



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

MODELOVÁNÍ TEPLOTNÍCH DĚJŮ V LI-ION ČLÁNCÍCH

MODELING OF TEMPERATURE PHENOMENA IN LI-ION CELLS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Vojtěch Grézl

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Vyroubal, Ph.D.

BRNO 2024



Diplomová práce

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

Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. Vojtěch Grézl

ID: 220980

Ročník: 2

Akademický rok: 2023/24

NÁZEV TÉMATU:

Modelování teplotních dějů v Li-Ion článcích

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Nastudujte problematiku generování tepla v Li-ion bateriích a popište důsledky špatného tepelného managementu. Zaměřte se na "thermal abuse" Li-ion článků. Vytvořte základní model chování vybraného článku typu 18650 z pohledu generace tepla. Poté se zaměřte na simulaci TR stejného typu Li-ion článku. Tento model popište a proveďte reálný experiment. Výsledky vyhodnotte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího závěrečné práce.

Termín zadání: 5.2.2024

Termín odevzdání: 22.5.2024

Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Vyroubal, 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

Tato práce se zabývá problematikou generování tepla v Li-ion bateriích, které může mít negativní dopad na vlastnosti a funkčnost baterie. Práci lze rozdělit na dvě hlavní části. Teoretická část se zaměřuje na teoretický popis Li-ion baterií, generace tepla, tepelných jevů, ideálních pracovních teplot, modelování těchto situací, vzniku různých druhů zneužití a důsledků, které mohou vznikat při nesprávném či nedostatečném teplotním managementu. Praktická část se zaměřuje na rozbor výsledků z měření teplot při vybíjení pro různé hodnoty zatížení C a iniciaci jevu označovaný jako thermal runaway u Li-ion článku 18650 a dále na odsimulování těchto průběhů v prostředí Ansys Fluent.

Klíčová slova

Li-ion, abuse, thermal runaway, baterie, teplo, měření, simulace, Ansys Fluent.

Abstract

This thesis deals with the issue of heat generation in Li-ion batteries, which can have a negative impact on the battery properties and functionality. The thesis can be divided into two main parts. The theoretical part focuses on the theoretical description of Li-ion batteries, heat generation, thermal effects, ideal operating temperatures, modelling of these situations, the occurrence of different types of abuse and the consequences that can arise from incorrect or inadequate thermal management. The practical part focuses on the analysis of the results from the discharge temperature measurements for different load values C and the initiation of the effect known as thermal runaway for 18650 Li-ion cell, and then on how to simulate these behavior in the Ansys Fluent.

Keywords

Li-ion, abuse, thermal runaway, battery, heat, measurement, simulation, Ansys Fluent.

Bibliografická citace

GRÉZL, Vojtěch. *Modelování teplotních dějů v Li-Ion článcích* [online]. Brno, 2024 [cit. 2024-05-13]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/159740>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Petr Vyroubal.

GRÉZL, Vojtěch. *Modelování teplotních dějů v Li-Ion článcích*. Brno, 2024. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/159740>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Petr Vyroubal.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení studenta: *Vojtěch Grézl*

VUT ID studenta: *220980*

Typ práce: *Diplomová práce*

Akademický rok: *2023/24*

Téma závěrečné práce: *Modelování teplotních dějů v Li-Ion
článcích*

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucí/ho závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si 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.

V Brně dne: 22. května 2024

podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Petru Vyroubalovi, Ph.D., za pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce. Dále děkuji Ing. Lukášovi Preislerovi za pomoc při realizaci experimentálního měření.

V Brně dne: 22. května 2024

podpis autora

Obsah

SEZNAM OBRÁZKŮ	9
SEZNAM TABULEK.....	10
ÚVOD	11
1. LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY	12
1.1 ROZDĚLENÍ PODLE TVARU	14
1.2 CHEMIE LITHNO-IONTOVÝCH BATERÍ	14
2. TEPLOTNÍ MANAGEMENT	17
2.1 OBECNÝ ÚVOD.....	17
2.2 TEPELNÉ JEVY	17
2.2.1 <i>Elektrické ohřívání (Jouleův ohřev)</i>	18
2.2.2 <i>Termochemický ohřev</i>	19
2.2.3 <i>Vnější tepelné účinky</i>	19
2.3 IDEÁLNÍ TEPLOTA PRO LI-ION	19
2.4 VLIV TEPLoty NA LI-ION	20
2.5 VLIV NÍZKÝCH TEPLot	20
2.6 VLIV VYSOKÝCH TEPLot	21
2.6.1 <i>Stárnutí</i>	22
2.7 PROČ MOHOU BÝT LITHIOVÉ BATERIE NEBEZPEČNÉ.....	23
2.8 THERMAL RUNAWAY (TR)	24
2.8.1 <i>Fáze TR</i>	24
2.9 BĚŽNÉ PŘÍČINY VZNIKU POŽÁRU	27
3. ABUSE (ZNEUŽITÍ)	28
3.1 MECHANICAL ABUSE (MECHANICKÉ ZNEUŽITÍ)	29
3.1.1 <i>ISC</i>	30
3.1.2 <i>Nail test</i>	30
3.2 ELECTRIC ABUSE (ELEKTRICKÉ ZNEUŽITÍ)	30
3.3 THERMAL ABUSE (TEPELNÉ ZNEUŽITÍ)	31
3.4 BMS (BATTERY MANAGEMENT SYSTÉM)	32
3.4.1 <i>Synchronní čtení napětí a proudu</i>	32
3.4.2 <i>Přímá kontrola poruch AFE</i>	33
3.4.3 <i>Bezpečnostní funkce AFE</i>	33
3.5 BTMS	34
3.5.1 <i>Různé BTMS funkce</i>	37
3.5.2 <i>Metody řízení BTMS</i>	38
4. MODELOVÁNÍ	39
4.1 CFD	39
4.2 MODELy LI-ION BATERÍ.....	40
4.2.1 <i>Elektrické modely</i>	40
4.2.2 <i>Tepelní modely</i>	41
4.2.3 <i>Elektrotermické modely</i>	41
4.2.4 <i>Datové modely</i>	42

4.3	TECHNIKY MIKRO ÚROVNĚ	42
5.	CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	43
6.	PRAKTICKÁ ČÁST	44
6.1	PRVNÍ ČÁST	44
6.1.1	<i>Cíl</i>	44
6.1.2	<i>Postup měření</i>	44
6.1.3	<i>Naměřené údaje</i>	45
6.1.4	<i>Použité přístroje</i>	47
6.1.5	<i>Simulace</i>	47
6.2	DRUHÁ ČÁST	53
6.2.1	<i>Cíl</i>	53
6.2.2	<i>Experimentální měření</i>	54
6.2.3	<i>Simulace</i>	58
7.	ZÁVĚR.....	63
	LITERATURA.....	64
	SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	68

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Co se děje v lithno-iontové baterii při vybíjení [9]	15
Obrázek 2: Co se děje v lithno-iontové baterii při nabíjení [9].....	16
Obrázek 3: Přehled obecných pracovních a skladovacích teplot pro Li-ion [18]	20
Obrázek 4: Životnosti pro baterii s třemi různými zatěžovacími proudy v závislosti na teplotě [20].....	20
Obrázek 5: Závislost kapacity baterie na cyklování [21].....	22
Obrázek 6: Vybíjecí profily dvou katod po stárnutí [19].....	23
Obrázek 7: Přehled jednotlivých fází TR [24]	25
Obrázek 8: Stav Li-ion akumulátoru při jeho rostoucí teplotě [23]	27
Obrázek 9: Přehled typů zneužití [23]	28
Obrázek 10: Mechanické zneužití vedoucí k TR [28]	29
Obrázek 11: BMS architektura [34].....	32
Obrázek 12: Srovnání chyb SOC se synchronním čtením a bez něj [34]	33
Obrázek 13: Hlavní techniky systému BTMS [11].....	34
Obrázek 14: Funkce systému BTMS [11].....	37
Obrázek 15: Metody řízení BTMS [11].....	38
Obrázek 16: Modely Li-ion baterií [37].....	40
Obrázek 17: Různé úrovně baterií [38].....	42
Obrázek 18: Naměřené napěťové charakteristiky pro různá zatížení s vyznačeným přechodem mezi nabíjením a vybíjením (první značení udává přechod pro 0,5C a druhé pro zbylé hodnoty)	45
Obrázek 19: Naměřené teplotní charakteristiky během nabíjení pro různá zatížení	45
Obrázek 20: Naměřené teplotní charakteristiky během vybíjení pro různá zatížení.....	46
Obrázek 21: Výpočetní síť modelu prvního simulovaného článku.....	47
Obrázek 22: Porovnání napěťových charakteristik pro 0,5C	48
Obrázek 23: Porovnání teplotních charakteristik při vybíjení pro 0,5C.....	49
Obrázek 24: Porovnání napěťových charakteristik pro 1C	49
Obrázek 25: Porovnání teplotních charakteristik při nabíjení a vybíjení pro 1C	50
Obrázek 26: Porovnání teplotních charakteristik při vybíjení pro 1C.....	50
Obrázek 27: Porovnání napěťových charakteristik pro 2C	51
Obrázek 28: Porovnání teplotních charakteristik při vybíjení pro 2C.....	51
Obrázek 29: Porovnání napěťových charakteristik pro 3C	52
Obrázek 30: Porovnání teplotních charakteristik při vybíjení pro 3C.....	52
Obrázek 31: Blokové schéma experimentálního měření.....	54
Obrázek 32: Zapojení experimentálního měření.....	54
Obrázek 33: Vnitřek sudu obsahující článek	55
Obrázek 34: Článek použitý pro experimentální měření	55
Obrázek 35: Naměřený teplotní průběh včetně iniciace TR	56
Obrázek 36: Vnitřek sudu po skončení TR.....	56
Obrázek 37: Článek po skončení TR	57
Obrázek 38: První detailnější pohled na článek po skončení TR.....	57
Obrázek 39: Druhý detailnější pohled na článek po skončení TR	58
Obrázek 40: Výpočetní síť modelu druhého simulovaného článku	58
Obrázek 41: Porovnání měřeného a výchozího teplotního průběhů TR	59
Obrázek 42: Porovnání simulovaného a měřeného teplotního průběhu TR.....	60
Obrázek 43: Porovnání měřeného a simulovaných teplotních průběhů TR.....	61

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Základní Li-ion akumulátory s teplotou spouštějící TR [4, 5, 6, 7]	12
Tabulka 2: Základní Li-ion akumulátory s popisem [4, 5, 6, 7].....	13
Tabulka 3: Srovnání aktivních metod BTMS aplikovaných na Li-ion bateriové systémy [11]	35
Tabulka 4: Srovnání pasivních metod BTMS aplikovaných na Li-ion bateriové systémy [11].....	36
Tabulka 5: Popis hybridních metod BTMS aplikovaných na Li-ion bateriové systémy [11]	36
Tabulka 6: Přehled některých základních údajů o článku.....	44
Tabulka 7: Přehled základních hodnot z provedených měření	47
Tabulka 8: Přehled materiálových a geometrických vlastností modelovaného článku.....	48
Tabulka 9: Přehled a odchylky teplotních hodnot z provedených měření a simulací	53
Tabulka 10: Nastavované parametry pro TR rovnici	60

ÚVOD

Lithno-iontové akumulátory jsou dnes již nepostradatelnou součástí moderního technologického světa. Tyto akumulátory jsou známé svou vysokou hustotou energie, nízkou hmotností a schopností uchovávat elektrickou energii na delší dobu. Z toho důvodu se staly klíčovým prvkem pro mobilní zařízení, elektromobily, průmyslové aplikace a mnoho dalších oblastí.

Problémem je, že s používáním těchto zdrojů energie je spjata generování tepla, jelikož jsou citlivé na vysoké teploty. Baterie generují teplo během nabíjení a vybíjení, a pokud toto zahřívání není řádně kontrolováno, může mít několik nepříznivých důsledků, jako je například thermal runaway (TR). Při přebíjení nebo vysoké teplotě se baterie mohou přehřát, což může vést k jejich degradaci, například v podobě ztráty jejich kapacity a snížení doby životnosti, což značně omezí jejich dlouhodobý výkon, nebo k poškození okolních komponent nebo dokonce k výbuchu. Aby se tento problém řešil, je zapotřebí inovace v konstrukci baterií, rozvoj systému tepelného managementu a pečlivé monitorování teploty baterie s cílem minimalizovat rizika spojená s jejím zahříváním a zajišťování bezpečného používání baterií.

Měření vývoje teplot baterií v různých situacích a podmínkách, simulační software a matematické modely umožňují vědcům a inženýrům zkoumat, jak teplo generované bateriemi ovlivňuje teplotní rozložení v různých částech baterie. Teplotní senzory a snímače jsou umístěny na baterii nebo uvnitř baterie a mohou zaznamenávat teplotu v jejich různých částech. Tato měření jsou důležitá pro pochopení, jak se teplo generuje a šíří v baterii. Měření jsou také získávána data, jež bývají využita při simulování těchto jevů. Následně tyto simulace pomáhají předpovědět a analyzovat teplotní jevy a jejich důsledky.

1. LITHNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY

Populární zdroj energie známý jako lithno-iontová baterie není ve skutečnosti baterie ale akumulátor, protože ho na rozdíl od baterií lze dobít připojením ke zdroji energie. Nejmenší jednotkou Li-ion baterie je článek, ve kterém probíhá chemický proces, při kterém se chemická energie přeměňuje na elektrickou. Tento článek obsahuje kladně a záporně nabitou elektrodu, mezi nimiž se v roztoku elektrolytu pohybují lithiové ionty a přenášejí přitom elektrony. Tato výměna elektronů způsobuje přeměnu chemické energie na elektrickou, čímž vzniká proud [1].

Článek se jmenovitým napětím o přibližné hodnotě 3,6 V může přímo napájet mobilní telefony, tablety, digitální fotoaparáty, ..., díky čemuž dochází v některých oblastech ke snížení konstrukčních nákladů oproti poly-článekové konstrukci [2].

Velikou výhodou Li-ion akumulátoru je jeho nízká pořizovací cena a vysoká hustota energie v souvislosti s malými rozměry. Neovlivňuje ho paměťový efekt a má relativně malé samovybití a nízké náklady na údržbu, neboť není nutné jeho periodické vybití a nabíjení. Nevýhodou je požadavek na ochranný obvod za účelem omezení napětí a proudu a zabránění možného samovznícení nebo případně i výbuchu. Dále pak podléhá stárnutí i v době, kdy není aktivně využíván, a má poměrně vyšší pořizovací cenu. Veliký vliv na rozvoj Li-ion akumulátorů má rozvíjející se telekomunikační technika, která stanovuje stále nové a pokročilejší požadavky na akumulátory pro mobilní zařízení. Vzhledem k neustálému rozvoji stále klesá spotřeba energie a dochází ke zmenšování rozměrů a hmotnosti. V Tabulka 1 a Tabulka 2 jsou popsány základní druhy Li-ion akumulátorů, včetně hraniční teploty, při které obecně dochází k iniciaci TR [2, 3].

Tabulka 1: Základní Li-ion akumulátory s teplotou spouštějící TR [4, 5, 6, 7]

Zkratka	Chem. vzorec	TR [°C]
LCO	LiCoO_2	150
LMO	LiMn_2O_4	250
NMC	LiNiMnCoO_2	210
LFP	LiFePO_4	270
NCA	LiNiCoAlO_2	150
LTO	Li_2TiO_3	280

Tabulka 2: Základní Li-ion akumulátory s popisem [4, 5, 6, 7]

Zkratka	Popis
LCO	Baterie LCO mají vysokou energetickou hustotu, mezi jejich nevýhody patří relativně krátká životnost, nízká tepelná stabilita a omezený měrný výkon. Proto jsou tyto baterie oblíbenou volbou pro aplikace s nízkým zatížením, jako jsou chytré telefony a notebooky, kde mohou dodávat relativně menší množství energie po dlouhou dobu.
LMO	Baterie LMO, známé také jako manganové spinelové baterie, nabízejí zvýšenou bezpečnost a schopnost rychlého nabíjení a vybíjení. V elektromobilech se katodový materiál LMO (poskytuje vysoký proud při zrychlení) často kombinuje s NMC (umožňuje delší dojezd).
NMC	Katody obvykle obsahují velký podíl niklu, který zvyšuje energetickou hustotu baterie a umožňuje delší dojezd elektromobilů. Vysoký obsah niklu může ale způsobit nestabilitu baterie, pro zlepšení tepelné stability a bezpečnosti se používá mangan a kobalt. Několik kombinací NMC zaznamenalo komerční úspěch, včetně NMC811 (složené z 80 % niklu, 10 % manganu a 10 % kobaltu), NMC532 a NMC622. Jsou využívány v elektrickém nářadí a v elektronických pohonných jednotkách pro elektrokola, skútry a některá elektrická vozidla.
LFP	LFP jsou levnější než niklové baterie díky použití železa a fosfátu místo niklu a kobaltu. Nabízejí však menší měrnou energii a jsou vhodnější pro elektromobily se standardním nebo krátkým dojezdem. Kromě toho jsou baterie LFP považovány za jednu z nejbezpečnějších chemikálií a mají dlouhou životnost, což umožňuje jejich použití v systémech skladování energie.
NCA	Baterie NCA mají s NMC společné výhody na bázi niklu, včetně vysoké hustoty energie a měrného výkonu. Místo manganu se v NCA používá hliník, který zvyšuje stabilitu. Katody NCA jsou však relativně méně bezpečné než ostatní Li-ion technologie, jsou dražší a obvykle se používají pouze ve výkonných modelech elektromobilů.
LTO	Na rozdíl od ostatních výše uvedených chemií, kde rozhoduje složení katody, používají baterie LTO jedinečný anodový povrch z oxidů lithia a titanu. Tyto baterie vykazují vynikající bezpečnost a výkonnost při extrémních teplotách, ale mají nízkou kapacitu a jsou relativně drahé, což omezuje jejich použití ve velkém měřítku. Tyto baterie jsou využívány v elektromobilech a nabíjecích stanicích, v nepřetržitých zdrojích napájení, při skladování větrné a solární energie, v pouličním solárním osvětlení, v telekomunikačních systémech, v letectví a ve vojenském průmyslu.

1.1 Rozdělení podle tvaru

Li-ion akumulátory se řadí do kategorie akumulátorů a baterií, která obsahuje alkalický nebo jiný nekyselý elektrolyt. Konečné nabíjecí napětí a jmenovité napětí jsou různá podle složení kladné elektrody. Na kladné elektrodě může převládat kobalt, nikl, mangan, vanad, ... Tyto akumulátory lze dělit podle uhlíkového, případně podle dalších použitých materiálů pro zápornou elektrodu. Jednotlivé typy se od sebe také mohou lišit v rámci typu elektrolytu, který je buď kapalný, gelový nebo polymerový. Další možností rozdělení je podle vlastností, jako jsou jmenovité napětí, kapacita, životnost, oblast použití, ... Na základě tvaru je můžeme rozdělit na cylindrické, prizmatické a pouch celly [3, 8].

Každý formát provedení má své výhody a nevýhody. Volbu konkrétního provedení je potřeba pečlivě zvážit podle kritérií, které jsou pro danou aplikaci vyžadovány [3, 8].

Cylindrický článek poskytuje vysoké množství energie, dobrou mechanickou stabilitu a hodí se k automatizované výrobě. Konstrukce článku umožňuje přidat bezpečnostní prvky, které nejsou možné u jiných formátů, dobře se cykluje, nabízí dlouhou kalendářní životnost a je levný, ale má menší než optimální hustotu při packování [3, 8].

Prizmatické články jsou kvůli stabilitě zapouzdřeny do hliníku nebo oceli. Rosolové válcované nebo stohované články jsou prostorově úsporné, ale jejich výroba může být nákladnější než výroba cylindrických článků. Moderní prizmatické články se používají v elektrických pohonných jednotkách a systémech pro skladování energie [3, 8].

Pouch cell využívá vrstvenou architekturu v pouzdře. Je lehký a finančně nenáročný, ale vystavení vlhkosti a vysoké teplotě může výrazně zkrátit jeho životnost. Přidání lehkého stohovacího tlaku prodlužuje životnost tím, že zabraňuje delaminaci. U některých konstrukcí článků je třeba počítat s bobtnáním 8-10 % v průběhu 500 cyklů. Velké články fungují nejlépe při lehkém zatížení a mírné době nabíjení. Obliba pouch cellů roste a slouží k podobným účelům jako prizmatické články [3, 8].

1.2 Chemie lithno-iontových baterií

Jak už název napovídá, reakcí, které pohánějí baterii, se účastní ionty lithia (Li^+). Obě elektrody lithno-iontového článku jsou vyrobeny z materiálů, které mohou interkalovat nebo absorbovat ionty lithia. Interkalace je stav, kdy nabité ionty prvku mohou být umístěny ve struktuře hostitelského materiálu, aniž by ji výrazně narušily. V případě lithno-iontové baterie jsou ionty lithia vázány na elektron uvnitř struktury anody. Při vybíjení baterie se interkalované ionty lithia uvolňují z anody a poté putují roztokem elektrolytu, aby byly absorbovány (interkalovány) v katodě [9, 10].

Lithno-iontová baterie začíná svou životnost ve stavu úplného vybití: všechny ionty lithia jsou interkalovány v katodě a její chemie ještě nemá schopnost vyrábět elektrickou energii. Před použitím baterie je nutné ji nabít. Při nabíjení baterie dochází na katodě k oxidační reakci, což znamená, že ztrácí některé záporně nabité elektrony.

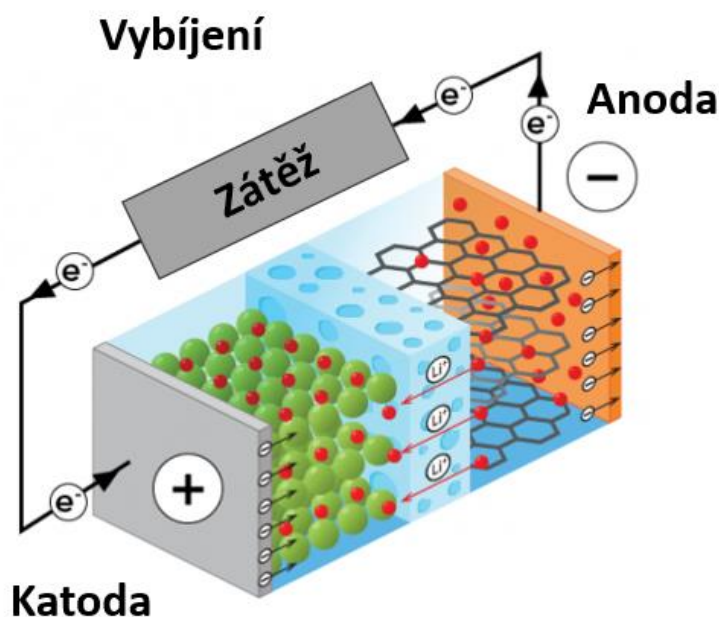
Aby se udržovala rovnováha náboje v katodě, rozpustí se do roztoku elektrolytu stejný počet některých kladně nabitých interkalárních iontů lithia. Ty putují k anodě, kde jsou interkalovány v grafitu, jak je vidět na Obrázek 2. Při této interkalační reakci se do grafitové anody také ukládají elektrony, které vážou ionty lithia [9, 10].

