



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Villamosmérnöki és Informatikai Kar

Villamos Energetika Tanszék

Sőrés Milán Attila

Periodikusan változó terhelés hatása Li-ion akkumulátor cellákra

TDK dolgozat

KONZULENS

Dr. Hartmann Bálint

BUDAPEST, 2018

Absztrakt

A villamosenergia-rendszerben zajló strukturális és üzemeltetési változásokra adott egyik legjelentősebb válasznak tekinthetjük az energiatárolás térnyerését. A gyártási költségek elmúlt években végbement jelentős csökkenése teret nyitott az akkumulátorok széles körű, energetikai célú felhasználása előtt, melyben mind a hálózati engedélyesek, mind az egyedi fogyasztók érdekeltek lehetnek. Ahhoz, hogy a telepítés és üzemeltetés minél előnyösebb konstrukciókban történjen, fontos szempont az eszközök használat hatására bekövetkező degradációjának ismerete.

Az e-mobilitás területén és energetikai felhasználásokban mostanra szinte mindenhol lítiumos technológiájú akkumulátorokat használnak, ezért kiemelt jelentősége van ezen típusú cellák élettartam csökkenését befolyásoló tényezők ismeretének.

Kutatásom célja, hogy meghatározzam egy választott li-ion akkumulátor cella kapacitásának változását és megfigyeljem a cella élettartamára gyakorolt hatását, abban az esetben, ha a kisütő áram az 1C és 2C tartományban periodikusan változik a mérés során. A mérések során a különböző terhelések be, illetve ki kapcsolásával alakul ki a terhelési profil. Két különböző típusú mérést végeztem el, az első típust állandó ellenállással, a második esetben pedig a kapcsolások között állandó árammal terhelve. Az összehasonlíthatóság érdekében folyamatosan vizsgáltam egy olyan cellát is, melynek terhelése nem változott a mérés során, ezt tekintettem referenciának. Minden mérésnél rögzítettem a környezeti hőmérséklet értékét is, hogy pontosabb képet alkothassak a cellák viselkedéséről. A mérések kiértékelését az általam megvalósított szoftverekkel valósítottam meg. A mérések alapján a periodikusan változó terhelés hatására a cellából kivehető kapacitás csökkenése figyelhető meg.

Tartalomjegyzék

Absztrakt.....	i
Tartalomjegyzék	ii
1 Bevezetés.....	4
2 Akkumulátor technológiák	6
2.1 Ólom-sav akkumulátorok	6
2.2 Ni-Cd akkumulátorok.....	7
2.3 Ni-MH akkumulátorok	7
2.4 Kutatás alatt lévő technológiák	8
2.4.1 Nátrium-kén akkumulátorok	8
2.4.2 Lítium-kén akkumulátorok	8
2.5 Lítium-ion akkumulátorok	9
2.5.1 LiCoO ₂ (LCO).....	9
2.5.2 LiMn ₂ O ₄ (LMO)	10
2.5.3 LiNiMnCoO ₂ (NMC, INR)	10
2.5.4 LiFePO ₄ (LFP).....	10
2.5.5 LiNiCoAlO ₂ (NCA, IMR).....	10
2.5.6 Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ (LTO)	10
3 Vizsgálati módszerek	12
3.1 Kisütés	12
3.2 Az akkumulátorcellák töltése	13
3.3 Belső ellenállás	14
3.4 Kapacitás- és teljesítményvesztés főbb okai	14
4 A mérés leírása	15
4.1 Állandó ellenállású mérés	16
4.1.1 Mérési elrendezés	16
4.1.2 Mérésadatgyűjtés.....	17

4.2	Állandó áramú mérés	17
4.2.1	Mérési elrendezés	17
4.2.2	Mérésadatgyűjtés.....	18
5	Mérési eredmények	19
5.1	Referencia mérés.....	19
5.2	Referencia mérések eredményeinek feldolgozása	20
5.3	Változó terheléssel történő mérések	22
5.3.1	50%-os kitöltés állandó ellenállással	22
5.3.2	50%-os mérés eredményeinek kiértékelése	24
5.3.3	25%-os kitöltés állandó ellenállással	25
5.3.4	Periodikusan változó árammal történő kisütés.....	26
6	Eredmények értékelése.....	30
6.1	Eredmények periodikusan változó ellenállás esetében	31
6.2	Eredmények periodikusan változó áram esetében	33
6.3	Statistikai értékelés.....	35
6.3.1	Periodikusan változó ellenállás	35
6.3.2	Periodikusan változó áram	37
6.3.3	Hőmérsékleti korreláció	40
6.3.4	Hatások a cella élettartamra	41
7	Összefoglalás	43
8	Irodalomjegyzék	1

1 Bevezetés

Az elmúlt években egyre szélesebb körben terjed a villamosenergia-rendszerekben a megújuló erőforrások használata; jellemzően a nap és szélenergia részaránya növekszik. A környezettudatosság nem csak a villamosenergia-rendszert érte el, de a közlekedési eszközök fejlődésére is hatással van. A kötöttpályás közlekedés esetében már régóta jelen vannak a villamos hajtások, azonban az elmúlt évtizedekben megjelent hibrid és plug-in hibrid rendszerű hajtások is. Napjainkra pedig elérhetővé váltak a tisztán elektromos meghajtással rendelkező személygépjárművek, buszok és kamionok. Annak ellenére, hogy jelenleg részarányuk még alacsonynak mondható az összes használatban lévő járműhöz képest, a tendenciák azt mutatják, hogy idővel ezen közlekedési és szállító eszközök igen jelentős hatást gyakorolhatnak a közlekedésre.

A két esetben közös, hogy szükség van valamilyen energiatároló egységre a rendszerben. Míg a nagy villamosenergia-rendszereknél az akkumulátorok mellett több lehetőség is elképzelhető (ilyenek például a szivattyús tározós erőmű, sűrített levegős tározó), a járműhajtásoknál lényegében az akkumulátoros technológia, illetve az akkumulátor valamilyen hibrid rendszerben üzemeltetve jelentik a jelenleg legelterjedtebb megoldást.

A kutatásom célja ennek megfelelően az akkumulátorok, azon belül is a lítium-ion akkumulátor cellák vizsgálatát jelentette. A dolgozatom elején röviden összefoglalom a gyakorlat szempontjából fontosabb akkumulátoros technológiákat, összehasonlítva a Li-ionos technológiával. Ezt követően bemutatom az alkalmazott Li-ion akkumulátorok leggyakoribb típusait, majd ezt követően a vizsgálni kívánt típust. Fontos megjegyezni, hogy ezek az összefoglalások a teljesség igénye nélkül készülnek, azaz lesznek olyan technológiai megoldások, melyek nem kerülnek bemutatásra. Ennek oka, részben a már több, mint 100 éve kutatott akkumulátorok fajtáinak terjedelme, részben az, hogy alapvetően a dolgozatomnak nem ez a célja. A vizsgálataim során egy akkumulátor cella kapacitásának változását vizsgáltam kisütés közben periodikusan változó terhelés esetén. A periodikusan változó terhelés a mérések első részében állandó ellenállást, míg a második felében állandó terhelő áramot jelentett. Ez a gyakorlati alkalmazások tekintetében például egy villamos autó gyorsítását jelenti, mert ilyenkor nagyobb áramot kell felvennie. A dolgozatomban bemutatom a mérési elrendezést, és a méréshez felhasznált eszközöket és szoftvereket. A mérések első részében a mérést és adatgyűjtést egy NI USB 5132-es oszcilloszkóppal végeztem, melynek használatához a LABView szoftvert használtam, ebben hoztam létre egy egyszerű mérésadatgyűjtő rendszert. A mérés során az adatokat MATLAB segítségével dolgoztam fel és jelenítettem meg, melyhez szintén készült egy kiértékelő program. A félév során lehetőségem adódott a mérések során állandó áramú kisütőberendezés használatára is, így az utolsó méréseket már ezzel a Junszi iCharger DUO eszközzel végeztem. Az eszköznek beépített funkciója a mérésadatgyűjtés, így csak a mérés során kapott eredmények kiértékelése vált szükségessé,

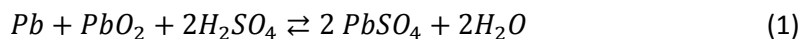
melyeket MS Excellel valósítottam meg. A mérések alapján a periodikusan változó terhelés hatására a cellából kivehető kapacitás csökkenése figyelhető meg, továbbá a cella élettartamára is negatívan hat a periodikus terhelés alkalmazása.

2 Akkumulátor technológiák

Az akkumulátoros technológiák kutatása hosszú időre nyúlik vissza, a ma használt ólom-sav akkumulátorok őseit a XIX. második felében találták fel, így ezen technológia esetében a kutatások már több, mint másfél évszázada tartanak. Természetesen ez idő alatt, más technológiákat is felfedeztek, melyeket folyamatosan fejlesztették, illetve napjainkig fejlesztik. Ennek megfelelően a gépjárművekben már régóta megtalálhatók az akkumulátorok, ám manapság az e-mobilitás terjedésének következtében egészen más követelményeknek kell megfelelniük. Érdekes, hogy az akkumulátorok, mint rendszerszintű tárolók használata, már viszonylag korán alkalmazásra került. A korai DC rendszerekben is használtak akkumulátorokat energiátárolásra, ám végül a váltakozó áramú hálózat elterjedése jó időre kiszorította őket erről a területről. Annak ellenére, hogy vannak más rendszerszintű tárolásra alkalmas technológiai megoldások, például a szivattyús energia tározók, a megújuló energiatermelés elterjedése, és különösen a hozzájuk kapcsolódó teljesítményelektronikai eszközök ezeknél a módszereknél gyorsabban szabályozható tárolók használatát teszik szükségessé.

2.1 Ólom-sav akkumulátorok

A technológia alapját az ólom (Pb) elektródák és kénsav (H_2SO_4) reakciója adja. [1] A kezdetben kis tárolóképességet a folyamatos fejlesztésekkel sikerült jelentős mértékben növelni, így a mai napig használják a korszerű változatait. A ma használt akkumulátorok készülhetnek ún. VLRA (Valve Regulated Lead-Acid) technológiával, melyek már csak kis mennyiségű elektrolitot tartalmaznak, például zselé formájában. Egy másik elterjedt konstrukció a felitatott üvegszálas (AGM) típusú akkumulátor. Léteznek olyan technológiák is, melyeknél szén használnak valamilyen formában az akkumulátor tulajdonságainak javítása céljából. Ez különösen az elmúlt húsz évben van terjedőben, mivel így a szuperkapacitásokéhoz hasonló adottságokat lehet elérni. Nem elhanyagolható az akkumulátorok esetében az újrahasznosíthatóság kérdése. Ebből a szempontból fontos kiemelni, hogy a savas akkumulátorok esetében ez a kérdés már megoldott, a nyugati országokban az újrahasznosítás aránya közelíti a 100%-ot. [2] Az ólomsavas akkumulátorok kémiai folyamatainak alapját az (1) egyenlet írja le.



Az anódot ólom-dioxid, míg a katódot ólom alkotja, az elektrolit pedig hígított kénsav. A cellafeszültség értéke közelítőleg 2 V.

Ezeknek az akkumulátoroknak napjainkban még mindig hatalmas piaci részesedésük. Részben az autóiparnak köszönhető, hiszen a hagyományos, belső-égésű motorokkal szerelt gépjárművekben jellemzően ilyeneket alkalmaznak; itt a piaci forgalom nagyjából 25 Mrd dollár körül alakult 2015-ben. Másrészt az iparban alkalmazott akkumulátorok járulnak ehhez hozzá közel 10 Mrd dolláros forgalommal. Fontos kiemelni, hogy

a rendszerszintű energiátárolás további követelményeket támaszt, jelenleg is fejlődő piaccal, így külön szektorként érdemes tekinteni. [3]

Fontos megjegyezni, hogy az ólom sav akkumulátorok cellafeszültsége alacsonyabb a Li-ion cellákénál. Nagy előnye a típusnak, hogy viszonylag olcsó 300 és 600 USD/kWh között. Komoly hátrányt jelent azonban az alacsony energiasűrűsége 30-50 Wh/kg. [4]

2.2 Ni-Cd akkumulátorok

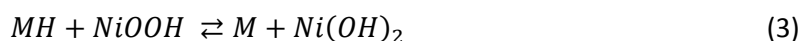
Nem sokkal az ólom-sav technológia után jelent meg, kutatásának és alkalmazásának szintén közel 100 éves történelme van. Azért is érdemes megemlíteni ezt a típust, mert a gyakorlati alkalmazására is találhatunk példát. Az USA-ban Alaszkában üzemel egy 27 MW-os akkumulátor telep nikkkel-kadmium cellákkal. [5] Bár még ma is kaphatók ilyen akkumulátorok, a piacról szinte teljesen kiszorultak, köszönhetően a később részletesebben is tárgyalt Ni-MH és Li-ion technológiáknak, továbbá a környezeti terhelés miatti betiltásuknak. Felépítésüket tekintve a pozitív elektróda nikkkel-hidroxid, a negatív elektróda pedig kadmium hidroxid. Egyik legnagyobb hátránynak maga a kadmium mondható, ami erősen mérgező. A kadmiumot használó akkumulátorokat a (2) egyenlet írja le [9] alapján.



Az előző típusal összehasonlítva alapvetően drágább megközelítőleg 1000 USD/kWh azonban nagyobb energiasűrűséggel rendelkezik (50-75 Wh/kg), igaz ez még mindig jóval elmarad a lítiumos technológiáktól. [6] További előnyük, hogy nagy terheléseket is elvisel, a hátránya a memória effektus.

2.3 Ni-MH akkumulátorok

A nikkkel-fém-hidrid akkumulátorok kifejlesztése és piacra kerülése, az 1970-es '80-as években történt. A technológia részben hasonló a Ni-Cd akkumulátorokhoz, amelyek korábban igen elterjedtek voltak, azonban az nikkkel-fém-hidrid és lítium alapú technológiák visszaszorították a piacukat. Elsősorban a 90-es években jelentettek komoly potenciált, mert energiasűrűségben meghaladták az akkori Ni-Cd technológiát, illetve kisebb környezeti terhelést jelentettek. Tömegre vonatkoztatott fajlagos energiájuk jelentősen meghaladja a hagyományos ólom-sav és lúgos akkumulátorokat is. Az e-mobilitás akkoriban meglévő problémáira is megoldást jelentettek, így sokáig ilyen akkumulátorokkal működtek a hibrid személyautók. A kereskedelmi forgalomban kapható akkumulátorok energiasűrűsége meghaladta a 80 Wh/kg-ot, illetve egyes esetekben közelítette a 100 Wh/kg értéket. Napjainkra ez a technológia is fejlődött így már nem ritka a 120 Wh/kg sem, ám ez még mindig jelentősen elmarad a lítiumos technológiától. A nikkkel-fém-hidrid akkumulátorok kémiai folyamatait a (3) egyenlet írja le. [7] [8]



Annak ellenére, hogy a Li-ion és Li-polimer technológiák visszaszorították a piacukat, a mai napig elérhetőek és használtak különböző ipari alkalmazásokban.

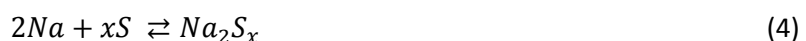
2.4 Kutatás alatt lévő technológiák

Az akkumulátorok tulajdonságainak javítása érdekében jelenleg is rengeteg kutatás folyik. Részben új anyagokkal, ötvözetekkel kísérleteznek, részben a már korábban felfedezett típusokat igyekeznek ipari használatra alkalmassá tenni. Ezen új technológiák közül itt kettőt mutatok be röviden, melyek idővel a lítiumos akkumulátorokat is kiválthatják bizonyos alkalmazási területeken. A két típus, melyeket kiválasztottam a nátrium-kén és lítium-kén technológia.

2.4.1 Nátrium-kén akkumulátorok

A nátrium kén technológia fejlesztése nagyjából megegyezik a lítium ionos technológia fejlesztésével. Fajlagos energiájuk igen nagy, és a ciklikus életartamuk is hosszúnak mondható. A technológia a korábbiakhoz képest igen speciális, olyan értelemben, hogy a megfelelő működés biztosításához 300°C – 350 °C hőmérséklet szükséges. Így kialakításából adódóan csak megfelelő hőmérséklet felügyeleti rendszerrel alkalmazható. Ha a megfelelő üzemeltetési körülményeket biztosítják, úgy nagy rendszerszintű feladatok ellátására is képes lehet. Többféle nátrium alapú technológia is létezik, ám ezek közül a Na-S változatot kutatják a legtöbben. Igen nagy potenciállal rendelkezik ugyanis egyrészt az alapanyaga olcsóbb, mint a lítium, másrészt sokkal gyakoribb és könnyebben kitermelhető. Hátránya, hogy viszonylag kis cellafeszültség érhető el, minden változat esetében kevesebb, mint 3 V. A kutatása és fejlesztésének központja Japánban van, ahol már készítettek 34 MW-os tárolót, egy 51 MW-os szélenergia tárolóhoz. [9]

A nátrium-kén akkumulátorok kémiai folyamatait a (4) egyenlet írja le. [9]



Ki kell emelni ennél a technológiánál, hogy igen magas hőmérsékleten üzemel, ez pedig nem csak a kapacitásváltozását befolyásolja az akkumulátoroknak, de a biztonsági kérdéseket is előtérbe helyezi. 2011 szeptemberében volt is példa súlyos tüzesetre. Továbbá a magas hőmérséklet miatti korrózió még mindig az egyik legfontosabb gátja a technológia terjedésének. A jelenlegi kutatások leginkább arra irányulnak, hogy szobahőmérsékleten üzemelő cellákat lehessen létrehozni. [10]

2.4.2 Lítium-kén akkumulátorok

Annak ellenére, hogy ez a technológia is lítium alapú érdemes külön kezelni a lítium-ionos akkumulátor technológiáktól. Már az 1960-as évek elején felfedezték ezt a típust, azonban az előnyei ellenére sokáig nem kapott jelentős szerepet az akkumulátor piacon. Elméletileg elérhető lenne ezzel a típussal a 2500 Wh/kg energiasűrűség, ami igen jelentősnek mondható. További előnye, hogy a kén, mint alkotóeleme igen olcsó.

Hátrányai, amelyeket igen sokáig nem sikerült leküzdeni, a nagy belső ellenállása, fokozatos kapacitásvesztés és a nagymértékű önkisülés. Bár nem sikerült minden problémát megoldani a folyamatos kutatások és fejlesztések egyre nagyobb mértékben küszöbölik ki ezen akkumulátortípus problémáit, így napjainkban is fontos kutatási témának számítanak. A cellafeszültségük alacsonyabb, mint a Li-ionos celláké, jellemzően a 2,8 és 1,5 V-os tartományban mozog a kisütés során. Azonban különböző adalék anyagok segítségével meg lehet növelni a cellafeszültséget. Az élettartam számot is sikerült megnövelni, az új cellák már akár 500 ciklust is képesek komoly kapacitásvesztés nélkül kibírni. [11]

2.5 Lítium-ion akkumulátorok

Az egyes akkumulátor típusok bemutatását végül a lítium-ion „család” ismertetésével zárom. Maga a kifejezés, hogy lítium-ion alapvetően rengeteg különböző ötvözzel rendelkező, lényeges tulajdonságaikban is eltérő akkumulátorokat jelöl.

