

Opinnäytetyö (AMK )

Tieto- ja viestintäteknikka

2020

Kjell Björkroth

# LITIUMAKKUJEN IKÄÄNTYMINEN

– akkukennon impedanssi- ja kapasiteettiarvojen  
muutosten perusteella

Kjell Björkroth

## LITIUMAKKUJEN IKÄÄNTYMINEN

- akkukennon impedanssi- ja kapasiteettiarvojen muutosten perusteella

Tänä päivänä akuilta vaaditaan pientä kokoa, suurta kapasiteettia, sekä kykyä hallita suuria lataus- ja purkuvirtoja. Näistä vaatimuksista johtuen kiinnostus akkujen kehittämiseen ja tutkimiseen on lisääntynyt.

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia litiumakkujen impedanssimuutokset eri varaustiloissa akun ikääntyessä. Samalla yritettiin selvittää, liittyvätkö akkujen kapasiteettien pieneneminen ja impedanssien nousut toisiinsa.

Opinnäytetyöhön valittiin kolme eri kemiallista koostumusta olevaa kennotyyppiä. Kemioiltaan ja malliltaan kennot olivat kaupallisesti yleisimpiin kuuluvia. Kemiat olivat litiumnikkelimangaanikobolttioksidi ( $\text{LiNiMnCoO}_2$ ) (NMC)-kenno, litiumrautafosfaatti ( $\text{LiFePO}_4$ ) (LFP)-kenno sekä litiumtitaanioksidi ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ) (LTO)-kenno. Malliltaan kennot olivat 18650 eli halkaisijaltaan 18 mm ja pituudeltaan 65 mm.

Kennojen impedanssit mitattiin kolmessa eri varaustilassa: 100 %, 60 % ja 20 %. Mittausvälit olivat NMC-kennoille 100 sykliä, ja LFP- sekä LTO-kennoille 200 sykliä. Samoilla sykliväleillä mitattiin myös kennojen kapasiteetit.

NMC-kennojen kapasiteetit laskivat alle 60 % uudesta, ja impedanssit nousivat 30 %. Valmistaja oli ilmoittanut datalehdessä, että kun kapasiteetti on alle 70 % uuden kennon kapasiteetista, kenno on käyttökelvoton, joten tämän kennon ikäännyttäminen lopetettiin. LFP- ja LTO-kennojen kapasiteetit eivät laskeneet alle 87 %, ja impedanssit pysyivät 10 % sisällä uudesta. Näistä luvuista voi päätellä, että vaikka impedanssit nousivat, kapasiteetit laskivat suhteessa vielä enemmän. Muutos akun kemiassa voisi selittää tämän, mutta se vaatisi tutkimuksia akun kemiasta.

### ASIASANAT:

Litiumioniakku, litiumkenno, akun ikääntyminen, kennon impedanssi.

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Information and Communication Technologies

2020 | 66 pages, 25 in appendices

Kjell Björkroth

## LITHIUM BATTERIES AGEING

### - Changes in the battery cells impedance and capacity

Today batteries are required to have small size, large capacity, and the ability to handle large charging and discharging currents. These requirements have increased the interest in battery research and development.

The purpose of this thesis was to study the impedance changes in the lithium batteries, in its different states of charge, when the battery ages. At the same time, we attempted to determine whether the reduction of the battery capacity and impedance changes are related.

We chose three different chemical composition cell types to test in this thesis. The cell chemistries and their model were the most common commercially. The three chemistries were lithium nickel manganese cobalt oxide ( $\text{LiNiMnCoO}_2$ ) (NMC), lithium iron phosphate ( $\text{LiFePO}_4$ ) (LFP), and lithium titanate ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ) (LTO). The cell model was 18650, so their length was 18 mm and diameters 65mm.

The cell impedance was measured in three different state of charge, 100 %, 60 % and 20 %. The NMC cell was measured after every 100 cycles, and the LFP and LTO cells after every 200 cycles. After the same amount of cycles, we measured the capacity of the cells.

The NMC cell capacity dropped to under 60 % in new cells, and the impedance increased by 30 %. The manufacturer had informed in the datasheet that when the capacity is under 70 % of the capacity of a new cell the cell is unusable. So, the ageing of NMC cell was finished. The LFP and LTO cells did not drop under 87 %, and the impedances stayed in 10 % in new batteries. From these numbers we can conclude that even though the impedances rose, the capacities dropped more in relation to the impedances. The change in the chemistry of the battery could explain this but further research in the battery chemistry would be needed.

#### KEYWORDS:

Lithium ion battery, lithium cell, battery ageing, cell impedance.

# SISÄLTÖ

<b>KÄYTETYT LYHENTEET</b>	<b>6</b>
<b>1 JOHDANTO</b>	<b>7</b>
<b>2 LITIUMAKKUKENNOT</b>	<b>9</b>
2.1 Eri akkukemiat	11
2.2 Litiumakkujen lataus	13
2.3 Litiumakkujen purku	15
2.4 Kennon impedanssin mittaus	16
2.5 Kennon kapasiteetin mittaus	16
<b>3 MITTAUKSET</b>	<b>18</b>
3.1 Mittauksissa käytetyt litiumakkukennot	18
3.2 Mittauksissa käytetyt mittalaitteet	19
3.3 Lataus- ja purkusykliä arvojen asettaminen	23
3.3.1 Lämpötilakokeiluja ja aikoja	23
3.3.2 Kapasiteettimittausten arvot	28
3.3.3 Impedanssimittausten speksit	29
3.4 Ensimmäiset testit lopullisilla kennoilla	30
3.4.1 Ensimmäiset kapasiteettitestit	31
3.4.2 Ensimmäiset impedanssimittaukset	33
3.4.3 Ensimmäiset 100/200 sykliä	36
3.5 Seuraavien mittausten tulokset	36
<b>4 YHTEENVETO</b>	<b>38</b>
<b>LÄHTEET</b>	<b>40</b>

## **LIITTEET**

- Liite 1. Kennojen impedanssit.
- Liite 2. Kennojen kapasiteetit.
- Liite 3. Kennojen SOH
- Liite 4. A123-kennon datalehti
- Liite 5. HTC-kennon datalehti
- Liite 6. MH1-kennon datalehti

## **KUVAT**

- Kuvaliite 1. Selvennys miten BIM2 mittalaite laskee impedanssin
- Kuvaliite 2. Kuva impedanssimittauksesta
- Kuvaliite 3. Kuva impedanssin Excel tiedostosta
- Kuvaliite 4. Chroma 17011 Battery Cell Tester
- Kuvaliite 5. Kuva Chroma ohjelmistosta
- Kuvaliite 6. Dataa Chroma ohjelmistosta
- Kuvaliite 7. Dataa Chroma ohjelmistosta muutettuna Excel tiedostoksi
- Kuvaliite 8. Kennojen jännitteet, virrat ja kapasiteetit kapasiteettitestin aikana

## KÄYTETYT LYHENTEET

BMS	Akun valvontajärjestelmä (Battery Management System)
C	Kerros virralle, jolla akkua voi ladata ja purkaa
LFP	Litiumrautafosfaatti (LiFePO <sub>4</sub> )
LTO	Litiumtitaanioxiidi (Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> )
NMC	Litiumnikkelimangaanikobolttioksiidi (LiNiMnCoO <sub>2</sub> )
SOC	Akun varaustaso (State of Charge)
SOH	Akun kunto verrattuna uutena (State of Health)

# 1 JOHDANTO

Akkuteknologian kehittämisen ja tutkimisen kiinnostus on kasvanut akkujen yleistyessä. Akuilta vaaditaan hyvää laatua ja halpaa hintaa. Kapasiteetin pitää olla suuri ja pysyä hyvänä satojen, jopa tuhansien lataus- ja purkukertojen jälkeen. Latauksen pitää olla nopea, ja akun pitää kestää suuria purkuvirtoja. On mielenkiintoista ja haastavaa, miten pystyisi toteamaan, mikä akku on hyvä ja mikä huono. Selviävätkö nämä tiedot impedanssin perusteella jo uutena, ja aiheuttaako impedanssin muutos akun kapasiteetin alenemisen, ja lopulta tämän toimimattomuuden? Nämä tutkimukset vaativat kalliita mittalaitteita ja paljon aikaa. Siksi näiden tutkimusten tekijänä ovat usein yritykset, jotka eivät julkaise tutkimustuloksia liikesalaisuuksien takia.

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia litiumakkukennojen ikääntymistä, vertailemalla kennojen impedanssi- ja kapasiteettimuutoksia, tietyn määrän lataus- ja purkusyklien välein. Opinnäytetyössä selvitetään, täytyvätkö nämä valmistajien speksit ja pystytäänkö näillä mittaustiedoilla toteamaan mitkä ovat hyviä. Samalla selvitetään, muuttuvatko eri kemioiden kennojen impedanssit ja kapasiteetit samalla tavalla.

Tätä työtä tehdessä haettiin tietoa litiumakkujen teorioihin kirjoista Rechargeable Lithium Batteries, From Fundamentals to Applications [1], Lithium-ion batteries, advances and applications [7], sekä hakemalla tietoa eri verkkosivuilta, mm. batteryuniversity.com [2], letstalksciens.ca [3] ja en.wikipedia.org [4].

Tämä työ tehtiin Turun ammattikorkeakoulun akkulaboratoriossa normaalissa huonelämpötilassa, 21 °C. Työhön valittiin kolme eri kemiaa olevaa litiumakkukennoa, LG:n litiumnikkelimangaanikobolttioksidi ( $\text{LiNiMnCoO}_2$ ) (NMC)-kenno, GB:n litiumrauta-fosfaatti ( $\text{LiFePO}_4$ ) (LFP)-kenno ja Hunan Huahui New Energyn litiumtitaanioksidi ( $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ) (LTO)-kenno. Jokaisesta kemiasta tutkittiin viisi kappaletta kennoa sen varalta, että jokin olisi valmistusviallinen.

Impedanssimittaukset suoritettiin BRS-messtechnikin BIM2-impedanssimittalaitteella, kennojen ollessa 100 %:n, 60 %:n ja 20 %:n varaustilassa. Mittaukset tehtiin eri varaustiloissa koska kirjallisuudesta [1] ja [7] väitettiin että impedanssi muuttuu sen eri varaustiloissa. Mutta kuten kappaleessa 3.3.3 voidaan nähdä, niin impedanssit eivät muuttuneet mittauksissa kuin maksimissaan 3 mΩ eri varaustilassa.

Kapasiteetit mitattiin Chroma 17011-mittalaitteella, joka esitellään paremmin kappaleessa 3.3.2. Chroma 17011-mittalaitteella suoritettiin myös akkujen lataukset ja purkaukset.

NMC-kennoille suoritettiin impedanssi- ja kapasiteettimittaukset 100 syklin välein ja LFP- sekä LTO-kennoille 200 syklin välein. Tulokset tallennettiin Excel-tiedostoina, mistä oli helppo seurata muutoksia mittaustuloksissa.

Kun NMC-kennoja oli vanhennettu 400 sykliä, niiden kapasiteetti oli pudonnut yli 40 %. Impedanssi oli noussut noin 15 m $\Omega$ . Valmistaja oli ilmoittanut, että kun kennon kapasiteetti putoaa 70 %:iin uuden akun kapasiteettiin verrattuna, niin se on käyttökelvoton. Kennot lämpenivät ladataessa ilman jäähdytystä yli 60 °C:a, joten näiden kennojen ikäännyttäminen lopetettiin.

LFP- ja LTO-kennoja oli tätä raporttia tehdessä vanhennettu 800 sykliä. A123-kennojen kapasiteetit olivat edelleen yli 96 %, ja impedanssit olivat pysyneet 1 m $\Omega$ :n sisällä uuteen kennoon verrattuna. HTC-kennojen kapasiteetit oli yli 87 %, ja impedanssi oli noussut maksimissaan 1,1 m $\Omega$  uuteen kennoon verrattuna.



## 2 LITIUMAKKUKENNOT

### Litium

Litium on alkalimetalleihin kuuluva alkuaine, jonka järjestysnumero on kolme, ja kemiallinen merkki Li. Litium on kevyin kaikista metalleista, ja se jopa kelluu vedessä. Keveytensä takia sitä käytetään monessa kovissa ja kevyissä metalliseoksessa, akuista lentokoneisiin. Huoneenlämmössä litiumin tiheys ( $0,534 \text{ g/cm}^3$ ) on puolet veden tiheydestä ja se on niin pehmeää, että sitä voidaan leikata veitsellä. Litiumin itsesyttymislämpötila on  $179 \text{ °C}$ . Kuumentuessa se reagoi voimakkaiden happojen ja hapettimien kanssa, ja saattaa syttyä tuleen, tai jopa räjähtää. [4.]

### Litiumakkujen historia

Litiumakkujen kehitys alkoi 1970-luvulla, jolloin Oxfordin yliopistossa kehitettiin litiumkenno, jonka jännite oli 4 V. Tämä kenno ei ollut uudelleen ladattava. Uudelleen ladattavat litiumakut tulivat kaupalliseen käyttöön 1990-luvulla, jolloin Sonyn kehittämä 3 V akukenno julkaistiin. [4.]

2000-luvulla litiumakkujen suorituskykyä ja kapasiteettia kehitettiin eri kemikaaliyhdistelmillä. Litiumin johtavuutta parannettiin alumiinilla ja zirkoniumilla. Kapasiteettia saatiin parannettu lisäämällä rautafosfaattia, joka kasvatti hiukkastiheyden jopa satakertaiseksi. [2.]

Nykyään litiumakut ovat yleisimmät akut elektroniikkamarkkinoilla, sähkötyökaluissa sekä mm. sähkö- ja hybridautoissa.

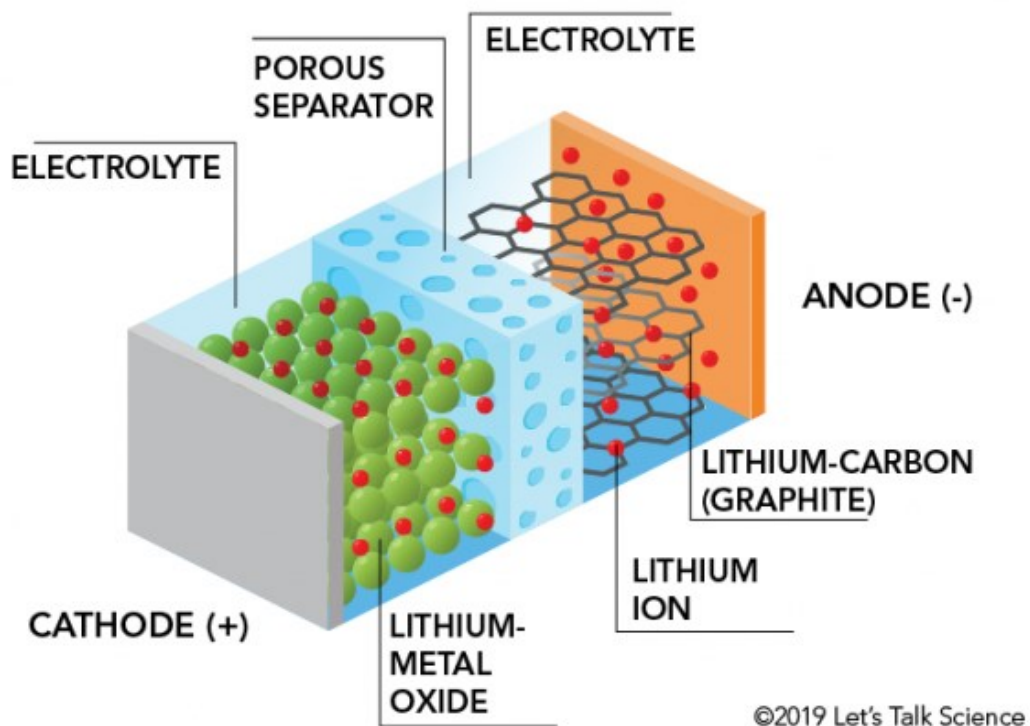
### Litiumakkukennot

Litiumakkukennoja on monen kokoista ja monella eri kemikaaliyhdistelmällä. Litiumionakun (Li-ion) energiatiheys on kolme kertaa suurempi kuin perinteisillä akkutyypeillä (nikkelikadmium-, nikkeli-metallihybridi- tai lyijyakulla). Tämä tarkoittaa sitä, että sama määrä energiaa saadaan varastoitua pienempään tilaan, tai samaan tilaan enemmän

energiaa. Litiumakuissa ei esiinny niin sanottua muisti-ilmiötä, mikä on ongelmana vanhemmissa, esim. nikkelicadmium- (NiCd) ja nikkelimetallihybridiakuissa (NiMH). Muisti-ilmiö aiheuttaa sen, että akku rupeaa toimimaan vain tiettyjen varaustilojen välissä, ellei sitä ole tyhjennetty ja täytetty täysin. [4.]

Litiumionikemno (Li-ion) on kemno (kuva 1), jossa litiumioni liikkuu pakotettuna anodin (negatiivinen elektrodi) ja katodin (positiivinen elektrodi) välillä. Litiumioni liikkuu kemnon purkautuessa anodista johtavan elektrolyytin kautta katodiin ja ladattaessa toisinpäin. Anodin ja katodin välissä, elektrolyyttiin upotettuna, on separaattori, joka estää ionien liikkumisen vapaasti elektrodien välissä. Anodin puolella on kuparinen virranjohdin ja katodin puolella virranjohdin on alumiinia. Jotta kemnosta saadaan mahdollisimman energiatehokas, sisäisen resistanssin pitää olla pieni. [3.]

## PARTS OF A LITHIUM-ION BATTERY



Kuva 1 Litiumkemnon rakenne [3].

## 2.1 Eri akkukemokemiat

Katodina voidaan käyttää monia eri materiaaleja (Taulukko 1). Akkukennot ovat yleensä nimetty juuri katodimateriaalin mukaan.

Taulukko 1 Eri litiumakkukemioita [2].

Types of Lithium Ion				
Chemical Name	Material	Abbreviation	Short form	Notes
Lithium Cobalt Oxide (Also lithium-ion-cobalt)	$\text{LiCoO}_2$	LCO	Li-cobalt	High capacity; for cell phone laptop, camera
Lithium Manganese Oxide (also Lithium-ion-manganese)	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	LMO	Li-manganese	Most safe; lower capacity than Li-cobalt but high specific power and long life. Power tools, e-bikes, EV, medical, hobbyist.
Lithium Iron Phosphate	$\text{LiFePO}_4$	LFP	Li-phosphate	
Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide	$\text{LiNiMnCoO}_2$	NMC	NMC	
Lithium Nickel Cobalt Aluminium Oxide	$\text{LiNiCoAlO}_2$	NCA	NCA	Gaining importance in electric powertrain and grid storage
Lithium Titanate	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LTO	Li-titanate	

### Litiumnikkelimangaanikobolttioksidi NMC

Litiumnikkelimangaanikobolttioksidi ( $\text{LiNiMnCoO}_2$ ), jonka yleinen lyhenne on NMC, on yksi yleisimmistä katodimateriaaleista. Hiiligrifiitti on yleisin anodimateriaali. Yleisin elektrolyytti on litiumsuola (litiumheksafluorofosfaatti  $\text{LiPF}_6$ ) yhdistettynä etyleenikarbonaattiin. Separattori on yleensä tehty kolmen kerroksen polymeerifilmistä, joka koostuu kahdesta polypropyleenilevystä, jonka välissä on polyethyleenikerros. Näiden kennojen tyypillinen nimellisjännite on 3,6 V. Näiden kennojen lataus tapahtuu yleensä 0,7...1 C:n virralla (ks. C:n määritelmä luku 2.2), ja purkuvirtaa nämä kestävät tyypillisesti 1...2 C:tä. Tyypillinen impedanssi näille kennoille on 30...35 mΩ. Impedanssi on sähkövirran vastus vaihtosähköpiirissä, jossa otetaan huomioon resistanssin (reaaliosa) lisäksi myös reaktanssi (imaginaariosa), mikä riippuu piirin kapasitanssista tai induktanssista. Nämä kennot kestävät yleensä yli 1000 lataus- ja purkukertaa, ennen kuin kapasiteetti on tippunut alle 70 % uudesta. Litiumnikkelimangaanikobolttioksidikenno pystyy varastoimaan energiaa noin 200 Wh/kg [2]. Lisää tietoa taulukossa 2.