Během vybíjení, zobrazeného na Obrázek 1, se ionty lithia z anody deinterkalují a putují zpět přes elektrolyt ke katodě. Tím se také uvolní elektrony, které je vážaly na anodu, a ty protékají vnějším vodičem a poskytují elektrický proud, který se využije k vykonání práce. Když se katoda naplní ionty lithia, reakce se zastaví a baterie se vybije. Poté lze lithno-iontové baterie znovu dobít a vnější elektrický náboj, který je přiváděn, vytlačí ionty lithia z katody zpět do anody [9, 10].

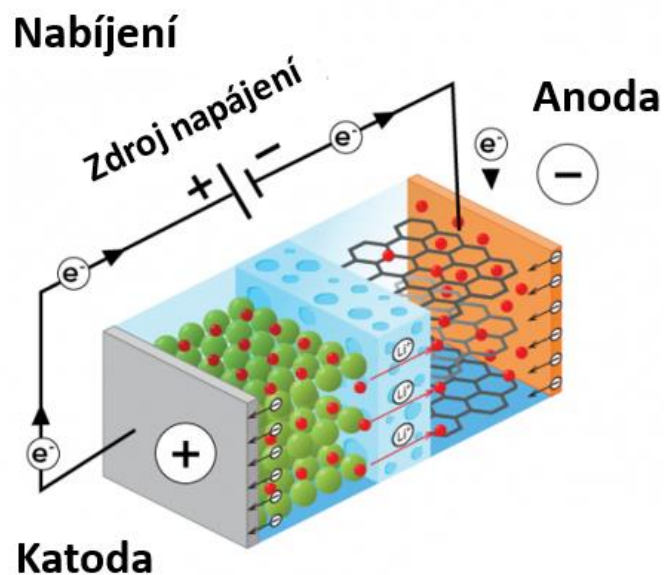
Chemická reakce při vybíjení, konkrétně pro akumulátor s elektrodovým materiálem LiCoO_2 , bude vypadat následovně [9]:



Nabíjení pak charakterizuje následující rovnice [9]:



Obrázek 1: Co se děje v lithno-iontové baterii při vybíjení [9]



Obrázek 2: Co se děje v lithno-iontové baterii při nabíjení [9]

Elektrolyt v lithno-iontovém článku je obvykle roztok solí lithia ve směsi rozpouštědel (např. dimetylkarbonátu nebo diethylkarbonátu). Rozpuštěné soli lithia v elektrolytu znamenají, že roztok obsahuje ionty lithia. To znamená, že jednotlivé ionty lithia nemusejí absolvovat celou cestu od anody ke katodě, aby dokončily obvod. Jak jsou ionty vytlačovány z anody, ostatní ionty, které již setrvávají v elektrolytu v blízkosti povrchu elektrody, mohou být snadno absorbovány (interkalovány) do katody. Při dobíjení se děje opačný proces [9, 10].

Anoda je obvykle grafitová. Opakované vkládání iontů lithia do standardní struktury grafitu v typické lithno-iontové baterii však nakonec grafit poruší. Tím se snižuje výkon baterie a grafitová anoda se nakonec rozpadne a baterie přestane fungovat. Co se týče materiálu použitého pro katodu, existuje poměrně mnoho variant. Obecně se katoda vyrábí z kombinace lithia, kyslíku a nějakého kovu [9, 10].

2. TEPLOTNÍ MANAGEMENT

2.1 Obecný úvod

Li-ion baterie jsou sice technologicky slibné, ale mají několik nedostatků, a to zejména v oblasti bezpečnosti. Napětí jednoho Li-ion článku je omezeno na rozsah 2,4 V - 4,2 V, což nespĺňuje požadavky na vysoké napětí v praktických aplikacích; proto se většinou zapojují do série jako akumulátorová sada, aby poskytly potřebné vysoké napětí. Tato provedení však obvykle přinášejí nerovnováhu náboje mezi články paketu, což omezuje proces nabíjení a vybíjení. Pro řešení tohoto problému mohou být Li-ion baterie vybaveny systémem řízení baterií (BMS), který dohlíží na běžnou funkci baterií a optimalizuje jejich provoz. V této souvislosti bylo provedeno mnoho studií zaměřených na optimalizaci funkcí BMS, jako je monitorování stavu nabití (SOC) a stavu zdraví (SOH) a inteligentní vyvažování článků. Li-ion baterie má také tendenci se přehřívát a je náchylná k poškození při vysokém napětí. Výsledkem může být TR a v některých případech i vznícení. Proto je nezbytné mít účinný systém tepelného řízení baterie (BTMS), který udržuje teplotu baterie v bezpečném rozmezí a minimalizuje teplotní rozdíly mezi články, čímž zvyšuje bezpečnost baterie [11].

Špatný tepelný management nejen Li-ion baterií, ale i ostatních typů, může vést k následujícím problémům [12]:

- Ztráta kapacity v zimě (20 až 60 %)
- Přehřátí bránící nabití baterie (zejména v létě)
- Předčasné zastavení rychlého nabíjení v důsledku přehřátí baterie
- Žádná možnost rychlého nabíjení bez vlivu na životnost baterie
- Velký rozdíl teplot článků uvnitř akumulátoru, který vede k urychlenému stárnutí, a tím k předčasné ztrátě kapacity
- Přehřátí vyřazující baterii z provozu, zejména při použití s vysokým výkonem
- Žádná možnost nabíjení při nízkých teplotách
- Výrazné zkrácení životnosti baterie

2.2 Tepelné jevy

Všechny baterie jsou závislé na elektrochemických procesech, ať už jde o nabíjení nebo vybíjení, a je známo, že tyto chemické reakce jsou určitým způsobem závislé na teplotě. Arrheniův zákon říká, že rychlost, s jakou probíhá chemická reakce, se exponenciálně zvyšuje s rostoucí teplotou. Díky tomu lze z baterie při vyšších teplotách získat více okamžitého výkonu. Zároveň vyšší teploty zlepšují pohyblivost elektronů nebo iontů, čímž se snižuje vnitřní impedance článku a zvyšuje se jeho kapacita. Vysoké teploty mohou iniciovat nežádoucí nebo nevratné chemické reakce nebo ztrátu elektrolytu, což může způsobit trvalé poškození nebo úplné selhání baterie [13].

Sekundární Li-ion baterie může přeměnit chemickou energii uloženou v baterii na elektrickou práci s vysokou účinností (85-90 %). Navzdory této vysoké účinnosti dochází v souvislosti s elektrochemickými články vždy k rozptýlu energie ve formě tepla [14].

Prvním teplotním zdrojem je entropické teplo. Teplota vynásobená změnou entropie a proudem, vydělená Faradayovou konstantou, je reverzibilním a nevyhnutelným zdrojem tepla v sekundární Li-ion baterii a podle druhého termodynamického zákona představuje minimální vybíjecí teplo. U komerčních článků závisí celková reakční entropie baterie především na složení katody. Je to proto, že materiál anody je u všech typů komerčních baterií víceméně stejný [14].

Zvýšená proudová hustota nutně vede k parazitním ztrátám, tj. ke snížení potenciálu článku. Odtud pochází druhý zdroj tepla, který je číselně součinem proudu a nadpotenciálu. U lithno-iontových sekundárních baterií je tato ztráta velmi malá. Jedná se o nevratný proces. Ohmické teplo je způsobeno ohmickým odporem, vynásobeným kvadrátem proudové hustoty. Jeho vliv převažuje v oblasti elektrolytu/separátoru baterie a do jisté míry také na rozhraní pevného elektrolytu. Stejně jako u předchozího případu se i zde jedná o nevratný proces [14].

Vznik tepla v článku lze definovat poměrně jednoduše pro případ, kdy článek pracuje v rámci jeho běžných teplotních mezí. Tepelný tok pak lze vyjádřit jako [15]:

$$\dot{Q} = I \left(U - U_{oc} - T_{ref} \frac{dU_{oc}}{dT} \right) \quad (2.1)$$

Kde:

\dot{Q} = tepelný tok [W]

I = elektrický proud [A]

U = elektrické napětí [V]

U_{oc} = napětí naprázdno [V]

T_{ref} = referenční teplota [K]

T = teplota článku [K]

2.2.1 Elektrické ohřívání (Jouleův ohřev)

Při provozu každého akumulátoru vzniká teplo v důsledku výkonových ztrát, protože proud protéká vnitřním odporem akumulátoru, ať už se nabíjí, nebo vybíjí. Tento jev je také znám jako Jouleův ohřev. V případě vybíjení je celková energie v systému pevně daná a nárůst teploty je omezen dostupnou energií. To však může způsobit velmi vysoké lokální teploty i v bateriích s nízkým výkonem. Při nabíjení žádný takový limit neplatí, protože uživateli nic nebrání v tom, aby pokračoval v dodávání elektrické energie do baterie i po jejím úplném nabití, což může být velmi riskantní situace [13, 15, 16].

Konstruktéři baterií se snaží udržet vnitřní odpor článků na co nejnižší úrovni, aby minimalizovali tepelné ztráty nebo vznik tepla uvnitř baterie, ale u článků může dokonce pouhý 1 mΩ způsobit značné zahřívání. V předcházející rovnici pro tepelný tok zastupuje část vyjádřenou jako $I \cdot T_{ref} \frac{dU_{oc}}{dT}$ [13, 15, 16].

2.2.2 Termochemický ohřev

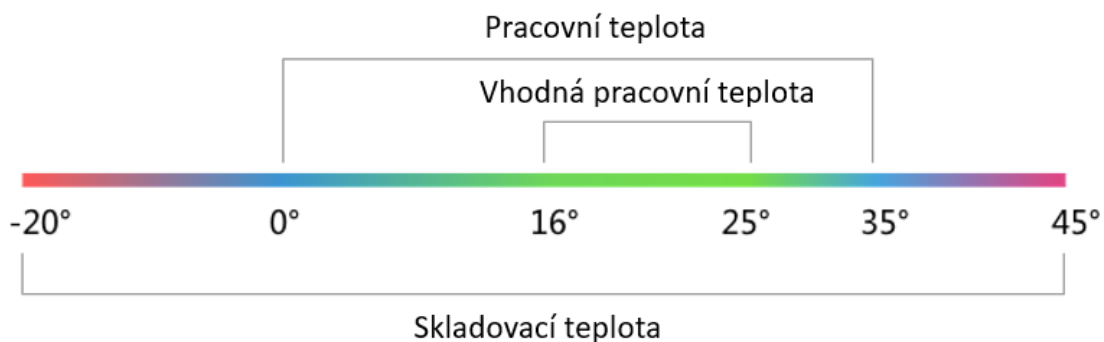
Vedle Jouleova ohřevu mohou být chemické reakce, které probíhají v člancích, exotermické, což následně přispívá ke vzniku tepla. Dále se mohou vyskytovat reakce endotermické, což znamená, že během chemického děje absorbují teplo. Přehřátí je proto problémem u exotermických reakcí, zatímco chemický děj endotermických reakcí působí proti němu. V sekundárních bateriích, protože se jedná o vratné chemické reakce, budou chemické reakce, které jsou exotermické během nabíjení, endotermické během vybíjení a naopak. Této problematice tedy nelze zcela zabránit. Ve většině situací bude Jouleův ohřev převyšovat endotermický chladicí efekt, a proto je potřeba přijímat příslušná opatření. V předcházející rovnici pro tepelný tok zastupuje část $I \cdot (U - U_{oc})$ [13, 15].

2.2.3 Vnější tepelné účinky

Tepelný stav baterie závisí také na jejím okolí. Pokud je její teplota vyšší než teplota okolí, ztrácí teplo vedením, konvekcí a sáláním. Pokud je teplota okolí vyšší, baterie bude získávat teplo ze svého okolí. Pokud je teplota okolí velmi vysoká, musí systém tepelného řízení pracovat velmi intenzivně, aby udržel teplotu pod kontrolou. Jednotlivé články mohou samy o sobě pracovat při pokojové teplotě velmi dobře, ale pokud jsou součástí sady baterií a jsou obklopené podobnými články, které všechny generují teplo, i když nesou stejnou zátěž, mohou překročit své teplotní limity [13].

2.3 Ideální teplota pro Li-ion

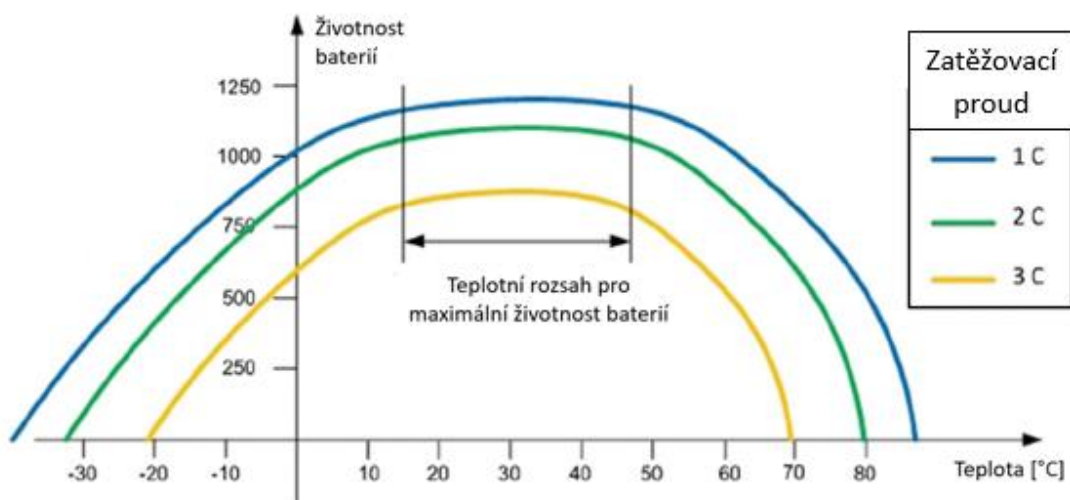
Lithno-iontové baterie by se měly skladovat v suchu a chladu při teplotě do 15 °C. Obecné teplotní rozmezí pro lithno-iontové články se pohybuje mezi 5 °C a 20 °C. Pokud jsou teploty příliš nízké, například 0 °C, může to mít za následek ztrátu kapacity v důsledku zpomalení chemických reakcí uvnitř baterie. Obecné teplotní rozsahy pro skladování či používání Li-ion baterií jsou uvedeny na Obrázek 3. Vysoké okolní teploty zase mohou přispět k vysoké vnitřní teplotě baterie, což může rovněž snížit výkon a energetické schopnosti. Pokud dojde k přílišnému překročení teploty, může to mít za následek nebezpečí, jako je požár či výbuch [17].



Obrázek 3: Přehled obecných pracovních a skladovacích teplot pro Li-ion [18]

2.4 Vliv teploty na Li-ion

Většina teplotních vlivů souvisí s chemickými reakcemi probíhajícími v bateriích a také s materiály použitými v bateriích. Změna teploty může vést ke změně rychlosti elektrochemických reakcí v bateriích. Velikost teploty při cyklování, souvisí s velikostí zvoleného zatěžovacího proudu, což ovlivní životnost baterie viz Obrázek 4. Kromě chemických reakcí ovlivňuje teplota také iontovou vodivost elektrod a elektrolytů. Například iontová vodivost elektrolytů na bázi lithných solí se při nízkých teplotách snižuje [19].



Obrázek 4: Životnosti pro baterii s třemi různými zatěžovacími proudy v závislosti na teplotě [20]

2.5 Vliv nízkých teplot

Výkonnost Li-ion baterií začne degradovat při teplotách pod 0 °C. V roce 2001 bylo prokázáno, že výkon a energie u baterií Panasonic 18650 byly přibližně 800 W/L a 100 Wh/L při 25 °C, přičemž se tyto hodnoty snížily o 98,75 % a 95 % na hodnoty <10 W/L a 5 Wh/L při -40 °C [19].

Vzhledem ke složitému materiálovému systému používanému v Li-ion bateriích, může být zhoršení výkonu při nízkých teplotách způsobeno několika různými zdroji. Prvním takovým zdrojem může být nízká teplota ovlivňující vlastnosti elektrolytu. S poklesem teploty se zvýší viskozita elektrolytu, což sníží iontovou vodivost. Vnitřní odpor následně vzroste v důsledku zvýšení impedance směrové migrace chemických iontů. K zabránění tomuto účinku byly zkoumány elektrolyty s nízkým bodem tuhnutí a různé přísady použitelné do elektrolytů. Důležitým faktorem, který přispívá ke zhoršení výkonu při nízkých teplotách, je také zvýšení odporu při přenosu náboje. U katod na bázi LiFePO_4 byl při $-20\text{ }^\circ\text{C}$ zjištěn třikrát vyšší odpor při přenosu náboje než při pokojové teplotě, což do značné míry ovlivňuje kinetiku v baterii [19].

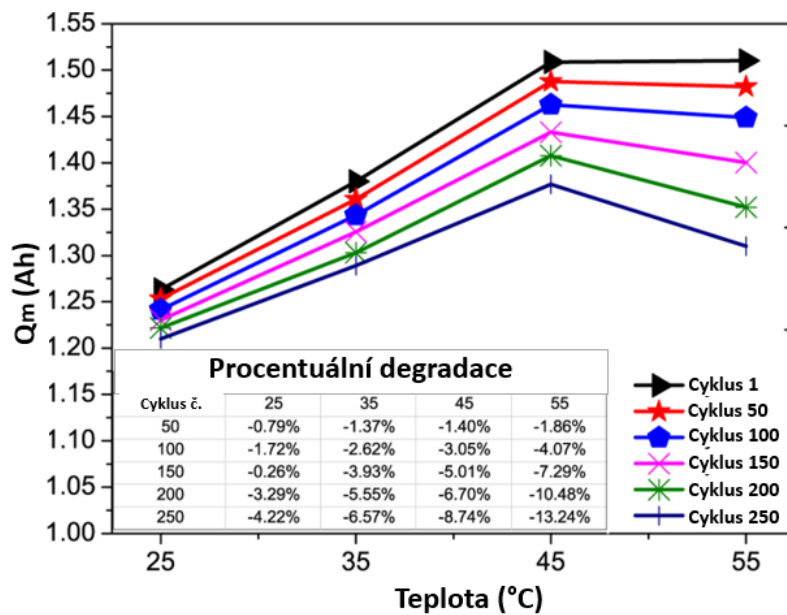
Odpor při přenosu náboje je u vybitých baterií obvykle mnohem vyšší než u nabitých, tudíž je nabíjení baterie při nízkých teplotách obtížnější než její vybíjení. Kromě toho je zhoršení výkonu při nízkých teplotách spojeno také s pomalou difuzí iontů lithia uvnitř elektrod. Tomuto zpomalení lze zabránit změnou materiálů elektrod na elektrody s nízkou aktivační energií [19].

Dalším typickým efektem, který se projevuje při nízkých teplotách, je lithiové pokovování, což vede k zpomalení „vmezeření“ lithiových iontů do anod během procesu nabíjení [19].

2.6 Vliv vysokých teplot

Zvýšení teploty ovlivňuje chemické reakce, které probíhají uvnitř baterie. Se zvyšující se teplotou baterie se zrychlují i chemické reakce uvnitř baterie. Při vyšších teplotách je jedním z účinků projevujících se u lithno-iontové baterie vyšší výkon a zvýšená kapacita baterie [21].

Časopis Scientific Reports zveřejnil studii, která zjistila, že zvýšení teploty z $25\text{ }^\circ\text{C}$ na $45\text{ }^\circ\text{C}$ vedlo k 20% zvýšení maximální úložné kapacity. Tento zvýšený výkon má však i vedlejší účinek, životnost baterie se časem snižuje. Ve stejné studii bylo zjištěno, že při nabíjení baterie při teplotě $45\text{ }^\circ\text{C}$ oproti $25\text{ }^\circ\text{C}$ byla degradace životního cyklu při vyšší teplotě mnohem výraznější. Za prvních 200 cyklů se výkon baterie při $25\text{ }^\circ\text{C}$ zhoršil pouze o 3,3 %, při $45\text{ }^\circ\text{C}$ se výkon snížil o 6,7 %. Zmíněná degradace při cyklování je znázorněna na Obrázek 5. Na základě větší degradace při vyšších teplotách lze usuzovat, že životnost baterie se může v důsledku soustavného vystavení extrémnímu teplotě výrazně zkrátit. Vystavení teplotě sice dočasně zvyšuje kapacitu baterie, ale škody, které způsobuje na životním cyklu, mohou způsobit dlouhodobé komplikace, proto je nutné se dlouhodobému vystavení teplotě vyhnout [21].

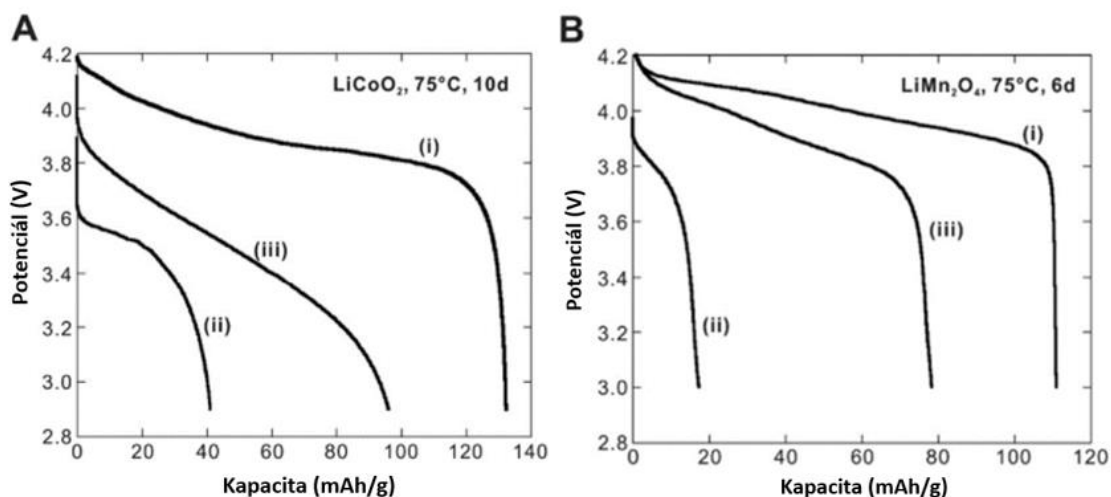


Obrázek 5: Závislost kapacity baterie na cyklování [21]

2.6.1 Stárnutí

Stárnutí se projevuje při použití Li-ion baterií při vysokých teplotách. Stárnutí ovlivňuje nejen výkonnost baterií, ale také snižuje jejich životnost. Obecně stárnutí zahrnuje cyklické stárnutí a kalendářní stárnutí. Tyto dva typy stárnutí se však vždy vyskytují v kombinaci vzhledem ke komplexnímu složení a pracovnímu procesu Li-ion baterií. Zvyšování provozní teploty nad optimální rozsah urychluje proces stárnutí a vede k degradaci. Studie a výzkumy se většinou zaměřují na stárnutí elektrod a elektrolytů [19].

Gabrisch a spol. se zaměřili na studie změn kapacit u katod LiCoO_2 a LiMn_2O_4 . Katody LiCoO_2 a LiMn_2O_4 prošly tepelným stárnutím při teplotě 75°C po dobu 10 a 6 dní. Vybíjecí profily těchto dvou katod vykazovaly po stárnutí výraznou ztrátu kapacity což je patrné z Obrázek 6 [19].



