

ČESKÁ ELEKTROTECHNICKÁ SPOLEČNOST PRAHA

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

43. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

BLANSKO 2022

ČESKÁ ELEKTROTECHNICKÁ SPOLEČNOST PRAHA
VUT V BRNĚ

43. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

www.nzee.cz

BLANSKO 2022

Organizační výbor konference:

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
Ing. Ladislav Chladil, Ph.D.
Gabriela Dominiková
Ing. Jiří Libich, Ph.D.
Ing. Jana Zimáková

Programový výbor konference:

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
doc. Ing. Zdeněk Dostál, CSc.
Ing. Ladislav Chladil, Ph.D.
prof. Ing. Jiří Kazelle, CSc.
prof. Ing. Dušan Kudelas, Ph.D.
doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.
prof. Ing. Peter Tauš, Ph.D.
doc. Ing. Jiří Vaněk, Ph.D.
prof. RNDr. Petr Vanýsek, CSc.

Výbor recenzentů:

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
doc. Ing. Zdeněk Dostál, CSc.
Ing. Ladislav Chladil, Ph.D.
prof. Ing. Dušan Kudelas, Ph.D.
doc. Ing. Petr Křivík, Ph.D.
doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.
Ing. Pavel Šimon, CSc.
prof. Ing. Peter Tauš, Ph.D.

ISBN 978-80-02-02972-4

43. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Tato publikace obsahuje zkrácená znění původních sdělení a některých referátů přednesených na mezinárodní konferenci 43. Nekonvenční zdroje elektrické energie uspořádané v Blansku ve dnech 22. – 24. června 2022 Českou elektrotechnickou společností (UOS pro chemické zdroje elektrické energie) a Fakultou elektrotechniky a komunikačních technologií VUT v Brně.

Textové podklady jednotlivých příspěvků byly pořizovány přímo z originálů dodaných autory. Z tohoto důvodu vydavatel neodpovídá za jazykovou ani věcnou správnost uveřejněných textů.

OBSAH SBORNÍKU

T. Binar, J. Zimáková, P. Bača, J. Maxa a J. Folk: Účinky teploty okolí na vlastnosti olověného akumulátoru	6
D. Capkova, T. Kazda, M. Almasi, P. Cudek a A. Strakova Fedorkova: Enhancement of Electrochemical Properties of Lithium-Sulfur Batteries by Infiltration of Soluble Sulfur ...	10
O. Čech, T. Kazda, L. Chladil a P. Čudek: Příprava a charakterizace sodného titanátu pro sodno-iontové akumulátory	14
L. Gabániová, D. Kudelas a P. Tauš: Numerical Simulation of the New Shape of Ground Collectors and Comparison of Their Performance with Meander Geometry in Slovak Conditions	18
P. Guricová a T. Kazda: Regenerácia katódového materiálu typu NMC	22
H. Hálová a L. Chladil: Perspektivní materiály pro vysokonapěťové katody Li-ion akumulátorů s nízkým obsahem kobaltu	26
L. Horák a J. Kazelle: „Zelená“ epoxidová pryskyřice vyrobená z obnovitelných zdrojů	30
P. Hrzina: Sada parametrizačních testů pro nastavení bms u známých i neznámých lithiových baterií	34
L. Chladil a O. Čech: Velkokapacitní ukládání elektrické energie - možnosti a realizované projekty	39
K. Jandová a R. Stranak: Návrh malého fotovoltaického systému pro zavlažování	44
K. Jaššo, M. Šedina a T. Kazda: The Evolution of Electric Vehicles	48
T. Kazda, P. Beneš a M. Šedina: Porovnání SOC a SOE u elektromobilu a vliv těchto parametrů na dojezd při menší úrovni nabití	53
O. Klvač, T. Kazda, Y. Fam a L. Novák: SEM mikromanipulátor jako proudový kolektor při in-situ analýze elektrochemických článků	57
V. Knap, A. Pražanová and D.-I. Stroe: Offline State-of-Health Estimation Method for Lithium-ion Batteries in LEO Cubesats	61
P. Křivík, P. Bača a J. Kazelle: Změny impedance Li-ion článku v průběhu vybíjení	65
J. Libich, J. Máca, A. Šimek, M. Sedlaříková a P. Čudek: Perspektiva baterií lithium-vzduch	69
J. Máca, J. Libich, K. Jaššo: Ukládání elektrické energie pomocí stlačeného plynu	73
M. Mačák, T. Kazda a P. Vyroubal: Numerické modelovanie objemových zmien v lítium-iónových batériách	77
S. Gavranović, J. Pospíšil, V. Novák a P. Vanýsek: Monokrystaly perovskitu pro přeměnu energie slunečního záření	81
M. Patsch a P. Pilát: Conceptual Design of a Small Device for Energy Recovery of Waste from the Automotive Industry	85

J. Pospíšil: Energy in the Period of Major Transformation - Stability of the Electrical System - Study of Connectivity of Renewable Sources	91
A. Pražanová a V. Knap: Ekonomická náročnost recyklace lithium-iontových baterií z elektromobilů	95
T. Reichl, V. Knap a P. Hrzina: Equilibrium Thermodynamic Properties and its New Rating for Lithium-ion Battery	99
M. Řípa: Diagnostika na tokamaku	103
P. Seroiszka a Z. Hradílek: Analýza poškozených fotovoltaických panelů pomocí MCA metody	108
D. Strachala, J. Hylský a J. Vaněk: Návrh perovskitového fotovoltaického článku $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ se zvýšenou odolností proti vlhkosti	113
M. Šedina a T. Kazda: Measuring Battery Under Constant Load	116
Z. Štubianová, O. Klvač a P. Guricová: Viacrozmerná 3d analýza plochých baterií	120
J. Teichman, P. Pečený, R. Fajtl: Digitální dvojče v prostředí Ansys	124
J. Valíčková, E. Maršálková, Š. Zezulka a J. Kotlík: Ovládnou vodní ekosystémy v České republice odolat účinkům adaptogenů?	128
J. Vaněk, M. Herman a P. Maule: Vliv prostředí na teplotu a elektrickou produkci fotovoltaických panelů	132
P. Vanýsek: Co se instruktor naučí a dozví při výuce o zdrojích energie	136
P. Vyroubal, T. Kazda a M. Mačák: Modelování Thermal Runaway jevu v Lithium-iontových bateriích	141
J. Zimáková, P. Bača, D. Malyi, T. Zbožínek a T. Binar: Thermal Runaway efekt u olověných akumulátorů	145

ÚČINKY TEPLoty OKOLÍ NA VLASTNOSTI OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU

T. Binar, J. Zimáková*, P. Bača, J. Maxa a J. Folk

*Department of Electrotechnology, Brno University of Technology, Faculty of Electrical Engineering and Communication, 616 00 Brno, Czech Republic, *e-mail: zimakova@vut.cz*

Abstract

This work deals with the study of the influence of ambient temperature on the resulting properties of a lead-acid battery. In addition to the optimum ambient temperature, the tested battery is also exposed to temperatures of + 70 ° C and -40 ° C. The measured data are used to optimize the 3D model of the lead-acid battery, which will serve as a tool for optimizing its storage and operating conditions.

Úvod

Při vývoji pokročilých baterií pro aplikace pro pohon elektrických vozidel je vyžadována vysoká hustota energie, hustota výkonu a dlouhá životnost. Ve vysoce nabité baterii složené z modulárních článků se množství tepla generovaného v článku v důsledku ohmických ztrát, polarizace a produkce entropie stává patrným během cyklických procesů. Pokud vnitřní teplo není správně odváděno, dochází ke zvýšení teploty uvnitř článku. Zvýšení teploty článku může ovlivnit fyzikální a chemické vlastnosti elektrody, elektrolytu a jednotlivých součástí článku. Charakteristiky nabíjení a vybíjení, výkon článku a životnost článku mohou být také ovlivněny změnami teploty. Například nárůst teploty v olověných bateriích během procesu nabíjení je obvykle kritickým faktorem, který způsobuje, že nabíjecí proud se stává nestabilním. Kromě toho může proud vzrůst do té míry, že je mimo kontrolu, což vede k poškození baterie a nabíjecího zařízení. Také elektrolyt (vodný roztok kyseliny sírové) může být při vyšších teplotách více korozivní. To může způsobit ztrátu kapacity článku a snížení životnosti. Bylo také zjištěno, že aktivní materiál (PbO_2) v kladné elektrodě se rozkládá do různých forem v závislosti na změnách teploty. Tepelné účinky během cyklování v olověných bateriích mohou být důležitým faktorem vedoucím k postupné ztrátě kapacity aktivního materiálu. [1]

Baker, Gidaspow a Wason zkoumali obecné tepelné chování palivových článků a baterií a související matematické techniky pro získání analytických řešení pro palivové články a baterie. Analytická metoda je však omezena charakteristikou matematických funkcí a okrajovými podmínkami. [2]

V této práci vycházíme z poznatků výše citovaných autorů. Naším cílem je vytvořit 3D model olověného akumulátoru, který bude sloužit k simulaci účinků vnějších podmínek (především teplota okolí) na jeho výsledné vlastnosti.

Experiment

Testovaný akumulátor

Před vytvořením 3D modelu byl podroben testování komerčně dodávaný akumulátor. Výsledky zkušebních měření pak slouží jako srovnávací data při vyhodnocování výsledků simulací. Pro

zkušební metody byl vybrán olověný akumulátor od značky ZAP určený pro startování automobilu značky Land Rover. Daný akumulátor je vyrobený technologií Ca/Ca (Vápník-Vápník), což znamená, že konstrukce desek je legována vápníkem. Daný akumulátor je zcela nabit, pokud je napětí na svorkách víc jak 12,6 V a hustota elektrolytu má ve všech článcích hodnotu $1,28 \text{ g/cm}^3$. [3]

Na Obr. 1 je zobrazen testovaný olověný akumulátor.

Parametry pro testovaný akumulátor:

Výrobce:	ZAP
Označení:	574 12
Jmenovité napětí:	12 V
Kapacita akumulátoru:	74 Ah
Test za studena dle EN:	680 A
Uspořádání článků:	0 – v řadě, + kontakt vpravo
Hmotnost:	16 kg



Obr. 1: Olověný akumulátor ZAP Plus 74 Ah určený pro zkušební metody.

Testování dle normy ČSN EN 50342

Nabíjení olověného akumulátoru - akumulátor se vždy před začátkem testování musí plně nabít. Pro testovací olověný akumulátor se vypočítal nabíjecí proud, který se používá při každém nabíjení, pokud jednotlivý test nestanoví jinak.

Jmenovitá kapacita v této normě je C_{20} a výrobce jí udává jako jmenovitou kapacitu C_{20} [Ah].

$$I_{20} = \frac{C_{20}}{20} [A] \quad (1)$$

Nabíjecí proud pro testovaný olověný akumulátor se dopočítá z konstantního vybíjecího proudu I_{20} [A]. Dle normy je nabíjecí proud $5 \cdot I_{20}$ [A].

Kontrola kapacity C_e - před začátkem testu kontroly kapacity se musí testovaný akumulátor nabít do stavu plné kapacity. Po dobití akumulátoru musí daný test začít nejdříve za 1 hodinu a nejpozději do 5 hodin po ukončení nabíjení.

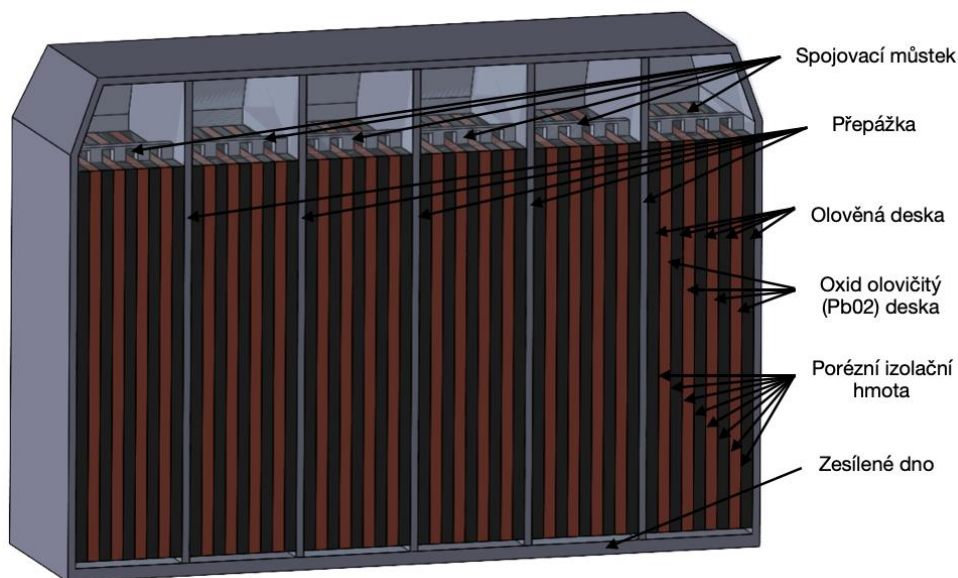
Test kontroly kapacity C_e se provádí vybíjením akumulátoru proudem I_{20} [A], který se musí po celou dobu trvání testu udržovat konstantní s přesností 1 % jmenovité hodnoty. Test se ukončí při poklesu svorkového napětí na 10,50 V. Po celou dobu průběhu testu se zaznamenává doba t [h].

Test výkonu při roztáčení - tento test zjišťuje, po jakou dobu dokáže olověný akumulátor dodávat velmi vysoké proudy za velmi nízkých teplot. Olověný akumulátor se chladí v chladicí komoře na požadovanou teplotu - 18 °C, po dobu 24 hodin. Po dokončení chlazení akumulátoru se akumulátor vytáhne z chladicí komory, a začne se vybíjet startovacím proudem $I_{cc} = 400 \text{ A}$ po dobu 10 s. Po celou dobu měření se zaznamenává svorkové napětí na akumulátoru.

Po ukončení tohoto 10 s vybíjení se akumulátor nechá 10 s odpočinout a pokračuje se s vybíjením akumulátoru proudem $0,6 \cdot I_{cc} = 240 \text{ A}$. Proud musí být během vybíjení udržován konstantní v rozmezí $\pm 0,5 \%$. Při ukončení testu nesmí poklesnout napětí na akumulátoru na 6 V. Akumulátor by měl být schopen dodávat proud $0,6 \cdot I_{cc}$ minimálně po dobu 90 s.

3D model olověného akumulátoru

V programu SolidWorks se vytvořil reálný olověný akumulátor ZAP Plus 74 Ah, u kterého se budou provádět testy. Olověný akumulátor se skládá z plastového obalu, který má zesílené dno kvůli nosnosti. Dále je tvořen přepážkami, které oddělují jednotlivé články. Tento akumulátor má 6 článků po napětí 2 V. Jednotlivé články obsahují olověné desky, na kterých je porézní izolační hmota a mezi jednotlivými izolačními hmotami je vrstva oxidu PbO_2 . Jednotlivé olověné desky jsou spojeny propojovacím můstkem. Dále všechny články jsou zality kyselinou sírovou, která funguje jako elektrolyt, který má schopnost vést elektrický proud mezi elektrodami. Na Obr. 2 je zobrazen vytvořený 3D model s popisy jednotlivých částí.



Obr. 2: Popis modelu reálného akumulátoru vymodelovaného pomocí programu SolidWorks.

Závěr

Optimální teplota pro provoz olověného akumulátoru je 25 °C. S každým překročením této teploty o 8 °C klesá jejich kapacita až o polovinu. [4]

Tato práce se zabývá studiem vlivu okolní teploty na výsledné vlastnosti olověného akumulátoru, přičemž jsou sledovány teploty vysoce překračující optimální hodnotu. Jedná se o teploty +70 °C a -40 °C. Díky takto vysokým teplotám jsme schopni simulovat vnější podmínky při užívání akumulátorů v oblastech mimo střední Evropu. Vysoké teploty také

simulují podmínky, které mohou nastat při nevhodném skladování akumulátorů např. ponecháním ve skladovacím kontejneru na přímém slunci apod.

Zhotovený 3D model pak bude sloužit pro optimalizaci skladovacích a provozních podmínek olověných akumulátorů s ohledem na prodloužení jejich životnosti. Výsledky 3D simulací budou uvedeny v navazujících pracích.

Poděkování

Tato práce byla podporovaná grantem FEKT-S-20-6206 (Materiály a technologie pro elektrotechniku IV).

Literatura

- [1] K.W. CHOI, N.P. YAO: An engineering analysis of thermal phenomena for lead-acid batteries during recharge processes; Argonne national laboratory ANL-77-24, 1977
- [2] B.S. BAKER at all: Advanced Electrochemistry and Electrochemical Engineering, P. Delahay and C.W. Tobias, Eds., Vol. 8, John Wiley and Sons, Inc., (1971)
- [3] Vápníková baterie: klady a zápory, nabíjení a údržba. Alimentations [online]. Copyright © 2019 technoluxpro.com [cit. 2021-12-09]. Dostupné z: <https://technoluxpro.com/cs/akkumulatory/avtomobilnye/kaltsievye.html>
- [4] Battery University: BU-201: How does the Lead Acid Battery Work? [online]. [cit. 2017-06-20]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/lead_based_batteries

ENHANCEMENT OF ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF LITHIUM-SULFUR BATTERIES BY INFILTRATION OF SOLUBLE SULFUR

D. Capkova¹, T. Kazda², M. Almasi³, P. Cudek² a A. Strakova Fedorkova¹

¹ Department of Physical Chemistry, Pavol Jozef Safarik University in Kosice, 04001 Kosice, Slovak Republic

² Department of Electrical and Electronic Technology, Brno University of Technology, 60200 Brno, Czech Republic

³ Department of Inorganic Chemistry, Pavol Jozef Safarik University in Kosice, 04001 Kosice, Slovak Republic

Abstract

Various materials have been reported as an efficient host for sulfur to improve cycle performance and inhibit drawbacks in lithium-sulfur batteries. Metal-organic frameworks with their unique structure can confine polysulfides and restrain the shuttle effect. Microporous metal-organic framework MOF-76(Gd) was synthesized and applied as a support for sulfur in lithium-sulfur batteries. To increase the distribution of sulfur in carbon material, improve the confinement and encapsulation of sulfur, dissolution of sulfur was performed in carbon disulfide in the presence of carbon material. The modification of the electrode material by dissolved sulfur showed enhanced discharge capacity even at a high C-rate. Consequently, the cathode with MOF-76(Gd) and dissolved sulfur exhibited the discharge capacity of 788 mAh g⁻¹ at 0.2 C in the 50th cycle compared to 686 mAh g⁻¹ for the electrode without dissolved sulfur.

Introduction

The growing demand for high-energy energy storage systems requires the development of a new generation of electrical energy storage devices with high theoretical capacity and energy density [1]. The energy density of currently used lithium-ion batteries has proven insufficient in future applications such as portable electronic devices, electric vehicles, aircraft, and satellites. Lithium-sulfur (Li-S) batteries with a theoretical capacity of 1675 mAh g⁻¹ are among the promising candidates to replace lithium-ion batteries [2]. The operating voltage of the Li-S cell is around 2.1 V against lithium which means that the theoretical gravimetric energy density reaches about 3200 Wh kg⁻¹ [3]. The utilization of sulfur provides additional advantages such as its non-toxicity, natural occurrence, and low cost [4].

Nevertheless, the commercialization of Li-S batteries is so far limited by several fundamental challenges. Disadvantages that need to be addressed are the poor electronic conductivity of sulfur and lithium sulfide (Li₂S), low active material utilization, and the bulk expansion of sulfur (~80%) [5]. The multistep reduction process produces higher and lower polysulfides; the higher polysulfides are soluble in the electrolyte, leading to the shuttle effect. The aforementioned problems cause unsatisfactory cycle performance, rapid capacity loss, reduce the amount of active material, and a decline in Coulombic efficiency [6].

Various strategies have been developed to address the above issues. Encapsulation of sulfur in a conductive carbon material with sufficient porosity is one of the possibilities to suppress negative effects [7]. Metal-organic frameworks (MOFs) are one of the most exciting classes of porous materials to be discovered in the past three decades. MOF materials consist of metal ions or clusters bridged by organic linkers to form a final porous robust framework. MOF materials have the advantage of large surface area, controllable, and predictable modifiable pore size. The unique structure of MOFs and high porosity can effectively trap and confine sulfur to suppress the shuttle effect [8, 9]. In order to improve sulfur utilization and confinement, the dissolution method may be performed. The dissolution of sulfur in a solvent (carbon disulfide – CS₂) also relies on capillary force to draw dissolved sulfur into small pores [10].

Herein, metal-organic framework material, gadolinium(III) benzene-1,3,5-tricarboxylate (MOF-76(Gd)) with an exact chemical formula [Gd(BTC)(H₂O)]·DMF (BTC = benzene-1,3,5-tricarboxylate, DMF = N,N'-dimethylformamide) was synthesized and applied as an additive as a host for sulfur in cathode material for Li-S battery. Moreover, carbon material was dissolved in a mixture of CS₂ and sulfur to improve the electrochemical properties of the sulfur cathode.

Experimental

To prepare the composite electrodes, sulfur was dissolved in CS₂ to achieve a 10 wt.% solution and sonicated together with multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs). Subsequently, CS₂ was evaporated at 60 °C while stirring. MOF-76(Gd) and carbon Super P were placed in the mortar and together with dried sulfur and MWCNTs were milled with a pestle. The final mass ratio of sulfur, MOF-76(Gd), carbon Super P, MWCNTs, and PVDF (electrode denoted as S/MOF-76(Gd)/C-composite) was 60:12:12:6:10. A reference electrode without the use of dissolved sulfur was prepared by milling all the components with the same mass ratio and marked as S/MOF-76(Gd)/C-mixture.

The surface structure of the S/MOF-76(Gd)/C-mixture/composite electrodes after pressing was investigated by SEM analysis, the results of which are presented in Fig. 1. Fig. 1 a,b shows SEM images of the S/MOF-76(Gd)/C-mixture electrode at view fields of 104 and 20.8 μm, respectively. The surface morphology of the S/MOF-76(Gd)/C-composite electrode is depicted in Fig. 1 c,d. One can see, that the electrodes are highly porous and the lack of large particles indicates that sulfur is homogeneously distributed in the MOF-76(Gd) and added carbon materials.

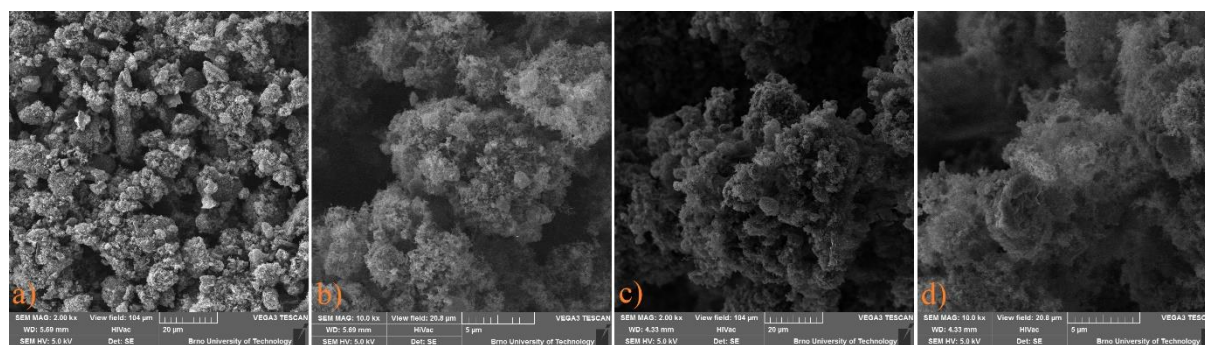


Fig. 1: SEM images of the electrode material S/MOF-76(Gd)/C-mixture (a, b) and S/MOF-76(Gd)/C-composite (c, d) at view fields of 104 and 20.8 μm, respectively.

Electrochemical properties of prepared S/MOF-76(Gd)/C-mixture/composite electrodes were investigated by cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic cycling. The cyclic voltammograms are shown in Fig. 2a. Anodic and cathodic peaks are sharp and stable, with cycle numbers

indicating fast redox kinetics. The S/MOF-76(Gd)/C-composite electrode exhibit a higher current density compared to the S/MOF-76(Gd)/C-mixture electrode indicating higher sulfur utilization and improved sulfur confinement.

Subsequently, the cycle performance of the S/MOF-76(Gd)/C electrodes was carried out at various current densities from 0.2 C to 2 C (see Fig. 2b). The S/MOF-76(Gd)/C-composite electrode exhibits an initial discharge capacity of 735 mAh g⁻¹ at 0.2 C. After 20 cycles at 0.2 C the capacity increases up to 784 mAh g⁻¹ and the capacity retention was 106.6 %. In comparison, the S/MOF-76(Gd)/C-mixture electrode reached the value of 646 mAh g⁻¹ in the first cycle with the capacity retention of 104.2 % after 20 cycles. The discharge capacities at 0.5, 1, and 2 C for the S/MOF-76(Gd)/C-composite electrode were 676, 581, and 432 mAh g⁻¹, respectively. When the current density shifts stepwise back from 2 C to 0.2 C, the discharge capacity at the 50th cycle at 0.2 C was 788 mAh g⁻¹. The Coulombic efficiency despite the multi-current density testing was around 96.8 % for the S/MOF-76(Gd)/C-composite electrode and 96.1 % for the S/MOF-76(Gd)/C-mixture electrode. The discharge capacity of the S/MOF-76(Gd)/C-composite electrode is highly stable, with a capacity retention of 107.2 % in the 50th cycle and 106.2 % for the S/MOF-76(Gd)/C-mixture electrode. Charge and discharge profiles at different current densities are illustrated in Fig. 2c,d. The shown charge/discharge curves are the last cycles of each current density. High and low voltage plateaus are clearly visible at all C-rates. With the increase of current density, the suppression of plateaus is improved. These plateaus are suppressed for the S/MOF-76(Gd)/C-mixture electrode suggesting higher polarization and lower sulfur utilization.

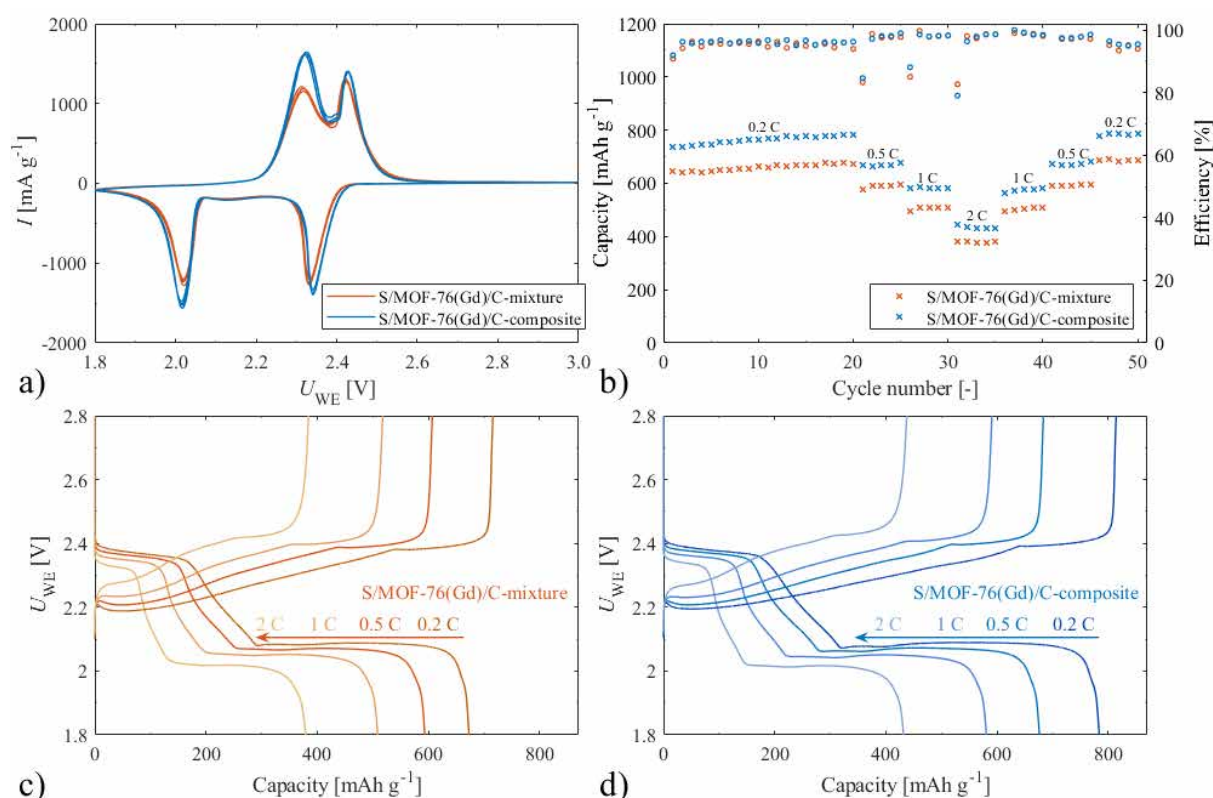


Fig. 2: a) Cyclic voltammograms of the S/MOF-76(Gd)/C-mixture and S/MOF-76(Gd)/C-composite electrodes at scan rate of 0.1 mV s⁻¹; b) Galvanostatic cycling of the S/MOF-76(Gd)/C-mixture/composite electrodes at various C-rates; Charge/discharge profiles of the S/MOF-76(Gd)/C c) mixture and d) composite electrodes.

Conclusions

Application of metal-organic framework MOF-76(Gd) as a host for sulfur in Li-S battery cells was demonstrated. The unique structure of MOF material can improve stability of the electrode, electrochemical kinetics, reversibility, and inhibit polysulphide shuttle. In addition, dissolution of sulfur in a solvent increased sulfur utilization and with a combination of MOF-76(Gd) improved sulfur confinement. The electrode in the composition of S/MOF-76(Gd)/C-composite showed enhanced electrochemical performance and the capacity retention at 0.2 C after fifty cycles was 107.2 %. This work provides an insight into the application of MOF materials in Li-S batteries and the preparation of composite electrode material by the dissolution of sulfur in carbon disulfide.

Acknowledgments

This research was sponsored by the following projects: APVV-20-0138, Development of Novel 3D Materials for Post Lithium Ion Batteries with High Energy Density; APVV-20-0111, Towards Lithium Based Batteries with Improved Lifetime; iCoTS No. 313011V334, Innovative Solutions for Propulsion, Power and Safety Components of Transport Vehicles; vvgp-pf-2021-1756, Development of Electrode Materials for Lithium-sulfur Batteries; VEGA 1/0074/17, Nanomaterials and Nanostructured Layers with Specific Functionality, VEGA 1/0294/22, Porous Coordination Polymers for Environmental Applications, and specific graduate research of the Brno University of Technology No. FEKT-S-20-6206.

References

- [1] X. ZHANG et al., Nanostructured energy materials for electrochemical energy conversion and storage: a review, *J. Energy Chem* 25 (2016) 967.
- [2] M. WANG et al., Multifactorial engineering of biomimetic membranes for batteries with multiple high-performance parameters, *Nat Commun* 13 (2022) 278.
- [3] T. KAZDA et al., Lithium-sulphur batteries based on biological 3D structures, *J. Solid State Electrochem* 22 (2017) 537–546.
- [4] H. ZHAO et al., A review on anode for lithium-sulfur batteries: Progress and prospects, *Chem Eng J.* 347 (2018) 343–365.
- [5] L. WANG et al., To effectively drive the conversion of sulfur with electroactive niobium tungsten oxide microspheres for lithium–sulfur battery, *Nano Energy* 77 (2020) 105173.
- [6] J. WANG et al., Suppressing the shuttle effect and dendrite growth in lithium–sulfur batteries, *ACS Nano* 14 (2020) 9819–9831.
- [7] X. WANG et al., Interface polymerization synthesis of conductive polymer/graphite oxide@sulfur composites for high rate lithium-sulfur batteries, *Electrochimica Acta* 155 (2015) 54–60.
- [8] D. CAPKOVA et al., Metal-organic framework MIL-101(Fe)–NH₂ as an efficient host for Sulphur storage in long-cycle Li–S batteries, *Electrochim. Acta* 354 (2020), 136640.
- [9] D. CAPKOVA et al., Influence of metal-organic framework MOF-76(Gd) activation/carbonization on the cycle performance stability in Li-S battery, *J. Energy Storage* 51 (2022) 104419.
- [10] S. LI et al., Encapsulation methods of sulfur particles for lithium-sulfur batteries: A review, *Energy Storage Mat* 34 (2021) 107-127.

PŘÍPRAVA A CHARAKTERIZACE SODNÉHO TITANÁTU PRO SODNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY

O. Čech, T. Kazda, L. Chladil a P. Čudek

Ústav Elektrotechnologie, Fakulta Elektrotechniky a komunikačních technologií, VUT v Brně

Abstract

In this article we would like to discuss the current situation in the field of sodium-ion batteries and their prospects. Furthermore, the synthesis of an electroactive material for negative electrodes - sodium titanate - will be presented. Structural characterization by XRD and initial results of electrochemical characterization of the prepared material will be presented.

Úvod

Znečištění ovzduší, změna klimatu a vyčerpání fosilních paliv se v poslední době stávají pro lidstvo obrovskou výzvou, a proto je využívání obnovitelných zdrojů energie, jako je solární a větrná energie, stále důležitější pro dlouhodobě udržitelný rozvoj. Blízkou výzvou je nalezení bezpečného, levného a dlouhodobého systému skladování energie, který by umožnil bezproblémovou integraci obnovitelné energie do sítě. Přestože lithium-iontové baterie (LIB) jsou dobrou alternativou, předpokládaná budoucí poptávka v oblasti elektromobility povede k hledání alternativních zdrojů podobných vlastností, které by byly schopné konkurovat zejména na poli stacionárních úložišť.

Sodíko-iontové baterie (SIB) jsou slibnou možností díky nízkým nákladům, bohatým zdrojům a širokému rozšíření. Návrh a vývoj vysoce výkonných elektrodových materiálů zahrnujících katody i anody je nejdůležitějším krokem pro budoucí komercializaci SIB.

Oblast výzkumu a vývoje sodíko-iontových akumulátorů je stále ještě poměrně mladá, na světě existuje řádově několik firem a startupů, které byly schopné dotáhnout svůj výzkum až to praktické aplikace. Běžně komerčně dostupné sodno-iontové akumulátory zatím nejsou žádné, první zmínky o praktickém nasazení sodno-iontových akumulátorů jsou z Číny od společnosti NiHa.

Rád bych zde uvedl přehled startup projektů, které se sodno-iontovými akumulátory aktivně zabývají. Všechny vycházejí z předpokladu, že náhrada lithia v používané technologii povede ke zlevnění baterií a ke zvýšení jejich bezpečnosti.

Faradion

Bristký startup cílený na vývoj kompetitivního sodno-iontového akumulátoru založený v roce 2011. Má ve svém IP portfoliu 21 patentů, které se týkají kladné i záporné elektrody, složení elektrolytu a konstrukce separátoru. Mimo jiné používá polyaniontovou kladnou elektrodu s obecným vzorcem $\text{Na}_a\text{X}_b\text{M}_c\text{M}'_d\text{P}_2\text{O}_7(\text{PO}_4)_2$ a obrovského množství kladných elektrodových materiálů založených na směsných sodných oxidech titanu, niklu a manganu jako například $\text{NaNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Mg}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$.

TIAMAT

Francouzský startup založený v roce 2017 na základě dokončeného projektu H2020 s názvem NAIADES, jehož cílem bylo vytvořit 1 kW bateriový modul založený na Na-Ion technologii. Tiamat se zaměřuje na konstrukci Na-ion baterií ve formě 18650 pouzder, uvádí pouze složení elektrod na bázi polyaniontových materiálů, uvádí hustoty energie 100-120 Wh/kg.

Altris AB

Altris AB je spin-off odvozený od Ångström Advanced Battery Centre vedený Prof. Kristina Edström z Univerzity v Upsale. Společnost produkuje a prodává vlastní modifikovanou variantu Pruské modři jako kladnou elektrodu pro SIB.

Natron Energy

Je spin-off Standfordské univerzity používající analogii pruské modře jako kladnou i zápornou elektrodu, na rozdíl od ostatních vyvíjejí vodný bateriový systém.

CATL

je čínský výrobce různých typů baterií, který v roce 2021 uvedl, že se chystá komercializovat Na-ion technologii počínaje rokem 2023. Baterie od CATL mají mít kladnou elektrodu z pruské modře a zápornou elektrodu z porézního uhlíkového materiálu. Společnost uvádí energetickou hustotu 160 Wh/kg s budoucím výhledem až 200 Wh/kg. Ale věřte Číňanovi.

NiHa Battery Technology

je spin-off čínské akademie věd založený v roce 2017. Kladné elektrody této společnosti jsou založené na Na-Fe-Mn-Cu směsném oxidu a záporná elektroda je odvozena od antracitu. Tato společnost, jako jediná, deklaruje instalaci velkého stacionárního uložení energie – 100 kWh založeném na sodno-iontové technologii.

Z uvedených aplikačních případů je zřejmé, že jsou potenciální výrobci a prodejci stále motivováni zejména finančními aspekty. Cena Li-ion baterií díky relativně nízké saturaci trhu stále klesá a pokud mají být SIBs komerčně atraktivní, musí být vyrobeny z řádově levnějších materiálů. Nemusí to proto být tak, že by komerčně nasazované materiály byly nutně ty s nejlepšími elektrochemickými parametry, daleko větší tlak bude na jejich nízkou cenu.

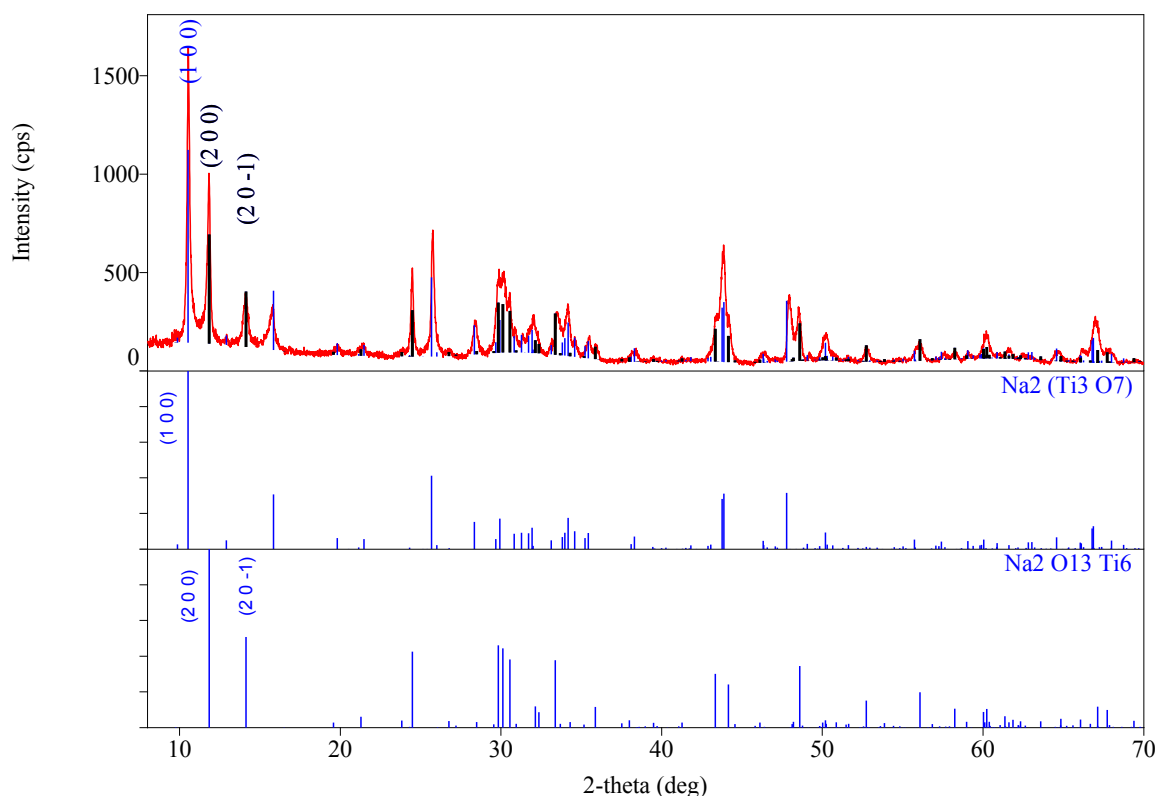
Z tohoto důvodu se stále vyplatí zkoumat další perspektivní materiály, které mohou být mimo tuto hlavní linii zejména díky vyšší ceně primární suroviny a tím i syntézy. Z výše uvedených důvodů se pracovišti ústavu elektrotechnologie zabýváme syntézou a zkoumáním vlastností sodného titanátu.

Experiment

Pomocí hydrotermální metody byly připraveny práškové aktivní elektrodové materiály, postup byl původně převzat z [1] a následně modifikován. Bylo připraveno 160 ml 2,5 M roztoku NaOH, do kterého bylo postupně přimícháno 8 ml 30 % H₂O₂. Následně byl přikapáván isopropoxid titaničitý v množství 0,32 mol, až vznikla žlutá suspenze, která byla následně dalších 30 minut míchána na magnetické míchačce. Takto připravená směs byla přesunuta do mikrovlnného hydrotermálního reaktoru o kapacitě 0,5 l. Za stálého míchání obsahu reaktoru byla suspenze přivedena během 20 minut na teplotu 150 °C, kde byla udržována dalších 6 hodin. Následně byla směs svévolně ochlazená na pokojovou teplotu a takto připravená sraženina byla opakovaně vymývána vodou a ethanolem na centrifuze, dokud nebylo dosaženo neutrálního pH. Výsledný produkt byl přes noc vysušen při teplotě 80 °C a následně kalcinován v trubcové peci na vzduchu při teplotě 800 °C po dobu 4 h. Takto získaný produkt byl podroben strukturní analýze pomocí XRD. Elektrochemická charakterizace proběhla ve dvou a tříelektrodovém zapojení, měření bylo provedeno s referenční elektrodou a protielektrodou z kovového sodíku.

Strukturní charakterizace

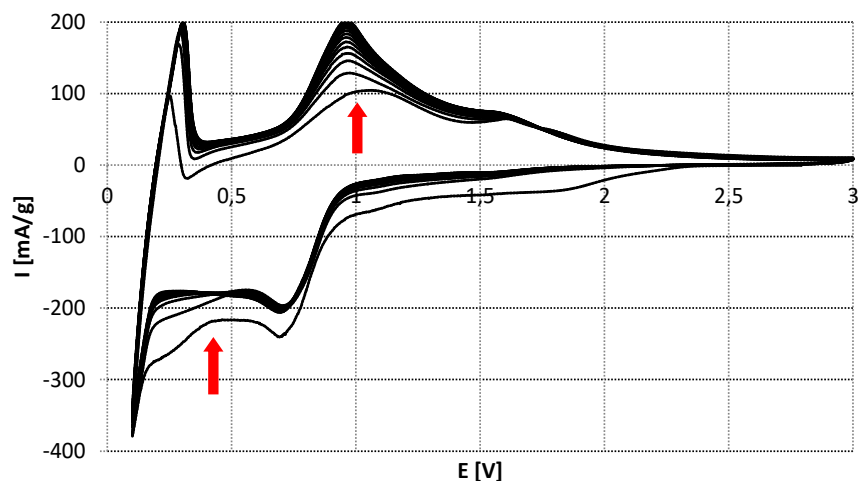
Na Obr. 1 je porovnání difraktogramů materiálu vzniklého hydrotermální syntézou a materiálu následně kalcinovaného při teplotě 800°C. Z porovnání je patrné, že po žitání v kalcinovaném materiálu nezůstávají žádná výchozí rezidua. Cílový sodný titanát je směsí vrstevnatého trititanátu sodného $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ a hexatitanátu sodného $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ se strukturou tunelovou. Výsledný poměr těchto složek je přibližně 40:60 trititanát:hexatitanát.



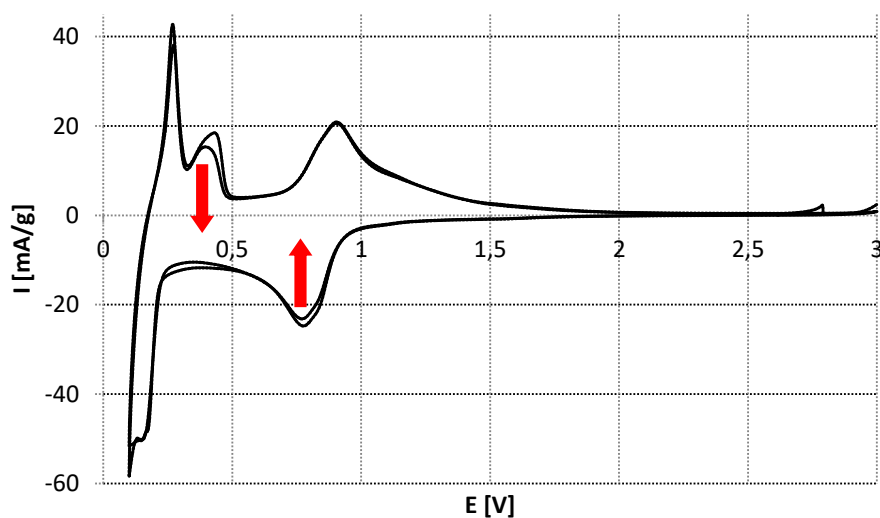
Obr. 1: XRD difraktogram výchozího materiálu získaného hydrotermální syntézou a materiálu následně kalcinovaného na 800 °C.

Elektrochemická charakterizace

Byla provedena cyklická voltametrie se dvěma různými rychlostmi přeběhu, na Obr. 2 je voltamogram rychlostí 2 mV/s a na Obr.3 je voltamogram 0,1 mV/s. Z voltamogramů je patrné, že jsou v materiálu dvě potenciálové elektroaktivní oblasti, které s největší pravděpodobností odpovídají dvěma přítomným složkám. Je také patrné, že při vyšší rychlosti přeběhu se proudová odezva zvyšuje (materiál se formuje), kdežto při nízkých rychlostech materiál ztrácí aktivitu.



Obr. 2: Cyklická voltametrie na vzorku sodného titanátu, rychlost 2 mV/s. Šipkou naznačena tendence.



Obr. 3: Cyklická voltametrie na vzorku sodného titanátu, rychlost 0,1 mV/s. Šipkou naznačena tendence.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory projektu č. FEKT-S-20-6206 Materiály a technologie pro elektrotechniku IV. Syntézy byly provedeny v rámci projektu Středoevropského technologického institutu. Strukturní charakterizace byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2018110, MŠMT, 2020–2022), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Literatura

- [1] ZHANG, Y., HOU, H., YANG, X., CHEN, J., JING, M., WU, Z., JIA, X. AND JI, X. Sodium titanate cuboid as advanced anode material for sodium ion batteries. Journal of Power Sources, 2016, vol. 305, p. 200-208.

NUMERICAL SIMULATION OF THE NEW SHAPE OF GROUND COLLECTORS AND COMPARISON OF THEIR PERFORMANCE WITH MEANDER GEOMETRY IN SLOVAK CONDITIONS

L. Gabániová, D. Kudelas a P. Tauš

Institute of Earth Resources, Faculty of Mining, Ecology, Processing Control and Geotechnology, Technical University of Kosice, Letná 1/9, Kosice, 040 01, Slovakia;
lubomira.gabaniova@tuke.sk, dusan.kudelas@tuke.sk, peter.taus@tuke.sk

Abstract

Aim of this paper was numerical simulation of ground collectors of heat pumps, trying to create a geometry that should take up less space and require less ground work while achieving similar performance as conventional geometry. Models of ground collectors with meander geometry and new geometry were created in Ansys R19.2 and simulations ran in Fluent 19.2 software. Using simulations, the performance of ground collectors with classical geometries in 5 soil types during the heating season in Slovakia was determined, and subsequently the performance of the new geometry in the form of a vertical spatial spiral with diameters of 6,8 and 10 meters were simulated. The new geometry could be installed by digging a narrow pit to a depth of about 4-5 meters and the pipeline would be gradually laid and backfilled, what could reduce the amount of moved soil, as this ground collector would only be de-posited around the circumference of the ring. This could increase the attractiveness and availability of ground source heat pumps, especially in areas where there is not enough space for horizontal ground collectors, which would support efforts to reduce emissions and possibly reduce the negative environmental impact of heating.

Úvod

Horizontálne zemné tepelné čerpadlá sú vďaka svojej vysokej účinnosti vynikajúcou voľbou pre ekologické vykurovanie budov, a preto by sa mala venovať pozornosť sprístupneniu tejto technológie čo najväčšiemu počtu užívateľov vo všetkých typoch lokalít, najmä v mestách a metropolách. Tepelné čerpadlá vo všeobecnosti patria medzi základné zmiernujúce a adaptačné opatrenia pri znižovaní emisií a dosahovaní bezuhlíkovej ľudskej spoločnosti a očakáva sa, že ich podiel na vykurovaní bude do roku 2060 viac ako 50 %, hoci v roku 2014 to bolo len 3,4 %. [1,2] Je preto zmysluplné sledovať geometriu a možnosti inštalácie zemných kolektorov, ktoré v porovnaní so vzduchovými tepelnými čerpadlami zaberajú veľkú plochu pozemku a vyžadujú si množstvo zemných prác a terénnych úprav. V tomto výskume sa skúmajú možnosti zmenšenia záberovej plochy zemných kolektorov pri dosiahnutí výkonov podobných klasickým geometriám, a to s využitím programov ANSYS R19.2 a FLUENT 19.2. Cieľom tohto článku je zistiť, či by nový návrh geometrie zemných kolektorov mohol zodpovedať výkonnostnej geometrii meandra, ktorý je jednou z najznámejších geometrií horizontálnych zemných kolektorov. Tento cieľ by sa mal dosiahnuť numerickými simuláciami v programe ANSYS Fluent v podmienkach vykurovacej sezóny na Slovensku. Výsledky

geometrie meandra sú v súhlase s inými prácami s podobným zameraním a ich porovnanie s výsledkami novej geometrie, vertikálneho špirálového kolektora, kde nie sú žiadne poznatky, je hlavným prínosom tohto článku. Potreba inovácie geometrie a inštalácie zemných kolektorov vyplýva z trendu zavádzania obnoviteľných zdrojov energie pre bývanie v mestách, kde nie je toľko miesta na inštaláciu zemných kolektorov meandrovej geometrie. Nový dizajn by mal vyžadovať menej miesta na inštaláciu a menej zemných prác. Tento výskum sa v súčasnosti zameriava na numerické simulačné riešenie tohto problému, takže zatiaľ nedošlo k experimentálnemu overeniu s novými návrhmi, a preto je v tejto štúdii priestor na budúci výskum.

Metódy výskumu

Modely kolektorov boli vytvorené v programe Design Modeler programu ANSYS R19.2 a simulácie prebiehali v programe Fluent 19.2. Termofyzikálne vlastnosti pôdy a jej priemerné teploty v hĺbke 10 a 100 cm boli získané zo Slovenského hydrometeorologického ústavu. [3-6] Klasická geometria - meander sa porovnávala s novými návrhmi autorov článku - vertikálnou špirálou, s 3 rôznymi priermi a 2 možnosťami rozstupov medzi rúrkami [7].

Výsledky výskumu

Prípad 1 - Meander

Z výsledkov je zrejmé, že pôdy s obsahom vody majú vyššiu produkciu tepla (37,5 - 184,9 %) ako suché pôdy. Na druhej strane, typ pôdy a jej termofyzikálne vlastnosti majú tiež významný vplyv na výkon kolektora, ktorý sa môže líšiť od 5 % medzi vlhkou hlinou a vlhkým pieskom až po 52,5 % medzi vlhkou hlinou a nasýteným pieskom. Nasýtenejšia pôda má lepšiu tepelnú kapacitu a vodivosť, zatiaľ čo v suchej pôde nie je odber tepla taký plynulý a je problém s väčším ochladzovaním medzi radmi potrubia.

Prípad 2 - špirála Ø 6 m, 3,75 slučiek

Vo všeobecnosti nie je rozdiel medzi výkonom meandra a výkonom tejto geometrie badateľný, ale nová geometria má horší výkon ako meander, čo však môže byť spôsobené rozdielom v dĺžke (dĺžka prípadu 1 je 142 m, dĺžka prípadu 2 je len 102 m (-28,16 %)). Ďalším problémom by mohla byť vzdialenosť medzi potrubím vo vertikálnom a horizontálnom smere, ktorá spôsobuje negatívny vzájomný tepelný vplyv.

Prípad 3 - špirála Ø 6 m, 2,75 slučiek

Na zlepšenie predchádzajúcej geometrie sa odstránila jedna slučka potrubia, čím sa zväčšila vzdialenosť vo vertikálnom smere z 0,8 na 1,27 m, ale potrubie sa skrátilo na 67,4 m (-52,53 %). Ak by sme chceli dosiahnuť vyšší výkon tejto geometrie, mali by sme túto špirálu urobiť hlbšiu a použiť dlhšie potrubie, pretože teraz táto konštrukcia nie je taká účinná ako meandrová geometria.

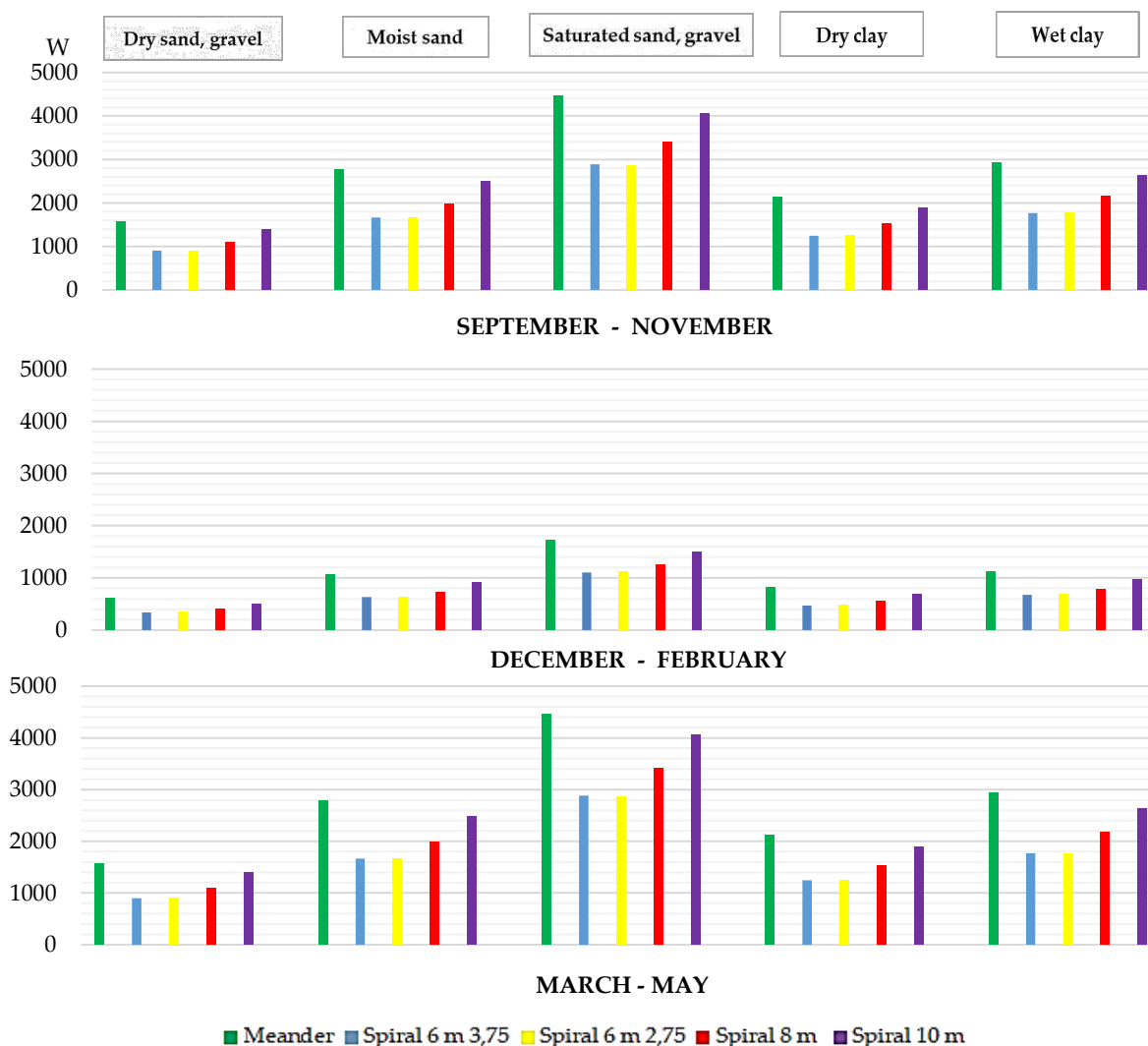
Prípad 4 - špirála Ø 8 m, 3,75 slučiek

Kvôli nákladom na 1 m hĺbky vrtu bola v tomto prípade hĺbka inštalácie znížená na 2 m a priemer špirály sa zväčšil na 8 m. Dĺžka tohto kolektora je 115,24 m, čo je stále menej ako meandrová geometria (-18,84 %) a rozstup vo vertikálnom smere je 0,53 m. Výsledky tejto geometrie sú bližšie k výsledkom meandra ako v predchádzajúcich prípadoch, ale vertikálny vplyv medzi rúrkami je značný.

Prípad 5 - špirála Ø 10 m, 3,75 slučiek

V tomto prípade sa simuloval vertikálny špirálový kolektor s priemerom 10 m. Dĺžka tohto kolektora je 133,8 m, čo je o 8,7 m (5,77 %) menej ako meander v prípade 1. Vzdialenosť medzi jednotlivými vrstvami potrubia je opäť 0,53 m, čo môže byť dôvodom výrazného vertikálneho

vplyvu a vzájomného ochladzovania potrubia, ale väčší priemer eliminuje horizontálne ovplyvňovanie potrubia (obrázok 8). V tabuľke 10 sú uvedené konkrétne výsledky simulácie vo forme výstupných teplôt získaných v programe Fluent.



Obr. 1: Celkový výkon kolektorov PT, prípad 1-5.

Na grafoch sú uvedené porovnania celkového výkonu každej geometrie a inštalácie počas každého obdobia vo všetkých typoch pôdy. Z obrázku je zrejmé, že žiadny z našich návrhov sa nevyrovná výkonu klasickej geometrie meandra, ale návrh z prípadu 5 je k nemu veľmi blízko. Keďže dĺžka potrubia týchto kolektorov je rozdielna, je potrebné porovnať ich výkon na 1 m. Na porovnanie, výsledky tejto štúdie pre meander na meter potrubia sú 606,18 - 1716,71 W, v štúdiu Pu [8] sú výsledky 500 - 1500 W, takže možno uvažovať o dobrej zhode.

Diskusia

Technologický vývoj kolektorov tepelných čerpadiel a ich optimalizácia sú nevyhnutnou súčasťou rýchlejšej implementácie tepelných čerpadiel do energetického mixu súčasnosti.

Z výsledkov vyplýva, že celkový výkon žiadneho z návrhov autorov článku nebol vyšší ako meandrový návrh, hoci návrhy v prípadoch 4 a 5 boli výkonnostne blízke (rozdiel 23,7 - 32 %). Iba v jednom prípade bol výkon špirálového kolektora na 1 m potrubia vyšší ako výkon meandra, a to v prípade špirály 6 m, 2,75 závitov (+17,56 %), inak aj tu boli výkonovo blízke iba špirály 8 (rozdiel 5,74 - 15,76 %) a 10 m (rozdiel 2,97 - 11,29 %).

Zistili sme tiež, že typ pôdy a obsah vody v nej môžu spôsobiť veľké rozdiely vo výkonoch rovnakej geometrie, čo je v súlade s inými prácami tohto druhu. Okrem toho sa potvrdilo, že na území Slovenska má pôda najväčší vykurovací potenciál v období september - november, keď sa akumulované teplo z letných mesiacov ukladá aj v hĺbke 100 cm a viac.

Záver

V zhode s inými štúdiami tohto druhu sme zistili významný vplyv pôdneho prostredia na kolektor z hľadiska typu pôdy aj obsahu vody v pôde. Výkon kolektorov bol o 37,5 - 84,9 % vyšší vo vlhkej pôde ako v suchej. Rozdiel vo výkonnosti kolektora v rôznych typoch pôdy bol približne 5 % medzi mokrou hlinou a mokrým pieskom v prospech hlíny, takmer 36 % medzi suchým pieskom a suchou hlinou lepšie pre hlinu a v saturovanom piesku mal štrk výkonnosť o 52,5 % vyššiu ako vo vlhkej hline.

Práca zahŕňala aj novú geometriu, vlastný návrh autorov, ktorá by zmenšila plochu kolektora, čím by sa prípadne znížilo množstvo výkopových a zemných prác potrebných na umiestnenie kolektora v pôde a zároveň by sa zvýšila účinnosť kolektora. Napriek tomu, že výkon týchto návrhov nedosiahol hodnoty konvenčnej geometrie, výsledky stoja za zváženie a v konkrétnych prípadoch možno o takomto umiestnení uvažovať. Výskum zemných kolektorov a ich geometrie by sa nemal podceňovať, hlavne ak existuje vážny záujem o urýchlenie implementácie tepelných čerpadel na vykurovanie v mestách a metropolách a zvýšenie ich využívania.

Z tohto výskumu vyplýva, že najlepšou geometriou z našich návrhov je špirála s priemerom 10 m, ktorá takmer dobieha výkonnosť meandrovej geometrie.

Podakovanie

Tento výskum bol financovaný Vedeckou grantovou agentúrou Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky (VEGA), číslo grantu 1/0509/18.

Literatura

- [1] IEA HPT: ETP 2017 shows that heat pumps will be one of the key technologies for the building sectors in the 2BDS. 2017. [cit. 2020-09-14]. Available online: < <https://heatpumpingtechnologies.org/etp2017-heat-pumps-key-technologies-building-sectors/> >.
- [2] IEA: Share of households purchasing heat pumps for heating and hot water production in selected regions the Sustainable Development Scenario, 2010-2030. 2020. [cit. 2020-09-14]. Available online: < <https://www.iea.org/reports/heat-pumps> >.
- [3] Adamovský, R., Neuberger, P., Kodešová, R.: Metodika pro využití půdy jako nízkoteplotního zdroje energie tepelných čerpadel: Certifikovaná metodika. Praha : ČZU. 2015. 52 s.
- [4] SOIL PORTAL. [online]. Available from: <http://www.podnemapy.sk/portal/verejnost/obj_hmotnost/obj_hmotnost.aspx>.
- [5] Slovak Hydrometeorological Institute: Soil temperatures 2008 - 2017. Measurement stations of the Slovak Republic.
- [6] SHMU: Bulletin Meteorology and climatology of Slovakia [online]. 2018, Vol. 24(5) [cit. 2019-02-27]. ISSN 1337-5458.
- [7] Füre, B.: Personal communication. [2018-10-01].
- [8] Pu, L. et al. Structure optimization for horizontal ground heat exchanger. Applied Thermal Engineering, Volume 136, 2018, Pages 131-140, [cit. 2021-11-30]. Available online: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.02.101>.

