

Pregled mehanizama degradacija učinkovitosti litij-ionske baterije

Tomašić, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:211011>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Ivan Tomašić

Pregled mehanizama degradacija učinkovitosti litij-ionske baterije

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji

Osijek, 2022.

Sažetak:

Litij-ionska baterija (LIB) pripada skupini baterija koja se može puniti. Tijekom pražnjenja litijevi ioni kreću se od negativne elektrode ka pozitivnoj, a pri punjenju se događa suprotan proces. Litij interkalacijom prolazi u elektrode, za razliku od metalnog litija koji se primjenjuje u jednokratnim litijevim baterijama. Sastoje se od elektrolita, ugljične anode i katode na bazi kobalta. Procese degradacije uzrokuje:

- Visoka i niska temperatura.
- Visoko i nisko stanje napunjenosti.
- Jaka struja.
- Broj ciklusa punjenja i pražnjenja.
- Općenito prolazak vremena.

Neki od načina degradacije su: raspad elektrolita, raspad veziva, ljuštenje grafitne anode, pucanje čestica. Mehanizmi degradacije su: gubitak ciklirajućeg Li^+ , gubitak anodnog i katodnog materijala, smanjenje brzine interkalacije litija. Degradacije uzrokuju gubitak kapaciteta baterije, te povećanje električnog otpora u bateriji.

Ključne riječi: Litij ionska baterija, degradacija litij ionske baterije, mehanizmi litij ionske baterije

Abstract:

The lithium-ion battery (LIB) belongs to the group of rechargeable batteries. During discharge, lithium ions move from the negative electrode to the positive one, and the opposite process occurs during charging. Lithium passes into the electrodes by intercalation, in contrast to metallic lithium, which is used in disposable lithium batteries. They consist of an electrolyte, a carbon anode, and a cobalt-based cathode. Degradation processes are caused by:

- High and low temperature.
- High and low state of charge.
- High current.
- Number of charge and discharge cycles.
- Generally, the passage of time.

Some ways of degradation are the breakdown of the electrolyte, breakdown of the binder, exfoliation of the graphite anode, and cracking of the particles. Degradation mechanisms are loss of cycling Li^+ , loss of anodic and cathodic material, and reduced lithium intercalation rate. Degradations cause a loss of battery capacity and an increase in electrical resistance in the battery.

Keywords: Lithium ion battery, degradation of lithium ion battery, mechanisms of lithium ion battery

Sadržaj

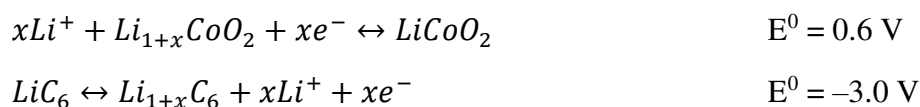
1. Uvod	5
2. Litij-ionske baterije (LIB)	6
2.1 Mehanizmi LIB	7
2.2 Mehanizam interkalacije/deinterkalacije	7
2.3 Mehanizam legiranja	8
2.4 Mehanizam pretvorbe	8
3. Dijelovi baterije i njihova izrada	9
3.1 Elektrode	9
3.2 Dijelovi baterije	9
3.3 Izrada elektroda	11
3.4 Prednosti i mane LIB	11
4. Karakteristike baterije	12
5. Proces degradacije baterije	15
5.1. Učinci degradacije	15
6. Procesi degradacije	17
6.1 Mapa degradacije	17
6.2 Degradacija anode	17
6.3 Utjecaj stanja napunjenosti baterije	19
6.4 Usklađivanje korijenskih uzroka s načinima degradacije	21
6.5 Usklađivanje svakog načina degradacije s mehanizmima degradacije	21
7. Zaključak	23
8. Literatura	24

