

Csomós Dávid Bence

Korszerű elektrokémiai energiatárolók modell alapú állapot detektálása és hatásfok vizsgálata

Tézisfüzet

Témavezető:
dr. Fodor Dénes
tanszékvezető, egyetemi docens
Széchenyi Egyetem

Pannon Egyetem
Vegyészmérnöki és Anyagtudományok Doktori Iskola
2023

1. BEVEZETÉS

A lítium-ion (Li-ion) akkumulátorok a kedvező energia- és teljesítmény mutatóinak köszönhetően az energiatárolás elsődleges, közkedvelt forrásai az elektromos járművekben és a kereskedelmi forgalomban kapható hordozható alkalmazásokban, mint például laptopokban, mobiltelefonokban. Több évtized folyamatos kutatás-fejlesztési eredményeinek hatására mára többféle elektrokémiai összetétellel készít számos nagynevű gyártó Li-ion akkumulátorokat. E törekvések 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. A Samsung, a Panasonic, a Sony, az Ultrafire, az LG, az A123 és a CATL meghatározó piaci résztvevők a Li-ion akkumulátorok piacán, akik saját komponenskeveréket fejlesztettek ki és különböző formájú, például hengeres, tasakos, prizma- vagy érmeszerű akkumulátorokat hoztak forgalomba. Az akkumulátorok megbízható és biztonságos használatához, bármely előbb említett típusról is legyen szó, fontos ismernünk az éppen rendelkezésre álló kapacitást ('State-of-Charge' - SOC) illetve az akkumulátor kimenő feszültségét. A szemléletesség kedvéért, az SOC paraméter az akkumulátor egyfajta "üzemanyagszint-mérőjének" tekinthető. Az akkumulátor feszültség általában különösebb nehézség nélkül mérhető, ugyanakkor az SOC megbízható és hiteles mérése komoly technikai apparátust és odafigyelést igényel, ugyanis az közvetlenül nem mérhető paraméter. Az SOC meghatározásra az elmúlt évtizedek során számos megoldás született, melyek a legegyszerűbb, leggyorsabb nyitott áramköri feszültség alapú megközelítéstől kezdődően a jól ismert Coulomb-számlálásos technikán keresztül egészen a modell és mesterséges intelligencián nyugvó becslőig. A modell alapú és mesterséges intelligencián nyugvó becslési eljárások alkalmasak arra, hogy a nagy igénybevételű, például autóiipari alkalmazásokban is sikerrel lehessen SOC-t becsülni, ahol az akkumulátor a folyamatosan változó töltési és kisütési folyamatok miatt többnyire átmeneti (*transziens*) üzemmódban működik, és sosem éri el az egyensúlyi állapotot. Ilyen feltételek között a korábban említett Coulomb-számlálásos és feszültség-alapú technikák nagy hibával működnek, használatuk nem javasolt.

A Li-ion akkumulátorok modell alapú állapotbecslésében kulcsfontosságú a Doyle-Fuller-Newman modell (DFN), amely a Li-ion akkumulátorok alapvető elektrokémiai modellezési kerete. A modell azonosítja a Li-ion akkumulátoron belüli, elektrokémiai hajtó folyamatokat, és ezek alapján az akkumulátor dinamikus viselkedését koncentrációkkal és potenciálokkal írja le [1]. A DFN modell előnyös a SOC 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 PDE-k kiszámításának jelentős számítási igénye nem jelent problémát. A DFN-modelleket előnyben részesítik a numerikus számításokban, például a véges elemes szimulációkban, ahol az akkumulátor dinamikájának és termikus válaszainak elemzése, valamint a szerkezet optimalizálása részecske- vagy kontinuum-

skálán a cél [2–8]. A DFN modell számára szükséges, az akkumulátort leíró paramétereket közvetlen vagy közvetett méréssel szokás meghatározni. A közvetlen mérések a cella szétszerelését és speciális cella-előkészítést igénylik, és valamilyen mikroszkópiás vagy spektroszkópiás mérést takarnak.

