



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

EXTRAKCE RC PARAMETRŮ PRO ECM MODEL LI-ION AKUMULÁTORU

EXTRACTION OF RC PARAMETERS FOR THE ECM MODEL OF THE LI-ION BATTERY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Daniel Moravčík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Vyroubal, Ph.D.

BRNO 2025

Diplomová práce

magisterský navazující studijní program **Elektrotechnická výroba a management**

Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. Daniel Moravčík

ID: 230498

Ročník: 2

Akademický rok: 2024/25

NÁZEV TÉMATU:

Extrakce RC parametrů pro ECM model Li-Ion akumulátoru

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s elektrochemickou impedanční spektroskopií - EIS. Prostudujte ECM modely používané pro modelování Li-Ion akumulátorů. Navrhněte postup pro extrakci parametrů baterie z EIS pro ECM model v ANSYS Fluent. Zvolte několik typů Li-Ion článku realizujte měření EIS. V prostředí Matlab připravte program pro fitování parametrů ECM a proveďte validaci s konvenčním postupem. Poté modely otestujte a verifikujte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího diplomové práce.

Termín zadání: 10.2.2025

Termín odevzdání: 27.5.2025

Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Vyrůbal, Ph.D.

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
předseda rady studijního programu

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

Abstrakt

Diplomová práca sa zaoberá simulovaním lítium-iónového akumulátora prostredníctvom ekvivalentného náhradného modelu, presnejšie extrakciou RC parametrov náhradného obvodu pomocou elektrochemickej impedančnej spektroskopie. Z teoretického hľadiska sa práca zameriava na technológiu lítium-iónových (Li-Ion) akumulátorov, modelovanie akumulátorov rôznymi metódami, princíp elektrochemickej impedančnej spektroskopie a metodiku extrakcie náhradného elektrického obvodu z impedančnej charakteristiky. Praktická časť sa venuje postupu vytvorenia programu pre extrakciu RC parametrov v prostredí Matlab a simulácií správania Li-Ion akumulátora v softwari Ansys Fluent pri rôznych veľkostiach vybijacieho prúdu za použitia rôznych metódik fitovania náhradného elektrického obvodu.

Kľúčové slová

Li-Ion akumulátor, ekvivalentný náhradný model, ECM, Theveninov náhradný obvod, EIS, elektrochemická impedančná spektroskopia, EIS, PNGV, identifikácia parametrov, Nyquistov diagram, impedancia, Ansys, Matlab, Nelder-Mead

Abstract

The master's thesis deals with the simulation of a lithium-ion battery using an equivalent circuit model, specifically focusing on the extraction of RC parameters of the equivalent circuit through electrochemical impedance spectroscopy. From a theoretical perspective, the thesis explores lithium-ion (Li-Ion) battery technology, various methods of battery modeling, the principles of electrochemical impedance spectroscopy, and the methodology for extracting an equivalent electrical circuit from impedance characteristics. The practical part is devoted to the development of a program for RC parameter extraction in Matlab and the simulation of Li-Ion battery behavior in Ansys Fluent software under various discharge current levels using different methods for fitting the equivalent electrical circuit.

Keywords

Li-Ion battery, equivalent replacement model, ECM, Thevenin replacement circuit, EIS, electrochemical impedance spectroscopy, EIS, PNGV, parameter identification, Nyquist plot, impedance, Ansys, Matlab, Nelder-Mead

Bibliografická citace

MORAVČÍK, Daniel. *Extrakce RC parametrů pro ECM model Li-Ion akumulátoru*. Online, diplomová práce. Petr VYROUBAL (vedoucí práce). Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2025. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/168655>.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta: *Daniel Moravčík*

VUT ID studenta: *230498*

Typ práce: *Diplomová práce*

Akademický rok: *2024/25*

Téma závěrečné práce: *Extrakce RC parametrů pro ECM model Li-Ion akumulátoru*

Prehlasujem, že svoju semestrálnu prácu som vypracoval samostatne pod vedením vedúceho semestrálnej práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autor uvedenej semestrálnej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto semestrálnej práce som neporušil autorské práva tretích osôb, hlavne som nezasiahol nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a som si plne vedomý následkov porušenia ustanovení § 11 a nasledujúcich autorského zákona č. 121/2000 Sb., vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovení časti druhej, hlavy VI. dieľ 4 Trestného zákonníka č. 40/2009 Sb.

V Brne dňa: 26. mája 2025

podpis autora

Pod'akovanie

Ďakujem vedúcemu diplomovej práce doc. Ing. Petrovi Vyroubalovi, Ph.D. za metodickú, pedagogickú a odbornú pomoc, a doc. Ing. Vítězslavovi Novákovi, Ph.D. za podnetné rady pri spracovaní mojej diplomovej práce.

V Brne dňa: 26. mája 2025

podpis autora

Obsah

ZOZNAM OBRÁZKOV	9
ZOZNAM TABULIEK	10
ÚVOD	11
1. LI-ION AKUMULÁTOR	12
1.1 ZÁKLADNÁ ŠTRUKTÚRA	12
1.1.1 Katóda.....	12
1.1.2 Anóda.....	13
1.1.3 Elektrolyt.....	13
1.1.4 Separátor	14
1.2 PRINCÍP ČINNOSTI.....	14
1.2.1 Nabíjanie/ vybijanie akumulátora.....	14
1.2.2 Nabíjacia/vybíjacia charakteristika	15
1.3 VÝHODY A NEVÝHODY	18
2. MODELOVANIE LI-ION AKUMULÁTORA	20
2.1 SPÔSOBY MODELOVANIA	20
2.1.1 Empirický model	20
2.1.2 Elektrochemický model	20
2.1.3 Model náhradného obvodu (Equivalent circuit model)	20
2.1.4 Data-driven model	21
2.2 EKVIVALENTNÝ NÁHRADNÝ MODEL.....	21
2.2.1 Elektrický zdroj	21
2.2.2 IR model.....	22
2.2.3 Theveninov model	23
2.2.4 Vylepšený Theveninov model	24
2.2.5 PNGV model	25
2.2.6 Vylepšený PNGV model.....	25
3. IDENTIFIKÁCIA PARAMETROV AKUMULÁTORA	27
3.1 ZÁKLADNÉ ROZDELENIE METÓD.....	27
3.1.1 Online metódy identifikácie	27
3.1.2 Offline metódy identifikácie	27
3.1.3 Analytické metódy identifikácie.....	28
3.2 OFFLINE METÓDY PRE ECM	28
3.2.1 Time-domain meranie	28
3.2.2 Frequency-domain meranie	29
3.3 ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÁ SPEKTROSKOPIA	29
3.3.1 Budiaci signál	30
3.3.2 Vyhodnotenie odozvy.....	30
3.3.3 Interpretácia výsledkov	34
3.3.4 Extrakcia parametrov	35
4. CIEĽ DIPLOMOVEJ PRÁCE	39
5. PROGRAM NA EXTRAKCIU RC PARAMETROV	40

5.1	VÝBER PROGRAMOVACIEHO JAZYKA.....	40
5.2	ZÁKLADNÝ POPIS PROGRAMU.....	41
5.2.1	<i>Importovanie a spracovanie vstupných dát.....</i>	<i>41</i>
5.2.2	<i>Nastavenie náhradného obvodu.....</i>	<i>44</i>
5.2.3	<i>Proces fitovania.....</i>	<i>45</i>
5.2.4	<i>Proces kalkulácie.....</i>	<i>48</i>
5.2.5	<i>Tvorba polynomickej funkcie.....</i>	<i>48</i>
5.2.6	<i>Export výsledkov.....</i>	<i>52</i>
5.3	VALIDÁCIA VÝSLEDKOV.....	52
6.	SIMULÁCIA LI-ION AKUMULÁTORA.....	56
6.1	MERANIE CHARAKTERISTÍK.....	56
6.2	FITOVANIE IMPEDANČNÝCH CHARAKTERISTÍK.....	57
6.2.1	<i>Určenie rozsahu vstupných charakteristík.....</i>	<i>57</i>
6.2.2	<i>Výber náhradného elektrického obvodu.....</i>	<i>58</i>
6.2.3	<i>Nastavenie parametrov fitovania.....</i>	<i>60</i>
6.2.4	<i>Výsledky fitovania.....</i>	<i>61</i>
6.3	POLYNOMICKÉ FUNKCIE.....	68
6.4	NASTAVENIE SIMULÁCIE.....	69
6.4.1	<i>Geometria Li-Ion akumulátora.....</i>	<i>69</i>
6.4.2	<i>Výpočtová sieť.....</i>	<i>70</i>
6.4.3	<i>Parametre simulácie.....</i>	<i>71</i>
6.4.4	<i>Materiálové konštanty.....</i>	<i>75</i>
6.4.5	<i>Okrajové podmienky.....</i>	<i>77</i>
6.4.6	<i>Kalkulácia a spracovanie výsledkov.....</i>	<i>80</i>
6.5	VÝSLEDKY SIMULÁCIE.....	81
6.5.1	<i>Vybíjacia charakteristika.....</i>	<i>81</i>
6.5.2	<i>Porovnanie vybíjacích charakteristík.....</i>	<i>82</i>
6.5.3	<i>Teplotná charakteristika.....</i>	<i>84</i>
6.5.4	<i>Porovnanie teplotných charakteristík.....</i>	<i>86</i>
7.	ZÁVER.....	88
	LITERATÚRA.....	90
	ZOZNAM SYMBOLOV A SKRATIEK.....	98
	ZOZNAM PRÍLOH.....	100

ZOZNAM OBRÁZKOV

1.1	Základná štruktúra Li-Ion akumulátora [1].....	12
1.2	Princíp nabíjania a vybíjania Li-Ion akumulátora [5]	15
1.3	Nabíjacia charakteristika Li-Ion článku (CC-CV metóda) [13]	16
1.4	Vybíjacia charakteristika Li-Ion článku [20]	17
2.1	IR model Li-Ion akumulátora [27].....	22
2.2	Theveninov model Li-Ion akumulátora [27].....	23
2.3	Vylepšený Theveninov model Li-Ion akumulátora [29].....	24
2.4	Základný PNGV model Li-Ion akumulátora [30].....	25
2.5	Vylepšený PNGV model Li-Ion akumulátora [30].....	26
3.1	Identifikácia parametrov (time-domain) [40].....	29
3.2	Budiaci a výstupný signál pri EIS metóde [43]	30
3.3	Fázorový diagram elektrickej impedancie [44].....	31
3.4	Rôzne typy impedančných odoziev [45].....	35
3.5	Rôzne typy impedančných odoziev [45].....	36
3.6	Identifikácia parametrov z Nyquistovho diagramu [50]	38
4.1	Užívateľské prostredie vytvoreného programu RC_Extraction	40
4.2	Vstupné dáta z EIS (textový súbor)	41
4.3	Vstupné dáta z EIS obsahujúce napätie akumulátora (textový súbor)	42
4.4	Spracovanie vstupných dát pomocou vstavaných funkcií [53]	42
4.5	Spracovanie vstupných dát pomocou vstavaných funkcií [53]	43
4.6	Interaktívny prístup ukladania optimalizovaných výsledkov [53]	49
4.7	Úprava optimalizovaných výsledkov a polynomicke fitovanie [53].....	50
4.8	Vykresľovanie polynomických funkcií [53]	51
4.9	Exportované koeficienty polynom. funkcií v textovom súbore	52
4.10	Exportované koeficienty polynom. funkcií v Excelovom súbore [56].....	52
5.1	Príklad ohraničenia frekvenčného rozsahu nameranej charakteristiky	58
5.2	Základný obvod s dvoma RC kombináciami	59
5.3	Konfigurácia základného obvodu s Warburgovým členom	59
5.4	Konfigurácia základného obvodu s Warburgovým členom a CPE	59
5.5	Fitovanie pomocou základného náhradného obvodu	62
5.6	Fitovanie pomocou konfigurovaného obvodu (Warburg).....	63
5.7	Príklad dvoch fitovaní po separácii Warburgovho člena	64
5.8	Fitovanie pomocou konfigurovaného obvodu (CPE+Warburg)	65
5.9	Príklad dvoch fitovaní po separácii Warburga a prepočte CPE	66
5.10	Fitovanie konfigurovaným obvodom (CPE+Warburg) pri stave vybitia	67
5.11	Príklad polynomických funkcií pre základný obvod.....	68
5.12	Geometria simulovaného Li-Ion akumulátora	69
5.13	Röntgenový snímok prierezu Li-Ion akumulátora typu 18650 [60].....	70
5.14	Nastavenie výpočtovej siete modelu	70
5.15	Možnosti výpočtových metód v Ansys Fluent.....	72
5.16	Náhradný elektrický obvod používaný v Ansys Fluent [61].....	73
5.17	Vnútorňá štruktúra Li-Ion akumulátora typu 18650 [60].....	76
5.18	Model vertikálnej zohriatej steny [64]	78
5.19	Napät'ová vybíjacia charakteristika (základný obvod, 1C)	81
5.20	Vybíjacie charakteristiky pre záťaž 2C	82
5.21	Vybíjacie charakteristiky pre záťaž 1C	82

5.22	Vybíjacie charakteristiky pre záťaž 0,5C	83
5.23	Vybíjacie charakteristiky pre záťaž 0,2C	83
5.24	Teplotná charakteristika (základný obvod, 1C)	84
5.25	Teplotné mapy (základný obvod, 1)	85
5.26	Rozloženie napätia a prúdová hustota (základný obvod, 1)	85
5.27	Teplotné charakteristiky pre záťaž 2C	86
5.28	Teplotné charakteristiky pre záťaž 1C	86
5.29	Teplotné charakteristiky pre záťaž 0,5C	87
5.30	Teplotné charakteristiky pre záťaž 0,2C	87

ZOZNAM TABULIEK

1.1	Katódové materiály Li-Ion akumulátorov a ich vlastnosti [2][3]	13
1.2	Porovnanie niektorých druhov akumulátorov [24]	19
4.1	Podmienky overovania	53
4.2	Absolútne chyby fitovania, LG (CPE) [53][58]	54
4.3	Absolútne chyby fitovania, LG (kapacity + Warburg) [53][58]	54
4.4	Absolútne chyby fitovania, Panasonic (kapacity) [53][58]	54
4.5	Absolútne chyby fitovania, Panasonic (CPE) [53][58]	55
4.6	Absolútne chyby fitovania, Panasonic (kapacitor+Warburg)[53][58]	55
4.7	Absolútne chyby výsledných polynomických koeficientov [53][56]	55
5.1	Parametre Li-Ion akumulátora NCR18650PF [59]	56
5.2	Hodnoty parametrov základného náhradného obvodu	63
5.3	Hodnoty parametrov konfigurovaného náhradného obvodu (Warburg)	64
5.4	Hodnoty konfigurovaného obvodu (Warburg) po separácii	64
5.5	Hodnoty konfigurovaného obvodu (CPE+Warburg)	66
5.6	Hodnoty konfig. obvodu (CPE+Warburg) po separácii a prepočte	66
5.7	Hodnoty chýb jednotlivých fitovaní	67
5.8	Korene polynomických funkcií parametrov pre základný obvod	68
5.9	Hrúbka a vodivosť jednotlivých vrstiev (zberač, elektróda) [60] [62]	76
5.10	Materiálové vlastnosti jednotlivých častí akumulátora [62] [63]	77
5.11	Transportné a termodynamické vlastnosti vzduchu [64]	79
5.12	Výsledné hodnoty koeficientu prestupu tepla	80

ÚVOD

V modernej spoločnosti je elektrická energia každodennou súčasťou života takmer každého jedného človeka. Elektrifikácia pritom dospela do takej miery, že tento druh energie je v podstate prístupný kedykoľvek a kdekoľvek, keď ju človek potrebuje. Batérie a akumulátory sú zároveň jeden z prostriedkov, ktorý jej prístupnosť ešte viac uľahčujú a predstavujú nezastupiteľnú alternatívu, bez ktorej by si moderný človek vedel len ťažko predstaviť niektoré súčasné technológie v 21. storočí. Rastúce požiadavky na neviazanosť a bezdrôtové riešenia spotrebičov ešte viac dodávajú dôležitosť týmto prostriedkom, čo zároveň podmienilo ich rýchlejší vývoj. Prvá batéria bola pritom vynájdená už v roku 1800 talianskym fyzikom Alessandrom Voltom. Technológia batérií bola následne posunutá vpred prvým Planteho oloveným akumulátorom v roku 1859, ktorý bolo možné zároveň opätovne dobíjať. Od tej doby prešiel výskum batérií cez NiZn, NiCd, a alkalické akumulátory až ku lítium-iónovej (Li-Ion) technológii. Tá bola prvý-krát použitá v roku 1970, pričom v súčasnosti predstavuje najpoužívanejší typ akumulátora vďaka jeho vlastnostiam, ktorými predbieha ostatné typy akumulátorov.

Avšak postupným technologickým pokrokom boli a sú požadované čoraz väčšie nároky na ich vlastnosti, bezpečnosť a spoľahlivosť najmä v špeciálnych aplikáciách, v prípade ktorých by ich nevhodné vlastnosti mohli predstavovať vysoké riziko nebezpečenstva. Z týchto, ale aj ďalších finančných dôvodov testovania, je čoraz viac potrebné simulovať ich vlastnosti, čím je možné predikovať ich správanie. Práve to je jeden z dôvodov, prečo sa táto semestrálna práca venuje simuláciou Li-Ion akumulátora, pričom jej hlavným predmetom je modelovanie akumulátora pomocou náhradného elektrického obvodu (ECM), ktorý je spojený s extrakciou parametrov obvodu prostredníctvom elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS).

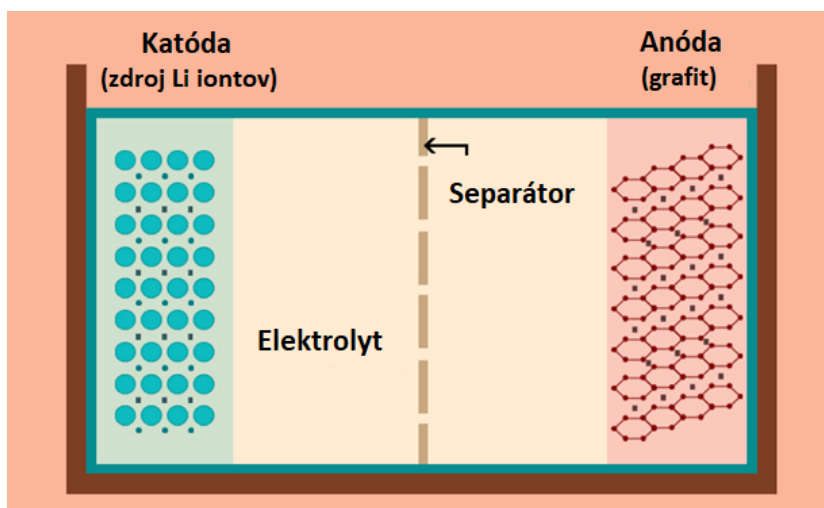
Na úvod sa semestrálna práca venuje základnej technológii Li-Ion akumulátorov, kedy sú opísané využívané materiály, princíp a ich vlastnosti a porovnania s ostatnými typmi akumulátorov. V ďalšej časti práca rozoberá používané prístupy k modelovaniu Li- on akumulátor, kedy sú opísané najmä základné typy náhradných elektrických obvodov, pričom jeden z nich bude použitý pre simuláciu akumulátora v nadväzujúcej práci. Semestrálna práca sa taktiež zaoberá identifikáciou parametrov prvkov náhradného elektrického modelu, kedy je rozoberaná najmä EIS metóda, ktorá bude slúžiť ako východisko pre simulovanie akumulátora. Ďalej je pozornosť upriamená na opis vytvoreného programu v prostredí Matlab, ktorý je použitý pre samotnú extrakciu parametrov náhradného obvodu, pričom posledná časť práce sa zameriava na simuláciu Li-Ion akumulátora v softwari Ansys Fluent a porovnanie výsledkov s jeho reálnym správaním pri vybíjaní rôznymi veľkosťami záťaže.

1. LI-ION AKUMULÁTOR

Nakoľko predmetom tejto práce je extrakcia RC parametrov a simulovanie výhradne Li-Ion akumulátora, prvá kapitola sa zaoberá samotným typom simulovaného akumulátora, kedy je uvedený princíp a základný prehľad informácií o tejto technológii.

1.1 Základná štruktúra

Li-Ion akumulátor pozostáva zo štyroch hlavných častí, ktoré sa podieľajú na prenose a akumulácii elektrického náboja. Jedná sa pritom o katódu, anódu, elektrolyt a separátor, kedy obidve elektródy sú ponorené v roztoku elektrolytu, pričom v priestore medzi nimi je umiestnený separátor (viď obrázok 1.1) V prípade absencie alebo poruchy ktorejkoľvek z týchto častí by funkčnosť akumulátora bola znemožnená. [1]



Obrázok 1.1 Základná štruktúra Li-Ion akumulátora [1]

1.1.1 Katóda

Inak nazývaná aj kladná elektróda je v akumulátore zdrojom lítiových iónov, prostredníctvom ktorých je možná akumulácia elektrického náboja vo vnútri akumulátora. Nakoľko lítium je vo forme čistého prvku veľmi nestabilné, ako materiál sa využívajú zlúčeniny oxidov kovov alebo sulfidov. V súčasnej dobe sa ako prídavný kovový prvok pre oxidové zlúčeniny s lítiom používa najmä kobalt, mangán, nikel a fosfor. Samotné ióny lítia sú následne generované v procese oxidácie týchto oxidov pri nabíjaní akumulátora. Materiál katódy zohráva dôležitú úlohu pri určovaní niektorých vlastností akumulátora, kedy množstvo obsiahnutého lítia v materiály ovplyvňuje jeho kapacitu a veľkosť elektrochemického potenciálu hodnotu napätia (viď tabuľka 1.1). Katódový materiál pritom predstavuje približne až 30 % nákladov na výrobu celého akumulátora. [2][3]

Tabuľka 1.1 Katódové materiály Li-Ion akumulátorov a ich vlastnosti [2][3]

Materiál	Napätie [V]	Kapacita [Wh/kg]	Počet cyklov [-]
LiCoO ₂	3,0 - 4,2	150 – 200	500 - 1000
LiMn ₂ O ₄	3,0 - 4,2	100 - 150	300 - 700
LiFePO ₄	2,5 - 3,6	90 - 120	1000 - 2000
LiNiCoAlO ₂	3,0 - 4,2	200 - 260	500
LiNiMnCoO ₂	2,5 – 4,2	120 - 220	1000 - 2000
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	1,8 – 2,9	70 - 80	3000 - 7000

1.1.2 Anóda

Známa tiež ako záporná elektróda je v podstate úložiskom lítiových iónov v stave nabitia akumulátora. Ako materiál sa najčastejšie používa amorfný uhlík, kedy sa ióny ukladajú vo forme lítiových interkalačných zlúčenín. V tomto prípade sa ióny začleňujú do mriežky materiálu, pričom nová mriežka zostáva takmer totožná s pôvodnou. Pri takomto type anódy je dôležitým parametrom jej merná plocha (pórovitosť), ktorá je závislá na morfológií materiálu. Tá ovplyvňuje množstvo naviazaných iónov lítia a schopnosť rýchlejšieho a jednoduchšieho vnikania medzi základné roviny grafitu, čím je možné ovplyvniť napríklad kapacitu akumulátora a možnosť použiť vyšší elektrický prúd pri nabíjaní a vybíjaní. V menšej miere sa tiež ako materiál používajú legované kovy, oxidy prechodných kovov a kremík, pri ktorých však môže prebiehať konverzný princíp chemickej reakcie, kedy vzniká látka s odlišným typom kríšťalovej bunky. Vo všeobecnosti materiály používané pre anódu nepredstavujú tak veľké finančné náklady ako je to pri katóde. [4][5]

1.1.3 Elektrolyt

Je to časť akumulátora, ktorá umožňuje prechod lítiových iónov medzi jednotlivými elektródami, pričom zabraňuje toku samotných elektrónov v štruktúre akumulátora, čím je zabezpečená separácia elektrického náboja. Bežný elektrolyt je zložený zo solí lítia, rozpúšťadiel a ďalších prísad. Soľ ako taká je rozpustená v rozpúšťadle, pričom jej koncentrácia ovplyvňuje rýchlosť a efektívnosť prenosu elektrického náboja. Ako lítiové soli sa používajú napríklad LiClO₄, LiPF₆. Čo sa týka rozpúšťadiel, tak sa jedná o uhličitanové estery, ako sú napríklad dimethyl-karbonátu a diethyl-karbonátu. Alternatívne sa však používajú aj polymérne elektrolyty v pevnom skupenstve (Li-Pol), kedy elektrolyt nemôže vytiecť a zároveň zaniká potreba separátoru. Jeho nevýhodou je väčší objem a rýchlejšia strata kapacity. Na druhej strane je o niečo ľahší a umožňuje výrobu akumulátorov s plochou konštrukciou a v rôznych tvaroch. [6][7]

1.1.4 Separátor

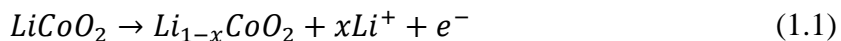
Separátor je tenká nevodivá membrána, ktorá oddeľuje katódu od anódy. Zabraňuje tak priamemu kontaktu medzi elektródami, kedy však cez svoju štruktúru prepúšťa lítiové ióny. Separátor je zvyčajne vyrábaný z polyolefinu, polypropylénu, polyetylénu alebo nylonu. Materiál musí byť dostatočne priepustný a veľkosť pórov sa obvykle pohybuje okolo 30 až 100 nm. Odporúčaná pórovitosť separátora je približne 30 až 50 %. Separátor predstavuje dôležitú úlohu v rámci bezpečnosti, nakoľko pri jeho nekvalitnom alebo poruchovom stave môže dôjsť k priamemu kontaktu elektród a teda ku skratu. [8]

1.2 Princíp činnosti

Akumulátor ako taký, predstavuje chemický zdroj elektrickej energie, pričom sa jedná o zariadenie umožňujúce uchovanie elektrického náboja, kedy v režime nabíjania dokáže pomocou elektrochemických reakcií opätovne akumulovať elektrický náboj, ktorý je následne schopný odovzdať pri procese vybíjania. Li-Ion akumulátor je tak jeden z viacerých typov nabíjateľných článkov (sekundárny článok), ktorý svojou funkciou zodpovedá zmienenej schopnosti. Ako už vyplýva z názvu, jedná sa o typ, ktorý na proces nabíjania a vybíjania elektrického náboja využíva ióny lítia pohybujúcich sa medzi kladnou a zápornou elektródou. Pri samotnom mechanizme akumulácie náboja sa však Li-Ion akumulátor výrazne líši od ostatných tým, že pri niektorých typoch materiálu nedochádza ku chemickej premene elektródového materiálu (konverzia), nakoľko ióny lítia pri procese nabíjania a vybíjania iba interkalujú do stavebnej štruktúry elektródy. [9]

1.2.1 Nabíjanie/ vybíjanie akumulátora

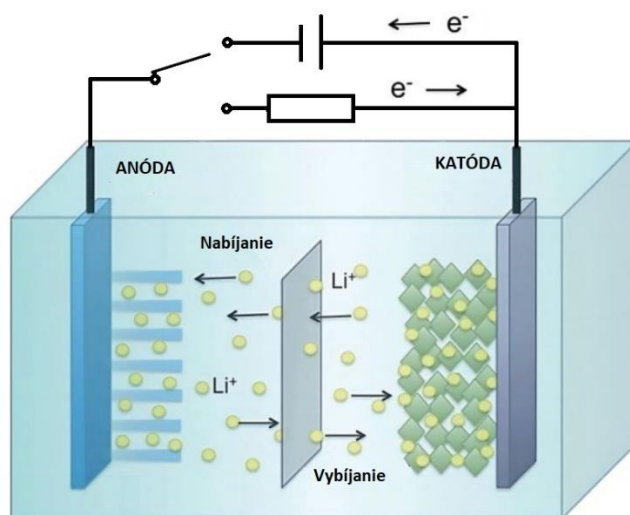
Pri procese nabíjania dochádza pôsobením vonkajšieho elektrického poľa k oxidácií katódového materiálu, pri ktorej materiál stráca elektróny. Z dôvodu udržania nábojovej rovnováhy v materiáli sa do elektrolytu rozpustí rovnaký počet katiónov lítia. Tie následne putujú cez elektrolyt k anóde, kde dochádza k redukcii materiálu prostredníctvom naviazania lítiového katiónu do svojej štruktúry. Dochádza pritom k interkalácií katiónov, čo znamená že katióny sa vkladajú do medzipriestoru medzi dvoma susednými uhlíkovými vrstvami.



Naopak, počas vybíjania sa z anódy uvoľňujú elektróny, ktoré vonkajším elektrickým obvodom prechádzajú do katódy. Na anóde tak dochádza k oxidácií, pričom dochádza k deinterkalácií lítiových katiónov, teda k ich uvoľneniu z jej štruktúry do elektrolytu. Na katóde pritom dochádza ku redukcii, kedy materiál prijíma elektróny z vonkajšieho obvodu. Katióny lítia tak prechádzajú z elektrolytu na katódu, kde sa viažu pomocou prijatých elektrónov.



Čo sa týka samotného mechanizmu prechodu iónov lítia medzi elektródami, je potrebné poznamenať, že ióny ktoré sa uvoľňujú z jednej elektródy nemusia doraziť na druhú elektródu, ako je to niekedy názorne vyobrazované (vid' obrázok 1.2). Elektrolyty zámerné obsahujú soli lítia, ktoré sa vplyvom elektrického poľa rozkladajú a vzniknuté katióny interkalujú do elektródy. To znamená, že jednotlivé ióny uvoľnené z elektródy nemusia prechádzať celú trasu k druhej elektróde, ale namiesto nich sa na elektródu naviažu ióny nachádzajúce sa v blízkosti druhej elektródy. [5][10][11][12]



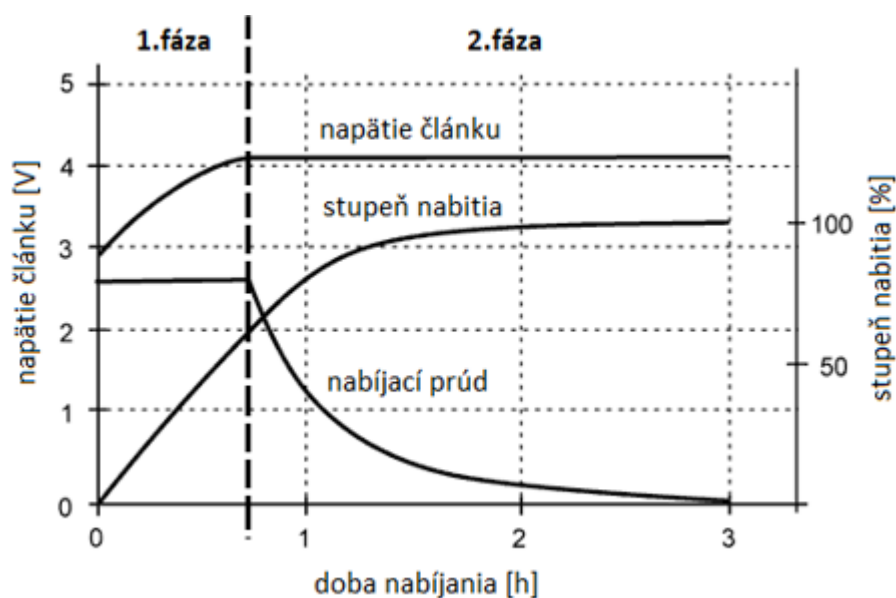
Obrázok 1.2 Princíp nabíjania a vybijania Li-Ion akumulátora [5]

1.2.2 Nabíjacia/vybíjacia charakteristika

Nabíjacia charakteristika v podstate popisuje časovú závislosť veľkosti napätia článku, nabíjacieho prúdu a stavu nabitia akumulátora pri procese nabíjania. Li-Ion akumulátory sa štandardne nabíjajú pomocou zdroja elektrickej energie s obmedzením nabíjacieho prúdu. Nabíjanie Li-Ion akumulátora si vyžaduje presné dodržanie konečného nabíjacieho napätia, kedy už malé prekročenie limitu nabíjacieho napätia spôsobuje skrátenie životnosti akumulátora a pri nedostatočnom napätí sa naopak nenabije na plnú kapacitu. Konečné napätie závisí od samotného typu akumulátora, avšak väčšinou nadobúda hodnotu 4,1 V alebo 4,2 V, pričom je nutné ho dodržať s presnosťou jedného percenta, čo predstavuje približne 41 až 42 mV. Čo sa týka nabíjacieho prúdu, tak v tomto prípade je potrebné neprekročiť maximálnu hodnotu nabíjacieho prúdu, ktorá býva uvádzaná približne do 2C. Jednotkou C je pritom myslená menovitá kapacita článku. V opačnom prípade pri použití menšieho nabíjacieho prúdu je kapacitu akumulátora

možné využiť taktiež naplno, avšak predĺži sa čas nabíjania. Na nabíjanie Li-Ion akumulátorov sa používajú rôzne metódy, avšak najčastejšie sa používa metóda CC-CV (viď obrázok 1.3). Je to spôsob nabíjania, pri ktorom sa priebeh samotnej nabíjacej charakteristiky rozdeľuje do dvoch fáz. V prvej fáze dochádza k nabíjaniu akumulátora konštantným prúdom, kedy napätie akumulátora stúpa až do doby dosiahnutia maximálneho napätia. V tomto bode je akumulátor nabitý na približne 70 % svojej celkovej kapacity, čo presnejšie závisí od stupňa predošlého vybitia. V druhej fáze sa ďalej akumulátor nabíja konštantným napätím po dobu, až kým nabíjací prúd neklesne približne na 0,5 násobok svojej pôvodnej hodnoty, čím sa akumulátor považuje za nabitý. Pokles prúdu v tejto fáze zabezpečuje, že nedôjde ku prebitiu akumulátora. Na základe toho nie je potrebné sledovať dobu nabíjania a akumulátor môže byť pripojený na nabíjačku akokoľvek dlho. [13][14][15][16]

Okrem iného, jeden z veľmi dôležitých faktorov pri procese nabíjania je teplota. Pre nabíjanie Li-Ion akumulátora je typický teplotný rozsah v rozmedzí 0 až 45 °C. Pri nižších teplotách sa kationy lítia pohybujú pomalšie, čoho následkom je ich postupné zhlukovanie na povrchu anódy, kde sa postupne zmenia na kov, ktorý má dendritickú štruktúru a môže spôsobiť poškodenie separátora. Naopak pri vyšších teplotách môže dochádzať k čiastočnému rozkladu elektrolytu a tým meniť na plynnú fázu, čo má za následok celkové zníženie kapacity akumulátora. [15][17][18]

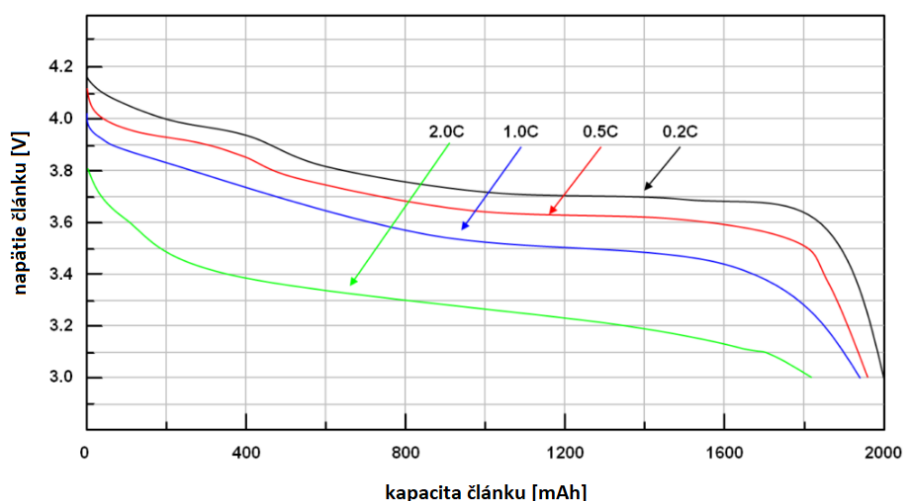


Obrázok 1.3 Nabíjacia charakteristika Li-Ion článku (CC-CV metóda) [13]

Čo sa týka výsledného stavu nabitia, tak Li-Ion akumulátor nemusí byť nabitý úplne a dokonca to nie je ani žiadúce. Lepším riešením je nabitie akumulátora iba po určitú úroveň, pretože akumulátor by zaťažovalo vysoké napätie a úplné nabitie vo výsledku skracaie životnosť akumulátora. Zníženie prahu napätia, alebo celková eliminácia druhej fáze nabíjania tak umožňuje jej predĺženie. Na druhej strane nabitie na nižší stav

obmedzuje prevádzkovú kapacitu akumulátora, ktorý tak nevyužíva celý kapacitný potenciál na jedno nabitie. Okrem zmienenej nabíjacej metódy (CC-CV) je samozrejme možné použiť ešte metódy ako sú napríklad CP-CV, kde sa namiesto konštantného nabíjacieho prúdu používa konštantný výkon, alebo metódu pulzného nabíjania, kedy je využívaný pulzujúci priebeh nabíjacieho prúdu. Každá metóda má pritom svoje výhody aj nevýhody. [14][15][16]

Naopak vybíjacia charakteristika (viď obrázok 1.4) zobrazuje závislosť medzi napätím akumulátora a množstvom elektrického náboja (stupeň vybitia), ktoré Li-Ion akumulátor vydal. Akumulátor je pritom možné vybíjať súvislým alebo pulzným prúdom, pričom pri druhom spôsobe sa napätie regeneruje, čo má za následok, že článok vydrží o niečo dlhšie. Pri procese vybíjania je treba dbať na dva hlavné parametre. Prvým z nich je hodnota minimálneho dosiahnutého napätia akumulátora, ktorá sa pohybuje približne okolo 2,5 V závisiac od presného typu Li-Ion akumulátora. Prekročenie tejto limitnej hodnoty napätia spôsobuje zníženie životnosti alebo dokonca zničenie akumulátora. Druhým parametrom je maximálna hodnota vybíjacieho prúdu, ktorá pri Li-Ion akumulátoroch nadobúda hodnotu približne 2C, čo predstavuje rovnakú veľkosť ako v prípade nabíjacieho prúdu. Tento limit súvisí so zväčšovaním vnútorného odporu akumulátora s nabíjacím prúdom, čo má za následok väčší stratový výkon vo forme tepla. Zvýšená hodnota teploty akumulátora následne urýchľuje jeho starnutie. S rastúcou veľkosťou vybíjacieho prúdu a teda vnútorného odporu je taktiež spojený väčší úbytok napätia a pokles využitia akumulovanej energie (kapacita), ktorá je vo väčšej miere premenená na stratové teplo. V charakteristike je možné tento jav pozorovať menším výstupným napätím a zároveň menšou dĺžkou charakteristiky. [15][20]



Obrázok 1.4 Vybíjacia charakteristika Li-Ion článku [20]

Vybíjací proces je taktiež vo veľkej miere ovplyvnený aj celkovou teplotou akumulátora, kedy s klesajúcou teplotou dochádza ku zníženiu kapacity a zväčšeniu úbytku napätia na akumulátore. Je to spôsobené zväčšením vnútorného odporu

akumulátora. Ten vzrastá v dôsledku zníženia vodivosti elektrolytu, nakoľko dochádza ku zvýšeniu jeho viskozity. Taktiež je ovplyvnený aj väčšou schopnosťou reakcie lítia s elektrolytom, čím sa zväčšuje hrúbka rozhrania pevného elektrolytu (vrstva SEI). [18][19][20]

1.3 Výhody a nevýhody

Jednou z najvýznamnejších vlastností Li-Ion akumulátora je jeho relatívne vysoká kapacita (hustota) náboja. Je to z toho dôvodu, že tieto akumulátory využívajú na uchovanie náboja lítium, ktorého relatívna hmotnosť a priemer častíc sú malé, čo umožňuje interkalovanie veľkého množstva týchto častíc do použitých elektród. Jeden lítiový kation môže byť uložený na každom šiestom atóme uhlíka v grafit, čo by napríklad v prípade olova nebolo možné. V súčasnosti tieto akumulátory dosahujú hustotu energie až 265 Wh/kg, čím výraznejšie dominujú oproti ostatným používaným akumulátorom. Vysoká hustota energie ďalej prináša výhodu v relatívne malej hmotnosti akumulátora a menšej veľkosti požadovaných rozmerov pre rôzne špecifickejšie použitia. Nakoľko lítium patrí medzi alkalické kovy, ktoré sú veľmi reaktívne a majú vysoký záporný elektrochemický potenciál, k prenosu lítiových kationov medzi anódou a katódou dochádza pri omnoho vyššom elektrickom napätí v porovnaní s inými typmi akumulátorov. Jeden Li-Ion článok dokáže produkovať napätie až 3,6 voltu alebo vyššie, v závislosti na použitých elektródových materiáloch. Bežný alkalický článok generuje približne len okolo 1,5 V a napríklad obyčajný olovený akumulátor v aute sa skladá zo šiestich článkov s menovitým napätím 2 V. [21][22][23]

Ako už bolo spomenuté v tejto práci, pri klasickom Li-Ion akumulátore v priebehu nabíjania a vybíjania nedochádza ku chemickej zmene elektródového materiálu (konverzia), ale namiesto toho kationy lítia iba interkalujú do týchto štruktúr. To má za následok pomerne dlhú životnosť článku (viď tabuľka 1.2), pričom akumulátor je schopný vydržať približne až 2000 cyklov, kedy dokáže stále poskytovať okolo 80 % svojej menovitej kapacity. Obmedzenie tvorby nových chemických zlúčenín taktiež pozitívne ovplyvňuje aj opätovné využitie štruktúry elektród, čo sa prejavuje malým pamäťovým efektom. [21][22][24]

Jednou z ďalších významných výhod Li-Ion akumulátora je nízka rýchlosť samovybíjania, ktorá sa pohybuje približne od 2 do 8 %. Táto vlastnosť je ovplyvnená typom použitého elektrolytu (vodivosť, čistota) a väčšou stabilitou použitých elektródových materiálov. Samotnú rýchlosť je možné znížiť skladovaním akumulátora pri nižších teplotách a udržiavaním úrovne vybitia akumulátora nad minimálnym napätím. Poslednou z hlavných výhod týchto akumulátorov v porovnaní s niektorými inými staršími typmi je taktiež minimálna aktívna údržba na spoľahlivé zabezpečenie výkonu. [21][22][23]

Tabuľka 1.2 Porovnanie niektorých druhov akumulátorov [24]

Druh akumulátora	Napätie článku [V]	Hustota energie [W/kg]	Počet cyklov	Samovybíjanie za mesiac [%]
Olovený	2,1	40	500-800	2-5
NiCd	1,2	45	800-1500	10
Ni-MH	1,2	90	500-1000	30-50
Li-Ion	3,6	160	500-2000	2-8

V prípade nevýhod Li-Ion akumulátorov sa v prvom rade jedná o potrebu systému správy akumulátora, kedy akumulátor vyžaduje ochranný obvod na zabezpečenie jeho fungovania v bezpečných prevádzkových hodnotách. Ide pritom hlavne o ochranu pred nadmerným nabitím, hlbokým vybitím a nadmerným elektrickým prúdom akumulátora. Ochranné obvody pritom monitorujú niekoľko aspektov akumulátora, na základe ktorých obmedzujú prevádzkové činnosti. Ochranný obvod zamedzuje tomu, aby elektrické napätie pri vybíjaní nekleslo veľmi nízko (pod úroveň 20 %) a zároveň obmedzuje špičkové napätie počas procesu nabíjania. Je to z toho dôvodu, že prekročenie ktoréhokolvek z týchto dvoch limitov by spôsobilo nevrané poškodenie článkov. Ďalšou nevýhodou akumulátora, ktorá je spojená s potrebou použitia ochranných obvodov predstavuje zníženie výkonu, bezpečnosti a doby starnutia pri vysokých teplotách. V prípade generovania tepla samotným akumulátorom sa pomocou ochranného obvodu monitoruje aj jeho teplota, ktorý zabraňuje prehriatiu, ktoré by mohlo viesť až k explózií z dôvodu zvýšenia vnútorného tlaku rozkladom elektrolytu. [21][22][23]

Nevýhodou Li-Ion akumulátorov je naopak aj citlivosť na nízke teploty, kedy sa znižuje ich výkonnosť. Pri teplotách približne nižších ako 0 °C sa znižuje jeho hustota výkonu, hustota energie a stav nabitia (SOC). Zníženie výkonu je vysvetľované rastúcou viskozitou elektrolytu, čo zapríčiňuje zníženie iónovej vodivosti a následné zvýšenie vnútorného odporu akumulátora. Pre potlačenie takéhoto javu boli skúmané špeciálne elektrolyty s nižšou teplotou tuhnutia a rôzne prísady elektrolytov. [21][22][25]

Poslednou zmienkou a veľmi významnou nevýhodou je cena týchto akumulátorov. Nakoľko využívajú najmä materiály z kovov ako sú lítium, nikel a kobalt, ktorých ťažba a spracovanie sú nákladné, výsledná hodnota akumulátora prevyšuje ostatné bežne používané typy akumulátorov. [21][22]

2. MODELOVANIE LI-ION AKUMULÁTORA

Modelovanie Li-Ion akumulátorov je možné realizovať prostredníctvom niekoľkých metód, ktoré sa líšia teoretickým prístupom simulovania ich vlastností. Táto časť práce sa venuje základnému rozdeleniu týchto prístupov modelovania, pričom sa hlbšie venuje náhradnému elektrickému modelu Li-Ion akumulátora, ktorý sa používa ako jedna z možností pri simulovaní akumulátora.

