

Csomós Dávid Bence

Korszerű elektrokémiai energiatárolók modell alapú
állapot detektálása és hatásfok vizsgálata

Doktori értekezés

DOI:10.18136/PE.2024.891

Témavezető:

dr. Fodor Dénes

tanszékvezető, egyetemi docens

Széchenyi Egyetem

Pannon Egyetem

Vegyésmérnöki és Anyagtudományok Doktori Iskola

2023

Korszerű elektrokémiai energiátárolók modell alapú állapot detektálása és hatásfok vizsgálata

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem

Vegyésmérnöki és Anyagtudományok Doktori Iskolája keretében

Anyagtudományok és technológiák tudományágban

Írta: Csomós Dávid Bence

Témavezető/i: dr. Fodor Dénes

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....
(témavezető/k)

A jelölt a doktori szigorlaton %-ot ért el,
Veszprém,

.....
(a Szigorlati Bizottság elnöke)

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

.....
(bíráló)

Bíráló neve: igen /nem

.....
(bíráló)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján%-ot ért el.
Veszprém,

.....
(a Bíráló Bizottság elnöke)

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....
Veszprém,

.....
(az EDHT elnöke)

TARTALOMJEGYZÉK

1. Fejezet - Bevezetés	8
1.1. Áttekintő a Li-ion akkumulátorok modellezési módszereiről	8
1.2. A töltöttségbecslés numerikus szimulációval való kiegészítésének motivációja	11
1.3. Problémafelvetés és meglévő megoldások	12
1.4. Újszerű megoldás - az értekezés tárgya	15
2. Fejezet - Li-ion akkumulátorok modellezési környezete	18
2.1. A Li-ion akkumulátor reakciója és szerkezete	18
2.2. Pozitív elektróda anyagok	20
2.3. Negatív elektróda anyagok	22
2.4. Elektrolitok	23
2.5. Az elektrolit-formuláció, az irreverzibilis kapacitás és a SEI	25
2.6. Elválasztó (szeparátor) anyagok	26
2.7. A 18650 típusú hengeres akkumulátorok teljesítménye	28
2.8. Végeselem analízisben használt Doyle-Fuller-Newman modell alapjai	30
2.8.1. Töltésmegmaradás	31
2.8.2. Tömegmegmaradás	32
2.9. Termikus modellezés	33
2.9.1. A FEA-ban alkalmazott termikus egyenletek	36
2.9.2. A modellezési tartományok figyelembevétele	37
3. Fejezet - A paraméterbecslésben és FEA-ban használt karakterisztikus cella	42
4. Fejezet - Az EIS és a hagyományos töltés/kisülés mérés műszerezése	46
5. Fejezet - Legjobb villamos helyettesítő áramkör kiválasztása	49
5.1. Szabványos helyettesítő áramkörök	49
5.2. Ekvivalens áramkör fejlesztése a nem-fickiánus diffúzió modellezéséhez	53
5.3. A mérési eredmények elemzése	55
5.4. Randles-paraméterek meghatározása	57
5.5. Következtetések	60
6. Fejezet - Elektrokémiai paraméterek visszafejtése Randles-modell segítségével	62
6.1. Kibővített Randles egyenértékű áramköri modell	62
6.2. Adatok szintetizálása	68
6.3. Az eredmények értékelése és elektrokémiai paraméterek levezetése	72
6.4. Következtetések	77
7. Fejezet - FEA-ban használt termikus modellek összehasonlítása	79
7.1. Következtetések	87
8. Fejezet - Cellafeszültség előrejelző algoritmus tanítása szimulációs adatokkal	88
9. Összefoglalás	94
10. Ábrajegyzék	95
11. Táblázatjegyzék	97
12. Hivatkozások	98

KIVONAT

Jelen értekezés célja egy in situ akkumulátor modellezési technika bemutatása a folyadékfázisú diffúzióból származtatható elektrokémiai paraméterek kinyerésére, amelyek beépíthetők egy realisztikus pszeudo-2D vége-selemes akkumulátor modellezési környezetbe. Az értekezés központi problémáját a hiteles anyagszerkezeti paraméterek konvencionális direkt mérési módszerekhez képest gyorsabb, in situ végezhető és cellaszétbontást nem igénylő mérési és modellezési módszerének megválasztása jelenti. A szerző hipotézise, hogy a Li-ion folyadék fázisú diffúziós impedanciájából fontos anyagszerkezeti paraméterek határozhatók meg.

Ennek igazolásaként elsőként megvizsgálásra került több villamos helyettesítő modell, melyek az átviteli vonal modellből (TLM) származtathatók. Az eredmények alapján megállapítást nyert, hogy az általánosított Warburg-elemet tartalmazó Randles helyettesítő villamos kapcsolás megfelelő a valós, spirális Li-ion akkumulátoroknál jelentkező nem-ideális diffúziós impedancia modellezésére. Ezt követően kidolgozásra került azon számítási módszer, mely alapján kiszámíthatók a diffúziós impedanciából visszafejthető paraméterek, mint például a A_{sep} szeparátor keresztmetszeti területe, a L_{cell} cella vastagsága, valamint a D_l folyadékfázisú és D_s szilárd fázisú diffúziós együtthatók értékei. A számításhoz összeállításra került egy olyan karakterisztikus cella, amely lehetővé tette az i_0 csereáram-sűrűség és a k_0 reakciósebesség-állandó kiszámítását. A mérések elektrokémiai impedancia spektroszkópiával (EIS), ellenállásméréssel és galvanosztatis intermittáló titrálási technikával (GITT) lettek elvégezve. A kapott eredmények azt mutatják, hogy a szerző a folyadék fázisra jellemző diffúziós impedancia ún. farokrészből az alapvető elektrokémiai paraméterek kinyerhetőségére tett hipotézise igazolható, melyet komputer-tomográfias (CT) és az akkumulátor dinamikai szimulációjával vége-selemes környezetben előállított eredmények is igazolnak. Továbbá, a szerző a felállított szimulációs környezet alkalmazhatóságát tesztelte mesterséges intelligencián alapuló cellafeszültség előrejelző algoritmus tanítási folyamatában. Az eredmények alapján megállapítást nyert, hogy a valós mérések mellett a szimulációs adatsorok növelik a tanítási folyamat hatékonyságát.

ABSTRACT

The aim of the thesis is to present an in situ battery modelling technique for the extraction of electrochemical parameters derived from liquid phase diffusion, which can then be incorporated into a realistic pseudo-2D finite element battery modelling environment. The central problem of the thesis is the choice of a faster in situ measurement and modelling method for authentic material structure parameters that does not require cell decomposition and can be performed in situ compared to conventional direct measurement methods. The author hypothesizes that important material structure parameters can be determined from the liquid phase diffusion impedance of Li-ion.

In order to prove this, several electrical surrogate models derived from the transmission line model (TLM) were first investigated. Based on the results, it was found that the Randles equivalent circuit with a generalized Warburg element is suitable for modeling the non-ideal diffusion impedance in real spiral Li-ion batteries. Subsequently, a computational method is presented to calculate parameters that can be inferred from the diffusion impedance, such as the cross-sectional area of the A_{sep} separator, the thickness of the L_{cell} cell, and the values of the liquid-phase and solid-phase diffusion coefficients D_l and D_s . For the calculation it was necessary to establish a characteristic cell that allowed the calculation of the exchange current density i_0 and the reaction rate constant k_0 . Measurements were carried out by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), resistivity measurement and galvanostatic intermittent titration technique (GITT). The results obtained show that the author's hypothesis of the retrievability of fundamental electrochemical parameters from the so-called tail part of the diffusion impedance characteristic of the liquid phase is confirmed by computed tomography (CT) and results obtained by dynamic simulation of the battery in a finite element environment. Furthermore, the author tested the applicability of the simulation environment set up in the learning process of an artificial intelligence based cell voltage prediction algorithm. Based on the results, it was found that simulation data sets increase the efficiency of the learning process in addition to real measurements.

ABSTRAKT

Ziel dieser Arbeit ist es, eine In-situ-Batteriemodellierungstechnik für die Extraktion von elektrochemischen Parametern aus der Flüssigphasendiffusion vorzustellen, die dann in eine realistische Pseudo-2D-Finite-Elemente-Batteriemodellierungsumgebung integriert werden kann. Das zentrale Problem dieser Arbeit ist die Wahl einer schnelleren in situ Mess- und Modellierungsmethode für authentische Materialstrukturparameter, die keine Zellzerlegung erfordert und im Vergleich zu herkömmlichen direkten Messmethoden in situ durchgeführt werden kann. Der Autor stellt die Hypothese auf, dass wichtige Materialstrukturparameter aus der Flüssigphasen-Diffusionsimpedanz von Li-Ionen bestimmt werden können.

Um dies zu beweisen, wurden zunächst mehrere elektrische Ersatzmodelle untersucht, die aus dem Transmission Line Model (TLM) abgeleitet wurden. Auf der Grundlage der Ergebnisse wurde festgestellt, dass das Randles-Ersatzschaltbild mit einem verallgemeinerten Warburg-Element für die Modellierung der nicht-idealen Diffusionsimpedanz in realen Li-Ionen-Batterien mit Spirale geeignet ist. Anschließend wird eine Berechnungsmethode vorgestellt, mit der Parameter berechnet werden können, die sich aus der Diffusionsimpedanz ableiten lassen, wie z.B. die Querschnittsfläche des A_{sep} -Separators, die Dicke der L_{cell} -Zelle und die Werte der Flüssigphasen- und Festphasendiffusionskoeffizienten D_l und D_s . Für die Berechnung war es notwendig, eine charakteristische Zelle zu konstruieren, die die Berechnung der Austauschstromdichte i_0 und der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_0 ermöglicht. Die Messungen wurden mittels Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS), Widerstandsmessung und galvanostatischer intermittierender Titrationstechnik (GITT) durchgeführt. Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass die Hypothese des Autors über die Abrufbarkeit grundlegender elektrochemischer Parameter aus dem so genannten Schwanzteil der Diffusionsimpedanzcharakteristik der flüssigen Phase durch die Computertomographie (CT) und die Ergebnisse der dynamischen Simulation der Batterie in einer Finite-Elemente-Umgebung bestätigt wird. Außerdem testete der Autor die Anwendbarkeit der Simulationsumgebung, die für den Lernprozess eines auf künstlicher Intelligenz basierenden Algorithmus zur Vorhersage der Zellspannung eingerichtet wurde. Die Ergebnisse zeigen, dass Simulationsdatensätze die Effizienz des Lernprozesses zusätzlich zu realen Messungen erhöhen.

1. FEJEZET - BEVEZETÉS

1.1. Áttekintő a Li-ion akkumulátorok modellezési módszereiről

A lítium-ion (Li-ion) akkumulátorok a közlekedési eszközök és a kereskedelmi forgalomban kapható hordozható alkalmazások elsődleges energiatárolói manapság, kiemelkedő energia- és teljesítménysűrűségük miatt az elektrokémiai energiatárolók területén. Összehasonlítva a szintén széles körben, régóta használt ólom-savas akkumulátorokkal, a Li-ion technológia nem jellemezhető csupán néhány szabványos típusal, mint az ólom-savas társaik, ahol a 12V-os AGM és VRLA technológiák szinte piaci monopóliumot alkotnak. A Li-ion akkumulátorok diverzitása főként annak köszönhető, hogy a Li-ion akkumulátorok eredendően is többféle elektrokémiai összetétel szerint készülnek, amit csak tovább fűszerez, hogy a gyártók ehhez még különböző adalékanyag-keverékeket adnak mind az elektródákban, mind az elektrolitokban a stabilitás és a biztonság javítása, valamint a cellák teljesítményének és energiasűrűségének növelése érdekében. Kezdetben a Li-ion akkumulátorok elektródkémia központi eleme a lítium-kobalt-oxid (LCO) a katódban és a grafit az anódban volt. Ugyanakkor az LCO nagyon gyorsan lebomlik a töltés-kisütés során, és nagyon érzékeny a túltöltésre és a használati körülményekre, ezért tisztán LCO elektrokémiájú akkumulátort manapság már nem igazán használnak. Megállapították, hogy a nikkel, mangán, alumínium és szén különböző arányú hozzáadása az LCO-kémiahoz stabilizálja az elektródokat, megóvjaa az elektródok felületét a lítium „tüskék” kialakulásától, növeli a cellák robusztusságát, a kapacitást, a teljesítményt, és meghosszabbíthatja az akkumulátor ciklikus élettartamát. Ezek az előrelépések vezettek a lítium-nikkel-mangán-kobalt-oxid (NMC), lítium-nikkel-kobalt-alumínium-oxid (NCA), lítium-titanát-oxid (LTO) és lítium-vas-foszfát (LFP) típusú akkumulátorok kifejlesztéséhez, amelyek az utóbbi időben a piacon fellelhető leginkább használt, korszerű vegyületek. Jelenleg a Samsung, a Panasonic, a Sony, az LG, az A123, a BYD és a CATL a piacvezetők jelenleg a Li-ion akkumulátorok piacán, akik saját komponenskeveréket fejlesztettek ki és különböző formájú, például hengeres, tasakos, prizma- vagy érmeszerű akkumulátorokat hoztak forgalomba.

Bármely akkumulátortípusnál, a rendelkezésre álló kapacitást az akkumulátor töltöttségi állapota (SOC) jellemzi. Ebben az értelemben tehát az SOC az akkumulátor egyfajta "üzemanyagszint-mérőjének" tekinthető. Az akkumulátorhasználat során a rendelkezésre

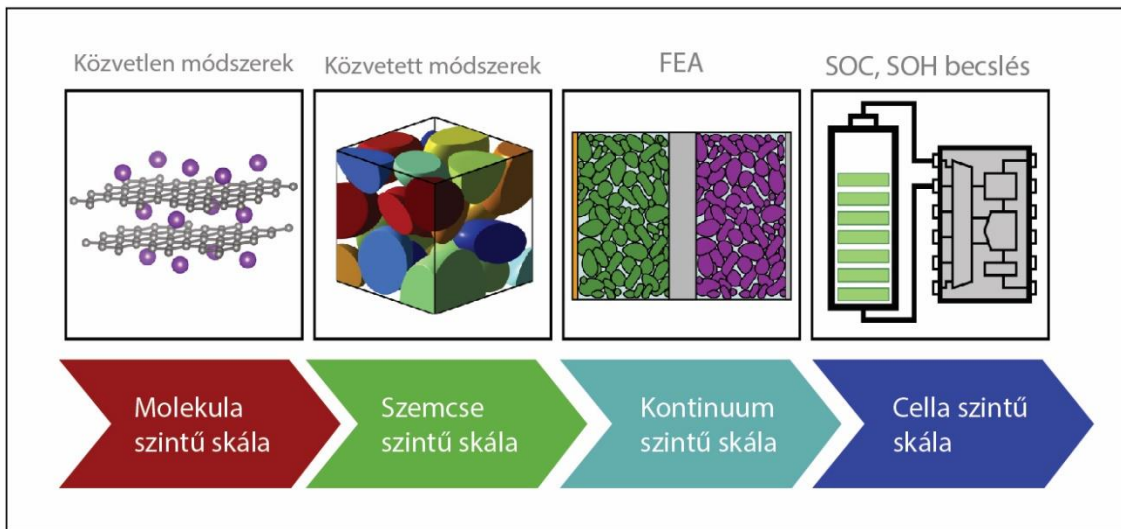
álló kapacitás és teljesítmény az akkumulátor öregedésével csökken [1], amit az akkumulátor egészségi állapota (SOH) mér. Mindkét fő paramétert ajánlott a működés során nyomon követni a megbízhatóság és a biztonság érdekében, különösen a járműalkalmazásokban[2]. A SOC és a SOH mindkettő az akkumulátor állapotának hipotetikus, egyösszegű mutatója, amely a közérthetőség érdekében több speciális akkumulátor paramétert tömörít magában.

Ezek között egy fontos és mérhető paraméter, amely egy akkumulátort jellemzi, a nyitott áramkörű feszültség (OCV). Az OCV az akkumulátor elektrokémiájára jellemző feszültség kimenet, melynek karakterisztikájában a pillanatnyi üzemi körülmények, például a relaxációs, merítési vagy töltési folyamatok követhetők nyomon. Az OCV e jellemzőjének köszönhetően gyakori, hogy kvázi egyensúlyi állapotban, amikor az akkumulátor nincs használatban (ún. relaxál), az akkumulátor kapacitásának becslésére használják, ugyanis kellően hosszú relaxációt követően az akkumulátor kapcsain (ún. termináljain) az OCV mérhető.

Az alkalmazások többségében ugyanakkor gyakoribb, hogy nagy töltő- vagy merítőáramok (1 C - 10 C) miatt nem érhető el kvázi egyensúlyi állapot. Ez esetben a terminálfeszültség önmagában meglehetősen pontatlan mutatója az SOC-nak, mivel itt már érezhetően nemlineáris a feszültség és a kapacitás függvénye, és számos más tényezőtől, például a környezeti hőmérséklettől, a cellák áramától és a SOH-tól is függ annak értéke. A SOC becslés pontossága némileg javítható a cellaáramok mérésével és az abból való töltés kiszámításával. Ez a jól ismert és népszerű Coulomb-számlálási technika, melyet a kereskedelmi hordozható alkalmazásokban, például mobiltelefonokban, laptopokban és fényképezőgépekben használnak közkedvelten.

A nagy igénybevételű, például autóiipari alkalmazásokban az akkumulátor a folyamatosan változó töltési és kisütési folyamatok miatt többnyire átmeneti (tranzien) üzemmódban működik, szintén ritkán éri el az egyensúlyi vagy kvázi-egyensúlyi állapotot. Ilyen körülmények között a feszültség alapú és a Coulomb-számlálási módszerek egyszerűen alkalmatlanok a SOC megbízható becslésére, mivel nem alkalmaznak olyan függvényeket, amelyek figyelembe veszik a feszültségesést, a hőmérséklet és a hiszterézis hatását, valamint figyelmen kívül hagyják az áramintegráció során felhalmozódó integrálási hibát. A SOC és a SOH, mint állapotleíró paraméterek, nem mérhetők közvetlenül, ezért a kutatók számos becslési módszert dolgoztak ki e probléma megoldására. A paraméter- és állapotbecslésre használt módszerek egymással való viszonya könnyebben áttekinthető, ha azokat modellezési szintek illetve skálák szerint

rendszerezük, ahogyan azt a 1-1. ábra is mutatja:



1-1. ábra Paraméter- és állapotbecslésre használt módszerek áttekintése különböző skálák szerint. (FEA – Finite Element Analysis, mely magyarul végeelem analízist jelent)

Fontos mérföldkövet jelentett a Doyle-Fuller-Newman modell (DFN) kidolgozása, amely a Li-ion akkumulátorok alapvető elektrokémiai modellezési kerete lett. A modell azonosítja a Li-ion akkumulátoron belüli, elektrokémiai hajtó folyamatokat, és ezek alapján az akkumulátor dinamikus viselkedését koncentrációkkal és potenciálokkal írja le [3]. A DFN modell előnyös a SOC és SOH meghatározásához, ha az anyagi tulajdonságok függvényei és paraméterei, mint például a porozitás, a diffúziós együtthatók, a vezetőképesség, az öregedési tényezők és az elektródgeometriák ismertek vagy mérhetők, valamint ha a modell parciális differenciál egyenletek (PDE) kiszámításának jelentős számítási igénye nem jelent problémát. A DFN-modellek elsődleges felhasználási területe az off-line, laborkörülmények között végzett numerikus számításokban van, mint például a végeelemes analízisben (FEA), ahol az akkumulátor dinamikájának és termikus válaszáinak elemzése, valamint a szerkezet optimalizálása részecske- vagy kontinuum-skálán a cél [4]–[10].

A mérnöki gyakorlatban azonban az akkumulátor modellezés főként empirikus jellegű, ahol a pontos anyagparaméterek nem állnak rendelkezésre, és az akkumulátor állapotára vonatkozó burkolt információkat a feszültség- és áramadatokból lehet kinyerni. Ezek az információk jellemzően az helyettesítő áramkör modellezési (ECM) technikával nyerhető ki a feszültség- és áramértékek alapján. Az ECM az akkumulátor viselkedését koncentrált és/vagy elosztott elektromos elemek megfelelően paraméterezett hálózatával írja le. A koncentrált elemek ellenállások, kondenzátorok és induktivitások, amelyek alkalmasak az akkumulátor töltésátviteli (*charge transfer*) és soros ellenállásainak, valamint a

kettősrétegű kapacitásának megvalósítására. Az akkumulátor elektrolitjában és elektródáiban megvalósuló diffúzió és migráció miatti ionszállítást elosztott elemek, jellemzően a Warburg-elem és a Konstans Fázisú Elem (CPE) modellezik. Egy adott ECM-ben az alkotó elemek száma és típusa az akkumulátor elektrokémiájának kívánt részletességétől függ. Néhány népszerű ECM a Rint, Thevenin/Randles és DP modell [11]. Az ECM megalkotásának célja, hogy egy robusztus és egyszerű modellfüggvényt kapjunk, amely a feszültség- és áramadatokra illeszthető, abból akkumulátor anyagszerkezeti paraméterek fejthetők vissza.

Az ECM nem csak anyagszerkezeti paraméter-, hanem állapotbecslésben is kedvelt akkumulátormodell, mivel meglehetősen egyszerű szerkezete és jól ismert matematikai apparátusa könnyen integrálható egy modellalapú becslőbe. A járműipari alkalmazásokban biztonsági okokból determinisztikus rendszereket szükséges használni, ami a Kálmán-szűrő alapú előrejelzők osztályának inherens tulajdonsága. A Kálmán-szűrő az ECM-et használja, annak paramétereit hangolja a működés során. A közelmúltban különböző típusú Kalman-szűrőket, mint a lineáris Kalman-szűrő (LKF), a kiterjesztett Kalman-szűrő (EKF), az „illatmentes” Kalman-szűrő (UKF) és a részecskeszűrő (PF) fejlesztettek ki [12]–[14], teszteltek és alkalmaznak sikeresen elektromos járművekben.

Az állapotbecslők másik osztályát a nemdeterminisztikus modellek alkotják, amelyek elhanyagolják a fizikai jelentést, az akkumulátort szürke vagy fekete dobozként kezelik. Ezek a módszerek a lágyszámításon (*Soft Computing*), például mesterséges neurális hálózatokon, genetikai algoritmuson vagy fuzzy-hálózaton alapulnak [15], [16]. A mesterséges intelligencia (AI) előnye, hogy kiemelkedő teljesítményt nyújtanak a hatalmas mennyiségű adatok gyors feldolgozásában és kiértékelésében, valamint képesek egyszerre és nagyobb időhorizonton több mintát és tendenciát is felismerni, mint a modellalapú módszerek. Az AI alapú modellek teljesítménye javítható, ha a tanítási folyamatban használt, a későbbi alkalmazási területre jellemző adathalmazok sokféleségét növeljük.

1.2. A töltöttségbecslés numerikus szimulációval való kiegészítésének motivációja

Mind a mesterséges intelligencia, mind a Kalman-szűrő alapú SOC-becslők előzetes ismereteket igényelnek az akkumulátorspecifikus paramétereiről és függvényekről. A Kálmán-szűrők használata esetén az alapul szolgáló ECM-et a feszültség-, áram-, impedancia- és hőmérsékleti adatok trendjeiből nyert paraméterekkel kell inicializálni. A

kezdeti paraméterek az akkumulátor használata során elvándorolnak (*drift*), amit a modellekben függvényekkel célszerű nyomon követni. Az akkumulátor biztonságos és megbízható működése szempontjából kiemelten fontos a hőmérséklet, az aktuálisan elérhető kapacitás és belső ellenállás függvénye. Az AI alapú SOC becslési módszereknél az akkumulátor feszültségének, áramának, impedanciájának és hőmérsékletének töltési és kisütési adatsorait használják a tanításhoz. Minél több, reprezentatív üzemmódot tanítanak be a képzési adatkészletekkel, annál hatékonyabb és pontosabb a SOC-becslés. Ahogy korábban említésre került, az akkumulátor modellek paraméterezése mérési adatokon nyugszik, melyek megszerzéséhez az akkumulátorokat laboratóriumi körülmények között, többlépcsős protokollok szerint mérik. Ez megköveteli, hogy az akkumulátorokat különböző hőmérsékleten, különböző áramokkal és különböző kezdeti SOC-szintekről töltsék és merítsék. Ezeket a lépéseket több százszor kell megismételni, hogy a leendő üzemi környezetre minél reprezentatívabb, lehetőleg az öregedésre is jellemző adatsorok is előálljanak. Érzékelhető, hogy a folyamat teljes időtartama a művelet végére elérheti akár a több hónapot, vagyis az egész folyamat nagyon időigényes, nem költséghatékony, és nagy infrastruktúra és mérőberendezés beruházást igényel. Mivel akár több száz lehetséges reprezentatív alkalmazási eset is előfordulhat, az ilyen hatalmas mennyiségű mérési adat előállításához a szimulációk ésszerű alternatívaként szolgálnak, a valós mérések kiegészítéseként. Ezen túlmenően, a szimuláció nagyon hatékony módja a felhasználási esetek elemzésének különböző használati körülmények és konfigurációk esetén, például 18650 típusú akkumulátorok modulban vagy csomagban történő öregedése esetén [17]–[22]. Továbbá a FEA, amely a mérnöki és matematikai modellezésben alkalmazott numerikus megoldók egyik kategóriája, szintén hasznos az akkumulátor belső hőmérsékletének és hűtési dinamikájának 3D-ban történő vizsgálatához [23], amelyek valós mérésekkel nagy kihívást jelentenek és nem költséghatékonyak. A FEA ígéretes platformot jelent a legmodernebb vezetési forgatókönyvek, például a világméretű harmonizált könnyűgépjármű-vizsgálati eljárás (WLTP) vagy az új európai vezetési ciklus (NEDC) 2D-s vagy 3D-s akkumulátorcsomagokon történő futtatásához is. [24].

1.3. Problémafelvetés és meglévő megoldások

Az akkumulátorok végeselemes elemzése elektrokémiai oldalról a DFN modellre támaszkodik. A DFN-modell és így a szimulációk pontosságát és érvényességét a DFN-modell felbontását meghatározó PDE-k és a PDE-ekben használt paraméterek határozzák

meg. Éppen ezért kulcsfontosságú, hogy olyan érvényes anyagi és geometriai paraméterekkel rendelkezünk, amelyek illeszkednek a DFN modellhez, és a kívánt pontossággal írják le a szimulált akkumulátort.

Mivel a Li-ion akkumulátor egy komplex elektrokémiai rendszer, így a legtöbb ilyen paraméter, mint például a diffúziós együtthatók, ionvezetőképességek, porozitások, aktiválási energiák, Bruggemann együtthatók az elektrokémia szakterülethez kapcsolódik. Következésképpen az elektrokémiában a paraméterek mérésére használt eszközöket az akkumulátorokra is átvették. Krewer *et al.* [3] és Li *et al.* [25] összefoglaltak számos létező technikát az elektrokémiai paraméterek összegyűjtésére. Ezek a mérések két típusba sorolhatók mikro- vagy makroszkopikus jelentőségük szerint:

- közvetlen mérések, amelyek alapvetően a cella szétszerelését és speciális cellaelőkészítést igényelnek, például pásztázó elektronmikroszkópia (SEM), röntgendiffrakció (XRD), transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM), röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS), nukleáris mágneses rezonancia spektroszkópia (NMR) [26]stb.
- Az olykor dinamikus módszereknek nevezett közvetett mérések közé tartozik az elektrokémiai impedancia-spektroszkópia (EIS), a potenciosztatikus intermittáló titrálási technika (PITT), a galvanosztatikusan intermittáló titrálási technika (GIT), a galvanometria, a potenciometria, a kronoamperometria stb.

Itt kell hangsúlyozni, hogy a fentiekben felsorolt mérések kiegészítik egymást. A közvetett mérések pontosabb és eleve közvetlen információkon alapulnak, amelyek alapján a vizsgált cella jellemzőit *in situ* tovább lehet pontosítani. A közvetett mérések valójában akkor kerülnek előtérbe, ha csak a cella feszültségeit, áramait és hőmérsékletét lehet mérni.

A közvetlen mérések egyik fő előnye, hogy lehetővé teszik az anyagok szemcsés, molekuláris szintű vizsgálatát, ezért hasznos például a porozitás, az anyagösszetétel és az öregedés hatásának tanulmányozására. [27]–[30]. Bár a közvetlen mérések a legpontosabbak, azok költségesek, és a mintát speciálisan elő kell készíteni. Míg másik esetben, a közvetett mérések esetében, a cella burkolt elektrokémiai paramétereit a makroszkopikus dinamikai adatokból, például a feszültségből és az áramból kell kinyerni egy megfelelő matematikai vagy adatvezérelt modell és egy modellfüggő illesztési függvény segítségével. Ez kedvezőbb a közvetlen méréssel szemben, mert egy akkumulátor feszültségét, áramát és hőmérsékletét *in situ* lehet mérni, a cella szétszerelése nélkül. A cella működés közbeni vizsgálata kizárja a közvetlen mérési

technikák alkalmazását.

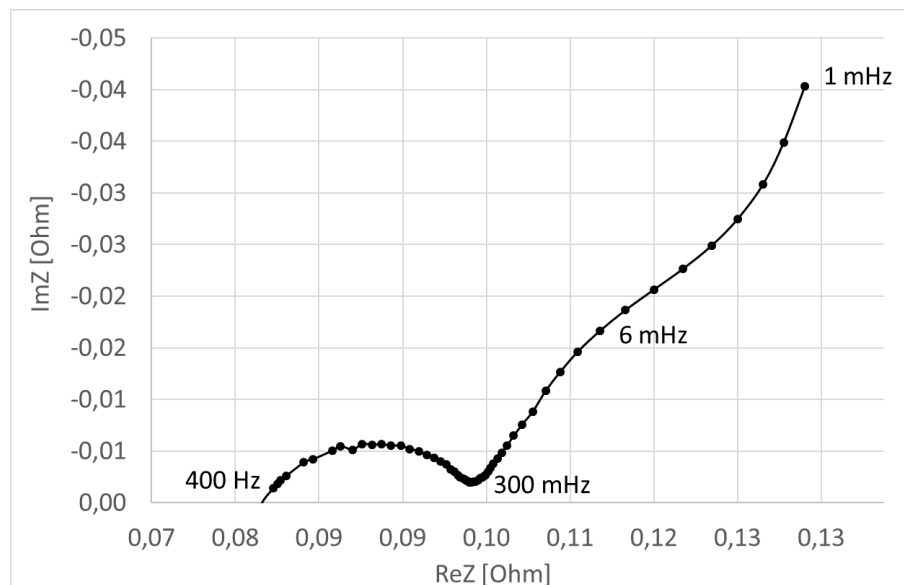
A mért feszültség és áram adatokat utófeldolgozásnak vetik alá, ahol a modell paramétereit paraméter illesztéssel (*regresszióval*) határozzák meg, majd az így nyert jellemzőket végül elektrokémiai mennyiségekké alakítják. Időtartományban ezt általában a kapocsfeszültség-görbékre való illesztéssel érik el, melyek a töltő- vagy merítőáramok feszültségválaszaiban követhetők nyomon [31]–[35]. Megállapították, hogy frekvenciatartományban az impedancia regresszió kedvező [36], [37]. A porózus elektróda modell impedancia válaszát Meyers *et al.* [38] tanulmányozta. A regressziós algoritmusok többfélék lehetnek, gyakran használják a genetikai algoritmust (GA), a Kalman-szűrőt és a nemlineáris legkisebb négyzetek különböző megoldók, például Levenberg-Marquardt, Newton-Raphson, kvázi-Newton és Gauss módszerek alkalmazásával. [39]. Számos forrásban a Randles-áramköri paraméterek, mint például a R_{ct} töltésátviteli ellenállás, a C_{dl} kettősréteg-kapacitás, a R_s soros ellenállás, a σ Warburg-koefficiens és a τ_D diffúziós időállandó [40]–[42] vagy elektrokémiai paraméterek, például D_s a Li-ionok diffúziós együtthatója a szilárd fázisban, a Li-ionok D_l diffúziós együtthatója az elektrolitban, a Li c_s koncentrációja az elektródban, a szeparátor ϵ_{sep} porozitása, az elektródok ϵ_s porozitása, a k_0 reakciósebesség és a t_+ átviteli szám [43]–[48]. A geometriai szerkezetek és a cella elektrokémiai paraméterei, például a szilárd fázisú diffúziós együtthatók közötti kapcsolatot Cooper *et al.* [49], Sapoval *et al.* [50] és Zou *et al.* [51] különböző fraktálszerű pórusformákban vizsgálta. Rámutattak, hogy a pórus alakja befolyásolja az EIS impedancia spektrumot. A hagyományos DFN modellek azonban egyszerű gömb alakú részecskékre támaszkodnak, ezért a pórusok és a részecskék különleges formáit nem veszik figyelembe ezekben a modellekben. Ezenkívül Song *et al.* [52] kimutatta, hogy a részecske geometriák és pórusformák elhanyagolható hatással vannak az EIS impedancia jellemzőire a diffúziós impedancia nagyfrekvenciás tartományában. Levi *et al.* [53] több ígéretes egyenértékű áramköri modellt értékelt és hasonlított össze, amelyek alkalmasak az EIS impedancia spektrumok illesztésére, különösen az alacsony frekvenciájú tartományban, ahol a diffúzió dominál. Átfogó összehasonlításuk felhívja a figyelmet az EIS-spektrumok eltéréseire, amelyek a különböző részecskeméret, ion- és elektromos vezetőképességek, szilárd fázisú diffúziós együtthatók és elektródvastagságok hatásaiból adódnak. Ezen inhomogenitások hatását Bisquert és munkatársai egy állandó fáziselem-alapú diffúziós modellezési technikával vizsgálják. Baker *et al.* [54] a szilárd fázisú diffúziót tanulmányozta többfázisú elektródaanyagokban, és erős nemlineáris függést mutatott ki a szilárd fázisú

diffúziós együttható és az SoC között a fázisátmenetek során. Guo *et al.* [55] egy nagyon ígéretes módszert tett közzé a szilárd fázisú diffúziós együttható becslésére az AC gerjesztő jel alapján, és kimutatta a szilárd fázisú diffúziós együttható függését a különböző elektrokémiai paraméterek alkalmazásától. Cabanero *et al.* [56] több kereskedelmi forgalomban kapható Li-ion akkumulátor szilárd fázisú diffúziós együtthatóját becsülték meg GITT-tel. Dong *et al.* [57] bemutatott egy módszert a paraméterek becslésére, amelyben CPE-t használták a diffúzió és a kettősréteg-hatás modellezésére. Az ECM-ek különböző konfigurációit javasolták, amelyek alkalmasak az EIS impedancia mérések alapján az ellenállásos, kapacitív, induktív és elosztott elemek értékeinek kinyerésére. A CPE hasznos alkalmazásáról a diffúzió modellezésére Huang *et al.* is beszámolt [58]. Guha *et al.* [59], Zhuang *et al.* [60] és Scipioni *et al.* [61] egy általános távvezetékmodellt használtak az egyenértékű áramkörü paraméterek becslésére, ahol egyetlen CPE használata helyett több RC-ágot implementáltak a diffúzió modellezéséhez. Az akkumulátorok elektrokémiai paraméterei becsülhetők egy fizikai-kémiai modell dinamikus kisülési görbékre történő illesztésével Park *et al.* szerint [62]. Ezekben a tudományos jelentésekben a becsült elektrokémiai paraméterek a más-más cellatípusokhoz és konfigurációkhoz tartoznak, továbbá hiányzik a FEA-ban a DFN modellhez szükséges anyagadatok teljes, koherens listája. Továbbá nem számoltak be jelentős technikákról arra vonatkozóan, hogy a DFN-modellbe implementálandó, a modellt hitelessé tevő karakterisztikus cella méreteket hogyan lehet közvetett mérésekkel megkapni? A karakterisztikus méret két jellemzője, az A_{cell} elektródlemez keresztmetszeti területe és a modellezett cella "szendvics", ún. egységnyi cellavastagság L_{cell} vastagsága.

1.4. Újszerű megoldás - az értekezés tárgya

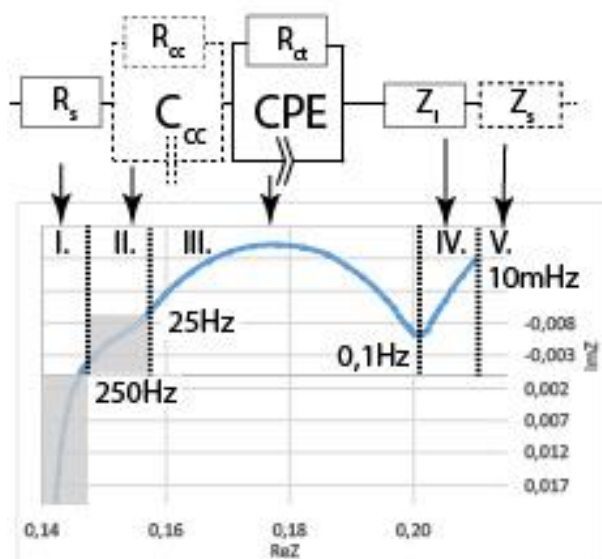
A fent említett problémák leküzdése érdekében olyan technikát dolgoztam ki, amely a hiányzó geometriai adatokat a diffúziós impedanciából származtatja. A klasszikus becslési technikák - amint arra az előző bekezdésben utaltam - a diffúzióval kapcsolatos paramétereket a szilárd fázisú diffúziós impedanciából nyerik ki olyan helyettesítő villamos modell segítségével, melyben Warburg-elemet és CPE-t használnak. Az adatgyűjtés és a paraméterek illesztése abban az alacsony frekvenciatartományban, ahol a szilárd fázisú diffúzió dominál a transzport folyamatokban – hozzávetőleg a 0,1-10 mHz-es frekvencia intervallum –, azonban nagyon hosszú mérési időt és a függvényillesztésben komoly kihívást jelent. Illesztés tekintetében ebben a tartományban

a legfőbb probléma az erősen nem lineáris, többszörös „görbületet” is tartalmazó, komplex impedancia karakterisztika, melyre úgy kell modellfüggvényt illeszteni, hogy az a lehető legjobb pontosság mellett továbbra is megőrizze fizikai jelentéstartalmát, továbbá az illesztő algoritmus számára konvergens egyenletrendszert eredményezzen. Egy jellegzetes komplex impedancia karakterisztikát mutat a 1-2. ábra:



1-2. ábra Egy 18650-es típusú cella jellegzetes komplex impedancia karakterisztikája 400 Hz és 1 MHz között

Ezenkívül a szilárd fázisú diffúzió a részecskéknek a szilárd elektródmatrixon belüli diffúziójához kapcsolódik, mely tömören mikroszintnek nevezhető. Itt a jellemző méretek az elektródaanyagot alkotó szemcsék néhány mikrométeres nagyságrendébe tartoznak, és nem hordoznak használható információt a makroszintű méretekről, például a cella keresztmetszeti területeiről. Következésképpen a figyelmem a szilárd fázisú diffúzió helyett a diffúziós impedancia korai, 100 mHz - 10 mHz-es frekvencia intervallumra redukált tartományból – ún. diffúziós impedancia „farokrészéből” – származó adatok kinyerésére összpontosított. E módszer használatának érdemlegességében Huang *et al.* megelőző munkája adott motivációt [58]. A redukált tartomány és az egyes tartományokhoz társítható ECM elemeket mutatja be a 1-3. ábra:



1-3. ábra Egy 18650-es típusú cella jellegzetes redukált impedancia karakterisztikája 400 Hz - 10 mHz régióban.

Mindennek alapján fő hipotézisem az, hogy a vizsgált akkumulátor esetében, a farokrész frekvencia régiójában elegendő idő áll rendelkezésre ahhoz, hogy az iontranszport az elektrolitban, a cella teljes keresztmetszetén belül kialakuljon, de nincs elegendő idő ahhoz, hogy az ionok többsége interkalálódjon az elektródmatrixba. Más szóval, az adott i aktív részecske esetében a frekvenciafüggő diffúziós hossz $l_{d,i} = \sqrt{(D_i/j\omega)}$ ebben a frekvenciatartományban rövid, ezért a szilárd fázisú diffúzió hatása a farokrész vizsgálata esetén elhanyagolhatónak tekinthető.

Ilyen körülmények között az ionok diffúzióval kapcsolatos paraméterei az elektrolitban valóban jellemzik a cella makroszintű szerkezetét, és felhasználhatók az akkumulátorspecifikus makroszintű elektrokémiai paraméterek meghatározására.

E hipotézis bizonyítása érdekében először EIS-méréseket végeztem, hogy impedancia adatokat nyerjek a celláról. Ezt követően az impedanciajellemzőket a Randles-féle egyenértékű áramköri modell alkalmazásával illesztettem egy általánosított Warburg-elem kiterjesztésével, amelynek célja a nem ideális – ún. nem-fickiánus – folyadékfázisú diffúzió modellezése volt a farokrészben. Az adatok farokrészből való kinyerésének további előnye a teljes diffúziós impedancia spektrum vizsgálatával ellentétben a gyorsított adatgyűjtés, valamint az egyszerűbb és robusztusabb impedanciaillesztés lehetősége. Az illesztés eredményei alapján meghatároztam olyan alapvető paramétereket, mint a $D_{l,0}$, A_{sep} , L_{cell} és D_s valamint egy karakterisztikus 18650 Li-ion-cella paraméterkészletét. Időtartománybeli dinamikus méréseket is végeztem, hogy az akkumulátor belső ellenállását időtartományban is értékelhessem. A mérési hibák

csökkentése érdekében a cella belső ellenállását mind frekvencia-, mind időtartománybeli mérés alapján is elvégeztem.

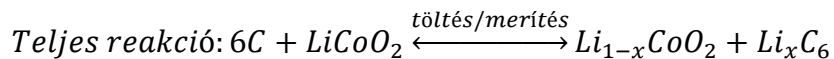
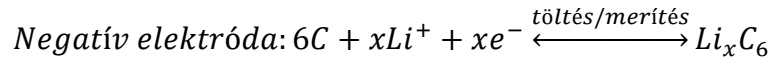
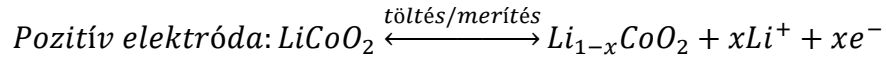
A 2. fejezetben a Li-ion akkumulátorok FEA-ban történő modellezési keretét mutatom be, ahol ismertetem az irányadó PDE-eket, a perem- és kezdeti feltételeket, valamint a különböző cellageometriák hatását. A 3. fejezet a vizsgált 18650-es cellára azon átvett jellemző elektrokémiai paraméterekből állít össze egy karakterisztikus cellát, melyek nem voltak mérhetőek a bemutatott módszerrel, szükséges volt mások eredményeire támaszkodnom. A 4. fejezet a munkámban alkalmazott mérésekhez szükséges műszerezést mutatja be. Ezután az 5. fejezetben a frekvenciatartományban az impedanciaadatokra való illesztés során használt kiterjesztett ECM-ek matematikai hátterét részletezem. Ez a fejezet bemutatja annak matematikai hátterét, hogy hogyan lehet az anyagi paramétereket kinyerni a Li-ionok folyadékfázisú diffúziójának impedancia-válaszából. Továbbá ugyanez a fejezet az ECM-ek különböző konfigurációinak illesztési pontosságát értékeli az EIS-adatokon, ahol meghatározom a legjobb konfigurációt a paraméter identifikáláshoz. Az 6. fejezetben alkalmazom módszeremet egy Samsung 18650 26F 2,6Ah cellán és kiszámítom a rá érvényes anyagjellemzőket. Az így előállt paraméterkészlettel felruházott termo-elektrokémiai modellemmel, a 7. fejezetben a szimulált feszültség-, áram- és hőmérséklet-kimenetek átfogó összehasonlítását mutatom be valós (*referencia*) mérésekkel. Ezenkívül a becsült geometriai paramétereket CT-mérésekkel is összehasonlítom, hogy értékeljem a paraméterbecslési technikám pontosságát. A 8. fejezetben bemutatom, hogyan lehet a szimulációs modellt cellafeszültséget becsülő mesterséges intelligencia tanítására használni, illetve miért és mennyire alkalmasak a szimulált adatsorok a tanítási folyamat gyorsítására és pontosítására. A 9. fejezet összefoglalja e munkában elért fontos eredményeket.