Magukat a lítium alapú technológiákat a hetvenes évektől fejlesztik, a kilencvenes években történő piacra kerülésük után pedig mára a legmeghatározóbb technológiának számít az akkumulátorok fejlesztésének területén. Az első típusnak az anódja volt lítium, míg a katód titán-szulfidból készült. A fejlesztések során rengeteg anyaggal kísérleteztek / kísérleteznek, így mostanra igen sok fajtája van ennek a technológiának. A kezdeti fejlesztéseket a telekommunikáció hívta életre; itt gyakorlatilag 100%-os a részesedésük. Ma az e-mobilitás és rendszerszintű energiatárolás jelentik az új kihívásokat. Az elektromos hajtások területén nem csak a szárazföldi járművek esetén rendelkezik potenciállal, de akár a vízi- és légitözlekedés területén is. Ezek az alkalmazások mára már nem csak a kutatások szintjén léteznek, de gyakorlati megvalósításokat is találhatunk, egyre több autógyártó rendelkezik teljesen elektromos személygépjárművel. Már rendszerszintű alkalmazásra is van példa nemcsak külföldön, mint Kalifornia, vagy Ausztrália, de hazánkban Budapesten is átadtak egy kisebb méretű energiatárolót. Elterjedésüket segíti az előzőekhez képest magas energia sűrűségük (150-250Wh/kg), ezzel összefüggésben az alacsony tömegük; nincsen memória effektus, szemben a nikkal alapú akkumulátorokkal és nem tartalmaznak mérgező anyagokat. Hátrányai közül megemlíthető a viszonylag magas ár és a felügyeleti rendszer kiépítése. [6]

Mivel az alkalmazása ilyen széleskörű kiemelkedően fontos ezen akkumulátoros technológiák áttekintése. Az áttekintéshez legfontosabb szempontokat az *1. Táblázat* tartalmazza. [12]

2.5.1 LiCoO₂ (LCO)

Az akkulátor anódja lítium-kobalt-oxid a katód grafit. A telekommunikációs eszközökben elterjedten használták, mert nagy a fajlagos energiája. A használata mára visszaszorulóban van az alacsony élettartam és alacsony hőmegfűtása miatt. Az 1C-nél nagyobb árammal való töltése és kisütése csökkenti az élettartamát. Előállítás is költségesnek mondható. [13], [14]

2.5.2 LiMn_2O_4 (LMO)

Anódja lítium-mangán-oxid. Az előzőnél kisebb fajlagos kapacitás jellemzi, viszont a hőmegfutása jelentősen nagyobb így ebből a szempontból biztonságosabb. Élettartama megközelítőleg azonos a lítium-kobalt típusal. [13], [14], [15]

2.5.3 LiNiMnCoO_2 (NMC, INR)

A katódja lítium-nikkel-mangán-kobalt oxid, ez az egyik legjobban használható lítium ionos akkumulátor technológia. Nagy fajlagos energiával rendelkezik (140-200 Wh/kg), illetve egyes típusai akár 20C folyamatos kisütést is lehetővé tesznek. Az előző kettőnél hosszabb az élettartama (1000-2000 teljes töltés-kisütés ciklus), a hőmegfutása alacsonyabb ugyan a mangán-oxid változatnál, de még így is biztonságosan üzemeltethető. [14], [15]

2.5.4 LiFePO_4 (LFP)

A lítium-vas-foszfát katódú akkumulátor típusok a legbiztonságosabbak az összes lítium ionos technológia közül, kevésbé érzékenyek a körülményekre. Kisebb az energiasűrűségük, viszont akár 25C-vel is kisüthetők. Hosszú ciklikus élettartammal rendelkeznek a hőmegfutasuk ezeknek az akkumulátoroknak a legmagasabb 270 °C. Előnyei közé tartozik továbbá a kisebb előállítási költség is. Hátránya a viszonylag nagy önkisülés. [13], [14], [15]

2.5.5 LiNiCoAlO_2 (NCA, IMR)

Hasonló a NMC technológiájú akkumulátorokhoz, a legnagyobb energiasűrűséggel rendelkezhet. Viszonylag alacsony a hőmegfutasa és ciklikus élettartam ennek ellenére használják az elektromos járműveknél is. Jelenleg is folynak a kutatások, hogy növeljék az üzembiztonságát. [14], [15]

2.5.6 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)

A lítium-titán alapú akkumulátorok voltak az első lítium ionos cellák. Kisebb energiasűrűséggel rendelkeznek az előzőekben bemutatott technológiáknál, viszont egyértelműen ezeknek van a legnagyobb ciklikus élettartamuk. Akár 10C-vel is kisüthetők és hőmegfutas szempontjából a biztonságosabb típusok között található. [15]

1. táblázat Lítium ionos akkumulátor technológiák összehasonlítása

Típus	Névleges cellafeszültség [V]	Fajlagos energiasűrűség [Wh/kg]	Ciklikus élettartam	Hőmegfűtés [°C]
LiCoO₂	3,6	150 – 200	500 – 1000	150
LiMn₂O₄	3,7	100 – 150	1000 – 1500	250
LiNiMnCoO₂	3,6 – 3,7	150 – 220	1000 – 2000	210
LiFePO₄	3,2 – 3,3	90 – 140	1000 – 2000	270
LiNiCoAlO₂	3,6	200 – 260	1000-1500	150
Li₄Ti₅O₁₂	2,4	50 – 80	3000 – 7000	nagy

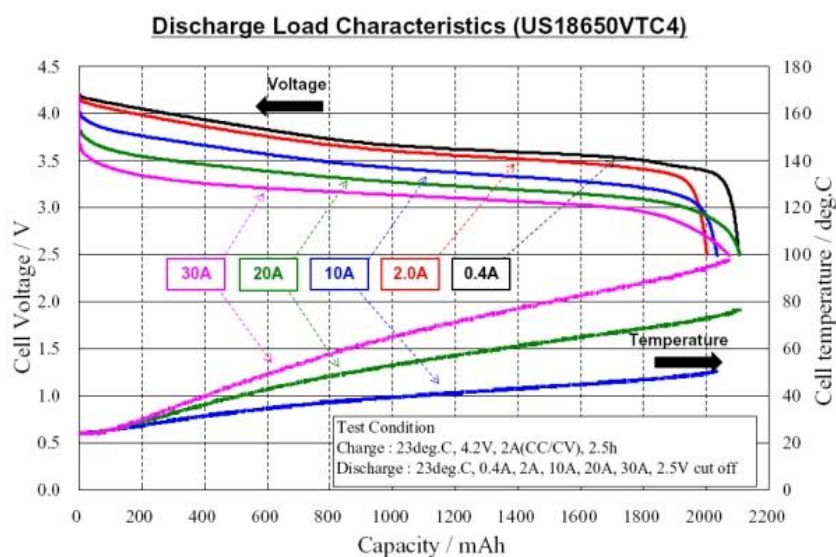
3 Vizsgálati módszerek

Mielőtt a cellák periodikus árammal történő vizsgálatára térnénk, érdemes áttekinteni az általánosan alkalmazott vizsgálati módszereket és ezekből meghatározott paramétereket, melyeket az akkumulátor cella gyártók az adatlapokon is megjelenítenek. Ezen felül érdemes megvizsgálni, hogy általánosan milyen tényezők befolyásolják a cellák kapacitását és élettartamát (SOH).

3.1 Kisütés

Minden adatlapon megjelennek az állandó árammal (CC) végzett kisütések görbéi. Általában több különböző áramra is elvégzik ezeket a kisütéseket, jellemzően egy 1C alatti méréstől, pl. 0,2C-től nagyobb áramokig, jellemzően a maximális kisütési áramig. A C-vel jelölt kisütőáram egy általánosan használt jelzés, azért, hogy összehasonlíthatóak legyenek a különböző cellák mérési adatai. 1C jelenti azt az áramot, amivel 1 óráig tart a cella kisütése. Egy 2000 mAh cella esetében ez 2 A áramerősségnek felel meg, míg egy 3600 mAh esetben 3,6 A. Ezeknek a méréseknek az elvégzése azért fontos, mert a cellák kapacitása változik a kisütő áram nagyságával és a környezeti hőmérséklettel is [16]. Például [17] alapján egy LFP cella 600 teljes töltés-kisütési ciklus után – ahol a kisütés 1C-vel történt – 45°C-on kezdeti kapacitásának 14,3% százalékát veszítette el, míg -10°C-on a százalékos kapacitás csökkenés már 25,8% volt. A cellák szempontjából a 20 és 30 °C közötti környezeti hőmérséklet mondható optimálisnak.

A kisütési görbéken jellemzően a cella feszültséget ábrázolják a kisütési mélység (DOD) függvényében, ahogyan az 1. ábrán is látható. Fontos megjegyezni, hogy a Li-ionos technológia esetében a feszültség és DOD egyértelmű hozzárendelést valóst meg, melynek nagy szerepe van a modellezési eljárásokban, és abban, hogy a feszültség értékéből egyértelműen következtethetünk a töltöttségi állapotra.

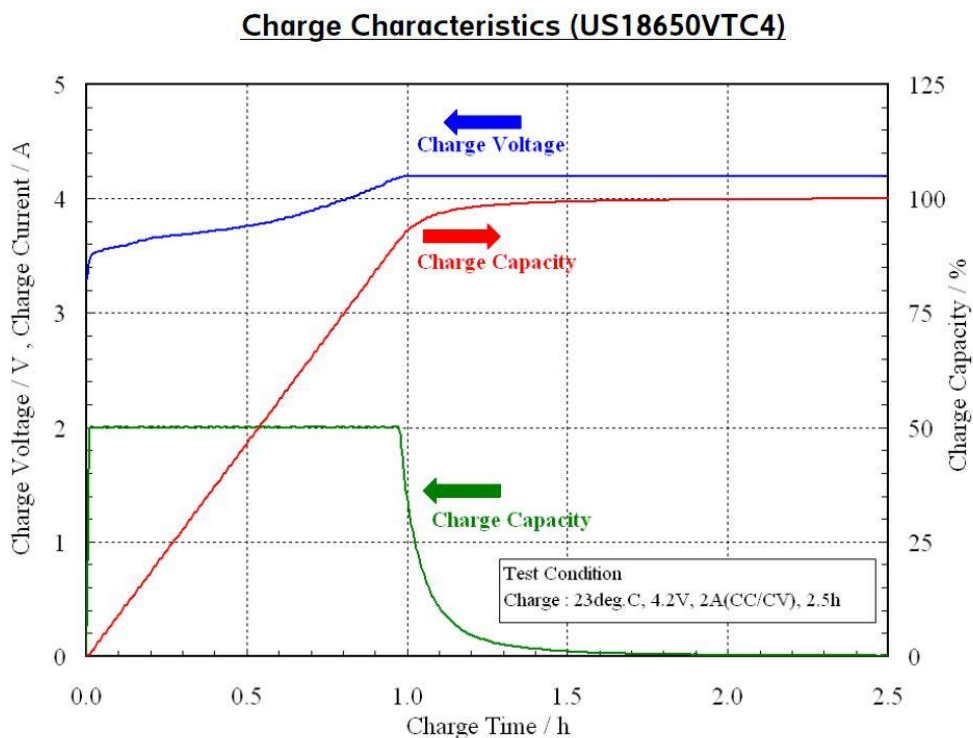


1. ábra SONY VTC4 Kisütési karakterisztika [18]

Látható, hogy a kisütéseket különböző áramokkal az engedélyezett legkisebb feszültségig végezték. Kisütni ennél a végfeszültségnél tovább elméletben lehet, azonban nem célszerű, egyrészt azért, mert ezen a tartományon a cella feszültsége nagy meredekséggel esik így energiát már nem képes leadni. A nagyobb elektrokémiai problémát az jelenti, hogy a cella ilyenkor mélykiszülésbe kerül, ami akár tönkre is teheti az akkumulátort. Az 1. ábrán továbbá látható, hogy a kisütések következtében hogyan emelkedik a cellák hőmérséklete.

3.2 Az akkumulátorcellák töltése

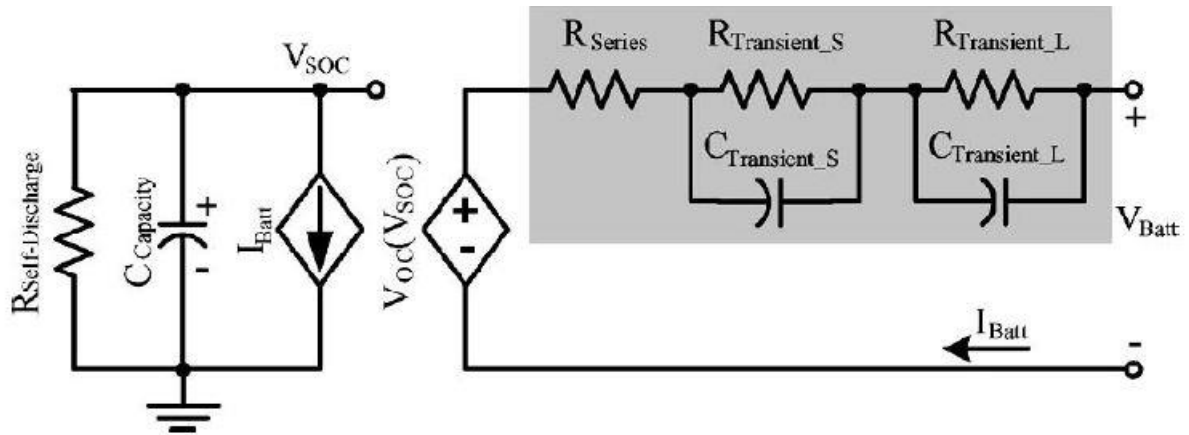
A Li-ion cellák töltésére általában az ún. CC-CV töltést szokták használni. A kifejezés annyit jelent, hogy állandó áramú, állandó feszültségű töltést alkalmaznak. A töltés első szakaszában az áram értékét tartják adott szinten, amíg a feszültség el nem éri a beállított szintet, ami jellemzően 4,15 – 4,2 V között van. Mivel a lítiumos cellák nem viselik jól a túltöltést, így ez egy lényeges paraméter. Ezt követi a konstans feszültségű szakasz, mivel a töltő fokozatosan csökkenti a töltőáramot, így azonos szinten marad a cellafeszültség. Ez a töltési folyamat 1C-vel történő töltés esetén nagyjából 1 – 1,5 órát vesz igénybe. Az, hogy eddig tart pontosan egy cella teljes feltöltés egyrészt függ attól, hogy milyen a töltöttségi állapota (SOC), másrészt attól, hogy mikor tekintjük teljesen feltöltöttnek. Jellemzően a cellákat teljesen feltöltöttnek tekintjük, ha a töltőáram 0,1 esetleg 0,05C alá csökken. Előfordul, hogy a gyártók javasolják az 1C-nél kisebb áramú töltést a cellák igénybevételének csökkentése érdekében, ilyenkor viszont a töltési idő is megnő. Ezt töltési módszert mutatja be a 2. ábra.



2. ábra Sony VTC4 cella CC-CV töltése [18]

3.3 Belső ellenállás

Az akkumulátorcellákból kivehető kapacitás nagyságát alapvetően meghatározza a cellák belső ellenállása. A belső ellenállás alatt a villamos helyettesítő képekben megjelenő soros ellenállást értve, mint a 3. ábrán is látható (R_{Series}).



3. ábra Li-ion cella másrendű helyettesítő képe [19]

A különböző gyártók az adatlapokon feltüntetik egy belső ellenállás értéket, melyet tipikusan 1kHz AC terheléssel mérnek. A szakirodalomban azonban láthatjuk, mint [20] is mutatja, hogy a cellák belső ellenállása nem állandó érték, még konstans árammal történő kisütéskor sem. Értéke változik a cella töltöttségével (SOC), jelentős hőmérsékletfüggést mutat, továbbá nem elhanyagolható módon függ a cella élettartamától (SOH). Néhány esetben a gyártók megadják a DC belső ellenállását is a celláknak [21], melyeknél megállapítható, hogy jelentős eltérést mutatnak az AC értékektől. Így tehát a belső ellenállás a vizsgálati frekvenciától is függ. [17]

3.4 Kapacitás- és teljesítményvesztés főbb okai

Az akkumulátorcellák kapacitás- és teljesítményvesztésének főbb okait a cella belsejében lezajló elektrokémiai folyamatok okozzák, melyeket különböző tényezők befolyásolhatnak. Annak ellenére, hogy a cella anódján és katódján más folyamatok zajlódhatnak le, a rájuk kioldódó anyagok alapvetően járulnak hozzá a kapacitásvesztéshez. Egy másik gyakori oka a kapacitásvesztésnek a negatív elektródán, hogy megszűnik a villamos vagy mechanikai kontaktus az aktív anyag és a külső összeköttetés között, az intenzív használatnak köszönhetően. A különböző öregedési folyamatokat gyorsítja egyaránt a folyamatos alacsony vagy magas hőmérsékletű üzemeltetés. A kapacitásvesztést alapvetően a lítium fokozatos csökkenése okozza, míg a teljesítményvesztés oka az elektrokémiai folyamatoknak köszönhetően megemelkedő belső ellenállás. Ezek a folyamatok idővel maguktól is lejátszódnak, azonban a hőmérséklet jelentősen felgyorsítja ezen folyamatokat. Az intenzív használat, azaz töltés-kisütési ciklusok periodikus ismétlésének hatására, fémrészecskék kezdenek kioldódni az elektródákról, mely az aktív anyag csökkenéséhez fog vezetni. Korábban is említésre került a kisütő áram nagysága, mely szintén hozzájárul a cellák öregedéshez. [22]

4 A mérés leírása

TDK dolgozatomban egy akkumulátorcellát vizsgáltam a mérések során változó terheléssel. A mérések elvégzéséhez kiválasztottam a mérendő akkumulátor cella típusát. A 2. *Akkumulátor technológiák* fejezetben bemutattam általánosságban a főbb akkumulátortípusokat. A nagymértékű elterjedésüknek és széleskörű alkalmazásuknak köszönhetően a **lítium ionos** technológiát választottam. Ahogy az előző fejezetben is látható a lítium ionos technológia, nem egy konkrét akkumulátor típust jelöl, hanem több különböző változatot takar. A 2.5. *Lítium-ion akkumulátorok* alfejezetben leírtak és az 1. *Táblázatban* megtalálható összehasonlítás alapján a **LiNiMnCoO₂** típusú akkumulátort választottam, melynek főbb paramétereit a 2. *Táblázat* foglalja össze.

