



UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE
ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE
POLITEHNICA BUCUREȘTI
FACULTATEA DE ENERGETICĂ



Splaiul Independenței, Nr. 313, Sector 6, București
Tel: 4021 40 29 433; 4021 40 29 799; Fax 4021 318 10 15
<http://www.energ.pub.ro>

Teză de doctorat

REZUMAT

Soluții optime de stocare a energiei electrice în baterii Li-ion

Autor: Drd. Ing. Cosmin Giorgian UNGUREANU

Conducător de doctorat: Prof. Dr. Ing. Horia NECULA

București
2024

UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE
POLITEHNICA BUCUREȘTI
FACULTATEA DE ENERGETICĂ



Teză de doctorat

REZUMAT

Soluții optime de stocare a energiei electrice în baterii Li-ion

Autor: Drd. Ing. Cosmin Giorgian UNGUREANU

Conducător de doctorat: Prof. Dr. Ing. Horia NECULA

În baza deciziei nr./2024, a fost aprobată susținerea publică a tezei de doctorat, în fața următoarei comisii:

Președinte	Prof. Dr. Ing. Radu PORUMB	De la Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București, România
Conducător de doctorat	Prof. Dr. Ing. Horia NECULA	De la Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București, România
Referent	Prof. Dr. Ing. Roxana PĂTRAȘCU	De la Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București, România
Referent	Prof. Dr. Ing. Cătălin MUNTEANU	De la Universitatea Tehnică din Cluj Napoca, România
Referent	Dr. Fiz. (CS 1) Mihai VARLAM	De la Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Criogenice și Izotopice Râmnicu Vâlcea, România

CUPRINS

1.	Introducere	Error! Bookmark not defined.
1.1.	Transformări în sectorul energetic: perspective europene și globale	Error! Bookmark not defined.
1.1.1.	Tendențe și inovații în sectorul energetic	Error! Bookmark not defined.
1.1.2.	Politici energetice și strategii de dezvoltare.....	Error! Bookmark not defined.
1.1.3.	Impactul schimbărilor energetice asupra performanței economice	Error! Bookmark not defined.
1.2.	Motivația și conținutul tezei de doctorat	Error! Bookmark not defined.
1.2.1.	Contextul și relevanța studiului.....	Error! Bookmark not defined.
1.2.2.	Obiective și direcții de cercetare	Error! Bookmark not defined.
1.2.3.	Structura și organizarea tezei	Error! Bookmark not defined.
2.	Viziune generală asupra soluțiilor de stocare a energiei	Error! Bookmark not defined.
2.1.	Introducere în tehnologiile de stocare a energiei	Error! Bookmark not defined.
2.1.1.	Tipuri de soluții de stocare a energiei	Error! Bookmark not defined.
2.1.2.	Importanța și aplicațiile soluțiilor de stocare	Error! Bookmark not defined.
2.2.	Bateriile Li-ion: prezentare generală	Error! Bookmark not defined.
2.2.1.	Istoricul și evoluția bateriilor Li-ion	Error! Bookmark not defined.
2.2.2.	Avantaje și dezavantaje	Error! Bookmark not defined.
2.3.	Componentele și principiul de funcționare ale bateriilor Li-ion.....	Error! Bookmark not defined.
2.3.1.	Structura și componentele principale.....	Error! Bookmark not defined.
2.3.2.	Principiul de funcționare și procese electrochimice	Error! Bookmark not defined.
2.4.	Evaluarea deficiențelor și provocărilor tehnice în bateriile Li-ion ..	Error! Bookmark not defined.
2.4.1.	Pierderi termice și managementul căldurii	Error! Bookmark not defined.
2.4.2.	Impactul abuzului mecanic, electric și termic asupra performanței.....	Error! Bookmark not defined.
2.4.3.	Probleme generate de scurtcircuitul intern	Error! Bookmark not defined.
3.	Strategii avansate de siguranță pentru bateriile Li-ion.....	<i>Error! Bookmark not defined.</i>
3.1.	Măsuri pasive de siguranță.....	Error! Bookmark not defined.
3.1.1.	Progrese în materialele de electrozi pentru siguranță sporită .	Error! Bookmark not defined.
3.1.2.	Utilizarea electroliților cu caracteristici de siguranță îmbunătățite.....	Error! Bookmark not defined.
3.1.3.	Funcția separatorului și asigurarea integrității sistemului de baterii....	Error! Bookmark not defined.
3.1.4.	Tehnologii moderne pentru prevenirea și combaterea incendiilor în bateriile Li-ion....	Error! Bookmark not defined.
3.2.	Măsuri active de siguranță	Error! Bookmark not defined.
3.2.1.	Monitorizarea și evaluarea dinamică a stării bateriilor	Error! Bookmark not defined.
3.2.2.	Sisteme avansate de diagnosticare și avertizare preventivă a defecțiunilor...	Error! Bookmark not defined.
3.2.3.	Managementul termic avansat pentru stabilitate și performanțe optime .	Error! Bookmark not defined.

3.2.4. Strategii de egalizare a performanței pentru îmbunătățirea durabilității și eficienței**Error! Bookmark not defined.**

4. Protocoale de testare pentru optimizarea eficienței bateriilor Li-ion **Error! Bookmark not defined.**

4.1. Protocoale standardizate pentru încărcarea eficientă a celulelor Li-ion...**Error! Bookmark not defined.**

4.2. Încărcarea prin curent constant și potențial constant: principii și aplicații **Error! Bookmark not defined.**

4.3. Încărcarea multifazică cu curent constant: tehnici și beneficii.. **Error! Bookmark not defined.**

4.4. Încărcarea prin pulsuri: efecte asupra performanței și durabilității.....**Error! Bookmark not defined.**

4.5. Încărcarea combinată cu curent constant și pulsuri: optimizare și implementare**Error! Bookmark not defined.**

4.6. Încărcarea exclusivă prin pulsuri: avantaje și limitări..... **Error! Bookmark not defined.**

4.7. Încărcarea intensificată: impactul asupra eficienței și siguranței**Error! Bookmark not defined.**

4.8. Protocoale alternative de încărcare: inovații și tendințe în îmbunătățirea performanței**Error! Bookmark not defined.**

5. Cercetări experimentale privind procesele de realizare, testare și potențiale aplicații ale bateriilor Li-ion..... **Error! Bookmark not defined.**

5.1. Catozi pe bază de LNMO pentru bateriile Li-ion **Error! Bookmark not defined.**

5.1.1. Limitări ale materialului LNMO și strategii de îmbunătățire **Error! Bookmark not defined.**

5.1.2. Preparare electrozi pe bază de LNMO **Error! Bookmark not defined.**

5.1.3. Integrarea electrozilor în celule de tip coin CR2032..... **Error! Bookmark not defined.**

5.1.4. Formulare electroliți: evaluarea impactului aditivilor în electroliți**Error! Bookmark not defined.**

5.1.5. Evaluarea performanțelor electrochimice **Error! Bookmark not defined.**

5.1.6. Rezultatele obținute în urma testării galvanostatice..... **Error! Bookmark not defined.**

5.2 Catozi pe bază de NMC811 pentru bateriile Li-ion..... **Error! Bookmark not defined.**

5.2.1 Limitări ale materialului NMC811 și strategii de îmbunătățire. **Error! Bookmark not defined.**

5.2.2 Preparare electrozi pe bază de NMC811 **Error! Bookmark not defined.**

5.2.3. Profilarea electrozilor **Error! Bookmark not defined.**

5.2.4. Integrarea electrozilor și realizarea carcaselor în celule de tip pouch**Error! Bookmark not defined.**

5.2.5. Formulare electroliți: evaluarea impactului aditivilor în electroliți**Error! Bookmark not defined.**

5.2.6. Formatarea celulelor single și multi layer..... **Error! Bookmark not defined.**

5.2.7. Testarea celulelor de tip pouch single layer..... **Error! Bookmark not defined.**

5.2.8. Testarea celulelor de tip pouch multi layer..... **Error! Bookmark not defined.**

5.2.9. Măsurători de impedanță pentru celulele de tip pouch single-layer**Error! Bookmark not defined.**

5.2.10. Măsurători de impedanță pentru celulele de tip pouch multi layer**Error! Bookmark not defined.**

6. Evaluarea potențialului de utilizare în aplicații staționare sau automotive **Error! Bookmark not defined.**

6.1. Performanța celulelor	Error! Bookmark not defined.
6.2 Analiza performanțelor	Error! Bookmark not defined.
7. Concluzii și perspective.....	Error! Bookmark not defined.
7.1. Concluzii generale	Error! Bookmark not defined.
7.2. Contribuții originale.....	Error! Bookmark not defined.
7.3. Diseminarea rezultatelor cercetării	Error! Bookmark not defined.
7.3.1 Publicații științifice.....	Error! Bookmark not defined.
7.3.2. Brevete și proprietate intelectuală.....	Error! Bookmark not defined.
7.3.3 Stagii de cercetare și colaborari academice	Error! Bookmark not defined.
7.4. Perspective pentru aplicații viitoare și direcții de dezvoltare	Error! Bookmark not defined.
8. Bibliografie	Error! Bookmark not defined.

Cuvinte cheie

Baterii Li-ion, Sistem de stocare a energiei, Densitate energetică, Potențial ridicat de funcționare, Capacitate specifică, Eficiență Coulombică, Catod, Material activ *NMC811*, Material activ *LNMO*, Anod, Grafit, Electrolit, Aditiv, Celulă de tip *pouch cell*, Protocol testare.

Rezumatul extins

Societatea modernă depinde încă în mare măsură de combustibilii fosili, precum petrolul, gazele naturale și cărbunele, care au generat 83% din energia primară în 2020, contribuind la poluare și la creșterea emisiilor de CO₂ [1]. Cele mai mari emisii provin din sectorul energetic și transporturi, responsabile cu peste 50% din emisiile de CO₂ fosil în 2019. Multe țări au început să ia măsuri pentru a reduce emisiile, stabilind obiective de neutralitate a carbonului până în 2060, promovând vehiculele electrice pentru a înlocui motoarele cu ardere internă. De asemenea, pentru a sprijini sursele regenerabile de energie, precum energia eoliană și solară, este necesară integrarea sistemelor de stocare a energiei (ESS). Bateriile Li-ion (LIB) sunt preferate datorită avantajelor lor, inclusiv densitate energetică și eficiență superioară, devenind o tehnologie principală pentru vehicule electrice și hibride. Totuși, provocări precum siguranța și problemele legate de condițiile de operare rămân obstacole în producția la scară largă a acestor baterii.

Deși există o varietate de tehnologii de stocare ale energiei electrice, bateriile Li-ion s-au dovedit a fi soluția cea mai eficientă pe termen scurt și mediu, datorită capacității lor ridicate de stocare, echilibrului optim între putere și energie, duratei de viață adecvate și, în special, datorită scăderii continue a costurilor, care le fac competitive pe diverse piețe.

Având în vedere avantajele bateriilor Li-ion în numeroase aplicații industriale și de consum, devine esențială explorarea soluțiilor care să le optimizeze și mai mult performanțele. În acest context, scopul acestei lucrări este de a aborda provocările existente prin dezvoltarea electrozilor care combină eficiența energetică și formularea electroliților cu aditivi specifici, pentru a îmbunătăți stabilitatea termică și ciclică a bateriilor Li-ion.

Teza de doctorat propune dezvoltarea de soluții inovatoare care vizează îmbunătățirea performanțelor bateriilor Li-ion, axându-se pe utilizarea electrozilor hibridi și a electroliților siguri, cuprinzând cercetări experimentale și teoretice asupra designului electrozilor și electroliților, evaluând performanțele electrochimice și stabilitatea ciclică în diverse condiții de funcționare.

Conținutul tezei include cercetări experimentale și teoretice asupra designului electrozilor și electroliților, evaluarea performanțelor electrochimice, precum și stabilitatea ciclică în diferite condiții de funcționare. Prin această abordare, lucrarea își propune să ofere soluții practice pentru creșterea eficienței și durabilității bateriilor Li-ion, contribuind astfel la evoluția tehnologică în domeniul stocării energiei. Relevanța acestui studiu derivă din necesitatea stringentă de a îmbunătăți tehnologia bateriilor Li-ion, care joacă un rol crucial în susținerea tranziției către surse de energie durabilă. Pe măsură ce adoptarea vehiculelor electrice și a sistemelor de energie regenerabilă continuă să crească, performanțele electrochimice ale bateriilor devin tot mai importante pentru asigurarea fiabilității și sustenabilității lor.

Lucrarea este structurată în opt capitole, fiecare având un rol clar și bine definit în analiza și prezentarea aspectelor relevante din domeniul energiei, cu un accent deosebit pe stocarea energiei în bateriile Li-ion. Teza abordează tendințele actuale, inovațiile tehnologice, strategiile de dezvoltare, siguranța celulelor, performanțele electrochimice, evaluate prin teste galvanostatice și măsurători de impedanță, precum și implicațiile practice ale acestora.

În primul capitol se realizează o prezentare detaliată a tendințelor și inovațiilor din sectorul energetic global. Se subliniază transformările tehnologice și impactul acestora asupra economiei, incluzând politicile energetice și strategiile de dezvoltare în contextul obiectivelor de sustenabilitate și tranziție către surse regenerabile de energie. Tot în acest capitol sunt descrise obiectivele tezei:

Dezvoltarea electrozilor hibridi pentru aplicații energetice: Un obiectiv specific al studiului constă în realizarea și optimizarea electrozilor hibridi, utilizând materiale active precum *LNMO*, care oferă o densitate mare de energie și putere sporită. Acest demers nu doar că îmbunătățește eficiența sistemelor de stocare a energiei, dar și facilitează integrarea surselor de energie regenerabilă în rețelele electrice. În plus, potențialul acestor electrozi hibridi se extinde la aplicații diverse, de la vehicule electrice și sisteme de stocare pentru energie solară sau eoliană, până la utilizarea în dispozitive portabile.

Evaluarea arhitecturii electrozilor: O altă direcție a cercetării se concentrează pe analiza arhitecturii electrozilor și testarea acestora în condiții operaționale specifice sectorului energetic. Aceasta include studii asupra impactului structurii electrozilor asupra eficienței și stabilității în aplicații de stocare a energiei, având în vedere cum fiecare modificare structurală poate influența performanța generală a bateriilor în diverse medii de operare.