2. FEJEZET - LI-ION AKKUMULÁTOROK MODELLEZÉSI KÖRNYEZETE

2.1. A Li-ion akkumulátor reakciója és szerkezete

Az első kereskedelmi forgalomban kapható, Li-ion alapú cellát 1990-ben vezették be a piacra, nagyrészt Dr. John Goodenough, a Texasi Egyetem munkatársának munkája alapján. E kezdeti típus, illetve ahogy a bevezetőben már említésre került, a későbbi továbbfejlesztett változatokban is mint komponens, résztvevő elektródaanyag a LiCoO_2

és grafit. Az akkumulátorban lejátszódó, alapvető reakciókban az adalékanyagok szerepe elhanyagolható, ráadásul a reakciók ismertetése egyszerűbb az adalékanyagoktól mentes elektródaszerkezet mellett, így a következőkben az LCO típust veszem ismertetésem alapul. Az elektródreakciók az alábbi egyenletek formájában adhatók meg:



A LiCoO_2 sztöchiometrikus oktaédes rácsszerkezetű, Li^+ és Co^+ rétegek váltakozó elrendeződésével. A töltési folyamat során a lítiumionok (ionos állapotban) kilépnek a pozitív elektródanyag rétegszerkezetéből, egy elektron felszabadul, és ezzel egyidejűleg a Co^+ átmeneti fém oxidálódik, mely során az Co^{3+} -ról Co^{4+} -ra alakul. A merítési folyamat során a folyamat ezzel ellentétes, vagyis a Li^+ interkalációjával a rácsba a Co^{4+} -ról Co^{3+} -ra redukálódik, egy elektront nyerve. A Li^+ interkalációjával a grafit köztes rétegébe egyidejűleg egy elektront nyer a rácsból, hogy atomállapotú lítiummá alakuljon. A merítési folyamat során az atomi állapotú lítium elveszít egy elektront, és lítiumionná (ionos állapotúvá) válik, és de-interkalálódik a grafitrétegekből. Mivel a lítium oda-vissza mozog a pozitív és a negatív elektróda között, ún. „hintaszékes” (*rocking-chair*) akkumulátornak is nevezik ezt a típust. A Sony Corporation volt az első, amely lítiumion-akkumulátornak nevezte, és ezt az elnevezést használja általában a nagyközönség is manapság.

Általában a Li-ion akkumulátorok elektrokémiailag aktív elektródanyaga a lítium-fém-oxid a pozitív elektródhoz és litizált szén a negatív elektródhoz. Ezeket az anyagokat egy fémfóliás áramszedőre ragasztják kötőanyaggal, jellemzően polivinilidén-fluoriddal (PVDF) vagy polivinilidén-fluorid-hexafluorpropilén (PVDF-HFP) ko-polimerrel, és egy vezető hígítóval, jellemzően nagy felületű korommal vagy grafittal. A pozitív és negatív elektródákat egy mikroporózus polietilén vagy polipropilén elválasztó fólia választja el elektromosan a folyékony elektrolitot alkalmazó termékekben, egy gél-polimer elektrolit réteggel a gél-polimer akkumulátorokban, vagy egy szilárd elektrolit réteggel a szilárdtest akkumulátorokban. A Li-ion akkumulátorok kereskedelmi forgalomba hozatala óta a változatok széles skáláját vezették be. Az egyik típus, a gél-polimer Li-ion akkumulátorok ugyanazokat az aktív anyagokat használják, mint a folyékony elektrolitot alkalmazó termékek, de más konstrukcióban, amely lehetővé teszi a vékony alakú cellák

gyártását. A gél-polimer akkumulátorok, amelyeket a piacon polimer Li-ion akkumulátoroknak is neveznek, olyan termékek, amelyekben a hagyományos akkumulátorokban használt mikroporozus elválasztófóliát egy folyékony elektrolittal átitatott PVDF-HFP vagy más polimer réteggel helyettesítik, és a szilárd áramgyűjtő fóliát jellemzően egy nyitott, nyújtott fém áramgyűjtő ráccsal helyettesítik. A gél-polimer cellákban a pozitív, a szeparátor és a negatív réteget a polimer, jellemzően a PVDF-HFP köti össze, és monolitikus eszközzé laminálható. E különbségek ellenére az aktív cellakémia azonos maradhat a hengeres vagy prizmás Li-ion akkumulátorokéval. A klasszikus lítium-ion akkumulátorokon alapuló polimer lítium-ion akkumulátorok a következő kívánatos tulajdonságokkal rendelkeznek:

- Rugalmasabb: Különböző formákba hozhatók.
- Nagyobb biztonság és megbízhatóság.
- Hosszabb ciklikus élettartam és kevesebb kapacitáscsökkenés.
- Nagy volumenű felhasználási hatékonyság.
- Szélesebb körű alkalmazások.

El kell ismerni, hogy a jelenlegi Li-ion akkumulátoroknak is vannak hiányosságai, például a következők:

- Magas költségek: főleg a LiCoO_2 pozitív elektróda anyagának magas ára miatt. A pozitív elektródanyag-technológia folyamatos fejlesztésével együtt a $\text{Li}[\text{NiCoCo}_x\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$, LiFePO_4 és LiMn_2O_4 pozitív elektródanyagként használható, ami jelentősen csökkenti a költségeket.
- A túltöltés elkerülése érdekében speciális védelmi áramkörnek, az úgynevezett akkumulátor-felügyelő rendszernek (BMS) kell lennie.
- Gyenge kompatibilitás a hagyományos újratölthető akkumulátorokkal: csak azokban az esetekben, amikor három közönséges (kb. 3,6 V-os) akkumulátorra van szükség, a lítium-ion akkumulátorok helyettesíthetők.

A domináns előnyeihez képest azonban ezek a hiányosságok nem jelentenek komoly problémát, különösen akkor, ha néhány csúcstechnológiás és nagy hozzáadott értékű termékben használják. Ezért a Li-ion akkumulátorok a belátható jövőben is nagyon széleskörű alkalmazásokkal rendelkeznek majd.

2.2. Pozitív elektróda anyagok

A kereskedelmi forgalomban kapható Li-ion akkumulátorok pozitív elektródanyagai

aktív anyagként litizált fénoxidot használnak. A Sony által forgalmazott első Li-ion termékek LCO-t használtak. A közelmúltban olyan cellákat fejlesztettek ki, amelyek kevésbé költséges anyagokat, például LiMn_2O_4 (spinell), vagy nagyobb Coulomb kapacitású anyagokat, például $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ -t használnak. A piacképes elektrodaanyagoknak számos követelménynek kell megfelelniük. Ezek a tényezők irányítják a pozitív elektródanyagok kiválasztását és fejlesztését. A nagy kapacitás eléréséhez az anyagoknak nagy mennyiségű lítiumot kell tartalmazniuk. Továbbá az anyagoknak ezt a lítiumot reverzibilisen, kevés szerkezeti változással kell kicserélniük, hogy hosszú élettartamot, magas Coulomb hatékonyságot és nagy energiahatékonyságot tegyenek lehetővé. A nagy cellafeszültség és a nagy energiasűrűség eléréséhez a lítiumcsere-reakciónak magas potenciálon kell lejátszódnia a lítiumhoz képest. Amikor egy cellát feltöltünk vagy kisütünk, egy elektron eltávolodik vagy visszatér a pozitív anyagba. Ahhoz, hogy ez a folyamat nagy sebességgel történhessen, az anyagban az elektronikus vezetőképességnek és a Li mobilitásának nagyoknak kell lennie. Emellett az anyagnak kompatibilisnek kell lennie a cella többi anyagával; különösen nem szabad, hogy oldódjon az elektrolitban. Végül az anyagnak elfogadható költségűnek kell lennie. A költségek minimalizálása érdekében az olcsó anyagokból, alacsony költségű eljárással történő előállítás az előnyös.

Számos pozitív elektroda anyagot fejlesztettek ki, és ezek közül sok már kereskedelmi forgalomban is kapható. A kereskedelemben kapható anyagok mindegyike kétféle szerkezetű. A LiCoO_2 , LiNiO_2 és a rokon anyagok, mint például a $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, réteges szerkezetűek, míg a LiMn_2O_4 vagy a "spinell" anyagok háromdimenziós "vázszerkezettel" rendelkeznek. A *spinell* kifejezés formálisan az ásványra (MgAl_2O_4) utal, bár a kifejezést egyenértékű szerkezetű anyagokra is használják. A LiCoO_2 vagy $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ esetében a kobalt- vagy nikkelatomban az oxigén oktaéderekben, a lítiumatomok pedig az oxigénrétegek közötti térben helyezkednek el. A LiMn_2O_4 (spinell) anyagok azonban háromdimenziós vázszerkezettel vagy alagutas szerkezetű MnO_2 alapúak. A spinellben a lítium az MnO_2 szerkezetben a tetraéderek helyek egynolcadát tölti ki, mivel a Mn-központú oxigén-oktaéderek az oktaéderek helyek felét töltik ki.

Az általános pozitív elektrodaanyagok feszültség- és kapacitásjellemzői a következőkben foglalhatók össze az 2-1. táblázat szerint.

2-1. táblázat Pozitív elektródaanyagok karakterisztikái ([63] 35.3 táblázata alapján)

Anyag	Fajlagos kapacitás (mAh/g)	Középfeszültség vs Li	Előnyök vagy hátrányok
$LiCoO_2$	155	3,88	Leggyakoribb alapanyag, Co drága
$LiNi_{0,7}Co_{0,3}O_2$	190	3,7	Közepesen drága
$LiNi_{0,8}Co_{0,2}O_2$	205	3,73	Közepesen drága
$LiNi_{0,9}Co_{0,1}O_2$	220	3,76	Legnagyobb fajlagos kapacitásúak
$LiNiO_2$	200	3,55	Legnagyobb exoterm dekompozíciójú
$LiMn_2O_4$	120	4,00	Mn olcsó, legkisebb exoterm dekompozíciójú

A pozitív elektróda anyaga, a $LiCoO_2$ jó kapacitást (155 mAh/g) és nagy feszültséget (3,9 V vs. Li) biztosít. A $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ anyagok nagyobb kapacitást, akár 220 mAh/g-ot kínálnak, bár 0,2 V-tal alacsonyabb feszültséggel, mint a $LiCoO_2$ vagy a $LiMn_2O_4$. A spinell, $LiMn_2O_4$ szintén kereskedelmi érdeklődésre tart számot, különösen olyan alkalmazásokban, amelyek költségérékenyek vagy kivételes stabilitást igényelnek visszaélés esetén. Kapacitása alacsonyabb, 120 mAh/g, feszültsége valamivel magasabb, 4,0 V a Li-hez képest, de tároláskor nagyobb kapacitásvesztéssel jár, különösen magas hőmérsékleten, mint a $LiCoO_2$ -t vagy $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ -t használó celláké.

2.3. Negatív elektróda anyagok

Az 1970-es évek eleje óta az interkalációs vegyületeket a lítium akkumulátorok elektródanyagaként tartják számon. Az 1970-es években és az 1980-as évek elején a lítium akkumulátorok fejlesztésére irányuló erőfeszítések azonban a lítiumfém negatív elektródként való használatára összpontosítottak, a fém nagy fajlagos kapacitása miatt. Lenyűgöző teljesítményű cellákat fejlesztettek ki, és néhányat kereskedelmi forgalomba is hoztak, azonban a lítiumfém akkumulátorokkal kapcsolatos biztonsági kérdések arra késztették az iparágat, hogy a lítiumfém helyett a lítium szénbe történő interkalációjára koncentráljon a negatív elektródon. A lítiumfém biztonsági problémáit a lítium morfológiájának megváltozásával magyarázták, ahogy a cellát ciklikusan működtetik. A negatív elektródák biztonsági tulajdonságai összefüggésbe hozhatók a felületükkel, így míg a lítiumfém negatív elektródák tulajdonságai a használat során változnak, addig a szénelektródák stabil morfológiát kínálnak, ami következetes biztonsági tulajdonságokat eredményez a hasznos élettartamuk alatt [64]. Kis felületű szén felhasználásával

elfogadható önmelegedési sebességű elektródák állíthatók elő. A Sony által forgalmazott első Li-ion akkumulátorok a negatív elektródnál petróleumkokszt használtak.

A kokszalapú anyagok jó kapacitást (180 mAh/g) biztosítanak, és a grafitos anyagokkal ellentétben stabilak propilénkarbonát (PC) alapú elektrolitok jelenlétében [64]. Az 1990-es évek közepén a legtöbb Li-ion cellában grafitos gömböket alkalmazó elektródákat használtak, különösen egy mezokarbonos mikrogyöngy (MCMB) típusú szenet.

Az MCMB szén nagyobb, 300 mAh/g fajlagos kapacitással és alacsony felülettel rendelkezik, így alacsony irreverzibilis kapacitást és jó biztonsági tulajdonságokat biztosít. A közelmúltban a negatív elektródákban a széntípusok szélesebb választékát alkalmazták. Egyes cellák természetes grafitot használnak, amely nagyon alacsony áron elérhető, míg mások olyan keményszén alkalmaznak, amelyek nagyobb kapacitást biztosítanak, mint a grafitos anyagok.

A szén (LiC_6) elméleti fajlagos kapacitása 372 mAh/g. A keményszén-anyagok nagyobb kapacitást kínálnak, több mint 1000 mAh/g, de nem értek el széles körű elfogadottságot, mivel nagyobb irreverzibilis kapacitással és magasabb feszültséggel (~1 V a lítiummal szemben) rendelkeznek, mint a grafitos anyagok [65]. A keményszén anyagok erősen dezorganizáltak.

2.4. Elektrolitok

A Li-ion akkumulátorokban négyféle elektrolitot használtak: folyékony elektrolitok, gélelektrolitok, polimer elektrolitok és kerámia elektrolitok. A folyékony elektrolitok lítiumsó oldatai szerves oldószerekben, jellemzően karbonátokban. A polimerelektrolit olyan folyadék- és oldószermentes anyag, amelyben egy sónak egy nagy molekulatömegű polimerben való feloldásával ionvezető fázis jön létre, míg a gélelektrolit olyan ionvezető anyag, amelyben egy só és egy oldószer egy nagy molekulatömegű polimerrel van feloldva vagy keverve [66]. A Li-ion akkumulátorokhoz kifejlesztett gélelektrolitok jellemzően PVDF-HFP, LiPF_6 vagy LiBF_4 só és karbonát oldószer filmjei. A PVDF-HFP filmhez a további szerkezeti egység érdekében füstölt szilícium-dioxidot is hozzá lehet adni. A polimer elektrolitok potenciális előnyei közé tartoznak az alacsony illékonyaságukból és nagy viszkozitásukból eredő jobb biztonsági tulajdonságok, mivel nem tartalmaznak illékony, gyúlékony oldószerkomponenst. A gél-elektrolitok lehetséges előnye, hogy a folyékony fázis elnyelődik a polimerben, így kevésbé valószínű, hogy szivárog az akkumulátorból, azonban egy tipikus, folyékony elektrolitot alkalmazó Li-ion akkumulátorban az elektrolit szinte teljesen elnyelődik az elektród és a

szeparátor anyagaiban. A piacon és a szakirodalomban a gél-elektrolitokat gyakran gél-polimer elektrolitoknak, a gél (vagy gél-polimer) elektrolitokat alkalmazó cellákat pedig gél-polimer vagy egyszerűen polimer celláknak nevezik. A kerámia elektrolitok szervesetlen, szilárd halmazállapotú anyagokra utalnak, amelyek ionikusan vezetőképeseek. A legtöbb jelenleg használt Li-ionos elektrolit a LiPF_6 -ot használja sóként, mivel oldatai nagy ionvezetőképességgel ($> 10^{-3} \text{ S/cm}$), magas lítiumion-átadási számmal ($> 0,35$) és elfogadható biztonsági tulajdonságokkal rendelkeznek. Amint azt az alábbiakban áttekintjük, számos más só is felkeltette az ipari érdeklődést, különösen a LiBF_4 . A jelenleg használatos elektrolitokat karbonátos oldószerekkel fogalmazzák meg. A karbonátok aprotikusak, polárisak és nagy dielektrikussággal rendelkeznek, így képesek a lítiumsókat nagy koncentrációban ($> 1 \text{ M}$) szolválni. A cellák elektródaanyagaival is kompatibilisek a potenciál széles tartományában. Míg az ipar kezdetben a propilénkarbonát (PC) alapú oldatokra összpontosított, a jelenlegi készítmények más karbonátokat, nevezetesen etilén-karbonátot (EC), dimetil-karbonátot (DMC), etil-metil-karbonátot (EMC) és dietil-karbonátot (DEC) használnak, mivel a PC a grafit-elektrodokban degradációt okoz, és ko-interkalálódik a lítiummal, ami hámláshoz vezet. A Li-ion elektrolit oldószerének kiválasztását az alkalmazás alacsony hőmérsékleti követelményei is befolyásolják. Az alacsony hőmérsékletű elektrolitok alacsony viszkozitású, alacsony fagyáspontú oldatokat használnak.

A nem vizes elektrolitok esetében az oldószerek széles skáláját értékelték, beleértve a karbonátokat, étereket és acetátokat. Az ipar most a karbonátokra összpontosít, mivel ezek kiváló stabilitást, jó biztonsági tulajdonságokat és az elektróda anyagokkal való kompatibilitást kínálnak. A tiszta karbonátos oldószerek jellemzően 10^{-7} S/cm -nél kisebb belső oldat vezetőképességgel rendelkeznek, dielektromos állandójuk > 3 , és nagy koncentrációban szolválják a lítiumsókat.

A jelenlegi Li-ion cellákban használt elektrolit-formulák jellemzően két-négy oldószert használnak. A több oldószert tartalmazó készítmények jobb cellateljesítményt, nagyobb vezetőképességet és szélesebb hőmérsékleti tartományt biztosíthatnak, mint az egy oldószeres elektrolit. Például az EC alacsony irreverzibilis kapacitással és alacsony kapacitás-csökkenéssel jár, ha grafitos negatív elektródákkal együtt használják. Az EC számos kereskedelmi forgalomban kapható elektrolit-készítményben megtalálható, de szobahőmérsékleten szilárd anyag. A több oldószeres formulák gyakran tartalmazzák EC-t, így beépítve annak kívánatos tulajdonságait, miközben más oldószereket használnak a keverék fagyáspontjának és viszkozitásának csökkentése érdekében. Ezek

az oldatok általában magas vezetőképességet, 10^{-2} S/cm-t kínálnak, és néhány oldószer, mint például a PC és az EMC, jó vezetőképességet biztosít alacsony hőmérsékleten és magas forráspontot.

Sok oldószerpár bináris 1:1 keverékben, a vezetőképesség 1 M LiPF₆ esetén a legmagasabb, és ezek a készítmények -40°C-tól 80°C-ig folyékonyak. Más keverékek, köztük az EC:DEC, EC:DMC és EC:EMC jó vezetőképességet és alacsony kapacitáscsökkenést biztosítanak. Különösen az EC:EMC keverékek 0,9 mS/cm vezetőképességet biztosítanak -40°C-on, és alacsony kapacitáscsökkenést. A PC:DME 1:1 arányú LiPF₆ és különböző szerves sók oldatainak vezetőképessége, amely az oldatok vezetőképességét mutatja 0,25 M és 2 M között. A LiPF₆ kínálja a legnagyobb vezetőképességet, 13 mS/cm-t 1,2 M-nál, bár a szerves sókkal készült oldatok hasonló vezetőképességet kínálnak, akár 11 mS/cm-t is.

2.5. Az elektrolit-formuláció, az irreverzibilis kapacitás és a SEI

A Li-ion akkumulátorokban alkalmazott oldószereknek stabilnak kell lenniük mind az anódos, mind a katódos potenciálon, amely a Li-ion cellákban megtalálható, 0 V-tól 4,2 V-ig a lítiummal szemben. Egyetlen gyakorlati oldószer sem stabil termodinamikailag a lítiummal vagy Li_xC₆-mal szemben 0 V vs. Li közelében, de sok oldószer korlátozott reakcióban passzíváló filmet képez az elektród felületén. Ez a film térben elválasztja az oldószert az elektródtól, ugyanakkor ionvezetőképes, és így lehetővé teszi a lítiumionok átjutását. A passzíváló film, amelyet szilárd elektrolit-interfázisnak (SEI) nevezünk, ezért külső eredetű (*extrinsic*) stabilitást kölcsönöz a rendszernek, lehetővé téve olyan cellák gyártását, amelyek évekig stabilak jelentős degradáció nélkül. A SEI kialakulásakor a lítium beépül a passzíváló filmbe. Ez a folyamat irreverzibilis, ezért kapacitásvesztésként figyelhető meg, elsősorban a cella első ciklusában. Az irreverzibilis kapacitás mértéke függ az elektrolit összetételétől és az elektródanyagoktól, különösen a negatív elektródban használt szén típusától. Mivel a reakció a részecskék felületén megy végbe, az alacsony fajlagos felületű anyagok jellemzően alacsonyabb irreverzibilis kapacitást biztosítanak. Az alkil-karbonátokat, különösen EC-t tartalmazó elektrolit-formulációkkal rendelkező cellákról kimutatták, hogy alacsony kapacitáscsökkenést, alacsony irreverzibilis kapacitást és magas kapacitást kínálnak [67], [68]. Az EC-t tartalmazó elektrolitokban a Li-ion elektródák felületén kialakuló passzíváló film minimális mennyiségű lítiummal képződik. Kimutatták, hogy ez a SEI elsősorban Li₂(OCO₂(CH₂)₂OCO₂), [69] és a kapcsolódó reakciótermékekből áll, beleértve a Li₂CO₃

és LiOCH_3 -t [70] az elektrolit oldószer lítiummal vagy egy lítiumozott fajjal, például Li_xC_6 -vel. Míg az EC-től eltérő oldószerek, jellemzően észterek vagy alkil-karbonátok, mint az EMC vagy MPC [71] szintén stabil passzíváló filmeket képeznek, a legtöbb oldószer nem. Ha nem használnak észtert vagy alkil-karbonátot, a grafitot olyan oldószerben is lehet ciklikusan kezelni, amely nem képez stabil passzíváló filmet, ha az elektrolithoz adalékanyagot, például koronaétert vagy CO_2 adnak.

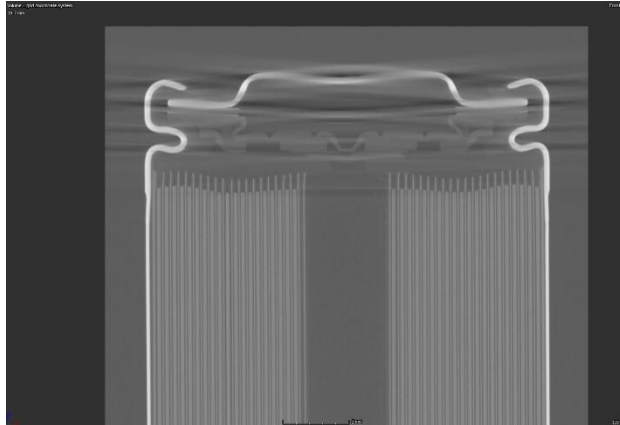
2.6. Elválasztó (szeparátor) anyagok

A Li-ion cellákban vékony 10-30 μm mikroporózus filmeket használnak a pozitív és negatív elektródák elektromos elkülönítésére. A mai napig az összes kereskedelmi forgalomban kapható folyékony elektrolitcellában mikroporózus poliolefin anyagokat használnak, mivel ezek kiváló mechanikai tulajdonságokkal, kémiai stabilitással és elfogadható költséggel rendelkeznek. Nem szőtt anyagokat is kifejlesztettek, de ezek nem terjedtek el széles körben, részben az egyenletes, nagy szilárdságú, vékony anyagok előállításának nehézségei miatt [72].

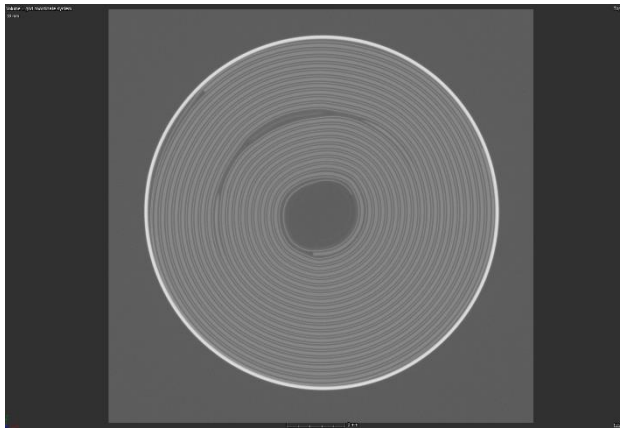
A Li-ion szeparátorokkal szemben támasztott követelmények a következők:

- Nagy gépirányú szilárdság az automatizált tekercseléshez
- Nem enged vagy zsugorodik a szélességben
- Ellenáll az elektróda anyagokkal való átszúrásnak
- 1 μm -nél kisebb effektív pórusméret
- Könnyen nedvesíthető elektrolittal
- Kompatibilis és stabil az elektrolittal és az elektróda anyagokkal való érintkezés során

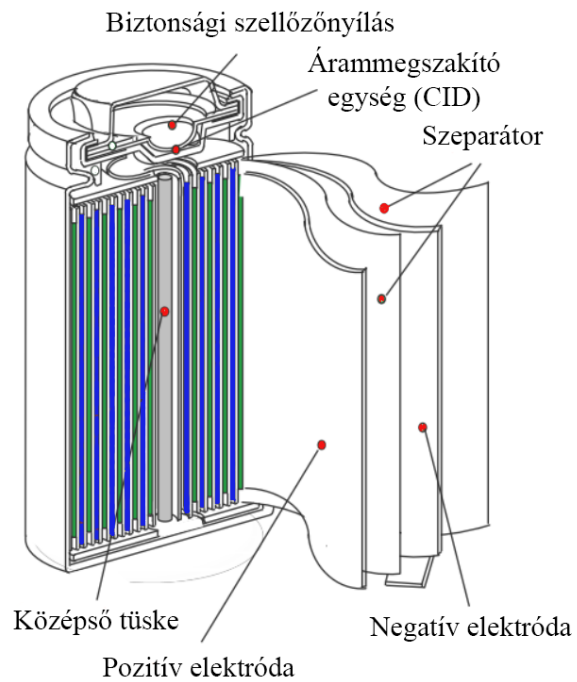
A jelenleg használatos mikroporózus poliolefin anyagok polietilénből, polipropilénből vagy polietilén és polipropilén rétegelt anyagokból készülnek. Kaphatók felületaktív anyagokkal bevont anyagok is, amelyeket úgy terveztek, hogy az elektrolit jobb nedvesedést biztosítsanak. A kereskedelmi forgalomban kapható anyagok tulajdonságairól, többek között a pórusméretekről, a porozitásról és az áteresztőképességről már beszámoltak [73]. A kereskedelmi forgalomban kapható anyagok pórusmérete 0,03 μm és 0,1 μm között van, porozitása pedig 30-50%. Egy jellemző hengeres tekercselt Li-ion cella felépítését a 2-1. ábra-2-3. ábra szemlélteti:



2-1. ábra 18650 típusú cella felépítése CT képen oldalról



2-2. ábra 18650 típusú cella felépítése CT képen felülről



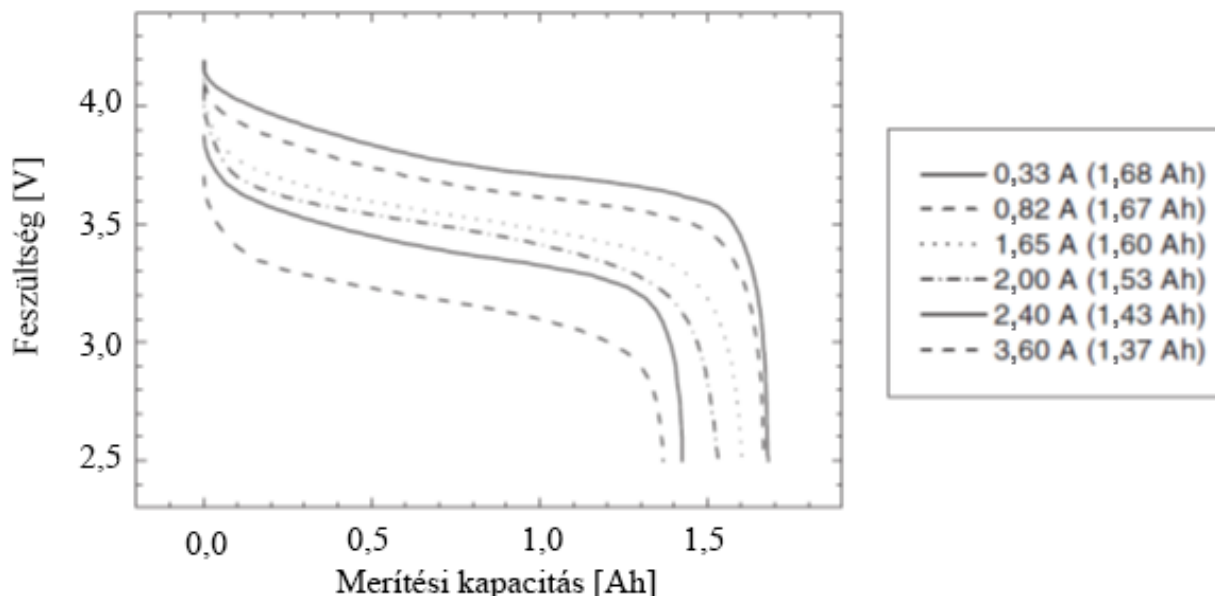
2-3. ábra 18650 típusú cella rétegszerkezete

A szerkezet egy pozitív és egy negatív elektródból áll, amelyeket egy $10\ \mu\text{m} - 30\ \mu\text{m}$

vastagságú mikroporózus polietilén vagy polipropilén elválasztó választóelem választ el egymástól. A pozitív elektródák 10 μm - 25 μm vastagságú Al-fóliából állnak, amelyet aktív elektródaanyaggal vontak be, így a teljes vastagság jellemzően $\sim 180 \mu\text{m}$. A negatív elektródák jellemzően 10 μm és 20 μm közötti Cu fóliából állnak, amelyek szénalapú aktív elektródaanyaggal vannak bevonva, teljes vastagsága $\sim 200 \mu\text{m}$. A vékony bevonatokra és a szeparátorra a nem vizes elektrolitok alacsony vezetőképessége ($\sim 10 \text{ mS/cm}$) [74], valamint a pozitív és negatív elektróda anyagokban a Li lassú diffúziója (kb. $\sim 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) miatt van szükség. Általában a tekercs végén egyetlen fülecskét használnak az áramgyűjtők és a megfelelő csatlakozók összekapcsolására. A negatív terminálként általánosan használt tok jellemzően nikkelezett acél. A pozitív terminálként használt tok jellemzően alumínium. A legtöbb kereskedelmi forgalomban kapható hengeres cella olyan sapkát használ, amely nyomás vagy hőmérséklet által aktivált leválasztó eszközöket, például PTC-berendezést és biztonsági szellőzőnyílást tartalmaz. Ezek az eszközök nagy áramnál korlátozhatják a cella teljesítményét, pl. egy tipikus 18650-es cellánál a 12 A kisülés 20 másodperc után leoldást eredményez, amint a lekapcsoló eszköz hőmérséklete az ellenállásos felmelegedés miatt eléri a 70°C -ot. Egy tipikus 18650-es nagyteljesítményű cellában a pozitív áramkollektort mindkét oldalon 12 g LiCoO_2 bevonattal látják el, ami $\sim 70 \mu\text{m}$ elektródvastagságot eredményez. A negatív elektródon jellemzően 6,5 g szenet használnak, és a pozitív-negatív arány olyan, hogy a szén-negatívot legfeljebb 270 mAh/g-ra használják ki, ami 10%-kal kevesebb, mint az MCMB szénre jellemző kapacitás, és 100 mAh/g-val kevesebb, mint a szén elméleti kapacitása (372 mAh/g) [75].

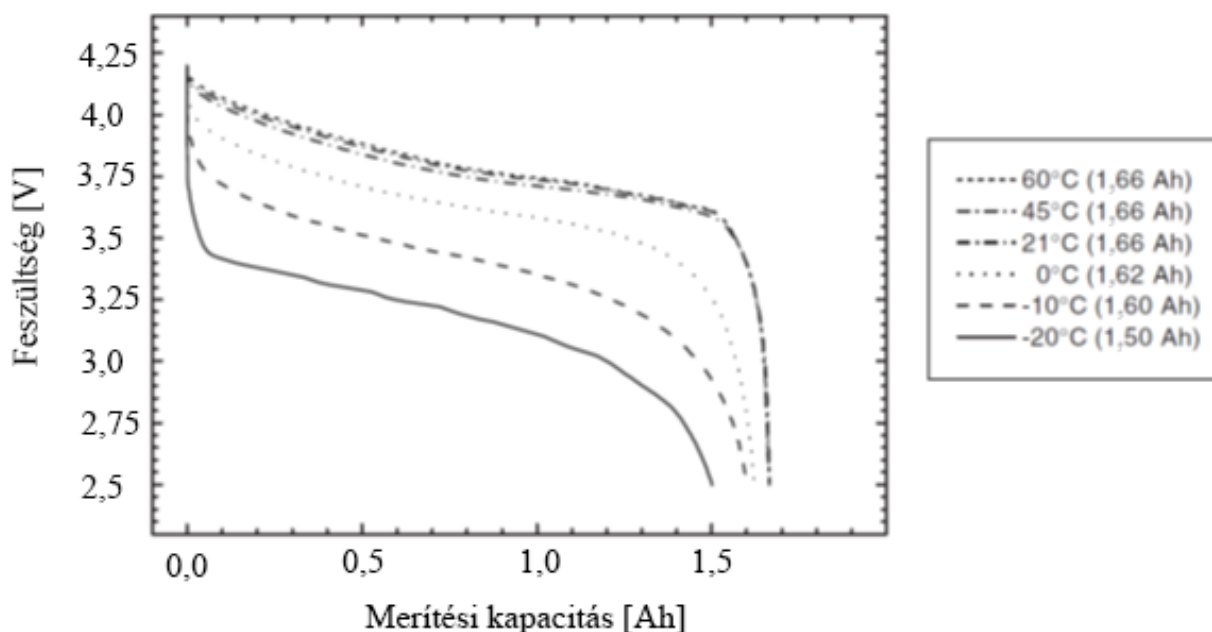
2.7. A 18650 típusú hengeres akkumulátorok teljesítménye

A Li-ion akkumulátorok teljesítménye és kapacitása a kialakításuktól függ, és gyártónként jelentősen eltér. A 18650 típusú C/LiCoO_2 akkumulátorok tipikus merítési görbéit, amelyek 21°C -on 0,33 A és 3,6 A közötti „sebességgel” kerülnek kisütésre, az 2-4. ábra szemlélteti. Alacsony sebességnél (C/2) az akkumulátor 1,67 Ah-t, 1,65 A-nál (az 1 C sebességnél) 1,60 Ah-t, mialatt az átlagos feszültség 3,5 V volt:



2-4. ábra 18650 típusú C/LiCoO₂ akkumulátorok merítési képessége állandó áram mellett 21°C és 25°C között. ([63] 35.36 ábrája)

A 18650-es típusú C/LiMn₂O₄ és C/LiCoO₂ akkumulátorok C/5 sebességű kisütéskori feszültségét és kapacitását magas és alacsony hőmérsékleten a 2-5. ábra szemlélteti:



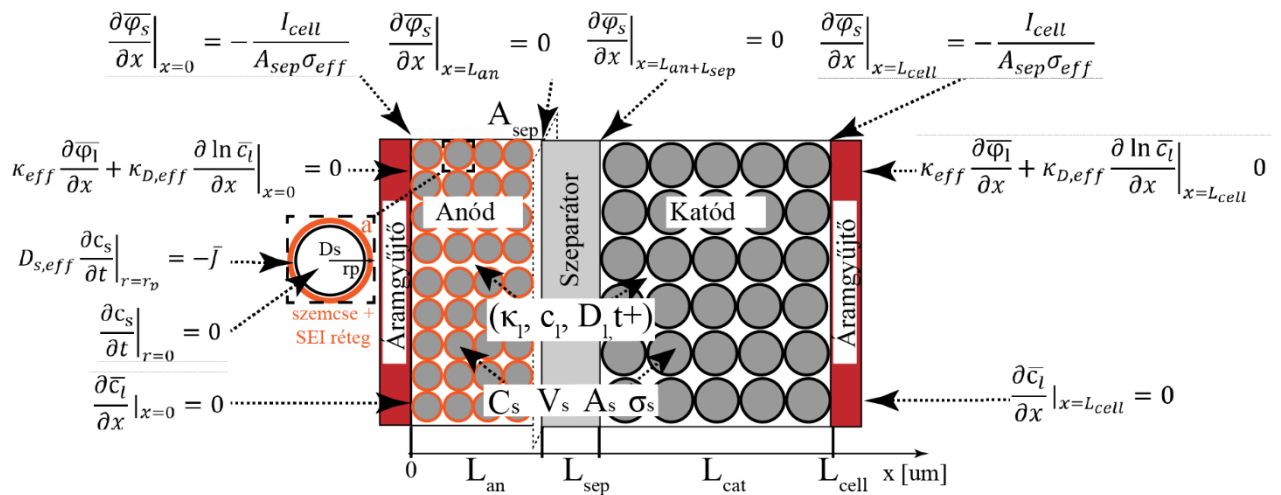
2-5. ábra Egy 18650 típusú C/LiCoO₂ akkumulátor kisütése 0,2 C-on (0,33 A) különböző hőmérsékleteken, amikor CC-CV rendszerben 1,65 A-nál 4,2 V-ra töltötték 2,5 órán keresztül, majd 0,33 A-nál (C/5 sebesség) kisütötték. Az átlagos feszültség 21 °C-on 3,6 V, -20 °C-on 3,2 V volt. ([63] 35.37. ábrája)

A C/LiCoO₂ akkumulátorok hasonló kapacitást biztosítottak a vizsgált hőmérséklettartományban. -10 °C-on vagy -10 °C felett az akkumulátor 1,6 Ah-t, -20 °C-on pedig 1,5 Ah-t szolgáltatott. Az átlagos feszültség 21°C-on 3,6 V, -20°C-on pedig 3,2

Volt. Nagy sebességnél alacsony hőmérsékleten történő kisütéskor önmelegedési hatások figyelhetők meg.

2.8. Végeelem analízisben használt Doyle-Fuller-Newman modell alapjai

Az előzőekben bemutatott felépítésű és anyagszerkezetű Li-ion akkumulátorok szimulációs vizsgálatára fejlesztették ki a FEA-ban használt DFN-modellt, melyben Doyle *et al.* [76] munkássága kiemelkedő. A modell mind a szilárd (elektród), mind a folyékony (elektrolit) anyagokra vonatkozó töltés- és tömegegyensúlyi egyenletekből áll, amelyek leírják a cella fő működési jellemzőit. Bár a DFN modell alkalmas az akkumulátorok 1D, 2D és 3D modellezésére, a legjobb kompromisszumot a számítási ráfordítás és a modell felbontása között a modell pseudo-2D környezetben történő megvalósításával lehet elérni. A DFN-modell az akkumulátor dinamikáját koncentrációkon és potenciálokon keresztül képezi le, és jó közelítést ad a cella viselkedéséről 1 C-os cellaáramokig [31]. A DFN-modell az alacsony számítási költségek és a mérsékelt terhelési körülmények között nyújtott jó teljesítménye miatt kedvelt a FEA-ban [77]. A pseudo-2D modellekben az elektródákat a porózus elektródelmélet segítségével modellezik, amely az elektródákat homogén többfázisú rendszerként kezeli [3]. A 2-6. ábra egy Li-ion cella tipikus pseudo-2D szerkezetét reprezentálja:



2-6. ábra Egy alapvető 1D cellaszerkezet és annak peremfeltételei a DFN-modell alapján.

A porózus elektródelmélet alapján minden részecske gömb alakú, az elektródák pedig porózusak. Az elektródák porozitása parametrikusan implementált. A DFN modell a Li-ion transzportot csak az elektród vastagságának irányában veszi figyelembe. Mindezen jelenség leírására használt matematikai apparátus részletesen megtalálható [78]-ban, a Li-ion cellára vonatkozóan. A DFN modellben alkalmazott PDE-k tehát a következő szerint

csoportosíthatók:

- I. töltésmegmaradás szilárd elektródákban;
- II. töltésmegmaradás az elektrolitban (akkumulátor zömében) és az elektród pórusaiban;
- III. tömegmegmaradás a szilárd aktív elektródaanyagban;
- IV. tömegmegmaradás az elektrolitban;
- V. elektrokémiai kinetika az elektród-elektrolit határfelületen (Butler-Volmer-egyenlet)

2.8.1. Töltésmegmaradás

A szilárd fázisban az x irányú töltésmegmaradás az Ohm-törvény szerint írható fel:

$$\epsilon_s \bar{i}_s = -\sigma_{eff} \frac{\partial \bar{\varphi}_s}{\partial x} = aF\bar{J} \quad (1)$$

ahol ϵ_s a szilárd fázis porozitása, i_s az áramsűrűségvektor a szilárd anyagban, φ_s a szilárd anyagban lévő potenciált jelöli, σ_{eff} az adott szilárd aktív anyag vezetőképessége, a az adott elektród fajlagos felülete és \bar{J} az áramgyűjtő elektróda felületén lévő Li-áram. Ez azt jelenti, hogy az elektromos áram csak az elektróda-áramszedő határfelületen folyik át, és az elektronok nem jutnak az elektrolitba. A $\sigma_{eff} = \sigma_0^\beta \epsilon_s$ a szilárd fázis effektív elektromos vezetőképességére utal, amelyben β a Bruggeman-együttható.

Ebben az esetben a peremfeltételek (1) a katódon a következő képletekkel állíthatók be:

$$\left. \frac{\partial \bar{\varphi}_s}{\partial x} \right|_{x=L_{an}+L_{sep}} = 0 \quad (2)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{\varphi}_s}{\partial x} \right|_{x=L_{cell}} = -\frac{I_{cell}}{A_{sep}\sigma_{eff}} \quad (3)$$

és az anód esetében ez a helyzet:

$$\left. \frac{\partial \bar{\varphi}_s}{\partial x} \right|_{x=L_{an}} = 0 \quad (4)$$

$$\left. \frac{\partial \bar{\varphi}_s}{\partial x} \right|_{x=0} = -\frac{I_{cell}}{A_{sep}\sigma_{eff}} \quad (5)$$

A feszültség potenciálból történő kiszámítása miatt meg kell határoznunk a föld referenciát, amely hagyományosan az anód-áramszedő felületén van. Matematikailag ez a következőképpen írható fel:

$$\bar{\varphi}_s|_{x=0} = 0 \quad (6)$$

Az elektród és a szeparátor felszíne közötti elektrolit 1D-s töltésegyensúlya a következőképpen fejezhető ki:

$$\epsilon_l \bar{l}_l = -\kappa_{eff} \frac{\partial \bar{\varphi}_l}{\partial x} - \kappa_{D,eff} \frac{\partial \ln \bar{c}_l}{\partial x} = aF\bar{J} \quad (7)$$

ahol ϵ_l a folyadék fázis térfogathányada a szeparátorban, i_l az ionos áramsűrűség a folyadék fázisban, κ_{eff} a reaktánsok effektív ionos vezetőképessége, $\kappa_{D,eff}$ a reaktánsok diffúziós vezetőképessége és c_l a só koncentrációja az elektrolitban. A (7) az ionmozgás ellenállása és az elektródfelületen felépülő koncentrációgradiens miatt egyaránt fellépő potenciálcsökkenést fejezi ki. Ebben két peremfeltételt kell teljesíteni. Először is, az ionáramnak meg kell egyeznie a cella teljes áramával az elektród-szeparátor határfelületén, azaz:

$$\epsilon_l \bar{l}_l = -\kappa_{eff} \frac{\partial \bar{\varphi}_l}{\partial x} - \kappa_{D,eff} \frac{\partial \ln \bar{c}_l}{\partial x} = \frac{I_{cell}}{A_{sep}} \quad (8)$$

Ennek a feltételnek mind a katód-szeparátor, mind az anód-szeparátor interfészen teljesülnie kell. Másodsor, az elektróda és az áramgyűjtő felületén nem lehet ionáram (az áramgyűjtő iont nem vezet), mely matematikailag:

$$\kappa_{eff} \frac{\partial \bar{\varphi}_l}{\partial x} + \kappa_{D,eff} \frac{\partial \ln \bar{c}_l}{\partial x} \Big|_{x=0} = \kappa_{eff} \frac{\partial \bar{\varphi}_l}{\partial x} + \kappa_{D,eff} \frac{\partial \ln \bar{c}_l}{\partial x} \Big|_{x=L_{cell}} = 0 \quad (9)$$

A (7)-(9)-ből a diffúziós vezetőképesség $\kappa_{D,eff}$ a következőképpen fejezhető ki:

$$\kappa_{D,eff} = \frac{2RT\kappa_{l,eff}}{F} (t_+^0 - 1) \left(1 + \frac{\partial f_{\pm}}{\partial c_l} \right) \quad (10)$$

ahol f_{\pm} az átlagos moláris aktivitási együttható, R az egyetemes gázállandó, T az abszolút hőmérséklet.