REGENERÁCIA KATÓDOVÉHO MATERIÁLU TYPU NMC

P. Guricová a T. Kazda

Ústav elektrotechnologie, FEKT, VUT v Brně, Technická 10, 616 00 Brno, Česká republika

Abstract

Presented paper discusses the problematic of re-lithiation of separated NMC cathode from spent Li-ion cell. The topic of direct recycling is specified in the first section. Problematic of recycling is being discussed more in the recent years, as the need for effective treatment of spent batteries is becoming more desired. The experimental part describes the process of extraction of cathode material from spent Li-ion battery. Followed by regeneration methods including re-lithiation with different amounts of Li_2CO_3 . Properties of electrodes prepared from regenerated materials are compared and discussed.

Keywords

Re-lithiation, Li-ion cell, NMC, Li_2CO_3 , direct recycling

Úvod

Recyklácia Lítium-iónových (Li-ion) akumulátorov sa stala v posledných rokoch často diskutovanou témou, najmä vzhľadom na rast ich produkcie v dôsledku postupnej elektrifikácie dopravy. Množstvo použitých, zdegradovaných batérií postupne rastie a nájst' efektívny spôsob, ako so vznikajúcim odpadom naložiť je stále výzvou. Najväčšou prekážkou je hlavne chemické zloženie, ktoré sa môže líšiť článok od článku.

Jednou z recyklačných metód, ktorá je zaujímavá hlavne z hľadiska výťažnosti procesu (teoreticky viac ako 80%), je takzvaná priama recyklácia. Jedná sa o priamu regeneráciu katódového materiálu, bez nutnosti dodatočného procesov, ako napríklad čistenie či iná úprava materiálu. Vďaka uvedeným faktom sa jedná o najekologickejšiu metódu recyklácie, ktorá je momentálne k dispozícii, avšak zatiaľ nevyužívaná v rozsiahlejšom režime.

Potrebný je väčšinou iba krok „regenerácie“ kapacity, ktorá prirodzene behom aktívneho života batérie klesá. Tento problém možno pomerne jednoducho vyriešiť tým, že do materiálu extrahovaného z použitej batérie, sa pridá uhličitan líthny (Li_2CO_3). V tomto prípade predpokladáme, že ióny lítia z uhličitanu budú schopné začleniť sa do štruktúry materiálu a budú tak novým zdrojom Li iónov, ktoré sú zodpovedné za samotný chod batérie. V prípade že sa kapacita batérie vráti čo najbližšie k svojej pôvodnej hodnote, je možné materiál využiť pre prípravu nového článku a to ako plnohodnotný katódový materiál.

V náväznosti na predošlé experimenty [1] sa tento článok zaoberá úpravou separovaného materiálu z použitej batérie a to vrátane relithiácie pomocou Li_2CO_3 .

Experiment

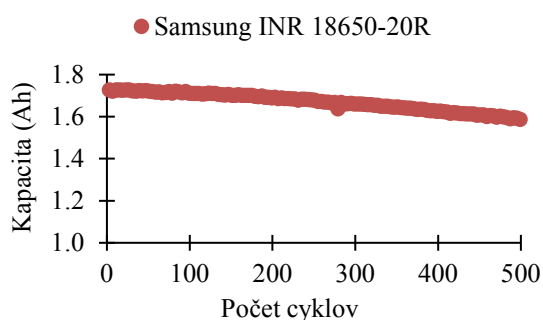
V súčasnosti patrí medzi najpoužívannejšie typy katódových materiálov katóda so zložením typu NMC ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$). Pre experimenty bol vybraný článok Samsung INR 18650-20R,

s kapacitou 2 Ah. Z hľadiska chémie katódy sa jedná o typ NMC ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$), ktorý patrí medzi jeden v súčasnosti najpoužívanějších typov katódových materiálov.

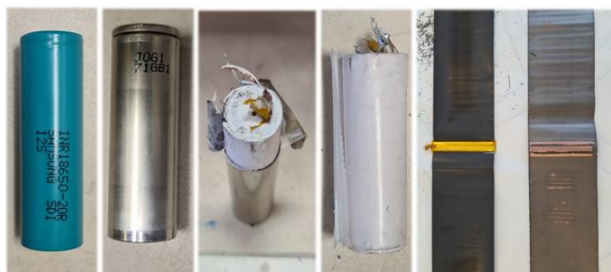
Na začiatku prebehlo starnutie batérie, cyklovanie počtom 500 cyklov, pri zaťažení prúdom 1 C. Krivka kapacity v závislosti na počte cyklov je zobrazená na Obr. 1. Celkový pokles v kapacite po cyklovaní článku predstavoval 9%. Po degradácii bola batéria rozobraná (Obr. 2), tak aby mohla byť oddelená katóda. Nasledovala extrakcia katódového materiálu z kolektoru, na ktorú bolo použité rozpúšťadlo DMSO s teplotou 50°C a dobou extrakcie 2 hodiny.

Po oddelení materiálu boli pripravené tri typy vzoriek elektród. Prvá elektróda bola pripravená z neupraveného materiálu, teda bez dodatočných úprav po extrakcii z batérie. Druhá vzorka bola po oddelení prežíhaná v peci pri teplote 900 °C. Ako posledná bola pripravená elektróda z materiálu, ktorý bol po extrakcii žiňaný pri teplote 900°C a následne bol ku katódovému materiálu pridaný uhličitan lítový (Li_2CO_3 , 3hm%).

Zo všetkých pripravených vzoriek katódových materiálov boli pripravené elektródy, ktorých vlastnosti boli následne zmerané pomocou potenciostatu Biologic.



Obr. 1: Pokles kapacity článku po cyklovaní.



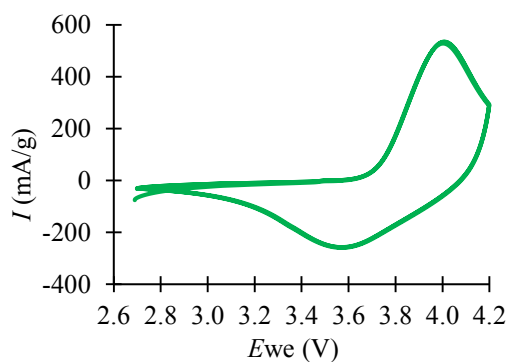
Obr. 2: Postup separácie katódy.

Cyklická voltametria

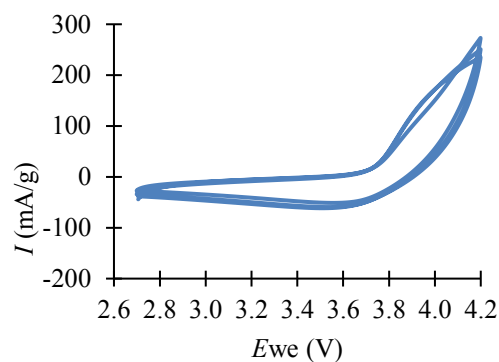
Aktívna oblasť cyklickej voltametrie začína u katódickej časti na 4 V, vrchol je v okolí 3,6 V, ďalej aktivita klesá. Tejto oblasti odpovedajú takisto vybíjacie charakteristiky pre dané vzorky (Obr. 7). Pre neupravený materiál je prúd u anódickej časti pri 4V 535 mA/g. U žiňaného materiálu sa pri rovnakej hodnote napätia pozeráme na hodnotu 172 mA/g. V porovnaní s neupraveným materiálom sa teda jedná o značný rozdiel v kapacite.

V porovnaní elektródy s materiálom, ktorý bol žiňaný a materiálu spolu s prídavkom 3% Li_2CO_3 je vidieť, že u relithiovaného materiálu je pík vyššie (282 mA/g), čo odpovedá vyššej kapacite elektródy.

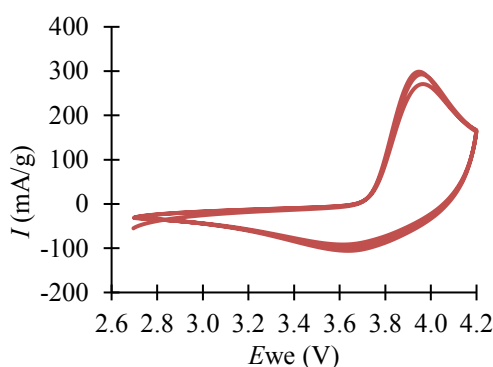
Na Obr. 7 je znázornené porovnanie vybíjacích charakteristík všetkých troch vzoriek. Na vybíjacej charakteristike článku je vidieť ako po cyklovaní a stárnutí batérie klesá kapacita článku. Vidno, že klesá kapacita ale aj napätie na článku, to znamená že klesá energia, ktorá je v článku uložená. Najrýchlejší pokles v kapacite, ako aj podľa cyklickej voltametrie, nastáva u vzorku žiňaného pri 900°C. Materiál, ktorý okrem žiňania obsahoval prídavok lítia má oproti nemu takmer o polovicu vyššiu kapacitu. Najbližšie k pôvodnej kapacite má však vzorka bez dodatočnej úpravy extrahovaného materiálu.



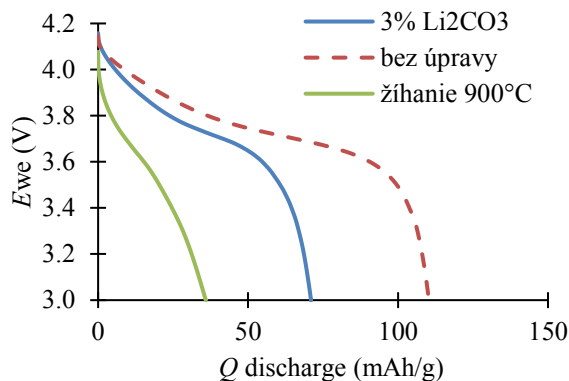
Obr. 4: CV pre elektrodu bez úpravy.



Obr. 5: CV pre elektrodu po žíhaní pri 900 °C.



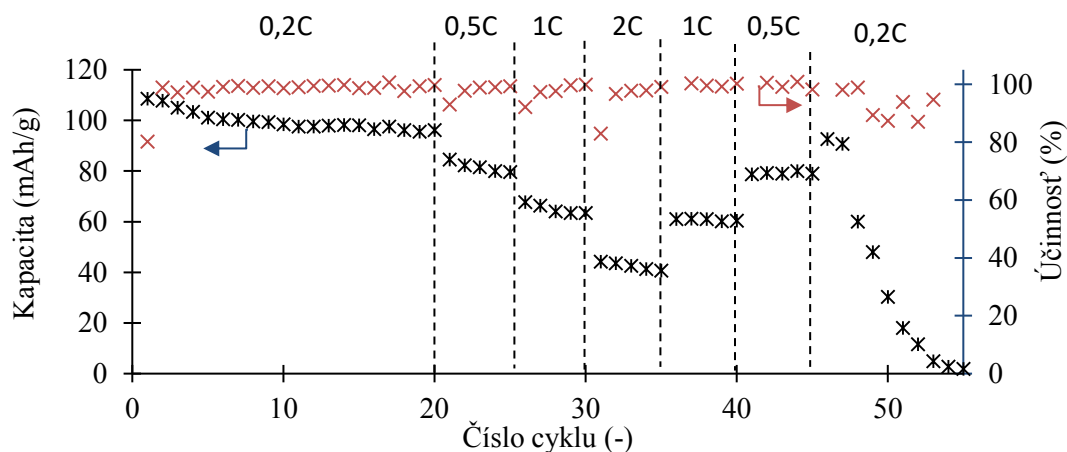
Obr. 6: CV pre elektrodu s prídavkom 3 % Li_2CO_3 .



Obr. 7: Vybíjacie charakteristiky pripravených elektrod.

Cyklovanie

Na grafe na Obr. 8 je znázornené cyklovanie pri rôznom zaťažení prúdom, materiálu NMC extrahovaného z cyklovanej batérie. Na priebehu možno pozorovať ako so zvyšujúcou sa záťažou postupne klesá kapacita. Možno vidieť, že pri návrate na nižšiu záťaž (0,2C) sa kapacita vrátila na svoju pôvodnú hodnotu, avšak krátko po začatí cyklovania nastal skrat.



Obr. 8: Cyklovanie pri rôznom zaťažení – neupravený materiál NMC.

Záver

V príspevku bola diskutovaná separácia katódového materiálu z cyklovanej batérie typu NMC. Po extrakcii bola časť materiálu ponechaná bez úpravy, druhá časť bola žihaná pri teplote 900°C a časť po žíhaní re-lithiovaná uhličitanom lítym pre obnovenie štruktúry katódového materiálu na úroveň nového materiálu.

Najbližšie pôvodným hodnotám kapacity sa dostala elektróda, ktorá bola pripravená z materiálu priamo extrahovaného z batérie, teda bez dodatočnej úpravy. V porovnaní materiálu prežíhaného a materiálu po prídavku uhličitanu lítneho, podľa očakávania relithiovaná elektróda poskytla lepšie výsledky. Uhličitan poskytol nové ióny lítia, ktoré sa začlenili do pôvodnej štruktúry materiálu a zvýšili tak množstvo iónov, ktoré sa podieľajú na procesoch pri vybíjaní/nabíjaní batérie.

V ďalšom pokračovaní tohto výskumu sú plánové experimenty prípravy relithiovaných elektród s pridaním rôzneho množstva Li_2CO_3 a následné testovanie vlastností takto pripravených elektród.

Podakovanie

Táto práca vznikla za finančnej podpory projektu špecifického výskumu na VUT v Brne (č. FEKT-S-20-6206)

Literatúra

- [1] GURICOVÁ, P.; KAZDA, T. *RECYKLÁCIA LI-ION BATÉRIÍ METÓDOU PRIAMEJ RECYKLÁCIE*. 42. Nekonvenční zdroje elektrické energie. 1. 2021. s. 11-14. ISBN: 978-80-02-02936-6.

PERSPEKTIVNÍ MATERIÁLY PRO VYSOKONAPĚŤOVÉ KATODY LI-ION AKUMULÁTORŮ S NÍZKÝM OBSAHEM KOBALTU

H. Hálová a L. Chladil

Ústav elektrotechnologie, FEKT, VUT v Brně, Technická 10, 616 00 Brno, Česká republika

Abstract

This paper discusses several commonly known cathode materials for high-voltage applications with cobalt, low cobalt content and without it. These materials are compared in terms of theoretical specific capacity, commonly achieved specific capacity within first cycles, energy density, cycle life and cobalt content. Taking into account these criteria, there have been selected perspective high voltage cathode materials – $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ and LiMnPO_4 . These materials excelled especially thanks to the relatively high voltage against lithium and high capacity retention during cycling.

Úvod

V současné době roste společně se spotřebou a poptávkou přenosných baterií i nutnost využití ekologičtějších zdrojů energie. Značnou část současného trhu zaujímají lithno-iontové akumulátory. Současné komerčně využívané lithno-iontové akumulátory však ve většině případů obsahují kobalt – např. dle [1] v roce 2015 největší podíl na trhu zaujímal katodový materiál NMC – 29 %, dále LiCoO_2 (26 %) a LiFePO_4 (23 %).

Aktuálním výrazným trendem v oblasti lithno-iontových akumulátorů je omezení obsahu kobaltu – ať už z důvodu omezených zásob, tak z hlediska vysoké ceny a kontroverzní těžby. Ve spoustě případů má však omezení množství kobaltu za následek zhoršení parametrů, jakožto například snížení teoretické specifické kapacity, či snížení životnosti. Pro budoucí vývoj je tedy důležité vybrat takové systémy, kdy i při snížení obsahu kobaltu nedochází ke zhoršení elektrochemických vlastností. Přehled základních katodových materiálů a jejich porovnání je uvedeno v následující kapitole.

Srovnávání katodových materiálů

Při výběru vhodného katodového materiálu pro další vývoj byl kladen důraz zejména na dané elektrochemické vlastnosti a na celkový obsah kobaltu.

Prvním využívaným kritériem bylo samotné napětí vůči lithiu. Nejvyšších hodnot potenciálu dosahují katodové materiály LiMPO_4 s olivínovou strukturou, které dosahují hodnot od 3,5 V (LiFePO_4) do 4,8 V (LiCoPO_4) a dále také: $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ 4,7 V a LiVPO_4F s hodnotou 4,2 V – grafické znázornění pro jednotlivé katodové materiály viz Obr. 1 [2,3].

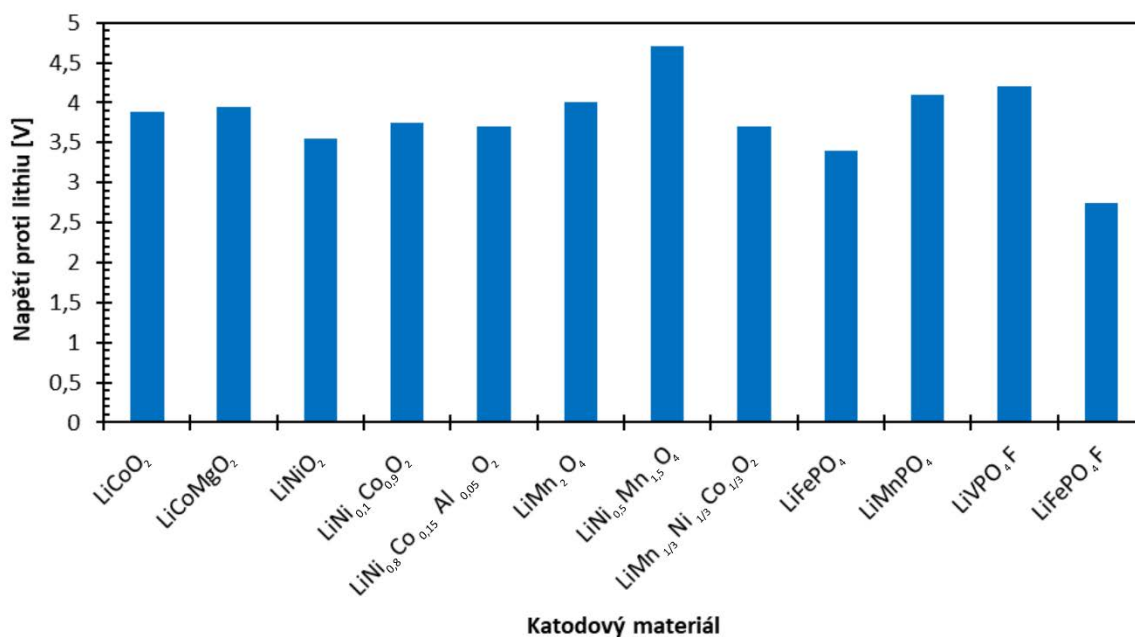
Dalším důležitým srovnávaným parametrem byla specifická kapacita materiálu, která společně s napětím proti lithiu určuje celkovou gravimetrickou hustotu energie materiálu. Zde je důležité zmínit rozdíl mezi teoretickou kapacitou materiálu a kapacitou již publikovanou. V případě teoretické kapacity vynikají materiály s obsahem kobaltu – a to $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (280 mAh/g) či LiCoO_2 (274 mAh/g), jejichž hodnota je ve srovnání s teoretickou kapacitou

LiFePO_4 (170 mAh/g) až o 60 % vyšší. V případě již publikované kapacity nejvyšších hodnot dosahuje materiál s obsahem kobaltu $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}$ (190 mAh/g) a LiNiO_2 (197 mAh/g), přičemž se jedná o hodnoty o více než 20 % vyšší než v případě publikované kapacity LiFePO_4 (160 mAh/g). Z pohledu perspektivy rozvoje má nejvyšší potenciál LiCoO_2 , který i přes vysokou hodnotu teoretické kapacity dosahuje pouze 52 % své teoretické kapacity. V případě materiálů bez obsahu kobaltu má nejvyšší potenciál materiál LiMn_2O_4 , který dle publikací běžně dosahuje stejně jako LiCoO_2 pouze na 52 % své možné kapacity [2–17].

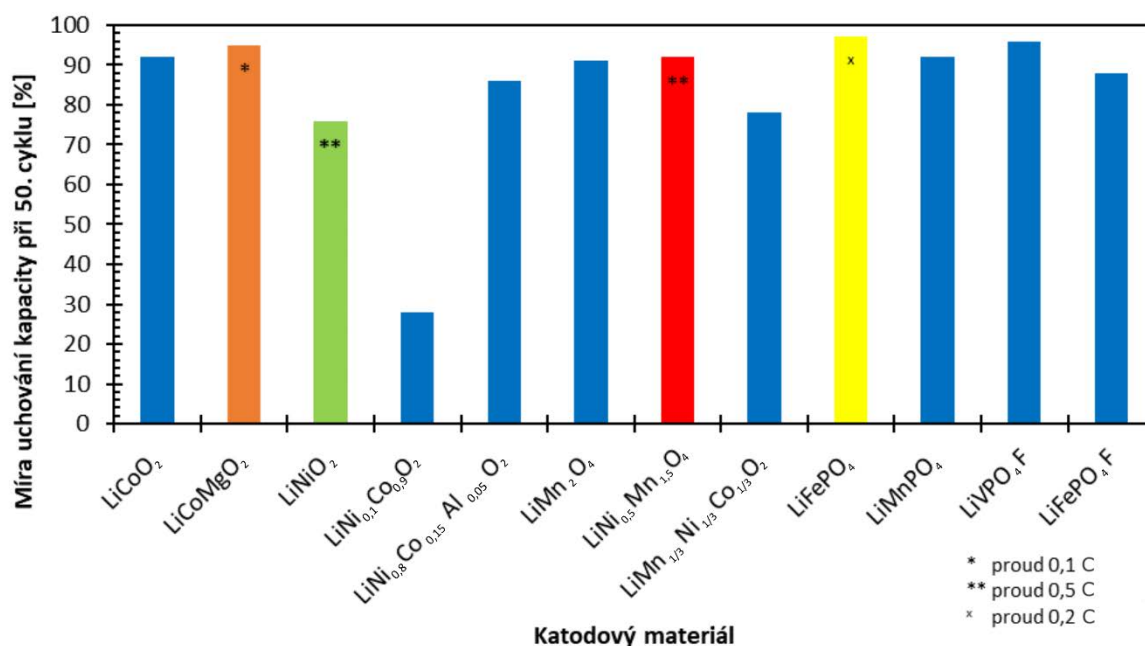
Další představu o materiálu nám poskytne gravimetrická hustota energie. Největších běžně dosažitelných hustot energie, pravděpodobně při využití poločlánku, dosahuje materiál $\text{LiNi}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_2$ (770 Wh/kg) a v případě materiálů bez obsahu kobaltu LiNiO_2 (710 Wh/kg) a LiMnPO_4 (697 Wh/kg) [2,3].

Kritériem důležitým pro zohlednění perspektivy materiálu je rovněž i samotná životnost katodového materiálu. V porovnání byla zohledněna hodnota kapacity dosažená při 50. cyklu (1 C) – kdy si největší míru kapacity zachoval materiál LiFePO_4 (97 % z původní kapacity materiálu při 0,2 C), LiVPO_4F (96 %), $\text{LiCo}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_2$ (95 % při 0,1 C) a $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (92 %) – viz Obr. 2 [4–17].

Grafické porovnání katodových materiálů pro vybraná kritéria



Obr. 1: Napětí proti lithiu pro vybrané katodové materiály [4–17].



Obr. 2: Míra uchování kapacity při 50. cyklu, proud 1 C [4–17].

Perspektivní katodové materiály

Dle předchozích srovnávacích kritérií mezi slibné materiály se sníženým obsahem patří $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, zvaný též NMC. Tento katodový materiál s vrstevnatou strukturou dosahuje napětí až 3,7 V proti lithiu, přičemž společně s teoretickou kapacitou 280 mAh/g (v praxi je běžně dosažitelnou hodnotou 160 mAh/g) zaručuje poměrně vysokou hodnotu gravimetrické hustoty energie – až do hodnot 600 Wh/kg. Výhodou tohoto typu materiálu je rovněž vyšší teplotní stabilita (a to zejména v porovnání s katodovým materiálem LiCoO_2) a velmi malá reakce s elektrolyty. Nevýhodou však stále zůstává využití kobaltu, rovněž jako niklu, který zvyšuje cenu baterie. Současným trendem je však tzv. Li-rich NMC materiál $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ [16], který dosahuje specifické kapacity 310 mAh/g, přičemž při využití proudu 0,1 C (vybíjecí kapacita 166 mAh/g) dosahuje až 97% efektivity při 140 cyklech.

Slibným materiálem bez obsahu kobaltu pro vysokonapěťové aplikace je dozajista také materiál $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, který umožňuje pracovní napětí proti lithiu až 4,7 V, přičemž teoretická kapacita tohoto materiálu je 147 mAh/g. Díky těmto vlastnostem dosahuje gravimetrická hodnota energie hodnot až 660 Wh/kg. Spinelová struktura zaručuje vysokou stabilitu materiálu během cyklování a zatížení vysokými proudy [2]. Současným trendem je tzv. dopace materiálu jinými prvky s cílem potlačení nevýhod materiálu. Mezi takto využívané prvky patří např. Cu, Mo, Ru, Cr, které potlačují vznik nečistot během syntézy a zároveň umožňují zvýšení potenciálu až k 4,8 V proti lithiu.

Mezi další slibné materiály v oblasti materiálů s nulovým obsahem kobaltu patří materiály LiMPO_4 . Tyto materiály umožňují pracovní napětí vůči lithiu od 3,4 V (LiFePO_4) do 5,3 V (LiNiPO_4). Nejvíce studovaným materiálem s olivínovou strukturou je v této oblasti zejména materiál LiMnPO_4 s napětím proti lithiu 4,1 V [9,17]. Výhodou struktury je zejména vysoká stabilita i při vyšším zatížení, malá reaktivita s elektrolytem, rovněž jako poměrně vysoká gravimetrická hustota energie dosahující až hodnot 700 Wh/kg.

Závěr

V rámci současného trhu zabírají značnou část lithno-iontové akumulátory. Trendem u lithno-iontových akumulátorů je pak využití při vysokonapěťových aplikacích a snižování obsahu kobaltu – aniž by došlo ke zhoršení elektrochemických vlastností. V rámci článku byly porovnány katodové materiály z hlediska napětí proti lithiu, specifické kapacity (teoretické a již publikované), či míra zachování kapacity při 50. cyklu. Slibnými materiály se sníženým, či nulovým obsahem kobaltu, se dle porovnání jeví $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, LiMnPO_4 a $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,6}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$. Tyto materiály poskytují nejenom poměrně vysokou specifickou kapacitu materiálu a napětí proti lithiu, ale rovněž stabilitu během cyklování a velkou míru zachování kapacity.

Literatura

- [1] ZHAO, Y. a O. POHL. A Review on Battery Market Trends, Second-Life Reuse, and Recycling. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/suschem2010011>
- [2] XU, B. a D. QIAN Materials Science and Engineering: R: Reports. 2012, 73(5-6). ISSN 0927-796X.51-65.
- [3] NITTA, N. a F. WU. Materialstoday. 2015, 18 (5), 252-264. ISSN 1369-7021.
- [4] WANG, H. a W. ZHANG. Solid State Ionics. 1-2, 2007, (178), 131-136. ISSN 0167-2738.
- [5] SHI, S.J. a J.P. TU. Electrochimica Acta. 2012, 83, 105-112. ISSN 0013-4686
- [6] FEDORKOVÁ, A. a A. NACHER-ALEJOS. Electrochimica Acta. 2010, 55(3), 943-947. ISSN 0013-4686
- [7] ZHAO, J. a M. SHI. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2022, 634. ISSN 0927-7757
- [8] TRAN, T.T.B. a E.J. PARK. 2022, 316. ISSN 0167-577X.
- [9] WANI, T.A. a G. SURESH. Journal of Energy Storage. 2021, 44, část B. ISSN 2352-152X
- [10] XUE, X. a X. ZHANG. Materials Research Bulletin. 2022, (147). ISSN 0025-5408
- [11] PARK, S.B. a W.S. EOM. Journal of Power Sources. 2006, 159(1), 679-684. ISSN 0378-7753
- [12] REDDY, M.V. a T.W. JIE. Electrochimica Acta. 2014, 128, 192-197. ISSN 0013-4686
- [13] WANG, Y. a T. CHENG. Journal of Alloys and Compounds. 2020, 842. ISSN 0925-8388
- [14] MAO, G. a F. XIAO. Journal of Alloys and Compounds. 2022, 892. ISSN 162161. ISSN 0925-8388
- [15] CHEN, D. a G.-Q. SHAO. Electrochimica Acta. 2014, 147, 663-668. ISSN 0013-4686
- [16] SRIVASTAVA, N. a S.K. SINGH. Journal of Alloys and Compounds. 2020, (846). ISSN 0925-8388.
- [17] PADHI, A.K. Journal of Electrochemical Society. 1997, 144(4), 1187-1194. ISSN 0013-4651.

„ZELENÁ“ EPOXIDOVÁ PRYSKYŘICE VYROBENÁ Z OBNOVITELNÝCH ZDROJŮ

L. Horák a J. Kazelle

*Brno University of Technology, Faculty of Electrical Engineering and Communication,
Department of Electrotechnology, Technická 10, 616 00 Brno, Czech Republic*

Abstract

Presented thesis is focused on studying of electro-insulating casting systems based on „green“ epoxy resin. The aim of the article is to acquaint readers with the EnviPOXY epoxy resin and the EnviDURIT epoxy system. It is an environmental friendly epoxy system, where the basic component is produced from renewable sources.

Keywords

Green epoxy resin, EnviPOXY, Environmental Product Declaration, Life Cycle Assessment

Úvod

V současné době je kladen čím dál větší důraz na ochranu životního prostředí, snížení uhlíkové stopy, snížení spotřeby energie, snížení produkce odpadu, využití obnovitelných zdrojů, recyklace atd.

Na světovém trhu se vyskytuje velmi málo tzv. „zelených“ epoxidových pryskyřic. Začaly se objevovat produkty na bázi různých přírodních olejů, ale po vytvrzení se standardními tvrdidly jsou dosaženy velmi špatné vlastnosti. Ideální by bylo použít podobnou epoxidovou pryskyřici, která je na bázi bisfenolu A. V tomto směru udělala Spolchemie velký pokrok a začala vyrábět sortiment epoxidových pryskyřic pod označením EnviPOXY, kde se pro výrobu používá glycerin jako odpad z výroby bionafty. Použití obnovitelných zdrojů je krokem k nezávislosti na fosilních zdrojích. Tato pryskyřice zaručuje obsah bio uhlíku 28 %, pro výrobu je použit velmi nízký podíl ropy. Jedná se o celosvětově první epoxidovou pryskyřici certifikovanou v environmentálním systému EPD (LCA) Environdec.

EPD (Environmental Product Declaration) transparentně uvádí objektivní, srovnatelná a třetí stranou ověřená data o environmentálních vlastnostech produktů a služeb z hlediska životního cyklu LCA (Life Cycle Assessment). [1]

Epoxidové pryskyřice EnviPOXY

Spolchemie nabízí čtyři typy „zelených“ epoxidových pryskyřic. Základní nemodifikované tekuté pryskyřice EnviPOXY s číselným označením 510, 520, 525 a 530. [2] Číselné označení koresponduje s epoxidovým indexem (počet molů epoxy skupin na 100 g vzorku). Jedná se o tzv. čistotu („kvalitu“) pryskyřice, vyšší číslo = vyšší čistota. Čistší systémy se vyznačují vyšší teplotou skelného přechodu T_g o 5 – 10 °C, nepatrně lepšími mechanickými vlastnostmi, nižší viskozitou a vyšší cenou. Čím čistší je pryskyřice, tím více krystalizuje, což může být z hlediska následné aplikace nežádoucí jev. Systém lze zahřátím opět zkapalnit. Je možné připravit i tzv. „super“ čistou pryskyřici – destilovanou pryskyřici, je ale extrémně drahá. Při některých aplikacích však není cena rozhodující.

Pro použití v plněných zalévacích systémech byla vybrána pryskyřice EnviPOXY 520, která je svými vlastnostmi velmi podobná běžně používané pryskyřici CHS-EPOXY 520. Veškerá měření v tomto článku byly provedeny na vzorcích s epoxidovou pryskyřicí EnviPOXY 520:

- viskozita při 25 °C je 12,0-14,5 Pa.s,
- hustota při 25 °C je 1,16 g/cm³,
- epoxidový index je 5,21-5,50 mol/kg,
- EEW je 182-192 g/mol. [2]

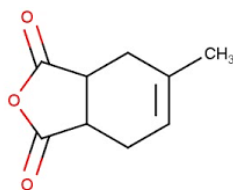
Základní nízkomolekulární epoxidová pryskyřice se vyrábí z epichlorhydrinu a bisfenolu A. Epichlorhydrin se vyrábí dvěma způsoby:

- z omezeného fosilního zdroje (propylen) – běžně používaná pryskyřice CHS-EPOXY 520
- z obnovitelného zdroje (glycerin) – „zelená“ epoxidová pryskyřice EnviPOXY 520

Epoxidový systém EnviDURIT

U systému na bázi „zelené“ epoxidové pryskyřice byl proveden výběr vhodných surovin. Během první etapy formulace systému bylo zjištěno, že navržený epoxidový systém nemá dobrou stabilitu a je velmi křehký. Proto byl proveden dodatečný výběr vhodného plniva pro zachování houževnatosti a tím i vyšší odolnosti k praskání při nižších teplotách při relativně vysokém T_g systému. Následně byla provedena formulace systému s novým plnivem, byly změřeny jeho zpracovatelské vlastnosti, ověřena nehořlavost UL94 a tendence k praskání při nízkých teplotách, kde byly dosaženy vynikající výsledky. Navržený systém odolává namáhání s rádiusem 1 mm, přičemž T_g systému je nad 110 °C. Dále byly proměřeny mechanické a elektrické vlastnosti. Vzorky pro měření byly vyrobeny ve spolupráci s firmou SYNPO a.s. Pardubice.

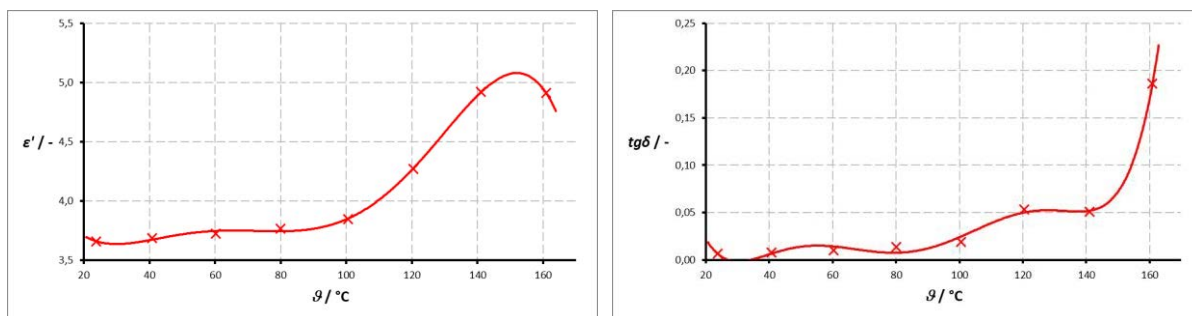
Jedná se o dvou-komponentní epoxidový zalévací systém určený pro vnitřní použití s obchodním názvem Envidurit 520-1667. Složka A je modifikovaná „zelená“ epoxidová pryskyřice na bázi bisfenolu A. Na výrobu pryskyřice se používá glycerin jako odpad z výroby bionafty. Pryskyřice má obsah bio uhlíku 28 %. Jedná se o první chemický produkt s obdrženým EPD certifikátem v ČR a celosvětově první s certifikací v oblasti epoxidů. Složka A je plněná speciálními plnivy na bázi mikromletého oxidu křemičitého a křemičitanu vápenatého (množství plniva je 54,5 %). Jako tvrdidlo (složka B) je použitý kapalný anhydrid kyseliny methylnetrahydroftalové (MTHFA), který není na seznamu zakázaných látek. Tvrdidlo vyhovuje autorizaci dle REACH. Složka B je rovněž plněna speciálními plnivy na bázi mikromletého oxidu křemičitého a křemičitanu vápenatého (množství plniva je 63,5 %).



Obr. 1: MTHFA.

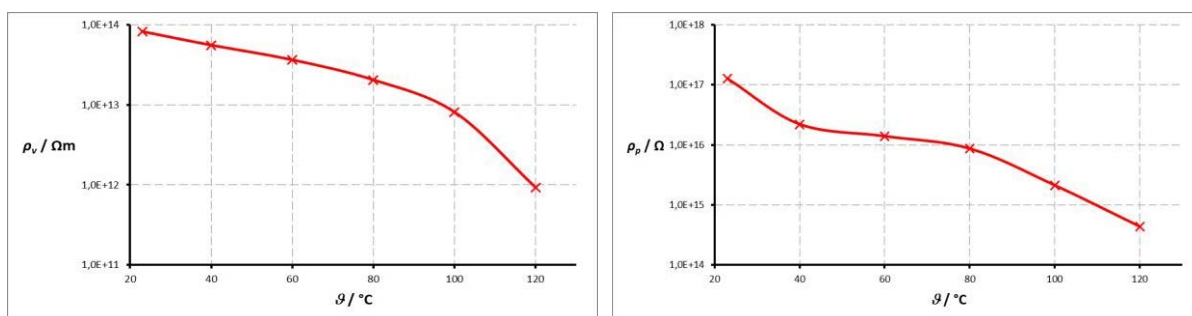
Výsledky a diskuse měření

Měření relativní permitivity a ztrátového činitele v závislosti na teplotě bylo provedeno při provozním napětí 500 V, frekvenci 50 Hz a přitlaku elektrod 5 N/cm² na impedančním analyzátoru Tettex 2830/2831 ve spojení s tříelektrodovým systémem Tettex 2914 dle ČSN IEC 250. Vzorky byly měřeny v teplotním rozsahu 20 - 160 °C.



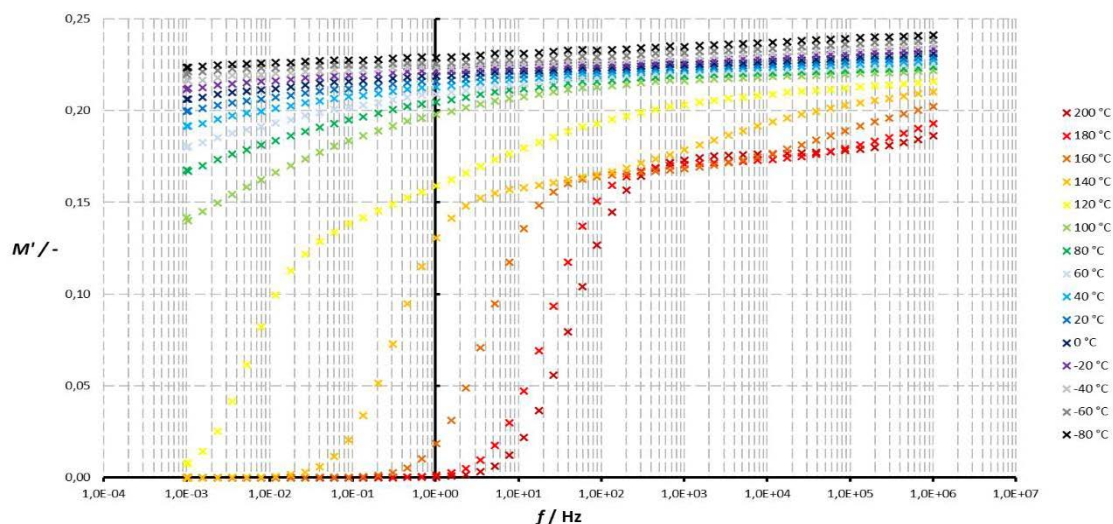
Obr. 2: Závislost relativní permitivity (vlevo) a ztrátového činitele (vpravo) na teplotě.

Vnitřní a povrchový odpor byl měřen na přístroji Agilent 4339B High Resistance Meter ve spojení s tříelektrodovým měřicím systémem Agilent 16008B Resistivity Cell. Měření bylo provedeno podle normy ČSN IEC 93. Teplotní závislosti byly stanoveny při stejnosměrném napětí 1 kV. Vzorky byly měřeny v rozmezí teplot 20 - 120 °C.



Obr. 3: Závislost vnitřní (vlevo) a povrchové rezistivity (vpravo) na teplotě.

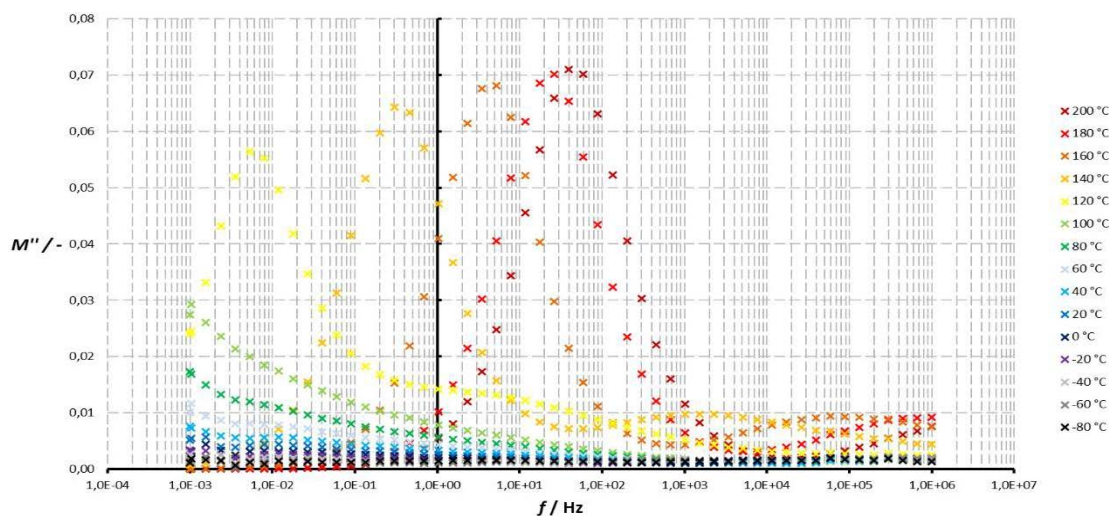
Epoxidový systém Envidurit 520-1667 vykazuje při teplotách nad 80 °C výraznější nárůst reálné části komplexní permitivity (obr. 2), který je doprovázen nárůstem ztrátového činitele. Důvodem je uvolňování polymerních řetězců s rostoucí teplotou, nárůst polarizačních mechanismů a vodivosti a s tím spojené ztráty. Vnitřní a povrchový odpor klesá s rostoucí teplotou (obr. 3).



Obr. 4: Závislost reálné části komplexního elektrického modulu na frekvenci.

Měření komplexní permitivity a komplexního elektrického modulu (obr. 4-5) bylo provedeno na dielektrickém impedančním analyzátoru firmy Novocontrol Technologies. Vzorky byly

měřeny ve frekvenčním rozsahu 10^{-3} až 10^6 Hz, v teplotním rozsahu -80 až 200 °C a při provozním napětí 1 V. Komplexní elektrický modul (M) je matematicky definován jako převrácená hodnota komplexní permitivity (ϵ). V oblasti teplot 120 až 200 °C lze pozorovat ve spektru na obr. 5 relaxační vrcholy (α -polarizace), jsou doprovázeny pozvolným přechodem od nízkých k vysokým hodnotám ve spektru na obr. 4.



Obr. 5: Závislost imaginární části komplexního elektrického modulu na frekvenci.

Závěr

Epoxidová pryskyřice EnviPOXY je první chemický produkt s obdrženým EPD certifikátem v ČR a celosvětově první s certifikací v oblasti epoxidů. Na výrobu pryskyřice se používá glycerin jako odpad z výroby bionafty. Pryskyřice zaručuje obsah bio uhlíku 28 %, pro výrobu je použit velmi nízký podíl ropy. V případě EnviPOXY je uhlíková stopa až o 64 % nižší než u epoxidových pryskyřic na bázi propylen epichlorhydrinu (CHS-EPOXY), dochází ke snížení dalších dopadů na životní prostředí (nižší spotřeba energie, nižší potenciál eutrofizace a acidifikace). EnviPOXY jsou jediné epoxidy vyrobené v Evropě obsahující alespoň 27 % sledovatelného uhlíku z obnovitelných zdrojů. Využívání obnovitelných zdrojů je krokem k nezávislosti na fosilních zdrojích. [3]

Na základě naměřených dat byly vybrány vhodné suroviny (plnivo, tvrdidlo atd.) pro přípravu epoxidového systému. Dále byly výsledky měření použity pro vytvoření dokumentace a technických listů k jednotlivým produktům.

Poděkování

This work was supported by the specific graduate research of the Brno University of Technology No. FEKT-S-20-6206.

Literatura

- [1] The EPD – Environmental Product Declarations [online]. [cit. 15.05.2022]. Dostupné z: <https://www.environdec.com/all-about-epds/the-epd>
- [2] Epoxidové pryskyřice základní – Spolchemie [online]. Copyright © 2021 Spolek pro chemickou a hutní výrobu, akciová společnost [cit. 15.05.2022]. Dostupné z: <https://www.spolchemie.cz/cs/epoxidove-pryskyrice-zakladni-4/>
- [3] Životní prostředí & zelená Spolchemie – Spolchemie [online]. Copyright © 2021 Spolek pro chemickou a hutní výrobu, akciová společnost [cit. 15.05.2022]. Dostupné z: https://www.spolchemie.cz/cs/zivotni-prostredi_2/

SADA PARAMETRIZAČNÍCH TESTŮ PRO NASTAVENÍ BMS U ZNÁMÝCH I NEZNÁMÝCH LITHIOVÝCH BATERIÍ

P. Hrzina

České vysoké učení technické v Praze, Fakulta elektrotechnická

Abstract

BMS parameterization is one of the main factors influencing the life of the battery system. It is not always possible and recommended to rely on the manufacturer's data. By analysing the discharge and charging process, it is relatively easy to determine the correct BMS settings. The article addresses a comprehensive view of BMS settings on practical examples.

Úvod

Nastavení systémů pro balancování a ochranu baterií (BMS) je jedním z klíčových parametrů vysoké cyklické i kalendářní životnosti bateriového systému. Tento článek shrnuje několik základních poznatků nutných pro správné určení pracovních podmínek lithiových baterií.

Pracovní podmínky baterií

Lithiová baterie je poměrně citlivou technologií. Až do roku 1991 [1] se nedařilo proto baterie dostat do komerčního využití. Zlomové zdokonalení technologie a zvýšení bezpečnosti bylo sice opravdu revoluční, nicméně i nadále musí být lithiové baterie dovybaveny elektronickými ochrannými a balančními obvody (BMS). Cílem těchto obvodů je udržet článek v bezpečných provozních stavech, tedy nedovolit vybití níže, než je hodnota $U_{\min}$ a nedovolit přebíjení na vyšší hodnoty než $U_{\max}$. Dále hlídat maximální a minimální provozní teplotu a proudové přetížení.

Určení pracovních podmínek výrobcem

Výrobce baterií určuje mezní parametry baterií jako technické parametry v souladu s například ČSN EN 62620. Tyto parametry se pak promítají do datových listů. Například u baterie LYTH-EVE-LF304 je to napětí v rozmezí 2,5 V až 3,65 V (viz Obr.1). Z dalších parametrů je pak možno odvodit maximální proudové zatížení. Také se zde objevují parametry s doporučujícím obsahem, a to: „Standard charge/discharge current“ a „Recommendend SOC window“. Tyto tzv. doporučené hodnoty mají zaručit optimální životnost baterie.

Battery Cell Type	Lithium Iron Phosphate (LiFePO ₄) battery
Model Number	LYTH-EVE-LF304
Nominal Voltage	3.2V
Nominal Capacity	304Ah
Cycle Life(25°C)	>3500 cycles
Cycle Life(45°C)	>1800 cycles
Working Voltage	2.5-3.65V
Internal Resistance	≤ 0.5 mΩ
End of discharge Voltage	2.5V
Charge Method	CC/CV
Standard charge and discharge Charge/Discharge Current	0.5C/0.5C
Continuous Charge/Discharge Current	1C/1C
Pulse Charge/Discharge Current (30s)	2C/2C
Recommended SOC window	10%-90%
Charging Working Temperature	0°C-60°C
Discharging Working Temperature	-30°C-60°C
Dimensions(mm)	L117/3.5mm X W72.0mm X H208.8mm
Weight	5.49KGS
Shell Material	Aluminum

Obr. 1: Parametry baterie LYTH-EVE-LF304 (zdroj: web výrobce).

Určení pracovních podmínek na základě experimentu

V mnohých případech se stane, že údaje výrobce jsou nepřesné nebo zavádějící. V tomto případě je potřeba pokusit se zjistit parametry experimentální cestou.

Hladiny napětí: V případě v současné době nabízených komerčních baterií se většinou jedná o některou ze třech základních technologií (viz Obr. 2). První skupinou je výrobcem zkráceně označovaná technologie „lithium-ion“. U takto označených baterií je často velký problém určit přesné složení. Nejčastěji se jedná o technologie založené na kobaltu. Minimální napětí pro tuto technologii je v rozmezí 2,8 V až 3,0 V. Maximální nabíjecí napětí je pak 4,2 V. Výjimku tvoří některé speciální typy baterií používané především v mobilních telefonech, které umožňují nabíjení až do hladiny 4,3 V až 4,4 V. Nominální napětí na článek je uváděno jako 3,6 V. U některých článků je uváděna hodnota 3,7 V. Jedná se ale o stejný typ baterie a údaj 3,7 V je marketingová výhoda [2] založená na faktu, že baterie s malým vnitřním odporem mají jmenovité napětí mírně vyšší než standardních 3,6 V. Druhou rozšířenou technologií jsou baterie LFP (LiFePO₄). Zde je minimální napětí 2 V, nominální hodnota 3,2 V a maximum na hodnotě 3,65 V. Na rozdíl od předchozí technologie je zde možnost „přetížení článku“ až na hodnotu 4,2 V, ale za cenu zkrácení životnosti v důsledku rozpadu elektrolytu. Poslední skupinou jsou baterie LTO (Lithium titanát). Opět se pod společným označením může nalézat více typů baterií. Mezní parametry jsou 1,5 V minimální napětí, 2,3 V jmenovité a 2,8 V napětí maximální.



Obr. 2: Hladiny napětí dle technologie.

Postup odhadu typu baterie: Uvedené typy baterií nemají shodná jmenovitá napětí. Protože v případě lithiové technologie je závislost VOC na SOC (napětí naprázdno vs stav nabití) velmi plochá, je velmi pravděpodobné, že i u poměrně dost vybité nebo naopak skoro plné baterie se bude naměřené napětí pohybovat kolem napětí jmenovitého. Pro učení typu baterie lze tedy použít prosté měření naprázdno. Pro ujištění se, zda se nejedná o baterii hluboce vybitou, je nejlepší metodou baterii krátkodobě zatížit, pokud dojde ke kolapsu napětí, je článek vhodný k recyklaci a nedoporučuje se dále ho používat. V odůvodněných případech se můžeme pokusit o revitalizaci článku.

Kontrolní nabíjecí cyklus: Pro ověření typu baterie je potřeba provést zkušební nabíjení. V prvopočátku se doporučuje u všech technologií zvolit pomalé nabíjení CC (konstantní proud) s napětíovým omezením na hodnotu maximálního napětí daného typu baterie.

Během tohoto nabíjení je potřeba sledovat rychlost změny du/dt a také teplotu článků. Velikost nabíjecího proudu se odhadne z velikosti článku. Odhad kapacity může být hrubý s využitím teoretické energetické hustoty pro daný typ baterie. Proud volíme přibližně C10 až C20. Na konci testu (při dosažení koncového napětí) vyhodnotíme shodu naměřeného průběhu pro danou technologii. Z průběhu napětí je pak možno určit typické parametry pro další kapacitní testy.

Cyklický test pro určení kapacity

Určení aktuální kapacity u lithiových článků lze z časových důvodů provádět za vyšších proudů. Doporučuje se C5, kdy ještě nedochází k velkému ovlivnění kapacity zatížením baterie. Pokud nebyly v předchozím kontrolním nabíjecím testu zjištěny výrazné odchylky od teoretické nabíjecí charakteristiky, je možno provést první vybíjení do hodnoty minimálního dovoleného napětí daného typu s měřením kapacity. Naměřený výsledek prohlásíme za 80 % plné kapacity a podle naměřené hodnoty zpřesníme odhad nabíjecího a vybíjecího proudu.

Následně již lze provést sérii (doporučujeme 5) cyklů nabití a vybití s koncovým dobitím. Během testů zaznamenáváme i teplotu svorek a povrchu článku. V případě nadměrného ohřevu test přeručíme.

Zátěžová zkouška

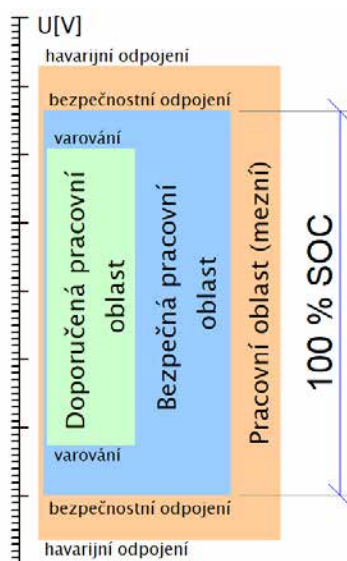
Parametry testu nastavíme na doporučené hodnoty maximálního proudu, případně tyto hodnoty odhadneme na základě identifikované technologie. Zde je potřeba postupovat obezřetně v případě, že data chybí nebo jsou nedostupná. Článek vybavíme zařízením na sledování teploty. Teplotní čidla se doporučuje umístit na tělo článku a také na jeho vývody. Provedeme jeden testovací cyklus, při kterém se sleduje změna teploty. Průběh teploty charakterizuje míru zatížení článku a je z něj možno usuzovat na správnost odhadu provozních parametrů.

Optimální parametry pro BMS

Pro dlouhou životnost bateriového systému je žádoucí nastavit také odpovídající parametry nabíječe a ochrany před vybitím. Lithiové články mají na začátku a konci své provozní charakteristiky typické rychlé změny napětí, které již neprovází výrazná změna SOC článku. Tohoto jevu je možno využít pro určení hranic nastavení ochranných obvodů. Někteří výrobci baterií v minulosti dokonce dodávali na trh baterie bez BMS, které využívaly velké přetížitelnosti LFP článků. Nicméně takovou sestavu nelze doporučit, protože není zabezpečeno rozložení napětí na baterii při prvním selhání systému.

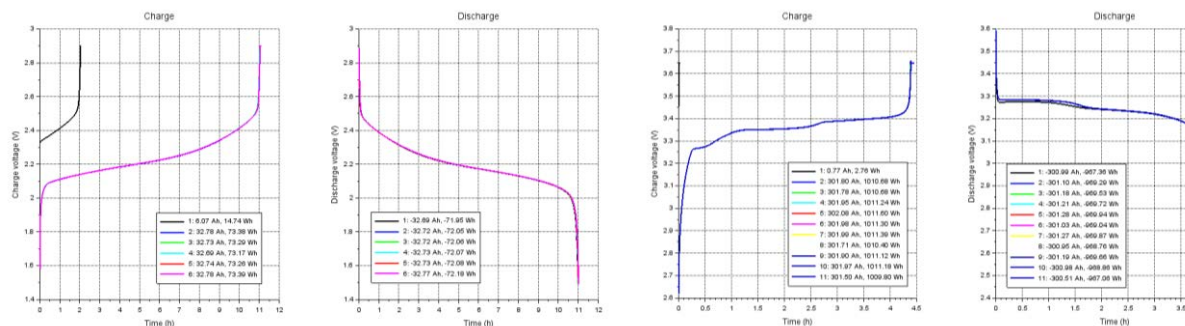
Správně navržený fungující BMS by měl rozlišovat několik napětíových hladin. Podle těchto napětíových hladin by měl systém také vydávat pokyny pro externí zařízení (připojená zátěž,

či nabíječ) a případně sám rozpojit chráněný obvod. Definice hladin napětí by měla vycházet z doporučení výrobce, není-li k dispozici, tak z výsledků provedených testů a zkoušek. Následně se budeme zabývat způsobem extrakce těchto parametrů z naměřených dat.



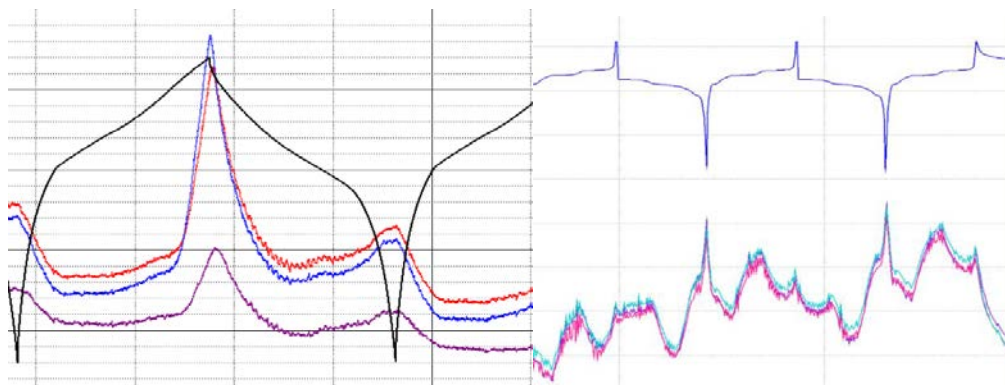
Obr. 3: Hladiny napětí z pohledu bezpečnosti.

Obr. 4 (v pravé části) znázorňuje opakované cyklické zatěžování LiFePO₄ citované v úvodu této práce. Běžné nastavení BMS podle katalogového listu je 2,5 V až 3,65 V. Analýzou naměřených dat lze zjistit, že článek není schopen absorbovat energii již nad hladinou 3,5 V, respektive absorbuje jen nepatrné množství energie, obdobně v případě vybíjení, je vybíjení pod hodnotu 3 V již neefektivní. Správně nastavení pracovního rozsahu BMS tak lze z naměřených dat odhadnout na 3 V až 3,5 V. Obdobně pro baterii typu LTO (levá část obrázku 4), lze odhadovat pracovní rozpětí mezi 1,85 V až 2,6 V. Důsledky nesprávného odhadu provozních hodnot napětí u baterie si lze ilustrovat na následujících grafech (viz obrázek 5), které zaznamenávají cyklické namáhání experimentálního vzorku s nesprávně stanoveným rozmezím pracovních parametrů. Při cyklování je patrný zvýšený vývin tepla, který indikuje přetížení baterie v oblasti přebíjení.



Obr. 4: Příklady nabíjecích a vybíjecích křivek (LTO vlevo a LFP vpravo).

Počátek vývinu tepla je spojen se zrychlením nárůstu napětí, i když v tomto případě je nárůst nepatrný a pro jeho lepší vizualizaci by bylo vhodné použít derivaci du/dt , která dokáže zrychlení nárůstu napětí lépe ilustrovat. Druhý obrázek (obrázek 5, vpravo) naopak demonstrovuje zbytečné tepelné přetížení článku při vybíjení na nízké hodnoty, kde vlivem nárůstu vnitřního odporu dojde k rychlému zvýšení teploty.



Obr. 5: Ukázka nevhodného nabíjení a vybíjení článků.

Na obrázcích jsou závislosti napětí a teploty článku na čase. Obrázky pocházejí z interních dat LDFS a jsou pro potřeby publikace cenzurovány (odstraněna měřítka). Levý obrázek: černá-napětí, červená, modrá, fialová-teplota článku. Pravý obrázek: horní křivka je průběh napětí, dolní křivky průběhy teploty.

Závěr

Na základě dříve uvedených údajů lze tedy shrnout základní pravidla pro určování nastavení BMS. 1) Určení druhu baterie. 2) Cyklický test (nabití/vybití) a následné určení napětí, kdy dojde ke zrychlenému poklesu, nebo nárůstu napětí. 3) Kontrola teploty článku a určení napětí, při kterém dojde k výraznému nárůstu teploty. 4) Nastavení BMS by mělo odpovídat oblasti pro bezpečné použití článků. 5) napěťové přetěžování vede k rychlé a nevratné degradaci elektrochemického systému článku.

Literatura

Užitečné internetové odkazy související s problematikou návrhu BMS a určování napěťových hladin BMS:

- [1] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/summary/>
- [2] <https://batteryuniversity.com/article/bu-303-confusion-with-voltages>
- [3] <https://www.powerstream.com/lithium-phosphate-charge-voltage.htm>
- [4] <https://www.powerstream.com/LLLF.htm>

VELKOKAPACITNÍ UKLÁDÁNÍ ELEKTRICKÉ ENERGIE - MOŽNOSTI A REALIZOVANÉ PROJEKTY

L. Chladil a O. Čech

Ústav elektrotechnologie, FEKT, VUT v Brně, Technická 10, 616 00 Brno, Česká Republika
tel.: +420 732 584 310, mail: chladil@feec.vutbr.cz

Abstract

Our contribution explains why the increase in the share of renewable energy sources will increase the energy storage system needs. Also, we bring a short overview of perspective high-capacity (in orders >1MWh) perspective energy storage systems that are in the final stage of demonstration units nowadays. These systems are able to give us not only an overview of technical parameters that determine their role in the electricity network but also can report the economic indicators and thus they can become proven technologies capable of attracting investors.

Úvod

Velká část stávajících obnovitelných zdrojů elektrické energie patří do skupiny nestálých zdrojů, jejichž produkce značně kolísá s tím, jak se mění povětrnostní podmínky. Zvyšování podílu OZE v energetických soustavách je z pohledu dosažení uhlíkové neutrality nezbytný proces, který však klade zvýšené nároky na zajištění souladu mezi aktuální výrobou a aktuální spotřebou elektrické energie. Je tomu tak proto, že zatímco spotřeba elektrické energie je z pohledu plánování relativně dobře předvídatelná, tak v oblasti výroby elektrické energie z OZE je silně závislá na povětrnostních podmínkách. Jakékoli výkyvy ve výrobě elektřiny z těchto nestabilních zdrojů musí být z pohledu sítě určitým způsobem kompenzovány. Principiálně existuje několik způsobů jak lze tento soulad výroby a spotřeby (v případě sníženého množství výroby elektřiny) zajistit, a to následující způsoby [1]:

- 1) Řízením poptávky – v případě nízké výroby energie je zapotřebí ovlivňovat (snížovat) poptávku, resp. spotřebu elektrické energie.
- 2) Prodejem či dovozem elektřiny – lze uvažovat pouze v případě energetického spojení se zahraničními partnery disponujícími potřebnými kapacitami.
- 3) Flexibilními nebo záložními zdroji elektrické energie - zdroje energie u kterých lze regulovat jejich výkon a nebo záložní plynové/bioplynové nebo uhelné elektrárny či elektrárny na biomasu, které jsou spouštěny pouze v případě výpadku dodávek z OZE.
- 4) Velkokapacitními úložišti elektrické energie – potřebná energie v době nedostatku se získává z předchozí nadprodukce v době zvýšeného výkonu především z OZE.

Z výše uvedených bodů se v rámci EU musíme primárně zabývat především třetí a čtvrtou uvedenou možností, protože řízení toku energie pomocí omezování spotřeby je celospolečensky problematické a prodej či dovoz vytváří závislost na okolních zemích a její politice.

Flexibilními zdroji elektrické energie se rozumí takové zdroje, jejichž výkon lze v určitém rozmezí měnit právě na základě aktuální potřeby sítě. U obnovitelných zdrojů lze flexibilitu uvažovat pouze u zdrojů jako jsou bioplynové stanice či kogenerační jednotky využívajících biomasu. Horní limity produkce ostatních zdrojů jsou převážně určeny okolními (povětrnostními) podmínkami.