Îmbunătățirea siguranței bateriilor Li-ion: O altă direcție principală vizează optimizarea siguranței bateriilor Li-ion, utilizând materialul activ *NMC811* și formularea de electroliți avansați. În plus, se reduce cantitatea de cobalt, un material pe lista critică de materiale, ceea ce nu doar că îmbunătățește siguranța, dar contribuie și la sustenabilitatea resurselor. Studiul include adăugarea de aditivi și examinarea impactului acestora asupra performanțelor electrochimice, ceea ce promite să crească standardele de siguranță și eficiență în aplicațiile energetice.

Evaluarea stabilității: Studiul analizează efectele aditivilor asupra stabilității electroliților, identificând soluții optime pentru aplicații durabile. Abordarea este esențială pentru asigurarea unui stoc eficient de energie pe termen lung, permițând bateriilor să țină pasul cu cerințele în continuă expansiune ale piețelor de energie durabilă și a vehiculelor electrice.

Prin aceste obiective, studiul nu doar că vizează optimizarea performanțelor și stabilității sistemelor de stocare a energiei, ci și evidențiază potențialul vast al aplicațiilor acestor celule Li-ion. Aceasta subliniază importanța inovației în domeniu, sprijinind astfel tranziția către un sistem

energetic mai sustenabil și mai sigur, care joacă un rol crucial în atingerea obiectivelor globale de mediu.

Cel de-al doilea capitol prezintă o viziune generală asupra soluțiilor de stocare a energiei în baterii Li-ion. Studiul acestora, început încă din anii 1970, a cunoscut o dezvoltare accelerată în ultimele decenii, cu scopul de a crea un sistem eficient, capabil să depășească problemele legate de densitatea scăzută de energie gravimetrică și volumetrică a bateriilor reîncărcabile contemporane. Tehnologiile actuale, utilizate în domeniul bateriilor Li-ion vor continua să domine această piață în perioada următoare, având în vedere investițiile considerabile deja efectuate în etapele de extracție, de procesare și de producție. Materialele active, precum NMC, LFP, NCA, LMO și LNMO, reprezintă baza pentru aplicațiile de stocare care utilizează baterii Li-ion, fiecare având propriile avantaje și dezavantaje, de la stocarea energiei în aplicații portabile la utilizarea în aplicații mobile. Principalele probleme includ fisurarea catodilor și dizolvarea ionilor metalelor de tranziție, afectând interfața solid-electrolit (SEI) și interfața catod-electrolit (CEI). Dezvoltarea bateriilor Li-ion cu durată de viață cât mai lungă presupune o înțelegere aprofundată a mecanismelor de degradare care cauzează pierderea performanței, în special la bateriile pentru vehicule electrice cu catodi NMC bogați în nichel.

Fig. 1 ilustrează tendința utilizării bateriilor Li-ion pentru diferite aplicații între 2016 și 2024 [2]. Adoptarea în continuă expansiune a vehiculelor hibride și electrice, alături de politicile energetice promițătoare care promovează avansările sustenabile, stimulează dezvoltarea pieței.

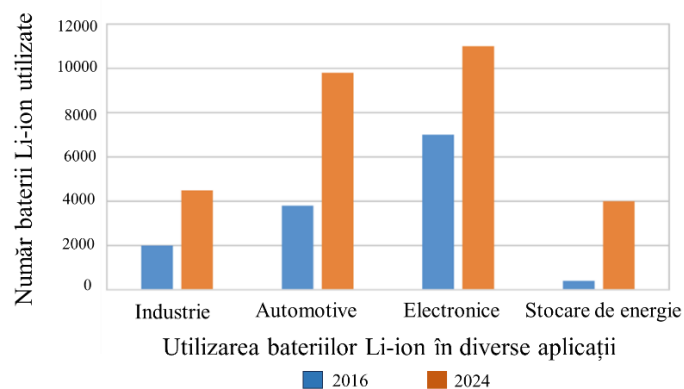


Fig. 1. Tendința utilizării bateriilor Li-ion în diferite aplicații din 2016 până în 2024. Adaptată după ref. [2]

Utilizarea extinsă a bateriilor Li-ion în vehicule electrice, echipamente electronice portabile și sisteme de stocare sunt așteptate să stimuleze cererea pe piață, datorită densității energetice ridicate și nivelului înalt de siguranță [3, 4, 5]. Progresele tehnologice necesare pentru a reduce greutatea bateriilor, costurile și pentru a crește randamentul capacității sunt esențiale pentru stimularea creșterii industriei. În plus, canalele de distribuție eficiente vor fi un factor esențial pentru obținerea unui avantaj competitiv.

Tot în acest capitol sunt descrise avantajele bateriile Li-ion, cum ar fi tensiunea ridicată pe celulă, durată lungă de viață, densitatea energetică mare, autodescărcarea redusă și metode simple de încărcare. Aceste caracteristici le fac preferate pentru aplicații comerciale, în special în dispozitive portabile. Totuși, există și dezavantaje cum ar fi sensibilitatea la umiditate care limitează extinderea acestora.

În *Fig. 2* este ilustrat principiul fundamental de funcționare. În timpul procesului de descărcare, ionii de Li^+ sunt extrași din anod prin oxidare electrochimică și sunt intercalați în catodul delitiat prin reducere electrochimică. În momentul încărcării, procesele sunt reluate iar ionii de litiu, sunt extrași din catod și reintroduși în materialul anodic. Fiind un proces reversibil, ionii de litiu, se deplasează între anod și catod pe parcursul ciclurilor de încărcare / descărcare.

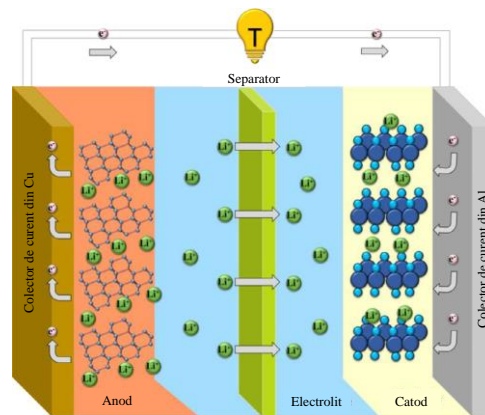


Fig. 2. Diagrama schematică a principiului de funcționare al LIB în timpul descărcării. Adaptată după ref. [6]

Problemele legate de pierderile termice și managementul căldurii sunt analizate în detaliu. De asemenea, se explorează riscurile asociate cu scurtcircuitul intern și efectele abuzurilor mecanice, electrice și termice asupra performanțelor bateriilor.

În *capitolul trei* sunt prezentate strategiile avansate pentru asigurarea siguranței bateriilor Li-ion, structurate în două categorii: pasive și active.

Strategiile pasive includ modificarea materialelor și tehnologiile de suprimare a incendiilor, menite să reducă riscurile prin designul sigur al bateriilor. Totuși, modificarea materialelor este costisitoare și dificil de implementat fără a afecta performanța electrochimică. Progresele în materialele pentru electrozi contribuie semnificativ la sporirea siguranței bateriilor Li-ion. Problemele de siguranță, cum ar fi pierderile termice, sunt cauzate de reacțiile secundare ale materialelor în condiții de abuz. Prin urmare, siguranța bateriilor poate fi îmbunătățită prin modificarea catodului, anodului, separatorului și electrolitului pentru a reduce aceste reacții. Modificarea materialului de catod este esențială pentru îmbunătățirea siguranței celulelor Li-ion, având în vedere că temperatura de descompunere a materialelor catodice variază. Metodele de modificare includ acoperirea suprafeței și înlocuirea elementelor din structura materialului. Acoperirea catodului poate preveni contactul direct cu electrolitul, reducând generarea de căldură și

îmbunătățind stabilitatea structurală, capacitatea reversibilă, eficiența coulombică și toleranța la supraîncărcare. Modificarea anodului este la fel de importantă, întrucât noile materiale anodice de mare capacitate, precum oxizii metalici și anozii pe bază de siliciu, prezintă avantaje semnificative. Un exemplu notabil este spinelul LTO, care oferă stabilitate termică și siguranță ridicată. Stratul SEI are un rol crucial în performanța anodului, iar îmbunătățirile la nivelul acestui strat pot contribui la stabilitatea termică și la reducerea reacțiilor secundare. Oxidarea ușoară a grafitului și tehnicile de acoperire ale anodului pot îmbunătăți considerabil performanța electrochimică și stabilitatea termică a bateriilor Li-ion. Electroliții joacă un rol esențial în siguranța acestora, fiind componenta cea mai sensibilă din punct de vedere termic. În prezent, carbonații organici și sarea de LiPF_6 sunt folosiți pe scară largă datorită conductivității bune și performanței electrochimice. Totuși, în condiții de abuz, aceștia pot genera gaze inflamabile. De aceea, cercetările se concentrează pe dezvoltarea unor electroliți mai stabili și mai puțin inflamabili, inclusiv electroliți neinflamabili, electroliți polimerici și ceramici, precum și electroliți în stare solidă, care pot elimina riscurile de inflamabilitate asociate compușilor organici. Separatorii au un rol important în prevenirea scurtcircuitelor și a incendiilor. Separatoarele multistrat, cum ar fi cele formate din straturi de polipropilenă și polietilenă (PP/PE/PP), oferă o siguranță sporită prin menținerea integrității mecanice la temperaturi ridicate, prevenind scurtcircuitul dintre anod și catod. Pentru o siguranță și mai mare, materialele separatorilor pot fi înlocuite cu polimeri cu stabilitate termică mai mare, cum ar fi poliimida. Tehnologiile de prevenire și combatere a incendiilor sunt, de asemenea, esențiale în siguranța bateriilor Li-ion, având în vedere riscul ridicat de incendiu cauzat de reacțiile termice interne. Stingerea incendiilor cu apă, substanțe chimice uscate, CO_2 sau spumă este cea mai frecventă metodă, deși apa și CO_2 prezintă limitări. Rezultatele experimentale arată că C_6F - acetona poate stinge incendiul unei baterii LTO în 30 de secunde, în timp ce flacăra nu poate fi stinsă complet prin aplicarea continuă de CO_2 timp de 164 de secunde.

Strategiile de siguranță activă includ, în principal, estimarea și monitorizarea eficientă a stării, diagnosticarea defecțiunilor și alarmarea timpurie, managementul termic și managementul egalizării, care au fost integrate în sistemele BMS de ultimă generație. Pe lângă funcțiile de mai sus, BMS-urile ar trebui să ofere, de asemenea, funcții precum achiziția de date prin intermediul senzorilor, stocarea datelor, controlul încărcării / descărcării [7], comunicarea cu toate componentele bateriei și o interfață prietenoasă pentru utilizator. Monitorizarea parametrilor de stare ai bateriilor Li-ion este o funcție esențială a sistemului de gestionare a bateriilor - BMS. Aceasta include măsurarea unor parametri precum curenții, tensiunile și temperatura de suprafață, utilizând diferite tipuri de senzori. Totuși, anumiți parametri, cum ar fi temperatura internă, starea de încărcare (SOC), gradul de descărcare (DOD), starea de sănătate (SOH) și durata de viață utilă rămasă (RUL) sunt mai dificili de evaluat. Estimarea stării bateriilor se concentrează pe obținerea de informații despre

stările interne ale bateriilor Li-ion pe baza măsurărilor externe. SOC, DOD și SOH sunt cei mai importanți parametri de stare, fiecare având definiții precise bazate pe capacitatea nominală a bateriei. Estimarea SOC se face prin diverse metode, inclusiv metoda OCV și metoda Coulomb, însă aceste metode pot fi afectate de erori de măsurare. Estimarea SOH este mai complexă din cauza influenței mai multor factori precum temperatura și curentul. RUL este definit simplu ca diferența dintre timpul estimat până la sfârșitul duratei de viață a bateriei și momentul actual. Sisteme avansate de diagnosticare și avertizare preventivă a defecțiunilor sunt esențiale pentru detectarea timpurie a defectelor în baterii, pentru prevenirea pierderilor de căldură dar și a altor probleme. Diagnosticul defecțiunilor include detectarea, izolarea și identificarea problemelor. Metodologiile de diagnosticare pot fi clasificate în metode calitative, care se bazează pe cunoștințe acumulate, și metode cantitative, care includ tehnici de monitorizare a potențialului și modele matematice. Temperatura afectează semnificativ performanța bateriilor Li-ion, iar gestionarea termică este esențială pentru menținerea temperaturii optime. Sistemele de management termic (BTMS) au rolul de a răci sau încălzi bateriile, prevenind astfel degradarea și posibilele daune. Sistemele de răcire pot fi pasive sau active, cele active fiind mai eficiente, în special în condiții extreme. Strategiile de egalizare a performanței pentru îmbunătățirea durabilității și eficienței implică gruparea a sute de celule Li-ion în conexiuni seriale și paralele pentru a satisface cerințele de tensiune și capacitate ale sistemelor mari, precum vehiculele electrice și sistemele de stocare a energiei. Inconsecvențele dintre celulele Li-ion sunt inevitabile din cauza variațiilor interne (diferențe de fabricație, impedanțe, rata de autodescărcare) și externe (condiții termice, electrice și mecanice). Aceste neconcordanțe pot duce la reducerea capacității sistemului și accelerarea degradării celulelor, unde celula cu cea mai mică capacitate maximă (C_{max}) riscă să fie supraîncărcată sau supradescărcată.

