discharge.

The thesis also investigates the quantification of degradation modes, including loss of active material, loss of lithium inventory, and conductivity loss. This quantification can be approximately achieved by measuring the voltage derivative or charge derivative during the aging of cells.

Keywords: Degradation of lithium ion cell, graphite anode, LG MJ1, NMC 811, graphite stages, differential voltage (DV), incremental capacity (IC)

OBSAH

ÚVOD	1
KAPITOLA 1: POPIS LITHIUM-IONTOVÉHO ČLÁNKU	2
1.1 MATERIÁLY Kladné elektrody	2
1.2 MATERIÁLY Záporné elektrody	3
KAPITOLA 2: STÁRNUTÍ LITHIUM-IONTOVÉHO ČLÁNKU	4
2.1 DEGRADAČNÍ MÓDY.....	4
2.2 MECHANISMY STÁRNUTÍ SPJATÉ SE Zápornou elektrodou	4
2.2.1 Růst vrstvy SEI.....	4
2.2.2 Depozice metalického lithia.....	5
2.2.3 Praskání a změna objemu záporné elektrody	5
2.3 MECHANISMY STÁRNUTÍ SPJATÉ S Kladnou elektrodou	6
2.3.1 Mechanismy stárnutí materiálu LMO.....	6
2.3.2 Mechanismy stárnutí materiálu NMC.....	6
KAPITOLA 3: NEDESTRUKTIVNÍ ANALÝZA STÁRNUTÍ LITHIOVÝCH ČLÁNKŮ	7
3.1 ANALÝZA PSEUDO NAPĚTÍ NAPRÁZDNO.....	7
3.2 ANALÝZA PŘÍRŮSTKŮ KAPACITY.....	7
3.3 ANALÝZA DERIVACE NAPĚTÍ	7
3.4 KVANTIFIKACE DEGRADAČNÍCH MÓDŮ	9
KAPITOLA 4: VLASTNOSTI ČLÁNKŮ NMC-GRAFIT	10
4.1 DŮLEŽITÉ VLASTNOSTI GRAFITOVÉ Záporné elektrody.....	10
4.1.1 Zaplňování grafenových mezivrstev lithiem	10
KAPITOLA 5: NÁVRH EXPERIMENTU	13
5.1 CHARAKTERIZACE.....	13
5.1.1 Určení oken SOC pro test článků	15
5.2 ŘÍZENÍ TESTU PRO LIBOVOLNÉ HRANICE SOC.....	16
5.2.1 Volba správných dolních kalibračních cut-off napětí	18
5.3 DALŠÍ METODY ŘÍZENÍ CYKLOVÁNÍ.....	19
5.4 GRAFICKÝ PŘEHLED TESTOVANÝCH OBLASTÍ.....	23
KAPITOLA 6: PROVEDENÍ EXPERIMENTU	24
6.1 PŘÍPRAVA ČLÁNKŮ K TESTOVÁNÍ	24
6.2 ULOŽENÍ ČLÁNKU DO INKUBÁTORU A JEHO PŘIPOJENÍ K TESTOVACÍMU ZAŘÍZENÍ	25
6.3 FORMÁTOVÁNÍ	25
6.4 REFERENCE PERFORMANCE TEST VELKÝ	25
6.4.1 Měření kapacity	25
6.4.2 Měření vnitřních odporů.....	26
6.4.3 Měření vybíjecích/nabíjecích charakteristik.....	26
6.5 REFERENCE PERFORMANCE TEST MALÝ.....	28
6.6 CYKLOVÁNÍ.....	29
6.7 TESTOVACÍ DATA A JEJICH ZPRACOVÁNÍ.....	29
6.7.1 Vykreslení křivek DV a IC.....	30
6.8 CHYBA V EXPERIMENTU, NEOČEKÁVANÉ VÝSLEDKY A NÁHRADNÍ EXPERIMENT	30
6.9 VÝSLEDKY EXPERIMENTU	31

6.9.1	Kapacita.....	31
6.9.2	Vnitřní odpor.....	33
6.9.3	Analýza IC, kvantifikace LAM	39
6.9.4	Kvantifikace LLI	43
	ZÁVĚR.....	46
	LITERATURA.....	48
	PŘÍLOHA A: ELEKTRONICKÁ PŘÍLOHA	50
A.1	UKÁZKA IC-DV ANALÝZY	50
A.2	GRAFY.....	50
	PŘÍLOHA B: SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	51

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1-1 Schematický náčrt lithium-iontového článku. Obrázek je autorovo dílo.	2
Obr. 1-2 Porovnání jednotlivých chemií. Autor Yu Miao. Obrázek převzat z [4], licence CC BY 4.0.	3
Obr. 3-1 Příklad křivek IC (Incremental Capacity).	8
Obr. 3-2 Příklad křivek DV (Differential Voltage).	8
Obr. 4-1 Rüdorffův-Hofmannův model zaplňování grafitové záporné elektrody ionty lithia a křivka jejího potenciálu s vyznačením jednotlivých stupňů. Obrázek převzat z [7], licence CC BY 3.0....	11
Obr. 4-2 Nabíjení grafitového poločlánku. Modře je vyznačeno napětí, červeně jeho derivace podle kapacity. Písmena a, b, c, d označují významná apět'ová platá.	12
Obr. 5-1 Křivky napětí a křivky DV pro nabíjení a pro vybíjení proudem C/30. Vyznačeny jsou přechody mezi stupni 1L a 4, mezi stupni 3 a 2L, dále stupeň 2, vliv křemíku a kladné NMC 811 elektrody.	13
Obr. 5-2 Křivky napětí a křivky DV pro nabíjení a pro vybíjení proudem C/10. Vyznačeno je také napětí vybíjecí křivky odpovídající koexistenci stupňů grafitu 1L a 4, respektive 3 a 2L výhradně na vybíjecí křivce.	14
Obr. 5-3 Křivky napětí a křivky DV pro nabíjení (červeně) a pro vybíjení (modře) proudem C/1.	14
Obr. 5-4 Časová závislost napětí a proudu při kalibraci okna SOC počítáním ampérhodin. Součástí tohoto pokusu byly ještě částečné charakterizace před a po cyklování (vybití a nabití o 1,6 Ah proudem nikoliv 1 C, nýbrž C/10), které nebyly vyhodnocovány, ale jsou v grafu vidět.	17
Obr. 5-5 Časová závislost napětí při zkoušce hlídání okna SOC počítáním ampérhodin. a) a b) Nabíjení CC-CV a následné počítání ampérhodin, c) a d) Vybíjení CC-CV a následné počítání ampérhodin. Vyznačeny jsou naměřená spodní napětí.	18
Obr. 5-6. Křivky napětí a křivky DV měřené proudem C/10 v okně SOC odpovídající potenciálním vzorkům 1 a 2 při recalibraci na dolní cut-off napětí 3,497 V. Nebyla trefena spodní hranice SOC přesně v koexistenci dvou stupňů 3<->2L.	20
Obr. 5-7 Křivky napětí a DV měřené proudem C/10 v okně SOC odpovídající pot. vzorkům 5 a 6 při recalibraci na dolní cut-off napětí 3,380 V. Nebyla trefena spodní hranice SOC přesně v koexistenci dvou stupňů 1L<->4.	21
Obr. 5-8 Křivky napětí a křivky dV pro nabíjení (červeně) a pro vybíjení (modře) proudem C/10 v okně SOC odpovídající vzorkům 1 a 2 po korekci dolního cut-off napětí. Koexistence dvou stupňů 3<->2L grafitové záporné elektrody byla přibližně trefena pro začátek nabíjení a konec vybíjení.	21
Obr. 5-9 Křivky napětí a křivky DV měřené proudem C/10 v okně SOC odpovídající vzorkům 5 a 6 po korekci dolního cut-off napětí. Koexistence dvou stupňů 1L<->4 grafitové záporné elektrody byla trefena pro začátek nabíjení a konec vybíjení.	22
Obr. 5-10 Konečné rozložení oken SOC pro testování dvanácti vzorků.	22
Obr. 6-1 Schéma metodologie experimentu.	24
Obr. 6-2 Navařený niklový pásek a k němu připájené vodiče na záporném pólu článku (vlevo). Pohled na přípravu článku (vpravo).	25
Obr. 6-3 Časové průběhy napětí a proudu při měření vnitřních odporů. Záporný proud je vybíjecí, kladný proud nabíjecí.	27

Obr. 6-4 Časové průběhy napětí a proudu při aplikaci vybíjecího pulzu proudem 0,2 C (0,68 A). Časová osa je pro lepší ilustraci posunuta tak, aby byl začátek pulzu v čase 0 s.....	28
Obr. 6-5 Průběh normalizovaných kapacit všech vzorků.....	33
Obr. 6-6 Spočítané 10s vybíjecí odpory proudem 0,5 C pro vzorky 1 až 6.....	34
Obr. 6-7 Spočítané normalizované 10s vybíjecí odpory proudem 0,5 C pro vzorky 1 až 6.....	35
Obr. 6-8 Spočítané 10s vybíjecí odpory proudem 0,5 C pro vzorky 7 až 12.....	36
Obr. 6-9 Spočítané normalizované 10s vybíjecí odpory proudem 0,5 C pro vzorky 7 až 12.....	37
Obr. 6-10 Průběh normalizovaných vnitřních odporů při 50 % SOC.....	38
Obr. 6-11 Průběh vnitřních odporů při 5 % SOC.....	38
Obr. 6-12 Analýza IC (incremental capacity) vzorků 1 až 6 cyklovaných s $\Delta DOD = 1,6$ Ah. Křivky jsou měřeny proudem C/10. Zákmit na červené křivce u vzorků 3 a 4 je způsoben krátkodobým (cca 2min) výpadkem testeru.	39
Obr. 6-13 Analýza IC (incremental capacity) vzorků 7 až 12 cyklovaných s $\Delta DOD = 1,0$ Ah.	40
Obr. 6-14 Průběh LLI všech vzorků během experimentu.....	43

SEZNAM TABULEK

Tab. 5-1. Technické specifikace článku LG INR 18650 MJ1	13
Tab. 5-2. Hodnoty SOC (neboli hodnoty dodaného náboje) pro uvedené přechody grafitových stupňů	15
Tab. 5-3. Předběžný návrh hranic SOC pro šest vzorků článku LG MJ1 s $\Delta DOD = 1,6$ Ah.....	16
Tab. 5-4. Předběžný návrh hranic SOC pro šest vzorků článku LG MJ1 s $\Delta DOD = 1,0$ Ah.....	16
Tab. 5-5. Dolní cut-off napětí odpovídající spodní hranici SOC pro první pokus na sedmém článku.	19
Tab. 5-6. Dolní cut-off napětí odpovídající spodní hranici SOC pro druhý pokus na sedmém článku, kdy byla tato napětí zkorigována na základě výsledků pokusu prvního.	20
Tab. 6-1. Přehled metod cyklování vzorků 1 až 12.....	29
Tab. 6-2. Kalibrační dolní cut-off napětí v průběhu experimentu.....	31
Tab. 6-3. Naměřené kapacity v průběhu experimentu.....	32
Tab. 6-4. Výšky vrcholů na křivce IC pro vzorky 1 až 6. Poklesy dominantních vrcholů A až D v procentech.....	41
Tab. 6-5. Výšky vrcholů na křivce IC pro vzorky 7 až 12. Poklesy dominantních vrcholů A až D v procentech.....	42
Tab. 6-6. Tabulka maximálních dodaných nábojů při analýze DV. Pokles v % odpovídá přímo LLI(%) podle vzorce (3-5).....	44

ÚVOD

Lithiové články lze používat – tj. nabíjet a vybíjet s různou hloubkou vybití (DOD, z angl. „Depth Of Discharge“, česky znamená „hloubka vybití“) v různých průměrných stavech nabití (SOC, z angl. State Of Charge, česky znamená „stav nabití“). Existuje nepřeborné množství možností, jak takto můžeme používat lithiové články. Cílem bakalářské práce je nastínění optimálního okna stavu nabití pro provoz lithiových článků z hlediska jejich životnosti. Toto okno má být ideálně stanoveno na základě prvotní charakterizace konkrétního článku, čili na základě co nejjednoduššího měření pomocí testovacího zařízení.

Ve vědeckých studiích je možné najít množství výsledků, které dokládají vliv jednak hloubky vybití článku (tj. jak velkou část kapacity uživatel bateriového článku využívá), dále průměrného stavu nabití (tj. pokud uživatel používá pouze část kapacity, je rozdíl v používání mezi např. 10 a 20 % nebo 55 a 65 % SOC) a v neposlední řadě vliv napětí článku během jeho dlouhodobého skladování. Ukazuje se například, že pro jednu z nejčastěji používaných chemií (kladná elektroda – NMC, záporná elektroda – grafit) je vhodná malá hloubka vybití a cyklování článků symetricky kolem 50 % SOC a dlouhodobé skladování článků při nízkých SOC [15]. Toto jsou však pouze experimentální výsledky bez hlubšího vysvětlení příčin. Těmito výsledky se lze obecně řídit za účelem prodloužení životnosti článků. V rámci bakalářské práce však bude stanovení optimálního okna SOC „z opačné strany“, tj. na základě prvotní charakterizace odhalit některé charakteristické jevy, které by se mohly projevovat při jednom konkrétním intervalu stavu nabití, a které mají významný vliv na životnost bateriových článků. V optimálním okně SOC by tyto jevy měly být v ideálním případě izolované – docházelo by k nim až po překročení stanovených hranic.

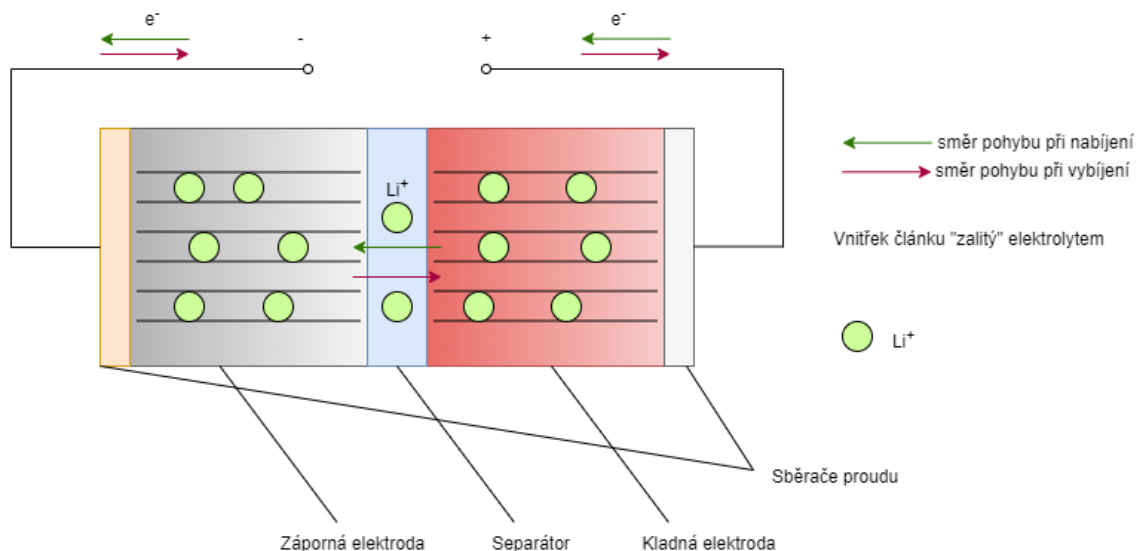
V rámci práce bude při cestě k cíli kladen důraz na procesy dějící se uvnitř bateriových článků. Vzhledem k nepřebornému množství různých chemií lithiových článků bude kladen důraz na články obsahující grafitovou zápornou elektrodu, neboť je její použití v dnešní době nejčastější. Výsledky by v ideálním případě měly být zobecnitelné na všechny články s grafitovou zápornou elektrodou.

Na základě rešerše procesů, které se dějí uvnitř grafitové záporné elektrody, budou navržena rozdílná okna SOC kompletního článku, která budou v rámci experimentu otestována na cyklovatelnou životnost pomocí bateriového testovacího zařízení. Vybrané články budou podrobeny cyklování s cílem několika set ekvivalentních plných cyklů v těchto oknech a budou potvrzeny nebo vyvráceny závěry vyplývající z prvotní rešerše.

Struktura bakalářské práce je následující: Kapitola 1 je věnována jednoduchému popisu fungování lithium-iontových článků. Je určena především čtenáři nezasvěcenému do problematiky, ale jsou zde také zaváděny pojmy, které budou používány. Kapitola 2 shrnuje základní degradační procesy lithiových článků. Kapitola 3 shrnuje základy k problematice měření charakteristických křivek, ze kterých lze odhalit a kvantifikovat základní degradační módy. Kapitola 4 se zaměří pouze na grafitovou zápornou elektrodu. V této kapitole dojde k vyvození závěrů z rešerše, k hlubšímu prozkoumání významných procesů v grafitové záporné elektrodě a jejich působení navenek. V kapitole 5 bude navržen experiment pro ověření nebo vyvrácení závěrů z rešeršní části. Kapitola 6 se věnuje praktickému popisu experimentu od vlastní přípravy přes průběh měření až k vyhodnocení.

KAPITOLA 1: POPIS LITHIUM-IONTOVÉHO ČLÁNKU

Lithium-iontové články sestávají ze dvou elektrod – kladná a záporná, ze separátoru oddělující tyto elektrody (zabraňuje vnitřnímu zkratu), ze sběračů proudu na kladné (obvykle měď) a záporné elektrodě (obvykle hliník), z elektrolytu (často lithiová sůl LiPF₆ ve směsi organických rozpouštědel). Schematický náčrt je na Obr. 1-1.



Obr. 1-1 Schematický náčrt lithium-iontového článku. Obrázek je autorovo dílo.

Během provozu lithiového článku dochází k přesunům lithiových iontů mezi oběma elektrodami, na kterých dochází k redoxním reakcím. Pokud je článek nabitý, většina lithia je navázána na záporné elektrodě. Je-li vnější obvod uzavřen, uvolňují se ze záporné elektrody ionty Li⁺ a elektrony e⁻, které se přesouvají ke kladné elektrodě, ke které se navážou. Ionty Li⁺ se mohou pohybovat pouze v rámci elektrolytu, tzn. vnitřkem článku. Elektrony se elektrolytem pohybovat nemohou (elektrolyt nevede elektrony). Ke kladné elektrodě se dostanou přes vnější obvod, čímž je vnější obvod napájen elektrickou energií. Jedná se v tomto případě o vybíjení článku. Nabíjení článku má přesně opačný princip – elektrony se pohybují vnějším obvodem od kladné do záporné elektrody, to samé ionty Li⁺ elektrolytem uvnitř článku.

Rovnice redoxní reakce na kladné elektrodě z LiCoO₂ viz (1-1), na záporné elektrodě z grafitu viz (1-2).



1.1 Materiály kladné elektrody

Častým materiálem kladné elektrody je Li(Ni_xMn_yCo_{1-x-y})O₂ s vrstvenou strukturou, označovaný jako NMC [3]. Používané poměry niklu, manganu a kobaltu jsou rozličné, což vede také k různým vlastnostem (jak pozitivním, tak negativním). Výhodou NMC je potenciál vůči Li/Li⁺ - ve spojené s nízkopotenciálovou zápornou elektrodou (grafit nebo křemík) je možno dosáhnout velkého napětí kompletního článku. Nevýhodou je řada degradačních vlastností, které silně záleží na zmiňovaném poměru.

Dalšími používanými materiály jsou LiMnO_2 (spinelová struktura), označovaný jako LMO, LiCoO_2 označovaný jako LCO, $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y})\text{O}_2$ označovaný jako NCA a LiFePO_4 , označovaný jako LFP.

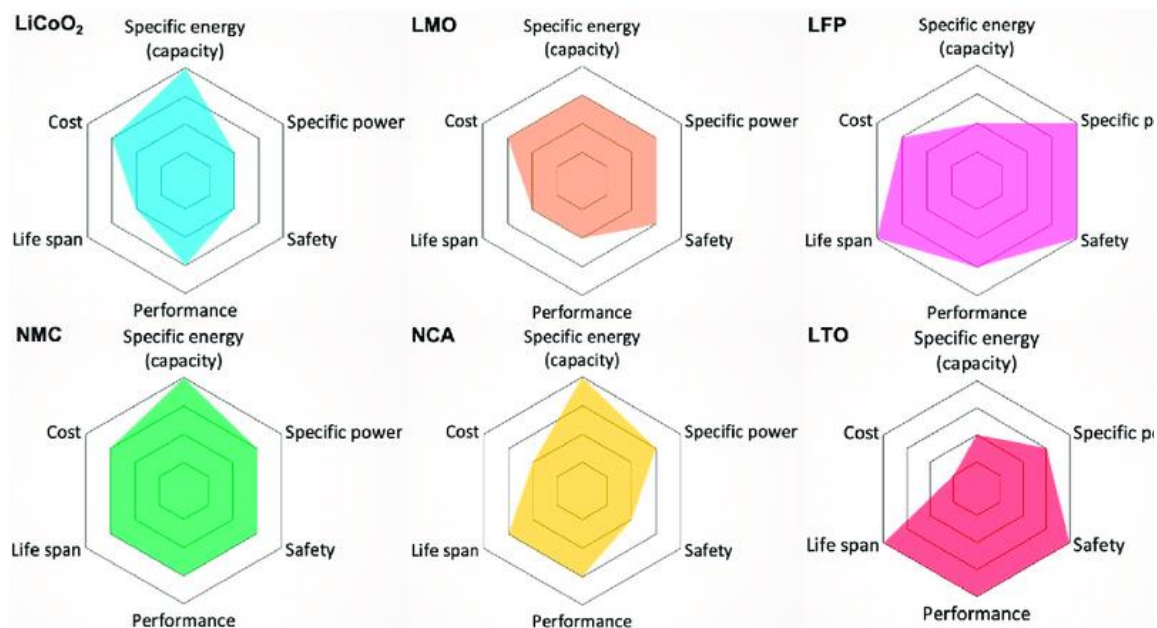
Materiál LMO je netoxický, ale z hlediska stárnutí není příliš výhodný. LCO je často používaný v přenosné elektronice. Výhodou je vysoká hustota energie. Problémem LCO je horší dostupnost kobaltu, vysoká reaktivita chemie a s tím související horší teplotní stabilita. Materiál NCA není tak rozšířený jako NMC nebo LFP. Je méně bezpečný než NMC, ale má obdobnou energetickou hustotu. Materiál LFP stárne velmi pomalu, je bezpečný, ale má nízkou hustotu energie a nízký potenciál [3], [5]. Porovnání materiálů je na Obr. 1-2.

1.2 Materiály záporné elektrody

Nejvýznamějším materiálem používaným pro výrobu záporných elektrod lithiových článků je grafit [1], [2], [3]. Jeho vlastností je nízký potenciál vůči Li/Li^+ , čímž je možné ve spojení s NMC kladnou elektrodou docílit velkého napětí článku. Tento nízký potenciál je zároveň nevýhodou, protože způsobuje růst pasivační vrstvy, jak bude vysvětleno v části 2.2.1.

Dalším materiálem je $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, označovaný jako LTO [3]. Tento materiál má vyšší potenciál než grafit, díky čemuž nedochází k množství vedlejších reakcí, které jinak probíhají na grafitové záporné elektrodě. Jeho největší předností je tedy dlouhá životnost. Ze stejného důvodu je však napětí článku s touto zápornou elektrodou menší, než pokud by byl použit grafit.

Zkoumaným materiálem záporných elektrod je ještě křemík [2], [3]. Ten má podobně jako grafit nízký potenciál – je náchylný k vedlejším reakcím. Má mnohonásobně vyšší kapacitu (tj. schopnost pojmát lithiové ionty) než grafit, ale jeho životnost je kvůli změnám objemu extrémně nízká a počítá se maximálně v desítkách cyklů. Z tohoto důvodu se v současnosti vyrábí pouze kompozitové grafitové elektrody obohacené o křemík bez významného vlivu na životnost [2].



Obr. 1-2 Porovnání jednotlivých chemií. Autor Yu Miao. Obrázek převzat z [4], [licence CC BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

KAPITOLA 2: STÁRNUTÍ LITHIUM-IONTOVÉHO ČLÁNKU

Během provozu lithiových článků dochází v jejich vnitřku k nevratným vedlejším reakcím, které způsobují zhoršení užitečných vlastností – pokles kapacity a nárůst vnitřního odporu, se kterým souvisí pokles dostupného výkonu. Tyto projevy jsou velmi obecné a navenek jednoduše pozorovatelné. Neříkají však nic o tom, co se děje uvnitř článku.

Mechanismem stárnutí označíme děj probíhající uvnitř článku, který je příčinou zhoršení užitečných vlastností článku. Většinou se jedná o konkrétní vedlejší chemickou reakci nebo může jít také např. o prasknutí částice elektrody. Konkrétní mechanismy stárnutí jsou často specifické pro použitý materiál komponenty (např. záporné elektrody) článku.

Degradačním módem shrneme mechanismy stárnutí podle konkrétnějších projevů. V literatuře neexistuje shoda v definicích degradačních módů, proto budou zavedeny pouze nejpoužívanější termíny.

2.1 Degradační módy

Na základě [2],[3],[9] zavedeme následující degradační módy.

Ztráta aktivního materiálu kladné, respektive záporné elektrody (LAM_{PE} , resp. LAM_{NE} z angl. „loss of active material“ a PE jako „positive electrode“ a NE jako „negative electrode“). Zahrnuje všechny mechanismy stárnutí, které snižují množství materiálu elektrod účastnící se hlavních chemických reakcí.

Ztráta lithiového inventáře (LLI z angl. „loss of lithium inventory“). Zahrnuje všechny mechanismy stárnutí konzumující lithium, které by jinak přecházelo mezi oběma elektrodami.

Ztráta vodivosti (CL z angl. „conductivity loss“) zahrnuje všechny mechanismy stárnutí mající za následek snížení vodivosti (neboli zvýšení vnitřního odporu).

2.2 Mechanismy stárnutí spjaté se zápornou elektrodou

Nejčastěji používaným materiálem záporných elektrod je grafit, dalším používaným materiálem je LTO a křemík, jak bylo uvedeno v části 1.2. Bakalářská práce je zaměřena na grafitovou zápornou elektrodu, proto další materiály záporných elektrod nebudou rozebírány.

2.2.1 Růst vrstvy SEI

U běžně používaných elektrolytů dochází k jejich rozkladu, pokud jsou vystaveny materiálu o napětí 0,8 V a menší oproti Li/Li^+ [7]. Napětí grafitové záporné elektrody v lithiovaném stavu je však méně než 0,05 V oproti Li/Li^+ [7], [3]. Proto jakmile dojde ke kontaktu elektrolytu s povrchem lithiované grafitové částice, dojde k nevratné redoxní reakci spotřebovávající lithium mezi oběma látkami za vzniku vedlejšího produktu – povrchové vrstvy na záporné elektrodě. Tato vrstva je v ideálním případě nepropustná pro elektrony, anionty, molekuly solventu, nečistoty (ve skutečnosti tyto částice mohou v malé míře procházet vrstvou difuzí) a propustná pro ionty Li^+ . Chová se tedy obdobně jako elektrolyt. Díky uvedeným vlastnostem značně brání dalšímu kontaktu elektrody a elektrolytu, což má za následek neustálé zpomalování svého růstu. Vrstvě se říká „pevné elektrolytické rozhraní“ (SEI z angl. „solid electrolyte interphase“) [1], [3], [2], [7].

Růst SEI je spojen s nemalým poklesem kapacity, protože mechanismus spadá do degradačního módu LLI. Během prvního cyklu (případně prvních několika cyklů) lithiového článku dochází ke zformování většiny SEI, což má za následek přibližně desetiprocentní pokles celkové kapacity [2]. Tloušťka vrstvy neustále roste, je zhruba úměrná druhé odmocnině času [2], což je dáno právě zmíněnou difuzí jiných látek než Li^+ touto vrstvou.

Dalším následkem vzniklé vrstvy je nárůst vnitřního odporu článku. Důvodem je o něco nižší propustnost vrstvy pro ionty Li^+ oproti běžnému elektrolytu [2].