A mérnöki gyakorlatban azonban az akkumulátor mérése működés közben, szétszerelés nélkül, kell, hogy megtörténjen, mely követelmények mozdítják elő a közvetett mérések szükségességét. A közvetett mérések során, ahogy annak neve is sugallja, az akkumulátor állapotára vonatkozó „burkolt” információkat a feszültség- és áramadatokból lehet kinyerni. Mivel a feszültség, áram és hőmérséklet mind általában könnyen mérhető paraméter, így elmondható, hogy a DFN modell paraméterezéséhez egy gyakran használt megközelítés a közvetett mérési módszer, ahol az információk jellemzően egyenértékű áramkör modellezési (ECM) technikával nyerhetők ki a feszültség- és áramértékek alapján. Az ECM az akkumulátor fő viselkedését koncentrált és/vagy elosztott elektromos elemek megfelelően paraméterezett hálózatával írja le. A koncentrált elemek ellenállások, kondenzátorok és induktivitások, amelyek alkalmasak az akkumulátor töltésátviteli és soros ellenállásainak, valamint a kettősrétegű kapacitásának megvalósítására. Az akkumulátor elektrolitjában és elektródáiban megvalósuló diffúzió és migráció miatti ionszállítást elosztott elemek, például a Warburg- és a Constant Phase Element (CPE) modellezik. Az 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 [10]. 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 (például SOC) is előnyben részesített 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. E modellek alapja az ECM.

A közelmúltban különböző típusú Kálmán-szűrőket, mint a lineáris Kálmán-szűrő (LKF), a kiterjesztett Kálmán-szűrő (EKF), az „illatmentes” Kálmán-szűrő (UKF) és a részecskeszűrő (PF) fejlesztettek ki [11–13], teszteltek és alkalmaznak sikeresen elektromos járművekben.

Az állapotbecslők másik osztályát a nem-determinisztikus 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 [14,15]. A mesterséges intelligencia (*Artificial Intelligence* - 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 használják, a későbbi alkalmazási területre jellemző adathalmazok sokféleségét növeljük.

1.1. Végeelem szimulációval támogatott SOC becslés szüksége

Ahogy korábban említésre került, az akkumulátor modellek paraméterezése mérési adatokon nyugszik, a sok változó miatt, e paraméterkészlet 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 mérítsék, mely önmagában is nagyon idő- és erőforrás igényes feladat. Ezen túlmenően, ha egy-egy akkumulátor ciklikus élettartamát is szükséges ismerni, akkor ezeket a lépéseket több százszor kell megismételni, hogy végül az öregedésre jellemző adatok előálljanak. A folyamat teljes időtartama a művelet végére elérheti akár a több hónapot is. Nyilvánvaló, hogy az egész folyamat nagyon időigényes, nem költséghatékony, és nagy beruházást igényel az infrastruktúrába és a mérőberendezésekbe.

Az ilyen hatalmas mennyiségű mérési adat előállításához a szimulációk ésszerű alternatívaként szolgálnak, mint a valós mérések kiterjesztése. 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 [16–21]. Továbbá a végeelem-analízis (Finite Element Analysis - '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 [22], 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. [23].

1.2. Problémafelvetés és meglévő megoldások

A Li-ion akkumulátor egy komplex elektrokémiai rendszer, így a legtöbb anyagjellemző, mint például a diffúziós együtthatók, ionvezetőképességek, porozitások, aktiválási energiák, Bruggemann együtthatók az elektrokémia szakterületéhez kapcsolódik. Következésképpen az elektrokémiában a paraméterek mérésére használt eszközöket az akkumulátorok vizsgálatához is érdemes volt átvinni. Krewer *et al.* [1] és Li *et al.* [24] összefoglaltak számos létező technikát az elektrokémiai paraméterek összegyűjtésére. Ezek a mérések két típusba sorolhatók mikro- vagy makroszkopikus jelentőségük szerint:

- közvetlen mérések, amelyek alapvetően a sejt szétszerelését és speciális sejt-előkészítést igényelnek, például pásztázó elektronmikroszkópia (SEM), röntgendiffrakció (XRD), transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM), röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS), nukleáris mágneses rezonancia spektroszkópia (NMR) [9] stb.

- Az olykor dinamikus módszereknek nevezett közvetett mérések közé tartozik az elektrokémiai impedancia-spektroszkópia (EIS), a potenciosztatikus intermittáló titrálási technika (PITT), a galvanosztikus 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 közvetlenebb információkon alapulnak, amelyek alapján a vizsgált cellát a helyszínen 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. [25–28]. Bár a közvetlen mérések a legpontosabbak, mégis költségesek, és a mintát speciálisan elő kell készíteni. Másrészt 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.