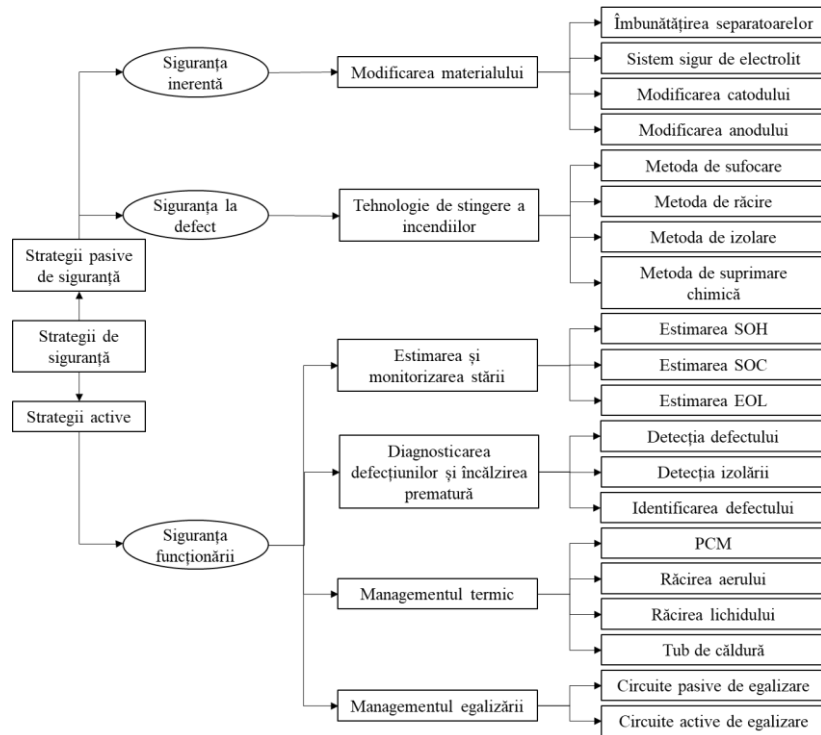


Fig. 3. Prezentare generală a strategiilor pasive și active de siguranță pentru baterii Li-ion. Adaptată după ref. [8]

Capitolul patru se concentrează pe protocoalele standardizate și metode avansate pentru optimizarea încărcării și a performanței bateriilor Li-ion. În acest capitol se analizează tehnicile de încărcare, inclusiv metodele de încărcare constantă și în pulsuri, precum avantajele și limitările fiecărei metode. Impactul acestora asupra eficienței, siguranței și durabilității bateriilor este, de asemenea, discutat, împreună cu protocoale alternative de încărcare și tendințele inovatoare în acest domeniu.

Protocolul standard de încărcare pentru bateriile Li-ion este CC_CV (curent constant / potențial constant). Deși multe protocoale alternative promit îmbunătățiri în stocarea sarcinii și a eficienței, puține sunt susținute de date experimentale solide. De asemenea, unele metode sunt derivate din simulări fără validare experimentală. Limitările încărcării celulelor Li-ion sunt influențate în mare parte de doi factori: placarea cu litiu la anod și oxidarea soluției de electrolit, ambele conducând la pierderi ireversibile și afectând ciclabilitatea. Principalele protocoale de testare sunt detaliate mai jos, oferind o descriere a acestora.

Protocoale standardizate pentru încărcarea eficientă a celulelor Li-ion: în general, procedurile optimizate de încărcare au ca țintă asigurarea unui timp cât mai scurt de încărcare, a unei capacități bune de utilizare și a unei eficiențe energetice mari, toate acestea fără a afecta durata de viață a bateriei respective. Înainte de introducerea diferitelor protocoale de încărcare, trebuie mai întâi stabilite limitările de bază atunci când se are în vedere încărcarea celulelor Li-ion. Potențialul de încărcare este limitat de oxidarea solvenților din electrolit, ce are loc la potențiale de catod mari (suprapotențiale). Supraîncărcarea unei celule Li-ion promovează generarea de căldură și produce

reacții ireversibile asupra structurii cristaline a catodului, atunci când materialul din care este realizat catodul este delitiat complet. Acest lucru conduce la reacții de oxidare noi ce pot promova producerea de gaze, presurizarea nedorită a celulei, și în cele din urmă poate duce la scurgeri de electrolit. Din vreme ce electroliții organici folosiți în celulele Li-ion sunt extrem de inflamabili, introducerea acestora în atmosfera poate produce efecte nedorite precum incendierea locală sau, un caz extrem, explozia celulei. Așadar, conformarea la potențialul maxim al celulei este esențială.

Încărcarea prin curent constant și potențial constant (CC_CV): protocolul standard pentru încărcarea celulelor Li-ion este încărcarea CC_CV. La început celula este încărcată la un curent constant I_{ch} , până când potențialul celulei ajunge la valoarea potențialului specificată V_{ch} . Apoi, potențialul celulei este păstrat constant la valoarea V_{ch} , iar curentul de încărcare scade treptat. Aceasta fază, în care celula este menținută la un potențial constant, este terminată atunci când valoarea curentului scade sub un anumit nivel I_{end} sau până când timpul predefinit alocat încărcării este depășit. Curenții mari și potențialele mari de încărcare pot deteriora o celulă, așadar, este absolut necesar ca valorile pentru cele două mărimi să fie alese foarte atent pentru a minimiza placarea cu litiu și descompunerea electrolitului.

Încărcarea multifazică cu curent constant: acest tip de încărcare, față de potențial constant din protocolul anterior este înlocuită de o fază în care este aplicat un curent în mod constant în mai multe etape până când valoarea acestuia scade sub un nivel stabilit ($I_{ch1} > I_{ch2} > \dots > I_{chN}$). De fiecare dată când celula ajunge la potențialul de încărcare V_{ch} , curentul de încărcare este redus la următorul nivel. Procesul de încărcare ia sfârșit atunci când V_{ch} este atins la cea mai mică valoare a curentului de încărcare I_{ch} . Acest tip de protocol reduce costurile de implementare deoarece nu mai este nevoie de elemente de circuitistică adiționale sau elemente software pentru controlul potențialului.

Încărcarea prin pulsuri: ca alternativă la încărcarea în curent sau potențial constant, câteva profile de încărcare în pulsuri pot fi găsite în literatură. Sunt bazate pe schimbări periodice în amperaj sau direcția lui de aplicare. Curentul de încărcare poate fi redus, întrerupt sau înlocuit cu scurte perioade de descărcare pentru o anumită perioadă de timp.

Încărcarea combinată cu curent constant și pulsuri (CC_PC): încărcarea în pulsuri înlocuiește faza de potențial constant a protocolului de încărcare CC_CV. Celula Li-ion este încărcată cu un curent constant I_{ch} până când este atins un anumit potențial predefinit V_{switch} . Apoi, modul de încărcare este schimbat în încărcare în pulsuri: pulsuri de curent I_{ch} și durata t_{pulse} sunt aplicate celulei. După fiecare puls, curentul este întrerupt până când potențialul celulei scade sub un potențial stabilit. Odată cu creștea stării de încărcare, pauzele sunt din ce în ce mai mari. Procedura de încărcare este terminată atunci când pauza de după aplicarea unui puls de curent depășește un timp predefinit $t_{pause, max}$. Acest protocol de încărcare poate fi implementat cu costuri foarte mici, de vreme ce nu necesită nici control în curent, nici control în tensiune.

Încărcarea exclusivă prin pulsuri: în plus față de protocoalele precedente (CC_PC) sunt și protocoale PC, unde întreaga procedură de încărcare este controlată în pulsuri. În timpul acestui protocol PC, curentul alternează între I_{high} și I_{low} . Perioada de timp $t_{total}=t_{high}+t_{low}$ și ciclu de lucru $D=t_{high}/t_{total}$ definesc forma pulsului. Toți parametrii se pot schimba în timpul procesului de încărcare. Atingerea unui potențial predefinit de încărcare V_{end} pune capăt procedurii de încărcare. Combinația dintre I_{high} și V_{end} determină utilizarea capacității. Motivarea folosirii protocolului PC este de a reduce gradientii de Li^+ și de a reduce concentrația de polarizare. Unele studii raportează efectele benefice ale folosirii PC pentru bateriile Li-ion, cum ar fi rezistența de difuzie redusă, o mai bună utilizare a materialului activ, o durată de viață îmbunătățită și timpi de încărcare mai mici.

Încărcarea intensificată: încărcarea în forță este derivată din încărcarea CC_CV (*constant current / constant voltage*) și prezintă un interval CC sau de putere constantă la începutul procesului de încărcare. Acest interval suplimentar de putere reduce timpul de încărcare fără a deteriora viața bateriei, din moment ce bateriile sunt mai puțin susceptibile la placarea cu litiu la valori mai mici ale stării de încărcare. Celula se încarcă la început cu un curent mare I_{boost} , până când se transferă o cantitate suficient de mare de sarcină în celulă.

Protocoale alternative de încărcare: Sunt oferite proceduri de adaptare, ce ajustează curenții de încărcare în funcție de proprietățile celulelor Li-ion în anumite condiții.

Procedurile de încărcare sunt bazate pe varierea curentului de încărcare, procedura ce începe de la curenți mari de încărcare iar pe măsură ce încărcarea are loc aceștia descresc. Sunt folosite și metode de optimizare pentru a atinge timpi de încărcare minimi fără a depăși anumite potențiale, temperaturi, niveluri de stres sau limitări de concentrații. Profilele de încărcare sunt fie determinate experimental, fie derivate din modele simulate pentru a putea obține curenți de încărcare maximi ce pot fi aplicați fără a provoca placarea cu litiu sau depuneri de litiu. Acest tip de protocoale au fost foarte rar folosite în aplicații practice, din vreme ce determinarea curentului maxim de încărcare este o chestiune destul de complexă și, de asemenea, acești curenți variază cu temperatura și gradul de degradare al bateriilor. Au fost propuse protocoale de încărcare ce nu se mai bazează pe curenți de încărcare predefiniți, ci merg pe o anumită traiectorie a potențialului. Aceasta traiectorie, ce este de fapt rezultatul încărcării unei celule noi cu un profil al curentului de referință, rămâne constantă de-a lungul întregii vieți a bateriei. Așadar, curenții de încărcare descresc odată cu descreșterea capacității, în vreme ce timpul de încărcare rămâne constant.

În capitoul cinci este descrisă în detaliu partea experimentală a cercetării, concentrându-se pe evaluarea performanțelor catozilor pe bază de *LNMO* și *NMC811* în diferite configurații, cum ar fi celule de tip *half-cell* și celule de tip *pouch cell*.

Rezultatele experimentale catodi pe bază de LNMO pentru bateriile Li-ion

Amestecurile de anod și catod au fost preparate într-o unitate de mixare componente active pentru baterii Li-ion, cu vacuum și manta de răcire, printr-un proces de amestecare în mai multe etape. Ambele amestecuri au fost depuse printr-un proces continuu de depunere cu un sistem special *roll to roll*. S-a folosit folie de cupru pentru anod și folie de aluminiu pentru catod. Procesul tehnologic de obținere al electrozilor pe bază de LNMO este reprezentat în Fig. 4. Ulterior, electrozii au fost profilați, cântăriți și presați până la o porozitate stabilită cu ajutorul unei prese special dedicate acestui proces. Înainte de asamblarea celulelor de tip *coin cell* și *pouch cell*, electrozii au fost uscați într-o etuvă cu vid. Capacitatea specifică s-a determinat prin măsurători ale celulelor *half-cell*. Cei doi electroliți utilizați în cadrul acestor experimente au fost: $1.2M LiPF_6$ in EC:EMC (3:7) + 0.5 wt.% FEC și $1.2M LiPF_6$ in EC:EMC (3:7) + 4 wt.% SA în toate configurațiile de celule.

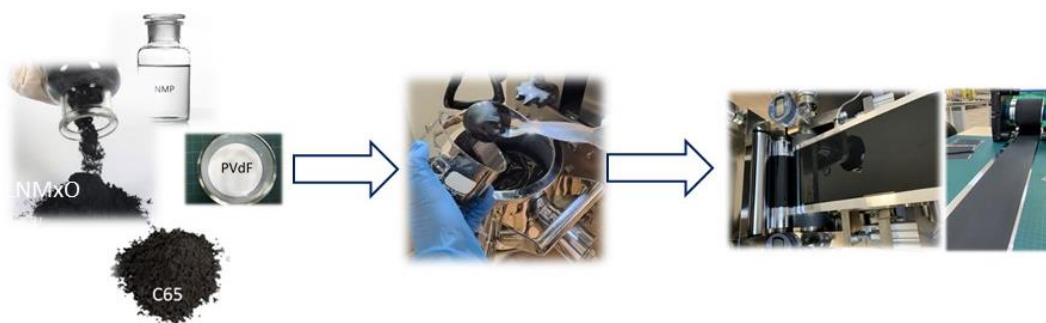


Fig. 4. Proces tehnologic de obținere electrozi pe bază de LNMO

În Fig. 5 sunt ilustrate componentele unei celule de tip *half-cell* și modalitatea de asamblare, folosind ca referință un cip de litiu metalic.

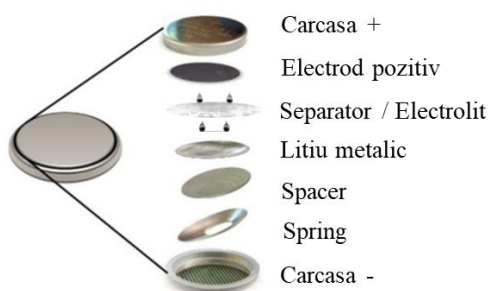


Fig. 5. Asamblarea celulelor CR2032 de tip half-cell

După asamblarea celulelor și umplerea cu electrolit, acestea au fost etanșate ermetic cu un sistem special dedicat sigilării celulelor de tip coin - Fig. 6.



Fig. 6. Sistem sigilare celule de tip coin

Tabelul 1 prezintă componentele utilizate pentru realizarea unei celule *half-cell*.

Tabel 1. Componentele celulelor Li-ion în configurație CR2032 tip *half-cell* în 2 electrozi

Electrod de referință	Chips de Li ($\varnothing = 15\text{mm}$, grosime = 1mm)
Electrod de lucru	Catod - ($\varnothing = 13\text{mm}$)
Material activ	LNMO
Separator	Glass Microfiber filters GF/D 150 mm / Whatman ($\varnothing = 19\text{mm}$)
Electrolit	1.2M LiPF ₆ in EC:EMC (3:7) + 0.5 wt.% FEC 1.2M LiPF ₆ in EC:EMC (3:7) + 4 wt.% SA
Tip celulă	Coin CR2032

Înainte de a evalua efectul aditivului într-un electrolit standard în celulele *pouch*, s-a realizat dezvoltarea și testarea formulărilor de electroliti în celule de tip *coin cell*, utilizând o configurație *half-cell*. Aditivii selectați au fost combinați în diferite concentrații cu electrolitul standard, pentru a observa impactul asupra performanțelor electrochimice.

Primul test efectuat a constat în măsurători de impedanță electrochimică, realizate într-un interval de frecvență cuprins între 500 kHz - 10 mHz, cu o amplitudine a curentului de 5 mA. Au fost testate patru celule Li-ion, dintre care două au fost presate, iar două au rămas nepresate, utilizând două tipuri de electroliti: 1.2M LiPF₆ in EC:EMC (3:7) + 0.5 wt.% FEC și 1.2M LiPF₆ in EC:EMC (3:7) + 4 wt.% SA. Rezultatele măsurătorilor de impedanță pentru toate celulele sunt prezentate sub formă de diagramă Nyquist, atât pentru celulele formate înainte de testare, cât și după testarea galvanostatică, la diferite stări de încărcare.