Obrázek 6: Vybíjecí profily dvou katod po stárnutí [19]

2.7 Proč mohou být lithiové baterie nebezpečné

V primárních bateriích je obsaženo kovové lithium, které se vyznačuje mimořádnou reaktivitou při styku s kyslíkem. Lithno-iontové a lithno-polymerové baterie obsahují řadu látek s vysokým podílem chemicky vázaného kyslíku, a tudíž podporují hoření. Materiály záporných elektrod jsou samy o sobě hořlavé a většinou samovznítitelné na vzduchu. V dnešní době podléhají lithno-iontové baterie řadě výrobních standardů a bezpečnostních zkoušek před uvedením na trh, což je činí relativně bezpečnými. Například jejich přeprava je umožněna pouze v případě, pokud je k dispozici zkušební certifikát dle UN 38.3. Pro získání tohoto certifikátu je nutné úspěšně dokončit několik zkoušek. Mezi tyto zkoušky patří [22, 23]:

- Simulace nadmořské výšky
- Tepelná zkouška
- Vibrace
- Přílišné nabití
- Vynucené vybití
- Úder
- Externí zkrat
- Zkouška nárazem

Bezpečnost lithno-iontových akumulátorů může být zvýšena výrobcem tím, že je vybavena různými bezpečnostními zařízeními již na úrovni článků. Například pokud je v článku použit hořlavý elektrolyt, může být vyšší ochrana zajištěna přidáním přísady zpomalující hoření. Rovněž umístění baterie do pouzdra odolného vůči korozi s pěnou zpomalující hoření může být účinným opatřením pro zvýšení ochrany [23].

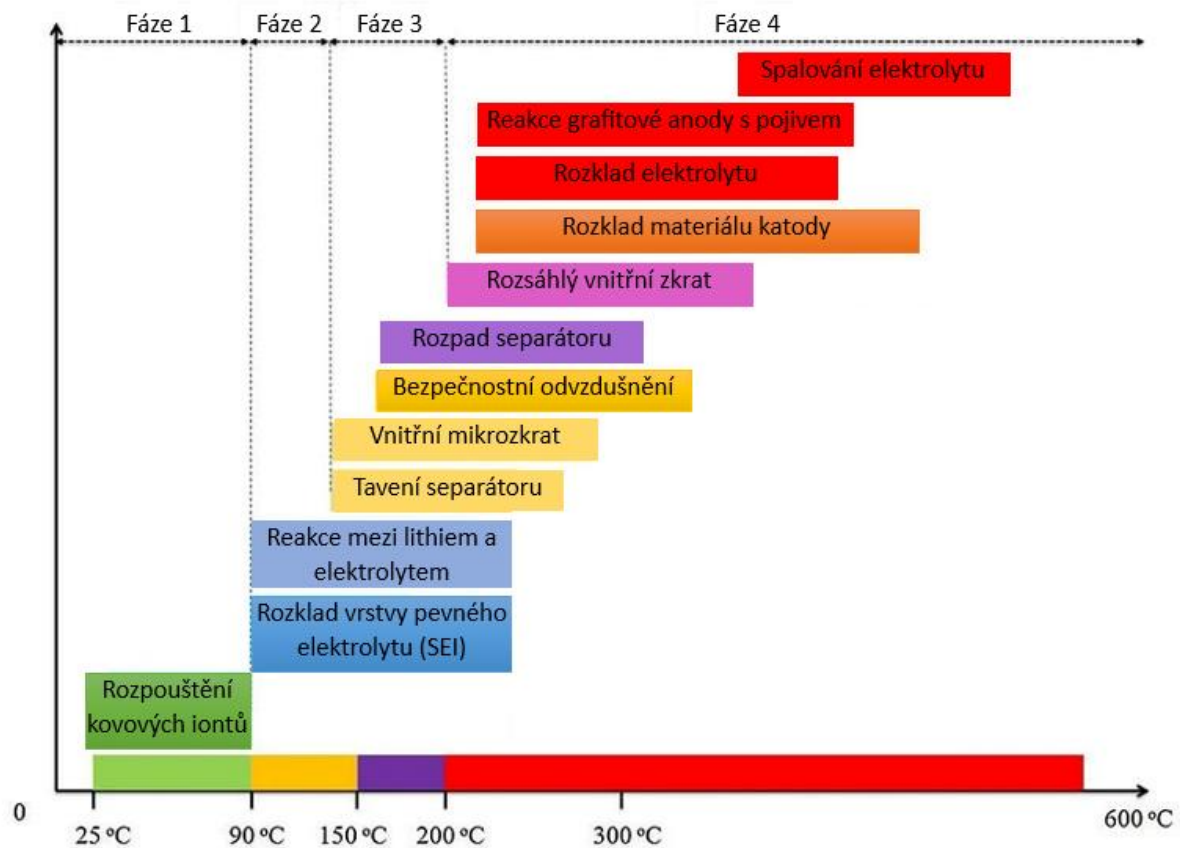
2.8 Thermal runaway (TR)

K TR může dojít při vadné výrobě baterií nebo při nesprávném zacházení s nimi. Často k němu dochází při vysokých teplotních stavech, kdy vysoká teplota spouští exotermické reakce v používaných bateriích. Tyto reakce uvolňují více tepla a následně dále podporují zvyšování teploty v bateriích. Když nekontrolovaná tvorba tepla překročí tepelnou odolnost baterií, dojde k požáru a poškození baterií. Mnoho výrobců notebooků, například Apple a Lenovo, v minulých desetiletích stáhlo své výrobky z trhu a utrpělo obrovské finanční ztráty kvůli problémům s TR [19].

Finegan spolu s dalšími vědci poprvé zavedli technologii vysokorychlostní synchrotronové rentgenové výpočetní tomografie a radiografie v provozu do diagnostiky tepelného chování komerčních baterií 18650. Při simulaci tepelných podmínek pomocí tepelné pistole došlo k TR, když teplota baterií překročila 200 °C. Při šíření TR se elektrody rozkládaly a plyn nepřetržitě unikal ventilačním otvorem, což vedlo ke kolapsu vnitřních struktur. Tato práce přinesla nový přístup ke studiu mechanismu TR [19].

2.8.1 Fáze TR

Pochopení jednotlivých fází TR, jejichž posloupnost je znázorněna na Obrázek 7, je nezbytné pro testování při vývoji lithno-iontových baterií. Tuto problematiku týkající se TR lze rozdělit do 4 fází. První fází představuje fáze akumulace tepla, kde jsou z důvodu rozpouštění SEI vrstvy, záporná elektroda a prvky lithium-interkalovaného uhlíku obsažené v záporné elektrodě přímo vystaveny elektrolytu a lithium-interkalovaný uhlík exotermicky reaguje s elektrolytem, což vede ke zvýšení teploty. V této fázi lze průběh TR zastavit ještě než dojde k fatálním následkům. Následuje fáze TR, ke které dochází po překročení teploty 140 °C, kde dochází k elektrochemickým reakcím mezi materiály kladné a záporné elektrody, což urychluje nárůst teploty. Zvenčí se tato skupina projevuje detekcí prudkého poklesu napětí. V krátkém časovém úseku prudká reakce vytváří velké množství plynu a současně generuje velké množství tepla a dochází k rozpínání. Teplo se šíří do okolí a TR se šíří do dalších článků. Třetí fáze již nemůže být uživatelskými postupy zvrácena. Jakmile dojde TR lithno-iontové baterie do třetí fáze, může být proces TR přirozeně ukončen pouze tehdy, když jsou reaktanty vyčerpány. Čtvrtá fáze pak představuje postupnou destrukci [24, 25].



Obrázek 7: Přehled jednotlivých fází TR [24]

1. fáze

- Rozpouštění kovových iontů

Prvním příznakem potíží je často rozpouštění kovových iontů, které trvá přibližně do 90 °C. Teplo narušuje stabilní krystalovou strukturu katodových materiálů a způsobuje migraci kovových iontů do elektrolytu [24].

2. fáze

- Rozklad vrstvy pevného elektrolytu (SEI)

SEI je pasivní vrstva na povrchu anody, která se vytváří během počátečních nabíjecích cyklů a hraje klíčovou roli při stabilizaci provozu baterie. Při teplotách okolo 90-180 °C se vrstva SEI začíná rozkládat, čímž se uvolňuje více tepla a dochází k dalšímu rozpouštění kovových iontů [24].

- Reakce mezi lithiem a elektrolytem

Uhlík s obsahem lithia (materiál anody) začne reagovat s elektrolytem. Tato reakce je exotermická a uvolňuje teplo, což dále urychluje nárůst teploty a spouští řetězovou reakci degračních procesů [24].

3. fáze

- Tavení separátoru

Při teplotách okolo 130-225 °C se separátor, což je kritická složka zabraňující kontaktu mezi anodou a katodou, začne tavit [24].

- Vnitřní mikrozkrat

Při přímém kontaktu katody a anody může dojít k malým vnitřním zkratům, které způsobí další nárůst teploty [24].

- Bezpečnostní odvodušnění

Když vnitřní tlak stoupá v důsledku tvorby plynu z rozkladu elektrolytu, dojde k otevření bezpečnostního odvodušnění, obvykle mezi 160-280 °C, aby se zpomalil proces vybíjení [24].

- Rozpad separátoru

Separátor se může při teplotě kolem 160-250 °C zcela rozpadnout, což vede k rozsáhlým vnitřním zkratům uvnitř baterie, které způsobí rychlý nárůst teploty [24].

4. fáze

- Rozsáhlý vnitřní zkrat

Rozsáhlý vnitřní zkrat vede k masivnímu uvolnění energie, což urychluje nárůst teploty a vede k rozkladu katodového materiálu a elektrolytu, obvykle při teplotách nad 200 °C [24].

- Rozklad materiálu katody

Při teplotě nad 200 °C se katodové materiály začnou rozkládat, přičemž se uvolňuje kyslík, který reaguje s organickým elektrolytem, což při dostatečně vysoké teplotě vede k hoření [24].

- Rozklad elektrolytu

Při teplotách nad 200-230 °C se elektrolyt začíná rozkládat, přičemž se uvolňují plyny, které mohou zvýšit vnitřní tlak [24].

- Reakce grafitové anody s pojivem

Při extrémně vysokých teplotách může grafitová anoda reagovat s pojivem (které drží aktivní materiál na proudovém kolektoru), což dále zvyšuje teplotu [24].

- Spalování elektrolytu

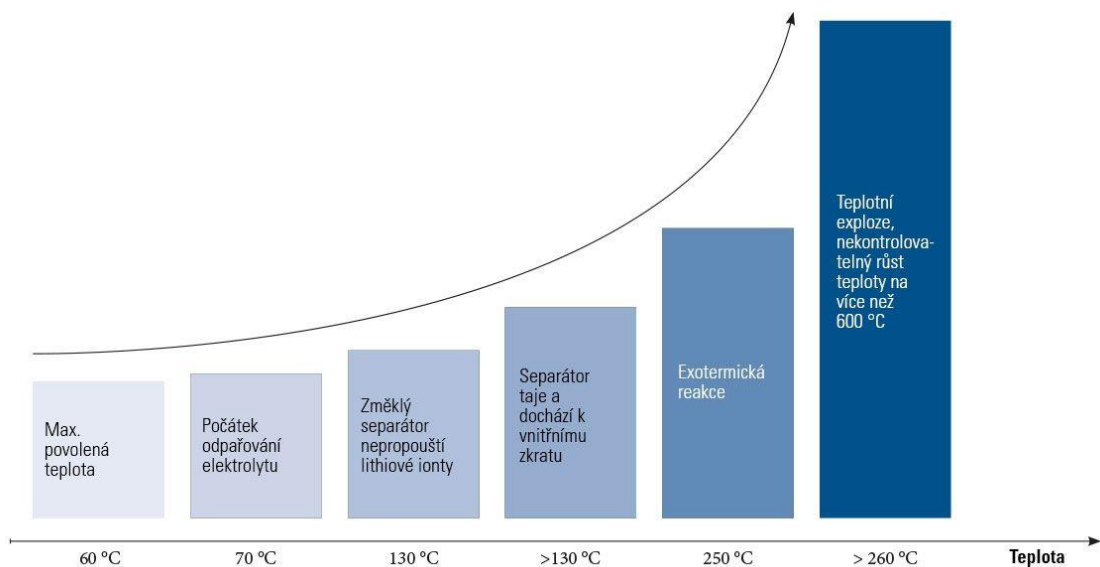
Nakonec se mohou těkavé plyny z elektrolytu vznítit, což má za následek hoření, které je katastrofickým stadiem TR s teplotami často přesahujícími 300 °C [24].

2.9 Běžné příčiny vzniku požáru

Za normálního provozu je používání lithiových baterií považováno za bezpečné, což je ale podmíněno správným zacházením s nimi. Typické riziko při manipulaci s lithiovými bateriemi představují běžné činnosti, jako je nabíjení a vybíjení. Zde může dojít k elektrickému přetížení z několika důvodů, např. kvůli použití nesprávné nabíječky. Požár může také nastat v důsledku hlubokého vybití. Když se lithno-iontové baterie delší dobu nepoužívají, mohou se zcela vybit. Nesprávné skladovací podmínky vykazující jinou skladovací teplotou, než je doporučena výrobcem, např. chladné venkovní teploty v zimních měsících, mohou tento efekt podpořit. Následně dochází k rozkladu kapalného elektrolytu a v důsledku toho se vytvářejí vznětlivé plyny. Pokud se následně provede pokus o dobití, nemůže být dodávaná energie správně přeměněna kvůli nedostatku kapalného elektrolytu a může dojít ke zkratu nebo požáru [23].

Při manipulaci s bateriemi vždy existuje určité riziko jejich mechanického poškození, jako je kolize s vozidly, pád na tvrdou podlahu nebo nadměrný tlak na baterii při nesprávných skladovacích podmínkách. Deformace článků, může vést k vnitřním zkratům a požáru baterie. Ve vzácných případech mohou částice, které se během výroby dostanou do článku, tento článek časem poškodit zevnitř [23].

Externí zdroje tepla mohou zahřát lithiové baterie a způsobit tak požár v důsledku tepelného přetížení. Typickým externím zdrojem tepla může být otevřený oheň, rozžhavené součástky v zařízení nebo přímé sluneční záření. Postupné stavy baterie, u které probíhá nárůst teploty jsou vyobrazeny na Obrázek 8 [23].



Obrázek 8: Stavy Li-ion akumulátoru při jeho rostoucí teplotě [23]

3. ABUSE (ZNEUŽITÍ)

Abuse neboli zneužití je termín používaný v souvislosti s bateriemi, kdy jsou vystaveny nepříznivým podmínkám nebo provozním situacím, které mohou vést k nebezpečným reakcím, jako je TR. Každý ze způsobů zneužití lithno-iontových baterií je závažným tématem, který má rozsáhlé důsledky pro bezpečnost, spolehlivost a výkon těchto baterií. Proto je důležité dodržovat předepsané rozsahy a pokyny pro konkrétní typy baterií. Jedná se o problematiku, kterou lze rozdělit do tří základních kategorií. Jak je vidět na Obrázek 9, jedná se o tepelné, elektrické a mechanické zneužití, přičemž jsou ve většinu případů propojené a souvisí spolu. Každý z těchto typů zneužití může vyvolat specifické problémy a způsobit výskyt TR [24, 25].

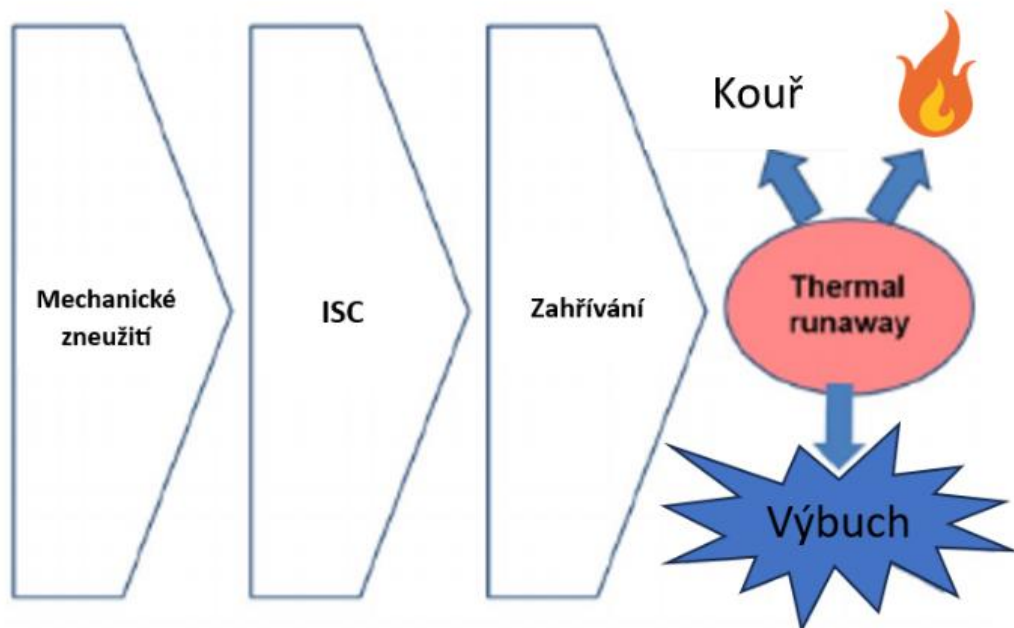
Různé podmínky zneužití, včetně přebíjení, zkratu, nail testu a testů v peci, poskytují možnosti, jak dojít ke spuštění TR. Zkoušky v peci, jako standardní test bezpečnosti článků, umožňují charakterizovat spouštěcí teplotu a teplo uvolněné během tepelné události pro jeden článek. Protože experimentální zkoušky jsou nákladné, výzkumníci se při studiu chování lithno-iontových článků při tepelném zneužití často obracejí k numerickému modelování [23, 26, 27].



Obrázek 9: Přehled typů zneužití [23]

3.1 Mechanical abuse (mechanické zneužití)

V současné době se v chytrých telefonech, elektromobilech a většině spotřební elektroniky používají lithno-iontové baterie díky jejich vysoké hustotě energie a dlouhé životnosti. Vzhledem k široké použitelnosti jsou lithno-iontové akumulátory vystaveny mechanickému namáhání různé intenzity. Jak je znázorněno na Obrázek 10, mechanické zneužití baterie může vést k vnitřnímu zkratu (ISC) v důsledku poškození izolačního separátoru, vychýlení elektrod apod. ISC způsobuje vnitřní zahřívání a další poškození baterie, které může způsobit vyvolání dýmu, požár nebo výbuch. TR baterie představuje vážné ohrožení bezpečnosti uživatele [27, 28].



Obrázek 10: Mechanické zneužití vedoucí k TR [28]

Účinky mechanického zneužití na Li-ion baterie a mechanismy TR byly napříč spoustou článků, knih a literárních zdrojů rozsáhle studovány pomocí modelování a experimentů. Mezi dynamické a kvazistatické zkoušky mechanického zneužití, které studovalo několik odborníků, patří například zkouška děrováním, zkouška označována jako „nail test“, zkouška kroucením, zkouška tlakem, zkouška pádem nebo zkouška nárazem [27, 28].

Prevence mechanického zneužití zahrnuje několik opatření. Je důležité baterie chránit před nárazy a neponechávat je v prostředí, kde by mohly být vystaveny fyzickému poškození, jako jsou v blízkém okolí umístěné ostré předměty nebo těžké náklady. Používání kvalitního obalu nebo ochranného pouzdra může také pomoci chránit baterii před poškozením. Když dojde k mechanickému poškození, baterii by měla být vyřazena z provozu a zlikvidována v souladu s příslušnými předpisy [27, 28].

3.1.1 ISC

Při vnitřním zkratu baterie jsou oba elektrodové materiály vnitřně a elektronicky propojeny, což vede k vysokým lokálním proudovým hustotám. K vnitřním zkratům může v lithno-iontové baterii dojít například v důsledku tvorby lithiových dendritů nebo tlakového rázu. Dlouhodobý vnitřní zkrat vede k samovybíjení v kombinaci s lokálním zvýšením teploty. Jelikož se elektrolyt může začít rozkládat exotermickými reakcemi, pokud teplota překročí určitou mez, může následně dojít k TR s potenciálními zdravotními a bezpečnostními riziky [29].

3.1.2 Nail test

Případ vniknutí hřebíku představuje extrémní scénář, kdy je elektrický zkrat vyvolán samotným hřebíkem. Při tomto testu je postačující baterii propíchnout hřebíkem, takže je jednodušší a méně rizikový než jiné testy. Nicméně zkoušky vniknutím hřebíku dosud nebyly definovány v mnoha hlavních zkušebních normách, a to z důvodu nízké reprodukovatelnosti a nepředvídatelnosti výsledků zkoušky. Jinými slovy, testy penetrace hřebíků mohou mít potenciál být velmi užitečnou metodou hodnocení rizik, pokud se podaří správně vyhodnotit jevy penetrace baterií [30, 31].

Byly provedeny různé experimentální analýzy, aby bylo možné pochopit jevy, ke kterým dochází při pronikání hřebíků. Pokud je hřebík tvořen elektricky vodivým materiálem, představuje cestu pro elektrický proud. Předpokládá se, že vnitřní teplota baterie se během testování zvyšuje v důsledku silného samovybíjení. Takto zvýšené teploty mohou vyvolat tepelně indukovanou degradaci, která vede k tepelnému rozkladu elektrodových materiálů. Vznik vysoce zápalných a toxických plynů ztěžuje analýzu měření a znemožňuje zachycení celkových jevů experimentálními metodami [30, 31].

3.2 Electric abuse (elektrické zneužití)

Elektrické zneužití se týká abnormálních podmínek provozu, jako je například zkrat, přebíjení a nadměrné vybíjení. S výjimkou zkratů způsobených mechanickým zneužitím souvisí elektrické zneužití obvykle se selháním systému řízení baterie [27, 32].

Elektrické zneužití je způsobeno především nesprávným nabíjením nebo vybíjením, včetně přebíjení a vybíjení. Mírné přebíjení urychluje degradaci kapacity baterie, ale také snižuje její bezpečnost. Závažnější je, když je například lithno-iontová baterie v situaci hlubokého přebíjení a stává se "mrtvou" baterií, u které došlo k velké degradaci kapacity [27, 32].

Nesprávně rychlý proces nabíjení může vést k usazování lithia na uhlíkové anodě, protože interkalační rychlost atomů lithia je nižší než migrační rychlost. Usazené lithium je vysoce reaktivní, což způsobuje další samovolné spuštění TR. Pokud tedy není jasné, zda baterii nehrozí skryté nebezpečí způsobené rychlým nabíjením, doporučuje se snížit rychlost proudu během nabíjení. V procesu TR vyvolaného přebíjením jsou dva klíčové prvky – prasknutí pouzdra a roztavení separátoru [27, 32].