Egy akkumulátor specifikus adatait *in situ* lehet mérni, 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 paramétereiket paraméter illesztéssel (regresszióval) határozzák meg, majd az így nyert jellemzőket végül elektrokémiai mennyiségekké alakítják. Az időtartományban ezt általában a terminálfeszültség-görbékre való illesztéssel érik el, amelyek a töltő- vagy kisütőáramok feszültségválaszai. [29–33]. Megállapították, hogy frekvenciatartományban az impedancia regresszió kedvező [34,35]. A porózus elektróda modell impedancia válaszát Meyers *et al.* [36] 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. [37]. Számos forrásban a Randles-áramkörü paraméterek, mint például a R_{ct} töltésátviteli (*charge transfer*) ellenállás, a C_{dl} kettősrétegkapacitás, a R_s soros ellenállás, a σ Warburg-koefficiens és a τ_b diffúziós időállandó [38–40] 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 (*transference number*) szám [41–46]. A geometriai szerkezetek és a cella elektrokémiai paramétereit, például a szilárd fázisú diffúziós együtthatók közötti kapcsolatot Cooper *et al.* [47], Sapoval *et al.* [48] és Zou *et al.* [49] 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.* [50] kimutatta, hogy a részecske geometriák és pórusformák elhanyagolható hatással vannak az EIS impedancia jellemzőire a diffúziós impedancia nagyfrekvenciás tartományában. Levi *et al.* [51] 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 részecskeméretet, ion- és elektromos vezetőképességeket, szilárd fázisú diffúziós együtthatókat és elektródvastagságok hatásaiból adódnak. Ezen inhomogenitások hatását Bisquert és munkatársai egy állandó fáziselem-alapú diffúziós modellezési technikával vizsgálják. Baker *et al.* [52] 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.* [53] 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.* [54] több kereskedelmi forgalomban kapható Li-ion akkumulátor szilárd fázisú diffúziós együtthatóját becsülték meg GITT-tel. Dong *et al.* [55] bemutatott egy módszert a paraméterek becslésére, amelyben a 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 [56]. Guha *et al.* [57] és Zhuang *et al.* [58]. Scipioni *et al.* [59] egy általános távvezetékmodellt használtak az egyenértékű áramköri 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 [60].

Ezekben a tudományos jelentésekben a becsült elektrokémiai paraméterek a cellák egy-egy, egymástól eltérő típusaihoz és konfigurációihoz kapcsolódnak, továbbá hiányzik a FEA-ban a DFN modellhez szükséges anyagadatok teljes, konzisztens 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" (egységnyi cellavastagság) L_{cell} vastagsága.

1.3. Kutatási téma ismertetése és célkitűzések

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.

Ezenkívül a szilárd fázisú diffúzió nyilvánvalóan a részecskéknek a szilárd elektródmatríxon 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 tartomány – ún. diffúziós impedancia „farokrészből” – származó adatok kinyerésére összpontosított. E módszer használatának érdemlegességében Huang *et al.* megelőző munkája adott motivációt [58].

Mindennek alapján fő hipotézisem az, hogy a farokrész frekvencia régiójában elegendő idő áll rendelkezésre ahhoz, hogy az iontranszport az elektrolitban, a cella teljes keresztmetszetén belül kialakuljon, de nem elegendő idő ahhoz, hogy az ionok többsége interkalálódjon az elektródmatríxba. 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 áramkörti 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 a robusztusabb impedanciaillesztés lehetősége. Az illesztés eredményei alapján meghatároztam az olyan alapvető paramétereket, mint a $D_{l,0}$, A_{sep} , L_{cell} és D_s valamint egy adott 18650 Li-ion-cella karakterisztikus paraméter vektorát. Időtartománybeli dinamikai méréseket is végeztem, hogy az akkumulátor belső ellenállását az időtartományban is értékelhessem. A mérési hibák csökkentése érdekében a cella belső ellenállását mind frekvencia-, mind időtartománybeli mérés alapján is elvégeztem.