În Fig. 7, sunt reprezentate rezistențele de contact, la diferite stări de încărcare pentru cele 4 celule testate, înainte și după testare galvanostatică. În Fig. 7 a se observă că rezistența de contact la diferite stări de încărcare este relativ constantă, având valori între 3 Ω și 5 Ω . Cele mai mici rezistențe de contact au fost obținute la starea de încărcare de 60% dar și la starea de încărcare de 100%.

În Fig. 7 b este reprezentată rezistența de contact după testarea galvanostatică la aceleași stări de încărcare. Valorile rezistenței de contact variază între 7 Ω și 12 Ω în funcție de starea de încărcare a celulei dar și în funcție de materialul activ utilizat și electrolit.

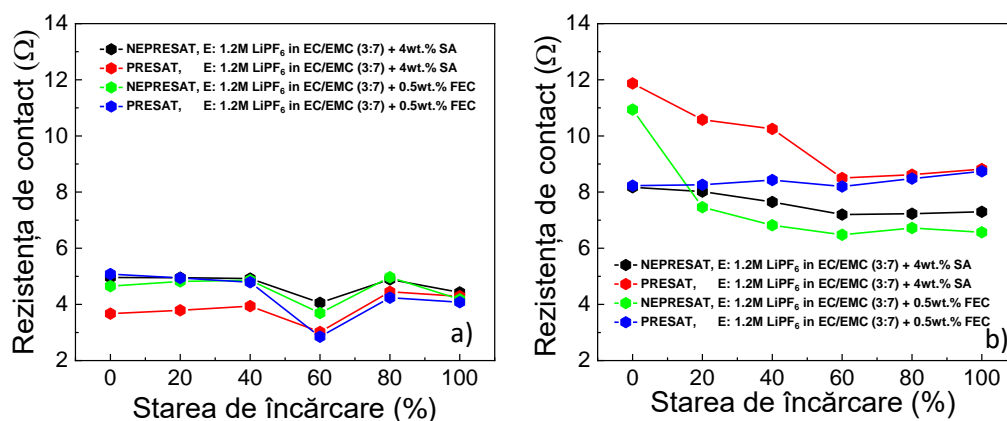


Fig. 7. Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) - LNMO, în funcție de rezistența de contact vs. starea de încărcare: a) rezistența de contact pentru celule înainte de testare, b) rezistența de contact pentru celule după testare

Rezistențele de contact pentru cele 4 celule testate sunt mai mari după testarea galvanostatică la toate stările de încărcare, indicându-ne o degradare a electrodului și a electrolitului.

Testarea galvanostatică a fost realizată în intervalul de potențial 3.0 – 4.9 V, atât pentru performanța celulelor la diferite rate cât și pentru stabilitatea ciclică a acestora, prin două protocoale:

Protocolul de performanță – celulele au fost supuse testării la diferite rate de încărcare / descărcare, începând cu o rată a curentului de C/10, crescând treptat rata curentului până la 2C, după care am revenit la starea inițială a capacității, respectiv C/10. Au fost realizate câte 5 cicluri de încărcare / descărcare la diferite rate - (C/10, C/5, C/2, 1C, 2C, C/10).

Protocol de stabilitate ciclică – în urma protocolului de performanță, testarea celulelor a continuat prin protocolul de stabilitate ciclică la o rată a curentului de 1C, timp de 500 de cicluri de încărcare / descărcare pentru determinarea capacității în timp.

În urma protocolului de performanță electrochimică, se pot observa capacități foarte bune la curenți mici de testare, atât pentru electrolitul cu 1.2M LiPF₆ in EC:EMC (3:7) + 0.5 wt.% FEC cât și pentru electrolitul 1.2M LiPF₆ in EC:EMC (3:7) + 4 wt.% SA - Fig. 8.

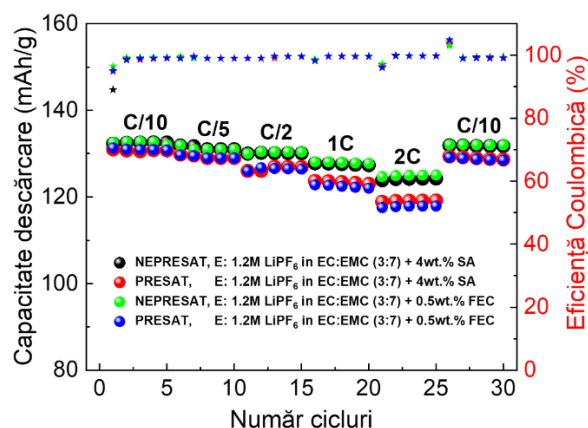


Fig. 8. Profil performanță electrochimică pentru catozii presași și nepresași, în funcție de cei 2 electrolizi utilizați, la diferite rate de încărcare / descărcare: 5 cicluri la C/10, C/5, C/2, 1C, 2C și C/10

Sunt evidențiate capacități mai mari pentru electrozii nepresați, atât pentru electrolitul $1.2M LiPF_6$ in $EC:EMC (3:7) + 0.5 wt.\% FEC$ cât și pentru electrolitul cu $1.2M LiPF_6$ in $EC:EMC (3:7) + 4 wt.\% SA$, obținându-se capacități la 1C de 127 mAh/g iar pentru electrozii presăți s-a obținut o capacitate de 123 mAh/g. Eficiența coulombică pentru ambii electroliți cât și pentru electrozii presăți și pentru cei nepresați este de peste 99% ceea ce ne indică un transfer de sarcină foarte bună între electrozi – *Tabelul 2*. Capacitatea de descărcare obținută la ultimul ciclu la C/10 este foarte apropiată de capacitatea de descărcare obținută după ultimul ciclu la C/10 realizat în primele cicluri, indicându-ne o reversibilitate a capacității bună.

Tabel 2. Valori ale capacității de descărcare (mAh/g) și eficiența coulombică CE (%) pentru cele 4 celule testate, a ciclului 5 pentru diferite c-rate-uri, în funcție de cei 2 electroliți utilizați și tipul de electrod (presat și nepresat)

Electrolit	Tip electrod	Ciclul 5 @ C/10	CE (%)	Ciclul 5 @ C/5	CE (%)	Ciclul 5 @ C/2	CE (%)	Ciclul 5 @ 1C	CE (%)	Ciclul 5 @ 2C	CE (%)	Ciclul 5 @ C/10	CE (%)
1.2M LiPF₆ in EC:EMC (3:7)+ 4 wt.% SA	NEP.	132.5	99.2	131.2	99.5	130.1	99.6	127.3	99.6	124.2	99.7	131.7	99.3
	PRES	130.7	99.0	129.0	99.2	126.86	99.5	123.0	99.5	119.1	99.7	128.6	99.0
1.2M LiPF₆ in EC:EMC (3:7)+ 0.5 wt.% FEC	NEP.	132.5	99.2	131.1	99.6	130.4	99.6	127.7	99.6	125.0	99.6	132.0	99.3
	PRES	130.8	99.0	129.2	99.5	127.4	99.5	123.0	99.7	117.8	99.7	128.7	99.1

În *Fig. 9*, este reprezentată stabilitatea ciclică după 500 de cicluri la rata de curent 1C vs. eficiența coulombică. Cea mai bună capacitate de descărcare obținută a fost pentru electrodul nepresat, testat cu electrolitul $1.2M LiPF_6$ in $EC:EMC (3:7) + 4 wt.\% SA$. După 500 de cicluri de încărcare / descărcare, capacitatea obținută pentru electrodul nepresat testat cu electrolitul $1.2M LiPF_6$ in $EC:EMC (3:7) + 4 wt.\% SA$ este de 47 mAh/g, pentru electrodul presat testat cu electrolitul $1.2M LiPF_6$ in $EC:EMC (3:7) + 4 wt.\% SA$ este de 33 mAh/g, pentru electrodul nepresat testat cu electrolitul $1.2M LiPF_6$ in $EC:EMC (3:7) + 0.5 wt.\% FEC$ este de 34 mAh/g iar pentru electrodul presat testat cu electrolitul $1.2M LiPF_6$ in $EC:EMC (3:7) + 0.5 wt.\% FEC$ capacitatea obținută este de 29 mAh/g – *Tabel 3*.

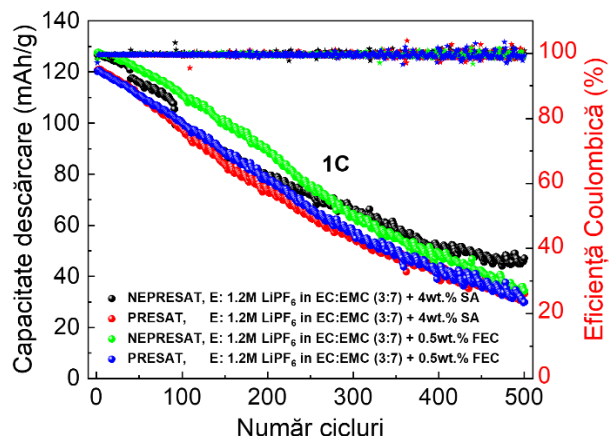


Fig. 9. Profil stabilitate ciclică pentru catozii presați și nepresați, în funcție de cei 2 electroliți utilizați, 500 de cicluri la 1C

Tabel 3. Valori ale capacității de descărcare (mAh/g) și eficiența coulombică CE (%) pentru cele 4 celule testate, a ciclului 1, 250 și 500 la rata de curent de 1C, în funcție de cei 2 electroliți utilizați și tipul de electrod (presat și nepresat)

Electrolit	Tip electrod	Ciclul 1 @1C	CE (%)	Ciclul 250 @1C	CE (%)	Ciclul 500 @1C	CE (%)
1.2M LiPF ₆ în EC:EMC (3:7) + 4 wt.% SA	NEP.	126.8	98.0	71.9	99.8	47.0	99.9
	PRES.	120.6	97.1	63.1	99.4	33.2	99.4
1.2M LiPF ₆ în EC:EMC (3:7) + 0.5 wt.% FEC	NEP.	127.5	98.1	75.0	99.9	34.3	99.0
	PRES.	120.2	97.1	65.8	99.3	29.8	99.4

Electrozii obținuți în urma procesului de depunere au fost profilați utilizând un sistem dedicat Fig. 10. Electrozii profilați au fost uscați în etuva cu vid pentru a îndepărta orice urmă de solvent. Următoarea etapă a constat în cântărirea electrozilor pentru a determina masa acestora.

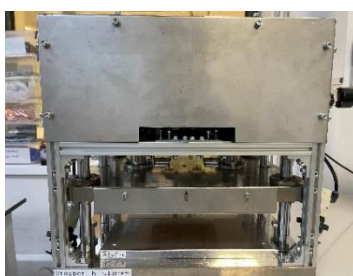


Fig. 10. Sistemul de profilare utilizat în obținerea electrozilor

Celulele de tip pouch (formate din anod, catod și separator) au fost asamblate cu ajutorul sistemului semi – automat Fig. 11. Atașarea tab-urilor la colectori de curent s-a realizat cu dispozitivul ultrasonic de sudură.



Fig. 11. Sistemul semi-automat de asamblare celule de tip pouch

Carcasele din aluminiu au fost realizate cu ajutorul echipamentului din *Fig. 12*. După împachetarea electrozilor și conectarea celor două taburi, s-a trecut la etapa următoare, care a constat în introducerea electrozilor împachetați în carcasele de aluminiu.



Fig. 12. Sistemul de realizare carcase pentru celule de tip pouch

Următoarea etapă a fost introducerea celulelor în incinta cu atmosferă controlată pentru umplerea cu electrolit, urmată de etapa de sigilare care a asigurat etanșeitatea celulei. Această etapă a fost ultima din procesul de realizare a celulelor tip *pouch* (*Fig. 13*).



Fig. 13. Sistem cu atmosferă controlată Glove - Box

În *Fig. 14* este prezentat dispozitivul utilizat în presarea celulelor de tip *pouch*. Acest dispozitiv permite aplicarea unei presiuni bine definite și stabilite asupra celulelor.

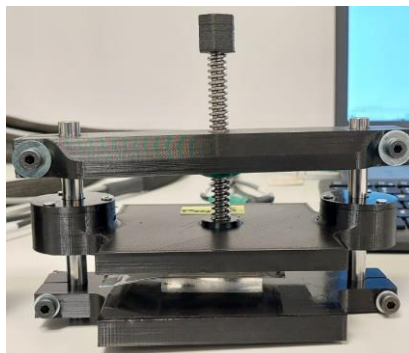


Fig. 14. Dispozitiv de presare care aplică o presiune omogenă asupra celulelor de tip pouch

Astfel, celulele realizate au fost supuse testării galvanostatice, fiind formate atât la temperatura camerei cât și la temperatura de +40 °C. Ulterior, după formatarea la diferite temperaturi, s-au realizat teste galvanostatice, urmate de măsuratori ale spectroscopiei de impedanță. În *Fig. 15* sunt suprapuse graficele testate cu cei doi electroliți: $1.2M LiPF_6$ in $EC:EMC (3:7) + 4 wt.\% SA$ și $1.2M LiPF_6$ in $EC:EMC (3:7) + 0.5 wt.\% FEC$. În celulele formate la temperatura de +40 °C, se constată o creștere semnificativă a valorii rezistenței interne și a rezistenței de contact pentru ambii electroliți, fapt ce sugerează o degradare mai accentuată a interfeței electrod/electrolit în comparație cu celulele formate la temperatura mediului ambiant. Această degradare a interfeței poate fi cauzată de reacțiile electrochimice mai intense care au loc la temperaturi mai ridicate, care pot afecta structura și proprietățile electrolitului.