2. táblázat Samsung INR18650-26H akkumulátorcella főbb paramétereit [23]

Jellemző	Érték
Névleges kapacitás	2600 mAh
Névleges feszültség	3,6 V
Max. folyamatos kisütési áram	5,2 A
Végfeszültség	2,5 V
Tömeg	45 g

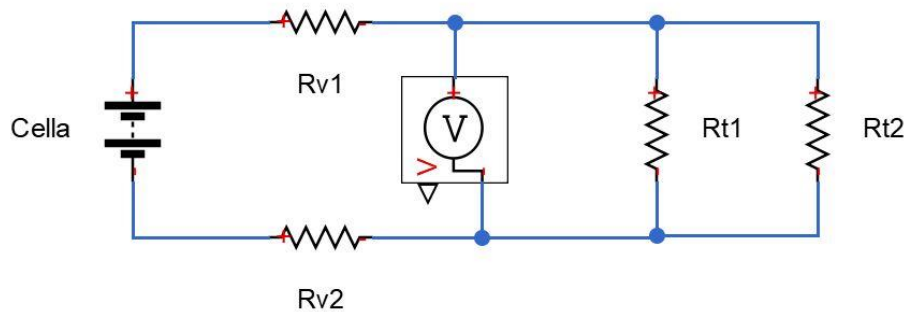
A választott cella típusa Samsung INR18650-26H. A vizsgálataim elsődleges célja az akkumulátor cella kapacitásának (Q_{Ah}) változásának értékelése, ha a kisütés közben a terhelés periodikusan változik. További vizsgálati célt képzett, hogy milyen módon változik a cella élettartama a sorozatos változó terhelésekkel történő kisütés esetén. A vizsgálatokhoz így két akkumulátor cellát használtam, az egyik referenciaként szolgált és minden mérés esetén közelítőleg 1C áramerősséggel sütöttem ki, míg a mérendő cellának a mérés során a kisütő árama 1C és 2C között változott. A jelenség, hogy az akkumulátorok kapacitása változik, ha változik a terhelés részben ismert, hiszen hasonló elvű mérés az is ha adott ideig 1C-vel sütik ki az akkumulátort, majd egy rövid ideig lekapcsolják a terhelésről, adott idő múlva pedig újra rákapcsoljuk. [1] Ekkor lényegében 0 és 1C között változtattuk a terhelő áramot.

Két típusú mérést is elvégeztem. Az első esetben állandó ellenálláson keresztül történt a cellák kisütése. Ebben az esetben, mivel az ellenállás érték állandó, a vizsgált cella árama folyamatosan változni fog. Az ellenállások értékének beállítása úgy történt, hogy a cella árama megközelítőleg 1C illetve 2C közelében maradjon. A második esetben a mérések periodikusan változó árammal történtek, így lényegében egy szakaszos kisütést kapunk, mely esetben az egyes szakaszokon belül a kisütő áram nagysága állandó.

4.1 Állandó ellenállású mérés

4.1.1 Mérési elrendezés

A mérések során az 4. ábrán látható mérési elrendezést használtam.



4. ábra A mérési elrendezés állandó ellenállás esetén

A bemutatott mérési elrendezésben R_{v1} és R_{v2} a vezetékek ellenállásait jelentik, míg R_{t1} és R_{t2} a terhelő ellenállásokat. A terhelő ellenállásokat megfelelően beállított tolóellenállásokkal valósítottam meg. A periodikus kisütés során az áramkörben vagy csak R_{t1} van bekapcsolva a körben, vagy R_{t1} és R_{t2} párhuzamosan kapcsolódik ezáltal csökkentve a terhelő ellenállást, és növelve az áramot. Az eredő terhelőellenállás értékét a (5) egyenletnek megfelelően állítottam be.

$$R_t = \frac{U_n}{I_n} - (R_{v1} + R_{v2}) \quad (5)$$

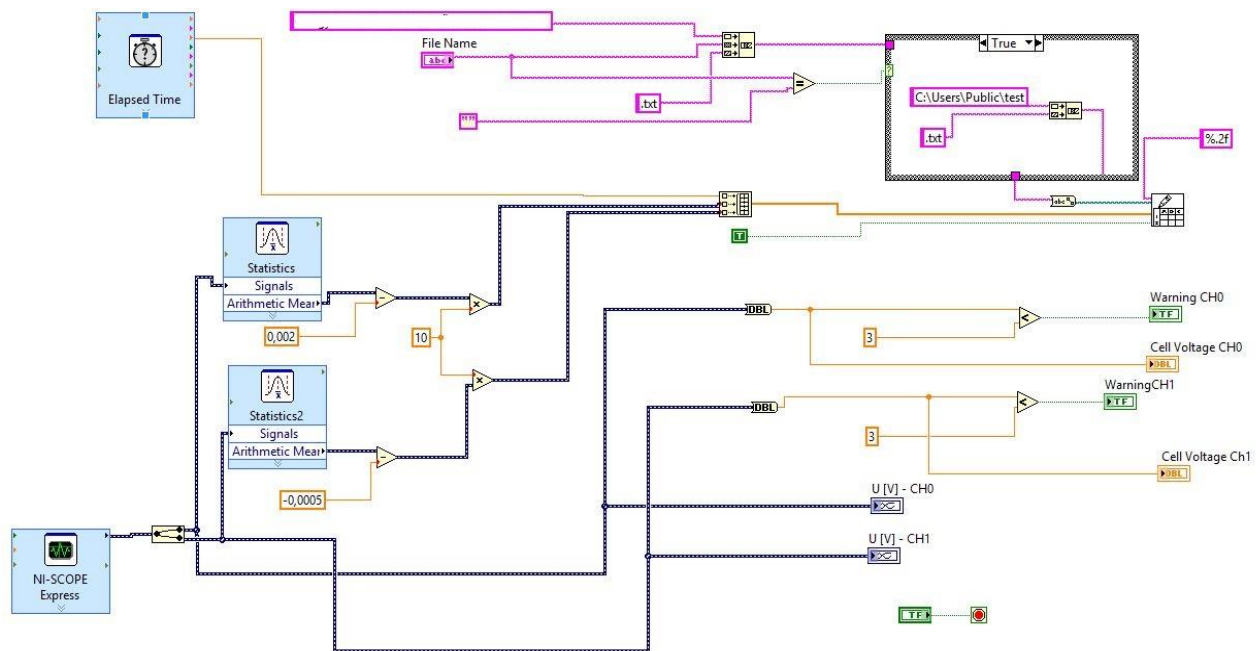
Az egyes ellenállásokat négyvezetékes ellenállásmérővel mértem meg. Ennek megfelelően a mért (vezetékellenállás) és beállított (tolóellenállás) értékeit az 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat A mérésnél használt ellenállások értékei

Név	Érték [mΩ]
R_{v1}	14
R_{v2}	15
R_{t1}	1771
R_{t2}	1714

4.1.2 Mérésadatgyűjtés

A mérést és az adatgyűjtést egy NI USB 5132-es oszcilloszkóppal végeztem [24]. Az oszcilloszkóp két csatornájával mértük egyszerre a két cellát. Az 5. ábrán látható a mérésadatgyűjtést végző LABView szoftver.



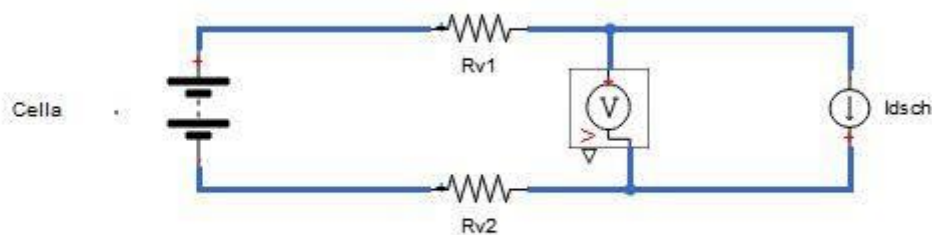
5. ábra LABView mérésadatgyűjtő

A mérés során egy felhasználó által meghatározott nevű szövegfájlba mentem a mérési adatokat és az eltelt időt. A CH0 és CH1 csatornák a 4. ábrának megfelelő helyen mérik a feszültséget 2 tizedesjegyre kerekítve Voltban. Az adatgyűjtő úgy van beállítva, hogy nagyjából 0,5 másodpercenként vesz mintát a két csatorna jeléből és ezeket az időponttal együtt rögzíti. A csatornák jeleit átlagolom, hogy az esetleges zavarásokat kiszűrjük a jelből, illetve szoftveresen kompenzálom a meglévő offszetet. A mérés során 1:10-es feszültség osztókat használtam.

4.2 Állandó áramú mérés

4.2.1 Mérési elrendezés

Az állandó ellenálláson keresztüli kisütéssel megvalósított mérések is eredményesek és használható eredmények adnak, azonban nem ez a gyakorlatban elterjedt megvalósítás. A dolgozatom készítése során lehetőségem adódott állandó áramú kisütést megvalósító műszerrel dolgozni, így a mérések többségét már ebben a rendszerben végeztem.



6. ábra Mérési elrendezés állandó áram esetén

Ebben a mérési elrendezésben már ténylegesen megvalósítható volt az 1C-vel és 2C-vel történő kisütés, így a beállított áramértékek 2,6 és 5,2 A voltak.

A méréseket egy Junsi iCharger Duo 4010 duál portos DC/DC konverterrel végeztem [25], mely lehetővé tette, hogy egyszerre tudjam mérni mindkét cellát. A kisütést hasonlóan képes megvalósítani, mint ahogyan a 3.1 *Fejezetben* leírtam, azzal a különbséggel, hogy amikor eléri a cella a beállított kisütési végfeszültséget, a konverter elkezd csökkenti az áramot, így nagyjából fél – egy perccel tovább tart a kisütés. Ezzel a módszerrel tehát megnöveli a cellából kivehető kapacitást. Lényegében megegyezik a 3.2 *fejezetben* leírt töltés módszerével, csak itt a kisütés történik CC-CV elven. Ennek ellenére a méréseim során nem használtam ki ezt az opciót, aminek két oka volt. Egyrészt, mint korábban írtam ezzel a módszerrel a kisütési időt jelentősen nem lehet megnövelni, 2C-vel történő kisütés esetén a fél órához képest nem jelent sokat, kevesebb mint öt perc a kisütési idő növekedése. Továbbá szempont volt, hogy a gyakorlati alkalmazásoknál nem ezen a tartományon használjuk a cellákat, általában igyekszünk elkerülni, hogy sokáig a kisütési végfeszültség közeli értéken terheljük őket.

4.2.2 Mérésadatgyűjtés

A Junsi iCharger Duo 4010 egy alapvetően akkumulátorcellák vizsgálatához készített eszköz, így a mérési elrendezés megvalósítása és a mérések kezdete után képes volt magától 0,5 másodpercenként rögzíteni a feszültség és áram értékeket. Ennek megfelelően a 4.1.2 *fejezetben* vázolt LABView mérésadatgyűjtő használatára a továbbiakban nem volt szükség. Az eszköz a mérési eredményeket pontosvesszővel elválasztott szöveges fájlokban tárolta. Ezen adatok összefűzését és kiértékelését egy MS Excel alapon futó VBA programmal valósítottam meg.

5 Mérési eredmények

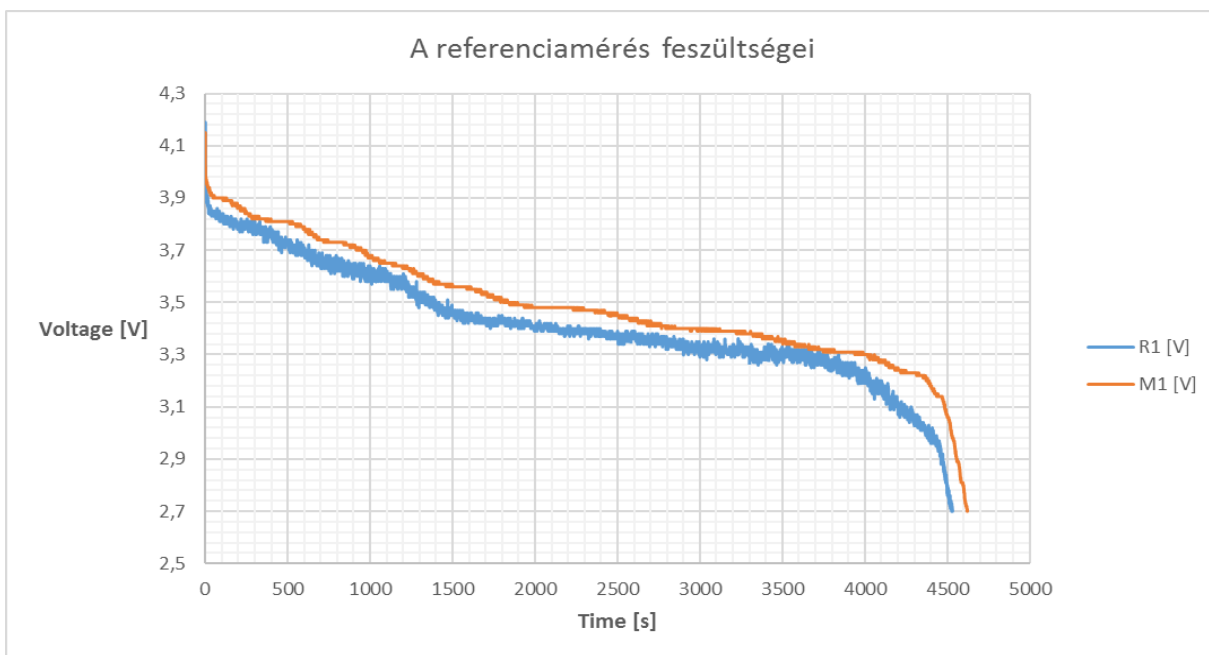
A mérés célja, hogy megvizsgáljuk milyen hatása van a terhelés megváltoztatásának az akkumulátorcella kapacitására. Ehhez szükséges legalább egy mérendő cella, melynek változtatjuk a terhelését és egy referencia cella melynek az összes mérés során állandó a terhelése. A mérés célja tehát nem kifejezetten a minél pontosabb adatok rögzítése, hanem mérés során kialakított elrendezés hatásának vizsgálata. Ennek megfelelően cél a mérési körülmények rögzítése a mérés során, hogy az később is megismételhető legyen. A mérés során feltételezzük, hogy a környezeti hőmérséklet (T_{AMB}) állandó.

5.1 Referencia mérés

Ahhoz, hogy a tényleges méréseket el tudjuk kezdeni, és viszonyítani tudjuk a periodikus terhelés hatásait szükség volt a mérendő cellának egy állandó terheléssel történő referencia mérésére. Ismert ugyan a gyártó által specifikált névleges akkumulátor kapacitás, viszont egyrészt minden gyártás során van valamekkora szórás az értékekben, másrészt a termék adatlapján rajta van az is, hogy a névleges kapacitás legalább 2600 mAh. A mérési elrendezésnél az adatlapon feltüntetett értékekből indultam ki, ám ahhoz, hogy helyes következtetések vonhassunk le, szükséges ismernünk a tényleges értéket. Ennek megfelelően először elvégeztük mindkét cella esetén a referencia mérést.

A továbbiakban minden periodikus terhelési mérésből 10 egymás utáni mérést végeztem el, melyeket minden esetben egy referenciamérés előzött meg, illetve követett, azért, hogy vizsgálni lehessen a cella kapacitására gyakorolt hatásokat.

A mérési eredmények, azaz a két csatorna feszültség-idő függvényei a *7.ábrán* láthatók. Az ábrán kék színnel van jelölve a vizsgált cella (*M1*) feszültsége, míg piros színnel a referencia cella (*R1*) feszültsége.



7. ábra Cellafeszültségek a referenciamérés során

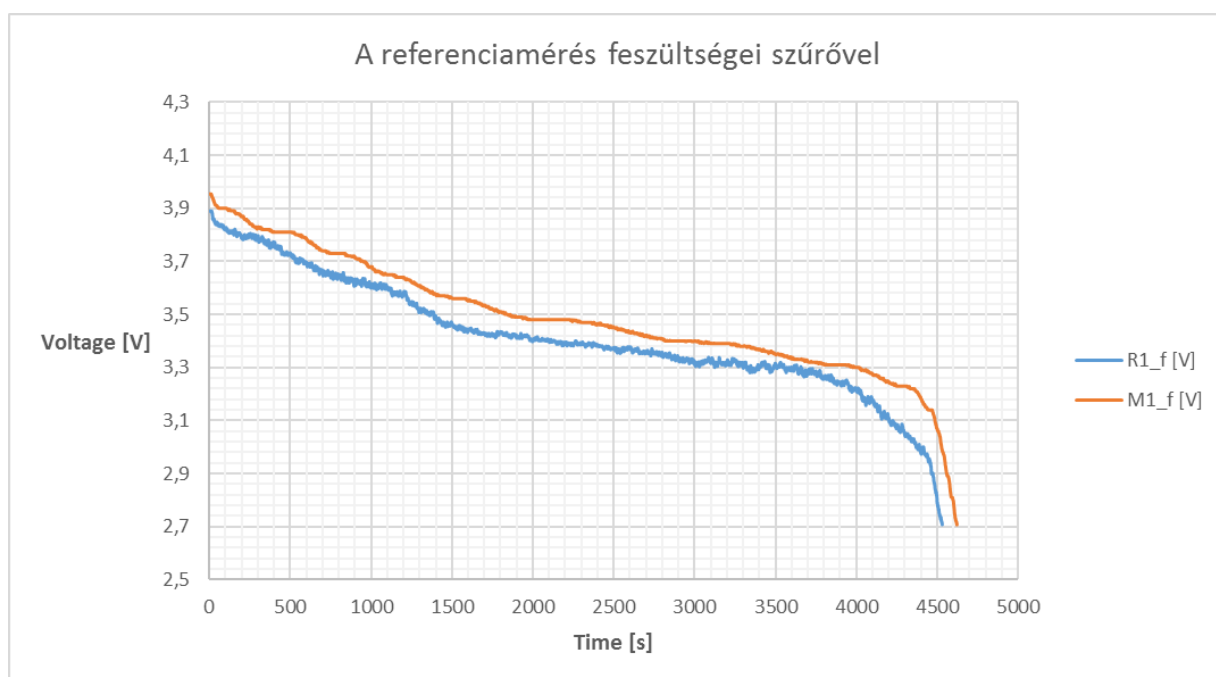
A 7. ábrán látható eredményekből a következő megállapításokat tehetjük. Annak ellenére, hogy a mérés során nagyjából 1C-nek megfelelő áramot létrehozó ellenállással terheltük az akkumulátor cellákat a mérés 75 percig, azaz negyedórával tovább tartott, mint vártuk. Ez annak a következménye, hogy egyrészt nem pontosan 1C-re állítottuk a kisütő áramot, másrészt az a cella feszültségének függvényében folyamatosan változik a mérés során. A kisütés során a cella feszültsége nem konstans, igaz a csökkenés meredeksége 25 perc és 1 óra 5 perc között viszonylag kicsi, közelítőleg $0,15 \text{ V} / 30 \text{ min}$, ahogyan a li-ion celláktól várható. Látható továbbá, hogy a CH1-es csatorna zajjal terhelt, ezt a mérési eredmények feldolgozásánál szűrtem ki. A mérés végén a kisütés során igen gyorsan esik a feszültség, a kisütési végfeszültségnél befejezni a mérést nehéz lett volna, így a cellák biztonságának érdekében a mérést 2,75 V-nál hagytam abba, ahogyan ez a cella adatlapján is szerepel. [21]