2.8.2. Tömegmegmaradás

A Li-ion tömegmegmaradása homogén szilárd elektródban, ha gömb alakú aktív anyagot veszünk figyelembe, a Fick-törvényt követi:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{1}{r^2} D_{s,eff} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_s}{\partial r} \right) \quad (11)$$

ahol c_s a szilárd fázis (mátrix) Li-koncentrációja, r a radiális koordináta és $D_{s,eff}$ a Li effektív diffúziós együtthatója a szilárd fázisban. A peremfeltételeket tekintve a gömb alakú részecskéből történő Li-kioldódás sebessége a következőképpen írható fel:

$$D_{s,eff} \frac{\partial c_s}{\partial t} \Big|_{r=r_p} = -\bar{J} \quad (12)$$

ahol r_p az aktív részecske sugara. A részecske középpontján áthaladó Li-ion-áramnak a radiális szimmetria miatt nullának kell lennie. Ez a következőképpen fejezhető ki:

$$\left. \frac{\partial c_s}{\partial t} \right|_{r=0} = 0 \quad (13)$$

Továbbá az elektródporusokban lévő homogén elektrolitban a tömegmegmaradás az elektrolitban történő Li-migráción és diffúzión alapul, míg a konvekció elhanyagolható a kereskedelmi akkumulátorok esetében. Ez a következő formában írható fel:

$$\epsilon_l \frac{\partial \bar{c}_l}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{l,eff} \frac{\partial \bar{c}_l}{\partial x} \right) + a(1 - t_+^0) \bar{J} \quad (14)$$

ahol t_+^0 a kezdeti transzferencia szám (*transference number*) és $D_{l,eff} = D_{l,0} \epsilon_l$ a Li-ion effektív diffúziós együtthatója az elektrolitban, $D_{l,0}$ a Li-ionok folyadékfázisú diffúziós együtthatója. A (14)-re szükséges megadni egy olyan peremfeltételt, mely nem engedheti meg, hogy a cella határainál áramlás lépjen fel (azaz koncentráció-változás nincs), vagyis:

$$\left. \frac{\partial \bar{c}_l}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial \bar{c}_l}{\partial x} \right|_{x=L_{cell}} = 0 \quad (15)$$

Végül az elektródfelület és az elektrolit közötti kinetika a Butler-Volmer-egyenlet szerint írható fel:

$$\bar{J} = \frac{\bar{i}_0}{F} \left(e^{\frac{(1-\alpha)F}{RT} \bar{\eta}} - e^{-\frac{\alpha F}{RT} \bar{\eta}} \right) \quad (16)$$

ahol i_0 a csereáram-sűrűség (*exchange current density*), α a töltésátviteli együttható (*charge transfer coefficient*) és η a túlpotenciál. Összegezve tehát látható, hogy a (1), (7), (11), (14), (16) a DFN modell fő egyenletei a mellettük megadott peremfeltételekkel.

Amint látható volt az előzőekben bemutatott összefüggésekben, $D_{l,0}$, $\partial f_{\pm}/\partial c$ és a $\kappa_{l,0}$ anyagszerkezeti paraméterek kardinális hatással vannak az akkumulátor karakterisztikájára, viselkedésére, hiszen a fő modell egyenletek összetevői. Az akkumulátor tartós működése során ezek a paraméterek nem mint állandók, hanem függvények vannak jelen, mert olyan tényezőktől függnnek, mint például a cella SOC, SOH, a c_l és T . A $D_{l,0}(c_l, T)$, $\partial f_{\pm}/\partial c$ és $\kappa_{l,0}(c_l, T)$ függvényeket az alkalmazott elektrolit összetétele határozza meg. Ahogy a 2.4-es szakaszban bemutatásra került, az általánosan használt elektrolit a LiPF₆ szerves oldószerben. Az ezekben az oldatokban EC, DMC, és/vagy EMC keverékéből áll, különböző térfogatarányokkal. Jelen munkában használt függvényekkel a 3. fejezet részletez.

2.9. Termikus modellezés

A DFN modell e függvények alkalmazásával biztosítja a hőmérséklet figyelembevételét a paraméter értékekben, ugyanakkor nem írja le a cella melegedését és a hőeloszlást az üzem során. A lítium-ion akkumulátorokat használó autóiipari, hordozható és helyhez

kötött alkalmazások BMS-sel vannak felszerelve, aminek feladata a biztonságos működés érdekében mérni és/vagy becsülni az akkutelep pillanatnyi hőmérsékletét. A BMS-be épített felügyeleti rendszer termikus modelljének pontossága pedig befolyásolja az állapotbecslés hatékonyságát, például a töltöttségi vagy az egészségi állapot becslését és a cellahibák megelőzését. Mindezen korábbi hiányosságok tehát arra sarkallták a kutatókat, fejlesztőket, hogy az akkumulátor modelleket termikus modellel is kiegészítsék, mely képes becsülni a telep melegedését. Így az elmúlt években számos továbbfejlesztett termikus modell jelent meg az akkumulátorok állapotbecslésére és az akkumulátorok off-line termikus elemzésére szolgáló numerikus modellekről. Az előbbi a paraméterek finomhangolásához a priori termikus egyenleteket használ [79], míg az utóbbi célja a hőveszteségek és a hőmérséklet-változások térbeli eloszlásának feltárása a töltés és merítés során. Arról is beszámoltak, hogy az akkumulátorok termikus viselkedésének off-line értékelése segít a termikus egyenletek beépítésében a BMS-be [80] és az akkumulátorok hűtési stratégiáinak optimalizálásában [81], [82].

A végeeselemes analízissel végzett akkumulátor hőtechnikai modellezésének eredményei sokrétűek. A közelmúltban elért releváns eredmények bemutatásakor úgy vélem, hogy a legkövetkezetesebb logikai sorrendet úgy érem el, ha azokat modellezési dimenziók szerint csoportosítom és így ismertetem. Egy-egy csoporton belül időrendi sorrendet állítottam fel a bemutatott munkák között. Mielőtt azonban rátérnék erre a csoportosításra, érdemes megjegyezni, hogy a kereskedelmi forgalomban kapható elemek jellemzően hengeres (pl. 18650), prizma alakú (pl. pouch) vagy érme alakúak (pl. CR2032), és a legújabb tanulmányok ezek közül valamelyik típust vették alapul elemzésükhöz.

A numerikus szimulációkban alkalmazott kapcsolt termo-elektrokémiai modellezés matematikai hátterének alapjait Gu és Wang *et al.* fektették le [83]–[85].

Az 1D vagy pszeudo-2D elektrokémiai modellt használó termikus vizsgálatokhoz Wang *et al.* [86] 2013-ban kifejlesztettek egy 1D kapcsolt termo-elektrokémiai Li-ion akkumulátor modellt, bemutatva, hogy az 1D modellek hatékonyan használhatók a 18650-es akkumulátorok belsejében lévő hőmérséklet becslésére, amelyet a gyakorlatban nehéz mérni. Saw *et al.* [87] egy LFP 18650-es cellát elemeztek végeeselemes környezetben, ahol egy 1D DFN és egy 3D átlagolt termikus modellt használtak. 2014-ben Zhang *et al.* [88] azt vizsgálta, hogy mely spirális cellák hanyagolhatják a hőterjedést a tengely és az elektróda vastagság irányában. Egy p2D elektrokémiai modellt használtak a termikus fejlődés leírására, egy egyszerűsített egydimenziós termikus modellel

párosítva. Megvizsgálták, hogy a cella átmérője hogyan befolyásolja a modell pontosságát, például 18650 és 26650 hengeres akkumulátorok esetében. Baba *et al.* [89] bemutatott egy módszert, amely egy továbbfejlesztett DFN-modellt használ 1D-ben, míg a termikus modell 3D-ben. 2016-ban Jokar *et al.* [90] összefoglalta, melyek a leggyakoribb kapcsolt termoelektrokémiai modellek. Kutatási eredményeik alapján megállapították, hogy az akkumulátorok elektrokémiáját leíró legnépszerűbb modell a DFN modell pseudo-2D-ben, az egy részecske modell használata pedig a számítási erőforrások kulcsfontosságú csökkentése. 2018-ban Sambegoro *et al.* [91] egy prizmatikus LMO akkumulátor termikus viselkedését vizsgálták FEA segítségével Ansys szoftverben, és sikeresen kimutatták a hőmérséklet-eloszlást az akkumulátor felületén. Tran *et al.* [92] sikeresen létrehoztak egy számításoptimalizált p2D elektrokémiai 2D termikus modellt Padé egyszerűsítéssel. Munkájuk alapja egy 18650-es hengeres cella. Publikációjuk nem foglalkozik a cella belső vagy felületi hőmérséklet-eloszlásának megjelenítésével. Ugyanakkor Raihan *et al.* [93] hasonlóan vizsgálták a p2D elektrokémiai 2D termikus párosított modell végeselemes alkalmazhatóságát szilícium- és grafitanódok teljesítménysűrűség-optimalizálására. 2019-ben Chiew *et al.* [94] egy LFP/grafit akkumulátor p2D elektrokémiai 2D termikus modelljét konstruálta, amely jól illeszkedik a töltőcella feszültség és töltőcella hőmérséklet mérésekhez. Munkájukban a cella felszíni hőmérsékletének jellemzőit is vizsgálták a töltés függvényében különböző terhelési áramok mellett, hőkamerás képalkotás segítségével. Wang *et al.* [95] 2020-ban p2D elektrokémiai p2D termikus modellt párosítottak 18650 NMC cellával, amely áramszedőket is figyelembe vett. A spirális szerkezetű cellát kiterjesztett (sík) állapotban, egy teljes töltés-kisütés-relaxációs ciklusban modellezték. A cellát 800 s alatt kb. 6°C-ra melegítették fel 2C terhelési áram mellett, és 2000 s alatt hűtötték vissza a kezdeti hőmérsékletre.

A 2D-s elektrokémiai modellel végzett termikus vizsgálatokhoz Xu *et al.* [4] és Ye *et al.* [96] átfogó összefoglalót tett közzé a különböző több skálájú és többdimenziós modellezési koncepciókról, amely az akkumulátorok 2D-s FEA-jának nagyon részletes összefoglalójának tekinthető. Számos szerző vizsgálta a hengeres cellákat 2D-ben a cellák meghibásodásának modellezése [5], [6] és a hűtés optimalizálása [7] céljából. Másrészt néhány más kutató 2D [8] és 3D [9], [10], [96] végeselemes környezetben vizsgálta a tasakos cellákat. Tong *et al.* [85] 3D-ben elemezték a hűtés optimalizálási technikáit.

A 3D elektrokémiai modellt használó termikus vizsgálatokhoz Robinson *et al.* [97] 2018-

ban átfogó tanulmányt tettek közzé a lítiumcellák nem egyenletes hőmérséklet-eloszlásáról, amelyben egy 18650-es hengeres típusú cella alapvető termikus viselkedését mutatták be hőképző és röntgen-mikrotomográfia alapján. Emellett kiemelték a 18650-es cella 3D-ben kialakított rekeszének kritikus részeit, amelyek túlzott felmelegedésnek vannak kitéve. Később Bolsinger *et al.* [98] szintén rámutattak a 18650-es cella negatív termináljának túlzott hőmérséklet-emelkedésére hőkamerás mérések és 3D modellezés alapján. Jindal *et al.* [99] nemrégiben publikáltak egy tanulmányt az elektromos járművek (EV) akkumulátorcsomagjaiban a termikus elszabadulás észleléséről 3D-s numerikus szimulációk segítségével. Az NMC-cellákra és akkumulátorcsomagokra gyakorolt öregedési hatásokat pseudo-2D és 3D dimenziókban is vizsgálták FEA segítségével [94]. Emellett egy 1 C - 4 C terhelési áramoknak kitett hengeres akkumulátor hőmérséklet-eloszlását mutatnak be 3D-ben. Li *et al.* [100] egy prizmatikus cella kapcsolt termo-elektrokémiai modelljét építették fel a Comsol 5.4 véges elemes környezetben, hogy értékeljék a hálózás és a geometriai konfigurációk hatásait. Volt néhány kísérlet a 3D-s többskálájú modellek számítási komplexitásának csökkentésére modellredukcióval, amely elemi cellák összekapcsolásán alapul [101], [102]. A nagyméretű, spirálisan felépített cellákat kvadratis hálóelemekkel lehet hálózni, ami csökkentheti a teljes DoF-ot és növelheti a számítási sebességet [103].

2.9.1. A FEA-ban alkalmazott termikus egyenletek

Az akkumulátorban keletkező hő termodinamikai és ohmos veszteségek miatt keletkezik. A működés során keletkező teljes hőmennyiség, amely a hőmérséklet emelkedését okozza, az ohmos, reverzibilis és irreverzibilis hőveszteségek összegéből áll [89]. Matematikailag ez általánosságban a következő formában írható fel:

$$Q_{tot} = Q_{Ohmic} + Q_{rev} + Q_{irrev} \quad (17)$$

A (17) egyes kifejezései a 2-2. táblázatban látható módon fejezhetők ki.

2-2. táblázat Az irányadó termikus egyenletek a FEA-ban használt szimulációs környezet által megkövetelt formában.

Tartomány	Egyenlet	Irányadó egyenlet
Ohmikus veszteség	(18)	$Q_{Ohmic} = \sum_k (\sigma_k^{eff} \nabla \varphi_{s,k} \cdot \nabla \varphi_{s,k}) + \sum_k (\kappa_k^{eff} \nabla \varphi_{l,k} \cdot \nabla \varphi_{l,k}) + \kappa_{D,k}^{eff} \nabla \ln c_{l,k} \cdot \nabla \varphi_{l,k})$
Reverzibilis hőveszteség	(19)	$Q_{rev} = \sum_k a_{s,k} \overline{i_{n,k}} T \left(\frac{\partial U_k}{\partial T} \right)$
Irreverzibilis hőveszteség	(20)	$Q_{irrev} = \sum_k a_{s,k} \overline{i_{n,k}} (\overline{\varphi_{s,k}} - \overline{\varphi_{l,k}} - U_k)$

Teljes hővesztéség (21)
$$Q_{tot} = \sum \rho c \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) + \sum \rho c_p v \cdot \nabla T + \sum \nabla \cdot (q_{cond} + q_{rad})$$

ahol $q_{cond} = -\lambda_{eff} \cdot \nabla T$ and $q_{rad} = -\sigma A_{cell} \epsilon_{em,cell} (T_{cell}^4 - T_{ambient}^4)$

$k=n,p$ ahol n and p rendre az anódot és katódot azonosítja.

Az elektródák és a szeparátor realisabb termikus leírása érdekében előnyösnek találtam, hogy porózus közegként modellezem őket. Ebben az esetben az elektródák belsejében lévő elektrolit hővezető képessége pontosabban paraméterezhető, ellenkező esetben vagy a szilárd, vagy a folyékony komponensst kell kihagyni az elektródamodellből. A porózus közegekben a hőátadást úgy lehet bevezetni, hogy azt a λ_{eff} szerint fejezzük ki:

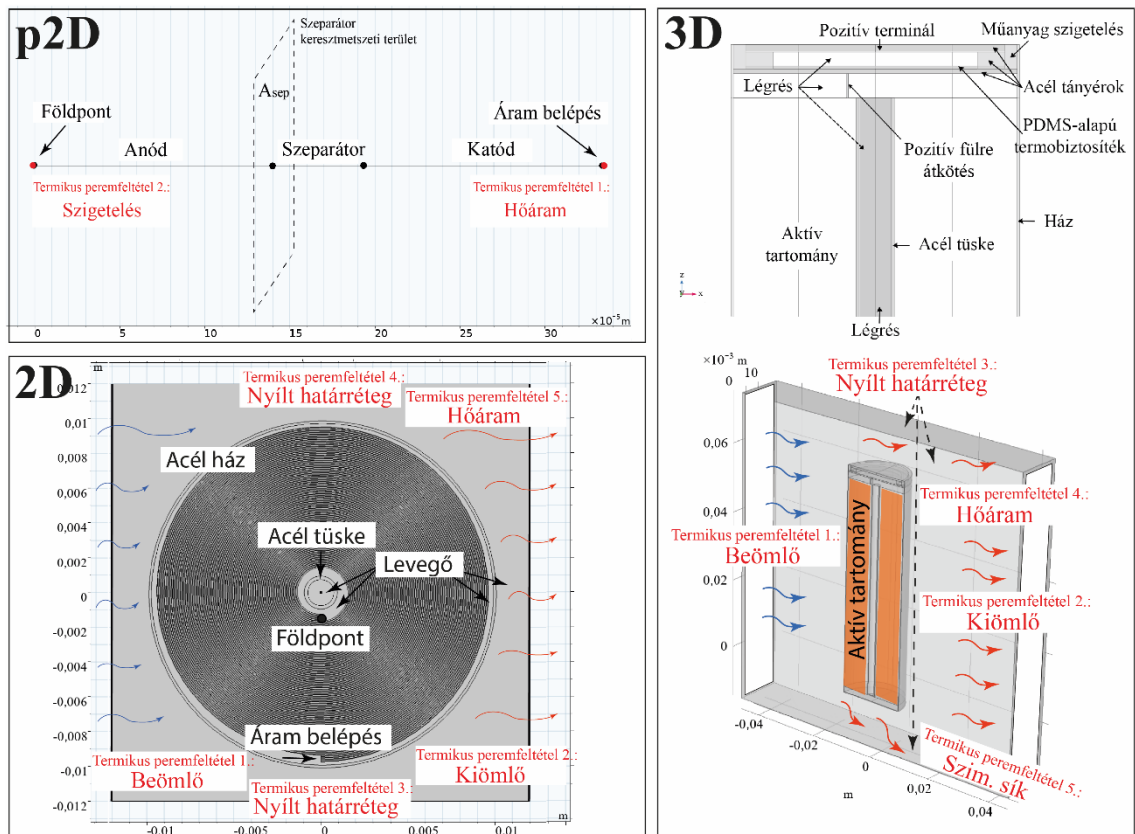
$$\lambda_{eff} = \epsilon_s \lambda_s + \epsilon_l \lambda_l \quad (22)$$

ahol ϵ_s a szilárd anyag térfogathányadát, ϵ_{fluid} az elektródban lévő üreg térfogattörékét, λ_s és λ_l pedig a szilárd anyag és a folyadék hővezető képességét jelöli.

2.9.2. A modellezési tartományok figyelembevétele

Ahogy jelen fejezet bevezetőjében említettem, az akkumulátorok elektrokémiai és termikus viselkedése 1,2 és 3D-ben vizsgálható. Egy kapcsolt modellfelállásban az elektrokémiai és a termikus modellrészek lehetnek azonos dimenzióban, de nem feltétlenül. A 2-7. ábra a cella geometriájának tipikus kialakítását és a peremfeltételek megválasztását mutatja be 1,2 és 3D-ben megvalósítva.

Általában az 1D a legegyszerűbb és legkényelmesebb tartomány a kapcsolt elektrokémiai és termikus modellekhez, ahol az akkumulátor két elektródáját és szeparátorát csak az x -tengely mentén lévő vastagságukkal ábrázoljuk. Más szóval, a spirálisan felcsévelt cellát mind az elektrokémiai, mind a termikus modellszakaszban "letekert", kiterített állapotban modellezem. A FEA-ban leképzett, letekert cellamodell 3-5 rétegből áll, mely egy úgynevezett "egységcellás" konfigurációt eredményez. Ebben az esetben a cella méretezése a szeparátor A_{sep} keresztmetszeti területével történik, amely merőleges az x -tengelyre, és egyenlő az elektróda hosszának és magasságának szorzatával, amelyek pszeudoparaméterek:



2-7. ábra Tipikus modellgeometriák és elrendezések 1,2 és 3 dimenzióban

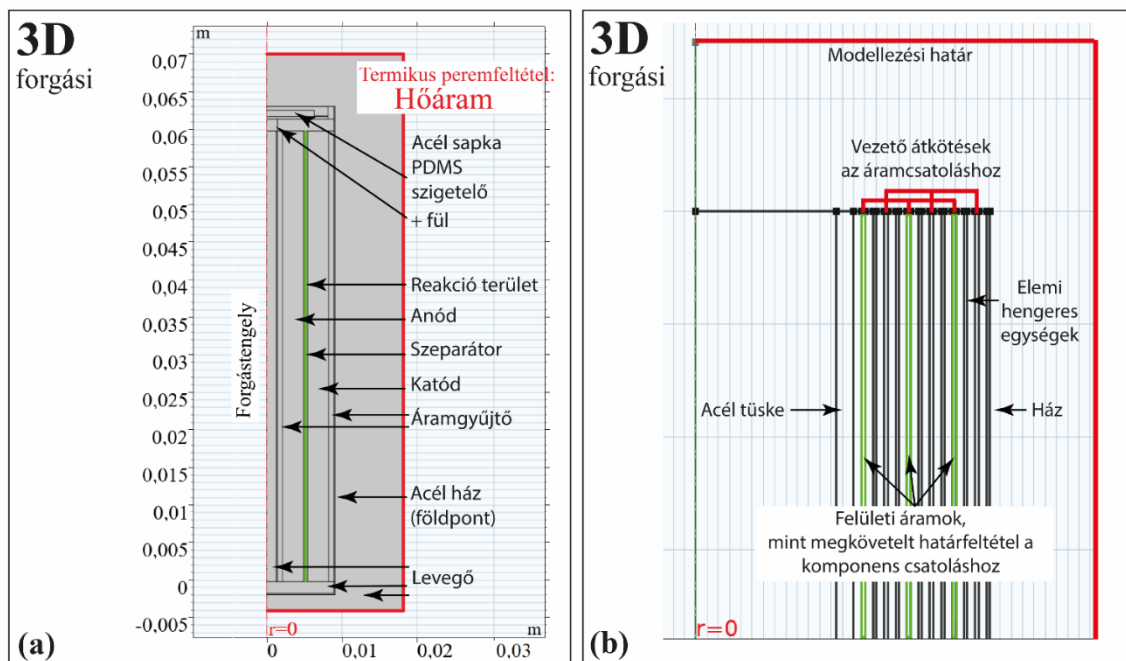
A p2D modellek minden olyan esetben használhatók, amikor az akkumulátorház, az akkumulátorsapka, az akkumulátortelepben lévő több akkumulátor térbeli eloszlása elhanyagolható, azaz nem vizsgálati kritérium.

Egy reális, termikus modellben a cellák hűtését is figyelembe kell venni, függetlenül a modellezési dimenziótól. A hűtési hatás kétféleképpen vezethető be: vagy egy adott ponton (vagy határon) a hőáram meghatározásával, vagy hőkonvekció alkalmazásával. A p2D tartományban csak a hőáram használható peremfeltételként, amelyet csak a kiterjesztett cellamodell azon végpontján kell beállítani, ahol az akkumulátorház helyezkedik el. Ez azt a reális esetet valósítja meg, amikor az akkumulátor csak a burkolat falán képes hőt leadni és így hűlni. Egy 2D vagy 3D termikus modellt kell összekapcsolni a p2D elektrokémiai modellel, ha a melegedést egyedi összeállításokban vagy egy modulon belül több cella kölcsönhatásában kívánom vizsgálni. Ez utóbbira jó példa egy 18650-es cellákból álló akkumulátormodul hűtése.

2D-ben, ahogy a 2-7. ábra mutatja, a cellaszerkezet koncentrikus vagy spirális rétegekkel modellezhető, amelyek kifinomultabb elemzést biztosítanak, mint a p2D modellek. Mivel a spirál nem szimmetrikus a hosszszelvényben, csak felülnézetben, azaz keresztmetszeti perspektívában használható modellezésre. Ha az elektrokémiai modellt 2D-ben

ábrázolom, lehetőség van például az áramgyűjtők ohmos ellenállásának modellezésére, ami lehetővé teszi a cellán belüli hőeloszlás részletesebb modellezését. A 2D elektrokémiai modellben a cella eredő kapacitását a valósághoz hasonlóan a rétegek vastagsága és a spirál fordulatszáma - azaz az egyes rétegek teljes felülete - határozza meg. A termikus viselkedés szempontjából a 2D modell alkalmas a cellán belüli hőmérséklet-eloszlás tanulmányozására, például a túske vagy a burkolat fala körül. 2D-ben lehetőség van a geometriai szimmetriák kihasználására is, ami felgyorsíthatja a modellezést és annak numerikus megoldását. Ebben az esetben minden egyes réteg, amely például egy áramgyűjtőnek, elektródának vagy szeparátornak felel meg, egy elemi önzáró hengeres egységgel modelleztem. Ezeket a független elemi egységeket össze kell kombinálnom, hogy egy teljes munkacellát alkossanak. Ez az összekapcsolás megvalósítható az áramgyűjtők közötti vezető összeköttetésekkel, vagy az egyes áramszedők felületi áramainak meghatározására szolgáló peremfeltételek alkalmazásával.

A 2-8. ábra szerint látható geometriai elrendezés használata egy térfogatátlagolt hőátadási modellhez vezet, ahol a rétegek közötti részleteket elhanyagoltam:



2-8. ábra A forgásszimmetrikusan szimmetrikus, többrétegű cellastruktúrák modellezési kihívásai 3D-ben

Bár a termikus modell a 2-8. ábra szerint látható módon megvalósítható, az ilyen összevont egység koncepciója azzal a problémával küzd, hogy az elektródák között csökkentett reakcióterület jelenik meg (zölddel kiemelve a 11/a. ábra 3D forgatási részabráján). A csökkentett reakcióterület a rétegek csökkentett számából adódik, azaz a

csökkentett felületből, amelyen keresztül a cella ionárama áramolhat. A reakcióterület csökkenése a cella csökkent összkapacitásában is nyomon követhető.

A 2-8. ábra szerint látható megközelítésnek van néhány jelentős hátránya, ami kihívássá teszi az ilyen módon történő modellezést. Először is, az alkalmazott további útvonalak extra hővezető utakat vezetnek be, amelyek torzítják a tényleges hőeloszlást. Ráadásul a torzítás óriási lesz, mivel az összeköttetések a 2D forgási szimmetria miatt nem prizmák, hanem korongok. Másrészt a réteghatárokon a felületi áramlások peremfeltételként való használata szintén nem ésszerű, mivel a belső rétegek keresztmetszeti területein (2-8. ábra, zölddel kiemelve) az áramlások ismeretlenek. A fent említett problémák miatt ez a koncepció általában nem kedvelt.

A spirálgeometria használata 3D-ben, mind az elektrokémiai, mind a termikus modellekben lehetségesnek tűnik. A 3D spirálforma azonban egy spline-alapú kiterjesztett objektumot vezet be, ahol az elektróda, az áramgyűjtő és a szeparátor vastagsága néhány tized mikrométeres pontossággal mérhető, míg a cella magassága milliméteres nagyságrendű. Ez a nagyságrendi különbség hálózati problémákat okoz, és még egy optimális hálókonzfiguráció is hatalmas számú szabadságfokot (DoF) eredményezhet [96]. Más szóval, bár a 3D-s spirálalap ígéretes a modell realizmusa miatt, a 3D-s spirálgeometriával való munka nagyon erőforrás-igényes és általában kezelhetetlen a FEA-ban.

Egy másik, egyszerűsített megközelítés az elektrokémiaailag aktív elemkomponensek, például az áramgyűjtők, az elektródák és a szeparátorok elhagyása az elem geometriájából, ami egyetlen, egyszerűsített tartományt eredményez. Ezt a koncepciót a 2-7. ábra szemlélteti.

Ez a konfiguráció nem teszi lehetővé a DFN modell megvalósítását, csak a termikus modell kezelhető ilyen módon. A DFN modellnek 1D vagy 2D formátumúnak kell lennie. Ha a DFN modell p2D formátumú, a termikus modell pedig 3D formátumú, akkor egy egyösszegű paraméteres modellt kapunk. Ebben az esetben a p2D DFN-modell által becsült térfogati hőveszteségeket a 3D termikus modellhez méretezik. Matematikailag ez a következőképpen fejezhető ki:

$$Q_{tot,3D} = Q_{tot,p2D} \frac{L_{an} + L_{sep} + L_{cat}}{L_{cell,ext}} \frac{((R_{cell} - d_{can})^2 - r_{cell}^2)(H_{can} - 2d_{can})}{(R_{cell}^2 - r_{cell}^2)H_{can}} \quad (23)$$

ahol $L_{cell,ext}$ az egységcellának a két áramszedőt is tartalmazó teljes vastagságát jelöli, L_{an} az anód vastagságát, L_{sep} a szeparátor vastagságát, L_{cat} a katód vastagságát,

$R_{cell}=D_{cell}/2$ a cella külső sugarát, d_{can} a henger falvastagságát, $r_{cell}=d_{cell}/2$ a tüske sugarát, H_{can} pedig a cella teljes magasságát jelenti.

A hűtés bevezethető a cellahenger külső felületein lévő határhőáramlással vagy a bemeneti és kimeneti peremfeltételekkel rendelkező hőkonvekcióval. Az összehasonlítás során használt modellpárokat a 2-3. táblázat foglalja össze:

2-3. táblázat A különböző dimenziójú kapcsolt modellek előnyei és hátrányai

Dimenzió		Kiemelt jellemző	Előnyök	Hátrányok
DFN modell	termikus modell			
p2D	p2D	sík geometrikus modell	A legjobb kompromisszum a számítási sebesség és a modell részletei között.	Hiányzó hőmérsékleti adatok axiális irányban és a szerelvényekben.
	2D	egyösszegű parametrikus modell	A hőmérséklet sugárirányú eloszlása realisabb.	Hiányzó hőmérsékleti adatok axiális irányban és a sapkában.
	3D	egyösszegű parametrikus modell	A hőmérséklet eloszlása a szerelvényekben és az egyes térbeli irányokban. A reális hűtési forgatókönyv könnyen megvalósítható.	Hiányzik a réteges szerkezet hatása a cellán belüli hőszállításra.
2D	2D	spirál geometriájú modell	A legrészletesebb modell: a porózus elektródák és a szeparátor hatását, az áramszedőkben fellépő feszültségesezt és a spirálfordulók által meghatározott cellakapacitást veszi figyelembe.	A nagy számítási igény és a hálózás kihívást jelent a több nagyságrendnyi méretkülönbségek miatt.
2D	2D-3D(ax)	tengelyszimmetriát használó 3D modell	Csökkentett számítási igény a szimmetria miatt.	Az összevont elektródszerkezet és az ebből eredő csökkentett reakciókeresztmetszet irreális modellt eredményez.

3. FEJEZET - A PARAMÉTERBECSLÉSBN ÉS FEA-BAN HASZNÁLT KARAKTERISZTIKUS CELLA

A gyártási szórásból eredően a cellák pontos szerkezete és kémiai összetétele mintánként más és más. Ráadásul a pontos elektrokémiai összetétel a gyártó titka, így a cellák anyagi tulajdonságait jellemző paraméterkészlet általában nem hozzáférhető. Következésképpen egy adott mintacellára vonatkozóan kevés részletes előzetes információ áll rendelkezésre az elektródgeometriákról, a porozitásokról, a részecskeméretekről, az elektrolit összetételéről, továbbá az ezekhez kapcsolódó többi paramétról, mint például fajlagos felületek, az aktív elektródfelület, az elektród- és cellavastagságok, az ionos vezetőképesség, a diffúziós együtthatók. A Li-ion akkumulátorok körül végzett intenzív kutatásoknak köszönhetően több olyan kereskedelmi forgalomban is kapható cellatípust elemezték, melyek néhány anyagjellemzője, mint például az anód és katód fajlagos részecskemérete, aktív elektródfelület, az elektródok lítium és grafit tartalma e szakirodalmi források alapján jól közelíthető, vagyis átvehető értékük; nincs feltétlenül szükség a jellemzők saját mérésére. Ilyen alaposan feltárt akkumulátor az NMC katódból és grafit anódból álló, nagy teljesítménysűrűségű, 18650-es hengeres cella is (3-1. ábra), mely szinte monopol helyet élvez a laptopok és elektromos járművek piacán.

E cellák modellezése szempontjából lehetőség van az anyagszerkezeti jellemzőket egyrészecskés és több részecskés modellbe illeszteni. Előbbi úgy tekinti az akkumulátort, mintha az anód és a katód egy-egy ugyanazon anyagból állna, vagyis elhanyagolja az adott elektródán belül a részecskék méret- és eloszlásbeli különbségeit. Ebből következően az elektróda anyagszerkezetét homogénnek tekinti, ahol az anódot és a katódot is egy-egy részecsketípus jellemzi.

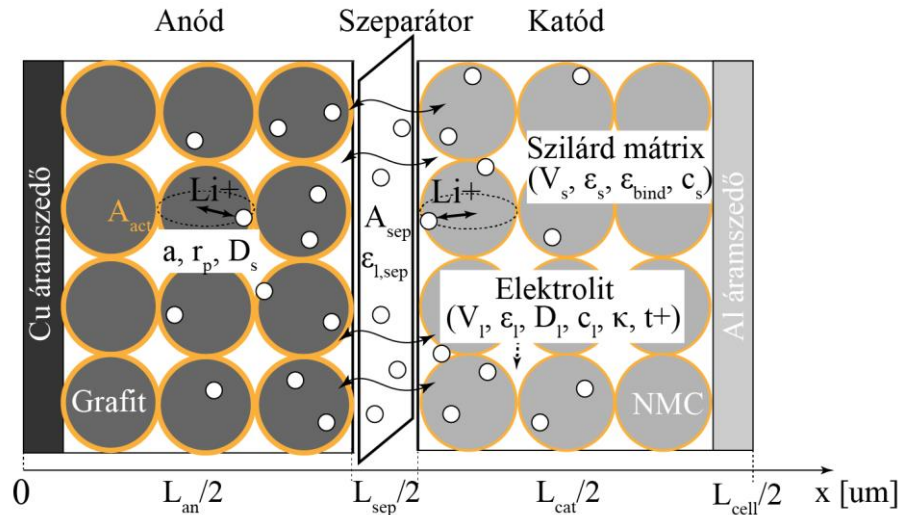


3-1. ábra A laptopok és elektromos járművek körében közkedvelt 18650-es cellatípus, melynek anyagszerkezeti és villamos vizsgálatával számos szakirodalmi anyag foglalkozik.

Utóbbi, tehát a többrészesekés modell figyelembe veszi az elektródák változó részecske összetételét. Ugyanakkor a többrészesekés akkumulátormodell összetettsége ritkán indokolt, így a nem kívánt részletesség elkerülésével az ismeretlenek száma jelentősen csökkenthető. Így kísérletet tettem egy egyszerűsített modell alkalmazására a paraméterek azonosítása során, amely ésszerű kompromisszumot kell, hogy kínáljon a felbontás és a számíthatóság között. Így tehát a vizsgált cella sikeres modellezése érdekében felállítottam egy karakterisztikus cellát a következőkben ismertetett módon, ami konzisztensen jellemzi 18650-es NMC adalékolt, a gyakorlatban népszerű cellatípus összetételét.

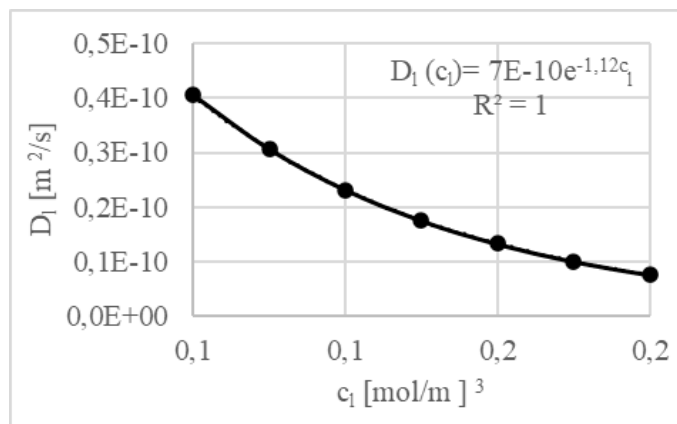
A cella egy porózus, kétoldalú bevonatolt NMC katódból és grafit anódból áll. Az anyagi paraméterek nagy részét Carelli *et al.* munkájából vettem át [104], mivel ők ugyanolyan típusú NMC és szénalapú cellát vizsgáltak, mint én. E tanulmány szerint a katód és az anód részecskék $r_{p,cat}$ és $r_{p,an}$ sugarai rendre 5 μm és 10 μm . Ezek az értékek összhangban vannak az NMC111 gyártójának adatlapjával is. [105]. A $\epsilon_{s,cat}$ szilárd részecskék kezdeti térfogattörédeke a katódban 0,5224, míg $\epsilon_{l,cat}$ az üres tér (elektrolit) frakciója 0,2976. A gázfázist ebben az esetben elhanyagoltam. Az anódban lévő $\epsilon_{s,an}$ szilárd részecskék térfogathányada 0,5073, az $\epsilon_{l,an}$ elektrolit frakciója pedig 0,4526. A szeparátor $\epsilon_{l,sep}$ porozitásának ajánlott értékei (a folyadékfázisban) a 0,4-0,6 közötti tartományba esnek, a szeparátor L_{sep} vastagságára pedig a 20-25 μm közti érték vonatkozik, mint ajánlott tartományon belüli átlagos érték. Newman munkája szerint [106] a szeparátor porozitását 0,4-ben állapították meg. A Bruggeman-együttható β értékét mindkét elektróda esetében 1,5-nek feltételeztem, az NMC elektródák Bruggeman-koefficienséről szóló egyedi tanulmány alapján [107]. A $\text{LiN}_{0.3}\text{M}_{0.3}\text{C}_{0.3}\text{O}_2$ katódban a $c_{s,cat}$ kezdeti Li-koncentráció 49 000 mol/m^3 volt, míg az MCMB grafitanódban a $c_{s,an}$ kezdeti Li-koncentráció 31,507 mol/m^3 volt. Ezek anyagi korlátok, és az elektródok összetételétől függenek. Az általánosan használt elektrolit a LiPF_6 , valamilyen szerves oldószerben. Bár az elektrolit néhány tulajdonsága (pl. ionos vezetőképesség, hőmérséklettartomány) függ az alkil-karbonát oldószerek, mint például az etilén-karbonát (EC), dimetil-karbonát (DMC), dietil-karbonát (DEC) és etil-metil-karbonát (EMC) keverékétől és térfogatarányától [106], a c_l kezdeti sókoncentráció 1 mol/dm^3 és a t_0^+ transzferencia szám 0,363 hasonló ezekben az elektrolitokban Valoen *et al.* szerint [108]. A legújabb cellák elektrolitjainak többsége a LiPF_6 alapul, alkil-karbonát keverékben 1 mol/dm^3 sókoncentrációval, ugyanakkor az elektrolit pontos

kémiai összetétele azonban nem ismert. Serena *et al.* munkájában [104] kimutatták, hogy Nyman *et al.*, Zhang *et al.* és Ecker *et al.* az ionos vezetőképességre vonatkozó értékeket gyűjtötték össze κ_l különböző elektrolitkeverékek ionossági értékeit. Vizsgálataik alapján, $\kappa_l = 0,87$ S/m átlagos értéket feltételeztek. A karakterisztikus cellaszerkezet sematikus felépítését a 3-2. ábra mutatja.

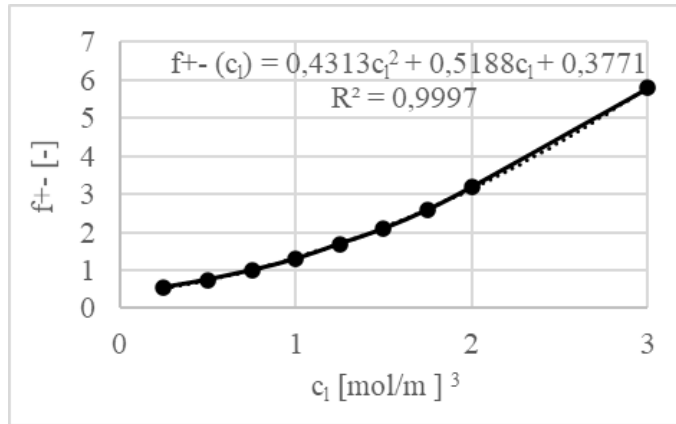


3-2. ábra Egy jellegzetes NMC grafit-elektrodá alapú Li-ion cella. A becsléshez használt konkrét elektrokémiai paraméterek körvonalazódtak. A migráció és diffúzió miatti Li-transzport csak az x -tengely mentén történik. Az A_{sep} keresztmetszeti terület merőleges az x -tengelyre. Az elektrodák és a szeparátor kétoldali bevonattal rendelkeznek.

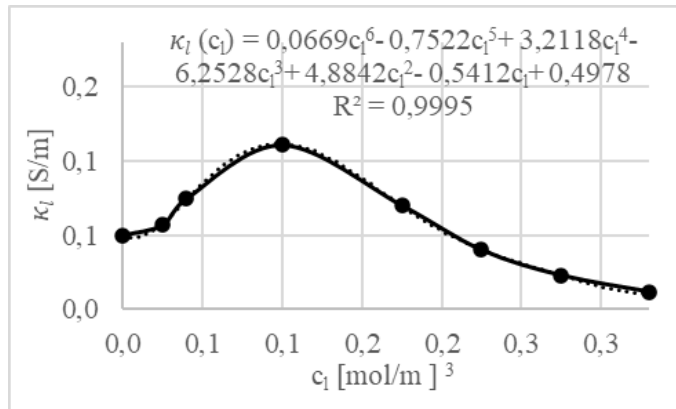
A munkámban használt karakterisztikus cellát a Valoen *et al.* által átvett, PC:EC:DMC 10:27:63 v/v%-os oldatban lévő LiPF₆ sót tartalmazó elektrolit paraméterkészletével [108] jellemeztem, akik egy kereskedelmi forgalomban kapható LiPF₆ típusú elektrolitot vizsgáltak. A használt elektrolit függvényeket a 3-3. ábra-3-7. ábra szemlélteti:



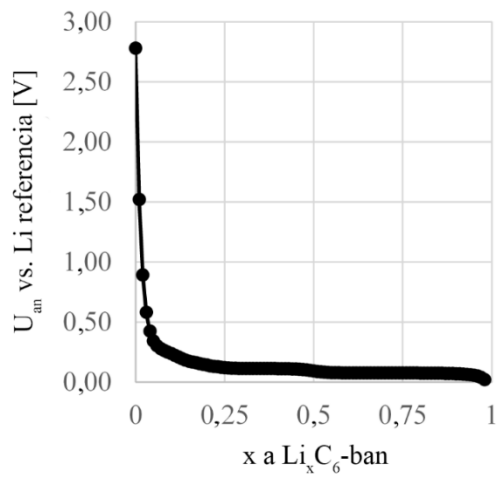
3-3. ábra D_l diffúziós tényező c_l koncentráció szerinti függése



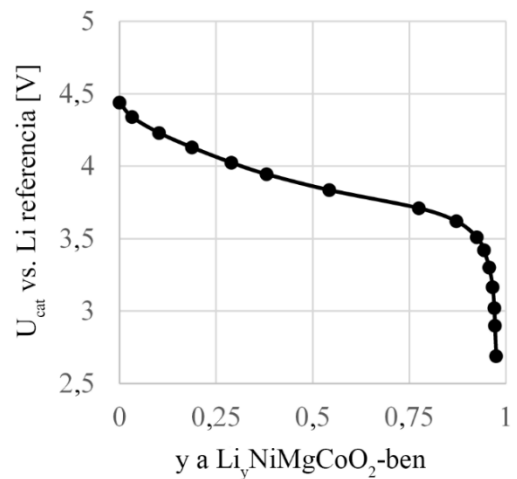
3-4. ábra f_{\pm} aktivitási tényező c_1 koncentráció szerinti függése



3-5. ábra κ_l ionos vezetőképesség c_1 koncentráció szerinti függése



3-6. ábra MCMB grafit anód egyensúlyi potenciálja a Li fémhez képest



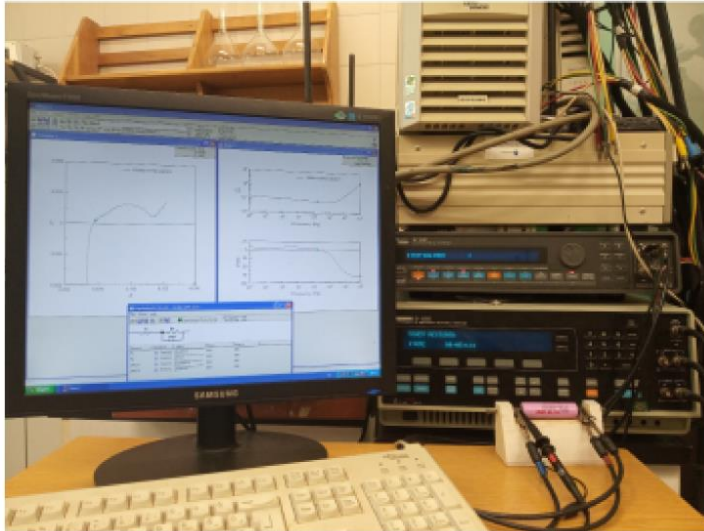
3-7. ábra NMC katód egyensúlyi potenciálja a Li fémhez képest

4. FEJEZET - AZ EIS ÉS A HAGYOMÁNYOS TÖLTÉS/KISÜLÉS MÉRÉS MŰSZEREZÉSE

Jelen munkámban vizsgált cella egy kereskedelmi forgalomban kapható ICR18650-26F –melyet a gyártó 2020-tól 26J jelzéssel hoz forgalomba– 2600 mAh hengeres cella. Ahogy arról az előző fejezetben szó volt, a cella kémiai összetétele a gyártó adatlapja és az ilyen típusú cellát használó korábbi munkák alapján NMC katódú és grafit az anódú [109]. Az elemi cella dupla vastag elektródákból, egy-egy áramszedőből és egy dupla vastag szeparátorból áll. A dupla vastagság összevontan veszi figyelembe a kétoldali bevonatolást.