Taulukko 2 Litiumkennojen ominaisuuksia [4].

Chemistry	Chemistry Abbreviation	Typical Voltage	Specific Energy (Capacity)	Cycle Life	Charge (C Rate)	Discharge (C Rate)	Durability in High Temp. Environments	Thermal Runaway Temp.	Production Costs
Lithium Cobalt Oxide (LiCoO <sub>2</sub> )	LCO	3.7 V	150-200 Wh/Kg	500-1,000	0.7-1.0C, charges to 4.20V	1C; 2.50V cut off	Low	150 °C (302 °F)	Low
Lithium Manganese Oxide (LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	LMO	3.7 V	100-150 Wh/Kg	300-700	0.7-1.0C typical, 3C max.; charges to 4.20V	1C typical; 10C on some cells; 2.50V cut off	Low	250 °C (480 °F)	Low
Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide (LiNiMnCoO <sub>2</sub> )	NMC	3.6 V	150-200 Wh/Kg	1,000-2,000	0.7-1.0C, charges to 4.20V	1C typical; 2C on some cells; 2.50V cut off	Low	210 °C (410 °F)	Low
Lithium Nickel Cobalt Aluminum Oxide (LiNiCoAlO <sub>2</sub> )	NCA	3.6 V	155-260 Wh/Kg	500	0.7C, charges to 4.20V	1C typical; 3.00V cut off	Low	150 °C (302 °F)	Medium
Lithium Iron Phosphate (LiFePO <sub>4</sub> )	LFP	3.2 V	90-125 Wh/Kg	1,000-3,000	C/2 to 4C, charges to 3.7V	1C typical; 30C on some cells; 2.50V cut off	High	270 °C (518 °F)	Low

### Litiumrautafosfaatti LFP

Litiumrautafosfaattikemmo (LiFePO<sub>4</sub>) -LFP, on litiumionikemmo, joka käyttää litiumrautafosfaattia katodimateriaalina, yleensä anodi on hiiligrfiittiä ja elektrolyytti etyleenikarbonaattia. Fosfaatin lisääminen katodimateriaaliksi raudan lisäksi, pienentää kemmon resistanssia, jolloin se pystyy käsittelemään suurempia virtoja, ilman että lämpötila nousee liian korkeaksi. Tämän tyyppisen kemmon nimellisjännite on 3,2 V. Litiumrautafosfaattikemmo pystyy varastoimaan vain noin puolet litiumnikkelimangaanikobolttioksidikemmoon verrattuna, eli noin 100 Wh/kg, mutta jatkuva purkuvirta voi olla 25 C, ja hetkellisesti jopa 40 C. Latausvirta on yleensä 1 C. Näiden kemmojen impedanssi on yleensä alle 20 mΩ. Litiumrautafosfaattikemmo kestää yleensä yli 2000 lataus- ja purkukertaa, ennen kuin sen kapasiteetti on pudonnut alle 70 % uudesta. [2.]

### Litiumtitaanioksidi LTO

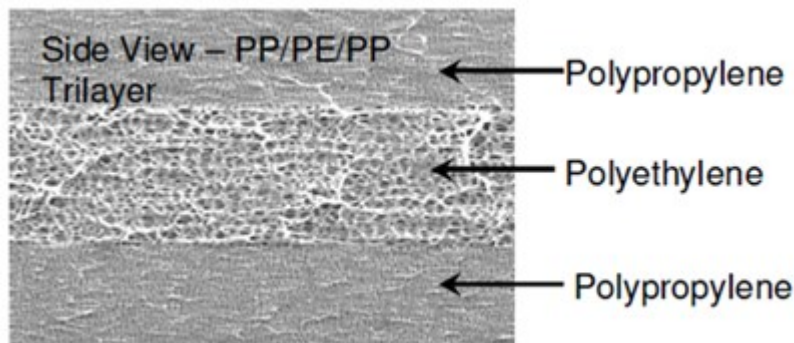
Litiumtitaanioksidi (Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>) -LTO, on litiumionikemmo, jonka anodi on litiumtitaania, hiiligrfiitin tilalla. Katodi on taas tyypillisesti litiummangaania tai litiumnikkelimangaanikobolttioksidia, ja elektrolyyttinä etyleenikarbonaattia. Tällaisen kemmon nimellisjännite on 2,4 V. Litiumtitaanioksidiaakkuja pystyy lataamaan ja purkamaan isoilla virroilla. Lataus voidaan tehdä jopa 5 C:llä, ja purku jopa 30 C:llä. Litiumtitaanioksidikemmo pystyy varastoimaan noin 80 Wh/kg. Tämän tyyppisen kemmon impedanssi on alle 20 mΩ. Lataus- ja purkukertoja litiumtitaanioksidikemmo kestää normaalioloissa yli 10000 [2].

## Muita litiumakkukkennoja

On olemassa monta muunkin tyyppisiä litiumakkuja (Taulukko 1), esim. litiumkobolttioksiidi ( $\text{LiCoO}_2$ ) -LCO, litiummangaanioksiidi ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) -LMO, litiumnikkelikobolttialumiinioksiidi ( $\text{LiNiCoAlO}_2$ ) -NCA. Näissä kaikissa anodi on hiiligrifiittiä.

Moni akkukennovalmistaja lisää pienen määrän silikonia anodiin, sillä silikoniatomi sitoo itseensä 10-kertaisen määrän litiumatomeja verrattuna hiiliatomiin. Ongelmaksi muodostuu se, että silikoniatomi laajenee 4-kertaiseksi vastaanotettua litiumatomin. Tätä ongelmaa yritetään välttää eri synteettisillä menetelmillä. [1.]

Myös separaattoria yritetään kehittää mahdollisimman ohueksi (kuva 2), jotta ionit voivat liikkua mahdollisimman nopeasti ja pienellä vastuksella, jolloin vasteaika saadaan nopeammaksi akkua ladatessa ja purkaessa. Ongelmana on se, että separaattori lämpenee liikaa ja sulaa, jos sen läpi viedään liian suuria virtoja. Tätä ongelmaa yritetään ratkaista mm. laittamalla keraamisen pinnoitteen separaattorin katodin puoleiselle polypropyleenilevylle. [2.]



Kuva 2 Separattorin rakennekuva [2]

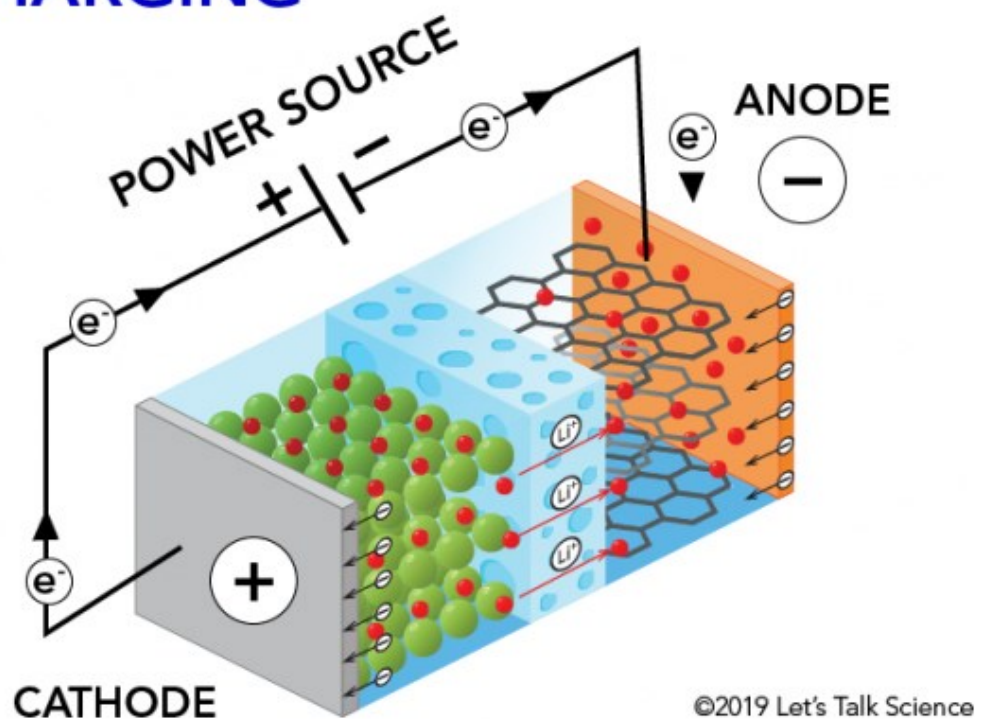
Elektrolyyttiä kehitetään eri litiumsuoloja ethyleeni-, diethyli- ja dimetylikarbonaattiin. Näiden nestemäisten yhdisteiden lisäksi, kehitetään eri kiinteitä elektrolyyttejä. Nämä ovat eri keraami- ja lasiyhdisteitä. Näistä keraamiset litium-metallioksiidi yhdisteet ovat lupaavimmat. [2.]

## 2.2 Litiumakkujen lataus

Litiumakkuja ladataan (kuva 3) yleensä kahdessa eri vaiheessa, ensin vakiovirralla, jonka maksimaalinen arvo määräytyy akun varastointikapasiteetista. Tämä virran arvo

annetaan yleensä C-kertoimena. Esim. jos valmistaja ilmoittaa, että 1 Ah:n akkua voi ladata maksimissaan 1 C:n virralla, se tarkoittaa, että maksimi latausvirta on 1 A. Jos samalle akulle on ilmoitettu latauksen maksimiarvoksi 2 C:tä, niin maksimi latausvirta on 2 A. Kun akku saavuttaa tietyn jännitteen, joka on kemiakohtainen (akkukennon nimellijännite), lataus jatkuu vakiojännitteellä, kunnes virta tippuu alle akkuvalmistajan ilmoittaman niin sanotun end current (cut off) arvon. Tämän jälkeen akku on täyteen ladattu. Litiumakkuja ei saa ylliladata, sillä ylliladattu akku voi syttyä tuleen tai räjähtää. Latauksen aikana valvotaan latausvirtaa sekä latausjännitettä ja näiden lisäksi myös lämpötilaa, ylikuumentumisen varalta. Tätä valvontaa hoitaa BMS-piiri (Battery Management System). [3.]

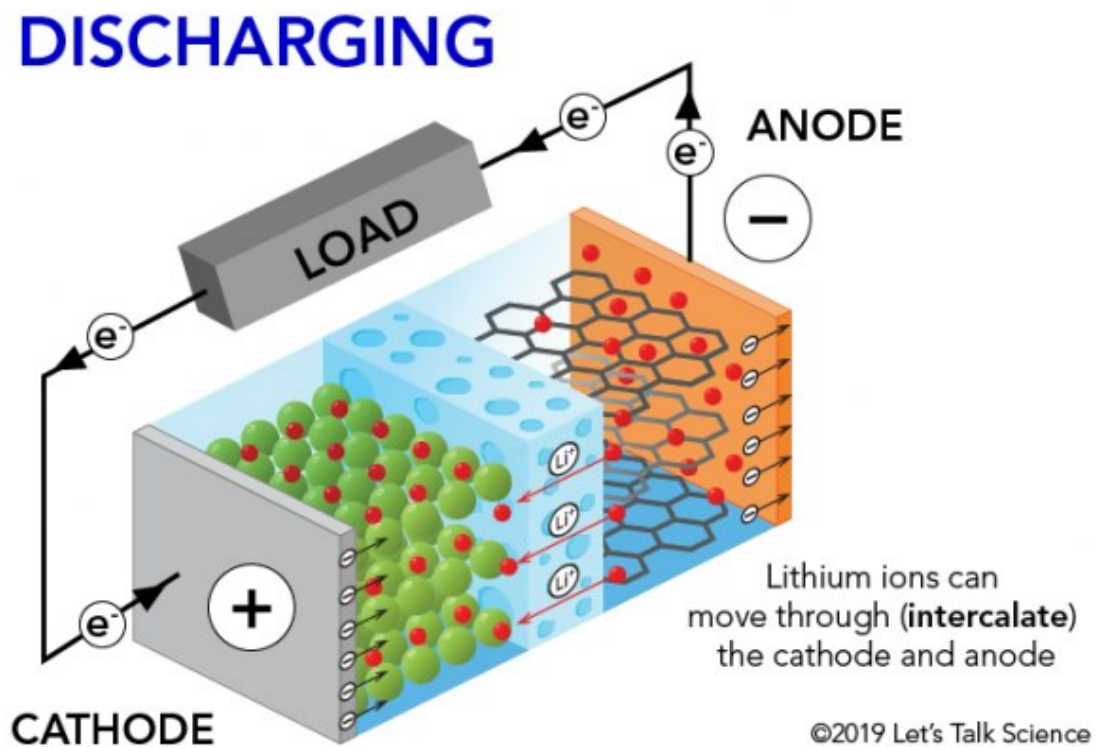
## CHARGING



Kuva 3 Litiumionien liike akkua ladataessa [3].

### 2.3 Litiumakkujen purku

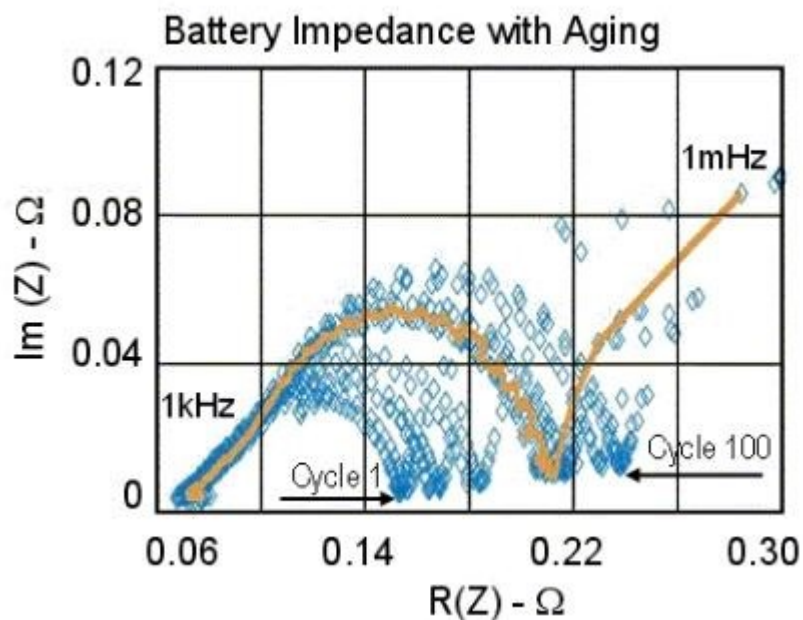
Litiumakkuja voi purkaa (kuva 4) enintään valmistajan määräämän C-arvon virralla. Esim. jos valmistaja on ilmoittanut purun maksimiarvoksi 1 C ja akun kapasiteetti on 1 Ah, niin suurin purkuvirta on 1 A. Jos purkuvirta ylittää sallitun, niin vaarana on, että akku lämpenee liikaa, ja voi syttyä tuleen, tai räjähtää. Litiumakkuja ei saa purkaa täysin tyhjäksi, niin että valmistajan ilmoittama alin jännite, end voltage (cut off), alittuisi. Tämä voi aiheuttaa sen, että akku ei enää lataudu. BMS-piiri valvoo myös purun aikana virtaa, jännitettä ja lämpötilaa. [3.]



Kuva 4 Litiumionien liike purkaessa akkua [3]

## 2.4 Kennon impedanssin mittaus

Akkujen impedanssia mitataan viemällä vaihtosähkösignaaleja, eri taajuuksia, akun läpi. Impedanssi voidaan laskea mittaamalla akun navoista jännitteenalenema ja vaiheensiirto, kun tiedetään syötetyn ja ulostulevan signaalin amplitudi ja vaihe (Kuva 5). Impedanssi kasvaa akun ikääntyessä, ja on mahdollisesti lopuksi niin suuri, että akku on käytökelvoton. Impedanssi ilmoitetaan ohmeissa ( $\Omega$ ). [1.]



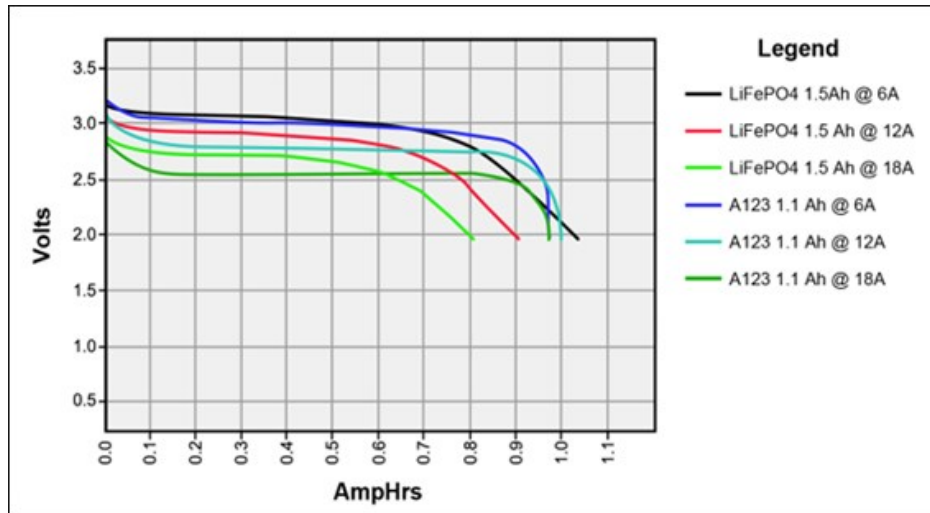
Kuva 5 Mittauksen taajuuspisteet ja impedanssikäyrät akun ikääntyessä [7].

## 2.5 Kennon kapasiteetin mittaus

Akun kapasiteetin mittaus alkaa sillä, että akku puretaan tyhjäksi. Kun se on purettu tyhjäksi, se ladataan täyteen. Sen jälkeen akku puretaan taas, silloin mitataan purkuvirta ja purkuaika, jotka kertomalla keskenään saadaan akun kapasiteetti [1]. Yleisin tapa ilmoittaa akun kapasiteetti on ampeeritunti (Ah). Esim. 1 Ah akku kestää 1 A (=1 C) purkuvirtaa 1 tunnin, sen jälkeen akku on tyhjä (Kuva 6). [2.]