Záložní systémy elektrické energie mohou dodávat energii v případě nepříznivých podmínek a s nimi spojených nízkých dodávek s OZE. Jako záložní systémy lze využít nově zbudované např. plynové elektrárny, nebo lze po určitých úpravách využít např. dosluhující uhelné elektrárny. Energie z takovýchto zdrojů je samozřejmě stále zatížena emisemi, nicméně emise zde nejsou produkovány trvale, ale pouze v případě kritického nedostatku energie. Výhodou těchto systémů je především prakticky neomezená kapacita a tedy překrytí libovolně dlouhého období snížené produkce OZE.

Dalším řešením je využití energie uskladněné v úložištích energie. V této situaci lze využít elektrickou energii z doby jejího nadbytku (a její nízké ceny) a přesunout ji do období snížené generace elektrické elektřiny (při vysokých cenách). Problémem je kapacitní limitace každého takového zdroje a z toho důvodu se tyto zdroje hodí zejména pro vykrývání krátkodobých (denních) výkyvů dodávek z OZE. V další části textu uvedeme několik systémů na ukládání energie, které se z technologického i ekonomického pohledu zdají být perspektivní pro další rozvoj.

Technologie velkokapacitních úložišť energie

Jako velkokapacitní je u bateriových systému uvažováno úložiště s kapacitou min. 1 MWh což je množství energie potřebné pro cca. 145 domácností na jeden den (kalkulováno při průměrné roční spotřebě elektřiny domácnosti 2,5 MWh).

Bateriová úložiště – projekt Minety

Na Obr. 1 je snímek největšího bateriového úložiště realizovaného ve Wiltshire ve Velké Británii. Bateriové úložiště dle dostupných informací [3] by mělo být tvořeno dvěma typy baterií NMC a LFP a ve své aktuální podobě by mělo sestávat ze dvou 50 MW bloků. Třetí je pak aktuálně ve výstavbě a měl by být spuštěn v průběhu tohoto roku 2022. Reakční doba úložiště na požadavky sítě je do jedné sekundy od přijetí požadavku. Vnitřní výnosové procento (IRR) projektu dosáhlo na hodnotu vyšší než 15 %



Obr. 1: Vysokokapacitní úložiště Minety s aktuální kapacitou 100 MWh a plánovaným rozšířením až na 150 MWh [2].

Gravitační úložiště

Jako tzv. gravitační baterie jsou označovány úložiště, které využívají pro uložení energie potenciálovou energii zpravidla pevných předmětů – betonových bloků. Konstrukčně lze takovéto baterie řešit mnoha způsoby – od projektů využívajících nadzemní konstrukce jeřábů, které přeskládávají hmotné bloky závaží, přes systémy spouštějící závaží do hlubinných vrtů až po hlubinná řešení na principu vytlačování vody hmotným betonovým blokem – obdoba přečerpávajících vodních elektráren.

EV1 Tower – Energy Vault

V červenci 2020 společnost Energy Vault dokončila ve Švýcarsku (Ticino) mechanickou konstrukci prvního komerčního demonstračního zařízení, které navázalo na pilotní systém z roku 2018 který úspěšně ověřil základní technologické parametry systému. EV1 CDU je připojena ke švýcarské národní rozvodné síti a prochází závěrečným testováním a uváděním do provozu. Mezi hlavní výhody systému patří snadná škálovatelnost, resp. modularita a dlouhá životnost. Z vyjádření společnosti je zřejmé, že materiálově je zařízení navrhováno s cílem maximálního využití odpadních materiálů při konstrukci zátěžových bloků, což vytváří podmínky pro relativně nízkou cenu zařízení a celkovou nezávislost technologie na materiálech z politicky nestabilních zemí.



Obr. 2: Demonstrační systém gravitační baterie od Energy Vault v různých stupních nabití [4]

Společnost Energy Vault také navrhuje systémy EVRC (Energy Vault Resilience Center) což je ve své podstatě konstrukčně robustní, plně automatizovaný několikapatrový sklad na bloková závaží, která jsou do jednotlivých pater přepravována výtahy. Při nabíjení se ukládá energie do vytahování závaží do horních pater a při vybíjení se naopak získává energie při spouštění závaží do spodních pater zařízení. Jako hlavní nevýhoda oproti předchozí verzi je nutnost robustní konstrukce, která celý systém výrazně prodraží oproti předchozí věžové variantě.

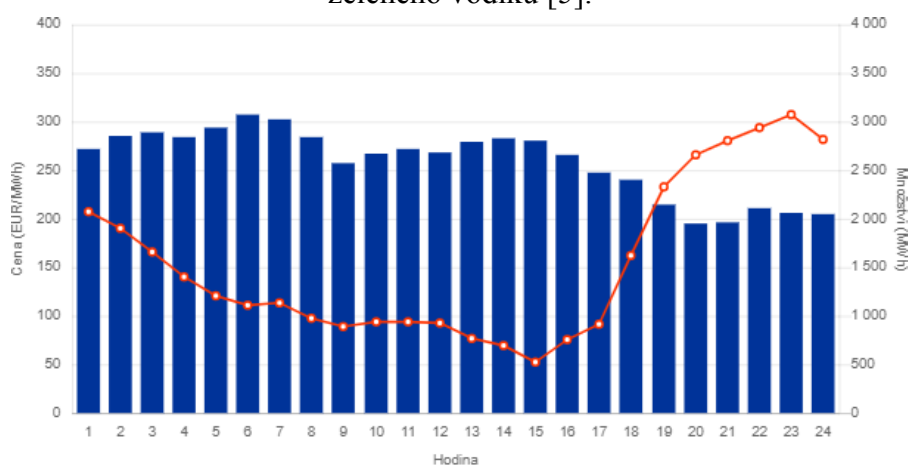
P2G – Power to Gas – elektrolyzátor REFHYNE

V oblasti ukládání energie je možné využít zejména v době nadprodukce OZE přebytečnou energii k výrobě tzv. zeleného vodíku např. za pomoci elektrolýzy vody. Takto vyrobený vodík lze dále využívat k mnoha účelům – od přimíchávání k zemnímu plynu, přes konvenční spalování až po opětovnou výrobu elektřiny za pomoci palivového článku při nedostatku elektrické energie. Celý systém má zásadní nevýhodu v podobě nízké účinnosti (ve srovnání s ukládáním energie do vody, gravitační baterie, či Li-iontové baterie) nicméně průběhy tržní ceny elektřiny (viz Obr. 4) naznačují, že intra-denní rozdíl cen vyplývající ze zvýšené produkce zejména sluneční energie z OZE může dosahovat stovek EUR/MWh a procentuální poměr nejvyšší a nejnižší ceny může dosahovat stovek procent. Tato situace na trhu tak může významně kompenzovat uvedený nedostatek nižší účinnosti celého systému a bezproblému

nejen „zaplatit“ vzniklou ztrátu energie, ale generovat i významný zisk. V oblasti generace zeleného vodíku byl s podporou evropské komise financován projekt od evropského konsorcia Refhyne na velkokapacitní elektrolyzátor s výkonem 10 MW (viz Obr. 3).



Obr. 3: Elektrolyzátor REFHYNE o výkonu 10 MW s pevnou polymerní membránou pro výrobu zeleného vodíku [5].



Obr. 4: Průběh ceny elektřiny za slunečného dne – 19. Června 2022 [5].

Závěr

Energetická síť je živým systémem, který neustále potřebuje udržovat rovnováhu na straně výroby a spotřeby elektrické energie. Stávající energetická krize zvyšuje tlak na ústup od konvenčních paliv od rizikových dodavatelů a tím navyšuje požadavky na generaci energie z vlastních, nejlépe obnovitelných zdrojů. Jejich nestálost však musí být kompenzována dostatečným množstvím úložišť a záložních či flexibilních zdrojů. Celková potřeba úložišť bude silně ovlivněna právě množstvím flexibilních zdrojů energie, kde mohou v blízké budoucnosti hrát velkou roli např. modulární jaderné reaktory. V současné době je realizováno větší množství pilotních projektů různých typů velkokapacitních úložišť, které mohou být nápomocny při zajištění stabilních dodávek elektrické energie spolu s dalším zvyšováním zastoupení OZE.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory projektu č. FEKT-S-20-6206 Materiály a technologie pro elektrotechniku IV.

Literatura

- [1] R. Golombek et al., The role of transmission and energy storage in European decarbonization towards 2050, *Energy*, Vol. 239, Part C, 2022, ISSN 0360-5442
- [2] 100MW Minety battery starts trading | Current News. Current News | Tracking the transition to a decarbonised, digitised and decentralised energy economy [online]. Copyright © 2022 [cit. 15.06.2022]. Dostupné z: <https://www.current-news.co.uk/news/100mw-minety-battery-starts-trading>
- [3] Storage - Europe's Largest Energy Storage Project Celebrates One-Year Anniversary - Renewable Energy Magazine, at the heart of clean energy journalism. Home - Renewable Energy Magazine, at the heart of clean energy journalism [online]. Dostupné z: <https://www.renewableenergymagazine.com/storage/europea-s-largest-energy-storage-project-celebrates-20220325>
- [4] Gravity Energy Storage Technology | Energy Vault. Energy Vault - Enabling a Renewable World™ [online]. Copyright © 2022 Energy Vault. All right reserved. [cit. 20.06.2022]. Dostupné z: <https://www.energyvault.com/gravityhttps://refhyne.eu/shell-starts-up-europes-largest-pem-green-hydrogen-electrolyser/>
- [5] Denní trh - Čeština. [online]. Copyright © OTE, a.s., 2018 [cit. 20.06.2022]. Dostupné z: <https://www.ote-cr.cz/cs/kratkodobe-trhy/elektrina/denni-trh?date=2022-06-18>

NÁVRH MALÉHO FOTOVOLTAICKÉHO SYSTÉMU PRO ZAVLAŽOVÁNÍ

K. Jandová a R. Stranak

Department of Electrotechnology, Brno University of Technology, Faculty of Electrical Engineering and Communication Technologies, Technická 10, 616 00 Brno, Czech Republic

Abstract

This article deals with the issue of solar drip irrigation, which is particularly suitable for use in small gardens. The large water saving and the independence from mains connection make this source of irrigation practical and environmentally friendly. However, commercially produced solar irrigation lacks some additional features that are important for proper plant development. This article describes the design of a custom solar irrigation system that includes, for example, a liquid fertilizer reservoir for better plant growth and a hygrometer to prevent waterlogging.

Úvod

S nástupem účinných a cenově dostupných solárních panelů vzniká v odvětví zavlažování nová podkategorie nazvaná solární zavlažování. Tato technologie nabízí energeticky nezávislé řešení využití solární energie s minimálními budoucími výdaji. Toto zařízení je tvořeno hlavně čerpadlem, které je řízeno na základě dat ze senzorů. Výhodou elektrického čerpadla řízeného časovým spínačem oproti běžným metodám zavlažování je eliminace fyzické námahy a lidského faktoru. Přesného načasování spuštění systému je dosaženo na základě závislosti generování energie solárních článků a odpařování vody z půdy s ohledem na intenzitu slunečního záření. Při vysokém oslunění se baterie nabije za kratší dobu. To je signálem ke spuštění čerpadla a díky tomu rostliny dostanou závlahu přesně tehdy, když ji nejvíce potřebují. Úspory vody se dosahuje použitím také kapkové závlahy, kdy voda není rozprašována na půdu plošně, ale kape přímo k rostlinám a do jejich bezprostředního okolí. Tím se zamezí zalévání nevyužitých ploch. [3]

Solární závlahový systém

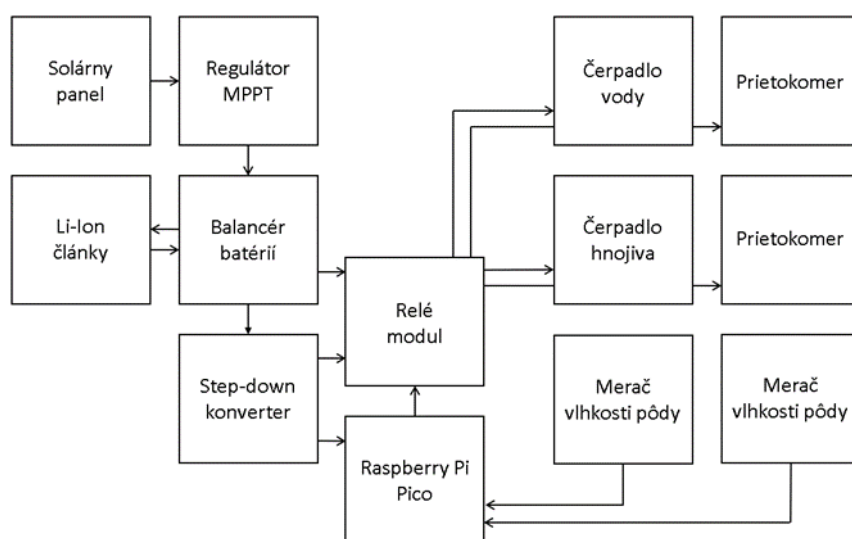
V komerční sféře dominuje solárnímu zavlažování společnost Irrigatia. Její název je odvozen od anglického ekvivalentu slova „irrigation“ - zavlažování. Tato společnost má v současné době na trhu tři typy solárních zavlažovacích systémů, a to SOL-C12, C24 a C120. Tyto tři produkty se liší počtem rostlin, které je zařízení schopno dostatečně zalít během jednoho cyklu zavlažování. Maximální množství připojitelných výstupů je součástí názvu každého výrobku, u SOL-C12 je to 12 zavlažovacích jednotek, u SOL-C24 je to 24 a SOL-C120 může zavlažovat až 120 rostlin. S rostoucí kapacitou se přirozeně zvyšuje velikost solárního panelu, výkon čerpadla a velikost akumulátoru energie. [2]

Samotné zavlažování se spustí, jakmile je baterie nabitá a všechny verze mají možnost nastavit frekvenci spouštění. Při špatném nastavení může snadno dojít k přemokření a zničení rostlin.

Návrh vlastního solárního zavlažovacího systému odráží základní využití solární energie pro kapkovou závlahu. Nabízí však inovaci v připojení čidel pro měření půdní vlhkosti, čímž zabrání případnému přemokření rostlin. Tato funkce také přispívá ke správnému řízení spínání systému v kombinaci s úsporou vody, čímž se zvyšuje šetrnost celého zařízení k životnímu prostředí. Další novinkou je možnost přidávání hnojiva do zálivky. To se provádí přimícháním tekutého hnojiva do vody během zavlažování tak, aby byl dodržený stanovený poměr. Součástí systému jsou dva průtokoměry, které měří objem protékající vody a hnojiva. Mikrokontroler na základě údajů z průtokoměrů kontroluje proces zavlažování a hnojení. Při naměření nízkých hodnot jednoho z průtoku příslušný proces zastaví, čímž zabrání zničení čerpadla. [3]

Návrh zavlažovacího systému

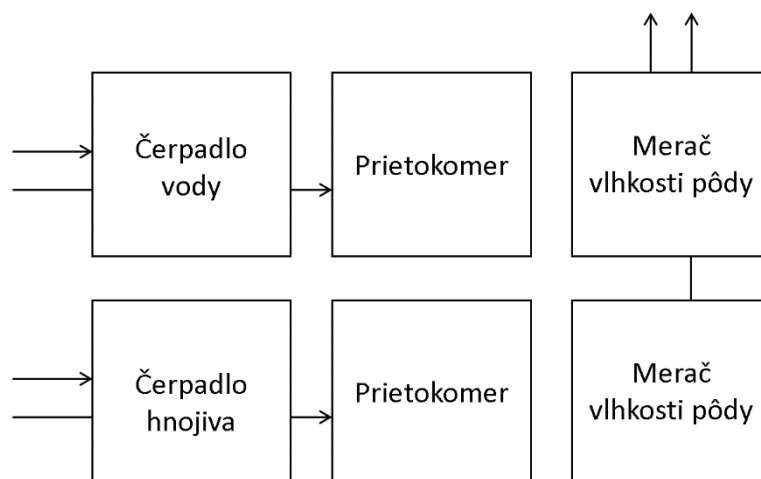
Blokové schéma (viz. Obr. 1) navrženého solárního zavlažování lze rozdělit do tří základních bloků. Prvním blokem je řízení napájení, jehož úkolem je přeměnit energii fotonů na energii elektrickou. Kritickým bodem je pokrytí všech úrovní výstupního výkonu požadovaných řídicí jednotkou nebo následně výstupními periferiemi. Řídicí jednotka propojuje řízení napájení a výstupní periferie, rozhoduje o využití uložené energie a řídí procesy, čímž zabránuje chybám a poškození zařízení. Výstupní periferie jsou všechna zařízení potřebná k přeměně elektrické energie na mechanickou a také zařízení pro generování dat z interních nebo externích senzorů.



Obr. 1: Blokové schéma navrženého solárního zavlažování [3].

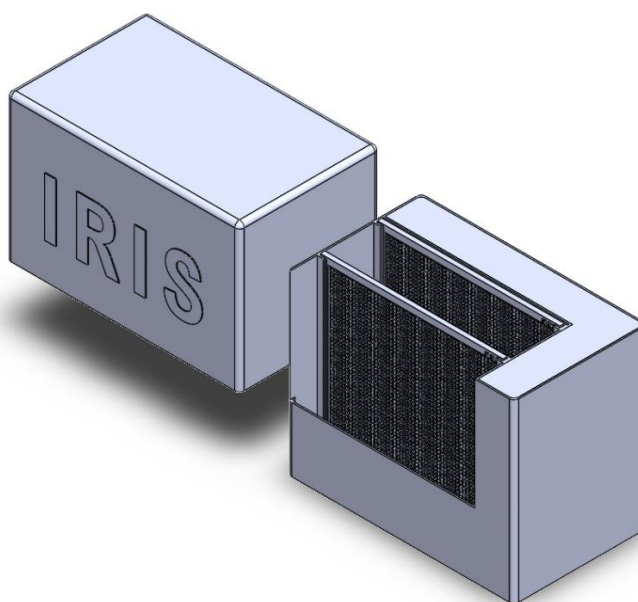
Řídicí modul je založen na mikrokontroleru Raspberry Pi Pico, který slouží k vyhodnocení dat ze senzorů, řízení napájení a spouštění čerpadel. Vzhledem k citlivosti této jednotky je samotné spínání realizováno nepřímo za pomoci relé modulů. Další částí je modul napájení, který obsahuje fotovoltaický panel, který je přes MPPT regulátor a balancér baterií připojen k LI-Ion akumulátorům. Výstupem napájecího modulu jsou dvě úrovně stejnosměrného napětí, které slouží k napájení řídicí elektroniky a k provozu samotných čerpadel.

Další součástí zavlažování jsou výstupní periferie. Ty jsou tvořeny dvojicí čerpadel, které zajišťují distribuci vody a přimíchávání hnojiva. Z bezpečnostních důvodů je systém vybaven dvěma průtokoměry, které hlídají množství protékající kapaliny. Pokud je průtok velmi malý, je tento stav vyhodnocen jako porucha a čerpadla se vypnou. Díky tomu se předejde poškození zařízení například při nedostatku vody nebo v situaci, kdy dojde tekuté hnojivo.



Obr. 2: Blokové schéma výstupních periférií.

Pro dosažení větší efektivity zavlažování je zařízení vybaveno několika senzory, které sledují vlhkost půdy. Na základě toho je možné lépe regulovat množství, resp. dobu a intenzitu zálivky. Celý systém je umístěn v boxu, který byl vytvořen pomocí technologie 3D tisku (viz. Obr. 3). Díky tomu je celé zavlažování kompaktní a zároveň je chráněno před nežádoucími vlivy okolí.



Obr. 3: Vytvořené solární zavlažování s nádržkou na hnojivo.

Parametry navrženého zavlažovacího systému

- Solární panel: 10 W
- Akumulátor: 12 V (3 x 3,7 V nebo 3 x 4,2 V na max. nabití) Li-Ion 2600mAh, životnost min. 1000 nabíjecích cyklů
- Výkon systému až 250 l/den.

Závěr

Článek je zaměřen na popis autonomního solárního zavlažovacího systému, který bylo vytvořen v návaznosti na zjištěné nedostatky klasických zavlažování. Díky napájení pomocí fotovoltaiického panelu je zařízení nezávislé na připojení do elektrické sítě. Dále díky vestavěným čerpadlům není potřeba využívat zdroj tlakové vody (např. vodovod). To umožňuje jeho použití v odlehlých oblastech nebo např. v zahrádkářských koloniích, kde může být problém s připojením k infrastruktuře. Velkým bonusem tohoto spojení je ekologičnost systému, šetření užitkové vody a automatizované fungování, které zajišťuje pravidelný přísun vody k rostlinám na rozdíl od klasického zavlažování. Další výhodou je možnost využití automatického přihnojování na základě požadavků jednotlivých rostlin. Mezi největší přínosy patří kompletní automatizace celého zavlažování, kdy konstrukce vybavena ochrannými prvky, umožňuje nezávislý dlouhodobý provoz bez nutnosti přítomnosti obsluhy.

Poděkování

This work was supported by the specific graduate research of the Brno University of Technology No. FEKT-S-20-6206.

Literatura

- [1] H. CHEN ET AL.: Progress in electrical energy storage system: A critical review, Progress in Natural Science 19 (2009) 291–312
- [2] Solární zavlažování [online]. [cit. 2021-5-9]. Dostupné z: https://ecoprodukt.cz /c/vsechno-solarni-zavlazovani-1880?gclid=CjwKCAjwkN6EBhBNEiwADVfyawnaR3AwnD8bx3I_I7AZlhqytmz-NzKudAAGT2SO68ZSXYBvLO-DhoCqA0QAvD_BwE
- [3] R. Straňák, K. Jandová: Solární zavlažování, Bakalářská práce, 2022

THE EVOLUTION OF ELECTRIC VEHICLES

K. Jaššo, M. Šedina a T. Kazda

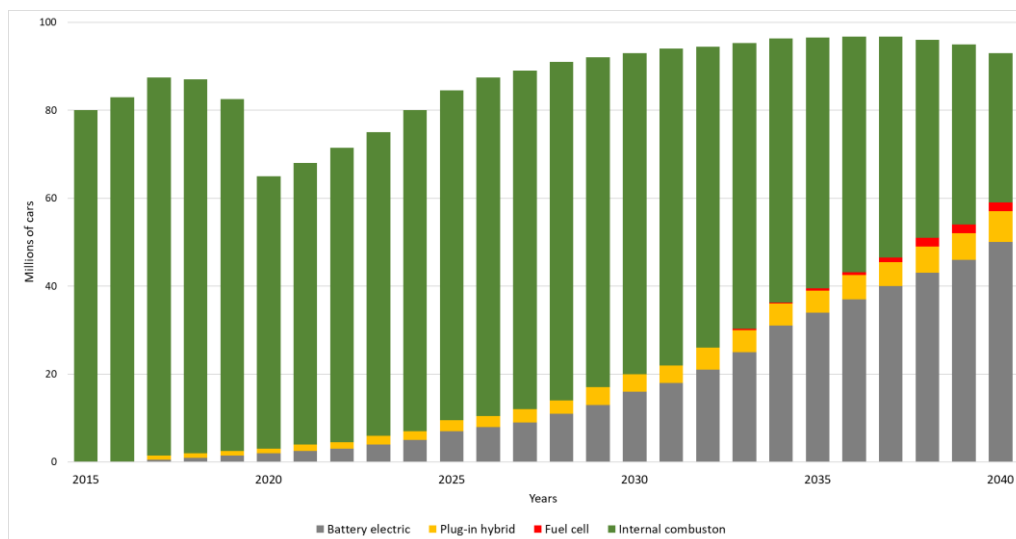
Ústav elektrotechnologie, FEKT, VUT v Brně, Technická 10, 616 00 Brno, Česká republika

Abstract

In the last decade, the popularity of electric vehicles has grown. Most people think that electric cars are a product of modern times, and few know their history, which is old and fascinating story with many twists and turns that lead to the development of this nascent technology. This paper provides an overview of the history of electric vehicles, the current state of electric mobility, and what the future is predicted to hold for the EV revolution.

Úvod

V dnešnej dobe čoraz viac narastá popularita a množstvo elektrických vozidiel a predpokladá sa že do roku 2040 bude väčšina predaných vozidiel elektrická (viď Obr.1).



Obr. 1: Predikcia celosvetového ročného predaju osobných automobilov podľa typu pohonu.

Napriek tomu, že elektrické vozidlá (EV) len nedávno začali konkurovať vozidlám so spaľovacím motorom (ICEV) a sú širokou verejnosťou vnímané za novodobý produkt, ich história je dlhá a plná zvrátov. Málokto vie, že EV sa používajú už viac ako storočie a sú dokonca staršie ako samotné ICEV.

Zrod elektromobilu

Počiatok 19. storočia sprevádzal zrod batérií (1800, A. Volta), ktoré umožnili mnohé objavy na poli elektrických vied. Okolo roku 1820, dánsky vedec Hans C. Oersted počas jednej zo svojich prednášok fyziky spozoroval, že elektrický prúd v drôte napájanom z batérie spôsobuje vychýlenie ručičky kompasu. Tento náhodný objav spájajúci elektrinu s magnetizmom tak položil základy elektromagnetizmu, na ktoré nadviazali vedci ako A.-M. Ampère, W.

Sturgeon, J. Henry, M. Faraday, J. M. Maxwell a iný [1]. Len o niekoľko rokov neskôr začali vedci predstavovať prvé elektromagnetické motory, ako napríklad A. Jedlík a jeho elektromagneticky poháňaný model vozítka z roku 1827. Po mnohých ďalších pokusoch s pomerne slabými elektromotormi sa až v máji roku 1834 vďaka Moritzovi H. Jacobimu objavil prvý použiteľný rotačný elektromotor, ktorý bol schopný poskytnúť pozoruhodný mechanický výkon okolo 15W a stanovil tak svetový rekord, ktorý bol prekonaný až po 4 rokoch samotným Jacobim [2]. Prvý praktický elektrický motor tak vznikol o desiatky rokov skôr než vznetový (N. Otto, 1876), či dieselový (R. Diesel, 1892) spaľovací motor.

V prvej polovici 19. storočia vzniklo mnoho konceptov jednosmerných elektrických motorov a batériami poháňaných vozidiel (Anderson, Davenport, Stratingh a Becker, Wagner, Davidson a i.), avšak žiadne nedokázali konkurovať parnému pohonu. Hlavným problémom prvotných elektromotorov bolo, že elektrický prúd bol dodávaný z primárnych galvanických článkov a bol príliš drahý na to, aby mohol konkurovať parným strojom [2]. Až o niekoľko desaťročí neskôr, po objave dynama (W. Siemens, 1866) a oloveného akumulátora (G. Planté, 1859) a po jeho zdokonalení (C. Fauré, 1881), sa začali objavovať prvé praktické elektrické osobné automobily. Prvý praktický elektromobil bol predstavený v novembri roku 1881 na International Electricity Exhibition v Paríži francúzskym vynálezcom Gustavom Trouvém. Až o pár rokov neskôr (1886) nemecký vynálezca K. Benz predstavil svoj automobil Benz Motorwagen (patent DE37435C), ktorý sa považuje za prvý praktický automobil poháňaný spaľovacím motorom. Ku koncu 19. storočia začala narastať popularita automobilov a vzniklo niekoľko rôznych modelov medzi ktorými bolo aj prvé hybridné vozidlo Lohner-Porsche Semper Vivus (F. Porsche, 1899) [3].

Vznik automobilového priemyslu a úpadok elektromobilu

Na prelome 20. storočia boli konské povozy stále hlavným dopravným prostriedkom, avšak začali byť vytláčané motorovými vozidlami s parným, benzínovým či elektrickým motorom. Obzvlášť populárne boli elektrické vozidlá, pretože v mnohých ohľadoch prekonávali svojich konkurentov. Elektrické vozidlá boli jednoduchšie na ovládanie, štartovanie a údržbu, nezapáchali a neboli hlučné ako parné alebo benzínové automobily. Elektromobily navyše držali mnohé rekordy týkajúce sa rýchlosti a dojazdu. Medzi najvýznamnejšie patrí rekord elektrického vozidla La Jamais Contente, ktoré prekročilo v apríli 1899 rýchlosť 100 km/h [4]. Medzi najznámejších výrobcov elektromobilov v Amerike patrili H. Morris a P. Salom (Morris and Salom Electric Carriage and Wagon Company) so svojou sériou vozidiel Electrobat (patent GB189704755A). Každé vozidlo sa vyrábalo ručne, pričom neustále zdokonaľovali svoje nápady, takže žiadne dva Electrobaty neboli úplne rovnaké [4]. Electrobaty boli nasadené 15. marca 1897 v New Yorku ako taxíky. Z dôvodu maximalizácie prevádzky využívali batérie jednoduchý vymeniteľný mechanizmus. Prvotný úspech elektrických taxíkov zaujal pozornosť právnika a biznismena Isaaca L. Ricea, ktorý 27. septembra 1897 Morrisovu a Salomovu spoločnosť a vznikla Electric Vehicle Company (EVC). Vďaka tomu, že Rice vlastnil spoločnosť na výrobu batérií (Electric Storage Battery Company) a neskôr aj spoločnosť na výrobu pneumatík (Consolidated Rubber Tire Company) sa výrazne znížila cena výroby týchto EV a zlepšili ich parametre. Neustála modernizácia si však vyžiadala svoju daň. Taxíky sa vyrábali v sérii po 50 kusoch, pričom každá séria bola iná a jednotlivé diely nezameniteľné, čo spôsobovalo mnoho problémov. Najväčší úspech zaznamenali elektrické taxíky v zime roku 1897, kedy New York zasiahli silné snehové búrky. Vďaka ťažkej váhe a širokým pneumatikám boli schopné na rozdiel od ostatných vozidiel premávať aj v tomto počasí. Vo februári roku 1899, bola EVC začlenená do syndikátu vedeného Williamom C. Whitneym, ktorý vlastnil monopol v oblasti električkovej dopravy a do konca roku 1899 bolo vyrobených 200 vozidiel podľa najmodernejších štandardov. V snahe monopolizovať trh elektrických vozidiel začlenil

syndikát v nasledujúcich rokoch mnohé ďalšie spoločnosti vyrábajúce elektrické vozidlá a ich komponenty a začiatkom 20. storočia tak vytvoril jeden z najväčších automobilových biznisov. Medzi týmito spoločnosťami bola aj Columbia and Electric Vehicle Company (vlastnená Pope Manufacturing Company), ktorá vyrábala osobné EV pre širokú verejnosť. V tom istom roku syndikát (EVC) získal sporný Seldenov patent (patent US1028501A), čo umožnilo syndikátu kontrolovať americký trh a podnikáť právne kroky proti výrobcom spaľovacích vozidiel. G. Selden bol patentový právnik, ktorý sa prihlásil o patent na spaľovacie vozidlo v roku 1879 údajne skopírovaním dizajnu, ktorý videl na výstave a rok čo rok dopĺňal patentovú prihlášku podľa najnovších trendov, avšak jeho patent bol zamietaný až do roku 1895. V roku 1903 vytvorili asociáciu licencovaných výrobcov automobilov (ALAM), pod ktorú spadali všetci výrobcovia vozidiel ktorý platili licenčné poplatky [5]. Zatiaľ čo základné EV stáli okolo 1000\$ bola väčšina mnohonásobne drahšia a určená pre vyššiu triedu. Tieto EV mali prepychový interiér a boli vyrobené z drahých materiálov a ich priemerná cena sa v roku 1910 pohybovala okolo 3000\$ [6]. Podobne ako dnes, jedným z hlavných problémov majiteľov elektromobilov bolo ich nabíjanie. Avšak majitelia si mohli nechať nainštalovať vlastné nabíjacie stanice a mnoho servisov umožňovalo nabíjanie elektromobilov cez noc [7].



Obr. 2: Žena nabíjajúca elektromobil Columbia Mark 68 Victoria pomocou nabíjacích staníc od spoločnosti Pope Manufacturing Company (rok 1912).

Rozmach elektrických vozidiel, ktorý začal na začiatku 20. storočia trval takmer celé štvrtstoročie, pričom v roku 1912 dosahovala výroba EV vrcholu.

Úpadok EV bol spôsobený kombináciou viacerých udalostí [6]:

- V roku 1908 predstavil H. Ford prvý pásovo vyrábaný automobil Ford Model T. Napriek tomu, že tento spaľovací automobil nebol priamym konkurentom vtedajších EV, vďaka nízkej cene (360\$ v roku 1916) spopularizoval spaľovacie automobily.
- V roku 1911 vyhral H. Ford dlhotrvajúci súdny spor voči Seldenovmu patentu
- EV boli často propagované ako najvhodnejšie vozidlá do mesta, ktoré dokážu ovládať aj prosté ženy, zatiaľ čo benzínové autá boli prezentované ako vozidlá na dlhé cesty vhodné pre silných mužov.
- V roku 1912 Ch. Kettering získal patent na elektrický štartér (patent US1037491A), čím sa odstránila potreba ručného kľukového štartovania.
- V roku 1914 získal Percy Maxim (Pope Manufacturing Company) patent na tlmič výfuku (patent US1115853A), vďaka čomu sa znížila hlučnosť spaľovacích vozidiel.

- Objavy nových nálezísk ropy znížili cenu benzínu, vďaka čomu sa stal cenovo dostupným aj pre priemerného spotrebiteľa.
- Vylepšenie medzimestských komunikácií prinieslo so sebou dopyt po vozidlách s väčšou dojazdovou vzdialenosťou.
- Počas prvej svetovej vojny boli využívané spaľovacie vozidlá z dôvodu väčšieho dojazdu a rýchleho tankovania.

Z týchto a ďalších menších dôvodov neboli EV schopné konkurovať benzínovým vozidlám a expandujúcemu ropnému priemyslu a do roku 1935 takmer úplne vymizli.

Éra spaľovacích vozidiel

Vo zvyšku 20. storočia sa objavilo len niekoľko elektrických vozidiel, ktorých výroba bola spôsobená najmä ropnou krízou na začiatku 70. rokov. Mnohé automobilky vtedy začali skúmať vozidlá na alternatívne palivá a elektromobily. Prevažná väčšina predstavených elektromobilov však bola vo forme malých mestských vozidiel (Sebring-Vanguard CitiCar) s malým dojazdom a obmedzenou rýchlosťou a nedokázali tak konkurovať spaľovacím vozidlám. Posledný pokus o oživenie elektrických vozidiel v 20. storočí prišiel ako reakcia na nové environmentálne predpisy na zníženie znečistenia ovzdušia zavedené v 90. rokoch v Kalifornii. Najznámejším elektromobilom 90. rokov bol GM EV1, ktorý sa stal pomerne populárnym, ale bohužiaľ skončil fiaskom a všetky vozidlá boli do konca roka 2004 vyradené. Zmena k lepšiemu prišla až začiatkom milénia, keď Toyota uviedla na trh svoje hybridné elektrické vozidlo. Toyota Prius sa stala mimoriadne populárnou a komerčne úspešnou, najmä na americkom trhu, a vydláždila cestu batériovým elektromobilom [8].

Novodobé elektromobily

Takmer všetky elektrické vozidlá na prelome 20. a 21. storočia používali olovené alebo NiMH batérie s výrazne nižšou hustotou energie ako dnešné lítium-iónové batérie. Preto sa ich dojazd pohyboval okolo 150 km na jedno nabitie, a tak sa väčšina vyrábala v podobe malých mestských vozidiel. Avšak, v roku 2008 predstavila nová automobilová spoločnosť Tesla Motors (teraz Tesla, Inc.) svoje prvé elektrické vozidlo v podobe športového automobilu Tesla Roadster. Roadster bol prvým sériovo vyrábaným elektrickým vozidlom, ktoré používalo lítium-iónové batérie, a prvým vozidlom s dojazdom viac ako 300 km na jedno nabitie. Kvôli vysokej cene sa však predalo len niekoľko tisíc kusov, ale Tesla Roadster poslúžil ako definitívny dôkaz funkčnosti konceptu moderných elektrických vozidiel, ktorý čoskoro začali nasledovať aj ďalší výrobcovia. Odvtedy začala rásť popularita a počet rôznych elektrických vozidiel obsahujúcich lítium-iónové batérie. Tento rast bol do veľkej miery spôsobený podporou elektromobility v mnohých krajinách vrátane väčšiny európskych krajín. Spolu s nárastom popularity a počtu elektrických vozidiel sa postupne zvyšoval aj počet verejných nabíjacích staníc. Podľa Európskej únie bolo v septembri 2020 v EÚ k dispozícii približne 250 000 verejných nabíjacích miest, pričom cieľom „Zelenej dohody“ je do roku 2025 vybudovať milión nabíjacích staníc [9].

Záver

V roku 2017 Európska komisia prijala návrh nariadenia zameraného na zníženie CO₂ emisií z nových osobných a ľahkých úžitkových vozidiel (nariadenie (EÚ) 2019/631). Podľa cieľov EÚ by priemerné emisie CO₂ z nových automobilov registrovaných v EÚ mali byť do roku 2025 o 15 % nižšie a do roku 2030 o 37,5 % nižšie v porovnaní s limitmi z roku 2021 [10]. Na podporu používania vozidiel s nulovými a nízkymi emisiami obsahuje návrh špecializovanú štruktúru stimulov. Vzhľadom na ciele Európskej únie možno očakávať neustály nárast predaja

elektrických vozidiel, ktoré EÚ považuje za vozidlá s nulovými emisiami. Na splnenie cieľa Európskej zelenej dohody (COM(2019) 640) o klimatickej neutralite do roku 2050 a plánu klimatických cieľov o znížení emisií skleníkových plynov do roku 2030 aspoň o 55 % pod úroveň roku 1990 (COM(2020) 562) musí EÚ zaznamenať posun v cestnej doprave smerom k vozidlám s nízkymi a nulovými emisiami [11]. Všetky ciele Európskej únie v oblasti znižovania emisií oxidu uhličitého sú zhrnuté v balíku "Fit for 55", ktorý obsahuje legislatívne návrhy klimatického a energetického rámca.

Za posledné desaťročie sa energetická hustota batérií elektrických vozidiel výrazne zvýšila v dôsledku zvýšeného dopytu, pričom ich cena pomaly klesá a elektrické vozidlá sa postupne, ale isto vyrovnávajú spaľovacím vozidlám. Navyše s príchodom elektrických vozidiel s dojazdom okolo 1 000 km sa pomaly vytráca obava potenciálnych používateľov z nedostatočného dojazdu.

Pod'akovanie

Publikácia vznikla v Centre výskumu a využitia obnoviteľných zdrojov energie (CVVOZE) za finančnej podpory projektu špecifického výskumu na Vysokom učení technickom v Brne (č. FEKT-S-20-6206).

Literatúra

- [1] Joseph Henry A Life in Science: Electromagnetism. Smithsonian Institution Archives [online]. Washington: Smithsonian Institution Archives, 2012 [cit. 2022-05-04]. Dostupné z: <https://siarchives.si.edu/history/featured-topics/henry/electromagnetism>
- [2] DOPPELBAUER, Martin. The invention of the electric motor 1800-1854. Elektrotechnisches Institut (ETI) [online]. Karlsruhe, 2014 [cit. 2022-05-05]. Dostupné z: <https://www.eti.kit.edu/english/1376.php>
- [3] Der Lohner Porsche „Semper Vivus“. Porsche [online]. [cit. 2022-05-07]. Dostupné z: www.porsche.com/germany/sempervivus/
- [4] BURTON, Nigel. History of Electric Cars. 1. Velká Británie: Crowood, 2013. ISBN 9781847975713.
- [5] GREENLEAF, William. Monopoly on Wheels: Henry Ford and the Selden Automobile Patent. 2011. ISBN 9780814335123.
- [6] History of Electric Cars. Idaho National Laboratory [online]. 2016, 8 [cit. 2022-05-08]. Dostupné z: <https://avt.inl.gov/sites/default/files/pdf/fsev/HistoryOfElectricCars.pdf>
- [7] BARBER, Megan. Before Tesla: Why everyone wanted an electric car in 1905: What's old is new again. Curbed [online]. Vox Media, 2017 [cit. 2022-05-07]. Dostupné z: <https://archive.curbed.com/2017/9/22/16346892/electric-car-history-fritchle>
- [8] MATULKA, Rebecca. The History of the Electric Car. U.S. Department of Energy [online]. Washington: U.S. Department of Energy, 2014 [cit. 2022-05-09]. Dostupné z: <https://www.energy.gov/articles/history-electric-car>
- [9] Infrastructure for charging electric vehicles: more charging stations but uneven deployment makes travel across the EU complicated. Európska Únia, 2021. ISBN 978-92-847-5730-5. ISSN 1977-5679.
- [10] DALLI, M., CO2 standards for new cars and vans. 2019 [cit. 2022-05-09]. Dostupné z: [https://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document/EPRS_BRI_\(2018\)614689](https://www.europarl.europa.eu/thinktank/en/document/EPRS_BRI_(2018)614689)
- [11] Communication from the commission to the european parliament, the council, the european economic and social committee and the committee of the regions: European Climate Pact. In: . Brusel: Európska komisia, 2020, ročník 2020, číslo 788.

POROVNÁNÍ SOC A SOE U ELEKTROMOBILU A VLIV TĚCHTO PARAMETRŮ NA DOJEZD PŘI MENŠÍ ÚROVNI NABÍTÍ

T. Kazda¹, P. Beneš² a M. Šedina¹

¹ Ústav elektrotechnologie, FEKT, VUT v Brně, Technická 10, 616 00 Brno, Česká Republika

² PHOENIX CONTACT, s.r.o., Dornych 54, 617 00 Brno, Česká Republika

Abstract

Li-ion batteries have been the main driving force behind the development of electric vehicles in the last few years. Their characteristics and their development have enabled the realization of electric vehicles in many different forms, from electric scooters to electric bicycles and motorcycles to personal electric vehicles. Despite the ever-increasing range and thus achieving comparable performance to cars with internal combustion engines, electric cars are quite specific and the user has to get used to some of their features. Some users report, for example, that their electric car's range drops more at the end of the discharge than at the beginning of the drive and wonder whether this is a fault. This effect is due to the way the battery capacity is determined using the SOC (State of Charge) method based on current, which differs from the SOE (State of Energy) method. This issue will be discussed in more detail in the presented paper.

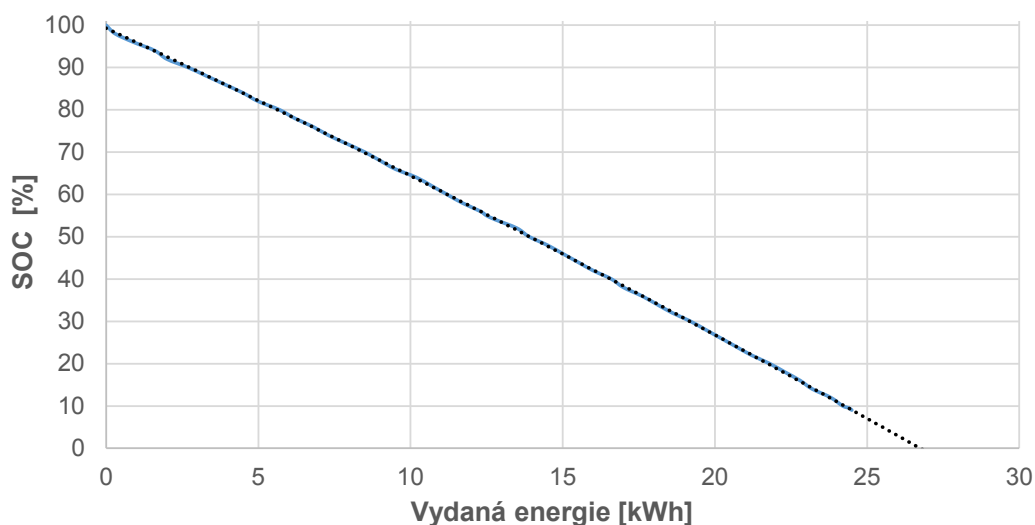
Úvod

Li-ion akumulátory jsou nedílnou součástí současné moderní elektroniky a větších nezávisle na síti pracujících zařízeních, jako jsou elektrocola, elektronářadí či elektromobily. Největším rozvojem z pohledu velikosti trhu v posledních letech prochází elektromobilita, která roste velmi dramaticky v souvislosti s tlakem na dekarbonizaci dopravy. Tento rozvoj byl umožněn rozvojem Li-ion akumulátorů jak z pohledu jejich rostoucí gravimetrické a volumetrické hustoty energie, tak růstem kapacit jejich produkce, které jsou schopny pokrýt rychle rostoucí poptávku a také díky značnému poklesu jejich ceny. Gravimetrická hustota energie Li-ion akumulátorů se od jejich nasazení na komerční trh zvýšila více než $3\times$ a cena poklesla více než $30\times$ [1]. Již zmiňovaná kapacita produkce se zvýšila od roku 2000 do roku 2019 z 2 GWh/rok na 192 GWh/rok v roce 2019 [2]. Elektromobily jsou pro uživatele stále poměrně novou technologií a valná většina současných řidičů tak nemá žádné, nebo jen malé zkušenosti s užíváním elektromobilu. Elektromobil je více než auto se spalovacím motorem citlivý na pracovní podmínky, tímto se rozumí například vliv vnější teploty nebo zatížení na reálně získanou kapacitu [3]. Tyto vlastnosti se projevují kupříkladu v zimním období, kdy si uživatelé elektromobilu mohou povšimnout snížené kapacity akumulátoru, a tedy snížení hodnoty celkového dojezdu [4]. Někteří uživatelé elektromobil také deklarují, že jim připadne že procenta zbytkové kapacity klesají rychleji v případě, že se pohybují při vyšší úrovni nabíjení. Na tento jev popisovaný uživateli elektromobilu se tedy zaměříme v praktické části textu.

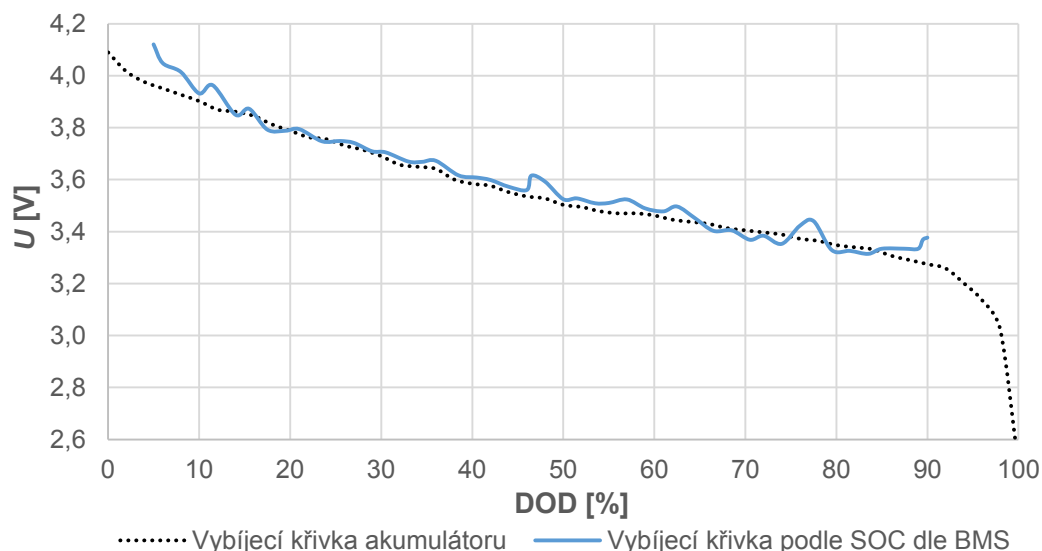
Praktická část

Pro tento test byl vybrán elektromobil Hyundai Ioniq první generace s kapacitou 28 kWh dostupnou pro uživatele a celkovou kapacitou 30,5 kWh. Jízda byla navržena tak, aby došlo k vybití akumulátoru pod co nejstálější zátěží. Tato testovací jízda tedy začala ve večerních hodinách v Brně a vedla po dálnici D1 na nabíjecí stanici ve Vysťrkově u Humpolce. Večerní hodiny a dálnice D1 byla zvoleny za účelem zajištění co nejkonstantnější jízdy bez omezení daných hustým provozem. Po celou dobu jízdy byla logována data pomocí aplikace spojené s CAN sběrníci. Při jízdě bylo sledováno napětí na článcích a napětí na battery packu, odebraná energie a také SOC udávané vozidlem a SOC udávané diagnostikou. Během měření byly odečítány hodnoty vždy při poklesu SOC o 2 % dle displeje elektromobilu s výjimkou hodnot pod 10 %, kdy se odečítalo po 0,5 % což byly jen dvě hodnoty. Test byl tedy ukončen při vybití elektromobilu do 9 % SOC. Test byl realizován v zimních měsících, což se projevilo na teplotě battery packu, která se pohybovala od 17 °C do 38 °C a byla po část jízdy o něco nižší než optimální pracovní teplota.

Na základě získaných dat byla vytvořena křivka vybité energie dle SOC na displeji elektromobilu. Následně byla na základě těchto dat aproximována křivka pro vybití do 0 % SOC dle displeje a tím zjištěna zbytková energie battery packu dostupná pro uživatele viz obrázek 1. Bylo zjištěno že zbytková kapacita battery packu je přibližně 26,7 kWh, což odpovídá poklesu o 4,5 % z původní hodnoty dostupné kapacity 28 kWh. To při celkovém nájezdu 78000 km odpovídá poklesu kapacity na 80 % původní kapacity po 346667 km a na 70 % původní kapacity přibližně po 520000 km. Z obrázku 1 je také patrné že křivka není lineární a je lehce prohnutá, což je dáno tím, že jsou zbylá procenta kapacity battery packu zobrazované uživateli nejspíše podle SOC (state of charge) na základě náboje, ale ne podle SOE (state of energy) na základě energie. Ze získaných dat napětí kompletního battery packu v konfiguraci 96S2P byla extrahovány vybíjecí křivka pro jeden článek a současně byla z technického listu akumulátorů od firmy LG použitých v daném elektromobilu překreslena vybíjecí charakteristika viz obrázek 2. Vybíjecí křivka může být zobrazena v závislosti na SOC dle displeje elektromobilu či dle SOC dle BMS, přičemž v případě BMS byl maximální stav nabití 95%, což odpovídalo 100% dle displeje a minimální stav 10% SOC, což odpovídalo 9 % dle displeje elektromobilu. Na obrázku 2 pak můžeme vidět vybíjecí křivku dle SOC dle BMS.

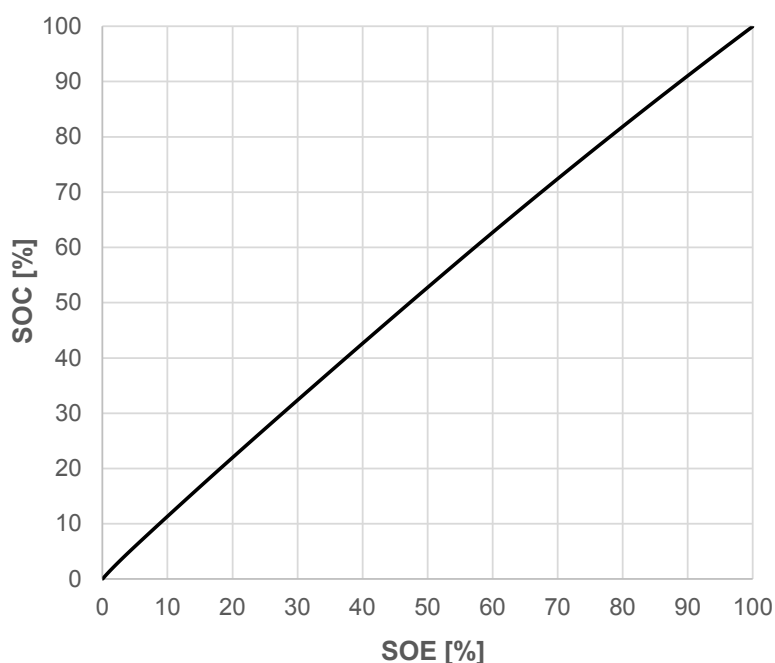


Obr. 1: Vybíjecí křivka odebrané energie podle SOC na displeji elektromobilu.



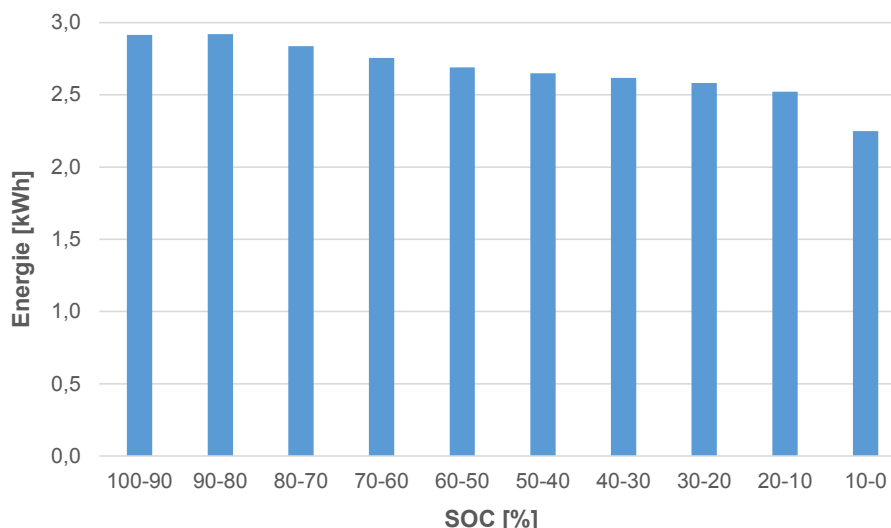
Obr. 2: Porovnání vybíjecí křivky battery packu dle průměrné hodnoty na jeden článek s vybíjecí křivkou získanou z technického listu použitých akumulátorů.

Z vybíjecích křivek je pak jasně patrné že jsou si extrahovaná data a data uvedená v technickém listu velmi podobná. Zvlnění modré vybíjecí křivky získané během jízdy jsou způsobena nerovnoměrností zatížení, což je dáno jízdou v reálném provozu. Můžeme si povšimnout, že s postupným vybíjením akumulátoru klesá jeho napětí. Tento pokles by vedl, pokud bychom z akumulátoru odebírali neustále stejný proud, k postupnému poklesu výkonu. Z tohoto faktu vyplývá že dochází také k postupnému poklesu energie uložené v jednotlivých částech stavu vybití. Tento fakt vede k odlišnosti stavu SOC a SOE, kdy určité procento SOC není rovno procentu SOE. Porovnání SOC a SOE je pak zobrazeno na obrázku 3.



Obr. 3: Porovnání SOC a SOE akumulátoru.

Zobrazíme-li energii, uloženou v jednotlivých desítkách procentech SOC dle vybíjecí charakteristiky akumulátoru použitého v elektromobilu zjistíme, že dostupná energie postupně klesá viz obrázek 4.



Obr. 4: Energie dostupná v jednotlivých desítkách procent SOC.

Závěr

Ze získaných výsledků je patrná rozdílnost zobrazování stavu nabití v procentech SOC a SOE. Uživatel si tak může v případě, že jsou procenta nabití elektromobilu zobrazována v SOC povšimnout, že nižší procenta nabití mizí rychleji, než mizela procenta na konci jízdy. Tohoto jevu si nejspíše více povšimnou u elektromobilu s menší baterií, jako byl testovaný vůz než u elektromobilu s větší velikostí battery packu. Současně s poklesem napětí je potřeba pro stejný výkon motoru zvýšit odebrání proud, což v nižších procentech nabití povede k ještě rychlejšímu poklesu napětí, proto se výrobci u takřka vybitého elektromobilu uchylují k omezování výkonu a přepnutí do takzvaného režimu želva.

Poděkování

Publikace vznikla za finanční podpory projektu specifického výzkumu na VUT (č. FEKT-S-20-6206).

Literatura

- [1] KAZDA, Tomáš. Pokročilé systémy Lithno-iontových a Post-lithno iontových akumulátorů. Brno. Habilitační práce. VUT Brno.
- [2] PILLOT, Christophe. Current Status and Future Trends of the Global Li-ion Battery Market. In: 2018 Charles Hatchett Award [online]. London: AVICENNE Energy, 2018, s. 28 [cit. 2019-02-12].
- [3] Global EV Outlook 2020 [online]. Francie: IEA – International Energy Agency, 2020 [cit. 2020-10-22]. Dostupné z: <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2020>
- [4] STEINSTRATER, Matthias, Tobias HEINRICH a Markus LIENKAMP. Effect of Low Temperature on Electric Vehicle Range. World Electric Vehicle Journal. 2021, 12(3), 1-26. ISSN 2032-6653. Dostupné z: doi:10.3390/wevj12030115

SEM MIKROMANIPULÁTOR JAKO PROUDOVÝ KOLEKTOR PŘI IN-SITU ANALÝZE ELEKTROCHEMICKÝCH ČLÁNKŮ

O. Klvač¹, T. Kazda¹, Y. Fam² a L. Novák²

¹ Ústav elektrotechnologie, FEKT, VUT v Brně, Technická 10, 616 00 Brno, Česká Republika

² Thermo Fisher Scientific Brno, Vlastimila Pecha 12, 627 00, Brno, Česká Republika

Abstract

The aim of this paper is to show the method for in-situ testing of Li-ion batteries inside a scanning electron microscope (SEM). The battery system consists of metallic lithium, lithium titanium oxide (LTO), and an ionic liquid as electrolyte. As current collectors, an insulated stub for Li and a micromanipulation needle for the LTO electrode are used. The first part describes the system preparation within the SEM chamber using FIB-SEM technology. Then, electrochemical testing was performed and the resulting data are compared with consequent SEM structure analysis. The work is evolved in cooperation with Thermo Fisher Scientific Brno.

Úvod

Lithno-iontové akumulátory jsou dnes nejvyužívanějším elektrochemickým zdrojem proudu a jsou považovány za vhodného kandidáta pro budoucí aplikace. Především z důvodu rychle se rozvíjející elektromobility a potřebě uchovávat energii z obnovitelných zdrojů se jedná o jeden z nejrychleji rostoucích trhů a velká pozornost je věnována vývoji [1-4].

Při vývoji nových článků je důležité porozumět fyzickým procesům na úrovni zrn aktivního materiálu. Na základě elektrochemických měření je lze pouze odhadovat a jiné nedestruktivní techniky, např. RTG a CT nedosahují dostatečného rozlišení. Řešením může být elektronová mikroskopie spolu s prvkovou analýzou a iontovými technologiemi [5-8].

Tato práce se věnuje in-situ elektronové mikroskopii, kde je v komoře SEM sestaven poločlánek skládající se z kovového lithia, elektrolytu a LTO. Systém pracuje ve vakuu, proto je třeba předejít odpařování elektrolytu. Dále je třeba zabránit ovlivnění měření rušením nebo elektronovým či iontovým svazkem. Většina materiálů je také citlivých na kontakt se vzduchem, kterému je třeba předejít [9-11].

Experiment

Experimentální článek byl sestaven v elektronovém mikroskopu Scios 2 DualBeam (Thermo Fisher Scientific) s Ga-FIB systémem. Kus kovového lithia (99,9 %, SigmaAldrich) byl umístěn na stub s vyvedeným kontaktem přes vakuovou průchodku vně komoru SEM. Na jeho povrch byl nanesen elektrolyt (iontová kapalina 1 - Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate - EMIMBF s LiBF₆ solí v koncentraci 0.5 M). Zkoumaný vzorek byl předem vyříznut z komerčně dostupné LTO elektrody (CUSTOMCELLS®) s použitím Xe-PFIB Helios Hydra 5 UX DualBeam (Thermo Fisher Scientific), transportován a upevněn depozicí platiny užitím MultiChem Gas Delivery System na mikromanipulátoru (EasyLift), který sloužil jako

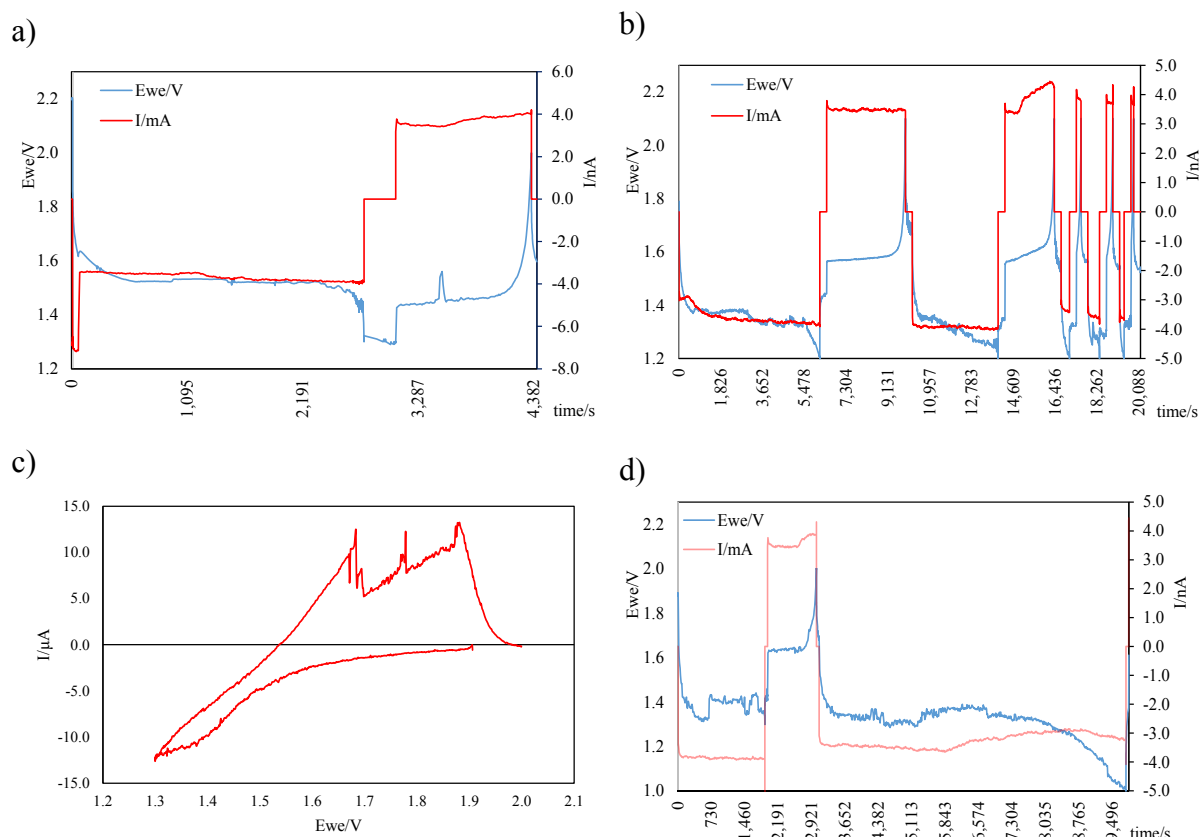
The schematic diagram on the left illustrates the experimental setup. It features an SEM chamber containing an FIB (Focused Ion Beam) source, an e-beam source, and a Needle. The Needle is positioned to deposit a Sample onto a Lithium substrate, which is coated with an Electrolyte. The entire assembly is mounted on an SEM stub. The circuit is connected to a Galvanostat/potentiostat, which controls the electrochemical process. The SEM image on the right shows the Needle, Sample, Electrolyte, and Lithium regions, providing a visual confirmation of the setup.