Složení SEI je různé a vždy záleží na použitém elektrolytu a jeho příměsích, přičemž žádoucí i nežádoucí vlastnosti SEI jsou jimi přímo ovlivnitelné [1]. Cílem výrobců je tedy použít elektrolyt

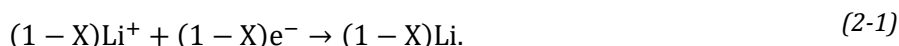
s takovým složením, aby vznikla kvalitní tenká vrstva, která spotřebuje co nejméně lithia, chová se co nejvíce jako elektrolyt a je dlouhodobě stabilní [1].

SEI vzniká také na povrchu částic křemíkových záporných elektrod, jelikož se stejně jako grafit v lithiovaném stavu nachází mimo elektrochemicky stabilní okno běžně používaných elektrolytů. Naopak materiál LTO má pracovní napětí kolem 1,5 V, a proto se tohoto materiálu vznik SEI netýká. LTO je tudíž z hlediska degradace lithiových článků výhodným materiálem [3].

2.2.2 Depozice metalického lithia

Jednou z vedlejších reakcí při nabíjení lithiového článku je depozice metalického lithia (v angličtině „lithium plating“) na záporné elektrodě [2]. Tento proces probíhá především za nízkých teplot a při vysokém nabíjecím proudu. Jedná se o částečně reverzibilní reakci.

Při nabíjení dochází k zaplňování vrstev grafitové záporné elektrody ionty Li^+ . Množství iontů, které je při konkrétní teplotě záporná elektroda schopna pojmout za jednotku času, je omezené [11]. Snížením teploty se zhoršuje difuze iontů Li^+ uvnitř grafitových vrstev a pokud je nabíjecí proud příliš velký, dojde na povrchu grafitové záporné elektrody k saturaci lithiovými ionty a namísto vložení dalších iontů do záporné elektrody dojde k depozici lithia v metalické formě na povrchu elektrody. Metalické lithium se potom nachází mezi grafitovou částicí a zformovanou vrstvou SEI [12]. Vznik metalického lithia popisuje rovnice (2-1), kde X je koeficient odpovídající poměrnému množství lithiových iontů vložených do záporné elektrody.



Metalické lithium často reaguje s elektrolytem za vzniku sekundární vrstvy SEI, která toto metalické lithium může kompletně uzavřít [12]. Důsledkem je spotřeba části elektrolytu ke vzniku SEI a dále po kompletním uzavření deponovaného lithia nemožnost zpětné reakce.

Během relaxace článku nebo během vybíjení článku může, kde to není vyloučené, proběhnout zpětná reakce, kdy se z metalického lithia uvolní zpět Li^+ a e^- , které opět plní své funkce [12].

Zformování metalického lithia je mechanismus spadající do LLI (zřejmě spotřebovává cyklovatelné lithium) a také do CL – metalické lithium může ucpat póry elektrod [2], což zhoršuje pohyb Li^+ mezi elektrolytem a zápornou elektrodou. Mechanismus se tedy navenek projeví ztrátou kapacity a nárůstem vnitřního odporu.

Při malých nabíjecích proudech je vzniklé metalické lithium mechovitě či granulovitě, při vysokých proudech vzniká ve formě dendritů [12]. Dendrity jsou nebezpečné, mohou prorůst skrz separátor a způsobit vnitřní zkrat.

2.2.3 Praskání a změna objemu záporné elektrody

K prasknutí částice záporné elektrody může dojít při nadměrném mechanickém stresu, který může být způsoben např. vysokou hustotou proudu [2]. Při velkých změnách objemu záporné elektrody dochází k jejímu praskání a narušení kompozitové struktury – zhoršení kontaktu mezi elektrodami, plnivem a sběračem proudu [1], [2], což má za následek nárůst impedance.

Křemíkové záporné elektrody jsou k praskání vysoce náchylné z důvodu změn objemu během nabíjení/vybíjení – čistý křemík mění objem v řádu nižších stovek procent [2]. Z tohoto důvodu má článek s čistou křemíkovou elektrodou životnost pouhých 20 cyklů [2], [13]. Přesto se křemík používá v kompozitních záporných elektrodách v malém množství společně s grafitem, které nezpůsobuje významný pokles životnosti elektrody jako celku [2].

Po prasknutí částice záporné elektrody, která je mimo elektrochemicky stabilní okno elektrolytu, dojde na obnaženém povrchu elektrody k přímému kontaktu s elektrolytem a tím ke zformování nové vrstvy SEI tak, jak bylo uvedeno v části 2.2.1. Z tohoto důvodu praskání významně přispívá nejen k CL, ale také k LLI a LE.

Materiál LTO mění svůj objem velmi málo a není k praskání náchylný [3]. LTO lze stejně jako v části 2.2.1 prohlásit za výhodný materiál z pohledu životnosti.

2.3 Mechanismy stárnutí spjaté s kladnou elektrodou

Existuje celá škála mechanismů stárnutí kladných elektrod – příčinou je velké množství dostupných materiálů a jejich kombinace. Proto, a také z důvodu vysoké chemické složitosti, se zaměříme pouze na v literatuře nejčastěji zmiňované mechanismy stárnutí u nejčastěji používaných elektrod.

2.3.1 Mechanismy stárnutí materiálu LMO

U materiálu LMO je za nízkého SOC článku (kladná elektroda je lithiovaná) nejčastějším mechanismem stárnutí tzv. Jahn-Tellerovo narušení a dále rozpuštění manganu [14]. V případě vybíjení vysokým proudem je pohyb iontů Li^+ v elektrolytu rychlejší než ve struktuře LMO. Tím se Li^+ nahromadí na povrchu částic LMO a dojde ke změně fáze elektrody z kubické do tetragonální. Tato změna je doprovázena změnou objemu a poškozením aktivní části elektrody (LAM_{PE}).

Rozpuštění manganu v elektrolytu probíhá při nízkém potenciálu elektrody (vybitý celý článek) přeměnou nestabilního Mn^{3+} na Mn^{4+} a v elektrolytu rozpustný Mn^{2+} . Pokud článek obsahuje nízkopotenciálovou zápornou elektrodu (grafit nebo křemík, nikoliv LTO), rozpuštěné ionty manganu se dostanou až k ní a katalyzují růst SEI. To má za následek LLI [3],[14].

Za vyšších potenciálů kladné elektrody je rozpuštění manganu možné také reakcí s kyselinou fluorovodíkovou (její vznik viz 2.3.2) v elektrolytu. V takovém případě vzniká na povrchu elektrody nerozpustná vrstva LiF , což vede k CL [3],[14].

2.3.2 Mechanismy stárnutí materiálu NMC

Na základě vědeckého článku [2] uvedeme pouze velmi stručně nejčastější mechanismy stárnutí elektrody NMC: změna fáze, oxidace mřížkového kyslíku, reakce Ni^{2+} s elektrolytem, nahrazení přechodného kovu v mřížce ionty lithia, reakce s kyselinou přítomnou v elektrolytu, formování povrchové vrstvy pSEI (jako „positive SEI“).

Ke změně fáze dochází především v delithiovaném stavu (tzn. při nabitém kompletním článku). Vrstvená struktura NMC elektrody se nejprve změní na spinelovou (přitom se uvolňuje kyslík) a ta se následně změní na fázi kamenné soli (přitom se uvolňuje kyslík). Uvolněný kyslík později reaguje s elektrolytem za vzniku různých plynů [2]. To má za následek ztrátu elektrolytu a přítomnost nežádoucích látek uvnitř článku.

Obsah lithia v kobaltové elektrodě LiCoO_2 , není možné snížit pod úroveň odpovídající $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$. Jinak by došlo k jejímu rozpadání a uvolnění kyslíku [2].

K pomalé difuzi Ni^{2+} do míst, kde by se nacházelo lithium dochází v delithiovaném stavu (nabitý kompletní článek). Elektroda obsahující nikl a kobalt by proto měla využívat maximálně 75 % své teoretické kapacity z plně lithiovaného stavu k zabránění tomuto jevu [2], [14].

Pokud se v elektrolytu z jakéhokoliv důvodu objeví vlhkost, reaguje s elektrolytem za vzniku kyseliny fluorovodíkové (HF). Ta posléze rozpouští přechodné kovy z elektrody [2].

Rozpuštěné přechodné kovy (ať už byly rozpuštěny jakýmkoliv způsobem) mohou reagovat s elektrolytem za vzniku vrstvy pokrývající kladnou elektrodu. To má tedy za následek ztrátu elektrolytu.

KAPITOLA 3: NEDESTRUKTIVNÍ ANALÝZA STÁRNUTÍ LITHIOVÝCH ČLÁNKŮ

Vlastnosti a degradace lithiových článků je možné do jisté míry monitorovat nedestruktivně za pomoci různých měřicích metod. Zaměříme se na nejjednodušší metody, a to analýzu přírůstků kapacity (IC, z angl. „incremental capacity“), analýzu derivace napětí (DV, z angl. „differential voltage“) [9] a zavedeme také analýzu pseudo napětí naprázdno (pseudo-OCV z angl. pseudo open circuit voltage).

Z křivek IC a DV lze identifikovat některé děje probíhající uvnitř článku. V různých oblastech SOC mají různé hodnoty a tvary křivek připomínají „kopečky a údolíčka“. Každá taková tvarově specifická oblast obvykle představuje konkrétní chemický děj probíhající uvnitř článku. Příklad křivek IC a DV je na Obr. 3-1, resp. Obr. 3-2.

3.1 Analýza pseudo napětí naprázdno

Napětí naprázdno je napětí na svorkách nezatíženého článku, který je navíc dostatečně dlouhou dobu v rovnováze. Pro účely dalších analýz je třeba změřit napětí naprázdno pro co nejvíce stavů nabití (SOC, z angl. „state of charge“). V praxi se křivka napětí naprázdno nahrazuje křivkou pseudo-OCV, kdy se článek nabíjí, resp. vybíjí konstantním proudem maximálně C/25 za současného měření napětí na svorkách [9]. Křivka pseudo-OCV se vynáší buď v závislosti na SOC (%) nebo v závislosti na dodaném náboji Q (Ah) – jak SOC, tak Q lze mezi sebou přepočítat vzorcem (3-1), kde SOC_{init} je počáteční SOC, I_i je proud v časovém úseku dlouhém Δt_i a C_{bat} je kapacita článku. Kladný proud znamená nabíjení článku, záporný proud vybíjení článku. Tato konvence neplatí vždy, v některé literatuře je opačná. S jistými omezeními lze tento proud zvýšit, ale je třeba počítat s vyššími úbytky napětí na vnitřním odporu. Kromě toho nemusí některé chemické procesy probíhat dostatečně pomalu a tím dochází k deformaci křivky. Nabíjecí a vybíjecí křivky jsou tím více rozdílné, čím větší proud byl k jejich naměření použit.

Napětí naprázdno v sobě skrývá celou řadu informací o probíhajících dějích uvnitř článku během nabíjení či vybíjení. Některé z dějů se totiž vyznačují rychlou změnou napětí, jiné zase stálostí napětí v určité oblasti SOC. Ze samotné pseudo-OCV křivky nelze tyto informace snadno vyčíst, ale lze to již z její derivace – analýzou IC a DV křivek.

$$SOC (\%) = SOC_{init} + \frac{\sum_{i=1}^n I_i \cdot \Delta t_i}{C_{bat}} \cdot 100 \quad (3-1)$$

3.2 Analýza přírůstků kapacity

Máme-li změřenu křivku pseudo-OCV vzhledem k SOC nebo vzhledem k dodanému náboji Q, můžeme zderivovat Q podle pseudo-OCV. Získáme tak křivku IC, jejíž příklad je uveden v Obr. 3-1 pro nový a pro částečně zdegradovaný článek.

Z definice je zřejmé, že vyšší hodnoty na křivce IC znamenají vyšší náboj dodaný článku při malé změně jeho napětí.

3.3 Analýza derivace napětí

Máme-li změřenu křivku pseudo-OCV vzhledem k SOC nebo vzhledem k dodanému náboji Q, můžeme zderivovat pseudo-OCV podle Q. Získáme tak křivku DV, jejíž příklad je na Obr. 3-2.

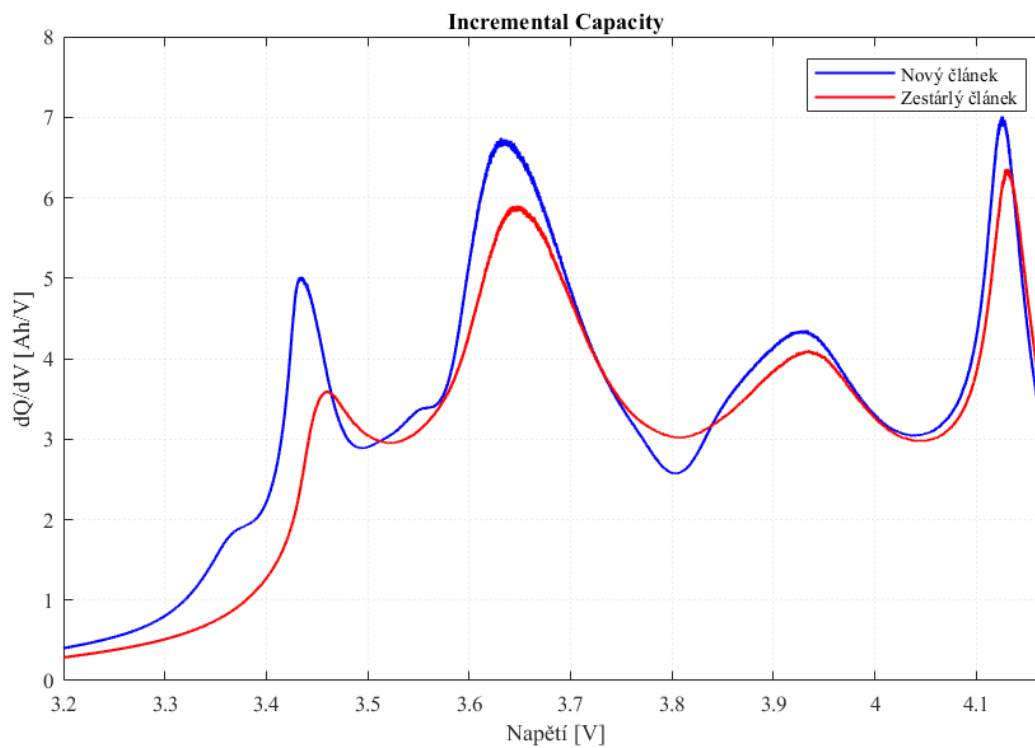
Napětí celého článku je dáno rozdílem napětí kladné elektrody a záporné elektrody (oboje vzhledem ke stejné substanci, např. Li/Li⁺). Je tedy

$$V_{\text{článek}} = V_{PE} - V_{NE} \quad (3-2)$$

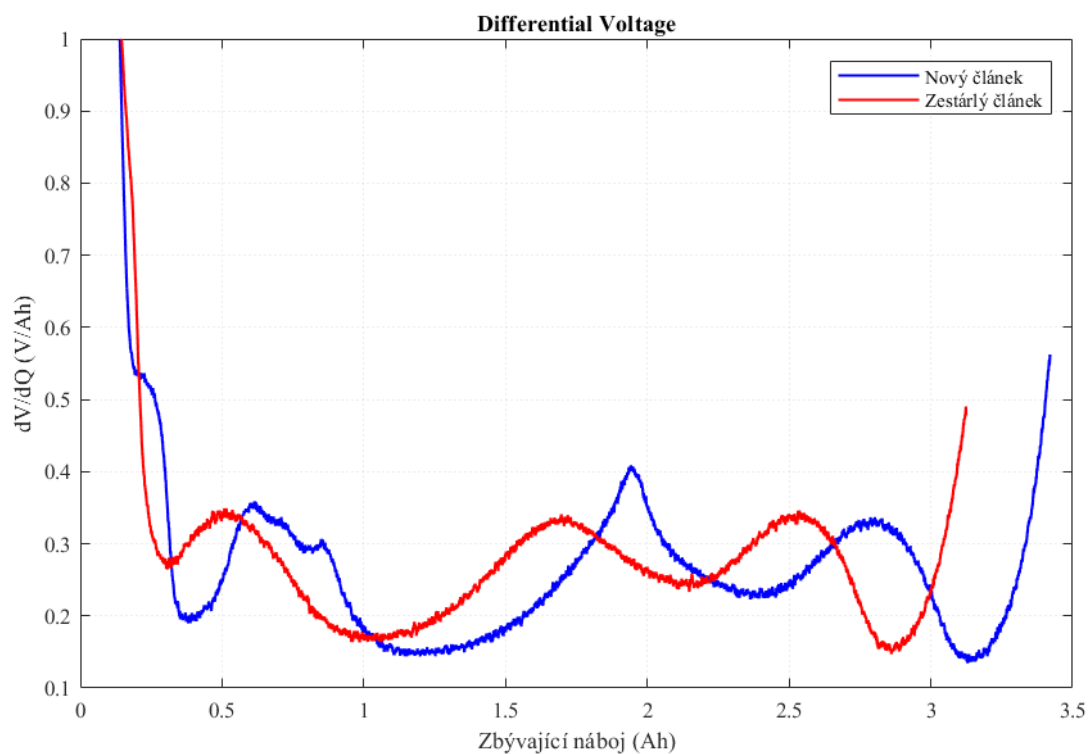
Pro derivaci napětí podle náboje můžeme psát

$$\frac{dV}{dQ} = \frac{d(V_{PE} - V_{NE})}{dQ} = \frac{dV_{PE}}{dQ} - \frac{dV_{NE}}{dQ} \quad (3-3)$$

Pokud tedy máme k dispozici DV křivky jednotlivých elektrod (poločlánků), lze křivku DV celého článku získat jejich prostým odečtením.



Obr. 3-1 Příklad křivek IC (Incremental Capacity).



Obr. 3-2 Příklad křivek DV (Differential Voltage).

3.4 Kvantifikace degradačních módů

Fernández et al. [9] shrnul chování křivek pseudo-OCV, IC, DV a dále odvodil jednoduché vzorce kvantifikující degradační módy na základě závěrů Dubarry et al. [10]. K tomu je potřeba změřit křivky pOCV, IC a DV před používáním článku a po používání článku. Uvažujme provoz článku, během kterého provedeme k měření. První měření provedeme po formátování článku před používáním.

V případě ztráty vodivosti (CL) dochází k posunutí křivky IC směrem k nižším napětím. Tento degradační mód lze v čase k -tého měření podle [9] kvantifikovat vzhledem k novému článku vzorcem (3-4) s využitím pouze křivky IC, která byla změřena při vybíjení článku:

$$CL_{IC-DV}(\%) = \frac{\max(pOCV)_1 - \max(pOCV)_k}{\max(pOCV)_1} \cdot 100 \%, \quad (3-4)$$

kde dolní indexy značí číslo měření. U křivky DV nedochází v důsledku CL k žádným změnám.

Ztráta lithiového inventáře (LLI) se v analýze křivek IC projevuje snížením maxima vrcholů a celkovým posunutím křivky k nižším nebo vyšším napětím. V analýze křivek DV se LLI projeví posunutím křivky k menším kapacitám. Tento degradační mód lze v čase k -tého měření podle [9] kvantifikovat vzhledem k novému článku vzorcem (3-5) s využitím pouze křivky DV:

$$LLI_{IC-DV}(\%) = \frac{|\max(Q_1)| - |\max(Q_k)|}{|\max(Q_1)|} \cdot 100 \%, \quad (3-5)$$

kde dolní indexy značí číslo měření.

V případě ztráty aktivního materiálu (LAM) dochází u křivky IC ke snížení maxim vrcholů a křivka zůstává neposunuta vzhledem k napěťové ose. U křivky DV dochází ke změně hloubek údolí při konstantním náboji. LAM lze v čase k -tého měření podle [9] kvantifikovat vzhledem k novému článku vzorcem (3-6) s využitím pouze křivky IC:

$$LAM_{IC-DV}(\%) = \frac{|\max(IC_1)| - |\max(IC_k)|}{|\max(IC_1)|} \cdot 100 \%, \quad (3-6)$$

kde dolní indexy značí číslo měření.

Ve vzorcích (3-5), (3-6) je vždy využito té křivky (IC nebo DV), ze které je určení charakteristických bodů jednoznačné. LLI je kvantifikováno změnou křivky DV, zatímco LAM je kvantifikováno změnou křivky IC. Pro kvantifikaci CL nelze použít křivku DV vůbec, protože zde nedochází ke změnám.

Je třeba mít na paměti, že uvedené vzorce jsou velmi orientační a mohou fungovat různě dobře pro různá chemická složení, i když autoři studie [9] tvrdí, že mohou být aplikovatelné na různé chemie. Studie, ze které byly tyto vzorce odvozeny [10], se zabývala především chemií LFP-Grafit a zkoumala modelování chování různých degradačních módů na základě naměřených dat poločlánků LFP a grafitu. V případové studii v [10] jsou graficky vykresleny předpokládané vývoje křivek IC a DV chemie LFP-Grafit pro LAM_{PE} , LAM_{NE} , LLI a CL. LAM jsou rozděleny nejen na kladnou a zápornou elektrodu, ale také na situace, kdy došlo ke ztrátě aktivního materiálu v lithiovaném nebo v delithiovaném stavu. Z důvodu autorských práv zde tyto obrázky nejsou uvedeny.

Podíváme-li se na vzorec (3-6), vidíme jeho omezení v tom, že bere v úvahu pouze absolutní maximum křivky IC. Ve studii [10] je však i situace, kdy se při LAM absolutní maximum křivky IC příliš nemění, ale mění se výška vrcholů, které maximum nebyly.

Podíváme-li se na vzorec (3-5), je zřejmé, že nemusíme vůbec vykreslovat křivku DV. Ve vzorci je použit v čitateli pouze rozdíl nábojů dvou měření, které byly dodány (pokud bylo měřeno nabíjením) nebo odevzdány (pokud bylo měřeno vybíjením). Ve jmenovateli je pak náboj dodaný nebo odevzdaný při prvním měření.

Degradační mód CL je podle vzorce (3-4) obtížně kvantifikovatelný. Ztráta vodivosti je snadno kvantifikovatelná prostým měřením vnitřních odporů. To je vysvětleno v 6.4.2.

KAPITOLA 4: VLASTNOSTI ČLÁNKŮ NMC-GRAFIT

Zaměření na jevy v grafitové záporné elektrodě je výhodné z hlediska jejího širokého použití.

Mnohé studie dokazují závislost životnosti článků s grafitovou zápornou elektrodou a NMC kladnou elektrodou na a) využívané kapacitě (tj. hloubce vybití), b) průměrném stavu nabití při skladování [15], [16], [17]. Ecker et al. [15] provedli studii s běžně prodejnými články 18650 typu NMC-Grafit. Výsledky ukázaly, že pro dlouhou cyklickou životnost je výhodné využívat malou část kapacity, tj. malé ΔDOD , a to kolem průměrného SOC padesáti procent. Po 750 ekvivalentních plných cyklech a dvacetiprocentní hloubce vybití měly články provozované v intervalu 40-60 % SOC cca 94 % původní kapacity, články provozované v intervalu 0-20 % SOC pouhých 77,5 % původní kapacity a články provozované v intervalu 80-100 % SOC vykazovaly cca 83 % původní kapacity. Nárůst vnitřního odporu (průměrná hodnota měřených odporů při časech zatížení 2 s, 10 s a 18 s) byl nejmenší při 40-60 % SOC (cca 110 % původní hodnoty), největší při 0-20 % SOC (140 % původní hodnoty) a při 80-100 % SOC byl vnitřní odpor na cca 120 % původní hodnoty.

V závěru studie bylo poukázáno na možnou souvislost zhoršení životnosti článku s přechodem přes jeden z vrcholů křivky DV (zde se jednalo o přechod mezi dvěma napětíovými platy grafitové záporné elektrody), která byla taktéž změřena. Pokud by se podařilo potvrdit tuto souvislost, jednalo by se o významný posun v určování optimálního provozního okna SOC. To by pak bylo možné stanovit na základě prvotního měření křivky DV a identifikace určitého vrcholu. K potvrzení je však nutné zjistit, proč by taková souvislost mohla existovat.

Dalším výsledkem studie [15] je vliv napětí článku při jeho dlouhodobém skladování na stárnutí. Ze závěru studie vyplývá, že skladování článku NMC-Grafit při vyšších SOC způsobí větší pokles kapacity a větší nárůst vnitřního odporu. Neúměrně rychlejší stárnutí vykazují články skladované při 100 % SOC oproti článkům skladovaným při 95 % SOC a menším.

4.1 Důležité vlastnosti grafitové záporné elektrody

Grafitová záporná elektroda je společným jmenovatelem většiny lithiových bateriových článků. Pochopení jejich vlastností by mohlo ukázat cestu ke stanovení optimálního okna SOC pro celý článek, kde je tato elektroda použita.

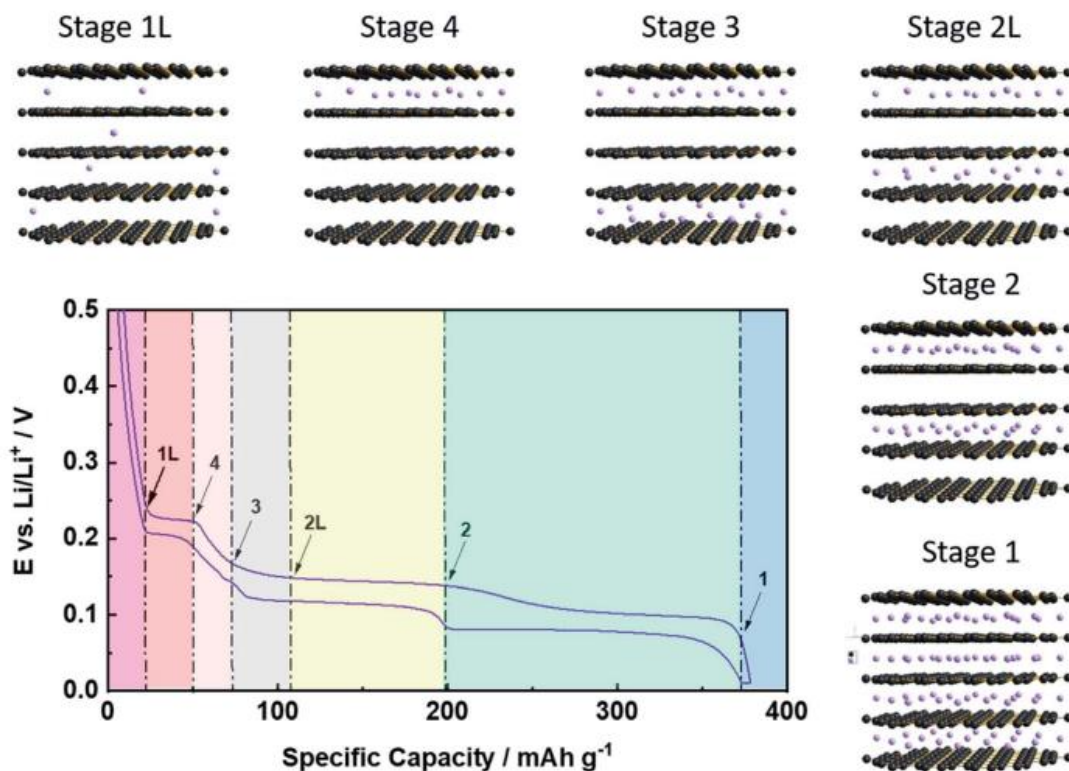
4.1.1 Zaplňování grafenových mezivrstev lithiem

Proces vkládání lithiových iontů do grafitové struktury není nahodilý. Lze popsat minimálně dvěma modely – jednodušší Rüdorffův-Hofmannův model (u kterého se ukazují nepřesnosti vzhledem ke skutečnosti) a složitější Daumas-Heroldův model [7].

Rüdorffův-Hofmannův model snadno vystihuje princip postupného zaplňování grafenových mezivrstev, viz Obr. 4-1, do jednotlivých stupňů. Číslo stupně odpovídá počtu grafenových vrstev mezi dvěma lithiem zaplněnými mezivrstvami. V případě, že je za číslem stupně ještě písmeno „L“, znamená to totéž, ale koncentrace lithia je menší.