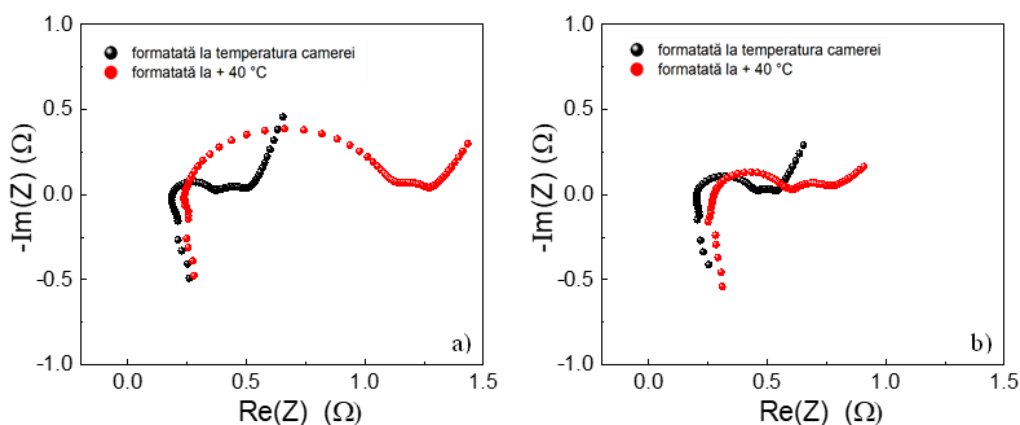


Fig. 15. Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) pentru pentru celula full-cell de tip pouch, după testarea galvanostatică: a) testată cu electrolitul $1.2M LiPF_6$ in $EC:EMC (3:7) + 4 wt.\% SA$, b) testată cu electrolitul $1.2M LiPF_6$ in $EC:EMC (3:7) + 0.5 wt.\% FEC$

Rezultatele testării galvanostatice pentru celulele testate cu electrolitul $1.2M LiPF_6$ in $EC:EMC (3:7) + 4 wt.\% SA$ formate atât la temperatura camerei cât și la +40 °C sunt suprapuse în *Fig. 16*. Capacitatea nominală obținută la rata de curent 1C pentru celula formată la temperatura camerei este de 296.07 mAh, cu o eficiență coulombică de 93.1%, iar pentru celula formată la +40 °C, capacitatea obținută este de 287.9 mAh, cu o eficiență coulombică de 95.8%. Stabilitatea ciclică după 280 de cicluri la 1C este mai mare pentru celula formată la temperatura camerei, iar eficiența coulombică pentru ambele celule este de aproximativ 100%. Capacitatea obținută după

formatare si eliminare gaze la 1C pentru celula formata la temperatura camerei este de 317.4 mAh, iar dupa 280 de cicluri de incarcare / descarcare este de 221.3 mAh, astfel retinerea capacității este de 69.7%. De asemenea, pierderea capacității este de 0.34 mA / ciclu. Capacitatea obținută pentru celula formata la + 40 °C la 1C este de 289.5 mAh, iar dupa 280 de cicluri la 1C, capacitatea a scăzut până la valoarea de 206.7 mAh așadar retinerea capacității este de 71.3% cu o pierdere de 0.29 mA / ciclu.

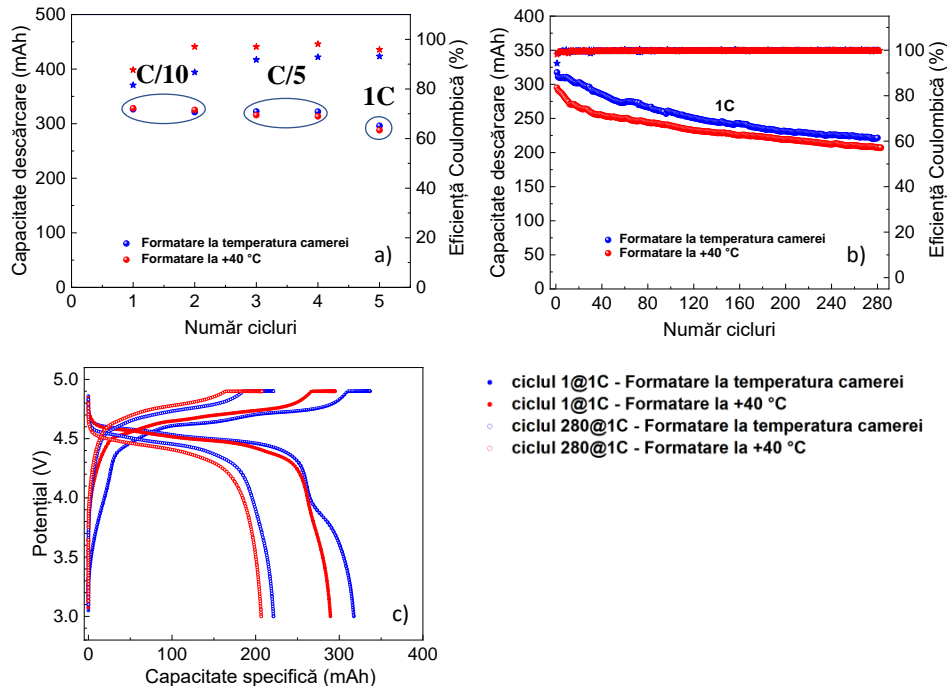


Fig. 16. Reprezentarea grafică pentru celula full-cell de tip pouch formata la temperatura camerei și la + 40°C: a) formatarea celulei (2 cicluri la C/10, 2 cicluri la C/5 și 1 ciclu la 1C, b) stabilitatea ciclică timp de 280 de cicluri la 1C și c) profilul încărcare / descărcare a primului ciclu la 1C și a ciclului 280 la 1C, testată cu electrolitul 1.2M LiPF₆ in EC:EMC (3:7) + 4 wt.% SA

Formatarea si testarea electrochimică a celulelor testate cu electrolitul 1.2M LiPF₆ in EC:EMC (3:7) + 0.5 wt.% FEC formate la temperatura camerei și la + 40°C sunt prezentate în Fig. 17. Atât capacitatea obținută cât și stabilitatea ciclică sunt mai mari pentru celula formata la temperatura camerei. Astfel, capacitatea nominală obținută la 1C pentru celula formata la temperatura camerei este de 297.2 mAh iar pentru celula formata la temperatura ridicată este de 268.8 mAh, cu o eficiență coulombică de 96.2%, respectiv 94.7%. După 280 de cicluri la 1C, capacitatea pentru celula formata la temperatura ambientală este de 277.7 mAh, iar pentru celula formata la temperatură ridicată este de 210.3 mAh. Reținerea capacității pentru celula formata la temperatura ambientală este de 87.2%, iar pentru celula formata la temperatura de +40°C este de 79.2%.

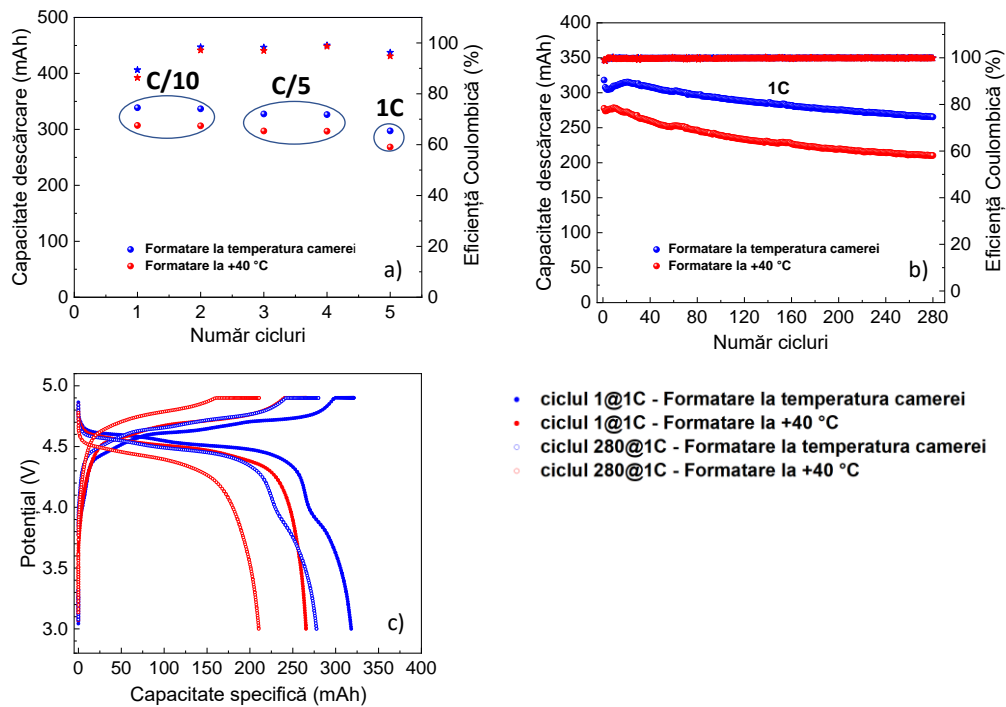


Fig. 17. Reprezentarea grafică pentru celula full-cell de tip pouch formatată la temperatura camerei și la + 40°C: a) formatarea celulei (2 cicluri la C/10, 2 cicluri la C/5 și 1 ciclu la 1C, b) stabilitatea ciclică timp de 280 de cicluri la 1C și c) profilul încărcare / descărcare a primului ciclu la 1C și a ciclului 280 la 1C, testată cu electrolitul 1.2M LiPF_6 în EC:EMC (3:7) + 0.5 wt.% FEC

Rezultatele experimentelor sunt prezentate prin intermediul graficelor de mai sus care ilustrează variația capacității, eficienței și siguranței celulelor Li-ion în funcție de temperatura de formare și în funcție de electrolitul utilizat.

Rezultatele experimentale pentru catodi pe bază de NMC811 pentru bateriile Li-ion

În aceasta parte experimentală sunt prezentate rezultatele obținute pe celule de tip *pouch single* și *multi layer*. Procesul tehnologic de realizare al electrozilor de tip *NMC811* este asemănător cu procesul tehnologic de realizare al catozilor de tip *LNMO*. Celulele de tip *single layer* au fost realizate dintr-un catod, un anod și separator, iar celulele de tip *multi layer* au fost realizate din 4 catodi, 5 anodi având același separator ca și în cazul celulelor *single layer*.

Prepararea electrolitelor aditivati cu *TMSB* s-a realizat prin combinarea în diverse concentrații a acestuia cu electrolitul standard *LP30* (1M LiPF_6 în EC:DMC 1:1), în atmosferă controlată de argon. În *Tabel 4*, se găsesc diferite procente de aditiv *TMSB* adăugate în electrolit.

Tabel 4. Sistem de electroliti folosit în celulele de tip pouch single și multi layer

	Electroliti + aditiv	Denumire celulă
NMC811/grafit Single layer	1M LiPF_6 în EC:DMC 1:1 – LP30	Electrolit std.
	1M LiPF_6 în EC:DMC 1:1 + 1 wt.% TMSB	Electrolit std.+ 1 wt.% TMSB
	1M LiPF_6 în EC:DMC 1:1 + 3 wt.% TMSB	Electrolit std.+ 3 wt.% TMSB
NMC811/grafit Multi layer	1M LiPF_6 în EC:DMC 1:1 – LP30	Electrolit std.
	1M LiPF_6 în EC:DMC 1:1 + 1 wt.% TMSB	Electrolit std.+ 1 wt.% TMSB
	1M LiPF_6 în EC:DMC 1:1 + 3 wt.% TMSB	Electrolit std.+ 3 wt.% TMSB

După umplerea cu electrolit a celulelor tip *pouch*, acestea au fost sigilate cu un sistem dedicat acestei etape. Aceste etape au fost realizate în interiorul sistemului cu atmosferă controlată.

Formatarea și testarea celulelor a fost realizată pe sistemul de testare *Neware Fig. 18*, la temperatura camerei, situată între 22°C și 25°C.



Fig. 18. Testarea celulelor de tip pouch, pe sistemul de testare

S-a folosit același protocol pentru toate celulele *single* și *multi layer*, respectiv: două cicluri la rata de curent 0.1C, două cicluri la rata de curent 0.2C și un ciclu la rata de curent 1C, în intervalul de potențial 3.0V – 4.4V. Gazele rezultate în timpul procesului de formare *Fig. 19*, au fost eliminate în sistemul cu atmosferă controlată. Ulterior procesului de degazare, celulele au fost resigilate, urmând a fi puse la testarea galvanostatică.



Fig. 19. Celulele de tip pouch multi layer NMC811/grafit după formare

Efectuarea testelor pe celulele *pouch single layer* s-a desfășurat simultan, fiind testate câte două celule pentru diferitele procente de aditiv. Celulele de tip *pouch single layer* au fost testate folosind protocolul de stabilitate ciclică.

În *Fig. 20 a* sunt prezentate rezultatele obținute pentru cei trei electroliți utilizați în testarea celulelor *pouch single layer*. Se observă o stabilitate ciclică superioară pentru celula testată cu electrolitul LP 30 + 1 wt.% TMSB, cu o retenție a capacității de peste 75% după 1000 de cicluri de încărcare/descărcare la o rată a curent de 1C *Fig. 20 b*. În cazul celulei testate cu electrolitul LP 30 + 3 wt.% TMSB, retenția capacității este de aproximativ 70% după același număr de cicluri, în timp ce celula testată cu electrolitul LP 30 fără aditiv prezintă o pierdere mai mare a capacității după 1000 de cicluri, ajungând la o retenție a capacității sub 60% după cele 1000 de cicluri. Pierderea capacității

pentru celula testată fără aditiv este de 0.074 mA / ciclu, pentru celula testată cu 1% aditiv în electrolit este de 0.049 mA / ciclu și 0.055 mA / ciclu pentru celula testată cu 3% aditiv în electrolit.

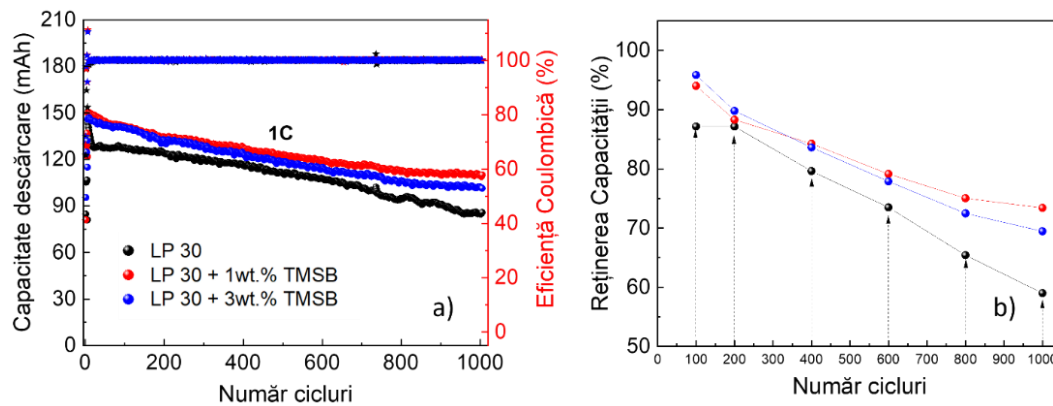


Fig. 20. Reprezentarea grafică pentru celula full-cell de tip pouch single layer NMC 811: a) profil stabilitate ciclică, 1000 cicluri la 1C, b) reținerea capacității după 1000 de cicluri, testată cu electrolitul LP 30, LP 30 + 1 wt.% TMSB și LP 30 + 3 wt.% TMSB

Testarea celulelor de tip *pouch multi layer* s-a realizat după două protocoale: protocol de performanță și protocol de stabilitate ciclică. Ca și în cazul celulelor *single layer*, a fost utilizat același electrolit, la care a fost adăugat același procent de aditiv *TMSB*.