Kun litiumakkukennon kapasiteetti on laskenut alle 70 %:iin uuden akun kapasiteetista, se voidaan todeta käyttökelvottomaksi [1].



Kuva 6 Litiumakujen purkukäyriä, eri C-arvoilla [5].

## 3 MITTAUKSET

### 3.1 Mittauksissa käytetyt litiumakkukennot

Tässä tutkimuksessa oli mukana kolme eri tyypistä kennoa, LG:n MH1 3,7 V 3200 mAh litiumnikkelimangaanikobolttioksidin (LiNiMnCoO<sub>2</sub>) (NMC)-kenno, jonka impedanssiksi valmistaja oli ilmoittanut olevan alle 40 mΩ. Tässä työssä käytettiin tämän kennon lyhenteenä MH1. Tarkemmat tiedot on esitelty liitteessä (Liite 6).

Toisena oli GB:n A123 3,2 V 1100 mAh litiumrautafosfaatti (LiFePO<sub>4</sub>) (LFP)-kenno. Tälle kennolle valmistaja ei ollut ilmoittanut impedanssia. Tämän kennon lyhenteenä käytettiin A123. Tarkemmat tiedot on esitelty liitteessä (Liite 4).

Kolmantena oli Hunan Huahui New Energy 2,4 V 1300 mAh litiumtitaanioksidin (Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>) (LTO)-kenno, jolle valmistaja oli ilmoittanut impedanssin olevan alle 20 mΩ. Tämän kennon lyhenteenä käytettiin HTC. Tarkemmat tiedot on esitelty liitteessä (liite 5).

Kaikki olivat malliltaan 18650 (Kuva 7), eli ne olivat halkaisijaltaan 18 mm ja pituudeltaan 65 mm. Tämä on yleisin kaupallisessa käytössä oleva kennomalli. MH1- sekä A123-kennoissa oli navat eri päissä, + napa toisessa päässä ja – napa toisessa. HTC-kennossa taas, molemmat navat olivat kennon toisessa päässä, + ja – navat olivat kaksi johdinta vierekkäin.



Kuva 7 MH1-, A123- ja HTC-kennot, vasemmalta lueteltuna.

### 3.2 Mittauksissa käytetyt mittalaitteet



Kuva 8 Chroma 17011 kennotesteri

## Chroma 17011-kennotesteri

Tämän työn mittauksissa käytettiin Chroma 17011-laitekokoontana (Kuva 8) kennojen lataamiseen, purkamiseen ja kapasiteetin mittaamiseen. Chroma 17011-laitekokoontana käytössä oli Chroma 17216M lataus- ja purkutesteri, sekä DML064A1WA lämpötilamittari. A123- ja MH1-kennot kytkettiin 18650-mallisille kennoille tehdyssä kotelossa (Kuva 9) Chroma 17216M-laitteeseen, kahdella johdolla positiiviseen napaan, ja kahdella johdolla negatiiviseen napaan.



Kuva 9 18650-mallisen kennon kotelo.

HTC-kennot kytkettiin Chroma 17216M-laitteeseen ruuviliittimellä (Kuva 10), jossa oli myös kaksi johtoa positiiviseen napaan, sekä kaksi johtoa negatiiviseen napaan.



Kuva 10 HTC-kenno ruuviliittimessä

Chroma 17216M lataus- ja purkutesterillä voidaan mitata mm. kennojen latauksen ja purun aikana, niiden jännitteet, virrat, tehot ja kapasiteetit (Taulukko 3).

Taulukko 3 Chroma 17216M mittausdataa.

Voltage(V)	Current(A)	Capacity(Ah)	Mode	Wh	Total Capa	Status	Temp6
3,2171	0	0	0	0	0	StepRunning	22,0862
3,2172	0	0	1	0	0	StepRunning	22,032
3,2172	0	0	1	0	0	StepRunning	22,0569
3,2171	0	0	1	0	0	StepRunning	22,0853
3,2171	0	0	1	0	0	StepRunning	22,0993
3,2171	0	0	1	0	0	StepRunning	22,0903
3,2171	0	0	1	0	0	StepFinishByC	22,1226
3,3804	3,2976	0	0	0	0	StepRunning	22,1226
3,4383	3,2993	0,0092	1	0,0314	0,0092	StepRunning	22,1256
3,4596	3,2994	0,0183	1	0,063	0,0183	StepRunning	22,243
3,4745	3,2994	0,0275	1	0,0948	0,0275	StepRunning	22,3207
3,4857	3,2993	0,0367	1	0,1267	0,0367	StepRunning	22,4511
3,4946	3,2993	0,0458	1	0,1587	0,0458	StepRunning	22,5759
3,5021	3,2994	0,055	1	0,1907	0,055	StepRunning	22,6969
3,5084	3,2993	0,0642	1	0,2229	0,0642	StepRunning	22,8315
3,5139	3,2993	0,0733	1	0,255	0,0733	StepRunning	22,9529
3,5187	3,2993	0,0825	1	0,2873	0,0825	StepRunning	23,1687

DML064A1WA-lämpötilamittari kytkettiin K-tyyppisellä termopari lämpötila-anturilla (Kuva 11) kennoihin. K-tyyppin anturi on yksi yleisimmistä termopareista, jossa parin muodostavat chromel (nikkelin ja kromin seos) ja alumel (nikkelin ja alumiinin seos). Metalliparin lämpötilaeron noustessa niiden välinen jännite kasvaa. Mitattava lämpötila saadaan määritettyä jännite-eron avulla, kun tiedetään kyseisen metalliparin herkkyys eli jännitteen riippuvuus lämpötilasta. [4.]



Kuva 11 K-tyypin lämpötila-anturi.

Näitä mittalaitteita ohjattiin mittalaittevalmistajan omalla ohjelmistolla, joka oli asennettu tietokoneelle.

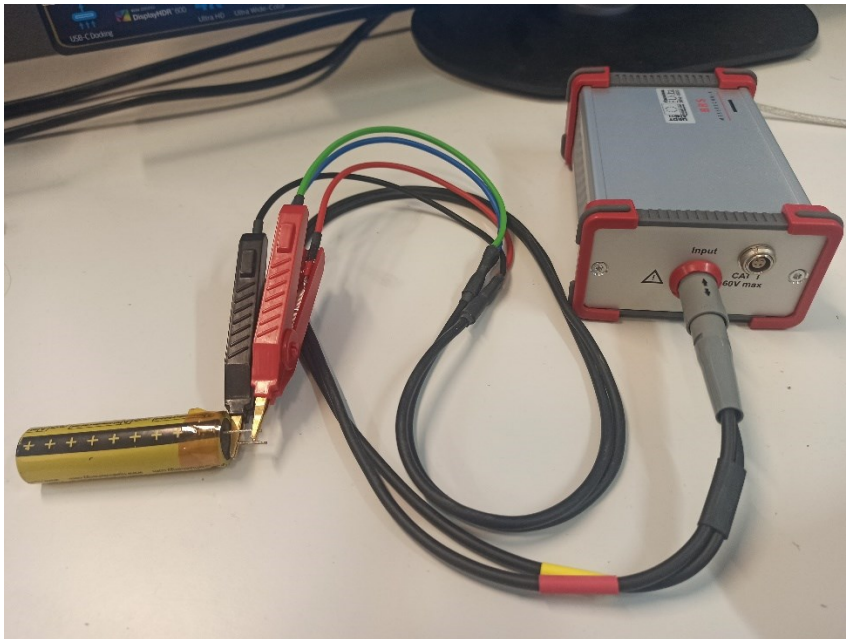
### **BRS-messtechnik BIM2-impedanssimittari**

Impedanssimittaukset suoritettiin BRS-messtechnikin BIM2 (Battery Impedance Meter)-impedanssimittalaitteella (Kuva 12). BIM2-mittalaitetta ohjattiin sen mukana tulleella ohjelmistolla, joka oli asennettu tietokoneelle. A123- ja MH1-kennot kytkettiin BIM2-mittalaitteeseen BRS-messtechnikin CTA battery cell test adapterilla (kuva 12) eli jigillä, joka oli tarkoitettu 18650- ja 26650-mallisille akkukennoille.



Kuva 12 BIM2-mittalaite ja jigii 18650-kennoille.

HTC-kennot kytkettiin "hauenleuoilla", jotka olivat BRS-messtechnikin tekemät, BIM2-mittalaitetta varten (kuva 13).



Kuva 13 HTC-kenno kytkettynä BIM2-mittalaitteeseen.

### 3.3 Lataus- ja purkusykliden arvojen asettaminen

Pohdittiin kuinka monen syklin, 1 sykli on, kun kenno ladataan ja puretaan kerran, välein impedanssi- ja kapasiteettimittaukset olisivat järkevät tehdä. Päätettiin kokeilla millä arvoilla kennoja voisi ladata ja purkaa, sekä kauanko kunkin kennon sykli kestää. Niiden kokeilujen perusteella päätettäisiin impedanssi- ja kapasiteettimittausten syklivälit.

#### 3.3.1 Lämpötilakokeiluja ja aikoja

Koska kennot olivat kaikki kapasiteeteiltaan erilaisia, niin aloitettiin työ kokeilemalla miten suurella virralla akkuja voisi ladata ja purkaa, ilman että lämpötilan kanssa tulisi ongelmia. MH1-kenno oli kapasiteetiltaan suurin, joten sen purku ja latausaika tulisi olemaan hitain. Sen maksimi latausvirraksi oli spekseihin merkattu 1 C, eli sen olisi pitänyt olla 3,2 A, mutta valmistaja oli datalehteen laittanut 3,1 A (koska kennon minimikapasiteetti oli 3100 mAh, ja nimelliskapasiteetti oli 3200 mAh), joten kokeiltiin 3,1 A. Maksimi purkuvirraksi spekseihin oli merkattu 10 A, eli 3,2 C. Päätettiin kuitenkin ensiksi kokeilla

purkua 6 A:n virralla, koska yleensä tämän tyyppisten kennojen maksimi purkuvirta on 1 C, joten 6 A olisi jo melkein 2 C.

A123-kennon maksimi latausvirraksi oli ilmoitettu 4 A, ja maksimi purkuvirraksi 30 A. Mutta koska A123-kenno oli kapasiteetiltaan 1100 mAh, niin päätettiin heti, että purkuvirraksi ei kannata laittaa enempää kuin 3 C, eli 3,3 A, sillä se olisi silläkin virralla nopeampi kuin MH1-kenno. Latausvirraksi laitettiin myös 3 C, eli 3,3 A.

HTC-kennon kapasiteetti oli 1300 mAh, maksimi latausvirraksi valmistaja oli ilmoittanut 3 C, eli 3,9 A ja maksimi purkuvirraksi 13 A, joka oli noin 10 C. Tämäkin kenno oli kapasiteetiltaan sen verran pienempi kuin MH1-kenno, että päätettiin käyttää latauksessa sekä purussa 3 C:tä, eli 3,9 A virtaa.

Tehtiin seuraavanlaiset ohjelmat Chroma 17011 laitteelle, joka ohjaa kennojen latausta ja purkua. MH1-kennoja ladattiin vakio virralla, 3,1 A:lla, kunnes kennojen jännite oli 4,2 V, sitten oli 1 minuutin tauko, jonka jälkeen kennoja ladattiin 4,2 V:n vakio jännitteellä, kunnes latausvirta oli laskenut 50 mA:iin. Tämän jälkeen oli 10 minuutin tauko, jonka jälkeen kennoja purettiin 6 A:n virralla, kunnes kennojen jännite oli laskenut 2,5 V:iin.

A123-kennoja ladattiin ensin 3,3 A:n vakio virralla, kunnes kennojen jännite oli 3,6 V, sitten oli 1 minuutin tauko, jonka jälkeen kennoja ladattiin 3,6 V:n vakio jännitteellä, kunnes latausvirta oli laskenut 50 mA:iin. Tämän jälkeen oli 10 minuutin tauko, ja sitten kennoja purettiin 3,3 A:n virralla, kunnes kennojen jännite oli laskenut 2 V:iin.

HTC-kennoja ladattiin ensin 3,9 A:n vakio virralla, kunnes kennojen jännite oli 2,8 V. Sitä seurasi 1 minuutin tauko, sitten lataus jatkui 2,8 V:n vakio jännitteellä, kunnes latausvirta oli laskenut 25 mA:iin. Tämän jälkeen oli 10 minuutin tauko, sitten kennoja purettiin 3,9 A:n virralla, kunnes kennojen jännite oli laskenut 1,5 V:iin.

Päätettiin lisätä minuutin tauot kaikkien kennojen testien alkuun, sen varalta, että jos jonkun kennon jännite tai lämpötila näyttäisi jotain täysin poikkeavaa, niin ohjelman ehtisi vielä pysäyttämään. Ohjelmien loppuun laitettiin 20 minuutin tauot, niin kennot ehtisivät jäähtyä ennen kuin ne otettiin pois laitteesta.

Kaikille kennoille asetettiin raja-arvot virroille, jännitteille ja lämpötilalle. MH1-kennoille maksimivirraksi asetettiin 6,5 A, jännitteelle maksimiarvoksi 5 V ja minimiarvoksi 2 V. A123-kennoille asetettiin maksimivirraksi 5 A, maksijännitteeksi 4 V ja minimijännitteeksi 1,5 V. HTC-kennoille maksimivirraksi asetettiin 5 A, maksimijännitteeksi 4 V ja minimijännitteeksi 1 V. Kaikille kennotyypeille asetettiin lämpötilan ylärajaksi 60 °C.



Kennot asetettiin turvakaappiin (Kuva 14), jossa kennot olivat aina kun niitä ladattiin tai purettiin. Näin tehtiin siitä syystä, että jos jokin kenno syttyisi tuleen, tai räjähtäisi, niin palo ei pääsisi leviämään. Turvakaapissa oli oma savunpoistokanava, jonka poistoilmapuhallinta ohjattiin manuaalisesti. Turvakaapissa oli myös automaattiset sprinklerit. Lisäksi vieressä oli vesiallas, minne kennon voisi vaaratilanteessa upottaa. Turvakaappi oli omassa erillisessä huoneessa, jossa oli videovalvonta.



Kuva 14 Turvakaappi missä kennot olivat latauksen ja purun aikana.

K-tyypin lämpötila-anturit kytkettiin teipillä niin lähelle kennojen positiivista napaa, kuin pystyttiin. Tämä siksi, koska akkua kuormittaessa (sekä purkaessa ja ladatessa), akun +-napa lämpenee eniten [1]. Näin pystyttiin tarkkailemaan kennon lämpötilaa testin aikana.

Laitettiin testit käyntiin. MH1-kennot lämpenivät 60 °C kun niitä purettiin 6 A:n virralla, eikä ne näin ollen menneet ohjelmaa loppuun asti. Testi keskeytyi, kun aikaa oli kulunut 3 tuntia ja 5 minuuttia. A123-kennojen testit menivät läpi. Ne kestivät keskimääräisesti tunnin ja 17 minuuttia, ja kennojen lämpötila oli maksimillaan 27 °C. Samoin HTC-kennot menivät testistä läpi. Kennojen keskimääräinen testiaika oli tunti ja 23 minuuttia, ja maksimi lämpötila oli 28 °C.

Seuraavaksi päätettiin testata MH1-kennot 1,5 C:n, eli 4,65 A:n purkuvirralla, muut arvot pidettiin samana. Nyt testi meni läpi, ja kesti keskimääräisesti 3 tuntia ja 20 minuuttia. Lämpötila nousi vieläkin yli 50 °C, joten pelkona oli, että kennojen lämpötilat nousisivat 60 °C:een, kun syklejä ajetaan vähintään 100 kpl. peräkkäin. Päätettiin vielä kokeilla, miten kennojen lämpötila käyttäytyy, kun purkuvirta on 3,1 A, eli 1 C. Tällä purkuvirralla testin keskimääräinen läpimenoaika oli 3 tuntia ja 33 minuuttia, ja kennojen lämpötila pysyi alle 40 °C. Koska testiaika 1 C:n ja 1,5 C:n välillä oli niin pieni, ja lämpötila pysyi paljon alempana 1 C:llä, päätettiin käyttää 3,1 A:n purkuvirtaa.

Akkukennojen MH1 ageing test -ohjelma oli seuraava (Taulukko 4):

- Kennot ladattiin 3,1 A:iin vakiovirralla, kunnes kennojen jännite nousi 4,2 V:iin.
- Pidettiin 60 sekunnin tauko.
- Kennot ladattiin 4,2 V:in vakiojännitteellä, kunnes latausvirta laski 50 mA:iin.
- Pidettiin 10 minuutin tauko.
- Kennot purettiin 3,1 A:in vakiovirralla, kunnes kennojen jännite laski 2,5 V:iin.
- Pidettiin 20 minuutin tauko ja sen jälkeen palattiin syklin alkuun.

Taulukko 4 MH1 agein test -ohjelma.

UUT Setup Common Setting UUT Test <sup>x</sup> Protection																
No.	Step Name	Setting			Cut-Off Condition		Jump		Loop			Cycle		Repor	Descripti	
		V(V)	I(A)	P(W)	Parameter	Value	Mode	Value	Label	Loop To	Count	Label	Cycle To			Count
1	REST				Time(sec)	>=	60	Next	-						<input checked="" type="checkbox"/>	
2	CC Charge		3.1		Time(sec)	>=	14400	Next	-			abo	100		<input checked="" type="checkbox"/>	
3	REST				V(V)	>	4.2	Next	-						<input checked="" type="checkbox"/>	
4	CV Charge	4.2			Time(sec)	>=	7200	Next	-						<input checked="" type="checkbox"/>	
					I(A)	<	0.05	Next	-						<input checked="" type="checkbox"/>	
5	REST				Time(sec)	>=	600	Next	-						<input checked="" type="checkbox"/>	
6	CC Discharge		3.1		Time(sec)	>=	14400	Next	-						<input checked="" type="checkbox"/>	
					V(V)	<	2.5	Next	-						<input checked="" type="checkbox"/>	
7	REST				Time(sec)	>=	1200	Next	-			abo			<input checked="" type="checkbox"/>	

Akkukennojen A123 ageing test -ohjelma oli seuraava (Taulukko 5):

- Kennot ladattiin 3,3 A:in vakiovirralla, kunnes kennojen jännite nousi 3,6 V:iin.
- Pidettiin 60 sekunnin tauko.
- Kennot ladattiin 3,6 V:in vakiojännitteellä, kunnes latausvirta laski 50 mA:iin.
- Pidettiin 10 minuutin tauko.
- Kennot purettiin 3,3 A:in vakiovirralla, kunnes kennojen jännite laski 2 V:iin.
- Pidettiin 20 minuutin tauko ja sen jälkeen palattiin syklin alkuun.

Taulukko 5 A123 agein test -ohjelma.