1.4. A kutatás módszerei

A célkitűzések megvalósításához modelleztem, mértem és szimuláltam. A modellezés fázisban felépítettem a DFN modellt végeelem analízisre alkalmas környezetben, mely egy Samsung ICR18650 26F típusú cella viselkedését volt hivatott hitelesen implementálni. A DFN modell számára szükséges paramétereket közvetett mérésekkel határoztam meg. Frekvenciatartományban EIS, időtartományban GITT és ellenállásméréseket végeztem. Az EIS mérés impedancia adatsort ad eredményül, melyből vissza kell fejteni a DFN modellbe építhető elektrokémiai jellemzők értékét egy közbeékelte lépés során. Ebben először létrehoztam egy illesztőfüggvényt Randles-modell alapján, melynek eredő impedancia karakterisztikája a lehető legjobban illeszkedik az EIS által mért adatsorral. Ezt követően, az illesztés eredményeként meghatározott Randles paraméterekből, úgymint ellenállás és kapacitás értékekből, egy ún. karakterisztikus cella összeállításával visszafejtettem a DFN modellbe immár beépíthető anyagjellemzőket. A függvényillesztésben kulcsfontosságú a megfelelő villamos helyettesítő modell alkalmazása, ahol kiemelt szerepet kap az elosztott elemek, min például Warburg-elem és CPE használata. E folyamat gondos odafigyelést igényel, hogy az illesztőfüggvény legyen konvergens, és fizikai tartalommal bíró helyettesítő modellből származzon. Az EIS mérést Schlumberger és Solartron műszerekkel, a függvényillesztést ZView programban végeztem. A GITT és ellenállásmérés egy-egy alternatív módot biztosított az EIS mérések és geometriai elrendezés ellenőrzésére és információt adott a cella elérhető kapacitásáról. Ezen időtartománybeli mérésekhez szolgáló adatgyűjtő szoftvert LabVIEW-ban készítettem National Instruments PXI célhardverre. A vizsgált cella geometriai elrendezéséről Nikon XT H 225 ST CT berendezéssel győződtem meg. Az így felparaméterezett DFN modellel szimulációs adatsorokat állítottam elő Comsol végeelemes platformon, ahol a cellafeszültség és SOC változást reprodukáltam különböző terhelési forgatókönyvek szerint. Az eredményeket valós mérésekkel hasonlítottam össze, melyek kiterjedtek mind temperált (ESPEC LU-113 klímakamrás) és nem-temperált (természetes hűlésű) mérési környezetre is.

2. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Téziscsoport

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

- 1.1. **altézés:** Az eredmények alapján bizonyítottam, hogy a standard Warburg-elemen nyugvó Randles modell nem alkalmas nem-ideális diffúzió modellezésére.
- 1.2. **altézés:** Bizonyítottam, hogy számos, szakirodalomban használatos villamos helyettesítő modell közül az általánosított Warburg elemmel és a CPE-vel 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.

Téziscsoportot alátámasztó 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>

2. Téziscsoport

leírás: 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.

2.1. **altézis:** Bizonyítottam feltételezésemet, miszerint ezek szétválaszthatók Li-ion folyadékokban és szilárd fázisban való diffúziójára, illetve a kettő közti átmeneti, ún. tranziens tartományra.

2.2. **altézis:** Bizonyítottam feltételezésemet, miszerint e két tartományban mért impedancia adatokból illetve a teljes impedancia spektrum modellezésből nyert paraméterekkel mind a D_l 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.

Téziscsoportot alátámasztó 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

3. Téziscsoport

leírás: 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 becsülő, 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.

Téziscsoportot alátámasztó publikáció(k):

Adrienn Dineva, Bence Csomós, Szabolcs Kocsis Sz. and István 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” *Journal of Energy Storage*, (2021), 36, 102351, doi:10.1016/j.est.2021.102351

3. PUBLIKÁCIÓS JEGYZÉK

2021

1. Dineva, Adrienn ; Csomós, Bence ; Kocsis Sz., Szabolcs ; Vajda, István
[Investigation of the performance of direct forecasting strategy using machine learning in State-of-Charge prediction of Li-ion batteries exposed to dynamic loads](#)
JOURNAL OF ENERGY STORAGE 36 Paper: 102351 (2021)
[DOI](#) [WoS](#) [Scopus](#) [Egyéb URL](#)
Közlemény:31869406 Nyilvános Forrás Folyóiratcikk (Szakcikk) Tudományos
Nyilvános idéző összesen: 9 | Független: 9 | Független: 9 | Független: 0 | Nem jelölt: 0 | WoS jelölt: 1 | Scopus jelölt: 4 |
WoS/Scopus jelölt: 4 |
DOI jelölt: 9
Q1
DOI: 10.1016/j.est.2021.102351

2020

2. Csomós, Bence ; Fodor, Dénes ; Vajda, István
[Estimation of Battery Separator Area, Cell Thickness and Diffusion Coefficient Based on Non-Ideal Liquid-Phase Diffusion Modeling](#)
ENERGIES 13 : 23 Paper: 6238 (2020)
[DOI](#) [WoS](#) [Scopus](#) [Egyéb URL](#)
Közlemény:31906982 Egyeztetett Forrás Folyóiratcikk (Szakcikk) Tudományos
Q2
DOI: 10.3390/en13236238