Prin protocolul de performanță, s-a evaluat comportamentul electrochimic al celulelor în funcție de electrolitul și aditivul utilizat, la diferite rate ale curentului. Protocolul de performanță a fost realizat din 5 cicluri la diferite rate, respectiv (C/10, C/5, C/2, 1C, 2C, C/10).

Fig. 21 a și b prezintă rezultatele testării galvanostatice pentru diferitele procente de aditivi din electrolit, în cadrul celor două protocoale de testare: protocolul de performanță și protocolul de stabilitate ciclică. Diferențele de capacitate între diversele procente de aditivi sunt evidente la o rată de curent de 2C. Electrolitul LP 30 cu 1 wt.% TMSB a demonstrat cea mai bună capacitate de descărcare, urmat de electrolitul LP 30 cu 3 wt.% TMSB. În contrast, cel mai instabil electrolit a fost cel fără aditiv.

În cadrul protocolului de performanță, electrolitii cu 1 wt.% TMSB și cel cu 3 wt.% TMSB au demonstrat cea mai bună capacitate de descărcare la diverse rate ale curentului. De asemenea, cea mai mare stabilitate ciclică a fost observată după 1000 de cicluri de încărcare/descărcare pentru electrolitul cu 1 wt.% TMSB, în timp ce electrolitul fără aditiv a înregistrat cea mai scăzută performanță electrochimică.

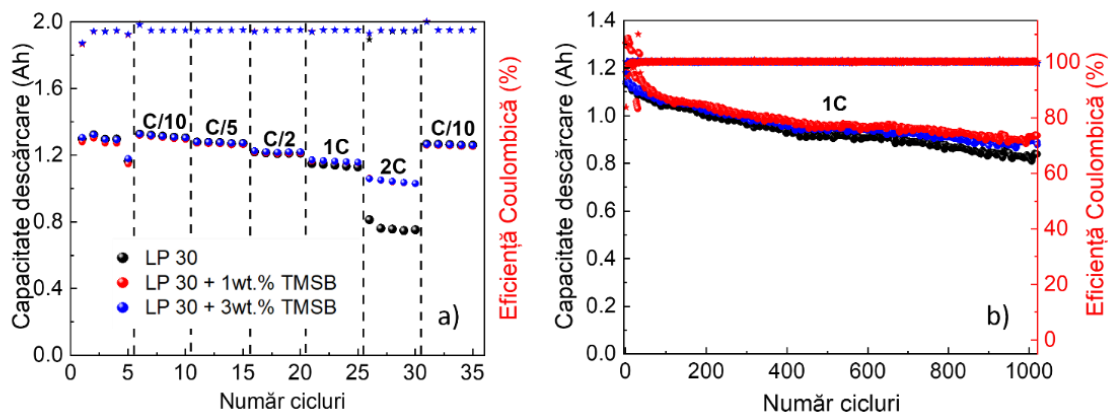


Fig. 21. Reprezentarea grafică pentru celula full-cell de tip pouch multi layer NMC 811: a) protocol de performanță la diferite rate ale curentului, b) profil stabilitate ciclică, 1000 cicluri la 1C, testate cu electrolitul LP 30, LP 30 + 1 wt.% TMSB și LP 30 + 3 wt.% TMSB

Măsurătorile EIS au fost efectuate folosind sistemul de testare Solartron **Fig. 22**, într-un interval de frecvență cuprins între 500 kHz și 100 mHz, cu o amplitudine a curentului de 5 mA.

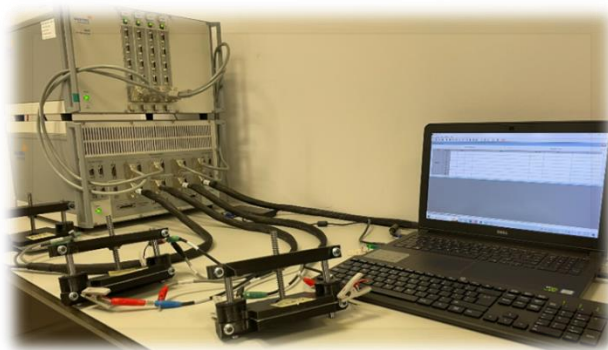


Fig. 22. Testarea celulelor de tip pouch, pe sistemul de testare

Rezultatele experimentului de impedanță sunt reprezentate grafic sub forma diagramelor Nyquist, înainte și după testarea galvanostatică **Fig. 23** pentru celulele de tip pouch single layer. Rezistențele de contact obținute pentru celulele fresh testate cu electrolitul LP 30 fără aditiv, LP 30 + 1 wt.% TMSB și LP 30 + 3 wt.% TMSB sunt de 0.32 Ω , 0.12 Ω și respectiv 0.11 Ω . După testarea galvanostatică, aceste valori au crescut la 0.35 Ω , 0.17 Ω și 0.20 Ω - **Tabel 5**. Se observă o creștere a rezistenței de contact după 1000 de cicluri de încărcare/descărcare. Aceste rezultate sugerează formarea unui strat interfață solid-electrolit stabil și un transfer mai eficient al ionilor de litiu pentru celulele testate cu electrolitul LP 30 + 1 wt.% TMSB și LP 30 + 3 wt.% TMSB. În **Fig. 23 b**, se observă formarea a două semicercuri, care sunt atribuite reacțiilor anodului și catodului.

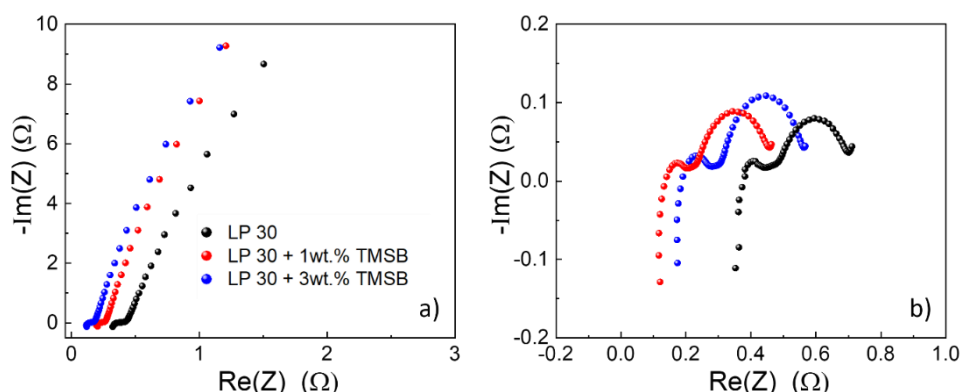


Fig. 23. Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) pentru pentru celula full-cell de tip pouch single-layer: a) înainte de testarea galvanostatică, b) după testare, testate cu electrolitul LP 30, LP 30 + 1 wt.% TMSB și LP 30 + 3 wt.% TMSB

Tabel 5. Valori ale rezistenței interne, la diferite stării, atât înainte cât și după testare, pentru celulele de tip pouch single layer, în funcție de electrolit

Electrolit	Înainte de testare (celule fresh)		După testarea galvanostatică	
	Rezistența de contact (Ω)	Rezistența la frecvența de 1kHz (Ω)	Rezistența de contact (Ω)	Rezistența la frecvența de 1kHz (Ω)
LP 30	0.32	0.39	0.35	0.45
LP 30 + 1 wt.% TMSB	0.12	0.23	0.17	0.20
LP 30 + 3 wt.% TMSB	0.11	0.15	0.20	0.27

Măsurătorile de impedanță pentru celulele de tip pouch multi layer au fost realizate în aceleași condiții ca și celulele single layer. Rezultatele sunt reprezentate grafic sub formă Nyquist Fig. 24, atât înainte, cât și după testare. Rezistențele de contact obținute pentru celulele fresh testate cu electrolitul LP 30 fără aditiv, LP 30 + 1 wt.% TMSB și LP 30 + 3 wt.% TMSB au fost de 0.09 Ω, 0.09 Ω și 0.12 Ω. După testarea galvanostatică, valorile rezistenței de contact au fost de 0.17 Ω, 0.10 Ω și 0.09 Ω - Tabel 6.

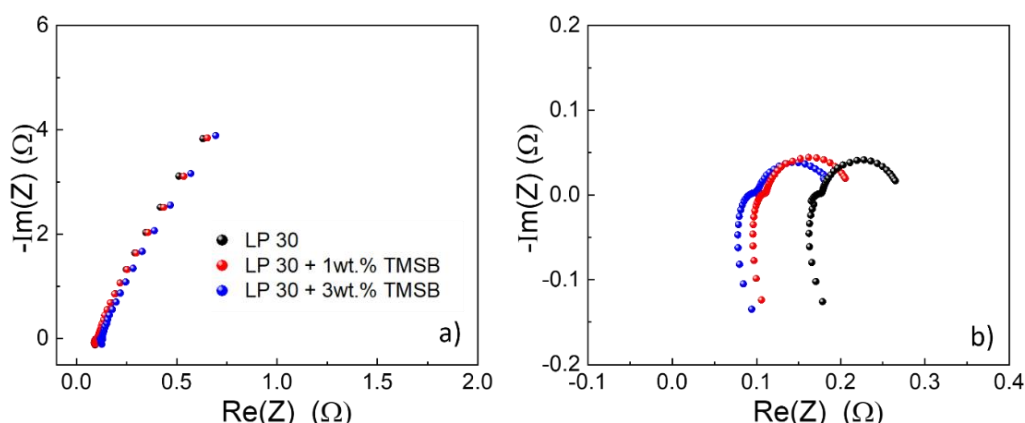


Fig. 24. Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) pentru pentru celula full-cell de tip pouch multi layer: a) înainte de testarea galvanostatică, b) după testare, testate cu electrolitul LP 30, LP 30 + 1 wt.% TMSB și LP 30 + 3 wt.% TMSB

Tabel 6. Valori ale rezistenței interne, la diferite stării, atât înainte cât și după testare, pentru celulele de tip pouch multi layer, în funcție de electrolit.

Electrolit	Înainte de testare (celule fresh)		După testarea galvanostatică	
	Rezistența de contact (Ω)	Rezistența la frecvența de 1kHz (Ω)	Rezistența de contact (Ω)	Rezistența la frecvența de 1kHz (Ω)
LP 30	0.092	0.103	0.178	0.094
LP 30+ 1 wt.% TMSB	0.092	0.101	0.105	0.107
LP 30 + 3 wt.% TMSB	0.125	0.120	0.094	0.174

În capitolul șase, se analizează performanțele obținute în urma testelor experimentale și potențialul de utilizare al bateriilor Li-ion în configurație LNMO/grafit de tip pouch cell cu accent pe aplicațiile staționare și automotiv. Studiul include o evaluare a materialului LNMO/grafit, evidențiind avantajele sale tehnice, comportamentul electrochimic și durabilitatea în diferite scenarii de utilizare. De asemenea, se evaluează potențialul semnificativ al acestui material în dezvoltarea soluțiilor energetice de viitor, subliniind capacitatea sa de a îmbunătăți eficiența și fiabilitatea în aplicațiile practice.

S-au evaluat electrochimic o serie de celule LNMO/grafit de tip pouch cell, testate cu diferiți electroliți $1.2M LiPF_6$ în EC:EMC (3:7), $1.2M LiPF_6$ în EC:EMC (3:7) + 0.5 wt.% FEC, $1.2M LiPF_6$ în EC:EMC (3:7) + 2 wt.% FEC și $1.2M LiPF_6$ în EC:EMC (3:7) + 4 wt.% SA aditiv în electrolit, la temperaturi diferite dar și protocoale de testare diferite.

Celulele au fost supuse unui proces de formare care a inclus 2 cicluri la rate de 0.1C și 0.2C, urmate de un ciclu la 1C. Apoi, a fost aplicat un protocol de testare a performanței la diferite rate, constând din 5 cicluri la rate de 1C, 2C, 5C, 10C și 15C - Fig. 25 a. După acest protocol, celulele au fost testate timp de 100 de cicluri la o rată a curentului de 1C la temperatura camerei și alte 100 de cicluri la aceeași rată de curent 1C, la o temperatură de 50 °C. Următoarea etapă a inclus 500 de cicluri la 1C la temperatura camerei, urmate de un alt test de performanță a ratei, cu 5 cicluri la rate de 0.1C, 0.2C, 1C, 2C, 5C, 10C, 15C și 0.1C. În final, a fost evaluată stabilitatea ciclurilor la 1C pentru a determina numărul de cicluri de încărcare/descărcare pe care o celulă le poate suporta înainte de a-și atinge sfârșitul duratei de viață.

Stabilitatea ciclică a celulelor a fost investigată la temperatura de 23 °C și la temperatura de 50 °C. Fig. 25 b prezintă capacitățile de descărcare după 130 de cicluri la o rată de 1C pentru diferite formulări, unde capacitățile de descărcare sunt 110.9, 115.1, 109.3 și, respectiv, 115.8 mAh g⁻¹. Creșterea capacității observată în timpul ciclării la o densitate a curentului de 1C este atribuită procesului de umectare și activare electrochimică [9]. Prin urmare, conținutul de aditivi, în special 4 wt.% SA și 0.5 wt.% FEC, contribuie în mod semnificativ la o cinetică mai rapidă, rezultând o performanță îmbunătățită a celulelor. Chiar și după mai multe cicluri, profilurile de

încărcare/descărcare ale celulelor cu 4 wt.% SA și 0.5 wt.% FEC aditiv în electrolit, prezintă o degradare minimă, demonstrând o stabilitate ciclică îmbunătățită.