UIUT Setup Common Setting UIUT Test <sup>x</sup> Protection																
No.	Step Name	Setting			Cut-Off Condition		Jump		Loop			Cycle			Repor	Descripti
		V(V)	I(A)	P(W)	Parameter	Value	Mode	Value	Label	Loop To	Count	Label	Cycle To	Count		
1	REST				Time(sec)	>= 60	Next									<input checked="" type="checkbox"/>
2	CC Charge		3.3		Time(sec)	>= 14400	Next			abo	200					<input checked="" type="checkbox"/>
					V(V)	> 3.6	Next									
3	REST				Time(sec)	>= 60	Next									<input checked="" type="checkbox"/>
4	CV Charge	3.6			Time(sec)	>= 7200	Next									<input checked="" type="checkbox"/>
					I(A)	< 0.05	Next									
5	REST				Time(sec)	>= 600	Next									<input checked="" type="checkbox"/>
6	CC Discharge		3.3		Time(sec)	>= 14400	Next									<input checked="" type="checkbox"/>
					V(V)	< 2	Next									
7	REST				Time(sec)	>= 1200	Next		abo							<input checked="" type="checkbox"/>

Akkukennojen HTC ageing test -ohjelma oli seuraava (Taulukko 6):

- Kennot ladattiin 3,9 A:in vakiovirralla, kunnes kennojen jännite nousi 2,8 V:iin.
- Pidettiin 60 sekunnin tauko.
- Kennot ladattiin 2,8 V:in vakiojännitteellä, kunnes latausvirta laski 25 mA:iin.
- Pidettiin 10 minuutin tauko.
- Kennot purettiin 3,9 A:in vakiovirralla, kunnes kennojen jännite laski 1,5 V:iin.
- Pidettiin 20 minuutin tauko ja sen jälkeen palattiin syklin alkuun.

Taulukko 6 HTC agein test -ohjelma.

UIUT Setup Common Setting UIUT Test <sup>x</sup> Protection																
No.	Step Name	Setting			Cut-Off Condition		Jump		Loop			Cycle			Repor	Descripti
		V(V)	I(A)	P(W)	Parameter	Value	Mode	Value	Label	Loop To	Count	Label	Cycle To	Count		
1	REST				Time(sec)	>= 60	Next									<input checked="" type="checkbox"/>
2	CC Charge		3.9		Time(sec)	>= 14400	Next			abo	200					<input checked="" type="checkbox"/>
					V(V)	> 2.8	Next									
3	REST				Time(sec)	>= 60	Next									<input checked="" type="checkbox"/>
4	CV Charge	2.8			Time(sec)	>= 7200	Next									<input checked="" type="checkbox"/>
					I(A)	< 0.025	Next									
5	REST				Time(sec)	>= 600	Next									<input checked="" type="checkbox"/>
6	CC Discharge		3.9		Time(sec)	>= 14400	Next									<input checked="" type="checkbox"/>
					V(V)	< 1.5	Next									
7	REST				Time(sec)	>= 1200	Next		abo							<input checked="" type="checkbox"/>

Päätettiin että 100 sykliä olisi minimäärä, minkä välissä impedanssi ja kapasiteetti mitattaisiin. Ongelmaksi koitui se, että MH1-kennojen sykli kesti 3 tuntia ja 33 minuuttia, mikä tarkoitti sitä, että 100 sykliä kestäisi 355 tuntia, joka on 14 päivää ja 19 tuntia. A123-kennojen sykli kesti tunnin ja 20 minuuttia, joka tarkoitti että 100 sykliä kestäisi 5 päivää 13 tuntia 20 minuuttia. HTC-kennojen sykli kesti tunnin ja 24 minuuttia, eli 100 sykliä kestäisi 5 päivää 20 tuntia. Lopulta päädyttiin siihen, että MH1-kennoille suoritetaan impedanssi- ja kapasiteettimittaukset 100 syklin välein, ja A123- sekä HTC-kennoille 200 syklin välein.

Mittausarvoja päätettiin ottaa 10 s:n välein, näin mittaustulosten tiedostot pysyvät järkevän kokoisena (20-30 MB). Nämä tallennettiin kennokohtaisiin kansioihin Excel-tiedostoina.

### 3.3.2 Kapasiteettimittausten arvot

Koska kapasiteetit haluttiin mitata mahdollisimman tarkasti, tehtiin jokaiselle kennotyypille erilliset ohjelmat tätä varten Chroma 17011-mittalaitteistolle. Päätettiin että kennoja ladattaisiin 1 C:llä, ja purku tehtäisiin 0,2 C:llä.

Kun tiedossa oli purkuvirta, sekä purkuun kulunut aika, saatiin kapasiteetti ampeeritunteina (Ah) kertomalla ne keskenään.

MH1 ageing capacity -ohjelma oli seuraava:

-Kennot ladattiin 3,1 A:in vakiovirralla, kunnes kennojen jännite nousi 4,2 V:iin.

-Pidettiin minuutin tauko.

-Kennot ladattiin 4,2 V:in vakiojännitteellä, kunnes latausvirta laski 50 mA:iin.

-Pidettiin 30 minuutin tauko.

-Kennot purettiin 0,62 A:in vakiovirralla, kunnes kennojen jännite laski 2,5 V:iin.

A123 ageing capacity -ohjelma oli seuraava:

-Kennot ladattiin 1,1 A:in vakiovirralla, kunnes kennojen jännite nousi 3,6 V:iin.

-Pidettiin minuutin tauko.

-Kennot ladattiin 3,6 V:in vakiojännitteellä, kunnes latausvirta laski 50 mA:iin.

-Pidettiin 30 minuutin tauko.

-Kennot purettiin 0,22 A:in vakiovirralla, kunnes kennojen jännite laski 2 V:iin.

HTC ageing capacity -ohjelma oli seuraava:

-Kennot ladattiin 1,3 A:in vakiovirralla, kunnes kennojen jännite nousi 2,8 V:iin.

-Pidettiin minuutin tauko.

-Kennot ladattiin 2,8 V:in vakiojännitteellä, kunnes latausvirta laski 25 mA:iin.

-Pidettiin 30 minuutin tauko.

-Kennot purettiin 0,26 A:in vakiovirralla, kunnes kennojen jännite laski 1,5 V:iin.

Jokaisen kennon ohjelmaan alkuun lisättiin minuutin tauko sen varalta, että jos jonkun kennon jännite tai lämpötila näyttäisi jotain täysin poikkeavaa, niin ehtisi vielä pysäyttämään ohjelman. Ohjelmien loppuun laitettiin 15 minuutin tauko, niin kennot ehtisivät jäähtyä ennen kuin ne otetaan pois laitteesta.

Näiden testien tulokset tallennettiin mallikohtaisina Excel-tiedostoina, ja näytteitä otettiin 1 s:n välein.

### 3.3.3 Impedanssimittausten speksit

Koska kennojen impedanssi muuttuu niiden eri varaustilassa (SOC, State Of Charge), pohdittiin, millä SOC:lla mitattaisiin impedanssit [1][7]. Päätettiin että ne mitattaisiin 100 %:n, 60 %:n ja 20 %:n varaustilassa. Nämä SOC tilat saatiin lataamalla kennot täyteen (SOC 100 %) 1 C:llä, ja mitattiin impedanssit. Sen jälkeen kennoja purettiin 24 minuuttia 1 C:llä, eli 40 % tunnista, jolloin SOC oli 60 %, ja mitattiin impedanssit, jonka jälkeen purimme kennoja taas 24 minuuttia, jolloin SOC oli 20 %, ja mitattiin jälleen impedanssit. Nämä latausohjelmat nimettiin seuraavanlaisiksi, A123 lataus täyteen, HTC

lataus täyteen ja MH1 lataus täyteen. Purkuohjelmat nimettiin seuraavanlaisiksi, A123 purku 40 %, HTC purku 40 % ja MH1 purku 40 %.

Latauksen jälkeen oli 90 minuutin, ja purun jälkeen oli 60 minuutin tauot, niin kennot ehtisivät jäähtyä huoneenlämpöiseksi ennen impedanssin mittaamista.

### 3.4 Ensimmäiset testit lopullisilla kennoilla

Koska kennoja oli kuormitettu eri virroilla, isoilla ja pienillä, päätettiin ottaa uudet kennot lopullisiin mittauksiin. Näin oltiin varmoja, että kennot olisivat kunnossa. Päätettiin mitata 5 kappaletta kennoa jokaisesta eri kemiasta. Näin huomattaisiin, jos jokin kenno käyttäytyy muista poikkeavasti, mikä voisi johtua valmistusviasta. Jokainen kenno ”korva-merkittiin” tarralla, jotta ne eivät sekoittuisi mittausten aikana. A123-kennot olivat a31, a32, a33, a34 ja a35. HTC-kennot olivat h31, h32, h33, h34 ja h35. MH1-kennot olivat m31, m32, m33, m34 ja m35.

Ennen ensimmäistä impedanssi- ja kapasiteettimittausta, tehtiin kaikille kennoille esites-  
taus (pre-test), jolla kennot ”ajettiin sisään”, sekä voitiin todeta että ne toimivat. Esites-  
taus suoritettiin niin, että kaikki kennot ladattiin täyteen 1 C:llä, ja purettiin myös 1 C:llä.  
Tehtiin Chroma-laitteelle seuraavanlaiset pre-test ohjelmat kennoille:

A123 pretest -ohjelma oli seuraava:

- Kennot ladattiin 1,1 A:in vakiovirralla, kunnes kennojen jännite nousi 3,6 V:iin.
- Pidettiin minuutin tauko.
- Kennot ladattiin 3,6 V:in vakiojännitteellä, kunnes latausvirta laski 50 mA:iin.
- Pidettiin 30 minuutin tauko.
- Kennot purettiin 1,1 A:in vakiovirralla, kunnes kennojen jännite laski 2 V:iin.

HTC pretest -ohjelma oli seuraava:

- Kennot ladattiin 1,3 A:in vakiovirralla, kunnes kennojen jännite nousi 2,8 V:iin.
- Pidettiin minuutin tauko.

-Kennot ladattiin 2,8 V:in vakiojännitteellä, kunnes latausvirta laski 25 mA:iin.

-Pidettiin 30 minuutin tauko.

-Kennot purettiin 1,3 A:in vakiovirralla, kunnes kennojen jännite laski 1,5 V:iin.

MH1 pretest -ohjelma oli seuraava:

-Kennot ladattiin 3,1 A:in vakiovirralla, kunnes kennojen jännite nousi 4,2 V:iin.

-Pidettiin minuutin tauko.

-Kennot ladattiin 4,2 V:in vakiojännitteellä, kunnes latausvirta laski 50 mA:iin.

-Pidettiin 30 minuutin tauko.

-Kennot purettiin 3,1 A:in vakiovirralla, kunnes kennojen jännite laski 2,5 V:iin.

Lämpötila-anturit kytkettiin taas mahdollisimman lähelle kennojen positiivista napaa, jolloin testi keskeytyisi, jos kennon lämpötila nousee 60 °C:n ylärajaan. Kennot asetettiin turvakaappiin, ja ajettiin pre-test ohjelmat.

#### 3.4.1 Ensimmäiset kapasiteettimittaukset

Kun pre-test oli suoritettu, ja kennot todettu hyväksi, aloitettiin ensimmäiset kapasiteettitestit. Ladattiin tätä varten tehdyt kapasiteettiohjelmat Chroma-mittalaitteelle, ja aloitettiin ohjelmien ajo.

Kaikki testit keskeytyivät kennojen purkuvaiheessa. Pienen tutkimustuokion jälkeen huomattiin, että raja maksimi purkuajaksi oli asetettu 4 tuntiin. Tämä ei kuitenkaan riittänyt yhdellekään kennotyypille, joten kaksinkertaistettiin maksimi purkuajan 8 tuntiin.

Purkuaikojen korjauksen jälkeen testit ajettiin uudestaan, ja nyt testit menivät loppuun asti. A123-kennoilla kapasiteettitesti kesti 6 tuntia ja 25 minuuttia, HTC-kennoilla kesti 6 tuntia ja 40 minuuttia, sekä MH1-kennoilla testi kesti 7 tuntia ja 40 minuuttia. Tuloksista,

jotka tallennettiin kennokohtaisiin kansioihin Excel-tiedostoina (Taulukko 8), nähtiin että kennojen kapasiteetit olivat seuraavanlaiset (Taulukko 7):

Taulukko 7 Ensimmäiset kapasiteetti mittaustulokset

a31 = 1,002 Ah	h31 = 1,275 Ah	m31 = 3,082 Ah
a32 = 0,986 Ah	h32 = 1,278 Ah	m32 = 3,081 Ah
a33 = 1,026 Ah	h33 = 1,287 Ah	m33 = 3,105 Ah
a34 = 1,006 Ah	h34 = 1,273 Ah	m34 = 3,085 Ah
a35 = 1,024 Ah	h35 = 1,285 Ah	m35 = 3,070 Ah

Taulukko 8 Kapasiteettimittauksen tuloksia

A1	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S
26581	6	1	1	6	CC Dischar	17844010	2020.06.17 20:24:49	26568269	2,5779	-0,6211	-3,0784	1	-11,2762	-0,5906	StepRunni	24,7249			
26582	6	1	1	6	CC Dischar	17845010	2020.06.17 20:24:50	26569269	2,5745	-0,6211	-3,0786	1	-11,2766	-0,5908	StepRunni	24,7022			
26583	6	1	1	6	CC Dischar	17846010	2020.06.17 20:24:51	26570269	2,5711	-0,6211	-3,0788	1	-11,2771	-0,5909	StepRunni	24,7213			
26584	6	1	1	6	CC Dischar	17847010	2020.06.17 20:24:52	26571269	2,5677	-0,6211	-3,0789	1	-11,2775	-0,5911	StepRunni	24,7431			
26585	6	1	1	6	CC Dischar	17848010	2020.06.17 20:24:53	26572269	2,5642	-0,6211	-3,0791	1	-11,278	-0,5913	StepRunni	24,7766			
26586	6	1	1	6	CC Dischar	17849010	2020.06.17 20:24:54	26573269	2,5607	-0,6211	-3,0793	1	-11,2784	-0,5915	StepRunni	24,708			
26587	6	1	1	6	CC Dischar	17850010	2020.06.17 20:24:55	26574269	2,5572	-0,6211	-3,0795	1	-11,2789	-0,5916	StepRunni	24,7154			
26588	6	1	1	6	CC Dischar	17851010	2020.06.17 20:24:56	26575269	2,5537	-0,6211	-3,0796	1	-11,2793	-0,5918	StepRunni	24,7465			
26589	6	1	1	6	CC Dischar	17852010	2020.06.17 20:24:57	26576269	2,5501	-0,6211	-3,0798	1	-11,2797	-0,592	StepRunni	24,7241			
26590	6	1	1	6	CC Dischar	17853010	2020.06.17 20:24:58	26577269	2,5466	-0,6211	-3,08	1	-11,2802	-0,5921	StepRunni	24,6907			
26591	6	1	1	6	CC Dischar	17854010	2020.06.17 20:24:59	26578269	2,543	-0,6211	-3,0801	1	-11,2806	-0,5923	StepRunni	24,7244			
26592	6	1	1	6	CC Dischar	17855010	2020.06.17 20:25:00	26579269	2,5394	-0,6211	-3,0803	1	-11,2811	-0,5925	StepRunni	24,7592			
26593	6	1	1	6	CC Dischar	17856010	2020.06.17 20:25:01	26580269	2,5357	-0,6211	-3,0805	1	-11,2815	-0,5927	StepRunni	24,7024			
26594	6	1	1	6	CC Dischar	17857010	2020.06.17 20:25:02	26581269	2,5321	-0,6211	-3,0807	1	-11,2819	-0,5928	StepRunni	24,7062			
26595	6	1	1	6	CC Dischar	17858010	2020.06.17 20:25:03	26582269	2,5284	-0,6211	-3,0808	1	-11,2824	-0,593	StepRunni	24,7858			
26596	6	1	1	6	CC Dischar	17859010	2020.06.17 20:25:04	26583269	2,5247	-0,6211	-3,081	1	-11,2828	-0,5932	StepRunni	24,7553			
26597	6	1	1	6	CC Dischar	17860010	2020.06.17 20:25:05	26584269	2,521	-0,6211	-3,0812	1	-11,2832	-0,5933	StepRunni	24,7594			
26598	6	1	1	6	CC Dischar	17861010	2020.06.17 20:25:06	26585269	2,5173	-0,6211	-3,0813	1	-11,2837	-0,5935	StepRunni	24,6421			
26599	6	1	1	6	CC Dischar	17862010	2020.06.17 20:25:07	26586269	2,5135	-0,6211	-3,0815	1	-11,2841	-0,5937	StepRunni	24,6996			
26600	6	1	1	6	CC Dischar	17863010	2020.06.17 20:25:08	26587269	2,5097	-0,6211	-3,0817	1	-11,2845	-0,5939	StepRunni	24,7995			
26601	6	1	1	6	CC Dischar	17864010	2020.06.17 20:25:09	26588269	2,506	-0,6211	-3,0819	1	-11,285	-0,594	StepRunni	24,7275			
26602	6	1	1	6	CC Dischar	17865010	2020.06.17 20:25:10	26589269	2,5021	-0,6211	-3,082	1	-11,2854	-0,5942	StepRunni	24,842			
26603	6	1	1	6	CC Dischar	17865555	2020.06.17 20:25:11	26589814	2,5	-0,6211	-3,0821	1	-11,2856	-0,5943	StepRunni	24,719			
26604	7	1	1	7	REST	10	2020.06.17 20:25:11	26589824	2,5413	0	0	0	0	-0,5943	StepRunni	24,719			
26605	7	1	1	7	REST	1010	2020.06.17 20:25:12	26590824	2,602	0	0	0	0	-0,5943	StepRunni	24,7452			
26606	7	1	1	7	REST	2010	2020.06.17 20:25:13	26591824	2,6207	0	0	0	0	-0,5943	StepRunni	24,7667			
26607	7	1	1	7	REST	3010	2020.06.17 20:25:14	26592824	2,6309	0	0	0	0	-0,5943	StepRunni	24,771			

Valmistajien lupaamat kapasiteetit olivat A123-kennoille 1100 mAh, HTC-kennoille minimikapasiteetiksi 950 mAh, nimelliskapasiteetiksi 1300 mAh ja MH1-kennoille minimikapasiteetiksi 3100 mAh, ja nimelliskapasiteetiksi 3200 mAh. Kuten taulukosta 7 voidaan nähdä, niin HTC oli ainoa kennotyyppi, joka ylitti valmistajien minimikapasiteetin.

Nämä mittaustulokset olivat vertauskohteina, kun laskettiin kennojen kuntoa. Akkujen kunto ilmoitetaan SOH (state of health) -arvona, mikä on niiden sen hetkinen varastointikyky verrattuna uutena. SOH arvo saadaan jakamalla nykyinen varastointikyky, varastointikykyyn uutena, ja kertomalla se sadalla niin saadaan SOH prosentteina, millä se yleisin ilmoitetaan. Kennojen SOH arvot ovat liitteenä (liite 3). Loput kapasiteettimittauksen tulokset ovat liitteenä (liite 2).



### 3.4.2 Ensimmäiset impedanssimittaukset

Ennen impedanssimittauksia kennot ladattiin täyteen 1 C:llä seuraavanlaisilla "täyteen lataus" ohjelmilla:

MH1 lataus täyteen -ohjelma oli seuraava:

-Kennot ladattiin 3,1 A:in vakiovirralla, kunnes kennojen jännite nousi 4,2 V:iin.

-Pidettiin minuutin tauko.