2.1 Spôsoby modelovania

2.1.1 Empirický model

Empirický model predstavuje základný prístup modelovania Li-Ion akumulátorov, pri ktorom je svorkové napätie vyjadrené pomocou matematickej funkcie elektrického prúdu a stavu výstupného napätia. Výsledná funkcia ďalej obsahuje vnútorný odpor akumulátora a konštantu, ktorá upravuje preloženie výslednej krivky napätia. Ako príklad modelov je možné uviesť Nerstov model, Shepherdov model alebo Unnewehr univerzálny model. [26]

2.1.2 Elektrochemický model

Tento model je vytvorený za účelom popísania reakcií vo vnútri článku. Okrem makroskopických fyzikálnych veličín v podobe napätia a prúdu, dokáže popísať aj mikroskopické deje elektrochemickej kinetiky a prenosu náboja, ktoré sú vhodné pre analýzu degradácie a starnutia akumulátora. Elektrochemické modely sú založené na opise fyzikálnych a chemických zákonov ako je napríklad prvý Faradayov zákon, Fickov difúzny zákon a Ohmov zákon. Model je tak vyjadrený na základe fyzikálno-chemických vzťahov vo forme nelineárnych parciálnych diferenciálnych rovníc. Využíva sa pritom napríklad Pseudo-2D model, SPM (Single Particle Model) model a rozšírený SPM model. [26][38]

2.1.3 Model náhradného obvodu (Equivalent circuit model)

Jedná sa o modelovanie elektrických vlastností pomocou ekvivalentného elektrického obvodu, ktorý je zložený z pasívnych elektrických prvkov popisujúcich správanie akumulátora. Náhradný obvod sa pritom najčastejšie skladá zo zdroja napätia súvisiaceho s SOC, rezistorov a kondenzátorov. Prostredníctvom týchto prvkov je možné popísať elektrický vzťah medzi vstupnými veličinami (SOC, elektrický prúd) a elektrickým napätím akumulátora. V porovnaní s empirickými a elektrochemickými modelmi je tento druh modelovania jednoduchší pre chápanie elektrických charakteristík Li-Ion článku. Jeho výhoda taktiež spočíva v jednoduchšom spracovaní a primeraných výpočtových požiadavkách. Tento prístup k modelovaniu akumulátora je zároveň predmetom tejto práce, pričom je možné použiť viacero typov náhradných modelov, ktoré sú popísané v ďalšej časti práce. [26][38]

2.1.4 Data-driven model

Posledným a zároveň najnovším spôsobom modelovania Li-Ion akumulátora je založený na strojovom učení, kedy vzťahy medzi parametrami akumulátora je možné určiť priamo bez predchádzajúcich teoretických znalostí. Princíp spočíva na vytváraní algoritmov spracovania vstupných dát na základe historických dát meraní. Vytvára sa model riadený dátami, ktorý uľahčuje proces modelovania. Model pritom priamo odráža vzťah medzi vstupnými dátami a výstupným napätím akumulátora. [26][38]

2.2 Ekvivalentný náhradný model

Modelovanie Li-Ion akumulátora prostredníctvom ekvivalentného obvodu (ECM) predstavuje najrozšírenejšiu metódu pre simuláciu jeho správania. Poskytuje rovnováhu medzi zložitou a presnosťou, pričom fyzikálne parametre v rámci obvodu sú pomerne ľahko vysvetliteľné a pochopiteľné. Ako už bolo spomenuté, náhradný obvod sa skladá z elektrických prvkov. Prostredníctvom každého prvku je pritom interpretovaný určitý elektrochemický dej vo vnútri akumulátora. Jedná sa tak o určitú analógiu medzi chemickými dejmi článku a elektrickým obvodom, ktorý je zložený z prvkov s určitými elektrickými vlastnosťami. Podľa zložitosti modelovania je akumulátor možné nahradiť rôznymi obvodmi, pričom v tejto kapitole sú opísané štyri základné obvody. [26]

2.2.1 Elektrický zdroj

Pred samotným opisom používaných náhradných obvodov je potrebné si uvedomiť, že najjednoduchší model, ktorý je základom pre všetky ostatné, predstavuje obvod pozostávajúci iba zo zdroja elektrického napätia. Ten vo všetkých zmienených obvodoch vyjadruje veľkosť napätia nezaťaženého akumulátora v kludovom stave, kedy elektrický prúd dosahuje nulovej hodnoty. Takýto model zdroja však nemá výpovednú hodnotu pre simuláciu reálneho správania akumulátora. Je to z toho dôvodu, že hodnota napätia akumulátora sa mení v závislosti od niekoľkých faktorov ako je stav nabitia, teplota alebo starnutie akumulátora. Nakoľko sa táto práca zaoberá simulovaním akumulátora v závislosti iba na stupni nabitia, kedy sa jedná o najvýraznejší faktor, ďalšie uvedené obvody počítajú so zdrojom napätia (U_{OCV}), ktorého veľkosť je definovaná výhradne ako funkcia stupňa nabitia (SOC)

$$U_{OCV} = f(SOC) [V] \quad (2.1)$$

Stav nabitia ovplyvňuje okrem veľkosti napätia zdroja aj všetky ostatné prvky náhradného obvodu. Túto skutočnosť je následne potrebné brať do úvahy aj pri samotnom meraní dát pre realizáciu simulácie. Stav nabitia je možné definovať ako

$$z(t) = z(t_0) - \frac{1}{Q} \int_{t_0}^t \eta(\tau) * i_b(\tau) d\tau [-], \quad (2.2)$$

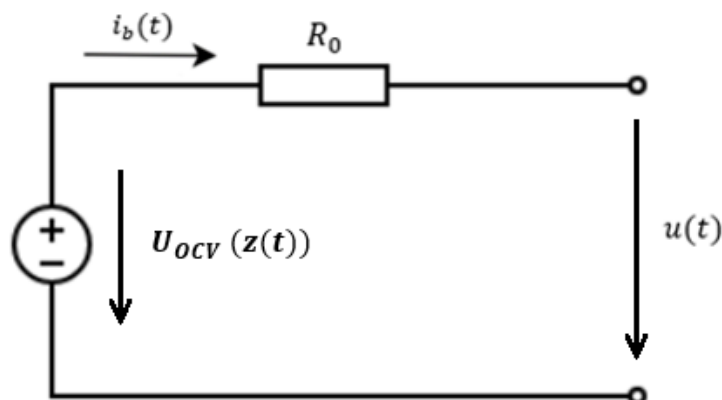
$$z(t) = SOC(t) [-], \quad (2.3)$$

kde $z(t)$ [-] reprezentuje aktuálny stav nabitia, $z(0)$ [-] je počiatočná hodnota stavu nabitia, $i_b(\tau)$ [A] predstavuje okamžitý zaťažovací prúd, $\eta(\tau)$ [-] vyjadruje Coulombickú účinnosť a Q [C] je súčasná maximálna dostupná kapacita, ktorá závisí na starnutí akumulátora. [27][28]

Avšak faktom zostáva, že pri použití náhradného obvodu pozostávajúceho len zo zdroja napätia, ktorého výstupná hodnota závisí na stave nabitia akumulátora, model nepočíta zo žiadnymi elektrochemickými dejmi vo vnútri akumulátora, ktoré ovplyvňujú reálny priebeh napätia. Preto je potrebné, aby náhradný obvod obsahoval aj ďalšie elektrické prvky, ktoré tieto deje dokážu zahrnúť do simulácie. [28]

2.2.2 IR model

Ak sa neberie do úvahy model náhradného obvodu so samostatným zdrojom napätia, ako to bolo uvedené v predošlej podkapitole, tento model predstavuje najjednoduchšiu možnosť, pričom obvod (viď obrázok 2.1) stále neuvažuje žiadne prechodné elektrochemické deje. Výsledný obvod je zložený zo sériovej kombinácie zdroja napätia závislého na SOC a rezistora (R_0), ktorý vyjadruje vnútorný odpor akumulátora („internal resistance“). Predstavuje tak obvod, ktorý je presnejší ako samostatný elektrický zdroj, avšak stále nezodpovedá dostatočne presným simuláciám. [27][28]



Obrázok 2.1 IR model Li-Ion akumulátora [27]

Obvod je následne možné popísať pomocou ohmového zákona, kedy je však potrebné dbať na to, že sa jedná o dynamické popísanie napätia, ktoré je závislé na stave nabitia akumulátora a mení sa v čase.

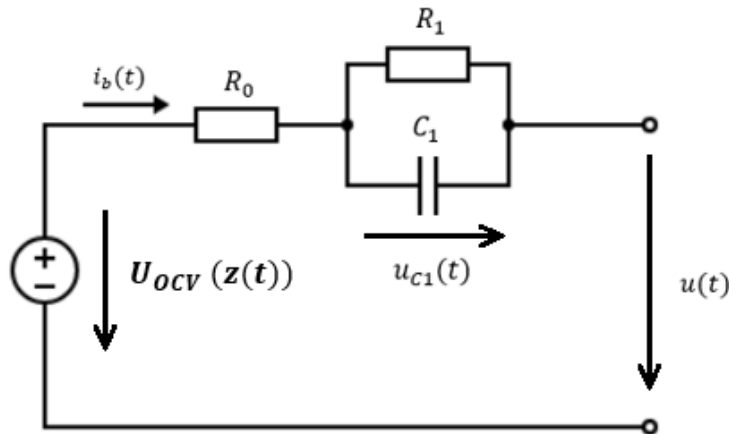
$$u(t) = U_{OCV}(z(t)) - R_0 * i_b(t) \quad [V] \quad (2.4)$$

Je potrebné si uvedomiť, že veľkosť vnútorného odporu je taktiež spojená s elektrochemickými vlastnosťami akumulátora, ktoré sú okrem iného závislé aj na stupni nabitia. Vnútorný odpor má pritom stúpajúcu tendenciu s klesajúcim SOC, čo znamená, že pri vybíjaní akumulátora sa zväčšuje úbytok napätia na tomto odpore. Čo sa týka samotnej simulácie takýmto obvodom, výsledná napäťová charakteristika by dokázala reagovať na pripojenie záťaže poklesom výstupného napätia $u(t)$, pričom tento pokles

by bol skokový, nakoľko daný obvod nesimuluje kapacitný charakter akumulátora, ktorý sa vyznačuje spojitým prechodom s časovou konštantou. Veľkosť vnútorného odporu charakterizuje celkový elektrický odpor materiálov akumulátora. Jeho hodnota sa mení najmä pri starnutí akumulátora, kedy môže byť ovplyvnená v dôsledku vyčerpania elektrolytu, vzniku mikrotrhlín alebo korózie elektród. Preto sa vnútorný odpor taktiež používa ako indikátor starnutia akumulátora. [28][29]

2.2.3 Theveninov model

Theveninov model (viď obrázok 2.2) okrem vnútorného odporu obsahuje aj jednu paralelnú kombináciu odporu s kondenzátorom, čím tento model na rozdiel od predchádzajúceho popisuje aj prechodné deje vnútri akumulátora. Rezistor R_0 opäť reprezentuje vnútorný odpor akumulátora, pričom paralelná kombinácia rezistoru R_1 a kondenzátora C_1 simuluje difúziu výstupného napätia, kedy simuluje prechodné javy na rozhraní elektrolytu a elektród. [27][28][29]



Obrázok 2.2 Theveninov model Li-Ion akumulátora [27]

Výstupné napätie je následne možné popísať podobným spôsobom ako pri IR modely, kedy je však potrebné brať do úvahy aj úbytok napätia na paralelnej RC kombinácii, ktorý taktiež ovplyvňuje výslednú napäťovú krivku. [27]

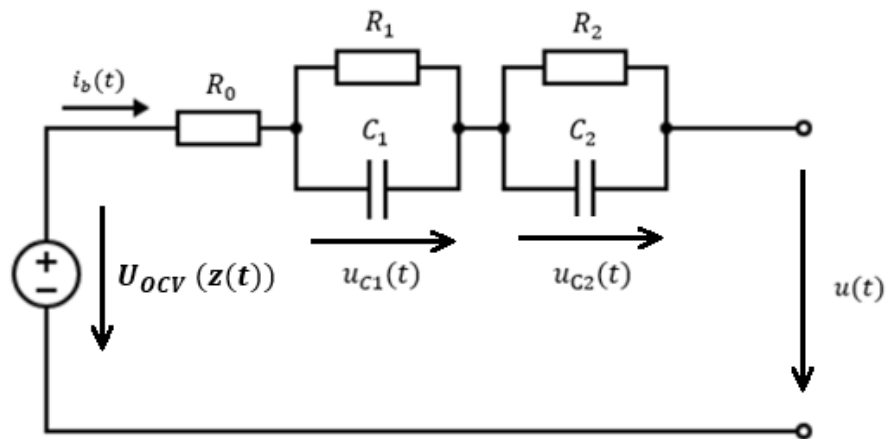
$$u(t) = U_{OCV}(z(t)) - R_0 * i_b(t) - u_{C1} \quad [V], \quad (2.5)$$

$$u_{C1} = R_1 * i_{R1}(t) = \frac{1}{C} \int i_{C1}(t) dt \quad [V] \quad (2.6)$$

Celý popis náhradného obvodu opäť podlieha závislosti na stupni nabitia akumulátora. V rámci napäťovej krivky sa pri zapojení záťaže tento model prejaví nie len skokovou odozvou, ale je možné pozorovať postupné ustálenie úrovne napätia s časovou konštantou, ktorá odpovedá súčinu hodnôt kapacity kondenzátora C_1 a odporu rezistora R_1 . Schopnosťou simulácie prechodových javov týmto obvodom predstavuje väčšiu presnosť modelu, čo odpovedá jeho častejšiemu používaniu pri simulovaní akumulátora. [27][28][29]

2.2.4 Vylepšený Theveninov model

Jedná sa o modifikovaný Theveninov model, ktorý je doplnený o ďalšiu paralelnú kombináciu odporu R_2 a kondenzátora C_2 , charakterizujúcu prechodové javy na rozhraní elektrolytu s elektródami, avšak s väčšou časovou konštantou ako prvá kombinácia R_1 a C_1 . Model (viď obrázok 2.3) tak predstavuje presnejšiu variantu, ktorý nie je zaťažený chybami pôvodného modelu. Samotné prvky R_1 a C_1 vyjadrujú elektrochemické polarizačné javy v dôsledku pôsobenia vzniknutej SEI vrstvy, pričom prvky R_2 a C_2 charakterizujú koncentračné polarizačné javy v dôsledku koncentračného gradientu lítiových iónov v elektrolyte na rozhraní s elektródami. Koncentračný gradient je pritom zapríčinený nízkou rýchlosťou pohybu iónov v elektrolyte, čo predstavuje problém najmä pri vyšších prúdoch, kedy sa ióny dostávajú na rozhranie s elektródou o niečo neskôr ako je potrebné. Posledným prvkom je R_0 , ktorý opäť reprezentuje vnútorný odpor akumulátora. [29][30][31]



Obrázok 2.3 Vylepšený Theveninov model Li-Ion akumulátora [29]

Pre výstupné napätie platí obdobný vzťah ako pri jednoduchom Theveninovom modeli, pričom je potrebné do výpočtu započítať aj úbytok napätia na druhej RC kombinácii. Výstupné napätie akumulátora je potom možné vyjadriť ako

$$u(t) = U_{OCV}(z(t)) - R_0 * i_b(t) - u_{C1} - u_{C2} \quad [V], \quad (2.7)$$

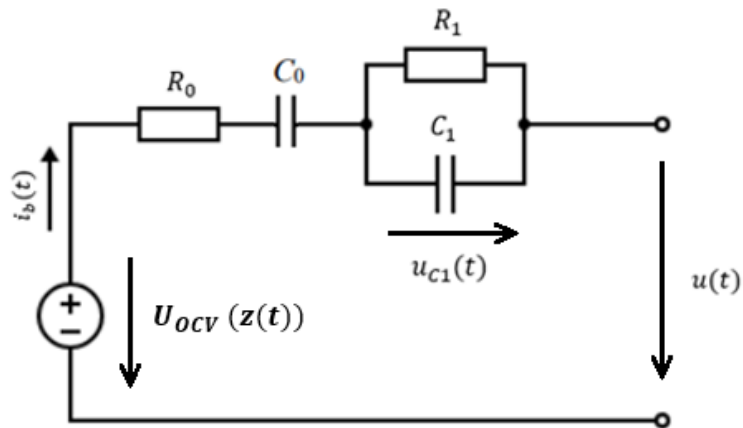
$$u_{C1} = R_1 * i_{R1}(t) = \frac{1}{C_1} \int i_{C1}(t) dt \quad [V], \quad (2.8)$$

$$u_{C2} = R_2 * i_{R2}(t) = \frac{1}{C_2} \int i_{C2}(t) dt \quad [V] \quad (2.9)$$

Vylepšený Theveninov model je zároveň aj predmetom tejto práce, kedy bude použitý pre simulovanie Li-Ion akumulátora v programe Ansys Fluent. V rámci analýzy parametrov náhradných prvkov pomocou EIS metódy sa v Nyquistovom diagrame vyznačuje impedančnou charakteristikou vyobrazujúcou dva polkruhy. [27][29]

2.2.5 PNGV model

Druhým alternatívnym typom náhradného modelu je typ PNGV, ktorý bol zavedený v roku 2001 v rámci kooperatívneho výskumného programu medzi vládou USA a hlavnými domácimi automobilovými korporáciami pre simuláciu akumulátorov v automobilovom priemysle. Z tohto účelu vychádza aj celý názov modelu „Partnership for new Generation of Vehicles“. Od základného Theveninovho modelu sa líši v podstate iba pridaním fiktívneho kondenzátora C_0 do série za zdroj napätia, pomocou ktorého model (viď obrázok 2.4) opisuje zmenu výstupného napätia naprázdno v závislosti na veľkosti pretekajúceho prúdu. Čo sa týka R_0 a paralelnej RC kombinácií, jedná sa o popis tých istých vlastností ako je to v prípade Theveninovho modelu. [29][30]



Obrázok 2.4 Základný PNGV model Li-Ion akumulátora [30]

Z uvedeného obrázka vyplýva, že výstupné napätie akumulátora sa zároveň mení v závislosti od úbytku napätia na kondenzátore C_0 , kedy je zároveň potrebné brať do úvahy aj zmenu parametrov obvodu v závislosti na SOC. Následne je možné napísať, že platí

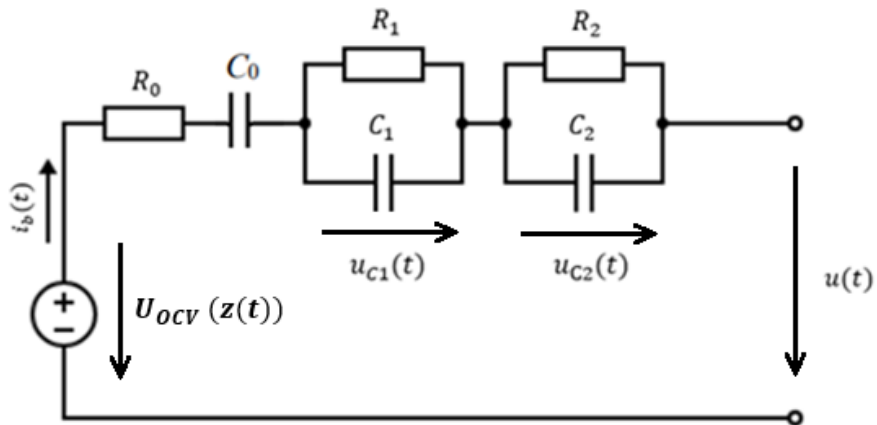
$$u(t) = U_{OCV}(z(t)) - R_0 * i_b(t) - u_{C_0} - u_{C_1} \quad [V], \quad (2.10)$$

$$u_{C_0} = \frac{1}{C_0} \int i_b(t) dt \quad [V], \quad (2.11)$$

$$u_{C_1} = R_1 * i_{R_1}(t) = \frac{1}{C_1} \int i_{C_1}(t) dt \quad [V] \quad (2.12)$$

2.2.6 Vylepšený PNGV model

PNGV model je síce presnejší ako základný Theveninov model, avšak v porovnaní s jeho vylepšeným modelom nadobúda väčšiu chybu v simulovaní. Základný PNGV model, tak ako aj základný Theveninov model, zaostávajú v presnosti pri hraničných stavoch akumulátora. Túto chybu je následne možné odstrániť pridaním RC vetvy, čím vznikne vylepšený PNGV model (viď obrázok 2.5) s lepšími dynamickými vlastnosťami, pričom presnosťou predbeha všetky predošlé modely. [29][30]



Obrázok 2.5 Vylepšený PNGV model Li-Ion akumulátora [30]

Čo sa týka matematického vyjadrenia výstupného napätia, tak sa jedná o kombináciu vylepšeného Theveninovho a PNGV modelu. Z pohľadu simulovania a extrakcie parametrov, presnosť takéhoto modelu odpovedá aj väčšej zložitosti extrakcie parametrov pre zostavenie náhradného obvodu. [30][31]

3. IDENTIFIKÁCIA PARAMETROV AKUMULÁTORA

V tejto kapitole je venovaná pozornosť teórii identifikácie (extrakcie) parametrov náhradného elektrického obvodu Li-Ion akumulátorov, ktorý bol hlavným predmetom predchádzajúcej časti práce. Správnosť identifikácie parametrov náhradného obvodu je pritom veľmi dôležitou súčasťou celého procesu modelovania akumulátora, kedy kvalita identifikácie sa výrazne odráža na celkovom výslednom modeli.

3.1 Základné rozdelenie metód

Vo všeobecnosti existuje niekoľko postupov identifikácie parametrov akumulátora, pričom každý postup sa líši matematickým aparátom alebo prístupom k meraným hodnotám. Zo širšieho pohľadu je možné jednotlivé typy identifikácie rozdeliť do troch hlavných skupín podľa prístupu k vstupným hodnotám popisujúce vlastnosti reálneho akumulátora. Zatiaľ čo prvé dve popísané skupiny sú založené na analýze výsledkov experimentálne prevedených testov, posledná skupina naopak využíva analytické výpočty, ktoré priamo vychádzajú z fyzikálneho princípu akumulátora, čo robí túto metódu zložitejšiu. [32]

3.1.1 Online metódy identifikácie

Online metóda sa z pohľadu k prístupu vstupných hodnôt líši od ostatných tým, že pracuje s aktuálne meranými hodnotami akumulátora, ktoré spracúva a vyhodnocuje v danom okamihu. Využíva sa najmä pri modeloch používajúcich metódu náhradného obvodu na určenie elektrických parametrov, kedy sa využíva spätnoväzbový mechanizmus, ktorý upravuje výstupné hodnoty podľa očakávaných výsledkov reprezentujúcich skutočne nameraný priebeh charakteristiky akumulátora. Ako jeden z prvých takýchto algoritmov je možné spomenúť Kalmanov filter. Online metódy sa používajú najmä na odhad stavu nabitia (SOC) akumulátora v priebehu normálnej prevádzky, nakoľko sa jedná o parameter, ktorý sa neustále mení. Z toho dôvodu je pre tento parameter najvhodnejší práve aktuálny odhad online metódy. [32][33][35]

3.1.2 Offline metódy identifikácie

V porovnaní s online metódou nedochádza k identifikácií parametrov súbežne s meraním v rovnakom čase, ale využívajú sa predom namerané elektrické hodnoty akumulátora. Z toho plynie jej hlavná nevýhoda, ktorá spočíva v obtiažnosti charakterizovať rôzne kombinácie meraných veličín so všetkými faktormi, ktorú túto hodnotu ovplyvňujú (stav nabitia, teplota, starnutie). Preto je potrebné previesť veľké množstvo meraní pre jednotlivé premenlivé faktory. Naopak výhodou metódy je menšia zložitosť postupu modelovania a algoritmu, ktorý sa používa pri online metóde. Často sa využívajú na identifikáciu parametrov náhradného modelu akumulátora, pričom sú niekedy používané aj v kombinácii s online metódami. [32][34][35]

3.1.3 Analytické metódy identifikácie

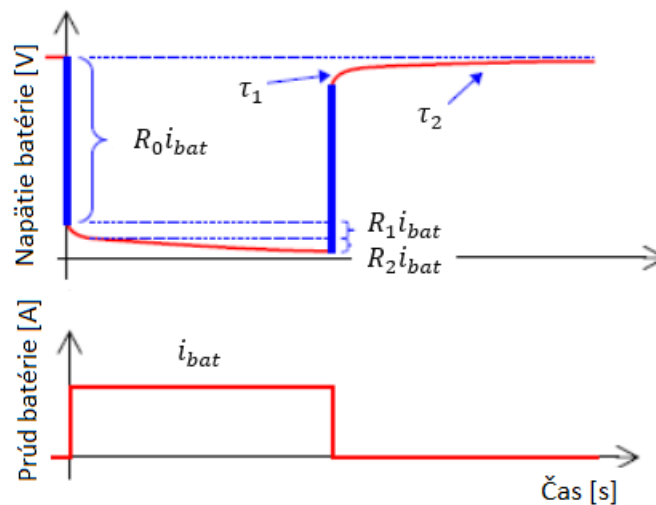
Ako už bolo spomenuté, táto metóda je založená na teoretických poznatkoch fyzikálnych javov, ku ktorým dochádza v štruktúre akumulátora, čím následne metóda nezávisí na experimentálne meraných hodnotách elektrických veličín reálneho akumulátora. Jej výhoda tak spočíva v absencii testovania akumulátora. Jej nevýhodou je naopak väčšia neistota výsledných hodnôt simulácie, nakoľko skutočný akumulátor sa odlišuje od svojich teoretických predpokladov z dôvodu rozličných príčin, ktoré sú spojené so samotnou výrobou akumulátora a použitými materiálmi. Analytické metódy sú preto z hľadiska neistoty použiteľné najmä pri aplikáciách, kde sú známe všetky chemické a rozmerové parametre. Využívajú sa hlavne pri návrhoch nových akumulátorov, pričom sa častejšie používajú na vyjadrenie chemických procesov. [32]

3.2 Offline metódy pre ECM

Táto práca sa zaoberá extrakciou parametrov náhradného elektrického obvodu Li-Ion akumulátora prostredníctvom offline metódy, kedy sa najprv zmerajú elektrické parametre akumulátora pri rôznych stavoch akumulátora a následne dôjde k analýze a extrakcii (identifikácii) hodnôt náhradných prvkov. Jedná sa o prácnejší spôsob získavania vstupných údajov, avšak v kľudových podmienkach pri absencii časového tlaku je možné presnejšie namerať jednotlivé elektrické hodnoty akumulátora. Vhodné offline metódy, ktorými je možné určiť parametre prvkov je možné rozdeliť do dvoch skupín. Prvá skupina metód je založená na meraní veličín vzhľadom na čas (time-domain) a druhá skupina využíva meranie pri zmene frekvencie (frequency-domain). [32][34][36]

3.2.1 Time-domain meranie

Do tejto skupiny patria najmä tri metódy, ktoré sú založené na identifikácii parametrov z časového priebehu napät'ovej krivky akumulátora, kedy využívajú techniku pulzného nabíjania alebo vybíjania. Princíp spočíva v tom, že pri pulznej odozve akumulátora je možné identifikovať parametre náhradného obvodu z prechodovej napät'ovej charakteristiky, ktorá prechádza z jedného napät'ového stavu do druhého. Na takejto skokovej zmene napätia je možné pozorovať prechodné javy (vid' obrázok 3.1), ktoré sú typické pre jednotlivé komponenty náhradného obvodu, čo umožňuje určiť priamo konkrétne hodnoty prvkov. Takýto princíp využíva napríklad HPPC (Hybrid Pulse Power Characterization) metóda, GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique) metóda alebo PD (Pulse Discharge) metóda. Odlišujú sa však najmä v dĺžke pulzných a odpočinkových intervaloch, kedy každá metóda sa zameriava na iné parametre akumulátora. Oproti druhej skupine umožňujú presnejšie sledovanie dynamického správania akumulátora a schopnosti reagovať na zmenu napätia a prúdu. [36][38][39]



Obrázok 3.1 Identifikácia parametrov (time-domain) [40]

3.2.2 Frequency-domain meranie

V rámci frequency domain techniky je možné písať iba o elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS), ktorá je podrobnejšie rozobratá v ďalšej podkapitole. Rozdiel oproti prvej skupine metód spočíva v odlišnej technike merania vstupných veličín, kedy EIS metóda sa nezameriava na tvar krivky výstupného napätia v čase, ale na impedančnú odozvu akumulátora na vstupný signál. Určenie hodnôt jednotlivých prvkov náhradného modelu je následne založená na analýze zložiek impedancie, ktorá sa mení s frekvenciou. Touto metódou je možné ľahšie a detailnejšie popísať akumulátor z elektrochemického hľadiska, kedy z výsledkov je možné priamo určiť aj difúzne procesy prostredníctvom Warburgovho členu, ktorý nie je možné priamo určiť predošlými metódami. [36][37][38]

3.3 Elektrochemická impedančná spektroskopia

Elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS) je nedeštruktívna meracia technika používaná na určenie kinetických parametrov rôznych elektrochemických systémov. V rámci akumulátorovej technológie slúži na získavanie diagnostických informácií vlastností akumulátora. Samotný princíp merania spočíva v aplikovaní malého budiaceho signálu na skúmaný akumulátor (článok) a následným meraním odozvy na tento podnet. Budiaci signál môže nadobúdať rôzny tvar, avšak vo väčšine prípadov sa využíva harmonický signál s meniacou sa frekvenciou (10^6 - 10^{-6} Hz), čo umožňuje presnejšie vyhodnocovať rôzne elektrochemické deje. Veľkosť budiaceho signálu býva malá, kedy sú zaistené lineárne podmienky a nedochádza k zmene alebo poškodeniu parametrov akumulátora. Z výsledných odoziev je následne možné určiť komplexnú impedanciu systému závislú na frekvencii budiaceho signálu. [41][42]

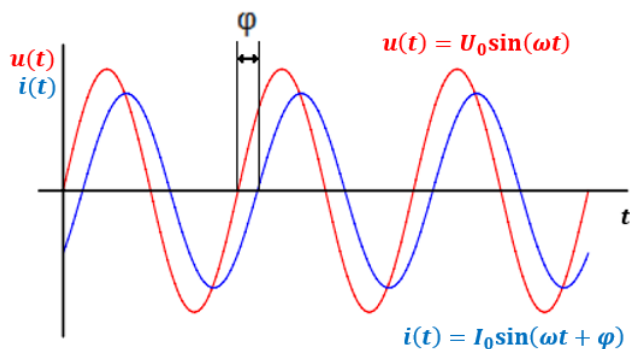
3.3.1 Budiaci signál

Z hľadiska fyzikálnej veličiny budiaceho signálu sa EIS rozdeľuje na potenciostatickú a galvanostatickú metódu merania. V prvom prípade sa ako budiaci signál používa striedavé elektrické napätie o určitej amplitúde (5-10 mV) s nenulovou jednosmernou zložkou, kedy sa odozva zaznamenáva ako striedavá zložka elektrického prúdu. Hodnota potenciálu je pritom volená, alebo je možné merať pri prúdovo nezaťaženej elektróde, ktorá tak nadobúda vlastný potenciál o určitej hodnote. Naopak, pri galvanostatickej metóde je ako budiaci signál využívaný striedavý elektrický prúd s taktiež nenulovou jednosmernou zložkou, pričom je meraná striedavá zložka napätia, ktoré je vybudené prechodom prúdu. Táto metóda je využívaná menej často, avšak má významnú výhodu pri meraní akumulátora s vodivými polymérmi, kde vplyvom zmeny napätia dochádza k zmenám ich farby a objemu. Mimo potenciálového poľa sa polyméry nachádzajú v rovnovážnom oxidačnom stave, ktorý sa v elektrickom poli vychýľuje do novej vnútornej rovnováhy, čo má za následok ovplyvnenie dosiahnutých výsledkov. [41][42]

V rámci merania impedančnej charakteristiky je nutné, aby sa frekvencia budiaceho signálu menila v čase. Pri meraní sa zväčša postupuje od vyšších frekvencií k nižším. Meranie hodnôt impedancie sa pritom uskutočňuje postupne pri jednotlivých frekvenciách budiaceho signálu (single-sine), pričom signál obsahuje iba jednu harmonickú alebo naraz, kedy sa využíva superpozícia viacerých frekvencií (multi-sine). Budiaci signál sa tak skladá z viacerých harmonických. Druhá zmienaná technika je výrazne rýchlejšia, avšak frekvenčný rozsah je obmedzený približne od 3 kHz do 300 Hz. Ďalšou výraznou nevýhodou je nižšia kvalita získaných údajov, ktoré je potrebné ďalej upravovať pomocou Furierovej transformácie. [41][42]

3.3.2 Vyhodnotenie odozvy

V tejto časti práce bude rozobraté vyhodnotenie odozvy potenciostatickej metódy, kedy na elektródy akumulátora je privádzané striedavé harmonické napätie s frekvenciou $f = \omega/2\pi$. Výsledky merania budú následne zaznamenávané vo forme ustáleného fázovo posunutého prúdu (viď obrázok 3.2).