A vizsgálat alapját képező EIS-méréseket egy SI1287 elektrokémiai interfésszel (Solartron, Leicester, Egyesült Királyság) és egy SI 1255 HF frekvenciaválasz-elemzővel (Schlumberger, Leicester, Egyesült Királyság) végeztem 1 mHz-100 kHz közötti frekvenciákon, 10 mV amplitúdójú váltakozó feszültség mellett. Az impedanciát a ZPlot[®] szoftver 10 pontonként 10 dekádonként rögzítette, és az adatpontokat, valamint az impedanciaillesztést a ZView[®] segítségével értékelte. Az EIS-mérések célja az elektrolitban történő diffúzió hatásának értékelése volt. Az EIS-ből kinyert paraméterek csak a cella teljesen feltöltött állapotát reprezentálják, azonban ezek az értékek a koncentráció, a potenciálok és a hőmérséklet függvényében változhatnak a működés során, amit ebben a munkában elhanyagoltam.

A cellát egy kereskedelmi forgalomban kapható állandó áramú (CC)-állandó feszültségű (CV) Li-ion akkumulátor töltővel töltötték fel teljesen, C/10 töltési sebességgel, szobahőmérsékleten. A 12 órás pihentetési időszak után a cellát rövid impulzusáram-vizsgálatnak is alávettem, hogy meghatározzam a cella pillanatnyi ellenállásait különböző terhelési áramoknál szobahőmérsékleten. A terhelőáramot egy 72-13200-as programozható egyenáramú terheléssel (TENMA, Leeds, Egyesült Királyság) alkalmaztam CC üzemmódban, és a feszültséget, valamint az áramot egy PXI beágyazott vezérlővel (National Instruments, Debrecen, Magyarország) rögzítettem. Ezen kívül, e platform segítségével GITT-et is végeztem a szilárd elektróda diffúziós együtthatójának mérésére. A merítési áram 0,3 C volt, a megszakítási időintervallumot pedig 550 s-ra állítottam be, 1 s mintavételi idővel. A méréseket 295 K környezeti hőmérsékleten végeztük. A kísérleti beállításokat a 4-1. ábra és 4-2. ábra mutatja be.

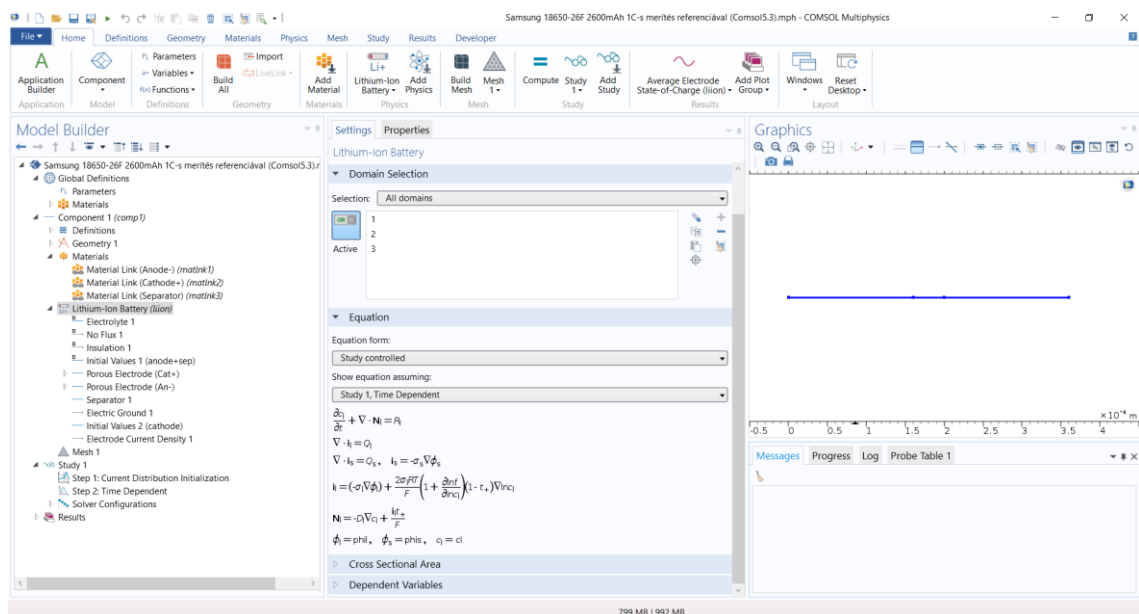


4-1. ábra Mérési elrendezés az EIS-hez



4-2. ábra Kísérleti elrendezések a töltési/kisülési mérésekhez

A cellát az elemzés során egy egyszerű szigetelődobozban tartottam, hogy elnyomjam a környezeti hőmérséklet változását a vizsgálati időszak alatt, így a paraméterek hőmérsékletfüggését a mérések során elhanyagoltam. A számított geometriai paramétereket egy XT H 225 ST műszerrel (Nikon, Tokió, Japán) ellenőriztem. Ezenkívül a DFN-modellbe illesztett összes paramétert szimulált dinamikus kisüléssel teszteltem. A szimulációs platformot egy Intel Core i7-8700 @ 3,2 GHz-es CPU-n futtattam, amely 16 GB DDR4 RAM-mal volt felszerelve. A szimulációs platformról mutat egy jellemző képernyőképet a 4-3. ábra.



4-3. ábra A Li-ion akkumulátorok pszeudo-2D modellezésének Comsol szimulációs keretrendszere

A cella valós termikus viselkedését egy Fluke Ti25 hőkamerával elemeztem, amelyhez

egy LM35 termoelemet és két LMT85LPG hőmérséklet-érzékelőt használtam, amelyeket a cella középső, illetve két termináljára erősítettem. A cellán két különböző típusú mérést végeztem: folyamatos és megszakított mérítést.

A folyamatos mérítés során a cellát szabályozatlan (természetes) hűtési körülmények között tartottam, és 480 s-ig 1C állandó áram mellett mérítettem. A hőmérsékletet a hőkamera, a termoelem és a hőmérsékletérzékelők egyidejűleg naplózták. A két LMT85LPG érzékelő hőmérsékletértékeit átlagoltam, ezek átlagolt értékeit mutatom be a későbbi összehasonlításokban. A folyamatos kisülés során kapott hőmérsékleti adatokat a hőmérsékletérzékelő esetében " ΔT sens amb.2", a termoelem esetében pedig " ΔT sens" címmel tüntettem fel a vonatkozó későbbi fejezetekben. A folyamatos kisülés 480 s után kapcsolt le, amikor a hőmérsékletváltozás a termoelem 0,5 °C-os felbontása alá csökkent. A megszakított mérítés során a cellát 360 másodpercig 1C állandó áramerősséggel mérítettem, majd 120 s-ig terhelés nélkül pihentettem. Ebben a forgatókönyvben a cellát egy ESPEC LU-113 hőkamrában tartottam a szabályozott hűtési feltételek biztosítása érdekében. A 360 s-os kisütési időt úgy választottam meg, hogy elegendő időt biztosítsak a cella 10 %-os SOC-értékkel történő kisütéséhez. A klímakamra hőmérséklet-érzékelői által mért hőmérsékleti adatokat " ΔT sens c.chamber" címkével láttam el. A megszakított mérítéses mérést háromszor végeztem el, hogy a szabályozott, illetve a szabályozatlan hűtési körülmények közötti rövid, azaz 480 s és hosszú, azaz 3600 s időtartamú műveletek során is megkapjam a hőmérsékleti jellemzőket. Szabályozatlan körülmények esetén a cellát szigetelődobozban és szabadtéri körülmények között külön-külön is elhelyeztem és mértem. Ezeket a hőmérsékleti adatokat " ΔT sens amb.1" és " ΔT sens amb.2" néven neveztem el. Az összes vizsgálati kombinációt a 4-1. táblázat.

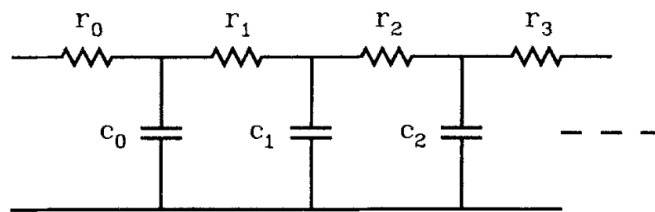
4-1. táblázat A kapcsolt termoelektrokémiai modellezéshez használt referencia-mérések beállításai

Terhelés típusa	Időtartam/fázis	Feltételek	Mérőeszköz	Paraméter
folyamatos mérítés	480 s	szabadtéri	hőkamera	-
			termoelem	ΔT sens
			hőmérséklet-érzékelő	ΔT sens amb. 2
megszakított mérítés	360 s/kisülés, 120 s/relaxáció	szabályozott	hőmérséklet-érzékelő	ΔT sens c.chamber
		szabályozatlan, dobozban	hőmérséklet-érzékelő	ΔT sens amb. 1
		szabályozatlan, szabadtéri		ΔT sens amb. 2
	360 s/kisütés, 60 s/relaxáció 3600 s-ig	szabályozott	hőmérséklet-érzékelő	ΔT sens c.chamber

5. FEJEZET - Legjobb villamos helyettesítő áramkör kiválasztása

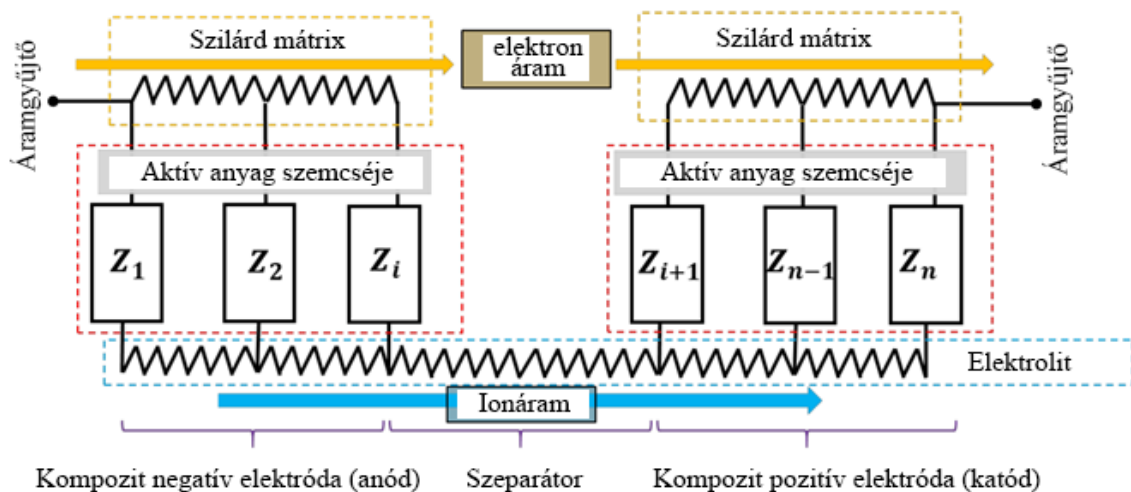
5.1. Szabványos helyettesítő áramkörök

Az akkumulátorspecifikus adatok származtatásához TLM-et alkalmaztam, amelyet Falconi *et al.* munkájában alaposan részletezett [110]. A TLM egy villamos helyettesítő kapcsoláson alapuló modellezési megoldást ad a porózus elektródban zajló transzportfolyamatokra, véges számú, sorba kapcsolt ellenállás-kondenzátor (RC) párok felhasználásával.



5-1. ábra Átviteli vonal modell (TLM) elvi felépítése [111]

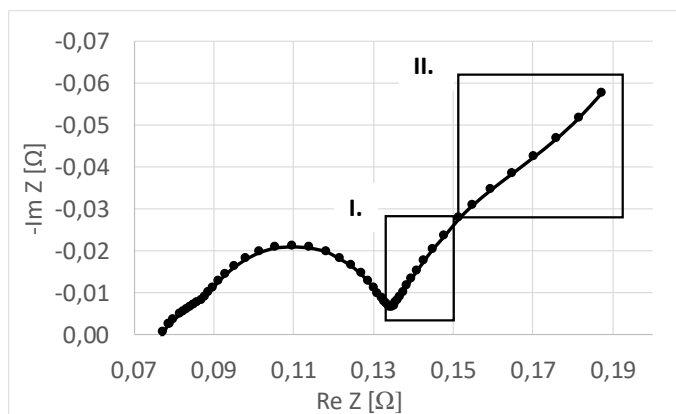
Egy hálózat ugyanazon eredő impedanciájához többféle kapcsolási elrendezésben is hozzájuthatunk, vagyis a TLM hálózat nem egyértelmű [112]. Ennek egy fontos következménye, hogy akár ismert elektrokémiai háttér alapján, akár elektrokémiai értelem hozzárendelése nélkül felépített hálózat ugyanúgy adhat függvényillesztéshez és paraméterbecsléshez megfelelően alkalmas eredő impedancia függvényt. Ez egyúttal azt is jelenti, hogy költséghatékonyabb megoldást eredményezhet, ha az akkumulátorban lejátszódó komplex és gyakran analitikusan nehézkesen számítható folyamatok feltérképezése és modellezése helyett, pusztán az impedancia függvény illesztési jóságára törekedve épül fel a TLM. Előbbit a rendszertechnikai terminológiában jól ismert „fehér doboz”, míg utóbbi megközelítést „fekete doboz” modell megközelítésnek tekinthetjük. A TLM-ben alkalmazott RC-párok száma elméletileg növeli az akkumulátorban lejátszódó transzportfolyamatok modellezési felbontását, javíthatja a modellezési pontosságot, ugyanakkor az elemszám növekedése jelentősen fokozza a TLM hálózat nem egyértelműségéből adódó stabilitási és lokális-globális optimum problémát. E két probléma a kiterjesztett TLM-hálózatok jelentős hátránya, és általában emiatt elkerülik az összetett hálózatok használatát. Ehelyett a TLM egyszerűsített formája a Randles féle villamos helyettesítő áramkör (5-2. ábra), amely úgy kapható meg, ha az elméletileg végtelen hosszúságú RC-vezeték a TLM-ben egyetlen Z eloszlású elemre redukáljuk.



5-2. ábra TLM redukciója határesetben, amikor a végtelen hosszúságú RC lánc véges Z impedanciájú egységből áll [113]

Más szavakkal, a Z elosztott elem a TLM határesetét modellezi. Alapelvei és matematikai háttere kiválóan részletezve van Barsoukov könyvében [114]. A szabványos Randles-modell az elektródák és az elektrolit egyedi jellemzőit a 5-2. ábra szerint bemutatott Z impedanciájú áramköri elembe tömöríti. E Z eredő impedanciájú Randles-modell olyan polarizációs komponensekből áll, mint az R_s , az R_{ct} , egy C_{dl} és egy elosztott impedancia a cella alacsony frekvenciájú diffúziós viselkedésének modellezésére. Általában a kettősréteg-hatás nem ideális kapacitív viselkedést mutat, ezért C_{dl} helyett CPE - "szivárgó"- kondenzátort kell használni. Mindkét elektróda összes ilyen részletes paramétere egyösszegű, így a két elektróda együttes viselkedését reprezentálják.

A Randles-modell eredő impedancia spektrumának kisfrekvenciájú karakterisztikáját mind diffúziós, migrációs és konvekciós folyamatok befolyásolhatják, azonban én jelen munkában csak az elosztott elemek által modellezett diffúziós folyamatokra fókuszáltam. Ennek oka, hogy a diffúzió modellezése a modellfejlesztés szűk keresztmetszete, mivel egy összetett és egymásra épülő elektrokémiai folyamathoz kapcsolódik, amely elsősorban az akkumulátor tartós (több perces) működésekor jelentkezik. Az ionszállítás többnyire két részre osztható, úgymint a Li-diffúzió a szilárd aktív elektróda anyagában és az elektrolitban. A Nyquist-diagramban az alacsony frekvenciájú rész elején lévő "farok" az elektrolitban történő diffúziót mutatja, míg a faroktól egy ívvel az impedanciagörbe egyenes végére történő átmenet az elektródmatrixon belüli szilárd fázisú diffúziót ábrázolja a 5-3. ábra:



5-3. ábra Egy Li-ion cella tipikus Nyquist-diagramja; I. egy ún. "farokrész" mutat, amely főként az elektrolitban történő diffúzióra jellemző; II. a folyadékfázisból a szilárd fázisú diffúzióba való átmenetet mutatja.

Valójában a katód rossz ionvezető anyag. Általános ökölszabály, hogy diffúziós együtthatója 2-4 nagyságrenddel kisebb, mint az elektrolit Li-ion diffúziós együtthatója, azaz az elektrolit só $D_l = 10^{-10}$ - 10^{-11} m²/s tartományban van, míg a Li-ion D_s a szilárd mátrixban 10^{-13} - 10^{-14} m²/s közé esik. Más szavakkal, a Li-ion szállítása kisebb diffúziós időállandóval rendelkezik az elektrolitban (~10-100 s), mint a szilárd mátrixban (>100 s). Következésképpen a kétféle diffúziót el kell különítenem, és a különböző impedanciajellemzők alapján kell modelleznem.

Általában a diffúziót a klasszikus Warburg-impedanciával modellezik a következő feltételezések mentén: a diffúzió fickiánus (síkbeli diffúzió), az elektrolit hordozó, szimmetrikus és bináris, a cella kvázi egyensúlyi állapotban marad a vizsgálat során, és az elektrolit zömében nem történik reakció. Ezen előfeltételek mellett a szabványos Warburg-impedancia 0,5 exponenssel rendelkezik, ami annak 45°-os fázisszöget kölcsönöz. Ha a diffúzió végtelennek tekinthető közegben történik, ahol így a koncentráció nullára csökkenhet, akkor végtelen hosszúságú Warburg-elem használható a diffúziós impedancia modellezésére. Ha nem áll rendelkezésre végtelen térrész a diffúzióhoz, akkor a diffúzió korlátozott, és véges hosszúságú reflektív vagy transzmisszív Warburg-elem alkalmazása szükséges, attól függően, hogy az egyenértékű áramkört nyitott áramkör vagy egy ellenállás zárja le. Az előbbi és az utóbbi eset matematikailag kifejezhető a szabványos végtelen hosszúságú Warburg-impedancia tgh és $ctgh$ hiperbolikus függvényekkel történő kiterjesztésével. Mindhárom típusú Warburg-elemnek ugyanaz a 45°-os meredeksége van a Nyquist-diagramon az alacsony frekvenciájú, farokrész tartomány kezdetén.

Az impedancia modellezés szempontjából a véges hosszúságú Warburg-elem használata nem sikeres, ha nincs elég adatpont az impedancia spektrum alacsony frekvenciájú

részében ahhoz, hogy a hiperbolikus függvények jól illeszkedjenek. Ez akkor fordul elő, ha az EIS-mérések jellemzően 10 mHz-ig tartanak, ahol még a cella nem feltétlenül mutatja a szilárd fázisú diffúzió egyértelmű és határozott hatását. Ebben az esetben az impedancia-spektrumnak csak a farokrésze modellezhető ésszerűen. E farokrész tartomány a CPE-vel modellezhető hatékonyan [58], [115], amely hasonló, de robusztusabb alternatívája a Warburg-elemnek. Az elosztott elemek szabványos típusainak összes átviteli függvényét a 5-1. táblázat foglalja össze.

5-1. táblázat A Fick-féle diffúziós modellezésben használt standard elosztott elemek átviteli függvényei [116]. σ a Warburg-koefficiens, ω a gerjesztési frekvencia, τ_D a diffúziós időkonstans, Q a QPE időkonstans, j a képzeletbeli egység és R_w a Warburg-ellenállás.

Név	Impedancia
végtelen hosszúságú Warburg-elem	$Z_{ilw}(j\omega) = \frac{R_w}{\sqrt{j\omega\tau_D}} = \sigma \frac{1}{\sqrt{\omega}} (1 - j)$
véges hosszúságú reflektív Warburg-elem	$Z_{flrw}(\omega) = R_w \coth \frac{(\sqrt{j\omega\tau_D})}{\sqrt{j\omega\tau_D}}$
véges hosszúságú transzmisszív Warburg-elem	$Z_{fltw}(\omega) = R_w \tanh \frac{(\sqrt{j\omega\tau_D})}{\sqrt{j\omega\tau_D}}$
CPE	$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{j\omega\tau_D}}$
QPE	$Z_{QPE}(\omega) = \frac{1}{Q\sqrt{j\omega}}$

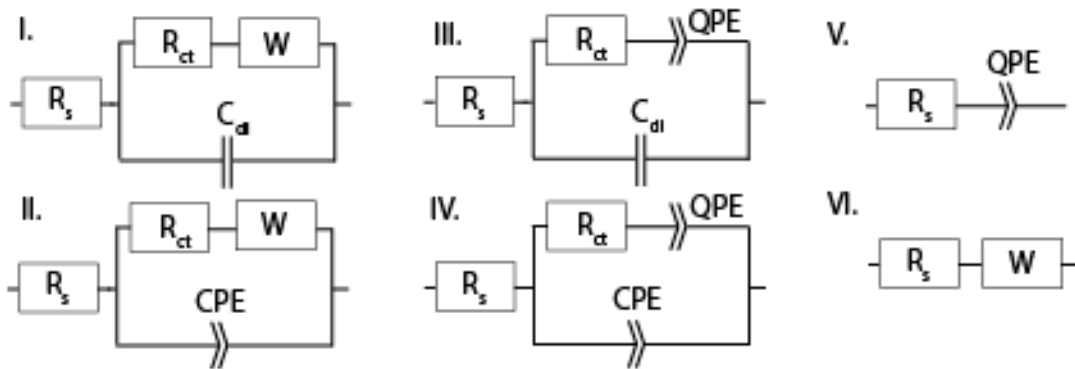
A CPE átviteli függvénye két különböző formában fejezhető ki, aszerint, hogy hol helyezkedik el τ_D diffúziós időállandójának függvényében. Ha τ_D a négyzetgyökből kiemelt, akkor QPE-nek nevezik. Előnye, hogy gyakran stabilabb a függvényillesztési folyamatban, mint a CPE.

A fickiánus diffúzió tehát egyértelműen azonosítható az elosztott elemek átviteli függvényének négyzetgyök-szerű frekvenciafüggésével. Az impedanciaillesztés azonban érdekesebbé válik, amikor spirális felépítésű, valóságos cella modellezése szükséges, s a cella impedanciája nem-fickiánus viselkedést mutat, azaz a fázisszög a diffúziós nem-idealitások miatt 45°-tól eltérő. Ezeket a jelenségeket megvizsgáltam, és ezek többnyire a porózus elektródában történő többfázisú és többméretű diffúziós [117], [118], migrációval párosuló diffúziós [119], [120] és/vagy diffúzió nem hagyományos térben

[50], [121], [122] jelenségekkel kapcsolatosak. A nem-fickiánus diffúzió a frakcionált rendű áramkörökkel kezelhető, amelyek különböző típusú tipikus konfigurációkkal rendelkeznek. A szakirodalomban a Warburg-impedanciát "általánosítottnak" nevezik, ha szeretnék tükrözni annak frakcionális rendű differenciális egyenletből való származását [123]. Ebben az esetben a Warburg-exponens általánosított, és γ van a kitevőbe írva, amelyet diszperziós paraméternek neveznek.

5.2. Ekvivalens áramkör fejlesztése a nem-fickiánus diffúzió modellezéséhez

Az impedanciagörbék legmegfelelőbb illesztése érdekében a Randles-áramkör számos konfigurációját megvizsgáltam. Ezeket az összeállításokat ismerteti a 5-4. ábra:



5-4. ábra A Randles-áramkörök különböző konfigurációi a regressziós teljesítmény és a fitness vizsgálatához. A W a Warburg-elemet jelöli. Az I-IV. áramkörök a polarizációt és a diffúziót együttesen modellezik, míg az V-VI. csak a farokrészre koncentrálnak

A legfontosabb különbségek az áramkörben lévő elosztott elemek pozíciójában és típusában egyaránt felfedezhetők. Egyes szakirodalmakban az elosztott elem sorban van az R_{ct} [41], míg más esetekben a párhuzamos R_{ct} - C_{dl} vagy R_{ct} -CPE ággal sorba helyezik. Az elosztott elem lehet Warburg-elem vagy CPE/QPE. Birkl *et al.* [42] bemutatja a Randles-modellben az elosztott elem helyett egy RC-párral történő diffúzió modellezésének lehetőségét. Mindezeket a konfigurációkat kimerítően részletezi a szakirodalom [124].

Ezen eredmények alapján számos Randles-áramkört értékeltem a regressziós teljesítmény és a fittség tanulmányozásakor. Ahogy azt a 5-4. ábra mutatja, az I-IV. elrendezések egyszerre modellezik a polarizációt és a diffúziót, míg az V. és VI. áramkör csak a farokrészt kezeli. A szétválasztás fő oka az, hogy az impedancia-regresszió stabilitása és robusztussága növelhető ezzel a technikával.

A szabványos Warburg-elemet és a CPE/QPE-t ki kellett igazítanom, hogy megfeleljen

a nem-fickiánus diffúzióknak. Mivel először csak a diffúziós impedancia farokrészét modelleztem, a véges hosszúságú Warburg-elemek hiperbolikus részét elhanyagoltam. Ezért a Warburg-impedancia végtelen hosszúságú alakra egyszerűsödik. Ezután Z_w Warburg-impedanciát egy általánosított alakra hoztam, a nevezőben lévő négyzetgyököt γ tényezővel helyettesítve. Ennek eredményeképpen az általánosított Warburg-impedancia a következő alakban írható fel:

$$Z_w(\omega) = \frac{R_w}{(j\omega\tau_D)^\gamma} \quad (24)$$

ahol R_w a Warburg-ellenállás, ω a gerjesztési frekvencia, τ_D a diffúziós időkonstans, j az imaginárius egység és $0 \leq \gamma \leq 1$. Érdekes a j^γ kifejezést valós és képzetes összetevőkre szétválasztani. Az Euler-összefüggés segítségével Z_w szétbontható és valós és képzeletbeli részekre csoportosítható:

$$Z_w(\omega) = \frac{R_w}{\tau_D^\gamma \omega^\gamma} \cos\left(\frac{\pi}{2}\gamma\right) - \frac{R_w}{\tau_D^\gamma \omega^\gamma} j \sin\left(\frac{\pi}{2}\gamma\right) \quad (25)$$

A (24)-ben használt τ_D a következőképpen fejezhető ki:

$$\tau_D = \frac{L_{eff}^{1/\gamma}}{D_{eff}} = \frac{\epsilon_{l,sep}^{\beta/\gamma} L_0^{1/\gamma}}{\epsilon_{l,sep}^\beta D_{l,0}} \quad (26)$$

ahol L_{eff} az effektív diffúziós hossz, D_{eff} az effektív diffúziós együttható, $\epsilon_{l,sep}$ a szeparátorban lévő folyadékfrakció. Az (24)-ből a σ kifejezhető az R_w és a τ_D segítségével:

$$\sigma = \frac{R_w}{\tau_D^\gamma} \quad (27)$$

Másrészt a CPE és a QPE átviteli függvényét meg kell változtatni:

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{(j\omega\tau_D)^\gamma} \quad (28)$$

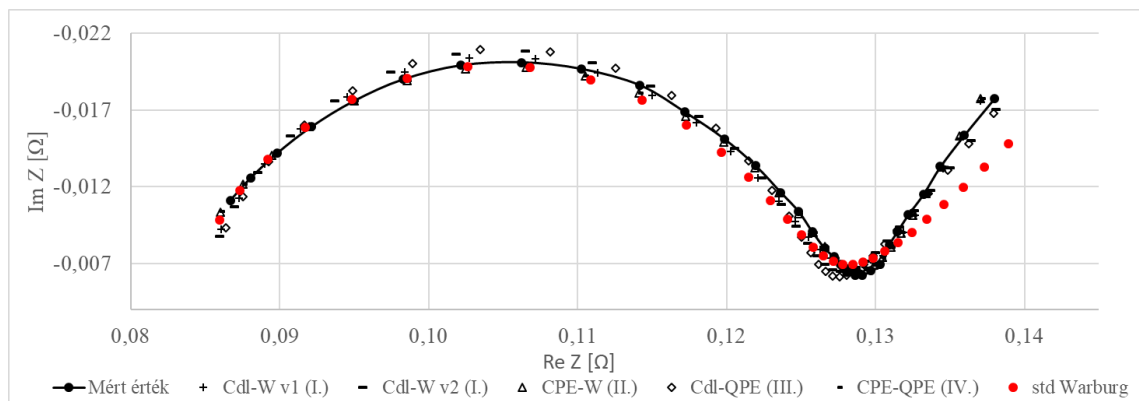
$$Z_{QPE}(\omega) = \frac{1}{\tau_D^\gamma (j\omega)^\gamma} \quad (29)$$

Az elosztott elemek így módon módosított átviteli függvényei lehetővé teszik a nem-

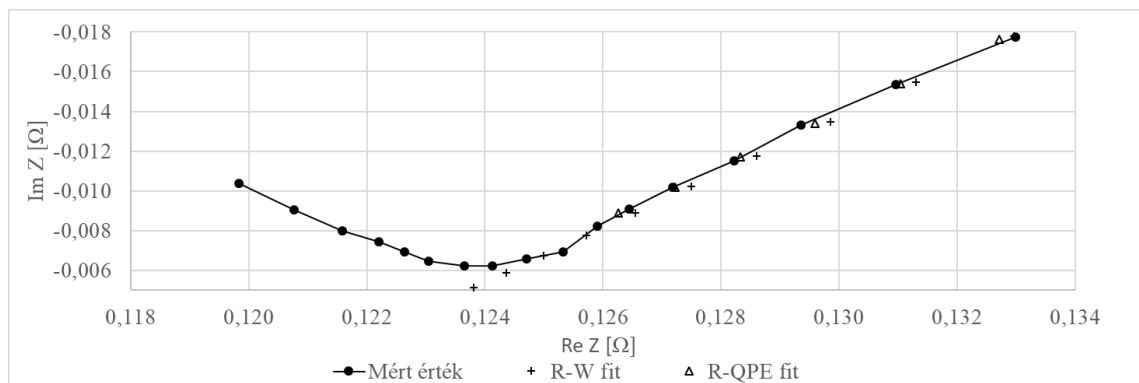
fickiánus diffúzió megfelelő illesztését.

5.3. A mérési eredmények elemzése

A cella EIS-elemzésének célja az volt, hogy értékeljem a különböző Randles-modellek alkalmasságát a nem-fickiánus cellák impedanciaadatain. Másrészt, a cella egy másik EIS-mérésen is átesett, hogy kimutassam, hogyan változnak a Randles-modell paraméterei a mérítés során. Az EIS-mérést az 5-5. ábra és 5-6. ábraszemlélteti, melyet 10 mHz és 13 Hz között végeztem, ahol a relaxáció és a diffúzió zajlik:



5-5. ábra A mért impedancia és a 5-4. ábra I-IV. helyettesítő modelljeihez tartozó, különböző illesztési függvények Nyquist-diagramja. A v1 és v2 azt jelzi, hogy a Warburg-alapú modelleket két különböző kezdeti paraméterkészlet alapján futtattam. Az illesztést 13 Hz és 10 mHz között végeztem szobahőmérsékleten, teljesen feltöltött cellával. Az "std Warburg" az I. modellen alapul, melynek Warburg-exponense 0,5.

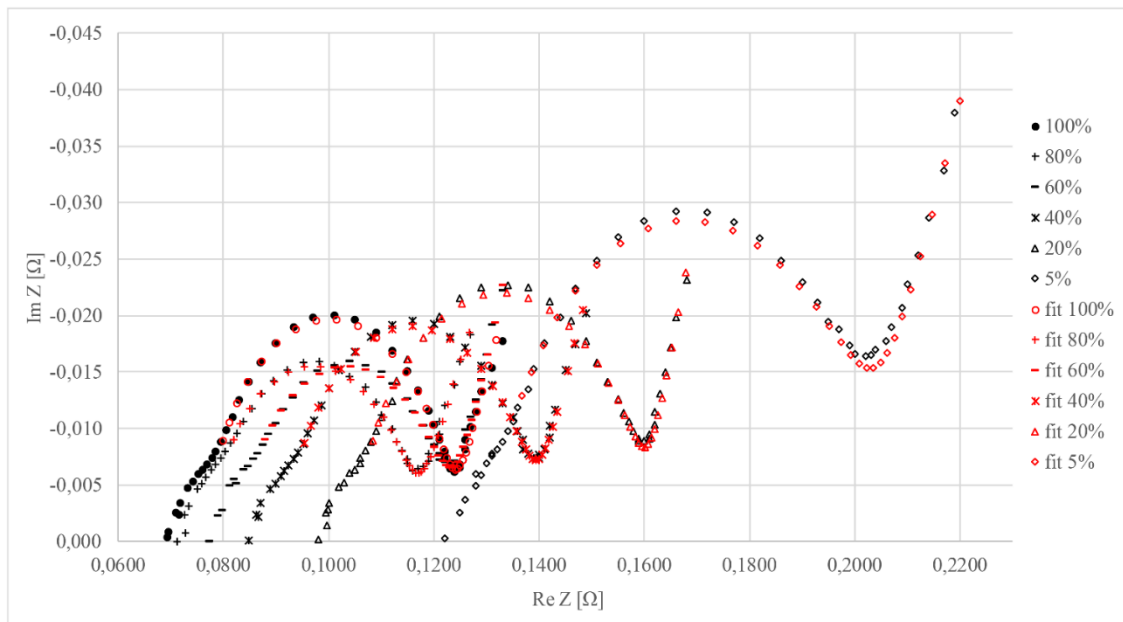


5-6. ábra A mért impedancia és a 5-5. ábra V-VI. helyettesítő modelljeihez tartozó különböző illesztési függvények Nyquist-diagramja. Az illesztést 80 mHz és 10 mHz között (csak az ún. farokrészen) végeztem el szobahőmérsékleten, teljesen feltöltött cellával. A görbe bal oldali része a relaxációs félkör végéhez tartozik, melynek célja, hogy segítse a farok helyzetének azonosítását az olvasó számára.

Az R-W és R-QPE párok esetében csak a farokrészt modelleztem. A 5-6. ábra által bemutatott eredmények alapján a CPE-QPE pár egy igen kedvező illesztést eredményez. Az így vizsgált nem-fickiánus modellek közötti, látszólag csekély illesztési különbség ellenére a pontosság nagymértékű javulása figyelhető meg, különösen a farokrész

illesztésében, ha a standard Warburg-elemet az általánosított Warburg- vagy CPE/QPE-alapú modellek bármelyikével helyettesíttem.

A Randles-paraméterek változásait a cella kisülése során is megvizsgáltam, ahol csak a legjobban illeszkedő CPE-QPE párt használtam az illesztéshez. Az így kapott impedanciadiagramot a 5-7. ábra mutatja:



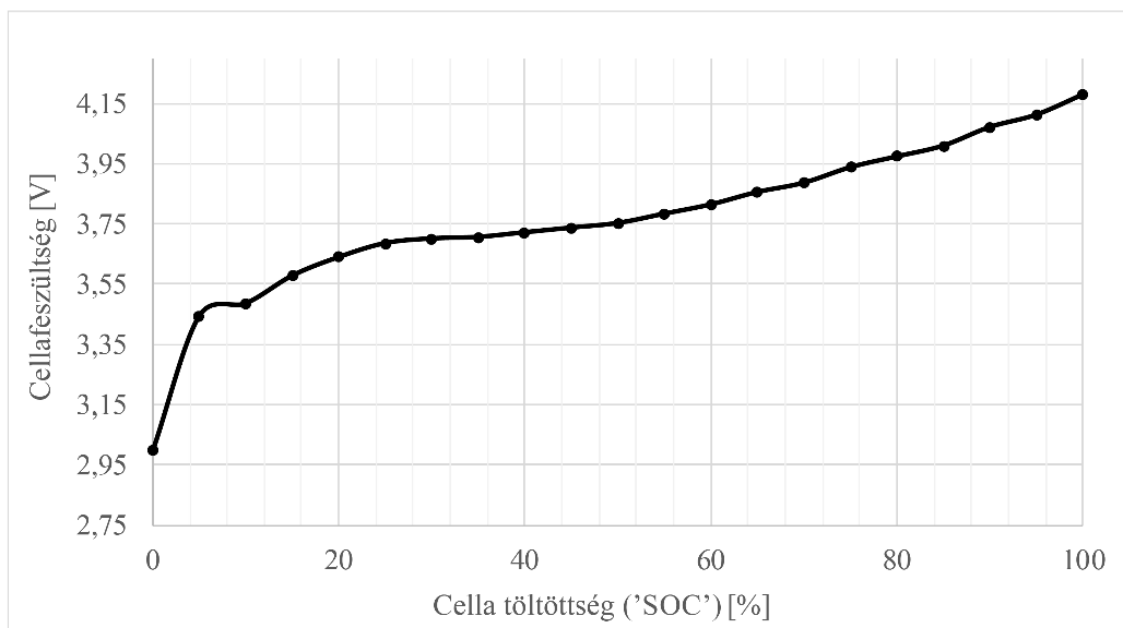
5-7. ábra A Samsung 18650-26F 2600 mAh Li-ion cellák Nyquist-diagramjai különböző SOC szinteken. A hőmérsékletet állandónak tekintetem 25°C-on. A regressziós frekvencia 13 Hz és 10 mHz közötti intervallumra van korlátozva. A 250 Hz körüli kis plató az anódrészecskéken kialakult szilárd-elektrolit interfázisú (SEI) filmnek tulajdonítható. Ez azt mutatja, hogy a cella a gyári névleges értékhez képest valamivel csökkentett naptári és ciklikus élettartammal rendelkezhetett. Az illesztést a CPE-QPE páros modellel végeztem.

Az EIS-méréseket minden 20%-os SOC-szinten elvégeztem. A kisütés minden egyes lépését 12 órás relaxáció követte az EIS-mérés előtt, hogy a cellának elegendő ideje legyen a stacionárius állapot elérésére. Az impedanciagörbék azt mutatják, hogy a polarizáció magas, ha az elektródreakció lelassul, vagy ha a Li részecskék transzportja korlátozottá válik. Ez történik például akkor, amikor a Li diffúziója lassabbá válik a határfelülettől távolodva. A jellegzetes impedanciagörbék változásainak alakulása a Randles-paraméterek változásai alapján követhető. Az R_s és az R_{ct} jelentősen nő a SOC csökkenésével, ami a töltésátviteli folyamatban részt vevő Li-ion-részecskék csökkenő mennyiségének köszönhető.

Az oldat csökkenő ionos vezetőképessége miatt az R_s elektrolit ellenállása is nő. Mindezek az eredmények összhangban vannak a jól ismert jelenséggel, vagyis azzal, hogy a cella összellenállása a merítés során nő. A félkör elején lévő plató alakja és

helyzete feltehetően az anódrészecskéken kialakult SEI filmnek köszönhető. A SEI-film megléte azt jelenti, hogy a cellának csökkentett naptári és ciklikus élettartama van. Mivel a lefolyások meredeksége jelentős hasonlóságot mutat a 100% - 20% SOC között, feltételezhető, hogy az elektrolit diffúziós időállandója és diffúziós együtthatója kis mértékben változik a kisülés során. 5% SOC-nál az elektródban lévő hasznosítható Li-ionok kimerülnek, ami lelassítja a reakciót, és a diffúziós sebesség és a reakciósebesség jelentős csökkenéséhez vezet. Másrészt a reakciósebességek nem változnak nagymértékben a normál működési tartományban, mivel a félkör és a farok közötti "völgy" hasonló képzeletbeli impedanciával rendelkezik.

A cella időtartománybeli jellemzésének elvégzése érdekében kvázi-egyensúlyi mérítést végeztem 0,1 C névleges terhelési árammal, állandó 25°C-on. A cellafeszültség-töltöttség görbét a 5-8. ábra ismerteti, amely egy Li-ion cellákra jellemző tipikus mérítési karakterisztikát mutat, 30% SOC körül egy kis platóval, 10% SOC alatt pedig gyors beszakadással.



5-8. ábra Samsung 18650-26F 2,6 Ah cellafeszültség - töltöttségi karakterisztika

5.4. Randles-paraméterek meghatározása

A 5-5. ábra és 5-6. ábra alapján bemutatott, EIS mérési adatokon való impedancia regressziót a ZView szoftverrel végeztem, amely nemlineáris legkisebb négyzetek módszerét használja a Randles-paraméterek illesztésére és kiszámítására. A kapott eredményekről a 5-2. táblázat összefoglalóan azt mutatja, hogy az R_s , R_{ct} és C_{dl} kissé változik a beállítással.

5-2. táblázat A Randles-paraméterek becsült értékei a 5-4. ábra modelljei szerint, ahol a diffúziót és a kettősréteg-hatást Warburg-elemmel, QPE-vel és CPE-vel modellezték különböző kapcsolt konfigurációkban. A táblázat címében a W és a C a Warburg-elemt, illetve a kétvétegű kondenzátort jelenti. A cellát teljesen feltöltött állapotban, 25°C-on tartottam.

Randles paraméterek	C+W (I.)	C+W (II.)	C+QPE	CPE+W	QPE+CPE	W	QPE
R_s [Ω]	0,156	0,156	0,156	0,153	0,154	0,1968	0,1967
R_{ct} [Ω]	0,041	0,041	0,041	0,047	0,047	-	-
C_{dl} [F]	1,731	1,731	1,73	-	-	-	-
T_{CPE} [s]	-	-	-	2,038	2,038	-	-
γ [-]	-	-	0,579	0,893	-	-	-
R_w [Ωm] ²	0,0855	0,168	-	0,263	-	0,241	-
τ_w [s]	179	569,1	-	693,2	-	893	235,7
γ_w [-]	0,578	0,5792	-	0,687	-	0,595	-
τ_D [$s^{0,5} / \Omega m^2$]	179	569,1	233,9	693,2	339,5	893	235,7
σ [$\Omega m^2/s^{0,5}$]	0,0043	0,0043	0,0023	0,0029	0,0015	0,00424	0,0021
γ_{QPE}					0,6868	-	0,595
γ_{CPE}					0,893	-	-

Ez egy majdnem ideális félkörre való illeszkedésnek köszönhető, amely az impedancia spektrumban egyszerű RC karakterisztikával rendelkezik. A diffúziós időkonstansok becslését figyelembe véve a diffúzió egy valós akkumulátoros elektrokémiai rendszerben a viszonylag vékony elektródák miatt általában korlátozott útvonallal rendelkezik. Következésképpen, gyakorlati szempontból a ZView eszköztárában csak véges hosszúságú Warburg-elemek vannak. Mivel a véges hosszúságú Warburg-elemek megfelelő illesztéséhez a nagyon alacsony frekvenciatartományból igényelnének impedancia mérési pontokat, amelyek jelen esetben nem állnak rendelkezésre, fontos a véges hosszúságú Warburg-elemek alkalmazhatóságának ellenőrzése jelen esetben.