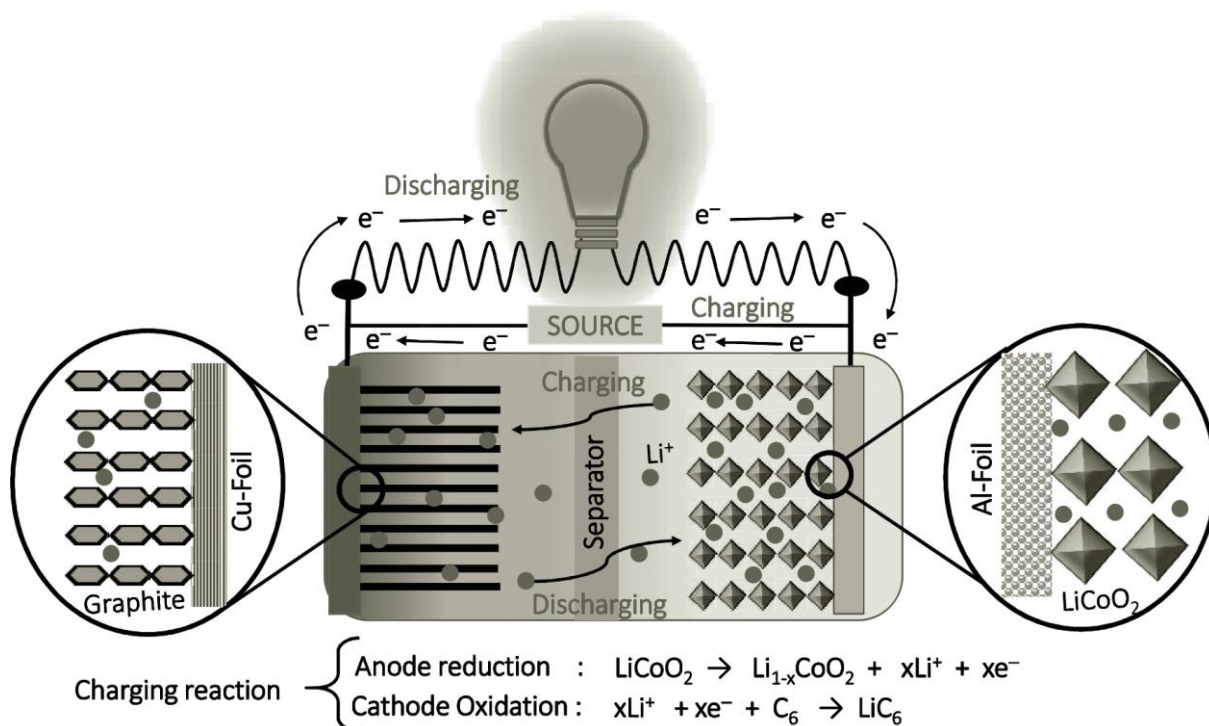
1. Uvod

Istraživanje litij-ionskih baterija krenulo je u 1960-ima. Prvi koji je proizveo najraniji oblik moderne Li-ion baterije napravio je britanski kemičar M. Stanley Whittingham 1974. za katodu je uzeo titanijev disulfid (TiS_2). Komercijalizacija nije uspjela zbog raznih sigurnosnih problema. TiS_2 osjetljiv na vlagu i u reakciji s vodom ispušta H_2 , rizik se stvarao zbog mogućnosti samozapaljenja elementarnog litija u bateriji. Anoda koja se prvotno koristila bila metalni litij. Kroz godine TiS_2 se zamijenio litij kobaltovim oksidom - LiCoO (LCO), koji nudi viši napon i puno je stabilniji na zraku i koristi se u komercijalnim baterijama. Anode na bazi ugljika su se počele koristiti 1987. godine. Akira Yoshino patentirao je litij-ionsku bateriju koja koristi anodu od "mekog ugljika" zajedno s Goodenoughovom LCO katodom i elektrolitom na bazi karbonatnog estera. Značajna poboljšanja u gustoći energije postignuta su 1990-ih zamjenom meke ugljične anode prvo tvrdim ugljikom, a kasnije grafitom. M. Stanley Whittingham zajedno sa John B. Goodenough, i Akiri Yoshino primili su 2012. IEEE medalju za ekološke i sigurnosne tehnologije za razvoj litij-ionske baterije, a 2019. osvojili Nobelovu nagradu za kemiju.

2. Litij-ionske baterije (LIB)

Idealan materijal elektrode za bateriju visokih performansi trebao bi imati nizak potencijal elektrode i visoku elektrokemijsku ekvivalentnost. Znano je da litij ima najniži redoks potencijal (−3,05 V) i najveću elektrokemijsku ekvivalentnost među metalima. Kao alkalni metal litij je najlakši među svim metalnim elementima sa superiornom teoretskom gravimetrijskom gustoćom naboja s prilično velikim potencijalnim prozorom. Litij-ionske baterije LIB u osnovi funkcioniraju na temelju elektrokemijske interkalacije i de-interkalacije (Interkalacija je reverzibilno uključivanje ili umetanje a molekula ili iona u materijale sa slojevitim strukturama) u kojoj i anoda i katoda u osnovi prolaze kroz umetanje i de-umetanje litijevih iona reverzibilno tijekom nekoliko ciklusa. Tipična LIB sastoji se od grafitne anode (negativna elektroda, teorijskog kapaciteta 372 mAh/g), slojevitog LiCoO₂ kao katode (pozitivna elektroda, teorijskog kapaciteta 274 mAh/g), a elektrolit je obično otopljeni LiPF₆ u ne-vodenom organskom otapalu. Tijekom procesa punjenja, ioni litija iz materijala anode domaćina LiCoO₂ de-interkaliraju i kreću se dalje kroz elektrolit i interkaliraju unutar slojeva grafita (Slika 1). S druge strane, tijekom pražnjenja dogodit će se obrnuto i što će rezultirat kontinuiranim kretanjem litijevih iona tijekom procesa punjenja i pražnjenja. U LIB se obično opaža da tijekom cikličkog procesa elektrolit prolazi kroz ograničenu reakciju s litijem kako bi se formirao višeslojni film na sučelju obje elektrode koji se naziva međufaza čvrstog elektrolita (eng. *solid electrolyte interphase* SEI). SEI igra ključnu ulogu u sprječavanju sporednih reakcija elektrolita s površinom elektrode. Stoga će se u sljedećem cikličkom procesu kretanje Li⁺ iona dogoditi kroz površinske filmove, u reverzibilnoj elektrokemijskoj reakciji kao što je navedeno u sljedećim elektrodnim reakcijama [1]:





Slika 1 interkalacije i de-interkalacije [1]

2.1 Mehanizmi LIB

Elektrokemijske reakcije u LIB-ma ovise o prirodi materijala elektrode. Na temelju prirode elektrokemijskih redoks reakcija aktivnog materijala u skladištu litija mogu se klasificirati temeljni operativni mehanizmi LIB.[1]

2.2 Mehanizam interkalacije/deinterkalacije

U ovoj vrsti mehanizma, materijali elektroda djeluju kao početni izvori litijevih iona u visoko uređenoj jedno, dvo ili trodimenzionalnoj strukturi bez ikakvih drastičnih gubitaka u kristalnoj strukturi. Općenito, materijale domaćina karakterizira niz slobodnih mjesta domaćina u kristalnoj rešetki, a Li^+ ioni prolaze kroz umetanje unutar tih mjesta na sustavan način. Na primjer, reakcije interkalacije/deinterkalacije javljaju se umetanjem litijevih iona unutar jednodimenzionalnih (grafiti ili oksidi LiCoO_2), dvodimenzionalnih (LiMn_2O_4 ili $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) i trodimenzionalnih (LiFePO_4) struktura [1].

2.3 Mehanizam legiranja

Materijali elektroda kao što su čisti metali Si, Sn, Bi i Cd koji mogu proći kroz reverzibilne reakcije legiranja/razgradnje s Li^+ uvelike su korišteni kao potencijalne anode u LIB-ma. Dobro je utvrđeno da se reakcije legiranja, odnosno razgradnje Li^+ odvijaju pri nižim potencijalima ($\leq 1,0$ V) u odnosu na Li, a to je zauzvrat neizmjereno pridonijelo reverzibilnom kapacitetu tijekom procesa cikliranja Li. Anodni materijali na bazi legiranja su posljednjih godina postali sve popularniji zahvaljujući svom iznimnom svojstvu otapanja velikih količina litija, kao što je to vidljivo iz većeg teoretskog kapaciteta koji su mnogo viši od konvencionalnih anodnih materijala. Unatoč posjedovanju ovih povoljnih karakteristika, anodni materijali na bazi legiranja skloni su velikom volumenskom širenju što dovodi do mehaničkog naprezanja i kasnijeg pucanja materijala elektrode. Veći početni kapacitet koji isporučuju materijali za elektrode na bazi legura imaju tendenciju nestajanja tijekom preostalog tijeka cikličkog procesa. U slučaju elektrodnih materijala koji se temelje na interkalaciji, uočena je promjena volumena mnogo manja i kao rezultat toga pokazali su robusnu izvedbu u višestrukim ciklusima. Osim čistih metala, poznato je da elektrodni materijali na bazi metalnih oksida kao što su TiO_2 , SnO i Bi_2O_3 itd. podliježu reakcijama legiranja u nizu koraka. U početnom koraku, metalni oksid se nepovratno pretvara u metalne nanočestice unutar matrice Li_2O , a u završnom koraku raspršene metalne vrste sudjeluju u reverzibilnim reakcijama legiranja, odnosno razgradnje [1].