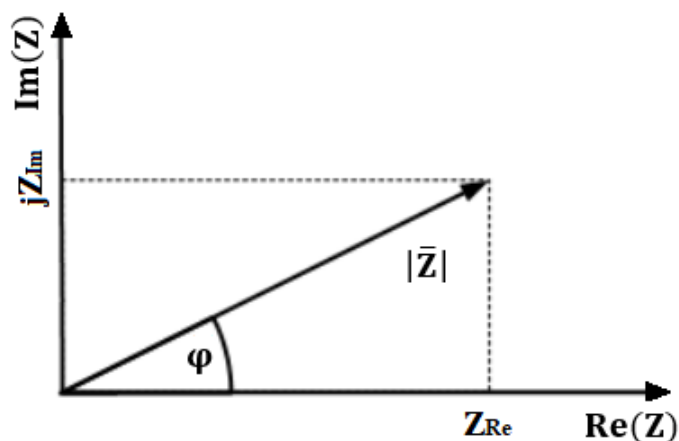


Obrázok 3.2 Budiaci a výstupný signál pri EIS metóde [43]

Z ohmového zákona plynie, že podielom týchto dvoch veličín je následne možné vypočítať impedanciu akumulátora. V prípade, že by fázový posun medzi vstupným napätím a výstupným prúdom bol nulový, znamenalo by to, že akumulátor by sa choval ako čisto odporový systém. V realite však chemické prvky podliehajú polarizačným mechanizmom, ktoré sa prejavujú oneskorením odozvy systému na meniace sa elektrické pole. To znamená, že odozva sledovaného prúdu sa fázovo mení od budiaceho signálu, pričom táto zmena je závislá od jeho frekvencie. Pri fázovom posunutí sa však nejedná už o rezistivitu, ale o impedanciu, ktorá má zároveň aj kapacitný alebo impedančný charakter. Impedancia je následne vyjadrená ako komplexná hodnota (viď obrázok 3.3), ktorá sa skladá z reálnej a imaginárnej zložky v tvare

$$\bar{Z} = Z_{Re} + jZ_{Im} \text{ } [\Omega], \quad (3.1)$$

kde $Z_{Re} \text{ } [\Omega]$ vyjadruje frekvenčne nezávislú reálnu zložku impedancie, ktorá vo svojej podstate reprezentuje elektrický odpor (rezistencia) a $Z_{Im} \text{ } [\Omega]$ je frekvenčne závislá imaginárna zložka, vyjadrujúca reaktanciu systému. [41][44]



Obrázok 3.3 Fázorový diagram elektrickej impedancie [44]

Z zvedeného obrázku je následne vidieť, že veľkosť impedancie je možné vyjadriť geometricky pomocou použitia Pytagorovej vety. Prostredníctvom základných vlastností pravouhlého trojuholníka je taktiež možné určiť aj fázový posun medzi budiacim a výstupným signálom, čo predstavuje veličinu, ktorej hodnotu je možné priamo získať z merania. Obidva parametre je teda možné vypočítať nasledovne:

$$|\bar{Z}| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2} \text{ } [\Omega], \quad (3.2)$$

$$\varphi = \arctan \frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} \text{ } [^\circ] \quad (3.3)$$

Avšak z hľadiska samotného merania je pre správnu úpravu nameraných dát najdôležitejšia matematická formulácia veľkosti reálnej a imaginárne zložky impedancie v goniometrickom tvare:

$$Z_{Re} = |\bar{Z}| \cos(\varphi) \quad [\Omega], \quad (3.4)$$

$$Z_{Im} = |\bar{Z}| \sin(\varphi) \quad [\Omega] \quad (3.5)$$

Je to z toho dôvodu, že samotný merací princíp spočíva v meraní fázového posunu a reálnej zložky impedancie, nakoľko reálny odpor je možné spočítať ako podiel amplitúdových hodnôt meraných veličín a fázový posun ako fázový rozdiel medzi týmito dvoma maximálnymi hodnotami signálov. V prvom kroku po nameraní daných hodnôt tak dochádza ku výpočtu veľkosti impedancie (z rov.) a následne k výpočtu imaginárnej zložky impedancie (reaktancie). V konečnom dôsledku pomocou goniometrického vyjadrenia reálnej a imaginárnej zložky komplexnej impedancie je možné jej výslednú hodnotu vyjadriť:

$$\bar{Z} = |\bar{Z}| \cos(\varphi) + j |\bar{Z}| \sin(\varphi) = |\bar{Z}| e^{j\varphi} \quad [\Omega] \quad (3.6)$$

Ako už bolo spomenuté, impedancia sa líši od rezistivity tým, že je definovaná aj kapacitným alebo impedančným charakterom práve prostredníctvom imaginárnej zložky. Znamená to, že pomocou tejto metódy je možné určiť elektrický charakter akumulátora pomocou základných elektrických prvkov (rezistor, kapacitor, induktor). Následne je možné pomocou konkrétne nemerných hodnôt jednotlivých zložiek komplexnej impedancie určiť náhradný obvod s konkrétnymi charakteristickými hodnotami jednotlivých elektrických prvkov (elektrický odpor, kapacita, indukcia). [44]

V prípade, že impedancia nadobúda iba reálnu zložku, meraný systém odpovedá čisto odporovému charakteru. Následne náhradný obvod pozostáva iba z elektrického odporu, ktorého hodnota sa rovná celkovej hodnote nameranej impedancie. [41][44]

$$Z_R = R \quad [\Omega] \quad (3.7)$$

Taktiež môže nastať situácia, pri ktorej impedancia nadobúda iba imaginárnu zložku. V tomto prípade sa môže jednať o čisto kapacitný alebo čisto indukčný charakter impedancie. Pokiaľ imaginárna zložka nadobúda záporných hodnôt, jedná sa o kapacitný charakter, pričom dochádza k fázovému posunu o presne -90° . Výsledná impedancia sa následne rovná

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad [\Omega] \quad (3.8)$$

Naopak kladná hodnota imaginárnej zložky charakterizuje indukčné vlastnosti meraného systému. Následne dochádza k fázovému posunu signálov o presne 90° , pričom výsledná impedancia sa rovná

$$Z_L = j\omega L \quad [\Omega] \quad (3.9)$$

Čo sa týka kapacitného charakteru impedancie, ktorá bola vyššie definovaná ideálnym kapacitorom je potrebné poznamenať, že takýto model predpokladá homogénny skúmaný povrch elektród, čo neodpovedá realite, nakoľko nehomogenita povrchu sa takmer vždy vyskytuje. Pre presnejšie definovanie náhradného obvodu sa preto používa prvok s konštantným fázovým posunom CPE (Constant Phase Element), ktorý počíta aj s reálnou zložkou impedancie kondenzátora. V podstate sa jedná o prvok, ktorým je možné definovať fázové posunutie o akýkoľvek uhol.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_0(j\omega)^n} \quad [\Omega], \quad (3.10)$$

kde Q_0 [$F \cdot s^{(n-1)}$] je parameter obsahujúci informácie o kapacite a n [-] je konštanta v rozsahu od 0 do 1. Exponent n definuje odchýlku od ideálneho správania a súvisí s uhlom φ odchýlky ako

$$\varphi = 90^\circ \cdot (1 - n) \quad [^\circ] \quad (3.11)$$

Posledným špeciálnym druhom zloženia impedancie je prvok nazývaný Warburgov člen, ktorý sa vyznačuje fázovým posunutím o 45° . Jedná sa o komplexný prvok, ktorý charakterizuje difúziu iónov v elektróde. Warburgová impedancia sa pritom najviac prejavuje pri nižšom stupni nabitia, kedy na rozhraní elektrolyt-elektroda (záporná) je malý gradient iónov, čo má za následok menšiu difúziu iónov do elektródy. Pre Warburgovú impedanciu, ktorá predpokladá polo-nekonečnú lineárnu difúziu platí

$$Z_W = \frac{A_W}{\sqrt{\omega}} + \frac{A_W}{\sqrt{j\omega}} \quad [\Omega], \quad (3.12)$$

kde ω [$2\pi s^{-1}$] predstavuje uhlovú rýchlosť ako vo všetkých predchádzajúcich prípadoch a A_W [Ωs^{-1}] je Warburgov koeficient.

Treba však poznamenať, že uvedená rovnica platí pre polo-nekonečnú lineárnu difúziu, ktorej uvedený vzorec je priamo odvodený z druhého Fickovho zákona. Taktiež je možné povedať, že sa jedná o prvok s konštantným posunutím CPE, ktorý posúva imaginárnu zložku o 45° od ideálnej impedancie kapacitora. V skutočnosti každý akumulátor má určitú hrúbku elektród s určitou kapacitou, čo robí difúziu konečnou, pričom niektoré elektródy môžu byť pre ióny priepustné alebo nepriepustné. Z tohto hľadiska sa Warburgová impedancia s konečnou difúziou delí na impedanciu s transmisívnou (priepustná) hranicou alebo reflexnou (nepriepustná) hranicou. Rozdiel spočíva v tom, že pri transmisívnej hranici ióny po nasýtení ďalej prechádzajú cez elektródu, kedy sa znižuje hromadenie náboju na hranici elektrolyt-elektroda a pri reflexnej hranici ióny zostávajú na hranici elektrolyt- elektróda. [41][44][51][52]

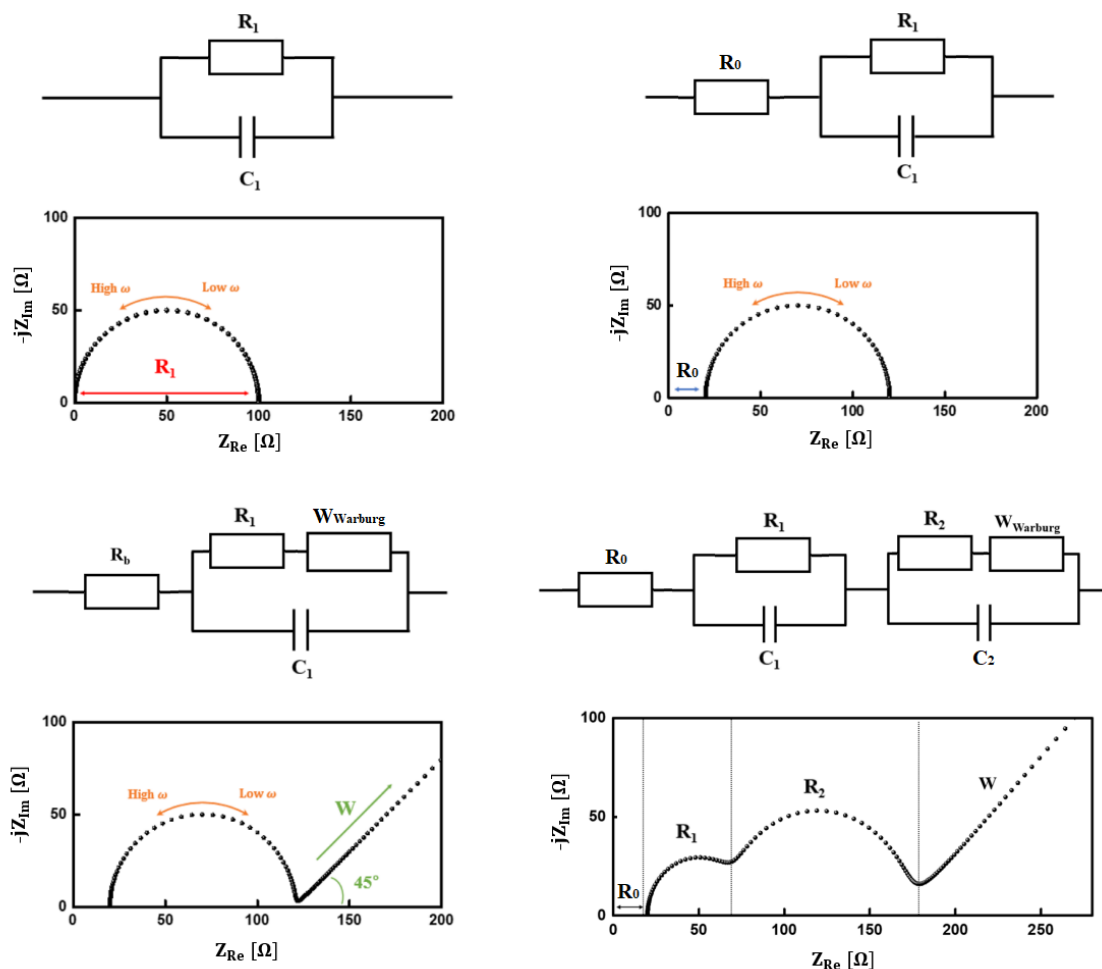
Čo sa týka skúmania akumulátorových vlastností pomocou merania impedancie (EIS), tak dochádza vždy iba ku dvom druhom zloženia impedancie. Vychádza to z vlastností akumulátorov, ktoré majú vždy svoj vnútorný elektrický odpor. To znamená, že pri meraní skrz celého frekvenčného spektra bude meraný tento vnútorný odpor, čo predstavuje reálnu zložku. Výsledná impedancia sa tak bude skladať čisto z reálnej zložky alebo z kombinácie reálnej a imaginárnej zložky. Počas merania následne nenastane situácia, kedy impedancia nadobudne iba imaginárnu zložku. [41][44]

3.3.3 Interpretácia výsledkov

Na základe predchádzajúceho spracovania nameraných údajov je následne možné tieto výsledky graficky reprezentovať v celom frekvenčnom spektre, ktoré bolo použité pri meraní. Používajú sa najmä Nyquistov a Bodeho diagram, avšak z hľadiska náhradného modelu akumulátora je pre túto prácu dôležitý najmä prvý zmienený diagram. Ten v podstate zobrazuje impedanciu v komplexnej rovine pre celý použitý frekvenčný rozsah. [44]

Pomocou Nyquistovho diagramu je možné určiť hodnoty prvkov náhradného obvodu, kedy už zo samotného vyobrazenia impedančnej charakteristiky je možné vidieť charakteristické znaky pre jednotlivé prvky. Pred samotnou identifikáciou je však potrebné zmieniť, že skúmaný akumulátor predstavuje komplexný systém materiálov, v ktorých sa uskutočňujú rôzne procesy pri prechode elektrického prúdu. Preto je nutné si uvedomiť, čo všetko má zmysel v Nyquistovom diagrame interpretovať. [45][46]

Na nasledujúcom obrázku je možné vidieť niektoré typy charakteristík, pričom každé vyobrazenie výsledkov odpovedá odlišnému náhradnému obvodu skúmaného objektu. To aký tvar nadobudne charakteristika závisí od samotných vlastností skúmaného systému a taktiež od rozsahu frekvencie. Ako už bolo spomenuté, akumulátor predstavuje komplexný systém, ktorý je možné charakterizovať väčším počtom prvkov v porovnaní s tými, ktoré sa relevantne používajú pre zostavenie náhradného obvodu. Nasledujúce vyobrazenia (viď obrázok 3.4) sú teda skôr vzorové, pričom skutočné charakteristiky môžu nadobúdať nedokonalejšie tvary, ktoré sú zaťažené ďalšími prvkami s menšou výpovednou hodnotou pre simuláciu akumulátora. Samozrejme záleží na požadovanej presnosti simulácie, ktorá je však podmienená zložitou extrakciou parametrov. Modelovanie akumulátora je následne určitým kompromisom medzi výpočtovou zložitou a požadovanou presnosťou. [45][46]

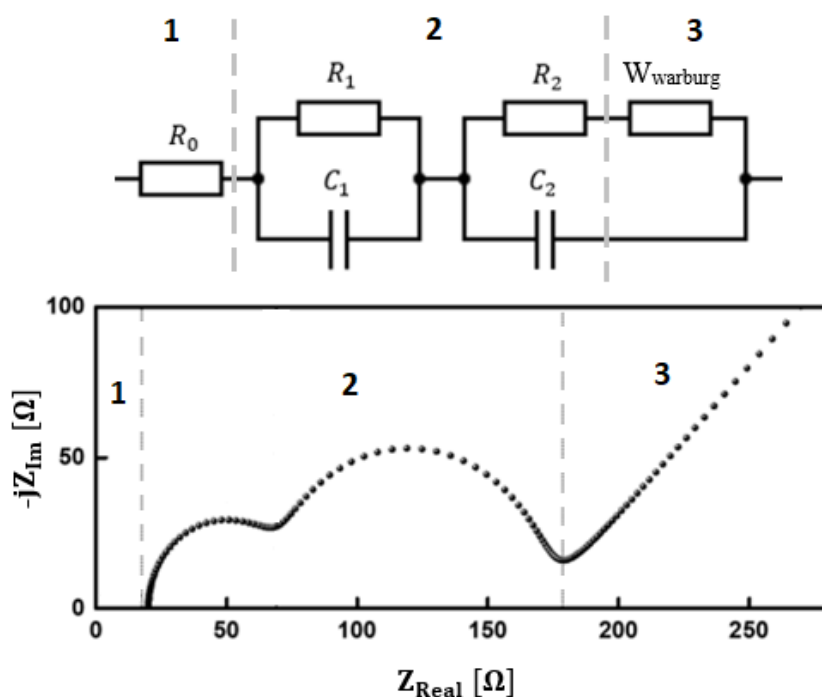


Obrázok 3.4 Rôzne typy impedančných odoziev [45]

Pri použití EIS metódy na charakterizáciu Li-Ion akumulátora sú jednotlivé merané hodnoty impedancie v Nyquistovom diagrame zoradené spôsobom, kedy menšie hodnoty reálnej zložky impedancie odpovedajú vyšším frekvenciám budiaceho signálu. Samozrejme toto usporiadanie vychádza z vlastností akumulátorového systému. Z obrázka je taktiež vidieť, že všetky charakteristiky majú zápornú hodnotu imaginárnej zložky impedancie, čo odpovedá kapacitným vlastnostiam akumulátora. V skutočnosti charakteristika pri vysokých frekvenciách ďalej pokračuje do kladných hodnôt, ktoré vyjadrujú indukčné vlastnosti. Tie však nemajú výrazný vplyv na presnosť modelu a pri bežných analýzách sa zanedbávajú. [44][45]

3.3.4 Extrakcia parametrov

Ciele tejto práce sa zameriavajú na extrakciu parametrov vylepšeného Theveninovho náhradného obvodu s dvomi RC vetvami. Preto sa táto časť práce venuje extrakcii parametrov práve takéhoto náhradného obvodu. Nasledujúci obrázok 3.5 vyobrazuje ideálnu impedančnú charakteristiku Li-Ion akumulátora, z ktorej je možné takmer bezproblémovo určiť parametre náhradného obvodu.



Obrázok 3.5 Rôzne typy impedančných odoziev [45]

V prvom rade je potrebné si uviesť, čo jednotlivé časti diagramu znamenajú z elektrochemického hľadiska. Prvá časť diagramu odpovedajúca vysokým frekvenciám charakterizuje difúziu lítiových iónov v elektrolyte a odporové vlastnosti materiálov akumulátora. Prvá časť tak odpovedá odporu R_0 , ktorý pozostáva čisto z reálnej zložky impedancie. Druhá časť reprezentuje prenos náboja na rozhraní elektrolytu s elektródami, pričom odpovedá obidvom RC vetvám v náhradnom obvode. V tretej časti pri nízkych frekvenciách sú charakterizované difúzne procesy v elektródach. Tento dej je vyjadrený Warburgovým členom, ktorý však bude v tejto práci zanedbávaný. Do úvahy sa budú brať iba prvky pre vylepšený Theveninov náhradný obvod, ktorý neobsahuje Warburgov člen. [45][48]

Samotný postup extrakcie parametrov náhradného obvodu z Nyquistovho diagramu je podmienený frekvenčnou závislosťou impedancie jednotlivých prvkov. Pri frekvenčnej analýze náhradného obvodu je možné si uvedomiť, ako sa jednotlivé prvky správajú pri rozličných frekvenciách a ako sa prejavujú v Nyquistovom diagrame. Náhradný obvod sa skladá z troch častí, ktoré nasledujú za sebou v sérii.

Prvá časť je zložená z rezistoru a ostatné dve časti sú tvorené paralelnými zapojeniami kondenzátora a odporu. Pri nejednoduchšej úvahe sa dá napísať, že pokiaľ obvod bude vystavený budiacemu signálu o veľmi vysokej frekvencii ($\omega \rightarrow \infty$), jednotlivé kondenzátory budú predstavovať skrat, čo znamená, že elektrický prúd bude prechádzať cez RC vetvy bez akéhokoľvek odporu. Elektrickému prúdu bude následne klásť odpor

iba rezistor R_0 predstavujúci vnútorný odpor akumulátora, ktorý nie je závislý na frekvencii a prejavuje sa iba reálnou zložkou impedancie. Z tejto úvahy plynie, že veľkosť reálnej zložky v prvej časti Nyquistovho diagramu odpovedá tomuto vnútornému odporu R_0 . [44][49]

Pri ostatných nižších frekvenciách je už potrebné rátať aj so zmenou tečúceho prúdu obvodom v závislosti od paralelných zapojení RC prvkov. V tomto prípade je potrebné vychádzať z impedancie paralelného zapojenia kondenzátora a rezistoru pre ktorú platí vzťah

$$Z_{RC}^{-1} = Z_R^{-1} + Z_C^{-1} = \frac{1}{R} + j\omega C \quad [\Omega], \quad (3.13)$$

$$Z_{RC} = \frac{R}{1+(\omega RC)^2} - j \left(\frac{\omega R^2 C}{1+(\omega RC)^2} \right) \quad [\Omega] \quad (3.14)$$

Ak by sa pri tejto kombinácii uvažoval signál o nízkej frekvencii ($\omega \rightarrow 0$), znamenalo by to, že impedancia bude zložená iba z reálnej zložky, kedy imaginárna zložka by nadobúdala nulovú hodnotu. Naopak pri vysokých frekvenciách ($\omega \rightarrow \infty$) sa neprejavuje ani jedna zložka, nakoľko reálna aj imaginárna zložka sa limitne blížia k nule. Poslednou dôležitou frekvenčnou úvahou je stav impedancie, v ktorom jej funkčná hodnota nadobúda svoje lokálne maximum. Takýto stav je možno nadobudnúť práve vtedy, keď sa uhlová rýchlosť signálu bude rovnať obrátenej hodnote súčinu odporu a kapacity príslušných prvkov ($\omega \rightarrow 1/RC$). Následne sa impedancia skladá z obidvoch zložiek, pričom sa jedná o bod, ktorý sa z hľadiska reálnej zložky nachádza medzi stavmi nekonečnej a nulovej frekvencie. [44][49]

$$Z_{RC}(\omega \rightarrow 0) = R - j(0) = R \quad [\Omega], \quad (3.15)$$

$$Z_{RC}(\omega \rightarrow \infty) = 0 - j(0) = 0 \quad [\Omega], \quad (3.16)$$

$$Z_{RC}(\omega = 1/RC) = \frac{R}{2} - j \left(\frac{R}{2} \right) \quad [\Omega], \quad (3.17)$$

Funkcia impedancie paralelnej RC kombinácie v Nyquistovom diagrame potom vyobrazuje polkruh, ktorého priemer vyjadruje hodnotu odporu rezistora. Stred polkruhu sa pritom nachádza v bode reálnej zložky, ktorá odpovedá uhlovej rýchlosti vstupného signálu $1/RC$. Z toho plynie, že následné určenie kapacity kondenzátora je možné vyjadriť pomocou znalosti frekvencie budiaceho signálu, pri ktorom polkruh geometricky nadobúda svoj stred a teda imaginárna zložka nadobúda svoju maximálnu hodnotu. Prakticky to znamená, že v Nyquistovom diagrame stačí nájsť vrchol polkruhu a odčítať frekvenciu pre túto hodnotu. Z predošlých úvah vyplýva, že medzi kapacitou a uhľovou rýchlosťou platí vzťah

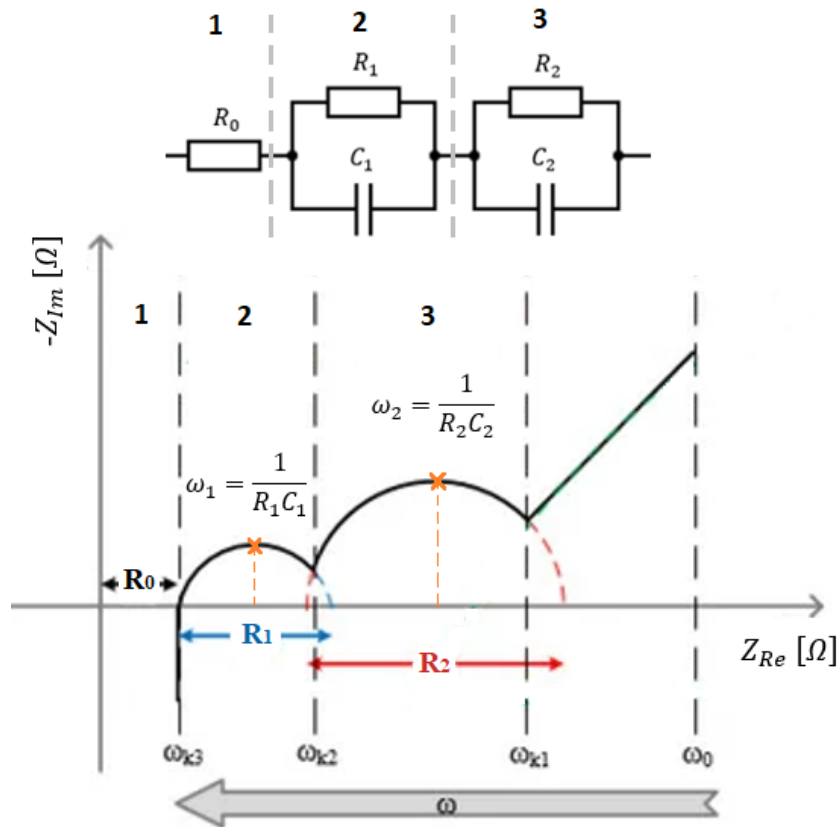
$$\omega_{max} = 2\pi f_{max} = \frac{1}{RC} \quad [2\pi \cdot s^{-1}] \quad (3.18)$$

Nakoľko hodnoty frekvencie budiaceho signálu sú známe a odpor je možné vyčítať z Nyquistovho diagramu iba graficky, výslednú hodnotu kapacity kondenzátora je ďalej možné počítať ako

$$C = \frac{1}{R2\pi f_{max}} [F], \quad (3.19)$$

kde C [F] vyjadruje hodnotu kapacity kondenzátora, R [Ω] predstavuje hodnotu elektrického odporu rezistora a f_{max} [Hz] vyjadruje frekvenciu budiaceho signálu, pri ktorej imaginárna zložka impedancie nadobúda lokálne maximum. [37][49][50]

Uvedený postup určenia parametrov kondenzátora a rezistora platí pre obidve paralelne RC vetvy. Rozdiel však bude spočívať v odlišných hodnotách parametrov, čo sa odráža aj v Nyquistovom diagrame (viď obrázok 3.6), kedy sa objavujú dva polkruhy vedľa seba s odlišnými časovými konštantami paralelných vetví.



Obrázok 3.6 Identifikácia parametrov z Nyquistovho diagramu [50]

4. CIEĽ DIPLOMOVEJ PRÁCE

Cieľom praktickej časti práce je vytvoriť program v prostredí Matlab pre extrakciu RC parametrov z impedančnej charakteristiky, vykonať validáciu tohto programu a použiť ho pri simulácií Li-Ion akumulátora v simulačnom softwari Ansys Fluent.

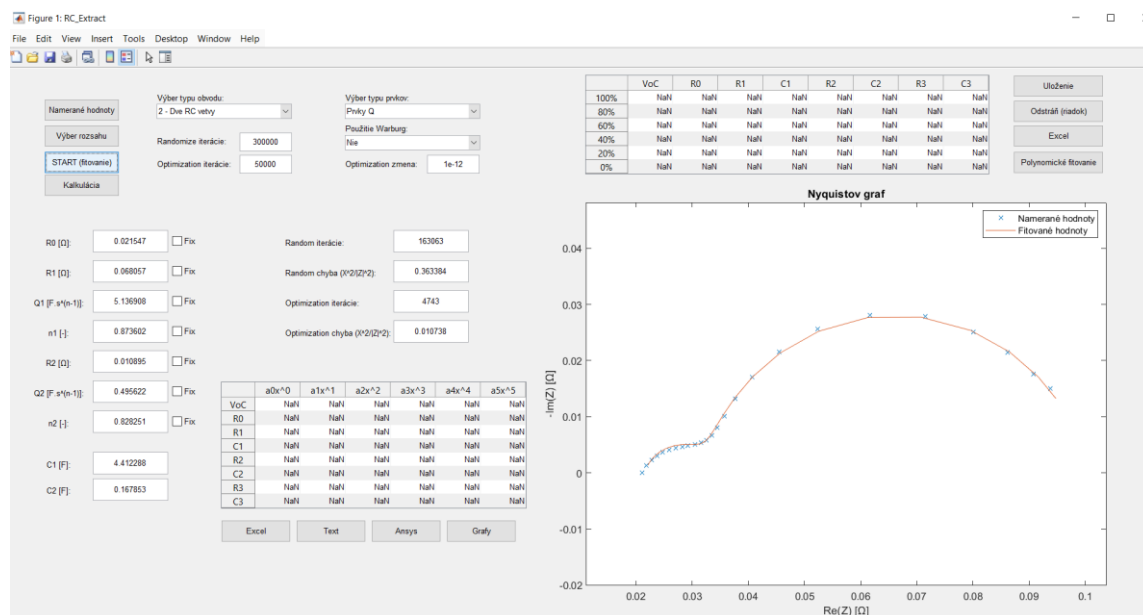
Presnejším cieľom pri tvorbe programu je, aby poskytoval výsledky náhradného elektrického obvodu vo forme, ktorá vyhovuje požiadavkám vstupných parametrov pre simulovanie Li-Ion akumulátorov v Ansys Fluent. To znamená, že je požadovaná určitá forma kompatibility spracovania výsledkov medzi daným programom a simulačným softwarom, ktorá šetrí užívateľovi čas prostredníctvom absencie spracovania výsledkov do požadovanej podoby a prácneho zadávania hodnôt z jedného programu do druhého.

V rámci validácie programu sa požaduje overenie jeho presnosti extrakcie na reálnych impedančných charakteristikách Li-Ion akumulátorov, ktoré je potrebné zmerať pomocou elektrochemickej impedančnej spektroskopie. Verifikovanie presnosti je pritom nutné vykonať prostredníctvom porovnania výsledkov extrakcie z iného overeného softwaru.

Ako bolo spomenuté, posledným cieľom práce je použitie daného programu pri simulácií Li-Ion akumulátora, kedy dôjde ku simulácií jedného článku pri rôznych veľkostiach vybíjacieho prúdu, pričom sa porovnajú simulované výsledky s reálnym správaním akumulátora. Pozornosť bude zároveň upriamená na presnosť simulácie z hľadiska metodiky extrakcie RC parametrov.

5. PROGRAM NA EXTRAKCIU RC PARAMETROV

Nakoľko jedným z hlavných cieľom práce je zhotovenie programu, pomocou ktorého je možné extrahovať RC parametre náhradného elektrického modelu Li-Ion akumulátora, táto časť popisuje samotné vyhotovenie programu (viď obrázok 5.1), ktorý bude použitý pre simulovanie Li-Ion akumulátora v programe ANSYS Fluent. Pozornosť je venovaná iba niektorým hlavným častiam kódu z pohľadu principiálneho vysvetlenia spôsobu tvorby programu. Vytvorený program RC_Extraction sa spolu s jeho návodom a celým okomentovaným kódom nachádza v prílohe B.



Obrázok 5.1 Uživatelské prostredie vytvoreného programu RC_Extraction

5.1 Výber programovacieho jazyka

Vytvorený program využíva špecifickejšie matematické funkcie, kedy základnou výstupnou požiadavkou bolo interaktívne užívateľské prostredie s vizuálnymi grafickými prvkami. Vzhľadom k týmto skutočnostiam bol pre tvorbu programu zvolený programovací jazyk Matlab, ktorý obsahuje rôzne vstavané funkcie pre matematické operácie (obzvlášť numerické metódy), prácu s maticami, jednoduchý export/import dát vo viacerých formátoch a taktiež poskytuje nástroje na vizualizáciu výsledkov vo forme grafov a grafické interaktívne prvky, čo umožňuje vytvoriť grafické užívateľské rozhranie vo forme GUI (Graphical User Interface) aplikácie. Jediná výraznejšia nevýhoda spočíva v potrebe zakúpenia licencie pre programovacie rozhranie Matlab. Vytvorený program je však exportovaný vo forme desktopovej aplikácie, kedy pre jej spustenie nie je potrebný Matlab so zakúpenou licenciou, ale postačuje spustenie prostredníctvom bezplatnej aplikácie Matlab Runtime.

5.2 Základný popis programu

Program bol navrhnutý tak, aby umožňoval importovať dáta z elektrochemickej impedančnej spektroskopie, načítaval a vypočítal hodnoty parametrov náhradných prvkov z nameraných importovaných dát pre rôzne stupne nabitia Li-Ion akumulátora, vytvoril polynomicke funkcie z vypočítaných hodnôt pri rôznych stupňoch nabitia pre jednotlivé náhradné prvky a exportoval hodnoty parametrov v tvare polynomickech funkcií do požadovanej formy.

Z hľadiska programovacej štruktúry je kód rozdelený do dvoch častí. Jednu časť predstavujú funkcie, pomocou ktorých sa definujú grafické prvky programu (Frontend). Jedná sa o grafické funkcie (UI komponenty), ktoré začínajú predponou ui (uigetfile uicontrol, uitbale). Druhú časť predstavujú funkcie, ktorými je definovaná samotná logika programu (Backend), pričom sú volané samotnými grafickými prvkami.

5.2.1 Importovanie a spracovanie vstupných dát

Na extrakciu RC parametrov z impedančnej charakteristiky Li-Ion akumulátora je potrebné poznať tri základné veličiny, ktorými sú reálna zložka impedancie, imaginárna zložka impedancie a taktiež frekvencia budiaceho signálu, pri ktorých bola daná hodnota impedancie nameraná. Keďže meranie impedančnej charakteristiky je vykonávané prostredníctvom laboratórneho potenciostatu (VMP3 Multichannel Potentiostat), program je nastavený na textový súbor, ktorý obsahuje tri stĺpce hodnôt spolu s názvami (frekvencia, reálna zložka, imaginárna zložka), kedy stĺpce sú oddelené tabulátorom a ako desatinný oddeľovač je použitá čiarka (viď obrázok 5.2). Tento typ súboru je generovaný programom EC-Lab, ktorý využíva použitý laboratórny potenciostat.

freq/Hz	Re(Z)/Ohm	-Im(Z)/Ohm
1,0001000E+004	1,3715076E-002	-9,9485964E-003
6,8029990E+003	1,3442756E-002	-6,7705349E-003
4,6280000E+003	1,3626825E-002	-4,3528383E-003
3,1480005E+003	1,3773568E-002	-2,6797978E-003
2,1398601E+003	1,3930511E-002	-1,4909939E-003
1,4555454E+003	1,4124190E-002	-6,2459911E-004

Obrázok 5.2 Vstupné dáta z EIS (textový súbor)

Vytvorený program pracuje spôsobom, ktorým vo svojich výsledkoch spracováva aj výstupné napätie akumulátora pri jednotlivých stupňoch nabitia. Z tohto dôvodu program zároveň poskytuje aj možnosť vstupných dát, ktoré sú doplnené o stĺpec hodnôt výstupného napätia akumulátora (viď obrázok 5.3). V tomto prípade je potrebné si uvedomiť, že akumulátor je pri EIS budený harmonickým signálom, čím sa zároveň mení aj jeho výstupné napätie. Z pohľadu následného simulovania vo software Ansys je dôležitá práve hodnota napätia, ktorou akumulátor disponuje v kľudovom stave,

čiže pred použitím metódy EIS, respektíve v okamihu jej začatia. Z tohto dôvodu program pre výpočet funkcie uchováva a zapisuje iba prvú hodnotu z posledného stĺpca, ktorý je určený pre výstupné napätie.

freq/Hz	Re(Z)/Ohm	-Im(Z)/Ohm	Ecell/V
1,0001000E+004	1,3715076E-002	-9,9485964E-003	2,7482886E+000
6,8029990E+003	1,3442756E-002	-6,7705349E-003	2,7530544E+000
4,6280000E+003	1,3626825E-002	-4,3528383E-003	2,7477372E+000
3,1480005E+003	1,3773568E-002	-2,6797978E-003	2,7461224E+000
2,1398601E+003	1,3930511E-002	-1,4909939E-003	2,7561264E+000
1,4555454E+003	1,4124190E-002	-6,2459911E-004	2,7482493E+000

Obrázok 5.3 Vstupné dáta z EIS obsahujúce napätie akumulátora (textový súbor)

Pre spracovanie takéhoto formátu textu, boli okrem iného použité vstavané funkcie `uigetfile()`, `detectImportOptions()` a `readtable()`. Prvá spomínaná funkcia umožňuje vybrať samotného vstupného súboru, pričom vracia názov súboru a absolútnu cestu k nemu. Druhá funkcia získava formátové údaje súboru, ktorá automaticky ráta s tým, že jednotlivé stĺpce obsahujú v prvom riadku názvy a taktiež umožňuje určiť formát desatinného oddeľovača dát (čiarka) a oddelenie jednotlivých stĺpcov (tabulátor). Na základe tejto definície dokáže ďalej funkcia `readtable` správne zapísať údaje zo súboru do matice, ktorá sa bude v programe používať (viď obrázok 5.4).

```
function data_nacitanie(nq_graf)

    % Okno pre výber txt súboru, zápis názvu a cesty
    [nazov, cesta] = uigetfile('*.txt', 'Vstupné dáta');

    % Spojenie názvu súboru a jeho cesty, celá cesta
    vstup_cesta = fullfile(cesta, nazov);

    % Načítanie textového súboru
    vstup_info = detectImportOptions(vstup_cesta, 'Delimiter',
    '\t', 'DecimalSeparator', ',');

    data = readtable(vstupne_hodnoty1, vstupne_hodnoty2);

    frekvencia = data(:, 1);           % Prvý stĺpec: frekvencia/Hz
    Z_real = data(:, 2);               % Druhý stĺpec: Re(Z)/Ohm
    Z_imag = data(:, 3);               % Tretí stĺpec: -Im(Z)/Ohm
    VoC_data = data{1, 4};            % Prvá hodnota z VoC stĺpca

    Z_mer = Z_real - 1i * Z_imag;     % Vypočet komplex. impedancie

end
```

Obrázok 5.4 Spracovanie vstupných dát pomocou vstavaných funkcií [53]

Ďalším dôležitým krokom v rámci spracovania vstupných dát je vytvorenie grafu a následné určenie rozsahu dát, pre ktorý má byť fitovanie uskutočnené. Pre obidva procesy sa opäť použili vstavané funkcie, kedy pri tvorbe grafu sa pre celý program definoval identifikátor (rodičovské okno), v ktorom sa vytvárajú osi grafu, pričom nesie

informácie o polohe grafického okna. Tento identifikátor sa ďalej definuje v každej funkcii plot(), kedy sa v podstate iba nahrádzajú grafy na tom istom mieste. Pri tvorbe samotného grafu je dôležité taktiež zmieniť, že je tvorený spôsobom, ktorý zachováva ortonormálnu sústavu súradníc, čo je dôležitým faktorom pre ďalšiu interpretáciu impedančných charakteristík.

Určenie rozsahu vstupných dát je veľmi dôležitým faktorom pre správne fitovanie nameraných hodnôt. Impedančná charakteristika je meraná v rozsahu od 0,03 Hz až po 10 kHz. To znamená, že celé spektrum obsahuje ako indukčný charakter impedancie pri vysokých frekvenciách, spôsobený prívodným vedením, tak zároveň Warburgov charakter v oblasti nízkych frekvencií, ktorý program Ansys pre simulácie akumulátorov nevyužíva. Z tohto dôvodu je určenie rozsahu použité pri výbere tých nameraných hodnôt, ktoré odpovedajú RC vetvám reprezentujúcim polkruhu v Nyquistovom grafe. Pre výber rozsahu je využitá funkcia ginput(), ktorá automaticky otvorí aktuálne grafické okno a umožní vybrať (kliknutím myši do grafu) body, ktorých hodnoty súradníc vráti do matice. V rámci programu je však dôležitá iba hodnota x-ovej súradnice, kedy je potrebné zistiť jej najmenšiu a najväčšiu hodnotu. Následne dochádza k tvorbe matice, ktorá obsahuje príznaky nula alebo jedna na základe podmienky veľkosti reálnej zložky impedancie a podmienky zápornej hodnoty imaginárnej zložky (kapacitný charakter), ktorá sa musí nachádzať v danom rozsahu. Príznak je ďalej použitý na zapísanie iba takých hodnôt frekvencie a impedancie, ktoré odpovedajú nenulovému príznaku (viď obrázok 5.5).

```
function rozsah_vyber(nq_graf)

    % Aktualizácia grafu s vybraným rozsahom
    cla(nq_graf);
    plot(nq_graf, real(Z_mer), -imag(Z_mer), 'x', 'DisplayName',
    'Filtered Data');

    % Získanie dvoch bodov od používateľa
    [x_bod, y_bod] = ginput(2);
    plot(x_bod, y_bod, '+');
    hold(nq_graf, 'on');

    % Určenie minimálneho a maximálneho bodu na osi Re(Z)
    x_min = min(x_bod);
    x_max = max(x_bod);

    % Filtrácia dát podľa vybraného rozsahu
    rozsah = real(Z_mer) >= x_min & real(Z_mer) <= x_max &
    imag(Z_mer) <= 0;
    frekvencia = frekvencia(rozsah);
    Z_mer = Z_mer(rozsah);

end
```

Obrázok 5.5 Spracovanie vstupných dát pomocou vstavaných funkcií [53]

5.2.2 Nastavenie náhradného obvodu

Ako už bolo sčasti spomenuté v predchádzajúcej podkapitole, program je navrhnutý tak, aby dokázal poskytnúť relevantné hodnoty prvkov náhradného elektrického obvodu Li-Ion akumulátora pre simulovanie jeho správania v simulačnom programe Ansys. Pre tento typ simulácie vyžaduje najviac 5 náhradných prvkov, pričom využíva iba elektrické odpory a kapacitory. Jedná sa teda o numerickú simuláciu vylepšeného Theveninovho modelu, ktorý obsahuje vnútorný odpor a dve RC vetvy. Vytvorený program RC_Extraction preto umožňuje extrakciu parametrov iba pre náhradné obvody maximálne s tromi RC vetvami, pričom nerieši fitovanie indukčnej časti charakteristiky. Čo sa týka Warburgovho členu, program podľa požiadaviek pre vstupné dáta softwaru Ansys by difúzne impedančné spektrum akumulátora nemusel riešiť. Avšak nakoľko v určitých prípadoch dochádza k nejednoznačnému prechodu impedančnej krivky z oblasti RC kombinácie do oblasti Warburgovej impedancie, vytvorený program túto možnosť použitia Warburgovho členu poskytuje. Pri nastavení výberu typu obvodu fitovania je tak možné vybrať z troch možností, kedy užívateľ môže zvoliť obvod s jednou, dvoma alebo tromi RC vetvami v sérii. Pre výber obvodu slúži rozbaľovací zoznam, ktorý je definovaný funkciou uicontrol() vracajúcou číselnú hodnotu 1, 2 alebo 3 do premennej (src) podľa výberu možnosti a zároveň volá ďalšiu funkciu potrebnú pre definovanie veľkosti matice slúžiacej pre zápis príznakov parametrov, ktoré sú fixne určené. Prostredníctvom druhého rozbaľovacieho zoznamu je taktiež možné definovať, či pre fitovanie majú byť v obvode použité priamo kapacitory, alebo sa využije fitovanie s použitím prvkov CPE, z ktorých sa následne dopočíta hodnota pseudokapacity podľa vzťahu:

$$\frac{1}{2\pi(RQ_0)^{1/n}} = \frac{1}{2\pi RC} \quad [s^{-1}], \quad (5.1)$$

$$C = \frac{2\pi(RQ_0)^{1/n}}{2\pi R} \quad [F], \quad (5.2)$$

kde R [Ω] vyjadruje elektrický odpor prislúchajúcej RC vetvy, C [F] predstavuje vypočítanú hodnotu jej pseudokapacity a fitované veličiny Q [$\Omega^{-1} \cdot s^n$] a n [-] odpovedajú hodnotám potrebným pre určenie prvku CPE [Ω]. [54]

Pre výpočet prvku CPE je tak potrebné aproximovať dve premenné, pretože každý kapacitor je definovaný nie jedným, ale dvoma parametrami. To znamená, že prvkový výber taktiež ovplyvňuje veľkosť vstupnej matice, pričom sa vstupná matica zväčšuje. Na základe určenia veľkosti matice pre fixné príznaky sa následne vykresľujú polia pre zobrazenie výsledkov fitovaných parametrov, kedy počet polí (parametrov) zodpovedá veľkosti matice. Tieto polia zároveň slúžia na prípadné zadanie fixnej hodnoty vybraného parametra, ktorý však musí byť zaklíknutý prostredníctvom checkboxu zobrazujúcom sa vedľa každého poľa.