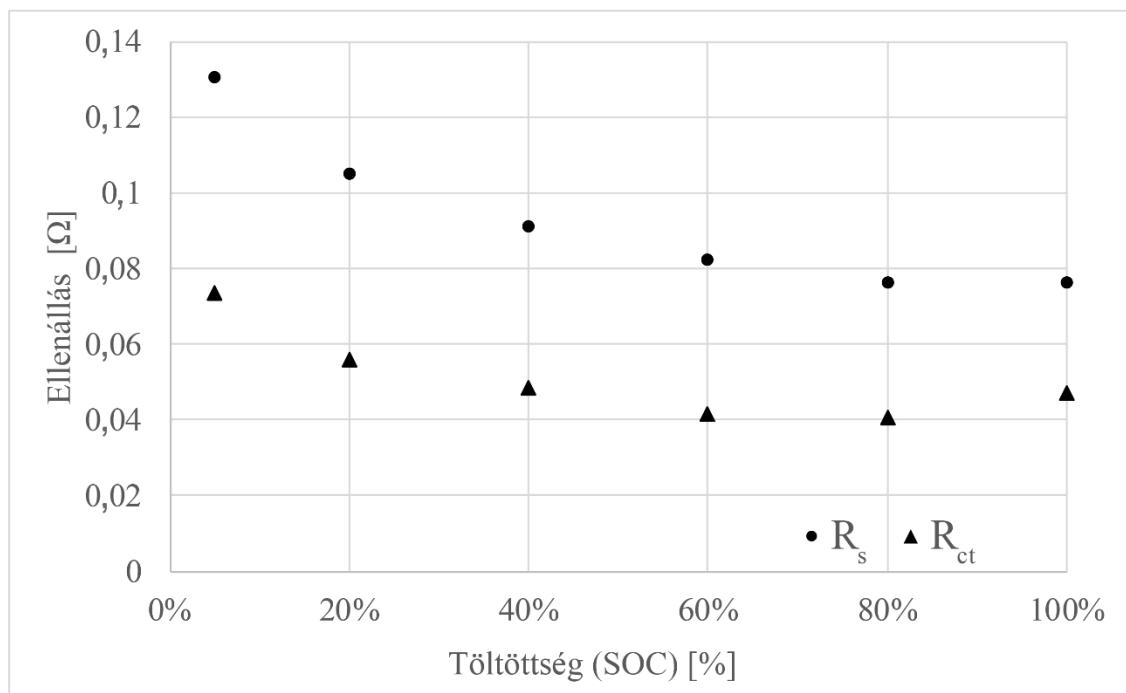
Ebből a célból a Warburg-paramétereket két különböző kiindulási értékkészlet alapján becsültem meg, ahogyan azt korábban v1-gyel és v2-vel jelöli az 5-5. ábra. Mindkét eset hasonló illeszkedést, de nagymértékben eltérő Warburg-paramétereket eredményez. Ez azt jelenti, hogy a Warburg-értékek becslése több helyi megoldásba ütközik, amelyek tévesen ugyanazt a rendszert jellemzik különböző diffúziós időkonstanssal. Ez a probléma hatékonyan kezelhető a CPE+QPE páros vagy a szeparált QPE használata helyett. Az eredményeket az 5-3. táblázat foglalja össze.

5-3. táblázat A CPE-QPE Randles-modell alapján becsült Randles-paraméterek adott SOC-szinteknél

SOC-szintek	100%	80%	60%	40%	20%	5%
R_s	0,0764	0,0763	0,0823	0,0909	0,105	0,1305
R_{ct}	0,047	0,0406	0,0413	0,0487	0,056	0,0734
C_{CPE}	2,07	2,255	2,394	2,365	2,383	2,503
τ_D	358	310	306	336	353	172

Ha megnézzük a γ_w értékeket a 5-2. táblázatban, egyértelműen az látható, hogy a Warburg-kitevő 0,6-0,7 közötti értéket vesz fel, így az előzetes feltételezés, miszerint nem-fickiánus diffúzióval rendelkezünk, igazolást nyert. A C+W (I.) standard Warburg-elemet tartalmazó kapcsolás és a CPE-QPE pár alapú Randles-modell közötti, $(\gamma_{QPE} - \gamma_w) \cdot 100$ szerint számolt abszolút fázishiba 11%. Mivel a Randles-paraméterek nagyon érzékenyek az exponenciális függvény eredetéből adódóan, az illesztés már kis mértékű javítása is nagymértékben megnövelt pontosságot eredményezhet az ezeken az adatokon alapuló további elektrokémiai számításokban.

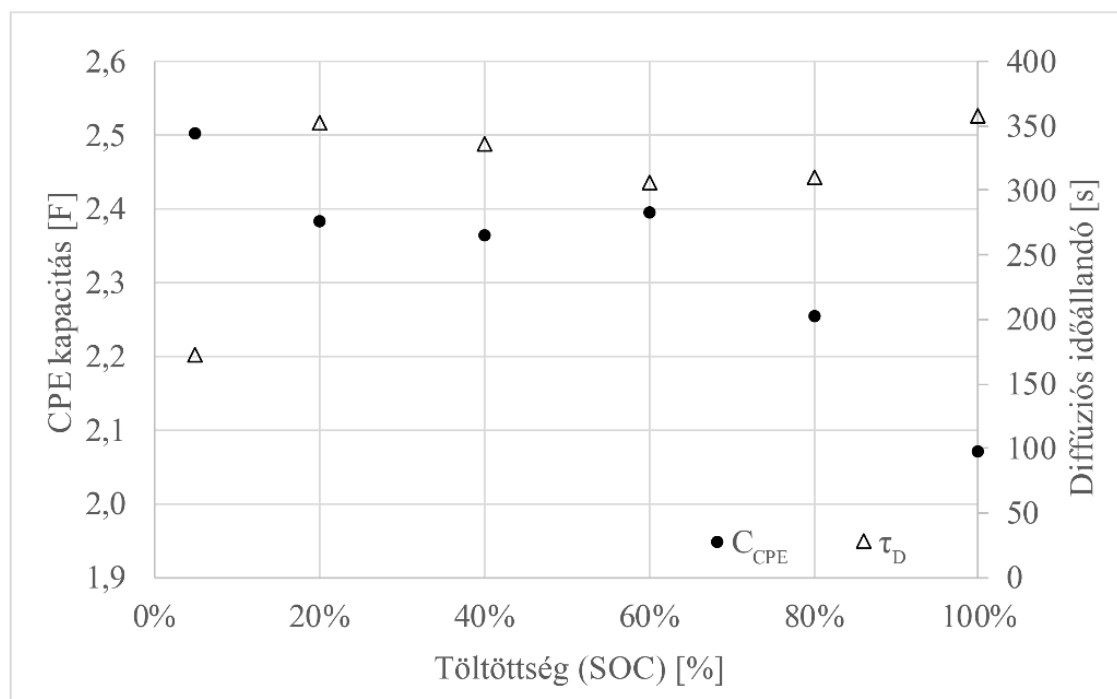
A Randles-paramétereket teljesen feltöltött cellaállapotban mértem, ugyanakkor a Randles-paraméterek a cella töltöttségi szintjének függvényében változnak, ahogyan az korábban látható volt a 5-7. ábra alapján. A különböző töltöttségi szintekhez tartozó, becsült paramétereket az 5-3. táblázat mutatta be az előbbieken, és azok tendenciáik a 5-9. ábra szerint alakulnak.



5-9. ábra Az R_s és az R_{ct} tendenciája a SOC-szint függvényében. A cella a kisütés során jól ismert növekvő össz-ellenállást mutat.

Az R_s és az R_{ct} változásai exponenciális jellegű csökkenő tendenciát mutatnak a SOC

értékével, míg az R_{ct} értéke enyhén növekszik a 100%-os SOC érték körül. Az R_s növekedése az ionos vezetőképesség csökkenésének hatásához tartozik, míg az R_{ct} növekedése az elektród-elektrolit határfelületen keresztül történő Li-transzfer csökkenő sebességének köszönhető. A CPE-kapacitás és a τ_d változási karakterisztikáját mutatja a 5-10. ábra.



5-10. ábra A CPE-kapacitásállandó és a diffúziós időállandó változásainak jellemzői. A diffúziós időkonstans jelentősen megnő a kisülés során, ami a diffúziós együtthatók csökkenését jelenti. A CPE nem változik jelentősen.

A CPE-értékek enyhén növekednek a kisüléssel, és a teljes változásuk körülbelül 0,4 F. Ez a viselkedés az R_{ct} érték növekedésével együtt a relaxációs hatásnak tulajdonítható. Az anódfelületen kevesebb töltés áll rendelkezésre, ahogy a cella teljesen lemerül. A diffúziós időállandók figyelemre méltó növekedése a 100%-os SOC körül azt jelenti, hogy a diffúziós együtthatók a kisülés végén csökkenni fognak. Ez a jelenség jelentős szerepet játszik a cella teljes ellenállásának növekedésében, különösen akkor, amikor az egyik elektróda Li-ban kimerül.

5.5. Következtetések

E fejezet a diffúziós modellezés továbbfejlesztett módját mutatta be. A Randles-áramkörök többféle konfigurációját vizsgáltam annak érdekében, hogy a legjobb illeszkedést kapjam az akkumulátor mért impedancia görbéjére. A szabványos Warburg-elem nem megfelelő illeszkedését a nem-fickiánus diffúzióra az általánosított Warburg-elem és CPE alkalmazásával korrigáltam. A javasolt általánosított modell jól

kompenzálja a mért és a modellezett impedanciák közötti fázishibát.

A véges hosszúságú Warburg-elem klasszikus és általánosan alkalmazott eszköz a diffúziós modellezésben, de bizonyos esetekben óvatosan kell használni. A fejezetben elvégzett munka eredményéből azt is látható, hogy a véges hosszúságú Warburg-elem a kezdeti értékeitől függően több helyi megoldást ad, ha a mért impedanciaadatok nem elegendőek a nagyon alacsony frekvenciájú impedancia tartományban. Ez a diffúzióval kapcsolatos paramétereknél kétértelmű eredményekhez vezet, amit el kell kerülni. Ez a probléma egyértelműen megoldható, ha a diffúziós modellekben helyette CPE vagy QPE elemeket alkalmazunk.

A fejezetben végzett munka eredményeként a Randles-paraméterek becslése megtörtént, és a további számítások során felhasználhatók az akkumulátor elektrokémiai paramétereinek meghatározásához [125].

1. Tézis

Elektrokémia Impedancia Spektroszkópiával bizonyítottam, hogy a Samsung 18650-es típusú Li-ion cellák jelentős porozitásukból adódóan nem-lineáris lítium-ion diffúziót mutatnak a 100mHz - 10mHz-es impedancia spektrumban. Ennek bizonyítéka a 45°-nál nagyobb fáziseltérés a gerjesztőáram és feszültségválasz között az akkumulátor impedanciáját jellemző Nyquist-diagramon.

- a. Az eredmények alapján bizonyítottam, hogy a standard Warburg-elemen nyugvó Randles modell nem alkalmas nem-ideális diffúzió modellezésére.*
- b. Bizonyítottam, hogy számos, szakirodalomban használatos villamos helyettesítő modell közül az általánosított Warburg elemmel és az állandó fázisú elemmel (CPE) rendelkező, ún. bővített Randles modell illeszkedik legjobban a mért impedancia görbére. Az előbbi a nem-ideális diffúzió, utóbbi a nem-ideális kettősréteg-hatás leírására alkalmas elem.*

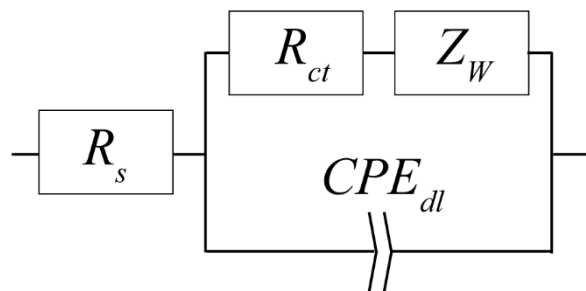
Kapcsolódó publikáció(k):

Csomós, B. and Fodor, D. "Identification of the material properties of an 18650 Li-ion battery for improving the electrochemical model used in cell testing", *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*, vol. 48, no.1, pp. 33–41., (2020), <https://doi.org/10.33927/hjic-2020-06>

6. FEJEZET - Elektrokémiai paraméterek visszafejtése Randles-modell segítségével

6.1. Kibővített Randles egyenértékű áramköri modell

Amint az előző fejezetben említettem, céлом a folyadékfázisú diffúziós impedanciára vonatkozó alapvető elektrokémiai paraméterek meghatározása. Ezeket a paramétereket egy kiterjesztett Randles-féle ECM EIS-adatokra történő illesztésével határoztam meg, ahol a diffúzió és a migráció nem-idealitásait elosztott elemekkel implementáltam. Az alkalmazott kiterjesztett Randles-áramkört mutatja a 6-1. ábra.



6-1. ábra Alkalmazott Randles áramkör az elektrolit ellenállás modellezésére R_s , töltésátviteli ellenállás R_{ct} , a kettős réteghatás CPE_{dl} és a diffúziós impedancia Z_W az elektrolitban. A modell magában foglalja mindkét elektróda jellemzőit.

Az alkalmazott RC és elosztott elemek részleteit a 5.1 fejezetben már bemutattam. Fontos megjegyezni azonban még egyszer itt is, hogy az eszközkészletben véges és végtelen hosszúságú Warburg-elemek és CPE-k is vannak, amelyek első látásra hasznos alternatíváknak tűnnek a nem ideális diffúziós modellezéshez. A véges hosszúságú Warburg-elemek azonban hiperbolikus függvényeiken keresztül a nagyon alacsony frekvenciákon történő transzmisszív vagy reflektív diffúziós viselkedés modellezésére szolgálnak. Mivel az impedancia mérése nagyon alacsony frekvenciákon nem költségkímélő, általában nem áll rendelkezésre elegendő adat erről a régióról, ami a véges hosszúságú Warburg-elemek illesztését ésszerűtlenné teszi. Bár a szabványos végtelen hosszúságú Warburg-elemek nem szenvednek ettől a problémától, a nem ideális diffúzió modellezéséhez pontatlanok.

Wang *et al.* [111] és Franceschetti MacDonalddal [119] lefektette az általános Warburg-impedanciára vonatkozó elmélet és matematikai háttér alapjait. E munkák szerint a Warburg-elem általánosított formája a következő formában írható fel:

$$Z(\omega) = \sigma(j\omega)^{-\gamma} \quad (30)$$

ahol $0 < \gamma < 1$. Wang *et al.* a [111] tanulmányában megjegyzi, hogy egy olyan áramköri

elem, amelynek impedanciáját a (30) írja le, néha CPE-nek nevezik. Az értekezés magját adó elektrokémiai paraméter becslési folyamat szempontjából a folyadékfázisú diffúziós modellezés a legérdekesebb, ezért a következőkben csak a folyadékfázisú diffúzió modellezéséhez használt összefüggésekre összpontosítok.

Először a (30) egyenletet módosítottam az Euler-képlet és a saját nomenklatúrámmal alkalmazásával, hogy a matematikai következtetések könnyebben követhetők legyenek. Néhány egyszerű matematikai művelet végrehajtásával a (30) egyenlet átírható a $Z_{w,gen}(j\omega) = \sigma(1 - j)\omega^{-\gamma}$ formába. Az Euler-képlet alkalmazásával a következő egyenletet kapjuk, amely megfelel a szerzők által a 12. oldalon [126] bemutatott formának:

$$Z_{w,gen}(j\omega) = \sigma(\cos(\pi\gamma/2) - jsin(\pi\gamma/2))\omega^{-\gamma} \quad (31)$$

A klasszikus Warburg-összefüggések analógiáját követve, amelyet például A. Bard *et al.* könyvének [127] 380. oldalán részleteznek, σ a Warburg-ellenállás hányadosa. R_w és τ_D a következőképpen alakul:

$$\sigma = R_w/\tau_D^{1/\gamma} \quad (32)$$

ahol R_w a határdiffúziós ellenállást jelöli a mobilitás függvényében [125], τ_D az effektív karakterisztikus hossz töredékét jelöli, amely a diffúziós időállandó is egyben:

$$\tau_D = L_{eff}^{1/\gamma}/D_{eff} \quad (33)$$

ahol L_{eff} a jellemző hossz és D_{eff} a kapcsolódó effektív diffúziós együttható.

Az általánosított Warburg-impedancia elektrokémiai formában történő kifejezése hasznos az anyagi paraméterek meghatározásához. A félig végtelen síkbeli diffúziós impedancia elektrokémiai egyenlete alapján $Z_d = (RT)/(zF)^2(1/c_e\sqrt{D_+})(j\omega)^{-0.5}$ ([58] (88. egyenlete)), ha "az elektródák közötti távolság sokkal nagyobb, mint a karakterisztikus diffúziós hossz" és esetleg támogató elektrolitot használtak (31), az a következő formában írható át:

$$Z_{w,gen}(j\omega) = \frac{RT}{z^2F^2c_lD_{l,0}^\gamma A_{sep}} (\cos(\pi\gamma/2) + jsin(\pi\gamma/2))\omega^{-\gamma} \quad (34)$$

ahol z a reakcióban részt vevő töltésmennyiség, F pedig a Faraday-állandó. Az indexbe írt 0 az effektív érték helyett a nem effektív (porózusságot nem figyelembe vevő) tulajdonságot jelöli. Vizsgálatom során az akkumulátorban támogató elektrolitot jelenlétét feltételeztem, mint ahogy az a legtöbb korszerű Li-ion akkumulátorban előfordul, hogy így minimalizálják ionellenállásukat és javítsák elektrolitjaik kémiai stabilitását. Ezért a PF_6 diffúzióját az elektrolitban elhanyagoltam. Ezt a koncepciót

megerősíti szakirodalom is, ahol rámutattak, hogy a Li^+ diffúziója irányítja az iontranszport sebességét a 0-2,5 M sókoncentráció tartományában [128].

Azt is fontos megjegyezni, hogy (34) érvényes használatához a következő kritériumokat kell betartani: a gerjesztés kvázi egyensúlyi állapotú, azaz, $\partial E/\partial c = RT/zFc$ valamint $\Delta\varphi/\Delta c = dE/dc$ és vagy az oxidálószer vagy a redukálószer nincs az oldatban. A Warburg-impedancia reálrészét az egyenletből véve (34), a következő egyenletet kapom:

$$\sigma' = \frac{RT}{z^2 F^2 c_l D_{l,0}^\gamma A_{sep}} \quad (35)$$

ahol σ' a Warburg-együttható valós részét jelöli. A (35) egyenlet a következőkben az elektrokémiai paraméterek becslésének alapjául szolgál. Négy ismeretlen alapváltozó van, nevezetesen σ' , A_{sep} , D_l és c_l , és a megoldás megtalálásához négy független egyenletre van szükség. Wang *et al.* [45] bemutat egy megközelítést, amely meghatározza σ' az impedanciaadatok valós részének az impedanciaadatokhoz való illesztésével. $\omega^{-0.5}$, de ez csak a Fick-féle diffúzióra érvényes. Ezt a módszert majd kiterjesztették az általánosított esetre is $\omega^{-\gamma}$ amely matematikailag a következőképpen fejezhető ki:

$$Z_{Re} = \sigma' \omega^{-\gamma} + R' \quad (36)$$

ahol R' egy eltolás és σ' a trend gradiensét jelöli. Mivel makroszintű elektrokémiai paramétereket keresek, az egyenlet által kifejezett jellegzetes diffúziós hosszúságot (33) az elektródok közötti szintre skáláztam, hogy megkapjam:

$$D_{l,0} = \frac{\epsilon_{l,sep}^{\beta/\gamma} L_{cell}^{1/\gamma}}{\epsilon_{l,sep}^\beta \tau_D} \quad (37)$$

ahol L_{cell} . A (37) egyenletben látható L_{cell} kísérletileg levezethető a cella pillanatnyi ellenállásából. A cella pillanatnyi ellenállása R_s a 6-1. ábra alapján látható, amely számszerűsíthető EIS vagy egyszerű időtartománybeli mérésekből. Az R_s mérése EIS-szel nem triviális. Az időtartománybeli mérések esetében Lindberg *et al.* [129] egy matematikai képletet vezettek le a következők kiszámítására R_s szerint:

$$-\frac{\partial\Phi}{\partial x} = \frac{1}{\kappa_{l,eff} A_{sep}} i_{load} + \frac{\Delta\Phi_{diff} \epsilon_{l,sep}^\beta}{F^2 c_l A_{sep}} \quad (38)$$

ahol $\Delta\Phi_{diff}$ az állandósult koncentrációgradiensek által okozott terminálfeszültség-csökkenést jelöli adott cellavastagság esetén, és $\kappa_{l,eff}$ az effektív ionos vezetőképességet jelöli. A (38) egyenlet jobb oldalán található első kifejezés az R_s , míg a második kifejezés a diffúziós ellenállás. Mivel R_s pillanatnyi feszültségességéből kapott értéke az érdekes, a második kifejezést elhanyagoltam. A (38) egyenlet első tagjának teljes cellavastagságra

integrálásával a következő alakot kaptam:

$$\Phi = -(L_{cell,0}/\kappa_{l,eff}A_{sep})i_{load} + \Phi_0 \quad (39)$$

A baloldalon lévő kifejezés együtthatója kifejezhető a cella ellenállásával, ami egyszerűsített feszültségformát eredményez:

$$\Phi = -R_s i_{load} + \Phi_0 \quad (40)$$

ahol Φ_0 a cella kezdeti kapocsfeszültségét jelöli. A cella kapocsfeszültségének mérésével különböző terhelési áramok ellenében, R_s a tendencia gradienséből határozható meg. Átrendezéssel (39) alakban L_{cell} :

$$L_{cell} = A_{sep}\epsilon_{l,sep}^\beta \kappa_{l,0} R_s \quad (41)$$

A (41)-ben, $\epsilon_{l,sep}$, β , és $\kappa_{l,0}$ értékek a karakterisztikus cellából következtethetők, míg a R_s , τ_D , σ' és γ értékeit meg lehet mérni. Következésképpen, ha az egyenlet (37) és az egyenlet (41) kombináljuk és beillesztjük az (35), A_{sep} a következőképpen fejezhető ki:

$$A_{sep} = \sqrt{\frac{RT\tau_D^\gamma}{z^2 F^2 c_l \epsilon_{l,sep}^{2\beta} R_{cell} \kappa_{l,0} \sigma' \cos(\pi\gamma/2)}} \quad (42)$$

Amint A_{sep} meghatározásra került, L_{cell} és $D_{l,0}$ szintén megbecsülhető az (37) és (41) segítségével. Így az összes olyan összefüggést bemutattam, amelyek lehetővé teszik a diffúzióval kapcsolatos alapvető paraméterek meghatározását.

A következőkben pedig azt mutatom be, hogy a technikám hogyan képes meghatározni az i_0 csereáram-sűrűséget és a k_0 reakciósebesség állandóját a jellemző geometriai paraméterek kiszámításán keresztül. A feltételezett vagyis jelen munkámban nem mért értékek a karakterisztikus cella adathalmazából származnak. Itt kiemelem, hogy a következőkben becslésre kerülő paraméterek az anód és a katód esetében egyen egyenként eltérőek, tehát a két elektródás mérés (egyik elektródához képest mérve a másikat) esetén nem állapítható meg függetlenül, hogy a mért karakterisztika épp melyik elektródára jellemző. Ezt háromelektrodás módszerrel lehetne mérni, ahol a harmadik elektróda Li-fém, mint referenciaelektrod, és bár ez a módszer megoldást kínál az egyösszegű paraméterek izolált mérésére, a háromelektrodás mérések problémákat vetnek fel a referenciaelektrod spirális cellában való elhelyezésével kapcsolatban. Ezen túlmenően a választott technikám a kereskedelmi forgalomban kapható akkumulátorok reális in situ mérését célozza, nem pedig speciális kísérleti akkumulátorokét, ahol az egyes jellemzők méréséhez a cella szétbontására van szükség. Ezen fontos szempontok vezettek arra, hogy i_0 -lal mint egyösszegű paraméterrel számoljak, amely a két elektróda

átlagos csereáram sűrűséget képviseli egyidejűleg. Az i_0 a Bard és Faulkner [127] könyvének 99. oldalán bemutatott egyszerűsített Butler-Volmer-egyenlet segítségével számítható ki, amely alacsony túlfeszültségen érvényes:

$$i_0 = RT/zFR_{ct} \quad (43)$$

ahol R_{ct} a középfrekvenciás tartományban az EIS-adatokra való illesztéssel kísérletileg meghatározható.

A k_0 kiszámítása érdekében, először ki kell számítani néhány jellemző geometriai paramétert. A következő számítások azon a feltételezésen alapulnak, hogy az elektródák által felhalmozható teljes felhasználható töltésmennyiség megegyezik a cellában lévő Li-ionok teljes számával, amelyet a gyártó ad meg. Ezért ki kell számítani a felhasználható Li n_{Li} anyagmennyiségét először Faraday egyenletének átrendezésével a következő formában:

$$n_{Li} = Q_{cell}/F \quad (44)$$

ahol Q_{cell} a cella névleges kapacitását jelöli. Ezt követően a V_s elektródában található aktív (szilárd) anyag térfogata az n_{Li} adott elektródban az aktív részecskék egy térfogatra eső felhasználható mennyiségének és a θ rendelkezésre álló aktív részecskék számának korrekciós tényezőjével hányadosával számoltam ki. Matematikailag ez a következő:

$$V_s = n_{Li}/(\theta c_s) \quad (45)$$

ahol c_s az adott elektródban lévő Li-ionok koncentrációját és a szilárd fázisokban lévő Li-ionok felhasználható mennyiségét jelöli, θ tükrözi az elektródák természetes anyagi korlátait. A porozitás definíciójának megfelelően megbecsülhető az adott elektród teljes térfogata V_{tot} a szilárd és folyékony frakciók alapján:

$$V_{tot} = \epsilon_l \left(1 + \frac{\epsilon_s}{\epsilon_l} \right) V_s \quad (46)$$

Egy másik fontos geometriai paraméter az A_{act} aktív felület, amely az elektrolit által körülvevett szilárd elektródrészecskék területét adja meg. Ez a fajlagos részecsk felület és az adott elektród teljes térfogatának szorzata, és a következőképpen fejezhető ki:

$$A_{act} = V_{tot} a \quad (47)$$

Az elektród részecskéinek fajlagos felülete a következő $a = 3\epsilon_s/r_p$. Az adott elektród vastagsága úgy kapható, hogy a (46)-ot leosztom az (47)-tel:

$$L = V_{tot}/A_{sep} \quad (48)$$

V_s , V_{tot} , A_{act} és L mindkét elektródára kiszámíthatók, mely jól megközelíti a belső geometriai méreteiket. Nyilvánvaló, hogy a paraméterek becsült értékei, amelyeket a (45)-(48) formulákban fejeznek ki, mérsékelten eltérhetnek a valós adatoktól, mivel a

jellemző cellára vonatkozó feltételezéseken és a gyártó adatlapjain szereplő névleges értékeken alapulnak. Mindazonáltal e belső paraméterek ismerete fontos a cellák geometriai méretezése szempontjából. Itt kell kiemelni, hogy a legpontosabb geometriai adatok az 1.3-as fejezetben említett közvetlen mérési technikák bármelyikével elérhetők. Ezek az eljárások azonban a cella szétszerelése nélkül nem állnak rendelkezésre a helyszíni mérésekhez.

A k_0 mindkét elektródára kiszámítható kvázi egyensúlyi állapotban, amikor a túlfeszültség kicsi (< 15 mV) az i_0 , A_{act} és a c_{surf} Li-ionok koncentrációja az elektródfelületen hányadosával. Matematikailag ez levezethető a Butler-Volmer-egyenletből egy határesetre, amikor a túlpotenciál nagyon kicsi. Newman könyvének [130] 210. oldalán található képletet vettem át, azaz:

$$k_0 = i_0 / (FA_{act}c_{surf}) \quad (49)$$

ahol az egységek a következők $[k_0] = [m/s]$, $[i_0] = [A/s]$, $[A_{act}] = [m^2]$ és $[c_{surf}] = [mol/m^3]$, továbbá c_{surf} a c_s elektróda szilárdanyag-koncentrációjával egyenlőnek tekintendő vagyis $c_{surf} \approx c_s$. Mivel i_0 -t az elektródok csereáramainak átlagértékeként mértem, k_0 szintén összegű paraméterre vált. Az eddig részletezett paraméterek és összefüggések figyelembevételével a végeselemes modellben implementáltam a fő üzemi karakterisztikákat, úgy hogy azok minél valóságosabban tükrözzék az akkumulátor nagy időállandójú, azaz több percben mérhető nagyságrendű karakterisztikáját. Ugyan ezek a paraméterek általában a szilárd és folyékony fázisú koncentrációk függvényében változnak, ha nem térünk el drasztikusan a kvázi egyensúlyi állapotú üzemmódtól például túl nagy (1C-nél nagyobb) merítő- vagy töltőáram alkalmazásával, e paraméterek átlagértékei használhatók az akkumulátor állapotának jellemzésére.

Kísérletet tettem arra is, hogy a D_s nagyságrendjét további mérések nélkül is megbecsüljem, feltételezve, hogy a számítás során a D_s úgy kezelhető, hogy a részecske r_p sugarát jellegzetes diffúziós hosszknak tekintjük. Más szóval, ez az elképzelés a teljes diffúziós impedanciagörbe átlagos közelítését jelenti a farokrész által. E képes célja, hogy bonyolult mérés és anyagszerkezeti ismeret nélkül közelítő értéket nyerhessek D_s értékére. E módszer Krewer *et al.* [131] számítási elvén nyugszik, amely a diffúziós időállandó, a részecskeméret és a szilárd fázisú diffúziós együttható közötti kapcsolatot adja meg a következők szerint:

$$D_s = r_p^2 \tau_d^{-1} \quad (50)$$

ahol r_p az adott elektród átlagos részecskesugarát jelöli.

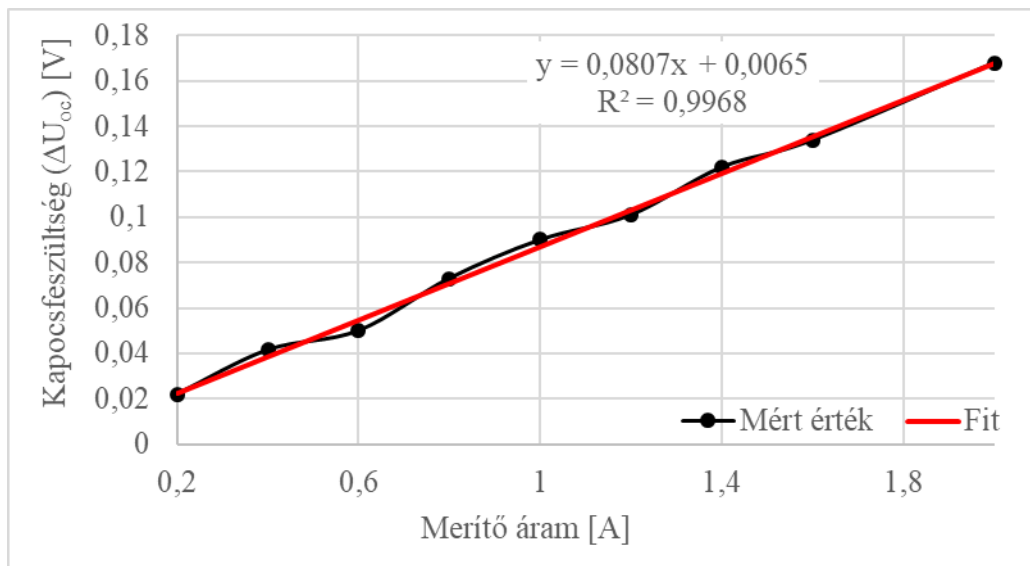
Mindezekon túl egy ismert technika, hogy a szilárd fázisban való diffúziós tényezőt GITT mérésrel határozzák meg, melyet én is alkalmaztam. A D_s értékét a következő, a szakirodalomból átvett összefüggés alapján határoztam meg [132]:

$$D_s = \frac{4}{\pi \Delta t_{pulse}} \left(\frac{n_{Li} V_m}{A_{sep}} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (51)$$

ahol Δt_{pulse} az áramimpulzus időtartamát jelöli, n_{Li} a Li-ionok molszámát jelöli, V_m a katód moláris térfogatát jelöli, ΔE_s a relaxációs fázis alatti feszültségváltozást jelöli, és ΔE_t a kisütési szakasz alatti feszültségváltozás. Choi *et al.* [60] rámutat, hogy a D_s GITT módszerrel való kiszámítása csak egyfázisú reakció esetén lehetséges. Ez jelen munkában alkalmazott akkumulátor katódjának esetében igaz.

6.2. Adatok szintetizálása

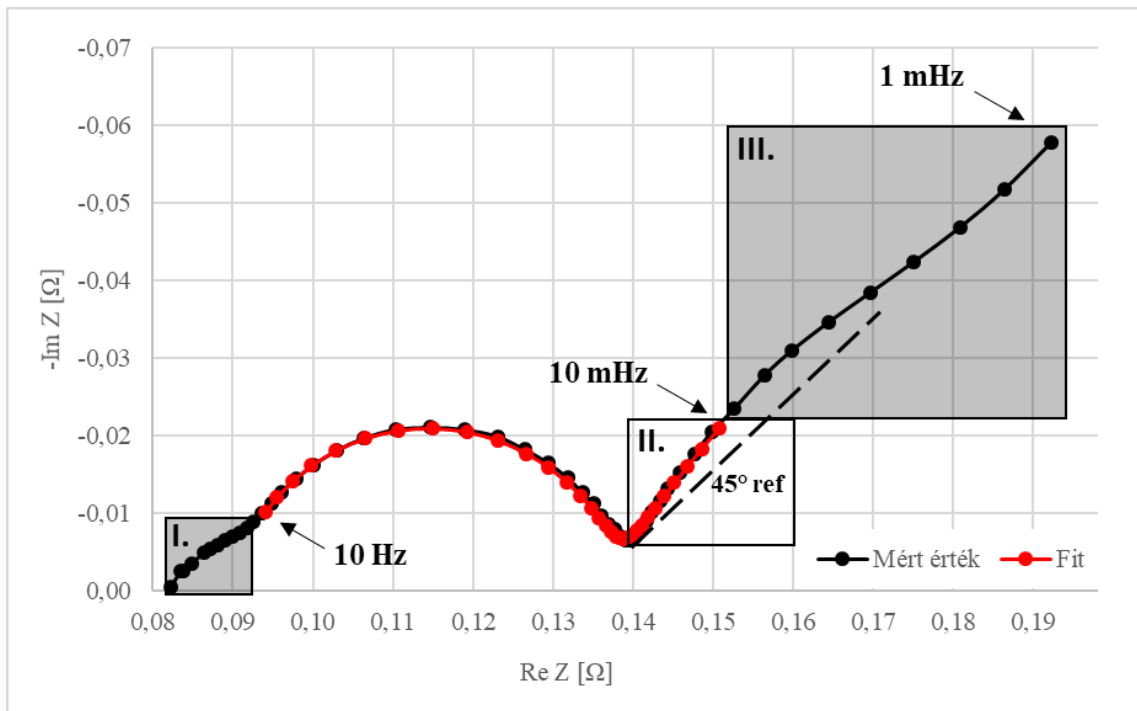
A cella fő dinamikájának időtartományban történő kimutatása érdekében először kvázi-egyensúlyi kisülést végeztem, és megmértem a cella OCV-SOC kisülési karakterisztikáját 0,1 C terhelőáram alatt. Ezt követően, R_s -t a pillanatnyi feszültségesést jellemző lineáris trend meredekségéből határoztam meg. A terhelőáramot 0,2-2,0 A között változtattam. A mérési karakterisztikát a korábban bemutatott 5-8. ábra, míg a dinamikus cellafeszültség-terhelőáram karakterisztikát a 6-2. ábra szemlélteti.



6-2. ábra A cella mért és illesztett pillanatnyi ellenállásainak lineáris trendje
A lineáris illesztés meredeksége 0,0807, mindaz 0,0065 V eltolással. A $R^2 = 0,9968$ négyzetes hibaösszeg közel 1, mely alapján az illesztést a jelenlegi célnak megfelelőnek tekintettem.

A Randles-áramköri paraméterek és az elektrokémiai paraméterek meghatározásához

EIS-méréseket végeztem. Az EIS-mérések frekvenciája 100 kHz-1 mHz között mozgott. A teljesen feltöltött állapotú, szobahőmérsékleten vizsgált cella Nyquist-diagramját szemlélteti a 6-3. ábra.



6-3. ábra A Samsung ICR18650-26F 2600mAh cellájának Nyquist-diagramja 100%-os SoC és szobahőmérsékleten. A paraméterbecslés a 10 mHz és 10 Hz közötti frekvenciatartományon alapul. Az I.-SEI rész itt is megfigyelhető, azonban a II. résznél elhanyagolható hatása van a folyadékfázisú diffúzióra. (elhanyagolt zóna); a II.-részben az elektrolitban a diffúzió dominál; a III.-részben a szilárd elektródákban a diffúzió dominál (elhanyagolt zóna). Az általánosított Warburg-elem jobb illeszkedést mutat a nem ideális diffúzióra, mint a standard Warburg-elem, amely csak 45°-os fázisszög esetén alkalmas.

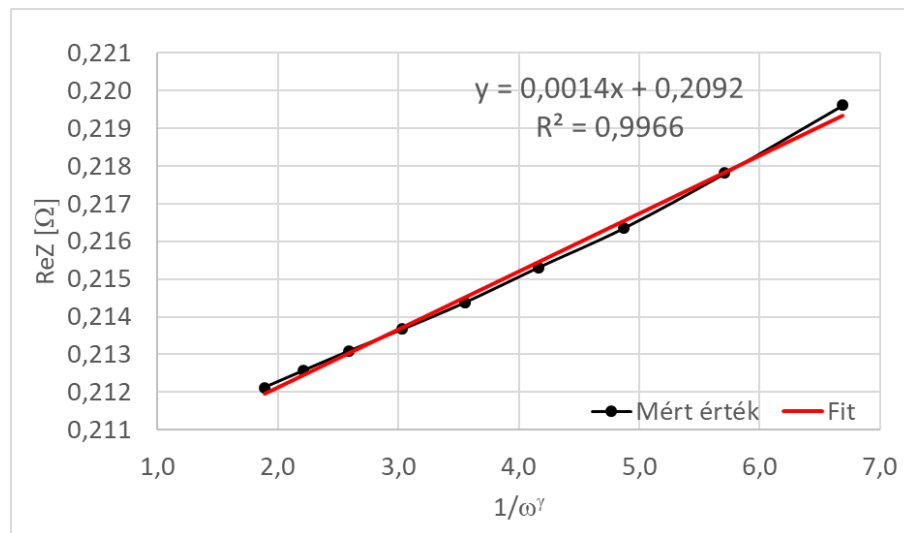
A 251 Hz feletti impedancia-spektrum (I. zóna) nagyfrekvenciás része, ahol a cella induktív viselkedést mutat, a paraméterek számítása szempontjából irreleváns, ezért elhanyagoltam. A cella impedancia-válasza mindkét elektróda jellemzőit magában foglalja, így az egyes elektródák egyedi jellemzői nem nyerhetők ki. Itt is fontos szempont volt, hogy a cella vizsgálata során megőrizsem annak sértetlenségét és in situ végezzem a méréseket, tehát elkerültem a három elektródos mérés technológia alkalmazását. Az elektródspecifikus karakterisztikák figyelembe vételéhez támaszkodtam J. Huang *et al.* [118] által végzett eredményekre, mely szerint a katód jellemzői teljesen feltöltött állapotban dominálnak, ezért az EIS impedanciajellemzők, melyeket a 6-3. ábra mutat, inkább a katódfolyamatokhoz kapcsolódnak. A 6-3. ábra impedancia görbéje 251 Hz-nél metszi a valós tengelyt, ahol az impedancia R_s valós része 0,0785 Ω , ami valóban közel van a korábban említett pillanatnyi ellenállás módszerrel mért 0,0807 Ω -hoz. Az I. régióban egy mögöttes elsőrendű alrendszer figyelhető meg, amely az impedanciagörbén egy rövid, kis görbületet eredményez, amelyet az

anódrészecskéken kialakult szilárd SEI film okoz. Az I. és II. régiók között az elektród-elektrolit határfelület relaxációs hatása észlelhető. A II. és III. régiókban a diffúziós impedancia volt megfigyelhető. Amint arra a bevezetőben utaltam, a 0,1 Hz körül megjelenő farokrész a folyadékfázisú diffúzió eredménye. A farokrészt ezután egy átmeneti zóna követi a III. régióba, ahol a szilárd fázisban történő diffúzió dominál.

Az I. régióban jellemzően ott következik be a relaxáció, ahol az anódon kialakult SEI-film hatása érvényesül. Mivel azonban ez sokkal magasabb frekvenciákon jelentkezik, mint a diffúzió, a folyadékfázisú diffúzió jellemzői nem változnak. A paraméterbecslés szempontjából a legfontosabb régió a II. régió.

A Randles-modell paramétereit a ZView szoftverrel illeszttem és becsültem meg a 6-3. ábra szerint bemutatott EIS impedancia adatok alapján. Az illesztési algoritmus egy nemlineáris legkisebb négyzetek módszere volt, amelynek további részletei meghaladják a jelen dolgozat kereteit.

A σ' értéke kiszámítható, ha a ReZ értéket ábrázoltam a $1/\omega^\gamma$ függvényében. A mérések és az illesztés eredményeit a 6-4. ábra mutatja be.



6-4. ábra Az impedanciaadatok valós részének illesztése az impedanciával szemben $1/\omega^\gamma$ a 0,1 Hz-10 mHz-es frekvenciatartományban a Warburg-koefficiens kiszámításához. σ' .

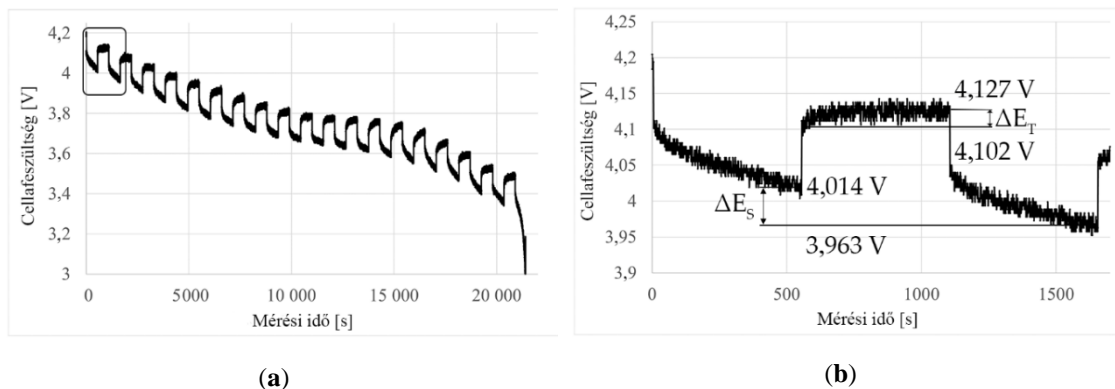
Az illesztett lineáris egyenes meredeksége alapján $\sigma' = 0,0014$. A további $R_s, R_{ct}, \tau_{CPE}, \gamma_{CPE}, \gamma_{diff}$ és τ_D Randles áramköri paraméterek értékeit impedanciaillesztéssel becsültem meg a ZView szoftver által. Az R_s értékét a pillanatnyi ellenállás és az impedanciaillesztés alapján határoztam meg. A σ értékét a korábban ismertetett (36) alapján határoztam meg. A teljes, becsült Randles-áramköri paraméterkészletet a 6-1. táblázat foglalja össze.