3. Csomós, Bence ; Fodor, Dénes
[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 48 : 1 pp. 33-41. , 9 p. (2020)
[DOI](#) [REAL](#) [WoS](#) [Egyéb URL](#)
Közlemény:31848864 Admin láttamozott Forrás Folyóiratcikk (Szakcikk) Tudományos
Nyilvános idéző összesen: 1 | Független: 1 | Független: 0 | Nem jelölt: 0
IV. Agrártudományok Osztálya IVAO A
DOI: 10.33927/hjic-2020-06

2019

4. Csomós, Bence ; Fodor, Dénes
[18650 típusú li-ion cella ciklikus öregítésének végeeselemes vizsgálata autonóm hibrid járművekben való használhatóság szempontjából](#)
In: Barabás, István (szerk.) **XXVII. Nemzetközi Gépészeti Konferencia OGÉT 2019**
Nagyvárad, Románia : Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság (EMT) (2019) 632 p. p. 83
Közlemény:31230371 Admin láttamozott Forrás Egyéb konferenciaközlemény (Konferenciaközlemény)
Tudományos

2018

5. Gábor, Kohlrusz ; Krisztián, Enisz ; Bence, Csomós ; Dénes, Fodor
[Electric energy converter development and diagnostics in mixed-signal simulation environment](#)
ACTA IMEKO 7 : 1 pp. 20-26. , 7 p. (2018)
[DOI](#) [Scopus](#)
Közlemény:3357403 Nyilvános Forrás Idéző Folyóiratcikk (Szakcikk) Tudományos
Nyilvános idéző összesen: 4 | Független: 3 | Független: 1 | Nem jelölt: 0 | WoS jelölt: 1 | Scopus jelölt: 1 |
WoS/Scopus jelölt: 2 |
DOI jelölt: 1
Q3
DOI: 10.21014/acta_imeko.v7i1.512

2017

6. Bence, Csomos ; Gabor, Kohlrusz ; Denes, Fodor
[State parameter estimation of lead-acid battery pack using impulse excitation method](#)
In: Viharos, Zs J (szerk.) **15th IMEKO TC10 Workshop on Technical Diagnostics in Cyber-Physical Era**
Budapest, Magyarország : International Measurement Confederation (IMEKO) (2017) 206 p. pp. 77-82. , 6 p.
[Scopus](#) [Teljes dokumentum](#)
2022. júl. 31. 20:46
Közlemény:30481384 Nyilvános Forrás Könyvrészlet (Konferenciaközlemény) Tudományos

7. Csomós, Bence ; Fodor, Dénes ; Kohlrusz, Gábor
[Initial Electrical Parameter Validation in Lead-Acid Battery Model Used for State Estimation](#)
HUNGARIAN JOURNAL OF INDUSTRY AND CHEMISTRY 45 : 1 pp. 67-71. , 5 p. (2017)
[DOI WoS Egyéb URL](#)
Közlemény:30481326 Nyilvános Forrás Folyóiratcikk (Szakcikk) Tudományos
IV. Agrártudományok Osztálya IVAO A
DOI: 10.1515/hjic-2017-0010

8. Gábor, Kohlrusz ; Krisztián, Enisz ; Dénes, Fodor ; Bence, Csomós
[Integrated model environment for digitally controlled power converter analysis and diagnostics](#)
In: Viharos, Zs J (szerk.) [15th IMEKO TC10 Workshop on Technical Diagnostics in Cyber-Physical Era](#)
Budapest, Magyarország : International Measurement Confederation (IMEKO) (2017) 206 p. pp. 67-71. , 5 p.
[Scopus Teljes dokumentum](#)
Közlemény:30481362 Nyilvános Forrás Könyvrészlet (Konferenciaközlemény) Tudományos