5.2 Referencia mérések eredményeinek feldolgozása

Ahogy a 7. ábrából látható, a mérések zajjal terhelték, különösen igaz ez a referenciának használt cella esetében. Azért, hogy ezt a nagyfrekvenciás zavarást eltávolítsam a MATLAB-ban rendelkezésre álló digitális Butterworth típusú alul áteresztő szűrőt alkalmaztam. A szűrő első rendű $0,01\pi \text{ rad/minta}$ vágási frekvenciával. Az eredményt a 8. ábra szemlélteti. Mindkét esetben kiszámoltam az akkumulátorcella kapacitását, hogy megvizsgáljam, hogy ilyen mértékű zaj befolyásolja-e a számított eredményt. Az akkumulátor cella kapacitását a (6) egyenlet alapján számoltam ki.

$$Q_{cella} = \frac{1000}{3600} \sum_{i=1}^n \left(\frac{u(i)}{R_t} \cdot (t(i+1) - t(i)) \right) \quad (6)$$

Ez a számolási módszer az ún. Coulomb Counting. Az (5) egyenletben a cella feszültség voltban, az ellenállás ohmban szerepel, ami által a belőlük számolt áramot amperben kapjuk, ezt megszorozzuk 1000-el, hogy mA legyen az eredmény. Az időt, ahogyan korábban szerepelt, nagyjából fél másodpercenként rögzítettem, tehát itt szekundumból órába kellett átváltani. Maga a Coulomb Counting módszert a cella töltöttségi állapotának becslésére hozták létre, eredeti formájában az akkumulátor áramának időbeli integráljának kiszámításán alapul. A gyártók előszeretettel használják ezt a módszert, mert egyszerűen megvalósítható, azonban az alkalmazásának vannak hátrányai is. Más módszerek is rendelkezésre állnak az SOC meghatározásához, például az üresjárás feszültség alapján becsülő módszerek, vagy neurális hálózatok implementációja. [26] Annak az oka, hogy ebben a dolgozatomban mégis ezt a módszert valósítottam meg, a módszer egyszerűsége volt. Az aluláteresztő szűrű használatával kapott görbék a 8. ábrán láthatók.



8. ábra A mérés eredménye aluláteresztő szűrővel

A számítással meghatározott kapacitás értékeket a 4. táblázat foglalja össze.

4. táblázat A számított kapacitások

Mérési eredmény	Számolt kapacitás
R1 eredeti	2429,7 mAh
R1 szűrővel	2432,1 mAh
M1 eredeti	2530 mAh
M1 szűrővel	2532,7 mAh

Az 4. táblázat alapján látható, hogy a két esetben a számolt kapacitások között nincs számottevő eltérés 2 és 3 mAh közötti. Látható továbbá, hogy az akkumulátorcellák kapacitása jól közelíti az adatlapon szereplő kapacitásértékeket.

5.3 Változó terheléssel történő mérések

Miután elvégeztem a referenciamérést és kiszámoltam az akkumulátorcellák tényleges kapacitását következtetett az első olyan mérés, ahol a terhelés értékét a mérés közben megváltoztattam. Ezek a mérések, ahogyan korábban írtam átmenetet képeznek a konstans árammal terhelő mérések és a rövid idejű áram impulzusokkal történő kisütés között. Ilyen típusú mérésekkel például modellezési és identifikációs feladatoknál találkozhatunk, mint a [19]-ben is látható.

A mérési elrendezés és mérés adatgyűjtés azonos a 3. Fejezetben ismertetettel. A mérések során változó volt, hogy hányszor kapcsoltam át a terhelést 1C és 2C között. A periodikus terhelést a teljes kisütés időtartamára vonatkoztatott százalékkal jellemeztem. A korábbiakban leírtaknak megfelelően az 1C-vel történő kisütés 60 percig tart, míg a 2C-vel történő kisütés 30 percig. Mivel 1C és 2C áramokkal is történik kisütés, sem a 60 sem a 30 perc nem tekinthető időalapnak. Például, ha egyszer változik meg a terhelő áram, azaz két szakaszra osztjuk a kisütést, és a 60 percnél a 50%-ában szeretnénk 1C-vel a másik 50%-ában 2C-vel kisütetni, akkor azt tapasztaljuk, hogy az 1C szakasz valóban 30 percig tart, azonban a 2C terhelési szakasz csak nagyjából 15 percig. Azaz ezzel a választással nem teljesült az 50%-os kettébontás. Ezen okból időalapnak a 1,5C árammal történő kisütést tekintjük, mely 40 percig tart. Ezt 100%-nak választva a két 50%-os szakasz 20 percig fog tartani, ezzel pedig már a várakozásainknak megfelelő eredményre jutunk. Tehát az 50%-os felosztás két 20 perces szakaszt jelent, a 25%-os négy 10 perceset, a 12,5% szakasz nyolc 5 perceset és a 6,25% pedig tizenhat 2,5 perces szakaszt. Ez a felosztási módszer természetesen csak a periodikus árammal történő terhelések esetén igaz, amikor az egyes terhelés szakaszokban állandó a kisütőáram nagysága. A periodikus ellenállás esetében az áramokkal csak egy adott pillanatban közelíthetjük az 1C illetve 2C értékeket. A mérések a következő minta szerint zajlottak. Minden különböző kitöltési tényezőjű mérésből 10 követte egymást, vizsgálva a cellák kapacitását, majd ezt követte egy referencia mérés, hogy a degradáció mértéke is összehasonlítható legyen a két cella között.

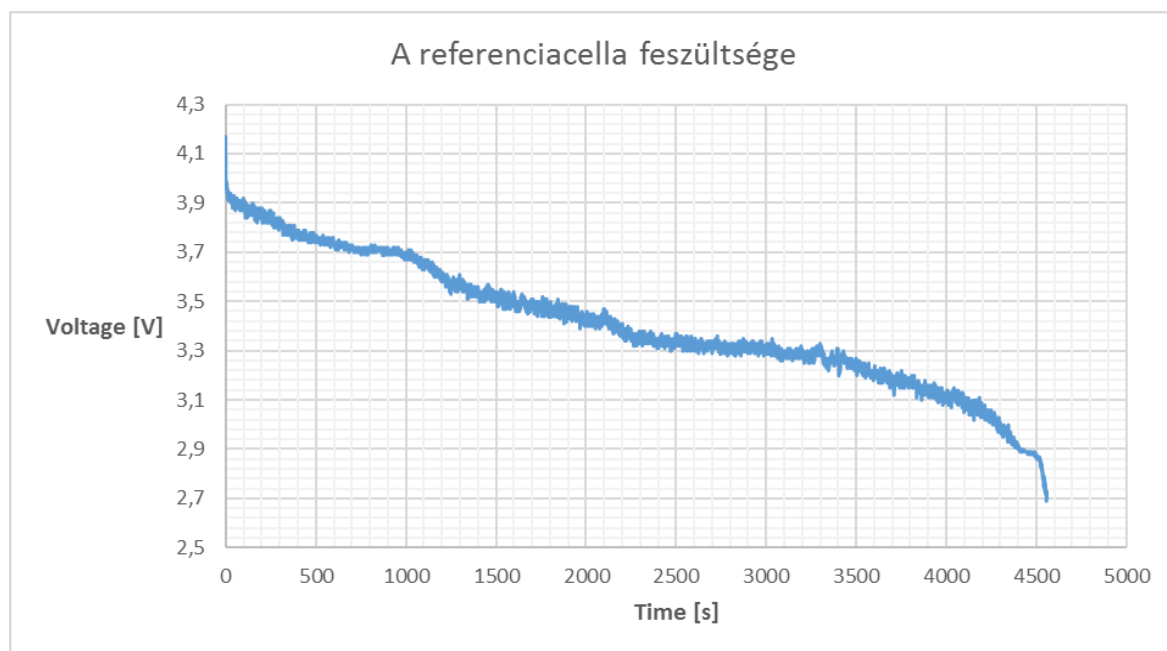
5.3.1 50%-os kitöltés állandó ellenállással

A mérés során csak egyszer változtattam meg a terhelő ellenállás értékét, úgy, hogy az R_{t1} ellenállással párhuzamosan kötöttem az R_{t2} ellenállást. Így az eredő ellenállás felére csökkent, az átfolyó áram pedig a kétszeresére nőtt. A mérés során az átkapcsolás a mérés időtartamának megközelítőleg a felénél, 35 perccel a mérés megkezdése után történt. Azért nem 30 perc után, mert az előző mérések alapján egy mérés nagyjából 75 percig tart, azonban a mérés vége felé már egyre jobban esik az akkumulátor feszültsége. Az első mérés adatait az 5. táblázat foglalja össze.

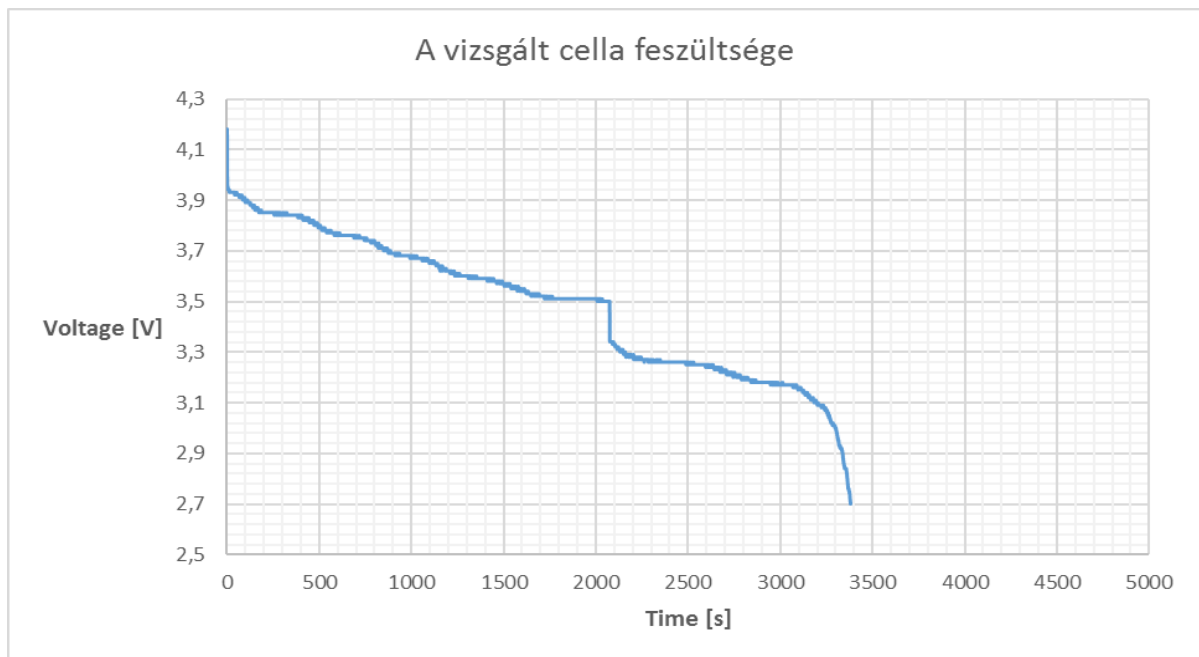
5. táblázat 50%-os kitöltésű mérés adatai (váltó ellenállás)

A mérés adatai	
Kapcsolás ideje	35:00
Csatornakiosztás	CH0 – M1
	CH1 – R1
T_{Labor}	21,4 °C

A mért feszültség-idő függvényeket a könnyebb átláthatóság érdekében ezúttal külön ábrán jeleníttem meg. A referencia cella terhelésén megjelenő feszültség az idő függvényében látható a 9. ábrán, a változtatott terhelésen megjelenő feszültség az idő függvényében pedig a 10. ábrán látható. A 9. ábra alapján az látszik, hogy a mérés a referenciaméréssel megegyező ideig tartott, azonban ez csak a referenciacellára vonatkozik, a mért cella előbb elérte a 2,7 V-ot.



9. ábra Az R1 cella feszültsége a mérés során

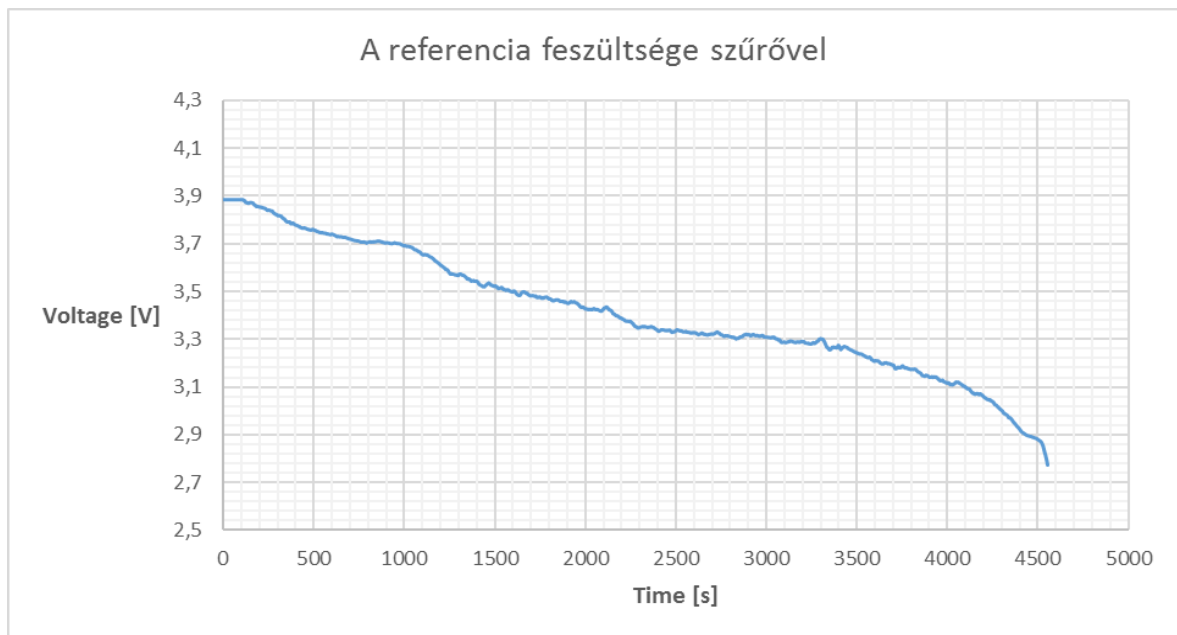


10. ábra A változó ellenálláson eső feszültség

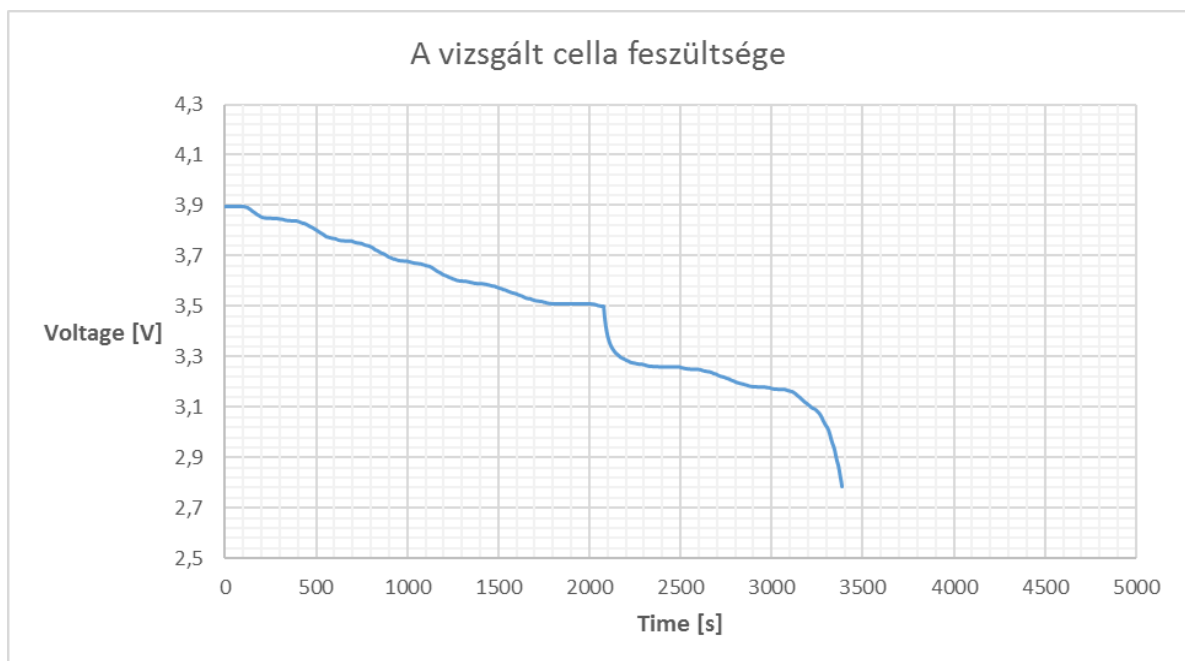
Megállapítható, hogy a 9. ábrán látható feszültség-idő függvény nem különbözik jelentős mértékben a referenciamérés során kapott 7. ábrától. A 10. ábrán látható, hogy a mérés első része azonos a referencia méréssel, majd egy 0,13V-os feszültség letörés jelzi a terhelés párhuzamos rákapcsolását a 2077. másodpercben. Ezt követően mivel a kisütő áram a kétszeresére nőtt, látható, hogy a 2,7 V feszültség elérése gyorsabban megtörténik, a mérés nem tartott egy teljes órán át.

5.3.2 50%-os mérés eredményeinek kiértékelése

A feldolgozás módszere teljesen azonos a 4.2. alfejezetben ismertetettel. Ebben az esetben is kiszűrjük a zavarásokat a jelekből és mindkét esetben kiszámoljuk a (5) egyenlet alapján az akkumulátorcellák kapacitását. Miután kiszűrtük a nagyfrekvenciás zajt a két jelből, a kapott eredményeket a 11. és 12. ábrán láthatjuk.