-Kennot ladattiin 4,2 V:in vakiojännitteellä, kunnes latausvirta laski 50 mA:iin.

A123 lataus täyteen -ohjelma oli seuraava:

-Kennot ladattiin 1,1 A:in vakiovirralla, kunnes kennojen jännite nousi 3,6 V:iin.

-Pidettiin minuutin tauko.

-Kennot ladattiin 3,6 V:in vakiojännitteellä, kunnes latausvirta laski 50 mA:iin.

HTC lataus täyteen -ohjelma oli seuraava:

-Kennot ladattiin 1,3 A:in vakiovirralla, kunnes kennojen jännite nousi 2,8 V:iin.

-Pidettiin minuutin tauko.

-Kennot ladattiin 2,8 V:in vakiojännitteellä, kunnes latausvirta laski 25 mA:iin.

Jokaiseen ohjelman loppuun lisättiin 90 minuutin tauko, jotta kennon lämpötila ehti tasaantua.

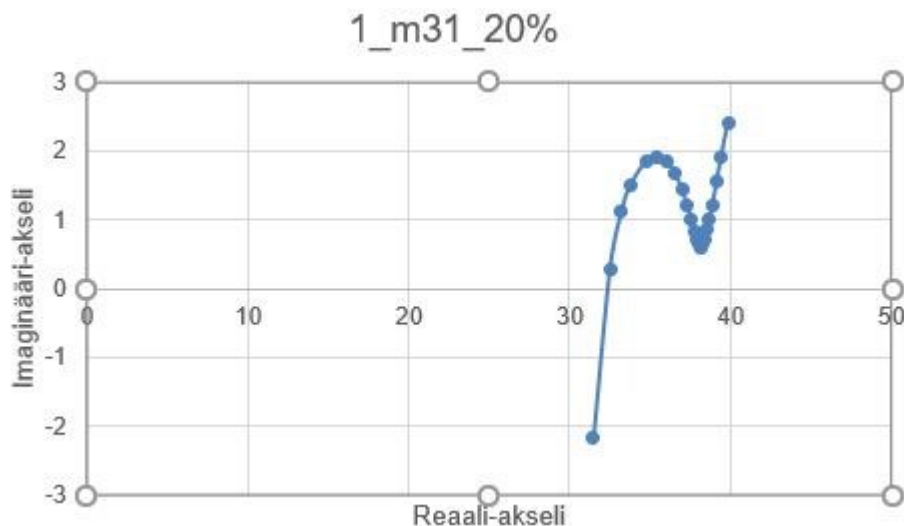
Kun kennot olivat täyteen ladattuja, ja huoneenlämpöisiä, ne otettiin pois turvakaapista, ja mitattiin impedanssit SOC 100 % tilassa. Aloitettiin mittaamalla MH1- ja A123- kennot, sillä molemmat kytkettiin samalla jigillä BIM2-mittalaitteeseen (Kuva 13).

BIM2-mittalaitte kytkettiin tietokoneeseen USB-johdolla, ja avattiin tietokoneesta BRS-messtechnikin, BIM2-mittalaitetta varten tehdyn impedanssin mittausohjelmiston. Asetuksista laitettiin mittaohjelma mittamaan impedanssit taajuudesta 0,1 Hz:stä 1 kHz:iin, ja mittatuloksia otettiin 6 kappaletta / dekadi. Mittaustaajuudet olivat seuraavanlaiset (Taulukko 9):

Taulukko 9 Impedanssimittauksissa käytetyt taajuudet.

1000 Hz	500 Hz	333 Hz	250 Hz	143 Hz	100 Hz
66,7 Hz	47,6 Hz	33,3 Hz	21,7 Hz	15,2 Hz	10 Hz
6,8 Hz	4,7 Hz	3,3 Hz	2,2 Hz	1,5 Hz	1 Hz
0,68 Hz	0,47 Hz	0,33 Hz	0,22 Hz	0,15 Hz	0,1 Hz

Mittausalueeksi valittiin 0 – 100 mΩ ja akun jännitteeksi maksimissaan 5 V. Mittapisteet, mistä ohjelmisto laskee impedanssin, oli oletuksena 1 – 24, eli kaikista taajuuksista. Huomattiin ensimmäisen mittauksen jälkeen, että ei voitu käyttää kaikkien taajuuksien mittapisteitä impedanssin saamiseksi. Pienillä taajuuksilla kapasitanssi kasvoi niin isoksi, että impedanssikäyrä ei ollut enää totuudenmukainen. Seuraavissa mittauksissa käytettiin mittapisteet 1 – 12, eli taajuudet 10 – 1 000 Hz. Näistä taajuuksista saaduista tuloksista ohjelma laski kennon impedanssin, joka on kohta jossa käyrä leikkaa reaali-akselin nol-lakohdan (Kuva 15). Näissä kuvissa y-akseli on ”käänteinen”, eli positiivinen puoli on kapasitiivinen puoli ja negatiivinen induktiivinen puoli. Katso lisää kuvaliitteistä, kuvaliite 1 ja kuvaliite 2.



Kuva 15 Impedanssikäyrä.

Näiden impedanssimittauksen tulokset ovat taulukossa. (Taulukko 10).

Taulukko 10 Ensimmäiset mitatut impedanssit, kun kennojen SOC 100 %.

a31=16,301 mΩ	h31=10,467 mΩ	m31=31,793 mΩ
a32=16,381 mΩ	h32=10,873 mΩ	m32=31,491 mΩ
a33=15,199 mΩ	h33=11,224 mΩ	m33=31,726 mΩ
a34=15,883 mΩ	h34=10,487 mΩ	m34=31,686 mΩ
a35=14,857 mΩ	h35=10,319 mΩ	m35=31,355 mΩ

Mittausten jälkeen kennot asennettiin takaisin turvakaappiin, ja kaikille kennoille ajettiin niitä varten tehdyt purku 40 % ohjelmat. Tämän jälkeen kennojen SOC oli 60 %, jossa suoritettiin seuraavat impedanssimittaukset.

Kennot otettiin pois turvakaapista, ja aloitettiin impedanssimittaukset. Mittaustoimenpiteet olivat samanlaiset kuin SOC 100 % mittauksissa. Kennojen impedanssi olivat SOC 60 %:ssa taulukossa olevat (Taulukko 11).

Taulukko 11 Kennojen impedanssit, kun varaustila oli 60 %.

a31=16,317 mΩ	h31=11,382 mΩ	m31=31,674 mΩ
a32=16,216 mΩ	h32=11,959 mΩ	m32=31,489 mΩ
a33=15,089 mΩ	h33=11,953 mΩ	m33=31,658 mΩ
a34=15,721 mΩ	h34=11,484 mΩ	m34=31,606 mΩ
a35=14,798 mΩ	h35=11,205 mΩ	m35=31,313 mΩ

Näiden mittausten jälkeen kennot asennettiin jälleen turvakaappiin, ja ajettiin uudestaan purku 40 % ohjelman niille.

Nyt kennojen SOC oli 20 %, ja päästiin mittaamaan impedanssit siinä varaustilassa. Impedanssimittaukset suoritettiin samalla tavalla, kun SOC 100 % ja SOC 60 %. Mittauksista saatiin taulukossa olevat tulokset (Taulukko 12).

Taulukko 12 Kennojen impedanssit, kun varaustila oli 20 %.

a31=16,085 mΩ	h31=13,048 mΩ	m31=32,355 mΩ
a32=16,119 mΩ	h32=13,584 mΩ	m32=32,251 mΩ
a33=14,888 mΩ	h33=13,246 mΩ	m33=32,311 mΩ

a34=15,583 mΩ	h34=12,898 mΩ	m34=32,245 mΩ
a35=14,663 mΩ	h35=12,607 mΩ	m35=32,095 mΩ

Kuten mittaustuloksista on nähtävissä, niin impedanssit eivät poikennut suuresti eri SOC tilassa.

Kaikki impedanssimittaustulokset ovat liitteenä (liite 1).

### 3.4.3 Ensimmäiset 100/200 sykliä

Kun kapasiteetit ja impedanssit oli mitattu uusille kennoille, kytkettiin lämpötila-anturit kennoihin, ja asennettiin ne turvakaappiin. Chroma-laitteistosta valittiin kaikille kennoille niitä varten tehdyt ageing test ohjelmat, ja aloitettiin lataus- ja purkusyklien ohjelmien ajo. MH1-kennoja ajettiin 100 sykliä, ja A123- sekä HTC-kennot 200 syklin verran. Näiden syklien läpimenoajat olivat taulukon mukaiset (Taulukko 13):

Taulukko 13 Ensimmäisten 100/200 syklien läpimenoajat.

a31 = 10 pv 10 t 5 min	h31 = 10 pv 18 t 37 min	m31 = 14 pv 19 t 22 min
a32 = 10 pv 8 t 21min	h32 = 10 pv 18 t 47min	m32 = 15 pv 1 t 40 min
a33 = 10 pv 10 t 43 min	h33 = 10 pv 19 t 19 min	m33 = 15 pv 2 t 15 min
a34 = 10 pv 8 t 58 min	h34 = 10 pv 18 t 53 min	m34 = 15 pv 1 t 41 min
a35 = 10 pv 7 t 45 min	h35 = 10 pv 18 t 53 min	m35 = 15 pv 3 t 58 min

### 3.5 Seuraavien mittausten tulokset

Kun kennoja oltiin vanhennettu 100/200 sykliä, mitattiin impedanssit ja kapasiteetit uudestaan, samalla tavalla kuin ensimmäiset mittaukset.

Tulokset eivät poikenneet juuri ensimmäisistä mittauksista (katso liitteenä olevat impedanssi- ja kapasiteettitaulukko). Näiden mittausten jälkeen kennoja vanhennettiin jälleen 100/200 syklillä.

## Ensimmäiset näkyvät muutokset

Kun MH1-kennot olivat vanhentuneet 200 sykliä, niiden kaikkien SOH oli laskenut alle 90 %, mutta impedanssi oli noussut ainoastaan noin 2 mΩ. 400 syklin jälkeen A123-kennojen SOH oli edelleen yli 99 %, ja impedanssi oli pysynyt 1 mΩ:in sisällä uudesta. HTC-kennojen SOH oli keskimäärin 95 % 400 syklin jälkeen, ja impedanssi oli pysynyt näilläkin kennoilla 1 mΩ:in sisällä uudesta.

300 syklin jälkeen MH1-kennoista yhden (m32) SOH oli alle 70 %, ja kolmen muiden 70 % ja 80 % välissä. Kaikkien impedanssit olivat nousseet vain alle 7 mΩ. Huomion arvosta oli se, että 2 kappaletta MH1-kennoa (m32 ja m35) lämpeni yli 60 °C:ta kapasiteettitestin latauksen aikana. Kun laitoimme kennot toisen kerran kapasiteettitestiin, menivät ne testistä läpi, mutta lämpenivät silti yli 50 °C:ta.

A123- ja HTC-kennoilla oli tässä vaiheessa 600 sykliä takana. Kaikkien A123-kennojen SOH oli yli 97 %, ja impedanssi edelleen 1 mΩ:in sisällä uudesta. Kolmen HTC-kennon SOH oli yli 90 %, ja yhden kennon SOH oli tippunut 89 %:iin. Kaikkien impedanssi olivat nousseet alle 1,1 mΩ.

## Ikäännyttämisen lopetus

800 syklin jälkeen kaikkien A123-kennojen SOH oli edelleen yli 96 %, eikä impedanssi ollut noussut yhdessäkään yli 1 mΩ.

800 syklin jälkeen HTC-kennojen SOH olivat kaikilla yli 87 %, ja impedanssi oli noussut maksimissaan 1,1 mΩ.

MH1-kennot olivat nyt ikääntyneet 400 sykliä, ja nyt kaikkien SOH oli alle 60 %. Impedanssi oli noussut keskimäärin 13 mΩ, eli noin 30 % verrattuna uutena. Valmistajan mukaan kennoja joiden SOH on alle 70 %, ovat käyttökelvottomia. Päätettiin vielä yrittää vanhentaa MH1-kennoja, mutta lataus ei enää onnistunut ollenkaan. Kaikki viisi kennoa lämpenivät yli 60 °C latausvaiheessa, vaikka yritettiin käynnistää latausta kolme kertaa. Joten tässä vaiheessa päätettiin lopettaa kennojen ikäännyttämisen MH1 kennojen osalta. A123- ja HTC-kennojen ikäännyttäminen jatkui, mutta tulokset eivät ehtineet tähän raporttiin.

## 4 YHTEENVETO

Opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia, pystytäänkö litiumkennojen impedanssista näkemään, onko kenno hyvä vai huono. Tarkoituksena oli myös samalla selvittää, kulkeeko impedanssin nousu käsi kädessä kapasiteettikyvyn laskun kanssa.

Kennoja oli kolme eri kemialla olevaa. Jokaista kemialla olevaa kennoa oli testissä 5 kappaletta. Sillä haluttiin minimoida riski, että testattaisiin valmistusvirheellisiä kennoja. Kennot ladattiin ja purettiin valmistajien speksien mukaan Chroma 17011–kennotesterillä, ja impedanssimittaukset suoritettiin BRS-messtechnikin BIM2 (Battery Impedance Meter) –impedanssimittalaitteella kennojen ollessa 100 %:n, 60 %:n ja 20 %:n varaustilassa (SOC). Kennojen kapasiteetit mitattiin Chroma 17011–kennotesterillä. Sitä varten tehtiin omat ohjelmat, jolla saatiin kapasiteetit mitattua erittäin tarkasti.

Koska yksi mitattavista kennoista, MH1, oli kapasiteetiltaan melkein kolminkertainen eikä sitä voinut ladata kolminkertaisella virralla, päädyttiin mittaamaan sen impedanssi ja kapasiteetti 100 lataus- ja purkusyklin välein. A123- ja HTC-kennot olivat kapasiteetiltaan melkein samat, joten niiden lataus- ja purkuaika olivat lähes samat. Näiden impedanssi ja kapasiteetti mitattiin 200 lataus- ja purkusyklin välein.

Mittauksissa huomattiin että, impedansseissa ei ole suuria eroja kennojen ollessa eri SOC-tilassa. Kennojen ikääntyessäkin impedanssien erot olivat pieniä.

Ainut kennomalli, joka selvästi ikääntyi, oli LG:n MH1 3,7 V 3200 mAh litiumnikkelimanganikobolttioksidi (LiNiMnCoO<sub>2</sub>) (NMC)-kennot. Niiden kapasiteetit putosivat alle 60 % uudesta jo 400 syklin jälkeen. Yhden kennon kapasiteetti oli pudonnut alle 70 % ja neljän muun kennon alle 80 % 300 syklin jälkeen. Valmistaja on ilmoittanut, että kenno on käytökelvoton, kun sen kapasiteetti laskee 70 %:iin. 300 syklin jälkeen MH1-kennojen impedanssit olivat nousseet noin 30 mΩ:sta, noin 35 mΩ:iin eli nousua oli keskimäärin alle 6 mΩ. 400 syklin jälkeen kennojen impedanssit olivat nousseet 45 mΩ:iin, eli impedanssit olivat nousseet keskimäärin 30 %. Tästä voi tehdä johtopäätöksen, että kennoissa tapahtuu jotain, mikä pienentää kapasiteettia, mutta ei näy impedanssimittauksissa. Impedanssit toki nousivat, mutta ei samassa suhteessa kapasiteetin kanssa. Olisikin mielenkiintoista tietää muuttuuko kemia jotenkin, vai johtuuko kapasiteetin heikkeneminen jostakin fyysisestä ”kulumisesta”.

A123-kennojen impedanssit nousivat keskimäärin alle 1 m $\Omega$ , vaikka niitä oli vanhennettu 800 sykliä eli kaksi kertaa enemmän kuin MH1-kennoilla. Kaikkien A123-kennojen kapasiteetit pysyivät yli 96 %:ssa uudesta kennosta.

HTC-kennojen impedanssit nousivat myös keskimäärin noin 1 m $\Omega$ :n verran, ja kapasiteetit pysyivät 87%:ssa uudesta kennosta. Tätäkin kennomallia vanhennettiin 800 syklin verran.

Työn jatkamista ajatellen voisi ikäännyttää A123- ja HTC-kennoja, kunnes nekin ovat käyttökelvottomia. Tämä on jo työn alla, mutta tulokset eivät ehtineet tähän raporttiin. Asia mikä kiinnostaisi selvittää on se, vanheniko MH1-kennot nopeammin kuin A123- ja HTC-kennot sen takia, koska niissä oli lähes kolminkertainen varastointikapasiteetti, mutta fyysinen koko oli kuitenkin sama. Voisi myös vanhentaa samalla kemioilla olevia kennoja, mutta ne olisivat malliltaan eri kuin 18650. Sekin olisi mielenkiintoista tietää, vaikuttaisiko kennon vanhenemiseen se, jos niitä ladattaisiin vain SOC 80 %:iin, ja purettaisiin vain SOC 20 %:iin. Monessa lukemassani lähteessä [1], [2], [3], [6] sanotaan että litiumkenno säilyy parhaiten SOC 20% ja SOC 80% välissä. Näin saisi selville, pitääkö tämä paikkansa.

## LÄHTEET

- [1] Franco, A. & Appetecchi, G. Rechargeable lithium batteries : from fundamentals to applications. Cambridge, UK: Woodhead Publishing, an imprint of Elsevier; 2015. 412 s. ISBN 978-1-78242-090-3
- [2] Buchmann I. BU-205: Types of Lithium-ion. 2019. Battery University. Saatavilla [https://batteryuniversity.com/learn/article/types\\_of\\_lithium\\_ion](https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion). Viitattu 23.9.2020.
- [3] Chapman Becky: How does a lithium-ion battery work. 2019. Let's talk science. Saatavilla <https://letstalkscience.ca/educational-resources/stem-in-context/how-does-a-lithium-ion-battery-work>. Viitattu 23.9.2020.
- [4] Wikipedia. Lithium-ion battery. 2020. Saatavilla [https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium-ion\\_battery](https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium-ion_battery). Viitattu 12.10.2020.
- [5] Wagner Reinhardt. Application note 3958. 2006 Maxim integrated. Saatavilla [https://www.maximintegrated.com/en/app\\_notes/index.mvp/id/3958](https://www.maximintegrated.com/en/app_notes/index.mvp/id/3958) Viitattu 12.10.2020.
- [6] BRS Messtechnik GmbH, Fundamentals of Spectral Impedance. Saatavilla: <https://www.brs-messtechnik.de/english/grundlagen.html>. Viitattu 12.10.2020.
- [7] Pistoia G. Lithium-ion batteries : advances and applications. First edition. Ned. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier; 2014. 664 s. ISBN: 978-0-444-59513-3



## LIITTEET

Kennojen impedanssit eri varaustilassa.

A123-kennojen impedanssit SOC 20 %.

Syklejä takana	Kenno a31 (mΩ)	Kenno a32 (mΩ)	Kenno a33 (mΩ)	Kenno a34 (mΩ)	Kenno a35 (mΩ)
1	16,085	16,119	14,888	15,583	14,663
200	16,217	16,259	15,253	15,831	14,981
400	16,028	16,162	15,095	15,623	14,817
600	16,161	16,227	15,421	15,911	15,096
800	16,141	16,376	15,499	15,951	15,302

A123-kennojen impedanssit SOC 60 %.