Obecně platí, že nadměrné vybíjení nezpůsobuje přímo TR, ale má však významný dopad na elektrické a tepelné vlastnosti. S postupujícím nadměrným vybíjením se anodový potenciál lithno-iontových baterií neustále zvyšuje. Při neustálém výskytu nadměrného vybíjení se měď rozpouští a nepřetržitě migruje ke katodě, což vede k neustálému růstu měděných dendritů na katodě. Rostoucí měděné dendrity způsobí u lithno-iontových baterií vnitřní zkrat [27, 32].

U lithno-iontových baterií trpících přebíjením se snižuje aktivační energie a tepelná stabilita a je pravděpodobnější, že dojde k TR. Během procesu přebíjení dojde k fázovému přechodu, rozpouštění přechodných kovů a oxidaci elektrod u katody a k pokovování lithia u anody, což vážně zhoršuje tepelnou stabilitu lithno-iontové baterie [27, 32].

3.3 Thermal abuse (Tepelné zneužití)

Tepelné zneužití nastává v situacích, kdy jsou baterie vystaveny extrémním teplotním podmínkám, což vede k rychlému zvýšení vnitřní teploty. Přehřívání může urychlit chemické reakce v baterii a způsobit degradaci elektrodových materiálů a elektrolytu, degradaci výkonu baterie, zkrácení její životnosti, zvýšené riziko TR a v extrémních případech i její zničení. Nejzávažnějším následkem tepelného zneužití je možnost exploze nebo požáru, což představuje vážné riziko pro bezpečnost [23, 26, 33].

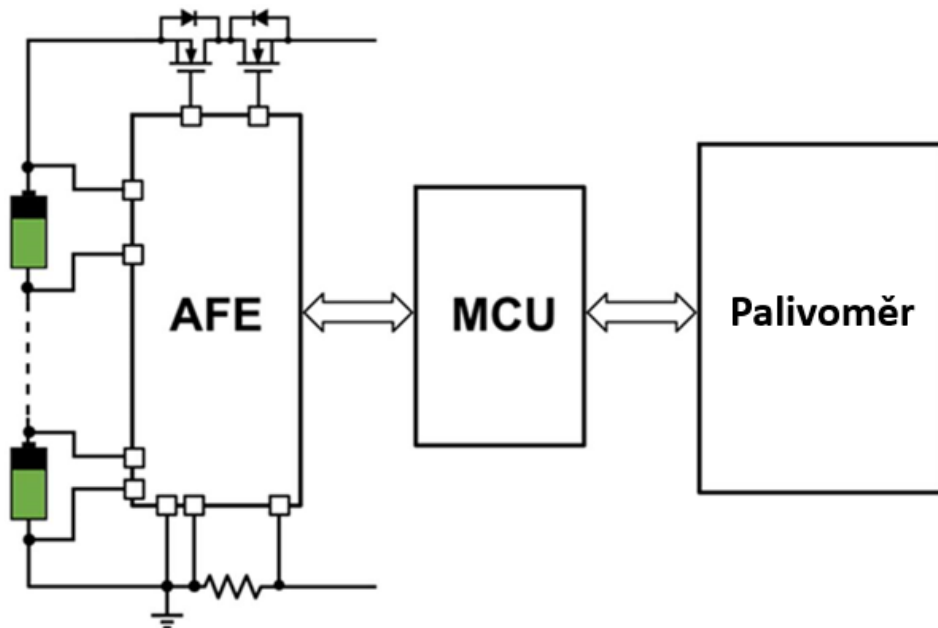
Prevence tepelného zneužití zahrnuje udržování baterií v bezpečném teplotním rozmezí a zabránění jejich vystavení extrémním tepelným podmínkám. Výrobci baterií vyvíjejí bezpečnostní opatření, aby minimalizovali riziko tepelného zneužití. To zahrnuje využití tepelných senzorů, mechanismy pro kontrolu nabíjení a vybíjení a izolační materiály, které pomáhají omezit přenos tepla v případě problémů. Mnoho zařízení má také zabudované systémy pro kontrolu teploty a bezpečného nabíjení. Pokud dojde k nárůstu teploty baterie nebo k zneužití, je důležité baterii okamžitě odpojit od napájení a umožnit jí zchladnout. V případě požáru by měly být použity hasicí prostředky vhodné pro použitý typ baterie [23, 26, 33].

Tepelné zneužití často souvisí s elektrickým a mechanickým zneužitím. Například v případě, že baterii nadměrně nabíjíme tak, že překročíme doporučené napětí a proud baterie, může docházet k nadměrnému zahřátí baterie, což může vést nejen ke vzniku tepelného zneužití pro tuto baterii, ale může být zvyšována teplota i okolních baterií, pokud se jedná o bateriový pack. Mechanické poškození, jako je propíchnutí baterie nebo prudký náraz, může narušit její integritu, což někdy může vést k prudkému nárůstu teploty, tepelnému zneužití a ke vzniku TR [23, 26, 33].

3.4 BMS (Battery Management System)

Odpovědností systému BMS je také poskytovat přesné odhady SOC a SOH, aby byla zajištěna informovanost a bezpečnost uživatelů po celou dobu životnosti baterie. Návrh správného BMS je rozhodující nejen z hlediska bezpečnosti, ale také z hlediska spokojenosti zákazníků. Hlavní struktura kompletního BMS pro nízká nebo střední napětí se běžně skládá ze tří integrovaných obvodů, jak lze vidět na Obrázek 11. Sestává se tedy z analogového front-endu (AFE), mikrokontroleru (MCU) a palivoměru. Palivoměr může být samostatný integrovaný obvod nebo může být zabudován do MCU. MCU je ústředním prvkem BMS, který přebírá informace z AFE i palivoměru a spolupracuje se zbytkem systému [34].

AFE poskytuje MCU a palivoměru údaje o napětí, teplotě a proudu z baterie. Protože je AFE fyzicky nejbližší k baterii, doporučuje se, aby AFE ovládal také jističe, které v případě poruchy odpojí baterii od zbytku systému. Integrovaný obvod palivoměru přebírá údaje z AFE a poté pomocí složitějšího modelování článků a pokročilých algoritmů odhaduje klíčové parametry, jako je SOC a SOH. Podobně jako v případě AFE lze některé úlohy palivoměru zahrnout do programu MCU [34].

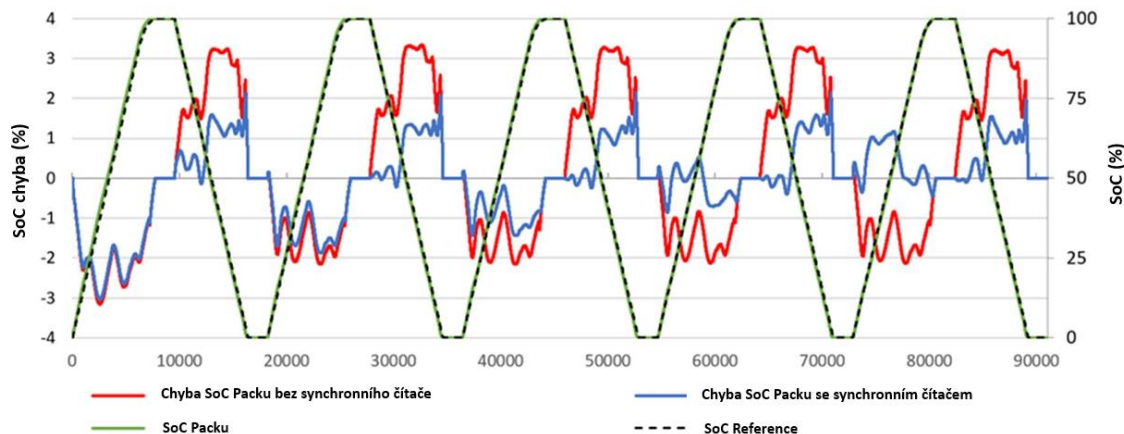


Obrázek 11: BMS architektura [34]

3.4.1 Synchronní čtení napětí a proudu

Ačkoli téměř všechny AFE poskytují různé AD převody pro napětí a proudy, ne všechny poskytují skutečné synchronní měření proudu a napětí pro každý článek. Tato funkce je nazývána synchronní čtení napětí a proudu a umožňuje palivoměru přesně odhadnout ekvivalentní sériový odpor článku (ESR). Protože se ESR mění v různých provozních podmínkách a v čase, odhad ESR v reálném čase umožňuje přesnější odhady SOC [34].

Obrázek 12 ukazuje, jak je chyba SOC se synchronním odečtem výrazně nižší než chyba bez synchronního odečtu, zejména po několika vybíjecích cyklech. Tyto výsledky byly získány pomocí MPF42791, který integruje detekci ESR a tepelné modelování [34].



Obrázek 12: Srovnání chyb SOC se synchronním čtením a bez něj [34]

3.4.2 Přímá kontrola poruch AFE

Jak již bylo zmíněno, nejdůležitější úlohou AFE v BMS je řízení ochrany. AFE může přímo řídit ochranné obvody a chránit systém a baterii při zjištění poruchy. Některé systémy implementují řízení poruch do jednotky MCU, což však vede k delší době odezvy a vyžaduje více prostředků od jednotky MCU, což zvyšuje složitost firmwaru. Pokročilé AFE využívají k detekci jakýchkoli poruchových stavů své údaje z převodníků a uživatelské konfigurace. AFE reaguje na poruchy otevřením ochranných tranzistorů MOSFET, aby byla zajištěna skutečná hardwarová ochrana. AFE jsou také plně testovány, což usnadňuje zaručení robustního bezpečnostního systému. Tímto způsobem lze MCU použít jako sekundární ochranný mechanismus pro vyšší úroveň bezpečnosti [34].

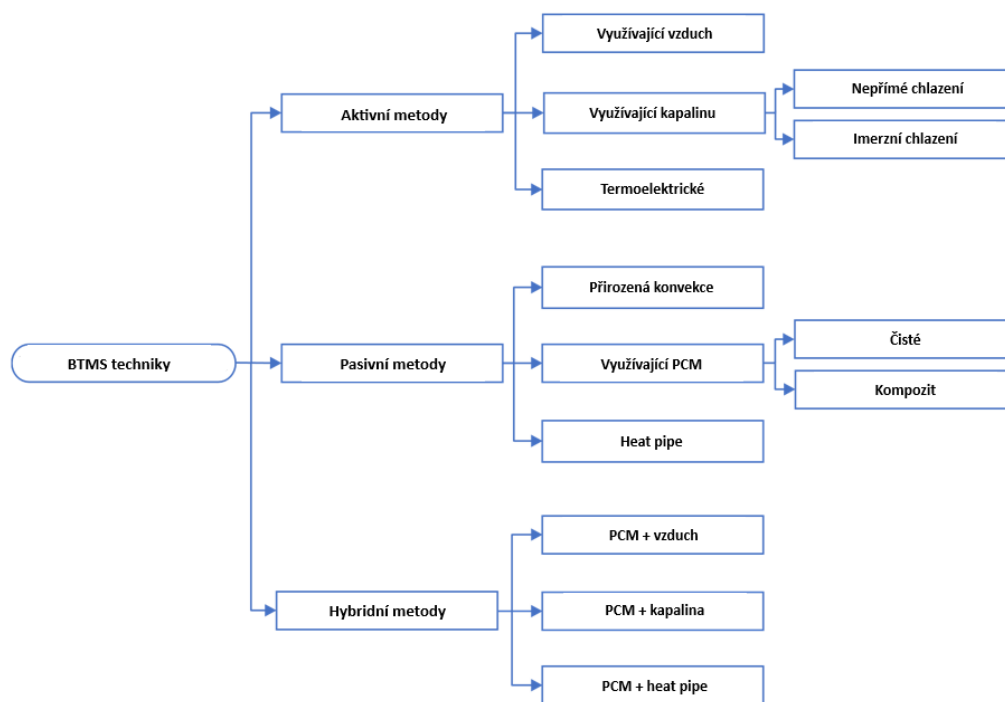
3.4.3 Bezpečnostní funkce AFE

AFE ovládající ochrany systému a reakce na poruchy je v konstrukcích BMS nesmírně důležitý. Před otevřením nebo zavřením ochranných FETů musí být AFE schopen detekovat tyto nežádoucí stavy. Měly by být monitorovány poruchy na úrovni buněk a paketů, jako jsou přepětí (OV), podpětí (UV), nadproud (OC), zkrat (SC), přehřátí (OT) a podchlazení (UT). Existují však i další výhodné ochrany a funkce, které mohou AFE pro určité aplikace nabídnout. Například autotestování umožňuje integrovanému obvodu zjistit, zda jeho interní AD převodník nefunguje nesprávně, což zabraňuje nesprávným měřením v systému. Rozšířené funkce časovače watchdog také zajišťují bezpečnost v případě, že hlavní MCU nereaguje [34].

3.5 BTMS

Účinný systém BTMS je nezbytný k udržení teploty akumulátoru ve stanoveném rozmezí a ke snížení teplotních rozdílů mezi články. Je také zodpovědný za řízení a odvádění tepla vznikajícího při elektrochemických reakcích v článcích, což umožňuje bezpečný a efektivní provoz bateriového packu. Systém BTMS použitý v bateriovém systému lze vybrat z různých možností. Existují tři hlavní techniky BTMS viz Obrázek 13, a to pasivní, aktivní a hybridní metody. Tyto hlavní techniky BTMS jsou zaměřeny na splnění tří základních funkcí BTMS, a to chlazení, ohřev a zmírnění TR [11].

Aktivní BTMS potřebuje externí zdroj energie pro zvýšení přenosu tepla. Metody



Obrázek 13: Hlavní techniky systému BTMS [11]

jako jsou nucené proudění vzduchu nebo kapaliny pomocí ventilátoru, dmyhadla nebo čerpadla, jsou proto nákladné, ale na druhou stranu odvádějí efektivně teplo z baterie [11].

Pasivní metody zahrnují techniky, které nevyžadují doplňkové zdroje vytápění a chlazení. Bylo navrženo několik pasivních systémů včetně systémů chlazených vzduchem, které obsahují žebrování (rozvaděče tepla nebo absorbery tepla), tepelné trubky a materiály s fázovou přeměnou (PCM). Pasivní systémy BTMS se vyznačují energetickou účinností, nízkými náklady a dlouhodobou spolehlivostí a životností. Mají však některé nevýhody, jako je nízká tepelná vodivost a nedostatečné těsnění. Z uvedených pasivních systémů mají nejslibnější výsledky PCM, které jsou však stále ve fázi vývoje. Mezi omezení PCM patří nízká tepelná vodivost, zvýšená hmotnost baterií, snížená hustota energie a omezená kapacita skladování tepelné energie [11].

Jako prostředek kombinace výhod aktivních a pasivních systémů se objevily hybridní techniky, které kombinují dvě nebo více výše popsaných alternativ. Ve většině případů se PCM používají s nuceným prouděním vzduchu, kapalinovým chlazením nebo heat pipami. PCM s heat pipami zlepšují přenos tepla mezi PCM a vnější stranou článků tak, aby přirozená konvekce mohla články ochlazovat. Tento systém BTMS poskytuje lepší tepelné řízení akumulátorové sady než pasivní nebo aktivní systémy. Jeho složitost a cena však omezují jeho použití v elektrických vozidlech. Výhody a nevýhody jednotlivých metod BTMS jsou popsány níže v Tabulka 3, Tabulka 4 a Tabulka 5 [11].

Tabulka 3: Srovnání aktivních metod BTMS aplikovaných na Li-ion bateriové systémy [11]

BTMS metoda		Pozitiva	Negativa
Aktivní	Využívající vzduch	Jednoduchá obsluha a konfigurace; snadná údržba; přímý kontakt; nízká hmotnost.	Nízká účinnost; nízké měrné teplo; nákladné; náročná rovnoměrná distribuce vzduchu; nutný další ventilátor; vysoké provozní náklady.
	Využívající kapalinu	Lepší účinnost; přímý kontakt; relativně vyšší měrná tepelná kapacita.	Nákladné; krátká provozní životnost; zabírání velkého objemu; složitá konstrukce; problém s TR.
	Termoelektrické	Nehlučné; nevyžaduje žádnou vnitřní chemickou reakci; jedná se o statické zařízení; minimální náklady na údržbu; spolehlivé a delší provozní životnost; neuvolňují se nebezpečné plyny.	Požadovaný přídavný výkon; nízká účinnost.

Tabulka 4: Srovnání pasivních metod BTMS aplikovaných na Li-ion bateriové systémy [11]

BTMS metoda		Pozitiva	Negativa
Pasivní	Přirozená konvekce	Nízká hmotnost; nízké počáteční a provozní náklady; jednoduchá konfigurace; přímý kontakt; snadná údržba.	Obtížné dosažení rovnoměrného rozvodu vzduchu; nízká účinnost; nízká tepelná vodivost.
	PCM	Vysoké latentní teplo; slučitelnost s extrémními podmínkami; relativně vysoká účinnost; rovnoměrné rozložení teploty; zachování dlouhodobé spolehlivosti; nízké náklady.	Problém s TR; nízká tepelná vodivost.
	Heat pipe	Relativně vysoká účinnost a tepelná vodivost.	Velmi složitá struktura; vysoké počáteční a provozní náklady; problém s TR.

Tabulka 5: Popis hybridních metod BTMS aplikovaných na Li-ion bateriové systémy [11]

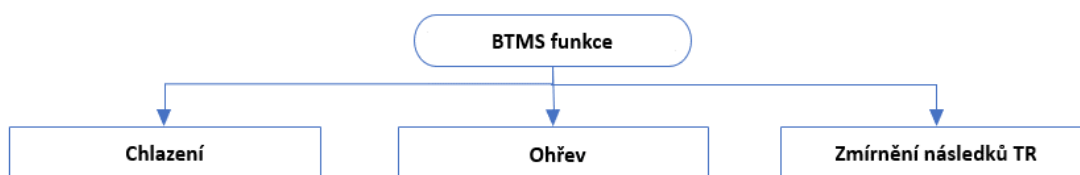
BTMS metoda	Pozitiva	Negativa
Hybridní	Kombinace výhod aktivního a pasivního systému; dobré rozložení teploty v akumulátoru; jednoduchá konfigurace; mimořádná schopnost odvádět vzniklé teplo ven; vynikající schopnost přirozené konvekce.	Vysoká složitost a náklady.

3.5.1 Různé BTMS funkce

Funkce BTMS lze rozdělit na chlazení, ohřev a objekty pro zmírnění TR viz Obrázek 14. Chlazení BTMS chrání baterie před vysokými teplotami. V tomto ohledu jsou vzduch a kapalina standardními chladicími médii díky jejich nízké ceně, jednoduché struktuře, vysoké stabilitě a účinnému přenosu tepla. Pro funkci chlazení platí tři základní rovnice, a to rovnice kontinuity, rovnice hybnosti a rovnice energie. Stejně jako vzduch a kapalina je PCM dalším účinným chladivem díky své vysoké tepelné kapacitě. Navzdory pomalejší rychlosti chlazení PCM při vysokých teplotách dokáže účinně snižovat teplotní rozdíly, což snižuje degradaci baterie [11].

Problémy se zmírněním nebezpečí způsobeného TR lze proto posuzovat z následujících tří hledisek [11]:

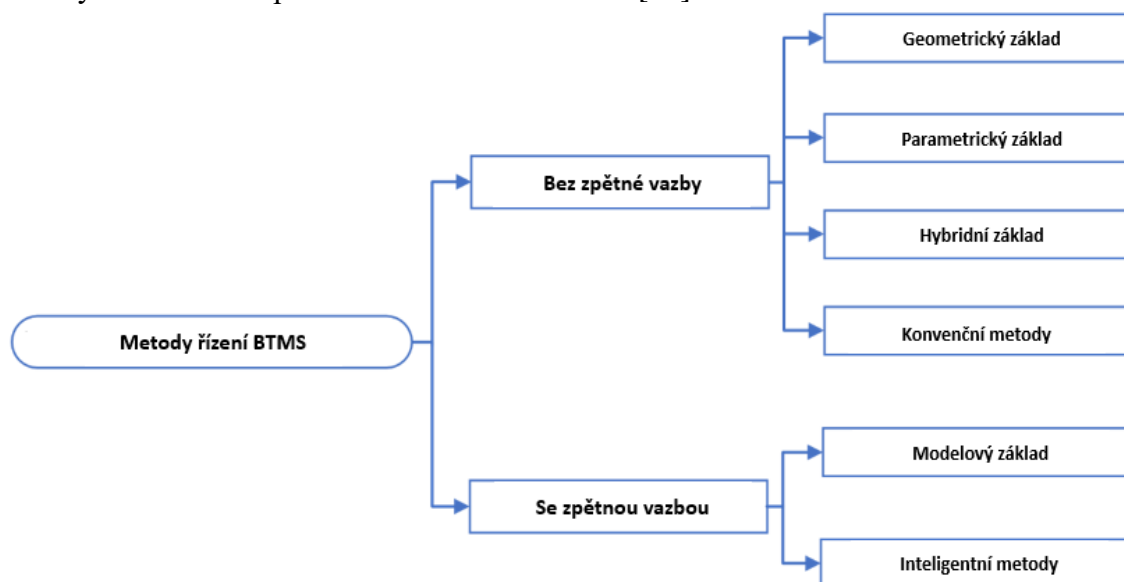
- Bezpečnostní strategie před iniciací TR: Pasivní ochrana nebo včasné varování jsou účinnými strategiemi, jak zabránit stavům zneužití. Následně by měl BTMS účinně odvádět teplo, aby se snížila možnost přehřátí. V souladu s tím může implementace BMS s bateriovým systémem zvýšit bezpečnostní jistotu.
- Snížení sekundárního nebezpečí: Jakmile dojde k TR, měla by být zahájena protiopatření ke snížení sekundárního nebezpečí způsobeného TR. Pokud například během TR vypukne požár, zvyšuje se riziko vzniku poškození. V důsledku toho budou vlivem zavedení příslušného opatření zasaženy požárem pravděpodobně pouze součásti určené k ochraně bateriového packu.
- Zlepšení vnitřní odolnosti proti TR: V rámci některých experimentů byly učiněny pokusy o úpravu materiálu součástí akumulátoru za účelem zlepšení vnitřní odolnosti proti TR. Účinná může být úprava katody, anody, separátoru a elektrolytu, protože tepelná stabilita elektrodových materiálů určuje tepelné vlastnosti celého článku. Hlavním cílem modifikace je v této souvislosti přerušit řetězovou reakci.



Obrázek 14: Funkce systému BTMS [11]

3.5.2 Metody řízení BTMS

Neméně důležité je zajistit, aby baterie fungovala v bezpečném teplotním rozmezí, a také zlepšit její elektrochemické vlastnosti. Teplo generované a akumulované ve velkém bateriovém packu nakonec zvýší celkovou teplotu baterií a urychlí elektrochemickou reakci. Pokud není teplo účinně odváděno, vede to k ještě vyšší vnitřní teplotě, dýmu a explozím. Klíčovou funkcí BTMS je udržování rovnoměrného rozložení teploty uvnitř bateriových článků, modulů a packů, a to i při vysokých rychlostech nabíjení nebo vybíjení a abnormálních podmínkách působících z vnějšího prostředí. BTMS by měl mít také kompaktnost, nízkou hmotnost, nízkou cenu, zvýšenou spolehlivost, snadnou údržbu, nízkou spotřebu parazitního výkonu a snadné balení, aby mohl být použit pro různé účely. Metody BTMS jsou obecně klasifikovány jako metody bez zpětné vazby a metody založené na zpětné vazbě viz Obrázek 15 [11].