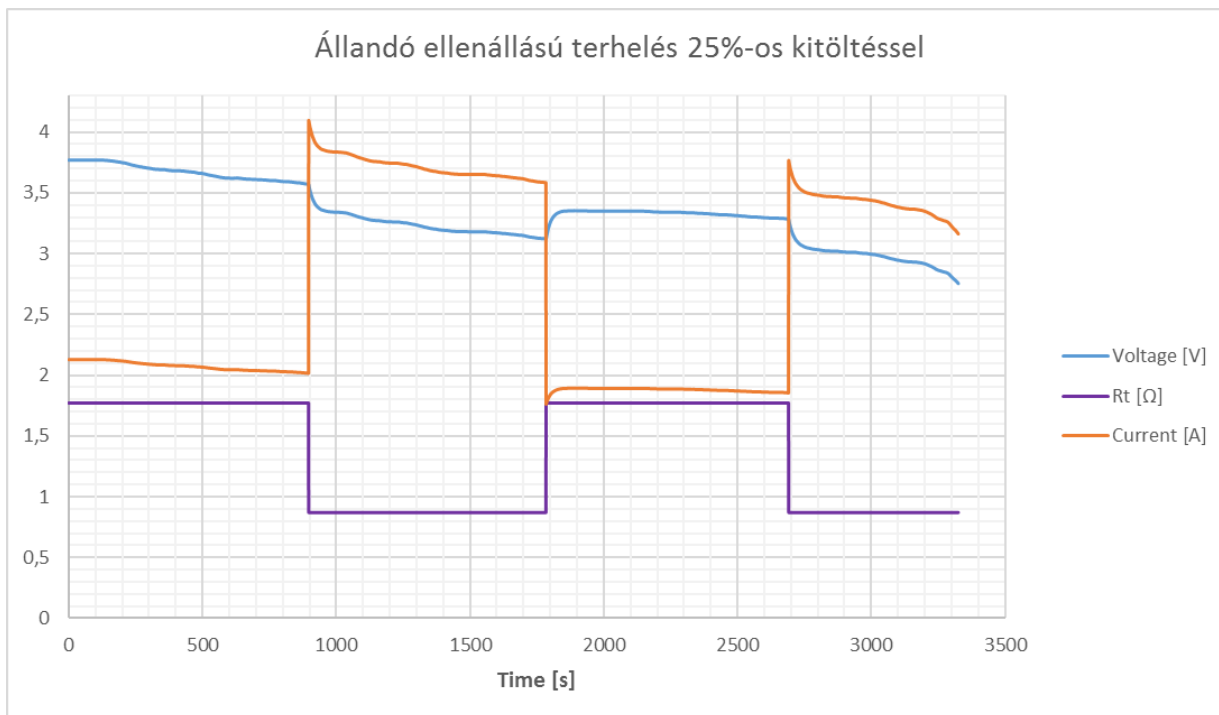
11. ábra A referencia cella terhelésének feszültsége



12. ábra A változtatott terhelés feszültsége

5.3.3 25%-os kitöltés állandó ellenállással

A mérés ebben az esetben is hasonlóan történt a 4.3.1 *alfejezetben* ismertetettel, azzal a különbséggel, hogy ekkor a mérés kezdetét követően 3 időpontban változtattam meg a terhelés. Hasonló okoknál fogva, mint az előző fejezetben a kapcsolási időt ebben az esetben 15 percre választottam. Egy választott mérés eredménye a 13. ábrán látható.

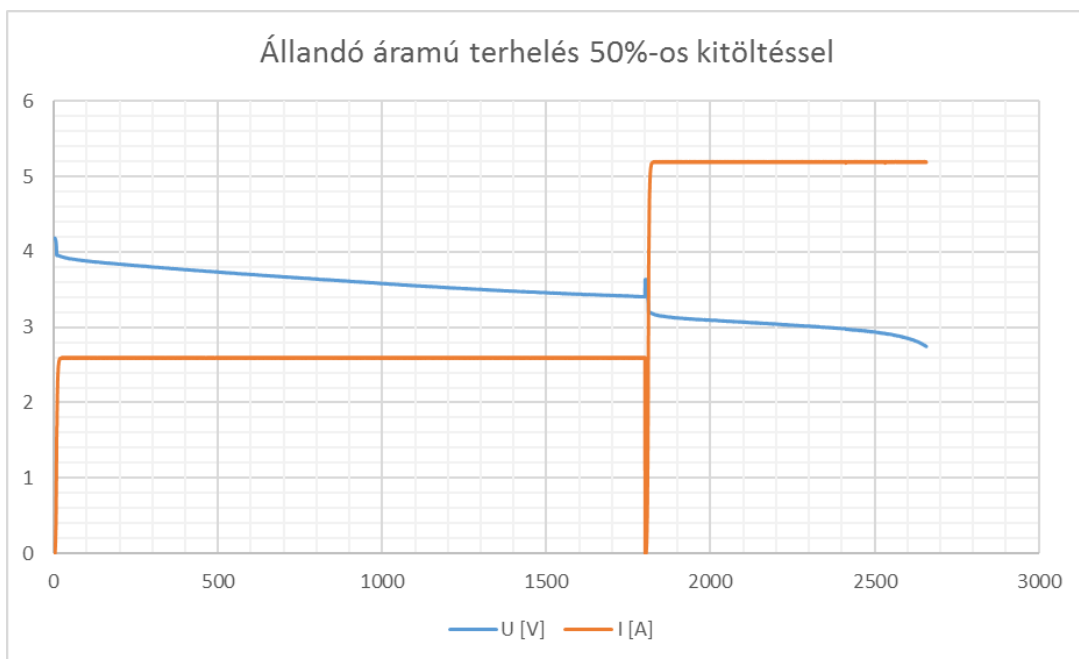


13. ábra 25% kitöltésű mérés (állandó ellenállás)

5.3.4 Periodikusan változó árammal történő kisütés

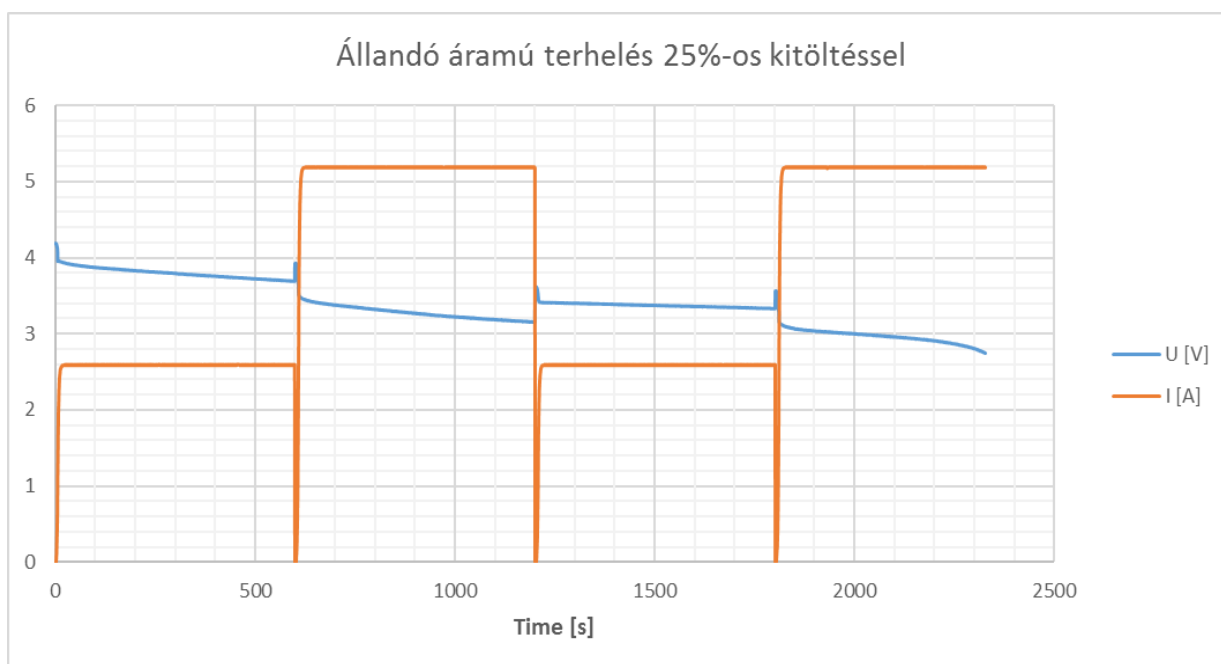
Ebben a mérési elrendezésben is az 5.3.1 alfejezetben vázolt 50%-os kitöltésű méréssel kezdtem a méréseket, majd 25, 12,5 és végül 6,25%-os kitöltésű mérések következtek. Az 50%-os esetben a mérés első felében 1C-vel, a másodikban pedig 2C-vel történt a terhelés. Ennek a mérésnek az eredménye látható a 14. ábrán. A feszültség és áram alakja igen hasonló a 10. és 12. ábrán láthatóhoz, annyi különbséggel, hogy itt az áram értéke, ami közel állandó.

Ami eltérés látszik az áramban – mindegyik mérés esetében – az ideális konstans értéktől az abból fakad, hogy az eszköz sem ideális; az átkapcsolásoknál néhány másodperces időintervallumra meg kell szakítani a terhelést, mielőtt új értéket állíthatnánk be. Ez azonban nem befolyásolja a kapott eredményeinket, mert ezen időtartam alatt a cella kapacitása biztosan nem csökkenhet. Továbbá ebben az esetben, bár elméletileg lehetne, nincs sok értelme egy ellenállás dimenziójú mennyiséget rendelni a mért értékekhez.



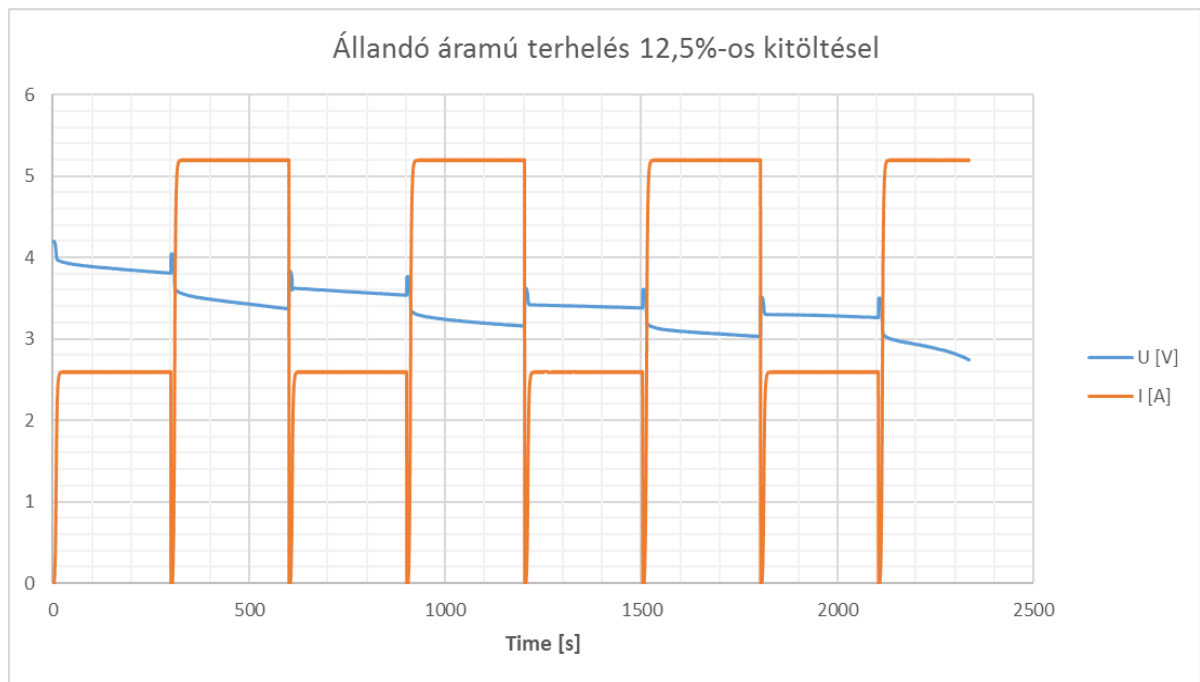
14. ábra A mért cella feszültsége és árama (50%-os kitöltés)

A 25%-os kisütés eredményét szemlélteti a 15. ábra.

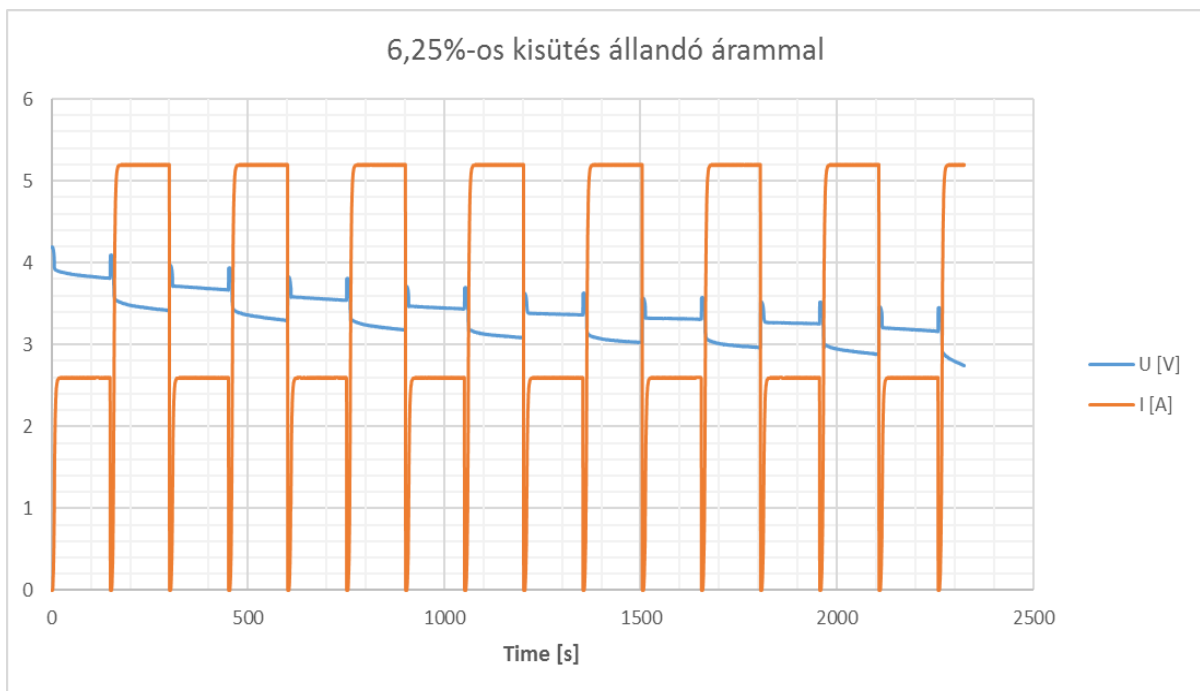


15. ábra A mért cella feszültsége és árama (25%-os kitöltés)

Végül a 12,5%-os illetve a 6,25%-os mérések feszültség-idő és áram idő grafikonjai a 16. és 17. ábrán.

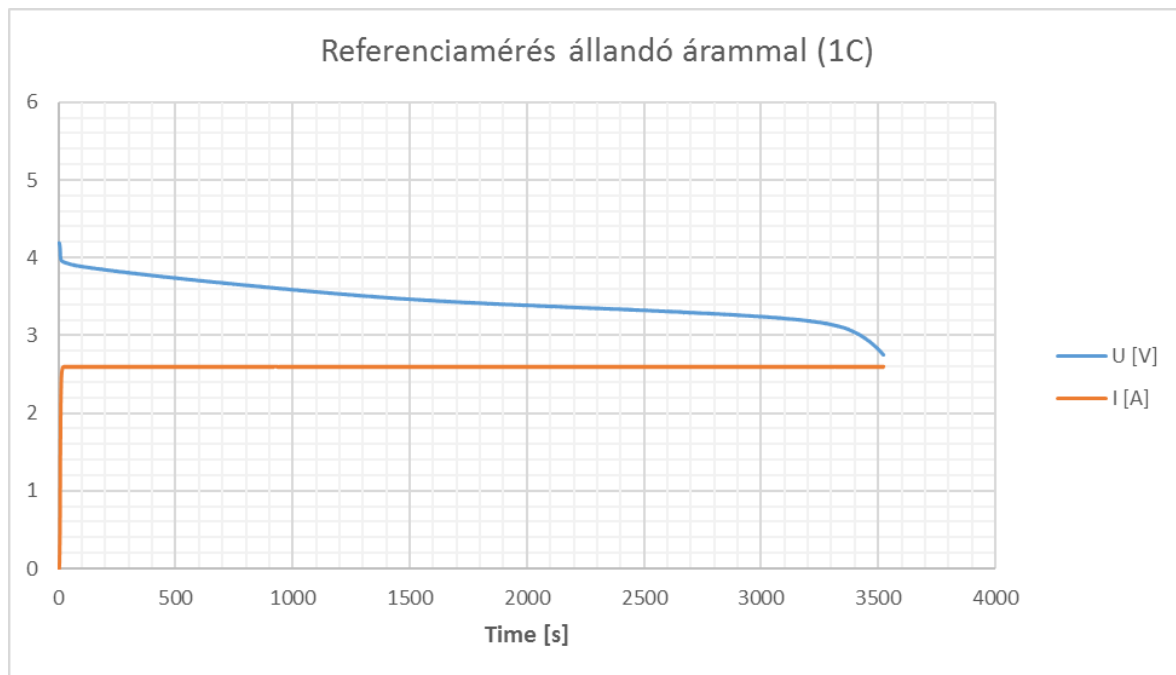


16. ábra A mért cella feszültsége és árama (12,5%-os kitöltés)



17. ábra A mért cella feszültsége és árama (6,25%-os kitöltés)

Ahogy az 5.3 alfejezet elején írtam, minden különböző kitöltési tényezőjű mérésből 10-et valósítottam meg, melyeket minden esetben egy 1C-vel történő referencia mérés előzött meg, és követett. (18. ábra) Ez az ábra is nagyon hasonló a periodikusan változó ellenállással történő terhelés esetével.



18. ábra Referenciamérés állandó árammal

6 Eredmények értékelése

A dolgozatom elkészítése során 67 értékelhető mérést végeztem el, ezek közül 7 referencia mérés volt, 60 pedig periodikusan változó terheléssel történő mérés. A referencia mérések közül 2 a periodikusan változó terhelő ellenálláshoz, 5 pedig az áramhoz tartozott. A 60 mérésből 20 tartozik az ellenállásos mérésekhez, 40 pedig a változó árammal történő méréshez.

Az értékelés során az egyes mérések eredményeit a megelőző referenciamérés eredményével hasonlítottam össze százalékos formában egy többlépéses eljáráson keresztül.