Čo sa teda týka samotného počtu fitovaných parametrov pre zvolený typ obvodu, program je navrhnutý tak, aby dokázal fitovať impedančnú charakteristiku s použitím prvku CPE namiesto kondenzátorov alebo bez neho. Ako už bolo spomenuté v teoretickej časti práce, prvok CPE umožňuje dosiahnuť lepších fitovacích výsledkov, nakoľko počíta s nedokonalosťou kapacitného charakteru systému. Je však potrebné si uvedomiť, že program Ansys vyžaduje v náhradnom obvode hodnotu kapacitorov a nie hodnoty pseudokapacitorov. Tu dochádza k problému fyzikálnej interpretácie pseudokapacity, ktorá neodpovedá hodnote kapacitora, ktorým by sa priamo fitovala impedančná charakteristika. To znamená, že pri vysokej neideálnosti kapacitného charakteru impedančnej charakteristiky, je vhodnejšie použiť priamo kapacitory a nie prvky CPE. Pretože napriek veľmi dobrým fitovacím výsledkom s použitím prvkov CPE sa výsledky po prepočte na pseudokapacity výrazne zhoršia a v konečnom dôsledku majú omnoho horšiu výpočtovú hodnotu ako výsledky s použitím ideálnych kapacitorov.

V rámci nastavenia náhradného modelu je nakoniec ešte možné zvoliť, či daný obvod bude alebo nebude obsahovať Warburgov člen. V prípade možnosti použitia Warburgovho členu v náhradnom obvode dôjde k jeho implementácii v podobe sériového zapojenia s RC vetvami. Je pritom využitý Warburgov model, ktorý počíta s konečnou difúziou a polopriepustnou membránou vyjadrujúcou postupné prenikanie lítiových iónov do elektród. Pre tento typ Warburgovej impedancie platí vzťah

$$Z_W = R_d \frac{\tanh(\sqrt{j\omega\tau_d})}{\sqrt{j\omega\tau_d}} [\Omega], \quad (5.3)$$

kde R_d [Ω] je difúzny odpor, τ_d [s] predstavuje charakteristický čas udávajúci rýchlosť difúzie a ω [$2\pi s^{-1}$] vyjadruje uhlovú rýchlosť. [55]

5.2.3 Proces fitovania

K samotnej extrakcii RC parametrov z impedančnej charakteristiky je vo všeobecnosti možné pristupovať najmä dvomi spôsobmi. Prvý spôsob predstavuje analytický prístup, ktorý bol opísaný v teoretickej časti práce, pričom jednotlivé parametre sú dopočítavané priamo z geometrie charakteristiky. Druhým spôsobom je numerický prístup, kedy dochádza k iteratívnemu výpočtu (fitovanie) impedancie na základe známych rovníc pre impedanciu zvoleného náhradného elektrického obvodu. Analytický prístup je však možné spoľahlivo použiť iba pri ideálnom tvare charakteristiky, čo neodpovedá reálnym charakteristikám akumulátorov. Z tohto dôvodu vytvorený program využíva numerický prístup extrakcie náhradných parametrov obvodu.

Jedná sa pritom o najdôležitejšiu časť programu, kedy bolo najprv potrebné vybrať vhodnú metódu fitovania pre spoľahlivú aproximáciu impedancie. Nakoľko impedančná charakteristika Li-Ion akumulátora zodpovedá nelineárnej závislosti, je potrebné uvažovať o modeloch nelineárnej regresie, ktoré sú principiálne zložitejšie. Ako najlepším riešením z hľadiska výpočtovej náročnosti a spoľahlivosti výsledkov bola

vybratá Nelder-Meadová metóda. Druhú vhodnú alternatívu predstavovala Levenberg-Marquardtová metóda, ktorá je rýchlejšia, avšak vyžaduje derivácie impedančných rovníc, čím je zložitejšia na implementáciu, pričom nepredstavuje výraznejšie zlepšenie výsledkov fitovania.

Obidve metódy sú taktiež citlivé na inicializačné parametre, kedy zlé počiatočné hodnoty môžu viesť k tomu, že algoritmus skončí v nesprávnom lokálnom minime, čím dôjde k nepresnému výpočtu výsledných hodnôt. Z tohto dôvodu je potrebné nelineárnu regresiu doplniť o algoritmus, ktorý zabezpečí vhodné vstupné hodnoty. Tieto dve metódy sa preto zvyčajne dopĺňajú procesom randomizácie, kedy dochádza ku generovaniu veľkého počtu náhodných kombinácií vstupných hodnôt, pričom najlepšia kombinácia je následne použitá ako počiatočná kombinácia hodnôt pre algoritmus nelineárnej regresie. Randomizácia pritom trvá omnoho dlhšie v porovnaní s optimalizáciou, čím výsledný čas celého fitovania je v prípade oboch optimalizačných metód takmer rovnaký. Čiže mierne väčšia rýchlosť Levenberg-Marquardtovej metódy v prípade tejto práce je v podstate zanedbateľná a nepredstavuje výraznejšiu výhodu oproti Nelder-Meadovej metóde, ktorá je použitá v rámci programu.

Celý algoritmus fitovania tak pozostáva z dvoch častí. Na začiatku je použitá randomizácia, kedy je následne vybratá kombinácia s najmenšou chybou. Nakoniec sa výsledky optimalizujú, aby dosiahli čo najmenšiu chybu odchýlky v porovnaní s meranými dátami impedancie.

Proces randomizácie preto v kontexte kódu predstavuje iba vygenerovanie náhodných hodnôt pre jednotlivé zvolené parametre, ktoré boli zvolené v predchádzajúcom kroku prostredníctvom výberu obvodu a výberu prvkov, pričom jednotlivé generované kombinácie sú medzi sebou porovnávané a výsledkom randomizácie je kombinácia s najmenšou chybou. Na generovanie náhodných hodnôt je použitá vstavaná funkcia `rand()`, ktorá vracia náhodnú hodnotu v rozsahu nula až jedna. Rozsah generovania hodnoty každého parametra je tak jednoducho určený vynásobením funkcie `rand()` s maximálnou požadovanou hodnotou v rámci daného rozsahu. Nakoľko spomenutá funkcia `rand()` vracia najmenšiu hodnotu nula, je zároveň v rámci randomizácie splnená podmienka kladných hodnôt pre náhradné elektrické prvky, ktoré nemôžu nadobúdať zápornú hodnotu. Na samotné určenie chyby aktuálnej kombinácie sa v prípade randomizácie, a zároveň aj optimalizácie, využíva súčet štvorcov rozdielov medzi nameranými a generovanými hodnotami, ktorý vychádza z metódy najmenších štvorcov. V prípade nelineárnej regresie sa však jedná len o identifikáciu veľkosti chyby a nie celú metódu. Ďalším dôležitým krokom randomizácie je však túto chybu minimalizovať, čo sa zabezpečuje veľkým množstvom cyklov generovania hodnôt, kedy sa jednotlivé aktuálne chyby kombinácií porovnávajú s aktuálne najlepšou chybou. Pokiaľ sa nájde nová kombinácia s menšou chybou ako je aktuálna najlepšia chyba, aktuálne najpresnejšie hodnoty sa prepíšu týmito novými hodnotami. Dostatočný počet cyklov

prítom závisí od zložitosti nelineárneho charakteru impedančnej charakteristiky a zároveň od požadovanej presnosti fitovania. Pri obvodoch s jednou RC vetvou tak postačuje pochopiteľne menšie množstvo cyklov (≤ 150000 cyklov) v porovnaní s viacerými vetvami (≥ 150000 cyklov). Taktiež je veľmi dôležité poznamenať, že program využíva vážený súčet štvorcov, ktorý zabezpečuje presnejšie výsledky, nakoľko berie do úvahy väčšiu nepresnosť pri vyšších hodnotách impedancie. To je zabezpečené vydelením štvorca rozdielov impedancie štvorcem hodnoty meranej impedancie:

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n |Z_{mer}(f_i) - Z_{sim}(f_i)|^2}{|Z_{mer}(f_i)|^2} [-], \quad (5.4)$$

kde $Z_{mer}(f_i)$ [Ω] vyjadruje veľkosť nameranej impedancie a $Z_{sim}(f_i)$ [Ω] predstavuje veľkosť simulovanej (fitovanej) impedancie pri danej frekvencii f [Hz]. [54]

Bez váženia by výsledná chyba (suma jednotlivých chýb) bola viac zaťažená jednotlivými chybami pri väčších hodnotách impedancie, pretože ich absolútna veľkosť môže byť rádovo väčšia, kvôli väčšiemu rozsahu náhodného generovania a tým by mali neúmerne vysoký vplyv na optimalizačný proces.

V konečnom dôsledku je možné napísať, že proces randomizácie vykoná podstatnú časť práce, ktorej výsledky sa často-krát výraznejšie nelíšia od optimalizovaných výsledkov, avšak ich presnosť nie je pre rôzne aplikácie dostatočujúca.

Ako už bolo spomenuté, program na optimalizáciu fitovaných hodnôt využíva Nelder-Meadovú optimalizačnú metódu, ktorú ponúka aj software Matlab prostredníctvom vstavanej funkcie `fminsearch()`. Tá však neposkytuje možnosť obmedzenia niektorých výsledných hodnôt fitovania, čo predstavuje závažný problém z hľadiska konvergencie výsledkov do záporných hodnôt náhradných elektrických prvkov a konvergencie hodnôt parametra n pri použití prvku CPE, ktorý je definovaný v rozmedzí od nuly do jednej. Z tohto dôvodu je v rámci kódu napísaný celý Nelder-Meadov algoritmus, ktorý je navyše doplnený o obmedzenia zabezpečujúce iba kladné hodnoty všetkých parametrov a v prípade použitia prvku CPE je parameter n obmedzený aj zhora hodnotou jedna. Algoritmus je napísaný vo funkcii `nelder_mead()`, ktorá okrem iného požaduje najlepšie výstupné parametre z randomizácie, minimálnu zmenu výsledkov pre ukončenie optimalizácie a maximálny počet iterácií. Posledné dva parametre je možné určiť priamo v programe pomocou vstupných polí, kedy užívateľ môže tieto parametre prispôbiť podľa požiadaviek. Funkcia prítom spätne vracia finálne hodnoty optimalizácie, ktoré sú následne zobrazené v poliach na to určených. Z dôvodu komplexnosti optimalizačnej metódy je okomentovaná funkcia prístupná iba v rámci prílohy B.

5.2.4 Proces kalkulácie

Kvôli väčšej komplexnosti bola do vytvoreného programu taktiež zavedená funkcia kalkulácie. Táto funkcia umožňuje vytvoriť graf impedančnej charakteristiky zo zadaných hodnôt náhradného obvodu, ktoré užívateľ môže ručne napísať do interaktívnych polí, ktoré slúžia na zobrazovanie výsledkov optimalizácie. Okrem automatického vytvorenia impedančnej charakteristiky program súbežne dopočítava chybu medzi vytvorenou a aktuálne načítanou charakteristikou, ktorá bola vytvorená priamo z nameraných dát. Táto funkcia bola zhotovená primárne za účelom porovnania a kontroly výsledkov parametrov náhradného obvodu, ktoré boli získané z iných softwarov, umožňujúcich fitovanie impedančných charakteristík. V tejto práci je funkcia kalkulácie využívaná za účelom porovnania chyby fitovania medzi obvodmi, ktoré sú rozšírené o alternatívne (neelektrické prvky), a ich prepočítanými základnými verziami.

5.2.5 Tvorba polynomickej funkcie

Program Ansys pre simulovanie Li-Ion akumulátora pomocou ECM modelu taktiež požaduje, aby hodnoty náhradných prvkov boli zadané vo forme polynomickej funkcie, ktorá aproximuje vypočítané hodnoty parametrov pri rôznych stupňoch nabitia Li-Ion akumulátora. Program RC_Extraction preto zároveň obsahuje možnosť polynomickej aproximácie z fitovaných parametrov, čím priamo odpovedá na požiadavky ECM modelovania pomocou programu Ansys a výrazne šetrí čas so spracovaním výsledkov do požadovanej polynomickej podoby.

Pre samotnú aproximáciu, je potrebné, aby výsledné hodnoty parametrov z jednotlivých fitovaní impedančných charakteristík, nameraných pri rozličných stupňoch napätia, boli v prvom rade uložené, čím sú zabránené straty parametrov pri spustení nového fitovania. V programe je na tento účel vytvorená tabuľka, do ktorej je možné uložiť aktuálne výsledky fitovania. Tabuľka disponuje ôsmimi parametrami, aby pokryla prípadné výsledky z ktoréhokoľvek typu zvoleného obvodu. V prípade použitia menšieho počtu náhradných prvkov sa do tabuľky zapíšu iba hodnoty pre zvolené parametre, kedy polia pre nevyužitú parametre sa nevyplnia hodnotami, ale zostane v nich identifikačný popis NaN. Okrem stĺpcov pre jednotlivé parametre, tabuľka obsahuje ešte jeden stĺpec, ktorý je určený pre zápis hodnôt výstupného napätia odpovedajúcim jednotlivým stavom nabitia skúmaného akumulátora. Tabuľka taktiež obsahuje riadky iba pre šesť stupňov nabitia akumulátora, čo opäť odpovedá programu Ansys, ktorý pracuje s polynomicou funkciou maximálne 5. rádu. To znamená, že funkcia sa skladá zo šiestich koreňov odpovedajúcich šiestim hodnotám každého prvku. Program navyše počíta s variabilitou výsledkov, ktoré sa odvíjajú napríklad od nastavenia iterácii alebo nevhodného nastavenia prvkov, kedy užívateľ nemusí byť spokojný s prvotnými výsledkami. Z tohto dôvodu je tabuľka navrhnutá ako interaktívny grafický objekt využívajúci vlastnosť ColumnEditable, ktorá umožňuje v tabuľke ručne prepisovať hodnoty. Taktiež sa využívajú vlastnosti ako CellEditCallback a CellSelectionCallback,

pomocou ktorých je možné určiť pozíciu zmenenej alebo len zakliknutej bunky v tabuľke (viď obrázok 5.6). Na základe týchto vlastností funkcii `uitable()` je zároveň následne možné identifikovať, ktorý riadok a stĺpec bol aktuálne zmenený alebo zakliknutý užívateľom. Vrátaná hodnota riadka vo forme čísla je pomocou funkcie `event.Indices()` ďalej použitá pre zápis alebo odstránenie hodnôt z aktuálneho fitovania do vybraného riadka tabuľky. Hodnota jedna a dva v zátvorke funkcie `event.Indices` pritom indikuje, že funkcia má vracať prvý alebo druhý parameter matice, v ktorom je bunka zakliknutá, čo práve odpovedá riadku (1) alebo stĺpcu (2) zakliknutej bunky v tabuľke.

```
% Definovanie tabuľky pre zápis výsledkov z optimalizácie
uitable(hl_okno, 'Data', opt_vysledky2, 'ColumnName', {'VoC', 'R0',
'R1', 'C1', 'R2', 'C2', 'R3', 'C3'}, ...
'Rowname',{'0%', '20%', '40%', '60%', '80%', '100%'}, 'Position', [770,
645, 538, 132], 'Tag', 'uloz_parametre_tbl', ...
'ColumnEditable', true, 'CellEditCallback', @tabulka_bunka,
'CellSelectionCallback', @(src, event) indic_riadok(event));

function tabulka_bunka(src, event)
    % Indikácia súradníc zmenenej bunky
    x1=event.Indices(2);
    y1=event.Indices(1);

    % Uloženie vlozenej hodnoty do matice tabuľky
    opt_vysledky2(y1, x1)=event.NewData;
end

function indic_riadok(event)
    % Uchová číslo posledného vybraného riadku
    zmena_riadok = event.Indices(1);
end

function uloz_parametre() %funkcia volaná tlačidlom ,,Uloženie,,
    % Uloženie výsledkov z aktuálnej optimalizácie
    opt_vysledky2(zmena_riadok, 1:length(opt_vysledky1)) = opt_vysledky1;
    % Aktualizácia tabuľky v GUI
    update_uloz_parametre();
end

function delete_riadok() %funkcia volaná tlačidlom ,,Odstráň,,
    % Nastavenie vybraného riadku na NaN
    opt_vysledky2(zmena_riadok, :) = nan;
    % Aktualizácia tabuľky
    update_uloz_parametre();
    % Resetovanie hodnôt posledného vybraného riadku
    zmena_riadok = [];
end

function update_uloz_parametre()
    table = findall(0, 'Tag', 'uloz_parametre_tbl');
    set(table, 'Data', opt_vysledky2);
end
```

Obrázok 5.6 Interaktívny prístup ukladania optimalizovaných výsledkov [53]

Po uložení hodnôt do tabuľky môže dôjsť k samotnej polynomickej aproximácii. V tomto prípade však najprv musí dôjsť k úprave matice z prvej tabuľky, kedy je potrebné odstrániť všetky bunky s hodnotami NaN pomocou funkcie `any()`, ktorá testuje, či aspoň jeden prvok v každom riadku alebo stĺpci (podľa zápisu) matice je nenulový. Následne na polynomicke fitovanie je opäť využitá vstavaná funkcia `polyfit(x,y,n)`, ktorá vracia vypočítané hodnoty koreňov polynomickej funkcie (viď obrázok 5.7). Funkcia pre výpočet zároveň požaduje hodnoty stupňa nabitia akumulátora, hodnoty náhradného elektrického prvku pri jednotlivých stupňoch nabitia a taktiež stupeň polynomickej funkcie, ktorý pre program Ansys odpovedá hodnote piateho stupňa. Nakoniec dochádza k zápisu výsledných koreňov do druhej tabuľky, ktorá je však definovaná len pre zápis bez interaktívneho prístupu. Hodnoty v druhej tabuľke sa pritom aktualizujú vždy po spustení nového polynomickeho fitovania.

```
function poly_fitovanie()

% Získanie uložených parametrov z tabuľky
table = findall(0, 'Tag', 'uloz_parametre_tbl');
vstup_poly = get(table, 'Data');

% Odstránenie riadkov s NaN hodnotami
poly_uprav_vstup = vstup_poly(:, any(vstup_poly, 2));

% Odstránenie prázdnych/nulových stĺpcov
poly_uprav_vstup = poly_uprav_vstup(:, any(poly_uprav_vstup, 1));

% Generovanie indexov ako nezávislej premennej
hodnoty_SoC = linspace(0, 1, SoC_pocet)';

% Definovanie maximálneho stupňa poly: funkcie (počet bodov - 1)
poly_stupen = min(5, SoC_pocet - 1);

% Počet parametrov po odstránení nulových stĺpcov
parameter_pocet = size(poly_uprav_vstup, 2);

% Inicializácia matice pre koeficienty
poly_koeficienty = zeros(parameter_pocet, poly_stupen + 1);
poly_vysledky=zeros(parameter_pocet, poly_stupen + 1);

% Iterácia cez každý stĺpec vstupných dát
for i = 1:parameter_pocet

    % Výpočet koeficientov pre aktuálny stĺpec a ich uloženie do riadku
    poly_koeficienty(i, :) = polyfit(hodnoty_SoC, poly_uprav_vstup(:, i),
    poly_stupen);

end

% Uloženie výsledkov do tabuľky 2
poly_vysledky=poly_koeficienty;
update_uloz_parametre2();

end
```

Obrázok 5.7 Úprava optimalizovaných výsledkov a polynomicke fitovanie [53]

Vytvorený program taktiež poskytuje možnosť zobrazenia vypočítaných polynomických funkcií, kedy je definované nové GUI okno, ktoré obsahuje tlačidlá pre zobrazenie aproximácie jednotlivých náhradných prvkov. Na vykreslenie celej polynomickej funkcie bolo však potrebné najprv vypočítať funkčnú hodnotu polynómu pre definičný obor hodnôt (SoC) v intervale od nula po jedna (0-100 %). Tento výpočet je realizovaný pomocou vstavanej funkcie `polyval(p,x)`, ktorá počíta polynóm pre hodnoty x na základe vektora jeho koreňov p , ktoré sú použité z predchádzajúceho výpočtu. Pre vytvorenie hladkej polynomickej krivky bolo zas nutné vytvoriť definičný obor hodnôt s malým krokom, na ktorý bola použitá funkcia `linspace(x1, x2, n)` vracajúca hodnoty v rozsahu x_1 až x_2 s krokom n (viď obrázok 5.8).

```
function grafy(fitResults)

% Definovanie vedľajšieho zobrazovacieho okna
grafy_okno = figure('Name', 'Polynomické fitovanie', 'Position',
[0, 0, 1550, 785]);

% Graf pre polynomicnú funkciu
poly_graf = axes('Parent', grafy_okno, 'Position',
[0.2, 0.13, 0.75, 0.85]);

% Pridanie tlačidla na polynomické fitovanie
uicontrol('Style', 'pushbutton', 'String', 'Polynomická funkcia R0',
...
'Position', [50, 500, 120, 30], 'Callback', @(src, event)
polynom11(poly_graf));

% Tvorba definičného oboru pre polynomicnú krivku
x_fit = linspace(0, 1, 101);

% Tvorba grafu s hodnotami parametrov a polynomicnou krivkou
function polynom11(poly_graf)

    plot(poly_graf, hodnoty_SoC, poly_uprav_vstup(:, 1), 'X',
'MarkerSize', 9, 'LineWidth', 1.5, 'DisplayName',
sprintf('Param %d Data', 1), 'Color', farby_graf(1, :));
    hold (poly_graf, 'on');

    plot(poly_graf, x_fit, polyval(poly_koeficienty(1,:), x_fit),
'-', 'Color',
farby_graf(1, :));
    hold (poly_graf, 'off');

end

end
```

Obrázok 5.8 Vykresľovanie polynomických funkcií [53]

5.2.6 Export výsledkov

Poslednou a v celku dôležitou časťou programu pre ďalšie využitie vypočítaných hodnôt náhradného elektrického obvodu Li-Ion akumulátora je export výsledkov. Program umožňuje exportovanie koeficientov polynomických funkcií pre jednotlivé prvky vo forme druhej tabuľky do textového (.txt), Excelového (.xlsx) alebo Journal (.jou) súboru. Je to z dôvodu väčšej flexibility prípadného ďalšieho spracovania týchto hodnôt, čo je zároveň späté s faktom, že program Ansys využíva americký spôsob oddeľovania desatinných miest. Práve preto bol v prípade textového súboru (viď obrázok 5.9) použitý americký spôsob oddeľovania s bodkou, pričom zápis výsledkov v Excelovom súbore (viď obrázok 5.10) využíva európsky spôsob s použitím čiarky, ktorý automaticky sprístupňuje prácu s hodnotami vo forme čísel bez potreby ďalšej úpravy.

	a5x ⁵	a4x ⁴	a3x ³	a2x ²	a1x ¹	a0x ⁰
R0	-0.2081	0.4907	-0.3793	0.1053	-0.0078	0.0219
R1	-0.2213	0.5119	-0.3500	0.0373	0.0277	0.0053
C1	-527.8740	1370.8174	-1242.1407	449.6086	-50.4044	0.2043
R2	2.6690	-6.4482	5.7115	-2.1967	0.3207	0.0042
C2	681.4814	-1826.4135	1752.6258	-703.1707	99.0091	0.6824

Obrázok 5.9 Exportované koeficienty polynom. funkcií v textovom súbore

	A	B	C	D	E	F	G
1		a5x ⁵	a4x ⁴	a3x ³	a2x ²	a1x ¹	a0x ⁰
2	R0	-0,2081	0,4907	-0,3793	0,1053	-0,0078	0,0219
3	R1	-0,2213	0,5119	-0,35	0,0373	0,0277	0,0053
4	C1	-527,874	1370,8174	-1242,141	449,6086	-50,4044	0,2043
5	R2	2,669	-6,4482	5,7115	-2,1967	0,3207	0,0042
6	C2	681,4814	-1826,4135	1752,6258	-703,1707	99,0091	0,6824

Obrázok 5.10 Exportované koeficienty polynom. funkcií v Excelovom súbore [56]

Avšak najdôležitejším typom súboru pre samotný software Ansys Fluent je Journal súbor, ktorý dokáže Ansys načítať. Na základe importu tohto súboru sa v programe Ansys automaticky vyplnia polia určené pre polynomicke funkcie náhradného obvodu v časti „Setup“ hodnotami generovanými vo vytvorenom programe. Týmto spôsobom je tak zabezpečená kompatibilita prenosu výsledkov medzi softwarimi, kedy výsledky nemusia byť ručne prepisované z iného textového formátu, čím dochádza k značnému ušetreniu času pre užívateľa.

5.3 Validácia výsledkov

Aby bolo možné nahliadať na výsledky z vytvoreného programu ako na dôveryhodné, bolo vykonané overenie výsledkov prostredníctvom softwaru EC-Lab, ktorý je priamo vytvorený na vyhodnocovanie impedančných charakteristík chemických systémov.

Overenie prebehlo na impedančných charakteristikách dvoch Li-Ion akumulátoroch. Presnejšie sa jedná o typy Panasonic NCR18650PF a LG 18650 MG1. Výber týchto dvoch typov článkov na overenie výsledkov bol podmienený najmä dostupnosťou a rozdielnosťou tvaru impedančných charakteristík, kedy akumulátor Panasonic odpovedá impedančnému správaniu pre náhradný obvod s dvoma RC vetvami (dva impedančné oblúky) a naopak akumulátor LG odpovedá náhradnému obvodu s jednou RC vetvou (jeden impedančný oblúk). V rámci každého akumulátora bola pre komplexnosť overovania zvolená forma s kapacitormi a následne aj s prvkami CPE, ktoré taktiež budú použité pri samotnej simulácii v Ansyse, ale ich proces fitovania je výpočtovo náročnejší, čím dochádza k lepšiemu overeniu výsledkov. Pre úplnosť overenia programu bola nakoniec použitá aj forma náhradného obvodu akumulátorov využívajúceho kapacitorty spolu s Warburgovým členom, ktorý bude použitý v tejto práci na porovnanie výsledkov v rámci termo-elektrickej simulácie Li-Ion akumulátora. Všetky výsledky parametrov z jednotlivých impedančných kriviek boli extrahované pri rovnakých podmienkach. To znamená, že počet iterácií randomizácie, maximálny počet iterácií optimalizácie, minimálny rozdiel chyby optimalizácie pre ukončenie fitovania a frekvenčný rozsah impedančnej krivky bol v oboch softwaroch (EcLab, RC_Extraction) vždy zvolený totožne.

Tabuľka 5.1 Podmienky overovania

Akumulátor	Randomizácia (počet iterácií)	Optimalizácia (počet iterácií)	Optimalizácia (minimálna zmena)
LG (kapacitory)	150000	50000	1e-12
LG (CPE)	150000	50000	1e-12
LG (kap. + Warb.)	300000	50000	1e-12
Panasonic (kapacitory)	150000	50000	1e-12
Panasonic (CPE)	250000	50000	1e-12
Panasonic (kap. + Warb.)	300000	50000	1e-12

Ako je možné vidieť z tabuľky 5.1, počet iterácií pre proces randomizácie sa približne mení s komplexnosťou impedančnej charakteristiky. Je to z dôvodu zachovania dostatočnej presnosti fitovania, kedy komplexnejšie obvody obsahujú viac premenných hodnôt v podobe dopočítavaných náhradných prvkov, čím sa zvyšuje ich množstvo potencionálnych kombinácií. Táto skutočnosť znamená, že pre väčšiu pravdepodobnosť

získania vhodnej kombinácie je požadované väčšie množstvo náhodných iterácií. Pri zadávaní počtu iterácií je tak potrebné myslieť nie len na počet použitých RC kombinácií, ale aj na použitie prvku CPE a Warburgov člen, pretože tieto prvky predstavujú dve premenné hodnoty, ktoré program musí dopočítavať.

Pre vyčíslenie chyby výsledkov vytvoreného programu je použitý výpočet absolútnej chyby (Δ_X). Jednotlivé absolútne chyby sú pritom počítané z výsledných hodnôt fitovania v EC-Lab (X_{EC_Lab}), ktoré sú považované za referenčné, a z výsledkov vypočítaných pomocou vytvoreného programu ($X_{Program}$)

$$\Delta_X = X_{EC_Lab} - X_{Program} \quad [[H]], \quad (5.5)$$

kde $X_{EC_Lab} [[X]]$ je referenčná hodnota parametra a $X_{Program} [[X]]$ je hodnota parametra vypočítaná pomocou vytvoreného programu. [57]

V nasledujúcich tabuľkách 5.2, 5.3 sú uvedené vypočítané jednotlivé absolútne chyby výsledkov fitovania pre akumulátor LG a v tabuľkách 5.4, 5.5, 5.6 hodnoty absolútnej chyby pre akumulátor Panasonic. Výsledné hodnoty extrakcie parametrov, z ktorých boli absolútne chyby vypočítané sú uvedené v prílohe (viď príloha A).

Tabuľka 5.2 Absolútne chyby fitovania, LG (CPE) [53][58]

SoC [%]	100	80	60	40	20	0
ΔR_0 [Ω]	-0,000003	0,000001	-0,000004	0,000004	0,000002	-0,000003
ΔR_1 [Ω]	0,000004	-0,000001	0,000004	0,000005	0,000004	0,000000
ΔQ_1 [$F \cdot s^{(n-1)}$]	-0,000452	-0,000422	0,000025	-0,000303	0,000369	0,000077
Δn_1 [-]	-0,000001	0,000000	0,000000	0,000000	0,000002	0,000000

Tabuľka 5.3 Absolútne chyby fitovania, LG (kapacity + Warburg) [53][58]

SoC [%]	100	80	60	40	20	0
ΔR_0 [Ω]	0,000003	-0,000004	0,000002	0,000004	0,000000	0,000004
ΔR_1 [Ω]	0,000001	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
ΔC_1 [F]	0,000070	0,000018	0,000034	0,000020	0,000000	0,000031
ΔR_d [Ω]	0,000001	-0,000002	-0,000004	0,000003	0,000000	-0,000001
Δt_d [s]	0,000311	-0,001290	0,005137	-0,002596	0,000000	-0,003897

Tabuľka 5.4 Absolútne chyby fitovania, Panasonic (kapacity) [53][58]

SoC [%]	100	80	60	40	20	0
ΔR_0 [Ω]	-0,000003	0,000001	-0,000004	0,000004	0,000002	-0,000003
ΔR_1 [Ω]	0,000004	-0,000001	0,000004	0,000005	0,000004	0,000000
ΔC_1 [F]	-0,000452	-0,000422	0,000025	-0,000303	0,000369	0,000077
ΔR_2 [Ω]	-0,000001	0,000000	0,000000	0,000000	0,000002	0,000000
ΔC_2 [F]	-0,000038	0,000029	-0,000005	-0,000040	0,000044	0,000036

Tabuľka 5.5 Absolútne chyby fitovania, Panasonic (CPE) [53][58]

SoC [%]	100	80	60	40	20	0
ΔR_0 [Ω]	-0,000003	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	-0,000004
ΔR_1 [Ω]	-0,000003	0,000003	-0,000004	0,000000	0,000002	0,000000
ΔQ_1 [$F \cdot s^{(n-1)}$]	0,000000	-0,000005	-0,000005	-0,000004	0,000005	0,000002
Δn_1 [-]	0,000002	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
ΔR_2 [Ω]	-0,000005	-0,000001	-0,000002	-0,000004	0,000004	0,000000
ΔQ_2 [$F \cdot s^{(n-1)}$]	0,000001	0,000000	-0,000001	-0,000005	0,000003	0,000000
Δn_2 [-]	-0,000005	0,000000	0,000001	-0,000003	0,000002	0,000000

Tabuľka 5.6 Absolútne chyby fitovania, Panasonic (kapacitor+Warburg)[53][58]

SoC [%]	100	80	60	40	20	0
ΔR_0 [Ω]	-0,000001	-0,000001	0,000004	0,000001	0,000002	0,000012
ΔR_1 [Ω]	0,000003	0,000006	-0,000002	-0,000001	-0,000001	-0,000004
ΔC_1 [F]	-0,000036	-0,000013	0,000000	-0,000413	-0,000026	0,000009
ΔR_2 [Ω]	0,000001	0,000005	0,000004	0,000001	0,000005	-0,000153
ΔC_2 [F]	0,000131	0,000140	0,000356	-0,000014	0,000055	0,003431
ΔR_d [Ω]	0,000001	0,000001	0,000000	0,000005	0,000000	0,000000
Δt_d [s]	-0,000119	-0,004839	0,001885	-0,001246	-0,008181	-0,000517

Z predchádzajúcich tabuliek vyplýva, že absolútne chyby medzi výsledkami EC-Labu a vytvoreného programu sú minimálne. Tie sú pritom zapríčinené zaokrúhľovaním, kedy EC-Lab zaokrúhľuje výsledky o jedno desatinné miesto menej.

Druhým relevantným overením výsledkov je overenie absolútnej chyby výsledných koeficientov polynomickej funkcie. Overenie bolo uskutočnené pomocou programu Excel, ktorý poskytuje možnosť polynomickeho fitovania a zobrazenia výsledného polynomickeho zápisu. Nakoľko sa predpokladá, že Matlab disponuje spoľahlivými matematickými funkciami, je uvedené len jedno overenie pre akumulátor Panasonic s použitím kapacitorov (viď tabuľka 5.7).

Tabuľka 5.7 Absolútne chyby výsledných polynomickej koeficientov [53][56]

	a_5x^5	a_4x^4	a_3x^3	a_2x^2	a_1x^1	a_0x^0
R_0 [Ω]	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
R_1 [Ω]	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
C_1 [F]	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
R_2 [Ω]	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
C_2 [F]	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000

Ako je možné vidieť z uvedenej tabuľky, výsledky odpovedajú predpokladom, kedy polynomicke fitovanie vo vytvorenom programe je totožné s fitovaním v programe Excel. Vyextrahované hodnoty parametrov použité pre polynomicke fitovanie sú uvedené v prílohe A.

6. SIMULÁCIA LI-ION AKUMULÁTORA

Posledným cieľom práce je tvorba simulácie Li-Ion akumulátora v simulačnom software Ansys Fluent, ktorý poskytuje možnosť simulovania napäťovej a teplotnej charakteristiky Li-Ion akumulátora na základe jeho náhradného elektrického obvodu. Táto kapitola je preto venovaná celému procesu simulácie, ktorej vstupné hodnoty sú generované vytvoreným programom pre extrakciu RC parametrov (RC_Extraction) na základe impedančných charakteristík meraného Li-Ion akumulátora NCR18650PF od firmy Panasonic. Jeho základné parametre sú uvedené v nasledujúcej tabuľke (viď tabuľka 6.1).

Tabuľka 6.1 Parametre Li-Ion akumulátora NCR18650PF [59]

Maximálne napätie	4,2 V
Minimálne napätie	2,5 V
Nominálne napätie	3,6 V
Nominálna kapacita	2,9 Ah
Vol, hustota energie	577 Wh/l
Grav. hustota energie	207 Wh/kg
Max. vybíjací prúd	10 A
Rozsah teplôt (vybíjanie)	-20 - 60 °C
Hmotnosť	47 g

6.1 Meranie charakteristík

Ako už implicitne vychádzalo z predchádzajúcich kapitol, použitá metóda simulácie je postavená na parametroch náhradného obvodu skúmaného akumulátora, ktoré sú v tejto práci získavané pomocou elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS). V prvom kroku bolo preto nutné zmerať impedančné charakteristiky akumulátora. Samotné meranie metódou EIS bolo uskutočnené prostredníctvom multi-kanálového potenciostatu VMP3 od firmy BioLogic. Potenciostat zároveň disponuje softwarom BT-Lab, ktorým je možné nastavovať parametre meraní a zároveň zaznamenávať požadované výsledky.

Meranie impedančných charakteristík bolo nastavené spôsobom, kedy akumulátor bol najskôr nabitý na 100 % svojej kapacity, pričom následne dochádzalo k vybíjaniu po častiach na 80, 60, 40, 20 a 0 % nominálnej kapacity. Pri dosiahnutí každej uvedenej hodnoty kapacity bolo vybíjanie prerušené a vykonané meranie EIS. Nakoľko EIS nasleduje bezprostredne po dosiahnutí požadovanej kapacity akumulátora, doba na ustálenie napätia akumulátora je veľmi malá, čo by mohlo mať negatívny vplyv na presnosť merania impedančnej charakteristiky, ktorá by nemusela odpovedať charakteristike pre napätie naprázdno pri danej kapacite. Z tohto dôvodu bol vybíjací prúd medzi EIS meraniami nastavený na pomerne malú hodnotu (0,05C), kedy rozdiel medzi napätím naprázdno a napätím zaťaženého akumulátora nebol veľký. Čas vybíjania

medzi jednotlivými meraniami t_v [s] bol následne dopočítaný na základe poznania veľkosti vybíjacieho prúdu I_v [I], celkovej kapacity akumulátora Q_{celk} [Ah], aktuálnej veľkosti náboja akumulátora Q_a [Ah] (začiatok vybíjania), a konečnej veľkosti náboja Q_b [Ah], ktorá je v tomto prípade vždy nižšia o 20 % celkového náboja akumulátora v porovnaní s aktuálnou hodnotou (Q_a):

$$Q_{20\%} = Q_a - Q_b = 0,2 \cdot Q_{celk} [C], \quad (6.1)$$

$$I_v = I_{0,05C} = 0,05 \cdot I_{1C} [A], \quad (6.2)$$

$$t_v = \frac{Q_a - Q_b}{I_v} [s] \quad (6.3)$$

Nakoľko meraný akumulátor disponuje kapacitou 2,9 Ah, vybíjací prúd $I_{0,05C}$ nadobúda hodnotu 145 mA. Pre vybitie akumulátora o 20 % svojej kapacity medzi jednotlivými meraniami EIS bolo tak potrebné akumulátor ponechať vybíjať 4 hodiny.