Obrázek 15: Metody řízení BTMS [11]

BTMS bez zpětné vazby se jako fyzikálně založená optimalizační technika zaměřuje na zlepšení přenosu tepla. Při návrhu bateriového BTMS je proto třeba komplexně zvážit faktory související s geometrickou optimalizací, jako jsou kanály vzduch/kapalina, uspořádání článků a cesty proudění vzduchu/kapaliny. Následně je pro prodloužení životnosti baterie, zlepšení její elektrochemické výkonnosti a zvýšení tepelné bezpečnosti třeba zvážit jak snížení vnitřní produkce tepla, tak zlepšení vnějšího odvodu tepla [11].

BTMS založený na zpětné vazbě, jakožto inteligentní technika založená na modelu, funguje jako vysoce účinný vnější BTMS, který pomáhá udržovat baterie v bezpečném rozsahu teplot. Na rozdíl od předchozího provedení je používána inteligentní technika, která využívá BMS ke sledování, pozorování a optimalizaci parametrů ovlivňujících tepelné chování baterií. Jsou zde například uplatňovány různé typy teplotních senzorů, které poskytují aktuální informaci o teplotě baterie. Díky zpětné vazbě můžeme adekvátně reagovat na různé situace, jako je vybíjení či nabíjení, a zajistíme tak bezpečné i výkonnostní parametry baterie [11].

4. MODELOVÁNÍ

Elektrochemické modely lze řešit pomocí multi-scale multi-domain (MSMD) přístupu s využitím elektrochemických rovnic podle fyziky transportu lithiových iontů v baterii v různých doménách a různých měřítkách. Tento přístup je užitečný nejen pro určení teplotního profilu, ale také relevantních charakteristik, jako jsou produkce tepla nebo napětí [35].

Přístup MSMD je implementován do softwaru ANSYS Fluent prostřednictvím tří dílčích modelů: modelu ekvivalentního obvodu (ECM), úplného elektrochemického modelu založeného na Newmanových pseudo-2D rovnicích a modelu Newman, Tiedemann, Gu a Kim (NTGK), což je semi-empirický elektrochemický model, který vyžaduje jako vstupní data vybíjecí testy. Při použití modelu NTGK mohou být rozdíly mezi simulovanými a naměřenými teplotami článků menší než 1 °C. Model MSMD je navíc schopen simulovat akumulátorovou sadu s elektricky propojenými články a TR [35].

4.1 CFD

Výpočetní dynamika tekutin (CFD) je proces matematické předpovědi fyzikálního proudění tekutin řešením řídicích rovnic pomocí výpočetního výkonu [36].

Když má inženýr za úkol navrhnout nový výrobek, např. závodní vůz pro příští závodní sezónu, hraje aerodynamika důležitou roli v celkovém výkonu konstrukce. Ve fázi konceptu však není snadné aerodynamický výkon kvantifikovat. Jediným způsobem, jak mohl inženýr optimalizovat svůj návrh, bylo tradičně provádět fyzické testy na prototypu výrobku. S rozvojem počítačů a stále rostoucím výpočetním výkonem se oblast CFD stala běžně používaným nástrojem pro předpovídání reálných fyzikálních vlastností [36].

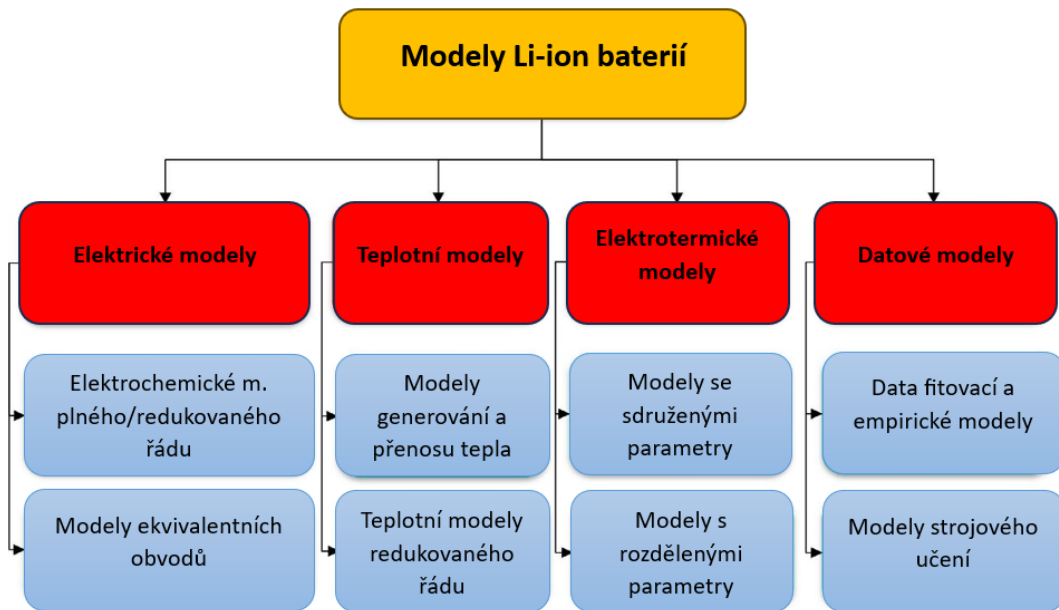
Při softwarové analýze CFD se na základě definovaných provozních podmínek vypočítá proudění kapaliny a s ním spojené fyzikální vlastnosti, jako je rychlost, tlak, viskozita, hustota a teplota. Aby se dospělo k přesnému fyzikálnímu řešení, počítají se tyto veličiny současně [36].

Každý nástroj CFD používá matematický model a numerickou metodu k předpovědi požadovaných fyzikálních vlastností proudění. Nejběžnější nástroje CFD jsou založeny na Navier-Stokesových rovnicích. Zatímco většina členů v Navier-Stokesových rovnicích zůstává konstantní, další členy lze na základě fyziky přidat nebo odebrat. Například pokud je třeba zohlednit přenos tepla, fázové změny nebo chemické reakce, do řídicích rovnic se zavede více členů [36].

Pro provedení přesné a úspěšné analýzy CFD je velmi důležité zohlednit správné provozní podmínky, numerické metody a fyziku. Pokud se to provede správně, lze rychle získat poznatky o výkonu, které v konečném důsledku povedou k lepšímu výkonu a vyšší účinnosti konečného výrobku [36].

4.2 MODELY LI-ION BATERIÍ

Pro napodobení dynamického chování lithno-iontových baterií bylo vyvinuto několik modelů, každý s jinou úrovní přesnosti a složitosti. Jak ukazuje Obrázek 16, tyto modely lze rozdělit do čtyř kategorií. Hlavním cílem vývoje těchto modelů je odhadnout SOH baterie a předpovědět zbývající užitečný čas (RUL) baterie. Kromě toho mohou tyto modely pomoci zlepšit návrh a optimalizovat výkonnost systémů řízení baterií (BMS), například při řízení baterií v elektrických a elektronických vozidlech. Obecně platí, že výběr vhodného modelu baterie je ovlivněn aplikací, pro kterou se používá, a požadovanou úrovní přesnosti odhadu. Kromě zde uvedených modelů existuje mnoho dalších, například kinetické modely baterií [37].



Obrázek 16: Modely Li-ion baterií [37]

4.2.1 Elektrické modely

Elektrické modely zahrnují především elektrochemické modely plného řádu, elektrochemické modely redukovaného řádu (ROEM) a modely ekvivalentních obvodů (ECM). Elektrochemický model plného řádu (model bílé skříňky nebo fyzikální model) je znám jako pseudodvourozměrný (P2D) model pro vysvětlení dynamického chování baterií s různými polymerními separačními materiály, kompozitními katodami a lithiovými solemi. Je třeba poznamenat, že každá elektroda se skládá z mnoha mikroskopických částic a každá částice je jako kulička rýže s mnoha zrnky. Struktura a chemické složení částic určují, jak dobře baterie funguje [37].

Hlavní výhodou elektrochemického modelu plného řádu je jeho schopnost přesně zobrazit chemické reakce a dynamické chování baterie, včetně koncentrace lithia v pevné fázi a elektrolytu, difúze lithia a elektrického potenciálu. V aplikacích v reálném čase je však téměř nemožné určit většinu parametrů baterie souvisejících s chemickým složením. Měření některých z těchto parametrů není bezprostředně dostupné nebo dokonce možné a některé další parametry se mění se stárnutím baterií v průběhu času. Za určitých předpokladů lze elektrochemický model plného řádu zjednodušit a snížit tak jeho složitost, aby byl vhodný pro aplikace v reálném čase. Za tímto účelem byly vyvinuty různé ROEM modely [37].

Na základě vstupně-výstupních charakteristik lithno-iontové baterie byly vyvinuty modely ECM pomocí prvků elektrického obvodu (odpor, kapacita a zdroj napětí). ECM jsou široce používány, protože jsou jednoduché na konstrukci a mají omezený počet parametrů, které lze identifikovat pro potřeby aplikací [37].

4.2.2 Teplotní modely

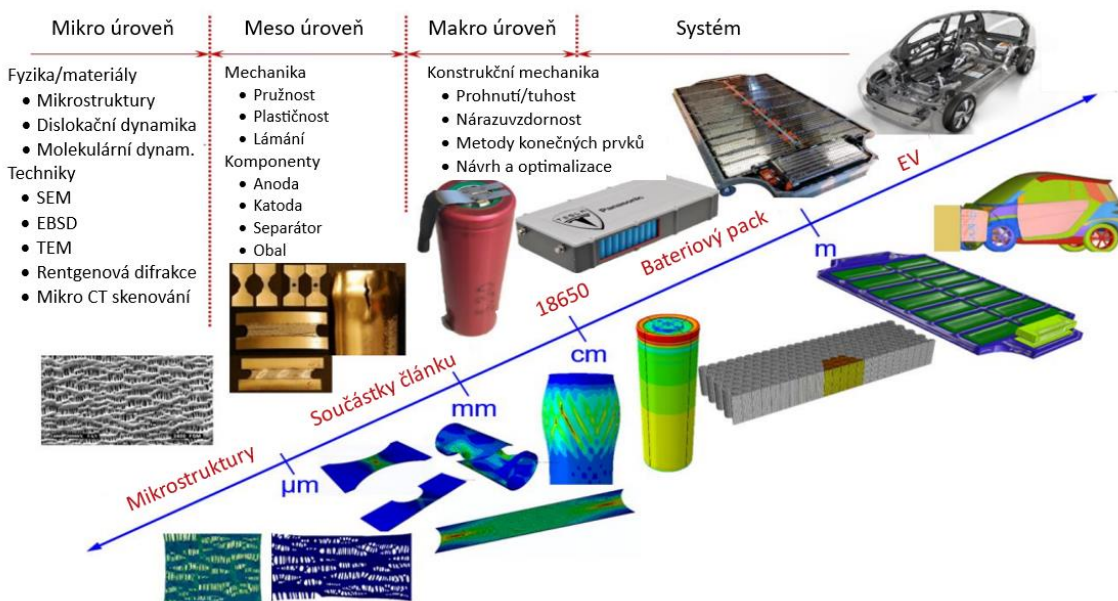
Teplota baterie je jedním z klíčových aspektů, protože ovlivňuje výkon baterie a její životnost. Tepelné chování baterií je lépe pochopeno díky vývoji několika modelů, jako je model přenosu tepla, generování tepla a tepelné modely redukovaného řádu. Byly vyvinuty různé modely vzniku tepla v bateriích, které popisují ohmické ztráty, aktivaci a koncentraci, což vede k nerovnoměrnému rozložení tepla uvnitř baterie. Aby byly modely generování tepla plného řádu vhodné pro uplatnění v zabudovaných bateriích, byly vyvinuty různé tepelné modely redukovaného řádu pro odhad/kontrolu teploty baterií. Například tepelný model sníženého řádu pro odhad vnitřní teploty baterie. Navržený model vychází ze dvou předpokladů. Objem baterie je homogenní a izotropní a druhým je, že nedochází k rychlé změně teploty chladicího média [37].

4.2.3 Elektrotermické modely

Mezi elektrickým a tepelným chováním baterií existuje silná korelace, která motivovala výzkumníky k vývoji modelů baterií založených na těchto vztazích. Bylo navrženo několik propojených elektrotepelných modelů, které popisují elektrické a tepelné vlastnosti Li-ion baterií současně. Modelem, který byl vyvinut, je například trojrozměrný elektrochemicko-tepelný model pro LiFePO₄ akumulátor, který zahrnuje tepelné vlastnosti akumulátoru během vybíjení. Tento model zahrnuje elektrochemický model a trojrozměrný tepelný model, který popisuje dynamiku teploty pro výpočet SOC baterie. Dalším takovým modelem je trojrozměrný elektrotermický model pro vyhodnocení vlivu dynamiky baterie, jako je rychlost průtoku kapalného chladiva a vybíjecí proud [37].

4.2.4 Datové modely

Modely řízené daty jsou inteligentní algoritmy pro nalezení vazby mezi vstupy a výstupy, které jsou považovány u baterií za černou skříňku. U baterií jsou nejčastěji používanými vstupními prvky napětí, proud a teplota, zatímco výstupem je SOC nebo SOH baterie. K popisu chování baterií bez předchozích znalostí fyziky nebo chemie baterií byla vyvinuta řada datově řízených modelů, včetně neuronových sítí, metod dlouhé-krátkodobé paměti (LSTM) a metod s podpůrnými vektory (SVM). Modely založené na datech fungují správně, pokud jsou pro vývoj modelu baterie použity v dostatečném množství kvalitní soubory dat. Soubor dat tedy musí přesně reprezentovat provoz baterie v různém stáří a za různých provozních podmínek [37].



Obrázek 17: Různé úrovně baterií [38]

4.3 Techniky mikro úrovně

Jak lze vidět na Obrázek 17, lze baterie modelovat na různých úrovních a jednou z nich je mikro úroveň. Pokud optická mikroskopie nedokáže zajistit dostatečné rozlišení nebo zvětšení obrazu, používají se techniky jako skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a transmisní elektronová mikroskopie (TEM), které umožňují zkoumat mikrostrukturu, morfologii a další vlastnosti vzorku s vyšším rozlišením. Difrakce zpětného rozptylu elektronů (EBSD) je jedinečná technika používaná k charakterizaci krystalografických vlastností vzorků, jako je velikost zrn, tvar, orientace atd. Při EBSD se používá malý fokusovaný svazek elektronů k rastrování povrchu vzorku a vytvoření difrakčního obrazce zpětného rozptylu elektronů v každém pixelu. Ten lze analyzovat za účelem určení krystalografických informací a je vizualizován pomocí prostorových souřadnic vzorku [39].

5. CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem praktické části je vypracování teoretického podkladu za účelem porozumění dané problematice spojené s generováním tepla v Li-ion článcích. Bude provedeno měření nabíjecích a vybíjecích napěťových a teplotních charakteristik a následné vytvoření základního modelu. Model bude napodobovat chování měřeného článku a na základě naměřených hodnot bude provedena jeho optimalizace a ověření. Vytvořením tohoto modelu bude možné pomocí změny nastavení zatěžovacího proudu provést simulaci teplotního průběhu a předpovědět tak přibližné chování simulovaného článku pro daný scénář.

Po ověření funkčnosti vytvořeného základního modelu, bude následovat jeho úprava a postupná optimalizace tak, aby napodoboval chování článku při kritickém scénáři v podobě TR. Proběhne experimentální měření, které bude rovněž zaměřené na iniciaci TR. Dále proběhne porovnání a vyhodnocení simulovaných a naměřených výsledků. Vytvořený model bude napodobovat teplotní chování článku při TR, což může přispět k prevenci nehod. Mírnou úpravou nastavení parametrů simulací bude možné simulovat různé průběhy, například pro různé velikosti teploty pro ohřev článku. Model lze dále uplatnit například při analýze efektivity chladicího systému, ať už aktivního nebo pasivního. Případně urychlí optimalizaci nebo návrh nového chladicího systému.

6. PRAKTICKÁ ČÁST

Praktická část této diplomové práce se sestává ze dvou různých částí. První část slouží k osvojení si ovládání a k bližšímu pochopení fungování battery modelu v prostředí Ansys Fluent, vlivu jeho jednotlivých parametrů a k nalezení a ověření zadávaných hodnot v simulaci. Druhá část se zaměřuje na iniciaci a měření průběhu TR s jeho následnou rekonstrukcí prostřednictvím simulací.

6.1 První část

V rámci první části praktické části této diplomové práce byly naměřeny nabíjecí a vybíjecí charakteristiky cylindrického lithno-iontového článku 18650 MG1. Měření proběhlo pro čtyři různé hodnoty zatížení, zvoleno bylo 0.5C, 1C, 2C a 3C z uváděné nominální kapacity. Dále byl vytvořen model v prostředí Ansys Fluent a pomocí naměřených dat byla provedena optimalizace a ověření správnosti nastavení.

6.1.1 Cíl

Cílem této části je vytvoření modelu, který bude schopen napodobit teplotní chování článku při běžném správném používání, tudíž při jeho vybíjení a nabíjení.

6.1.2 Postup měření

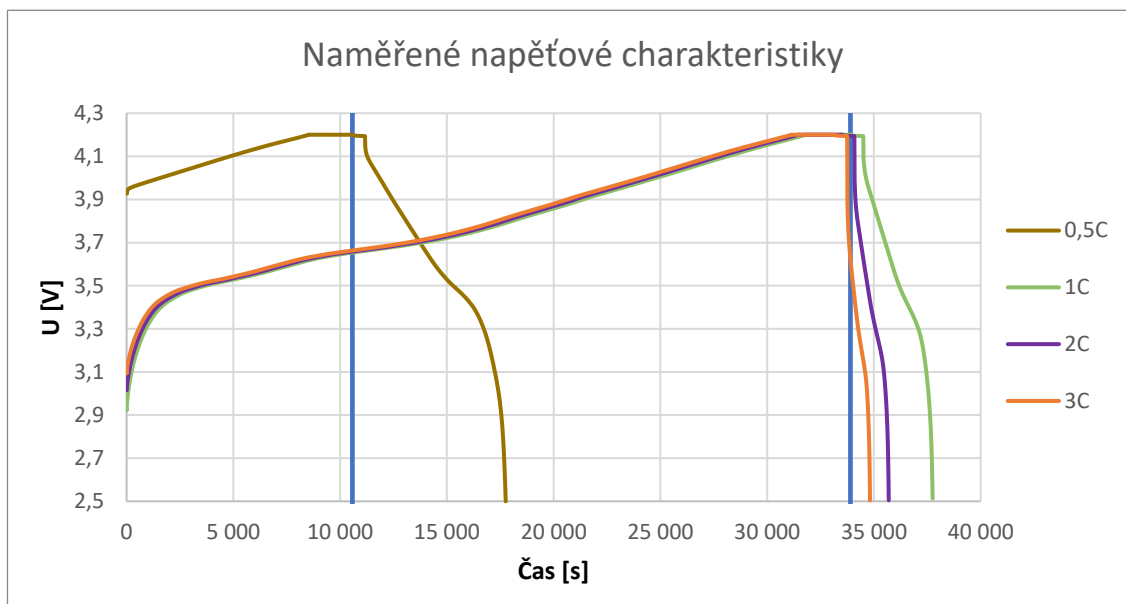
Článek, jehož základní údaje jsou uvedeny v Tabulka 6, byl nejdříve nabit na hodnotu horního hraničního napětí 4,2 V, a to metodou CCCV (Constant Current Constant Voltage), což je dvoufázové nabíjení, kdy nejdříve nabíjíme článek pomocí konstantního proudu do doby, než jeho napětí dosáhne požadované hodnoty (4,2 V) a poté se udržuje konstantní napětí, přičemž tato část nabíjení je pomalejší než režim konstantního proudu.

Hodnota konstantního dobíjecího proudu byla nastavena na hodnotu zatížení 0,1C, což odpovídá 285 mA. Po nabití na požadovanou hodnotu následovalo ustálení na pokojovou teplotu (přibližně 25 °C). V dalším kroku bylo provedeno vybíjení pro čtyři hodnoty zatížení 0,5C (1,425 A), 1C (2,85 A), 2C (5,7 A) a 3C (8,55 A), samozřejmě byl článek po každém jednom vybití opět nabit na napětí 4,2 V. Vybíjení bylo zastaveno v momentě, kdy napětí na článku dosáhlo dolní hranice 2,5 V. Teploty během všech nabíjecích a vybíjecích procesů byly monitorovány pomocí termočlánku.