Az első lépésben meghatározom mindkét cella kapacitásának a százalékos változását a referencia méréshez képest. A (7) egyenlet alapján, az i -k mérés százalékos kapacitásváltozása:

$$\Delta Q_i = 1 - \frac{Q_i}{Q_{REF}} \quad (7)$$

Mivel minden mérésben létezik bizonytalanság, ezért definiálok egy küszöbértéket 0,5%-ban. A százalékos kapacitásváltozást akkor tekintem ténylegesnek, ha ΔQ_i értéke nagyobb, mint az előzetesen meghatározott küszöbérték. Ellenkező esetben a mérési bizonytalanságból eredő hibának tekintem és 0%-al veszem figyelembe. Fontos, hogy bizonyos környezeti tényezők, mint például a hőmérséklet befolyásolják a cellákból kivehető kapacitás értékét. Ahhoz, hogy ezeket a mérések során előforduló hatásokat kiküszöböljem az eredményeket a referencia cella kapacitás mérési eredményeinek megfelelően korrigálom. A korábban meghatározott referencia cella kapacitás eredményeiből kapott százalékos érték lesz a korrekciós tényező, amit k_{ref} -el jelölök, és a (8) egyenlet szerint számolok ki. A százalékos formában való számolásra a mért cellával való összehasonlítás miatt van szükség.

$$k_{ref} = 1 - \left(\frac{Q_{R1}}{Q_{R1REF}} \right) \quad (8)$$

Látható, hogy k_{ref} értéke pozitív, ha az akkumulátorcella kapacitása a referenciaméréshez képest csökken, negatív, ha növekszik.

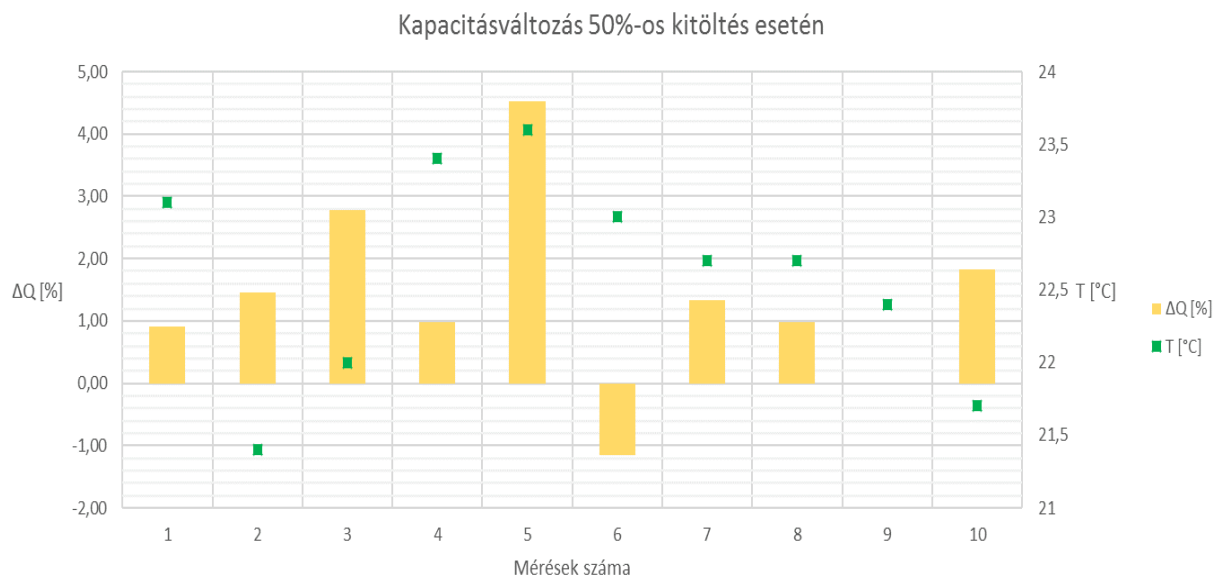
A vizsgált cella kapacitásának százalékos változását, ΔQ_{M1} a (9) egyenlet szerint a következő módon határozom meg. Ha k_{ref} abszolút értéke nagyobb, mint 0,5%, akkor ezzel az értékkel korrigálni kell a mért cella kapacitásváltozását, míg ellenkező esetben a mért cella kapacitásának változását elhanyagolom, számítási hibának tekintem.

$$\Delta Q_{M1} = \begin{cases} 1 - k_{ref} - \left(\frac{Q_{M1}}{Q_{M1REF}} \right), & \text{ha } k_{ref} \geq 0,5 \\ 1 - \left(\frac{Q_{M1}}{Q_{M1REF}} \right), & \text{ha } k_{ref} < 0,5 \end{cases} \quad (9)$$

Ezeket az elveket követve értékeltem tehát a mérési eredményeket, viszont a mérési sorozatokat külön kell kezelni. A számítási módszerekből következik, hogy a kapacitás csökkenése pozitív százalékos változásként növekedése, negatív értéként fog megjelenni.

6.1 Eredmények periodikusan változó ellenállás esetében

Mint a fejezet elején leírtam ezen mérésekből az 50%-os kitöltésű és 25%-os kitöltésű eseteket vizsgáltam meg. A 19. ábrán láthatók az 50%-os kitöltésű mérések eredményei, a százalékos kapacitás változás és a környezeti hőmérséklet az egyes mérések esetében.



19. ábra Százalékos kapacitás csökkenés (50% - ellenállás)

Az eredményeket táblázatos formában a 6. Táblázat tartalmazza.

6. táblázat Változó terheléssel történő mérés adatai

Mérés	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kapacitás csökkenés [%] eredeti	0,92	1,45	2,77	0,99	4,53	-1,16	1,32	0,98	0,00	1,83
Kapacitás csökkenés [%] szűrővel	0,75	1,28	2,69	1,07	4,54	-1,07	1,16	1,36	0,00	1,75
Hőmérséklet [°C]	21,4	22	23,4	23,6	23	22,7	22,7	22,4	21,7	22,3

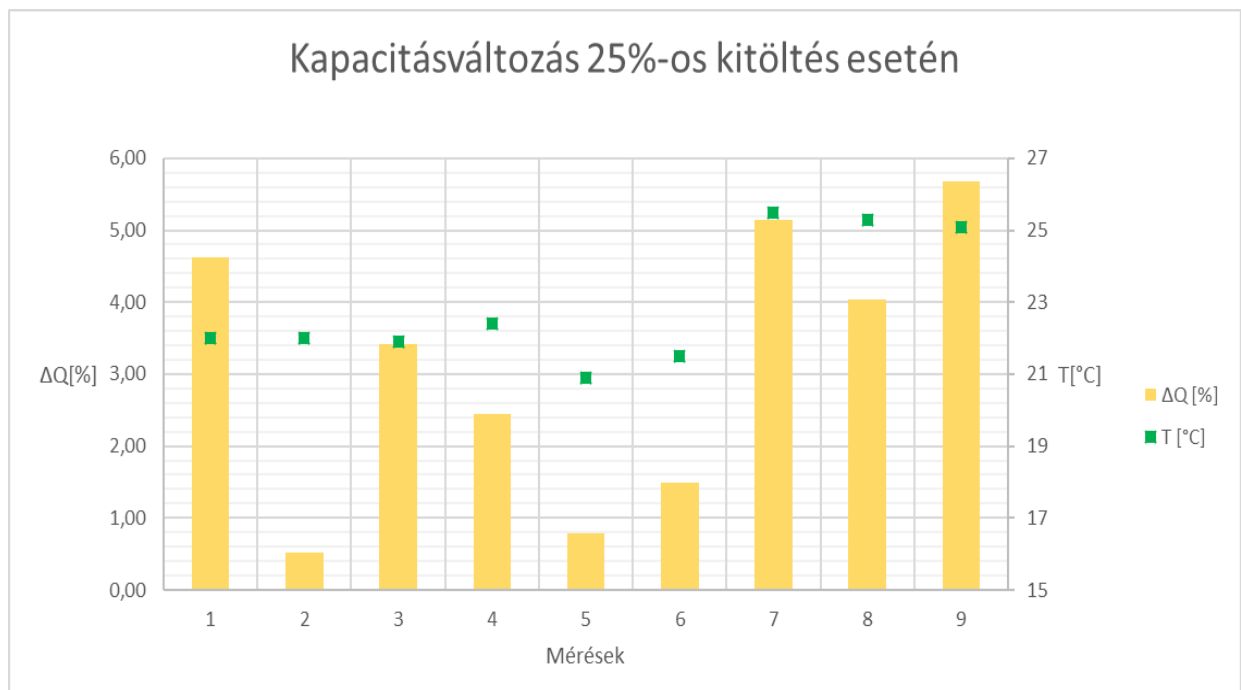
Az eredményekből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az 50%-os kitöltés hatására, azaz, ha csak egyszer változik a terhelő áram, közelítőleg 1 – 1,5% százalékkal vehetünk ki kevesebb kapacitást az akkumulátorcellából a referenciaméréshez képest. Ez azonban állandó az egyes mérések során azaz nem figyelhető meg a kapacitás folyamatos egyre növekvő csökkenése. Látható, hogy a hőmérséklet értékek az optimálisnak tekinthető 20 °C és 25 °C-on belül maradtak.

Ezt követően újabb referenciamérést végeztem melynek eredményeit a 7. Táblázat tartalmazza.

7. táblázat A második referenciamérés adatai

Mérési eredmény	Számolt kapacitás [mAh]
R1 eredeti	2515,5
R1 szűrővel	2518,2
M1 eredeti	2402,5
M1 szűrővel	2404,9

A referencia mérés során meghatározott értékek nem különböznek jelentősen az első referenciamérés eredményeitől, ami megfelel az elvárásoknak, miszerint 10 ciklus alatt nem degradálódhatnak jelentősen a cellák. A 25%-os kitöltési tényezőjű mérések eredményei a 20. ábrán láthatók.



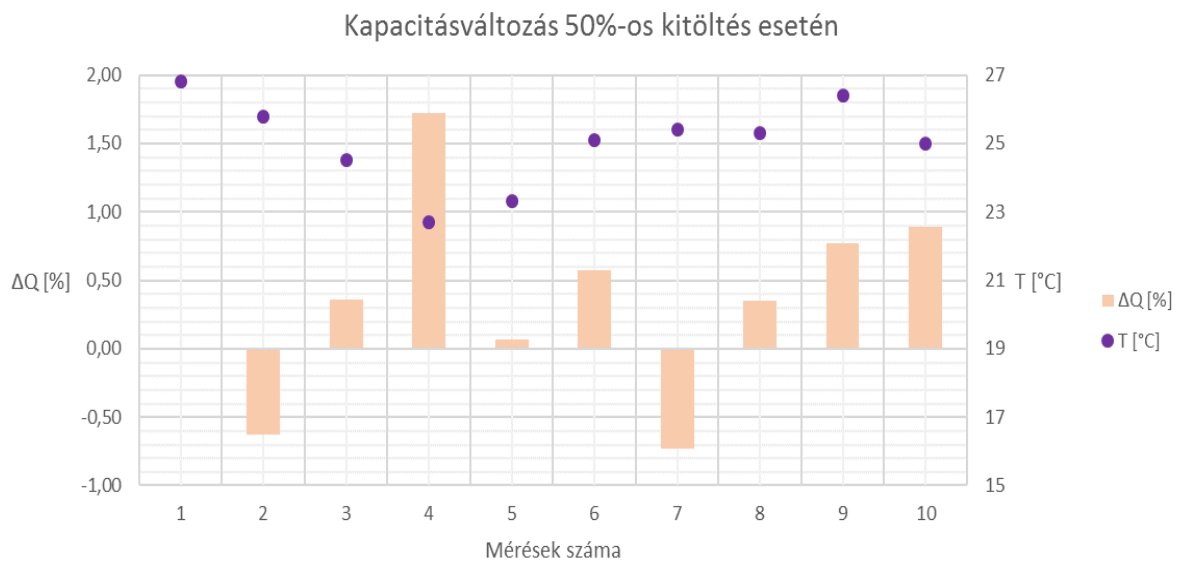
20. ábra Százalékos kapacitás csökkenés (25% - ellenállás)

A mérési eredményekből több következtetést is levonhatunk. Ezek a mérési eredmények már jóval nagyobb szórást mutatnak, mint az előző sorozat, így ebből erős következtetéseket ilyen formában nem vonhatunk le.

Annyit azonban még ennek ellenére is megállapíthatunk, hogy az elérhető cellakapacitás az terhelés változásának gyakoriságának növelésének hatására kisebb lesz.

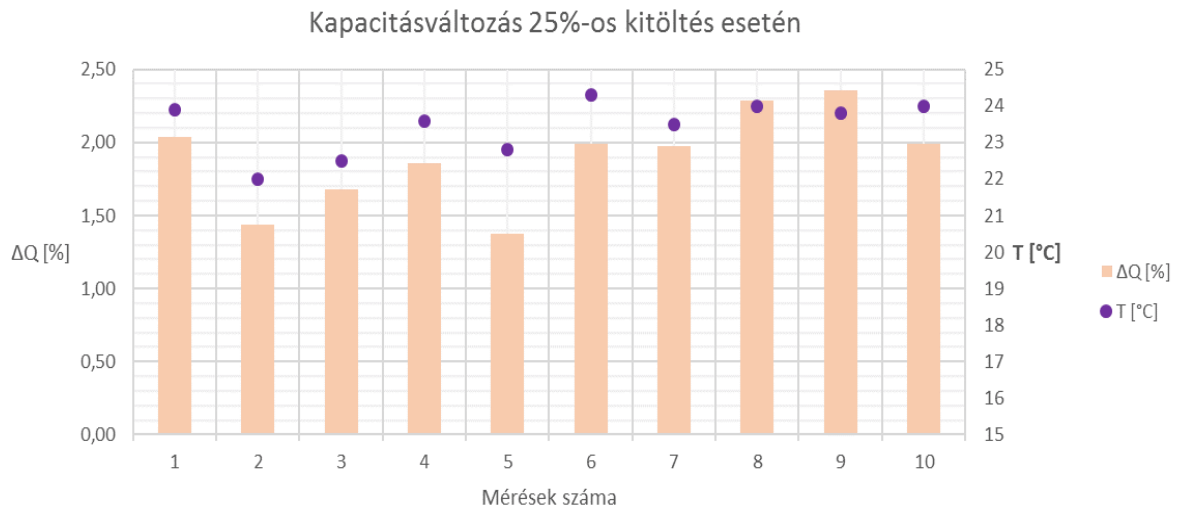
6.2 Eredmények periodikusan változó áram esetében

Hasonlóan a periodikusan változó ellenállásos mérésekhez, ezeket az eredményeket is ábrázolhatjuk grafikus formában, a környezeti hőmérséklettel együtt. Ebben az esetben négy mérési sorozatot végeztem el. Az első 50%-os kitöltési tényezőjű mérések a 21. ábrán láthatók.



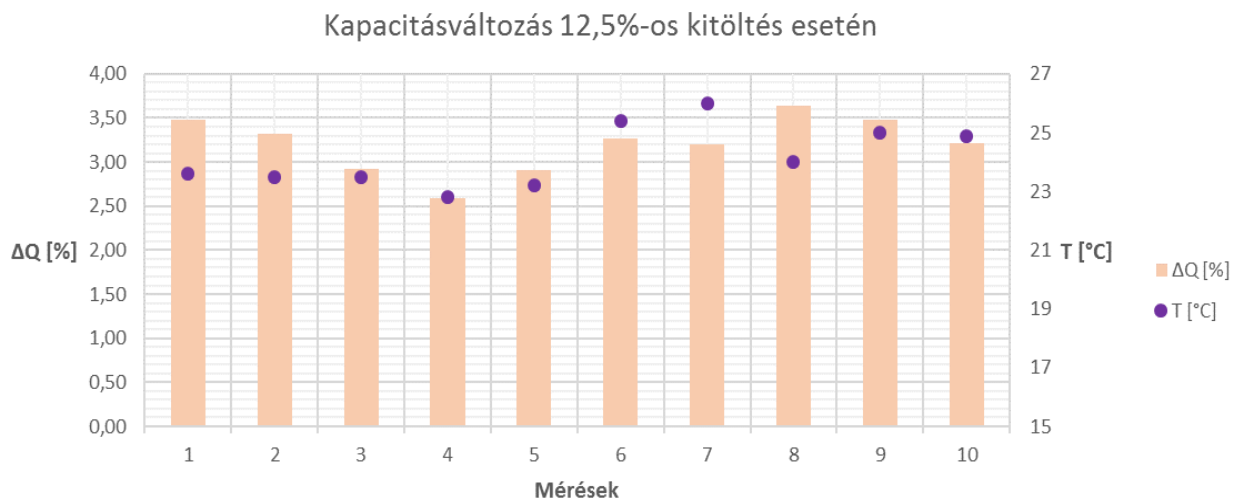
21. ábra Százalékos kapacitás csökkenés (50% - áram)

A mérési eredményeket vizsgálva megfigyelhetjük, hogy ezen mérések esetében valamivel nagyobb volt a környezeti átlaghőmérséklet, mint az előző esetekben. Jelentős kapacitásváltozás pedig nem figyelhető meg, ha átlagoljuk a kapacitásváltozások értékét, 0,34%-ot kapunk. A 25%-os kitöltéshez tartozó méréseket láthatjuk a 22. ábrán.