Capacitățile de descărcare după 230 de cicluri electrochimice efectuate la o rată a curentului de 1C, testate la temperatura de 50 °C, pentru celulele testate cu electrolitul 1.2M LiPF₆ în EC:EMC (3:7), 1.2M LiPF₆ în EC:EMC (3:7) + 0.5 wt.% FEC, 1.2M LiPF₆ în EC:EMC (3:7) + 2 wt.% FEC și 1.2M LiPF₆ în EC:EMC (3:7) + 4 wt.% SA aditiv în electrolit, au fost raportate la 91.5, 92.9, 76.3 și, respectiv, 67.5 mAh g⁻¹. Se observă că toate celulele au prezentat o reducere a capacității, atribuită în primul rând temperaturii ridicate de testare [10, 11, 14].

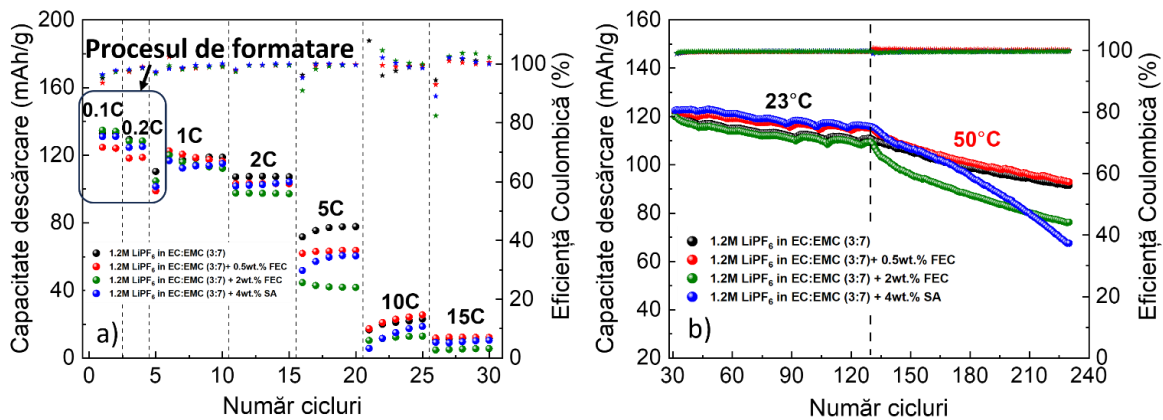


Fig. 25. a) Procesul de formare și testul de capacitate la diferite rate c, b) stabilitatea ciclurilor la temperatura camerei și la 50°C la 1C

O evaluare suplimentară a stabilității ciclice a fost efectuată pentru toate cele patru tipuri de celule. După parcurgerea a 730 de cicluri la o rată de 1C, celulele au o pierdere minimă de capacitate, Fig. 26 a. Celulele 1.2M LiPF₆ în EC:EMC (3:7) + 0.5 wt.% FEC și electrolitul 1.2M LiPF₆ în EC:EMC (3:7) au prezentat o capacitate mai mare în comparație cu celulele 1.2M LiPF₆ în EC:EMC (3:7) + 2 wt.% FEC și 1.2M LiPF₆ în EC:EMC (3:7) + 4 wt.% SA în electrolit. Fig. 26 b prezintă un alt test de capacitate care a implicat 5 cicluri la diferite rate (0.1C, 0.2C, 1C, 2C, 5C, 10C, 15C și 0.1C). Se observă o bună reversibilitate a capacității la retestarea de 0.1C. Acest lucru sugerează că interfața dintre LNMO și electrolit rămâne stabilă și nu are loc o descompunere semnificativă a materialului LNMO și/sau a electrolitului în timpul testelor de performanță, ceea ce semnifică stabilitatea lor robustă [12]. Celulele care conțin 0.5 wt.% FEC aditiv în electrolit, au demonstrat cea mai mare capacitate obținută, de asemenea, la rate diferite.

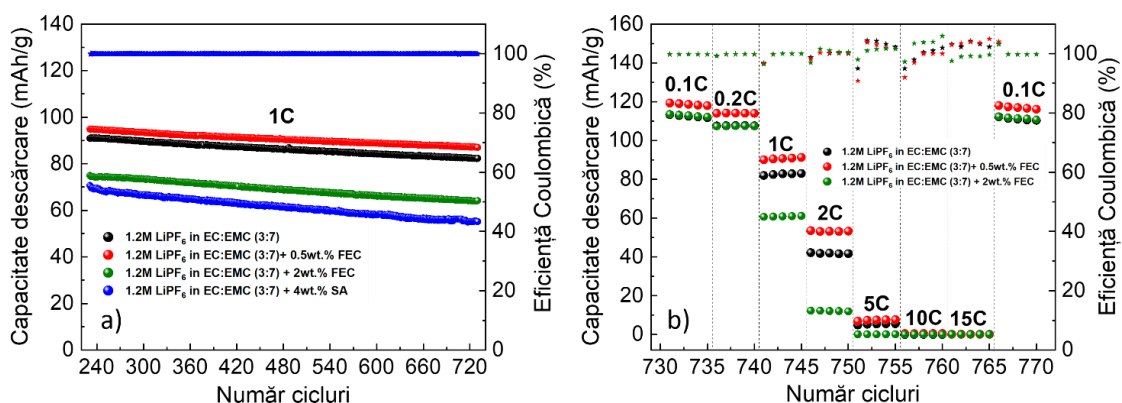


Fig. 26. a) Stabilitatea ciclului la 1C și b) capacitatea ratei la diferite rate c , 5 cicluri la 0.1C, 0.2C, 1C, 2C, 5C, 10C, 15C și 0.1C

În Fig. 27 a, o altă analiză a fost efectuată pe parcursul a 2500 de cicluri la rata de curent 1C pentru celulele cu electrolit $1.2M LiPF_6$ in EC:EMC (3:7) și pentru celulele cu $1.2M LiPF_6$ in EC:EMC (3:7) + 0.5 wt.% FEC aditiv în electrolit. S-a observat că celulele care conțin 0.5wt. % FEC au prezentat cea mai mare capacitate din toate celulele testate. Aceste rezultate privind ciclurile extinse ale celulelor cu aditivul de 0.5wt. % FEC evidențiază eficiența aditivului în electrolit prin creșterea capacității și a stabilității ciclurilor pe termen lung [13].

Celulele care utilizează 0.5 wt.% FEC aditiv în electrolit demonstrează o reținere remarcabilă a capacității care depășește 80% chiar și după ce a fost supusă la 2500 de cicluri în cadrul diverselor protocoale de testare și, de asemenea, testată la o temperatură ridicată de 50 °C. Celula care utilizează electrolitul $1.2M LiPF_6$ in EC:EMC (3:7) prezintă o retenție a capacității ușor mai scăzută, de 70%, în aceleași condiții ca și celula testată cu $1.2M LiPF_6$ in EC:EMC (3:7) + 0.5 wt.% FEC aditiv în electrolit. Cu toate acestea, celulele cu 2 wt.% FEC și 4 wt.% SA aditivi în formula electrolitului prezintă o retenție a capacității de sub 80% după primele 300 de cicluri inițiale de încărcare/descărcare - Fig. 27 b.

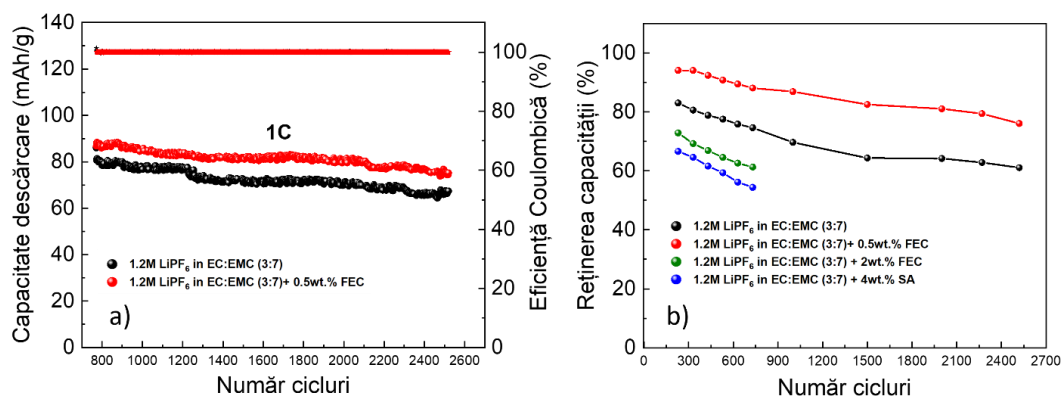


Fig. 27. a) Stabilitatea ciclării pentru electrolitul $1.2M LiPF_6$ in EC:EMC (3:7) și $1.2M LiPF_6$ in EC:EMC (3:7) + 0.5 wt.% FEC la 1C, b) reținerea capacității pentru electrolitul $1.2M LiPF_6$ in EC:EMC (3:7), $1.2M LiPF_6$ in EC:EMC (3:7) + 0.5 wt. % FEC, $1.2M LiPF_6$ in EC:EMC (3:7) + 2 wt.% FEC și $1.2M LiPF_6$ in EC:EMC (3:7) + 4 wt.% SA aditivi în electrolit

Capitolul șapte, sintetizează concluziile principale ale cercetării, subliniind contribuțiile originale aduse în domeniul bateriilor Li-ion. Sunt prezentate rezultatele cercetării din aceasta perioadă a studiului și potențialele perspective de dezvoltare în viitor.

Concluzii generale

Siguranța este o preocupare principală în aplicațiile la scară largă bazate pe bateriile Li-ion, cum ar fi sursele de energie pentru vehiculele electrice și sistemele de stocare a energiei în rețelele electrice. Aceste sisteme conțin numeroase baterii Li-ion configurate în conexiuni complexe, atât în serie, cât și în paralel, pentru a obține tensiunea și capacitatea necesară.

Defecțiunile în sistemele bazate pe bateriile Li-ion pot apărea din diverse cauze, inclusiv îmbătrânirea și condițiile de abuz, cum ar fi abuzurile mecanice, electrice și termice. Condițiile de abuz pot duce, de obicei, la defecțiuni bruște, în timp ce îmbătrânirea rezultă în defecțiuni graduale. Odată ce o baterie Li-ion se defectează, se declanșează o serie de reacții secundare, precum descompunerea și regenerarea filmului de electrolit solid, topirea separatorului pe bază de PP/PE, precum și descompunerea catodului, electrolitului și anodului. Aceste evenimente conduc la scăderea capacității, reducerea puterii, umflarea și pierderi termice, ceea ce poate conduce la emisii de fum, incendii și explozie. Cea mai frecventă cauză a pierderilor termice este scurt-circuitul intern, un mecanism care nu este încă pe deplin înțeles și necesită cercetări suplimentare. Condițiile de abuz mecanic includ șocuri mecanice, căderi, coliziuni și vibrații, în timp ce abuzul electric se manifestă prin scurt-circuite externe, supraîncărcări și supradescărcări. Abuzul termic, care poate include supraîncălzirea globală datorată temperaturii ambiante ridicate și supraîncălzirea localizată din cauza contactului slab, reprezintă o cauză directă a pierderilor termice.

Având în vedere varietatea defecțiunilor și complexitatea mecanismelor acestora, este esențial să se adopte strategii eficiente pentru îmbunătățirea siguranței sistemelor de mari dimensiuni bazate pe baterii Li-ion, în vederea diminuării riscurilor de pierderi termice și/sau incendii. Strategiile de siguranță pot fi împărțite în două categorii principale: strategii pasive și strategii active. Strategiile active de siguranță se concentrează pe prevenirea condițiilor de abuz care pot conduce la pierderi termice, în timp ce strategiile pasive vizează îmbunătățirea siguranței prin modificarea materialelor și reducerea riscurilor asociate defecțiunilor. În acest context, modificarea materialelor reprezintă cea mai fundamentală abordare pentru spori siguranța internă a bateriilor Li-ion. Totuși, modificarea materialelor cu costuri reduse și fără a compromite performanța electrochimică rămâne o provocare.

Mai multe protocoale de testare au fost dezvoltate pentru a evalua siguranța, fiabilitatea și performanța acestor baterii. Iată câteva din avantajele acestor protocoale:

Siguranță îmbunătățită:

Protocoalele de testare sunt concepute pentru a evalua siguranța bateriilor Li-ion în diverse condiții de funcționare și mediu. Acestea includ teste precum suprasolicitare, supratensiune,

scurtcircuit și temperatură extremă pentru a identifica și preveni riscurile de incendiu, explozie sau alte accidente. Testarea riguroasă conform protocoalelor stabilește că bateriile Li-ion sunt sigure pentru utilizare în aplicații variate, de la dispozitive electronice personale până la vehicule electrice și sisteme de stocare a energiei.

Fiabilitate îmbunătățită:

Protocoalele sunt formulate pentru a evalua fiabilitatea bateriilor litiu-ion în condiții normale și extreme. Aceste teste pot include cicluri repetate de încărcare și descărcare, analiza spectroscopiei de impedanță electrochimică și alte metode pentru a evalua performanța și durabilitatea celulelor pe termen lung. Prin identificarea și eliminarea potențialelor probleme în stadiile incipiente, protocoalele de testare contribuie la creșterea fiabilității și durabilității bateriilor Li-ion, reducând astfel costurile de întreținere și înlocuire.

Standardizare și comparabilitate:

Protocoalele de testare furnizează un cadru standardizat pentru evaluarea bateriilor Li-ion, facilitând compararea performanței și caracteristicilor între diferite produse și tehnologii. Această standardizare este importantă pentru industrie, permițând dezvoltatorilor să își evalueze produsele în mod obiectiv.

Îmbunătățirea inovației și eficienței:

Protocoalele de testare pot stimula inovația și dezvoltarea tehnologică prin stabilirea unor standarde ridicate pentru performanță, siguranță și fiabilitate. Prin testarea riguroasă conform acestor protocoale, dezvoltatorii sunt încurajați să îmbunătățească continuu produsele lor, să optimizeze procesele de producție și să aducă inovații care să conducă la baterii Li-ion mai eficiente și mai fiabile. Protocoalele de testare sunt esențiale pentru a asigura siguranța, fiabilitatea și performanța optimă a bateriilor Li-ion. Ele contribuie la îmbunătățirea standardelor industriale, stimulează inovația și oferă consumatorilor încredere în produsele pe care le utilizează.