2.4 Mehanizam pretvorbe

Mehanizam pretvorbe, tj. premještanja LIB uključuje stvaranje i razgradnju Li_2O iz oksida prijelaznih metala uz popratnu redukciju i oksidaciju nanometalnih čestica. Poznato je da spojevi prijelaznih metala kao što su oksidi prijelaznih metala, sulfidi, fluoridi, fosfidi i nitridi prolaze kroz reakcije pretvorbe. Na primjer, reakcija oksida prijelaznih metala s Li metalom uključuje amorfizaciju kristalne rešetke kako bi se formirale metalne nanočestice i Li_2O . Tijekom procesa punjenja, metalni oksidi se reformiraju s naknadnom razgradnjom Li_2O [1].

3. Dijelovi baterije i njihova izrada

3.1 Elektrode

Posljednjih desetljeća, LIB su sve više proučavane i korištene u automobilskoj industriji. Trenutačno su električna vozila spremna zamijeniti motore s unutarnjim izgaranjem (IC) na bazi benzina, ili dizela, a vozila na električni pogon klasificiraju se u tri vrste, električna vozila (EV), plug-in hibridna vozila (PHEV) i hibridna električna vozila. EV i PHEV koriste električne motore za pogon, pri čemu su PHEV opremljeni i električnim i IC motorima. U PHEV, IC motori se pale kada se baterija potpuno potroši i to služe kao generatori za pokretanje elektromotora. U slučaju HEV, električni motor se koristi pri malim brzinama, dok se IC motor aktivira za veliku brzinu i kao pogon za prelaženje velikih udaljenosti. Kako bi se postigli ovi krajnji rezultati, potrebni su LIB velike snage i velike gustoće energije. Tipično električno vozilo zahtijeva bateriju koja može isporučiti 25-115 KW sati kako bi odgovarala performansama vozila s IC motorom. Uz to, LIB se smatraju idealnim uređajima za pohranu energije za električne alate, rezervne jedinice napajanja i pohranu energije izvan vršne potrošnje iz električne mreže. Do sada komercijalni HEV koriste nikal metal hidrid Ni-MH baterije zahvaljujući svojim vrhunskim sigurnosnim značajkama i drugim čimbenicima. Glavna prepreka koja sprječava korištenje tehnologija LIB u aplikacijama velike snage je cijena, sigurnosni problemi i manji kapaciteti povezani s materijalima elektroda. Na primjer, upotreba katoda na bazi kobalta i mikrokristalne pročišćene grafitne anode zajedno s elektrolitom na bazi litija pridonosi većim operativnim troškovima. Međutim, kako bi se ostvarile potencijalne primjene, gustoća energije LIB treba se drastično poboljšati na oko 120 do ~250 Wh/kg. Inherentni kapaciteti i radni potencijal materijala elektrode ključni su za postizanje željene gustoće energije za LIB. 17.7.2022 auto kompanija TESLA proizvela je bateriju s gustoćom energije 272-296 Wh/kg. Posljedično, potreba za istraživanjem jeftinijih alternativnih materijala za elektrode od iznimne je važnosti za postizanje punog potencijala LIB-ova u širokom nizu primjena [1].

3.2 Dijelovi baterije

Veličina LIB varira ovisno o vrsti njegove primjene i specifikacijama napajanja. LIB dolaze u različitim oblicima kao što su novčići, cilindrični i prizmatične ćelije, te vrećice. Osnovne komponente koje se koriste u svim LIB su iste. Osnovne komponente baterije su vanjsko kućište, odvodnik struje, vezivo i separator. U slučaju tipičnih novčanica i cilindričnih ćelija, kućište od nehrđajućeg čelika obično se koristi kao vanjski materijal za pakiranje s

ventilacijskim otvorom koji se može ponovno zatvoriti za otpuštanje tlaka pri prekomjernom naboju. Dok se skupa metalna kućišta koriste u cilindričnoj i prizmatičnoj ćeliji, relativno jeftinija višeslojna folija se koristi u slučaju vrećice. Druga najvažnija komponenta LIB je kolektor struje. Idealan kolektor struje ne bi trebao reagirati s litijem čak ni pri niskom potencijalu elektrode i mora biti otporan na standardni oksidacijski potencijal LIB. Uobičajeno se aluminijska i bakrena folija koriste kao odvodnici struje za katodu i anodu. Veziva imaju presudnu ulogu u procesu prijanjanja aktivnih materijala na odvodnik struje. Na primjer, tijekom interkalacije/deinterkalacije litijevih iona, materijali elektrode doživljavaju ekspanziju i skupljanje volumena tijekom dugotrajnih cikličkih procesa. U takvom fizičkom procesu, kontakt na granici aktivnog materijala i kolektora struje slabi i to dovodi do kontaktnog otpora što u konačnici rezultira lošom performansom baterije. Takve štetne komplikacije nastaju zbog mehaničkih promjena aktivnih materijala mogu se ublažiti upotrebom idealnih vezivnih materijala. Savršeno vezivo mora imati vrhunska svojstva vezivanja, izvrsnu toplinsku stabilnost i otpornost na oksidaciju bez otapanja u nevedenim organskim elektrolitima. Do sada se fluorirani polimer poliviniliden fluorid (PVDF) naširoko koristi za vezanje u LIB osim drugih veziva kao što su stiren butadien kaučuk (SBR) i natrijeva karboksimetil celuloza (CMC). Separatori koji se koriste u LIB smješteni su između dviju elektroda kako bi se izbjegao izravan kontakt, a istovremeno omogućila ionska vodljivost i izolacija protoka elektrona. Odabir separatora je važan jer je poznato da utječe na učinkovitost i sigurnost baterije. Kao separatori općenito se koriste materijali dobre kemijske stabilnosti, poroznosti, veličine pora i propusnosti. Na primjer, polietilen (PE)-polipropilen (PP) višeslojne mikroporozne strukture naširoko je korištenu u LIB. U slučaju gel-polimernih LIB, konvencionalni višeslojni mikroporozni separatori zamijenjeni su tankim slojem poli(viniliden fluorid-heksafluoropropilen) (PVDFHFP-a) ili drugog polimera. Važno je napomenuti da komponente korištene u izradi LIB ne sudjeluju u elektrokemijskoj reakciji. Stoga se mora voditi računa da se bespotreban teret komponenata svede na najmanju moguću mjeru s većim opterećenjem aktivnog materijala kako bi se postigla bolja gustoća energije i gustoća snage [1].