Pokud grafenové mezivrstvy neobsahují žádné ionty lithia, při nabíjení se začnou zaplňovat lithiem nejprve nahodile a jedná se o stupeň 1L. Při dalším zaplňování se zformuje stupeň 4 (stupni 4 podle [18] odpovídá $x = 0,17$ pro Li_xC_6). Přechod mezi stupněm 4 a 3 je doprovázen prudší změnou potenciálu, viz graf na Obr. 4-1. K úplnému zaplnění mezivrstev ionty lithia je třeba projít přes stupně 2L a 2. Přechody mezi jednotlivými stupni však nejsou ještě kompletně pochopeny. Není totiž jasné, jakým způsobem přesně dochází k přeuspořádání lithiových iontů mezi vrstvami [7].

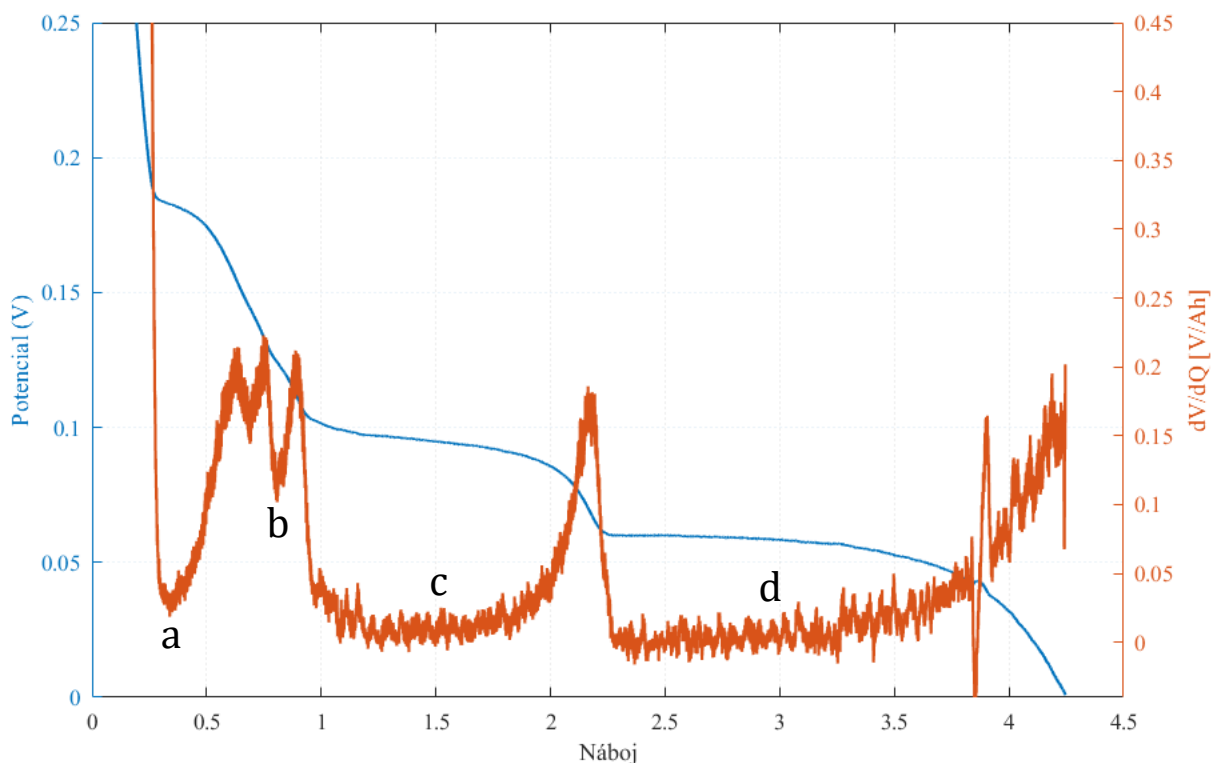
Příklad skutečně naměřeného potenciálu při delithiování grafitu (zvyšování jeho potenciálu vzhledem k Li/Li^+) a derivace napětí podle kapacity je zachycena na Obr. 4-2.



Obr. 4-1 Rüdorffův-Hofmannův model zaplňování grafitové záporné elektrody ionty lithia a křivka jejího potenciálu s vyznačením jednotlivých stupňů. Obrázek převzat z [7], licence [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

Analýzou studie provedené J. R. Dahnem [19] lze odhadnout, k čemu přiřadit jednotlivá napěťová platá v Obr. 4-2. Napěťové platá odpovídající přechodu mezi stupni 1L a 4 je vyznačeno písmenem **a**. Písmenem **b** je označeno napěťové platá odpovídající přechodu mezi stupni 3 a 2L. Napěťové platá **c** odpovídá přechodu mezi stupni 2L a 2. Bod grafu podle Dahna, kde by se přesně nacházel stupeň 3 je v rozporu s tím, co ukazuje Obr. 4-1. Tento rozpor není pouze mezi těmito dvěma prameny. Allart et al. [18] ve své studii navrhli další model, kde dochází k přechodu mezi stupněm 4 a stupněm 2 bez uvažování stupně 3. Oblast, kde se stupeň 3 nachází, vykazuje velkou hysterezi, navíc bylo komplikované až nemožné stupeň 3 nějakým způsobem detekovat. Napěťové platá **b** by podle této studie odpovídalo přechodu mezi stupněm 4 a kombinací stupňů 4 a stupňů 2.

Z výše uvedených studií vyplývá, že v oblasti **c** je již plně zformovaný stupeň 4 a již se formuje stupeň 2. Výrazný vrchol mezi napěťovými platá **c** a **d** odpovídá přítomnosti pouze stupně 2, přičemž pro obsah lithia v Li_xC_6 platí $x = 0,5$. Stupeň 2 tedy odpovídá padesátiprocentnímu zaplnění grafitové záporné elektrody.



Obr. 4-2 Nabíjení grafitového poločlánku. Modře je vyznačeno napětí, červeně jeho derivace podle kapacity. Písmena a, b, c, d označují významná apertová platá.

Dále ve své studii Dahn uvádí, že se jednotlivé stupně vyznačují různou vzdáleností mezi grafenovými vrstvami [19]. Vkládání/odebírání lithia by proto mohlo způsobovat mechanické namáhání elektrody.

Kostecki et al. [20] studovali nabíjení/vybíjení grafitového poločlánku ve třech různých intervalech zaplnění lithiem, a to $x \in (0, 0.1)$, $x \in (0.1, 0.5)$, $x \in (0.3, 1)$ pro Li_xC_6 . První vzorek byl proto nabíjen/vybíjen mezi čistým grafitem (bez obsahu lithia) a ne zcela zformovaným stupněm 4, další vzorek byl provozován mezi ne zcela zformovaným stupněm 4 a stupněm 2. Poslední vzorek byl provozován mezi koexistencí stupňů 2L a 2 (případně koexistencí stupňů 4 a 2 podle úhlu pohledu různých studií).

Výsledky studie [20] ukazují významnou odlišnost životnosti testovaných vzorků. První vzorek (nejméně zaplňovaný lithiem) po ukončení testu a jeho rozebrání vykazoval nejvíce poškození vnitřní struktury. Druhý vzorek (středně zaplňovaný lithiem) vykázal významně menší poškození struktury. Třetí vzorek (nejvíce zaplňovaný lithiem) vykazoval úplně nejmenší poškození.

Příčinou těchto výsledků není dle autorů studie různá vzdálenost mezi grafenovými vrstvami pro různé stupně, protože rozdíly jsou příliš malé a grafenové vrstvy jsou dostatečně flexibilní. Skutečnou příčinou má být nerovnoměrné rozložení lithiových iontů uvnitř částic elektrody, konkrétně vysoké koncentrační spády na jejím povrchu. Ty jsou při nízkém stavu zaplnění (stupeň 4, ještě hůře 1L a nejhůře pro čistý grafit) tak velké, že způsobují poškození povrchu grafitové částice. Poškozená část je následně exponována elektrolytem za vzniku další vrstvy SEI, viz část 2.2.1. Autoři v závěru doporučují pro prodloužení životnosti nepoužívat články, kde by se grafitové elektrody nacházely ve stupních 1L nebo ve stavu čistého grafitu.

KAPITOLA 5: NÁVRH EXPERIMENTU

Pro samotný experiment byly zvoleny články INR 18650 MJ1 od společnosti LG CHEM. Technické specifikace uvedené výrobcem jsou uvedeny v Tab. 5-1.

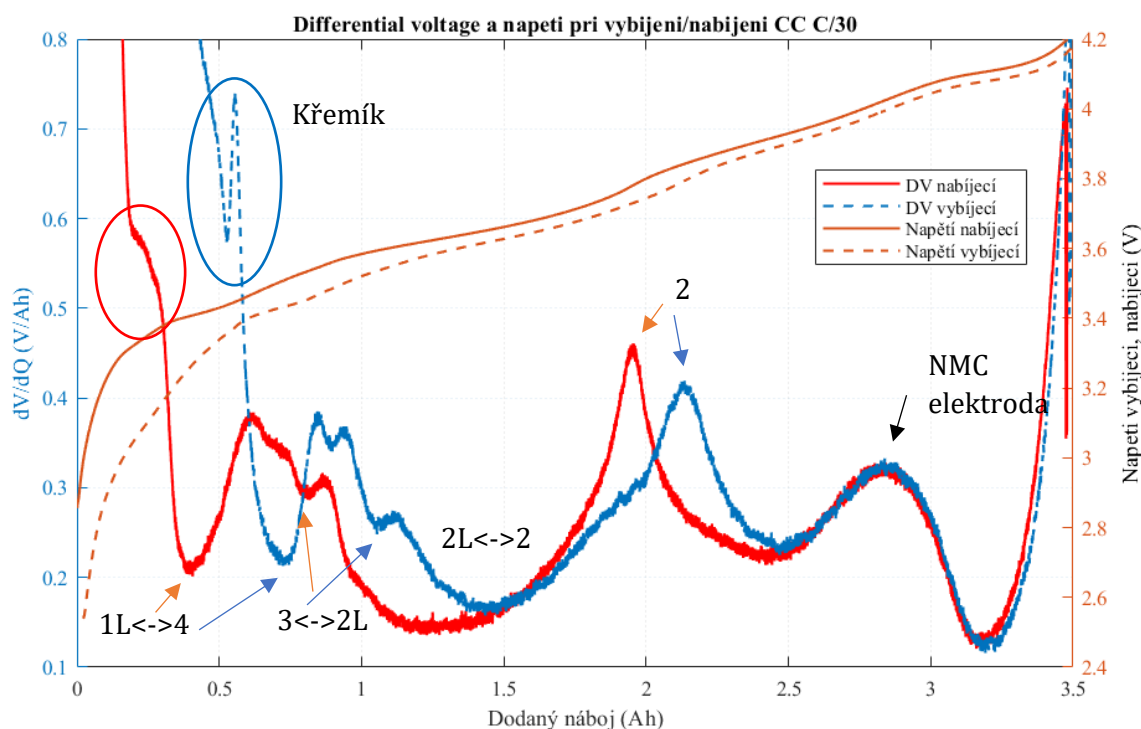
Na základě studie [21] články obsahují zápornou elektrodu složenou z kompozitu grafit-křemík (obsah křemíku do cca 5 % hmotnosti) a kladnou elektrodu typu NMC 811 (poměr nikl:mangan:kobalt je 8:1:1). Tyto články se rozdělí na dvojice a články každé dvojice budou cyklovány se stejnými parametry. Pro účely prvotní charakterizace, seznámení se s vlastnostmi článků a nastavení experimentu byl použit jeden extra článek. Na základě zkoumání extra článku budou zvoleny rozsahy SOC, ve kterých budou testovány dvojice článků.

Parametr	Hodnota
Minimální kapacita	3,4 Ah
Dolní hranice napětí	2,5 V
Horní hranice napětí	4,2 V
Max. nabíjecí proud	1C = 3,4 A
Max. vybíjecí proud	10 A

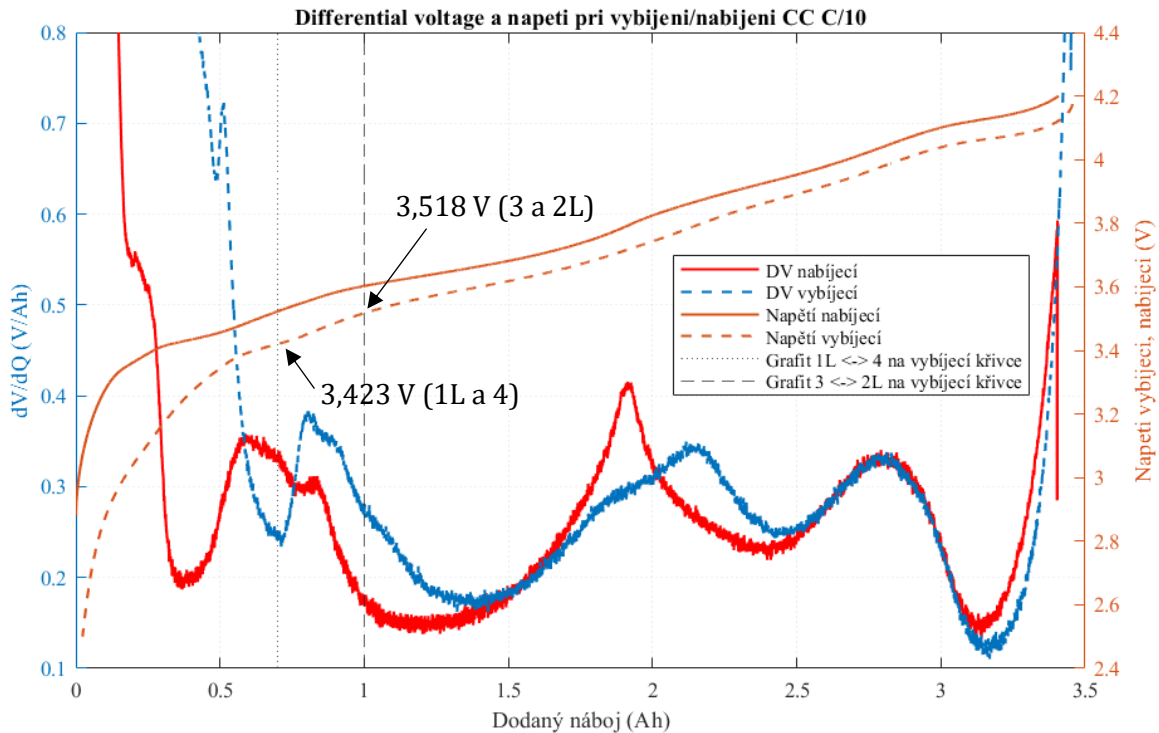
Životnost (dokud neklesne kapacita na 80 % původní) LG MJ1 je stanovena výrobcem na 400 cyklů při „standardním nabíjení a vybíjení“ při teplotě $23\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$. Standardní vybíjení je konstantním proudem 0,2 C do dosažení napětí 2,5 V. Standardní nabíjení je nabíjení proudem 0,5 C do napětí 4,2 V a následné udržování na konstantním napětí 4,2 V až do poklesu proudu na 50 mA.

5.1 Charakterizace

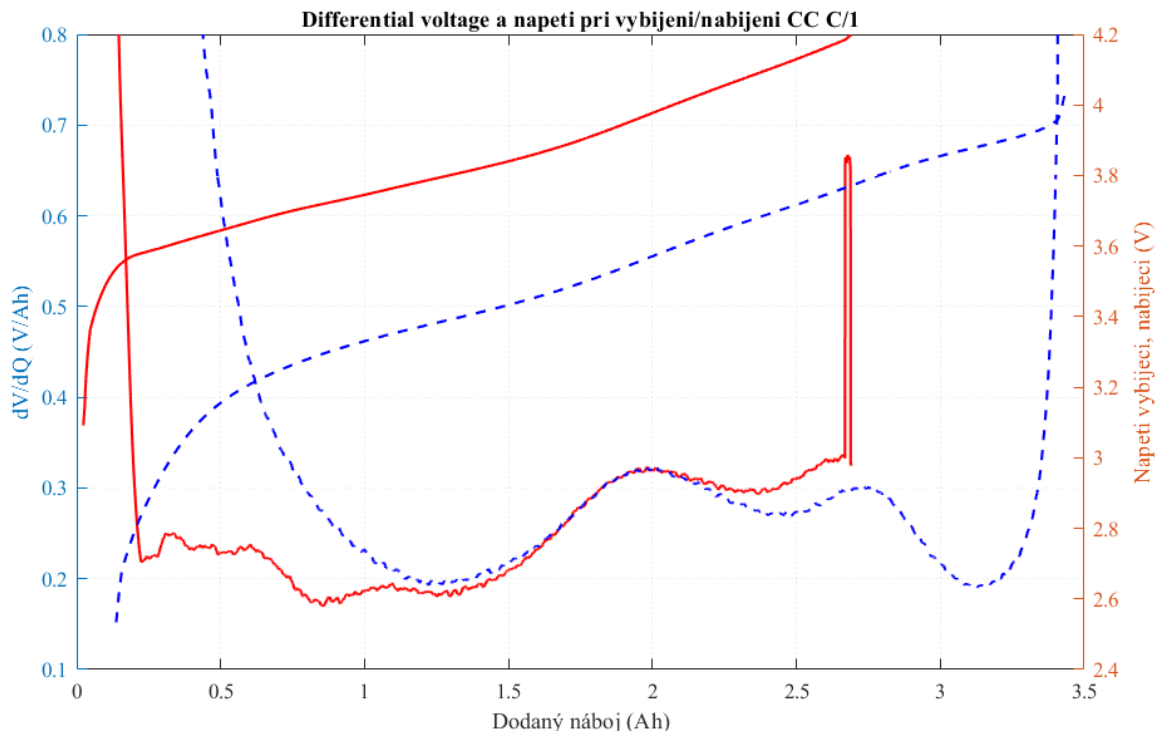
Před samotným testováním byla provedena charakterizace na extra článku. Veškerá měření byla provedena s články v klimatické komoře Memmert IPP5+5 nastavené na teplotu 25 °C a za pomoci testeru BTS4000-5V12A od společnosti Neware. Charakterizaci předcházelo formátování, kdy byl článek 5x nabit a vybit proudy podle doporučení výrobce (více v 6.3).



Obr. 5-1 Křivky napětí a křivky DV pro nabíjení a pro vybíjení proudem C/30. Vyznačeny jsou přechody mezi stupni 1L a 4, mezi stupni 3 a 2L, dále stupeň 2, vliv křemíku a kladné NMC 811 elektrody.



Obr. 5-2 Křivky napětí a křivky DV pro nabíjení a pro vybíjení proudem C/10. Vyznačeno je také napětí vybíjecí křivky odpovídající koexistenci stupňů grafitu 1L a 4, respektive 3 a 2L výhradně na vybíjecí křivce.



Obr. 5-3 Křivky napětí a křivky DV pro nabíjení (červeně) a pro vybíjení (modře) proudem C/1.

Poté byly změřeny křivky napětí a křivky DV (viz kapitola 3 pro proudy C/30 (Obr. 5-1), C/10 (Obr. 5-2), C/4, C/2 a C/1 (Obr. 5-3). Na základě dat grafitového poločlánku (Obr. 4-1) a na základě [19], [22] byly odhadnuty přechody mezi jednotlivými stupni grafitu (odpovídající lokální minima křivky DV) a dále byla na křivce DV identifikována stopa po křemíkové komponentě této elektrody, což je vyznačeno na křivkách změřených proudem C/30, viz Obr. 5-1.

5.1.1 Určení oken SOC pro test článků

Jednotlivé dvojice připravených článků budou cyklovány v určitých hranicích SOC, aby byl otestován vliv zvolené oblasti SOC na cyklovatelnou životnost s ohledem na stupně grafitu vyskytující se v této oblasti. S přihlédnutím k velké časové náročnosti experimentu bude zvolen nabíjecí i vybíjecí proud 1 C (tedy 3 400 mA), což je podle specifikací maximální trvalý nabíjecí proud vhodný pro články LG MJ1 (maximální vybíjecí proud je až 10 C, což je také splněno). Bez uvažování pauz mezi nabíjením a vybíjením připadá sto ekvivalentních plných cyklů na časový interval dvě stě hodin, tedy více než osm dní.

Původně bylo plánováno otestovat cyklovatelnou životnost pro nabíjení/vybíjení proudem 1 C s využitím poloviny kapacity článku ($\Delta DOD = 1,7$ Ah), a to následujícím způsobem:

- První dvojice by byla testována mezi 25 a 75 % SOC. Toto okno by sloužilo jako reference pro zbylé dvě dvojice – jak bylo uvedeno na začátku kapitoly 4, již provedené studie ukazují nejmenší pokles životnosti při tomto okně SOC.
- Druhé dvojici by poté byl nastaven spodní doraz pro SOC jako bod přechodu 3 \leftrightarrow 2L a po přičtení 50 % kapacity k tomuto SOC by byl získán horní doraz. Tato dvojice je návrhem optimálního okna SOC. Důvody, proč by měl být takový spodní doraz optimální, jsou zřejmé opět ze studií popsaných v části 4.1.1 – cílem je vyhnout se stupňům grafitu, které jsou málo zaplněné lithiem.
- Poslední dvojice by pak byla testována stejným způsobem jako druhá dvojice, ale od přechodu 1L \leftrightarrow 4 nebo ještě „méně výhodněji“ od stupně 1L odpovídající téměř úplnému vybití článku.

Jak můžeme vidět z obrázků Obr. 5-1, Obr. 5-2 a Obr. 5-3, křivky napětí i DV se mění u různých proudů. Odlišují se také vzájemně i vybíjecí a nabíjecí křivky stejným proudem. Čím větším proudem byly křivky měřené, tím vyhlazenější jsou vrcholy (ale jejich poloha vůči horizontální ose – náboji uvnitř článku – je přibližně stejná). Z vybíjecí křivky proudem C/1 není možné odhadnout přechody mezi jednotlivými stupni grafitové anody.

Problémem je zřejmá hystereze některých vrcholů křivky DV – nejde určit jednoznačný stav nabití, který se pojí s konkrétním stupněm (stupni) záporné elektrody. Jediná možnost, jak stanovit potřebná okna SOC je tedy z křivek C/30, případně C/10 s tím, že si ještě musíme poradit s hysterezí. Protože OCV křivka je pouze jedna, v ideálním případě by se měly matematicky shodovat jak vybíjecí, tak nabíjecí křivky DV, jelikož vycházejí ze dvou identických křivek.

Z důvodu hystereze u reálného případu navrhneme pro začátek stanovení spodního dorazu SOC na základě aritmetického průměru SOC odpovídajících bodů na vybíjecí a nabíjecí křivce DV proudem C/30 z Obr. 5-1. Minima přechodů 3 \leftrightarrow 2L a 1L \leftrightarrow 4 a jejich průměrné hodnoty jsou uvedeny v Tab. 5-2.

Tab. 5-2. Hodnoty SOC (neboli hodnoty dodaného náboje) pro uvedené přechody grafitových stupňů

	Vybíjecí křivka C/30	Nabíjecí křivka C/30	Průměr (Ah)
	Zbývající náboj (Ah)	Dodaný náboj (Ah)	
3 \leftrightarrow 2L	1,050	0,815	0,933
1L \leftrightarrow 4	0,730	0,395	0,563

Pokud bychom nabili článek nabitý na 0,933 Ah o náboj odpovídající poloviční kapacitě článku (tj. 1,7 Ah), nabíjeli bychom do 2,633 Ah. Protože je plánováno testovat článek proudem 1 C, SOC = 2,633 Ah je velmi blízko horního cut-off napětí 4,20 V (viz Obr. 5-3). Zároveň se dostáváme blízko k vrcholu křivky DV způsobenému jevy na kladné elektrodě. Postupem času, kdy by článek stárnul, by mohlo být nabíjení zpomalováno ve fázi nabíjení konstantním napětím při nabíjení CC-CV (CC-CV znamená nabíjení „konstantní proud—konstantní napětí“ z angl. „constant current—constant voltage“). Zároveň, protože jsou zkoumány především vlivy

grafitové záporné elektrody v této studii, není žádoucí, aby v jednom ze tří navrhovaných oken SOC bylo dosahováno vrcholu způsobeného kladnou elektrodou. Proto byla hloubka vybití snížena z 1,7 Ah na 1,6 Ah, což odpovídá 47% kapacity.

Protože nově vzniklé okno SOC od 0,933 Ah do $0,933 + 1,6 \text{ Ah} = 2,533 \text{ Ah}$ odpovídá 27,4 % až 74,5 % SOC a je velice blízko symetrickému intervalu kolem 50 %, bylo by výhodné oproti původnímu záměru netestovat symetrický interval jako referenci (26,5 % až 73,5 % SOC), ale podrobněji prozkoumat intervaly, které se jeví z hlediska grafitové záporné elektrody jako méně výhodné, tj. intervaly směřující k nižším stavům nabití, kde je tato elektroda méně zaplněná lithiem.

Pro případ, že by experiment se šesti články cyklovanými s $\Delta\text{DOD} = 1,6 \text{ Ah}$ neposkytl jednoznačné výsledky, bude otestováno ještě dalších šest článků s nižší hloubkou vybití, a to $\Delta\text{DOD} = 1,0 \text{ Ah}$.

Předběžně navržené intervaly SOC jsou uvedeny v Tab. 5-3 a Tab. 5-4 včetně uvedení očekávaných stupňů grafitu v záporné elektrodě.

Tab. 5-3. Předběžný návrh hranic SOC pro šest vzorků článku LG MJ1 s $\Delta\text{DOD} = 1,6 \text{ Ah}$.

Vzorek	Spodní hranice (Ah)	Horní hranice (Ah)	Stupně grafitu v záporné elektrodě
1,2	0,933	2,533	3<->2L; až 2<->1
3,4	Přibl. 0,2	Přibl. 1,8	1L až 2L
5,6	0,563	2,348	1L<->4; až 2<->1

Tab. 5-4. Předběžný návrh hranic SOC pro šest vzorků článku LG MJ1 s $\Delta\text{DOD} = 1,0 \text{ Ah}$.

Vzorek	Spodní hranice (Ah)	Horní hranice (Ah)	Stupně grafitu v záporné elektrodě
7,8	Přibl. 0,2	Přibl. 1,2	1L až 2L
9,10	0,563	1,563	1L<->4; až 2<->1
11,12	0,933	1,933	3<->2L; až 2<->1

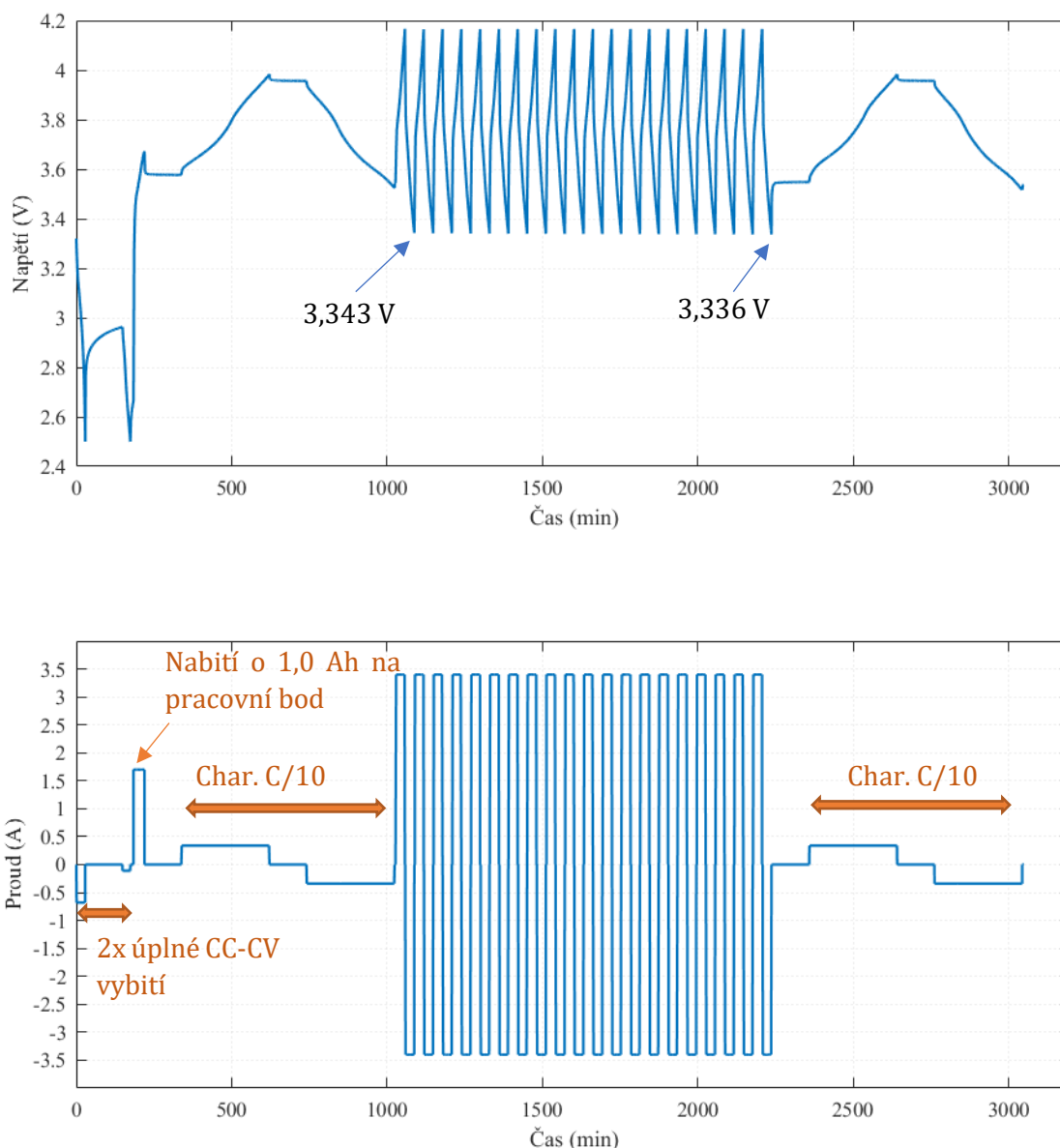
5.2 Řízení testu pro libovolné hranice SOC

Máme tedy předběžně navržené spodní a horní hranice SOC v Tab. 5-3 a Tab. 5-4. Tyto hranice je ale nutno správným způsobem hlídat. Pokud se neplánujeme dostat k hranicím jasně vymezeným cut-off napětími 2,5 V, respektive 4,2 V, musíme nějakým spolehlivým způsobem zaručit, že se pohybujeme mezi zamýšlenými hranicemi stavů nabití. Tento problém je možno řešit různě, v rámci bakalářské práce byly diskutovány dvě možnosti.