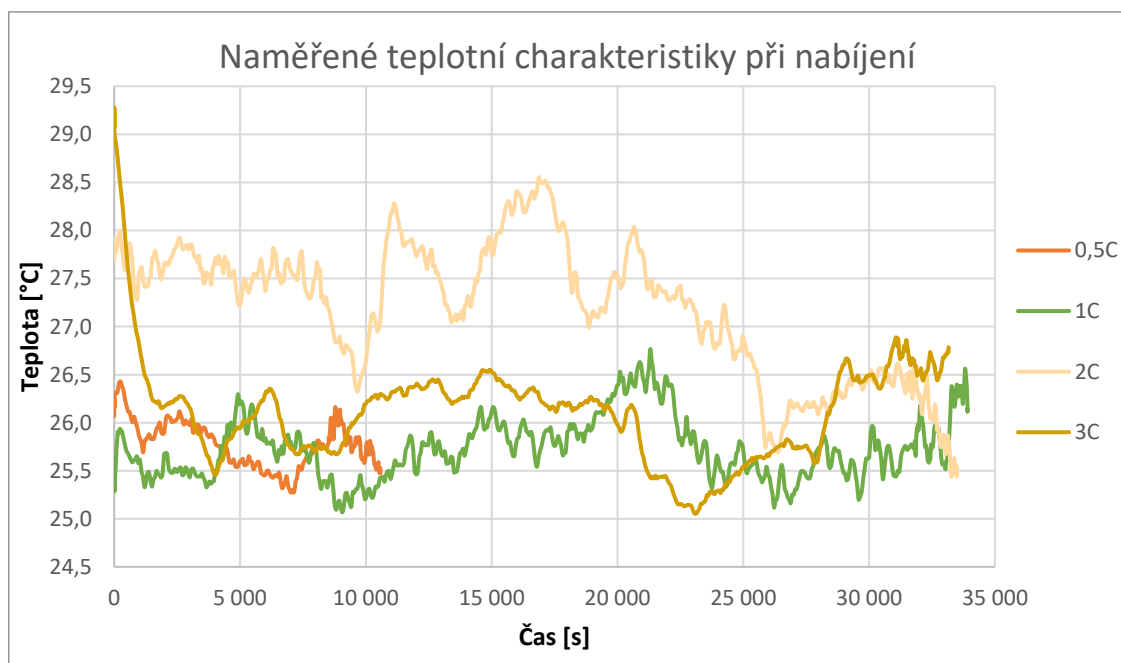
Tabulka 6: Přehled některých základních údajů o článku

Nominální kapacita [mAh]	2 850
Použitý nabíjecí proud [mA]	0.1C (285)
Konstantní nabíjecí napětí [V]	4,2
Pracovní teplota při nabíjení [°C]	0–45
Pracovní teplota při vybíjení [°C]	-20–60

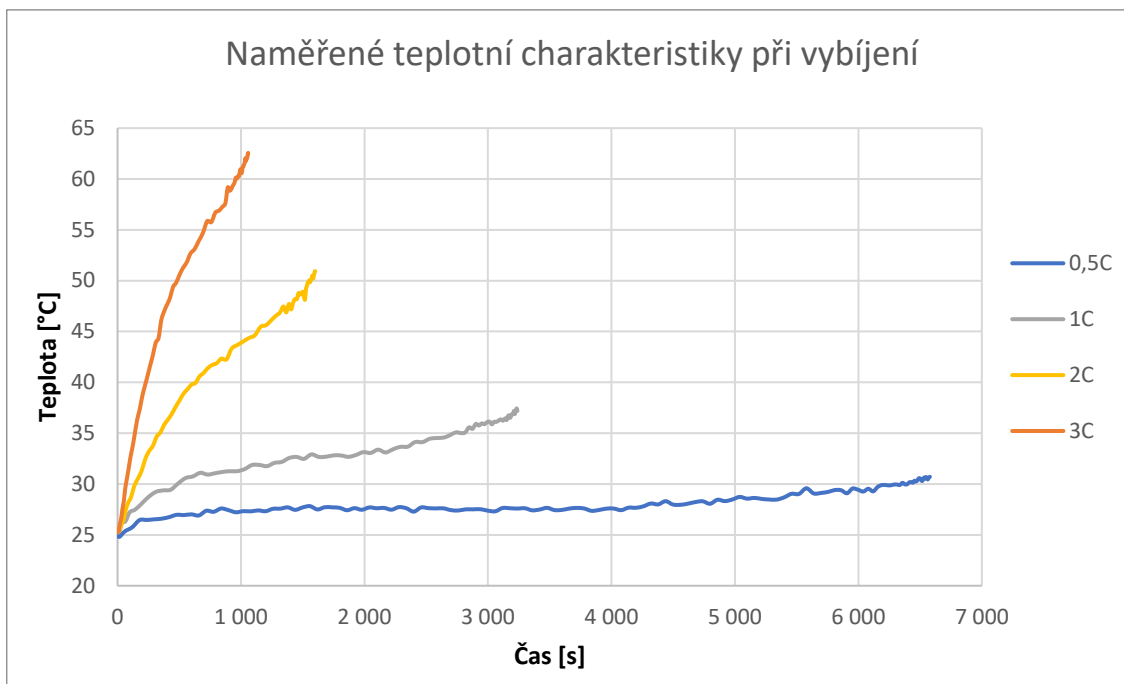
6.1.3 Naměřené údaje



Obrázek 18: Naměřené napěťové charakteristiky pro různá zatížení s vyznačeným přechodem mezi nabíjením a vybíjením (první značení udává přechod pro 0,5C a druhé pro zbylé hodnoty)



Obrázek 19: Naměřené teplotní charakteristiky během nabíjení pro různá zatížení



Obrázek 20: Naměřené teplotní charakteristiky během vybíjení pro různá zatížení

V grafech na Obrázek 18, Obrázek 19 a Obrázek 20 jsou vyobrazeny naměřené průběhy během vybíjení a nabíjení článku. První nabíjecí cyklus má značně kratší dobu nabíjení oproti ostatním cyklům, a to z toho důvodu, že článek nebyl na začátku nabíjení ve stavu vybití na hraniční hodnotu 2,5 V. Jelikož byl článek v minulosti hojně používán, jeho katalogové hodnoty se od reálných v některých případech liší, například jeho reálná kapacita je menší než hodnota udávána výrobcem. Dalším projevem stárnutí a snížené kapacity je, že na základě katalogové kapacity by doba nabíjení měla obecně dosahovat hodnoty 36000 sekund, což se od reálných hodnot, které jsou poměrně konzistentní, liší. Totéž se týká doby, po kterou byl článek vybíjen. Zbývající průběh a hodnoty měření dopadly podle očekávání. Nejvyšší teploty bylo dosaženo v nejzazším momentu vybíjení. Z grafů lze poměrně snadno vyčíst, ve který moment vybíjení započalo, ať už se budeme při určení času řídit změnou velikosti proudu, nebo nárůstem teploty.

Podle výrobce, by článek při vybíjení, nebo jakémkoliv jeho používání, neměl přesáhnout teplotu 60 °C, což se stalo v režimu vybíjení zátěží 3C (viz Obrázek 20). Jelikož byla tato teplota překročena pouze mírně, nemělo vybíjení žádné vážnější následky. V Tabulka 7 jsou uvedeny základní hodnoty článku, které byly naměřeny.

Tabulka 7: Přehled základních hodnot z provedených měření

Zatížení	$I_{\text{zátěž}}$ [A]	T_{max} [°C]	$t_{\text{nabíjení}}$ [s]	$t_{\text{vybíjení}}$ [s]	C_{max} [mAh]
0,5C	1,425	30,7095	10576,5745	6579,3043	2603,3399
1C	2,850	37,1898	33910,7576	3238,3202	2562,7087
2C	5,700	50,9310	33492,4637	1600,9141	2534,4081
3C	8,550	62,5593	33156,4857	1058,3661	2513,4957

6.1.4 Použité přístroje

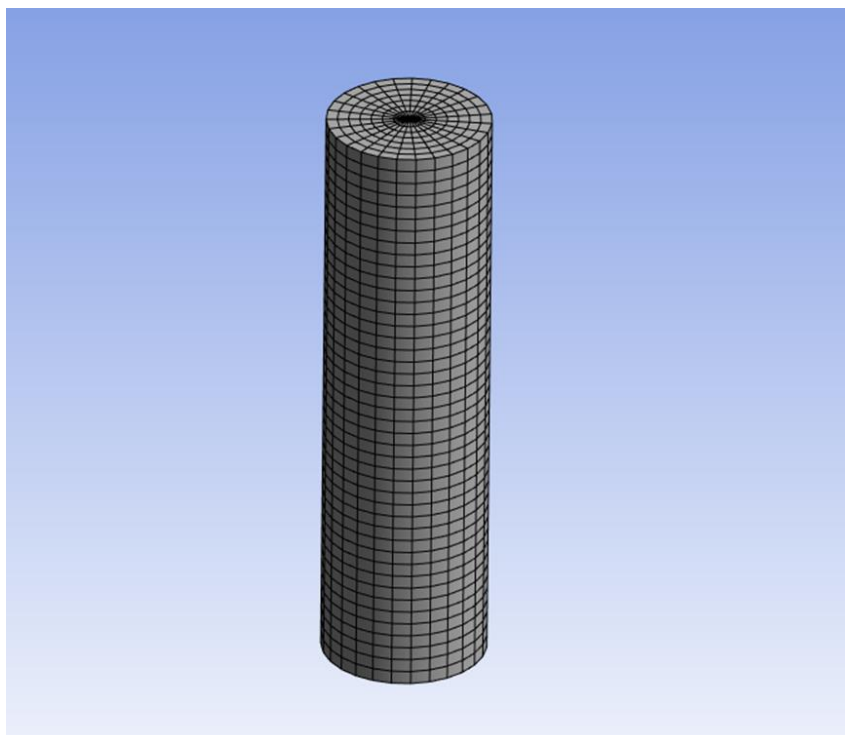
BCS-815 Battery Cycling System

Program BTLab

6.1.5 Simulace

Model

Pro vytvoření nástroje pro simulování chování článků je nutné nejdříve vytvořit model tohoto článku viz Obrázek 21. Rozměry modelu jsou totožné s katalogovými hodnotami a model je tedy válec o průměru 18 mm a výšce 65 mm. Na obrázku níže je vyobrazen model spolu s výpočetní (meshovou) sítí.



Obrázek 21: Výpočetní síť modelu prvního simulovaného článku

Materiálové vlastnosti

Modelovaný článek se obecně z hlediska materiálu skládá z pěti částí (pozitivní a negativní kolektor, pozitivní a negativní elektroda a separátor). Jeho celkové materiálové vlastnosti je potřeba vypočítat ze známých materiálových hodnot těchto částí, které jsou uvedeny v Tabulka 8.

$$\delta_{\text{celkem}} = 0,5 * \delta_c^p + \delta_e^p + \delta_s + \delta_e^n + 0,5 * \delta_c^n \quad (6.1)$$

$$\delta_{\text{celkem}} = 0,5 * 10 + 125 + 16 + 126 + 0,5 * 20 = 282 \text{ um} \quad (6.2)$$

$$\chi = \frac{0,5 * \chi_c^p * \delta_c^p + \chi_e^p * \delta_e^p + \chi_s * \delta_s + \chi_e^n * \delta_e^n + 0,5 * \chi_c^n * \delta_c^n}{\delta_{\text{celkem}}} \quad (6.3)$$

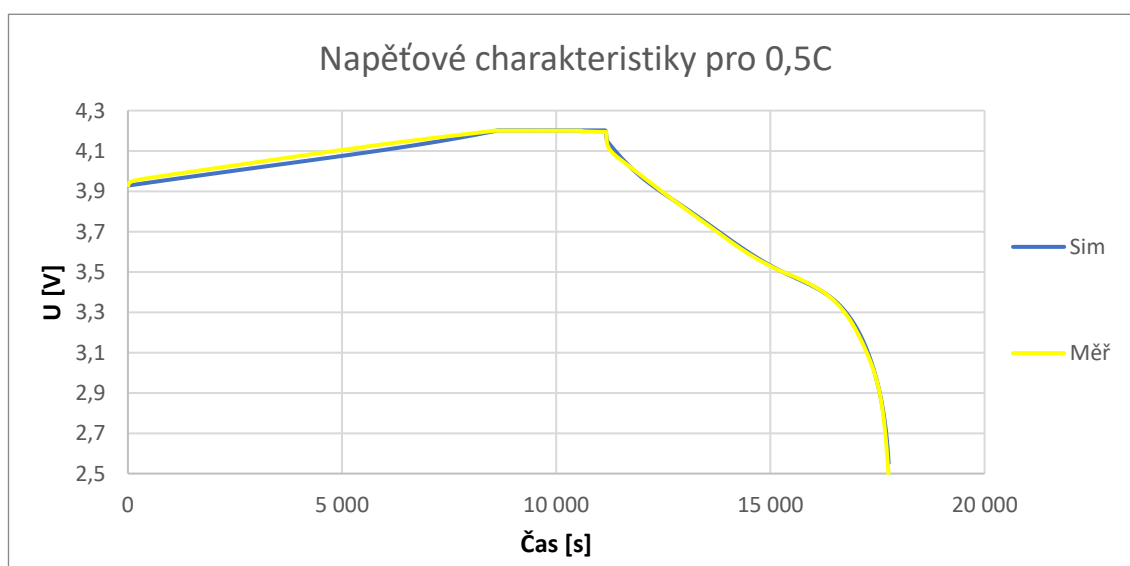
$$\rho = \frac{0,5 * 2700 * 10 + 2685 * 125 + 910 * 16 + 2451 * 126 + 0,5 * 8900 * 20}{282} = 2700,394 \text{ kg/m}^3 \quad (6.4)$$

Tabulka 8: Přehled materiálových a geometrických vlastností modelovaného článku

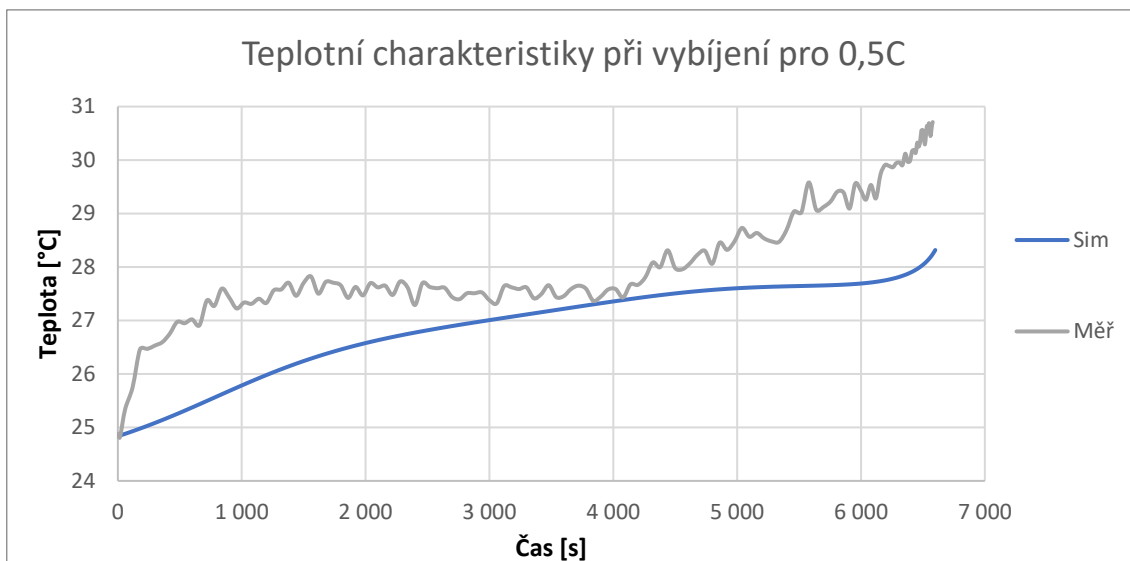
	P _c	P _e	S	N _e	N _c	Celkem
Tloušťka [um]	10	125	16	126	20	282
Hustota [kg/m ³]	2700	2685	910	2451	8900	2700,394
Tepelná kapacita [J/kg*K]	900	1842	2000	1702	385	1720,043
Tepelná vodivost [W/m*K]	237	5	0,4	1	398	21,001
Sigmy [S/m]	3,87E+07	1,00E-04	-	1,00E+05	6,33E+07	$\sigma_p=6,86E+05$ $\sigma_n=2,29E+06$

Výsledky simulací a porovnání

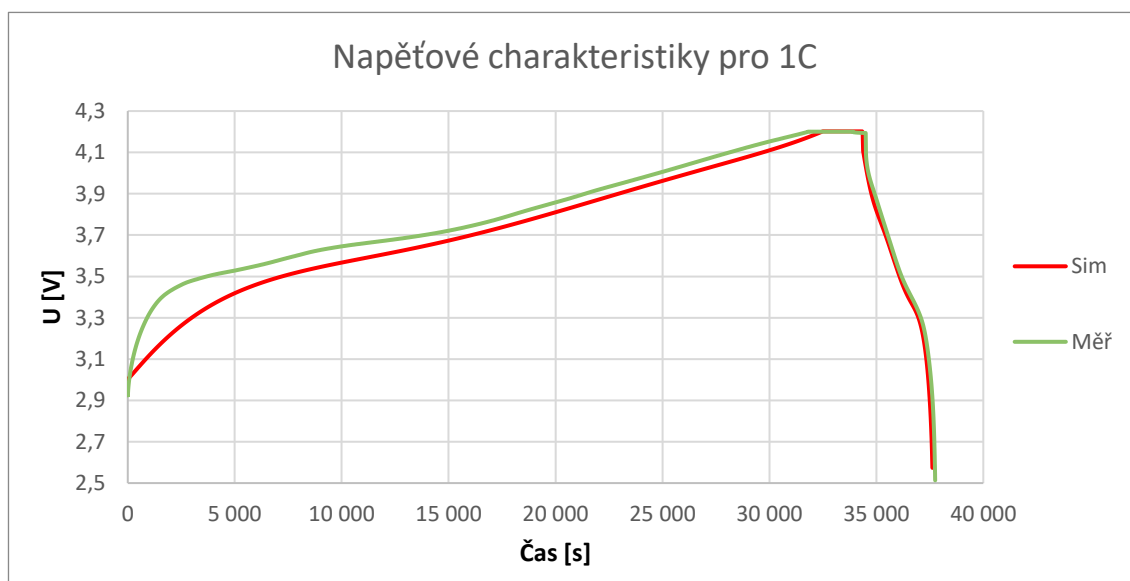
Po nastavení všech jednotlivých parametrů v simulaci jako jsou modelové parametry a postupné změny velikostí vybíjecích proudů, následovalo odsimulování všech čtyř vybíjecích scénářů, přičemž nabíjení probíhalo vždy stejným proudem, jako tomu bylo u reálného měření. Na níže uvedených obrázcích (Obrázek 22, Obrázek 23, Obrázek 24, Obrázek 25, Obrázek 26, Obrázek 27, Obrázek 28, Obrázek 29 a Obrázek 30) je zobrazeno porovnání nabíjecích a vybíjecích charakteristik a teplotních průběhů, přičemž odchylky a maximální dosažené teploty jsou porovnány v Tabulka 9.



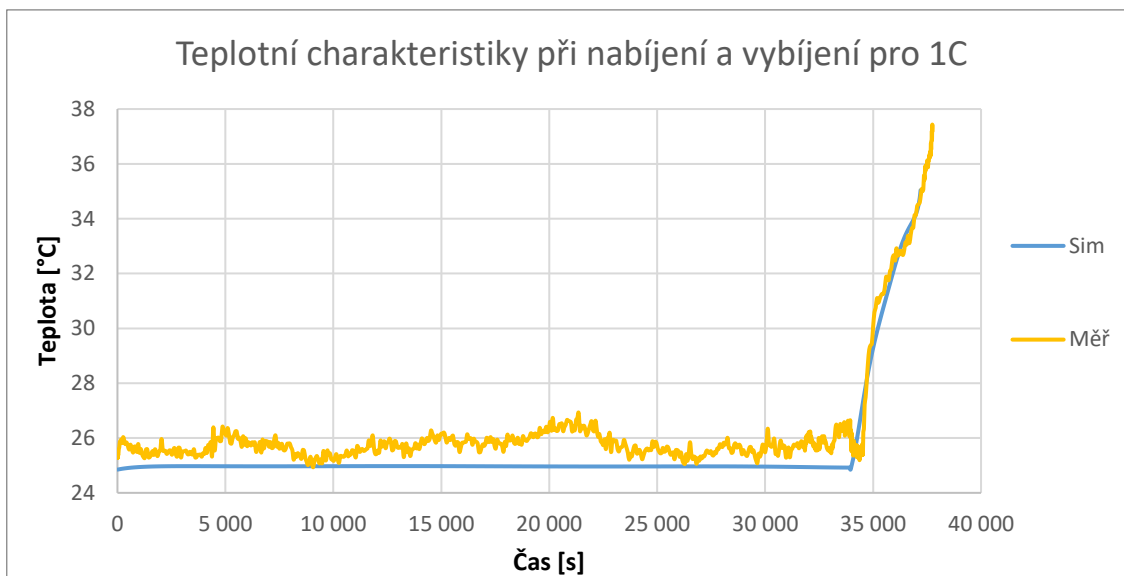
Obrázek 22: Porovnání napěťových charakteristik pro 0,5C



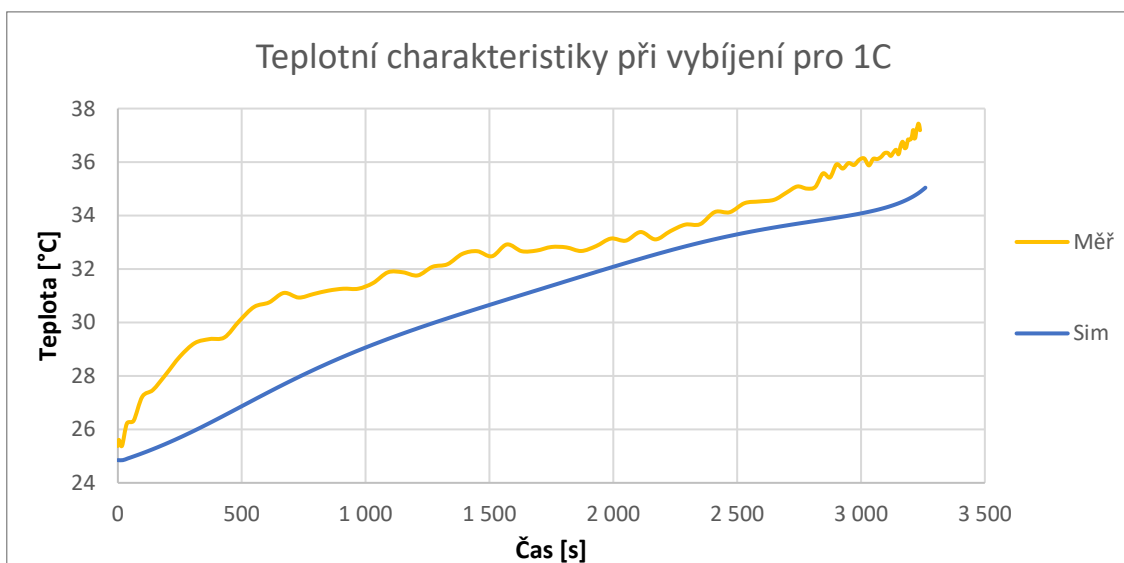
Obrázek 23: Porovnání teplotních charakteristik při vybíjení pro 0,5C



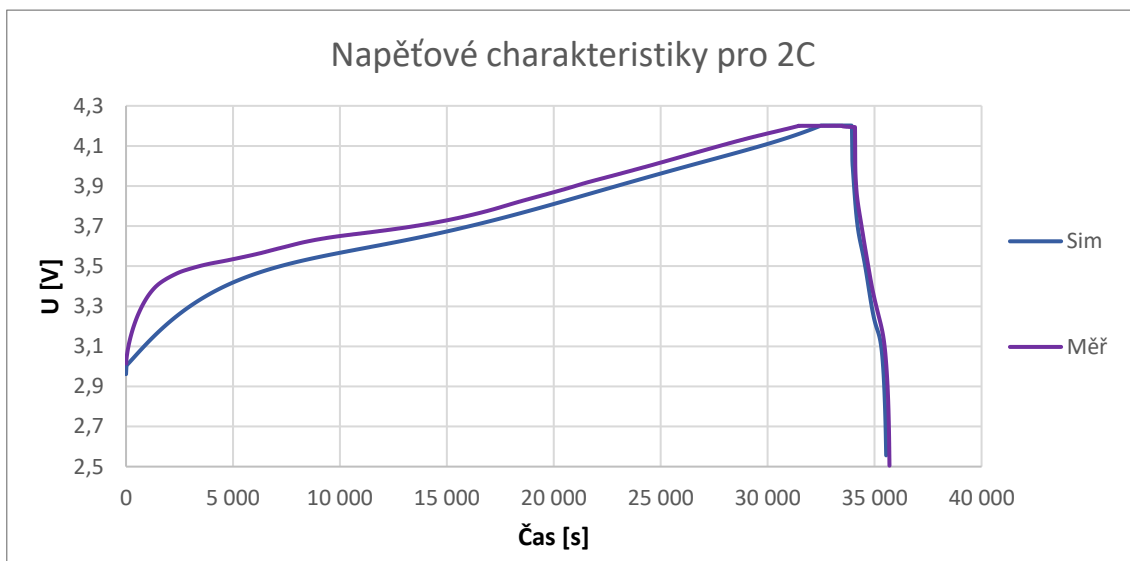
Obrázek 24: Porovnání napěťových charakteristik pro 1C