4. REFERENCIÁK

- [1.] U. Krewer, F. Röder, E. Harinath, R.D. Braatz, B. Bedürftig, R. Findeisen, Review — Dynamic models of Li-Ion batteries for diagnosis and operation: A review and perspective, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A3656–A3673. <https://doi.org/10.1149/2.1061814jes>.
- [2.] M. Xu, Z. Zhang, X. Wang, L. Jia, L. Yang, Two-dimensional electrochemical-thermal coupled modeling of cylindrical LiFePO₄ batteries, *J. Power Sources.* 256 (2014) 233–243. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.070>.
- [3.] X.Y. Yao, M.G. Pecht, Tab design and failures in cylindrical li-ion batteries, *IEEE Access.* 7 (2019) 24082–24095. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2899793>.
- [4.] J. Zhu, X. Zhang, E. Sahraei, T. Wierzbicki, Deformation and failure mechanisms of 18650 battery cells under axial compression, *J. Power Sources.* 336 (2016) 332–340. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.10.064>.
- [5.] A.M. Divakaran, D. Hamilton, K.N. Manjunatha, M. Minakshi, Design, Development and Thermal Analysis of Reusable Li-Ion Battery Module for Future Mobile and Stationary Applications, *Energies.* 13 (2020) 1477. <https://doi.org/10.3390/en13061477>.
- [6.] E. Hosseinzadeh, R. Genieser, D. Worwood, A. Barai, J. Marco, P. Jennings, A systematic approach for electrochemical-thermal modelling of a large format lithium-ion battery for electric vehicle application, *J. Power Sources.* 382 (2018) 77–94. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.027>.
- [7.] Liebig, Gupta, Kirstein, Schuldt, Agert, Parameterization and Validation of an Electrochemical Thermal Model of a Lithium-Ion Battery, *Batteries.* 5 (2019) 62. <https://doi.org/10.3390/batteries5030062>.
- [8.] M.R. Khan, 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). <https://doi.org/10.1109/VPPC.2016.7791803>.
- [9.] 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). <https://doi.org/10.1039/C9SE00038K>.
- [10.] H. He, R. Xiong, H. Guo, S. Li, Comparison study on the battery models used for the energy management of batteries in electric vehicles, *Energy Convers. Manag.* 64 (2012) 113–121. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2012.04.014>.
- [11.] B. Xia, S. Guo, W. Wang, Y. Lai, H. Wang, M. Wang, W. Zheng, A State of Charge Estimation Method Based on Adaptive Extended Kalman-Particle Filtering for Lithium-ion Batteries, *Energies.* 11 (2018) 2755. <https://doi.org/10.3390/en11102755>.
- [12.] L. Zhi, Z. Peng, W. Zhifu, S. Qiang, R. Yinan, State of Charge Estimation for Li-ion Battery Based on Extended Kalman Filter, *Energy Procedia.* 105 (2017) 3515–3520. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.806>.

- [13.] K. Yang, Y. Tang, Z. Zhang, Parameter Identification and State-of-Charge Estimation for Lithium-Ion Batteries Using Separated Time Scales and Extended Kalman Filter, *Energies*. 14 (2021) 1054. <https://doi.org/10.3390/en14041054>.
- [14.] V.Q. Dao, M.-C. Dinh, C.S. Kim, M. Park, C.-H. Doh, J.H. Bae, M.-K. Lee, J. Liu, Z. Bai, Design of an Effective State of Charge Estimation Method for a Lithium-Ion Battery Pack Using Extended Kalman Filter and Artificial Neural Network, *Energies*. 14 (2021) 2634. <https://doi.org/10.3390/en14092634>.
- [15.] Y. Lee, T. Kuo, W. Wang, Estimator for Battery Powered Electric Scooter, *Electronics*. (2004) 2759–2765.
- [16.] M. Doyle, J. Newman, A.S. Gozdz, C.N. Schmutz, J.M. Tarascon, Comparison of modeling predictions with experimental data from plastic lithium ion cells, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1890–1903. <https://doi.org/10.1149/1.1836921>.
- [17.] H. Ekström, G. Lindbergh, A model for predicting capacity fade due to SEI formation in a commercial graphite/LiFePO₄ cell, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A1003--A1007. <https://doi.org/10.1149/2.0641506jes>.
- [18.] P. Ramadass, B. Haran, R. White, B.N. Popov, Mathematical modeling of the capacity fade of Li-ion cells, *J. Power Sources*. 123 (2003) 230–240. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00531-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00531-7).
- [19.] P. Ramadass, B. Haran, P.M. Gomadam, R. White, B.N. Popov, Development of First Principles Capacity Fade Model for Li-Ion Cells, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) 196–203. <https://doi.org/10.1149/1.1634273>.
- [20.] M. Safari, M. Morcrette, A. Teyssot, C. Delacourt, Multimodal physics-based aging model for life prediction of Li-Ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009). <https://doi.org/10.1149/1.3043429>.
- [21.] G. Ning, R.E. White, B.N. Popov, A generalized cycle life model of rechargeable Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*. 51 (2006) 2012–2022. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.06.033>.
- [22.] C. Fink, B. Kaltenegger, Electrothermal and Electrochemical Modeling of Lithium-ion Batteries: 3D Simulation with Experimental Validation, *ECS Trans.* 61 (2014) 105–124. <https://doi.org/10.1149/06127.0105ecst>.
- [23.] J. Warner, *The Handbook of Li-ion battery pack design (Chemistry, Components, Types, Terminology)*, Elsevier, Amsterdam, 2015.
- [24.] C. Lin, A. Tang, W. Wang, A Review of SOH Estimation Methods in Lithium-ion Batteries for Electric Vehicle Applications, *Energy Procedia*. 75 (2015) 1920–1925. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.199>.
- [25.] P. Pietsch, V. Wood, X-Ray Tomography for Lithium Ion Battery Research: A Practical Guide, *Annu. Rev. Mater. Res.* 47 (2017) 451–479. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070616-123957>.
- [26.] B.P. Matadi, S. Geniès, A. Delaille, C. Chabrol, E. De Vito, M. Bardet, J.F. Martin, L. Daniel, Y. Bultel, 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.* 164 (2017) A2374–A2389. <https://doi.org/10.1149/2.0491712jes>.
- [27.] C. Simari, E. Lufrano, L. Coppola, I. Nicotera, Composite gel polymer electrolytes based on organo-modified nanoclays: Investigation on lithium-ion transport and mechanical properties, *Membranes (Basel)*. 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/membranes8030069>.
- [28.] O. Pecher, J. Carretero-Gonzalez, K.J. Griffith, C.P. Grey, Materials' methods: NMR in battery research, *Chem. Mater.* 29 (2017) 213–242. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03183>.
- [29.] N. Jin, D.L. Danilov, P.M.J. den Hof, 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.* 42 (2018) 2417–2430. <https://doi.org/10.1002/er.4022>.