6-1. táblázat A Randles-áramkör becsült paramétereit a következő táblázat szerint

Paraméter	Érték	Egység
R_s	0,0764	Ω
R_{ct}	0,0470	Ω
τ_{CPE}	2,07	F
γ_{CPE}	0,8870	-
γ_{diff}	0,6868	-
τ_D	359	s
σ	0,0014	$\Omega m^2/s^{0,6868}$

A szilárd fázisú diffúziós adatok gyűjtése érdekében GITT-méréseket végeztem. A GITT tranziens kisüléson alapul, ahol a terhelési áramot adott időközönként meg kell szakítani, hogy a cella relaxációs állapotba lépjen. Az időintervallumnak egyenlőnek kell lennie a terhelési és a relaxációs fázisban, továbbá olyan szélesre kell beállítani, hogy a diffúziós folyamatok egyértelműen megfigyelhetővé és a kettősréteg-hatástól elválaszthatóvá váljanak. Az alkalmazott terhelési áramnak kellően kicsinek kell lennie ahhoz, hogy a cellát a kisülési folyamat során kvázi egyensúlyi állapot körül tartsa. A kisütési-relaxációs ciklusokat általában addig kell ismételni, amíg a cella el nem éri az alsó, biztonsági feszültségküszöböt. Ezután, D_s kiszámítható az (51) alapján minden ciklusra, ami a következő függvényt eredményezi D_s SoC felett.

Esetemben csak egy, egyösszegű D_s értéket kerestem, így csak egy GITT-ciklust hajtottam végre. A cella kapocsfeszültsége a kisülés kezdetén 4,2 V volt. Az időintervallumot 550 s-ra állítottam be, amelynek eredményei a 6-5. ábra alapján láthatók.



6-5. ábra GITT-mérések a vizsgált cellán 0,3 C terhelőáramot alkalmazva szobahőmérsékleten. (a) GITT ciklussor a teljes lemerülésig (b) Egy GITT ciklus részletes kiértékelése az (a) téglalap által határolt első ciklusra.

Az impulzusszélességet 550 s-ra állítottam be, 0,3 C-os alkalmazott terhelési áram mellett. Az 550 s-os impulzusszélességet a 6-3. ábra szerint bemutatott EIS mérés alapján

választottam ki úgy, hogy az impulzusszélesség akkora legyen, ami biztosan elég a diffúziós folyamatok kiépülésére illetve megszűnésére a cellában. A szilárd fázisú diffúziós szabályozás akkor kezd kialakulni és dominálni, ha elegendő idő áll rendelkezésre a szilárd fázisba való átmenetre és a Li-ion szilárd mátrixon belüli szállítására. A [58] alapján, a szilárd fázisú diffúziós jelenséget a diffúziós impedancia Nyquist-diagramján nagyon alacsony frekvenciákon megjelenő kettős görbével lehet azonosítani. Jelen esetben szilárd fázisú diffúzióról a III. tartományban görbéje árulkodik a 6-3. ábra szerint, azaz az 1 és 10 mHz közötti frekvenciatartományban - ami 1000 s és 100 s közötti periódusidőnek felel meg. Ebből az következik, hogy ha az áramot 50 s-nál hosszabb ideig (100 s félpériódus) folyamatosan ugyanabban az irányban folytatjuk, akkor a diffúziós profil kialakulhat a szilárd mátrixban, és a periódusidő növekedésével a teljes reakciót irányítja. E megfontolás alapján az 550 s impulzusszélesség (1100 s periodikus idő, amely 1 mHz-nél kisebb frekvenciának illetve 6 mHz-nél kisebb körfrekvenciának felel meg) megfelelő időablaknak tűnt a GITT számára a szilárd fázisú diffúzió biztos kimutatására. Bár az érték tovább növelhető, nem akartam jelentősen túllépni azt a mérési tartományt, ahol az EIS-t alkalmaztuk. Ezenkívül az 550 s-os impulzusszélesség jó összhangban van az alábbiakban közzétett tartományokkal [133]. ΔE_t és a ΔE_s -0,0253 és 0,051 értéket mértem. Az egyösszegű érték D_s értékét (51) módon számoltam ki, melynek értéke $2,320 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 / \text{s}$.

6.3. Az eredmények értékelése és elektrokémiai paraméterek levezetése

A Randles-áramköri paraméterek alapján kiszámítható $D_{l,0}$, L_{cell} , A_{sep} és i_0 az egyenlet segítségével (37) és az egyenletek (40)-(42), illetve. A (44)-(48) egyenletek az egyes elektródákra vonatkozó jellemző paraméterek kiszámítására szolgálnak. A becsült paraméterek teljes listáját a 6-2. táblázat foglalja össze.

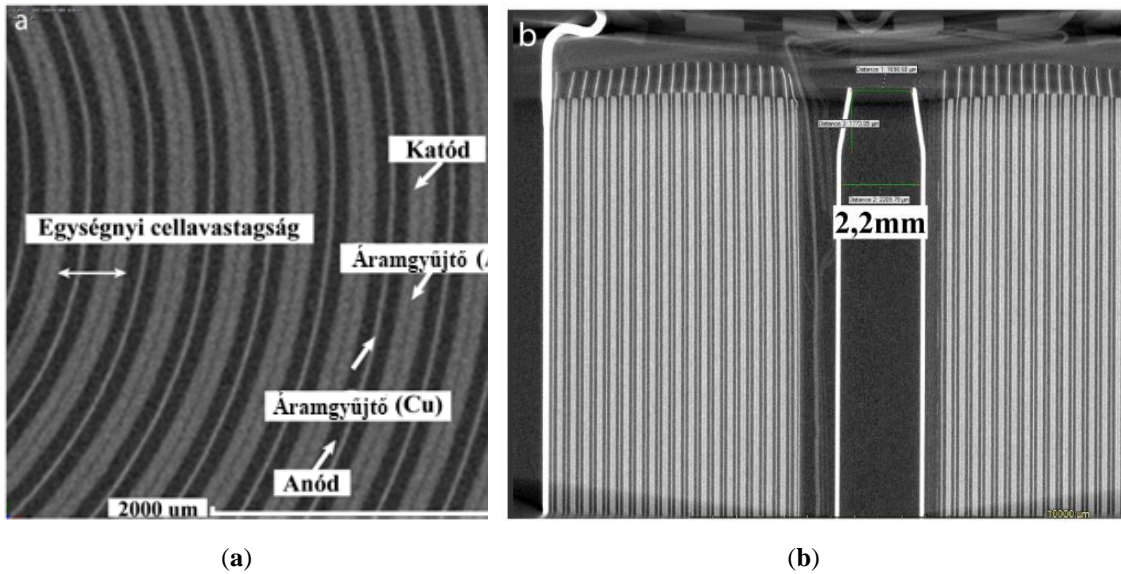
6-2. táblázat A Samsung ICR18650-26F 2,6 Ah cellájának modellezéséhez becsült elektrokémiai paraméterek teljes listája.

Paraméter	Érték	Egység	Forrás
Q	9360	C	[105]
M_{Li}	6,941	g/mol	[105]
θ_{cat}	0,95	-	[134]
θ_{an}	0,99	-	[134]
$c_{cat,max}$	49 000	mol/m ³	[78]
$c_{an,max}$	31 507	mol/m ³	[135]

c_l	1000	mol/m ³	[136]
z	1	-	-
L_{sep}	22,5	μm	[137]
ϵ_{sep}	0,40	-	[138]
$\epsilon_{l.cat}$	0,35	-	
$\epsilon_{l.an}$	0,45	-	
$\epsilon_{b.cat}$	0,15	-	
$\epsilon_{b.an}$	0,04	-	
$\epsilon_{s.cat}$	0,50	-	
$\epsilon_{s.an}$	0,51	-	[139]
$r_{p.cat}$	5	μm	
$r_{p.an}$	10	μm	
β	1,5	-	
κ_l	0,87	S/m	
t_+	0,363	-	[136]
T	295	K	mért
$D_{l,0}$	$1,34 \cdot 10^{-7}$	m ² /s	Egyenlet (37)
L_{cell}	1365	μm	Egyenlet (41)
A_{sep}	0,08	m ²	Egyenlet (42)
i_0	0,54	A/m ²	Egyenlet (43)
n_{Li}	0,097	mol	Egyenlet (44)
$V_{s,cat}$	$2,070 \cdot 10^{-6}$	m ³	Egyenlet (45)
$V_{s,an}$	$3,095 \cdot 10^{-6}$	m ³	
$V_{tot,cat}$	$4,147 \cdot 10^{-6}$	m ³	Egyenlet (46)
$V_{tot,an}$	$6,282 \cdot 10^{-6}$	m ³	
$A_{act.cat}$	1,24	m ²	Egyenlet (47)
$A_{act.an}$	0,47	m ²	
$L/2_{cat}$	51,8	μm	Egyenlet (48)
$L/2_{an}$	78,5	μm	
$k_{0.cat}$	$4,594 \cdot 10^{-11}$	m/s	Egyenlet (49)
$k_{0.an}$	$1,890 \cdot 10^{-10}$	m/s	
D_s	$6,90 \cdot 10^{-14}$	m ² /s	Egyenlet (50)
D_s (GITT által)	$2,790 \cdot 10^{-13}$	m ² /s	

A számított elektrokémiai és geometriai értékeket összehasonlítottam az irodalmi és CT adatokkal, hogy bizonyítsam alkalmazhatóságukat a FEA-ban. A 6-2. táblázatban összefoglalt értékek összehasonlítása az irodalmi adatokkal komoly kihívást jelent, mivel a 18650 NMC111-grafit típusú cellára vonatkozó egységes referenciaadatok hiányoznak

a szakirodalomból. Ellenőrzésemhez fel tudtam használni Valoen *et al.* [136] és Lee *et al.* [140] összefoglalóját, akik megmutatták, hogy külön a folyadékfázis diffúziójának általános tartománya $D_l = 1,4 \cdot 10^{-9}$ és $6,0 \cdot 10^{-10}$ m²/s közötti. Tsai *et al.* [141] kimutatta, hogy i_0 általában a 0,1 - 1,0 A/m² tartományban mozog. Feltételezték, hogy ez az elektrolit általánosanál nagyobb vezetőképességének és mobilitásának köszönhető. A számított geometriai értékek ellenőrzése érdekében CT-elemzést végeztem a cellán, ami azért tűnt előnyösnek, mert a CT nagy felbontású képeket tud készíteni az elektródák, szeparátorok és áramgyűjtők geometriai méreteiről és konfigurációjáról. A cella fő geometriai szerkezete és a rétegek konfigurációja a következő ábrán látható 6-6. ábra.



6-6. ábra CT-képek a Samsung ICR18650-26F 2,6Ah celláról, amelyet cellastruktúra ellenőrzési céllal készítettem. L_{cell} a cellavastagság egységét jelöli: (a) a cella fő alkotóelemei, (b) az elektróda, a szeparátor és az áramgyűjtő rétegek szerkezete, valamint a tűske belső átmérője a jobb vizuális méretezés érdekében.

Az egyes rétegek típusa a színük és a helyzetük alapján azonosítható. Minél világosabb a szín, annál nagyobb az adott anyag moláris tömege. Másrészt, az anód, amely rézzel, mint nagy sűrűségű áramgyűjtővel rendelkezik (világosabb szín), mindig az akkumulátor mellett van rögzítve, így jó referenciaként szolgál az alkatrészek azonosításában.

Amint az (37)-ben is figyelembe vett, a cella egy spirálisan becsomagolt zselés tekercsből áll, így az elektróda kicsomagolt, L_{tot} teljes hossza a következőképpen számoltuk ki:

$$L_{tot} = \pi N(d + l(N - 1)) \quad (52)$$

ahol a megfelelő értékeket vizuális megfigyelések alapján határoztam meg. A menetszám $N=18$, a cella belső átmérője $d=4$ mm, a réteg vastagsága $l=420$ mm volt. A szeparátor számított területe a következő volt:

$$A_{sep} = L_{tot}h \quad (53)$$

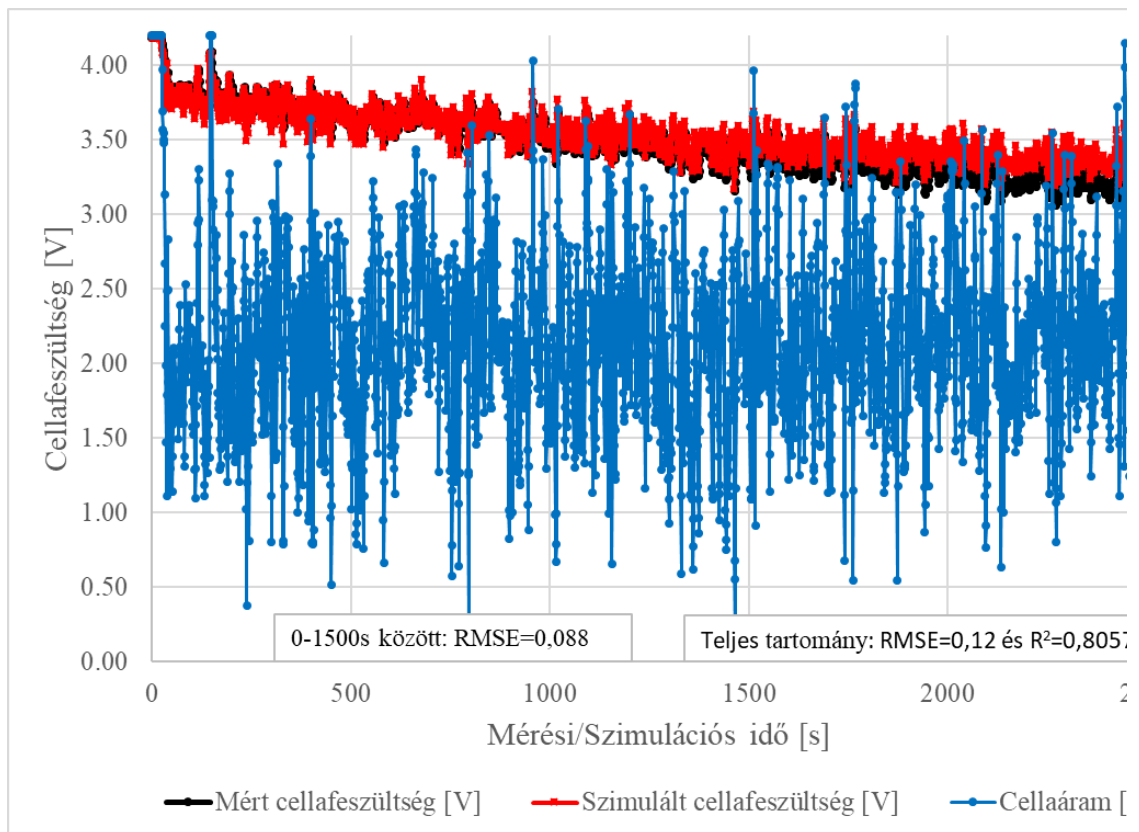
ahol az elektródaszendvicsek magassága $h=58$ mm volt. $L_{cell}=1496$ μm -t mértek, ami 7 különböző intervallum átlagos vastagságából adódott. Az egyik elektróda vastagságát körülbelül 80 μm -nek mértem. Az A_{sep} értékét a (53) alapján számoltam. A számított és mért geometriai értékek eredményeit a 6-3. táblázat foglalja össze.

6-3. táblázat Validálási eredmények a CT és a GITT alapján. Az elektródák vastagságának leolvasási hibából adódó paraméterbizonytalansága átlagosan 11% volt, míg a szeparátor vastagságára 25%.

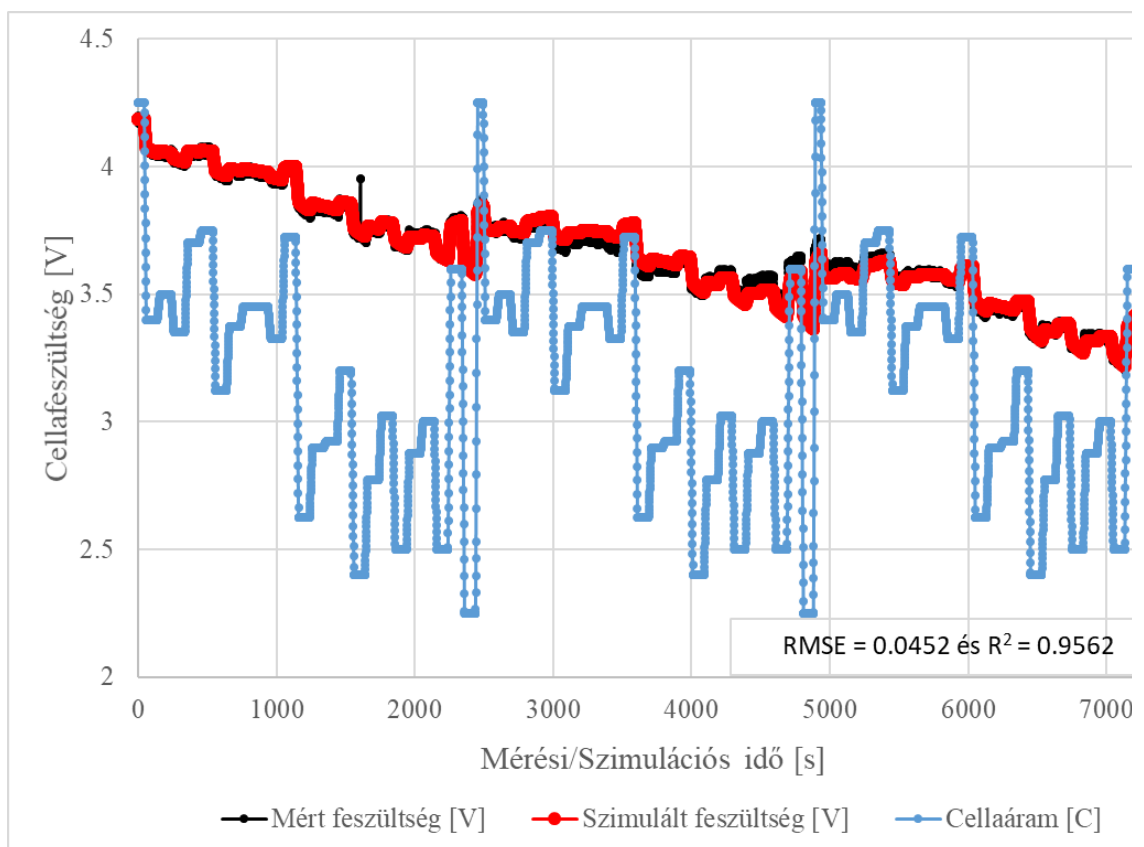
Paraméter	Kiszámított érték	CT-vel mért érték	Relatív hiba
A_{sep} (m^2)	0,08	0,068	18%
L_{cell} (μm)	1365	1496	9%
$L_{cat}/2$ (μm)	51,8	80	35%
$L_{an}/2$ (μm)	78,5	80	2%
$L_{sep}/2$ (μm)	22,5 (feltételezett)	28	20%
$L_{cc.cat}/2$ (μm)	-	40	-
$L_{cc.an}/2$ (μm)	-	40	-

Amint látható, a számított és a mért adatok között mérsékelt hiba van. Ennek magyarázataként elsőként fontos megjegyezni, hogy ahogy az látható a 6-6. ábra alapján, bizonyos szerkezeti hibák és aszimmetriák vannak jelen a gyűrött csomagolás miatt, különösen a tűske mellett, ami pontatlanságot okozhat a paraméterértékek számításaiban. Másrészt, L_{cell} és A_{sep} érzékeny paraméterek, és erősen függnék az ϵ_s , ϵ_l , κ_l és r_p pontos értékeitől, amelyeket a karakterisztikus cellán keresztül nem mértem, csak feltételeztem. Figyelembe véve ezeket a bizonytalanságokat és a helyszíni mérések pontatlanságát, a bemutatott technika elérte teljesítményének határát. Az eredmények tovább javíthatók az azonos típusú cellán végzett több mérés átlagolásával és/vagy több azonos típusú cella mérésével és értékeik átlagolásával.

Nemcsak az egyes paramétereket volt szükséges validálni, hanem a teljes paraméterkészlet alkalmazhatóságát és pontosságát is tesztelni akartam a DFN akkumulátor modellben. Amint tudott, az akkumulátor kapcsolófeszültsége az akkumulátor dinamikájának tipikus mutatója, ezért a DFN-szimuláció eredményét a mérésekkel való összehasonlítása jó lehetőségnek tűnt erre az ellenőrzési célra. A DFN-alapú akkumulátor dinamikáját kétféle tesztet futtatásával értékeltem. Az egyiket 1 C tranziens kisütésre terveztem rövid áramimpulzusokkal, míg a másikat a hosszú távú feszültségválasz meghatározására használtam 0,3 C-os átlagos terhelőáram mellett. Az eredményeket a 6-7. ábra foglalja össze.



(a)



(b)

6-7. ábra A mért és a szimulált kapcsolófeszültség összehasonlítása, amikor a DFN modellben becült elektrokémiai értékeket alkalmaztak. (a) Egy átlagos 1 C-os tranzien্স kísérlet; a diffúziós együttható a

szilárd anyagban és az elektrolitban lévő Li-ion koncentráció függvényében változik, amely hatás 1500 s-2600 s között figyelhető meg. (b) Egy átlagos 0,3 C-os kisülés a kisülési profilok ismétlődésével.

A szimulációs eredmények azt mutatják, hogy a szimulált végfeszültséggörbe pontosan illeszkedik a mérésekhez, és jól tükrözi a cella dinamikáját. A 6-7. ábra regressziós hibái rendre $RMSE=0,12$ és $RMSE=0,0452$, míg az $R^2=0,8057$ és $R^2=0,9562$. A 6-7. ábra szerint a hiba körülbelül 4700 s-nál éri el a maximális értékét. A 6-7. ábra szerint látható mérési és a szimulációs adatok közötti hiba elsősorban az elektrokémiai paraméterek változásaira vezethető vissza, melyek során elsősorban $\kappa_l(c_l, T)$ és $D_{l,0}(c_l, T)$ paraméterek értékei változnak c_l és a hőmérséklet függvényében a mérés során. Ez a hatás az RMSE 1500 s után megnövekedett értékén követhető nyomon a következőkben 6-7. ábra szerint. A $\kappa_l(c_l, T)$ és a $D_{l,0}(c_l, T)$ függvényeket a 3-5. ábra és 3-3. ábra mutatta be az előzőekben.

6.4. Következtetések

Ebben a fejezetben bemutattam stratégiámat arra vonatkozóan, hogy hogyan lehet egy akkumulátor elektrokémiai paramétereit egy végeselemes akkumulátor-modell felállításához megbecsülni. Az így megbecsült paramétereket a 6-4. táblázat foglalja össze.

6-4. táblázat Az akkumulátor becsült elektrokémiai paramétereinek összefoglalása

Paraméter	Érték	Egység
$D_{l,0}$	$1,34 \cdot 10^{-7}$	m^2/s
$L_{cell,0}$	1365	μm
A_{sep}	0,08	m^2
i_0	0,54	A/m^2
n_{Li}	0,097	mol
$V_{s,cat}$	$2,07 \cdot 10^{-6}$	m^3
$V_{s,an}$	$3,095 \cdot 10^{-6}$	m^3
$V_{tot,cat}$	$4,147 \cdot 10^{-6}$	m^3
$V_{tot,an}$	$6,282 \cdot 10^{-6}$	m^3
$A_{act,cat}$	1,24	m^2
$A_{act,an}$	0,47	m^2
$L/2_{cat}$	51,8	μm
$L/2_{an}$	78,5	μm
$k_{0,cat}$	$4,594 \cdot 10^{-11}$	m/s
$k_{0,an}$	$1,89 \cdot 10^{-10}$	m/s

$D_{s,cat}$	$6,9 \cdot 10^{-14}$	m^2/s
$D_{s,cat}$ (GITT)	$2,79 \cdot 10^{-13}$	m^2/s

A 6-4. táblázat paramétereit alapvető fontosságúak egy érvényes DFN akkumulátor modell megalkotásához, például végeselemes akkumulátor-szimulációkban. Bár számos tanulmány foglalkozott az akkumulátorok összetételével és a paraméterek kinyerésének lehetséges módjaival, ezek a munkák általában egymástól eltérő cellákra vonatkoztak, és a különböző akkumulátortípusok között inkonzisztens adatokat eredményeztek. Másrészt a cella geometriai tulajdonságainak kiszámítása szükséges ahhoz, hogy érvényes cellamodellt kapjunk. E témakörben megállapítottam, hogy hiányoznak azok a tudományos munkák, amelyek bemutatják, hogyan lehet a geometriai paramétereket helyben mérni, amikor a cellát nem lehet szétszerelni. Ezt a problémát a végeselemes modellezés szűk keresztmetszetének tekintetem.

Célom az volt, hogy kidolgozzak egy stratégiát arra vonatkozóan, hogyan lehet közvetett in situ mérésekből meghatározó, az akkumulátorral kapcsolatos adatokat szerezni, amelyek a DFN-modellekhez a hiányzó paramétereket biztosítják. Hipotézisem az volt, hogy a folyadékfázisú diffúziós impedanciából olyan főbb geometriai és elektrokémiai paraméterek nyerhetők ki, amelyek kellő pontossággal reprezentálnak egy reális cellát. Eljárásomat két fő fázisra bontottam. Először a diffúzióval kapcsolatos fő paramétereket becsültem meg, majd a geometriai és elektrokémiai paramétereket határoztam meg a karakterisztikus cellamodellünk segítségével. A kísérleti adatokat EIS-sel, pillanatnyi ellenállásméréssel mértem, a paraméterek validálásához pedig CT-t és GITT-et használtam. Bár a mért és a becsült katódvastagságok között mérsékelt hibát eredményezett, a becsült értékeket alkalmazhatónak ítélt meg a végeselemes szimulációkhoz. A többi számított paraméterérték jó összhangban van a szakirodalmi és a mért adatokkal. Továbbá a szimulált és a mért akkumulátordinamika közötti elhanyagolható hiba alapján megállapítottam, hogy a diffúziós impedancia farokrésze alkalmas a diffúzióval kapcsolatos paraméterek kinyerésére. Figyelembe véve az inherens paraméterbizonytalanságokat, a DFN-modell érvényességi határát és az elkerülhetetlen mérési zajt, technikámat 1 C-os cellaáramokig terjedő szimulációkhoz ajánlott használni.

2. Tézis

Szakirodalmi források és a méréseim eredménye alapján bizonyítottam feltételezésem, miszerint a Samsung 18650-es Li-ion cellák 100mHz - 1 mHz-es impedancia spektrumában jelentkező, erősen nem-lineáris karakterisztika két különböző fázisban végbemenő diffúzióról tanúskodik.

- a. Bizonyítottam feltételezésemet, miszerint ezek szétválaszthatók Li-ion folyadékban és szilárd fázisban való diffúziójára, illetve a kettő közti átmeneti, ún. tranziens tartományra.*
- b. Bizonyítottam feltételezésemet, miszerint e két tartományban mért impedancia adatokból illetve a teljes impedancia spektrum modellezésből nyert paraméterekkel mind a D_1 folyadék, mind a D_s szilárd fázisú diffúzió diffúziós tényezői, továbbá A_{sep} cella szeparátorának keresztmetszeti felülete, a L_{cell} cella vastagsága, a cella összevont i_0 csereáram-sűrűsége és k_0 reakciósebesség együtthatója is becsülhető, amennyiben a cella fő geometriai paraméterei, az elektródák porozitása és összetétele ismertek.*

Kapcsolódó publikáció(k):

Csomós, B., Fodor, D. és Vajda I., „Estimation of Battery Separator Area, Cell Thickness

and Diffusion Coefficient Based on Non-Ideal Liquid-Phase Diffusion Modeling”, *Energies*, vol. 13., pp. 6238., (2020), doi:10.3390/en13236238

7. FEJEZET - FEA-ban használt termikus modellek összehasonlítása

E fejezet célja, hogy a 18650-es cellák népszerű modelljeit azonos működési körülmények között reprodukálja, és összehasonlítsa a szimulációs eredményeket egymással és a referencia-mérésekkel.

Öt különböző reális modellt választottam ki és valósítottam meg. A szimulált kapocsfeszültség és hőmérséklet jellemzőit összehasonlítottam egymással és a mért (referencia) adatokkal. Ezekben a modellekben szabályozott (kényszerített) és szabályozatlan (természetes) hűtési forgatókönyveket valósítottam meg, amelyek teljesítményét három különböző típusú referenciaméréssel hasonlítottam össze. A tengelyszimmetrikus tartományban történő modellezés buktatóit is megvizsgáltam.

A referencia termikus adatok megszerzése érdekében folyamatos és időszakos kisülési méréseket végeztem. A referenciamérések célja a cella felszíni hőmérsékletének vizsgálata volt, különösen a csatlakozók körül, valamint nagy felbontású képek készítése a cella hőmérsékletének helyi változásairól. Az oldalkamerás elrendezést úgy terveztem, hogy a csatlakozók körüli hőmérsékletváltozásokat érzékelje. A mérések pontosságának

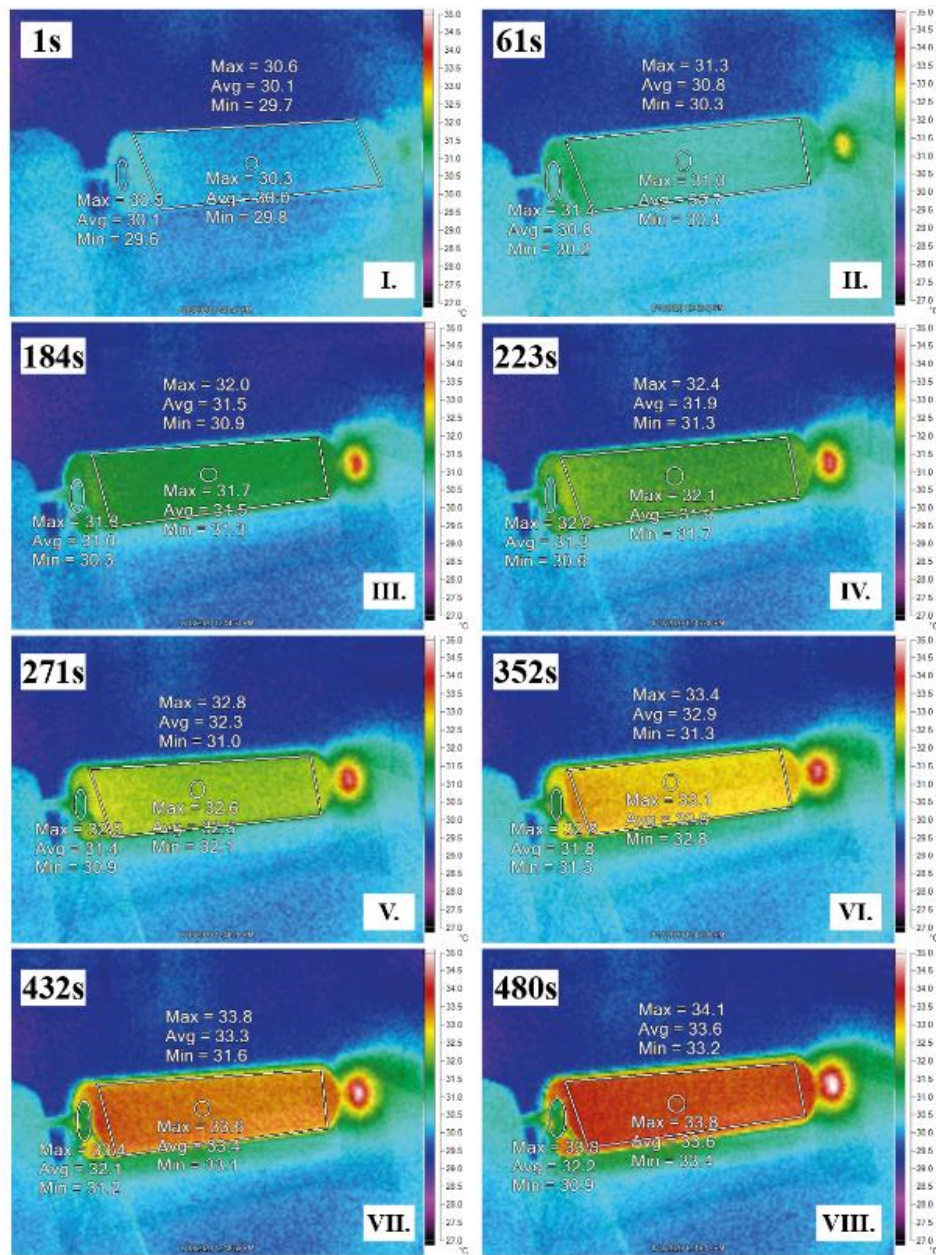
javítása érdekében mind a kamera-, mind az érzékelőalapú adatokat gyűjtöttem. A folyamatos kisülést a modellek normál üzemi körülmények közötti termikus válaszának elemzésére, míg a megszakított kisülést a rendszer tranziens termikus válaszának tanulmányozására használtam. Először a folyamatos kisülés során, a cellán keresztüli hőmérsékleteloszlást mértem hőkamerával frontális (7-1. ábra) és oldalnézetből (7-2. ábra), hogy meghatározzam a helyi hőmérsékletkülönbségeket a cella felületén.



7-1. ábra Hőképek az akkumulátor elülső nézetéről. Az akkumulátort egy speciális akkumulátortartóba szereltük, amely minimalizálja a hőátadást az akkumulátorkapcsokon keresztül. A cella melletti forró pontok a tápkábeleket, azok kapcsait és a termoelem vezetékét mutatják. A hőmérsékleti adatokat °C-ban rögzítettük

A 7-1. ábra alapján látható, hogy a cella felületén a hőmérséklet eloszlása nem volt homogén. A cella felső és alsó részei a terminálok körül melegebbek voltak, mint a

központ, amíg a cella el nem érte az állandósult állapotot (VIII. részlet). A 7-2. ábra szerint ezek a megfigyelések azonosíthatók azzal, hogy a pozitív terminálon alacsonyabb eredő hőmérsékletet figyelhetünk meg, mint a cella felszínén.

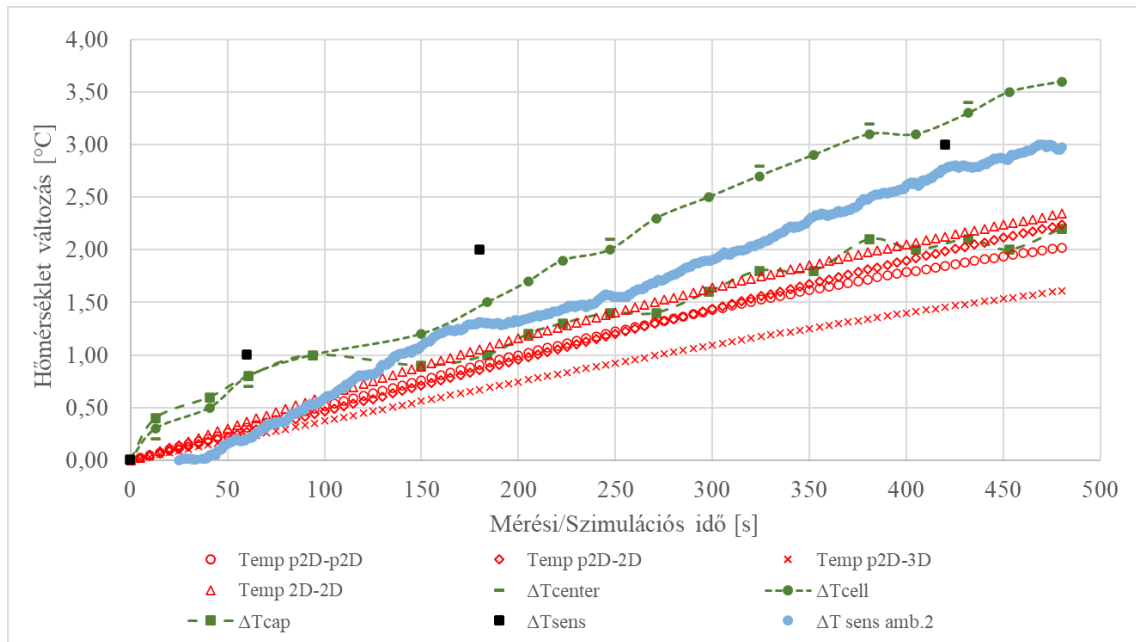


7-2. ábra Hőképek oldalnézetből. A forró kör a rögzítőcsavar miatt jelent meg, amelyet a kerettartó a rögzítési ponton szigetelt. A hőmérsékleti adatokat °C-ban rögzítettük.

Továbbá a cella elektrokémiai és termikus viselkedését 1D, 2D és 3D tartományban elemeztem a Bevezetés részben korábban részletezett geometriák felhasználásával. A szimulációk során használt modellpárosítások a 2-3. táblázatban felsoroltak szerint történtek.

A valóságban hidegebb környezetben a meleg test körül kis légáramlás alakul ki, ami természetes hűtést eredményez. Modelljeimben a természetes lehűlés hatását a

hőkonvekció és hőáram, mint peremfeltételek segítségével valósítottam meg. A két különböző típusú peremfeltétel használatának célja az volt, hogy elemezzem azok eltérő hozzájárulását a hűtési teljesítményhez és a termikus modellek hűtésfüggéséhez. Először a hűtést úgy vezettem be, hogy a hőkonvekciót egy tetszőlegesen választott 0,1 m/s sebességet alkalmaztam, amely elég kicsinek tűnt ahhoz, hogy egy kis légmozgást vezessen be a rendszerbe. Az így készült eredményeket és a referenciaadatokat a 7-3. ábrászerint ábrázoltam egymással szemben:

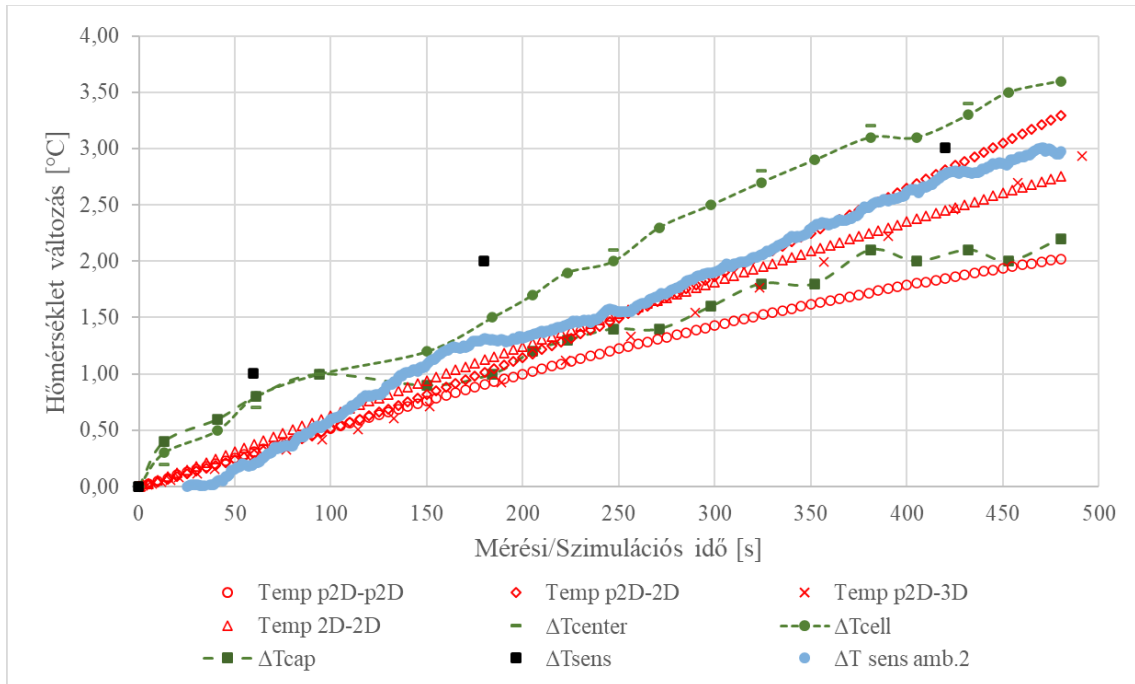


7-3. ábra A vizsgált cella hőmérsékleti jellemzőinek összehasonlítása a 480 másodpercig tartó folyamatos 1 C-s mérítés során. A hűtéshez 0,1 m/s-os hőkonvekciót alkalmaztak.

A 7-3. ábra azt mutatja, hogy a legtöbb modellben a cellák átlagos hőmérsékletkülönbsége 1,5-2,5 K tartományba esett. A p2D-3D modell a többi modellnél alacsonyabb felmelegedési tendenciát mutatott, ami a burkolat részletes modellje által bevezetett jobb hűtésnek köszönhető. A hőmérséklet-érzékelők cellafelületen való elhelyezésének hatását a referencia-hőmérsékleti görbék eltérő jellemzői alapján is nyomon követtem. A ΔT_{cap} hőmérsékletet a sapkánál, a ΔT_{center} hőmérsékletet a cella felületének közepén és a teljes felületi hőmérsékletet ΔT_{cell} a 7-3. ábra alapján látható oldalnézeti kamerás elrendezésből gyűjtöttük, és értékeiket a kiválasztott régiók adatpontjainak átlagából számoltam ki. A mért referenciák azt mutatják, hogy a pozitív terminál alacsonyabb hőmérsékletet tartott fenn, mint a cella köpenye, és a termoelemek adatai követték a kamerával rögzített adatok által produkált tendenciát. A cella köpenye körülbelül 480 s után közelítette meg a termikus egyensúlyt, míg a folyadék felszíni hőmérséklete lassan tovább emelkedett. A vizsgálat során a maximális

hőmérsékletváltozás 3,6 K volt.

A hűtés bevezetésének másik módja a hőáram alkalmazása. Ghisalberti *et al.* [142] a légáram és a hőáram közötti empirikus összefüggést használva $10 \text{ W/m}^2\text{K}$ hőáramot választott a hűtéshez, ami körülbelül 0,1 m/s-os légáramnak felel meg. Ebben az esetben a szimulációs időszak alatt elért végső hőmérséklet tekintetében az eredmények hasonlóak a 7-3. ábra szerint látható eredményekhez. A hőáram felhasználásával kapott eredményeket a 7-4. ábra foglalja össze:

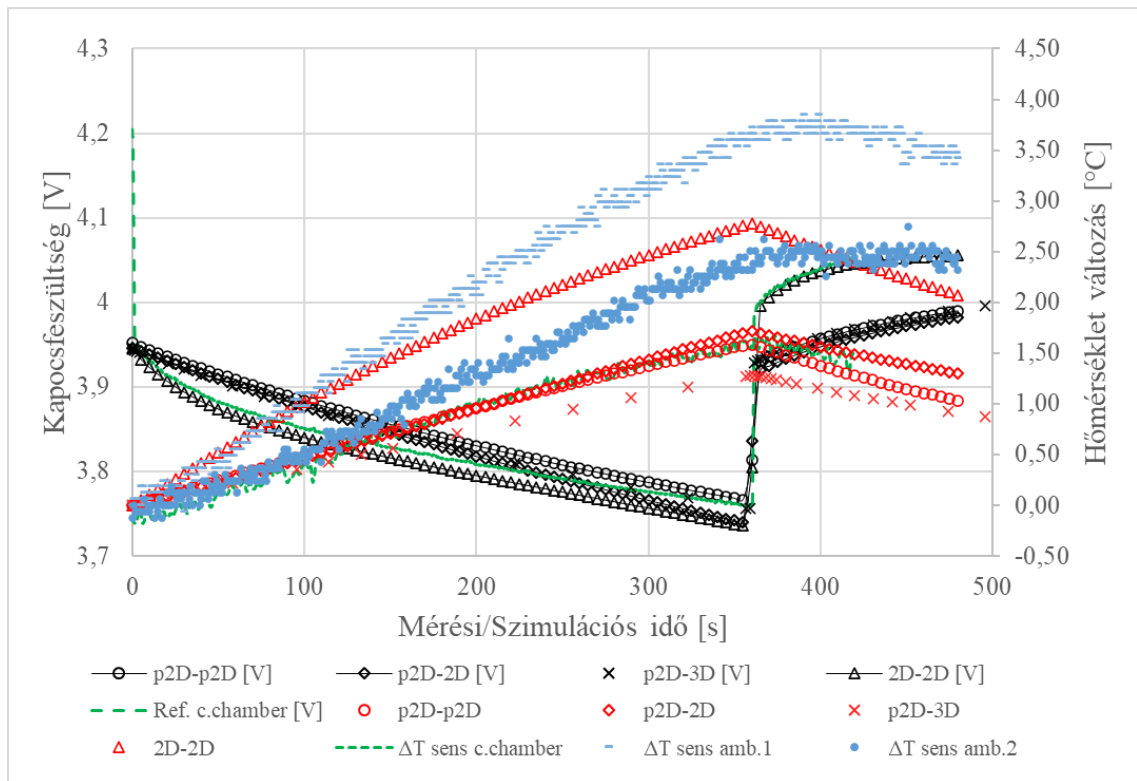


7-4. ábra A 18650 Li-ion cellák hőmérsékleti jellemzőinek összehasonlítása a 480 másodpercig tartó folyamatos 1 C-s merítés során. A hűtéshez $10 \text{ W/m}^2\text{K}$ hőáramot alkalmaztam.