Syklejä takana	Kenno a31 (mΩ)	Kenno a32 (mΩ)	Kenno a33 (mΩ)	Kenno a34 (mΩ)	Kenno a35 (mΩ)
1	16,317	16,216	15,089	15,721	14,798
200	16,369	16,295	15,291	15,885	15,065
400	16,069	16,018	15,116	15,641	14,904
600	16,182	16,258	15,324	15,814	15,14
800	15,244	14,428	15,248	14,947	14,36

A123-kennojen impedanssit SOC 100 %.

Syklejä takana	Kenno a31 (mΩ)	Kenno a32 (mΩ)	Kenno a33 (mΩ)	Kenno a34 (mΩ)	Kenno a35 (mΩ)
1	16,301	16,381	15,199	15,883	14,857
200	16,466	16,345	15,386	15,877	15,097
400	16,361	16,339	15,321	15,823	15,104
600	16,332	16,378	15,539	16,032	15,242
800	16,292	16,467	15,566	16,004	15,308

HTC-kennojen impedanssit SOC 20 %.

Syklejä takana	Kenno h31 (mΩ)	Kenno h32 (mΩ)	Kenno h33 (mΩ)	Kenno h34 (mΩ)	Kenno h35 (mΩ)
1	13,048	13,584	13,246	12,898	12,607
200	12,794	13,569	13,232	12,893	12,785
400	13,568	13,568	13,392	13,07	12,928
600	14,208	14,151	13,711	13,49	13,075
800	13,149	13,961	13,427	13,215	13,114

HTC-kennojen impedanssit SOC 60 %.

Syklejä takana	Kenno h31 (mΩ)	Kenno h32 (mΩ)	Kenno h33 (mΩ)	Kenno h34 (mΩ)	Kenno h35 (mΩ)
1	11,382	11,959	11,953	11,484	11,205
200	11,664	12,318	12,321	11,847	11,418
400	11,881	12,217	12,292	11,91	11,517
600	12,047	12,582	12,451	12,221	11,782
800	12,152	13,006	12,713	12,466	12,22

HTC-kennojen impedanssit SOC 100 %.

Syklejä takana	Kenno h31 (mΩ)	Kenno h32 (mΩ)	Kenno h33 (mΩ)	Kenno h34 (mΩ)	Kenno h35 (mΩ)
1	10,467	10,873	11,224	10,487	10,319
200	10,744	11,135	11,437	11,043	10,569
400	10,726	11,058	11,108	10,807	10,495
600	10,587	11,932	11,301	11,382	10,547
800	11,309	11,723	11,71	11,506	11,03

MH1-kennojen impedanssit SOC 20 %.

Syklejä takana	Kenno m31 (mΩ)	Kenno m32 (mΩ)	Kenno m33 (mΩ)	Kenno m34 (mΩ)	Kenno m35 (mΩ)
1	32,355	32,251	32,311	32,245	32,095
100	33,064	32,971	33,341	32,962	32,725
200	34,457	34,739	35,724	34,307	34,475
300	37,929	37,965	41,63	37,322	37,941
400	47,039	44,565	46,884	46,002	45,714

MH1-kennojen impedanssit SOC 60 %.

Syklejä takana	Kenno m31 (mΩ)	Kenno m32 (mΩ)	Kenno m33 (mΩ)	Kenno m34 (mΩ)	Kenno m35 (mΩ)
1	31,674	31,489	31,658	31,606	31,313
100	32,441	32,251	32,6	32,207	31,932
200	33,707	33,836	35,034	33,205	33,355
300	37,827	37,327	41,581	37,039	37,319
400	45,317	44,457	45,466	44,672	44,414

MH1-kennojen impedanssit SOC 100 %.

Syklejä takana	Kenno m31 (mΩ)	Kenno m32 (mΩ)	Kenno m33 (mΩ)	Kenno m34 (mΩ)	Kenno m35 (mΩ)
1	31,793	31,491	31,726	31,686	31,355
100	32,689	32,402	32,798	32,466	32,093
200	33,728	33,682	34,994	32,561	33,257
300	34,885	34,76	38,26	34,107	34,549
400	45,428	43,915	44,965	44,989	43,408

Kennojen kapasiteetit.

A123-kennojen kapasiteetit.

Syklejä takana	a31 (Ah)	a32 (Ah)	a33 (Ah)	a34 (Ah)	a35 (Ah)
1	1,0022	0,9856	1,0263	1,0061	1,0244
200	1,0096	0,9968	1,0291	1,0098	1,0263
400	1,0013	0,9921	1,0189	0,9993	1,0163
600	0,9883	0,9841	1,005	0,9865	1,003
800	0,9784	0,9814	0,9898	0,9752	0,9877

HTC-kennojen kapasiteetit.

Syklejä takana	h31 (Ah)	h32 (Ah)	h33 (Ah)	h34 (Ah)	h35 (Ah)
1	1,2745	1,2777	1,2872	1,2731	1,2847
200	1,247	1,2457	1,2598	1,2303	1,2555
400	1,2073	1,1987	1,223	1,174	1,2174
600	1,1745	1,1596	1,1906	1,1327	1,1856
800	1,1537	1,1358	1,172	1,1102	1,1654

MH1-kennojen kapasiteetit.

Syklejä takana	m31 (Ah)	m32 (Ah)	m33 (Ah)	m34 (Ah)	m35 (Ah)
1	3,0821	3,0814	3,1053	3,085	3,0703
100	2,9894	2,9918	2,9476	2,9843	2,9887
200	2,7108	2,7212	2,6957	2,622	2,693
300	2,3476	2,1147	2,2258	2,4039	2,172
400	1,7198	1,4675	1,7375	1,7867	1,4607

Kennojen SOH prosentteina.

<b>A123 kennojen SOH</b>					
Syklejä takana	a31 (SOH)	a32 (SOH)	a33 (SOH)	a34 (SOH)	a35 (SOH)
1	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
200	100,70 %	101,10 %	100,30 %	100,40 %	100,20 %
400	99,90 %	100,70 %	99,30 %	99,30 %	99,20 %
600	98,60 %	99,80 %	97,90 %	98,10 %	97,90 %
800	97,60 %	99,60 %	96,40 %	96,90 %	96,40 %

<b>HTC kennojen SOH</b>					
Syklejä takana	h31 (SOH)	h32 (SOH)	h33 (SOH)	h34 (SOH)	h35 (SOH)
1	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
200	97,80 %	97,50 %	97,90 %	96,60 %	97,70 %
400	94,70 %	93,80 %	95,00 %	92,20 %	94,80 %
600	92,10 %	90,80 %	92,50 %	89,00 %	92,30 %
800	90,50 %	88,90 %	91,10 %	87,20 %	90,70 %

<b>MH1 kennojen SOH</b>					
Syklejä takana	m31 (SOH)	m32 (SOH)	m33 (SOH)	m34 (SOH)	m35 (SOH)
1	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %
100	97,00 %	97,10 %	94,90 %	96,70 %	97,30 %
200	87,90 %	88,30 %	86,80 %	85,00 %	87,70 %
300	76,20 %	68,60 %	71,70 %	77,90 %	70,70 %
400	55,80 %	47,60 %	56,00 %	57,90 %	47,60 %



[www.ev-power.eu](http://www.ev-power.eu)  
*Your complete power solutions.*

Technical specification

## GB-LFP1865-11 Rechargeable Battery



[www.ev-power.eu](http://www.ev-power.eu)

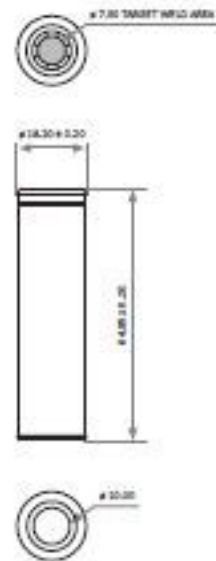


## GB-LFP1865-11 Rechargeable Battery

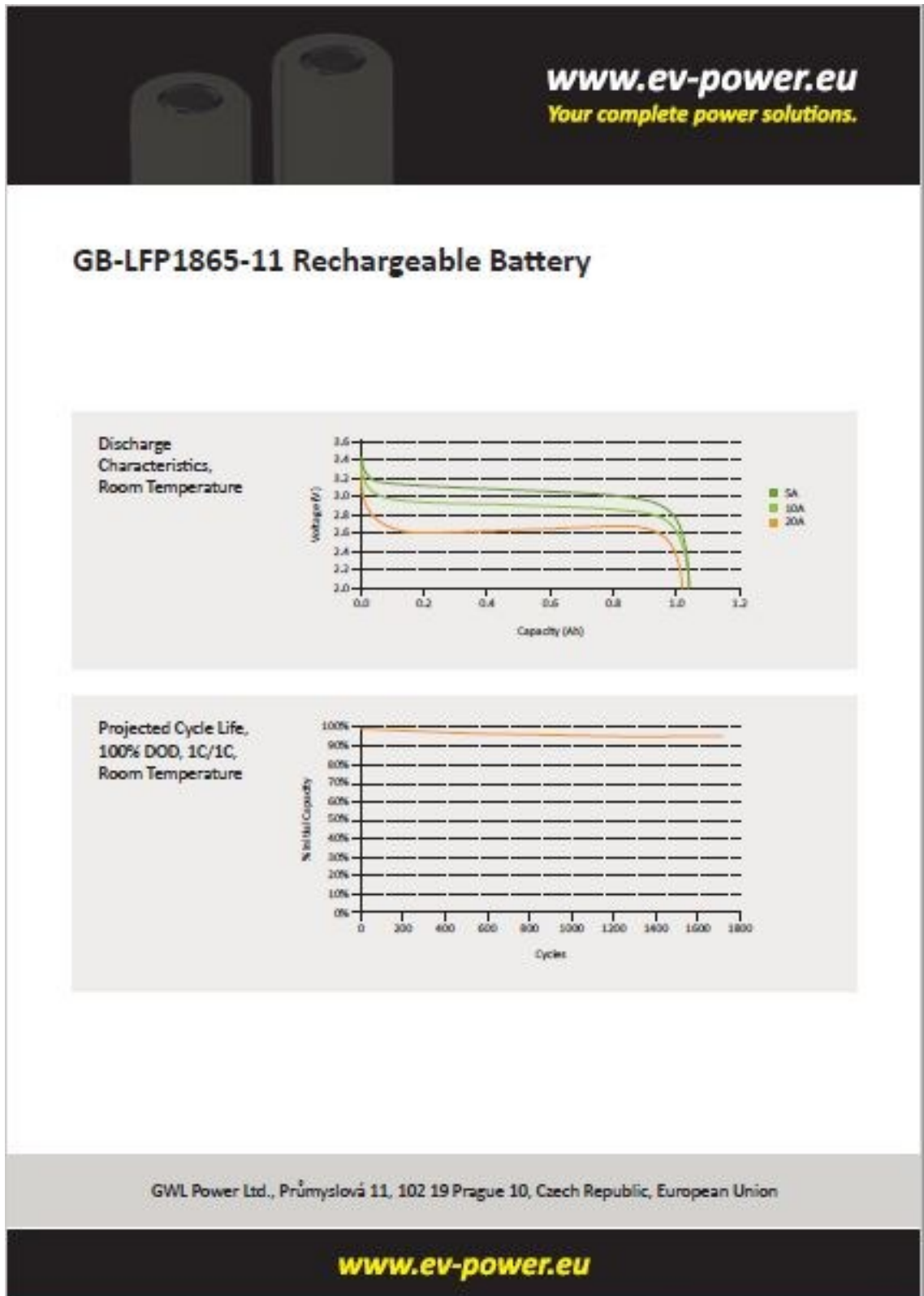
3.2V 1100mAh (A123, LiFePO4)

Item	Specifications
Nominal capacity and voltage	1.1 Ah +/- 0.2, 3.2V
Recommended standard charge method	1.5 A to 3.6 V CCCV, 45 min
Recommended fast charge current	4 A to 3.6 V CCCV, 15 min
Maximum continuous discharge	30 A
Cycle life at 5C discharge, 100% DOD	Over 1,000 cycles
Recommended charge and cut-off V at 25°C	3.6V to 2V
Operating temperature range	-30°C to +60°C
Storage temperature range	-50°C to +60°C
Core cell weight	39 grams

Dimensions:



[www.ev-power.eu](http://www.ev-power.eu)







[www.gwl.eu](http://www.gwl.eu)  
Your complete power solutions.

Technical specification

## LTO1865-13 Rechargeable Cell

Lithium Titanate Oxide (LTO)  
High-power cell



[www.gwl.eu](http://www.gwl.eu)



[www.gwl.eu](http://www.gwl.eu)  
Your complete power solutions.

## The technical specification of the lithium titanate cell

### THE ADVANTAGES OF THE LTO1865-13 CELLS

- Professionally produced LTO (lithium titanium) cells
- Stability during high current discharge – support up to 15 C continually, 20 C peak discharge
- Support for high speed charging – up to 6 C charging currents
- The discharge with long linear voltage level (2.60 V to 2.30 V)
- Round 18650 style design of the cell for easy integration
- Minimal overheating or heat release during operation

Specifications	
Model name	LTO1865-13
Nominal voltage (V)	2.40 V
Nominal capacity (Ah) Minimal capacity (Ah)	1300 mAh, 1250 mAh
Mix voltage per cell (V)	2.80 V
balancing voltage per cell (V)	2.75 V
Discharge voltage (V)	1.85 V
Minimal voltage per cell (V)	1.50 V
Operating voltage (V)	1.85 V to 2.75 V
Optimal discharge current (Amp)	< 1.3 A (1 C)
Maximal discharge current (Amp)	< 13 A (10 C)
Mix peak discharge current (Amp)	< 26 A (20 C, < 10 seconds)
Optimal charge current (Amp)	< 1.3 A (1 C)
Maximal charge current (Amp)	< 6 A (5 C)
Internal resistance (mOhm)	< 20 mOhm
Cycle life (80 % DOD at 20 °C, at 0.5 C charge)	> 5 000 cycles at 3 C discharge > 10 000 cycles at 1 C discharge > 20 000 cycles at 0.5 C discharge
Self discharge rate (% per month)	< 3 %
Operating temperature (charging)	-15 °C to +45 °C
Operating temperature (discharging)	-25 °C to +55 °C
Temperature / Capacity	25 °C = 100 % 0 °C > 80 % -10 °C > 70 % -20 °C > 60 %
Dimensions - width x length x thick (mm)	65x29 mm
Weight (tolerance +/- 3 g)	> 33 g

[www.gwl.eu](http://www.gwl.eu)



[www.gwl.eu](http://www.gwl.eu)  
Your complete power solutions.



 **GWL POWER** Global World Logistic Ltd., 4 Beetham Square, Solihull, Warwickshire CV56 4EL, UK  
**LTO1865-13**  
LTO engineering sample  
**Lithium Titanate Oxide Technology Cell**  
**2.4V 1.3Ah 3.1Wh**    
Charge voltage 2.7V Min voltage 1.5V Min capacity 1.1Ah  
Nominal current 1C 1.3A Peak current 20C (-20%) 26A

 [PRODUCT WEBPAGE](#) >



GWL a.s.  
Průmyslová 11, 102 00 Prague 10  
Czech Republic, European Union

[www.gwl.eu](http://www.gwl.eu)



[www.ev-power.eu](http://www.ev-power.eu)  
*Your complete power solutions.*

Technical specification

**Li-ion cell LG MH1 3.7V 3200 mAh**



[www.ev-power.eu](http://www.ev-power.eu)



[www.ev-power.eu](http://www.ev-power.eu)  
Your complete power solutions.

## General Specification

High capacity 3200mAh Cylindrical rechargeable lithium ion battery LG MH1 (INR18650 MH1) in 18650 form factor suitable for handheld tools and other appliances. This cell provides discharge current up to 10A and fully comply with advantages of Li-ion technology means lightweight and reasonable price.

Item	Condition / Note	Specification
Energy ( Power )	Std. charge / discharge	Nominal 5200 mAh Minimum 3100 mAh
Nominal Voltage	Average	3.67V
Standard Charge	Constant current	0.5C (1550mA)
	Constant voltage	4.2V
	End current(Cut off)	50mA
Max. Charge Voltage		4.2 ± 0.05V
Max. Charge Current		1.0 C (3100mA)
Standard Discharge	Constant current	0.2C (620mA)
	End voltage(Cut off)	1.5V
Max. Discharge Current		10A
Weight		Max. 49.0 g
Operating Temperature	Charge	0 ~ 45°C
	Discharge	-20 ~ 60°C
Storage Temperature	1 month	-20 ~ 60°C
	3 month	-20 ~ 45°C
	1 year	-20 ~ 20°C

[www.ev-power.eu](http://www.ev-power.eu)



[www.ev-power.eu](http://www.ev-power.eu)  
Your complete power solutions.

## Dimension

Diameter:  $18.39 \pm 0.11$  mm

Diameter is defined as the largest data value measured on the "A" area of a cylindrical cell

Height :  $\leq 65.15$  mm

A ( max. 18.50 mm )



## Performance Specification

### Standard Charge

Unless otherwise specified, "Standard Charge" shall consist of charging at constant current of 0.5C. The cell shall then be charged at constant voltage of 4.20V while tapering the charge current. Charging shall be terminated when the charging current has tapered to 50mA. For test purposes, charging shall be performed at  $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

### Standard Discharge

"Standard Discharge" shall consist of discharging at a constant current of 0.2C to 2.50V. Discharging is to be performed at  $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  unless otherwise noted (such as capacity versus temperature).

### High Drain rate Charge/discharge condition

Cells shall be charged at constant current of 0.5C to 4.20V with end current of 50mA. Cells shall be discharged at constant current of 0.5C to 2.50V. Cells are to rest 10 minutes after charge and 20 minutes after discharge.

[www.ev-power.eu](http://www.ev-power.eu)



[www.ev-power.eu](http://www.ev-power.eu)  
Your complete power solutions.