- [30.] V. Ramadesigan, K. Chen, N.A. Burns, V. Boovaragavan, R.D. Braatz, V.R. Subramanian, Parameter estimation and capacity fade analysis of lithium-ion batteries using reformulated models, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) 1048–1054. <https://doi.org/10.1149/1.3609926>.
- [31.] L. Chen, R. Xu, W. Rao, H. Li, Y.P. Wang, T. Yang, H. Bin Jiang, Electrochemical model parameter identification of lithium-ion battery with temperature and current dependence, *Int. J. Electrochem. Sci.* 14 (2019) 4124–4143. <https://doi.org/10.20964/2019.05.05>.
- [32.] V. Muenzel, A.F. Hollenkamp, A.I. Bhatt, J. De Hoog, M. Brazil, D.A. Thomas, I. Mareels, A comparative testing study of commercial 18650-format lithium-ion battery cells, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A1592--A1600.
- [33.] <https://doi.org/10.1149/2.0721508jes>.
- [34.] L. Zhang, L. Wang, C. Lyu, J. Li, J. Zheng, Non-destructive analysis of degradation mechanisms in cycle-aged graphite/LiCoO₂ batteries, *Energies*. 7 (2014) 6282–6305. <https://doi.org/10.3390/en7106282>.
- [35.] M.D. Murbach, 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.* 165 (2018) A297–A304. <https://doi.org/10.1149/2.1021802jes>.
- [36.] V. Pizarro-Carmona, M. Cortés-Carmona, R. Palma-Behnke, W. Calderón-Muñoz, M.E. Orchard, 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*. 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/en12040681>.
- [37.] J.P. Meyers, M. Doyle, R.M. Darling, J. Newman, Impedance response of a porous electrode composed of intercalation particles, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2930–2940. <https://doi.org/10.1149/1.1393627>.
- [38.] S. Santhanagopalan, Q. Guo, R.E. White, Parameter Estimation and Model Discrimination for a Lithium-Ion Cell, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A198. <https://doi.org/10.1149/1.2422896>.
- [39.] F. Leng, C.M. Tan, M. Pecht, Effect of Temperature on the Aging rate of Li Ion Battery Operating above Room Temperature, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–12. <https://doi.org/10.1038/srep12967>.
- [40.] D. Qu, The study of the proton diffusion process in the porous MnO₂ electrode, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 657–665. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.08.030>.
- [41.] C.R. Birkl, D.A. Howey, Model identification and parameter estimation for LiFePO₄ batteries, *IET Conf. Publ. 2013* (2013) 1–6. <https://doi.org/10.1049/cp.2013.1889>.
- [42.] T.Q. Nguyen, C. Breitkopf, Determination of diffusion coefficients using impedance spectroscopy data, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) E826--E831. <https://doi.org/10.1149/2.1151814jes>.
- [43.] A. Jokar, B. Rajabloo, M. Désilets, M. Lacroix, An inverse method for estimating the electrochemical parameters of lithium-ion batteries I. Methodology, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A2876–A2886. <https://doi.org/10.1149/2.0191614jes>.
- [44.] L. Wang, J. Zhao, X. He, J. Gao, J. Li, C. Wan, C. Jiang, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) study of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ for Li-ion batteries, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 345–353.
- [45.] M. Ebner, V. Wood, Tool for tortuosity estimation in lithium ion battery porous electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A3064–A3070. <https://doi.org/10.1149/2.0111502jes>.
- [46.] M. Mastali, M. Farkhondeh, S. Farhad, R.A. Fraser, M. Fowler, Electrochemical modeling of commercial LiFePO₄ and graphite electrodes: Kinetic and transport properties and their temperature dependence, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A2803–A2816. <https://doi.org/10.1149/2.1151613jes>.
- [47.] M. Safari, C. Delacourt, Modeling of a Commercial Graphite/LiFePO₄ Cell, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A562. <https://doi.org/10.1149/1.3567007>.