Výsledky

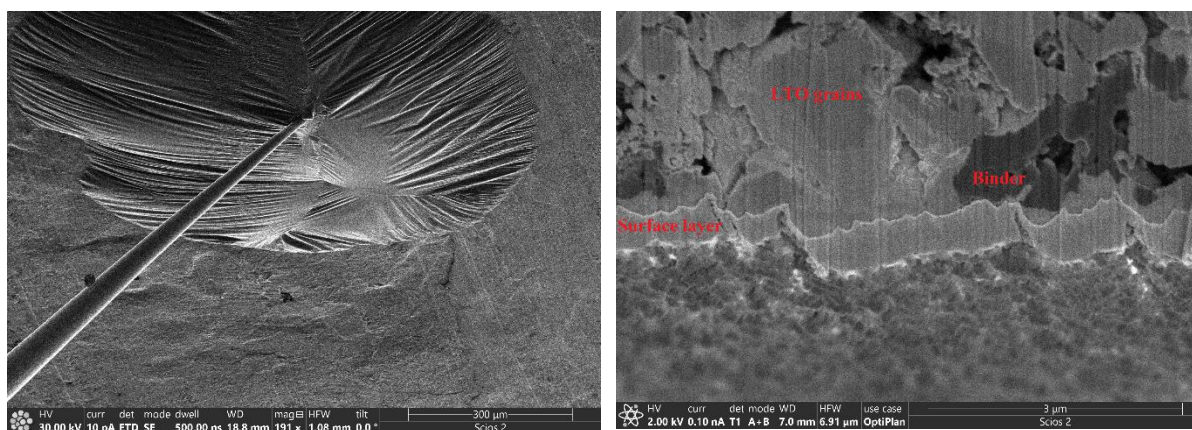
Tab. 1: Podmínky cyklování, dosažená kapacita

	Ewe [V]	Q_nabíjecí [nAh]	Q_vybíjecí [nAh]
1. cycle	1,3 – 2,0	2,8	1,32
8 hod break			
2. cycle	1,2 – 2,1	6,14	3,33
3. cycle	1,2 – 2,2	4,09	2,34
4. cycle	1,2 – 2,2	0,34	0,22
5. cycle	1,2 – 2,2	0,5	0,29
6. cycle	1,2 – 2,2	0,2	0,12
CV			
7. cycle	1,3 – 2,0	2,3	1,07
nabíjení	up to 1,0	6,09	–

Po vyjmutí LTO bloku a seříznutí jeho hrany bylo možno pozorovat asi 400 nm tlustou povrchovou vrstvu. Tato vrstva může zvyšovat vnitřní odpor článku a tím způsobit posuny nabíjecího a vybíjecího platu, neboť při průchodu proudu na ní dochází k úbytku napětí. Pevná fáze ve formě skořápky byla viditelná taky na povrchu elektrolytu. Po vyjmutí vzorku bylo zjištěno, že původně transparentní kapalina je zbarvena do hnědo-žluta.



Obr. 2: Cyklování článku; první cyklus (a); další cykly po 8 hod relaxaci (b); CV charakteristika (c); poslední cyklus, finální nabíjení (d).



Obr. 3: Povrch iontové kapaliny po 24 hodinách (vlevo); řez vzorkem – povrchová vrstva (vpravo).

Závěr

V rámci práce byl sestaven funkční poločlánek skládající se z kovového lithia, elektrolytu a LTO v komoře SEM. Úspěšně bylo provedeno 8 cyklů, maximální kapacita dosáhla 6,14 nAh. Bylo ověřeno, že mikromanipulátor lze využít jako proudový kolektor. Výhodou je významné zkrácení doby přípravy a možnost systém kdykoli rozpojit a následně analyzovat.

Během cyklování došlo k poklesu nabíjecího a vybíjecího proudu. Následná analýza ukázala tvorbu asi 400 nm tlusté povrchové vrstvy na rozhraní LTO/elektrolyt. Tato vrstva patrně způsobila vzrůst vnitřní impedance. Vzniklý úbytek napětí pak mohl způsobit posun proudu.

V průběhu experimentu měnil elektrolyt vlastnosti. Jeho vedlejší reakce mohou být příčinou velkého šumu při měření. Je zřejmé, že není kompatibilní se systémem, kde je použito kovové lithium a pro budoucí experiment bude užít jiný typ.

Poděkování

Tato práce je podporovaná grantem č. FEKT-S-20-6206 Vysokého učení technického v Brně. Práce je vyvíjena ve spolupráci s Thermo Fisher Scientific Brno.

Literatura

- [1] Y. Liang et al., InfoMat, 1, 6-32 (2019).
- [2] Y. Tao et al., Science Advances, 7, 6-32 (2021).
- [3] H. -J. Kim et al., Electronics, 9 (2020).
- [4] Grand View Research, Inc., 2020.
- [5] L. Li and X. Zhang, (I2MTC), p. 1-5, IEEE (2018)
- [6] P. Pietsch and V. Wood, Annual Review of Materials Research, 47, 451-479 (2017)
- [7] Kovachev et al., Batteries, 5 (2019)
- [8] T. Waldmann et al., Journal of The Electrochemical Society, 163, A2149-A2164 (2016)
- [9] H. Liu et al., Journal of Power Sources, 306, 300-308 (2016)
- [10] D. Chen, et al., Journal of Power Sources, 196, 6382-6387 (2011).
- [11] European Microscopy Congress 2016: Proceedings, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, Germany, (2016).

OFFLINE STATE-OF-HEALTH ESTIMATION METHOD FOR LITHIUM-ION BATTERIES IN LEO CUBESATS

V. Knap^{1,2,3}, A. Pražanová¹ and D.-I. Stroe³

¹ Czech Technical University in Prague, Prague, Czechia

² GomSpace A/S, Aalborg, Denmark

³ Aalborg University, Aalborg, Denmark

Abstract

State-of-health (SOH) estimation is an essential but challenging functionality for batteries. In this work, a SOH estimation for Lithium-ion batteries in CubeSats is in focus. A proposed method is based on offline model parameter identification from satellite telemetry. Its laboratory performance was 2.26 % and 0.74 % root-mean-square-error for capacity and resistance, respectively.

Introduction

State-of-health (SOH) estimation of batteries is of great interest as it expresses if the battery is still good to use. Moreover, this information can be used further for predicting remaining useful life. That is especially important for satellites and their missions when the time constants of replacing failing satellites are relatively long. Furthermore, when the satellite is close to its end of life, here related due to ending battery life, it is necessary to safely passivate the spacecraft to mitigate the risk of debris generation [1]. Thus, SOH estimation can be a powerful tool how for extending missions and, by doing so, increase their economic value and at the same time, maintaining their safety regarding space regulations. However, satellites at a low Earth orbit (LEO), especially CubeSats, have specific operational conditions for their batteries, distinguishing the suitability of SOH estimation methods from other battery applications. Typically, the cycle depth of discharge is around 10 – 40 % state-of-charge (SOC), while for longer-lasting missions, it will be somewhat at the smaller end of this interval, and the temperature is between 0 – 40 °C, and it can be highly dynamic and variable [2], [3].

A topology with an extra circuit was proposed for satellites to allow individual discharge and charge of a battery string to measure its total capacity [4]. However, this solution is not suitable for CubeSats due to strict hardware volume requirements and a low number of parallel strings (often one). Alternatively, an empirical regression model was proposed to predict capacity from the constant current – constant voltage (CC-CV) charging data [5]. In this case, it is necessary to achieve such a CC-CV charging mode, which is not typical nor guaranteed for CubeSats [3]. Another approach was based on current integration and relating it to a SOC difference to obtain the capacity-to-SOC ratio, used as a SOH indicator [6]. Since this indicator did not express precisely the battery capacity, it requires its calibration at the beginning of life.

To address this challenge of SOH estimation in CubeSats, an offline method based on model parameter identification is proposed in this work. It requires a battery characterization only at the beginning of life and measured voltage, current, and temperature for the identification procedure. was 2.26 % and 0.74 % root-mean-square-error (RMSE) for capacity and resistance, respectively.

Experimental

Tests were carried out on 18650 cylindrical cells with a Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide cathode (NMC). With voltage charging and discharging limits being 4.2 and 2.95 V, respectively, their capacity at the beginning of life was ~2.75 Ah at 1.5 A discharge. There were performed two types of tests: i) characterization and ii) aging. The characterization test served to model the cells' characteristics at the beginning of life, such as open-circuit voltage (OCV) and hysteresis. The aging test generated a required dataset to obtain battery parameters reference and a mission profile at various levels of SOH.

i) Characterization test

It consisted of two parts: an OCV test and a hysteresis test. Before the first run of the OCV test and every run of the hysteresis test, the cell was fully charged. These charging were performed at the reference temperature of 25 °C. Three temperature levels were considered for the experiments: 5, 25, and 45 °C, and they apply when 'target' is mentioned. The test procedures are briefly described in Tables 1 and 2.

Table 1: OCV test procedure.

Step	Temperature [°C]	Action
1	Target	Discharging by 0.1 A to 2.95 V
2	25	Discharging by 0.1 A to 2.95 V
3	Target	Charging by 0.1 A to 4.2 V
4	25	Charging by 0.1 A to 4.2 V

Table 2: Hysteresis test procedure.

Step	Temperature [°C]	Action
1	Target	Discharging by 0.1 A to 2.95 V or by 0.3 Ah
2	Target	Rest for 15 min
3	Target	Charging by 0.1 A to 4.2 V
4	Target	Rest for 15 min
5	Target	Discharging by 0.1 A to 2.95 V or by 0.6 Ah
6	Target	Rest for 15 min
7	Target	Charging by 0.1 A to 4.2 V
8	-	Repeat Step 4 – 7 for 13x, or until 2.95 V is reached.

ii) Aging test

During the aging test, a reference performance test (RPT) is performed at the beginning of life and then periodically during cycling on cells to capture their performance indicators such as capacity and resistance. The RPT is described in detail in Ref. [7]. Moreover, it includes a synthetic mission profile (SMP) with an accelerated time factor of two [3]. Accelerated conditions related to a CubeSat at LEO were used for aging the cell. Discharging current was 6 A, charging current was 3 A. The charging was limited to 4.0 V, and the CC-CV current limit was 1.5 A. The cycle depth was 0.3 Ah. The cell was kept in a temperature-controlled environment at 45 °C.

iii) Modelling

An electrical circuit model (ECM) is used to model battery dynamic voltage response. Models with 1 RC and 2 RC elements were used. A model with 2 RC elements is illustrated in Figure 1. To obtain ECM parameter reference during aging, the pulse part of the RPT at various SOCs in the interval 20 – 80 % is used, and it is illustrated in Figure 2.

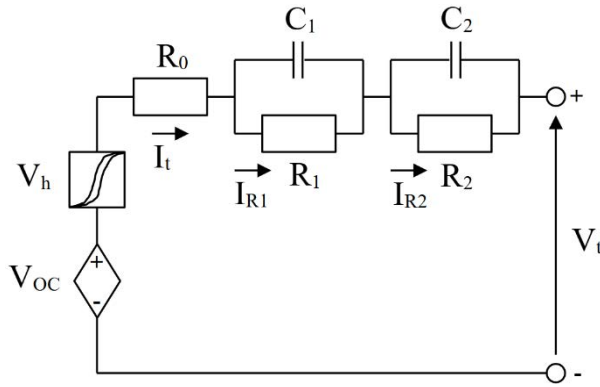


Fig. 1: Electrical circuit model with 2 RC elements.

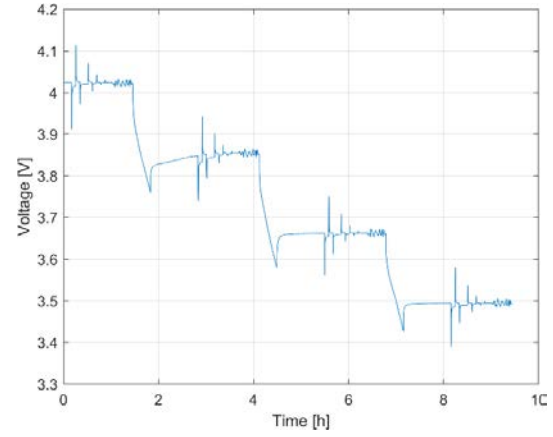


Fig 2: Pulse profile from RPTs used for obtaining reference parameters.

iv) Estimation procedure

The prediction-error-minimization (PEM) method is used via MATLAB's System Identification Toolbox to parametrize the model from the SMP, illustrated in Figure 3.

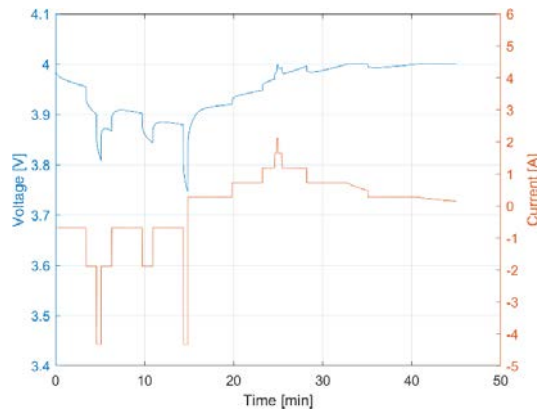


Fig. 1: Synthetic mission profile performed during RPTs.

Results

The estimation results are illustrated in Figures 4 and 5 for capacity and internal resistance (R_0). In this specific case, the model with 1 RC element is insufficient to estimate the capacity, achieving an RMSE of 8.94 %. However, it suffices for the estimation of R_0 , where the RMSE was 1.31 %. When the model with 2 RC elements was used, the capacity was estimated correctly with 3.35 % RMSE. The estimation output, in this case, is slightly noisy, when a filter (moving average with a span of 5) is applied, the RMSE improves to 2.26 %. Regarding R_0 estimation, there was also an improvement, and the RMSE dropped to 0.74 %. Parameters R_1 and R_2 did not significantly change over the aging period, and consequently, they are not illustrated here.

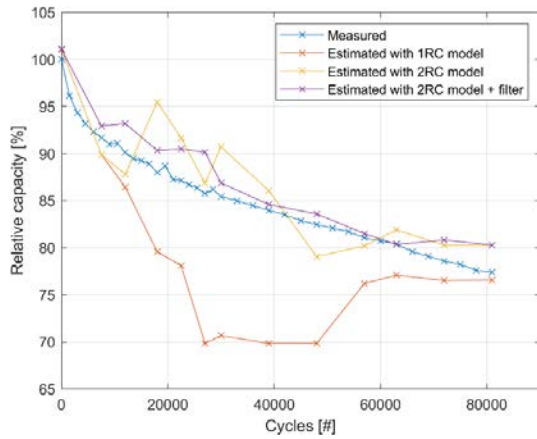


Fig. 4: Measured and estimated capacity.

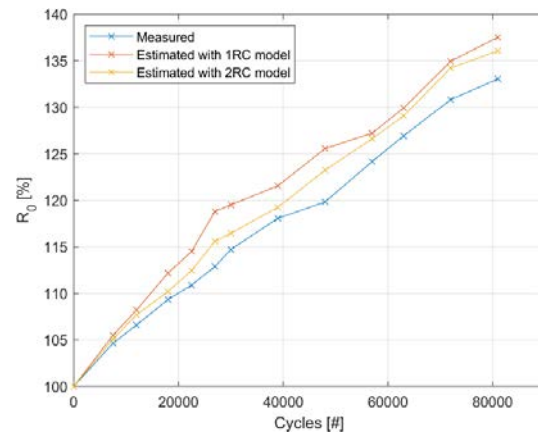


Fig. 5: Measured and estimated R_0 .

Conclusion

The SOH estimation is a desired and potentially very impactful functionality for batteries in CubeSats. However, due to their specific operating conditions and strict hardware limitations, it is challenging to achieve robustness and high accuracy. Thus, a model-based SOH estimation approach was presented in this work. The method is suitable for offline estimation, where a prerequisite is to obtain telemetry data. It achieved RMSE 2.26 % and 0.74 % for capacity and internal resistance R_0 , respectively. The future work is to expand laboratory trials and ensure that it can estimate the SOH under various conditions. Consequently, the method will be deployed at telemetry from actual CubeSats.

Acknowledgments

This work was supported by Innovation Fund Denmark (Grant No: 8054-00027B).

Literature

- [1] M. Aouizerate, B. Samaniego, F. Bausier, and M. Nestoridi, "Spacecraft Battery Passivation," in 2019 European Space Power Conference (ESPC), 2019.
- [2] V. Knap, L. K. Vestergaard, and D.-I. Stroe, "A Review of Battery Technology in CubeSats and Small Satellite Solutions," *Energies (Basel)*, vol. 13, no. 16, p. 4097, Aug. 2020, doi: 10.3390/en13164097.
- [3] V. Knap, S. Beczkowski, L. K. Vestergaard, and D.-I. Stroe, "Battery Current and Temperature Mission Profiles for CubeSats at Low Earth Orbit," *IEEE Transactions on Aerospace and Electronic Systems*, pp. 1–1, 2022, doi: 10.1109/TAES.2022.3164867.
- [4] B. Buerger and F. Bausier, "A Novel In-Flight Space Battery Health Assessment System," *E3S Web of Conferences*, vol. 16, no. 1, p. 07004, May 2017, doi: 10.1051/e3sconf/20171607004.
- [5] B. Yu, T. Zhang, T. Liu, and L. Yao, "Reliability Evaluation and In-Orbit Residual Life Prediction for Satellite Lithium-Ion Batteries," *Mathematical Problems in Engineering*, vol. 2018, pp. 1–12, Dec. 2018, doi: 10.1155/2018/5918068.
- [6] A. Falconi and U. Grasselli, "A New Method for LEO Battery Aging Evaluation Based on Telemetry Analysis," in 69th International Astronautical Congress (IAC), 2018, no. October. doi: IAC-18-C3.3.1.
- [7] V. Knap, L. Vestergaard, A. Gismoro, and D.-I. Stroe, "Evaluation of the battery degradation factors for nano-satellites at LEO," in 71st International Astronautical Congress (IAC), 2020, no. October, pp. 1–7.

ZMĚNY IMPEDANCE LI-ION ČLÁNKU V PRŮBĚHU VYBÍJENÍ

P. Křivík, P. Bača a J. Kazelle

*Ústav elektrotechnologie, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií,
Vysoké učení technické v Brně, Technická 10, 616 00 Brno, Česká Republika*

Abstract

The paper deals with the measurement of the cell impedance parameters during discharging of the Li-ion NCR18650B cell. $Re(Z)$ and $Im(Z)$ of the battery were measured by PEIS method. Results of the impedance changes during discharging and charging were plot to Nyquist diagrams. Important values R_s , R_{sei} , R_{ct} , C_{sei} , C_{dl} and σ were found during discharging of the Li-ion cell.

Úvod

Lithium iontové články v současné době patří k běžným produktům řady renomovaných firem (SAFT, VARTA, Sony, Duracell apod.). Nabítený článek obvyklého provedení má napětí naprázdno 2,4 – 3,7 V a jeho hustota energie se pohybuje od 80 do 260 Wh/kg. Samovybití je asi 5 – 10 % kapacity za měsíc. Článek má vysokou životnost a po 500 nabíjecích a vybíjecích cyklech klesá jeho kapacita pouze o 10 – 20 %.

Elektrody těchto článků jsou velmi tenké (kolem 200 μm) a jsou z tzv. interkalačních sloučenin (sloučeniny, které mohou do své krystalové mřížky přijmout cizí atom nebo molekulu).

Aktivním materiálem kladné elektrody jsou sloučeniny kovů, mezi 6 nejběžnějších typů Li-ion baterií patří Lithium Kobalt Oxid (LiCoO_2) – LCO (ICR), Lithium Mangan Oxid (LiMn_2O_4) – LMO (IMR), Lithium Nikl Mangan Kobalt Oxid (LiNiMnCoO_2) – NMC (INR), Lithium Železo Fosfát (LiFePO_4) – LFP, Lithium Nikl Kobalt Hliník Oxid (LiNiCoAlO_2) – NCA (NCR) a Lithium Titanát (Li_2TiO_3) – LTO. Záporná elektroda je uhlíková (grafit). Uvedené látky musí být dostatečně porézní. Matrice musí velmi dobře přijímat (interkalovat) ionty lithia a opět je snadno uvolňovat. Kolektory záporných elektrod bývají z měděné fólie, u kladných elektrod jsou to fólie hliníkové. Na nich jsou nanášeny aktivní elektrodové materiály. Separátory bývají většinou z velmi tenké porézní fólie z polyethylenu nebo polypropylenu, eventuálně mikroporézní polymerové fólie. Elektrolytem je lithiová sůl (LiPF_6 , LiBF_4 , nebo LiClO_4) a organické rozpouštědlo (ether, různé směsi etylen-, propylen-, dimetyl- nebo dietylkarbonát apod.). Kapalný elektrolyt je vodivý pro lithiové ionty, které při vybíjení a nabíjení putují mezi elektrodami [4].

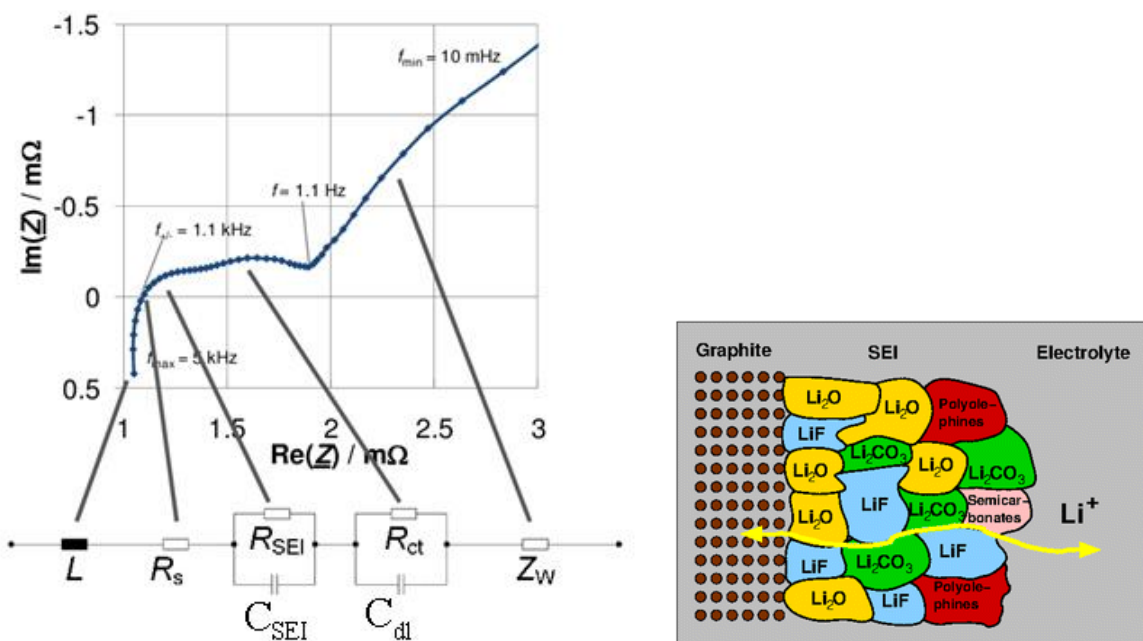
Chemický proces v článku spočívá pouze v transportu iontů lithia. Během nabíjení putují kladně nabití lithiové ionty k záporné elektrodě, kde se ukládají do volných míst v uhlíkové struktuře. Při vybíjení probíhá s 99% účinností proces opačný.

Během vybíjení Li-ion článku dochází ke změně impedance včetně jeho důležitých složek, jako je ohmický odpor R_s , odpor a kapacita SEI vrstvy (R_{sei} , C_{sei}), odpor přenosu náboje R_{ct} , kapacita dvouvrstvy C_{dl} a Warburgova impedance reprezentovaná koeficientem σ .

Vhodnou metodou pro zjišťování těchto parametrů je elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS). Tato metoda umožní sledovat v širokém rozmezí frekvencí impedanci Li-ion článku a výsledky zobrazit pomocí impedančních diagramů [2].

Elektrochemická impedance baterie Z je komplexní číslo závislé na kmitočtu, popsané buď jeho reálnou a imaginární částí $\text{Re}(Z)$ a $\text{Im}(Z)$, nebo jeho modulem $|Z|$ a fázovým úhlem φ . Různé frekvence odrážejí rozdílné parametry olověného akumulátoru, od ohmického odporu přes odpor a kapacitu SEI vrstvy, odpor přenosu náboje na elektrodách, kapacitu difuzní dvojvrstvy až po Warburgovu impedanci související s difúzí iontů v elektrolytu a v pórech elektrod. SEI vrstva je pasivační vrstva vytvořená na povrchu materiálů záporné elektrody lithium-iontových baterií.

Obecný tvar Nyquistova diagramu komplexní elektrochemické impedance baterie je uveden na obr. 1. Tento diagram začíná při nejvyšších frekvencích okolo 5 kHz pod osou x, kde převažuje indukčnost obvodu a skin efekt. Při frekvencích okolo 1 kHz se uplatňuje ohmický odpor článku R_s v rozsahu mΩ, imaginární část impedance se zde blíží nule. Ohmický odpor zahrnuje odpor propojení, separátoru, elektrolytu a obou elektrod. První oblouk se objevuje při frekvencích v řádu stovek Hz. Zde se uplatní jevy v SEI vrstvě, což reprezentuje odpor a kapacita SEI vrstvy. Odpor SEI vrstvy udává velikost prvního oblouku. Druhý oblouk se objevuje při frekvencích v desítkách Hz. Zde se začíná projevovat odpor přenosu náboje na elektrodách R_{ct} a kapacita dvouvrstvy C_{dl} způsobená distribucí prostorového náboje v elektrochemických dvouvrstvách. Odpor přenosu náboje udává velikost druhého oblouku. Při nejnižších frekvencích se projeví Warburgova impedance způsobená difúzí iontů v elektrolytu a v elektrodách. Všechny tyto parametry lze znázornit pomocí ekvivalentního obvodu [1-3].



Obr. 1: Nyquistův impedanční diagram a ekvivalentní obvod Li-ion článku (vlevo), SEI vrstva (vpravo).

Výsledná impedance článku se rovná:

$$Z = R_s + \frac{1}{j\omega C_{\text{SEI}} + \frac{1}{R_{\text{SEI}}}} + \frac{1}{j\omega C_{\text{dl}} + \frac{1}{R_{\text{ct}}}} + Z_w \quad , \text{ kde } Z_w = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - j \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (1)$$

Z_w je Warburgova impedance, σ Warburgův koeficient [$\Omega \text{s}^{-1/2}$] a ω úhlová frekvence [s^{-1}].

Z naměřených hodnot impedance článku při různých frekvencích lze pomocí fitování nalézt jednotlivé parametry měřené impedance.

Experiment

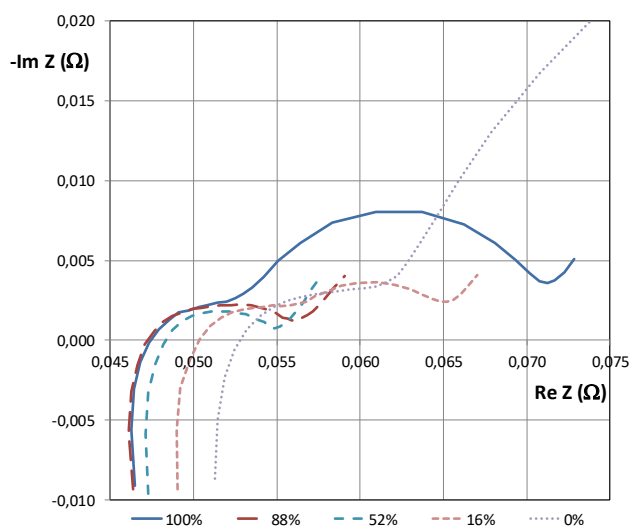
Pro měření impedance byl použit Li-ion článek NCR18650B s nominální kapacitou 3350mAh, nominální napětí 3,6V, hustota energie: 676 Wh/l, 243 Wh/kg. Kladná elektroda je složena z LiCoNiAlO_2 , záporná elektroda z grafitu, elektrolyt: ethylén karbonát, diethyl karbonát, sůl: lithium hexafluorofosfát.

Článek byl vložen do teplotní komory s teplotou 34,4 °C a podroben přerušovanému vybíjení proudem 0,4 A po dobu 1 h, následovaný stáním 2 h. Limit napětí na konci vybíjení 2,5 V.

Během experimentu byla měřena impedance pomocí EIS. Amplituda napětí při EIS byla nastavena na 5 mV, frekvence od 6 kHz do 50 mHz, 6 měření na dekádu.

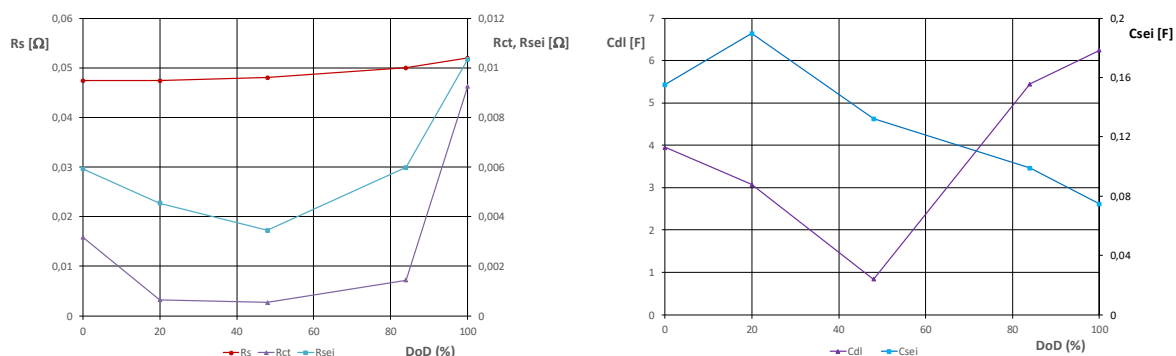


Obr. 2: Měřený Li-ion článek



Obr. 3: Nyquistův diagram Li-ion článku během přerušovaného vybíjení (SoC = 100 % - 0 %)

Na obr. 3 jsou Nyquistovy diagramy během přerušovaného vybíjení Li-ion článku. Pomocí fitování můžeme pro jednotlivé Nyquistovy diagramy získat výsledné změny hodnot parametrů náhradního obvodu článku v průběhu vybíjení, viz obr. 4.



Obr. 4: Průběh R_s , R_{ct} a R_{sei} (vlevo), C_{dl} a C_{sei} (vpravo) baterie během přerušovaného vybíjení (DoD = 0% - 100%).

Je vidět, že u ohmického odporu R_s během vybíjení dochází k pozvolnému nárůstu, který se zvyšuje na konci vybíjení. Atomy lithia interkalují do struktury kladné elektrody a zvyšují její odpor. Odpor přenosu náboje R_{ct} během vybíjení klesá až do cca 50 % DoD. V závěru vybíjení pak naopak prudce roste. Je zřejmé, že na konci vybíjení přibývá v aktivní hmotě kladné elektrody lithium, které zaplňuje zbylá volná místa ve struktuře elektrody, a to se odráží na nárůstu odporu přenosu náboje. Podobný průběh má i odpor SEI vrstvy R_{sei} , jeho velikost je však větší než u R_{ct} . Kapacita dvouvrstvy C_{dl} během vybíjení také klesá až do cca 50 % DoD a závěru vybíjení prudce roste. Kapacita SEI vrstvy C_{sei} během vybíjení po počátečním nárůstu postupně klesá. Ve srovnání s C_{dl} má mnohem menší velikost o 1 až 2 řády.

Závěr

Byly změřeny Nyquistovy diagramy Li-ion článku během vybíjení. Z diagramů byly zjištěny důležité parametry náhradního obvodu baterie. Tyto parametry popisují změny, ke kterým dochází v Li-ion článku v různých stavech vybití.

Poděkování

Publikace vznikla za podpory projektu specifického výzkumu na VUT (FEKT-S-20-6206).

Literatura

- [1] Yun Bao, Yuansheng Chen, Lithium-Ion Battery Real-Time Diagnosis with Direct Current, *Energies* 2021, 14, 4396, <https://doi.org/10.3390/en14154396>
- [2] Aramis Pérez, Matías Benavides, Heraldo Rozas, Sebastián Seria, Marcos Orchard, Guidelines for the Characterization of the Internal Impedance of Lithium-Ion Batteries in PHM Algorithms, *International Journal of Prognostics and Health Management*, ISSN 2153-2648, 2018, 015.
- [3] Uwe Westerhoff, Kerstin Kurbach, Frank Lienesch, Michael Kurrat, Analysis of Lithium-Ion Battery Models Based on Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Energy Technology*, 2016, 4, 1620–1630.
- [4] <https://batteryuniversity.com/article/bu-205-types-of-lithium-ion>

PERSPEKTIVA BATERIÍ LITHIUM-VZDUCH

J. Libich¹, J. Máca¹, A. Šimek¹, M. Sedlaříková¹ a P. Čudek¹

¹ Department of Electrical and Electronic Technology, Faculty of Electrical Engineering and Communication, Brno University of Technology, 602 00 Brno, Czech Republic

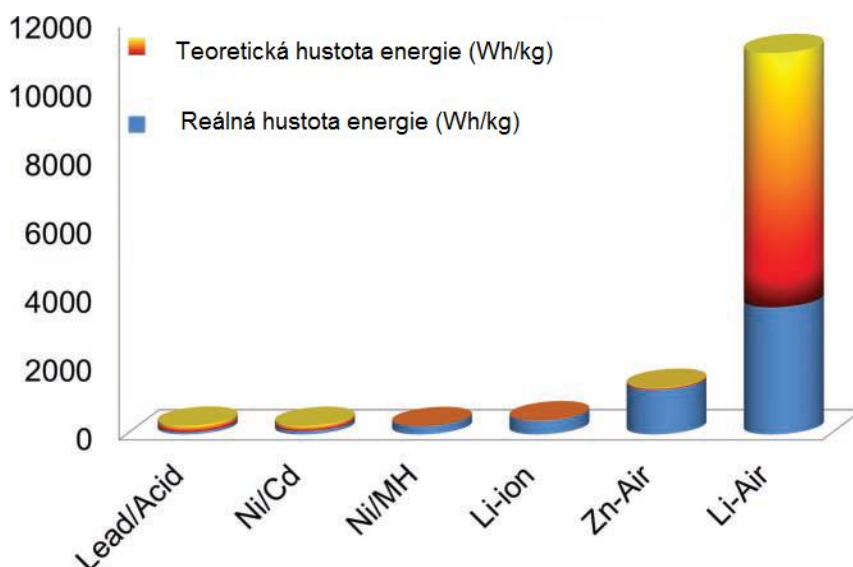
Abstract

The batteries generally play very important role to in the process of moving to the carbon neutrality society. Since the success of lithium-ion batteries in the early 90's opened the door to many lithium systems, there is still no commercial successor of the lithium-ion batteries. There are many lithium-based battery systems, collectively denoted as the post-lithium systems which are under intensive research and development. As one of the most promising battery systems seems to be the lithium-air or lithium-O₂ battery. The lithium-air batteries have a far higher theoretical capacity and energy density than lithium-ion batteries and can be promising candidate for transporting applications. Currently there are three main types of lithium-air batteries which have been developed. It is the non-aqueous, aqueous, and solid-state lithium-air battery. The most research was led to the non-aqueous system where is the significant similarity to convention lithium-ion batteries which use non-aqueous solution as well. The aqueous and solid-state lithium-air systems did not undergo such a rich research and development process as the non-aqueous lithium-air batteries due to their theoretical lower capacity and energy density in contrast to non-aqueous system. This review represents short introduction to the issue of lithium-air batteries.

Současný stav poznání

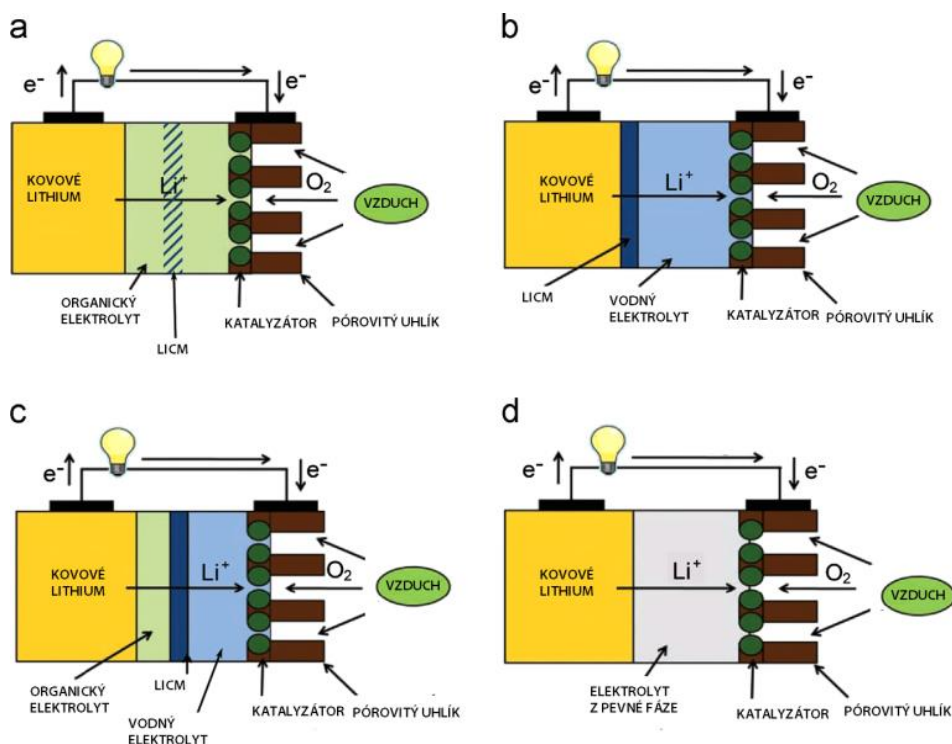
Po několik desítek let trvajícím výzkumu a vývoji uvedla v roce 1991 firma SONY první komerční lithium-iontovou baterii, která sloužila k napájení přenosné videokamery. Uvedení lithium-iontových baterií na komerční trh znamenalo přelom-revoluci v oblasti baterií a elektrochemických zdrojů. Tento přelomový okamžik také zároveň definoval směr budoucí výzkumu a vývoje v oblasti baterií po mnoho následujících let. Následujících více jak 30 let byly lithium iontové baterie předmětem intenzivního výzkumu a vývoje což z nich v současnosti dělá aktuálně nejpokročilejší bateriovou technologií. Lithium-iontové baterie vynikají především excelentní hustotou energie, která činí až 265 Wh/kg (650 Wh/L) v závislosti na provedení. Současně s vývoje a rozvojem lithium-iontových baterií šel rozvoj jejich aplikací a s tím souvisejících požadavků. V současnosti se lithium-iontové baterie neomezuji pouze na spotřební elektroniku, ale jsou základním stavebním prvkem mnoha výkonových aplikací jako např. elektromobily a stacionární uložení elektrické energie. Tyto nové aplikace (nejen) lithium-iontových baterií přinesly celou řadu výzev a zcela nových požadavků na baterie. Jedním ze základních požadavků je hustota energie baterie. V současnosti lze považovat lithium-iontovou technologii z pohledu hustoty energie blízko svého technologického maxima, z toho důvodu již řadu let probíhá výzkum alternativní technologií. Tyto alternativní bateriové technologie obecně označované jako tzv. post-lithium systémy jsou podrobovány intenzivnímu výzkumu a vývoji. Jedním z těchto systémů je vysoce

potenciální systém baterií lithium vzduch. Na Obr. 1 níže je přibližné srovnání skutečné a teoretické hustoty energie baterií lithium-vzduch [1 - 4].



Obr. 1 Srovnání teoretické a skutečné hustoty energie různých typů baterií [1].

Baterie lithium-vzduch lze rozdělit do tří základních typů, viz Obr. 2, v závislosti na druhu použitého elektrolytu. Aprotické baterie lithium-vzduch neboli bezvodé (non-aqueaneous) obsahující aprotická uhlovodíková rozpouštědla. Protické neboli vodné (aqueaneous) baterie založené na vodných, protolytických rozpouštědlech a poslední, třetí typ baterií lithium-vzduch tzv. pevno-fázové (solid-state), tento typ využívající pevno-fázový elektrolyt.



Obr. 2: Typy baterií lithium-vzduch, a) aprotické, b) vodné, c) směs vodných a aprotických, d) pevné. LICM (Lithium Ions Conductive Membrane) iontově vodivostní membrána [3].

Výše popsané typy baterií využívají zápornou elektrodu (anodu) tvořenou kovovým lithiem. Kovové lithium má velmi vysokou měrnou teoretickou kapacitu 3840 mAh/g oproti dnes používanému grafitu 372 mAh/g. Při reakci lithia s kyslíkem (O_2) vzniká oxid lithný Li_2O který je již dále stabilní, ovšem je elektricky takřka nevodivý. Při reakci lithia s vodou vzniká hydroxid lithný $LiOH$ (silně zásaditá látka) spolu s plynným vodíkem (H_2).

Při vybíjení dochází u aprotických baterií k oxidaci kovového lithia ($Li \rightarrow Li^+ + e^-$). Lithné kationty putují od anody ke katodě, kde dochází k redukci kyslíkem, který je přiváděn z vnějšího prostředí skrz pórovitou katodu. Na katodě je kyslík redukován v čtyř nebo dvou elektronovém procesu na Li_2O_2 (peroxid lithný) případně Li_2O (oxid lithný) jak je znázorněno na, dle studií je převládajícím produktem Li_2O_2 . Studie vzniku sloučenin Li_2O_2 a Li_2O ukazuje na pravděpodobnou ireversibilitu oxidu lithného což snižuje účinnost cyklu a snižuje životnost baterie. Pro funkci baterie lithium-vzduch je důležitá především fáze Li_2O_2 která je primárně zodpovědná za proudotvornou reakci.

V posledních dvou desetiletích se největší výzkumné pozornosti dostávalo aprotickému systému baterií lithium-vzduch. I přes veškeré snahy a výzkumný pokrok je výzkum aprotických baterií lithium-vzduch stále v počáteční fázi. Aprotický systém má jednoznačně nejvyšší energetickou a výkonovou hustotu ze všech tří systémů. Prakticky všechny experimenty s aprotickým systémem lithium-vzduch byly měřeny při nízkých proudových hustotách, do $0,2 \text{ mA/cm}^2$ s dosaženou měrnou plošnou kapacitou do 1 mAh/cm^2 . V případě baterií lithium-vzduch platí úměra mezi hustotou energie baterie a měrnou plošnou energií a měrnou plošnou kapacitou. Měrná plošná kapacita systému by měla být vyšší než 10 mAh/cm^2 tak aby celková gravimetrická hustota baterie činila přibližně 500 Wh/kg , komerční lithium-iontové baterie dosahují hodnot kolem 260 Wh/kg . Jeden z nejdůležitějších směrů ve vývoji aprotických baterií lithium-vzduch je vývoj kladných elektrod s velkou měrnou plošnou kapacitou z důvodu vzniku reakčních produktů Li_2O_2 a Li_2O . Tyto produkty vznikající na kladné elektrodě při nabíjení a vybíjení jsou částečně nebo úplně nerozkladné a svojí přítomností pasivují plochu elektrody čímž omezují přístup kyslíku a tím vlastní kapacitu měrnou plošnou kapacitu. Dalším problémem těchto systémů je zajištění přísunu suchého vzduchu s nízkým obsahem CO_2 , přítomnost vody a CO_2 způsobuje na záporné elektrodě vznik nežádoucích sloučenin a postranních produktů která snižují nábojovou účinnost, kapacitu a výrazně přispívají k degradaci celé baterie. Naději v tomto ohledu představují tenké pasivační SEI (Solid Electrolyte Interlayer) iontově vysoce vodivé vrstvy které by zabránily kontaktu vody a CO_2 s povrchem záporné elektrody.

Protické baterie lithium-vzduch založené na vodném elektrolytu odstraňují některé nedostatky aprotických systémů. Tyto protické systémy nemají problém se vznikem obtížně rozložitelných reakčních produktů, které by omezovaly cyklickou (nábojovou) účinnost, výkon a kapacitu. Stejně tak i s omezenou měrnou plochou kladné elektrody, které je v tomto případě tvořena tekutinou a reakce probíhá v celém jejím objemu. V současnosti jedny z nejnadanějších výzkumů v oblasti protických baterií lithium-vzduch dosáhly měrné plošné kapacity 12 mAh/cm^2 při proudové hustotě $0,64 \text{ mA/cm}^2$. Nejdůležitější součástí protických (vodných) baterií lithium-vzduch je pevný fázový, iontově selektivní elektrolyt zajišťující transport lithných-iontů mezi elektrodami a jednotlivými fázemi. Protický systém s pevným fázovým elektrolytem může dosahovat teoretické hustoty energie až 370 Wh/kg (550 Wh/L). Velkou výhodou protických baterií lithium-vzduch je netečnost ke kontaminaci CO_2 , v případě systémů využívající kyselý elektrolyt dokonce dochází k redukci CO_2 ze vzduchu. Protické-vodné baterie lithium-vzduch představují atraktivní řešení pro elektromobilitu. Hlavním problémem těchto systémů je odpařování vodného elektrolytu kde jako vhodné řešení tohoto problému se jeví použít kyslíkově-selektivní membrány případně využít zvýšeného tlaku vzduchu (přetlaku) přiváděného vzduchu.

Třetí typ baterií lithium-vzduch tzv. pevn-fázové baterie lithium-vzduch představuje unikátní typ z pohledu bezpečnosti a dlouhodobé stability. Ze všech tří typů je tento typ baterií nejméně prozkoumaný a v současnosti disponuje řadou funkčních problémů. Mezi nejvýznamnější patří výzkum stabilního pevn-fázového lithium-iontového elektrolytu, ve kterém by nedocházelo k vylučování lithia a tvorbě lithných dendritů na záporné elektrodě. Z tohoto důvodu je zásadní výzkum pevn-fázových elektrolytů a vrstev tzv. SEI (solid electrolyte interphase) mezi zápornou elektrodou a elektrolytem. V případě pevn-fázových baterií lithium-vzduch je kapacita baterie závislá na struktuře kladné elektrody. Pevn-fázové baterie využívající roztavený elektrolyt dosahují nejvyšší hustoty energie až 10,5 kWh/L a zdají se být vhodným kandidátem pro aplikace ve stacionárních uložích energie [4-8].

Baterie lithium-vzduch představují jeden z nadějných tzv. post-lithium systémů který je v současné době stále předmětem základního výzkumu a vývoje. Za zmínku analogický systém využívající třetí nejlehčí známý kov, a druhý nejlehčí alkalický kov – sodík (Na). Sodík má oproti lithiu jednoznačnou výhodu, a to především v dostupnosti a ceně. Světová produkce lithia v roce 2020 dosáhla 82 000 tun, sodíku 52 000 000 tun, cena lithia 12 000 USD/tuna, sodíku 240 USD/tuna. S produkcí sodíku souvisí i výrazně nižší uhlíková stopa.

Baterie sodík-vzduch nebo těž sodík-kyslík (Na-O₂) představují velmi zajímavý výzkumný směr nejen díky sodíku, ale také díky analogii se systémy lithium-vzduch ze kterých může technologie baterií sodík-vzduch s výhodou vycházet.

Poděkování

Tento článek vznikl za podpory projektu Materiály a technologie pro elektrotechniku IV. označení projektu: FEKT-S-20-6206.

Literatura

- [1] J. -S. Lee, S. Tai Kim, R. Cao, N. -S. Choi, M. Liu, K. T. Lee, J. Cho, Advanced Energy Materials. 2011, 1 (1), 34-50. DOI: 10.1002/aenm.201000010.
- [2] U. R. FAROOQUI, A. L. AHMAD, N. A. HAMID, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017, 77, 1114-1129. DOI: 10.1016/j.rser.2016.11.220.
- [3] T. ZHANG, M. YU, J. LI, Q. LI, X. ZHANG, H. SUN, Journal of Energy Storage. 2022, 46. DOI: 10.1016/j.est.2021.103808.
- [4] E. R. EZEIGWE, L. DONG, R. MANJUNATHA, Y. ZUO, S. -Q. DENG, M. TAN, W. YAN, J. ZHANG, D. P. WILKINSON, Nano Energy. 2022, 95. DOI: 10.1016/j.nanoen.2022.106964.
- [5] S. -H. PENG, T. -H. CHEN, C. -H. LEE, H. -C. LU, S. J. LUE, Journal of Power Sources. 2020, 471. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228373.
- [6] N. IMANISHI, O. YAMAMOTO, Materials Today Advances. 2019, 4. DOI: 10.1016/j.mtadv.2019.100031.
- [7] Y. ZHOU, W. SHAN, S. WANG, K. -HO LAM, Q. RU, F. CHEN, X. HOU, Electrochimica Acta. 2020, 332. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.135529.
- [8] M. I. IONESCU, A. LAFORGUE, Thin Solid Films. 2020, 709. DOI: 10.1016/j.tsf.2020.138211.

UKLÁDÁNÍ ELEKTRICKÉ ENERGIE POMOCÍ STLAČENÉHO PLYNU

J. Máca^{1,2}, J. Libich^{1,2}, K. Jaššo^{1,2}

¹ Centrum výzkumu a využití obnovitelných zdrojů energie (CVVOZE), Brno Technická 3058/10; 616 00; e-mail: macaj@feec.vutbr.cz, libich@feec.vutbr.cz, xjasso00@vut.cz

² Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií Brno Technická 3058/10; 616 00; e-mail: macaj@feec.vutbr.cz, libich@feec.vutbr.cz, xjasso00@vut.cz

Abstract

The development of renewable energy sources and increase of realized project brings with it one of the main disadvantages, and that is the volatility of power output and electricity supply. In time of energy crisis, it is more and more important to have some possibility of store electric energy in some way. There are several options of storage electric energy. In chemical processes as batteries and battery storage. In form of kinetic energy as flywheels. In mass of the stored medium such like water in a pumped storage power plant or in compressed air in compressed air energy storage (CAES). This paper focus on introduction of the principle of energy storage in compressed air, basic requirements for them, types of usable gas storage tanks, realized, and to present day implemented power plants and planned projects.

Úvod

Obnovitelné zdroje elektrické energie vykazují, na rozdíl od fosilních zdrojů, krátkodobé i dlouhodobé výkyvy výstupního výkonu během roku. Obnovitelné zdroje nemohou dodávat energii v okamžiku, kdy vznikne požadavek. V porovnání se skladováním fosilních paliv (pohonné hmoty, zemní plyn) je skladování elektrické energie zanedbatelné. V Evropské Unii se pouze 5 % vygenerované kapacity elektrické energie skladuje. S růstem obnovitelných zdrojů se dostává do popředí i rozvoj uložitelů. Vedle přečerpávacích elektráren, které spolehlivě pracují již po desítky let, se rozvíjí i uložitel na stlačený vzduch. Princip byl představen před více jak 70 lety, první patent na uložitel vzduchu v podzemních jeskyních za účelem výroby elektrické energie byl podán již v roce 1948.

Skladovat přímo elektrickou energii je komplikované, a proto se většinou práce vykonává elektrickou energii v době přebytku využívá k „nabíjení“ daného typu zásobníku. Nabíjení probíhá buď ve formě uložení hmotného media jako voda nebo vzduch nebo jako jiný druh energie (chemická, kinetická). Naopak v době nedostatku elektrické energie se zásobník vybíjí a vzniklá elektrická energie pokrývá dočasný nedostatek například ranní nebo večerní špičku.

Ukládání energie do stlačeného media funguje podle výše popsaného principu. V době přebytku elektrické energie se spustí kompresory, které začnou pumpovat vzduch do speciálního zásobníku. Nejpoužívanější zásobník je solná jeskyně a může v ní být maximální tlak 200 barů. Pracovní tlak provozovaných zásobníků však bývají nižší v rozsahu 50 až 70 barů. Pumpovaný vzduch při nabíjení musí být chlazen na teplotu nižší jak 10 °C. Naopak v době nedostatku elektrické energie se stlačený plyn uvolňuje ze zásobníku, je zahřát a připojí se k turbínám,

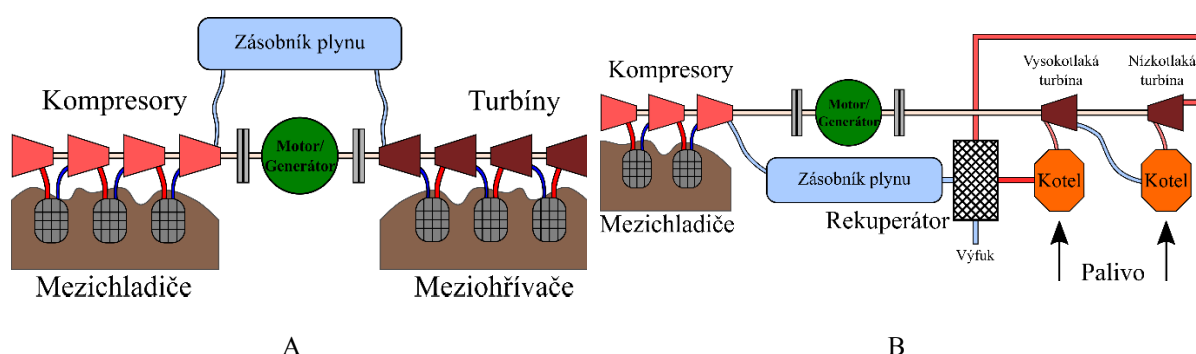
které zpětně vyrábí elektrickou energii a dodává do rozvodné sítě. Je nutné, aby elektrárna byla schopna povést jeden nabíjecí/vybíjecí cyklus denně [1].

Typy systémů a koncept CAES elektráren

Elektrárny, pracující se zásobníkem stlačeného plynu, sdružují různé oblasti technologií. Je zde zapotřebí kompresorová technika, expanzní zařízení, teplotní výměníky pro ochlazování mezi kompresorovými stupni, teplotní výměníky pro ohřívání mezi expanzními stupni, zásobník stlačeného plynu a případně teplotní zásobník. Existují dva základní typy systémů se stlačeným plynem (vzduchem) a to adiabatický (obr. 1A) a diabatický (obr. 1B) zde již je ukázán nejmodernější více stupňový princip s rekuperací. Hlavní rozdíl je ve využívání nebo nevyužívání vnějšího zdroje tepla pro ohřev plynu při expanzi ze zásobníku.

Adiabatický systém říká, že žádné teplo není přiváděno ani odváděno z nebo do procesu. Ve skutečnosti adiabatický systém znamená, že není využit žádný vnější zdroj tepla, ale samotné teplo může být v rámci procesu vyměňováno s okolím. Adiabatické systémy dosahují vysokých účinností a to až 70 %, zatím ale nejsou uvedeny v praxi.

Diabatické systémy využívají vnější zdroj tepla pro ohřev stlačeného plynu většinou kotle na zemní plyn. Diabatické systémy jsou již realizované v průmyslovém měřítku a dosahují účinnost 42 až 54 % v závislosti na následném využití odpadního tepla pro výhřev domácností [1,2].

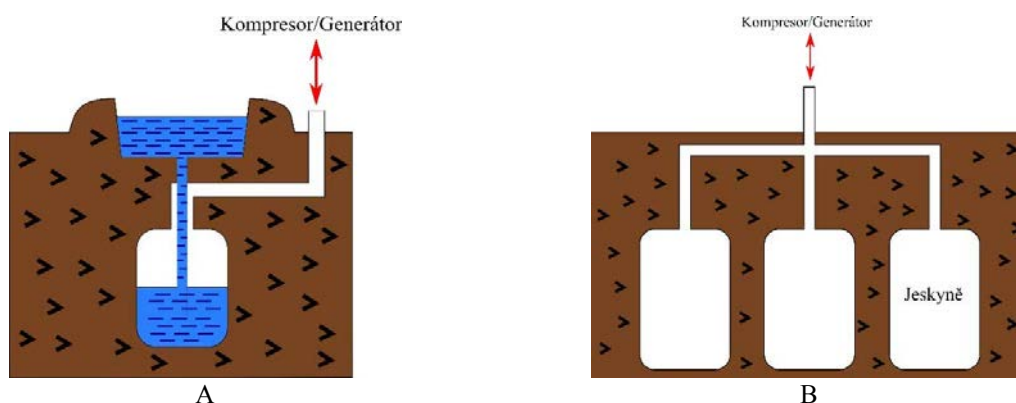


Obr. 1: Typy systémů elektráren na stlačený vzduch

Typy zásobníků na stlačený vzduch

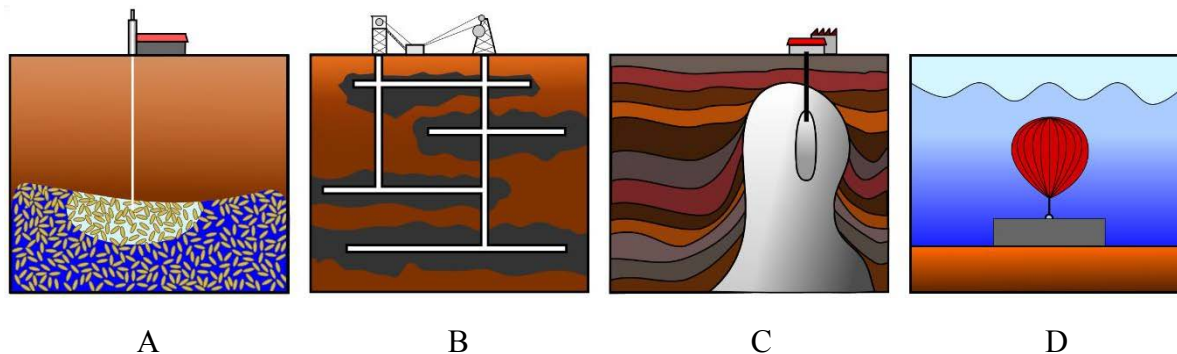
Termínem zásobník, můžeme označit prvek nebo zařízení, které umožňuje uložit definované množství hmoty nebo energie. Forma energie nebo hmoty je specifická a definuje podstatu zásobníku např. tuková zásoba u medvěda, účet jako zásobník financí pro rodinu nebo mrazák jako zásobník potravy. V energetice se používají různé zásobníky energie pro přeměnu na elektrickou energii jako přehrada pro vodní elektrárny, uhlí, koks nebo plyn pro tepelné elektrárny, slunce pro solární elektrárny nebo uran pro jaderné elektrárny.

Jako zásobníky na stlačený vzduch lze využít několik možností. Zásobník tvoří nejdůležitější a často i nejdražší část celého systému. Jako zásobníky na stlačený plyn lze použít člověkem vytvořenou konstrukci nebo přírodní útvar, který výrazně sníží náklady na vybudování elektrárny. Existují dva typy zásobníků isobarický (Obr. 2A) u kterého při naplňování nedochází ke změně tlaku ale změně objemu a isochorický (Obr. 2B) u kterého dochází ke změně tlaku a objem zásobníků zůstává stejný [1,2].



Obr. 2: Isobarický a isochorický typ zásobníků.

Jako potenciální zásobníky lze využít vytěžená ropná a plynná pole u nichž je plynatost prověřena časem a již existují zkušenosti se skladováním zemního plynu (až 81 % celosvětového uskladněného zemního plynu je v tomto typu zásobníku). Hlavní nebezpečí pro využití jako zásobníku na stlačený vzduch je smíchání kyslíku se zbytky uhlovodíků v poli a možné exploze této směsi. Druhou možností jsou zvodně (obr. 3A) neboli porézní, vodě propustná vrstva pod vzduchotěsnou vrstvou horniny. Plyn je injektován do porézní vrstvy a odtlačí vodu do vzdálenějších částí zvodně a vzniká vzduchová bublina. Tento typ zásobníku je vhodný pro dlouhodobé uložení plynu z důvodu pomalého „nabíjení a vybíjení“ plynu do porézní vrstvy. Přibližně 13 % celosvětově uskladněného zemního plynu je v tomto typu zásobníku. Zatím nejsou zkušenosti s uložením stlačeného vzduchu. Hrozí nebezpečí reakce kyslíku s horninou a ucpání pórů ve vrstvě a tím k znehodnocení celého uložistiště. Třetí možností jsou kamenné jeskyně a opuštěné doly (obr. 3B). Hlavní nevýhodou této možnosti je třeba zajištění vzduchotěsnosti (např. plátování tenkým nerezovým plechem na všech stěnách) a mohutnost uzávěru jeskyně nebo dolu. V současnosti se nevyužívá jako zásobník pro stlačený vzduch. Čtvrtou možností, která se využívá, jsou solné jeskyně a dómy (obr. 3C), zpravidla vytvořené při těžbě roztoku soli. Sůl je inertní jak pro plynné a kapalné uhlovodíky tak i kyslík. Nejedná se o porézní strukturu, ale otevřený prostor tedy je vhodný pro rychlé naplnění a vyprázdnění což je důležité pro denní cyklování zásobníku. Solné jeskyně bývají s kapacitami od statisíců do milionů krychlových metrů v hloubce do 800 metrů. Zásobník lze provozovat při atmosférickém tlaku což zjednodušuje případnou údržbu a opravu. Existují i koncepty zásobníků pod mořskou hladinou (obr. 3D). Z důvodu stejného tlaku uvnitř i vně balonů lze plastové zásobníky vyrábět z nenáročných materiálů tedy s nízkými náklady. Životnost moderních plastových folií dosahuje desítek let. Hlavní nevýhoda je obrovská vztlaková síla, která se musí překonat, a to zvyšuje nároky na hmotnost mrtvé zátěže balónu [1,2].



Obr. 3: Typy zásobníků stlačeného plynu

Realizované a plánované projekty

- Huntorf (Německo) - největší v provozu
- výstupní výkon 321 MW po dobu dvou hodin
 - zásobníky dvě solné jeskyně s objeme 310 000 m³
 - čas náběhu do plného výkonu je 6 až 9 minut
 - diabatický systém s účinností 42%
- McIntosh, Alabama (USA) - v provozu
- výstupní výkon 110 MW
 - zásobník jedna solná jeskyně s objemem 538 000 m³
 - čas náběhu do plného výkonu je 14 minut
 - diabatický systém s účinností 54%
- ADELE (Německo) - plánovaný projekt německým distributorem el. energie
- plánovaný výkon 200 MW a kapacitou 1 GWh, účinnost 70 %
 - záloha při výpadku větrných elektráren
 - projekt momentálně pozastaven z ekonomických důvodů [3]
- Pollgio (Švýcarsko) - pilotní projekt
- plánovaný výstupní výkon 600 kW s kapacitou zásobníku 1 GWh
 - úspěšně testován 2016
 - první adiabatický systém s účinností 72 % [4]
- Cheshire (Velká Británie) - plánovaný projekt
- výstupní výkon 300 MW a kapacitou 1,5 GWh
 - čas náběhu do plného výkonu je 10 minut
 - účinnost větší jak 60 % [5]

Poděkování

Publikace vznikla v Centru výzkumu a využití obnovitelných zdrojů energie (CVVOZE) za podpory projektu specifického výzkumu na VUT (č. FEKT-S-20-6206) a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci projektu č. LTT19001.