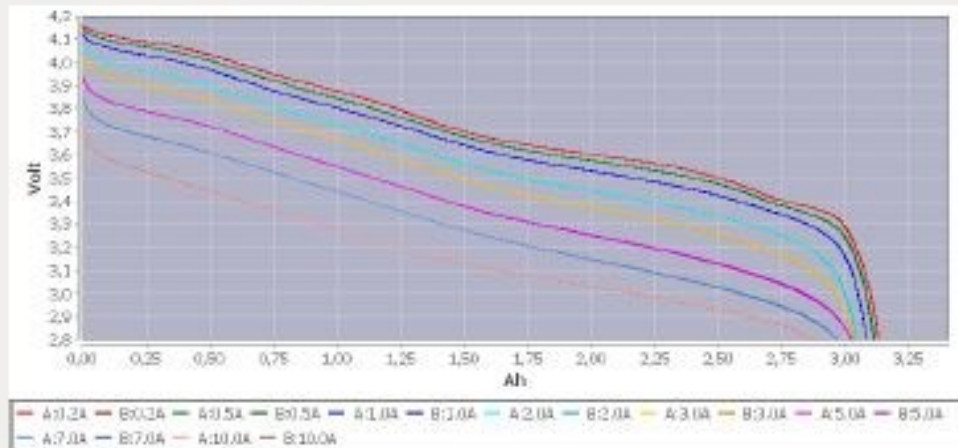
Item	Condition	Specification
Initial AC Impedance	Cell shall be measured at 1kHz after charge	$\leq 40$ m $\Omega$ , without PTC
Initial Power	Cells shall be charged and discharged within 1h after full charge.	$\geq 5100$ mAh
Cycle Life	Cells shall be charged and discharged 500 cycles. A cycle is defined as one charge and one discharge. 501st discharge power shall be measured	$\geq 70\%$ (of $Q_{min}$ in 2.1)
Storage Characteristics	Cells shall be charged and stored in a temperature-controlled environment at $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ for 30 days. After storage, cells shall be discharged to obtain remaining power	Power remaining rate $\geq 90\%$ ( $P_{min}$ in 2.1)
High Temperature Storage Test	Cells shall be charged and stored in a temperature-controlled environment at $60^{\circ}\text{C}$ for 1 week. After storage, cells shall be discharged and cycled for 3 cycles to obtain recovered power <sup>2)</sup> .	No leakage, Power recovery rate $\geq 80\%$
High Temperature and High Humidity Test	Cells are charged and stored at $60^{\circ}\text{C}$ (95% RH) for 168 hours. After test, cells are discharged and cycled for 3 cycles to obtain recovered power.	No leakage, No rust Power recovery rate $\geq 80\%$
Thermal Shock Test	$65^{\circ}\text{C}$ (8h) $\leftarrow$ 3hrs $\rightarrow$ $-20^{\circ}\text{C}$ (8h) for 5 cycles with cells charged. After test, cells are discharged and cycled for 3 cycles to obtain recovered power.	No leakage Power recovery rate $\geq 80\%$

[www.ev-power.eu](http://www.ev-power.eu)

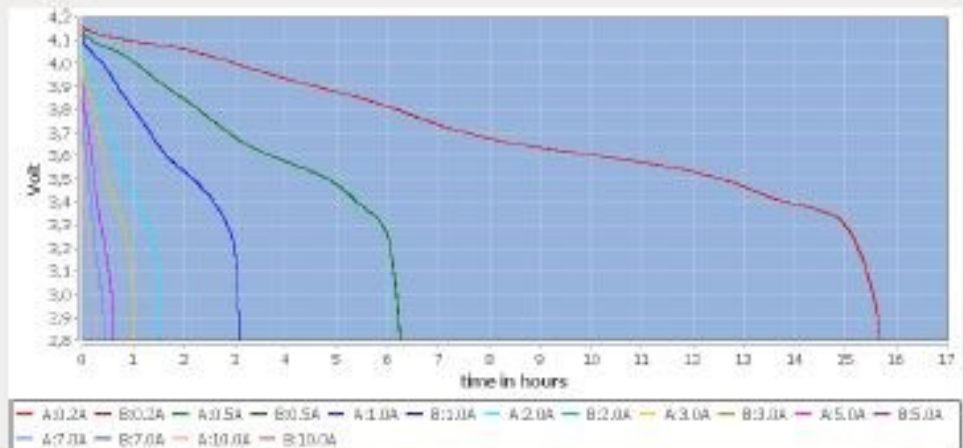


[www.ev-power.eu](http://www.ev-power.eu)  
Your complete power solutions.

Capacity at various discharging currents



Discharging time at various currents



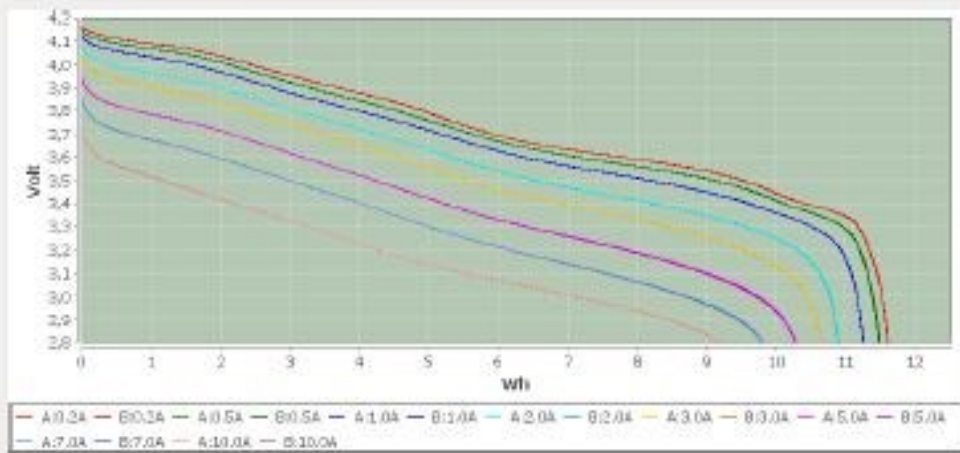
[www.ev-power.eu](http://www.ev-power.eu)



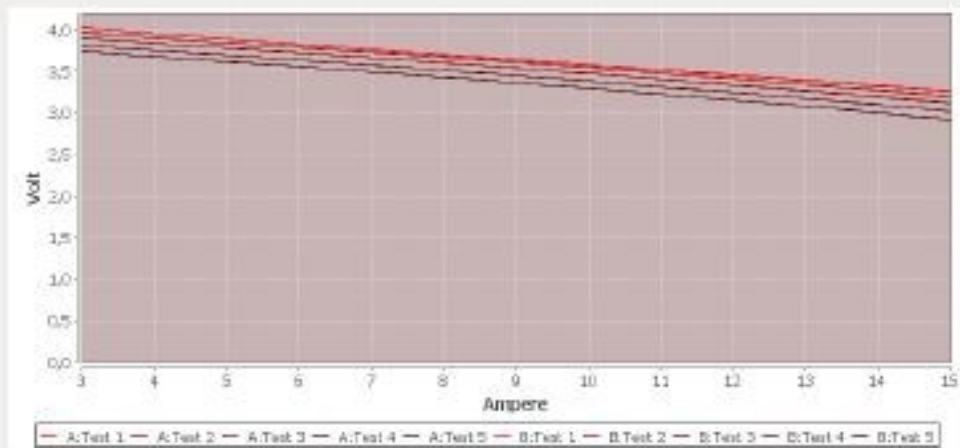


[www.ev-power.eu](http://www.ev-power.eu)  
Your complete power solutions.

Energy at various discharging currents



Protection test

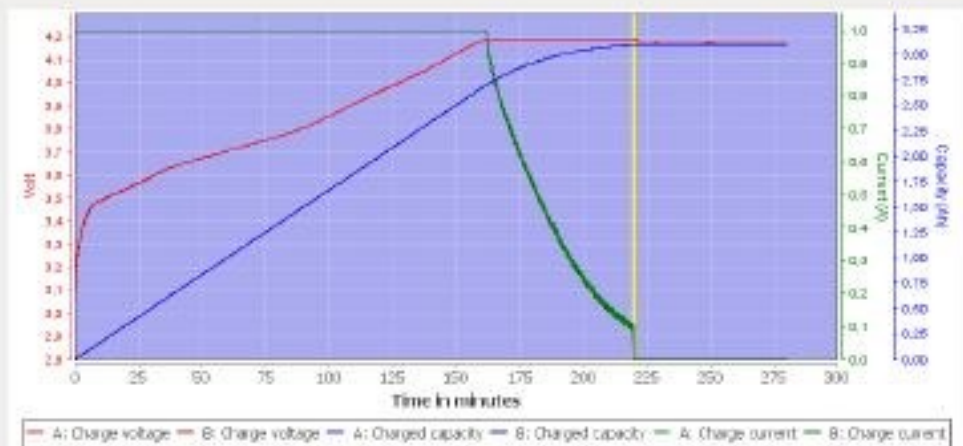


[www.ev-power.eu](http://www.ev-power.eu)



[www.ev-power.eu](http://www.ev-power.eu)  
Your complete power solutions.

Charging capacity at charging current 1A

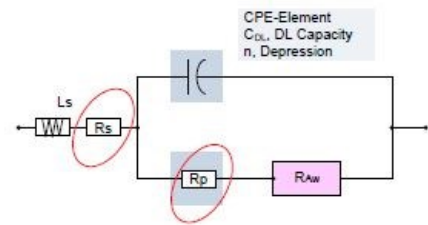
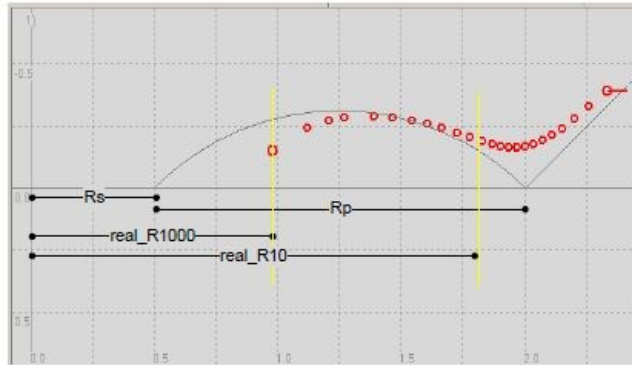


GWL Power Ltd.  
Průmyslová 11, 102 19 Prague 10  
Czech Republic, European Union

[www.ev-power.eu](http://www.ev-power.eu)

# KUVAT

Selvennys miten BIM2-mittalaite laskee, sen mittaamalla sijaiskytkennällä, impedanssin.

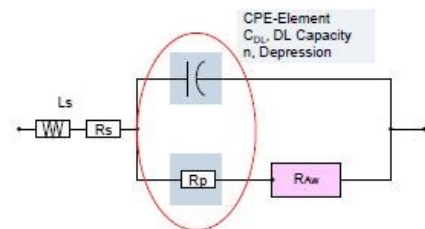
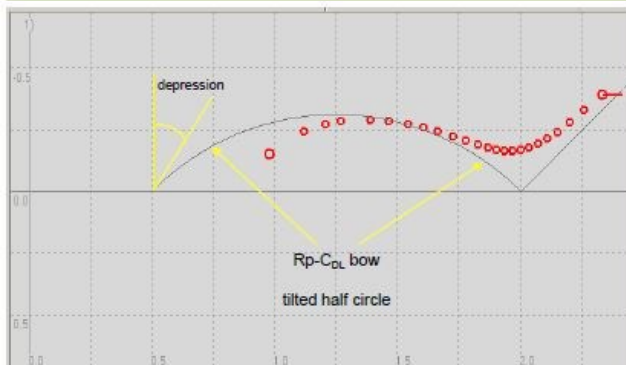


**Rs:** represents the overall resistance (copper, electrolyte and some more else) of the cell increases while life time, therefore useful to get information about aging

**Rp:** information about shape extension, no explicit relation to lifetime or to remaining capacity  
**UMBENENNEN**

**real\_R1000:** similar to Rs,Rp, can be obtained directly by single frequency measurement, no fitting procedure

**real\_R10:** information about location and shape of Nyquist Plot

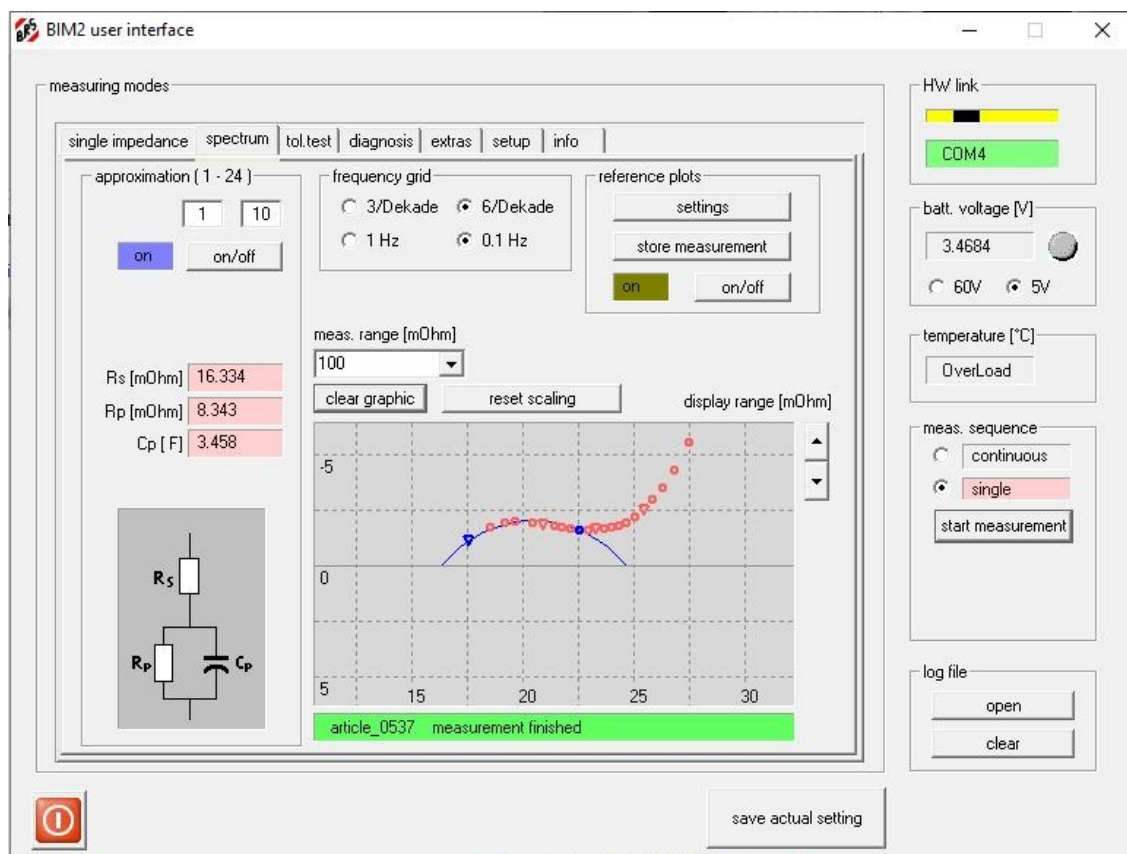


**Cdl:** Double Layer Capacity , CPE element, this is a generalized condenser, **NOCH ERGÄNZEN** does not appear explicitly but as Rp-Cdl-bow

**Depression:** A combination R-C results as a half circle in Nyquist Plot. The double layer surface is not flat like as at an ideal condenser but has a roughness depth. => The original half circle is tilted. This is intended and is necessary to be an accumulator. It is performed while forming the cell. The depression will be reduced while lifetime because the gaps will be fulfilled over time.



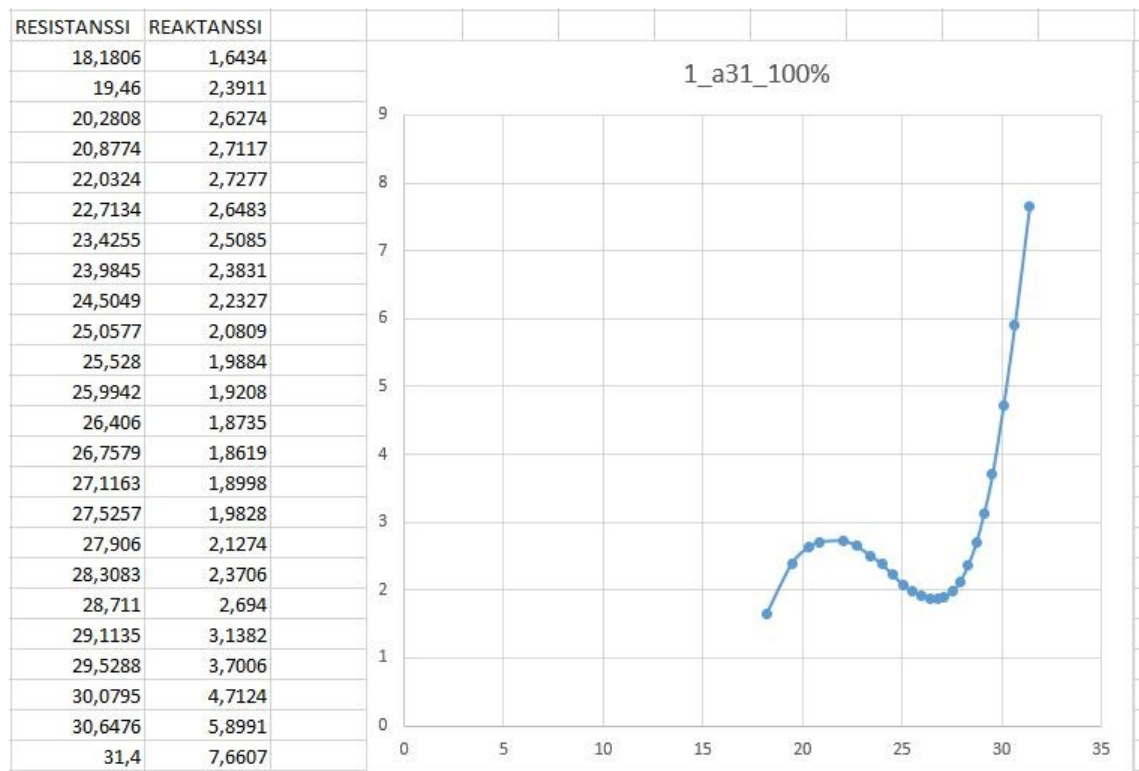
Kuva 17 Selvennys BIM2-mittalaiteen impedanssin laskemisesta



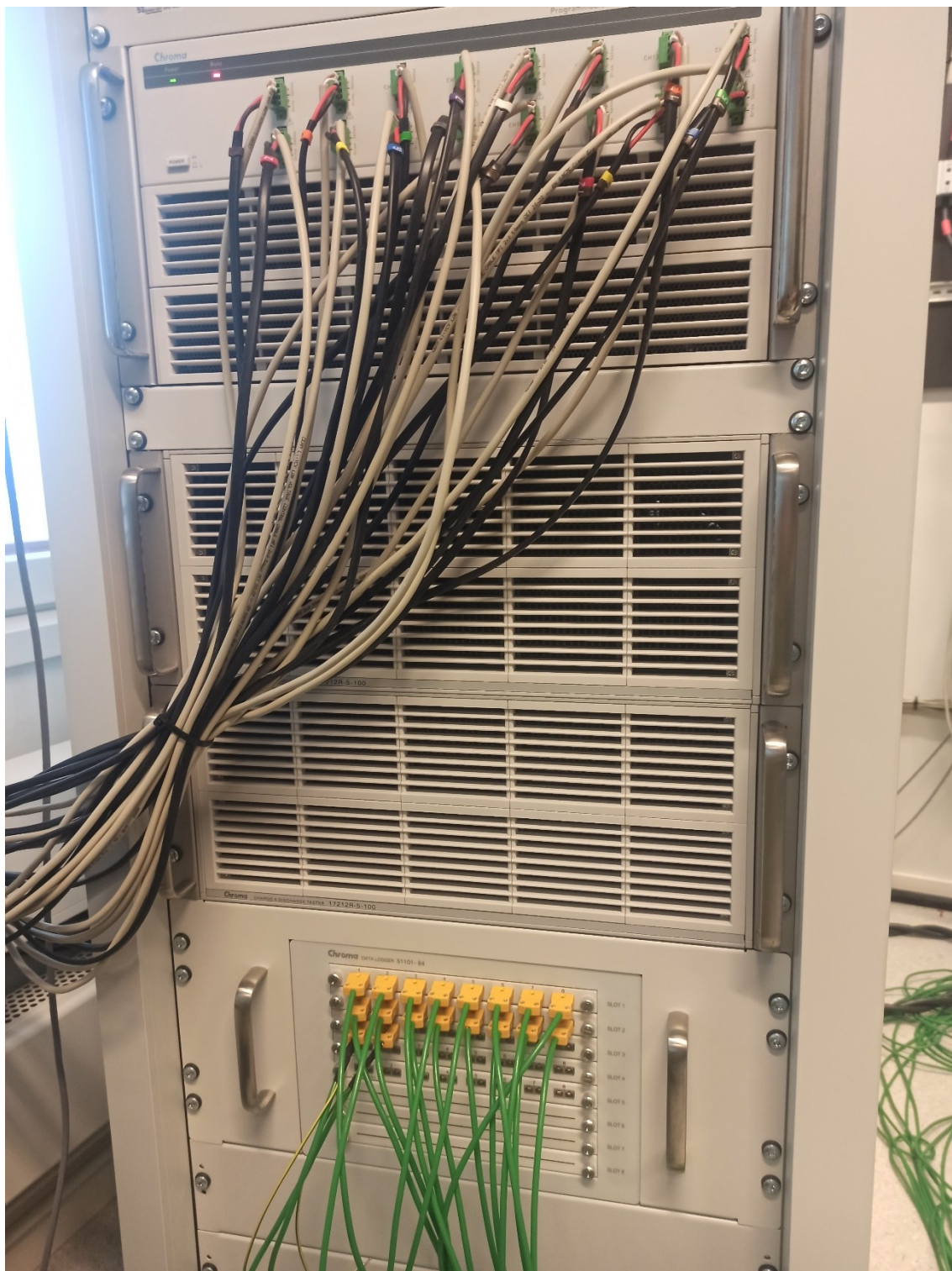
Kuva 18 BRS-messtechnikin BIM2-mittalaitteella tehdyistä impedanssimittauksesta.