Jednotlivé merania EIS medzi vybíjaniami boli nastavené spôsobom, kedy sa využívala potenciostatická metóda budenia systému. Budenie systému prebiehalo pomocou harmonickej zmeny napätia, pričom amplitúda signálu bola nastavená na hodnotu 10 mV, čím sa zabezpečila pseudo-linearita meraného systému. Frekvenčný rozsah budiaceho signálu bol nastavený od 0,03 Hz do 10 kHz, čím je zároveň zabezpečené relatívne široké frekvenčné spektrum, ktoré je schopné zachytiť celú očakávanú škálu elektrochemických dejov v akumulátore.

Pre overenie simulácie napäťovej a teplotnej charakteristiky akumulátora bolo následne uskutočnené aj druhé meranie pomocou rovnakého potenciostatu, pričom sa jednalo čisto o vybíjanie akumulátora pre rôzne veľkosti záťaže (2C; 1C; 0,5C; 0,2C). Pri tomto meraní však bola zároveň zaznamenávaná aj hodnota teploty povrchu článku pomocou termočlánku typu K, ktorý bol pripojený k použitému potenciostatu.

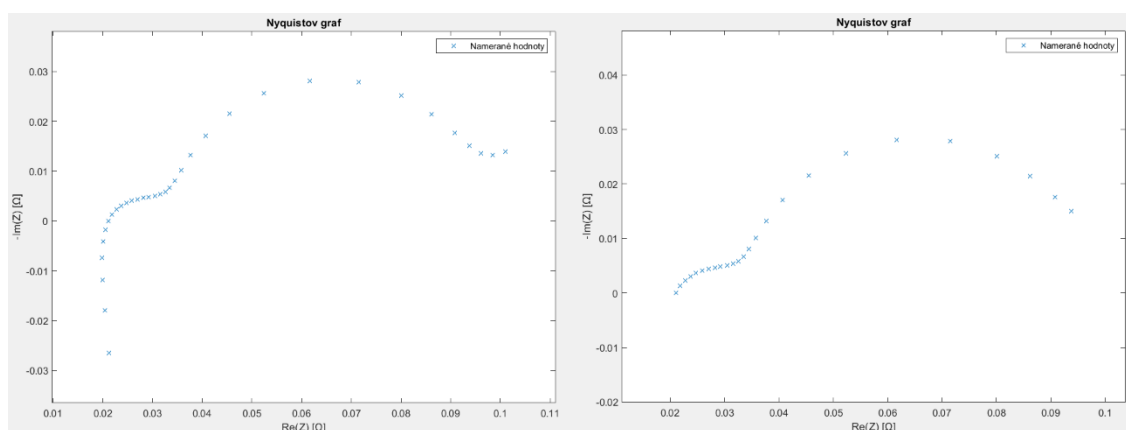
6.2 Fitovanie impedančných charakteristík

V druhom kroku, po nameraní impedančných charakteristík dochádza ku extrakcii RC parametrov. V tomto okamihu bolo potrebné spracovať namerané dáta prostredníctvom programu EC-Lab, pomocou ktorého bolo nutné vygenerovať údaje vo forme textového dokumentu. Pre jednoduchšie a rýchlejšie spracovanie meraných hodnôt, bol zvolený prístup exportu údajov zahrňujúci okrem základných meraných veličín (frekvencia, reálna a imaginárna zložka impedancie) aj napätie meraného článku (viď príloha A).

6.2.1 Určenie rozsahu vstupných charakteristík

Údaje z každého merania akumulátora boli následne importované do vytvoreného programu a zobrazené pomocou Nyquistovho grafu. Tu bolo potrebné si uvedomiť, čo všetko z impedančnej charakteristiky odpovedá relevantným požiadavkám náhradného obvodu, ktorý je Ansys Fluent schopný využiť pri simulácii akumulátora.

Ako bolo uvedené, Ansys primárne dokáže využiť parametre pre náhradný obvod s dvoma alebo jednou RC kombináciou v sériovom zapojení s vnútorným odporom akumulátora. To znamená, že časti charakteristiky s indukčným a difúznym (Warburg) charakterom sa odstránili pomocou výberu frekvenčného rozsahu kurzorom myši v danom grafe, kedy frekvenčný rozsah sa začínal v bode pretnutia impedančnej hodnoty s osou reálnej zložky grafu a končil približne v lokálnom minime za druhou polkružnicou charakteristík. Pre názornosť problematiky fitovania bol v niektorých prípadoch frekvenčný rozsah ukončený až na úplnom konci impedančnej charakteristiky, čím sa odstránil iba indukčný charakter impedancie, pričom difúzny charakter bol zachovaný. Príklad ohraničenia rozsahu je uvedený na obrázku 6.1.

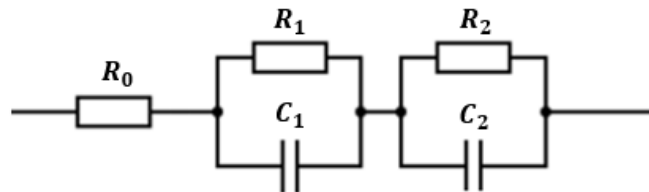


Obrázok 6.1 Príklad ohraničenia frekvenčného rozsahu nameranej charakteristiky

6.2.2 Výber náhradného elektrického obvodu

Po ohraničení rozsahu nasledovalo určenie samotného fitovaného obvodu. Nakoľko zmerané impedančné charakteristiky sa prejavovali dvoma zreteľnými polkružnicami, bol vybraný obvod s dvoma RC vetvami, čo odpovedalo plánovanému zámeru od začiatku práce. Treba si však uvedomiť, že pre účely termo-elektrickej simulácie je veľmi dôležité, aby charakteristika bola čo najpresnejšie fitovaná, bez ohľadu na skutočnosť, či geometria charakteristiky vyjadruje alebo nevyjadruje presne nejaký elektrochemický jav. Táto pripomienka je dôležitá z pohľadu nedokonalosti geometrie charakteristiky v reálnom svete. To znamená, že sa môžu vyskytovať aj impedančné charakteristiky zdanlivo reprezentované napríklad iba jednou polkružnicou, ktorá je však viac rozťahnutá v smere reálnej ako v smere imaginárnej osi. V tomto prípade by sa z chemického hľadiska mohlo jednať iba o jeden kapacitný mechanizmus, čo by odpovedalo fitovaniu pre obvod s jednou RC vetvou. Z pohľadu samotnej presnosti fitovania, kedy samotný simulačný program nevie nič o chemických pochodoch v akumulátoroch, je dôležité, aby samotná impedancia náhradného obvodu odpovedala meranému systému (výnimkou je difúzna časť charakteristiky). Tento pohľad na fitovanie impedančných charakteristík preto prináša situácie, kedy väčšia presnosť fitovania jednej (neideálnej) polkružnice je dosiahnutá fitovaním obvodom nie s jedným, ale s dvoma RC kombináciami.

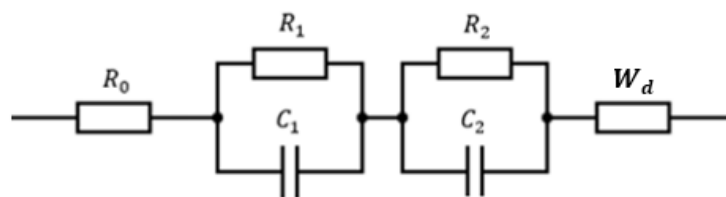
Preto vylepšený Theveninov obvod akumulátora vo všeobecnosti predstavuje vhodnejšiu voľbu pre väčšinu charakteristík, bez ohľadu na počet výrazných polkružníc v charakteristikách (v prípade simulácie v Ansys), čo je dôvodom jeho všeobecného použitia v tejto práci. Je taktiež možné napísať, že v niektorých prípadoch bez zjavného tretieho polkruhu by použitie troch RC vetiev predstavovalo ešte presnejšie fitovanie nameraných impedančných charakteristík. Tu však dochádza k obmedzeniu zo strany simulačného programu Ansys, ktorý je schopný pracovať iba s obvodom obsahujúcim maximálne dve RC kombinácie (viď obrázok 6.2).



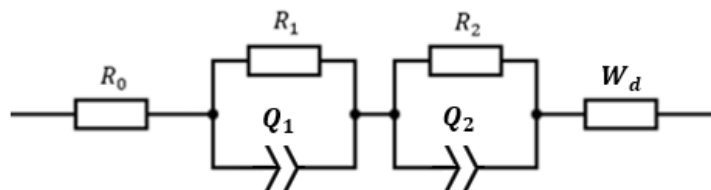
Obrázok 6.2 Základný obvod s dvoma RC kombináciami

V odbornom priestore simulovania Li-Ion akumulátora sa vyskytol odborný článok, ktorý si nevedomoval správnu interpretáciu dosiahnutia presnosti fitovania impedančnej charakteristiky. Nakoľko k tomuto problému môže pomerne veľmi jednoducho dôjsť, účelom diplomovej práce je okrem iného poukázať aj na nesprávnu metodiku fitovania parametrov náhradného obvodu akumulátora z pohľadu účelnosti jeho zostavovania a použitia.

Z tohto dôvodu boli zároveň na fitovanie impedančnej charakteristiky použité ďalšie dva obvody (viď obrázok 6.3, 6.4), ktoré sú postavené na dvoch RC kombináciách, avšak obsahujú aj iné prvky ako sú odpory a klasické kapacitory. Tieto obvody sú doplnené o CPE prvky a Warburgov člen, ktoré však Ansys nedokáže použiť.



Obrázok 6.3 Konfigurácia základného obvodu s Warburgovým členom



Obrázok 6.4 Konfigurácia základného obvodu s Warburgovým členom a CPE

Ako je vidieť na predchádzajúcich obrázkoch, jedná sa o obvody, ktoré sú vo všeobecnosti náročnejšie na fitovanie z dôvodu väčšieho počtu parametrov. Väčšia náročnosť však odpovedá aj väčšej presnosti fitovania charakteristík v porovnaní so základným obvodom bez použitia Warburgovho členu a CPE prvkov. Napriek tomu, že Ansys Fluent nedokáže simulovať obvod s týmito prvkami, stále je možnosť fitovania spôsobom, kedy dôjde k presnejšiemu fitovaniu za pomoci týchto prvkov, pričom CPE prvky sa prepočítajú na pseudo-kapacitu a hodnoty Warburgovho členu sa jednoducho neuvedú do vstupných parametrov Ansys Fluent. Výstupný náhradný elektrický obvod bude tak nakoniec obsahovať iba rezistory a kapacitory, čo odpovedá požiadavkám simulačného softwaru Ansys.

Práve podobný postup fitovania navodzuje dojem, že fitovanie, ktoré odpovedá menšej chybe, zodpovedá presnejším výsledkom za akýchkoľvek podmienok účelnosti. Tvrdenie o väčšej presnosti fitovania s použitím CPE prvkami a Warburgovým členom je pravdivé, avšak iba za podmienok, že výstupný náhradný obvod má reprezentovať elektrochemické deje vo svojej celistvosti, ako sa naozaj v realite prejavujú. Znamená to, že takýto obvod je vhodný pre účely skúmania samotných chemických dejov, ktoré predstavujú ešte o stupeň nižšiu úroveň skúmania Li-Ion akumulátora. Ešte iným príkladom pre využitie takéhoto obvodu by mohla byť situácia, ak by software Ansys Fluent dokázal počítat s CPE prvkami a Warburgovým členom.

Software Ansys Fluent však využíva náhradný obvod pre simuláciu akumulátora čisto len na základe jeho elektrického (impedančného) správania, reprezentovaného elektrickými prvkami, ktorými je reálne možné zostaviť elektrický obvod. Práve tento aspekt je obmedzujúcim elementom pre použitie náhradného obvodu získaného vyššie uvedeným postupom fitovania (prepočet CPE, separácia Warburga). Takýto druh obmedzenia softwaru Ansys v spojitosti s vhodným spôsobom fitovania si užívateľ nemusí vôbec uvedomiť, čoho bol dôkazom aj spomínaný odborný článok.

6.2.3 Nastavenie parametrov fitovania

Pre úspešné dosiahnutie dostatočnej presnosti fitovania, je pred samotným fitovacím procesom potrebné vo vytvorenom programe nastaviť vhodné parametre pre samotný výpočtový algoritmus programu. Užívateľ vytvoreného programu je schopný vstupovať do nastavenia okrajových podmienok fitovacieho algoritmu cez štyri konštanty.

Prvou dôležitou z nich je počet iterácií v procese randomizácie. V tomto prípade sa najvýraznejšie jedná o určitý kompromis medzi dobou fitovania a jeho presnosťou. Aj keď sa jedná o najpomalší proces celého fitovania, stále je možné napísať, že pokiaľ sa nepresiahne únosné množstvo iterácií (>500000 iterácií), časový rozsah tohto procesu zvyčajne neprekročí dobu štyridsiatich sekúnd. Z tohto dôvodu bolo pre všetky zmienené obvody zvolených 300000 iterácií, čo postačuje aj pre najzložitejší použitý obvod (CPE+Warburg), pričom doba randomizácie nepresahuje 30 sekúnd.

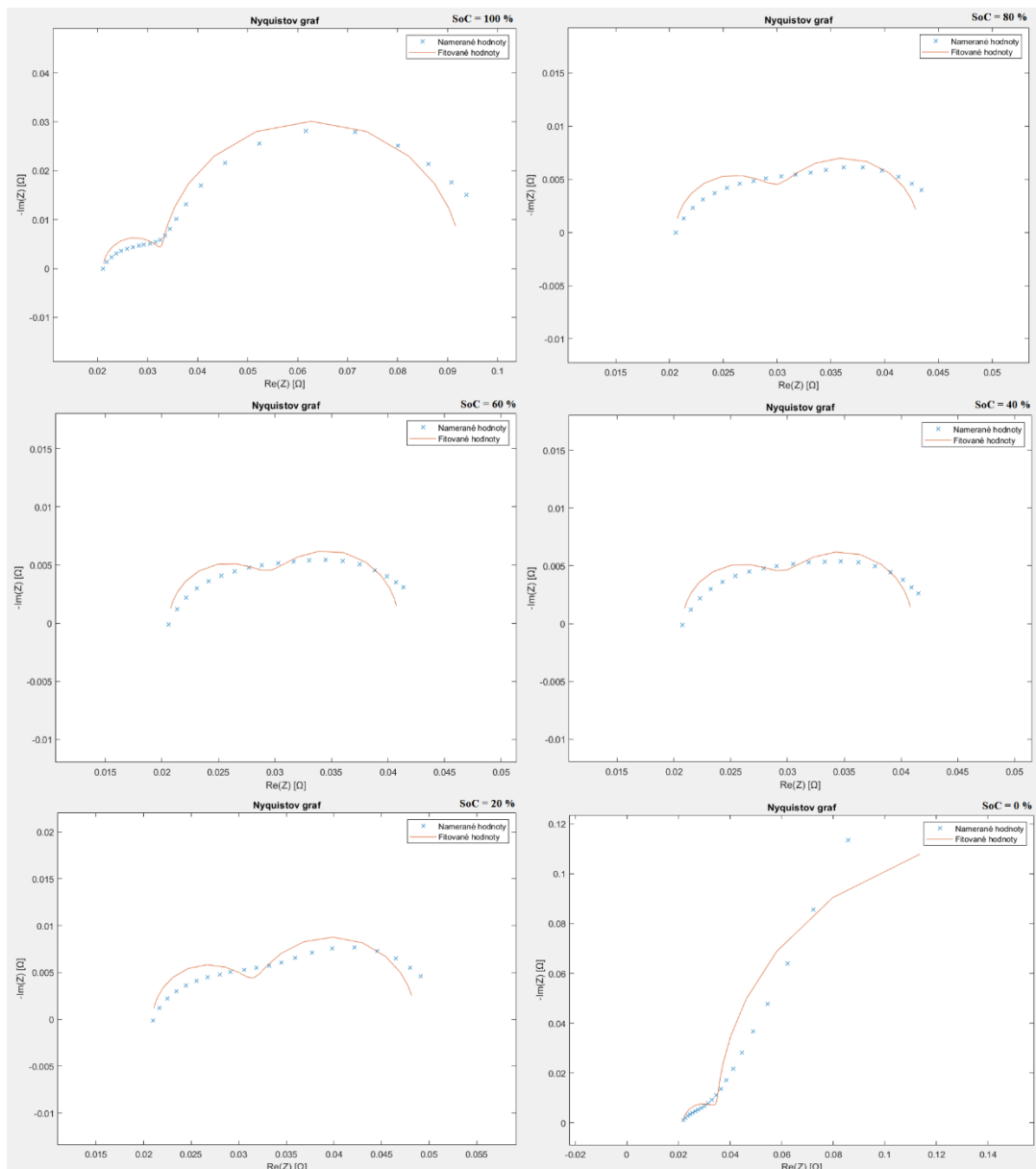
V prípade druhej a tretej konštanty sa jedná o maximálny počet iterácií a minimálny rozdiel chyby medzi nasledujúcimi iteráciami v procese optimalizácie. Je možné napísať, že obidve konštanty spolu súvisia a navzájom sa ovplyvňujú. Pokiaľ jedna požiadavka na proces optimalizácie bude splnená skôr ako druhá, proces optimalizácie sa ukončí bez ohľadu na splnenie druhej konštanty. Zo skúseností vyplýva, že použitý Nelder-Meadov algoritmus konverguje pri pomerne malom počte iterácií (100-5000 iterácií), čo samozrejme závisí aj od presnosti výsledkov z procesu randomizácie. Z tohto dôvodu bolo zvolený koncept nastavenia fitovania, kedy sa pre istotu zvolil väčší maximálny počet iterácií (50000 iterácií) a zároveň menší rozdiel chyby medzi dvoma nasledujúcimi iteráciami ($1 \cdot 10^{-12}$). Týmto spôsobom je zabezpečené, že proces optimalizácie neskončí skôr, ako dôjde ku konvergencii optimalizácie.

Posledným možným vstupom do nastavenia celého algoritmu fitovania je pevné nastavenie niektorej známej hodnoty parametru náhradného elektrického obvodu, pre ktorý už algoritmus nebude hľadať vhodnú hodnotu, ale bude s ňou počítať ako so správnou hodnotou. Z teórie tejto práce vyplýva, že jednu takúto hodnotu je možné pomerne jednoducho určiť zo samotnej geometrie impedančnej charakteristiky. Jedná sa o sériový odpor, ktorého hodnota odpovedá veľkosti reálnej impedancie v bode pretnutia impedančnej charakteristiky s reálnou osou Nyquistovho grafu. Jednoduché odčítanie tejto hodnoty z grafu a následné zapísanie do kolónky, ktorá vo vytvorenom programe prislúcha parametru sériového odporu, dokáže veľmi zefektívniť a spresniť proces fitovania pri zložitejších náhradných obvodoch. Čo sa týka všeobecnej presnosti konkrétneho fitovania, tak pri menej zložitých obvodoch, ručné definovanie sériového odporu nemusí nutne predstavovať menšiu chybu fitovania. Opäť však záleží na účelnosti a prioritách presnosti hodnôt náhradného obvodu. Nakoľko v technológií Li-Ion akumulátorov je parameter sériového (vnútorného) odporu z hľadiska elektrického správania veľmi dôležitý, tento parameter bol v rámci diplomovej práce takmer vždy odčítaný a ručne definovaný aj v prípade zhoršenia celkovej presnosti fitovania. Jedná sa však o malé zmeny presnosti fitovania, ktoré môžu byť zanedbané. Výnimkou je fitovanie impedančnej charakteristiky s dominantným Warburgovým členom (vybitý akumulátor), kedy ručné definovanie sériového odporu môže výraznejšie zmeniť výslednú presnosť. Z tohto dôvodu bola ponechaná dopočítaná hodnota programom RC_Extraction. Hodnota sériového odporu sa však nelíšila od odčítanej hodnoty takmer ani o jednu tisícinu.

6.2.4 Výsledky fitovania

V nasledujúcom kroku bol spustený proces fitovania, ktorého výsledky v podobe hodnôt parametrov náhradného elektrického obvodu sa zobrazili v príslušných kolónkach vo vytvorenom programe. Na začiatok došlo k fitovaniu impedančnej charakteristiky pomocou základného náhradného obvodu s jedným sériovým odporom a dvoma RC kombináciami, ktorý pozostával iba z rezistorov a kapacitorov. Ako je možné vidieť

z obrázka 6.5 fitovanie nie je ideálne, nakoľko paralelná kombinácia odporu s klasickým ideálnym kapacitorom nedokáže opísať neideálne správanie kapacitného charakteru impedančnej charakteristiky v podobe deformovaných polkružníc, ktoré neodpovedajú ideálnemu tvaru polkružnice. Napriek zmienenému nedostatku je potrebné dodať, že program Ansys pracuje presne s takýmto obvodom bez ohľadu na to, či impedančná charakteristika má ideálnu alebo neideálnu geometriu.



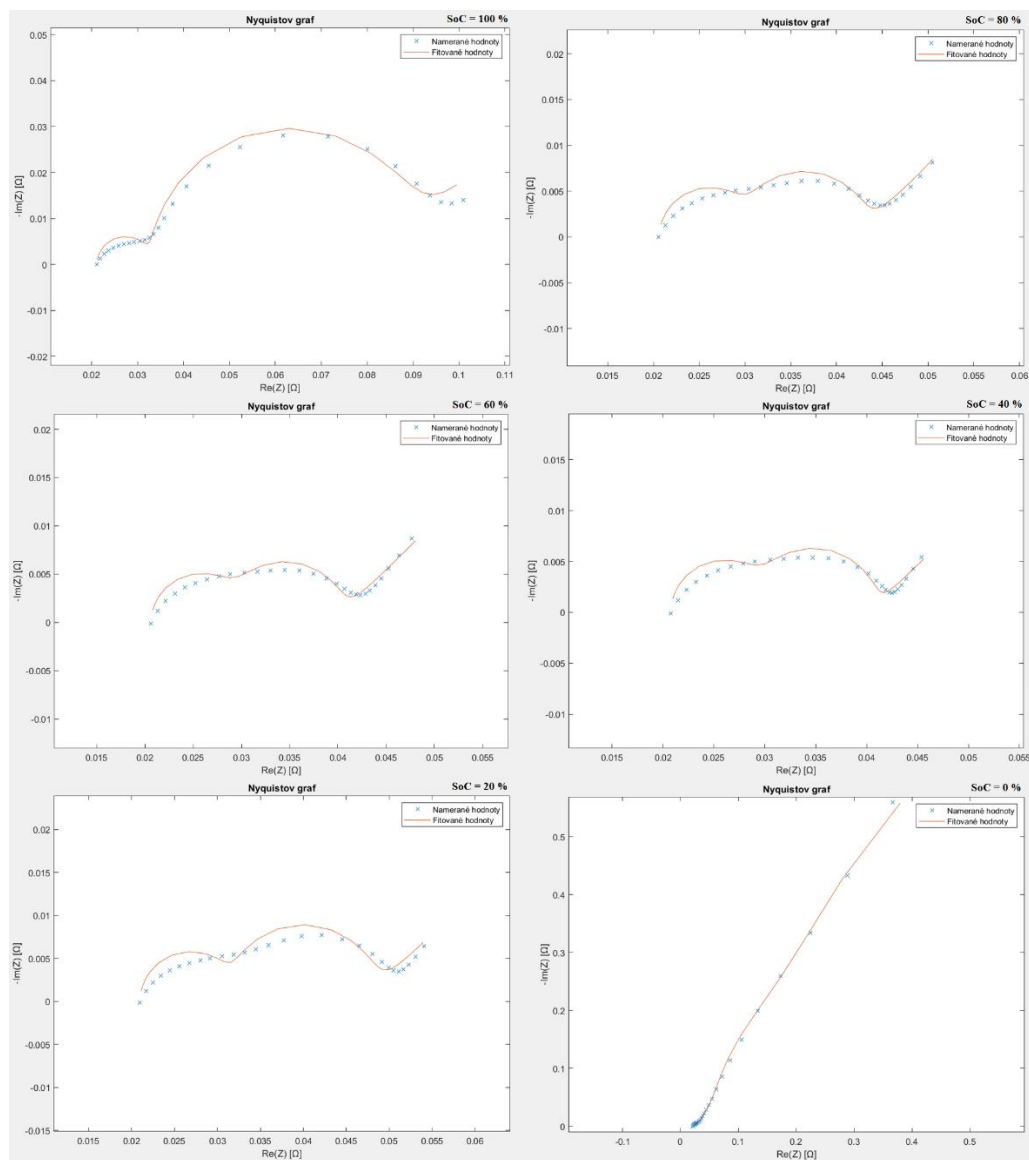
Obrázok 6.5 Fitovanie pomocou základného náhradného obvodu

V tabuľke 6.2 sú uvedené jednotlivé hodnoty parametrov základného náhradného obvodu pre jednotlivé stupne vybitia akumulátora. Ako posledný parameter je vždy uvedená posledná a teda najmenšia chyba každého fitovania, ktorá kvantitatívne reprezentuje mieru presnosti konkrétneho fitovania.

Tabuľka 6.2 Hodnoty parametrov základného náhradného obvodu

SoC [%]	V _{oc} [V]	R ₀ [Ω]	R ₁ [Ω]	C ₁ [F]	R ₂ [Ω]	C ₂ [F]	Chyba [-]
100	4,19	0,0211	0,0117	0,1477	0,0600	4,0706	0,07059
80	3,96	0,0206	0,0095	0,1275	0,0131	2,0671	0,02520
60	3,77	0,0206	0,0089	0,1292	0,0114	1,8062	0,02344
40	3,61	0,0208	0,0089	0,1281	0,0113	1,7338	0,02112
20	3,49	0,0210	0,0106	0,1442	0,0169	3,1391	0,03814
0	2,52	0,0219	0,0130	0,2552	0,2263	3,1784	0,21655

Ďalšie fitovanie prebehlo prostredníctvom náhradného obvodu, ktorý bol navyše doplnený o Warburgov člen. V tomto prípade sa impedančné charakteristiky ponechali fitovať aj s ich difúznou časťou spektra (viď obrázok 6.6).



Obrázok 6.6 Fitovanie pomocou konfigurovaného obvodu (Warburg)

Vzhľadom na opätovné použitie kombinácie odporov s obyčajnými kapacitormi, obvod nedokázal pokryť všetky neideálnosti geometrie. Ako však vyplýva z tabuľky 6.3, výsledné chyby fitovania sú menšie ako v prípade obvodu bez Warburgovho členu.

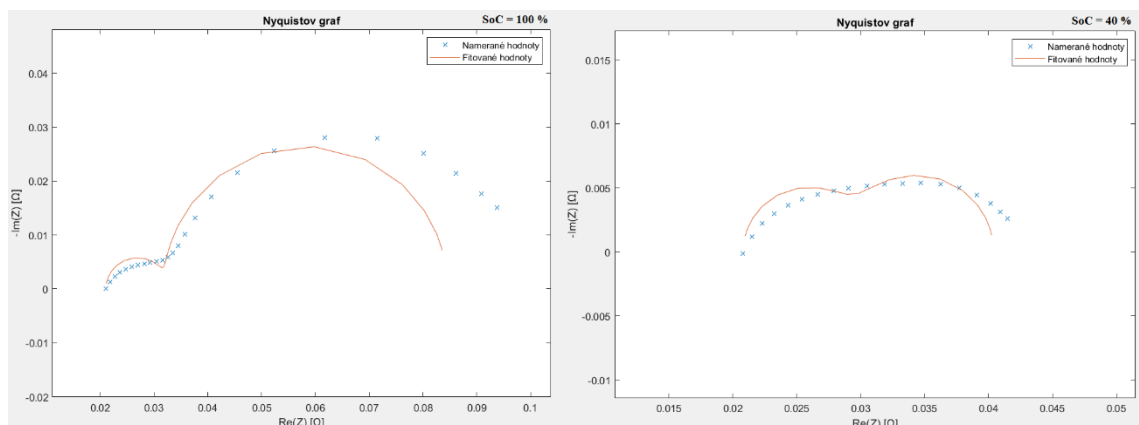
Tabuľka 6.3 Hodnoty parametrov konfigurovaného náhradného obvodu (Warburg)

SoC [%]	V _{oc} [V]	R ₀ [Ω]	R ₁ [Ω]	C ₁ [F]	R ₂ [Ω]	C ₂ [F]	R _d [Ω]	t _d [s]	Chyba [-]
100	4,19	0,0211	0,0108	0,1496	0,0527	4,3546	0,0979	110,5	0,04609
80	3,96	0,0206	0,0093	0,1301	0,0123	2,1208	0,0457	76,74	0,02264
60	3,77	0,0206	0,0085	0,1313	0,0105	1,7348	0,1118	463,9	0,01924
40	3,61	0,0208	0,0087	0,1296	0,0109	1,7295	0,0793	618,2	0,01989
20	3,49	0,0210	0,0104	0,1440	0,0159	3,1969	0,0411	96,81	0,03428
0	2,52	0,0212	0,0038	0,3824	1,6893	8,9207	0,1793	3,093	0,01754

Z hľadiska požiadaviek softwaru Ansys Fluent sa však jedná o zlú interpretáciu porovnania výsledných chýb. Nakoľko z výsledného obvodu je potrebné použiť iba hodnoty parametrov, ktoré odpovedajú rezistorom a kapacitorm, výslednú chybu je potrebné porovnávať s obvodom pozostávajúcim iba z týchto prvkov, kedy hodnoty Warburgovho členu boli jednoducho odstránené. Pre takýto obvod je potom výsledná chyba fitovania väčšia (viď tabuľka 6.4), čo je viditeľné aj z obrázka 6.7.

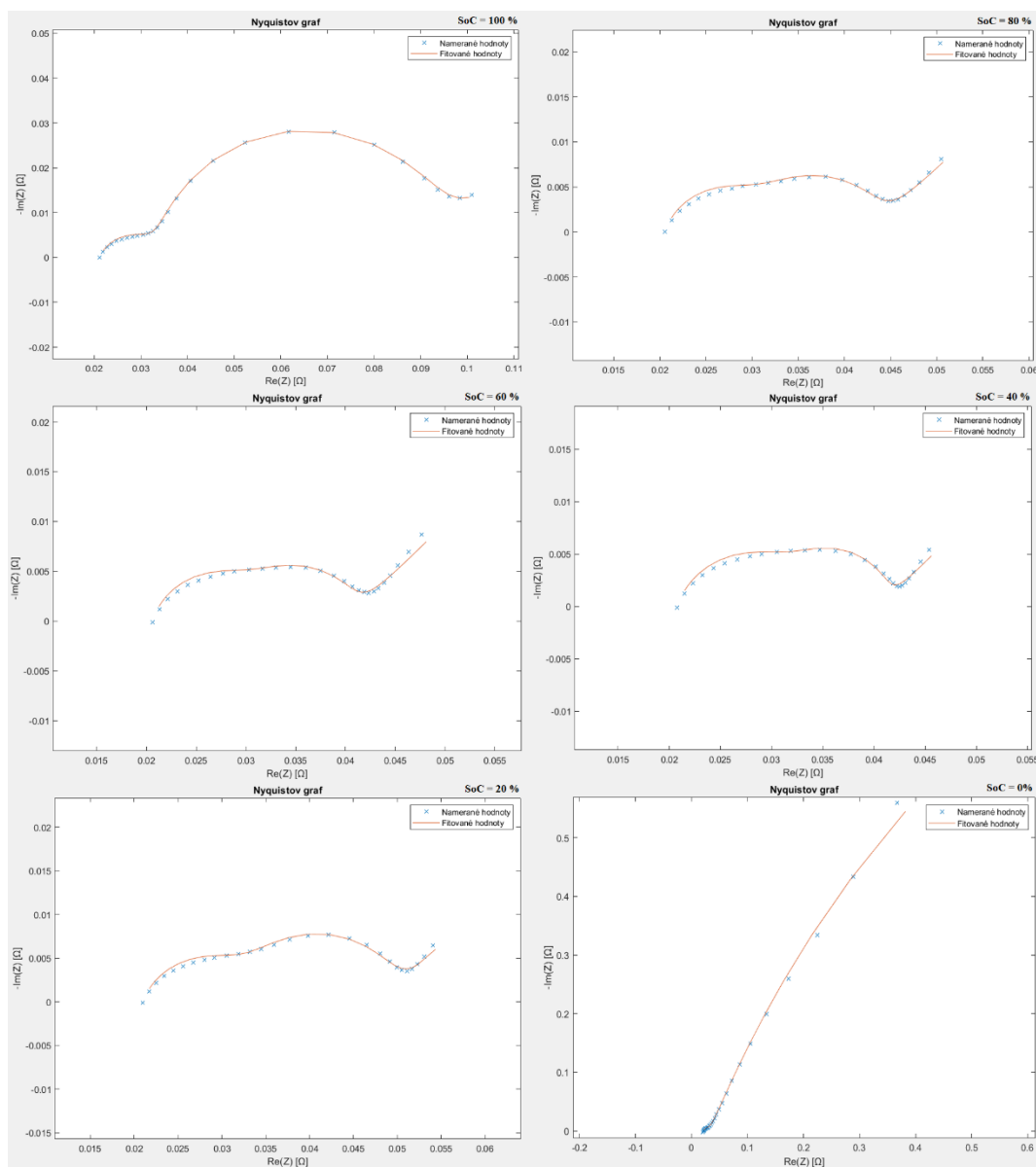
Tabuľka 6.4 Hodnoty konfigurovaného obvodu (Warburg) po separácii

SoC [%]	V _{oc} [V]	R ₀ [Ω]	R ₁ [Ω]	C ₁ [F]	R ₂ [Ω]	C ₂ [F]	Chyba [-]
100	4,19	0,0211	0,0108	0,1496	0,0527	4,3546	0,12622
80	3,96	0,0206	0,0093	0,1301	0,0123	2,1208	0,02812
60	3,77	0,0206	0,0085	0,1313	0,0105	1,7348	0,02851
40	3,61	0,0208	0,0087	0,1296	0,0109	1,7295	0,02215
20	3,49	0,0210	0,0104	0,1440	0,0159	3,1969	0,04152
0	2,52	0,0212	0,0038	0,3824	1,6893	8,9207	3,00328



Obrázok 6.7 Príklad dvoch fitovaní po separácii Warburgovho členu

Nakoniec bol pre fitovanie impedančnej charakteristiky použitý najzložitejší obvod, ktorý bol opäť zložený z jedného sériového odporu, dvoch RC kombinácií a Warburgovho členu. Rozdiel od predošlého obvodu spočíva v použití CPE prvkov namiesto obyčajných kapacitorov, čo predstavuje náročnejší proces fitovania, kedy každý CPE prvok pozostáva z dvoch parametrov. Ako vyplýva z obrázka 6.8, fitované krivky výrazne lepšie odpovedajú nameraným hodnotám v porovnaní s predchádzajúcimi obvodmi.



Obrázok 6.8 Fitovanie pomocou konfigurovaného obvodu (CPE+Warburg)

Výrazné zlepšenie fitovania je následkom použitia prvkov CPE, ktoré sú schopné pokryť neideálnosť geometrie polkružníc. Táto skutočnosť sa odzrkadľuje aj na vyčíslení presnosti fitovania (viď tabuľka 6.5), ktorá nadobúda výrazne lepšie hodnoty v porovnaní s predchádzajúcimi fitovaniami.

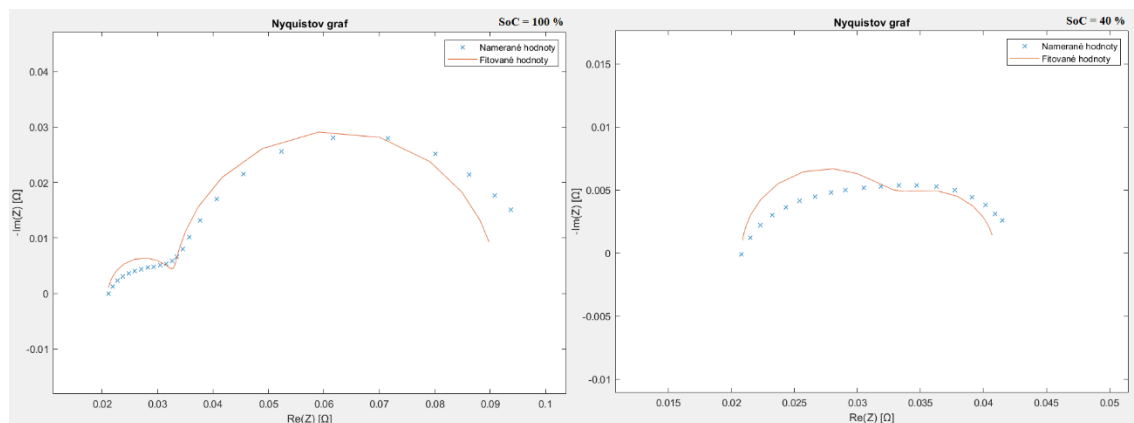
Tabuľka 6.5 Hodnoty konfigurovaného obvodu (CPE+Warburg)

SoC [%]	R_0 [m Ω]	R_1 [m Ω]	Q_1 [Fs ⁽ⁿ⁻¹⁾]	n_1 [-]	R_2 [m Ω]	Q_2 [Fs ⁽ⁿ⁻¹⁾]	n_2 [-]	R_d [m Ω]	t_d [s]	Chyba [-]
100	21,1	11,9	0,69	0,77	58,3	5,12	0,92	0,06	82,41	0,01057
80	20,6	10,3	0,48	0,82	12,3	4,16	0,82	0,10	471,7	0,01062
60	20,6	10,2	0,49	0,82	9,40	3,54	0,89	0,12	586,2	0,01167
40	20,8	12,2	0,63	0,78	7,90	3,96	0,96	0,08	785,8	0,01174
20	21,0	12,1	0,69	0,77	16,0	5,85	0,87	0,09	659,0	0,01162
0	21,2	9,40	1,08	0,76	2922	5,53	0,77	500	380,0	0,01678

Opäť sa však jedná o presnosť obvodu, ktorý pri simulácii akumulátora nebude využívaný. Pre získanie relevantného obvodu z hľadiska softwaru Ansys bolo opäť nutné počítať iba s hodnotami rezistorov a kapacitorov. Hodnoty Warburgovho členu sa preto jednoducho iba nezapočítali do obvodu a prvky CPE boli prepočítané na pseudo-kapacity. Presnosť takéhoto obvodu už následne neodpovedala tak malým hodnotám chyby fitovania (viď tabuľka 6.6) a je možné napísať, že chyba nadobúdala väčšiu hodnotu ako v prípade základného obvodu. Túto nepresnosť taktiež možno pozorovať aj z príkladu fitovania (viď obrázok 6.9).

Tabuľka 6.6 Hodnoty konfig. obvodu (CPE+Warburg) po separácii a prepočte

SoC [%]	V_{oc} [V]	R_0 [Ω]	R_1 [Ω]	C_1 [F]	R_2 [Ω]	C_2 [F]	Chyba [-]
100	4,19	0,0211	0,0119	0,1657	0,0583	4,6394	0,09111
80	3,96	0,0206	0,0103	0,1521	0,0123	2,4862	0,02956
60	3,77	0,0206	0,0102	0,1553	0,0094	2,3837	0,03235
40	3,61	0,0208	0,0122	0,1627	0,0079	3,4529	0,04638
20	3,49	0,0210	0,0121	0,1732	0,0160	4,1000	0,04708
0	2,52	0,0212	0,0094	0,2597	2,9229	12,5592	2,64715



Obrázok 6.9 Príklad dvoch fitovaní po separácii Warburga a prepočte CPE

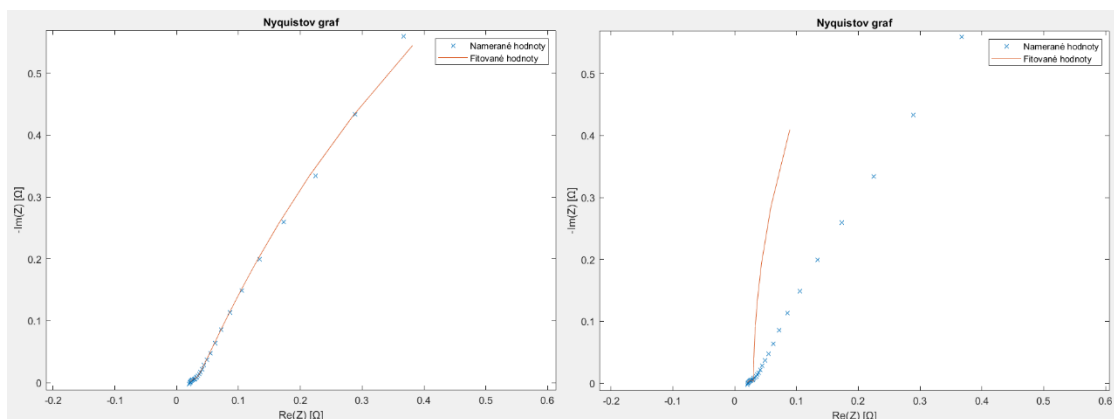
V nasledujúcej tabuľke 6.7 sú súhrnne uvedené chyby fitovania pre jednotlivé obvody. Z hľadiska simulácie v softvare Ansys Fluent sú najdôležitejšie chyby,

reprezentujúce obvody so základnými prvkami. V prípade rozšírených obvodov sa teda jedná o konfigurácie po separácii Warburgovho čľenu a prepočte CPE prvkov na klasické kapacity. Z tabuľky vyplýva, že v konečnom dôsledku fitovanie pomocou základného obvodu predstavuje najvhodnejšiu variantu voľby pre samotnú simuláciu.