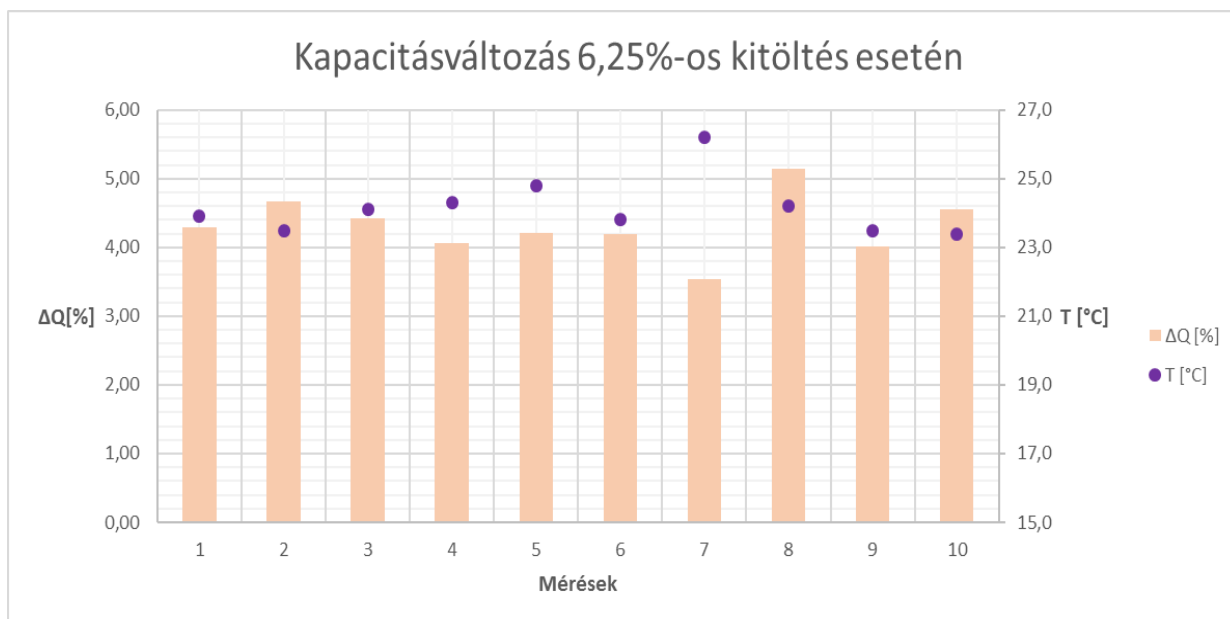


22. ábra Százalékos kapacitás csökkenés (25% - áram)

Az ábra alapján látható, hogy a környezeti hőmérséklet alacsonyabb volt ennél a sorozatnál, illetve egyenletesebb is, különösen az ellenállásos mérésekkel összehasonlítva. A százalékos kapacitásváltozás viszont egyértelműen nagyobb lett, itt már nem figyelhető meg olyan mérés, ahol nem változott, esetleg növekedett a kapacitás. A mérési eredmények átlaga ebben az esetben 1,85%-os csökkenést mutat. A 12,5%-os kitöltésű mérések a 23. ábrán, míg a 6,25%-os mérések a 24. ábrán láthatók.



23. ábra Százalékos kapacitás csökkenés (12,5%)



24. ábra Százalékos kapacitás csökknés (6,25%)

A 12,5%-os mérések esetében valamelyest ismét megemelkedett a környezeti hőmérséklet, míg a 6,25%-os esetben az előző két méréshez hasonló eredményt kaptam. Elmondható azonban, hogy a százalékos kapacitás változás nem azonos értékű a különböző kitöltések esetében, és növekedett az előző két méréshez viszonyítva.

6.3 Statisztikai értékelés

A referenciamérést és az utána következő tíz mérés értékelését statisztikai módszerekkel értékeltem ki. Meghatároztam az egyes mérési sorozatokból kapott eredmények átlagát és szórását, majd grafikusán is ábrázoltam, hogy a mért kapacitásváltozások milyen mértékben tértek el az átlagértéktől a szórás függvényében.

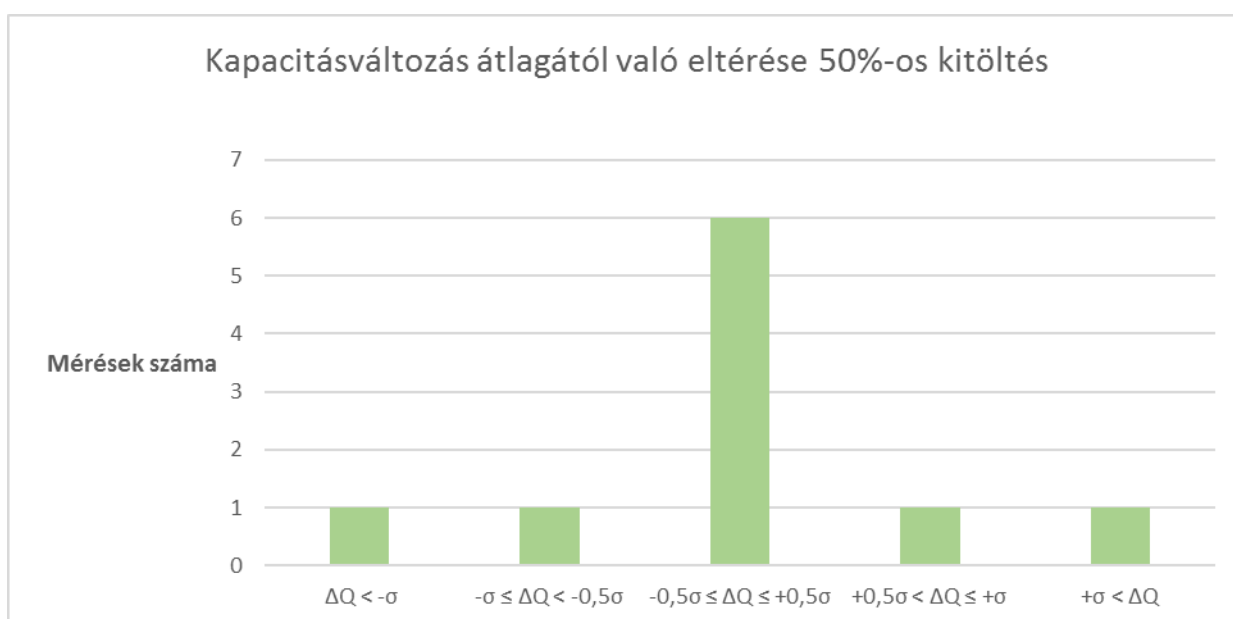
6.3.1 Periodikusan változó ellenállás

Ebben az esetben két mérési sorozatot kellett kiértékelnem, az eredményeket a 8. táblázat foglalja össze.

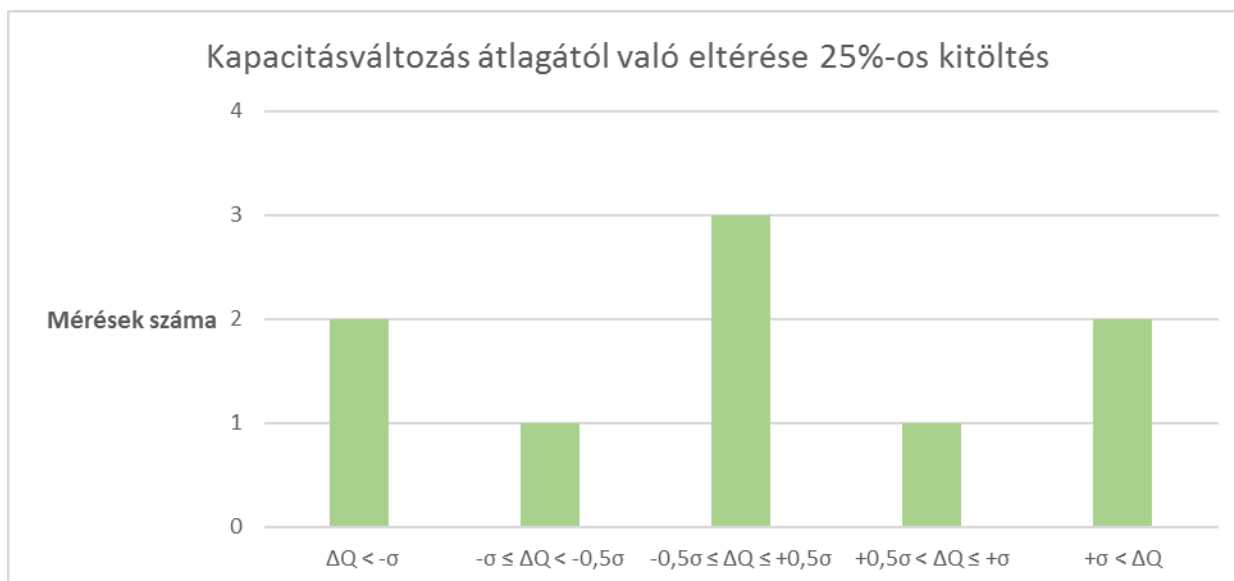
8. táblázat Kapacitásváltozás átlaga és szórása

Kitöltés	ΔQ_{AVG} [%]	ΔQ_{STDEV} [%]
50%	1,3532	1,4814
25%	3,1246	1,9067

Már a 6.1 alfejezetben is látható volt, a 19. és 20. ábrán, hogy ezeknek a méréseknek az eredményei jelentős szórással rendelkeznek, amit a kiszámított szórás értéke is megerősít. Oszlopdiaagramon ábrázolva a méréseket szintén ezt az eredményt látjuk a 25 és 26. ábrákon.



25. ábra Mért kapacitásváltozás eltérése az átlagtól (50%-os kitöltés)



26. ábra Mért kapacitásváltozás eltérése az átlagtól (25%-os kitöltés)

Az ábrákon az elvégzett mérések darabszáma van az függőleges tengelyen ábrázolva, míg a vízszintes tengelyt öt kategóriára osztottam fel, az átlag körül fél szórásnyi léptékkel haladva. Mivel összesen 10 mérést végeztem el így, ha egy szórással osztottam volna fel a kategóriákat, a mérések túlnyomó része az egy szóráson belüli kategóriába esett volna. Az 50%-os kitöltésű grafikonja a viszonylag nagy szórás ellenére megfelel a várakozásainknak, míg a 25%-os esetben ahogyan a 20. ábrán is tapasztalhattuk a kapott eredmények száma az átlagtól való távolodás hatására nem csökken a várt mértékben. Fontos kimemelni, hogy csak kis számú mérést vegeztünk, ahhoz, hogy a megfelelő következtetéseket levonhassuk, további mérések lesznek szükségesek.

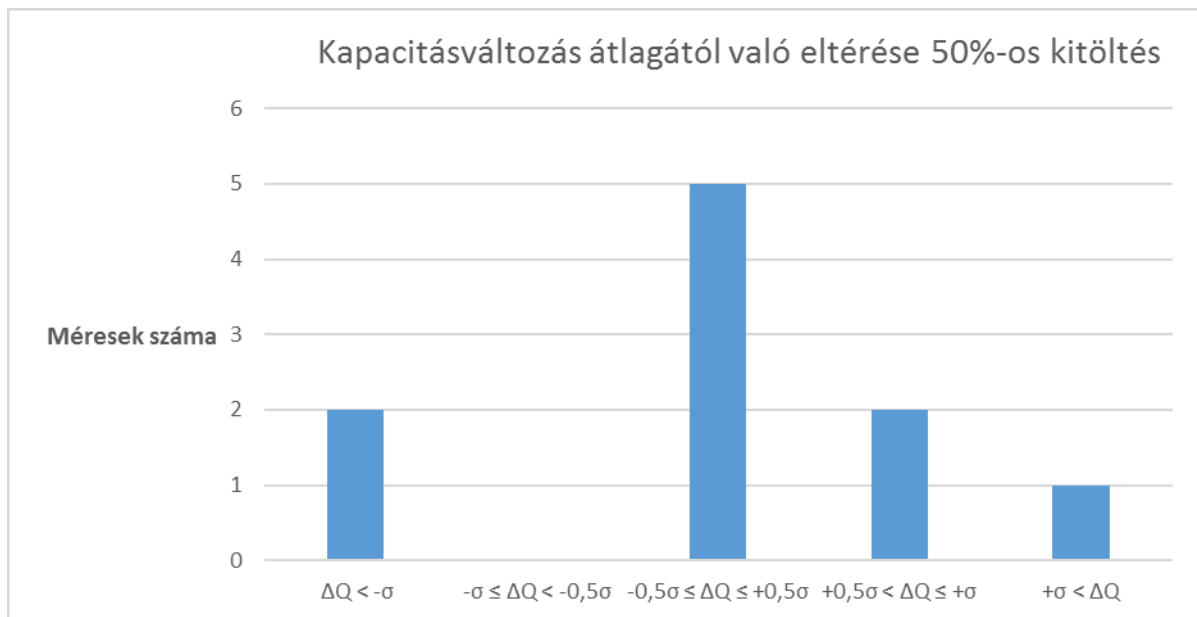
6.3.2 Periodikusan változó áram

Ezekből a mérésekből már négy sorozat készült el és a kapott eredményekből is pontosabb következtetéseket vonhatunk le. Az átlagos kapacitásváltozást és a szórást a 9. táblázat foglalja össze.

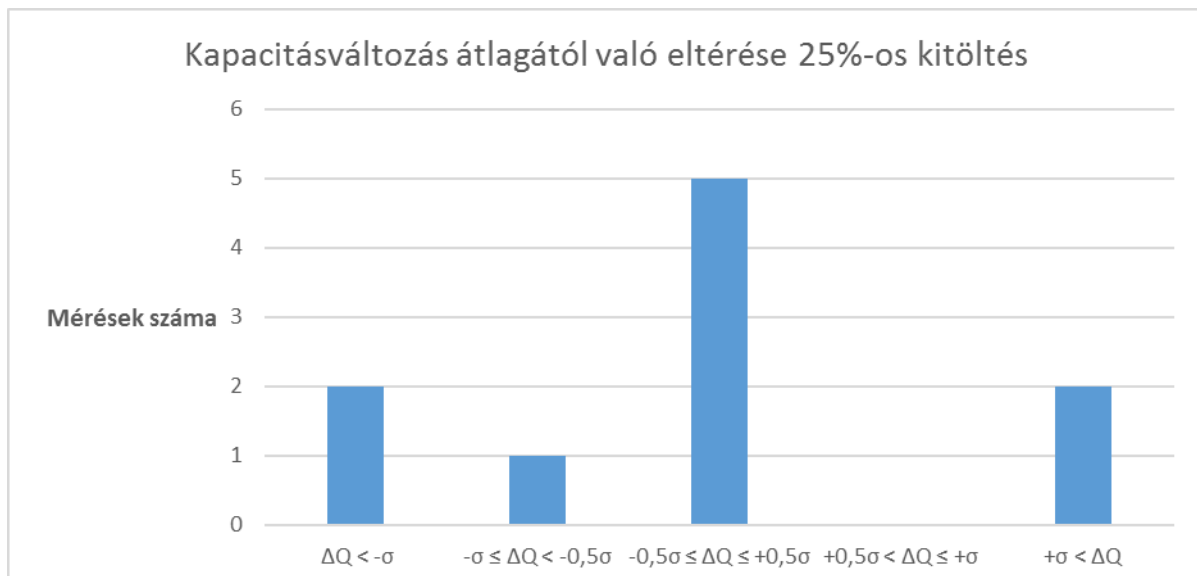
9. táblázat Kapacitásváltozás átlaga és szórása

Kitöltés	ΔQ_{AVG} [%]	ΔQ_{STDEV} [%]
50%	0,34	0,7247
25%	1,90	0,3223
12,5%	3,20	0,3187
6,25%	4,31	0,4300

A táblázat és a 6.2. alfejezetábrái alapján megállapítható, hogy ennél a mérési típusnál jóval kisebb a mérési eredmények szórása, sokkal közelebb vannak a kiszámolt átlag értékhez. Hasonló oszlopdiagram formájában megjelenítve az 50 és 25%-os méréseket láthatjuk a 27. és 28. ábrákon.



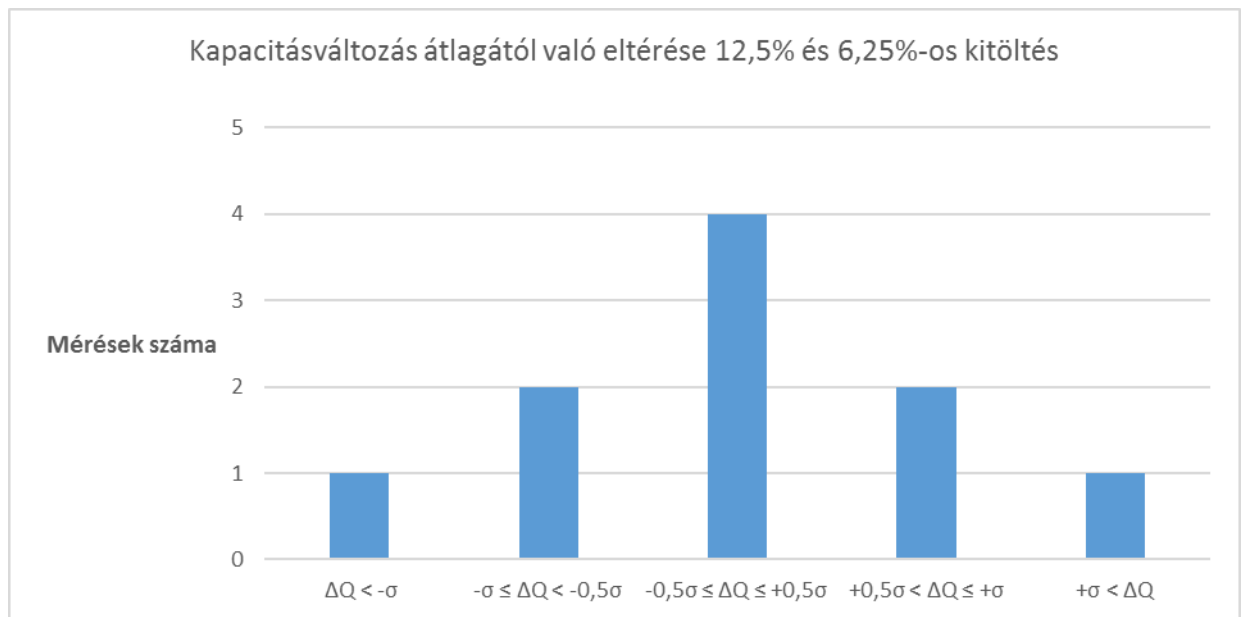
27. ábra Mért kapacitásváltozás eltérése az átlagtól (50%-os kitöltés)



28. ábra Mért kapacitásváltozás eltérése az átlagtól (25%-os kitöltés)

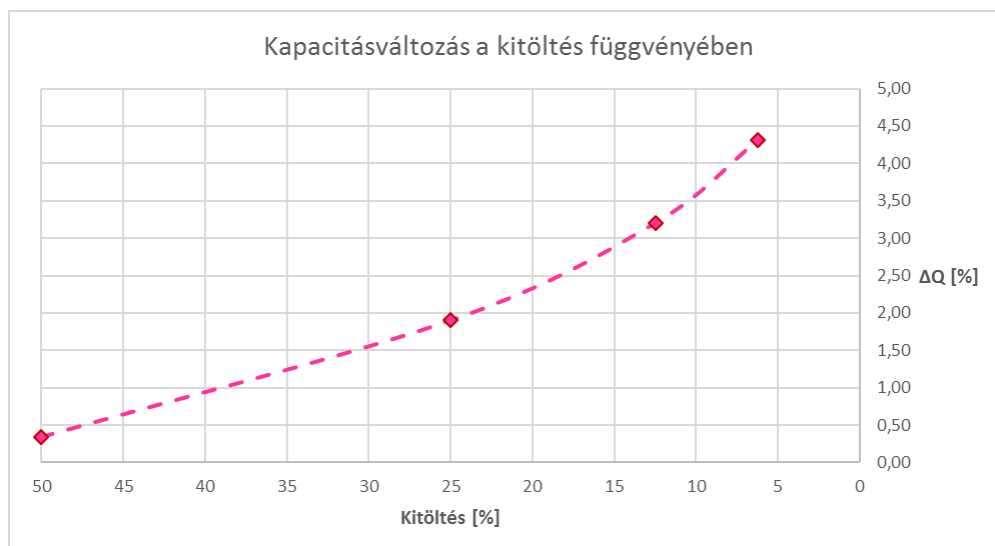
A kevés mérés ellenére ezek az ábrák is megfelelnek az előzetes várakozásainknak. Annak ellenére, hogy a 12,5% és 6,25%-os kitöltésű méréseknek eltér az átlaguk és szórásuk is egymástól, ebben a

kategóriaafelosztásban a két mérőszorozatból kapott eredmények azonos képet mutatnak, ezt mutatja a 29. ábra.