Celulele Li-ion pe bază de *LNMO* reprezintă un candidat promițător pentru a deveni una dintre principalele tehnologii de stocare a energiei, datorită multiplelor avantaje, printre care se numără densitatea energetică crescută, potential ridicat, zero cobalt în componență ceea ce contribuie la scăderea costurilor de producție și la creșterea sustenabilității pe termen lung a bateriilor.

Îmbunătățirea performanței bateriilor Li-ion cu material active pe bază de *LNMO* este puternic influențată de procesul de formare, care poate fi optimizat printr-o abordare atentă și integrată. Pe lângă temperatură, alți factori precum parametrii de încărcare/descărcare, compoziția electrolitului și arhitectura electrozilor joacă un rol important în determinarea rezultatelor procesului de formare.

Studiile experimentale pe celule de tip *pouch LNMO/grafit* au demonstrat că temperatura de formare prezintă un impact semnificativ asupra performanței celulelor. Temperaturile ridicate

conduc la procese de formare mai rapide, dar pot provoca degradarea materialului activ și a electrolitului, cu efecte negative asupra capacității și durabilității celulei.

Cercetările indică faptul că temperatura optimă de formare a celulelor Li-ion cu material activ *LNMO/grafit* este situată între 20°C și 25°C. La această temperatură, se pot obține performanțe optime ale celulei, cu o capacitate și eficiență ridicată. Temperaturile în afara acestui interval pot afecta negativ performanța și pot conduce la modificări ireversibile ale celulelor Li-ion.

De asemenea, au fost testate electrochimic celule de tip *pouch NMC811/grafit* în diferite configurații *single și multi layer*, acestea au fost testate electrochimic cu electrolitul standard *LP30*, căruia i s-au adăugat diferite procente de aditiv - *trimethylsilyl borat (TMSB)*, fiind testate prin măsurători galvanostatice și prin măsurători de impedanță.

Stabilitatea ciclică a celulelor *single layer* după 1000 de cicluri la 1C, a demonstrat o pierdere de 0.049 mA / ciclu în cazul celulei testate cu 1wt.% *TMSB*, comparativ cu pierderile de 0.074 mA / ciclu și 0.055 mA / ciclu pentru celulele testate fără aditiv, respectiv cu 3% aditiv în electrolit. Studiile efectuate pe celule *multi layer* au demonstrat că 1 wt.% *TMSB* și 3 wt.% *TMSB* oferă cele mai bune rezultate la rate mari ale curentului. În ceea ce privește stabilitatea ciclică, același procent de 1 wt.% *TMSB* aditiv în electrolit, a avut cele mai bune performanțe din punct de vedere al stabilității electrochimice.

Rezultatele experimentale sugerează că *TMSB*-ul este un aditiv eficient pentru sistemele *NMC811/grafit*, îmbunătățind stabilitatea ciclică prin formarea unui strat protector subțire și rezistent la interfața electrod-electrolit. De asemenea, *TMSB - ul* contribuie la reducerea formării gazelor rezultate din descompunerea electrolitului. În cazul sistemului *NMC811/grafit*, pentru ambele configurații de celule, după 1000 de cicluri la o rată de 1C, prezența aditivului de 1 wt.% *TMSB* a condus la o îmbunătățire semnificativă a capacității de retenție, a performanței și a stabilității ciclice a celulelor, indiferent de numărul de electrozi.

Din acest rezultate, celulele testate cu material activ *LNMO/grafit* cât și celulele cu material activ *NMC811/grafit* au potențialul de a accelera dezvoltarea de soluții energetice mai sigure, mai durabile și mai eficiente. Aditivi au îmbunătățit considerabil performanțele celulelor prin stabilizarea interfețelor: a interfeței electrolit solid, a interfeței electrolit – catod dar au îmbunătățit și reducerea efectelor de degradare a electroliților și a electrozilor.

Acest studiu a avut ca obiectiv principal dezvoltarea de electrozi hibridi care să îmbine eficiența atât din punct de vedere al puterii, cât și al energiei, destinați utilizării în bateriile Li-ion de nouă generație. Cercetarea a vizat dezvoltarea unor electrozi inovatori care să optimizeze performanțele bateriilor în diferite aplicații, de la dispozitive electronice portabile până la vehicule electrice și sisteme de stocare a energiei regenerabile. Prin combinarea materialelor avansate și a diferitelor protocoale de testare, s-a urmărit crearea unor soluții eficiente, durabile și cu costuri

reduse, capabile să răspundă cerințelor de pe piața energetică globală. Rezultatele studiului aduc contribuții semnificative în direcția dezvoltării unor tehnologii de stocare a energiei mai performante, contribuind astfel la progresul sustenabilității și al inovării în sectorul energetic.

În concluzie, atât celulele *NMC811*, cât și *LNMO* reprezintă tehnologii promițătoare în domeniul stocării energiei, având potențialul de a transforma modul în care gestionăm și consumăm energia. Prin îmbunătățirea continuă a acestor tehnologii, putem avansa către un sistem energetic mai sustenabil și mai eficient. Continuarea cercetărilor și inovațiilor în domeniul acestor tehnologii este esențială pentru îmbunătățirea performanțelor și extinderea aplicațiilor. Deviza de a transforma provocările actuale în oportunități va conduce la dezvoltarea de soluții îmbunătățite care să răspundă cerințelor viitoare de energie.

Contribuții originale

Dezvoltarea de noi materiale și arhitecturi de electrozi hibridi fără cobalt (Co): S-a pus accent pe identificarea și utilizarea unor materiale inovatoare care să elimine utilizarea cobaltului, un element costisitor și problematic din punct de vedere ecologic. Scopul a fost crearea unor electrozi care să ofere performanțe superioare în ceea ce privește stabilitatea ciclului de viață, fără a compromite sustenabilitatea și accesibilitatea materialelor.

Îmbunătățirea impactului asupra mediului și a sustenabilității ecologice a bateriilor: Studiul a urmărit reducerea amprentei ecologice a bateriilor Li-ion prin utilizarea de materiale prietenoase cu mediul și prin adoptarea unor rețete prietenoase cu mediul înconjurător, prin înlocuirea solvenților organici cu solvenți apoși pentru procesarea anodului pe bază de grafit.

Optimizarea proceselor de realizare și dezvoltarea de noi protocoale de testare: O altă etapă a constat în îmbunătățirea proceselor de realizare de electrozi. Acest lucru a inclus dezvoltarea unor noi protocoale de testare, menite să asigure performanțe optime ale bateriilor în diverse condiții de utilizare. Noile protocoale de testare au fost proiectate pentru a evalua mai bine durabilitatea, stabilitatea și siguranța bateriilor.

Dezvoltarea și optimizarea celulelor Li-ion de tip pouch LNMO/grafit - prin combinarea unui design inovativ de electrod hibrid, cu o îmbunătățire considerabilă față de stadiul actual al tehnologiei Li- ion.

Dezvoltarea de celule de tip pouch NMC811/grafit, introducând un sistem de electrolit inovator, cu un grad ridicat de siguranță termică, bazat pe *LP30 (1M LiPF6 în EC1:1)* și aditivul *tris(trimetilsilil) borat (TMSB)*. Utilizarea acestui aditiv pe bază de bor *TMSB* compatibil cu ansamblul electrozi-separator a permis îmbunătățirea performanțelor electrochimice la tensiuni ridicate. Dezvoltarea de celule de tip pouch *NMC811/grafit* reprezintă o soluție economică pentru reducerea riscului de aprindere și umflare a celulelor de tip pouch, aspecte esențiale pentru aplicațiile de stocare a energiei și utilizarea în industria auto.

Diseminarea rezultatelor cercetării

Studiul de cercetare include contribuțiile autorului, dintre care se pot menționa următoarele:

1. 1 lucrare științifică trimisă spre publicare în jurnalul UPB, Seria C Inginerie Electrică și Știința Calculatoarelor, în calitate de autor principal.
2. 5 lucrări științifice publicate în reviste de specialitate cotate *ISI*, în calitate de co-autor.
3. 2 lucrări științifice publicate în reviste de specialitate cotate *BDI*, în calitate co-autor.
4. 1 participare la o conferință națională.
5. 41 de participări la conferințe internaționale.
6. 4 cereri de brevete de invenție în calitate de co-autor.
7. Membru în echipa de cercetare în 10 proiecte naționale și 2 proiecte internaționale, pe diferite tehnologii: Li-ion, Na – ion, Li-S și solid -state.

Perspective pentru aplicații viitoare și direcții de dezvoltare

Cercetările vor continua să se concentreze pe avansarea tehnologiilor de stocare a energiei, în special pe îmbunătățirea performanțelor bateriilor Li-ion și post-litiu. Este esențial să se exploreze soluții inovatoare care să răspundă cerințelor tot mai mari ale pieței, cum ar fi densitatea energetică, siguranța și durabilitatea.

Îmbunătățirea anozilor de grafit: O direcție promițătoare va fi inserarea siliconului în anozii de grafit pentru a spori capacitatea acestora. Această combinație are potențialul de a crește semnificativ densitatea energetică și eficiența generală a sistemelor de stocare.

Studii avansate asupra electroliților: Continuarea cercetărilor privind electroliții va fi crucială. Se va evalua impactul diferitelor concentrații de aditivi asupra comportamentului electrochimic al bateriilor și se va monitoriza evoluția gazelor rezultate în timpul formatării.

Implementarea tehnologiilor de monitorizare avansată: O direcție inovatoare se referă la integrarea senzorilor optici în celulele Li-ion de tip *pouch* dezvoltate. Acest sistem va permite monitorizarea în timp real a parametrilor critici, precum nivelul de încărcare, temperatura și starea de sănătate a bateriei. Monitorizarea continuă va facilita intervenții prompte în caz de detectare a problemelor, îmbunătățind astfel siguranța și fiabilitatea.

Optimizarea algoritmilor de încărcare și descărcare: Utilizarea datelor obținute prin monitorizare avansată pentru a perfecționa algoritmi de gestionare a ciclului de încărcare și descărcare va maximiza durata de viață a bateriilor. Această optimizare va avea beneficii semnificative în aplicațiile care necesită o fiabilitate crescută, cum ar fi vehiculele electrice și sistemele de stocare a energiei.

Studierea impactului asupra mediului: O direcție importantă va fi evaluarea impactului ecologic al noilor tehnologii de baterii, asigurându-se astfel noi metode de procesare a catodilor, prietenoase cu mediul.

Aplicații: O aplicație promițătoare pentru celulele dezvoltate va fi dezvoltarea dronelor de ultimă generație. Aceste baterii, datorită densității lor energetice ridicate și durabilității, vor permite dronelor să opereze pe distanțe mai mari și să rămână în aer pentru perioade de timp extinse. Aceasta va lărgi posibilitățile de utilizare a dronelor în diverse domenii, cum ar fi livrările comerciale, monitorizarea mediului, evaluarea infrastructurii și intervențiile de urgență. De asemenea, integrarea senzorilor optici și a tehnologiilor avansate va face posibile funcții noi, cum ar fi navigația autonomă și analiza în timp real a datelor, sporind astfel versatilitatea și eficiența dronelor.

În *ultimul capitol* este prezentată bibliografia din cadrul tezei, oferind o bază solidă de referințe care au susținut dezvoltarea acestei cercetări.

Bibliografie

1. <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-econ>.
2. <https://gminsights.wordpress.com/2017/03/02/lithium-ion-battery-market>.
3. Mahmud M.A.P., Huda N., Farjana S.H., Lang C., *Comparative Life Cycle Environmental Impact Analysis of Lithium-Ion (LiIo) and Nickel-Metal Hydride (NiMH) Batteries*, 5, 22, 2019, DOI:10.3390/batteries5010022.
4. <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/battery-market>.
5. <https://www.datacenterknowledge.com/business/report-lithium-ion-gain-one-third-data-center-ups-market-2025>.
6. Mauger A., Julien C.M., Goodenough J.B., Zaghbi K., *Tribute to Michel Armand: from Rocking Chair – Li-ion to Solid-State Lithium Batteries*, Journal of The Electrochemical Society, 167, 070507, 2020, DOI:10.1149/2.0072007JES.
7. Ali M., Zafar A., Nengroo S.H., Hussain S., Junaid A.M., Kim H.J., *Towards a Smarter Battery Management System for Electric Vehicle Applications: A Critical Review of Lithium-Ion Battery State of Charge Estimation*, Energies, 12 (3) : 446, 2019, DOI:10.3390/en12030446.
8. Sun J., Mao B., Wang Q., *Progress on the research of fire behavior and fire protection of lithium ion battery*. Fire Safety Journal, 120, 103119, 2021, DOI:10.1016/j.firesaf.2020.103119.
9. Fang Z., Zhang X.L., Hou X.Y., Huang W.L., Li L.B., *Submicron single-crystalline $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode with modulated Mn^{3+} content enabling high capacity and fast lithium-ion kinetics*, Rare Metals; 41 (7), 2268 – 2279, 2022, DOI:10.1007/s12598-021-01942-7.
10. Kim J.H., Pieczonka N.P.W., Li Z., Wu Y, Harris S., Powell B.R., *Understanding the capacity fading mechanism in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /graphite Li-ion batteries*, Electrochimica Acta, 90, 556 – 562, 2013, DOI:10.1016/j.electacta.2012.12.069.
11. Burak A., Matthew J. L., Tim N.R.Y., Carl T., Wolfgang Z., Daniel B., and Kristina E., *Understanding the capacity loss in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ lithium-ion cells at ambient and elevated temperatures*, The Journal of Physical Chemistry, 122, 11234 – 11248, 2018, DOI:10.1021/acs.jpcc.8b02204.
12. Ciez R.E., Whitacre J.F., *Comparison between cylindrical and prismatic lithium-ion cell costs using a process based cost model*, Journal of Power Sources, 340, 273-281, 2017, DOI:10.1016/j.jpowsour.2016.11.054.
13. Aktekin B., Younesi R., Zipprich W., Tengstedt C., Brandell D., Edström K., *The Effect of the Fluoroethylene Carbonate Additive in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Lithium-Ion Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 164 (4), A942 - A948, 2017, DOI:10.1149/2.0231706jes.
14. Zou F., Nallan H.C., Dolocan A., Qiang X., Jianyu L., Brennan M.C., John G.E., Arumugam M., *Long-life $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /graphite lithium-ion cells with an artificial graphite-electrolyte interface*, Energy Storage Materials, 43, 499-508, 2021, DOI:10.1016/j.ensm.2021.09.033.