A 7-4. ábra mutatja, hogy a legtöbb modell a referencia-modellek tendenciáit követte a realisabb hűtés alkalmazásával. A p2D-p2D modell enyhe eltérést mutatott a többitől a termikus modellben alkalmazott lapos és túlságosan leegyszerűsített geometria miatt (2-7. ábra).

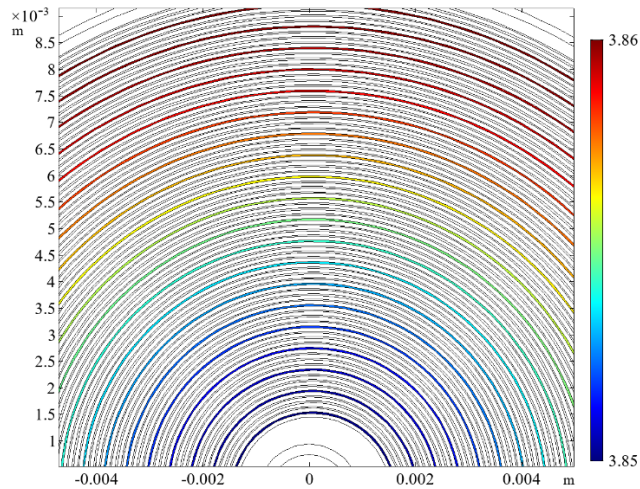
Megszakított kisülés alkalmazásával értékeltem a modellek tranziens válaszát, és összehasonlítottam a referenciával. Az eredményeket a 7-5. ábra mutatja be. Itt a cella a legtöbb modellben hasonló sebességgel hűlt le. A 2D-2D modell érte el a legmagasabb hőmérsékletet, és a jellemzője jobban tükrözi a kültéri körülményeket, mivel hasonló a tendenciához $\Delta T_{sens\ amb.2}$. A 2D-2D modell kapacitásválasza kiváló összhangban van a mérésekkel. A 120 s-os relaxáció során a p2D-p2D, p2D-2D és p2D-3D modellekben a cella átlagos hőmérséklete 0,56 K, 0,42 K és 0,40 K értékkel csökkent. E modellek esetében a referencia és a szimulált jellemzők összehasonlítása azt mutatja,

hogy a 0,1 m/s-os hőkonvekciós sebesség alkalmazása alkalmasabb a hűtés modellezésére egy klímakamrában (kényszerített hűtés), mint természetes körülmények között.



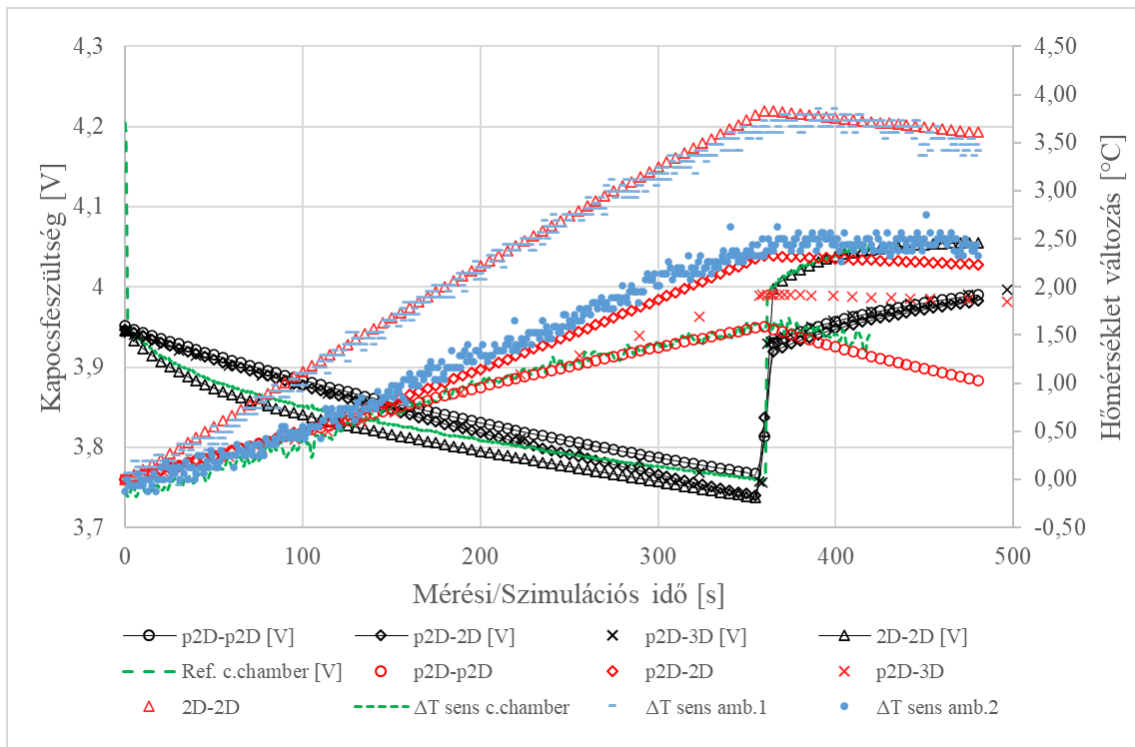
7-5. ábra Az elektrokémiai és a termikus modellek átmeneti válaszáinak összehasonlítása 1C megszakított kisülés során. A cella 360 s után kezdett relaxálni. 0,1 m/s-os hőkonvekciós sebességet alkalmaztam a hűtéshez.

Továbbá a p2D és a 2D DFN modellek eredményeinek összehasonlításával a 7-5. ábra azt mutatja, hogy a 2D DFN modell által kapott potenciálesés valamivel nagyobb, mint a p2D modell által kapott. Ez az áramgyűjtők ellenállása által okozott körülbelül 10 mV-os látszólagos potenciálesésnek köszönhető. A 7-6. ábra spirálisan tekercselt pozitív áramgyűjtők potenciáleloszlásának egy szegmensét mutatja.



7-6. ábra Potenciálás 2D spirális cella áramszerkezetében

Az egyes modellek tranziens jellemzői kissé megváltoztak, amikor a megszakított mérítés során hűtés céljából $10W/m^2K$ hőáramot alkalmaztam. Az eredményeket a 7-7. ábra mutatja be:

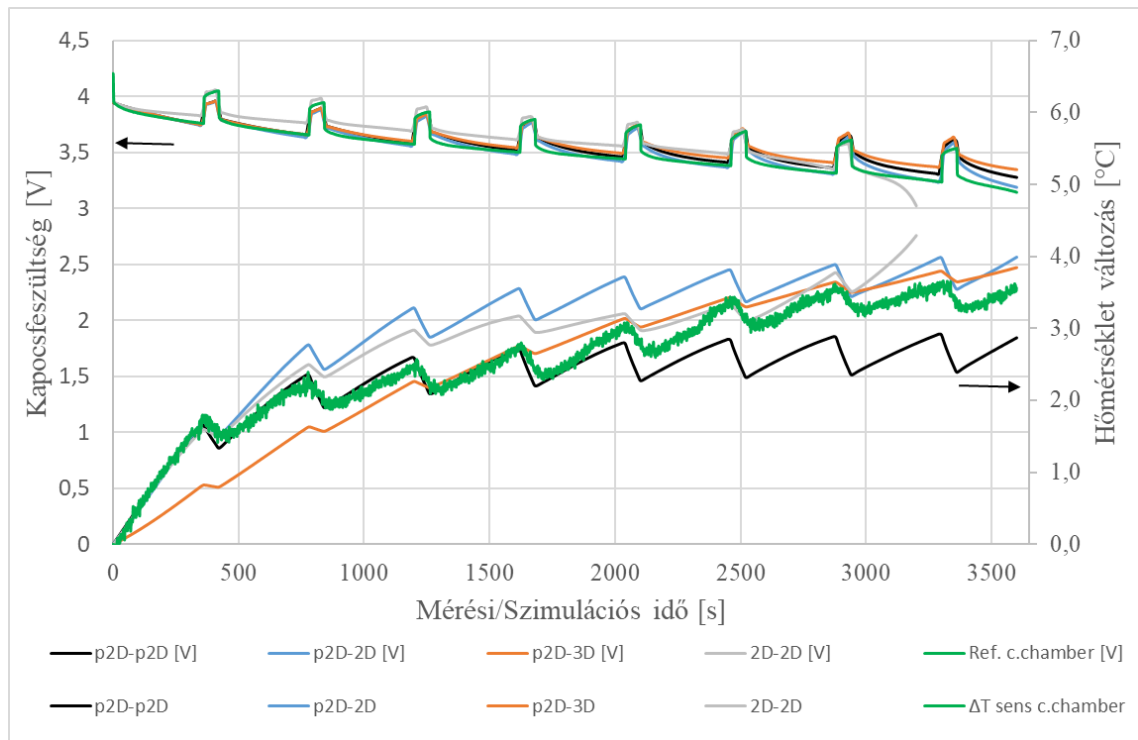


7-7. ábra Az elektrokémiai és a termikus modellek átmeneti válaszainak összehasonlítása 1C megszakított kisülés során. A szabályozatlan (természetes) hűtés modellezésére $10W/m^2K$ hőáramot alkalmaztam.

A hűtési hatás ebben az esetben észrevehetően csökken, amint az a megnövekedett hőmérsékletekből és a relaxációs fázis lapos hőmérsékleti görbéiből látható. A 2D-2D és a p2D-2D modellek mérésekkel való összehasonlítása azt mutatja, hogy a 2D termikus modellek hőmérsékleti válasza illeszkednek a legjobban a referencia-hőmérsékleti adatokhoz. A p2D-2D és a 2D-2D modellek képesek kültéri és zárt dobozos körülmények

szimulálására $10W/m^2K$ hőáramlás mellett.

A modell dinamikájának hosszú távú működés során történő értékeléséhez valamennyi modellt megszakított kisüléseknek vettem alá 3600 s-ig. A ciklikus megszakítások ígéretesek voltak az egyes impulzusok közötti fűtés és hűtés mértékének értékeléséhez. A 360 s-os kisülési időt és a 60 s-os relaxációt minden megszakításnál változatlanul hagytam, hogy a rövid távú feszültség- és hőmérsékleti jellemzőkkel összehasonlítható eredményeket kapjak. A szimulációk befejezési kritériuma az volt, hogy vagy a szimulációs idő elérte a 3600 s-os időkorlátot, vagy a kapocsfeszültség elérte a 3 V-os biztonsági feszültségküszöböt. Az egyes modellek feszültség- és hőmérsékleti jellemzőit a 3600 s szimuláció során a 7-8. ábra mutatja:



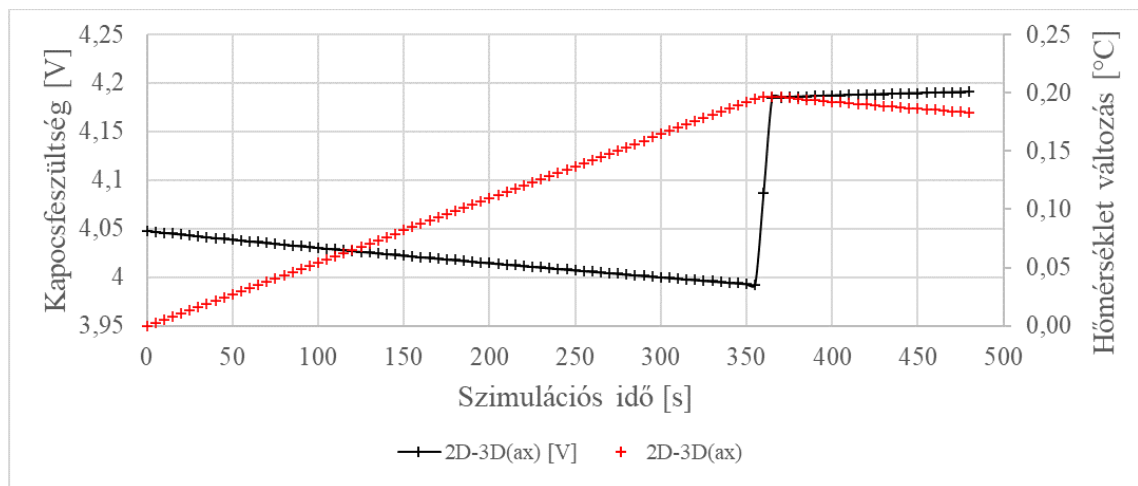
7-8. ábra A modellek tranziens válaszainak összehasonlítása 3600 s szimuláció során. A hűtés megvalósításához $10W/m^2K$ hőáramot alkalmaztam.

A 7-8. ábra alapján látható, hogy az összes modell kapocsfeszültségei és hőmérséklet-változásai meglehetősen jól követik a referenciaadatokat, ami arra utal, hogy a termikus és elektrokémiai paraméterek nagyjából megegyeznek a valós akkumulátor paramétereivel. A legnagyobb eltérés a referencia kapocsfeszültségtől körülbelül 80-100 mV 420 s és 2945 s között, ahogyan azt a 2D elektrokémiai modell mutatja. Továbbá a 2D-2D modell a vártnál korábban, 3200 s körül feszültségbeesést mutat, ami az akkumulátor kapacitása és a spirálba tekert rétegek által megvalósított geometria közötti

eltérésnek tudható be. A legjobb illeszkedést a referenciafeszültség trendjéhez a p2D-2D modell kapja, ahol az illeszkedési hiba elhanyagolható.

A hőmérsékleti jellemzőkre a legjobb illeszkedést a 2D-2D modell kapta, amelynek hibája legfeljebb 0,7 K 1330 s körül volt. A jó teljesítmény a zselés tekercs részletes belső szerkezetének, valamint az elektrokémia és a hőszállítás azonos dimenzióban történő modellezésének köszönhető. Ez a megállapítás magyarázatot adhat arra, hogy a p2D modellek miért teljesítenek alulteljesítve a hőmérséklet-válasz tekintetében.

A 2-3. táblázatban korábban bemutatott 2D-3D(ax) modell jellemzőit külön értékeltem, mivel ez egy alulméretezett modell, és jelentősen eltér a többitől. Minden modelltípus esetében a cellát ugyanannak az 1C kisülési áramnak tettem ki, hogy minden modell esetében azonos terhelési körülményeket biztosítsak. Másrészt az 1C áramból származtatott áram amplitúdója mindig megfelelt a cellamodell kapacitásának. Mivel a 2D-3D(ax) modell kapacitása csökkent, amint azt a 2-8. ábra részletezi, az egyenletesen alkalmazott 1C kisülési áram sokkal kisebb áramot eredményezett, mint a többi modell esetében. Ennek eredményeképpen az alacsonyabb áramok kisebb hőmérsékletnövekedést okoztak, ami jelentősen megváltoztatta a 2D-3D(ax) modell jellemzőit a többi modellhez képest. A 2D-3D(ax) modell szimulációs eredményeit a 7-9. ábra mutatja:



7-9. ábra A 2D-3D(ax) modell feszültség- és hőmérsékleti jellemzői. A szabályozatlan (természetes) hűtés modellezésére $10W/m^2K$ hőáramot alkalmaztam.

7.1. Következtetések

Ebben a fejezetben a FEA-ban a kapcsolt elektrokémiai és termikus szimulációkban használt összes népszerű modellezési stratégiát bemutattam. A szimulált és referenciaadatok összehasonlítása alapján megmutattam, hogy a cella termikus hatása az elektrokémiai modellben hatékonyan megvalósítható egy pseudo-2D termikus modell

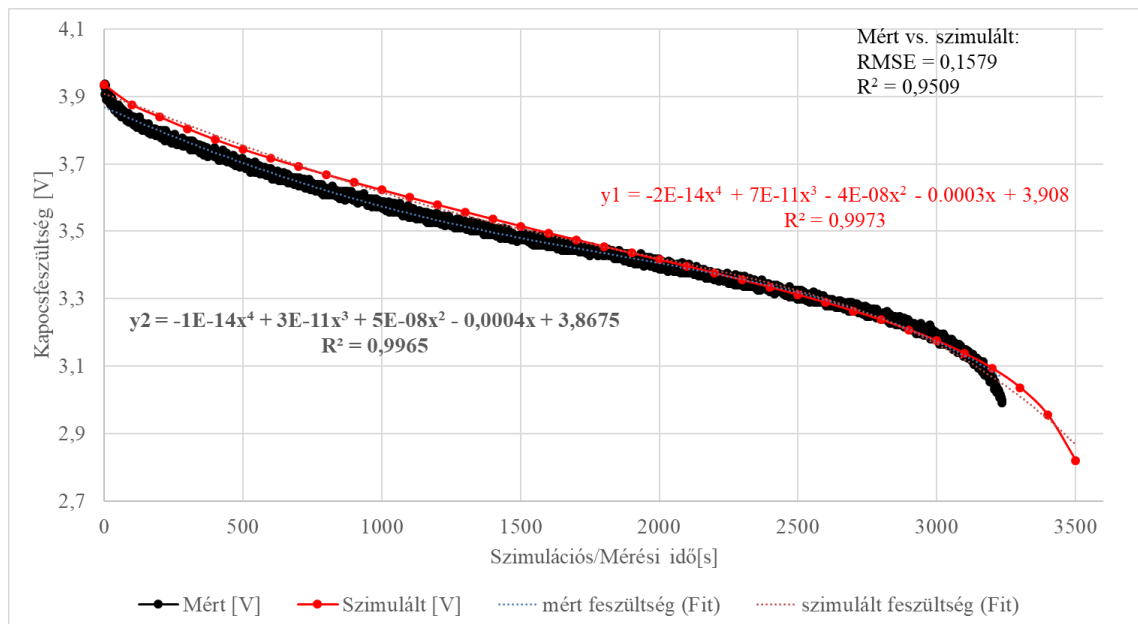
használatával, a cella lineáris geometriájával, különösen akkor, ha a szimulációnak egyszerűnek és gyorsnak kell lennie, például a cellák öregedési vizsgálataiban. Ezzel szemben az elektrokémiai modell tovább javítható 2D-s spirálgeometria alkalmazásával, a számítási idő rovására, de ez csak a tranziens szimulációkban eredményez számottevő javulást. Minden területen a modell teljesítményét meghatározó egyik legfontosabb tényező a rétegek keresztmetszeti területének pontossága, amely hozzájárul a cella modellezett kapacitásának mértékéhez. A 2D geometriák használatának fő előnye a spirális rétegszerkezetből adódik, amely más megközelítésekhez képest valóságosabb keresztmetszeti területet eredményez. 2D-s modell akkor hozható létre, ha ismertek a cella mikro- és makroméretei, például az elektróda, a szeparátor és az áramgyűjtő vastagsága, valamint a cella kaniszter mérete. Másrészt a 2D-s spirálgeometria alkalmazásával figyelmet kell fordítani a spirálban lévő rétegek számára, mivel ez határozza meg az akkumulátor teljes kapacitását. A modell általában ideális rétegekkel és így egész számú fordulatszámmal dolgozik, de a valóságban a rétegek töredezetek lehetnek és tartalmazhatnak olyan tökéletlenségeket, amelyek kapacitásvesztést okoznak.

8. FEJEZET - Cellafeszültség előrejelző algoritmus tanítása szimulációs adatokkal

Az előző fejezetben bemutatott módon megbecsült paraméterkészlettel sikeresen felépíthető Li-ion akkumulátor modell végelelemes környezetben. Az így rendelkezésre álló hiteles szimulációs környezet alkalmas arra, hogy olyan vizsgálatoknak vessem alá az akkumulátort, mely valós mérésekkel rendkívül időigényes, költséges vagy nem lenne egyáltalán lehetséges. Egy ilyen alkalmazási példa az akkumulátor kapcsolófeszültségének szimulálása különböző vezetési forgatókönyvek során, ahol azt vizsgálom, hogy elektromos járművekben hogyan változik az akkumulátor kapcsolófeszültsége illetve töltöttsége terhelés és/vagy töltés hatására. Az akkumulátor kapcsolófeszültsége a használat során nem csökkenhet egy biztonsági küszöbérték alá, amely NMC technológiájú cella esetén 3 V-os értéket jelent. Ha az akkumulátor kapcsolófeszültség alakulása valamilyen módon előre jelezhető, azzal lehetőség nyílik az akkumulátor hátralévő üzemidejének becslésére. Ez hasonlóképp igaz az akkumulátor töltöttségének előrejelzésére is, noha azzal ebben a fejezetben nem foglalkozom. Jelen fejezetben tehát azt vizsgálom meg, hogy a szimulációs környezetben előállított akkumulátor üzemi adatsorok alkalmasak-e mesterséges intelligencián nyugvó kapcsolófeszültség becslő algoritmus tanítására, illetve

ha igen, az mennyire eredményes erre a célra?

A vizsgált cella elektrokémiai viselkedését parametrikusan implementáltam a szimulációs modellbe a 6-2. táblázat és 6-4. táblázatban bemutatott paraméterkészlet alapján, az elektródok és elektrolitok függvényeit pedig a 3-3. ábra-3-5. ábra szerint alkalmaztam a modellben. Az elektrokémiai akkumulátor modellem alkalmazásának ellenőrzése érdekében háromféle vizsgálatot végeztem el, ahol a szimulációt és a méréseket értékeltem és hasonlítottam össze egymással. Az 1C cellaáramú terhelés szimulációs és mérési eredményeit a 8-1. ábra mutatja be. Ugyan járműves alkalmazásokban több cellából álló telepet használnak, a kapacitás-relatív adott C áramérték használatával a terhelést átskáláztam telep méretűről cella szintűvé. Az 1C áramérték használata pedig egy szokásos, egyben kényelmes tesztelési érték.

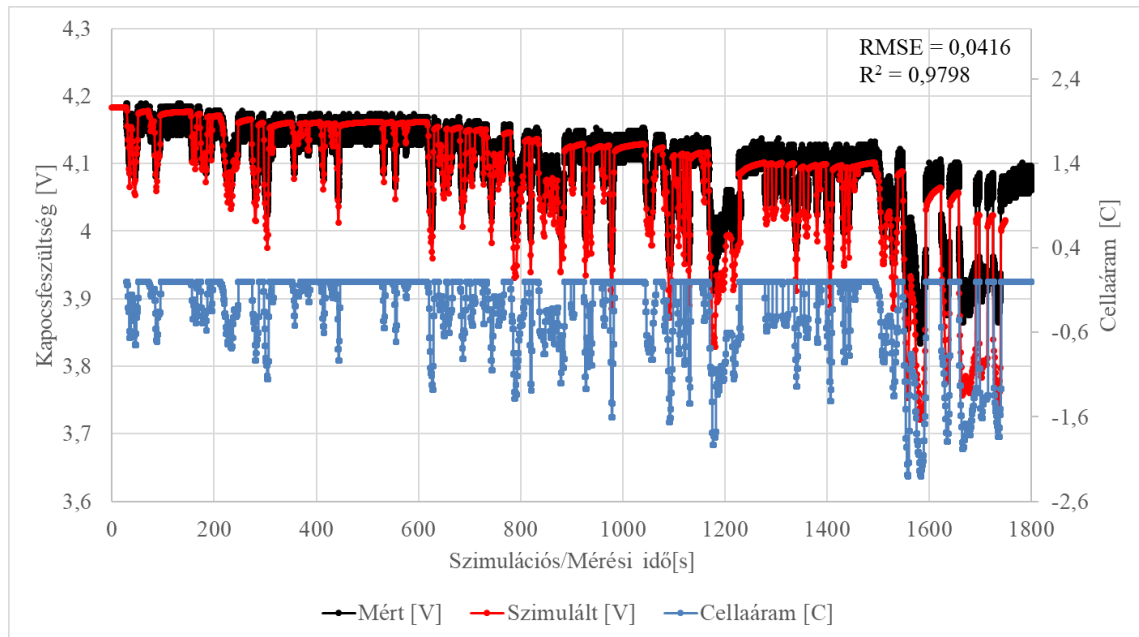


8-1. ábra A szimulált és a mért cellafeszültség-karakterisztika összehasonlítása 1 C folyamatos áramú kisülés során.

Először 1 C állandó áramerősségű normál kisülést alkalmaztam, hogy megvizsgáljam a cella diffúzióval kapcsolatos jellemzőit. A mérési és a szimulációs eredmény között láthatóan kis eltérés mutatkozik, mely a modell illetve a paraméterek pontatlanságából adódik.

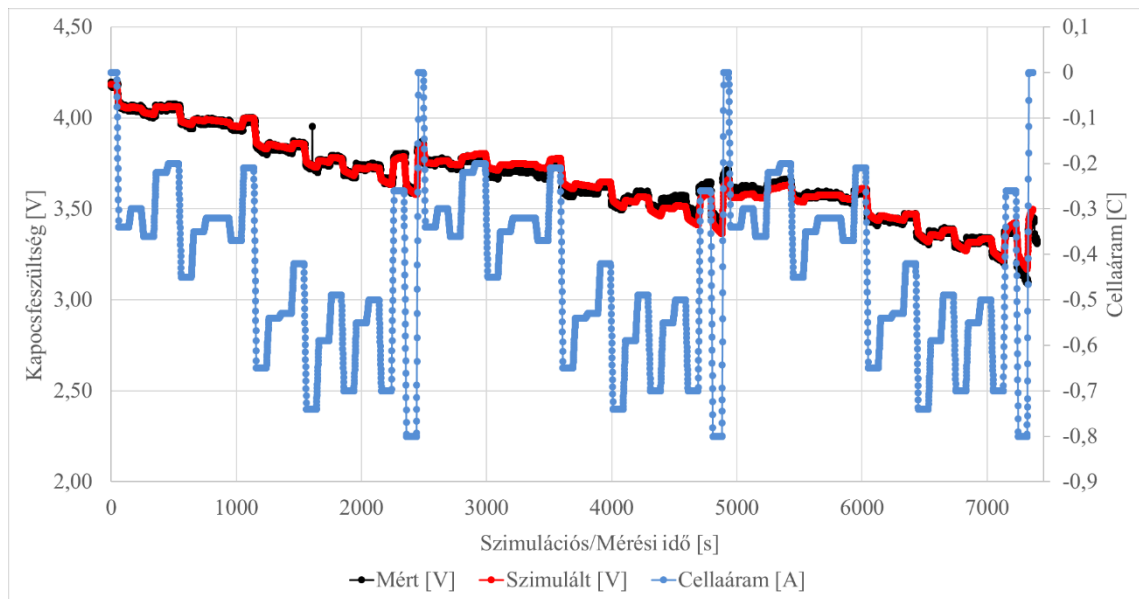
Ezután a cellát kétféle dinamikus terhelési mintának vettem alá, ami a gyors tranzienst működés során kell, hogy tükrözze az akkumulátormodell pontosságát. A dinamikus terhelési mintának a WLTP-t vettem alapul, mivel ez egy szabványosított, legkorszerűbb forgatókönyv városi és a nagysebességű vezetés szimulálására. A szabványos WLTP-hez képest annyiban tértem el, hogy figyelmen kívül hagytam a regeneratív fékezést okozta

visszatáplálást és az abból adódó szakaszos töltési folyamatokat. Az alkalmazott WLTP-tesztprofil átlagos terhelési árama 0,75 C volt (8-2. ábra).



8-2. ábra A szimulált és a mért cellafeszültségek és cellaáramok összehasonlítása WLTP-vizsgálat során; a regeneratív fékezéstől eltekinttem.

A modellezett kapocsfeszültség pontosan követi a mért adatokat, amíg a minta el nem éri a nagysebességű (nagyáramú) rezsimjét kb. 1200 s-nál. A mért és a szimulált adatok között észrevehető különbség figyelhető meg az 1200 - 1750 s közötti időintervallumban. Ez azért van, mert a DFN modell érvényességi határát az adott rezsimben alkalmazott 1C küszöbérték feletti áramok megsértették. A mért és a szimulált kapocsfeszültség közötti különbség azonban kis 0,0416 RMS hibát mutat, és megfelelő illeszkedést, ahol az $R^2 = 0,9798$. A DFN-modell teljesítményének vizsgálata is érdekes volt számomra a lassan változó kisütési sebességek során, amikor átlagosan 0,5 C dinamikus áramprofilt alkalmaztam. Az eredmények az 8-3. ábra szerint láthatók:



8-3. ábra A szimulált és a mért kapocsfeszültség-karakterisztikák összehasonlítása egy átlagos 0,5 C-os (általános) transziens kisülés során.

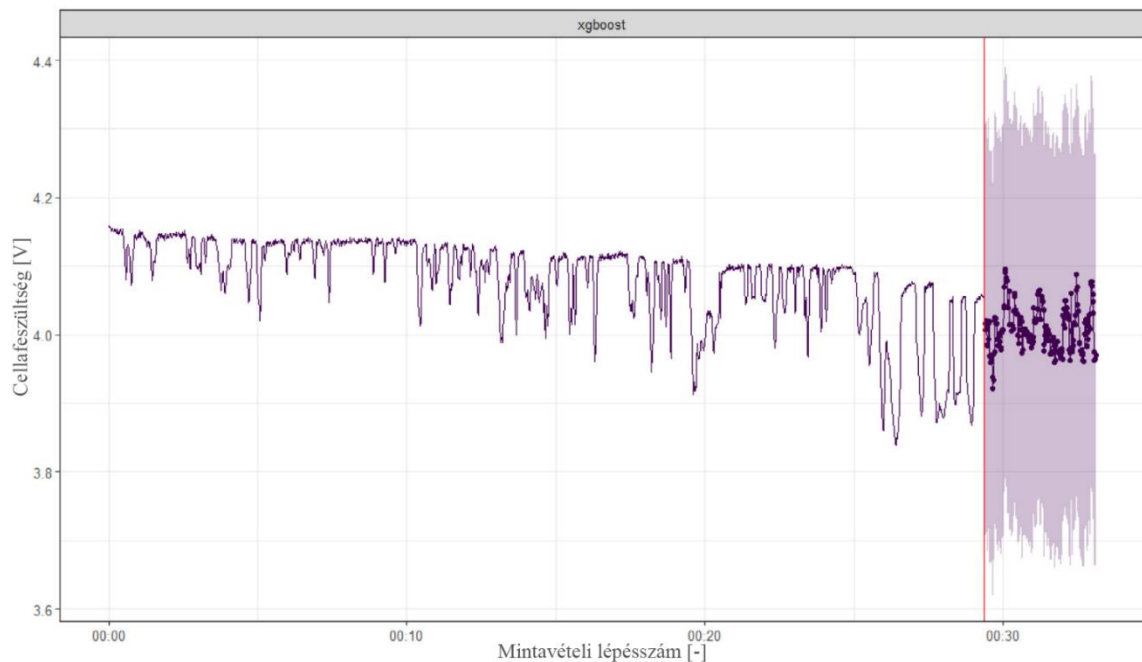
Látható, hogy a szimulált transziens feszültség szépen illeszkedik a mért adatokhoz, ami $RMSE = 0,0452$ és $R^2 = 0,9562$ kapott értékek alapján igazolható. A kapott eredmények alapján kijelenthető, hogy a DFN alapú akkumulátormodell a használt, hiteles cellaparaméter készlettel alkalmas szimulált adatsorok generálására, melyek hűen képviselnek egy valós akkumulátorműködést. A szimulációs modell, ahogy az korábban említésre került, 1C cellaáramig hiteles.

Mindebből adódóan megállapítható, hogy a szimulációs adatsorok jól kiegészítik a valós méréseket, ráadásul azok sokkal gyorsabban, költséghatékonyabban állíthatók elő; tehát összességében jóval több adatsor generálható a szimuláció segítségével egységnyi idő alatt, mint valós méréssel. Köztudott, hogy a mesterséges intelligencián nyugvó algoritmusok működése annál pontosabbnak vehető, minél több reprezentatív minta (üzemmód) alapján történik a tanítás. Így feltételezhető, hogy a szimulációs adatsorokkal kibővített adatsorkészlet az azt felhasználó becslő algoritmusra hatásfoknövelő hatású lesz.

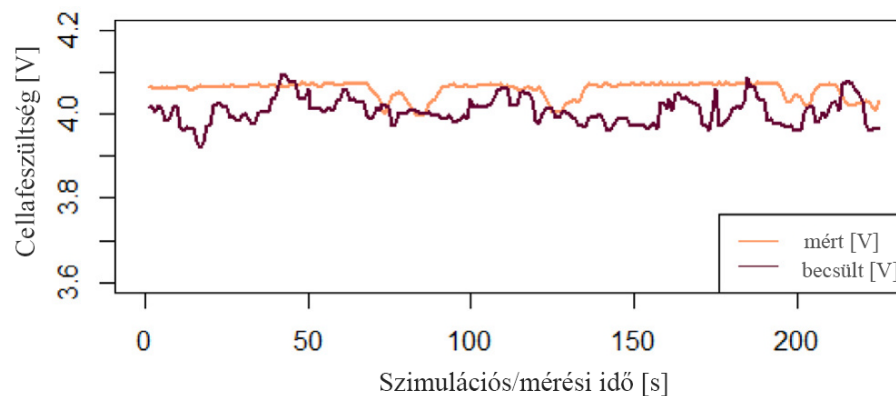
Az alábbiakban rendelkezésemre állt egy XGBoost modellen nyugvó cellafeszültséget előrejelző algoritmus [143], melynek tanítása a szimulált és mért kombinált adatsorral történt. Az XGBoost algoritmus felépítését és működését jelen munkában nélkülözöm, mert azt nem én készítettem. Arról részletesen a [143]-ban lehet tájékozódni.

A gondolatmenetet folytatva, az XGBoost tanítás a WLTP rekonstruált adatsorán alapult. Az algoritmus a múlt feszültség karakterisztikáján tanulva becsli előre a várható cellafeszültséget 225 s-os előrejelző ablakban. Az cellafeszültség becslés pontosságának

javulását vártam a bővített kombinált adatsorokon való tanítás hatására. A kapott eredményeket az 8-4. ábra és 8-5. ábra szemlélteti.



8-4. ábra A cella feszültségének előrejelzése 225 s-os időablakban a WLTP-típusú terhelési profil alapján



8-5. ábra A cellaterminális feszültség előrejelzésének teljesítménye a referenciaadatokhoz képest

A visszatekintési ablakok hossza 600 s-ban van megadva, ami a WLTP időtartamának egyharmadából és percenkénti mintavétellel veszi ki a jellemzőket. A perc nagyságrendű mintavétel alkalmazásának legfőbb oka, hogy így egyfajta szűrőként csökkentik az ún. „tüskeszerű” tranziensek hatását az előrejelzésre. E tüskék egyébként az akkumulátor üzemidejére elhanyagolható hatással bírnak, ugyanakkor jelentősen torzítanak a becslés jóságát. A perces nagyságrend megválasztása továbbá azért is fontos, mert ebben az időtartományban már a Li illetve az oldószer ionok folyadék és szilárd fázisban való diffúziói dominálnak a cella elektrokémiai folyamataiban, amik e fázisban a cella hátralévő üzemidejét elsődlegesen meghatározó tényezőit jelentik.

A modellek teljesítményének fent bemutatott összehasonlító elemzése alapján világossá vált, hogy a közvetlen többlépcsős előrejelzési stratégiát alkalmazó XGBoost modell kiválóan alkalmas a celladinamika megragadására. A MAE (Mean Absolute Error - átlagos abszolút hiba) és MAPE (Mean Absolute Percentage Error - átlagos abszolút százalékos hiba) szempontok szerinti legnagyobb hiba rendre 0,075 és 0,018 az előrejelzett 25 s-ban, míg ugyanezek 0,055 és 0,0075 értékre csökkennek a 225 s-ra, tehát az előrejelzési ablak végére. Az eredmények bizonyítják a javasolt megközelítés hatékonyságát a terminálfeszültség jövőre vonatkozó előrejelzésében a WLTP-típusú kisütési terhelés alatti múltbeli adatok felhasználásával. E fejezetben bemutatott vizsgálatban a mérési és a szimulációval előállított feszültség adatokat egyaránt használják a gépi tanuló algoritmus tanításához illetve annak teszteléséhez. Miként köztudott, hogy a gépi tanuló algoritmusok becslési pontosságát elsődlegesen a tanítás hatékonysága határozza meg, így kijelenthető, hogy a szimulációs adatsorokkal való tanítás kiválóan alkalmas e tanítási feladatra. Ennek legnagyobb előnye, hogy a valós mérésekhez képest sokkal gyorsabban, változatosabb körülmények között, sokkal nagyobb mennyiségű adatsor állítható elő a lehetséges üzemi forgatókönyvek implementálására a tanítási folyamatban. Egy másik, jövőbeli alternatívaként érdemes megemlíteni, hogy a szimulációs modell adatgenerálásra történő felhasználásával, a csúszó ablakban rögzített múltbeli adatokból történő feszültségszámítás helyettesíthető egy további, offline betanított gépi tanulási (ML) modellel is, ami várhatóan különösen előnyös lesz hőmérséklet-ingadozások figyelembevételéhez.

3. Tézis

Méréssel és szimulációs eredményekkel bizonyítottam, hogy a 4. fejezetben bemutatott módon felépített pseudo-2D elektrokémiai akkumulátor modell alkalmas a valósággal összhangban álló standard töltési-merítési és dinamikus terhelésprofilok generálására; azokból feszültség és áram adatsorok állíthatók elő, melyek alkalmasak az akkumulátor töltöttségét és/vagy üzemidejét becslő, közvetlen előrejelzési stratégiát használó, gépi tanuló algoritmusok gyorsított tanítására. Referenciaméréssel való összehasonlítás alapján bizonyítottam, hogy a modell alkalmas szabványos járművezetési tesztciklusok (például WLTP) szimulációjára, mely lehetővé teszi az akkumulátorok gyorsított tesztelését életszerű terhelési forgatókönyvek szerint.

Kapcsolódó publikáció(k):

Arienn Dineva, Csomós Bence, Kocsis Sz. Sz. Szabolcs és Vajda István, Journal of Energy Storage, 2021, 31, 102351, doi:10.1016/j.est.2021.102351

9. ÖSSZEFOGLALÁS

Jelen dolgozatban megoldást találtam a Li-ion akkumulátorok hiteles szimulációjához elengedhetetlenül szükséges anyagszerkezeti paraméterek in situ mérésére, továbbá összeállítottam egy olyan paraméter és függvénykészletet, melyek alkalmasak DFN és termikus modellek alkalmazásával, végeselemes szimulációs környezetben előállítani, a vizsgált cellára jellemző cellafeszültség, -áram és -hőmérséklet adatsorokat. Valós teszt forgatókönyvek és alkalmazásokon keresztül bebizonyítottam, hogy az általam kialakított paraméterbecslési és mérési elv, az abból visszafejthető paraméterek a valóságban is jól használhatóak. Bemutattam, hogy milyen modellezési buktatók vannak a csatolt termo-elektrokémiai modellek alkalmazása esetén, továbbá összehasonlítás keretében megvizsgáltam, hogy a leggyakoribb modellek közül mely a leginkább hasznos számomra a vizsgálataimhoz. Ennek keretében 1,2 és 3D-ban is rekonstruáltam a szakirodalomban közölt, gyakori csatolt modelleket, melyeket referenciamérésekkel is összehasonlítottam. A dolgozat magját képviselő paraméterbecslés szempontjából a számomra legkézenfekvőbb p2D csatolt termo-elektrokémiai modellt választottam, mert ez mutatta a legjobb kompromisszumot az erőforrásigény és pontosság tekintetében, a többi modellhez képest.

Munkám utolsó részében pedig járműves alkalmazás számára készített, WLTP forgatókönyv szerint, továbbá általános, telefon vagy laptop használati üzemmódjához is hasonlítható forgatókönyv szerint vizsgáltam a szimulációs modellem által generált adatok használhatóságát. Bebizonyítottam, hogy a modell alkalmas e rendszerekben használt gépi tanuló algoritmusok eredményes tanítására, mely hasznos kiegészítője vagy akár teljes kiváltója lehet a valós méréseknek.