29. ábra Mért kapacitásváltozás eltérése az átlagtól (12,5% és 6,25%-os kitöltés)

Az összes mérés közül ez a kettő felel meg legjobban az előzetes feltételezésinknek. Felmerülhet a kérdés, hogy a kapott eredmények nem annak köszönhetőek-e, hogy a cellákat eltérő nagyságú árammal sütöttük ki. Nem lehetne definiálni egy olyan áram értéket, amely azonos kapacitásváltozást hozna létre, választásunk eshetne az 1,5C-re, hiszen korábban bemutattam, hogy a kisütés időtartama azonos (40 perc) az itt bemutatott összes periodikus árammal történő kisütési méréssel. Ha ez megfelelné a valóságnak, akkor azt kellett volna kapnunk a mérési eredmények alapján, hogy az átkapcsolások számától függetlenül a kapacitásváltozás egy átlagos érték körül mozog. Azonban a kapott eredmények azt mutatják, hogy az átkapcsolások számának növelése csökkenti a kivehető kapacitást. Az 50%-os esetben, amikor csak egy átkapcsolás történt, lényegében elhanyagolható a változás, míg a 6,25%-os esetben, 15 átkapcsolásnál, már eléri a 4%-ot. (30. ábra)



30. ábra Kapacitásváltozás a kitöltés függvényében

Az ábrán a függőleges tengelyen a százalékos kapacitásváltozást láthatjuk, jelölve a konkrét mérési sorozatokból kapott eredményeket. A vízszintes tengelyen a kitöltés jelenik meg százalékos formában. Két határesetet különböztethetünk meg a mérés felépítéséből adódóan. A korábbi fejezetekben leírtak szerint a kitöltés azt jelöli, hogy a teljes 1C-vel történő kisütés időtartamához képest milyen hosszúak az 1C kisütési időtartamok. Mivel ezekben a mérésekben a kapcsolások időben szimmetrikusak (a kitöltés minden esetben maximum 50%), természetesen a 2C terhelési intervallumok azonos kitöltéssel rendelkeznek. A két szélső érték tehát a 100% és a 0%. A 100%-ot úgy értelmezhetjük, mintha a teljes időtartamban az 1C-vel történő terhelés szakaszban lenne, a 0%-ot pedig mintha a teljes kisütést 2C-vel végeznénk, azaz az 1C szakasz az idő 0%-ában jelenik meg.

6.3.3 Hőmérsékleti korreláció

Ismert, hogy a hőmérsékletnek hatása van az akkumulátorcellákból kivehető kapacitásra, így fontosnak tartottam megvizsgálni, hogy milyen szoros kapcsolat van a mért környezeti hőmérsékletek és a kapott eredmények között. A mérések során feltételeztem, hogy az egyes mérések során a környezeti hőmérséklet nem változik. A mérések időtartama 40 és 75 perc között mozgott így ezt jó közelítésnek tekinthetjük. Ennél a vizsgálatnál nem tekintem külön-külön a mérési sorozatokat, hanem egyben vizsgálom az összes mérés eredményét. Szétbontást csak a két mérési módszer esetében alkalmazok. Három korrelációt vizsgáltam: a referencia cella és a vizsgált cella kapacitásváltozásának és a hőmérsékletnek a korrelációját, továbbá a kiszámolt korrigált kapacitásváltozás és hőmérséklet korrelációját. A kiszámított korrelációs értékeket a 10. táblázat tartalmazza.

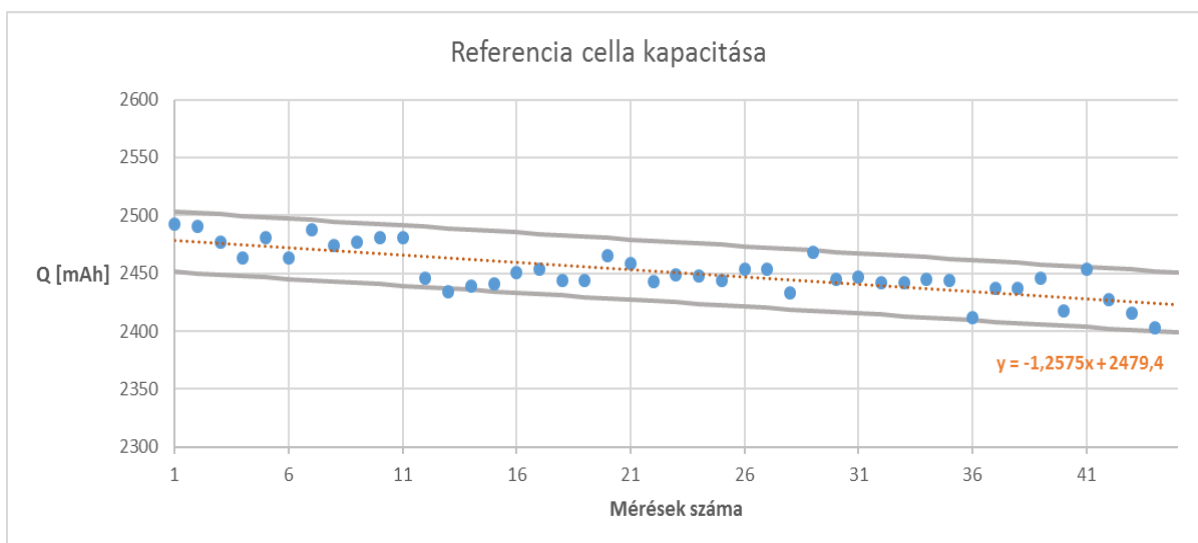
10. táblázat A kapacitásváltozás hőmérsékleti korrelációja

T_{CORR}	Változó áram	Változó ellenállás
ΔQ_{REF}	-0,2837	0,572792
$\Delta Q_{MÉRT}$	-0,1276	-0,04422
$\Delta Q_{KORRIGÁLT}$	-0,2614	0,63036

A korrelációs számításokból kapott eredmények több dologra is rávilágítanak. Egyrészt a változó ellenállással történő mérés esetében a referencia cella és a korrigált kapacitásváltozás kis mértékű pozitív korrelációt mutat, míg önmagában a mért cella kapacitásváltozása nem mutat lényegi összefüggést. Tehát ezeket a méréseket, ha csak kis mértékben is, de befolyásolta a környezeti hőmérséklet. Az periodikusan változó áram esetében ezzel szemben a hőmérsékleti korreláció nem jelentős. Tehát a hőmérséklet és a kapacitáscsökkenés között elhanyagolható negatív korreláció áll fent; azért kapacitáscsökkenés, mert ahogyan korábban írtam, a $\Delta Q > 0$ értékeket tekintjük csökkenésnek. Fontos azonban kiemelni, hogy ezek az összefüggések csak azon a hőmérséklet tartományon figyelhetők meg, melyen a vizsgálatok történtek.

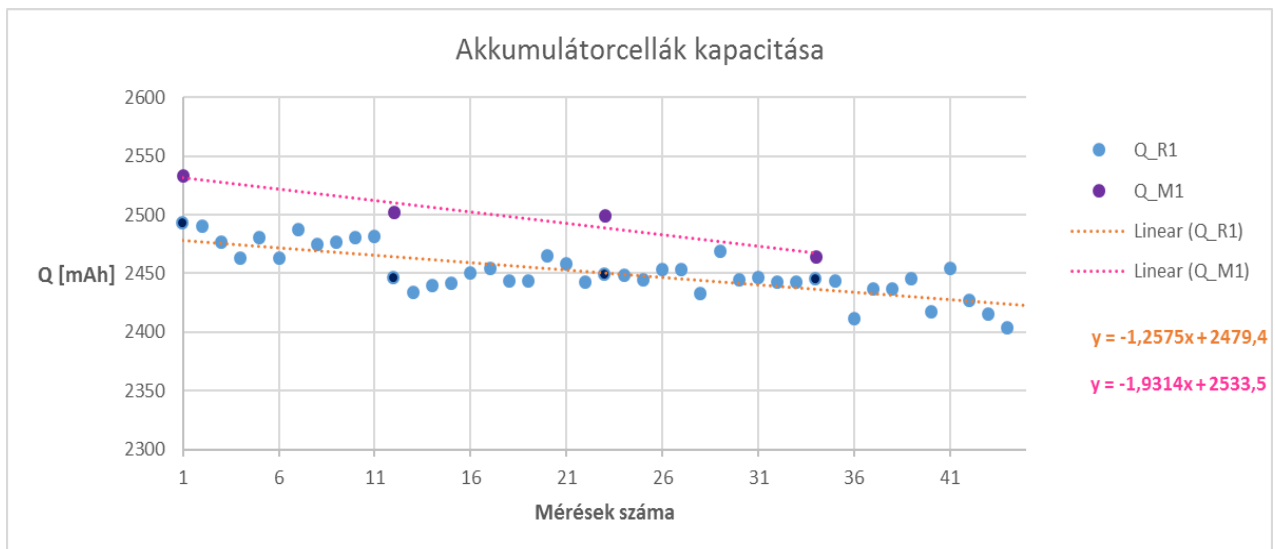
6.3.4 Hatások a cella élettartamra

A mérési sorozatok között elvégzett referenciamérések nem csak a kapacitásváltozás összehasonlíthatósága miatt lehetnek hasznosak, hanem a terhelések periodikus változtatásának cella élettartamra gyakorolt hatásának vizsgálata esetében is. Az összehasonlítási alapot itt is a referenciacella mérései adják, hiszen ezt mindig 1C-vel sütöttem ki, azaz gyakorlatilag bármely mérés tekinthető referenciamérésnek is. A referencia cella összes kapacitásmérési eredményét mutatja a 31. ábra.



31. ábra Referencia cella mért kapacitása

Az ábrán látható mérési pontokra egy lineáris trendvonalat illesztettem (narancssárga pontvonal) és megvizsgáltam, hogy az egyes mérési eredmények milyen távolságban vannak ehhez a trendvonalhoz képest. Ehhez felhasználtam az ábrán is látható egyenletét a trendvonalnak és jelöltem a két párhuzamos szürke egyenessel a $\pm 1\%$ -ot. Azt lehet mondani, hogy szinte az összes mért érték ezen egyeneseken belülre esik, tehát ez egy jó közelítése a referenciacella kapacitásváltozásának. Mint látható az ábrából még kevesebb, mint ötven mérés lett elvégezve, az adatlapokból pedig kiderül, hogy a cellák kapacitásvesztése nagyjából az első ötven mérés alatt a legmeredekebb, míg nagyjából száz ciklus után beáll egy kisebb meredekségű lineáris egyenesre. Erre az ábrára felrajzolhatók a vizsgált cella referenciamérésből kapott eredmények is. (32. ábra)



32. ábra Vizsgált cellák kapacitása

Ebben az esetben is illeszthető trendvonal a kapott mérési eredmények alapján, igaz ebből csak négy van. A grafikonon a sötéttel jelzett pontok jelentik a referenciaként használt mérési értékeket. A két lineáris trendvonal meredekségét összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a periodikusan terhelt cella referencia mérése során kapott eredmények egy meredekebben csökkenő egyenesre illeszkednek, ebből pedig levonhatjuk azt a következtetést, hogy a periodikus terhelés jobban csökkenti a cellák élettartamát is.

7 Összefoglalás

A TDK dolgozatomban vizsgáltam a periodikusan változó terhelés hatására bekövetkező változást az akkumulátorcellák kapacitásában és élettartamában. Áttekintettem a leggyakoribb akkumulátor típusokat, valamint a kapacitásukra és élettartamukra hatást gyakorló tényezőket. Ezt követően kiválasztottam a vizsgálni kívánt akkumulátor cella típusát, az egyes akkumulátoros technológiák áttekintése mellett. Áttekintettem az akkumulátor cellák tipikus vizsgálatimódszereit. Meghatároztam a mérés menetét, kiválasztottam a mérésnél használt eszközöket.

A mérés elvégzéséhez és kiértékeléséhez elkészítettem a megfelelő programokat. A félév során hat mérési sorozatot végeztem el, két különböző vizsgálati módszerrel. Ezekből a mérésekből azt kaptam eredménynek, hogy a változó terhelés esetén az akkumulátor cella kapacitása csökken, a csökkenés nem állandó, hanem növekszik a terhelés változtatásának gyakoriságának növelésével. Mindkét mérési módszernél meghatároztam a, hogy a környezeti hatások, mennyiben befolyásolták a mérési eredményeket.

A cellák élettartamára is hasonló következtetést vonhatunk le, bemutattam, hogy a kezdeti szakaszban kapacitásuk nagyobb meredekséggel csökken. Fontos megjegyezni, hogy a mérések során kevés számú cellát használtam így mindenképpen fontos a kapott eredmények további cellákon történő validációja.

Ennek megfelelően a továbbiakban tervezem ezt a mérést további cellákon elvégezni, hogy az eredményeket összevethessem a dolgozatomban bemutatottakkal. A mérések egy további fejlesztési iránya későbbiekben, hogy azonos mérési elven, de más típusú és gyártójú cellák viselkedést vizsgáljam.

8 Irodalomjegyzék

- [1] Pesty László: Akkumulátorok elemek. Budapest, 1962
- [2] Hartmann Bálint: Az energiatárolás nem hagyományos útjainak kutatása, az adatközpontok biztonságos, folyamatos, versenyképes és környezetbarát energiaellátásának szempontjai mentén. Budapest, 2014.
- [3] G.J. May et al. 2017 Lead batteries for utility energy storage: A review. *Journal of Energy Storage* vol. 15., 2018
- [4] Haisheng Chen, Thang Ngoc Cong, Wei Yang, Chunqing Tan, Yongliang Li, Yulong Ding: Progress in electrical energy storage system: A critical review. *Progress in Natural Science* vol. 19, pp.291–312, 2009
- [5] J. McDowall: Integrating energy storage with wind power in weak electricity grids. *J Power Sources* vol. 162 pp. 959–64., 2006
- [6] M.A. Hannana, M.M. Hoqueb, A. Mohamed, A. Ayobb: Review of energy storage systems for electric vehicle applications: Issues and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* vol. 69 pp. 771–789, 2017
- [7] S.K. Dhar et al. 1996 Nickel/metal hydride technology for consumer and electric vehicle batteries - a review and up-date. *Journal of Power Sources* vol. 65., 1997
- [8] Wenhua H. Zhu, Ying Zhu, Bruce J. Tatarchuk: Self-discharge characteristics and performance degradation of Ni-MH batteries for storage applications. *International journal of hydrogen energy*, vol. 39., 19789-19798, 2014
- [9] Deepak Kumar, Satish Kumar Rajouria, Suman B. Kuhar, D.K. Kanchan: Progress and prospects of sodium-sulfur batteries: A review. *Solid State Ionics* vol. 312. 8–16, 2017
- [10] Chao Zhang, Yi-Li Wei, Peng-Fei Cao, Meng-Chang Lin: Energy storage system: Current studies on batteries and power condition system. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Volume 82, Part 3, pp. 3091-3106, 2018
- [11] X. Zhanga, H. Xieb, C.-S. Kimc, K. Zaghibc, A. Maugerd, C.M. Juliend: Advances in lithium—sulfur batteries. *Materials Science and Engineering R*. vol. 121. pp. 1–29, 2017

-
- [12] Chris K. Dyer, Patrick T. Moseley, Zempachi Ogumi, David A. J. Rand, Bruno Scrosati: Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, 2013.
- [13] Joo Gon Kim, Byungrak Son, Santanu Mukherjee, Nicholas Schuppert, Alex Bates, Osung Kwon, Moon Jong Choi, Hyun Yeol Chung, Sam Park: A review of lithium and non-lithium based solid state batteries. Journal of Power Sources vol. 282 pp. 299-322, 2015
- [14] Ghassan Zubia, Rodolfo Dufo-López, Monica Carvalho, Guzay Pasaoglu: The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. Renewable and Sustainable Energy Reviews vol. 89 pp. 292–308, 2018
- [15] Abhishek Jaiswal: Lithium-ion battery based renewable energy solution for off-grid electricity: A techno-economic analysis. Renewable and Sustainable Energy Reviews vol. 72 pp. 922–934, 2017
- [16] A. Mauger, C.M. Julien, A. Paoletta, M. Armand, K. Zaghib: A comprehensive review of lithium salts and beyond for rechargeable batteries: Progress and perspectives. Materials Science & Engineering R 134 pp. 1–21, 2018
- [17] Yancheng Zhang, Chao-Yang Wang, Xidong Tang: Cycling degradation of an automotive LiFePO₄ lithium-ion battery. Journal of Power Sources vol. 196 pp. 1513–1520, 2011
- [18] Lithium Ion Rechargeable Battery Technical Information. Model Number: US18650VTC4 Revision 0.1, 2012
- [19] Min Chen, Gabriel A. Rincón-Mora: Accurate Electrical Battery Model Capable of Predicting Runtime and I–V Performance. IEEE TRANSACTIONS ON ENERGY CONVERSION, VOL. 21, NO. 2, JUNE 2006.
- [20] Dian Wang, Yun Bao, Jianjun Shi: Online Lithium-Ion Battery Internal Resistance Measurement Application in State-of-Charge Estimation Using the Extended Kalman Filter. Energies 2017, 10, 1284.
- [21] PRODUCT SPECIFICATION Rechargeable Lithium Ion Battery Model : INR18650 M36T 12.50Wh Rev. 1., 2017
- [22] Mehdi Jafaria, Khalid Khan, Lucia Gauchia: Deterministic models of Li-ion battery aging: It is a matter of scale. Journal of Energy Storage vol. 20 pp. 67–77, 2018
- [23] Specification of Product. Lithium-ion rechargeable cell. Model name: INR18650-26H. 2011.
- [24] DEVICE SPECIFICATIONS NI USB-5132 50 MS/s Bus-Powered USB Oscilloscope.
<http://www.ni.com/pdf/manuals/374928a.pdf>

[25] 4010DUO User's Manual (V2.8). <http://www.jun-si.com/EnProductShow.asp?ID=102>

[26] Mohamed A. Awadallah, Bala Venkatesh: Accuracy improvement of SOC estimation in lithium ion batteries. Journal of Energy Storage vol. 6 pp. 95–104, 2016