3.3 Izrada elektroda

Izrada elektroda LIB uključuje niz procesa. U početnom koraku, aktivni materijal se miješa s vodljivim aditivom (naime acetilensko crno) zajedno s vezivima (PVDF) u otapalu N-metil-2-pirolidinon (NMP) kako bi se dobila smjesa. Miješanje i mehaničko mljevenje aktivnog materijala moraju se provoditi odvojeno tijekom određenog vremenskog razdoblja kako bi se osigurala dobra homogenost. Rezultirajuća smjesa se zatim nanosi na kolektore struje, a premazane podloge se zatim podvrgavaju vakuumskom sušenju nakon čega slijedi prešanje valjkom kako bi se osigurao čvrsti premaz. U sljedećem koraku, supstrati se režu na željene dimenzije u stroju za rezanje elektroda, a dobiveni materijali elektroda se zatim sastavljaju u pretincu za rukavice ispunjenom Ar s koncentracijom O_2 i H_2O manjom od 0,1 ppm. Nakon slaganja elektroda, elektroliti se ubrizgavaju u separator, a zatim se proizvedena ćelija zatvara unutar metalnog kućišta pomoću stroja za prešanje [1].

3.4 Prednosti i mane LIB

LIB brzo rastu u potrošačkoj elektronici i primjenjuju se u mnogim drugim područjima. Ovaj golemi porast LIB pripisuje se njihovoj iznimno maloj težini, velikom rasponu radnog napona do 3,6 V, visokoj teoretskoj energiji i gustoći snage od 150 Wh/kg odnosno 400 Wh/kg. Osim toga, LIB karakterizira vrlo niska stopa samopražnjenja od 2%-8% mjesečno, odsutnost efekta pamćenja, visoka kulonska učinkovitost tijekom duljeg životnog ciklusa od više od 1000-3000 ciklusa, kapaciteti između 500 mAh do 1000 Ah. Osim toga, LIB se mogu prilagoditi u različite veličine i oblike kako bi odgovarale širokom spektru aplikacija u različitim područjima. Unatoč mnogim zaslugama, LIB pate od niza nedostataka poput kratkog vijeka trajanja od datuma proizvodnje, bez obzira koriste li se ili ne. LIB su sklone puno bržoj degradaciji ako su izloženi toplini u usporedbi s normalnim temperaturama jer su iznimno osjetljive na visoke temperature. LIB baterije su podložne trajnom gubitku kapaciteta na višim temperaturama u usporedbi s NiCd ili NiMH baterijama. Cijena LIB je visoka i nastaje velika degradacija ako se potpuno isprazne. Osim toga, postoji mali rizik da se LIB zapale ako nisu pravilno proizvedene, iako je vjerojatnost samo veoma mala oko 2 na milijun [1].

4. Karakteristike baterije

Navedene različite karakteristike koje se koriste za provjeru performansi baterije, te je njihova važnost pokazana u **Tablici 1**.

Napon: Napon se odnosi na razliku električnog potencijala između dva terminala (elektrode) u električnom krugu. To je u biti električna pogonska sila i mjeri se u voltima (V). Teoretski ili termodinamički napon se nikada ne može postići praktično, zbog polarizacije elektrode, otpora elektrode/elektrolita i spore kinetike.

$$E^0 = E_a^0 - E_c^0 ; E = E^0 - 0.054/n \log Q$$

Napon otvorenog kruga: Definira se kao razlika u električnom potencijalu između dviju elektroda pri nultoj struji. Napon otvorenog kruga (V_{oc}) može se procijeniti iz odgovarajućih vrijednosti kemijskog potencijala anode/katode i dan je sljedećim odnosom:

$$V_{oc} = \mu^A - \mu^C / F$$

Gdje su μ^A i μ^C kemijski potencijali anode i katode, a F Faradayjeva konstanta

Struja: To je količina naboja na elektrodi pohranjena u određenom materijalu. Predstavlja brzinu protoka električnog naboja i ovisi o brzini elektrokemijskih reakcija koje se odvijaju na elektrodama.

Kapacitet: umnožak ukupne količine napunjenosti, u potpuno ispražnjenom stanju u određenim uvjetima i vremenu. Kapacitet je izravno povezan s atomskom težinom aktivnog materijala i brojem elektrona uključenih u elektrokemijsku reakciju. Teorijski kapacitet (C_T) po gramu materijala elektrode dan je jednadžbom

$$C_t = n * F / M ; C/g = n * 26.8 / m \text{ Ah g}^{-1}$$

gdje n označava broj molova elektrona izmijenjenih tijekom elektrokemijske reakcije, F je Faradayeva konstanta (96485 C/mol), a M je molekularna masa aktivnog materijala (g/mol). Teorijski kapacitet ili kapacitet pražnjenja je $I \times t/m$, gdje je I struja, t vrijeme pražnjenja, a m masa aktivnog materijala

Brzina struje (C-rate): odnosi se na brzinu procesa punjenja/pražnjenja i može se bolje objasniti na temelju odnosa između kapaciteta baterije i struje uključene tijekom procesa punjenja/pražnjenja

$$t = C_t / i \quad ; \quad nC = \left(\frac{1}{n}\right)h$$

gdje je t vrijeme potrebno za dovršetak punjenja ili pražnjenja u satima, brzina struje (C_T) odgovara kapacitetu baterije u amper satu (Ah), a i je potrošena struja u amperima (A). Dakle, C-stopa je dana recipročnom t i to objašnjava činjenicu da kako se C-stopa povećava, bateriji je potrebno manje vremena za punjenje ili pražnjenje ili kako se C-rate povećava, kapacitet baterije se smanjuje. C-rate daje mjeru koliko se brzo baterija može puniti i prazniti u određenom razdoblju.

Gustoća energije: definira se kao energija pohranjena po jedinici mase ili volumena aktivnog materijala. Dakle, gravimetrijska gustoća energije dana je omjerom energije koja se isporučuje određenom strujom i mase baterije i izražava se u Wh/kg sljedećom jednačinom:

$$\text{Gravimetrijska gustoća energije} = \text{Specifični kapacitet (kg)} \times \text{napon ćelije (V)}$$

Na sličan način, volumetrijska gustoća energije može se definirati kao omjer energije koja se isporučuje pod određenom strujom i volumena baterije i izražava se u Wh/m³ ili Wh/dm³ sljedećom jednačinom:

$$\text{Volumetrijska gustoća energije} = \text{Specifični kapacitet (dm}^3\text{)} \times \text{napon ćelije (V)}$$

Gustoća snage: definira se kao snaga po jedinici mase koju može isporučiti baterija u određenim uvjetima. Gravimetrijska snaga gustoća se izražava u W/kg. Dok se volumetrijska gustoća snage izražava u W/m³ ili W/L

$$\text{Gustoća snage} = \text{Struja (A/kg ili A/L)} \times \text{Napon (V)} = \text{Gustoća energije/vrijeme}$$

Dubina pražnjenja: odgovara količini električne energije ispražnjene iz baterije u odnosu na njezin kapacitet

$$\text{Dubina pražnjenja} = \int \text{dubina pražnjenja} \frac{\int_0^t i(t)dt}{\text{Kapacitet}}$$

Dubina pražnjenja obično se izražava u postocima i to je bezdimenzijska vrijednost.