10. ÁBRAJEGYZÉK

1-1. ábra paraméter- és állapotbecslésre használt módszerek áttekintése különböző skálák szerint. (fea – finite element analysis, mely magyarul végeelem analízist jelent)	10
1-2. ábra egy 18650-es típusú cella jellegzetes komplex impedancia karakterisztikája 400 Hz és 1 MHz között	16
1-3. ábra egy 18650-es típusú cella jellegzetes redukált impedancia karakterisztikája 400 Hz - 10 MHz régióban.	17
2-1. ábra 18650 típusú cella felépítése CT képen oldalról.....	27
2-2. ábra 18650 típusú cella felépítése CT képen felülről.....	27
2-3. ábra 18650 típusú cella rétegszerkezete	27
2-4. ábra 18650 típusú c/lico ₂ akkumulátorok merítési képessége állandó áram mellett 21 °C és 25 °C között. ([63] 35.36 ábrája).....	29
2-5. ábra egy 18650 típusú c/lico ₂ akkumulátor kisütése 0,2 C-on (0,33 A) különböző hőmérsékleteken, amikor CC-CV rendszerben 1,65 A-nál 4,2 V-ra töltötték 2,5 órán keresztül, majd 0,33 A-nál (C/5 sebesség) kisütötték. az átlagos feszültség 21 °C-on 3,6 V, -20 °C-on 3,2 V volt. ([63] 35.37. ábrája)	29
2-6. ábra egy alapvető 1d cellaszerkezet és annak peremfeltételei a dfn-modell alapján.....	30
2-7. ábra tipikus modellgeometriák és elrendezések 1,2 és 3 dimenzióban	38
2-8. ábra a forgásszimmetrikusan szimmetrikus, többrétegű cellastruktúrák modellezési kihívásai 3D-ben	39
3-1. ábra a laptopok és elektromos járművek körében közkedvelt 18650-es cellatípus, melynek anyagszerkezeti és villamos vizsgálatával számos szakirodalmi anyag foglalkozik.	42
3-2. ábra egy jellegzetes nmc grafit-elektrodá alapú li-ion cella. a becsléshez használt konkrét elektrokémiai paraméterek körvonalazódtak. a migráció és diffúzió miatti li-transzport csak az x-tengely mentén történik. az a_{sep} keresztmetszeti terület merőleges az x-tengelyre. az elektrodák és a szeparátor kétoldali bevonattal rendelkeznek.	44
3-3. ábra Dl diffúziós tényező cl koncentráció szerinti függése	44
3-4. ábra $f \pm$ aktivitási tényező cl koncentráció szerinti függése.....	45
3-5. ábra kl ionos vezetőképesség cl koncentráció szerinti függése	45
3-6. ábra mcmB grafit anód egyensúlyi potenciálja a li fémhez képest.....	45
3-7. ábra nmc katód egyensúlyi potenciálja a li fémhez képest	45
4-1. ábra mérési elrendezés az eis-hez	47
4-2. ábra kísérleti elrendezések a töltési/kisülési mérésekhez.....	47
4-3. ábra a li-ion akkumulátorok pseudo-2d modellezésének COMSOL szimulációs keretrendszere	47
5-1. ábra átviteli vonal modell (tlm) elvi felépítése [111].....	49
5-2. ábra tlm redukciója határesetben, amikor a végtelen hosszúságú RC lánc véges Z impedanciájú egységből áll [113].....	50
5-3. ábra egy li-ion cella tipikus Nyquist-diagramja; i. egy ún. "farokrész" mutat, amely főként az elektrolitban történő diffúzióra jellemző; ii. a folyadékfázisból a szilárd fázisú diffúzióba való átmenetet mutatja.	51
5-4. ábra a Randles-áramkörök különböző konfigurációi a regressziós teljesítmény és a fitness vizsgálatához. a w a Warburg-elemet jelöli. az i-iv. áramkörök a polarizációt és a diffúziót együttesen modellezik, míg az v-vi. csak a farokrészre koncentrálnak.....	53
5-5. ábra a mért impedancia és a 25. ábra i-iv. helyettesítő modelljeihez tartozó, különböző illesztési függvények Nyquist-diagramja. a v1 és v2 azt jelzi, hogy a Warburg-alapú modelleket két különböző kezdeti paraméterkészlet alapján futtattam. az illesztést 13 Hz és 10 MHz között végeztem szobahőmérsékleten, teljesen feltöltött cellával. az "std Warburg" az i. modellen alapul, melynek Warburg-exponense 0,5.	55
5-6. ábra a mért impedancia és a 5-5. ábra v-vi. helyettesítő modelljeihez tartozó különböző illesztési függvények Nyquist-diagramja. az illesztést 80 MHz és 10 MHz között (csak az ún. farokrészen) végeztem el szobahőmérsékleten, teljesen feltöltött cellával. a görbe bal oldali része a relaxációs félkör végéhez tartozik, melynek célja, hogy segítse a farok helyzetének azonosítását az olvasó számára.	55
5-7. ábra a Samsung 18650-26F 2600 mAh li-ion cellák Nyquist-diagramjai különböző SOC szinteken. a hőmérsékletet állandónak tekintettem 25 °C-on. a regressziós frekvencia 13 Hz és 10 MHz közötti	

intervallumra van korlátozva. a 250 Hz körüli kis plató az anódrészecskéken kialakult szilárd-elektrolit interfázisú (sei) filmnek tulajdonítható. ez azt mutatja, hogy a cella a gyári névleges értékhez képest valamivel csökkentett naptári és ciklikus élettartammal rendelkezhetett. az illesztést a cpe-qpe páros modellel végeztem.	56
5-8. ábra samsung 18650-26f 2,6 Ah cellafeszültség - töltöttségi karakterisztika	57
5-9. ábra az r_s és az r_{ct} tendenciája a soc-szint függvényében. a cella a kisütés során jól ismert növekvő össz-ellenállást mutat.....	59
5-10. ábra a cpe-kapacitásállandó és a diffúziós időállandó változásainak jellemzői. a diffúziós időkonstans jelentősen megnő a kisülés során, ami a diffúziós együtthatók csökkenését jelenti. a cpe nem változik jelentősen.....	60
6-1. ábra alkalmazott randles áramkör az elektrolit ellenállás modellezésére R_s , töltésátviteli ellenállás R_{ct} , a kettős réteghatás CPE_{dl} és a diffúziós impedancia ZW az elektrolitban. a modell magában foglalja mindkét elektróda jellemzőit.....	62
6-2. ábra a cella mért és illesztett pillanatnyi ellenállásainak lineáris trendje	68
6-3. ábra a samsung icr18650-26f 2600mAh cellájának nyquist-diagramja 100%-os soc és szobahőmérsékleten. a paraméterbecslés a 10 MHz és 10 Hz közötti frekvenciatartományon alapul. az i.-sei rész itt is megfigyelhető, azonban a ii. résznél elhanyagolható hatása van a folyadékfázisú diffúzióra. (elhanyagolt zóna); a ii.-részben az elektrolitban a diffúzió dominál; a iii.-részben a szilárd elektródákban a diffúzió dominál (elhanyagolt zóna). az általánosított warburg-elem jobb illeszkedést mutat a nem ideális diffúzióra, mint a standard warburg-elem, amely csak 45°-os fázisszög esetén alkalmas.....	69
6-4. ábra az impedanciaadatok valós részének illesztése az impedanciával szemben $1/\omega\gamma$ a 0,1 Hz-10 MHz-es frekvenciatartományban a warburg-koefficiens kiszámításához. σ'	70
6-5. ábra gitt-mérések a vizsgált cellán 0,3 C terhelőáramot alkalmazva szobahőmérsékleten. (a) gitt ciklussor a teljes lemerülésig (b) egy gitt ciklus részletes kiértékelése az (a) téglalap által határolt első ciklusra.	71
6-6. ábra ct-képek a samsung icr18650-26f 2,6Ah celláról, amelyet cellastruktúra ellenőrzési céllal készítettem. L_{cell} a cellavastagság egységét jelöli: (a) a cella fő alkotóelemei, (b) az elektróda, a szeparátor és az áramgyűjtő rétegek szerkezete, valamint a túske belső átmérője a jobb vizuális méretezés érdekében.	74
6-7. ábra a mért és a szimulált kapocsfeszültség összehasonlítása, amikor a dfn modellben becsült elektrokémiai értékeket alkalmaztak. (a) egy átlagos 1 C-os transziens kisülés; a diffúziós együttható a szilárd anyagban és az elektrolitban lévő Li-ion koncentráció függvényében változik, amely hatás 1500 s-2600 s között figyelhető meg. (b) egy átlagos 0,3 C-os kisülés a kisülési profilok ismétlődésével.	76
7-1. ábra hőképek az akkumulátor elülső nézetéről. az akkumulátort egy speciális akkumulátortartóba szereltük, amely minimalizálja a hőátadást az akkumulátorkapcsokon keresztül. a cella melletti forró pontok a tápkábeleket, azok kapcsait és a termoelem vezetékét mutatják. a hőmérsékleti adatokat °C-ban rögzítettük	80
7-2. ábra hőképek oldalnézetből. a forró kör a rögzítőcsavar miatt jelent meg, amelyet a kerettartó a rögzítési ponton szigetelt. a hőmérsékleti adatokat °C-ban rögzítettük.	81
7-3. ábra a vizsgált cella hőmérsékleti jellemzőinek összehasonlítása a 480 másodpercig tartó folyamatos 1 C-s merítés során. a hűtéshez 0,1 m/s-os hőkonvekciót alkalmaztak.	82
7-4. ábra a 18650 Li-ion cellák hőmérsékleti jellemzőinek összehasonlítása a 480 másodpercig tartó folyamatos 1 C-s merítés során. a hűtéshez 10 W/m ² K hőáramot alkalmaztam.	83
7-5. ábra az elektrokémiai és a termikus modellek átmeneti válaszának összehasonlítása 1C megszakított kisülés során. a cella 360 s után kezdett relaxálni. 0,1 m/s-os hőkonvekciós sebességet alkalmaztam a hűtéshez.	84
7-6. ábra potenciálesés 2d spirális cella áramszedőiben	85
7-7. ábra az elektrokémiai és a termikus modellek átmeneti válaszainak összehasonlítása 1C megszakított kisülés során. a szabályozatlan (természetes) hűtés modellezésére 10 W/m ² K hőáramot alkalmaztam.	85
7-8. ábra a modellek transziens válaszainak összehasonlítása 3600 s szimuláció során. a hűtés megvalósításához 10 W/m ² K hőáramot alkalmaztam.	86
7-9. ábra a 2d-3d(ax) modell feszültség- és hőmérsékleti jellemzői. a szabályozatlan (természetes) hűtés modellezésére 10 W/m ² K hőáramot alkalmaztam.	87
8-1. ábra a szimulált és a mért cellafeszültség-karakterisztika összehasonlítása 1 C folyamatos áramú	

kisülés során.....	89
8-2. ábra a szimulált és a mért cellafeszültségek és cellaáramok összehasonlítása wltip-vizsgálat során; a regeneratív fékezéstől eltekintve.....	90
8-3. ábra a szimulált és a mért kapcsolófeszültség-karakterisztikák összehasonlítása egy átlagos 0,5 c-os (általános) tranziens kisülés során.	91
8-4. ábra a cella feszültségének előrejelzése 225 s-os időablakban a wltip-típusú terhelési profil alapján.....	92
8-5. ábra a cellaterminális feszültség előrejelzésének teljesítménye a referenciaadatokhoz képest	92

11. TÁBLÁZATJEGYZÉK

2-1. táblázat pozitív elektródaanyagok karakterisztikái ([63] 35.3 táblázata alapján)	22
2-2. táblázat az irányadó termikus egyenletek a fea-ban használt szimulációs környezet által megkövetelt formában.....	36
2-3. táblázat a különböző dimenziójú kapcsolt modellek előnyei és hátrányai.....	41
4-1. táblázat a kapcsolt termoelektrokémiai modellezéshez használt referencia-mérések beállításai.....	48
5-1. táblázat a fick-féle diffúziós modellezésben használt standard elosztott elemek átviteli függvényei [116]. σ a warburg-koefficiens, ω a gerjesztési frekvencia, τD a diffúziós időkonstans, q a qpe időkonstans, j a képzeletbeli egység és Rw a warburg-ellenállás.	52
5-2. táblázat a randles-paraméterek becsült értékei a 5-4. ábra modelljei szerint, ahol a diffúziót és a kettősréteg-hatást warburg-elemmel, qpe-vel és cpe-vel modellezték különböző kapcsolt konfigurációkban. a táblázat címében a w és a c a warburg-elemet, illetve a kétrétegű kondenzátort jelenti. a cellát teljesen feltöltött állapotban, 25°C-on tartottam.	58
5-3. táblázat a cpe-qpe randles-modell alapján becsült randles-paraméterek adott soc-szinteknél.....	59
6-1. táblázat a randles-áramkör becsült paraméterei a következő táblázat szerint.....	71
6-2. táblázat a samsung icr18650-26f 2,6 ah cellájának modellezéséhez becsült elektrokémiai paraméterek teljes listája	72
6-3. táblázat validálási eredmények a ct és a gitt alapján. az elektródák vastagságának leolvasási hibából adódó paraméterbizonytalansága átlagosan 11% volt, míg a szeparátor vastagságára 25%.	75
6-4. táblázat az akkumulátor becsült elektrokémiai paramétereinek összefoglalása	77

12. HIVATKOZÁSOK

- [1]E. Redondo-Iglesias, P. Venet, and S. Pelissier, “Efficiency Degradation Model of Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles,” *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 55, no. 2, pp. 1932–1940, 2019, doi: 10.1109/TIA.2018.2877166.
- [2]V. Klass, “Battery Health Estimation in Electric Vehicles,” KTH Royal Institute of Technology, 2015.
- [3]U. Krewer, F. Röder, E. Harinath, R. D. Braatz, B. Bedürftig, and R. Findeisen, “Review — Dynamic models of Li-Ion batteries for diagnosis and operation: A review and perspective,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 16, pp. A3656–A3673, 2018, doi: 10.1149/2.1061814jes.
- [4]M. Xu, Z. Zhang, X. Wang, L. Jia, and L. Yang, “Two-dimensional electrochemical-thermal coupled modeling of cylindrical LiFePO₄ batteries,” *J. Power Sources*, vol. 256, pp. 233–243, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.01.070.
- [5]X. Y. Yao and M. G. Pecht, “Tab design and failures in cylindrical li-ion batteries,” *IEEE Access*, vol. 7, pp. 24082–24095, 2019, doi: 10.1109/ACCESS.2019.2899793.
- [6]J. Zhu, X. Zhang, E. Sahraei, and T. Wierzbicki, “Deformation and failure mechanisms of 18650 battery cells under axial compression,” *J. Power Sources*, vol. 336, no. December, pp. 332–340, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.10.064.
- [7]A. M. Divakaran, D. Hamilton, K. N. Manjunatha, and M. Minakshi, “Design, Development and Thermal Analysis of Reusable Li-Ion Battery Module for Future Mobile and Stationary Applications,” *Energies*, vol. 13, no. 6, p. 1477, Mar. 2020, doi: 10.3390/en13061477.
- [8]E. Hosseinzadeh, R. Genieser, D. Worwood, A. Barai, J. Marco, and P. Jennings, “A systematic approach for electrochemical-thermal modelling of a large format lithium-ion battery for electric vehicle application,” *J. Power Sources*, vol. 382, pp. 77–94, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.027.
- [9]Liebig, Gupta, Kirstein, Schuldt, and Agert, “Parameterization and Validation of an Electrochemical Thermal Model of a Lithium-Ion Battery,” *Batteries*, vol. 5, no. 3, p. 62, Sep. 2019, doi: 10.3390/batteries5030062.
- [10] M. R. Khan and S. K. Kaer, “Three Dimensional Thermal Modeling of Li-Ion Battery Pack Based on Multiphysics and Calorimetric Measurement,” *2016 IEEE Veh. Power Propuls. Conf. VPPC 2016 - Proc.*, 2016, doi:

10.1109/VPPC.2016.7791803.

- [11] H. He, R. Xiong, H. Guo, and S. Li, “Comparison study on the battery models used for the energy management of batteries in electric vehicles,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 64, pp. 113–121, 2012, doi: 10.1016/j.enconman.2012.04.014.
- [12] B. Xia *et al.*, “A State of Charge Estimation Method Based on Adaptive Extended Kalman-Particle Filtering for Lithium-ion Batteries,” *Energies*, vol. 11, no. 10, p. 2755, Oct. 2018, doi: 10.3390/en11102755.
- [13] L. Zhi, Z. Peng, W. Zhifu, S. Qiang, and R. Yinan, “State of Charge Estimation for Li-ion Battery Based on Extended Kalman Filter,” *Energy Procedia*, vol. 105, no. 4, pp. 3515–3520, May 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.806.
- [14] K. Yang, Y. Tang, and Z. Zhang, “Parameter Identification and State-of-Charge Estimation for Lithium-Ion Batteries Using Separated Time Scales and Extended Kalman Filter,” *Energies*, vol. 14, no. 4, p. 1054, Feb. 2021, doi: 10.3390/en14041054.
- [15] V. Q. Dao *et al.*, “Design of an Effective State of Charge Estimation Method for a Lithium-Ion Battery Pack Using Extended Kalman Filter and Artificial Neural Network,” *Energies*, vol. 14, no. 9, p. 2634, May 2021, doi: 10.3390/en14092634.
- [16] Y. Lee, T. Kuo, and W. Wang, “Estimator for Battery Powered Electric Scooter,” *Electronics*, pp. 2759–2765, 2004.
- [17] M. Doyle, J. Newman, A. S. Gozdz, C. N. Schmutz, and J. M. Tarascon, “Comparison of modeling predictions with experimental data from plastic lithium ion cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 6, pp. 1890–1903, 1996, doi: 10.1149/1.1836921.
- [18] H. Ekström and G. Lindbergh, “A model for predicting capacity fade due to SEI formation in a commercial graphite/LiFePO₄ cell,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 6, pp. A1003–A1007, 2015, doi: 10.1149/2.0641506jes.
- [19] P. Ramadass, B. Haran, R. White, and B. N. Popov, “Mathematical modeling of the capacity fade of Li-ion cells,” *J. Power Sources*, vol. 123, no. 2, pp. 230–240, 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00531-7.
- [20] P. Ramadass, B. Haran, P. M. Gomadam, R. White, and B. N. Popov, “Development of First Principles Capacity Fade Model for Li-Ion Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 2, pp. 196–203, 2004, doi: 10.1149/1.1634273.
- [21] M. Safari, M. Morcrette, A. Teyssot, and C. Delacourt, “Multimodal physics-based aging model for life prediction of Li-Ion batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156,

- no. 3, 2009, doi: 10.1149/1.3043429.
- [22] G. Ning, R. E. White, and B. N. Popov, “A generalized cycle life model of rechargeable Li-ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 10, pp. 2012–2022, 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2005.06.033.
- [23] C. Fink and B. Kaltenegger, “Electrothermal and Electrochemical Modeling of Lithium-ion Batteries: 3D Simulation with Experimental Validation,” *ECS Trans.*, vol. 61, no. 27, pp. 105–124, Oct. 2014, doi: 10.1149/06127.0105ecst.
- [24] J. Warner, *The Handbook of Li-ion battery pack design (Chemistry, Components, Types, Terminology)*. Amsterdam: Elsevier, 2015.
- [25] C. Lin, A. Tang, and W. Wang, “A Review of SOH Estimation Methods in Lithium-ion Batteries for Electric Vehicle Applications,” *Energy Procedia*, vol. 75, pp. 1920–1925, 2015, doi: 10.1016/j.egypro.2015.07.199.
- [26] R. T. and N. S. J. Wu, M. Fenech, R. F. Webster, “Electron microscopy and its role in advanced lithium-ion battery research,” *Sustain. Energy Fuels*, 2019, doi: 10.1039/C9SE00038K.
- [27] P. Pietsch and V. Wood, “X-Ray Tomography for Lithium Ion Battery Research: A Practical Guide,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 47, no. 1, pp. 451–479, 2017, doi: 10.1146/annurev-matsci-070616-123957.
- [28] B. P. Matadi *et al.*, “Irreversible capacity loss of Li-ion batteries cycled at low temperature due to an untypical layer hindering Li diffusion into graphite electrode,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 12, pp. A2374–A2389, 2017, doi: 10.1149/2.0491712jes.
- [29] C. Simari, E. Lufrano, L. Coppola, and I. Nicotera, “Composite gel polymer electrolytes based on organo-modified nanoclays: Investigation on lithium-ion transport and mechanical properties,” *Membranes (Basel)*, vol. 8, no. 3, 2018, doi: 10.3390/membranes8030069.
- [30] O. Pecher, J. Carretero-Gonzalez, K. J. Griffith, and C. P. Grey, “Materials’ methods: NMR in battery research,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 1, pp. 213–242, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b03183.
- [31] N. Jin, D. L. Danilov, P. M. J. den Hof, and M. C. F. Donkers, “Parameter estimation of an electrochemistry-based lithium-ion battery model using a two-step procedure and a parameter sensitivity analysis,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 42, no. 7, pp. 2417–2430, 2018, doi: 10.1002/er.4022.
- [32] V. Ramadesigan, K. Chen, N. A. Burns, V. Boovaragavan, R. D. Braatz, and V. R.

- Subramanian, “Parameter estimation and capacity fade analysis of lithium-ion batteries using reformulated models,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 9, pp. 1048–1054, 2011, doi: 10.1149/1.3609926.
- [33] L. Chen *et al.*, “Electrochemical model parameter identification of lithium-ion battery with temperature and current dependence,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 14, no. 5, pp. 4124–4143, 2019, doi: 10.20964/2019.05.05.
- [34] V. Muenzel *et al.*, “A comparative testing study of commercial 18650-format lithium-ion battery cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 8, pp. A1592--A1600, 2015, doi: 10.1149/2.0721508jes.
- [35] L. Zhang, L. Wang, C. Lyu, J. Li, and J. Zheng, “Non-destructive analysis of degradation mechanisms in cycle-aged graphite/LiCoO₂ batteries,” *Energies*, vol. 7, no. 10, pp. 6282–6305, 2014, doi: 10.3390/en7106282.
- [36] M. D. Murbach and D. T. Schwartz, “Analysis of li-ion battery electrochemical impedance spectroscopy data: An easy-to-implement approach for physics-based parameter estimation using an open-source tool,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 2, pp. A297–A304, 2018, doi: 10.1149/2.1021802jes.
- [37] V. Pizarro-Carmona, M. Cortés-Carmona, R. Palma-Behnke, W. Calderón-Muñoz, M. E. Orchard, and P. A. Estévez, “An optimized impedance model for the estimation of the state-of-charge of a Li-ion cell: The case of a LiFePO₄ (ANR26650),” *Energies*, vol. 12, no. 4, 2019, doi: 10.3390/en12040681.
- [38] J. P. Meyers, M. Doyle, R. M. Darling, and J. Newman, “Impedance response of a porous electrode composed of intercalation particles,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 8, pp. 2930–2940, 2000, doi: 10.1149/1.1393627.
- [39] S. Santhanagopalan, Q. Guo, and R. E. White, “Parameter Estimation and Model Discrimination for a Lithium-Ion Cell,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 3, p. A198, 2007, doi: 10.1149/1.2422896.
- [40] F. Leng, C. M. Tan, and M. Pecht, “Effect of Temperature on the Aging rate of Li Ion Battery Operating above Room Temperature,” *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 1–12, 2015, doi: 10.1038/srep12967.
- [41] D. Qu, “The study of the proton diffusion process in the porous MnO₂ electrode,” *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 4, pp. 657–665, 2004, doi: 10.1016/j.electacta.2003.08.030.
- [42] C. R. Birkl and D. A. Howey, “Model identification and parameter estimation for LiFePO₄ batteries,” *IET Conf. Publ.*, vol. 2013, no. 621 CP, pp. 1–6, 2013, doi:

- 10.1049/cp.2013.1889.
- [43] T. Q. Nguyen and C. Breitkopf, “Determination of diffusion coefficients using impedance spectroscopy data,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 14, pp. E826–E831, 2018, doi: 10.1149/2.1151814jes.
- [44] A. Jokar, B. Rajabloo, M. Désilets, and M. Lacroix, “An inverse method for estimating the electrochemical parameters of lithium-ion batteries I. Methodology,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 14, pp. A2876–A2886, 2016, doi: 10.1149/2.0191614jes.
- [45] L. Wang *et al.*, “Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) study of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for Li-ion batteries,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, no. 1, pp. 345–353, 2012.
- [46] M. Ebner and V. Wood, “Tool for tortuosity estimation in lithium ion battery porous electrodes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 2, pp. A3064–A3070, 2015, doi: 10.1149/2.0111502jes.
- [47] M. Mastali, M. Farkhondeh, S. Farhad, R. A. Fraser, and M. Fowler, “Electrochemical modeling of commercial LiFePO₄ and graphite electrodes: Kinetic and transport properties and their temperature dependence,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 13, pp. A2803–A2816, 2016, doi: 10.1149/2.1151613jes.
- [48] M. Safari and C. Delacourt, “Modeling of a Commercial Graphite/LiFePO₄ Cell,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 5, p. A562, 2011, doi: 10.1149/1.3567007.
- [49] S. J. Cooper, A. Bertei, D. P. Finegan, and N. P. Brandon, “Simulated impedance of diffusion in porous media,” *Electrochim. Acta*, vol. 251, pp. 681–689, 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.07.152.
- [50] J. P. B.Sapoval, J.-N. Chazalviel, “Electrical response of fractal and porous interfaces,” *Phys. Rev. A*, vol. 38, no. 11, pp. 5867–5887, 1988.
- [51] C. Zou, L. Zhang, X. Hu, Z. Wang, T. Wik, and M. Pecht, “A review of fractional-order techniques applied to lithium-ion batteries, lead-acid batteries, and supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 390, no. June, pp. 286–296, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.033.
- [52] J. Song and M. Z. Bazant, “Effects of Nanoparticle Geometry and Size Distribution on Diffusion Impedance of Battery Electrodes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 1, pp. A15–A24, 2013, doi: 10.1149/2.023301jes.
- [53] M. D. Levi and D. Aurbach, “Impedance of a single intercalation particle and of

- non-homogeneous, multilayered porous composite electrodes for Li-ion batteries,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 31, pp. 11693–11703, 2004, doi: 10.1021/jp0486402.
- [54] D. R. Baker and M. W. Verbrugge, “Intercalate Diffusion in Multiphase Electrode Materials and Application to Lithiated Graphite,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 8, pp. A1341–A1350, 2012, doi: 10.1149/2.002208jes.
- [55] Q. Guo, V. R. Subramanian, J. W. Weidner, and R. E. White, “Estimation of Diffusion Coefficient of Lithium in Carbon Using AC Impedance Technique,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, no. 3, p. A307, 2002, doi: 10.1149/1.1447224.
- [56] M. A. Cabañero, N. Boaretto, M. Röder, J. Müller, J. Kallo, and A. Latz, “Direct Determination of Diffusion Coefficients in Commercial Li-Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 5, pp. A847–A855, 2018, doi: 10.1149/2.0301805jes.
- [57] T. K. Dong, A. Kirchev, F. Mattera, J. Kowal, and Y. Bultel, “Dynamic Modeling of Li-Ion Batteries Using an Equivalent Electrical Circuit,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 3, p. A326, 2011, doi: 10.1149/1.3543710.
- [58] J. Huang, “Diffusion impedance of electroactive materials, electrolytic solutions and porous electrodes: Warburg impedance and beyond,” *Electrochim. Acta*, vol. 281, pp. 170–188, 2018, doi: 10.1016/j.electacta.2018.05.136.
- [59] A. Guha and A. Patra, “Online Estimation of the Electrochemical Impedance Spectrum and Remaining Useful Life of Lithium-Ion Batteries,” *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 67, no. 8, pp. 1836–1849, 2018, doi: 10.1109/TIM.2018.2809138.
- [60] W. Choi, H.-C. Shin, J. M. Kim, J.-Y. Choi, and W.-S. Yoon, “Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries,” *J. Electrochem. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–13, 2020, doi: 10.33961/jecst.2019.00528.
- [61] R. Scipioni, P. S. Jørgensen, C. Graves, J. Hjelm, and S. H. Jensen, “A Physically-Based Equivalent Circuit Model for the Impedance of a LiFePO₄/Graphite 26650 Cylindrical Cell,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 9, pp. A2017–A2030, 2017, doi: 10.1149/2.1071709jes.
- [62] S. Park, D. Kato, Z. Gima, R. Klein, and S. Moura, “Optimal Experimental Design for Parameterization of an Electrochemical Lithium-Ion Battery Model,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 7, pp. A1309–A1323, 2018, doi:

10.1149/2.0421807jes.

- [63] D. Linden and T. B. Reddy, "Handbook of batteries," *Choice Rev. Online*, vol. 33, no. 04, pp. 33-2144-33-2144, Dec. 1995, doi: 10.5860/CHOICE.33-2144.
- [64] G. Pistoia, *Lithium batteries: New materials, developments and perspectives*. 1993.
- [65] Y. Wu, *Lithium-ion batteries - Fundamentals and Applications*. CRC Press, 2015.
- [66] F. M. Gray and Royal Society of Chemistry (Great Britain), "Polymer electrolytes," p. 175, 1997.
- [67] D. Guyomard and J. M. Tarascon, "High voltage stable liquid electrolytes for $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /carbon rocking-chair lithium batteries," *J. Power Sources*, vol. 54, no. 1, pp. 92-98, Mar. 1995, doi: 10.1016/0378-7753(94)02046-6.
- [68] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Shechter, Y. Ein-Eli, and H. Cohen, "A Comparative Study of Synthetic Graphite and Li Electrodes in Electrolyte Solutions Based on Ethylene Carbonate-Dimethyl Carbonate Mixtures," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 12, pp. 3809-3820, Dec. 1996, doi: 10.1149/1.1837300/PDF.
- [69] D. Aurbach *et al.*, "The Study of Electrolyte Solutions Based on Ethylene and Diethyl Carbonates for Rechargeable Li Batteries: II . Graphite Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 9, pp. 2882-2890, Sep. 1995, doi: 10.1149/1.2048659/XML.
- [70] H. Yoshida, T. Fukunaga, T. Hazama, M. Terasaki, M. Mizutani, and M. Yamachi, "Degradation mechanism of alkyl carbonate solvents used in lithium-ion cells during initial charging," *J. Power Sources*, vol. 68, no. 2, pp. 311-315, Oct. 1997, doi: 10.1016/S0378-7753(97)02635-9.
- [71] Y. Ein-Eli, S. F. McDevitt, D. Aurbach, B. Markovsky, and A. Schechter, "Methyl Propyl Carbonate: A Promising Single Solvent for Li-Ion Battery Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 7, pp. L180-L184, Jul. 1997, doi: 10.1149/1.1837792/XML.
- [72] D. Aurbach, "Handbook of Battery Materials," *Electrochim. Acta*, vol. 46, no. 1, pp. 143-144, Oct. 2000, doi: 10.1016/S0013-4686(00)00638-1.
- [73] G. Venugopal, J. Moore, J. Howard, and S. Pandalwar, "Characterization of microporous separators for lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 77, no. 1, pp. 34-41, Jan. 1999, doi: 10.1016/S0378-7753(98)00168-2.
- [74] M. C. Smart, B. V. Ratnakumar, and S. Surampudi, "Electrolytes for Low-

- Temperature Lithium Batteries Based on Ternary Mixtures of Aliphatic Carbonates,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 2, pp. 486–492, Feb. 1999, doi: 10.1149/1.1391633/XML.
- [75] R. Moshtev and B. Johnson, “State of the art of commercial Li ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 91, no. 2, pp. 86–91, Dec. 2000, doi: 10.1016/S0378-7753(00)00458-4.
- [76] M. Doyle, T. F. Fuller, and J. Newman, “1-Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 6, pp. 1526–1533, 1993.
- [77] W. Mei, H. Chen, J. Sun, and Q. Wang, “The effect of electrode design parameters on battery performance and optimization of electrode thickness based on the electrochemical-thermal coupling model,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 3, no. 1, pp. 148–165, 2019, doi: 10.1039/c8se00503f.
- [78] M. Xu and X. Wang, “Electrode thickness correlated parameters estimation for a Li-ion NMC battery electrochemical model,” *ECS Trans.*, vol. 77, no. 11, pp. 491–507, 2017, doi: 10.1149/07711.0491ecst.
- [79] K. Kumaresan, G. Sikha, and R. E. White, “Thermal Model for a Li-Ion Cell,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 2, pp. A164–A717, 2008, doi: 10.1149/1.2817888.
- [80] H. Pang, L. Guo, L. Wu, J. Jin, F. Zhang, and K. Liu, “A novel extended Kalman filter-based battery internal and surface temperature estimation based on an improved electro-thermal model,” *J. Energy Storage*, vol. 41, no. November 2020, p. 102854, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.102854.
- [81] X. Feng *et al.*, “A Coupled Electrochemical-Thermal Failure Model for Predicting the Thermal Runaway Behavior of Lithium-Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 16, pp. A3748–A3765, 2018, doi: 10.1149/2.0311816jes.
- [82] B. Wu, V. Yufit, M. Marinescu, G. J. Offer, R. F. Martinez-Botas, and N. P. Brandon, “Coupled thermal–electrochemical modelling of uneven heat generation in lithium-ion battery packs,” *J. Power Sources*, vol. 243, pp. 544–554, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.05.164.
- [83] C. Y. Wang, W. B. Gu, and B. Y. Liaw, “Micro-Macroscopic Coupled Modeling of Batteries and Fuel Cells: I. Model Development,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 10, pp. 3407–3417, Oct. 1998, doi: 10.1149/1.1838820.
- [84] W. B. Gu and et al, “Micro - Macroscopic Coupled Modeling of Batteries and Fuel Cells : II . Application to Nickel - Cadmium and Nickel - Metal Hydride Cells Micro-Macroscopic Coupled Modeling of Batteries and Fuel Cells,” *J.*

- Electrochem. Soc.*, vol. 145, p. 3418, 1998.
- [85] W. Tong, K. Somasundaram, E. Birgersson, A. S. Mujumdar, and C. Yap, “Thermo-electrochemical model for forced convection air cooling of a lithium-ion battery module,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 99, pp. 672–682, 2016, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2016.01.050.
- [86] Tao Wang, K. J. Tseng, Shan Yin, and Xiaolei Hu, “Development of a one-dimensional thermal-electrochemical model of lithium ion battery,” in *IECON 2013 - 39th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society*, 2013, pp. 6709–6714, doi: 10.1109/IECON.2013.6700243.
- [87] L. H. Saw, Y. Ye, and A. A. O. Tay, “Electrochemical-thermal analysis of 18650 Lithium Iron Phosphate cell,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 75, pp. 162–174, 2013, doi: 10.1016/j.enconman.2013.05.040.
- [88] L. Zhang, L. Wang, C. Lyu, J. Zheng, and F. Li, “Multi-physics modeling of lithium-ion batteries and charging optimization,” in *2014 Prognostics and System Health Management Conference (PHM-2014 Hunan)*, 2014, pp. 391–400, doi: 10.1109/PHM.2014.6988201.
- [89] N. Baba, H. Yoshida, M. Nagaoka, C. Okuda, and S. Kawauchi, “Numerical simulation of thermal behavior of lithium-ion secondary batteries using the enhanced single particle model,” *J. Power Sources*, vol. 252, pp. 214–228, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.111.
- [90] A. Jokar, B. Rajabloo, M. Désilets, and M. Lacroix, “Review of simplified Pseudo-two-Dimensional models of lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 327, pp. 44–55, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.07.036.
- [91] P. L. Sambegoro, B. A. Budiman, E. Philander, and M. Aziz, “Dimensional and Parametric Study on Thermal Behaviour of Li-ion Batteries,” in *2018 5th International Conference on Electric Vehicular Technology (ICEVT)*, 2018, pp. 123–127, doi: 10.1109/ICEVT.2018.8628404.
- [92] N. T. Tran, M. Vilathgamuwa, T. Farrell, S. S. Choi, Y. Li, and J. Teague, “A Computationally-Efficient Electrochemical-Thermal Model for Small-Format Cylindrical Lithium Ion Batteries,” in *2018 IEEE 4th Southern Power Electronics Conference (SPEC)*, 2018, pp. 1–7, doi: 10.1109/SPEC.2018.8636033.
- [93] G. Abu Raihan, A. Basir, A. Al Rafi, and R. Haque, “Comparative Characteristics Analysis of Thermal and Electro-Chemical Behavior of Lithium Ion Battery Using Finite Element Method,” in *2018 International Conference on Computer,*

- Communication, Chemical, Material and Electronic Engineering (IC4ME2)*, 2018, pp. 1–4, doi: 10.1109/IC4ME2.2018.8465678.
- [94] L. Yin, A. Björneklett, E. Söderlund, and D. Brandell, “Analyzing and mitigating battery ageing by self-heating through a coupled thermal-electrochemical model of cylindrical Li-ion cells,” *J. Energy Storage*, vol. 39, no. January, p. 102648, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.102648.
- [95] D. Wang, Y. Gao, X. Zhang, T. Dong, and C. Zhu, “A novel pseudo two-dimensional model for NCM Li-ion battery based on electrochemical-thermal coupling analysis,” in *2020 3rd International Conference on Electron Device and Mechanical Engineering (ICEDME)*, 2020, pp. 110–116, doi: 10.1109/ICEDME50972.2020.00031.
- [96] C. Lin, C. Cui, and X. Xu, “Lithium-ion battery electro-thermal model and its application in the numerical simulation of short circuit experiment,” *World Electr. Veh. J.*, vol. 6, no. 3, pp. 603–610, 2013, doi: 10.3390/wevj6030603.
- [97] J. B. Robinson *et al.*, “Non-uniform temperature distribution in Li-ion batteries during discharge - A combined thermal imaging, X-ray micro-tomography and electrochemical impedance approach,” *J. Power Sources*, vol. 252, pp. 51–57, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.059.
- [98] C. Bolsinger and K. P. Birke, “Effect of different cooling configurations on thermal gradients inside cylindrical battery cells,” *J. Energy Storage*, vol. 21, no. September 2018, pp. 222–230, 2019, doi: 10.1016/j.est.2018.11.030.
- [99] P. Jindal, B. S. Kumar, and J. Bhattacharya, “Coupled electrochemical-abuse-heat-transfer model to predict thermal runaway propagation and mitigation strategy for an EV battery module,” *J. Energy Storage*, vol. 39, no. December 2020, p. 102619, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.102619.
- [100] H. Li *et al.*, “Electrochemical and thermal characteristics of prismatic lithium-ion battery based on a three-dimensional electrochemical-thermal coupled model,” *J. Energy Storage*, vol. 42, no. October 2020, p. 102976, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.102976.
- [101] C. Veth, D. Dragicevic, R. Pfister, S. Arakkan, and C. Merten, “3D Electro-Thermal Model Approach for the Prediction of Internal State Values in Large-Format Lithium Ion Cells and Its Validation,” *J. of The Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 14, pp. 1943–1952, 2014, doi: 10.1149/2.1201412jes.
- [102] R. E. Gerver and J. P. Meyers, “Three-Dimensional Modeling of Electrochemical

- Performance and Heat Generation of Lithium-Ion Batteries in Tabbed Planar Configurations,” *J. of The Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 7, pp. 835–843, 2011, doi: 10.1149/1.3591799.
- [103] W. Zhao, G. Luo, and C. Wang, “Effect of tab design on large-format Li-ion cell performance,” *J. Power Sources*, vol. 257, pp. 70–79, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.146.
- [104] S. Carelli, M. Quarti, M. C. Yagci, and W. G. Bessler, “Modeling and experimental validation of a high-power lithium-ion pouch cell with LCO/NCA blend cathode,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 13, pp. A2990–A3003, 2019, doi: 10.1149/2.0301913jes.
- [105] Msesupplies, “NMC111 datasheet,” <https://www.msesupplies.com/products/lithium-nickel-manganese-cobalt-oxide-linimncoo2-powder-ni-co-mn-1-1-1-500g-bag-lnmco-111-500?variant=7141062212>. [Online]. Available: <https://www.msesupplies.com/products/lithium-nickel-manganese-cobalt-oxide-linimncoo2-powder-ni-co-mn-1-1-1-500g-bag-lnmco-111-500?variant=7141062212>. [Accessed: 16-May-2020].
- [106] W. Tiedemann and J. Newman, “Maximum Effective Capacity in an Ohmically Limited Porous Electrode,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 122, no. 11, pp. 1482–1485, 1975, doi: 10.1149/1.2134046.
- [107] M. Ebner and V. Wood, “Tool for tortuosity estimation in lithium ion battery porous electrodes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 2, pp. A3064–A3070, 2015, doi: 10.1149/2.0111502jes.
- [108] L. O. Valoén and J. N. Reimers, “Transport Properties of LiPF₆-Based Li-Ion Battery Electrolytes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 5, p. A882, 2005, doi: 10.1149/1.1872737.
- [109] L. Somerville, S. Ferrari, M. J. Lain, A. McGordon, P. Jennings, and R. Bhagat, “An in-situ reference electrode insertion method for commercial 18650-type cells,” *Batteries*, vol. 4, no. 2, pp. 1–11, 2018, doi: 10.3390/batteries4020018.
- [110] A. Falconi, “Electrochemical modeling of lithium-ion cell behaviour for electric vehicles,” *Mater. Chem.*, vol. tel-016769, 2017.
- [111] J. C. Wang, “Realizations of Generalized Warburg Impedance with RC Ladder Networks and Transmission Lines,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 134, no. 8, pp. 1915–1920, Aug. 1987, doi: 10.1149/1.2100789.

- [112] A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. New York, NY: Springer New York, 2014.
- [113] A. Falconi, “Electrochemical modeling of lithium-ion cell behaviour for electric vehicles,” *Mater. Chem.*, vol. tel-016769, 2017.
- [114] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.
- [115] A. Guha and A. Patra, “Online Estimation of the Electrochemical Impedance Spectrum and Remaining Useful Life of Lithium-Ion Batteries,” *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 67, no. 8, pp. 1836–1849, 2018, doi: 10.1109/TIM.2018.2809138.
- [116] D. A. Harrington, “Electrochemical Impedance Spectroscopy,” 2004.
- [117] J. Huang, H. Ge, Z. Li, and J. Zhang, “An Agglomerate Model for the Impedance of Secondary Particle in Lithium-Ion Battery Electrode,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 8, pp. E3202–E3215, 2014, doi: 10.1149/2.027408jes.
- [118] J. Huang, Z. Li, J. Zhang, S. Song, Z. Lou, and N. Wu, “An Analytical Three-Scale Impedance Model for Porous Electrode with Agglomerates in Lithium-Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 4, pp. A585–A595, 2015, doi: 10.1149/2.0241504jes.
- [119] D. R. Franceschetti and J. R. Macdonald, “Diffusion of neutral and charged species under small-signal a.c. conditions,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 101, no. 3, pp. 307–316, 1979, doi: 10.1016/S0022-0728(79)80042-X.
- [120] I. Lelidis, J. Ross Macdonald, and G. Barbero, “Poisson-Nernst-Planck model with Chang-Jaffe, diffusion, and ohmic boundary conditions,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 49, no. 2, p. 25503, 2016, doi: 10.1088/0022-3727/49/2/025503.
- [121] T. Jacobsen and K. West, “DIFFUSION IMPEDANCE IN PLANAR, CYLINDRICAL AND SPHERICAL SYMMETRY,” *Electrochim. Acta*, vol. 40, no. 2, pp. 255–262, 1995.
- [122] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, P. Bueno, E. Longo, and L. O. S. Bulhões, “Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 452, no. 2, pp. 229–234, 1998, doi: 10.1016/S0022-0728(98)00115-6.
- [123] J. R. Ramos-Barrado, P. Galán Montenegro, and C. Criado Cambón, “A generalized Warburg impedance for a nonvanishing relaxation process,” *J. Chem. Phys.*, vol. 105, no. 7, pp. 2813–2815, 1996, doi: 10.1063/1.472806.

- [124] C. Zou, L. Zhang, X. Hu, Z. Wang, T. Wik, and M. Pecht, “A review of fractional-order techniques applied to lithium-ion batteries, lead-acid batteries, and supercapacitors,” *J. Power Sources*, vol. 390, no. June, pp. 286–296, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.033.
- [125] T. Q. Nguyen and C. Breitkopf, “Determination of diffusion coefficients using impedance spectroscopy data,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 14, pp. E826–E831, 2018, doi: 10.1149/2.1151814jes.
- [126] B. T. Mark E. Orazem, “Electrochemical Impedance Spectroscopy,” *John Wiley Sons Inc.*, 2008.
- [127] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods - Fundamentals and Applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons, 2001.
- [128] B. Ravikumar, M. Mynam, and B. Rai, “Effect of Salt Concentration on Properties of Lithium Ion Battery Electrolytes: A Molecular Dynamics Study,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 15, pp. 8173–8181, 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b02072.
- [129] J. Lindberg, H. Lundgren, M. Behm, and G. Lindbergh, “Benchmarking of electrolyte mass transport in next generation lithium batteries,” *J. Electrochem. Sci. Eng.*, vol. 7, no. 4, pp. 213–221, 2017, doi: 10.5599/jese.408.
- [130] J. Newman and K. E. T. Alyea, *Electrochemical Systems Third edition*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.
- [131] U. Krewer, F. Röder, E. Harinath, R. D. Braatz, B. Bedürftig, and R. Findeisen, “Review — Dynamic models of Li-Ion batteries for diagnosis and operation: A review and perspective,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 16, pp. A3656–A3673, 2018, doi: 10.1149/2.1061814jes.
- [132] W. Weppner, “Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Application to the System Li_3Sb ,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 124, no. 10, p. 1569, 1977, doi: 10.1149/1.2133112.
- [133] A. Verma, K. Smith, S. Santhanagopalan, D. Abraham, K. P. Yao, and P. P. Mukherjee, “Galvanostatic Intermittent Titration and Performance Based Analysis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Cathode,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 13, pp. A3380–A3392, 2017, doi: 10.1149/2.1701713jes.
- [134] R. Fu *et al.*, “Comparison of lithium-ion anode materials using an experimentally verified physics-based electrochemical model,” *Energies*, vol. 10, no. 12, pp. 1–20, 2017, doi: 10.3390/en10122174.
- [135] S. Taslimi Taleghani, B. Marcos, and G. Lantagne, “Modeling and simulation of a

- commercial graphite–LiFePO₄ cell in a full range of C-rates,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 48, no. 12, pp. 1389–1400, 2018, doi: 10.1007/s10800-018-1239-6.
- [136] L. O. Valoén and J. N. Reimers, “Transport Properties of LiPF₆-Based Li-Ion Battery Electrolytes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 5, p. A882, 2005, doi: 10.1149/1.1872737.
- [137] V. Deimede and C. Elmasides, “Separators for Lithium-Ion Batteries: A Review on the Production Processes and Recent Developments,” *Energy Technol.*, vol. 3, no. 5, pp. 453–468, 2015, doi: 10.1002/ente.201402215.
- [138] W. Tiedemann and J. Newman, “Maximum Effective Capacity in an Ohmically Limited Porous Electrode,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 122, no. 11, pp. 1482–1485, 1975, doi: 10.1149/1.2134046.
- [139] S. Carelli, M. Quarti, M. C. Yagci, and W. G. Bessler, “Modeling and experimental validation of a high-power lithium-ion pouch cell with LCO/NCA blend cathode,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 13, pp. A2990–A3003, 2019, doi: 10.1149/2.0301913jes.
- [140] S. I. Lee, U. H. Jung, Y. S. Kim, M. H. Kim, D. J. Ahn, and H. S. Chun, “A study of electrochemical kinetics of lithium ion in organic electrolytes,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 19, no. 4, pp. 638–644, 2002, doi: 10.1007/BF02699310.
- [141] P. C. Tsai *et al.*, “Single-particle measurements of electrochemical kinetics in NMC and NCA cathodes for Li-ion batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 4, pp. 860–871, 2018, doi: 10.1039/c8ee00001h.
- [142] L. Ghisalberti and A. Kondjoyan, “Convective heat transfer coefficients between air flow and a short cylinder. Effect of air velocity and turbulence. Effect of body shape, dimensions and position in the flow,” *J. Food Eng.*, vol. 42, no. 1, pp. 33–44, 1999, doi: 10.1016/S0260-8774(99)00100-4.
- [143] A. Dineva, B. Csomós, S. Kocsis Sz., and I. Vajda, “Investigation of the performance of direct forecasting strategy using machine learning in State-of-Charge prediction of Li-ion batteries exposed to dynamic loads,” *J. Energy Storage*, vol. 36, p. 102351, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.102351.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönöm Kocsis-Szürke Szabolcs, Dineva Adrienn, Kovács András, Kristóf Tamás, Lukács Zoltán értekezésemben, a kapcsolódó publikációk elkészítésében, átnézésében és az értekezéshez kapcsolódó mérésekben való segítségét és közreműködését, illetve Dr. Bélafiné dr. Bakó Katalinnak és Csomai Zsuzsannának a fokozatszerzési eljárás lebonyolításában való segítségét és támogatását.