Literatura

- [1] *Fundamentals of Renewable Energy Processes*, 2009. 2. USA: Elsevier. ISBN 978-0-12-374639-9.
- [2] *Storing Energy – With Special Reference to Renewable Energy Sources*, 2016.1. USA Elsevier. ISBN 978-0-12-803440-8.
- [3] GENERAL ELECTRIC, 2022 [online]. RWE GENERAL ELECTRIC [cit. 05.05.2022]. Dostupné z: <https://www.ge.com/news/press-releases/adele-store-electricity-efficiently-safely-and-large-quantities>.
- [4] ALACES TRAXON, 2022 [online]. TRAXON [cit. 06.05.2022]. Dostupné z: <https://tracxn.com/d/companies/alacaes.com>.
- [5] ENSOE, 2022 [online]. ENSOE [cit. 07.05.2022]. Dostupné z: https://tyndp.entsoe.eu/tyndp2018/projects/storage_projects/1023.

NUMERICKÉ MODELOVANIE OBJEMOVÝCH ZMIEN V LÍTIUM-IÓNOVÝCH BATÉRIÁCH

M. Mačák, T. Kazda a P. Vyroubal

*Ústav elektrotechnologie, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií,
Technická 10, 616 00 Brno, Česká republika*

Abstract

Mechanical properties of Li-ion batteries are an important area in the design of electric devices or energy storage systems. Precise mechanical structure can increase safety and longevity of electric systems. During their lifetime, Li-ion batteries experience internal volume changes due to various physical processes, namely volume changes caused by diffusion of lithium ions into electrode materials. This works presents numerical approaches for studying microscopics as well as macroscopic internal volume changes in Li-ion batteries.

Úvod

Mechanická charakterizácia lítium-iónových batérií sa stala v posledných rokoch zaujímavou oblasťou vzhľadom na konštrukciu modulov určených pre systémy skladovania energie. Konštrukčná stabilita a odolnosť proti poškodeniu sú dôležitými faktormi v dopravnom priemysle a najmä pre stále rozširujúce sa elektrické vozidlá. Jednou špecifickou vlastnosťou lítium iónových batérií je ich citlivosť na vonkajšie a vnútorné mechanické zaťaženie. Tieto záťažové môžu viesť k vnútorným skratom, ktoré môžu viesť k poškodeniu ich funkcie [1, 2].

Objemové zmeny priamo súvisia s vlastnými elektrochemickými procesmi prebiehajúcimi v batérii. Tieto zmeny môžu byť spôsobené migráciou lítia, pri ktorej elektródové materiály menia svoj objem v dôsledku jeho interkalácie a deinterkalácie. Tento proces sa zdá byť najvýznamnejší, pretože grafit môže zmeniť svoj objem až o 13 %, zatiaľ čo bežné katódové materiály až o 5 % [3]. Okrem toho procesy, ako je teplotná rozťažnosť materiálov, tvorba plynu v dôsledku vedľajších reakcií alebo pokovovania lítium, môžu viesť k ďalšiemu namáhaniu materiálov. Vratné aj nevratné zmeny objemu sa zvyšujú s degradáciou batériového článku. Z tohto dôvodu je presná predpoveď mechanickej degradácie veľmi dôležitá pre zaručenie bezpečnosti a dlhej životnosti batérií [4].

Experimentálne skúmanie týchto procesov je často náročné, pretože maximálna deformácia býva zvyčajne v desatinách milimetrov a teda je potrebné využiť presné ale náročné metódy (mikro-CT, elektrónový mikroskop) [1]. Oproti tomu numerické simulácie môžu byť použité ako vhodná alternatíva. V súčasnosti je väčšina výskumu venovaná vnútorným objemovým zmenám v mikroskopickom meradle [5-7], ktorý ale nie je aplikovateľný na popis makroskopických zmien z dôvodu jeho zložitosti [8].

Tento článok popisuje možnosti využitia numerických simulácií pri sledovaní objemových zmien spôsobených interkaláciou lítia a pozorovaním ich účinkov. V závislosti na sledovaných rozmeroch, tieto simulácie môžu byť využité na štúdium mechanických vlastností elektród, prípadne celých batérií.

Modelovanie objemových zmien

Použitý matematicko-fyzikálny model bol založený na detailnom popise transportu lítia v elektrolyte ako aj v časticiach elektródových materiálov. Transport lítia v elektrolyte je založený na teórii koncentrovaných roztokov [6]. Transport lítia v časticiach elektród je definovaný ako [9]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla^2(Dc) \quad (1)$$

Kde c je koncentrácia lítia, t je čas a D je difúzny koeficient.

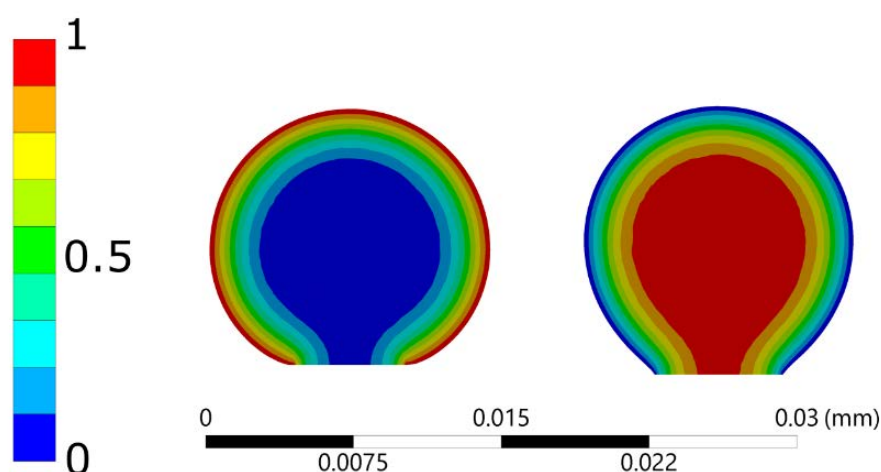
Elastická mechanická deformácia spôsobená difúziou lítia je definovaná ako [10, 11]:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{E} [(1 + \nu)\sigma_{ij} - \nu\sigma_{kk}\delta_{ij}] + \frac{c\Omega}{3}\delta_{ij} \quad (2)$$

Kde ε_{ij} sú komponenty tenzoru deformácie, σ_{ij} sú komponenty tenzoru napätia, δ_{ij} je Kroneckerova delta, Ω je koeficient objemovej expanzie, E a ν popisujú Youngov modul a Poissonovu konštantu.

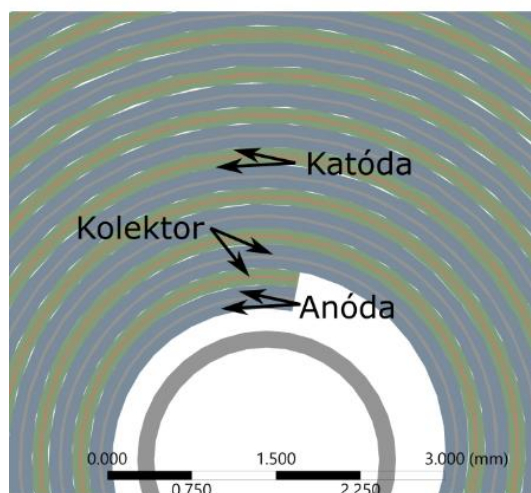
V tomto prípade môžu byť elektrochemické reakcie popísané Butler-Volmerovou rovnicou implementované iba lokálne, nakoľko transport lítia je limitovaný práve difúziou do častíc elektródových materiálov.

Simulácie boli uskutočnené v programoch Ansys Fluent a Ansys Mechanical. Vlastnosti materiálov boli získané z práce [2] a [3]. Prvé simulácie sa zaoberali transportom lítia a objemovými zmenami v jednotlivých časticiach. Veľkosť častíc bola zvolená na 10 μm . Častica bola zo spodnej strany mierne zrezaná. Na tejto ploche bola nastavená pevná podpora ako okrajová podmienka. Táto okrajová podmienka zafixuje danú plochu a je nutná pre výpočty mechanickej deformácie. Na Obr. 1 je zobrazená relatívna koncentrácia (1 je maximálna koncentrácia a 0 je minimálna koncentrácia) lítia počas interkalácie (vľavo) a deinterkalácie (vpravo). V závislosti na koncentrácii lítia častica zväčšila (zmenšila) svoj objem o 10 %. Maximálna hodnota deformácie na okraji častice 0,5 μm .

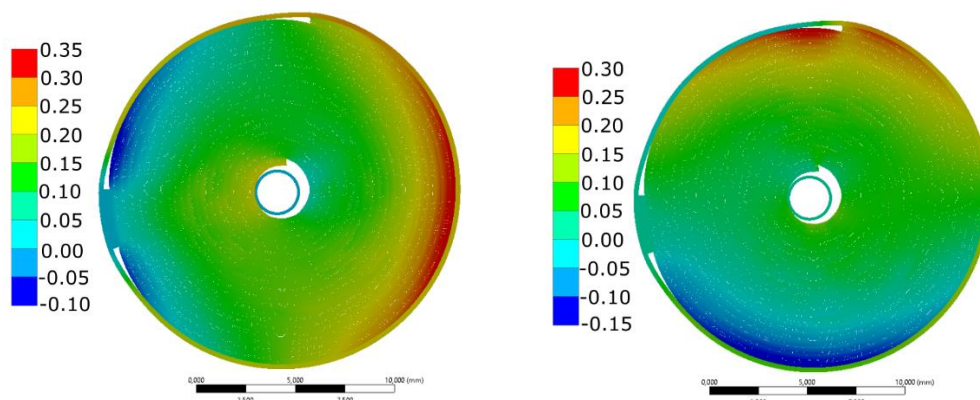


Obr. 1: Zobrazenie objemových zmien v závislosti na relatívnej koncentrácii lítia pri interkalácii (vľavo) a pri deinterkalácii (vpravo).

Druhý typ simulácií sa zaoberal makroskopickými zmenami objemu na úrovni celej batérie. Na geometriu bol využitý priečny rez cylindrickou batériou typu 18650. V tomto prípade bola geometria zjednodušená tak, aby bolo možné výpočet uskutočniť v krátkom čase. Pri simulácii bolo uvažované, že maximálna zmena objemu anódy bolo 10 % a maximálna zmena katódy bola 5 %. Obr. 3 zobrazuje deformáciu vo vodorovnom a zvislom smere. Bolo možné pozorovať, že vnútorné vrstvy sa môžu dotknúť stredového valčeka, čím dochádza k ďalšej deformácii.



Obr. 2: Zjednodušená geometria rezu baterkou so zobrazenými jednotlivými vrstvami.



Obr. 3: Zobrazenie deformácie v milimetroch pri zväčšení objemu anódy o 10 % a zmenšení objemu katódy o 5 %. Deformácia vo vodorovnom smere je zobrazená vľavo a deformácia v zvislom smere je zobrazená vpravo.

Záver

Predstavené numerické simulácie ukázali, že je možné sledovať objemové zmeny spôsobené interkaláciou (deinterkaláciou) a následnou difúziou lítia ako v jednotlivých časticách elektródových materiálov, tak aj pre celé články. Pri prechode štúdia makroskopických zmien nie je potrebné riešiť elektrochemické procesy priamo, ale je možné tento proces riešiť ako výlučne mechanický. Tieto simulácie môžu pomôcť pri identifikácii kritických oblastí v konštrukcii batérií, ktoré môžu viesť k mechanickému zlyhaniu. Predstavené modely je možné rozšíriť aj o vplyvy teplotnej rozťažnosti, Joulovho ohrevu, neelastických objemových zmien, alebo vzniku SEI (Solid Electrolyte Interface) vrstvy čím by sa zvýšila ich presnosť.

Pod'akovanie

Tato práca bola podporovaná grantom špecifického výskumu VUT (projekt č. FEKT-S-20-6206).

Literatúra

- [1] L. K. Willenberg, P. Dechent, G. Fuchs, D. U. Sauer, and E. Figgemeier, “High-Precision Monitoring of Volume Change of Commercial Lithium-Ion Batteries by Using Strain Gauges”, *Sustainability*, vol. 12, no. 2, 2020, doi 10.3390/su12020557.
- [2] C. Zhang, J. Xu, L. Cao, Z. Wu, and S. Santhanagopalan, “Constitutive behavior and progressive mechanical failure of electrodes in lithium-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, vol. 357, pp. 126-137, 2017, doi 10.1016/j.jpowsour.2017.04.103.
- [3] S. Schweidler, L. de Biasi, A. Schiele, P. Hartmann, T. Brezesinski, and J. Janek, “Volume Changes of Graphite Anodes Revisited: A Combined Operando X-ray Diffraction and In Situ Pressure Analysis Study”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 16, pp. 8829-8835, Apr. 2018, doi 10.1021/acs.jpcc.8b01873.
- [4] C. R. Birkel, M. R. Roberts, E. McTurk, P. G. Bruce, and D. A. Howey, “Degradation diagnostics for lithium ion cells”, *Journal of Power Sources*, vol. 341, pp. 373-386, 2017, doi 10.1016/j.jpowsour.2016.12.011.
- [5] A. M. Colclasure and R. J. Kee, “Thermodynamically consistent modeling of elementary electrochemistry in lithium-ion batteries”, *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 28, pp. 8960-8973, 2010, doi 10.1016/j.electacta.2010.08.018.
- [6] G. M. Goldin, A. M. Colclasure, A. H. Wiedemann, and R. J. Kee, “Three-dimensional particle-resolved models of Li-ion batteries to assist the evaluation of empirical parameters in one-dimensional models”, *Electrochimica Acta*, vol. 64, pp. 118-129, 2012, doi 10.1016/j.electacta.2011.12.119.
- [7] R. Xu, Y. Yang, F. Yin, P. Liu, P. Cloetens, Y. Liu, F. Lin, and K. Zhao, “Heterogeneous damage in Li-ion batteries: Experimental analysis and theoretical modeling”, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 129, pp. 160-183, 2019, doi 10.1016/j.jmps.2019.05.003.
- [8] L. Tang, J. Zhang, P. Cheng, and X. Hu, “Homogenized modeling methodology for 18650 lithium-ion battery module under large deformation”, *PLOS ONE*, vol. 12, no. 7, Jul. 2017, doi 10.1371/journal.pone.0181882.
- [9] J. Réthoré, H. Zheng, H. Li, J. Li, and K. E. Aifantis, “A multiphysics model that can capture crack patterns in Si thin films based on their microstructure”, *Journal of Power Sources*, vol. 400, pp. 383-391, 2018.
- [10] Y. Zhang, C. Zhao, and Z. Guo, “Simulation of crack behavior of secondary particles in Li-ion battery electrodes during lithiation/de-lithiation cycles”, *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 155, pp. 178-186, 2019.
- [11] H. -H. Cho, M. P. B. Glazer, Q. Xu, H. N. Han, and D. C. Dunand, “Numerical and experimental investigation of (de)lithiation-induced strains in bicontinuous silicon-coated nickel inverse opal anodes”, *Acta Materialia*, vol. 107, pp. 289-297, 2016.

MONOKRYSTALY PEROVSKITU PRO PŘEMĚNU ENERGIE SLUNEČNÍHO ZÁŘENÍ

S. Gavranović¹, J. Pospíšil¹, V. Novák² a P. Vanýsek²

¹ *Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, Česká republika*

² *Ústav elektrotechnologie, FEKT, Vysoké učení technické v Brně, Technická 3058/10, 616 00 Brno, Česká republika*

Abstract

Experimental part describes synthesis, structural and optical properties of MAPbBr₃ single crystals and electrical characterization of the Au/MAPbBr₃/Au light-sensitive assembly. Its parameters (responsivity, external quantum efficiency and specific detectivity) are calculated, based on the spectral and switching (on/off) current responses. The material is further discussed as a possible active component for photovoltaic panels.

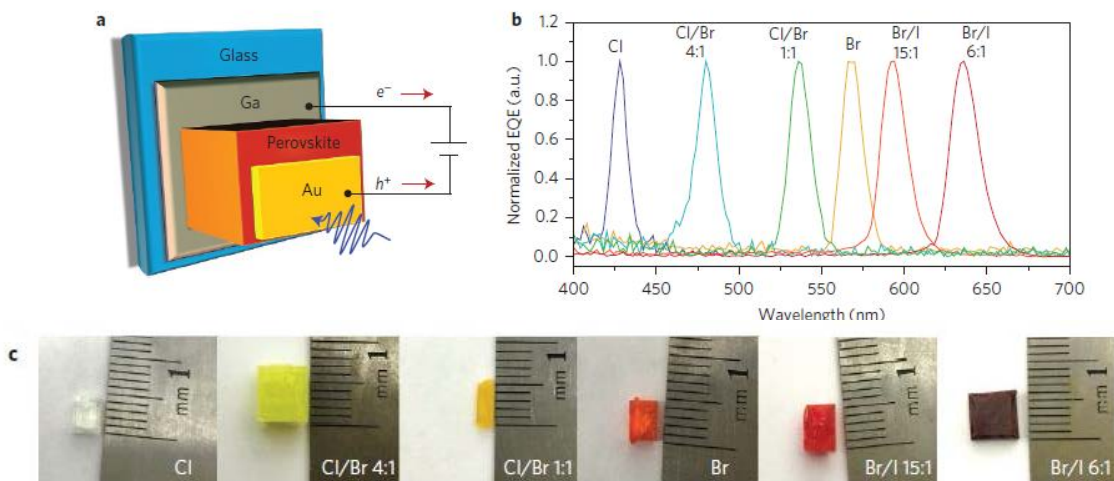
Úvod

Hybridní perovskitové materiály se vyznačují snadnou přípravou, obrovskou chemickou variabilitou, vysokým optickým absorpčním koeficientem, nízkou koncentrací pastí a relativně vysokými účinnostmi v ultrafialové (UV), viditelné (VIS) a blízko infračervené oblasti (NIR) oblasti spektra elektromagnetického záření. Díky výborným optoelektrickým vlastnostem mají tyto materiály velký potenciál pro uplatnění jako solární články, fotodetektory, lasery, světlo emitující diody a jiné optoelektronické systémy, a to i přesto, že tyto vysoce atraktivní hybridní perovskity stále nevykazují požadovanou stabilitu a odolnost vůči vlivům okolního prostředí.

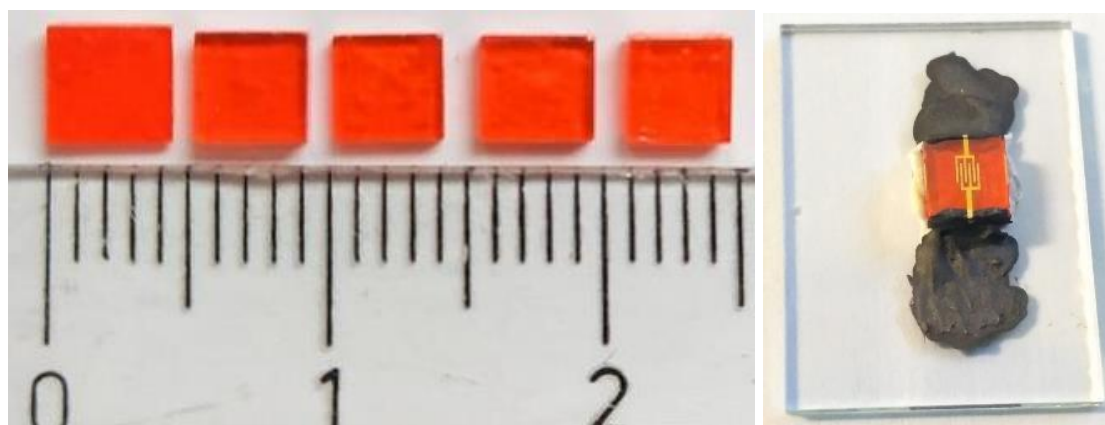
Monokrystaly, zkoumané v této práci, by měly sloužit především jako materiál pro detektory záření. Mnohé z výsledků lze však extrapolovat a použít pro návrh materiálů pro fotovoltaiiku. Fotodetektory na bázi 3-D perovskitových monokrystalů mají obecně vysokou proudovou citlivost a specifickou detektivitu [1]. Optoelektronické systémy založené na monokrystalech perovskitu také vynikají velmi úzkými vrcholy externí kvantové účinnosti (EQE). Poloha píku závisí na chemickém složení monokrystalu (viz Obr. 1). Všechny píky, měřené v [2], mají poloviční šířku menší než 20 nm, což je velká výhoda pro selektivní detekci elektromagnetického záření v blízkosti píku [2].

Příprava monokrystalických vzorků

Na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně byla připravena řada monokrystalů chemického složení MAPbBr₃ podobných velikostí. Nejmenší z připravených krystalů měl velikost 3 mm × 3 mm × 1 mm a největší z nich byl 4 mm × 5 mm × 1 mm (viz Obr. 2 vlevo). Na připravené krystaly byly pomocí napařovačky MB-ProVap-5 od firmy MBRAUN nanесeny interdigitální zlaté elektrody o tloušťce 100 nm. Vzdálenost mezi jednotlivými prsty elektrod byla 100 μm. (viz Obr. 2 vpravo). Následně byl vzorek přilepen pomocí speciální pasty na skleněný substrát od firmy Ossila s označením S101. Nakonec byly vzorky zapouzdřeny epoxidovou pryskyřicí vytvrzenou UV zářením.



Obr 1: a – schéma struktury fotodetektoru, b – normalizovaná EQE spektra monokrystalických fotodetektorů monohalogenidového a smíšeného halogenidového perovskitu, c – fotografie jednotlivých halogenidových a smíšených halogenidových perovsitů - krystaly s různým složením halogenidů (2).

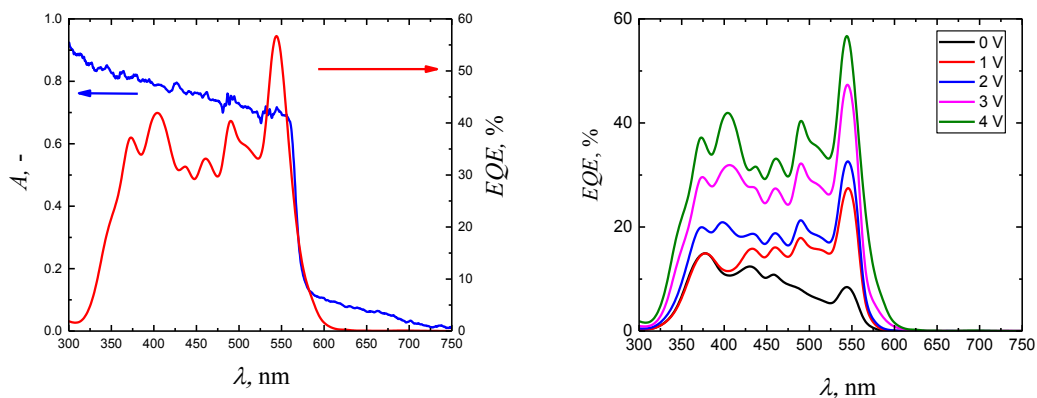


Obr. 2: Připravené monokrystaly MAPbBr₃ (vlevo) a nakontaktovaný vzorek připravený k zapouzdření (vpravo).

Charakterizace optických vlastností

Pro definování rozsahu použitelnosti byla pomocí spektrometru (UV-VIS Varian Cary 100) stanovena závislost absorpance na vlnové délce elektromagnetického záření v intervalu vlnových délek 300–750 nm.

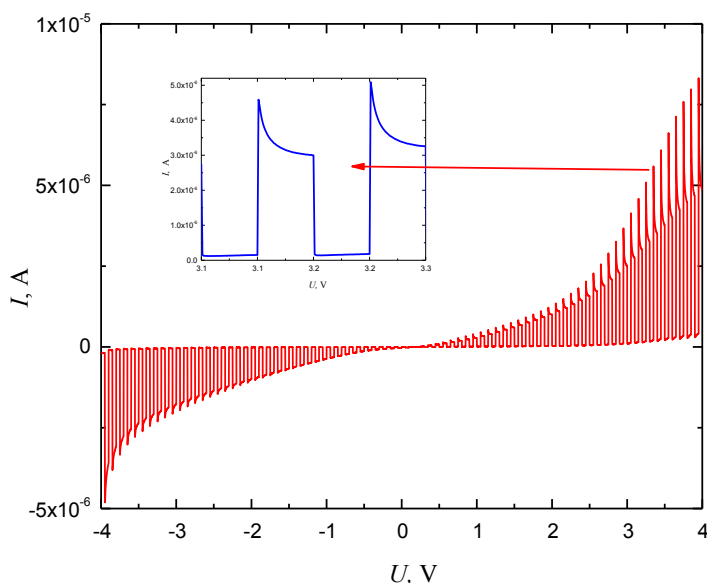
Z naměřeného spektra (viz Obr. 3 vlevo) je patrná relativně konstantní absorpance v oblasti 350 až 550 nm, kterou přerušuje prudký pokles kolem 550 nm. V oblasti poklesu absorpance lze tedy předpokládat velice selektivní detekci. Měření bylo doplněno o měření externí kvantové účinnosti (EQE) pomocí potenciostatů Zahner CIMPS v kombinaci se světelným zdrojem laditelným v intervalu vlnových délek 295 - 1020 nm (viz Obr. 3 vpravo).



Obr. 3: Překryv absorpčního a EQE spektra monokrystalu MAPbBr₃ (vlevo) a Spektrální odezvy krystalu v závislosti na potenciálu, vloženém na vzorek (vpravo).

Elektrické vlastnosti krystalu

Všechna měření fotoelektrických vlastností probíhala pomocí potenciostatů Zahner CIMPS. Na základě předchozích měření byla pro další experimenty použita LED s vlnovou délkou 533 nm, jako světelný zdroj o nejbližší dostupné vlnové délce vzhledem k nevyššímu dosaženému píku EQE spektra.

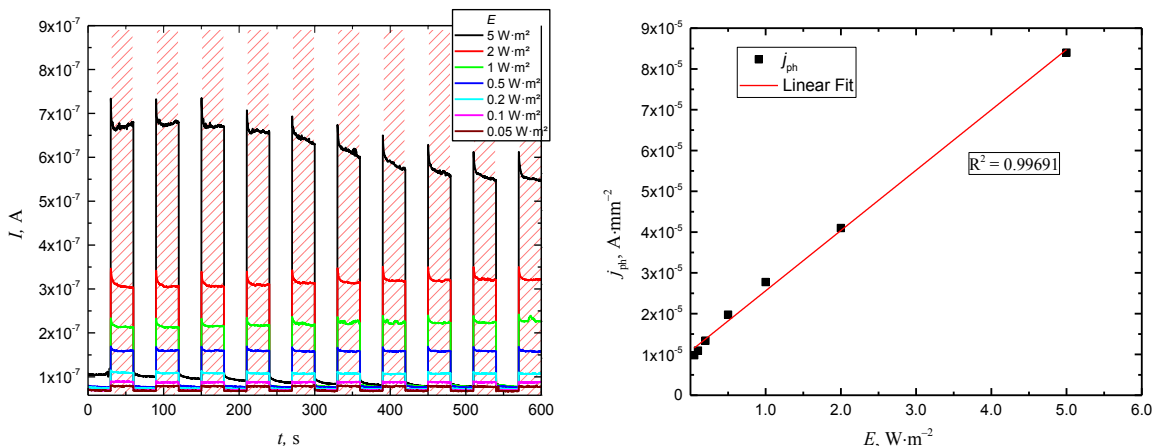


Obr. 4: Kombinovaná temnostně-světelná voltampérová charakteristika měřená při vlnové délce 533 nm a intenzitě $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$.

Následně měřená kombinovaná temnostně světelná voltampérová charakteristika byla získána jako proudová odezva na vkládané napětí v rozsahu $-4 \text{ V} - 4 \text{ V}$, s rychlostí nárůstu $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, se střídavým osvětlováním vzorku intenzitou záření $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ a s periodou světlo/tma 10 s. Charakteristika vykazuje větší linearitu v záporné polaritě ve srovnání s kladnou polaritou. Významné odchylky od linearity mohou být způsobeny různými procesy, zejména polarizací krystalu. Pro správné měření spínacích charakteristik je důležité vzít v úvahu nejen linearitu a velikost proudových odezvy, ale také doby ustálení. Z naměřené I-V charakteristiky je zřejmé, že stabilizační procesy při kladné polaritě trvají podstatně déle než při opačné polaritě. Tato polarita však byla zvolena pro měření spínací charakteristiky (kvůli vyšším proudovým odezvám). Z tohoto důvodu bylo měření kladné polarity prováděno při relativně dlouhých

pulzech optických signálů (60 s, u kratších pulzů převažují stabilizační procesy). Symetrie proudových odezev kolem počátku ukazuje na vysokou kvalitu kontaktů mezi zlatými elektrodami a monokrystalem MAPbBr₃.

Spínací charakteristiky připraveného krystalu byly měřeny pro intenzity ozáření 5 W·m⁻² až 0,05 W·m⁻² při předpětí 4 V a periodě pulzu optického signálu 60 s. Obrázek 5 (vlevo) ukazuje spínací charakteristiky pro všechny intenzity záření.



Obr. 5: Spínací charakteristiky připraveného osazeného monokrystalu MAPbBr₃ (vlevo) a závislost proudové hustoty na intenzitě dopadajícího záření (vpravo).

Je vidět, že vzorek vykazoval mnohem lepší stabilitu (kratší stabilizační procesy) při nízkých intenzitách ozáření. Tato stabilita byla po deseti cyklech (600 s) téměř konstantní. S rostoucí intenzitou ozáření roste i velikost fotonového šumu. Tuto skutečnost potvrzují průměrné hodnoty proudu za tmy: pro intenzitu ozáření $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ($1,2 \cdot 10^{-7} \text{ A}$) a pro intenzitu $0,05 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ($6,7 \cdot 10^{-7} \text{ A}$) [3].

O kvalitě detektoru svědčí i lineární odezva proudové hustoty v celém rozsahu měřených intenzit ozáření (viz Obr.5 (vpravo)).

Poděkování

Tato práce byla podporovaná grantem Grantové agentury České republiky GA ČR 20-29499Y “Novel Perovskite Monocrystals for Photosensing.” a projektem specifického výzkumu na Vysokém učení technickém v Brně (č. FEKT-S-20-6206)

Literatura

- [1] Y. Zhang, M. Lyu, T. Qiu, E. Han, I. K. Kim, M.-C. Jung, Y. H. Ng, J.-H. Yun and L. Wang, *Energies*, 13, 4250 (2020).
- [2] Y. Fang, Q. Dong, Y. Shao, Y. Yuan and J. Huang, *Nature Photonics*, 9, 679 (2015).
- [3] S. Gavranović, *Monokrystaly perovskitů pro detekci elektromagnetického záření*, [Diplomová práce] Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, Brno (2021).

CONCEPTUAL DESIGN OF A SMALL DEVICE FOR ENERGY RECOVERY OF WASTE FROM THE AUTOMOTIVE INDUSTRY

M. Patsch a P. Pilát

*University of Žilina, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Power Engineering,
Univerzitná 8215/1, 010 26 Žilina, Slovakia*

Abstract

The most appropriate way to waste recovery is to recycle and reuse it. The share of waste that is suitable for recycling for various reasons is high, currently exceeds the processing capacity of the Slovak Republic and is therefore deposited in landfills. The current large treatment plants, where the waste may have been treated, are unevenly distributed in the country and their completion is not feasible for various reasons - mainly due to the dissenting attitude of the population concerned. As a way out of this situation, the construction and installation of small facilities for energy recovery of suitable non-recyclable waste, especially plastic, located near larger sources of waste, e.g. in the vicinity of processing plants for discarded cars, or for associations of municipalities, or in areas for sorting municipal waste. The article deals with the conceptual design of a small facility for the recovery of waste, especially plastic, from the automotive industry and sorted municipal waste. The concept discusses the technical possibilities of preparation of the input material, technical methods of its use by gasification or pyrolysis and the possibilities of using the resulting products of plastic waste processing. In the end, the optimal design of a small facility for energy recovery of waste is chosen.

Úvod

Súčasný životný štýl ľuďstva produkuje veľké množstvo komunálneho a priemyselného odpadu, ktorý obsahuje veľké množstvo plastov rôzneho druhu. Kvôli nedostatočnej sieti spracovateľských prevádzok je tento odpad vo veľkej miere ukladaný na skládky odpadu. Podľa nariadenia Európskej komisie bude ukladanie odpadu tohto druhu na skládky v blízkej dobe obmedzené (recyklovateľného alebo energeticky využiteľného), preto v dnešnej dobe čelíme otázke ako s ním naložiť a spracovať ho. Ak pomineme fakt, že najvhodnejším riešením je plastový odpad neprodukovat', recyklácia plastu je optimálnym riešením daného problému. Nie všetok plastový odpad je vhodný na recykláciu a následné využitie (či už z pohľadu nemožnosti vytriediť plasty podľa druhu, jeho kontaminácie inými látkami a pod.), ďalším možným riešením je jeho spaľovanie, alebo spoluspaľovanie s iným palivom a získanie tepla pre výrobu elektrickej energie, vykurovanie alebo technologické procesy. Spaľovanie, alebo spoluspaľovanie plastového odpadu a jeho energetické využitie je riešenie, nanešťastie zariadení je na území SR pomerne málo a sú na území nerovnomerne rozmiestnené. Ekologicky a energeticky vhodnejším riešením je využitie nových technológií spracovania plastového odpadu, napr. splyňovanie alebo pyrolýzu, ktoré tento odpad pretvoria opäť na východiskovú surovinu – plynnú a kvapalnú fázu, ktoré sú použiteľné buď priamo ako palivo, alebo ako vstupná surovina pre petrochemický a chemický priemysel. Budovanie takýchto zariadení na území SR zatiaľ nie je veľmi rozšírené, dôvodom môže byť finančná náročnosť

alebo aj takmer nejestvujúci trh, kde by sa mohli produkty rozkladu plastového odpadu uplatniť. Jestvujúce prevádzky napr. na splyňovacie a pyrolýzne spracovanie plastového odpadu sú v podmienkach SR skôr pilotnými projektmi, majú obmedzenú kapacitu, sú nerovnomerne rozmiestnené, z čoho vyplýva aj potreba prepravy vhodného odpadu na veľké vzdialenosti zo širokého okolia. O preprave odpadu na veľké vzdialenosti sa dá len ťažko povedať, že je ekonomická a ekologická. Vo svete a na trhu sú dostupné veľké splyňovacie a pyrolýzne spracovateľské zariadenia, ktoré sú investične náročné a pre podmienky SR nevyhovujúce. Výhodiskom z tejto situácie je budovanie menších splyňovacích a pyrolýznych spracovateľských zariadení, kapacitne dimenzovaných podľa množstva odpadu v blízkom okolí, rovnomerne rozmiestnených po celom území SR, podpora ich budovania zo strany štátu napr. vhodnou legislatívou, dotáciami a pod., a takisto vytvorenie trhu pre produkty splyňovania alebo pyrolýzy – syntézneho plynu, oleja a pod. Takéto menšie spracovateľské prevádzky nerecyklovateľného plastového priemyselného a komunálneho odpadu by mohli byť umiestnené v blízkosti väčších zdrojov plastového odpadu, napr. v blízkosti spracovateľských prevádzok na vyradené automobily, alebo pre združenia obcí, prípadne v areáloch na triedenie komunálneho odpadu. Takáto prevádzka by mohla byť modulového systému, napr. umiestnená v kontajneroch a mohla by byť prispôbená konkrétnym požiadavkám, druhom a množstvám spracovávaného odpadu.

Splyňovacie alebo pyrolýzne spracovanie jednodruhového vytriedeného plastového odpadu (napr. PET fľaše, HDPE, LDPE, PP) je technologicky zvládnuteľné, problematická je technológia spracovania zmesového plastového odpadu, ktorý môže byť kontaminovaný rôznymi prísadami, tak ako napríklad odpad z automobilového priemyslu. Nesúrodosť tohto vstupného materiálu pre energetické zhodnocovanie zvyšuje technologickú náročnosť celého procesu. Tento odpad je špecifický najmä svojím skupenstvom (tuhé a kvapalné), druhovou skladbou a rozmanitou frakciou (v závislosti od spôsobu predchádzajúceho spracovania). Za energeticky využiteľný odpad z automobilového priemyslu a recyklácie automobilov možno považovať plasty, gumu, prevádzkové kvapaliny (palivá, motorové a prevodové oleje, chladiace a brzdné kvapaliny,...), kožu, syntetické textilie a poťahy a pod. Najväčší podiel energeticky využiteľných odpadov z vyradených automobilov tvoria plasty, ktoré možno vo všeobecnosti rozdeliť na polypropylén 35 %, polyuretán 20 %, PVC 11 %, ABS 10 %, polyamid 9 %, polyetylén 5 % a ostatný nešpecifikovaný 10 %. Do kategórie plastového odpadu je možné zaradiť aj zvyšky z káblového šrotu, tie sú tvorené káblovými izoláciami, koncovkami, konektormi a pod., sú tvorené najmä PVC a ABS a ďalej sa už nerecyklujú, sú určené primárne na energetické zhodnotenie. Najväčšie problémy pri energetickom zhodnocovaní plastov sú s PVC, ktorého prítomnosť v palive je limitovaná kvôli vznikajúcim emisiám (ak je PVC v palive nad 1 %, je nutná zvýšená teplota v spaľovacej komore a nárast zdržnej doby). Zloženie vstupného paliva pre proces energetického zhodnocovania plastov je daný technológiou spracovania autovraku. Podrvený plastový podiel po štrúbovaní je už len veľmi náročné odseparovať a tento plastový podiel je primárne určený na energetické zhodnotenie, vstupné palivo má nešpecifikované vlastnosti a zloženie. Najpresnejšie chemické a fyzikálne vlastnosti a zloženie vstupného paliva sú dosahované pri úplnej demontáži autovraku.

Splyňovanie a pyrolýza

Splyňovanie je konverzia tuhej látky splyňovacími reakciami na syntézny plyn, ktorý sa používa v energetike buď priamo spaľovaním, alebo po čistení a preprave plynovým potrubím na mieste určenia. Splyňovanie odpadov je komplexný proces, zahŕňajúci mnohé fyzikálne a chemické reakcie. Kvapalný a pevný odpad, ktoré obsahujú výraznejší podiel viazaného uhlíka a v menšom množstve vodík, reagujú s podstechiometrickým množstvom oxidačného činidla.

Pyrolýza je tepelné spracovanie odpadových látok v pyrolýznej peci, alebo reaktore pri teplote 250 až 1650 °C bez prístupu vzduchu, alebo pri obmedzenom prístupe vzduchu a pri zníženom atmosférickom tlaku. Výsledkom pyrolýzneho rozkladu sú kvapalné látky (pyrolýzny olej) a plynné látky (pyrolýzny plyn).

Princípom oboch spôsobov energetického zhodnocovania plastového odpadu je polymérna degradácia, ktorá môže prebiehať za účasti katalyzátora, reakcia prebieha v uzatvorenom reaktore pôsobením tepla. Reakcia prebieha buď za prítomnosti malého množstva vzduchu alebo bez prítomnosti oxidačného činidla, ktoré je najčastejšie nahrádzané inertným plynom, najčastejšie dusíkom a najčastejšie pri normálnom atmosférickom tlaku. Dávkovaná zmes plastového odpadu je v reaktore depolymerizovaná, štiepi sa na nižšie uhl'ovodíkové reťazce (rozklad dlhých reťazcov plastových materiálov na fluidnú zmes nasýtených uhl'ovodíkov). Odpadový plastový materiál sa premieňa na plyn a jeho následným ochladením sa mení na ropné frakcie, na surovinu, z ktorej bol pôvodne vyrobený a na syntézny plyn, ktorý obsahuje neskondenzovateľné molekuly. Ochladzovaním vzniknutej fluidnej zmesi nasýtených uhl'ovodíkov začne prebiehať proces frakčnej destilácie, čiže oddeľovania jednotlivých ropných frakcií, keď sa plastové odpady späťne premenia na základnú surovinu. Výsledným produktom procesu, ktorý sa nazýva katalytické krakovanie, je zmes ropných frakcií, obsahujúca naftové, benzínové a olejové zložky, parafín, vosk a ďalšie časti.

Depolymerizácia najčastejšie prebieha za prítomnosti katalyzátora. Plastové odpady pri pridaní katalyzátora získavajú elasticnosť už pri nízkych teplotách (okolo 200 °C). Výhodou katalytického procesu depolymerizácie pri nižších pracovných teplotách je aj nižšia spotreba palív potrebných na ohrev reaktora. Katalyzátor je do reaktora pridávaný kontinuálne, čím je zabezpečená jeho nepretržitá a stabilná aktivita a tým aj vyrovnané pracovné t.j. teplotné podmienky s priaznivým vplyvom na rovnomernú kvalitu produktu.

Vstupné suroviny a výstupné produkty

Popísanými technológiami je možné spracovávať rôzne druhy odpadu, komunálneho a priemyselného, biomasu, plasty, staré pneumatiky a pod. Z plastového odpadu sa najčastejšie danými technológiami spracovávajú odpadové polyolefíny (polyalkény) ako HDPE, LDPE a LLDPE t.j. polyetylén rôznych špecifických hmotností a PP – polypropylén. Vhodnosť týchto polymérov vyplýva z faktu, že sú zložené výhradne z uhlíka a vodíka a ich základnými stavebnými jednotkami sú etylén $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ a propylén $\text{CH}_3\text{--CH=CH}_2$. Depolymerizáciou vyššie popísanými spôsobmi vzniká z vstupných materiálov syntézny plyn, ktorý je možné ochladením rozdeliť na kondenzovateľné a neskondenzovateľné molekuly (príklad zloženia syntézneho plynu v závislosti na vstupnej surovine ukazuje tabuľka 1). V závislosti na vstupnej surovine, ak sa jedná o plasty, obsahuje po ochladení prevažne kvapalné depolymerizačné produkty – krakáty, ktoré majú v závislosti od podmienok rozkladného procesu, a to najmä v závislosti od výšky rozkladnej teploty, olejovitý, voskový, prípadne naftový charakter. Tieto vznikajúce produkty majú podobné frakčné zloženie ako tie, ktoré sú vyrábané primárne z ropy. Zostávajúca časť po depolymerizácii je voda a tuhý zvyšok vo forme cudzorodých zostatkov z pôvodnej odpadovej plastovej suroviny, v podobe napr. kovových zvyškov, skla, kameňov, zeminy a iných mechanických nečistôt. Vznikajúce kvapalné a plynné podiely neobsahujú významnejšie množstvo halogénov, síry, dusíka alebo kovov, nakoľko ich neobsahuje ani pôvodná surovina. Preto sú z hľadiska chemického zloženia v plynnom podiele prakticky len uhl'ovodíky C1 až C5 a výstupný produkt celej technológie je zmes kvapalných zlúčenín uhlíka a vodíka, v hmotnostnom pomere 86 : 14 %, ktoré sú štruktúrne prevažne nenasýtenými uhl'ovodíkmi bez významnejšieho obsahu aromatických zlúčenín. Výstupný produkt zodpovedá frakčným zložením ľahkému vykurovaciemu oleju, motorovej naftě a voskom, to znamená surovinám, ktoré je možné ďalej

spracovávať v petrochemickom priemysle ako hodnotnú surovinu alebo sa môže priamo použiť na výrobu tepla a elektrickej energie.

Použitie daných technológií na iné typy plastového odpadu, napr. z automobilového priemyslu je problematické najmä pre rôznorodosť vstupného materiálu, čo má zásadný vplyv na voľbu depolymerizačnej teploty, dĺžku doby depolymerizácie, použitie katalyzátorov, výsledný produkt a zvyšky po depolymerizácii.

Tab. 1: Príklad zloženia syntézneho plynu v závislosti na druhu vstupnej suroviny.

	H ₂ [%]	CH ₄ [%]	C ₂ -C ₄ [%]	CO [%]	CO ₂ [%]	N ₂ [%]	Hustota [kg.Nm ⁻³]	Výhrevnosť [MJ.Nm ⁻³]	Výhrevnosť na tonu vstup. suroviny [kW/tona vstup]
biomasa	15	26	3	35	17	4	1,10	17,10	2591
plasty	25	38	18	9	5	5	0,80	28,00	7778
pneumatiky	19	40	28	3,5	6,5	3	0,90	36,00	3333

Splyňovacie a pyrolýzne zariadenie

Na splyňovanie a pyrolýzu sú využívané reaktory, najčastejšie valcového tvaru, v závislosti na množstve spracovávaného odpadu sú konštruované buď ako kontinuálne alebo diskontinuálne. Na oba technologické procesy je potrebné dodanie určitého množstva tepla, jeho množstvo je závislé na pracovnej teplote, množstve a druhu spracovávaného odpadu. Teplo do procesu je dodávané buď spaľovaním plyných a kvapalných palív alebo elektrickým ohrevom. Ohrev elektrickou energiou je realizovaný priamo, cez elektrickú špirálu, ktorá môže byť umiestnená v podávacej závitovke. Ohrev spaľovaním kvapalných alebo plyných palív v horákoch je z bezpečnostných dôvodov najčastejšie realizovaný prostredníctvom medzimédia umiestnenom v dvojitej stene reaktora. Reaktor má kvôli ekonomike prevádzky tepelnú izoláciu. Kapacity reaktorov sa pohybujú od niekoľkých sto kilogramov do niekoľko ton spracovaného odpadu za hodinu. Zdržná doba vsádzky v reaktore a parametre prevádzky sú závislé na konštrukcii reaktora a druhu spracovávaného odpadu, príklad prevádzkových parametrov ukazuje tab.2. Tuhý zvyšok po technologickom procese je odvádzaný spodkom reaktora chladeným závitkovým dopravníkom. Množstvo tuhého zvyšku je závislé od druhu spracovávaného odpadu, technológie a od prevádzkových parametrov.

Tab. 2: Príklady prevádzkových parametrov pyrolýznych reaktorov.

	Biomasa ¹	Polymérne plasty ²	Staré pneumatiky
Pracovná teplota	250 – 700 °C	650 – 800 °C	650 – 800 °C
Zdržná doba vsádzky	5 – 15 min	15 – 25 min	15 – 25 min
Množstvo syntézneho plynu	15 – 80 %	60 – 95 %	30 – 60 %
Množstvo syntézneho oleja (po chladení)	5 – 40 %	5 – 30 %	20 – 40 %
Tuhý zvyšok ³	15 – 90 %	2 – 30 %	35 – 45 %

¹ štiepka z drevín, poľnohospodárska dendromasa, piliny,...

² plasty, energeticky významné zložky komunálneho a priemyselného odpadu,

³ zmeny v závislosti od prevádzkových podmienok (torefikácia / pyrolýza / vysokoteplotná pyrolýza)

Zariadenia na úpravu a využitie syntézneho plynu

Po opustení reaktora má syntézny plyn v závislosti na pracovnej teplote v reaktore teplotu 350 - 700 °C. Horúci syntézny plyn je v prevažnej miere tvorený zmesou uhlíkovodíkov, časť tvoria plyné a tuhé prímеси. Môže byť schladený v kondenzačných výmenníkoch a vyčistený od nežiadúcich prímеси, čím je rozdelený na syntézny plyn (za bežných tlakov a teplôt neskondenzovateľné molekuly) a syntézny olej. Kondenzačné výmenníky sú chladené technologickou vodou. Kondenzácia a frakčná destilácia z horúceho syntézneho plynu

sú doplňujúcou funkciou celého komplexného zariadenia, horúci syntézny plyn môže byť priamo použitý na:

- produkciu tepla pre sušenie a priemyselné použitie
- produkciu technologickej pary
- schladením na vykurovací olej
- náhrada konvenčných palív v existujúcich kotloch,
- generovanie elektrickej energie prostredníctvom ORC
- generovanie elektrickej energie prostredníctvom parnej turbíny, ...

Ochladením horúceho syntézneho plynu na teplotu okolia je z neho oddelená kvapalná fáza - pyrolýzny olej, je to zmes ropných frakcií, obsahujúca naftové, benzínové a olejové zložky, parafín, vosk a ďalšie časti. Tie sú následne oddelované filtráciou. Využívajú sa buď priamo ako palivo alebo ako vstupná surovina pre chemický priemysel. Syntézny plyn o teplote okolia je ľahšie transportovateľný a poskytuje širšie možnosti uplatnenia, spracovania, separácie molekúl a využitia. Môže byť použitý na:

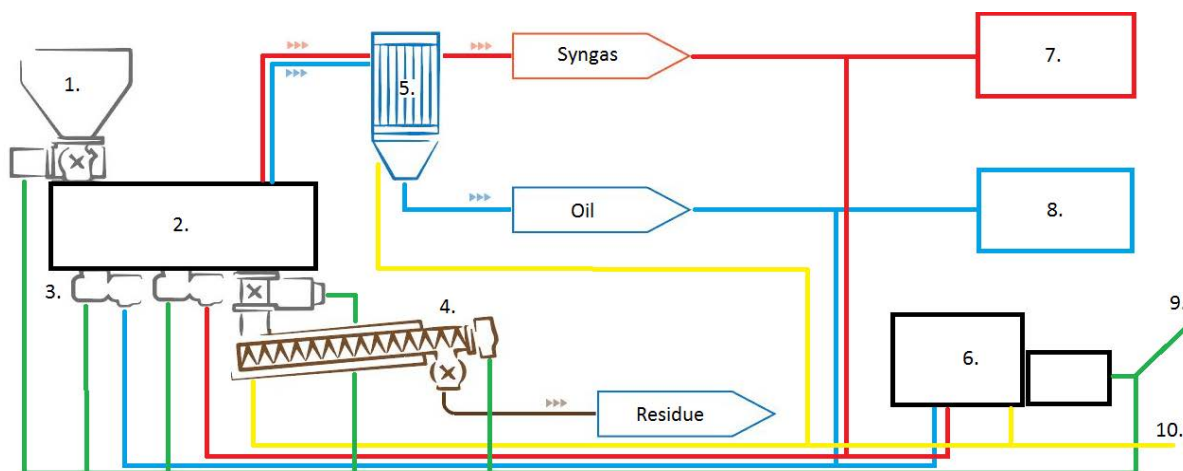
- produkciu elektrickej energie prostredníctvom spaľovacieho motora,
- produkciu elektrickej energie prostredníctvom spaľovacej turbíny,
- produkcia tepla pre technologické procesy,
- dodávku do plynovej siete,
- výrobu vodíka,
- využitie v palivových článkoch,
- uskladňovanie v zásobníkoch na neskoršie použitie
- ďalšie špeciálne aplikácie.

Koncepčný návrh komplexného malého zariadenia na energetické zhodnocovanie plastového odpadu

Koncepčný návrh sa zaoberá návrhom zariadenia, ktoré bude zostavené prevažne z dostupných komponentov, celá zostava bude kompaktná, kontajnerového typu a bude komplexne riešiť všetky technologické kroky spracovania plastového odpadu, od navezenia, prípravy dopadu, jeho depolymerizačné spracovanie, až po úpravu a využitie výsledných produktov.

Zariadenie (ako je vidno na obr.1) je tvorené násypníkom s rotačným mlynom a preosievacím zariadením. Veľkosť oka sita a tým aj veľkosť častíc vstupujúcich do pyrolýzneho zariadenia je možné meniť a tým aj optimalizovať celý proces prípravy paliva. Samotné pyrolýzne zariadenie je tvorené valcovým reaktorom, na jeho ohrev sú použité dvojpalivové horáky umožňujúce spaľovať plynné aj kvapalné palivo. Takáto koncepcia ohrevu je zvolená z dôvodu, že výstupom z pyrolýzneho zariadenia je syntézny plyn a olej, ktoré môžu byť priamo použité ako palivo. Pri maximálnej predpokladanej dĺžke zotrvania vsádzky 20 minút a predpokladanej hodinovej kapacity je aktívny objem laboratórneho reaktora dimenzovaný na 70 kilogramov. Plastový odpad sa z bezpečnostných dôvodov v priestore reaktora nachádza v inertnej atmosfére dusíka. Vznikajúci horúci syntézny plyn je bezpečnostnou armatúrou prepúšťaný do nasledujúceho technologického kroku, čím sú kondenzácia a čistenie. Tuhý nevyužiteľný zvyšok je odstraňovaný najnižšou časťou reaktora, putuje na chladený dopravník a neskôr na skládku odpadu. Ochladený syntézny plyn a olej sú využité na opätovný ohrev pyrolýzneho reaktora a v kogeneračnej jednotke umiestnenej na konci celého technologického reťazca. Kogeneračná jednotka využíva spaľovaciu turbínu, ktorá môže spaľovať kvapalné aj plynné palivo. Produkovaná elektrická energia slúži na pokrytie spotreby celého zariadenia, prípadne

prevádzkového areálu a prebytok je predávaný do verejnej rozvodnej siete. Teplo, ktoré je odobrané popolčeku, kondenzačným výmenníkom a kogeneračnej jednotke je použité v systéme vykurovania prevádzky, prípadne na vysušovanie vstupného plastového odpadu. Nespotrebovaný syntézny plyn a olej sú uskladňované do plynojemů a zásobníkov na neskoršie využitie, prípadne na predaj na ďalšie spracovanie.



Obr. 1: Technologická schéma zariadenia na spracovanie plastového odpadu. Červená línia – okruh syntézneho plynu, modrá línia – okruh pyrolýzneho oleja, žltá línia – vykurovací okruh, zelená línia – elektrický okruh, hnedá línia – okruh odpadných produktov. 1. – dávkovacie zariadenie, 2. – pyrolýzny reaktor, 3. – dvojpalivové horáky na ohrev pyrolýzneho reaktoru, 4. – dopravník na pyrolýzne zvyšky, 5. – kondenzačná a filtračná jednotka, 6. – kogeneračná jednotka, 7. – zásobník syntézneho plynu, 8. – zásobník pyrolýzneho oleja, 9. – výstup do vonkajšej el. siete, 10. – výstup do vonkajšieho vykurovacieho okruhu.

Záver

Prezentovaný koncepčný návrh kompaktného zariadenia na energetické zhodnocovanie odpadu, najmä plastového, bude slúžiť ako základ pre stavbu najskôr experimentálneho zariadenia, na ktorom budú overované jednotlivé prevádzkové parametre, skúmaný bude vplyv druhu spracovávaného odpadu, cez proces samotného splyňovania alebo pyrolýzy až po vlastnosti výsledných produktov a ich využitie na energetické účely alebo v chemickom priemysle.

PodĎakování

Článok vznikol v rámci práce na zadanej úlohe, ktorú rieši združenie UNIVNET, číslo 0201/0004/20 a tiež bola podporená Ministerstvom školstva, vedy, výskumu a športu SR.

Literatura

- [1] A. BEUKENS: Incineration Technologies, Springer, (2013).
- [2] M. ČARNOGURSKÁ, M. LAZÁR: Plazmové spracovanie a zhodnocovanie odpadu. SJF TUKE, Košice, (2013).
- [3] J. JANDAČKA: Energetické využitie komunálneho odpadu. UNIZA – EDIS, Žilina, (2014).
- [4] A. KARAGIANNIDIS: Waste to Energy, Opportunities and Challengers for Developing and Transition Economies, Springer, (2012).
- [5] L. PUIGJANER: Syngas from Waste, Emerging Technologies, Springer, (2011).
- [6] Information on www.biogreen-energy.com, ETIA, s.a.s.
- [7] Information on www.pwr.sk.

ENERGY IN THE PERIOD OF MAJOR TRANSFORMATION - STABILITY OF THE ELECTRICAL SYSTEM - STUDY OF CONNECTIBILITY OF RENEWABLE SOURCES

J. Pospíšil

Protection & Consulting, s.r.o.

Abstract

The paper wants to contribute to the refinement of the scenarios of the state energy concept, when in several years there will be decentralization of energy and community energy. An analysis of the annual change in the inertia of synchronous modules in the power system is presented. The growing share of renewable sources causes a reduction in the total moment of inertia of rotating masses, which has an impact on the implementation of the process of primary frequency regulation in the electricity system / ES /. At the same time, appropriate coordination of frequency relay settings with the df / dt / RoCoF criterion - rate of change of frequency / is required.

Úvod

Energetika se zejména v Evropě nachází v období zásadní transformace.

Z analýzy Nezávislé energetické komise vyplývá, že pro Česko je jaderná energetika technologií, bez níž se těžko v tomto století obejde – bezemisní, čistá a bezpečná.

Energetická skupina ČEZ odstaví většinu svých uhelných elektráren do roku 2037. Jen nejmodernější Ledvice by mohly přežít až do začátku 50. let. Kromě jaderných Dukovan firma chystá i velké solární parky.

To vše bude náročné na řízení elektrizační soustavy a udržování její statické a dynamické stability.

Vliv rostoucího podílu obnovitelných zdrojů - nařízení komise EU 2016/631

Způsobuje snížení sumárního momentu setrvačnosti rotujících hmot / parametr inercie / , což má dopad na realizaci procesu primární regulace frekvence v elektrizační soustavě / ES /. Současně je zapotřebí odpovídající koordinace nastavení frekvenčních relé s kritériem df/dt / RoCoF - rate of change of frequency-především v kontinentální Evropě / KE /.

Nařízení komise EU 2016/631, ze dne 14. dubna 2016, kterým se stanoví kodex sítě pro požadavky připojení výroben k elektrizační soustavě obsahuje u výroben elektrické energie nové pojmy [1]:

„Synchronní výrobní moduly mají inherentní schopnost odolávat odchylkám frekvence nebo je zpomalovat, což je vlastnost, kterou mnohé technologie obnovitelných zdrojů energie nemají. Měla by proto být přijata protiopatření, aby nedocházelo k větším změnám frekvence při intenzivní výrobě elektřiny z obnovitelných zdrojů energie. Další rozvoj využívání obnovitelných zdrojů energie, které nepřispívají přirozeně k setrvačnosti, by mohla usnadnit umělá setrvačnost.“

Analýza roční proměnnosti rotační setrvačné hmotnosti v kontinentální energetické soustavě Evropa / KESE / při respektování rozvoje a provozu obnovitelných zdrojů energie

Frekvenční odezva každého napájecího energetického systému pro skokovou změnu výroby je inerciální „povahy“. Tato odpověď je díky okamžitému přenosu energie rotujícími hmotami synchronních generátorů, pokud se objeví rozdíl tím vzniká odezva „inerciální“ frekvence a je způsobeno například náhlým poklesem výrobní kapacity v zemích KESE. Taková situace může mít v budoucnu významný vliv na provádění procesu řízení frekvence v KESE a související systémové služby provozovateli přenosové soustavy (TSO).

Koncepce setrvačnosti energetického systému [2-5]

Nechť G je soubor synchronních generátorů (zanedbává podíl točivých hmot přímo spojených s asynchronními stroji) pracujících v SE. Rozdíl mezi výkonem generovaným a spotřebovaným v SE, který je shodný skokové změně výkonu lze vyjádřit následující rovnicí:

$$\Delta P = \sum_{i \in G} \Delta P_i = \sum_{i \in G} \frac{2H_i S_{ni} \omega_i}{\omega_{ni}^2} \frac{d\omega_i}{dt} \quad (1)$$

Kde H_i – tzv. stálá inercie / setrvačnost / i - generátoru (s), S_{ni} – jmenovitý zdánlivý výkon i - generátoru (MVA), ω_i – úhlová rychlost i - generátoru (rad/s), ω_{ni} – jmenovitá úhlová rychlost i - generátoru (rad/s)

nebo ve frekvenčním tvaru (v p.j. , vyjádřeno v Hertz za sekundu):

$$\frac{df}{dt} = \frac{f_n^2 \Delta P}{2f \sum_{i \in G} H_i S_{ni}} \cong \frac{f_n \Delta P}{2 \sum_{i \in G} H_i S_{ni}} = \frac{f_n \Delta P}{2H_Q \sum_{i \in G} S_{ni}}, \quad f_n \approx f \quad (2)$$

Kde H_Q - náhradní stálá inercie / setrvačnost / energetického systému / SE / vyjádřená jako střední hodnota stálých inercií / konstant setrvačnosti / jednotlivých generátorů, vztažená na jejich jmenovité výkony:

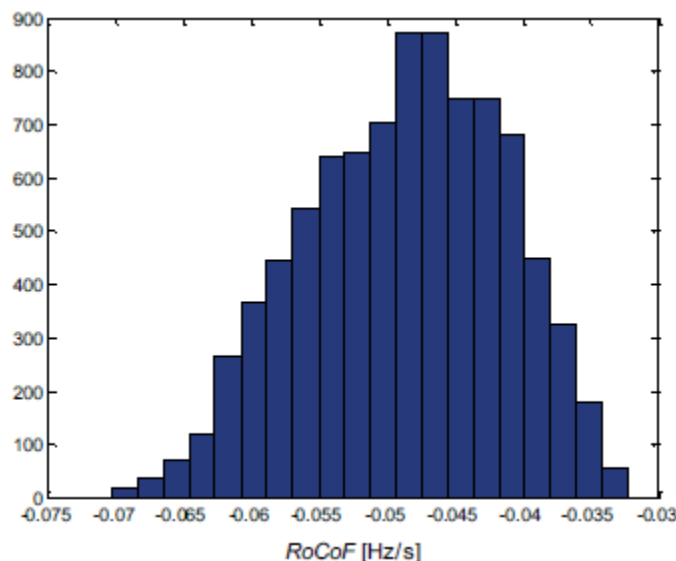
$$H_Q = \frac{\sum_{i \in G} H_i S_{ni}}{\sum_{i \in G} S_{ni}} \quad (3)$$

Ze závislosti (2) vyplývá, že velikost RoCoF (*rychlost změny frekvence*) je přímo úměrná změně výkonu ΔP a napřímo úměrná náhradní stálé inercií / setrvačnosti / a celkovému jmenovitému výkonu S_{ni} synchronních generátorů přímo připojených do systému SE.

Zobecnění, oproti konvenčním zdrojům vykazují zdroje větrné energie jen málo nebo nedostatek mechanické setrvačnosti a tyto zdroje nejsou schopny poskytnout „injektáž“ dodatečné činné energie, která by byla potřebná při regulaci kmitočtu v SE.

Při čekání na odezvu setrvačnosti ze systému fotovoltaického zařízení, je současně zapotřebí jak výrobní, tak spotřební zařízení s možností akumulace energie a spojení mezi frekvencí systému a pracovním bodem pro akumulaci energie, implementované řídicím systémem konvertoru.

Příklad histogramu změny RoCoF pro kontinentální Evropu při synchronním provozu je na obr. 1.



Obr. 1: Histogram změny RoCoF v roce 2015 pro kontinentální Evropu při synchronním provozu.

Dynamická podpora sítě

Dynamickou podporou sítě se rozumí udržování napětí při poklesech napětí v síti vvn a zvn, zamezující nežádoucímu odpojení výkonů napájejících sítě vn a rozpadu sítě.

Výrobní v sítích vn musí být technicky schopné zůstat připojené i při poruchách v síti.

Při dynamické podpoře je zapotřebí dodržet následující meze:

- při poklesu napětí mezi 100 % a 70 % U_n v přípojném bodě musí výrobní zůstat připojená v síti s trváním do 0,7 s, při poklesu napětí pod 30 % s trváním do 150 ms,
- jde-li o připojení do sítě s OZ, pak k odpojení musí dojít v průběhu beznapěťové přestávky. To se děje zadáním nastavení pro rozpadovou síťovou ochranu.

Zařízení uživatelů s výrobními, které při poruchách v napájecí síti přejdou pro pokrytí vlastní spotřeby do ostrovního provozu, musí se až do odpojení od sítě vn PDS podílet na podpoře sítě.

S narůstajícím počtem OZE je nyní důležité využít dodavatele k podpoře stabilizace síťového napětí po jeho krátkých výpadcích. Jinak by se snížil zkratový výkon, což by mohlo způsobit problémy pro mnoho ochranných zařízení (např. snížení poruchového proudu).