Tabuľka 6.7 Hodnoty chýb jednotlivých fitovaní

SoC [%]	Základ	Warburg		CPE+Warburg	
	Pôvodné [-]	Pôvodné [-]	Separácia [-]	Pôvodné [-]	Separácia+Prepočet CPE [-]
100	0,07059	0,04609	0,12622	0,01057	0,09111
80	0,02520	0,02264	0,02812	0,01062	0,02956
60	0,02344	0,01924	0,02851	0,01167	0,03235
40	0,02112	0,01989	0,02215	0,01174	0,04638
20	0,03814	0,03428	0,04152	0,01162	0,04708
0	0,21655	0,01754	3,00328	0,01678	2,64715

Najväčšie chyby fitovania pritom predstavujú konfigurované obvody po prepočte na základný tvar pri úplnom vybití akumulátora. Táto nepresnosť je zapríčinená kombináciou dominantného difúzneho správania akumulátora a účelového použitia nesprávnej metodiky fitovania. Difúzny charakter bol tak dominantný, že fitovací mechanizmus ho takmer celý počítal ako druhú polkružnicu. Inými slovami bol počítaný ako impedančné správanie druhej RC kombinácie a nie ako Warburgov člen.

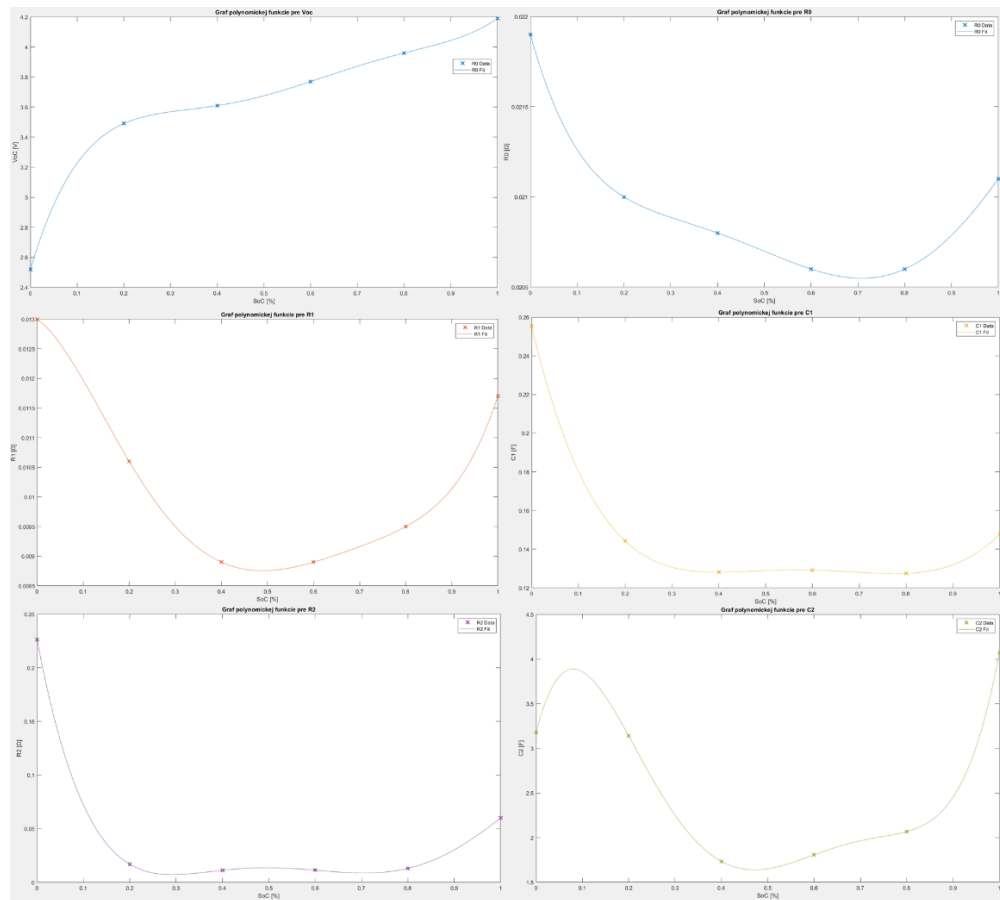


Obrázok 6.10 Fitovanie konfigurovaným obvodom (CPE+Warburg) pri stave vybitia pred (vľavo), po (vpravo) separácii/prepočte

Práve v tomto momente zohralo dôležitú úlohu vhodné určenie frekvenčného rozsahu, ktoré sa uskutočnilo iba pri základnom obvode z dôvodu nezapočítavania Warburgovho čľenu. Samotný bod, v ktorom sa končila druhá polkružnica a začínal difúzny charakter, bol veľmi nejednoznačný. Rozsah základného obvodu sa preto určil na základe skúseností. Tie odpovedali skutočnosti, že Li-Ion akumulátory nenadobúdajú také veľké hodnoty druhej RC kombinácie ako by odpovedali pri fitovaní difúzneho charakteru, ktorý zdanlivo odpovedal kontúram druhej veľkej polkružnice.

6.3 Polynomické funkcie

Po úplnom fitovaní (všetky stavy nabitia) jednotlivých zvolených obvodov nasledovalo vygenerovanie polynomických funkcií všetkých parametrov pre každý obvod. Presnejšie sa jednalo o hodnoty koreňov týchto funkcií, ktoré boli pomocou toho istého programu vyextrahované do formátu Journal skript. Samotné profily funkcií sa veľmi nelíšili. Najväčší rozdiel medzi základným obvodom a jeho konfiguráciami spočíval hlavne v hodnotách R_2 a C_2 pri úplnom vybití článku. Nakoľko sa jedná iba o zmenu formátu výsledných parametrov, sú v práci uvedené polynomické funkcie (viď obrázok 6.11) a ich korene (viď tabuľka 6.8) len pre základný obvod.



Obrázok 6.11 Príklad polynomických funkcií pre základný obvod

Tabuľka 6.8 Korene polynomických funkcií parametrov pre základný obvod

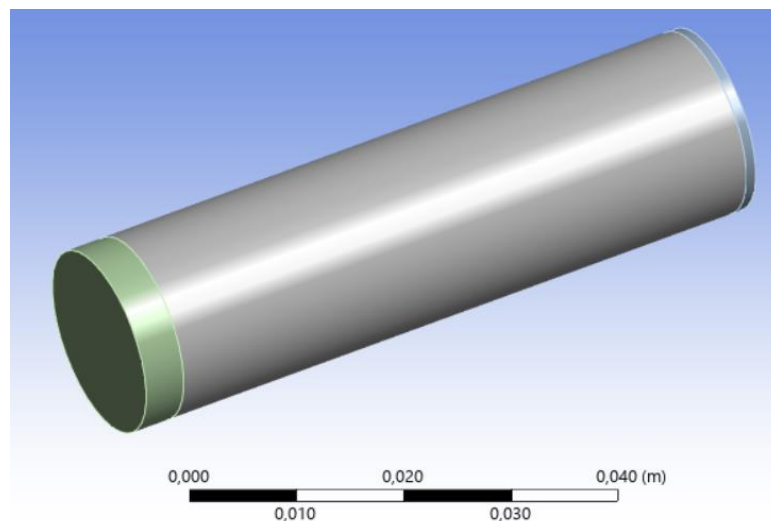
	a_5x^5	a_4x^4	a_3x^3	a_2x^2	a_1x^1	a_0x^0
U_{ocv} [V]	2,5200	10,5033	-41,6458	80,2083	-71,3542	23,9583
R_0 [Ω]	0,0219	-0,0093	0,0361	-0,0719	0,0651	-0,0208
R_1 [Ω]	0,0130	-0,0053	-0,0716	0,2396	-0,2734	0,1094
C_1 [F]	0,2552	-1,0069	2,9541	-3,8958	2,1797	-0,3385
R_2 [Ω]	0,2263	-2,2755	8,7706	-15,5234	12,6719	-3,8099
C_2 [F]	3,1784	20,1003	-172,646	442,7375	-470,9710	181,6719

6.4 Nastavenie simulácie

Dôveryhodné výsledky simulácie Li-Ion akumulátora musia okrem správneho extrahovania RC parametrov predchádzať aj správne nastavenie geometrie akumulátora, okrajových podmienok a metódy simulácie, ktoré by sa mali čo najviac stotožňovať s reálnymi podmienkami simulovaného javu. Z tohto dôvodu sa nasledujúca časť práce venuje problematike nastavenia samotnej simulácie akumulátora.

6.4.1 Geometria Li-Ion akumulátora

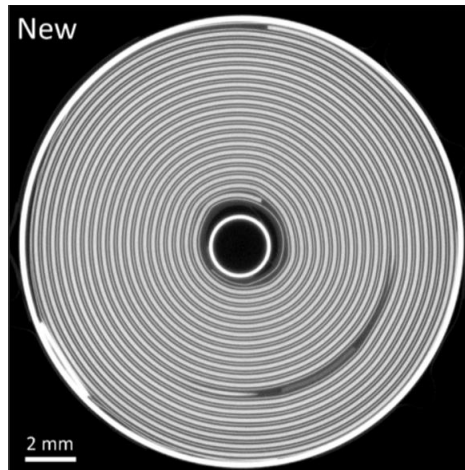
Nakoľko sa jedná o akumulátor NCR18650PF, ktorý sa radí medzi bežné cylindrické Li-Ion akumulátory typu 18650, geometria modelu nie je zložitá (viď obrázok 6.12), pričom sa jedná o jednoduchý valec s priemerom 18 mm a výškou 65 mm. Avšak z hľadiska koncepcie simulovania bolo nutné si uvedomiť, že použitá metóda simulácie umožňovala definovanie zberačov prúdu dvoma spôsobmi. Jeden zo spôsobov reprezentoval zberače prúdu len ako definovanú plochu, ktorej bolo nutné určiť plošný elektrický odpor. V tomto prípade by sa jednalo o jeden valec s dĺžkou 65 mm. Druhý spôsob predstavoval zberače ako samostatné objemové časti, pre ktoré je na základe materiálových vlastností počítané generovanie a rozloženie tepla. Z dôvodu väčšej autenticity modelu bol zvolený druhý uvedený prístup simulačnej metódy. Na základe zvoleného spôsobu simulácie zberačov prúdu bol vytvorený model prispôbený tejto metóde. Celý model sa preto skladá z troch častí (kladný zberač, záporný zberač, telo akumulátora), ktorých rozmery boli približne určené s katalógového listu akumulátora. Z toho vyplýva, že celková dĺžka akumulátora (65 mm) je dosiahnutá spojením všetkých troch častí akumulátora.



Obrázok 6.12 Geometria simulovaného Li-Ion akumulátora

Objemovo výraznejšiu časť (nerátajúc telo akumulátora) tvorí práve kladný zberač prúdu, ktorý je modelovaný ako plné teleso. V skutočnosti sa v tejto oblasti nachádza určitý objem vzduchu, ktorý je v modeli zanedbaný. Ďalšou pomerne dôležitou oblasťou

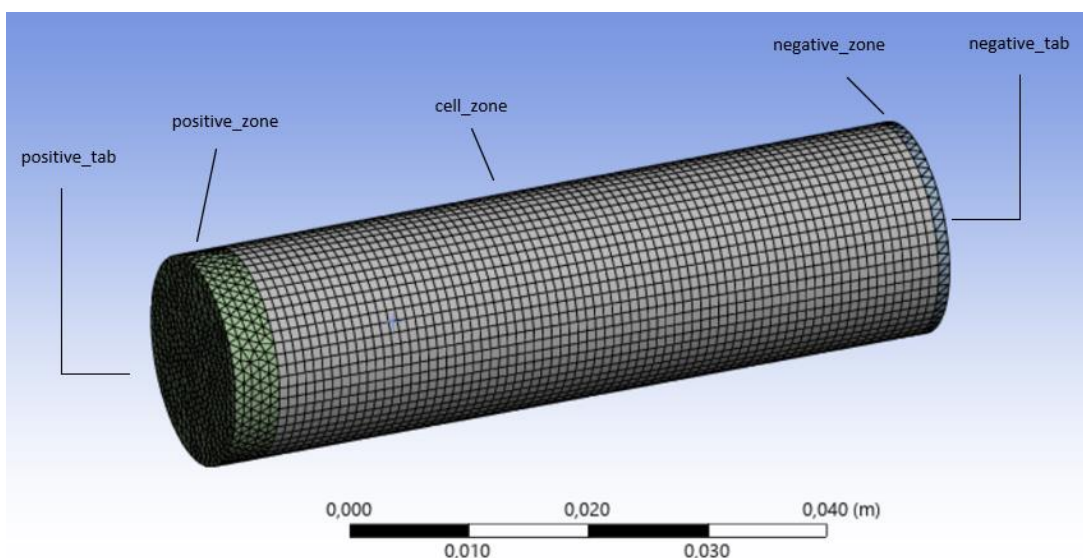
akumulátora je dutina v samotnom tele akumulátora, ktorého rozmery sa v katalógových údajoch neuvádzajú. Priemer dutiny bol preto určený na základe röntgenovej snímky Li-Ion článku typu 18650 (vid' obrázok 6.13), ktorý dosahuje veľkosť 2 mm. Z určitého hľadiska sa môže zdať, že sa jedná o zanedbateľný element. Avšak telo akumulátora je zdrojom tepla, ktorého teplota výrazne závisí na mernej kapacite materiálu. Z tohto hľadiska je dôležité poznať správnu hmotnosť, a teda objem tela akumulátora.



Obrázok 6.13 Röntgenový snímok prierezu Li-Ion akumulátora typu 18650 [60]

6.4.2 Výpočtová sieť

V spojitosti s dostatočnou presnosťou simulovania tepelného správania je veľmi potrebné dbať na vhodné zasieťovanie vytvorenej geometrie akumulátora. Pri tvorbe výpočtovej siete je dôležité myslieť najmä na veľkosť základnej výpočtovej bunky, pričom sa hľadal určitý kompromis medzi presnosťou simulácie a zbytočným výpočtovým zahltením. Ako vhodný kompromis bola pre veľkosť bunky zvolená hodnota 1 mm.



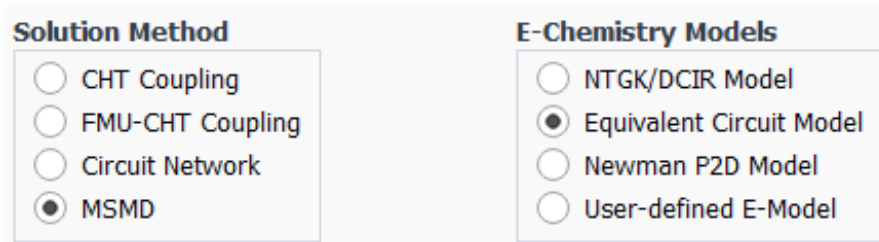
Obrázok 6.14 Nastavenie výpočtovej siete modelu

V rámci zasieťovania modelu boli zároveň pomenované niektoré dôležité časti geometrie, ktorým budú určené špecifické vlastnosti pri nastavovaní simulácie. Na pomenovanie daných častí sa využila funkcia Named selections. Boli pomenované tri objemové časti (cell_zone, positive_zone, negative_zone) prislúchajúce jednotlivým častiam akumulátora (telo, zberače prúdu) a dve plošné steny reprezentujúce kontaktné plochy zberačov prúdu (positive_tab, negative_tab), ktoré sú kolmé k axiálnej ose článku.

6.4.3 Parametre simulácie

Pri nastavení parametrov simulácie si bolo najprv potrebné uviesť, čo je cieľom danej simulácie. Požadovanými výstupnými výsledkami bolo overenie napätrovej a teplotnej charakteristiky akumulátora. Nakoľko tieto charakteristiky predstavujú funkciu času, v hlavnom nastavení (General Setup) sa zvolil transientný prístup analýzy. Z požiadavky teplotnej charakteristiky tiež vyplýva, že simulácia rieši rovnice pre energiu. Z tohto dôvodu bol následne v druhom kroku aktivovaný režim pre počítanie s energiou (Energy). V rámci základného nastavenia simulácie by mohlo byť brané do úvahy aj nastavenia určitého prístupu výpočtového modelu prúdenia vzduchu. Simulácia je však koncipovaná bez vzduchovej domény, kedy nedochádza k prepočtu odvodu tepla z akumulátora pomocou prúdenia kvapaliny, ale samotný odvod tepla je definovaný pomocou konštant konvekčného a radiačného prestupu tepla. Výber výpočtového prístupu prúdenia tekutiny bol preto ponechaný na predvolenom nastavení.

V rámci špecifickejšieho nastavenia simulácie Li-Ion akumulátora bolo potrebné aktivovať režim Battery Model, ktorým sa priamo zadefinovalo, že sa jedná o simuláciu akumulátora, čím sa zároveň aktivovala možnosť definovať všetky potrebné údaje o podmienkach simulácie a vstupných parametroch akumulátora. Hneď prvou informáciou, ktorú Ansys Fluent vyžaduje od užívateľa, je výpočtová metóda, akou sa má pristupovať k simulácii (viď obrázok 6.15). Simulačný software pritom ponúka štyri možnosti riešenia: CHT Coupling, FMU-CHT Coupling Circuit Network, MSMD. Pri prvých dvoch metódach však nedochádza ku riešeniu elektrochemického aspektu systému, kedy rýchlosť generovania tepla je priamo špecifikovaná užívateľom alebo sa získava prostredníctvom iného softwaru. V ostatných dvoch metódach je generácia tepla počítaná priamo v Ansys Fluent, čo vyhovuje požiadavkám tejto diplomovej práce. Práca je taktiež koncipovaná na simuláciu jedného článku, z toho dôvodu bol zvolený model MSMD (Multi-Scale Multi-Domain), ktorý na rozdiel od Circuit Network metódy konkrétne pristupuje k simulovaniu jedného článku. Pre MSMD metódu bol následne určený ECM model, ktorý požaduje vstupné dáta vo forme parametrov náhradného elektrického obvodu akumulátora, čo opäť odpovedá koncepcii tejto práce.



Obrázok 6.15 Možnosti výpočtových metód v Ansys Fluent

V prípade MSMD (Multi-Scale Multi-Domain) metódy sa jedná o prístup uvažovania rôznych elektrochemických fyzikálnych javov (generujúce teplo), ktoré však zároveň zahrňuje do jedného systému. K aktívnej časti akumulátora tak pristupuje ako ku jednému celku, ktorý disponuje určitými elektrochemickými a materiálovými vlastnosťami. Dokáže tak riešiť problém komplexnosti elektrochemických javov v akumulátore, ktoré vznikajú v základnej štruktúre článku. Táto metóda je následne schopná vypočítať rozloženie potenciálu v akumulátore, čo zároveň umožňuje určiť rozloženie generovania tepla v rámci modelu akumulátora. Elektrické a tepelné pole je následne riešené v jeho objeme na úrovni celej štruktúry, pričom sa využívajú parciálne diferenciálne rovnice prepájajúce tepelné a elektrické správanie akumulátora

$$\frac{\partial \rho c_p T}{\partial t} - \nabla \cdot (k \nabla T) = \sigma_+ |\nabla \varphi_+|^2 + \sigma_- |\nabla \varphi_-|^2 + \dot{q}_{Ech} + \dot{q}_{short} \quad [W \cdot m^{-3}], \quad (6.4)$$

$$\nabla \cdot (\sigma_+ \nabla \varphi_+) = -(j_{Ech} - j_{short}) \quad [A \cdot m^{-3}], \quad (6.5)$$

$$\nabla \cdot (\sigma_- \nabla \varphi_-) = j_{Ech} - j_{short} \quad [A \cdot m^{-3}], \quad (6.6)$$

kde ρ [$kg \cdot m^{-3}$] reprezentujú hustotu akumulátora, C_p [$J \cdot kg^{-1} K^{-1}$] označuje tepelnú kapacitu materiálu, T [$^{\circ}C$] je aktuálna teplota a k [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$] označuje tepelnú vodivosť. Veličiny σ_+ a σ_- [$S \cdot m^{-1}$] vyjadrujú efektívnu elektrickú vodivosť kladnej a zápornej elektródy, kedy φ_+ a φ_- [V] reprezentujú fázový elektrický potenciál. Parametre j_{Ech} [$A \cdot m^{-3}$] a \dot{q}_{Ech} [$W \cdot m^{-3}$] vyjadrujú objemovú hustotu prúdu a teplo generované v dôsledku elektrochemických reakcií, pričom j_{short} [$A \cdot m^{-3}$] a \dot{q}_{short} [$W \cdot m^{-3}$] označujú hustotu elektrického prúdu a teplo generované v dôsledku vnútorného skratu. [61]

Nakoľko táto práca neuvažuje simuláciu vnútorného skratu j_{short} a \dot{q}_{short} nadobúdajú nulových hodnôt. Taktiež je vhodné si uvedomiť, že prvá rovnica vyjadruje teplotné rozloženie akumulátora, kedy rozdiel medzi teplotami susedných buniek závisí na materiálových vlastnostiach (vedenie tepla) jednotlivých častí akumulátora, joulovom teple vznikajúcom v elektródach a hlavne na samotnom množstve tepla generovaného elektrochemickými reakciami v aktívnej zóne akumulátora. Teplota v danej bunke sa zjednodušene odvíja od časovej zmeny vnútornej energie a vedenia tepla. Ostatné dve rovnice popisujú rozloženie elektrického fázového potenciálu v pozitívnej a negatívnej elektróde (elektródový materiál + zberač prúdu).

Uvedené rovnice automaticky počítajú s teplom, ktoré je generované prostredníctvom elektrochemických reakcií. Jeho hodnota však nie je známa iba pomocou materiálových konštánt, ale je dopočítavaná na základe sub-modelu, ktorým môže byť NTGK/DCIR Model, ECM model, Newmann P2D Model alebo užívateľom vytvorený model. Vychádzajúc z koncepcie práce bol zvolený model ECM (Equivalent Circuit Model), ktorý generované teplo počíta na základe hustoty elektrického prúdu a aktuálnej hodnoty napätia akumulátora

$$\dot{q}_{ECh} = j_{ECh}(U_{OCV} - U) - j_{ECh} \left(T \frac{dU}{dT} \right) \quad [W \cdot m^{-3}], \quad (6.7)$$

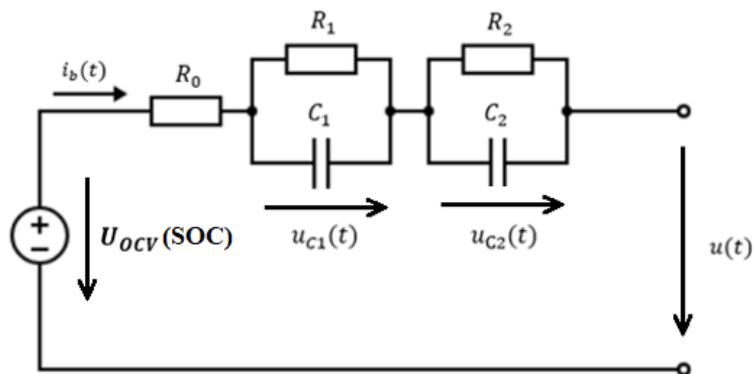
$$\dot{q}_{ECh} = j_{ECh} \left(U_{OCV} - U - T \frac{dU}{dT} \right) \quad [W \cdot m^{-3}], \quad (6.8)$$

$$j_{ECh} = I \frac{Q_{Nominal}}{Q_{ref} \cdot V} \quad [A \cdot m^{-3}], \quad (6.9)$$

kde U_{ocv} [V] vyjadruje napätie akumulátora naprázdno, U [V] reprezentuje aktuálne napätie pod záťažou a T [°C] je aktuálna teplota článku. Veličina I [A] označuje veľkosť pretekajúceho elektrického prúdu a V [m³] je objem akumulátora. Parametre $Q_{Nominal}$ [Ah] a Q_{ref} [Ah] vyjadrujú nominálnu a referenčnú kapacitu, pričom nominálna kapacita je definovaná ako maximálna možná a referenčná kapacita sa využíva pri vybíjaní akumulátora z neúplne nabitého stavu, kedy akumulátor nevyužíva svoju maximálnu možnú kapacitu. [61]

Nakoľko vytvorená simulácia je nastavená na vybitie akumulátora zo stavu maximálneho nabitia, pomer nominálnej a referenčnej kapacity sa rovná jednej. Z prvej rovnice je tiež možné pozorovať, že tepelné straty sa z principiálneho hľadiska rozdeľujú na nevratný Joulov zahrievací člen (prvá časť) a vratný entropický člen, ktorý nie je spôsobený stratami, ale samotnou chemickou reakciou, pričom je závislý na teplote.

V konečnom dôsledku, najzásadnejším členom rovnice, ktorý je potrebné vyriešiť je napätie akumulátora. Napätie naprázdno je priamo definované z EIS merania, pričom do simulácie vstupuje spolu s parametrami náhradného elektrického obvodu. Hodnota aktuálneho napätia je však už dopočítavaná samotným softwarom Ansys, ktorý vychádza z náhradného elektrického obvodu s dvoma RC vetvami (viď obrázok 6.16).



Obrázok 6.16 Náhradný elektrický obvod používaný v Ansys Fluent [61]

Pre aktuálne napätie akumulátora je následne potrebné riešiť napätie každého článku obvodu, čo znamená, že pri použití kapacitorov dochádza aj k riešeniu diferenciálnych rovníc pre každú RC vetvu:

$$U = U_{OCV}(SOC) - U_{C1} - U_{C2} - R_0(SOC) \quad [V], \quad (6.10)$$

$$\frac{dU_{C1}}{dt} = -\frac{1}{R_1(SOC) \cdot C_1(SOC)} \cdot U_{C1} - \frac{1}{C_1(SOC)} \cdot I(t) \quad [V \cdot s^{-1}], \quad (6.11)$$

$$\frac{dU_{C2}}{dt} = -\frac{1}{R_2(SOC) \cdot C_2(SOC)} \cdot U_{C2} - \frac{1}{C_2(SOC)} \cdot I(t) \quad [V \cdot s^{-1}], \quad (6.12)$$

$$\frac{d(SOC)}{dt} = \frac{I(t)}{3600 \cdot Q_{ref}} \quad [s^{-1}], \quad (6.13)$$

kde U_{C1} [V] a U_{C2} [V] vyjadrujú aktuálne napätia RC kombinácií a $I(t)$ reprezentuje vybíjací prúd akumulátora. Odpor R_0 , R_1 , R_2 [Ω] a kapacitory C_1 , C_2 [F] označujú parametre náhradného elektrického obvodu. [61]

Riešenie diferenciálnych rovníc napätia na RC kombináciách následne odpovedá exponenciálnym závislostiam ich hodnôt na čase, z čoho implicitne vyplýva, že celkové napätie akumulátora neklesá lineárne, pričom aktuálne napätie na RC kombináciách v danom výpočtovom kroku závisí na napätí kombinácií z predchádzajúceho kroku.

$$U_1(t) = (U_1(0) - R_1(SOC)I_0) \cdot e^{-\frac{t}{R_1(SOC)C_1(SOC)}} + R_1I_0 \quad [V], \quad (6.14)$$

$$U_2(t) = (U_2(0) - R_2(SOC)I_0) \cdot e^{-\frac{t}{R_2(SOC)C_2(SOC)}} + R_2I_0 \quad [V], \quad (6.15)$$

kde $U_1(0)$ [V] a $U_2(0)$ [V] vyjadrujú počiatočné hodnoty napätia, ktoré sú výsledkom z predchádzajúceho výpočtového kroku vybíjacej charakteristiky a t [s] vyjadruje čas. Riešené diferenciálne rovnice zároveň zodpovedajú rovniciam z teoretickej časti práce pre vylepšený Theveninov model, ktoré sú však formulované v integrálnom tvare.

V rámci ďalšieho nastavenia v režime Battery Model bol definovaný spôsob simulácie zberačov prúdu, kedy došlo k výberu priameho fyzického definovania zberačov prostredníctvom vlastnej geometrie s vlastnými materiálovými vlastnosťami. V neposlednom rade boli taktiež určené elektrické parametre simulovaného akumulátora (okrajové hodnoty napätia, veľkosť vybíjacieho prúdu, nominálna a referenčná kapacita), pričom veľkosť prúdu bola neskôr zakaždým ručne definovaná podľa špecifickej požiadavky záťaže. Nakoniec došlo k zadaniu hodnôt parametrov náhradného elektrického obvodu vo forme koreňov polynomických funkcií. Vyplnenie týchto vstupov pre hodnoty koreňov bolo realizované pomerne rýchlo a jednoducho pomocou importovania Journal skriptu, ktorý bol vygenerovaný pomocou vytvoreného programu pre extrakciu RC parametrov.

6.4.4 Materiálové konštanty

Ako bolo spomenuté, celý akumulátor je zložený z troch častí (telo, kladný a záporný zberač), kedy každá časť disponuje vlastnou geometriou a špecifickými vlastnosťami. Kladný a záporný zberač pritom reprezentujú pasívne zóny, v ktorých nedochádza ku elektrochemickým procesom generujúcim teplo. Stratové teplo je generované čisto Jaulovými stratami, ktoré vznikajú na základe elektrického odporu materiálov. Zberače prúdov v podstate tvorí iba jeden materiál, pričom záporný zberač je zhotovený z medi a kladný zberač je tvorený hliníkom. Materiálové vlastnosti týchto dvoch častí boli preto jednoducho určené pomocou knižnice materiálov, ktorú obsahuje Ansys Fluent. Pri definovaní tela akumulátora sa jedná o aktívnu časť, kde už dochádza aj ku generácií tepla prostredníctvom elektrochemických procesov. Nakoľko sa využíva MSMD metóda simulácie, celá aktívna časť je tvorená jednou geometriou, aj keď v skutočnosti obsahuje početné množstvo vrstiev elektród, zberačov prúdu a separátorov. Jedná sa tak o homogenizovanie komplexnej stavebnej štruktúry jedným telesom, ktoré nadobúda celkové vlastnosti reprezentujúce celú reálnu štruktúru. Pre určenie celkových vlastností je preto potrebné poznať rozmery vnútorných častí a zároveň ich jednotlivé materiálové konštanty. Sprievodná príručka Ansys Fluent uvádza možnosť výpočtu celkových vlastností na základe pomerových rovníc hrúbky jednotlivých materiálov. Uvedený postup bol však určený pre štruktúru pouch púzdra, kedy hodnoty pre cylindrické púzdro by nemuseli adekvátne odpovedať pre všetky požadované materiálové konštanty. Z tohto dôvodu boli všetky konštanty, okrem elektrickej vodivosti, určené odlišným spôsobom.

Z hľadiska termo-elektrickej simulácie sú dôležité iba štyri materiálové konštanty. Jedná sa o hustotu, mernú tepelnú kapacitu, tepelnú vodivosť a elektrickú vodivosť materiálu. Hustota materiálu bola určená na základe konštrukčných rozmerov a hmotnosti akumulátora. Merná tepelná kapacita a radiálna tepelná vodivosť bola prevzatá z odborného článku, ktorý sa zaoberal meraním tepelných vlastností práve použitého akumulátora NCR18650PF. Elektrická vodivosť pre kladnú a zápornú bola dopočítaná pomocou nasledujúcich rovníc, ktoré uvádzal Ansys Fluent vo svojej príručke

$$\sigma_p = \frac{0,5\sigma_p^p \delta_c^p + \sigma_e^p \delta_e^p}{\delta_{total}} \quad [S \cdot m^{-1}], \quad (6.16)$$

$$\sigma_n = \frac{0,5\sigma_p^n \delta_c^n + \sigma_e^n \delta_e^n}{\delta_{total}} \quad [S \cdot m^{-1}], \quad (6.17)$$

kde σ [$S \cdot m^{-1}$] označuje elektrickú vodivosť vrstvy a δ [m] vyjadruje hrúbku vrstvy. Jednotlivé spodné indexy značia, či sa jedná o zberač prúdu (c) alebo elektródu (e). Horné indexy vyjadrujú, či sa jedná o kladný (p) alebo záporný (n) pól. [62] [63]

Uvedené dve rovnice však odpovedajú pouch štruktúre, kde jednotlivé články sú zapojované do série cez jeden zberač prúdu. Znamená to, že každý zberač prúdu obsahuje vrstvu aktívneho materiálu z obidvoch strán, kedy do obidvoch strán sa začína vytvárať

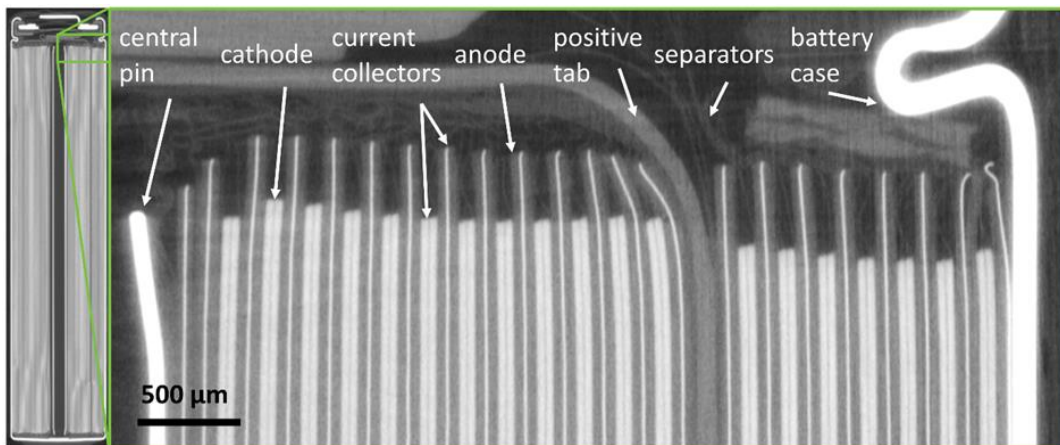
celá štruktúra článku. Každá vrstva zberača prúdu je teda súbežne zberačom dvoch susedných článkov. Z tohto dôvodu sa v čitateľoch uvedených rovníc počíta iba s polovičnou hrúbkou zberača prúdu.

Pri cylindrickej štruktúre Li-Ion akumulátora je situácia trochu odlišná. Celá štruktúra je tvorená iba jedným dlhým zvinutým článkom (zberač-katóda-separátor-anóda-zberač). Aby nedochádzalo ku skratom medzi jednotlivými zvinutiami, za vrstvu zberača je pridaná ešte jedna vrstva separátoru. V prípade zberača prúdu sa preto jedná iba o jednu dlhú vrstvu, ktorá tvorí zberač stále pre ten istý jeden článok. Z tohto dôvodu je potrebné počítať s celou hrúbkou zberača prúdu.

$$\sigma_p = \frac{\sigma_p^p \delta_c^p + \sigma_e^p \delta_e^p}{\delta_{total}} \quad [S \cdot m^{-1}], \quad (6.18)$$

$$\sigma_n = \frac{\sigma_p^n \delta_c^n + \sigma_e^n \delta_e^n}{\delta_{total}} \quad [S \cdot m^{-1}], \quad (6.19)$$

Hodnoty elektrickej vodivosti pre zberače prúdov sa opäť prevzali z knižnice Ansys Fluent, pričom hodnoty vodivosti katódy (Nikel-Kobalt-Hliník) a anódy (grafit) boli prevzaté z príručky toho istého simulačného softwaru. Hrúbky jednotlivých vrstiev (viď tabuľka 6.9) boli následne odčítané z röntgenového snímku akumulátora NCR18650BD, ktorý disponuje rovnakým materiálovým zložením elektród (chemizmus) a podobnými elektrickými parametrami (viď obrázok 6.17).



Obrázok 6.17 Vnútrná štruktúra Li-Ion akumulátora typu 18650 [60]

Tabuľka 6.9 Hrúbka a vodivosť jednotlivých vrstiev (zberač, elektróda) [60] [62]

	Kladný zberač	Kladná elektróda	Záporná elektróda	Záporný zberač
$\delta[\mu\text{m}]$	23	49	68	26
$\sigma [S \cdot m^{-1}]$	35410000	13,9	100	58000000

Keďže sa jedná o jeden dlhý článok, z hľadiska elektrickej vodivosti sa počíta iba hrúbka jednej vrstvy z každého typu materiálu. Nedochádza tak ku súčtu všetkých vrstiev od stredu článku po jeho púzdro ako by to bolo v prípade tepelných radiálnych vlastností akumulátora, kedy sa uvažuje prestup tepla od stredu až po vonkajšie púzdro.

$$\sigma_p = \frac{\sigma_p^p \delta_c^p + \sigma_e^p \delta_e^p}{\delta_{total}} = \frac{35410000 \cdot 23 + 13,9 \cdot 49}{23 + 49} = 11311537 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}, \quad (6.20)$$

$$\sigma_n = \frac{\sigma_p^n \delta_c^n + \sigma_e^n \delta_e^n}{\delta_{total}} = \frac{58000000 \cdot 26 + 100 \cdot 68}{26 + 68} = 16042625 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \quad (6.21)$$

Všetky vstupné hodnoty materiálových konštánt pre jednotlivé časti akumulátora, ktoré sú použité v simulácii tejto práce sumárne vyobrazuje tabuľka 6.10. Pri pohľade na pomenovania jednotlivých častí, je potrebné uviesť, že hodnoty pre zberače prúdu sú uvedené pre kontakty akumulátora ako celku. Hodnoty pre zberače, ktoré sú súčasťou aktívnej zóny vo forme kovových fólií sú započítané vo výsledných konštántach tela (aktívna zóna) akumulátora.

Tabuľka 6.10 Materiálové vlastnosti jednotlivých častí akumulátora [62] [63]

	Telo (aktívna zóna)	Pozitívny zberač prúdu (pasívna zóna)	Negatívny zberač prúdu (pasívna zóna)
ρ [kg·m ⁻³]	3078	2719	8978
C_p [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	752,3	871,0	381,0
k [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	1,320	202,4	387,6
σ_+ [MS·m ⁻¹]	11,31	35,41	-
σ_- [MS·m ⁻¹]	16,04	-	58,00

6.4.5 Okrajové podmienky

Medzi zásadné a veľmi dôležité aspekty spadajúcich do okrajových podmienok simulácie, ktoré sa netýkajú priamo nastavenia akumulátora, ale vonkajších vplyvov na akumulátor patrí hlavne teplota okolitého prostredia a odvod tepla do okolia.

Z dôvodu časovej úspory je simulácia Li-Ion akumulátora nastavená spôsobom, kedy okolo modelu nie je priamo definovaná vzduchová doména. Simulačný program preto nerieši mieru odvodu tepla priamo prostredníctvom simulácie mechanizmu ohrevu a prúdenia okolitého vzduchu, ale využíva užívateľom definované konštanty, ktoré mieru odvodu tepla priamo určujú. Týmto spôsobom je program vo veľkej miere odľahčený od dlhých výpočtov, čo v konečnom dôsledku výrazne skraca výpočtový čas simulácie.