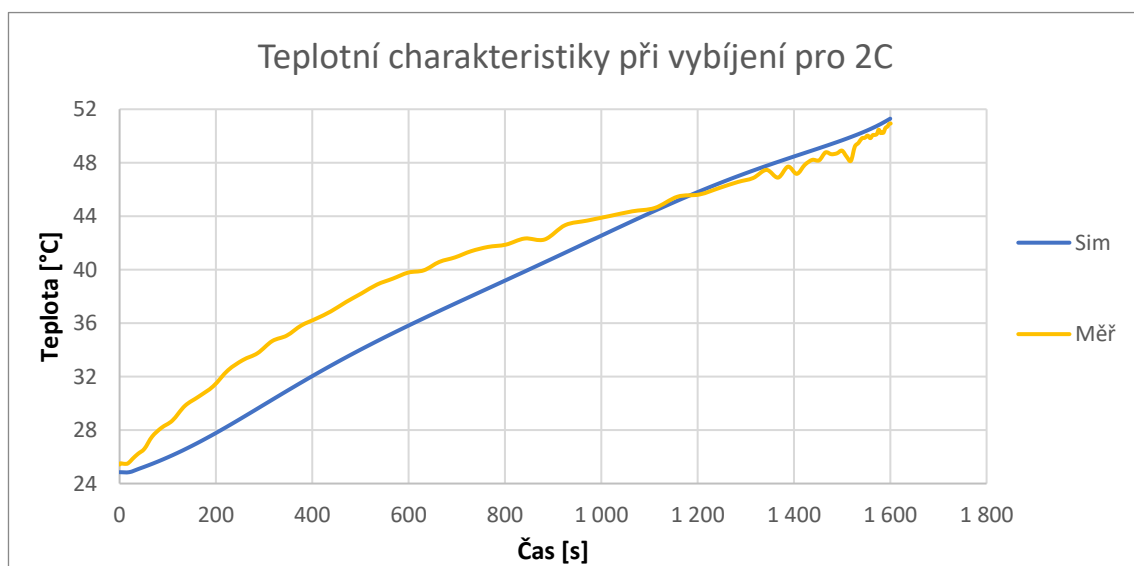
Obrázek 25: Porovnání teplotních charakteristik při nabíjení a vybíjení pro 1C



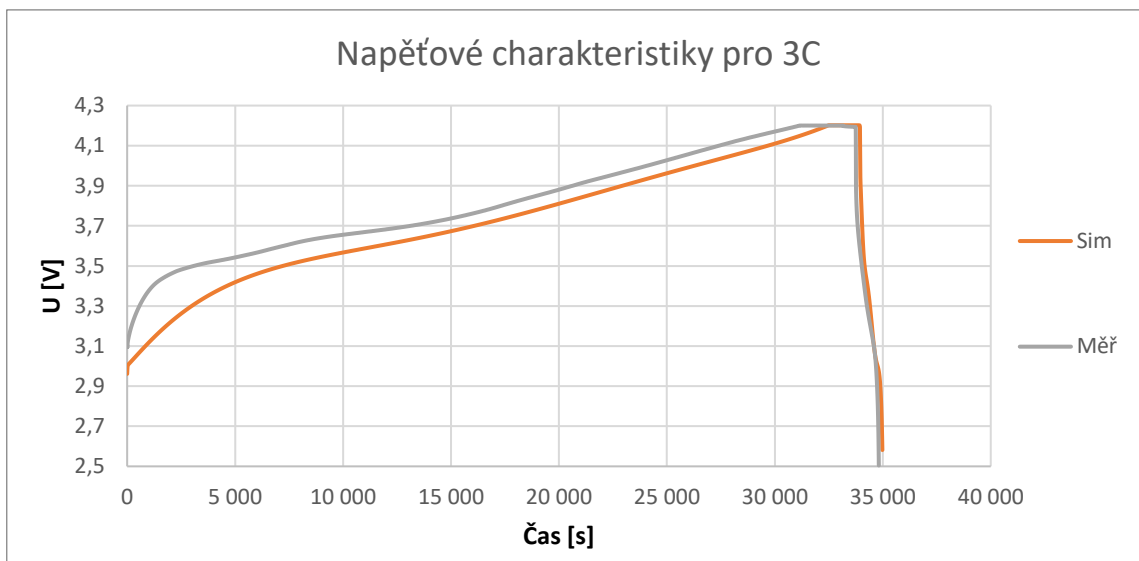
Obrázek 26: Porovnání teplotních charakteristik při vybíjení pro 1C



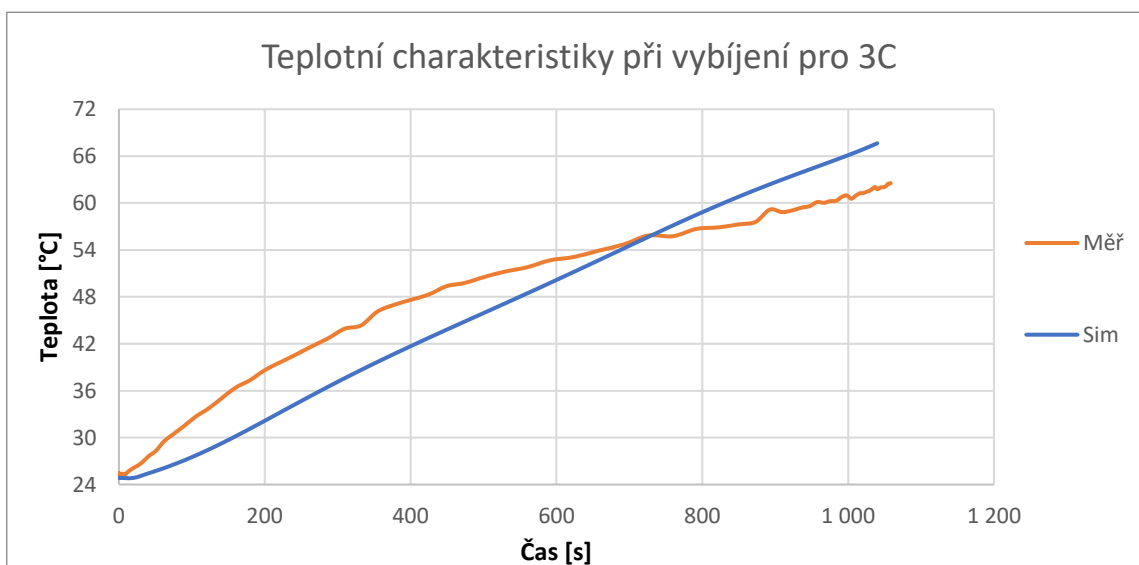
Obrázek 27: Porovnání napěťových charakteristik pro 2C



Obrázek 28: Porovnání teplotních charakteristik při vybíjení pro 2C



Obrázek 29: Porovnání napěťových charakteristik pro 3C



Obrázek 30: Porovnání teplotních charakteristik při vybíjení pro 3C

Tabulka 9: Přehled a odchylky teplotních hodnot z provedených měření a simulací

Vybíjecí proud [A]	Maximální naměřená teplota [°C]	Maximální nasimulovaná teplota [°C]	Absolutní odchylka [°C]	Relativní odchylka [%]
0,5C	30,7095	28,3175	2,3920	7,7893
1C	37,4342	35,0399	2,3943	6,3961
2C	50,9310	51,2960	0,3651	0,7168
3C	62,5593	67,6423	5,0830	8,1252

Vyhodnocení

Z graficky vyobrazených nabíjecích a vybíjecích křivek lze vidět, že hodnoty napětí jsou si poměrně podobné během nabíjení a jsou téměř totožné při vybíjení. Jelikož se vyšších teplot dosahuje při vybíjení, jak je vyobrazeno pro 1C, jsou v této kapitole pro ostatní vybíjecí proudy vyobrazeny pouze teplotní průběhy při vybíjení. Na základě tabulky hodnotící odchylky, lze prohlásit že model se svým chováním poměrně přiblížil reálnému měření. Je potřeba vzít v potaz, že vytvoření virtuálního dvojčete, které by se za každé situace chovalo stejně jako reálný článek, by vyžadovalo mnohem více dat a technologických možností. Současný stav tedy lze považovat za poměrně úspěšný.

6.2 Druhá část

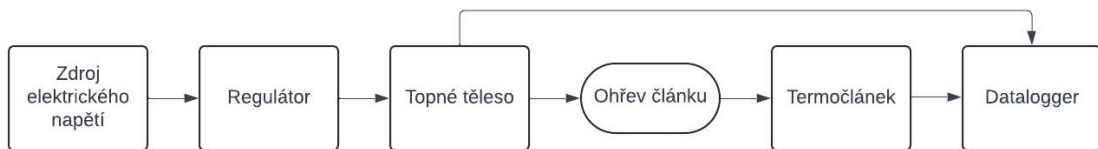
Druhá část praktické části této diplomové práce je zaměřena na nekorektní používání akumulátorového článku, jenž vyvrcholí iniciací TR. V rámci provedení experimentální ho měření byly zmonitorovány teploty, kterých bylo dosaženo při tepelné iniciaci TR u cylindrického lithno-iontového článku 18650 MG1. Naměřené hodnoty dále sloužily k optimalizaci a ověření funkčnosti vytvořeného modelu simulujícího tento jev.

6.2.1 Cíl

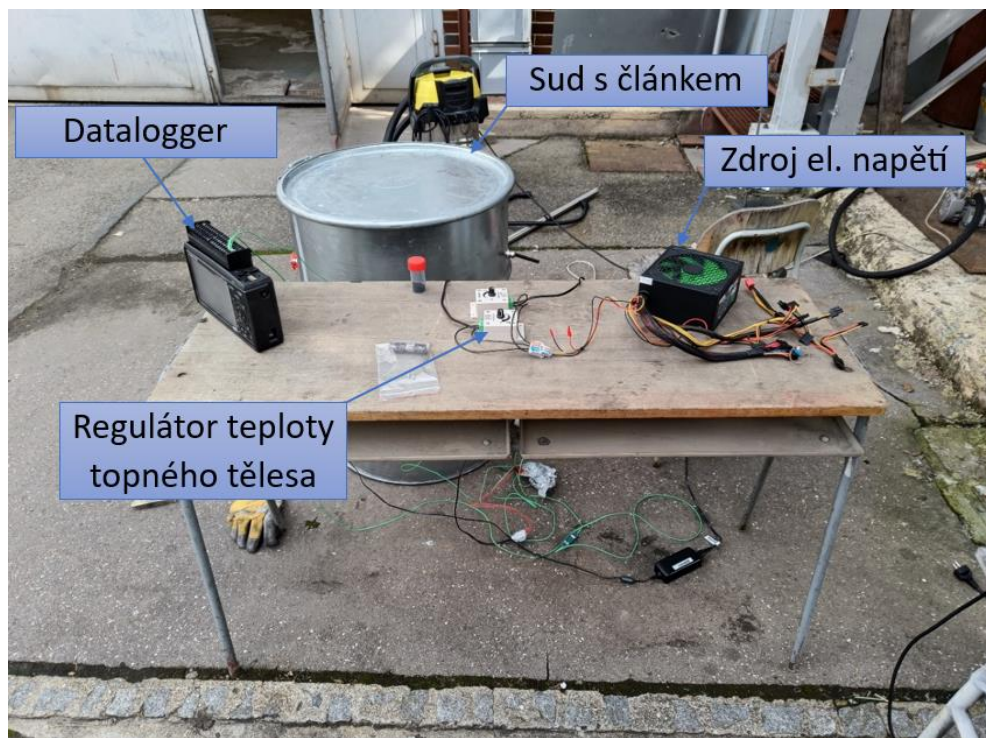
Cílem této části je vytvoření modelu, který bude schopen napodobit teplotní chování článku při nekorektním používání, jenž vyvrcholí spuštěním TR.

6.2.2 Experimentální měření

Situace kdy u jednoho článku, popřípadě u bateriového packu, dochází k TR může být riskantní a nebezpečná, proto je potřeba měření provádět v kontrolovaném prostředí. Blokové schéma provedeného měření je znázorněno na Obrázek 31. V rámci bezpečnosti byl článek umístěn do vermikulitové konstrukce, která se nacházela na dně uzavíratelné plechové nádoby ve tvaru sudu viz Obrázek 32 a Obrázek 33. Článek byl obehnán hliníkovým tělesem, které sloužilo k vedení tepla od topného tělesa k baterii, jak je vidět na Obrázek 34, čímž docházelo k postupnému zvyšování teploty baterie až do doby, kdy došlo k iniciaci TR. Na růstu teploty se tedy tentokrát nepodílelo vybíjení pomocí připojené zátěže, ale jednalo se čistě o externí podnět ve formě zahřívání vlivem topného tělesa. Průběžná teplota baterie byla monitorována pomocí připevněného termočlánku na povrchu baterie a ukládána pomocí dataloggeru. Hraniční maximální dosažitelná teplota topného tělesa byla pomocí regulátoru nastavena na 250 °C. Naměřený teplotní průběh je vyobrazen na Obrázek 35. Na Obrázek 36, Obrázek 37, Obrázek 38 s Obrázek 39 jsou záběry, jak vypadal vnitřek sudu a článek po skončení TR.



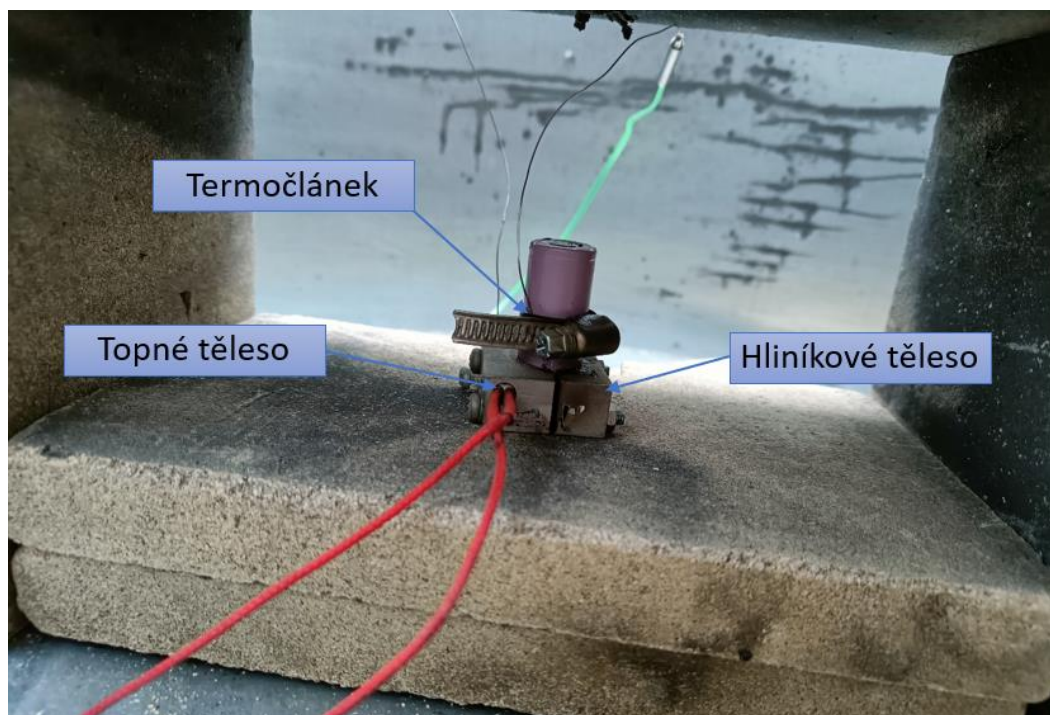
Obrázek 31: Blokové schéma experimentálního měření



Obrázek 32: Zapojení experimentálního měření



Obrázek 33: Vnitřek sudu obsahující článek

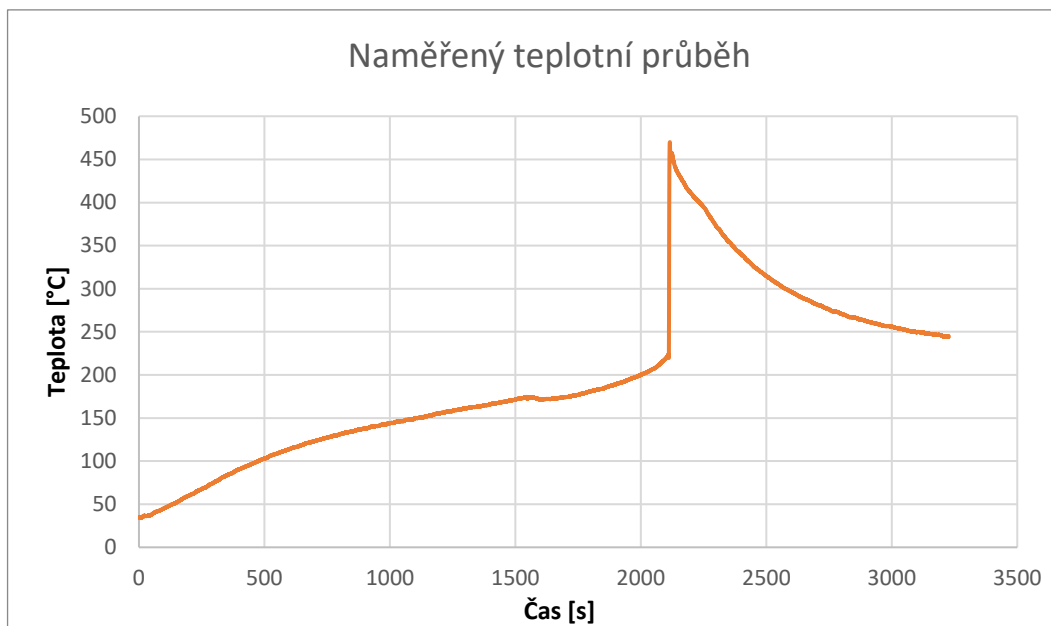


Termočlánek

Topné těleso

Hliníkové těleso

Obrázek 34: Článek použitý pro experimentální měření



Obrázek 35: Naměřený teplotní průběh včetně iniciace TR



Obrázek 36: Vnitřek sudu po skončení TR



Obrázek 37: Článek po skončení TR



Obrázek 38: První detailnější pohled na článek po skončení TR

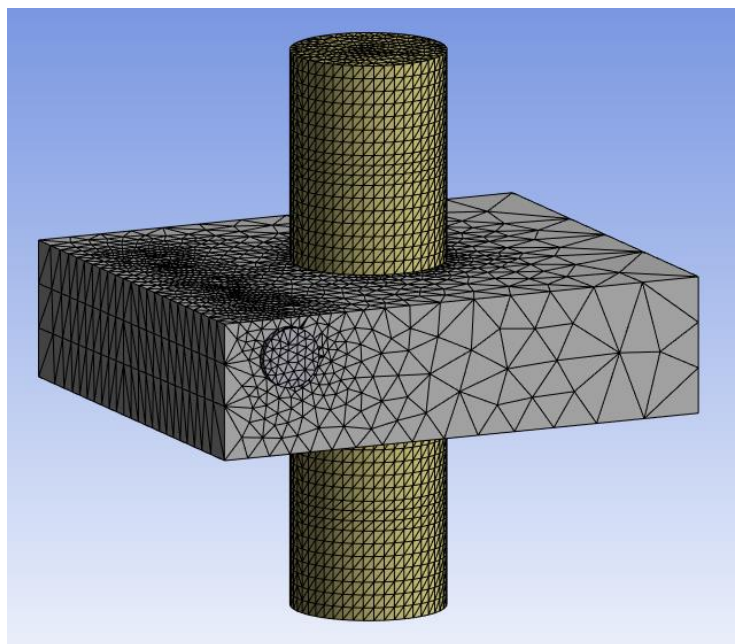


Obrázek 39: Druhý detailnější pohled na článek po skončení TR

6.2.3 Simulace

Model

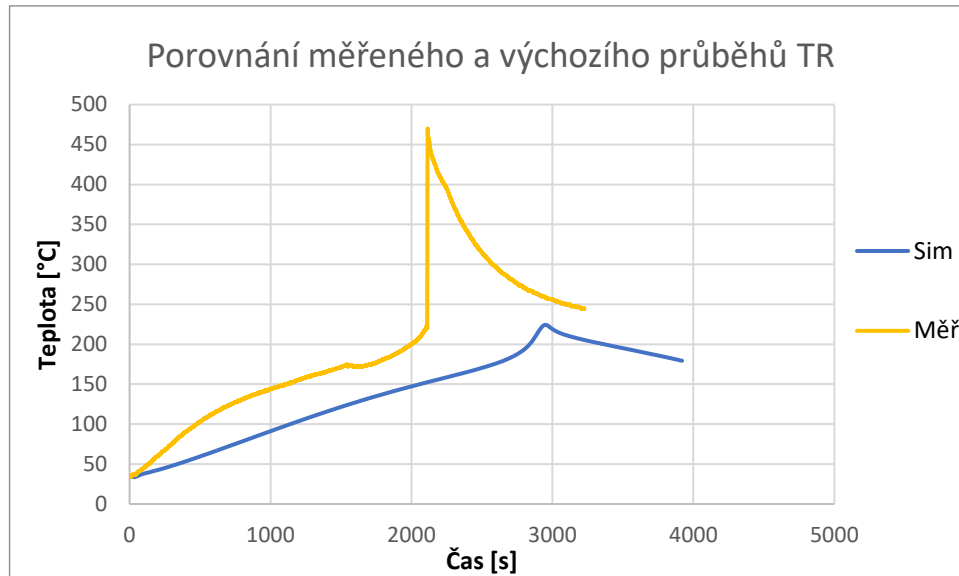
Pro simulaci TR bylo nutné provést několik úprav oproti původní simulaci, kromě nového nastavení, které popisuje průběh TR byl vytvořen nový model, aby odpovídal experimentálnímu měření viz Obrázek 40. Výpočetní síť byla také upravena a zjemněna, aby bylo dosaženo přesnějších výsledků.



Obrázek 40: Výpočetní síť modelu druhého simulovaného článku

Nastavení simulací

Pro porovnání jsou zde ukázány dvě různé nastavení thermal abuse modelu, jedno s výchozím nastavením (Obrázek 41) a druhé s optimalizovaným (Obrázek 42).



Obrázek 41: Porovnání měřeného a výchozího teplotního průběhů TR

Z porovnání teplotních průběhů na Obrázek 41 je zjevné, že výchozí nastavení pro simulování TR v prostředí Ansys Fluent nevyhovuje z hlediska časového ani velikosti maximální dosažené teploty v momentu TR. Z toho důvodu bylo nutné provést optimalizované přenastavení klíčových parametrů.