- [48.] S.J. Cooper, A. Bertei, D.P. Finegan, N.P. Brandon, Simulated impedance of diffusion in porous media, *Electrochim. Acta.* 251 (2017) 681–689. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.152>.
- [49.] J.P. B.Sapoval, J.-N. Chazalviel, Electrical response of fractal and porous interfaces, *Phys. Rev. A.* 38 (1988) 5867–5887.
- [50.] C. Zou, L. Zhang, X. Hu, Z. Wang, T. Wik, M. Pecht, A review of fractional-order techniques applied to lithium-ion batteries, lead-acid batteries, and supercapacitors, *J. Power Sources.* 390 (2018) 286–296. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.033>.
- [51.] J. Song, M.Z. Bazant, Effects of Nanoparticle Geometry and Size Distribution on Diffusion Impedance of Battery Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A15–A24. <https://doi.org/10.1149/2.023301jes>.
- [52.] M.D. Levi, D. Aurbach, Impedance of a single intercalation particle and of non-homogeneous, multilayered porous composite electrodes for Li-ion batteries, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 11693–11703. <https://doi.org/10.1021/jp0486402>.
- [53.] D.R. Baker, M.W. Verbrugge, Intercalate Diffusion in Multiphase Electrode Materials and Application to Lithiated Graphite, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A1341–A1350. <https://doi.org/10.1149/2.002208jes>.
- [54.] Q. Guo, V.R. Subramanian, J.W. Weidner, R.E. White, Estimation of Diffusion Coefficient of Lithium in Carbon Using AC Impedance Technique, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A307. <https://doi.org/10.1149/1.1447224>.
- [55.] M.A. Cabañero, N. Boaretto, M. Röder, J. Müller, J. Kallo, A. Latz, Direct Determination of Diffusion Coefficients in Commercial Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A847–A855. <https://doi.org/10.1149/2.0301805jes>.
- [56.] T.K. Dong, A. Kirchev, F. Mattera, J. Kowal, Y. Bultel, Dynamic Modeling of Li-Ion Batteries Using an Equivalent Electrical Circuit, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A326. <https://doi.org/10.1149/1.3543710>.
- [57.] <https://doi.org/10.1149/1.3543710>.
- [58.] J. Huang, Diffusion impedance of electroactive materials, electrolytic solutions and porous electrodes: Warburg impedance and beyond, *Electrochim. Acta.* 281 (2018) 170–188. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.136>.
- [59.] A. Guha, A. Patra, Online Estimation of the Electrochemical Impedance Spectrum and Remaining Useful Life of Lithium-Ion Batteries, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 67 (2018) 1836–1849. <https://doi.org/10.1109/TIM.2018.2809138>.
- [60.] W. Choi, H.-C. Shin, J.M. Kim, J.-Y. Choi, W.-S. Yoon, Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries, *J. Electrochem. Sci. Technol.* 11 (2020) 1–13. <https://doi.org/10.33961/jecst.2019.00528>.
- [61.] R. Scipioni, P.S. Jørgensen, C. Graves, J. Hjelm, S.H. Jensen, A Physically-Based Equivalent Circuit Model for the Impedance of a LiFePO₄/Graphite 26650 Cylindrical Cell, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A2017–A2030. <https://doi.org/10.1149/2.1071709jes>.
- [62.] S. Park, D. Kato, Z. Gima, R. Klein, S. Moura, Optimal Experimental Design for Parameterization of an Electrochemical Lithium-Ion Battery Model, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) A1309–A1323. <https://doi.org/10.1149/2.0421807jes>.