Pri určovaní všetkých potrebných konštánt sa vychádzalo zo skutočnosti, že meranie vybíjacích charakteristík akumulátora prebiehalo v klimatizovanom laboratóriu, kde teplota dosahovala približne konštantnú hodnotu 22 °C, pričom akumulátor bol vo vertikálnej polohe a pri niektorých vybíjacích záťažach dochádzalo k výraznejšiemu

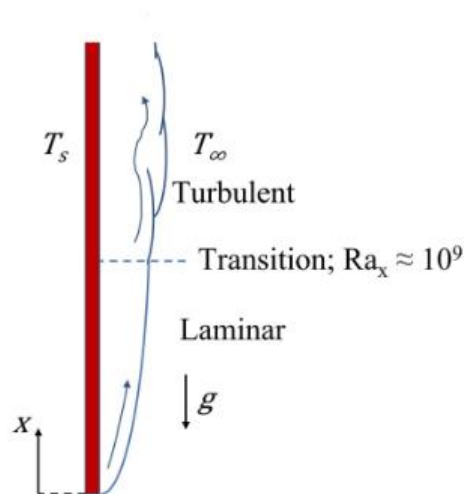
ohrevu akumulátora. Teplota okolia bola preto stanovená pre všetky simulácie na spomínaných 22 °C, čo približne zodpovedalo počiatočným hodnotám nameraných teplotných charakteristík.

Z hľadiska odvodu tepla je najdôležitejšie určiť koeficient prestupu tepla, ktorý je spojený s konvekciou tepla prostredníctvom okolitého vzduchu. Pre určenie tohto koeficientu bol použitý vzťah medzi Nusseltovým číslom a koeficientom prestupu tepla, pomocou ktorého bol dopočítaný samotný koeficient.

$$h = \frac{Nu \cdot k}{L} \quad [W \cdot m^{-2} K^{-1}], \quad (6.22)$$

kde Nu [-] je Nusseltovo číslo vyjadrujúce pomer medzi konvekčným a kondukčným charakterom prestupu tepla, k [$W \cdot m^{-1} K^{-1}$] označuje tepelnú vodivosť plynu a L [m] reprezentuje charakteristickú dĺžku steny telesa. [64]

Na rozdiel od tepelnej vodivosti vzduchu a dĺžky steny akumulátora, ktorých hodnoty sú známe, Nusseltovo číslo je potrebné vypočítať. Postup výpočtu pritom závisí od modelu situácie prúdenia vzduchu. Presnejšie sa jedná o geometriu telesa, jeho polohu a podmienky prúdenia vzduchu. Ako bolo spomenuté, akumulátor bol orientovaný vertikálne a nachádzala sa v klimatizovanej miestnosti. Presnejšie sa však nachádzala v mieste, ktoré bolo takmer zo všetkých strán obklopené meracími prístrojmi, pričom spomínaná klimatizácia nemala v tomto mieste výrazne citeľný vplyv. Z tohto dôvodu bol pre výpočet Nusseltovho čísla zvolený model odpovedajúci vertikálnej zohriatej stene (viď obrázok 6.18) podliehajúci prirodzenej konvekcii.



Obrázok 6.18 Model vertikálnej zohriatej steny [64]

Model predpokladá, že teplota steny je vyššia ako teplota okolia, čo vytvára voľnú konvekčnú hraničnú vrstvu ako dôsledok prúdenia teplejšieho vzduchu v blízkosti steny. Nasledujúce rovnice pre Nusseltovo číslo zároveň predpokladajú, že nedochádza k turbulentnému prúdeniu ($Re \leq 10^9$) vzduchu

$$N_{u} = 0,68 + \frac{0,67R_{a}^{1/4}}{[1+(0,492/P_{r})^{9/16}]^{4/9}} \quad [-], \quad (6.23)$$

$$R_{a} = G_{r} \cdot P_{r} \quad [-], \quad (6.24)$$

kde R_a [-] reprezentuje Rayleighovo číslo charakterizujúce konvekčné prúdenie vyvolané teplotným rozdielom (prirodzená konvekcia), G_r [-] označuje Grashofovo číslo vyjadrujúce vzťah medzi vztlakovými a viskóznymi silami pôsobiacimi na tekutinu a P_r [-] je Prandtlovo číslo popisujúce vzťah medzi difúziou hybnosti a tepelnou difúziou.

Rayleighovo číslo možno považovať za indikátor výskytu prirodzenej konvekcie, pretože spája tepelný transport difúziou s konvekciou prostredníctvom Grashofovho a Prandtlovho čísla, ktoré je možné určiť rovnicami

$$G_r = \frac{g\beta(T_s - T_{\infty})L^3}{\nu^2} \quad [-], \quad (6.25)$$

$$P_r = \frac{\nu}{a} = \frac{c_p \mu}{k} \quad [-], \quad (6.26)$$

kde g [$m \cdot s^{-2}$] je gravitačné zrýchlenie, β [K^{-1}] vyjadruje koeficient tepelnej rozťažnosti tekutiny, ν [$m^2 \cdot s^{-1}$] reprezentuje kinematickú viskozitu tekutiny, L [m] označuje charakteristickú dĺžku steny, T_s [$^{\circ}C$] je povrchová teplota steny a T_{∞} [$^{\circ}C$] vyjadruje okolitú teplotu tekutiny. Veličina a [$m^2 \cdot s^{-1}$] označuje tepelnú difúznosť, μ [$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$] je dynamická viskozita tekutiny, k [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$] zodpovedá tepelnej vodivosti kvapaliny a c_p [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$] vyjadruje jej mernú tepelnú kapacitu. [64]

Pre výpočet koeficientu prestupu tepla sa počítalo s celou vertikálnou dĺžkou akumulátora ($x = 65$ mm). Ako tekutina bol uvažovaný vzduch, ktorému odpovedajú nižšie uvedené hodnoty potrebných konštánt (viď tabuľka 6.11).

Tabuľka 6.11 Transportné a termodynamické vlastnosti vzduchu [64]

μ [$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$]	0,0000182
c_p [$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$]	1004,5
k [$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$]	0,026
β [K^{-1}]	3,430
ν [$m^2 \cdot s^{-1}$]	0,0000151

Pri uvažovaní vzduchu ako okolitej tekutiny, boli vypočítané konečné hodnoty koeficientov prestupu tepla pre jednotlivé predpokladané teploty povrchu steny v dôsledku zohrievania akumulátora pri vybijaní za predpokladu okolitej teploty 22 $^{\circ}C$. Výsledky koeficientov sú uvedené v tabuľke 6.12, ktorá zároveň obsahuje aj vypočítané hodnoty Nusseltovho čísla.

Tabuľka 6.12 Výsledné hodnoty koeficientu prestupu tepla

T_s [°C]	Nu [-]	h [W·m ² K ⁻¹]
23	9,65	3,86
28	12,78	5,11
34	14,26	5,70
47	16,02	6,41

Je potrebné brať do úvahy, že sa jedná o jeden statický výpočet. V priebehu vybíjania sa však teplota v jednotlivých fázach vybitia pomerne výrazne mení, pričom najväčšiu hodnotu dosahuje na konci vybíjania. Teplota článku zároveň dosahuje vyššie hodnoty aj v závislosti od veľkosti vybíjacieho prúdu, kedy pri vyšších záťažoch môže teplota v poslednej fáze vybíjania nadobúdať kritické hodnoty ohrozujúce funkčnosť akumulátora. Z tohto dôvodu bola pre najmenšiu záťaž počítaná priemerná očakávaná teplota článku a pri vyšších prúdoch maximálna teplota. Týmto krokom je možné zabezpečiť väčšiu presnosť simulácie práve v poslednej najkritickej fáze vybíjania.

Druhým dôležitým mechanizmom prestupu tepla z akumulátora do okolia je radiácia, ktorej miera výrazne závisí na teplote vyžarovaného telesa (najmä pri konštantnej okolitej teplote) ako to vyplýva z rovnice odvodu tepla

$$Q_{rad} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A(T_s^4 - T_\infty^4) [W], \quad (6.27)$$

kde ε [-] vyjadruje emisivitu povrchu, σ [W·m⁻²K⁻⁴] Stefan-Boltzmannová konštanta ($5,67 \cdot 10^{-8}$ W·m⁻²K⁻⁴), A [m²] označuje plochu vyžarujúceho telesa, T_s [°C] je povrchová teplota steny a T_∞ [°C] vyjadruje okolitú teplotu. [65]

Z predošlej úvahy vyplýva, že uvažovanie radiácie (najmä pri vyššej záťaži akumulátora) môže výrazne ovplyvniť teplotné výsledky simulácie. Na rozdiel od konvekcie sa nejedná o prestup tepla prostredníctvom mechanického procesu prúdenia tekutiny, ale o prestup elektromagnetickým vyžarovaním. Z tohto dôvodu prestup tepla radiáciou Ansys Fluent dopočítava sám aj bez definovania vzduchovej domény. Mechanizmus radiácie však bolo potrebné ručne aktivovať za požiadavky definície okolitej teploty (22 °C) a hodnoty emisivity povrchu akumulátora. Druhá zmienaná hodnota bola určená na základe odborného článku ($\varepsilon = 0,95$), pričom sa prihliadalo na zelenú farbu vonkajšieho plášťa akumulátora.

6.4.6 Kalkulácia a spracovanie výsledkov

Posledným krokom pred spustením simulácie bolo nastavenie parametrov numerického výpočtu a definovanie výstupných veličín, ktorých hodnoty sú požadované ako výsledok simulácie. V rámci nastavenia parametrov výpočtu bolo najdôležitejšie určiť časový krok simulácie, od ktorého sa odvíja presnosť, ale zároveň aj časová náročnosť simulácie. Ako určitý kompromis z dôvodu väčšieho počtu simulácií sa pre časový krok zvolilo

50 sekúnd. Táto hodnota môže byť najkritickejšia najmä pre počiatočnú fázu vybíjania, kedy napätie akumulátora klesá takmer okamžite po začatí vybíjania, čo môže mať vplyv na rýchlosť nárastu teploty akumulátora v počiatočnej fáze. Druhým, ale o niečo menej kritickým miestom je koncová fáza vybíjacej charakteristiky, pre ktorú platí podobný vplyv časového kroku ako pre prvú fázu. V konečnom dôsledku pre porovnanie charakteristík jednotlivých konfigurácií náhradného obvodu to nemá zásadný vplyv.

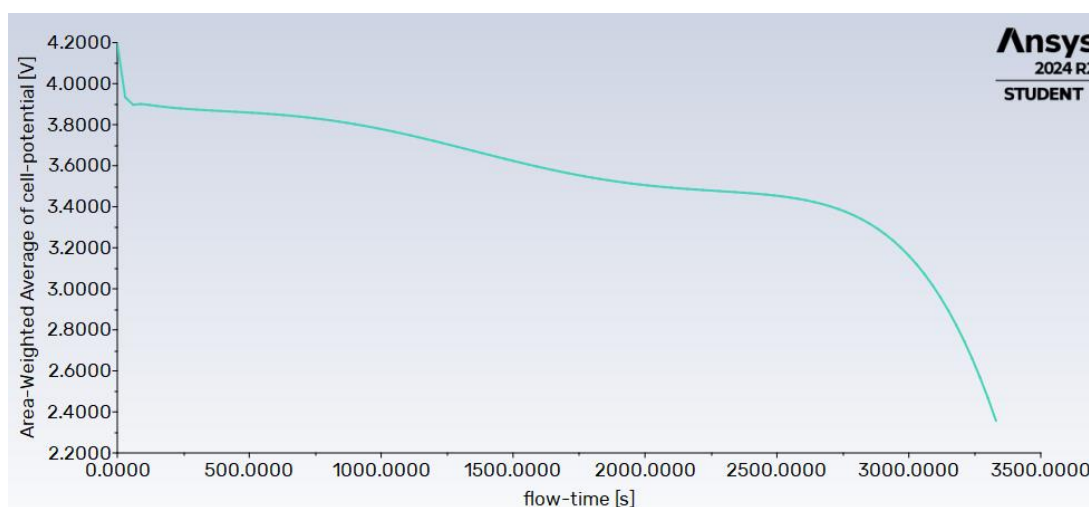
V rámci požadovaných výstupných veličín bol v nastavení „Monitors“ pod voľbou „Report Plots“ zvolený potenciál (Cell Voltage) a teplota (Static Temperature) akumulátora, pričom obidve veličiny sa definovali na povrch tela akumulátora (aktívna časť). Pri nastavení grafov bola zároveň zvolená možnosť pre generovanie simulovaných hodnôt danej veličiny do výstupných zvolených súborov (Report Files), ktoré boli zdrojom údajov pre ďalšie spracovanie výsledkov.

6.5 Výsledky simulácie

V rámci simulovania akumulátora bolo jednou zo snáh tejto práce poukázať na nepresnosti simulácie v dôsledku zvolenia nesprávnej metodiky extrakcie RC parametrov. Simulovanie sa preto vykonalo pre všetky tri jednotlivé obvody, ktoré boli použité pre extrakciu RC parametrov. Parametre každého obvodu boli zároveň použité pri všetkých vybíjajúcich prúdoch (2C; 1C; 0,5C; 0,2C), čo odpovedalo väčšiemu počtu simulácií. Z tohto dôvodu sa niektoré časti tejto podkapitoly komplexne venujú výhradne výsledkom pre základný obvod so záťažou 1C. Ostatné časti naopak opisujú výlučne samotné porovnanie výsledkov jednotlivých obvodov.

6.5.1 Vybíjacia charakteristika

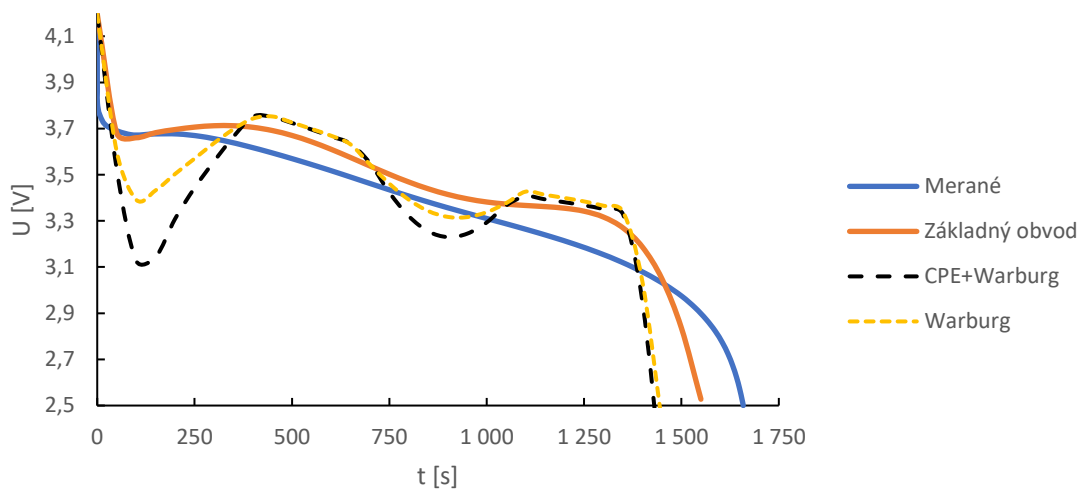
Prvým požadovaným výsledkom simulácie je napät'ová vybíjacia charakteristika, ktorú Ansys Fluent vykresľuje počas samotnej simulácie (viď obrázok 6.19). Jednotlivé hodnoty charakteristiky software Ansys automaticky vypisuje do predvoleného súboru.



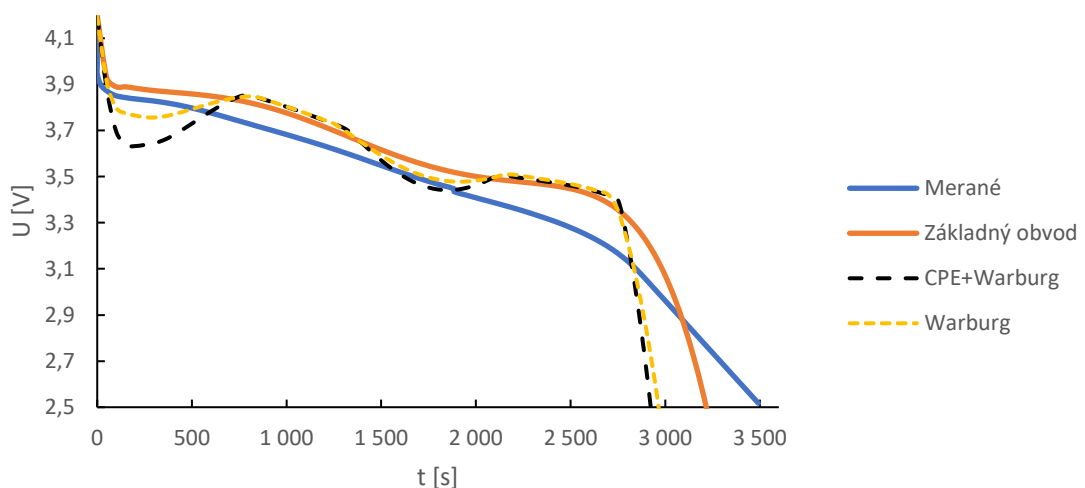
Obrázok 6.19 Napät'ová vybíjacia charakteristika (základný obvod, 1C) [66]

6.5.2 Porovnanie vybíjajúcich charakteristík

Z nasledujúcich štyroch obrázkov vyplýva, že výsledky v určitej miere odpovedajú predpokladom, kedy so zvyšujúcou nepresnosťou fitovania (pomocou jednotlivých obvodov) sa následne zväčšuje aj nepresnosť samotnej simulácie vybíjacej charakteristiky. Je možné pozorovať, že simulácie, ktoré boli definované prostredníctvom základného obvodu (bez prepočtu) najlepšie kopírujú merané charakteristiky. Taktiež platí, že nepresnosť simulácie stúpa so zväčšujúcou záťažou. Pri vyššom stupni záťaže (viď obrázky 6.20, 6.21) sa vo výraznejšej miere prejavujú väčšie, nesprávne nafitované, hodnoty R_2 a C_2 pri úplnom vybití. Dochádza tak ku rýchlejšiemu poklesu napätia v dôsledku vyšších odporových strát. Prepočítavané obvody navyše disponujú väčším zvlnením, čo môže byť zapríčinené väčšou časovou konštantou RC kombinácií.

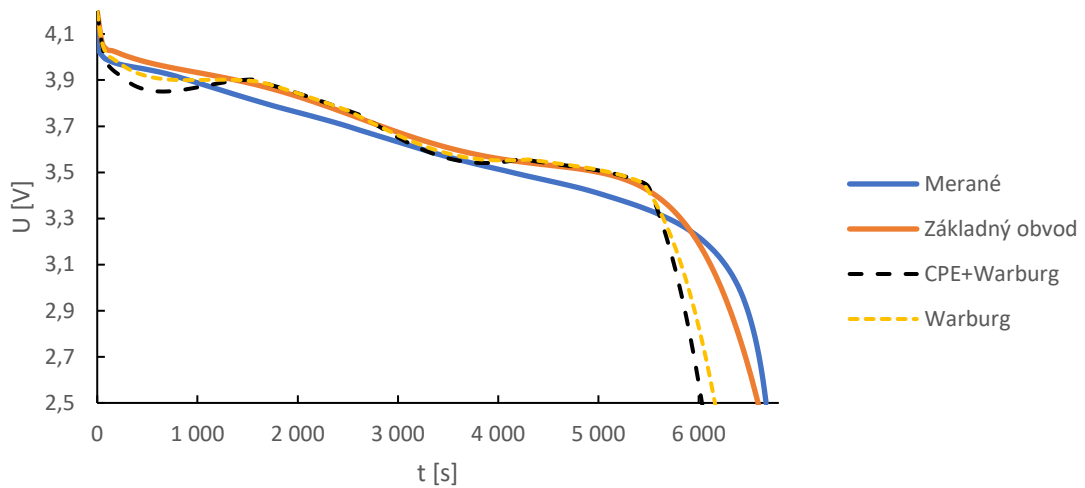


Obrázok 6.20 Vybíjacie charakteristiky pre záťaž 2C

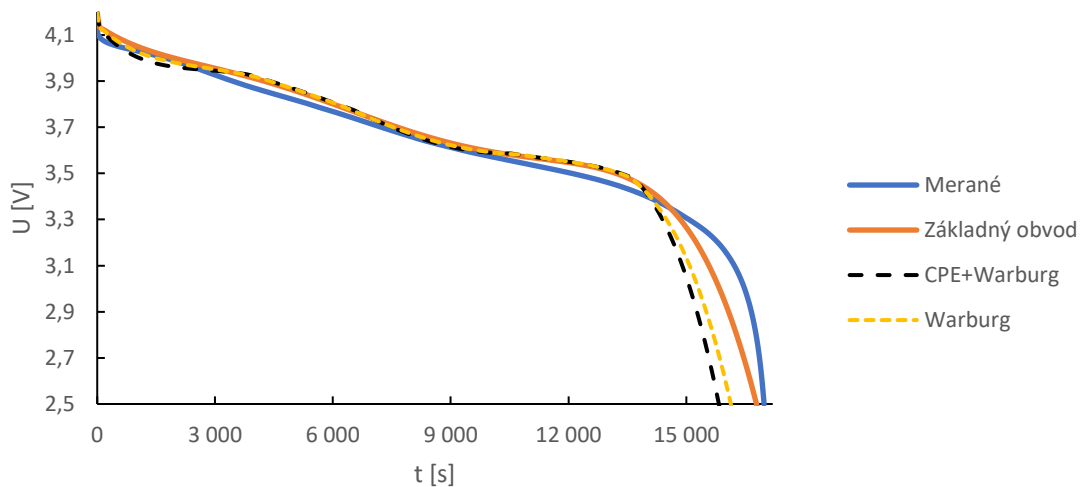


Obrázok 6.21 Vybíjacie charakteristiky pre záťaž 1C

Pri použití menšej záťaže (viď obrázok 6.22, 6.23) je spomínaný efekt už menej dominantný, nakoľko stratový výkon klesá so znižovaním elektrického prúdu. Stále je však možné pozorovať, že nameranej charakteristike najlepšie zodpovedá základný obvod bez prepočtov.



Obrázok 6.22 Vybíjacie charakteristiky pre záťaž 0,5C

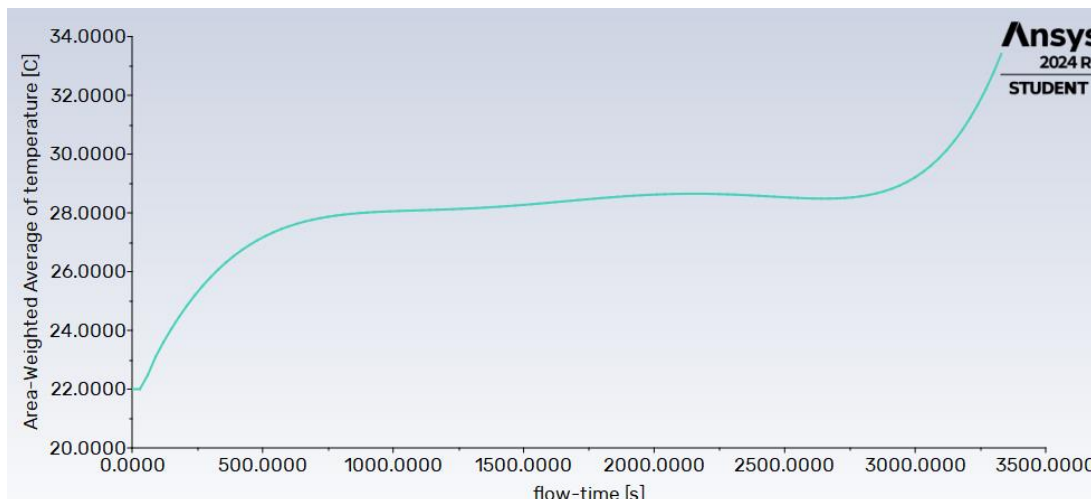


Obrázok 6.23 Vybíjacie charakteristiky pre záťaž 0,2C

V konečnom dôsledku je možné napísať, že simulácia, ktorá využila správnu metodiku fitovania, pomerne dobre simuluje reálne správanie napät'ovej charakteristiky skúmaného Li-Ion akumulátora. Každopádne, aj parametre tohto obvodu boli v určitej miere zaťažené chybou v dôsledku nejasného počiatku difúzneho správania akumulátora pri úplnom vybití. Táto nepresnosť, prejavujúca sa rýchlejšim vybitím, by mohla mať zásadnejší vplyv pri odhade využiteľnej energie akumulátora, ktorá je v tomto prípade odhadovaná (simulovaná) ako menšia v porovnaní s realitou.

6.5.3 Teplotná charakteristika

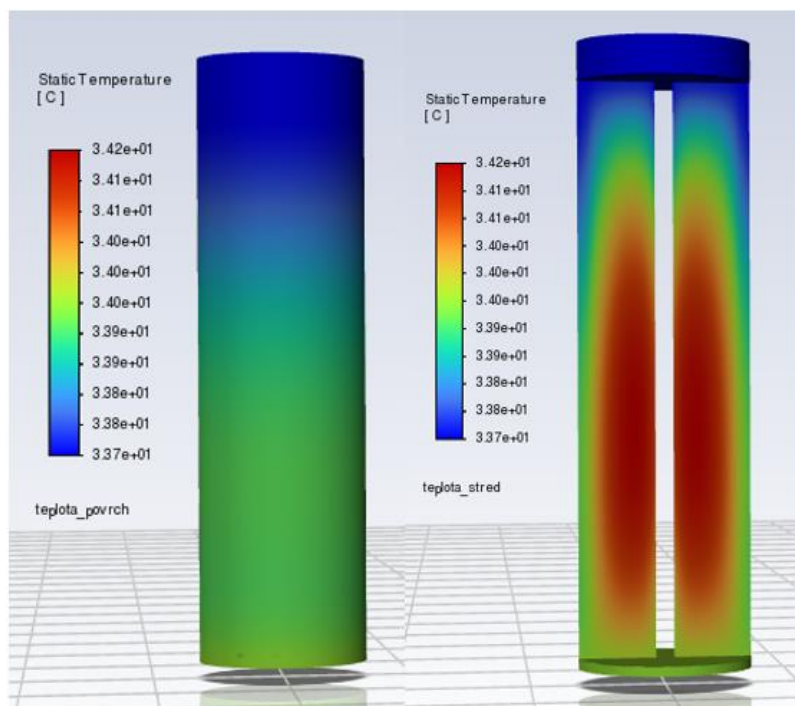
Druhým požadovaným výsledkom je teplotná charakteristika (vid' obrázok 6.24), ktorú software Ansys Fluent generuje paralelne s napät'ovou charakteristikou. Simulovaná krivka jasne naznačuje, že teplota s časom (stupňom vybitia) stúpa hlavne v prvej a poslednej fáze vybijania. Takéto správanie koreluje s priebehom napät'ovej krivky, kedy v prvej a poslednej fáze došlo k rýchlemu poklesu napätia z dôvodu výraznejšej zmeny odporových vlastností akumulátora.



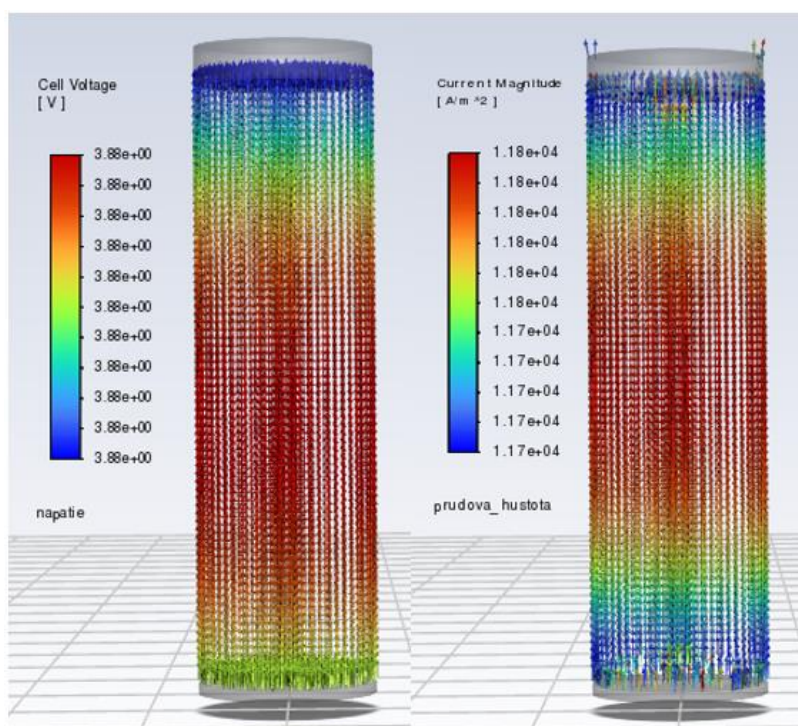
Obrázok 6.24 Teplotná charakteristika (základný obvod, 1C) [66]

Z hľadiska generácie a šírenia tepla v štruktúre akumulátora boli vygenerované dve teplotné mapy (vid' obrázok 6.25). Je na nich možné pozorovať určité objemové správanie tepla. V prvom rade je zreteľné, že teplota na povrchu akumulátora je odlišná od teploty vo vnútri štruktúry, kedy ich maximálny rozdiel nadobúda $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tento rozdiel súvisí najmä s odvodom tepla z povrchu akumulátora, kedy časť materiálu, ktorá sa nachádza pri vonkajšej stene akumulátora je chladená vonkajším okolím. Vzniká tak teplotný gradient, ktorý zároveň súvisí s konečnými hodnotami tepelnej vodivosti a mernej tepelnej kapacity, čo má za následok, že šírenie tepla v materiály trvá určitú dobu.

Taktiež je možné vidieť pozdĺžny teplotný gradient, pričom teplota nadobúda najväčšiu hodnotu v dolnej oblasti akumulátora, teda bližšie ku zápornému zberaču prúdu. Takéto správanie by mohlo byť založené na odlišných vlastnostiach záporného zberača (meď), ktorý dosahuje menšiu tepelnú kapacitu, pričom disponuje väčšou tepelnou a elektrickou vodivosťou oproti kladnému zberaču (hliník). Taktiež to súvisí z rozložením napätia v aktívnej zóne (vid' obrázok 6.26), ktoré nadobúda najväčšie hodnoty v tých istých miestach ako maximálna teplota akumulátora. Prúdová hustota pritom nadobúda najväčšie hodnoty v strede aktívnej zóny, pričom vektor prúdu je orientovaný od záporného ku kladnému zberaču prúdu, kedy prúd v tomto prípade je vnímaný ako tok lítiových katiónov, ktoré pri vybijaní prechádzajú z anódy na katódu.



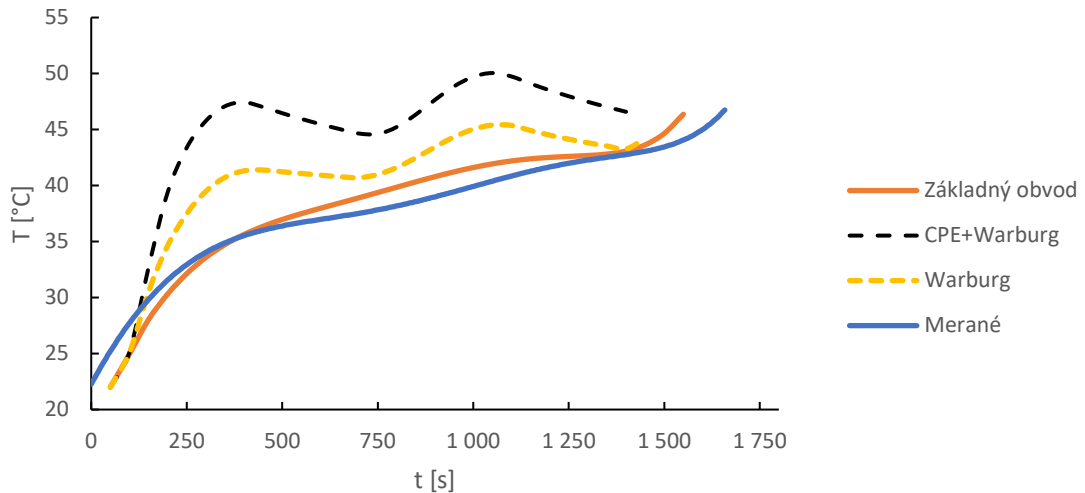
Obrázok 6.25 Teplotné mapy (základný obvod, 1) [66]



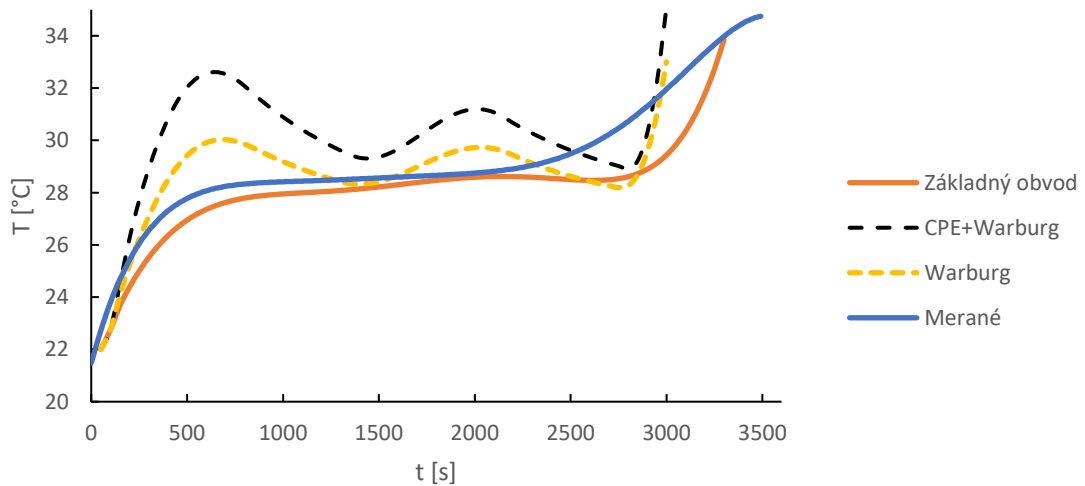
Obrázok 6.26 Rozloženie napätia a prúdová hustota (základný obvod, 1) [66]

6.5.4 Porovnanie teplotných charakteristík

Z nasledujúcich teplotných charakteristík pre jednotlivé záťaže je možné opäť pozorovať, že zodpovedajú predpokladom, kedy nepresnosť simulácie sa odzrkadľuje v nepresnosti fitovania obvodov. Väčšiu mieru nepresnosti teda nadobúdajú prepočítavané obvody. Pre nepresnosť simulácie z pohľadu záťaže zároveň platí to isté ako pri vybíjajúcich napäťových charakteristikách, pričom nepresnosť sa zväčšuje s veľkosťou záťaže (viď obrázky 6.27, 6.28, 6.29).

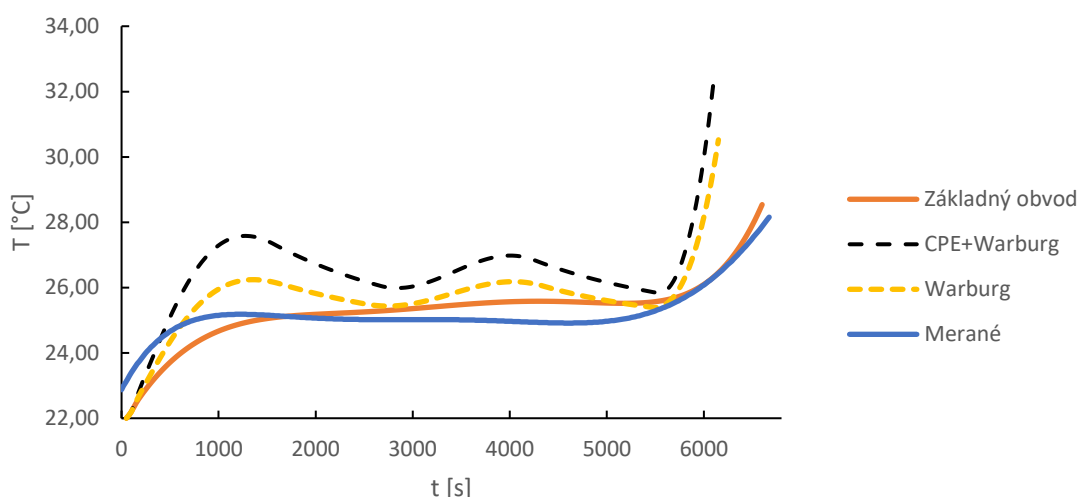


Obrázok 6.27 Teplotné charakteristiky pre záťaž 2C



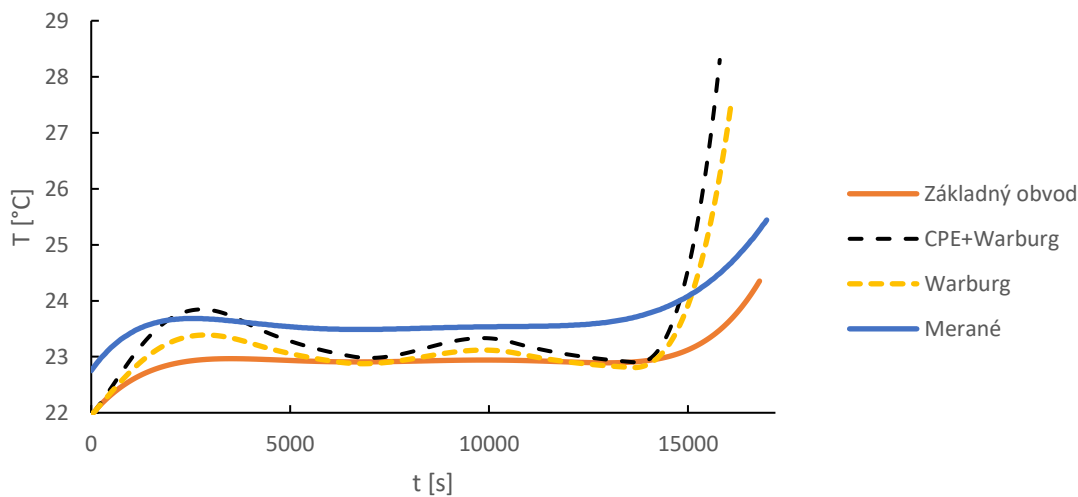
Obrázok 6.28 Teplotné charakteristiky pre záťaž 1C

Na teplotných charakteristikách prepočítavaných obvodoch je okrem iného zreteľné aj zvlnenie, ktoré súvisí so zvlnením napäťovej charakteristiky. Presne v okamihoch zvlnenia, kde dochádzalo k najväčšiemu poklesu napätia sa prejavujú najväčšie lokálne tepelné straty akumulátora.



Obrázok 6.29 Teplotné charakteristiky pre záťaž 0,5C

Najväčšiu mieru presnosti simulácie dosahuje základný obvod (bez prepočtov), ktorý najlepšie kopíruje priebeh meraných charakteristík. Výnimku však tvorí simulácia pri najmenej záťaži, kedy nepresnosť základného obvodu prevyšuje ostatné varianty záťaže. Samotný profil veľmi spoľahlivo kopíruje správanie meranej charakteristiky, avšak celá simulovaná krivka je posunutá o 1 °C nižšie (viď obrázok 6.30).



Obrázok 6.30 Teplotné charakteristiky pre záťaž 0,2C

Nepresnosť mohla byť výrazne ovplyvnená aj okolitými faktormi pri reálnom meraní teploty, nakoľko malá zmena teploty akumulátora oproti teplote okolia je náchylnejšia na akýkoľvek vonkajší vplyv. Z globálnej miery sa však nejedná o výraznú chybu. Najvhodnejším obvodom pre simulovanie preto zostáva základný obvod (bez prepočtov).

7. ZÁVER

Cieľom tejto diplomovej práce bolo zoznámenie sa s problematikou extrakcie RC parametrov pre náhradný elektrický obvod akumulátora z impedančnej charakteristiky nameranej elektrochemickou impedančnou spektroskopiou (EIS), vytvorenie vlastného programu pre extrakciu náhradného obvodu a následné simulovanie Li-Ion akumulátora.

Na začiatku sa práca venuje najmä Li-Ion akumulátorom z pohľadu samotného princípu a technológie, kedy sa pozornosť upriamuje na používané materiály, chemické a elektrické procesy akumulátora, a ich vlastnosti, ktoré robia túto technológiu významnou z hľadiska akumulátorov. V druhej časti sa práca zameriava na používané metódy modelovania Li-Ion akumulátora, pričom je opísaná najmä metóda využívajúca náhradný elektrický obvod. V rámci tejto časti je uvedený základný prehľad používaných náhradných obvodov, medzi ktoré patrí aj vylepšený Theveninov obvod, ktorý je použitý v ďalšej časti práce. Posledná kapitola teoretického spracovania danej problematiky je venovaná identifikácii parametrov akumulátora, kedy sú zhrnuté základné prístupy identifikácie z hľadiska spracovávania vstupných dát a používaných metód merania pri offline identifikácii. V rámci identifikácie parametrov kapitola končí teoretickým princípom elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS) a následnou analýzou extrakcie parametrov náhradného obvodu prostredníctvom tejto metódy, na ktorej je teoreticky postavená tvorba programu pre extrakciu RC parametrov.