První možností pohybu v daném okně SOC je v prvním kroku vybití článku na 0 % SOC, což je docíleno vybitím článku konstantním proudem 110 mA (cca C/30), dokud není dosaženo napětí 2,5 V. Poté je možné nabít přesný počet ampérhodin (např. 0,933 pro vzorky 1 a 2) a tím se dostat na spodní hranici oblasti SOC, kterou chceme během cyklování probíhat. Od této chvíle lze opakovat nabíjení o 1,6 Ah a vybití o 1,6 Ah.

Tato první možnost pohybu v daném okně SOC byla prakticky vyzkoušena na extra článku (obecně) pro SOC mezi 1 Ah a 2,6 Ah. Časová závislost napětí a proudu je vyobrazena na Obr. 5-4. Po dvaceti cyklech nabití/vybití došlo k poklesu dolního napětí při vybití 1C o přibližně 7 mV z prvotních 3,343 V na konečné 3,336 V. To může být dáno coulombickou efektivitou, tedy „ztraceným“ nábojem při nabíjení nebo nepřesností testeru při počítání ampérhodin. Odečtením z Obr. 5-3 to může znamenat až jedno procento SOC (což není málo pro provedených necelých deset ekvivalentních plných cyklů). Aby bylo okno nabití zachováno přesně, bylo by nutné podle uvážení kalibrovat opětovným vybitím na 0 % SOC – tedy proceduru opakovat. To by bylo časově relativně náročné – vybití na 0 % SOC je nutno malým proudem 110 mA (i přesto, že by mohlo

být prakticky využito CC-CV vybití, bylo by potřeba cca dvě hodiny počkat kvůli nastolení rovnováhy a dovybít konstantním proudem 110 mA).



Obr. 5-4 Časová závislost napětí a proudu při kalibraci okna SOC počítáním ampérhodin. Součástí tohoto pokusu byly ještě částečné charakterizace před a po cyklování (vybití a nabití o 1,6 Ah proudem nikoliv 1 C, nýbrž C/10), které nebyly vyhodnocovány, ale jsou v grafu vidět.

Druhou možností je hlídání hranic SOC pomocí napětí každé této hranice při nabíjení/vybíjení odpovídajícím proudem. Například z Obr. 5-4 vidíme, že za takovou spodní hranici napětí pro SOC mezi 1,0 a 1,6 Ah by mohlo být zvoleno napětí 3,343 V. Z důvodu nárůstu vnitřního odporu během několika desítek až stovek cyklů je pro vyšší přesnost vhodné odečíst tato napětí z nabíjecí/vybíjecí charakterizační křivky menším proudem, např C/10 (toto napětí odpovídá zamýšlenému SOC v ampérhodinách na horizontální ose, viz Obr. 5-2). Do zvoleného bodu je možné se dostat nabíjením nebo vybíjením metodou CC-CV s konečným proudem C/10.

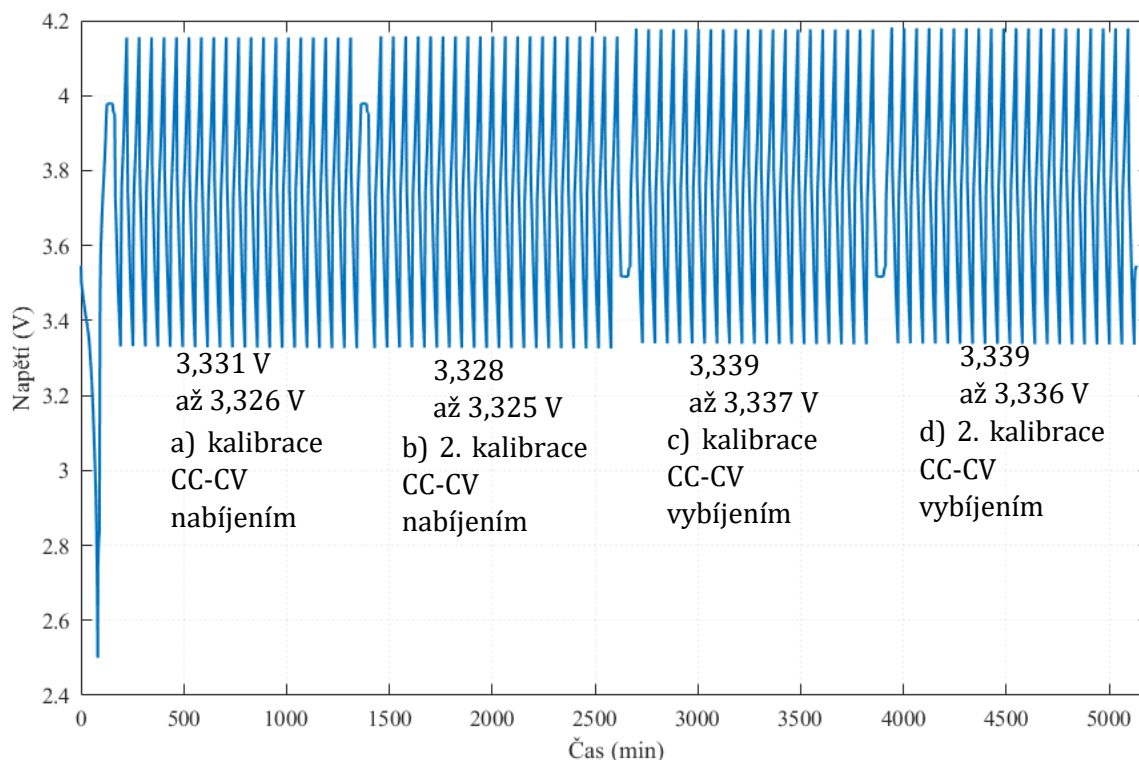
Máme tedy dvě navrhované možnosti řízení – první je nabíjení/vybíjení o předem nastavený počet ampérhodin z polohy pracovního bodu, druhou je nastavení mantinelů pomocí napětí. Protože by v druhé zmíněné možnosti bylo CC-CV vybití/nabíjení nutné provést každý cyklus, byla druhá možnost zkombinována s první možností, byl proveden praktický pokus této kombinace, jehož výsledek je vidět na Obr. 5-5 a jeho popis je následující:

- Bylo odečteno napětí na z nabíjecí charakterizační křivky proudem C/10 při vloženém náboji 2,6 Ah.
- Vybitý článek byl nabit CC-CV do proudu C/10 na toto napětí.
- Následovalo 20 cyklů nabití/vybití počítáním ampérhodin.
- Nabíjení CC-CV bylo ještě jednou zopakováno a 20 cyklů nabití/vybití počítáním ampérhodin bylo zopakováno také.

Následoval analogický postup s CC-CV vybíjením proudem 1 C až C/10, kde spodní hranice napětí byla odečtena z vybíjecí křivky C/10.

Z Obr. 5-5 je patrné, že spodní hranice napětí během cyklování proudem 1C se v případě kalibrace pomocí CC-CV vybíjení příliš neliší (maximálně o čtyři milivoly) od spodní hranice napětí při kalibraci přes 0 % SOC (Obr. 5-4). Zároveň je vidět, že se s pokračujícím počtem cyklů smazávají rozdíly napětí při počítání ampérhodin z maximálních 7 mV až na 3 mV. Důvod není jasný (ani zjištěitelný z tohoto pokusu), může se jednat o zmenšování napěťové hystereze s postupujícím množstvím cyklů.

Pro experiment bude použita kalibrace pracovního bodu odečtením napětí z vybíjecí křivky proudem C/10, vybití na toto napětí metodou CC-CV na proud C/10. Následovat bude provedení dvaceti cyklů nabití/vybití. Proces bude pokračovat po hodinové relaxaci opět vybitím na pracovní bod pomocí CC-CV. Z důvodu přirozeného nárůstu vnitřního odporu vlivem stárnutí bude každých 150 ekvivalentních plných cyklů naměřena nová křivka C/10, ze které budou příslušná napětí odečtena a testovací skript bude o tato napětí aktualizován.



Obr. 5-5 Časová závislost napětí při zkoušce hlídání okna SOC počítáním ampérhodin. a) a b) Nabíjení CC-CV a následné počítání ampérhodin, c) a d) Vybíjení CC-CV a následné počítání ampérhodin. Vyznačeny jsou naměřená spodní napětí.

5.2.1 Volba správných dolních kalibračních cut-off napětí

V sekci 5.2 bylo navrženo řízení cyklování s pravidelnou kalibrací každých dvacet cyklů formou CC-CV vybíjení na zamýšlený pracovní bod. V nynější fázi návrhu je potřebné toto kalibrační cut-off napětí správně stanovit, což se může ukázat jako netriviální záležitost. Cílem je totiž trefit co

nejpřesněji spodní hranici SOC odpovídající pokud možno zvolenému lokálnímu minimu křivky DV. Jak bylo uvedeno v 5.1.1, nabíjecí a vybíjecí křivky mají hysterezi a tak vlastně není jasné, kde přesně se námi chtěná dolní hranice SOC nachází. V následujících odstavcích si otestujeme různé přístupy a nakonec zvolíme ten, který se bude zdát být nejlepším.

Vzorky 1 až 12 je plánováno testovat v určitém okně SOC podle Tab. 5-3 a Tab. 5-4.

V části 5.1.1 byl z důvodu hystereze spodní doraz SOC nastaven předběžně na základě aritmetického průměru podle vybíjecí a nabíjecí křivky.

Z vybíjecí křivky C/10 pak byla odečtena odpovídající napětí těchto spodních dorazů SOC, která jsou uvedena v Tab. 5-5.

Následoval praktický pokus, kdy byl článek vybit na jedno z dolních cut-off napětí dle tabulky, následovalo 10 cyklů nabití/vybití o 1,6 Ah a následně pomalé nabití a vybití proudem C/10 o 1,6 Ah. Z tohoto posledního nabití a vybití byla vykreslena křivka DV, která má odhalit charakteristické vrcholy a údolí pouze ve zvoleném okně SOC po již provedených deseti cyklech a tím naznačit (ne)správnost zvoleného kalibračního dolního cut-off napětí. Výsledek pro potenciální vzorky 1, 2 je na Obr. 5-6. Dle nabíjecí (červené) křivky DV se zdá, že koexistence stupňů 3 a 2L se nachází až po začátku nabíjecího procesu. I z vybíjecí (modré) křivky DV je náznak, že ke konci vybití stoupá – lokální minimum nebylo přesně trefeno. Výsledek pro potenciální vzorky 5, 6 je na Obr. 5-7. Z obrázku je zcela patrné, že lokální minimum odpovídající koexistenci stupňů grafitu 1L a 4 nebylo trefeno – nabíjení začíná a vybití končí vlevo, tedy směrem ke stupni 1L a nikoliv od lokálního minima.

Tab. 5-5. Dolní kalibrační cut-off napětí odpovídající spodní hranici SOC pro první pokus na sedmém článku.

Vzorek	Spodní hranice (Ah)	Dolní kalibrační cut-off napětí pro proud C/10 (V)
1,2,11,12	0,933	3,497
5,6,7,8	0,748	3,380

Analýzou grafů na Obr. 5-6, Obr. 5-7 a Obr. 5-2 lze na první pohled usoudit, že cyklováním v okně SOC o velikosti 47 % kapacity článku se hystereze mezi křivkami DV smazává. Pokud se ale řídíme dolním cut-off napětím, je chyba volit toto napětí z vybíjecí křivky proudem C/10 z bodu dodaného náboje, který je aritmetickým průměrem bodů zájmu na vybíjecí, resp. nabíjecí křivce v Obr. 5-2. Ukazuje se totiž, že se po cyklování v úzkém okně SOC hodnoty výhradně na vybíjecí křivce napětí posouvají i s křivkou DV. Je tedy možné použít jako dolní hranici pro CC-CV vybití to napětí, které odečteme výhradně jen z vybíjecí napěťové křivky a zároveň odpovídající bodu zájmu na vybíjecí křivce DV v Obr. 5-2.

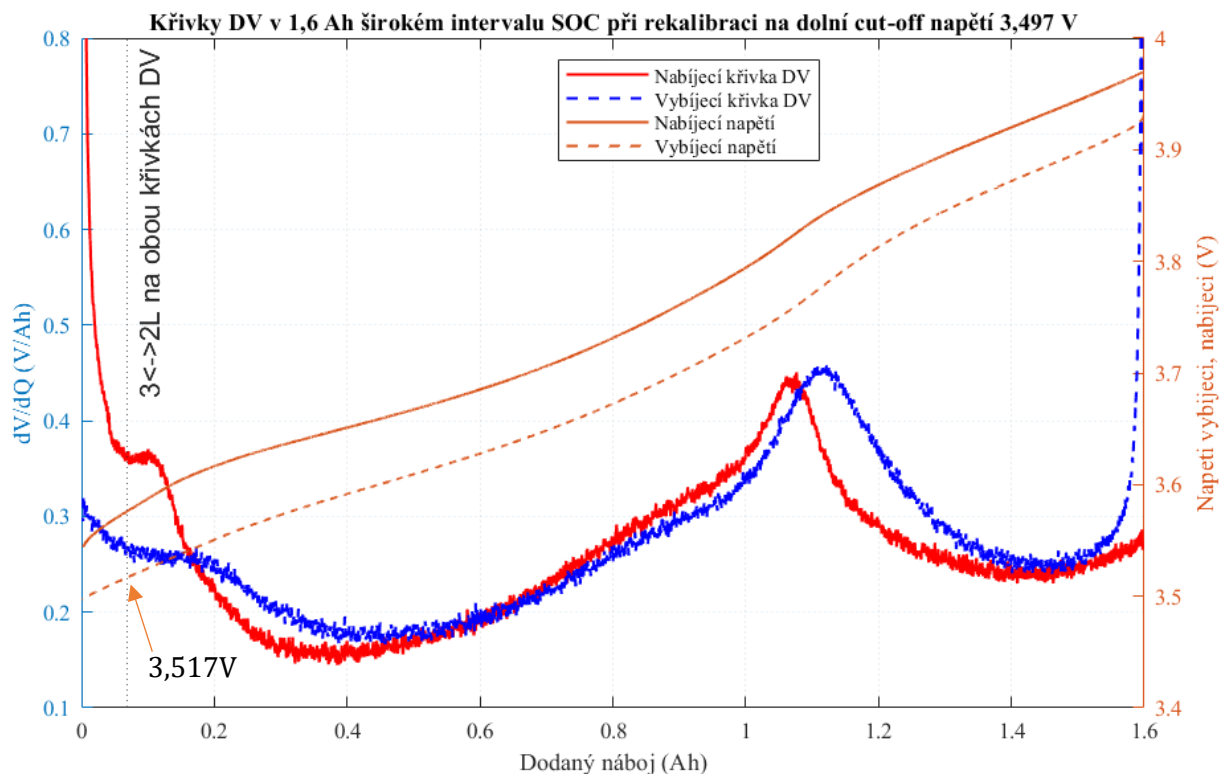
Poslední pokus se sedmým článkem spočíval ve zkorigování dolních kalibračních cut-off napětí. Byla zvolena napětí 3,517 V pro vzorky 1 a 2 a napětí 3,416 V pro vzorky 5 a 6, viz Tab. 5-6. V obou případech došlo ke zpřesnění testovaných oblastí, jak je vidět z Obr. 5-8 a Obr. 5-9. Důležitým zjištěním je fakt, že finálně použitá kalibrační dolní cut-off napětí se odlišují maximálně o 0,01 V od napětí, které by mohlo být odečteno čistě z vybíjecí křivky na začátku měření. Proto budeme od této chvíle odečítat kalibrační dolní cut-off napětí výhradně z vybíjecí charakteristiky proudem C/10.

5.3 Další metody řízení cyklování

V předchozí podkapitole bylo zvoleno řízení cyklování pro libovolnou spodní hranici SOC, pro kterou je možné odečíst kalibrační dolní cut-off napětí z vybíjecí charakteristiky proudem C/10. Ne všechny vzorky je však nutno takto cyklovat.

Pro vzorky 3 a 4, které budou cyklovány směrem k co nejnižším SOC je vhodné zvolit jinou, jednodušší metodu. Tato metoda spočívá ve vybití článku konstantním proudem 1 C na napětí 2,5 V. Toto nabíjení je ukončeno na přibližně 3 až 5 % SOC, což plyne z charakteristiky na Obr. 5-3,

přičemž SOC se nachází ve stupni grafitu 1L, což je důležité z hlediska oblasti, kterou chceme zkoumat. Následuje nabití o přesný počet ampérhodin (1,6 Ah) a opět vybití stejným způsobem konstantním proudem na 2,5 V. Proces se neustále opakuje, dokud není dosaženo požadované množství ekvivalentních plných cyklů.

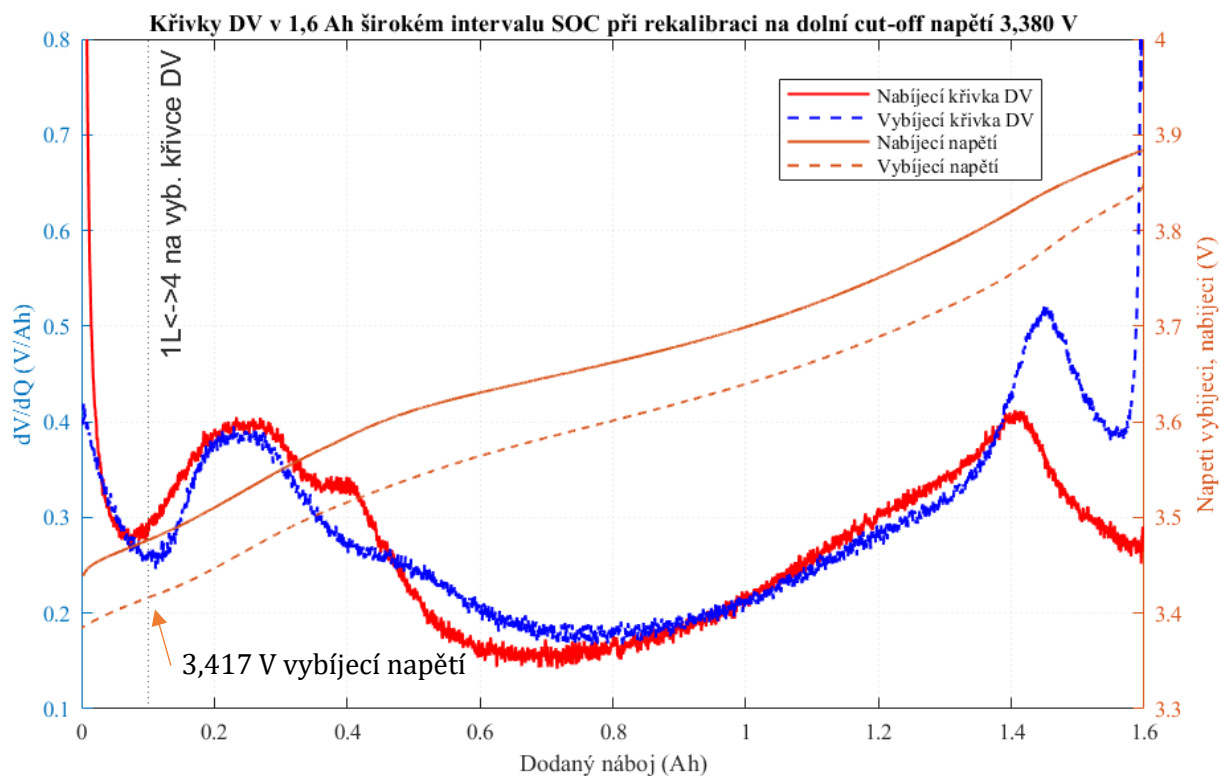


Obr. 5-6. Křivky napětí a křivky DV měřené proudem C/10 v okně SOC odpovídající pot. vzorkům 1 a 2 při recalibraci na dolní cut-off napětí 3,497 V. Nebyla trefena spodní hranice SOC přesně v koexistenci dvou stupňů 3<->2L.

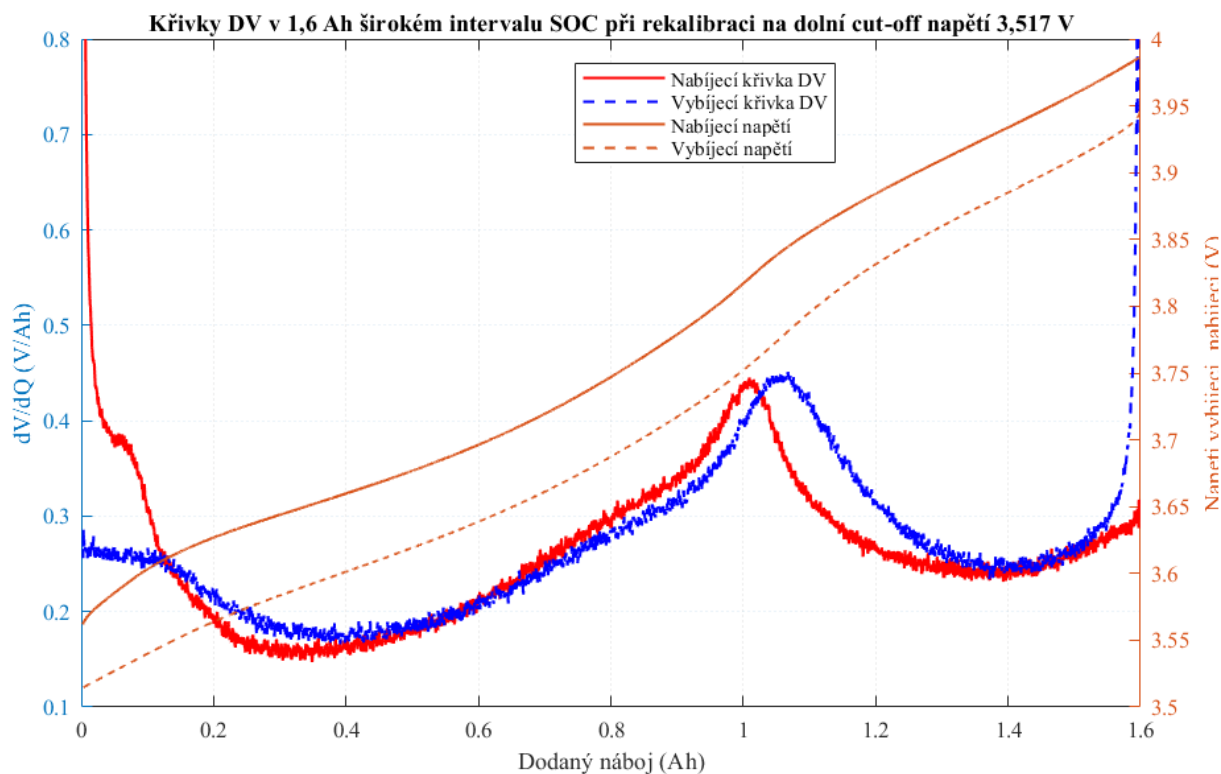
Tab. 5-6. Dolní kalibrační cut-off napětí odpovídající spodní hranici SOC pro druhý pokus na sedmém článku, kdy byla tato napětí zkorigována na základě výsledků pokusu prvního.

Vzorek	Spodní hranice (Ah)	Dolní kalibrační cut-off napětí pro proud C/10 (V)
1,2	nezáleží	3,517
5,6	nezáleží	3,416

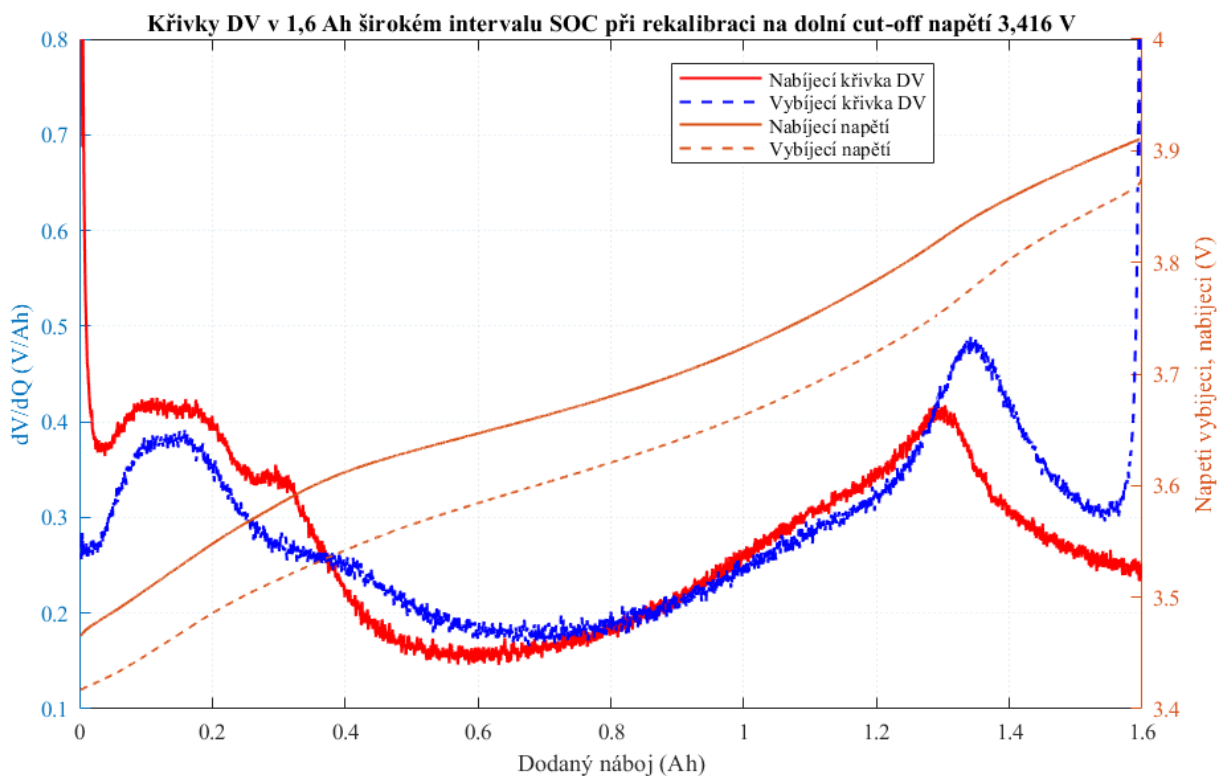
Jak se ukáže také později ve výsledcích experimentu po prvním „ostrém“ cyklování (část 6.8), experiment se pro vzorky 1, 2, 5 a 6 vlivem chyby v nastavení testeru musel zopakovat. Pro celkové zjednodušení byla zavedena pro vzorky 1 a 2 metoda maximální možné horní hranice SOC pro proud 1 C. Metoda spočívá v nabití článku konstantním proudem 1 C na napětí 4,2 V. Následně je článek vybit přesně o 1,6 Ah, nabit konstantním proudem 1 C na napětí 4,2 V a opět vybit o 1,6 Ah. Proces se opakuje, dokud není provedeno požadované množství ekvivalentních plných cyklů.