Mělo by se zabránit ztrátě příspěvku decentralizovaného výkonu, protože zbývající tradiční nebo jaderné elektrárny by nemusely na napájení celé sítě stačit.

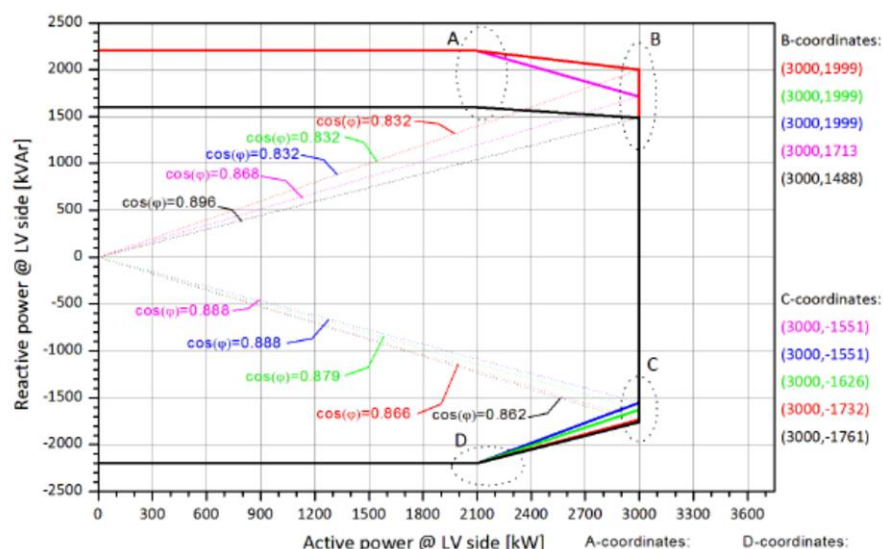
Důsledkem by bylo snížení síťového napětí a následné odlehčení sítě / snížení zatížení /, doprovázené až případným „blackoutem“.

Studie připojitelnosti – PPDS, Příloha č. 4

Studie připojitelnosti nového zdroje představuje výpočty ustálených stavů, velikosti zkratových proudů / výkonů, posouzení možných zpětných vlivů na distribuční soustavu / flickr, vyšší harmonické /.

Při projekčním řešení výrobní VTE se musí postupovat podle Technických podmínek pro připojení výrobní, Smlouvy o připojení zařízení.

U asynchronních generátorů 3,0 / 3,3 MW lze regulovat jejich účinník v rozmezí - kapacitní/induktivní 0,95/0,95, viz. mode LO2, obr. 2.



Obr. 2: Výkonový diagram stroje Vestas 3,0/3,3 MW.

Jako systém „umělé“ setrvačnosti lze použít větrná energie. Jejím úkolem může být omezení změn kmitočtů během poruch. Akumulace pro tento účel by měla být schopna dodávat činnou energii o velké okamžité hodnotě a s velmi rychlou odezvou (v milisekundách až několik sekund) při výskytu změn frekvence.

Literatura

- [1] Nařízení komise EU 2016/631, ze dne 14.dubna 2016, kterým se stanoví kodex sítě pro požadavky připojení výroben k elektrizační soustavě
- [2] Wasilewski J, Lubošny Z 2017 : Analiza rocznej zmienności inercji mas wirujących w elektroenergetycznym systemie synchronicznym kontynentalnej Europy w kontekście rozwoju i pracy OZE
- [3] „Frequency stability evaluation criteria for the synchronous zone of Continental Europe” – ENTSO-E Requirements and impacting factors – RG-CE System Protection & Dynamics Sub Group, 22 December 2015.
- [4] Conference on. IEEE, 826–832.
- [5] Kuivaniemi M. 2014. Estimation of generator inertia in the nordic power system, Master's thesis.
- [6] Pospíšil, J., 2017. Vliv obnovitelných zdrojů na parametr setrvačnosti / inercie / výrobních modulů v energetickém systému, dynamická stabilita elektrizační soustavy, CIRED

EKONOMICKÁ NÁROČNOST RECYKLACE LITHIUM-IONTOVÝCH BATERIÍ Z ELEKTROMOBILŮ

A. Pražanová a V. Knap

Fakulta elektrotechnická, České vysoké učení technické v Praze, Praha, Česká republika

Abstract

Emissions reduction has been tightened worldwide, especially in automotive. Electric vehicles (EVs) are a suitable solution that can meet the strict requirements in CO₂ production and high user torque and speed requests. Therefore, a significant increase in demand for EVs has occurred. This growing trend results in increased production of new vehicles, raw materials consumption, and the number of waste vehicles and batteries on the market. Solution methods are being sought: the recycling process is one of the most promising.

This work provides a simplified overview of the economic evaluation of the recycling process of spent lithium-ion batteries from EVs in conditions of the Czech Republic. The described technique evaluates a combination of the pyrometallurgical and hydrometallurgical methods (with the process efficiency above 95 %) and the high quality of output products. Moreover, this work presents future scenarios considering the changes due to EU legislation.

Úvod

Nároky na snižování produkce emisí v automobilovém průmyslu se stále zvyšují, především kvůli cílům Zelené dohody pro Evropu (*European Green Deal*) a balíčku „Fit for 55“. Mezi vhodná a uživatelsky přívětivá řešení se řadí elektromobily, motorová vozidla na elektrický pohon, které pro ukládání energie využívají baterie založené především na lithium-iontové technologii. Tyto vozy vyhovují vysokým požadavkům na produkci CO₂ během provozu a uživatelé zaručují dostatečný komfort v podobě dojezdových vlastností, eliminace nadměrného hluku nebo vlivu na lokální znečištění [1].

Rostoucí počet elektromobilů na trhu, který byl zaznamenán v minulých letech, by jen v rámci EU mohl k roku 2030 dosáhnout 30 milionů čistě elektrických vozů (současně je v EU registrováno méně než 3 miliony těchto vozů) navyšuje spotřebu surových materiálů používaných při výrobě baterií. Lithium-iontové baterie jsou převážně tvořeny cennými kovy jako je kobalt (Co), nikl (Ni), mangan (Mn), lithium (Li) a dalšími prvky jako je grafit (C), hliník (Al), měď (Cu) a železo (Fe). Vhodným řešením, které snižuje spotřebu těchto materiálů, energetickou zátěž a vznik skleníkových plynů během těžby je recyklace [2].

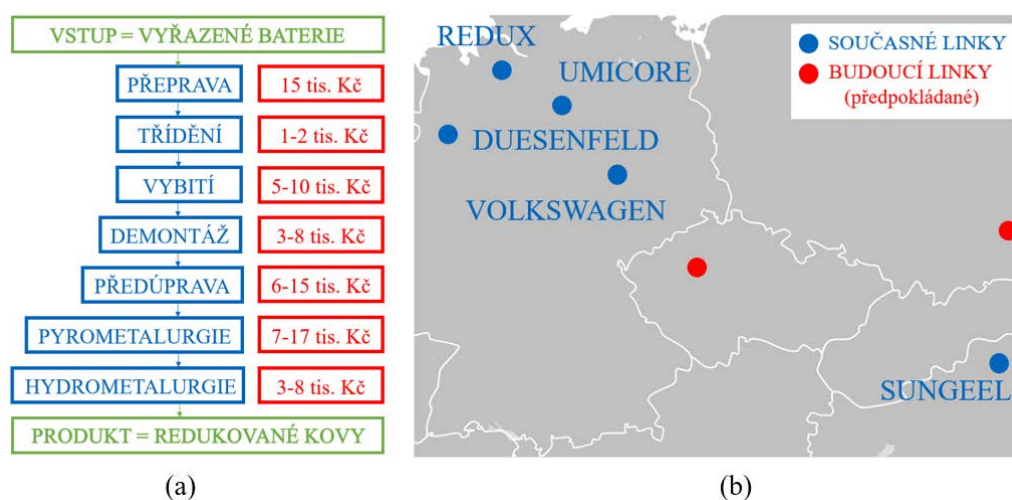
Samotný proces recyklace je podmíněn platnou legislativou (Směrnicí Evropského parlamentu a Rady 2006/66/ES), který stanovuje povinnost výrobců zpětně nashromáždit 95 % dodaných baterií na trh a 50 % z jejich celkové hmotnosti recyklovat. Evropská komise vydala předpis, který povinnou míru recyklace baterií navyšuje a to na 65 % k roku 2025 a na 70 % k roku 2030 [1].

Recyklačním procesem, sestávající z několika vhodně vybraných kroků, jsou znovuzískány především aktivní materiály elektrod a kovy obalových, krycích a elektrotechnických materiálů. V současnosti k nejvyužívanějším procesům zpracování vyřazených baterií patří pyrometalurgická a hydrometalurgická metoda, dosahující účinnosti procesu více než 90 % (pyrometalurgie) a 95 % (hydrometalurgie). Ekonomie procesů je vždy závislá na používané technologii a principu a požadavkům na výstupní produkt [2], [3].

Tato práce přináší zjednodušený přehled ekonomické náročnosti jednotlivých kroků recyklace vyřazených lithium-iontových baterií z elektromobilů na území ČR. Zhodnocen byl proces kombinované pyrometalurgické a hydrometalurgické metody, která při současném zavedení dosahuje vysoké účinnosti procesu (nad 95 %) s vysokou kvalitou výstupních produktů pro dva typy elektromobilů (malý vůz s kapacitou přibližně 32 kWh a velký vůz s kapacitou přibližně 80 kWh). Práce zahrnuje i scénáře vývoje a změny cen v důsledku zavedení nově platné legislativy v časovém horizontu 5 a 10 let. Výsledky mohou být užity např. pro výpočet návratnosti investice (*Return on Investment*) při projektu nové recyklační linky.

Experiment

Výše finančních prostředků, která musí být na recyklování lithium-iontových baterií vynaložena je přímo ovlivněna technologickou účinností celého procesu a kvalitou zpětně získaných produktů. Rostoucí účinnost využitých technologií vede ke snižování ztrát celého procesu. Dále pak získání vysoce kvalitních výstupních produktů vede ke zvýšení ekonomických aspektů recyklační linky např. snížení doby návratnosti počáteční investice. Ekonomická náročnost recyklačního zpracování jedné baterie (packu) pro malý a velký vůz (minimální a maximální cena), kombinujícího prvky hydrometalurgické a pyrometalurgické metody, byla stanovena dle schématu uvedeného na Obr. 1 (a) [2].



Obr. 1: (a) Schéma recyklačního procesu pro stanovení ekonomické náročnosti procesu, (b) mapa současných a budoucích recyklačních linek na území okolních států ČR.

Přeprava odpadních baterií

Recyklace baterií je možná pouze v rámci specializovaných linek, které jsou pro zpětné získání produktů cenných kovů a ostatních využívaných materiálů vhodně uzpůsobeny. Na území EU se v současné době nachází přibližně 10 vhodných linek, nejvýznamnější z nich situované v blízkosti ČR jsou uvedeny na Obr. 1 (b). Cena přepravy závisí na lokaci sběrného místa odpadních baterií. V současné době jsou pro recyklaci baterií na území ČR vybírány linky na území Německa. V následujících letech lze předpokládat, že budou vybudovány recyklační linky dle Obr. 1 (b). Nové lokace linek celkovou cenu přepravy ovlivní.

Počáteční třídění

Před dalším zpracováním jsou jednotlivé bateriové celky (packy, moduly či články) roztríděny. Prvotní separace probíhá manuálně, zjednodušuje další kroky celého procesu a snižuje bezpečnostní riziko vyřazením porušených komponent [2], [3].

Hluboké vybití

Než bude možné baterie dále zpracovat, je nutné zajistit jejich plné vybití. V opačném případě by při demontáži mohlo dojít ke vzájemnému kontaktu elektrod a zkratu, který generuje vznik Joulova tepla, zapálení těkavých a hořlavých rozpouštědel elektrolytu a nekontrolovatelnému samovznícení celého článku. K vybíjení se především využívá aktivní zátěže s doplňkovou kontrolou celého procesu a rekuperací přebytečné energie do sítě [3].

Demontáž a rozebrání

Z plně vybitých baterií jsou manuálně odebrány obalové a krycí materiály (plasty, kovy) a dochází k odstranění dalších snadno oddělitelných prvků. Tyto materiály jsou přímo dále využívány nebo jsou redukovány ve vysoké kvalitě bez znečištění příměsí jiných prvků [3].

Recyklační předúprava

Před samotnou recyklací jsou vytríděné části baterií, primárně obsahující cenné kovy, vhodně ošetřeny. Části komponent či jejich celé celky jsou drceny. Po separaci materiálů dle velikosti získaných částic drti dochází k termálnímu a chemickému namáhání, které odděluje částice aktivních prvků od proudových sběrnic. Průběžnou separací jsou získávány především kovové materiály, kterou jsou zpracovány dalšími procesy. Vhodná kombinace jednotlivých technik značně ovlivňuje účinnost dále aplikované recyklační metody [3].

Pyrometalurgická metoda

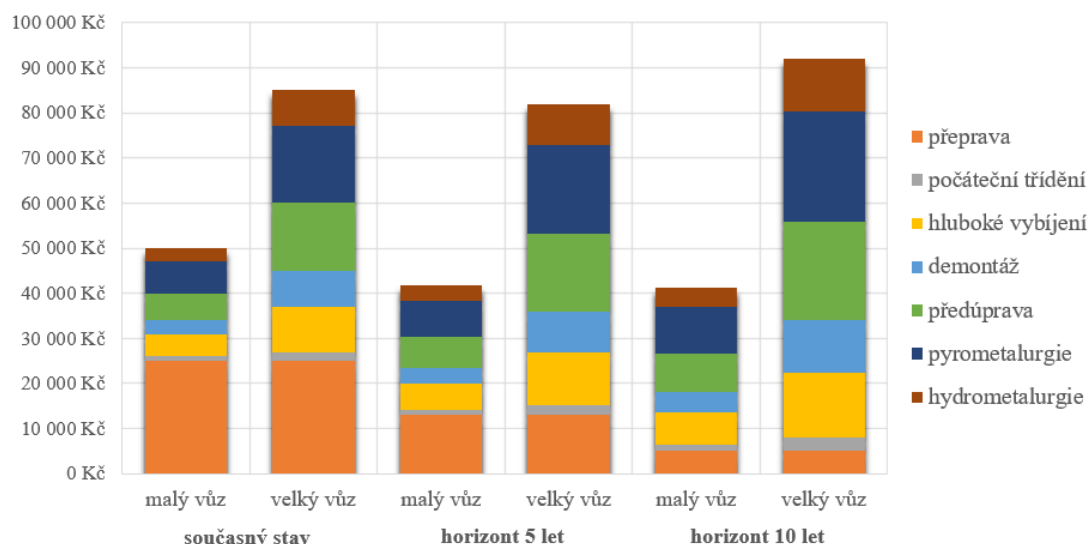
Během pyrometalurgického zpracování dochází k redukcí cenných kovů pomocí pražení/kalcinace a tavení ve vysokoteplotní peci. Při nižších teplotách procesu dochází k fyzikálním transformacím (např. fázovým přechodům), při vyšších teplotách jsou iniciovány chemické reakce – jednotlivé materiály se taví. Po roztavení dochází ke koncentrování kovů do slitin na dně pece. Zde mohou být kovy jako Co, Cu, Ni, Al, Mn, či Li struska, s nižší kvalitou produktu, přímo redukovány. Pro docílení vyšší kvality výstupu jsou cenné kovy dále získávány pomocí hydrometalurgických metod [2], [4].

Hydrometalurgická metoda

Celý hydrometalurgický proces probíhá v kapalném prostředí, vhodně zvolenými fyzikálními a chemickými metodami, které zvyšují celkovou výtěžnost aktivních materiálů. Metoda může být využita samostatně, popř. na produkty pyrometalurgie. Vstupní produkty jsou ošetřeny činidly a luhovány v nádržích, které zaručují i separaci nečistot. Cenné kovy jako Co, Li, Mn, Ni a grafit jsou redukovány selektivním srážením či jinými elektrochemickými technikami využitím hydroxidů či sloučenin kovových solí [2], [4].

Výsledky a diskuse

Dle odhadu cen jednotlivých kroků procesu uvedených na Obr. 1 (a) byla stanovena celková (minimální a maximální, dle velikosti kapacity vozu) cena recyklace lithium-iontových baterií z elektromobilů převážených z odběrných míst na území ČR k nejbližším linkám na území Německa. Tato cena uvedená na Obr. 2 jako „současný stav“ odpovídá kombinované pyrometalurgické a hydrometalurgické metodě s účinností nad 95 % s výstupními produkty nejvyšší kvality.



Obr. 2: Ekonomická náročnost recyklačního procesu.

Následně byl odhadován vývoj ceny recyklačního procesu, který nastane v příštích letech. Při uvažování využití polské (za 5 let) či české recyklační linky (za 10 let) dochází ke snížení nákladů na přepravu. Současně je uvažováno roční navýšení účinnosti používané technologie, která snižuje vynaložené náklady v poměru 1:2 vůči odhadovanému ročnímu růstu cen energií. Dosažené výsledky prezentuje Obr. 2 v rámci příslušných horizontů.

Závěr

Elektromobilita představuje již neodmyslitelnou oblast automobilového průmyslu. Počet prodaných elektromobilů na trhu meziročně roste, stejně tak se zvyšuje i počet vyřazených vozů a baterií určených k likvidaci. Materiálové úspory a snížení spotřeby energií vázaných k produkci nových baterií podporuje myšlenku recyklace vyřazených komponent.

Tato práce reflektuje současnou ekonomickou náročnost recyklačního procesu vyřazených lithium-iontových baterií z elektrických vozidel na území ČR. Přiblíženy byly i scénáře dalšího vývoje ceny v důsledku změn legislativy EU vedoucí k výstavbě dalších recyklačních linek a snížení ceny užívaných recyklačních procesů.

Poděkování

Tato práce byla vypracována v rámci grantu SGS:13113/161/1612206C000 a podpory EEB/1 Vysokonapěťové zdrojové soustavy vozu a eMobility AfterSales ŠKODA AUTO a.s.

Literatura

- [1] European Commission, “2050 Long-term strategy,” Climate Action, EU Action.
- [2] A. Pražanová, V. Knap, and D.-I. Stroe, “Literature Review, Recycling of Lithium-Ion Batteries from Electric Vehicles, Part I: Recycling Technology,” *Energies* 2022, Vol. 15, Page 1086, vol. 15, no. 3, p. 1086, Feb. 2022, doi: 10.3390/EN15031086.
- [3] S. Kim et al., “A comprehensive review on the pretreatment process in lithium-ion battery recycling,” *J. Clean. Prod.*, vol. 294, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2021.126329.
- [4] T. Or, S. W. D. Gourley, K. Kaliyappan, A. Yu, and Z. Chen, “Recycling of mixed cathode lithium-ion batteries for electric vehicles: Current status and future outlook,” *Carbon Energy*, vol. 2, no. 1, pp. 6–43, Mar. 2020, doi: 10.1002/CEY2.29.

EQUILIBRIUM THERMODYNAMIC PROPERTIES AND ITS NEW RATING FOR LITHIUM-ION BATTERY

T. Reichl, V. Knap a P. Hrzina

Czech Technical University in Prague, Faculty of Electrical Engineering, Department of Electrotechnology

Abstract

Lithium battery diagnostics should comprehensively monitor battery status. To increase the level of diagnostics, it is necessary to expand with new parameters. The GITT method is used for the analysis of diffusion process. However, the method has drawbacks when applied to current electrode structures. They exhibit inconsistencies during their measurements and evaluation. Consequently, this work builds upon state-of-the-art and it proposes a new solution for determination of necessary relaxation time after a pulse to determine accurately a diffusion coefficient.

Úvod

V současnosti jsou Lithium-ion baterie nejrozšířenější elektrochemický zdroj na trhu. Používají se v malých zařízeních jako mobilní telefon, přenosný počítač, mobilní nářadí až po velké zařízení jako je elektromobil či stacionární bateriové uložení o výkonu desítky megawatt a kapacitě až stovky megawatthodin. Lithium-ion baterie je v zařízeních upřednostněna, protože v současnosti tato baterie má nejoptimálnější parametry, jako jsou vysoká hustota energie, nízká hmotnost a dlouhá životnost [1].

Lithium-ion baterie má tímto náskok nad ostatními elektrochemickými bateriemi jako nikl-metalhydrid či olovněná baterie. Bohužel nevýhodou lithium-ion baterie je zásadní citlivost na provoz. Pokud se chce dosáhnout maximálního počtu nabíjecích/vybíjecích cyklů je důležité dodržovat výkonové a teplotní limity baterie. Tyto limity jsou vždy specifikovány výrobcem. Praktické využití zařízení ukazují, že ani dodržování provozních limitů nemusí zaručit maximalizaci počtu cyklů. Byly zaznamenány případy předčasného selhání lithium-ion baterie. Tyto případy měly za následek zvyšování bezpečnosti lithiové baterie. Proto dochází k neustálému zlepšování monitorování a diagnostiky lithium-ion baterie. Výsledkem těchto lepších metod diagnostiky je zvýšení predikce a indikace selhání lithiové baterie [1].

Současné diagnostické systémy monitorují veličiny proudu, napětí a teplotu. Diagnostické systémy pak z těchto naměřených veličin dopočítávají parametry odporu, impedance a další. Tyto parametry pak hodnotí stav baterie. Baterie a jejich elektrochemická reakce jsou komplexní systém. Proto používané a zmíněné parametry jsou nedostatečné, aby komplexně monitorovaly stav baterie [1,2].

Proto je důležité uplatnění dalšího parametru pro diagnostické systémy. Další parametr by měl analyzovat další oblast, která zásadně ovlivňuje elektrochemickou reakci. Jako zásadní jev byl identifikován přenos náboje mezi elektrodami. Výsledkem tohoto jevu je síla elektrochemické reakce, která ovlivňuje výkon celé lithium-ion baterie. Přenos náboje mezi elektrodami popisuje

difúzní proces. Difúzní proces je definován jako síla, rychlost a stabilita iontové výměny mezi elektrodami v elektrochemickém článku [1,3,4].

Difúzní proces se monitoruje technikou Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT). Tato technika byla zavedena už v roce 1977 Weppnerem a Hugginsem, poskytla snadno dostupný prostředek pro měření chemického difúzního koeficientu materiálů elektrochemických elektrod. Technika GITT monitoruje napětí článku během proudového pulzu. Následně technika GITT extrahuje informace z časové závislosti termodynamických vlastností [4,5]. Jiné varianty metody místo toho extrahují difuzivitu z relaxačních křivek [5].

Tato technika analyzování difúzního koeficientu má omezení pro současné lithium-ion baterie. Technika GITT je tři elektrodová měřicí metoda. Proto tato technika se uplatňuje v laboratoři, kde je možnost tří elektrodového měření. Pracovní postup této techniky je popsán v publikaci [4]. Výsledkem techniky GITT je nemožnost použití pro diagnostiku komerčních baterií. Důvod je, že komerční články disponují jenom dvěma výstupy. Není možnost integrace pracovní elektrody, aniž došlo porušení obalu komerční baterie [1,5].

Technika GITT je široce využívána v laboratoři pro hodnocení hodnoty difúzního koeficientu. Byla odhalena vysoká hodnota nekonzistentnosti výsledků, v rozsahu až čtyř řádů pro některé kompozice lithiových baterií. Podobnými problémy s nekonzistencí trpí i další varianty metody GITT. Současným omezením použití GITT techniky pro současné lithiové baterie je konstrukce elektrod. Výzkum a vývoj materiálů u lithium-ion baterie změnil strukturu elektrod na 3D vrstvy. Což má za následek silnější vrstvy elektrod. Následky a omezení byly zkoumány v publikaci [5].

Výsledky publikace ukázaly, že pro extrakci informací pro hodnocení difúzního procesu je vhodná doba relaxace. Tato doba je definovaná jako hodnoty napětí po ukončení proudového impulzu. Výsledkem je, že v době relaxace je napětí nejméně ovlivněno. Výhoda měření v době relaxace je, že signál používaný pro měření a analýzy není zatížen nadměrným potenciálem a externím proudem. Výsledkem je, že vnější vliv a chyby jsou zde minimalizovány. Nevýhodou monitorování napětí v době relaxace je určení stavu, kdy se lithium-ion baterie dostala do rovnovážného ustáleného stavu. Bylo popsáno, že ustálený stav může být od několika hodin až po několik dní. [5,6].

Byly navrženy metody, které se zaměřovaly na sklon křivky napětí, např. Honderersem, ale použití metody se ukázalo velmi nepraktické k extrakci, protože v počáteční fázi tu dominují jiné procesy nedifúzního charakteru. Výzkumy ukázaly a demonstrovaly, že i nepatrný útlumový signál superponovaný na difúzní signál může vést k významným chybám. Další metodou je technika pocházející z Hebb-Wagnerových studií chemické polarizace/depolarizace. Výsledky zde ukazují počáteční závislost na stavu, proč relaxační rovnice nezávisle na aktuálním pulzním stavu nemůže zachytit správné relaxační chování [5].

Mezi další používané elektroanalytické techniky jsou potenciostatická intermitentní titrační technika (PITT), elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) nebo cyklická voltametrie (CV). Tyto techniky se snaží difúzní složku izolovat od jiných kinetických nebo transportních procesů v systému. Toto oddělení procesů však není vždy možné, jak bylo přezkoumáno v publikaci: Galvanostatic Intermittent Titration Technique Reinvented: Part I.

Navrhovaný experiment se zaměřil na poznatky [5]. Navrhuje alternativní způsob identifikování ustáleného stavu lithiové baterie po ukončení proudového impulzu. Cílem je nalezení způsobu hodnocení a identifikace ustáleného stavu lithiové baterie. To poskytne první ověření pro alternativní způsob hodnocení stavu difúzního procesu. Tento způsob chce monitorovat všechny jevy a procesy během elektrochemické reakce. Zde není žádoucí eliminace jiných kinetických nebo transportních procesů. Všechny jevy a procesy ovlivňují přenos náboje a tudíž výkon lithium-ion baterie [3,5]. Dělení složky

difúzního procesu bude složité a nepraktické, protože nové materiály a struktury lithiových baterii nejsou 1D vrstvy ale už 3D vrstvy.

Experiment

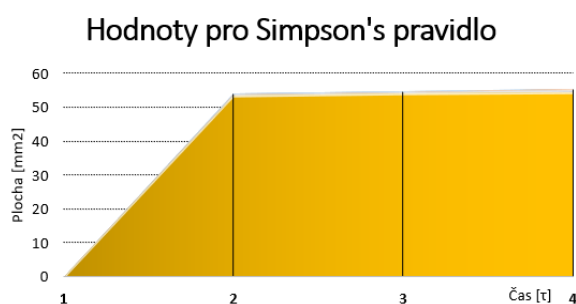
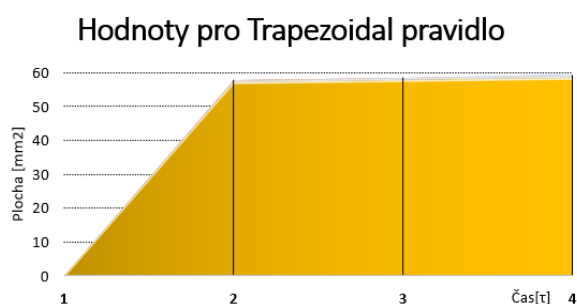
Navrhovaný experiment bude sledovat změnu hodnoty plochy pod křivkou napětí v době relaxace. Cílem bude identifikovat čas, potřebný pro ustálení do rovnovážného stavu. Výsledkem je nalezení hodnoty τ , které bude odpovídat rovnovážnému stavu. Pro výpočet hodnot ploch byly použity matematické metody pro výpočet numerické integrace. Pro výpočet byly zvoleny Trapezoidální a Simpsonovo pravidlo. Tabulka číslo 1 ukazuje naměřené a vypočtené výsledky.

Prezentované výsledky byly naměřeny na technologii LiFePO₄. Jednalo se o článek se jmenovitou kapacitou 2,5 Ah a formátu 26650. Měřící postup byl proveden podle normy ČSN EN 62660-1. Na měřeném vzorku bylo provedeno stárnutí, kdy s poklesem kapacity roste vnitřní odpor elektrochemického článku [7].

Výsledky z tabulky číslo 1 ukazují hodnoty plochy pro proudový impuls o hodnotě 4 C. Délka trvání impulsu byla 18 sekund. Pro jednotlivá τ je to násobek délky proudového impulsu. Výpočty ploch byly provedené pro $1\tau = 18$ s, $2\tau = 36$ s, $3\tau = 54$ s a $4\tau = 72$ s.

Tabulka 1: Hodnot ploch pro metody a různá τ .

Hodnoty ploch pro různé τ											
	Ztráta kapacity		10 %				26 %				
SOC	Pravidla výpočtu		4 τ	3 τ	2 τ	1 τ		4 τ	3 τ	2 τ	1 τ
20 %	Trapezoidal	mm ²	57,8	57,7	57,6	57,0		57,1	57,0	56,7	56,0
	Simpson's	mm ²	54,0	53,9	53,7	53,3		53,3	53,2	53,0	52,3
50 %	Trapezoidal	mm ²	58,6	58,5	58,3	57,8		58,4	58,3	58,1	57,3
	Simpson's	mm ²	54,6	54,6	54,4	53,9		54,5	54,4	54,2	53,5
80 %	Trapezoidal	mm ²	59,3	59,2	59,0	58,4		58,5	58,3	58,1	57,3
	Simpson's	mm ²	55,4	55,2	55,1	54,5		54,6	54,5	54,2	53,6



Obr. 1: Vizuální zobrazení hodnot ploch podle jednotlivých pravidel.

Diskuse

Výsledky matematických pravidel pro plochu ukazují, že od hodnoty 2τ je vypočtená hodnota pro plochu pod křivkou napětí konstantní. Tato identifikace je důležitá pro budoucí návrh vyhodnocovací alternativní metodu pro hodnocení difúzního procesu. Výsledky ukazují mezi jednotlivými 2τ , 3τ a 4τ jsou mírné odchylky. Tyto odchylky jsou způsobené výpočtem

jednotlivých pravidel. Hodnota těchto odchylek je v souladu s přesností a nejistotou naměřených veličin.

Závěr

Obecně platí, že jakákoli relaxační rovnice pro difúzní koeficient je závislá na podmínkách pulzu. Výsledkem je, že je nedostatečná nebo nesprávná pro hodnocení difúzního procesu. Provedené experimenty a výpočty indikují nalezení rovnovážného stavu s divergující hodnotou plochy. Výsledkem tohoto zjištění je, že hodnota 2τ bude pro budoucí experimenty alternativního hodnocení difúzního procesu dostatečná časová oblast. Tato práce otestovala a ověřila dostatečný čas potřebný pro ustálení rovnovážného stavu, který je zásadní pro následné další hodnocení a výpočty difúzního procesu v lithium-ion baterii.

Poděkování

Tato práce byla podporovaná: RVO - Institucionální podpora na rozvoj výzkumné organizace - RVO13000

Literatura

- [1] REDDY, Thomas B. a David. LINDEN. Linden's handbook of batteries. 4th ed. New York: McGraw-Hill, c2011. ISBN 978-007-1624-213.
- [2] SCHWEIGER, Hans-Georg, Ossama OBEIDI, Oliver KOMESKER, et al. Comparison of Several Methods for Determining the Internal Resistance of Lithium Ion Cells. *Sensors*. 2010, 10(6), 5604-5625. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s100605604
- [3] KANG, Stephen Dongmin a William C. CHUEH. Galvanostatic Intermittent Titration Technique Reinvented: Part I. A Critical Review. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2021, 168(12) [cit. 2022-05-04]. ISSN 0013-4651. Dostupné z: doi:10.1149/1945-7111/ac3940
- [4] Weppner W. and Huggins R. A. 1977 Electrochemical investigation of the chemical diffusion, partial ionic conductivities, and other kinetic parameters in Li_3Sb and Li_3Bi *J. Solid State Chem.* 22 297
- [5] KANG, Stephen Dongmin a William C. CHUEH. Galvanostatic Intermittent Titration Technique Reinvented: Part I. A Critical Review. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2021, 168(12) [cit. 2022-05-04]. ISSN 0013-4651. Dostupné z: doi:10.1149/1945-7111/ac3940
- [6] Honders A. and Broers G. H. 1985 Bounded diffusion in solid solution electrode powder compacts. Part I. The interfacial impedance of a solid solution electrode (M_xSSE) in contact with a M^{+} -ion conducting electrolyte *J. Solid State Ionics* 15 173
- [7] STROE, Daniel-Ioan, Maciej SWIERCZYNSKI, Soren Knudsen KAR a Remus TEODORESCU. A comprehensive study on the degradation of lithium-ion batteries during calendar ageing: The internal resistance increase. 2016 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE). IEEE, 2016, 2016, 1-7. DOI: 10.1109/ECCE.2016.7854664. ISBN 978-1-5090-0737-0.

DIAGNOSTIKA NA TOKAMAKU

M. Řípa

milan.ripa48@gmail.com

Abstract

Brief overview, classification and characteristics of diagnostics on tokamaks. Thomson scattering and Langmuir probe at the COMPASS tokamak in Prague. Diagnostics of fusion neutrons on the European tokamak JET. The second deuterium-tritium T campaign on the JET tokamak - DTE2. Information about the new PlasmaLab @ CTU diagnostics training laboratory.

Úvod

Tak jak se výzkum termojaderné fúze blíží ke svému cíli – komerční termojaderné elektrárně – roste počet a vylepšují se diagnostiky vysokoteplotního plazmatu respektive termojaderných reakcí. Už dávno nestojí ani epadá studium termojaderného plazmatu pouze na Langmuirových sondách. Právě jejich příklad ukazuje, jak se diagnostika musela vypořádat s mimořádnými podmínkami vysokoteplotního plazmatu. Rozměrově malé sondy nedokáží vzdorovat drsným podmínkám horkého plazmatu, které sondy likviduje. Velké sondy na druhé straně představují poruchu plazmatu, která zkresluje naměřená data. Používají se přiměřené malé/velké sondy, které jsou v kontaktu s plazmatem omezenou dobu. Reciproká sonda na pneumatickém základě vnoří do plazmatu a velmi rychle opět míří zpět do ochranného pouzdra.

Základní dělení diagnostických metod nejen vysokoteplotního plazmatu je na pasivní respektive aktivní metody. Zatímco pasivní metody studované plazma fyzicky nekontaktují a „pouze“ registrují elektromagnetické či částicové toky emitované plazmatem do jeho okolí. Aktivní metody používají elektromagnetické paprsky či svazky částic, kterými plazma prosvěcuje a studují odezvy plazmatu ať už tyto sondy po interakci s plazmatem nebo elektromagnetické či částicové záření těmito sondami vyvolané.

Diagnostiku lze dělit i jinak. Na elektrotechnické a sondové metody (malé sondy shoří, velké zavádí poruchu), optické metody a částicové metody. Oblasti fyziky, které se používají k vysvětlení naměřených dat sahají od atomové fyziky (spektroskopie), přes kvantovou fyziku (lasery), po fyziku jadernou fyziku (záření produktů jaderných DT reakcí).

Na příkladech dvou tokamaků si ukážeme, některé zvláštnosti diagnostických metod. COMPASS je, nebo přesněji řečeno do letošního roku byl pražský tokamak středních rozměrů s bohatou diagnostickou výbavou. Ačkoli Compass pochází z anglického Culhamu, odkud byl do Prahy v roce 2007 dovezen, instalován a v roce 2009 spuštěn, energetikou a diagnostikou ho vybavila Praha. Na následujícím seznamu zjistíte, co a čím se na COMPASSU nechalo měřit.

Měření parametrů plazmatu - Diagnostické zařízení

iontová teplota - mřížkový spektrometr (I)

elektronová teplota - Thomsonův rozptyl (D), radiometr (B), pneumatická Langmuirova sonda

elektronová hustota - Thomsonův rozptyl (D)
střední elektronová hustota - mikrovlnná interferometrie (B)
lokální hustota plazmatu - mikrovlnná reflektometrie (B), pneumatická Langmuirova sonda (J)
hustota plazmatu, prostorové rozložení - diagnostické svazky (K)
magnetické pole - Hallův detektor (A)
změny/absolutní magnetické pole - diagnostická cívka (A)
celkové záření plazmatu - bolometr (G)
měkké rtg záření (teplota, poloha, profil plazmatu; koncentrace nečistot) - polovodičové detektory s filtrem (H)
rychlost rotace plazmatu - mřížkový spektrometr (I)
zobrazení časového vývoje plazmatu 2D/1D - vysokorychlostní kamera (E)
časový vývoj zesíleného signálu fotonásobič (E)
spektrální interval disperzní prvek (E), filtr (H)
potenciál plazmatu - ball-pen sonda (J), pneumatická Langmuirova, sonda (J), diagnostické svazky (K)
elektrický proud na okraji plazmatu diagnostické svazky (K)
runaway (ubíhající) elektrony - Čerenkovovy detektory (L)
vf nebo nf turbulence – polychromátor, streak kamera

Thomsonův rozptyl

J. J. Thomson získal Nobelovu cenu za objev elektronu. Kromě toho vysvětlil interakci laserového záření a elektronu. Proto metoda měření teploty a hustoty elektronů na základě rozptylu laserového paprsku z vnějšku vstupujícího do plazmatu nese jeho jméno – Thomsonovský rozptyl a následné pozorování Dopplerovým jevem rozšířené spektrální čáry rozptýleného záření laseru se s úspěchem používá k měření teploty a hustoty elektronů

V případě nekoherentního Thomsonova rozptylu (rozptyl na volných elektronech – nejčastější případ v tokamacích) je počet rozptýlených fotonů, a tedy intenzita rozptýleného záření, úměrný počtu elektronů v daném místě plazmatu. Velikost Dopplerova posuvu, a tedy spektrálního rozšíření původní laserové čáry, zase udává energii rozptylujících elektronů, tedy elektronovou teplotu [1].

Tokamak COMPASS, - Ústav fyziky plazmatu AVČR, Praha

Plazma bylo prozařováno dvěma výkonnými infračervenými Nd:YAG lasery (1064 nm), každý o energii 1,5 J v pulzu o délce 7 ns s opakovací frekvencí 30 Hz.

28 čtyřpásmových polychromátorů analyzuje infračervené a viditelné záření z 56 prostorových bodů v plazmatu. Výběr spektrálního pásma v každém polychromátoru určují použité interferenční filtry, které toto záření dále propouštějí na lavinové fotodiody. Místo polychromátorů by stejně dobře bylo možné použít jedinou difrakční mřížku v kombinaci s vhodným typem kamery. Metoda Thomsonova rozptylu umožňuje změřit teploty plazmatu v rozsahu 10 eV–5 keV a hustotu v řádu 10^{18} – 10^{19} m⁻³[1].

Poprvé byl Thomsonův rozptyl vyzkoušen 1958 na toroidálním pinči ZETA v Harwellu a v roce 1969 potvrdil rekordní teplotu 300 eV na tokamaku T3 v Moskvě (3rd Int. Conf. On Plasma and Contr. Thermonuclear Fusion, Novosibirsk 1968) a tím i odstartoval vítěznou cestu tokamaku termojaderným světem.

Langmuirova sonda

Pneumatickou Langmuirovou sondou lze měřit potenciál plazmatu, hustotu plazmatu a teplotu elektronů. Ball-pen sondou vyvinutou v ÚFP se měří potenciál plazmatu.

Teplota tokamakového plazmatu v COMPASSu je na okraji od 10×10^3 a ve středu 100×10^3 °C, kde jsou jen nabitě částice. Žádný materiál nemůže dlouhodobě vzdorovat v plazmatu panujícím teplotám! Přesto lze provést experiment, kdy se taková sonda, obvykle z materiálů s velmi vysokým bodem tání (nad 2000 °C), jako je uhlík nebo wolfram, pomocí pneumatického systému vstřelí na krátký čas do okrajového plazmatu a po době okolo 100 ms opět rychle vytáhne mimo plazma. Nepřipojí-li se přitom na sondu žádné napětí (potenciál vůči komoře), měří se plovoucí potenciál sondy, který je svázán s potenciálem plazmatu. Připojí-li se na sondu dostatečně velké záporné napětí, které nedovolí elektronům z plazmatu dopadat na sondu (řádově 100–200 V), měří se iontový saturační proud úměrný hustotě plazmatu. Proměřením celé voltampérové charakteristiky (nejčastěji připojením střídavého napětí) pak lze zjistit elektronovou teplotu plazmatu

Další druhy sond jsou modifikací výše uváděného principu, kdy se kombinuje větší počet sond, mění se jejich tvar či je rozdělena stínicí a sběrná elektroda sondy apod. [1].

Tokamak COMPASS, Ústav fyziky plazmatu AVČR, Praha

Byl vybaven sadou 39 fixních uhlíkových Langmuirových sond v oblasti divertoru zanunutých do plazmatu několik milimetrů. Hlubší zasunutí umožňují reciproké pneumatické manipulátory (jeden vertikální a jeden horizontální) zasouvání dosahují zrychlení o velikosti až několiknásobku zrychlení gravitačního. Na jejich konce lze umístit hlavice s různými druhy a počty sond – dvojitou či trojitou Langmuirovu sondu, U-sondu či ball-pen sondu.

17. února tohoto roku byla slavnostně otevřena PlasmaLab@CTU, která za 28 ml korun představila sedm témat, ne kterých se mohou studenti seznámit Fakulty jaderné a fyzikálně inženýrské ČVUT v Praze se základními diagnostikami používaných na tokamaku. Jejich skutečný - integrovaný provoz si pak mohou vyzkoušet na skutečném ač výukovém tokamaku GOLEM.

Tokamak JET, Culham Center for Fusion Eenergy, Culham, Anglie

Unikátní diagnostika

Tokamak JET je jediné termojaderné zařízení na světě schopné pracovat se třemi isotopy vodíku, respektive s jejich směsí, to je s fúzní reakcí deuteria s tritiem.

Produkty termonukleární fúze DT jsou neutrony a alfa částice (jádra helia). Důkazem DT reakce jsou neutrony, jejichž časová závislost se měří štěpnou komorou (L), proporcionálními a scintilačními detektory (L). Detekce neutronů je relativně obtížná, neboť jde o částice bez elektrického náboje rychle ubíhající z plazmatu do všech směrů; pozorovatelné jsou tak až jejich interakce s dalšími částicemi (v materiálu detektoru). Tak v reálném čase měří například štěpné komory a proporcionální či scintilační detektory. Pro identifikaci bez časového rozlišení se u neutronů pak používá aktivační analýza.

Metody pro další měřené parametry v tokamaku jet jsou obdobné těm, o kterém tu byla zmínka při popisu diagnostiky na tokamaku COMPASS: měření teploty, hustoty, ztrát energie částicemi a zářením, topologie magnetického pole, toků a fluktuace energie částic.

JET je držitelem dvou světových výkonů z roku 1997. Špičkový výkon 16,5 MW v krátkém pulsu (1 sekunda) a špičková uvolněná energie v dlouhém pulsu (5 sekund) 22 MJ. V druhé polovině roku 2021 proběhla druhá DT kampaň zvaná DTE2 a byl překonán rekord

v celkové uvolněné energii 59 MJ během 5 sekund. Loňská kampaň nebyl zaměřená na rekordy, a tak špičkový výkon 16,5 MW z roku 1997 zůstává nepřekonán. Kampaň byla zaměřena na srovnání podmínek při třech různých palivech vodíku, deuteria a tritia. Poprvé na světě se pracovalo v čistém tritiu. Zjišťovalo se fungování tokamaku JET s ITERlike stěnou – stěna vakuové komory z materiálu, který použije tokamak ITER. Vše dopadlo podle předpokladů. ITER by nemělo čekat nemilé překvapení s jeho beryliovou stěnou vakuové komory a wolframovou stěnou v údolí divertoru. Výsledky DTE2 lze shrnout do pěti bodů:

Klíčové výsledky DTE2

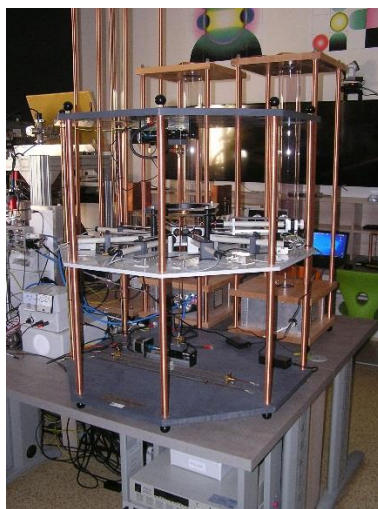
1. Vliv hmotnosti paliva na vlastnosti plazmatu
2. Ověření nové metody ohřevu v DT pro ITER = první předvedení nové metody ohřevu pro ITER v DT. JET ověřil jedinečnou techniku, která závisí na přítomnosti tří typů iontů v plazmatu (více podrobností nebylo publikováno).
3. Potvrzený podíl alfa částic – produktů DT fúzní reakce – na ohřevu plazmatu. Byl zjištěn již při DTE1 v roce 1997.
4. Vysoká produkce energie v ITER like-wall

DTE2 nebyla zaměřena na rekordy, ale přece jen: Bylo zaznamenáno uvolnění rekordního množství fúzní energie 59 MW během 5 sekund.

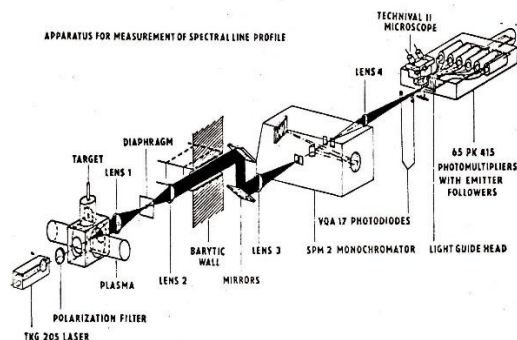
Media psala o posledním výsledku jako o výsledku stěžejním.



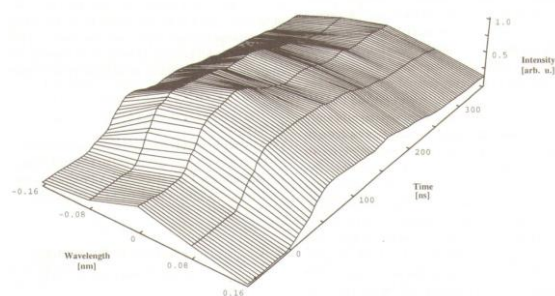
Obr. 1: Ball pen sonda Mgr Jiřího Adámka, Ph.D. ÚFP AV ČR.



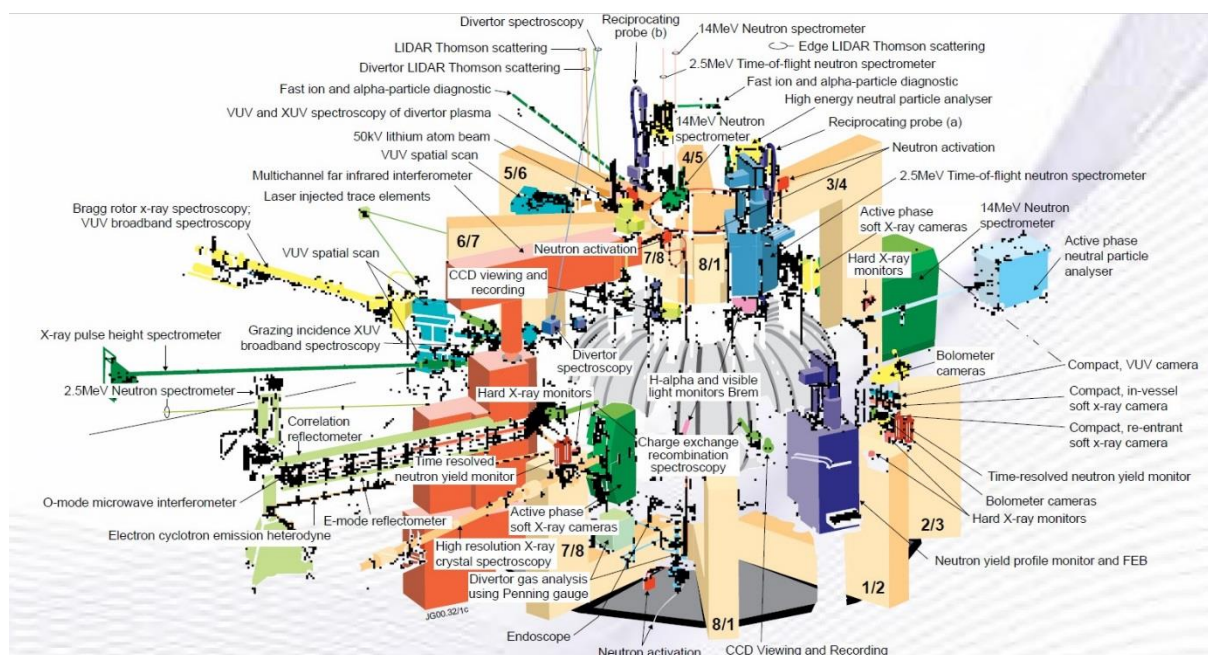
Obr. 2: Měření magnetického pole, PlasmaLab@CTU ve FJFI ČVUT.



Obr. 3: Šestikanálový polychromátor, na zařízení REBEX v ÚFP AV ČR.



Obr. 4: Profil spektrální čáry H α rozmítnutý v čase (6-kanálový polychromátor).



Obr. 5: Diagnostika na tokamaku JET (CCFE), Culham, Anglie.

Literatura

- [1] kapitola „Vladimír Weinzettl: Měření parametrů plazmatu tokamaku COMPASS – diagnostika“ z knihy Milan Řípa, Vladimír Weinzettl, Jan Mlynář, František Žáček: Řízená termojaderná syntéza pro každého, Ústav fyziky plazmatu AV ČR, 3. vydání: 2011 Praha

ANALÝZA POŠKOZENÝCH FOTOVOLTAICKÝCH PANELŮ POMOCI MCA METODY

P. Seroiszka a Z. Hradílek

*Department of Electrical Power Engineering, FEECS, VŠB – Technical University of Ostrava,
17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba, Czech Republic, petr.seroiszka.st@vsb.cz,
zdenek.hradilek@vsb.cz.*

Abstract

This article describes how to damage photovoltaic panels and maintain continuity of power generation. Any damage to the photovoltaic panel is a warning signal that something is wrong. The main task of this work is to determine what types of damage occur, which damage still allows the functionality of the photovoltaic panel and which can be repaired, and in what case the photovoltaic panel must be replaced. The first part defines the individual types of damage that have occurred in 11 years of operation of photovoltaic power plants and the second part will define the characteristics of individual damage to photovoltaic panels, in the last part of this work a basic matrix of evaluation by the MCA method will be compiled, which will serve for further research. For the calculation, we propose to use the Method for order preference by similitary to ideal solution (TOPSIS).

Keywords

Photovoltaic panel, damage, insulation resistance, multi-criteria, analysis, method, corrosion

1) Úvod

Multikriteriální analýza má obecně široké využití a můžeme ji využít i při hodnocení poškození fotovoltaických panelů. Některá poškození nejsou zdaleka fatální, objevily se v některých případech již rok po instalaci a provozování fotovoltaických panelů, jiná poškození ovšem vyžadují bezpodmínečnou výměnu ať již z důvodu sníženého výkonu nebo bezpečnosti provozu. Vybrali jsme pět typů poškození, které se nám za téměř 12 let provozování na fotovoltaických elektrárnách vyskytly. Pokusíme se sestavit základní parametry matice pro multikriteriální analýzu (MCA), kterou bychom použili v další práci pro stanovení pořadí nebezpečnosti těchto závad.

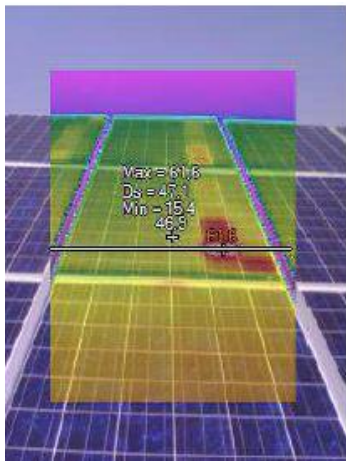
2) Vstupní údaje pro vytvoření parametrů základní matice hodnocení metodou MCA

2.1. Typy závad-varianty

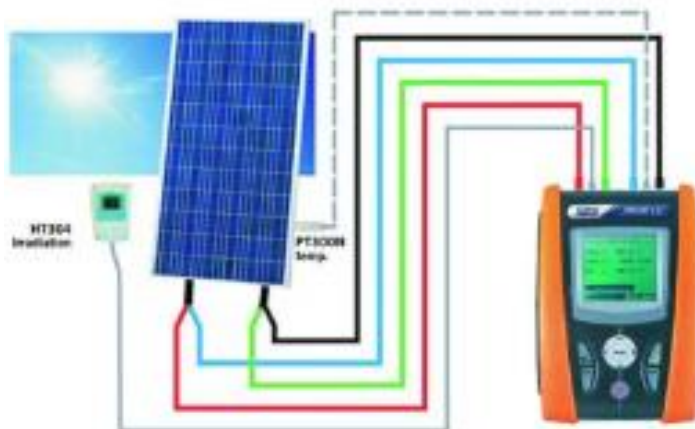
Vybrané vzorky jsou fotovoltaické panely, které musí denně vyrábět elektrickou energii, a tudíž jsou podle počasí denně vystavené zátěži. Každý z těchto panelů má ovšem jiné poškození, každé poškození se jinak projeví na zachování účinnosti panelu. Ideální je, když fotovoltaický panel nemá žádné poškození. Pokud se poškození vyskytne, je třeba stanovit, do jaké míry toto poškození ovlivní charakteristiku fotovoltaického panelu.

Varianta 1 – Horké buňky (tzv. hotspots)

Horké buňky lze odhalit pomocí termografické analýzy (obr. 1). Tyto se dále analyzují speciálním měřidlem SOLAR I-V (obr. 2), z jehož výstupních hodnot je stanovení výkonové a U-I křivky. Z těchto změřených křivek a křivek daného výrobce solárního fotovoltaického panelu pak měřicí přístroj automaticky spočítá procentuální úbytek účinnosti fotovoltaického panelu.



Obr. 1: Hotspots.



Obr. 2: Zapojení při analýze fotovoltaického panelu.

Varianta 2 – šnečí stopy

„Šnečí stopy“ (obr. 3) jsou způsobené mikroskopickou vlhkostí. Tato vlhkost se dostane mezi sklo a křemíkovou polovodičovou desku buď při výrobě nebo je poškozená EVA folie (Etylvinylacetát) a vlhkost se tam dostane průnikem přes krycí folie. Tyto se objevily již v druhém roce provozu fotovoltaické elektrárny. Dlouhá léta se nemusí dít vůbec nic, ale později, až koroze přeruší vodivé spojení uvnitř článku, to může znamenat pokles výkonu panelu.



Obr. 3: Šnečí stopy.

Varianta 3 – prasklá zadní krycí folie

Tato závada se vyskytuje vzácně, ale pokud se vyskytne, tak je to převážně výrobní vada, protože byla použita šarže krycí folie s nevhodným složením projevujícím se praskáním zadní

krycí folie na hranici křemikových desek. Je to z důvodu nevhodné tepelné roztažnosti, folie nesplní předepsanou životnost 25 let a již v polovině této doby praská (obr. 4).



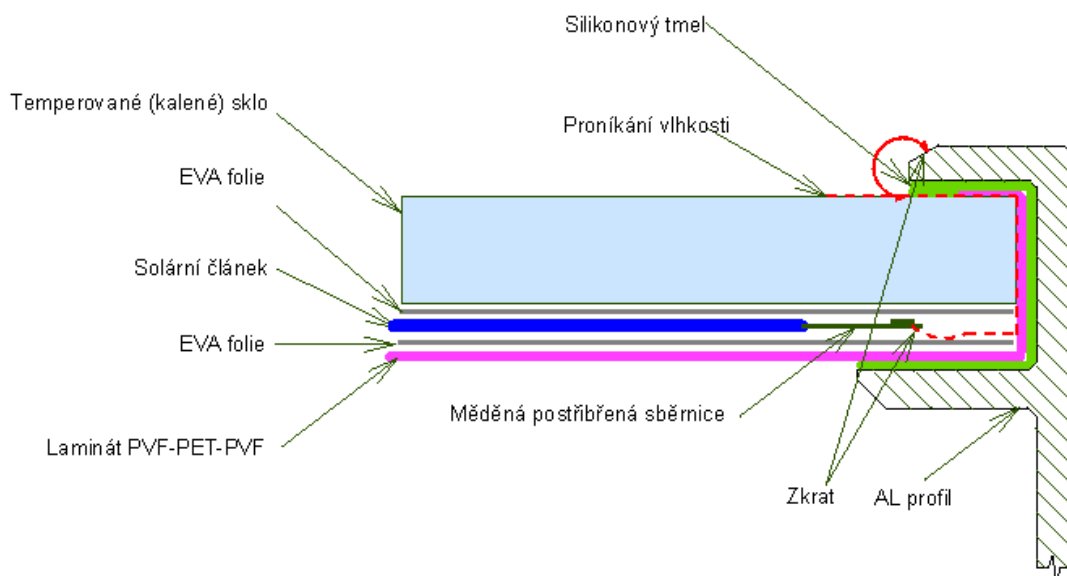
Obr. 4: Prasklá krycí zadní folie.

Varianta 4 – prasklé přední sklo

Je nejběžnější závadou, kdy panel praskne mechanickým poškozením zemědělskou technikou při sečení trávy, z důvodu neodborného upevnění panelů na nosnou konstrukci a následného praskání z důvodu mechanického pnutí v místě upevnění nebo díky rozdílné tepelné roztažnosti nosné konstrukce a rámu fotovoltaického panelu

Varianta 5 – prasklá EVA folie

Fólie slouží k zaizolování křemikových desek spolu s vodivými kontakty a sběrnicemi (obr. 5). Obě vrstvy EVA fólie (Etylvinylacetát) se po zahrnutí nad teplotu tání folie roztečou a spojí a tím utěsní křemikové články mezi předním sklem a zadní laminátovou folií.



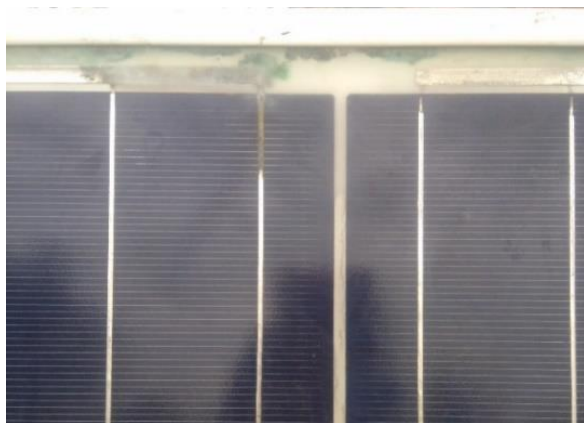
Obr. 5: Řez solárním panelem.

Porušení EVA Folie předchází porušení krycího skla nebo krycí folie. Pokud dojde k porušení skla a nepřeruší se EVA folie, může solární panel za určitých okolností ještě fungovat, někdy i na 100 %. Otázkou bývá jak dlouho ještě bude takto fungovat. Bude to do doby narušení EVA folie a zahájení koroze kontaktních pólů jednotlivých křemikových destiček,

propojů a sběrnic. Je to ale pouze teorie, protože z bezpečnostních důvodů takto poškozené panely nutno změřit termografií, provést výkonnostní analýzu, změřit izolační stav a podle výsledků rozhodnout, zda panel vyměnit okamžitě nebo průběžně sledovat a vyměnit později.

Varianta 6 – koroze spodních vodivých sběrnic

U této varianty poškození (obr. 5 až obr. 7) zpravidla panel vykazuje snížený izolační stav, měděné soli tvoří zkratovací můstek mezi sběrnicemi a rámem panelu, který je spojen se zemí přes nosnou konstrukci.



Obr. 6: Koroze na měděné sběrnici panelu.



Obr. 7: Koroze na měděné sběrnici panelu.

2.2. Kritéria pro hodnocení poškozených fotovoltaických panelů metodou MCA

Pro hodnocení poškození vybereme z výše uvedených variant šest kritérií, podle kterých budeme posuzovat, který z poškozených panelů ještě zůstane v provozu a který se musí okamžitě vyměnit. Navrhovaná hodnotící kritéria jsou na základě kontroly 25100 solárních panelů a navržené váhy těchto kritérií podle počtu kusů:

f_1 – Snížení výkonu [ks]	10%
f_2 – Snížení proudu I_o [ks]	10%
f_3 – Snížení Izolačního stavu [ks]	30%
f_4 – Provozní (proudová) bezpečnost [ks]	25%
f_5 – Požární bezpečnost [ks]	15%
f_6 – Opravitelnost [ks]	10%

3) Multikritériální analýza – MCA

Obecný postup MCA hodnocení variant lze tedy definovat vytvořením soustavy kritérií-variant, stanovením vah kritérií, stanovením vzorových kritérií, dílčích hodnocení variant, posouzením rizik, výběrem nejvhodnějších variant, a seřazením variant podle spolehlivosti.

Pro posouzení bude použita metoda Metoda TOPSIS (Technique for Order Preference by Similarity to Ideal Solution) [1].

Z průzkumu 24100 ks fotovoltaických panelů Q-CELL'S vyplynuly počty poškozených panelů, které tvoří základní matici pro zpracování multikritériální analýzou (Tab.1).

Tab. 1: Varianty závad, hodnotící kritéria a stanovení váh podle počtu kusů.

Váhy kritérií	0,1	0,2	0,3	0,3	0,2	0,1
Kritérium	$f_1 = \min$	$f_2 = \min$	$f_3 = \min$	$f_4 = \max$	$f_5 = \max$	$f_5 = \max$
Varianta	Snížení výkonu [ks]	Snížení proudu [ks]	Snížení izol. odporu [ks]	Provozní proudová bezpečnost [ks]	Provozní požární bezpečnost [ks]	Opravitelnost [%]
a ₁ - hotspots	120	120	5	115	65	0
a ₂ – šnečí stopy	40	0	0	40	40	0
a ₃ – zadní folie	275	171	104	0	0	65
a ₄ – přední sklo	4	3	3	1	1	0
a ₅ – EVA folie	3	3	3	0	0	0
a ₆ – koroze sběrnic	262	258	258	4	258	0

4) Závěr

V tomto projektu jsme definovali typy závad fotovoltaických panelů Q-CELL'S, jejich počty na základě analýz, což byly primárně analýzy pomocí termokamery FLUKE TiR134, z těchto výsledků jsme vyselektovali ty nejzávažnější a dále je podrobili analýze výkonových a napěťovo-proudových křivek pomocí SOLAR I-V. Jako poslední měření proběhlo měření izolačního stavu pomocí přístroje METRELL A BENNING. Z počtu závad jsme sestavili tabulku jako výchozí matici pro další zpracování pomocí multikritériální analýzy. Počet kritérií a váh bude třeba posoudit v dalším výzkumu.

Poděkování

Tento výzkum je podporován grantovou agenturou SGS VŠB Ostrava 2022/21.