Stanje napunjenosti: To je mjera ukupne električne energije koja je još dostupna u bateriji s obzirom na njezin kapacitet pod određenim uvjetima.

$$\text{Stanje napunjenosti} = \frac{\text{količina dostupnog napona}}{\text{kapacitet}}$$

Kulonova učinkovitost: definira se kao omjer između broja isporučenih punjenja i broja punjenja ubrizganih u bateriju. Tijekom elektrokemijskih reakcija nekoliko čimbenika poput otpora, nuspojava i nestabilnosti elektrode može dovesti do gubitka naboja i smanjiti kulonovsku učinkovitost. Idealna baterija mora imati kulonovsku učinkovitost veću od 100%.

Životni ciklus: životni ciklus ili zadržavanje kapaciteta odnosi se na broj ciklusa koje baterija može proći prije nego što njezin kapacitet padne ispod 80%. Osim kemije baterije, na ciklus LIB utječu dubina pražnjenja i stanje napunjenosti (SN), kao i radna temperatura [1].

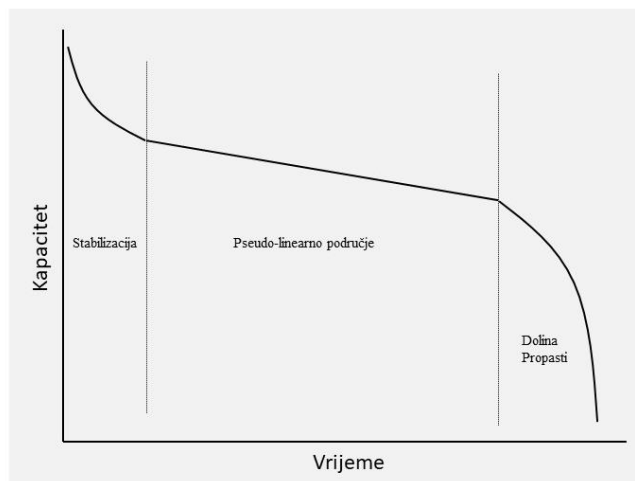
Tablica 1 Poželjne karakteristike baterije[1]

Parametar	Poželjne karakteristike
Gustoća energije volumetrijska -Wh/L i gravimetrijska - Wh/kg	Visoka
Gustoća snage volumetrijska -W/L i gravimetrijska - W/kg	Visoka
Mehanička, kemijska i strukturna stabilnost	Dobra
Krivulja pražnjenja	Ravna
Stopa kapaciteta	Visoka, brzo punjenje
Životni-ciklus	Dug
Samostalno pražnjenje	Slabo
Cijena	Niska
Sigurnost	Visoka

5. Proces degradacije baterije

Degradacija baterije je nepovratan gubitak sposobnosti baterije da skladišti naboj ili smanjenje brzine kojom se električna energija može prihvatiti ili otpustiti iz baterije

Ako pogledamo kako se kapacitet baterije obično smanjuje tijekom vremena, vidjet ćemo tri različite faze (Slika 2.).



Slika 2 Graf procesa degradacije

Prva je stabilizacija, u početku kapacitet brzo nestaje, ali stopa otpadanja kapaciteta brzo opada kako se SEI, stabilizira i anoda postaje manje reaktivna s elektrolitom, druga faza je pseudo linearno područje.

Iako je degradacija baterije nelinearan proces koji slijedi fazu stabilizacije; ako se uvjeti upotrebe ne razlikuju značajno, smanjenje kapaciteta odvija se linearno dok ne dođemo do točke koljena, gdje se ponašanje mijenja. Nakon pseudo linearnog područja dolazi ono što se može nazvati dolinom propasti. Kada degradacija dođe do te posljednje, treće faze pozitivne povratne informacije o mehanizmima degradacije rezultiraju sve većom stopom gubitka kapaciteta i na kraju dolazi do vrlo brzog kvara ćelije.

Degradacija baterija je konstantno prisutna. Tijekom punjenja, pražnjenja i za razliku od mehaničkih sustava, također i u mirovanju.

5.1. Učinci degradacije

Mjerljivi učinci degradacije su gubitak korisnog kapaciteta i porast otpora. Dok može biti očito da će gubitak kapaciteta rezultirati smanjenjem iskoristive energije, a time i smanjenjem dometa u vozilima na električnu energiju. Ono što nije odmah očito je da će gubitak kapaciteta također

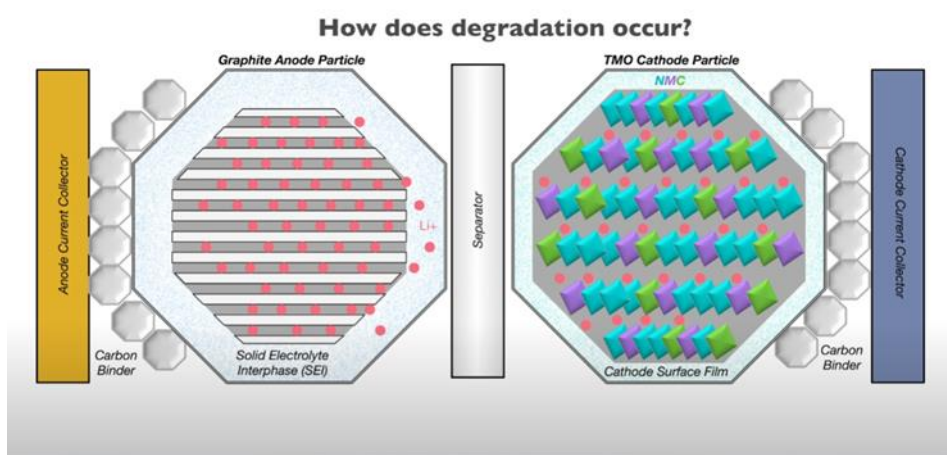
smanjiti stopu punjenja baterije, pogotovo za vrijeme brzog punjenja značajnog postotka kapaciteta baterije.

Ako je cilj nadoknaditi osamdeset posto izvornog certificiranog kapaciteta putem brzog punjenja kako se gubi kapacitet, prosječno stanje napunjenosti tijekom brzog punjenja obično će se povećati što dovodi do smanjene prosječne brzine brzog punjenja.

Porast otpora rezultira smanjenjem učinkovitosti čime se povećava proizvodnja topline za određenu izlaznu snagu i povećava ukupna potrošnja energije. Ako je izlazna snaga potrošača ograničena kapacitetom baterije porast otpora također će smanjiti vršenu maksimalna snagu, što će se u početku prikazivati kao povećanje stanja napunjenosti ispod kojeg se snaga preusmjerava ili smanjenje vremena tijekom kojeg se maksimalna snaga može održati.