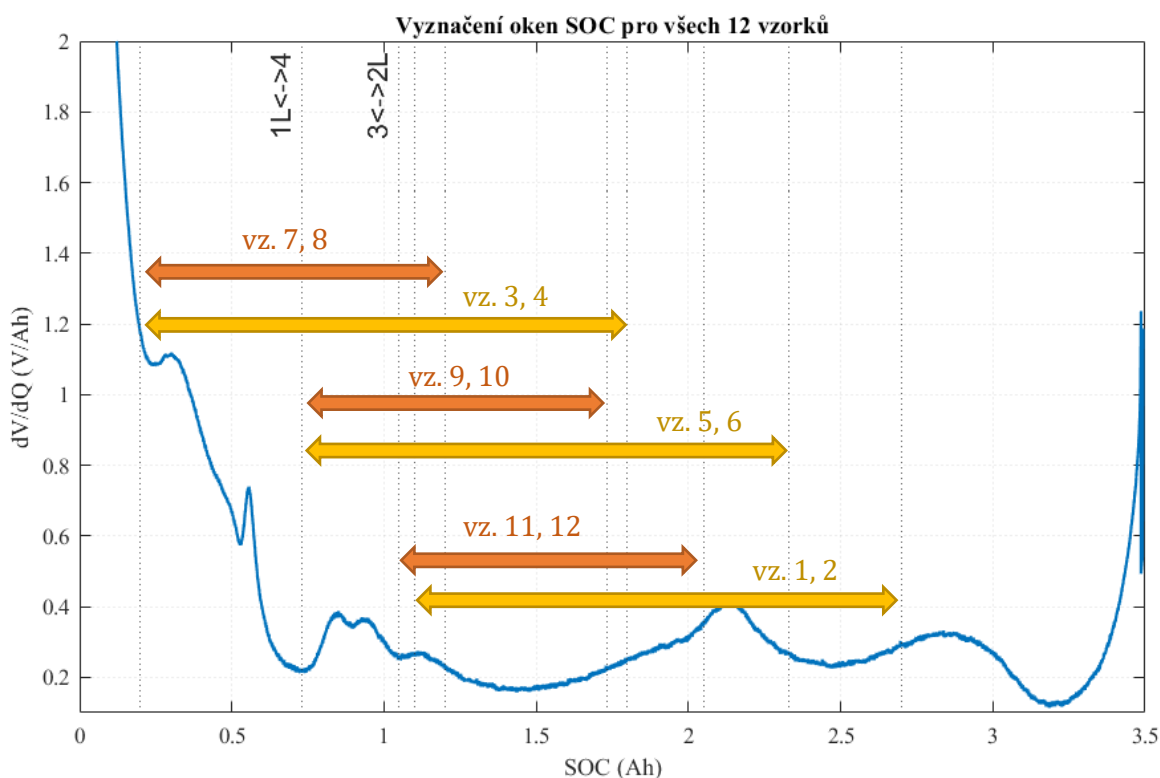
Obr. 5-7 Křivky napětí a DV měřené proudem $C/10$ v okně SOC odpovídající pot. vzorkům 5 a 6 při recalibraci na dolní cut-off napětí 3,380 V. Nebyla trefena spodní hranice SOC přesně v koexistenci dvou stupňů $1L \leftrightarrow 4$.



Obr. 5-8 Křivky napětí a křivky dV pro nabíjení (červeně) a pro vybíjení (modře) proudem $C/10$ v okně SOC odpovídající vzorkům 1 a 2 po korekci dolního cut-off napětí. Koexistence dvou stupňů $3 \leftrightarrow 2L$ grafitové záporné elektrody byla přibližně trefena pro začátek nabíjení a konec vybíjení.



Obr. 5-9 Křivky napětí a křivky DV měřené proudem $C/10$ v okně SOC odpovídající vzorkům 5 a 6 po korekci dolního cut-off napětí. Koexistence dvou stupňů $1L \leftrightarrow 4$ grafitové záporné elektrody byla trefena pro začátek nabíjení a konec vybíjení.



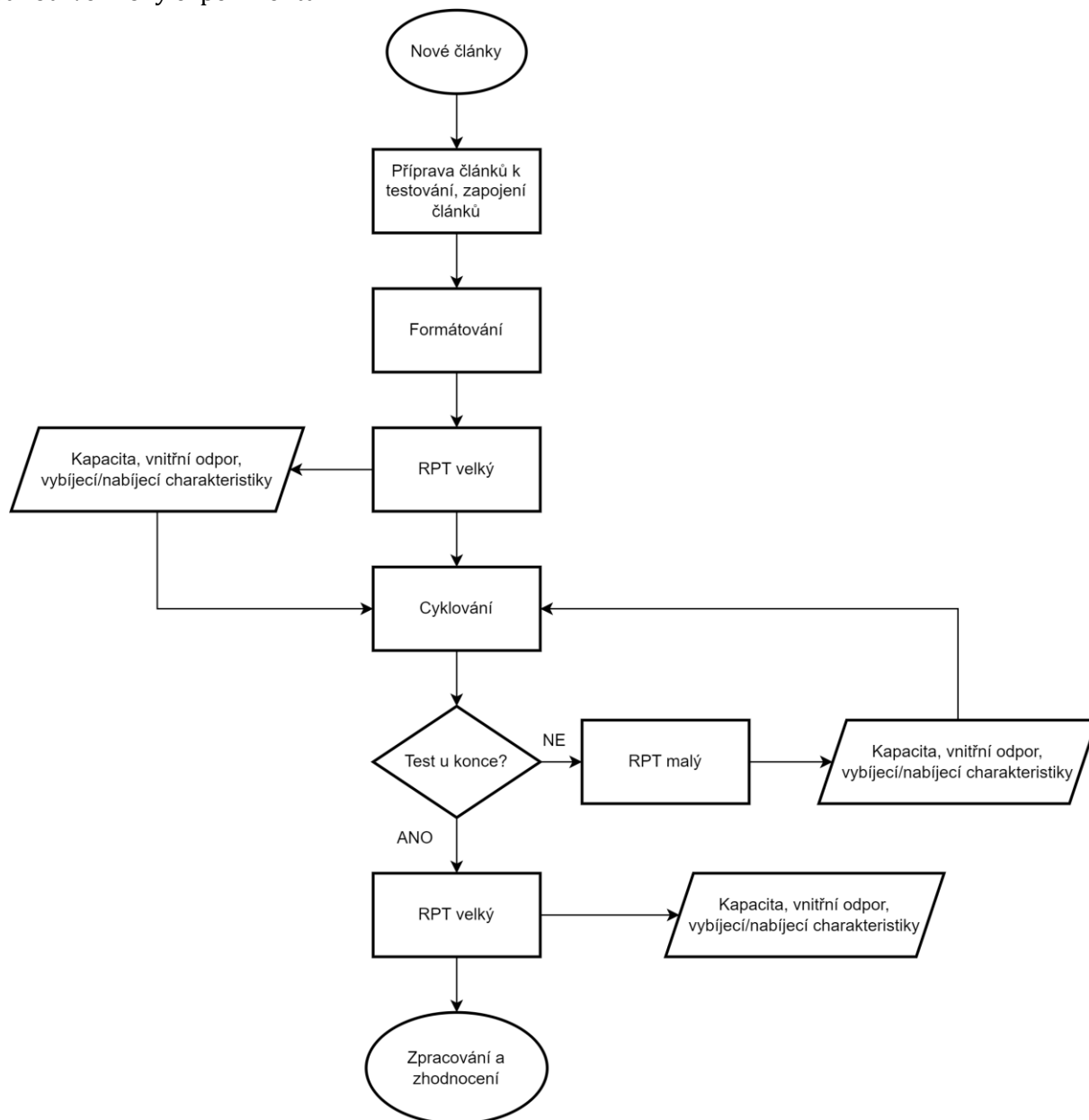
Obr. 5-10 Konečné rozložení oken SOC pro testování dvanácti vzorků.

5.4 Grafický přehled testovaných oblastí

Pro přehlednost uvedeme na Obr. 5-10 graf shrnující oblasti SOC, ve kterých budou vzorky cyklovány. Jelikož budou články kalibrovány primárně na základě procesů v grafitové záporné elektrodě a nikoliv na základě SOC, je nutno vzít v úvahu pouze orientační hranice SOC na horizontální ose.

KAPITOLA 6: PROVEDENÍ EXPERIMENTU

Experiment sestává z přípravy článků, uložení článků do klimatické komory, zapojení článků do testeru, provedení samotných testů a na závěr zpracování získaných dat. Metodologie je schematicky znázorněna ve vývojovém diagramu na Obr. 6-1. Následující podkapitoly popisují jednotlivé kroky experimentu.



Obr. 6-1 Schéma metodologie experimentu.

6.1 Příprava článků k testování

Ke každému pólu článku byly bodovou svářečkou navařeny niklové pásky. Ke každému niklovému pásku byly připájeny dva krátké vodiče, ke kterým byly na opačném konci připájeny konektory. K takovému článku lze připojit zvlášť proudové a zvlášť napěťové svorky. Příprava článků je zachycena na Obr. 6-2.



Obr. 6-2 Navařený niklový pásek a k němu připájené vodiče na záporném pólu článku (vlevo). Pohled na přípravu článku (vpravo)

6.2 Uložení článku do inkubátoru a jeho připojení k testovacímu zařízení

Články opatřené konektory byly následně uloženy do klimatické komory (inkubátoru). Do inkubátoru vedou skrz průchodky kabely proudové, napěťové a teplotní. Proudové a napěťové kabely byly připojeny ke konektorům na článku. Teplotní kabel s termočlánkem byl připevněn k povrchu článku lepicí páskou.

6.3 Formátování

Formátování článků je v našem případě pět cyklů nabití/vybití článku. Nabíjení je metodou CC-CV proudem 1,7 A do napětí 4,2 V s následným poklesem proudu ve fázi CV na 50 mA. Vybíjení je CC proudem 0,68 A do napětí 2,5 V. Mezi nabíjením a vybíjením a naopak byla vždy vložena minutová pauza.

6.4 Reference performance test velký

RPT (zkratka angl. „reference performance test“) velký sestává z měření kapacity, měření vnitřních odporů, měření vybíjecích a nabíjecích charakteristik proudem C/30, C/10, C/4, C/2 a 1 C. Slouží k získání velkého množství dat, které lze následně hlouběji analyzovat. RPT velký je časově náročný a trvá přibližně šest dní.

6.4.1 Měření kapacity

Kapacita článku byla měřena v klimatické komoře nastavené na 25 °C následující sérií úkonů:

1. Nabíjení článku CC-CV proudem 1,7 A na napětí 4,2 V s ukončením nabíjení při proudu 50 mA.
2. Pauza deset minut,
3. Vybití článku CC 680 mA (odpovídá 0,2 C) až do napětí 2,5 V.
4. Pokračování vybíjení CV až do poklesu proudu na 110 mA. Odebraný náboj v kroku 3) představuje změřenou kapacitu článku. Odebraný náboj v kroku 3) plus 4) sloužil k výpočtu kroků pro měření vnitřních odporů v závislosti na SOC.

6.4.2 Měření vnitřních odporů

Vnitřní odpor článku je měřen při určitém stavu nabití nabíjecími a vybíjecími proudovými pulzy trvajících 18 sekund. Zvolené stavy nabití pro měření vnitřního odporu jsou 95, 80, 65, 50, 35, 20 a 5 % SOC. Zvoleny byly proudové pulzy 1 C, 0,5 C a 0,2 C. Z osmnáctisekundových proudových pulzů byly odečteny odpory při dvousekundovém, desetisekundovém a osmnáctisekundovém zatížení.

Vnitřní odpory byly měřeny následující sérií úkonů:

1. Nabití článku CC-CV proudem 1,7 A na napětí 4,2 V s ukončením nabíjení při proudu 50 mA.
2. Vybití článku proudem 1 C o náboj odpovídající 5 % naměřené kapacity.
3. Pauza 60 minut.
4. Provedení série vybíjecích a nabíjecích pulzů postupně proudy 1 C, 0,5 C, 0,2 C, přičemž mezi jednotlivými pulzy je pauza 10 minut.
5. Vybití článku o náboj odpovídající 15 % naměřené kapacity.
6. Následuje opakování bodů 3) až 5). Při dosažení 5 % SOC už článek dále vybíjen není. Časový průběh napětí a proudu při měření odporů je na Obr. 6-3.

Jestliže je při některém z vybíjecích pulzů dosaženo dolního cut-off napětí 2,5 V nebo jestliže je při některém z nabíjecích vybíjecích pulzů dosaženo horního cut-off napětí 4,2 V, pokračuje vybíjecí pulz v režimu CC-CV vybíjení (nabíjení) a v takovém případě tedy nebyl odpor správně změřen a neuvažuje se.

Hodnota q-sekundového vnitřního odporu je dána z Ohmova zákona rovnicí (6-1). Hodnoty napětí $V(qs)$ se odečítají z naměřených hodnot, které jsou jako příklad pro vybíjecí pulz na Obr. 6-4. Pro nabíjecí pulz se odpor počítá analogicky.

$$R(qs) = \frac{V(qs) - V(0s)}{I} \quad (6-1)$$

Jak vybíjecí, tak nabíjecí odpor vychází podle vzorce (6-1) kladný. Rozdíl napětí v čitateli má přirozeně takové znaménko, jaké má proud ve jmenovateli, takže se znaménka pokrátí – vybíjecí proud se uvažuje záporný a nabíjecí proud se uvažuje kladný.

6.4.3 Měření vybíjecích/nabíjecích charakteristik

V kapitole 3 je pojednáno o využití nabíjecích a vybíjecích charakteristik. Zde uvedeme proces jejich měření.

Před měřením vybíjecí charakteristiky (nezáleží na proudu charakteristiky) byl článek nabit na „kalibrovaný stav nabití“. Jedná se o stav, který byl dosažen nabíjením konstantním proudem 110 mA (což odpovídá přibližně C/30) do napětí 4,20 V.

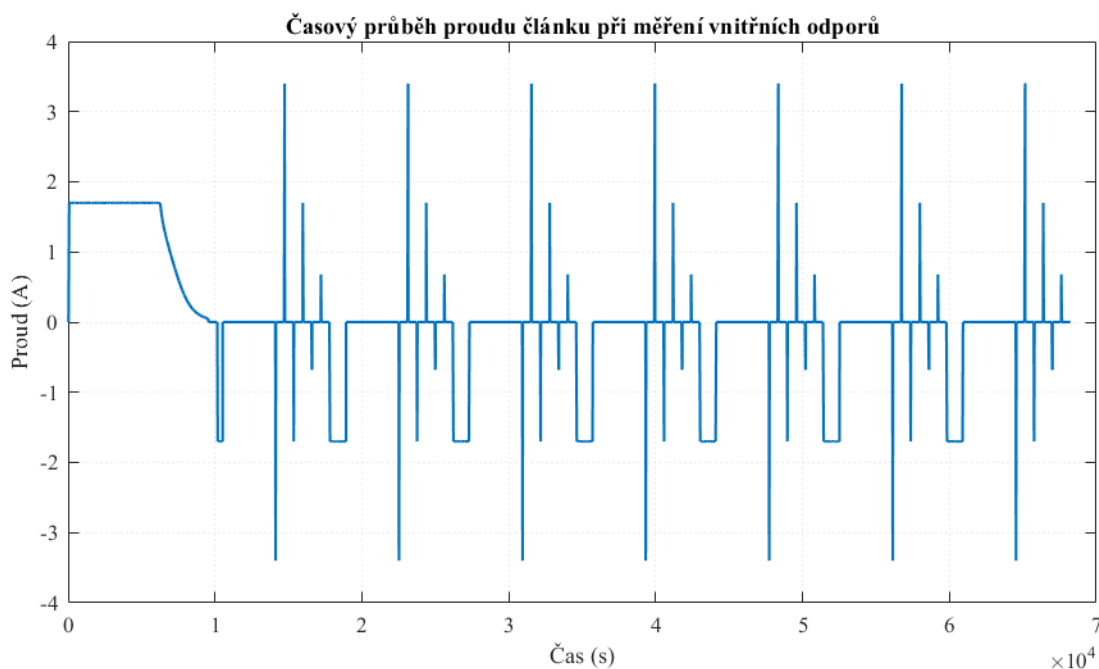
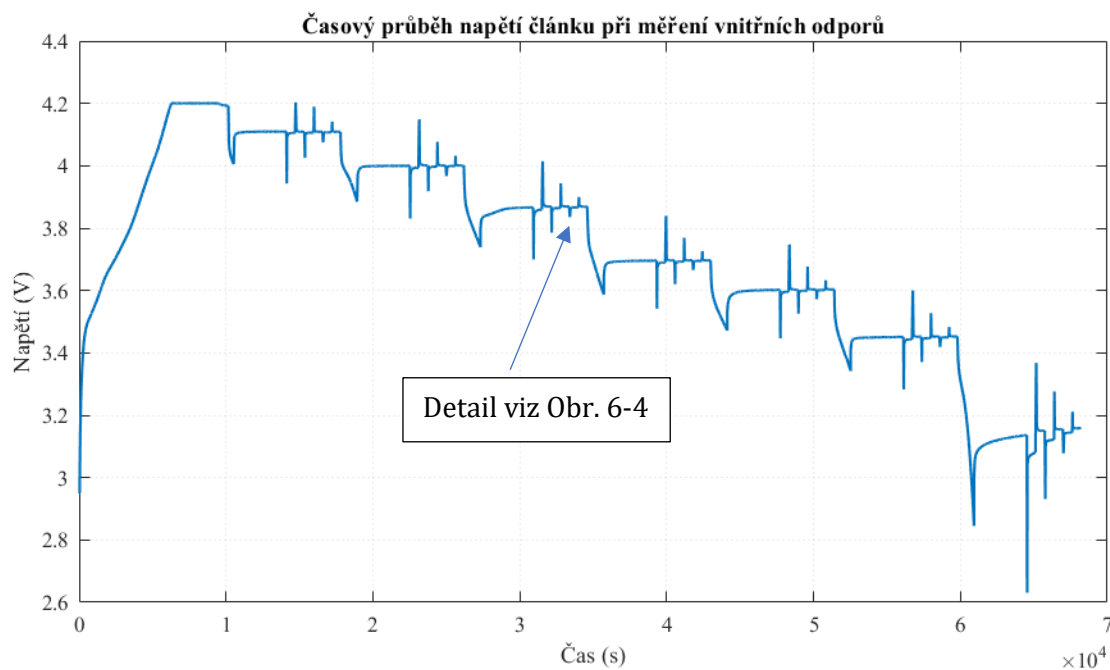
Prakticky bylo kalibrovaného stavu nabití dosaženo v první fázi nabíjením CC-CV metodou počínaje konstantním proudem 1,7 A a po dosažení 4,20 V snižováním proudu na 110 mA. Následovala dvouhodinová pauza, během které docházelo k přirozenému poklesu napětí. Po pauze byl článek nabíjen již pouze konstantním proudem 110 mA do napětí 4,20 V.

Po dosažení kalibrovaného stavu nabití nastala opět dvouhodinová pauza pro ustálení článku, následovaná vybíjením zvoleným konstantním proudem až do napětí 2,5 V. Dosažením 2,5 V končí měření vybíjecí charakteristiky.

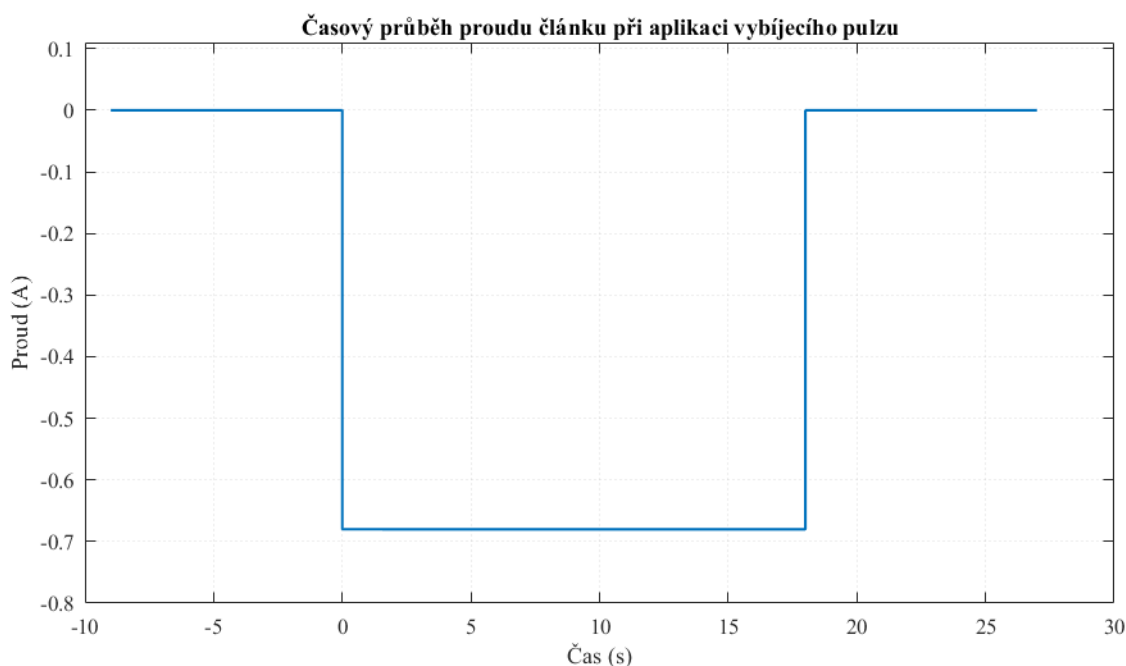
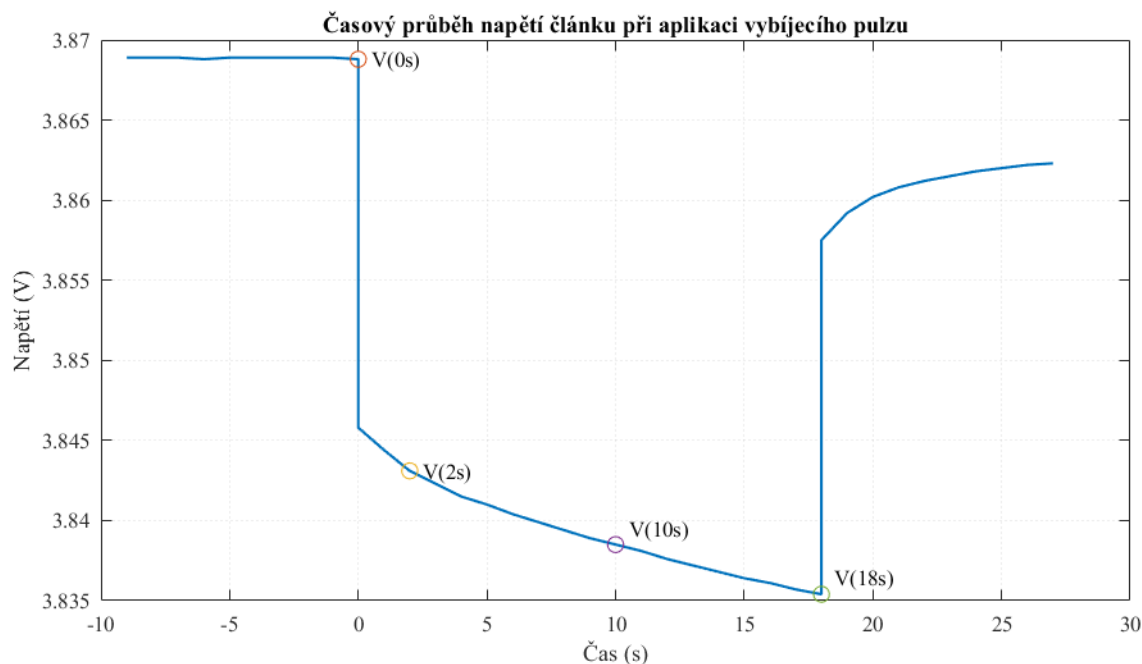
Před měřením nabíjecí charakteristiky (nezáleží na proudu charakteristiky) byl článek vybit na „kalibrovaný stav vybití“. Analogicky kalibrovanému stavu nabití byl tento stav dosažen vybíjením konstantním proudem 110 mA až na napětí 2,5 V.

Prakticky byla po skončení měření vybíjecí charakteristiky zařazena série kroků ke změření nabíjecí charakteristiky. Tato série sestávala z dvouhodinové pauzy, vybíjení článku konstantním proudem právě 110 mA a tím dosažení kalibrovaného stavu vybití. Po uplynutí další

dvouhodinové pauzy byl článek nabíjen zvoleným konstantním proudem až do dosažení 4,20 V. Tím byla změřena nabíjecí křivka. Na závěr měření byl článek ještě nabit konstantním proudem 110 mA do kalibrovaného stavu nabití. Náboj vložený do článku během tohoto kalibrovaného nabití sloužil k zarovnání nabíjecích a vybíjecích křivek pro účely jejich vykreslení do jednoho grafu.



Obr. 6-3 Časové průběhy napětí a proudu při měření vnitřních odporů. Záporný proud je vybíjecí, kladný proud nabíjecí.



Obr. 6-4 Časové průběhy napětí a proudu při aplikaci vybíjecího pulzu proudem 0,2 C (0,68 A). Časová osa je pro lepší ilustraci posunuta tak, aby byl začátek pulzu v čase 0 s.

6.5 Reference performance test malý

RPT malý sestává z měření kapacity, měření vnitřních odporů, měření vybíjecích a nabíjecích charakteristik proudem C/10. Jsou tedy vynechány ostatní nabíjecí/vybíjecí charakteristiky, které jinak zabírají (zvláště proudem C/30) významné množství času. RPT malý slouží především ke kontrole průběhu experimentu, získání mezivýsledků a k odečtení nových kalibračních cut-off napětí z vybíjecí křivky C/10, jak bylo vysvětleno v části 5.2.1.

6.6 Cyklování

Cyklování je periodicky opakující se nabíjení a vybíjení. Způsob cyklování článků se lišil jednak v závislosti na hloubce vybití, jednak v závislosti na zvoleném dolním dorazu SOC.

Každé cyklování sestávalo přibližně ze 150 ekvivalentních plných cyklů. Jeden ekvivalentní plný cyklus počítá nabití 3,4 Ah plus vybití 3,4 Ah. Tedy během 150 ekvivalentních plných cyklů je nabito a také vybito $150 \cdot 3,4 = 510$ Ah. Protože byly vzorky cyklovány s hloubkou vybití 1,0, resp. 1,6 Ah, počet skutečných cyklů nabití/vybití byl adekvátně vyšší, jak bude vysvětleno dále.

Vzorky 3, 4, 7, 8 byly cyklovány s co nejnižším možným dolním dorazem SOC, jak bylo navrženo v 5.3. V prvním kroku byl článek vybit konstantním proudem 1 C až do dosažení napětí 2,5 V. Následovala dvouminutová pauza. Poté začaly být počítány cykly, ve kterém byl nejprve článek nabit o 1,6 Ah (resp. o 1,0 Ah), následně relaxoval dvě minuty a byl vybit konstantním proudem 1 C na napětí 2,5 V. Cyklus byl ukončen dvouminutovou pauzou. Pro hloubku vybití 1,6 Ah bylo provedeno 320 těchto cyklů (512 Ah, tedy 150,6 ekvivalentních plných cyklů), pro hloubku vybití 1,0 Ah bylo provedeno 510 těchto cyklů (přesně 150 ekvivalentních plných cyklů).

Vzorky 1 a 2 byly cyklovány s co nejvyšším spodním dorazem SOC. V prvním kroku byl článek nabit konstantním proudem 1 C na napětí 4,2 V. Následoval cyklus dvouminutové relaxace, vybití o 1,6, resp. 1,0 Ah, dvouminutová relaxace a nabití konstantním proudem 1 C na 4,2 V. Pro hloubku vybití 1,6 Ah bylo provedeno 320 těchto cyklů, pro hloubku vybití 1,0 Ah 510 těchto cyklů.