Posledné dve kapitoly sa venujú praktickej časti, kedy je najprv principiálne opísaná tvorba programu RC_Extraction, ktorý predstavuje jeden z najhlavnejších výstupov práce. Celý program bol vytvorený v prostredí Matlab za účelom extrakcie parametrov náhradného elektrického obvodu z impedančnej charakteristiky Li-Ion akumulátora. V práci sú pritom rozoberané hlavné časti programu z pohľadu zdrojového kódu, jednotlivých funkcií a teoretického pozadia. V rámci opisu programu je venovaná pozornosť aj jeho validácii pomocou softwaru EC-Lab a Excel, ktorá predstavuje dôležitý ukazovateľ jeho presnosti a zároveň použiteľnosti. Výsledky validácie pritom ukázali, že vytvorený program (RC_Extraction) pracuje správne a môže byť použitý v poslednej časti práce, ktorej cieľom bola simulácia Li-Ion akumulátora v simulačnom softvare Ansys Fluent na základe extrahovaných parametrov náhradného elektrického obvodu. Samotný proces simulácie je opísaný od merania impedančnej charakteristiky pomocou EIS metódy, cez extrakciu RC parametrov vo vytvorenom programe až po nastavenie simulácie a porovnanie výsledkov s reálnym správaním akumulátora.

Koncept simulácie bol nastavený spôsobom, kedy sa použilo viacero metodík extrakcie parametrov pre náhradný obvod s dvoma RC kombináciami. Jednotlivé metodiky extrakcie sa následne porovnali prostredníctvom presnosti simulácie napäťovej a teplotnej charakteristiky meraného akumulátora v procese vybíjania s rôznou záťažou.

Presnejšie sa jednalo o porovnanie extrakcií parametrov prostredníctvom viacerých konfigurácií spomínaného obvodu, kedy konfigurácie spočívali v použití CPE prvkov a Warburgovho členu. Pre extrakciu sa teda použili tri obvody, pričom jeden obvod odpovedal presne obvodu, ktorý požadoval Ansys Fluent. Druhý obvod bol doplnený o Warburgov člen a posledný obvod navyše disponoval CPE prvkami, ktorými boli nahradené kapacitory. Aby posledné dva obvody korešpondovali s požiadavkami simulačného softwaru Ansys Fluent, hodnoty Warburgovho členu sa odseparovali od obvodov a CPE prvky boli prepočítané na kapacitory. Pre každý náhradný obvod následne prebehla simulácia samostatne.

Výsledky simulácie pritom ukázali, že najlepšiu presnosť vykazuje simulácia, ktorá používala parametre extrahované prostredníctvom základného obvodu bez použitia Warburgovho členu a CPE prvkov. Tieto výsledky taktiež odpovedali predpokladom práce, kedy sa poukazovalo na zdanlivosť hodnoty chyby fitovania konfigurovaných obvodov, ktorá bola nakoniec po prepočte CPE a separácii Warburgovho členu výrazne väčšia.

V konečnom dôsledku je možné napísať, že simulácie, ktoré používali hodnoty parametrov extrahované správnou metodikou fitovania, celkom dobre kopírujú napäťovú a teplotnú charakteristiku. Z toho vyplýva, že simuláciu Li-Ion akumulátora je možné vykonať na základe merania impedančnej charakteristiky pomocou EIS metódy a následnej extrakcie náhradného obvodu v programe RC_Extraction za použitia vhodnej metodiky fitovania impedančnej charakteristiky.

LITERATÚRA

- [1] JAMES, Luke. A brief overview of lithium-ion battery technology. *Power-and-beyond* [online]. 3 January 2021 [cit. 2024-04-20]. Dostupné z: <https://www.power-and-beyond.com/a-brief-overview-of-lithium-ion-battery-technology-a-ab97896b793f255248eb82f65728a5fd/>
- [2] BU-205: Types of Lithium-ion. *Batteryuniversity* [online]. 8 December 2023 [cit. 2024-04-20]. Dostupné z: <https://batteryuniversity.com/article/bu-205-types-of-lithium-ion>
- [3] What are Lithium-Ion batteries?: Comparison of Lithium-Ion battery types. In: *Batteryguy* [online]. 18 July 2023 [cit. 2024-04-20]. Dostupné z: <https://batteryguy.com/kb/knowledge-base/what-are-lithium-ion-batteries/>
- [4] NZEREOGU, P.U., A.D. OMAH, F.I. EZEMA, E.I. IWUOHA, A.C. NWANYA a Daxiang CUI. Anode materials for lithium-ion batteries: A review. *Applied Surface Science Advances* [online]. 2022, **9**(37), 19521-19540 [cit. 2024-04-20]. ISSN 26665239. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsadv.2022.100233
- [5] QI, Wen, Joseph G. SHAPTER, Qian WU, Ting YIN, Guo GAO a Daxiang CUI. Nanostructured anode materials for lithium-ion batteries: principle, recent progress and future perspectives. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2017, **5**(37), 19521-19540 [cit. 2024-04-20]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C7TA05283A
- [6] BHATT, Anand, Guoxiu WANG a Ray WITHERS. Lithium-ion batteries. In: *Science* [online]. 15 March 2016 [cit. 2024-04-20]. Dostupné z: <https://www.science.org.au/curious/technology-future/lithium-ion-batteries>
- [7] Lithium-ion Battery: Structure, Working Principle and Package. In: *Utmel* [online]. 21 March 2022n. 1. [cit. 2024-04-20]. Dostupné z: <https://www.utmel.com/blog/categories/battery/lithium-ion-battery-structure-working-principle-and-package>
- [8] BU-306: What is the Function of the Separator? In: *Batteryuniversity* [online]. 13 April 2023 [cit. 2024-04-20]. Dostupné z: <https://batteryuniversity.com/article/bu-306-what-is-the-function-of-the-separator>
- [9] Elektrické akumulátory obecně: Definice. *Battex* [online]. 2009 [cit. 2024-04-20]. Dostupné z: <http://www.battex.info/elektricke-akumulatory-obecne/definice>

- [10] YUAN, Xianxia, Hansan LIU a JiuJun ZHANG. *LITHIUM-ION BATTERIES Advanced Materials and Technologies* [online]. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2011 [cit. 2024-04-20]. ISBN 13: 978-1-4398-4129-7. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/326357300_LITHIUM-ION_BATTERIES_Advanced_Materials_and_Technologies/link/5b47d3eb45851519b4b46975/download?_tp=eyJjb250ZXh0Ijp7ImZpcnN0UGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIiwicGFnZSI6InB1YmxpY2F0aW9uIn19
- [11] The working principle of the lithium-ion battery!. In: E-LYTE INNOVANTIONS. *E-lyte* [online]. [cit. 2024-04-20]. Dostupné z: <https://e-lyte.de/knowledge/working-principle-lithium-ion-battery/>
- [12] DORRMANN, Lydia, Kerstin SANN-FERRO, Patrick HEININGER a Jochen MÄHLISS. Compendium: Li-ion batteries: Principles, characteristics, laws and standards. *Dke* [online]. October 2021 [cit. 2024-04-20]. Dostupné z: <https://www.dke.de/resource/blob/2098130/009695f3ee56b87c2860bcc3a978659/compedium-li-io-batterien-2022-en-data.pdf>
- [13] BELZA, Jaroslav. Akumulátory Li-ion a jejich nabíjení: Nabíjení Li-ion. In: *Belza* [online]. 2 April 2001 [cit. 2024-04-20]. Dostupné z: <https://www.belza.cz/charge/liion1.htm>
- [14] BU-409: Charging Lithium-ion: Charging Cobalt-blended Li-ion. In: *Batteryuniversity* [online]. 25 October 2021 [cit. 2024-04-20]. Dostupné z: <https://batteryuniversity.com/article/bu-409-charging-lithium-ion>
- [15] Understanding Charge-Discharge Curves of Li-ion Cells. In: *Evreporter* [online]. 20 January 2022 [cit. 2024-04-20]. Dostupné z: <https://evreporter.com/understanding-charge-discharge-curves-of-li-ion-cells/>
- [16] An Introduction to Fast Charging and Pulse Charging. In: *Medium* [online]. 22 October 2022 [cit. 2024-04-20]. Dostupné z: <https://medium.com/batterybits/an-introduction-to-fast-charging-and-pulse-charging-21cd21a599ae>
- [17] BU-410: Charging at High and Low Temperatures. In: *Batteryuniversity* [online]. 1 March 2022 [cit. 2024-04-20]. Dostupné z: <https://batteryuniversity.com/article/bu-410-charging-at-high-and-low-temperatures>
- [18] FENG, Bruce. Why the capacity of lithium battery will become lower in winter? In: *LinkedIn* [online]. 11 January 2023 [cit. 2024-04-20]. Dostupné z: <https://www.linkedin.com/pulse/why-capacity-lithium-battery-become-lower-winter-bruce-feng>

- [19] MA, Shuai, Modi JIANG, Peng TAO, Chengyi SONG, Jianbo WU, Jun WANG, Tao DENG a Wen SHANG. Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review. *Progress in Natural Science: Materials International* [online]. 2018, 28(6), 653-666 [cit. 2024-04-20]. ISSN 10020071. Dostupné z: doi:10.1016/j.pnsc.2018.11.002
- [20] SHEPARD, Jeff. How to read battery discharge curves. In: *Batterypowertips* [online]. 5 July 2021 [cit. 2024-04-20]. Dostupné z: <https://www.batterypowertips.com/how-to-read-battery-discharge-curves-faq/>
- [21] Lithium ion Batteries - Working, Different Types, Advantages, Disadvantages & Impact on Environment!. In: *Testbook* [online]. 28 December 2023 [cit. 2024-04-20]. Dostupné z: <https://testbook.com/ias-preparation/lithium-ion-batteries>
- [22] Lithium Ion Battery Advantages & Disadvantages. In: *Electronics-notes* [online]. [cit. 2024-04-20]. Dostupné z: https://www.electronics-notes.com/articles/electronic_components/battery-technology/li-ion-lithium-ion-advantages-disadvantages.php
- [23] CARRIC, C. Comparing the advantages and disadvantages of Lithium batteries and lead-acid batteries. In: *Linkedin* [online]. 4 December 2023 [cit. 2024-04-20]. Dostupné z: <https://www.linkedin.com/pulse/comparing-advantages-disadvantages-lithium-batteries-lead-acid-chen-kx4vc>
- [24] Battery types used in portable and solar lighting. In: *Ledwatcher* [online]. 5 August 2016 [cit. 2024-04-20]. Dostupné z: https://www.ledwatcher.com/battery-types-used-in-portable-and-solar-lighting/?utm_content=cmp-true
- [25] THOMPSON, Alex. Why Does Low Temperature Affect Li-Ion Batteries? In: *Aceongroup* [online]. 1 December 2021 [cit. 2024-04-20]. Dostupné z: <https://www.aceongroup.com/news/why-does-low-temperature-affect-li-ion-batteries/>
- [26] MENG, Jinhao, Guangzhao LUO, Mattia RICCO, Maciej SWIERCZYNSKI, Daniel-Ioan STROE a Remus TEODORESCU. Overview of Lithium-Ion Battery Modeling Methods for State-of-Charge Estimation in Electrical Vehicles. *Applied Sciences* [online]. 2018, 8(5) [cit. 2024-04-27]. ISSN 2076-3417. Dostupné z: doi:10.3390/app8050659
- [27] R. THAKKAR, Rushali. Electrical Equivalent Circuit Models of Lithium-ion Battery. *Management and Applications of Energy Storage Devices* [online]. IntechOpen, 2022, 2022-3-30 [cit. 2024-04-27]. ISBN 978-1-83969-644-2. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.99851

- [28] PLETT, Gregory. *Equivalent-Circuit Cell Models* [online]. In: UNIVERSITY OF COLORADO COLORADO SPRINGS. [cit. 2024-04-27]. Dostupné z: <http://mocha-java.uccs.edu/ECE5710/>
- [29] NIKOLIAN, Alexandros, Joris DE HOOG, Karel FLEURBAEY, Jean-Marc TIMMERMANS, Omar NOSHIN, Peter VAN DEN BOSSCHE a Joeri VAN MIERLO. *Classification of Electric modeling and Characterization methods of Lithium-ion Batteries for Vehicle Applications* [online]. December 2014 [cit. 2024-04-27]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/266739163_Classification_of_Electric_modeling_and_Characterization_methods_of_Lithium-ion_Batteries_for_Vehicle_Applications
- [30] SALDAÑA, Gaizka, José Ignacio SAN MARTÍN, Inmaculada ZAMORA, Francisco Javier ASENSIO a Oier OÑEDERRA. Analysis of the Current Electric Battery Models for Electric Vehicle Simulation. *Energies* [online]. 2019, 12(14) [cit. 2024-04-27]. ISSN 1996-1073. Dostupné z: doi:10.3390/en12142750
- [31] HE, Hongwen, Rui XIONG a Jinxin FAN. Evaluation of Lithium-Ion Battery Equivalent Circuit Models for State of Charge Estimation by an Experimental Approach. *Energies* [online]. 2011, 4(4), 582-598 [cit. 2024-04-27]. ISSN 1996-1073. Dostupné z: doi:10.3390/en4040582
- [32] BARCELLONA, Simone a Luigi PIEGARI. Lithium Ion Battery Models and Parameter Identification Techniques. *Energies* [online]. 2017, 10(12) [cit. 2024-05-03]. ISSN 1996-1073. Dostupné z: doi:10.3390/en10122007
- [33] DU, Xinghao, Jinhao MENG, Kailong LIU, Yingmin ZHANG, Shunli WANG, Jichang PENG a Tianqi LIU. Online Identification of Lithium-ion Battery Model Parameters with Initial Value Uncertainty and Measurement Noise. *Chinese Journal of Mechanical Engineering* [online]. 2023, 36(1) [cit. 2024-05-03]. ISSN 2192-8258. Dostupné z: doi:10.1186/s10033-023-00846-0
- [34] M. L. FONSECA, Jean, Gnana SAMBANDAM, Krishna RAJ, Kaushik RAJASHEKARA a Stan ATCITY. *Offline Parameter Estimation Method for Equivalent Circuit Model of Lithium-ion Batteries in Grid Energy Storage* [online]. [cit. 2024-05-03]. Dostupné z: <https://www.osti.gov/servlets/purl/1812165>
- [35] PENG, Jichang, Jinhao MENG, Ji WU, Zhongwei DENG, Mingqiang LIN, Shuai MAO a Daniel-Ioan STROE. A comprehensive overview and comparison of parameter benchmark methods for lithium-ion battery application. *Journal of Energy Storage* [online]. 2023, 71 [cit. 2024-05-03]. ISSN 2352152X. Dostupné z: doi:10.1016/j.est.2023.108197

- [36] ZHAO, Yulong a Andreas JOSSEN. Comparative Study of Parameter Identification with Frequency and Time Domain Fitting Using a Physics-Based Battery Model. *Batteries* [online]. 2022, 8(11) [cit. 2024-05-03]. ISSN 2313-0105. Dostupné z: doi:10.3390/batteries8110222
- [37] KHAN, Khalid, Mehdi JAFARI a Lucia GAUCHIA. Comparison of Li-ion battery equivalent circuit modelling using impedance analyzer and Bayesian networks. *IET Electrical Systems in Transportation* [online]. 2018, 8(3), 197-204 [cit. 2024-05-03]. ISSN 2042-9738. Dostupné z: doi:10.1049/iet-est.2017.0087
- [38] JAYASINGHE, Akila E., Nuwantha FERNANDO, Sisil KUMARAWADU a Liuping WANG. Review on Li-ion Battery Parameter Extraction Methods. *IEEE Access* [online]. 2023, 11, 73180-73197 [cit. 2024-05-03]. ISSN 2169-3536. Dostupné z: doi:10.1109/ACCESS.2023.3296440
- [39] LEBEL, Félix-A., Pascal MESSIER, Ali SARI a João Pedro F. TROVÃO. Lithium-ion cell equivalent circuit model identification by galvanostatic intermittent titration technique. *Journal of Energy Storage* [online]. 2022, 54 [cit. 2024-05-03]. ISSN 2352152X. Dostupné z: doi:10.1016/j.est.2022.105303
- [40] CIPIN, Radoslav, Marek TOMAN, Petr PROCHAZKA a Ivo PAZDERA. *Identification of Li-ion Battery Model Parameters* [online]. IEEE, 2019, 225-229 [cit. 2024-05-03]. ISBN 978-1-7281-0389-1. Dostupné z: doi:10.1109/EDPE.2019.8883926
- [41] TATARKOVIČ, M., BRONCOVÁ, G., KRONĎÁK, M. *Identifikace Li-ion Elektroimpedanční spektroskopie a její využití v chemické analýze* [online]. Ústav analytické chemie, Fakulta chemicko-inženýrská, VŠCHT Praha, Chemické listy 106, 1067-1074, 2012 [cit. 2024-05-03]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1067-1074.pdf
- [42] SADIL, Jindřich. *ELEKTROCHEMICKÁ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE AKUMULÁTORŮ* [online]. In: ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE. 4. 10. 2017 [cit. 2024-05-03]. Dostupné z: <https://aktualne.cvut.cz/zpravy-z-medii/20171004-elektrochemicka-impedancni-spektroskopie-akumulatoru>
- [43] *Stanovení kinetických parametrů pomocí metody elektrochemické impedanční spektroskopie* [online]. In: VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE. 23 September 2009 [cit. 2024-05-03]. Dostupné z: https://old.vscht.cz/kat/download/lab_eis.pdf

- [44] LAZANAS, Alexandros Ch. a Mamas I. PRODRONIDIS. Electrochemical Impedance Spectroscopy—A Tutorial. *ACS Measurement Science Au* [online]. 2023, 2023-06-21, 3(3), 162-193 [cit. 2024-05-03]. ISSN 2694-250X. Dostupné z: doi:10.1021/acsmesuresciau.2c00070
- [45] CHOI, Woosung, Heon-Cheol SHIN, Ji Man KIM, Jae-Young CHOI a Won-Sub YOON. Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries. *Journal of Electrochemical Science and Technology* [online]. 2020, 11(1), 1-13 [cit. 2024-05-03]. ISSN 2093-8551. Dostupné z: doi:10.33961/jecst.2019.00528
- [46] PEROFF, Alex. *Plotting Conventions - Nyquist Plots* [online]. In: . 1 April 2024 [cit. 2024-05-03]. Dostupné z: <https://pineresearch.com/shop/kb/theory/eis-theory/eis-data-plotting/>
- [47] KŘIVÍK, Petr. Impedance changes of the Li-ion cell in the course of discharge. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* [online]. 2024, 155(3-4), 237-243 [cit. 2024-05-03]. ISSN 0026-9247. Dostupné z: doi:10.1007/s00706-024-03175-7
- [48] VYROUBAL, Petr a Tomáš KAZDA. Equivalent circuit model parameters extraction for lithium ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Energy Storage* [online]. 2018, 15, 23-31 [cit. 2024-05-03]. ISSN 2352152X. Dostupné z: doi:10.1016/j.est.2017.10.019
- [49] *EIS Data fitting – How to obtain good starting values of equivalent circuit elements* [online]. In: METROHM. May 2019 [cit. 2024-05-03]. Dostupné z: https://www.metrohm.com/sk_sk/applications/application-notes/autolab-applikationen-anautolab/an-eis-007.html
- [50] ABASPOUR, Marzia, Krishna R. PATTIPATI, Behnam SHAHRAVA a Balakumar BALASINGAM. Robust Approach to Battery Equivalent-Circuit-Model Parameter Extraction Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Energies* [online]. 2022, 15(23) [cit. 2024-05-03]. ISSN 1996-1073. Dostupné z: doi:10.3390/en15239251
- [51] HARRAS, El Mehdi. *Equivalent Circuit Modelling for Li-ion Batteries* [online]. 20 April 2023 [cit. 2024-05-03]. Dostupné z: <https://www.powersystemsdesign.com/articles/equivalent-circuit-modelling-for-li-ion-batteries/22/19993>
- [52] Electrochemical Impedance Spectroscopy: Part 3 – Data Analysis. *Metrohm* [online]. April 2024 [cit. 2024-10-17]. Dostupné z: https://www.metrohm.com/sk_sk/applications/application-notes/autolab-applikationen-anautolab/an-eis-003.html

- [53] MATHWORKS. *MATLAB* [software]. Verzia: R2024a. [cit. 2024-12-29]. Dostupné z: <https://www.mathworks.com/products/matlab.html>. Požiadavky na systém: Windows 10, Windows 11, macOS, Linux.
- [54] BIOLOGIC. *EC-Lab Software Users Manual* [online]. August 2014 [cit. 2024-12-29]. Dostupné z: <https://mmrc.caltech.edu/BioLogic%20Echem/ECLab%20Manuals/EC-Lab%20software%20user%27s%20manual.pdf>
- [55] MOYA, A.A. Low-frequency development approximations to the transmissive Warburg diffusion impedance. *Journal of Energy Storage* [online]. 2022, 55 [cit. 2025-05-13]. ISSN 2352152X. Dostupné z: doi:10.1016/j.est.2022.105632
- [56] MICROSOFT. *Microsoft Excel* [software]. Verzia: Microsoft 365. [cit. 2024-12-29]. Dostupné z: <https://www.microsoft.com/excel/>. Požiadavky na systém: Windows 10, Windows 11, macOS.
- [57] VAJDA, Drahoslav. Vyhodnocovanie chyby merania. *Fyzika.etc* [online]. 2014 [cit.2024-12-29].Dostupné z: <http://www.fyzika.etc.sk/praktika/Ulohy/Uvod/chyby.pdf>
- [58] BIOLOGIC. *EC-Lab* [software]. Verzia: 11.61. [cit. 2024-12-29]. Dostupné z: <https://www.biologic.net/products/ec-lab-software/>. Požiadavky na systém: Windows 10, Windows 11.
- [59] PANASONIC: NCR18650PF. *Actec* [online]. 2016 [cit. 2025-05-03]. Dostupné z: <https://actec.dk/media/documents/70FC46554038.pdf>
- [60] BLAZEK, Pavel, Peter WESTENBERGER, Simon ERKER, et al. Axially and radially inhomogeneous swelling in commercial 18650 Li-ion battery cells. *Journal of Energy Storage* [online]. 2022, 52 [cit. 2025-05-03]. ISSN 2352152X. Dostupné z: doi:10.1016/j.est.2022.104563
- [61] Ansys Fluent Theory Guide: Battery Model. ANSYS. *Dl.cfdexperts* [online]. 2021 [cit. 2025-05-04]. Dostupné z: https://dl.cfdexperts.net/cfd_resources/Ansys_Documentation/Fluent/Ansys_Fluent_Theory_Guide.pdf
- [62] Ansys Fluent Tutorial Guide: Simulating a Single Battery Cell Using the MSMD Battery Model. *Scribd* [online]. 2024 [cit. 2025-05-04]. Dostupné z: <https://www.scribd.com/document/827321512/Ansys-Fluent-Tutorial-Guide-2024-R1>

- [63] MURASHKO, K.A., J. PYRHÖNEN a J. JOKINIEMI. Determination of the through-plane thermal conductivity and specific heat capacity of a Li-ion cylindrical cell. *International Journal of Heat and Mass Transfer* [online]. 2020, 162 [cit. 2025-05-04]. ISSN 00179310. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120330
- [64] BERNANDER, Johan. Empirical correlations for convective heat transfer coefficients. *Volupe* [online]. [cit. 2025-05-05]. Dostupné z: <https://volupe.com/support/empirical-correlations-for-convective-heat-transfer-coefficients/>
- [65] PATIL, Aniket, Manoj RADLE, Biswadip SHOME a Sankar RAMACHANDRAN. *One-Dimensional Solar Heat Load Simulation Model for a Parked Car* [online]. 2015, 2015-04-14, - [cit. 2025-05-11]. Dostupné z: doi:10.4271/2015-01-0356
- [66] ANSYS, *ANSYS Fluent* [software]. Verzia: 2024 R2. [cit. 2025-05-12]. Dostupné z: <https://www.ansys.com/products/fluids/ansys-fluent>. Požiadavky na systém: Windows 10, Windows 11, Linux.

ZOZNAM SYMBOLOV A SKRATIEK

Skratky:

Li-Ion	Lítium-iónový
ECM	Equivalent Circuit Model (Ekvivalentný náhraný model)
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy (Elektrochemická impedančná spektroskopia)
RC	Resistor-Capacitor (Rezistor-Kapacitor)
CC-CV	Constant Current - Constant Voltage (Konštantný prúd - Konštantné napätie)
CP-CV	Constant Power- Constant Voltage (Konštantný výkon- Konštantné napätie)
SEI	Solid Electrolyte Interphase (rozhraní pevného elektrolytu)
SOC	State of Charge (Stav nabitia)
SPM	Single Particle Model (Model jednej častice)
OCV	Open Circuit Voltage (Napätie naprázdno)
IR	Internal Resistance (Vnútorý obvod)
PNGV	Partnership for a New Generation of Vehicles (Partnerstvo pre novú generáciu vozidiel)
HPPC	Hybrid pulse power characterization (Charakterizácia hybridného pulzného výkonu)
GITT	Galvanostatic Intermittent Titration Technique (Galvanostatická technika prerušovanej titrácie)
PD	Pulse Discharge (Pulzné vybíjanie)
CPE	Constant Phase Element (Prvok s konštantným fázovým posunutím)
GUI	Graphical User Interface (Grafické používateľské rozhranie)
FMU	Functional Mock-up Unit (Funkčná simulačná jednotka)
CHT	Conjugate Heat Transfer (Zlúčený prenos tepla)
MSMD	Multi-Scale Multi-Domain (Viacstupňový viacoblast'ový)

Symboly:

U_{ocv}	napätie naprázdno	(V)
t	čas	(s)
z	stav nabitia akumulátora	(-)
Q	maximálny dostupný náboj akumulátora	(C)
η	coulombická účinnosť	(-)
i_b	elektrický prúd pretekajúci akumulátorom	(A)

u	výstupné napätie akumulátora	(V)
R_0	vnútorný odpor	(Ω)
C_0	kapacita (elektromotorické napätie)	(F)
C_1	kapacita (elektrochem. polarizačné javy)	(F)
R_1	elektrický odpor (elektrochem. polarizačné javy)	(Ω)
C_2	kapacita (koncentračné polarizačné javy)	(F)
R_2	elektrický odpor (koncentračné polarizačné javy)	(Ω)
Z_{Re}	reálna zložka impedancie	(Ω)
Z_{Im}	imaginárna zložka impedancie	(Ω)
φ	fázový uhol	($^\circ$)
Z_R	elektrický odpor	(Ω)
Z_C	kapacitancia	(Ω)
Z_L	induktancia	(Ω)
Z_{CPE}	impedancia prvku CPE	(Ω)
Q_0	parameter kapacitného charakteru prvku CPE	($F \cdot s^{(n-1)}$)
n	fázový exponent	(-)
Z_W	warburgová impedancia	(Ω)
A_W	warburgov koeficient	($\Omega \text{ s}^{-1}$)
R_d	difúzny odpor	(Ω)
τ_d	charakteristický čas difúzie	(s)
ω	uhlová frekvencia	(s^{-1})
f	frekvencia	(Hz)
χ^2	vážená chyba fitovania	(-)
Z_{mer}	meraná hodnota impedancie	(Ω)
Z_{sim}	simulovaná hodnota impedancie	(Ω)
Δ_X	absolútna chyba fitovaného parametra	([X])
X_{EC-Lab}	hodnota parametra fitovaného v EC-Lab	([X])
$X_{Program}$	hodnota parametra fitovaného v programe	([X])
Q_{celk}	celková kapacita akumulátora	(Ah)
I_v	vybíjací prúd	(A)
Q_a	začiatočná veľkosť náboja pri vybíjaní	(Ah)
Q_b	konečná veľkosť náboja pri vybíjaní	(Ah)
t_v	čas vybíjania akumulátora	(s)
ρ	hustota	($kg \cdot m^{-3}$)
C_p	merná tepelná kapacita	($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)
T	aktuálna teplota	($^\circ C$)
k	tepelná vodivosť	($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)
σ_+	elektrická vodivosť (kladná elektróda)	($S \cdot m^{-1}$)
σ_-	elektrická vodivosť (záporná elektróda)	($S \cdot m^{-1}$)

φ_+	začiatočná veľkosť náboja pri vybíjaní	(Ah)
φ_-	začiatočná veľkosť náboja pri vybíjaní	(Ah)
j_{ECh}	objemová hustota prúdu (elektrochem. reakcia)	(A·m ⁻³)
j_{short}	objemová hustota prúdu (vnútorný skrat)	(A·m ⁻³)
q_{ECh}	objemové teplo (elektrochem. reakcia)	(W·m ⁻³)
q_{short}	objemové teplo (vnútorný skrat)	(W·m ⁻³)
U_{ocv}	napätie naprázdno	(V)
U_{C1}	napätie prvej RC kombinácie	(V)
U_{C2}	napätie druhej RC kombinácie	(V)
U	aktuálne napätie	(V)
V	objem	(m ³)
$Q_{Nominal}$	nominálna kapacita akumulátora	(Ah)
Q_{ref}	referenčná kapacita akumulátora	(Ah)
δ	hrúbka vrstvy	(m)
h	koeficient prestupu tepla	(Wm ⁻² K ⁻¹)
N_u	Nusseltovo číslo	(-)
L	charakteristická dĺžka steny	(m)
R_d	Rayleighovo číslo	(-)
G_r	Grashofovo číslo	(-)
P_r	Prandtlovo číslo	(-)
g	gravitačné zrýchlenie	(m·s ⁻²)
β	koeficient tepelnej rozťažnosti	(K ⁻¹)
ν	kinematická viskozita	(m ² ·s ⁻¹)
α	tepelná difúznosť	(m ² ·s ⁻¹)
μ	dynamická viskozita	(kg·m ⁻¹ s ⁻¹)
Q_{rad}	prestup tepla radiáciou	(W)
ε	emisivita povrchu	(-)
σ	Stefan-Boltzmannová konštanta	(W·m ⁻² K ⁻⁴)
T_S	povrchová teplota steny	(°C)
T_∞	okolitá teplota	(°C)
A	plocha vyžarujúceho telesa	(m ²)

ZOZNAM PRÍLOH

PRÍLOHA A.....	101
PRÍLOHA B.....	105

Príloha A

A.1 Fitované hodnoty pre akumulátor LG

Fitované hodnoty akumulátora LG v EC-Lab (kapacity)

SoC [%]	100	80	60	40	20	0
R_0 [Ω]	0,026420	0,026220	0,026210	0,026390	0,026880	0,028340
R_1 [Ω]	0,004570	0,004150	0,004540	0,004720	0,005610	0,013170
C_1 [F]	0,395400	0,357100	0,313800	0,297700	0,292080	0,378670
Optim,chyba [-]	0,002370	0,001810	0,005930	0,005700	0,006440	0,032860
Optim,iterácie [-]	107	92	134	93	98	83

Fitované hodnoty akumulátora LG v novom programe (kapacity)

SoC [%]	100	80	60	40	20	0
R_0 [Ω]	0,026422	0,026220	0,026214	0,026388	0,026879	0,028343
R_1 [Ω]	0,004570	0,004148	0,004535	0,004718	0,005611	0,013168
C_1 [F]	0,395363	0,357068	0,313834	0,297700	0,292084	0,378665
Optim,chyba [-]	0,002365	0,001809	0,005927	0,005699	0,006441	0,032859
Optim,iterácie [-]	79	95	79	87	84	78

Fitované hodnoty akumulátora LG v EC-Lab (CPE)

SoC [%]	100	80	60	40	20	0
R_0 [Ω]	0,025980	0,025990	0,026150	0,026330	0,026600	0,026200
R_1 [Ω]	0,005440	0,004540	0,004660	0,004830	0,006150	0,026640
Q_1 [$F \cdot s^{(n-1)}$]	0,944800	0,577100	0,373700	0,346280	0,518020	3,015090
n_1 [-]	0,837600	0,911900	0,970500	0,974390	0,899680	0,595210
Optim,chyba [-]	0,001770	0,001600	0,005890	0,005670	0,005830	0,007860
Optim,iterácie [-]	299	281	260	234	257	225

Fitované hodnoty akumulátora LG v novom programe (CPE)

SoC [%]	100	80	60	40	20	0
R_0 [Ω]	0,025976	0,025994	0,026152	0,026331	0,026602	0,026196
R_1 [Ω]	0,005444	0,004537	0,004657	0,004828	0,006149	0,026639
Q_1 [$F \cdot s^{(n-1)}$]	0,944827	0,577100	0,373690	0,346280	0,518021	3,015088
n_1 [-]	0,837594	0,911934	0,970467	0,974385	0,899684	0,595209
Optim,chyba [-]	0,001769	0,001603	0,005891	0,005670	0,005833	0,007862
Optim,iterácie [-]	296	336	241	213	239	233

Fitované hodnoty akumulátora LG v EC-Lab (kapacitory+Warburg)

SoC [%]	100	80	60	40	20	0
R_0 [Ω]	0,026400	0,026090	0,026170	0,026360	0,026780	0,027480
R_1 [Ω]	0,004400	0,003800	0,004320	0,004550	0,005260	0,008250
C_1 [F]	0,399600	0,342100	0,313100	0,298300	0,284400	0,440700
R_d [Ω]	0,031660	0,026230	0,029170	0,028260	0,022594	0,272100
t_d [s]	81,82000	36,69000	66,19000	83,37000	36,42000	30,51000
Optim,chyba [-]	0,002040	0,001950	0,005830	0,005660	0,007410	0,088020
Optim,iterácie [-]	302	415	404	587	310	487

Fitované hodnoty akumulátora LG v novom programe (kapacitory+Warburg)

SoC [%]	100	80	60	40	20	0
R_0 [Ω]	0,026397	0,026094	0,026168	0,026356	0,026780	0,027476
R_1 [Ω]	0,004397	0,003794	0,004316	0,004549	0,005260	0,008247
C_1 [F]	0,399530	0,342082	0,313066	0,298280	0,284397	0,440669
R_d [Ω]	0,031659	0,026232	0,029174	0,028257	0,022594	0,272101
t_d [s]	81,81969	36,69129	66,18486	83,3726	36,42261	30,51390
Optim,chyba [-]	0,002043	0,001947	0,005826	0,005661	0,007405	0,088020
Optim,iterácie [-]	291	443	420	571	469	444

A.2 Fitované hodnoty pre akumul. Panasonic

Fitované hodnoty akumulátora Panasonic v EC-Lab (kapacity)

SoC [%]	100	80	60	40	20	0
R_0 [Ω]	0,022620	0,021660	0,021940	0,021790	0,022250	0,021900
R_1 [Ω]	0,060630	0,012960	0,010780	0,010880	0,016970	0,004250
C_1 [F]	4,215000	2,648000	2,375000	2,241000	3,773000	0,682300
R_2 [Ω]	0,010910	0,009570	0,008800	0,008950	0,010410	0,005350
C_2 [F]	0,211120	0,170600	0,181100	0,169900	0,196600	0,204300
Optim,chyba [-]	0,057760	0,021840	0,011070	0,016050	0,029970	0,007020
Optim,iterácie [-]	296	403	372	454	310	1186

Fitované hodnoty akumulátora Panasonic v novom programe (kapacity)

SoC [%]	100	80	60	40	20	0
R_0 [Ω]	0,022617	0,021661	0,021936	0,021794	0,022252	0,021897
R_1 [Ω]	0,060634	0,012959	0,010784	0,010885	0,016966	0,004247
C_1 [F]	4,214548	2,647578	2,375025	2,240697	3,773369	0,682377
R_2 [Ω]	0,010909	0,009567	0,008796	0,008953	0,010408	0,005347
C_2 [F]	0,211162	0,170629	0,181095	0,169860	0,196644	0,204336
Optim,chyba [-]	0,057756	0,021842	0,011068	0,016064	0,029967	0,007020
Optim,iterácie [-]	285	365	254	210	288	1064

Fitované hodnoty akumulátora Panasonic v EC-Lab (CPE)

SoC [%]	100	80	60	40	20	0
R_0 [Ω]	0,021550	0,020500	0,020700	0,020700	0,020900	0,021930
R_1 [Ω]	0,068060	0,009270	0,007530	0,003890	0,021230	0,008500
Q_1 [$F \cdot s^{(n-1)}$]	5,136910	5,429040	4,949990	0,258550	6,602180	0,165650
n_1 [-]	0,873600	1,000000	1,000000	1,000000	0,749500	1,000000
R_2 [Ω]	0,010900	0,015100	0,013800	0,019490	0,010470	0,000000
Q_2 [$F \cdot s^{(n-1)}$]	0,495610	0,920890	0,764940	3,626400	0,610740	0,000000
n_2 [-]	0,828260	0,726040	0,759570	0,629200	0,795460	0,000000
Optim,chyba [-]	0,010740	0,01327	0,012530	0,010600	0,011220	0,007140
Optim,iterácie [-]	2174	938	1036	1859	1598	479

Fitované hodnoty akumulátora Panasonic v novom programe (CPE)

SoC [%]	100	80	60	40	20	0
R_0 [Ω]	0,021547	0,020500	0,020700	0,020700	0,020900	0,021926
R_1 [Ω]	0,068057	0,009273	0,007526	0,003890	0,021232	0,008500
Q_1 [$F \cdot s^{(n-1)}$]	5,136910	5,429035	4,949985	0,258546	6,602175	0,165652
n_1 [-]	0,873602	1,000000	1,000000	1,000000	0,749500	1,000000
R_2 [Ω]	0,010895	0,015099	0,013798	0,019486	0,010466	0,000000
Q_2 [$F \cdot s^{(n-1)}$]	0,495611	0,920890	0,764939	3,626395	0,610743	0,000000
n_2 [-]	0,828255	0,726040	0,759571	0,629197	0,795458	0,000000
Optim,chyba [-]	0,010738	0,013270	0,012533	0,010602	0,011223	0,007143
Optim,iterácie [-]	1437	886	882	2562	1295	401

Fitované hodnoty akumulátora Panasonic v EC-Lab (kapacity+Warburg)

SoC [%]	100	80	60	40	20	0
R_0 [Ω]	0,021970	0,021560	0,021540	0,021730	0,022160	0,021200
R_1 [Ω]	0,008230	0,009020	0,008340	0,010280	0,009930	0,003870
C_1 [F]	0,197800	0,169000	0,170100	2,062000	0,193800	0,372700
R_2 [Ω]	0,033750	0,011710	0,009930	0,008550	0,015420	1,692000
C_2 [F]	5,541000	2,449000	2,068000	0,168700	3,603000	8,936000
R_d [Ω]	0,036870	0,047160	0,034960	0,019730	0,039230	0,179950
t_d [s]	1,703000	84,73000	47,23000	41,12000	94,59000	3,105000
Optim,chyba [-]	0,02974	0,01472	0,01252	0,01274	0,02221	0,01752
Optim,iterácie [-]	1264	941	952	1801	1054	640

Fitované hodnoty akumulátora Panasonic v novom programe (kapacity+Warburg)

SoC [%]	100	80	60	40	20	0
R_0 [Ω]	0,021971	0,021561	0,021536	0,021729	0,022158	0,021188
R_1 [Ω]	0,008227	0,009014	0,008342	0,010281	0,009931	0,003874
C_1 [F]	0,197836	0,169013	0,1701	2,062413	0,193826	0,372691
R_2 [Ω]	0,033749	0,011705	0,009926	0,008549	0,015415	1,692153
C_2 [F]	5,540869	2,44886	2,067644	0,168714	3,602945	8,932569
R_d [Ω]	0,036869	0,047159	0,03496	0,019725	0,039230	0,179950
t_d [s]	1,703119	84,73484	47,22812	41,12125	94,59818	3,105517
Optim,chyba [-]	0,029742	0,01472	0,01252	0,012741	0,022206	0,017516
Optim,iterácie [-]	1739	953	934	2054	1034	532

Príloha B

Elektronická príloha obsahuje okomentovaný zdrojový kód programu v podobe textového dokumentu (.txt), vytvorený program RC_Extraction (.exe) s návodom na jeho použitie, namerané hodnoty impedancie dvoch Li-Ion akumulátorov, ktoré boli použité pre validáciu programu a výsledné hodnoty zo simulácie.