Maksimalna brzina punjenja će se smanjiti kao i učinkovitost punjenja pa će se efektivnost potrošnje energije smanjiti.

Vjerojatno najlakši način za objašnjenje nastanka degradacije je kroz shemu tipične litij ionske baterije (Slika 3).



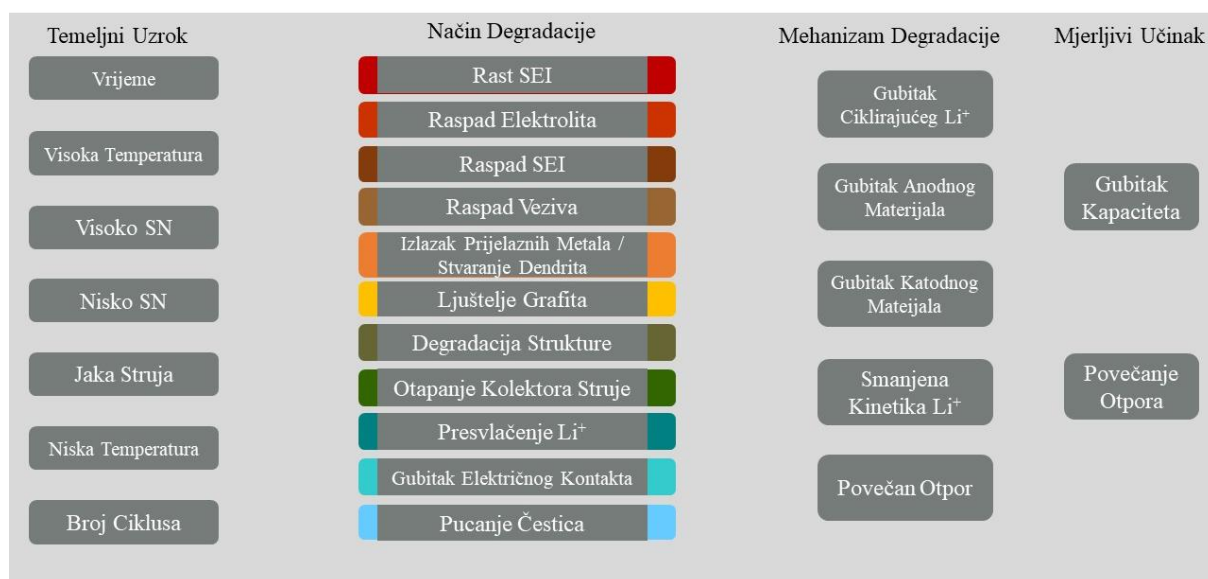
Slika 3 Shema litij-ionske baterije[2]

Pojednostavljena shema prikazuje jednu česticu grafitne anode, jednu česticu Litij nikal mangan kobalt oksid (NMC) katode spojenu na aluminijski kolektor struje i te dvije čestice se drže odvojeno električno izolacijskim ionski vodljivim materijalom za razdvajanje.

Do degradacije dolazi kada se stvara gubitak aktivnih anodnih mjesta unutar kojih možemo umetnuti ione litija ili ako izgubimo ciklički litij iz naše ćelije. Također, ako se gube aktivna katodna mjesta unutar kojih se ubacuju litijevi ioni, ako se kretanje litijevih iona otežava te ako se električni otpor poveća. Sve spomenute stavke predstavljaju mehanizme razgradnje

6. Procesi degradacije

6.1 Mapa degradacije



Slika 4 Mapa degradacije

Mapa degradacije (Slika 4) pokazuje kako su temeljni uzroci degradacije povezani s određenim načinima degradacije i mehanizmima degradacije koje ti načini pokreću, kao i izravno mjerljivim učincima degradacije, odnosno gubitkom kapaciteta i porastom otpora kroz mjerenja gubitka kapaciteta. Gubitak litija po ciklusu možemo procijeniti kao i gubitak materijala aktivne anode i katode.

Gubitak aktivnog anodnog i katodnog materijala također će se vidjeti kao porast otpora jer će biti potrebna veća izlazna snaga po jedinici aktivnog materijala za isporuku iste ukupne izlazne snage

Iz mjerenja porasta otpora može se odrediti koliko je litijevim ionima postalo teže se kretati između anode i katode i kao rezultat toga koliko se dodatne topline generira.

6.2 Degradacija anode

Promatrajući degradaciju anode koja je glavni čimbenik u degradaciji litij-ionskih ćelija, sa grafitnom anodom. SEI stabilizirajući pasivizirajući porozni sloj koji se formira na površini grafitne anode nakon izlaganja elektrolitu s kojim je nestabilna. SEI na anodi je sličan stvaranju aluminijevog oksida na površini aluminija. Aluminij je visoko reaktivan s atmosferskim kisikom i kada se čisti aluminij izloži kisiku, na površini se formira pasivizirajući sloj

aluminijevog oksida koji sprječava daljnje reakcije. Reakcija između površine anode i elektrolita za stvaranje SEI rezultira potrošnjom elektrolita uključujući litij, što pak rezultira gubitkom cikličkog litija, te gubitkom aktivnog anodnog materijala.

Tijekom vremena daljnje reakcije između površine anode i SEI-a s elektrolitom rezultiraju time da SEI postaje sve deblji i gušći. Naravno, to otežava ulazak i izlazak Li^+ iz anode. Povećana debljina SEI također rezultira smanjenjem poroznosti cjelokupne elektrode.[3]

Pri visokom stanju napunjenosti i visokim brzinama punjenja moguće je da se litijevi ioni nepotpuno otope u otapalu u elektrolitu prije ulaska u anodu, što dovodi do oštećenja strukture slojevitog grafita, što pak može dovesti do toga da su dijelovi anode teško pristupini čime se smanjuje aktivni materijal anode i otežava transport iona.