Všechny ostatní vzorky byly cyklovány s rekalicací CC-CV vybíjením. V prvním kroku byl článek nabit konstantním proudem 1 C na 4,2 V. Následovala hodinová relaxace, po které byl článek vybit CC-CV vybíjením proudem 1 C, který po dosažení dolního kalibračního cut-off napětí klesal na C/10. Po dvouminutové pauze následoval cyklus nabíjení o 1,6 (1,0) Ah, relaxace dvě minuty, vybíjení o 1,6 (1,0) Ah, relaxace dvě minuty. Tento cyklus byl proveden 39krát pro hloubku vybití 1,6 Ah, resp. 63krát pro hloubku vybití 1,0 Ah. Po těchto cyklech byl článek nabit o 1,6 Ah (resp. 1,0 Ah) a po hodinové relaxaci opět vybit CC-CV vybíjením na kalibrační dolní cut-off napětí (toto je cyklus navíc k 39, resp. 63 cyklům). Celkem bylo během jednoho celého cyklování provedeno osm rekalicí – tedy osm cyklů s vnořenými 39+1, resp. 63+1 cykly.

Přehled metod cyklování je v Tab. 6-1. Dobře doplňuje Obr. 5-10 s oblastmi cyklování.

Tab. 6-1. Přehled metod cyklování vzorků 1 až 12.

	Metoda cyklování
Vzorek 1	Nabíjení proudem 1 C do dosažení 4,2 V, následně vybití o 1,6 Ah
Vzorek 2	Nabíjení proudem 1 C do dosažení 4,2 V, následně vybití o 1,6 Ah
Vzorek 3	Vybíjení proudem 1 C do dosažení 2,5 V, následně nabití o 1,6 Ah
Vzorek 4	Vybíjení proudem 1 C do dosažení 2,5 V, následně nabití o 1,6 Ah
Vzorek 5	Kalibrace na dolní kalibrační cut-off napětí, následně nabíjení/vybíjení 1,6 Ah
Vzorek 6	Kalibrace na dolní kalibrační cut-off napětí, následně nabíjení/vybíjení 1,6 Ah
Vzorek 7	Vybíjení proudem 1 C do dosažení 2,5 V, následně nabití o 1,0 Ah
Vzorek 8	Vybíjení proudem 1 C do dosažení 2,5 V, následně nabití o 1,0 Ah
Vzorek 9	Kalibrace na dolní kalibrační cut-off napětí, následně nabíjení/vybíjení 1,0 Ah
Vzorek 10	Kalibrace na dolní kalibrační cut-off napětí, následně nabíjení/vybíjení 1,0 Ah
Vzorek 11	Kalibrace na dolní kalibrační cut-off napětí, následně nabíjení/vybíjení 1,0 Ah
Vzorek 12	Kalibrace na dolní kalibrační cut-off napětí, následně nabíjení/vybíjení 1,0 Ah

6.7 Testovací data a jejich zpracování

Data z provedeného testovacího skriptu (ať už se jedná o cyklování nebo výstupy RPT testu) jsou uložena v podobě excelovské tabulky (nebo více excelovských tabulek). V této tabulce jsou ve zvoleném časovém intervalu (např. 1 s, 10 s apod.) zaznamenávány aktuální hodnoty napětí,

proudu, dodaného náboje a teploty. Tato data lze dále zpracovávat. Při zpracování dat byl v bakalářské práci využíván především program MATLAB. Příklad excelovské tabulky je v příloze A.1.

6.7.1 Vykreslení křivek DV a IC

Veškeré křivky DV a IC používané v bakalářské práci vznikly sérií úkonů:

1. Extrakce dat dodaného náboje a napětí.
2. Filtrování dat pomocí Savitzky-Golay filtru funkcí `sgolayfilt`,
3. Vyhlazení dat pomocí funkce `movmean`,
4. Vypočtení difference funkcí `diff`,
5. Pro data DV podělit difference napětí differencemi dodaného náboje a pro data IC naopak,
6. Vykreslení grafu.

Body 2) a 3) v předchozím odstavci jsou pro „rozumné“ (tj. pro viditelné vrcholy a údolí) nezbytné a parametry obou filtrů byly postupně odhadovány podle výsledného vzhledu grafu. Příliš slabé filtrování neoddělí velký šum a zákmity ve výsledném grafu, čímž se stane graf nečitelný. Naopak příliš silné filtrování způsobí deformaci tvarů a tedy ztrátu informací. Pro různé proudy se hodí různé parametry filtrů. O vhodných metodách zpracování naměřených dat u lithiových článků se lze dočíst v [23]. Pro vyhodnocení experimentu byly zvoleny křivky IC-DV naměřené proudem C/10.

Pro vykreslení křivek IC bylo zvoleno

- Parametry `order = 21`, `framelen = 31` funkce `sgolayfilt` pro vektor naměřených napětí.
- Parametr `k = 1000` funkce `movmean` pro takto vyfiltrované napětí.
- Parametry `order = 1`, `framelen = 101` funkce `sgolayfilt` pro vektor naměřeného náboje.
- Parametr `k = 200` funkce `movmean` pro takto vyfiltrovaný náboj.

Pro vykreslení křivek DV bylo zvoleno:

- Parametry `order = 21`, `framelen = 31` funkce `sgolayfilt` pro vektor naměřených napětí.
- Parametr `k = 100` funkce `movmean` pro takto vyfiltrované napětí.
- Parametry `order = 1`, `framelen = 101` funkce `sgolayfilt` pro vektor naměřeného náboje.
- Parametr `k = 200` funkce `movmean` pro takto vyfiltrovaný náboj.

Ukázky vykreslení křivek v programu MATLAB je možno najít v elektronické příloze, viz A.1.

6.8 Chyba v experimentu, neočekávané výsledky a náhradní experiment

Podle prvotního plánu bylo testováno šest vzorků LG MJ1 s hloubkou vybití pouze 1,6 Ah. Články s hloubkou vybití 1,0 Ah byly zařazeny později na základě nečekaných výsledků. Hvězdičkou označíme vzorky, které nebyly vyhodnocovány nikde v této práci a jsou zmíněny pouze v této části bakalářské práce.

Po prvním cyklování s hloubkou vybití 1,6 Ah byl po 150 ekvivalentních plných cyklech RPT testem odhalen velký pokles kapacity u vzorků 1* a 2* (zůstalo přibližně pouze 80 % původní kapacity), které byly cyklovány „optimálním způsobem“ a kalibrovány vybíjením na dolní kalibrační cut-off napětí. Podrobným prozkoumáním průběhu cyklování byla odhalena chyba v použitém testovacím skriptu, kdy před vybíjením na kalibrační dolní cut-off napětí nebyla zařazena žádná pauza. Tím šestnáctkrát během testování došlo ke skokové změně proudu z +3,4 A na -3,4 A a k žádné relaxaci před rekalibrací. Tato chyba se týkala také článků 5* a 6*. Zároveň se ukázalo, že rekalibrace na dolní cut-off napětí nefungovala správně, ale posouvala průměrné napětí směrem nahoru. To by bylo očekávatelné z důvodu nárůstu vnitřního odporu (při vybíjení na kalibrační dolní cut-off napětí dosáhneme tohoto napětí při SOC vyšším, pokud je vyšší vnitřní odpor), ale nárůst vnitřního odporu by neměl být tak velký, aby se toto významně projevilo během 150 ekvivalentních plných cyklů. V našem případě však vzorky 1* a 2* dosáhly EOL (konec

životnosti, z angl. „End Of Life“) již po takovém malém množství cyklů a kalibrace na dolní cut-off napětí tím byla významně ovlivněna.

Z důvodu této chyby a také z důvodu překvapivého výsledku prvního RPT testu byly uskutečněny následující operativní a také zásadní změny v experimentu:

1. Výsledky vzorků 1, 2, 5, 6 v celé této práci jsou získány až po zopakování experimentu bez chyb s novými články.
2. Nové vzorky 1 a 2 byly nově kalibrovány metodou maximální možné spodní hranice SOC, viz podkapitola 5.3.
3. Změna počtu rekalibrací vybíjením na kalibrační dolní cut-off napětí u všech článků, kterých se tato rekalibrace týká z původně plánovaných šestnácti na osm během jednoho cyklování. Ukázalo se, že napěťový drift během počítání ampérhodin není tak významný, že by nešlo množství rekalibrací snížit.
4. Zařazení hodinové relaxace před rekalibrací.
5. Uskutečnění náhradního experimentu se stejnou metodikou, ale menší hloubkou vybití, a to 1 Ah oproti 1,6 Ah. Tento náhradní experiment byl uskutečněn z důvodu možného opakování překvapivých výsledků znovu i po opravě uskutečněných chyb.

Máme tedy nakonec dohromady dvanáct vzorků.

6.9 Výsledky experimentu

Ve výsledcích experimentu zhodnotíme vliv cyklování v různých oknech SOC na změny v kapacitě a vnitřním odporu. Provedena bude také jednoduchý analýza křivek IC a DV.

V Tab. 6-2 je přehled kalibračních dolních cut-off napětí. Pro každý článek se měnila řádově pouze v milivoltech v průběhu experimentu. Stojí za povšimnutí, že vzorky 5, 6, 9 a 10 byly kalibrovány při BOL na stejný bod, ale napětí dvojice 5, 6 bylo o 8 mV vyšší než dvojice 9, 10. Protože všechny články splňovaly při BOL svoje parametry a všechny byly testovány zvláště, nebyl důvod k jejich vyřazení.

Tab. 6-2. Kalibrační dolní cut-off napětí v průběhu experimentu.

	Dolní kalibrační cut-off napětí (V)			
	BOL	RPT 1	RPT 2	RPT 3
Vzorek 5	3,425	n/a	n/a	n/a
Vzorek 6	3,425	n/a	n/a	n/a
Vzorek 9	3,417	3,407	3,403	n/a
Vzorek 10	3,417	3,407	3,403	n/a
Vzorek 11	3,540	3,540	3,534	n/a
Vzorek 12	3,540	3,540	3,534	n/a

6.9.1 Kapacita

Průběh kapacit jednotlivých článků je uveden v Tab. 6-3 a graficky na Obr. 6-5.

Výsledky jsou neočekávané (jak již bylo naznačeno v předešlých kapitolách) pro vzorky 1 až 6, které byly cyklovány s hloubkou vybití 1,6 Ah. Oproti předpokladům plynoucích z 5.1.1 jsou výsledky přesně opačné: K největšímu poklesu kapacity po 150 ekvivalentních plných cyklech došlo u vzorků 1 a 2, které byly cyklovány od stupně grafitu alespoň 3, naopak k nejmenšímu poklesu kapacity došlo u článků 3 a 4 cyklovaných od stupně grafitu již 1L.

Výsledky jsou o to překvapivější, když uvážíme, že byly vzorky 1 a 2 cyklovány přibližně mezi 32 a 79 % SOC. Jak bylo uvedeno v teoretické části, tento interval bývá obecně bez ohledu na děje probíhající v článku jedním z nejpříznivějších z empirických experimentů. Ke konci životnosti

článků 1 a 2 došlo již během prvních sto padesáti ekvivalentních plných cyklů, což je dokonce méně, než je životnost udávaná výrobcem (400 plných cyklů). Je však důležité zmínit, že výrobce udává životnost pro „standardní nabíjení a vybíjení“, což je nabíjení proudem 1,7 A metodou CC-CV a vybíjení proudem 0,68 A metodou CC do 2,5 V.

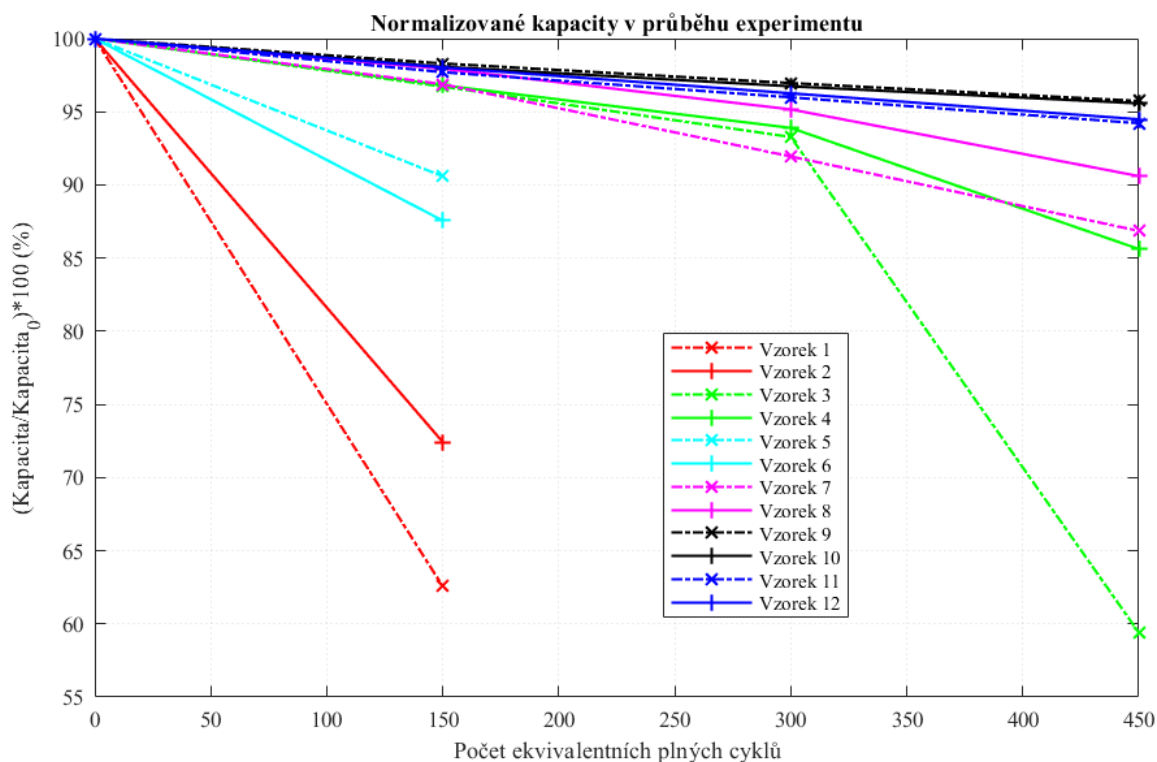
Testování vzorků 1, 2, 5, 6 bylo ukončeno po 150 ekvivalentních plných cyklech. Vzorky 3 a 4 byly testovány až do 450 ekvivalentních plných cyklů. Velký pokles kapacity nastal u vzorku 3 mezi 300 a 450 ekvivalentními plnými cykly. Příčina tohoto poklesu není známa, ke konci životnosti došlo prakticky náhle.

Významně delší životnost vykazovaly vzorky testované s $\Delta DOD = 1,0$ Ah s výjimkou vzorků 7, 8, které byly cyklovány při nejnižším stavu nabití od stupně grafitu 1L. Stojí za povšimnutí, že vzorek 7 stárnul mezi RPT 1 a RPT 2 více než vzorky 3, 4 cyklované se stejným dolním dorazem, ale s $\Delta DOD = 1,6$ Ah. Vzorek 8 však stárnul pomaleji. Ukazuje se tak jistá nevyváženost mezi články, případně citlivost na nízký stav nabití.

Tab. 6-3. Naměřené kapacity v průběhu experimentu.

	Vzorek	BOL		RPT 1 (150 ekv. pln. cyklů)		RPT 2 (300 ekv. pln. cyklů)		RPT 3 (450 ekv. pln. cyklů)	
		Kapacita (Ah)	% pův. kap.	Kapacita (Ah)	% pův. kap.	Kapacita (Ah)	% pův. kap.	Kapacita (Ah)	% pův. kap.
$\Delta DOD = 1,6$ Ah	1	3,407	100	2,131	62,6	n/a	n/a	n/a	n/a
	2	3,397	100	2,460	72,4	n/a	n/a	n/a	n/a
	3	3,402	100	3,290	96,7	3,173	93,3	2,021	59,4
	4	3,398	100	3,289	96,8	3,190	93,9	2,909	85,6
	5	3,406	100	3,086	90,6	n/a	n/a	n/a	n/a
	6	3,416	100	2,991	87,6	n/a	n/a	n/a	n/a
$\Delta DOD = 1,0$ Ah	7	3,413	100	3,306	96,9	3,138	91,9	2,964	86,9
	8	3,399	100	3,329	97,9	3,234	95,2	3,079	90,6
	9	3,403	100	3,345	98,3	3,299	97,0	3,258	95,7
	10	3,400	100	3,335	98,1	3,289	96,7	3,250	95,6
	11	3,411	100	3,332	97,7	3,274	96,0	3,213	94,2
	12	3,405	100	3,338	98,0	3,278	96,3	3,217	94,5

Podíváme-li se zvlášť na vzorky s $\Delta DOD = 1,0$ Ah (vzorky 7 až 12), největší pokles kapacity vykazovaly vzorky č. 7, 8 – to naznačuje jistý vliv nízkého SOC na kapacitu. Naopak nejmenší pokles kapacity vykazovaly vzorky 9 a 10, těsně za nimi (maximálně o jeden až dva procentní body) se nachází vzorky 11 a 12. Neprokázalo se tedy, že by bylo výhodnější z hlediska kapacity cyklovat články od stupňů grafitu 3<->2L při $\Delta DOD = 1,0$ Ah. Nejvýhodnější bylo v tomto případě cyklování se spodním dorazem na stupních 1L<->4.



Obr. 6-5 Průběh normalizovaných kapacit všech vzorků.

6.9.2 Vnitřní odpor

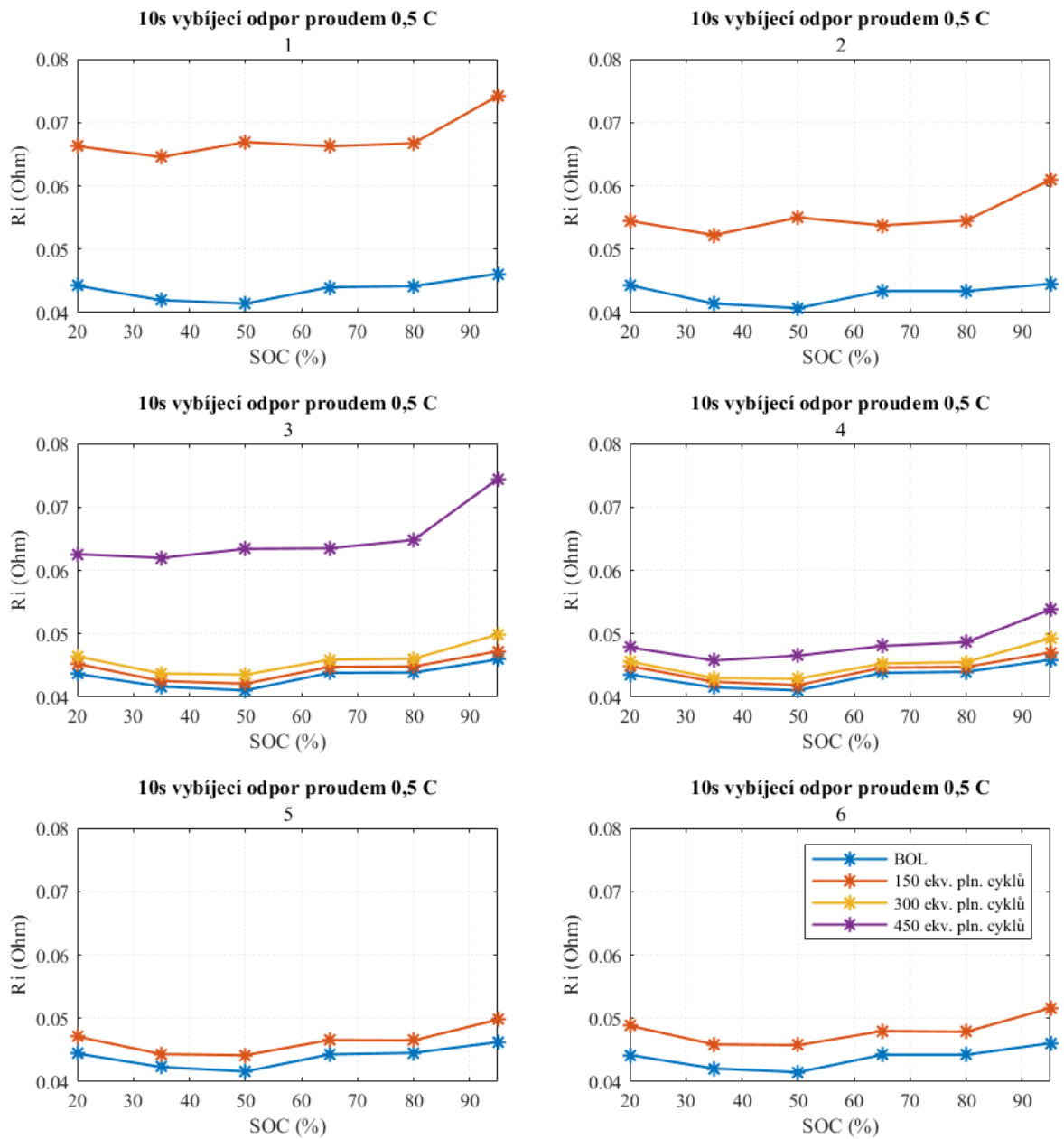
Z množství naměřených vnitřních odporů si vybereme 10s vybíjecí odpor proudem 0,5 C.

Z grafů na Obr. 6-6 a Obr. 6-8 můžeme vidět, že od dvaceti do devadesáti pěti procent SOC je hodnota tohoto odporu na počátku mezi 40 a 50 mΩ. Pro větší přehlednost nebyla do těchto grafů zanášena hodnota vnitřního odporu při 5 % SOC. Hodnoty vnitřních odporů všech vzorků při 5 % SOC jsou proto uvedeny v grafu na Obr. 6-11. Vývoj normalizovaných vnitřních odporů vzhledem k BOL při 50 % SOC je na Obr. 6-10.

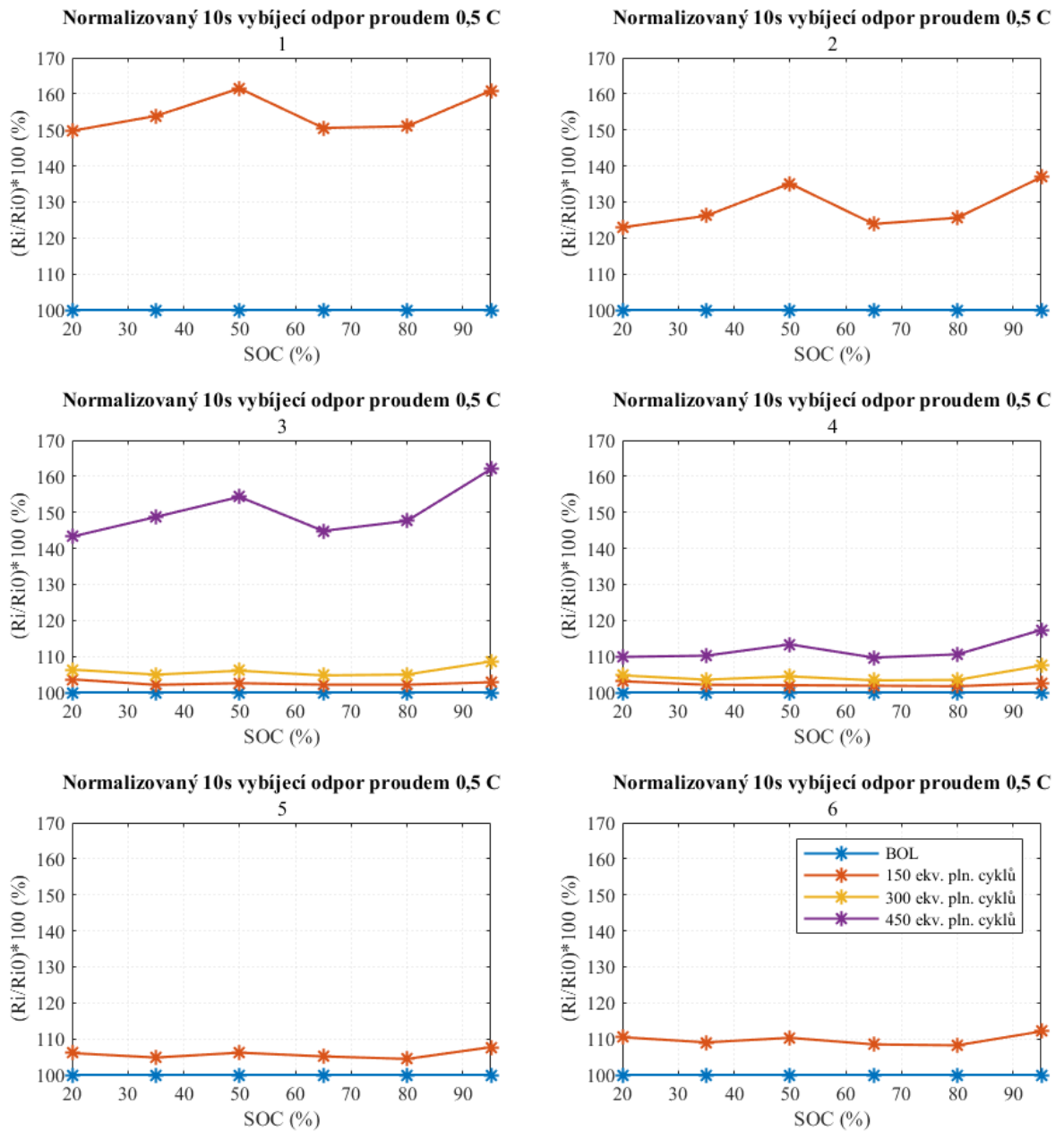
Podobně jako v případě kapacity, při cyklování s $\Delta DOD = 1,6$ Ah po 150 ekvivalentních plných cyklech nejvíce zdegradovaly vzorky 1 a 2, viz Obr. 6-7. Nárůst vnitřního odporu pro 20 až 95 % SOC byl po 150 ekvivalentních plných cyklech mezi 50 a 62 % u vzorku 1 a mezi 20 a 40 % u vzorku 2. Daleko menší nárůst vykazují vzorky 3 a 4, a to do pěti procent mezi 20 a 95 % SOC. Vzorky 5 a 6 vykazují nárůst až o 10 % (vzorek 5), resp 12 % (vzorek 6) pro 20 až 95 % SOC. Nárůst vnitřního odporu při $\Delta DOD = 1,6$ Ah koreluje s poklesem kapacity a tedy pro tuto hloubku vybití navržená strategie u článků LG MJ1 nefunguje.

Články s $\Delta DOD = 1,0$ Ah (viz Obr. 6-9) vykazují po 450 ekvivalentních plných cyklech nejvyšší nárůst vnitřního odporu pro 20 až 95 % SOC vzorky 7 a 8, a to až o 23, resp. 20 %. Nárůst je ale vyšší vždy u 95 % SOC. Pokud tento SOC vynecháme, tak pro SOC mezi 20 a 80 % je nárůst u vzorků 7 a 8 pouze 18, resp. 16 %. Zbylé vzorky 9, 10, 11, 12 vykazují menší nárůst, a to méně než 7 % v celém měřeném rozsahu SOC. Poměrně zanedbatelně lépe vycházejí vzorky 11 a 12 oproti vzorkům 9 a 10 (o jeden až dva procentní body) po 300 ekvivalentních plných cyklech. Během posledních 150 ekvivalentních plných cyklů však vzorky 11 a 12 „dohrnaly“ vnitřní odpor vzorků 9 a 10 a na konci experimentu je vnitřní odpor vzorků 9 až 12 v rámci jednoho procentního bodu prakticky stejný. Situace je tedy výrazně jiná než při cyklování s hloubkou vybití 1,6 Ah. Nejvýhodnější z hlediska vnitřního odporu je pro hloubku vybití 1,0 Ah cyklování od stupně grafitu 3<->2L nebo 1L<->4. Nezanedbatelně horší je cyklování s co nejnižší spodní hranicí SOC. V tomto případě navržená strategie cyklování funguje.