Punaiset pisteet ovat kaikki mittataajuuksia, mutta ohjelma laskee tässä kuvassa impedanssin sinisetä nuolesta, siniseen pisteeseen. Sininen nuoli on 1000 Hz, ja sininen piste on 21,7 Hz.

Taulukko 2 Exel tiedosto, missä lasketaan kennon a31 impedanssi.



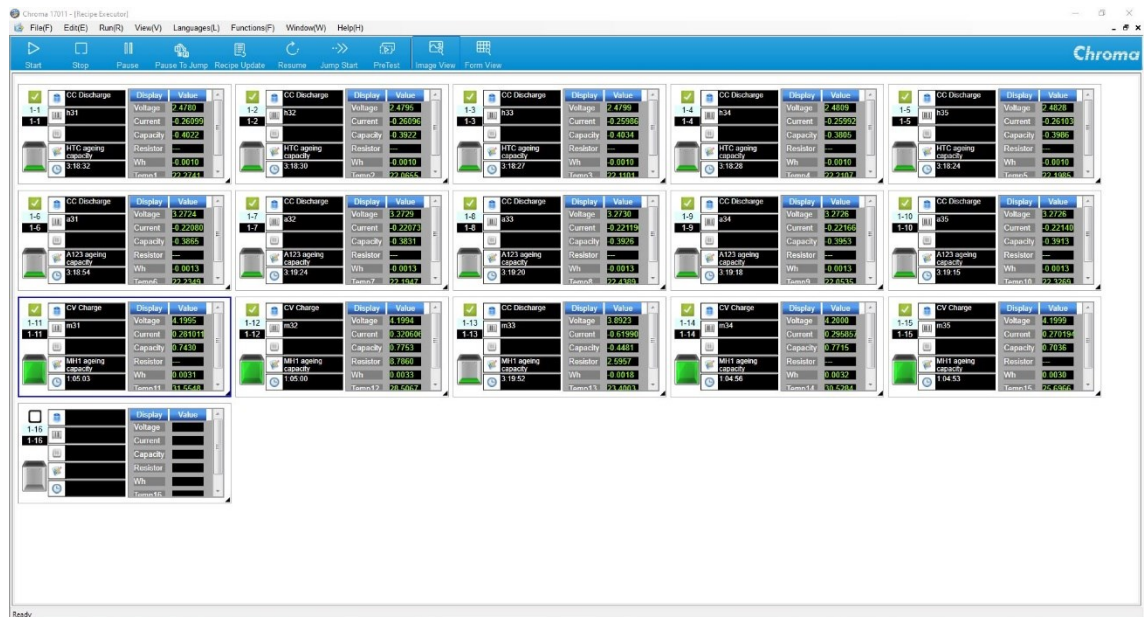
Excel taulukko, missä näkyy resistanssi ja reaktanssi, mistä impedanssi muodostuu. Arvot ovat edellisen kuvan mittauksesta



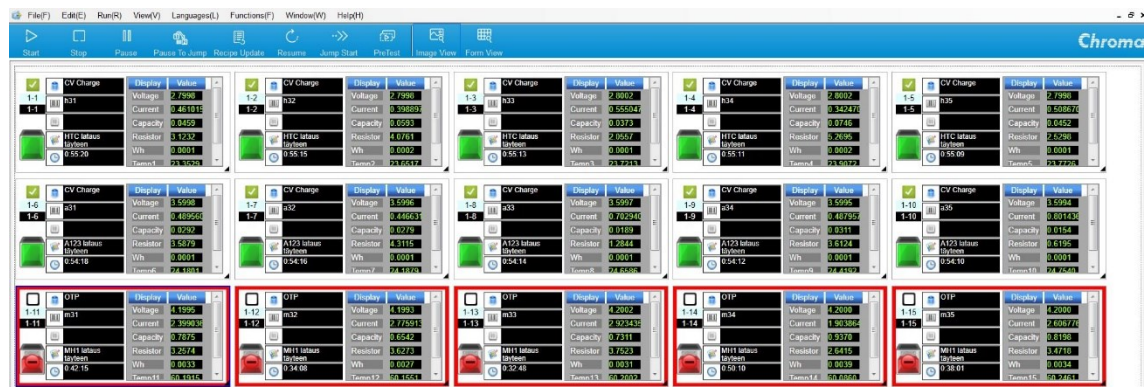
Kuva 19 Chroma 17011 Battery Cell Tester -mittalaitteesta.

Alemmat, vihreät johdot ovat lämpötila-antureille menevät, ja ylemmät harmaat ja mustat ovat lataamiseen ja purkamiseen menevät virtajohdot.

Kuvakaappauksia Chroma -ohjelmistosta.

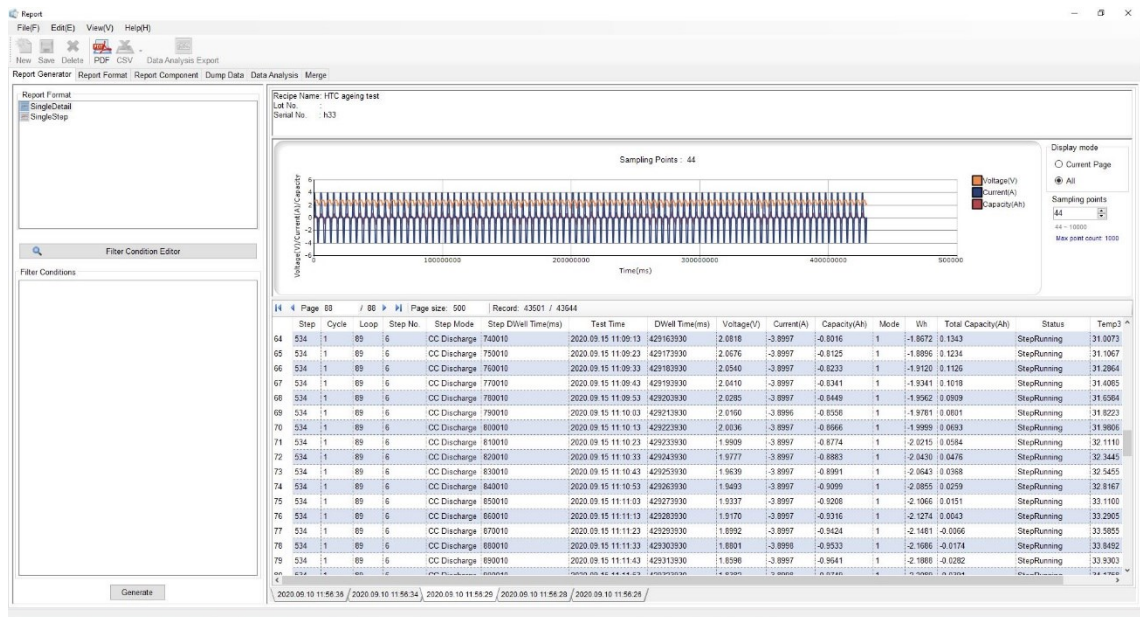


Kuva 20 Testit ovat käynnissä.

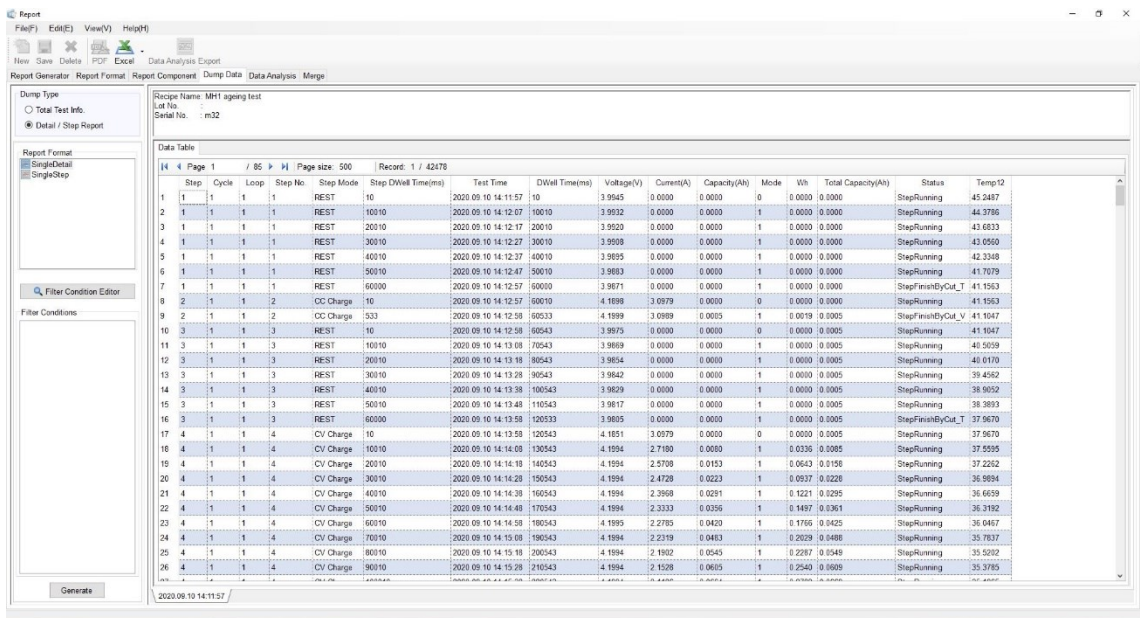


Kuva 21 Lämpötilat ovat nousseet MH1-kennoilla yli 60°C:, ja ohjelma sammutti niiden testin.

Dataa Chroma ohjelmistosta.



Kuva 22 Dataa mistä näkee mm. kennojen jännitteet, virrat, tehot ja kapasiteettiin.



Kuva 23 Dataa, minkä ohjelma saa muutettua exel tiedostoksi.

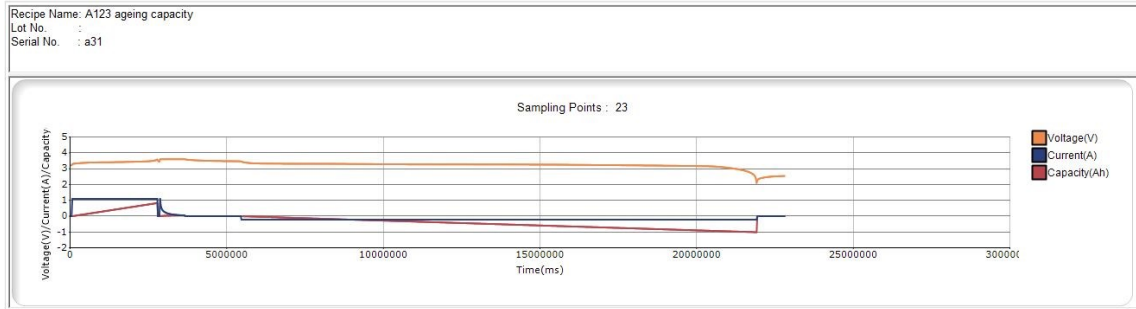


Kuvanäyte Excel tiedostosta, mikä on muutettu Chroma ohjelmistosta.

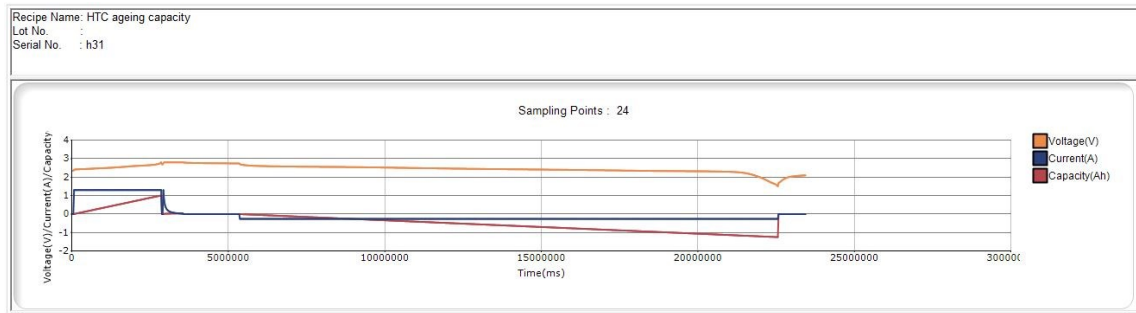
Taulukko 3 Näyte kapasiteettimittauksen exel tiedostosta.

Recipe Name: A123 ageing capacity																
A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	
1 Recipe Name: A123 ageing capacity																
2 Lot No. :																
3 Serial No. : a31																
4																
Step	Cycle	Loop	Step No.	Step Mode	Step DWel	TEST TIME	DWell Time(ms)	Voltage(V)	Current(A)	Capacity(Ah)	Mode	Wh	Total Capa	Status	Temp6	
6	1	1	1	1	REST	10 2020.06.17 13:01:33	10	3,2111	0	0	0	0	0	StepRunni	23,5803	
7	1	1	1	1	REST	1010 2020.06.17 13:01:34	1010	3,2111	0	0	1	0	0	StepRunni	23,5646	
8	1	1	1	1	REST	2010 2020.06.17 13:01:35	2010	3,2111	0	0	1	0	0	StepRunni	23,483	
9	1	1	1	1	REST	3010 2020.06.17 13:01:36	3010	3,2111	0	0	1	0	0	StepRunni	23,5364	
10	1	1	1	1	REST	4010 2020.06.17 13:01:37	4010	3,2111	0	0	1	0	0	StepRunni	23,4612	
11	1	1	1	1	REST	5010 2020.06.17 13:01:38	5010	3,2111	0	0	1	0	0	StepRunni	23,5279	
12	1	1	1	1	REST	6010 2020.06.17 13:01:39	6010	3,2111	0	0	1	0	0	StepRunni	23,5518	
13	1	1	1	1	REST	7010 2020.06.17 13:01:40	7010	3,211	0	0	1	0	0	StepRunni	23,5041	
14	1	1	1	1	REST	8010 2020.06.17 13:01:41	8010	3,211	0	0	1	0	0	StepRunni	23,548	
15	1	1	1	1	REST	9010 2020.06.17 13:01:42	9010	3,211	0	0	1	0	0	StepRunni	23,4979	
16	1	1	1	1	REST	10010 2020.06.17 13:01:43	10010	3,2111	0	0	1	0	0	StepRunni	23,5388	
17	1	1	1	1	REST	11010 2020.06.17 13:01:44	11010	3,2111	0	0	1	0	0	StepRunni	23,5636	
18	1	1	1	1	REST	12010 2020.06.17 13:01:45	12010	3,2111	0	0	1	0	0	StepRunni	23,5004	
19	1	1	1	1	REST	13010 2020.06.17 13:01:46	13010	3,2111	0	0	1	0	0	StepRunni	23,5331	
20	1	1	1	1	REST	14010 2020.06.17 13:01:47	14010	3,2111	0	0	1	0	0	StepRunni	23,5322	
21	1	1	1	1	REST	15010 2020.06.17 13:01:48	15010	3,2111	0	0	1	0	0	StepRunni	23,5759	
22	1	1	1	1	REST	16010 2020.06.17 13:01:49	16010	3,211	0	0	1	0	0	StepRunni	23,5242	
23	1	1	1	1	REST	17010 2020.06.17 13:01:50	17010	3,2111	0	0	1	0	0	StepRunni	23,5343	
24	1	1	1	1	REST	18010 2020.06.17 13:01:51	18010	3,2111	0	0	1	0	0	StepRunni	23,5022	
25	1	1	1	1	REST	19010 2020.06.17 13:01:52	19010	3,211	0	0	1	0	0	StepRunni	23,4534	
26	1	1	1	1	REST	20010 2020.06.17 13:01:53	20010	3,2111	0	0	1	0	0	StepRunni	23,4996	
27	1	1	1	1	REST	21010 2020.06.17 13:01:54	21010	3,2111	0	0	1	0	0	StepRunni	23,5038	

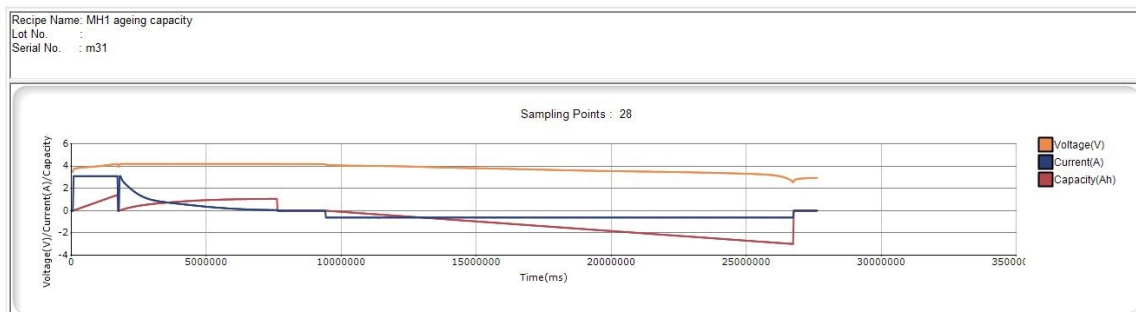
Kennojen jännitteet, virrat ja kapasiteetit kapasiteettitestin aikana.



Kuva 24 a31 kennon jännite, virta ja kapasiteetti kapasiteettitestin aikana.



Kuva 25 h31 kennon jännite, virta ja kapasiteetti kapasiteettitestin aikana.



Kuva 26 m31 kennon jännite, virta ja kapasiteetti kapasiteettitestin aikana.