Optimalizované nastavení

Ke sledování průběhu tepelné reakce slouží v simulaci pomocná kinetická rovnice:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A * e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} * \alpha^m * (1 - \alpha)^n \quad (6.5)$$

Kde:

α = stupeň konverze

A = preexponenciální faktor reakce (s^{-1})

E = aktivační energie reakce (J/mol)

R = univerzální plynová konstanta

T = teplota [K]

m, n = parametry řádu reakce

Na základě výsledku z předcházející rovnice, lze následně určit rychlost vzniku tepla způsobenou TR pomocí rovnice:

$$\dot{q}_{abuse} = HW * \left| \frac{d\alpha}{dt} \right| \quad (6.6)$$

Kde:

\dot{q}_{abuse} = rychlost vzniku tepla (W/m³)

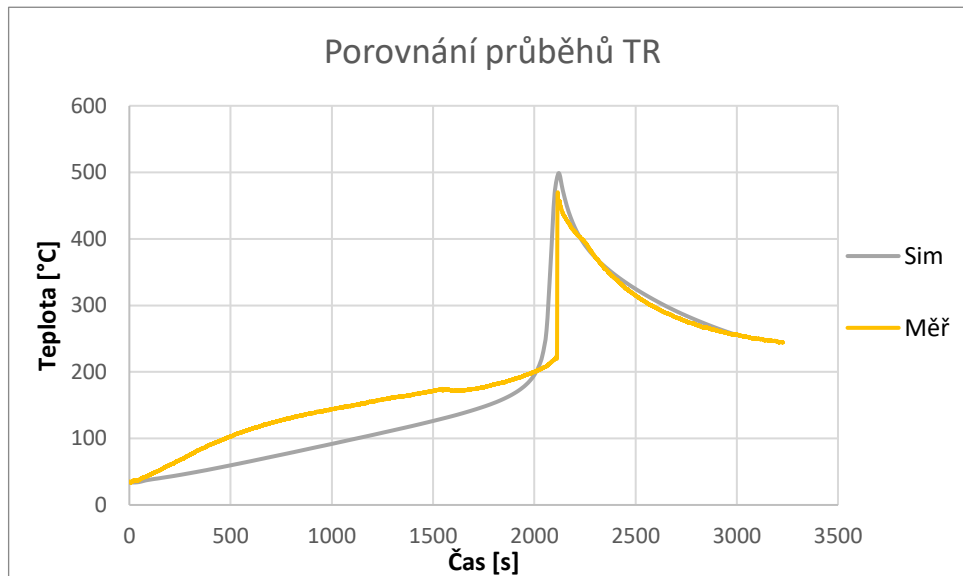
HW = měrné uvolněné teplo (J/m³)

Při nastavování průběhu TR jsou vyžadovány parametry uvedené v Tabulka 10.

Tabulka 10: Nastavované parametry pro TR rovnici

A [e ¹⁰ /s]	1,06E-05
E [J/mol]	69999,9
HW [J/m ³]	3,15E+09
m [-]	0
n [-]	1
α [-]	0,001

Jak lze vidět na Obrázek 42, tak nastavení parametrů již simulovaný průběh přibližuje k reálnému článku jak z časového hlediska, tak i z hlediska maximálních dosažených teplot. Na reálný článek může v době měření jeho vlastností působit různé spektrum okolních i vnitřních vlivů, které se buď nedají dokonale napodobit, nebo velmi obtížně. Tento fakt tak částečně vysvětluje rozdíly mezi jednotlivými průběhy.

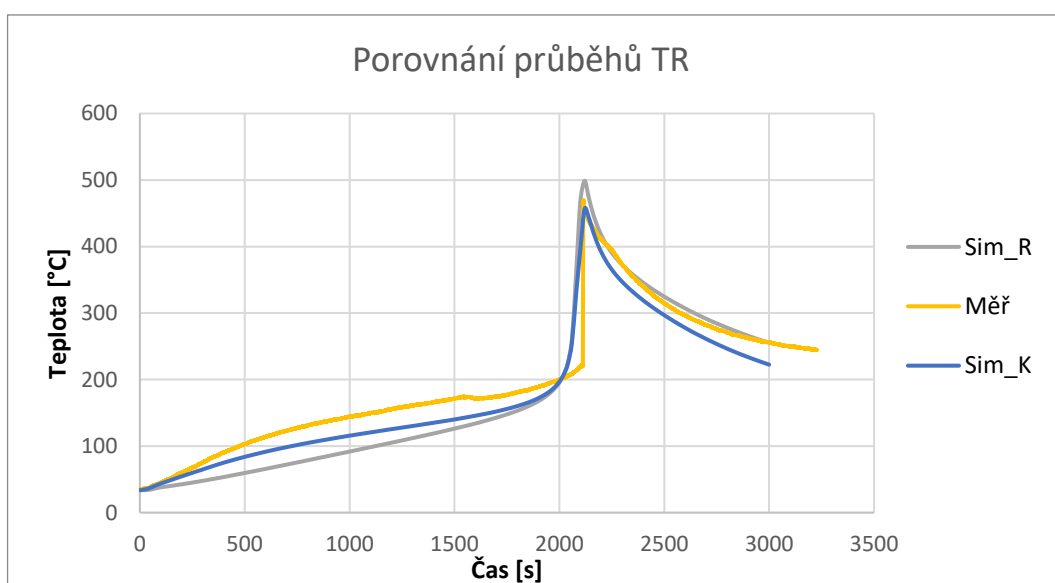


Obrázek 42: Porovnání simulovaného a měřeného teplotního průběhu TR

Topné těleso

Výše uvedené simulace TR používaly pro ohřev topné těleso, tak jak tomu bylo u reálného měření, které bylo v simulaci řízeno rovnicí popisující teplotní vývoj tělesa v čase. Předpis teplotní závislosti na čase $T[^\circ\text{C}] = -3,56\text{E} - 05 \left[\frac{^\circ\text{C}}{\text{s}^2}\right] * t^2[\text{s}^2] + 0,18093294 \left[\frac{^\circ\text{C}}{\text{s}}\right] * t[\text{s}] + 86,977[^\circ\text{C}]$, byl sestaven na základě naměřených teplot u tohoto tělesa během provedeného experimentu.

Druhou možností, jak řídit spuštění TR v simulaci je nastavit topnému tělesu fixní hodnotu teploty. Hodnota byla nastavena na 220 °C, což je teplota, která obecně přibližně odpovídá teplotě spouštějící TR pro tento konkrétní typ akumulátoru a je nepříliš vzdálená od hraniční teploty nastavené pro topné těleso během experimentu.



Obrázek 43: Porovnání měřeného a simulovaných teplotních průběhů TR

Vyhodnocení

Při pohledu na průběh výchozího nastavení thermal abuse modelu je jasné že výchozí hodnoty jsou nevyhovující a bylo nutné tyto hodnoty optimalizovat. Nové nastavení se svým teplotním průběhem již přibližuje reálnému chování. Při nahrazení časově proměnné hodnoty teploty u topného tělesa za fixní hodnotu, se článek zpočátku zahříval rychleji neboť mělo topné těleso vysokou teplotu hned od startu simulace, díky tomu bylo dosaženo optimálnějších výsledků a model se tak více podobal reálnému průběhu, jak je vyobrazeno na Obrázek 43. První nastavení však lépe opisuje teplotní průběh během chladnutí baterie po skončení TR. Během reálného měření je článek vystaven mnoha vlivům. Při provádění experimentu byla například prováděna zkouška funkčnosti a některé další měření, což může jistým způsobem mírně ovlivnit charakteristický průběh z provedeného měření. Časové průběhy obou způsobů ohřevu, se podobají průběhu reálnému. Teplotní diference mezi jednotlivými průběhy jsou před iniciací TR větší, ale v momentě této iniciace se teploty téměř shodují.

Použité přístroje

Datalogger GRAPHTEC GL840-WV

Zdroj elektrického napětí

Regulátor

Topné těleso

7. ZÁVĚR

V této práci byly popsány základní informace týkající se baterií Li-ion 18650, se zaměřením na s nimi spojenou problematiku generování tepla. Větší část teoretické části byla zaměřena na teplotní management a různé druhy zneužití baterií. Byly zde popsány pracovní teploty akumulátoru, vliv vysokých i nízkých teplot, vznik TR spolu s jeho jednotlivými fázemi a důsledky špatného tepelného managementu, ale také opatření, které jsou přijímána, aby bylo minimalizováno riziko vzniku požárů či jiných negativních scénářů. Rovněž jsou v této kapitole rozebrány možnosti modelování Li-ion baterií.

Po teoretickém seznámení se s daným tématem a jeho problematikou, následuje praktická část. Praktická část je zde rozdělena na dvě části, přičemž každá část se skládá z provedení měření, vytvoření simulovaného modelu, jehož chování by se mělo co nejvíce přiblížit realitě a z vyhodnocení dosažených výsledků.

První část praktické části byla zaměřena na monitorování teplotního vývoje při nabíjení a vybíjení cylindrického lithno-iontového článku 18650 MG1 pro několik různých zatížení. Následně byl vytvořen model článku v prostředí Ansys Fluent a pomocí získaných dat proběhla optimalizace a ověření správnosti. Při porovnání měřených a simulovaných průběhů jsou znatelné určité odchylky. Tyto odchylky mohou být způsobeny například faktem, že je reálné měření zatíženo spoustou ovlivňujících faktorů, které jsou velmi proměnné. Vzhledem k velikosti odchylek lze ale prohlásit, že vytvoření simulovaného článku proběhlo úspěšně.

Druhá část se zabírala experimentálním měřením, provedeného opět u cylindrického lithno-iontového článku 18650 MG1. Tentokrát ale zvyšování teploty článku neprobíhalo prostřednictvím vybíjení, nýbrž byl externě zahříván pomocí topného tělesa. Teplota článku nyní dosahovala mnohem vyšších teplot, což vedlo k iniciaci TR. V dalším kroku proběhlo vytvoření a nastavení nového modelu, aby odpovídal provedenému experimentu. Po nastavení všech potřebných parametrů proběhlo odsimulování daného jevu. Simulace proběhla pro dva různé scénáře. Jeden scénář, kdy mělo topné těleso konstantní teplotu a druhý, kdy teplota tělesa byla časově proměnná a postupně rostla. Při porovnání výsledků jsou opět přítomny jisté odchylky u vývoje teploty článku, ale simulovaný průběh TR, zde poměrně odpovídá reálné situaci jak z časového hlediska, tak i dosaženou teplotou.

Rozebráním dané problematiky v rámci teoretické části, provedením příslušných experimentů, vytvořením modelů v prostředí Ansys Fluent, provedením simulací a porovnáním výsledků z experimentů a simulací byly splněny cíle a požadavky na tuto diplomovou práci.

LITERATURA

- [1] The lithium-ion battery [online]. [vid. 2023-04-19]. Dostupné z: <https://www.mantruckandbus.com/en/company/glossary/the-lithium-ion-battery.html>
- [2] Typy a druhy akumulátorů – Li-ion akumulátor, Ni-MH akumulátor, Li-Po akumulátor [online]. [vid. 2023-04-19]. Dostupné z: <https://www.tme.eu/cz/news/library-articles/page/44796/typy-a-druhy-akumulatoru-li-ion-akumulator-ni-mh-akumulator-li-po-akumulator/>
- [3] REDAKCE. Li-ion baterie: principy, provoz, rady (1.část). Cnews.cz [online]. 15. duben 2011 [vid. 2023-04-19]. Dostupné z: <https://www.cnews.cz/li-ion-baterie-principy-provoz-rady-1-cast/>
- [4] BHUTADA, Govind. The Six Major Types of Lithium-ion Batteries: A Visual Comparison. *Elements by Visual Capitalist* [online]. 18. duben 2023 [vid. 2023-12-19]. Dostupné z: <https://elements.visualcapitalist.com/the-six-major-types-of-lithium-ion-batteries/>
- [5] ENERGY, Dragonfly. A Guide To The 6 Main Types Of Lithium Batteries. *Dragonfly Energy* [online]. 13. prosinec 2022 [vid. 2023-12-19]. Dostupné z: <https://dragonflyenergy.com/types-of-lithium-batteries-guide/>
- [6] COLTHORPE, Andy. Comparing six types of lithium-ion battery and their potential for BESS applications. *Energy-Storage.News* [online]. 10. červenec 2023 [vid. 2023-12-19]. Dostupné z: <https://www.energy-storage.news/comparing-six-types-of-lithium-ion-battery-and-their-potential-for-bess-applications/>
- [7] BU-205: Types of Lithium-ion. *Battery University* [online]. 18. září 2010 [vid. 2023-12-19]. Dostupné z: <https://batteryuniversity.com/article/bu-205-types-of-lithium-ion>
- [8] BU-301a: Types of Battery Cells. *Battery University* [online]. 10. září 2010 [vid. 2023-04-19]. Dostupné z: <https://batteryuniversity.com/article/bu-301a-types-of-battery-cells>
- [9] *How does a lithium-Ion battery work? | Let's Talk Science* [online]. 23. září 2019 [vid. 2023-12-19]. Dostupné z: <https://letstalkscience.ca/educational-resources/stem-explained/how-does-a-lithium-ion-battery-work>
- [10] BERTHOLD, Emma. Lithium-ion batteries. *Curious* [online]. 15. březen 2016 [vid. 2023-12-19]. Dostupné z: <https://www.science.org.au/curious/technology-future/lithium-ion-batteries>
- [11] GHAEEMINEZHAD, Nourallah, Zhisheng WANG a Quan OUYANG. A Review on lithium-ion battery thermal management system techniques: A control-oriented analysis. *Applied Thermal Engineering* [online]. 2023, 219, 119497 [vid. 2023-12-19]. ISSN 1359-4311. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431122014272>

- [12] MATTHIEU. Thermal management of li-ion batteries. *WATTALPS - Advanced Lithium Power System* [online]. 31. květen 2023 [vid. 2023-12-19]. Dostupné z: <https://www.wattalps.com/thermal-management-of-li-ion-batteries/>
- [13] Battery Thermal Management [online]. [vid. 2023-04-19]. Dostupné z: <https://www.mpoweruk.com/thermal.htm>
- [14] BURHEIM, Odne Stokke, Morten Andreas ONSRUD, Jon G. PHAROAH, Fride VULLUM-BRUER a Preben J. S. VIE. Thermal Conductivity, Heat Sources and Temperature Profiles of Li-Ion Batteries. *ECS Transactions* [online]. 2014, 58(48), 145–171 [vid. 2023-12-19]. ISSN 1938-5862, 1938-6737. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/05848.0145ecst>
- [15] Heat Generation in a Cell. *Battery Design* [online]. [vid. 2023-12-19]. Dostupné z: <https://www.batterydesign.net/heat-generation-in-a-cell/>
- [16] Mohd Khair HASSAN a Babul Salam KSM IBRAHIM. Simplified Heat Generation Model for Lithium ion battery used in Electric Vehicle. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2013, 53(1), 012014. ISSN 1757-899X. Dostupné z: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/53/1/012014>
- [17] HAMPTON, Melissa. How Does Temperature Affect the Safety of Lithium-Ion Batteries? [online]. [vid. 2023-04-19]. Dostupné z: <https://blog.storemasta.com.au/how-does-temperature-affect-the-safety-of-lithium-ion-batteries>
- [18] *Lithium ion battery conditions* [online]. [vid. 2023-12-19]. Dostupné z: <https://consumer.huawei.com/za/support/battery-charging/lithium-ion-battery/>
- [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. ISSN 1002-0071. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002007118307536>
- [20] Fig. 2. Lithium ion battery life vs. temperature and charging rate... ResearchGate [online]. [vid. 2023-04-19]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Lithium-ion-battery-life-vs-temperature-and-charging-rate-36-39-44-45_fig2_260030309
- [21] How Does Temperature Affect Battery Performance? | Greentech Renewables [online]. 31. srpen 2020 [vid. 2023-04-19]. Dostupné z: <https://www.greentechrenewables.com/article/how-does-temperature-affect-battery-performance>
- [22] VRÁNKOVÁ, Kateřina. Lithiové baterie a požární bezpečnost. *ECOBAT* [online]. 16. září 2021 [vid. 2023-12-19]. Dostupné z: <https://www.ecobat.cz/2021/09/16/lithiove-baterie-a-pozarni-bezpecnost/>
- [23] *Průvodce bezpečným skladováním Li-Ion baterií* [online]. [vid. 2023-12-19]. Dostupné z: <https://www.denios.cz/servis/denios-know-how/pruvodce-bezpecnym-skladovanim-li-ion-baterii>

- [24] VALIPODTECH. Thermal Runaway in Lithium-ion battery: 12 stages of event. Medium [online]. 29. květen 2023 [vid. 2024-05-14]. Dostupné z: <https://medium.com/@valipodtech/thermal-runaway-in-lithium-ion-battery-12-stages-of-event-26df02f1839a>
- [25] What is lithium battery thermal runaway? [online]. 23. červen 2023 [vid. 2024-05-14]. Dostupné z: <https://www.s-firefighting.com/what-is-lithium-battery-thermal-runaway/>
- [26] *Stages of failure in Lithium-Ion Batteries* [online]. [vid. 2023-12-19]. Dostupné z: <https://sinovoltaics.com/energy-storage/battery-failures/stages-of-failure-in-lithium-ion-batteries/>
- [27] HUANG, Wensheng, Xuning FENG, Xuebing HAN, Weifeng ZHANG a Fachao JIANG. Questions and Answers Relating to Lithium-Ion Battery Safety Issues. *Cell Reports Physical Science* [online]. 2021, 2, 100285. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/348637271_Questions_and_Answers_Relating_to_Lithium-Ion_Battery_Safety_Issues
- [28] NAHA, Arunava, Ashish KHANDELWAL, Samarth AGARWAL, Piyush TAGADE, Krishnan HARIHARAN, Anshul KAUSHIK, Ankit YADU, Subramanya KOLAKE, Seongho HAN a Bookeun OH. Internal short circuit detection in Li-ion batteries using supervised machine learning. *Scientific Reports* [online]. 2020, 10. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/338862606_Internal_short_circuit_detection_in_Li-ion_batteries_using_supervised_machine_learning
- [29] Internal Short Circuit in a Lithium-Ion Battery. *COMSOL* [online]. [vid. 2023-12-19]. Dostupné z: <https://www.comsol.com/model/internal-short-circuit-in-a-lithium-ion-battery-34891>
- [30] YAMANAKA, Takumi, Yoichi TAKAGISHI, Yasufumi TOZUKA a Tatsuya YAMAUE. Modeling lithium ion battery nail penetration tests and quantitative evaluation of the degree of combustion risk. *Journal of Power Sources* [online]. 2019, 416, 132–140 [vid. 2023-12-19]. ISSN 0378-7753. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775319300588>
- [31] AIELLO, Luigi, Gregor GSTREIN, Simon ERKER, Bernhard KALTENEGGER, Christian ELLERSDORFER a Wolfgang SINZ. Optimized Nail for Penetration Test on Lithium-Ion Cells and Its Utilization for the Validation of a Multilayer Electro-Thermal Model. *Batteries* [online]. 2022, 8(4), 32 [vid. 2023-12-19]. ISSN 2313-0105. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2313-0105/8/4/32>
- [32] ZHANG, Guangxu, Xuezhe WEI, Siqi CHEN, Jiangong ZHU, Guangshuai HAN a Haifeng DAI. Revealing the Impact of Slight Electrical Abuse on the Thermal Safety Characteristics for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Energy Materials* [online]. 2021, 4(11), 12858–12870 [vid. 2023-12-19]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsaem.1c02537>

- [33] XIA, Quan, Yi REN, Zili WANG, Dezhen YANG, Peiyu YAN, Zeyu WU, Bo SUN, Qiang FENG a Cheng QIAN. Safety risk assessment method for thermal abuse of lithium-ion battery pack based on multiphysics simulation and improved bisection method. *Energy* [online]. 2023, 264, 126228 [vid. 2023-12-19]. ISSN 0360-5442. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544222031140>
- [34] *How to Design a Battery Management System (BMS) | Article | MPS* [online]. [vid. 2023-12-19]. Dostupné z: <https://www.monolithicpower.com/how-to-design-a-battery-management-system-bms>
- [35] PACCHA-HERRERA, Edwin, Williams CALDERÓN-MUÑOZ, Marcos ORCHARD, Francisco JARAMILLO MONTOYA a Kamal MEDJAHER. Thermal Modeling Approaches for a LiCoO₂ Lithium-ion Battery—A Comparative Study with Experimental Validation. *Batteries* [online]. 2020, 6, 40. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2313-0105/6/3/40>
- [36] *Computational Fluid Dynamics (CFD) - Ultimate Guide | SimScale* [online]. [vid. 2023-12-19]. Dostupné z: <https://www.simscale.com/docs/simwiki/cfd-computational-fluid-dynamics/what-is-cfd-computational-fluid-dynamics/>
- [37] A Comprehensive Review of Lithium-Ion Batteries Modeling, and State of Health and Remaining Useful Lifetime Prediction [online]. [vid. 2023-12-19]. Dostupné z: <https://ieeexplore.ieee.org/ielx7/6287639/9668973/09944663.pdf?tp=&arnumber=9944663&isnumber=9668973&ref=>
- [38] *05.-FGD-GAIKINDO-Kendaraan-Listrik-23-07-2019.pdf* [online]. [vid. 2023-12-19]. Dostupné z: <https://www.gaikindo.or.id/wp-content/uploads/2019/07/05.-FGD-GAIKINDO-Kendaraan-Listrik-23-07-2019.pdf>
- [39] *Characterization of Crystalline structures – SEM-EBSD vs TEM-PED - EAG Laboratories* [online]. [vid. 2023-12-19]. Dostupné z: <https://www.eag.com/blog/characterization-of-crystalline-structures-sem-ebsd-vs-tem-ped/>

SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK

Zkratky:

VUT	Vysoké učení technické v Brně
Li-ion	Lithno-iontová
TR	Thermal runaway
SOC	Stav nabití (State of charge)
SOH	Stav zdraví (State of health)
LCO	LiCoO ₂
LMO	LiMn ₂ O ₄
NMC	LiNiMnCoO ₂
LFP	LiFePO ₄
NCA	LiNiCoAlO ₂
LTO	Li ₂ TiO ₃
Li	Lithium
ISC	Vnitřní zkrat (Internal Short Circuit)
BMS	System managementu baterie (Battery Management System)
AFE	Analogový front-end
MOSFET	Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor
MCU	Mikrokontrolér
AD	Analogově-digitální
ESR	Ekvivalentní sériový odpor (Equivalent series resistance)
OV	Přepětí
UV	Podpětí
OC	Nadproud
SC	Zkrat
OT	Přehřátí
UT	Podchlazení
BTMS	System teplotního managementu baterie (Battery Thermal Management System)
PCM	Fázová přeměna
MSMD	Multi-scale multi-domain
ECM	Ekvivalentní obvod
NTGK	Newman, Tiedemann, Gu a Kim model
CFD	Výpočetní dynamika tekutin (Computational fluid dynamics)
RUL	Zbývající užitečný čas (Remaining useful life)
ROEM	Elektrochemické modely redukovaného řádu (Reduced-order electrochemical model)

P2D	Pseudodvourozměrný
LTSM	Dlouho-krátkodobá paměť (Long short-term memory)
SVM	Metoda s podpůrnými vektory (Support vector machines)
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
EBSD	Difrakce zpětného rozptylu elektronů

Symbols:

\dot{Q}	Tepelný tok	(W)
I	elektrický proud	(A)
U	Elektrické napětí	(V)
U_{oc}	napětí naprázdno	(V)
T_{ref}	referenční teplota	(K)
T	teplota článku	(K)
α	stupeň konverze	(-)
A	preexponenciální faktor reakce	(s ⁻¹)
E	aktivační energie reakce	(J/mol)
R	univerzální plynová konstanta	(-)
m, n	parametry řádu reakce	(-)
\dot{q}_{abuse}	rychlost vzniku tepla	(W/m ³)
HW	měrné uvolněné teplo	(J/m ³)
P_c	Pozitivní kolektor	(-)
N_c	Negativní kolektor	(-)
P_e	Pozitivní elektroda	(-)
N_e	Negativní elektroda	(-)
S	Separátor	(-)