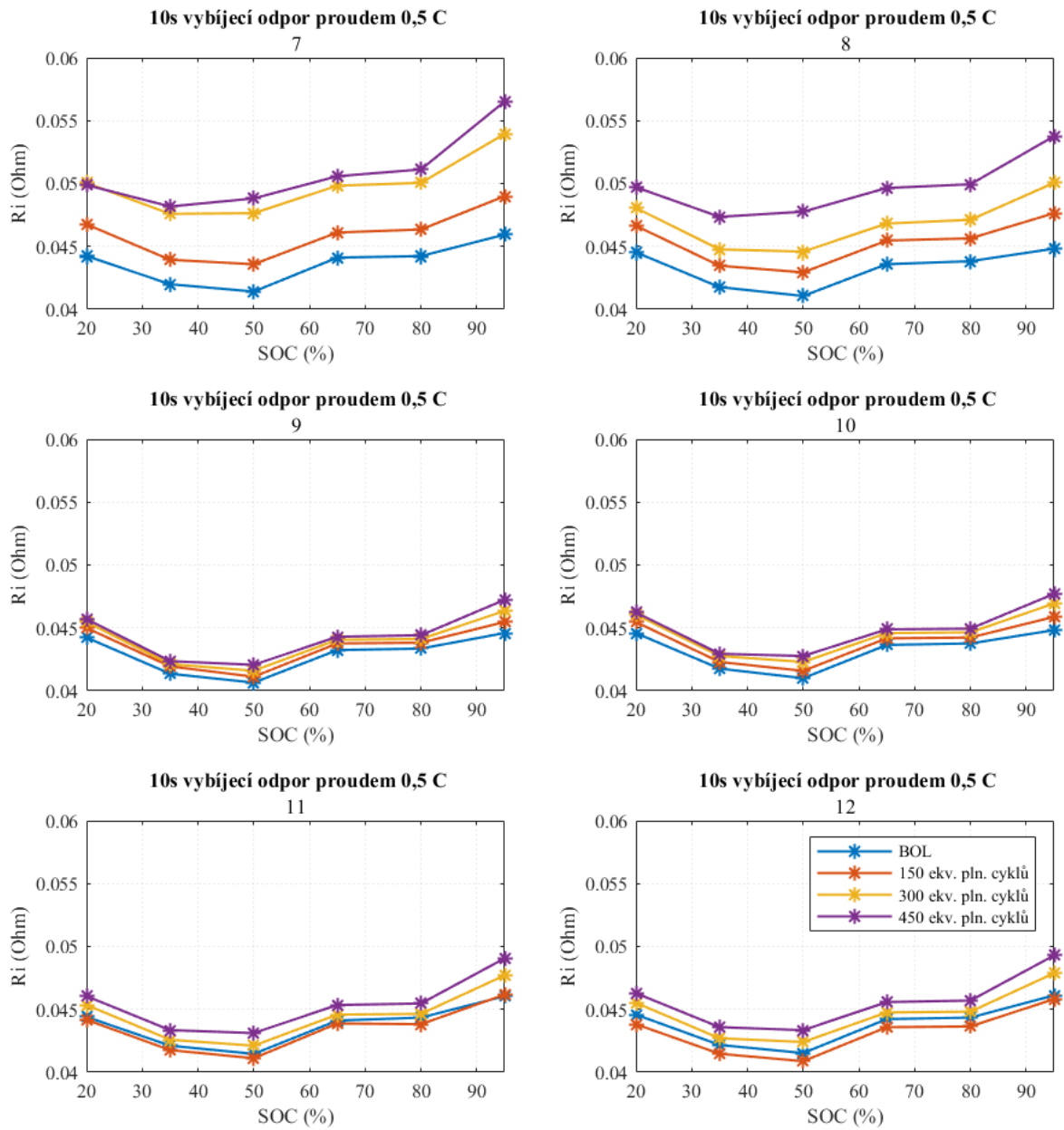
Změřené nárůsty vnitřních odporů lze dále přímo uvažovat jako kvantifikaci degradačního módu CL. Proto CL nebude vyhodnocováno podle vzorce (3-4).



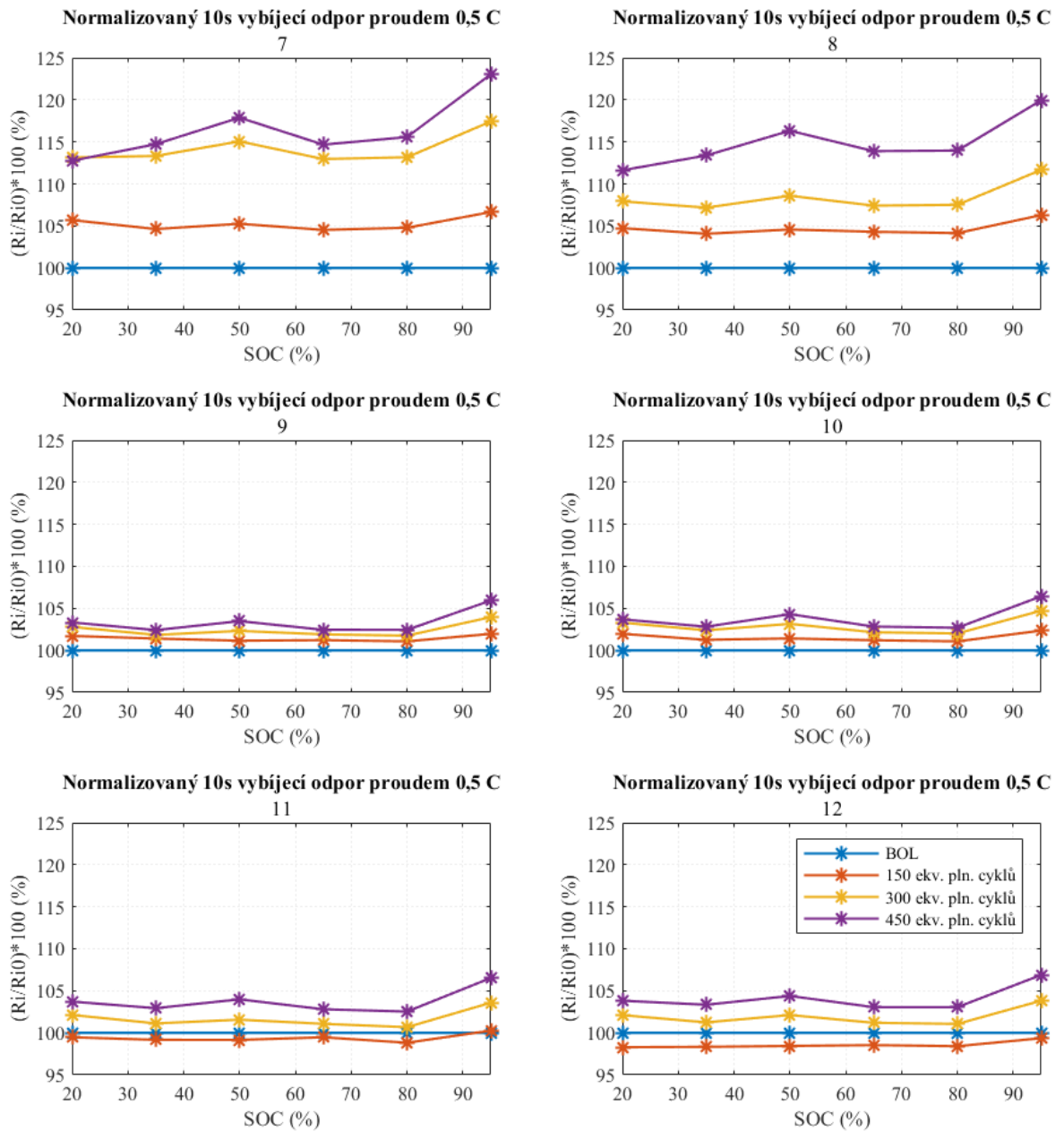
Obr. 6-6 Spočítané 10s vybíjecí odpory proudem 0,5 C pro vzorky 1 až 6.



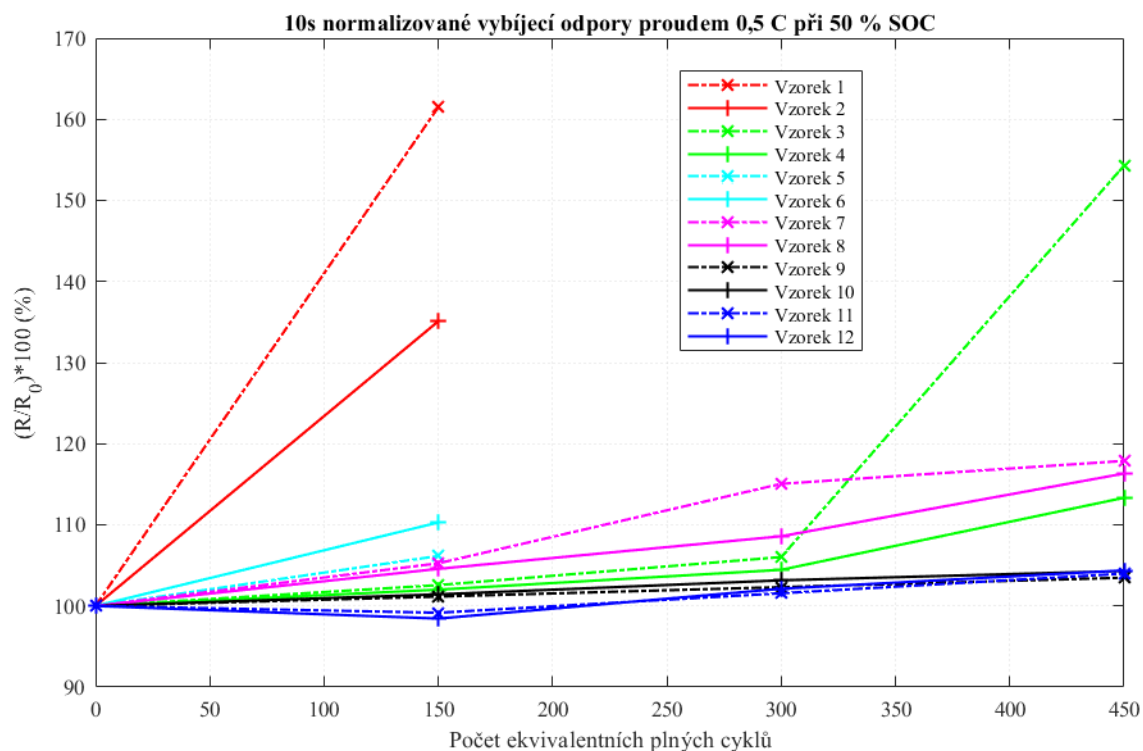
Obr. 6-7 Spočítané normalizované 10s vybíjecí odpory proudem 0,5 C pro vzorky 1 až 6.



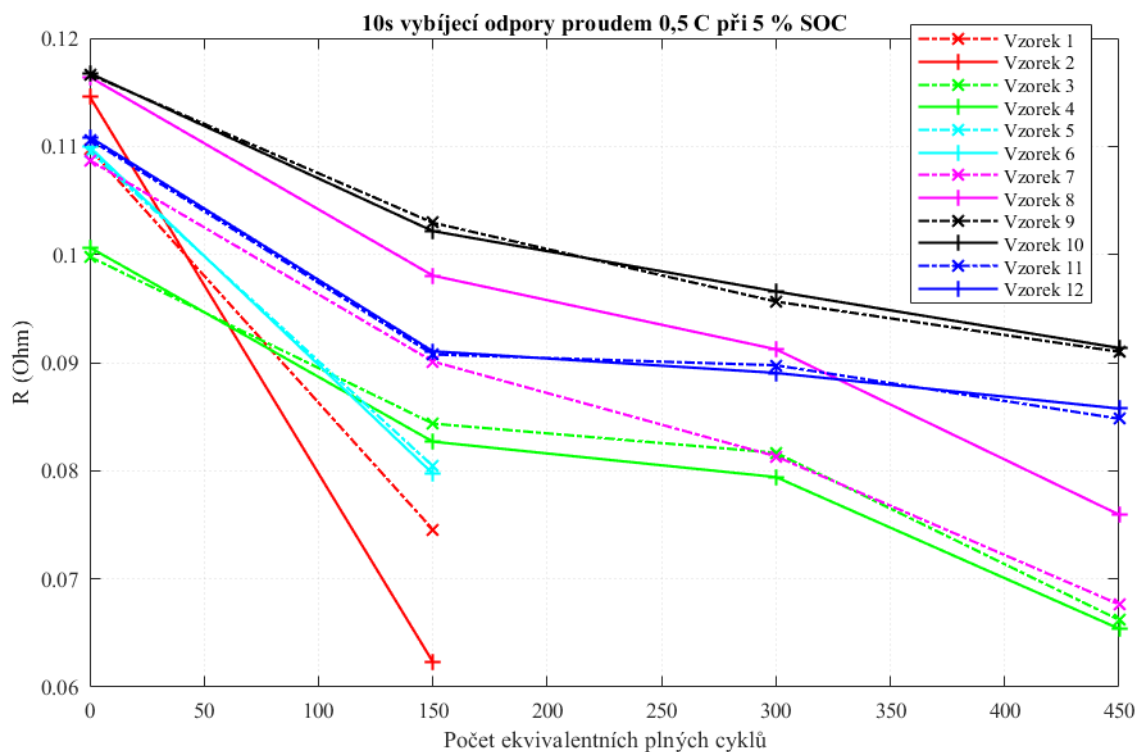
Obr. 6-8 Spočítané 10s vybíjecí odpory proudem 0,5 C pro vzorky 7 až 12.



Obr. 6-9 Spočítané normalizované 10s vybíjecí odpory proudem 0,5 C pro vzorky 7 až 12.



Obr. 6-10 Průběh normalizovaných vnitřních odporů při 50 % SOC

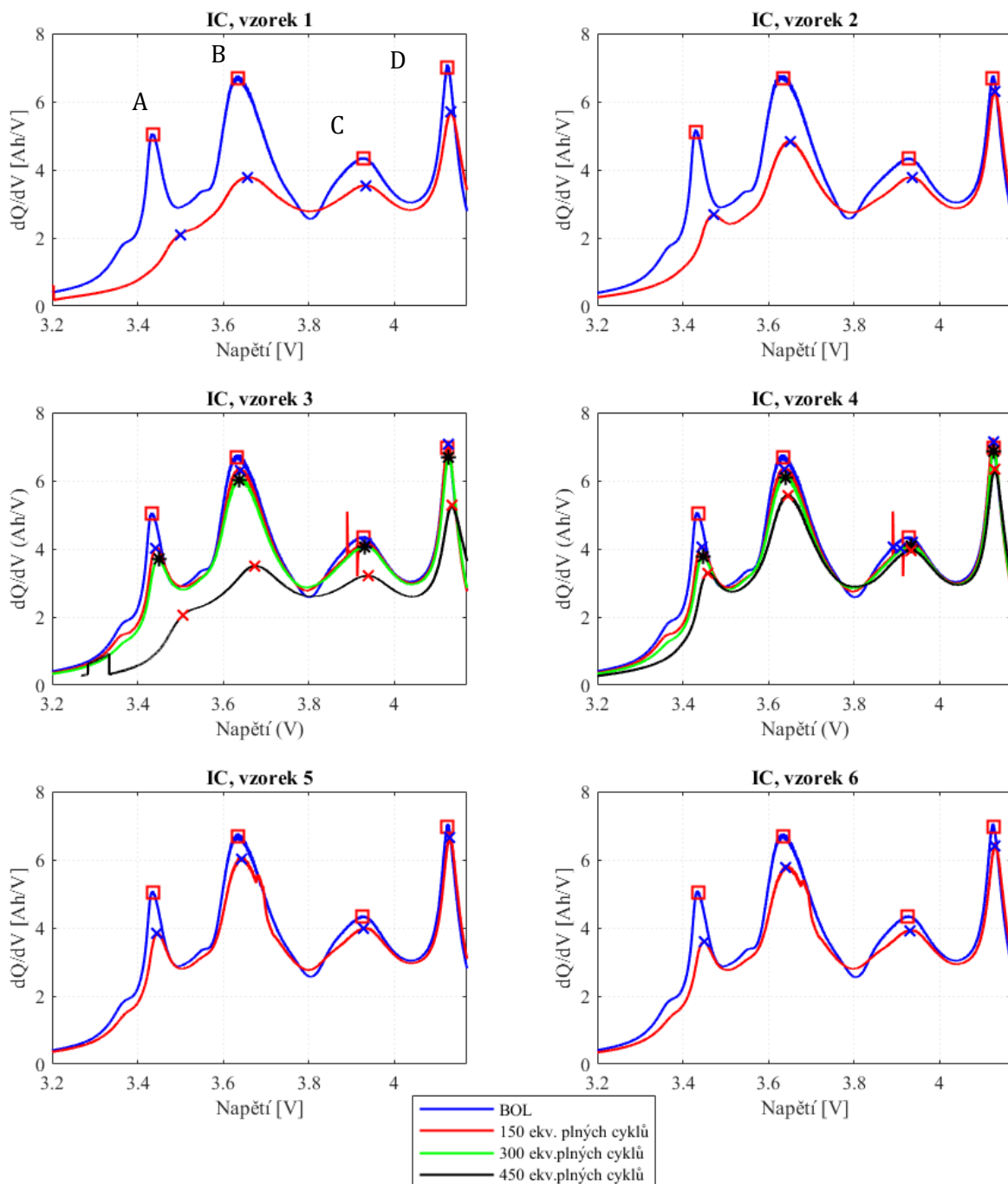


Obr. 6-11 Průběh vnitřních odporů při 5 % SOC

6.9.3 Analýza IC, kvantifikace LAM

Provedeme jednoduchou analýzu naměřených křivek IC a pokusíme se kvantifikovat degradační mód LAM na základě vzorce (3-6).

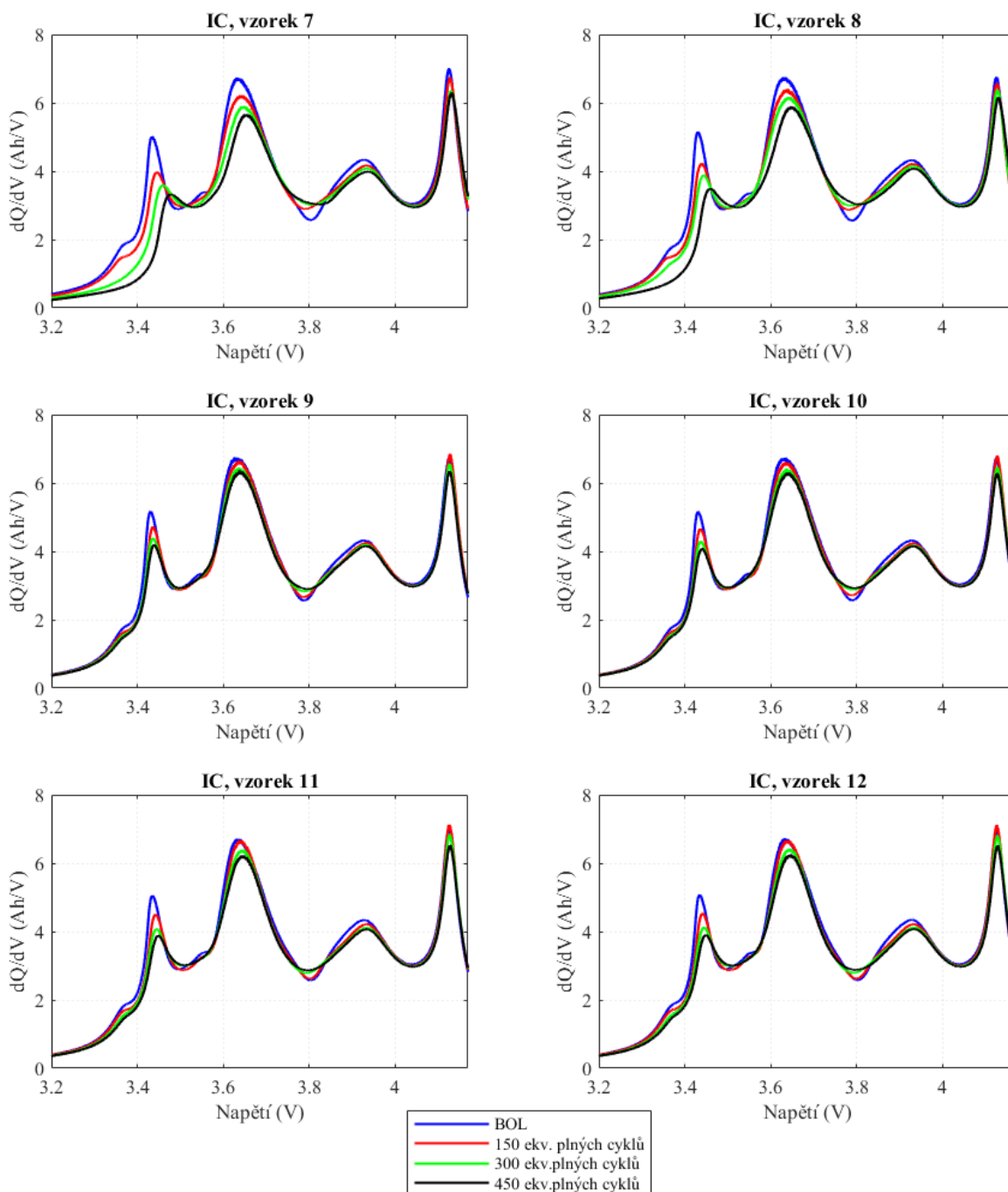
Na Obr. 6-12 a Obr. 6-13 lze nahlédnout na postupný vývoj křivek IC měřených proudem C/10 vzorků 1 až 6, resp. 7 až 12. Nacházíme zde čtyři dominantní vrcholy A, B, C, D. Všechny tyto vrcholy s rostoucím počtem cyklů až na výjimky klesají.



Obr. 6-12 Analýza IC (incremental capacity) vzorků 1 až 6 cyklovaných s $\Delta DOD = 1,6$ Ah. Křivky jsou měřeny proudem C/10. Zámkit na červené křivce u vzorků 3 a 4 je způsoben krátkodobým (cca 2min) výpadkem testeru.

Na základě vzorce (3-6) je možné orientačně kvantifikovat degradační mód LAM. V tabulkách Tab. 6-4 a Tab. 6-5 jsou uvedeny výšky jednotlivých vrcholů všech vzorků v průběhu experimentu

a pokles daného vrcholu při posledním RPT oproti BOL. Podle tohoto vzorce bychom měli hledat maximum křivky IC při BOL a maximum křivky IC posledního RPT testu pro výpočet LAM(%). Jak však bylo uvedeno v 3.4, jakýkoliv pokles libovolného vrcholu naznačuje degradační mód LAM. Navíc vzorky 3, 4, 9 až 12 vykazují po prvním RPT nárůst vrcholu D, který je právě maximem celé křivky IC. Proto navrhuji ponechat výpočet LAM(%) otevřený do doby, kdy budeme znát případovou studii nejen pro LFP-Grafit, ale i pro články NMC811 – Grafit+křemík.



Obr. 6-13 Analýza IC (incremental capacity) vzorků 7 až 12 cyklovaných s $\Delta DOD = 1,0$ Ah.

Tab. 6-4. Výšky vrcholů na křivce IC pro vzorky 1 až 6. Poklesy dominantních vrcholů A až D v procentech.

VZOREK 1	BOL	RPT 1		RPT 2		RPT 3	
Vrchol	Výška (Ah/V)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)
A	5,0	2,1	58,3	n/a	n/a	n/a	n/a
B	6,7	3,8	43,4	n/a	n/a	n/a	n/a
C	4,3	3,5	18,2	n/a	n/a	n/a	n/a
D	7,0	5,7	18,6	n/a	n/a	n/a	n/a
VZOREK 2	BOL	RPT 1		RPT 2		RPT 3	
Vrchol	Výška (Ah/V)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)
A	5,1	2,7	47,8	n/a	n/a	n/a	47,8
B	6,7	4,8	28,1	n/a	n/a	n/a	28,1
C	4,3	3,8	12,6	n/a	n/a	n/a	12,6
D	6,7	6,3	5,7	n/a	n/a	n/a	5,7
VZOREK 3	BOL	RPT 1		RPT 2		RPT 3	
Vrchol	Výška (Ah/V)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)
A	5,0	4,0	19,7	3,7	26,5	2,1	59,0
B	6,7	6,3	5,4	6,0	9,7	3,5	47,6
C	4,3	4,2	3,8	4,1	6,2	3,2	26,0
D	7,0	7,1	-1,6	6,7	4,0	5,3	24,3
VZOREK 4	BOL	RPT 1		RPT 2		RPT 3	
Vrchol	Výška (Ah/V)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)
A	5,0	4,1	19,0	3,8	24,8	3,3	34,5
B	6,7	6,3	5,2	6,1	8,5	5,6	16,7
C	4,3	4,2	3,4	4,1	5,5	4,0	8,7
D	7,0	7,1	-2,3	6,9	1,3	6,3	9,4
VZOREK 5	BOL	RPT 1		RPT 2		RPT 3	
Vrchol	Výška (Ah/V)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)
A	5,0	3,8	24,0	n/a	n/a	n/a	n/a
B	6,7	6,0	9,7	n/a	n/a	n/a	n/a
C	4,3	4,0	7,9	n/a	n/a	n/a	n/a
D	7,0	6,7	4,4	n/a	n/a	n/a	n/a
VZOREK 6	BOL	RPT 1		RPT 2		RPT 3	
Vrchol	Výška (Ah/V)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)
A	5,0	3,6	28,9	n/a	n/a	n/a	n/a
B	6,7	5,8	13,6	n/a	n/a	n/a	n/a
C	4,3	3,9	9,3	n/a	n/a	n/a	n/a
D	7,0	6,4	8,0	n/a	n/a	n/a	n/a

Tab. 6-5. Výšky vrcholů na křivce IC pro vzorky 7 až 12. Poklesy dominantních vrcholů A až D v procentech.

VZOREK 7	BOL	RPT 1		RPT 2		RPT 3	
Vrchol	Výška (Ah/V)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)
A	5,0	4,0	20,7	3,6	28,2	3,3	33,5
B	6,7	6,2	7,6	5,9	12,3	5,6	15,7
C	4,3	4,2	3,9	4,1	5,7	4,0	7,9
D	7,0	6,7	3,7	6,3	9,1	6,3	10,1
VZOREK 8	BOL	RPT 1		RPT 2		RPT 3	
Vrchol	Výška (Ah/V)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)
A	5,1	4,2	17,8	3,9	24,4	3,5	32,1
B	6,7	6,4	5,1	6,1	8,5	5,9	12,6
C	4,3	4,2	2,5	4,1	4,0	4,1	5,7
D	6,7	6,5	2,5	6,3	5,5	6,1	8,6
VZOREK 9	BOL	RPT 1		RPT 2		RPT 3	
Vrchol	Výška (Ah/V)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)
A	5,1	4,7	8,7	4,4	15,2	4,2	18,9
B	6,7	6,6	1,5	6,4	4,5	6,3	5,9
C	4,3	4,3	1,4	4,2	2,9	4,2	3,8
D	6,7	6,8	-1,9	6,5	2,3	6,3	5,4
VZOREK 10	BOL	RPT 1		RPT 2		RPT 3	
Vrchol	Výška (Ah/V)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)
A	5,1	4,6	9,7	4,3	16,8	4,1	20,8
B	6,7	6,6	1,9	6,4	4,8	6,3	6,4
C	4,3	4,2	1,9	4,2	3,4	4,1	4,0
D	6,7	6,7	-0,6	6,4	4,3	6,3	6,7
VZOREK 11	BOL	RPT 1		RPT 2		RPT 3	
Vrchol	Výška (Ah/V)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)
A	5,0	4,5	10,8	4,1	19,1	3,9	23,0
B	6,7	6,6	0,8	6,4	4,9	6,2	7,2
C	4,3	4,2	2,7	4,1	5,2	4,1	6,1
D	7,0	7,1	-1,4	6,8	2,8	6,5	6,9
VZOREK 12	BOL	RPT 1		RPT 2		RPT 3	
Vrchol	Výška (Ah/V)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)	Výška (Ah/V)	Pokles (%)
A	5,0	4,5	10,5	4,1	18,5	3,9	22,9
B	6,7	6,6	0,9	6,4	4,5	6,2	6,9
C	4,3	4,2	2,9	4,1	5,2	4,1	6,2
D	7,0	7,1	-1,5	6,8	2,8	6,5	7,0

U článků cyklovaných s $\Delta DOD = 1,6$ Ah vykazují největší pokles vrcholů po 150 ekvivalentních plných cyklech vzorky 1 a 2 (až 58 %). Nejmenší pokles vykazují vzorky 3 a 4 (až 20 %). Vzorky 5 a 6 vykazují pokles vrcholů křivky IC až 29 %. Je tedy zřejmé, že z hlediska LAM pro tuto hloubku vybití navržená strategie pro články LG MJ1 nefunguje. Největší degradaci vykazují vzorky cyklované až od stupně grafitu 3 \leftrightarrow 2L. Čím nižší byl spodní doraz SOC, tím menší degradace, což je přesný opak navrhované strategie.