Literatura

- [1] Hradílek, Z.: Elektroenergetika distribučních a průmyslových zařízení, TU Ostrava, 2008, ISBN 987-80-7225-291-6
- [2] Hradílek, Z.: Elektroenergetika distribučních a průmyslových zařízení, TU Ostrava, 2008, ISBN 987-80-7225-291-6
- [3] Seroiszka, Hradílek : Problematika připojování FVE k distribuční soustavě 7-2018 WOFEX
- [4] Seroiszka, Hradílek : Reliability of the PV systems 5-2019, 978-1-7281-1334-0/19 / \$31.00 © 2019 IEEE
- [5] P. Seroiszka a Z. Hradílek: MCA methods for assessing the reliability of PV connections to the distribution system, NZEE 2020, ISBN 978-80-02-02900-7
- [6] <https://oze.tzb-info.cz/akumulace-elektriny/20319-naklady-na-akumulaci-elektricke-energie-v-komerčních-sekundárních-clancích>

NÁVRH PEROVSKITOVÉHO FOTOVOLTAICKÉHO ČLÁNKU $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ SE ZVÝŠENOU ODOLNOSTÍ PROTI VLHKOSTI

D. Strachala, J. Hylský a J. Vaněk

VUT v Brně, FEKT, UETE, Technická 10, 616 00 Brno, xstrac07@vutbr.cz,
xhylsk00@vutbr.cz, Jiri.Vanek@vut.cz

Abstract

The aim of the article is to present and characterize unique structure of planar inversion perovskite cells with a material composition increasing the resistance against external humidity. To prevent moisture from entering the perovskite from the environment and hole transport layer was oleic acid implemented into the structure of the cell as a passivation layer. Unfortunately, it has been shown that the layer helps with moisture resistance, but is not fully compatible with perovskite material.

Úvod

Jedna z hlavních příčin snižování výkonu perovskitových fotovoltaických článků se týká účinků vlhkosti. V případě vystavení článku vlhkostí postačuje jediná molekula vody k vyvolání degradace materiálu. Uzavřený systém s dostatkem vody dokáže hybridní organicko-anorganický perovskit rozložit zcela a uvolnit tak kyselinu jodovodíkovou HI, methylamonium CH_3NH_2 a PbI_2 . Tyto složky dále narušují strukturu článku (HI ovlivňuje kontakty článku, PbI_2 a NH_3 mění odezvu článku na jiné vlnové délky dopadajícího záření a snížení konverze sluneční energie). Perovskitové fotovoltaické články je nutné vůči působení vlhkosti chránit.

Předchozí výzkum na VUT Brno prokázal vliv vlhkosti na vrstvu perovskitu a nutnost vhodné enkapsulace, případně náhrady děrově transportní vrstvy PEDOT:PSS. Z důvodu zachování navrženého výrobního procesu článků na vzduchu s vrstvou PEDOT:PSS, byl proveden pokus implementace pasivační vrstvy do struktury článku. Dle předpokladů by vhodná pasivace měla zabránit vniknutí molekul vody k aktivní perovskitové vrstvě, a to jak z děrově transportní vrstvy, tak z okolního prostředí.

Experiment

V rámci experimentu byla vyrobena jedna série 11 článků bez enkapsulace doplněna o krok pasivace viz Obrázek 1. Články byly poté vystaveny 60 % a 70 % relativní vlhkosti v intervalu 4 dní.

Jako pasivační vrstva byla vybrána kyselina olejová $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ českého distributora Lach:ner se 70% čistotou. K otestování pasivační schopnosti byl zvolen výrobní proces článků na vzduchu s aktivní perovskitovou vrstvou $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. Kyselina olejová byla před nanesením do struktury perovskitového článku nejdříve rozpuštěna v toluenu s poměrem 7:3 ve prospěch kyseliny olejové. Připravený roztok byl po prvotních pokusech z různým nastavením spin coateru finálně deponován dynamickým rotačním nanášením s 5000 ot./min. po dobu 25 sekund mezi aktivní perovskit a děrově transportní vrstvou

PEDOT:PSS. Takto nanosená pasivační vrstva byla posléze žíhaná 70 °C po dobu necelé minuty. Články byly dále dokončeny stejným způsobem jako vzorky z předchozích investigací s tím rozdílem, že nebyly záměrně enkapsulovány.



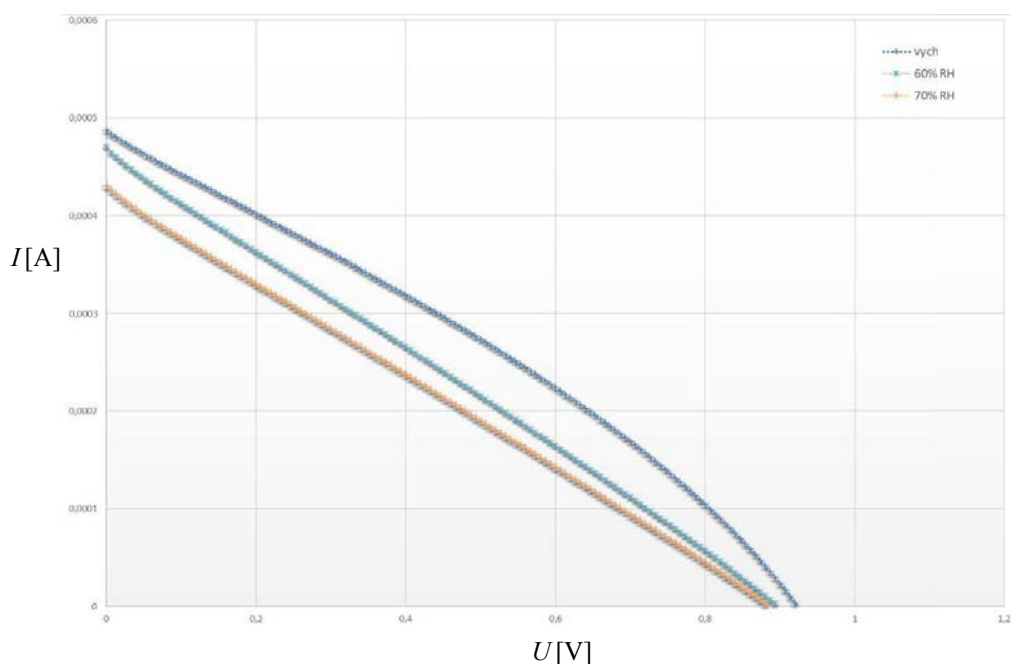
Obr. 1: Připravená série 11 perovskitových fotovoltaických článků s použitím kyseliny olejové jako pasivační vrstvy.

Po finálním dokončení vzorků došlo k změření výchozích parametrů fotovoltaických článků solárním simulátorem LOT-Oriel LSO916 a elektroměrem Keithley 2601B. Články byly změřeny v pokojové teplotě na vzduchu při 850 W/m². Po zpracování dat z jednotlivých elektrod a zprůměrování jejich hodnot došlo k vynesení VACH a uložení vzorků do klimatické komory Climacell 111. Po 4 dnech v komoře v podmínkách 60 % RH, $\vartheta = 25$ °C byly vzorky opět uloženy na 4 dny do komory tentokrát s vyšší relativní vlhkostí dosahující 70 % RH. Hodnoty byly vybrány na základě předchozích experimentů potvrzující hraniční množství vlhkosti působící na aktivní vrstvu mezi 60 % a 70 % RH (v případě neenkapsulovaných vzorků). Výše popsané nastavení umožnilo přímé srovnání pasivovaných a nepasivovaných vzorků z předchozích pokusů.

Z 11 fotovoltaických článků zůstalo po 8 dnech v komoře aktivních 6 kusů. Zbylé vzorky nevykazovaly schopnost konverze sluneční energie. Příčina může souviset s postupnou změnou nastavení spin coateru při nanášení roztoku kyseliny olejové (aktivní zůstaly vzorky nanášené 5000 ot./min po dobu 25 sekund a žíhané 70 °C), nebo z důvodu nemožnosti dodržet zcela totožné výrobní podmínky.

Hodnota konverzní účinnosti jednotlivých elektrod článků dosahovala maximálně $\eta = 2,6$ % s tím, že působením vlhkosti se snížila na maximální hodnoty $\eta = 1,8$ %. Konverzní účinnost článku s pasivací tedy výrazně zaostávala za referenčními vzorky předchozí série, kde bylo docíleno až $\eta = 6,22$ %. Možná příčina bude diskutována dále v textu. VACH charakteristika aktivních elektrod článků (průměrných hodnot) je uvedena na Obrázku 2.

Z průběhu VACH jsou patrné vysoké hodnoty sériového odporu - z naměřených dat dosahovaly při finálním měření hodnot v průměru až $R_s = 90$ Ωcm^2 . Deponovaná vrstva kyseliny olejové pravděpodobně způsobuje bariéru průchozímu proudu, což se mimo křivku VACH projevuje také nízkou hodnotou zkratového proudu, potažmo proudové hustoty pohybující se na úrovni $J_{sc} = 8$ mA/cm². Referenční vzorky bez pasivace dosahovaly až dvojnásobných hodnot. Parametr napětí naprázdno byl u této série srovnatelný.



Obr. 2: VACH aktivních elektrod perovskitových fotovoltaických článků s implementovanou pasivační vrstvou (průměrné hodnoty). Články byly vystaveny vlhkosti po dobu 4 dní s 60 % RH, následně byla relativní vlhkost zvýšena na 70 % RH po dobu dalších 4 dní.

Z hlediska stability planárně inverzních perovskitových článků se v konečném důsledku jako nejvhodnější způsob jeví enkapsulovaná struktura s náhradou děrově transportní vrstvy PEDOT:PSS za méně hygroskopický materiál (vodu na sebe váže zejména PSS: poly(styren sulfonová kyselina)). Vyšší stability vůči vnějšímu prostředí s vlhkostí se zabývalo nespočet vědců a pokroku se dosáhlo například náhradou PEDOT:PSS za vrstvu dopovanou oxidem grafenu s označením PEDOT:GO [1]

Závěr

Mezivrstva tvořená kyselinou olejovou prokázala schopnost vyšší odolnosti perovskitových fotovoltaických článků vůči působení vnější a intrinsické vlhkosti. Z průběhu VACH je sice znatelný pokles parametru I_{sc} a U_{oc} , ale ani po 8 dnech umístěných v klimatické komoře nedošlo ke ztrátě fotogeneračních vlastností článků. Limitujícím faktorem použití pasivační vrstvy je nízká hodnota konverzní účinnosti vzorků a vysoká hodnota sériového odporu článků. Spolu s enkapsulací celého fotovoltaického článku lze za cenu nižšího výkonu docílit zvýšené odolnosti vůči vnějším vlivům, tudíž prodloužit jejich životnost.

Poděkování

Tato práce byla podporovaná interním grantem FEKT-S-20-6206.

Literatura

- [1] YU, Jae Choul, Ji A HONG, Eui Dae JUNG, et al. Highly efficient and stable inverted perovskite solar cell employing PEDOT: GO composite layer as a hole transport layer. Scientific Reports [online]. 2018, 8(1) [cit. 2022-01-22]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-018-19612-7

MEASURING BATTERY UNDER CONSTANT LOAD

M.Šedina a T.Kazda

Ústav elektrotechnologie, FEKT, VUT v Brně, Technická 10, 616 00 Brno, Česká republika

Abstract

This article describes Li-ion battery's anode materials with their basic parameters and one of the conversion materials, silicon, which represent one of the possible materials for enhancing the capacity of the anode. Usage of the Si opens a few problems which are unnoticeable with actual anode materials, but there are some possible ways how to solve them. One of their solutions could be external force which is applied on the battery surface. It should reduce swelling of the battery and stabilize the capacity drop.

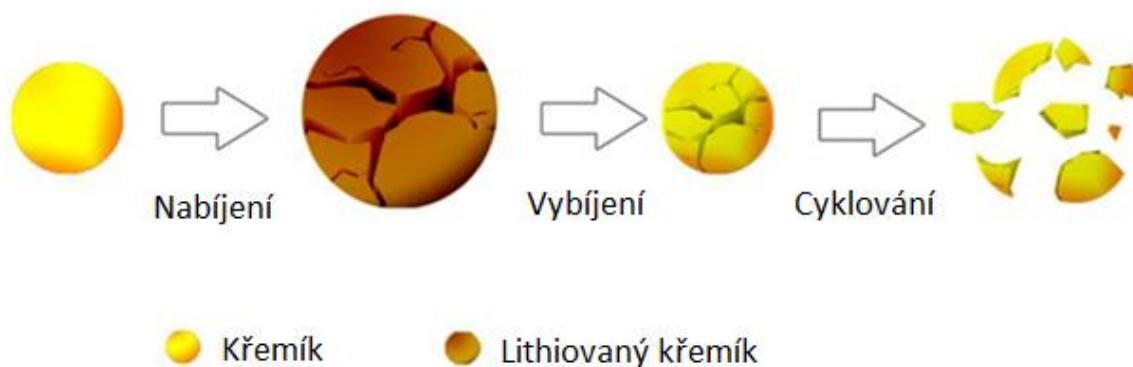
Úvod

Dnes a denně se setkáváme s bateriemi poháněnými zařízeními. Ať už jde o mobilní telefony, laptopy, hodinky atd. a přejeme si, aby tato zařízení zůstala nabitá co nejdéle. Toho se dá dosáhnout zvýšením kapacity baterií. Co se týče materiálu využívaných v Li-ion bateriích, tak katodové materiály prošly značným vývojem, což ovšem není případ materiálů anody. Přitom i anodové materiály představují potenciál k posunu kapacity.

Anodové materiály

Aktuální generace Li-ion baterií využívá dva typy anodových materiálů. Prvním a nejvíce využívaným materiálem je grafit v konfiguraci LiC_6 s teoretickou kapacitou 372 mAhg^{-1} a potenciálem 20-250 mV proti Li/Li^+ . Tento materiál je kompatibilní se všemi katodovými materiály [1]. Dalším používaným typem materiálu je keramické $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO). Tento anodový materiál se využívá v kombinaci s LiMn_2O_4 (LMO) a $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (NMC) katodovými materiály. LTO má potenciál nižší než 1,55 V proti Li/Li^+ a teoretickou kapacitu 175 mAhg^{-1} [2].

Jedním ze způsobů jak vylepšit Li-ion baterie je zvýšení kapacity anody. Jako slibné řešení se jeví využití křemíku, který by umožnil dosáhnouti podstatně větších kapacit. V praxi existuje několik modifikací, ale nejčastěji se využívá v podobě $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ s teoretickou kapacitou 3579 mAhg^{-1} a potenciálem menším než 0,5 V vs Li/Li^+ [3]. Nespornou výhodou křemíku je jeho nízký ekologický dopad a velké množství nacházející se v Zemském povrchu. Na druhou stranu jsou s využitím křemíku spojena i negativa, a především objemové změny během vykládání (až 300 %), to má za následek porušení SEI vrstvy a její opětovné narůstání. Dalším vedlejším efektem objemových změn je rozpad křemíkových částic což opět vede k rozpadu SEI vrstvy viz Obr. 1. Výsledek těchto negativních vlivů je rychlý nереverzibilní pokles kapacity, který činí využití křemíku na anodě poměrně složitým [4]. Jedním z řešení je tedy dopování grafitu určitým množstvím křemíku. Veřejně takové řešení představila společnost Samsung SDI, která využívá kompozit grafitu a nanočástic křemíku. Aktuálně se využívá dopování zhruba 7 %, ale v budoucnu se počítá s navýšením tohoto čísla [5].



Obr. 1: Rozpad křemíku z důvodu objemových změn [6].

Měření baterií pod konstantní zátěží

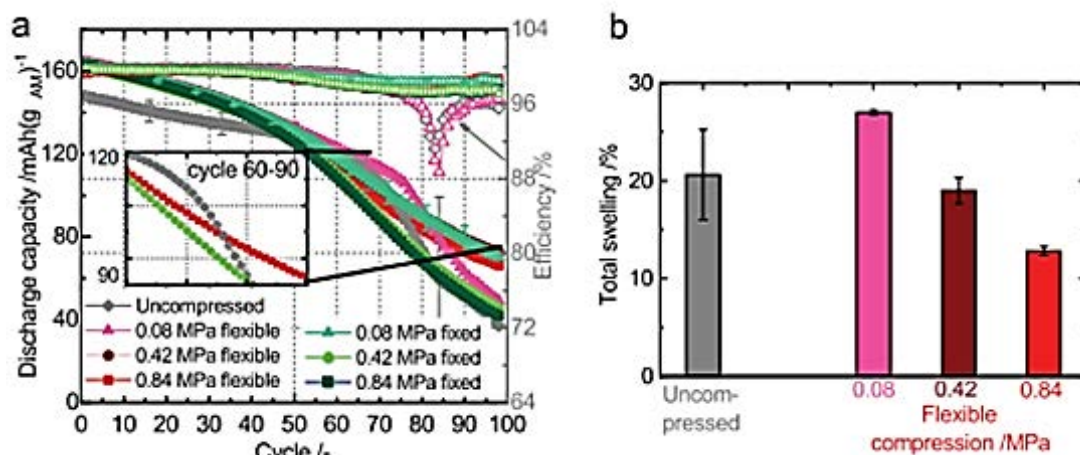
Pro toto měření bylo vytvořeno zařízení na generování zatížení na baterie. To je tvořeno z dvou dřevěných desek a čtyř svorek složených z pružin a kovových pásků (Obr. 2). Baterie pro tento experiment jsou typu pouch a jsou využívány firmou Škoda Auto postavených na MEB platformě. Zátěže, kterými jsou baterie zatíženy, jsou 5 Kg (50 N), 10 Kg (100 N) a 20 Kg (200 N) na každé pružině. Aktuálně se v experimentu využívají čtyři baterie. Jedna slouží jako referenční nezatížená a poté je jedna pro každou velikost zátěže.

Metodika měření je taková, že se provede zatížení baterie, pod kterým se udělá 50 cyklů v okně 10-90 % SoC při 0,33C a změří se elektrochemická impedanční spektroskopie. Poté se baterie vyndá ze svorek a provede se parametrizační test zátěžemi 0,1, 0,2 a 0,5 C.



Obr. 2: Měření baterie stažené ve svorkách.

Na téma komprese baterií lze najít značné množství studií. Například studie provedená doktorkou Müllerovou byla zaměřena na zkoumání vlivu velikosti a stylu komprese na baterii s křemíkovou anodou. Ve svém pokusu využívala dva typy komprese. První označila jako flexibilní čili obdobnou metodu jako je využita v našem pokusu a druhou fixní, která neumožňovala baterii se nafouknout. Z jejich výsledků vyplývá, že vhodně zvolený tlak zvyšuje počáteční kapacitu baterie a že s flexibilním tlakem lze dosáhnout menšího poklesu kapacity při cyklování a menších objemových změn baterie viz Obr. 3.



Obr. 3: Vliv komprese na baterii s Si anodou [7].

Závěr

Na trhu se objevují Li-ion baterie nové generace, které využívají v malém měřítku křemík. Využití křemíku přináší nové výzvy jako je například větší objemová změna baterie. Je třeba zjistit, jak budou tyto objemové změny ovlivňovat fungování baterií, a to například v automotive, kde pro nafukování baterií není přílišný prostor a bude docházet k působení externích sil na baterie.

Dosavadní studie zatím ukazují, že externí tlak nemá větší negativní vlivy, a dokonce pomáhá vylepšit některé vlastnosti baterií, jako je menší nafukování a stabilnější průběh kapacity.

Poděkování

Publikace vznikla za finanční podpory projektu specifického výzkumu na VUT (č.FEKT-S-20-6206). Publikace vznikla za podpory Škoda Auto.

Literatura

- [1] SCHWEIDLER, Simon, Lea DE BIASI, Alexander SCHIELE, Pascal HARTMANN, Torsten BREZESINSKI a Jürgen JANEK, 2018. Volume Changes of Graphite Anodes Revisited: A Combined Operando X-ray Diffraction and In Situ Pressure Analysis Study. *The Journal of Physical Chemistry C* [online]. 122(16), 8829-8835 [cit. 2022-04-29]. ISSN 1932-7447. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jpcc.8b01873
- [2] YI, Ting-Feng, Shuang-Yuan YANG a Ying XIE, 2015. Recent advances of Li₄Ti₅O₁₂ as a promising next generation anode material for high power lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 3(11), 5750-5777 [cit. 2022-04-29]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C4TA06882C
- [3] XU, Yu Hong, Ge Ping YIN a Peng Jian ZUO, 2008. Geometric and electronic studies of Li₁₅Si₄ for silicon anode. *Electrochimica Acta* [online]. 54(2), 341-345 [cit. 2022-04-29]. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2008.07.083
- [4] LUO, Fei, Bonan LIU, Jieyun ZHENG, Geng CHU, Kaifu ZHONG, Hong LI, Xuejie HUANG a Liquan CHEN, 2015. Review—Nano-Silicon/Carbon Composite Anode Materials Towards Practical Application for Next Generation Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 162(14), A2509-A2528 [cit. 2022-04-29]. ISSN 0013-4651. Dostupné z: doi:10.1149/2.0131514jes

- [5] Samsung SDI mulling MK Electron, Dongjin Semichem for silicon anode, 2021. The Elec [online]. Jižní Korea [cit. 2022-04-29]. Dostupné z: <http://www.thelec.net/news/articleView.html?idxno=3142>
- [6] DI, Fang, Weimin ZHOU, Haiming YANG, et al., 2021. Surface Modification and Functional Structure Space Design to Improve the Cycle Stability of Silicon Based Materials as Anode of Lithium Ion Batteries. Coatings [online]. 11(9) [cit. 2022-04-29]. ISSN 2079-6412. Dostupné z: doi:10.3390/coatings11091047
- [7] MÜLLER, Verena, Rares-George SCURTU, Karsten RICHTER, Thomas WALDMANN, Michaela MEMM, Michael A. DANZER a Margret WOHLFAHRT-MEHRENS, 2019. Effects of Mechanical Compression on the Aging and the Expansion Behavior of Si/C-Composite|NMC811 in Different Lithium-Ion Battery Cell Formats. Journal of The Electrochemical Society [online]. 166(15), A3796-A3805 [cit. 2022-04-29]. ISSN 0013-4651. Dostupné z: doi:10.1149/2.1121915jes

VIACROZMERNÁ 3D ANALÝZA PLOCHÝCH BATÉRIÍ

Z. Štubianová¹, O. Klvač² a P. Guricová²

¹ Pokročilé instrumentace a metody pro charakterizace materiálů, CEITEC, VUT V Brně, Purkyňova 123, 612 00 Brno, Česká Republika

² Ústav elektrotechnologie, FEKT, VUT v Brně, Technická 10, 616 00 Brno, Česká Republika

Abstract

This paper describes an x-ray CT microanalysis of lithium-ion batteries. Firstly, the usage of different cells for various applications is described. The advantages of CT analysis and its importance in assessing the condition of the used cell are explained. Subsequently, a CT scan of a commercial prismatic cell was performed. The data is analyzed and the next steps are proposed to achieve better resolution.

Úvod

Lithno-iontové batérie (LIB) sú sekundárne zdroje proudu s vysokou hustotou energie, nízkou mierou samovybíjania a dlhou životnosťou. Sú široko využívané v elektronike, elektrických vozidlách a úložiskách energie [1][2]. V posledných rokoch dopyt po týchto typoch batérií vzrástol hlavne vďaka rýchlo sa rozvíjajúcej elektromobilite a potrebe uchovávať energiu z obnoviteľných zdrojov [3]. Z týchto dôvodov sú Li-ion články jedným z najrýchlejšie rastúcich trhov s ročným tempom asi 13,8 % [4].

V súčasnosti sú najviac používané dva typy Li-ion batérií - batérie valcové (cylindrické) a ploché (pouch a prismatické). Aj napriek tomu, že valcové články majú väčšiu odolnosť, kvôli tvaru nie sú schopné efektívne vyplniť dostupný priestor. Preto sa čoraz viac dostávajú do tejto aplikácie články ploché [5]. Napríklad automobilová spoločnosť VW vyvinula Modular electric drive matrix (MEB), v ktorom budú využívať práve pouch články [6]. Odhliadnuc od rozmerov je benefitom taktiež nižšia váha, väčšia hustota energie a flexibilita. Nevýhodou týchto článkov je ich citlivosť na vonkajšie vplyvy a súvisiace poruchy, ktoré vedú k nafukovaniu batérie, čo môže viesť k explózii [7]. Pôvod týchto procesov je preto potrebné hlbšie preskúmať.

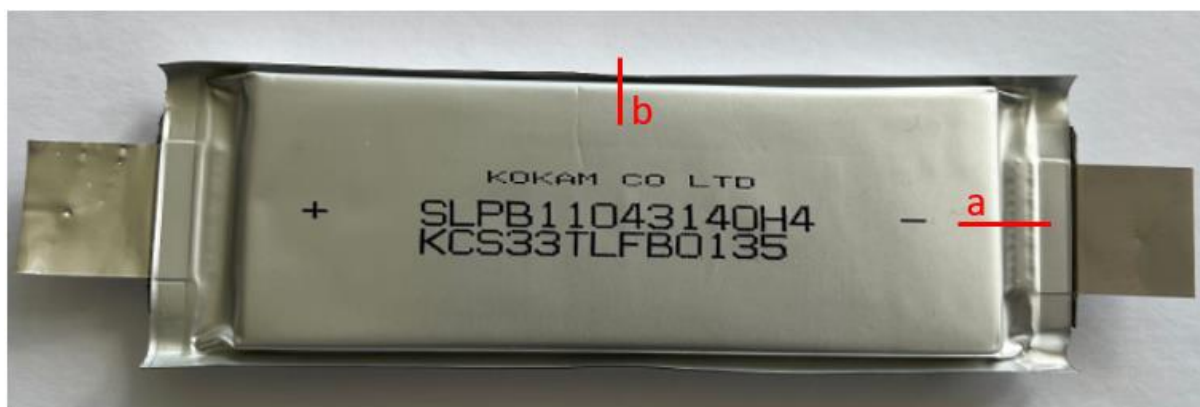
Výskum batérií je v súčasnosti zameraný na zlepšenie ich výkonu, vyššiu hustotu energie a dlhšiu životnosť je možné doplniť o techniky ako je rentgenová počítačová tomografia (CT). CT analýza je nedeštruktívna technika umožňujúci výskum na úrovni celého článku, meranie hrúbky anódy a katódy, usporiadanie v zostavených článkoch. Poskytuje vizualizáciu vnútorného usporiadania v článku. Na úrovni mikroštruktúry umožňuje priestorovo rozlíšenú kvantitatívnu analýzu štruktúry elektród (skúmanie nehomogenity rozloženia častíc, zmeny počas cyklovania) [8].

CT analýza môže slúžiť ako doplnková metóda pre elektrochemické testovanie, pri ktorom je možné stanoviť úbytok kapacity avšak nie je možné definovať jej príčinu [9]. Pre posúdenie použiteľnosti (napr. pre stacionárne úložisko) daného článku je však táto informácia nevyhnutná. Identifikácia rizikových regiónov a pochopenie príčin vzniku nevratných zmien je zároveň významným krokom k ich odstráneniu a ďalšiemu vývoju batérií. Možná kontrola článkov pri vstupe do výrobného reťazca navyše zvyšuje spoľahlivosť, bezpečnosť a šetrí finančné náklady.

V prípade komerčných cylindrických článkov je CT analýza využívaná pre popis mechanizmu starnutia. Častá je napríklad deformácia elektród v priebehu cyklovania, delaminácia aktívneho materiálu a následný úbytok kapacity. Pre tieto účely postačuje rozlíšenie 20 $\mu\text{m}/\text{voxel}$ [10]. Pre analýzu na úrovni zŕn je však potreba vyššieho rozlíšenia. Počas skúmania cylindrických článkov na CEITEC VUT bolo dosiahnuté rozlíšenie 8 μm . Podarilo sa analyzovať defekty a spraviť korelatívnu analýzu, ktorá potvrdila teóriu “prázdnych miest” - výrobné defekty [11]. V súčasnosti sa podobné rozlíšenie nedosahuje u pouch článkov, ktoré sú typicky pri CT analýze rozoberané a následne sú skúmané menšie časti alebo sú leštené a pomocou SEM je snímaný rez [12]. Plochému typu baterií sa venuje táto práca.

Experiment

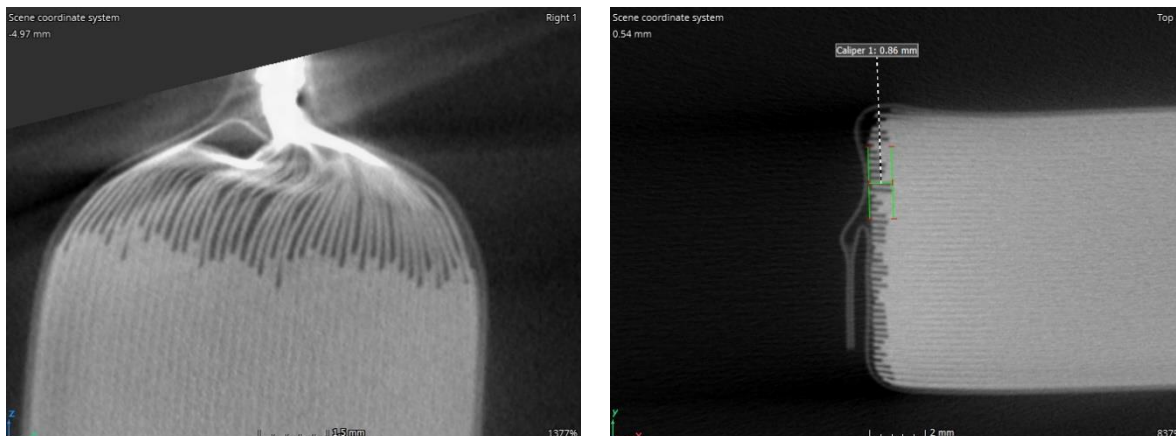
Ako najvhodnejšie batérie pre experiment boli identifikované komerčné články KOKAM typu pouch s kapacitou 4,8 Ah. Katoda je na bázi NMC ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$). Fotografie sa nachádza na Obr. 1.



Obr. 1: Fotografie snímaného článku KOKAM.

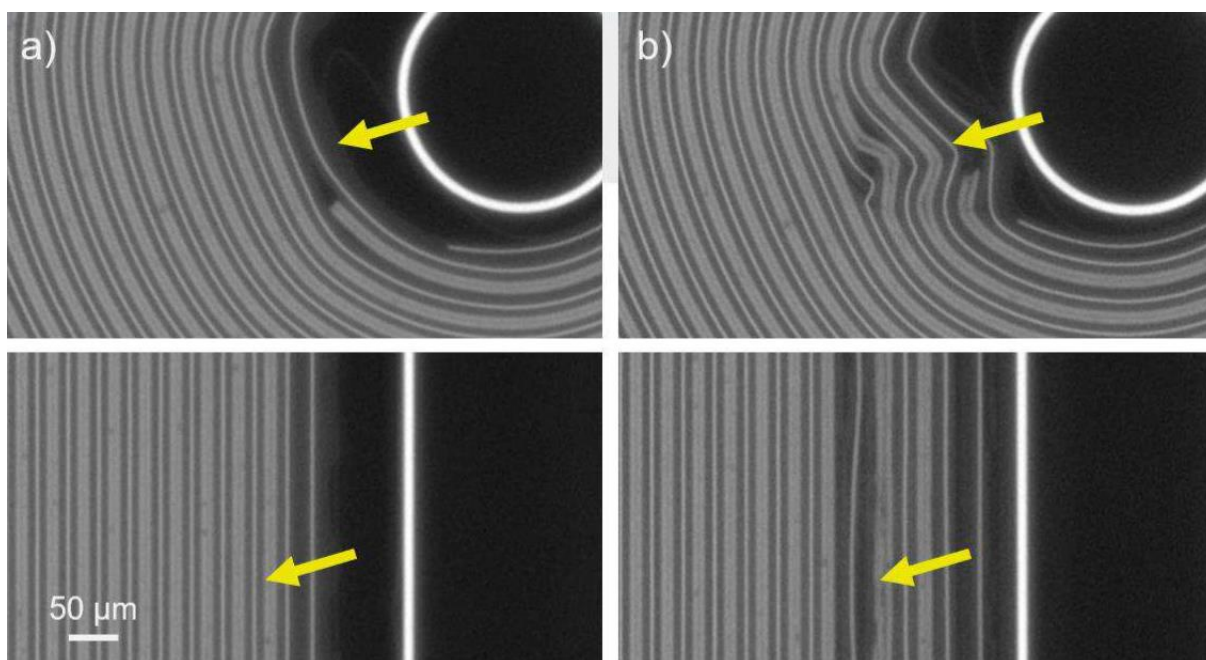
V rámci prvej fázy výskumu bol prevedený experiment na CT systéme GE phoenix v|tome|x L240 s využitím 240 kV microfocuse trubice. Využitá bola cirkulárna trajektória, pri ktorej sa vzorok otáča okolo vlastnej osy o 360°. Pri skenovaní bol použitý multisken z dôvodu rozmerov batérie, vzorok bolo nutné naskenovať na polovice a následne dáta spojiť pri rekonštrukcii objemu. V tomto experimente bola dosiahnutá výsledná kvalita dát s veľkosťou voxelu 38 μm . Výsledné dáta je možné vidieť na Obr. 2.

S uvedeným rozlíšením je možné sledovať výrobné detaily. Na obr. 2 vľavo je rez stredom batérie v oblasti zvaru záporných elektród (pozri obr. 1; označený ako a). Je zrejmé, že anódy sú vo vrstvenej štruktúre vonkajšími elektródami s obojstranne nanosenou vrstvou aktívneho materiálu. Aktívny materiál na vonkajšej strane (smerom k plášťu) zostáva neaktívny. Smerom do stredu článku sú medzery medzi zvarými vrstvami anódy vyplnené katódami. Katódové pláty nie sú presne zoradené a začínajú nerovnomerne. V niektorých prípadoch možno týmto spôsobom dosiahnuť lepšiu odolnosť hrán voči mechanickému namáhaniu. Nepravidelné zarovnanie je vidieť aj na obr. 2 vpravo, kde je okraj batérie prerezaný (pozri obr. 1; označenie b). Anódové vrstvy vždy vyčnievajú nad okraj katódových vrstiev.



Obr. 2: Rez 3D modelom; zvar prúdových kolektorov (vľavo); zvar púzdra (vpravo).

Pre posúdenie štruktúry na úrovni jednotlivých elektród (usadzovanie aktívneho materiálu na prúdových kolektoroch, jeho delaminácia a výrobné chyby) nie je dosiahnuté rozlíšenie $38\text{ }\mu\text{m}$ dostatočné. Na obr. 3 je pre ilustráciu zobrazený CT obraz vyššie uvedeného cylindrického článku 18650 s rozlíšením $8\text{ }\mu\text{m}$. Na tomto obrázku si môžeme všimnúť deformáciu elektród v oblasti centrálného kolíka s následnou delamináciou aktívneho materiálu. Viditeľné sú aj výrobné chyby v podobe tmavých bodov vo svetlých oblastiach aktívneho materiálu.



Obr. 3: Zobrazenie deformácie, delaminácia a výrobné defekty elektród cylindrického článku 18650 (prevzaté z [11]); nový článok (a); článok po prevedených 200 cykloch (b).

Záver

Na základe inciálneho experimentu, ktorý spočíval v skenovaní pouch článku sme definovali potrebné zlepšenie kvality skenu z veľkosti voxelu 38 μm na veľkosť voxelu $<10\text{ }\mu\text{m}$. Z dôvodu časovej náročnosti experimentu s takto veľkým rozlíšením sme sa rozhodli pokračovať so skenom stredovej časti článku bez nutnosti rekonštrukcie celého objemu vzorku. Bude teda prevedený ďalší experiment na systéme GE phoenix v|tome|x L240, v prípade nedosiahnutia potrebného rozlíšenia budeme ďalej pokračovať s experimentami na systéme Thermo Fisher Scientific Heliscan. Tento systém umožňuje rotáciu vzorku pozdĺž helikálnej trajektórie a zároveň má väčšie rozlíšenie detektoru.

PodĎakovanie

Tato práce je podporovaná grantem specifického výzkumu CEITEC VUT/FEKT-J-22-7899 a FEKT-S-20-6206.

Literatura

- [1] Y. Liang et al., InfoMat, 1, 6-32 (2019).
- [2] Y. Tao et al., Science Advances, 7, 6-32 (2021).
- [3] H. -J. Kim et al., Electronics, 9 (2020).
- [4] Grand View Research, Inc., 2020.
- [5] R. Xiong et al., Applied Energy, 279 (2020).
- [6] Volkswagen Newsroom 2021.
- [7] X. Hu et al., Renewable and Sustainable Energy Reviews, 114 (2019).
- [8] P. Pietsch and V. Wood, Annual Review of Materials Research, 47, 451-479 (2017).
- [9] L. Li and X. Zhang, (I2MTC), p. 1-5, IEEE (2018).
- [10] T. Waldmann et al., Journal of The Electrochemical Society, 161, A1742-A1747 (2014).
- [11] P. Blažek et al., ECS Transactions, 105, 69-76 (2021).
- [12] Kovachev et al., Batteries, 5 (2019).

DIGITÁLNÍ DVOJČE V PROSTŘEDÍ ANSYS

J. Teichman, P. Pečený, R. Fajtl

*TechSoft Engineering, teichman@techsoft-eng.cz, peceny@techsoft-eng.cz,
fajtl@techsoft-eng.cz*

Abstract

This paper deals with general overview of Digital Twin creation and its main component description. In theoretical part, Digital Twin is defined and Reduced Order Modeling is introduced. In experimental part, Ansys Twin Builder and Ansys Fluent are used to create Digital Twin of cooling system model.

Úvod

S narůstajícími nároky na technická zařízení, ať už z hlediska rychlosti vývoje, provozních podmínek a výkonů nebo životnosti, narůstají také nároky na popis těchto zařízení ve virtuálním světě. Jelikož se zařízení stále více přibližují svému návrhovému nebo operačnímu optimu, standardní fyzikální simulace už není dostačující pro samotný návrh nebo řízení provozu takových zařízení. Digitální dvojče řeší jak systémový návrh zařízení, tak řízení jeho provozu během celé životnosti produktu. Jedná se o kopii skutečného zařízení ve virtuálním světě propojeného se skutečným zařízením. Tvoří ho tedy tři základní prvky: reálný prostor – fyzické zařízení, virtuální prostor – simulace a datové propojení. Senzory na reálném zařízení pak přenášejí data do modelu, který je simulován v reálném čase. Základním prvkem těchto virtuálních modelů je pak redukovaný model (ROM). Velký potenciál má tento koncept právě v energetickém sektoru, kde současná decentralizace vede k větším nárokům na řízení a předpověď chování těchto systémů v budoucnosti. Digitální dvojče bylo například použito pro prediktivní údržbu větrných turbín v moři [1].

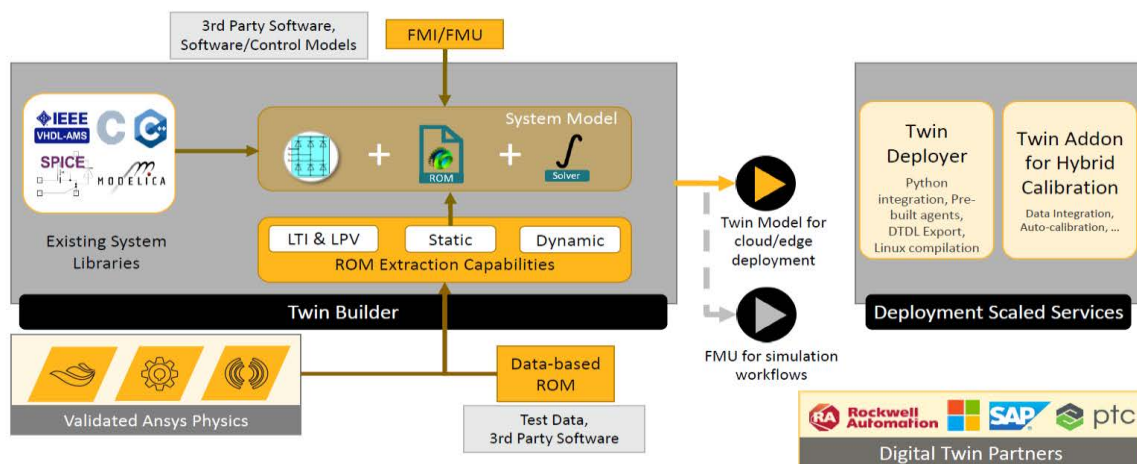
Teorie

Digitální dvojče je tvořeno třemi základními prvky: fyzickým zařízením, simulačním modelem a datovým propojením. Tato práce se podrobněji zabývá simulačním modelem, jehož architektura je znázorněna na obr. 1.

Jedná se o systémový model fyzického zařízení určený k simulaci v reálném čase. Z tohoto požadavku vyplývá, že tradiční fyzikální simulace založené na metodách konečných prvků a objemů, nejsou z důvodu jejich velké časové a datové náročnosti použitelné. Simulační model digitálního dvojčete je tedy tvořen 1D komponentami a redukovanými modely (ROM).

Redukovaný model je obecně jakékoliv zjednodušení přesného fyzikálního modelu. Redukované modely je možné klasifikovat podle metody jejich tvorby nebo simulačních schopností. Přehled základních metod tvorby redukovaných modelů je v tab. 1.

Podle schopností modelu postihnout danou fyziku pak lze redukované modely rozdělit podle času a linearit původního systému. Toto rozdělení je znázorněno v tab. 2.



Obr. 1: Architektura digitálního dvojčete. Simulační model sestává z 1D komponent, redukovaných modelů extrahovaných ze simulací nebo měření a samotného řešiče [2].

Tab. 1: Přehled metod tvorby redukovaných modelů.

Kategorie	Mapování a statistické modely		Lineární algebra	Fyzikální	Strojové učení
Metoda	Odezvová plocha (response surface)	Regrese (polynomická, ...)	LTI (lineární časově invariantní) model	Manuální	Neuronové sítě
Příklad použití	Vícerozměrová analýza vztahů	Statistický popis řad	Simulace řídicích systémů, velmi rychlé	Jednodušší subsystemy analyticky popsateľné	Obecný systém, velké množství vstupů a výstupů
Limitace	Stacionární	Jednoduché modely, nízká dimenze	Platný jen kolem bodu linearizace	Nutná dobrá fyzikální znalost	Nutné dostatečné množství dat pro učení

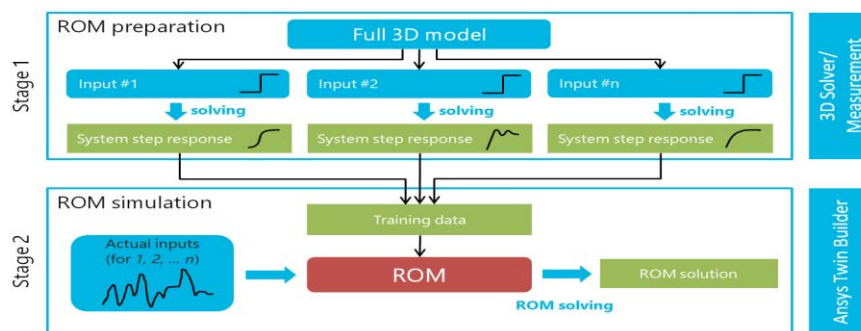
Tab. 2: Přehled redukovaných modelů podle jejich principu a nástroj na jejich tvorbu v *Ansys Twin Builder*.

Náročnost tvorby modelu a jeho simulace je pro nestacionární a nelineární modely vyšší. Pro lineární, stacionární systémy není z důvodu jednoduchosti systému většinou ROM nutný.

	Stacionární (statické)	Nestacionární (dynamické)
Lineární	-	LTI (LTI ROM, LPV ROM)
Nelineární	Odezvová plocha, neuronové sítě (Static ROM Builder, Response Surface ROM, DX-ROM)	Neuronové sítě (Dynamic ROM Builder)

Výstupem modelu pak mohou být skalární hodnoty nebo skalární nebo vektorová pole.

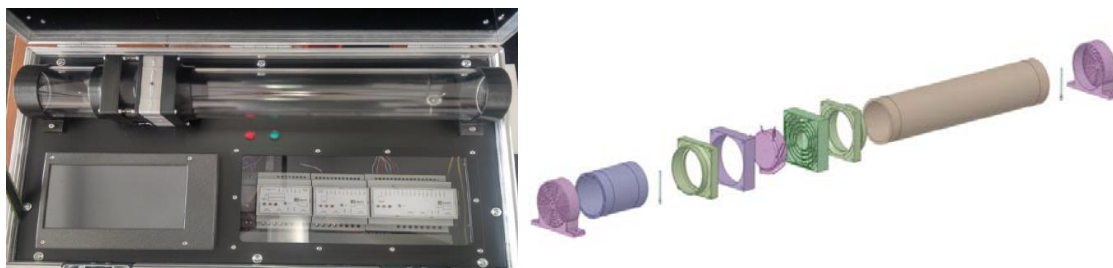
Tato práce se zabývá demonstrací tvorby digitálního dvojčete založeného na nestacionárním, nelineárním redukovaném modelu vytvořeného pomocí neuronových sítí. Výstupem jsou skalární hodnoty. Schematické znázornění tvorby redukovaného modelu touto metodou je na obr. 2.



Obr. 2: Tvorba redukovaného modelu pomocí neuronových sítí. V první fázi jsou zaznamenávány výstupy systému pro jednotlivé vstupy – trénovací data. Ve druhé fázi pak probíhá učení modelu z těchto dat.

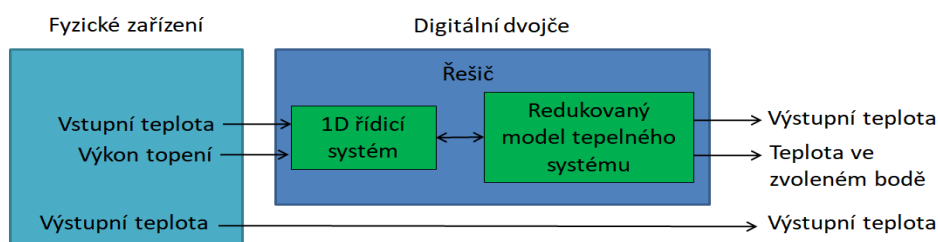
Experiment

Pro názornou ukázkou funkce digitálního dvojčete byla vyrobena demonstrační ventilační trať s nastavitelným výkonem topení a měřením vstupní a výstupní teploty. Cílem modelu je v reálném čase předpovědět teplotu ve dvou místech trati na základě dat teplot okolí a okamžitého výkonu topení, která jsou do modelu v reálném čase přenášena. Fyzické zařízení a 3D model trati je na obr. 3.



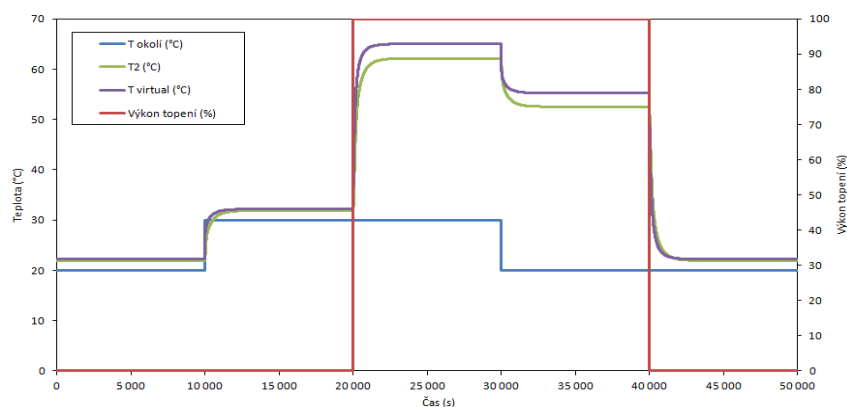
Obr. 3: Reálné zařízení určené k propojení se simulací (vlevo) a jeho schéma (vpravo). Vzduch vstupuje zleva přes vstupní mřížku a snímač teploty okolí. Dále prochází přes ventilátor a topné těleso a pokračuje výstupním potrubím přes výstupní mřížku a senzor výstupní teploty.

Vstupy digitálního dvojčete budou teplota okolí a výkon ventilátoru a výstupy teplota na výstupu a teplota v předem zvoleném libovolném místě. Schéma digitálního dvojčete je na obr. 4.



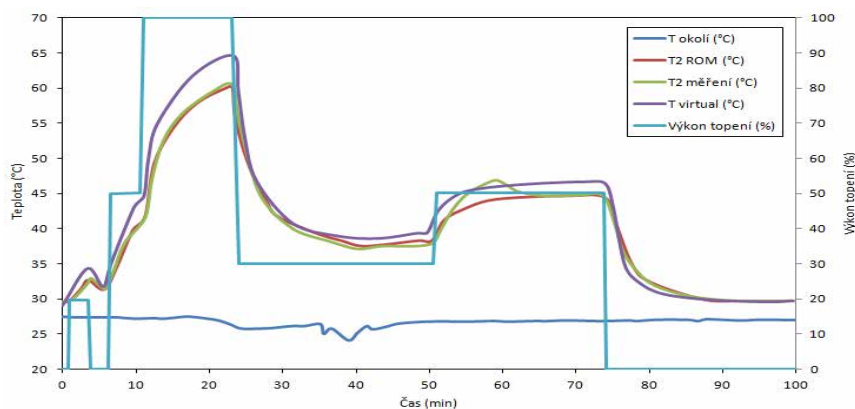
Obr. 4: Schéma digitálního dvojčete. Výstupní teplota je měřena i simulována a slouží jako validace modelu. Výstupem je teplota ve zvoleném bodě, která není na fyzickém zařízení měřena.

Pro naučení redukovaného modelu byla použita metoda neuronových sítí implementovaná v nástroji *Dynamic ROM Builder*. V programu *Ansys Fluent* byla vypočtena nestacionární CHT simulace reálného zařízení podle scénáře na obr. 5. Výsledkem simulace byla trénovací data modelu.



Obr. 5: Trénovací data použitá pro učení modelu pomocí neuronových sítí. Model je učen ze skokových změn vstupů v očekávaných rozsazích provozu reálného zařízení: teploty okolí v rozsahu 20-30 °C a výkonu topení v rozsahu 0-100 %.

Po provedení tréninku redukovaného modelu bylo sestaveno digitální dvojčete a propojeno s reálným zařízením. Data z provozu zařízení během 100 min cyklu jsou na obr. 6. Během provozu je měněn výkon topení a teplota okolí. Simulovaná teplota na výstupu (T2) vykazuje dobrou shodu s teplotou měřenou na zařízení. Virtuální teplotní senzor (T virtual) pak indikuje teplotu na místě, kde není teplota fyzicky měřena. Odchýlení měřené a simulované teploty T2 po skoku ve výkonu topení v 50. min je způsoben ucpáním ventilačním trati. To demonstruje výhody použití digitálního dvojčete pro odhalení neprovozních stavů zařízení a závad v reálném čase. Díky tomu lze v reálném čase upravit provoz zařízení a přijmout protiopatření.



Obr. 6: Data z provozu digitálního dvojčete pro 100 min cyklus.

Závěr

Byl představen koncept digitálního dvojčete a jeho základních komponent, především redukovaných modelů. V programu *Ansys Fluent* byla vytvořena trénovací data, z nichž byl v programu *Ansys Twin Builder* extrahován redukovaný model pomocí strojového učení a sestaveno samotné digitální dvojčete. Na výsledcích byly ukázány výhody konceptu digitálního dvojčete a jeho přínos. Tyto závěry lze snadno zobecnit na jakoukoliv jinou fyziku a zařízení. Digitální dvojčete může být speciálně výhodné pro bateriové a energetické systémy, které vyžadují aktivní řízení a vysokou spolehlivost.

Literatura

- [1] PIMENTA, F. et al. Development of a digital twin of an onshore wind turbine using monitoring data. *Journal of Physics*. 2020.
- [2] Ansys, *Ansys Twin Builder Getting Started. Introduction to Twin Builder*. 2021

ZVLÁDNOU VODNÍ EKOSYSTÉMY V ČESKÉ REPUBLICE ODOLAT ÚČINKŮM ADAPTOGENŮ?

J. Valíčková¹, E. Maršálová², Š. Zezulka² a J. Kotlík¹

¹ Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, FCH, VUT v Brně, Purkyňova 464/10, Brno, mail: xcvalickova@fch.vut.cz

² Botanický ústav AV ČR, v. v. i., Vědecké pracoviště Brno, Lidická 25/27, Brno, mail: eliska.marsalkova@ibot.cas.cz , stepan.zezulka@ibot.cas.cz

Abstract

Adaptogens have a beneficial effect on the human body and health. Adaptogens also include the plant Schisandra chinensis that grows in the Far East. This paper deals with the influence of active substances from S. chinensis on aquatic ecosystems, specifically on the plant Lemna minor.

Úvod

Termínem adaptogeny označujeme syntetické sloučeniny nebo rostlinné extrakty, které mají schopnost zvýšit odolnost lidského organismu vůči fyzické zátěži bez zvýšené spotřeby kyslíku. Používání přírodních adaptogenů má bohatou historii – používají se při rekonvalescenci po nemoci, fyzické slabosti, zhoršení paměti a dalších tělesných stavech. Asi před 50 lety byly rostlinné adaptogeny poprvé použity v profesionálním sportu kvůli jejich vysokému potenciálu zvýšit odolnost organismu vůči stresu a zlepšit fyzickou odolnost. Adaptogeny mají velký potenciál pro své blahodárné využití lidmi. Do budoucna se dá tedy očekávat registrace léčivých přípravků obsahujících rostlinné adaptogeny pro terapeutické účely [1].

Adaptogeny musí být netoxické, neškodné, být schopné léčit např. i depresi nebo neuropsychiatrická onemocnění, jejichž výskyt v populaci v současné době roste [2]. Nesmí však ovlivňovat normální tělesné funkce více, než je požadováno.

Mezi přirozeně vyskytující se rostlinné adaptogeny patří mimo jiné také účinné látky z rostliny *Schisandra chinensis*, která se používala po staletí v tradiční medicíně. V současné době význam této rostliny coby přírodního adaptogenu roste také v Evropě. Můžeme ji nalézt v řadě potravinových doplňků. *S. chinensis* obsahuje řadu bioaktivních látek, které se chemicky řadí mezi lignany. Tato skupina rostlinných sekundárních metabolitů však zahrnuje také látky s prokázanými alelopatickými účinky, tj. s možným (pozitivním nebo negativním) vlivem na jiné druhy rostlin a ostatní organismy v ekosystému.

Současný stav problematiky

Schisandra chinensis, klanopraška čínská, není v České republice původním druhem rostliny a v současnosti se pěstuje v arboretech pro studijní účely nebo ojediněle jako okrasná rostlina v zahradách. Avšak Teodoridis [3] ve své práci potvrdil zařazení fosilních semen *S. moravica* (MAI) GREGOR z lokality Šafov a také semen stejného druhu z lokality Chebské, Sokolovské a Mostecké pánve v České republice k rodu *Schisandra* MICH.

Původním domovem klanoprašky čínské je jihovýchodní Asie, odkud také pochází většina suroviny pro výrobu potravinových doplňků. Na Chemické fakultě VUT Brno byla v roce 2019 provedena analýza srovnávající obsah účinných látek v plodech získaných přes e-shop z Číny (z místa původního výskytu) a z plodů vypěstovaných v České republice. Při porovnání bylo zřejmé, že vyšší obsah účinných bioaktivních látek – lignanů – mají plody vypěstované v České republice [4]. Proto byl zahájen následný ekotoxikologický výzkum této rostliny zaměřený na její možný vliv na životní prostředí v České republice v případě jejího farmového pěstování přímo u nás pro získání kvalitních surovin pro výrobu účinných potravinových doplňků. Rostlina, resp. její zbytky z pěstování a následného zpracování byly navíc posouzeny jako možný alternativní zdroj energie [5]. Je proto žádoucí mít před samotným zahájením farmového pěstování předem připravenou správnou strategii, technologii a plán, jak naložit i s odpadní biomasou vzniklou při pěstování.

Popis rostliny

S. chinensis (obr. 1) je opadavá vytrvalá keřovitá liána, dorůstající do výšky 10 a více metrů. Jako svou oporu využívá stromy v listnatých lesích, kde šplhá do jejich korun. Květy jsou bílé, krémové nebo narůžovělé. Plodem je souplodí červených bobulí. Bobule jsou 5 až 7,5 mm velké a obsahují nejvíce bioaktivních látek – schisadrin, gomisin A, schisantherin A a další.



Obr. 1: Zralé plody *Schisandra chinensis* (zdroj: Shutterstock).

Experiment (ekotoxikologické testování)

Pro ekotoxikologické testy byly použity plody klanoprašky čínské vypěstované v lokalitě Vracov v České republice. Zralé plody byly zbaveny stopek a nečistot a usušeny přirozeně na vzduchu. Pro extrakci účinných látek byl použit Soxhletův extraktor s destilovanou vodou pro co největší napodobení přirozeného prostředí, ve kterém by plody *S. chinensis* spadly na zem a do přírodních vod a lignany by byly takto postupně uvolňovány do vody. Doba extrakce v Soxhletově extraktoru trvala 8 hodin. Pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC) byla analyzována přítomnost dominujícího lignanu – schizandrinu, jehož obsah byl stanoven na 45 mg/L. Z takto získaného vodného roztoku byla následně připravena koncentrační řada roztoků (SCE) 0.9 mg/L, 0.45 mg/L, 0.09 mg/L, a 0.045 mg/L.

Jako pokusný organismus pro ekotoxikologický test byl zvolen okřehek menší (*Lemna minor*), pro potřeby testu pěstovaný v laboratorních podmínkách v Steinbergově roztoku. Okřehek je drobná jednoděložná sladkovodní rostlina hojně rozšířená ve stojatých a mírně tekoucích vodách. V letním období je vidět na rybnících jako „vodní květ“ plovoucí po hladině.

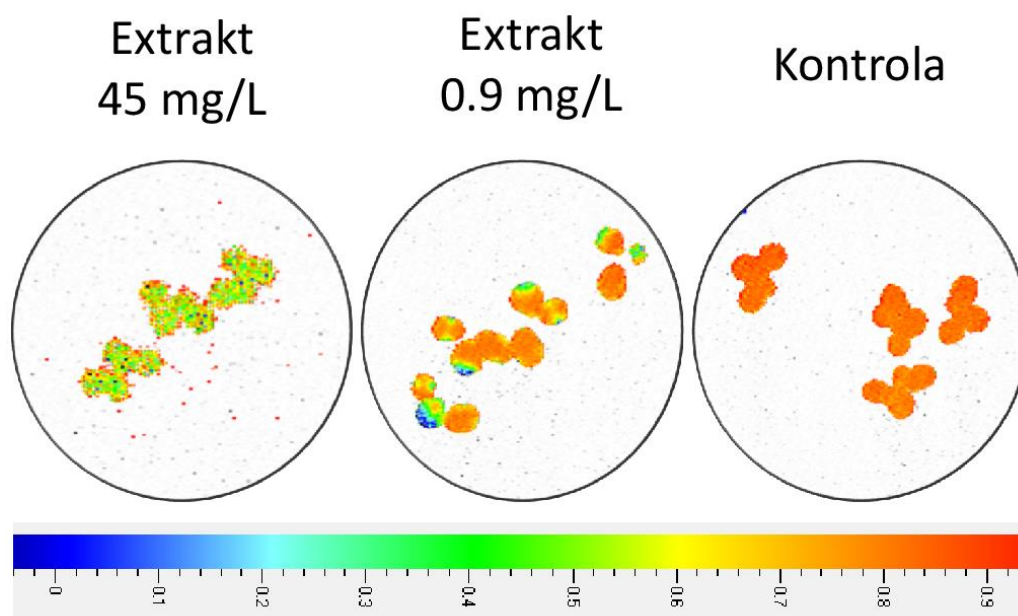
Test s okřehekem byl proveden v souladu s ISO normou (2007) EN ISO 20079:2006 Water quality – Determination of the toxic effect of water constituents and waste on duckweed (*Lemna minor*) – Duckweed growth inhibition test. Pro každou koncentraci SCE bylo použito

5 černých plastových kelímků se 40 ml testovacího roztoku a jedna série kelímků s čistým Steinbergovým roztokem jako kontrola. Do každého kelímku bylo přeneseno 12 rostlin okřehku. Pomocí fluorescenční kamery FluorCam MF700 (PSI, Drásov, ČR) probíhalo měření parametrů indukované fluorescence chlorofylu, a to ve dnech 0, 1, 3, 5 a 7. Cílem měření bylo zjistit, jak SCE ovlivní růst rostlin okřehku a zejména jejich fotosyntézu.

Výsledky a diskuse

Ze záznamu fluorescence chlorofylu (obr. 2, parametr maximální kvantový výtěžek F_v/F_m) u rostlin okřehku ve variantě s přidavkem 0.9 mg/L SCE a variantě 45 mg/L SCE lze už po 1 dni expozice pozorovat negativní ovlivnění fotosyntézy v porovnání s kontrolní variantou. Červeno-oranžové tóny značí oblasti listů s funkční fotosyntézou, zelené a modré tóny fotosynteticky neaktivních oblastí signalizují poškození funkce (obr. 2).

Z výsledků vyplývá, že se zvyšující se koncentrací účinných látek *S. chinensis* ve vodném roztoku došlo k ovlivnění fotosyntézy a růstu rostlin. U pokusné varianty s nejvyšší koncentrací účinných látek (45 mg/L) byly rostliny okřehku natolik stresovány přítomností pro ně netypických látek, že pátý den pokusu jejich fotosyntetická aktivita dosáhla hodnoty 0 a rostliny uhynuly. U rostliny v pokusné řadě s koncentrací 0.9 mg/L SCE byla sice fotosyntéza zachována, nicméně rostliny vykazovaly omezený růst ve srovnání s kontrolou.



Obr. 2: Záznam fluorescence chlorofylu rostlin okřehku po 1 dni expozice SCE (parametr F_v/F_m , v nepravých barvách podle stupnice intenzity fluorescenčního signálu).

Závěr

S. chinensis má prokázané pozitivní účinky na lidské zdraví. Avšak o vlivu samotné rostliny a produktů z ní vyrobených na životní prostředí zatím mnoho nevíme. Jak se potvrdilo v tomto výzkumu, adaptogeny mohou ovlivnit jednotlivé složky ekosystémů. Proto je potřeba se touto problematikou dále podrobněji zabývat před samotným farmovým pěstováním této rostliny v České republice, abychom dokázali zabránit případnému negativnímu poškození ekosystémů. Výzkumy vlivu *S. chinensis* na životní prostředí pokračují dalším testováním na Chemické fakultě VUT Brno.

Poděkování

FCH VUT Ústavu chemie a technologie životního prostředí a Botanickému ústavu AV ČR za vytvoření podmínek pro výzkum této rostliny Tato práce byla podporovaná projektem FCH-S-22-8001 MŠMT ČR a RVO67985939.

Literatura

- [1] Todorova, V., Ivanov, K., Delattre, C., Nalbantova, V., Karcheva-Bahchevanska, D., Ivanova, S., 2021. Plant Adaptogens – History and Future Perspectives. *Nutrients* 13 (8), 2861. DOI 10.3390/nu13082861.
- [2] Ozdemir, Z., Bildziukevich, U., Wimmerova, M., Macurkova, A., Lovecka, P., Wimmer, Z., 2018. Plant Adaptogens: Natural Medicaments for 21st Century? *Chemistryselect* 3 (7), 2196-2214. DOI 10.1002/slct.201702682.
- [3] Teodoridis, V., 2005. Early Miocene seeds of *Schisandra moravica* (MAI) GREGOR from the Czech republic. *Neues Jahrbuch Fur Geologie Und Palaontologie-Monatshefte* 11, 663-682.
- [4] Pospíchalová, L., 2019. Adaptogeny v rostlině *Schisandra chinensis*. DP, FCH VUT Brno.
- [5] Valíčková, J., Kotlík, J., Vlčnovská Kotlíková, S., 2021. Využití odpadů z pěstování schizandry čínské jako alternativního zdroje energie. *Sborník 42. Nekonenční zdroje elektrické energie*, Vémyslice, IBSN: 978-80-02-02936-6, s. 96-99.