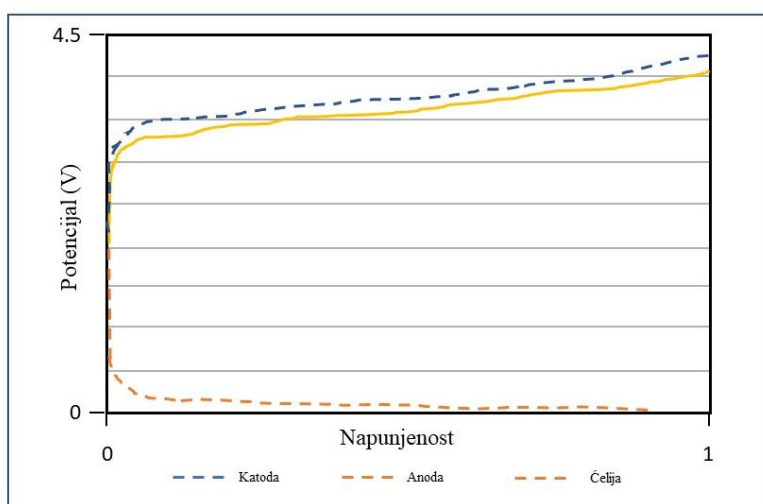
Jake struje, osobito ako se održavaju na dulje vremenske periode, rezultiraju značajnim mehaničkim naprezanjem unutar anode. Ovo mehaničko naprezanje može rezultirati pucanjem čestica anode. Kada čestica pukne, element anode se može odvojiti formirajući električki neaktivan otok, čime se gubi koristan kapacitet anode kao i litijeve ione sadržane unutar tog odvojenog anodnog otoka. Dodatno, nakon pucanja čestice, svježa površina anode je izložena elektrolitu što rezultira stvaranjem dodatnog SEI koji dalje troši iskoristive litijeve ione smanjujući strane aktivnih anoda i smanjujući kinetiku

U posebnim sustavima SEI je krhak. Tako, pri visokom stanju napunjenosti anoda se može proširiti do 13% i pod tim uvjetima SEI može puknuti ili se raspasti na visokim temperaturama. Izgubljeni SEI će se reformirati što rezultira dodatnom potrošnjom litijevih iona [3]. Pri visokom stanju napunjenosti, nižoj temperaturi i visokim brzinama punjenja moguće je stvaranje litijevog dendrita na površini anode. Za vrijeme punjenja ioni litija prenose se s katode na anodu. Pri niskoj temperaturi i visokom stanju napunjenosti brzina kojom litijevi ioni difundiraju od površine anode do središta čestice je smanjena, a ako je brzina prijenosa litijevih iona na anodu veća od brzine kojom litijevi ioni mogu difundirati dalje od površine čestice anode, litijevi ioni akumuliraju se na površini čestice, formira se metalni litij. Naknadno, ioni litija preferirano se mogu vezati s metalnim litijem umjesto da budu umetnuti u grafitnu anodu. To rezultira stvaranjem dugih šiljastih stabljikastih nakupina metalnog litija, a kao posljedicu ima značajni gubitak upotrebljivog litija iz elektrolita. Također litijsko-metalni dendriti litija mogu probušiti separator koji omogućuje električnu vodljivost izravno između anode i katode ili drugim riječima stvoriti kratki spoj. To dovodi do vrlo velikog protoka struje i porasta temperature unutar ćelije što na kraju dovodi do toplinskog odlaska, pa u konačnici stvaranje litijevih dendrita rezultirati značajnom degradacijom i velikim sigurnosnim problemima [4].

6.3 Utjecaj stanja napunjenosti baterije

Između 0 i 100 posto napunjenosti volumen anode promijeni se za približno 13 posto. Umor uzrokovan cikličnim širenjem i skupljanjem anode uzrokuje određeni gubitak kontakta s električki vodljivim vezivom ugljika što rezultira povećanjem električnog otpora.

Anodni kolektor struje izrađen je od bakra dok je katodni izrađen od aluminija. Ovi materijali su odabrani zbog svoje stabilne električne vodljivosti u prozoru elektrokemijske stabilnosti. Slika 5. prikazuje anodni, katodni i ukupni napon ćelije u odnosu na stanje napunjenosti gdje nula predstavlja stanje napunjenosti od nula posto, a jedan predstavlja stanje 100% -tne napunjenosti [5].



Slika 5 ovisnost potencijala o napunjenosti baterije

Aluminijski elektrokemijski prozor stabilnosti za litij 3.5-4.5V, a bakrov elektrokemijski prozor stabilnosti za litije je 0.0-2.0V.

Pri niskoj napunjenosti anodni potencijal brzo raste, a katodni potencijal brzo opada, pa tako pri vrlo niskom stanju napunjenosti aluminijski i bakreni kolektori struje mogu pasti izvan svog prozora elektrokemijske stabilnosti. Ako se to dogodi, dolazi do otapanja kolektora struje što rezultira prijenosom čestica bakra i aluminija u elektrolit. Nakon otapanja bakra u elektrolitu, naknadno punjenje odgovorno je za taloženje bakra na površini anode u obliku metalnih dendrita koji izazivaju slične sigurnosne probleme kao litijevi dendriti.

Smanjena debljina strujnog kolektora i/ili kontaktne površine, rezultira povećanjem električnog otpora. Aktivni bakar također vjerojatno stvara dodatne spojeve unutar SEI-a koji kao zbog toga postane dodatno nestabilan na visokim temperaturama. Vezivo na bazi ugljika reagira s

elektrolitom te se raspada što rezultira daljnjim gubitkom električnog kontakta i povećanjem električnog otpora. Analogno anodi, katodni kolektor struje također doživljava otapanje u elektrolit pri vrlo niskom stanju napunjenosti čime se smanjuje električna vodljivost i povećava otpor. Takav slučaj vrlo brzo dovodi do propasti ćelije [5].

Poput anode, pri visokim temperaturama vezivo reagira s elektrolitom i razgrađuje se. Neki od načina degradacije katodnih materijala bitno se razlikuju s različitim vrstama katodnih materijala. Ograničit ćemo raspravu na slojevite okside prijelaznih metala kao što su NMC i (*Nickel / Cobalt / Rechargeable*) NCR koji se koriste u većini električnih vozila dugog dometa [6].

Površinski film stvara se na površini katode zbog nečistoća unutar elektrolita koji reagiraju s aktivnim materijalom katode, no to je puno manje utjecajan čimbenik nego na anodi. Katodni površinski film raste u debljini i gustoći tijekom uporabe, osobito kada je radna temperatura povećana.

Pod velikim strujnim opterećenjima, mehanički stres izazvan spajanjem litij-iona također može dovesti do pucanja čestice katode, međutim, osim ako ne dođe do stvaranja otoka, utjecaj djelomičnog pucanja na strani katode manji je nego na strani anode. Električni otpor raste i kinetika litijeva iona se smanjuje, no stvaranje površinskog filma se ograničava i litij se neznajno troši. Katode od oksida prijelaznih metala pate od izdvajanja prijelaznih metala u elektrolit pri visokim temperaturama i visokom stanju naboja [6].