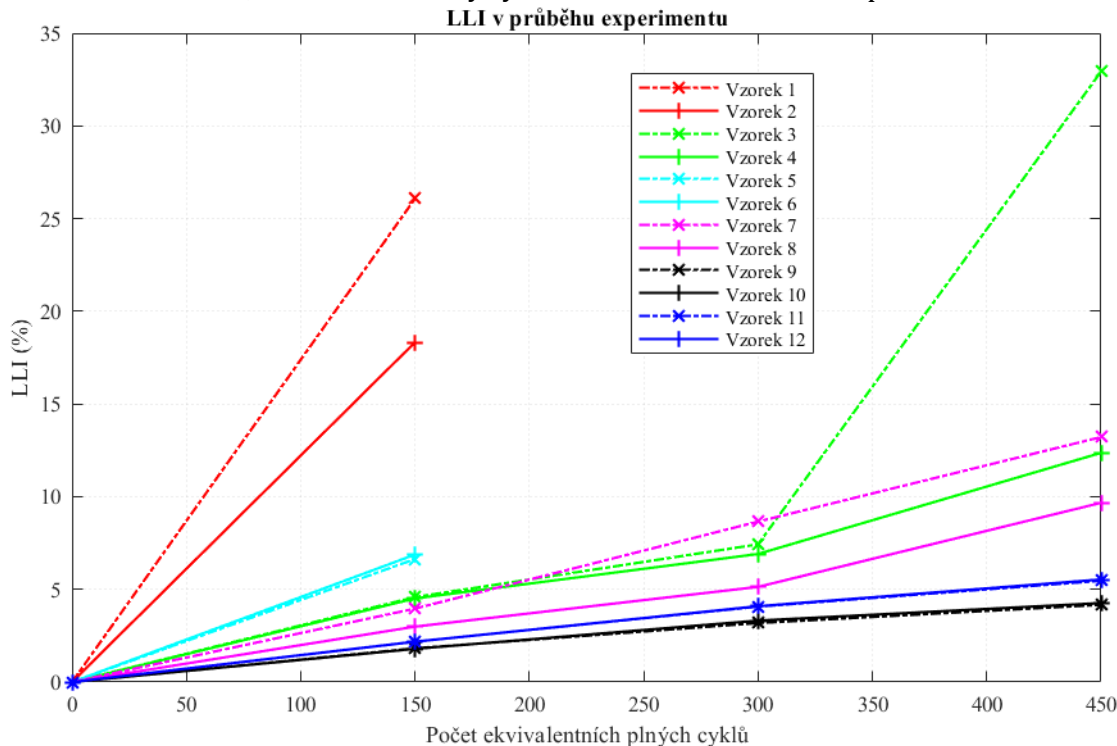
U článků cyklovaných s $\Delta DOD = 1,0$ Ah vykazují po 450 ekvivalentních plných cyklech největší pokles vrcholů vzorky 7 a 8 (až 34 %). Nejmenší pokles vykazují vzorky 9 a 10 (až 21 %). O něco větší pokles vrcholů vykazují vzorky 11 a 12 (až 23 %). Zde je tedy situace jiná. U $\Delta DOD = 1,0$ Ah se vyplatí pro co nejmenší degradační mód LAM cyklovat články s dolním dorazem SOC při koexistenci 1L \leftrightarrow 4 a ne s co nejnižším dolním dorazem, jako to je u $\Delta DOD = 1,6$ Ah. Zvýšením dolního dorazu ke koexistenci 3 \leftrightarrow 2L si však nepomůžeme již nijak.

6.9.4 Kvantifikace LLI

Pokusíme se kvantifikovat degradační mód LLI na základě vzorce (3-5). Tento orientační výpočet je jednoduchý a stačí k němu pouze kapacita při nabíjení malým proudem, výsledky jsou uvedeny v Tab. 6-6 a graficky vyjádřeny v Obr. 6-14.

U vzorků cyklovaných s $\Delta DOD = 1,6$ Ah se degradační mód LLI po 150 ekvivalentních plných cyklech projevil nejvíce u vzorků 1 a 2 (26, resp 18 %), nejméně u vzorků 3 a 4 (do 5 %). Mírně více (6,6 až 6,9 %) se LLI projevilo u vzorků 5 a 6. Je tedy opět zřejmé, že navržená strategie cyklování v této bakalářské práci z hlediska degradace grafitové záporné elektrody nefunguje u $\Delta DOD = 1,6$ Ah pro zvolené články LG MJ1.

U vzorků cyklovaných s $\Delta DOD = 1,0$ Ah se po 450 ekvivalentních plných cyklech degradační mód LLI projevil nejvíce u vzorků 7 a 8 (13,2, resp 9,7 %). Naopak nejméně se projevil u vzorků 9 a 10 (4,2, resp. 4,3 %). U vzorků 11 a 12 se LLI projevilo v míře 5,5 %. Výsledky naznačují, že pro mělčí hloubku vybití se vyplatí cyklovat až od koexistence stupňů 1L \leftrightarrow 4. Žádného příznivého efektu ale nedocílíme tím, že budeme články cyklovat až od koexistence stupňů 3 \leftrightarrow 2L.



Obr. 6-14 Průběh LLI všech vzorků během experimentu.

Tab. 6-6. Tabulka maximálních dodaných nábojů při analýze DV. Pokles v % odpovídá přímo LLI(%) podle vzorce (3-5).

VZOREK 1	BOL	RPT 1		RPT 2		RPT 3	
	Max Q (Ah)	Max Q (Ah)	Pokles (%)	Max Q (Ah)	Pokles (%)	Max Q (Ah)	Pokles (%)
	3,417	2,526	26,1	n/a	n/a	n/a	n/a
VZOREK 2	BOL	RPT 1		RPT 2		RPT 3	
	Max Q (Ah)	Max Q (Ah)	Pokles (%)	Max Q (Ah)	Pokles (%)	Max Q (Ah)	Pokles (%)
	3,417	2,791	18,3	n/a	n/a	n/a	n/a
VZOREK 3	BOL	RPT 1		RPT 2		RPT 3	
	Max Q (Ah)	Max Q (Ah)	Pokles (%)	Max Q (Ah)	Pokles (%)	Max Q (Ah)	Pokles (%)
	3,425	3,268	4,6	3,1706	7,4	2,2972	32,9
VZOREK 4	BOL	RPT 1		RPT 2		RPT 3	
	Max Q (Ah)	Max Q (Ah)	Pokles (%)	Max Q (Ah)	Pokles (%)	Max Q (Ah)	Pokles (%)
	3,420	3,265	4,5	3,1834	6,9	2,9968	12,4
VZOREK 5	BOL	RPT 1		RPT 2		RPT 3	
	Max Q (Ah)	Max Q (Ah)	Pokles (%)	Max Q (Ah)	Pokles (%)	Max Q (Ah)	Pokles (%)
	3,415	3,188	6,6	n/a	n/a	n/a	n/a
VZOREK 6	BOL	RPT 1		RPT 2		RPT 3	
	Max Q (Ah)	Max Q (Ah)	Pokles (%)	Max Q (Ah)	Pokles (%)	Max Q (Ah)	Pokles (%)
	3,423	3,188	6,9	n/a	n/a	n/a	n/a
VZOREK 7	BOL	RPT 1		RPT 2		RPT 3	
	Max Q (Ah)	Max Q (Ah)	Pokles (%)	Max Q (Ah)	Pokles (%)	Max Q (Ah)	Pokles (%)
	3,423	3,287	4,0	3,127	8,7	2,971	13,2
VZOREK 8	BOL	RPT 1		RPT 2		RPT 3	
	Max Q (Ah)	Max Q (Ah)	Pokles (%)	Max Q (Ah)	Pokles (%)	Max Q (Ah)	Pokles (%)
	3,415	3,313	3,0	3,240	5,1	3,085	9,7
VZOREK 9	BOL	RPT 1		RPT 2		RPT 3	
	Max Q (Ah)	Max Q (Ah)	Pokles (%)	Max Q (Ah)	Pokles (%)	Max Q (Ah)	Pokles (%)
	3,420	3,358	1,8	3,311	3,2	3,278	4,2
VZOREK 10	BOL	RPT 1		RPT 2		RPT 3	
	Max Q (Ah)	Max Q (Ah)	Pokles (%)	Max Q (Ah)	Pokles (%)	Max Q (Ah)	Pokles (%)
	3,417	3,356	1,8	3,304	3,3	3,271	4,3

Tabulka pokračuje na další straně.

VZOREK 11	BOL	RPT 1		RPT 2		RPT 3	
	Max Q (Ah)	Max Q (Ah)	Pokles (%)	Max Q (Ah)	Pokles (%)	Max Q (Ah)	Pokles (%)
	3,414	3,340	2,2	3,275	4,1	3,228	5,5
VZOREK 12	BOL	RPT 1		RPT 2		RPT 3	
	Max Q (Ah)	Max Q (Ah)	Pokles (%)	Max Q (Ah)	Pokles (%)	Max Q (Ah)	Pokles (%)
	3,420	3,346	2,2	3,281	4,1	3,231	5,5

ZÁVĚR

V prvotní rešerši byly shrnuty základní degradační procesy lithiových článků. Grafitová záporná elektroda je v současnosti nejčastěji používanou elektrodou lithiových článků, a proto dává smysl se zaměřit právě na články, které ji obsahují. Jako nejvýznamnější degradační jev článků s grafitovou zápornou elektrodou se jeví růst vrstvy SEI, která se formuje nejrychleji během prvních cyklů po uvedení do provozu jako reakce povrchu grafitové elektrody s lithiem. Růst vrstvy spotřebovává cyklovatelné lithium, tím snižuje kapacitu a vrstva zvyšuje vnitřní odpor článku. Čím je vrstva SEI tlustší, tím pomaleji vzniká a tím je zabráněno dalšímu významnému růstu. V případě prasknutí nebo mechanickém poškození částice grafitové elektrody dojde k jejímu novému zformování na povrchu grafitu, které kvůli prasknutí již není chráněno touto vrstvou. Samotnému růstu vrstvy zabránit nelze, ale na základě studií existuje hypotéza, že k praskání částic grafitové záporné elektrody může přispět používání článku ve stavech nízkého zaplnění lithiem. Snížení míry praskání částic je tedy proto očekávané ve stavech vyššího zaplnění lithiem. Navíc by snížení mělo vést k menší tvorbě nové vrstvy SEI.

Degradační mechanismy spadají do nadřazené skupiny tzv. degradačních módů. Tyto degradační módy zahrnují ztrátu aktivního materiálu (LAM), ztrátu lithiového inventáře (LLI) a ztrátu vodivosti (CL).

Analyticky zjišťovat a kvantifikovat degradační módy je omezeně a orientačně možné analýzou křivek IC a DV. V literatuře byla nalezena případová studie pro chemii LFP-Grafit, která modeluje změny těchto křivek při LAM, LLI a CL.

Základním stavebním kamenem pro stanovení optimálního okna SOC pro článek s grafitovou zápornou elektrodou na základě prvotního měření se v bakalářské práci stala analýza křivky DV kompletního článku. Křivka DV dovede identifikovat jednotlivé stupně grafitové elektrody, které jsou provázané s obsahem lithia v elektrodě.

Podle rešerše byla předpokládána závislost životnosti článku na přítomných stupních grafitu v záporné elektrodě. Jako příznivá se jevila dolní hranice nabití článku, kdy se grafitová elektroda nachází minimálně ve stupni 3. Koexistence stupňů 3 a 2L je identifikovatelná jako jedno z lokálních minim křivky DV. Stav nabití odpovídající této koexistenci bylo předpokládáno optimum pro spodní hranici nabití. Horní hranice nabití nebyla explicitně stanovena.

Pro menší využití kapacity (do přibližně 50 %) lze potom uvažovat jako horní hranici nabití právě spodní hranici nabití plus využívaná kapacita. V případě vyššího využití kapacity není zaručeno, že vlivem degradačních jevů na kladné elektrodě bude toto okno SOC optimální. Degradační jevy kladné elektrody se totiž projevují výrazněji při vysokém stavu nabití kompletního článku.

Experiment, který měl za cíl ověřit závěry rešerše, spočíval v otestování cyklovatelné životnosti šesti oken SOC na dvanácti vzorcích LG INR 18650 MJ1 s NMC 811 kladnou elektrodou a kompozitovou zápornou elektrodou grafit+křemík (s nízkým obsahem křemíku do 5 % hmotnosti elektrody). Se stejnými parametry byly testovány vždy dva vzorky.

Polovina vzorků byla cyklována s hloubkou vybití 1,6 Ah, druhá polovina s hloubkou vybití 1,0 Ah. Pro obě hloubky vybití byl pro jednu dvojici zvolen spodní doraz SOC odpovídající stupni grafitu 1L, pro další dvojici byl zvolen spodní doraz SOC odpovídající koexistenci stupňů 1L<->4 a poslední dvojice měla spodní doraz SOC nastaven na koexistenci stupňů 3<->2L.

Jako poměrně komplikované se ukázalo hlídání hranic SOC při cyklování. Při rychlé degradaci nelze spoléhat na recalibraci CC-CV vybíjením na kalibrační dolní cut-off napětí, protože se mění SOC tohoto napětí vlivem degradace. Tato nepřesnost se mohla projevit u vzorků cyklovaných s hloubkou vybití 1,6 Ah, konkrétně se spodním dorazem SOC na stupni grafitu 1L<->4, protože tyto vzorky degradovaly relativně rychle.

Výsledky experimentu dopadly výrazně odlišně pro různou hloubku vybití.

Pro hloubku vybití 1,6 Ah dopadl experiment přesně naopak oproti očekávání z rešeršní části, tedy čím nižší byla spodní hranice SOC, tím nižší byla degradace z hlediska všech sledovaných aspektů – snížení kapacity, zvýšení vnitřního odporu, LLI a LAM.

Pro hloubku vybití 1,0 Ah se projevila největší degradace pro nejnižší spodní hranici SOC odpovídající stupni grafitu 1L ve všech sledovaných aspektech. Pro spodní doraz SOC odpovídající koexistenci stupňů 1L \leftrightarrow 4 a 3 \leftrightarrow 2L dopadly vzorky podobně s tím, že mírně větší pokles kapacity, mírně větší LLI a LAM se projevily u spodního dorazu na stupni 3 \leftrightarrow 2L. Nárůst vnitřního odporu byl po 450 ekvivalentních plných cyklech přibližně stejný u obou spodních dorazů 3 \leftrightarrow 2L i 1L \leftrightarrow 4.

Z výsledků experimentu tedy plyne, že články LG INR 18650 MJ1 je při hloubce vybití 1,6 Ah vhodné pro co nejdelší životnosti cyklovat proudem 1 C na co nejnižším průměrném SOC. Tím se ukázalo, že se nelze vždy spoléhat na interval symetrický kolem 50 % SOC pro libovolné články.

Při hloubce vybití pouze 1,0 Ah je nejpříznivější cyklování se spodním dorazem SOC odpovídajícím koexistenci stupňů 1L \leftrightarrow 4. Tento výsledek je klíčový, neboť pro hloubku vybití kolem třiceti procent dává prakticky návod pro nastavení optimální spodní hranice SOC.

Zobecnění výsledků na všechny články s grafitovou zápornou elektrodou je však problematické, protože článek LG MJ1 vykazuje právě pro vyšší hloubku vybití velmi odlišné chování oproti jiným článkům NMC-Grafit zkoumaných v rešeršní části. Toto odlišné chování může, ale nemusí být způsobeno (byť malým) obsahem křemíku.

Bohužel nebyla nalezena případová studie pro chemii NMC-Grafit, lépe ještě NMC 811-Grafit+křemík pro co nejpresnější určení degradačních módů z křivek IC-DV, takže degradační mód LLI byl kvantifikován na základě zjednodušeného vzorce a degradační mód LAM nebyl kvantifikován, pouze byly změřeny poklesy vrcholů křivky IC, které bezprostředně s tímto degradačním módem souvisí. Kvantifikace degradačního módu CL je z analýzy IC-DV problematická, ale jelikož se fakticky jedná o nárůst vnitřního odporu, byl tento degradační mód zhodnocen změnami vnitřního odporu.

V budoucnu by bylo vhodné otestovat články LG INR 18650 MJ1 proudem 1 C v rámci kompletního rozsahu SOC, protože čtyři ze šesti vzorků cyklovaných s hloubkou vybití 1,6 Ah projevily neobyčejně vysokou degradaci v oknech SOC, které by neměly působit tak destruktivně. Například dosažení EOL po 150 ekvivalentních plných cyklech, přičemž nebyl překročen SOC = 80 %, je překvapivé. Tímto novým testem by se ověřila „základní“ životnost těchto článků pro cyklování proudem 1 C. Výrobce udávaná životnost 400 cyklů totiž počítá se „standardním nabíjením a vybíjením“, což je nabíjení CC-CV proudem 1,7 A do napětí 4,2 V při poklesu proudu na 50 mA a vybíjení konstantním proudem 0,68 A do 2,5 V.

Dalším vhodným experimentem do budoucna by mohlo být cyklování menšími proudy a cyklování dalších chemií s dorazy SOC na základě stupňů grafitové záporné elektrody. Pokud by bylo dosaženo podobných výsledků především pro hloubky vybití kolem třiceti procent, bylo by možné nastavení optimálních hranic SOC u celé škály článků s grafitovou zápornou elektrodou pouhým nastavením spodní hranice SOC na koexistenci stupňů grafitu 1L \leftrightarrow 4. K tomu by stačila pouze analýza křivky DV daného článku.

LITERATURA

- [1] VETTER, J., P. NOVÁK, M.R. WAGNER, et al. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2005, 147(1-2), 269-281 [cit. 2023-01-28]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2005.01.006
- [2] EDGE, Jacqueline S., Simon O'KANE, Ryan PROSSER, et al. Lithium ion battery degradation: what you need to know. *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2021, 23(14), 8200-8221 [cit. 2023-01-28]. ISSN 1463-9076. Dostupné z: doi:10.1039/D1CP00359C
- [3] HAN, Xuebing, Languang LU, Yuejiu ZHENG, Xuning FENG, Zhe LI, Jianqiu LI a Minggao OUYANG. A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle. *ETransportation* [online]. 2019, 1 [cit. 2023-01-28]. ISSN 25901168. Dostupné z: doi:10.1016/j.etrans.2019.100005
- [4] Current Li-Ion Battery Technologies in Electric Vehicles and Opportunities for Advancements - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/Comparisons-of-different-types-of-Li-ion-batteries-used-in-EVs-from-the-following_fig1_331904470 [accessed 25 May, 2023]
- [5] MIAO, Yu, Patrick HYNAN, Annette VON JOUANNE a Alexandre YOKOCHI. Current Li-Ion Battery Technologies in Electric Vehicles and Opportunities for Advancements. *Energies* [online]. 2019, 12(6) [cit. 2023-05-25]. ISSN 1996-1073. Dostupné z: doi:10.3390/en12061074
- [6] BIRKL, Christoph R., Matthew R. ROBERTS, Euan MCTURK, Peter G. BRUCE a David A. HOWEY. Degradation diagnostics for lithium ion cells. *Journal of Power Sources* [online]. 2017, 341, 373-386 [cit. 2023-01-28]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2016.12.011
- [7] ASENBAUER, Jakob, Tobias EISENMANN, Matthias KUENZEL, Arefeh KAZAZI, Zhen CHEN a Dominic BRESSER. The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites. *Sustainable Energy & Fuels* [online]. 2020, 4(11), 5387-5416 [cit. 2023-01-28]. ISSN 2398-4902. Dostupné z: doi:10.1039/D0SE00175A
- [8] SCROSATI, Bruno a Jürgen GARCHE. Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources* [online]. 2010, 195(9), 2419-2430 [cit. 2023-01-28]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2009.11.048
- [9] PASTOR-FERNÁNDEZ, Carlos, Kotub UDDIN, Gael H. CHOUCHELAMANE, W. Dhammika WIDANAGE a James MARCO. A Comparison between Electrochemical Impedance Spectroscopy and Incremental Capacity-Differential Voltage as Li-ion Diagnostic Techniques to Identify and Quantify the Effects of Degradation Modes within Battery Management Systems. *Journal of Power Sources* [online]. 2017, 360, 301-318 [cit. 2023-01-28]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2017.03.042
- [10] DUBARRY, Matthieu, Cyril TRUCHOT a Bor Yann LIAW. Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model. *Journal of Power Sources* [online]. 2012, 219, 204-216 [cit. 2023-01-28]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2012.07.016
- [11] AHMED, Shabbir, Ira BLOOM, Andrew N. JANSEN, et al. Enabling fast charging – A battery technology gap assessment. *Journal of Power Sources* [online]. 2017, 367, 250-262 [cit. 2023-01-28]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2017.06.055
- [12] LIN, Xianke, Kavian KHOSRAVINIA, Xiaosong HU, Ju LI a Wei LU. Lithium Plating Mechanism, Detection, and Mitigation in Lithium-Ion Batteries. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2021, 87 [cit. 2023-01-28]. ISSN 03601285. Dostupné z: doi:10.1016/j.peccs.2021.100953
- [13] KASAVAJJULA, Uday, Chunsheng WANG a A. John APPLEBY. Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *Journal of Power Sources* [online]. 2007, 163(2), 1003-1039 [cit. 2023-01-28]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2006.09.084
- [14] WOHLFAHRT-MEHRENS, M, C VOGLER a J GARCHE. Aging mechanisms of lithium cathode materials. *Journal of Power Sources* [online]. 2004, 127(1-2), 58-64 [cit. 2023-01-28]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2003.09.034
- [15] ECKER, Madeleine, Nerea NIETO, Stefan KÄBITZ, Johannes SCHMALSTIEG, Holger BLANKE, Alexander WARNECKE a Dirk Uwe SAUER. Calendar and cycle life study of Li(NiMnCo)O₂-based 18650 lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2014, 248, 839-851 [cit. 2023-01-28]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2013.09.143
- [16] GAO, Yang, Jiuchun JIANG, Caiping ZHANG, Weige ZHANG a Yan JIANG. Aging mechanisms under different state-of-charge ranges and the multi-indicators system of state-of-health for lithium-ion battery with Li(NiMnCo)O₂ cathode. *Journal of Power Sources* [online]. 2018, 400, 641-651 [cit. 2023-01-28]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2018.07.018
- [17] SCHMALSTIEG, Johannes, Stefan KÄBITZ, Madeleine ECKER a Dirk Uwe SAUER. A holistic aging model for Li(NiMnCo)O₂ based 18650 lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* [online]. 2014, 257, 325-334 [cit. 2023-01-28]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2014.02.012
- [18] ALLART, David, Maxime MONTARU a Hamid GUALOUS. Model of Lithium Intercalation into Graphite by Potentiometric Analysis with Equilibrium and Entropy Change Curves of Graphite Electrode. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2018, 165(2), A380-A387 [cit. 2023-01-28]. ISSN 0013-4651. Dostupné z: doi:10.1149/2.1251802jes

- [19] DAHN, J. R. Phase diagram of $\text{Li} \times \text{C}_6$. *Physical Review B* [online]. 1991, 44(17), 9170-9177 [cit. 2023-01-28]. ISSN 0163-1829. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.44.9170
- [20] SETHURAMAN, Vijay A., Laurence J. HARDWICK, Venkat SRINIVASAN a Robert KOSTECKI. Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation. *Journal of Power Sources* [online]. 2010, 195(11), 3655-3660 [cit. 2023-01-28]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2009.12.034
- [21] HEENAN, T. M. M., A. JNAWALI, M. D. R. KOK, et al. An Advanced Microstructural and Electrochemical Datasheet on 18650 Li-Ion Batteries with Nickel-Rich NMC811 Cathodes and Graphite-Silicon Anodes. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2020, 167(14) [cit. 2023-01-28]. ISSN 0013-4651. Dostupné z: doi:10.1149/1945-7111/abc4c1
- [22] LUDWIG, Sebastian, Marco STEINHARDT a Andreas JOSSEN. Determination of Internal Temperature Differences for Various Cylindrical Lithium-Ion Batteries Using a Pulse Resistance Approach. *Batteries* [online]. 2022, 8(7) [cit. 2023-01-28]. ISSN 2313-0105. Dostupné z: doi:10.3390/batteries8070060
- [23] FENG, Xuning, Yu MERLA, Caihao WENG, et al. A reliable approach of differentiating discrete sampled-data for battery diagnosis. *ETransportation* [online]. 2020, 3 [cit. 2023-05-25]. ISSN 25901168. Dostupné z: doi:10.1016/j.etrans.2020.100051

PŘÍLOHA A: ELEKTRONICKÁ PŘÍLOHA

Elektronická příloha je soubor appendix.zip, který obsahuje složky „IC-DV_analyza“ a „grafy“.

A.1 Ukázka IC-DV analýzy

Ve složce IC-DV_analyza elektronické přílohy se nachází skripty k programu MATLAB ukazka_IC.m, ukazka_DV.m, ukazka_LAM.m., dále dva soubory .xlsx z testovacího zařízení pro jeden článek, kdy byla měřena charakterizace proudem C/10.

Pro správnou funkci je třeba mít nainstalované rozšíření „Signal Processing Toolbox“ verze 9.0 od MATLABu a „Peak finding and measurement, 2019“ verze 5.0 od autora Tom O’Havera.

Načtením složky IC-DV do prostředí MATLABu a spuštěním skriptu ukazka.IC.m jsou načteny excelovské soubory do prostředí a vykresleny křivky IC včetně automaticky nalezených vrcholů.

Spuštěním skriptu ukazka_DV.m jsou načteny excelovské soubory do prostředí a vykresleny křivky DV. V proměnné LLI je uložena procentuální kvantifikace LLI.

Skript ukazka_LAM.m je ukázkou výpočtu poklesu vrcholů a tím kvantifikace degradačního módu LAM.

A.2 Grafy

Ve složce grafy jsou k nalezení grafy, které byly vyhodnocovány ve výsledcích experimentu. Navíc je zde graf 10s vybíjecích odporů při 50 % SOC proudem 0,5 C (v absolutních hodnotách) a jsou zde grafy průběhu křivek DV v rámci experimentu všech článků, jelikož pro vyhodnocení nebyly tvary křivek a jejich změny v čase využity.

PŘÍLOHA B: SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

BOL	Začátek životnosti (z angl. „Begin Of Life“)
CC	Konstantní proud (z angl. „Constant Current“)
CC-CV	Konstantní proud-konstantní napětí (z angl. „Constant Current-Constant Voltage“)
CL	Ztráta vodivosti (z angl. „Conductivity Loss“)
DOD	Hloubka vybití (z angl. „Depth Of Discharge“)
DV	Derivované napětí (z angl. „Differential Voltage“)
EOL	Konec životnosti (z angl. „End Of Life“)
IC	Přírůstky kapacity (z angl. „Incremental Capacity“) jako „Positive Electrode“)
LAM	Ztráta aktivního materiálu (z angl. „Loss of Active Material“)
LAM _{NE}	Ztráta aktivního materiálu záporné elektrody (z angl. „Loss of Active Material“ a NE jako „Negative Electrode“)
LAM _{PE}	Ztráta aktivního materiálu kladné elektrody (z angl. „Loss of Active Material“ a PE jako „Positive Electrode“)
LLI	Ztráta lithiového inventáře (z angl. „Loss of Lithium Inventory“)
OCV	Napětí naprázdno (z angl. „Open Current Voltage“)
pOCV	Pseudo napětí naprázdno (z angl. „pseudo-Open Current Voltage“)
RPT	Reference Performance Test
SEI	Pevné elektrolytické rozhraní (z angl. „Solid Electrolyte Interphase“)
SOC	Stav nabití (z angl. „State Of Charge“)