VLIV PROSTŘEDÍ NA TEPLOTU A ELEKTRICKOU PRODUKCI FOTOVOLTAICKÝCH PANELŮ

J. Vaněk, M. Herman a P. Maule

*Ústav elektrotechnologie. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií., Vysoké
učení technické v Brně, Technická 10, 612 00 Brno*

Abstract

The photovoltaic systems efficiency and the associated overall energy yield depend on the ambient conditions. In addition to the intensity of the solar radiation itself, the temperature of the modules themselves has a significant impact, which is influenced not only by the incident radiation itself, but also by the cooling and temperature transfer from the surrounding environment. The temperature of PV systems is also influenced by their design and the associated airflow around them. This work will focus on observing and sensing these effects and their impact on the efficiency and profitability of solar systems. This work builds on previous work where a monitoring system for measuring the effect of the environment on the electrical production of photovoltaic panels was described and presents the results of a comparison of different types of substrate materials.

Úvod

Účinnost fotonvoltaických systémů a s ní spojená celková energetická výnosnost je závislá na okolních podmínkách. Kromě samotné intenzity slunečního záření má významný vliv i teplota samotných modulů, která je ovlivněna nejen samotným dopadajícím zářením, tak i vlivem chlazení a přenosu teploty z okolního prostředí. Na teplotu FV systémů má také vliv jejich konstrukční uspořádání a s ním spojené proudění vzduchu kolem nich. Proto se tato práce bude věnovat pozorování a snímání těchto vlivů a jejich dopadu na účinnost a výnosnost solárních systémů. Jako hlavní parametry pozorování byl zvolen vliv proudění vzduchu kolem testovaných panelů, dále různé podkladové materiály jako je kamenina, kov a dřevo. Tento článek shrnuje výsledky měření na kameninovém podkladu.

Měřicí systém

Sběr dat rychlosti proudění vzduchu, teploty a intenzity slunečního záření bylo realizováno pomocí dvou na sebe nezávislých monitorovacích zařízení. Snímání rychlosti proudění vzduchu a teplota byla snímána pomocí Arduino Data Loggeru. Intenzita slunečního záření byla snímána pomocí pyranometru SG420 a naměřená data budou následně ukládána s využitím jednotky Agilent 34980A.

Pro vyhodnocení působení proudění větru a dalších okolních vlivů byl pro tuto práci zvolen FV modul typu A-130 od společnosti ATERSA. Jedná se o monokrystalický panel s výkonem 130 Wp a účinností 13,3 %. Tvoří ho 36 článků o velikosti 150 x 150 cm. Ideální sklon a orientace FV panelu je 35° s orientací na jih. Tento modul je pevně uchycen na hliníkové konstrukci pod úhlem 45° a je orientován -65° JJV. Nachází se ve čtvrtém patře (ústav elektrotechnologie) budovy T10 na Fakultě elektrotechnika a informačních technologií VUT v Brně. Přehled katalogových hodnot je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1: Katalogové hodnoty FV panelu A-130.

Model	A-130
STC Power Rating Pmp (W)	130
Short Circuit Current Isc (A)	8,1
Open Circuit Voltage Voc (V)	21,30
Current at Maximum Power Imp (A)	7,54
Voltage at Maximum Power Vmp (V)	17,20
Fill Factor (%)	75,3
Panel Efficiency (%)	13,30
Maximum System Voltage Vmax (V)	600
Serial number	Q00010344



Teplotní čidlo T1

Teplotní čidlo T2

Anemometr

Pyranometr

Obr. 1: Umístění teplotních čidel, anemometru a pyranometru.

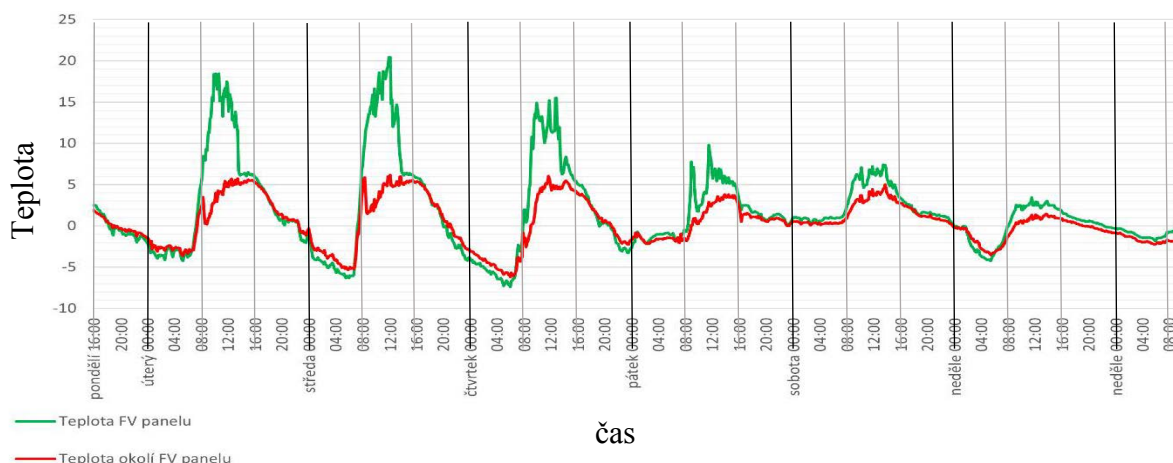
Experiment – podkladový materiál kamenina

V testovacím období byly naměřené hodnoty vyhodnocovány přímo na kameninové dlažbě bez jakýchkoliv přídavných předmětů a materiálů, ovlivňující teplotu, intenzitu slunečního záření nebo rychlost proudění vzduchu. Na obrázku. 4 můžeme vidět rozmístění jednotlivých měřících komponentů.

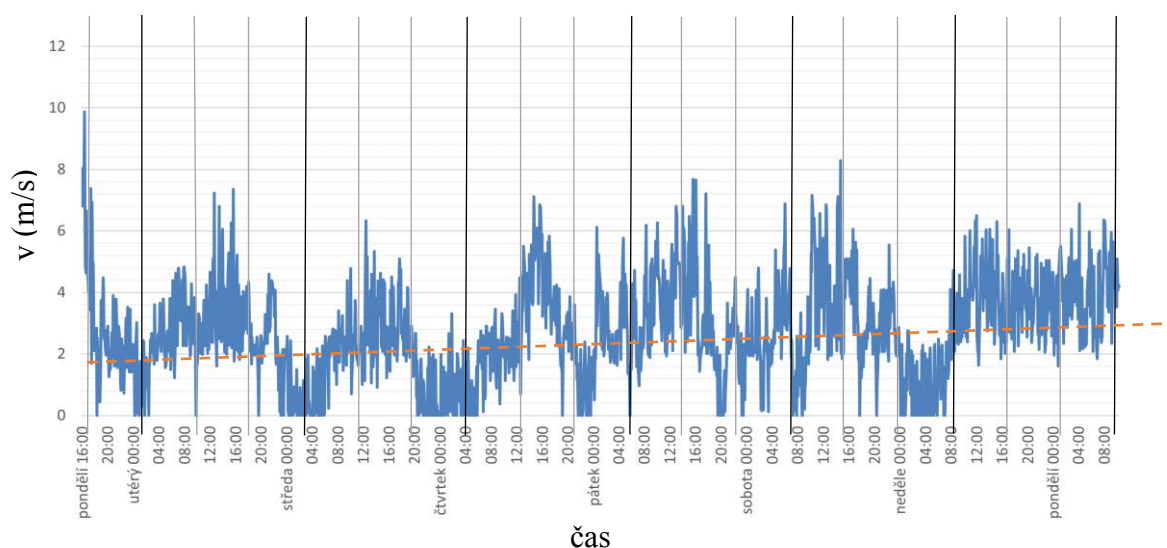
Snímání intenzity slunečního záření společně s ostatními veličinami bylo zahájeno v pondělí 28.2.2022 v odpoledních hodinách a ukončeno v pondělí 7.3.2022 v dopoledních hodinách. Velikost intenzity proto v těchto dnech nepřekročila hodnotu 300 W/m². V úterý a ve středu je průběh intenzity téměř shodný, kdy k nárustu v obou dnech dochází kolem šesté hodiny ranní a ke strmému poklesu během druhé až čtvrté hodiny odpolední. Ve čtvrtek a pátek hodnoty intenzity značně kolísaly. V průběhu čtvrtečního poledne bylo dosaženo maxima, kdy hodnota intenzity vystoupala k 1060 W/m². Naopak minima v období poledních hodin bylo dosaženo v pátek, kdy se hodnoty intenzity pohybovaly okolo 100 W/m². V sobotu a neděli nepřesáhla intenzita hranici 320 W/m² z důvodu nepříznivých klimatických podmínek.

K největším rozdílům v teplotách dochází zejména v poledních hodinách, kdy je intenzita slunečního záření největší a dochází k zahřátí tmavého povrchu FV panelu. Jelikož měření probíhá na přelomu zimy a jara, nepřesáhly teploty FV panelu ani okolního vzduchu 21 °C.

Nejnižší teploty okolí a FV panelu bylo v tomto období dosaženo ve čtvrtek okolo páté hodiny ranní. Okolní teplota se pohybovala okolo -6°C a teplota FV panelu klesla na -7°C . Nejvyšší teploty bylo dosaženo ve středu kolem poledních hodin, kdy teplota FV panelu mírně překročila hranici 20°C . Dále můžeme sledovat, že odchylka teplotních čidel je minimální. To je patrné zejména v nočních hodinách, kdy nejsou jednotlivá čidla ovlivňována dopadajícím slunečním zářením. Mírná odchylka může být způsobena izolační páskou, které byla použita na uchycení teplotního čidla na spodní stranu FV panelu.

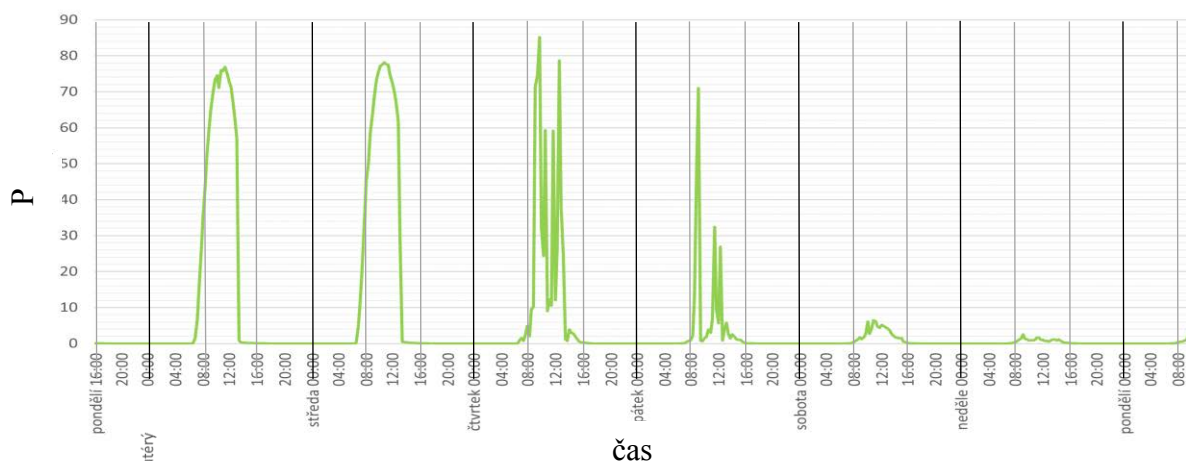


Obr. 2: Graf rozložení teplot .



Obr. 3: Graf rychlosti proudění vzduchu kolem FV panelu.

Rychlost proudění vzduchu v tomto období značně kolísala, avšak průměrně se tato hodnota pohybovala okolo 2 m/s . Ze spojnice trendu můžeme dedukovat, že měla rychlost proudění vzduchu v průběhu měřeného období stoupavou tendenci. Nulové rychlosti bylo dosahováno především v nočních a brzkých ranních hodinách. Maximální rychlosti bylo dosaženo první den, při montáži anemometru, kdy se rychlost proudění vzduchu místy vyšplhala až na 10 m/s . Dalších vysokých hodnot pak bylo dosaženo téměř ve všech dnech, zejména v poledních a brzkých odpoledních hodinách (konkrétně v pátek a sobotu, kdy se hodnoty pohybovaly okolo $8\text{--}9\text{ m/s}$). V neděli kolem poledních hodin se rychlost proudění ustálila na hodnotě $3\text{--}5\text{ m/s}$ a zůstala konstantní až do pondělního rána (do konce 1. měření).



Obr. 4: Graf závislosti výkonu na čase

Nejvyšších hodnot elektrické výroby panelu bylo dosaženo v průběhu čtvrtka, kdy bylo dosaženo maximálního výkonu 85 W. Během úterního a středečního poledne se výkon FV panelu pohyboval okolo 75–80 W. V pátek bylo 70 W dosaženo v dopoledních hodinách okolo 8–9 hodiny.

Závěr

Jelikož probíhalo měření na přelomu zimy a jara, nedosahovaly teploty příliš vysokých hodnot a tím pádem nedocházelo k přehřívání FV panelu a k následnému poklesu jeho výkonu. Z měření je však patrné, že má proudění vzduchu alespoň nepatrný vliv na výsledný výkon (konkrétně v pátek kolem 8:00 hod.). V tomto časovém úseku se intenzita pohybuje okolo 800 W/m^2 a rychlost proudění vzduchu je zhruba 6 m/s o teplotě $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Teplota panelu se i při takto vysoké intenzitě záření pohybuje na nízké teplotě a výstupní výkon je okolo 70 W.

Poděkování

Publikace vznikla za finanční podpory projektu specifického výzkumu na VUT FEKT-S-20-6206.

Literatura

- [1] [WAJS, Jan., a kol. Photovoltaic Roof Tiles: The Influence of Heat Recovery on Overall Performance [online]. 27.10.2019, 12 [cit. 2021-04-14]. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/1996-1073/12/21/4097/html>
- [2] Miskový anemometr C552. Dratek [online]. Havlíčkův Brod, 2019 [cit. 2021-11-02]. Dostupné z: <https://dratek.cz/arduino/7819-miskovy-anemometr-c552.html?addToFavorite>

CO SE INSTRUKTOR NAUČÍ A DOZVÍ PŘI VÝUCE O ZDROJÍCH ENERGIE

P. Vanýsek

Ústav elektrotechnologie, FEKT, Vysoké učení technické v Brně, Technická 3058/10, 616 00 Brno, Česká republika

Abstract

The contribution describes several aspects of beliefs and concepts misunderstood, not generally known or treated incorrectly. In particular, the issue of significant figures is treated, the way of expressing numerical precision and displaying significant figures on consumer products sold in the countries of the European Union, and the paradox of charging capacitors in which energy is lost to heat in process of charging.

1. Platné číslice a výsledky měření

Častou chybou při uvádění výsledků výpočtů je, že student uvádí všechny číslice, které kalkulačka, tabulka v Excelu, či digitální výstup z počítače poskytnou. Že je to chyba, se na středních školách příliš nezdůrazňuje a tak tak se s ní setkáváme i na vysokých školách a i v průmyslové praxi. Přitom koncept platných číslic umožní rozhodnout jak výsledky prezentovat ve správném světle.

Pro ilustraci můžeme použít příklad výpočtu kinetické energie ze středoškolské fyziky. Vypočítejte kinetickou energii automobilu Škoda o váze 1373 kg jedoucího rychlostí 35 km/h.

Vzoreček je

$$E_k = \frac{1}{2} mv^2$$

Kde m je hmotnost objektu a v je jeho rychlost. Před dosazením si uvědomíme, že kilometry za hodinu je třeba převést na metry za sekundu, (tj. 9,722222222). Pro kinetickou energii pak dostaneme $E_k=64889,08179$ s vypočtenou jednotkou $\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$ tedy J. Ve výsledku je 10 platných číslic, ale kolik jich tam správně patří? Počet předepisují jistá pravidla. Zde jsme násobili, tak počet platných číslic výsledku je určen počtem platných číslic vstupní hodnoty, která jich má nejmenší počet. Zde pozor, konstanty, zde $\frac{1}{2}$, se neuvažují. Rozhoduje tedy hodnota rychlosti, 35, tedy dvě platná čísla. Výsledek je tedy třeba zaokrouhlit a správně uvedeme $E_k=65000$ J, vhodněji vyjádřeno jako $E_k=65$ kJ, kde není pochyb, že výsledek má dvě platné číslice, protože nuly za číslem, pokud nenásleduje desetinná čárka, o počtu platných číslic spolehlivě nevypovídají a tak 65000 může mít dvě platné číslice, nebo pět nebo něco mezi tím.

Zde je také dobré podotknout, že úprava počtu platných číslic, zejména pokud se výpočet provádí v počítači či na kalkulátoru, kde se zapisováním mezihodnot nezdržujeme, se zaokrouhlení provádí až na konci výpočtu, nikoliv během. Proto tedy rychlost v metrech za sekundu je skutečně správně použita jako 9,722222222 a ne 9,7. Ono totiž úzkostlivé snižování platných číslic již během výpočtu může vést k postupné ztrátě přesnosti.

Jaká jsou tedy obecná pravidla pro počet platných číslic při operacích s nimi? Pokud s čísly provádíme operaci sčítání nebo odčítání, výsledek bude mít stejný počet desetinných míst jako nejméně přesné číslo. Např. $1,3 \text{ cm} + 2,51 \text{ cm} = 3,8 \text{ cm}$ (pozor $1,3 \text{ cm} + 2,59 \text{ cm} = 3,9 \text{ cm}$, zaokrouhluje se až po součtu); $1,2 \text{ cm} + 0,2 \text{ mm} = 1,2 \text{ cm} + 0,02 \text{ mm} = 1,2 \text{ cm}$. Pokud bychom sčítali či odečítali čísla celá, bez desetinné tečky, princip je shodný (tedy bez desetinného místa by nebylo žádné desetinné místo), ale vzhledem k neurčitosti nul na konci čísla jako platných číslic je lepší čísla upravit do inženýrské notace s desetinnými čárkami a pak posoudit správný počet platných číslic. Je dobré si uvědomit, že při sčítání dlouhé řady čísel bude počet platných číslic narůstat.

Při násobení a dělení, jak už bylo ukázáno na příkladu výše, má výsledek stejný počet platných čísel jako nejméně přesné číslo, tedy číslo s nejmenším počtem platných číslic.

Jak může být číslo přesné souvisí s tím, jak bylo získáno, či k čemu slouží. Kupříkladu ve výše uvedeném příkladu výpočtu kinetické energie je $\frac{1}{2}$ konstanta, která neurčuje počet platných číslic. Podobně, pokud počítáme s π , použijeme 3,14159, což na přesnost bude většinou stačit, nebo v tabulkách Excel přímo funkci =PI(), což dá přesnost alespoň 3.14159265358979. Přesnost čísla může být dána zadáním úlohy. Kupříkladu rychlost 35 km/h ve výše uvedené úloze je prostě číslo, které je zadáno pro matematické cvičení. Schválně jsme zvolili 35, kde jsou jednoznačně dvě platné cifry. Z hlediska pedagogiky by kupříkladu 50 km/h bylo problematické, protože zde by mohla být jen jedna platná číslice nebo dvě. Proto je vhodné si při zadávání úloh pomáhat s desetinnými čárkami a následujícími nulami, které jsou již platnými číslicemi.

Kupříkladu v chemické úloze se může instruktor zeptat, kolik gramů hydroxidu sodného je potřeba na přípravu 1 litru 1 mol/l roztoku. Pokud však očekává nějaký přesný výpočet, zeptal se špatně, protože výsledek by měl mít jen jednu platnou číslici tedy asi 40 g, což si většina studentů neuvědomí a v tomto případě instruktor asi také ne. Proto se tyto úlohy píší zdánlivě s nulami navíc jako “připravte 1,00 l roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 1,00 mol/l.” Pak už se dá vesele počítat s výsledkem na 3 platné číslice. To, že to bude 40,0 g, učíme v chemii, ale zde se s tím trápit nebudeme.

2. Přesnost měření

Kolik číslic stačí na vyjádření experimentálního výsledku je dáno kvalitou přístroje a často i fundamentálním omezením možnosti měření. To neznamena, že přístroj nezbytně dává správně omezený počet platných číslic. Většina přístrojů je dnes digitálních, které provádějí na změřených datech další výpočty a většinou pak poskytnou celý vypočítaný výsledek s velkým počtem platných číslic. Je proto dobré se zamyslet na tím, jak jsou tato čísla závislá na reprodukovatelnosti měření. Dobrý impedanční analyzátor s potenciostatem naměří pro určitou frekvenci reálnou a imaginární impedanci s přesností na šest platných číslic. Skutečnost je však ta, že při opakovaných měřeních ty výsledku budou vždy na šest platných číslic, ale nebudou vždy stejné. To není problém potenciostatu, to je skutečnost, že vlastnosti měřených objektů fluktuují a výsledky jsou spojeny s jistou statistickou chybou. Typicky je právě tato chyba použita k určení platných míst, na kolik by se výsledek měření měl uvádět.

Při několika opakovaných měřeních získáme průměr měření a lze také spočítat směrodatnou odchylku s k tomuto průměru. Zpravidla se pak směrodatná odchylka vyjadřuje jen jednou platnou číslicí, která pak určuje počet platných číslic u výsledku.

Kupříkladu pro pět následujících opakovaných měření 22,8, 23,1, 22,7, 22,6 a 23,0 je průměr 22,84 a směrodatná odchylka 0,207364, po zaokrouhlení 0,21. Pakliže použijeme pro směrodatnou odchylku dvě platné číslice (což puristé označují za nesprávné) výsledek měření se запиše jako $22,84 \pm 0,21$, s jednou číslicí $22,8 \pm 0,2$. V každém případě směrodatná odchylka určuje počet platných číslic výsledku. Důležité to je u měření, která jsou jednotlivě

vyjádřená na hodně platných číslic, ale jejich rozptýl a tím pádem i směrodatná odchylka jsou velké. Autor měření chce ponechat v průměru větší počet číslic, protože se z jednotlivých měření zdá, že přesnost je velká. Nicméně, je třeba se podvolit zákonům statistiky. Tak kupříkladu 1.79 ± 1.94 je nesprávné. Se dvěma číslicemi pro směrodatnou odchylku by to mohlo být 1.8 ± 1.9 . Zde směrodatná odchylka, velká jako měření samostatné, napovídá, že s měřením je nějaký problém.

Pravidlo, zda použít jednu číslici nebo dvě pro směrodatné odchylky je následující: a) pokud je první významnou číslicí jednička nebo dvojka, vyjadřuje se chyba měření prvními dvěma významnými číslicemi; b) pokud je první významnou číslicí trojka nebo vyšší, užívá se pouze tato číslice [1].

3. Přesnost váhy a objemu spotřebního zboží v Evropské unii

Z výše diskutovaného je zřejmé, že počet platných číslic vypovídá i o přesnosti čísla. Takže třeba objem jednoho litru vyjádřený jako 1,000 l bude jeden litr s přesností $\pm 0,5$ ml, 1,00 s přesností ± 5 ml. Pokud je na litrové nádobě mléka pouze jednička, je to sice běžné, odběratel očekává, že objem je blízký jednomu litru, ale formálně by stačilo, aby tam bylo trochu nad půl litru. Aby bylo možné psát objem či váhu v jednoduchých celých číslech a přitom zajistit jistou přesnost obsahu, Evropská unie vydala nařízení, které se pak promítlo do vyhlášky MPO č. 328/2000 Sb. [2]. V té se stanoví přípustná záporná odchylka obsahu hotového balení a je patrná s následující tabulkou

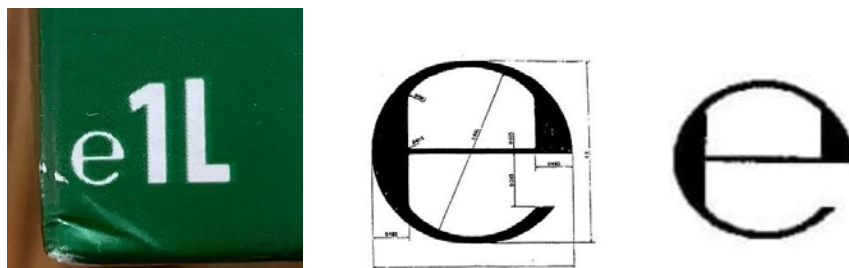
Jmenovité množství Q_n v gramech nebo mililitrech	Přípustná záporná odchylka	
	jako % Q_n	v g nebo ml
od 5 do 50	9,0	-
od 50 do 100	-	4,5
od 100 do 200	4,5	-
od 200 do 300	-	9,0
od 300 do 500	3,0	-
od 500 do 1 000	-	15
od 1 000 do 10 000	1,5	-

Tab. 1: Přípustná záporná odchylka množství baleného zboží podle nominálního množství zboží. Převzato z [2].

Skutečný obsah hotového balení je množství (hmotnost nebo objem) výrobku, které hotové balení ve skutečnosti obsahuje. Záporná chyba hotového balení je množství, o které jsou skutečné obsahy hotového balení menší než jmenovité množství obsahu. Dále je pak definováno, jak velká smí být záporná chyba. Jelikož jde o ochranu spotřebitelů, o kladné chyby předpis nehovoří.

Pro jeden litr mléka (pro objemy balení 500-1000 ml) je povolena odchylka 7,5 ml takže je to o něco přísnější, než kdyby se psalo 1,00 l. Pro menší objemy je v procentech povolena chyba vyšší, s přihlédnutím, že při automatizovaném balení menších množství je obtížnější dodržet stejnou hmotnost v procentech. Takže v balení obsahujícím 300 až 500 ml může být odchylka 1.5 %, od 100 do 200 2.25% a od 25 do 50 4,5 %, zatímco na 1 kg až do deseti, ta chyba smí být jen 0,75 %.

To, že číslo na obalu vyjadřující hmotnost nebo objem v přesnosti odpovídající požadavkům Evropské unie se pozná podle toho, že poblíž čísla je rovněž malé písmeno e výrazného tvaru (Obr. 1), nazývané značka shody s požadavky na balené zboží. Toto písmeno není součástí žádné běžné sady počítačových písmen.



Obr. 1: Značka shody s požadavky na balené zboží.

4. Paradox dvou kondenzátorů

Energie nabitého kondenzátoru je $E_k = \frac{1}{2} CU^2$, kde C je kapacita a U je napětí kondenzátoru. Ta jedna polovina souvisí s odvozením pomocí integrálního počtu a s druhou mocninou napětí U . Proto mě překvapil v jedné přednášce výrok, že energie je CU^2 , ale že polovina se ztratí během nabíjení přeměnou na Joulovo teplo. Tento výrok je zjevně chybný, nicméně, je mylně založen na poznatku, který je znám jako paradox dvou kondenzátorů.

Pro úvahu nad vysvětlením je vhodné zvolit konkrétní čísla. Mějme tedy dva stejné kondenzátory o kapacitě 1 F (to je pro kondenzátor obrovské číslo, ale použijme ho pro zjednodušení). Jeden je nabitý na napětí 1 V, druhý je nenabitý, má tedy napětí 0 V. Energie nabitého kondenzátoru bude 1 J, nenabitého 0 J. Pokud tyto dva kondenzátory spojíme paralelně, nabitý se částečně vybije a jelikož jsou oba stejné kapacity, vybije se na polovinu a polovinu náboje (0,5 C) předá kondenzátoru nenabitému. Oba kondenzátory budou mít stejný náboj a tedy stejné napětí, 0,5 V. A energie každého kondenzátoru bude 0,25 J, tedy dohromady 0,5 J, oproti počáteční energii jediného kondenzátoru 1 J. Polovina energie chybí. Podle zákonů termodynamiky se nemohla ztratit. V co se tedy přeměnila? V popsaném pokusu je problém v tom, že se neuvažuje žádný elektrický odpor a potom k přenosu náboje by muselo dojít za nekonečně krátkou dobu a nekonečně velkým protékajícím proudem. Speciální výpočty ukazují, že přenos nebude nekonečně rychlý a bude doprovázen elektromagnetickým pulzem, který vyžáří nepřenosenou chybějící energii.

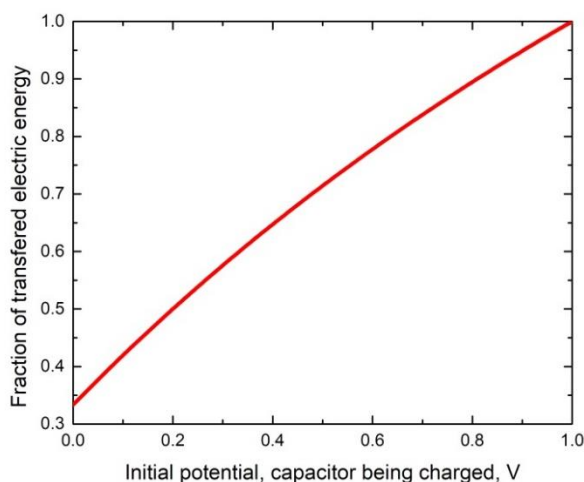
Matematicky daleko přístupnější je předpokládat, že paralelní kondenzátory budou propojeny sériovým odporem. Jeho velikost pouze ovlivní, za jak dlouho se náboje vyrovnají, nikoliv však výsledek úvahy. Při přenosu náboje bude procházet exponenciálně klesající proud, který v odporu způsobí ztráty Joulovým teplem. Po integraci vyjde, že ztráty jsou právě polovina energie nabitého kondenzátoru, z čehož patrně vznikla chybná informace o hodnotě energie nabitého kondenzátoru. Je to skutečně $\frac{1}{2} CU^2$, nicméně, při vybíjení do nenabitého kondenzátoru se skutečně polovina energie přemění v teplo.

Tento výsledek by ovšem mohl zpochybnit veškeré úvahy o použití superkapacitorů pro uchování energie. Při nabíjení bude účinnost 50 %, při vybíjení také 50 %, takže v celém cyklu 25 %, což by nebylo příliš užitečné. Problém v této úvaze je ale to, že se předpokládá vybíjení zcela nabitého zdroje do úložiště s nulovým napětím. Ve skutečnosti budou vybitá úložiště nabíjena ze zdrojů (elektrické generátory), jejichž výstupní napětí bude s malým rozdílem sledovat vstupní napětí úložiště. V takovém případě se ztráty skutečně sníží.

Tabulka 2 ukazuje, jak se mění některé parametry přenosu náboje při změně napětí přijímací kondenzátoru, který se má nabíjet. Při minimálním rozdílu napětí jsou i ztráty minimální. Ovšem, i množství přeneseného náboje a energie je malé. Výsledek je také znázorněn v grafu, Obr. 2.

Tab. 2. Vliv změny výchozího potenciálu nabíjeného kondenzátoru (od 0 V do 0,999 V, nabíjecí kondenzátor má vždy výchozí potenciál 1 V) na různé parametry pro přenos elektrické energie a ztráty energie teplem. Jednotky napětí a energie jsou relativní, a proto v tabulce nejsou uvedeny.

Napětí kond. #1	Napětí kond. #2	Energie přenesená na méně nabitý	Energie ztracená	Zlomek přenesené elektrické energie	Energie ztracená do okolí
1	0	0,125	0,25	0,333333	0,75
1	0,1	0,14625	0,2025	0,419355	0,6975
1	0,2	0,16	0,16	0,5	0,64
1	0,3	0,16625	0,1225	0,575758	0,5775
1	0,4	0,165	0,09	0,647059	0,51
1	0,5	0,15625	0,0625	0,714286	0,4375
1	0,6	0,14	0,04	0,777778	0,36
1	0,7	0,11625	0,0225	0,837838	0,2775
1	0,8	0,085	0,01	0,894737	0,19
1	0,9	0,04625	0,0025	0,948718	0,0975
1	0,95	0,024063	0,000625	0,974684	0,049375
1	0,99	0,004963	2,5E-05	0,994987	0,009975
1	0,999	0,0005	2,5E-07	0,9995	0,001



Obr. 2. Závislost zlomku přenesené energie z jednoho kondenzátoru na druhý. Na x-ové souřadnici je rozdíl mezi napětím nabíjeného a nabíjecího kondenzátoru, na ordinátě je zlomek přenesené elektrické energie, počínajíc u 1/3 u neméně výhodné situace a limitující až k 1, kdy je rozdíl potenciálů limitující k nule.

Poděkování

Tato práce byla podpořena specifickým grantem Graduate research of the Brno University of Technology No. FEKT-S-20-6206.

Literatura

- [1] M. Meloun and J. Militký, *Statistická analýza experimentálních dat*, ACADEMIA, Akademie věd České republiky (2004).
- [2] S. Zajíc and J. Pošvář, *Sborníky technické harmonizace: Hotově balené zboží v kostce*, in, UNMZ Editor, UNMZ (2009).

MODELOVÁNÍ THERMAL RUNAWAY JEVU V LITHIUM-IONTOVÝCH BATERIÍCH

P. Vyroubal, T. Kazda a M. Mačák

*Department of Electrical and Electronic Technology, FEEC BUT Brno, Technická 10,
616 00 Brno*

Abstract

The presented article deals with numerical modeling of the thermal runaway phenomenon in a lithium ion battery at the level of an elementary cell. The model is created as a combined conjugate heat transfer and CFD model. The results show the possibility of simulating the combustion of such a battery.

Úvod

Thermal Runaway (TR) je řetězová reakce v baterii/článku, která je způsobena tím, že uvnitř baterie/článku dosáhne teplota kritického bodu při němž dochází k exotermickým chemickým reakcím, které produkují ještě více tepla, než je teplo dodané. Při TR se teplota uvnitř zvyšuje neuvěřitelně rychle, v řádu milisekund a energie, která je v baterii uložena se náhle uvolní. Výsledkem jsou extrémně vysoké teploty, od 400 °C a výše a tyto teploty způsobují plynování baterie, doprovodným jevem bývá i exploze a následný požár, který nelze téměř uhasit.

Je tedy jasné že velikost následné exotermické reakce je přímo úměrná míře nabití (SoC – State of Charge) baterie/článku.

TR je hlavní bezpečnostní problém pro lithium-iontové baterie. Následným jevem, který tento jev doprovází je požár, který je z hlediska metodiky obtížné uhasit. Predikce možných nežádoucích stavů lithium-iontového systému, např. celého úložiště, je dobrá cesta, jak těmto potenciálním problémům předcházet. Tyto predikce se dají realizovat několika způsoby.

V první řadě je to ochranný systém celé baterie. Správně zvolený BMS – Battery Management System, je klíčová záležitost, která je schopna odpojit nabíjecí obvod nebo zátěž od vlastní baterie. To je výhodné z hlediska nadměrného nabíjení/vybíjení baterie – které vede k jejímu ohřevu, který může spustit TR.

Za druhé monitoringem celého systému. Tento monitoring může spočívat jednak ve sledování teploty (bývá spojeno s BMS, kdy BMS sleduje teplotu baterie a následně rozhoduje o tom, jestli baterii odpojí nebo ne). Dále se monitoruje plynování baterie, tedy sledování kontaminantů v místě, kde je bateriový systém uložen.

Za třetí je to počítačová simulace. Ty mohou být na několika úrovních a mohou zahrnovat různé fyzikální děje. Díky redukovaným modelům jsme schopni ušetřit výpočetní čas, ale některé děje prostě není možné popsat/zachytit. Naopak sofistikované modely jsou poté náročné na výpočet a je nutné se omezit například na 2D případy. Novým typem v oblasti simulací jsou takzvaná digitální dvojčata, kde je možné kontrolovat a predikovat stav celého systému na základě heuristických algoritmů a využitím, v dnešní době moderního, strojového učení (ML) a umělé inteligence (AI).

Reálné testy jsou logicky nutným doplňkem, abychom mohli prohlásit numerický model za přibližně správným, jelikož z principu numerických metod je výsledek modelování výsledkem přibližným. Reálné testy jsou však finančně nákladné a z hlediska bezpečnosti a lidského zdraví nebezpečné. [1]

Mechanismy, které vedou k TR mohou být mechanického, elektrického nebo tepelného typu. Důsledkem těchto činitelů je interní zkrat v baterii a vznik následných řetězových exotermických reakcí, které vedou k rozkladným reakcím materiálů, ze kterých je baterie složena.

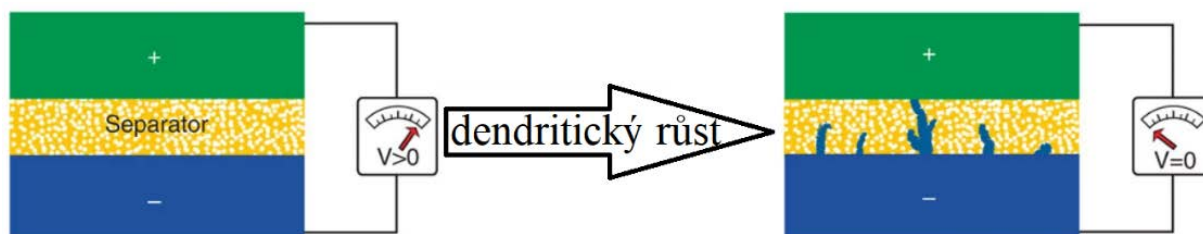
Mechanická iniciace

Destruktivní deformace nebo posun struktury při působení síly jsou dva společné znaky mechanického typu poškození. Kolize a následné rozdrčení, nebo penetrace cizího tělesa do baterie jsou typickými činiteli. Při deformaci akumulátoru může dojít k protržení separátoru, a tedy k vnitřnímu zkratu nebo může dojít k úniku elektrolytu, který způsobuje následný požár. Při penetraci pak dochází k proniknutí cizího tělesa do struktury baterie (např. při havárii) a v případě vodivého tělesa dojde ke zkratu vnitřní struktury baterie. [2]

Elektrická iniciace

U elektrické iniciace se jedná především o krátké vodivé spojení bateriových elektrod, tedy hovoříme o externím zkratu. Dále pak přebíjení baterie, například selháním BMS, který má za úkol nabíjecí proces kontrolovat a zastavit. To je pak doprovázeno plynutím a generací tepla (Joulovo teplo a teplo vzniklé elektrochemickými reakcemi). Dalším činitelem může být přílišné vybíjení baterie (selhání BMS). [2]

K internímu zkratu a mechanickému poškození vnitřní struktury pak může vést dendritický růst v celé struktuře, kdy dendrity „prorostou“ separátorem, a tedy vznikne přímý zkrat mezi anodou a katodou, jak ilustruje Obr. 1.



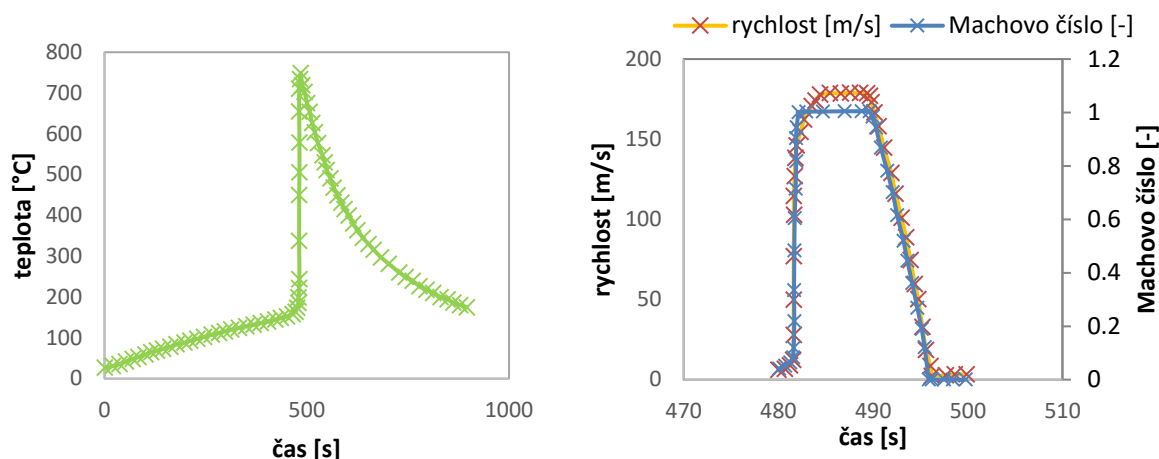
Obr. 1: Ilustrace dendritického růstu v baterii [3].

Tepelná iniciace

Lokální přehřátí baterie může být způsobeno jak mechanickou, tak elektrickou iniciací nebo špatným Thermal Managementem (TM) celého systému, kdy je baterie nadměrně ohřívána svým okolím. Přehřátí je pak spojené interním zkratem v baterii a zhroucení separátoru a vniku spontánních exotermických reakcí. [2]

Experimentální část

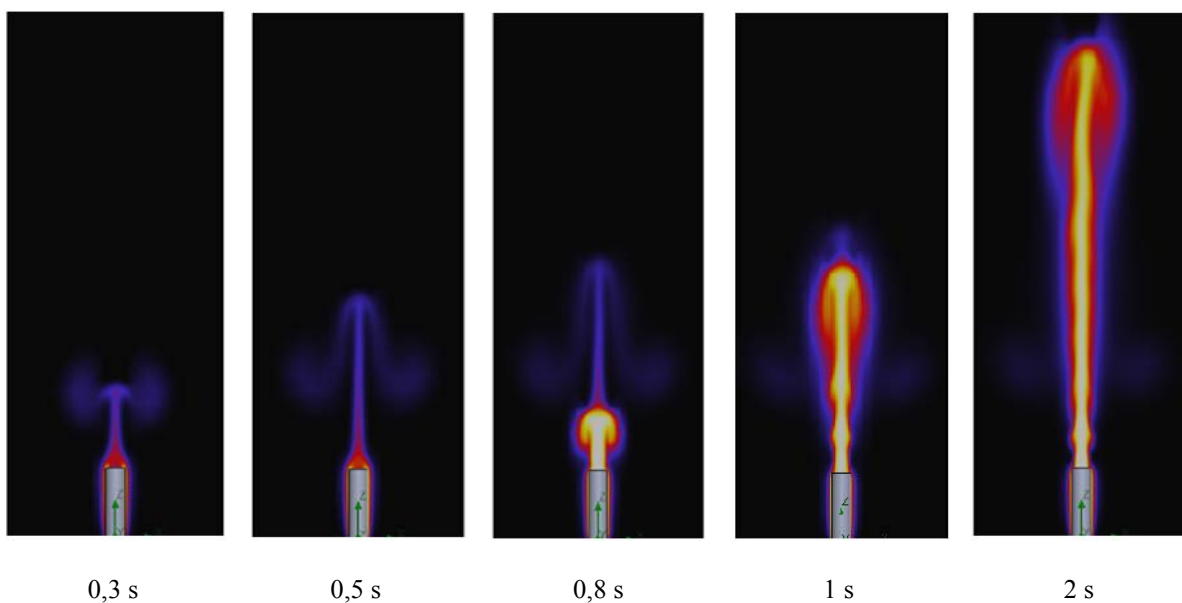
Nejprve bylo nutné změřit nabíjecí a vybíjecí křivky jednoho článku (jednalo se o LG baterii velikosti 18650, kapacita 3200 mAh, 3,7V) a implementovat je spolu s geometrií a okrajovými podmínkami do ANSYS Fluent [4]. Zde proběhl výpočet a byly získány teplotní mapy a křivky pro porovnání reality a numerického modelu. Posléze byl nastaven model pro výpočet teploty generované pro TR. Zde bylo nutné na baterii aplikovat vyhřívání a v časové doméně sledovat průběh teploty (Obr. 2).

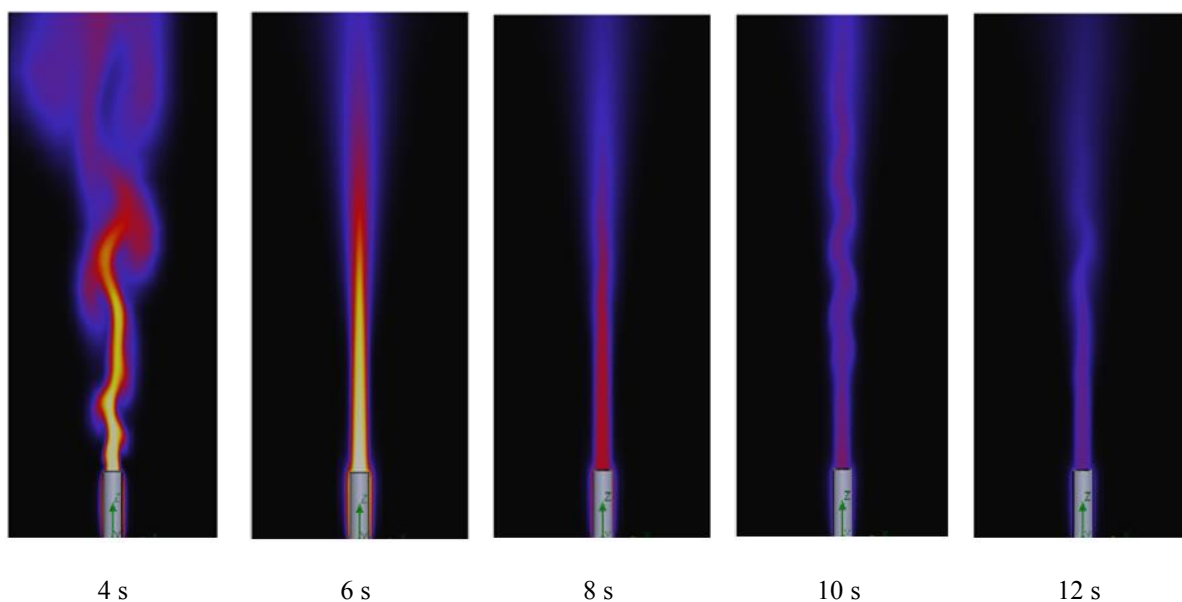


Obr. 2: a) Závislost teploty uvnitř článku na čase při Thermal runaway jevu b) Průběh rychlosti plynu a Machova čísla v čase.

Z obrázku je patrné, že v určitý okamžik přestane externí vyhřívání baterky hrát roli a spustí se exotermická reakce. Čas, při kterém k tomuto dojde, je závislý na materiálových parametrech baterky.

Jelikož je jasné, že při tomto ději dojde k plynování a zahoření baterie, byl sledován průběh rychlosti a Machova čísla v modelu (Obr. 3). Zajímavý je průběh Machova čísla, které popisuje nadzvukové proudění plynu. Z tohoto průběhu lze usuzovat že dojde k explozi článku a následnému hoření. Exploze je provázána zvukovým efektem o čemž svědčí přechod machova čísla přes hodnotu 1, kdy dochází ke vzniku rázové vlny.





Obr. 4: Simulace rozložení teploty při TR na 18650 článku.

Závěr

Numerický model ukazuje možnost modelování TR jevu v kombinaci se spalováním (Obr. 4). Model respektuje plynování baterie při zvýšené teplotě a změnu tlakových poměrů v celém modelu.

Poděkování

Tato práce byla podporovaná projektem specifického výzkumu na VUT č. FEKT-S-20-6206.

Literatura

- [1] Lithiové baterie a požární bezpečnost. In: Elektrowin [online]. 2019 [cit. 2020-06-25]. Dostupné z: https://www.elektrowin.cz/cs/aktuality-a-akce/aktuality.html/3_6704-lithiove-baterie-a-pozarni-bezpecnost/1
- [2] FENG, Xuning, Minggao OUYANG, Xiang LIU, Languang LU, Yong XIA a Xiangming HE. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review. Energy Storage Materials. 2018, 10, 246-267. ISSN 24058297. Dostupné z: doi:10.1016/j.ensm.2017.05.013
- [3] WU, Hui, Denys ZHUO, Desheng KONG a Yi CUI. Improving battery safety by early detection of internal shorting with a bifunctional separator. Nature Communications. 2014, 5(5193). ISSN 2041-1723.
- [4] ANSYS Fluent Theory Guide. Canonsburg, PA 15317: ANSYS, Inc., 2019, 964 s.

THERMAL RUNAWAY EFEKT U OLOVĚNÝCH AKUMULÁTORŮ

J. Zimáková^{1*}, P. Bača¹, D. Malyi¹, T. Zbožínek¹ a T. Binar¹

¹ Department of Electrotechnology, Brno University of Technology, Faculty of Electrical Engineering and Communication, 616 00 Brno, Czech Republic, *e-mail: zimakova@vut.cz

Abstract

In this work, we focused on the study of thermal processes inside the lead-acid battery. A total of 3 types of structures were tested - the classic flooded structure, VRLA and VRLA with gel electrolyte. The cells were subjected to formation, voltage-limiting conditioning cycles and non-voltage-limiting conditioning cycles. Voltage, current, cell capacity, cell temperature and potentials were recorded throughout the experiment.

Úvod

Význam systémů skladování energie v posledních letech stále vzrůstá, díky jak rozvoji obnovitelných zdrojů energie, tak snaze evropských států redukovat emise oxidu uhličitého. Výroba elektrické energie z obnovitelných zdrojů je závislá na aktuálním stavu počasí, a tedy ji nelze přesně predikovat. Během provozu těchto zdrojů může docházet buď k nedostatečné výrobě elektrické energie, nebo v opačném případě k její nadbytečné výrobě. Aby bylo možné nahradit konvenční zdroje elektrické energie, je potřeba zařadit do elektrické sítě systémy pro akumulaci elektrické energie z obnovitelných zdrojů. Jedním typem takového skladovacího systému mohou být olověné akumulátory. Použití olověných baterií v takové kritické infrastruktuře pokládá velké nároky na bezporuchovost celého bateriového systému.

Během procesu nabíjení v olověných bateriích probíhá nárůst teploty do určité hodnoty. Vzrůst teploty je způsoben generováním tepla elektrochemickými reakcemi a Jouleovým teplem. Toto je normální chování baterií a nazývá se „Thermal Rise“ (TR). Avšak v některých případech teplota stoupá na velmi vysokou úroveň a způsobuje tak selhání celého bateriového systému. Tomuto jevu se říká „Thermal – runaway“ efekt (TRE) [1].

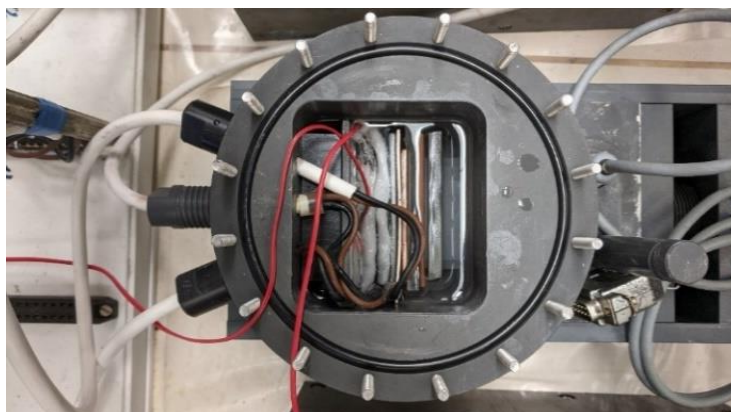
TRE obvykle je považován za výsledek kladné zpětné vazby proudu a teploty, když je článek udržován na plovoucím napětí (nabíjení při konstantním napětí (udržovacím napětím)). Z toho vyplývá, že TRE je jedním z důvodů selhání baterií [2]. V normě IEEE 1881 Thermal runaway efekt se definuje jako: „Stav způsobený nabíjecím proudem baterie nebo jiným procesem, který produkuje více vnitřního tepla, než může baterie rozptýlit“ [3].

V této práci se zabýváme vyvoláním TRE jevu a studiem jeho vlivu na výsledné vlastnosti experimentálních článků.

Experiment

Pro testování TRE jevu byly sestaveny experimentální články o napětí 2 V. Každý článek se skládá z 1 kladné elektrody a 2 záporných elektrod, mezi elektrodami byl vložen separátor ze skelného vlákna od firmy Hollingsworth & Vose (kódové označení produktu EUW170). Aktivní plocha elektrod měla rozměry 50 × 20 × 7 mm. Experimentální elektrody byly,

spolu se separátorem, vloženy do nádoby umožňující hermetizaci. Jako elektrolyt byla použita kyselina sírová s hustotou $1,24 \text{ g.cm}^{-3}$ (4 M). Pro měření potenciálu byla zvolena referentní kadmiová elektroda. Do každého článku bylo také vloženo teplotní čidlo PT-100, což umožňovalo záznam teplot během jednotlivých částí testování. Byly celkem sestaveny 3 experimentální články. Během formace a prvních kondicionovacích cyklů byly články ve stavu klasické zaplavené konstrukce, poté byl odstát přebytečný elektrolyt, došlo k hermetickému uzavření a články tak přešly do stavu VRLA. V druhé části experimentu byl jeden VRLA článek změněn na provedení VRLA s gelových elektrolytem. Na Obr. 1 je zobrazen sestavený experimentální článek po zalití elektrolytem.



Obr. 1: Experimentální článek.

Formace

Prvotním nabíjecím procesem článků je formace. Jedná se o pomalý proces pozvolného nabíjení konstantním proudem, při kterém se mění sírany obsažené v záporné aktivní hmotě článků na houbovitě olovo. Tím získávají články svou kapacitu a připravují se na příjem elektrického náboje. Formování je prováděno cykly s pomalým nabíjením konstantním proudem 0,2 A po dobu 4 hodin a se stáním v bezproudém stavu po dobu 2 hodin. Při formování elektrod sledujeme dva parametry. Prvním je čas, za který elektrody dosáhnou napětí 2,6 V. Při dosažení tohoto mezního napětí považujeme elektrody za proformované. Čím déle trvá článku dosažení mezního napětí, tím větší množství napastované hmoty elektrody se přemění na aktivní nabitou formu hmoty a tím kvalitněji dochází k formování houbovitě olova v aktivní hmotě elektrody článku. Druhým parametrem je dosažené konečné napětí článku při ukončení formovacího cyklu. Čím vyšší je toto konečné napětí, tím hůře aktivní hmota přijímá elektrický náboj.

DoD cyklování

DoD cyklování (z anglického Depth of Discharge) je další krok při přípravě elektrod na PSoC (Partial State of Charge) cyklování. Účelem tohoto cyklování je stabilizace vodivých můstků mezi částicemi v objemu aktivní hmoty, odstranění rezidujících aktivní hmoty, které se při formačním procesu nepřeměnily v nabitou formu. Procesy během DoD cyklování vedou k maximalizaci účinné plochy aktivní hmoty olověných článků a tím i k maximalizaci nábojové kapacity článků a rovnoměrnosti proudové hustoty v objemu aktivní hmoty. DoD cyklus bývá aplikován i po PSoC cyklování. Tady bývá DoD cyklus označován také jako kondicionační cyklus. DoD běh po formaci může být také označen jako doformovací cyklus.

DoD cyklus je proces řízeného nabíjení a vybíjení realizovaný konstantním proudem 0,7 A s omezením hraničním napětím při nabíjení 2,45 V a při vybíjení 1,6 V. Jakmile dosáhne při nabíjení napětí na článku 2,45 V je postupně omezován nabíjecí proud. Jeden DoD cyklus trvá 24 hodin. Po celou dobu cyklování byly zaznamenány hodnoty teploty, napětí, proudu,

kladného potenciálu, záporného potenciálu. Na základě získaných dat byly sestaveny grafy vybíjecích a nabíjecích charakteristik.

DoD cyklování se provádí nejprve v zaplaveném stavu, poté je odstát přebytečný elektrolyt z akumulátorů tak, aby byl nasáknut pouze ve skelných separátorech a mohlo dojít k měření v hermetizovaném stavu.

DoD cyklování bez napětového omezování

Po ukončení kondiciovacího cyklování článků následovalo cyklování článků bez napětového omezování. Experimentální články jako v předchozím experimentu se vybíjely a nabíjely konstantními proudy o stejných hodnotách. Vybíjely se články do konečného napětí 1,6 V. Ale na rozdíl od předchozího experimentu, články se nabíjely bez napětové limitace. Během experimentu byly zaznamenávány stejné charakteristiky jako v předchozím experimentu a teplota uvnitř článků.

Příprava článku VRLA s gelovým elektrolytem

Gel je vytvořen přidáním 5 % wt. oxidu křemičitého (SiO_2) do elektrolytu ($1,28 - 1,3 \text{ g/cm}^3$ [4]). Takový poměr zajišťuje požadovanou gelovou konzistenci elektrolytu. Nedodržení hmotnostních poměrů způsobí vytvoření pevné hmoty nebo tekutého gelu.

Elektrolyt je míchán (2000 otáček za minutu) a poté nalit do článku. Pro funkčnost gelového akumulátoru je nutné vakuu při vlévání elektrolytu - gel se rovnoměrně vsákne do pórů. Po rozpuštění veškerého SiO_2 je nutné pracovat rychle. Elektrolyt má tendenci rychle měnit svou viskozitu (gelovatí). Elektrolyt by měl být vpumpován do článku do 1 minuty, za dobu 1 hodiny pak dochází ke kompletnímu zgelování.

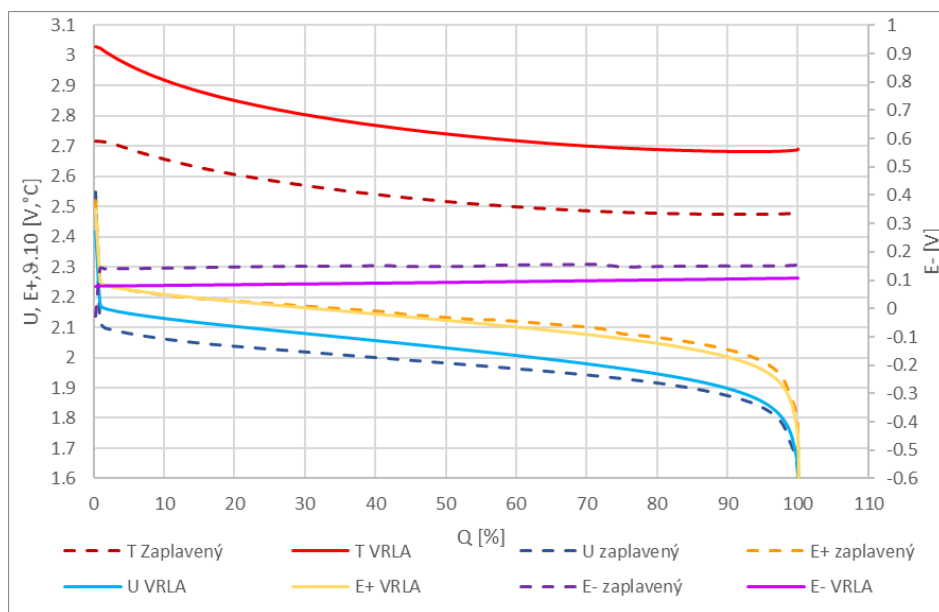
Výsledky

Formace

Průběhy napětí během prvního nabíjecího stupně všech třech článků jsou skoro stejné, napětí článků byly v rozmezí 2,1 až 2,4 V a trvaly 8 až 9 formacích cyklů (podle článku). Druhý nabíjecí stupeň se u článku č.1 začal během 9. formačního cyklu (po 36 hod nabíjení). U článku č.2 začátek druhého nabíjecího stupně nastal o jeden formační cyklus dříve než ve dvou ostatních člancích, teda během 8. cyklu (po 32 hod nabíjení).

Kondiciovací cykly bez napětového omezení

Průběhy charakteristik a teplot článku označeného jako č.2 ve dvou provedeních během 2. vybíjecího cyklu jsou znázorněny na obrázku Obr. 2. Po nabíjení ihned následovalo vybíjení, a proto jsou hodnoty teplot na začátku vybíjení shodné s hodnotami teplot ke konci nabíjení. Rozdíl teplot článku ve VRLA provedení a v zaplaveném stavu byl na počátku vybíjení cca 3°C , s postupem vybíjení se zmenšil na hodnotu cca 2°C . V obou provedeních články odevzdaly téměř stejné množství náboje a jejich průběhy se také výrazně neliší. Článek ve VRLA provedení obsahuje výrazně menší množství elektrolytu - VRLA provedení obsahuje jenom nasáknutý elektrolyt separátorem a aktivní hmotou elektrod. Z toho plyne, že tepelná kapacita článku ve VRLA provedení je mnohem menší než tepelná kapacita článku v zaplaveném stavu.



Obr. 2: Srovnání průběhů charakteristik a teplot článku č.2 v obou provedeních při 2. vybíjecím cyklu.

Závěr

V této práci jsem se zaměřili na zkoumání tepelných dějů uvnitř olověného akumulátoru. Celkem byly testovány 3 typy konstrukcí – klasická zaplavená konstrukce, VRLA a VRLA s gelovým elektrolytem. Články byly podrobeny formaci, kondicionovacím cyklům s napětovým omezením a kondicionovacím cyklům bez napětového omezení. Po čas celého experimentu byly zaznamenávány hodnoty napětí, proudu, kapacita článků, teplota uvnitř článků a potenciály.

V době přípravy tohoto příspěvku stále probíhá měření a vyhodnocování naměřených dat. Veškeré dosažené výsledky budou prezentovány v navazující publikaci.

Poděkování

Tato práce byla podporovaná grantem FEKT-S-20-6206 (Materiály a technologie pro elektrotechniku IV).

Literatura

- [1] TORABI, F. a V. ESFAHANIAN. Study of Thermal-Runaway in Batteries I. Theoretical Study and Formulation. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2011, **158**(8) [cit. 2021-04-21]. ISSN 00134651. Dostupné z: doi:10.1149/1.3592486
- [2] TORABI, F. a V. ESFAHANIAN. Study of Thermal-Runaway in Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2012, **160** (2), A223-A234 [cit. 2021-04-21]. ISSN 0013-4651. Dostupné z: doi:10.1149/2.030302jes
- [3] "IEEE Standard Glossary of Stationary Battery Terminology," in *IEEE Std 1881-2016*, vol., no., pp.1-42, 30 Aug. 2016, doi: 10.1109/IEEESTD.2016.7552407.
- [4] PAN, Ke, Guang SHI, Aiju LI, et al. The performance of a silica-based mixed gel electrolyte in lead acid batteries. *Journal of Power Sources*. 2012, **209**, 262-268. ISSN 03787753. Dostupné z: doi: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.101

Generální partneři:



Hlavní partneři:



Partneři:



Centrum výzkumu a využití
obnovitelných zdrojů
energie



BOSCH



PV*SOL

Odborní partneři:



SOLÁRNÍ ASOCIACE
SLUNCE • ENERGIE • AKUMULACE



CZECHINVEST



Mediální partneři konference:



Druh:	Neperiodická účelová publikace
Název:	43. Nekonvenční zdroje elektrické energie
Internet:	http://www.nzee.cz
Místo konání:	Blansko
Vydavatel:	Česká elektrotechnická společnost
Zodpovědný redaktor:	Ing. Ladislav Chladil, Ph.D. doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
ISBN:	978-80-02-02972-4
Stran:	152
Výtisků:	10
Formát:	A4 (vazba brožovaná)
Tisk a sazba:	Tribun EU s.r.o.
Měsíc a rok vydání:	červen 2022
Vydání:	první



978-80-02-02936-6