Mangan unutar NMC katode posebno je osjetljiv na izdvajanje prijelaznog metala. Jednom kada uđe u elektrolit, mangan se obično taloži na površini anode tijekom naknadnih punjenja gdje može formirati opasne dendrite ili reagirati sa SEI čime se stvaraju dodatni produkti razgradnje elektrolita na površini anode. Dok se katoda puni i prazni, prolazi kroz prijelaze faza koje rezultiraju strukturnim promjenama. Tijekom vremena, a posebno kada su podvrgnute jakim strujama, strukturne promjene dovode do neusklađenosti čestica katode jedne u odnosu na drugu, što rezultira gubitkom dostupnih katodnih mjesta i izazovnijom odnosno težom difuzijom litijevih iona kroz strukturu katode.

Iz ovoga s obzirom na broj različitih prikazanih mehanizama degradacije vidljivo je zašto je degradacija baterije složen proces koji nije u potpunosti shvaćen.

Usklađivanjem karte degradacije, mogu se uskladiti različiti temeljni uzroci degradacije s različitim načinima degradacije, te različite načine degradacije s različitim mehanizmima degradacije.

6.4 Usklađivanje korijenskih uzroka s načinima degradacije

- tijekom vremena bez ikakve upotrebe, SEI sloj će nastaviti rasti zbog kontinuirane neželjene reakcije između elektroda i elektrolita.
- Skladištenje ili korištenje elektrolita na visokim temperaturama rezultirat će ubrzanim rastom SEI-a, a iznad određenog temperaturnog praga doživjet će razgradnju elektrolita, SEI i vezivnog materijala koji drži elektrode zajedno. Za određene katode dogoditi će se otapanje prijelaznih metala s katode u elektrolit.
- Držanje ili korištenje ćelije u vrlo visokom stanju napunjenosti također će rezultirati razgradnjom elektrolita, SEI i razgradnju veziva. Visoko stanje napunjenosti također će povećati vjerojatnost otapanja prijelaznog metala, ljuštenje grafitne anode ionima koji nisu potpuno otopljeni i presvlačenje litijem, koje rezultira stvaranjem litijevog dendrita.
- Skladištenje ili korištenje pri vrlo niskom stanju napunjenosti može rezultirati otapanjem bakrenog anodnog kolektora struje u elektrolit i promjenom volumena elektroda u uvjetima vrlo niskog stanja napunjenosti. Također vjerojatnost gubitka električnog kontakta između elektroda i kolektora struje se povećava.
- Jaka izlazna ili ulazna struja uzrokovat će lokalizirano zagrijavanje i mehaničko naprezanje što dovodi do povećanog rasta SEI i razgradnju SEI pod posebnim uvjetima, punjenje jakom strujom povećava vjerojatnost ljuštenja grafitne anode, a stalna uporaba velike struje povećava vjerojatnost strukturnog poremećaja unutar katode. Uporaba velikih struja će povećati brzinu promjene stanja naboja, a time i brzinu mehaničke i strukturne promjene, povećavajući vjerojatnost strukturnog poremećaja i pucanja čestica.
- Punjenje na nižim temperaturama riskira induciranje presvlačenja anode litijem, a dodatni energetske ciklusi uzrokovat će rast SEI i povećati vjerojatnost strukturnog poremećaja.

6.5 Usklađivanje svakog načina degradacije s mehanizmima degradacije

- gubitak upotrebljivog litija iz sustava uzrokovan je SEI rastom razgradnjom elektrolita SEI razgradnjom i litijskom presvlakom
- gubitak aktivnog anodnog materijala uzrokovan je ljuštenjem grafita, otapanjem anodnog kolektora struje, gubitkom električnog kontakta s kolektorom struje i pucanjem čestica

- gubitak aktivnog katodnog materijala uzrokovan je razgradnjom vezivnog materijala, izlazom prijelaznih metala, strukturnim poremećajem katode, otapanjem katodnog kolektora struje, gubitkom električnog kontakta s kolektorom struje i pucanjem čestica
- Smanjena kinetiku iona litija uzrokovano je rastom SEI, razgradnjom veziva, izlazom prijelaznog metala, ljuštenjem grafitne anode, otapanjem anodnog i katodnog kolektora struje i pucanjem čestica.
- Povećani električni otpor uzrokovan je razgradnjom veziva, strukturnim poremećajem katode, gubitkom električnog kontakta i pucanjem čestica.

Gubitak aktivnog cikličkog litija, anodnog aktivnog materijala i katode rezultira izmjerenim gubitkom kapaciteta.

Gubitak anodnih i katodnih aktivnih materijala, smanjena kinetika litijevih iona i povećani električni otpor rezultiraju povećanjem izmjerenog otpora ćelije

7. Zaključak

Proces degradacije počinje trenutkom proizvodnje pošto vrijeme utječe na degradaciju. Temperaturni ekstremi uvelike ubrzavaju degradaciju. Nisko stanje napunjenosti uzrokuje gubitak kontakta između konektora i baterije, dok visoko stanje napunjenosti dovodi do stvaranja dendrita koji mogu dovesti do kratkog spoja. Litij-ionske baterije u posljednje vrijeme sa velikim brojem istraživanja i razvoja postižu sve veće energijske gustoće te će se najvjerojatnije nastaviti koristiti u svakodnevnim električnim uređajima, te u vozilima na električni pogon. Pošto je zadnjem korisniku najvažniji kapacitet, odnosno energetska ograničenje korištenja uređaja i dugotrajnost, odnosno veliki broj ciklusa te su karakteristike najpoželjnije kod (LIB).

8. Literatura

- [1] T. Maiyalagan and P. Elumalai, *Rechargeable Lithium-ion Batteries: Trends and Progress in Electric Vehicles*, 1st ed. 2020. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1201/9781351052702>
- [2] C. R. Birkel, M. R. Roberts, E. McTurk, P. G. Bruce, and D. A. Howey, “Degradation diagnostics for lithium ion cells,” *J Power Sources*, vol. 341, pp. 373–386, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.12.011.
- [3] J. Vetter *et al.*, “Ageing mechanisms in lithium-ion batteries,” *J Power Sources*, vol. 147, no. 1–2, pp. 269–281, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [4] T. Waldmann, M. Wilka, M. Kasper, M. Fleischhammer, and M. Wohlfahrt-Mehrens, “Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries - A Post-Mortem study,” *J Power Sources*, vol. 262, pp. 129–135, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.112.
- [5] A. H. Whitehead and M. Schreiber, “Current Collectors for Positive Electrodes of Lithium-Based Batteries,” *J Electrochem Soc*, vol. 152, no. 11, p. A2105, 2005, doi: 10.1149/1.2039587.
- [6] P. Barai, K. Smith, C.-F. Chen, G.-H. Kim, and P. P. Mukherjee, “Reduced Order Modeling of Mechanical Degradation Induced Performance Decay in Lithium-Ion Battery Porous Electrodes,” *J Electrochem Soc*, vol. 162, no. 9, pp. A1751–A1771, 2015, doi: 10.1149/2.0241509jes.